

表面处理技术丛书

电 镀 技 术

袁诗璞 黄渭澄 何生龙 编
李铭华 袁 华 雷邦雄

四川科学技术出版社



《表面处理技术丛书》

电 镀 技 术

袁诗璞
李铭华

黄渭澗
袁 华

何生龙
雷邦雄

编

四川科学技术出版社

一九八六年·成都

责任编辑：崔泽海
封面设计：潘令宇

《表面处理技术丛书》
电 镀 技 术 (三次修订版)
袁诗璞、李铭华等编

四川科学技术出版社出版 (成都盐道街三号)
四川省新华书店发行 资中县印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张19.75 字数513千
1987年4月第一版 1987年4月第一次印刷
印数：1—4,500册

ISBN7—5364—0029—2/TG·1
统一书号：15298·217 定价：4.50元

序

科学技术是生产力。科学技术要与经济、社会协调发展，并把促进经济发展作为首要任务，这是我国科学技术发展的方针。在贯彻执行这条方针中，推广和发展新技术、新工艺是一个重要的方面。现在摆在我们面前的这一套《表面处理技术》丛书，正是介绍和推广电镀技术的好书，我们非常乐意向读者推荐。因为，我们相信在贯彻科学技术发展方针的过程中，它定将发挥其应有的作用。

我们知道，电镀已有一百多年的历史。它是一个电化学的过程，是用电解的方法在金属、非金属基体上沉积所需金属或合金层的过程，是进行装饰保护及获得某些新的性能的一种电化学加工技术。近代已从金属的表面处理，发展到能在非金属如塑料表面镀上金属涂层。同时，还可提高金属表面的光亮度，获得有保护作用的金属氧化层，用电沉积方法制造工件等等。现在，电解沉积已由沉积金属发展到沉积金属和金属复合镀层。电镀的含义也在不断的发展和延伸。它广泛应用于机械、仪器仪表、电子、轻工、交通运输和国防工业等各生产部门。对于提高产品质量，装饰美化产品外观，增强产品抗腐蚀能力，延长产品的使用寿命等，都有着很重要的作用。

电镀这门技术，涉及到物理、化学、机械、电工等多种学科，本身又包含一系列的工艺过程。同时，电镀又是产生有害废水、废气和废渣的工业生产，对环境产生严重的污染。因此，一方面需要不断提高电镀质量，另一方面又要保护环境，给子孙后代造福。这就对从事电镀工作的人员提出了愈来愈高的要求，要求他们不断提高科学技术水平，不断革新技术、推广采用先进技术，消除污染，减轻劳动强度，提高劳动生产率。因此，普及和

提高电镀技术知识，有重大的现实意义。

为了推广电镀技术，1973年在成都市科学技术委员会的领导下，由成都地区电镀技术协作组（现名成都表面处理研究会），组织15个单位的几十名科技人员、大专院校教师和工人，编写并由四川人民出版社出版了《电镀技术》一书。这本书总结了从事电镀技术识工几十年的经验，介绍了先进的无氰、低铬电镀新工艺，内容较全面，文字通俗易懂，颇受读者欢迎。1982年又进行了部分修订再版。这是《表面处理技术》的第一本。1979年编写出版了《高速电镀》，1983年编写出版了《塑料电镀技术》，因此，这套《表面处理技术》丛书已经出版的，受到读者普遍欢迎，并已作为短期培训班教材。

四川科学技术出版社决定编辑的这套《表面处理技术》丛书，暂定十本，它们是：《电镀技术》、《高速电镀》、《塑料电镀技术》、《铭牌设计制作与粘接》、《化学镀》、《电铸》、《铝及铝合金表面处理》、《电镀设备》、《电镀三度处理》和《电镀液及镀层性能测试》、《电镀基础》、《金属防腐蚀技术》、《干法镀技术》、《彩色电镀技术》等等，作为职工技术培训读物。这套丛书的作者们，都是我省从事电镀技术生产和教学工作多年的教师和工程技术人员，他们在生产、教学任务繁忙的情况下，挤出时间，把自己的经验和知识写成书，无保留地贡献出来，适应当前培训电镀技术人员的需要，为四化建设服务；四川科技出版社的编辑同志为这套丛书的出版花了不少心血，做了大量工作，我在这里深致谢意。

我相信，这套丛书的出版，一定会对电镀技术的推广应用、对电镀职工的技术培训，为四化建设作出应有的贡献。

四川省科普创作协会理事长

周孟璞

1983·8月于成都

目 录

第一章 镀前处理

- 第一节 除油..... (1)
- 第二节 腐蚀..... (12)
- 第三节 酸洗除油一步法..... (30)
- 第四节 喷砂..... (31)
- 第五节 光亮化处理..... (32)
- 第六节 铝及铝合金电镀前的处理..... (49)
- 第七节 锌压铸件电镀前的处理..... (51)
- 第八节 暂时性防锈处理..... (55)

第二章 镀锌

- 第一节 概述..... (56)
- 第二节 铵盐镀锌..... (57)
- 第三节 无铵氯化物镀锌..... (70)
- 第四节 锌酸盐镀锌..... (78)
- 第五节 氰化镀锌..... (92)
- 第六节 其它镀锌简介..... (99)
- 第七节 镀锌的镀后处理.....(100)

第三章 镀铜

- 第一节 氰化镀铜.....(118)
- 第二节 无氰镀铜.....(121)
- 第三节 镀后处理.....(127)
- 第四节 不合格镀层的退除.....(128)

第四章 镀铜

- 第一节 镀铜层的性质及用途·····(129)
- 第二节 钢铁件镀铜的结合力·····(130)
- 第三节 氰化镀铜·····(134)
- 第四节 酸性镀铜·····(143)
- 第五节 含络合剂的无氰镀铜·····(156)
- 第六节 不良镀铜层的退除·····(174)

第五章 镀镍

- 第一节 镀镍时的电极过程·····(177)
- 第二节 镀镍溶液中各种成分的作用·····(183)
- 第三节 常用镀镍液的成分和工艺条件·····(189)
- 第四节 镀镍的工艺过程·····(193)
- 第五节 工艺条件的影响·····(195)
- 第六节 杂质对镀镍层的影响及消除方法·····(198)
- 第七节 常见故障及其排除方法、不合格镀层的退除·····(204)
- 第八节 其它镀镍·····(208)
- 第九节 化学镀镍·····(213)

第六章 镀铬

- 第一节 镀铬液的分类·····(219)
- 第二节 镀铬层的性质和用途·····(220)
- 第三节 普通镀铬·····(224)
- 第四节 含氟镀铬液·····(238)
- 第五节 快速镀铬·····(242)
- 第六节 四铬酸盐镀铬·····(243)
- 第七节 其它镀铬·····(245)
- 第八节 几个实践问题·····(253)
- 第九节 镀铬液的维护与故障排除·····(258)

第七章 镍铬镀层的组合	
第一节 镍铬体系的改进·····	(270)
第二节 铜底层·····	(277)
第三节 组合镀层厚度标准·····	(278)
第八章 镀铁和镀锌	
第一节 镀铁·····	(282)
第二节 镀锌·····	(288)
第九章 镀锡	
第一节 碱性镀锡·····	(292)
第二节 光亮酸性镀锡·····	(301)
第三节 其它镀锡·····	(306)
第四节 不合格锡层的退除·····	(308)
第十章 镀银	
第一节 氰化镀银·····	(310)
第二节 黄血盐镀银·····	(316)
第三节 无氰镀银·····	(318)
第四节 镀银的工艺流程·····	(326)
第五节 不合格镀层的退除及废液中银的回收··	(332)
第十一章 镀稀贵金属	
第一节 镀金·····	(334)
第二节 铂族元素电镀·····	(345)
第三节 镀钨与镀锌·····	(355)
第十二章 合金电镀	
第一节 合金电镀的基本条件·····	(360)
第二节 合金电镀中各工艺参数的影响·····	(363)
第三节 镀黄铜·····	(367)
第四节 镀青铜·····	(371)
第五节 镀镍铁合金·····	(376)

第六节	镀其它合金	(33)
第十三章	非金属电镀	
第一节	塑料电镀的相关因素	(403)
第二节	镀前处理	(406)
第三节	表面金属化	(418)
第四节	非金属常规镀注意事项	(427)
第五节	质量控制	(428)
第十四章	电铸	
第一节	电铸模	(437)
第二节	电铸液	(441)
第三节	电铸后的处理	(444)
第十五章	铝及铝合金氧化	
第一节	铝及铝合金的化学氧化	(446)
第二节	铝及铝合金的阳极氧化	(450)
第三节	阳极氧化后的封闭和着色	(462)
第四节	成色阳极氧化法	(469)
第五节	硬质阳极氧化法	(470)
第六节	瓷质阳极氧化法	(475)
第七节	其它阳极化处理	(476)
第八节	阳极氧化用夹具	(478)
第九节	不合格氧化膜的返修与退除	(479)
第十六章	镁及镁合金的氧化和镀覆	
第一节	氧化前的表面处理	(481)
第二节	镁合金的化学氧化	(483)
第三节	镁合金的电化学氧化	(489)
第四节	不合格氧化膜的退除	(491)
第五节	镁及镁合金的镀覆	(492)
第十七章	铜及铜合金的钝化与氧化	

第一节	铜及铜合金的钝化处理	·····(494)
第二节	铜及铜合金的氧化处理	·····(498)
第十八章	钢铁零件的氧化和磷化	
第一节	钢铁零件的氧化	·····(502)
第二节	钢铁零件的磷化	·····(511)
第十九章	彩色电镀	
第一节	概述	·····(524)
第二节	金属的着色	·····(526)
第三节	金属的染色	·····(532)
第四节	仿金色	·····(543)
第二十章	复合镀	
第一节	电沉积复合镀的机理	·····(557)
第二节	复合镀的分类及用途	·····(560)
第三节	复合镀工艺	·····(562)
附 录		
附录一	主要的酸溶液在15℃的百分浓度、 比重等关系	·····(572)
附录二	苛性碱和氨溶液比重、百分浓度 关系	·····(574)
附录三	不同浓度溶液的配制计算	·····(575)
附录四	一些难溶物质的溶解度和溶度积	·····(576)
附录五	常用金属电化当量表	·····(579)
附录六	常用酸碱的近似当量	·····(579)
附录七	标准电极电位	·····(580)
附录八	常用络合物不稳定常数	·····(584)
附录九	电镀常用材料的性质和用途	·····(588)
附录十	化合物中金属含量 (%)	·····(608)
附录十一	不良镀层的退除方法	·····(614)

附录十二 当效率100%时各种金属电镀厚度10微米时所需时间(分)表..... (616)

本书常用符号表

中文名称	符号	度量名称	中文名称	符号	度量名称
米	m	长度	毫克/升	mg/L	浓度
分米	dm	"	毫升/升	ml/L	"
厘米	cm	"	比重	d	
毫米	mm	"	卡	cal	热量
微米	μ	"	欧姆	Ω	电阻
平方米(或米 ²)	m ²	面积		ρ	电阻率
平方分米(或分米 ²)	dm ²	"	标准电极电位	φ° 、E [*]	电势
平方厘米(或厘米 ²)	cm ²	"	电极电位	φ 、E	"
平方毫米(或毫米 ²)	mm ²	"	安培	A	电流
立方米(或米 ³)	m ³	体积	库伦	C	电量
升	l或L	"	瓦特	W	电功率
毫升	ml	"	焦耳	J	功、能
摄氏温度	°C	温度	阴极电流密度	D _K	电流密度
开氏温度	K	"	阳极电流密度	D _A	"
吨	T	重量	阴极电流效率	η_K	电流效率
公斤	kg	"	阳极电流效率	η_A	"
克	g	"	络合物不稳定常数	K _{不稳}	
摩尔/升	mol/L	浓度			
当量	N	"	维氏硬度	H _V	硬度
百分含量	%	"	布氏硬度	H _B	"
克/升	g/L	"	洛氏硬度	R _C	"
			六价铬离子	Cr ^{VI}	离子代号
			四价锡离子	Sn ^{IV}	"

第一章 镀前处理

第一节 除油

任何制件在电镀前都必须进行彻底的除油。否则，在有油污的表面上只能获得结合力非常差的电镀层，甚至镀不上。同时，油类会污染电镀液，带来其它的故障。

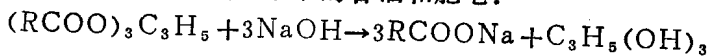
根据油类的性质，要采用不同的除油方法。

一、油脂的种类和性质

工件表面的油污，主要来自加工过程的冷却、润滑以及人手接触的玷污、材料及工件的防锈油封。

按照化学性质，可将油分为两大类：皂化油和非皂化油。

凡是从植物、动物体中获取的不溶于水、比水轻的油类物质称为油脂，其主要成分是脂肪（甘油三酸酯等）。它们能与碱发生“皂化反应”，生成溶于水的甘油和肥皂：



甘油三酸酯

苛性钠

肥皂

甘油即丙三醇

因此，称这类油脂为皂化油。

矿物油，如汽油、凡士林、石蜡和各种润滑油等，虽然也称为油，但与油脂的性质及成分大不相同。它们属于烷烃、烯烃、环烷烃等碳氢化合物的混合物，不溶于水，与碱也不发生皂化反应，因而称之为非皂化油。这类油可借乳化作用除去。

皂化油和非皂化油都溶于一些有机溶剂。实际工件上的油污往往同时有两类。因此，任何除油工艺都要能兼顾两类油的除去。

二、有机溶剂除油

有机溶剂除油，就是用有机溶剂能溶解皂化油与非皂化油的特点而将油污除去。

1. 溶剂 尽管许多溶剂都能溶解油类，但用于生产时，必须考虑保健卫生、安全管理、生产效率等问题，要求溶剂具备下述条件：

- 1) 不易燃；
- 2) 无刺激性及恶臭；
- 3) 对金属材料及脱脂设备无腐蚀性；
- 4) 溶剂不分解、变质；
- 5) 粘度低、比热小；
- 6) 蒸气密度比空气大；
- 7) 能溶解多量油脂；
- 8) 价格便宜。

要完全满足上述要求的溶剂是难以找到的。常用的有机溶剂有汽油、煤油、四氯化碳、三氯乙烯、酒精等。其中以三氯乙烯和四氯化碳除油效果较好，它们不易燃，可用于较高温度下除油。大多数情况下用汽油除油。

无论是采用可燃性或不燃有机溶剂除油，都有不足之处，特别是毒性较大，需要抽风设备。对易燃溶剂，还必须有可靠的防火措施。

2. 除油方法及设备 对于油质厚的工件，通常先用有机溶剂除去多量的油脂，再用其它方法除油。此时可采用人工揩擦或浸泡方式。对锌及锌合金以及有色金属与非金属压合在一起的组合件，只能用有机溶剂除油，要求除油彻底，应在专门的设备上进行。对镁铝合金，不宜采用三氯乙烯，而应用四氯化碳除油。

用浸洗的方法难以除油彻底，因溶解下来的油脂总有一部分会附着在工件表面上，溶剂挥发后则仍在制件表面上存留。而且溶剂挥发大，既不卫生又不安全。

有机溶剂除油装置分单槽式和多槽式两类。采用单槽清洗机时，在槽（内衬铅合金）底设有加热管，槽上方设冷却管。蒸气蒸发后到达冷却管时，发生冷凝，防止飞散到空气中。这样，在溶剂液面与冷却管间形成蒸汽相。当含油污制品处于蒸气相中时，蒸气在制品表面凝结，能起到溶解油污、流动清洗的作用。即工件不浸入溶剂，依靠气相作用除油，这种设备适合除去不严重的油污。

对油污严重的制件宜采用复槽式或三槽式除油。采用复槽式时，先在溶剂中浸洗，再作汽相清洗。在浸洗槽底部装有超声波振荡器，加速除油。三槽式清洗，先在加温的溶剂中浸洗，再在冷却的溶剂中浸洗，降低制件温度，最后进行气相清洗。采用泵将溶剂循环，喷淋到工件上，也有助于除油。

清洗装置应设在通风良好之处，并采用适当的风力抽风，要求抽风不扰乱蒸气相。严禁日光直射，以免紫外线促进溶剂分解。周围应无易燃物及火源。

在溶剂中最好不要混入水分，以保证工件在干燥状态进行除油。因水混入后可能形成共沸化合物，降低脱脂效率，且易引起溶剂分解。

有机溶剂除油设备通常采用售品专用设备，若自制时应认真设计。

三、化学除油

1. 原理 化学除油是相对于电解除油而言的。它借热碱溶液的皂化作用来除去皂化油，借乳化作用来除去非皂化油。

皂化反应已如前述，即动植物油类与苛性碱作用生成溶于水的肥皂和甘油。这是一种靠化学反应将油脂变为另外的物质而除

去的方法。

矿物油为非皂化油，不与碱反应，但可借乳化作用加以分散，进而脱离工件表面而除去。

乳化是表面活性剂的一种功能。表面活性剂是一类含有亲水基和憎水基这两类矛盾基团的物质。亲水基（又叫憎油基）易与水分子结合而疏远油类物质；憎水基（又叫疏水基、亲油基）则性质刚好相反。平时，表面活性物质在水溶液内部呈无序状，有的互相结合在一起成为胶束；在溶液表层，则憎水基指向空气。在器壁，憎水基指向容器壁，成有序排列。当有油污的制件浸入含有表面活性物质的溶液中时，原来无序的表面活性剂分子，其憎水基竟相指向油膜，亲水基则指向水溶液，在工件表面成为有序排列，两种基团各得其所。这样，首先吸附在两相界面上，造成表面张力的下降。在热除油液的对流、搅拌（或外加搅拌）作用下，促进油膜断裂，形成油滴，从工件表面脱落，逐步呈极细的小球脱落，在小球表面，吸附着表面活性剂——亲水基向外，憎水基向内。于是形成两种互不相溶液体的混合物，成为乳浊液。油滴逐渐上浮，在除油液表面积聚成为油层，再加以除去。

可见，化学除油液必须具备的条件是：

- 1) 既含碱类，又含表面活性剂；
- 2) 具有微观的溶液搅拌（通常加温）或宏观的人为搅拌。

室温除油则主要靠表面活性剂的乳化作用，当不采用外力搅拌时，除油效果不如加温的化学除油。皂化反应速度也随温度升高而加快。因此，对室温或低温除油剂，必须在小试验的基础上，认为切实可靠后再用于大生产。这在设计新的生产线时尤应认真考虑。

2. 药品 化学除油液，一般由下述药品组成：

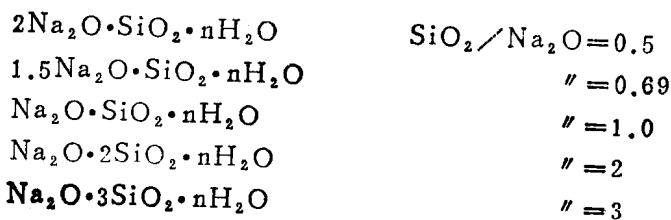
(1) 苛性钠：强碱，皂化作用强。但润湿性、乳化作用差，水洗性也不好，对一些有色金属，特别是黄铜制品，具有腐

蚀性，易使其变色。通常还要加入其它碱性物质。

(2) 碳酸钠：分无水和十水物。水洗性差，皂化作用不强，但是一种较好的缓冲剂，水解后显弱碱性。例如0.5%碳酸钠水溶液的PH值仅为11.3。因此，对金属和非金属无明显腐蚀性。

(3) 磷酸三钠：磷酸盐的类型很多，但常用的为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。水解后显碱性，0.5%磷酸三钠的PH为11.8。它具有较好的缓冲作用，水洗性也好，并且有一定的表面活性。对锌、铝等无腐蚀作用，能对硬水起软化作用。

(4) 硅酸钠：由 Na_2O 与 SiO_2 结合而成，由于结合比例不同有多种形式：



常用的是正硅酸钠 ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 0.5$) 和偏硅酸钠 (比值为1.0)。

硅酸钠水解后产生游离碱和硅酸。游离碱对油脂有湿润、渗透而起皂化作用。硅酸具有表面活性，能除去非皂化油、胶态的硅酸对浮游的油污具有吸附、包固作用，这是其它碱性物质所不具有的性质。 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 比值小，水解后的碱性越强。正硅酸钠对强的碱性具有缓冲作用，对硬水也有软化作用。偏硅酸钠的碱度低，适于铜、锌、铝及其合金的除油。

硅酸钠遇酸生成硅胶，难以清洗除去。因此，无论是酸洗后去油或去油后活化，都应进行认真清洗，否则影响镀层结合力。

(5) 表面活性剂：表面活性剂具有润湿、浸透、乳化等作用，在现代除油液中已广泛采用。要求其耐热性、耐碱性好，发

泡作用不强。

常用的表面活性剂为非离子型，如OP乳化剂、“海鸥”洗涤剂、净洗剂6501、净洗剂6503等，有时也用阴离子型的十二烷基硫酸钠。

表1—1 一般化学除油配方及工艺条件 (单位: g/L)

配方 名称	工件										
	钢			铁		铜及铜合金		铝及铝合金		锌及锌合金	
	1	2	3	1	2	1	2	1	2		
氢氧化钠	50~60	50	—	15	—	—	—	1~10	—	—	
碳酸钠	50~60	50	—	40	—	22	—	20~30	10~20	—	
磷酸三钠	80~100	—	—	30	—	22	10~30	—	10~20	—	
硅酸钠	10~15	5~10	25	5~10	25	—	3~5	20~30	10~20	—	
OP 乳化剂	—	1~2	5	1~2	5	—	2~5	1~2	2~3	—	
液温 (°C)	80~100	80~100	80~90	80~100	80~90	50~60	50~60	50~6	50~60	—	
时间 (分)	除净为止	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	

3. 配方及工艺条件 化学除油的配方很多，一般的可参考表1—1。近年来，发展较快的以表面活性剂为主的配方可参考表1—2。至于各种室温除油剂，由于生产厂家不同，效果差别很大，可参看其使用说明，经试验后采用。

表1—2 乳化剂除油配方及工艺条件

成 份	1 (优选)	2	3	4
硅酸钠 (g/L)	25	—	—	30~35
OP 乳化剂 (g/L)	5	—	—	8~10
净洗剂6501 (ml/L)	—	8	20	—
净洗剂6503 (ml/L)	—	8	5	—
三乙醇胺油酸皂 (ml/L)	—	8	20	—
苯骈三氮唑 (g/L)	—	—	0.1~0.2	—
液温 (°C)	60~70	70~80	70~80	80~100
时间	除净为止	同左	同左	同左