

电镀工艺学

张宏祥 王为 编著



图书在版编目(CIP)数据

电镀工艺学/张宏祥,王为编著. —天津:天津科学技术出版社,2002.6

ISBN 7-5308-3232-8

I. 电... II. ①张...②王... III. 电镀-工艺学
IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 097532 号

责任编辑:丁文红

版式设计:雒桂芬

周令丽

责任印制:张军利

天津科学技术出版社出版

出版人:王树泽

天津市张自忠路 189 号 邮编 300020 电话(022) 27306314

廊坊石油管道印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印张 12.125 字数 254 000

2002 年 6 月第 1 版

2002 年 6 月第 1 次印刷

定价:19.00 元

出版说明

电镀在表面工程中占据着很重要的位置。在当代科学技术迅猛发展的过程中,除大量需要防护与装饰镀层外,还对通过电镀形成各种表层材料,包括功能材料和结构材料,提出了许多新的更高的要求。广大的电镀工作者不但要不断地开发各种新产品来满足尖端技术的需求,而且还要对原有的生产工艺进行认真的改造与革新,以期提高产品的质量,降低成本和消除对环境的污染。为了完成这些任务,培养大批技术人员的要求就被提到日程上来了。特别是培养具有中专水平的技术人才,使他们既能很快地掌握电镀的基本规律和技术,顺利地解决生产实践中出现的各种问题,又能在开发新产品新工艺方面作出应有的贡献。因此,这方面人才的培训工作更是引起了人们的关注,而这首当其冲的又是要有一套针对性较强的、质量较高的电镀专业教材,以满足在中级专业技术人员的教学与培训中的需要。在中国表面工程协会电镀分会领导的关怀和鼓励下,我们组织了教材编写工作。为了出版《电镀化学基础》《电化学基础》《电镀工艺学》三本书,中国表面工程协会电镀分会教育与培训工作委员会和电镀老专家工作委员会召开了多次会议,对教材的要求加以认真的研究与磋商,并审定了编写大纲和主要内容。在编写人员提出初稿后,请有关专家对书稿内容进行评审,编写人员再针对评审意见加以修改,使书稿达到较高水平。这几本书得以问世,是与全

体编写人员的艰苦努力,团结合作分不开的。这几本书的出版还得到了上海永生助剂厂、广州二轻研究所、合肥光大表面工程设备公司、河北平乡助剂厂以及河北邯郸大舜电镀设备厂的热情赞助和大力支持,我们对此表示衷心的感谢。

今后我们还准备根据培训工作的需要继续组织编写有关电镀溶液分析、电镀车间设计与设备、镀液与镀层的测试技术、电镀三废的处理与回收等方面的教材和参考书。为了更好地做好这项工作,迫切希望广大电镀工作者对编写的书目、范围、内容、深度和取材提出宝贵意见。对于已经出版的书,希望读者指出其中的缺点和错误,以便再版时改正。

中国表面工程协会电镀分会
教育与培训工作委员会
电镀老专家工作委员会
2001年11月

前 言

电镀在经济活动中是最广泛应用的技术之一,随着经济和科学技术的发展,对这一技术的要求也越来越高,迫切需要培养大批技术人员来适应形势的要求。本书是根据中国表面工程协会电镀分会教育与培训工作委员会和电镀老专家工作委员会制定的参考性教学计划和《电镀工艺》编写大纲而编写的。本书适合作中等专业学校、高级职业学校电镀专业教材,也可作为高等院校相关专业的教学参考书,并可供从事电镀生产的技术人员和技术工人参考。

本书在编写过程中主要参考了天津大学覃奇贤与郭鹤桐等编写的《电镀原理与工艺》一书,并参考了大量电镀手册和相关的书籍、资料。由于近年来电镀技术发展很快,特别是电镀添加剂更是人们关注的焦点,新的商品添加剂不断出现,新的镀种也不断开发,由于篇幅所限,不可能一一列出,而是着重介绍那些先进的、成熟的电镀工艺,对基本原理也做了一些叙述。

本书共分十四章,由张宏祥、王为编写。天津电镀工程学会理事长梁启民教授对书稿进行了审阅并提出修改意见,在此表示感谢。

书中不妥之处,恳望读者提出宝贵意见。

张宏祥

2001年11月于天津大学

内 容 提 要

本书重点论述了电镀的基本原理,并应用这些原理对典型镀种的电镀工艺过程、影响因素及操作特点等进行了理论分析。书中对一些常用镀种以及化学镀、阳极氧化、表面转化膜等进行了分章叙述。本书内容丰富,实用性强,可作为中等专业学校电镀专业及电镀行业职工技术培训用教材,也可作为大专院校相关专业人员及从事电镀行业的工程技术人员的参考书。

目 录

第一章 绪 论	(1)
§ 1.1 电镀在国民经济中的意义	(1)
§ 1.2 我国电镀工业的发展概况	(4)
§ 1.3 电镀层的分类	(6)
§ 1.4 电镀工艺实践及对镀层的要求	(11)
第二章 电镀基础知识	(14)
§ 2.1 金属在阴极上电沉积的可能性	(14)
§ 2.2 电镀溶液的组成及其作用	(15)
§ 2.3 金属的电沉积	(20)
§ 2.4 电流波形的影响	(29)
§ 2.5 金属的阳极钝化与自溶解	(35)
第三章 镀液的分散能力	(40)
§ 3.1 概述	(40)
§ 3.2 阴极表面上电流的分布	(41)
§ 3.3 金属在阴极上的分布	(45)
§ 3.4 改善电镀溶液分散能力的方法	(47)
§ 3.5 分散能力的测定方法	(50)
§ 3.6 电镀溶液的覆盖能力	(55)
§ 3.7 电镀溶液的微观分散能力	(60)
§ 3.8 霍尔槽试验及其应用	(66)
第四章 电镀前金属基体的表面准备	(72)

§ 4.1	概述	(72)
§ 4.2	粗糙表面的整平	(73)
§ 4.3	除油	(79)
§ 4.4	浸蚀	(87)
第五章	镀 锌	(98)
§ 5.1	概述	(98)
§ 5.2	氟化物镀锌	(99)
§ 5.3	锌酸盐镀锌	(105)
§ 5.4	氯化钾镀锌	(108)
§ 5.5	硫酸盐镀锌	(115)
§ 5.6	镀锌层的镀后处理	(118)
§ 5.7	不合格锌镀层的退除	(129)
第六章	镀 铜	(130)
§ 6.1	概述	(130)
§ 6.2	氟化物镀铜	(135)
§ 6.3	硫酸盐镀铜	(142)
§ 6.4	焦磷酸盐镀铜	(148)
§ 6.5	不合格镀层的退除	(153)
第七章	镀 镍	(155)
§ 7.1	概述	(155)
§ 7.2	电镀暗镍	(156)
§ 7.3	电镀光亮镍	(161)
§ 7.4	电镀多层镍	(166)
§ 7.5	其他镀镍工艺	(169)
§ 7.6	电刷镀镍	(172)
§ 7.7	镀镍溶液的净化	(176)

§ 7.8	不合格镍镀层的退除	(180)
第八章	镀 铬	(182)
§ 8.1	概述	(182)
§ 8.2	镀铬的电极过程	(185)
§ 8.3	镀铬溶液的组成及工艺条件	(189)
§ 8.4	镀铬溶液中的杂质及去除方法	(195)
§ 8.5	其他镀铬工艺	(196)
§ 8.6	镀铬工艺的新发展	(203)
§ 8.7	不合格镀铬层的退除	(206)
第九章	电镀贵金属	(208)
§ 9.1	概述	(208)
§ 9.2	电镀银	(208)
§ 9.3	电镀金	(223)
§ 9.4	脉冲镀金	(230)
第十章	电镀合金	(233)
§ 10.1	概述	(233)
§ 10.2	电沉积合金的基本条件	(235)
§ 10.3	电镀合金中的阳极	(242)
§ 10.4	电镀铜锡合金(青铜)	(245)
§ 10.5	电镀铜锌合金(黄铜)	(254)
§ 10.6	电镀铅锡合金	(260)
第十一章	化学镀	(265)
§ 11.1	概述	(265)
§ 11.2	化学镀镍	(266)
§ 11.3	化学镀铜	(276)
第十二章	非金属材料电镀	(284)

§ 12.1	概述	(284)
§ 12.2	塑料制品镀前的表面准备	(286)
§ 12.3	陶瓷及玻璃电镀前的处理	(299)
§ 12.4	其他非金属材料电镀前的处理	(302)
第十三章	铝及其合金的阳极氧化与电镀	(304)
§ 13.1	概述	(304)
§ 13.2	铝及其合金的阳极氧化	(304)
§ 13.3	铝及其合金的阳极氧化工艺	(312)
§ 13.4	阳极氧化膜的着色与封闭	(329)
§ 13.5	铝及其合金上的电镀	(339)
第十四章	金属材料表面的转化膜	(348)
§ 14.1	概述	(348)
§ 14.2	钢铁的氧化	(349)
§ 14.3	磷化处理	(357)
§ 14.4	铝及其合金的化学氧化	(367)
§ 14.5	铜及其合金的化学氧化和钝化	(369)
§ 14.6	不锈钢的化学氧化	(372)

第一章 绪 论

§ 1.1 电镀在国民经济中的意义

电镀是一种表面加工工艺,它是利用电化学方法将金属离子还原为金属,并沉积在金属或非金属制品的表面上,形成符合要求的平滑致密的金属覆盖层。其实质是给各种制品穿上一层金属“外衣”,这层金属“外衣”就叫做电镀层,它的性能在很大程度上取代了原来基体的性质。

随着科学技术与生产的发展,电镀工业所涉及的领域越来越广,人们对镀层的要求也越来越高。目前,金属镀层的应用已遍及经济活动的各个生产和研究部门,例如机器制造、电子、仪器仪表、能源、化工、轻工、交通运输、兵器、航空、航天、原子能等,在生产实践中有着重大意义。根据需要,概括起来,进行电镀的目的主要有三:

(1)提高金属制品的耐腐蚀能力,赋予制品表面装饰性外观;

(2)赋予制品表面某种特殊功能,例如提高硬度、耐磨性、导电性、磁性、钎焊性、抗高温氧化性、减小接触面的滑动摩擦、增强反光能力、防止射线的破坏和防止钢铁件热处理时的渗碳和渗氮等;

(3)提供新型材料,以满足当前科技与生产发展的需要,

例如制备具有高强度的各种金属基复合材料,合金、非晶态材料,纳米材料等。

为防止金属制品腐蚀所需要的电镀层的数量很大。例如,一辆普通载重汽车上的零部件,受镀面积达 10m^2 左右,其中绝大部分都是用来防止外露的金属结构及紧固件的腐蚀。防止金属腐蚀的任务十分艰巨,据目前粗略估计,全世界每年因腐蚀而报废的钢铁产品约占钢铁年产量的 $1/3$ 。如果其中的 $2/3$ 可以回收冶炼的话,也还有 $1/9$ 是无法使用的。尽管电镀并不能完全解决这个严重的问题,但是作为抗腐蚀手段之一,电镀工艺无疑是可以做出可观的贡献的。而且,腐蚀的后果,并不仅限于原材料的浪费和加工费用的损失,关键零部件或结构的破坏,还有可能造成无法弥补的损失。当前人们对以防护制品免遭腐蚀为目的的镀层,常常又提出了一定的装饰要求,例如自行车、摩托车、钟表、家用电器、建筑五金等所使用的镀层,都具有防护与装饰的双重作用。此外,有些专以装饰为目的的镀层,例如仿金镀层,也必须具有一定的防护性能,否则它们的装饰作用就不可能持久。所以说,镀层的装饰性与防护性是分不开的。

具有特殊功能的各种镀层,早已广泛地用于生产,满足了各种各样的需要。按理说,耐大气腐蚀也是镀层的一种功能,但考虑到它所涉及的范围非常广泛,是任何一种存在于空气中的物体都会遇到的问题,它的普遍性远远大于特殊性。所以,耐大气腐蚀的镀层不属于功能镀层。随着科学技术的发展,新的交叉学科不断涌现,对材料性能也提出了许多新的特殊要求。在很多情况下,往往只要有一个符合性能要求的表面层,就可以解决科学技术中的迫切需要。选择适当的电镀

层,常常就能够很好地完成这一任务。因此,功能镀层的重要性越来越突出。还有,使用镀层代替整体材料,也是节约贵金属的一个好途径。例如在普通碳钢表面镀一层硬度高的铬,即可在很多应用场合取代硬质合金钢。这就是说,在当前,电镀不仅仅是为防护与装饰目的服务的重要手段,而且已发展成为制备表面功能材料的一种有效的方法。

在金属材料中加入具有高强度的第二相,可使结构材料的强度显著提高。例如,用70%(体积)的铜和30%(体积)的碳(石墨)纤维制成的复合材料,其抗拉强度是纯铜的三倍,而密度只有铜的3/4,还有一些其他特殊性能。制备金属基复合材料的方法,有很多种,与其他方法相比,电镀(电铸)法具有工艺设备简单,操作比较容易控制,不需要高温、高压、高真空等繁难技术,而且能源消耗低等特点。所以,以电镀(电铸)法制备新型材料有着广阔的前途,在当前新技术的发展与应用中具有重大的意义。

在全世界科学技术与生产飞速前进的过程中,对各种功能材料和结构材料的需求与日俱增,作为制备各种类型材料的一种手段,电镀技术越来越受到人们的重视。目前电镀生产所承担的任务,已经由原来的以对某些零部件的表面加工服务为主,进一步发展到有能力独立完成一定产品的制备,使电镀技术的发展进入了一个新的阶段。

在我国现代化建设过程中,既要大力发展生产,又要厉行节约。因此,电镀工业在提高镀层质量的同时,还必须努力研究,在满足一定要求的前提下,减薄金属镀层的厚度,使工艺过程中的能耗尽可能地降低,设法减轻对环境的污染和降低污水处理的费用等等。总之,只要充分发挥电镀工业的特点

和长处,经过大量的科学实践,就一定能在我国的经济发展中做出更大的贡献。

§ 1.2 我国电镀工业的发展概况

旧中国的电镀工业,可以说是一个“空白”。只是在上海、天津等少数几个沿海城市有一些小的电镀作坊,也大多是外国资本家控制。而且技术保密、生产落后、工人的劳动条件恶劣,仅能为一些日用小商品的生产服务。

新中国成立后,随着大规模经济建设的开展,机器制造业迅速发展起来,大型的汽车和拖拉机制造厂、飞机制造厂、电子工厂以及仪器仪表工厂等的相继建立,一些老企业也得到了扩大改造。在所有新建和改建的机器制造企业中,大都有电镀车间投入生产,为电镀工业在我国的发展提供了物质基础。

随着国家的改革开放,科学技术的进步,近二十年来我国的电镀工业又有了新的的发展。首先,根据生产中提出的各种各样的要求,镀层的品种在不断增加。在一般生产中用作镀层的单金属不过二十来种,加上使用过和研究过的合金镀层,则可达到数百种。如果再把不溶于水的固体微粒与金属共沉积而形成的复合镀层计算进去,则可镀的品种数量将进一步剧增。

其次,随着科学技术的发展,需要在其上镀覆金属层的基体材料品种也越来越多。除了通常在钢铁和铜等基体材料上电镀外,还实现了在轻金属(铝、镁及其合金)及锌基合金压铸件上的电镀。还发展了在非金属材料上的电镀,除了常见的

在塑料上的电镀外,还可以将金属层镀在玻璃、陶瓷、石膏以及纤维等上面。

此外,在广大电镀科技工作者的努力下,电镀工艺方面也有非常大的变化。电镀添加剂的开发,对电镀工艺的发展起着非常重要的作用。向镀液中加入具有光亮、润湿、整平、导电、缓冲等作用的各种添加剂,对改善镀液性能和镀层质量可产生重要的影响。特别是通过光亮剂的作用,可在镀槽中直接获得光亮镀层(光亮镍、光亮铜等),省掉了抛光工序,不仅能够提高产品质量,还可节约贵重金属材料、棉布、动力及劳力,改善工人的劳动条件,提高劳动生产效率,并有利于实现生产自动化。为了解决环境污染问题,近年来向镀液无毒和低毒化方面的发展中,也取得了相当大的成绩,一些新的工艺配方已投入使用。对高速电镀与脉冲电镀等新工艺的开发,也取得了可喜的成果。

在高速流动的电解液中,缩小两极间的距离,有可能使金属的沉积速度提高几十倍或成百倍,这就是高速电镀。高速电镀对于一些特殊的镀件,例如金属线材或带材,有着突出的优越性。有时在镀液流速并非特别高的条件下,虽然够不上高速电镀,但也能使电镀速度提高好几倍,同样有很大的实际意义。

脉冲电镀是使用能产生脉冲电流的电源,在一定频率和一定宽度的脉冲电流下进行电镀。与一般直流电镀相比,脉冲电镀可明显提高镀层质量。例如,可降低镀层的孔隙率,提高镀层与基体的结合力,改善镀层在基体表面上的分布状况,提高镀层的耐磨性和其他一些物理机械性能等等。当前脉冲电镀主要用于贵金属电镀(特别是镀金),可以改善镀层性能,

减薄镀层的厚度,达到节约贵重金属材料的目的。此外,脉冲阳极氧化也已进入生产实用阶段。

近一个时期,电镀生产设备方面的革新速度相当快,已由简单的手工操作迅速地发展到机械化,并形成了各式各样的电镀生产自动线。对一些工艺参数采用微机控制的电镀生产线也已经在生产中使用。另外,一些辅助性设备,如过滤机、无油空气压缩机、添加剂自动加料机、清洗机及干燥机等也都有不小的发展和变化。

通常所说的电镀,都是在水溶液中进行的。但是,为了使那些在水溶液中不可能沉积的较活泼金属(如铝、镁、铍等)能够形成镀层,也在探索着在非水电解质中电镀的途径。例如,从 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-二乙醚}$ 电解质中可以电镀铝。

总之,尽管电镀工业已经发展了一百六十多年,但它依然生气勃勃,有关金属电沉积的新事物不断出现。对这样一门既成熟而又年轻的科学,广大电镀科技工作者理应大有作为。

§ 1.3 电镀层的分类

电镀层有各式各样的分类方法。可以按照镀层的使用目的来分类,也可以根据在金属腐蚀过程中镀层与基体间的电化学关系来分类,还可以根据镀层的结构来分类。

按照镀层的使用目的,可以粗略地将它们分为防护—装饰性镀层与功能性镀层两大类。

既能防护制品免受腐蚀,又能赋予制品某种经久不变的光泽外观的镀层,在生产与生活中的使用量很大,是防护—装饰性镀层的典型代表。这类镀层多半是由多层镀层组合而

成,即首先在基体上镀上“底”层,然后再镀上“表”层,有时还要有“中间”层。之所以如此,是因为很难找到一种单一的金属镀层能够同时满足防护与装饰的双重要求。一些镀层金属虽然防腐蚀能力很强,但在使用条件下它不能持久保持光泽,而且往往是质软,易磨损。另外一些镀层金属虽然防腐蚀能力较差,但它能赋予制品外表以悦目的光泽,且不易磨损,在使用条件下这种光泽外观可保持经久不变。因此,人们发现并利用了它们各自的长处,对其进行一定的搭配使用,弥补了它们各自的不足,从而得到既耐腐蚀又美观耐磨的多层防护—装饰性镀层。例如我们常见的小汽车、自行车、摩托车、钟表等产品的外露部件的光泽镀层,均属此类。目前国内多半采用 Cu/Ni/Cr 或 Ni/Ni/Cr 等组合镀层。

在这类镀层中,以防护钢铁材料免遭大气腐蚀为主要目的的镀锌层,应用最广。在海洋气候条件下,通常选用镀镉层。考虑到镉对环境污染的严重性,近年来多采用锌基合金镀层取代镀镉层。对于接触有机酸的黑色金属制品(如食品容器),则应采用镀锡层,它不仅防腐蚀能力强,且产生的腐蚀产物对人体无害。另外,还有一些镀层的使用目的侧重于它们的装饰性,例如仿金镀层等。

功能性镀层是利用镀层金属的各种机械、物理、化学性能来满足各类场合的需要,根据镀层的性能,又可将它们分为以下主要的几类。

一、耐磨和减磨镀层

耐磨镀层主要是靠提高制品的表面硬度来增加其抗磨损能力,在工业上多采用镀硬铬,如各种轴和曲轴的轴颈、印花辊的辊面、发动机的汽缸内壁和活塞环、冲压模具的内腔等。