

金属电刷镀技术

孙智富 熊少康 编著

韩瑞根 责任编辑

武汉工业大学出版社

前 言

金属电刷镀是在工件表面或局部快速电沉积金属的新技术。由于电刷镀层和基体金属结合强度高，性能良好，因此可以提高工件的使用寿命和可靠性。

电刷镀所用设备简单，操作方便，工艺灵活，特别适合于设备的现场维修。该项技术在增产节约，修旧利废，节省能源，缩短维修周期，提高经济效益等方面，具有特殊的优越性。

目前该项新技术已成功地应用在飞机、舰船、机车车辆、汽车、电子、机械、冶金、石油、化工、模具及文物保护和工艺装饰品等方面。

为了使这一新技术尽快地用于发展社会生产力，使之在更大范围内推广应用，我们收集了国内外的有关资料，并结合工作实践编写了此书。该书可供院校金属材料及保护专业学生阅读、使用，也可作为培养工矿企业金属电刷镀技术骨干训练班的教材以及有关工程技术人员的参考资料。

本书在编写过程中曾得到：中国科学院上海有机化学研究所，中国科学院武汉物理研究所，铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所，中国民航局，中国人民解放军装甲兵技术学院等有关单位的大力支持。武汉工学院蒋维铭教授、贾云福教授、黄承智副教授和武汉和平镀锌板厂胡学刚工程师，都为本书提出了不少宝贵意见。在此我们表示衷心的感谢。

鉴于作者水平有限，时间仓促，缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。

作者

1988年4月

目 录

第一章 金属电刷镀基础理论.....(1)

- 第一节 表面现象.....(1)
- 第二节 活化络合物理论.....(4)
- 第三节 能斯特-爱因斯坦方程.....(9)
- 第四节 电极反应及动力.....(10)
- 第五节 金属电沉积过程.....(13)
- 第六节 阴极附近液相中的传质.....(15)
- 第七节 电极电位与反应速度.....(21)
- 第八节 电化学极化方程式.....(23)
- 第九节 电结晶时晶粒大小及影响因素.....(25)
- 参考文献.....(26)

第二章 电刷镀设备.....(28)

- 第一节 电源.....(28)
- 第二节 镀具.....(40)
- 第三节 辅助工具及辅助材料.....(49)
- 参考文献.....(50)

第三章 电刷镀溶液.....(51)

- 第一节 预处理液.....(54)
- 第二节 沉积金属溶液.....(55)
- 第三节 镀液的选择.....(71)
- 第四节 退镀溶液和钝化溶液.....(73)
- 参考文献.....(74)

第四章 电刷镀工艺	(75)
第一节 通用工艺.....	(75)
第二节 常用金属材料的电刷镀工艺.....	(77)
第三节 特殊材料的电刷镀工艺.....	(81)
参考文献.....	(83)
第五章 电刷镀层的性能及质量控制	(85)
第一节 电刷镀层性能的检验方法.....	(85)
第二节 常用金属电刷镀层的性能.....	(91)
第三节 影响镀层质量和镀积速度的因素.....	(103)
参考文献.....	(112)
第六章 金属电刷镀的应用和经济性	(113)
第一节 金属电刷镀技术的应用.....	(113)
第二节 金属电刷镀维修的经济性.....	(119)
第三节 电刷镀应用的安全保护与环境保护.....	(122)
参考文献.....	(124)
附录一 TD—150型电刷镀设备明细表.....	(125)
附录二 常用阳极型号及适用范围.....	(129)
附录三 常用金属材料用特殊镍(TDY101)镀过镀层和快速镍(TDY102)镀工作层时的电刷镀工艺.....	(132)
附录四 十种常用沉积金属镀液的主要参数.....	(134)
附录五 工件和阳极相对运动速度、转速、直径的关系.....	(135)
附录六 常用公式和物理数据.....	(137)
附录七 镀层与基体金属结合强度的试验方法.....	(139)
一、美国材料试验学会ASTM, B571—72.....	(139)
二、中国原三机部标准HB5038—77标准摘录.....	(145)

第一章 金属电刷镀基础理论

电刷镀是在工件表面指定区域内，快速沉积金属的新工艺。其基本原理和槽镀相同，但电刷镀溶液是用有机络合物的水溶液，采用不溶性的镀笔做阳极，工件为阴极。镀笔和工件相对运动，工件表面与镀笔接触时，局部发生瞬时放电结晶而形成镀层。

电刷镀的基本原理属于电化学范畴，但和电沉积金属物理方面的许多特性密切相关。所以，需要从金属学和表面物理学等方面进行研究。

第一节 表面现象

金属电刷镀过程，其化学作用及形成镀层的性能都和镀液及工件表面性质有关。下面介绍某些概念。

一、表面能和表面张力

表面能是增加单位面积表面所需的功，单位是 J/m^2 。对液体，表面的内聚力使液面具有收缩的倾向，这种内聚力称为表面张力。表面张力的单位用单位长度的力表示。

液体的表面张力随温度的增高而减小，这是因为热扰动减小了原子或分子间的吸引力。在液体溶液中加入溶质，可显著地降低表面张力。固体的表面张力通常比液体的表面张力稍高，这是因为固体内部的原子其邻近的原子数比液体表面要多。液体及固体表面如果不清洁或受周围环境的污染，

都会使表面能降低。

二、吸附

固体或液体表面吸引外来的原子、分子或离子而形成吸附。通常将结合微弱的外来原子或分子薄膜归为物理吸附。物理吸附膜的厚度为几个单分子层，吸附结合按范德瓦尔型式。而化学吸附膜与物理吸附膜不同，它通常是单原子或单分子的。高温时比低温时更容易发生化学吸附。化学吸附的速率遵循阿仑乌斯关系。洁净金属发生的相与相的化学反
应，多数是从化学吸附开始的，然后在位错和晶界之类的位置优先发生稳定反应产物（即生核和长大）。

三、浸润

液体在和固体相接触时，其形状取决于表面能的大小，如图1.1所示。由于液滴可以自由流动直至达到平衡。因此，

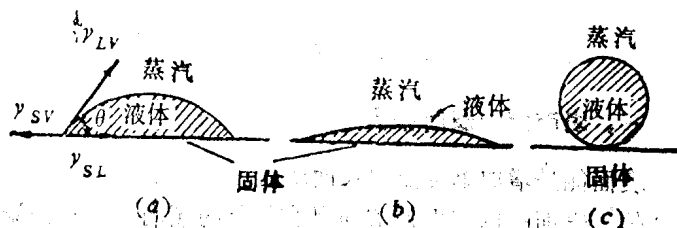


图1.1

(a) 部分浸润，(b) 完全浸润，(c) 不浸润。

在固体表面上，各种表面张力之间必然存在着力的平衡。对部分浸润即当接触角为 θ ($0 < \theta < 180^\circ$) 时，根据表面张力在水平方向的平衡，得

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

式中 γ_{SV} 、 γ_{LV} 和 γ_{SL} 分别为固-气、液-气和固-液的表面张力。如果形成的两个新表面的能量低于初始固-气界面的能量（即 $\gamma_{LV} + \gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ ），液体将完全浸润固体的表面（ $\theta = 0^\circ$ ）；如果固-液界面能大于初始固-气和液-气界面能（即 $\gamma_{SL} > \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ ），则完全不浸润（ $\theta = 180^\circ$ ）。实际上，如果固体和液体在化学上是相容的，且没有表面吸附沾污，则通常是有利于浸润的。

四、粘附

粘附是指两个接触表面之间发生的吸引。粘附可用粘附功来表示（图1.2）。粘附功

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.2)$$

式中 γ_A 和 γ_B 为A和B的表面能， γ_{AB} 为A与B之间的界面能。

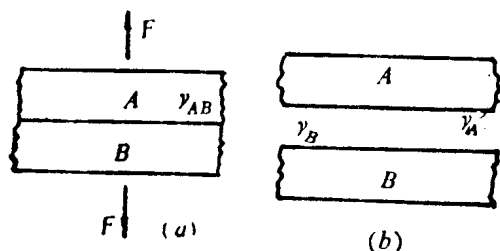


图1.2 以表面能表示的粘附功

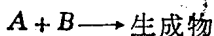
当两个相似或相容的表面接触时，由于 γ_{AB} 不大，因此 W_{AB} 比较大；而当两个完全不相似或不相容的表面相接触时，其 γ_{AB} 较大，故 W_{AB} 值较小。因此，如果不存在表面的吸附污染，相容材料的粘附将比不相容材料的粘附更为牢固。

第二节 活化络合物理论

任何一种化学反应，都必须了解物质相互作用的情况。为了描述反应物之间的相互作用，引入反应势能面的概念，它可以提供反应速度常数和粒子碰撞动态学之间的关系。

从势能面的观点考虑，化学反应能量峰值的一侧是作用物，另一侧是生成物。在靠近能峰的区域，则形成了相互作用很强的粒子聚集体即活化络合物。反应动态学是研究分子从作用物一侧经由能峰到达生成物一侧的过程。知道每秒沿作用物到生成物方向跨越能峰的体系数，就可以算出化学反应的速率。艾林(Eyring)的化学反应理论就是以这种观察结果为基础而发展起来的。他用数学的形式概括了活化络合物理论。

考虑双分子气相反应



其反应剖面见图1.3。可见，沿反应坐标的运动，由位置 x 和反应动量 P 对应的势能所决定。

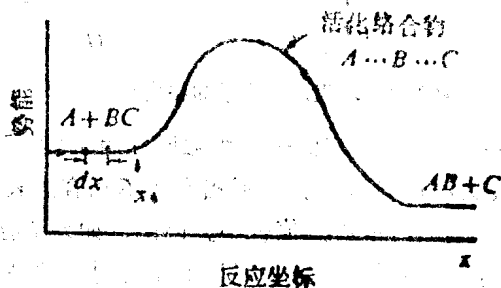


图1.3 反应势能剖面图

若 $P > 0$, 表示当它们达到能峰时, 可形成一种相互结合很强的粒子聚集体 (称作 AB 络合物)。从不相关的作用物到络合物的过渡, 不能认为沿反应坐标的任一点都可以发生。它的基本假设是把沿反应坐标的运动与在势能面上的其他运动分开考虑。除去平动、转动和振动模式外, AB 络合物还可沿反应坐标的化学转变来描述。若反应动量 P 值越大, 则有更高的碰撞能量的粒子去攀越能峰。假如 P 值足够大, 则粒子可以越过能峰而发生反应, 否则, 它们就被反射回来。

如果反应坐标 x 到 $x + dx$, 则反应动量 P 到 $P + dP$ 间的 $A-B$ 络合物的数目为 $C(P, x)$ 。在指定范围内每个络合物具有相同的 P 值, 则平移 dx 所需的时间为

$$\mu dx / P$$

式中 μ 是沿反应坐标运动粒子的约化质量,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

每秒趋近能峰的络合物总数为

$$C(P, x) = \frac{P}{\mu dx} \quad (1.3)$$

假设作用物 A 和 B 与 $A-B$ 络合物处于平衡, 那么按统计力学理论, 这类络合物的数目 N_{AB} 将是

$$N_{AB} = N_A N_B (q_{AB} / q_A q_B) \quad (1.4)$$

式中 q_A 、 q_B 和 q_{AB} 分别是 A 、 B 和 $A-B$ 络合物的配分函数。当反应粒子与能峰相距较远时, 反应模式中的能量只有动能, 其值为 $P^2 / 2\mu$ 。除了沿反应坐标生成络合物的模式外, 其他所有络合物的模式能量为 ϵ_n , 复合能量是 $\epsilon_n + P^2 / 2\mu$ 。复合能量的零点与独立作用物各自能量的零点相同。沿反应坐标的

运动需要经过一个具有经典反应势垒 ε^+ 的能峰。所有其他模式中的总能量的大小，都以能峰顶部能量为基准，按平衡统计热力学，反应坐标在 x 到 $x+dx$ 间，反应动量在 p 到 $p+dp$ 间，能量为 ε_n 的络合物数目为

$$C_n(P, x) dp dx = \frac{N_{AB}}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) \frac{dp dx}{h} \quad (1.5)$$

式中 h 为普朗克常数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)， k 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。

络合物所有其他模式内能量的配分函数为

$$q_{AB}^+ = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \quad (1.6)$$

将 $C(p, x) = \sum C_n(P, x)$ 及式(1.4)代入式(1.5)得

$$C(P, x) dp dx = \frac{N_A N_B}{q_A q_B} q_{AB}^+ \exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right) \frac{dp dx}{h} \quad (1.7)$$

为计算络合物的分布，须将式(1.7)对 P 和 x 积分。由于络合物体系所对应的 x 值的精确范围难以确定，所以这个积分值是不明确的。但对整个体系趋近于能峰的速度，可由作用物能谷内的性质来确定。由式(1.3)和式(1.7)可得，向能峰接近的速度为

$$N_A N_B = \frac{q_{AB}^+}{q_A q_B} \frac{P}{\mu h} \exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right) dp \quad (1.8)$$

可见，只有 $P > 0$ 的体系才向着能峰运动，但其中有一

部分能量落到生成物的能谷内, 这样在能量分布上有一个“穿透现象”, 所以引入穿透系数 $K(P)$ 。将式(1.8)乘以 $K(P)$, 并对 $P>0$ 的所有值进行积分, 可得反应速度为

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = N_A N_B \frac{q_{AB}^{\ddagger}}{q_A q_B} \int_0^{\infty} \frac{P}{\mu h} K(P) \exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right) dp$$

二级速度常数可以确定为

$$K(T) = \frac{q_{AB}^{\ddagger}}{q_A q_B} \int_0^{\infty} \frac{P}{\mu h} K(P) \exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right) dP \quad (1.9)$$

假如化学反应属于经典力学范畴, 穿透系数对动量的依赖性只反映出体系是否有足够的能量去攀越能峰。令能峰的能量为 $e^{\ddagger}$, 则

$$K(P) = \begin{cases} 0 & P < P^{\ddagger} = (2\mu e^{\ddagger})^{1/2} \\ 1 & P > P^{\ddagger} \end{cases} \quad (1.10)$$

理论证明, 当 $P < P^{\ddagger}$ 时, $K(P)$ 值很小, 当 $P > P^{\ddagger}$ 时, $K(P)$ 值呈振荡变化, 但在动量增大到可能出现碎裂之前, $K(P)$ 值总是增加的。动量很小, 不会出现碎裂的情况下, $K(P)$ 的定性特征如图1.4所示。

虽然, $K(P)$ 的量子形式和经典形式截然不同, 但式(1.9)中的被积函数的波尔兹曼因子使 $K(P)$ 的量子形式振荡结构对速度常数的影响很小。因此, 式(1.9)可以近似为

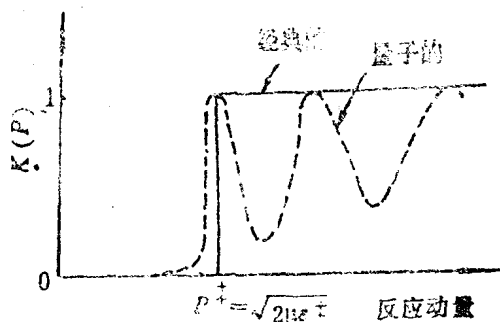


图.14 反应动量函数的穿透系数 $K(P)$ 在经典与量子反应模型中的分布特征图

$$\begin{aligned}
 K_2(T) &\approx \frac{q_{AB}^{\ddagger}}{q_A q_B} \langle K \rangle \int_{(2\mu\varepsilon^{\ddagger})^{1/2}}^{\infty} \frac{P}{\mu h} \exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right) dp \\
 &= \frac{KT}{h} \frac{q_{AB}^{\ddagger}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\varepsilon^{\ddagger}}{kT}\right) \langle K \rangle \quad (1.11)
 \end{aligned}$$

用单位体积的摩尔配分函数为

$$Q = q/VN \quad (1.12)$$

则速度常数为

$$K_2(T) = \frac{KT}{h} \frac{Q_{AB}^{\ddagger}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\varepsilon^{\ddagger}}{KT}\right) \langle K \rangle \quad (1.13)$$

式中 $\langle K \rangle$ 是平均穿透系数。

上式是著名的艾林方程。可见，活化络合物理论把势能面和化学反应速度常数二者联系在一起。速度常数可以利用

标有反应坐标的势能面计算出来。能峰高度决定了艾林活化

能 e^+ , 这里把它定义为反应的经典势垒, 它不包括活化络合物的零点振动能。而反应剖面的形状决定了 $K(P)$, 因而

决定了 $\langle K \rangle$ 。 Q^{AB} 则可由能峰附近的势能面确定。了解活化络合物理论对电刷镀溶液及镀层的形成和其他化学反应都非常重要。它从能量分布的观点揭示了化学反应的实质。

第三节 能斯特-爱因斯坦方程

当外电场作用于某种电解质溶质时, 形成离子流, 从而产生浓度梯度。

如果有一种当量电导为 λ_+ 的单个阳离子, 其离子浓度为 n_+ , 离子电荷为 z_+ , 在低浓度时, 则这种物质对体系比电导的贡献为 $z_+ n_+ \lambda_+$ 。其阳离子对电流密度的贡献是

$$j_+ = z_+ n_+ \lambda_+ \nabla \psi \quad (1.14)$$

式中 ψ 为电位, 空间相关的波函数。

产生电流密度的离子通量应为 $(j_+/z_+ F)$, 此处 F 是法拉第常数。考虑到离子扩散因素将式(1.14)与非克定律合并, 得到电场中阳离子总通量为

$$J_+ = j_+ (\text{扩散}) + \frac{j_+}{z_+ F} = -D_+ \nabla n_+ - \frac{n_+ \lambda_+}{F} \nabla \psi \quad (1.15)$$

相应的阴离子通量为

$$J_- = D_- \nabla n_- + \frac{n_- \lambda_-}{F} \nabla \psi \quad (1.16)$$

假设阴离子基本不动时, 则 $J_- = 0$ 。这样其电位梯度可

以调节, 使之与浓度梯度相抵消, 因而 $J_+ = 0$ 。由式(1.15)可求得

$$\nabla n_+ = -\frac{n_+ \lambda_+}{FD_+} \nabla \psi \quad (1.17)$$

在此条件下, 体系始终处于电中性。由于阳离子的位能来自电位差, 其形式为

$$U_+ = z_+ e \psi$$

式中 e 为电子电荷。因 ψ 与位置有关, 因而 U_+ 也与位置有关。

其正电质点的浓度分布, 可以通过波尔兹曼分布和它的位能联系起来加以分析:

$$n_+ = n_+^0 \exp(-\beta U_+) = n_+^0 \exp(-\beta z_+ e \psi) \quad (1.18)$$

其中 n_+^0 是参考态浓度, β 为常数。如取梯度值并代入式(1.17), 立即可得

$$(-\beta z_+ e \nabla \psi) n_+ = -(n_+ \lambda_+ / D_+ F) \nabla \psi$$

此式简化可得到能斯特-爱因斯坦方程

$$\lambda_+ = \frac{eFD_+ z_+}{K T} = \frac{F^2 D_+ z_+}{RT} \quad (1.19)$$

式中 R 为摩尔气体常数 ($8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

可见, 此方程总结了金属电极电位与金属离子活度、离子的价数及温度的关系。

第四节 电极反应及动力

一、电极电位

当金属浸在含有该金属离子的水溶液时, 则金属离子会

进入水溶液，与水溶液中的金属离子沉积，参与金属晶格反应：



式(1.20)达到动态平衡时有两种情况：一是金属表面有过剩的电子，带负电；一是金属表面因溶解小于沉积，带正电。当金属离子的溶解速度等于沉积速度时，固液两相的电位差就是该金属在这种溶液中的电极电位。

金属的电极电位与溶液中金属离子的活度，离子价数及温度的关系可按式(1.19)并推出以下关系

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1.21)$$

式中 φ 为金属的电极电位； φ^0 为金属的标准电极电位（在25℃及溶液中金属离子活度为1时的电极电位； R 为气体常数（8.31J/mol⁻¹·K⁻¹）， T 为绝对温度； n 为金属离子价数； F 为法拉第常数（96495C·mol⁻¹）， a 为溶液中金属离子活度。

二、离子析出电位与极化

金属电沉积的充分条件是阴极电位达到金属的析出电位，而金属的析出电位又偏离平衡电位，这种现象称为电极的极化现象。析出电位与平衡电位之差，称为析出过电位，其值表示为：

$$\Delta\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{析}} - \varphi_{\text{平}}$$

式中 $\Delta\varphi_{\text{析}}$ 为金属析出过电位； $\varphi_{\text{析}}$ 为金属析出电位； $\varphi_{\text{平}}$ 为金属平衡电位。

通常所指阴极过电位定义为：在某一阴极电流密度下阴极电位 φ_K 与平衡电位 $\varphi_{\text{平}}$ 之差，以 $\Delta\varphi_K$ 表示，

$$\Delta\varphi_K = \varphi_K - \varphi_{\text{平}}$$

当直流电通过阴极时，阳极电位偏离平衡电位向正方向移动的现象，称为阳极极化。阳极电位 φ_A 与平衡电位之差称为阳极过电位，以 $\Delta\varphi_A$ 表示，即

$$\Delta\varphi_A = \varphi_A - \varphi_{\text{平}}$$

实际上，当直流电流过电解池时，即有阳极极化，也有阴极极化。由于阴极极化时，电位向负方向偏移；阳极极化时，电位向正方向偏移，因此 $\Delta\varphi_K$ 总为负值， $\Delta\varphi_A$ 总为正值；若 $\Delta\varphi_K$ 取正值，则

$$\Delta\varphi_K = \varphi_{\text{平}} - \varphi_K$$

三、电极反应的推动力

现以图1.5所示， $Z_n \rightleftharpoons Z_n^{2+} + 2e$ 的平衡式进行考虑，其阳极过程是锌的溶解。设锌溶解所放出的化学能为 Δz ，则

$$\Delta z = \mu Z_n - \mu Z_n^{2+}$$

式中 μ 为一克分子纯物质的自由能，称化学位。因 $\mu Z_n = 0$ ，而 $\mu Z_n^{2+} < 0$ ，所以 $\Delta z > 0$ 。

其阴极过程应是锌离子的放电沉积，沉积时放出的电能为

$$-Q\varphi_{\text{平}} = -nF\varphi_{\text{平}}$$

式中 Q 为电量； F 为法拉第常数； n 为沉积物质的当量数； $\varphi_{\text{平}}$ 为平衡电极电位。

当阴极过程和阳极过程处于平衡状态时，

$$\Delta z = -nF\varphi_{\mp}$$

(1.22)

当通过直流电时，产生阴极极化作用，锌的电极电位 $\varphi_{\mp}$ 变得比平衡电位更负：

$\varphi_K < \varphi_{\mp}$ ，则

$$nF\varphi_{\mp} > nF\varphi_K$$

$$-nF\varphi_{\mp} < nF\varphi_K$$

由式(1.22)得：

$$-nF\varphi_K > \Delta z$$

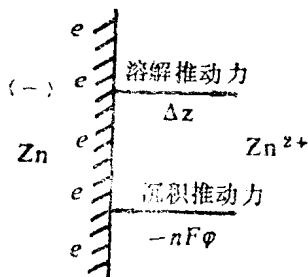


图1.5 $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ 平衡示意图

由此可见，当发生电沉积时，沉积推动力大于溶解推动力。而这种推动力之差又是阴极过电位 $\Delta\varphi_K$ 造成的，所以阴极过电位是阳极过程的推动力。

当外部电路从电极夺取电子时，发生阳极反应，阳极电位变得更正， $\varphi_A > \varphi_{\mp}$ ，同理可得

$$-nF\varphi_A < \Delta z$$

阳极溶解是由于溶解推动力大于沉积推动力造成的，而这种推动力之差是由于阳极过电位 $\Delta\varphi_A$ 造成的。

第五节 金属电沉积过程

目前，对电解沉积机理尚未确定出较完善的理论。一些重要的工艺参数仍要由实验测出。

金属电沉积过程中，在电极表面进行电化学反应，同时进行着结晶过程，两者交替发生，使测定的数据很难进行分析。这里就简单金属离子在阴极电沉积过程加以概述。以水合金属离子放电结晶为例，可表示为：