

现代表面工程技术丛书

# 现代电镀技术

X I A N D A I   D I A N D U   J I S H U

安茂忠 杨培霞 张锦秋◎编著

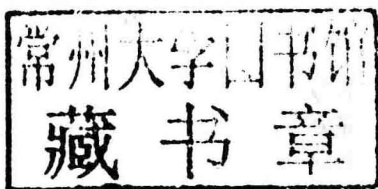


 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

现代表面工程技术丛书

# 现代电镀技术

安茂忠 杨培霞 张锦秋 编著



机械工业出版社

本书系统地介绍了各种电镀技术及其应用。全书内容包括绪论、电镀技术基础、电镀预处理、电镀单金属、电镀合金、复合电镀、电镀纳米晶镀层、非水溶剂电镀、特种电镀、镀液和镀层性能检测。本书面向工业生产，注重理论联系实际，侧重于实际应用，在介绍传统的、成熟的电镀技术与工艺的同时，尽可能多地吸收一些新的技术成果，重点突出，实用性强。

本书可供从事电镀生产的工程技术人员、工人使用，也可供相关专业的在校师生及研究人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代电镀技术/安茂忠, 杨培霞, 张锦秋编著. —2 版. —北京: 机械工业出版社, 2018. 2

(现代表面工程技术丛书)

ISBN 978-7-111-58967-9

I. ①现… II. ①安… ②杨… ③张… III. ①电镀 IV. ①TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 010322 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 陈保华 责任编辑: 陈保华 责任校对: 肖琳

封面设计: 马精明 责任印制: 张博

三河市宏达印刷有限公司印刷

2018 年 3 月第 2 版第 1 次印刷

184mm×260mm·26 印张·633 千字

0001—2500 册

标准书号: ISBN 978-7-111-58967-9

定价: 89.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: [www.cmpbook.com](http://www.cmpbook.com)

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: [weibo.com/cmp1952](http://weibo.com/cmp1952)

010-88379203

金书网: [www.golden-book.com](http://www.golden-book.com)

策划编辑: 010-88379734

教育服务网: [www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com)

封面无防伪标均为盗版

# 前 言

电镀在表面工程领域占有重要的地位。电镀作为表面改性技术，可以大量节约资源和能源，充分发挥材料的潜力，减少优质材料消耗，降低生产成本。长期以来，电镀的主要作用是用于钢铁材料的表面防腐蚀处理，赋予材料防护-装饰性功能，以及改善材料表面的耐磨性、导电性、焊接性等性能。此外，电镀（或电沉积）技术还是制备特殊功能材料薄膜的主要手段，其涉及面日益扩大。目前，电镀技术已经广泛地应用到机械、电子、石油化工、轻工、航空航天等领域，在这些领域中发挥了极其重要的作用。

在电镀技术范围内，既包括电镀锌、电镀铜、电镀铬、电镀镍、电镀合金等真正意义上的电镀工艺，也包括复合电镀等类似的工艺。至于电镀方法，既包括常规的直流电镀，也包括脉冲电镀、电刷镀、机械镀等方法。关于电镀溶液，常用的是水溶液，但是也有使用高温熔盐、有机溶剂、离子液体（室温熔盐）等非水溶剂体系的。近年来，我国正从制造大国向制造强国迈进，制造业得到飞速发展，电镀技术也随之进步，并扮演着重要的角色。编写本书的目的，就是面向电镀的实际工业生产应用，向电镀工程技术人员提供成熟的电镀技术资料，介绍电镀方面的新技术及发展动态。本书侧重于实际应用，以电镀配方和影响规律为主要内容，辅以少量的基础知识和基本原理，力争做到内容的科学性、实用性、可靠性和先进性。

本书是在《电镀技术与应用》（机械工业出版社出版）的基础上修订而成的。在修订过程中，注意反映电镀相关领域的技术进展，重点对原书进行了勘误，补充了一些新工艺、新技术，删除了部分过时的内容，并突出了绿色电镀的新方向。这次修订主要增加了“第2章 电镀技术基础”“第7章 电镀纳米晶镀层”和“第8章 非水溶剂电镀”等内容，其中，第7章、第8章这两章中都融进了我们最新的研究成果。

全书共10章。其中，第6、第7章由张锦秋编写，第9章由杨培霞编写，其余部分均由安茂忠编写。全书的统稿工作由安茂忠完成。

由于电镀技术涉及面很广，作者理论、技术水平有限，书中难免出现一些谬误之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

# 目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 电镀的基本概念	1
1.2 电镀层的分类	2
1.2.1 按镀层用途分类	2
1.2.2 按镀层和基体的电化学关系分类	3
1.3 电镀工业的发展概况	4
1.4 电镀在国民经济中的地位与作用	5
第 2 章 电镀技术基础	6
2.1 金属离子阴极还原的可能性	6
2.2 金属电结晶	7
2.2.1 金属离子在水溶液中的存在形式	7
2.2.2 通电时的晶面生长模型	8
2.2.3 金属的极化与成核	9
2.2.4 金属的螺旋生长	9
2.3 电沉积金属的形态与结构	10
2.3.1 电结晶的主要形态	10
2.3.2 电镀的外延与结晶的取向	12
2.4 电镀液组成对镀液、镀层性能的影响	12
2.4.1 简单盐镀液	13
2.4.2 配合物镀液	14
2.4.3 添加剂	18
2.5 电镀工艺条件对镀液、镀层性能的影响	19
2.5.1 电流密度的影响	19
2.5.2 温度的影响	19
2.5.3 搅拌的影响	20
2.5.4 电流波形的影响	21
第 3 章 电镀预处理	23
3.1 概述	23
3.2 机械法预处理	24
3.2.1 磨光	24
3.2.2 机械抛光	25
3.2.3 滚光	26
3.2.4 喷砂	27
3.2.5 喷丸	28
3.2.6 刷光	29
3.3 脱脂	30
3.3.1 有机溶剂脱脂	30
3.3.2 化学脱脂	32
3.3.3 电化学脱脂	36
3.3.4 其他脱脂方法	38
3.4 浸蚀	40
3.4.1 化学浸蚀	40
3.4.2 电化学浸蚀	44
3.5 抛光	46
3.5.1 化学抛光	46
3.5.2 电化学抛光	47
第 4 章 电镀单金属	50
4.1 电镀锌	50
4.1.1 概述	50
4.1.2 氰化物电镀锌	50
4.1.3 锌酸盐电镀锌	55
4.1.4 氯化铵电镀锌	58
4.1.5 氯化钾电镀锌	62
4.1.6 硫酸盐电镀锌	65
4.1.7 镀锌层的钝化处理	68
4.2 电镀铜	75
4.2.1 概述	75
4.2.2 氰化物电镀铜	76
4.2.3 硫酸盐电镀铜	78
4.2.4 焦磷酸盐电镀铜	82
4.2.5 其他电镀铜工艺	85
4.3 电镀镍	88
4.3.1 概述	88
4.3.2 电镀镍工艺分类	88
4.3.3 电镀普通镍	89
4.3.4 电镀半光亮和光亮镍	93
4.3.5 复合电镀镍	97
4.3.6 电镀高应力镍	99
4.3.7 电镀多层镍	100
4.3.8 不合格镍镀层的退除	102
4.4 电镀铬	104

4.4.1	概述	104	5.2.2	电镀 Zn-Co 合金	162
4.4.2	电镀普通铬	104	5.2.3	电镀 Zn-Fe 合金	167
4.4.3	复合电镀铬和自动调节电镀铬	108	5.2.4	电镀 Zn-Ti 合金	175
4.4.4	电镀微裂纹铬和微孔铬	109	5.2.5	电镀 Zn-P 合金	177
4.4.5	电镀硬铬	110	5.2.6	电镀 Zn-Mn 合金	178
4.4.6	电镀松孔铬	111	5.2.7	电镀 Zn-Cr 合金	179
4.4.7	电镀乳白铬	112	5.2.8	电镀 Zn-Ni-Fe 合金	180
4.5	电镀金	113	5.2.9	电镀 Zn-Fe-Co 合金	181
4.5.1	概述	113	5.3	电镀镍基合金	181
4.5.2	碱性氰化物电镀金	113	5.3.1	电镀 Ni-Fe 合金	181
4.5.3	亚硫酸盐电镀金	115	5.3.2	电镀 Ni-Co 合金	185
4.5.4	柠檬酸盐电镀金	118	5.3.3	电镀 Ni-Cr 合金	188
4.5.5	金的回收	120	5.3.4	电镀 Ni-P 合金	189
4.5.6	不合格金镀层的退除	121	5.3.5	电镀 Ni-S 合金	192
4.6	电镀银	122	5.3.6	电镀其他镍合金	193
4.6.1	概述	122	5.4	电镀铜基合金	194
4.6.2	氰化物电镀银	122	5.4.1	电镀 Cu-Zn 合金	194
4.6.3	硫代硫酸盐电镀银	126	5.4.2	电镀 Cu-Sn 合金	199
4.6.4	其他电镀银工艺	128	<b>第 6 章 复合电镀</b>	<b>208</b>	
4.6.5	电镀银的预处理	128	6.1	电镀镍基复合镀层	208
4.6.6	镀银层的后处理	129	6.1.1	电镀镍基耐磨复合镀层	208
4.6.7	银的回收	132	6.1.2	电镀镍基自润滑与防黏着复合镀层	209
4.6.8	不合格银镀层的退除	133	6.2	电镀铬基复合镀层	210
4.7	电镀锡	134	6.3	电镀锡基复合镀层	210
4.7.1	概述	134	6.3.1	电镀锡基防护性复合镀层	210
4.7.2	酸性电镀锡	134	6.3.2	电镀锡基焊接性复合镀层	211
4.7.3	碱性电镀锡	137	6.3.3	电镀锡基复合电极材料	212
4.7.4	其他电镀锡工艺	140	6.4	电镀其他金属基复合镀层	213
4.8	电镀其他金属	141	6.4.1	电镀钴基复合镀层	213
4.8.1	电镀铂	141	6.4.2	电镀铜基复合镀层	213
4.8.2	电镀钨	142	6.4.3	电镀银基复合镀层	214
4.8.3	电镀铈	142	6.4.4	电镀金基复合镀层	214
4.8.4	电镀铁	143	6.4.5	电镀锌基复合镀层	215
4.8.5	电镀镉	144	<b>第 7 章 电镀纳米晶镀层</b>	<b>216</b>	
4.8.6	电镀铅	145	7.1	概述	216
4.8.7	电镀钛	145	7.2	电镀单金属纳米晶	217
4.8.8	电镀钢	146	7.2.1	电镀铜纳米晶	217
4.8.9	电镀铌	146	7.2.2	电镀锌纳米晶	219
4.8.10	电镀钴	147	7.2.3	电镀铁纳米晶	220
<b>第 5 章 电镀合金</b>	<b>148</b>		7.2.4	电镀钴纳米晶	221
5.1	概述	148	7.2.5	电镀镍纳米晶	222
5.2	电镀锌基合金	149	7.2.6	电镀金纳米晶	224
5.2.1	电镀 Zn-Ni 合金	149			

7.2.7	电镀银纳米晶	225	9.4.3	工艺流程	306
7.2.8	电镀铂纳米晶	226	9.4.4	ABS 塑料的电镀	307
7.3	电镀合金纳米晶	228	9.4.5	ABS 塑料的其他预处理方法	312
7.3.1	电镀锌基合金纳米晶	228	9.4.6	聚丙烯的预处理	314
7.3.2	电镀铁族元素合金纳米晶	229	9.4.7	聚四氟乙烯的预处理	315
7.3.3	电镀锡基二元合金纳米晶	231	9.4.8	聚酰胺(尼龙)的预处理	315
<b>第 8 章</b>	<b>非水溶剂电镀</b>	<b>233</b>	9.4.9	聚碳酸酯的预处理	316
8.1	高温熔盐电镀	233	9.4.10	聚甲醛的预处理	316
8.1.1	高温熔盐电镀铝及铝合金	233	9.4.11	其他热塑性塑料的性能与粗化 工艺	317
8.1.2	高温熔盐电镀稀土-钆合金	237	9.4.12	热固性塑料的预处理	318
8.1.3	高温熔盐电镀 Mg-Li 合金	238	9.4.13	其他非金属材料的预处理	319
8.1.4	高温熔盐电镀其他金属	238	9.5	锌合金的电镀	320
8.2	离子液体电镀	239	9.5.1	概述	320
8.2.1	离子液体电镀单金属	241	9.5.2	电镀工艺流程	322
8.2.2	离子液体电镀合金	248	9.6	铝及铝合金的电镀	325
8.3	有机溶剂电镀	271	9.6.1	概述	325
8.3.1	有机溶剂电镀铝及铝合金	272	9.6.2	镀前预处理	326
8.3.2	有机溶剂电镀稀土合金	275	9.6.3	中间处理	328
<b>第 9 章</b>	<b>特种电镀</b>	<b>277</b>	9.6.4	预镀	333
9.1	电刷镀	277	9.6.5	直接电镀	333
9.1.1	电刷镀设备	277	9.6.6	退镀	334
9.1.2	预处理溶液	282	9.7	镁合金的电镀	334
9.1.3	电刷镀溶液	284	9.7.1	概述	334
9.1.4	镀层结构的选择	290	9.7.2	镀前预处理	335
9.1.5	电刷镀工艺流程	291	9.7.3	中间处理	337
9.1.6	电刷镀操作中的几个问题	293	9.7.4	预镀工艺	339
9.1.7	电刷镀层结合不良的原因及 对策	294	9.7.5	电镀工艺	341
9.2	脉冲电镀	294	9.7.6	镀层退镀	342
9.2.1	概述	294	9.8	电子电镀	342
9.2.2	脉冲电源	295	9.8.1	概述	342
9.2.3	脉冲电镀工艺	296	9.8.2	印制电路板电镀	343
9.3	高速电镀	301	9.8.3	集成电路互联线电镀	350
9.3.1	概述	301	9.8.4	引线框架电镀	351
9.3.2	铜带、铜引线电镀光亮锡	301	9.8.5	电子连接器电镀	354
9.3.3	铜引线电镀 Pb-Sn 合金	302	9.8.6	微波器件的电镀	357
9.3.4	钢带、钢丝电镀锌	303	<b>第 10 章</b>	<b>镀液和镀层性能检测</b>	<b>359</b>
9.3.5	钢带、黄铜带电镀镍	304	10.1	镀液性能检测	359
9.3.6	铜带、铜引线快速电镀银	304	10.1.1	pH 值的测定	359
9.3.7	喷流法高速局部电镀金	304	10.1.2	电导率的测定	359
9.4	非金属材料电镀	305	10.1.3	电流效率的测定	360
9.4.1	概述	305	10.1.4	分散能力的测定	361
9.4.2	对塑料件的要求	305	10.1.5	覆盖能力的测定	362

10.1.6 整平能力的测定 .....	363	10.2.2 镀层结合强度的测定 .....	382
10.1.7 表面张力的测定 .....	364	10.2.3 镀层耐蚀性的测定 .....	388
10.1.8 极化曲线的测定 .....	364	10.2.4 镀层孔隙率的测定 .....	397
10.1.9 微分电容的测量 .....	366	10.2.5 镀层硬度的测定 .....	400
10.1.10 赫尔槽试验 .....	368	10.2.6 镀层内应力的测定 .....	401
10.2 镀层性能检测 .....	371	参考文献 .....	404
10.2.1 镀层厚度的测定 .....	371		



# 第1章 绪论

## 1.1 电镀的基本概念

电镀是用电化学方法在固体表面上沉积一薄层金属或合金的过程。对这个过程的形象说法，就是给金属或非金属穿上一件金属“外衣”，这层金属“外衣”称为电镀层。在进行电镀时，将工件与欲镀金属的平板（或惰性电极）一起悬挂于镀槽中，镀槽中盛有含欲镀覆金属离子（当然还有其他物质）的溶液，直流电源的负极与工件相连，正极与欲镀金属的平板（或惰性电极）相连，当接通直流电源时，就会有电流通过，欲镀的金属便在工件表面上析出。电镀装置示意图见图 1-1。

但是，实际电镀过程比上面的叙述要复杂得多，这可以从下述几个方面看出：

1) 从电源设备来说，电镀工业的早期多用蓄电池组和直流发电机，之后发展了硒整流器、硅整流器及晶闸管整流器，现在又出现了开关电源等新型直流电源设备。在供电方式上，通常采用直流电，但为了提高镀层质量，有时采用周期换向电流、交直流叠加和脉冲电流等。

2) 从电镀形式来说，一般采用挂镀方法。对于小工件，则采用筐镀或滚镀方法；而对于轻而薄的极小工件，则采用振动镀的方法；对于线材、带材，则采用连续电镀的方式。

3) 从操作方式上来说，以前多采用手工操作，劳动强度大，生产率低，现在逐步采用机械化和自动化设备。

例如，各种各样的电镀机已在我国各地投入生产，减轻了劳动强度，提高了生产率。比较先进的是采用计算机自动控制，操作者远离镀槽，通过荧光屏来监控电镀现场的运行情况。而更先进的电镀生产线，如印制电路板电镀生产线，其生产是在封闭的系统中自动连续进行的，大大减轻了劳动强度，降低了污染。

4) 从电镀品种来说，常用的单金属电镀有 10 余种，合金电镀有 20 多种，而进行过研究的合金镀层则有 300 多种。这样多的品种，使用的镀液是千差万别的。因此，只有很好地控制镀液组分及工艺条件，才能得到合格的镀层。

作为金属电镀层，不管其用途如何，人们对它提出的要求是共同的，即：镀层的结构应该是致密的，镀层的厚度分布应该是均匀的，镀层与基体的结合应该是牢固的。这几方面是对镀层的最基本要求。

通过电镀可以改变固体材料的表面特性。例如，可以改善外观，提高耐蚀性、耐磨性及其他功能特性。因此，电镀在工业上获得了广泛的应用。

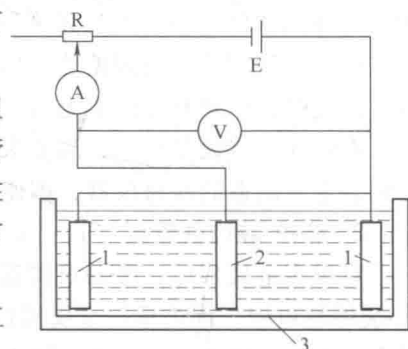


图 1-1 电镀装置示意图

E—直流电源 A—直流电流表  
V—直流电压表 R—可变电阻  
1—阳极 2—阴极 3—电镀槽

## 1.2 电镀层的分类

对于金属电镀层的分类,主要有两种方法:一是按镀层的用途分类;二是按镀层与基体金属的电化学关系分类。

### 1.2.1 按镀层用途分类

按镀层的用途,可将镀层分为防护性镀层、防护-装饰性镀层和功能性镀层等类型。

#### 1. 防护性镀层

防护性镀层可用来防止金属零件的腐蚀。例如,普通轿车上的机械零件受镀面积可达 $5\text{m}^2$ 左右,这主要是为了防止金属结构件和紧固件的腐蚀。仅就防止金属的腐蚀而言,据粗略估计,全世界钢产量的 $1/3$ 就是因为腐蚀而报废,如果其中的 $2/3$ 可以回收冶炼,那么也将有 $1/9$ 无法使用。对金属零件进行电镀处理是防腐蚀的有效措施之一。

通常,镀锌层、镀镉层、镀锡层及锌基合金镀层( $\text{Zn-Fe}$ 、 $\text{Zn-Co}$ 、 $\text{Zn-Ni}$ 等)属于此类镀层。如钢铁件在一般大气条件下用镀锌层来保护,在海洋性气候条件下常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的钢铁件,如食品容器,则采用镀锡层来保护,它不仅具有较强的耐蚀性,而且腐蚀产物对人体也无害。

在海洋性气候条件下,当要求镀层薄而耐蚀性很强时,可用锡镉合金来代替镉镀层,而对铜合金所制造的航海仪器,则使用银镉合金会更好些。

#### 2. 防护-装饰性镀层

对很多金属零件,既要求防腐蚀,又要求具有经久不变的光泽外观,这就要求施加防护-装饰性电镀。因为单一金属镀层很难同时满足防护与装饰双重作用,所以这种镀层常采用多层电镀,即首先在基体上镀上“底”层,而后再镀上“表”层,有时还要镀“中间”层。例如:通常的 $\text{Cu/Ni/Cr}$ 多层电镀即属于此类。像日常所见的自行车、缝纫机、轿车等的外露部件大部分采用这种组合镀层。有些合金镀层可作为这类镀层使用,如化学镀 $\text{Ni-P}$ 合金镀层,有望作为 $\text{Cu/Ni/Cr}$ 的替代镀层。除上述镀层外,彩色电镀层及仿金电镀层也属于此类镀层。

#### 3. 功能性镀层

为了满足工业生产或科学技术上一些特殊力学性能、物理性能的需要,可施加各种各样的功能性镀层,现分述如下:

(1) 耐磨和减摩镀层 耐磨镀层是给零件镀一层高硬度的金属,以增加它的耐磨性。在工业上对许多直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的气缸和活塞环、冲压模具的内腔、枪和炮管的内腔等均镀硬铬,使它的硬度高达 $1000\text{HV}$ 左右。另外,对一些仪器的插拔件,既要求具有高的导电能力,又要求耐磨损,常要求镀硬银、硬金、镑等。

减摩镀层多用于滑动接触面,在这些接触面上镀上韧性金属(减摩合金),它能起润滑作用,从而减少滑动摩擦。这种镀层多用于轴瓦、轴套上,以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的有 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb-Sn}$ 合金、 $\text{Pb-In}$ 合金、 $\text{Pb-Sn-Cu}$ 及 $\text{Pb-Sb-Sn}$ 三元合金镀层等。

(2) 热加工用镀层 不少机械零件为了改善它们的表面物理性能,常常要进行热处理。但是对一个部件来说,并不是整个表面都需要改变它原来的性质,甚至某些部位性能改变后

会带来危害,那就要在热处理之前,先把不需要改变性能的部位保护起来。在工业生产中为了防止局部渗碳要电镀铜,防止局部渗氮要电镀锡,这是利用碳或氮在这些金属中难以扩散的特性来实现的。

(3) 导电性镀层 在电器、电子及通信设备中,大量使用提高表面导电性的镀层。通常镀铜、镀银、镀金等属于此类镀层。同时,若要求耐磨时,就要镀 Ag-Sb 合金、Au-Co 合金、Au-Sb 合金等。另外,在波导元件生产中,大都要镀以银、金等镀层。

(4) 磁性镀层 对于录音带、磁环线、磁鼓、磁盘等存储装置均需磁性材料。目前多用电镀和化学镀方法来制造磁性材料。在生产中,当电镀工艺条件改变时,镀层的磁特性也相应变化,故控制电镀工艺条件,可以获得满意的磁特性。常用的磁性合金镀层有 Co-Ni、Ni-Fe、Co-Ni-P、Co-P、Co-W-P、Co-Mn-P、Co-Ni-Re-P 等,作为磁光记录材料的有 Gd-Co、Sm-Co、Tb-Fe-Co 等合金。

(5) 抗高温氧化镀层 当前在许多先进技术部门中,需使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零件,但这些零件在高温腐蚀介质中容易氧化而损坏。例如,转子发动机的内腔、喷气发动机的转子叶片、电子管及晶体管的管脚与插座等,常需要电镀镍、铬和铬合金镀层。在某些情况下,还使用复合镀层,如 Ni-ZrO<sub>2</sub>、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr-TiO<sub>2</sub>、Cr-ZrB<sub>2</sub> 等,以及 Fe、Ni、Cr 扩散镀层。

(6) 修复性镀层 一些重要机器部件磨损以后,可以采用电镀法进行修复,如汽车拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键、纺织机的压辊、深井泵轴等均可用电镀硬铬、镀铁(或复合镀铁)加以修复;印染、造纸、胶片行业的一些机件也可用电镀铜、电镀铬来修复;印刷用的字模或版模则可用电镀铁来修复。

除上述外,为了防止硫酸和铬酸的腐蚀,常需要电镀铅镀层;为了增加反光能力,常电镀铬、银、高锡青铜镀层等;为了消光,可电镀黑镍或黑铬镀层。此类镀层太多,这里不再一一赘述。

除传统意义上的电镀外,随着科学技术的发展,电镀或电沉积方法还可用于制备一些高性能尖端材料薄膜,如超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜、金属化合物半导体薄膜、形状记忆合金薄膜、梯度材料薄膜等。

### 1.2.2 按镀层和基体的电化学关系分类

按照镀层金属和基体金属的电化学关系,可把镀层分为两大类,即阳极镀层和阴极镀层。前者如铁上镀锌,后者如铁上镀锡。这种分类对镀层选择和金属组件的搭配是十分重要的。

所谓阳极镀层,就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时,镀层作为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用,而且还能起电化学保护作用。就铁上镀锌而言,在通常条件下,由于锌的标准电极电势比铁低( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$ ),当镀层表面有缺陷(针孔、划伤等)而露出基体时,如果有蒸汽凝结于该处,则锌、铁就形成了图 1-2 所示的腐蚀电偶。此时锌作为阳极而溶解,  $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ , 而铁作为阴极,  $\text{H}^+$ 在其上放电而逸出氢气,从而保护铁不受腐蚀。因此,我们把这种情况下的锌镀层叫作阳极镀层。为了防止金属腐蚀应尽可能选用阳极镀层。

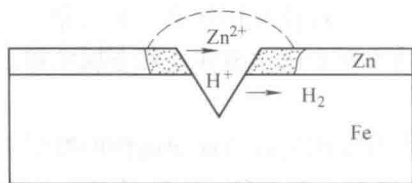


图 1-2 阳极镀层

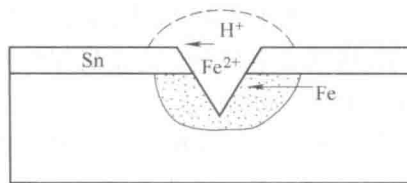


图 1-3 阴极镀层

所谓阴极镀层就是镀层与基体构成腐蚀微电池时，镀层为阴极。这种镀层只能对基体金属起机械保护作用。例如，在钢铁基体上镀锡，当镀层有缺陷时，铁锡就形成了图 1-3 所示的腐蚀电偶，锡的标准电极电势 ( $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14\text{V}$ ) 比铁高，它作为阴极，因而腐蚀电偶作用的结果将导致铁阳极溶解，而氢在锡阴极上析出。这样一来，镀层尚存，而其下面的基体却逐渐被腐蚀，最终镀层也会脱落下来。因此，阴极镀层只有当它完整无缺时，才能对基体起机械保护作用，一旦镀层被损伤以后，它不但保护不了基体，反而加速了基体的腐蚀。

必须指出，金属的电极电势是随介质变化而变化的，镀层究竟属于阳极镀层还是阴极镀层，应视介质而定。例如，锌对铁而言，在一般条件下是典型的阳极镀层，但在  $70\sim 80^\circ\text{C}$  的热水中，锌的电势变得比铁高了，因而变成了阴极镀层。再如锡对铁而言，在一般条件下是阴极镀层，但在有机酸中却成了阳极镀层。

值得注意的是，并非所有比基体金属电势低的金属都可以用作防护性镀层。如果镀层在所处的介质中不稳定，它将迅速被介质腐蚀，因而失去了对基体的保护作用。锌在大气中能成为钢铁材料的防护性镀层，就是由于它既是阳极镀层，又能形成碱式碳酸锌  $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$  保护膜，所以很稳定。但是在海水中，锌对铁而言仍是阳极镀层，然而，它在氯化物中不稳定，从而失去保护作用。因此，航海船舶上的仪器不能单独用锌镀层来防护，而需要用镉镀层或代镉镀层。

### 1.3 电镀工业的发展概况

在国外，最先公布的镀银文献是在 1800 年，由意大利布鲁纳特利 (Brugnatelli) 教授提出的。大约在 1805 年，他又提出了电镀金。到 1840 年，英国的埃尔金顿 (Elkington) 申请了氰化物电镀银的第一个专利，并用于工业生产，这是电镀工业的开始。他提出的镀银电解液和现在使用的基本相同。在同一年，雅柯比 (Jacobi) 申请了从酸性溶液中电铸铜的第一个专利。1843 年，酸性硫酸铜电镀铜用于工业生产，同年博特杰 (R. Böttger) 提出了电镀镍。1915 年用酸性硫酸锌对钢带进行电镀锌。1917 年普洛克特 (Proctor) 提出了氰化物电镀锌。1923—1924 年芬克 (C. G. Fink) 和埃尔德里奇 (C. H. Eldridge) 提出了电镀铬的工业方法。这样就使国外的电镀工业逐步发展成为了完整的工业体系。

我国电镀工业发展史大致分为三个阶段：新中国成立前 (1949 年以前) 为第一个阶段，新中国成立后至改革开放前 (1978 年前) 为第二个阶段，1978 年后至现在为第三个阶段。新中国成立前我国的电镀工业几乎是一个“空白”，少数沿海城市仅有的几个电镀作坊，也多数为外国资本家所控制，技术保密，生产落后，工人劳动环境恶劣，只能为一些日用品生产服务。

新中国成立之后，电镀工业迅速地发展起来。在大型的汽车和拖拉机制造厂、船舶制造厂、机车车辆厂、无线电电子厂、飞机及仪表制造厂、导弹和卫星制造厂等都设有电镀车

间,并且还新建了很多专业电镀厂。与此同时,还成立了相应的研究所和设计室,在高等学校和专科学校也设立了相应的专业。各个工业部都制定了自己的行业电镀标准,并成立了情报站和交流网;各有关省市成立了电镀学会或协会。我国电镀工业的广大工程技术人员,勇于开展技术革新和技术创新,使我国电镀工业取得了很大成就。例如,我国自己设计并制造出了各种形式的自动电镀机;大力开发代镍镀层使 Cu-Sn 合金电镀大量投入生产;从 20 世纪 70 年代开始进行了无氰电镀的研究,使无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等投入生产;大型制件的硬质镀铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸钝化、双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等,也先后在生产中使用;光亮镀铜、光亮镀镍、双层镍、三层镍、Ni-Fe 合金和减摩镀层也已用于生产;无氰镀银及防银变色、三价铬盐镀铬也取得可喜的成果;在电镀理论研究方面,快速电化学测量、有机添加剂的电极行为、双配位剂电镀理论、镀层显微组织和结构的研究等均取得较大的进展。

近些年来,我国的电镀工业又得到了突飞猛进的发展。尤其是在锌基合金电镀、复合镀、化学镀 Ni-P 合金、电子电镀、纳米电镀、离子液体电镀、功能性镀层开发等方面取得重大进展。中国电镀协会(现已更名为中国表面工程协会电镀分会)每两年举行一次全国性学术年会,加强了电镀技术情报的交流。除此之外,中国电子学会生产技术学分会电镀专业委员会(自 2002 年 1 月起中国科学技术协会规定不再设立三级学会,因此电镀专业委员会改为电镀专家委员会)也频繁地举行全国性的学术年会和电镀设备展览会。同时,由于国外相关大公司的介入,尤其是合资企业的出现,使我国电镀水平得到了大幅度的发展。

虽然如此,我国电镀工业的现状和发达国家相比还有一定差距,我们必须奋起直追,才能赶上世界先进水平,以满足工业生产不断变化的需求。

## 1.4 电镀在国民经济中的地位与作用

电镀技术涉及国民经济的各行各业,在国民经济中发挥着越来越重要的作用,占据着重要的地位。具体表现在:

1) 电镀是产品制造的关键技术,是保证产品质量的基础工艺技术。通过电镀方法,可在金属表面得到成分、组织可控的金属、合金、金属-陶瓷复合物等多种保护层,可满足不同工况下服役与装饰性外观的需求,可显著提高产品的使用寿命、可靠性与市场竞争力。

2) 电镀是节能、节材和挽回经济损失的有效手段。据不完全统计,机械制造中约有 1/3 的能源直接或间接地消耗于磨损、腐蚀引起的损失,世界钢产量的 1/10 损耗于锈蚀与其他腐蚀,腐蚀与磨损给国民经济造成的损失是非常惊人的。据英、美等国家的调查统计,国民总产值的 2%~4% 因腐蚀而损失,我国每年因腐蚀而造成的损失在 500 亿元以上,因磨损而造成的损失在 150 亿元以上。采用有效的防护手段,至少可减少腐蚀损失 15%~35%,减少磨损损失 1/3 左右。此外,由于表面镀层很薄,往往用极少量的材料进行表面改性就能够明显提高耐蚀性、耐磨性等性能,这对节约贵重材料,降低制造成本具有明显的作用。此外,对于磨损过的零件或加工超标的零件,可以利用电刷镀技术进行修复,其使用寿命还会比原来的更长。

3) 电镀为新技术的发展提供特殊材料。利用电镀技术可制备电子材料。电子电镀技术是电子产品制造的关键环节。

## 第 2 章 电镀技术基础

### 2.1 金属离子阴极还原的可能性

理论上讲，只要电极电势足够低，任何金属离子都有可能在电极上还原或电沉积。但是，有可能金属离子的还原电势比溶剂的还原电势更低，则在金属还原之前就会发生溶剂的还原。因此，必须对金属的阴极还原的可能性进行分析。

在元素周期表中，金属基本上按照活泼性顺序排列。因此，可以利用元素周期表来大致说明实现金属离子阴极还原的可能性。元素周期表与金属电沉积的可能性见表 2-1。一般来说，若金属在周期表中的位置越靠左，它们在电极上还原及电沉积的可能性就越小；反之，若金属在周期表中的位置越靠右，则这些金属就越容易实现。在水溶液中大致可以铬分族为分界线，位于铬分族左方的金属元素不能在电极上电沉积，铬分族中的诸元素中除铬能较容易地自水溶液中电沉积出来外，钨、钼的电沉积都极其困难（但还是有可能的）；位于铬分族右边的金属都能较容易地自水溶液中电沉积出来。

表 2-1 元素周期表与金属电沉积的可能性

族	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII			IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
三	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
四	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
五	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
六	Cs	Ba	稀土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
说明	→金属元素					→水溶液中有可能沉积出来					→氰化物溶液中有可能沉积出来					→非金属元素		

这种划分方法主要是根据实验确定的。影响分界线位置的因素中，既包括热力学因素，也包括动力学因素。例如，若只考虑热力学数据，则水溶液中  $Ti^{2+}$ 、 $V^{2+}$  等离子的电沉积过程还是可能实现的。

这里需要着重指出，若涉及的电极过程不是简单金属离子在同种电极基底上以纯金属形式析出，则“分界线”的位置可能有很大的变化，可能会出现下列几种情况：

1) 若金属电极过程的还原产物不是纯金属而是合金，则反应产物中金属的活度比纯金属小，因而有利于还原反应的实现。最明显的例子是，若用汞作为阴极，则在水溶液中碱金属、碱土金属和稀土金属离子都能在电极上还原而生成相应的汞齐。我们还经常观察到，在异种金属表面上，可在比平衡电极电势更高的电势下沉积出单原子层以下厚度的金属层，这种现象称为“欠电势沉积”。

2) 若溶液中金属离子以比简单水化离子更稳定的配位离子形式存在，则为了实现还原反应就必须由外界供给更多的能量，因而体系的平衡电极电势变得更低。这显然会使金属析出更加困难。例如，在氰化物溶液中，只有铜分族元素及在周期表中位于铜分族右方的金

属元素才能在电极上析出，即分界线的位置向右方移动。在含有其他配位剂的溶液中，也可以观察到类似的现象。在含有不同配位剂的溶液中，金属的活泼性顺序不完全相同。一般来说，若金属离子的外电子层中存在空的  $(n-1)d$  轨道，而且在形成配位离子时被用来组成杂化轨道，则所形成的配位离子一般稳定性比较高，它们在电极上也就不容易析出。这就说明了为什么过渡族元素往往容易生成稳定性较高且不易在电极上析出的配位离子。

3) 在非水溶剂中，金属离子的溶剂化能可能与水化能相差很大。因此，在各种非水溶剂中，金属的活泼性顺序可能与水溶液中有很大不同。此外，各种溶剂的分解电势也各不相同。因此，某些于水溶液中不能在电极上析出的金属元素可以在适当的有机溶剂中电沉积出来。例如，Li、Al、Mg 等金属不能自水溶液中电沉积出来，但可以从适当的有机溶剂、离子液体中电沉积出来。

## 2.2 金属电结晶

### 2.2.1 金属离子在水溶液中的存在形式

金属离子和水溶液之间总是相互作用、相互联系的，作为放电的金属离子在水溶液中存在的状态和其放电历程，与析出层的结构是密切相关的。因而，我们有必要对其有一定的了解。

这里以 NaCl 这种典型的离子晶体溶于水的过程为例进行分析。如图 2-1 所示， $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子在水溶液中都要发生水合作用，这就是盐的水解，从而形成相应的水合阴离子和水合阳离子。

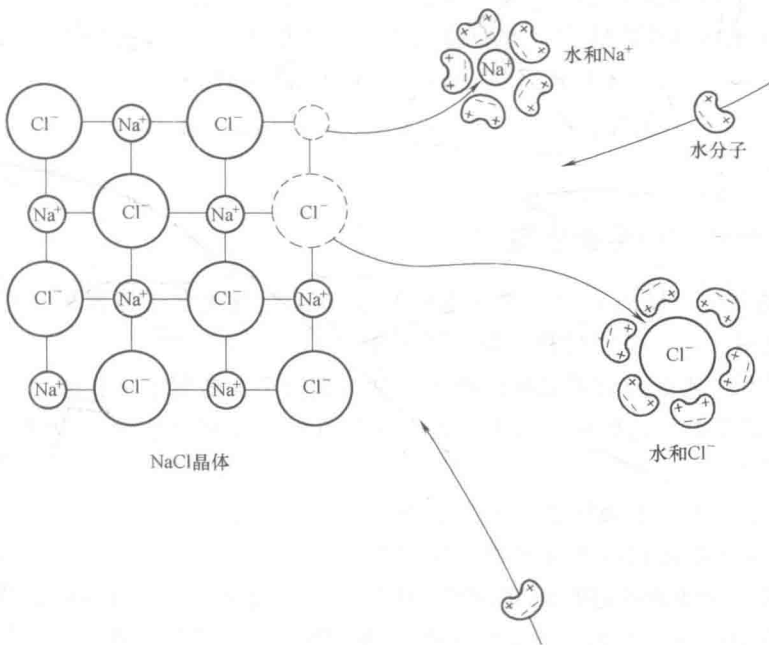


图 2-1 NaCl 离子晶体的水合过程

如同  $\text{Na}^+$  离子一样,  $\text{Cu}^{2+}$  离子在水溶液中也会发生如下反应:



如同  $\text{NaCl}$  一样,  $\text{HCl}$  中的  $\text{Cl}^-$  在水溶液中会发生如下反应:



另一方面, 向含  $\text{Cu}^{2+}$  离子的水溶液中加入过量的  $\text{NaCN}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  将被  $\text{CN}^-$  还原成  $\text{Cu}^+$ , 同时  $\text{Cu}^+$  和  $\text{CN}^-$  形成配位离子:



金属离子和有机阴离子形成的配合物具有一定的稳定性, 这种稳定性对电镀来说是十分重要的。

处于氧化态的过渡金属中的 d 轨道或 f 轨道通常总有空位, 这使其非常容易形成配合物, 而非过渡金属的离子所构成的配合物则不太稳定。

$\text{CN}^-$  能和  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  等金属离子形成稳定的配合物, 但和  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$  所生成的配合物便没有那么稳定了,  $\text{CN}^-$  和  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  离子所生成的配合物由于过分稳定, 无法在水溶液中放电, 因而不能用氰化物镀液来电镀  $\text{Fe}$  和  $\text{Ni}$ 。

焦磷酸盐也能和几种金属离子形成配合物, 因而可以用其配制  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$  等金属的镀液。

卤素离子也能和若干种金属离子形成配合物, 如卤化物镀锡液, 其中放电配合物为  $\text{SnCl}_6^{2-}$ 。

配合物的电化学性质对镀液及镀层性能有重要影响, 有些配合物能使一些在简单盐中无法发生共沉积的金属从其配合物镀液中沉积出来, 从而获得合金镀层, 如电镀  $\text{Cu-Zn}$  合金。

金属离子在水溶液中形成配合物的过程往往是分步完成的, 如:



最后生成  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 。

## 2.2.2 通电时的晶面生长模型

电镀的目的是使金属离子在工件(电极)表面发生电化学还原而析出金属层。其反应过程如图 2-2 所示, 这一反应过程可分为 4 个步骤:

- 1) 金属离子(或水合离子或配位离子)从溶液内部向电极表面扩散。
- 2) 金属离子在电场的作用下向电极表面的双电层内迁移(在这一步骤中金属离子要脱去其表面的配体)。
- 3) 金属离子在电极表面接受电子(放电)形成吸附原子。
- 4) 吸附原子向晶格内嵌入(形成镀层)。

仔细分析这 4 个步骤的进行速度, 可以认为在这一连串的反应过程中, 进行最慢的步骤的速度为总反应的速度, 即为放电反应速度。其中哪一步为控制步骤呢? 这与放电离子的本性、浓度、电极电势等因素相关。



人们在考虑水合离子进入紧密双电层后,以怎样的途径进入镀层的问题时,存在着两种观点:一种观点是认为放电离子全部经历了以上4个步骤中的1)~3)步,这种观点提出的假说为“全面放电理论”;另一种观点认为,金属离子的放电是在金属表面上的低能量点上首先发生的,也就是说在金属电极表面上的缺陷点上放电,这些缺陷包括位错、空穴、晶界等,这一理论称为“局部放电理论”。实际上,金属离子在平面位置上放电要比在其缺陷位置上放电所需活化能要低,这就支持了电沉积过程中的“全面放电理论”。

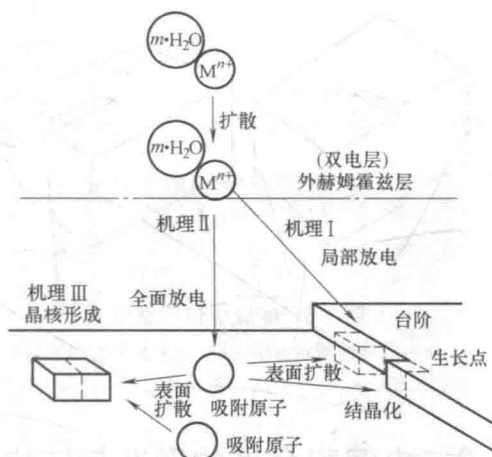


图 2-2 金属电沉积的反应过程

### 2.2.3 金属的极化与成核

众所周知,由盐溶液中析出盐的晶体需要过饱和度,由液态金属变为固态金属时需要过冷度,而金属离子从溶液中电结晶则需要过电势(也称为超电势)。金属晶核能够稳定存在,则形成晶核过程的自由能一定是下降的,即自由能的变化应小于0。形成晶核过程的能量变化由两部分组成:一部分是形成晶核的金属离子由液相变为固相金属所释放出的能量,它使体系自由能下降;另一部分是形成新相,建立相界面需要吸收的能量,它使体系的自由能升高。因此,形成晶核过程的自由能变化值应等于这两部分能量的总和。晶核的比表面能与晶核的尺寸大小有关,晶核尺寸越小,其比表面能越大,需要吸收的能量就越大,这时就必须要有足够大的超电势来补偿所吸收的能量。也就是说,极化越大,形成的晶核尺寸越小,形成的金属层就越细致、光滑。因此,在电镀过程中总是设法使得阴极电化学极化增大一些。

### 2.2.4 金属的螺旋生长

如果晶面的生长完全按照图 2-2 中所示的方式进行,则当每一层长满后,生长点和生长线就会消失。这样,每一层晶面开始生长时都必须先在一层完整的晶面上再形成二维晶核。这样一来,如果形成的晶核能够继续长大,就必须有一定的临界尺寸,而形成具有这种临界尺寸的晶核时,应出现较高的超电势。换言之,如果晶面真是按照这种方式进行生长,就应该出现周期性的电势突跃。然而,在大多数实际晶面生长过程中却完全观察不到这种现象,这表明晶面生长时并不需要重新形成二维晶核。

人们普遍认为,由于实际晶体中总是包含着大量的位错,如果晶面绕着位错线生长,特别是绕着螺旋位错线生长,生长线就永远不会消失,如图 2-3 所示。晶面通过台阶线绕螺旋位错显露点 A 旋转生长,吸附原子沿径向和旋转方向并入点阵,最后导致每一层沿径向放射性的扩展和每一个新层沿同样方向显露。在某些沉积层的表面,甚至由低倍显微镜就可观察到螺旋形的生长台阶以及一些金字塔形的晶粒。图 2-4 所示为一对方向相反的螺旋位错生长的结果。