

电镀工艺学

章葆澄 主编

北京航空航天大学出版社

电 镀 工 艺 学

章葆澄 主编

北京航空航天大学出版社

(京)新登字166号

内 容 简 介

本书主要介绍金属电沉积原理、镀前处理和电镀工艺。工艺部分包括镀各种单金属及合金、新工艺脉冲电镀和刷镀、非金属材料电镀和几种难镀金属材料的电镀方法、黑色及有色金属的转化膜处理，书中还简单介绍了电镀非晶态镀层的研究。

本书是高等学校金属腐蚀与防护专业的教材，也可供相关专业的教师、学生及科学技术人员参考。

电 镀 工 艺 学 DIANDU GONGYIXUE

章葆澄 主编

责任编辑 郭维烈

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

北京农业工程大学印刷厂印装

787×1092 1/16 印张：20.5 字数：524 千字

1993年3月第一版 1993年3月第一次印刷 印数：4500册

ISBN 7-81012-343-2/TB·048 定价：5.30元

前 言

本书是按照航空高等学校第一教材委员会制订的金属腐蚀与防护专业电镀工艺学课程教学的基本要求,由南京航空学院、南昌航空工业学院及北京航空航天大学联合编写的。做为专业课教材,其中各主要章节是根据三院校的教学计划和教材情况安排的,有较强的实用性。

电镀是一门应用性很强的学科。为了培养学生具有从事科研和生产的工作能力,系统而又重点地介绍了金属电沉积基本概念、镀前处理方法、对工业上应用的各金属镀种和转化膜处理工艺做了重点介绍,并着重分析了镀液成分的作用机理和镀层质量控制。对近几年发展起来的新技术以及正处于研究阶段的新领域也有少量篇幅。教材内容的选取立足于生产实践并考虑了国防工业的特点。为结合理论教学安排了重点实验,以锻炼学生的科研技能。每章都列有复习思考题,书后附有主要参考资料,以利于学生加深理解和广开思路。

书中第四、五章、十一章的四、五节、第十五章由朱立群同志编写,第六、七章由杜楠同志编写,第八章由刘伯生同志编写,第九、十一章的一、二、三节由胡如南同志编写,第十、十二、十三章由钱达人同志编写,第十四、十八章由张国正同志编写,第十六、十七章由王元正同志编写,第一、二、三章由章葆澄编写并负责主编全书。书内有关镀层结构及整平作用的照片是由北京航空航天大学提供的。由于编者学识水平有限,书中缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正。

本书承蒙郭鹤桐教授悉心审阅,提出了宝贵意见,特此表示衷心感谢。

向在编写过程中给予帮助和支持的三院校领导及所有同志致以诚挚的谢意。

编 者

1992年5月

目 录

第一章 结 论

- 第一节 电镀在国民经济中的意义..... (1)
- 第二节 电镀层的分类及选用原则..... (1)
- 第三节 我国电镀技术的研究与发展概况..... (4)
- 复习思考题..... (6)

第二章 金属电沉积原理

- 第一节 电镀溶液..... (8)
- 第二节 金属沉积的电极过程..... (10)
- 第三节 金属的电结晶..... (14)
- 第四节 电镀溶液的分散能力和覆盖能力..... (22)
- 第五节 梯形槽的应用..... (28)
- 第六节 电镀溶液的整平作用..... (30)
- 复习思考题..... (34)

第三章 金属制件的镀前处理

- 第一节 金属制件镀前的表面状态..... (35)
- 第二节 粗糙表面的机械精整..... (37)
- 第三节 除油..... (40)
- 第四节 浸蚀..... (46)
- 第五节 抛光..... (52)
- 第六节 镀前处理工艺的改进..... (55)
- 复习思考题..... (55)

第四章 镀 锌

- 第一节 氰化物镀锌..... (57)
- 第二节 碱性锌酸碱镀锌..... (61)
- 第三节 氯化物镀锌..... (64)
- 第四节 镀后处理..... (70)
- 复习思考题..... (76)

第五章 镀 镉

- 第一节 氰化物镀镉..... (77)

第二节 无氰镀镉及代镉工艺.....	(80)
复习思考题.....	(83)

第六章 镀 铜

第一节 氰化物镀铜.....	(84)
第二节 硫酸盐镀铜.....	(88)
第三节 焦磷酸盐镀铜.....	(94)
复习思考题.....	(97)

第七章 镀 镍

第一节 镀暗镍.....	(99)
第二节 镀光亮镍.....	(104)
第三节 镀多层镍.....	(111)
第四节 镀缎面镍和镀黑镍.....	(115)
复习思考题.....	(118)

第八章 镀 铬

第一节 镀铬原理.....	(121)
第二节 镀铬溶液成分和工艺条件.....	(129)
第三节 镀铬工艺.....	(134)
第四节 镀铬溶液的杂质影响和维护.....	(142)
复习思考题.....	(146)

第九章 镀 锡

第一节 碱性镀锡.....	(148)
第二节 硫酸盐光亮镀锡.....	(151)
复习思考题.....	(155)

第十章 镀银和镀金

第一节 镀银.....	(156)
第二节 镀金.....	(165)
复习思考题.....	(169)

第十一章 电镀合金

第一节 电镀合金原理.....	(172)
第二节 电镀铜锡合金.....	(181)
第三节 电镀铜锌合金.....	(188)
第四节 电镀铅-锡合金.....	(192)
第五节 电镀锌-镍合金.....	(196)

复习思考题	(203)
第十二章 特种电镀	
第一节 复合镀	(205)
第二节 脉冲电镀	(210)
第三节 刷镀	(216)
复习思考题	(225)
第十三章 难镀金属材料的电镀	
第一节 铝及铝合金电镀	(226)
第二节 不锈钢电镀	(233)
第三节 锌合金压铸件的电镀	(235)
复习思考题	(239)
第十四章 化学镀及非金属材料电镀	
第一节 化学镀镍	(240)
第二节 化学镀铜	(250)
第三节 其它化学镀简介	(255)
第四节 非金属材料电镀	(257)
复习思考题	(263)
第十五章 电镀非晶态镀层	
第一节 非晶态电镀及电沉积机理	(264)
第二节 非晶态镀层的特性及其应用	(268)
复习思考题	(271)
第十六章 钢铁材料的磷化与氧化	
第一节 钢铁材料的磷化	(272)
第二节 钢铁材料的氧化	(281)
复习思考题	(286)
第十七章 铝及铝合金的氧化	
第一节 铝及铝合金阳极氧化膜的形成机理	(289)
第二节 铝及铝合金阳极氧化	(293)
第三节 铝及铝合金硬质阳极氧化	(297)
第四节 铝及铝合金的化学氧化	(305)
第五节 氧化膜的着色与封闭	(307)
复习思考题	(312)

第十八章 镁合金的氧化与磷化

第一节 镁合金的氧化.....	(313)
第二节 镁合金的磷化.....	(318)
复习思考题.....	(319)
参考资料.....	(320)

第一章 绪 论

第一节 电镀在国民经济中的意义

电镀是一种电解加工工艺。零件为阴极，电解质中的金属离子电沉积到零件表面，形成一层均匀、致密的金属薄层，即电镀层。镀层可以是锌、铜、金、银等单金属，也可以是铜-锡、铜-锌-锡等二元或三元合金。经过电镀可以改变原材料表面的外观和各种物理化学性质，如耐蚀性、耐磨性、焊接性、电性能、磁性能等，而零件内部仍可保持原有的冶金及机械性能。所以，电镀是一种表面工程技术。

表面加工技术有很大的灵活性，可以根据具体的要求施加某种镀层达到各种工艺技术性能的要求，使金属材料的应用范围得到扩大，所以电镀已广泛进入各种工业生产及科学研究的领域。在机械制造工业部门中，电镀是金属零件防腐蚀的主要手段，延长使用寿命。金属在各种环境中的腐蚀破坏是非常严重的，给现代工业带来很大损失。据一些发达国家年腐蚀损失的统计，1984年美国的腐蚀损失是750亿美元、英国损失是100亿英镑、法国损失是1150亿法郎、日本损失近160亿美元，各占国民经济生产总产值的4%、3.5%、1.5%、1.8%。全世界有1/9的钢铁产量因腐蚀而浪费。我国的腐蚀破坏也是很严重的，尤其是化学、石油工业采沿海、湿热地区因腐蚀造成的损失很大。由此可以看出电镀在腐蚀防护方面对经济建设中的作用。在现代工业中已不仅要求镀层有防护性而且要有良好的装饰性，达到美化的目的。所以装饰性电镀在工业应用中也是一个重要的领域。另外，如上所述电镀还可以获得各种功能性镀层，如电性能、磁性能、光学性能的镀层等，在航空、航天、电子、化工、仪器仪表等工业部门中均有广泛应用。

从电镀的工艺性而言，它还具有一些独特的优点。在一般情况下镀层仅是金属薄层，只有几微米至几十微米范围，可以大量节省贵重金属材料。与其他表面处理方法相比，电镀工艺设备简单、操作条件容易控制，有较大经济意义，并已逐渐发展成为获取表面材料的制造方法。

虽然电镀在我国工业中已担负着重要的任务，但远不能满足现代工业及高科学技术发展的需要，有待进一步努力，为我国经济建设做出贡献。

第二节 电镀层的分类及选用原则

一、电镀层的分类

将镀层分类是为了对目前应用的镀层有一个概括、系统的了解，以便合理地选用及进一步研究，并促进电镀工业的发展。镀层的分类可采用三种形式：

1. 按照镀层的应用分类

(1) 防护性镀层 主要有锌镀层。在一般性大气中锌有很好的耐蚀性能，钢铁零件均采用镀锌进行防护。用途广泛，生产量很大，约占电镀总产量的50%以上。镉镀层在潮湿和海洋性大气中的防护性能优于锌镀层，有较低的氢脆性，适用于高强度钢电镀，在航空、航海工业中应用较多。锡镀层对多种有机酸有很好的耐蚀性，而且许多锡的化合物对人体无害，大量用于食品加工工业。含锡量为10%~15%铜锡合金镀层有很好的防护能力，常用于镀铬的底层。锌镍合金镀层是近年发展起来的新工艺，有较高的耐蚀性，可用于严酷的腐蚀环境，目前在生产上已有一些应用。

(2) 防护-装饰性镀层 现代工业不仅要求镀层有很好的防锈能力，也要求有很好的装饰性，因此防护-装饰性镀层在电镀工业中占重要的地位。如铜-镍-铬系镀层的外层是微带兰色的光亮铬，有很好的装饰性，为了提高耐蚀性先在基体材料上镀铜和镍层做底层。这是使用历史比较悠久的工艺，在仪器仪表、汽车、自行车工业中大量使用。黑铬及黑镍镀层。具有均匀乌黑的色泽，用于光学仪器、照像设备中。含25%~30%锌的铜-锌合金镀层有美丽的金黄色，又称仿金镀层，广泛用于装饰。

近几年研制成功了多种金属镀层的染色和着色方法，为获得防护-装饰性镀层提供了多种途径。

(3) 耐磨和减摩镀层 许多机械设备的零部件，在外力作用下经受摩擦和磨损，要求表面覆盖耐磨和减摩镀层，来延长使用寿命。如硬铬镀层和松孔铬层：在钢铁零件上直接电镀硬铬层，可以增加表面硬度、提高耐磨能力；松孔铬层具有能贮存润滑油的特点，改善了润滑性能，适用于在摩擦状态下工作的零件，如发动机气缸、活塞、轴承等。对于耐磨性要求更高的零件可以采用镍基或钴基复合镀层。铅-锡、铅-钴、金属-石墨等复合镀层，这类镀层有很好的韧性和润滑性，也可做为减摩镀层。

(4) 电性能镀层 对于导电性要求较高的电器元件，要求镀银、镀金、镀铱等导电性较好的镀层。镀银层应防止氧化，以免增加接触电阻。金的化学稳定性好，导电性能良好，但成本较高，常用金-银、金-铜等金基合金代替，也有很好的效果。

(5) 磁性能镀层 随着现代高科学技术的发展，对磁性材料的应用也逐渐增多，镀层材料主要以具有磁性的铁族元素为主，软磁性镀层可采用镍-铁、铁-钴等合金，硬磁性镀层可采用钴-磷、钴-镍、钴-镍-磷等三元合金。

(6) 可焊性镀层 用于电子产品提高焊接性能的镀层以锡-铅合金为最多，焊接点的表面质量与含铅量有很大关系，含铅量在30%以下时焊点光亮，含铅量超过40%焊点无光。另外也可以采用镀铜、镀锡、镀银提高焊接性。

(7) 耐热镀层 许多长期在高温下工作的零部件，如喷气发动机的转子叶片、机轴、轧辊等，需要采用耐高温材料进行防护，防止高温下的热蚀，可以镀镍、镀铬以及镍基或钴基复合镀层，也可以采用电镀-渗镀联合处理的方法得到耐高温镀层。

(8) 修复用镀层 有些大型机械零件，如火车、汽车、石油机械上的大轴、曲轴，印染机上的压辊等，磨损以后都可采用电镀进行修复，减少浪费。尤其是刷镀技术的发展，可以不拆卸加工，使修复性电镀增多。做为修复用的主要是镀铁、镀铬等耐磨性较好的材料。

以上几项是应用最多的镀层种类，除此之外还有一些特殊功能性的镀层。如为了

防止局部渗碳进行保护可以镀铜；为了增加钢铁零件与橡胶的粘结力可用铜-锌合金做底层。

2. 按照镀层金属与基体金属之间的电化学性质分类

镀层金属相对于基体金属的电位为负时镀层是阳极，称阳极性镀层，如钢铁上的锌层。当形成腐蚀微电池时，锌先溶解对钢铁有电化学保护作用，镀层的厚度对防护能力有决定性影响。当镀层金属相对于基体金属的电位为正时，镀层是阴极，称阴极性镀层，如钢铁上镀镍、镀锡等，镀层的孔隙率对防护能力有很大的影响，对腐蚀介质有屏蔽作用，一旦形成了腐蚀微电池，做为阳极的基体金属在腐蚀电流的作用下，增加了腐蚀速度。所以单从防护能力来看应选用阳极性镀层，但具体的耐蚀能力还要决定于环境因素。

3. 按照镀层的组合形式分类

镀层的组合形式可分为三类。一类是简单结构，在基体金属上只镀单层镀层，这是最简单的形式，如钢铁上镀锌、镉等。但在有些情况下要求较高的防护能力，尤其是对阴极性镀层常采用另一种形式，即多层组合结构。多层镀层可以由不同的金属镀层组成，如装饰性铜锡合金/铬双层结构；铜/镍/铬三层结构。也可以由相同金属组成，如高耐蚀性双层镍（半光亮镍/光亮镍）和三层镍（半光亮镍/高硫镍/光亮镍），其中镍层的含硫量不同。再一类形式是以金属为基，非金属或金属微粒为分散相，组成弥散结构的镀层即复合镀层，如Ni-Al₂O₃、Co-SiC等，具有高耐磨、高耐蚀性能。

二、电镀层选用原则

如上所述目前生产上使用的单金属镀层、合金镀层有很多种，每一种镀层都具有独特的性质并兼有多种用途，在选择镀层时除考虑镀层的应用性质以外，还应考虑加工工艺及成本等问题。那么应当如何选择镀层最合理呢？为此，提出以下几点选择依据：

1. 零件工作的环境及要求

绝大多数零件进行电镀要求有良好的防护性，环境因素是金属材料发生腐蚀的根本条件，如大气成分（一般性大气、工业性大气、海洋性大气）、工作温度、湿度，介质性质，力学条件等，所以环境因素是选择镀层首先应考虑的问题。与此同时还应满足电性能、磁性能等特定的功能性。

2. 零件材料的种类和性质

基体材料的种类和物理、化学性质对选择镀层的种类和结构有很大影响，如钢铁材料在一般性大气中的防护镀层应采用镀锌层、阳极性镀层、简单结构。钢铁零件的防护-装饰性镀层应选用铜-镍-铬多层结构，由于铜、镍、铬相对于钢铁都是阴极性镀层，要求镀层应有较小的孔隙率及适当的厚度。而且还应根据材料的种类如一般钢铁、不锈钢、铝合金、锌合金等，选用与其相适应的前处理工艺，才能获得与基体结合良好的镀层。

3. 零件的结构、形状及尺寸公差

结构复杂或带有深孔的零件，应选用覆盖能力及分散能力良好的镀液，否则在凹洼或深孔的表面镀不上镀层，或镀层不均匀。如氰化镀锌和铵盐镀锌的分散能力优于硫酸盐镀锌，更适合于复杂结构零件的电镀。对于细管零件，一般情况下管子内壁很难得到完整的镀层，如果采用化学镀的方法，能很好的解决这一问题。对于尺寸公差较小，要求严格的精密零件，

必须采用性能良好的薄层。

4. 不同金属零件相互接触的状况

在机械设备和仪器仪表中，不同材料的零件相互接触或组合是普遍存在的。两种金属相互接触时由于存在电位差，在腐蚀环境中就会出现电偶腐蚀。因此零件的镀层不仅要考虑自身的防护性，还要使接触电位差尽量减小，以降低腐蚀电流提高防护能力。

5. 镀层的性能及使用寿命

镀层可以改变基体材料的表面性质，可以延长零件的使用寿命，但并不是“绝对的”、“永久的”。尤其是防护性镀层，经过一定的时间仍需要进行修复或更换，因此选用镀层的性质与寿命要和零件的具体要求相适应，满足预期的目的，使零件在使用期间能够安全、可靠的服役。

三、镀层应具备的基本条件

零件进入镀液进行电沉积，并非都能得到良好的镀层，对于具有应用价值的镀层必须具备以下基本条件：第一，镀层与基体金属有牢固的附着能力并达到一定的结合强度，能够承受外力的作用不使镀层破坏。如果镀层出现碎裂或脱落，就失去了表面涂层的意义。第二，镀层对基体能够完整的覆盖、基本均匀，因为即使镀层出现局部的缺陷，也能显著的降低防护效果。第三，镀层的组织致密、孔隙率低，要有适当的厚度，能有效地阻挡外界介质对基体金属的腐蚀，提高防护能力。第四，各种功能性镀层必须达到一定的指标，才能成为合格的镀层，同时也应具有较好的外观质量，不允许有明显的针孔、麻点、划伤等缺陷存在。

第三节 我国电镀技术的研究与发展概况

我国的电镀与其他科学技术相比还是一门年青的学科，许多新技术的研究是从60年代开始的，但是回顾30年的历史，我国的电镀工业在各方面都取得了很大进步。首先是为了解决氰化物的污染问题，提出了镀锌、镀铜、镀银等多种无氰镀液，消除了严重的危害。与此同时进行了装饰性研究，直接从镀液中得到光亮的镀层，如光亮铜、光亮镍，不仅提高了产品质量，还改善了繁重的抛光劳动。以后又有低铬酸镀铬、低铬酸钝化，高耐蚀性双层镍、三层镍等许多新工艺相继出现。在新工艺设备研制方面，出现了脉冲镀、刷镀等专用设备。在电镀设备的更新，自动化生产线的应用以及废水处理方面都取得了很大成就。如今，我国随着世界工业前进的步伐在迅速发展着，先进的科学研究和生产技术不断为电镀工业提出更高的要求，90年代电镀将如何发展。

一、提高镀层性能

改善和提高镀层性能是镀层研究的长远方向，更着重于防护性、装饰性及其他功能性镀层方面。镀锌是防护性电镀的重要镀种，工艺更新的速度较快，80年代出现了氯化钾镀锌，克服了锌酸盐及铵盐镀液的缺点，被誉为是一种优良的新工艺，预计在今后不断的完善过程中会有更大的发展。用于更严酷腐蚀条件下的锌基合金以及锌基合金与锌组成的双层结构的高耐蚀性镀层会有更多的研究，如锌-铁(10% - 12%)、锌-镍(10% - 15%)、锡-锌(25% ~ 30%)合金

等,有资料报导以锌-镍合金为底层($2\mu\text{m}$),锌为面层($8\mu\text{m}$),双层总厚度为 $10\mu\text{m}$ 时的耐蚀性相当于 $35\mu\text{m}$ 的单层锌。可应用于潮湿及海洋性气候取代镀镉层。

目前装饰性镀层仍以铜-镍-铬系为主,约占装饰性电镀生产的一半。今后会向多色彩镀层发展,除传统的镜面光亮镀层之外,将增加柔和、淡雅的色调,如仿古色、仿金色、茶色、黑褐色等。在镀覆技术上将采用彩色电镀、离子镀、金属着色等多种工艺方法。为了节省金属材料,将以镍-铁合金取代镍层、以轻金属和非金属材料取代黑色金属的装饰性镀层得到发展。

在其他功能性镀层方面,对耐磨、减摩、可焊性镀层已有一些基础,但对高导电性、磁性、耐高温氧化镀层研究的不多。主要是以研究合金及复合镀层为主,因为电镀法可以获取用热融法不能冶炼的合金,得到比热融合金性能更好的防护材料。如镍-磷合金、镍-钴合金以及镍- MoS_2 复合镀层等具有很好的机械性能。

二、新工艺应用的推广

脉冲电镀是80年代发展起来的新技术,以脉冲电源代替常规的直流电源,主要优点是提高镀层质量、减薄镀层厚度。用于镀金、镀银、镀锌,可以节约贵金属有很大经济意义。但是就我国如此众多的电镀工厂而言,推广使用的还不够多,同时还应向脉冲阳极氧化,脉冲电铸、脉冲电抛光、脉冲清洗等方面开发并应用于大生产。

刷镀也是80年代用于工业的新技术,是借助饱含电解液的镀笔在零件表面刷涂获得镀层的,不需要使用镀槽,所以机械设备可在不拆卸的情况下进行局部电镀。刷镀也是一种高效率电镀,沉积速度远远高于普通电镀,适用于大型机械的维修,进行现场施工,尤其是国防机械方面已收到良好效果,将进一步推广。刷镀用于沉积复合镀层;采用脉冲电源进行脉冲刷镀是很有发展前途的。

三、新工艺技术的开发

非晶态金属不存在晶界、位错、偏析和各向异性等性质,是理想的微观结构均匀材料。由于金属冶金性质与多晶态金属的不同,而具有许多独特的优点,不仅在耐蚀性和机械性能方面优于普通金属镀层,还具有高透磁率和超导性,是未来的理想材料。而电镀法制取非晶态比其他方法的工艺简单,容易制取,耗能量低,所以近年来对非晶态电镀的研究非常活跃。电镀非晶态合金镀层的基体金属是镍、钴、铁、铬、钨、铋等,合金元素为磷、钼、钨、氢等,比化学法镀非晶态的种类多。但在工业上已经应用的数量不多,有待进一步研究向工业生产推进。

激光电镀是近十几年才发展起来的新技术,利用激光源可以强化金属离子的电沉积过程,提高沉积速度,当激光能量密度为 $10^4\text{W}/\text{cm}^2$ 时金属沉积速度可达 $10^2\mu\text{m}/\text{s}$ 。而且镀层均匀、致密、与基体的附着力很好。激光电沉积仅发生在激光照射区,可以不采用常规屏蔽的方法得到局部镀层,简化了工艺过程,节约了贵金属,在微电子工业中很有意义。如果激光直接照射在半导体材料或有机材料上,在激光照射区也可以实现金属离子的沉积,这种沉积称为激光诱导化学沉积,适用于微电子电路。目前我国激光电镀几乎还是空白,若将激光技术引入电镀,必将使电镀工业出现新的水平。

四、其他方面

常温镀铬、常温发黑、低温镀铁等新工艺已有一些研究，不仅可以减化工艺，更重要的是在节能方面有很大意义。三价铬电镀的研究在于彻底消除六价铬电镀的污染。

在研究新镀层、新工艺的同时，也应包括对电镀溶液和镀层性能的检测方法和设备的研究，以促进电镀工业全面发展。

复习思考题

1. 电镀的研究与生产对我国现代化工业建设的意义如何？
2. 镀层是如何分类的，怎样选择使用？
3. 电镀工艺有哪些优点，以防护性镀层为例，说明镀层应具备哪些条件？

第二章 金属电沉积原理

金属电沉积是指在直流电的作用下，电解液中的金属离子还原，并沉积到零件表面形成具有一定性能的金属镀层的过程。生产上应用的电镀溶液主要是水溶液，在特殊情况下也可以采用有机溶液或熔融盐。所以本章所讨论的内容均指水溶液。

但是并非所有金属离子都能从水溶液中进行沉积，因为金属离子在其水溶液中具有一定的平衡电位，当阴极达到平衡电位并获得一定过电位，即达到析出电位时，金属离子才能沉积。而水溶液中具有多种离子，其中对金属离子还原影响最大的是氢离子。所以金属离子是否能够还原，不仅决定于本身的电化学性质，也决定于与氢离子还原电位的相对关系。如果金属离子还原电位比氢离子还原电位更负，则电极上大量析氢，金属沉积很少。在周期表的70多种金属元素中，约有30多种可以在水溶液中沉积。表2-1区域1中的元素不能在水溶液中沉积，如Li、Na、K、Be、Mg、Ca等标准电极电位比氢负得多，很难沉积，即使在阴极上还原，也会立即与水反应而氧化，但能以汞齐的形式沉积。Ti、W等也很难从水溶液中单独沉积出来，但可以和其他元素形成合金，实现共沉积。区域2中的金属可以自水溶液中沉积，越靠右边的金属越易还原。而且交换电流密度较小，Fe、Co、Ni元素的更小，在硫酸盐电解液中Fe与Ni的 i^0 为 10^{-8} A/cm²、 2×10^{-9} A/cm²。在单盐水溶液中就可以得到较好的镀层。区域3金属的电极电位更向正移动，但交换电流密度较大，在硫酸盐溶液中Cd的 i^0 为 4×10^{-2} A/cm²，Cu的 i^0 为 3×10^{-2} A/cm²，可以在水溶液中沉积而且析出速度较大，为了得到致密的镀层，常采用络合物溶液。

金属离子的析出是获得镀层的首要条件，但还要通过各种工艺因素的控制才能得到质量良好的镀层。

表2-1 金属离子沉积的可能性

族 周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IIIA	VA	VIA	VIA	0		
二	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
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	Sd	Te	I	Xe
六	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	区域 1						区域 2				区域 3				非金属			

第一节 电镀溶液

一、 电镀溶液的组成

任何一种电镀溶液对成分、含量都有固定的要求，各成分之间有合理的组合才能获得良好的镀层，综合各种镀液的成分可归纳为以下几种。但并非每一种溶液都含这些成分，而是根据要求选定的。

1. 主盐

是指沉积金属的盐类，如酸性镀铜中的 CuSO_4 ，酸性镀锡中的 SnSO_4 ，这种盐类是简单金属化合物，称为单盐。在氰化镀锌液中的氰锌酸钠、锌酸盐镀锌液中的锌酸钠，这种盐是络合物，也称络盐，所以电镀溶液中的主盐可以是单盐或络盐。

2. 络合剂

络合剂作为配体与金属离子形成络合物，改变了镀液的电化学性质和金属离子沉积的电极过程，对镀层质量有很大影响，是镀液的重要成分。常用的络合剂有氰化物，氢氧化物、焦磷酸盐，酒石酸盐、氨三乙酸、柠檬酸等。

3. 导电盐

为了提高电镀溶液的导电能力、降低槽端电压，提高工艺电流密度，加入导电能力较强的物质，如镀镍溶液中的 Na_2SO_4 。导电盐不参加电极反应。酸或碱类也可以作为导电物质。

4. 缓冲剂

在弱酸碱性镀液中应加入适当的缓冲剂，使镀液有自行调节 pH 值的能力，保持溶液的稳定性。缓冲剂要有足够的数量才有较好的效果，一般加入 $30\sim 40\text{g/L}$ 。如氯化钾镀锌溶液中的硼酸。

5. 阳极活化剂

在电镀过程中金属离子是不断消耗的，大多数采用可溶性阳极来补充，使在阴极析出的金属量与阳极溶解量相等，保持镀液成分平衡。加入活化剂能维持阳极处于活化状态，不发生钝化，溶解正常。

6. 添加剂

添加剂是用来改善镀液性能提高镀层质量的。加入量很少，一般只有几克范围，但效果非常明显。添加剂的种类很多，能起各种作用：

细化晶粒作用 能改变镀层的结晶状况，细化晶粒使镀层致密，在锌酸盐镀锌液中如果不加添加剂，得到的是海绵状沉积物，加入添加剂以后，镀层致密、细致而且光亮。

光亮作用 加入光亮剂并与其他添加剂配合使用，进一步提高镀层光亮度，是装饰性电镀层不可缺少的成分。

整平作用 能使基体显微粗糙表面变得平整，提高光洁度。广泛用于装饰性电镀。

润湿作用 可以降低金属与溶液的界面张力，使镀层与基体能更好的附着，使阴极上析出的氢气泡容易脱离，防止生成针孔。

添加剂还有许多其他的作用，如提高镀层硬度，降低镀层应力等。添加剂应选择使用，

有的添加剂兼有几种作用，在镀液中一般含有1~2种添加剂。目前应用的添加剂主要是有机化合物或有机合成物，无机化合物也配合使用。

二、电镀溶液的类型

目前生产上应用的电镀溶液，主要有单盐溶液和络合物溶液两种类型。

1. 单盐溶液

金属离子在镀液中以简单离子(水合离子)的形式存在时称为单盐溶液。如硫酸盐镀铜或镀锡溶液中的 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 都是简单离子。在铜、锌、锡、铅等金属的单盐镀液中进行电镀时，由于溶液体系的交换电流密度比较大，结晶粗糙、疏松、镀层不致密。必须加入添加剂改善镀液的电化学性质，提高镀层质量。电镀铁、钴、镍也采用单盐溶液，但镀液体系的交换电流密度较小，极化能力强，能得到细致的结晶组织，镀层致密。在装饰性镀镍溶液中再加入光亮剂和整平剂，可以得到镜面光亮的镀层。

2. 络合物溶液

在镀液中金属离子与络合剂形成络合物并离解成络离子，金属离子存在于络离子中，即称为络合物溶液。如氰化物镀锌的络离子为 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、锌酸盐镀锌的络离子为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。如果络合物中的配体只有一个配位原子与金属成键，这种配体叫一元配位体，如 OH^- 、 NH_3 等，当配体中含有两个或两个以上配位原子与金属离子结合时，可以形成环状，配体就像螃蟹的钳一样与离子结合在一起，如氨三乙酸、EDTA等与金属形成的络合物称为螯合物。由于络合剂的作用，生成了稳定的络合物，游离金属离子的浓度显著下降，使溶液体系的平衡电位向负方向移动。例如在简单溶液中 Zn^{2+} 浓度为1mol，平衡电位 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$ ，若在氨溶液中形成络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，平衡电位降低， $\varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}} = -1.03\text{V}$ ，若络合剂采用氰化物，与 Zn^{2+} 有更强的络合能力，平衡电位更负 $\varphi_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}} = -1.26\text{V}$ 。从数据还可以看出络合剂的种类对镀液电化学性质有很大影响。

在络合物各成分的含量中，最重要的是金属离子与络合剂的相对含量。络合剂的含量应在化学计量的基础上再加一定的游离量，目的是使络离子稳定存在。某些镀液中含有两种络合剂，每种含量对镀液性能都有很大影响。目前在生产上应用的络合物镀液主要有：

氰化物镀液 以氰化物为络合剂，镀液为强碱性，有镀锌、镀铜、镀银、镀金、镀铜锡合金等镀种。镀层质量优良、操作方法简单，工业上应用的历史很长，但氰化物有剧毒性。

氢氧化物络合物镀液 主要用于镀锌和镀锡，在强碱性镀液中生成氢氧基络合物，离解为阴络离子， $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 。这类溶液一般以氢氧化钠为络合剂，所以又称碱性镀锌或碱性镀锡。对于碱性镀锌应加入适当添加剂，才能得到致密、光亮的镀层。

焦磷酸盐镀液 焦磷酸盐可以和多种金属络合，应用于镀锌、镀铜、镀锡镍合金，镀液稳定性好、容易控制，但成本较高，国内主要用于镀铜。焦磷酸盐与金属离子络合受溶液pH值的影响，不同pH值之下络离子的组成不同，生产上应用的焦磷酸盐镀液，pH为7.5~9，络离子形式为 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 。

除此之外，还可以用酒石酸、氨三乙酸，EDTA等有机酸为络合剂的镀液。有时为了提高镀液的性能将络合剂组合使用，如氯化铵-氨三乙酸镀锌、柠檬酸-酒石酸镀铜等。这时镀液中除有金属离子与一种络合剂形成的络离子外，还能与两种络合剂形成混合配位体的络离子。