

电镀工艺学

DIANDU
GONGYIXUE

天津科学技术出版社

电 镀 工 艺 学

郭鹤桐 陈建勋 刘淑兰 编著

天津科学技术出版社

责任编辑：吴孝钧

电镀工艺学

郭鹤桐 陈建勋 刘淑兰 编著

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道124号

天津新华印刷一厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本 787 × 1092 毫米 1/32 印张 15.125 字数 295,400

一九八五年八月第一版

一九八五年八月第一次印刷

印数：1—17,000

书号：15212·150 定价：2.85元

内 容 提 要

本书重点介绍电镀的基本原理，并对比较典型而且常用的几个镀种（镀锌、铜、镍、铬、银、铜锡合金等）的工艺流程、影响与控制因素等进行理论分析。对塑料电镀、金属的电解抛光、铝的阳极氧化和电镀等具有突出特点的工艺，本书列出专章加以讨论。此外，还介绍了最近几年发展起来的一些新工艺。

本书可供从事电镀生产、科研和教学的科学技术人员参考，还可作为大专院校有关专业的教材或教学参考书。具有中等文化水平的专业人员，通过本书的学习也能获得基本的电镀知识。

序

最近五十年来，电镀已经由手工的生产方式跨入了现代化工业生产的行列，并且随着各方面需要的增长，它的应用范围正在一天天地扩大着。特别是在功能材料中，各种功能镀层的应用日益广泛，用较薄镀层代替整体金属器件，以节约贵重金属材料的，也越来越多。电镀的重点正在逐步地由解决器件的装饰与防护问题，向着以电沉积表层金属材料 and 节约贵重金属为目的的方向转移。与此同时，电镀工作者的队伍也在不断地发展壮大着，他们迫切地需要电镀理论与工艺方面的书籍。我们希望这本书的出版，能对从事电镀工作的广大科技人员有所裨益。

按照学科的划分，电镀本来是应用电化学的一部分。但在实际工作中，电镀包括的内容很多，其中有些与电化学并无关系。下面只对几个常用镀种的生产工艺的基本原理、操作条件及生产中出现的問題加以讨论，以期触类旁通，举一反三。最近发展较快的一些新工艺，例如电镀合金、非金属电镀、铝及其合金的电镀等，也占了一定的篇幅。本书显然不是一本包罗万象的手册。考虑到不少同志可能没系统地学习电化学理论，所以编入电化学基础一章，重点介绍电镀中用到的与电化学有关的基础知识。尽管电镀前的预处理只是一些镀前的准备工作，其中涉及的问题，大部分是属于机械与化学方面的，似乎不是本学科的重点，但实际上电镀中

的质量问题，有很大一部分是镀前处理不当而引起的，理应以足够的重视。为此，我们在书中列出专门的一章。

国内外经常提出一些电镀液新配方和新工艺，其中有不少是经得起时间考验的，但也有一些经过生产经验检验，发现有不少不易解决的问题，甚至失去使用价值。因此，本书只介绍那些我们认为比较成熟的工艺与配方，以免不负责任地将读者引入歧途。

本书除可供从事电镀生产与科研的工程技术人员学习和参考之外，还可作为高等学校中与电镀有关专业的教材或教学参考书。具有中等文化水平的专业人员，也可从中获得最基本的电镀知识。

全书共十三章，由郭鹤桐主编，并负责编写第一、二、十章。第三、四、六、十一、十二及十三章由陈建勋编写。第五、七、八、九章系刘淑兰所编。由于编者水平所限，书中缺点和错误一定不少，我们诚恳地希望广大读者提出宝贵意见。

郭鹤桐

于天津大学

目 录

第一章 绪论	1
§1 电镀在国民经济中的意义	1
§2 我国电镀工业的发展概况	3
§3 电镀层的分类	5
§4 电镀工艺实践及对镀层的要求	10
第二章 电化学基础	13
§1 电流通过电镀槽引起的化学反应	13
§2 电解质溶液的导电性	22
§3 电极与溶液界面间的双电层	32
§4 电极电位	40
§5 电极过程的速度	52
§6 电化学极化	64
§7 浓差极化	73
§8 氢的过电位	79
§9 金属的电结晶	82
§10 金属的阳极过程	91
第三章 电解液的分散能力	99
§1 引言	99
§2 影响电流在阴极上分布的因素	100
§3 金属在阴极上的分布	109
§4 改善电解液分散能力的途径	111

§5	分散能力的测定方法	115
§6	电解液的覆盖能力及其测定方法	122
§7	梯形槽(霍尔槽)的应用	126
第四章	金属制品的镀前预处理	132
§1	镀前预处理的重要性	132
§2	机械处理	134
§3	除油	143
§4	浸蚀	154
§5	有色金属的预处理	164
§6	预处理工艺的新进展	173
§7	组织金属制品预处理工艺流程的原则	175
第五章	镀锌	178
§1	概述	178
§2	锌酸盐镀锌	184
§3	氯化铵-氨三乙酸电解液镀锌	189
§4	锌镀层的镀后处理	201
§5	不合格锌镀层的退除	210
第六章	镀铜	211
§1	概述	211
§2	氰化物镀铜	214
§3	焦磷酸盐镀铜	222
§4	酸性硫酸盐镀铜	235
§5	铜镀层的后处理及不良铜镀层的退除	244
第七章	镀镍	247
§1	概述	247
§2	普通镀镍(镀暗镍)	252

§3	镀镍电解液中的有害杂质和除去方法	259
§4	光亮镀镍	264
§5	多层镀镍	269
§6	镀黑镍	275
§7	不良镍镀层的退除	276
第八章	镀铬	279
§1	概述	279
§2	镀铬过程的电极反应	282
§3	镀铬电解液的成分及对杂质的讨论	289
§4	对电流密度与温度的控制及对几种镀铬操作条件的分析	293
§5	松孔镀铬及镀黑铬	298
§6	镀铬工艺的新发展	304
§7	不良铬镀层的退除	310
第九章	镀银	312
§1	概述	312
§2	镀银前零件的表面准备	313
§3	氰化物镀银	317
§4	无氰镀银	320
§5	防止银镀层变色的措施	326
§6	不良银镀层的退除和银的回收	329
第十章	镀合金	331
§1	概述	331
§2	电沉积合金的基本条件	332
§3	镀合金中的阳极	341
§4	电镀铜锡合金	344

§5	电镀铜锌合金	354
§6	电镀其他合金	358
§7	电沉积复合镀层	363
第十一章	非金属电镀	368
§1	概述	368
§2	非金属制品的表面粗化	370
§3	塑料制品的除油	373
§4	塑料制品的敏化、活化与还原处理	374
§5	塑料制品的直接活化法（胶体钯活化法）.....	379
§6	化学镀铜	380
§7	化学镀镍	383
§8	化学镀金属层的加厚	386
§9	玻璃和陶瓷上的电镀	388
§10	塑料制品化学镀可能产生的弊病和排除方法.....	391
§11	各种非金属材料电镀的参考工艺.....	394
第十二章	金属的电解抛光	398
§1	电解抛光的应用范围	398
§2	电解抛光的基本概念	401
§3	电解抛光过程的机理	404
§4	电解抛光的电解液及工艺规范	408
§5	铝及其合金的电解抛光	414
§6	钢的电解抛光	416
§7	其他金属的电解抛光	421
第十三章	铝及其合金的氧化与电镀	424
§1	铝及其合金阳极氧化的应用	424
§2	铝及其合金的阳极氧化机理	427

§3	铝及其合金的阳极氧化工艺	433
§4	阳极氧化膜的染色	449
§5	氧化膜的封闭与退除	456
§6	铝及其合金上电镀的概述	460
§7	铝及其合金的电镀工艺	462
单位符号与单位名称对照表		472

第一章 绪 论

§1 电镀在国民经济中的意义

用电化学方法使金属的化合物还原为金属的过程，称为金属电沉积。如果在电沉积过程中，能在金属和非金属制品与零件表面上，形成符合要求的平滑致密的金属层，则为电镀。这类表面加工工艺的实质，就是给各种制品与零件穿上一件金属的“外衣”。这层金属“外衣”就叫做电镀层。根据制品与零件的使用要求，可以给它们加上各种性质不同的金属镀层。随着生产和科学技术的发展，电镀工业所涉及到的领域越来越宽阔，对它们的要求也越来越高。电镀的主要目的是：

（1）提高金属制品与零件的抗腐蚀能力和赋予制品与零件表面以装饰性外观；

（2）使制品与零件表面具有某种特殊的功能，例如提高硬度、耐磨性、导电性、磁性、高温抗氧化性，减小接触面的滑动摩擦，增强金属表面的反光能力，便于钎焊，防止射线的破坏和防止热处理时渗碳和渗氮等等。

第一种类型的镀层是我们通常所说的防护性镀层和防护-装饰性镀层；对第二种类型的镀层，则可统称为功能镀层。

目前，金属镀层的应用已遍及国民经济的各个生产和科

学部门。例如，用于机器制造、电子、精密仪器、化工、轻工、交通运输、兵器、航空、原子能等工业中。它对国民经济有重大的意义。

为防止金属制品及零部件的腐蚀所需要的电镀层是大量的。例如，一辆载重汽车上的零部件，受镀面积达 10m^2 左右，绝大部分都是用来防止外露的金属结构及紧固体的腐蚀。另外一些轻工产品，如自行车、缝纫机、钟表、照相机等，所使用的镀层则具有防护与装饰的双重目的。仅就防止金属腐蚀而言，据目前粗略估计，全世界钢铁产量的三分之一就是因为腐蚀而变为废料。如果其中的三分之二可以回收冶炼的话，那也有九分之一是无法使用的。尽管电镀并不能完全解决这个严重问题，但是作为抗腐蚀手段之一的电镀工艺，无疑可以做出可观的贡献。我们知道，腐蚀的后果，并不仅限于材料的浪费，更严重的是由于一些关键部件或结构的破坏，造成整机失灵而带来的大量加工费用的损失（加工费往往比机体本身的材料费用高很多倍），并且有可能造成无法弥补的重大事故（如飞机的航行事故、战时通信设备失灵等等）。此外，大量轻工产品需要装饰得美观，也是电镀中需要解决的一项重要任务。

具有特殊功能的各种镀层，早已广泛地用于生产，解决了各式各样问题。随着科学技术的发展，许多新的中间学科逐步兴起，对材料的性能提出了很多特殊的新要求。而且在很多情况下，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。选用适当的电镀层，常常能够很好地完成这个任务。因此，功能镀层的重要性越来越突出。使用电镀层代替整体材料，也是一个节约贵重金属的好途

径。例如需要高硬度材料时，在普通钢材表面镀一层硬度高的铬镀层即可。这就是说，在当前，电镀不但是为防护与装饰目的服务的重要手段，而且已逐步发展成为表面材料制备的有效方法。与其他许多需要高温、高压、高真空等技术制备的金属材料相比，电镀工艺设备简单，操作也比较容易控制，有很大的经济意义。

在我国社会主义现代化建设过程中，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，使用很薄的金属镀层来代替厚镀层。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，就一定能为人民做出更大的贡献。

§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”。在上海、天津等少数几个沿海城市仅有的几个小电镀作坊，也大多是外国资本家控制，而且技术保密、生产落后、工人劳动条件恶劣，只能为一些日用小商品服务。

新中国成立后，机器制造业迅速发展起来，大型的汽车和拖拉机制造厂、自行车和缝纫机厂、飞机及仪器工厂等的产品产量和质量大幅度地提高。一些老企业也得到了改造，获得新生。在所有新建和改建的机器制造企业中，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。

最近十几年，为了解决环境污染问题，电镀向镀液无毒化发展。经过大量的研究和实验，提出了种种无氰电镀的新

配方，有些已投入生产。当前对制品与零件的防护和装饰，不断地提出了更高的要求，进一步促进了电镀的发展。例如可从镀槽中直接获得光亮镀层（光亮镍与光亮铜）。光亮电镀不仅能提高产品质量，而且可以节省贵重金属、棉布、动力及劳力，并能改善工人的劳动条件，提高劳动生产率。

随着对新材料需要的与日俱增，新镀种也不断地涌现。据不完全统计，目前在国内正式投产的单金属和合金镀层已达30余种。比解放初期增加了七、八倍。

此外，最近一个时期，在我国也开始了电镀加工新工艺的研究。主要有高速电镀和脉冲电镀。在高速流动的电解液中，使用很高电流密度进行的电镀，就是高速电镀。它可以几十倍，甚至成百倍地提高金属的沉积速度，而且有时还可使镀层的质量有所改善。高速电镀的两个关键性措施，就是要提高电解液流速和缩小阴阳极之间的间隙。由于对镀层性能和经济上的要求，它对装饰性电镀不太适宜。但是，高速电镀对于特殊的制品和零件（例如金属线材的电镀）来说，有它独特的优越性。此外，有些在溶液流速不太高条件下的电镀，虽然够不上高速电镀，但可使电镀速度提高好几倍，也是有很大实际意义的。

脉冲电镀是使用能产生电流脉冲的电源，在一定频率的脉冲电流下进行的电镀。与一般的直流电镀相比，这种工艺可使镀层质量大大提高。例如，可降低镀层的孔隙率，提高镀层与基体材料的结合力，改善镀层在基体表面上的分布状况，增强镀层的耐磨性和其他物理机械性能等等。当前脉冲电镀主要用于贵金属（特别是镀金）。通过这种措施，可以改善镀层性能，降低镀层厚度，达到节约贵金属材料的目的。

的。除脉冲电镀外，还对脉冲阳极氧化和脉冲电抛光，进行了研究。

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电沉积的较活泼金属（如Al、Mg、Be等）形成镀层，也在探索着非水电解质中电镀的途径。例如，由 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ -二乙醚电解质中可以电镀铝。有时为了提高电流效率和获得较厚的镀层，对于某些能自水溶液中沉积的金属，也可考虑采用非水电解质电镀。

总之，尽管电镀工业已经发展了150多年，但它仍然生气勃勃，有关金属电沉积的新事物不断出现。它是一门既成熟而又年轻的科学，广大科技工作者是可以大有作为的。

§3 电镀层的分类

电镀层的分类方法可以是多种多样的。首先，可以按照镀层的使用目的来分类。如前所述，可粗略地将它们分为防护与装饰镀层及功能镀层。若细分起来，一般可分为以下几类：

1. 防护性镀层

这种镀层主要用于防止金属制品及零件的锈蚀。应根据制品的材料、使用环境及工作条件的具体情况，选用不同的金属镀层。如钢铁材料在一般大气腐蚀条件下，可用锌镀层来保护；在海洋性气候条件下，可以用镉镀层保护。当要求镀层薄而抗腐蚀能力又强时，可以选用镉锡合金来代替单一的锌或镉镀层，特别是对一些紧固件的防护，采用这种镀层是比较理想的。另外，对一些铜合金制造的海洋仪器，则使

用银镉合金镀层将更合适些。对于接触有机酸的黑色金属制品（如食品容器）则应选用锡镀层，它不仅防锈力强，且产生的腐蚀产物对人体无害。

2. 防护-装饰性镀层

这种镀层不但能防止制品及零件腐蚀，而且还能赋予制品及零件以某种经久不变的光泽外观。这类镀层的使用量很大，而且多半都是多层的。即首先在基体上镀“底”层，然后再镀“表”层，有时甚至还有“中间”层。其所以如此，是因为很难找到一个单一的金属镀层，能同时满足防护与装饰的双重要求。某些镀层虽然防腐能力强，但它在使用条件下不能经久保持光泽，而且往往质软，易磨损；另一些镀层虽然防腐能力较差，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以经久不变。因此，人们在长期生产实践中，发现并利用了它们彼此的长处，对其进行一定的搭配使用，这就弥补了它们彼此的缺陷，从而得到既抗蚀又光泽耐磨的多层防护-装饰性镀层。如我们常见的小汽车、自行车、钟表等产品上的外露光泽镀层，均属此类。在以前国内生产中多半都用铜锡合金做底层，它的防腐能力较强但易氧化变色；然后于其上再镀上一层光亮铬镀层，它既具有经久不变的银蓝光泽，且耐磨。最近在国内采用铜-镍-铬多层电镀，且逐渐在增多。也有采用多层镍和微孔铬镀层。某些贵重的制品也可使用金或铑镀层来作为防护和装饰镀层。

3. 耐磨和减摩镀层

耐磨镀层是借提高制品及零件表面硬度以增加其抗磨损能力，在工业上多采用镀硬铬，如镀一些大型直轴和曲轴的