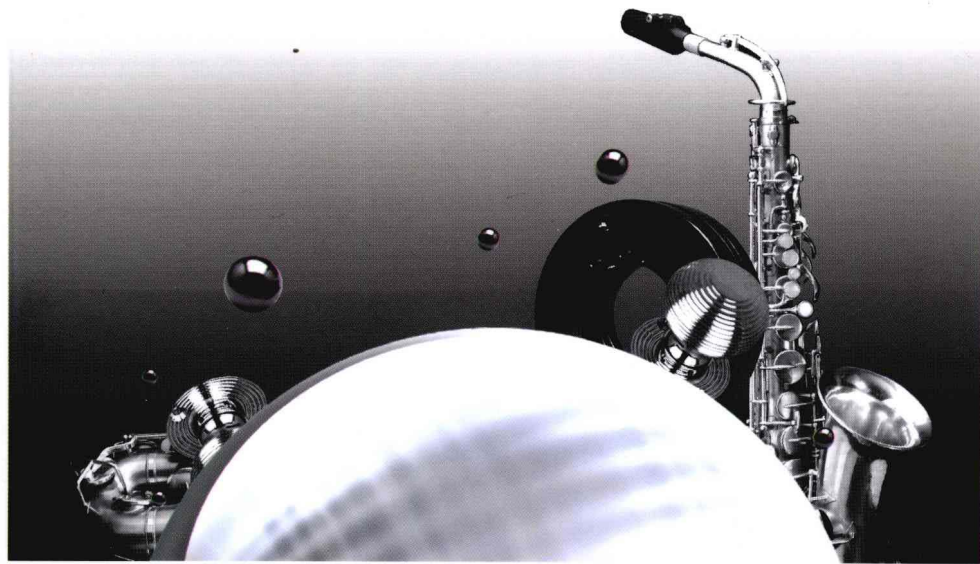


镀 镍

技术丛书



复合镀镍和特种镀镍

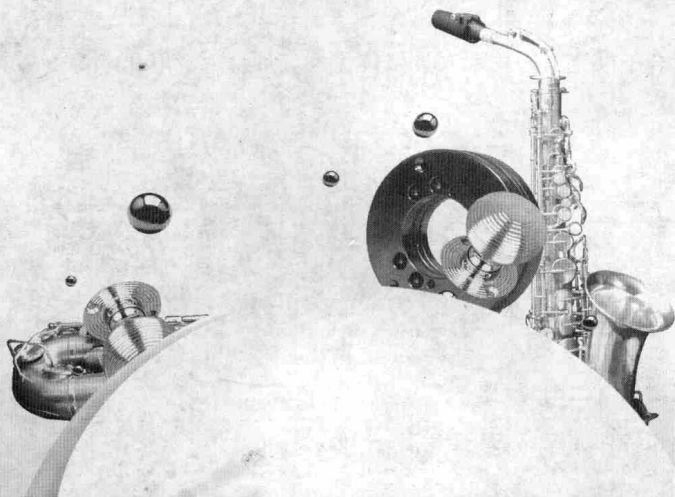
陈天玉 编著



化学工业出版社

镀 镍

技术丛书



复合镀镍和特种镀镍

陈天玉 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《镀镍技术丛书》之一。包括复合镀镍和特种镀镍两部分。

在复合镀镍部分,介绍镍基化学复合镀、镍基电沉积复合镀、纳米复合镀镍以及镍基金刚石颗粒复合镶嵌镀等工艺技术;在特种镀镍部分,介绍刷镀镍和镍合金、电铸镍、脉冲镀镍、激光镀镍、高速镀镍及花色镀镍等工艺技术。

本书适合于电镀工艺技术人员阅读,也可供材料、电化学等专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

复合镀镍和特种镀镍/陈天玉编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 10
(镀镍技术丛书)
ISBN 978-7-122-03691-9

I. 复… II. 陈… III. 镀镍 IV. TQ153.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 138680 号

责任编辑:段志兵
责任校对:洪雅姝

文字编辑:向 东
装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张15 字数418千字
2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:46.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是“电镀技术丛书”的一个分册，分上篇复合镀镍和下篇特种镀镍两部分。在复合镀镍部分，介绍镍基化学复合镀、镍基电沉积复合镀纳米复合镀镍以及镍基金刚石颗粒复合镶嵌镀等；在特种镀镍部分，介绍刷镀镍、电铸镍、脉冲镀镍、激光镀镍、高速镀镍和花色镀镍等技术工艺。

复合电镀是近几十年来快速发展起来的材料科学的一支新军，在工程上获得越来越广泛的应用。把一种或多种微粒均匀地悬浮于镀液中，以电镀或化学镀的方法，使微粒均匀地与金属共沉积，可以形成具有不同性能的复合镀层。微粒包括金属、非金属氧化物、金刚石、石墨、氟化石墨以及有机物如聚四氟乙烯等，都可以与金属或金属合金形成复合镀层，赋予复合镀层以各种不同的功能、性质和用途，如耐磨、自润滑减摩、防护与装饰等镀层。譬如金刚石复合（镶嵌）镀层的钻头，在石油、开矿等钻井上已广泛使用，目前我国已能生产钻石钻头，价廉物美，取代了国外进口的钻头。又如镍基碳化硅复合镀层能在 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 高温条件下使用仍保持耐磨性的镀层，而铬层则已软化，故 Ni-SiC 、 Ni-W-SiC 和 Ni-P-SiC 已用于各种发动机的汽缸壁、活塞环、喷嘴上，可提高使用寿命数倍。再如 Ni-TiO_2 复合镀层具有光电转换功能，在光电池、电解水制氢工业应用。

复合电镀有关论文在 20 世纪 50 年代至 20 世纪末已有三四百篇，其中 85% 发表在 70 年代以后，散见于各种文献中，在本书中收集了数十篇国内研究成果，供读者参阅利用。

电刷镀是一种在材料表面进行电沉积金属镀层的特种电镀技术，已在零部件的维修方面得到广泛应用，并取得较大的经济效益，它的工艺灵活、多样、广泛，得到越来越多的重视。如国外某教堂圆屋顶铜瓦片刷镀金，外表金碧辉煌；又如国内南昌市八一广场纪念碑上金光闪闪的镀金大字，这也是用电刷镀做成。无槽电刷镀技术的设备简单、工艺灵活、沉积速度快等优点，为常规镀种所不及。我国引进波音飞机时就附带引进了电刷镀维修技术，已重点推广应用于航空、舰船、铁路、军械、拖拉机、机床、矿山机械等零件的修理。一条磨损的轴，如更换新的要花费几千几万元，而刷镀修复只要花几十到几百元，并可现场修复，修复的刷镀层耐磨性更高，使用寿命更长。

电铸属于现代加工技术。无论是常用的装饰品还是高科技电子产品，都少不了电铸加工技术的应用，可以说从儿童塑料玩具到航天器的零件的制造都离不开电铸技术。譬如塑料高跟女鞋，要想低成本地大量生产，就离不开电铸制造一副注塑模具：首先要有一个金属高跟女鞋的原型，再由金属原型用电铸的方法制造若干个金属的注塑模具，有了这个注塑模具，再配备各式鞋面皮件，即可通过注塑机注塑生产出千百双女式塑料底高跟鞋来。在电子产品中波导用异形管材和特殊电极材料都是用一次性可熔模芯电铸出来的；再如电子产品上的大容量长寿命电池内关键电极——泡沫镍，便是以塑料海绵泡沫作原型电铸得到泡沫镍。电铸的应用由此可见一斑。

脉冲电镀是 20 世纪 60 年代发展起来的电镀新技术，脉冲电流能提高电镀速度，应用于印制电路板上，制造纳米晶、多层膜心。脉冲电镀能够得到孔隙率低、防护能力好，能消除镀层氢脆，改善内应力，提高镀层纯度，深镀能力强的镀层。脉冲换向电镀可少用或不用添加剂，能提高镀层光亮度，具有电化学抛光、整平作用，生成细晶粒，活化镀层增加结合力，提高沉积速度的效果。不同的脉冲电流波形、脉冲参数还将会产生更多的沉积效果和电镀产品，等待人们去开发、去应用。

激光电镀在我国方兴未艾，因为它可以在无掩膜下在绝缘体上局部镀覆宽度细小到只有 $2\mu\text{m}$ 的金属线条，这为制造大规模集成

电路所必需。激光镀不仅在金属上，还可以在多种半导体上、绝缘体上直接镀覆所需金属图纹，激光诱导沉积速度比常规电镀高上千倍。

随着电子工业和汽车工业的发展，各种预镀防护金属层的钢材、铜、铝材有大量需求，它们都必须用高速电镀来生产。又如随着电子信息产业的高速发展，电子元件的需求量迅猛增长，常规电镀已无法满足需求，也必须采用高速连续电镀自动化生产线，以提高生产量。高速电镀使用极高的阴极电流密度，又不降低电流效率和镀层质量，在特定的密封装置中完成。常规电镀镀 $20\sim 30\mu\text{m}$ ，往往要镀一小时，而用高速电镀仅需几分钟，如可达到 $100\mu\text{m}/\text{min}$ 的沉积速率，此时阴极电流密度达到 $1000\text{A}/\text{dm}^2$ ，高速电镀还可以节省生产场地，减少环境污染。

随着欣赏水平和审美观的改变，人们已不满足于白色或黑色的镀层，要求五彩缤纷的彩色做装饰品。为此，本书还在花色镀镍中介绍彩色、荧光、夜光彩色复合电镀，并介绍光亮镍层上着彩虹色、单彩色、灰色、枪色以及电泳彩色膜，这些工艺使镀层更加光彩悦目；介绍早已流行于泰国、新加坡、中国台湾等处的鲜花、树叶、蝴蝶等图形的电镀，这些生动的图案，有时令其带有香味，作为女士们的装饰品一定会受到欢迎。

“镀镍技术丛书”除了《复合镀镍和特种镀镍》外，还包括《镀镍工艺基础》、《光亮镀镍》、《镀镍合金》及《镀镍故障处理及实例》，共五册。

《镀镍工艺基础》简单介绍电镀镍的来历、原理，对普通镀镍、光亮镀镍、镀黑镍、镀枪黑色镍、镍封、镀缎面镍、镀高应力镍及各种镍盐镀镍的工艺进行详细介绍。

《光亮镀镍》简要介绍光亮镀镍的原理、光亮镍层的性能和一般工艺，对镀镍光亮剂、双层和多层光亮镀镍，低浓度、低温以及深孔、滚镀工艺条件下的光亮镀镍工艺进行详细介绍。

《镀镍合金》简要介绍镀镍合金的原理，重点对各种二元镍合金和三元镍合金的镀液、电镀工艺、镀层性能进行详细介绍。

《镀镍故障处理及实例》介绍镀镍过程中故障发生的原因和解决办法、镀液中各杂质的检测方法和消除方法、镀镍溶液的大处理手段和过程，收集了上百个镀镍故障分析和处理实例。

这些图书立足于提高镀镍及镍合金的技术水平，既适应生产第一线的操作人员、工程技术人员的需求，又满足于科技人员探讨某些较深层次的理论问题的需要，包括先进的测试技术以及深入研究镀镍的技术与理论。

由于本人经验和水平所限，不妥之处在所难免，热忱希望广大读者批评指正。

编著者

特别提示：第一，读者如将本书中的配方或工艺付诸实践，请事前务必试验，遵守相关操作规程和环保法规；第二，本书中提出的添加剂商品信息系采集自公开文献和资料，仅供参考，本书作者对其变更情况并不负责。为了尊重原著作者的知识产权，需要配方信息时，请按每章的参考文献向原著作者咨询。

目 录

上篇 复合镀镍

第 1 章 概述	3
1.1 复合镀层	3
1.2 复合镀层的结构	3
1.2.1 复合镀层的基质金属	3
1.2.2 复合镀层的微粒	3
1.2.3 复合镀微粒物质的性能	5
1.3 复合镀层的种类	5
1.3.1 耐磨镀层	6
1.3.2 自润滑镀层	6
1.3.3 耐蚀镀层	7
1.3.4 热扩散合金镀层	8
1.3.5 具有特殊装饰外观的镀层	8
1.3.6 具有特殊功能的复合镀层	8
1.4 镍基复合电镀发展概况	8
1.4.1 国外复合镀发展概况	8
1.4.2 国内复合镀发展概况	9
1.5 复合镀层的应用	11
1.5.1 高温、高压、高速条件下的自润滑耐磨应用	11
1.5.2 高硬度、耐磨复合镀层的应用	12
1.6 复合电镀中分散微粒共析机理	12
1.6.1 复合镀层形成的步骤	12
1.6.2 影响分散粒子共析的因素	14
第 2 章 镍基化学复合镀	18
2.1 耐磨化学镀复合镀层	18
2.1.1 Ni-P-SiC 化学复合镀	18
2.1.2 Ni-P-Si ₃ N ₄ 化学复合镀	27

2.1.3	Ni-P-Al ₂ O ₃ 化学复合镀	34
2.1.4	Ni-B-SiC、Ni-B-Al ₂ O ₃ 、RE-Ni-B-Al ₂ O ₃ 化学复合镀	41
2.2	自润滑化学复合镀层	55
2.2.1	Ni-P-石墨化学复合镀	55
2.2.2	Ni-P-PTFE 化学复合镀	58
2.3	镍基三元化学复合镀层	67
2.3.1	Ni-W-P-Si ₃ N ₄ 化学复合镀	67
2.3.2	Ni-W-P-SiC 化学复合镀	71
第3章	镍基电沉积复合镀	74
3.1	镍基耐磨电沉积复合镀层	74
3.1.1	Ni-Al ₂ O ₃ 复合电镀	74
3.1.2	Ni-SiC 复合电镀	80
3.1.3	Ni-ZrO ₂ 复合电镀	88
3.1.4	Ni-SiO ₂ 、Ni-P-SiO ₂ 复合电镀	94
3.1.5	Ni-TiO ₂ 复合电镀	100
3.1.6	Ni-金刚石、Ni-Fe-P-金刚石复合电镀	102
3.2	镍基自润滑电沉积复合镀层	113
3.2.1	Ni-PTFE 复合电镀	113
3.2.2	Ni-P-石墨、Ni-P-W-石墨复合电镀	120
3.2.3	Ni-(CF) _n 复合电镀	128
3.2.4	RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 多元复合电镀	130
3.2.5	RE-Ni-W-B-B ₄ C-MoS ₂ 多元复合电镀	136
3.2.6	RE-Ni-W-P-SiC 多元复合电镀	141
3.2.7	RE-Ni-Fe-P-PTFE 多元复合电镀	144
3.2.8	Ni-C 复合镀层	147
3.3	脉冲镍基多元复合电镀	150
3.3.1	脉冲 Ni-W-P-SiC 复合电镀	150
3.3.2	脉冲 RE-Ni-W-B 复合电镀	154
3.4	电催化析氢析氧电极的复合镀层——Ni-W-WC 复合镀层	157
第4章	纳米复合镀镍	162
4.1	概述	162
4.1.1	纳米复合镀层的品种	162
4.1.2	影响纳米颗粒与金属电沉积的工艺因素	162
4.1.3	纳米颗粒分散稳定机制	163
4.1.4	分散稳定性评估方法	164

4.1.5 纳米复合镀层的开发应用	165
4.2 纳米化学复合镀	166
4.2.1 Ni-P-纳米 TiO_2 化学复合镀	166
4.2.2 Ni-P-纳米 Al_2O_3 化学复合镀	175
4.2.3 Ni-P-纳米 SiO_2 化学复合镀	182
4.2.4 Ni-P-纳米 CeO_2 化学复合镀	183
4.3 镍基纳米复合电镀	186
4.3.1 Ni-纳米 Al_2O_3 复合电镀	186
4.3.2 Ni-纳米 Si_3N_4 复合电镀	198
4.3.3 Ni-纳米 La_2O_3 复合电镀	202
4.3.4 Ni-P-纳米 WC 复合电镀	203
4.3.5 Ni-纳米金刚石复合电镀	206
4.3.6 Ni-Fe-W-纳米 SiC 复合电镀	209
4.3.7 Ni-纳米 ZrO_2 复合电镀	211
4.3.8 Ni-纳米 ZrO_2 复合电镀层脉冲电镀	214
第5章 镍基金刚石颗粒复合镶嵌镀	217
5.1 概述	217
5.1.1 镶嵌镀用金刚石颗粒	217
5.1.2 金刚石的特性	217
5.1.3 镶嵌镀的工艺特点	219
5.1.4 镶嵌镀层的应用	219
5.2 金刚石-镀镍合金镶嵌镀	219
5.2.1 金刚石-镀镍合金镶嵌镀工具工艺	219
5.2.2 金刚石-镀镍或镍合金镶嵌镀钻头工艺	225
5.2.3 金刚石-镀镍或镍合金镶嵌镀工磨具工艺	228
5.3 金刚石的嵌入对复合镀层的影响	230
5.3.1 Ni-Co-金刚石镀层中金刚石颗粒的影响	230
5.3.2 金刚石颗粒导致镀层微观结构恶化的原因分析	231
上篇参考文献	234
下篇 特种镀镍	
第6章 刷镀镍和镍合金	243
6.1 概述	243
6.1.1 电刷镀的历史及发展	243
6.1.2 电刷镀的特点	245
6.1.3 电刷镀用设备	246

6.1.4 电刷镀用工具和材料	247
6.2 电刷镀表面准备溶液	249
6.2.1 电净液	249
6.2.2 活化液	251
6.3 电刷镀镍和镍合金溶液	251
6.3.1 特殊镍电刷镀液	251
6.3.2 快速镍电刷镀液	253
6.3.3 低应力镍电刷镀液	258
6.3.4 半光亮镍电刷镀液	260
6.3.5 光亮镍刷镀液	261
6.3.6 镍钨合金电刷镀液	262
6.3.7 镍钨钴合金电刷镀液	264
6.3.8 镍磷合金电刷镀液	267
6.3.9 镍钴磷合金电刷镀液	271
6.3.10 镍铁钨磷合金电刷镀液	271
6.3.11 国外其他镍和镍合金电刷镀液简介	272
6.4 电刷镀镍基复合电镀	274
6.4.1 电刷镀 Ni-WC 复合电镀	274
6.4.2 电刷镀 Ni-W-TPFE 复合电镀	278
6.4.3 电刷镀 Ni-W-Co-Al ₂ O ₃ 复合镀层	282
6.4.4 电刷镀 Ni-石墨复合电镀	285
6.5 镍基纳米颗粒复合镀层电刷镀	288
6.5.1 Ni-P-纳米 SiC 复合镀层电刷镀	288
6.5.2 Ni-P-纳米 WC 复合镀层电刷镀	290
6.5.3 Ni-P-纳米 Si ₃ N ₄ 复合镀层电刷镀	293
参考文献	297

第7章 电铸镍

7.1 概述	299
7.1.1 电铸镍的特点	299
7.1.2 电铸镍的应用	299
7.2 电铸工艺的原型制作和前处理	300
7.2.1 原型的制作	300
7.2.2 原型的电铸前处理	301
7.3 电铸镍溶液	305
7.3.1 氨基磺酸盐电铸镍溶液	305

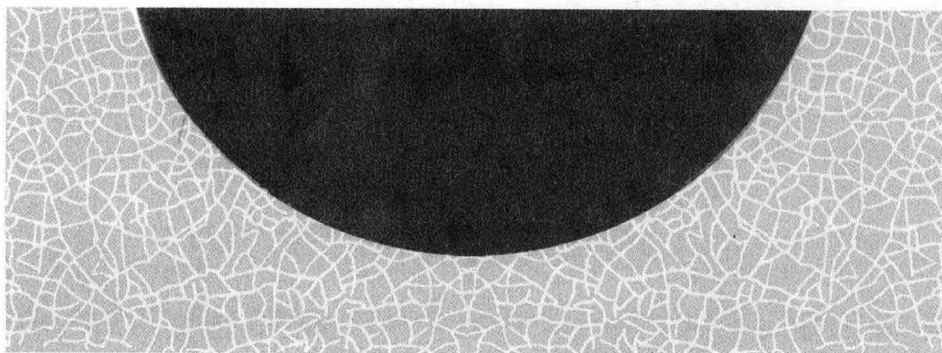
7.3.2	柠檬酸盐电铸镍溶液	309
7.3.3	硫酸镍电铸液	310
7.3.4	氨基磺酸盐电铸镍钴合金溶液	313
7.3.5	电铸镍溶液的维护	314
7.4	电铸层后处理	316
7.4.1	机械加工与加固处理	316
7.4.2	脱模	316
7.4.3	电铸件的最后修饰	317
7.5	电铸工艺实例	318
7.5.1	ABS 塑料制品模具电铸工艺	318
7.5.2	金属芯模的电铸工艺	319
7.5.3	透镜模的电铸	320
7.5.4	晶晶彩虹片母板的电铸	323
7.5.5	电池泡沫镍的电铸	324
	参考文献	329
第 8 章	脉冲镀镍	330
8.1	概述	330
8.1.1	脉冲镀镍的特点	330
8.1.2	脉冲电镀技术的历史及近期的发展	330
8.2	脉冲电镀的原理	334
8.2.1	参数	334
8.2.2	脉冲电镀的电化学原理及特点	335
8.2.3	脉冲参数选择原则	337
8.3	脉冲镀镍及镍合金	338
8.3.1	脉冲镀镍	338
8.3.2	脉冲镀镍钴合金	355
8.3.3	脉冲镀镍铁合金	360
8.3.4	脉冲镀镍钨磷合金	362
8.3.5	脉冲镀镍铬合金	365
8.3.6	脉冲镀金镍合金	366
8.3.7	脉冲镀镍磷合金	366
8.4	脉冲电沉积镍及镍合金复合镀层	371
8.4.1	脉冲镀 Ni-P-SiO ₂ 纳米复合镀层	371
8.4.2	脉冲电刷镀 Ni/n-SiO ₂ 纳米复合镀层	373
8.4.3	脉冲镀 Ni-SiC 复合镀层	375

8.4.4	脉冲镀 Ni-ZrO ₂ 纳米复合镀层	378
8.4.5	双向脉冲镀 Ni-Co-Al ₂ O ₃ 纳米复合镀层	380
8.4.6	脉冲镀 Ni-W-P-SiC 复合镀层	381
8.4.7	脉冲镀 RE-Ni-W-P-SiC 复合镀层	385
	参考文献	387
第 9 章	激光镀镍	390
9.1	概述	390
9.1.1	激光镀技术	390
9.1.2	激光镀技术的发展	391
9.2	激光镀金属沉积	393
9.2.1	激光强化电沉积	393
9.2.2	激光诱导化学气相沉积	394
9.2.3	激光诱导液相化学沉积	396
9.2.4	固态膜法激光诱导金属沉积	398
9.2.5	激光镀机理	401
9.3	激光对金属电沉积的影响	402
9.3.1	激光照射对阴极极化曲线的影响	402
9.3.2	激光对电镀镍的增强	405
9.3.3	激光局部化学镀镍	408
9.4	目前激光镀的成果和应用前景	409
	参考文献	410
第 10 章	高速镀镍	412
10.1	概述	412
10.1.1	高速电镀的沉积速率	412
10.1.2	高速电镀对镀液和镀件的要求	412
10.1.3	高速电镀的特点	412
10.2	高速电镀基本原理	413
10.2.1	高速电镀过程	413
10.2.2	物质迁移过程的影响因素	413
10.3	高速电镀方法	414
10.3.1	阴极表面电解液强制流动方法	414
10.3.2	阴极移动的方法	417
10.3.3	摩擦阴极表面法	420
10.4	高速镀镍	422
10.4.1	离心法高速镀镍	422

10.4.2 高速电镀生产线	424
参考文献	425
第 11 章 花色镀镍	426
11.1 彩色复合镀镍	426
11.1.1 彩色微胶囊复合镀镍	426
11.1.2 脉冲镀感光微胶囊复合镀镍	427
11.1.3 荧光染料镀 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 彩色复合镀镍	429
11.1.4 夜光颜料发光复合镀镍	430
11.1.5 荧光颜料镀彩色复合镍之一	432
11.1.6 荧光颜料镀彩色复合镍之二	434
11.1.7 荧光颜料镀彩色复合镍之三	435
11.2 镀镍层着色	435
11.2.1 镀亮镍层钼酸盐电解着彩虹色之一	435
11.2.2 镀亮镍层钼酸盐电解着彩虹色之二	437
11.2.3 镀亮镍层钼酸盐电解着彩虹色之三	438
11.2.4 镀亮镍层钼酸盐-磷酸盐电解着彩色	439
11.2.5 镀亮镍层亚砷酸电解着灰色	440
11.2.6 镀亮镍层亚砷酸电解着蓝黑色	441
11.3 光亮镍上镀覆色膜	441
11.3.1 亮镍上镀彩色镍	441
11.3.2 亮镍上镀黑镍	442
11.3.3 亮镍上镀枪色镍	444
11.4 光亮镍电泳彩色膜	445
11.4.1 阴极电泳	446
11.4.2 阳极电泳	447
11.4.3 电泳涂料配制	448
11.4.4 电泳工艺流程与电泳设备	449
11.4.5 电泳液维护	449
11.5 花色镀镍	451
11.5.1 鲜花电镀之一	451
11.5.2 鲜花电镀之二	454
11.5.3 生物电镀	455
11.5.4 镀香味镍	456
参考文献	457



上篇 复合镀镍



第1章 概 述

1.1 复合镀层

在电镀溶液中加入非水溶性微粒，使微粒与基质金属共沉积在基体上的镀层称为复合镀层，或称为分散镀层、弥散镀层、金属陶瓷。在电镀过程中，镀层夹带微粒物质形成的复合薄膜材料为两相或多相型物质。在镀镍溶液或镀镍合金溶液中加入非水溶性微粒沉积的电镀称为镍基复合电镀。本章即介绍镍基复合电镀。

1.2 复合镀层的结构

1.2.1 复合镀层的基质金属

(1) 单质金属

有镍、钴、铜、银、金、铁、锌、锡、铅和铬等。铬的镀液只能用三价铬镀液，铬酸镀液由于电流效率低，大量氢析出阻滞颗粒共沉积。

(2) 合金金属

有镍钴、镍钨、镍磷、镍铁、镍硼等二元合金；也有镍钨磷、稀土镍钨磷、稀土镍钨硼等三元合金。

1.2.2 复合镀层的微粒

适用于复合镀层的微粒可分为下列数类。

(1) 金属或非金属的化合物

① 氧化物 有氧化铝、氧化铬、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化钽、氧化钽、氧化镁、氧化铍、氧化钇、氧化镉、氧化铁，稀土如镧、钆、铈、铽的氧化物及放射性铀的氧化物。