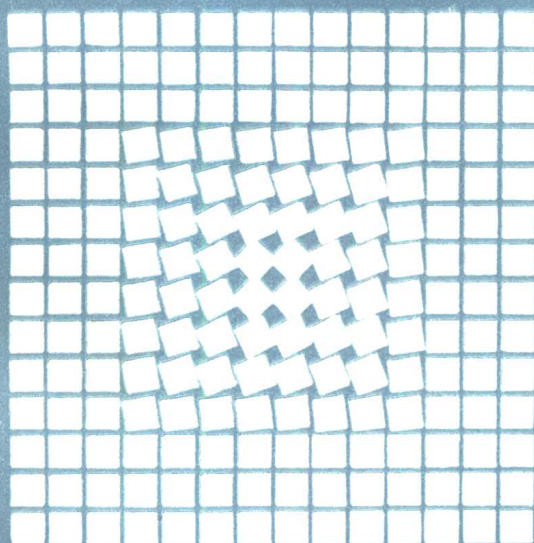


装饰 · 防护 · 功能性

合金电镀

[日] 榎本英彦 著
小見 崇

朱立群 编译



航空工业出版社

装饰、防护、功能性 合金电镀

原著〔日〕 榎本英彦

航空工业出版社

1989

内 容 提 要

本文从提高电镀产品的表面装饰性、防护性及功能性出发,详细讨论了二元及多元合金电镀工艺技术,书中列举的许多工艺技术都是目前日本国实用的合金电镀工艺技术,书中还收入了日本的一些合金电镀专利,是一本反映日本80年代电镀技术水平的专著。本书将有助于我国电镀工作者改进电镀工艺提高产品质量,从而促进我国合金电镀技术的发展。

本书可供广大电镀工作者,有关科研人员、大专院校有关专业教师及学生参考使用。

装饰、防护、功能性

合 金 电 镀

原著〔日〕 榎本英彦 朱立群 编译

小见 崇 胡如南 审校

航空工业出版社出版发行

(北京市和平里小关东里14号)

—邮政编码 100013—

各地新华书店经售

航空工业出版社 印刷厂印装

1989年5月第1版

1989年5月第一次印刷

开本, 1092×787毫米 1/32

印张, 8.625

印数, 1-3000

字数, 207千

ISBN 7-80046-135-1/Z·039

定价, 2.00元

编译前言

随着科学技术的发展，特别是电子、石油、汽车等工业的迅猛发展，人们对许多产品的表面装饰、防护性能的要求愈来愈高，尤其是镀层的功能性向着更加广阔的领域发展。因而，许多要求具有功能性镀层的产品，靠进行单金属电镀已不能满足要求，必须要进行二元或多元合金电镀。故世界范围内的合金电镀研究越来越多，而且很深入、广泛。为了推动我国的合金电镀技术的发展，编译者把榎本英彦、小见崇先生的《合金电镀》介绍给广大电镀工作者。书中所列的许多工艺技术都是目前日本国实用的合金电镀工艺技术，反映了日本80年代的电镀技术水平。另外，编译者还把某些日文资料上的合金电镀专利等综合收进了本书，目的在于扩大本书的知识范围。

由于合金电镀方面的专著很少，这本书的翻译出版定会促进我国的合金电镀技术的进步，在祖国四化建设中起到应有的作用。但由于我们的编译水平有限，书中难免有错误，请专家和同行们多批评指正。全书由朱立群编译，胡如南副教授进行了认真地审校。

编译者

1988.8.1

原 书 序

在关西年青有为的电镀工作者榎本英彦、小见崇二先生共同编著的《合金电镀》一书将要发行的时候，本人为本书作序深感荣幸。

在拜读本书初稿后就深感到这是一本内容充实有着重要意义的著作。作者目前正是日本国“电镀研究会”的骨干，书中集中了作者数年来的研究成果，我认为对于电镀工作者会有很大的帮助。

本书的基本构成是：第一章叙述了关于合金电镀的一些基本想法，以及必要的电镀基础知识，并叙述了相关学科可能在电镀中涉及到的科学知识。尽管对合金电沉积的机理叙述的不多，但读者可以通过书中每章末尾列出的参考文献查找。

本书第二、三、四章叙述了目前在日本已经实用的合金电镀工艺及研究成果。尤其是第二、四章中有不少是作者自己研究的电镀新工艺成果。

电镀产品质量的可靠性如何？在很大程度上取决于电镀液的管理维护。因此专门在第五章中详细介绍了合金镀液的管理技术。

本书的出版发行，我想会对广大电镀工厂，电镀技术人员，操作工人有很大帮助。是科研单位、高等学校的有关专业学生非常有用的参考书籍。我把此书推荐给大家，相信，今后定会推动电镀技术的发展和进步。

若本书在适当的机会相应地增补一些内容，有希望成为

一本不朽的名著。

川崎元雄

甲南大学名誉教授，电镀研究会名
誉会长、金属表面技术协会会长。

一九八七年五月

原书前言

随着现代社会的进步，人们对电镀产品的需求向着多功能、多品种方向发展。而仅仅进行单金属电镀是满足不了这种需求的，所以对合金电镀的研究随着社会的需要而发展很快。在合金装饰性电镀方面，许多家电产品、轻工产品等使用了Sn-Co合金、Sn-Ni合金、Sn-Ni-Cu等合金电镀层。对防护性合金电镀来说，在汽车表面处理钢板上用现代的Zn-Ni合金、Zn-Fe合金等代替了原有的镀锌层。再者从功能性合金电镀来说，在与电子设备有关的产品和其它行业的产品上大量地使用了功能性合金镀层。功能性电镀的研究领域会越来越宽。

对电镀工作者来说，常常会有人提出“为了获得高质量的合金镀层必须要注意哪些问题呢？”“为了得到某种功能性，应当选择什么样的合金镀层呢？”“想开发这样的合金镀层，应当怎样进行实验研究呢？”等许多问题，都希望《合金电镀》的作者作出通俗易懂的解答。实际上关于合金电镀的专著是不多的，只有1963年Brenner和1966年青谷薰先生写的合金电镀，而叙述现代合金电镀新工艺的专著几乎是沒有的，因此，我们决定执笔写成本书。

本书以实用的合金电镀工艺为中心，以尽可能通俗易懂的语言写成的。本书第一章、第三章的§2，第四章的§4-2-5部分由小见 崇君编写，其余部分由榎本君执笔。第一章叙述了合金电镀的有关基础知识，并对非晶态电镀等内容进行了讨论。第二、三、四章详细叙述了现代工业上常用的合金电

镀工艺以及新研究开发的成果。第五章描述了为得到高质量合金电镀产品而对镀液进行管理的新技术。书中还详细介绍了作者研究开发的合金电镀工艺,如Sn-Ni合金、Cu-Ni合金、无氰Cu-Zn合金、Ni-W合金电镀等。

本书在成书过程中得到了许多日本同行、前辈的帮助,在此表示深切的谢意。由于作者的水平有限,还望广大读者多提宝贵意见,在适当的时机重新修订。

榎本英彦、小见 崇

1987年5月

目 录

编译前言	(I)
原书序	(II)
原书前言	(IV)
第一章 合金电镀的基础和基本设想	
§ 1-1 基本设想	(1)
§ 1-2 基本设想的基础	(2)
§ 1-2-1 镀层功能的设计与控制	(2)
§ 1-2-2 溶液、溶液扩散、络合物化学	(4)
§ 1-2-3 吸附、电化学、催化、表面	(7)
§ 1-2-4 金属、合金、表面物理化学	(10)
§ 1-3 合金电镀的新设想和应用	(14)
§ 1-3-1 符合化学定量关系的均匀合金电镀	(16)
§ 1-3-2 非化学量的均匀合金电镀	(18)
§ 1-3-3 共晶合金电镀	(19)
§ 1-4 新设想的应用	(19)
§ 1-4-1 非晶态电镀	(19)
(1) 电镀合金的结构和热稳定性	
(2) 非晶态结构与它的判定方法	
§ 1-4-2 半导体电镀层与杂质	(28)
(1) 化合物半导体电镀层	
(2) 夹杂的影响与去除	
§ 1-5 结束语	(30)
第二章 装饰性合金电镀	
§ 2-1 装饰性合金电镀的最新发展	(37)

§ 2-2 各种装饰性合金电镀.....	(39)
§ 2-2-1 Cu-Zn合金电镀.....	(39)
(1) 电镀黄铜的用途	
(2) 氰化物镀黄铜	
(3) 镀层的结构与性质	
(4) 关于无氰镀黄铜的研究情况	
(5) 无氰镀黄铜	
(6) 结束语	
§ 2-2-2 Sn-Co合金电镀.....	(51)
(1) 焦磷酸镀液	
(2) 锡酸盐镀液	
(3) 光亮Sn-Co合金电镀溶液专利	
(4) 镀层性能	
(5) Sn-Co-X三元合金研究	
§ 2-2-3 Sn-Ni合金电镀.....	(65)
(1) 焦磷酸型镀Sn-Ni合金	
(2) Sn-Ni合金镀层的结构与性质	
(3) 黑色光亮Sn-Ni合金电镀专利	
§ 2-2-4 装饰用三元合金电镀.....	(85)
(1) 电镀Sn-Ni-Cu合金	
(2) 光亮Sn-Ni-Cu合金镀液专利	
(3) Sn-Cu-Zn合金电镀	
(4) 其它三元合金电镀	
§ 2-2-5 电镀Ni-Fe合金.....	(93)
(1) 镀液组成	
(2) 电镀条件	
(3) Ni-Fe合金镀层的性质	
§ 2-2-6 电镀Cu-Ni合金.....	(107)
(1) Cu-Ni合金	

(2)	电镀Cu-Ni合金层	
(3)	从焦磷酸镀液中电镀Cu-Ni合金	
§ 2-3	装饰性合金镀层的耐蚀性	(117)
§ 2-3-1	代铬合金镀层的耐蚀性	(118)
§ 2-3-2	在室外及腐蚀条件恶劣的环境下使用的产品的耐蚀性	(123)
§ 2-3-3	把合金镀层作为底镀层、中间镀层使用的情况下的耐蚀性	(126)

第三章 防护性电镀合金

§ 3-1	防护性电镀合金的最新发展	(137)
§ 3-2	汽车车体钢板用防护合金电镀	(138)
§ 3-3	防护性合金电镀	(146)
§ 3-3-1	Sn-Zn 合金电镀	(146)
(1)	有机酸镀液	
(2)	无氰碱性镀液	
(3)	光亮Sn-Zn 合金电镀添加剂	
§ 3-3-2	Zn-Fe 合金电镀	(153)
§ 3-3-3	Zn-Ni 合金电镀	(156)
(1)	Zn-Ni合金电镀液的类型及组成	
(2)	Zn-Ni 合金电沉积机理	
(3)	Zn-Ni合金镀层的相结构与物理性质	
(4)	镀层的耐蚀性	

第四章 功能性合金电镀

§ 4-1	功能性合金电镀的新发展	(166)
§ 4-2	工业电镀及电铸合金	(167)
§ 4-2-1	电镀Ni-P合金	(168)
§ 4-2-2	电镀Ni-Co合金	(170)
§ 4-2-3	电镀Ni-Fe合金	(175)

§ 4-2-4 电镀 Ni-Mn 合金.....	(178)
§ 4-2-5 电镀 Ni-W 合金.....	(181)
§ 4-2-6 电镀 Cu-Sn 合金.....	(192)
§ 4-3 电子产品用电镀合金.....	(193)
§ 4-3-1 接点用电镀合金.....	(194)
(1) 代金镀层的研究	
(2) 低K金的研究	
(3) 金合金镀层	
(4) 底镀层的研究	
(5) 代银镀层研究	
§ 4-3-2 磁性电镀合金.....	(209)
§ 4-3-3 电镀焊锡合金 (Sn-Pb 合金).....	(216)
(1) 可融性镀层 (焊锡镀层) 的焊锡性能	
(2) 非融性镀层的焊锡性能	
§ 4-4 合金镀层的机械性质.....	(223)
§ 4-4-1 合金镀层硬度.....	(223)
§ 4-4-2 韧性.....	(227)
§ 4-4-3 内应力.....	(228)

第五章 合金镀液的管理

§ 5-1 进行合金电镀操作时的注意事项.....	(235)
§ 5-2 影响合金电镀的各种因素.....	(237)
§ 5-2-1 析出电位.....	(237)
§ 5-2-2 镀液中金属离子浓度的影响.....	(240)
(1) 正常共沉积类合金电镀	
(2) 异常共沉积类合金电镀	
(3) 诱导共沉积类合金电镀	
§ 5-2-3 镀液中络合剂浓度的影响.....	(243)
§ 5-2-4 镀液pH值的影响.....	(245)
§ 5-2-5 电流密度的影响.....	(246)

§ 5-2-6	镀液温度的影响.....	(248)
§ 5-2-7	搅拌的影响.....	(249)
§ 5-2-8	阳极的影响.....	(250)
§ 5-3	合金电镀液的自动管理.....	(251)
§ 5-3-1	自动分析.....	(252)
§ 5-3-2	分析方法的研究.....	(256)
(1)	分光光度计法	
(2)	电位滴定法	
(3)	通过“合金镀液自动管理装置”对合金镀液实行 自动管理	
§ 5-3-3	结束语.....	(266)

第一章 合金电镀的基础和基本设想

§ 1-1 基本设想

关于合金电镀，常常会听到这样的说法“电镀溶液中金属离子浓度、络合剂浓度、镀液的PH值、添加剂及光亮剂、镀液温度、搅拌速度、电极表面状态等都是影响合金电镀的重要因素，其中有的影响因素还会随电镀时间的延长而发生变化。把这些工艺参数调整到恰到好处，获得所需要的合格镀层往往是不容易的事情”。但是，比较“娇气”的镀液不具有工业应用的价值。许多电镀工厂在多种镀液的维护管理技术上都不会有太大的差别。随着科学技术的发展，现在已开始使用计算机技术来管理镀液的新方法。当然，今后还会扩大现代科学技术在电镀领域里的应用范围。

在我们生活的周围不难看到某些金属制品几乎都是合金。就连我们头顶上架在空中的电线也不是纯金属。由于合金对于人类来说具有各种各样的魅力，所以电镀技术也进入了合金时代。合金电镀不仅是简单的在单金属络合物镀液中加入另一种金属离子，而是有许多前述的重要因素会影响合金电沉积。因此，必须对合金电沉积给予足够的重视。

本书各章中所选录的合金电镀液都是在工业上实际使用的稳定的合金镀液。镀液易于管理维护，并且不全都是络合物型的合金镀液。

在飞机机体的设计中应当考虑到故障保护的问题，在人工操作系统设计中也要有增加安全装置的考虑。而在合金电镀的研究和实践中，要结合问题本身的具体实际和其他学科

的现代技术。因此，本章不仅要叙述工业上长期使用的典型的合金电镀，还要介绍现在研究开发的、将来预测可能要出现的新的合金电镀。随着科学技术的发展和进步，以及人们对社会生活的各种需求的变化，对表面装饰和处理技术的要求也会随着变化。但是，电镀溶液所用的化学药品、水、电极表面的工作状况等变化是不会很大的。

合金电镀从理论上和工艺上都与单金属电镀有很大的不同。差异在于，合金电镀由于是两种以上的金属组分共沉积，其影响因素要比单金属电镀复杂得多。实际上，即使单金属电镀，从溶液主体到电极界面都反应出了溶液络合物化学、扩散、迁移、对流、热力学模型、吸附的表面物理化学、电极过程动力学、催化化学以及金属学等许多学科的专门知识。现在再往单金属镀液中加入另一种金属组分实际上涉及的问题更复杂了，涉及的知识更广泛。因此要研究开发简单一点的合金电镀液真是要想一些办法才行。

在此，把上述提到的有关问题分为下面三节进行探讨，请各位读者从以下的各节中找出与自己的问题有关的部分作为参考。

§ 1-2 基本设想的基础

§ 2-2-1 镀层功能的设计与控制

在电镀领域中，除了非常特殊的部分，从镀层功能的设计来说，随着科学技术的进步，许多产品的表面功能性要求会不断被提出来，因此，为了适应产品的多功能化，工厂为了自己的生存而探索出各种不同的表面加工方法，来满足新

时代人们对产品的新要求。

从一般常识来看，对于电镀，虽然可以选择镀液温度、电流密度、搅拌程度、电流波形等最佳的电镀规范，但在这一最佳条件下究竟能镀出什么样的镀层还受镀液组成的控制。虽然，镀层厚度在阴极上的分布均匀性会受阳极排列的影响，但镀层的结晶致密程度，镀层的整平、镀层组成成分比例以及显微结构等物理性质均取决于镀液组成，当然也包括所研究镀液添加剂的浓度。由于保密方面的原因，出现了许多商品型而无具体成分的电镀溶液，哪个厂家研究发明的这种镀液，该厂家只负责教会工人操作的方法。这样一来，只买来现成的镀液，就不太容易自己设计镀层特性了。另外，功能镀层材料隶属于材料科学，所以在功能性设计中要以材料科学为基准，并用自动控制微调设计来控制材料的特性。用高档仪器装置测定镀层的功能特性；简单粗糙的测试是不行的。镀层材料的功能特性是多种多样的，如同分叉较多的江河支流到处可见，直到找到源头才能弄清其全貌。关键是通过自动控制调整镀液来得到合金镀层的特殊性能。最近日本关西电镀研究会出版发行的《功能镀层的物理性质》一书就是一本对镀层功能性专论的好书。⁽¹⁾

一般说来，在复合电镀中进行设计和控制其功能性是容易的，复合电镀工艺设计优良，所得到的成果很大⁽²⁾。电镀加工方法是一种从大面积的薄膜到厚膜的制备过程，这种加工方法工艺性强，加工费用便宜。另外这种加工方法对基体材料的特性不会因为热而损伤。此外，可以用喷镀的办法制备大面积的厚膜层，而且膜层不存在气孔，对基体材料也没什么损伤，这就是所谓的干法电镀⁽³⁾。

这里我们稍微举几个电镀中窍门的例子。如不管什么样

的基体材料在表面比较粗糙和划伤后，一定要浸在弱酸弱碱的溶液中进行表面精饰。其中一个例子就是从焦磷酸盐镀液中镀Sn-Ni合金。因为这种溶液对基体材料的腐蚀性比较弱。

§ 1-2-2 溶液、溶液扩散、络合物化学

在各种各样的电解液中，随着科学技术的进步，合金电镀溶液在表面处理领域里的发展尤为迅速。这里我们讨论一下与合金电镀有关的一些基本知识。

捷克学者海洛夫斯基用极谱分析方法（见图1.1）研究了溶液以及溶液络合物化学、溶液扩散等问题，他的研究获得了1959年的诺贝尔化学奖。极谱分析方法就是从普通的厚壁毛细管的端头水银液滴以一定的速度滴下，在水银液滴刚露头到离开端头落下的时间里，水银液滴就成了阴极，也就是说在水银上进行了电镀，还可以说形成了汞齐。在这种方法中有时使用的电解液浓度很稀，溶进水银中的金属量是很

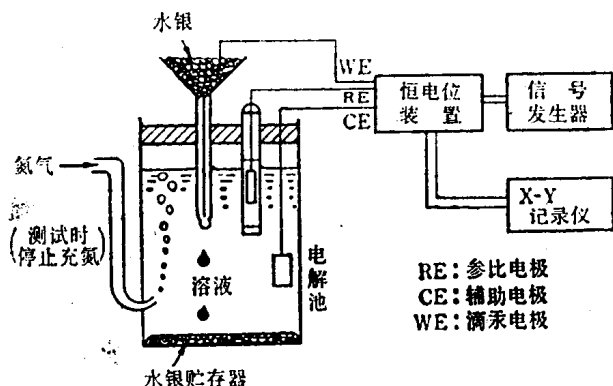


图 1.1 极谱分析方法示意图