

川崎元雄 小西三郎
〔日〕 土肥信康 中 川 融 著
林 忠 夫 光村武男

实用电镀

机械工业出版社

实 用 电 镀

川崎元雄 小西三郎
〔日〕 土肥信康 中 川 融 著
林 忠 夫 光村武男

徐清发 李国英 潘晓燕 译



机 械 工 业 出 版 社

致亲爱的中国电镀工作者

欣悉我们六人合著的“实用电镀”承徐清发、李国英、潘晓燕三位先生译成中文出版，我作为著者之一感到无比高兴。

本书著者中的川崎、小西、土肥、林四人一行，应贵国机械工业部的邀请，曾于1981年9月访问了贵国。在古城西安，我们与来自贵国各地的40多位电镀科技工作者有过一个多星期的友好接触：举办技术交流会、座谈会，并对电镀技术展开认真讨论和切磋。当时，技术讲座所用的教材就是这本刚刚出版的“实用电镀”。颇感遗憾的是，由于时间关系，没有讲授完本书的全部内容。

“实用电镀”一书，是我们六人根据长期的研究和调查，并在我们实际经验的基础上共同编写的。

本书中译本的出版，将为中国电镀工作者提供一本很好的参考书，希望它对发展贵国的电镀技术有所裨益。

最后，我代表本书著者，衷心祝愿伟大的中国日益繁荣，日中友谊代代相传。

一九八三年九月

金属表面技术协会会长

电镀研究会会长 川崎元雄

甲南大学名誉教授

译 者 的 话

为适应我国电镀工业的发展,满足广大电镀工作者科研、生产的急需,我们翻译出版了日文“实用电镀”一书。

“实用电镀”由川崎元雄、林忠夫等六位先生合著,日刊工业新闻社1980年出版。本书著者,都是多年从事电镀研究和教学的专家、教授,在日本电镀界享有一定声望。川崎元雄先生现任日本金属表面技术协会会长、日本电镀技术研究会会长;林忠夫先生现任日本电镀技术研究会副会长。1981年9月,川崎元雄、林忠夫、小西三郎、土肥信康诸先生应我机械工业部邀请,曾先后来西安、武汉等地讲学和交流技术,与我国电镀科技人员有过广泛接触。“实用电镀”一书,就是著者在西安讲学时馈赠的,并作为当时讲学的主要教材。

“实用电镀”是介绍现代电镀技术及成果的专著。本书是著者在总结多年实际经验的基础上,参阅了大量国外最新文献编著的,具有取材新、内容广、实用性强等特点,反映了日本及其它发达国家电镀技术的现代水平,得到日本电镀界及国内同行的好评。本书的翻译出版,希望能对发展我国电镀工业有所借鉴,若有利于广大电镀工作者的科研和生产,我们将甚感欣慰。

本书由沈阳仪表工艺研究所徐清发译序言及1至5章,武汉材料保护研究所李国英译6、8、9章,北京粉末冶金研究所潘晓燕译7、10章。东北工学院梁宁元教授、王逢尹副教授对有关章节进行了审校,特此谨表谢意。

鉴于译者水平所限,缺点错误在所难免,敬希读者批评指正。

译 者

一九八四年四月

39611

原 作 者 序

我们分别在京都、大坂、神户等地的大学和科研机关任职，从事了多年的电镀研究，并一直承担电镀行业的技术指导。作为日本战后技术革新的一员，我们能为促进电镀工业现代化尽一份力量而感到自豪。

现在，我国经济已从高速增长时期步入稳定发展时期。在此形势下，电镀工业的进一步发展，无论对于开发新的功能部件还是节约能源，都将具有重大意义。

早在五十年代，我们就成立了“电镀研究会”这个学术团体。当时，在大坂府立大学名誉教授石田武男先生的领导下，电镀研究会与各产业部门密切合作，发展了各种与电镀有关的技术，经过反复实验研究，取得不少成果。

为了把我们多年的研究成果加以总结，使之在当前及今后电镀工业的生产和发展中发挥作用，以裨于后世，我们决定共同执笔出版“实用电镀”一书。书中各章是按我们各自负责研究和指导的技术内容分工编写的。

本书不像以前出版的同类书籍那样，凡与电镀有关的事项都罗列进去，而是根据笔者的丰富实践经验重点阐述的。至于涉及到以前的一些内容，则附参考文献供读者参阅。

我们期望本书能为电镀工作者提供一些有价值的数椐，以便从中得到颇有裨益的启发。然而，书中不足之处在所难免，祈请读者不吝指教，以利于我们今后研究和本书再版时修订。

本书在出版过程中，承蒙日刊工业新闻社出版局诸先生，尤其是大坂分社出版科水野清治先生的大力协助，谨在此深表谢意。

执笔代表 川崎元雄

1980年2月

目 录

原作者序

第一章 电镀基础与理论 (林 忠夫)	1
§ 1-1 电镀液组成及其作用	1
§ 1-2 电镀反应	3
§ 1-2-1 电化学反应	3
§ 1-2-2 法拉第定律	4
§ 1-2-3 电流分布及均镀能力	7
§ 1-2-4 整平	8
§ 1-2-5 覆盖能力	10
§ 1-3 电极反应机理	11
§ 1-3-1 电极电位	11
§ 1-3-2 过电位与极化现象	14
§ 1-3-3 过电位种类	15
§ 1-3-4 金属析出反应的控制过程	22
§ 1-4 电镀金属的物理性能	23
§ 1-4-1 金属镀层物理性能测定法	25
第二章 表面清洗 (中川 融)	28
§ 2-1 清洗目的	28
§ 2-2 酸洗	33
§ 2-2-1 除氧化皮	33
§ 2-2-2 氢脆与缓蚀剂	39
§ 2-3 除油	42
§ 2-3-1 溶剂除油	42
§ 2-3-2 碱液除油	47

V

§ 2-3-3	电解除油	54
§ 2-3-4	除油液的管理	57
§ 2-3-5	乳化剂除油	58
§ 2-3-6	超声波清洗	59
§ 2-3-7	其它清洗法	61
§ 2-4	清洁度的检验	62
§ 2-4-1	清洁度检验目的及检验方法	62
§ 2-4-2	各种检验方法概述	63
第三章 铜、镍、铬及锌的电镀 (小西三郎)		68
§ 3-1	镀 铜	68
§ 3-1-1	概 述	68
§ 3-1-2	氰化物镀铜	69
§ 3-1-3	光亮硫酸铜镀铜	73
§ 3-1-4	其它镀铜法	82
§ 3-2	镀 镍	84
§ 3-2-1	概 述	84
§ 3-2-2	镍镀层的用途	86
§ 3-2-3	高整平光亮镀镍	88
§ 3-2-4	低浓度光亮、半光亮镀镍	89
§ 3-2-5	光亮镀镍-铁合金电镀	93
§ 3-2-6	其它镀镍法	95
§ 3-3	镀 铬	96
§ 3-3-1	概 述	96
§ 3-3-2	低浓度镀铬液	97
§ 3-3-3	工业镀铬	103
§ 3-4	镀 锌	109
§ 3-4-1	概 述	109
§ 3-4-2	低氰镀锌液及锌酸盐镀液	110
§ 3-4-3	其它无氰镀锌液	114

§ 3-4-4 铬酸盐钝化	114
第四章 低熔点金属电镀 (土肥信康)	127
§ 4-1 镀锡	127
§ 4-1-1 酸性镀锡	128
§ 4-1-2 碱性镀锡	132
§ 4-2 镀铅与镀焊锡合金	135
§ 4-2-1 镀 铅	136
§ 4-2-2 镀焊锡合金 (铅-锡合金)	139
§ 4-3 镀钢及其合金	148
§ 4-3-1 镀 钢	148
§ 4-3-2 镀钢合金	151
第五章 功能电镀 (林 忠夫)	157
§ 5-1 概 述	157
§ 5-2 耐磨镀层	158
§ 5-2-1 工业镀铬	158
§ 5-2-2 复合镀	159
§ 5-3 自润滑镀层	162
§ 5-4 导电镀层	164
§ 5-5 Ni-P、Ni-B 镀层薄膜电阻	166
§ 5-6 电接点镀层	167
§ 5-7 磁性合金镀层	169
§ 5-8 工业镀金	174
§ 5-9 太阳能吸收器黑色膜层	177
§ 5-10 结 语	180
第六章 电铸 (光村武男)	182
§ 6-1 电铸特征与电铸制品	183
§ 6-1-1 电铸的优缺点	183
§ 6-1-2 电铸制品	183
§ 6-2 母型的制造	184

§ 6-2-1 石膏母型	184
§ 6-2-2 蜡母型	185
§ 6-2-3 金属母型	185
§ 6-2-4 塑料母型	185
§ 6-3 导电性的产生	186
§ 6-3-1 利用导电物质产生导电性	186
§ 6-3-2 利用银镜法产生导电性	187
§ 6-4 铜电铸	188
§ 6-4-1 铜电铸液	188
§ 6-4-2 沉积层的物理性能	190
§ 6-5 镍电铸	192
§ 6-5-1 镍电铸液的种类及其特征	192
§ 6-5-2 电解条件对镀层性能的影响	194
第七章 高速电镀及滚镀 (川崎元雄)	197
§ 7-1 高速电镀	197
§ 7-1-1 高速电镀的意义	197
§ 7-1-2 基本原理	198
§ 7-1-3 决定电镀速度的因素	202
§ 7-1-4 高速电镀的各种方法	204
§ 7-1-5 电镀层的性能	216
§ 7-1-6 高速电镀存在的问题	216
§ 7-2 滚 镀	217
§ 7-2-1 概 述	217
§ 7-2-2 现行滚镀法的优缺点	218
§ 7-2-3 现行滚筒的类型及结构	219
§ 7-2-4 现行滚筒存在的问题及其改进	221
§ 7-2-5 新型滚筒的设想	225
第八章 镀液杂质的影响及其去除方法 (林 忠夫)	230
§ 8-1 镀铜电解液	230

§ 8-1-1 氰化镀铜电解液	230
§ 8-1-2 硫酸铜镀铜液	233
§ 8-1-3 焦磷酸盐镀铜液	235
§ 8-2 镀镍电解液	236
§ 8-2-1 金属离子	236
§ 8-2-2 阴离子	239
§ 8-2-3 有机物	239
§ 8-2-4 普通镀镍液的净化方法	240
§ 8-3 镀铬电解液	241
§ 8-3-1 金属杂质的容许浓度及其影响	241
§ 8-3-2 去除金属杂质的方法	243
§ 8-3-3 阴离子杂质	244
§ 8-4 镀锌电解液	246
§ 8-4-1 概 述	246
§ 8-4-2 金属杂质	248
§ 8-4-3 阴离子杂质	250
第九章 镀层性能测试方法 (小西三郎)	253
§ 9-1 镀层厚度	253
§ 9-1-1 电化学测定法	253
§ 9-1-2 化学测定法	258
§ 9-1-3 非破坏性测定法	260
§ 9-2 均镀能力	260
§ 9-2-1 Blum-Haring 槽测定均镀能力	260
§ 9-2-2 用赫尔槽测定均镀能力	262
§ 9-3 整平性	264
§ 9-3-1 整平性计算式的意义与几何整平	264
§ 9-3-2 实际镀层整平性	270
§ 9-3-3 整平性测定方法	272
§ 9-4 电析应力	276

§ 9-4-1	电析应力的测定方法	276
§ 9-4-2	电析应力的意义和解释	281
§ 9-5	韧性	283
§ 9-5-1	电镀试样的心轴弯曲试验	283
§ 9-5-2	镀层测微器弯曲试验	286
§ 9-6	耐蚀性	290
§ 9-6-1	试验样品的制备	291
§ 9-6-2	加速腐蚀试验所存在的问题	292
§ 9-6-3	铁锈试验	294
§ 9-7	钎焊性能试验方法	296
§ 9-7-1	各种试验方法的原理和概述	297
§ 9-7-2	电子元件的焊接性能及其评价上所存在的问 题	297
§ 9-7-3	推荐用于检测电子元件钎焊性能的试验方法	299
第十章	废水处理及其循环利用 (川崎元雄)	305
§ 10-1	废水处理的必要性	305
§ 10-1-1	地球上水的循环与污染	305
§ 10-1-2	电镀工业废水的种类及其毒性	306
§ 10-1-3	防止公害的观念	307
§ 10-2	电镀废水的处理	308
§ 10-2-1	废水的来源及其管理	308
§ 10-2-2	减少排放量的措施	309
§ 10-2-3	各种废水处理方法概论	313
§ 10-3	废水回收和循环利用	321
§ 10-3-1	电镀废水处理的现状及其循环利用的必要性	321
§ 10-3-2	循环利用的准备	322
§ 10-3-3	循环利用的各种方法及其优缺点	323
索引		334

第一章 电镀基础与理论^[1~3]

电镀是指在含有欲镀金属的盐类溶液中，以被镀基体金属为阴极，通过电解作用，在基体表面上获得结合牢固的金属膜的一种表面加工方法。除电镀外，利用这种电解原理析出金属的还有金属的电解提炼、电解精制及电铸等。电镀的特点在于，被镀基体通过电沉积一层具有良好结合力的金属层而获得了新的金属特性。根据镀层的功能因素，电镀有许多种类。工业上广泛采用的有装饰电镀、防蚀电镀以及功能电镀等。

电镀反应是一种典型的电解反应。虽然它涉及的基本问题和理论解释属于电化学范畴，但有关电沉积金属物性方面的许多重要课题，需从金属学角度去研究。因此，电镀的基本内容应归结为电化学反应和金属结晶化过程（包括金属物性）这两大部分。

§ 1-1 电镀液组成及其作用

目前，工业上用的电镀液大多是水溶液，特殊场合也使用有机溶剂镀液或熔盐镀液。用于电镀的金属只不过几十种，而其余的金属，有些不能从水溶液中电沉积，有些虽能电沉积，但由于成本过高而不实用。表 1-1 列出了能从水溶液及非水溶液中电沉积的金属种类。

由表 1-1 明显看出，在七十种金属中，约有三十种能从水溶液中电沉积。当然，若使用熔盐镀液，几乎所有金属都

表1-1 元素周期表 (可电沉积的金属)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1	H								He
2	(Li)	(Be)	B	C	N	O	F		Ne
3	(Na)	(Mg)	(Al)	Si	P	S	Cl		Ar
4	(K)	(Ca)	Sc	(Ti)	V	(Cr)	(Mn)	(Fe) (Co) (Ni)	Kr
5	(Rb)	(Sr)	Y	(Zr)	Nb	(Mo)	(Tc)	(Ru) (Rh) (Pd)	Xe
6	(Cs)	(Ba)	(La)	(Hf)	Ta	(W)	(Re)	(Os) (Ir) (Pt)	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U			

○：只能从非水溶液中电沉积的金属。

◎：能从水溶液中和非水溶液中电沉积的金属。

□：能从水溶液中电沉积的金属。

可以电沉积。但是，电镀外观不好，结合力也差，所以，能沉积出平滑镀层的金属是不多的。

根据金属种类，可配制各种成分的镀液，但一般的镀液常由以下几种成分组成：

- (1) 析出的金属或两种以上的金属盐类；
- (2) 与析出的金属离子形成络盐的成分；
- (3) 提高镀液导电性的盐类；
- (4) 镀液稳定剂，如水解防止剂等；
- (5) 镀液缓冲剂；
- (6) 可改变析出金属物性的成分；
- (7) 阳极助溶剂；
- (8) 可改变镀液性质或析出金属性质的添加剂。

配制镀液时，除使用析出金属的盐类外，最好还要使用溶解度高的金属盐类，以补充因电镀反应而消耗的金属离子。另外，组成电镀液的阴离子，虽并不直接与电镀金属共

析，但对金属的析出却会产生各种影响，甚至有时会改变析出金属的物性。为使阳极的溶解平稳进行，在电镀溶液中通常加进氯化物，但氯化物添加量必须根据镀种加以严格控制。过量的氯离子在酸性硫酸铜镀液中是有害的，但极少量的却有利于铜镀层的整平。

一般说来，阴离子在电镀液中的作用是控制金属盐的溶解度，使其浓度保持一定，对金属离子的迁移率也有影响。另外，由于阴离子与析出金属离子形成络盐，还会抑制金属的析出。大多数情况下，络盐镀液形成的镀层比单盐镀液形成的镀层能显示出更好的特性。

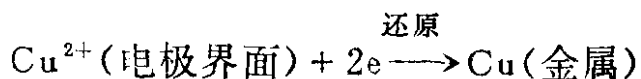
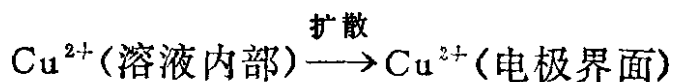
在呈强酸性或强碱性的镀液中，控制其溶液的 pH 值并不很重要；但在中性溶液中，为了保持镀层质量稳定，控制 pH 就显得十分重要了，因而需使用缓冲剂。

镀液添加剂包括光亮剂、整平剂、应力减弱剂和镀层硬化剂等。为改变镀层物理性能，可使用各种化合物，这些添加剂的作用随镀种不同而有很大差异，所以希望正确使用。

§ 1-2 电 镀 反 应

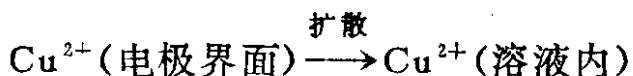
§ 1-2-1 电化学反应

如图 1-1 所示，在硫酸铜溶液中，浸入两块铜板，当外部电源在两极间施加一定电位时，则在阴极将发生如下反应：铜离子 (Cu^{2+}) 由溶液内部扩散到电极界面附近，从阴极上获得两个电子被还原成金属铜，即



另一方面，在阳极刚好发生与阴极完全相反的反应，即阳

极界面上发生铜的电离（溶解），释放两个电子，生成 Cu^{2+} 。这种铜离子通过扩散作用，从电极界面向溶液内迁移，即

$$\text{Cu}(\text{金属}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{电极界面}) + 2e$$


上述电极反应是电镀反应（金属析出反应）中最基本的反应。此时，铜电极本身是电子导体，其电流大小由导体内部电子的迁移来控制，而硫酸铜溶液内部的电流，由存在于溶液中的离子（例如 Cu^{2+} ， H^+ ， SO_4^{2-} 等）的迁移来控制。这种导电体称为电解质导体或离子导体。

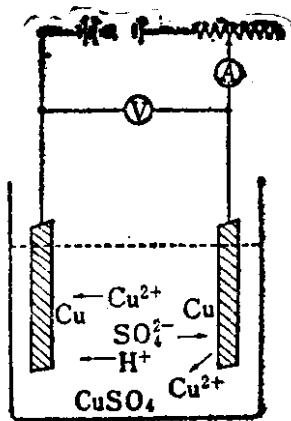


图1-1 电镀反应

类似这种由于电解质溶液的电解作用，分别在阴、阳两极所产生的化学反应，称为电化学反应。电镀反应正是电解含有金属盐的溶液，在阴极析出金属的典型电化学反应。

§ 1-2-2 法拉第定律

铜在阴极上的析出，是通过上述硫酸铜溶液的电解引起的，其析出量决定于电解时两极间通过的电量。所以，为要获得一定厚度的铜层，在电解槽中，必须通过一定的电量。

因此，通过电解反应析出金属或溶解金属时，其电量与电极反应产物的重量之间的关系服从法拉第定律。该定律可概括成以下两种关系：

（1）电解反应所析出或溶解的金属重量，与进行该反应时所通过的电量成正比；

（2）同一电量所析出或溶解的金属重量与该金属化学当量成正比。

因此，在电镀反应中，通过测定流过电解槽的电量，可以求出析出的金属重量；同时，按照已知的某金属的化学当量及所通过的电量，也可以求出析出金属的重量。法拉第定律不仅适用于金属的析出及溶解，也适用于所有的电解反应。

电量单位用库仑表示。1秒钟内通过1安培电流时的电量为1库仑。在实际应用中，1库仑可定义为析出0.00118克银所需要的电量，而析出1克当量银所需要的电量叫做1法拉第，相当于96483库仑。使用时，一般按1法拉第=96500库仑计算；而工业上使用，常按1法拉第=26.8安培小时计算电量。

设通过的电流为 I ，电解时间为 t ，则金属在电极上的理论析出量 m 可由(1-1)式算出：

$$m = \frac{I \times t \times e}{96483} (\text{克}) = k \cdot I \cdot t (\text{克}) \quad (1-1)$$

式中 e ——金属在阴极上析出的1克当量；

k ——在1安培小时的电量下析出的金属重量，称作电化学当量。

表1-2列出了各种金属的电化学当量。由表1-2中的数据看出，在硫酸铜溶液中镀铜时，1安培·小时可析出铜1.186克；而在氰化铜溶液中镀铜时，则在相同电量下，铜析出量增加一倍。

可用各种方法求出电解时通过电解槽的电量，但要得到最精确的数值，须用电量计（库仑计）。电量计是应用法拉第定律的原理制成的，只要把它与待测电解槽串接，即可直接读数或用称量法求出电量。具有代表性的电量计有银、铜及碘电量计。银、铜电量计是通过称量电解析出的银或铜

表1-2 金属的电化学当量

金 属	原子价	原 子 量	密 度 (克/厘米 ³ , 20°C)	电化学当量 (克/安培·小时)
Ag	1	107.870	10.50	4.024
Au	1	196.967	19.29	7.348
Au	3	196.967	19.29	2.4495
Cd	2	112.40	8.64	2.097
Co	2	58.9332	8.83	1.099
Cr	6	51.996	6.95	0.323
Cu	1	63.54	8.93	2.372
Cu	2	63.54	8.93	1.186
Fe	2	55.847	7.86	1.042
In	3	114.82	7.31	1.428
Ni	2	58.71	8.90	1.095
Pb	2	207.19	11.34	3.865
Pd	2	106.40	11.97	1.984
Pt	4	195.09	21.45	1.819
Rh	3	102.905	12.44	1.2797
Sn	2	118.69	7.28	2.213
Sn	4	118.69	7.28	1.106
Zn	2	65.37	7.13	1.219

的重量从而求出电量的；而碘电量计则是通过滴定由电解生成的碘量来确定电量的。实际广泛使用的是铜电量计。最近，用电学法测量电量的各种电量计，市场上已有出售。

a. 铜电量计

在 CuSO_4 150克/升、 H_2SO_4 50克/升、乙醇 50毫升/升电解液中，插入两块厚电解铜板作为阳极，阴极使用形状适于称量的铜板，在 $20\sim 200\text{安}/\text{米}^2$ 的电流密度下进行电解。为了对电解液进行平稳搅拌，有时通以 CO_2 气体。图 1-2 示出采用铜电量计测定电流效率的测试装置。

b. 电流效率