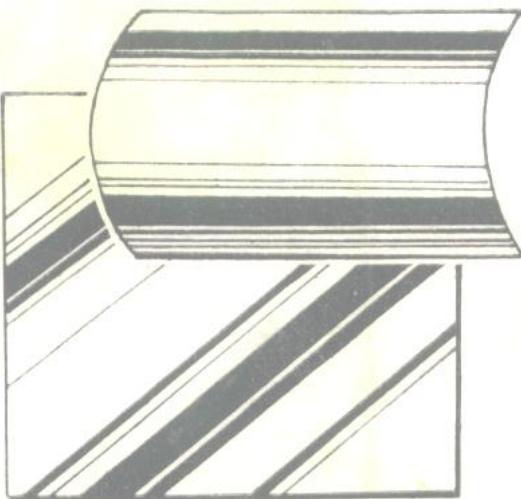


现代表面处理新技术



主 编 许强龄
副主编 吴以南
主 审 沈宁一

上海科学技术文献出版社

375169

现代表面处理新技术

主 编 许强龄

副主编 吴以南

主 审 沈宁一

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字301号

现代表面处理新技术

主编 许强龄

副主编 吴以南

责任编辑 沈宁一

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销
上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*
开本 850×1168 1/32 印张 18.5 字数 514,000

1994年5月第1版 1994年5月第1次印刷

印数：1—5,000

ISBN 7-5439-0301-6/T·290

定 价：16.50 元

《科技新书目》302-282

序

表面处理技术是产品加工工艺的重要工序之一，先进的表面处理技术，对于各类产品，尤其是轻工产品能起到改善产品质量、增加花色品种、提高产品附加值和对拓宽国内外市场有着重要意义。

社会主义市场经济条件下的产品竞争，关键在于技术竞争，表面处理新技术的应用，能使产品升级换代、占领市场和显著提高经济效益。为此，上海市第一轻工协会以本系统表面处理专业的技术和人才优势，曾汇同国内表面处理领域的专家、学者和工程技术人员，以技术进步为宗旨，组织编写了国内第一本表面处理的工具书《表面处理工艺手册》，为产品表面处理技术的发展起到了积极的作用，受到国内外表面处理同行的一致好评。

鉴于在表面处理范畴的科学技术发展日新月异，近年来在电镀、涂装以及其他特殊表面处理领域中涌现的众多新工艺、新技术，为各类产品表面的精饰提供了更广阔的前景。为此，上海市第一轻工协会根据产品发展的需要和广大读者的要求，进一步组织行业内外对表面处理技术有专长、有造诣的专家和具有丰富实践经验的工程技术人员，在编写《表面处理工艺手册》的基础上，又编写了《现代表面处理新技术》这一表面处理新技术专著。

《现代表面处理新技术》作为《表面处理工艺手册》的姊妹篇，其特点是以“新”为标的，汇集国内外自80年代后期以来在各表面处理领域中的新的研究成果和应用技术，以综述、专论或报道等形式，向读者介绍包括电镀、涂装、离子镀、化学镀等工艺的最新成果，其中，有关功能性电镀、激光电镀、电镀与涂装组合等表面处理新工艺、电镀添加剂的现代剖析技术、pH、ORP自控技术在电镀

废水处理中的应用等等内容，在国内同类著作中尚属首次介绍。因此，本书的出版将为国内表面处理工作者展视一幅新的景象，也为轻工等产品采用新的表面处理技术，赋予产品华丽的外观和特殊的功能，提供了信息和方向。

期望《现代表面处理新技术》的问世，将为我国轻工产品和其它相关产品的升级换代，为国内表面处理技术的进步，能起到推动和促进作用。

值1994年即将来临之际，上海市第一轻工协会以本书的出版奉献给全国广大表面处理同行，迎接表面处理领域的又一个春天。

上海市第一轻工业协会

秘书长 王华仪

1993年12月

前　　言

表面处理是产品装饰、改善性能以及延长使用寿命的基础工艺之一，也是与机械、轻工、仪表、航天、造船、农机等工业密切相关的共性技术。

随着产品工业的升级换代趋势，现代科学技术的突飞猛进，90年代的表面处理技术，面临着传统工艺的更新和镀(涂)层性能和质量的改观，越来越多的产品要求有五光十色的华丽外观和超越常规的性能和质量，新材料电镀和电镀新材料、电镀与涂装工艺的组合，以及电沉积与化学沉积、物理沉积的交叉应用、镀(涂)层的功能要求日益增加等等。对此，传统表面处理技术无论从工艺、装备、自动控制以及分析、检验和鉴别等方面，均受到新的挑战。

1991年1月，由上海市第一轻工协会组织编写的《表面处理工艺手册》出版以来，受到国内外表面处理同行的欢迎和好评，但由于篇幅和作为工艺手册要求成熟性的限制，大量处于研究、开发和最新应用的表面处理新技术未能收编进去。根据现代表面处理技术的发展和广大读者的要求，上海市第一轻工协会在《表面处理工艺手册》编写的基础上，组织了在表面处理领域具有丰富理论基础和实践经验的专家和工程技术人员，编写了这本《现代表面处理新技术》。

本书的宗旨，以新颖、科学、实用为原则，向读者介绍近年来国内外新发展的表面处理技术。内容包括90年代表面处理领域中某些主要工艺技术及产品的发展动向和趋势综述：具有发展前景的表面处理新工艺和新技术介绍，其中诸如锌镍、锡钴合金电镀工艺、稀土盐镀铬工艺、阴极电泳涂工艺、激光电镀以及粉末涂装工艺等等，都是国内刚刚开始应用或即将应用的新工艺、新技术。这些内容将为我国表面处理工业的起飞，起到指导作用，如经推广应

用，将使更多的产品更为新颖、美观、耐用，以适应国内外市场的需要。

《现代表面处理新技术》由长期从事电镀、涂装等表面处理的教授、高工和富有理论及实践经验的工程技术人员编写。全书共9章，计56万字，是至今国内首次编写的集新工艺、新技术一体，技术先进、内容丰富的专著，对广大电镀、涂装等表面处理工作者具有一定参考价值，也可供大专院校表面处理专业师生、研究所和工程技术人员等参阅。

本书的出版，得到上海市第一轻工协会副秘书长徐顺涛同志的大力支持，在此深表谢意。

由于本书涉及的内容，大多属于正在探索或研究、推广的新技术，谨供读者借鉴和参考，不当之处敬请广大读者指正。

沈宁一

1993年2月

目 录

第一章 总 论

- 一、化学镀的现状与发展…胡信国 李桂芝 苏贵品 (1)
- 二、现代贵金属电镀……………沈宁一 吴以南等 (22)
- 三、90年代镀镍工艺展望 …………许强龄 钱晓芳 (42)
- 四、防护装饰性镍/铬体系的发展趋势 …………吴以南 (48)
- 五、等离子体表面改性技术研究新进展……………金心宇 (61)
- 六、电镀自动化设备的新趋势……………施锦成 (67)
- 七、国内外自行车电镀技术现状与发展趋势…董子成 (77)
- 八、航空工业现代表面处理技术……………陈松祺 (86)
- 九、激光电镀……………郁祖湛 汪亚妹 (104)

第二章 前处理技术

- 一、滚动研磨新工艺应用……………张大昌 (109)
- 二、不锈钢着色的前处理…黄杜森 毛尚良 虞慧敏 (117)
- 三、钢铁常温高效除锈添加剂……………陈春成 (126)
- 四、氯氟烃除油剂的替代品……………徐孝勉 严 吉 (131)

第三章 镀锌与镀锌/镍合金

- 一、光亮硫酸盐镀锌……………许强龄 (137)
- 二、氯化物镀锌光亮剂……徐孝勉 陆 敏 陈 蕾 (144)
- 三、高耐蚀性镀锌钝化……………张关弟 (153)
- 四、镀锌香味钝化……………何生龙 (169)
- 五、电镀锌/镍合金综述……………张秀珠 许强龄 (172)
- 六、连续镀锌/镍合金工艺……………许强龄 (187)
- 七、全光亮锌/镍合金电镀……………柳依玲 许强龄 (195)
- 八、锌/镍合金镀层的耐蚀机理……张秀珠 许强龄 (202)
- 九、吸光光度法测定锌/镍合金镀层的镍含量

.....张秀珠(218)

第四章 镀镍与镀铬

- 一、LTC光亮镀镍 许强龄 (228)
- 二、深孔、盲孔功能镀镍 许强龄 (241)
- 三、深孔零件电镀光亮镍...陈春成 毕平强 彭英长 (251)
- 四、光亮镀镍添加剂体系 欧阳建 刘建军 (258)
- 五、稀土盐添加剂镀铬 何生龙 (267)
- 六、改善传统镀铬的新工艺 吕忠捷 (278)

第五章 新材料电镀与电镀新材料

- 一、复合镀技术的应用 叶裕中 (291)
- 二、复合镀层电沉积条件与机理 许强龄 钱晓芳 (305)
- 三、钨钼和铁族金属的合金镀层 冯子鼎 (314)
- 四、彩色不锈钢 黄杜森 毛尚良 虞慧敏 (323)
- 五、石膏仿金电镀 何长林 (331)
- 六、枪色电镀 何生龙 (337)
- 七、古铜色镀层 何生龙 (357)
- 八、电镀锡钴合金 杨孟权 (377)
- 九、无氟酸性铅锡合金电镀 刘建军 欧阳建 (396)
- 十、锌合金压铸件的电镀 柳依玲 (410)

第六章 涂装

- 一、具有广阔发展前景的电镀-涂饰组合新工艺 张大昌 (417)
- 二、电泳彩色透明涂料在金属表面着色的新技术 张大昌 (428)
- 三、着色磷化膜 许逸之 徐惠光 吴以南 (447)
- 四、阴极电泳涂装 吴观炎 (456)
- 五、粉末涂料涂装 张国本 (463)
- 六、特色涂装新工艺 汪成榕 (471)
- 七、静电涂装工艺和设备 吴忠恕 (475)
- 八、溶剂与成膜质量 姜英涛 (485)

九、新型常温多功能磷化剂.....陈春成 (494)

第七章 化学镀与离子镀

一、化学镀铜技术的新进展.....毛尚良 黄杜森 (497)

二、化学镀镍新技术.....毛尚良 黄杜森 (506)

三、装饰性多色离子镀工艺.....张林生 李典梵 (522)

第八章 “三废”治理

一、电镀“三废”综合利用途径.....施锦成 (531)

二、pH、ORP自控技术在电镀废水处理中的应用
.....王维平 (539)

三、清洗与回收技术.....李中明 (547)

第九章 其 它

一、电镀添加剂的现代剖析技术.....潘丽华 (554)

二、金属电镀层的金相分析.....杨婉清 (561)

三、铝及其合金电解着色.....沈亚光 (567)

四、提高铬酸阳极化膜耐盐雾试验的关键

.....陈松祺 孙善福 (572)

五、铜及其合金的氧化着色工艺.....顾耀前 (577)

第一章 总 论

一、化学镀的现状与发展

胡信国 李桂芝 苏贵品

化学镀是采用金属盐和还原剂在同一溶液中进行自催化的氧化还原反应而在固体表面沉积出金属镀层的新成膜技术。化学镀的历史比较短，最早是由美国标平局(Bureau of standard)的A. Brenner 和 G. Riddell 在 1944 年发现了次亚磷酸盐为还原剂的化学镀镍，他们是在电镀 Ni-W 合金的研究中，加入次亚磷酸盐添加剂以后，发现其电流效率达到 120% 的异常现象，从而确定了次亚磷酸盐对镍的自催化还原作用，到 1946 年获得了这种新镀镍方法的专利，以后由美国通用运输公司的 G. Gutzeit 进行了系统的评论，对化学镀镍进行了系统的研究，对电镀速度，镀层的均匀性，溶液的稳定性和寿命以及镀液的价格等方面都作了改进。日本是在 1955 年由小野中心(株)和 Kanigen(株)首先承担化学镀的对外加工并销售化学镀 Ni 溶液，最初是作为电镀镍和电镀铬的代用镀层而工业化应用。以后发展到耐蚀性、耐磨性、电磁特性等多种功能用途而获得广泛应用。

化学镀镍是目前国外发展速度最快的表面处理工艺之一。镍用于化学镀的消耗量以每年 15% 的速度增长，广泛应用于电子工业，计算机工业，汽车工业，航空航天工业等。新加坡、台湾地区及其他东南亚国家化学镀镍的发展更为迅速，新加坡从 1989 年只有二、三家公司进行化学镀镍加工而发展到现在已经有三四十家公司。主要用于电子计算机和精密仪器的零部件的防护、装饰、耐磨目的。还有大量用于作为电磁波干扰的屏蔽(EMI Shielding)。美国 B. Chuba 预计化学镀 Cu、Ni 用于电磁波干扰的屏幕的销售额将从 1988 年的 2600 万美元上升到 1993 年的 9300 万美元。目前

化学镀 Ni 工艺从长寿命到自动控制和补加都达到了相当高的水平。居于领先地位的有美国 MacDerMid-ELNIO 公司, M & T 公司, Enthone-OMI 公司, 日本的 Kanigen(株)、上村工业(株)、奥野制药工业(株), 德国的 Blasberg 等, 他们之间的竞争也相当激烈。

化学镀铜的研究是始于 1955 年的 A. E. Oahill, 初始阶段化学镀铜的溶液的稳定性还很差。现在, 化学镀铜的溶液可以达到一年内连续使用, 只需要补充和调整, 因而在印制电路板, 塑料电镀等生产中大量使用, 其他如钴, 金, 银, 钯的化学镀工艺也得到开发和应用, 目前工业化应用的化学镀的种类与还原剂见表 1。

表 1

化学镀的种类	还原剂
Ni	NaH ₂ PO ₂ , DMAB*, KBH ₄ , N ₂ H ₄
Co	NaH ₂ PO ₂ , DMAB, KBH ₄ , N ₂ H ₄
Pd	NaH ₂ PO ₂ , Na ₂ HPO ₃
Cu	HCHO, CMAB, KBH ₄
Ag	DMAB, KBH ₄
Au	DMAB, KBH ₄

* DMAB 为二甲基胺硼烷

在化学镀的溶液中由于金属离子与还原剂共同存在, 本身处于热力学的不稳定状态, 因此必须选择使金属离子趋于稳定的络合剂, 防止 pH 值变动的缓冲剂, 防止溶液自然分解的稳定剂等, 否则化学镀将不能正常的进行, 不同于一般的电镀溶液。化学镀工艺之所以近年来获得迅速发展和应用, 是因为化学镀具有下列特点:

- 可以在非金属材料表面沉积镀层, 如玻璃、陶瓷、塑料等。
- 不存在电流分布对电镀的影响, 因而能在复杂形状的零件表面获得厚度均匀的镀层。
- 不需要直流电源, 操作简便。

4. 一定磷含量的化学镀镍层为非晶态合金,具有非磁性、高耐蚀和高耐磨等特性。

(一) 化学镀铜的现状与发展

化学镀铜主要用于作为塑料等非导体表面的金属化方法以及多层印刷线路板的孔金属化。1970年以后化学镀铜的研究主要着眼于镀液的稳定性,镀层的厚度一般在 $1\mu\text{m}$ 以下,进入80年代,着重于镀层的均匀性研究,以及进行高速度、厚镀层的化学镀铜工艺研究,以代替电镀铜,从印制板(PCB)制造采用干膜抗蚀剂等新方法以来,化学镀铜已成为必不可少的工艺,研究的重点转向高速化、高性能化和改善甲醛对环境的污染,研究采用新的还原剂。近年来,多层线路板内层铜箔的粗化处理也采用化学镀铜工艺。

1. 溶液的组成与反应

化学镀铜是靠还原剂的氧化反应而还原三价铜离子,如何控制铜的析出反应是非常重要的,也是考虑溶液组成的主要依据。化学镀铜溶液的基本成分:

铜盐 提供 Cu^{2+} 离子,最常用的是 CuSO_4 ,也可以部分使用溶解度高的 CuOCl_2 ,为了防止 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的过多积累,最好采用EDTA溶解 CuO 制成EDTA-铜盐加入溶液。

络合剂 它使 Cu^{2+} 在碱性镀液稳定地溶解是必要的,作为打底层用的镀液可采用酒石酸盐作络合剂,价格便宜,在低温下使用有较好的操作性能。但作为导电用的厚镀层,多数采用EDTA作为络合剂,EDTA溶液在高温下沉积速度快,并得到性能好的镀层,络合剂的选择还应考虑镀层的结合力与防止 Cu^+ 离子的生成。

还原剂 最常用也最便宜的是甲醛,此外还有乙二醛,次亚磷酸盐,DMAB,肼。好的还原剂应在镀液的温度和pH值高的情况下具有高的还原能力。

pH缓冲剂 还原剂的氧化反应必须有 OH^- 离子存在。过去常用的是 NaOH ,但不同的碱对康尼查罗反应和机械特性的影响大小不同,一般为 $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ 。

稳定剂，影响溶液稳定性的主要原因是由于生成一价铜离子 Cu^+ ，为防止 Cu^+ 离子的生成，可加入 $\alpha\alpha'$ 联吡啶。

表面活性剂 化学镀铜伴随着 H_2 气析出，使镀层引起氢脆而性能下降，为此镀液中必须加入表面活性剂，以降低表面张力，比较有效的是非离子型表面活性剂，国外使用低泡沫的表面活性剂，如PEG-1000。

可获高均匀性镀层的化学镀铜液如下：

CuO	0.81 M
EDTA	0.252 M
P-HCHO	0.2 M
2, 2' 联吡啶($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$)	10mg/l
PEG-1000	100mg/l
pH	12.5
温度	60°C

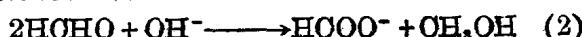
为了使镀层均匀(如印刷线路板的孔金属化)，EDTA/Cu(Ⅱ)的摩尔比应大于8。

化学镀铜的主反应为：



(催化作用：Cu>Ag>Pt>Pd>Ni)

主要副反应为康尼查罗反应

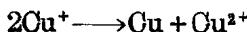


在高温碱性条件下反应(2)的速度比主反应速度高数倍，这个反应不仅使还原剂和 OH^- 离子被消耗，而且甲酸根离子在溶液中积累，造成溶液稳定性和镀层性能下降，为了抑止康尼查罗反应，可采用①KOH 代替 NaOH，②降低甲醛浓度 pH 值和温度，③用 α -氨基酸和甘氨酸与甲醛形成缩合物。

2. 镀液的稳定性

溶液的不稳定原因还由于生成 Cu_2O 的反应：





为了提高溶液的稳定性，可采取以下措施：

(1) 选择络合剂以防止 Cu_2O 的生成

图 1 为采用不同络合剂时的溶解氧含量。

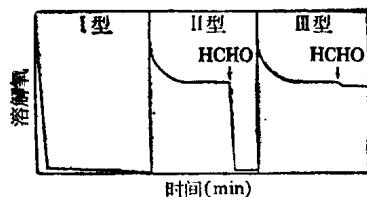


图 1 碱性溶液中含不同络合剂时溶解氧量随时间的变化

I型 乙二胺, 四乙基二胺, 三乙撑四胺, 苯胺, 酒石酸盐

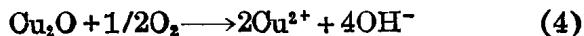
II型 三乙醇胺, 亚硝基氯代乙酸

III型 乙二胺四乙酸 (EDTA), 二乙稀三乙胺五乙酸 (DTPA)

可以看出，采用 EDTA 为络合剂，氧化亚铜 Cu_2O 生成大为减少，镀液使用寿命大大延长。

(2) 使 Cu_2O 氧化

在镀液中打入压缩空气，使溶解氧氧化 Cu_2O 。



但过量的溶解氧会使刚析出的铜镀层表面氧化而不导电，而使镀铜反应停止，为此溶解氧的浓度必须严格控制在 2—4ppm。

(3) 添加稳定剂使 Cu^+ 离子络合

近年来发表的大部分专利均为 Cu^+ 离子的络合剂作稳定剂，目前已公布的稳定剂列于表 2。

3. 低温化学镀铜：日本松下电子工业(株)的老田昌弘等研究了以联吡啶为添加剂的低温镀液，操作温度为 30℃，镀液成分为

CuSO_4	0.017 mol/l
EDTA	0.035 mol/l
HCHO	0.075 mol/l
联吡啶	0.025 g/l

或 $\alpha\alpha'$ 联吡啶 0.025 g/l
 T 30°C
 pH 12.0

表 2 化学镀铜稳定剂的种类及特征

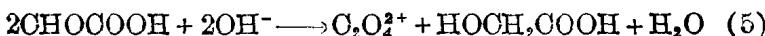
稳定剂名称	特征
1.10 菲酮氯化物 2-2' 联吡啶 2-2' 联咪唑 DNS 苯并喹啉($C_{13}H_9N$)	该类化合物与镀液中的 Cu^+ 离子形成稳定的螯合物从而起稳定剂的作用, 1 ppm 以下即有良好的稳定作用, 浓度过高使镀层出现雾状物, 其中以 2-2 联吡啶效果最佳
(哑噪染料) 双硫腙 二苯卡巴肼 二苯基脲	含 N=N 键的直链偶氮化合物对镀液有稳定剂作用, 高于 5 ppm, 镀层出现雾状
(五元杂环化合物) 吡咯 咪唑 1.2.4 三吡咯 1.2.4 苯并三吡咯	吡咯类化合物是优良的稳定剂, 但浓度在 1 ppm 以上, 镀层呈雾状
(六元杂环) 吡啶 三嗪 烟酸	嗪基吡咯对镀液的稳定作用较小, 但镀层出现雾状的倾向也小, 烟酸是较实用的稳定剂, 得到的镀层较细微
(硫脲类) 硫脲, 红氨酸	这类化合物含 NH ₂ 基, 另生成黑膜覆盖在表面, 少量加入有稳定作用
四甲基硫脲	使镀液稳定, 镀层结晶细微
噻吩, 2-巯基苯并噻唑 (2-MBT) 噻唑, 硫甙	2-MBT 在高浓度时有良好的稳定作用, 10 ppm 以上使沉积速度下降 5 ppm 以上, 镀层有褐色斑点
NaCN	氰化物与 Cu^+ 离子形成稳定络合物, 所以是优良的稳定剂, 并使镀层光亮, 但 1 ppm 即使沉积速度下降
N-亚硝基 β 苯胲胺 lynaike 盐 安息香肟	它与 Cu^+ 离子发生反应, 1 ppm 以上对镀液起稳定剂作用, 10 ppm 以上镀层结晶细末, 但有偏红色调, 沉积速度下降

4. 取代甲醛的新还原剂

目前常用的化学镀 Cu 还原剂甲醛，有强烈臭味，对人体有恶劣影响，为此各国均着重研究甲醛的替代还原剂，较成功的有下面两种镀液。

(1) 乙醛酸镀液

用乙醛酸(CHOCOOH)作为还原剂的化学镀铜液与甲醛溶液的析出电位大致相同(+1.01V)，但沉积速度是后者的2倍。该溶液在高温和高碱性条件下的康尼查罗反应为：



反应结果生成草酸根离子和羟基乙酸，由于草酸根离子的溶解度低，容易生成白色结晶而除去，乙醛酸溶液由于优异的均匀沉积性，很适合于穿孔电镀，镀液成分如下：

CuSO_4	0.03 mol/l
EDTA·4H	0.25 mol/l
乙醛酸(Glyoxylic Acid)	0.20 mol/l
2,2'联吡啶	10 mg/l
pH	12.5
温度	60°C
溶解氧	保持 3mg/l(连续通空气)
沉积速度	4 μm/h(60°C) 6 μm/h(70°C)

(2) 次亚磷酸盐镀液

金属对次亚磷酸盐的阳极氧化反应的催化活性，依次序减低 $\text{Au} > \text{Ni} > \text{Oo} > \text{Pt} > \text{Cu}$ 。为此在镀液中加入少量的 Ni^{2+} 离子作为促进剂，使 Ni 与 Cu 共沉积而提高沉积铜的催化活性，随着溶液中 Ni^{2+} 离子增加，Ni 的共沉积也增加，使镀层的电阻增加， Cu^{2+} 离子的络合剂采用柠檬酸、酒石酸或苹果酸，类似于化学镀镍溶液。

5. 镀液的自动管理

近年来化学镀铜溶液的自动分析与自动管理已经在工业中大量应用，大大地提高了的化学镀铜的工艺水平，国外已有提供自动管理装置的商品，国内哈尔滨工业大学也进行了研制。这种装置