

表面处理技术丛书

化学镀技术

四川科学技术出版社

4.44

表面处理技术丛书之六

化学镀技术

伍学高 李铭华 黄渭成 编著

四川科学技术出版社

一九八五年·成都

责任编辑：崔泽海
封面设计：潘令宇
技术设计：盛寄萍

• 表面处理技术丛书 •

化学镀技术 伍学高 李铭华 黄渭成 编著

四川科学技术出版社出版 (成都盐道街三号)
四川省新华书店发行 自贡新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张 10.75 字数 279 千
1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷
印数：1—5800 册

书号：15298·93

定价：2.70 元

序

科学技术是生产力。经济建设必需依靠科学技术、科学技术必需面向经济建设，这是我国科学技术发展的新方针。在贯彻执行这条新方针中，推广和发展新技术、新工艺是一个重要的方面。现在摆在我们面前的这一套《表面处理技术丛书》，正是介绍和推广电镀技术的好书，我们非常乐意向读者推荐。因为，我们相信在贯彻科学技术发展方针的过程中，它定将发挥其应有的作用。

我们知道，电镀已有一百多年的历史。它是一个电化学的过程，是用电解的方法在金属、非金属基体上沉积所需金属或合金层的过程，是进行装饰保护及获得某些新的性能的一种电化学加工技术。近代已从金属的表面处理，发展到能在非金属如塑料表面镀上金属镀层。同时，还可提高金属表面的光洁度、光亮度，获得有保护作用的金属氧化层，用电沉积方法制造工件等等。现在，电解沉积已由沉积金属发展到沉积金属和非金属复合层。电镀的含义也在不断发展和延伸。它广泛应用于机械、仪器仪表、电子、轻工、交通运输和国防工业等各生产部门。对于提高产品质量、装饰美化产品外观、增强产品抗腐蚀能力、延长产品的使用寿命等，都有着很重要的作用。

电镀这门技术、涉及到物理、化学、机械、电工等多种学科，本身又包含一系列的工艺过程。同时，电镀又是产生有害废水、废气和废渣的工业生产，对环境产生严重的污染。因此，一方面需要不断提高电镀质量，另一方面又要保护环境，给子孙后代造福。这就对从事电镀工作的人员提出了愈来愈高的要求，要求他们不断提高科学技术水平，不断革新技术、推广采用先进技术，消除污染，减轻劳动强度，提高劳动生产率。因此，普及和

提高电镀技术知识，是有重大的现实意义的。

为了推广电镀技术，1973年在成都市科学技术委员会的领导下，由成都地区电镀技术协作组（现名成都表面处理研究会），组织15个单位的几十名科技人员、大专院校教师和工人，编写并由四川人民出版社出版了《电镀技术》一书。这本书总结了从事电镀技术职工几十年的经验，介绍了先进的无氰、低铬电镀新工艺，内容较全面，文字通俗易懂，颇受读者欢迎。1982年又进行了部分修订再版。这是《表面处理技术丛书》的第一本。1979年编写出版了《高速电镀》，1983年编写出版了《塑料电镀技术》，1984年编写出版了《商标铭牌设计与制作》，《电镀三废处理》，因此，这套“丛书”已经出版的，受到读者普遍欢迎，并已作为短期培训班教材。

四川科学技术出版社决定编辑出版的这套《电镀技术丛书》暂定十二本，它们是：《电镀基础知识》、《实用电镀工艺》、《高速电镀》、《塑料电镀技术》、《铭牌设计与制作》、《化学镀技术》、《电铸》、《铝及铝合金表面处理》、《电镀设备》、《电镀三废处理》、《电镀液性能测试》和《电镀层性能测试》，作为职工技术培训读物。这套“丛书”的作者们，都是我省从事电镀技术生产和教学工作多年的教师和工程技术人员，他们在生产、教学任务繁忙的情况下，挤出时间，把自己的经验和知识写成书，无保留地贡献出来，适应当前培训电镀技术人员的需要，为四化建设服务，四川科技出版社的编辑同志为这套丛书的出版花了不少心血，做了大量工作，我在这里深致谢意。

我相信，这套丛书的出版，一定会对电镀技术的推广应用、对电镀职工的技术培训、为四化建设作出应有的贡献。

四川省科普创作协会理事长

周 孟 璞

1983年8月于成都

目 录

第一章 概述	1
第二章 化学镀铜	7
第一节 化学镀铜溶液	8
第二节 化学镀铜的反应机理	36
第三节 化学镀铜液的稳定性	45
第四节 化学镀铜层的性质	71
第三章 化学镀镍	82
第一节 化学镀镍溶液	82
第二节 化学镀镍的反应机理	106
第三节 化学镀镍液的稳定性	114
第四节 化学镀镍层的性质	139
第四章 化学镀钴	166
第一节 化学镀钴溶液	166
第二节 镀钴液的稳定性	175
第三节 化学镀钴层的性能	177
第五章 化学镀贵金属	184
第一节 化学镀银	184
第二节 化学镀金	198
第三节 化学镀其它贵金属	206
第四节 化学镀贵金属合金	209
第六章 化学镀其它金属	212
第一节 化学镀铬	212

第二节	化学镀铁	216
第三节	化学镀锡	216
第四节	化学镀钢	221
第七章	化学镀镍基合金	225
第一节	化学镀镍—钴合金	225
第二节	化学镀镍—钴—磷合金	227
第三节	化学镀镍—铁—磷合金	235
第四节	化学镀镍—钨—磷合金	238
第五节	化学镀镍—其它金属—磷合金	242
第六节	化学镀镍—其它金属—硼合金	248
第八章	化学镀钴基合金	258
第一节	化学镀钴—铁—磷合金	258
第二节	化学镀钴—钨—磷合金	262
第三节	化学镀钴—锌—磷合金	265
第四节	化学镀钴—镍—磷合金	270
第五节	化学镀钴—镍—钨—磷合金	276
第六节	化学镀钴—其它金属—磷合金	280
第九章	化学复合镀	284
第十章	浸镀	290
第十一章	化学镀工艺	300
第一节	金属化学镀	300
第二节	塑料件的化学镀	309
第三节	其它非金属的化学镀	318
第四节	常见故障及其排除方法	324
第五节	镀层质量检验	328
第六节	不良镀层的退除	329
附录一	金属电极反应的可逆电位	333
附录二	还原剂的氧化反应的可逆电位	335

第一章 概 述

电镀系利用外电流，使溶液中的金属离子，在阴极上还原成相应的金属。

化学镀是指没有外电流通过，利用还原剂将溶液中的金属离子化学还原在呈催化活性的物体表面，使之形成金属镀层，故亦称不通电镀（*Electroless Plating*）。目前，美国材料试验协会（ASTM B—374）已推荐用自催化镀（*Autocatalytic Plating*）代替化学镀或不通电镀，其确切定义是，在金属或合金层的催化作用下，用控制的化学还原所进行金属的沉积。由于国内普遍称化学镀，故本书仍采用这一名称。

化学镀与浸镀不同。浸镀是一种无需添加还原剂的一种化学置换镀。它仅限于镀上去的金属要比工件金属电位正，而且这种置换镀层是相当薄的，因一旦工件表面全部被置换层覆盖，反应也就停止。基于浸镀也是一种不通外电流的氧化还原作用来沉积金属的方法，故本书亦将专列一章介绍给读者。

一、化学镀的发展简史

1845年，Wurtz首先注意到了次磷酸盐的还原机理。1916年，Roux使用次磷酸盐的化学镀镍取得第一个美国专利。但以上这些未被重视。直到1944年，美国国家标准局的Brenner和Riddell发现并在1946和1947年发表了研究报告，才真正奠定了化学镀镍的基础。

他们观察到，从含有次磷酸钠的溶液中进行电镀镍时，阴极电流效率大于100%，原来又把次磷酸钠加入电镀镍溶液还原通电，由于化学还原反应提供了所需要的电子，亦能沉积出镍。此后，他们和其他不少的研究者开发出了以次磷酸钠作为还原剂的许多化学镀镍液，到1950年使化学镀镍工艺开始用于工业生产。

六十年代又研究了多种其它的还原剂，用在工业生产的主要是硼氢化物和胺基硼烷。这两类化合物虽然价格较贵，但比次磷酸钠显示了更多的优点。例如，改善了镀液的稳定性，控制容易，操作温度较低（除了节省能源外，对热塑性塑料件化学镀不易变形），尤其重要的是改善了镀层的物理和化学性质。同时，这些还原剂由于其还原能力比次磷酸钠强，例如1克硼氢化物相当于11克次磷酸钠的还原能力，二甲胺基硼烷是次磷酸钠还原能力的8倍，故可以大大减少还原剂的用量。

在研究还原剂的同时，还试验了各种络合剂和添加剂，以提高沉积速率，改善镀液的稳定性和镀层性能，目前已有较多实用的络合剂和添加剂品种。

从化学镀的品种来看，自1944年开发化学镀镍以来，目前已有化学镀钴、铜、银、金、钯、铂，以及化学镀多种合金层和复合镀层。

在化学镀理论的发展过程中，混合电位理论以及通过稳定电位和电位—时间曲线测定等手段，有助于络合剂、还原剂和添加剂的选择；判断最大沉积速率和金属能否出现“催化活性”等。

在操作设备方面，出现了不少自动化操作系统，即自动分析、自动补充药液、自动调整pH值、自动控温、自动过滤、自动连续再生和废水处理，以及防止镀液自发分解的阳极保护装置等。

二、化学镀的特点

1. 镀层厚度均匀

不管零件形状如何复杂，化学镀液的分散能力都能接近

100%，无明显边缘效应，故能使具有锐角、锐边的零件以及平板件上的各点厚度基本一致。此外，在深孔、盲孔件、腔体件的内表面，也能得到与外表面同样厚度的镀层。因而，对有尺寸精度要求的零件进行化学镀特别有利。

2. 镀层外观良好

大部分化学镀层晶粒细、致密、无孔、呈半光亮或光亮的外观，因而比电镀层更耐腐蚀，可作离子扩散的阻挡层。

3. 无需电解设备及附件

由于化学镀不在直流电场中进行，故不需直流电流、极棒等设备、附件，操作时只要把零件浸入镀液内或把镀液喷到零件上即可，同时不要复杂的挂具。这对设计和工艺操作都带来很大的方便。设计人员可以在同一零件上设计有绝缘的部位，工艺操作人员也无需加电连接，均可在所需部位镀出合乎要求的镀层。

4. 能在非金属上沉积

非导体（塑料、玻璃、陶瓷等）经特殊前处理后，可直接进行化学镀，获得很薄的镀层后，才能用电镀加厚镀层。

某些镀层具有独特的化学、机械或磁性能。

三、化学镀的用途

由于化学镀的特性，使它在工业中获得广泛的应用，特别是电子工业的迅速发展，为化学镀开拓了广阔的市场。

化学镀镍是化学镀中应用得最广泛的方法（见表1—1），故它的研究和发展要比其它金属快。

利用上述特性，在电子工业中可用于磁带（在聚酯薄膜上化学镀镍—钴）、磁鼓、半导体接触件（真空镀铝—薄化学镍层—烧结—化学镀镍—化学镀金）的制造。同时，化学镀镍层可用作电磁屏蔽、扁平组件封装（在铝的氧化物上先敷一层钼—活化—化学镀镍—烧结—化学镀镍—化学镀金），玻璃与金属封接（利用化学镀镍的润滑性），接线柱、框架引线的焊接层，波导、电

表1—1

为获得镀层特殊性能最合适的化学镀镍体系

要求的性质	最合适的化学镀镍体系	备 注
耐摩 耐蚀	镍—磷，酸性溶液 1. 镍—磷，酸性溶液 2. 多元合金：镍—锡—磷， 镍—锡—硼，镍—钨—磷 镍—钨—硼，镍—钨—锡—磷 镍—钨—锡—硼，镍—铜—磷	使用时，根据经济性质来选择， 硼还原系统价格高五倍
硬度	1. 镍—磷，酸性溶液 2. 若不能热处理，可用镍—硼 ($I \geq 3\%$) 镍—磷，酸性溶液—要求较高含磷量	镀层经热处理
润滑 可焊	1. 镍—硼 ($B < 1\%$) 2. 多元合金	
磁性(记忆装置)	1. 镍—钴—磷 2. 镍—钴—硼 3. 钴—磷 4. 镍—钴—铁—磷 多元合金 镍—硼 $B \leq 0.3\%$	比电阻约 $5.8 \sim 6.0 \mu\Omega/\text{Cm}/\text{Cm}^2$
非磁性 电导 电阻	1. 镍—磷 2. 某些多元合金	高的含磷量
二极管压焊	镍—硼 ($B < 1\%$) 镍—硼 ($B = 1 \sim 3\%$)	
代金镀层	1. 镍—硼 ($B = 0.1 \sim 0.3\%$) ($B = 0.5 \sim 1\%$) 2. 磷或硼的多元合金 (P 和 B 均应低于 0.5%)	用于焊接 用于接触件

气腔体的镀层，铝、铍、镁件电镀前的底层以及在铜（或锌）上

镀金前先镀一薄层（约 $3\mu\text{m}$ ）的化学镀镍层可防止铜扩散到面上的金属层等。

此外，它可用于储放各种腐蚀铜板的溶液的槽车内部；在火箭与导弹喷气发动机、石油精炼、石油产品容器、核燃料与热交换器等方面也可广泛应用；用于泵、压缩机或类似的机械零件，可以延长使用寿命；铝上镀镍以提高焊接性能；其它，在铜焊不锈钢、减少转动部分的磨耗、防止不锈钢与钛合金的应力腐蚀、不同铬合金轴承钢与铝合金的接合上，都可使用化学镀镍层来加以改善。

化学镀铜的重要性仅次于化学镀镍，在电子工业中用途最广。用化学镀铜使活化的非导体表面导电后，制造通孔的双面或多层印制线路板，可使环氧和酚醛塑料波导、腔体或其它塑料件金属化后电镀。此外，可作雷达反射器，同轴电缆射频屏蔽、天线罩、底板屏蔽和热辐射用。

化学镀铜层由于不耐腐蚀，外观较差，故不适用于装饰面层，只能作底层。

化学镀钴的镀液较多，但实际应用不多，往往是为了改进导磁镀层的需要，多使用钴合金化学镀。

化学镀银是较老的工艺，曾广泛用于制镜（目前多为真空镀铝所取代），其它的用途也较少。严格来说，过去的化学镀银液不能算真正的化学镀银液，因为银对很多还原剂来说不是催化剂，所以很多镀银液不是自动催化的。为此，在催化表面上镀银后，再要沉积银就只能提高还原电位，以致镀液很快分解，所以镀银液只能用一次，也不能得到原镀层。后来，各国电镀工作者研究了不少方法，以提高镀液的稳定性，但总的来说不如上述几种有效。

化学镀金层由于耐蚀、耐磨、导电性好，而被用于电子工业的印制线路板插脚、集成线路的框架引线、继电器的防腐导电面和接点等场合。此外，还用于首饰等装饰品上。

化学镀钯主要是用于电触头、针、装饰件等零件，钯镀层具有纯度高，延性、结合力好的特点。

化学镀锡或铅合金主要是提高可焊性。

化学镀铬主要是针对电镀铬液的分散能力、深镀能力差等缺陷而进行研究的，但目前仅限于实验室，尚未在工业上使用。

第二章 化学镀铜

铜的化学符号Cu，原子序数29，原子量63.54，比重8.93，熔点1083℃，沸点2360℃，铜的标准电位 $\varphi^{\circ}\text{Cu}^{+}/\text{Cu} = 0.52$ 伏， $\varphi^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.334$ 伏。

铜的原子结构可表示成 $3d^{10}4s^1$ 。虽然看来3d轨道上不存在空穴，但实际上不是这样的。由于3d能带与4s能带发生重叠，其部分d电子将转入4s能带中，致使d轨道中的电子不饱和而形成空穴。从Cu的d%看出（Cu d% = 36%），Cu原子的成键能力（即自催化）是强的，因此可实现化学镀铜。

实践证明，铜、镍等过渡金属及其化合物在工业上已广泛作为催化剂。这种特有的性质与其原子的d轨道紧密联系着。Pauling研究金属化学键时，对过渡金属曾建议3d轨道百分数概念，后来这种概念用到催化，总结催化活性规律，得到一些结果

表2—1 过渡金属的 d%

ⅠB	ⅡB	ⅢB	ⅣB	ⅤB	Ⅵ ₁ B	Ⅵ ₂ B	Ⅵ ₃ B	ⅠB
Sc 20	Ti 27	V 35	Cr 39	Mn 40.1	Fe 39.7	Co 39.5	Ni 40	Cu 36
Y 19	Zr 31	Nb 39	Mo 43	Tc 46	Ru 50	Rh 50	Pd 46	Ag 36
La 19	Hf 29	Ta 39	W 43	Re 46	Os 49	Ir 49	Pt 44	Au —

(见表2—1)。

利用金属薄膜或金属以 SiO_2 为载体做催化剂，测定乙烯加氢的反应速度常数 k 作为活性的标准，结果列于表2—2。

表2—2 乙烯加氢的 $\lg K$ (令 $\lg K(Rn) = 0$ 为标准)

体 系	W	Cr	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Iv	Pt	Cu
金属薄层(℃)	-4.0	-4.2	-3.0	—	-2.6	—	0	-0.8	—	-1.65	—
金属在 SiO_2 载体 上(℃)	—	—	-3.4	-2.1	-1.5	-0.3	0	-0.9	-2.0	-1.5	-4.1

由此可见，自催化与 $d\%$ 有一定关系，并进一步说明了铜的化学镀比镍要容易些。

化学镀铜层一般很薄(0.1~0.5微米)，外观呈粉红色，较柔软，延展性好，导热、导电性强，所以不能作为装饰和防护层。通常用作非金属、印制板孔金属化等电镀加厚镀层的导电层。最近几年发展起来的高稳定镀铜液，镀层厚度可达10微米以上。因此，可用作“加成法”制造印制电路板，以及印制板的直接孔金属化，可节省大量的铜。

第一节 化学镀铜溶液

化学镀铜溶液的种类很多：按可镀铜层的厚、薄，分为镀薄铜溶液和镀厚铜溶液；按络合剂的种类，可分为酒石酸盐、EDTA二钠盐、ATMP和混合络合剂等溶液；按使用的还原剂分类，有甲醛、肼、次磷酸二氢钠、硼氢化物及其衍生物等溶液；此外，根据溶液的用途，又可分为塑料金属化、印制板孔金属、印制板全加成法溶液等等。

一、镀液组成及工艺条件

按络合剂种类不同分类，化学镀铜液分为：

(一) 用酒石酸钾钠作络合剂的镀铜液

这种镀铜溶液在工业上使用得最早，也最普遍。根据还原剂的种类又可分为：

1. 用甲醛作还原剂

(1) 普通化学镀铜液 这类化学镀铜液的配方很多，表2-3列出了几种典型的镀液配方。

表2-3 普通化学镀铜液组成及工艺条件(克/升)

溶液组成和 工艺条件	分 子 式	1*	2*	3*	4*	5*
硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	10	7	10	5
酒石酸钾钠	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	50	22.5	25	22
氢氧化钠	NaOH	7	10	4.5	15	8~15
碳酸钠	Na_2CO_3	—	—	2.1	—	—
氯化镍	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	2	—	2
甲醛*	HCHO	10	10	25.5	5~8	8~12
pH		12.8	12.9	12.5	12.5~13	12.5
温度(℃)		15~25	15~25	15~25	15~25	15~25
时间(分)		20~30	20~30	20~30	20~30	20~30

* 甲醛为36~40%的水溶液，单位毫升

1* 配方比较稳定，主要用于非金属化学镀。

2* 配方主要用于孔金属化，溶液稳定性差，若甲醛含量低，诱导时间增长，将会影响镀层质量。

3* 配方加入少量镍盐是为了提高化学镀铜层的结合力，适宜于塑料电镀前的化学镀。

4*、5* 是国内部分塑料电镀厂家从生产中总结出的配方，多用于ABS塑料化学镀。

(2) 稳定性好的化学镀铜液 在普通的化学镀铜液中加入稳定剂，可提高溶液的稳定性，典型配方见表2-4。

1* 配方添加了硫代硫酸盐，可使溶液的稳定时间从2小时增至80小时，

表2-4 稳定性好的化学镀铜液配方(克/升)

溶 液 组 成	分 子 式	1*	2*	3*	4*	5*	6*
硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18	25~30	35~70	10	5	10
酒石酸钾钠	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	85	150~170	170~200	16	150	24
氢氧化钠	NaOH	25	40~50	50~75	16	30	24
碳酸钠	Na_2CO_3	40	25~30	—	—	20	—
甲醛(37~40%)*	HCHO	100	20~25	20~30	8	100	12
稳定剂** (毫克/升)		(1)19 (2)3	(1)2~3 (2)5~10	(3)1~10	(4)5	(5)10	(6)3

：毫升/升，4、6*为聚甲醛

** 稳定剂为1*、2*用 (1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2) 乙醇， (3) 2-乙基二硫代氨基甲酸钠， (4) 硫氰酸盐， (5) 联噻咪， (6) 硒代氨基乙酸。