

实用电镀技术丛书

中国表面工程协会电镀分会组织编写

化学镀实用技术

李 宁 主编
屠振密 主审



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

实 用 电 镀 技 术 丛 书

中国表面工程协会电镀分会组织编写

化学镀实用技术

李 宁 主 编

屠振密 主 审

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学镀实用技术/李宁主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.10

(实用电镀技术丛书)

ISBN 7-5025-4857-2

I. 化… II. 李… III. 镀层-技术 IV. TQ153.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 093687 号

实用电镀技术丛书
中国表面工程协会电镀分会组织编写

化学镀实用技术

李 宁 主编

屠振密 主审

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: //www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 18½ 字数 494 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4857-2/TQ·1844

定价: 42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《实用电镀技术丛书》编委会

主 任 郭鹤桐 胡铁骑

副主任 姚素薇 屠振密

委 员 (以姓氏笔画为序)

冯绍彬 郑州轻工业学院

向 荣 西安电镀协会

李 宁 哈尔滨工业大学

张允诚 北京电镀学会

张立茗 武汉材料保护研究所

张宏祥 天津大学

张景双 哈尔滨工业大学

姚素薇 天津大学

胡如南 北京航空航天大学

胡铁骑 武汉材料保护研究所

徐红娣 武汉材料保护研究所

秦宝兴 上海电镀协会

袁国伟 广州市二轻研究所

郭鹤桐 天津大学

屠振密 哈尔滨工业大学

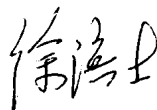
序 言

电镀（包括一些与液相中化学表面成膜反应有关的过程）既能赋予各种金属和非金属器件美丽的外观和优异的耐腐蚀性能、耐磨损性能，又能使器件表面获得多种特殊的功能，使之成为新型的功能材料，甚至还可作为形成某些金属基复合结构材料的手段。因此，电镀在各工业生产部门中应用范围之广，实属罕见。改革开放以来，随着信息、电子、航空、航天、能源、核工业等高新技术领域的飞速发展，中国的电镀技术也取得了大量的令人瞩目的新成就。在当前，新产品、新思路、新目标不断被提出，新工艺、新设备、新材料源源被开发，特别是在我国加入 WTO 后，我国的机电产品和电镀行业更是面临着前所未有的机遇和挑战。为了更好地为我国的经济建设服务，中国表面工程协会电镀分会特地组织国内一些从事电镀教学与科研的专家、学者以及富有实践经验的高级工程技术人员，联合编写了《实用电镀技术丛书》，以期为电镀企业提升质量、提高效率、降低成本、革新技术、解决难题提供有益的帮助，并供有关的科研人员及大专院校师生在工作学习中参考。

本套丛书包括《实用电镀添加剂》、《现代功能性镀层》、《防护装饰性镀层》、《电镀溶液与镀层性能测试》、《电镀溶液分析技术》、《电镀设备的设计与选用》、《电镀清洁生产工艺》、《化学镀实用技术》等分册。编写过程中，编写人员坚持以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂、保护环境”为主导思想，精益求精，力求丛书内容能满足广大读者的需求。通过作者的辛勤劳动和创新构思，本套丛书将以新颖的内容、实用

的技术、准确的论述和完整的资料，奉献给广大读者，为新世纪我国电镀事业的发展做出新贡献。

中国工程院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to read '徐海士' (Xu Haisi), written in a cursive style.

2003 年 2 月

前 言

近年来化学镀技术在表面处理行业中所占的地位在不断地上升,在石油工业、电子工业、机械工业、航空航天工业等各行各业都有着越来越广泛的应用。例如在印刷电路板中的通孔化学镀铜、触点上的化学镀钎料镀层、铝硬盘上的化学镀镍、高磁密度记录元件上的化学镀钴-磷合金镀层、集成电路中的微凸点、倒置后封装技术中所采用的焊点下金属化层等等。此外,由于化学镀镍层有着优异的均镀能力、高硬度、高耐蚀性等优点,在机械工业与化工行业均有着广泛的应用。

随着化学镀技术的日趋完善,许多国家都先后出版了化学镀方面的专著。我国20世纪70年代出版了周荣廷编写的《化学镀镍》一书;20世纪80年代在成都电镀协会出版的电镀技术丛书中包含了由黄谓成、李铭华编著的《化学镀技术》;20世纪90年代罗守福等人翻译出版了沃尔夫冈·里德尔著的《化学镀镍》;2000年出版了姜小霞、沈伟编著的《化学镀理论与实践》,李宁、袁国伟、黎德育编著的《化学镀镍理论与技术》。不仅如此,近20年来出版的各种表面技术著作与手册中都有一定量的篇幅介绍化学镀技术。

本书由李宁教授主编,屠振密教授主审。全书共分为十六章,李宁编著了第一至五、十一、十二、十五章;黎德育参编了第四至八章;屠振密编著了第十一、十六章;李铭华编著了第九、十、十三、十四章;袁国伟参编了第二、五、七章;李铭华对全书进行了第一遍校对。

在配方的设计、药品的选择、镀液配制、镀液的调整与维护等方面,书中的部分章节体现了笔者多年来的实际操作经验和部分科研成果,比较详细地阐述了化学镀镍反应的热力学与动力学、化学镀镍的工艺及其镀液的维护、化学镀镍的设备、多元合金镍基化学

镀以及化学复合镀、废水处理等方面的内容。

在编撰过程中，编著者参阅和引录了大量的国内外文献资料，谨向原作者致谢，一些主要资料来源列在各章末的“参考文献”中。

在本书的编写过程中，王桂香、邓娟利、陈玲、李平、杜明华等同学都对本书的编写给予了很多的帮助，在此表示深深的感谢。

有必要强调的是，由于化学镀技术诞生得相对较晚，本书参考的有些文献尚处于研究阶段，还未经生产实际的检验。因此书中存在的不完善之处，敬请读者谅解。

由于我们的水平有限，经验亦不甚充足，书中难免疏漏之处，还望读者不吝赐教。

作 者

2003年5月27日于哈尔滨工业大学

内 容 提 要

本书是一本全面介绍化学镀技术的专著。全书共分十六章，主要包括：化学镀镍的热力学与动力学、工艺、过程及应用、镀层的结构与性质、镀液的配制、调整与维护；化学镀铜、镀钴、镀铂族金属及其他金属；以及化学镀多元合金、化学复合镀、浸镀、化学镀层质量检验、化学镀车间设计与设备、化学镀废水处理及利用等。

本书在配方的设计，药品的选择，镀液的配制、调整、维护等方面体现了作者多年的实际操作经验和部分科研成果。本书内容翔实、实用性强，可供从事化学镀工程应用的工程技术人员和实际操作人员参考使用。

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 概述	1
第二节 化学镀技术的发展	1
一、化学镀镍	1
二、化学镀铜	6
三、化学镀锡	10
四、化学镀钴	11
五、化学镀贵金属	11
六、复合化学镀	14
第三节 化学镀最近研究	18
一、激光增强化学镀	18
二、粉末化学镀	19
三、低磷化学镀	20
四、化学镀在微电子领域中的应用	22
五、化学镀的发展趋势	24
参考文献	24
第二章 化学镀镍的热力学与动力学	28
第一节 化学镀镍反应的特点	28
第二节 化学镀镍基合金反应的热力学可能性	30
一、镍-水体系的电位-pH 值图	30
二、磷-水体系的电位-pH 值图	33
三、镍-磷与镍-水体系电位-pH 值图的叠加	34
四、镍基三元合金共沉积的还原可能性	35
五、通过标准电极电位判断还原可能性	37
六、各种还原剂的反应路径和反应能量	39
第三节 化学镀镍基合金反应的动力学	43
一、化学镀镍速度方程	44

二、用混合电位理论计算化学镀镍速度	47
三、金属的催化活性	50
第四节 化学镀镍机理的几种假说	52
一、以次磷酸为还原剂的镍磷共沉积机理	52
二、以硼氢化钠和二甲胺硼烷为还原剂的镍磷共沉积机理	55
三、统一机理	55
参考文献	56
第三章 化学镀镍工艺	57
第一节 化学镀镍前处理工艺	57
一、除油	58
二、酸洗	61
三、弱侵蚀	63
四、典型工艺流程	64
第二节 化学镀镍工艺	64
一、以次磷酸盐为还原剂的酸性化学镀镍液	65
二、以次磷酸盐为还原剂的碱性化学镀镍液	92
三、以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍液	100
四、以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍液	104
五、以肼为还原剂的化学镀镍液	106
第三节 化学镀镍后处理工艺	109
一、钝化	110
二、化学镀镍层的黑化处理	112
三、化学镀镍层上的电镀	114
第四节 故障的排除及不良镀层的退除	115
一、化学镀镍的故障排除	115
二、不良镀层的退除	117
参考文献	118
第四章 各种基体上化学镀镍的过程及其应用	119
第一节 金属上的化学镀镍及其应用	119
一、化学镀镍在钢铁件上的应用	119
二、铝及铝合金上化学镀镍	119
三、镁及镁合金上化学镀镍	129
四、钛合金上化学镀镍	131

五、铜及铜合金上化学镀镍	133
六、铝上化学镀镍	133
第二节 非金属上的化学镀镍及其应用	134
一、塑料上的化学镀镍及其应用	135
二、陶瓷上化学镀镍及其应用	151
三、硅上化学镀镍进行微小图形布线	155
第三节 粉体上的化学镀镍	159
第四节 纤维以及纤维布上化学镀镍	166
一、聚丙烯纤维上化学镀镍	166
二、光纤维上化学镀镍	168
三、碳纤维上化学镀镍	170
四、石墨纤维上化学镀镍	170
参考文献	172
第五章 化学镀镍层的结构与性质	175
第一节 概述	175
第二节 化学镀镍层的组织结构	176
一、化学镀镍层的晶体结构	176
二、化学镀镍层的微观结构	177
三、热处理对镀层结构的影响	179
第三节 化学镀镍层的一般性质	182
一、外观	182
二、厚度及其均匀性	183
三、结合力	184
四、电化学行为	186
五、密度	187
六、热性能	187
七、内应力	189
八、力学性能	191
九、硬度	191
十、塑性	198
第四节 化学镀镍层的耐蚀性	199
一、耐化学腐蚀性	202
二、耐色变性	205

三、耐高温腐蚀性	205
四、孔隙率与防护性能的关系	206
五、基体状态对耐蚀性的影响	208
六、热处理对耐蚀性的影响	209
第五节 化学镀镍层的耐磨性	209
一、影响化学镀镍层耐磨性的因素	209
二、与其他耐磨镀层的比较	212
第六节 化学镀镍层的电磁性质	213
一、电性质	213
二、磁性质	215
参考文献	217
第六章 化学镀镍液的配制调整与维护	220
第一节 化学镀镍液的配制	220
一、用次磷酸盐作还原剂的一步法酸性镀液的配制	220
二、以次磷酸钠作为还原剂的镀液配制与补加	221
三、用次磷酸盐作还原剂的碱性镀液的配制	224
四、以硼氢化钠、氨基硼烷、肼作为还原剂的化学镀镍液的 配制	225
第二节 化学镀镍液的调整与维护	226
一、化学镀镍液稳定性的研究	226
二、化学镀镍液的调整与维护	228
三、化学镀镍液的自动调整	234
四、关于延长化学镀镍液寿命的问题	238
参考文献	243
第七章 化学镀铜	245
第一节 概述	245
第二节 化学镀铜的反应机理	245
一、化学镀铜的热力学	246
二、化学镀铜的机理	248
第三节 化学镀铜工艺	252
一、以甲醛为还原剂的化学镀铜	252
二、以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜工艺	262
三、其他种类还原剂的化学镀铜工艺	267

第四节 化学镀铜层性质	269
一、热处理对镀层延展性的影响	270
二、各种添加剂对镀层延展性的影响	271
三、操作条件对镀层延展性的影响	273
第五节 化学镀铜的应用	273
一、化学镀铜在印制板的应用	273
二、印制板上化学镀铜前处理工艺	277
三、化学镀铜的其他应用	280
第六节 化学镀铜液维护与故障排除	282
一、影响镀液稳定性的主要因素	282
二、稳定化学镀铜液的主要方法	283
三、化学镀铜的维护	284
四、化学镀铜工艺的常见缺陷及排除方法	285
参考文献	287
第八章 化学镀钴	289
第一节 概述	289
第二节 化学镀钴工艺	289
一、以次磷酸钠作为还原剂的化学镀钴工艺	290
二、以其他作为还原剂的化学镀钴工艺	294
第三节 化学镀钴结构与性能	295
第四节 在特殊基体上化学镀钴	297
一、玻璃基材上的化学镀 Co-P 磁性膜	297
二、在碳纳米管上化学镀钴	302
三、Ni(OH) ₂ 电极上化学镀钴	304
参考文献	305
第九章 化学镀铂族金属	306
第一节 概述	306
第二节 化学镀钯	307
一、以次磷酸盐、亚磷酸盐、磷酸盐作还原剂的电位-pH 值图	307
二、以次磷酸盐作还原剂的化学镀钯	308
三、以亚磷酸盐作还原剂化学镀钯	313
四、以肼作还原剂的化学镀钯	317
五、使用其他还原剂的化学镀钯	318

六、化学镀钯层的新用途	319
第三节 化学镀铂	320
一、化学镀铂溶液组成及操作条件	320
二、溶液配制	321
三、提高镀液稳定性的主要方法	321
第四节 化学镀铑	321
一、化学镀铑溶液组成及操作条件	322
二、溶液配制	322
第五节 化学镀钌	322
参考文献	323
第十章 化学镀其他金属	324
第一节 化学镀铁	324
一、化学镀铁-磷合金	324
二、化学镀铁-硼合金	325
第二节 化学镀锡	327
一、以 $TiCl_3$ 作为还原剂的化学镀锡	328
二、利用歧化反应的化学镀锡	332
第三节 化学镀铅	339
一、溶液配置	339
二、工艺条件及溶液组成对析出速度影响	340
第四节 化学镀金	342
一、硼氢化钾化学镀金液和二甲胺硼烷化学镀金液	342
二、关于其他还原剂的氰化物化学镀金液	348
三、非氰化物镀金液	349
第五节 化学镀银	353
参考文献	356
第十一章 化学镀多元合金	357
第一节 化学镀镍-磷基多元合金	357
一、化学镀 Ni-Fe-P 和 Ni-Fe-P-B 合金	358
二、化学镀 Ni-Co-P 合金	362
三、化学镀 Ni-Cu-P 合金	366
四、化学镀 Ni-Mo-P 合金	370
五、化学镀 Ni-W-P 合金	373

六、化学镀 Ni-Sn-P 合金	379
七、化学镀 Ni-Cr-P 合金	382
八、化学镀 Ni-Zn-P 和 Ni-Re-P 合金	385
九、化学镀 Ni-Pd-P 合金	387
十、化学镀 Ni-P-B 合金	389
第二节 化学镀镍-硼基多元合金	390
一、化学镀 Ni-Fe-B 合金	391
二、化学镀 Ni-Co-B 合金	392
三、化学镀 Ni-Sn-B 合金	393
四、化学镀 Ni-Mo-B 合金和 Ni-W-B 合金	394
五、化学镀 Ni-Zn-B 合金和 Ni-Re-B 合金	396
第三节 化学镀钴-磷基多元合金	397
一、化学镀 Co-Ni-P 和 Co-Ni-W-P 合金	397
二、化学镀 Co-Fe-P 合金	404
三、化学镀 Co-W-P 合金	405
四、化学镀 Co-Zn-P 合金	406
五、化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金	407
第四节 化学镀钴-硼基多元合金	408
第五节 化学镀铁-硼基多元合金	409
一、化学镀 Fe-P、Fe-Sn-B 和 Fe-Ni-P-B 合金	409
二、化学镀 Fe-Mo-B、Fe-W-B 和 Fe-W-Mo-B 合金	411
第六节 化学镀锌-镍-磷三元合金	412
第七节 化学镀其他二元合金	412
一、化学镀贵金属与硼的合金	412
二、化学镀锡基二元合金	413
第八节 化学镀 Cr-P、Fe-P 和 Ag-W 二元合金	421
参考文献	422
第十二章 化学复合镀	425
第一节 化学复合镀原理与实验装置	426
第二节 化学复合镀层的分类	429
第三节 自润滑化学复合镀镍层	430
一、化学复合镀 Ni-P/PTFE	431
二、化学复合镀 Ni-P/(CF) _n	436

三、化学复合镀 Ni-Cu-P/PTFE	437
四、化学复合镀 Ni-P/CaF ₂	439
第四节 耐磨化学复合镀镍层	443
一、化学复合镀 Ni-P/SiC	443
二、化学复合镀 Ni-P/Al ₂ O ₃	447
三、化学复合镀 Ni-P/Si ₃ N ₄	450
四、化学复合镀 Ni-Cu-P/Al ₂ O ₃	452
第五节 其他化学复合镀层	454
一、化学复合镀 Ni-P/TiN	454
二、化学复合镀 Ni-P/NB	455
三、化学复合镀 Ni-P/金刚石	455
四、化学复合镀 Ni-P/绢云母	456
五、化学复合镀 Ni-P/TiO ₂	456
六、化学复合镀 Ni-Co-P/Cr ₂ O ₃ 及 Ni-Co-P/Si ₃ N ₄	457
参考文献	458
第十三章 浸镀	460
第一节 浸镀锌	461
第二节 浸镀镍	462
一、钢铁件浸镀镍	462
二、铜及铜合金件浸镀镍	463
三、铝、锌及其合金的浸镀镍	464
第三节 浸镀锡和铜锡合金	464
一、铜及铜合金的浸镀锡	464
二、钢铁件的浸镀锡和铜锡合金	465
三、铝合金件的浸镀锡	465
四、浸铅锡合金	466
第四节 浸镀金	467
第五节 浸镀银	467
第六节 浸镀铜	468
参考文献	468
第十四章 化学镀层质量检验	469
第一节 外观检验	469
第二节 厚度检验	469