

化学镀技术的研究现状与发展

任乃娟 王卫群 王国俊 李忠厚

(太原理工大学表面工程研究所; 太原理工大学材料科学与工程学院)

1 引言

自1946年A.Brenner和G.Riddell利用化学镀成功制得镍磷镀层后,化学镀作为一种表面处理技术,由于其镀层具有优良的耐蚀性、耐磨性、可焊性以及镀层厚度均匀等优点,逐渐在机械、电子、化工、食品和印刷等工业部门得到了广泛的应用。尤其是化学镀镍作为近年来发展速度最快的表面处理工艺之一,已被广泛应用于石油工业和石油化学工业中。文献^{[1][4]}报道,1988年美国化学镀镍工业产值就达到了3.4亿美元,并以每年8%~10%的速度连续递增。随着科学技术的发展,学科间互相渗透,近年来又相继出现了一系列其他的化学镀工艺,如化学镀铜、化学镀锡、复合化学镀等。同时,纳米技术也被应用于化学镀领域,用纳米级的微粒代替粉末粒子可取得较好的效果^{[1][5]}。

2 化学镀技术的发展现状

化学镀作为一种独特的表面处理技术,凭借其自身的优势,已引起国内外的广泛关注。到目前已形成以化学镀镍为代表的多种化学镀技术,如化学镀铜、化学镀硼、化学镀锡以及化学复合镀等。

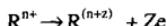
随着科学技术的日益发展,化学镀技术为适应不断涌现的各种新材料的表面处理,其基体材料也由当初的金属材料扩展到了非金属材料,如陶瓷、高分子材料、玻璃等。化学镀层的性能也由耐磨耐蚀逐渐拓宽到一些电磁光等特殊的性能要求领域。另外,由于大多数化学镀液都对环境具有不同程度的危害性,所以进一步做好化学镀液的净化处理和回收再利用,最大限度地降低对环境的污染,可以说也是化学镀技术发展的一个很重要的方面^{[1][6]}。

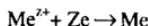
3 化学镀的类型及应用

3.1 化学镀基本原理

化学镀是利用还原剂使镀液中的金属离子还原并沉积在具有催化能力的镀件的活性表面上,即通过可控制自催化氧化—还原反应产生金属沉积的过程。基本过程如下:

在化学镀过程中,还原金属离子所需的电子由还原剂Rⁿ⁺供给,镀液中的金属离子吸收电子后在工件表面沉积,反应式如下:





该技术的特点是：深镀和均镀能力较强，孔隙率低，无须外加电源，操作方便，工艺简单，外观良好，对于各种形状的工件均可获得厚度均匀的镀层，时效处理温度低、变形小，可适用于各种基体材料的镀覆。

3.2 单元化学镀

单元化学镀的主要组成部分是化学镀镍，它也是化学镀得以发展的基础。在此之后，相继出现了化学镀铜、镀锡、镀钴及其合金，还有镀一些贵金属如 Au、Ag、Pd 等。下面将逐一简要介绍。

3.2.1 化学镀镍及应用

化学镀镍是一种非常广泛的镀镍方法，它是利用一种合适的还原剂使溶液中的金属镍离子有选择地在经催化剂活化的基体表面上，还原沉积出金属镍层的一种化学处理方法。化学镀镍通常是指酸性化学镀 Ni-P^[117]。

3.2.1.1 化学镀 Ni-P

化学镀 Ni-P 合金具有优异的耐蚀性、耐磨性等，镀层 P 含量是决定镀层耐蚀性的重要因素，P 含量越高，镀层耐蚀性越高。磷的含量一般在 1%~14% 之间。含 P 为 8.5%~14% 的化学镀 Ni-P 合金，镀层由于其非晶态结构而具有优良的耐蚀耐磨性能以及电、磁等性能，美国波音公司将化学镀 Ni-P 合金镀层用于发动机的压气机零件，并且要求在大修时仍然采用化学镀 Ni-P 合金镀层。

在非金属材料领域，压电陶瓷材料作为航空、航天领域广泛应用材料之一，利用化学镀在其表面镀一层 Ni-P 镀层，使其在海水中具有了优良的耐蚀性，腐蚀率为 0.02mm/a，耐蚀等级为很耐蚀^[118]。

在钢铁材料领域，对于奥氏体不锈钢在含氯离子环境中的应力腐蚀开裂及其防护措施已有大量的研究，但问题并未完全解决，所以 Ni-P 化学镀层作为耐腐蚀防护镀层被大量应用。非晶态 Ni-P 镀层的高耐蚀性的原因一般可归结于三个方面：一是合金没有晶界、偏析、位错等晶体缺陷，从而使微电池腐蚀大大减少；二是非晶态合金的热力学稳定性高，其腐蚀电位随合金中磷含量的增加而提高；三是 Ni-P 镀层在腐蚀介质中生成复杂而稳定的钝化膜。此外，文献还将其用于生产冷切钢管锯片的 65Mn 钢，由于这种钢硬度低，耐磨性差，使用寿命低，表现为因锯片磨钝而失效。在对其表面进行化学镀镍处理后，镀层获得最高硬度的时效温度恰与锯片的回火温度接近，结果使锯片使用寿命提高了 3 倍多^[119]。

在有色金属材料领域，化学镀镍可用于铝、镁及其合金的表面处理。

铝及铝合金由于其密度小、比强度高、易于压力加工等特点，在现代工业生产中的应用日益广泛。但是由于其硬度低、不耐磨、耐蚀性差等弱点，在用于结构件时受到了限制，常常需要采用表面处理技术来改进其表面性能。化学镀镍磷合金就是赋予铝及铝合金制件表面良好的力学性能、化学性能、物理性能的一种新型工艺技术。铝是极易钝化的金属，在铝基上直接电镀很困难，尤其是在铝上直接镀铬。传统的工艺是先预镀 Ni，再套镀 Cr 层，但这种铬层很薄，只作装饰用。这是因为电镀硬铬时，使用电流极大，容易把底层击穿，同时镀铬层的拉应力随厚度增厚而迅速增大，很容易把底层剥离。由于化学镀 Ni-P 层较电镀 Ni 层与铝

基有更好的结合力和更少的孔隙，使得铝基上化学镀 Ni-P 为底层的电镀厚铬层成为可能。这种镀层既具有很高的耐磨性和耐腐蚀性能，又具有较好的抗冲击性能，避免了高硬度的铬层与较软的铝基体直接接触而可能引起的开裂、凹陷，已成功应用于无梭纺织的剪杆上（铝基）^[120]。

镁合金具有较低的密度和极佳的铸造性能等优点，在工业上，尤其是汽车工业上的应用日益广泛。但是镁合金较差的耐蚀性是制约其应用的一个不利因素。目前已有很多表面处理方法可以对镁合金提供保护。化学镀镍就是其中研究较多的一种工艺。镁合金的化学镀镍主要有浸锌和直接化学镀两种方法。浸锌法是在含焦磷酸盐的锌盐溶液中浸锌后，通过氟化物镀铜打底，然后进行化学镀。此方法存在一定的缺点，如工艺复杂，不适合用于铝含量较高的合金，氟化物的使用安全和废液处理问题等。而直接镀法工艺较为简单，它包括碱洗、酸洗、活化和化学镀镍，避免了氟化物的毒性，废液可回收再利用。但是 Ni-P 镀层工作温度不能太高，因为 Ni-P 基化学镀层在室温下处于亚稳态非晶态结构，当镀层温度高于 280℃时，就会发生晶化，从而丧失其非晶态结构在耐蚀、耐磨方面的优越性，使其应用受到很大的局限。在镀液中加入钴盐，镀层晶化温度将会提高到 350℃左右^[121]。

近年来，为了克服常规化学镀镍工艺的一些缺点（如能耗大、工作温度高、溶液易蒸发等），又发展了低温和中温化学镀镍。这些中低温化学镀镍技术一般是在碱性体系中配以合适的络合剂或使用超声波来实现化学镀镍的低温化。实验证明^[122]，碱性体系下中低温化学镀镍大大降低了能耗，镀液稳定性明显提高，可以显著提高沉积速度，所得镀层中磷含量降低，孔隙率少，镀层光亮细致硬度高，可用于低熔点易变形的塑料和其他非金属材料的表面金属化。

3.2.1.2 化学镀 Ni-B

化学镀 Ni-B 在 1954 年西方国家就已开始研究，到上个世纪 60 年代末直至 80 年代初才得到国际上的关注。国内在上世纪 80 年代中期才开始对其制备工艺及镀层性能进行研究，并取得了一些研究成果。

化学镀 Ni-B 所使用的还原剂主要有硼烷和硼氢化物两大类。硼烷的还原性较弱，一般在弱酸性和中性介质中使用，操作温度较低，而硼氢化物则在碱性溶液中使用较好，操作温度高，得到镀层含硼量也高^[123]。

化学镀 Ni-B 和化学镀 Ni-P 一样，镀层的性能与 B 含量有较大的关系。含 B 量低的镀层接触电阻小、导电性好、钎焊性能优良，特别适合用在电子元器件方面^[124,125]。含 B 量高的合金镀层硬度高，经过一定的热处理后，可获得良好的耐磨性能，所以用在模具和一些机械耐磨零部件效果较好。

3.2.2 化学镀铜

自 1947 年 H. Marcus 首次报道化学镀铜技术以来，该技术逐渐走向成熟。计算机和电子工业的发展及航空电子元件的高效电磁干扰屏蔽要求极大地促进了化学镀铜技术的研究和发展。目前该技术已广泛应用于非金属电镀的底层，印制线路板（PCB）的通孔金属化，电子仪器的电磁屏蔽层等各个方面^[116,126]。

化学镀铜化学镀液的稳定性是影响镀层质量的一个关键因素。以往的镀液中使用的还原剂是甲醛（HCHO），但因甲醛气味难闻，并且镀覆过程会释放有毒气体污染环境，所以人们研

究了一些甲醛的替代物，主要有次亚磷酸盐（如 NaH_2PO_2 ），乙酚酸，DMAB（二甲基乙酰胺酸）。以次亚磷酸盐为还原剂进行化学镀铜，所得镀层比甲醛作还原剂的镀层更光滑，镀速较快。此外，为了提高镀液的稳定性以保证镀层的质量，在沉积过程中，还需要加入一定量的络合剂，如 EDTA（乙二胺四乙酸）二钠盐、酒石酸盐、三乙醇胺等^[116, 127]。

3.2.3 化学镀钴

目前化学镀钴主要有 Co-B 系软磁合金和 Co-P 系硬磁合金两个研究方向。随着信息技术的发展，人们对信息储存介质要求提高，具体说就是对材料的磁电性能的要求越来越高。Co-B 合金镀膜作为高密度、高容量的磁记录介质以及良好的耐磨性和软磁性能已广泛应用于磁记录器件^[128, 129]。Co-P 镀层硬度高，同时在界面处与基体形成扩散，因此结合强度很高。同时，Co-P 镀层是具有优滑动性能的六方密排晶体结构，所以被应用于精密仪器中经常发生磨损的运动部件。这两种薄膜多数采用化学镀方法制备。

3.2.4 化学镀锡铅合金

化学镀 Sn-Pb 合金镀层防腐蚀性好，熔点低，钎焊性好，在工业上应用很广。含锡 60%~63% 的 Sn-Pb 合金镀层主要用于印制线路板的抗蚀和焊接镀层；含锡 10%~40% 的 Sn-Pb 合金镀层多用于电子元器件引线以提高其可焊性；含铅 2%~10% 的 Sn-Pb 合金镀层主要用于半导体元器件框架，可作为可焊性镀层并阻止晶须生长^[130]。

早期的化学镀 Sn-Pb 是氯化物镀液和氟硼酸盐镀液体系。其中氯化物体系沉积速度小、镀层薄、可溶性差；氟硼酸盐体系中的氟硼酸对人体有害，对基体材料侵蚀较严重。上世纪 90 年代出现了有机磷酸盐的镀液专利，该镀液一般含有有机磷酸锡、有机磷酸铅、有机磷酸络合剂等。它的优点是镀液稳定性好、沉积速度快、无毒、污染小、对基体材料侵蚀性小、合金成分比例可变范围大^[131, 132]。

3.2.5 化学镀贵金属

大家熟知的银镜是最早的化学镀贵金属。后来，化学镀银在印刷线路、电子工业、光学及装饰领域得到了广泛应用。金虽然价格昂贵，但其优越的物理化学性能使其成为先进的电接触材料，在电子工业中广为应用。目前，钯及其合金在部分情况下可取代化学镀金。

3.3 化学多元镀及复合镀

科学技术的发展对材料性能的要求不断提高，传统的二元合金化学镀镀层已不能满足，所以往往在化学镀液中加入第二种或第三种金属的盐，通过合金化来改善镀层的原有的性能，同时赋予其新的特性。如加入一些易钝化的金属元素，形成的镀层的耐蚀性将大大提高。现在实际应用中的多元合金化学镀层主要为三元镀层：Ni-Co-P、Ni-Fe-P 和 Ni-Cu-P 等。化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层耐蚀性能、抗磨性能、抗磁性能极其优良，在石化、电子、汽车等工业中具有很大应用潜力^[135]。Fe-Ni-P-B 合金镀层是一种优质的软磁性材料，具有很高硬度及很强的耐蚀性能，广泛应用于计算机、电子、天然气、石油、化工、机械制造及航空航天等工业^[136]。

化学复合镀出现于上世纪 70 年代的欧洲国家，其主要特点在于在镀液中加入许多不溶性的细微粒子，在镀覆过程中随着被还原的金属粒子一起沉积在工件表面上，从而大大改善镀层的硬度、耐磨性、耐蚀性等性能。到现在为止，基体镀层主要为 Ni-P 或 Ni-B，加入颗粒为一些稳定性较高的无机或有机化合物，如 SiC、B₄C 等碳化物，Al₂O₃、TiO₂ 等金属氧化物以

及如 PTFE 的有机物质。

例如化学镀 Ni-P-PTFE (聚四氟乙烯) 是在化学镀 Ni-P 合金酸性溶液中, 加入不溶性的聚四氟乙烯微粉来进行镀覆。因为 PTFE 微粉具有化学稳定性好、摩擦系数极低、表面能也很低且具有不粘性等优点, 所以 Ni-P-PTFE 镀层具有自润湿、不粘性、耐磨损耐腐蚀等优良性能, 因而在机械、纺织、化工等领域应用广泛^[133, 134]。

4 化学镀技术展望

化学镀作为一种优良的表面处理技术已被广泛应用于工业生产的各个部门, 但随着对材料性能要求的提高, 化学镀技术还存在着一些亟待研究和解决的问题, 主要表现为:

- (1) 通过多元合金化进一步提高化学镀层的综合性能, 开发具有特殊功能的镀层;
- (2) 对影响镀液稳定性的因素进行深入研究, 寻找新的络合剂、还原剂以及稳定剂来保证镀层的性能;
- (3) 对化学镀造成的污染问题应引起足够的重视, 开发无毒、污染小、操作简便的生产工艺。

化学镀技术的研究现状与发展

作者: 任乃娟, 王卫群, 王国俊, 李忠厚

作者单位: 太原理工大学表面工程研究所;太原理工大学材料科学与工程学院

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_3515199.aspx