

电镀实用技术讲座

目录

- 1 前言
- 2 常用镀种简况
 - 2.1 镀锌
 - 2.2 镀铜
 - 2.3 镀镍
- 3 合金电镀
 - 3.1 高耐蚀锌合金电镀工艺
 - 3.1.1 电镀锌-铁合金工艺及钝化处理
 - 3.1.2 电镀锌-镍合金工艺及钝化处理
 - 3.2 代铬工艺
 - 3.3 玫瑰金电镀工艺
 - 3.4 仿金电镀工艺
 - 3.5 黑色镀层电镀工艺
- 4 电子电镀
 - 4.1 PCB 电镀简况
 - 4.1.1 传统的 PCB 的电镀
 - 4.1.2 直接电镀技术出现和发展
 - 4.1.3 印制板电镀多种表面涂复工艺流程实例
 - 4.1.4 印制板电镀技术的最新进展
 - 4.2 电子元器件和接插件的电镀
 - 4.2.1 电子元器件和接插件电镀简况
 - 4.2.2 微电子元器件电镀
 - 4.2.3 镀锡
 - 4.2.4 甲基磺酸镀锡铅合金
 - 4.2.4.1 甲基磺酸镀锡铅合金溶液的原材料
 - 4.2.4.2 镀液配方及操作条件
 - 4.2.5 无铅钎焊电镀工艺的发展
- 5 化学镀镍
- 6 典型通用产品的电镀工艺
 - 6.1 锁具、灯饰与装饰五金的电镀
 - 6.2 摩托车、汽车配件与钢制家俱的电镀

- 6.3 卫生洁具配件的电镀
- 6.4 电池壳的电镀
- 6.5 汽车铝合金轮毂的电镀
- 7 环境保护与清洁生产
 - 7.1 电镀废水处理技术现状
 - 7.2 清洁生产势在必行
- 8 电镀技术发展展望
 - 8.1 培养与造就一批高素质的电镀复合型人才，培训一大批现场工程师与技师
 - 8.2 形成比较完善的电镀技术研究开发体系
 - 8.3 我们基础化工原料、金属材料品种还不够齐全，质量参差不齐
 - 8.4 电镀生产过程的自动化控制
 - 8.5 宣传、贯彻质量管理和质量保证体系的 ISO9000 标准、ISO14000 及电镀国家、行业标准
 - 8.6 加强国际间的合作与交流，参加国际市场竞争
 - 8.7 加强工艺管理及设备配套，切实提高产品质量
 - 8.8 缩小南北、东西差距，重新思维观念定位
 - 8.9 环境保护与资源回收利用

1 前言

我国经济一直持续高速增长，世界制造业与加工业的中心正在向我国转移，电镀技术不仅仅在传统工业中扮演重要角色；在高新技术产业，如现代电子技术，微电子技术，通讯技术及产品制造上发挥愈来愈大的作用。

我国的电镀加工基地主要集中在广东的珠江三角洲地区（这儿台商、日商、港商及我们自己的企业云集，据不完全统计达 6000 余家）。浙江的温州地区（2300 多家）。两地的电镀加工产值分别为 70 亿人民币和 38 亿人民币。此外浙江沿海及中部金华，义乌永康，江苏昆山、苏州、无锡，山东沿海及东北沿海，重庆及周边地区都有不少电镀工厂。

国外电镀加工订单及自己产品如灯饰、锁具、眼镜、打火机、洁具、汽车、摩托车配件、装饰五金、电器组件等的出口，对电镀工艺提出越来越高的技术要求，使之形成了一个“多商品大市场”的经济格局。因此一个以提高产品质量为中心、以节约能源、原材料、清洁生产，服务于大市场与高新技术为契机，使我国电镀技术从不同层面都得到了长足的进步，下面分几个主要方面谈谈我国电镀技术的现状和我们寄予的殷切希望。

2 常用镀种简况

2.1 镀锌

镀锌作为钢铁的防护性镀层，在全国应用量很大，约占全部电镀零件面积的 1/3 左右，1970~1980 年全国开展轰轰烈烈的“无氰电镀”研究与应用。上海轻工业研究所及大庆电镀厂成功地将苯叉丙酮作主光亮剂应用于氯化物电镀；在碱性锌酸盐体系，武汉材保所及国营长江化工厂等单位成功地将 DPE 添加剂、广州电科所将 DE 添加剂应用于工业生产，都有千余家的业绩。对我国无氰电镀的发展都作过历史性的贡献。20 年后的今天，技术进步很快。

在氯化钾镀锌方面，南京汽车制造厂是最早研究并应用高浊点阴离子表面活性剂的单位之一，上海永生助剂厂一直坚持高浊点表面活性 HW 和高增溶 OM 非离子表面活性剂的研究和生产，武汉风帆公司开发了系列的氯化钾镀锌光亮剂，有的远销东南亚市场。

在硫酸盐镀锌方面，武汉风帆公司不断技术创新，已获国家发明专利证书。

四川自贡精细化工及河北金日化工开发并生产系列的高蚀点具有良好分散性的非离子和阴离子专用表面活性剂，为一代、二代氯化钾光亮镀锌的大面积应用作出了成绩。

氯化钾镀锌主光亮剂有的用苯叉丙酮；有的用苯叉丙酮与磷氯苯甲醛联用；有的用芳香醛、酮的改性产物。

在碱性锌酸盐镀锌与低氰镀锌光亮剂方面，现在已不是 Lairder 441 的天下，BASF 十年前推出的镀锌中间体仍在内大量应用，但是我国大批公司均能制造 IZME 合成物，BPC 34、BPC 38、BPC 48 均能工业生产，有的达年产数百吨之多。BASF 提供的聚乙烯亚胺，常用的有 G 20、G 35。目前用它衍生制造了不少改性的镀锌中间体。

武汉强龙化工自己已能制造 50% MW 1000, 2000, 3000 等的国产聚乙烯亚胺，（江苏亦有工厂制造），打破了依赖BASF进口的局面，低氰镀锌光亮剂现在品种繁多，浙江台州，福建福州均有耐温达 55° C的低氰光亮剂生产（聚氨砒合成物就有此耐温性能）；有的大公司引进美国、德国的产品来国内销售，性能并不比国产优秀的好。Atotech 的Protolux2000 是较新的锌酸盐光亮剂，综合技术性能很好。

德国一家著名公司的锌酸盐镀锌中间体性能很好，但那种特殊脂肪胺国内不能生产。

镀锌光亮剂虽然市场大，但制造商的利润空间很小，研究开发的人较少，有许多综合性能很好的光亮剂限于经济原因未投放市场。镀锌的耐蚀性主要靠后处理钝化工艺来保证。

武汉材保电镀技术生产力促进中心（以下简称材保所）生产了系列镀锌钝化剂。如：镀锌低铬高耐蚀蓝白钝化剂 ZG-203 系列产品，钝化溶液中六价铬含量低于 0.5 克/升，且不使用氟化物，在常规条件下钝化，钝化膜外观为光亮的蓝白色，钝化后经过特殊封闭处理，在中性盐雾加速腐蚀实验中，出白锈时间超过 100 小时。

ZG-205 系列三价铬彩色钝化剂，溶液中不含六价铬或其它氧化剂，常温下进行钝化，钝化膜外观为鲜艳的五彩色，镀层厚度在 10 微米以上的挂镀件钝化后不进行封闭处理，可通过 200 小时的中性盐雾加速腐蚀试验而不出白锈，如果进行封闭处理，其耐蚀性可进一步提高。

2.2 镀铜

镀铜也是一个大镀种，目前国内应用的主要工艺是碱性光亮铜、焦磷酸光亮铜和酸性光亮铜。前两者多用作钢铁制品和锌压铸件的底镀层；后者用作高装饰性电镀的中间厚镀层，由于它光亮、整平性能好，加之镀层价格较低，不仅用量大，而且极为普遍。

近十年来我国酸性光亮铜工艺一直为日本的大和 210 占去很大份额，由于它低 D_K 区整平光亮度很好，又稳定。所以在广东的珠江三角洲地区，浙江的温州、宁波、义乌、江苏的苏州、昆山一带应用十分普遍。其次是Atotech的 510 工艺。

但是我国电镀工作者秦宝兴等人于八十年代初期开发的“宽温度 M、N 酸性光亮铜工艺”在国内，乃至广东省仍有很大的市场。

早期以浙江黄光化学厂为代表制造了许多酸铜中间体如：SP、M、N、TPS 等

这些化合物，有共同的 $-S-S-$ ， $-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-S-$ ，美国的 PMC 公司几年前进入我国市场并非提供多种酸铜中间体，德国的 Dillenberg 公司亦有许多酸铜中间体，甚至开发了无染料的酸性铜工艺。

实践证明，日本大和的 210，Atotech 的 510 是电镀工厂公认的好品牌，今年日本著名的 EBARA—Udylite 公司，凭借雄厚的技术实力、品质上乘的多种产品，进入我国，由上海诺博化工有限公司总代理的 CU—BRITE UP—33（×4）4 倍酸铜浓缩，光亮剂系该公司第九代产品。半年来在江、浙已发展了 50 多家工厂应用，普遍认为铜层整平性很高，无针孔、麻点。

当前许多研究者为了解决生产中出现的针孔、小麻渣问题；解决整平性、光亮度进一步向更低 D_K 的延伸，寻求国内外更新的染料及其复配技术。开发单体性能更为优秀的酸性光亮铜中间体，这些学者、企业家均在为同一目标：打造民族品牌而战。目前在上海、广东、武汉均取得新的进展，深信不久会赶上甚至超过现在 210 的技术水平。碱性氰化光亮铜开发研究者较少，M&T 2 号氰化光亮铜或类似配方和工艺的国产光亮剂用得较多。武汉材保所有开发应用近 10 年的 BC—98（老型号 BC—93），由于它低 D_K 亮度好、镀层韧性极佳，深受用户欢迎。

2.3 镀镍

最近的十几年间，我国的光亮镀镍工艺、高装饰重防护的多层镍铬工艺、黑镍、沙面镍、深孔镍的开发与应用迅猛发展，是电镀行业中的热门话题。十分重要的一个原因是我国摩托车、汽车及其它制造业飞速发展，全国约 1600 多万辆摩托车生产，汽车铝轮毂的电镀加工不仅推动了光亮镀镍工艺的发展，同时也促进了多层镍铬体系的工业化应用，仅广东省年消耗金属镍阳极达 8000 余吨。BASF 在十余年前推出十余种镀镍中间体。成功地占领了镀镍光亮剂市场，与此同时，国际镍公司 INCO 推出高品质的多种镍阳极和镍盐，这些都大大加速了我国光亮镀镍工艺与多层镀镍工艺的发展，其它的国外品牌如美国的 PMC 公司推出部分 Ni，Cu，Zn 光亮剂中间体，天津的天海公司引进印度的系列镀 Ni 中间体，德国 Dillenberg 公司亦有中间体与光亮剂在国内销售。国际著名的 Atotech、OMI、Canning 以及我国深圳华美公司，深圳天泽公司的镀镍光亮剂行销全国，广泛应用。

我国的镀镍光亮剂由上海轻工业研究所，上海轻工业专科学校，上海长征电镀厂，武汉材保所，广州电器科学研究所研究较早，著名的 791、BE、871 都是二十年前的著名品牌。

武汉材保所、广州电器科学研究所、上海长征电镀厂还在多层镍铬组合镀层方面作

了十余年研究应用。这里特别要提到的是武汉材保所积近四十年开发研究涂层测厚的理论与实践，供给客户系列化的 step 多层镍层间电位差测量装置，促进了我国多层镀镍工艺的工业应用。

他们最近研制的 DJH—G 3000 型电解式测厚仪，采用 Windows XP 操作系统，全新数字化测量平台，大型 LCD 动态显示测量过程与结果。还对测量结果储存；统计分析 & 打印报告能精确测量多种金属与非金属基体上的单金属、合金、复合镀层以及多层镍和层间电位差，分辨率达 0.01 μm ；最新开发的 ZD-B 智能电解测厚仪除了包罗镀层厚度，层间电位差的测量与记录之外，还可以测量电极过程的动态极化曲线，非常适用于大企业，高校和科研单位应用。

武汉风帆表面工程有限公司，率先工业制造丙烷磺内酯，实现镀镍光亮剂重要中间体 PPS 的工业化生产销，打破了外国公司的垄断和 PPS 依赖进口的局面，并出口东南亚和北美，同时为酸性铜光亮剂的新中间体研制奠定了基础。该公司工业化生产镀镍光亮剂中间体 20 余种。

广东达志化工有限公司，利用自己的区位优势，在镀镍光亮剂中间体研发上做了不少工作，特别是镀镍中间体结构特点与性能的关系。为适应市场对普通光亮镍、高整平镍、高光亮镍、乌光亮镍、高走位白亮镍的需求，共推出 32 个镀镍光亮剂中间体，化学名称与代号如表：

常用镀镍中间体性能分类

商品名称	化学成份	用 途	添加 量 (mg/l)	消耗量 (g/KAH)
BOZ	1, 4 丁炔二醇	镍长效光亮剂	100—200	12
BMP	丙氧化丁炔二醇	镍长效光亮剂	20—150	8
BEO	乙氧化丁炔二醇	镍长效光亮剂	20—100	5
HBE	4-羟基-2-丁炔基-2-羟烷基醚	镍长效光亮剂	20—100	6
PA	丙炔醇	镍整平剂、光亮剂	10—20	8
PAP	丙氧化丙炔醇	镍整平剂、光亮剂	10—30	6
PME	乙氧化丙炔醇	镍整平剂、光亮剂	10—30	4
PHE	2-丙炔基 2-羟烷基醚	镍整平剂、光亮剂	10—30	5
POPS	磺基丙炔醚钠盐	镍整平剂、光亮剂	10—50	10
POG	甘油单丙炔醚	镍整平剂、光亮剂	5—30	5
DEP	1-二乙胺基丙-2-炔	镍整平剂、光亮剂	1—10	1.5
PDA	丙炔基二乙胺甲酸盐	镍整平剂、光亮剂	2—20	3

商品名称	化学成份	用 途	添加 量 (mg/l)	消耗量 (g/KAH)
PS	丙炔磺酸钠	镍走位剂、抗杂剂	10—100	12
ALO ₃	炔醇基磺酸钠盐	镍走位剂、抗杂剂	10—100	12
ALS	丙烯基磺酸钠	镍走位剂、辅光剂	1000—5000	120
SPS	羧基化合物磺酸钠盐	镍走位剂、辅光剂	500—2500	60
QS	烷醇基羧酸化合物	镍辅助剂	10—20	5
UAS	不饱和烷基磺酸钠	镍走位、辅光剂	300—3000	40
BBI	二苯磺酰亚胺	镍柔软剂、抗杂剂	100—1000	15
ATPN	羧乙基异硫脲内盐	镍走位剂、抗杂剂	1—10	1
US	羧丙基异硫脲内盐	镍走位剂、抗杂剂	10—20	3
PN	烷醇基磺酸钠盐	镍走位剂、抗杂剂	50—500	30
BAS	苯亚磺酸钠	镍走位剂、抗杂剂	20—100	30
IUP	3-异硫脲基丙酸盐酸盐	镍走位剂、抗杂剂	2—20	2
SSO ₃	羟烷基磺酸钠盐	镍走位剂、抗杂剂	2—20	2
PPS-OH	吡啶-2-羟基丙磺酸内盐	镍整平剂	50—500	30
PPS	1-(3-磺丙基)吡啶内盐	镍整平剂	20—200	10
DC-EHS	2-乙基己基硫酸钠	镍低泡润湿剂	50—250	2
A-BP	磺基丁二酸酯钠盐	镍低泡润湿剂	200—1000	10
A-MP	磺基丁二酸二乙酯钠盐	镍低泡润湿剂	20—200	2
A-YP	磺基丁二酸二戊酯钠盐	镍低泡润湿剂	20—200	2
DRO	聚氧乙烯烷基酚醚硫酸钠盐	镍高泡润湿剂	20—0400	10

深圳的吉鸿昌化工也是一个在镀镍光亮剂及其中间体制造上很有技术实力的单位，镀镍中间体亦有近十种，供给国内、外客户。

地处河北的金日化工有限公司是一个依托天津技术力量生产电镀特种助剂而著称的企业，它为第一代、第二代氯化钾镀锌提供了大量载体，最近引进意大利气相反应装置，生产镍光亮剂中用量较大的 BEO、BMP 等，毫无疑问，这对提高镀镍中间体的品质会大有好处。

几个公司的实例足以看出我国电镀光亮剂、中间体制造技术的长足进步。但是我们还要清醒地看到，德国、美国化工原材料品质好，制造、控制设备先进，检测分析手段齐全。在 Ni, Cu, Zn 中间体工业化过程中一系列的分离，提纯技术有待我们去攻克。拥有 100 位博士研发的 BASF 公司，决不是我国一般企业的技术，设备水平所能竞争得

了的。但是各发挥其长、避其短，在激烈的市场竞争中都会找到正确的自身的定位。

2.4 镀铬

装饰性镀铬是镀铬的主体，其次是硬铬、微孔铬和黑铬。为了减少六价铬对环境的污染，除部分工厂使用进口镀铬添加剂以外，多数工厂均使用国产稀土镀铬添加剂，有效地提高了镀铬层的光亮度和覆盖能力，并可在较低的阴极电流密度（ $5\sim 15\text{A}/\text{dm}^2$ ）和温度（ $25\sim 35^\circ\text{C}$ ）下生产。既减少了环境污染又降低了生产成本。为了提高镀铬的电流效率，Atotech在国内推广应用HEEF25 工艺在重庆及周边地区市场较大。值得提出的山西天星科技有限公司最新推出CH镀铬添加剂硬铬工艺，上海永生助剂厂亦推出了3HC-25 高效镀铬添加剂。这些均应是类似HEEF25 的第三代镀铬添加剂。它们的共同特点是：阴极电流效率高达 22~27%，不含F，不腐蚀基体；覆盖能力强，HV亦高达 1000 以上，既可用于镀硬铬亦可用于镀微裂纹铬，配合双层或叁层镍工艺，用于汽车或摩托车减震器的电镀，已开始在机械行业获得应用。广东达志化工一直在推广AB铬（即一种自调整傻瓜型的镀铬），用户反应尚好。

为了防止铬雾对人体的毒害和对环境的严重污染很多镀铬工厂采用F53、FC-80 合F铬雾抑制剂。武汉德孚化工是一个专门生产含F或半F化合物的F产品公司，也有很多适用于电镀的含F表面活性剂。为了消除 Cr^{6+} 的毒害，电镀工作者从工艺改革着手（推广代铬镀层三价铬镀铬），近年来广东许多任务厂悄悄兴起三价铬镀铬。这里不妨用大一点的篇幅介绍给同仁们。

三价铬镀铬工艺

铬具有优良的装饰性和功能性。然而，六价铬危害巨大。世界卫生组织、欧洲和美国等越来越密切关注六价铬的危害，不断降低六价铬废水的排放标准。从 1997 年起，欧洲和北美规定六价铬在空气中的最大含量为 $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ ，电镀废水中六价铬每月日平均含量小于 $1.71\text{mg}/\text{L}$ 。各国研究者也纷纷指出，研究和发代六价铬电镀的工艺或镀层势在必行。

三价铬电镀作为最重要、最直接有效的代六价铬电镀工艺，无论从工艺性能或环境保护上都比六价铬电镀具有无可比拟的优越性，研究其从装饰性和功能性上取肱六价铬电镀已是刻不容缓。尽管对三价铬研究从没停止过，但直到七十年代才取得突破性进展，成功推出三价铬电镀的产品和工艺。

真正意义上获得生产应用的是 1974 年Albright&Wilson公司推出的Alecra-3 工艺和稍后改进型的Alecra-3000 工艺。该工艺以甲酸盐作络合剂，配合其它成份，如主铬盐、导电盐、润湿剂等，在适当的工艺条件下可以获得 $3\mu\text{m}$ 以下的三价铬镀层，镀层耐蚀性、硬度不差于六铬镀层。七十年代OMI公司对甲酸盐体系三价铬镀铬时如何增加走位能

力、消除金属杂质离子的干扰，如何抑制镀液中的六价铬的生成申请了一系列的专利。与此同时，该公司还提出使用铁氧体阳极与石墨阳极配合可抑制 Cr^{3+} 在阳极氧化成 Cr^{6+} 。而此前的研究者均采用石墨作阳极， Cr^{3+} 在阳极氧化成 Cr^{6+} 难以避免，从而限制三价铬镀液长期稳定的使用。

IBM公司则选择了不同的体系进行三价铬电镀的研究。该公司以高氯酸盐作主盐，硫氰酸盐作络合剂开始研究，之后又对以硫酸铬或氯化铬作主盐，硫氰酸盐为主络合剂，氨基酸为辅络合剂，主盐浓度甚至可低至 0.03mol/L 的三价铬电镀体系进行了研究。同时，该公司还推出了全硫酸盐体系的双槽电镀工艺，利用离子渗透性薄膜分开电解液为阴极室和阳极室，阳极液为三价铬镀液，阳极液为硫酸或硫酸盐。双槽电镀方法既可以避免有害气体（如卤气）的析出，又可以杜绝 Cr^{3+} 在阳极氧化成为 Cr^{6+} ，同时还为阳极材料的选择提供了方便。若添加含S化合物于上述电解液中，则可增加沉积速度，控制镀取不同厚度的镀层。

进入八十年代以后，Atotech对甲酸体系三价铬镀铬进行了详细的研究，就电镀时如何利用阳离子交换树脂去除金属杂质、再生三价铬镀液申请了专利。Canning公司结合自己的研究成果申请了涂层阳极在三价铬电镀中的应用专利。国际铅锌研究机构主要致力于以次磷酸盐作络合剂时，添加F改善低温镀性，提高电流效率，添加硫化物提高镀速，三价铬镀后处理以及三价铬镀黑铬等方面的研究。

三价铬镀铬不易镀取厚铬，其主要原因有以下几点：（1）镀液PH值，特别是阴极表面附近层的PH值的升高导致形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶体，阻碍三价铬镀层的继续增厚；（2） Cr^{3+} 的水解产物发生羟桥、聚合反应，形成高分子链状凝聚物吸附在阴极，阻碍 Cr^{3+} 的还原；（3） Cr^{3+} 还原的中间产物 Cr^{2+} 的富集，对 Cr^{3+} 羟桥反应引发和促进作用；（4）持续电解过程中 Cr^{3+} 的活性络合物的逐步减少和消失。Sharif等在氨基乙酸体系中采用提高镀液循环速度、降低PH值、提高活性络合物浓度等方法可实现以 $100\sim 300\mu\text{m/hr}$ 的速度镀取三价铬的厚镀层；Ibrahim等则在以尿素作络合剂的三价铬镀铬的体系中，通过添加甲醇和甲酸，可以以 $50\sim 100\mu\text{m/hr}$ 的速度镀取三价铬；Hong等则采用双槽电镀工艺，通过添加三种羧酸作络合剂，镀取了 $50\sim 450\mu\text{m}$ 厚性能良好的三价铬镀层；美国商业局和Atotech公司也分别镀取了厚度 $100\sim 450\mu\text{m}$ 的三价铬镀层。

三价铬厚铬镀层一般均有裂纹，但未贯穿基底，镀层中往往夹杂有C等杂质元素，呈现非晶或微晶结构。镀层一般耐蚀性较好，硬度在 $600\sim 900\text{Hv}$ 之间，若经适当温度的热处理，硬度可增加到 $1200\sim 1800\text{Hv}$ ，耐磨性也大大增强，能较好地满足镀硬铬的要求。

三价铬电镀工艺发展至今，其装饰性电镀工艺研究已经进入逐渐完善成熟的时期，生产应用不断扩大。国外著名的电镀添加剂研究和销售公司，如 Atotech、MacDermid

等都相继在中国推出了三价铬电镀工艺。广东地区许多的电镀厂由于环保监管力度的不断加大而对三价铬电镀越来越感兴趣，但由于进口产品的价格较高、工艺不够稳定等原因，大规模的推广应用仍有困难。而在三价铬镀硬铬方面，据报道北美已有超过 30% 的工厂开始使用三价铬代替六价铬来电镀，国内则尚未见报道。由此可见，三价铬电镀在国外的研究和发展都遥遥领先于国内。而随着国外三价铬电镀工艺成功进入中国市场和国内对环境保护的日益重视，六价铬电镀越来越受限制。三价铬电镀在这种外逼内需的强力拉动下，必定又会掀起一股新的研究和应用热潮。

3 合金电镀

3.1 高耐蚀锌合金电镀工艺

锌合金是指以锌为主要成分并含有少量其它金属的合金。目前已用于生产的二元锌合金有：Zn-Ni，Zn-Co，Zn-Fe，Sn-Zn。Zn-Ti，Zn-Cr，Zn-P，Zn-Mn等还在开发研制试应用中，锌合金具有良好的防护性能，故常称之为高耐蚀合金镀层，其中研究的比较多，且应用比较广泛的主要是锌和铁族金属形成的合金，即锌-镍、锌-钴和锌-铁。铁族金属的原子结构和性质相近，它们与锌形成合金的共沉积特性也很相似。从电极电位来看，铁族金属的电位比锌正的多，但在共沉积时，锌比铁族金属容易沉积而优先沉积，这种沉积称为异常共沉积。其原因是当锌与铁族金属在阴极表面共沉积时，随着阴极表面 H_2 的析出，使表面pH升高，在阴极表面生成了氢氧化锌胶体薄膜，致使铁族金属离子在阴极表面受到抑制而难以沉积，于是锌在阴极表面优先析出。

3.1.1 电镀锌-铁合金工艺及钝化处理

已获得工业应用的锌-铁合金有两种：一种是含铁量高的（10%~25%或更高）合金，该镀层不易钝化，易磷化处理，对油漆有良好的结合力，多用于钢板和钢带的表面处理，作为电泳漆的底层；另一种是含微量铁的锌-铁合金，镀层易钝化，耐蚀性能优良，特别经过黑色钝化，其耐蚀性有很大提高。锌-铁合金工艺也可分为酸性和碱性两种类型，合金镀层含铁量一般在 0.2%~0.7%之间，镀液中三价铁离子不能含量过高，否则会降低阴极电流效率，结晶粗大。以下仅介绍低铁含量电镀工艺。

酸性电镀锌-铁合金工艺

	氯化钾型		工艺条件		
	1	2		1	2
氯化锌 (g/L)	80~100	80~100	pH 值	4~5	3.5~4.5
硫酸亚铁 (g/L)	8~12	8~12	T(°C)	15~38	5~40
氯化钾 (g/L)	200~220	210~230	D_k (A/dm ²)	1~5	
聚乙二醇(g/L)	1~1.5	1.5	阳极	Zn : Fe=10 : 1	
稳定剂 (g/L)	7~8		W_{Fe} (%)		
光亮剂 (mL/L)	14~18			0.3~0.5	0.4~0.6
添加剂 (mL/L)		8~10			
硫脲 (g/L)		0. 5~1.0			
抗坏血酸 (g/L)		1. 1~1.5			

碱性电镀锌-铁合金工艺

	碱性锌酸盐型			工艺条件			
	1*	2	3		1	2	3
氧化锌 (g/L)	12~14	10~15	13	T (°C)	15~30	10~40	15~30
硫酸亚铁 (g/L)				D_k (A/dm ²)	1~2.5	1~4	1~3
氯化亚铁 (g/L)			1~2	$S_k : S_A$	1 : 1	1 : 2	
氯化铁 (g/L)		0.2~0.5		阳极 Zn : Fe		1 : 5	
氢氧化钠 (g/L)	120~140	120~180	120	$W_{Fe}(\%)$	0.2~0.7	0.12~0.5	0.4~0.8
开缸剂 (mL/L)	20		8~12				
补给剂 (mL/L)	10	4~6	6~10				
光亮剂 (mL/L)	2~4	3~5					

锌-铁合金钝化工艺

	黑 钝		彩 钝	
	1*	2	1	2
铬酐 (g/L)		15~20	150~250	5~10
冰醋酸 (mL/L)		45~50		
硫酸铜 (g/L)				
黑钝 A (g/L)	200mL/L	40~45		
黑钝 B (g/L)	100mL/L			
黑钝 C (g/L)	100mL/L			
硝酸银 (g/L)		0. 4~0.5		
硫酸 (mL/L)			10~25	3~5
硝酸 (mL/L)			15~20	3~5
醋酸钠 (g/L)		15~20		
pH 值	1.5 左右	2~3	1~2	
T (°C)	20~30	室温	室温	室温
T (min)	10~155	0.5~1.0	10~1 镀锌 (s)	30~40 (s)

* 广州市二轻研究所工艺

锌-铁合金在铬酸中黑色钝化时，镀层中微量铁的存在和微量银盐具有相同的作用，

能使钝化膜呈黑色。

碱性无氰锌铁合金电镀工艺可根据需要得到半光亮至全光亮的锌合金镀层。

镀液的分散能力和覆盖能力良好，镀层光亮均匀，适合于挂镀及滚镀操作。

镀层含铁量约为 0.2~0.7%，防腐蚀能力及硬度均优于传统镀锌，特别适用于汽车和摩托车工业。

此合金镀层经 BH-黑色钝化工艺钝化以后，可直接得到油亮黑色镀层，耐蚀性及硬度极为优秀。

3.1.2 电镀锌-镍合金工艺及钝化处理

碱性锌镍合金的工艺特点：

- 1) 镍含量稳定，镀层中镍含量一般为 8—10%。
- 2) 合金镀层光亮，可直接钝化。
- 3) 耐蚀性优异，8 μ m 的锌镍合金镀层，经彩色钝化后能耐 NSS 试验 1000 小时，不生白锈，2000 小时未见红锈。
- 4) 经 100℃ 烘烤一小时后，在 NSS 试验中出现白锈时间在 300 小时以上。

**碱性锌镍合金工艺

组 成	含 量	工 艺 条 件
氧化锌 (g/L)	8—12	温度 15~35℃ 阴极电流密度： $D_K=0.5\sim5.0A/dm^2$ 阳极：锌、镀厚镍钢板、镍板 阴、阳极面积比：=1:1.5~2
氢氧化钠 (g/L)	50—120	
硫酸镍 (g/L)	6—10	
络合剂 (NZ-918C) g/L	50—100	
添加剂 (NZ-918A) ml/L	4—6	
光亮剂 (NZ-918B) ml/L	4—6	

** 碱性锌镍合金钝化工艺

白色钝化	彩色钝化
白色钝化剂 (NZ-918F) 75g/L	彩色钝化剂 (NZ-918E) 25~35ml/L
钝化时间性 30~60 秒	30~60 秒
pH 值 1.1~1.5	1.9~2.3
温度 25~35℃	55~65℃
搅拌	工件移动或无油压缩空气搅拌

**系武汉材保电镀技术生产力促进中心工艺

碱性锌镍合金及钝化工艺多年来一直在汽车工业，煤矿井下支架，军用野战输油管线、电子产品（磁性材料）、电力输变电支撑架等产品上获得应用。

3.2 代铬工艺

采用锡钴锌合金电镀作代铬镀层,近几年来在广东地区获得广泛应用。代铬电镀工艺,镀层色泽和耐蚀性可与铬媲美,能源消耗比镀铬低,镀液的深镀能力远胜于镀铬,用于小零件的常规滚镀生产,经济效益显着。

代铬电镀工艺的工艺流程通常为:

已镀好底层的镀件(包括酸性光亮铜、光亮镍、镍铁、铜锡合金或锌铜合金等 等)→水洗→弱酸活化→水洗→代铬电镀→水洗→钝化→水洗→干燥→检验→成品。

典型的工艺配方和操作条件:

代铬开缸剂	320 毫升/升
代铬补给 1 号	90 毫升/升
代铬稳定剂	50 毫升/升
代铬补给 3 号	10 毫升/升(需更蓝亮镀层时才加入)
pH值(可用磷酸或氢氧化钠调整)	11.5~12.0
温 度	40~50℃
阳 极	1Cr18Ni9 Ti 少量纯锌板(约占阳极总面积 1/5)
电流密度 挂镀时	0.5~2 A/dm ²
滚镀时	60~100 A/桶
阴极移动	25~30 次/分
滚桶转速	4~6 转/分

代铬电镀溶液含有多种金属盐、络合剂、缓冲剂和光亮剂。代铬添加剂系列中每个品种的 pH 值都不相同,例如:代铬补给 1 号 pH 值 12~13,代铬补给 2 号 pH 值 2~3,代铬开缸剂 pH 值 7~8,代铬稳定剂 pH 值 8~9,所以把多种金属盐、多种络合剂等,不同的 pH 值溶液混合在一起,极容易引起镀液混浊沉淀。配制时必须注意加料顺序。

在生产过程中镀液轻微混浊是正常现象,对镀液光亮度影响不大。但是,当出现严重混浊,镀液变成乳白色状,则镀层易变成灰白色或暗色,即使再添加其它补给剂,也难以镀出兰白光亮的代铬镀层。必须及时处理。产生混浊的原因,主要是锡盐水解或生成氢氧化钴沉淀。当稳定剂含量不足或金属离子浓度过高,或者 pH 值不当和温度过高都会加快镀液混浊。

另外,加入 2 号补给剂过多,钴盐浓度升高,络合剂浓度不足,亦会出现氢氧化钴

沉淀，同时触发锡盐水解，导致出现粉红色氢氧化钴和白色的偏锡酸沉淀物。

工艺条件控制和常见故障

镀液的温度对镀层外观影响较大，在 38~45℃镀层呈光亮铬白色，温度低，色泽偏暗，类似不锈钢色；温度高，镀层有雾状或亚白色，同时也加速锡盐水解，产生混浊，故温度不宜超过 55℃。

代铬电镀滚桶转速宜在 3~4 转/分左右。较慢的转速有利于增加镀液的分散能力和深镀能力，镀出白亮镀层；若转速过快，代铬层质量变差，有漏镀和镀层发黄等毛病。

代铬电镀要用正式的 1 铬 18 镍 9 钛不锈钢板作阳极，如果用不锈钢或铁板，阳极会发生溶解，镀层容易发黄。

3.3 玫瑰金电镀工艺

玫瑰金电镀工艺：是九十年代末流行的电镀工艺。玫瑰金工艺可以获得流行的玫瑰金色，色泽鲜艳、均匀，具有极好的装饰效果。成熟的玫瑰金电镀工艺应工艺稳定，操作简单，溶液的深镀能力和均镀能力优异，成本较低。

常见的玫瑰金电镀工艺的配方和工艺条件：

玫瑰金盐 50 克/升 氰化钠 50 克/升

温度 45℃~55℃ 时间 40 秒~2 分钟

电流密度 0.5~5A/d m²

阳极 不锈钢板

工艺流程除用镀玫瑰金代替镀仿金外，其余工艺与镀仿金完全相同。

玫瑰金中各主要成份和辅助成份均有严格比例，生产时不要加入任何金属盐或悬挂可溶性阳极，只要按消耗量添加补给剂，在工艺范围内便可获得稳定的色调。进入玫瑰金槽的工件和挂具必须清洗干净。带入其它镀液会严重影响玫瑰金效果。严重时会造成玫瑰金液报废。

3.4 仿金电镀工艺

在装饰电镀工艺中，仿金电镀是应用面最广的电镀工艺。灯饰、锁具、吊扇、箱包、打火机、眼镜架、领带夹等各种制品虽然有着各式各样的外表，但绝大部份仍然是金色镀层，获得金色外观的方法很多，有镀真金、镀铜锌、铜锡或铜锡仿金，着金色电泳漆，代金胶工艺等。其中仿金电镀是普遍使用的工艺。

铜锌、铜锡或铜锌锡合金电镀溶液中最常用，也最稳定的是氰化镀液。国内工厂一般都使用自己配制的合金电镀溶液。外资工厂和一部份国内工厂使用外国电镀原材料商提供的青铜盐。其工艺配方和操作条件为：

青铜盐 70~90 g/L

氨 水	1~2 ml/L
温 度	35~45℃
D _K	0.2~0.9 A/dm ²
镀液组成:	
Cu	15~18 g/L
Zn	6~8 g/L
游离 NaCN	8~10 g/L

由于仿金镀层在空气中极易变色,因此,镀后处理极为重要。首先要进行钝化处理。虽然使用含六价铬的化学钝化效果也不错,但碱性重铬酸钾的电解钝化对防止仿金镀层变色效果更好,获得工厂的广泛应用。电解钝化的工艺配方和操作条件为:

名 称	范 围
仿金电解钝化粉	50~100 克/升
阴极电流密度	1~1.5A/dm ²
pH 值	12.5~14.0
温度	常温
阳极	不锈钢
时间	1~1.5 分钟

电解钝化时,镀件作阴极。

要注意保持阳极表面清洁,若阳极表面产生黑色膜,应提出槽外经水洗→酸洗→水洗干净后,再放回镀槽内。

为保证钝化质量,槽液pH值应不低于 12.5,电流 1A/dm²以上,如为恒电压则 5—6V。

钝化后的工件必须经过充分的水洗,再作切水和切油处理。其工艺流程如下:

仿金→水洗→水洗→电解钝化→超声波水清洗→水洗一次→切水→切油。

切水是用切水剂脱去工件表面的水份,因此工件表面变得不亲水,切油是去掉工件表面的不亲水的切水剂,然后烘干喷漆。

24K 仿金电镀,这里我要特别提到的是温州技术创新的 24K 仿金电镀。24K 仿金电镀不仅只是配方中络物和铜、锌、锡三元含量和温度的优选,而更重要是电流和时间的选择,电流分三档不同安培数,三档电流受时间控制,拉开高、中、低阴极电流,先高后低、挂具不停地轻轻的晃动,在电流作用下,镀层由淡白→微黄→近 24K 金黄色,镀出金色调和罩光漆烘干温度相关。色泽近 24K 金色。漆烘干温度要偏低,镀层表面色泽应略带粉红为最佳,经罩光漆喷涂烘干冷却后转为 24K 金色。

3.5 黑色镀层电镀工艺

黑色镀层电镀工艺也是一种流行的仅次于仿金电镀工艺的装饰性电镀工艺。常规的

黑色镀层是黑镍，即镍—锌合金镀层。近年来以镍—锡为主要黑色镀层获得了越来越广泛的应用，通常被称为枪色镀层或珍珠黑。武汉风帆公司的枪黑电镀工艺在国内推广应用广泛。

它们用于光学仪器、军工产品、轻工、日用五金产品的外观装饰和消光、吸热等功能性用途。这两种镀层均较薄，本身无法对基体起到良好的防腐效果，都应镀有铜、镍等中间镀层，以改善其外观及耐蚀性。镀后往往还要涂油或上一层有机涂料来加以保护。

(1) 镍—锌合金（黑镍）

以镍锌合金为主的黑镍中含镍约 40%-60%，锌 20%-30%，硫 0%-15%，有机物 10% 左右，典型的工艺配方如下表：

Ni-Zn 合金黑色镀层工艺

组成 (g/L) 及工艺条件	1	2
NiSO ₄ · 7H ₂ O	90—120	76—100
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	40—60	40—50
(NH ₄) ₂ SO ₄	20—30	
NiSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O		40—60
NH ₄ CNS	25—35	25—35
H ₃ BO ₃	25—35	25—35
PH	5—6	4.5—5.5
温度 °C	30—35	30—35
D _K (A/dm ²)	0.1—0.3	0.1—0.4

在电镀过程中，硫氰酸根离子中硫与镍生成黑色的 NiS。由于电流密度很低，所获镀层较脆，故不可能镀得太厚，其镀层光亮度，全靠底镀层的光亮效果，底镀层越亮，黑镍层越显黑，否则黑度下降。

(2) 镍-锡合金（珍珠黑镀层）：Ni-Sn 镀层由于其黑色外观而常被称为枪色镀层或珍珠黑镀层。镀层中一般含 Ni35%、Sn65%，有时适当加入 Cu 以增加镀层硬度和改善外观。

黑色 Ni-Sn 镀层，主要是 Ni 和 Sn 在一定比例下加入发黑剂，含 S、N 化合物，如含硫氨基酸等。与黑色 Ni-Zn 镀层一样，Ni-Sn 的黑色程度也往往取决于底镀层的光亮效果，但一般来讲，Ni-Sn 镀层的黑度略差于 Ni-Zn 镀层。但这种色调十分庄重、典雅深受人们的喜爱，已广泛用于日用五金、自行车、灯具、首饰等行业。

珍珠黑电镀工艺分有氰和无氰两类。氰化物镀液较稳定，黑色较均匀；无氰镀液的

络合剂如果选择适当，也可获得较好的效果。

下表是两种工艺配方的例子：

组成 (g/L) 及工艺条件	1	2
SnCl ₂ • 2H ₂ O	50	10
NiCl ₂ • 6H ₂ O	250	75
NiSO ₄ • 7H ₂ O		20
K ₄ P ₂ O ₇		250
蛋氨酸		5
开缸剂	200ml/L	
调黑剂	10~15ml/L	
PH	4.5~5.5	8.5
温度 °C	50~65	50
D _K A/dm ²	0.5~1	2

Ni-Zn 与 Ni-Sn 黑色镀层均易变色，尤其是 Ni-Zn 镀层更易变色，电镀表面失光、黑度不匀，严重影响外观。由于这类镀层在镀后脱水之前，接触电镀车间的有害气体，极易变色，所以镀后一定要进行钝化处理。以下钝化液对 Ni-Zn 与 Ni-Sn 黑色镀层防变色有较好效果。

CrO₃ 3—5g/L pH 2—4
室温 10—20 秒

钝代处理只能在短时间或工序间防止变色，因这类镀层薄而脆，不耐磨、不耐用，为了提高其实用效果和使用寿命，经钝化后的黑色镀层一般都要涂覆一层保护涂料。

OMI 公司、新加坡独资的台州恩森公司推出的黑色 Sn-Ni 合金、黑色 Sn-Co 合金、白色代铬 Sn-Cr 合金效果都较好，受到用户青睐，典型的工艺流程如下：

1) 无镍流程

前处理→流水清洗×3→酸性光亮镀铜→流水清洗×3→白色铜锡代镍
→流水清洗×3→ $\left[\begin{array}{l} \text{黑色锡钴合金} \\ \text{代铬锡钴合金} \end{array} \right]$ →流水清洗×3→ $\left[\begin{array}{l} \text{铬酸钝化} \\ \text{电泳漆或浸漆} \end{array} \right]$
→流水清洗×3→烘干→包装

2) 含镍合金电镀

前处理→流水清洗×3→酸性光亮镀铜→流水清洗×3→全光亮镀镍
→流水清洗×3→ $\left[\begin{array}{l} \text{黑色锡镍合金} \\ \text{黑色锡估镍合金} \end{array} \right]$ →流水清洗×3→ $\left[\begin{array}{l} \text{铬酸钝化} \\ \text{电泳漆或浸漆} \end{array} \right]$

→流水清洗×3→烘干→包装

3) 双色合金电镀

前处理→流水清洗×3→酸性光亮镀铜→流水清洗×3→全光亮镀镍→流水清洗×3→仿金电镀→流水清洗×3→涂漆保护→酸活化

→流水清洗×3→

黑色锡镍合金
黑色锡钴合金
黑色锡钴镍合金

→流水清洗×3→退保护漆处理

→流水清洗×3→电泳漆或浸漆→烘干→包装

4 电子电镀

4.1 PCB 电镀简况

2000 年我国 PCB 产值为 36.35 亿美元，占全球 PCB 产值的 8.7%，居世界第 4 位。在我国的 PCB 产值中，广东占 83.5%。因此，广东地区 PCB 电镀是一个极大的产业。

据不完全统计，广东 PCB 厂家仅磷铜一种原料，年消耗量达 10000 吨左右。大型 PCB 企业年消耗磷铜 400-600 吨，中型企业 200-300 吨。广东地区一年需要 PCB 酸铜光亮剂达 1000 多吨。仅磷铜和酸铜光亮剂年销售产值达到 4-5 亿元。

PCB 生产中涉及的表面处理工艺有脱脂、去孔内壁沾污、活化处理、化学镀铜、直接电镀工艺、电镀铅锡合金、铜箔蚀刻、化学镀镍、金工艺等。因此需要大量的电镀特殊化学品和普通的化学原材料，全部加起来达几十亿元人民币。

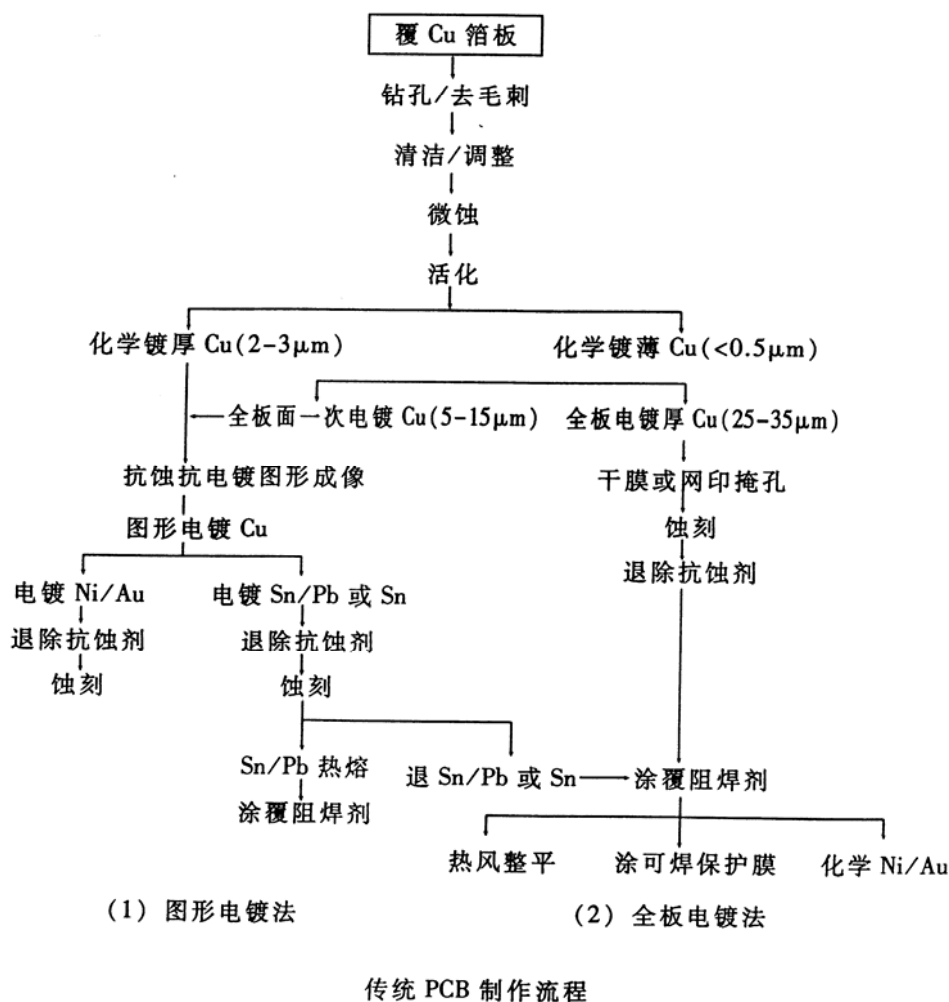
目前 PCB 行业使用的特殊化学品 90%以上为国际大公司如著名的美国公司 MacDermind, Shipley LeaRonal 原德国公司 Schering, schlotter 等所垄断，（现 LeaRona 为 Shipley 所兼并，Schering 合并于 Atotech, MacDermind 兼并了英国 Canning）。国内仅少数几家研究所和电镀添加剂生产商的产品进入为数不多的小型 PCB 企业。一方面是因为 PCB 生产对所有原材料的要求十分严格，另一方面是因为 PCB 的生产环节多，价值昂贵，出现质量问题后经济责任重大。因此国内从事表面处理的研究所和电镀添加剂生产企业只有加大投入，引进专业高技术人才，添置专用仪器设备研究开发，才有可能进入 PCB 这个市场潜力巨大的行业。

4.1.1 传统的 PCB 的电镀

印制线路板（指双面和多层）能形成工业规模生产，是得益于 PCK 公司在 1963 年专利发表的化学镀铜配方和 Shipley 公司于是 1961 年专利发表的胶体钯配方。它们是使通孔镀得以成为自动线运行的基础，也是后来被广泛接受的制作 PCB 的基础工艺。

进入 90 年代以来，传统的以化学镀铜为主体的孔化（PTH）工艺受到多方面的压力和挑战。

下面是传统的制作 PCB 的流程：



化学镀 Cu 溶液共同特点是：（1）都含有络合剂或螯合剂，如酒石酸钾钠，EDTA 以及 EDTP；（2）化学镀 Cu 的还原剂都采用甲醛；而稳定剂又以氰化物为多。

络合剂 EDTA 或 EDTP 的存在给废水处理带来极大的困难，甲醛是众所周知的致癌物，传统的化学镀铜的另一缺点是：副反应使化学镀铜槽液维护和管理困难，从而导致化学镀铜质量问题。

化学镀铜的成本往往由于未充分利用而相差很大。一个不连续生产的槽液的成本比一个连续生产的槽液高几倍。因此，化学镀铜工艺一直是困扰 PCB 制造者的问题。

4.1.2 直接电镀技术出现和发展

进入 80 年代后，欧美国家对环保制订了更加严格的要求，特别是对有毒害的甲醛以及难处理的螯合剂的排放。迫使大多数溶液供应商寻找代替传统化学镀铜实现孔金属化

的新方法。直接电镀技术及其产品经过较长时间的试用，取得 PCB 生产厂家的认可，是在 90 年代中期。

作为代替化学镀铜的直接电镀技术必须满足以下条件：

(1) 在非导体包括环氧玻璃布、聚酰亚胺、聚四氟乙烯等孔壁基材上，通过特殊处理形成一层导电层，以实现金属电镀。同时还必须保证镀层与基体具有良好的结合力。

(2) 形成导电层所用的化学药水对环境污染小，易于进行“三废”处理，不会再造成严重污染。

(3) 形成导电层的工艺流程越短越好，而且要求操作范围应较宽，便于操作与维护。

(4) 能适应各种印制板的制作。如高板厚/孔径比的印制板，盲孔印制板，特殊基材的印制板等。

目前世界上直接电镀技术的材料来分类可以归纳为三大类型：第一类是以胶体钯工艺在非导体表面产生Pd导电金属薄层的技术，第二类是以导电高分子材料为导电层的所谓MnO₂接枝技术；第三类是以碳或石墨悬浮液涂布薄膜为基础的直接电镀技术。

4.1.3 印制板电镀多种表面涂复工艺流程实例

印制板在制作过程中，为了达到板面的要求，需选用多种表面涂覆工艺，如：孔金属化、镀铜、镀镍、镀金、化学镀镍、化学镀金、有机助焊保护膜以及电镀锡基合金等。这些表面涂覆层的质量直接影响到印制板的质量，如：外观、可焊性、耐蚀性、耐磨性等性能。

印制板的表面涂复工艺作一个不完全总结：

1) 孔金属化：可以选用化学沉铜工艺，也可以用直接镀铜工艺。孔金属化以后的印制板，表面镀有 5~8 μm 的金属铜。

2) 热风整平或热熔工艺：

工艺流程如下：

酸性除油→微蚀→活化→镀铜→镀锡铅→去膜→蚀刻→退锡铅→涂阻焊层→热风整平

或：酸性除油→微蚀→活化→镀铜→镀锡铅→去膜→蚀刻→浸亮→热熔。

3) 板面镀金工艺：

工艺流程如下：

酸性除油→微蚀→活化→镀铜→镀镍→镀金→去膜→蚀刻

4) 插头镀金：

工艺流程如下：

酸性除油→微蚀→活化→镀低应力镍→预镀金→镀金

5) 有机助焊保护膜:

工艺流程如下:

酸性除油→微蚀→活化→浸有机助焊保护膜

6) 化学镀镍金:

工艺流程如下:

酸性除油→微蚀→预浸→钯活化剂→后浸→化学镀镍→化学浸金→化学镀厚金

7) 去沾污工艺: 双层板或多层板在孔金属化之前, 去除孔内环氧树脂沾污, 保证孔金属化质量。其工艺流程是:

溶胀→去胶渣→中和。

可见电镀、化学镀、置换镀: 镀前、镀后处理技术在电子电镀行业十分活跃。

4.1.4 印制板电镀技术的最新进展

早期印刷线路板的最终表面精饰大都采用热浸锡铅合金焊料的热风整平 (HASL) 工艺。由于热浸的温度高 (约 250℃), 表面安装的零件都必须具备耐高温性能, 而且热浸后的焊料虽经热风整平, 其表面仍然凹凸不平, 不适合于表面贴装 (SMT) 新工艺的实施, 也不能用于铝线键合 (Aluminium Wire Bonding)。因此, 近年来人们集中精力大力开发可在低温操作, 又能获得表面十分平整的即可焊又可键合的新型替代 HASL 工艺, 并取得了明显的效果, 正在生产上迅速推广。

目前可成功取代 HASL 工艺的新技术有:

① 电镀镍/电镀软金, 它主要用于金线键合 (Gold Wire Bonding), 但要求全线路要导通。

② 化学镀镍/置换镀金 (EN/IG), 也称化学镀镍金, 它适于焊接和铝线键合, 因全程采用化学镀, 线路不必事先导通即可施镀。

③ 化学镀镍/化学镀钯/置换镀金 (EN/EP/IG), 早期的目的是用廉价的钯取代金, 然而近年来钯的价格远超过金 (约 3 倍), 因此应用越来越少。

④ 化学镀镍/置换镀金/化学镀金, 它适于焊接以及金线、铝线的键合。

⑤ 有机焊接保护剂 (Organic Solderability Preservative, OSP), 它适于 1 至 2 次重熔 (Reflow) 的焊接, 但不能用于键合。

⑥ 置换镀锡 (IT), 它是新兴的工艺, 镀层十分平整, 厚度只有 1 μm, 但焊接性能优良, 可通过 155℃ 烘烤 4 小时及 3 次重熔, 可完全取代 HASL, 但不适于键合。

⑦ 置换镀银 (IS), 这是最新最好的工艺。镀层十分平整, 厚度仅 0.2~0.3 μm, 可通过 155℃ 烘烤 4 小时及 3 次重熔, 同时适于铝线键合, 是一种价廉物美的取代 HASL 及化学镀镍金 (EN/IG) 的新技术。它特别适于高密度细线 (“<0.02”) 和细孔印制板,

如 BGA、COB 板的应用。

4.2 电子元器件和接插件的电镀

4.2.1 电子元器件和接插件电镀简况

由于电脑、手机、电视等电子产品的飞速发展，促进了电子元器件的增长。各种表面处理先进工艺得到推广和应用。

20 世纪 80 年代以来，电子产品的小型化、复杂化、轻量化、多功能、高可靠、长寿命促进了片式电子元器件（如，片式电阻、片式电容、片式电感等）的生产和发展，导致了第四代组装技术即表面贴装技术（SMT）的出现。仅以手机为例，2000 年产量为 1500 万部，按每部手机使用 500 个片式元器件计，需 75 亿只（2000 年世界片式元器件市场约 7000 亿只，我国片式元器件约 1000 多亿只）。广东风华高新科技集团有限公司 2002 年实现销售收入 50 亿元，出口创汇 3 亿美元，成为新型电子元器件科研、生产、出口基地。生产片式元器件（电阻、电容、电感）达 600 亿只。

我国接插件的基材有铁（低档），黄铜、磷铜、紫铜、铁青铜等材料，广泛应用酸性光亮易，如黄岩萤光化学有限公司生产的 SS820 一直应用到至今，亦有不少工厂使用新一代的如复旦大学的 161 镀易工艺，南京大学研制的镀 Sn 工艺。

广东的电子工厂应用 ATotech 的 161 工艺为多。最近很多电子工厂改为烷基磺酸镀（光亮与亚光都有）。镀都是氰化物厚工艺，用 OMI 的 2[#] 厚和复旦大学的 FB-1，FB-2 最多。由于对品质要求高，所有的镀 Sn，镀 Ag 均施加后处理工艺，如 Sn 的保护，Ag 的保护（防变色处理）。产品大多数是美国、德国、台湾的产品。还有些接插件，电子零件要求镀金，大多采用酸性 Au 工艺，厚度不等，从 0.05 μm 到 1 μm 。

有的电子电镀工厂设备齐全，采用法国蔡伟元公司的专用滚镀机，德国 β -射线测厚仪，可焊性测量装置、盐雾、湿热箱、大功率脉冲电镀电源，比从事普通电镀的加工厂装备强多了。

这里要提到的电子元器件与接线端中电镀发展用 Real to Real 的选择性电镀，仅浙江宁波就有 25 条电子电镀自动线。我国深圳、东莞、上海郊区的松江、江苏昆山、浙江宁波乐清等地电子电镀十分发达。

高速镀 Sn-Pb、高速镀 Sn、厚金等工艺均获得普遍应用，卷对卷的自动线多为台湾、香港所造，添加剂大多数是使用进口的。

4.2.2 微电子元器件电镀

在片式元器件的生产工艺中，表面处理占有十分重要的地位。用于贴装焊接在印刷电路板上的元器件的端电极需要用三层镀技术来制作，其电镀生产线（震动镀）技术和

电镀原材料均从国外进口。其中最外层铅锡合金电镀工艺是采用低污染，低酸度的甲基磺酸体系，德国 Schlotter 公司是世界上著名的镀 Sn、Sn-Pb 公司，直到近年来才逐步实现国产化。

无引线片式电子组件（电容、电阻、电感）的生产中，最后一道工序是通过三层镀制作组件的端电极。因此，三层镀技术及镀液材料的性能直接而又重要是影响组件的性能，如电性能、焊接性能等等。

片式电子组件的三层镀是制作电子组件端电极的重要工序。片式组件在贴片安装后通过波峰焊将电子组件端电极与线路结合成一体。因此，三层镀的好坏直接影响组件的性能。三层镀的第一层由银浆烧成制作，其作用是将组件迭层中的电极引出，制成端电极。第二层是在银层上电镀镍，其作用是封闭银层，保护银层在以后的焊接等工序中不受影响。第三层是电镀锡（铅），其作用主要是保证组件的优良焊接性能。因此，在三层镀中实际上电镀只有二层。

在烧结的银电极上电镀镍，目的是保护银层。要求具有低应力的镍镀层（当然最佳是零应力）。否则，电镀镍后，会由于镍镀层的应力作用而将银层从瓷体上剥开，而破坏了端电极。氨基磺酸镀镍体系是所有镀镍体系中获得低应力镀层的最理想的体系，而且还具有电镀速度快，镀液分散能力好的优点。国外用于片式组件三层镀的体系中，较多采用了氨基磺酸盐体系。为了确保镀镍层内应力小，除了电镀工艺加以控制之外，还控制电镀参数，如 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 的电镀温度， $4.0\sim 4.5$ 的PH值，控制阴极电流密度等，此外，还加入降低应力的添加剂。

4.2.3 镀锡

我国的镀锡工艺主要用于电子工业，仍以酸性光亮镀锡使用最广泛，主要组成是硫酸亚锡和硫酸，早期采用的是浙江黄岩萤光厂的SS—820，SS—821，早期镀锡光亮剂大多数以TX-10、OP21 为光亮剂载体，主光亮剂不是苕叉丙酮就是芳香醛还加入一定的抗氧剂帮助 Sn^{2+} 稳定，但生产了一段时间后，镀液混浊，需要用水处理絮凝剂来清除水解生成的 Sn^{4+} 。

南京大学、复旦大学对酸性镀锡光亮剂进行了研发，技术上要求镀液分散能力好，稳定性高，长期使用不浑浊，整平能力强，光亮速度快，容易管理，对工艺与镀锡层的要求（1）可焊性良好：镀锡件经高温老化或时效影响仍能保持良好的可焊性。（2）光亮电流宽广：在宽广的阴极电流密度范围内，镀锡层均光亮，特别是在低电流区也应光亮。（3）稳定性能高，镀锡电解液长期使用无变浊之忧。如复旦大学的 TB（普通型）和 STB（专用型）酸性镀锡添加剂，能与许多进口镀锡添加剂 750，760，Atotech 的 161 具有良好的兼容性，综合性能上也接近国外产品的性能。它们可以较好地服务于电子工

业的晶体管和印刷电路板等电子元器件的光亮镀锡。

4.2.4 甲基磺酸镀锡铅合金

锡铅合金有优良的可焊性、耐蚀性，在印刷板和电子元器件、接插件的电镀生产中已应用多年。过去一直应用的氟硼酸盐镀液含氟并有强的腐蚀性，氟化物污水治理难度较大，含氟镀液腐蚀陶瓷基板，近年来非氟体系镀锡铅合金发展很快。应用最多的非氟体系是甲基磺酸体系。通过控制镀液成分，可以得到含 Sn90%或 60%的锡铅合金镀层。

4.2.4.1 甲基磺酸镀锡铅合金溶液的原材料

1) 甲基磺酸：也称甲烷磺酸，甲基磺酸分子式为 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ，市售的甲基磺酸多为 70%的水溶液，外观为无色或微黄色的透明液体。70%水溶液的比重约 1.35，冰点 -70°C ，电导率 $0.076 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

甲基磺酸在镀液中提供可溶性锡盐与铅盐的强酸性的稳定介质，络合作用不明显。由于 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 的电极电位很接近，很容易实现正常共沉积。

2) 甲基磺酸亚锡：是作为镀液中的主盐，其分子式为 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 。市售的甲基磺酸亚锡一般为无色或微黄色澄清的水溶液（含 Sn300g/l，比重 1.55），为维持 Sn^{2+} 的稳定，溶液中含有一定量的游离甲基磺酸。

3) 甲基磺酸铅：也是作为镀液的主盐，其分子式为 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 。市售的甲基磺酸铅为无色澄清水溶液，含 Pb450g/l，比重（ 20°C ）1.65。溶液中也含有一定量的游离甲基磺酸。

4.2.4.2 镀液配方及操作条件

下表叙述了应用甲基磺酸电镀不同含 Sn 量的 Sn-Pb 合金和纯 Sn 镀层的配方及操作条件。用于印制板图形电镀的 Sn-Pb 合金，可以选择 90/10 的 Sn-Pb 镀层；如果蚀刻后还需热熔的，则应选 60/40 的 Sn-Pb 镀层。镀层应是半光亮的、均匀、细致的镀层。

表 甲烷磺酸镀 Sn-Pb 工艺

	Sn-Pb90/10	Sn-Pb60/40	纯 Sn
Sn^{2+} (以甲基磺酸盐加入) (g/l)	13~20	13~20	15~20
Pb^{2+} (以甲基磺酸盐加入) (g/l)	1.5~2.5	5~12	
甲烷磺酸 (g/l)	80~200	80~200	80~200
添加剂*	适量	适量	适量

	Sn-Pb90/10	Sn-Pb60/40	纯 Sn
温度 (°C)	15~30	15~30	15~30
阴极电流密度 (A/dm ²)	1~8	1~8	1~8
阴极移动 (m/min)	13	13	
S _A :S _K	1~3: 1	1~3: 1	
阳极	Sn-Pb 9:1 合金	Sn-Pb6:4 合金	纯 Sn

4.2.5 无铅钎焊电镀工艺的发展

如上述, Sn-Pb 钎焊镀层是一种最为广泛的用于电子零部件电镀、印制电路板(PCB) 电镀及汽车工业内部连线的镀层。1996 年日本统计, 用于电子电镀及汽车工业的铅大约 20, 000 吨/年, 这对生态环境带来沉重的负担。最近, 欧洲、美国和日本已经提出了工业上控制铅使用量的新法律。世界各国正在努力开发 Sn-Pb 钎焊镀层的新的替代镀层。我国的电镀工作者已经注意到这一动向, 纷纷进行预研工作

较为集中的研究对象是 Sn-Bi (含 Bi 0.3-0.5%), Sn-Ag (含 Ag3.5%), Sn-Cu (含 Cu1.3%) 三个合金工艺, 还未投入工业应用。(在日本 Sn-Ag、Sn-Bi 两种钎焊合金已获实际应用)。

5 化学镀镍

化学镀镍以它优良的镀层性能, 如硬度高、耐磨性、耐蚀性都很优异, 越来越为生产厂家所接受。以中磷化学镀层为例, 看看它的镀层性能:

磷含量	6-9% (wt)
显微结构	非晶态 Ni-P 合金, 非磁性
熔点	860-880 °C
硬度	镀态 450-550VHN (45-48 RCH)
	热处理后 950-1050 VHN
结合力	钢或铝上结合强度 400 MPa 以上, 大大高于电镀镍、铬
内应力	钢上内应力低于 7 MPa
电阻率	约 75 μΩ.cm
耐蚀性	6-8 μm 可通过 5% NaCl 24 小时 9 级连续盐雾试验。

化学镀镍工艺在国外发展了 40 余年, 80 年代达到开发研究与应用高潮。目前化学镀镍工艺从溶液使用寿命到自动控制和自动补加都达到相当高的水平, 居于领先地位的

Atotech, OMI, 日本上村工业(株)、奥野制药工业(株)都有系列化的商品出售。

我国化学镀镍的现代工艺及材料研究起步较晚,八十年代中期才起步,我国的高等学校、研究所投入不少人力和财力,使开发研究上升很快,一下跃升到第三代,第四代。即镍盐+次亚磷酸钠+络合剂+稳定剂(第三代)。

镍盐+次亚磷酸钠+复合络合剂+稳定剂+促进剂+缓冲剂+润湿剂(第四代)。工艺性能基本上接近国际水平。

如哈尔滨工业大学的EN化学镍和武汉材保所的HN625化学镀镍都有较高的研究深度和应用面,但大多数在功能上的应用为多,此外南京大学、北京科技大学、南京航空学院等都有相当水平的工艺和材料。

国内开发新的复合化学镀镍工艺,在还原剂研究上,应用二甲胺基硼烷或硼氢化钠,为Ni-B的工业化打下基础,但在工艺的设备研究上与国外仍有较大差距。还没有十分可靠的自动控制系统,自动补加装置作为商品出售。限制了化学镀镍工艺的扩大应用。

最近几年光亮化学镀镍工艺得到许多电镀厂的青睐,浙江恩森公司从境外带进来的JS-934超光亮化学镀镍就是一个具有镀速高,循环使用寿命长,镀层外观白亮的工艺,在深圳获得大面积应用,它的特点:

① 溶液稳定性好,可以循环使用,使用寿命达到8-10循环,1个循环的含义是每升镀液将全部镍镀出再补充到原来的镍含量称为1 M.T.O.。

② 沉积速度快,达到 $18-30\mu\text{m/hr}$,提高生产效率。

③ 镀层外观光亮,具有镜面光泽。

④ 镀层防腐性能高。

⑤ 对复杂零件具有优异的均镀能力。

⑥ 镀层孔隙率低。

⑦ 操作简单,使用方便。

⑧ 优异的耐磨性能,经热处理后镀层硬度可达1050 VHN。

化学镀镍适用于大多数材料的零部件,如钢铁、铸铁、铝合金、铜及铜合金、不锈钢、钎铁硼粉末烧铸件、钛合金以及塑料、陶瓷等非金属材料。广泛应用在计算机的硬盘、石油机械、电子、汽车工业、办公机器以及机器制造工业。

化学镍目前在电镀工厂主要应用在:

① 钢制轴杆(打印机、扫描机、复印机等等)主要大量采用两种工艺:

化学除油→电解除油→热水→流水清洗×2→酸洗→流水清洗×2

→去离子水→

中磷光亮化学镍	清洗→钝化→烘干
高磷光亮化学镍	

→检验→包装

② 铝合金表面（电脑散热片、硬盘等等）采用如下工艺：

常温化学脱脂→流水清洗×2→热脱脂→流水清洗×2→碱蚀→流水清洗×3→
 酸洗→流水清洗×2→一次浸锌→流水清洗×2→20%硝酸→流水清洗×3 →二次浸锌
 →流水清洗×3→（1—5%）氨水预浸→预镀化学镍→流水清洗×2

→纯水洗 →

中磷光亮化学镍	→流水清洗×3→钝化→流水清洗×3
高磷光亮化学镍	

→吹干→ 烘干→检验→包装

6 典型通用产品的电镀工艺

6.1 锁具、灯饰与装饰五金的电镀

锁具、灯饰、装饰五金的电镀加工约有 40~50%出口美国、西欧等地，高档锁具的电镀加工过去几乎被广东中山小榄，以固力、华锋的大企制锁企业和温州的高档锁具、灯饰、装饰五金电镀所包揽。现在江苏的无锡、昆山；山东青岛等地都有高档加工。浙江的永康上升最快，今年 9 月的国际五金博览会又将形成新一轮五金新产品的开发。经济发达地区、沿海地区，对国际市场电镀加工的需求了解快，反应快，因此对新镀种、新工艺接受快、实践也快，各种枪黑色、珍珠黑的合金，多类粒度的沙面镍、多种色调的电镀应用十分流行。

锁具、灯饰、装饰五金件的基材大多为锌合金、钢铁件和铜件

典型电镀工艺如下：

（一）、锌基合金压铸件

抛光→三氯乙烯除脂→上挂→化学除油→水洗→超声波清洗→水洗→电解除油→水洗→酸盐活化→水洗→预镀碱铜→回收→水洗→H₂SO₄中和→水洗→焦磷酸盐镀铜→回收→水洗→H₂SO₄活化→水洗→酸性光亮铜→回收→水洗→a)、或其它（b到e）

a) 镀黑镍（或枪黑）→水洗→干燥→拉丝→喷漆→（红古铜）

b) →镀光亮镍→回收→水洗→镀铬→回收→水洗→干燥

c) →仿金→回收→水洗→干燥→喷漆→干燥

d) →仿金→回收→水洗→镀黑镍→水洗→干燥→拉丝→喷漆→干燥→（青古铜）

e) →镀珍珠镍→水洗→镀铬→回收→水洗→干燥

（二）、钢铁件（铜件）

抛光→超声波清洗→上挂→化学除油→阴极电解除油→阳极电解除油→水洗→盐酸活化→水洗→预镀碱铜→回收→水洗→ H_2SO_4 中和→水洗→酸性光亮铜→回收→水洗→ H_2SO_4 活化→水洗（红古铜、镀铬、仿金、青古铜、珍珠镍工艺与锌基合金件相同）

6.2 摩托车、汽车配件与钢制家具的电镀

众所周知，四川重庆及周边地区是我国摩托车生产基地，此外浙江的温岭、山东济南、河南洛阳等地都有相当的加工规模，广东地区高要实力摩托车配件厂规模很大，从化一带电镀摩托车另部件工厂很多，钢制家具厂的电镀分布在广州北部的花山，它们的基材都是钢铁，都采用多层电镀工艺，对外观、耐蚀性都有很高要求。

典型工艺如下：

抛光→上挂→阴极电解除油→水洗→酸电解→水洗→阳极电解除油→水洗→ H_2SO_4 活化→水洗→镀半光亮镍→全光亮镍→回收→水洗×3→镀铬→回收→清洗×3→下挂→干燥

摩托车零件厚度要求：Ni 20 μm 以上，Cr 0.25 μm

防腐要求：CASS 试验，连续喷雾 16 小时，达 7 级

家具要求与摩托车零件相同，Ni 层总厚度大约 16-22 μm

电位差：半光亮镍与全光镍之间的电位差为 125~140mv

6.3 卫生洁具配件的电镀

广东开平是洁具的电镀中心，此外温州、福建晋江、泉州一带合资工厂都是高档洁具配件电镀加工地区，洁具基材大多以锌合金为主，研磨十分讲究，要求镀层光亮、整平性都很高。还有一部分洁具是黄铜基材，电镀工艺与锌合金相同（只是不需要镀焦磷酸铜）

典型工艺如下：

锌合金件：

抛光→三氯乙烯除脂→上挂→化学除油→水洗→超声波清洗→水洗→电解除油→水洗→酸盐活化→水洗→预镀碱铜→回收→水洗→ H_2SO_4 中和→水洗→焦磷酸镀铜→回收→水洗→ H_2SO_4 活化→水洗→酸性光亮铜→回收→水洗→干燥→下挂→抛光→除腊→水洗→镀碱铜→回收→水洗→ H_2SO_4 中和→水洗→镀光亮镍（有些

要求高，也用多层Ni) →回收→水洗×3→镀铬→回收→水洗×3→干燥
厚度要求：Cu 20~25 μm Ni 12~15 μm Cr 0.25~0.3 μm
中性盐雾 96 小时以上。

6.4 电池壳的电镀

由于碱性锌锰电池与Ni—MH可充电电池大量应用，除了我们自己的电池生产量不断扩大外，美国的金霸王、日本的东芝、松下都在国内大量生产这些电池，因此对AA、AAA电池壳的需求增多，因此电池壳的电镀工艺和专用设备又是另一个电镀界的热门话题，它要求滚镀镍光亮剂具有特别好的低D_K区走位性能和后处理防锈性能。

电池壳电镀的技术指标如下：

- 1) 电池壳外壁镀层厚度 $2.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ ，内壁厚度 $\geq 0.3 \mu\text{m}$ ；
- 2) 电池壳的外壁光亮，内壁白亮；
- 3) 镀层耐蚀性，中性盐雾大于 8 级；
- 4) 工艺稳定，成品率大于 99.0%；

典型工艺流程：

滚光除油→水洗→活化→水洗→表调→滚镀镍→水洗→去膜→水洗→钝化→水洗
→中和→水洗→封闭

河南新乡 755 工厂、武汉材保电镀生产力促进中心、上海轻工所、上海永生助剂厂，都开发应用较早。武汉材保生产力促进中心的 BN-96 电池壳专用滚镀镍应用于 Toshiba 电池达数十年之久。我国无锡地区是电池壳电镀加工最大的地区，不少远销国外。

6.5 汽车铝合金轮毂的电镀

近年来北美、欧洲特别是美国市场对铝合金轮毂的需求加多，每只售价为 100~150 美元，电镀加工费为 30~35 美元，全部电镀加工最好四条线，连续生产。无锡电镀设备厂、无锡出新电镀环保设备厂均接到许多设备定单，广东的台山；湖南的益阳；浙江宁波；江苏昆山等地均有许多生产线。由于抛光研磨直到成品出来工序过程繁多、外观、耐蚀、结合力均要一流，电镀前处理剂及多镀种的光亮剂在整个加工中的共享有限，为了出口创汇，客户绝大多数选择国外著名公司的产品，Atotech 占去了 90%以上的市场。

武汉材保电镀生产力促进中心，凭借自己二十年开发、应用多层镍组合镀层的经验，多层镍出口韩国，优良的监控设备以及在新大洲铝合金电镀生产多年实践经验的基础上，提出一套工艺流程供大家参考：

(1)、工艺流程

抛光→喷丸（选择性）→超声波除腊→水洗→碱蚀除油→水洗→酸蚀（出光）→水洗→沉锌（I）→水洗→退锌→水洗→沉锌（II）→水洗→电镀暗镍→水洗→酸性亮

铜→水洗→抛光→超声波除腊→水洗→阴极电解除油→水洗→活化→水洗→半光亮镍→高硫镍→光亮镍→镍封→水洗→镀铬→水洗

(2)、工艺特点

1. 采用除油、碱蚀一步法，既节省工序，又有利于孔隙油污去除，使基体以无油状态充分裸露。
2. 采用无黄烟酸蚀液，减少环境污染，同时避免过腐蚀产生。
3. 多层镍电镀体系，光亮、整平性好；电位差、微孔数稳定，耐蚀好高。
4. 该工艺采用 BNC-99、BNA-99、BNZ-99 前处理剂，BN-99、DN-99、TN-99、以及 BN-99-MIC 多层镍添加剂，BNCu-910 酸铜光亮剂。

以上仅是电镀加工中常碰到的典型产品的举例，我国许多产品的出口离不开电镀。

7 环境保护与清洁生产

7.1 电镀废水处理技术现状

电镀行业是一个长期以来一直以严重污染而著称的行业。为了这个沉重的环保压力，从 80 年代初开始，我国很多高校、科研院所和有技术实力的国营电镀企业通过科学研究、环保新技术的生产实践、出国考察学习国外先进经验，为电镀废水处理技术的开发作出了大量卓有成效的贡献。80 年代可谓是电镀废水处理新技术层出不穷，令人眼花缭乱、百花争艳的年代。

进入 90 年代后期，随着经济体制改革的深入，政府职能转变，大量国营和集体经济的转制，公正而严格的环保执法，促使电镀企业不得不大量增加电镀生产末端污染治理的投资。此时，经济性好、可靠性高、稳定达标的废水处理技术成为厂家的首要选择。越来越多的电镀企业采用基于 PH/ORP 自动控制的化学法综合废水处理技术。

传统的 PH/ORP 自动控制的化学法处理工艺虽然存在经济、稳定可靠达标的优点，但仍存在化学处理过程使中性盐类增加不利于水资源回收、污泥废渣处理困难的两大难题。2000 年后，作为传统 PH/ORP 自动控制工艺的补充，金属捕集剂处理技术和反渗透膜回收水技术开始悄然流行。现代的 PH/ORP 自动控制的废水处理工艺已经达到了较完美的阶段，完全可以达到我国现行的地表水二级排放标准。可以肯定今后很长一段时期，它仍将是电镀废水处理的主要方法。

目前电镀行业的生产经营方式基本属于高能耗、物耗的粗放型生产。许多大城市的电镀厂迫于环保压力，纷纷关闭，向农村和贫穷的边缘地区转移。这些小企业在建厂时就没有正规合理的设计，而且设备维护的技术条件差，人员素质低，所以目前摆在我们面前较严重的问题是怎样为这些小企业“技术扫盲”。另外，设计一些专用功能的、操

作方便的“废水处理装置”可能是解决这些小企业在建厂时能较小投资、合理规划废水处理设施的途径。

7.2 清洁生产势在必行

电镀生产污染的末端治理在技术上仍存在一些难以逾越的技术障碍，对环境的不利影响难以消除。为了实现我国“可持续发展”的宏图大略，国家“清洁生产促进法”已经颁布。国家有关职能部门已经在调整现行环保法规政策体系，环保管理的重点将从末端转向源头，转向覆盖全过程，以引导清洁生产，推进经济转型。

清洁生产在技术方面要淘汰浪费资源和严重污染环境的落后生产工艺、生产技术、设备和产品；在技术改造过程中采用能源资源利用率高，污染物产生量少的清洁生产技术、工艺和设备，关注电镀产品和生产过程对环境的影响在保证质量、功能、性能的前提下在原材料（新的材料和配方）、能源利用、产品设计和全生命周期、副产物（物料循环利用、废弃物再生）等方面不断创新，只能推行清洁生产才能改善电镀行业的环境形象促进经济效益和环境效益的统一。

8 电镀技术发展展望

在我国电镀工作者的共同努力下，无论在开发研究电镀专用辅化工材料；各类光亮剂、添加剂；电镀光亮剂中间体；电镀主体设备与辅助设备都取得很大的进步，为迈入二十一世纪奠定了良好的基础，主要镀种的工艺水平已能满足国内生产的需要。展望未来，我们信心百倍。

8.1 培养与造就一批高素质的电镀复合型人才，培训一大批现场工程师与技师

二十一世纪我国将迈入知识经济时代，我国的电镀技术要与国家经济建设同步发展，全体同仁要重视技术创新。技术创新的核心是科技，关键是人材。迈入二十一世纪，我们要提高电镀技术对经济增长的贡献率，要形成一个比较完善的电镀技术研究开发体系。电镀行业要培养造就一大批既懂化工，又懂电子、机械的复合型人才。高等学校与研究所要积极申报科研项目，选题要既有分工又有合作并紧密结合生产需要。目前从事电镀现场技术研发与管理的工程师、技师、工艺员奇缺。许多任务厂的“打工仔”文化素质不高，干了1年半载就是“师傅”，这些人化工基础知识差，技术单一。与昔日上海电镀工厂师傅的综合技术素质相差甚远，急待对他们进行全面技能培训与考核，特别是对电镀故障的分析与排除技术，不提高他们的整体技术素质，加工“零缺陷”的目标何日能实现！

8.2 形成比较完善的电镀技术研究开发体系

今后若干年将会出现更多的以电镀为专业的公司，这些单位将派生出添加剂、基础化工和专业电镀设备的生产厂。技术成果商品化的趋势会更明显。更专业，特别是为电子电镀生产服务的电镀设备的研制、生产和供应将向更专业化、系列化方向发展。

我国的高校与研究所要瞄准世界先进国家电镀技术的发展方向，结合我国工业生产中量大面广的产品，开发新的工艺和材料，少搞纯学术的研究，从事电镀研究的硕士、博士学位论文要结合生产实践。如：

- 1) 长周期（10 个周期以上）的光亮化学镀工艺及其自动补料装备。
- 2) 锌、铜、镍、铬四个大镀种光亮剂中间体及高性能光亮剂的研究，特别是高品质酸性光亮铜工艺的研究。
- 3) 纳米新材料在电镀工艺中的应用。
- 4) 三价铬镀铬的工业应用。
- 5) 高装饰、高耐蚀后处理工艺的研究。
- 6) 电镀涂装复合工艺研究。
- 7) 高工艺性能无氰电镀工艺的研究。
- 8) 新型环保设备、环保材料的开发研究，等等。

国家新高科技的发展也离不开电镀技术，我们要加强对电子零部件的滚镀、卷对卷选择性电镀，PCB 前处理及终饰技术的研究，有经济实力与技术基础的公司，也要有点风险精神，加大对电子电镀科研的投入，争取 2 年内将一批接近国际水平的工艺与材料推向工业应用。

8.3 我们基础化工原材料、金属材料品种还不够齐全，质量参差不齐

特别是应用于电镀工艺材料中的特殊表面活性剂品种很少，阻碍了高品质前后处理剂及光亮剂的开发。多年来我们的酸性镀锡光亮剂 SS820 一直应用 TX-10、OP21 之类传统表面活性剂，工艺性能欠佳，最近河北金日化工才开发应用于 Sn 的 ENSA 和高速镀锡的 SH-13，但品种还是很少而且不配套，更未形成系列。

今后应扩大品种，并对量大面广的基础化工原材料，金属材料、各种表面活性剂，进行质量控制并责令制订相关的企业或行业标准，从源头卡住劣质原材料影响电镀产品的品质。

这块的质量与行业标准大家很少关心，但销量惊人，广东南海的高力、华创两家全国最大的电镀化工原材料供应商年销售额分别达 8 亿元多，温州有一家也愈四亿。

8.4 电镀生产过程的自动化控制

电镀加工过程中除了大量应用挂、滚自动线以外，还要普遍应用电镀生产过程中不可缺少的辅助设备，如化学脱脂过滤技术，槽液冷冻或加热控温技术，超声波清洗技术，

无油空气搅拌应用于水洗及允许采用的镀槽；多级逆流漂洗节水技术；镀液主成份分析调整技术；循环过滤技术；添加剂自动补加技术等等。以保证电镀加工过程的高品质。温州电镀工作者敢于在辅助设备应用上加大投资，已取得令人瞩目的成绩。

8.5 宣传、贯彻质量管理和质量保证体系的 ISO9000 标准、ISO14000 及电镀国家、行业标准

进入二十一世纪，要争取有更多的电镀设计与研究单位、添加剂生产厂、电镀设备厂、辅机生产厂和电镀加工厂通过 ISO9000，甚至 ISO14000，自 1985 年 9 月以来的 17 年间，全国电镀与精饰标准化分技术委员会（TC 57/SC1）组织全国各部委、各行业的电镀专家与标准化工作者共同制订、修订了 70 多项标准。其中有工艺标准，亦有实验检测方法标准。除了 16 项是行业标准之外，其余 50 多项均为国家标准仍需要向行业进行宣传、贯彻。今后也要注意标准的技术创新，在制、修订新的国家标准的同时，敦促添加剂厂、电镀设备厂、重要辅机厂将典型产品制订成相关行业标准。

8.6 加强国际间的合作与交流，参加国际市场竞争

我国的电镀工作者自 1980 年以来与日本同行保持经常联络较多，但对美国、德国较少，其它国家更是空白。

中国表面工程协会电镀分会今后应组织我国的专家、学者和企业家赴先进国家考察学习。或请进来交流技术，以扩大全体同仁的视野，鼓励更多的年轻学者出席国际学术会议。学习先进国家的生产管理经验，使我国的电镀生产走上科学化、规范化与国际接轨的道路。随着我国加入 WTO、对外开放及电镀产品质量的提高，国外的添加剂、设备及测试仪器目前已大量进入我国市场，中外合资企业的产品在国内已占领一部分市场，使我国电镀界更现实地认识到世界电镀技术水平与我国的差距，由此而带来的竞争必然是剧烈的，这对我国初步形成的电镀体系是一次严峻考验，我们应有所准备，迎接挑战。我们的优秀产品也要打入国际市场。

8.7 加强工艺管理及设备配套，切实提高产品质量

我国电镀技术最大差距在于大规模生产中的工艺管理，溶液的维护太差，不能保证成熟的研究成果在生产中稳定地体现出来，生产中，往往表现在前处理工艺不完整也不精细，很多任务厂不采用连续循环过滤。其它辅助设备也不完善，这就决定了我国电镀产品在抗蚀性和外观质量等方面与国际先进水平相比仍有较大的差距。今后努力缩小这方面的差距，反之，工艺研究者，产品开发者也要千锤百炼，注意自己成果的真实性与可操作性，特别要紧密结合生产实际。现场说“OK”才行。工艺员（工程师或技师）要对自己加工的产品有“零缺陷”的信心，因此对工艺管理要“勤”，即对每一个槽、

上、下午都得作赫尔槽试验，每日都要有分析报告，做到防微杜渐。

注意开发为未来经济成长型的新高科技服务的工艺。长期以来，我国同仁做了太多的低层次重复研究工作，对那些未来会大幅度提高产品附加值的工艺，由于困难大开发成本高，很少研究。如电子电镀中的选择电镀工艺与装备，高效的线材、板材连续电镀生产线。生产的高要求会迫使我们动脑筋改变观念与思维方式。过去传统的光亮镀镍都设计所谓“大处理”备槽。笔者曾看到一个为 20 万升光亮镀镍槽服务的电解循环处理重金属装置。集低 D_K 电解、活性炭吸附和循环过滤于一身形成没有大处理电镀溶液的概念的新设备。

8.8 缩小南北、东西差距，重新思维观念定位

无可争辩的事实反映出电镀技术在广东珠江三角洲经济发达区，温州地区以及以上海为中心的江、浙沿海地区、金华地区、山东、东北的沿海地区、重庆地区得到了更大的发展，他们思维敏捷，观念更新，这些地区的电镀企业有一个共同的特点：

- 1) 依托沿海的区位优势，或地区机电产品出口的优势，对国际、国内市场电镀加工的需求了解快、行动快，产品结构随市场需求而作调整。从低价位、低档次上升 to 高档次、大批量的“多商品大市场”格局。
- 2) 重视前处理、后处理，解决电镀加工中的质量问题，众所周知，电镀加工中的故障有 80%来自前处理不良，他们重视前处理，下决心引进设备，用进口或国产优秀设备解决前处理不良，同时加强后处理解决外观漂亮与良好的耐蚀性。
- 3) 对电镀主、辅设备进行技术改进和增添。
- 4) 不怕冒风险，敢于引进新工艺和实践新工艺，敢于创新电镀新工艺，温州就是一个典型的例子；如变电流电镀类似 24K 的仿金电镀，一阴极电泳复合工艺对付高附加值产品，创新的多色调金色对付新开发的出口产品。这一切都是国际、国内电镀加工的要求而迫使我们的电镀加工厂从工艺、材料、设备、观念作出的快速反应。几年间昆山的同心电镀厂就发展到一个加工产值超亿元的工厂，这些宝贵的经验值得内地的电镀厂学习和借鉴。
- 5) 采取“请进来，派出去”频繁进行国内、国际交流与合作，促进新工艺、新材料、新设备很快落户并为生产服务。

8.9 环境保护与资源回收利用

电镀工作者必需考虑自己开发研究的工艺对环境的影响并寻求可靠的对策。今后要努力推行清洁生产工艺，尽可能应用少污染、低浓度、易处理的工艺。推广应用化学法+综合治理电镀废水自动控制系统；微生物处理电镀废水系统。开发高效固液分离装置；开发污染空气的各有害排气的传感器和高效吸收装置。研究电镀过程中重金属回收装

置。可以先从 Au, Ag, Ni, Cu, Cr 做起。

为了实现我国“可持续发展”的宏图大略，我们电镀工作者任重而道远，让我们这些老、中、青企业家、专家相结合活跃在中国表面工程协会的一支庞大队伍中，在上级协会的正确领导下，为我国的经济建设再立新功。

- 致谢：1) 本文以胡如南教授和张立茗高工撰写联合署名的文章作基本框架，但增添许多新的内容，特向他们致谢！
- 2) 本文撰写过程中，得到一些地方协会与老专家的帮助，在此表示深深的谢意；
- 3) 电子电镀篇幅很大，希望引起同行的高度重视。许多电子电镀专家提供了素材，作者仅向他们的无私支持表示感谢！
- 4) 我国幅员辽阔，对许多企业在开发应用电镀新工艺、新材料、新设备、新的检测仪器、仪表方面的业绩不可能一一列举，甚至对十分优秀的工艺与产品介绍疏漏，在此作者深表歉意；
- 5) 由于时间仓促，文章涉及到的技术内容宽广，作者水平有限文中不可避免有错误或疏漏之处，敬请同行批评指正。