

陈祝平 著

特种电镀技术



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

特种电镀技术

陈祝平 著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

特种电镀技术/陈祝平著. —北京: 化学工业出版社,
2004.4

ISBN 7-5025-5511-0

I. 特… II. 陈… III. 电镀-新技术 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 043851 号

特种电镀技术

陈祝平 著

责任编辑: 段志兵 刘丽宏

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(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

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 字数 235 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5511-0/TQ·1981

定 价: 22.00 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

序

现代制造业中，先进制造工艺具有极其重要的地位。特种电镀是传统电镀与高科技相结合的产物，是现代表面工程中引人注目的一个分支，后者在现代制造业中所发挥的巨大作用已逐渐为人们所共识。

该书是一部有学术价值和实用价值的特种电镀的专著，以作者及其同事长期从事相关的研究实践与成果为主线，努力反映电刷镀、流镀和等离子电镀的进展，也介绍了摩擦电喷镀、现代物理增强电镀、非水溶液电镀等新技术，以求较系统地反映现代电镀技术的变化与发展。该书内容新颖，其中等离子电镀系国内外的研究前沿和生产应用方向之一，书中还阐述了柔性电镀与绿色电镀等概念与内涵。该书理论与实践相结合，形成深入浅出的独特风格。

由全书结构和内容可以看出，作者在书中是将电镀置于大制造环境下考察，勾画出了电镀从防护-装饰性电镀，迈向功能电镀的轨迹，既着力提高材料表面的性能，又着力关注节能、节材、保护环境。

该书的出版将促进特种电镀的研究与应用，将对我国机电产品制造业提高质量、降低成本以及清洁生产发挥重要作用。



2004. 5. 20

前 言

电镀已有 200 年左右的发展历史，特种电镀的产生，如果从典型的电刷镀技术问世算起，已有半个多世纪了。这半个多世纪以来，科技进步日新月异，直接促进了特种电镀的发展，出现了许多分支，如高速电镀、脉冲电镀、激光电镀等。21 世纪之初，等离子电镀也已问世。

特种电镀兴起的根本原因在于人类需求的不断扩大。特种电镀作为电镀技术，不仅是一个单纯的装饰与防护性表面处理工艺的重要标志。功能电镀实际上反映了特种电镀在新材料、新器件制造中的积极作用。再制造工程和电镀工程概念的提出，以及本书绪论中所表达的观点，都努力反映这样一个事实：在我国向世界制造大国发展的进程中，特种电镀作为一个非传统成形工艺，有着不容忽视的重要地位。

本书突出从国家第六个五年计划以来作者及其课题组在推广应用电刷镀、开发流镀以及发明等离子电镀中的一系列科研与实践成果，在从事这些工作中，曾先后得到中国煤炭科学基金、煤炭工业重点与一般科研专项资金、中国高访留学基金、澳大利亚昆士兰科技大学国际优秀科研访问学者奖学金、中国香港 Zentech 电子有限公司技术开发资金、福建省自然科学基金以及集美大学引进人才专项基金的资助。书中参阅了大量国内外相关文献。除了电刷镀、流镀和等离子电镀外，本书还简单介绍了以激光、超声波、磁场、脉冲等现代物理手段增强的电镀，以及以半导体材料制备为主要对象的非水溶液电镀，包括有机溶剂电镀和熔融盐电镀，简述了柔性电

镀与绿色电镀的概念与内涵，以求较系统地反映现代电镀技术的变化与发展。本书可供从事相关技术的科研人员参考使用，也可作为工科相关专业的研究生参考教材。

作者借此感谢在特种电镀技术学习与研究工作中，以及成书过程中曾给予大力支持、帮助的许多老师、同事和朋友，也感谢化学工业出版社对本书的促成。

限于作者水平有限，加上特种电镀技术尚在持续发展中，理论有待成熟，书中不足之处难免，恳请读者批评指正。

作 者

2004年3月于集美大学

目 录

绪论	1
参考文献	15
第一篇 非常规电镀	
第 1 章 电刷镀	21
1.1 电刷镀工艺原理	22
1.1.1 电极相对运动的作用	23
1.1.2 电极表面摩擦的作用	24
1.2 电刷镀液配方设计理论与实践	25
1.2.1 单盐体系电刷镀液	31
1.2.2 络盐电刷镀液	32
1.3 电刷镀工艺参数控制	42
1.3.1 综合工艺性能图	42
1.3.2 带参数 $I-V$ 特性图	43
1.3.3 网络工艺规程	44
1.4 电刷镀应用典型实例	48
1.5 电刷镀与再制造工程	52
参考文献	53
第 2 章 流镀	55
2.1 摩擦电喷镀	59
2.2 旋转刷镀镀铬	62
2.3 以流镀机为特征的流镀技术	63
2.4 流镀工艺与应用现状	70
2.5 流镀技术的研究进展	78
2.5.1 流镀非晶态合金	81
2.5.2 复合流镀	101

2.5.3	流镀层的腐蚀磨损性能	111
2.5.4	流镀层的腐蚀磨损协同行为	125
2.5.5	ABC 结构及其抗腐蚀磨损的协同行为	143
2.5.6	流镀层的腐蚀磨损机理	149
2.6	流镀与柔性电镀系统	163
	参考文献	169
第 3 章	现代物理增强电镀	172
3.1	超声波增强电镀	173
3.1.1	超声波对电镀过程的强化作用	174
3.1.2	超声波电镀的工艺装备	175
3.2	激光增强电镀	178
3.2.1	激光对电镀体系的影响	179
3.2.2	激光电镀的装置	182
3.2.3	激光电镀工艺	184
3.3	磁场增强电镀	186
3.4	脉冲电镀	188
	参考文献	190

第二篇 非水溶剂电镀

第 4 章	有机溶剂电镀	195
4.1	铝的电镀	196
4.2	硅的电镀	198
4.3	锗的电镀	200
4.4	碳的电镀	200
4.5	化合物半导体电镀	204
	参考文献	205
第 5 章	熔融盐电镀	207
5.1	熔融盐电解液	208
5.2	电解槽、电极与电源	209
5.3	熔融盐电镀常用金属	211
5.3.1	熔融盐镀铝	211
5.3.2	熔融盐镀钛	213
5.4	熔融盐电镀难熔金属	214

5.5	熔融盐电镀稀土金属	214
5.6	熔融盐电镀半导体	214
5.6.1	熔融盐镀硅	214
5.6.2	熔融盐镀锗	215
5.6.3	熔融盐电镀化合物	216
	参考文献	216

第三篇 非法拉第区电镀与绿色电镀

第6章	等离子电镀	219
6.1	液相中的气体放电	223
6.2	液相放电过程的实验观察	229
6.3	液相中产生气泡的方法	233
6.4	等离子电镀系统	236
6.5	等离子电镀机理	238
6.5.1	气泡壳的形成机理	238
6.5.2	液相放电机理	240
6.5.3	沉积机理	244
6.6	等离子电镀实例	245
6.6.1	等离子电镀碳	245
6.6.2	等离子电镀钛	256
6.6.3	等离子电镀硅	259
	参考文献	261
第7章	绿色电镀技术	263
7.1	绿色电镀设计技术概述	263
7.2	面向环境的绿色电镀	265
7.3	面向能源的绿色电镀	266
7.3.1	电镀电源	268
7.3.2	电镀过程的自动控制	270
7.4	面向材料的绿色电镀	273
	参考文献	275

绪 论

人类社会正在由工业经济时代步入知识经济时代。知识经济发展的重要途径之一是发展高科技，它主要包括三个方面：开发研究高科技，发展高科技产业，对传统产业全面改造以实现高科技化。

制造业是我国在知识经济条件下，参与国际市场竞争的主体^[1]。我国幅员辽阔，矿物和原材料资源丰富，人力资源堪称世界之最，充分利用我国优势，在 21 世纪迅速发展为世界制造大国是客观必然趋势，在我国加入 WTO 后的国际市场竞争中，这个趋势显得更加明显。

然而，国际化市场竞争要求先进制造技术与之相适应，先进制造工艺是先进制造技术的核心和基础。电镀，这个曾经在工业经济时代的传统制造业中扮演过辉煌角色的表面处理工艺，能否在一个机遇与挑战并存的历史转变时期通过改造，朝优质、高效、洁净、精密、低耗和自动化、信息化、柔性化、智能化的方向发展，从而在现代制造业中取得一席之地，已成为众所关注的课题。

事实上，电镀行业正经受着史无前例的冲击。来自世界范围的冲击主要有二。第一是现代高科技的崛起。自 20 世纪 80 年代以来，物理气相沉积（如磁控溅射^[2]、离子镀^[3]、离子注入^[4]、离子束^[5]与电子束^[6]加工），化学气相沉积^[7]（如各种等离子增强化学气相沉积），激光强化^[8]，溶胶-凝胶法^[9]，热喷涂^[10]等许多新技术如雨后春笋般迅速发展起来，动摇了传统表面技术包括电镀的地位。第二是对全球性环境保护和环境污染控制的意识和呼声，给带污染的电镀技术，例如电镀三废排放处理、六价铬镀铬、氰化物镀金或仿金电镀等，提出了严峻的挑战和限制。在我国，电镀行业还遭受经济改革中产业结构调整所带来的冲击。机械制造业在这

场产业结构调整中处于临时性或者说阶段性低谷，电镀作为机械制造业中一个重要的表面加工手段也难免祸及鱼池。

但是，电镀技术本身所具有的特点，决定了它的不可完全取代性。第一，电镀应用面极广。从防护、抗磨、减摩到装饰、机械维修、功能材料制备、精细加工、特殊加工或微细加工，电镀在国民经济建设的各个领域具有极为广泛的应用。第二，电镀作业工装设备相对简单，成本低。第三，就离子尺度上进行的沉积技术而言，电镀的生产率最高，并可实现大面积镀覆或在形状复杂的工件表面上镀覆，可满足大批量生产要求。第四，电镀历史相对悠久，已积累了相当丰富的技术基础与经验。

毫无疑问，一旦这种传统技术与现代先进科技相结合，将在克服自身弊病的同时，找到新的切入点，从而重新焕发出活力。可以认为，本书所阐述的特种电镀，从大制造概念上，反映了传统电镀技术的改革及其与现代先进科技相结合的努力，从当今日新月异迅猛发展的科技发展来说，这种努力在起始阶段可能并不那么引人注目，但却通过种种迹象渐渐显示出其在将来制造业中所要扮演重要角色的趋势；也从侧面透视出国际化市场竞争对电镀技术发展的迫切要求，要求具备先进的电镀技术与之相适应。正如当今有识之士呼吁，这种国际化竞争并不意味着仅仅在纽约百老汇或东京银座设立一个办事处，竞争已经就在家门口。

首先来考察电镀在历史阵痛中所经历的变革，旨在说明特种电镀兴起的必然性。

(1) 从传统机械制造业向电子、信息工业的渗透。实际上，电镀技术很早就电子工业上找到用武之地，电镀一直是印刷电路板、接插元件、电接触端子等制作中的一个重要手段。近二三十年来，以半导体材料为基础的现代电子技术和信息技术的发展突飞猛进，电子等高科技产品的更新换代很快，传统的消费观念也在转变。20世纪六七十年代一只百余元的手表用了几十年还舍不得更新，现在一个千余元的手机不到两年可能就该淘汰。对产品价格和功能的强调（价格/性能比）远胜于对使用寿命的简单要求，降低

制造成本也就势在必行。因而电镀这种低成本的生产手段，重新得到了评价。

研究用电镀技术制造半导体材料的努力，近年来一直未曾中断^[11]。作为电镀核心的电解液，从水溶液扩展到了非水溶剂和熔融盐。不但水溶液中难以电镀的铝、钨、钼、钛等工业重要金属可以通过有机溶剂或熔融盐电解液体系制备，还可以实现硅、锗、碳（类金刚石）以及二元、三元化合物半导体材料的电沉积^[12]。薄膜器件是半导体器件实现小型化、轻量化、集成化的重要发展方向之一，电镀制备半导体薄膜器件无疑具有低投资、低成本的诱惑力。设想引进一条先进的、以真空装备以及各台装备之间真空联结为关键技术的太阳能电池生产流水线，投资额度在几百万美元到几千万美元级别，高额度投资一直是太阳能电池高成本的主要原因之一^[13]。而当我国在积极引进国外高档太阳能生产线和技术的同时，有“制造大国”之称的邻国日本，却在悄悄开发太阳能半导体薄膜电镀技术^[14]。

电镀或电沉积过程，是原子层的一个逐步堆积过程，在薄膜器件制备上，目前已经可以精确控制堆积厚度在纳米范围。用电镀制备超晶格结构、量子阱器件的研究也在进行中^[15]。尽管纳米电镀概念还未明确提出，但悬浮纳米粒子的复合电镀已有报道^[16]，而电镀制备超晶格结构、量子阱器件也离不开纳米电镀技术概念。纳米电镀概念已经到欲呼即出的境界，至少在内涵上，已经包含了纳米粒子悬浮电镀和纳米层组合电沉积技术。

金属电铸作为一种特殊的电镀技术，不但是制作波导管、唱片等的重要手段^[17]，在微机电系统的微细加工中也派上用场。例如德国卡尔斯鲁厄原子核研究所创立的 LIGA (Lithography galvaniformung abformung) 工艺，将制版术、电铸和注塑有机结合，可制备各种厚度超过长宽尺寸的微型机构。

在本书中谈到作者所发明的等离子电镀 (Plasma Electrodeposition)^[18]，则将电镀延伸到非法拉第区，从而可在低温下廉价制备类金刚石 (DLC)、非晶态硅以及纯钛薄膜，以及有望制备其他

重要工业和生活材料，如贵金属、陶瓷、半导体化合物、羟基磷酸钙等生物材料。

(2) 从普通电镀到功能电镀、到现代成形工艺的发展。将电镀看作是装饰与防护上的一个简单辅助工艺的误识已经在转变。功能电镀^[19]使电镀从传统侧重装饰性电镀和防护性电镀，走向更宽阔的功能材料开发与应用领域，也推进了合金电镀^[20]、复合电镀^[21]、非晶态电镀^[22]、脉冲电镀^[23]等电镀分支的发展。功能电镀强调镀层的功能特性，包括机械特性、电学特性、磁学特性、光学特性、化学特性和声学特性等。

在功能电镀中，各类耐磨、减摩、自润滑、改善钎焊性、模具强化、维修性镀层材料等很快地得到发展，促进了电刷镀^[24]、摩擦电喷镀^[25]、流镀^[26]等特种电镀工艺的发展，也促成了再制造工程^[27]与电镀工程^[28]概念的提出。电镀磁性记忆材料、导电或电阻材料、防红外线辐射材料、太阳能吸收材料和超导材料等的研究也不断取得进展^[29]。这些研究促进了激光电镀^[30]、脉冲电镀^[31]、超声波电镀^[32]、非水溶液电镀^[33]等其他分支的发展。

镀层的功能特性取决于镀层材料本身，因而功能电镀的概念，蕴涵对镀层新材料的追求。材料是现代高科技的三大支柱之一，但材料的进步和工艺的进步是密不可分的，工艺是产生材料的手段，也是扩大材料用途的手段。它通过制备和成形加工，使材料得以应用。

功能电镀也是如此，功能镀层材料与功能电镀工艺密不可分。以电子制造为例，一个鲜明的特点是，材料制备与器件制备之间往往没有一条明确的界线。电镀在电子制造中的应用，强调了电镀正是一种成形技术。按照现代成形学^[34]，成形技术可分为：

- ① 去除成形，如切削加工；
- ② 堆积成形，如电焊、热喷涂、电镀；
- ③ 压力成形，如锻造、冲压；
- ④ 生成成形，主要指生物制造工程方面。

电镀是一种材料成形技术，对电镀概念上的认识也就顺理成章

地从功能电镀跃迁到制造系统中。

自 20 世纪 80 年代以来，制造业在国民经济建设中的地位重新在工业先进国家得到评价和重视，先进制造技术成为科技优先发展领域和高技术的实施重点^[35]。制造概念本身已经突破原先主要指机械制造的狭隘误区，因而电镀技术应当放在大制造的环境中考察。先进制造工艺是先进制造技术的基础和核心，先进制造工艺包括现代特种加工和现代表面工程，无论是从现代特种加工还是从现代表面工程角度，电镀，更准确地说，特种电镀，是其中重要的内容之一^[36~38]。即使在快速原型制造（Rapid Prototype Manufacturing, RPM）这一类先进技术中，仍然可以见到电镀应用的踪影。

因而，如果对电镀在概念上发展的历程画一个粗线条，那么它将显示出电镀从传统装饰性电镀和防护性电镀，走进以功能电镀为特征的材料科学与工程领域，又向大制造工业的材料成形和先进加工工艺的发展方向。

(3) 从国有企业向民营企业的扩张。个体经济，更确切地说民营企业，在我国的蓬勃发展，也为电镀的未来发展带来深刻的影响。个体企业大多分布在中小城镇与农村地区，技术力量相对薄弱。从表象上，尤其是在电镀从国有企业向民营企业扩张的初期，似乎只是一种地区性的急切需求与技术缺乏之间矛盾的简单调和。长远看，个体经济将在我国经济建设中发挥巨大作用。现代制造业的发展趋势是分散型的中小企业通过动态联盟、异地制造、并行工程等先进生产模式，将取代齐而全的企业而占主导地位。在这个意义上，民营企业为电镀提供了广阔的可持续发展空间。作者曾经考察位于张家口郊区的长城液压油缸厂，镀铬是其活塞杆表面处理主要工艺，电镀技术操作人员主要为原国营大厂下岗人员。尽管那里十分偏僻，但亦有来自江苏、安徽、江西等全国各地用户的运输汽车在厂门前排队催货。当前许多大厂还在发愁液压油缸产品销售问题，上述现象不得不引起我们的深层反思。

引进外资的民营企业，往往带来新的生产模式、生产技术和生产管理方式以及电镀应用成功的例子，乃至先进制造技术概念的启

发。一个典型的例子是位于厦门杏林区的路达公司，一个以生产和出口中高档水龙头的台资企业，电镀为其水龙头生产流程的重要工序，是该产品增加附加值的關鍵工序之一。图 1 所示为该公司由中国台湾设计，大陆制造的水龙头电镀镍、铬自动线。该电镀水龙头产品在美国市场的售价为每个几十美元到几百美元，如果对比大陆产 DVD 这种高技术含量的产品（厦新出）在美国每台零售价仅为 56 美元到 60 美元的话，电镀水龙头的出口价格当属不菲。

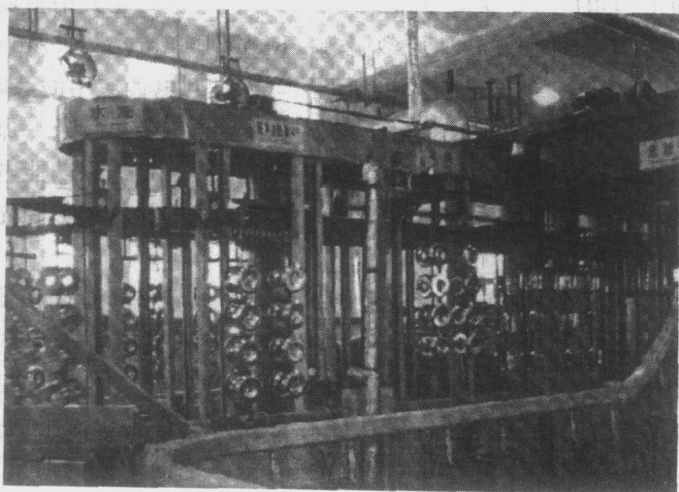


图 1 水龙头零件电镀镍、铬自动线 [路达公司提供]

就面上说，民营企业具有产品多品种、多变、中小批量的特色，势必促进电镀技术的变革，去适应未来电镀对象多品种、多变和中小批量的生产趋势。与其说电镀在个体经济的经营中是优胜劣汰的局面，不如说个体经济的发展，促使电镀按新的模式去适应。电刷镀、流镀、摩擦喷镀等技术，无需庞大镀槽，镀液变更方便，生产率高，对工件尺寸和形状变化适应性强。这类具有工艺灵活性的特种电镀，理所当然地受到青睐。

(4) 从环境污染到清洁作业到绿色电镀的过渡。电镀作业的三废，一直是众所关心的问题。电镀三废之一是电镀废水，如清洗废

水和含多种金属离子、酸根离子、有机物，甚至氰化物的废液，电镀三废还包括电镀过程中产生的废气及粉尘、废渣等。

实现电镀清洁作业的关键是电镀本身的改革，即首先实现清洁作业。当代，电镀三废处理技术已经得到惊人的发展，许多方法得到开发并达到实用阶段^[39]，例如电镀废水的物理治理方法、化学法、离子交换法、电解法、反渗透法、电渗析法、活性炭法，以及离子浮选、萃取、腐殖酸法、不溶性淀粉还原酸法、生物治理等。废气与电镀污泥的处理也取得长足的进步^[40]，例如酸碱雾抑制、六价铬镀铬中的铬雾抑制、氮氧化物净化处理、含铬污泥处理以及混合污泥处理等。电镀作业本身也在改革，包括低浓度镀铬、三价铬电镀取代六价铬镀铬的尝试，各种低氰、无氰电镀、锡-镍合金、镍-铬合金或不锈钢电镀代铬镀层的开发，电镀作业环境实现封闭，以及改进各种清洗方法。电镀在自身清洁化的同时，还成为环境工程中处理污染物、回收溶解性金属离子和土壤原位修复的一支活跃的“清洁技术”^[41]。

在人类为保护和改善生态环境的斗争中，一个旗帜鲜明的追求是绿色产品。绿色产品来源于绿色制造，实现绿色电镀的趋势也在所必然。绿色电镀，就是环境协调电镀，它要求电镀生产作业始末都符合特定的环境保护要求，对生态无害或危害极少，以及利用资源再生或回收循环再用的技术。绿色电镀本质就是应有利于保护生态环境，不产生环境污染，或使污染最小化，同时有利于节约资源和能源，且这一特点应贯穿于电镀全过程。实现绿色电镀的关键是面向环境、面向能源、面向材料。

(5) 从手工操作到机械化、自动化、数控、柔性电镀与智能电镀。电刷镀不妨看作槽外电镀与专机结合的开始，是人类在即将告别大工业时代，而在生产率与灵活作业之间追求平衡的一种最初的努力。流镀，被誉为机械化或自动化的电镀技术^[42]，在批量化和变品种生产之间谋求均衡，但其宗旨是实现电镀作业自动化。

应当指出，以流镀机为特征的流镀，摒弃了传统以镀槽为中心的机械化和自动化，建立以工件为中心的机械化和自动化基础。这

种电镀自动化的意义已经突破传统的刚性自动化框架，有利于向柔性电镀、数字化电镀和智能化电镀的方向发展。几乎同时出现的旋转电镀、摩擦电喷镀等技术，都可以看作是人类在突破传统电镀上的努力。虽然在技术的最初阶段，其与电子计算机的结合上仍然显得十分薄弱，有一点可以肯定，电刷镀，虽然基本上仍为手工作业，却是以手工作业作为过渡；流镀，尤其是流镀机的出现，则奠定了现代电镀机械化和自动化的基础。

20世纪七八十年代兴起的电镀自动化作业线，是以运料，特别是镀件运输的机动化为主要特征的刚性自动化，适应了当时的大规模、大批量生产模式。刚性电镀自动化即使实现电源、工艺参数，如pH值、温度、电流密度、镀液补给的数字化控制，仍然是以镀槽为中心，这在实现变镀种、变批量的生产需求上就显得苍白。现代物质文明已经发展到这种程度，一句话，供大于求。用户在琳琅满目的商品面前，已经可以按照自己的喜好来挑选，竭力尝试“用户就是上帝”的真谛，换句话说，市场运作环境已经从产家决定论过渡到用户决定论，这就导致柔性电镀自动化的需求，而实现柔性电镀自动化，没有考虑电极和镀液更换的迅速响应是不切合实际的。

柔性电镀系统 (Flexible Plating System) 或半柔性电镀系统 (Semi-Flexible Plating System) 概念的提出，是参照柔性制造系统^[43] (Flexible Manufacturing System, FMS) 的。柔性电镀系统指的是由数控电镀装备、物料运储装置和计算机控制系统等构成的自动化电镀系统，以适应未来的按电镀任务和生产环境变化而迅速调整的能力。

综上所述，与其说特种电镀是传统电镀或说普通电镀的简单派生，不如说它是为适应未来加工作业，在传统电镀沿革基础上，克服电镀本身弊病，打破传统模式，与当今先进技术相结合的产物。特种电镀兴起的必然性，是由现代科技发展所决定，它实际反映随着社会发展而日益增长的社会需求。有理由相信，特种电镀在当代先进技术的催化下将再现辉煌。

其次来考察特种电镀技术的形成途径。特种电镀是经过高新技