

電子工業出版社

脉冲电镀

朱瑞安 郭振常 编著

TQ153
Z89

291926

脉 冲 电 镀

朱瑞安 郭振常 编著



电子工业出版社

内 容 简 介

本书是一本有关脉冲电镀的实用性技术书籍。全书共分九章。前两章概述了脉冲电镀的特点、发展和基础理论；第三章介绍了脉冲参数的选择原则；第四章叙述了脉冲电镀层的基本物理性能、抗腐蚀性能、结合力、机械性能以及氢脆；第五章阐述了脉冲电镀各参数对镀层质量影响的机理；第六、七章详细介绍了脉冲电镀各种贵金属(金、银、钯等)和普通金属(镍、铜、锌……等)的溶液配方、工艺条件和实际经验及结果；第八章简要介绍了脉冲电镀所实用的几种电源；第九章介绍了脉冲电镀的改进方向，着重介绍了脉冲换向电镀。

本书可供从事脉冲电镀研究和生产的科技人员和工人，以及高等院校和中等专业学校的有关师生参考。

脉 冲 电 镀

朱瑞安 郭振常 著
责任编辑：坚如

电子工业出版社出版 (北京市万寿路)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
山东电子工业印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：8.625 字数：190千字
1986年8月第1版 1987年1月第1次印刷
印数：1—3,000册 定价：1.75元
统一书号：15290·377

序 言

脉冲电镀技术是在五十年代出现、七十年代发展起来的一项新技术。

脉冲电镀从电镀理论上摆脱了局限于直流电源的习俗观念，开辟了一个从改进电镀电源入手研究电镀工艺的新领域。

脉冲电镀与直流电镀相比，不仅能提高镀层质量，缩短电镀周期，而且能节约贵金属和能源。因此，脉冲电镀技术的广泛推广和应用，必将产生巨大的经济效益。

作者从1978年开始从事脉冲电镀的研究工作，1980年、1981年脉冲镀银和脉冲镀金试验成功并应用于生产，以后又开展了脉冲镀镍、脉冲镀铜和脉冲镀锌的试验研究。后来，作者又做了脉冲电流和周期换向电流叠加——脉冲换向电流镀银的试验，并取得了令人满意的结果，在此基础上，开展了脉冲换向电镀的研究工作。本书就是根据作者近几年来科研工作的成果和经验以及科研工作中所收集到的国内外资料编写而成的。

脉冲电镀研究工作曾得到电子工业部科技司周顺景高级工程师的极大重视和支持，他为这一先进技术在国内的开展起了促进作用。本书的编写曾得到李焯工程师的帮助，他在初稿的形成、修改和整理中做了大量工作。北京航空学院胡如南副教授认真审阅了全书，并提出了很多宝贵意见，作者谨在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中错误和不妥之处仍恐难免，望读者批评指正。

作 者
1985年 于北京

目 录

第一章 概述.....	1
第一节 金属的电解沉积.....	1
第二节 直流电镀.....	2
第三节 各种波形的电镀.....	6
第四节 脉冲电镀的特点和发展.....	7
第二章 脉冲电镀的基础理论.....	9
第一节 电极/溶液界面双电层.....	10
第二节 阴极极化和扩散层.....	12
第三节 脉冲电镀的简单原理.....	14
第四节 电结晶的形态和过电位.....	21
第三章 脉冲参数的选择原则.....	29
第一节 脉冲宽度和脉冲间隔的选择.....	29
第二节 电化学反应速度和脉冲电流密度的选择.....	36
第四章 脉冲电镀层的性能.....	52
第一节 脉冲电镀层的基本物理性能.....	53
第二节 脉冲电镀层的抗腐蚀性能.....	57
第三节 脉冲电镀层的结合力.....	60
第四节 脉冲电镀层的机械性能.....	65
第五节 脉冲电镀层的氢脆.....	79
第五章 脉冲电镀的机理和工艺研究.....	82
第一节 基体材料表面状态对镀层结构的影响.....	83
第二节 脉冲电参数对镀层表面粗糙度和孔隙率的影响.....	84
第三节 脉冲电镀最大的实际沉积速率.....	96

第四节	脉冲电镀和周期换向电镀阴极表面粗糙度的比较	106
第五节	脉冲电流对分散能力的影响	
	以及脉冲电镀电流的三次分配	110
第六节	断通比对金属沉积微观分散能力的影响	129
第七节	脉冲电流阻止惰性基体上海绵状沉积的形成	132
第六章	脉冲电镀贵金属	137
第一节	脉冲镀金	137
第二节	脉冲镀银	167
第三节	脉冲镀其他贵金属	177
第七章	脉冲电镀普通金属	188
第一节	脉冲镀镍	188
第二节	脉冲镀铜	194
第三节	脉冲镀锌	198
第四节	脉冲电镀镍-磷金属玻璃合金	201
第五节	高低压铝阳极化	209
第六节	脉冲镀铬	218
第八章	脉冲电镀电源	228
第一节	脉冲电镀电源技术指标的规定	228
第二节	脉冲电源发展概况	237
第三节	MDD系列脉冲电镀电源	241
第四节	GTO系列脉冲电镀电源	248
第五节	多波形脉冲电镀电源	250
第九章	脉冲电镀的改进	255
第一节	脉冲电镀电源的改进方向	255
第二节	脉冲换向电镀	256
参考资料		265

第一章 概 述

第一节 金属的电解沉积

金属的电解沉积，是通过电解的方法在固体表面获得金属(或合金)沉积层的一种电化学过程。金属电解沉积在工业上获得了广泛的应用，电镀就是其中的一种。此外，还有金属的电解冶炼和电解提纯，以及金属零件的电铸成型。本书中一般所讲的金属电沉积专指电镀。

电镀的目的在于改变固体材料表面的特性。电镀可以使材料改善外观，提高耐腐蚀性能，抗磨损，减少摩擦，增加硬度，还可以使材料具有特殊的磁、电、光、热和焊接等表面特性以及其他物理性能。有时还用电镀的方法改善机械配合、修复已磨损零件和加工报废的零件。因此，电镀的应用极为广泛。可以说没有表面处理而要获得优质的机械产品和日常生活用品是很困难的，而电镀则是表面处理工艺中常规的和重要的手段之一。

从 1791 年伽伐尼的蛙腿实验和 1799 年伏特发明第一个电池——伏特电堆开始，电化学已经有一百八十多年的历史^[1]。十九世纪三十年代，人们在研究用各种不同的原电池作为电磁运转的电源时，发现在原电池内的阴极上附有一层把电极凹凸部分精确复制下来的均匀铜层，这说明在阴极上产生了沉积现象，从而发明了电镀和电铸。这是金属电解沉积的首次应用^[2]。

在现今工业生产中，根据电镀所采用外电源的电流波形的不同，电镀大致可分为直流电镀、周期换向电镀和脉冲电镀等。下面分别进行一些简单的介绍。

第二节 直 流 电 镀

直流电镀是一种在直流电流作用下溶液里的金属离子不间断地在阴极上沉积析出的过程。直流电镀的装置和原理示意图如图 1-1 所示。被镀零件浸入含有欲镀金属离子的电解质溶液中做阴极，并用导线与电源的负极连接；用欲镀金属

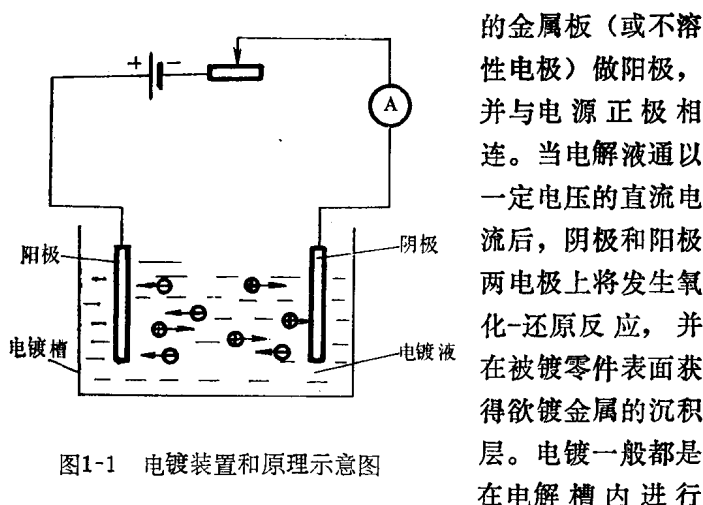


图1-1 电镀装置和原理示意图

的，近几年又出现了无槽电镀——刷镀，一般用在大零件局部的补镀上。

电解质在水溶液中电离形成的阳离子和阴离子，在电源没有接通之前自由地移动。电源接通以后，自由电子由电源的负极流向电解槽的阴极，电解槽阳极上的自由电子又经导

线流向电源的正极；在电场的作用下，电解液中那些自由移动的离子开始了定向的流动：正离子流向阴极，负离子流向阳极。在阳极上，因金属原子失去电子不断以正离子的形式溶解到电解液中，或电解液中的负离子失去电子发生氧化反应，使阳极上的电子源源不断；阴极上则由于电解液中的正离子结合电子还原成金属，沉积在零件表面，从而使过剩的电子有了归宿。这样，从电源负极上出来的电子经过金属导线流向阴极，然后又由电镀溶液（离子导体）把电子转到阳极，电子再经过导线回到电源的正极，就构成了图1-1所示的闭合的电路。电流的方向与电子移动的方向相反。

直流电镀的特点是：在电流通过之前，电解质的浓度可以看作是在溶液中所有的部位都有同一数值；在电流接通以后，电极表面附近

的电解液的组成发生了变化：某些离子或溶解的分子参加了电化学反应，另一些离子或分子则由反应的结果而形成。在电极附近溶液中离子或分子的浓度不断地发生着变化，最初的平衡分布状态被破坏，在阴极附近总存在着一定厚度的

金属离子浓度较低的电解液层。这一低金属离子浓度层称为

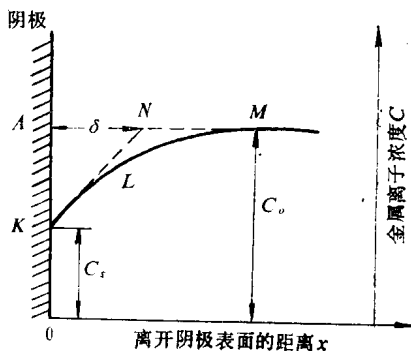


图1-2 直流电镀时，阴极扩散层中金属离子浓度和离开阴极表面距离的关系
 C_s —靠近阴极表面处金属离子的浓度；
 C_0 —阴极界面区域最外围处的金属离子浓度（即主体溶液的浓度）

“扩散层”。直流电镀时，阴极扩散层中金属离子的浓度和离开阴极表面的距离的关系如图1-2所示。

由图1-2可见，溶液中金属离子浓度从 C_s 到 C_0 是连续变化的。图中 KLM 为理论上的浓度梯度。为方便起见，把离开阴极表面的距离与浓度的关系当作直线函数，用 KN 来表示。因此， AM 为理论上应有的扩散层厚度，而 AN 为扩散层的有效厚度，用 δ 来表示。

当金属离子由溶液向阴极表面的扩散达到稳定扩散状态时，其扩散速度可用菲克(Fick)在 1855 年提出的扩散定律(即菲克第一定律)表示：

$$\frac{\partial N}{\partial t} = SD \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1-1)$$

式中， $\partial N/\partial t$ 为溶液中离子的扩散速度； S 为浸在液面下的阴极面积(cm^2)； D 为指定离子的扩散系数(cm^2/s)，即单位浓度梯度作用下指定离子的扩散传质速度； $\partial C/\partial x$ 为单位距离的浓度差，即浓度梯度。

根据法拉第电解定律，当把离子向电极的迁移完全归之于扩散时，稳态扩散电流密度为

$$i = nFD \frac{C_0 - C_s}{\delta} \quad (1-2)$$

式中， i 是稳态扩散电流密度， n 是金属离子的价数， F 是法拉第常数，其他符号见图1-2及式(1-1)。可见，在电解过程中，如果增大电流密度 i ，则 C_s 必然降低。当 C_s 趋于零时，电流密度达到一极限值，这种情况称为“完全浓差极化”^①，此时的扩散电流密度称为“扩散极限电流密度”，也称“极限电流密度”或“允许电流密度”，以 i_L 表示，即

① 完全浓差极化是指在阴极上的反应没有金属沉积，全部析氢，这时电流效率最低。

$$i_L = nFD \frac{C_0}{\delta} \quad (1-3)$$

实际上,平面电极上稳态扩散过程是一种理想状态,即使能建立稳态过程,也要先经历一段非稳态阶段。对于非稳态的扩散过程,可以应用菲克第二定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1-4)$$

当出现“完全浓差极化”时,利用适当的边界条件解此二次方程可得扩散层总厚度为 $4\sqrt{Dt}$ 。任一瞬间扩散层的有效厚度为 $\delta = \sqrt{\pi Dt}$,即 δ 与 $\sqrt{t}$ 成正比。

扩散系数 D 约为 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 。当反应经历的时间为 $1\sim 1000\text{s}$ 时,则扩散层的有效厚度为 $0.6\times 10^{-2}\sim 1.8\times 10^{-1}\text{cm}$ 。

综上所述,由于直流电镀在阴极和溶液界面处形成了较厚的扩散层,使阴极表面金属离子浓度降低,从而限制了电沉积的速度。因此,直流电镀使用较大的电流密度不但提不高镀速,反而使阴极上的氢气析出量增加,电流效率降低,镀层质量变坏,使镀层出现氢脆、针孔、麻点、烧焦和起泡,甚至产生粗糙或树枝状的镀层。

镀层质量和工艺条件密切相关。一般提高镀层质量有两种途径:一种途径是改进常规的电镀溶液配方、增加添加剂、调整酸碱度和温度、搅拌镀液(或阴极活动)、改变电极及镀槽的几何尺寸等;另一种是改进电源,改变电源产生的电流波形并控制电参数。实践证明,两者是相辅相成的。上述直流电镀的缺点,单纯依靠改变镀液配方、增加添加剂、提高温度等方法来解决是困难的。为了提高镀层质量,克服直流电镀的缺点,电镀工作者从1931年开始就着手于各种波形的电镀的研究^[3]。

第三节 各种波形的电镀

为了提高阴极电流密度和电流效率，从而提高沉积速率和镀层质量，克服直流电镀带来的许多弊病，除了改变电镀

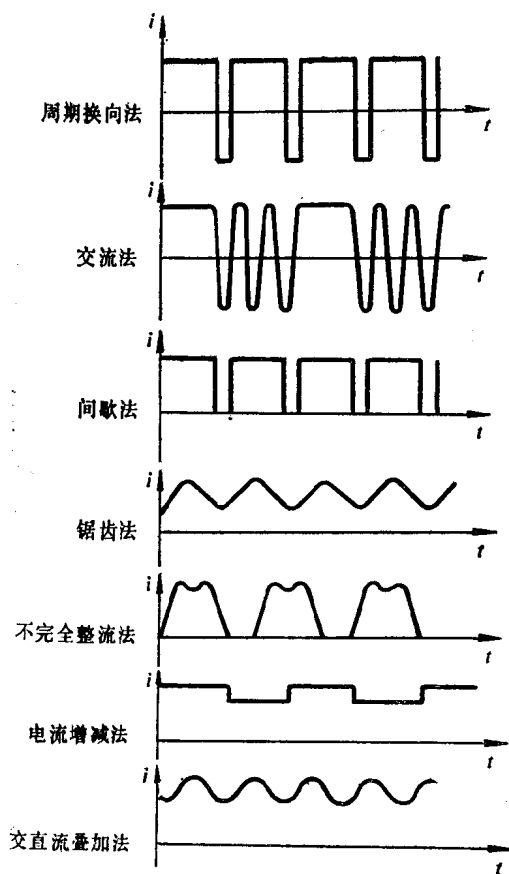


图1-3 各种波形的电镀方法所对应的电流波形

液的配方等工艺规范外，又在直流电镀的基础上发展出了各种电流波形的电镀。

图1-3 示出了各种波形的电镀方法所对应的电流波形。这些电镀方法和直流电镀的根本区别是镀液中金属离子不是持续地在阴极上沉积，其中有间歇式的也有周期换向的。因为电镀的外电源发生了根本的周期性的变化，致使镀液中阴极表面的金属离子浓度也周期性地间歇变化，这样在电流正向时间内由于电沉积使得浓度迅速降低的金属离子，在间歇（或反向）期间又迅速得以补充和恢复，所以使允许的电流密度相对直流有所提高。其中，周期换向法的反向与正向时间比大约为 $1/5 \sim 1/4$ ，一般正反向的持续时间都以秒(s)计算。周期换向法的光亮效果较好，但电流效率较低，速度较慢，并由于反向时间较长，致使一些镀种因镀层表面氧化而起皮（如镀 Ni、Au），所以不是所有镀种都能采用周期换向法。间歇电镀镀层的光亮效果不如周期换向方法，但电流效率及镀速都比周期换向的高。

第四节 脉冲电镀的特点和发展

脉冲电镀与间歇电镀相似，其主要特点是脉冲波的幅度大、频率高，脉冲宽度与脉冲间歇的比值一般小于1。因此，脉冲电镀所允许的峰值电流密度比起直流电镀、周期换向电镀或间歇电镀都要大许多倍。又因脉冲持续时间和脉冲间歇时间一般以毫秒(ms)甚至微秒(μs)计算，所以脉冲电镀可以克服周期换向电镀方法中反向时间太长的缺点，几乎所有镀种都能适用。

脉冲电镀的第一篇专利是1934年公开发表的^[3]。1955

年罗博特朗 (Robotron) 公司提出了一种高压电镀法就是今天的脉冲电镀法。1966 年波普科夫 (Popkov) 总结出脉冲电镀的六大优点。在 1968 年以前, 脉冲电镀电源的容量最大不超过 1A^[4]。1970 年以后, 国外脉冲电镀发展很快, 但是在 1971~1977 年间, 由于脉冲电镀电源只是由电气工程师设计而没有电镀工程师参加, 所以脉冲电镀电源的设计没有多大的变化和发展。在 1978~1980 年, 由于脉冲电镀电源的设计者和电镀工作者合作, 使电源更多地考虑到工业生产的需要, 因此推动了脉冲电镀的发展^[5]。

国内的脉冲电镀技术发展很快, 至今, 已有几十个单位将脉冲电镀技术应用于生产 (如电子工业部第十二研究所、第十三研究所、七七四厂、上海无线电十厂等等), 解决了直流电镀所不能解决的产品质量问题。

脉冲电镀的优点很多。脉冲电流电沉积的镀层的晶粒度小、分散能力强、深镀能力好, 因此可以获得致密、光亮和均匀的镀层, 而且沉积速率和电流效率比周期换向电流的都高。为了达到同样的技术指标, 采用脉冲电镀可以用比较薄的镀层代替较厚的直流电镀镀层, 所以说脉冲电镀可以节省原材料, 尤其在节约贵金属方面具有很大的潜力和重大意义。换句话说, 脉冲电镀是利用提高镀层质量的方法节约贵金属的一个重要途径, 这也正是自七十年代以来, 脉冲电镀技术发展很快的原因之一。

目前, 可以说脉冲电镀是从电镀理论上摆脱了局限于直流电源的习俗观念, 为提高镀层质量、节约贵金属和能源, 开辟了一个从研究电镀电源入手, 研究电镀工艺的新领域。必须指出, 脉冲电镀中如果只有先进的脉冲电源, 而镀液配方和工艺不佳, 同样不能获得优质镀层。

第二章 脉冲电镀的基础理论

脉冲电镀是一个电化学过程。它包括阳极过程、液相中的传质过程(电迁移、对流和扩散过程)以及阴极过程。这三个过程在电镀中是同时进行的。本章讨论涉及的仅是金属电沉积的这一类阴极过程。一般说来,阴极上金属电沉积的过程是由传质步骤、表面转化步骤、电化学步骤和新相生成步骤串联组成的。我们把金属离子放电后进入沉积层的晶格而成为“定居”原子的全过程称为电结晶过程。它包含了在运动变化着的电极表面上沉积与结晶两个方面,因此脉冲电镀也是一个电结晶的过程。它除了有新的固相金属沉积并有秩序地排列成稳定的结晶结构以外,还常常伴有其他的电化学反应:如气体的生成或其他可溶粒子的共沉积等。

影响电结晶过程的历程和动力学特征的主要因素有:

(1) 双电层的结构和沉积离子在双电层内的浓度,直接影响电结晶的速率。

(2) 沉积离子的溶剂化程度直接影响离子迁移出它们的溶剂环境而进入生长着的晶格所需能量的大小。

(3) 溶液与金属间的电位差,尤其是过电位的大小直接与结晶的形成与生长过程的机理密切相关。而这一过电位的大小又决定着电流密度的大小。电位与电流密度之间的关系一般用极化曲线表示,它反应了电镀过程动力学的基本特征。

(4) 电极表面上结晶生长的速率和特征,不仅和离子导电与电子导电两种电场间电子转移的速率有关,而且和金属

电沉积过程中反应粒子的液相传质、阴极上的转化和还原析出以及形成电结晶体的速率有关。

电化学过程中的一切反应都发生在金属电极与溶液界面上，此界面的性质和变化对电极过程动力学有很大的影响。因为1V的电位差能使距离 $1\text{ \AA}$ (10^{-8}cm)的双电层产生 10^8V/cm 的电场强度。因此，本章着重介绍双电层的形成，双电层模型理论的演变，双电层内金属离子的浓度，扩散层的厚度对金属电沉积过程的影响，脉冲电流对双电层和扩散层的影响，以及电结晶的形态和过电位。这些都是脉冲电镀的理论基础。

第一节 电极/溶液界面双电层

一、双电层的形成

当把金属电极与水溶液、非水溶液、熔融盐和固体电解质接触时，由于电极和电解液(以水溶液为例)的电化学电位不同，电极上的金属原子将失去电子进入溶液，或者溶液中的离子得到电子后沉积到电极上来，使原来的平衡被破坏。这样，界面发生的氧化-还原反应，使电极表面带上正电(或负电)，使溶液中带有相反电荷的离子(或偶极子)密集在靠近电极的一侧，于是就构成了所谓的双电层。

已经证明，在电极和溶液界面出现双电层是一种十分普遍的现象。双电层是界面电化学的理论基础。在稀溶液中双电层的厚度是相当大的，在纯水中，双电层可达到 $1\mu\text{m}$ ，在较浓的溶液中，双电层的厚度要小得多，只有几十 $\text{\AA}$ 甚至于几个 $\text{\AA}$ 。