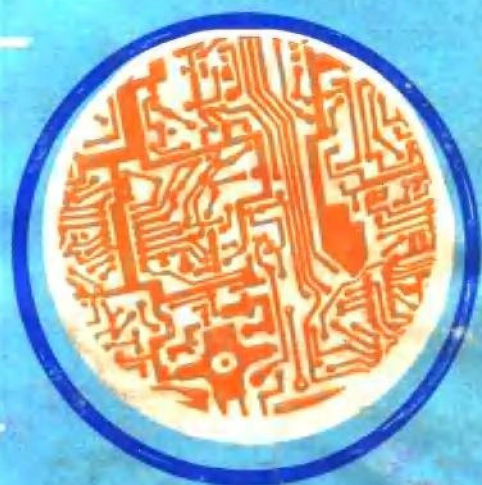


[日]丸山 清 毛利秀明著

功能电镀



上海科学技术文献出版社

功 能 电 镀

[日] 丸山清 毛利秀明 著
宋汉民 张福林 林裕生 译
吴 建 彬 校

上海科学技术文献出版社

译 序

为适应我国电镀工业的发展,我们翻译了《功能电镀》一书,供广大电镀工作者参考。

《功能电镀》一书是由日本丸山清、毛利秀文两位先生合著,于 1984 年在日本出版。著者是多年从事电镀技术研究、生产的专家,在日本电镀界享有一定声望。丸山清先生现任东京表面技术事务所所长。1984 年应上海市电镀协会邀请,来沪进行讲学和技术交流,与上海电镀界科技人员有过广泛接触。《功能电镀》一书就是著者来沪时留赠的。

功能电镀这一术语,相当于德语的 Funktionelle Galvanotechnik,在英语中则说成 Functional plating 或 Engineering plating。功能电镀与以往的装饰电镀或防腐蚀电镀不同,它主要注重于镀层的功能因子,根据镀层的特性,不断开拓它的新用途。镀层的功能因子,包括机械、化学、光学、热、磁、电等特性。镀层的特性不但取决于一个或两个以上的功能因子,而且,单金属电镀、合金电镀和复合电镀等也都能给镀层以功能特性。当今功能电镀在航天、航空、电子、仪表、造船和纺机等工业领域中得到了广泛的应用。

本书是著者在总结多年实践经验的基础上,参阅了大量文献资料编著的。它具有内容丰富、实用性强等特点,反映了电镀技术的现代水平。

40308

. 1 .

本书在翻译过程中,曾得到了华国熙、邢家骏两位同志的支持和帮助,章家骅、陈拓祺两位同志的热情指导,本书图表由陈艺明和姜晓岚绘制。在此表示衷心的感谢。

由于译者水平有限,不当之处,在所难免,敬请读者批评指正。

译 者

一九八六年二月于上海

序 言

本书是功能电镀的专著,它不仅适用于专职的电镀行业,而且对机械、电气、金属等其它行业的技术开发很有实用价值。而以往的电镀技术书籍,重点叙述装饰电镀和防腐蚀电镀,其主要对象是电镀行业的工作者。

功能电镀这一术语是大约 10 年以前在日本首次提出的,它并不是单纯的表面处理,而是利用电镀镀层的特性,来提高产品功能的技术。例如使用复合材料作为电镀的基体材料时,它既能保持复合材料所具有的特性,又能有效利用电镀的功能。随着电子工业的迅速发展,电子产品趋向轻、薄、短、小化,作为它们零件制造手段的功能电镀技术将会发挥更大的作用。

功能电镀的应用,犹如用电子计算机术语中的软件应用技术,有无限发展的可能性。以往的电镀往往是根据经验和直觉进行的,但是功能电镀则必须在理解其原理的基础上进行。本书的基础篇和应用篇内分别对此作了说明。基础篇由毛利秀明执笔的,应用篇由丸山清执笔的。

此外,非电镀行业的读者,如果能同时参阅日本全国电镀工业联合会出版的《电镀手册》(1983 年版)可以加深对本书的理解。最后,谨对本书引用文献、资料的各位作者表示谢意。

丸山清 毛利秀明

一九八四年

目 录

I 基础篇	1
第一章 功能电镀概述	1
第二章 电镀基体与镀层	3
2.1 单金属	3
2.2 合金	15
2.3 金属的扩散——金属的迁移	23
2.4 金属的再结晶——金属宏观组织的变化	39
2.5 金属的 X 射线衍射——透视金属的晶体结构	42
2.6 金属的表面	46
第三章 电镀	54
3.1 导电性	54
3.2 电解、法拉第定律	54
3.3 电流密度和电流浓度	55
3.4 电流效率	55
3.5 离子导电体的电导度	56
3.6 pH 值	57
3.7 单电极电位、标准单电极电位	57
3.8 自然电位	59
3.9 电极电位与镀液电压	61
3.10 极化和电流电位曲线	62
3.11 氢过电压, 氧过电压	65
3.12 电位-pH 图	66
3.13 均镀能力	67

3.14 电沉积的状态.....	58
第四章 快速电镀.....	70
4.1 浓差极化 η^c 的降低.....	70
4.2 活性化极化 η^A 的降低.....	71
4.3 电流波形的变化.....	71
第五章 合金电镀.....	73
5.1 合金电镀的条件.....	73
5.2 合金电镀的种类.....	73
5.3 合金电镀的阳极.....	75
第六章 复合电镀.....	76
第七章 非电解镀.....	77
7.1 非电解镀的种类.....	77
7.2 非电解镀的反应.....	79
7.3 塑料的非电解镀.....	80
第八章 干法镀.....	82
8.1 热浸镀.....	82
8.2 金属喷镀.....	82
8.3 真空镀(物理气相沉积, 缩写为 PVD).....	83
8.4 气相镀(化学气相沉积, 缩写为 CVD).....	83

II 应用篇86

第一章 功能和电镀.....	86
1.1 装饰.....	85
1.2 防锈.....	93
1.3 耐磨.....	95
1.4 表面硬化.....	98
1.5 润滑.....	100
1.6 脱模.....	101
1.7 修复.....	101

1.8	金属模具制造	101
1.9	精密加工	102
1.10	电路导通	103
1.11	低接触电阻	103
1.12	磁性	104
1.13	电阻体	104
1.14	钎焊	107
1.15	粘接	109
1.16	波导管的制造	110
1.17	防耀眼	111
1.18	光反射	111
1.19	光的选择吸收	112
1.20	耐热	113
1.21	吸热	114
1.22	热传导	114
1.23	热反射	115
1.24	接合	115
1.25	表面金属化	116
1.26	临摹(复制)	119
1.27	金属薄膜和金属粉末的制造	119
1.28	防止渗碳和渗氮	121
1.29	耐化学品性能	123
1.30	卫生	123
第二章	电镀加工法	124
2.1	镀铜	124
2.2	镀镍	139
2.3	镀铬	151
2.4	镀锌	157
2.5	黑色镀层和黑色钝化	165
2.6	镀锡	168

2.7	锡铅钎焊料镀层和铅镀层.....	174
2.8	镀金.....	176
2.9	镀银.....	189
2.10	镀铱、铂、钯、钌.....	193
第三章	用电镀制造金属制品.....	195
3.1	钢铁连续铸造用铸模的制造.....	195
3.2	电铸加工法.....	196
第四章	印刷线路板的电镀.....	208
4.1	印刷线路板制造方法的分类.....	208
4.2	印刷线路板的典型制造工艺.....	213
4.3	通孔电镀.....	213
4.4	图形电镀(表面电镀).....	220
4.5	接线端电镀(接插件电镀).....	222
第五章	插塞、塞孔和接点的电镀.....	225
5.1	插塞、塞孔和接点电镀的功能.....	225
5.2	插塞、塞孔和接点的材料.....	226
5.3	镀银的特性.....	228
5.4	镀金的特性.....	231
附表1.	主要纯物质及其合金的物理性质.....	234
附表2.	各种金属的电沉积参数.....	237
附表3.	主要金属元素在 20℃ 时的晶格常数.....	239
附表4.	元素的晶格类型.....	242

I 基础篇

第一章 功能电镀概述

功能电镀这一术语,是日本独特的叫法,外国称之为 functional electroplating,但是现已不再这样称呼了,因为和功能电镀相对应的,就应该有非功能电镀。以前的装饰电镀和防锈电镀,只具有美观和耐腐蚀的功能,虽然也可以认为它是功能电镀的一部分,但是,并不能认为它就是功能电镀的全部。我们所说的“功能电镀”是与过去的电镀概念不同。正如序言里所说的,它不是单纯的用于装饰和防腐蚀,而是利用镀层其他的性能,来提高产品的功能。犹如计算机术语中的软件技术一样。

近年来,随着电子工业技术的飞速发展,电子产品朝轻、薄、短、小化转变,功能电镀技术也发生了显著变化。但是由于大量民间企业的开发和工业化的发展,企业之间对加工技术进行保密,即使公开发表的,几乎都受到专利保护,互相之间不可能了解详细情况及其工艺方法,他们采用的未必是功能电镀技术,而是装饰电镀和防腐蚀电镀的组合技术。实际上,功能电镀是以前技术的延伸和发展,它涉及到许多基本学科,如电化学、物理化学、金属学等,都必须加以正确理解。就象电子计算机技术一样,具备完善的硬件条件后,就要积极开发其软件技术和反馈技

术。

功能电镀的基础原理,是相对理论和基本粒子理论,不能说如果不理解这些基本原理就不能成为技术人员与研究人员,也不能说不懂得基本原理就不能从事功能电镀,要全部了解这种难懂的基础原理是不可能的。但是对于其中最主要的基础部分必须了解得愈多愈好。从事功能电镀的人员要比从事以前电镀的人员要求更高。对于其中某些基本原理,应用更广,理解必须更深。

第二章 电镀基体与镀层

2.1 单 金 属

2.1.1 金属元素及其特征——功能电镀的主要机理

被电镀的基体,多数是金属,近年来愈来愈采用非电镀锌,外观似乎象金属,但其内部却是塑料。然而作为镀膜的材料,几乎全是金属,或者是金属和非金属的复合物。

电镀与金属的关系是如此密切,在我们的日常生活中所接触的金属也是非常丰富,就象空气和粮食一样,但是,人们对于它的性质与特征的基本知识却常被忽视。由于功能电镀要涉及金属的各种特性,所以我们必须了解与功能电镀有关金属的性质和基础知识。现作一些必要的介绍。

表 2.1 为元素周期表。在该表中,点划线以上的元素为金属元素。点划线与虚线之间的元素,具有介于金属和非金属之间的性质,通常列为金属,有时也称之为准金属或者半金属。

另外,双线框内的金属元素称为过渡金属(元素),其它金属称为典型金属(元素)。以前把 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 称为过渡金属(元素),现在根据其原子结构,其 d 电子层并没有填满,故称之为金属。它们有数种的原子价(但是也有例外的),大部分离子容易形成络离子,某些金属具有触媒作用。

金属与非金属的差别很多,但主要有以下几点:

- ① 金属的导电性能好;
- ② 金属的传热性能好;

表 2.1 周期表内的金属区和非金属区

周 期 族	1	2	3	4	5	6	7
1 (I a)	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
2 (II a)		Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
3 (III a)				Sc	Y	(RE) La	(RE) Ac
4 (IV a)				Ti	Zr	Hf	
5 (V a)				V	Nb	Ta	
6 (VI a)				Cr	Mo	W	
7 (VII a)				Mn	Tc	Re	
8				Fe	Ru	Os	
9 (VIII a)				Co	Rh	Ir	
10				Ni	Pd	Pt	
11 (I b)				Cu	Ag	Au	
12 (II b)				Zn	Cd	Hg	
13 (III b)		B	Al	Ga	In	Tl	
14 (IV b)		C	Si	Ge	Sn	Pb	
15 (V b)		N	P	As	Sb	Bi	
16 (VI b)		O	S	Se	Te	Po	
17 (VII b)		F	Cl	Br	I	At	
18 (VIII b)	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	

- ③ 金属能辗压成箔片(展性好);
- ④ 金属能拉成金属丝(延性好);
- ⑤ 金属少量弯曲后,能恢复到原状;
- ⑥ 金属经抛光后有光泽;
- ⑦ 金属能反射电波。

而非金属不具有或很少具有上述性质,但金属中也有象水银那样的液体物质,它仅仅是熔点低,若将其冷却到熔点以下时,也具有与其他金属同样的特性。

金属和非金属之所以有上述区别,这是因为金属原子按照

金属键形式结合起来的。

现叙述如下：

以钠原子为例，其玻尔(Bohr)原子模型如图 2.1 所示（如果用最新的薛定谔原子模型来表示,就要复杂得多,但原理是相同的）。

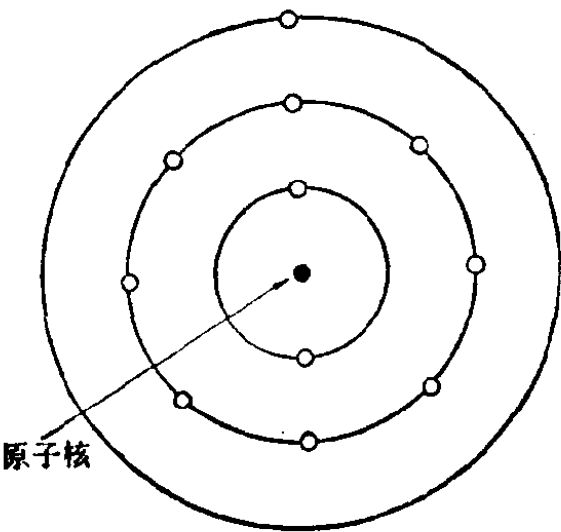


图 2.1 钠原子的玻尔原子模型

•表示电子,钠原子核带正电荷,它与带负电荷的电子相平衡,使原子整体保持中性。

原子核的周围,与卫星稍有不同,它具有三层类似于圆形蛋壳的电子层,共有 11 个活泼运动着的电子,最外层的一个电子很容易飞出去(过渡金属并不是从外层飞出电子)。

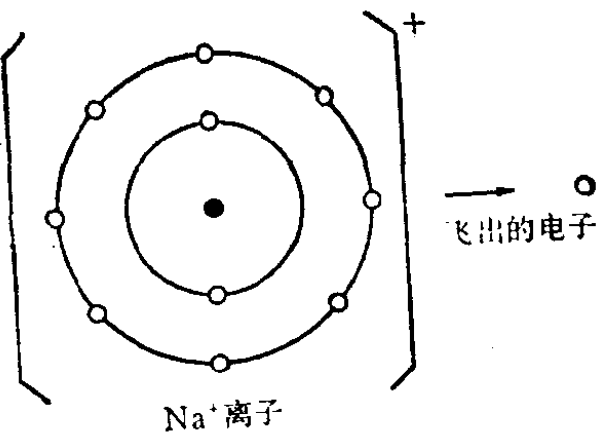


图 2.2 Na^+ 离子与电子的关系

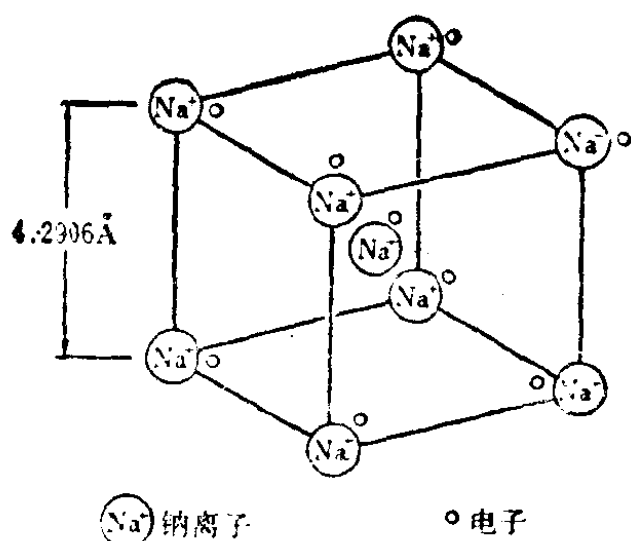


图 2.3 钠的单位晶格

如果钠原子内有一个电子飞出,由于电子带负电荷,故在余下的结构(如图 2.2 所示)就带有正电,我们用符号 Na^+ 表示 Na^+ 离子。

在金属钠中, Na^+ 离子是按规定的形状排列的,并微微地振动,而飞出的电子却在金属钠中间自由地运动着。

钠离子 Na^+ 的排列形式如图 2.3 所示(不用 Na^+ 离子,而用带电子的 Na 原子的排列形式也很多),犹如骰子的中心存在一个 Na^+ 离子的形状。

图 2.3 所示的排列形式称为体心立方晶格(简称为 bcc),其中的一个原子称之为单位晶格。从钠原子中飞出的电子,就不受 Na^+ 离子的束缚,而在金属中间自由运动,所以也叫做价电子。

如图 2.3 的单位晶格,无限地延长便成为金属钠。骰子状的单位晶格的一边长度称为晶格常数, Na 的晶格常数很小,为 $4.2906 \text{ \AA}$ ($\text{\AA}$ 长度单位,等于 10^{-7} mm ,即 1 mm 的一千万分之一),在 1 mm 长度中,大约能够排列 233 万个 Na^+ 离子。如前

所述,由于钠离子处于不断的振动状态,故 $4.2906 \text{ \AA}$ 的距离乃是平均距离。

从钠原子中飞出来的自由电子,环绕金属 Na 自由地运动,好象电子的云层一样,故称之为电子云, Na^+ 离子就好象漂浮在这种云层当中。

我们可以把图 2.3 的形式描绘成图 2.4 所示的形式。

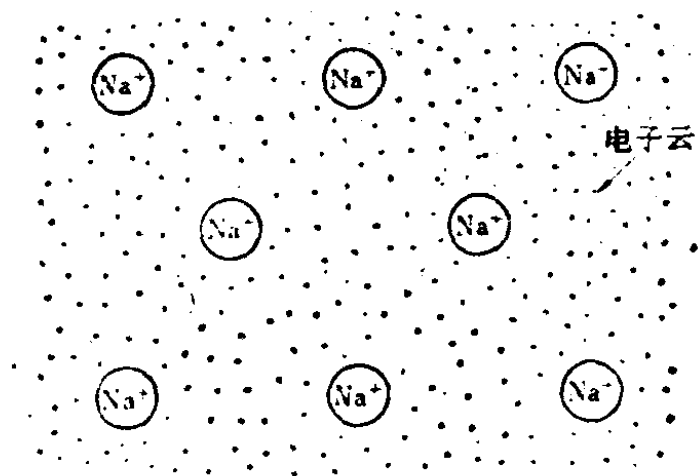


图 2.4 Na^+ 离子结合的另一种表示方法

上面是以钠为例的金属结合形式,其结合力取决于电子云中的负电荷与 Na^+ 离子的正电荷两者之间的引力,这种结合形式称为金属键。

金属的结合形式对金属的性质与特征具有很大关系,即:

① 由于它具有大量自由电子,电子的运动使金属具有良好的导电性能。

② 热是由于晶格的振动和自由电子的运动的结果。因为参加运动的自由电子很多,所以金属具有良好的导热性能。

③ 如图 2.3 和图 2.4 所示,电子云中的钠离子 Na^+ 是均匀分布的。即使某个原子发生错动,亦能恢复到原始位置。所以,即使发生弯曲或拉伸之后也不会破坏(有延展性)。

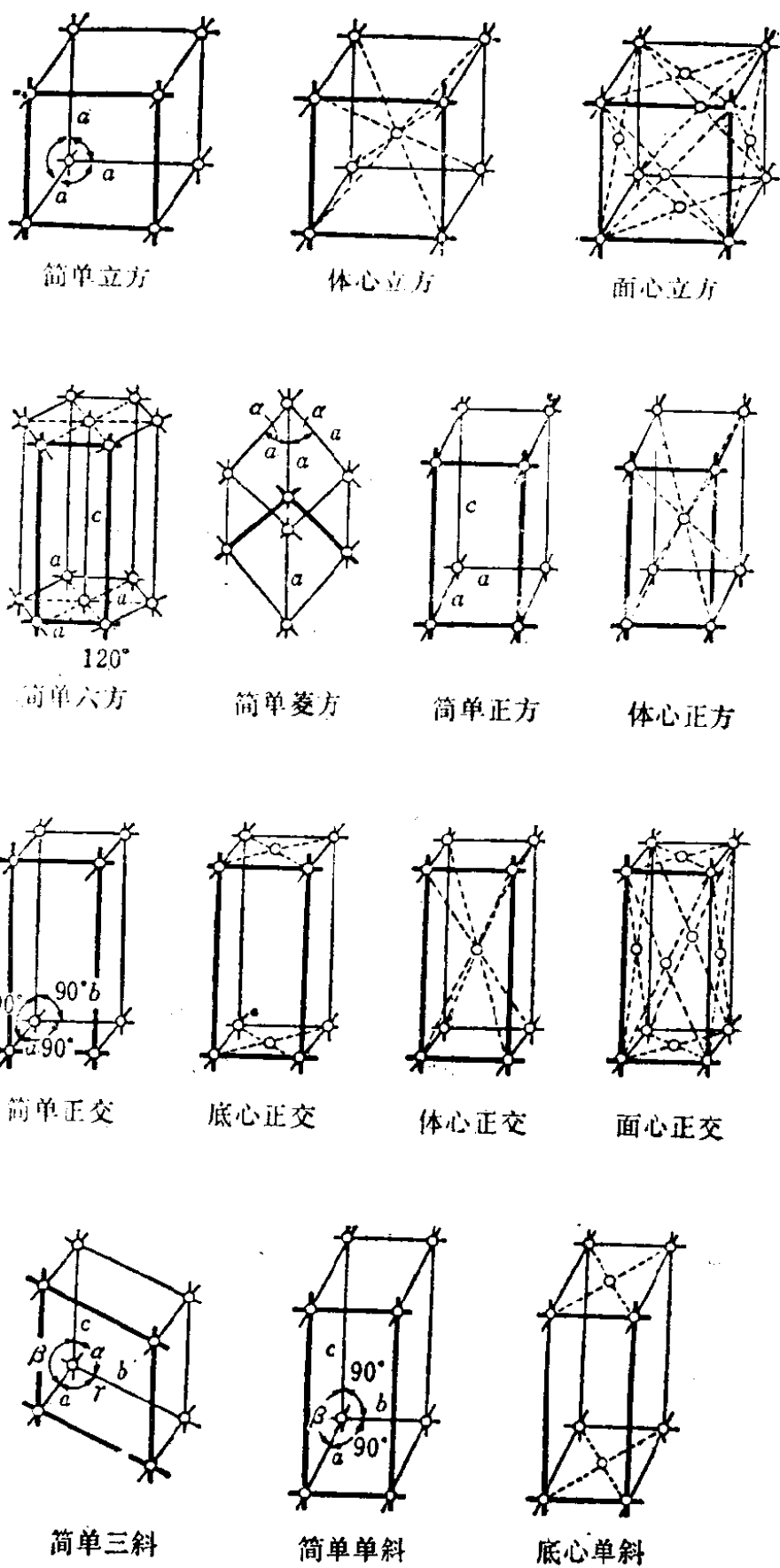


图 2.5 14 种布雷维斯晶格