

脉冲电镀

第一节概述

一、脉冲电镀的基本原理

从图中看出，脉冲电镀有四个独立的参数可调，即脉冲导通时间(脉冲宽度) T_{on} 、脉冲关断时间(脉冲间隔) T_{off} 、脉冲频率 $f=1/T$ 和脉冲电流密度(峰值电流密度) j_p 。而一般直流电镀只有一个参数可调，即电流或电压。

脉冲周期 $T=T_{on}+T_{off}$ ，而脉冲频率 $f=1/T$ ，脉冲导通时间与脉冲周期之比为占空比(工作比) γ ，占空比百分数 $\gamma\%$ 可用下式表示：

$$\gamma\% = T_{on}/T \times 100 = T_{on}/(T_{on} + T_{off}) \times 100$$

脉冲电镀时通过镀槽的平均电流密度。等于脉冲电流密度 j_p 与占空比百分数 $\gamma\%$ 的乘积，可用下式表示：

$$j_m = j_p \gamma\%$$

脉冲电镀所依据的电化学原理主要是利用电流(或电压)脉冲的张弛增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化，从而改善镀层的物理化学性能。在脉冲电镀过程中，当电流导通时，接近阴极的金属离子充分地沉积；而当电流关断时，阴极周围的放电离子又恢复到初始浓度。这样，周期的连续重复脉冲电流主要用于金属离子的电沉积。如果选用导通时间很短的短脉冲，则必将使用非常大的脉冲电流密度，这将使金属离子处在直流电镀实现不了的极高过电位下电沉积，其结果不仅能改善镀层的物理化学性质，而且还能降低析出电位较负金属电沉积时析氢副反应所占的比例。

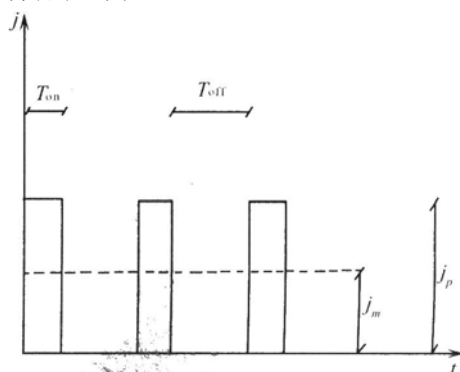


图 6—2—1 方波脉冲电流示意图

二、脉冲电镀的特点及限制

- (1)能获得致密、均匀和导电率高的镀层，这在电子电镀中是极其可贵的。
- (2)降低浓差极化，提高阴极的电流密度，因而有可能提高镀速。
- (3)减少镀层的孔隙率，增强镀层的抗蚀性。
- (4)消除氢脆，改善镀层的物理性能。
- (5)降低镀层的内应力，提高镀层的韧性。
- (6)减少镀层中杂质含量，提高镀层的纯度。
- (7)免除或减少添加剂的需要。

脉冲电镀虽有上述的一些特点，但它也有如下的限制：

- (1)脉冲的通、断时间选择受电容效应的限制。
- (2)脉冲电镀的最大平均沉积速度不能超过相同流体动力学条件下直流电镀的极限沉积速度。

第二节 恒电位脉冲电镀及恒电流脉冲电镀

一、恒电位脉冲电镀

应用恒电位脉冲电镀时，其脉冲电源输出恒电位脉冲。此外，需要在电镀槽中引进一个参比电极以控制阴极的电位，即采用三电极系统。它的优点是电流效率和合金组成好控制，进行操作时无需因零件的增减而调电流。然而参比电极的引入要使所有零件都保持恒定的电位实非易事。另外，当电位脉冲终结时，需要重新达到起始电位，如果该电位与电极 / 镀液界面的静态电位相近，那么，沉积金属有可能重新溶解。

二、恒电流脉冲电镀

应用恒电流脉冲电镀时，其脉冲电源输出恒电流脉冲。恒电流脉冲电镀无需引入参比电极这在实践上比较简单。如果脉冲的通、断时间选择合适且镀液电阻可略，即不受镀液电阻和电容效应的影响，那么恒定脉冲电流在瞬间就能达到最大值，这样就能充分发挥脉冲电镀对镀层物理化学性能的有利影响。

第三节 周期换向脉冲电镀

周期换向脉冲电镀是在正向的阴极脉冲电流后紧接一个反向的阳极脉冲电流。其中 j 正向的阴极脉冲电流持续时间长而反向的阳极脉冲电流持续时间短，但是，正、反向脉冲电流的幅度通常是相等的。

周期换向脉冲电镀的阳极电流部分，实质上是一个“退镀”过程，类似于电抛光，对镀层分布起到整平作用。周期换向脉冲电镀通常应用于所生镀层易溶于电解液的那些镀种，否则会使镀层钝化。

第四节 其他形式的调制电流电镀

把脉冲信号或其他交变信号经调制以后所获得的直流电流叫调制电流。用调制电流所进行的电镀即调制电流电镀。调制电流电镀一般分四种形式，除前面介绍的脉冲电镀和周期换向电镀外，尚有如下两种形式的调制电流电镀。

一、不对称交流电镀

不对称交流电镀所应用的调制电流为一不对称的正弦波电流，其中，一为阴极电流，一为阳极电流。正弦波的频率为市电频率 (50Hz~60Hz)，根据应用情况，电流从阴极到阳极流动的比率是可变的，通常为 8: 1 到 750: 1。

二、交直流叠加电镀

交直流叠加电镀应用的调制电流是在直流基底上叠加一个正弦交变电流。如果正弦交变电流的幅度比直流基底小，那么，叠加后的电流实质上变成了带有纹波的直流。反之，如果正弦交变电流的幅度比直流基底大很多，则叠加后的电流将由这两部分电流的和组成。

第五节 脉冲参数选择原则

一、脉冲导通时间 T_{on} 的选择

脉冲导通时间 T_{on} 由阴极脉动扩散层建立的速率或由金属离子在阴极表面消耗的速率 j_p 来确定。如果 j_p 大，金属离子在阴极表面消耗得快，那么，脉动扩散层也建立得快，则 T_{on} 可取短些，反之则取长些。但无论 T_{on} 取长或取短都必须使 T_{on} 大于 t_c 。以避免电容效应的影响。一般脉冲电镀贵金属 T_{on} 选择在 0. 1ms~2. 0ms 范围内，脉冲电镀普通金属 T_{on} 选择在 0. 2ms~3ms 范围内。

二、脉冲关断时间 T_{off} 的选择

脉冲关断时间 T_{off} 由受特定离子迁移率控制的阴极脉动扩散层的消失速率来确定。如果外扩散层向脉动扩散层补充金属离子使之消失得快，则 T_{off} 可取短些，反之则 T_{off} 可取长些。但无论 T_{off} 取长或取短都必须使 T_{off} 大于 t_d 以避免电容效应的影响。脉冲电镀贵金属 T_{off} 选

择在 0.5ms~5ms, 脉冲电镀普通金属 T_{off} 选择在 1.0ms~1ms。

三、脉冲电流密度克的选择

脉冲电流密度 j_p 。是脉冲时金属离子在阴极表面的最大沉积速度, 其大小受 T_{on} , T_{off} 和 j_p 的制约。在选定 T_{on} 和 T_{off} 及保持 $j_m/j_{gg} \leq 0.5$ 的前提下, 选取 j_p 越大越好。

四、脉冲占空比百分数 $r\%$ 的选择

脉冲占空比百分数 $r\%$ 由选定的 T_{on} 和 T_{off} 确定。一般脉冲电镀贵金属选取 $r\%$ 为 10%~50%, 脉冲电镀普通金属选 $r\%$ 为 25%~70%。

以上四点是脉冲参数选择的一般原则, 最佳脉冲参数的选取应由实验结果来确定。

第六节 脉冲电镀电源

一、对脉冲电镀电源的一般要求

(1) 要求脉冲电镀电源给出的方波脉冲电流的上升时间为 $20\mu s \sim 100\mu s$, 下降时间为 $30\mu s \sim 100\mu s$ 。

(2) 要求在脉冲电镀电源的面板上设有脉冲导通时间范围、脉冲关断时间范围(或脉冲频率范围、脉冲占空比百分数范围)、脉冲电流范围和平均电流范围等调节旋钮, 便于方便调节。

(3) 要求脉冲电镀电源应具有短路、断路和过载等保护装置。

(4) 要求脉冲电镀电源内部的线路板、电器件必须采取严格的防护措施以适应电镀车间的环境, 延长电源的使用寿命。

二、脉冲电镀电源的构成

(一) 组合式脉冲电镀电源

此种脉冲电源由直流整流器外加一个脉冲转换器组合构成。脉冲参数的调节在转换器上进行, 电流和电压的调节则在整流器上进行。这种组合式脉冲电镀电源的优点是只需买一个脉冲转换器利用原有的整流器就可构成。其不足是整流器输出的纹波存在于脉冲电流之中。

(二) 整体式脉冲电镀电源

把开关电路和直流整流器组合在一个单元中即构成所谓整体式脉冲电镀电源。这种脉冲电镀电源的优点是, 电源整流部分的设计与脉冲开关电路的设计是互相配合互相适应的。另外, 脉冲参数的调节和输出脉冲电流的调节都比较方便。

三、脉冲电镀电源使用须知

(一) 阴极和阳极导线的连接方式

直流电镀导线的连接方式不适合于脉冲电镀, 因为脉冲电镀引入了一个电感问题。它阻滞电流变化导致通过镀液的脉冲电流上升时间延缓, 使脉冲波形发生形变。克服的办法是在阴、阳极间或汇流排间加入电容可以抵消电感效应。更好的办法是在阴、阳极间采用多对导线分别缠绕在一起, 这样可以有效地增加线间电容抵消电感效应的影响。

(二) 脉冲电镀电源与镀槽之间的距离

为确保施加于镀槽的脉冲电流波形不失真, 脉冲电镀电源与镀槽之间的距离不宜太远, 一般保持在 2m~3m 之间为好。

(三) 导线承受电流的额定值

连接阴极和阳极的导线必须选用适当的规格尺寸, 以使其上产生的电压降减小到最小。同时选用导线的规格尺寸还必须考虑到能承受脉冲电流所产生的均方根电流热效应。脉冲电流产生的热量要比平均电流指示的大。

例如: 脉冲电流为 100A, 占空比百分数 25%, 显然平均电流为 25A, 均方根电流为:

$$\sqrt{\text{脉冲电流} \times \text{平均电流}}$$

即导线的额定电流为 50A。

第七节脉冲电镀单金属

一、脉冲镀锌

电镀锌作为防护性镀层是应用最广泛的一个镀种。在电镀生产中，电镀锌占总生产量的 60%以上。在机械制造和电器工业中，电镀锌的比重更大，占总生产量的 70%~80%。采用脉冲镀锌对于改变镀层结构提高抗蚀能力有明显的影响。

(一) 脉冲无氰镀锌工艺规范(见表 6—2—1)

表 6—2—1 脉冲无氰镀锌工艺规范

含量/g · L ⁻¹ / 配 方	1	2	含量/g · L ⁻¹ / 配 方	1	2
工 艺 规 范			工 艺 规 范		
氯化锌(ZnCl ₂)	20	20	表面活性剂 S/mL · L ⁻¹		6
氧化锌(ZnO)	19 ~ 22		pH 值	5.8 ~ 6.2	5.0
氯化铵(NH ₄ Cl)	220 ~ 270	200	温度/℃	10 ~ 35	10 ~ 35
氨三乙酸[N(CH ₂ COOH) ₃]	30 ~ 40		脉冲导通时间/ms	0.05	1
聚乙二醇	1 ~ 1.5		脉冲关断时间/ms	0.95	9
[HOCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) _n CH ₂ OH]			平均电流密度/A · dm ⁻²	0.8 ~ 1.5	1
硫脲[(NH ₂) ₂ CS]	1 ~ 1.5				

(二) 脉冲氰化镀锌工艺规范(见表 6—2—2)

表 6—2—2 脉冲氰化镀锌工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹
氧化锌(ZnO)	35 ~ 45	脉冲导通时间/ms	0.1
氰化钠(NaCN)	80 ~ 90	脉冲关断时间/ms	1
氢氧化钠(NaOH)	80 ~ 85	平均电流密度/A · dm ⁻²	7
温度/℃	10 ~ 35		

二、周期换向脉冲镀铜

在含有酒石酸盐的高效率氰化镀铜液中，采用周期换向脉冲电镀时，可以改善铜镀层的质量，使镀层厚度均匀、平整、孔隙少，而且允许采用较高的电流密度，获得较厚而且质量较好的镀铜层。周期换向脉冲镀铜工艺规范，列于表 6—2—3。

表 6—2—3 周期换向脉冲镀铜工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹
氰化亚铜(CuCN)	50 ~ 90	温度/℃	55 ~ 70
游离氰化钠(NaCN)	6 ~ 9	阴极电流密度/A · dm ⁻²	4 ~ 8
酒石酸钾钠(NaKC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O)	10 ~ 20	阳极电流密度/A · dm ⁻²	2 ~ 4
硫氰酸钾(KSCN)	10 ~ 20	阴阳极时间比 t _K :t _A /s	20:5
氢氧化钠(NaOH)	10 ~ 20		

三、脉冲镀镍

脉冲镀镍可以减少镀层的孔隙率，增强镀层的延展性，减少或者不用光亮剂可以获得光亮的镍镀层。脉冲镀镍的这些特点对于广泛用作中间镀层的镀镍层来讲无疑是非常重要的。脉冲镀镍工艺规范，列于表 6—2—4。

表 6—2—4 脉冲镀镍工艺规范

含量/g·L ⁻¹ / 配 方	1	2	3	4
工 艺 规 范				
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	180~240	280	140~210	
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)				25~35
氨基磺酸镍[Ni(NH ₂ SO ₃) ₂]				300~400
硫酸镁(MgSO ₄ ·7H ₂ O)	20~30	60	30~50	
硫酸钠(Na ₂ SO ₄)		60	80~100	
硼酸(H ₃ BO ₃)	30~40	45	20~30	30~45
氯化钠(NaCl)	10~20	20	3~5	
十二烷基硫酸钠(C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)		0.02		
pH 值	5.4	4.0	5.0~5.5	3.5~4.5
温度/℃	室温	40	室温	40~60
脉冲导通时间/ms	0.1	0.18	0.2	0.1
脉冲关断时间/ms	0.9	0.52	0.8	0.9
平均电流密度/A·dm ⁻²	0.7	0.7	1	10
注:配方2可用于镀可伐合金基体				

四、脉冲镀铬

脉冲镀铬对镀液性能的影响,如阴极电流效率、分散能力与直流镀铬差不多。但脉冲镀铬能改变镀层的性能和结构,如提高镀铬层的抗蚀能力,增强耐磨性,获得无裂纹镀铬层。脉冲镀铬的工艺规范,列于表6—2—5。

表6—2—5 脉冲镀铬的工艺规范

含量/g·L ⁻¹ / 配 方	1	2	3	含量/g·L ⁻¹ / 配 方	1	2	3
工 艺 规 范				工 艺 规 范			
铬酐(CrO ₃)	250	250	250	温度/℃	30	45~55	60
硫酸(H ₂ SO ₄)	2.5	2.5	2.5	脉冲导通时间/ms	0.17	1.0	0.5~5.0
氟硅酸钾(K ₂ SiF ₆)		2.0		脉冲关断时间/ms	0.83	2.0	0.5~2.5
三价铬(Cr ³⁺)	3~7			平均电流密度/A·dm ⁻²	4	13	8~15

五、脉冲镀铈

直流镀铈电流效率很低,仅为15%~23%,采用脉冲镀铈可以提高电流效率至50%~60%,而且有可能得到无裂纹的铈镀层。

由于铈是一种高熔点、高硬度的金属,因而铈镀层可用作高温加热钨丝镀铈。脉冲镀铈的工艺规范,列于表6—2—6。

表6—2—6 脉冲镀铈的工艺规范

工 艺 规 范	含量/g·L ⁻¹	工 艺 规 范	含量/g·L ⁻¹
高铈酸钾(KReO ₄)	15	脉冲导通时间/ms	0.001~0.01
硫酸(H ₂ SO ₄)/mL·L ⁻¹	5	脉冲关断时间/ms	0.01~100
pH 值	0.7~0.9	平均电流密度/A·dm ⁻²	1~20
温度/℃	20~90		

六、脉冲镀金

脉冲镀金是一种提高镀层质量减少黄金消耗的有效方法。采用脉冲镀金不仅镀层的外观颜色好,而且镀层结晶细、密度大、均匀性好。在电子工业中广泛应用的晶体管座、印制电路板、接插件、连接片及电器件采用脉冲镀金在达到规定技术指标要求的前提下可以减薄镀层,从而可以节省15%~20%的黄金。脉冲镀金可以应用于各种类型的镀金液,如低氰柠檬酸盐镀金液、亚硫酸铵镀金液及氰化物镀金液等。

(一)低氰柠檬酸盐脉冲镀金工艺规范(见表6—2—7)

表6—2—7 低氰柠檬酸盐脉冲镀金工艺规范

含量/g·L ⁻¹ 配 方	1	2	3	4	5	6
工 艺 规 范						
金以[KAu(CN) ₂]形式加入	20~35	10~20	4~5	10	6~8	8~15
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O)	100~120	110~130		20	120	
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]			110~120			100~120
柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)				10	75	
硫酸钾(K ₂ SO ₄ ·5H ₂ O)	18~22	20				
酒石酸锑钾[K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·1/2H ₂ O]			0.1~0.2	10	0.3	0.1~0.3
pH 值	5.4~6.4	4~7	5.2~5.8	5.1	4.8~5.6	5.2~5.8
温度/℃	65	45~65	40	60	室温	50
脉冲导通时间/ms	0.2	0.1	0.2	6	0.1~0.17	1.6
脉冲关断时间/ms	1.4	0.9	0.8	14	0.9~0.83	1.6
平均电流密度/A·dm ⁻²	0.35~0.45	0.1~0.5	0.1~0.15	0.75	0.4	0.3~0.8
阳极材料	纯金、钛 网镀铂	纯金、钛 网镀铂	纯金、钛 网镀铂	纯金、钛 网镀铂	纯金、钛 网镀铂	纯金、钛 网镀铂
注:配方3 适合于脉冲滚镀金;配方6 适合于手表防震簧脉冲镀金						

变镀层的性能和结构,如提高镀铬层的抗蚀能力,增强耐磨性,获得无裂纹镀铬层。脉冲镀铬的工艺规范,列于表 6—2—5。

表 6—2—5 脉)中镀铬的工艺规范

含量/g·L ⁻¹ 配 方	1	2	3	含量/g·L ⁻¹ 配 方	1	2	3
工 艺 规 范				工 艺 规 范			
铬酐(CrO ₃)	250	250	250	温度/℃	30	45~55	60
硫酸(H ₂ SO ₄)	2.5	2.5	2.5	脉冲导通时间/ms	0.17	1.0	0.5~5.0
氟硅酸钾(K ₂ SiF ₆)		2.0		脉冲关断时间/ms	0.83	2.0	0.5~2.5
三价铬(Cr ³⁺)	3~7			平均电流密度/A·dm ⁻²	4	13	8~15

五、脉冲镀铈

直流镀铈电流效率很低,仅为 15%~23%,采用脉冲镀铈可以提高电流效率至 50%—60%,而且有可能得到无裂纹的铈镀层。

由于铈是一种高熔点、高硬度的金属,因而铈镀层可用作高温加热钨丝镀铈。脉冲镀铈的工艺规范,列于表 6—2—6。

表 6—2—6 脉冲镀铈的工艺规范

工 艺 规 范	含量/g·L ⁻¹	工 艺 规 范	含量/g·L ⁻¹
高铈酸钾(KReO ₄)	15	脉冲导通时间/ms	0.001~0.01
硫酸(H ₂ SO ₄)/mL·L ⁻¹	5	脉冲关断时间/ms	0.01~100
pH 值	0.7~0.9	平均电流密度/A·dm ⁻²	1~20
温度/℃	20~90		

六、脉冲镀金

脉冲镀金是一种提高镀层质量减少黄金消耗的有效方法。采用脉冲镀金不仅镀层的外观颜色好,而且镀层结晶细、密度大、均匀性好。在电子工业中广泛应用的晶体管座、印制电路板、接插件、连接片及电器件采用脉冲镀金在达到规定技术指标要求的前提下可以减薄镀层,从而可以节省 15%~20%的黄金。脉冲镀金可以应用于各种类型的镀金液,如低氰柠檬酸盐镀金液、亚硫酸铵镀金液及氰化物镀金液等。

(一)低氰柠檬酸盐脉冲镀金工艺规范(见表 6—2—7)

表 6—2—7 低氰柠檬酸盐脉冲镀金工艺规范

含量/g · L ⁻¹ / 配 方	1	2	3	4	5	6
工 艺 规 范						
金以[KAu(CN) ₂]形式加入	20 ~ 35	10 ~ 20	4 ~ 5	10	6 ~ 8	8 ~ 15
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O)	100 ~ 120	110 ~ 130		20	120	
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]			110 ~ 120			100 ~ 120
柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)				10	75	
硫酸钾(K ₂ SO ₄ · 5H ₂ O)	18 ~ 22	20				
酒石酸锑钾[K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ · 1/2H ₂ O]			0.1 ~ 0.2	10	0.3	0.1 ~ 0.3
pH 值	5.4 ~ 6.4	4 ~ 7	5.2 ~ 5.8	5.1	4.8 ~ 5.6	5.2 ~ 5.8
温度/℃	65	45 ~ 65	40	60	室温	50
脉冲导通时间/ms	0.2	0.1	0.2	6	0.1 ~ 0.17	1.6
脉冲关断时间/ms	1.4	0.9	0.8	14	0.9 ~ 0.83	1.6
平均电流密度/A · dm ⁻²	0.35 ~ 0.45	0.1 ~ 0.5	0.1 ~ 0.15	0.75	0.4	0.3 ~ 0.8
阳极材料	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂
注:配方3 适合于脉冲滚镀金;配方6 适合于手表防震簧脉冲镀金						

(二) 亚硫酸盐脉冲镀金工艺规范(见表 6—2—8)

表 6—2—8 亚硫酸盐脉冲镀金工艺规范

含量/g · L ⁻¹ / 配 方	1	2	3
工 艺 规 范			
金以(HAuCl ₄ · 4H ₂ O)形式加入		20	15 ~ 20
金以(3K ₂ SO ₃ · 2(NH ₄) ₂ SO ₃ · Au ₂ SO ₃ · 4H ₂ O)形式加入	20		
亚硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₃]	250	250	150 ~ 180
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O)	100	100	80 ~ 100
硫酸钴(CoSO ₄ · 7H ₂ O)			0.3 ~ 0.5
pH 值	9.0 ~ 9.5	9.0 ~ 9.5	8 ~ 9
温度/℃	40 ~ 45	40 ~ 45	20 ~ 30
脉冲导通时间/ms	0.1 ~ 0.3	0.1	0.07 ~ 0.3
脉冲关断时间/ms	0.9 ~ 2.7	0.9	0.93 ~ 1.7
平均电流密度/A · dm ⁻²	0.5	0.5	0.2 ~ 0.6
阳极材料	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂	纯金、钛网镀铂

(三) 氰化物脉冲镀金工艺规范(见表 6—2—9)

表 6—2—9 氰化物脉冲镀金工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g · L ⁻¹
金以[KAu(CN) ₂]形式加入	7 ~ 10	脉冲关断时间/ms	0.6
氰化钾(KCN)	20 ~ 25	平均电流密度/A · dm ⁻²	0.05 ~ 0.1
温度/℃	25 ~ 35	阳极材料	纯金、钛网镀铂
脉冲导通时间/ms	0.4		

七、脉冲镀银

脉冲镀银可以获得纯度高、平滑细致、孔隙率低、色泽柔和均匀的镀层。由于银镀层表面平滑细致、孔隙率低,因而降低了对污染物的吸附能力,从而提高了镀银层的抗变色能力。采用脉冲镀银在达到镀银层规定的技术指标要求的前提下,与直流镀银相比可节约 15%~20%的纯银。

(一) 氰化物脉冲镀银工艺规范(见表 6—2—10)

表 6—2—10 氰化物脉冲镀银工艺规范

含量/g·L ⁻¹ / 配 方	1	2	3	4
工 艺 规 范				
氯化银 (AgCl)	39	35 ~ 40	30 ~ 40	
氰化银 (AgCN)				40.2
氰化钾 (KCN)	70	50 ~ 60	65 ~ 80	58.5
碳酸钾 (K ₂ CO ₃)			30 ~ 40	44.4
温度/℃	室温	室温	室温	15 ~ 35
脉冲导通时间/ms	0.2	0.4	0.1 ~ 0.3	0.1
脉冲关断时间/ms	1.8	0.6	0.9 ~ 1.4	1.4
平均电流密度/(A·dm ⁻²)	0.4	0.3 ~ 0.5	0.2 ~ 0.6	2.0
注:配方 2 适于脉冲滚镀银				

(二) NS 无氰脉冲镀银工艺规范 (见表 6—2—11)

表 6—2—11 NS 无氰脉冲镀银工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹
硝酸银 (AgNO ₃)	35 ~ 45	温度/℃	室温
亚氨基二磺酸铵 [NH(SO ₃ NH ₂) ₂] (即 NS)	100 ~ 200	脉冲导通时间/ms	0.2
硫酸铵 [(NH ₄) ₂ SO ₄]	100 ~ 120	脉冲关断时间/ms	1.8
pH 值	8.0 ~ 8.8	平均电流密度/A·dm ⁻²	0.2 ~ 0.5

(三) 烟酸无氰脉冲镀银工艺规范 (见表 2—6—12)

表 6—2—12 烟酸无氰脉冲镀银工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹
硝酸银 (AgNO ₃)	45 ~ 55	pH 值	9.0 ~ 9.5
烟酸 (C ₆ H ₅ O ₂ N)	90 ~ 110	温度/℃	室温
碳酸钾 (K ₂ CO ₃)	40 ~ 70	脉冲导通时间/ms	0.2
醋酸铵 (CH ₃ COONH ₄)	77	脉冲关断时间/ms	1.8
浓氨水/mL·L ⁻¹	32	平均电流密度/A·dm ⁻²	0.4 ~ 0.6

八、脉冲镀铂

铂镀层除了用作防护-装饰外,更重要的是作为功能性镀层。钛是一种机械强度高,抗蚀性能强的金属,但它是一种阀型金属,电解时只能做阴极,不能做阳极,因为钛阳极极易钝化。铂具有优异的催化活性和抗蚀能力,是一种理想的不溶性阳极。但铂的机械强度低,而且价格昂贵,工业应用受到限制。在钛上镀铂则能兼顾钛和铂的优点。钛基镀铂电极可用做镀金阳极、高均匀性镀铬阳极,以及在印刷制版、阴极保护和电化学有机合成中做不溶性阳极。脉冲镀铂的工艺规范,列于表 6—2—13。

表 6—2—13 脉冲镀铂工艺规范

工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹	工 艺 规 范	含 量/g·L ⁻¹
铂以 H ₂ [Pt(NO ₂) ₂ SO ₄]形式加入	5 ~ 10	脉冲关断时间/ms	0.9 ~ 1.1
pH 值(用 H ₂ SO ₄ 调节)	1.2 ~ 2	平均电流密度/A·dm ⁻²	0.5 ~ 1.0
温度/℃	50 ~ 60	阳极材料	纯铂、钛网镀铂
脉冲导通时间/ms	0.1 ~ 0.2		

九、脉冲镀钯

钯镀层作为防银变色和代金镀层受到人们的重视。脉冲镀钯可以获得结晶细致、镀层光亮、含氢量低的钯镀层。脉冲镀钯的工艺规范,列于表 6—2—14。

表 6—2—14 脉冲镀钯工艺规范

工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹	工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹
钯以(K ₂ PdCl ₄)形式加入	5	温度/℃	50
亚硝酸钠(NaNO ₂)	14	脉冲导通时间/ms	4.5
氯化钠(NaCl)	40	脉冲关断时间/ms	10.5
硼酸(H ₂ BO ₃)	25	平均电流密度/A · dm ⁻²	1
pH 值	4.7	阳极材料	纯钯、钛网镀钯

第八节脉冲电镀合金

一、脉冲电镀铜锌合金

直流电镀铜锌合金(黄铜)存在的主要问题是组分和颜色难于控耕。采用脉冲电镀通过选择适当的脉冲参数有可能获得组分及颜色重现的合金镀层。脉冲电镀铜锌合金工艺规范,列于表6—2—15。

二、脉冲电镀铜锡合金

脉冲电镀铜锡合金时,其合金镀层中锡含量较稳定,约在10%~12%左右,而且合金镀层的颜色均匀。其工艺规范列于表6—2—16。

表6—2—15 脉冲电镀铜锌合金工艺规范

工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹
氰化亚铜(CuCN)	30
氰化锌[Zn(CN) ₂]	7
氰化钠(NaCN)	49
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	4.7
温度/℃	20~40
脉冲导通时间/ms	10
脉冲关断时间/ms	20
平均电流密度/A · dm ⁻²	0.32

表6—2—16 脉冲电镀铜锡合金工艺规范。

工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹
铜以(Cu ₂ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O)形式加入	10~18
锡以(Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O)形式加入	8~18
焦磷酸钾(K ₄ P ₂ O ₇)	125~250
pH 值	10.5~11
温度/℃	40
脉冲导通时间/ms	40
脉冲关断时间/ms	160
平均电流密度/A · dm ⁻²	1.4

三、脉冲电镀镍铁合金

采用脉冲电镀的方法,可获得含镍80%,含铁20%的坡莫合金。其合金成分稳定,而且电流效率有所提高。脉冲电镀镍铁合金的工艺规范,列于表6—2—17。

表6—2—17 脉冲电镀镍铁合金工艺规范

工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹	工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)	180 ~ 220	pH 值	2.3
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)	25 ~ 30	温度/℃	25
硫酸亚铁(FeSO ₄ · 7H ₂ O)	15 ~ 20	脉冲导通时间/ms	5
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)	20 ~ 30	脉冲关断时间/ms	5
糖精(C ₆ H ₄ COSO ₂ NH)	3 ~ 5	平均电流密度/A · dm ⁻²	3.5 ~ 5
十二烷基磺酸钠(C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na)	0.1 ~ 0.3		

四、脉冲电镀镍磷合金

镍磷合金通常在催化剂存在下用化学镀的方法获得。采用脉冲电镀不仅能获得镍磷合金，而且甚至可获得非晶态结构的合金镀层。脉冲电镀镍磷合金的工艺规范，列于表 6—2—18。

五、脉冲电镀镍铬合金

脉冲电镀镍铬合金主要是增加合金镀层的耐磨性和抗蚀性。其工艺规范列于表 6—2—19。

八、脉冲电镀锌镍合金

采用脉冲电镀锌镍合金可以提高镍的含量至 15%~20%，而且使镀层结晶细致。脉冲电镀锌镍合金的工艺规范，列于表 6—2—22。

九、脉冲电镀金镍合金

脉冲电镀金镍合金具有比直流镀更高的硬度和耐磨性，因而广泛应用于电子工业中的镀金接插件。脉冲电镀金镍合金的工艺规范，列于表 6—2—23。

表 6—2—22 脉冲电镀锌镍合金工艺规范

工 艺 规 范	含 量 /g · L ⁻¹
氧化锌(ZnO)	15
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)	12 ~ 36
氯化铵(NH ₄ Cl)	250
硼酸(H ₃ BO ₃)	20
pH 值	6.5 ~ 6.8
温度/℃	20 ~ 40
脉冲导通时间/ms	0.25
脉冲关断时间/ms	4.75
平均电流密度/A · dm ⁻²	1 ~ 2

表 6—2—23 脉冲电镀金镍合金工艺规范

工 艺 规 范	含量/g · L ⁻¹
金以[KAu(CN) ₂]形式加入	10 ~ 20
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)	1 ~ 1.5
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O)	100 ~ 120
柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	10 ~ 20
pH 值	3.5 ~ 4.0
温度/℃	30
脉冲导通时间/ms	2.6
脉冲关断时间/ms	20
平均电流密度/A · dm ⁻²	1

十、脉冲电镀银铟合金

脉冲电镀银铟合金，其铟含量在 2%左右。银铟合金镀层的光亮性、耐磨性及抗变色性均优于相同条件下的直流电镀银铟合金。银铟合金又称硬银，广泛应用于铜管乐器的装饰镀

银。脉冲电镀银锡合金的工艺规范，列于表 6—2—24。

表 6—2—24 脉冲电镀银锡合金工艺规范

工 艺 规 范	含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	工 艺 规 范	含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
银以 (AgCN) 形式加入	20 ~ 40	光亮剂 B	15mL/L
氰化钾 (KCN)	80 ~ 120	pH 值	12 ~ 12.5
氢氧化钾 (KOH)	5 ~ 10	温度/ $^{\circ}\text{C}$	15 ~ 30
酒石酸钾钠 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	20 ~ 40	脉冲导通时间/ms	0.5
酒石酸锑钾 [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$]	2 ~ 4	脉冲关断时间/ms	4.5
光亮剂 A	30mL/L	平均电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	0.3 ~ 0.6
注: 光亮剂 A、B 由华美电镀有限公司提供			

第九节 铝合金的脉冲阳极氧化

采用直流叠加方波脉冲电流进行铝合金的阳极氧化可以得到没有粉化和烧焦的氧化膜。所生氧化膜更致密，硬度和绝缘性能明显提高，并且可以在较高的温度下操作。其脉冲阳极氧化的电压波形，如图 6—2—2 所示。

以硬铝合金 LY₁₁ (含 Cu3.8%~4.8%) 为例，采用的镀液配方及工艺规范，列于表 6—2—25。

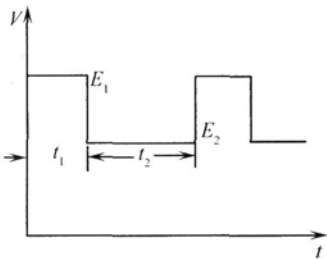


图 6—2—2 脉冲阳极氧化的电压波形

表 6—2—25 硬铝合金 LY₁₁ 脉冲阳极氧化工艺规范

工 艺 规 范	含 量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
硫酸 (H_2SO_4)	170 ~ 220
草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	18 ~ 26
温度/ $^{\circ}\text{C}$	20 ~ 25
氧化时间/min	30

采用表 6—2—25 的镀液配方及工艺条件进行硬铝合金的脉冲阳极氧化得到的氧化膜性能，如表 6—2—26 所列。

表 6—2-26 LY₁₁，硬铝合金的脉冲阳极氧化膜性能

周期 /ms	$t_1:t_2$	电压/V		厚度 / μm	击穿电压 /V	显微硬度 /MPa
		E_1	E_2			
12	1:1	21	17	15.7	780	4800
120	5:1	20	8	16.2	820	5470
120	3:1	20	8	16.8	765	5740
120	1:1	21	13	16.4	780	4630
120	3:1	22	18	17.1	760	4630
直流		19		17.5	640	2400