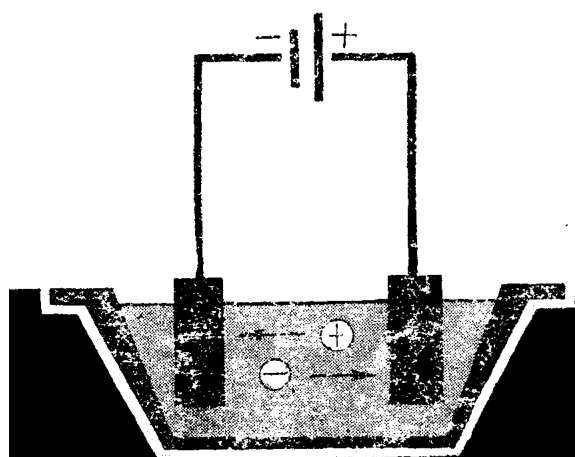


表面处理

电镀测试分析技术



上海科学技术文献出版社

目 录

全息测试金属镀层	(1)
用显微镜探查造成镀层缺陷原因的方法	(6)
应用赫尔槽试验的镀层整平性的新测定法	(13)
镀铬溶液的赫尔槽试验中电位及电流分布的测定	(19)
用赫尔槽测定镀层的各种性能及其存在问题(上)	(25)
用赫尔槽测定镀层的各种性能及其存在问题(下)	(30)
电镀液中杂质的影响及其去除方法	(35)
几何学整平性与电镀实际整平性	(41)
银镀层防护特性的电化学评定法	(46)
用比浊法测定镀铬溶液中的硫酸	(48)
测定装饰性铬镀层微观非连续相的一个方法	(52)
金属薄镀层的延性测定方法	(55)
镀铬层厚度测定法	
——剥离法及滴定法	(60)
光度法和极谱法分析黑铬镀液	(63)
装饰性电镀体系在美国不同地区的腐蚀情况	(66)
铝阳极氧化封闭处理质量的新型电化学检测	(73)
铝阳极氧化膜的控制和检测	(78)
阳极电解液中铝的简易分析法	(81)
镀银层抗变色的快速对比试验	(83)
ABS粗化剂的性能测试	(87)
低金属含量镀液的微观与宏观均镀能力	(90)
离子选择电极在金属整饰工业中的应用	(97)
现代电镀溶液分析方法(法国)——A5 镀铬溶液	(101)
现代电镀溶液分析方法(法国)——A7 酸性镀铜溶液	(108)
现代电镀溶液分析方法(法国)——A18 镀镍溶液	(110)
现代电镀溶液分析方法(法国)——A19 镀金溶液	(117)
现代电镀溶液分析方法(法国)——A21 镀钯溶液	(120)
镀层应力的简易测定法	(122)

全息测试金属镀层

W. Neumann and G. Kloetz(西德)

前言

金属镀层在基底金属上的附着力是一个重要的确定质量的数据。该数据是通过用摩擦、锤击、锉削、弯曲、缠绕、温变、氢扩散和剪切等方法作定性或半定量测试,以及用不同的破坏性方法作定量测试计算出来的。在这些方法中,部分只可用于某些镀层,但测试结果重现性差。此外,定量分析的操作较困难,又费时,而且还要求特殊的测试条件。

由于这些测试方法获得的结果都不太令人满意,于是就需要寻找其它的测试方法,其中发现了用全息干涉仪测试可以使材料不受损伤。这种现代化的测试方法已经被用来计算不同镀层复合材料的附着力,因而也可用来证明金属镀层中的附着力受损程度。另外这种测试方法具有一些其它方法所没有的特点:如被测体一般只需置于很低的负载中,而且可以检测任意造型和不同材料复合而成的较大物体。

下面首先谈谈材料无损伤的全息测试原理。然后介绍按照本方法制作合适的被测物体,就是说,金属镀层在一定的形状和尺寸里对基底金属没有附着力。根据图象说明和对实验结果的讨论,最终得出了关于全息测试金属镀层的效率以及在这一领域还需进行进一步研究的结论。

全息测试方法

检测金属镀层是用全息干涉仪二次曝光

法,其原理下面将作简单叙述。关于详细的图表,特别是关于这个方法的理论基础,在许多专业文献中都有报道。

试验是用图1(示意图)的全息照相设备进行的,其中图1a是全息照相的拍照,图1b是全息照片及全息干涉照片的再现。在该设备中,采用氦氖激光L作为相干光源,它和其他部件一样,由于稳定的原因都安装在很重的、防震的工作台上。激光束穿过电磁控制的光学光阑V投射到光束分光镜T上,这时光束分成物体光和参考光。参考光经过二个表面镜S进入一个由显微镜物镜和小光阑组成的空间滤波器R。这一光学元件使光束扩大,形成带横向强度分布的球面波,没有干扰的衍射现象。参考波最后射到高分辨力的照相板、即全息照相板H上,并且在那儿与物体波干涉,物体波由物体光束经过第二个空间滤波器形成,并且从物体O扩散反射。

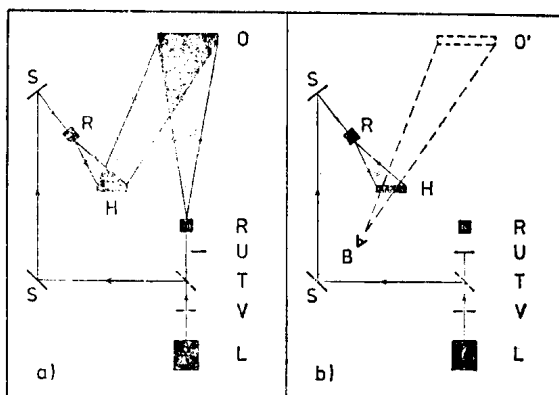


图1 全息照相设备在拍照(图1a)和全息照片及全息干涉照片再现(图1b)

L: 激光, V: 光学光阑, T: 分光器,
S: 表面镜, U: 光束挡板, R: 空间滤波器
O: 物体, O': 物体虚线图, B: 观察区及记录O'

这时在全息照相板上形成微观的,称为全息照相的干涉结构,其中储存了物体波的全部性能。

在全息照相中得到的关于物体的信息按照图1b再现如下:人们把经过冲洗、定影和干燥了的全息照相板在曝光时放回它原来的地方(在专门的板托架上也可进行光化学的工艺处理),并且让它只受参考波照射,而物体光束则被光束挡板U遮没。通过参考波衍射到全息照相板上的干涉图象,物体波按照常量的摆幅系数精确地重复,并且形成一个三维空间的、逼真的物体虚线图 O' ,这个物体虚线图可以从B点观看到并且可以照相。

在全息二次曝光法中,全息照相板的曝光分二步,其中被测物体在二次部分曝光之间经过少量温度变化出现约 10^{-3} 毫米的略微变形。在全息照相板上储存了二个极易区别的物体波,并且在再现时得到了被干涉线遮没了的物体图象,这图象称为全息二次曝光的干涉照。干涉线以近似的方式作为变形常数曲线,其中高度差取决于所采用的激光波长和光束射到被测物体的入射角以及观察角。根据上述安装排列,二个接近的干涉线之间的高度差之值约为 3×10^{-4} 毫米,这个值说明本方法在再现时反映变形的灵敏度。

在材料缺陷方面经常出现限于局部的个别材料性能的变化,如导热能力或弹性。这些变化会影响被测物体的变形性能和干涉线的特性。在最佳工作状态中,人们不仅可从干涉照上得到基本图形,基本图形可显示被测物体的总的变形。此外,还可以从干涉线反映镀层的内部结构,如在一个局部地方的膨胀情况。对一些难以反映的缺陷,只能通过缺陷部位经过的干涉线或多或少地指出方向变化中加以反映。

极易变形的被测物体在干涉图形中出现这种异常现象,就可立即无损伤地指出材料缺陷所在,迄今为止的经验证明,这种测试方法特别适用于镀层复合材料的检测。

被测物体的制作

为了能用全息法直接指出金属镀层中的附着力损伤情况,首先必须制作合适的被测物体。这里指铁皮与金属镀层的问题,应按照预定直径确定一个圆圈,附着在基底材料上的金属镀层会完全凸起。

制作这种被测物体时,首先必须把薄钢板和黄铜板完全脱脂,使其表面纯金属化,然后分别在10、20或40毫米直径范围内涂上一层薄的油膜,并置于含20%的铬酸液中,其中刮板用耐酸材料制成,开口尺寸根据所要求的缺陷大小而定。接着在这块板材上镀上暗镍镀层,暗镍镀层在全息检测时会使激光光束扩大反射而不干扰反射。这里必须指出,被测物体缺陷部位用油处理常常被镍层色泽染深而明显化了。因此只用铬酸处理的铁皮用于全息测试是有问题的。

这种被测物体的初始困难在于:镍层在机械应力下会从缺陷部位开始与基底金属分离,在较严重变形时会裂开,并可轻易地从整个试样铁皮上剥落下来。这个现象是由于铬酸在冲洗时分布于整个表面,损害了镍层对整个试样铁皮表面的附着力。第一个改进措施是用过滤纸吸干含水铬酸,并且在冲洗残存铬酸时用大流量水。另一个改进措施是残存的铬酸在冲掉之前就使它完全干燥。经过这样处理的试样铁皮镀上镍层质量就很好了,其附着强度只在预定范围里受损。为了确保缺陷部位镍层完全从基底金属上分离下来,最后还在电解脱脂槽里进行阴极处理。

下面把制作试样铁皮的数据和过程再一次归纳如下:

1. 用三氯乙烯脱脂,加热脱脂,电解脱脂;
2. 用蒸馏水清洗;
3. 在含5% H_2SO_4 的溶液中酸洗3—5分钟;

4. 用蒸馏水清洗;
5. 干燥;
6. 镀上含 20% 的铬酸液并放置约 2 分钟;
7. 吸干铬酸并干燥残存铬酸;
8. 用强水流冲洗残存铬酸;
9. 镀镍

a) 镀镍槽液成份:

硫酸镍: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300—310 克/升

氯化镍: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 克/升

硼酸: H_3BO_3 40 克/升

十二烷基硫酸钠: 0.2 克/升。

b) 工作条件:

温度: 约 55°C

pH 值: 3.8

电流密度: 4 安培/分米²

曝露时间: 根据镍层厚度分别为 12.5 分钟、25 分钟和 37.5 分钟;

10. 用蒸馏水清洗;

11. 阴极处理, 使镍层从基底金属上分离下来;

12. 用热水清洗并干燥。

按照这种方法制得的试样在缺陷位置有一层均匀的、无气孔的遮盖层, 它用 1 克/升铁氰化钾和 30 克/升氯化钠的测试溶液作测定(涂层)孔隙度时得到证实。

因为在黄铜作为基底金属时, 镀层在缺陷位置要比钢作为基底金属时易于分离, 因此在镀镍黄铜板上作全息检测时限于下述尺寸和特性:

基底材料: 黄铜 (CuZn37)

尺寸: $100 \times 100 \times 1$ 毫米

镀层种类: 暗镍

镀层厚度: 0.01、0.02、0.03 毫米

缺陷直径: 10、20、40 毫米。

全息测试结果

如前所述, 采用全息二次曝光法无损伤

地检测材料, 需要在全息照相板的二次曝光之间使物体少量变形。下面谈到的检测中变形是通过少量温度变化而得到的。试样先在图 1 所示位置用远红外灯加热到 29°C 。接着全息照相板进行第一次照相, 第二次照相在等候 60—120 秒以后才能进行, 在这段时间里试样温度约降低 2°C , 在二次拍照时的曝光时间为 1 秒。冷却时间是根据辨认缺陷的最佳干涉线密度要求和通过预试验才计算出来的。

试样镍层厚度 d 为 0.03 毫米, 缺陷直径 D 分别为 40、20 和 10 毫米, 全息检测的结果见图 2, 3 和 4, 这些图即是尺寸 60×60 毫米的试样。人们可辨认出干涉基本图形, 它可再现试样的热变形以及指出在分离范围内干涉线的方向变化。用这个方法可以明显地看出镍层和黄铜板之间的结合缺陷, 并且也可以比较确切地说出缺陷的尺寸。

图 5 试样镍层厚度 d 为 0.02 毫米, 缺陷直径为 10 毫米; 图 6 试样镍层厚度为 0.01 毫米, 缺陷直径为 10 毫米, 从图上可以看到用全息二次曝光检测的干涉照片。这两个试样的干涉图形在缺陷部位的干扰要比图 4 的试样看得更加清楚, 图 4 试样镍层厚度为 0.03 毫米, 缺陷直径 D 相同, 但是镀镍层较厚, 这说明金属镀层的厚度对证实缺陷的灵敏度有影响。

在这些实验测定的基础上首先可以确定, 在黄铜板上的镍镀层附着力缺陷可以用全息照相检测, 同时从进一步的检测中发现可确定的最小缺陷直径是小于 10 毫米。根据全息检测迄今为止的结果, 我们得知附着力缺陷直径只有 3 毫米也完全可以进行。为了确切计算最小缺陷尺寸还需要其它的检测系统, 其中除了物体热变形以外, 还可采用其它方法, 如通过单面加低压或由于弯曲力使其变形, 对其效率必须经过审定。

现在遇到的问题是, 目前所取得的这些成果可以在哪些金属镀层中加以推广。采用



图2 镀镍黄铜板中镀层和基底金属之间附着力缺陷的全息二次曝光干涉照。两张照片中的干涉线再现了被测物体温度变化 2°C 的热变形镀层厚度 $d=0.03$ 毫米，附着力缺陷直径 $D=40$ 毫米，被测物体照片尺寸： 60×60 毫米

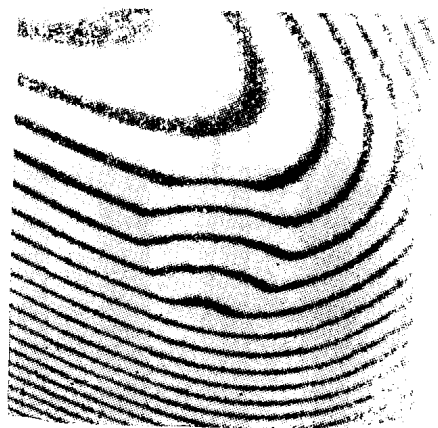


图3 被测物体镀层厚度 $d=0.03$ 毫米，附着力缺陷直径 $D=20$ 毫米时全息检测结果

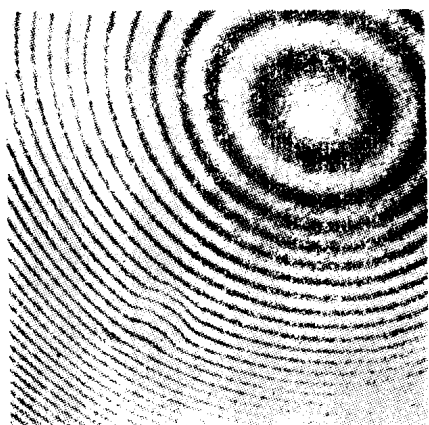


图4 被测物体镀层厚度 $d=0.03$ 毫米，附着力缺陷直径 $D=10$ 毫米时的全息检测结果



图5 被测物体镀层厚度 $d=0.02$ 毫米，附着力缺陷直径 $D=10$ 毫米时的全息检测结果

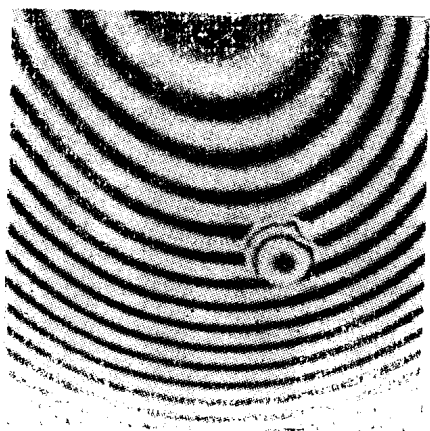


图6 被测物体镀层厚度 $d=0.01$ 毫米，附着力缺陷直径 $D=10$ 毫米时的全息检测结果

全息测试方法的第一个前提是要求投射到被测物体上的激光光束能够扩大反射。由于强度原因,同时要求反射率尽量高,因此特别适用于明亮和暗的金属镀层。对于光亮镀层是否可以检测,取决于始终存在的扩散光源对于全息检测是否足够,以及这种明亮的、对表面起保护作用的并且易于去除的反射层是否可再涂上去。原则上,光亮镀层也可以采用全息检测。

全息法缺陷辨别的另一个前提是要求被测物体在预定适当的应力下附着力有缺陷部位的变形状态应与没有缺陷的物体外表不一样。这种异样变形状态是从镀层和基底金属之间的空气层得到的,这空气层在温度变化不大或低压负荷下,在分离部位出现 10^{-3} 毫米的膨胀现象。尽管这种膨胀现象在薄的和有弹性的镀层中极易得到,但它与通常金属镀层中的缺陷辨别率几乎没有区别。

对基底材料用于全息检测则始终要求具有刚性,如果满足了此要求,在塑料上的镀层也可用全息法检测,与在金属上的镀层一样。

目前正在考虑把全息检测金属镀层用于所有流行的复合材料。最佳应用这种无损伤的测试方法的条件,特别是各种可达到的缺陷辨别率以及物体变形的最佳方法,当然需要经过一系列检测试验方可报道。

结 论

黄铜板上镀了厚度为 0.01—0.03 毫米的镍镀层,附着力受损直径为 10—40 毫米,可以用二次曝光法的全息干涉仪进行无损伤地检测。这里需要少量的物体变形是通过改变被测物体温度约 2°C , 并且得到全息干涉照,从而可明显辨认出缺陷部位。由此可以证实,全息测试方法可以无损伤地求出金属镀层的附着力缺陷。关于采用此方法可达到的缺陷辨认能力和最佳应用条件还需进一步研究。

参考文献(略)

陈熙平 译自《Galvanotechnik》

1979.4; p.339—344 朱建琳 校

用显微镜探查造成镀层缺陷原因的方法

铃木健生(日本)

显微镜探查常常是检验造成镀层缺陷原因的有效手段, 以下将叙述该方法的程序, 问题及其解决方法。并且, 还列举几个造成针孔、鼓泡等缺陷的原因的探查方法。

前言

在汽车零件等对质量要求很高的电镀制品中, 越来越要求进行严格的质量管理。因为电镀的一个目的就是要能起到装饰作用, 所以通过试验对其作出评价是必要的, 可是, 现在基本上是凭目测作外观检查来直接判定的。

外观检查大都是凭检查者的主观意见而定, 有时甚至会连合格品也作为次品。但是人的眼睛对判断缺陷的有无还是相当灵敏的, 一般决不会漏查。

检查一般是在自然光的北窗光线和氙灯白色光源下进行, 以对外观不良的电镀制品查明原因并提出防止缺陷的方法。实际上早期发现的次品容易讲究改进措施, 所以必须密切注意电镀工艺的全过程, 一般电镀后发现的缺陷和交货前发现的次品, 应从后向前检查其造成的原因。此时, 用放大镜来观察和用显微镜来检查镀层面和缺陷的断面, 是追查原因的有力手段。以下概括叙述一下该方法, 再谈谈有关的几个问题, 并用实例一起加以说明。

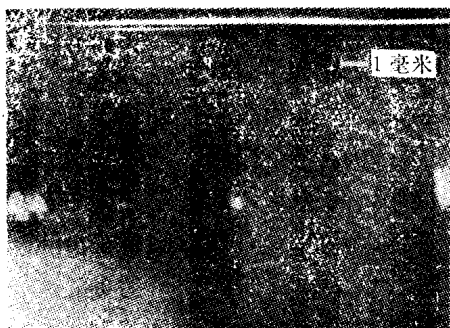
镀层缺陷

在 JIS (日本工业标准) 中, 对镀层缺陷的外观检查列举了镀层鼓泡、剥落、针孔、

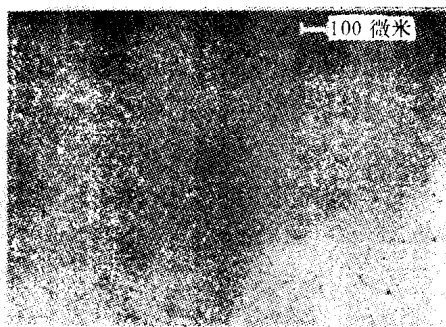
凹痕、麻点、斑点、灰暗、烧焦和灰雾状等项目。

但是, 实际上在用显微镜观察镀层面和垂直断面上的这些缺陷时, 缺陷的形状, 主要是观察镀层面是否有凸起和凹下现象。而且缺陷的外观名称也仅仅是根据其形状的大小, 锐角与圆角, 简单与复杂, 以及分布状况如何而命名的。例如照片 1 就是三层镍-铬镀层的灰雾缺陷。从照片 1(a) 可看到灰雾部分因散射而呈白色。如果将这放在放大倍数较大的垂直反射照明的显微镜中观察的话, 就能看到如照片 1(b) 中那样乱反射部分发黑而正反射部分发白的现象, 进一步可发现这是更微细的粒状缺陷集合而成的。如果将这个断面再用更高倍数的显微镜检查的话, 就能看到象照片 1(c) 中那样在光亮镍层和铬层间有微细起壳。

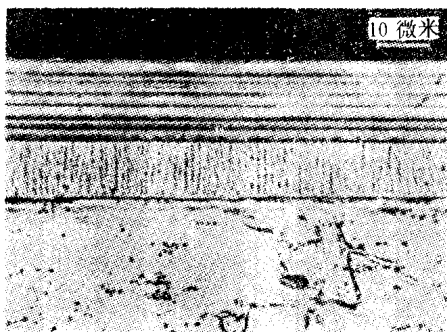
这种显微镜下的缺陷与目测的外观样子是不同的, 作者根据显微镜里观察到的镀层缺陷按各种缺陷的发生比例分类如下: 起壳 31%, 凹痕 17%, 无镀层 10%, 结合不良 (裂缝 11%), 腐蚀 22% 以及其它 9%。另外, 如再将这些缺陷按其发生的原因分类如下: 基体造成的缺陷占 31%, 前处理造成的缺陷占 31%, 电镀条件和镀液造成的缺陷占 29%, 其它占 6%, 原因不明占 3%。以上数据是根据最近约 200 个实例分析所得的结果。作为缺陷的原因, 因为材料因素和前处理因素相互有关, 很难加以区分, 而两者加起来占



(a) 三层镍铬镀层的灰雾缺陷 (白色不均部分)
($\times 3$)



(b) 灰雾缺陷部分 (照片左侧的黑斑点部分) 右半部分是健全部
($\times 25$)



(c) 同上断面, 浓硝酸浸蚀, 铬层的微细鼓泡 ($\times 500$)

照片1 三层镍铬镀层的微细鼓泡(灰雾缺陷)

62%, 因此必须认识到其重要性。

显微镜遇到的问题 和解决办法

显微镜是金属试验和研究中必须的基本测试设备, 在电镀领域中其应用范围也相当广。不要说是用来测定镀层的厚度, 就是连镀层的组织、缺陷的部位、形状、基体组织的问题和前处理的关系等如不用显微镜则有些问题就很难解释清楚。然而, 实际上其利用率并不一定很高。

这是因为该方法相当麻烦主要取决于经验, 而且在准备试样、研磨和浸蚀等工艺过程中, 对于怎样才能做好决定性的东西很少, 而不确定的因素较多。

但是, 用显微镜检查就如“百闻不如一见”那样可以作出真实的评价。可见到所期待的东西或意想不到的东西。

下面将叙述在制造镀层断面的显微镜试样时(与制造一般金属组织试样相比), 应注意的一些问题, 以及解决的方法。

倒角的问题

在用砂皮纸和抛轮进行研磨加工时, 由于试片的镀层部分和其外侧的镶嵌树脂间存在着硬度差, 因此镀层端面的边缘部分常被研磨成圆角, 正因为端面部分在显微镜的聚焦深度范围之外和焦点不一致, 该部分的形状由于模糊不清而难以辨别, 有时甚至有测定不出镀层厚度的现象。因此, 为了防止倒角所造成的问题, 在使用镶嵌树脂试片时, 将氧化铝粒子掺入树脂内使树脂部分的硬度和端面镀层部分的硬度相同。另外试片的外

侧若用镍作保护镀层，也能使试片的外侧避免倒角。虽然也有与此方法近似的贴片方法，但如果不尽量与试片靠近粘合的话就没有效果。

关于倒角，如不采用上述方法，仅采用手工研磨的方法就能解决的话，那最好。作者对镍、铜、铬、锌和铁等，大部分的镀层和基体的端面仅是象图1所示的那样采用由后向前进行研磨的方法解决了这个问题。这种方法不会使研磨粉聚积在端面边缘部分，该部分亦不会不断地出现新的磨粒，故而也不会发生多余的研磨。这个方法，无论是对铝阳极氧化膜那样硬的材料，还是对焊锡镀层那样软的材料都可采用，而且和外侧的硬度差毫无关系，是一个较理想的方法。

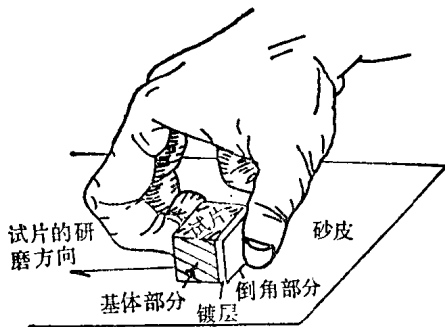


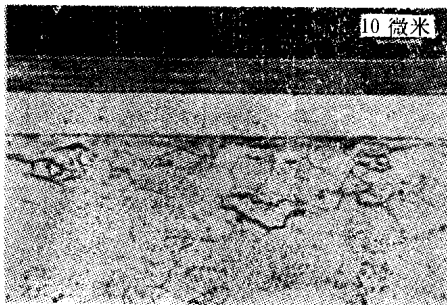
图1 防止端面倒角的研磨方法

选择浸蚀的问题

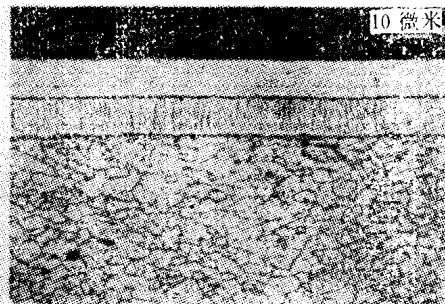
基体金属和镀层金属是二种离子化倾向

不同的金属，曾试过各种各样的浸蚀方法。例如照片2(a)就是将软钢基体上的双层镍-铬镀件在浓硝酸液中浸蚀了三秒钟的试样，为了使半光亮镍层，光亮镍层及铬层更加清晰，作为基体的铁素体因强酸的腐蚀，而受到了破坏。对基体来说最好是5%硝酸乙醇腐蚀液，这时镀层不腐蚀，仍为白色。因此如果有不腐蚀基体只显示镀层的浸蚀液，那末分二次浸蚀就能使基体、镀层的组织都很好地显示出来。照片2(b)是和照片2(a)同样的试片，但是经过氰化钾、过硫酸铵、过氧化氢混合液浸蚀，然后基体再在5%硝酸乙醇腐蚀液中浸蚀的试样，两层组织都很容易辨别。浸蚀前后试片的水洗干燥也是很重要的因素，特别在镀层表面部分因为可能残留微细的水滴，所以一定要用加热器进行热风干燥和用红外灯干燥，操作必须迅速周到。

以下叙述从选择浸蚀问题反过来解析缺陷原因的例子。照片3是氧化铝成形材料的阳极氧化制品，在其平面部分，沿拉制方向散布着白色朦胧的斑驳[照片3(a)]。如果直接用显微镜透过阳极氧化膜检验该平面，可以看到白色朦胧的斑驳部分[照片3(c)]和光泽良好的部分[照片3(b)]，如图2所示的那样可以认为是因为存在着粒界浸蚀和粒面浸蚀的差异。因此在成形材料阳极氧化的前处理工艺的碱处理中，可推测到是发生了选



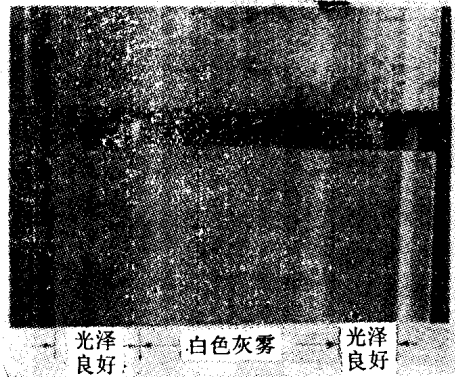
(a) 在浓硝酸中浸蚀3秒钟 (×500)



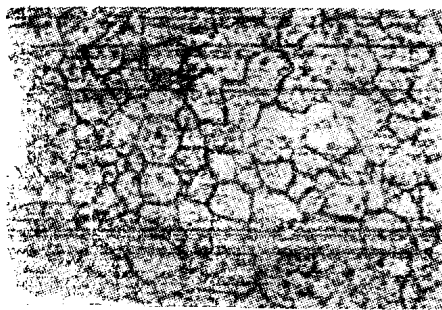
(b) 同样的试片但经过氰化钾，过硫酸铵，过氧化氢混合液浸蚀，基体在5%硝酸乙醇腐蚀液中浸蚀 (×500)

照片2 采用不同浸蚀液所观察到的镀层断面组织

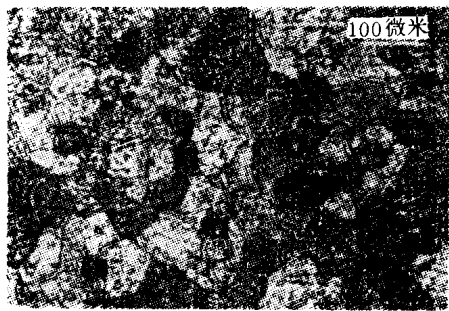
择浸蚀。如果从成形前铸锭的材质不均匀和前处理条件来看，该缺陷所发生的原因就很清楚了。



(a) 氧化铝成形材料的光泽不均



(b) 光泽良好部分的平面检查组织（粒界浸蚀组织） (×65)



(c) 白色灰雾部分的平面检查组织（粒面浸蚀组织） (×65)

照片 3 氧化铝成形材料的光泽不均匀和显微镜检验组织

分点检查的问题

如果用显微镜观察缺陷，就能看到许多分布在平面上的凹凸形状的缺陷，为观察其

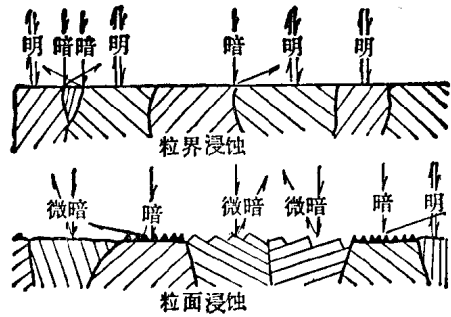


图 2 检验时的粒界浸蚀和粒面浸蚀的相差

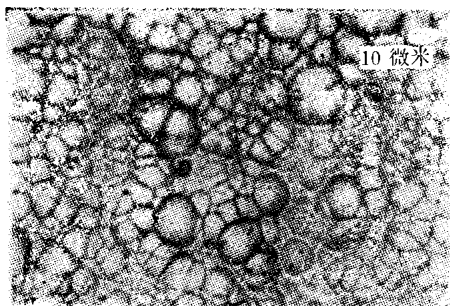
形状要用显微镜来检查那一部分的断面。这时显微镜的试样载物台可沿着端面的边缘线移动来寻找缺陷。因此在大小及形状很相似，而且分布很多的时候就比较容易判别缺陷。但是在数量少，而且还混杂有很多别的缺陷，尤其因研磨浸蚀的差错而造成缺陷极多时，判别误差也就增大。

通常就是这样来检查端面边缘上的缺陷点的，所以尽可能将缺陷集中的部分切成许多试片是检查缺陷的有效措施。

用显微镜检验缺陷 原因的程序

为了防止镀层不良，必须尽早发现缺陷，并排除造成缺陷的因素，这是工艺管理的原则。为此一定要加强对前处理、镀液和电镀条件的管理，但是在实际上许多管理也并非常容易，成为成品后发觉的问题和出厂后发现的次品也不少。当然早期的毛病容易查明原因，但即使发现迟了，也必须尽可能采用有效的方法来事后追查原因。

该程序是先用肉眼及放大镜来仔细观察次品缺陷部分的平面，然后再将该平面放在显微镜的斜光照明下进行检查。在大多数情况下就能在某种程度上推测它的原因，然后以这作为基本数据，再用显微镜对缺陷部分



(a) 用直射照明检验镀层表面的情况 (×250)

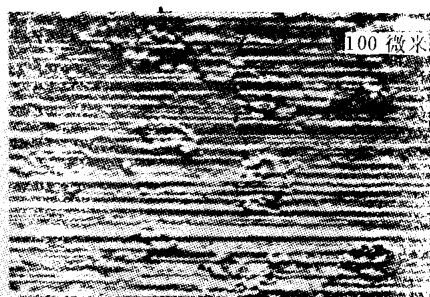


(b) 在同样地方用斜光照明检验的情况 (×250)

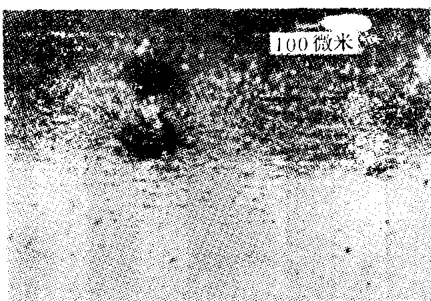
照片4 工业用镀铬(粗糙面)的表面



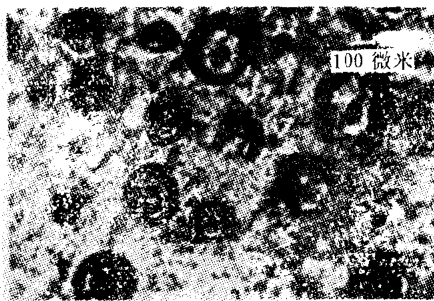
(a) 麻点缺陷—水平方向的条纹是抛光痕迹
(铜-镍-铬镀层) (×25)



(b) 斑点状凹痕—水平方向的条纹是抛光痕迹,
(双层镍-铬镀层) (×25)



(c) 腐蚀而产生的凹痕(铜-镍-铬镀层) (×25)



(d) 剥落鼓泡缺陷 (×25)

照片5 各种外观不良的镀层的平面显微镜照片

的断面组织进行检查。在用显微镜观察缺陷平面时,对缺陷的凹凸、大小和形状要尽可能获得立体的印象,因此显微镜检查的照明方法也很重要。例如照片4就不是缺陷,而是一般加工粗糙的工业用镀铬表面,照片4(a)是用普通直射照明的检验情况,照片4(b)是在完全同样的地方,只是光源的入射角稍微偏向照片的右上方成为斜光照明时的检查情况。可以观察到趋向中央的裂纹与镀层的凹

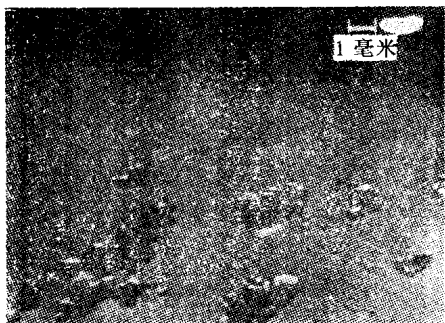
凸无关。照片5的各种镀层缺陷,都是从照片的下方射入照明灯光的,因此能判定各种缺陷的形状、大小及分布状况等。

以下列举通过显微镜检查缺陷的断面组织来解析原因的例子。照片6是在双层镍-铬的大型部件端面上集中发生的缺陷,但通过人的肉眼检查并没有发现茶色和黑色的锈斑,可是该缺陷却都发生在制品的同一部位上,所以怀疑是自动电镀工艺过程中的电镀

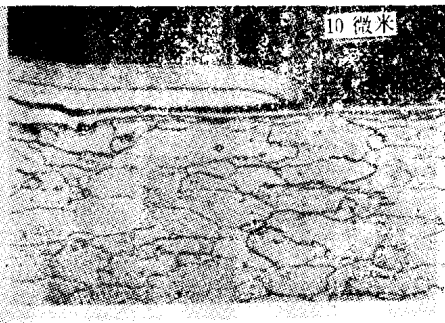
条件所造成的〔照片6(a)〕。该缺陷部分的断面由照片6(a)及(c)所示,图3是其模式图。从这些图和照片可找出缺陷发生的过程。

照片6(b)及(c)上所用的基材是软钢,从照片上可以看到在向右方向轧制板材时,铁素体粒子虽然多少有些延伸,但在镀层和基体的界面部分却没有发现缺陷,这说明基材、前处理和电镀开始阶段是不存在问题的。可是在镀半光亮镍初期的某段时间内却发生无

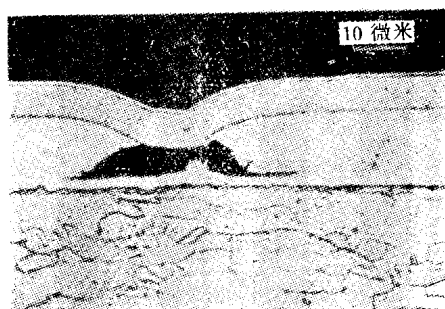
镀层的缺陷。图3中若假定半光亮镀镍层的厚度 $\overline{AO_2}$ 表示自动电镀槽的长度或电镀的时间,则如果镀件的输送速度和析出速度是固定的话, O_1 就是缺陷发生时镀件在电镀槽中的位置,而 $\overline{O_1O_2}/\overline{AO_2}$ 是缺陷发生的时间, $\overline{O_1B_2}$ 及其右边已成为空洞的镀层上面,直到半光亮镀镍结束为止仍然无镀层,推测,可能此时发生了电的双极性现象或有粘附有绝缘的杂质所造成。



(a) 大型部件端面中集中发生的无镀层
($\times 3$)



(b) 缺陷部分断面,半光泽镍工艺初期发生的缺陷
($\times 500$)



(c) 同上,缺陷的研钵状斜面的断面($\times 500$)

照片6 电镀工序中发生的缺陷(双层镍-铬)

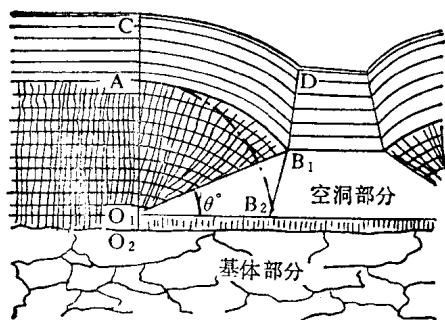


图3 镀层缺陷的发生过程模式图

亮镍层的覆盖能力强,即使在空洞上面也镀上了镍,但由照片6(b)可见缺陷研钵状的斜面部分,其断面前后仍无镀层。关于 O_1 这一点在以后的电镀过程中,即使在 $\overline{O_1B_2}$ 上没有镀上镀层,也应该析出 $\overline{O_1AB_2}$ 的扇形状态的断面。但实际上却形成了 $\overline{O_1AB_1}$ 歪斜的扇形镀层。由此也可推测一些其它的原因。例如应该形成弦 $\overline{AB_2}$,但却形成了比自己短的弦 $\overline{AB_1}$,可以认为是由于受到该镀层中的光亮剂的影响而使张力存在的缘故。因此, $\overline{O_1B_1}$ 是按 θ° 的角度到达 $\overline{O_1B_2}$ 的位置的,另外,

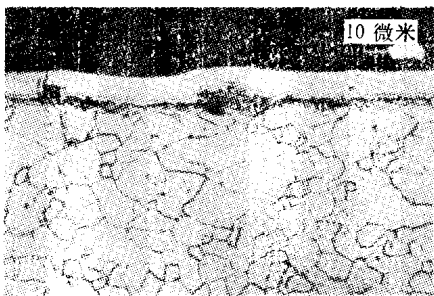
$\overline{O_1B_1}$ 比 $\overline{O_1B_2}$ 长的原因也可以认为是由于镀层的尖端部分比平面的电位高而使析出增加的缘故。并且对 AB_1DC 所包括的光亮镀镍层的析出状况也有一定的影响。

以下是关于材料和前处理之间的关系，其缺陷例如照片7所示。3张都是同样放大倍数的软钢材料上的镀层缺陷，但是原因却各不相同。照片7(b)是铜-镍-铬镀层的试样，在基材表面上有一条30微米深的因冷加工而造成铁素体粒子受到强压的痕迹，粒界向右聚集。这样的材料对酸非常活泼，容易发生粒界侵蚀，从照片上也能观察到很深的蚀痕。在铜镀层和基材之间的黑色孔隙可能发生了结合不良，上面的镍镀层亦不能将它整平，留下了鼓起的外观缺陷。该缺陷的产

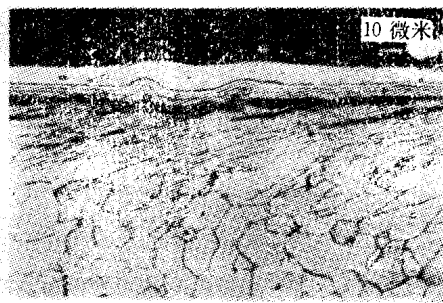
生是因为酸洗时发生了氢的激烈反应，所以可作为原因与缺陷联系起来加以判断。

照片7(a)仍然是铜-镍-铬镀层的鼓泡。和照片7(b)相比，基材虽然是一样的软钢铁素体组织，但没有看到因表面加工而造成的缺陷。不过表面上粘附有脱脂不良和杂质等东西，因此发生了鼓泡缺陷。

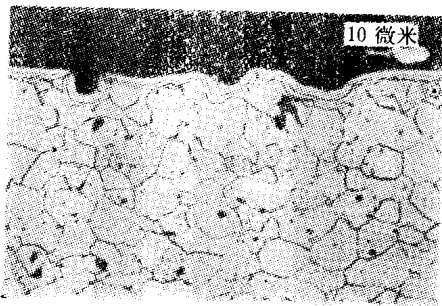
照片7(c)是双层镍-铬镀层的针孔缺陷。通过对缺陷部分的平面观察发现局部集中在一起发生的斑点状的针孔，从它的断面看来铁素体基材组织中虽然没有发现问题，但是在其表面上存在着与粒界面毫无关系的大大的腐蚀孔，所以也可以认为是粘附了某种强腐蚀剂造成的。电镀虽能很好地盖住针孔，但是针孔大的话，仍会残留着。



(a) 因脱脂不良而造成异物粘附和鼓泡 ($\times 250$)



(b) 酸洗时的冷加工组织粒界腐蚀 ($\times 250$)



(c) 因表面受腐蚀而造成的粗糙面(凹痕)和其上面的镀层 ($\times 250$)

照片7 软钢基材的表面状况和镀层缺陷

结 束 语

以上叙述了用显微镜检验镀层缺陷原因的方法、存在的问题和解决方法，并列举了二、三个例子加以说明。

缺陷发生的主要因素多数是由于基材前

处理、镀液、电镀条件等所造成，如果用了显微镜能掌握缺陷发生的部位和状况，那么在大多数情况下原因也就容易查明。另外镀液的化学分析和X射线显微分析仪等当然也是探查原因的有效手段。

参考文献(略)

祝兆余译自日本《实务表面技术》

1978.11; p.17—25 黄舜华校

应用赫尔槽试验的镀层整平性的新测定法

小西三郎 横井昌幸 后藤修一 板桥 悟(日本)

前 言

虽然有用电化学方法测定镀层整平性的方法^{[1][2]}，但一般是在平滑的基体表面划一条具有一定深度及角度的刻痕，根据电镀后该刻痕消失的程度来计算镀层的整平性。可是，在基体试样上，很难制得具有一定深度及角度的刻痕，而且还必须用剖面显微镜照相、干涉显微镜或表面光洁度计等来测定电镀前后刻痕的变化。

镀层的整平性一般首先取决于基体上刻痕的深度、角度以及镀层的厚度等几何条件，也会因镀液组成及电镀条件等有很大的变化。因此，要研究镀层的整平性就必须研究上述条件。

本文中，作者采用目前最广为使用的电镀液试验法——赫尔槽试验法，采用能同时观察镀层厚度及电流密度两方面的影响的赫尔槽试片，试验了定量地并简单地测定镀层整平性的方法。

实 验 方 法

使用的赫尔槽试片是厚度为 0.6 毫米的软钢板，此处采用不二制作所的 New-Blaster-SGK3 在 4 公斤 / 厘米² 的压力下，用 *90、*160 及 *280 金刚砂喷砂。这些试片经过通常的前处理后，在瓦茨槽中预镀镍，然后在赫尔槽中镀以光亮的或木色的酸性铜*。用东京精密株式会社的 SurfcomB-30 测定赫尔槽试片镀铜前后的表面光洁度。

整平性可根据(1)刻痕的深度(2)镀层的

厚度(3)刻痕深度与镀层厚度两方面作为对象的计算式，采用下述代表式求得。

$$\frac{d-d'}{d} \quad (1)$$

$$\frac{d-d'}{t} \quad (2)$$

$$\frac{d'}{d+t} \quad (3)$$

式中， d: 镀前的刻痕深度(微米)

d': 镀后的刻痕深度(微米)

t: 镀层厚度(微米)

其实验条件细节将在下一节中说明。

实验结果和考察

表面光洁度及整平性测定中的问题

一般的装饰性电镀通常在金刚砂抛光轮研磨过的基体上进行，而整平性的测定最好是这种基体。由这些电镀厂取得金刚砂研磨过的赫尔槽试片，整个赫尔槽试片的表面光洁度需在 ±10% 之内，要在不弯曲的条件下，研磨很多赫尔槽试片显然是困难的。

然而，用喷砂法时，试片较少弯曲，整个赫尔槽试片的表面光洁度较易控制在 ±5% 以内。因此，常采用这个方法制造表面光洁度均匀的赫尔槽试片。即使在这种情况下，赫尔槽试片的毛坯仍不可有大的缺陷，既不能是毛边的，也不能弯曲。用喷砂法多少还会产生一些弯曲的试片，但它可以在测定表面光洁度的试样台上，由两面紧贴的压带来压平。

* 此处酸性镀铜系指在硫酸铜镀液中镀铜。下同。
——译者

图 1 是用*90、*160 及*280 金刚砂喷砂而得的赫尔槽试片经镀上光亮酸性铜后分别用表面光洁度计测得的光洁度曲线，镀铜前后的中心线平均光洁度分别为 R_a 及 R_a' 。铜镀液的组成和电镀条件为：硫酸铜200克/升，硫酸50克/升，阔太可SP 2毫升/升(大和特殊化学工业株式会社制造)，采用空气搅拌，镀液温度25℃，总电流2安培，电镀时间2.5—30分钟。光洁度曲线与中心线平均光洁度的测定条件为：临界值0.8毫米，驱动速度0.3毫米/秒，光洁度曲线纵向放大200倍，横向放大5倍，测定中心线平均光洁度时的驱动距离为8毫米，但这是进行积分演算的范围，实际的驱动距离略低于9毫米。沿着赫尔槽试片的宽的中线，从距高电流密度端2毫米处开始，直到低电流密度侧进行光洁度曲线与中心线平均光洁度的测定，因而在—块试片上，要测定11次中心线平均光洁度。其中，第1、2、5、8、11次测定中心线平均光洁度的位置分别定为a、b、c、d、e，将在以下说

明中使用之。

从图 1 可清楚地看到，用*90、*160 及*280 金刚砂喷砂的赫尔槽试片的表面光洁度曲线，从微观上看相当凹凸不平，但从整体来看还是均匀的。若用中心线平均光洁度 R_a 来表示，则分别为2.7微米、1.0微米及0.5微米。

图 1 的下半部是上述赫尔槽试片上经光亮酸性镀铜后的表面光洁度曲线及中心线平均光洁度 R_a' ，从镀层较厚的高电流密度侧到镀层较薄的低电流密度侧进行研究。

图 2 是基体以及电镀后在 a 点与 d 点处的剖面曲线及其表面的扫描电子显微镜照相。由上述剖面曲线求得的十点平均光洁度 R_z 及各波峰顶点间的平均距离求得刻痕的角度 2θ 。当用*90、*160、*280 金刚砂喷砂时， 2θ 分别为 130° 、 150° 及 160° 左右。将它与同号金刚砂擦光研磨时的刻痕角度相比较，前者的角度略小。从扫描电子显微镜照相也可看出，光亮酸性镀铜有良好的整平作用。

用(1)一(3)式计算镀层的整平性时，(1)式中的 d 及 d' ，无论使用电镀前后的中心线平均光洁度 R_a 还是十点平均光洁度 R_z ，所得的整平性值均相同，而(2)式及(3)式由于使用的“光洁度”的不同，求得的整平性值有很大差异。此时，必须使用真的光洁度(“刻痕的深度”)来求整平性值。用表面光洁度计，从光洁度曲线或剖面曲线可求得真的光洁度。喷砂的表面光洁度如图 1 或图 2 所示，有部分的波动，而其平均值是十点平均光洁度 R_z 。但是从光洁度曲线或剖面曲线逐一求得 R_z 是挺麻烦的。JISB0601 的表面光洁度的解说中有“相同波峰的刻痕排列时， R_a 等于 R_z 的 $1/4$ ，而对不规则的凹凸不平的面，这个关系式仅仅大致成立”的叙述。从图 1 可以清楚地看出，经喷砂后的表面 $R_z/R_a \approx 4$ 。因此，很容易把 $R_a \times 4$ (微米)当作刻痕的深度 d (或 d')来进行测定。



图 1 用*90、*160 及*280 金刚砂喷砂的赫尔槽试片镀铜前后的光洁度曲线与中心线平均光洁度(R_a 和 R_a') (2安培×5分钟)

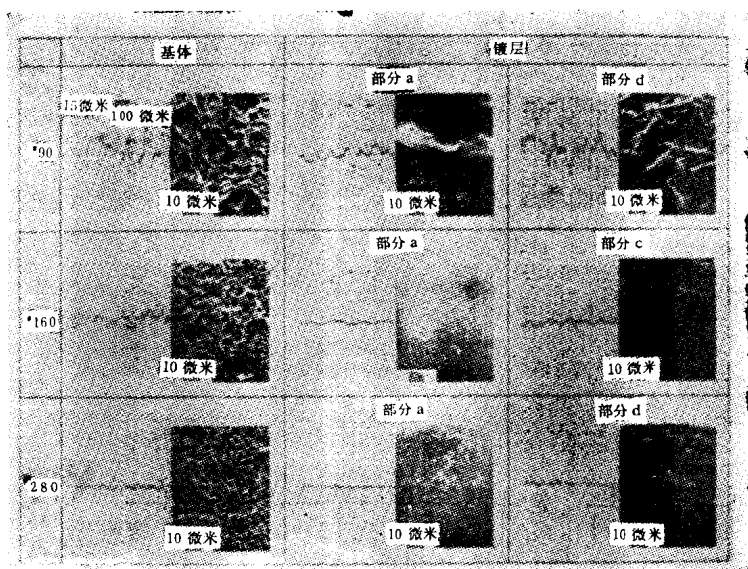


图2 用*90、*160和*280金刚砂喷砂的赫尔槽试片镀光亮铜前后的剖面曲线和扫描电子显微镜照相(2安培×5分钟)

计算整平性时的镀层厚度 t ,在一般整平性计算式中,常采用平坦部分的镀层厚度,但在用金刚砂研磨或喷砂的表面上,由于不存在平坦部分,因此常使用平均的镀层厚度。该平均镀层厚度可用电解式镀层厚度测定机来测量,而在赫尔槽试验中,由硫酸铜镀液中所获得的铜镀层的厚度分布与根据一次电流密度分布计算而得的镀层厚度大致相等,所以本文就使用这个值。

图3是上述结果的汇总。

硫酸铜镀层的整平性

图4、图5及图6分别为在用*90、*160及*280金刚砂喷砂的赫尔槽试片上电镀光亮酸

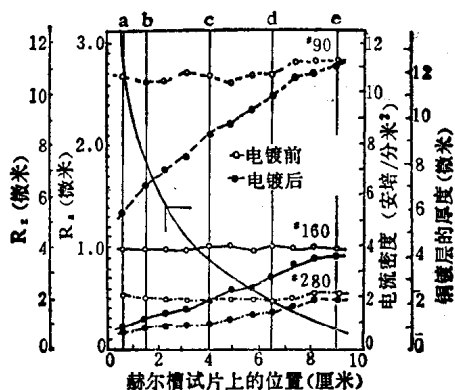


图3 整平性的计算数据

性铜或木色酸性铜2.5—30分钟后以(1)—(3)式求得的整平性。

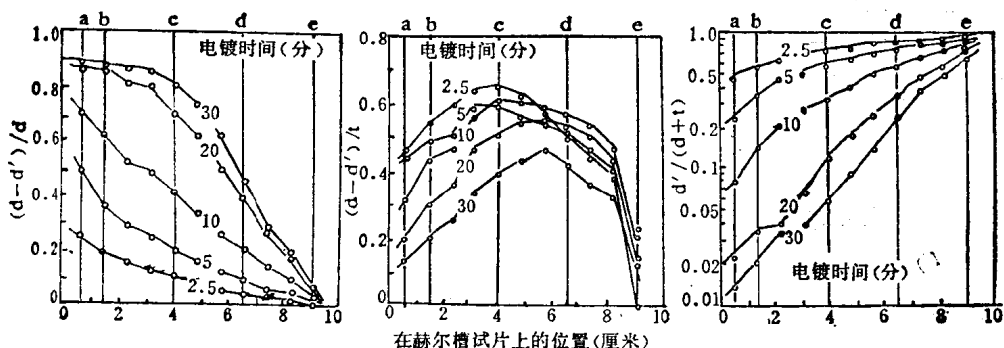


图4 用*90金刚砂喷砂的赫尔槽试片上光亮铜镀层的整平性