

〈表面处理技术译丛〉

化学镀与合金电镀

張紹恭 孫旭輝 編

上海市科学技术編譯館

表面处理技术丛书
化学镀与合金电镀
張紹恭 孙旭輝 編

上海市科学技术編輯館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店
商务印书馆上海厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 6 3/4 字
1983年10月第1版 1983年10月第1次
印 1-3,000

編 号 : 6052·140
定 价 : 0.85 元

前 言

本輯旨在重点介紹世界各国近年来化学鍍和合金电鍍技术方面的理論与实践經驗,以供国内金属表面处理方面的工程技术人员以及高等院校金属腐蝕与防护专业的教学工作者参考。

化学鍍为金属表面处理技术領域中的新兴工艺之一,在国内外已引起了广泛的兴趣,其适用范围不仅是金属基体,而且也适用于非金属基体,目前,这方面的研究工作正在进一步迅速发展。国内各种文献杂志过去虽亦有所报导評介,但大多缺乏系統的論述。为此,特将 Saubestre 氏所撰写的就該方面的綜合評介全文譯出,以期对国内研究发展工作有所帮助,并試为讀者提供此項工艺的全面概况。

国外研究合金的电鍍的发展情况,以往在我国报导得并不多。这次也特地收輯了从俄文书刊中选譯出来的两篇文章,一篇是全面評介合金电鍍工艺的,一篇是探討金属共同沉积理論的。

此外,圍繞上述文献內容,从应用方面着眼,还同时收輯了其它十余篇譯文,內容广泛地涉及到电鍍鎳、鉻、鎳鉍合金、錫鉛合金和印刷电路的电鍍、电子元件(晶体管)的表面处理等等,都可对国内生产和研究工作有一定的参考价值。

为了使讀者能了解国外金属表面处理技术发展的目前水平,本輯还兼收了反映日本金属表面处理技术概况的两篇文献,可供参照对比。

本輯譯文除《金属表面处理技术与电子学》一文約請复旦大学邵燮麟同志校閱外,其余均为編者所校。

希望本譯丛的出版,能对国内金属表面处理技术的发展有所裨益。編譯不当之处,务期讀者不吝指正。

前言

今日的化学鍍	〔美国〕 Edward B. Soubestre	(1)
合金电鍍	〔苏联〕 Л. Я. Богорад 等	(21)
金属离子共同还原的規律性	〔苏联〕 А. Т. Вграмян	(41)
电沉积鍍鈷合金的厚层	〔苏联〕 В. И. Лайнер 等	(53)
軸衬的錫鉛合金电鍍	〔印度〕 A. Jogarao 等	(56)
新的鍍銘法	〔西德〕 H. W. Dettner	(58)
圓柱形蝸杆尺寸鍍銘	〔苏联〕 В. Е. Хромов	(63)
鍍銘层磨損过程的研究	〔苏联〕 Д. С. Плишко	(65)
鍍銘时使用特殊附加剂問題	〔苏联〕 Н. А. Бородавкин 等	(68)
在氟硼酸盐电解液中鍍鍍	〔苏联〕 В. И. Лайнер 等	(69)
用鍍銅和鍍鍍法鍍平黑色金属表面	〔苏联〕 Н. А. Соловьев	(72)
光亮鍍鍍中的附加剂	〔美国〕 H. Brown	(74)
印刷电路的电鍍	〔英国〕 P. G. L. Vivian	(78)
电鍍过程的改进	〔苏联〕 Г. Э. Таурит	(83)
英国的鍍銘鍍层标准	〔英国〕 G. Fitz Gerald Lee	(87)
金属表面处理技术与电子学	〔日本〕 青 谷 薰	(89)
銅合金在酸洗时的腐蝕	〔日本〕 福 井 三 郎 等	(95)
不同金属偶合部分在酸洗时的腐蝕	〔日本〕 福 井 三 郎 等	(98)
日本电鍍工业的現狀和动向	〔日本〕 村 上 透	(102)
电鍍与表面处理技术的进展	〔日本〕 谷 辰 夫	(105)

今日的化学镀*

〔美国〕 Edward B. Saubestre

在通常电镀中,金属盐转变为有用的金属沉积层,是利用了电流使金属离子在阴极上还原成相应的金属。在化学镀(Chemical Plating)中则没有外加的电流通过,而采用了使金属离子还原的其他各种方法,主要的类型如下:

1. 多孔隔膜槽法:这种类型与电镀最相近。它是将活潑金属溶在镀槽内,镀槽里并置放一个多孔隔膜槽,其中放有较贵的金属盐(即标准电位正的金属盐——譯者)溶液。被镀的工件用金属线与溶解金属相连,以接通内电路。这种类型的唯一普通的例子是用锌做电极的盐水镀金。

2. 接触镀:在这种方法中,上述方法所用的电线免去了,工件系置于溶液中与活潑金属紧密接触,溶液中则有较贵的金属盐,从而形成“镀槽”。例如,在铜件接触镀锡中,工件置于电解液中使能与装在转桶内的锌屑片接触,或与锌薄片直接接触,电解液含有锡盐。当锌进入溶液(即阳极)时,锡就在铜(即阴极)上镀出。

3. 浸镀:这个方法也称电流置换镀法。在浸镀中,溶液中用来提供必需的还原电位的活潑金属被取消了,而改为工件本身进入溶液。自然,浸镀只限于这样的一些系统,即在这些系统中,镀上去的金属要比工件金属贵得多。这种沉积层是相当薄的,因为一当工件金属被完全复盖时,反应也就停止。工业中常用的一些普通例子是铝、镁零件(电镀前)镀锌,铝、铜、黄铜及钢件浸锡,钢件浸铜-锡,铜、黄铜及镍浸金;浸蓝等。

化学镀

所谓化学镀(即“不通电”镀法),是指一种利用化学还原作用的镀法。它与其他上列方法不同的主要一点,在于没有两种不同金属所形成的电偶存在。因此,它不同于盐水浸金,并无通向活潑金属的接线;不同于接触镀,在溶液中的工件不与任何活潑金属

属接触;亦不同于浸镀,因为被镀金属不溶解。它是在镀液中加入一种化学药品作为要镀上去的金属的还原剂。

由于化学镀不同于其他类型的镀法,所以近年来得到很大的发展。其他类型镀法在近 50 年中的进展不大,而化学镀却在近 10 年中得到迅速发展,其中只有化学镀银的目前发展情况在很多年前即已经达到。

化学镀比其他类型镀法的主要优点是:

(1) 可以用于任何被镀件,包括非导体,如玻璃、陶瓷、塑料等。

(2) 可以镀得所需的任何厚度,甚至可用于电镀。

(3) 镀液在多数情况下,象电镀溶液一样可以连续使用。

化学镀的机理

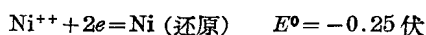
化学镀包含了金属盐还原成为金属,作为还原剂的化学药品则同时氧化。为了防止或减低在整个镀液中氧化-还原作用(自然分解)的发生,化学镀溶液的金属盐浓度、还原剂含量及 pH 值等要配制得使金属还原不至太快。为了克服零件镀不上的困难,可利用催化剂使沉积反应只产生在所需表面上。若使被镀金属作为此种催化剂,沉积层就可以达到所需的厚度。在可以维持“自动催化”反应以得到厚的化学镀层的金属中,有铂族金属、镍、钴、铁、铜、铬,可能还有钼。在沉积金属“自动催化”不充分的情况下,要镀得厚沉积层只有使用分解非常迅速的溶液。这后一种的例子如化学镀银,其次是范围较窄的镀金。

1. 氧化-还原作用

在化学镀中,溶液内的金属离子是依靠了得到所需的电子以还原成相应的金属;电子的来源是还原剂的氧化。例如在酸性化学镀镍溶液中,使用了

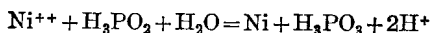
* 原文为 Electroless Plating, 意即不通电的镀复,目前国内通称为“化学镀”。在譯文中,为使这一名词与 Chemical Plating (亦譯“化学镀”)区别开来,凡指后者特附注原文;未注原文的均为 Electroless Plating——編者注。

次磷酸盐作为还原剂:



$$E^0 = +0.50 \text{ 伏}$$

两式相加,就得到全部反应:

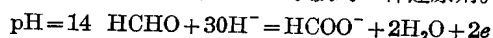


$$E^0 = +0.25 \text{ 伏}$$

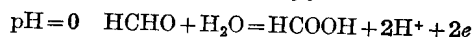
还原剂的有效程度是可以考虑它的标准氧化电位来推断。在上述例子中可很清楚地看出,次磷酸盐是一个强还原剂,能产生一个纯正值的标准氧化-还原电位。不要太多的信赖 E^0 值,因为在任何实际应用上, E 的实际值由于校正溶液中不同离子的活度、超电位和类似因素的结果,会与 E^0 值有很大差异。但氧化和还原电位的计算仍有助于预先估算不同还原剂的有效程度。若全部标准氧化-还原电位太小或为负值,金属还原在现实条件下将不会发生。若氧化-还原电位太高(高正值),金属还原将快得不能控制,溶液则自然分解,镀层的质量就很差。

2. pH 值的影响

还原剂的有效程度经常随溶液的 pH 值而变化。因此,溶液的 pH 值经常限制在对所使用的还原剂合适的范围内。这一事实可在使用甲醛的情况下得到说明,甲醛是常用于化学镀的一种还原剂。



$$E_0^* = +1.07 \text{ 伏}$$



$$E_0^* = -0.06 \text{ 伏}$$

所以,甲醛在碱性溶液中是强还原剂,而在酸性溶液中则根本不是还原剂。例如,完全可以把硫酸铜和甲醛制成为稳定溶液以作为储备目的。

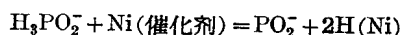
按一般规律,次磷酸盐、亚磷酸盐、亚硫酸氢盐和亚硫酸盐在酸性溶液中作用优良(但商业上现有碱性溶液亦用这种还原剂);甲醛、胂及其衍生物、甲酸盐、酒石酸盐和糖则在碱性溶液中作用优良。

3. 催化剂的作用

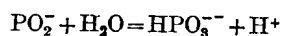
为了保持化学镀溶液的长时间应用,必须用催化剂把镀复层限在所需的部位。这些催化剂起了加速还原剂对金属的还原作用。若被镀的金属本身是催化剂,那么溶液就叫做自动催化的。催化剂可用各种不同方式加以应用。在非导体表面上,施加的金盐、银盐或铂族金属盐在表面上初次还原成相应的金属后,就形成一个催化中心。在自动催化槽

液中的活泼金属基体上,自动催化金属的最初浸镀层就成为所需的催化表面。只要被镀金属是比较贵的,自动催化金属的最初浸镀层就可用接触镀法得到。若被镀金属是很快钝化的,如不锈钢,这就常常需要象对非导体表面那样使表面活化。

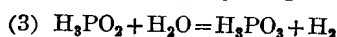
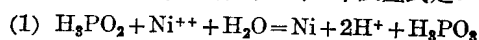
催化剂对加速氧化-还原反应的作用尚不为人们熟知,这方面的文献也发表得极少。在用次磷酸盐作为还原剂的溶液进行化学镀镍的情况下, Gutzeit 曾讨论了一种可能的机理。在这种槽液中,镍是有效的催化剂,可能起到下列作用:



所放出的活泼氢会吸附在镍表面上。 PO_2^- 则立刻成为水合物:



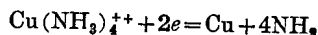
吸附的活泼氢是很强的还原剂,使镍离子还原成镍金属,次磷酸盐成为亚磷酸,水变成氢。因此,次磷酸盐被镍催化还原后的最终产物是一种镍磷合金,同时也放出氢,致使这种化学镀镍溶液的效率很少超过 30~35%。研究工作所取的三个反应式是:



由于铂族金属是人们熟知的去氢催化剂,因而可以认为,当把它应用在非导体表面上时,将按上式一样起作用。对于最常用的化学镀镍溶液,上列三个反应式的比率是:(1)=1.0, (2)=0.06~0.08, (3)=1.9。

4. 络合剂的影响

在酸性化学镀溶液中,络合剂的作用,是防止由于不溶性金属盐与氧化-还原反应副产物及最终产物所产生的沉淀物的形成,以及作为缓冲剂来防止在沉积时 pH 变化太快。在碱性化学镀溶液中,络合剂或螯合剂用来防止金属氢氧化物从溶液中沉淀出来,并控制沉积率和改善镀层表面质量。在一定的 pH 下,还原剂的有效程度与金属离子的存在状况有很大关系。例如,铜的还原电位,当溶液加入氨而 pH 保持不变时,变化是很大的:



$$E^0 = -0.07 \text{ 伏}$$

因此,在酸性溶液中,氨会显著地减阻铜的顺利还原。对于 pH 为 11 的镍溶液,作者曾计算出标准还原电位可在 -0.72 伏至 -1.36 伏的范围内,而

* 原文如此,当系 E^0 之误——编者注。

与选用的络合剂有关。

5. 其他槽液成分

除上述以外,某些化学镀溶液还应用了其他的添加剂。加入润湿剂可以改善镀件表面性质,这在镀复塑料和其他有机被镀件时更为重要。有机增光剂也有时使用,电镀溶液中使用有效的增光剂对化学镀溶液常常同样有效。由于化学镀溶液会自然分解,尤其如果存在镀上去的金属的粒子或其盐时,则须加入稳定剂。稳定剂是吸附在粒子表面上使其不起催化作用的物质。最后,象通常电镀溶液一样,为了防止操作时的 pH 变动太大,还常常要用缓冲剂。

6. 槽液分解

化学镀溶液的特点之一是经常要自然分解。这种分解可在任何地方发生,化学镀银溶液只有一、二分钟,恰当维护下的镍溶液则可持续几个月或几年。趋于分解的原因很简单,因为金属的还原剂是早已存在在溶液中的,而催化核的存在又会触发分解。在自动催化槽液中,这种分解一经触发就变成为自动加速并进行得更快,直至槽液完全消耗。这种分解大多是很剧烈的,随着热量的散发,溶液起泡。

这种分解是不能完全避免的,但用下列方法可使之大为减少:

- (1) 避免用浓度太高的还原剂。
- (2) 当制备及调整槽液时,避免把还原剂加得太快,并务必在加入时进行强烈搅拌。
- (3) 避免局部过热。这在处理热操作的溶液,如用次磷酸盐作还原剂的溶液时特别重要。
- (4) 避免表面的前处理不好或清洗不良。如果表面的前处理不好,会造成金属沉积小片剥落,从而在溶液中会产生核晶过程的中心。如果清洗不良,有些催化盐(活化剂)如氯化钨或氯化金会进入槽液而促进其分解。
- (5) 避免 pH 的调节过快。例如,在甲醛型碱性镀铜槽液中,加入氢氧化钠过快或过量,都会使甲醛成为强还原剂,加速槽液分解。在次磷酸盐型酸性化学镀镍槽液中,过快或过多地加入氢氧化钠会产生氢氧化镍或亚磷酸镍沉淀,这些沉淀物会成为槽液分解的中心。
- (6) 避免金属沉积在槽壁、加热器、冷凝管、过滤系统管道等上面。
- (7) 避免槽液使用不足。与电镀槽液不同,化学镀槽液应在一定速率下使用,使用不足将显著地降低每加仑的有效工作量。

金属的前处理

同电镀一样,工件镀前处理的重要性仅次于镀液的配制,它决定了化学镀操作的成败。前处理的方式,可划分为金属被镀件与非金属被镀件两类。

1. 活潑金属

能成功地从化学镀槽液镀出的金属,多数是较贵的。活潑金属不容易还原,除非用强还原剂,但此时槽液却很难控制。这说明,很多被镀件在浸入化学镀溶液时会获得一层极薄的置换层。这种浸渍镀层在多数情况下能够成为在化学镀槽液中进一步形成镀层的催化表面。因此,在很多情况下,铁、钴、镍和铝可以直接化学镀镍,铜、银、金则既可直接镀(即本身作为沉积的催化剂),也可如上面所说那样用始发的办法。在前一种情况下,通常的清洗和酸液腐蚀是可以满意的。上述一般规律的例外现象是,如果金属本身电化学性活潑到会产生不好(有时不附着)的镀层时,就常常同时破坏被镀件。普通的例子是锌和镁。例如,锌压铸件会毒化化学镀镍槽,并难于直接化学镀银或金。对压铸件的最好办法还是电镀极薄的铜层,虽然也曾有人报导过在锌上化学镀薄铜层是成功的。

对于镁制件也可以用通常的方法得到镀层,在化学镀以前镁表面上不一定要有置换层。方法是:镁表面在强碱液中处理(浸渍或阴极处理,不能用阳极处理),然后在两种酸液中连续进行腐蚀。第一种酸液(室温,0.5~2分钟)有很多配方:

应用范围		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
铬	酞 克/升	180	180	120	60	200
硝酸	铁 克/升	40	40	—	—	—
硝酸	钠 克/升	—	—	—	—	50
硝酸	毫升/升	—	—	100	90	50
氟化	钾 克/升	3.5	7.0	—	—	—
磷酸(85%)	毫升/升	—	—	—	—	900

- (1) 一般用途,在浸锌之前。
- (2) 铸镁,高合金,在浸锌之前。
- (3) 一般用途,直接化学镀镍之前。
- (4) 无铝合金,在直接化学镀镍之前。
- (5) 高铝或锌合金,在直接化学镀镍之前。

第二次酸液腐蚀,对含铝低于5%的铝合金可在54毫升/升氢氟酸(70%)中浸10分钟,高于5%的则用220毫升/升氢氟酸(70%)。也有人建议对所有合金都使用150毫升/升的氢氟酸(70%)。第三次酸液腐蚀最好用65克/升焦磷酸钠溶液在150°

F⁻ 时浸三分钟。

2. 贵金属和钝态金属

贵金属不能用上述方法来镀，除非它们本身在还原镀时是催化剂。这些催化的贵金属包括银、金和铂金属。其他的贵金属则需作特殊处理。例如铜上的化学镀镍和不锈钢、一般高镍合金、高碳钢、一些工具钢上的任何化学沉积。对于后一批金属，同电镀一样先要清理及活化。最后酸液腐蚀最好用含氟化物。对 IV~VII B 族过渡金属如钛、锆、铌、钼等，含氟化物的酸中最好还含有氧化剂。例如第 IV_B 族金属可以用下列酸类浸渍：

HCl (18° B ϵ)	900 毫升
HF (70%)	100 毫升
FeCl ₃ ·6H ₂ O	50 克

然后，此项钝态金属或贵金属的表面必须为化学镀而从众多方法中选用一种方法进行活化。

最成功的方法之一是，将被镀部分与铜或铝接触，或用铝线加以包扎，以便在工件上沉积一层薄的接触镀层来始发化学镀。有时候，这只要用适当的材料做成吊入槽液用的筐子，或用线材扎结零件即可做到。

另一种方法是处理贵金属象非金属一样，浸入氯化金或铂族的氟化物溶液。若被镀件是在含氟化物的酸液中预先活化了的，贵金属就能在表面上很快地通过置换被镀出。此后的清洗，必须非常彻底，才能进入化学镀溶液，否则槽液的寿命将严重缩短。Pearlstein 认为对铜或黄铜件的化学镀镍，这一步骤特别有用。

在某些情况下，所需的敏化过程可以将工件在浸酸活化后浸入浓的还原剂溶液中来完成，而这种还原剂就是随后的化学镀所要使用的。例如，零件镀铜前可在浓的甲醛溶液中浸一下。作为这种方法的变化，作者建议被镀件在甲醛型的镀铜溶液中施镀以前，可在浓氢氧化钠溶液中浸一下，以发挥甲醛在高 pH 下作用很快的优点。同样，Eisenberg 及 Sohnieder 曾建议过在镀镍前先用浓的次磷酸盐溶液处理。

如果上述处理都失败了，则可以在化学镀槽中对工件加以一次阴极电流冲击。

3. 有害金属

有些金属用上述方法处理后仍不能进行化学镀，那是因为槽液中有它们的离子存在而毒化了槽液。这在次磷酸盐型的槽液要比甲醛型及酒石酸钾钠型的槽液为甚。按照 Talmey 的说法，铋、镉、铅、

锡、锌和锰特别有害于化学镀镍溶液（其他以次磷酸盐为还原剂的化学镀液也一样）。这样，最好被镀件先电镀一层薄铜，然后象对铜件一样进行化学镀。

非金属材料镀前处理

非金属，尤其是塑料、陶瓷和玻璃，在工业上采用化学镀是很广泛的。镜子的上银光，如同印刷电路工业中的塑料上化学镀铜，是最易使人想到的。S. Wein 已出版了不少非金属材料前处理的书目。

化学镀层与非金属被镀件之间的化学键是很弱的，是靠范德华(VanderWaal)力结合的，所以良好的粘附至少部分要靠机械联结。所以，表面必须用机械的办法使之成为某种程度的粗糙化。加之，由于化学镀是在水溶液中进行的，而很多非导体是疏水的（表面呈现不留水），就常常必须在表面机械粗糙后用适当的化学酸液腐蚀，使表面成为亲水的（表面呈现留水）。粗糙的、亲水的表面才能进行催化。这可以用一步或两步来完成，使沉积层成为单分子层或成为催化金属。然后工件象金属一样施镀（如上段所述）。在这些步骤以外，某些被镀件还是多孔的，以致大量溶液就会进入工件，造成沉积层起泡或剥落。这样的被镀件就应先进行封闭处理使成为溶液不能渗入的。

下面具体叙述一般处理方法，并对某些典型被镀件的处理作出说明。

1. 封闭处理

对木材、石膏、皮革、空心砖、花、叶等物首先要进行封闭处理。镀这些东西大部分都是装饰性的，而实用目的次之，技术虽然比较老，但是很成熟的。在个别情况下，如电镀中用石膏，实用目的是主要的，近年来并且有了发展。Schore 在一篇文章中综述了早期历史，也指出了这些被镀件作装饰性镀层的不少实际方法。Rogers 将一般封闭处理过程总结为：将零件浸在 220°F 的熔融的石蜡中，然后移出滴干、冷却。对不能加热的易碎零件，可将石蜡溶在氟化了的溶剂中，在室温下浸渍。

在真空喷金属中采用的技术在此也很有用。这种技术包括了用树脂（单树脂或多树脂）封闭被镀件。对这种被镀件，最好用自然干燥（喷漆）型涂层。关于详细的工艺过程和适用的原材料，Narcus 已在关于真空喷金属的前处理的文章中讨论过了。

2. 粗糙化(去釉)

这个步骤是所有非导体被镀件所需要的，对热塑性及热固性塑料、陶瓷及玻璃上施镀特别重要。

根据被鍍件材料和工件的大小、形式不同,可以分別用浮石及磷酸三鈉的泥漿打磨,用粗浮石及水在濕滾桶內打磨,用 Ottawa 砂干滾磨,用砂干噴、濕噴、滾筒噴。有时也用机械方法使被鍍件膨脹,而不是简单地使表面粗糙。例如酚酞塑料就是用这种方法处理。如果用机械方法处理后脹得太大了,可改用碳氫化合物的溶剂以代替上述处理中的水。Narcus 和 Shomberg 对具体的零件处理方法有詳細叙述。

3. 酸液腐蝕

在粗糙化以后,經常需要化学酸液腐蝕,目的使表面亲水化。这对陶瓷、玻璃和石英件的鍍复特別重要。如果不經過酸液腐蝕处理,它們和化学鍍层就結合得不好。所用酸蝕剂与被鍍件有关,而选择酸蝕剂是非导体化学鍍成功的关键。可以叙明一些常用的方法,但必須注意多数情况下所需的是一种“手工縫制式”的酸蝕剂。

对于塑料,用得最广泛的酸蝕剂是鉻酐-硫酸型,典型配方如下:

- | | |
|--------------------------------------|----------|
| 1. CrO_3 | 10 呖/加侖 |
| H_2SO_4 | 32 液呖/加侖 |
| 2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 15 克 |
| H_2SO_4 | 100 毫升 |
| H_2O | 50 毫升 |

在室溫中腐蝕 1~2 分钟,就可以得到所需的亲水化表面。这些酸蝕剂对一般热塑性树脂、丙烯酸树脂、酚酞、纖維素、环氧树脂、酚类树脂、聚酰胺(尼龙)、苯乙烯和乙烯树脂等是很成功的。

对酚类树脂、纖維素、脲醛树脂等还能在下列酸液中腐蝕:

- | | |
|-------------------------|------|
| H_2SO_4 | 2 加侖 |
| HNO_3 | 1 加侖 |
| HCl | 1 液呖 |
| H_2O | 1 夸脫 |

零件在酸液腐蝕后須彻底清洗,用淡碱溶液中和。

除此以外,脲醛树脂也可以先用 10% HCl 粗糙化,再在 1% 硫酸亚鉄鍍溶液中腐蝕 15 分钟。

有些酯型塑料,如醋酸纖維素和硝酸盐树脂,可用 5~10% 的氫氧化鈉腐蝕 1~10 分钟。

腐蝕問題的另一种办法是在机械处理后用溶剂型的腐蝕,同样可以使表面变为亲水化。有些被鍍件不适于作上述酸蝕和碱蝕,因此就要采用溶剂型腐蝕。这可分为橡胶和全热固型塑料两大类。橡胶最好用丙酮、丁酯纖維素或类似的材料来处理。如果这样处理还不合适,可以用苯、甲苯或二甲苯进行

前处理。热固型塑料可以用下列溶剂在室溫时处理約 3 分钟:

- | | |
|------|----------|
| 氫酞 | 400 毫升 |
| 邻苯二酚 | 100 毫升 |
| 丙酮 | 4,000 毫升 |

有些能用鉻酐-硫酸型酸液腐蝕的塑料,因为从設备等方面考虑,最好用溶剂处理。例如,酯纖維素可以用丙酮或安全溶剂处理;聚苯乙烯可用乙醇,或醋酸乙酯的碱类醇,或乙醇、丁醇及安全溶剂各 1/3 的混合溶液;酚类树脂可用丙酮处理;酚酞可在氫酞中处理。

另一大类常用酸蝕剂是用氟化物的。氟化物酸蝕剂特别适用于陶瓷、玻璃、石英和半导体。半导体的处理方法将在后面談到。玻璃和石英則可用下列方法腐蝕:

- | | |
|-----------------------|-----------|
| HF (48%) | 3.5% (容量) |
| NH_4F | 2.5 呖/加侖 |

这是一种室溫处理,時間 1~2 分钟。最近的一项专利是对玻璃在 HF 蒸汽中处理 5~10 分钟,然后进行化学鍍鍍。

陶瓷可用下面配方处理:

- | | |
|-------------------------|----------|
| CrO_3 | 6.5 呖/加侖 |
| H_2SO_4 | 10% (容量) |
| HF (48%) | 10% (容量) |

室溫、浸漬時間与表面轉变为亲水性所需的時間有关。这个時間大約为 1~30 分钟,根据陶瓷表面的性质而定。

4. 清洗处理

在非导体鍍复时,清洁工作不象在金属上鍍复那样成为一个問題。主要是因为污秽大部分在机械粗糙化时都去掉了,而腐蝕过程,尤其是溶剂型的,又会把表面上剩余的固体污点去淨。最后,敏化溶液(見下面)本身也是一种很好的清洁溶液。但經過粗糙化及腐蝕后还應該注意清洁工作,以保証絕對清洁,去掉指紋等。处理金属用浸漬清洁液一般都可以滿意。溫度則愈高愈好,但应适应被鍍件的耐溫程度。有时候,如果表面上有硅存在(例如,从硅类脫模剂而来),清洁問題就較重要,此时必須用机械刷光,輔以化学清洁。

5. 敏化处理

清洁的亲水化表面随后要进行敏化处理。这一步就是要使表面吸收一层容易氧化的材料。敏化剂氧化后就在表面形成一层催化膜。Wein 曾全面研究了有关敏化剂的文献,作者又加以总结过,其中包

括了使用氯化亚锡,带有中间介质如盐酸及乙醇、乙醇及氢氧化钠,或乙醇及氢醌。含有游离氟硼酸的氟硼酸亚锡也能使用。氯化亚锡溶液的成分和浓度并不显得特别重要。极端重要的是,工件在敏化后必需彻底清洗,否则表面上的剩余敏化剂就会造成催化剂还原而导致零件表面上的镀层附着不良。

典型的敏化剂溶液如下,在室温下处理 1~3 分钟:

SnCl ₂	10 克
HCl	40 毫升
H ₂ O	1000 毫升

复杂零件敏化时,溶液需要搅拌才可以得到最好的结果。

当用碱性化学镀溶液镀复时,最好用碱性敏化剂。作者建议用下面配方:

SnCl ₂	100 克/升
NaOH	150 克/升
KNaC ₄ H ₄ O ₆	175 克/升

所有上述配方都必需使锡保持为二价状态,因为敏化步骤的目的是要吸收容易氧化的物质,而四价锡离子是不能氧化的。这一般问题不大,但如果敏化溶液已经使用了很长时间,那就最好在溶液中浸一锡条。

敏化剂的使用通常与化学镀槽液一样,以处理成问题的零件。例如,在印刷电路底板的镀铜中,使用敏化剂就是在溶液中浸渍 1~2 分钟;用化学镀镍滚镀小零件时,要在敏化剂中滚 3~5 分钟;镀子喷银前,零件要用敏化剂喷 0.5~1 分钟。

一种不常使用的敏化剂是三氯化钛的酸性溶液,其配方如下:

TiCl ₃	50 克
HCl	50 毫升
H ₂ O	1000 毫升

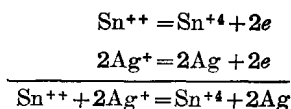
钛基敏化剂的用法与亚锡基敏化剂完全一样。虽然在这方面有一些分歧意见,但作者发现以亚锡基敏化剂较为可靠。

6. 活化剂

在有些情况下,敏化处理后直接进行化学镀是可能的。但这多数不是理想的方法,因为这样会引起点状物产生或附着力不好。通常的步骤是,在敏化处理后进行活化处理,然后化学镀。化学的解释如下所述:

敏化剂是易于氧化的;因此,当浸入含有贵金属的溶液中时,金属就被还原。这个作用就象能集中

随后的镀复的催化表面一样。例如,被氯化亚锡敏化了的表面在浸入镀银溶液中后,银金属就迅速地镀在表面上:



所以,敏化的表面,尤其是玻璃或石英的表面,不需任何中间步骤就能很快镀上银。

当应用于很多其他类型的化学镀层时,对上述氧化-还原反应的推动力是不够大的,不能产生有效结果。这一点可适用于化学镀铜及镍。在这种情况下,表面可以先浸到贵金属溶液中,而使表面上产生完全的催化金属镀层。幸好,事实上所有能很快被氯化亚锡沉积的贵金属,对普通化学镀液(金、银、镍和铜)来说都是催化性质的。这些金属适宜用作活化剂的是铂族金属(最常用的是钯)、金和银。最常用的活化溶液是酸性氯化钯和酸性氯化金:

(1) PdCl ₄	1 克
HCl	10 毫升
H ₂ O	1 加侖
(2) AuCl ₃	1 克
HCl	2 毫升
H ₂ O	1,000 毫升

不常用的活化剂是硝酸银溶液。这些溶液都能在室温下应用,但如活化剂溶液加热到 125°F 或以上,随后的化学镀复可更快和更完全。

对于氯化金和氯化钯溶液的优缺点,各个文献均有不同的意见。Wein 认为两种都可以用,无所选择。Nareus 较多倾向于氯化钯溶液,但另一次又发现氯化金对塑料化学镀镍是较好的。Brenner 在化学镀镍中喜欢用钯。作者在研究化学镀铜的敏化剂时则发现用氯化金是较好的,并且发现在化学镀铜前,用碱性的金和钯的络盐溶液比酸性氯化物溶液好。

正因为亚锡基敏化剂用催化金属极易镀复工件(如镜子上光时),活化步骤是可以免去的,所以也可以免去敏化步骤,只要金或钯盐膜在化学镀溶液中能被还原剂很快地还原到催化金属状态,就能在清洗和腐蚀处理后直接进入活化剂。因此,非导体在用甲醛、次磷酸盐、肼作还原剂的化学镀溶液中进行镀复以前,可只进行腐蚀和活化。但一般来说,这不合实用,因为这使得进入化学镀溶液的零件,表面上缺乏催化金属。而且,存在着催化金属盐,它能还原成金属状态,从工件上扩散,成为化学镀液分解的催

化中心。Pearlstein 用鉍做活化剂时发现,不用亚錫基敏化剂将大大縮小活化剂使用时的允許 pH 及温度范围。

前面,已討論了这样一个过程:非导体先使用还原剂(敏化剂),再在表面上使用催化金属的盐(活化剂),氧化-还原反应发生并在非导体表面上鍍出催化金属。下面我們將討論相反的循环,即先用活化剂,再用还原剂。氧化-还原反应同样发生,鍍出催化金属。另外还有一种方法,是将还原剂(敏化剂)和催化金属盐(活化剂)混在一个溶液內,使氧化-还原反应在整个溶液中进行而不是只发生在非导体表面上。由于錫盐可以形成保护膜,就有可能保持催化金属成悬浮体,而把非导体表面与这种悬浮体保持接触。这就导向 Shipley 所討論的方法。一般在化学鍍前应将保护膜去掉,而这可以把非导体侵入 10% 过氧酸中来解决。

在所有上述过程中,活化溶液处理后和零件在化学鍍前,必須经过彻底清洗。

7. 預鍍处理

非导体化学鍍的一般方法包括了敏化和活化处理,以使表面上能产生一个催化的金属层。如上所述,只经过活化处理的方法是較少采用的。为了避免化学鍍溶液中进入活化盐,可以用預鍍的方法(这个步骤在敏化剂及活化剂同时应用时是不必要的)。預鍍的目的是还原贵金属盐使成为相应的催化金属。对于化学鍍鍍, Eisenberg 和 Crehan 指出可在鍍前使用次磷酸鈉的濃溶液浸漬,以形成所需的鉍(或金)金属膜。同样,作者建議零件在化学鍍銅前浸入濃甲醛溶液或濃的銅酸盐溶液*。一般來說,由于使用活化剂加上預鍍是可行的方法,因而敏化剂和活化剂的联合处理更可选用。

半导体預鍍处理

化学鍍有时要在硅、鍺和金属間的半导体上沉积金属层。这种方法,制造电阻式接触是常用的,整流式接触有时也采用。半导体进行化学鍍,在施鍍人員看来并不困难,因为鍺和硅都不需敏化和活化处理。但对于金属間的半导体、热电材料和陶瓷型的半导体,这种处理却是需要的。这些材料的不良导电性,对电鍍是困难的,但对化学鍍則沒有不利影响。但是,如果从电子工程师的角度来看,半导体的鍍复并不是简单的事,因为鍍前表面处理 and 鍍后热处理不当,会大大影响金属接触的电气特性。例

* 銅酸盐的分子式为 $M_2(CuO_2)$ ——編者注。

如,如果处理不当,一个电阻式接触就可变为高整流式的。虽然,能用化学鍍来沉积的任何金属或合金,都能用于半导体表面上,但工业上只是化学鍍鍍和化学鍍金使用得較多。

Sullivan 及 Eigler 发现,碱性化学鍍鍍槽液最适于硅上鍍复(但对鍺并不很适用)。他們用了两种预处理。一种方法是先用机械粗磨光和細磨光(用細拋光粉),然后在下面溶液中进行化学腐蚀:

HNO_3	44%
HF	18%
H_2O	38%

表面在施鍍以前先浸入 48% HF 中 10 秒钟,清洗,然后化学鍍。另一种方法是鍍前用碳化硅研磨,用六偏磷酸盐抛光,然后在氫氧化鈉中煮沸。这两种方法以后者較好,可以得到优良附着力的鍍层。

Sullivan 和 Eigler 強調了随后热处理的重要性。一般來說, n -型硅加热到 $300\sim 400^\circ C$ 将使接触有較强的整流性(n -型硅上的化学鍍鍍是中等整流性);加热到 $600\sim 700^\circ C$ 則使接触电阻降低,所以已鍍試样在 $700^\circ C$ 下退火对 n -型硅的电阻是較大的,其范围是 $0.05\sim 1.0$ 欧-厘米。另一方面,对 p -型硅,接触电阻則相当低,但退火温度达 $600^\circ C$ 以上时会显著增加,接触是整流性的。这些变化是由磷(n -型吸收剂)在接触面之間扩散所致。这种情况,在电鍍鍍中是不会有的。

一般來說,得到低电阻式接触的最好方法,是首先在表面上形成退化层(degenerate layer),也就是:对于 p -型硅,在表面上应首先形成高杂质的 p -型层,然后用上述方法加上鍍层。 n -型硅也用类似方法。

鍺上的化学鍍层也可用类似上述的方法得到,但 $HF-H_2O_2$ 腐蚀較多使用。

Turner 对鍺和硅上电鍍的各种不同方法的研究結果,在这里应加以考虑,因为所用前处理和所得电气結果与化学鍍层性质是相同的。Turner 用淡硫酸阴极处理来除去鍺上的氧化膜,然后在下列 CP-4 溶液中腐蚀:

HNO_3	5 份(容量)
HF	3 份(容量)
冰醋酸	3 份(容量)
溴水	每 50 毫升溶液加 10 滴

Turner 用浸在热 KOH 或 NaOH 溶液中来除去硅上的氧化膜,接着不经过清洗就直接到碱性槽

液中施鍍。另外，他也从含高氟化物溶液中进行鍍复，很象在鍍上鍍复一样。Turner 显然只是檢討在所用電鍍条件下的电气結果，随后的退火处理未見报导。他发表了用化学鍍的如下的結果，这些結果大部分也为作者在尚未发表的研究工作中所証实：

鍍：

n-型：整流式的——除銻外的所有金属

电阻式的——銻

p-型：整流式的——銻

电阻式的——除銻外所有金属

鍍：

n-型：整流式的——金、銀、鎳

电阻式的——銅、錫、鋅

p-型：整流式的——銅、鎳、鎢、錫、鋅

电阻式的——金

談到在金属間半导体（如砷化鎵和銻化鎢）、热電材料（如砷化鎢）和瓷半导体（如鈦酸鋁）上化学鍍接触的，只有一种文献。所用的工艺过程是：用 600 号碳化硅磨光，然后在錫盐中敏化和在鋁盐溶液中活化，这样表面就可以进行化学鍍。与硅和鍍上鍍复不同，在于不需要酸液腐蚀。

化学鍍砷

目前商业市場上还没有出現这种鍍层，然而却是在发展着的一种。砷有类似金属的性质，这就使得它可能在化学鍍中得到应用。West 談到砷-鋅合金可以代替鋁零件的鍍前浸鋅方法。West 法是把清洁的鋁零件浸入下列槽液：

硫酸鋅	30 克/升
三氧化二砷	30 克/升
檸檬酸鈉	60 克/升
氰化鈉	60 克/升
氫氧化鈉	7.5 克/升
氫氧化鋁	60 克/升
次磷酸鈉	60 克/升
pH	11.5
温度	180~190°F

浸漬時間最少 15 分钟

开始一小时可鍍 0.1 密尔厚，以后時間增加，厚度却很少增加。氨必須經常加入，这是該溶液在 8 小时使用中唯一要附加的成分。8 小时以后，槽液中大約要加入原来濃度一半的各种化学药品，但氨可不加。

West 还认为这个方法可用于銅及其合金、鋁和

不銹鋼等的发黑。由于表面层会氧化，所以应在鍍前浸一下盐酸。这种鍍层是耐酸的，但很易溶解在碱液中。

化学鍍鎢

鎢常用来鍍于零件上以增加其耐腐蝕性能。但若零件比較复杂，通常的電鍍方法就不能把足够的鎢着落到凹陷处。对于这种情况，化学鍍层由于有极为均匀的厚度，具有显著的优点。鎢是很活潑的，具有很高电化性，所以要研究出一种化学鍍槽液是很困难的，因为槽液在沉积鎢时同时会产生氫气。由于这个原因，目前成功的化学鍍鎢槽液，其配方是采用鎢盐，而不含水。Couch 叙述了用甲酸盐作为还原剂和用乙酰胺作为“絡合剂”的融盐槽液，认为用于鋼、黃銅和銅件可以得到均匀的耐腐蝕鍍层。专利的溶液含有 0.1~10% 鎢盐，10~55% 乙酰胺和 35~90% 甲酸鈉，温度 335~425°F。温度較高时，組成范围稍有不同。

一个特殊的可用的配方是：

氧化鎢	1.4% (重量)
乙酰胺	84.3%
甲酸鈉	14.3%

化学鍍鎳

上述关于鍍鎢的要点，对于鍍鎳更为适合，这是因为電鍍鎳溶液的均鍍能力很低和耐腐蝕性机理的緣故。因此，对于需要耐腐蝕性能的应用方面，化学鍍鎳将会得到广泛的应用。而且，由于化学鍍鎳层具有較高的硬度，工程应用上也很受欢迎。可惜的是目前化学鍍鎳在工业应用上还不占重要的地位。化学鍍鎳溶液近年来的发展，还主要停留在試驗阶段。West 在 1955 年首先找到了配方，作者也在試驗室得到成功，但工业生产还未成功。West 槽液对銅、黃銅和鋼件的效果最好，但对鋼須先鍍以薄銅层。然而，最好的結果是当两种金属同时存在槽液中时得到。一般來說，在鍍鎳溶液中是很难得到合适催化了的表面的。West 建議两个配方：

銅及黃銅件

氟化鎳	15 克/升
氯化鎳	1 克/升
檸檬酸鈉	7.5 克/升
次磷酸鈉	7.5 克/升
pH	沒有提出
温度	160~190°F

鋼件

同上述含量,另加

冰醋酸 1%(容量)

氫氧化鈉(20% 溶液) 1%(容量)

零件可在約 2 分鐘的時間內得到復蓋,繼續使用則厚度可按 0.1 密爾/時增加,一般至少處理 1 小時,也可到 2 小時及以上。鍍層是有延性的,硬的和暗灰色的。零件在離開槽液後很快氧化。

槽液在使用過程中,每小時應加入約 2.5 克/升的次磷酸鈉,八小時後每種化學藥品要加原量的一半(劇烈使用的槽液,在用過 4 小時後亦要增加)。若槽液系周期過濾,就能用一個星期。進入污染的容許度是很小的。

槽子可用陶瓷、玻璃及衬玻璃制成。滾鍍可用塑料槽。

Eisenberg 和 Raleigh 得到的一項專利,配方基本上與 West 的差不多,其中加入了一些藥品,效果更好一些。他們抓住了一點即認為遇到的困難不能恰當地保持二價鉻的穩定性,所以必須用次磷酸鹽直接將三價鉻還原成金屬鉻。這種直接還原會產生不連續的鍍層。他們克服這個問題使用了一些藥品,這種藥品能使三價鉻還原成二價鉻,同時足夠強地絡合二價鉻以防止轉成三價鉻,而又不致太強到阻止次磷酸鹽使二價鉻還原成鉻。他們發現鹼性草酸鹽可以起這個功用。他們的配方不僅能改善鍍層的復蓋能力和均勻度,還增加了沉積率到 0.3 密爾/時左右。下列配方可直接用於鋼件和鍍鎳表面上的鍍鉻。銅及黃銅件應先鍍鎳。

酸性槽液

溴化鉻	16 克/升
氯化鉻	1 克/升
草酸鉀	4.5 克/升
醋酸鈉	10 克/升
次磷酸鈉	10 克/升
pH	4~6
溫度	165~195°F

鹼性槽液

溴化鉻	16 克/升
碘化鉻	1 克/升
草酸鈉	9 克/升
檸檬酸鈉	10 克/升
次磷酸鈉	10 克/升
pH	8~10
溫度	165~195°C

專利上沒有指明更多的操作條件及維護條件,他們也沒有在其他地方發表報告。但這些方法亦可適用於 Eisenberg 及 Raleigh 法。

最近,West 又改進了鍍鉻方法,但迄今未獲得普遍的經驗:

醋酸鉻	30 克/升
醋酸鎳	1 克/升
檸檬酸鈉	40 克/升
乙二醇酸鈉	40 克/升
醋酸鈉	20 克/升
次磷酸鈉	10~30 克/升
pH	4~6
溫度	212°F
沉積率	1.0 密爾/時(開始時)

化學鍍鉻

鍍鉻的情況差不多與鎳完全相同,因此這裡只作簡短介紹。多年來,雖然有實用的好化學鍍鉻槽液,但實際應用卻很少。這正好同化學鍍鎳相反。最近,由於改進磁帶上導磁鍍層的需要,促使人們重視這種槽液,以求得沉積鉻鎳合金。鉻鎳鍍層往往是从鹼性鎳鉻槽液中得到的。

Brenner 在他的專利中提出了一個典型的如下配方:

化學鍍鉻

氯化鉻	30 克/升
檸檬酸鈉	35 克/升
氯化鉍	50 克/升
次磷酸鈉	20 克/升
pH(用氨調節)	9~10
溫度	195~205°F

化學鍍鉻鎳合金

氯化鉻	30 克/升
氯化鎳	30 克/升
酒石酸鉀鈉	200 克/升
氯化鉍	50 克/升
次磷酸鈉	20 克/升
pH(用氨調節)	8~10
溫度	195~205°F

鉻鍍層的顏色是暗的,沉積率約 0.6 密爾/小時。合金鍍層是半光亮的,沉積率也是約 0.6 密爾/小時。其他操作條件、設備等與鹼性化學鍍鎳相同。

化学鍍銅

1. 用途

化学鍍銅目前在工业上的重要性仅次于化学鍍銀。主要用途是电子工业,更明确地说,是用于印刷电路的生产。在后一方面用化学鍍銅是要使塑料表面导电,尤其是制造有通孔的双面印刷电路板。电子工业上的其他应用,在于利用化学鍍銅的薄沉积层的高导电性,如环氧树脂表面层、磁带鍍层等。装饰性外观一般都不好,除非用专为此目的的特殊槽液,象制造反光銅鏡那样。銅件上的薄銅层有良好的潤滑性能,在鋼絲上浸鍍銅及銅錫合金老早就已經在拉絲操作中被采用。目前化学鍍銅在工业上的应用范围正在日益扩大。

2. 特性

化学鍍銅的特点是沉积率緩慢(多数为0.1密尔/时),溶液再生性也不如化学鍍銀。而且,化学鍍銅溶液还常常由于銅含量的消尽而弃去。很多高負荷生产的槽液只能維持几天或数小时的寿命,只有采用淡溶液并經常过滤的低負荷槽液才可能維持一个月或多些。当氧化亚銅在槽內产生,就成了催化中心,溶液就会自然分解,同时也就失去作用。最近专利介紹采用空气攪拌后,以显著緩和这种现象。由于氧气在溶液中将氧化亚銅氧化成为可溶性銅盐,所以槽液的使用寿命得到延长。

另外一个与化学鍍銅槽液有关的困难问题是,很难找到合适的还原剂,因为銅本身就是还原催化剂。如果銅不是自动催化的,那么在敏化表面上就可以还原形成均匀的銅层。这样的还原剂只好用于寿命不重要的槽液中(如用于喷射法化学鍍銅中)。

由于这种原因,胂及其衍生物、次磷酸盐、亚硫酸氢盐及酒石酸盐可用于喷射法化学鍍銅液,只有甲醛及其衍生物可用于浸鍍液。但这样又形成了一种限制,因为作为还原剂,甲醛是与pH密切有关的。因此,多数工业用的化学鍍銅槽液是用甲醛及其衍生物做还原剂,并在pH为10~12的范围内操作。

3. 早期的配方

20世纪初,有 Weiskopf, Micatelli, Noto 和 Uno 等人提出配方。Wein 曾对早期的历史文献作过全面研究。新的化学鍍銅槽液由 Cahill 首先提出,用于印刷电路,配方如下:

硫酸銅 30 克/升

* 相当于 EDTA (乙二胺四醋酸)和三乙醇胺的混合物。

碳酸鈉 30 克/升
酒石酸鉀鈉 100 克/升
氫氧化鈉 50 克/升
甲醛(37% 溶液) 30 毫升/升
pH 未提出(可能是 11.5)
温度 75°F

沉积率約0.1密尔/时,槽液使用寿命是几小时,若小心控制pH和連續过滤也可延长。槽液經過短时期使用后,銅鍍层发黑色,但不影响附着力和鍍层的电气性能。

Cahill 可能选择碳酸盐作为主要的銅絡合剂,而上述配方实际上也是目前工业上采用了的各种配方的代表。他还提出了一个基于水楊酸基的高温配方。这个配方有較高的沉积率,但未被工业上所采用。Cahill 还拟定了一个配方,操作温度如化学鍍銀一样为90~100°C。这个配方不同于上列配方,是多用甲醛,少用氫氧化鈉,目前也未被工业上采用。

4. 主要配方

在最近一个专利中,Cahill 和 Mc Connell 拟定了一个与目前所流行的相类似的配方:

硝酸銅(三水合) 15 克/升
碳酸氫鈉 10 克/升
酒石酸鉀鈉 30 克/升
氫氧化鈉 20 克/升
甲醛(37% 溶液) 100 毫升/升
pH 未提出
温度 75°F

Cahill 发表的文献两年后,作者整理了一个化学鍍銅如下配方:

	通用的	高速度的
硫酸銅	29 克/升	29 克/升
碳酸鈉	—	25 克/升
酒石酸鉀鈉	140 克/升	140 克/升
Versene-T*	—	17 克/升
氫氧化鈉	40 克/升	40 克/升
甲醛(37% 溶液)	166 克/升	166 克/升
pH	11.5	11.5
温度	70°F	70°F

沉积率:通用的約0.1密尔/时;高速度的約1.0密尔/时。这两个配方用于短期完成大面积零件,因为組成的濃度比早期的配方高,而槽液使用寿命則相应較短(約2小时)。上述的通用槽液曾在工业上

使用过一些时候,但目前工业上趋向于采用較淡的、使用寿命較长的但能供低負荷使用的配方。然而,最近討論通孔印刷电路方法的专利却采用了与上述通用槽液相类似的配方。又一专利建議以鏈胺基醋酸做銅的絡合剂来稳定上述配方的槽液。例如用 *N*-(2 羥乙基)-*N*-羧甲基甲胺 [*N*-(2 hydroxyethyl)-*N*-carboxymethyl methylamine] 和 *N*, *N*-2(2 羥乙基)甘氨酸 [*N*, *N*-di(2-hydroxyethyl)glycine]。

今日一般工业上用的化学鍍銅槽液,全部化学药品总量为 30~100 克/升,最高为 200 克/升。Cahill 和 Saubestre 所推荐的配方有时还加适当的无机緩冲剂,如磷酸盐,有时则加一点附加剂来改进銅鍍层的顏色和物理性质。还原剂大都是甲醛或其衍生物,例如将甲醛用于粉末配方。

所有工业上用的槽液,在今天來說沉积率都是很低的。虽然上面也介紹了一个高速度的槽液,但短促的使用寿命阻碍了工业应用。最近的研究工作集中在絡合剂、螯合剂和附加剂的作用上面。作者綜合了几种材料的性能如下:

碳酸盐:显著增加沉积率,稍許改进槽液的稳定性,增加鍍层的脆性。

氨:可以增加槽液使用寿命,但不能增加沉积率。

醋酸盐:增加沉积率,但槽液使用寿命短,鍍层发暗。

草酸盐:使槽液使用寿命縮短,沒有好处。

三乙醇胺:显著提高沉积率,但槽液使用寿命趋于縮短。

EDTA:增加沉积率,但鍍层可見发暗,并趋向鍍层結瘤。

5. 特殊用途的配方

关于用噴射法来化学鍍銅的資料,目前发表的还不多。作者建議用热 (80°C) 噴銅溶液,用次磷酸盐或亚硫酸氢鈉为还原剂,用双枪噴射器。这种噴銅溶液是酸性的。最近专利公开了碱性噴銅溶液資料。这一溶液用銅盐、EDTA、氰化物和亚硫酸盐。所有这两种配方所用的还原剂都能使銅溶液很快分解,所以不能用作浸漬槽液。相反,此項还原剂允許銅很快沉积,因此甲醛基的槽液需要大約 2~3 分钟時間使銅鍍层得以形成。但这些噴射溶液目前还没有一种被工业上所采用。

化学鍍銅在印刷电路上的应用是比較新的,并且激发了大量的研究工作,但化学鍍銅鍍却是老的工艺,近年来沒被注意。

最近 Wein 綜合了一种归之于 H. S. Myers 的銅鍍法,以代表一項典型工艺。方法是这样的:将玻璃在氯化亚錫溶液中作通常的敏化后,在氯化金溶液中活化处理,然后在下列溶液中浸漬以得到銅鍍:

硫酸銅	7 克/升
氯化鎳	2 克/升
碳酸鈉	2 克/升
酒石酸鉀鈉	22 克/升
氢氧化鈉	5 克/升
甲醛 (37% 溶液)	25 毫升/升

玻璃表面最好在室温中浸 20~25 分钟,槽液用过一次就廢弃。太厚的鍍层会产生脆裂和脫落現象。可以看到,这个配方与上述印刷电路化学鍍銅的并无多大不同,只是使用了鎳盐。

另外还有一些用甲醛盐作还原剂来做銅鍍的。最簡單的是用甲醛銅。其他类似的槽液用甲醛銅、甲醛盐及其他还原剂,如酒石酸鉀鈉和糖。这些配方在用于做銅鍍以后还未見应用。作者事实上也沒有发现它們用于塑料金属化或其他非导体被鍍件。最近关于銀鍍上鍍銅的专利是用脒的酒石酸盐作为还原剂。

6. 設備和控制

因为化学鍍銅溶液的使用寿命都很短,所以設備并不重要。例如,由于过滤不能延长槽液使用寿命,溶液不能再生,所以設備只是玻璃槽、陶瓷槽或小的聚氯乙烯塑料衬里槽。

因为溶液使用寿命有限,所以最好工作在槽液中装挂得尽可能地相互靠近,以充分利用槽液。要把所有被鍍表面都能为槽液所实际达到作为合理装載的限度,不能使溶液超負荷,否則零件各个面的鍍层厚度就会不均匀。由于溶液使用时有气体产生,在鍍印刷电路板的通孔时,最好把孔軸垂直地放入溶液中,这样便于气体逸出。同时也需要用攪拌来赶跑气泡。

7. 工业上的应用

化学鍍銅溶液是不稳定的,工业配方往往制成两个溶液(或粉末)供应,以便临时混合使用。有些配方是将銅盐配成一种溶液,而将还原剂配成另一种溶液。还有是将銅盐及还原剂配成溶液,但使 pH 值低到不起作用;而另一个溶液則配成含有碱和絡合剂。現时,工业溶液有三种形式:粉状、濃溶液和备用溶液。这些溶液的寿命,主要与使用情况、被鍍零件形式和前处理等有关。然而典型的幅度,是在只使非导体表面变为导体而不加厚鍍层时,每加侖

可处理 5~40 呎²。耗尽的溶液会沉积出一种铜及氧化亚铜粒子的沉淀物，它们会积在槽底或粘在槽边。在配制新溶液时，这些东西必须彻底去除（可用 50% 容量的硝酸洗滌）。

化学鍍金

化学鍍金溶液的发展近年来受到很大重视，同化学鍍铜一样，化学鍍金也是在电子工业最感兴趣的。主要的应用是印刷电路板上的按键和其他接触面、继电器的防腐导电面和接点等。厚度一般不超过 0.001 密尔，但更厚些也能达到。它有良好的导电性，有导弹领域所需的 emissivity 特性，还伴有一种光亮的引人的外观。另一方面，化学鍍金层一般不用在装饰性外观是唯一要求的地方。因此，对于宝石饰物、纪念品、奖品、汽车边饰等，用浸金就行了。

很遗憾，一般把浸金溶液看成化学鍍金槽液。这种工艺很是普遍，也影响到商品材料供应。浸金配方中是不用还原剂的，因而不能达到真正化学鍍金的以下两种特性：(1) 适当的前处理后，可以鍍在非导体上；(2) 鍍层可以达到需要的厚度。虽则如此，许多十分良好的浸金溶液在目前市场上仍被当作化学鍍金槽液在使用。

象化学鍍铜的情况一样，甲醛是良好的还原剂，虽然乙醇和糖也能用得很成功。Wein 在几年前曾综合了各种配方，其中之一作为可以喷射的溶液专利。Wein 建议的配方如下：

1. 氯化金 37.5 克/升
2. 碳酸钠 100 克/升
3. 甲醛 (37% 溶液) 65 毫升/升

这三种溶液是按容量以 1:1:1 混合，在室温时应用。这种槽液的使用寿命很短，所以也象化学鍍铜一样要用足它。当金都沉积上了，溶液就须废弃，并且不能再生。

用有机化学药品做鍍金溶液已经被人们所注意，但含有这类物质的槽液大多与热分解有关，所以不在这里多加讨论。然而必须指出，如果要用有机鍍金溶液在不受高温影响的非导体上鍍金，鍍层是不能鍍得很厚的。Wein 曾引用 C. S. Gibson 关于有机鍍金溶液的资料，一个典型配方是：

- | | |
|---------|-----------|
| 二乙基-溴化金 | 0.8% (重量) |
| 氢氧化钠 | 0.2% |
| 乙醇 | 99.0% |

在化学鍍金方面近年来很少人研究。最近只有

Walton 发表了新的化学鍍金配方：

氰化金钾	28 克/升
柠檬酸或酒石酸	60 克/升
酞酸—钾	25 克/升
钨酸	45 克/升
氢氧化钠	16 克/升
N·N 二乙基甘氨酸 (钠盐)	3.75 克/升
pH	5~6
温度	185~200°F

这种槽液可用于铜和镍合金零件及继电器零件 (a. Kovar) 的鍍金。Walton 指出，在 200°F 时，沉积率是 3 毫克/吋²/时，并且在整个沉积过程中是稳定的。

有些人想沿着化学鍍镍的思路来拟定化学鍍金的配方。这种槽液是用次磷酸钠作还原剂，用柠檬酸盐或酒石酸盐作金的络合剂。这也与化学鍍镍槽液相似，要在高温下使用，而沉积率则随温度的变化是很大的。例如，Swan 和 Gostin 指出，在温度从 196~203°F，即只有 7°F 变化时沉积率增加约 30 倍！在第一小时内，温度从 196°F 提高至 203°F 时，沉积率从 10 提高到 290 个百万分之一。沉积率是随时间减少的，正如普通化学鍍金槽液一样。上述沉积率是指在化学鍍镍层上鍍金。其他不同被鍍件上的沉积率也是不同的。

他们建议的配方是：

氰化金钾	2 克/升
柠檬酸钠	50 克/升
氯化铵	75 克/升
次磷酸钠	10 克/升
pH (用氨调节)	7.0~7.5
温度	198~203°F

化学鍍铁

在今天，化学鍍铁还没有引起工业上很多的重视。由于最近做记忆装置用的导磁性鍍层，铁-镍及铁-钴合金，这才被人们略为重视了些。鍍铁是采用化学还原方法，象化学鍍镍一样用次磷酸盐作还原剂，鍍合金的槽液大部分都是碱性槽液。Eisenberg 建议采用的碱性化学鍍铁槽液如下：

硫酸亚铁	30 克/升
酒石酸钾钠 (或草酸盐 或柠檬酸盐)	25~100 克/升
次磷酸钠	10 克/升
pH	8~10

温度

170~195°F

Eisenberg 还讨论了鍍鉄合金的槽液。

化学鍍鉛

虽然对化学鍍鉛的研究工作已进行了些,但人們对它还不感兴趣。然而硫化鉛膜的沉积則已在工业上应用了多年。在玻璃上,这种膜系用于制造抗閃光的鏡子。也可用于整流器及热电零件,以利用其半导体的性质。硫化鉛膜还有光电性,可用于光电池。所用槽液是碱性的,含有盐和硫脲。常用的盐类是醋酸盐、硝酸盐、酒石酸盐。Wein 介紹过一些配方。

化学鍍鍍

1. 用途

化学鍍鍍是化学鍍中应用最广泛的方法。近十年来,化学鍍鍍的研究发展工作要比其他金属来得多。化学鍍鍍主要工业用途是防腐蚀和防止鍍件污染。因此,化学鍍鍍广泛用于儲放各种腐蚀鋼板的溶液的槽車内部。同时在火箭与導彈、噴气发动机、石油精炼、石油产品容器、核燃料与热交换液容器等方面也可广泛应用。由于多数化学鍍鍍层是磷鍍合金,因而它們有硬度高的特点,这就使化学鍍鍍可用在泵、压缩机或类似机械上以延长使用寿命。其他用途有:鋁上鍍鍍以增加焊接性,銅焊不銹鋼,减少轉动部分的磨耗,防止不銹鋼及鈦合金的应力腐蚀,不同銻合金軸承鋼及鋁合金的接合,粘金屬陶瓷和非导体及半导体的金属噴鍍。

化学鍍鍍比一般电鍍鍍要貴。因此,虽然化学鍍鍍可同时得到光亮性,但对于裝飾性鍍层一般仍不采用。除了上述的用途外,化学鍍鍍还用于为了符合尺寸或获得最大耐腐蚀性而需要厚度均匀的鍍层。化学鍍鍍层不在尖角或边上形成。若使溶液的循环是好的,在凹部、深孔面等处則可得到同外表一样的厚度。

2. 特性

化学鍍鍍层的特性之一是在鍍后必需經過热处理。有时,这种热处理原是为了改进鍍层对被鍍件的附着力——如鋁 350°F 或鈦 1000°F,或为了减少了孔隙度以增加耐腐蚀性。但热处理的主要原因还在于所需硬度和延展性。例如,化学鍍鍍层的維氏硬度原先是 500,在惰性气体中加热到 750~900°F 經 1 小时后,会达到維氏硬度 900 左右,这个数值差不多是最高硬度。再提高加热温度会降低最后硬

度,但能增加延展性。所以,如加热到 1110°F,冷却后的維氏硬度是 700,但延展性显著改善;当加热到 1400°F 后,会降低硬度到原有值。热硬度是低的。最高延展性是:加热到 1400°F 5 小时,很慢地在惰性气体中冷却到 400°F。

多数化学鍍鍍层是鍍磷合金,含磷 5~10%。光亮度与磷含量有关,磷含量增高时就光亮一些。剛沉积出来的化学鍍鍍层是无定形的,呈薄片状结构,这可能由于沉积过程中磷含量的周期变化所致。在热处理后,就产生很細的結晶鍍层,由鍍基质中的磷化鍍(Ni_3P)組成。由于原子量不同,含 6% 磷的鍍层在热处理后会含 Ni_3P 35% 和鍍 65%,这一点在把它看作化学鍍“鍍层”时常被忽略。这种磷含量对电和磁性是有显著影响的,与同增加耐腐蚀性一样,是除了鍍层孔隙度小的关系以外的一种作用。鍍层含磷 8% 以上时是非磁性的,少于 8% 时磁性比电鍍鍍层小。加热到 750°F 經半小时后磁性最大。化学鍍鍍层的导电性比电鍍鍍层小,但加热到 1100°F 时可以达到最大。

化学鍍鍍的文献很多,这里不一一援引,讀者可参閱 ASTM 的“化学鍍鍍論文集”。

大部分化学鍍鍍槽液用次磷酸鈉做为还原剂,有酸性和碱性两种。碱性槽液可鍍出較光亮鍍层,多用于合金鍍层及特殊用途鍍层,但应用不及酸性槽液广泛。主要是因为要保持溶液的正常操作必須不断加入氨,这对工业使用不便。标准酸性槽液的沉积率是 0.2~0.7 密尔/时,鍍层光亮或半光亮,槽液可以再生。采用周期过滤和連續过滤的方法,槽液可长期使用,只需小心防止自然分解。

自然分解是影响化学鍍鍍槽液寿命的唯一缺点。槽液分解呈現出来的第一个现象是有氨气泡和緩而几乎均匀地放出。在恰当的操作条件下,气体只在零件表面上产生。到开始形成过多泡沫时,气体产生才变得剧烈起来,同时有大量黑色沉淀物(极細的鍍磷合金碎屑)出現。Krieg 曾很好地总结了产生自然分解的原因及防止方法。最普遍的原因是:

- (1) 局部过热(如用插入式加热器)。
- (2) 次磷酸盐加得太快。
- (3) 次磷酸盐太多。
- (4) 用氢氧化鈉調节 pH 时(这是一般采用的),但加得太快,未預先溶解。
- (5) 让化学鍍鍍层附着在槽壁和加热管上。
- (6) 当鍍非导体和半导体时有催化剂帶进。