

氣的製造

阴极电位的微量增加而形成的电流流量的增量,由此来推断孔隙中溶液的电阻,再测定镀层厚度与试验溶液的导电率,从而计算出孔隙的横切面积^[3]。此试验的操作范围很狭小,用于厚度很大而足以在孔隙中形成可量度电阻的镀层时尚有价值,但要用于厚度极薄的金镀层,则甚令人怀疑。

后来,发展了一个简单的阳极溶解试验,系用于暴露于孔隙底部的铜底层面积所相应的数值来表示孔隙率。当金在硫酸溶液中作阳极而其电位低于氧的逸出电位时,电流的流量是极少的,但若在同一溶液中以铜作阳极,则阳极电流密度较高。随着电压的增加,电流密度亦趋增大,直至阳极反应产物的生成速率大于其扩散速率为止。此后,阳极电流密度受扩散速率控制,相应地不再取决于其电压大小,直至氧气逸出而将阳极膜破裂。

接着设计了一只简单的试验电池,采用铜作阴极,阴极面积远远超过作为阳极的试样面积。当电池的电压为 0.75 伏而用纯金或厚金镀层的阳极时,电流密度降低至 0 ± 0.05 微安/时²,约过五分钟后趋于稳定。电压在 0.5~0.85 伏的范围内变动时,电流密度的变化不超过 0.2 微安/时²,电压增至 1 伏以上,则电流剧增而氧气逸出。

校 准

为了校准上一试验,先制备一些暴露的铜面积为已知的试样。在直径为 11 密尔的铜丝上镀覆一层 1 密尔厚的金镀层,在各种不同浓度的硫酸中试验时,它们与纯金电极的作用一样。然后,切去这些铜丝的末端,并将其磨光成平面,使暴露的铜面积为 0.000094 吋²。当试验这些电极时,电流随着阳极膜的增厚而逐步下降,并趋于一恒值,十五分钟后,当电压处于 0.5~1.0 伏之间时,复现的读数仅相差正负百分之几。硫酸浓度的影响也曾研究过,极限电流随硫酸浓度的变动并不大,但当硫酸的浓度为 4~5% (容量比) 时,可得到其最大值。

在 5% 硫酸、0.75 伏的条件下进行了十二次试验,十五分钟时电流的平均值为 88 微安。按照相应的‘孔隙’大小来算,试验的电流密度约为 1 微安/时²,若以此关系来推算较小的孔隙,则 1 微安相当于百万分之一平方吋的铜面积。由于金在 0.75 伏时的阳极电流密度约为此值的二十分之一,因而有可能在每平方吋表面上测得千万分之一平方吋数量级的孔隙。至于连电解质也不能渗入其内的极微小孔隙,则无法测定,但如此小的微孔恐亦不致损害镀层

使用性能。

为了测定由各种电解液及不同操作条件下所得镀层的孔隙率,制定了下列方法。试样由铜丝或镀铜的黄铜棒制得,其末端系成圆形,以免截留气泡。经过适当的制备后,把试样浸入镀金电解液中直至预定的高度,镀上所需厚度的金镀层,再经清洗、干燥之后,把试样浸于试验溶液直至离未镀面积处不到 1/2 吋,试验电池是由装有 5% (容量比) 硫酸的 600 毫升烧杯所组成,温度为 25°C,阴极是一块铜片,其面积至少为试样的四倍。利用串联了两个干电池的 2000 欧姆电位计将电池电压控制在 0.75 伏,电压值由电子管伏特计测量,电流值由记录式毫伏计测量,并利用分流器使全部刻度的读数可分别为 100、10、1、0.1 与 0.01 毫安。起始电流很高,约需过五分钟后才达到平衡,所记录的孔隙电流系十五分钟时的电流流量。

基体金属状态的影响

在早期的研究中,由各种类型镀金电解液所镀得的金镀层,其孔隙率是由硝酸蒸汽试验来测定的,这些镀层均镀在铜板上。试验结果表明,由柠檬酸盐电解液所得镀层的孔隙率十分小,此后对已镀金的印刷电路进行的试验亦证实,从同样厚度镀层上存在的孔隙情况来看,柠檬酸金电解液要比氰化金电解液优越。关于基体金属的影响,可由下列事实说明,镀在由轧制铜片组成的样板上的金镀层,要比镀在由电解铜片组成的样板上的同一金镀层更接近于无孔镀层,后者通常需要加倍厚度的金镀层才能得到同一等级的孔隙率。通过这些试验也可明了,高电流密度下镀得的样板是较差的。

应用新试验法进行初步研究的结果就证实了先前的论断,即基体金属的表面条件显著地影响金镀层的孔隙率。试样系由工业用铜丝所组成,经过去油、光亮性的酸浸渍之后,采用 30~100 柠檬酸金电解液 (30 克/升氰化金钠, 100 克/升柠檬酸二铵) 镀上 0.025~0.2 密尔厚的金镀层。这种试样的孔隙试验结果如表 2 的第一列所示。孔隙试验后,将金镀层在浓硫酸中进行阳极化剥离,铜丝表面的小孔表明孔隙的位置,这些小孔系沿着铜丝的纵轴直线分布,从而表明孔隙的由来是与基体金属上的纵向伤痕或冷疤有关。若应用化学磨光法 (见附录) 去除铜丝的表面层,则即暴露出无数纵向的疵瑕。为了消除放大十二倍后也不能觉察的一切疵瑕,铜的表面必须磨去 2 密尔。这样处理过的铜丝,在与上一

表2 表面准备对孔隙率的影响, 孔隙率
电流密度 (微安/时²)

金鍍层厚度 (密尔)	銅 絲	銅絲(磨光)	黃 銅 棒 (标准)
0.2	2.3	—	—
0.1	22	—	0.3
0.05	218	4.4	1.0
0.025	4160	7.2	3.1

試驗相同的电解液中鍍上 0.05 和 0.025 密尔厚的金鍍层后的試驗結果如表 2 的第二列所示。由此可見, 基体金属表面准备的影响甚为显著, 这也証实了其他学者的研究結果^[4~6]。有一种在严格控制的条件下制得的特級銅絲, 經上述鍍金后所呈現的孔隙率(0.05 密尔厚的鍍金层的孔隙率电流密度为 8.6 微安/时²) 要比原先的銅絲为低, 但不及磨光的銅絲。可是, 要把它伸长就必然会损伤表面, 故难以进行机械处理来改善它的表面性质。另又制备了更适宜于在車床上旋轉磨光的黃銅棒, 經鍍覆厚銅鍍层后重又磨光、鍍金而进行試驗。此种类型的試样在上一試驗中的結果列于表 2 的第三列, 孔隙率明显地有进一步的降低。因此, 在此后的研究中仍选用这种类型的試样。

黃銅試样系长 4 吋、直徑为 1/8 吋的圓形黃銅棒, 其末端为半圓形。先經化学磨光去除刀痕后, 鍍覆約 0.5 密尔厚的酸性銅, 重又拋光, 并放大十二倍檢查疵瑕。若已觀察不到任何疵瑕, 則把試样装上挂具, 进行阴极清洗、光亮性酸浸漬、鍍金至所需厚度, 水洗、醇洗、干燥。所用各种电解液的阴极效率均須測定, 再相应地調节电鍍時間以鍍得所需厚度。

电流密度的影响

曾經在 60°C 的 30~100 檸檬酸盐电解液中測定了电流密度对孔隙率的影响, 其結果如表 3 所示。由此可見, 1 安/呎² 和 2 安/呎² 的电流密度下所得鍍层之間的差异极小, 同时, 証实了早期研究的論

表3 电流密度对孔隙率的影响, 孔隙率
电流密度 (微安/时²)

金鍍层厚度 (密尔)	电流密度 (安/呎 ²)			
	1	2	4	8
0.1	0	0	0.8	2.0
0.2	1.4	1.5	2.0	4.0
0.025	3.5	2.7	3.3	39.0

断, 即在較高电流密度下所得鍍层是較差的。表中数据系五次以上反复測定結果的平均值。

在此試驗发展至本阶段时, 經過不断的技术改进, 在此电解液中于 60°C、1 安/呎² 的条件下已能鍍得 0.025 密尔厚的无孔鍍层。

氰化物电解液与檸檬酸盐电解液的比較

在上述研究中可观察到, 大多数試样的质量改进均由于經過了慎密的前处理, 令人想到先前发现的存在于檸檬酸盐电解液与氰化物电解液之間的一切差异能否均归因于表面性质的不同。因此, 把已慎密前处理过的試样在下列組成的氰化物鍍金电解液中鍍金:

KAu(CN) ₂	30 克/升
KCN	50 克/升
KOH	5 克/升

由于最适合于氰化物电解液的操作条件尚未确定, 此电解液就采用与檸檬酸盐电解液相同的操作条件: 60°C、1 安/呎²。試驗結果如表 4 所示。与同样厚度的檸檬酸金鍍层相比, 氰化金鍍层的孔隙率要高得多, 厚度为百万分之六吋的檸檬酸金鍍层的孔隙, 要比厚度为百万分之五十吋的氰化金鍍层更少。

表4 氰化物电解液与檸檬酸盐电解液的比較, 孔隙率电流密度 (微安/时²)

金鍍层 (密尔)	檸檬酸盐 (30~100)	氰化物
0.1	—	0
0.05	0	2.7
0.025	0	7.00
0.012	0.4	6300
0.006	0.6	0
0.003	6.7	0

檸檬酸盐电解液組成的影响

下面是研究檸檬酸盐电解液組成的影响。試驗电解液的操作条件为: 温度 60°C、电流密度 1 安/呎²、pH 值均調节至 5.1~5.2。所制备的一系列电解液中, 氰化金鈉的含量变化为 30~3.75 克/升, 檸檬酸鈉的含量变化为 100~6.25 克/升。虽則在 60°C 时可采用較高金含量的电解液, 但出于經濟方面的考虑, 氰化金鈉的最高限量为 30 克/升。

在每种电解液中須反复进行五次試驗后才确定各种厚度下的孔隙率变化。在每次試驗前, 先从增

重来推算阴极效率，再按照鍍厚金的标准鍍覆一层約百万分之一百吋厚的金鍍层。接着，校正孔隙試驗電池時也用此标准，以確定鍍层組織對零孔隙電流的影响，这种影响在逐次試驗中可能都不相同。在其後測得的各种类型電解液的讀数中則須減去零孔隙電流值。試驗結果并未观察到鍍层組織有显著的影响，零電流在任何情况中不超过 0.3 微安。

鍍层厚度为百万分之六吋或更大時，具有良好的复現性，且孔隙電流达到穩定值。鍍层厚度为百万分之三吋，則开始时孔隙電流下降，若干分鐘後再迅速上升，这表明了金鍍层的損坏与孔隙的增大，以致容許有更多的電流通过。在这些試驗实例中，記錄的数值均是最低值的平均数。試驗電解液的組成及其試驗結果如表 5 所示。

表 5 電解液組成的影响，孔隙
電流密度 (微安/吋²)

檸檬酸鉍 克/升	氰化金鈉				金鍍层 厚度 密 尔
	30 克/升	15 克/升	7.5 克/升	3.75 克/升	
100	6.7	10.0	—	—	0.003
	0.6	0.2	—	—	0.006
	0.2	0.0	—	—	0.012
	0.0	—	—	—	0.025
50	4.8	2.0	6.3	—	0.003
	0.1	0.3	0.2	—	0.006
	0.1	0.0	0.4	—	0.012
	0.0	—	—	—	0.025
25	3.7	1.5	—	—	0.003
	0.3	0.1	32.0	—	0.006
	0.0	0.1	0.1	—	0.012
	—	—	0.1	128	0.025
12.5	17.0	244	—	—	0.003
	0.4	0.4	4.2	—	0.006
	0.0	0.0	1.3	118	0.012
	—	—	—	5.7	0.025
6.25	1.2	6.0	—	—	0.003
	0.7	2.9	4.3	—	0.006
	0.1	0.7	0.8	—	0.012
	—	—	0.0	50	0.025

在表 5 中，每一項自左至右的数值表示檸檬酸盐的濃度不变而金含量減半的情况。每一列自上至下的数值表示金含量不变而檸檬酸盐濃度減半的情况。从左上角斜向至下右角的数值表示電解液均含

有相同比例的金与檸檬酸盐的情况，从而显示了一个給定濃度的初始電解液的稀釋效应。

試驗結果表明，在 30 克/升鍍金電解液中的各种檸檬酸盐濃度下以及在 15 克/升鍍金電解液中的檸檬酸盐濃度不低于 12.5~25 克/升時，均可鍍得 0.00000625 吋及更厚的优良无孔鍍层。在金含量較低的電解液中所得鍍层的孔隙很多，尤其是在金含量在試驗中为最低的電解液中。

檸檬酸盐的濃度显然并无重大影响，但檸檬酸盐含量較高的電解液具有較好的電導率与緩冲作用，因此，在上述操作条件下最合适的電解液宜由 15~30 克/升氰化金鈉 (或含有当量值的其他金化物) 与 25~50 克/升的檸檬酸二鉍反应而成。電流密度較高時，金含量愈大愈好，不过这些因素没有被研究过。应用不溶性阳极而以补充氰化金鈉的方法来維持沉积時，可采用較高的檸檬酸盐含量，或者，在加入前，金附加物先与檸檬酸盐或檸檬酸反应。

討 論

凭借过去应用其他的鍍金電解液在他种基体上的電鍍經驗不难理解，薄金鍍层存在孔隙，但若試样表面經過慎密的前处理，且采用檸檬酸金電解液則对孔隙率降低有异常的效果。当鍍层厚度仅为 0.00000625 吋時，孔隙電流低于 1 微安。假定既定的銅的极限電流密度可以应用的話，則此数值表示基体金属的覆盖面积已达 99.9999%。即使考虑到有一定数量級的誤差，此結果仍然是惊人的。

核晶过程与初步覆盖显然是十分迅速的，只留下极少的孔隙，若此快速的覆盖速度能持續下去，則 0.0000025 吋厚的一切鍍层都应是无孔的，但事实上在初步覆盖后，覆盖速度明显地突然下降。就較劣的鍍层 (包括从氰化物電解液中鍍得的) 而言，在初步覆盖阶段后，孔隙率随着鍍层增厚而降低的速度相应減慢。虽然檸檬酸盐電解液随着使用而有所改进，而氰化物電解液却没有，从孔隙率的角度来看，后来沉积的鍍层比初始沉积的鍍层为差。

用于这些試驗中的較薄鍍层对物理損伤是极端敏感的，鍍后必須十分小心地处置。最輕度的摩擦会导致孔隙率的剧增，因此在工业上并无用处。既然金鍍层极易損坏而基体金属的准备又十分严格，在工业上并不适宜采用此試驗来鉴定薄鍍层。然而，作为鉴别電解液能力的實驗室工具却十分适宜。此試驗也可用以試驗工业上的較厚鍍层，但必須明确，其結果系表明電解液能力、基体金属状况及鍍后

处理的混合影响。此外,必須完全遮蔽挂具的痕迹,否則将成为严重的問題。

結 論

一种新的鍍金电解液已研究成功,系由氰化金鈉与檸檬酸或檸檬酸銨反应而成,它能在銅基体上鍍得特殊的无孔金鍍层,其外观与氰化金鍍层相象。在所推荐的操作条件下,阴极效率可达100% (亚金形式),鍍层的孔隙率要比从氰化物电解液中所得同样厚度鍍层的孔隙率显著降低。

为了研究金鍍层的孔隙性质,又发展了一种新的試驗方法。此法能用来鉴定銅基体上金鍍层的极小数量級的孔隙,所涉及的原則可推广至其他系統的孔隙率試驗。

采用該試驗对工业用銅表面上的金鍍层进行鉴定的結果表明,基体金属性质对孔隙率有决定性的重大影响。只要制得一个既光滑又无伤痕、无应力的銅表面后,就可証实在此电解液中能鍍得无孔隙的极薄鍍层。

最后,应用上述慎密的前处理方法及孔隙率試驗,明确了电解液組成对鍍层孔隙率的影响,并确定了在限定的操作条件下最适宜的电解液組成范围。

附录:銅試样的化学磨光法

把試样放在車床上轉动,应用已飽浸氯化銅溶液的毛毡进行磨光。采用的溶液系飽和氯化銅水溶液,銅表面与之反应即生成氯化亚銅的不溶性薄膜。此薄膜經摩擦而去除,由此来控制銅表面的剝除。磨光后,在盐酸中浸漬去除剩余的氯化亚銅薄膜。

此过程并不会使金属表面发生机械扭变,且不致存留原有的疵瑕。

参 考 文 献

- [1] Rinker, E. G., and R. Duva, U. S. Patent 2,905,601.
- [2] Shome, S. G., and U. R. Evans, J. Electrodepositors Tech. Soc. **27**, 45 (1951).
- [3] Clarke, M., and S. C. Britton, Trans. Inst. Met. Finishing **36**, 58(1958~59).
- [4] Parker, E. A., Plating **45**, 631 (1958).
- [5] Faust, C. L., and J. G. Beach, Plating **43**, 1134 (1956).
- [6] Faust, C. L., Metal Progress **71**, No. 5, 101 (1957).

錢永德譯自《47 th Annual Tech. Proc. AES》
(1960)78~82 李鴻年校

化 学 镀 金

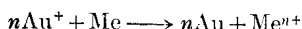
〔日本〕 秦 卓也 花田武明

引 言

近年来,化学镀取得了惊人的发展,现今,凡是能够电镀的金属几乎也均能采用化学镀。其中以非导体上镀镍和镀铜的应用最广,随着科学仪器的发展,及其制品的小型化、复杂化,对镀覆金之类贵金属的要求已迅速提高。迄今报道的化学镀金,就其沉积机理来分,大致有下列两种:

- (1) 置换镀(浸渍镀)
- (2) 还原镀(无电解镀)

所谓置换镀,乃是利用所镀金属和被镀金属之间的电位差(离子化倾向),使在被镀金属表面上发生置换反应,从而析出所镀金属的方法。



所谓还原镀,则与镀镍、镀铜一样,乃是在镀液中添加还原剂,使金离子化学还原进行镀覆的方法。此法以往应用银镜反应原理而用于玻璃上镀覆^[1]。最近,发表了以次磷酸^[2]、N-N 乙基甘氨酸^[3]为还原剂的溶液,但看来均无显著效果。不论置换形或还原形,其沉积速率均不高,镀层厚度的界限也有待提高。

为了克服上述缺点,我们在置换形溶液中添加活性金属离子,试验具有新机理的所谓双置换形溶液,结果,成功地提高了沉积速率和镀层厚度。

试剂、试样及试验方法

1. 试剂

镀液是由(所镀金属)金属盐、络合剂、pH 缓冲剂以及活性金属离子组成。本项试验采用如下试剂:

金盐——氰金酸钾、氰金酸

络合剂——EDTA(乙二胺四醋酸)、柠檬酸、乳酸

pH 缓冲剂——氯化铵-氨、磷酸-磷酸钠

活性金属离子——锌、钴、镍、铜等金属离子

2. 试样

本项试验以镍板作为镀金的基体。

如下所述,此镍板并非高纯度镍,而含有微量的硅、镁等杂质,可以认为,在下述的双置换形镀液中,这些杂质对沉积核的生成起着重要的作用。

此等数量的杂质元素,通常是在金属锭熔融时作为脱氧剂加入的。金属镍中的杂质含量各为: Mg 0.05、Mn 0.05、Al 0.03、Si 0.037、Fe 0.01、C 0.05%。基体的大小为 20×10×0.1 毫米。

3. 试验方法

在本项试验中,首先分别研究了络合剂浓度的影响,以及镀液 pH 值、温度的影响,然后,在这些条件下,添加各种活性金属离子,探讨其沉积速率、沉积特性以及光泽与附着力等问题。

试验结果

1. 络合剂浓度

图 1 表明了络合剂柠檬酸铵的浓度变化对沉积速率的影响。由图可知,络合剂的浓度愈高,则愈

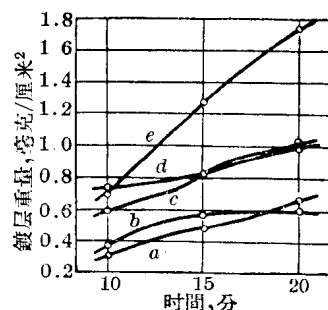


图 1 络合剂浓度对沉积速率的影响

溶液组成:

KAu(CN) ₂	5 克/升
(NH ₃) ₂ CO	25 克/升
NH ₄ Cl	20 克/升
(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	变化
pH 值	9~9.5
基体金属	镍
a—柠檬酸铵	5 克/升
b—柠檬酸铵	10 克/升
c—柠檬酸铵	20 克/升
d—柠檬酸铵	40 克/升
e—柠檬酸铵	60 克/升

有利。

在图1曲线e的情况下,沉积20分钟,沉积速率尚未降低,若沉积40~50分钟,则其速率几乎为零,在这种组成的镀液中,不能镀得较厚的镀层。

2. pH 值

图2表示pH值的影响。由此可见,应用氰金酸的镀液,其pH值具有相当广阔的容许范围(约5~9),若酸性偏高,由于氰金酸分解而逸出氰气,因此以中性至弱碱性(7~9)最为理想。在此镀液中添加活性金属离子后,其pH值也具有同样的容许范围,但其中一部分溶液的沉积速度视pH值而变化极大,因此,论及添加金属的种类时,首先也应研究pH值的影响。

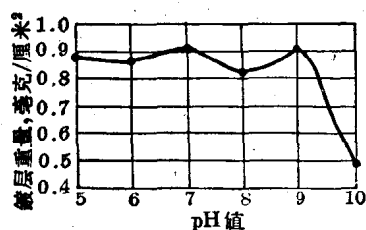


图2 pH值对沉积速率的影响

溶液组成:

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5克/升
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20克/升
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	25克/升
NH_4Cl	3克/升
基体金属	镍
95°C	

3. 温度

图3表明了温度的影响。由图可以确定,镀液的温度愈高愈好,希望超过95°C。

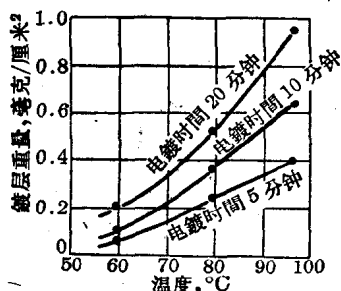


图3 温度对沉积速率的影响

溶液组成:

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5克/升
EDTA	25克/升
$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20克/升
NH_4Cl	20克/升
pH	9.0

4. 添加活性金属离子的溶液的沉积速率

(1) 锌离子

下面拟讨论在上述条件下添加锌离子后将对沉积速率产生怎样的影响。其结果如图4所示。曲线A代表不添加锌离子时的沉积速率,在此溶液中加入氯化锌15克/升和EDTA 30克/升时,则如曲线B所示,并不加快沉积速率。若添加氯化镍和乳酸钠,如曲线C所示,加速了比曲线B为快的沉积速率。总之,添加锌离子对沉积速率的加速作用较小。

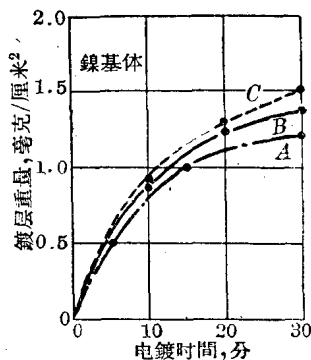


图4 添加锌离子后沉积速率的变化

A:

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5克/升
EDTA	50克/升
NH_4Cl	30克/升
pH	9.0

B:

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5克/升
ZnCl_2	15克/升*
EDTA	80克/升
NH_4Cl	30克/升
pH	8.0

C:

$\text{KAu}(\text{CN})_2$	5克/升
EDTA	30克/升
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$	20毫升/升
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15克/升
ZnCl_2	15克/升
pH	6.02

(2) 钴离子

图5是研究添加钴离子的效果。曲线A代表不添加钴离子时溶液的沉积速率,在此溶液中添加氯化钴15克/升、使pH值为9.1的沉积速率如曲线B所示,与基本溶液的无甚变化,若将B组成溶液的pH值自9调节至6.5时,则如曲线C所示,沉积速率竟比基本溶液增加一倍左右。同时,并不象基本溶液那样沉积至40~50分钟时就停止,而可进行

* 原文为5克/升,恐系15克/升误。——译者注

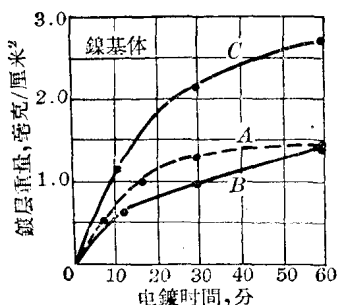


图5 添加钴离子后沉积速率的变化

A:

KAu(CN) ₂	5克/升
EDTA·2Na	50克/升
NH ₄ Cl	30克/升
pH	9.0

B:

KAu(CN) ₂	5克/升
EDTA·2Na	50克/升
NH ₄ Cl	30克/升
CoCl ₂ ·6H ₂ O	15克/升
pH	9.1

C: 将B组成的pH值调节至6.5

60分钟以上。因而有可能镀得较厚的镀层。

(3) 镍离子

图6是研究添加镍离子的效果。曲线A代表不添加镍离子时溶液的沉积速率。在此基本溶液中添加氯化镍5克/升后,沉积速率比基本溶液增加一倍

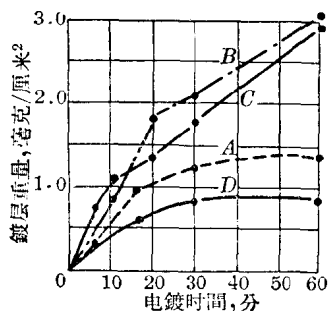


图6 添加镍离子后沉积速率的变化

溶液组成:

KAu(CN) ₂	5克/升
NH ₄ Cl	30克/升
EDTA	50克/升
NiCl ₂ ·6H ₂ O	变化
pH	9.0
A: NiCl ₂ ·6H ₂ O	0克/升
B: NiCl ₂ ·6H ₂ O	5克/升
C: NiCl ₂ ·6H ₂ O	15克/升
D: NiCl ₂ ·6H ₂ O	30克/升

以上,如曲线B所示,若是添加氯化镍15克/升,则如曲线C所示,虽其速度略有降低,却显示了有相当的加速作用。但是,氯化镍添加至30克/升时,其沉积速率反而低于基本溶液,如曲线D所示。此外,经实验证实,铜离子也具有与钴离子同等程度的加速作用。

添加活性金属离子后,镀层的光泽性与结合力均有改善,若将沉积物进行光谱分析,其中含有的活性金属为 $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$ 时,可视为纯金。

若把此加速作用看作是电化学的局部电池作用之故,则可认为,电负性在钴、镍附近的金属(Fe、Co、Ni、Sn)最能加速沉积速率。

上述观察结果可归纳如下。由图4~6可明了,通常不添加活性金属离子的单纯置换形溶液(图4~6的曲线A),不仅沉积速度慢,而且沉积至30~40分钟时就停止进行,不能镀得较厚的镀层。但在上述溶液中添加少量的镍、钴、铜等离子后,其显著的特点是,不仅沉积速度增加一倍,而且在开始沉积后的20~60分钟内的沉积速度相等,有可能镀得较厚的镀层。此外,光泽性也因添加活性金属离子有所改善,结合力也良好,沉积物为不含有活性金属的纯金。

添加活性金属离子加速沉积速率的机理

关于此种镀液的作用机理,可从镀层的均镀能力,极化特性以及浸渍时的电极电位之测定中可得出基本的结论,兹分别论述于下。

1. 镀层的均匀沉积性(均镀能力)

若对镍套管(内径0.5~1.00毫米,长27毫米)内表面之类的细管内孔镀金,在短时间(0.5~3分钟)添加镍离子的镀液只需30秒钟,即可在薄壁内表面镀得全面均匀的镀层,但在不添加镍离子的镀液中,3分钟后套管的一侧已有沉积,然另一侧附近却纹丝不动,5分钟以后方才开始全面的均匀的沉积。

这个结果说明了,在不添加镍离子的溶液中,仅被镀基体金属上存在机械应力处及金相组织不均匀处的基体金属本身具有很大电动势的局部电池,生成了化学镀金的初次沉积核,此种金的沉积核与基体金属构成的局部电池产生二次沉积,使沉积面积扩展,所以,在短暂的沉积时间内,有可能发生上述的迟缓的沉积部分。与此相反,在添加镍离子的溶液中,存在于基体金属表面的无数局部电池的电动势虽不很大,却起金的初次沉积核作用,因而在短时

間內,整个基体金属表面上即可鍍得均匀的鍍层。

2. 溶液的电化学特性

上述两种溶液分别采用了已鍍金(鍍层重量为10毫克/厘米²)的镍板为极板,然后,分别测定該溶液的极化特性,其結果如图7所示。

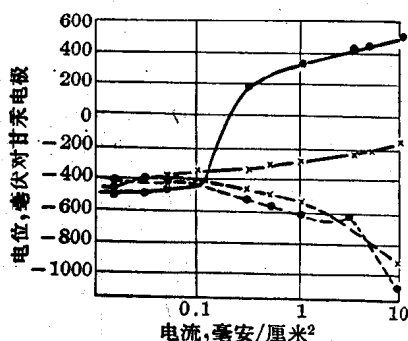


图7 溶液中鍍金板的极化特性

— 阳极极化
- - - 阴极极化
● 不添加镍离子
× 添加镍离子
极板: 鍍金

在保持一定电流的1~3分钟內,使电位已获得稳定时开始讀取电位值,随着电流的增强,自动記錄了电位值。

从这个結果来看,阴极极化部分,不論镍离子添加与否,均显示出相同的特性,阳极极化部分,在不添加镍离子的溶液中0.1毫安/厘米²处呈现极限电流,且濃差极化大,与此相反,在添加镍离子的溶液中,电流高达10毫安/厘米²时也并不出現极限电流,且濃差极化很小。

可以认为,在添加镍离子的溶液中,镍在金沉积面和整个基体表面上吸附而析出,成为該部分局部电池的阴极,其周圍則成阳极,因此,就整个基体表面而言,生成的局部电池的阳极面积积极大,致使整个阳极极化减小。

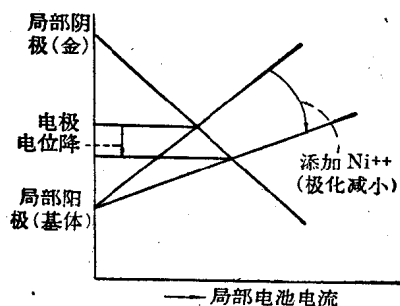


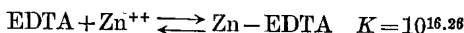
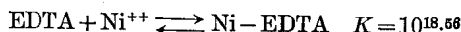
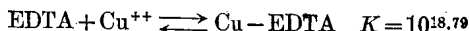
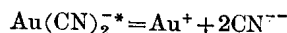
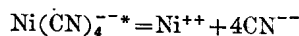
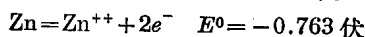
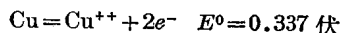
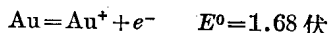
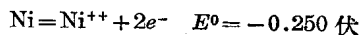
图8 电极电位的示意图

以此观点来考虑試样表面的电极电位如图8所示。也就是說,添加镍离子后几乎并不改变局部电池的阴极极化,局部电池的阳极极化却减小,因此,試样的电极电位必然降低。

測定鍍液中試样的电极电位的測定結果如图9。此图表明,镍板在沉积前先在常温下(20~25°C)浸于溶液,并使沉积过程中保持恒定温度(90°C),再分别测定其电位。由結果表明,沉积前和沉积过程中的电位均随着镍离子的添加而降低。

3. 討論

根据上述試驗結果,若在置換形鍍液中添加镍、钴离子就可加快沉积速率,沉积特性改善的机理討論如下。首先查得镍、金、銅、鋅的氧化还原电位、离解常数以及生成常数为下列各值。



被鍍試样浸漬于鍍液中时,在不添加活性金属离子的普通置換形溶液中,試样表面最初生成的沉积核的数量少,但在添加活性金属离子(下面以镍离子为例)的溶液中,镍离子同氰基和EDTA的絡盐比金离子与之生成的絡盐的离解常数为大,因此,镍离子首先被基体表面吸附,其中一部分与在电化上比基体金属中含有的杂质镍更賤的金属发生置換反应,生成镍核析出,此析出的活性镍与金离子再发生置換反应(双置換),金随即析出,致在基体表面上生成无数的金属金核。同时,在不添加镍离子的溶液中,由于起始作为沉积核的具有较高电动势的局部电池少,因此沉积速率慢,而在添加镍离子的溶液中,沉积核多,沉积速率势必增快。繼續沉积,乃是沉积核逐渐成长进行的过程,在不添加的溶液中,沉积至一定程度时,由于被鍍表面已被金覆盖,沉积速率降低,一旦整个表面全部被金覆盖时,則局部电池不复存在而沉积停止(图4、5、6的曲綫4)。此过

* 原文为 $\text{Ni}(\text{Cu})_4^{--}$ 、 $\text{Au}(\text{Cu})_2^{--}$, 恐系印誤——譯者注

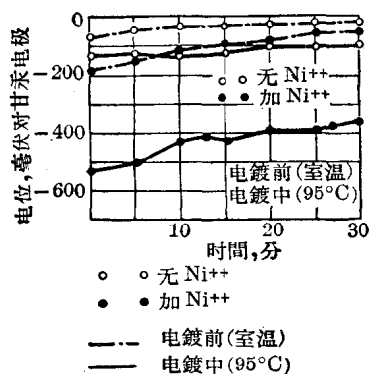


图9 表面电位的时间变化

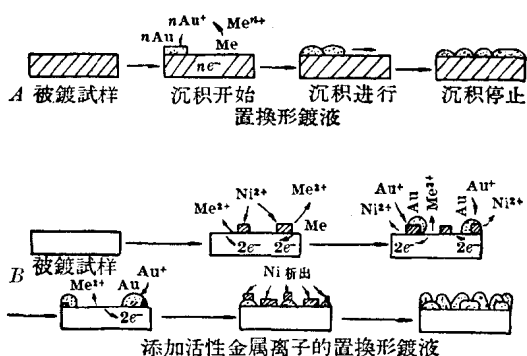


图10 沉积机理的示意图

程的示意如图10的A所示。

另一方面,在已添加镍离子的溶液中,镍一經吸附或析出,即将如上述及的那样与基体金属面或沉积的金发生局部电池反应,再次溶解于镀液中而不

残留于沉积层内。这个观点在沉积层进行光谱分析后得到了证实,测得的镍含量仅为 $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$ 。由于上述过程的反复进行,即使被镀表面全部被金覆盖,镍离子也仍然能再次被金吸附而发生上述反应,絕不会如不添加镍离子的溶液那样停止沉积,因此,有可能进一步得到較厚的镀层(图6的曲线B、C)。此过程的示意图如图10的B所示。

結 語

本項实验述明了过去应用的单置换形溶液中添加镍、钴、銅等离子后,使沉积速率提高到一倍以上,同时,又发展了可能获得較厚镀层的具有新机理的镀液,即所謂双置换形溶液。通过各种試驗已基本明确了此种镀液的沉积机理。

参 考 文 献

- [1] 中西健治, 硝子加工法, p. 77 (昭和18年, 日本出版配給)。
- [2] S. D. Swan, Metal Finishing, 59, Apr., 52 (1961)。
- [3] R. F. Walton, J. Electrochem. Soc. 108, 767 (1961)。
- [4] W. M. Latimer, Oxidation Potentials (1952, Prentice-Hall Inc.)。
- [5] G. Anderegg, & S. E. Rasmussen, Stability Constants Part I (1956, The Chemical Society, London)。

錢永德譯自《金属表面技術》Vol. 13, No.

12 (1962) 管 兵校

电鍍厚金层的氰化物电解液

[美国] R. Seegmiller J. K. Gore

引言

在核子反应器中,需要一种能鍍取光滑而无孔隙的厚金层的电解液,以防止零件的腐蚀。由工业上常用的鍍金溶液中所获得的厚金层,其晶粒粗糙而多孔。由新近研究成功的光亮鍍金溶液中所获得的沉积层,虽然令人满意,但是还不适宜于鍍取厚度为2~5密尔范围内的鍍层。为此必需寻求一种新型的电解液,以期满足这种要求。

土耳其紅油电解液^[1]

当溶液中含有少量土耳其紅油(即磺化蓖麻油)与较高含量的游离氰化物时,就能够快速地获得一种光滑而无孔隙的沉积层。电解液最好含有 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 30克/升、 KCN 70克/升和土耳其紅油 0.5毫升/升,电流密度控制在4~10安/呎²,温度为60~65°C,以純金或不銹鋼为阳极。

沉积层的质量

外观 由上述新型的电解液所获得的鍍层,为光亮乃至半光亮的,具有淡紅色的金黄色澤。如果鍍件的外形具有凹孔,在高电流密度部位与低电流密度部位之間,会形成一条分界色綫,电流密度較低的部位常呈現淡淡的純黃色澤。采用这种溶液当沉积层厚度到达5密尔时仍很光滑,到达20~30密尔时方才出現輕微的粗糙。图1表示厚度到达30密尔时的外观情形。

硬度 由标准的土耳其紅油电解液中所获得的沉积层,其硬度值大約为130 DPH,但由一般工业上常用的电解液中所获得的鍍层,其硬度值大約只有60 DPH。

延展性 鍍层与鍍自一般工业上常用电解液的鍍层相比較,其脆性較大,但其延展性則較市售光亮性金沉积层为好。厚度为1密尔的鍍层可經過一次的180°弯曲而沒有断裂。然而当电流密度采用上限而温度采用下限时进行电鍍,其沉积层具有最大的脆性。

应力 沉积层的应力不大,剥离下来的鍍层不大会有卷曲傾向,但不会自发地自基体金属上脱离下来。

孔隙 在具有良好表面的基体金属上电鍍1密尔厚度的鍍层,就絕无孔隙。銅或鋼的样片电鍍1密尔后;可在濃 HNO_3 和 HCl 中沸騰数日而沒有任何重量的损失。对于厚度为0.15密尔的試样进行孔隙率测定时,发现自土耳其紅油电解液中所得沉

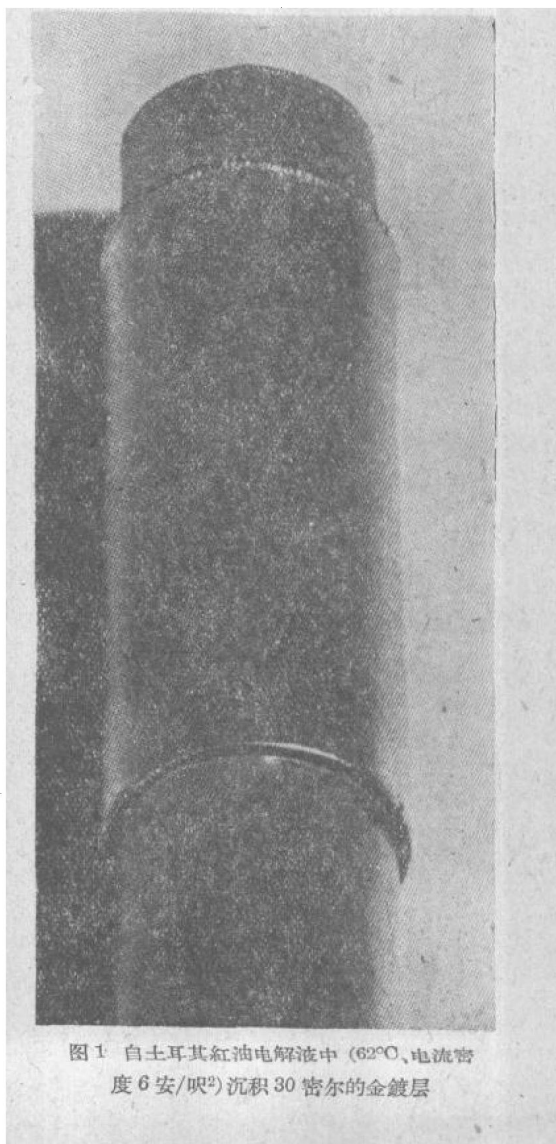


图1 自土耳其紅油电解液中(62°C、电流密度6安/呎²)沉积30密尔的金鍍层

积层的孔隙,比自其他四种电解液中所获得的来得少。这四种电解液包括由 R. A. Ehrhardt 提出的柠檬酸盐电解液^[2]、苏联的含钴电解液^[3]、一般工业上常用的镀金液 (Au 10 克/升, KCN 33 克/升) 与市售的光亮性镀金溶液。

把大小为 1 平方吋的铜片试样,先镀一层薄银,然后电镀金 0.15 密尔,放置在含有 2% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液^[4]的气氛中,以显露孔隙,为时六小时。用双筒显微镜放大 9 倍进行宏观检查。对于每一种电解液的试样共检查 10 块,然后取其平均值,其每平方吋上所留有的孔隙数见表 1 所示。

表 1 0.15 密尔沉积层的孔隙率

电 解 液 类 型	孔隙率(点数/吋 ²)
土耳其红油电解液	5
含钴电解液	11
柠檬酸盐电解液	15
工业常用电解液	33
市售光亮镀金电解液	37

采用同样方法,对厚度为 0.05 密尔的镀层进行了试验,也获得了同样的试验结论。虽然前三种电解液,当镀层厚度为 0.05 密尔时,其孔隙率没有很大的差别。

改变溶液成分与操作条件的影响

金浓度 溶液中金含量的上限没有严格的要求,只是当浓度超过 25 克/升,在冷却时会结晶析出。当含量低于 15 克/升而又升高电流密度时会使镀层镀焦。金含量大于 20 克/升时,可以满意地获得每小时沉积 1 密尔的沉积速率。

氰化物浓度 提高 KCN 的浓度会增加沉积层的光泽与脆性,含量降低时则产生粗糙的暗色镀层。50~90 克/升是令人满意的范围,一般掌握在 70 克/升时最为理想。

土耳其红油浓度 这一产品的规格尚未严格规定,而且不同商标的产品其成分微有高低。根据研究,0.5~2 毫升/升的范围是令人满意的,其中 0.5 毫升/升的含量可以获得最为理想的结果。含量降低时会使镀层产生斑点,含量过高时会使镀层的色泽趋黄,结晶也较粗。

碳酸盐浓度 浓度超过 20 克/升(以 K_2CO_3 形式计算)会使镀层粗糙,色泽不佳。含量较低时看起来既不有害也不有利。

电流密度 在较高的电流密度下所获得的沉积

层光亮但略有脆性,低于 4 安/吋² 时会产生微亮而淡黄的镀层。在多数情况下,6 安/吋² (1 密尔/小时)是最为理想的操作条件。

温度 降低温度使沉积层光亮但更具脆性,温度高时会产生黑色、黯暗与粗糙的沉积层。可以控制在 55~70°C 范围内,其中 60~65°C 最好。

溶液的特性

均镀能力 为了测定溶液是否宜于镀覆复杂形状的镀件,采用一种简单的测定均镀能力的方法,用以研究溶液中电流分布的实际情况。

试验时把一段长为 1 吋,半径为 1/2 吋的薄壁不锈钢管作为阴极,阳极放在离开管口 4 吋的两面,沉积一个适当的时间后,分别剥离管内与管外的镀层,然后测量沉积在管内与管外的金属重量之比,并对内管微量的面积差进行校正,以百分数表示出几种电解液的均镀能力数值,并列于表 2。

表 2 几种电解液的均镀能力

类 型	均镀能力, %
土耳其红油电解液	74.3
市售光亮镀金电解液	61.2
柠檬酸盐电解液	55.2
工业常用电解液	33.0
酸性镀铜	27.0
瓦特型镀镍电解液(低 pH)	18.9

从这一试验结果可以看出,土耳其红油电解液具有较高的均镀能力,这一结果并已经在反应器零件的生产中得到了证实。如果把泵推进器(其中心轴部分面积是几乎被屏蔽了的)用含有土耳其红油的电解液沉积平均厚度为 3 密尔的镀层,然后测定其孔隙率,只发现很少的几个孔隙,其分布也没有规律。

如果把镀层褪除,再用一般工业中常用的电解液进行电镀时,则可以发现在被屏蔽的部位上布满很多的孔隙。

图 2 是 1/2 吋-13 牙螺丝的剖面图,分别自工业上常用的、柠檬酸盐的与土耳其红油电解液中镀取厚度为 10 密尔的金镀层①,所有沉积层均在电流密度为 6 安/吋² 的条件下进行电镀。工业上常用的配方 (Au 10 克/升, KCN 30 克/升) 是在温度为 85°C 并在没有搅拌的情况下操作的。柠檬酸盐电解液含

① 图中 2a、c 的镀层是把螺丝溶解后脱出,因之在镀层的两面呈现亮色的镍层

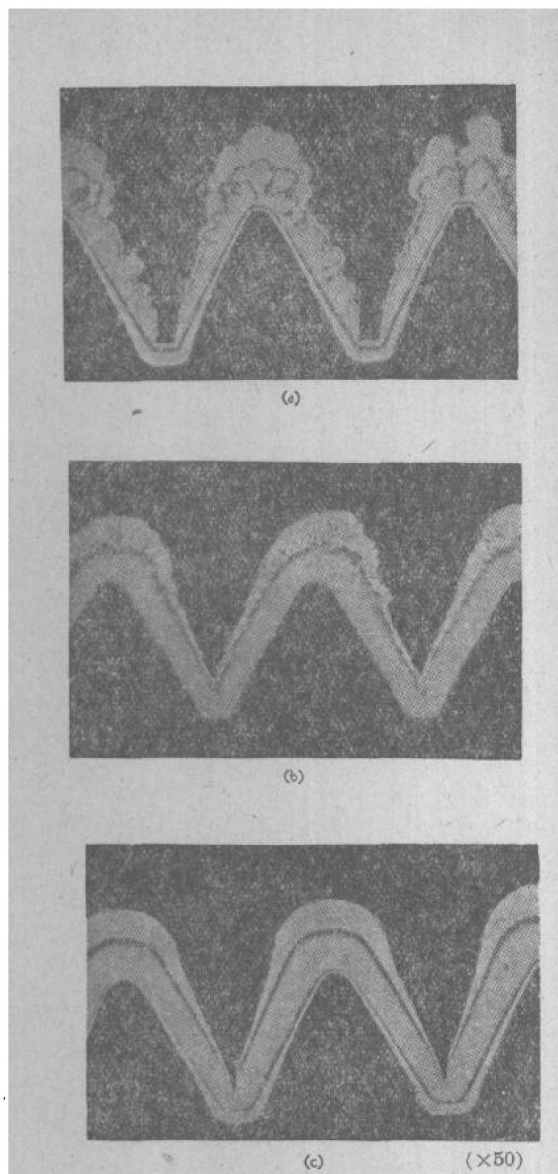


图2 厚度为10密尔的1/2吋13牙螺絲的剖面图

- (a) 一般工业上常用的电解液
- (b) 檸檬酸盐电解液
- (c) 土耳其紅油电解液色澤最淡的是鍍层

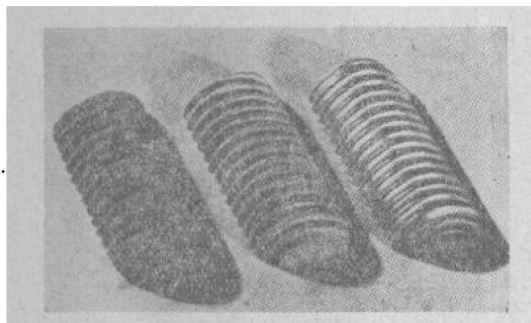


图3 厚度为10密尔,分別自工业上常用的,檸檬酸盐的与土耳其紅油的电解液中鍍出来的1/2吋-13牙螺絲的外观

有 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ 20 克/升, 檸檬酸鉍 100 克/升, 溶液的操作温度为 70°C , pH 为 5, 并且采用均匀的搅拌。土耳其紅油电鍍溶液是在 62°C 操作的, 不用搅拌。图3表示这些零件在电鍍后的外观。

覆盖能力 某些经过軟焊的零件, 如果自一般工业上常用的电解液中鍍金, 或在銀液中冲击鍍銀时常常不能使焊接的部位上得到全部覆盖。但是在含土耳其紅油的电解液中, 可以非常快速地将焊接部分覆盖, 这說明这种电解液具有优越的覆盖能力。

溶液的耐久性 这种电解液随着使用时间的增加而逐渐变坏, 可以說是这种溶液的最大缺点。这种损坏是由于溶液中氰化物分解而生成碳酸盐以及附加剂的分解而造成的, 最后产生棕色、黯暗以至粗糙的沉积层。

高温是引起分解的最大原因, 溶液在“热”的条件下使用 50 小时以后就开始出現較差的鍍层。如果沉积速率已经达到电鍍液单位体积所允許的高限, 那么电鍍零件的数量是一个限制因素。一般說来当电解液开始损坏以前, 可以通过 10 安倍-小时/升的电量, 約相当于沉积 74 克純金。

如果要恢复溶液的功能, 必需把碳酸盐用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 沉淀除去, 附加剂則用活性炭吸附除去, 然后补充至原来的氰化物濃度, 再加入所需要的土耳其紅油。

但是采用这种方法来恢复溶液功能, 并不是永远是成功的, 使用最少的溶液体积并尽量减低电解液加热的時間才是最好的办法。如果溶液已經失效, 那么必需回收溶液中含有的金。

其他附加剂

曾对某些成分相似的化学药品进行了試驗, 其目的在于希望获得质量相似的沉积层, 并使电解液具有較长的使用寿命。

经过試驗的有: 未經处理的蓖麻子油、油酸、磺化油酸与硬脂酸等几种。这些附加剂虽然也有一定效果, 但是还不能获得质量良好和使用耐久的要求。

討論

图4是核子反应器組合件的照片, 本文所述的鍍金液是为它而发展出来的。原来以为用以制造反应器零件的不銹鋼足以防止反应溶液的腐蚀, 金鍍层只不过作为安全系数而已。但是在試驗的进行过程中, 发现在这种条件下不銹鋼零件会很快地产生腐蚀, 这样, 对电鍍层就有更高的要求, 但是鍍层看来

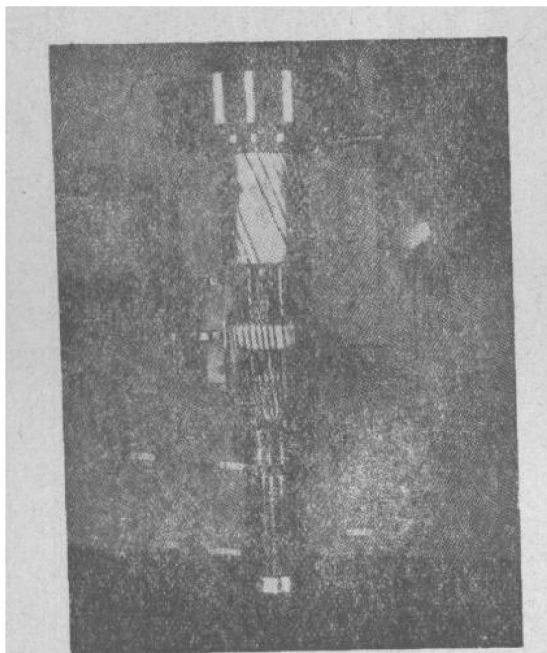


图4 LAPRE-1型核子反应器組合件的插入部分

还不足以防止这种腐蚀。

反应器零件自含有土耳其紅油的电解液內沉积厚約3~5密尔的金鍍层,使反应器运转(時間不长)

(上接第16頁)

层起了光亮的作用,同时使鍍层的硬度也有所提高(120 V. P. N.),硬度值是当負荷为20克时,利用Reichert普通显微镜进行測定的。

电解液的维护:

重复的試驗証实,电解液在电镀72打笔尖后,必須对金含量与氰化物含量进行分析,并补充所缺少的数量。对于电解液中增光剂濃度,并不需要周期地进行測定,如果发现鍍层的光澤降低时,就可以

直至发生故障而停頓,其原因都与电镀过程无关。經過分析是由于反应器的不銹鋼鑄件的表面质量低劣所致,这也是影响抗蝕能力的一个最大因素。

由于这种溶液的使用寿命較短,因之限制了它的应用范围。不过,这种电解液由于能够快速获得厚而光滑的沉积层,因之在防止腐蚀以及电鑄等工业中还是显示了其重要的作用。在本實驗室中,从这鍍液所得的鍍层已經在很多方面得到了应用。

参 考 文 献

- [1] Seegmiller, Robert, U. S. Patent 2801960 (Aug. 6, 1957 to U. S. A. E. C.).
- [2] Ehrhardt, R. A. Bell Telephone Labs Tech. Mem M. M. 58~112~96 (12/10/58).
- [3] Journal of Applied Chemistry U. S. S. R. 29. No. 4 pp. 573~579 (1956).
- [4] Harding, William B, Bendix Aviation Corp, Kansas City (Private Communication).

董子成譯自《47th Annual Tech.

Proc. AES》(1960) 74~77

李鴻年校

认为是需要补充的訊号。在进行生产以前,电解液必須先經老化处理。

参 考 文 献

- [1] Rinker, E. C. Plating 40 861 (1953).
- [2] Jogarao, A. & Guruvish, S. Jour. Sci. Ind. Res. 19 B. No. 2. 84 (1960).

董子成譯自《Metal Finishing》Vol.

62, No. 10(1964) 67 諸君汉校

不銹鋼鍍金——自來水筆尖電鍍光亮性沉積層

[印度] A. Jogarao S. Guruviah M. Sundaram

光亮性鍍金的優點已經熟知，特別是對於進行拋光與磨亮有困難的小型零件。在文獻中^[1]曾經介紹了幾種獲得光亮性金沉積層所需之附加劑，但是它們的成分差不多都有專利權。曾在瓦特型鍍銀槽中^[2]使用過的，能夠獲得如鏡面的光亮與光滑鍍層的附加劑六次甲基四胺與胱胺酸，應用於氰化鍍金溶液中進行了試驗。其試驗結果頗令人滿意，特在本文作一報道。

試 驗

把已知重量的純金製成雷酸金，再溶解在需要數量的氰化鈉溶液中，附加劑六次甲基四胺與胱胺酸各按不同的濃度單獨加入或混合加入。在體積為 267 毫升的赫爾槽內，當電流為 0.5 安倍，電鍍時間為 5 分鐘的條件下，進行了若干試驗，用以確定當採用不同濃度附加劑時最為恰當的電流密度範圍。六次甲基四胺與胱胺酸當單獨使用時，會產生黯暗的鍍層，但當用 20 克/升六次甲基四胺與 1 克/升胱胺酸混合成分時，便在赫爾槽內測試的樣片上獲得極為光亮的鍍層。於是把幾只不銹鋼筆尖串掛在一根細銅絲上進行電鍍試驗，結果獲得光亮而且平滑的鍍層，具有令人滿意的色澤與良好的結合力。為

了在同一時間內電鍍大量的筆尖，設計了一只能掛 36 只筆尖的小掛具，這一試驗是採用一只 1500 毫升的不銹鋼鍍槽（4×4×6 吋）進行的，鍍槽本身即作為陽極，在 2 安倍電流下通電 4 分鐘以後就可以獲得光亮均勻的鍍層。又曾設計了一只可掛 120 只筆尖的掛具，與前述相同方法在一只 5 升不銹鋼鍍槽（6×6×9 吋）進行了試驗。

這種掛具包括一根直徑為 1/8 吋，長為 10 吋的紫銅棒向四面焊上許多懸臂，上下共有六檔，每一檔間隔適當的距離（1 1/2 吋），每一只懸臂又焊上五只間隔為 1/2 吋的小尖釘，再彎成如照片所示形狀。這樣每一只掛具可裝掛 120 只筆尖。除了小釘的尖端部分外，掛具的其他部分均在使用前用清漆塗敷。把筆尖上的小圓孔掛在小釘上並保持良好的接觸。採用這種掛具可以獲得始終滿意的結果。

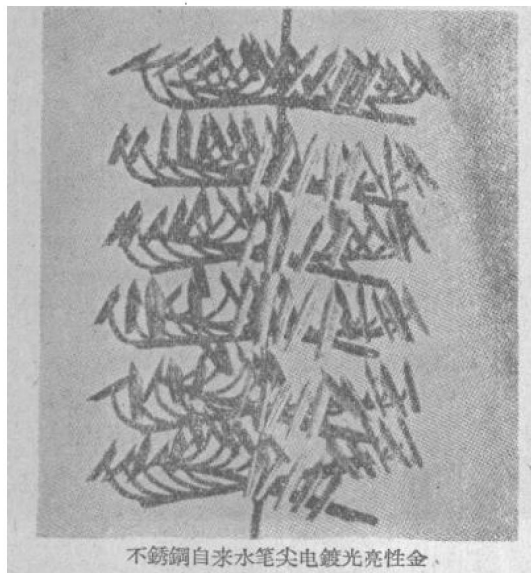
電鍍過程與操作條件

筆尖先經過三氯乙烯去油，然後裝在掛具上，再在鹼性洗液中进行陰極去油處理 2 分鐘，把筆尖用清水充分漂淨後，再在 30% 鹽酸溶液中浸漬一分鐘，再用清水完全漂淨，這樣以後就可以把掛具在接陰極的情況下放入鍍金槽內。鍍液的成分與操作條件如下：

槽液成分：	金	1.5~2 克/升
	全部氰化鈉	20 克/升
	磷酸氫二鈉	5 克/升
	六次甲基四胺	20 克/升
	胱胺酸	1 克/升
	pH	10~11
操作條件：	電流密度	10~20 安/呎 ²
	通過的總電流	6 安倍
	電壓	3 伏
	時間	4 分鐘
	溫度	50°C

當每 12 打筆尖沉澱 0.3~0.4 克金時，所消耗金屬的費用無幾。預先對筆尖進行腐蝕以保證鍍層的結合力是極為重要的。電解液中附加劑不僅對鍍

(下轉第 15 頁)



不銹鋼自來水筆尖電鍍光亮性金