

电镀译文集

第一辑

153

1

上海科学技术情报研究所

电 镀 译 文 集

第 一 辑

*

上海科学技术情报研究所出版

兵部书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 7.25 字数: 177,000

1977年12月第1版 1977年12月第1次印刷

印数: 1—7,100

代号: 151634·391 定价: 0.90 元

(限国内发行)

前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”和“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，为配合我国电镀工业发展的需要，进一步推动电镀行业的技术革命和技术革新工作的发展。根据广大电镀工作者的建议及方便于国外电镀资料的情报交流。我们编译了一些有关电镀工业的新技术、新工艺、新方法、新设备的国外期刊文献及专利文献。本辑作为试刊，内容上、选题上很不全面；为了弥补各方面的缺陷，使今后更能结合生产，我们准备在第二辑“译文集”选题，报导内容上，征求广大同志的意见并作进一步的改进。

本“译文集”所报导的内容选入 70 年代的美国、英国、法国、西德及日本有关电镀文章 22 篇计 17 万字。

本辑选题和译校工作由《电镀译文集》编辑组协助进行。

参加编辑组成员有：

① 原“电镀专利文摘”编辑组全体成员单位。

② 为便于更好开展本刊工作，经协商邀请下列同志担任“译文集”编辑核心成员：（以姓氏笔划为序）吴载昌、何鸿星、张绍恭、张志炳、陈仲伟、陈咏森、秦宝兴、蔡建宏、顾诵羲。

北京、天津、南京、常州、无锡、苏州、宁波等科技组科学技术协会等单位在本辑选题、翻译、校对及校阅清样过程中给予我们大量的支持，谨此感谢。

武汉“材料保护”编辑部及山西电镀新工艺实验交流站、上海市科学技术协会、上海人民出版社编译室也大力支持了我们的工作，表示感谢。

由于水平有限，缺点和错误在所难免，请批评指正。对本刊报导内容有何建议亦请提出宝贵意见。各省市有关单位需购本刊，请直接向当地新华书店（内部门市部）联系或函上海 646 信箱（办理函购）。

编 者

1977 年 10 月

目 录

化学镀镍——综述 (1)	(1)
化学镀镍——综述 (2)	(7)
化学镀镍——综述 (3)	(14)
化学镀镍——综述 (4)	(24)
低价装饰镀铬	(36)
电镀铬水溶液	(44)
新型三价镀铬方法的实验工厂见闻	(50)
电镀镉的工艺及其组成	(56)
含4-苯酰吡啶磺酸丙脂作为光亮剂的硫酸镀镉溶液	(62)
酸性镀铜溶液	(65)
铝的多色阳极氧化工艺	(68)
不锈钢电镀	(71)
带插脚的印刷电路制作方法	(73)
镀铜工艺和电解液	(76)
镍磷合金电镀液	(78)
电镀光亮镍铁合金的电解液和方法	(80)
非金属表面的选择性电镀	(87)
钛、锆及其合金上镀镍、铬及其它重金属	(93)
镀锌	(98)
在镀件上电积玻粒的方法	(101)
采用磷酸系清洗剂酸洗钢材的方法	(105)
用于碱性锌电镀液的光亮剂的制取法及含有这些光亮剂的电镀液	(110)

化学镀镍综述一

常规的电镀,即正常所说的“电沉积”是用电能将金属离子还原成金属的状态并沉积在阴极上而完成的。化学镀是一种化学还原过程,它取决于在含有还原剂的水溶液中金属离子的催化还原作用并持续不用电能的进行沉积金属。主要由次亚磷酸盐的还原作用而沉积的化学镀镍是一种镍磷合金,其磷的含量可在4%到12%中变动在刚镀好的情况下是一层非晶体的沉积层。由于沉积作用是并不决定于电流的分布,故不管镀件表面的尺寸或形状如何其厚度能均匀一致。此外该镀层的独特之处是在刚镀好的情况下就具有约 $R_c 49$ 的硬度,而且通过热处理后可以显著地增加其硬度。当其含磷量大于8%时镀层是非磁性的,并具有良好的抗腐及抗磨性能又有良好的抗氧化性,它既有锡焊性又有铜焊性。在另外一方面,电沉积的镍层是一层相当纯的金属晶体层,既软而有韧性,有铁磁性而且其厚度在很大程度上取决于电流的分布。每一种工艺都有其应用的领域,然而使用催化作用的沉积层所表现出来的优异的特性和特殊的性质是其在工业上获得成功的主要原因,而不管电沉积工艺的竞争情况如何。

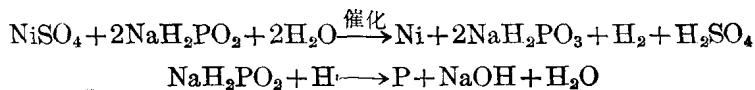
发现化学镀的荣誉是给予 Benner 和 Riddell^[1] 二人;他们的研究工作在于发展了一种用镍-钨合金来镀复管子内部的过程,使用了一种不溶的内部阳极,揭示了次亚磷酸盐的不平常的还原性质。在1950年出现的许多专利中终于谈到这个工艺。而那时初步认可的化学沉积层其速度是缓慢的,后来由于工业方面的原因进一步发展了这工艺,当时曾出现了大量的专利涉及到镀液成分和操作的改进,从而增加了该工艺的使用性。

以磷酸及次亚磷酸盐的还原能力从1819年发现这些化合物后就引起人们一定的注意。因而在1845年首先由 Wurtz^[4] 观察到通过用次亚磷酸盐从镍溶液还原的镍作用。随后,其他的研究者也研究这种反应的有 Breteau^[5], Paal 和 Frederici^[6] Scholder 和 Heckel^[7] 以及 Scholder 和 Haken^[8] 等人。钴离子以同样的方式还原成钴的反应也由 Paal 和 Frederici 以及 Scholder 和 Heckel 等人分别地进行了研究。在大多数情况下,这种自发的化学还原反应获得一层黑色的粉末^[9a];然而在 Breteau 的研究工作中偶而获得了镍镜。在1916年在 Roux^[10] 的专利里提出从热的,氨性的镍盐、柠檬酸盐——次亚磷酸钠的溶液中对固体的基材上得到了镍的沉积。其中所有的物件浸在这种能自发地分解的镀液中都得到了一层镀层,也包括了容器的内壁。

在化学镀的过程和由 Breteau 及 Roux 所完成的镍的沉积之间的差别是由后者二人所使用的反应为自发的并完全的反应,而 Brenner 和 Riddell 二人所使用的反应过程是催化的过程,这种控制的结果只能以浸在镀液里而活化了的表面上才能产生沉积。沉积出来的金属被认为是镍和磷的合金,同时由于化学镀过程不能提供一个满意的控制磷含量的方法,故电解的过程被发展出来以生产这样的合金^[12,13]。这样的沉积层是金属镍和磷化镍(Ni_3P)的混合物并显示为非晶体的,电沉积的镍-磷合金的物理、机械和化学性能也适用于具有相似磷含量的化学镀镍层。

镀液中含有镍盐和作为还原剂的次亚磷酸盐。正如将说明那样,别的化学物质加进镀

液里以控制 pH 值, 还有作为络合剂和稳定剂。镀液的反应可描述如下:



氢气和其他离子是过程的付产物。正如上面的反应所示, 只有在催化剂存在的情况下才发生。经适当制备的金属表面, 即是催化的或者是非催化的表面, 予镀一个具有催化的表面, 浸入镀液后将能触发反应。只要补充起反应的化学药品, 这种反应能连续自动催化, 可获得任何所需要的镀层厚度。关于从水溶液中以催化了的镍沉积过程中化学方面的细节已有资料发表。[9b, 101]。

随 pH 值而变的镀层中的磷含量^[9b]

pH		所得平均量 (克)	形成的亚磷酸盐 每升克分子	氢气的产生(标准 减除空白法) 毫升	氢 气 克 分 子	镍镀层中的 百分含量	磷在镀层中的 百分含量 (减值得得)
开 始	最 后						
5.5	4.55	0.1553	0.0058	79.6	0.00355	92.5	7.5
5.0	4.45	0.1464	0.0048	76.9	0.00343	91.3	8.7
4.5	4.21	0.1241	0.0038	65.9	0.00294	90.6	9.4
4.0	3.90	0.0674	0.0020	39.9	0.00178	89.7	10.3
3.5	3.45	0.0166	0.0008	12.9	0.00058	85.4	14.6

镀液含 0.08 克分子/升的镍⁺⁺, 0.22 克分子/升的 H₂PO₂ 和添加剂。

镀液体积为 250 毫升, 100°C。样板的面积 20cm²、试验时间 15 分钟。

镀液成分和稳定性

用催化化学还原方法镀镍的实际镀液含有以下主要成分的水溶液:^[9b]

1. 一种镍阳离子的来源, 如氯化镍或硫酸镍, 供给金属镍;
2. 次亚磷酸盐的阴离子, 一般是次亚磷酸钠一水化合物提供催化脱氢的活化氢原子来还原镍离子成金属, 同时提供镀层合金中磷的部分。
3. 一种有机螯合剂来络合镍离子, 以防止亚磷酸镍的沉淀, 同时作为缓冲剂防止 pH 值的迅速下降; 举例来说, 是有机的羟基羧酸, 诸如羟基乙酸, 羧基丙酸, 柠檬酸或苹果酸。
4. “兴奋剂”: 通过活化次亚磷酸盐阴离子来增加镍的沉积速率, 以此来抵销螯合剂和稳定剂的减缓作用。如琥珀酸的阴离子己二酸的阴离子以及碱金属氟化物等。
5. 稳定剂: 由“抑制”活性的核子, 来防止溶液的分解。使用的典型材料包括硫脲、黄原酸乙酯钠, 铅或锡的硫化物。
6. pH 值调节剂用以调整溶液的 pH 值并在连续操作中保持稳定。其中将包括酸类 (H⁺) 离子, 如硫酸以及碱类 (OH⁻) 离子如苛性钠和碳酸钠等。
7. 湿润剂: 如硫酸化了的醇类, 磺化了的脂肪酸或磺化矿物油的分馏物以提供镀件与溶液的湿润性。

在工业上使用两种普通类型的镀液是 pH 值为 8 到 10 范围内操作的碱性镀液和更普遍的是在 pH4 到 6 范围内操作的酸性镀液。一般使用的所有镀液都是依据 Brenner 和 Riddell 二人所述的原来配方^[1~3]来改进不同组成物的浓度和缓冲——络合剂的性质。典型碱性镀液见表 1。Brenner 和 Riddell 的镀液(即 No.1 镀液)能获得光亮而良好的镀

表 1 碱性化学镀镍镀液^[10]

成分(克/升)或条件	1	2	3
氯化镍	30	45	30
次亚磷酸钠	10	11	10
氯化铵	50	50	50
柠檬酸钠	—	100	—
柠檬酸铵	—	—	65
pH 值(碱性)	8~10	8.5~10	8~10
温度°F(°C)	195~205°F(91~96°C)	195~205°F(91~96°C)	195~205°F(91~96°C)
镀速密耳/小时	0.3	0.4	0.3
微米/小时	7.62	10.16	7.62

层;然而在高的工作温度下氨很快地损失,而且沉速缓慢使得该镀液没有经济价值。这种镀液据称也具有一定的优点^[21],即 pH 值的工作范围不太严格,成本较低。比从酸性镀液所获得的镀层要光亮些。另外二种碱性镀液已有详细的报导。No.2 镀液比起 Brenner 和 Riddell 的碱性镀液来说,它是在稍高的镍和次亚磷酸盐的浓度下操作的,已用在钢件上获得均匀的复盖层^[22]。据说其优点还有增加了沉积的速率并改进了镀液的控制。用于在硅上镀镍的 No.3 镀液已有详细的描述^[23]。

碱性镀液在高的温度下操作其结果氨就大量损失,而氨又要良好的通风系统来排除,还需要经常地调整其 pH 值,具有这样性质的镀液其结果是不稳定的,同时对反催化物质的毒害作用即使很微量也特别地敏感,例如锡、锌、铅、镉、铋、砷和铝。镀液是凭经验根据溶液的颜色来控制。平衡了的碱性镀液具有兰色(pH 8.5 到 9.0),而当氨耗尽时则颜色由兰变绿。用化学分析来控制镀液则嫌其太慢;然而根据经验来控制通常足够有效的。如果要判断镀液的情况存在什么问题时则在镀液进行必要的加料补充之前及之后,用化学分析就能得知。碱性类型的镀液^[35]已成功地用于诸如铝、黄铜、铜和钛等有色金属的镀复。

具有典型组成的酸性镀液于表 2 中示出,它比碱性镀液更广泛地在工业设备上应用。酸性类型的^[36]镀液被认为是比较稳定的,因蒸发而损失的量在最低值,故比较容易控制使其成分同时具有较高的沉积速率。

在一定的时间内所产生的镀层厚度就可以得出沉积速率,而速率决定于原来的工作温度和溶液的浓度。这些镀液对沉积的有效温度范围较窄。因而曾经指出过^[14],从正常工作温度 205°F(96°C)再降落 50°F 以下(27°C)时将使镀速减慢 52.5%,若在酸性溶液中(pH 4.5~5.0)温度低于 149°F(65°C)时实际上就不发生沉积作用。另外当温度降低到临界水平以下,则附着力问题将会表面化了。相反地,温度增加到正常温度以上,则镀速将增加,同时镀液出现不稳定性。这样,应该推荐出一个最佳温度范围,以求得一个可接受的镀速和镀液稳定性的相互关系。在某些实例中可将工作温度适当地降低即比正常温度低约 20~30°F(12~17°C)容许在牺牲镀速的情况下以减少那些由于镀液的不稳定所造成的镀液分解。溶液浓度的规律以及各种成分的影响已由许多研究者总结过并有如下情况:

1. 在碱性的镀液中以及高度缓冲了的并具有高 V/A (体积/面积)比率的酸性镀液中,在基本稳定的 pH^[36] 情况下其镀速主要是随次亚磷酸盐的浓度而变化。

2. 次亚磷酸盐的浓度是有严格要求的。由 Brenner 和 Riddell^[1]所引证,高的次亚磷酸盐浓度,其结果与在工件的表面选择性的催化沉积相反产生镍离子的大量沉积。换句话说

表 2 酸性化学镀镍镀液^[16]

成分(克/升) 或 条 件	4	5	6	7	8	9
氯化镍	30	—	—	30	—	30
硫酸镍	—	21	20	—	15	—
次亚磷酸钠	10	24	27	10	14	12
醋酸钠	—	—	—	—	13	—
羟基醋酸钠	50	—	—	10	—	—
琥珀酸钠	—	—	16	—	—	—
乳酸(80%)	—	34 毫升	—	—	—	—
丙酸(100%)	—	2.2 毫升	—	—	—	10
pH 值	4~6	4.3~6.3	4.5~5.5	4~6	5~6	4.5~5.5
温 度 F°	190~210	203	200~210	190~210	190~210	190~210
°C	88~98	95	94~98	88~98	88~98	88~98
镀速密耳/小时	0.5	1.0	1.0	0.4	0.7	0.6
微米/小时	12.7	25.4	25.4	10.1	17.8	15.3

说,随着次亚磷酸盐浓度的升高,镀液的稳定性也直线下降^[14]。此外, Gutzeit 和 Krieg^[24] 曾指出,镍与次亚磷酸盐浓度之间的最大比值以及镀液中能生产出达到工业上可接受的良好镀层的次亚磷酸盐最佳绝对浓度 都是在相当窄的范围内。一般认为^[24]化学镀镍溶液中,次亚磷酸盐的合适含量应该是在 0.220 和 0.250 克分子/升之间,同时克分子镍/次亚磷酸盐的比率应该是在 0.3 在 0.4 之间^[27, 39]。

3. 镍沉积的速率以及氢分子的发生是随着镀液的 pH 值而变^[9b],正如后面所说的那样即当镀液的 pH 值降低时镀层中的磷含量增加。

然而正如 Gutzeit 所述^[14],对于酸性镀液所选择的最佳 pH 值是最小的实际镀速,镀液稳定性和次亚磷酸盐最佳利用率之间的折衷数值。此外,随 pH 值降低而增加的亚磷酸镍的溶解度是连续生产的重要因素。许多研究工作者^[27, 39, 101, 102]曾指出对于酸性化学镀镍溶液的 pH 值的合适范围应该是 4.5 到 4.7。

4. 缓冲剂,它延缓了在镍的还原过程中所固有的 pH 值的下降现象,也作为对镍离子的络合剂。这样就阻止了亚磷酸镍过早的沉淀。由于亚磷酸镍的溶解度在温度为 201~205°F(94°~96°C)和 pH 为 4.6 的镀复条件下,每升约 0.05 到 0.07 克分子,故在镀液里固体微粒的存在不仅是造成镀层粗糙也是造成镀液分解的原因。避免形成固体的亚磷酸镍是很重要的。

5. 那些络合剂或螯合剂,如果为了完成他们的功能有必要以足够高的浓度来加入镀液的话可能会严重地影响沉积速率。这样就不得不使用一些阴离子,即所谓“激奋剂”(exaltants)^[36, 103, 105]它即使在具有镍络合剂的镀液中也能增加镀速。简单的短链脂肪族二羧酸^[30],脂肪族氨基酸^[105],饱和脂肪酸^[105]和无机的可溶性氟化物^[103]等都具有“激奋”的性质。水溶性乳酸盐类^[14]例如羟基丙酸钠都是有利的因素,在特定的克分子浓度范围内(0.25 到 0.40)该盐类兼有螯合剂和“激奋剂”的作用。

6. 由于化学镀液是不太稳定的同时对固体核心非常敏感而易立即分解,这些固体核心或者是由于沉淀而形成的或者是偶然地由于尘埃微粒的引入而引起。因此,使镀液稳定下来,而不致减缓沉积速率。为了获得稳定的目的,反催化物^[31]也就是所谓的催化毒物,可以

微量的加入(从每兆分之10到百万分之几),有一些反催化物在最佳的限度内甚至可以增加速率。缓慢水解的硫化化合物^[31],不可溶的硫化物所形成的一定的重金属盐^[83, 31],和能够形成疏水的薄膜^[106]的有机化合物等都是适宜的添加剂。

负载一词即在单位体积的溶液里镀复工件的数量,它常按每加仑平方呎的方式来表示。它是由镀液的配方,镍镀层的厚度以及镀速而决定的。当镀复过程进行时,一部分次亚磷酸盐用来沉积镍而另一部分将分解。因此每一供应厂商都有一个推荐的负载范围以获得镀液最大而最有效的使用而不致超载。在分批式的镀槽里如果负载太大^[20],则镀速迅速降低并使补充物大得可能导致镀液分解;还有当补充物超过蒸发的损失量时也会这样,同时溶液造成“增长”(即变稠)。只有在镀复时间是短的而且镀层厚度是薄的情况下,镀液的负载才允许大于规定。

一般都认为镀液的搅拌是需要的,这可使镀层较光亮并增加镀速。某一资料^[2]指出,发现在酸性镀液里搅拌能增加镀速但在碱性镀液里却并不是这样。搅拌的程度是可以多种变化正如已经叙述的那样,从缓慢地搅拌直至镀液的连续循环。镀液呆滞不动,并在深凹死角处化学物质局部耗尽都是由于缺乏充分的搅拌所造成。

镀液寿命可以方便地以镀层的量来计算,而镀层的量是镀液必须废弃之前,在从单位量的溶液中所获得镀层的量。影响镀液寿命的主要因素应该包括镀液的化学成分、被镀工件的类型,以及工艺控制程度。因此某些商品性的镀液具有较好的寿命是^[20]由于镀液中络合剂、催化剂、稳定剂以及补充的化学物等有着比较严密细致的平衡。曾建议对任何化学镀液配方在用于生产之前都要作小规模的试验,此外生产纪录要保存下来以便对过程作出经济评价。当讨论到商品镀液的寿命时,供应厂商们也有含糊地了解,但由于他们对被镀材料没有控制所以经常可能低估他们的镀液。

对某些材料说如果没有进行合理的前处理所获得一个催化了的表面,那末即使是最好的镀液也可能缩短其镀液寿命。起损害作用的污染物质将包括铅、锌、硫、镉和一些有机材料。工艺控制应包括添加料、温度控制及镀液处理,诸如过滤贮存和清洁卫生等。控制的需要是依据使用镀槽的大小以及控制与停机时间的相对成本而定^[20]。

自发分解(又称自然分解)与化学镀镍是同义的;然而镀镍能成功地加以控制,只要了解其原因并采取措施以克服这些困难。自发地或者镀液随便地分解,可以在短短片刻中有力地毁坏镀液,这时在所有与镀液接触的表面上产生一层不能控制沉积的镍——磷镀层。根据 Krieg^[9d]称,这种情况是可以由以下情况来觉察到:(1)发生弱而均匀的气体,不仅是在浸泡工件的表面上,而是遍及整个镀液;(2)然后发生更多强烈的气泡使镀液造成过多的泡沫,同时;(3)形成黑色的镀层。以下各项都能造成自发分解现象:

1. 局部有过热^[19];
2. 次亚磷酸钠添加得太快^[19];
3. 次亚磷酸盐的浓度太高^[28];
4. 碱的加入太快^[19];
5. 在槽壁或加热管上有过多的镍沉积^[19];
6. 镀液配制时 pH 值太高,使镍的化合物沉淀^[19];
7. 采用了钨活化作用后,钨的清除不完全^[19];
8. 新鲜镀液的不稳定性^[13];

9. 镀液的负载过低^[28];

10. 镀液过度使用, 导致亚磷酸盐的沉淀^[27]。

某些补救办法是很清楚的, 其中之一是应有良好的温度控制以便在规定的界限内操作。次亚磷酸钠以及其他的镀液成分一样不应直接加到热的镀液里去, 特别是镀液成分耗尽时尤其是如此。有人建议^[20]当镀液要进行大的补料时最好要使镀液冷却到约 120°F (50°C) 或达到室温后才进行。当有必要进行直接加料时, 要加稀的溶液并要搅拌。当作多种补充物加入时, 一种成分的加入应该充分混合后再加入另一种成分。建议对设备要进行周期性的清理^[9b]; 不允许在槽壁或在加热管上有过量镀层的积累。

不要增加镀液的化学含量而超过其控制限度。一个好而稳定的镀液将会由于次亚磷酸盐的过量而减慢镀速或甚至分解; 还会发生没有任何镍的沉积。当次亚磷酸盐的浓度增加时^[20], 不仅是浪费而且会使镀液更快地变坏。pH 值的调整也是十分重要的, 特别是当镀液没有良好缓冲时尤其重要。在镀液操作生产时, pH 值会降低, 镀速也将下降。要避免镀液在低负载条件下生产; 通常每加仑镀液的负载为 50 到 100 吋²曾被成功地应用了^[28, 29]。

如果活化工件表面采用浸钯, 钯的处理^[10]后要采用分别的予镀工序。如有可能, 应采用接触方法触发镀复, 为了除去可能成为核心的微粒, 过滤能延长镀液的寿命也能避免粗糙的镀层。过滤器应该放在容易移开和便于后随清理的位置。此外, 应该仔细选择过滤介质, 通常是根据供应厂商的推荐来使用, 如果介质太细小可能吸收有功能作用的有机添加剂。

新配制的不稳定镀液可以在约 180°F (82°C) 经过几天生产后得到克服。镀液的自发分解作用可以通过加入未经取代的短链脂肪族的二羧酸^[3d], 例如琥珀酸或丙二酸^[30]等能在某种程度上减缓下来。镀液中含有少于 5ppm 的铅、铜、铋等元素将由于这些元素成硫化物形式的存在而得到了稳定^[31]。

注 1: 本文 hypophoshite 译成次亚磷酸盐, 而也可译作次磷酸盐附此说明

注 2: 本文化学镀镍-综述原文共有四期, 我们也依次序按原文译成四期在本刊连登。各期译文中右上角的码号 (1)~(116) 系原文参考文献书名及作者名, 参考文献 (References) 附在第四期末供查找。

译自 Metal Finishing Vol. 72, No. 10, October 1974, p. 35~38

沈永豪 译 陈仲伟 张绍恭 校

化学镀镍综述二

含有镍磷合金共沉积的化学镀镍工艺需要一个催化的表面来进行金属的沉积。正如前面已经说过,只有这样才能成为一个连续的过程,除了加热以外,在没有外界能量的帮助下,能得到规定的镀层厚度。基材金属仅是本节应考虑的一种因素中的一种,这些因素将包括有:

1. 材料的本身将能足够地作为一个催化的表面,从而容许合金的沉积。
2. 材料的本身若并不存在着一个合理的表面,但需要进行处理的表面活化,以改进催化反应。
3. 设备上的要求,
4. 正常完成镀后处理,以实现化学镀镍层的全部潜力。

基 体 金 属

当所有工业用的金属材料进行实验性的镀复时,各种工序,包括表面活化,电化偶的置换沉积或金属预镀等^[26]都可能被利用来获得满意而附着力牢固的镀层。这是由于各种材料表面的不同催化活性所致,这些不同条件将包括如下情况:

1. 在高活性的表面,象铁,钴,镍、钨、钼、钽、及铂等直接浸入镀液可以完成镀复。
2. 其他金属象不锈钢,铝基合金,铍及钛合金需先行表面活化以改进催化反应。在大多数情况下,这种预处理将包括闪镀一层镍作为后随化学镀镍的催化表面。
3. 电化偶的起步正常是以电化偶的镍层对铜、银、金、碳、钒、钨、钨、铬、硒及铀等金属上进行。这还可以在镀液中使工件本身与催化的活性材料相接触而完成之。
4. 诸如象铅、镉、锌、锡及铟等金属或存在着这些金属的表面,经锡焊过的另件,经热镀锡的产品或镀了镉或锌的镀件,这些都是有害的,它们都干扰所有的镀复过程。因而就必须使用一种预镀材料而它是更具有活性的。一般常使用预镀铜然后使其表面活化并进行化学镀。

许多非金属基体如玻璃,陶瓷、碳,不溶于水的氧化物及塑料等,若它们是耐高温的只要具有一个活化的表面,就可以进行化学镀复。一个活化处理,包括在非金属表面吸收金属钯核子的方法,这些核子将成为催化剂,当工件浸入镀液时,它能使镍磷合金镀层的沉积得到“起步”。至于镀层附着力要决定于表面活化的程度如何,一般总是没有象金属上所得的那样好。

镀 前 操 作:

镀件表面的状态是首要的,因为它是决定镀层质量的控制因素。因而所有的焊接口都要磨光并且是没有砂眼,缩孔或焊接溅散物。厚的氧化皮用机械方法予以除去,油脂及污泥

可用气相去油予以除去, 当用抛丸或喷砂时对喷砂的方式及砂粒细度的选择等方面应特别注意^[25]。

在化学镀复前对催化活性金属表面的制备与同样金属用作电解沉积前的制备有同样的要求。另外所有其他的条件也是相同时若基体表面的精度更光滑些时, 化学镀层的质量也就高一些因而微观的针孔、毛边斑痕或有锐边的突脊还有外界材料的碎片等都可能造成镀层的缺陷而且最终地在多孔的区域造成影响。当一个金属的表面需要改进催化特性时, 可能需要另加的工序以便在化学镀以前得到活化的表面, 在所有情况下, 一个清洁的表面在化学镀的操作上与电镀是一样地重要, 至于要达到这个目的是没有任何困难的, 预处理的清洁工序对任何特定的材料以及在其具体车间所认可的实践上可能有所不同, 但对预处理的一般程序, 列于表 3 上作为指导之用。

在专业化的化学镀镍车间里, 最好采用化学去油以避免电源的必要性。在某个介绍的实例中^[27], 曾使用双重过程, 对钢材的工件曾包括有气相脱脂或浸入乳化溶液, 碱性去油 (200°F, 30 分钟) 冷水洗, 浸酸 (HCl1:1 体积比, 加有缓蚀剂, 70°F6~8 分钟) 冷水洗等工序再从碱性去油到浸酸重复操作然后热水洗。当阴极或阳极的电解酸洗有需要时, 可能对复杂形状的工件采用特殊形状的电极。

表 3 一般预处理程序^[9d]

铝 材	钢、铁、铜、黄铜	镍、不 锈 钢	锌 基 合 金	非 导 体
1. 脱脂	1. 脱脂	1. 脱脂	1. 脱脂	1. 去油
2. 去油	2. 碱性去油	2. 碱性阴极电解去油	2. 碱性去油	2. 粗化
3. 流水洗	3. 流水洗	3. 流水洗	3. 流水洗	3. 敏化
4. 浸酸	4. 浸酸	4. 浸酸	4. 浸酸	4. 活化
5. 流水洗	5. 流水洗	5. 流水洗	5. 流水洗	5. 化学镀
6. 化学镀	6. 化学镀	6. 活化	6. 预镀铜	
		7. 流水洗	7. 流水洗	
		8. 化学镀	8. 化学镀	

活 化 处 理

对各种材料曾发展了各种预处理的方法以达到表面活化的目的, 其中有许多是由特殊生产厂商所发展且未经公开的系列, 但还有一些过程是已分布于一般的文献上, 它们的主要作用是改进在金属表面上的活化特性以促使有一个良好的沉积和附着力牢固的镀层。这些工艺的若干少数实例将于本文中给出, 还可以从某些商品性溶液的供应厂商方面得到一定程度的帮助。

不锈钢的表面活化可以浸在 1:1 (体积比) 的硫酸溶液中, 温度为 93°C 时间为 3 分钟^[16]。经流水洗后接着在酸性的化学镀溶液中进行镀复。另一个建议的活化处理, 包含有以下的混合酸配方^[16]:

H ₂ SO ₄ (1.84)	25% (体积比)
HCl(1.19)	5% (体积比)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	4克/升

溶液温度为 70°C, 处理时间为 2~3 分钟, 经流水洗后接着在酸性镀液中进行化学镀。

对铝合金, 如 2017, 2024, 2014, 6061, 铸铝 356 及 #13 压铸合金等(见铝材牌号及成分表)*。曾有一些建议性的活化处理方法。对带有沟槽的活塞环在镀前曾使用 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 的浸酸液^[32] 另有 Reschan 和 Krieg^[34] 曾介绍经正常预处理后在加有硝酸盐的镀液里进行镀复。还有另外的方法^[97] 是铝材经腐蚀后, 在镀前用含有象氨基羧酸那样络合剂的氨性溶液中进行水洗。

附铝材牌号及成分表:

铝 材 牌 号	化 学 成 分 %							Al
	Cu	Mg	Si	Cr	Mn			
2017	4	0.5	—	—	0.5			余 量
2024	4.5	1.5	—	—	0.6			余 量
2014	4.4	0.4	0.8	—	0.8			余 量
6061	0.25	1.0	0.6	0.25	—			余 量
铸 铝 356	—	0.3	7	—	—			余 量
压铸合金 # 13	—	—	12	—	—			余 量

Bosdorf 及 Muller^[98] 声称他们发现对铝材表面的镀复, 最好的附着力是按铝材表面制备经浸锌酸盐后先在碱性化学镀镍, 最后转入 Brenner 及 Riddell^[1, 2, 31] 的酸性槽中进行化学镀镍而获得。另一个方法建议将铝材先行阳极氧化然后按非导体上正常镀复的方法进行镀复。还有一个法国的方法^[99] 介绍铝材可以直接在如下的镀液中进行镀复, 成分如下:

硫酸镍	23 克/升
次亚磷酸钠	24 克/升
乳酸	27 克/升
琥珀酸钠	20 克/升
pH	4.7

铝的工件先作为该镀液的阴极, 电流密度为 1.6 安/分米², 电压 14 伏, 镀 30 秒后再进行化学镀镍, 温度为 205~208°F(95~97°C), 时间 1 小时, 镀 0.9 密耳(23 微米)的镍, 之后再在 330°F(165°C)热处理 1 小时。

West 建议用以下镀液^[35] 直接在铝、黄铜、紫铜及钛上进行化学镀镍, 配方为:

柠檬酸钠	0.6 磅/加仑(72 克/升)
氯化铵	0.4 磅/加仑(48 克/升)
氯化镍	0.25 磅/加仑(30 克/升)
次亚磷酸钠	0.1 英两/加仑(0.8 克/升)
氢氧化铵(0.9)	50 毫升/加仑(13 毫升/升)
pH	10
工作温度	180~190°F(82~88°C)

新溶液的沉积速度为 2 密耳(50 微米)/30 分钟、酸性镀液一般是用作黑色金属的镀复, 这种碱性溶液对使用日久后也不致变坏, 但当耗尽时要补充原始的组成物。

前面已经涉及到某些元素的引入, 诸如砷、锑、铅、铋等将会“毒化”化学镀镍溶液。很有

* 译者补充

趣地指出这些元素的极少量可能是兆(10^{12})分之几的量审慎地加到溶液里去目的是起到稳定的作用。所以象 Krieg^[9d] 曾建议加用了这些元素, 实质上是既增加了沉积速率又改进了溶液的稳定性。曾介绍^[16] 所谓痕迹微量的这些“毒化”物质在镀液里按固体形式的杂质达到足够大的数量时将破坏它们的催化性质。所以这种选择性的吸附将降低催化性毒化剂的浓度达到低于临界限度的水平, 因而虽然在沉积速率上可能稍有下降但对正常的沉积没有妨碍。这种审慎引入催化性毒化剂的方法, 作为镀液的稳定目的曾有若干专利予以介绍^[31, 106]。

用普通的化学镀镍溶液直接对镁合金上的镀复, 由于当镍的保护层被沉积以前在底材上就有强烈的腐蚀, 因而造成了困难。这样就造成底材表面上迅速出现麻点的现象, 形成了一层疏松, 粉状的镀层, 它接着就脱落了。正由于脱落粉状镀层的影响会触发镀液成分的早期失效。化学镀镍是可以镀复到镁合金的基材上去的, 只要它表面的活化, 不论是使用化学腐蚀的预处理或以浸锌处理后再加一层预镀铜就能满足要求。在后一种方法里, 薄铜层的厚度常只要在 2.5 微米就能保护浸锌层不受化学的腐蚀。化学酸洗可以在铬酸或重铬酸盐及硝酸的水溶液(CrO_3 120 克/升 + 110 毫升/升 HNO_3) 中完成之, 它是一个二步法的过程。经浸在 CrO_3 - HNO_3 溶液中 20 秒~2 分钟的时间(温度为室温)以后接着就流水洗并浸在 HF 溶液中, 这第二种溶液的浓度, 对含铝量高的镁合金处理时用 220 毫升/升(HF), 对其他镁合金用 54 毫升/升。不论按上面这些那一种的预处理工序, 工件, 经彻底流水洗后应迅速转入下面成分的化学镀镍溶液中去:

盐基性碳酸镍	10 克/升
HF (按 70% HF 计)	6 毫升/升
柠檬酸	5.5 克/升
NH_4HF_2	10 克/升
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 克/升
NH_4OH	30 毫升/升
pH	4.5~6.8(最佳在 6.5)
t	170~180°F (77~83°C)
搅拌	工件少量震动
沉积速率	20 μ /小时

工件浸入上面溶液中的时间以足够满足镍层厚度的需要而定。当有预镀铜层的条件下, 这就需要使工件有短时间的电接触使其表面活化并得到一层薄镍层后, 再按化学镀镍标准的工序进行操作。

铜和铜合金的表面活化可以由下面所列三种方法的任一种进行之:^[9d]

1. 浸在氯化钯溶液^[19] 中它能产生一层钯层, 转入化学镀液前的流水洗是重要的一环, 要避免氯化钯进入镀液, 因为这化合物将导致镀液的自然分解。

2. 当进入化学镀液时使工件与催化活性金属接触, 诸如钢、铝等, 由电化偶的作用使镍的沉积起了步。

3. 在化学镀镍液里采用外加电源, 以获得镍的薄层作为起步。

在每一种情况里, 只要在基材表面沉积有一层催化性的金属, 化学镀镍层就可以正常地进行了。

锌、铅、镉、锡、铋、砷、锑及含有这些金属较高比例的合金, (不包括黄铜、青铜或带铅的钢) 均不能直接进行化学镀镍。但常需要一层铜的预镀层, 对铜镀层经适当表面活化后, 化学镀镍就可以实现。由于存在着较大百分数的那些表面污染杂质, 这些金属将由于毒化的影响而阻止了沉积作用。

许多非金属的材料诸如陶瓷、玻璃、水不溶的金属氧化物、碳、石墨及能耐温 $200^{\circ}\text{F}(94^{\circ}\text{C})$ 的塑料等都可以经表面活化处理后进行化学镀镍。为了得到镀层的良好附着力, 表面应先进行机械粗化, 如用湿法喷砂, 湿法滚磨或细砂带砂毛等方法。另一个替代的方法是用一种氟化物的糊浆来化学酸蚀。但无论如何这两种方法所获得附着力的程度总不会达到镍的化学沉积在金属的基材上那样高。假使需要一个装饰性的精饰面时, 化学镀镍层可以作为底层后随沉积铜、铬、银或金。对这些材料表面活化的一个推荐性的工艺过程^[19, 36, 37] 将如以下各点:

1. 假使表面是光滑的活, 先进行粗化, 方法按模压塑料, 玻璃或石英等材料的处理方法相同。

2. 在氯化亚锡溶液中进行敏化, 配方为:

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70 克/升
$\text{HCl}(1.19)$	90 克/升

工作温度为 $80^{\circ}\text{F}(26^{\circ}\text{C})$, 氯化亚锡还可以用胍来代用^[90], 在这两种情况下加用一种润湿剂都能改善其效果。

3. 在含有钡阳离子的酸性溶液中活化, 正常情况是用酸性的氯化钡溶液。经干燥并还原钡离子成金属。

4. 浸在低温的预镀液中接着就化学镀镍。上面每一工序后都应彻底水洗。

另一个建议的加工方法是由 Gutzeit 及 Crehon 所介绍^[28] 的, 这方法适应于塑料树脂及陶瓷, 它是先将 5~15% 的细粉末金属象镍或铝与原材料相混和然后进行模压成型或以机械粗化了的基材用这种金属粉末来浸渍。在这两种情况下金属粉末将作为成长的心核从而进行沉积。其他金属粉末也可以应用只要它们是催化性的或比镍更活性的。

设 备 要 求

用作预处理及后处理操作的设备, 在化学镀镍生产线与习惯的电沉积设备是相似的。至于镀复设备上最显著的不同就是化学镀的过程不需要阳极或电气设备来触发沉积作用。另外对加热的要求及温度控制方面, 虽然用作两种过程的设备是相似的, 但为了保证化学镀的过程中镀液的稳定性所以要更严格些。

有兴趣的问题是在结构的材料上, 从文献里出现, 关于化学镀镍镀液技术的介绍中, 曾有两种体系是被广泛地使用的, 它们是: (1) 单批形式, 其中镀液的维护几乎完全是在镀槽里进行。(2) 连续形式, 其中镀液维护是在槽外的冷却区域完成的, 然后从辅助性的维护设备中重新再循环到镀槽里。

单批形式的镀复是最广泛应用的方式因为它常需要较少的注意力与更低的费用, 而能得到稳定的结果。设备的尺寸也有适当的变化, 它的容量可以从几加仑直到几千加仑(1 美加仑 = 3.8 升)。在一般使用上, 单批形式的镀复特别适应于薄镀层的小另件。有一个合理

的 V/A 比例 (V 为镀液体积, A 为镀复工件的面积) 将是重要的一环, 因为过量的镀复面积关系到镀液体积常由于镀液成分的经常改变而造成多层的镀层, 关系到单批镀复的若干特定的说明有以下各点^[9d, 14, 16, 19, 35]:

1. 镀槽的结构材料应能承受工作温度及化学的环境, 同时又能经得起为了以机械的及化学的方法定期除去在槽壁生成镀层的清理操作。对小型设备象 50 加仑以下的容量常使用玻璃, 衬玻璃的钢槽, 木槽以及石器等材料来制作。在较大的设备上, 优选的材料是牌号为 300# 系列的不锈钢合金钢或衬以四氟乙烯或苯酚为基础的树脂涂层的铝材。

2. 镀槽的尺寸及形状将随工件的设计而定, 但镀槽的表面面积应不使过大, 因为由于蒸发而造成过多热量的损失。在许多实例中使用保护性的槽盖, 可以减少这种缺陷。

3. 在加热介质与镀液之间要求有一个大的传热面积而具有较小的温度梯度, 这样可以实现合理的升温时间并不致形成局部过热而等致镀液的自然分解。加热的水套可以使用低压蒸气或将镀槽浸入热水槽也可。用煤气或电能在外直接加热, 还有用石英管套封的插入式加热器也可以。但直接浸入镀液中的蒸气蛇形管加热方式是并非推荐的, 因为它常占用了能镀复工件的空间。

4. 需要有适当的温度控制及搅拌以防止镀层产生冒气的条纹及镀液的过热现象, 要使操作者熟悉镀复及蒸发速率以使镀液温度趋于标准化。

5. 镀件负载的表面面积要有一定, 从镀液中出入工件的时间要记录, 大面积的工件应先在热水槽中预热以防止入槽时化学镀镍液的激冷。

6. 化学镀镍溶液是容易冒泡的, 在某些部位遇有“气袋”的情况, 沉积速率会急剧下降。另外象在盲孔中镀液的耗尽时, 也是降低沉积速率的另一个因素。防止的措施是使另件在镀液里的换位, 使镀液循环流动, 并使工件在镀复过程中轻轻抖动等, 这些措施将能减少厚度的不均匀性。

7. 镀层厚度可以在镀液里放入小试片的办法来控制, 因在镀液里所有曝露的表面其沉积速率都是均匀的。对带有螺纹的另件, 应允许螺纹直径(节径)的增加, 可增加到镀层厚度的 4 倍。但整个螺纹的表面镀层厚度是均匀的。

8. 当工件的负载量, 温度, 以及浸入时间等方面都仔细控制好的话, 则镀液各组分的预测补料可以按周期性地地进行。每次调料应连续进行足够的溶液搅拌以避免补充物的局部过浓现象。经常用化学分析方法来检验镀液的成分并作好记录, 镀液的外观也可作为辅助性的判断。有些镀液可以在工作温度时补充调料但有些镀液需冷却到较低温度后才能调料补充。

9. 对大型镀槽设备的调料时最好先溶于小槽再经过滤后进入镀槽(正式镀液)。当加料数量比正常情况大, 而搅拌是比正常条件下少时, 即使是稳定的镀液, 对镀液补充都希望在此较低的镀液温度下使用。在这情况下建议经常过滤整槽镀液而且槽壁也应检查是否有镀层。槽壁的清理可以用机械方法进行或用 50% 的硝酸溶液来化学清除。

10. 由于镀液对某些杂质是敏感的镀液的配制应使用蒸馏水或去离子水。当有使用工业等级的药品时往往先用新料在小槽里操作试验以便在大规模使用前有所预防措施。

连续式的镀复设备是常用作高质量防护性的镀层厚度为 2 密耳(50 微米)或更厚些, 或用于表面面积较大的工件。这种设备常是专利性的^[83, 93, 94]。其一般的流程常包括有镀液配制及贮存的分别槽子, 它流经加热器进入镀槽, 在其槽的出口一端, 流经冷却器使镀液进

入再生槽以前降低液体温度在再生槽中进行控制数量的加料,以使镀液恢复到原始的成分。然后经过滤后将镀液泵到贮存槽中,就完成了整个流程。

在控制了连续式镀液操作条件下,镀层的质量在光滑程度与均匀性方面比单批式操作所得的镀层要好。另外在沉积速率方面也一般是高些,而且原始镀液可以操作较长的时间。但是这种设备从资金投资方面来说是更费钱些。所有与镀液相接触的结构材料,常要用 304 牌号的不锈钢或 400# 系列高铬等级的不锈钢。在某些实例中为了经济节约的原因,贮存槽及再生槽可以用软钢来制造,槽内用烘焙的苯酚涂层作衬里。

在上面的任何一种过程,另件可以按任何一种习惯的方式进行悬挂,玻璃丝布的篮子可用作盛放小的另件^[20]。光裸的不锈钢篮子及铆接加工的挂具都可以使用^[22],在使用前不锈钢要有足够的钝化处理,经常要用 50% 的 HNO_3 来除去镀上去的镀层,这样的篮子经多年使用依然好用。

由于镀液使用了高的工作温度,以及在它所接触的表面就会有镀层镀上去,所以对选择性的局部镀复就很难遮挡。对某些几何形状的工件可以进行绝缘止镀,诸如孔可用塞的办法,螺纹另件可用螺栓或螺帽来予以保护。对短时间的操作有几种“绝缘物”在市场出售,可以承受使用的条件,虽经过某些考验后这种绝缘物等到镀复工序完成后也会很容易地退除。对较厚的镀层用橡胶带或 Latex 型带^[14]的止镀材料常是比油漆型的材料来得好,在镀复印刷线路板时^[20],曾以热固性的树脂作为绝缘止镀,因为挡遮的工作上需要小心的手工操作,所以在设计时应尽量减少挡遮的部分,也更可满意地镀复整个表面。

工件经镀复以后,若再要增加镀层厚度时就有问题发生。假如镀件是未经热处理的话。经常有可能在原来的镀层上加镀更多的化学镀镍层。这样作的成功与否,决定于原始工件做完后停留时间的长短及原来沉积镀层的厚薄。在合同加工的工作中这样的加厚镀层工作常只能以“最大努力”来进行之,不能保证一定成功。若失败的话意味着原来的镀层必须退除,并将工件重新镀复。

化学镀镍层按化学方法的退除比习惯的镍层更难些,主要是因为它有优异的抗腐蚀性。所以一个氢化物剥蚀剂对化学镀镍层的退除要比同样厚度的电镀镍层多耗用 4 倍的时间^[14]。但也有几种有效的商业性退除镀层的剥蚀剂可以买到,这些商品剥蚀剂常含有氰化物,氧化性化学品以及其他形成络合的化合物,并能使用于生产。Gutzeit^[14]建议用 14N 的浓硝酸作为剥蚀剂,被退除镀层的基材可以为钢材、铝、铍或钛等材料。工件应是干燥的,酸的浓度以及溶液温度应经常检查这几点是非常重要的。剥蚀溶液可能需要具备冷却设施以使溶液温度保持在 95°F (35°C),特别是当工件基材是软钢时尤其要如此。当工件的基材为不锈钢时,20~25% 的 HNO_3 是合适的剥蚀剂,但退镀速度还是比较慢的。紫铜及黄铜的基材可以用硫酸加甘油的溶液以电解方法来退除,但其结果并不是常为满意的,特别是对黄铜中的锌容易溶解。

译自 Metal Finishing Vol. 72, No. 11, November 1974, p.50~54

陈仲伟译 张绍恭校