

230338

面处理技术译丛>

光泽性电镀

張紹恭 孫旭輝 編

上海市科学技术編譯館

前 言

从镀槽中直接镀取光亮镀层,不仅可以省略繁重的机械抛光,改善工人的劳动条件,而且还可节约有色金属和提高镀件的硬度。进行光泽性电镀时,多数采用较高的阴极电流密度,可以加快金属的电沉积速度,提高劳动生产率。因此,近年来国外对光亮镀层的发展较为迅速,然而,对形成光泽的机理迄今并没有取得一致的见解,而且在实际应用中还存在一系列问题(如脆性等),所以还值得进一步加以研究。

本辑选译了三十余篇近年来国外有关光泽性电镀的文献,其中包括镀铜、镍、铬、锡、锌、镉和某些贵金属及合金的光亮镀层。由于整平作用与镀取光亮镀层有着密切的关系,因此亦选了几篇这方面的译文。为了使读者能比较全面地了解光泽性电镀的国外概况,我们选译了 Ю. Ю. Матулис、Н. В. Коровин 和中村实等三篇综合性评述,以供参考。

编者殷切期望广大读者对本辑选题内容、译文质量提出意见,以期改进。

目 录

电镀防护-装饰性光亮镀层	[苏联] Ю. Ю. Матулис	(1)
电镀光亮镀层	[苏联] Н. В. Коровин	(9)
论光亮电镀	[日本] 中村 実等	(14)
光亮镀层的整平作用	[西德] R. Weiner	(27)
电镀金属时对镀件表面的整平作用	[苏联] Н. Т. Кудрявцев 等	(34)
氰化物电解液中高速光亮镀铜的研究	[日本] 桑 義彦等	(42)
硫酸镀铜电解液中附加剂的影响	[日本] 林 忠夫	(48)
用硫酸电解液进行光亮镀铜时的复合附加剂	[苏联] С. А. Гиниберг 等	(56)
硫酸镀铜电解液中添加络合剂的整平作用	[意大利] E. Bertorelle 等	(58)
成型零件酸性电解液光亮镀铜	[苏联] В. П. Персинаева 等	(63)
光亮镀铜镀锌和镀锌	[苏联] Б. Я. Темкина	(66)
实用光亮镀锌	[英国] T. E. Such	(74)
光亮镀锌与整平作用	[意大利] E. Bertorelle 等	(82)
光亮镀锌的附加剂	[日本] 清水 輝夫等	(91)
附加剂对镀锌层成分的影响	[美国] A. H. Du Rose	(95)
硫酸镀锌电解液中增光附加剂的效果	[英国] R. J. Kendrick	(102)
金属制件保护-精饰时光亮镀锌的方法	[苏联] В. И. Лайнер	(106)
小型零件和制品在加有铜盐时光亮镀锌	[苏联] С. В. Трубан 等	(110)
镀锌电解液中含硫增光剂含量的测定	[捷克斯洛伐克] I. Dubský 等	(111)
在草酸电解液内镀光亮硬镍	[苏联] В. Н. Брусенцова 等	(113)
光亮和半光亮无裂纹镀铬	[美国] E. J. Seyb 等	(116)
由含氟离子电解液获得光亮镀铬层	[苏联] Д. П. Зосимович	(123)
由电解液的成分所决定的光亮铬的形成	[苏联] М. А. Мицкус 等	(126)
锡的光亮电镀层	[英国] A. M. Horper 等	(130)
光亮镀锡的一种新附加剂	[英国] M. Clarke 等	(138)
光亮镀锌的结晶机理	[日本] 林 忠夫等	(146)
光亮镀银的结晶机理	[日本] 林 忠夫等	(153)
光亮镀铜时附加剂对光泽生成的影响	[日本] 林 忠夫等	(158)
从氰化物电解液获得光亮铜镀层	[苏联] М. А. Лошкарев 等	(167)
钴镀层光亮度与内应力之间的关系	[苏联] А. И. Бодневас	(171)
光亮镀铂	[英国] N. Hopkin 等	(175)
金铜合金厚光亮镀层	[苏联] В. И. Караванченко	(177)
电镀光亮锌-镍合金的试验	[苏联] С. Г. Багаутдинова 等	(180)
附录: 电子衍射图相法	[日本] 島岡 五朗	(182)

电鍍防护裝飾性光亮鍍层

[苏联] Ю. Ю. Матулис

光亮电鍍层比起普通的无光澤鍍层来,具有显著的优点。通常,它們的硬度較高,耐磨性好。直接从电鍍槽中鍍取光亮鍍层,可以节省許多化于对鍍件进行机械抛光的劳动;而且可以消除被鍍部分,特别是零件的弯角处和突起处裸露的危險,而选用机械抛光时常常发生这种危險。同时,还可以大量节约有色金属。最后,采用光亮电鍍可以减少加工工序,尤其是在电鍍层(包括有中間鍍层或打底鍍层)需要抛光的情况下。光亮鍍槽通常采用較高的电流密度,因而电鍍过程得到了强化。

电鍍防护-裝飾性光亮鍍层的优点,也是光亮电鍍之所以迅速推广到各个生产部門的主要原因,例如在某些工业較发达的国家中,汽車、自行車、机車車輛、工具和仪器制造业等已几乎把所有的鍍銅、鍍鋁和鍍鎳改变为光亮电鍍的工艺方法。在各个生产部門中,还迅速地应用光亮鍍鋅、光亮鍍銀、光亮鍍鎳、光亮鍍金、光亮鍍鉻和光亮电鍍其他各种金属。目前在工业发达的国家中,有80~85%以上的各种金属的防护-裝飾性鍍层采用了直接从鍍槽中鍍取光亮或半光亮鍍层的方法。苏联对于把电鍍过程改变为光亮电鍍,也已做了大量的工作。然而在电鍍技术方面,尤其在电鍍車間的机械化和自动化方面,以及在采用更新更完善的方法来代替陈旧的电鍍方法方面,还有许多工作要做。

光亮电鍍理論和科学研究任务

为了解釋电鍍层产生光澤的原因,以往已提出了好几种理論,确切地說,提出了几种理論上的見解。首先,討論了电鍍层的結構特点,企图以此作为产生光澤的論据。

其中有一种理論认为,形成光亮鍍层的机理,其实质在于金属表面的整平,和晶面尺寸减少到不超过可見光譜范围内反射光的波长。但是,这一理論引起了许多爭論。因为我們知道,晶粒最細的鍍层(例如在氰化物电解液中沉积出的銅鍍层),其表面是无光澤的,而粗晶粒鍍层当其晶粒分布一定时却能象鏡子似地反射光澤。然而应当指出,具有高度

光澤的鍍层,其結晶組織在极大多数情况下是比較細的。

一些研究者得出如下結論:金属鍍层所以具有明亮的光澤,是由于晶面組織比較分散,还由于个别晶粒突起的“小峰”得到了整平。但是很明显,光亮鍍层的表面結構,还不能解釋光澤形成的机理。因为沉积金属的电結晶,决定于发生阴极和阴极附着层的复杂的微观过程。

同样地还可說明另一結構理論。根据这一理論,电鍍层的光澤是决定于晶面在金属表面的定向。这一理論比上述理論更有力。拥护这一理論的人,试图把結構形成与增光剂在固定晶面上的吸附以及能够使金属組織强烈畸变的强制电結晶联系起来。但是要想用实验方法来証实这种理論目前还很困难。因此,甚至 E. Raub (他是光澤形成結構理論最积极拥护者之一)也得出这样的結論:非金属添加剂不能使結晶点陣扩大,而只能促使絲状組織生长。

X 射綫图相研究和电子衍射图相研究沒有得出同样的結構理論。这些研究数据表明,很多金属鍍层并无次序明显的結晶定向。不久以前确定,光亮鍍层的結構形成是与电鍍条件和增光剂性质有关的。在 К. М. Горбунова 等的研究中,也得出类似的結論。他們确定,在酸性鍍鋅电解液中通以交流电后,所形成的沉积层在大多数情况下帶有(001)結構軸,而当有硫脲存在时,沉积层可发现(110)結構軸。

虽然实验数据目前存在着分歧,但仍有理由推测,在电鍍层的細晶粒度、结构与光澤之間有着一定的相互联系,这一点在研究出一致的光澤形成理論时是必須考虑的。例如,在整个一系列的光亮鍍层中,既发现有明显的結構,也发现金属的細晶粒度。属于这一类型的,首先要推光亮鍍鎳层、鍍鋅层和鍍銀层。

对大約半个世紀以前首創的形成光澤的吸附理論大多数人是贊同的。后来,Т. Р. Ноар, Н. Т. Кудрявцев 和其他許多研究者都发展了这一理論。他們一部分人认为是在表面的活化中心动态吸附,

另一部分人认为是在生长着的微晶粒的一定晶面上吸附。应当指出,这一光泽形成理论,同时还解释了增光剂和其它附加剂能够整平表面的机理。奇怪的是,在用放射性阻化剂进行几次实验中,这种由于吸附作用而整平被镀金属表面的机理得到了证实。

由于光泽形成吸附理论是各不相同的,所以试图对电镀层产生光泽与由增光剂所引起的阴极电位提高之间的关系进行探讨。例如在镀锌电解液中确定,许多有机化合物中只有那些能使镀的阴极极化电位约从 14 毫伏增至 97 毫伏的附加剂,才能使镀层产生光泽。使阴极电位的下限增加较小和上限增加较大的附加剂,都不能使镀层产生光泽。在第一种情况下,附加剂很微弱地吸附在阴极上,而且只能复盖阴极表面的一小部分。在第二种情况下,附加剂紧密地复盖住全部阴极表面,形成整片的吸附膜。为了形成光泽,必须使吸附膜仅复盖在阴极表面的一定部位,即阴极的活化中心。

虽然在几次电镀光亮镀层的实验中,证明增光剂是不完全复盖在阴极表面上的,但是这种原理尚不能引伸到所有的金属和各种电解液中去。因为有充分的资料证明,增光剂不仅能提高阴极极化电位,在许多场合下也可能使阴极极化电位大大地降低。

评定现阶段的光泽形成吸附理论时,应当说明这种理论象光泽形成结构理论一样,在电镀各种金属的光亮镀层时所发现的各种现象,并不都是完全吻合的。例如,吸附理论可以令人满意地用来解释在钝化现象中阴极膜产生的原因,即在一般电解液中电镀金属时超电压会增高。然而在这里,吸附理论只考虑到某些附加剂的普遍现象,而没有深入研究光泽形成作用的内在机理。而且大家知道,吸附在阴极上的有机和无机附加剂,并非所有都会使电镀层产生光泽。

增光剂在电镀过程中非但起吸附作用和使阴极表面钝化,而且常常出现去极化效应。这可能与增光剂本身在阴极上发出电化学反应有关。例如曾经确定,现代的增光剂在许多情况下实际上不采用原始的增光剂,而采用它们在阴极上的电化学反应产物。属于这类增光剂的,首先是在氰化物电解液中电镀光亮锡或铜时所用的糠醛和其他醛类,在光亮镀锌电解液中所用的硫脲及其衍生物,以及其他种种。

此外,试验表明,许多增光剂和它们在阴极上的电化学反应产物是能够相互作用的,而且还能够与

电沉积金属的离子起相互作用。例如我们清楚地知道,硫脲及其衍生物之类的增光剂能够与许多有色金属的阳离子发生相互作用,许多增光剂能够与镍离子形成络合物等等。我们还知道,当电解液中含有其他增光剂或表面活性剂时,这些增光剂的相互作用会影响到阴极极化和光亮镀层的物理机械性能。这类例子在光亮镀锌、光亮镀铜和光亮镀其他金属的实践中,是不胜枚举的。

许多人企图使增光剂按其结构特征系列化,但是目的并不是为了更清楚地了解光泽形成的过程。显然,进一步系列化的企图,就既要研究增光剂的化学组成和增光剂在相应电解液中及在电极上的反应能力,又要研究电沉积金属时电极本身发生的过程。

简单归纳一下提出来用于解释光泽形成机理的有代表性的理论见解,其中没有一个见解能够列为普遍适用的光泽形成理论。但是,一般说来,如果创立这种对所有金属和电解液都适用的公理是可能的而不是不可思议的话,那么毫无疑问,应该把光亮电镀层的细晶粒状态和结构状态、增光剂及其在阴极和阴极附着层的电化学反应产物的吸附现象以及整平剂和其他附加剂的吸附现象,都作为这种理论的组成部分。不仅如此,一致的光泽形成理论应当在某种程度上能够表明有机和无机附加剂的特性(这些附加剂具有光泽形成作用、整平作用和其他作用),同样还要能够产生一定质量的镀层。

为了阐明创立这种一致的理论将来可能有的几个前途,虽然需要好好分析现有的实验资料,确定在电镀各种金属的光亮镀层时所发现的最普遍现象。

我们不去详细分析庞大的在电化学文献中未发表的实验材料,而仅求简单地表明在电镀许多种金属的光亮镀层时所发现的一些普遍现象和规律,以及找出某几类金属最常用的增光剂本身的几个特征。电镀绝大多数金属时所发现的普遍现象和规律,有如下几个:

(1) 所有金属的光亮镀层,是在少量加入电解液中的有机或无机附加剂(被称为增光剂)的作用下形成的。只有个别情况才例外,如增光剂在电镀时,由于主要的电化学反应过程伴随有副反应而形成的。主要的电化学反应过程大都发生在阴极上或最贴近的阴极附着层内。

(2) 外加的或者在电镀过程中形成的增光剂,在任何一种电解液中沉积各种金属时,都会使阴极电位改变。不过,没有找出极化电位提高或降低程

度与电镀层光亮度之间的整平关系。在酸性电解液中,增光剂通常使阴极极化电位朝负方向移动,而在氰化物和碱性电解液中,则使电位朝正方向移动。

(3) 许多增光剂和能使被镀金属表面整平的附加剂,是在阴极上还原,并在阳极上发生氧化或氯化。所以具有光泽作用的,常常不是原始的附加剂,而是它们在电极上化学转化后的产物,或者增光剂与沉积金属的离子和电解液中的其他组成相互作用后的产物。

(4) 所有的增光剂和整平剂都是在电镀时不断消耗的,因此需要经常补充。增光剂消耗掉的原因是由于它们吸附在阴极上和夹杂在电镀层中而被镀件带出,也由于它们在电极上发生电化学转化和它们与电解液组成产生相互作用,这些转化产物常常会玷污工作着的电解液,并使正常的镀槽功能破坏。因此,电镀光亮镀层用的电解液需要经常的或定期的滤清,例如通过活性炭来过滤。

(5) 由于增光剂和整平剂在酸性溶液中会使离子的放电电位朝负值方向移动,所以在电镀光亮镀层时发现氢的析出比在电镀无光泽镀层时来得多。氢离子联合放电的速度较高,一方面促使阴极附着层的溶液碱化加快和阴极表面的沉积金属层更快地形成碱性化合物,另一方面促使基体金属和电镀层都更加强烈地饱和氢。在某些情况下,大量吸附在阴极表面的原子氢,可能使极化电位显著地提高,或者使正在形成分散很细的沉积金属碱性化合物的溶胶部分地还原,因而增强了沉积金属的光泽。

(6) 近年来的许多实验能够直接确定,在一系列的电解液中,光亮镀层在开始结晶前,阴极附近出现一狭条高度分散的固态相区。这一相继续扩展,一直保持到电镀终止。这种相是由低价沉积金属的碱式盐或氢氧化物的细分散晶粒组成,或者由低价沉积金属的氰化物或硫化物组成,也可能是由放电离子与增光剂或其阴极还原产物的低溶解络合物组成的。例如在镀镍时确定,电镀层的光亮度愈高,则在电镀过程中阴极周围所形成的溶胶的分散程度也愈高。虽然还缺少肯定的资料用来作出令人确信的报道,但是已有足够的理由可以作如下的假设:阴极附着层所形成的高度分散的溶胶,是使电镀层获得光泽的必要条件之一。

当我们研究各种金属及其增光剂时,虽然增光剂有着极不相同的化学成分和结构,但可发现一些共同的特征。例如电镀金、银、铜、镍、钴、锌、镉和铅等所用的增光剂中,都含有硫基($-S-$)或磺基

($-SO_3H$)。常常在同一增光剂的分子中,两种基都存在。除了这两种基以外,许多增光剂还含有一 NH_2 , $-NH$, $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $N=N$ 等。在无机增光剂中,大多采用硫、硒、碲的化合物,或其氢氧化物的溶度积很小的金属化合物。

含硫基的增光剂能够非常强烈地吸附在银、铜、镍、钴等金属上,而这些金属的硫化物,具有很小的溶度积($10^{-22} \sim 10^{-26}$)。一些实验数据表明,当这些增光剂的化学吸附作用很大时,以及它们与阴极上沉积出的金属原子相互作用时,硫会很自然地脱离增光剂而与金属相结合。硫在镍、钴、锌等金属表面上,还更容易脱离。氢离子会与镍、钴、锌等金属离子共同放电,使得原先吸附的增光剂迅速还原。形成的金属硫化物呈分子状态或高度分散的聚集体状态,复盖在阴极表面的活化中心,使电镀层得到整平和光泽。然而,在电镀时如果吸附在阴极表面的硫化物夹杂到电镀层中去,则将使镀层产生明显的内应力和脆性。

因此,在电镀银、铜、镍、钴、锌等光亮镀层时,真正起增光作用的不是原始的有机和无机含硫增光剂,而是增光剂与阴极上的金属相互作用后的还原产物。同样可以说明,硒和碲的化合物加入电解液后,会在阴极转化成硒化物和碲化物,这就使电镀层产生光泽。然而在电镀那些金属离子会与氢离子共同放电的镀层时,如果仍采用硫化物、硒化物或碲化物作为增光剂,则会有沉积金属中高度分散的氢氧化物溶胶使之结合。这种溶胶当电解液稍受酸化和电流密度增高时,特别容易在阴极附着层形成。

硫以磺基($-SO_3H$)形式存在的增光剂,能够在阴极上产生还原作用。但是,这种增光剂的还原作用只能在下面这些金属上发生,即这种金属的离子是与氢离子共同放电的。所以这种化合物在电镀银和铜等金属时不能用作增光剂,因为电镀银和铜时实际上是没有氢析出的。磺基在那些金属离子与氢共同沉积出的阴极上,同样不发生明显的还原作用。例如在镍阴极和锌阴极上电还原砷二磺酸时确定,磺基实际上保持不变,而氢进入芳香环。因此在采用含硫(硫以磺基形式存在)化合物作为增光剂的情况下,阴极上不可能生成足够量的硫化物,也就没有主要的增光剂。这时可把在阴极附着层形成的沉积金属中的氢氧化物溶胶当作主要增光剂。溶胶在加入含磺基的有机附加剂后会变得高度分散的。

从酸性电解液中沉积出的镍、钴、锌(有时还包括镉)等金属的碱性化合物或氢氧化物的溶胶,应当

认为是产生光亮鍍层的主要附加剂,以及在加入其它附加剂的情况下,它們具有二个或三个化学鍵的上述原子基。这些包含在所謂增光剂結構中的基,当电解液的 pH 值恒定时,在水溶液中是活性配位质点,而且在阴极附着层易于与許多阳离子起反应,形成稳定的单核和多核絡合物。当 pH 值达到相当于形成氢氧化物第一阶段和第二阶段时,这些絡合物并不象水合离子那样容易在阴极附着层內水解。因此它們阻滯了正在金属中形成的氢氧化物质点的快速生长。这样一来,上面提到的許多增光剂,一方面并不显著地阻滯主要电化学过程——金属离子(Me^{2+})和氢离子放电的进行,同时又能大大地达到减慢在阴极附着层伴随发生 $Me^{2+} + OH^- \rightarrow MeOH^+$ 和 $MeOH^+ + OH^- \rightarrow Me(OH)_2$ 的化学反应,并且使正在金属中形成着的氢氧化物溶胶保持高度分散的状态。实验肯定,鍍鍍时許多增光剂都发生这种現象。

高度分散的氢氧化物溶胶与前面提到的硫化物相似,吸附在阴极表面更加活化的中心,降低各个晶粒的生长速度,因而使鍍层产生光澤和得以整平。如果氢氧化物溶胶在阴极表面凝聚,或者在溶胶形成时其质点变得异常粗大,那么它們便不能产生光澤作用,而仅能使鍍层质量恶化。

有趣的是,阴极附着层所形成的氢氧化物溶胶,在高度分散的状态下不但有阻滯絡合增光剂(它們能使阴极附着层的水解緩慢进行)的作用,而且有阻滯保护胶的作用。大家知道,采用动物胶、蛋白质、糊精、胃朊酶等一类的軟水胶,能够成功地获得鍍、鈷、鋅、鎳和某些其他金属的光亮鍍层,但是,添加軟液胶来使阴极极化电位朝負值方向移动,应当遵循它們的“金值”法則。

当然,上述許多原始附加剂通过硫化物或氢氧化物溶胶迅速产生光澤作用的方案,是极不一致的。这种方案不适用于錫和鉛等金属。首先,这些金属的原子具有最終的內电子簇,因而吸附各种有机附加剂的能力很差,以及由于形成硫化物而不能除去硫原子。因此,所有的含硫基的有机和无机化合物,都不能用作錫和鉛的增光剂。其次,錫和鉛的离子在大多数情况下很难与有机和无机配位质点形成稳定的絡合物,所以它們不能够使这些金属在阴极附着层所形成的氢氧化物高度分散,也不能够使鍍层产生光澤。由于这一原因,适用于錫和鉛金属的增光剂是很少的。錫和鉛的鍍层的光澤,主要是由那些在阴极表面轉化后产生吸附膜的附加剂造成

的。吸附膜是由粘性的树脂状物质(Sn)組成,或者由在阴极附着层与乙二胺四醋酸、蛋白胶(Pb)等强烈的复合增光剂形成难溶解絡合物的分散很細的溶胶組成。

除了氢氧化物以外,其它金属在酸性溶液中所形成的难溶解絡合物的溶胶,也可用作主要增光剂。然而,我們对这一問題的报道还是很片面的。吸附在阴极上的高度分散的氰化物(例如 $AgCN$)质点,能够在氰化物溶液中及碱性溶液中起增光剂的作用,而氧化物(例如 Cu_2O)质点则能在鍍銅的鍍液溶液中起作用等等。

光亮电鍍实践及其改进的主要趋势

电鍍防护-裝飾性光亮鍍层的实践,基本上与电鍍普通的无光澤鍍层没有什么区别。电解液中主要組成的濃度,大体上是相同的,通常只要加入少量的附加剂,以使鍍层产生光澤。增光剂在通电后形成电化学轉化产物,它們常常会玷污电解液,因而不能沉积出光亮鍍层;或者在它們落入鍍层內部后,会严重地損害鍍层的物理-化学性能。因此,光亮鍍层电解液需要严格的檢驗,定期或經常过滤,并不断地校正。一般說来,当改变为光亮电鍍的过程时,要求有更加純淨且成份稳定的化学药品,严格地遵照工艺規程,并在各道工序中具备較高的生产技能。

大家知道,各个生产部門对无光澤鍍层和光亮鍍层都提出了不同的要求。在一些情况下,对鍍层的主要要求是硬度和耐磨性,在另一些情况下,主要要求是塑性和特別牢固的与基体金属的結合能力;而在第三种情况下,主要要求是非常高的耐腐蝕性能等等。这些特殊要求,促使我們去无休止地寻找新的增光剂及其化合物,寻找各种整平剂。虽然对于某些金属來說,我們已經掌握了千百种能够影响鍍层光澤和质量的化合物,但是繼續探求新的附加剂,仍然是迫不及待的任务,我們在这里仅討論几种最普通的电鍍方法,同时簡單地說明所采用的增光剂或其基的性质。

光亮鍍鍍

光亮鍍鍍时大都采用 O. P. Watts* 提出的普通电解液。在这种电解液中,添加有少量增光剂和整平剂,还添加有潤湿剂。到目前为止,鍍鍍用的增光剂和整平剂最多。根据增光剂的某些特征来进行分

* 即瓦特电解液——編者注

类,我們曾作了不少的努力。但是,目前尚沒有具备科学根据的方法,来对已知的能使鍍銀层产生光澤的各种化合物进行分类(或分組)。所以現在許多电化学学者,采用 H. Brown、W. L. Pinner、G. Duperrnell 等所提出的經驗方法进行粗略的分类。

按照这种分类法,所有的鍍銀用增光剂分为两大类。属于第一类增光剂的,其分子組成中含有一个或几个 $\text{—C—SO}_2\text{—}$ 基。 —C— 基可能是芳香环(苯等),也可能是帶取代氢原子的芳香环(甲苯、二甲苯、萘胺,甲苯胺等)。在 $\text{—SO}_2\text{—}$ 基中包含有烯属烴鏈或取代了的烯属烴鏈(乙烯基、烯丙基等), —OH 基(磺酸), —ONa 基(磺酸钠), —NH_2 基(磺酰胺), >NH (磺酰亚胺), 氢 —H (亚磺酸) 以及 —R 有机基。实验表明,所有属于这一类的化合物,都能使鍍层产生良好的或中等的光澤。但是,許多人认为,这些化合物对鍍层所起的光澤作用,并不是与改善鍍层机械性能的作用一样的。电解液中有第一类附加剂存在时,可以較多地采用第二类增光剂。鍍銀电解液中添加有第二类增光剂时,会使鍍层变脆和內应力增大。此外,当有第一类增光剂存在时,电解液对被其它金属玷污的敏感性較小。因此,要想获得高质量的明亮的光亮鍍层,必須最合理地配合使用这两类增光剂。

第二类增光剂又可以分为两组。第一組中主要包括这样一些金属的离子,例如在門捷列夫元素周期表中位于 Zn、Cu、Hg、Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi、S、Se、Te 族的金属。所有这些元素对于氢离子的放电來說,具有比較高的过电压。第二組中包括非饱和的有机化合物,其分子組成有一个或数个如下的基: C=O (醛、酮、羧酸); C=C (蛋白质、Алкиленовые карбоксильные эфиры, алкиленовые альдегиды, 烯属烴醛、芳基醛、包含有磺基的芳基醛、某些生物碱、香豆素及其衍生物等), $\text{C}\equiv\text{C}$ (乙炔及其衍生物, 乙炔醇) C=N (吡啶、噻吩和恶噻染料、三苯甲烷染料、奎尼定、嘧啶、吡唑、咪唑、吡啶和噻吩的衍生物); $\text{C}\equiv\text{N}$ (乙撑氰醇); N—C=S (硫脲及其衍生物); N=N (偶氮染料)。

对增光剂这样来分类,在很大程度上带有任意性的,因为有许多研究者把这些化合物划归为第一类,而另一些研究者把它們划归为第二类。除此以外,上述分类法远不能包括所有的能够引起鍍层光澤的化合物。例如,光亮鍍銀层很容易在 NiSO_4 溶液中形成,溶液中的 pH 值一定,并添加有分細的

氢氧化鋁溶胶。我們知道,只要采用周期地改变强度的脉冲电流,以及阳极通以交流电,光亮鍍层在沒有任何增光剂的电解液中也能沉积出。

不久以前,为了获得优质的、平滑的、光亮鍍层,曾經提出两种增光剂。第一种增光剂是分子組成中含有典型的 $\text{—S—(CH}_2)_n\text{—CN}$ 基的有机化合物。那些具有对称分子式(例如, $\text{NC—(CH}_2)_n\text{—S—(CH}_2)_n\text{—CN}$ 和 $\text{NC—(CH}_2)_n\text{—S—(CH}_2)_m\text{—S—(CH}_2)_n\text{—CN}$, 式中指数 n 和 m 为整数,自 1 至 4) 的物质特别活潑。这种增光剂在鍍銀电解液中的最佳濃度在 0.0002~0.015 克/升範圍內。第二种增光剂是有机磺酰胺(对甲苯磺酰胺等)、芳香族磺酸盐(苯磺酸、苯二磺酸、苯磺酸鋁、甲苯磺酸等)和硫磺胺。

除了增光剂以外,最近开始在光亮鍍銀槽中采用能起整平作用的特殊的附加剂。曾經想把它們划分为独立的一类,即称之为第三类附加剂。虽然某些增光剂(例如香豆素及其衍生物,尤其如氟代、溴代和碘代香豆素)能够产生一定的整平作用,然而发现整个一系列具有整平性能的化合物不可能直接列为增光剂。属于这一类化合物的有如下一些物质,其分子中包含有不少于 6 对游离电子,并含有例如醚氧、双鍵、醛基和酮基、单环和双环等的中性基。

除了整平剂以外,还常采用防針孔剂或潤湿剂。这样一来,在实际采用的光亮鍍銀电解液中,往往含有 2 至 4 种的有机附加剂,这些附加剂在鍍过程中的消耗速度是各不相同的,因而使光亮鍍銀槽的檢驗和控制大为不便。

按照对增光剂的上述經驗方法,在常用的附加剂中,有一种或数种增光剂的分子組成中含有硫基或磺基。鍍銀时这些附加剂在阴极上还原,而生成的硫化物(NiS)会掉入鍍层中。此外,增光剂本身以及增光剂在电极上經电化学轉化后所形成的各种产物也会掉入鍍层中。这些物质,尤其是硫化物和硒化物夹杂在金属鍍层中后,会增大鍍层的內应力、脆性和化学活潑性。因此,光亮鍍銀层与普通无光澤鍍层相比,其耐腐蝕性能通常是較低的。防止光亮鍍层的这个主要缺点,目前还没有找到有效的、具备科学根据的方法。因为在光亮鍍层形成过程中,特别是在光亮鍍銀电解液中存在各种有机附加剂的情况下,我們对阴极上所发生的細致过程研究得很不够。

經驗告訴我們,配合使用第一类和第二类增光剂,并且选择它們最合理的濃度和最佳的鍍銀条件,

就可成功地减少电镀层中所夹杂的硫量，增强塑性和耐蚀性能。但是，通过这种方法来完全消除镍镀层中所夹杂的硫化物型硫，并且获得塑性和耐蚀性能都很高的光亮镀层，到目前为止是不可能的。因此，近来提出了双层镀镍。这一方法的实质在于，首先在添加增光剂（增光剂中含有硫）的镀槽中镀上一层半光亮的镍（厚度达到全部厚度的70~75%），然后在另一镀槽中镀出一层更薄的（占全部厚度的25~30%）明亮的光亮镍镀层，这时应当添加含有大量硫的增光剂。

美国有一家最大的汽车公司曾就不同气候条件下，对这些所谓多层镀层的耐腐蚀性能进行了历时5年左右的试验研究工作。而且对双层镍镀层上沉积出的铬保护层亦作了试验。经试验后，虽然仍旧存在一系列理论上和实践上未能解决的问题，不过双层镀镍却在资本主义国家的许多汽车工厂和其他工厂中得到了迅速的推广。

研究并应用防护-装饰性双层镍镀层的同时,还集中力量来改善光亮的单镀层,探索新的方法来提高镀层的耐腐蚀性能并改善其物理-机械性能。为了达到这一目的,试验工作的主要方向始终放在寻找新的增光剂、选用复合的增光剂和研究新的电解液组成。

完全有理由推測，最近以來能夠成功地選擇復合的不含硫的增光劑。更加深入地研究增光劑本身與增光劑在鍍鎳電解液中的電化學轉化產物之間的相互作用，對於獲得預期性能的光亮電鍍層能夠起巨大的作用。

为了根本改善光亮鍍层的质量，甲酸鍍鍍鍍電解液和氟硼酸盐鍍鍍電解液是有其发展前途的，不过它們还需要彻底的研究。同样地必須加紧研究許多較有发展前途的增光剂，在各种電鍍条件下的整平作用。

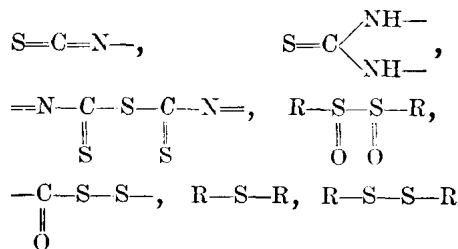
光亮鍍銅

光亮銅鍍層與無光澤銅鍍層一樣，通常在如下三種鍍槽中鍍取：1)酸性鍍槽；2)氰化物鍍槽；3)焦磷酸鹽鍍槽。近十年來，特別在國外獲得專利的文獻中，極大多數光亮鍍銅的配方是以酸性電解液和氰化物電解液為基礎的，然而這些配方只有一小部分獲得實際應用，因此，我們僅討論某些較有發展前途的配方的增光劑。

(1) 光亮鍍銅酸性電解液中主要組成的濃度，是與普通的鍍銅液相同的。其中含有： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 180~250 克/升， H_2SO_4 10~90 克/升。實際上，主

要增光剂已经大多采用硫脲,同时加入动物胶、糖浆或 2.6~2.7 蔡二磷酸。

应当指出,在极大多数用作增光剂的化合物中,含有如下几个基中的一个:



等等。大家知道,在弱酸溶液中,动物胶和 $X-R-SO_3H$ 型式的磺酸附加剂可以使铜镀层产生光泽,式中 X ——卤素、 $-CN$ 或 $-SCN$, R ——脂肪基或芳香基。在不添加增光剂的酸性电解液中,可采用在电镀过程中通以周期换向电流的方法来沉积出光亮铜镀层。

我們來簡單地說明一下主要增光劑的特徵，在其分子組成中，包含有一個或者數個硫基或磺基。不久以前，我們曾經應用放射性硫原子和碳原子的方法，確定了硫脲和它們的某些衍生物，在鍍銅電解液中（特別當有氧存在時）能夠與金屬銅產生反應，並在陰極表面生成硫化物薄膜。硫化銅落入電鍍層中後，會使鍍層的質量和物理機械性能惡化。從酸性電解液中獲得的光亮銅鍍層，其脆性較大，與基體金屬的結合力較低，而其內應力卻比普通的無光澤銅鍍層來得高。業已確定，在採用硫脲作為增光劑的情況下，添加少量的在其成分中含有一個或數個偶氮基的芳香族化合物，可以使內應力大大地降低，因而光亮銅鍍層的質量得到了提高。

(2) 光亮鍍銅的氰化物電解液，其主要組成的濃度通常如下：CuCN 25~90 克/升，NaCN 30~100 克/升，碳酸鈉 6~80 克/升。有時還加八几克/升的亞硫酸氫鈉。在另一種電解液中，其主要組成的濃度為：KCu(CN)₂ 200~400 克/升，KCN 或 NaCN 5~15 克/升，NaOH 5~40 克/升，KF 或 KSCN 大約 5~15 克/升。這些電解液中的無機增光劑，它採用硫代硫酸鈉，硫代氰酸鹽，亞硫酸鹽和硒酸鹽、鋅、鉛及鉍等金屬鹽。這些無機附加劑通常與有機增光劑一起使用。

包含各种化合物的有机增光剂，得到了特别普遍的应用。按照鍍层的光亮度来说，首先要推某些非饱和醇类(1,4-丁二醇、丙炔醇、正丁醇或异丁醇、正丙醇或异丙醇、丁邻二醇等)。在有机增光剂中，

最常用的是醛类及其凝聚产物(糠醛、丙烯醛)、胺类(脲脞、三乙醇胺等)、甜菜碱、香豆素、噻吩、硫代羧酸盐、巯基乙醇和二硫代乙醇、 $X-R-SO_3H$ 型式的磺酸、某些非饱和铜和醚等等。

不久前研究出的氰化物镀锌电解液,在实际应用中是有发展前途的。采用这种电解液时,必须添加特里龙(Трилон)*和糠醇之类的增光剂。在探索新的更为完善的光亮镀锌电解液时,必须较多地注意它们的整平作用。大家知道,氰化物电解液在大多数情况下是用来在钢铁制件上电镀打底层的,然后再进行镀锌或镀镍。对于打底层来说,细晶粒度和没有划痕及微观不均匀,比光泽更不重要。但是在这方面的研究工作,还是做得相当少的。到目前为止,在光亮镀锌的氰化物镀锌槽中,尚未发现能对电镀层起整平作用的附加剂。我们仅知道,正确选择电解液的成分和电解温度,以及应用周期换向电流,可以达到一定的整平效应。因此,进一步研究在氰化物电解液中光亮镀锌时应用脉冲电流和换向电流,不但具有理论意义,而且具有实用价值。

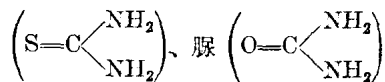
(3) 光亮镀锌的焦磷酸盐电解液还研究得很少。在实际应用中最有发展前途的,要推如下成份的电解液:焦磷酸铜 110 克/升,焦磷酸钾 400 克/升,柠檬酸 10 克/升,25%氨 3 克/升。增光剂推荐采用苹果酸与氟硼酸或乳酸。其次,酚三磺酸或萘二磺酸、亚磺酸铜、铍盐和某些金属(例如 As、Pb、Fe、Cr、Cd 和 Zn)的氰化物,也能在上述电解液中使铜镀层产生光泽。✓

主要用铜与胺的络合物配制成的光亮镀锌电解液,同样不失其实用价值。其中常常添加有二乙烯三胺,三乙醇胺和某些聚胺。在这种电解液中,能够快速沉积出厚而软的光亮镀层。这些电解液的优点是代替了有毒的氰盐,而其主要缺点是电解液对 pH 值变化的敏感性较大,因此 pH 值必须维持在大约 9~9.5 的范围内。

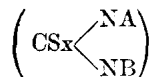
光亮镀银

光亮银镀层在各个新兴生产部门应用,并且不断发展着。光亮银镀层通常在氰化物镀锌槽中镀取,其中主要组成的浓度如下: $Ag(CN)$ 25~110 克/升, KCN 25~105 克/升, K_2CO_3 30~80 克/升(当 KCN 由 NaCN 代替时,其含量须相应地减少)。对于光亮镀银电解液,首先提出了二硫化碳、硫代硫酸钠和亚硫酸钠作为增光剂,稍后又提出了许多新的有机和无机增光剂。很早就发现,在氰化物镀银电解液中,金属的光泽是由这样一些附加剂造成的,即在其分

子结构中,氮原子和硫原子能够直接与碳原子相结合。属于这类增光剂的有:硫氰化钾 ($N\equiv C-S-K$)、氨基硫脲 ($H_2N-CSNH_2$)、硫脲



和以通式



表示的各种化合物,式中 A 和 B 为并不提高电解液碱性的各个有机基。

应当指出,这种分类法远远不能包括目前所发现的全部增光剂。不久前检查了 50 种左右不同的增光剂后确定,最有实用价值的是某些硫醇系衍生物以及硫代硫酸钠与硫脲的混合物。无论在能使电镀层产生光泽的阴极过程机理方面,或者在电镀层的耐腐蚀性能和其他物理-机械性能方面,都是研究得很少的。此外,在各种增光剂对电解液微观均镀能力,也就是对电解液整平作用的影响方面,研究得尤为不够。

光亮镀锌

锌仅次于镍,它也是在电镀工艺中最普遍应用的金属之一。大家知道,电解镀锌时最常用的电镀槽有如下几种:(1)硫酸镀锌槽,(2)氰化物镀锌槽,(3)锌酸盐镀锌槽,(4)氟硼酸盐镀锌槽。但是,目前只有前两种电解液,加入附加剂后能使电镀层产生光泽。而在锌酸盐电解液中,采用周期换向电流和脉冲电流后才能沉积出光亮镀锌层。

(1) 光亮镀锌的硫酸电解液,常常采用与无光镀锌锌电解液同样的组成浓度。其中所含的组成浓度为: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 250~450 克/升, NH_4Cl 15~25 克/升, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 50~150 克/升。电解液中如含有 NH_4Cl , 则加入 30~45 克/升的硼酸,电解液中如含有氯化铝,则加入 100 克/升以下的 $NaSO_4$ 。 β -萘酚、糊精与酵母的混合物和萘二磺酸,是目前应用得最广的增光剂。近十年来提出了几十种的专利文献,文献中建议以某些有机化合物作为增光剂,甚至以整个有机化合物系作为增光剂。其中特别提到的有:有机的二磺酰亚胺(例如二对甲苯二磺酰亚胺或二苯二磺酰亚胺、聚乙烯胺或聚乙烯吡咯烷),以通式 $X-R-SO_3H$ 表示的

* 参阅 W. Roggendorf, Praktische Galvanotechnik, E. G. Leuze Verlag, Saulgau/Wittenberg, 1958, S. 334——译者注

磺酸(式中X——卤素、—CN或—SCN, R——脂肪族、环脂族或芳香族烃基),以通式 $R-S-R'-SO_3X$ 表示的硫代烷属烃磺酸(式中R—H——无环的或有环的烃基, R'——二价烃基, X=H——无机基或有机基),木素磺酸盐与糖浆和三氟醋酸的反应产物等等。

防止有害杂质混入电解液,是酸性镀锌槽中获得平滑的、细晶粒的、明亮的和光亮的金属镀层的主要前提。最不希望有的杂质是铅、铜和铁的离子,它们会明显地降低锌的电流效率,并使之形成海绵体。降低电解液的pH值和提高阴极电流密度,能够促使镀层形成细晶粒。

(2) 光亮镀锌的氰化物电解液,主要含有 $Zn(CN)_2$ 40~75 克/升, NaCN 45~80 克/升及 NaOH 15~90 克/升。对于这些电解液来说,在实际生产中最早采用的增光剂是甘油和混有动物胶的硫化钠。稍后又提出了芳香醛和脂肪醛、糊精、葡萄糖以及混有 Cr、Co、Mn、Ni 或 U 等金属盐的动物胶用来作为增光剂。目前我们已经掌握了数百种各不相同的化合物和它们的混合物,适宜于在氰化物镀锌槽中用作增光剂。这里需要提到下面几种增光剂:例如在门捷列夫元素周期表中第 VI 和第 VII 类金属的化合物可与硫脲,胶或糠醛等有机附加剂混合起来使用,Se 或 Te 的化合物可以与脂肪系有机酸或蛋白质分解后的凝聚产物混合起来使用,含有醛基的芳香脂肪族酯,含有二个以上 $-SO_3H$ 基,并与 $-C-OH$ 或 $-C=O$ 原子相结合的芳基聚磺酸和烷基芳基聚磺酸。

光亮镀锌层的主要缺点是常常产生一薄层褐色或略呈黄色的膜。这时镀层可在 0.5% 的 HNO_3 溶液中进行发光处理,也可以在 3~5% 的铬酐溶液中以钝化处理。光亮镀锌层的另一个缺点是它们含饱和氢,而这一点在采用增光剂时往往未予足够的重视。这个问题还需要详细的研究,特别是选用新的复合增光剂时。探索增光剂以及研究在氰硼酸盐电解液尤其在多次强化电镀过程的情况下,显得很有发展前途。

光亮镀铜

虽然铜比锌昂贵而稀缺得多,但是近来注意到在钢铁表面上镀铜时饱和的氢较少,以及薄薄的一层铜膜就具有足够的耐腐蚀性能,因而使电镀人员对铜镀层发生了巨大的兴趣。光亮铜镀层应用在各种钢弹簧上时,具有镀锌层所无法比拟的优点,钢弹

簧上的一薄层铜不会引起疲劳现象。光亮铜镀层与锌一样,可从酸性电解液和氰化物电解液中沉积出。

酸性镀铜电解液没有很大的实用价值。酸性电解液中所用的增光剂有糊精与二苯胺、甲酚磺酸与β-萘酚以及某些葡萄糖。糠醛也是较有实用价值的增光剂。

对于光亮镀铜的氰化物电解液,提出了一系列的镀锌电解液中所常用的无机和有机增光剂。例如提出了钴、镍、钼等金属盐可与醛类、香豆素、糊精、糠醛、亚硫酸盐废碱液、磺化蓖麻油和香草醛等一起使用。此外还提出了混和有机酸的硒和碲的化合物、聚乙烯胺、硅酮油、葡萄糖酸钙、茶胺葡萄糖酸、糠醇和四氢糠醇系羟基杂环化合物等等。

有人认为,光亮铜镀层可以在高生产率的氰硼酸盐镀槽中获得。但是,这种有实用价值的电解液及其增光剂,都还研究得不够。

光亮镀锡

锡是一种产量不多的金属。对于光亮镀锡所用的增光剂,目前来说是极少的。酸性镀锡槽中采用的增光剂,主要有糠醛、甲醛、樟脑和木工胶。后来又提出了某些品种的木焦油、丙烯醛凝聚产物及其α基化合物。

应当指出,光亮镀锡还处在探索阶段,尚需要深入的研究。

光亮镀钴

虽然钴的许多性能与镍非常接近,但是防护-装饰性钴镀层与镍镀层相比,却具有较大的脆性和化学活性。鉴于这些缺点以及钴的价格较贵,因此生产中纯钴镀层是不采用的。

虽然如此,在酸性电解液中发现了许多附加剂,可以使钴镀层产生光泽。其中如蛋白质(动物胶、胃脘酶、胰)、含硫的氨基酸(胱氨酸、半胱氨酸、甲硫基丁氨酸)、硫脲及其衍生物、苯、对甲苯、α和β萘酚、乙基亚磺酸、烯丙基亚磺酸或乙烯基亚磺酸与某些金属盐,以及其他许多化合物。

光亮镀铁

铁是很少有增光剂的金属之一。例如在硫酸镀铁电解液中确定,只有二乙胺和三乙胺附加剂与硼酸混合使用,才能使铁镀层产生光泽。很明显,这是由于镀铁不能用于防护-装饰性目的,以及铁在电化学性能上还存在着许多特点。

光亮镀铬

在各种电镀工艺中,光亮镀铬是一种应用最广

(下转第33页)

电 镀 光 亮 镀 层

〔苏联〕 Н. В. Коровин

以机械抛光的方法使电镀层产生光泽,生产率是很低的,因为需要对健康有损的重体力劳动,零件在抛光后也需作费时的清理。而且,这种方法不能用来抛光外形复杂的制品,抛光时要磨去一部分金属和消耗掉棉織砂輪及氧化鋁等。机械抛光不可能使电镀过程完全自动化,因为要进行抛光和随后的清理,必須把零件从自动作业綫上取下。在鋅、錫和鎳鍍层上,就是采用机械抛光法也不能获得光泽。

目前,化学抛光和电化学抛光,以及直接从鍍槽中获得光亮鍍层等方法已日益得到广泛应用。关于电化学抛光和化学抛光,各种文献中已詳加載述,本文不予討論。

光亮鍍层可以在含有特殊的有机附加剂(如增光剂、整平剂和防腐蚀剂等)的电解液中鍍取。这类电解液目前不仅用来获得防护-裝飾性鍍层,而且用来获得专用的保护鍍层(鋅鍍层、鎳鍍层、銀鍍层和錫鍍层)。这些鍍层經抛光后,不易沾上指印,在空气中失去光泽較慢,而且在大多数情况下具有較高的抗蚀能力。

除此以外,光亮鍍层一般具有較高的硬度。例如在硫酸电解液中加入萘二磺酸鈉(鍍鋅时加入5克/升,鍍銅时加入0.5克/升)后,鍍鋅层的显微硬度可从300~337公斤/毫米²增高到611公斤/毫米²,銅鍍层的显微硬度則从100公斤/毫米²增高到160公斤/毫米²。

虽然对电沉积光亮鍍层已进行了大量的研究工作,但是这一过程的机理远未被闡明。

許多人认为,鍍层的光泽与晶粒大小和結晶定向的完善程度有关。这种解釋,适用于从含有增光剂的硫酸电解溶液中获得,并有明显結構的光亮鋅鍍层,但不适用于光亮鎳鍍层。实验表明,鎳鍍层的光泽既与結晶定向无关,也与晶粒大小无关。人們曾經設想,鎳鍍层的光泽决定于結晶色层的均匀性和单相性,或者是由不完全的晶层和晶面所造成的晶粒表面的整平作用。

同样,对于增光剂的作用机理問題也沒有一致的見解。

К. М. Горбунова 等认为,整平的原因是阴极膜含有氫氧化物和表面活性物质,并能調节离子向阴极运动的状态。

有些人假設,增光剂或其阴极还原产物吸附在阴极上,会促使平行于被鍍金属表面的平面上的晶粒生长。附加剂能交替地发生吸附作用和解吸作用。这一假設可由光亮鍍层的分层現象得到証实。但是鍍层的分层現象不一定是由表面活性物质的吸附作用和解吸作用造成的。例如,某些鍍层的层状組織是由于阴极上氫的析出不均匀所引起,根据后一种理論,增光剂不是吸附在整个阴极表面上,而仅吸附在阴极的活化中心。按照 Ю. Ю. Матулис 的意見,由于增光剂的濃度比溶液中其他組成的濃度低,所以它来不及扩散到阴极的各个区域。他认为,鍍层的光泽在許多情况下不是由原始的附加剂产生的,而是增光剂的还原产物、阴极上析出的氫或者增光剂与电解液相互作用后的产物所造成的。照例,吸附膜本身是一种高度散播的胶体。这种胶体或者用保护胶来稳定,或者使之与增光剂形成絡合物来稳定。

有些研究者推测,在鍍鎳时,含硫化物在阴极表面的突起部分还原而生成帶正电荷的胶状硫化鎳,鍍层便在自由区域沉积出,因此表面平滑。由于阴极的真实表面縮小,阴极电位升高,一部分胶便夹杂到沉积层內,这时阴极表面无膜;当出現新的突起部分时,循环重新开始。所謂溶液的整平能力(使表面平滑)也是由于表面活性物质在阴极突起部分的吸附作用。这种整平能力,可使划痕、挫損和凹陷得到填平,而且在添加專門的整平剂(例如香豆素、喹啉、2,2 双吡啶和其他附加剂)以后,可保証获得光滑的鍍层。

放射化学研究和对阴极吸附膜的照相表明,附加剂或其反应产物吸附在阴极上,而且主要在阴极的突起部分共同沉积出来。然而,形成光泽的机理与整平能力可能是不相同的。划痕和凹陷可在无光的鍍鎳槽中,与在光亮鍍鎳槽中一样都得到整平,只是无光鍍鎳的鍍层內部会出现不均匀。还曾有过这

样的资料，即无光鍍銀槽的整平能力比光亮鍍銀槽的好。

应当认为，沉积层的光澤是由于一个或数个晶粒范围内的亚微观整平现象所形成的，而整平作用则是由于阴极表面的宏观整平现象所产生的。形成光澤的原因，是活性区域和一个或数个晶粒范围的亚微观突起部分受到了封闭；而封闭的原因，则是这些区域和这些部分吸附有通常呈胶状的增光剂及其还原产物，或者增光剂与鍍槽中其他组成相互作用后所生成的产物。也有可能在阴极附着层形成整片的胶膜，它会调节晶粒的生长。

活性区域和亚微观突起部分被封闭后，可以保证晶粒平整，并使结晶色层更加密致。在某些情况下，还会使晶粒细化，使晶粒的大小更趋一致。这一现象曾在电镀镍合金时发现过。

在另一些情况下，例如在含苯二磺酸的硫酸电解液中电镀锌时，表面活性物质会吸附在一定的晶面上，这就造成了晶粒的细化和定向作用。

整平作用是由于表面活性物质(起平滑作用的附加剂)主要吸附在微观突起处和宏观突起处，以及由于突起处比凹陷处难于沉积金属所致。结果是基体金属的表面平滑了，划痕、挫伤和凹穴填满了。在有些电解液(如鍍镍电解液和酸性鍍铜电解液)中，不添加专门的整平剂也会发生整平现象，因为电流沿阴极表面的微观分布很均匀，电解液中的浓度极化很小。当突起处与凹陷处的电流密度相同时，由于金属沉积在凹穴的侧面而得到了整平。但是，如果电解液中没有添加专门的整平剂，阴极表面的整平现象通常是不明显的；而当电解液中的浓度极化很大时，沉积出的金属表面的疏松度就增大。如果电解液中添加有整平剂，则突起处的极化变得比凹陷处的大，而电流密度却变得比凹陷处的小，因此整平效果提高了。

大多数整平剂同时又是增光剂，而某些增光剂也能够改善整平作用。增光剂与整平剂的联合作用，能够保证获得非常平滑的光澤良好的鍍层。

目前都采用光亮鍍镍电解液，它能整平表面和保证获得光亮的无脆性鍍层。鍍镍电解液中一般含有一类和二类增光剂以及潤湿剂。

第一类增光剂能保证在抛过光的或光亮的基体金属上获得光亮鍍层，并能降低鍍层的内应力(这种内应力在采用第二类增光剂时是常发生的)。

第二类增光剂甚至在未抛光的基体金属上也能保证获得明亮的光亮鍍层。但当没有第一类增光剂

时，鍍层会出现很高的内应力。

潤湿剂可以降低电解液的表面張力，并且可以减少形成針孔的倾向。

目前对于增光剂尚没有合乎科学根据的分类方法，因而只能提供一些經驗性的资料。

第一类增光剂含有 $\text{—C—SO}_2\text{—}$ 基，其一般式为 $\text{R}_1\text{—SO}_2\text{—R}_2$ 。式中， $\text{R}_1\text{—}$ 有一个或数个双键的基，它是芳香烴(苯、萘)及其衍生物(甲苯、二甲苯、苯胺、甲苯胺、苄基萘)和鏈烯烴； $\text{R}_2\text{—}$ 其基为 —OH (磺酸) —O—Me , $\begin{matrix} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{matrix} \text{Me}$ (磺酸盐) —NH_2 (磺酰胺), >NH (磺酰胺), —H (亚硫酸) 和有机基(磺酰基)。

用作第一类增光剂的有萘二磺酸、乙烯磺酸、甲苯胺磺酸、对甲苯磺酰胺、磷苯磺酰胺等等。

第二类增光剂分为无机的和有机的两种。无机增光剂通常为化合物，其中多半是門捷列夫元素周期表中的 B 族金属盐，如鋅、鎘、汞、鈹、鉛、鋇、砷、碲、碲等，有时还有錫和銻。

第二类有机增光剂通常为双键或三键的非饱和

表 1 第二类有机增光剂

双键基或三键基	化合物的种类或名称	备 注
C—O	聚酮 醛类，特别是甲醛 羧酸	其用途有限 能有效地改善光澤 —
C—C	蛋白质(动物胶) 酯类 芳香醚磺酸钠 生物硷 香豆素及其衍生物	— — 非常有效 — 能整平表面
$\text{C}\equiv\text{C}$	乙炔及其衍生物	乙炔醇能整平表面
C—N	吡嗪染料、二嗪染料、恶嗪染料、三甲苯烷染料、胍、吡唑咪唑以及吡啶和噻啉的化合物	即使加入少量的附加剂(每 1000 升加入 1~2 克)也能沉积出光澤强的鍍层，不过鍍层发脆，呈条状和焦斑；吡啶与噻啉的化合物能整平表面
$\text{N—C}\equiv\text{S}$	硫脲及其环状衍生物	—
N=N	偶氮染料	—

化合物(见表 1)。

不論那一种化合物,其形成光澤的能力,是与分子結構以及影响到光澤形成的基之性质和位置有关,同时也与取代基有关。含二个基的附加剂特别有效,它們在某种程度上影响着沉积层的光澤。醛类可以作为这种附加剂的例子,它除了含 $C=O$ 基外,还含有 $C=C$ 基(如 O -磺基苯醛)。

由表 1 可知,許多第二类有机附加剂同样具有整平能力。

电镀光亮鍍层的特点,是选用的电流密度要比电镀无光鍍层时高,而且需要仔細地清除电解液中的杂质。

目前已經有許多增光剂可供应用,本文仅介紹一些最常用的。

鍍 鍍

在电镀光亮鍍层中,光亮鍍鍍是一种研究最充分、应用最普遍的过程。这是完全可以理解的,因为鍍鍍层可以用作防护-裝飾性鍍层,而且直接从鍍槽中鍍取光亮鍍层的一切优点,光亮鍍鍍反映得最为

突出。

在国外,特别是在英国,通常采用含鉍盐的电解液(参看表 2 中的电解液 1)。这种电解液比起其他光亮鍍鍍电解液来,具有較高稳定性,对脏污的敏感性也較小。

硼酸和蟻酸鍍可以改善电解液的緩冲性能,也有些鍍槽中只采用硼酸一种。硫酸鉍用作增光剂;甲醛用作防針孔附加剂,它还能改善沉积层的光澤。

苏联的工厂采用含有机增光剂的电解液。H. T. Кудрявцев 等曾詳細研究了含 2,6 或 2,7-萘二磺酸的电解液,并在工业中得到了应用(参看表 2 中的电解液 2)。在經常不断的或者是定期的过滤下,电解液变得很純淨,这时可在拋光过的基体金属上沉积出光亮鍍鍍层。随着增光剂濃度的降低,鍍层的光澤也会恶化。采用这种电解液工作时的困难之一,就是当鍍层厚度达 20 微米或更大时,鍍层变脆。

在汽車工厂和一些自行車厂所采用的电解液中,除了含萘二磺酸外,还含有甲醛。这种电解液較为稳定,并可获得灿烂的光亮鍍层(参看表 2 中的电解液 3)。

表 2 光亮鍍鍍电解液

电解液的組成(克/升) 和 电 鍍 規 范	各 种 鍍 鍍 电 解 液				
	1	2	3	4	5
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	240	140~300	200~250	250	250~300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45	—	—	—	60~80
$Ni(HCOO)_2$	45	—	—	—	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	25	—
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	2.5~15	—	—	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	—	—	20	—
NH_4Cl	—	—	—	3.7	—
$(NH_4)_2SO_4$	0.75	—	—	—	—
H_3BO_3	30	30	25~30	10	30~40
$NaCl$	—	5~15	10~15	—	—
KF	—	5~6	3~6	—	—
2,6或2,7-萘二磺酸的鈉盐 $C_{10}H_6(SO_3H)_2$	—	2~4	2~5	—	—
甲醛(40%濃度的) C_2H_4O	2.5	—	1~2	—	0.02~0.04%
对甲苯磺酰胺 $CH_3C_6H_4SO_2NH_2$	—	—	—	0.6	4
二丙酮醇 $(CH_3)_2COH-CH_2-CO-CH_3$	—	—	—	20 毫升/升	—
Na_2SeO_3	—	—	—	0.2	—
整平作用的附加剂	—	—	—	—	4 毫升/升
防針孔附加剂(潤滑剂)	—	—	—	—	0.05
pH 值	3.7	5.8~6.3	5.2~5.8	5.8~6.3	4.5~5.0
温度, °C	60~70	45~55	50~55	室温	55~60
电流密度, 安/分米 ²	0.7~11	1.0~3.0	3~5	1.8~4.0	4~8

附注: 必須攪拌和經常不断的过滤

最近,采用了對甲苯磺酰胺作為第一類增光劑。A. H. Савельева 和 Г. С. Чернобровенко 建議採用添加有亞硒酸鈉、對甲苯磺酰胺和二丙酮醇的電解液。根據他們的資料,可以從這種電解液中获得厚度達 100 微米的無脆性鍍層,且在整個浮雕式零件的表面上光澤都很均勻(參看表 2 中的電解液 4)。電解液具有整平能力,沉澱過程是在室溫下進行的。電解液剛配好後或者長期中斷使用後,需要通以電流密度為 1 安/分米² 的電流(以每升溶液 1~1.5 安小時計)予以處理。

近來,具有整平能力(也就是能夠填滿基體金屬的劃痕、挫損和凹陷)的電解液,在工業中得到了愈來愈廣泛的應用。這種電解液通常含有增光劑、整平劑和潤濕劑。香豆素及其衍生物常常被用作整平劑來添加的。我們還知道其他許多更有效的附加劑。含氮的雙環雜環化合物顯示了良好的作用,其中有喹啉、喹啉啞、吡啞及其衍生物(如甲基喹啉與甲基喹啉啞的碘化物)等等。

添加有整平劑的電解液,其均鍍能力和復蓋能力往往是較低的。隨着電流密度和 pH 值的提高,復蓋能力有所改善,然而整平能力卻降低了。香豆素對均鍍能力的影響,要比其他整平劑小,但是它用作整平劑時的效果亦差。

採用數種附加劑會使電鍍過程發生針孔增多的傾向。為了防止針孔的形成,電解液中可以加入能降低電解液表面張力的潤濕劑。

潤濕劑可以採用含 8~18 個原子的標準伯醇磺酸鈉和它們的衍生物,例如月桂磺酸鈉和月桂磺基醋酸鈉,以及取代了的萘磺酸鈉和甲苯磺酸鈉(如 1,4-異丙基萘磺酸鈉)。當槽中潤濕劑的濃度為 0.02~0.04% 時,鍍鎳電解液的表面張力降低到 35 達因/厘米,甚至更低些。潤濕劑(防針孔附加劑)能與鎳鍍層牢固地結合,所以鎳鍍層在鍍鎳前,需要仔細地洗滌,甚至作陰極處理。

表 2 所列的電解液 5 具有整平能力,因而能保證獲得高度光澤的塑性鍍層。整平劑可以採用溶于醋酸中的香豆素。

建議採用衣甲邦—1、油酸硫酸鹽、皂根和一些新的潤濕物質作為防針孔附加劑。電解液中每天加入 0.02 毫升/升的甲醛。添加有整平劑的光亮性鍍鎳,其工作的順利與否在頗大程度上取決於防針孔附加劑。因此,目前正進行着尋找更有效的潤濕劑的工作。在文獻中,載有關於應用無潤濕劑的光亮鍍鎳電解液可能性的資料。在這種情況下,陽極空

間與陰極空間隔開。陽極空間的電解液用泵注入陽極空間,中間通過裝有活性炭的過濾器。鍍槽還裝有濾紙,用來清除泥渣和塵埃。增光劑、整平劑和其他組成,是用專門的分量裝置來不斷地加入槽中。

鍍 銅

最近以來,對電沉積光亮銅鍍層的興趣逐漸增加了。

在酸性電解液中,用作增光劑的有硫脲、糊精、黑糖漿、磺化甲苯、磺化萘和它們的衍生物等。國外採用的電解液添加有硫脲和黑糖漿,或者硫脲和糊精(參看表 3)。

蘇聯採用的電解液往往添加有萘二磺酸和硫脲(參看 3 表中的電解液 3)。採用這種電解液,可以在成型制品上沉積出厚度為 15~20 微米的光亮銅鍍層。硫脲的消耗量,當機械攪拌時為 0.0012 克/安時,當空氣攪拌時為 0.0024 克/安時。萘二磺酸的消耗量為 0.05 克/安時。

要去除電解液中的分解產物,可以用 30% 的 H₂O₂ 溶液(每升電解液的用量為 5~7 毫升)來處理。電解液還應進行定期過濾。

由於溫度升高到 20°C 以上時硫脲開始分解,所以鍍槽必須裝備冷卻水套或蛇形管。

表 3 光亮鍍銅用的酸性電解液

電解液的組成(克/升) 和 電 鍍 條 件*	各種鍍銅電解液		
	1	2	3
CuSO ₄ ·5H ₂ O	210	200	175~200
H ₂ SO ₄	60	30	50~60
2,6 或 2,7-萘二磺酸鈉	—	—	0.5
硫脲	0.010	0.037	0.005
黑糖漿	—	0.75	—
糊精	0.010	—	—
HClO ₄	0.012	—	—
溫度, °C	20 以下	20 以下	10~20
電流密度, 安/分米 ²	2~5	2~5	3.8

* 原文誤為冷卻條件——譯者注

硫酸鍍銅電解液中加入對硝基苯胺和硫脲,可以使容許溫度的上限提高 10~15°C,並可使電流密度達到 7 安/分米²。硫酸電解液中添加硫脲、木工膠和吡啞啞或吡啞後,能夠直接在鋼上沉積出光亮銅鍍層;此時的溫度可達 25~27°C,電流密度為 2~6 安/分米²。

為了能在氰化電解液中鍍取光亮銅鍍層,建議添加鉍鹽(0.01~5 克/升)、鉛鹽、硫代硫酸鈉(達 2

克/升)以及汞、硒等的化合物。平滑的光亮銅鍍層還可在添加有銨的四元化合物的電解液中获得。鍍四元化合物的化學式為 Me_3RNX , 式中 R —— CH_3 , 苯基或者苄基; X ——羧基, 鹵素離子, α -、 β - 或 γ -甜菜碱。

也有推荐如下成分的電解液: 60~75 克/升的 Cu , 5~10 克/升的 CN (銨), 20 克/升的 KOH , 1 克/升的 SeO_2 ; 溫度為 70~75°C, 電流密度為 2 安/分米²。

鍍 銀

光亮銀鍍層比起無光銀鍍層來, 具有較高的硬度、耐磨性和抵抗變暗的能力。直接從鍍槽中鍍取光亮銀鍍層, 可以減少價貴的銀的消耗量, 因此在電鍍工業上引起了巨大興趣。在鍍銀槽中, 可以用作增光劑的有二硫化碳、尿素、硫脲、硒和鉍的化合物、鉛和銻的化合物、磺化蓖麻油、脂肪酸、硫代硫酸鈉以及其他化合物等。近來推荐採用的光亮銀電解液, 含有較高濃度的銀 (30~40 克/升) 和氰化物 (60~90 克/升), 並且還有兩種附加劑。

W. Machu 曾採用的電解液, 其中含有二硫化碳和磺化蓖麻油 (表 4 中的電解液 1), 或者含有硫代硫酸鈉和硒化合物 (表 4 中的電解液 2)。

加入二硫化碳時, 應在 1 升預先加過銀的溶液中添加 20~30 毫升 CS_2 , 使之飽和。經過數日澄清後, 便形成透明的溶液, 即可用作增光劑。

表 4 光亮鍍銀電解液

電解液組成(克/升) 和電鍍條件	各種鍍銀電解液		
	1	2	3
Ag	10	20	60 (AgCN)
游离 KON	60	30	60
K_2CO_3	—	30	45
磺化蓖麻油	5.7	—	0.4~1.0 毫升/升
Na_2SeO_3	—	2	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	0.5	—
CS_2 (乳濁液)	5.7	—	—
增光劑	—	—	0.3~0.6
溫度, °C	20	20	20
電流密度, 安/分米 ²	0.2~0.3	0.2~0.3	0.1~1.6

鍍銀時用的增光劑, 還可以採用二硫化碳、碱與酮的反應產物, 其化學式為 $\text{RCH}_2\text{COCH}_2\text{R}_1$ 。式中 R 和 R_1 ——基, 如芳基、烷基或烯基。在表 4 中所列的電解液成分中, 就含有這種增光劑 (電解液 3)。增光劑的配制方法如下: 將 17.2 克二乙基甲脣

與 30.4 克二硫化碳的混合物加入到 70 克新配制的 NaOH 中去, 靜置 2 小時後便獲得深褐色的糊狀物, 再加以水和乙醚。從這種水溶液中, 可用鹽酸來沉淀出橙黃色的粉狀劑, 它能溶解於 NaOH 中。經過第二次沉淀後得到的粉狀劑, 即可用作增光劑。

增高銀濃度和使溫度升高到 30~40°C, 以及添加硝酸鉀 (45~90 克/升), 都可使電流密度的範圍顯著擴大, 在這樣的電流密度下, 仍能獲得光亮鍍層。

✓ 鍍 鋅

光亮鋅鍍層的抗蝕性能較好, 在空氣中不易變暗, 不易沾上指印, 而且它的外觀比無光鋅鍍層美麗。鋅鍍層的光澤, 可以通過在鍍槽中添加增光劑來獲得, 也可在鍍鋅後通過發光處理來獲得。

為使鋅鍍層更加光滑起見, 很久以來一直是在酸性鋅鋅液中添加各種膠狀化合物, 其中最常用的為糊精。但是, 鍍層的光澤, 只有經過鍍後處理才能獲得, 鍍後處理是在鉻酐 (150 克/升) 和硫酸 (4.5 克/升) 的溶液中進行的。

要想直接從鍍槽中鍍取光亮鍍層, 應當採用如下成分的電解液: 215~430 克/升的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 克/升的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 50~100 克/升的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2.4 克/升的 2,6 或 2,7-萘二磺酸。pH 值為 3.8~4.4, 溫度不超過 25°C, 電流密度為 3~8 安/分米²。

電解液通以電流密度為 2~5 安/分米² 的電流 (5~20 安時/升) 進行預處理後, 可以沉積出無脆性的、色調均勻的光亮鋅鍍層。

在氰化物鋅鋅電解液中, 可以當作增光劑來添加的有鉬、鎢、鈾、鉻、錳、鎳或鋁的化合物, 其中最常用的為 MoO_3 (0.005~4.0 克/升); 也可添加含氧的有機物質, 如聚乙醇醇、甘油、洋茉莉醛、黃樟腦、糠醛、芳香醛、脂肪醛、酚和醛的可溶性聚縮物、尿素和硫脲、各種膠 (動物膠、阿拉伯樹膠) 等; 最後還可添加硫化物和其他的含硫化合物。有時還向鍍槽添加鋅粉, 以吸附如銅等的有害雜質。

添加有甘油和硫化物的電解液, 在工業中得到廣泛應用。電解液成分如下: 40~45 克/升的 ZnO , 80~90 克/升的 NaCN , 80~95 克/升的 NaOH , 3~8 克/升的甘油, 0.5~5.0 克/升的 Na_2S 。溫度為 18~25°C, 電流密度為 2~5 安/分米²。在這種電解液中, 可以沉積出略呈淡黃色的鍍層, 鍍層經 3~

(下轉第 55 頁)

論光亮電鍍

[日本] 中村 実 斎藤 國 林 禎 一

引 言

日本以銅、鎳为主的裝飾鍍銘技术于1950年就有了发展。在日本，过去鎳的产量很少，因此不得 unlimited 使用，并从尽量节约鎳的消耗来研究光亮氰化物鍍銅和光亮鍍鎳。在汽車、自行車、縫紉机、家用电器的大量增产中，由于质量要求高，价格就此提高，这种不利现象必須合理地寻求解决。而与此同时，光亮電鍍所需的高純度药剂以及过滤器、加热器、衬里和电源等，在技术上也应有足够的进步。

目前日本的裝飾鍍銘电解液，主要是光亮氰化物鍍銅和以有机物作为增光剂的光亮鍍鎳电解液。在这种电解液中，如添加具有良好整平作用的增光剂，并且在電鍍时使电流进行变化，就可省去拋光工序。至于鍍銘，則是采用鉻酸和硫酸为主的 Sargent 电解液，也有采用添加氟硅酸的电解液的。

在美国，最近已采用双层鍍鎳和双层鍍銘，特别是采用 SRHS 电解液* 进行无疵病鍍銘以改进耐腐蝕性能，但除了汽車零件等对耐腐蝕要求較高的情况以外，一般并没有必要采用上述电解液。

鉄基体金属的電鍍在日本采取了光亮氰化物鍍銅——拋光——光亮鍍鎳——鍍銘，在欧美則采用这种方法之外，还采用光亮鍍鎳——鍍銘的方法，但在外觀要求較高的情况下，則采用与日本完全同样的处理过程。对于鋅压鑄件的電鍍，日本和欧美都采用光亮氰化物鍍銅——光亮鍍鎳——鍍銘。

下面就裝飾鍍銘的一些問題和最近光亮電鍍的动向加以論述。

鍍 銅

在工业上有价值的鍍銅电解液，一般是硫酸鍍銅电解液、氰硼酸盐鍍銅电解液以及属于碱性的焦磷酸盐和氰化物鍍銅电解液。目前光亮電鍍所用的电解液是其中的硫酸鍍銅电解液和氰化物鍍銅电解液。在裝飾性鍍銘方面，日本几乎并不使用硫酸鍍銅电解液，而欧美則已經有很多这方面的增光剂的

专利了。这种光亮硫酸鍍銅电解液的优点是：整平作用比光亮氰化物鍍銅电解液优越，拋光容易而且电解液成本低，光亮氰化物鍍銅較之硫酸鍍銅，整平作用較少，管理也較困难，但它却有能够在鉄基材料和鋅基材料上直接进行電鍍的优点，还有可能从一价状态直接析出，在短時間內就能获得較厚的鍍层，效率較高，同时使用范围也比硫酸鍍銅寬广得多，在日本得到广泛的应用。焦磷酸盐鍍銅电解液是目前引人极为注意的电解液之一，它与上述两种电解液相比，虽然也有不同的特点，但目前还不可能应用于光亮電鍍。

1. 光亮硫酸鍍銅

光亮硫酸鍍銅电解液中的基本溶液迄今未有显著改进，成为研究对象的只是增光剂。Frank Passal 在1945年以后提出的增光剂专利，是采用两种以上附加剂的混合物。例如，含硫羰基($\text{C}=\text{S}$)、硫羧酸(CSH)、硫化物(S)、亚磺酰基($\text{S}=\text{O}$)、次亚硫酸盐($\text{S}-\text{S}$)等的含硫基的增光剂，沉积后有着不均匀条紋的缺点，但如果另外加一些輔助附加剂如蜜糖、糊精等胶质的表面活性剂之后，就完全可以消除缺陷而获得良好的均鍍效果。

Nobel 和 Ostrow 认为硫酸鍍銅电解液比氰化物鍍銅电解液的整平作用大，鍍后完全不用拋光，同时強調指出可以用来进行光亮鍍鎳，在經濟上很有利。下面是利用表面粗糙度测量仪对添加了脲素及其它附加剂的整平作用所作的試驗結果。

电解液成分		電鍍条件	
硫酸銅	200 克/升	温度	35°C
硫酸	50 克/升	电流密度	5 安/分米 ²
硫脲	0.01 克/升	攪拌	空气攪拌
糊精	0.01 克/升		
盐酸	0.012 克/升		

用这种方法所获得的光亮度和平滑度都比单一基本电解液的效果好。但电解液在新的时候比較好，陈旧时会产生附加剂分解。据說已經有一种专利，

* SRHS 电解液即自动調節快速电解液——編者注