

电镀译文集

(第二辑)

上海科学技术文献出版社

电 镀 译 文 集
(第 二 辑)

*

上海科学技术文献出版社
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海市印十二厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.5 字数: 166,000

1979年4月第1版 1979年4月第1次印刷

印数: 1—9,000

书号: 15192·26 定价: 0.85 元

前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导和响应英明领袖华主席“树雄心、立壮志，向科学技术现代化进军”的号召，为配合我国电镀工业发展的需要和进一步推动电镀行业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，我们编译了这本《电镀译文集》，第一辑已在今年年初出版。

本辑(第二辑)的选题包括组合镀层、镍铁合金和三价铬镀铬等方面(由上海轻工业研究所镍铁合金小组及上海电镀厂等提供)，内容选自七十年代的美国、英国和日本的期刊文章和专利说明书，共计 27 篇约 14 万字。

本辑的选题和译校工作由《电镀译文集》编辑组(见第一辑)协助进行。

北京、天津、南京、常州、无锡、苏州、宁波等地科技局或科技协会在本刊选题、组稿以及译校等工作中给我们许多支持，谨此致谢。

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和上海人民出版社也大力支持了本刊的工作，我们表示感谢。

最近参加本刊编译工作的还有广州电器科学研究所、厦门大学、南京大学、湖南大学、南京航空学院以及南京 714 厂、772 厂和 518 厂等单位。

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

编 者

1978 年12月

目 录

一、阴离子对形成组合镀层的影响——几个实验证据	(1)
二、进一步研究电沉积的组合镀层的形成机理	(5)
三、电镀防护性极好的装饰性亮镍-铬镀层	(10)
四、电镀装饰性镍-铬镀层	(15)
五、镍和塑料微粒的共沉积镀层	(19)
六、电镀微裂纹镍	(23)
七、电镀镍铁合金(进展报告第一部分)	(26)
八、电镀镍铁合金(进展报告第二部分)	(31)
九、电镀光亮镍铁合金	(37)
十、电镀镍、钴、镍-钴及其含铁合金的改进方法	(42)
十一、镍铁合金电镀工艺的改进	(49)
十二、光亮镍铁或镍钴铁淀积物的电沉积	(52)
十三、镍铁合金电镀液及其经济效果	(58)
十四、光亮镍铁合金-铬镀层的耐蚀性能	(61)
十五、装饰性镍铁合金镀层的现状与展望	(64)
十六、丁炔二醇-1,4 羟乙基醚的生产	(70)
十七、第二代三价铬镀液	(73)
十八、全水溶液无机盐三价铬镀铬工艺的发展	(75)
十九、三价铬溶液镀铬	(81)
二十、配制含有铬的化合物的电镀液	(88)
二十一、含有铬化合物的镀铬溶液	(92)
二十二、旋转容器镀铬溶液	(93)
二十三、含有铬的化合物的镀铬溶液的再生方法	(95)
二十四、从有机/水介质中镀铬	(97)
二十五、用含有铬化合物和有机添加剂的溶液镀铬	(98)
二十六、配制镀铬溶液	(101)
二十七、含有铬的化合物和有机添加剂的镀铬溶液	(102)

阴离子对形成组合镀层的影响

——几个实验证据

【编者按】 组合镀层(又译复合镀层),英文名称为 composite coatings,是指非金属微粒均匀分散共沉积于金属载体中的一种组合材料的镀层,用于提高金属镀层的耐蚀,耐磨,耐高温,减磨以及提高金属镀层的高温强度。由于“复合”一词在电镀行业习惯中另有所指,如耐磨耐蚀的双层线路称为“复合镀铬”,含有氟化物和硫酸盐二种催化剂的镀铬工艺称为“复合镀铬”工艺,与本集的“组合镀层”意义完全不同。为了避免混淆,因此把“composite coatings”改译为“组合镀层”。

在过去 20 年内,大西洋两岸的许多电镀工作者致力于找到一种能在工业上应用的复合镀层。这种复合镀层包括一个金属基架,其中均匀地分布着不溶于镀液的微粒。在机械工程方面,这种复合镀层相当适用,因为它有几个优点,可能解决机械工程中的老问题,比如:它具有耐磨损表面,在低温启动或滑动电接触下象干式润滑剂那样能解决抗磨擦和防咬问题;在高温下抗氧化以及扩散强化和硬化作用。

尽管这种镀层很有前途,且已做了 20 年以上的工作,但是用作大规模工业生产的镀液还是开发得不多。目前只有个别的小槽在生产这种复合镀层。应用得最显著的是在装饰镀镍领域里。在这个领域里,复合镀层的应用不仅仅是作为装饰性镍镀层,而且更有意义的是产生多孔的铬层,使这类镀层的抗腐性能大大提高。

早期研究金属陶瓷镀层的重点不但是确定适当的操作条件来生产这种复合镀层,而且尽可能得到更多的镀层质量方面的数据。电镀工作者对这种镀层的理论方面具有兴趣的人不多,因此,解释共沉积机理的研究工作落在后面。

虽然研究的重点是放在怎样选择适当的条件来生产良好的复合镀层,但是,有些早期工作者仍然提出了发生共沉积的机理方面的见解。也就是说,镀液中的微粒怎样迁移到阴极上去并固定在镀层中的。在较早的参考文献中,Tomaszewski, Clauss 和 Brown 等人假定了一种复合的机理。他们的假说是:在镀镍溶液中,微粒表面吸附了镍离子和/或氢离子,才使微粒和金属基体一起共沉积出来。这些被吸附的离子使微粒表面带正电荷,于是在电流的影响下迁移到阴极表面,并并合在金属镀层中 Tomaszewski, Tomaszewski 和 Brown 的进一步的研究,看来对他们早先提出的阳离子吸附就是共沉积的机理这种假说增进信誉。他们在不易获得复合镀层的酸性铜电解液中加入一价阳离子,如 Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 和 Tl^+ , 并发现这些阳离子能同不溶性的微粒联合起来形成良好复合铜镀层。很明显,由于铜离子不能被吸附在微粒上,所以这种溶液不适宜用于沉淀复合镀层。但是,一旦溶液中加了特定的一价阳离子,它们立即被微粒吸附,从而使微粒带正电荷,在电流影响下迁移到阴极,与铜一起共沉积出来。在另一个实验中,他们在

硫酸钠溶液中把微粒沉积在阴极上。在这个溶液中, 阴极表面紧紧沉积上微粒, 而没有金属沉积。关于这个现象, 唯一的解释是微粒吸附了钠离子后, 在电流作用下迁移到阴极表面。实验用的溶液组成是:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100~200g/l
BaSO_4 (X-射线级)	150g/l
pH	4
温度	21—60°C
搅拌	空气搅拌或机械搅拌
阳极	石墨
电流密度	3A/dm ²

在上述溶液中电镀 5—10 分钟, 阴极表面就有一层良好的硫酸钡粉末层, 而且硫酸钡粉末牢固地结合在阴极表面, 放在流水中冲洗, 甚至用空气干燥, 粉末不会从阴极表面脱落。另外, 如果把附着粉末的阴极放在各种镀液中电镀, 金属可沉积在粉末上而得到良好的共沉积层。

大概就在这个时候, 其它电镀工作者开始研究共沉积的机理。最初进行这个研究的人中有 Snaith and Groves, 他们的结论是: 流体迁移到阴极和微粒的机械截留是共沉积过程中最为重要的因素。

Guglielmi 提出两步吸附过程。第一步是物理过程, 在这个过程中, 可在阴极上看到一层结合疏松的微粒, 微粒表面被一薄层吸附的离子和溶剂分子复盖着。第二步是属于电化学性质的场助效应, 能产生强烈的吸附作用。这样就使微粒持久地结合在阴极上。

Foster 和 Kariapper 研究了镀镍和镀铜溶液中氧化铝的流动电势和吸附作用。他们认为: 在镀镍溶液中共沉积是由于溶液中微粒吸附了镍离子而发生的。还认为: 在酸性硫酸铜溶液中不能发生共沉积现象是由于微粒吸附的阳离子少, 故而微粒与阴极之间的引力弱。他们提出: 为了克服这个缺点, 可在溶液中加入重的一价金属阳离子, 这些阳离子易被吸附在微粒上, 从而促进了共沉积。

Sykes 和 Alner 对共沉积过程提出一种解释, 认为在阴极上微粒的电吸附作用是一种控制因素。如果微粒被静电力拉在阴极上, 那么, 电流效应就是能够帮助共沉积的唯一的方式。

Kariapper 和 Foster 在最近发表的文章中报道, 共沉积依赖于一种场助物理键的建立。他们在工作中验证了: 如果混悬在溶液中的微粒能够借吸附作用而得到正电荷, 那就能获得复合镀层。这种表面正电荷能使微粒被引向阴极, 从而产生机械结合。

到目前为止, 参考文献中很多研究工作者提供的论证, 证明了微粒表面吸附铜离子和镍离子是共沉积机理中的主要因素。

研究人员在以前的工作中还指出了影响沉积复合镀层的其它因素如 pH 值, 温度, 电流密度, 溶液搅拌, 所用微粒的类型, 微粒的大小和浓度, 被沉积的金属, 以及各种添加剂。这些因素对于金属陶瓷镀层的形成都有一定的影响。

在以前的工作中忽视了一个因素, 就是在微粒表面吸附铜离子和镍离子的过程中阴离子所起的作用。由于阳离子对共沉积所起的作用已经明确, 所以, 现在应该确定阴离子在形成金属陶瓷镀层中的作用, 这就是作者研究工作的目的。

实 验 部 分

为了明确阴离子的影响, 研究了 Cu 离子和 Ni 离子的吸附情况, 并定量地测定了金属镀层中所包含的微粒。在实验中, 用铜和镍的五种盐类: 硫酸盐、氯化物、氟硼酸盐、氟硅酸盐和硝酸盐。所用的粉末是 X 射线级的硫酸钡 (用这种高纯度粉末的目的是为了避免杂质影响所得结果)。

配制五种金属盐的溶液来进行吸附研究。其中, 一种溶液不含粉末作为对比, 其余四种溶液中含有不同浓度的 BaSO_4 粉末。

每种溶液中含 Ni 离子或 Cu 离子 100mg/l, 充分摇动后, 静置 24 小时。等溶液澄清后, 把上面的清液抽出来, 用 303 型 Perkin-Elmer 原子吸附光谱分析仪来测定金属离子的浓度。

为了测定铜镀层和镍镀层中所含 BaSO_4 的重量百分比, 配制这两种金属的电镀溶液。溶液中含 BaSO_4 150g/l。然后镀铜和镀镍, 并用重量法测定镀层中所含微粒的重量百分比。

表 1 是吸附在 BaSO_4 微粒上的 Ni 离子的量的研究结果。可以看出, 吸附的 Ni^{++} 的量与溶液中存在的阴离子类型有关。五种测试过的阴离子对于 Ni^{++} 的吸附量都有一定的影响。但是, 硫酸根离子最最有利于 Ni 离子的吸附, 而在氯离子的溶液中吸附作用最小。

表 1 被 BaSO_4 吸附的 Ni 离子

BaSO_4 重量 (g/l)	Ni 离子含量减少的百分数				
	NiSO_4	NiCl_2	NiSiF_6	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
0	0	0	0	0	0
50	9.3	0	2.8	1.9	1.9
1000	12.5	0	3.7	5.7	1.9
150	12.5	0	4.7	7.5	3.9
200	18.7	3.3	5.6	9.5	5.8

表 2 是 Ni 镀层中含 BaSO_4 粉末的重量百分比。结果指出: 在含 NiSO_4 的溶液中电镀, 镀层含 BaSO_4 的量最多, 在高氯化镍的镀槽中镀出来的镀层则不含 BaSO_4 微粒。但要注意, 当有 EDTA 存在时, 在高氯化物镀液中也有相当数量的 BaSO_4 (1.5~2.6%) 共沉积出来。

表 2 Ni 镀层中含 BaSO_4 的重量 %

BaSO_4 含量 (g/l)	NiSO_4	NiCl_2	NiSiF_6	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
150	4.5	0	1.2	2.7	1.1

关于 BaSO_4 微粒上吸附 Cu 离子的情

况, 实验结果表明: 阴离子对于吸附 Cu 离子的作用要比吸附 Ni 离子的作用小得多。如表 3 所示。在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiF_6^{2-} 和 NO_3^- 的存在下, Cu 离子被吸附情况非常差, 只有在有氟硼酸离子的情况下才能产生比较显著的吸附作用。

表 3 被 BaSO_4 吸附的 Cu 离子

BaSO_4 含量 (g/l)	Cu 离子含量减少的百分数				
	CuSO_4	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	CuSiF_6	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
0	0	0	0	0	0
50	1.5	1.1	6.2	0	0
100	1.5	1.1	7.1	1.3	0
150	1.5	1.1	9.3	1.3	1.2
200	2.2	3.1	9.3	2.4	2.2

表 4 是 Cu 镀层中 BaSO_4 的含量 (%)。只有在氟硼酸盐镀铜槽中, 才能在镀层中含有 BaSO_4 。这同表 3 所列的吸附研究的结果是完全一致的。

表 4 铜镀层中含 BaSO_4 的重量百分比

BaSO_4 重量 (g/l)	CuSO_4	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	CuSiF_6	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
150	0	0	3.2	0	0

因为这个研究是关于阴离子对共沉积的影响, 所以进一步研究了: 具有弱负电荷作为其一部分表面结构的不溶性微粒对复合镀层的沉积究竟有什么影响。同时还研究了在含有这类微粒的镀 Ni 溶液中加入阳离子对共沉积的量有什么影响。

在实验中用无定形 SiO_2 微粒, 在其表面具有弱的负电荷, 微粒大小是 $0.015 \sim 0.4 \mu$ 。含 NiSO_4 100mg/l 的溶液, 有的含微粒, 有的不含微粒。将溶液充分摇荡后, 静止 24 小时, 然后把上面清液抽取出来, 用原子吸附法分析 Ni 离子的浓度。

用重量法测定 Ni 镀层中无定形 SiO_2 的重量百分比是不大适宜的, 因此用 Dubpernell 孔隙率试验法。Dubpernell 孔隙率试验

可以大致看出 Ni 层表面所含 SiO_2 微粒的约数。在 Ni- SiO_2 复合镀层上复盖 0.01 密耳的铬。然后在铬镀层上再在酸性镀铜槽中镀 15 分钟铜，电流密度为 $0.32\text{A}/\text{dm}^2$ 。电镀完毕后，Cr 层表面上 Cu 的微小区域就表示无定形 SiO_2 微粒的存在。这些 Cu 的微小区的数(或称小孔数)表示镀层表面所存在的微粒数。同时，这些孔的存在也表示复合镀层的抗蚀能力。

已经证明：原来用于酸性铜溶液中促进共沉积的一价阳离子，对于促进 SiO_2 微粒表面吸附 Ni 离子没有效果。然而，在元素周期表第Ⅲ，V 和Ⅵ族中的有些多价阳离子对于促进弱负电荷 SiO_2 微粒吸附 Ni 离子的作用非常显著。特定的多价阳离子的这个效应在孔隙率试验中也得到了证实。

在硫酸镍电解液中无定形 SiO_2 吸附 Ni^{++} 的情况，是在含 SiO_2 0~20g/l 的溶液中进行研究的。同时，还研究了 Al^{+++} 对于无定形 SiO_2 吸附 Ni^{++} 的影响。 Al^{+++} 的用量是 100 mg/l，用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式加入。上述研究结果如表 5 的 A 和 B 行所示。在 A 行， NiSO_4 溶液中含无定形 SiO_2 ，实验表明：当 SiO_2 粉末的浓度为 20g/l 时， Ni^{++} 的吸附很显著。同 B 行结果相比较，当溶液中加入 100mg/l Al^{+++} 后，在 SiO_2 浓度大大降低(1g/l)的情况下，就能在 SiO_2 粉末上显著地吸附 Ni 离子。

表 5 在无定形 SiO_2 上吸附 Ni 离子

无定形 SiO_2 含量 (g/l)	Ni 离子含量 降低的%	在 Al^{+++} 存在下 Ni^{++} 降低的%
	A 行	B 行
0	0	0
1	0	11.1
2	5.0	11.1
5	5.0	16.6
10	8.3	16.6
20	15.2	16.6

用孔隙率测定法来计算镀层中含有 SiO_2

的约数时，在瓦特型镀 Ni 槽中用空气搅拌使 SiO_2 粉末分散在溶液中。当镀镍溶液中只含无定形 SiO_2 ，那么，就很容易用孔隙率计数法看出 SiO_2 浓度为 20g/l 时镀层中含 SiO_2 微粒最多，如表 6，A 行所示，但是，如 B 行所示在有 Al^{+++} 的存在下，当 SiO_2 粉末浓度为 1 g/l 时，就能获得同样数量的孔隙，也就是同样的 SiO_2 含量。

表 6 在 Ni- SiO_2 复合镀层上孔隙率计数

SiO_2 含量 (g/l)	只含 SiO_2 (孔/平方英寸)	$\text{SiO}_2 + 100\text{mg/l Al}^{+++}$ (孔/平方英寸)
	A 行	B 行
0	50	50
1	100	1,000,000
2	10,000	1,000,000
5	10,000	1,000,000 ⁺
10	73,000	1,000,000 ⁺
20	1,000,000	1,000,000 ⁺

结 论

电解液中存在的阴离子对于 BaSO_4 吸附 Cu^{+2} 和 Ni^{+2} ，也就是对于铜镀层中和镍镀层中这种粉末的共沉积有影响。一般地讲，在这些阴离子的存在下，所获得的 Cu- BaSO_4 复合镀层比 Ni- BaSO_4 复合镀层为差。

表面带负电荷的微粒，对 Ni 离子的吸附有不良影响。本试验所用的无定形 SiO_2 其表面具有负电荷，吸附 Ni 离子的性能很差，镀层中包含的微粒很少。

在含有负电荷微粒的电解液中，含入特定的多价阳离子不但能大大增加 Ni^{+2} 的吸附，而且大大增加共沉积的量。

以前在酸性镀铜液作为促进剂的一价阳离子，现已证明在镀镍溶液中促进共沉积无效果。

译自：TIMF, 1976, 54(1), 45—48

上海轻工业研究所电镀镍铁合金小组 译

上海电镀厂 陈泳森 校

进一步研究电沉积的组合镀层的形成机理

【提要】 吸附研究指出：如果溶液中悬浮的微粒能够吸附金属离子而使其表面带电荷，那么，就能在酸性电解液中获得复合镀层。本文提出了共沉积机理的假说，这个假说是基于建立场助物理键。另外，还讨论了搅拌和金属沉积速率对复合镀层中微粒体积百分比的影响。

前 言

曾经有文章报道过关于稀的酸性电解液中氧化铝和碳化硅等陶瓷微粒所得电荷的性质^[1,2]。在获得复合镀层的酸性电解液中，微粒表面带很强的正电荷。这种表面电荷的密度可用流动电势测定法来加以测定。在酸性铜电解液中，氧化铝微粒所得的电荷少，不易形成复合镀层，但是添加了某些化合物如硫酸铈，四乙烯五胺等就能使氧化铝微粒的电荷增加。这些添加剂可作为共沉积促进剂^[3]。关于某些微粒在稀电解液中的吸附性能，有很多文献报道了它的数据^[2]。本文报道在电镀液中进行的实验。

实验时用周期换向电流。实验目的是想研究一下，当微粒与阴极接触时是不是有一种静电力作用于微粒，从而使金属沉积在微粒周围而产生一种物理键。

镀液中微粒浓度与镀层中微粒含量之间具有明显的相互关系，但是，关于电流密度与镀层中微粒含量之间的关系则是可疑的。这个争论是由于许多电镀工作者为了获得微粒含量高的复合镀层而采用了负载高的镀液体系所引起的。不过，当镀液中微粒浓度低时，这种明显的关系是存在的。Guglielmi用这种镀液体系进行了试验，他认为在电沉积时，有两步吸附过程用以截留微粒。第一步是在微粒与阴极之间产生一种弱的物理

键，因为有时可在样板上找到高浓度的结合疏松的微粒。第二步是场助吸附过程，使微粒永久固定在阴极表面。本文的观点稍有差异，认为只有那些撞击速度低于临界值的微粒才有可能共沉积。

Guglielmi指出：当电流密度增加时，共沉积的微粒体积百分比可以增加，或者减少，决定于微粒与阴极表面之间相互作用的强度。如果相互作用强，则微粒的体积百分比将随电流密度的增加而增加；如果相互作用弱，则体积百分比降低。他是在一般的氨基磺酸镀镍溶液中加入二氧化钛和碳化硅进行试验的。当电流密度增加时，镀层中二氧化钛的含量降低，而碳化硅的含量增加。

为了探索金属离子的吸附是否影响微粒与阴极之间相互作用的强度，在上述镀液中进行了吸附分析。另外，关于搅拌作用对镀层中微粒的百分比与电流密度之间相互关系的影响没有具体的参考资料，故设计了几个简单的实验方法来进行探索。

实 验 部 分

所用的镀液

(1) 氨基磺酸镍	400 g/l
氯化镍	5 g/l
硼酸	50 g/l
pH	4—4.5
(2) 硫酸镍	90 g/l

氯化镍	250 g/l
硼酸	35 g/l
pH	4.6
(3) 硫酸镍	300 g/l
氯化镍	50 g/l
硼酸	35 g/l
pH	4.5
(4) 硫酸铜	200 g/l
硫酸	20 g/l

所用粉末	平均粒度
碳化硅	1.5 μ m
二氧化钛	0.7 μ m
氧化铝	5 μ m

吸附分析

下面列出的是一些体系的等温吸附曲线。所用的分析方法可参阅有关文献^[2]。

周期换向电流电镀

用恒电势器和波形发生器研究了周期换向电流电镀的效果。如有可能,可在阴极射线示波器上调节通过镀槽的电流。所用的镀液是含 50g/l 氧化铝的一般瓦特型镀镍液。把泥浆通过蠕动泵而循环流动,以保持溶液中的氧化铝处于混悬状态。使样板交替地处在负电位 900mV, 和正电位 200mV, 阴阳极之比保持 1:1。循环周期是从 1 秒到 10 毫秒, 在脉冲电流期间测得的有效电流密度是 10mA/cm²。初步实验表明:除在低电流密度时较小微粒有共沉积的趋向外,在直流电为 10, 25 和 50mA/cm² 时镀出的样板无显著的差别。

样板上的镀层是一层一层沉积上去的。例如:第一层是 50mA/dm² 正向电流下镀出的,第二层是在一秒钟循环时间的周期换向电流下镀出的,第三层又是正向电流下镀出来的。如此轮流地镀下去。

搅拌和沉积速率的影响

在含有 10g/l 二氧化钛或 20g/l 碳化硅的氨基磺酸镀镍溶液中可获得含碳化硅和二氧化钛的复合镀层。将含有陶瓷悬浮体的电解液放在 600 毫升锥形玻璃容器中,用蠕动泵使其循环,搅拌速度借泵速来调节。如用 75 转/分的泵速就可产生慢速搅拌,使流体的排代量达 600 毫升/分左右。在 150 转/分的快速搅拌下,流体的排代量为 1200 毫升/分。多层样板是在不同的电流密度下以及快速和慢速搅拌下获得的。

实验结果和讨论

等温吸附曲线

图 1 明显地表示出硫酸铜和四乙烯五胺 (TEPA) 在酸性硫酸铜溶液 (pH2) 中对氧化铝吸附铜离子的影响。溶液中加入了一些共沉积的添加剂后,可以大大提高铜离子的吸附量。

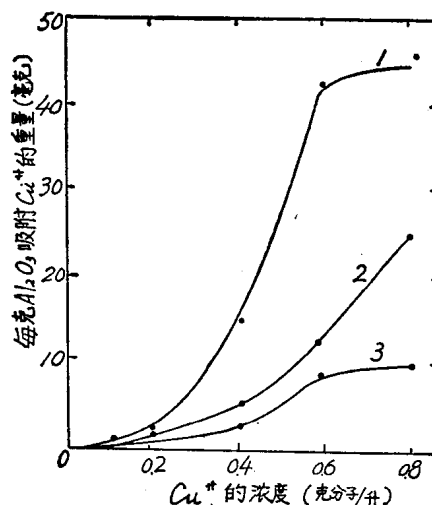


图 1 氧化铝吸附 Cu^{++} 离子的曲线

- (1) CuSO_4 和 Ti^{+} 离子 $\text{Cu}^{++}:\text{Ti}^{+}=635:1$
- (2) CuSO_4 和 TEPA
 $\text{Cu}^{++}:\text{TEPA}=635:0.02$
- (3) CuSO_4

图2是在同样溶液中碳化硅微粒吸附铜离子的性能。很明显,在相同的溶液中(尤其当考虑到微粒的大小时),碳化硅所得到的电荷大于氧化铝所得电荷。有意义的是在这种体系中,碳化硅和铜确能形成复合镀层。分析证明:硫酸铈不能提高碳化硅的吸附性能,反而有所降低。另外,溶液浓度要达到 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 时才能出现铜离子的吸附,而在一般的镀液浓度时出现明显的吸附作用。实验结果证实了Snaith^[1]的研究报告中的预言:在硫酸铜溶液中,要浓度达到 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 时,碳化硅微粒的表面才带有正电荷。他的论断是根据他在稀溶液中进行流动电势的研究而得出的。

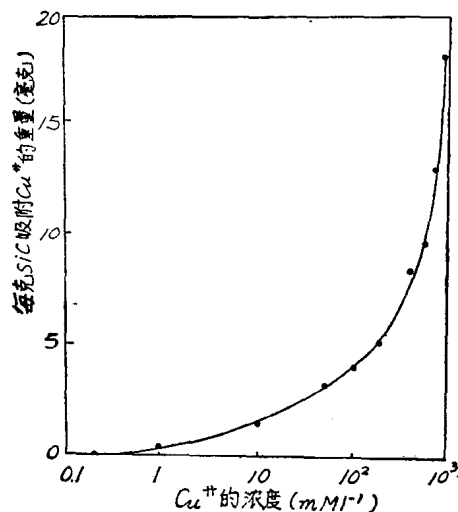


图2 碳化硅吸附 Cu^{2+} 的曲线

图3表示碳化硅和二氧化钛在氨基磺酸盐镀液中吸附镍离子的情况。从吸附曲线的电荷密度来看:碳化硅吸附镍离子的量比二氧化钛所能吸附的量多二倍以上。

在高氯化物镀镍溶液中,即使在水平的阴极面上也不会发生硫酸钡的共沉积^[5]。但是,溶液中加入EDTA后就能促进共沉积^[5]。分析结果表明:EDTA的作用是大大地增加硫酸钡吸附镍离子的量(图4)。

这些结果表明:在不易获得复合镀层的

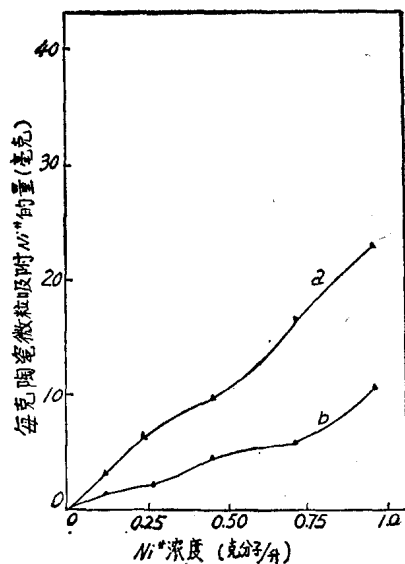


图3 在氨基磺酸镍镀液中(a) TiO_2 和(b) SiC 吸附 Ni^{2+} 的曲线

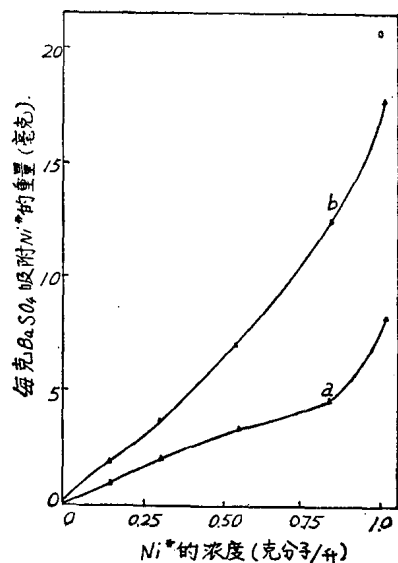


图4 BaSO_4 吸附 Ni^{2+} 的曲线

- (1) 高氯化物镀镍溶液
- (2) 含10g/l EDTA的高氯化物镀镍溶液

镀液体系中,加入促进共沉积的添加剂后,可使金属离子的吸附量增加,从而易于形成复合镀层。

周期换向电流电镀

图5(从略)表明含有被直流电沉积层分

开的三层脉冲电流沉积层的一个样板的多层剖面。脉冲电流沉积层的脉冲周期，从上到下，分别为 100 毫秒，30 毫秒和 10 毫秒。可以看出，在 10 毫秒层中完全没有共沉积，而在另外二个脉冲层中，也没有较大微粒的沉积。

从这个结果看来，微粒在阴极表面好象是很快稳定下来的。微粒至少受到阴极附近电场的影响。因为采用 10 毫秒周期时，微粒被阴极上的阳极状态所斥，而不能共沉积。当周期延长时，微粒的放电使它在附近的电场变化中处于足够的惰性。在最初阶段的静电吸引以后，原来吸附在微粒表面的金属离子的还原必定在阴极和微粒表面产生一种物理键。当有更多的金属沉积时，这种键的强度迅速增加，因而这种键在很大程度上是决定于电流密度的。虽然这种静电诱导的力与微粒和金属形成一种键有关，这种力可能是处于第二位的，因为从化学镀溶液中也能产生复合镀层。共沉积体系的重要性质看来在于悬浮的微粒被金属离子包围着，与阴极接触时，后者被还原，从而保证良好的物理性的接触。

搅拌和电流密度的影响

图 6, 7 (从略) 依次表示慢速搅拌和快速搅拌对于电镀 Ni-SiC 复合镀层双层样板的影响。第一层是在 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 镀出的，第二层是在 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 镀出的。搅拌作用使微粒的体积百分比和电流密度之间的关系完全倒转过来了。

搅拌对于二氧化钛的共沉积也有些影响。图 8, 9 (从略) 依次为慢速和快速搅拌(参阅表 1)。样板上镀 4 层。在慢速搅拌下，随着电流密度的增加，微粒的体积百分比逐渐增加。在快速搅拌下，最大体积百分比出现在倒数第二层。

搅拌的影响是很有趣的。根据目前有限

表 1 搅拌和电流密度对 Ni-TiO₂ 复合镀层中微粒含量的影响 (氨基磷酸镍镀液中含 $10\text{g}/\text{lTiO}_2$)

电流密度 (A/dm^2)	复合镀层中微粒含量(体积%)	
	慢速搅拌	快速搅拌
10.0	2.8	1.6
5.0	1.7	3.0
2.5	1.4	2.6
1.0	1.0	1.5

的几个实验结果来看，镀层中微粒体积百分比与电流密度之间的关系都显示出一个最大值。这个关系还依次取决于金属沉积的速度和阴极吸附微粒的速率，也就是说，当金属沉积速率超过微粒吸附速率时，再提高电流密度将降低镀层中微粒的体积百分比。

根据上述实验可得出共沉积作用的简化公式。

如果 V_p = 复合镀层中微粒的体积百分比

C = 悬浮体中微粒的体积百分比

则截留微粒的速率 dV_p/dt 可用下式来表示：

$$dV_p/dt = \frac{KC}{1 + KC}$$

式中：N = 适合共沉积的微粒的碰撞数。这个 N 值随搅拌速率而增加。

R = 微粒和阴极表面相互作用的计量。

影响 R 的因素是：

(1) 静电吸引。这是微粒上吸附电荷密度(q)和阴极上电场的函数。

(2) 物理键。这取决于金属沉积时的速率，即金属与微粒界面的面积。如果单位面积上键的强度是 A，电流密度是 i，则物理键就是 Ai^2 的函数。

(3) 相互作用取决于机械因素(M)，如微粒的大小和密度，以及搅拌速度(搅拌速度过高会阻止共沉积)。

因此：

$$K = \lambda(qV + A_1^2 - M)$$

$\lambda = \text{常数}$

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{N\lambda(qV + A_1^2 - M)C}{1 + (qV + A_1^2 - M)C}$$

改变电流密度和/或搅拌将影响R值。

图10中一系列的曲线表示 dV_p/dt 随电流密度而变化的情况。

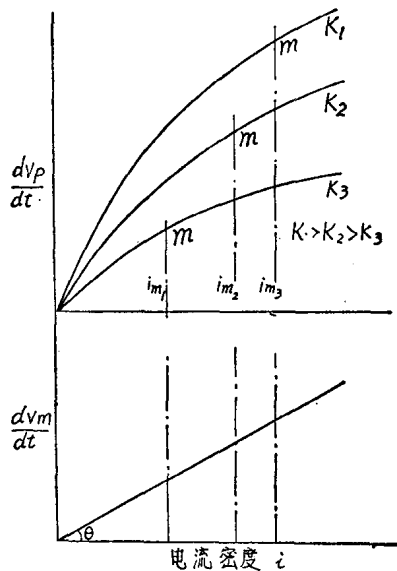


图10 电流密度对微粒和金属沉积速度的影响

从曲线上可以看出：当K值降低，则 i_m 值也降低。 i_m 是电流密度，在这个电流密度下，随电流密度 $\frac{(d^2V_m)}{dt di}$ 而变的金属沉积速率被随电流密度 $\frac{(d^2V_p)}{dt di}$ 而变的微粒截留速率所平衡。因此，在这个电流密度下，就可在给定条件下得到最大的微粒体积百分比。

搅拌对于形成 Ni-TiO₂ 复合镀层的影

响并不象形成 Ni-SiC 复合镀层那样明显。这可归因于这样一个事实，就是在电镀试验后发现阴极上疏松地吸附着大量的二氧化钛。这种淤渣沉积物会掩蔽任何搅拌作用。“淤渣”的形成可能是由于被吸附着的金属离子易被释放出来，通过多孔结构而被还原在阴极面上。在这些“淤渣”中的一部分微粒有机会共沉积，看来决定于微粒相互间和微粒与阴极表面的相对的吸引力。

结 论

(1) 如果处于悬浮状态的微粒能够吸附金属离子，使其表面带正电荷，那么，就能在酸性电解液中获得复合镀层。

(2) 被吸附的金属离子有两个作用。它能使微粒在静电力作用下引向阴极，并能帮助在微粒与阴极表面之间建立一种有效的机械键。

(3) 搅拌和电流密度能影响镀层中微粒的体积百分比。当镀液中微粒的体积百分比增加时，这种影响就不大显著了。

作者们目前正致力于研究电镀复合镀层体系中形成的有机添加剂——金属离子络合物。我们希望，这种研究将显示这些添加剂的作用方式，从而有助于进一步阐明形成复合镀层的机理。

译自：Trans. IMF, 1974, 52(3), 87

上海轻工业研究所电镀镍铁合金小组译

上海电镀厂 陈泳森 校

电镀防护性极好的装饰性亮镍-铬镀层

本文介绍一种方法,用以电镀抗蚀性能非常好的装饰性亮镍-铬镀层。亮镍镀液中含有不溶性固体微粒,在电解过程中微粒与镍一起共沉积在阴极上,形成含有微粒的镍镀层。微粒的导电度不超过石墨的导电度,它在镀液中的克/升浓度不超过 $20d/s$, d 是微粒的平均直径, s 是微粒的比重。在含有微粒的镍层上镀一层铬,就能得到具有高度抗蚀性能的亮镍-铬镀层。

在一般的亮镍-铬镀层体系中,上面一层铬镀层中总是存在着一些微孔和微裂纹,使下面的镍层部分地暴露出来。暴露的面积是 $0\%—5\%$,不过, 0% 是理想值,即使用特殊方法镀出来的无裂纹铬,也不会一点没有微孔和微裂纹的。

由于镍的腐蚀(相对而言,镍是阳极性,铬是阴极性)和亮镍-铬镀件的寿命取决于暴露面的大小,所以人们试图人为地尽量扩大暴露面,使单位面积上的腐蚀电流强度尽可能小。为了这个目的,发展了一种微裂纹铬,由全部裂纹而形成的暴露面达 $15—20\%$ 左右(AES Proceeding 47(1960)215~225)。还有一种特殊的中间处理方法(英国专利 3,298,802),就是在含有微粒的镀镍溶液中镀一薄层含微粒的镍介于亮镍层和铬层之间,所得的暴露面可达 50% 以上。不过,这层中间镀层不能太厚,也就是说,镀的时间不能太长,以免镀层变暗。本专利的方法省略了一道英国专利 3,298,802 上介绍的中间处理工序,而是把微粒放在打底用的亮镍溶液中直接进行电镀。

以前认为,为了得到光亮的镀层避免发暗,必须十分小心地把亮镍镀液中的所有微粒全部过滤掉。但是,现已发现,在适当条

件下,有可能从含有固体微粒的镀液中获得光亮度极高的镍镀层,甚至在十分混浊的镀液中也可得全光亮镀层。在这种光亮的镍层中包含着固体微粒。

为了避免镀层变暗,必须考虑几个重要因素,最重要和决定性的因素是:(1)固体微粒的浓度,(2)微粒的大小(直径),(3)微粒的比重。其他的也相当重要,但影响较小的因素有:(1)电镀时的电流密度,(2)微粒的性质,(3)在电沉积时,镀液的流动情况。

1. 固体微粒的浓度

镀液中微粒浓度越高,则镀层的变暗现象越大。

2. 微粒的大小(直径)

微粒越细,则镀层越易变暗。比如,在两只镀槽中,一只镀槽中含直径为 0.05 微米的微粒,另一只镀槽中含直径为 1 微米的微粒,二个镀槽中微粒的总浓度相等,微粒相同。试验结果是:前者的镀层变暗现象要严重得多。含有 1 微米微粒的镀槽中,把微粒浓度加倍之后,才出现现象含有 0.05 微米微粒镀液中所获得的那样暗色镀层。

由于固体微粒的直径高达 10 微米左右时,会使镀层粗糙,所以本专利所用的粒度不超过 10 微米。也就是说,微粒的大小可从胶体状态直到 10 微米左右。按本专利使用的微粒的适当的直径,将在后文叙述。

3. 微粒的比重

对镀层变暗的速率而言,用比重较大的微粒,就可用较高的微粒浓度。

4. 电镀时用的电流密度

在亮镍镀层的缓慢沉积过程中(如在 $0.1A/dm^2$ 时),电流密度的影响虽然并不重

要,可是,如果微粒的沉积速率大于电解液中镍离子的沉积速率,那么,即使微粒浓度低,也会使镀层变暗。另一方面,如果在过高速度的下沉积亮镍镀层(如在 $20\sim 30\text{A}/\text{dm}^2$),在出现暗色镀层之前,可大大提高微粒的浓度。在正常的 $1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 下,这个因素的影响是不大的。

5. 微粒的性质

微粒的透明度也有一定影响。如用透明的微粒(玻璃粉,石英粉,金刚砂粉等),则其浓度可比用氧化铝,氧化钛,过滤用白土,氧化铁,氧化铬,氧化钼等高一些。当粒度相等,透明微粒的浓度可比不透明微粒的浓度提高一倍。

任何固体微粒都有这种效应,但必须是半导体的或非导体的。石墨,就是半导体的极限。胶态塑料物质是很好的应用材料。

6. 槽内溶液的流动

如用泵,搅拌器或吹入空气使溶液保持流动状态,那么,当全部的微粒被搅拌出来时,就达到最大的变暗效应。在镀镍时用剧烈的搅拌,则变暗效应略有降低,这是因为在剧烈搅拌时,镍层增厚过程中微粒的聚合速度有所减慢。

讨论:在什么条件下可获得所需结果。

作者通过大量的研究工作,并试验了不同性质的材料,浓度和微粒直径之后,认为能够得到含有微粒的亮镍镀层,并可在这种复合镀层上镀一层铬,使下面的镍层充分地暴露出来以增强抗蚀性能。因为镀层的光亮度取决于底层镍的光亮度,所以在这种情况下是能够得到光亮的铬镀层的。暴露面范围是 $20\sim 30\%$ 。含微粒的镍层可具有任何所需厚度。在镀镍溶液中,微粒的最大浓度实验式是:

$$c=20d/s$$

式中: d 是固体微粒的平均直径(微米), s 是微粒的比重, c 是微粒在镀液中的浓度(g/l)。

当微粒的浓度 c 不超过 $20\text{d}/\text{s}$ 时,就可获得含微粒的光亮镍镀层。

如果由于条件不适当(电流密度低,材料的透明度很差,溶液搅拌太剧烈)而失去光泽,那末,当微粒浓度为 $15\text{d}/\text{s}$ 时,光泽降低,那么提高电流密度,或者增加一般光亮剂(丁炔二醇,炔丙醇和 N -乙基-2-甲基-噻唑啉等)的量就可避免失光。

然而,当微粒浓度为最大容许值的 25% 时,即使在不正常的条件下也可得到良好的光亮度。换句话说,就是在微粒浓度不超过 $5\text{d}/\text{s}$ 时,即使在不适当的条件下,也可得满意的光亮度,铬镀层的暴露面积也是好的。

在微粒浓度很低,例如 $c=d/s$ 或更低的情况下,或多或少地仍可找到合适的条件,尤其是在微粒的比重相当大时是如此。在实际工作中,为了获得所要求的耐蚀性能和光亮度,微粒的浓度不应低于 d/s 。然而,即使固体微粒的浓度只有痕迹量,这些微粒所扩大的暴露面也比不含微粒的为大;对于抗蚀性能的影响,虽然并不十分显著,也有一定程度的提高。

一般地讲,微粒浓度 c 应介于 d/s 与 $10\text{d}/\text{s}$ 之间,最好是 $5\text{d}/\text{s}$ 。

下表所列是一些可供选用的材料名称,

	固体微粒的平均直径 (微米)	比 重	最大浓度 $c=20\text{d}/\text{s}$ (g/l)	适当浓度 (g/l)
石英粉	1	2.0	52	12.5
MoS_2	0.05	4.8	48	1.25
Al_2O_3	2.5	3.5	21	5.23
瓷土	0.2	2.6	10.4	2.5
CeO_2	0.3	1.2	43.8	11
B_4C	2	2.5	100	25
Fe_3O_4	0.4	5.2	41.6	10.5
Cr_2O_3	0.3	5.2	31.2	7.5
玻璃粉	0.2	2.0	10.4	2.3
SiC	1	3.1	62	13
CaCO_3	0.09	1.5	1.8	0.16
BaSO_4	0.1	4.5	8	2.25
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.1	2.1	8.2	2

浓度及其性质。

本文并不局限于表内所列物质。事实上,只要导电性不超过石墨的任何物质都可应用。

例 1

以铁零件在下述溶液中镀镍

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
H_3BO_3	40 g/l
糖精	2 g/l
1,4 丁炔二醇	0.2 g/l
氧化铝(平均直径 0.5 微米)	5 g/l

用空气搅拌使固体微粒悬浮在溶液中。

电流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$, 温度 60°C , 电镀 15 分钟。所得镍镀层十分光亮, 厚度为 15 公忽。

然后在下述溶液中镀铬:

Cr_2O_3	300 g/l
H_2SO_4	3 g/l
温度	40°C
电流密度	$15\text{A}/\text{dm}^2$

为了观测微孔面积的大小,在酸性铜溶液中镀一层铜使微孔图案显现,以便观察。在显微镜下放大 300 倍(至少)观察到暴露的面积为 20%。

用腐蚀膏试验 (ASTMB380-51T) 来测定抗蚀性能。试验结果是:比不含固体微粒的抗蚀性能大大地改善了。

氧化铝微粒用筛选法分析结果如下:

0—0.2(微米)	16(%)
0.2—0.4	24
0.4—0.5	30
0.5—0.8	17.5
0.8—1.0	12.5
	100.0

根据上表算出的平均粒度是:

$$\frac{1}{d} = \frac{0.16}{0.1} + \frac{0.24}{0.3} + \frac{0.30}{0.5} + \frac{0.175}{0.7} + \frac{0.125}{0.9} = 3.39$$

所以, $d=0.3$ 微米

例 2

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
H_3BO_3	40 g/l
1,5 萘二磺酸	3 g/l
炔丙醇	0.2 g/l

在上述镀液中加入氢氧化钠,直到 $4\text{g}/\text{l}$ 氢氧化镍沉淀出来。用机械搅拌使氢氧化镍悬浮在镀液中。氢氧化镍的平均直径为 0.1 微米。

以铁零件在上述溶液中镀 30 分钟,电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$, 温度为 60°C , 虽然镀液呈暗色云雾状, 镀出来的镍层仍是十分光亮的。

按例 1 方法镀铬,并在酸性铜溶液中显现微孔图案后,在 300 倍显微镜下观察,镀上铜的总面积为 25% 左右,即镀铬后将有 25% 左右的面积暴露出来。腐蚀膏试验结果:抗蚀性能非常好(与在同样条件下所得不含微粒的镀件相对比)。

虽然上面只提到铁作为基体金属,显然地其它导体材料如铜,黄铜,锌和其它金属及其合金,或者非导体材料如木材,塑料等涂上导电物质碳后,都可作为基体材料。

根据本专利所介绍的方法,固体微粒可加到任何标准亮镍镀液中去。也可以加到非光亮性而是防护性的镀镍溶液中去。不过本文的主要目的,是要得到既有光亮度,又有抗蚀性的镀层。

例 3

这个例子是将本方法所得镀层和别种方法所得镀层来进行光亮度和耐蚀性的比较试验。先用一系列的铁零件在下述溶液中镀 10 微米含微粒的镍层,然后在一般镀铬液中镀铬。

镀液编号:

A——亮镍镀液中含有:

硫酸镍	300 g/l
氯化镍	60 g/l
硼酸	40 g/l

糖精	2 g/l
1,4 丁炔二醇	0.2 g/l
B ₁ ——溶液 A + 硫酸钡	2 g/l
B ₂ ——溶液 A + 硫酸钡	10 g/l
B ₃ ——溶液 A + 硫酸钡	40 g/l
C ₁ ——溶液 A + 高岭土	1 g/l
C ₂ ——溶液 A + 高岭土	10 g/l
C ₃ ——溶液 A + 高岭土	48 g/l
D ₁ ——亮镀镍液中含有:	
氯化镍	200 g/l
硼酸	40 g/l
糖精	2 g/l
1,4 丁炔二醇	0.2 g/l
碳酸钙	0.4 g/l
D ₂ ——溶液 D ₁ , 其中含碳酸钙	10 g/l

硫酸钡的平均直径为 0.1 微米, 比重为 4.5; 高岭土的平均直径为 0.1 微米, 比重 2.6; 碳酸钙的平均直径为 0.05 微米, 比重为 1.8。

在 D₁ 和 D₂ 溶液中, 以碳酸钙加在不含硫酸根的溶液中以产生硫酸钙沉淀, 溶液 pH 为 6, 以防止碳酸钙溶解。

镀层编号与镀液编号相同。镀层 A, B₁, C₁, 和 D₁ 都显示出均匀的很好的光亮度。在这些镀层中, A 是空白试验, 因镀液 A 中不含微粒, 镀层 B₁, C₁, D₁ 在本文的范围之内, 其余的在本文范围之外。

镀层 B₂ 和 C₂ 显示出缎状光泽。

镀层 B₃, C₃ 和 D₃ 无均匀的外观, 有些部位呈云雾状。

腐蚀膏试验结果是: 镀层 A 的锈蚀百分比为 10% 左右, 其它镀层的锈蚀百分比小于 1%。镀层 B₁, C₁ 和 D₁ 的抗蚀性能大大胜过镀层 A, 与其余镀层的抗蚀性能基本相同。这些其余镀层就光亮度而言, 不在本专利的范围。

要着重指出的是: 如所用的微粒浓度是按照本文所规定的, 那么, 含与不含微粒的

镀层, 其光亮度是相同的, 但其抗蚀性能则含微粒的镀层要好得多。

本文应用很多术语来描绘镀层的外观如光亮, 缎状, 半光亮, 云雾状, 暗色, 等等。这些术语是大家熟悉的; 所谓“光亮”, 与其它术语不同, 光亮镀层是指能象镜面一样反射光的镀层, 其它是指漫射光的镀层。光亮镀层就是一种均匀的, 镜面样的镀层, 它能反射出物像。对光亮度进行评价的一种方法是: 将镀层放在离眼睛 20~30cm 处, 然后观察虹膜的镜像。在光亮的镀层中可以清楚地看到虹膜, 而在漫反射的镀层中就看不清楚。

微粒的作用是使铬镀层具有抗蚀性能。在含有微粒的溶液中镀镍, 有一部分微粒被包含在形成的镍层中, 另一部分覆盖了部分表面。由于微粒是非导体或半导体, 微粒上没有镍镀上去, 所以在镍层上形成了孔隙。这些孔隙在继续电镀中可能被镍层封闭。因此, 在镍层的最终表面分布着非导体或半导体微粒, 在下一步的镀铬过程中, 微粒上镀不上铬, 而形成了微孔铬, 这些微孔的暴露面大大提高了镀件的抗蚀性能。

美国专利 3,152,971-3 介绍过这种提高抗蚀性能的方法, 但是在所用的微粒浓度下, 所得的是缎状镍, 即漫射光的镀层。因此以前认为溶液中的微粒会损毁镀层的光亮度。这些专利没有认识到, 选择适当的微粒浓度是可以得到光亮的镀层的。

这些专利强调: 为了获得满意的镀层, 微粒的浓度不能低于专利中规定的最小值, 如果低于最小值, 则镀层将有不均匀的云雾状外观。

当微粒浓度降低时, 在缎状镍-铬镀层与光亮镍-铬镀层之间并不是逐步转变的。其实, 在缎状镍和光亮镍之间, 镀层是呈云雾状的。如在能获得均匀的缎状镍的溶液中, 将微粒浓度降低, 会出现两种可能性: 第一, 当微粒浓度降低时, 将得到云雾状镀