

装饰性无氰仿金镀的研究

黄 闻 天

(应用化学系)

摘 要

本文研究了无氰仿金镀的新配方及工艺条件,并着重利用电化学方法的测试,探讨工艺规范对仿金镀层影响的理论依据,总结出本配方的特点,可为开发新工艺,创造经济效益,提供良好的途径。

一、前 言

仿金镀层属于合金电镀。为满足具有仿金的色泽,其合金层中Cu-Zn组成比具有决定性的影响,它取决于溶液中离子的还原速度^[1]。为此根据R·Kreman和R·Müller的关系式:

$$\varphi_A^0 + \frac{RT}{n_A F} \ln a_A - \eta_A = \varphi_B^0 + \frac{RT}{n_B F} \ln a_B - \eta_B$$

可改变离子存在的形态和电极的过电位。长期以来,国内外仿金镀采用以NaCN为络合剂,形成 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ 和 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 两种络合物为主盐,其动力学电位在 $0.5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下仅差 0.024V ^[2]。它为一定比Cu-Zn金属共电镀提供了必要和充分的条件。但是氰化物的极毒和对环境产生严重的污染,急待解决。因此近年来,国内外科技工作者致力于无氰仿金镀寻找新的途径,先后提出各种微氰仿金镀液^[3-6],以及无氰镀液^[7-11]如HEDP、焦磷酸、葡庚酸等络合盐镀液,上述种种,除专利外,曾有人^[6]对几种仿金镀液的配方、工艺性能作了分析和比较,认为有的配方使镀层色泽偏红,有的镀液不稳定,组成复杂、阳极易钝化等等,于是本工作着重研究新的络合剂与添加剂优选,以便解决镀层的色泽、镀液稳定性及简化镀液成分,最后获得一种无氰混合型络合盐仿金镀液,其工艺范围较广,电流效率高,分散能力和稳定性能好,镀层结合力强,色调嫩黄、光泽。并找出和镀层相匹配钝化液,经钝化特殊处理,不仅防止镀层变色或泛斑,而且使色泽更加鲜艳、类似黄金。

二、实 验 方 法

1. 镀液的配制 称取规定量的 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的蒸馏水

本文1987年6月26日收到。

中,然后在搅拌条件下缓慢加入到 $\text{pH} \approx 8$, 含有多羟基酸盐的络合剂溶液中,待均匀后再加入添加剂SC,并用KOH溶液调整镀液的 pH 值在10.5—11.5之间,用蒸馏水冲稀到指定体积,得到深兰色的透明镀液。如溶液碱性控制不宜,易形成珠光的分散体系,呈天兰色混浊液或有黄绿色沉积物。配方及工艺条件如表1。

表1 配方及工艺条件

镀液成份及条件	101*	可允许变化范围
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32g/l	4.5—6.5 : 1 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6g/l	6—8g/l
络合剂(L)	120g/l	100—120g/l
添加剂 (体积%)	10%	8—10%
PH(辅助络合剂)	10.5	10.5—11.5
T($^{\circ}\text{C}$)	45	40—50
$D_K A \cdot \text{dm}^{-2}$	1.3—2.2	轻微搅拌
	2.5—4.2	中速空气搅拌
t(s)	30—60	30—60
阳极	黄铜板	黄铜板
阴极表面积比	1 : 2	1 : 2
镀层厚度 (μm)	3—6	3—6

2. 镀件处理 与通常镀前处理 相同, 本实验用紫铜片为材料。

3. 钝化处理 将镀好的零件取出后,用清水冲洗,然后放在一定量(约5%)钝化剂溶液中浸泡1—2 min后,取出水洗、烘干(或凉干),必要时再用透明漆保护。

三、镀液和镀层性能测试

1. 各种镀液的极化曲线

(1) 含不同量Cu, Zn 电解液的阴极极化曲线(图1)。

(2) 络合剂、辅助络合剂、添加剂浓度及温度的变化对阴极极化的影响,见图2—5。扫描速度 $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 测试在不同条件下最佳电流密度范围

采用赫尔槽(250ml),并以紫铜板为试片,测试镀液最佳电流密度范围,及在不同条件下对最佳电流密度的影响。

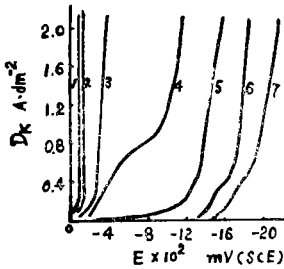


图1 各种电解液体系阴极极化曲线
(扫描速度 $10\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$)

- 1 为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 32g/l;
- 2 为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6g/l, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 32g/l;
- 3 为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 32g/l, 络合剂120g/l;
- 4 为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6g/l, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 32g/l 络合剂120g/l, $\text{PH} = 4.8$;
- 5 为 $\text{PH} = 10$, 其他同4;
- 6 为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6g/l;
- 7 为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6g/l, 络合剂120g/l.

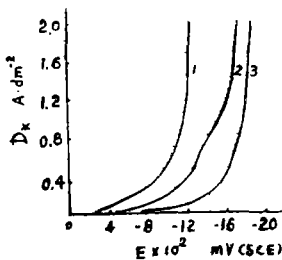


图 2 络合剂浓度对极化的影响 (1 为 60g/l, 2 为 80g/l, 3 为 120g/l)

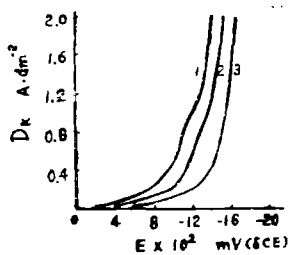


图 3 辅助络合剂浓度对极化的影响 (1 为 PH=12, 2 为 PH=11, 3 为 PH=10)

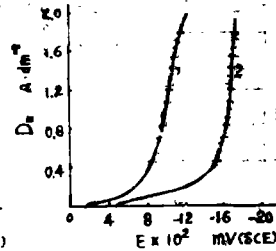


图 4 添加剂浓度对极化的影响 (1 为 6—8%, 2 为 10—12%)

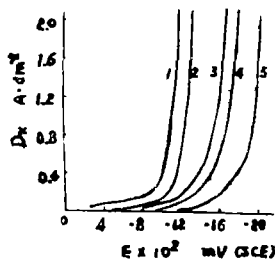


图 5 温度对镀液极化的影响 (1、2、3、4、5、分别为 50、45、40、35、30℃)

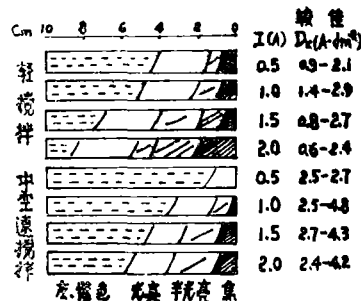


图 6 在不同电流强度和不同搅拌下, 电镀最佳 D_k 范围

电流密度按 $D_k = I (5.1 - 5.24 \lg L) \times 1.068$ 计算, 式中 I 为电流强度, L 为近阴极到远阴极距离。

(1) 镀液 ($101^{\#}$) 最佳电流密度范围 (图 6)。

(2) 在电流强度为 1 A 和中速搅拌时, 镀液的主盐重量比、络合剂浓度、 pH 值、添加剂含量及温度对最佳电流密度范围的影响 (图 7—11)。

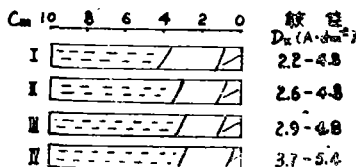


图 7 $\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4$ 重量比最佳 D_k 范围 (I、II、III、IV 分别为 27/6, 33/6, 39/6, 48/6)

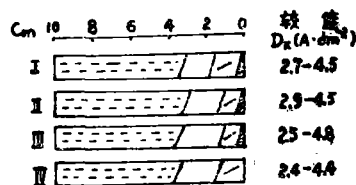


图 8 不同络合剂浓度的最佳 D_k 范围 (I、II、III、IV 分别为 80、100、120、140g/l)

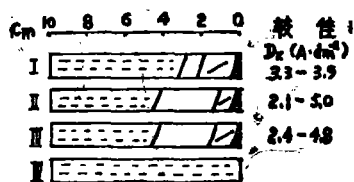


图 9 不同PH的最佳 D_K 范围
(I、II、III、IV 分别
PH10—13)

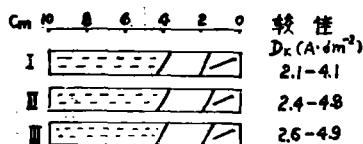


图 10 不同添加剂浓度(体积%)的
最佳 D_K 范围 (I 为6—8%
II 为10% III 为12%)

3. 镀液电流效率 P 与分散能力 T_M (图12、13)

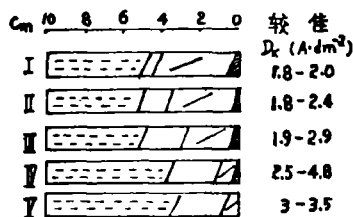


图 11 不同温度下的最佳 D_K 范围
(I—V 分别为30, 35, 40, 45, 50 °C)

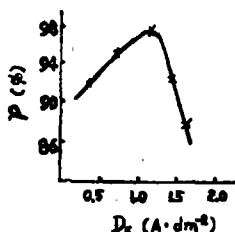


图 12 镀液电流效率(无
搅拌)与 D_K 关系

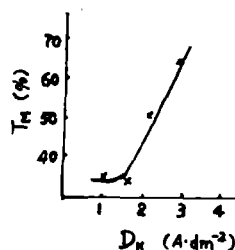


图 13 镀液分散能力
与 D_K 关系

4. 镀层结合力简测

(2)在200 °C下恒温 2 h后, 立即放入冷水, 未见爆皮、脱落, 但镀层颜色 变兰。(2)用钢针划痕, 每 cm^2 划分为100 mm^2 , 未见脱落及爆皮。(3)弯曲挠折至镀片断开, 也未见镀层脱落。

四、讨 论

1. 络合剂对Cu-Zn合金电沉积的热力学和动力学的影响 (1)络合剂的加入束缚了溶液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子, 在酸性介质中, 分别形成 $[\text{CuL}_2]^{-2}$ 和 $[\text{ZnHL}]^{-1}$, 络合盐, 此两者的不稳定常数相差 10^{-6} 。图1中曲线3、7与相应的曲线1、6比较, 两络合物的热力学平衡电位和动力学电位均往负移动, 根据 $\varphi_L^0 = \varphi_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{不}}$, 则 $[\text{CuL}_2]^{-2}$ 应比 $[\text{ZnHL}]^{-1}$ 的电位负移更多, 但因 $[\text{ZnHL}]^{-1}$ 带较少负电荷, 在阴极上放电相对阻碍少, 所以在较大电流密度下, 两络合物极化电位仍然相距很大。如若孤立应用R·Kreman关系式, 可预料欲使两者共析是不具热力学及动力学条件。(2)从图1中曲线4与3、7看, 当两种络合物混合后, 情况大为不同, 在 $D_K = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 以上, 由于络合 Zn^{2+} 的存在, 给予络合 Cu^{2+} 的电位往负偏移达530—640mV之多, 相反地, 络合 Cu^{2+} 的存在, 使络合 Zn^{2+} 朝正向移动900mV左右, 这种结果, 是因混合后两种络离子互为干扰, 形成非正则共析体系, 使合金沉积中能使较负电

位的金属在较正的电位下,而较正电位的金属在较负电位下放电沉积。(3)以图2中曲线3、7与4比较,两种络离子混合后,引起电极电位移动的净结果,是较活泼的络合 Zn^{2+} ,在有络合 Cu^{2+} 存在时有较大倾向朝正电位方向移动,设想如图14虚线3所示。在这种情况下,改变电解的参数对合金沉积比有何影响,可以定性的分析。取图14曲线2上一点P作为起点,表示合金层中活泼金属在一定 D_K 和 φ_K 下的组成($P\%$),根据 D_K - φ_K -Comp之间定性关系,可知较活泼金属在合金中的含量随着恒电位或恒电流变化而不同,恒电位法(提高电流密度)将增大较活泼金属的含量即 $P_H > P_{cd}$,显然络合剂的加入和体系混合,在提高 D_K 条件下,有利于合金中Zn的含量增加。(4)前面的讨论与事实吻合,但镀层中Cu的组成仍占相当大的比例,颜色偏红。根据动力学机理,必须设法进一步提高络合 Cu^{2+} 的过电位,图1中曲线5,表明了体系若加辅助络合剂,使电解液的pH从原4.8提高到10以上,极化曲线往负移动近400mV。这是因为溶液中的络合物发生了质的变化,形成具有混合络合剂型的络盐,即生成 $[Cu(OH)_2L]^{-2}$ 和 $[Zn(OH)L]^{-1}$ 的两种络离子,其不稳定常数相差 10^{-12} ,于是两混合型络合物混合后引起电极电位移动的净结果,转化为使贵金属络合 Cu^{2+} 在前面基础上往负电位方向偏移(图15)。其结果是 $P_{cd} > P_H > P$,即无论恒电位或恒电流有利于进一步提高Zn的沉积速度。

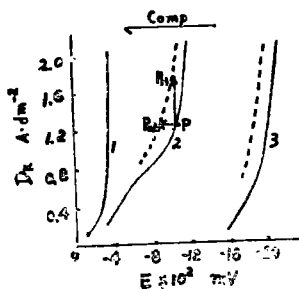


图14 恒电位与恒电流对沉积合金组成的影响(1为络合Cu, 2为混合体系, 3为络合Zn)

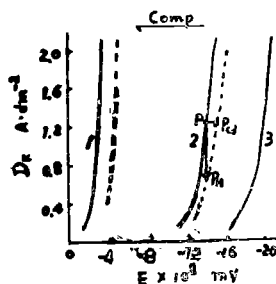


图15 恒电位与恒电流对沉积合金组成的影响(1为络合Cu, 2为混合体系, 3为络合Zn)

2. 络合剂和辅助络合剂的用量依据 络合剂的用量,能使络合离子存在具有特征配位数,不仅使络合物处于比较稳定的状态,而且更多游离络合剂对阳极溶解、缓和阳极钝化、稳定镀液起着重要的作用,但络合剂过量,将引起电流效率的降低。(1)从图2中曲线1—3,表明络合剂用量与极化有着明显的影响,尤其混合型络合 Cu^{2+} 更往负的偏移,减缓Cu析出的速度,尽可能满足镀层Cu-Zn比,且极化提高有利于成核,结晶致密、平整。但用量偏大,从图8可以看出,最佳电流密度范围变小,这是因为在沉积过程中,从配位数较高的络合离子转化为配位数较低的离子,或由某配位体转化为另一配位体要困难的多,因而如若降低电位,提高 D_K ,势必使镀层表面粗糙、烧焦,甚至逸氢。(2)辅助络合剂的用量也不例外,图3中曲线1—3可以看出,pH的提高对 $[Cu(OH)_2L]^{-2}$ 转化为 $[Cu(OH)_4L]^{-4}$ 的可能性极少,因为前者的稳定常数大于后者千倍,但对 $[Zn(OH)L]^{-1}$ 转化为 $[Zn(OH)_4]^{-4}$ 型

成为可能,后者比前者稳定常数大 10^8 ,因此pH的提高,使极化曲线往正向偏移(指在碱性介质),Cu析出含量将增加,图9明显表现 $12 < \text{pH} < 10$ 其电流密度范围减少、镀液极不稳定。

3. 主盐浓度对镀层的影响 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 是Cu-Zn合金主要成分,但合金中Cu-Zn的组成比与镀液中 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 络合离子浓度没有简单的关系,但从络合物稳定性能可以定性估量,如 $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^{-2}$ 浓度降低,势必造成更大的极化,浓度提高,沉积速度将加快,图7指出,贵金属离子的含量过高,最佳 D_K 范围缩小,且最低限电流密度要求高,才能满足析Zn,如此效果将造成电流效率(图12)降低,相反地,浓度偏低, D_K 不允许提高,且不能满足镀层的组成比。

4. 添加剂浓度对镀层的影响 添加剂的加入,是企图改变镀液电化学性能,当表面活性物质吸附在电极微观凸出部位时,对金属离子的放电将起着阻化作用,图4曲线1、2比较,在一定浓度范围内,添加剂对极化起着不同程度的影响,图10明显表现,添加剂含量过多,电极表面可能被活性物完全复盖,则金属离子要穿过这个吸附层、就需要提供更多能量,其最佳 D_K 下限难予降低,若添加剂量太少,极化不显著,镀层整平性和结晶不良,色调不和,甚至还发现影响阳极正常溶解。

5. 电流强度与电流密度的影响 从图6看,通过电解槽的电流强度,对最佳电流密度范围没有多大的影响,而 D_K 的提高对极化却有相当作用,实验证实,随着 D_K 的提高、贵金属含量从高到低,镀层色调从红铜色→灰黄色→金黄色→雾状→疏松海绵状黑色,这是由于电流开始时消耗于使个别先前电位较正、容易析出的金属优先成核,当 D_K 提高足以使阴极极化增加到一定过电位,两种金属便按一定比例速度共析,且可使晶体细化并满足镀层要求,如果超过极限电流密度,则镀层变焦。在电沉积时希望有较大阴极电流密度上下限,以取得良好镀层,特别对形状复杂的零件,其局部电流分布相差甚大,所以有较大上下限 D_K 。对获得表面均匀的镀层有着重要意义。图13看出,分散能力与电流密度及其范围有着密切关系。

6. 温度与搅拌对电镀的影响 从极化曲线测试可知,此镀液的电沉积过程是受到电化学和扩散两步骤所控制,同时涉及到某配位体的络离子在电极表面上转化为另一放电配位体的过程。图5中几条不同温度下极化曲线,表明温度的提高,大大增加离子扩散速度,降低浓差极化,又使离子具有更高能量,降低阴极电化学极化,特别是强烈的搅拌加速了电解液的对流,使扩散层厚度减少,镀层表面离子浓度增加,容许 D_K 范围提高,图6,11,明显表现最佳 D_K 范围大大提高,但温度过高或强烈搅拌,不仅消耗热能和动能,实验也证实镀液不稳定,镀层光泽或平整受到不同程度的影响,特别是在碱性介质中,更易引起游离氢氧化物和其他游离物与空气中二氧化碳的作用,使镀液混浊。

五、结 束 语

根据前面实验的结果和理论性探讨,为获得良好仿金镀层。(1)必须严格控制一定主盐浓度比和溶液pH值。(2)必须有一定添加剂,否则镀层色调、光泽度不同。(3)必须控制一定温度范围,并加以搅拌或者阴极移动、滚动。(4)电流密度最佳范围将随温度和搅拌程度而变化,

应注意调整,控制 D_K 和阴、阳极间距离极为重要。(5)应满足一定量游离络合剂,否则镀液不稳定。(6)钝化时间应严格控制,钝化后镀件宜用清水冲洗。

参 考 文 献

- [1] 庄瑞舫, 电镀与环保, 1(1987).
- [2] 黄子勋, 吴纯素, 电镀理论, 中国农业机械出版社, (1982).
- [3] 北京航院103教研室, 现代电镀, 机械工业出版社出版, (1982).
- [4] 上海市轻工业研究所, 表面处理仿金工艺若干例, 材料保护, 2(1982).
- [5] 杨孟权译, 电镀与环保, 6(1983).
- [6] 殷乃德, 材料保护, 1(1984).
- [7] 张炳乾等, 材料保护, 2(1981).
- [8] 赵婉惠, 万光忠, 电镀与装饰, 5(1986).
- [9] 焦电康, 电镀与环保, 4(1984).
- [10] 徐雪华译, 电镀无氰黄铜, 上海电镀(增刊), (1985).
- [11] Ray, S.K. and Banerjee, T.J., sci. Ind. Res. (India), 12B(1)(1953), 438, Chem. Abstr, 48, (1953), 4334b.

A Study on Non-cyanide Imitating Gold Plating for Decoration

Huang Wentian

Abstract

This paper presents a new formula and discusses relevant technological conditions of the non-cyanide imitating gold plating.

By means of electrochemical measurement, it studies also the influence of technical schedule on the imitating gold plating and goes further into the theoretical basis.