

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.004

## 添加剂对无氰氯金酸体系电沉积金层性能的影响

郑利珊<sup>1,2\*</sup>, 姜琴<sup>1,2</sup>

(1. 郑州信息科技职业学院 建筑工程与智能建造学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南开放大学 建筑工程与智能建造学院, 河南 郑州 450046)

**摘要:** 以氯金酸无氰电沉积体系为基础, 以添加剂作为单一变量进行电沉积金样品的制备和分析。添加剂对氯金酸体系电沉积金层的性能有明显影响, 不同添加剂条件下电沉积金层的晶粒尺寸、晶面织构系数、维氏硬度值均存在差异。组合添加剂条件下样品性能表现最佳, 电沉积金层宏观特征最好, 光泽和平整度较好, 样品晶粒尺寸为 42.0 nm, 呈(220)晶面的择优取向, 其织构系数高达 88.62%, 维氏硬度值高达 115.8 HV。

**关键词:** 黄金; 无氰工艺; 电沉积; 维氏硬度

**中图分类号:** TQ153.3      **文献标识码:** A

## Effect of additives on the properties of gold layer in cyanide-free chlorauric acid electrodeposition system

Zheng Lishan\*, Jiang Qin

(School of Construction Engineering and Intelligent Construction, Zhengzhou Vocational College of Information Technology, Zhengzhou 450046, China; 2. School of Construction Engineering and Intelligent Construction, The Open University of Henan, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** Based on cyanide-free chlorauric acid electrodeposition system, the electrodeposition gold samples were prepared and analyzed with additive as a single variable. The additive has obvious effect on the properties of the gold layer. The grain size, texture coefficient of crystal plane and Vickers hardness of the gold layer are different under different additive conditions. Under the condition of combined additives, the sample has the best performance, the electrodeposited gold layer is dense and smooth, and has good glossiness. The grain size of the sample is 42.0 nm, and the sample has the preferred orientation of (220) crystal plane. The texture coefficient of (220) crystal plane is up to 88.62%. The Vickers hardness value of gold layer can reach up to 115.8 HV.

**Keywords:** gold; cyanide-free process; electrodeposition; Vickers hardness

黄金因其优良的物理化学性能有着悠久的历史和市场地位, 然而其较低的硬度值限制着黄金的应用。黄金电沉积工艺是一种可以在不损失黄金特性的前提下提升其表面硬度的有效方

法<sup>[1-4]</sup>。长期以来, 氰化体系由于其较好的稳定性在黄金电沉积工业中一直占据重要地位。基于氰化物对人体和环境的潜在危害<sup>[5]</sup>, 加之氰化物电镀过程中安全和管理方面的隐患, 国家一直有淘汰氰化物

收稿日期: 2024-04-25

修回日期: 2024-05-16

作者简介: 郑利珊(1990—), 女, 博士, 主要从事贵金属材料工艺及性能分析, email: 15623145013@163.com

基金项目: 河南省科技攻关项目(242102230051); 河南省高等学校重点科研项目(24B430022)

电镀工艺的的决心。关于是否淘汰有毒有害氰化物电镀金工艺一直存在争议,中华人民共和国发展和改革委员会发布的《产业结构调整指导目录(2011年本)》将其列入暂缓淘汰类别。2013年对有关条目进行了调整,限氰化金钾电镀金及氰化亚金钾镀金工艺于2014年年底淘汰。2019年10月发布的《产业结构调整指导目录(2019年本)》又对其进行了修订,依然将其列为暂缓淘汰类别。由此可以看出国家淘汰氰化物电镀金工艺的的决心,但由于受限于行业技术水平的发展,无氰电镀始终无法全面取代氰化电镀,一直未能彻底淘汰含氰电镀工艺。到目前为止,黄金电沉积行业一直在寻找稳定的金络合物来替代氰化钾,无氰黄金电沉积工艺的改良和工业应用仍旧是亟待解决的问题。

目前无氰电沉积工艺以亚硫酸盐体系和5,5-二甲基以内酰脲(DMH)体系为主<sup>[6-7]</sup>。亚硫酸金盐体系以亚硫酸金钾作为主盐,该体系在实际应用过程中仍然存在以下问题,一方面电解液中游离的亚硫酸根容易被氧化,经过长时间的电沉积,溶液的pH值会逐渐降低、硫酸盐含量过高,金沉积层质量会受到影响,导致电解液使用寿命较短,实际应用时要频繁更换电解液。另一方面则是电沉积金层中硫的夹杂<sup>[6,8]</sup>,硫作为亚硫酸金盐的氧化产物,往往会作为共沉积元素出现在电沉积层中,当硫的含量较高时,电沉积层脆性较大,整体强度会受到影响。DMH体系以DMH和 $\text{Au}^{3+}$ 形成的有机络合物作为无氰电沉积金体系的主盐<sup>[9-14]</sup>,有机物作为金离子的络合物目前存在以下问题:一方面有机物在电沉积过程中会伴随着有机物的分解,分解产物复杂,电解液使用寿命会受到影响;另一方面溶液中有机物浓度过高,容易和金发生共沉积,电沉积层脆性增大的同时金的含量也会受到影响,不能满足首饰行业制备高纯度金层的要求。且部分有机物的大量使用存在着使人中毒的风险,整个工艺流程的管控和废水排放则是另外一个随之而来的问题。因此,目前有机物的无氰体系研究目前仅处于实验室阶段,未见工业应用的报道。

氯金酸作为一种常见的无机三价金盐,其稳定常数高达 $10^{36}$ ,且在常温下稳定性良好,具有一定的研究价值,其作为主盐进行黄金电沉积,有少量报道<sup>[15-16]</sup>,然而使用氯金酸体系得到的黄金电沉积层的平整度和硬度不够理想。以氯金酸作为无氰黄金

电沉积体系的金盐,通过改良电解液配方和工艺条件,已经可以制备200  $\mu\text{m}$ 厚、平整度好、致密的黄金电沉积层,表明氯金酸体系具有一定的可行性和研究价值,但目前电沉积层的硬度仍有待进一步提高。

本文以氯金酸无氰电沉积金体系为基础,以电解液中添加剂的种类为单一变量,探讨添加剂对氯金酸无氰电沉积金体系的影响,讨论不同添加剂条件下电沉积金层微观组织的变化及其强度的影响。拟为无氰黄金电沉积材料强度的提高提供新的实验依据,为无氰黄金电沉积工艺的改良奠定一定基础。

## 1 实验

### 1.1 电沉积装置

实验装置图如图1所示,整个电沉积装置以双层烧杯作为容器,外层烧杯放水,内层放电解液,采用数显恒温水浴锅(HHS-2S)保持整个电沉积过程的温度在35  $^{\circ}\text{C}$ 。

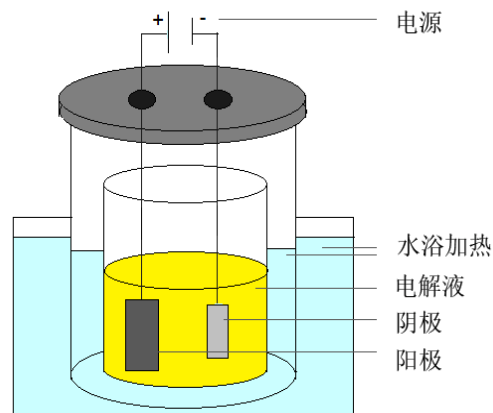


图1 电沉积装置图

Fig. 1 Experimental apparatus for gold electroplated

### 1.2 电解液

电解液使用氯金酸无氰电沉积金体系,以25 g/L的氯金酸作为主盐,150 g/L的氯化钾作为络离子和导电盐,50 g/L的磷酸二氢钾作为pH调节剂。以添加剂作为电沉积金的单一变量,基于配方保密的考虑,添加剂分别用代号表示。

### 1.3 阴极、阳极材料

阴极为纯度99.9%的钛板,阴极大小为20 mm×10 mm×2 mm,阳极为钨钼钛网,阳极板与阴极板表面积比为3:1,电极距离控制在30 mm。

### 1.4 电源及电源参数

电源选择南京贺普公司的双向脉冲电源(HP-MCB25),本次实验采用单脉冲电源(UD),电源参数如表 1 所示。

表 1 本次电沉积实验电源参数

Tab. 1 Operating parameters of different power supplies

电源	正向电流工作参数			
	$J_p$ / (A/dm <sup>2</sup> )	占空比/%	脉冲频率/ HZ	工作周期/ ms
UD	3	40	333	10

### 1.5 工艺流程

采用 800 目和 1200 目的砂纸对阴极进行逐级打磨→化学除油→水洗→酸洗活化→水洗→干燥→电沉积金→水洗→干燥。

### 1.6 样品的制备

以添加剂作为本次实验的单一变量。为了使电解液中金离子浓度始终保持在 20 g/L 以上,电沉积实验 9 h 后会在电解液中补充金盐。经过 18 h 的电沉积,可以获得 150~200 μm 左右的黄金电沉积层。电沉积实验结束后,样品经去离子水反复冲洗后干燥,用小刀将电沉积层从阴极模芯上小心剥下,经过裁剪得到样品。

### 1.7 样品性能表征及测试方法

采用 FEI 有限公司的 Quanta200 环境扫描电镜(SEM)观察电沉积层的微观形貌、致密程度。测试条件:

样品微观组织的测试采用 Bruker 公司的 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪。测试条件:Cu 靶,管

电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 0.02 °/s。

电沉积样品的晶粒尺寸使用谢乐公式进行计算,用  $D$  来表示。

$$D = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

式中:  $D$  为晶粒尺寸;  $\lambda$  为 X 射线波长,长度为 0.154056 nm;  $B$  为衍射峰的半高宽度;  $\theta$  为衍射角,单位为“°”

晶粒的定向性用晶面的织构系数来表征,用  $TC_{(hkl)}$  表示。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(h,k,l)} / I_{0(h,k,l)}} \quad (2)$$

式中:  $I_{(hkl)}$  表示样品各晶面的衍射峰强度;  $I_{0(hkl)}$  表示标准金各晶面的衍射峰强度。晶面的  $TC$  值越大,表明该晶面择优程度越高。

样品维氏硬度值的测试采用显微维氏硬度法,测试仪器为上海研润光机科技有限公司的显微维氏硬度计(HVS-1000 型)。该仪器的测试范围为 1~2967 HV,实验中所用试验力为 1.98 N,金刚石探头与样品接触时间为 15 s。样品清洁干燥后用 1200 目的砂纸将样品表面打磨至平整光亮,每个样品测量 5 次,以 5 次测量结果的平均值作为最终的测试结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电沉积金层微观形貌

沉积金层宏观形貌如图 2 所示。

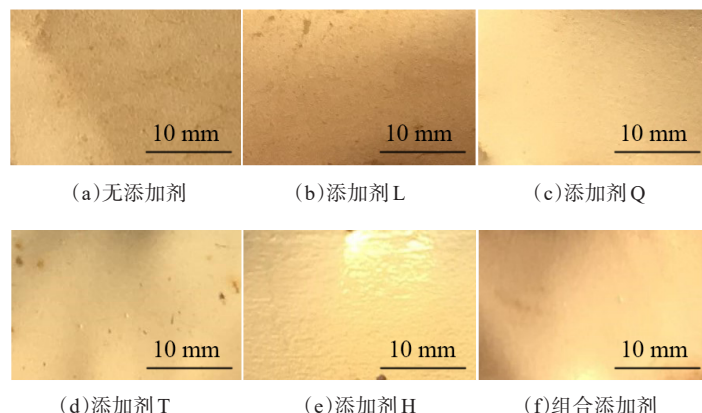


图 2 不同添加剂条件下电沉积金层样品

Fig. 2 Coating samples under different additive conditions



本次实验不同条件下得到的样品的宏观特征存在明显差异,无添加剂条件下样品表面较粗糙,光泽较差。加入添加剂以后样品表面有不同的表现,添加剂L条件下样品表面粗糙度降低,光泽变强;添加剂Q、T、H条件下样品表面平整度更好,光泽明显更强;添加剂T条件下样品的宏观特征表现最好。组合添加剂条件下样品表面有较好的平整度和光泽。

使用扫描电镜观察了不同添加剂条件下样品的微观形貌,结果如图3所示。氯金酸无氰体系得到

的电沉积金层由很多微米级的颗粒堆叠在一起形成,颗粒之间有一定的孔隙,不同条件下得到的电沉积金层的颗粒大小和微观平整度有一定的差异。无添加剂时电沉积金层的颗粒较大,颗粒间孔隙较多,平整度较差。使用了添加剂后电沉积金层的微观形貌发生了明显的变化,随着添加剂的变化,电沉积金层的颗粒的大小、形状、孔隙度、平整度均发生了一定程度的变化。其中添加剂H条件下样品变化最为明显,电沉积金层的颗粒最小、孔隙度最少。

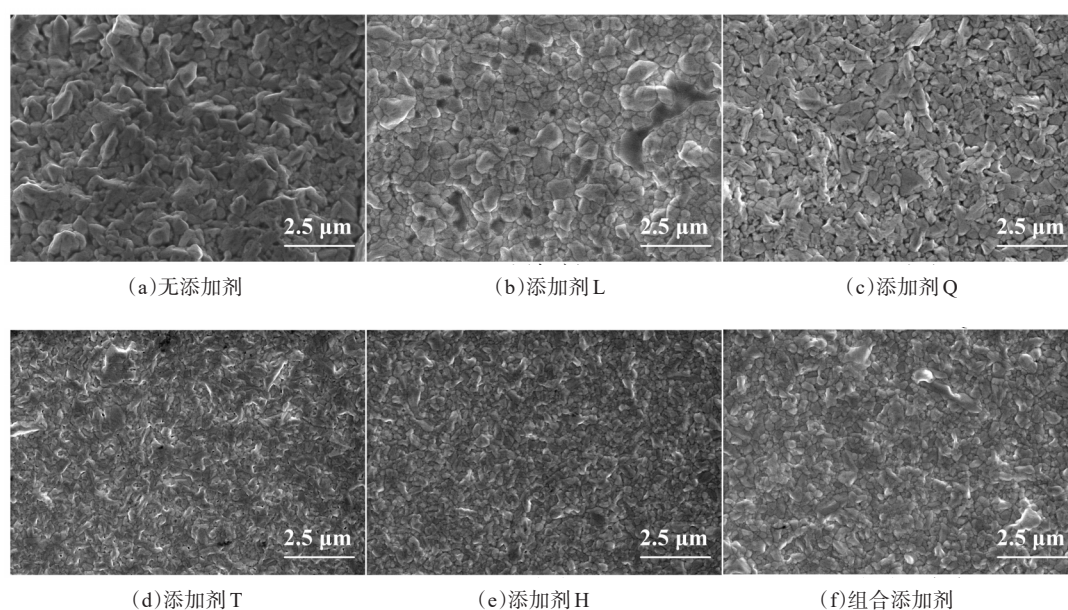


图3 电沉积金层微观形貌图

Fig. 3 SEM images of samples under different additive conditions

对金属材料而言,微观形貌尤其是颗粒大小、孔隙度、平整度均会对宏观特征尤其对光泽有明显影响<sup>[17]</sup>。光线在粗糙表面会发生漫反射,样品表面的光泽度会降低,样品表面越平整,其宏观光泽会越好。研究发现,颗粒直径越小,越容易获得高光泽的表面;颗粒尺寸越大,越容易形成相对粗糙的表面。微观平整度越好,样品宏观光泽感越好,因此添加剂H和T条件下样品的光泽最好。

因此,对氯金酸体系而言,添加剂的引入对电沉积金层的微观形貌有显著影响,添加剂H和T对镀层微观平整度的改善最佳。

## 2.2 电沉积金层晶粒尺寸和晶面择优取向

使用X射线衍射仪对不同添加剂条件下样品进行了测试分析,结果如图4所示,可以看到不同样品

的XRD图谱均有5个衍射峰,将其与金的标准图谱进行对比,显示该图谱为金的典型图谱,5个衍射峰分别为金(111)、(200)、(220)、(311)、(222)5个晶面的衍射峰。衍射峰尖锐,表明样品结晶程度较高。对比图4各样品镀层的XRD图谱,添加剂条件的变化,样品XRD图谱的峰强和半高宽均会发生变化,说明添加剂对氯金酸体系电沉积金层的晶粒尺寸和各晶面的织构系数有显著影响。

根据X射线衍射数据计算不同添加剂条件下电沉积金层的晶粒尺寸,结果如图5所示。添加剂的使用可以明显改变氯金酸体系电沉积金层的晶粒大小,不同添加剂对晶粒尺寸的影响效果不同,添加剂Q、T、H均有明显的细化晶粒的效果,其中添加剂H的细化晶粒效果最显著,使用组合添加剂时电沉积

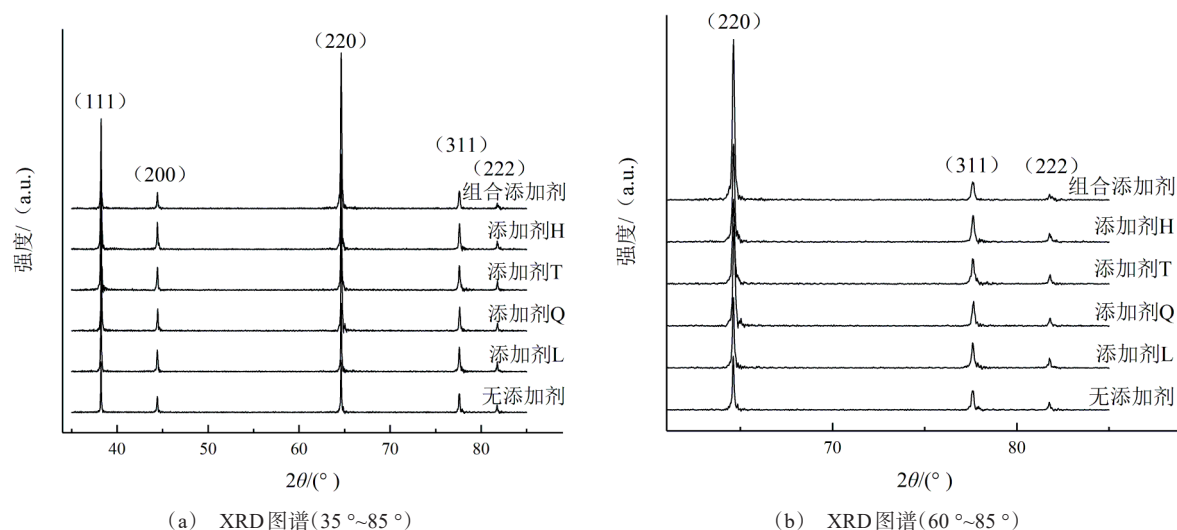


图 4 电沉积金层的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples under different additive conditions

金层的晶粒仍可以保持较小的尺寸。

本次实验所选添加剂均为有机物,电沉积过程中有机添加剂会选择性吸附在阴极表面,从而阻碍阴极电沉积过程,使得阴极过电位增大,更加有利于得到晶粒细小、结构致密的黄金电沉积层<sup>[18]</sup>。对于氯金酸体系而言,不同添加剂对阴极表面的吸附能力有差异,最终会影响得到的电沉积金层的晶粒尺寸。

高织构系数的电沉积金层具有较高的硬度值<sup>[19]</sup>。统计不同添加剂条件下样品镀层晶面的织构

系数,结果如图 6 和表 2 所示。

对于氯金酸体系而言,无添加剂条件下电沉积金层各晶面织构系数相差不大,表明晶面的定向性不明显。在电沉积过程中,特定的添加剂会选择性吸附于电极的某一晶面,增加了该晶面的电结晶活化能,从而使该晶面在电沉积过程中转化为慢生长面而最终保留下来,使得最终得到的电沉积层呈现某个晶面的择优取向<sup>[20]</sup>。

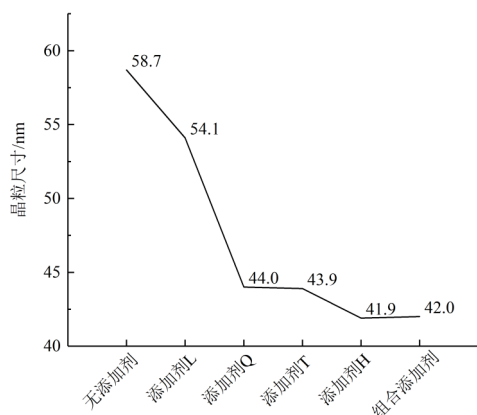


图 5 电沉积金层的晶粒尺寸

Fig. 5 Crystallite size of samples under different additive conditions

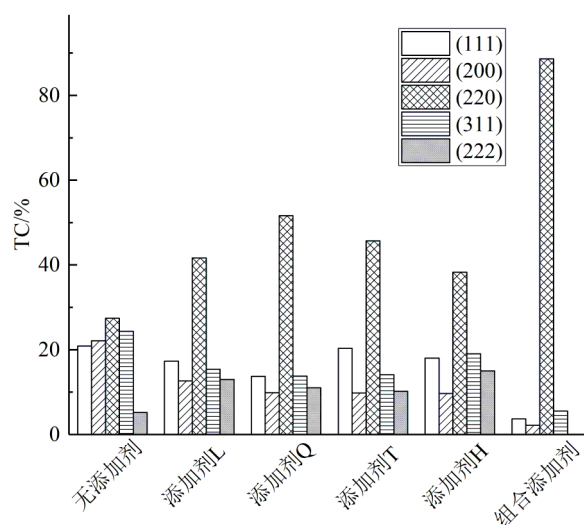


图 6 电沉积金层的织构系数

Fig. 6 Calculated texture coefficient of each crystal plane of samples

本次实验中有添加剂条件下电沉积金层(220)晶面的织构系数明显增大,表明所选添加剂的存在会影响氯金酸体系电沉积金层各晶面的生长速度,从而对电沉积金层晶面的择优取向有着显著影响。不同添加剂条件下,晶面的择优取向程度不同。单一添加剂条件下,添加剂Q对(220)晶面的择优取向影响最显著。组合添加剂条件下(220)晶面的择优取向程度最高,其织构系数可以高达88.62%。

表2 电沉积金层各晶面的织构系数

Table 3 Calculated texture coefficient of each crystal plane of samples

添加剂种类	TC <sub>(hkl)</sub> /%				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
无添加剂	20.89	22.10	27.42	24.37	5.22
添加剂L	17.31	12.65	41.66	15.39	12.98
添加剂Q	13.72	9.85	51.64	13.77	11.02
添加剂T	20.30	9.76	45.68	14.10	10.15
添加剂H	18.01	9.70	38.27	19.01	15.01
组合添加剂	3.69	2.18	88.62	5.51	0.00

### 2.3 电沉积金层维氏硬度值

测试了不同添加剂条件下电沉积金层的维氏硬度值,结果如图7所示。无添加剂时氯金酸体系得到的电沉积金层维氏硬度值较低,为71.2 HV。添加剂条件下样品镀层维氏硬度值增大,添加剂条件不同,黄金电沉积样品的维氏硬度值不同。所选择的4种添加剂中添加剂T的增硬效果最佳,组合添加剂的作用效果最显著。组合添加剂条件下,黄金电沉积层的维氏硬度值从无添加剂时的71.2 HV增加到115.8 HV,说明组合添加剂的使用可以显著改善电沉积金层的硬度。

根据霍尔-佩奇公式,电沉积金层的硬度值会随着晶粒尺寸的减小而增大。本次实验中,使用添加剂条件下,样品镀层的晶粒尺寸会有不同程度的减小,硬度值也有不同程度的增大,基本符合霍尔-佩奇关系。添加剂H条件下制备的样品的层出现了反常现象,该样品镀层的晶粒尺寸为41.9 nm,和组合添加剂条件下样品镀层的晶粒尺寸相差不大,但是硬度值为102.3 HV,明显低于组合添加剂条件下样品镀层的硬度值。高织构系数的电沉积金层具有较高的硬度值,且具有(220)晶面定向性的电沉积金层具有更优异的硬度表现<sup>[19]</sup>,对比各样品镀层的织构系数,发现添加剂H条件下样品镀层(220)晶面的织

构系数最低,为38.27%。因此,推测该样品镀层反常的硬度值可能和样品镀层(220)晶面较低的织构系数有关。

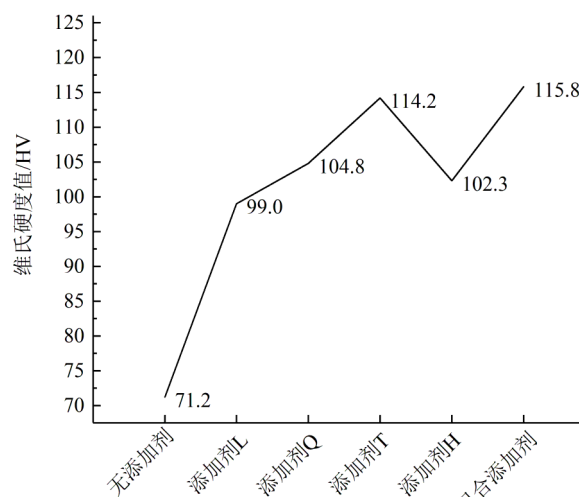


图7 电沉积金层的维氏硬度值

Fig. 7 Vickers hardness of samples

### 3 结论

(1) 添加剂对氯金酸体系电沉积金层的晶粒大小、各晶面织构系数、维氏硬度值均有显著影响。

(2) 无添加剂条件下,氯金酸体系电沉积金层晶面无明显的择优取向。单一添加剂条件下,添加剂Q的作用效果显著,(220)晶面的织构系数可以达到51.64%。组合添加剂的作用效果最佳,(220)晶面的织构系数可以高达88.62%,电沉积金层具有明显的定向性。

(3) 添加剂的使用,可以明显提高氯金酸体系电沉积金层的硬度。添加剂T的增硬效果最好,可以使电沉积金层的硬度值提高到114.2 HV,组合添加剂条件下电沉积金层维氏硬度值可以达到115.8 HV。

### 参考文献

- [1] Saradesh K M, Vinodkumar G S. Metallurgical processes for hardening of 22Karat Gold for light weight and high strength jewelry manufacturing[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 9: 2009-2020.
- [2] Roberti R, Cornacchia G, Faccoli M, et al. On the strengthening mechanisms of 18 carat yellow gold and its mechanical behavior[J]. Materials Science and

- Engineering A. 2008, 488: 50-54.
- [3] Ning Y T. Alloying and strengthening of gold via rare earth metal additions[J]. Gold Bulletin. 2001, 34: 77-87.
- [4] Corti C W. Metallurgy of microalloyed 24 carat golds[J]. Gold Bulletin. 1999, 32: 39-47.
- [5] Hosseini M, Ebrahimi S. The effect of Tl(I) on the hard gold alloy electrodeposition of Au-Co from acid baths[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 645(2): 109-114.
- [6] Cai X S, Lin C H, Foord J S, et al. The electrochemical oxidation of sulphite on gold electrodes[J]. Electroanalysis, 2019, 31: 1783-1796.
- [7] 屠晓强. DMH 无氰电镀金及金合金纳米晶镀层的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [8] Liew M, Sobri S, Roy S. Characterisation of a thiosulphate-sulphite gold electrodeposition process[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 877-881.
- [9] Ohtani Y, Saito T, Sugawara K. Coordination equilibria of hydantoin derivatives with gold ions[J]. Journal of the Surface Finish, 2005, 56(8): 479-480.
- [10] Ohtani Y, Sugawara K, Nemoto K. Investigation of hydantoin derivatives as complexing agent for gold plating[J]. Journal of the Surface Finish, 2004, 55(12): 933-936.
- [11] Ohtani Y, Sugawara K, Nemoto K. Investigation of bath compositions and operation conditions of gold plating using hydantoin-gold complex[J]. Journal of the Surface Finish, 2006, 57(2): 167-171.
- [12] Oyaizu K, Ohtani Y, Shiozawa A, et al. Highly stable gold (III) complex with a hydantoin ligand in alkaline media[J]. Inorganic chemistry, 2005, 44(20): 6915-6917.
- [13] Luo G, Yuan G H, Li N. Cyanide-free electrolyte for Au (III) and Au(I) electrodeposition using DMH as complexing agent[J]. RSC Advances. 2016, 6: 61341-61345.
- [14] 卢俊峰, 安茂忠, 郑环宇, 等. 5,5'-二甲基乙内酰脲无氰镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(1): 9-11.
- [15] Dolati A, Imanieh I, Salehi F, et al. The effect of cysteine on electrodeposition of gold nanoparticle[J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 1307-1312.
- [16] Vais R D, Sattarahmady N, Heli H. Green electrodeposition of gold nanostructures by diverse size, shape, and electrochemical activity[J]. Gold Bulletin, 2016, 49: 95-102.
- [17] 黄程毅, 胡传彬, 任月路, 等. 铝合金板材表面微观形貌对光泽度的影响[J]. 轻金属, 2018(6): 53-56.
- [18] Aranzales D, Briliani I, McCrum I T, et al. The effect of naphthalene-based additives on tin electrodeposition on a gold electrode[J]. Electrochimica Acta, 2021, 368: 137606.
- [19] Chiu W L, Liu C M, Lin H W. et al. Fabrication and characteristics of highly (110)-oriented nanotwinned Au films[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 16566.
- [20] 肖文涛, 王为. 2,2-联吡啶光亮剂对 5,5'-二甲基乙内酰脲无氰镀银性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 98-100.