

# 双向脉冲参数对金铸层形貌和结构的影响

雷 婷, 袁心强, 王成博, 郑利珊

(中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 采用双脉冲电沉积技术, 控制单一变量, 在酸性的无氰氯金酸溶液中进行金的电沉积。使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪研究了脉冲电流密度和占空比对金铸层表面和横截面形貌, 及显微结构的影响。实验结果表明, 正向峰值电流密度从  $2.25 \text{ A/dm}^2$  增加到  $3.75 \text{ A/dm}^2$ , 铸层晶粒细化, 但正向电流密度过大导致表面起伏较大, 铸层平整度下降; 而反向峰值电流密度从  $6 \text{ A/dm}^2$  增加到  $12 \text{ A/dm}^2$  时, 晶粒尺寸逐渐变大, 结构也变得疏松。正向占空比由 20% 提高到 60%, 会使阴极过电位增大, 从而铸层晶粒细化, 但是正向占空比过大会造成铸层内部出现孔隙, 致密度下降; 反向占空比从 10% 提高到 40%, 铸层针孔逐渐增多, 变薄变脆。通过计算织构系数, 可知在较高的阴极过电位下, 金铸层的择优取向为沿 (111) 和 (222) 晶面; 低的阴极过电位下, 金铸层的择优取向则沿 (200) 晶面。

**关键词:** 双向脉冲电沉积; 微观结构; 电铸; 金

**中图分类号:** TG146.3<sup>+1</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)05-1257-07

金是最早被人们利用的贵金属, 黄金色泽鲜亮尊贵, 耐腐蚀性及抗变色能力强, 常用于各种首饰、手表、艺术品中。另外, 金的延展性好, 易于焊接, 导电性好, 接触电阻低, 因而广泛应用于印刷电路板、精密仪器、管壳、集成电路以及电接点等要求电参数长期稳定的器件。随着社会的发展, 黄金由于其独特的物理、化学性能, 在工业和高科技领域的应用逐渐扩大, 在医药、电子、宇航航空等各领域都得到了非常广泛的应用。

电沉积技术常被用于制备不同需求的金层, 直流电沉积工艺存在金层厚度不均匀的问题, 在产品技术和经济性上明显存在劣势。20 世纪 60 年代以来, 随着电子工业的发展对镀金质量提出了更高的要求, 脉冲电沉积技术应运而生, 并且迅速得到了发展。20 世纪 80 年代开发和应用的脉冲电源, 在单脉冲基础上引入一组反向脉冲电流, 有利于阴极电流密度的提高, 毛刺的整平和杂质的脱吸附等, 它可以通过改变脉冲参数来改善镀层的结构和物理化学性能<sup>[1,2]</sup>。前人的研究多是关于氰化物或微氰体系下的脉冲镀金, 及部分脉冲参数对电镀的影响<sup>[3-5]</sup>, 而在无氰氯金酸溶液中采用双向脉冲技术进行厚金的电沉积, 并系统探讨双向脉冲参数对电沉积的影响, 则较少相关报道。

此外, 目前的研究大都局限于脉冲电沉积薄膜或

薄镀层 (小于  $50 \mu\text{m}$ ), 对厚沉积层的研究较少, 电沉积法制备厚铸层最大的问题就是厚铸层组织均匀性较差, 因此研究不同参数条件对铸层组织结构的影响, 进一步控制铸层质量是十分必要的。

本实验采用双脉冲电沉积技术, 在酸性的无氰氯金酸溶液中进行电沉积, 通过改变正、反向脉冲电流密度和占空比, 系统研究了双向脉冲参数对电沉积金层表面形貌和显微结构的影响。

## 1 实 验

采用纯度为 99.9% 的金板作可溶性阳极, 尺寸为  $32 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , 阴极为  $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的钛板。阴极分别用 2#, 5#, 10# 砂纸打磨后, 蒸馏水冲洗干净, 再经化学除油, 蒸馏水洗净, 10% 稀盐酸活化, 蒸馏水洗净处理后, 与阳极一同接入电解槽, 极间距 3 cm。

电铸液采用简单氯金酸溶液, 具体配方及实验工艺见表 1。所有试剂均为分析纯, 采用蒸馏水配置。双脉冲电源为南京贺普仪器公司生产的 HPMCB 型数控双向脉冲电源, 其输出波形图如图 1。由图 1 可知, 双向脉冲电源可控制参数较多, 包括了正、反向平均电流密度, 正、反向占空比, 正、反向频率, 和正、反向工作时间。双脉冲工艺中, 正、反向平均电流密

收稿日期: 2015-6-17

基金项目: 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金(CIGTXM-S201408)

作者简介: 雷 婷, 女, 1988 年生, 博士生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074, 电话: 027-87483317, E-mail: 178338025@qq.com

表 1 电铸液配方及实验条件

Table 1 Chemical composition of solution and conditions for gold electrodeposition

| Parameter   | Value   |
|---|---------|
| H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> /g L <sup>-1</sup> | 15~25   |
| KCl/g L <sup>-1</sup>                               | 100~120 |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /g L <sup>-1</sup>  | 30~40   |
| Grain refiner/mg L <sup>-1</sup>                    | 10~20   |
| pH  | 4~5     |
| Temperature/°C                                      | 35~45   |
| Depositing time/min                                 | 300     |

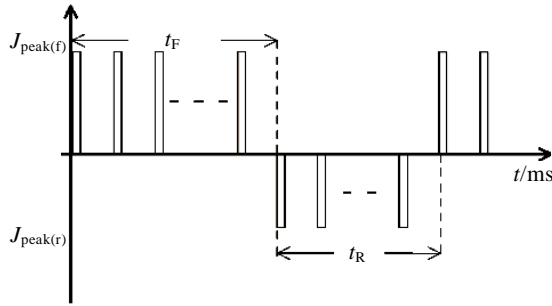


图 1 双向脉冲电沉积工艺波形图

Fig.1 Electrodeposition waveform of bi-polar pulse reverse current

度计算公式如下:

$$J_{a(f)} = J_{peak(f)} \gamma_{(f)} \frac{t_F}{(t_F + t_R)} \quad (1)$$

$$J_{a(r)} = J_{peak(r)} \gamma_{(r)} \frac{t_R}{(t_F + t_R)} \quad (2)$$

其中,  $J_{a(f)}$  和  $J_{a(r)}$  分别为正向和反向平均电流密度,  $J_{peak(f)}$  和  $J_{peak(r)}$  分别为正向和反向峰值电流密度,  $\gamma_{(f)}$  和  $\gamma_{(r)}$  分别为正向和反向占空比,  $t_F$  和  $t_R$  分别为正向和反向工作时间。

多数研究者通常研究平均电流密度和占空比<sup>[6-8]</sup>对沉积层结构的影响, 但固定平均电流密度和工作时间, 改变占空比时, 峰值电流密度也随之改变, 因此不能确定是占空比还是峰值电流密度影响了沉积层的形貌和结构。所以本实验采用控制单一变量, 分别研究峰值电流密度和占空比对铸层形貌和结构的影响。经过前期实验, 确定正、反向工作时间分别为 10 ms 和 5 ms, 正、反向频率均为 1000 Hz。

(1) 峰值电流密度实验: 固定  $\gamma_{(f)}$  和  $\gamma_{(r)}$  分别为 40% 和 10%。

考察正向峰值电流密度: 固定  $J_{peak(r)}$  为 6 A/dm<sup>2</sup>, 设置  $J_{peak(f)}$  依次为 2.25、3、3.75 A/dm<sup>2</sup>。

考察反向峰值电流密度: 固定  $J_{peak(f)}$  为 3 A/dm<sup>2</sup>, 设置  $J_{peak(r)}$  依次为 6、9、12 A/dm<sup>2</sup>。

(2) 占空比实验: 固定  $J_{peak(f)}$  和  $J_{peak(r)}$  分别为 3 和 6 A/dm<sup>2</sup>。

考察正向占空比: 固定  $\gamma_{(r)}$  为 10%, 设置  $\gamma_{(f)}$  依次为 20%、40%、60%。

考察反向占空比: 固定  $\gamma_{(f)}$  为 40%, 设置  $\gamma_{(r)}$  依次为 10%、20%、40%。

电铸完毕, 将金层剥离基体, 经清洗干燥后, 进行 SEM 及 XRD 测试, 随后用树脂封样, 将金铸层横截面打磨、抛光, 并在显微镜下观察其致密性及均匀性。

用 FEI 有限公司的 Quanta200 环境扫描电镜 (ESEM, Quanta200, FEI) 观察铸层的表面形貌和显微结构。

采用 Bruker 公司的 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪 (XRD, D8-FOCUS, Bruker) 进行 XRD 测试, 采用 Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 2 $\theta$  范围 20°~100°, 扫描速率 0.02°/s。

用 2 $\theta$  扫描方式测定沉积层结构, 以 TC 表示晶面 (hkl) 的织构系数<sup>[9]</sup>:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (3)$$

其中,  $I_{(hkl)}$  为沉积层样品的衍射峰强度,  $I_{0(hkl)}$  为标准金粉末 (hkl) 晶面的衍射强度。当各衍射面的 TC 值相同时, 晶面取向是无序的; 如果某一晶面的 TC 值大于平均值 1/n 时 (n 为计算时所取的晶面数), 则该晶面为择优取向; TC 值越大, 表明晶面择优程度越高。

使用莱卡体式显微镜 (Leica M205A), 观察铸层的致密程度和横截面形貌, 并测量铸层厚度。厚度的测量是每个样品在不同位置分别测量 5 次, 取平均值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 电流密度和占空比对铸层表面形貌的影响

图 2a~2c 显示的是固定反向峰值电流密度  $J_{peak(r)}$  为 6 A/dm<sup>2</sup> 时, 正向峰值电流密度  $J_{peak(f)}$  依次为 2.25、3、3.75 A/dm<sup>2</sup> 铸层的表面形貌。 $J_{peak(f)}$  为 2.25 A/dm<sup>2</sup> 时, 铸层表面由许多 20~30  $\mu$ m 的等轴状颗粒组成, 颗粒堆积并不紧密, 颗粒间缝隙较明显;  $J_{peak(f)}$  增加至 3 A/dm<sup>2</sup> 时, 单独颗粒不见, 铸层表面呈现为许多细小颗粒堆积而成团聚物, 且堆积紧密, 空隙较少;  $J_{peak(f)}$  继续增加至 3.75 A/dm<sup>2</sup> 时, 团聚物尺寸变大, 且空隙增多, 铸层局部有烧焦发红现象。

图 2d~2f 为固定正向峰值电流密度  $J_{peak(f)}$  为 3 A/dm<sup>2</sup> 时, 反向峰值电流密度  $J_{peak(r)}$  依次为 6、9、12 A/dm<sup>2</sup> 铸层的表面形貌。由图可知, 当  $J_{peak(r)}$  为 6 A/dm<sup>2</sup>

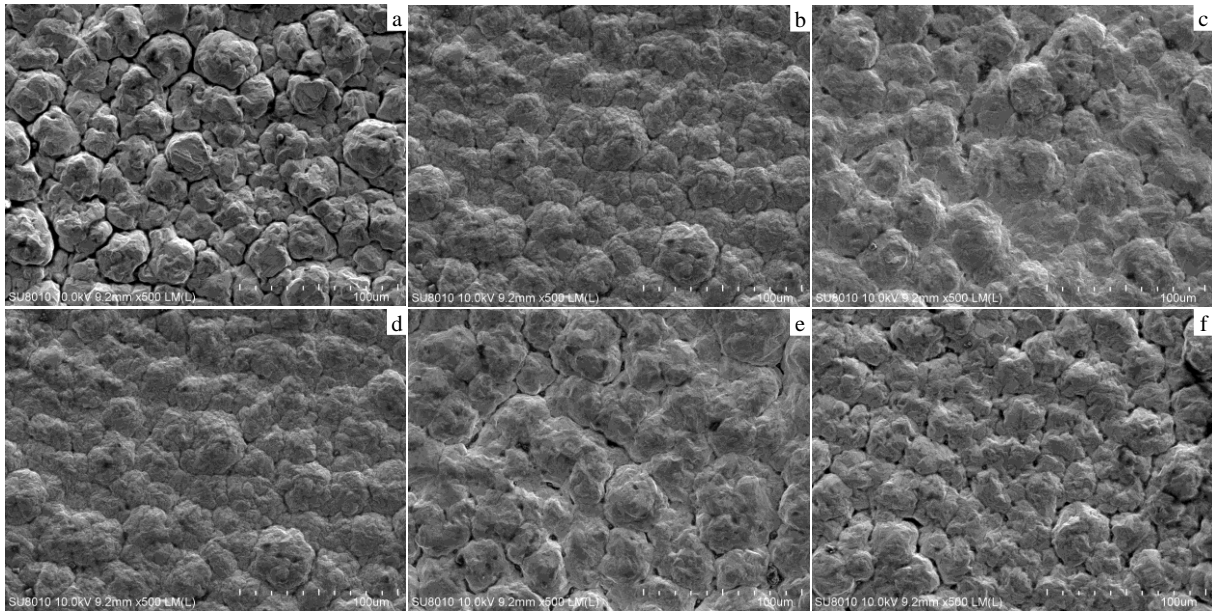


图 2 不同正向、反向峰值电流密度下铸层的表面形貌

Fig.2 SEM images of gold deposits under different  $J_{peak(f)}$  of 2.25 A/dm<sup>2</sup> (a), 3 A/dm<sup>2</sup> (b), 3.75 A/dm<sup>2</sup> (c) and  $J_{peak(r)}$  of 6 A/dm<sup>2</sup> (d), 9 A/dm<sup>2</sup> (e), and 12 A/dm<sup>2</sup> (f)

时，铸层表面颗粒堆积致密。随着反向峰值电流密度的增大，颗粒尺寸逐渐变大，堆积也变得稀疏，空隙逐渐增多。

阴极过电位与阴极电流密度的关系可以由塔菲尔公式表示（式 4），阴极过电位与晶粒尺寸大小的关系见式（5）<sup>[10]</sup>：

$$\eta_c = a + b \log J_k \tag{4}$$

$$r_c = \frac{\sigma_A}{\rho n F \eta_c} \tag{5}$$

其中， $r_c$ 为临界形核半径， $\sigma_A$ 为晶核固液界面张力， $\eta_c$ 为阴极过电位， $F$ 为法拉第常量， $n$ 为金属离子的价数， $\rho$ 为沉积金属密度， $a$ 和 $b$ 为常数， $J_k$ 阴极电流密度。

由式（4）可知，阴极峰值电流密度越大，阴极过电位越大。而阴极过电位  $\eta_c$  越大，晶核生成成功越小，形成晶核的临界尺寸也越小，如式（5）。这样，随着  $J_{peak(f)}$  的增大，阴极过电位增大，形成新晶核的速度会迅速增大，导致晶核易形成且数量多，铸层晶粒变细，堆积更紧密。而  $J_{peak(r)}$  的增加，实际上是减小了阴极过电位，晶体生长速度大于形核速度，晶粒长大。

图 3 是在不同正向、反向占空比下获得的金铸层表面形貌。正向占空比  $\gamma(f)$  为 20%（图 3a）时，铸层颗粒较大且边界间隙明显；当  $\gamma(f)$  增大到 40%（图 3b）时，颗粒逐渐减小，并形成了紧密堆积的团聚物； $\gamma(f)$  进一步增大到 60%（图 3c）时，虽然团聚物尺寸变大了，但是颗粒尺寸却仍在减小，且堆积更加紧密。

随着  $\gamma(f)$  的增大，双电层充电的时间相对减少，而法拉第电流相应增加，从而导致阴极过电位增加<sup>[11]</sup>，铸层晶粒变细。当  $\gamma(f)$  为 60% 时，虽然颗粒尺寸小且堆积紧密，但其阴极电位过大导致沉积速度过快，使铸层边缘局部泛红，质量不易控制。

由图 3d~3f 可见，反向占空比的增大对铸层形貌的影响与正向占空比相反。反向占空比  $\gamma(r)$  为 10%（图 3d）时，铸层颗粒尺寸较小且堆积紧密；当  $\gamma(r)$  增加到 20%（图 3e），颗粒明显变大，且颗粒边界间隙明显； $\gamma(r)$  增加到 40% 时（图 3f），金铸层作为阳极时析氧明显，导致铸层针孔密集，局部出现裂缝，十分薄脆。

### 2.2 电流密度和占空比对铸层内部致密度和表面平整度的影响

不同正、反向电流密度下，铸层横截面形貌如图 4 所示。由图可见，相同沉积时间内，铸层厚度随着  $J_{peak(f)}$  的增加而增大，随着  $J_{peak(r)}$  的增大而减小。 $J_{peak(f)} = 2.25 \sim 3 \text{ A/dm}^2$  时，铸层厚度均为 50  $\mu\text{m}$  以上，且铸层内部致密，表面较平整。当  $J_{peak(f)}$  增加至 3.75 A/dm<sup>2</sup> 时（如图 4c），铸层厚度达到 128  $\mu\text{m}$ ，但铸层表面平整度下降，颗粒起伏明显。由图 4d~4f 可知， $J_{peak(r)}$  对铸层内部致密度影响不大，不过随  $J_{peak(r)}$  增大，铸层厚度逐渐减小，由 86  $\mu\text{m}$  减少到 42  $\mu\text{m}$ ，表明沉积速率变慢。

图 5 是不同正向、反向占空比下铸层横截面的形貌。类似正、反向电流对厚度的影响，相同沉积时间

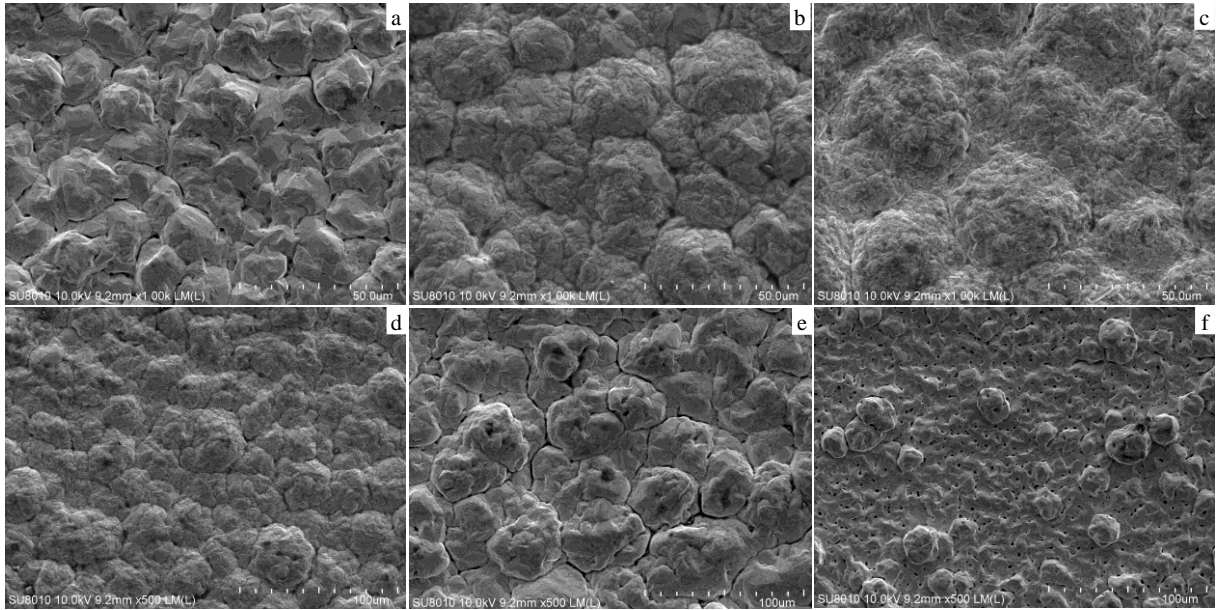


图 3 不同正向、反向占空比下铸层的表面形貌

Fig.3 SEM images of gold deposits under different  $\gamma_{(r)}$  of 20% (a), 40% (b), 60% (c) and  $\gamma_{(r)}$  of 10% (d), 20% (e), and 40% (f)

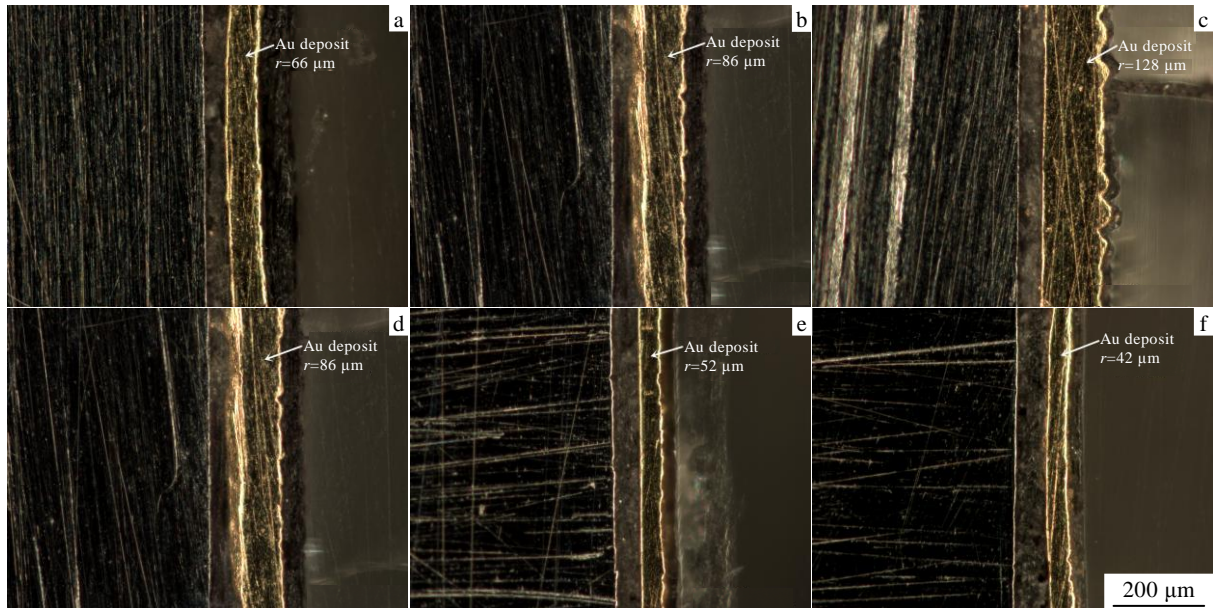


图 4 不同正向、反向峰值电流密度下铸层的横截面形貌

Fig.4 Cross section micrographs of gold deposits under different  $J_{peak(f)}$  of 2.25 A/dm<sup>2</sup> (a), 3 A/dm<sup>2</sup> (b), 3.75 A/dm<sup>2</sup> (c) and  $J_{peak(r)}$  of 6 A/dm<sup>2</sup> (d), 9 A/dm<sup>2</sup> (e), and 12 A/dm<sup>2</sup> (f)

内，铸层厚度随着  $\gamma_{(f)}$  的增加而增大，随着  $\gamma_{(r)}$  的增大而减小。当  $\gamma_{(f)}$  为 20%~40% 时，铸层的致密度没有明显变化，均显示致密的铸层，但  $\gamma_{(f)}$  增大到 60%（图 5c）时，可见铸层表面颗粒起伏较大，内部致密度下降，晶粒间出现了明显的孔隙。 $\gamma_{(r)}$  为 10% 时，铸层结构致密，表面较平整，随着  $\gamma_{(r)}$  的增大，铸层厚度迅速减小。当  $\gamma_{(r)}$  为 40% 时，铸层厚度仅 14  $\mu\text{m}$ ，且由图 5f

可见，铸层中出现断裂，不能形成连续的平面。

总体来说，当阴极电流密度值较小时，溶液的双电层中金离子浓度变化不大，电沉积过程处于电化学极化控制<sup>[12]</sup>，随着阴极电流密度的增加，电化学极化增加，晶粒细化，堆积紧密，因此铸金层内部结构致密、表面平整；而在电沉积过程中，随着电流密度及镀层厚度的增大，浓差极化也会增大<sup>[13]</sup>，因此当阴极

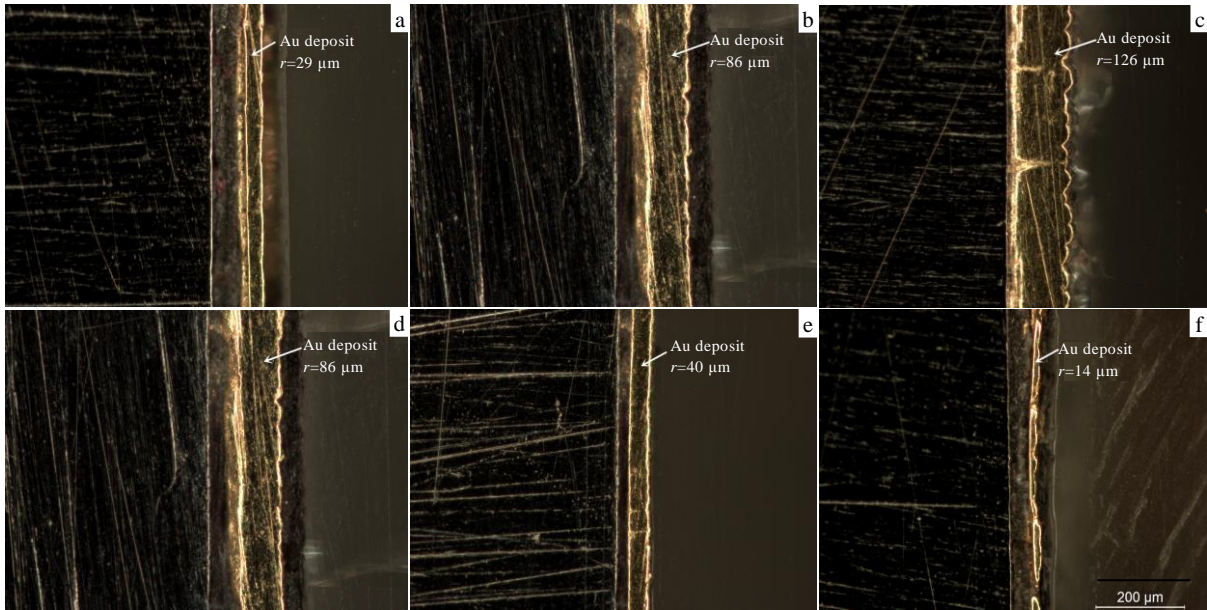


图 5 不同正向、反向占空比下铸层的横截面形貌

Fig.5 Cross section micrographs of gold deposits under different  $\gamma_{(f)}$  of 20% (a), 40% (b), 60% (c) and  $\gamma_{(r)}$  of 10% (d), 20% (e), and 40% (f)

电流密度过大时，靠近阴极一面金离子浓度会迅速降低，造成放电离子贫乏，得到的铸金层内部疏松，表面粗糙。

因此，综合考虑沉积速率及铸层质量，本溶液体系下的最优工艺参数为： $J_{peak(f)}=3 \text{ A/dm}^2$ ， $J_{peak(r)}=6 \text{ A/dm}^2$ ， $\gamma_{(f)}=40\%$ ， $\gamma_{(r)}=10\%$ 。

### 2.3 电流密度和占空比对铸层结构的影响

XRD 结果显示，双脉冲电铸金的晶体结构为面心立方结构，根据式(3)计算各晶面织构系数  $TC$ 。表 2 列出了不同正向峰值电流密度  $J_{peak(f)}$  下，各晶面织构的系数。

由表 2 可知， $J_{peak(f)}$  为  $2.25 \text{ A/dm}^2$  时，(111) 晶面织构系数为 35.2%，铸层沿 (111) 晶面择优取向； $J_{peak(f)}$  为 3 和  $3.75 \text{ A/dm}^2$  时，铸层择优取向转化为 (111) 和 (222) 晶面。且铸层的织构随着  $J_{peak(f)}$  的变化呈现规律性的变化，即随着  $J_{peak(f)}$  的增大，金铸层中 (111)，(222) 和 (311) 晶面的织构系数增加，(200) 晶面的织构系数则减小。在金属的电沉积过程中，结晶层基本都遵循基体外延生长。但文献表明<sup>[14]</sup>，当沉积层

厚度达  $0.1\sim 1 \mu\text{m}$  时，晶粒就不再受基体影响。本实验电沉积层的厚度远远超过上述受基体影响的范围，因此铸层的织构不再受基体的影响，而主要取决于电沉积的条件。阴极过电位的变化可能对电解液中阴极界面离子浓度、氢的吸附与析出造成影响，从而改变沉积层的择优取向<sup>[11]</sup>。实验结果表明，在较高的阴极过电位下，沉积层的择优取向轴为 (111) 和 (222)。

反向峰值电流密度对铸层结构的影响见表 3。由表 3 可知  $J_{peak(r)}$  为  $6 \text{ A/dm}^2$  时，铸层沿 (111) 晶面有强择优取向； $J_{peak(r)}$  增加到  $9 \text{ A/dm}^2$  时，铸层择优取向转化为 (200) 晶面。当  $J_{peak(r)}$  增大到  $12 \text{ A/dm}^2$  时，各晶面织构系数趋于一致，表明铸层不存在明显择优取向晶面。这可能是由于  $J_{peak(r)}$  过大，金铸层作为阳极时的溶解作用太强，导致择优取向面的迅速溶解和析氧，析氧则进一步阻碍了该位置晶面随后的生长，导致铸层各晶面的织构系数趋于一致。

表 4 为不同  $\gamma_{(f)}$  下各晶面织构系数。由表 4 知， $\gamma_{(f)}$  为 20% 时，铸层沿 (111) 和 (200) 晶面择优取向。随着  $\gamma_{(f)}$  的增加，(111) 晶面织构系数迅速增加； $\gamma_{(f)}$

表 2 不同正向峰值电流密度下各晶面织构系数

**Table 2 Texture coefficients of crystal faces under different  $J_{peak(f)}$  (%)**

| $J_{peak(f)}/\text{A dm}^{-2}$ | $TC_{(111)}$ | $TC_{(200)}$ | $TC_{(311)}$ | $TC_{(222)}$ |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 2.25                           | 35.2         | 23.2         | 16.3         | 25.3         |
| 3                              | 34.5         | 18.9         | 20.3         | 26.3         |
| 3.75                           | 38.9         | 12.0         | 21.0         | 28.1         |

表 3 不同反向峰值电流密度下各晶面织构系数

**Table 3 Texture coefficients of crystal faces under different  $J_{peak(r)}$  (%)**

| $J_{peak(r)}/\text{A dm}^{-2}$ | $TC_{(111)}$ | $TC_{(200)}$ | $TC_{(311)}$ | $TC_{(222)}$ |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 6                              | 34.5         | 18.9         | 20.3         | 26.3         |
| 9                              | 24.8         | 32.4         | 21.0         | 21.8         |
| 12                             | 27.6         | 27.2         | 21.6         | 23.6         |

表 4 不同正向占空比下各晶面织构系数

Table 4 Texture coefficients of crystal faces under different  $\gamma_{(f)}$  (%)

| $\gamma_{(f)}$ /% | $TC_{(111)}$ | $TC_{(200)}$ | $TC_{(311)}$ | $TC_{(222)}$ |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 20                | 30.1         | 29.5         | 16.5         | 23.9         |
| 40                | 34.5         | 18.9         | 20.3         | 26.3         |
| 60                | 44.3         | 6.0          | 20.7         | 29.0         |

为 40% 时, (111) 面织构系数为 34.5%,  $\gamma_{(f)}$  为 60% 时,  $TC_{(111)}$  增大到 44.3%; (222) 晶面的织构系数也有增大。而 (200) 晶面织构系数  $TC_{(200)}$  则随着  $\gamma_{(f)}$  增加迅速下降, 由  $\gamma_{(f)}$  为 40% 时的 18.9% 下降到  $\gamma_{(f)}$  为 60% 时的 6.0%。对比表 2 及其分析可知, 在较高的阴极过电位下, 晶体表面上 (111) 和 (222) 晶核是占优势的。从上述实验结果可知, 较高的正向占空比, 会导致较高的阴极过电位, 金铸层沿 (111) 和 (222) 晶面择优取向。

不同反向占空比对铸层结构的影响见表 5。由表 5 知,  $\gamma_{(r)}$  为 10% 和 40% 时, 铸层沿 (111) 面择优取向。而  $\gamma_{(r)}$  为 20% 时, 虽然 (111) 晶面衍射峰强度较高, 但 (200) 晶面的织构系数为 35.3%, 而 (111) 晶面织构系数仅 24.8%, 此时铸层沿 (200) 面择优生长。对比表 3 及其分析可见,  $J_{peak(r)}$  和  $\gamma_{(r)}$  的增大均会导致铸层的生长由 (111) 和 (222) 晶面的择优取向变为 (200) 晶面的择优取向。说明  $J_{peak(r)}$  和  $\gamma_{(r)}$  的增大均会减小阴极过电位, 与扫描电镜分析结果一致。

表 5 不同反向占空比下各晶面织构系数

Table 5 Texture coefficients of crystal faces under different  $\gamma_{(r)}$

| $\gamma_{(r)}$ /% | $TC_{(111)}$ | $TC_{(200)}$ | $TC_{(311)}$ | $TC_{(222)}$ |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 10                | 34.5         | 18.9         | 20.3         | 26.3         |
| 20                | 24.8         | 35.3         | 19.5         | 20.4         |
| 40                | 32.0         | 24.7         | 19.6         | 23.7         |

### 3 结 论

1) 增加正向峰值电流密度和正向占空比可以提高阴极过电位, 从而得到颗粒更加细小, 堆积更致密的铸层; 反向峰值电流密度和反向占空比的增加则会减小阴极过电位, 导致晶粒的长大和空隙的出现。

2) 氯金酸溶液中, 较高的阴极过电位下, 金铸层的择优取向沿 (111) 和 (222) 晶面; 低的阴极过电位下, 金铸层的择优取向则沿 (200) 晶面。

3) 在本溶液体系中, 采用双向脉冲电沉积工艺的最优参数为:  $J_{peak(f)}=3 \text{ A/dm}^2$ ,  $J_{peak(r)}=6 \text{ A/dm}^2$ ,  $\gamma_{(f)}=40\%$ ,  $\gamma_{(r)}=10\%$ 。

### 参考文献 References

[1] Mandich N V. *Metal Finishing*[J], 2000, 98(1): 375

[2] Liu Yong(刘 勇), Luo Yihui(罗义辉), Wei Zidong(魏子栋). *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2005, 27(5): 25

[3] Liu Z W, Zheng M, Hilty R D et al. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(5): 2546

[4] Karami H, Babaei H. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2012, 7(1): 601

[5] Yevtushenko O, Natter H, Hempelmann R. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2007, 11(2): 138

[6] He A, Liu Q, Ivey D G. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2009, 20(6): 543

[7] Liu Z W, Zheng M, Hilty R D et al. *Journal of Electrochemical Society*[J], 2010, 157(7): 411

[8] Zheng Lishan(郑利珊), Yuan Xinqiang(袁心强), Lei Ting(雷婷). *Gold*(黄金)[J], 2013(12): 4

[9] Gu Min(辜 敏), Yang Fangzu(杨防祖), Huang Ling(黄 令) et al. *Electrochemistry*(电化学)[J], 2002, 8(3): 282

[10] Li Di(李 荻). *Electrochemical Polarization*(电化学原理)[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Aerospace Press, 2011: 286

[11] Wang Yu(王 玉), Yuan Xuetao(袁学韬), Yu Hongying(俞宏英) et al. *Materials Science & Technology*(材料科学与工程)[J], 2010, 18(1): 89

[12] Fu Xiancai(傅献彩), Shen Wenxia(沈文霞), Yao Tianyang(姚天扬) et al. *Physical Chemistry*(物理化学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 119

[13] Zhu Xiaodong(朱晓东), Li Ning(李 宁), Li Deyu(黎德育) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(1): 145

[14] Lu Junfeng(卢俊峰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 60

## Influence of Pulse Parameters on the Morphology and Microstructure of Gold Electrodeposits

Lei Ting, Yuan Xinqiang, Wang Chengbo, Zheng Lishan  
(China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Thick gold material was fabricated in cyanide-free chloroauric acid solution by a bipolar pulse reverse technique. The influence of forward and reverse current density and duty cycle on the morphology and microstructure of gold deposits were studied. Results show that when forward current density increases from  $2.25 \text{ A/dm}^2$  to  $3.75 \text{ A/dm}^2$ , grain sizes become smaller and gold particles stack more compactly, but overhigh forward current density leads to surface fluctuation and decreasing of gold deposits flatness. However, when reverse current density increases from  $6 \text{ A/dm}^2$  to  $12 \text{ A/dm}^2$ , grains become larger and structure becomes loose. Cathodic overpotential would increase when forward duty cycle increases from 20% to 60%, thus refining the gold deposits, grain sizes become smaller, but cracks would appear if forward duty cycle increases too much. In addition, pores appear and deposits grow thinner and become crisp gradually when reverse duty cycle increases from 10% to 40%. By calculating the texture coefficients, gold deposits show a preferred orientation along (111) and (222) plain under higher cathodic overpotential, while (200) plain is preferred under lower cathodic overpotential.

**Key words:** bi-polar pulse electrodeposition; microstructure; electroforming; gold

---

Corresponding author: Lei Ting, Candidate for Ph. D., Gemological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87483317, E-mail: 178338025@qq.com