

Ag—Au—Cu三元合金焊料的系统分析方法

上海材料研究所 鄢国强

目前，银基合金和金基合金焊料广泛用于焊接电子元件，在现代工业的发展中起着重要作用。不过尚未报道较好的系统分析方法。为此，笔者根据Ag—Au—Cu三元合金的化学特性，结合工作实践，拟定了Ag—Au—Cu三元合金焊料的分解、分离及准确测定的系统分析方法。

一、试样的分解与分离

众所周知，Ag和Cu易溶于HNO₃，Au仅溶于王水。那么，Ag—Au—Cu三元合金是否可用王水方便地溶解？实验表明，在通常的条件下是很难溶解的，这是由于在溶解过程中，试样表面被新生成的AgCl沉淀所覆盖，从而阻止试样进一步溶解。倘若能维持足够浓度的Cl⁻，使AgCl形成AgCl₂⁻：



$$k = 7 \times 10^{-5}$$

这样问题便可解决。采用高压釜溶解试样，即可满足这种要求，因为溶解过程中，所加试剂不会挥发损失，相当于在釜内回流。而在通常的条件下，试剂是不断蒸发损失的。

分离Ag的著名方法是基于在稀HNO₃溶液中，以AgCl形式沉淀分离。在所讨论体系中，Cu以CuCl₄²⁻的形式，Au以AuCl₄⁻的形式存在，均不干扰分离。在分离Ag后的试液中，加入适当的还原剂，可以单质Au的形式从试液中分离Au。

二、操作方法

称取试样0.1~0.5g，置于高压釜之内弹中，加入浓HNO₃ 10~15mL，浓HCl 5~7mL。将高压釜安装好，放在恒温干燥箱中，升温至160°C左右，保温数小时。完全

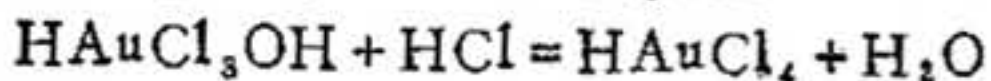
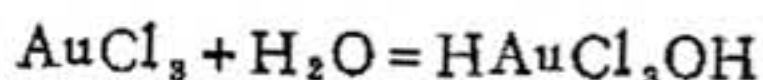
冷却后，开启高压釜，将试液转入300mL的烧杯中，温热缓慢蒸发至干，加浓HNO₃数滴，再缓慢蒸发至干。冷却，加入HNO₃ (1+1) 5mL，稀至约50mL，不断搅拌下，慢慢加入HCl (1+9) 20mL，放置1h，慢速滤纸过滤，再用温热HNO₃ (1+99) 洗涤沉淀，将沉淀立即用NH₃ (1+1) 溶解于原烧杯中。

分离Ag之滤液和洗涤液合并，蒸发近干，加入H₂SO₄ (1+1) 5mL，冒烟。冷却后稀至约50mL。滴加H₂O₂至溶液完全脱色及不再形成沉淀，加热，煮沸使沉淀聚集在一起，上层液澄清。冷却后在铺有纸浆的慢速滤纸上过滤⁶，用温热HCl (1+99) 洗涤沉淀。

三、定量测定

1. 金的测定

Au可以还原成单质状态，重量法测定，没有一种足够稳定的金化合物满足重量分析要求。常用作重量法测定Au的还原剂有FeSO₄、SO₂、NH₂NH₂·HCl等。查阅电极电位：在2 mol/L H₂SO₄介质中：Au (III) + 3e = Au 1.27V；在HCl介质中：AuCl₄⁻ + 3e = Au + 4Cl⁻ 0.99V；在酸性介质中：O₂ + 2H⁺ + 2e = H₂O₂ 0.68V；在碱性介质中 O₂ + H₂O + 2e = HO₂⁻ + OH⁻ -0.08V。考虑到加入的还原剂最好能不给反应体系带来杂质离子，我们选择H₂O₂做为Au的还原剂，并作了一些条件试验，在有HCl存在的介质中，Au还原不完全，可能是由于发生如下副反应改变了正反应的平衡常数所致：



试液经过 H_2SO_4 冒烟处理后，Au可以被完全还原。在碱性介质中形成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ ，在氨介质中形成不溶的易爆的金化合物 $\text{Au}(\text{OH})_2\text{NH}_3$ 。因此，我们选择沉淀Au的条件为：稀 H_2SO_4 介质中，滴加 H_2O_2 还原。

分析步骤

将分离出来的Au置于已恒重的瓷坩埚中，于马弗炉中逐渐升温至 500°C ，保温约0.5h，继续升温至 900°C ，恒温1h。从炉中取出，稍冷，置于干燥器中，冷却45min，称重至恒重。

2. Ag的测定

可以作为单质Ag、 AgCl 、 Ag_2S 等形式重量法测定Ag，然而常量Ag分析测定最准确的方法是电沉积法。因此，选择在微酸性介质中，用乳酸作络合剂，乙醇作阳极去极化剂，控制电势电解法测定Ag。但是在电解过程中，不能引入 Cl^- ，因此，前面分离出来的 AgCl 必须转型。根据Ag的络合性质和溶度积，用 NH_3 溶解 AgCl ，继而加入 Na_2S 生成 Ag_2S 沉淀，再用 HNO_3 溶解 Ag_2S ，进而制得不含 Cl^- 的试液。

分析步骤

于盛 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液的烧杯中，加入0%的 Na_2S 溶液20mL，搅拌，热板低温处放置1h左右，冷却，过滤，用2%的 Na_2S 溶液洗涤沉淀。将沉淀转入原烧杯中，滴加 H_2O_2 （15~20滴），加浓 HNO_3 5mL，用玻璃棒捣碎滤纸，加浓 H_2SO_4 5mL，冒烟（必要时滴加 HNO_3 ）至溶液澄清，冷却，用水吹洗杯壁，稀至约100mL，加乳酸0.5mL，用氨水调节pH 5~6（精密pH试纸检查）加乙醇5mL。

将DJS—52型控制电位电解仪的电位控制标度盘调至 $\geq +0.6\text{V}$ ，装上重量已知的铂电极及217型饱和甘汞电极（10%的甲酸钠

溶液作双液接盐桥液），开动搅拌器进行电解，保持电解电流 $\leq 0.1\text{A}$ ，为此，须逆时针方向转动电位控制标度盘，直至最后为 $+0.09\text{V}$ ，再电解10min，从电解仪上取下盛有电解液的烧杯，立即用盛有200mL蒸馏水的另一烧杯代之，洗涤电极1min左右，取下电极，关闭仪器，电极浸入95%乙醇中，取出，用电风吹干，置于干燥器中冷却至室温，称重至恒重。

3. Cu的测定

常量Cu的准确测定既可用恒电流电解法，也可以用控制电势电解法，前者适于作批量试样，后者快速，适于作单个试样。以下介绍控制电势电解法。

分析步骤

于分离Ag及Au后的试液中，加入 H_2SO_4 （1+1）5mL，蒸发至冒烟，冷却，用水吹洗杯壁，稀至约100mL，用氨水调节pH到2左右。将DJS—52型控制电势电解仪的电位控制标度盘调到 -0.4V ，装上已知重量的铂电极及217型饱和甘汞电极，搅拌下进行电解，电解电流不需加以控制，电解至电流不再下降，吹洗盖片及杯壁，继续电解15min，取下盛有电解液的烧杯，立即用盛有200mL水的烧杯代之，洗涤电极约1min，取下电极，关闭仪器，将电极浸入95%的乙醇中，取出，用电风吹干，于干燥器中冷至室温，称重至恒重。

应用上述方法测定试样中的Ag、Au、Cu结果准确可靠。表1列出了实样的分析结果。

表1 实样分析结果（%）

试样编号	Ag	Au	Cu
4—968	65.27	31.51	3.22
4—1112	52.83	49.94	24.20

铍青铜的低温时效法

航天工业部8605厂 周海珊

本文介绍一种新的铍青铜时效方法——低温时效法。此方法在许多方面优越于传统的时效方法。

一、零件的时效变形与氧化

1. 变形

铍青铜在时效时的变形主要是由残余应力引起的。残余应力的大小是材料受热膨胀所产生的压应力与时效脱溶所产生的拉应力的矢量相加。当残余应力超过了材料在温度下的屈服极限时，零件将发生塑性变形。

由图1可知，残余应力的大小是随时效温度和时间而变化的。当时效温度为240°C，时间为3.5~4 h时，残余应力几乎为零。若再略微提高时效温度到245°C，时间延长到4

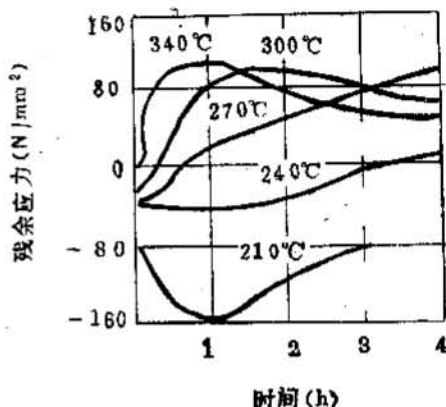


图1 铍青铜的残余应力与时效温度和时效时间的关系

注：①试样若为细粉末状，可加大称样量。

②必须让高压釜完全冷却，才可开启，否则内部气流冲出有伤人的危险。

③如果迅速蒸发，Au要挥发损失。

④含金量高时，滤纸上可能有Au，应与下面分离得到的Au合并。

⑤不能冒浓烟，否则金要挥发损失。

⑥Au微粒可能穿过滤纸，故预先在

滤纸上铺一层纸浆，用倾泻法，通过纸浆过滤。

⑦灼烧不能在铂坩埚中进行。

⑧H₂O₂的作用在于将S⁺²氧化成SO₄⁻²，随后加入HNO₃，协同H₂O₂进一步将S⁺²完全氧化成SO₄⁻²避免析出S。

应用上述方法测定试样中银、金及铜结果准确可靠。合成试样回收试验及实样分析结果分别见表2及表3。

表2 合成试样加标回收试验结果

编号	合成样—1			合成样—2		
	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu
加入量%	65.39	12.61	21.99	20.71	47.94	31.35
测得量%	65.32	12.63	21.93	20.75	47.92	31.49
回收率%	99.9	100.2	99.7	100.2	99.9	100.5

表3 实样分析结果(%)

试样编号	Ag	Au	Cu
4-968	65.27	31.51	3.22
4-1112	25.83	49.94	24.20