

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.11.003

## 无氰镀铜资讯

杨防祖, 蒋义锋, 田中群, 周绍民

(厦门大学 化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 福建 厦门 361005)

**摘要:** 介绍了无氰镀铜工艺, 包括预镀镍、酸性预镀铜、浸铜、焦磷酸盐镀铜、HEDP 和有机膦酸多元络合镀铜、乙二胺镀铜、EDTA 镀铜、一价铜镀铜和柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜等工艺, 介绍了各种预镀铜工艺的特点; 阐述了柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜需要考虑和解决的问题。

**关键词:** 无氰镀铜; 资讯; 柠檬酸盐; 酒石酸盐

中图分类号: TQ153.14

文献标识码: A

## Information for Non-cyanide Copper Plating

YANG Fang-zu, JIANG Yi-feng, TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Information for non-cyanide copper plating processes, including nickel pre-plating, acidic copper pre-plating, copper immersion, pyrophosphate copper plating, HEDP (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid) bath copper plating, ethylenediamine bath copper plating, EDTA bath copper plating, cuprous ions bath copper plating and citrate/tartrate bath copper plating, were introduced and characteristics of the above processes were stated. Problems need to be considered and solved in citrate/tartrate bath copper plating were also proposed.

**Keywords:** non-cyanide copper plating; information; citrate; tartrate

### 引言

氰化物镀铜工艺广泛应用, 其优点表现在:

- 1) 镀液中的  $\text{CN}^-$  离子有很强的络合能力, 它与铜离子络合后形成稳定的络合离子, 使得铜络合离子与活泼金属(或合金)基体之间不发生置换反应;
- 2) 铜离子与氰根离子形成稳定的络合离子, 使其阴极还原过电位增大, 导致铜镀层晶粒细小和结构致密;
- 3) 镀铜液中铜以一价形式存在, 镀层中基本没有一价铜夹杂;
- 4) 氰化物镀铜液具有较好的耐油能力;

5) 镀液组分简单、抗杂质能力强、镀液稳定。由于氰化镀铜工艺的易操作和可控性等优点, 氰化镀铜工艺至今仍大量使用。然而, 由于镀液中含有剧毒氰化物, 该工艺属于落后的生产工艺。为此, 开发和应用替代氰化物电镀工艺, 具有重要的意义。

开发、应用新的环保型无氰镀铜工艺, 是发展的主要趋势。无氰镀铜新技术要实现推广应用, 必须达到的技术要求: 1) 镀液中的铜离子与活泼金属基体如铁不发生置换反应, 这就要求络合剂与铜离子有很强的络合稳定性; 2) 电镀初期, 活泼金属具

收稿日期: 2013-04-09

修回日期: 2013-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21021002) 及国家重点基础研究发展计划(No. 2009CB930703) 资助; 福建省科技计划创新资金项目(闽科计[2013]14号); 福建省经贸委企业技术创新专项资金(闽经贸计财[2011]702号)

有“被活化”作用;3) 镀液必须具备较好的分散能力和覆盖能力;4) 铜镀层晶粒细小、紧密;5) 镀液稳定、工艺可控;6) 生产及维护成本与氰化物镀铜相当。

在目前应用与研究的无氰镀铜工艺中,焦磷酸盐镀铜工艺仍不能完全克服活泼基体与铜镀层的结合力问题;酒石酸盐-柠檬酸盐镀铜溶液的粘度较高,工艺使用稳定性显得不足,也不能彻底解决基体与铜镀层的结合力问题;多聚磷酸盐镀铜工艺中,易造成镀液中正磷酸盐的累积而导致镀液粘度大、电流效率低。此外,电镀废水中也含有大量的磷。而含有强烈吸附剂和阻化剂的酸性镀铜工艺,铜离子与基体之间发生置换反应的隐患时刻存在。无氰镀铜新工艺的开发,关键在于优选和合成合适的络合剂和添加剂,保证镀液稳定性。

## 1 无氰镀铜工艺

### 1.1 预镀镍工艺

徐金来等<sup>[1]</sup>介绍了预镀镍工艺代替无氰预镀铜工艺。镀液组成及沉积条件为:280 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 45 g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 35 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pH 为 4.0~4.6,  $\theta$  为 50~60 °C,  $J_k$  为 1~5 A/dm<sup>2</sup>,  $t$  为 3~5 min。在目前无氰镀铜工艺尚未完全成熟、镀液组分较多、废水处理较复杂的情况下,铜合金及钢铁件基体上采用预镀镍工艺,仍不失为一可选工艺。指出预镀镍具有很宽的电流密度范围,但孔隙率高和成本相对较高,尤其是镍价比较高的时候,成本急剧上升。

### 1.2 酸性预镀铜工艺

徐金来等<sup>[1]</sup>介绍了酸性预镀铜工艺。镀液组成及沉积条件为:80~110 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pH 为 1.0~3.0,  $\theta$  为室温,  $J_k$  为 0.5~2 A/dm<sup>2</sup>,  $t$  为 5~10 min。并指出酸性预镀铜具有很好的深镀能力,孔隙率较低,维护工作量不大,可作为钢铁件无氰预镀铜的选择。

梁国柱<sup>[2]</sup>介绍了可以代替剧毒的氰化铜预镀工艺。试验获得最佳工艺条件:20 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 40 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15 mL/L GB293A 主光剂, 15 mL/L GB293B 助光剂,  $J_k$  为 0.8 A/dm<sup>2</sup>,  $\theta$  为 30 °C,  $t$  为 3 min。在上述工艺条件下,可以得到较高的阴极电流效率和良好的结合力。镀铜工艺中,GB293A 主光剂是由偶氮染料、电位调节剂和多种不饱和硫

化物或氮化物组成;其结构特点是分子结构中含有一NH—C=S 或其异变体—N=C—SH,它可以提高中高电流密度区的光亮度和整平能力。GB293B 助光剂是由多种聚氧乙烯表面活性剂及低电流密度区光亮剂和应力消除剂组成,它可使铜层结晶细化,拓宽低电流密度区的光亮范围。

酸性预镀铜工艺中,借助添加剂的强烈阻化作用,避免铜与铁之间的置换反应。然而,酸介质中铁与铜离子之间发生置换反应之隐患仍然存在。对于形状复杂和有深孔的钢铁件、铜合金件、锌合金及铝合金等,本工艺的应用具有局限性。

### 1.3 浸铜工艺

袁诗璞<sup>[3]</sup>采用铜-铁电偶法,尝试了多种已知的阻滞剂和柠檬酸配位剂研究浸铜工艺。通过近 500 次实验后给出的结论是,浸铜工艺稳定性非常差,表现在配方比例要求严格;阻滞剂应相当稳定、不分解,如丙烯酸基硫脲因其在酸性条件下易分解而无法稳定使用;温度对浸铜时间影响很大。经实验室实验得到较满意的铁试片浸铜工艺,用于生产时仍以失败告终。这是因为生产时钢铁件材质不同,大小、形状各异,不同于实验室实验时的钢铁件组成相同、形貌一致;此外,钢铁件工业化生产之前处理很难彻底。最后对浸镀铜工业化的应用前景得出了完全否定的结论。

### 1.4 焦磷酸盐镀铜

焦磷酸盐镀铜是常用的镀铜工艺之一,有较广泛的应用,常用于氰化镀铜或无氰镀铜后的加厚工艺。焦磷酸盐镀铜工艺:80 g/L 焦磷酸铜, 400 g/L 焦磷酸钾, 30 g/L 硝酸铵, 8 g/L 氨基乙酸, 20 g/L 酒石酸钾钠,  $A_k:A_a \leq 1:2$ , pH 为 8~10,  $J_k$  为 1~5 A/dm<sup>2</sup>, 机械搅拌。焦磷酸盐镀铜尚无法克服与铁和锌基合金的置换反应、焦磷酸盐会逐渐转变为磷酸盐导致溶液粘度提高、废水中含磷,工艺的使用受到限制。经过对焦磷酸盐镀铜的改进,可以改善该工艺综合性能。冯绍彬等<sup>[4]</sup>研究了一种铜包铝线浸锌后的无氰预镀铜工艺。最佳镀液配方为:20~25 g/L 焦磷酸铜, 320~350 g/L 焦磷酸钾, 40~45 g/L 辅助配位剂 A(氨基化合物), 15~20 g/L 辅助配位剂 B(有机酸),  $J_k$  为 0.3~1.1 A/dm<sup>2</sup>,  $\theta$  为 25~40 °C, 预镀  $t$  为 3 min, pH 为 8.0~8.8。研究表明,无氰镀铜工艺可以取代氰化物预镀铜工艺。经加厚镀的铜包铝线可满足后续的拉拔加工。该工

艺已经过工业中试,满足生产要求。

### 1.5 HEDP 和有机膦酸多元络合镀铜

HEDP 镀铜工艺是较为成熟的无氰镀铜工艺。庄瑞舫<sup>[5]</sup>联合进行有机多膦酸羟基乙叉二膦酸(HEDP,  $P[C(CH_3)(OH)(PO_3H_2)_2]$ )作为代氰通用络合剂应用于预镀铜工艺。HEDP 镀铜溶液配方及工艺规范如下: 8~12 g/L  $Cu^{2+}$  [以  $Cu(OH)_2$ ,  $CuCO_3$  或  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  形式加入], 80~130 g/L HEDP,  $n(\text{HEDP}):n(Cu^{2+}) = (3 \sim 4):1$ , 40~60 g/L  $K_2CO_3$ , 20~25 mL/L CuR-1 添加剂, pH 为 9~10,  $J_k$  为 1.0~3.0 A/dm<sup>2</sup>,  $\theta$  为 35~50 °C,  $A_k:A_a = 1:(1 \sim 1.5)$ , 阴极移动 15~25 次/min, 阳极为压铸的纯铜板。

于元春等<sup>[6]</sup>报道了用于镁合金浸锌后预镀铜的有机磷酸镀铜工艺。配方及工艺条件: 50~70 g/L  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 150 g/L 有机磷酸, 15 g/L  $K_2CO_3$ , 1~2 g/L  $H_2O_2$ , pH 为 10~11 (用 KOH 调节),  $J_k = 0.8 \sim 1.5$  A/dm<sup>2</sup>,  $\theta$  为 30~40 °C,  $t$  为 15 min。

詹益腾等<sup>[7]</sup>成功研制了有机磷酸盐多元络合直接镀铜新工艺(SF-638 无氰碱铜工艺)。生产应用结果表明,该工艺操作简单,镀液稳定,易控制,分散能力和覆盖能力好,镀层结合力强,适合钢铁、黄铜件、锌合金压铸件和铝合金浸锌后的预镀。

袁诗璞<sup>[8]</sup>指出,这些工业上成功应用的 HEDP 镀铜工艺都有共同的特点,以碱式碳酸铜作为主盐,采用全钾盐型,应用了高纯度的化工材料,以纯净水配制镀液。

### 1.6 乙二胺镀铜

钟洪胜等<sup>[9]</sup>研究了以乙二胺为主配位剂,结合 3 种辅助配位剂在铁基体上无氰碱性镀铜工艺。工艺条件为: 25~35 g/L 硫酸铜, 55 g/L 乙二胺, 30 g/L 辅助配位剂 C, 30 g/L 辅助配位剂 T, 33 g/L 辅助配位剂 G,  $\theta$  为 35~45 °C, pH 为 8~10,  $J_k$  为 0.5~2.5 A/dm<sup>2</sup>, 空气搅拌, 阳极为轧制高纯铜板。研究指出,最佳配方镀液的分散能力、覆盖能力均良好,电流效率达 80% 以上。中试 100 多件样品的镀层外观及热震试验结合力均合格。在铁基体上用乙二胺为主配位剂的碱性镀铜工艺代替氰化镀铜预镀是可行的。

### 1.7 EDTA 镀铜

陈阵等<sup>[10]</sup>报道了基于 EDTA 碱性镀铜,采用柠檬酸钾为辅助配位剂的碱性无氰镀铜工艺。镀液

配方及工艺规范: 10~20 g/L  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , 120~170 g/L EDTA $Na_2$ , 25~40 g/L  $C_6H_5O_7K_3 \cdot H_2O$ , 4 g/L  $KNO_3$ , 50~100 mL/L 光亮剂, pH 为 11~13,  $\theta$  为 50~70 °C,  $J_k$  为 0.5~3.5 A/dm<sup>2</sup>, 基体为冷轧钢板, 阳极为电解铜板。研究表明,铜镀层光亮、均匀、致密。 $\delta$  为 0.8  $\mu m$  和 2.5  $\mu m$  的镀层孔隙率低,孔隙分别为 39 个/cm<sup>2</sup> 和 4 个/cm<sup>2</sup>; 镀层结合力良好,可作为装饰防护性镀层或其他合金镀层的底层。作者指出,该工艺配方简单,操作便捷,生产周期短,成本低,有望取代传统含氰镀铜工艺。

EDTA 配位能力强,镀液抗杂质能力较低;废水处理较难。

### 1.8 一价铜镀铜

杨防祖等<sup>[11]</sup>以  $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$  为还原剂和配位剂,胺化合物为配位剂,研究了一价铜无氰镀铜工艺,其镀液组成和操作条件为: 16.0~21.3 g/L  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.475 mol/L  $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$ , 0.76 mol/L 胺化合物, 36 g/L  $H_3BO_3$ , 0.38 mol/L 葡萄糖, 0.04 mL/L 光亮剂(有机胺类化合物),  $\theta$  为 40 °C, pH 为 8 (用 KOH 调节), 搅拌,  $J_k$  为 0.5~2.0 A/dm<sup>2</sup>。研究表明,控制合适的条件可使电流效率超过 90%。使用时,应调整镀液至较高的 pH,镀液存放时应控制在较低的 pH。添加剂能提高镀液的整平能力,提高镀层光亮度,使铜晶粒更细小、致密,颗粒分布均匀。一价铜镀铜工艺实现生产应用需要解决的最大问题是提高镀液中一价铜离子的稳定性。溶液/空气界面溶液中的一价铜离子应避免或延长被空气氧化为二价铜。通过该工艺获得的镀层应力小、柔软,适于电镀/电铸制备柔韧性特殊功能铜镀层。

### 1.9 无氰镀铜工艺比较

邹忠利等<sup>[12]</sup>选择了 7 种镀铜工艺,包括乙二醇镀铜,乙二胺四乙酸(EDTA)镀铜,氨水镀铜,缩二脲镀铜,柠檬酸盐镀铜,羟基乙叉二膦酸(HEDP)镀铜,以及复合膦酸盐镀铜。经过工艺综合性能比较,认为氨水和缩二脲镀铜工艺存在置换反应,乙二醇镀铜工艺、EDTA 镀铜工艺、柠檬酸盐镀铜工艺及膦酸盐镀铜工艺在适宜的操作条件下都可以获得外观和结合力较好的镀层。其中乙二醇镀铜溶液的黏度大,造成镀液电导率最大;膦酸盐镀铜工艺得到的镀层结合力最佳。

陈阵等<sup>[13]</sup>对氰化镀铜、柠檬酸-酒石酸镀铜和 EDTA 镀铜工艺进行了比较。结果表明,传统氰化

镀铜的综合性能优势明显, EDTA 无氰碱性镀铜溶液的性能优于柠檬酸-酒石酸, 其较优的工艺条件为: 14 g/L  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 120 ~ 170 g/L  $\text{EDTA}\text{Na}_2$ , 25 ~ 40 g/L  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4 g/L  $\text{KNO}_3$ , pH 为 12 ~ 13,  $\theta$  为 50 ~ 70 °C,  $J_k$  为 0.5 ~ 3.5 A/dm<sup>2</sup>。

## 2 柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜

### 2.1 柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜基本工艺

柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜工艺获得广泛研究。传统的柠檬酸-酒石酸镀铜工艺为: 55 ~ 60 g/L 碱式碳酸铜, 250 ~ 280 g/L 柠檬酸, 10 ~ 15 g/L 碳酸氢钠, 20 ~ 40 g/L 酒石酸钾钠, pH 为 8.5 ~ 10,  $\theta$  为 30 ~ 40 °C,  $J_k$  为 0.5 ~ 2.5 A/dm<sup>2</sup>。该工艺最大的问题是镀液粘度很大, 电流效率低, 镀液长期应用将导致一价铜的累积。

王树森等<sup>[14]</sup>研究了一种柠檬酸-酒石酸盐无氰镀铜工艺, 通过正交试验确定的最佳工艺条件为: 55 g/L 碱式碳酸铜, 260 g/L 柠檬酸, 32 g/L 酒石酸钾钠, 1.5 g/L 碳酸氢钠, 0.02 g/L 光亮剂(二氧化硒和三乙醇胺), pH 为 9.0,  $\theta$  为 35 °C,  $J_k$  为 1.5 A/dm<sup>2</sup>,  $A_k:A_a$  为 1:2,  $t$  为 8 min。镀液和镀层的性能测试结果表明, 镀液稳定, 镀液分散能力为 84.52%, 覆盖能力为 4.5, 工艺得到的镀层光亮度达到二级以上, 镀层结晶细致、均匀, 镀层与基体的结合力良好、孔隙率低, 可作为碳钢制品的装饰性镀层和续镀其他金属或合金的底层或中间镀层。

占稳等<sup>[15]</sup>研究了一种无氰碱性镀铜工艺。镀液配方及工艺参数为: 20 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 85 g/L  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 20 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 1.5 g/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 4 mL/L  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , 1 mL/L hg01 添加剂(亚胺类化合物), 0.5 g/L hg02 添加剂(吡啶类有机物), 阳极为磷铜板,  $\theta$  为 50 °C, pH 为 10 ~ 11 (用 NaOH 调节),  $J_k$  为 0.5 ~ 3.5 A/dm<sup>2</sup>,  $A_k:A_a$  为 2:1, 空气搅拌。该工艺具有良好的镀液及镀层性能, 使用电流密度较宽, 镀层呈半光亮、均匀细致、厚度中等, 适合于铁基体上预镀铜。

周卫铭等<sup>[16]</sup>采用柠檬酸铜为主盐, 加入氢氧化钾和合适的光亮剂, 配制出一种无氰碱性镀铜液。工艺条件: 25 ~ 120 g/L 柠檬酸铜, 60 ~ 225 g/L 柠檬酸, 55 ~ 235 g/L 氢氧化钾, 40 ~ 150 mL/L 光亮剂, pH 为 8.0 ~ 9.5,  $\theta$  为 25 ~ 45 °C,  $J_k$  为 0.5 ~ 2 A/dm<sup>2</sup>, 阳极为电解铜板, 搅拌方式为空气或阴极移动。研究表明, 镀液的稳定性较好。镀铜层在铜基

体、铝合金及锌合金基体上的结合力较好。电流效率最高达 99.9%。

杨防祖等<sup>[17]</sup>报道了以柠檬酸盐为配位剂, 结合胺化合物为辅助配位剂的钢铁基体上无氰镀铜工艺。通过工艺实验, 得到理想的镀液组成和工艺条件为: 16.1 g/L  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 76.6 g/L 柠檬酸钾, 0.19 mol/L 胺化合物, 30 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.38 mol/L 导电盐, 16.0 g/L 氢氧化钾, 4.0 g/L 添加剂 1(无机化合物), 0.01 mL/L 添加剂 2(有机胺类化合物);  $\theta$  为 45 °C, pH 为 8.5 (用 KOH 调节), 搅拌,  $J_k$  为 1.5 A/dm<sup>2</sup>。结果表明, 电流效率在 90% 左右, 镀液深镀能力达 100%。工艺适用于钢铁、铜及铜合金件的预镀铜; 镀液具有活化钢铁表面且不发生铜置换的特点; 镀层具有优良的结合力。杨防祖等<sup>[18]</sup>将柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺中的柠檬酸络合剂替换为酒石酸盐络合剂, 结果二者工艺有相似的性能。

杨防祖等<sup>[19]</sup>结合柠檬酸盐和酒石酸盐无氰镀铜的工艺特点, 以柠檬酸盐、酒石酸盐为主配位剂, 研究了锌基合金上碱性无氰镀铜工艺。镀液组成和工艺条件为: 16 g/L 氯化铜, 82 g/L 柠檬酸钾, 20 g/L 酒石酸钾钠, 29 g/L 胺化合物, 30 g/L 硼酸, 28 g/L 氯化钾, 20 g/L 氢氧化钾, 0.01 mL/L 光亮剂,  $\theta$  为 45 °C, pH 为 9 (用 KOH 或盐酸调节), 搅拌,  $J_k$  为 1.0 A/dm<sup>2</sup>。结果表明, 添加剂质量浓度在 0.01 ~ 1.50 mL/L 范围内均可获得光亮的镀层; 镀液深镀能力达 100%, 分散能力为 84.1%, 电流效率在 90% 左右。镀层晶粒细小、致密、平整, 颗粒分布均匀, 与基体结合牢固。

蒋义锋等<sup>[20]</sup>在第一代钢铁柠檬酸盐和/或酒石酸盐无氰镀铜工艺的基础上, 开发出新一代无氰碱性镀铜工艺, 成功地解决了镀液的稳定性问题。镀液的基础配方和工艺条件为: 25.0 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.2 mol/L  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.05 mol/L 辅助配位剂, 0.2 mol/L 稳定剂, 0.02 mol/L 活化剂, 30 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 20 g/L KOH, 10 mL/L 添加剂,  $\theta$  为 45 °C, pH 为 8.8 ~ 9.2,  $J_k$  为 1.0 ~ 1.5 A/dm<sup>2</sup>, 阳极为电解铜板。镀液中引入一价铜稳定剂和活化离子, 保证了其稳定应用。结果表明, 在本工艺条件下, 所得镀层性能良好, 电流效率高于 90%, 镀液的抗杂质性能优良。适用于钢铁、铜合金预镀铜。经一年多的持续生产, 镀液保持稳定, 产品结合力良好。

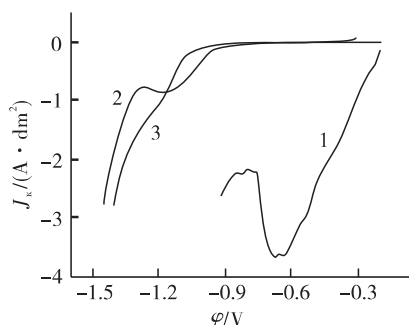
### 2.2 柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜存在的问题

柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜溶液本身较为稳定, 通

常情况下可以获得较为光亮、晶粒细小致密的镀层;镀液有较好的分散能力和覆盖能力。但相对于氰化物镀铜,该工艺仍有不足。根据工艺研发过程及持续工业化应用中积累的经验,需要考虑和解决的问题为:

1) 镀前除油处理。相对于氰化物镀铜工艺,柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜溶液以及其他无氰镀铜溶液中少量的油渍对铜镀层与基底的结合力影响较大,因此,无氰镀铜前必须进行更加严格的除油处理。

2) 防止置换反应。活泼金属铁、锌合金等容易与铜离子发生置换反应。为了保证铜镀层与基体的结合力,必须保证铜离子与活泼金属铁、锌合金等不发生置换反应。镀液中不含络合剂、络合剂浓度较低和 pH 较低时,铜离子沉积电位正移(如图 1<sup>[17]</sup>),置换反应容易发生。



1——6.0 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2——6.0 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ +76.6 g/L  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ +0.19 mol/L 胺化合物; 3——6.0 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ +76.6 g/L  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ +0.19 mol/L 胺化合物+4 g/L 添加剂。

图1 45℃铜电极的极化曲线

3) 电镀初期的活化。活泼金属铁、锌合金等前处理后,仍容易氧化或钝化。为了使电镀初期活泼金属表面处于“活化”状态,通常需要: a. 进行含有络合剂溶液的预浸处理,这一方法对锌合金预镀铜更重要; b. 铜络合离子的还原电位足够负,且沉积初期进行冲击电镀(如图 2<sup>[18]</sup>),从而活化钢铁电极表面; c. 在允许的情况下,镀液中引入  $\text{Cl}^-$  离子,利于活泼金属表面氧化膜/钝化膜的破坏和去除。袁诗璞等<sup>[21]</sup>回顾了多年来对无氰碱铜研究的经验教训,提出了一种采用冲击镀转间歇镀两级跳自动电源的无氰碱性镀铜工艺,保证钢铁件直接预镀铜而取得良好结合力。

4) 镀液中一价铜离子的影响。柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜溶液(包括其他镀铜),在阴极还原和铜阳极氧化过程中产生一价铜离子。一价铜离子及其歧化反应和沉淀反应,造成阴极铜镀层夹杂、阳极钝化、镀液中一价铜离子累积。因此,镀液中应含

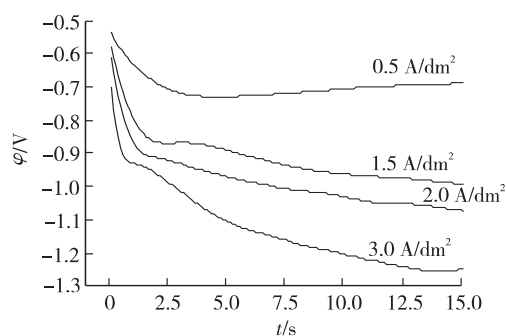


图2 铁电极在电解液中的计时电位曲线

有一价铜离子稳定剂或络合剂,镀液采用空气搅拌。

5) 铜阳极正常溶解。电镀铜溶液中,为了保证铜离子与锌合金、铁不发生置换反应,通常会提高镀液的 pH。然而,较高的 pH 容易导致阳极发生钝化(如图 3<sup>[22]</sup>)。因此,镀液中阳极溶解促进剂的加入是值得考虑的(如图 4<sup>[22]</sup>,  $J_k$  为  $1 \text{ A/dm}^2$ )。图 3 实验结果表明,电解铜阳极发生钝化时,阳极表面附着疏松泥状物;而不发生钝化时,阳极表面呈现清洁、发亮的紫铜色。图 4 实验结果表明,镀液中不含有阳极溶出促进剂时,计时电位关系曲线上,电位值随时间出现表征阳极发生钝化的震荡现象(曲线 1);而镀液中含有阳极溶出促进剂时,电位值出现表征阳极正常溶出的平稳现象(曲线 2)。

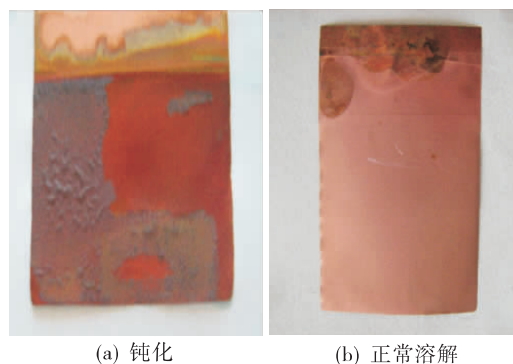


图3 铜阳极外观

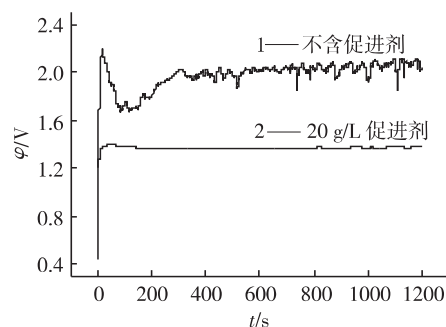


图4 无氰镀铜溶液中铜电极的时间-电位曲线

6) 络合剂和 pH 的合理选择。随镀铜溶液 pH 提高, 柠檬酸根与铜离子的络合能力提高、络合状态不同(如图 5), 络合离子的还原电位也显著不同(如图 6)。因此, 在高 pH 容易导致阳极发生钝化, 而低 pH 又导致发生置换反应的情况下, 合适的 pH 非常重要。研究表明, 铜离子与柠檬酸根的络合速度缓慢, 铜络合离子的解离速度也较慢。高络合剂浓度虽可避免发生置换反应, 但镀液黏度提高、电流效率下降、镀层易发雾。

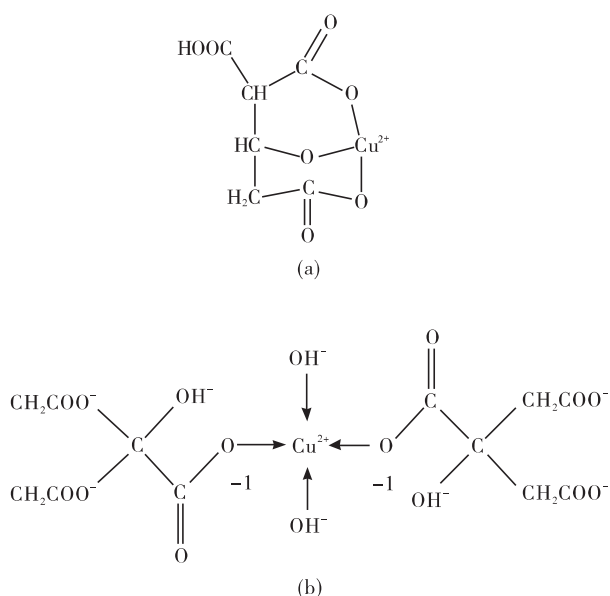


图 5 铜-柠檬酸根络合离子的结构

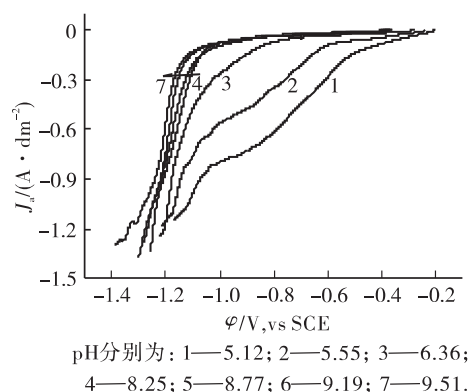


图 6 不同 pH 铜电极上的极化曲线

7) 适合于锌合金预镀铜阻化剂的合理选择。在镀液 pH 和络合剂浓度受到限制的情况下, 柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜液中铜离子与锌合金之间的置换反应难以避免。为了延长置换反应发生的时间, 镀液中引入阻化剂和强络合剂是必要的。

8) 镀液抗杂质能力和废水处理。与其他无氰镀铜一致, 柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜液的抗杂质能力比氰化镀铜低。因此, 应避免杂质的引入。柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜液废水的处理相对简单, 只需在酸性条件下, 用双氧水氧化处理, 即可破坏络合剂。

### 3 结束语

无氰镀铜工艺在生产中已有应用, 也取得可喜效果; 实现无氰镀铜工艺取代氰化镀铜工艺已取得积极进展; 由于氰化镀铜工艺本身的简单性、成熟性、易操作性及较低的成本, 真正实现无氰镀铜工艺取代氰化镀铜工艺, 仍需不断努力完善和政策支持。

### 参考文献

- [1] 徐金来, 赵国鹏, 胡耀红. 钢铁表面四种预镀工艺比较[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 14-16.
- [2] 梁国柱. 钢铁酸性直接镀铜工艺[J]. 材料保护, 2008, 1(12): 47-50.
- [3] 袁诗璞. 无氰镀铜的实验研究与生产应用进展(一)[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(11): 17-20.
- [4] 冯绍彬, 李振兴, 宋伟光. 铝上浸锌层的无氰预镀铜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(2): 1-3.
- [5] 庄瑞航. 羟基乙叉二膦酸电解液镀铜的研究和生产应用-镀铜工艺和电沉积机理[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(8): 10-13.
- [6] 于元春, 李宁, 高鹏, 等. 镁合金压铸件表面无氰电镀工艺[J]. 材料保护, 2009, 42(4): 27-30.
- [7] 詹益腾, 田志斌, 谢丽虹, 等. 无氰碱性镀铜工艺研究及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(5): 13-16.
- [8] 袁诗璞. 无氰镀铜的实验研究与生产应用进展(二)[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(12): 9-14.
- [9] 钟洪胜, 于欣伟, 赵国鹏, 等. 以乙二胺为主配位剂的无氰镀铜工艺[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(1): 13-16.
- [10] 陈阵, 郭忠诚, 周卫铭, 等. EDTA 体系无氰碱性镀铜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(8): 4-7.
- [11] 杨防祖, 余嫒嫒, 黄令, 等. 亚硫酸盐/硫代硫酸盐体系无氰镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(3): 1-3.
- [12] 邹忠利, 李宁, 黎德育. 钢铁基体上无氰碱性电镀铜用配位剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(7): 4-6.
- [13] 陈阵, 郭忠诚, 周卫铭, 等. 三种铁基体上碱性镀铜工艺的比较[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3): 7-11.

(下转第 46 页)



去除率最高可达到 96.6% ,最低为 75.9% ;  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率最低为 90.9% ,TP 去除率最高可达到 89.9% ,最低为 79.1% ;总铜去除率最高可达到 97.6% ,最低为 85.7% ;总氮去除率最高可达到 77.1% ,最低为 37.4% 。

由表 3 可看出 ,人工湿地运行情况良好 ,各项污染物去除情况为: BOD 去除率最高为 67.5% ; COD 去除率最高为 83.8% ,最低为 66.9% ;  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率最高为 91.8% ,最低为 80.0% ; TP 去除率最高为 79.0% ,最低为 71.4% 。

### 3.3 工程图片

人工湿地污水站生化工艺和人工湿地的现场照片见图 2 和图 3。



图 2 人工湿地污水站生化工艺



图 3 人工湿地

## 4 工程运行调试中出现的问题

1) 在印制电路板制作过程中产生的显影废水的处理要管理好 ,若显影废水在处理过程中得不到有效处理或管理 ,由于显影废水有机物质量浓度很高 ,会对人工湿地污水站造成冲击 ,使处理后出水 COD 质量浓度偏高。

2) 人工湿地污水站的进水负荷较低 ,接触氧化池中生物膜挂膜情况不是很理想 ,本工程在处理废水过程中需定期投加污泥 ,以维持生物量。

## 5 结论与建议

1) 人工湿地污水站前段物化处理工艺分流分质废水处理彻底 ,是人工湿地污水站稳定运行的保证;另外 ,为了保证人工湿地植物的正常生长 ,前段物化处理工艺对盐度进行了有效的控制 ,进入人工湿地污水站总盐质量浓度要小于 5000 mg/L ,这是一个有益的经验。

2) 该工程的运行经验表明 ,将人工湿地作为印制电路板制造行业废水深度处理工艺是可行的 ,可以实现稳定达标 ,而且是一种绿色生态工艺。

3) 生化处理过程中的接触氧化工艺 ,若有条件 ,建议可适当引入化粪池废水进行挂膜 ,该工程接触氧化池真正实现了无需污泥回流。

## 参考文献

- [1] 林梓河. 印制线路板废水处理的研究进展 [J]. 电镀与环保 2011 31(1): 1-2.
- [2] 李利容. 印制线路板废水分质处理工程实例 [J]. 广东化工 2012 39(8): 51.

(上接第 14 页)

- [14] 王树森 ,梁成浩. 柠檬酸-酒石酸盐无氰镀铜工艺研究 [J]. 电镀与涂饰 2010 29(3): 9-11.
- [15] 占稳 ,胡立新 ,沈瑞敏 ,等. 添加剂对酒石酸盐镀铜的影响 [J]. 电镀与涂饰 2009 28(12): 5-8.
- [16] 周卫铭 ,郭忠诚 ,龙晋明 ,等. 无氰碱性镀铜 [J]. 电镀与涂饰 2004 23(6): 17-19.
- [17] 杨防祖 ,吴伟刚 ,林志萍 ,等. 钢铁基体上柠檬酸盐碱性无氰镀铜 [J]. 电镀与涂饰 2009 28(6): 1-4.
- [18] 杨防祖 ,宋维宝 ,黄令 ,等. 钢铁基体酒石酸盐碱性无氰镀铜 [J]. 电镀与精饰 2009 31(6): 1-5.
- [19] 杨防祖 ,赵媛 ,田中群 ,等. 柠檬酸盐-酒石酸盐体系锌基合金碱性无氰镀铜工艺 [J]. 电镀与涂饰 2010 , 29(11): 1-4.
- [20] 蒋义锋 ,陈明辉 ,杨防祖 ,等. 新型钢铁无氰镀铜工艺及其应用 [J]. 电镀与涂饰 2012 31(8): 7-10.
- [21] 袁诗璞 ,毛茂财 ,汪小英. 采用两级跳间歇镀电源的无氰碱铜研究 [J]. 电镀与涂饰 2008 27(1): 10.
- [22] 杨防祖 ,蒋义锋 ,吴德印 ,等. 一种碱性无氰镀铜阳极溶解促进剂: 中国 201310012671.5 [P]. 2013-1-14.