

焦磷酸盐镀铜

邵景峰 编

人 民 铁 道 出 版 社



78153.14

3848

焦磷酸盐镀铜

邵景峰 编

人 民 铁 道 出 版 社

1978年·北京

内 容 提 要

焦磷酸盐镀铜是一种无氰镀铜新工艺。本书根据作者实践经验,综述了焦磷酸盐镀铜的机理和工艺过程以及这种镀铜溶液的配制、分析和控制等方法的实际经验。

本书可供从事电镀工作的工人和技术人员的学习参考,也可作为化学电镀和电化学专业的教学辅助材料。

焦 磷 酸 盐 镀 铜

邵 景 峰 编

人民铁道出版社出版

责任编辑:徐仁杰

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

人民铁道出版社印刷厂印

开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: 2.625 字数: 58 千

1978年12月 第1版 1978年12月 第1次印刷

印数 0001—8,000 册

统一书号: 15043·5106 定价: 0.23元

目 录

第一章 概述.....	1
第二章 焦磷酸及其盐的性质.....	4
第一节 焦磷酸及其盐的化学成分.....	4
一、磷的氧化物与磷的酸.....	4
二、焦磷酸盐的化学成分.....	5
第二节 焦磷酸盐的特性.....	6
第三节 焦磷酸盐的络合反应历程.....	8
第三章 焦磷酸盐电镀的基本原理.....	11
第一节 焦磷酸盐镀铜的机理.....	11
第二节 焦磷酸盐镀铜溶液的电极沉积和溶解.....	12
一、电极的极化.....	12
二、阴极极化与铜的析出.....	13
三、阳极极化和钝化现象.....	15
第四章 焦磷酸盐镀铜工艺.....	19
第一节 焦磷酸盐镀铜工艺过程.....	19
一、镀铜工艺流程.....	19
二、焦磷酸盐镀铜的工艺过程.....	20
第二节 镀件表面的镀前处理.....	20
一、除油.....	20
二、除锈.....	28
三、金属的电解抛光.....	34
四、中和处理.....	35
第三节 焦磷酸盐镀铜溶液的成分及 工艺条件.....	35

一、焦磷酸盐预镀铜溶液·····	35
二、化学浸铜溶液·····	36
三、焦磷酸盐镀铜溶液成分及工艺条件·····	38
第五章 焦磷酸盐镀铜溶液的配制和各成分的作用·····	39
第一节 镀铜溶液的配制过程·····	39
第二节 镀铜溶液成分的作用和控制范围·····	39
第六章 影响焦磷酸盐镀铜溶液的各种因素和 故障排除·····	43
第一节 影响焦磷酸盐镀铜溶液的各种因素·····	43
第二节 焦磷酸盐镀铜溶液的故障与排除·····	48
第三节 焦磷酸盐镀铜溶液的维护及处理方 法·····	51
第四节 铜镀层的钝化和退除·····	53
一、铜镀层的钝化处理·····	53
二、不合格铜镀层的退除·····	54
第七章 焦磷酸盐镀铜溶液的化学分析·····	56
第一节 镀铜溶液的化学分析·····	56
第二节 浸铜溶液的化学分析·····	61
附录一 电镀常用的化学药品·····	67
附录二 电镀常用酸及氨水浓度表·····	70
附录三 酸和碱的百分浓度和比重($\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C}$)对照表·····	71
附录四 波美度数和比重($\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C}$)对照表·····	72
附录五 电镀常用物质的溶解度·····	72
附录六 酸、碱、盐的溶解性表·····	77
附录七 电镀常用酸碱指示剂·····	78
附录八 防护、装饰性镀层的特性和用途·····	79

第一章 概 述

电镀是对金属表面进行装饰、防护以及根据需要取得某种新的表面性能的一种工艺方法。建国以来，我国的电镀工业有了很大发展，新的成果不断出现。尤其是对于铜、锌、镉等单金属电镀，以往多采用氰化物电镀溶液；为了消除氰化物的毒害，防止环境污染，国外有关部门，近年来也都大力研究发展无氰电镀新工艺。我国电镀工业战线上广大工人、技术人员，贯彻独立自主、自力更生的方针，经过一系列的研究试验，终于攻克了这一难关，使焦磷酸盐镀铜这一无氰电镀新工艺正式投产使用；对消除公害、防止污染、提高产品质量、降低成本、改善劳动条件作出了贡献。

焦磷酸盐镀铜工艺，经过生产实践，证明它是一项符合大规模生产的新工艺。它的特点是：消除了氰化物的剧烈毒害，生产中也不产生有害气体，不需要通风设备和吸风装置即可进行正常生产，不需要废水处理，操作简便，溶液稳定，电流效率高，均镀和深镀能力较好，镀层结晶细致、颜色鲜艳光亮、抛光性能良好。这一新工艺可用于装饰性保护镀层的铜底层和工件防止渗碳的镀层；也可用于某些机械零件的保护和修复损耗之用。焦磷酸盐镀铜与氰化物电镀的比较见表 1-1。

焦磷酸盐镀铜溶液是采用焦磷酸铜作为供给铜离子的介质，加上焦磷酸钾作为络合剂，生成镀铜的主要络盐焦磷酸铜钾。焦磷酸钾除了和铜生成络盐外，还有一部分游离于溶液中，可使镀铜溶液的络盐稳定，并提高溶液均镀和深镀能力。

选择焦磷酸铜和焦磷酸钾作为镀铜溶液的主盐，其理由是，原材料立足于国内和本地区，无毒性，并能在电镀工业

焦磷酸盐镀铜与氰化物电镀比较

表 1-1

顺 号	焦 磷 酸 盐 镀 铜	氰 化 物 镀 铜
1	无毒	剧毒
2	被镀表面镀前处理要求高, 需要预镀或预处理	被镀表面镀前处理要求简单, 不需要预镀或预处理
3	废水不必处理, 还可作为肥料原料	含氰废水处理, 需要设备投资
4	成本较低, 比氰化电镀约低 15~20%	氰化物原料价格高, 电镀成本高
5	电流效率高, 约为95~100%	电流效率为60~70%
6	不产生有害气体, 不需要通风设备	产生有害气体, 需要通风设备
7	溶液稳定	溶液稳定
8	溶液呈弱碱性, 对铁质没有腐蚀作用	溶液呈碱性, 对铁质设备有轻微腐蚀
9	料源立足国内本地区	氰化钠原料目前尚需倚靠进口
10	镀层性能符合标准要求	镀层性能符合标准要求

中大量投入生产使用, 新工艺并不复杂, 便于掌握。

焦磷酸盐镀铜溶液中加入添加剂和光亮剂, 对于提高镀层质量也是很重要的因素。所以在焦磷酸盐镀铜溶液中加入磷酸氢二钾 (K_2HPO_4), 对提高铜镀层质量和防止焦磷酸盐水解, 改变铜铁的电位与稳定 pH 值起重要作用。又如加入光亮剂二氧化硒和麻风宁, 能获得光亮镀层, 并起到整平作用和扩大电流范围, 效果良好。

为了提高焦磷酸盐镀铜的生产效率, 还需要采用加热设备。如用铁管制作加热设备, 仅用环氧树脂和玻璃棉涂包起来即可; 也可用紫铜蒸汽管加热; 同时还要采用净化压缩空气搅拌和周期换向装置或循环过滤装置, 以适应大规模生产的需要, 也便于将来采用顺序控制器实现电镀自动线生产。

铜镀层多用于镀其他金属的底层, 纯铜很软, 它在大气腐蚀条件下, 虽具有一定的稳定性, 但对空气中的硫化物 (如

SO₂), 水蒸气和二氧化碳 (CO₂) 的接触, 引起强烈的腐蚀。其表面生成的腐蚀产物为硫化铜 (CuS) 和碳酸铜 (CuCO₃), 使镀层表面颜色发暗变黑色。在大气条件下, 铜与铁形成化学电池, 铜的电位比铁的电位高, ($\text{Fe}/\text{Fe}^{++} - 0.441$ 伏, $\text{Fe}/\text{Fe}^{+++} - 0.036$ 伏), 此时铜是阳极, 因而铜就不能以电化学方式保护铁不受腐蚀, 仅能以机械作用保护铁的表面。但铜具有良好的可塑性、结合性及容易抛光, 所以镀铜多用于多层镀层 (如镀锌、银和装饰镀铬) 的底层。金属铜的主要特性见表 1-2。铜镀层的厚度可根据不同用途, 如表 1-3 所示。

金属铜的主要特性

表 1-2

比 重	8.94
原子量	63.546
原子价	1.2
熔 点 (°C)	1083
导热率 (千卡/米时·°C) (20°C)	0.923
线膨胀系数 (20°C)	16.42×10^{-6}
电阻系数 (欧姆·米)	1.63×10^{-8}
电化当量 (克/安培·小时)	Cu ⁺ 2.372
	Cu ⁺⁺ 1.186
标准电位 (伏)	Cu/Cu ⁺ 0.521
	Cu/Cu ⁺⁺ 0.337

铜 镀 层 的 厚 度

表 1-3

镀 层 用 途		铜镀层厚度 (毫米)
镀锌铬底层	轻度腐蚀的大气	< 0.015
	中等腐蚀的大气	< 0.030
	严重腐蚀的大气	< 0.045
防渗碳镀层		0.020~0.040
修复耗损的尺寸		< 3
提高铜工件的导电率		0.010~0.200

第二章 焦磷酸及其盐的性质

第一节 焦磷酸及其盐的化学成分

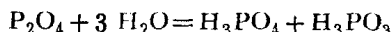
一、磷的氧化物与磷的酸

磷与氧作用生成三种主要化合物：亚磷酐(P_2O_3)、磷酐(P_2O_5)及四氧化二磷(P_2O_4)。

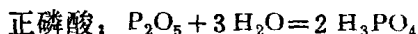
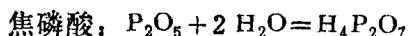
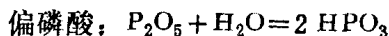
亚磷酐(P_2O_3)——将磷缓慢氧化或在氧不充足时燃烧而制得的。亚磷酐是白色结晶物质，在 $23.8^{\circ}C$ 时熔化， $173^{\circ}C$ 时沸腾。它与冷水作用时缓慢地生成亚磷酸(H_3PO_3)。亚磷酐与亚磷酸均具有强还原性。

磷酐(P_2O_5)——将磷在空气中或在氧中燃烧而制得的，它成为较大的白色雪花状体，磷酐在 $563^{\circ}C$ 时熔化。磷酐极易与水化合，因此常用作良好的脱水剂。磷酐在空气中吸取湿气而迅速潮解，最后变为偏磷酸的粘合物。

四氧化二磷(P_2O_4)——无色光亮的结晶物质，它溶解于水时，生成相同分子数的磷酸与亚磷酸：



磷酸随温度的变化而与不同数量的水相化合，而得到三种磷酸：



磷酸在冷水中溶解时，生成偏磷酸，其分子式为 HPO_3 ，而它的分子的实际组成可用 $(HPO_3)_x$ 表示，而 $x=3、4、5、6$ 等。

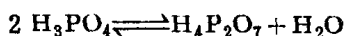
若将偏磷酸溶液煮沸，则偏磷酸与水化合而生成三元正磷酸：



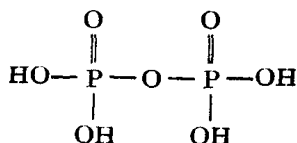
正磷酸(H_3PO_4)是无色透明结晶，在 42°C 时熔化。极易溶解于水。若将固体的正磷酸加热到 215°C ，则每两个正磷酸分子放出一分子水，而得到溶于水的玻璃状体 四元焦磷酸。

二、焦磷酸盐的化学成分

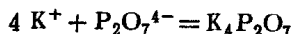
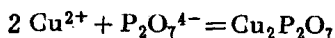
焦磷酸是通过正磷酸加热失去一克分子的水，浓缩成焦磷酸所获得的，其化学反应式为：



这种缩聚磷酸的一般分子式用 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ 表示； $\frac{x}{y} = R$ ；当 $2 > R > 1$ 时， $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 叫做聚磷酸，呈锁状结构。当 $n=2$ 时的聚磷酸叫做焦磷酸，其结构式如下：



这个—OH 基的 H 如果被铜或钾原子置换，就成为焦磷酸铜($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)或焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。



焦磷酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)是无色针状晶体，熔点为 61°C 。溶于水，在稀水溶液中易变为正磷酸。并能形成两种类型的盐：正盐($\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$)和酸式盐($\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)。

正盐 ($\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$)：焦磷酸钾 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)，焦磷酸钠 (Na_4

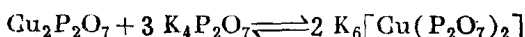
P_2O_7)及焦磷酸铜($Cu_2P_2O_7$)等。

酸式盐($M_2H_2P_2O_7$)：酸式焦磷酸钾($K_2H_2P_2O_7$)，酸式焦磷酸钠($Na_2H_2P_2O_7$)等。

焦磷酸正盐，可由磷酸氢盐制得，酸式盐可由磷酸二氢盐制得。

第二节 焦磷酸盐的特性

焦磷酸盐是四元酸与碱金属所形成的焦磷酸盐，如焦磷酸钾($K_4P_2O_7$)与焦磷酸钠($Na_4P_2O_7$)，它与 Cu、Ni、Zn、Gd、Sn 等金属形成络合物。其中焦磷酸铜钾($K_6[Cu(P_2O_7)_2]$)是焦磷酸盐镀铜溶液的主要络盐。这种络合物是通过焦磷酸铜溶解于焦磷酸钾溶液中而得来的，其反应式如下：



过量的焦磷酸钾称为游离的焦磷酸盐，对于提高阳极溶解和镀铜溶液的导电性起着重要作用。在络合物中 $\frac{P_2O_7^{4-}}{Cu^{2+}}$ 的重量理论比为 5.5。但是在生产实践中还必须有过量的游离焦磷酸盐，其比值为 $\frac{P_2O_7^{4-}}{Cu^{2+}} = 7 \sim 8$ ，pH 值为 8~9。

这种缩聚的磷酸盐的水解作用与温度和 pH 值有直接关系。在常温情况下，这种溶液是稳定的。它的水解速度是随温度增高而加快。pH 值的影响也是很大的，如果在强酸性溶液中缩聚磷酸盐的水解速度要比碱性溶液中快 $10^3 \sim 10^4$ 倍左右。这是由于氢离子加速了 P—O—P 结合的分解，其反应如下：



如若 pH 值太低时，则焦磷酸盐水解成正磷酸盐的速度将迅速提高。但在焦磷酸盐镀铜溶液中可允许 90~100 克/

升的正磷酸盐存在而无妨碍。

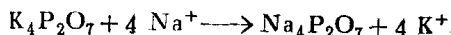
如若 pH 值高于 9 时，则焦磷酸盐水解变化不大，但镀层光亮范围窄，色泽暗红，结晶粗糙疏松。因此，焦磷酸盐镀铜溶液的 pH 值确定为 8.6~8.9 范围之内，则阳极和阴极的电流效率可达到 100%。

金属离子也起着促进焦磷酸盐分解的作用。在某种介质作用下，按如下顺序增大：



由于缩聚磷酸盐络合物的分子链都是长链式的结构，所以它们是比较稳定的。如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 金属络合的焦磷酸络盐在低温下是比较稳定的，若在温度较高条件下，就易分解成不溶性盐，分解量多时就产生沉淀。而自来水中含有这种金属的量比较多，致使铜镀层产生麻点。因此，在调配溶解焦磷酸盐时或补加水时，要用离子交换水（即采用阴、阳水柱，经过树脂处理过的水）这样就可避免其它过多的金属离子进入镀液而促使焦磷酸盐分解，而产生不溶性盐，影响镀液。

在缩聚焦磷酸盐中，焦磷酸钾的溶解度较高，是焦磷酸钠的 30 倍。例如在 25℃ 时，100 克水中溶解焦磷酸钾为 187 克，而焦磷酸钠为 6 克，所以在焦磷酸盐镀铜溶液中采用高浓度的钾盐（即 $K_4P_2O_7$ 为 250~400 克/升）。可以相应的提高溶液中金属铜的含量，从而提高允许的工作电流密度和生产效率，并可以获得结晶细致的镀层。但应避免采用钾盐与钠盐同时使用，它会造成焦磷酸盐镀铜溶液混浊，这是由于钾盐中加入钠盐发生置换反应的缘故。其化学反应如下式：

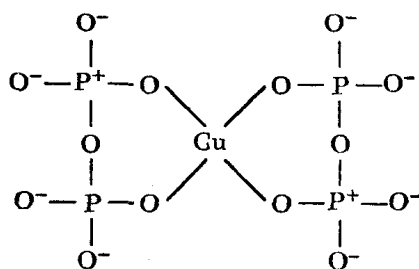


因此，在配制焦磷酸盐镀铜溶液时，应加入络合剂焦磷

酸钾，缓冲剂磷酸氢二钾，调整 pH 值时用氢氧化钾。

焦磷酸铜($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)是 Cu^{2+} 离子发生剂，是一种白色盐，不溶于水，在配制时应先调成糊状，然后再用焦磷酸钾溶液溶解，即 1 克分子焦磷酸铜与 3 个克分子焦磷酸钾起络合反应，就形成水溶性的焦磷酸铜钾络盐。

焦磷酸铜的可溶性络离子 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 的结构式如下：



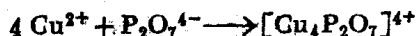
在进行反应过程中，如果把焦磷酸铜急速倒入焦磷酸钾溶液中，就会出现不均匀的溶解，引起焦磷酸钾不足，造成不溶性的络盐沉淀。因此，在调配时应进行剧烈搅拌，并缓慢加入。

第三节 焦磷酸盐的络合反应历程

焦磷酸盐镀铜溶液的主要络合剂是焦磷酸钾 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)，它与铜、镍、锌、镉和锡等金属形成络合物。目前，除采用焦磷酸盐镀铜溶液外，还应用焦磷酸盐络合剂与多种金属络合进行合金电镀，例如铜锡合金镀青铜、铜锡镍三元合金、锌镍铁三元合金等都可以获得较好的沉积镀层。

下面以铜离子为例，说明焦磷酸根离子进行络合的反应历程：

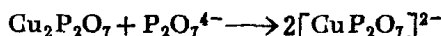
一、 Cu^{2+} 离子与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子进行反应产生部分沉淀，



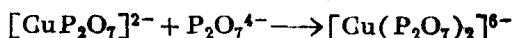
二、 $[\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7]^{4+}$ 这种不溶性络离子又与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 进行络合反应时，产生部分 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀：



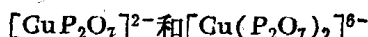
三、不溶性的 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 再与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 进行络合，产生部分 $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$ 沉淀：



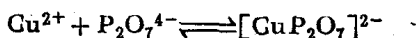
四、 $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$ 络离子又继续与游离的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 进行络合生成可溶性的 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 络离子：



从上述络合反应历程说明焦磷酸盐一般有两种型式的络合离子存在：



这两种络合离子的稳定性是由不稳定常数所决定的，根据质量作用定律的平衡常数公式，可写成如下形式：



$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]}{[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}}$$



$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2}{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}}$$

不稳定常数——络离子离解达到平衡时的平衡常数，称为络离子的不稳定常数，用符号“ $K_{\text{不稳}}$ ”表示。一般用它表示络离子的离解能力。

根据不稳定常数可以计算出络合物溶液中的平衡电位。不稳定常数值愈小，则溶液中的金属离子的浓度愈低。当金属浓度与络合剂浓度相等时，则金属在镀铜溶液中的平衡电位值就愈大。

络离子的稳定性与不稳定常数有直接关系，络合物不稳定常数愈小，说明络合剂与金属离子结合得愈牢，络合能力就愈大，简单的金属离子就很难单独游离出来。所以络合剂与金属形成的络合离子在组成的电镀溶液中，具有较大的络合能力时，所获得的金属镀层就均匀细致，分散能力也高。

某些金属焦磷酸盐络合离子的不稳定常数如表 2-1 所示。

几种焦磷酸盐络合离子的不稳定常数 表 2-1

络 合 离 子	Cu	Zn	Cd	Ni
$[\text{MP}_2\text{O}_7]^{2-}$	2.7×10^{-6}	—	2.7×10^{-6}	1.5×10^{-6}
$[\text{M}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	1.0×10^{-9}	3.4×10^{-7}	—	6.5×10^{-7}

注：M 代表金属离子

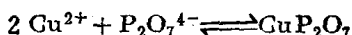
络合物——焦磷酸铜钾 ($\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$) 在水溶液中，能离解成为 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 络合离子，象这一类具有一定稳定性的，在溶液中仅部分离解或基本不离解的分子间化合物，称为络合物。由简单分子按照一定比例络合成的复杂化合物，称为分子间化合物。

第三章 焦磷酸盐电镀的基本原理

第一节 焦磷酸盐镀铜的机理

焦磷酸盐镀铜溶液是焦磷酸铜与焦磷酸钾反应形成的焦磷酸铜钾的络盐溶液，其络合反应过程是：

第一步是焦磷酸盐溶液在碱性介质中与铜离子发生反应而形成焦磷酸铜的浅蓝色沉淀：

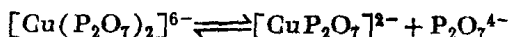


第二步是沉淀的焦磷酸铜溶解于过量的碱金属的焦磷酸盐中，而生成焦磷酸铜与碱金属的络盐，这种可溶性的焦磷酸铜钾使溶液呈深兰色：

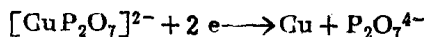


这种络盐在水溶液中离解成为铜阳离子和焦磷酸根阴离子。

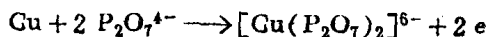
焦磷酸盐镀铜溶液的络合离子 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 在阴极过程中先是化学反应，其反应如下式：



以上化学反应所生成的 $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$ ，随后是电化学反应使金属铜沉积在阴极上。



当焦磷酸盐镀铜溶液中的焦磷酸根阴离子在外界电场作用下，在阳极进行下式反应，使金属铜从阳极板上进入镀铜溶液。



第二节 焦磷酸盐镀铜溶液的电极 沉积和溶解

一、电极的极化

(一) 极化现象

当电流通过电极时, 电极电位偏离其平衡电位数值的现象, 称为电极的极化。若使阳极的电极电位偏离其平衡电数值而变得较正的极化作用, 称为阳极极化作用。若使阴极的电极电位偏离其平衡电数值而变得较负的极化作用, 称为阴极极化作用。

(二) 产生极化作用的原因

产生极化作用主要有两个原因, 一个是由于电极上的电化学反应速度小于电子运动速度而造成的, 由此引起的极化称为电化学极化。另一个是由于溶液中的离子扩散速度小于电子运动速度而造成的, 由此引起的极化称为浓差极化。

(三) 过电位

某电极在一定电流密度下的电极电位^①与其平衡电位^②之间的差值, 称为该电极在一定电流密度下的过电位。

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

① 金属与电解质溶液界面之间的电位差称为金属的电极电位。金属浸在电解质溶液中, 在金属和溶液界面上会形成双电层, 因此就产生了金属和电解质溶液间的电位差。所谓双电层就是由互相吸引而又相对稳定的正、负电荷层构成的。

② 金属浸在只含该金属盐的溶液中达到平衡时所具有的电极电位, 称为该金属的平衡电极电位。当温度为 25°C, 金属离子的有效浓度是 1 克离子/升时, 所测得的平衡电位, 称为标准电极电位。