

上海市治理三废技术小丛书

无氰预镀

上海光明电镀厂

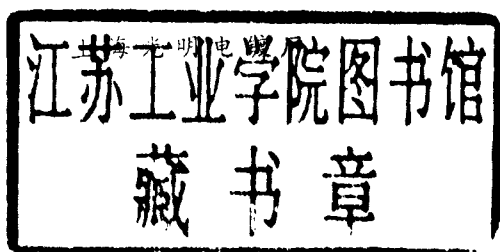


上海人民出版社

3.1

《上海市治理三废技术小丛书》之二

无 氰 预 镀



上海人民出版社

《上海市治理三废技术小丛书》之二

无 氰 预 镀

上海光明电镀厂

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.375 字数 28,000

1974年11月第1版 1974年11月第1次印刷

印数 1—20,000

统一书号: 15171·163 定价: 0.10元

毛主席语录

我们的责任，是向人民负责。

备战、备荒、为人民。

人民的国家是保护人民的。

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

治理三废，保护环境，造福人民

——丛书出版说明——

党中央、毛主席历来十分重视环境保护的工作，谆谆教导我们。在进行经济建设的同时，要充分注意环境的保护和改善，要开展综合利用，并为我们制订了：“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的方针。

在资本主义国家中，生产处于无政府状态，资本家为了追逐高额利润，不顾人民死活，任意破坏自然资源，肆意排放“三废”，污染环境，对人类和自然界带来了极大的危害。因此，在资本主义社会，尤其是在一些号称发达的帝国主义和社会帝国主义国家，环境污染已成为严重公害和无法根治之症。城市毒雾重重，江湖污浊秽臭；土地侵蚀荒芜，海岸油渍层层，人民健康和生命受到严重威胁。革命导师恩格斯早就指出：“要消灭这种新的恶性循环，要消灭这个不断重新产生的现代工业的矛盾，又只有消灭工业的资本主义性质才有可能”。（恩格斯：《反杜林论》）

我们是无产阶级专政的社会主义国家，国家利益同人民的利益在根本上是一致的，工业发展是在统一的国家计划下进行的。这就为防止和消除工业三废污染，保护和改善环境，提供了优越的条件。上海自解放以来，在毛主席的革命路线指引下，工业迅猛发展，而环境的保护工作也越来越得到各方面的重视。伟大的无产阶级文化大革命和批林整风、批林批孔运动使蕴藏在群众中的极大的社会主义积极性得到了进一步的发挥。在工业生产大发展的同时，积极搞好环境保护，这不仅是一项重要的政

治任务，也是一项为子孙后代造福的大事。

抓治理三废工作，首先要抓两个阶级、两条路线、两种思想的斗争。刘少奇、林彪一伙的反革命修正主义路线在工业企业中的流毒必须继续批判。在刘少奇、林彪一伙贩卖的“利润挂帅”、“爬行主义”、“洋奴哲学”、“上智下愚”等影响下，少数部门和单位的三废治理工作受到了阻碍。我们必须坚持不懈地开展群众性的革命大批判，坚决相信广大劳动人民有无穷的智慧和力量，贯彻执行中央关于保护和改善环境的方针，就一定能把治理三废工作卓有成效地开展起来。

大搞综合利用是消除三废污染的积极措施，要大搞技术革新和技术革命，改革工艺，改进设备，化被动为主动，化不利为有利，尽可能把三废消灭在生产过程之中。这就要求我们深入发动群众，认真调查研究，大胆设想，勇于实践。现代工业的发展过程，就是人类不断认识、改造自然界的過程。对于三废的治理，只有我们暂时还没有能掌握和解决的问题，而决不存在我们无法解决的问题。只要我们坚定信心，发动群众，刻苦钻研和不断实践，就一定能够克服种种困难，在治理三废和保护环境这条战线上，夺取一个又一个的胜利。

近年来，在中共上海市委的正确领导下，上海市工交、卫生、科研等有关单位在治理三废方面取得了一些经验。为了配合这一工作的开展，及时传播一些成功的经验，起到宣传、推广和交流的效果，我社在有关部门的支持下，组织出版这一套《上海市治理三废技术小丛书》。在这套书中，有的是专题性的经验，有的是综合性的经验；有的是一个单位写的，有的是多个单位经验的汇编。我们希望广大的工农兵和科技人员对我们的工作不断提出宝贵意见，使这一套丛书能够出好。

一九七四年八月

前 言

在伟大领袖毛主席的无产阶级革命路线指引下，社会主义祖国欣欣向荣，蒸蒸日上，工农业发展越来越快。在工业迅速发展的同时，产生了大量废水、废气、废渣，如果不予妥善处理，就会污染环境，影响人民生活。因此，治理三废的工作是我们当前的一个重大课题。

电镀工业近百年来一直沿用着以大量氰化物(山蔡)作为原料进行生产的旧工艺，这对于环境卫生、劳动保护都是不利的。在资本主义国家里，电镀三废正如其他各种工业三废一样，根本不可能得到解决。三废已经严重地污染了河流、海洋、大气和地面，严重地威胁着人民的生活，已经成为社会危机，成为不治之症。

我们社会主义国家，在工业迅速发展的同时，按照“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的方针，统筹解决三废的危害，这是关系到我们发展工业走什么道路的问题，也是关系到社会主义制度与资本主义制度的根本区别问题，这是事关路线的大问题。

近几年来，我们和全国兄弟厂一样，坚持大搞无氰电镀工艺革命的群众运动，先后试验成功多种无氰电镀、无氰退镀等新工艺，并已投入正常生产。但是，在无氰镀铜和镀铜锡合金的溶液中，还不能将铁件直接进行电镀，只有在通过预镀后，才能在这类镀液中获得结合力良好的镀层，而在预镀中，就要用到氰化物。因此，在这些工艺中实现无氰预镀，已经成为在电镀工业中彻底革除氰化物，实现全面的无氰电镀的重要关键。

对于无氰预镀问题，我们经过几年试验，目前已经成功投产。当前我们在生产中大批应用的有：1. 无氰碱性活化预镀；2. 浸铜(取代预镀)；3. 焦磷酸盐预镀铜、预镀镍等预镀工艺。这些工艺都是铁件、搪锡零件等在镀焦磷酸铜或无氰铜锡合金以前进行的预镀工艺。现在我厂电镀加工的各种产品，质量上都已能满足要求。本书就按照这三个方面进行介绍，最后简述碱性活化预镀电解液的分析方法。

为了获得可靠的结合力，各种基体金属的镀前处理十分重要。我们在采用某一种预镀工艺前，都经过试验，根据不同生产特点和产品要求选择工艺。本工艺在试验和测试有关数据方面，曾得到上海市轻工业学校和复旦大学的帮助。由于我们工作做得很不够，水平又低，在工艺、实验方法、分析等等方面如有错误，请批评指正。

上海光明电镀厂

目 录

一、无氰碱性活化预镀新工艺	1
二、浸铜（取代预镀）工艺	16
三、无氰焦磷酸盐预镀铜工艺	26
四、碱性活化预镀电解液分析方法	28

一、无氰碱性活化预镀新工艺

(一) 碱性活化预镀新工艺的机理

近几年来,在割掉氰化物镀铜的试验中,我们遇到了不少困难,但是,也看到了很多现象,积累起很多的感性材料。这些感性材料提出了一些有待我们思索的问题,例如:

(1) 为什么铁件直接经氰化物镀铜,其结合力很好?

(2) 为什么铁件在无氰镀铜工艺中(包括焦磷酸盐镀铜),与镀层的结合力甚差?

(3) 为什么铁件经焦磷酸盐预镀铜后再进行焦磷酸盐镀铜,其结合力时好时坏,质量不稳定?其原因何在?

铁件在焦磷酸盐溶液中直接镀铜,其结合力不好的原因,一般总认为是:铁件在焦磷酸盐镀铜液中有置换作用,由于有接触铜的析出,所以结合力不好。但是我们在生产中碰到的一些现象却并不能证明这种论点。有些铁镀件掉入焦磷酸镀铜液中,甚至在隔了好几天之后,并未看到有丝毫铜的析出。由此可以认为,“置换”的论点是不恰当的。那么氰化物镀铜与焦磷酸盐镀铜到底存在着什么不同?通常有如下几种看法:

① 氰化物镀铜中的铜是一价,焦磷酸盐镀铜中的铜是二价。

② 氰化物的络合性能强,焦磷酸盐的络合性能差。

③ 氰化物活化铁的性能强,焦磷酸盐活化铁的性能差,甚至有钝化作用。

④ 氰化物镀铜液的阴极效率较低,析氢较多,焦磷酸盐镀

铜液阴极效率较高,基本上不析氢。

现在来分析上面所列举的几点看法。第1点,原子价的不同似乎不会造成结合力的不同;第2点,络合性能的强弱,只要络合程度不弱到有置换铜的析出,也不应该造成结合力的不同;第3、第4两点,都牵涉到铁的活化作用。氰根对铁的活化作用,文献中早有报导,阴极析氢对金属的活化作用也是电镀工作者所熟知的事实。因此,上述四点都不应当是造成氰化物中镀铜和焦磷酸盐镀铜工艺结合力不同的原因。

根据实践经验,我们提出这样一个假设:“凡是镀在活化铁上面的铜层,其结合力应是良好的”。从这样的一个假设出发,就可以解答前面所提到的在生产中遇到的几个问题。

根据我们的假设:“凡是镀在活化铁上面的铜层,其结合力应是良好的”,氰化物镀铜对铁具有强烈的活化作用,其原因之一一是氰根有使铁件表面活化的作用;原因之二是电镀过程中的析氢。

而焦磷酸根并不具有氰根那样的活化作用,相反,焦磷酸盐镀铜液对铁还会起钝化作用,加上该液阴极效率较高,析氢极少,这样铜不是镀在活化铁上面而是镀在钝化铁上面,所以结合力很差。

如果铁件用盐酸活化后,直接放在焦磷酸盐中镀铜,结合力应该是好的了?但情况并非如此,铁件经酸洗后,表面确是活化了,但在水洗转槽的过程中,活化程度迅速降低,加上焦磷酸液的钝化作用,那时的铁已不再是活化的了,所以结合力不好。

那么为什么铁件经过焦磷酸盐预镀铜后再镀焦磷酸铜,结合力时好时坏?这一点可以这样认识:焦磷酸盐预镀铜含铜量低, P_2O_7/Cu 的比值高,析氢比焦磷酸盐镀铜多,所以有一定的

活化铁的性能,但不是很强。如果铁件本身的钝化程度不严重,预镀铜液还能够将它活化,那么,就能获得结合力良好的镀层。如果铁件本身的钝化程度较大,预镀铜没有足够的能力将它活化,那么就不易获得结合力良好的镀层。我厂有这样实例,铁件如经热浓盐酸酸洗过的,预镀后的结合力就好,没有经过热浓盐酸酸洗的,预镀后的结合力就稍差。

“无氰碱性活化预镀”工艺就是以这个假设为基础的。我们认为:碱性活化预镀液是一个含铜极低的碱性络盐溶液,铁件在溶液中进行阴极处理。由于阴极效率极低,阴极上大量析氢,因此铁件表面受到了电化学活化,同时溶液中极微量铜逐步沉积在活化铁的表面上,铜层的结合力就比较牢固。当将镀件转至焦磷酸溶液中镀铜时,实际上已是铜上镀铜,而不是铁上镀铜,因此铜层的结合力很好。这就是本工艺的机理。

活化铁的方法有化学活化法和电化学活化法。所谓“活化”就是将金属表面的一层氧化膜除去,暴露出金属的本身晶格。从电位的角度来说,钝态金属的电位总是比原来的电位为正,活化既是消除钝态,活化的过程也是其电位向负方向趋近其原来标准电位的过程。在实际情况下,活化与钝化也是相对的。在电镀生产中,我们也很难做到将镀层镀在一个绝对活化的表面上。当然,一般的规律是:基体的活化程度越高,镀层的结合力就越好。

铁的活化一般是容易做到的,但是如果活化与镀铜分二步进行,那么在工件转移的过程中,活化就很易转为钝化。为了避免这一点,本工艺在镀液中加入极微量的铜,其目的就是将活化与镀铜一步完成,避免了分二步走的缺陷。为什么铜量要极微呢?因为铜量大了,阴极效率上升,析氢减少,活化能力减低,溶液就恢复到原来焦磷酸盐预镀铜的性质。

(二) 实 验

下面列出的一些部分实验数据和结果, 有的证实了我们的假设, 但有的与我们的假设又有矛盾, 这说明我们的假设还有很多缺陷, 需要作进一步的研究。

1. 氢对铁的活化作用

我厂曾在 1970 年研究过铁件在下列溶液中经过活化后, 直接进行焦磷酸盐镀铜, 工艺规范如下:

焦磷酸钾	
($K_4P_2O_7$)	100~150 克/升
碳酸钠	
(Na_2CO_3)	30~35 克/升
磷酸氢二钠	
($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)	60~80 克/升
海鸥洗涤剂	0.05~0.1 克/升
温度	25~45°C
电流密度	1.0~2.5 安/平方分米
阳极材料	不锈钢板
时间	1~2.5 分钟

如果加强前处理的活化程度, 然后在上述溶液中予以处理, 一般的铁件就可以直接在焦磷酸盐镀铜, 镀层的结合是良好的。但是, 工件已活化的表面在转移的过程中很容易钝化, 因此, 工艺不够稳定。如果工件转移的条件(如转移速度、温度、铁基体本性等)能够减缓钝化速度, 那么镀层的结合力仍然是良好的。

测定碱性活化预镀的活化程度的基本方法是在没有添加铜的条件下, 组成 Fe-Cu 电偶, 然后测定其电流。其步骤条件如下:

前处理: 按照一般生产上的除油、酸洗、阳极电解除油、浸

1:1 盐酸 30 秒钟, 立即清洗后进行测定, 溶液成分:

焦磷酸钾 ($K_4P_2O_7$)	60 克/升
碳酸钠 (Na_2CO_3)	60 克/升
磷酸氢二钠 ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)	40 克/升
海鸥洗涤剂	0.05 克/升
温度	60°C

铜板接 0~300 毫安表上的正端, 铁件接负端。铁铜二极同时浸入上述溶液, 读数为 60 毫安。然后将铜板换成镍板, 另接直流电源, 将铁件作阴极, 用 2 安/平方分米电流电解二分钟, 立即切断电源, 取出镍板, 放入原铜板, 接成 Fe—Cu 电偶。此时读数为 220 毫安, Fe—Cu 电偶电流增大, 表明铁的电位向负方向移动, 原电池的电动势增加。由此证明, 碱性活化后的铁要比原来的铁活化得多, 表明上述溶液由于大量析氢, 因此对铁具有较大活化作用。

2. 活化预镀

铁件在镀前进入氰化物镀液中, 即使表面有稍许钝化, 但氰根对氧化膜有溶解和络合作用, 具有一定的化学活化能力, 且在通电后又有电化学活化作用, 因此铁表面钝态消失, 在活化的条件下, 铁表面沉积一层致密的铜层, 镀层结合力良好。但应该注意镀前处理对铁件也必须有一定要求, 不能认为即使是严重钝化的铁件也能在氰化物镀液中获得良好结合力的镀层。由于无氰电解液没有具备氰化物的这些活化条件, 在某种程度上, 不仅没有活化性能, 反而具有钝化作用。例如, 在焦磷酸盐镀铜中, 我们发现在测定 Fe—Cu 电偶电流时, 当铁件进入镀液时, 电流在极短的时间内迅速降低, 这表明铁的电位迅速地趋近于铜的

电位，呈现钝化现象。所以在直接焦磷酸盐镀铜中比较难以获得良好的结合力。

我们认为不论那类电解液，只要阴极上能大量析氢，而溶液又具有溶解或者络合铜的条件下，不管是酸性或碱性（不允许有接触铜的析出），都能达到良好的结合力。根据这种假设，我们实验如下：

条件：配制 1 升电解液，铁件经除油，酸洗，清水漂洗，在下列溶液中活化预镀。阴极电流密度为 2 安/平方分米，阳极为镍板，活化时间 2 分钟。

(1) 硫酸 50 克/升溶液，将铁件作阴极进行电解活化，到时时，逐步滴入稀的硫酸铜溶液，直至浓度为 0.2 克/升，预镀 60 秒钟，取出后再镀焦磷酸铜 5 分钟，再镀亮镍 15 分钟（4 安/平方分米），表面全光亮。经 180°C 弯曲试验，镀层未发现脱落，结合力良好。

(2) 酒石酸 50 克/升（因导电差加入烧碱 4 克/升，1:1 H_2SO_4 20 毫升），将铁件作阴极进行电解活化，到时时，逐步滴入稀的硫酸铜溶液，直至浓度为 0.1 克/升，预镀 60 秒钟，同样镀焦磷酸铜和亮镍，条件同(1)，结果同(1)。

(3) 柠檬酸 50 克/升，条件全部同(2)，结果：镀层未脱落，结合力良好。

(4) 氨三乙酸 40 克/升，加烧碱 30 克/升，其它条件全同(3)，结果：镀层未脱落，结合力良好。

(5) EDTA = 钠盐 40 克/升，加烧碱 1 克/升，电流密度为 1.5 安/平方分米，其它条件全部同(4)，结果：镀层未脱落，结合力良好。

(6) 三乙醇胺 40 克/升加入烧碱 2 克/升，又加 1:1 硫酸 20 毫升，电流密度为 1.5 安/平方分米，其它条件全部同(5)，结

果：结合力不理想，镀层有部分壳裂。

(7) 碳酸钠 60 克/升，电流密度 2 安/平方分米，活化 2 分钟，逐步滴入硫酸铜直至浓度为 0.1 克/升，预镀 60 秒钟，再镀焦磷酸铜和亮镍，条件同(1)，结果：镀层未脱落，结合力良好。

(8) 碳酸钠 60 克/升加 0.1 克/升硫酸铜，电流密度 2 安/平方分米，直接活化预镀 2 分钟，再镀焦磷酸铜和亮镍。结果：镀层未脱落，结合力良好。

实验表明，我们的设想基本上是成立的。在简单的硫酸溶液中，先使铁基本活化，然后在不断电的条件下，加入微量的铜离子，使之还原沉积在活化铁表面，生成十分均匀紧密细致的铜膜。在碳酸钠碱性溶液中，同样得到良好结果；在有络盐的溶液中，情况更加理想。

3. 测定不同条件前处理的铁片在焦磷酸盐镀铜溶液中 Fe—Cu 电偶的电流

测定装置示意图见图 1。容器为 500 毫升烧杯，内置一般的焦磷酸盐镀铜溶液 500 毫升，铜电极为电解铜板，阔 56 毫米，浸入液中的长度为 98 毫米；铁电极为片状书夹底板，相当于阔 54 毫米的平面铁片，浸入液中长度为 75 毫米。试验时两电极对置而贴烧杯壁，浸铜温度为 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ，铁铜之间接一电流表，其量程为 300 毫安。试验步骤如下：待一切准备就绪后，将经过不同前处理的（条件见表 1）铁电极放入镀铜液，记录放入后的瞬时最大值，然后依次记录 15 秒、30 秒、60

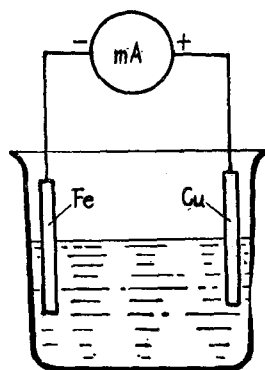


图1 测定不同条件前处理的铁片在焦磷酸盐镀铜液中 Fe—Cu 电偶的电流装置

表 1 经不同条件前处理的铁片在焦磷酸盐镀铜溶液中
测试 Fe—Cu 电偶的电流值(毫安)

编号	条 件	起始	15 秒	30 秒	60 秒	稳定
1	毛坯	-1.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5
2	毛坯, 阳极电解除油 (80°C, 3 安/平方分米, 60 秒)	-1.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5
3	毛坯, 浸 1:1 盐酸 30 秒	18.0	5.0	3.5	1.5	1.5
4	毛坯, 阳极电解除油 (80°C, 3 安/平方分米, 60 秒) 浸 1:1 盐酸 30 秒	7.0	3.0	2.5	1.5	1.5
5	毛坯, 阳极电解除油 (80°C, 3 安/平方分米, 60 秒) 浸 1:1 盐酸 30 秒, 无铜无海鸥的碱性活化	9.0	4.0	2.5	1.5	1.5
6	毛坯、无铜有海鸥洗涤剂的碱性活化	13.0	4.0	3.0	2.0	2.0
7	毛坯, $K_4P_2O_7$ 100 克/升活化 (2 安/平方分米, 60 秒, 60°C)	7.0	4.0	2.0	1.5	1.5
8	毛坯, Na_2CO_3 60 克/升活化 (2 安/平方分米, 60 秒, 60°C)	17.0	3.5	2.5	1.5	1.5
9	毛坯, Na_2CO_3 60 克/升 $CuSO_4$ 0.1 克/升活化 (2 安/平方分米, 60 秒, 60°C)	-5.0	1.5	1.0	0.8	0.8
10	毛坯, $CuSO_4$ 0.1 克/升的碱性活化 (2 安/平方分米, 60 秒, 60°C)	2.0	1.5	1.2	1.0	1.0
11	毛坯, 阳极电解除油 (同前) 浸 1:1 盐酸 (同前) $CuSO_4$ 0.1 克/升的碱性活化	-5.0	1.0	0.6	0.6	0.6
12	毛坯, 阳极电解除油 (同前) 浸 1:1 HCl (同前) KON 66 克/升活化 (55°C 1.5 安/平方分米, 120 秒)	7.0	4.5	3.5	2.5	2.0
13	毛坯, KCN 66 克/升活化 (55°C, 1.5 安/平方分米, 120 秒)	17	4.5	3.0	2.0	1.5
14	毛坯, KCN 66 克/升, $CuSO_4$ 30 克/升 (55°C, 1.5 安/平方分米, 表面完全覆盖铜)	4.0	0.2	0.1	0	0