

科学技术报告

无氰电镀专集

(内部发行)

科学技术文献出版社

一九七四年五月

科 学 技 术 报 告

无 氰 电 镀 专 集

(内部发行)

编 辑 者：中国科学技术情报研究所

出 版 者：科学技术文献出版社

印 刷 者：中国科技情报所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 14印张 358.4千字

统一书号：15176·30 定价：1.20元

1974年5月出版

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

FB89/67

前 言

随着我国社会主义工业建设的迅速发展，工业三废的治理，已相应地成为一个重要的问题。党和国家对这一问题十分重视，近年来组织了相当的力量，在三废的治理方面做了大量工作。无氰电镀是在治理三废过程中提出的一个重要课题。多年来，广大工人和技术人员，破除迷信，解放思想，深入实践，在无氰电镀方面进行了广泛的试验研究，取得了一定成绩。

为了总结经验，互通情报，进一步促进无氰电镀的发展，在湖北省科委和湖北省机械工业局的领导下，于1973年2月22日至3月1日，在武汉市召开了湖北省无氰电镀技术交流会。出席这次会议的，除湖北省的代表外，还有兄弟省市有关单位的代表。会上着重交流了无氰镀铜、无氰弱酸性与碱性镀锌、无氰镀铜—锡合金等方面的经验。

在无氰镀铜方面，焦磷酸镀铜是取代氰化镀铜的一种较有前途的方法；其中，添加丙烯基硫脲的浸铜预处理工艺，对提高钢铁件镀层的结合力是行之有效的措施。但丙烯基硫脲的水解及其有效控制，以及焦磷酸根水解而带来正磷酸根的积累对镀层质量的影响等问题，尚有待进一步研究解决。

在无氰镀锌方面，目前国内仍以氯化铵镀锌体系为主，但存在着腐蚀设备、钝化膜变色以及镀层发脆等缺点。碱性镀锌则没有上述缺点，有利于自动作业线生产应用。但目前也存在着分散能力较差、电流和温度范围较窄等问题。有关单位正在加紧研究，致力于寻找新添加剂，以提高其综合性能指标。

在镀铜—锡合金方面，当前所采用的一些工艺，多存在槽液稳定性差、镀层结合强度不够，或电流密度不高、分散性能不好等缺点。目前正在改进和探索新的体系。

为了充分交流会议上提出的技术报告，现将应用面较广的部分资料汇编成册，供有关单位参考。在选编过程中，对所选资料在文字上进行了删节。由于我们水平所限，错误或不当之处在所难免，请批评指正。

武汉材料保护研究所

目 录

焦磷酸镀铜.....	(1)
不需预镀的焦磷酸盐镀铜新工艺.....	(8)
防止零件氰化的无氰镀铜.....	(15)
一种新的无氰镀铜的前处理方法在生产试验中的应用.....	(18)
焦磷酸盐镀铜工艺在装饰性镀层中的应用.....	(20)
化学浸铜—焦磷酸盐镀铜防渗碳工艺试验报告.....	(23)
定量测定无氰镀铜层与钢铁基体的结合强度.....	(31)
关于焦磷酸盐镀铜中一些添加剂的探索.....	(37)
乙二胺镀铜.....	(41)
氨三乙酸—氯化铵镀锌.....	(45)
无氰镀锌工艺.....	(55)
铵盐—柠檬酸镀锌简介.....	(59)
无氰镀锌电解液中各种铬离子浓度的估计.....	(77)
铵盐镀锌试验总结.....	(89)
铵盐镀锌钝化膜变色问题的探讨.....	(114)
锌酸盐—三乙醇胺碱性镀锌添加剂的初步探讨.....	(127)
无氰碱性锌酸盐镀锌.....	(135)
焦磷酸盐—锡酸钠电镀铜锡合金.....	(144)
焦磷酸盐电镀低锡青铜工艺.....	(164)
焦磷酸盐—锡酸钠电镀铜锡合金电极过程的研究.....	(168)
焦磷酸盐(二价锡型)电镀低锡青铜.....	(173)
自焦磷酸盐电解液电镀低锡青铜.....	(181)
氯化铵—氨三乙酸镀镉.....	(188)
无氰镀银.....	(191)
亚硫酸盐镀银.....	(197)
无氰电镀黄铜试验小结.....	(201)
焦磷酸镀黄铜试验小结.....	(205)
含铬含氰废水的电解处理及利用情况简介.....	(208)
有关在电镀应用表面活性物质的若干问题.....	(214)

焦 磷 酸 镀 铜

武汉材料保护研究所

(一) 前 言

电镀工艺使用氰化物电解液已有一百多年历史。氰化物是一种剧毒的化学药品。电镀车间排放含氰废水会严重地污染江河和大气。氰化物对操作工人的健康危害很大,即使是排风设备良好,仍不免有剧毒气氛逸散,长期接触会造成慢性中毒病症。电镀车间的含氰废水、废气须严加处理后才允许排放。按规定,允许排放废水的含氰量不应超过一千万分之一,饮用水允许含量不应超过一万万分之一。要达到这样的排放标准,不仅有些技术问题尚待解决,而且还要耗费巨大代价。含氰化物废液的排放还可能毒害牲畜、水生物,甚至毒害微生物,从而破坏水质的自净化过程。排放含氰废水造成的危害是屡见不鲜的。例如,重庆某厂将含氰废水排放至长江激流中,长江水中的大鱼也被毒死,三线工厂排放含氰废水,矛盾就更为突出。

目前,我国仍需从国外进口部分氰化物,需耗费大量外汇。

从上述情况来看,取代氰化物有着重大政治和经济意义。取代氰化物决不是解决目前氰化物供应问题的权宜之计,而是从我国长远利益出发,是为了保障操作工人的身体健康和避免江河和大气的污染。

(二) 目前无氰镀铜生产简述

无氰电镀在我国工业中已获得应用。无氰镀铜(包括无氰镀铜—锡合金)存在的主要问题之一是镀层与钢铁基体金属的结合强度不好,即不能直接在钢铁件上获得结合力良好的铜镀层。为解决无氰镀铜层结合力问题,许多工厂和研究单位作过不少工作。开始是企图从不同体系的电解液或改变组份来解决无氰镀铜层的结合力问题,以后又转向从镀前的预处理着手。后一情况,多半从无氰的稀溶液(铜含量低的、高比值 P_2O_7/Cu)预镀,并采取相应

的措施解决镀层结合力问题。但上述两种方式均未获得良好结果。

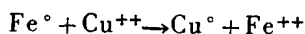
目前,我国无氰镀铜和铜—锡合金的工业生产是采取预镀镍或氰化物预镀铜的方法来解决钢铁件上的镀层结合力问题。这两种方法电镀工艺过程较复杂,因而难以推广:预镀镍,须耗用镍材;氰化物预镀铜,则仍须保留剧毒的氰化物电解液。除此之外,某些无氰镀铜电解液的组成复杂,不仅维护困难,而且还存在着沉积速度低的问题。

国外许多文献也一再提到无氰镀铜存在镀层结合力不好的问题,并认为它是决定无氰镀铜在工业中能否得到广泛应用的一个主要因素。文献中虽然也提出了一些企图解决这个问题方法,其中比较集中的建议是在无氰的稀溶液中预镀。这些建议方法在国外文献中也有评述,认为建议的方法不仅会使电镀工艺过程复杂化,而且方法本身也是不可靠的。对文献中一些建议(包括集中的建议)的方法,经许多工厂和我们验证,并不能获得结合力较好的无氰镀铜层。据文献报道,一些国家无氰镀铜的工业生产也仍然是用预镀镍或者是氰化物预镀铜的方法来解决镀层结合力问题。例如,日本化学产业株式会社和英国开林公司就是采用氰化物预镀铜的方法来解决无氰镀铜层的结合力问题。

(三) 方法及其可靠性

为了解决无氰镀铜层的结合力问题,开始,我们也是从不同体系的无氰镀铜电解液着手,对自行拟订的和资料报道的一些无氰电解液进行试验研究。其中包括:焦磷酸盐、乙二胺、聚乙二胺、酒石酸盐、三乙醇胺、柠檬酸盐等无氰镀铜电解液,但就镀层与钢铁基体的结合力而言,都未获得良好的结果。以后转向从镀前预处理方法着手。这些方法包括:①、镀镍;②氰化物预镀铜;③稀含量铜、高含量的焦磷酸钾的溶液中预镀铜,而后在“带电预情况下进行“正常”的无氰镀铜;④采取瞬时的高电流密度,而后降低到正常电流密度,或者与此相反地进行;⑤镀前钢铁件在20克/升焦磷酸钾溶液中进行阳极处理,而后进入焦磷酸盐电解液电镀;⑥钢铁件在稀焦磷酸钾溶液中浸渍片刻(企图以此液膜保护钢铁表面来达到获得结合力良好的铜镀层),而后进行电镀以及其它方法等。上述各种方法(除了预镀镍和氰化物预镀铜之外),均未获得满意结果。

经过反复研究,提出了一种解决无氰镀铜层结合力问题的简便、可靠的方法。方法的实质是利用丙烯基硫脲来阻滞



的反应速度,以使通常认为接触铜层会导致镀层结合力不良的不利因素,转化为有利因素。

为获得结合强度可靠的无氰镀铜层，钢铁件经过惯用的前处理之后，再在下述溶液中浸渍片刻：

浸蚀：100克/升硫酸 + 0.15克/升丙烯基硫脲，室温浸蚀 1 分钟；

浸铜：50克/升硫酸铜 + 0.15 克/升丙烯基硫脲 + 100 克/升硫酸；20℃ 左右，30~45 秒钟。

这样，在钢铁件表面获得一层结合很牢固的、孔隙少的置换铜层，水洗之后，即可在无氰电解液中获得结合力很好的电镀铜层。为了了解丙烯基硫脲的阻滞效应，测定了 Fe—Cu 偶在上述的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 的溶液中，以及无丙烯基硫脲的基本溶液中产生的接触交换电流与时间的关系曲线（图 1）。

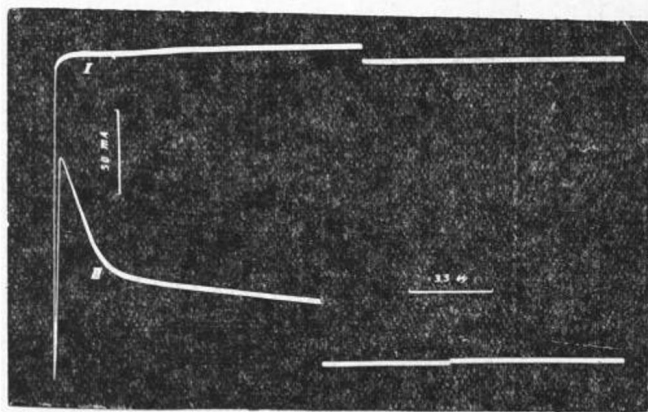


图 1 Fe—Cu 偶在 50 克/升 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 100 克/升 H_2SO_4 的溶液（I）和在 50 克/升 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 100 克/升 H_2SO_4 + 0.15 克/升 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 的溶液（II）中产生电流随时间的变化（室温）。曲线（I）的断折处为中断记录 18 分钟；曲线（II）的第一断折处为中断记录 6.5 分钟，第二断折处为中断记录 13.5 分钟。

从图 1 所示曲线可以看出，在含有阻滞剂的溶液中，Fe—Cu 偶在很短的时间内（约 0.4 秒）就达到最大电流值（132 毫安），并立即急剧地降低，2 秒钟后由 132 毫安降低到 58 毫安，2 秒钟以后 Fe—Cu 偶的电流继续迅速地降低到一稳定值（7 毫安）。这种情况表明，在有阻滞剂的溶液中，在极短的时间内，钢铁表面就被一层致密的铜层覆盖，因此，Fe—Cu 偶产生的电流急剧地降低，往后接触交换仅能通过置换层为数很少的孔隙进行，并且随着时间的延长，接触层的孔隙继续减少。在无阻滞剂的基本溶液中，Fe—Cu 偶产生的电流没有明显的最大值（在 0.4 秒钟达 187 毫安），随着时间的延长，接触电流逐渐有所升高。经过 18 分钟，电流仅降低 10 毫安，往后长时间不再降低。这种情况表明，置换铜层是疏松多孔的，接触交换通过置换层的大量孔隙保持相当高的速度进行着。

置换层的孔隙越少，可以同义地认为置换层与钢铁基体结合得越牢。

关于无氰镀铜电解液，经过反复比较和选择试验，我们采用如下组成的焦磷酸盐电解液：

铜	25克/升
焦磷酸钾（总量）	370克/升
柠檬酸铵	20~25克/升
pH（以氢氧化钾溶液调节）	8.6~9.0
阴极电流密度	1~1.5安培/分米 ²
温度	40~50℃
用压缩空气搅拌	

上述电解液很稳定，阳极和阴极电流效率均在95%以上，而且阳极溶解很好。看起来pH值范围似乎较窄，实际上是容易保持的。

从上述条件可以获得半光亮的致密铜层。

整个工艺过程如下：

电解除油→热水洗→酸洗（1:1HCl）→水洗→弱浸蚀（10% H_2SO_4 +0.15克/升丙烯基硫脲）→浸铜（50克/升 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ +100克/升 H_2SO_4 +0.15~0.2克/升丙烯基硫脲；20℃左右浸渍约45秒钟）→水洗→无氰镀铜。

为了鉴定镀层与钢铁基体结合强度，我们采用了下述三种方法来检查：定量测定镀层结合强度；机械弯曲法；按产品质量标准检查。

1. 定量测定镀层结合强度：测定方法如图2所示。在进行定量测定时，试样经过如下三种情况的前处理：

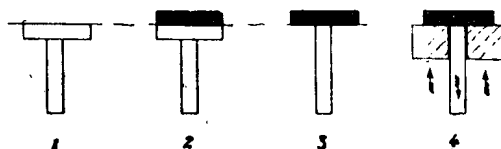


图2 测定镀层结合强度示意图

①第一种情况为试样采取电解除油，并经过如下前处理和电沉积：电解除油→冷水洗→酸洗（1:1HCl）→冷水洗→浸蚀（100克/升 H_2SO_4 +0.15克/升丙烯基硫脲）→浸铜→冷水洗→无氰镀铜（至2.5毫米）。经测定，镀层结合强度值为2180~3470公斤/厘米²。

②第二种情况为不经含有丙烯基硫脲溶液“浸铜”处理，镀层的结合力极为低劣，其值为0~93公斤/厘米²。多数试样在机械加工过程中镀层就脱落。

③第三种情况为试样采取化学除油，其它前处理均与第一种情况相同。经测定，镀层的结合强度值为434~723公斤/厘米²。

第三届国际金属腐蚀会议（1968年）宣读过氰化镀铜在钢铁试样经过如下三种不同情况的前处理过程后，氰化镀铜层与钢铁基体的结合强度如下：

①第一种情况为采取电解除油，而后经过如下过程：酸洗（15% HCl）→酸洗（5% H_2SO_4 ）→水洗→活化（3% KCN）→氰化镀铜（至80微米）→酸性硫酸铜加厚至3毫米。经测定，镀层的结合强度值为903~1193公斤/厘米²。

②第二种情况为采取通用的化学方法除油之后，再经过电解除油。其它前处理过程和电沉积均与第一种情况相同。经测定，镀层的结合强度值为2085~2670公斤/厘米²。

③第三种情况为采取一种特殊的电解除油溶液：120克/升葡萄糖酸钠+120克/升氢氧化钠；95±5℃，电流密度10安培/分米²，阴极与阳极极化时间20:10秒，12分钟（保持在阴极过程取出）。其它过程与第一种情况相同。经测定，镀层的结合强度值为2710~3175公斤/厘米²。

上述情况表明，我们所推荐的工艺（即上述无氰镀铜情况的第一种），镀层与钢铁件的结合强度值达到上述引用文献报导的氰化镀铜第二种和第三种情况的结合强度值。

应该指出的，与文献中不同的地方是，我们是在焦磷酸盐电解液中镀取所需相当厚度的铜层，而文献中是在氰化物电解液中镀取80微米后，再在通常的硫酸铜电解液中加厚至3~5毫米。这种加厚层的应力符号是否对镀层结合力有影响，尚有待以后进行研究。

2. 机械弯曲法：这是工厂常用方法。是将有镀层的钢板弯曲至90°或180°一次或多次，观察镀层是否有脱落等不良现象产生。我们用第一种前处理过程

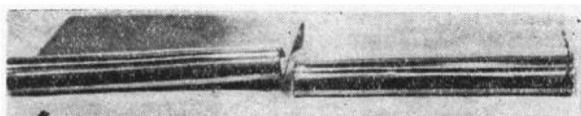


图3 铜镀层结合力检查（钢板厚2毫米，镀层厚35~40微米）

和电沉积，经机械弯曲法检查（图3），镀层具有良好的结合力。

3. 产品检查方法：某产品检查结合力的方法，是将有镀层的工件置于烘箱中，经200℃、2小时后，检查镀层是否有起鼓、脱落、裂纹等不良现象产生。经以相当数量的管状产品，采用第一种前处理过程和无氰镀铜。按上述方法检查，完全达到产品质量标准。为了更严格的检查，将进行过上述试验的弯管，用机械方法将其压扁（图4）也未发现任何部位有不良现象产生。

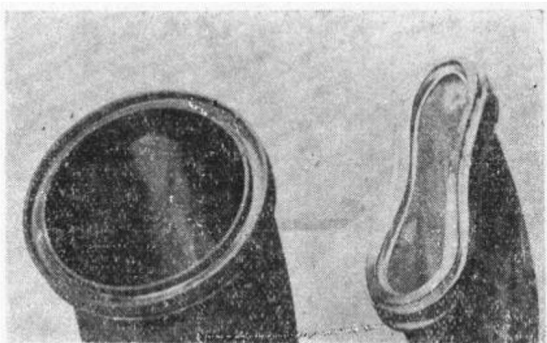


图4 结合强度试验

A——原始工件（经200℃、2小时烘烤）
B——经200℃、2小时烘烤后，用机械方法将其压扁

用无氰镀铜层防止热处理渗碳和氧化：
为了提高机器零件面层的耐磨性能、耐疲劳

强度以及极限强度，往往采用渗碳和氰化的化学热处理方法来达到此目的。不应渗碳和氰化的部位，往往采用镀铜层来防止。目前各个工厂仍采用氰化物电解液镀铜层来防止渗碳和氰化。为此，我们对所推荐的无氰镀铜工艺所得的铜层能否经受此种考验，进行了试验。

防止渗碳 用20号圆钢车成的圆棒为试样。其直径为15毫米、长150毫米。采用前面试验的方法进行无氰镀铜工艺镀铜。镀铜部位的面积为试样的一半（其余部位用聚氯乙烯薄膜绝缘）。采用气体高温渗碳。试样悬挂于渗碳炉中，一组共20件（铜层厚度约20~40微米）。

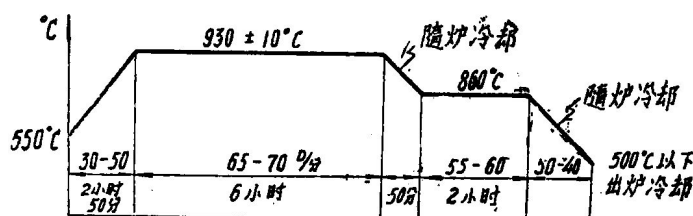


图5 气体渗碳工艺曲线图（材料：20号钢；渗碳剂：60%煤油+40%工业酒精）

试样经过图5所示的渗碳工艺之后，所有20件试样镀铜部位的铜层完整无缺，没有任何起鼓、脱落等不良现象。这充分证明，镀层与钢铁基体有着极其良好的结合力。具有不同厚度的铜层试棒经金相检查，镀铜部位已完全防止渗碳（图7），未镀铜部位均已渗碳（图8）。

试验结果表明，不需预镀的无氰镀铜工艺所得镀层，完全可以作为防止渗碳的用途。

防止氰化 第二汽车制造厂标准件厂已采

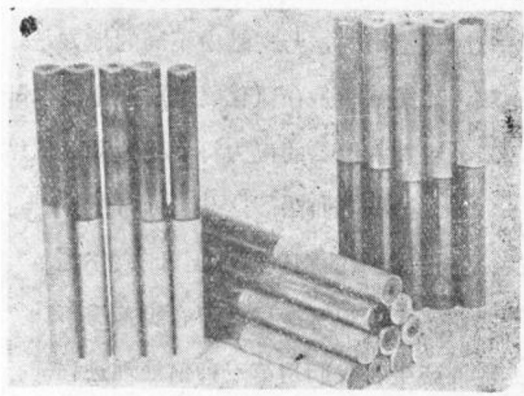


图6 渗碳后试样情况

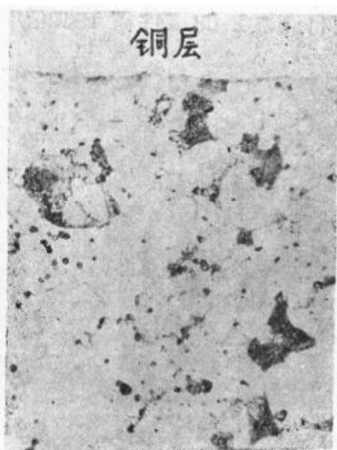


图7 无氰镀铜层防止渗碳情况(×450)，铜层厚度20微米

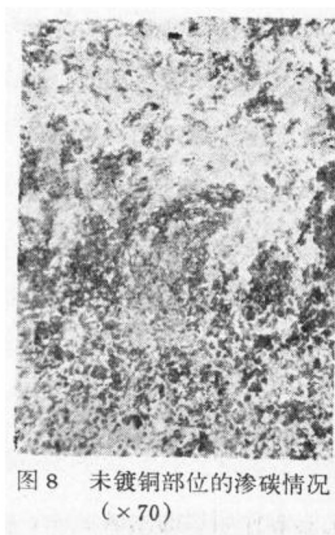


图8 未镀铜部位的渗碳情况(×70)

用推荐的无氰镀铜新工艺。其中的一个零件为调整螺栓，用镀铜层来防止氰化。生产实践证明，在850℃、持续氰化80分钟后，镀层完整无缺，没有脱落、起鼓等任何不良现象。

(四) 新工艺的生产简况

我们所推荐的这种新工艺已获得生产实际的应用。几个工厂的生产概况简述如下：

1. 武汉锅炉厂已有2300立升的无氰镀铜槽液投入了生产，正常生产出一万余工件。生产实践证明，镀层质量良好，推荐的工艺易于掌握。

2. 第二汽车制造厂标准件厂已有600立升的无氰镀铜槽液投入了生产，镀了调整螺栓和门锁弹簧各二千多件，镀层质量良好。

3. 第二汽车制造厂化油器厂进行了生产性试验，产品经弯曲方法和镀铜钢板冲压拉伸试验，证明镀层质量有良好的结合力。

(五) 本 工 艺 的 特 点

从整个工艺过程看，比日本化学产业株式会社的焦磷酸盐镀铜要简化得多（该公司无氰镀铜须经13道工序）。整个电镀工序不多于习用的氰化镀铜工序。经以相当数量的弯管无氰镀铜，显示出如下特点：

1. 沉积速率与氰化物镀铜相同。

2. 抛光性能比氰化镀铜层好得多，可以减轻抛光工人的繁重抛光量。

3. 生产成本低。由于这种弯管氰化镀铜时采用不溶性阳极，镀出的铜是来自价格高昂的氰化亚铜；同时，由于氰化物不稳定，须定期补充氰化钠，到一定时间以后，补给的氰化钠就达到原配制槽液的用量和超过原配制用量。而无氰镀铜维持费用与氰化物相比，非常低廉。此外，氰化镀铜存在公害问题，废水处理耗费高昂。无氰镀铜的化学药品可以完全立足于国内。

应该指出，钢铁件要获得结合度良好的镀层，除“浸铜”外，还必须经过电解除油。根据结合强度的定量测定和我们在建新机器厂的生产试验都说明了这一点。

不需预镀的焦磷酸盐镀铜新工艺

武汉锅炉厂 武汉材料保护研究所

目前无氰镀铜生产以焦磷酸盐电解液最为普遍。它具有分散能力好、镀层光滑、细致、槽液稳定、电流效率高和允许电流密度较大等特点。用它取代氰化物镀铜是最有前途的。但是，它同其它无氰镀铜液一样，存在着与钢铁件结合强度很差的问题。因此，目前许多工厂都是采用预镀镍或者在氰化物电解液中预镀铜的方法解决这一问题。但预镀方法会使工艺过程复杂化。预镀镍与代镍任务相矛盾，而预镀铜则仍须保留氰化物槽液。为解决无氰镀铜的结合力问题，在资料中集中的建议是在高比值 $P_2O_7^{4-}/Cu$ 、铜含量低的焦磷酸盐的电解溶液中闪镀。这样不仅会使工艺过程复杂，而且对较复杂零件有局部“烧焦”的危险。另外，这种方法并不可靠，经验证，未能获得令人满意的结果。

为解决无氰镀铜层与钢铁零件的结合强度差的问题，我们两个单位进行协作，对一批相当数量的产品，决定采用不需预镀的焦磷酸盐镀铜新工艺。

(一) 焦磷酸盐镀铜各种工艺因素的影响

这种电解液类似氰化物电解液，具有高的阴极极化性能。铜的沉积是以 $Cu(P_2O_7)^{6-}$ 的形式在阴极上还原。槽液以 $(P_2O_7)/(Cu)$ 比（即所谓P比）来控制。

1. 焦磷酸钾 过量是十分必要的，这不仅是络合铜所必需，而且可以促进阳极溶解和提高导电率。其含量和铜盐相对应。当铜为25~35克/升，P比在6.4~7时，足以形成络合物及保持必要过量，同时可以使溶液稳定。若P比过低，阳极溶解不满意，为焦磷酸铜白色膜层覆盖，导致溶液中平衡破坏，并伴随pH连续下降。而较高比值则不会造成pH降低，阳极溶解和镀层外观均得到改善。

焦磷酸盐电解液很稳定，但也有很少量水解生成正磷酸盐。其水解速度与温度和pH值有关。pH=7.0时水解进行得较快，但在所推荐的电镀工艺范围，水解可忽略不计。而且正磷酸盐允许含量较大，电解液中有缓冲剂存在和定期调整pH值，槽液是很稳定的。

2. 柠檬酸铵 具有良好的缓冲作用, 可以使沉积层结构致密和光亮。加入 20 克/升可起到良好的缓冲作用。它对阳极溶解起有益作用, 使阳极极化减低。在搅拌情况下具有更好的效果。

焦磷酸盐电解液也可以添加其他物质来改善镀层性能, 最常见的是硝酸钾、硝酸铵和草酸钾。硝酸铵对阴极过程影响比硝酸钾显著, 它不仅可减少阳极极化使阳极正常溶解, 而且据资料介绍, 它对提高阴极电流密度和阻止氢的析出从而减少镀层麻点有良好作用。当溶液中有硝酸钾时, 阴极附近生成氢氧化钾, 从而使阴极附近层的pH值升高。加入硝酸钾会急剧地降低阴极电流效率, 尤其当电流密度较高时更是如此。这对电镀过程是极为不利的。

3. 阳极 在电镀过程中, 阳极是否正常溶解, 对镀层质量和槽液稳定有着重大影响。如前所述, 焦磷酸盐电解液的阳极电流效率和阴极电流效率均接近于理论值 (100%), 槽液稳定, 维护简便, 这都是它的优点。如能使用轧制的脱氧电解铜板最为理想。通常的电解铜板由于表面有许多瘤子, 在电解初期溶解时, 有大颗粒落入槽中, 往往使镀层粗糙。

阳极在弱碱性溶液中不通电时几乎不溶解, 因此不工作时留在镀槽中无明显影响。也不需要阳极布袋。这是因为它妨碍镀液在阳极周围流动, 在阳极上形成不溶性的 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。阳极电流密度小, 会形成厚而无附着力的薄膜 (铜粉), 因而引起镀层表面粗糙。在电镀槽中, 常以阳极数量多寡控制, 考虑到阳极背面较小的电流密度, 因此单个阳极宽度不宜过大。

4. 搅拌 这是焦磷酸盐电解液获得良好镀层的重要条件。搅拌可以使阴极附近溶液不断更新, 使放电的金属离子不致贫乏, 并使离子扩散速度增加, 而相应地提高电流密度。如果不搅拌, 采用大的阴极电流密度时, 阳极溶解加快, 造成 Cu^{++} 过剩, 使得阳极附近 Cu^{++} 来不及和 $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ 充分络合, 而生成白色的焦磷酸铜沉淀。阳极钝化, 对阴极也有影响, 零件表面会有白色粉末生成。采用搅拌以后, 金属含量、pH值、溶液P比值及温度改变对电流效率的影响就很小了。采用压缩空气搅拌最为方便, 效果亦好, 但要保证压缩空气不含油污。pH控制在8.6~9最好。当pH>9时, 镀层发暗, 阳极开始钝化, 而且过高的pH还会使溶液发生浑浊; pH值太低, 阳极形成黑色薄膜而进入槽液则影响镀层质量, 并影响电流效率, 促使焦磷酸钾水解。在镀覆过程中, pH值有下降趋势。但总的说, pH值还是稳定的, 是容易维护的。其酸度可定期用氢氧化钾稀溶液来调整, 以精密pH试纸来测量。

(二) 前处理的几点说明

1. 因焦磷酸盐镀铜液系弱碱溶液, 无去油能力, 因此和一般无氰电镀一样, 油脂必须

去除干净。

由于我厂实际条件的限制，没有采用阴极电解除油，而是用阳极电解除油。因此除注意保持碱槽清洁外，为防止45#钢碳的析出，阳极电解时间不宜过长，电流也不应太大，一般宜采用较高温度下，先经过化学除油，然后短时间电解（5~8分钟）的方法，至零件表面呈焦黄色为好。

2. 在进入弱浸蚀槽以前，零件表面不允许有置换铜出现。因为这种置换铜层是疏松而与基体金属结合不良。多次实验证明，它会严重影响产品质量，致使镀层呈现灰白颜色，甚至局部出现起皮、鼓泡。置换铜多半是在盐酸浸蚀时形成的，为此，我们采取下列措施：挂具用铁制并镀镍，镀铜后，挂具上铜层用废铬酐退除或覆上薄薄一层化学镍。除此之外，酸蚀用的盐酸，其中含铜量不允许太多，浸蚀时间不应过长，酸液太脏则必须更换。

如果零件出现轻微置换铜，应在除油槽中电解退去，严重的则浸铬酐除去，再重新电解除油下槽。

3. 浸铜溶液的维护操作对镀铜的成败十分关键。虽然实验表明，丙烯基硫脲含量范围比较宽，溶液容易维护，但由于它可自行水解（高温时更甚），为此，不仅在配制槽液时不允许在较高温度下加入丙烯基硫脲，而且每次零件在下槽前应仔细检查铜层情况，待呈现薄薄的一层铜即可。如果颜色发红，则必须补加0.1克/升丙烯基硫脲调整。

虽然硫酸铜消耗较慢，但在大生产中亦应作定期分析调整。

（三）溶 液 配 制

1. 焦磷酸铜：以焦磷酸钾（或焦磷酸钠）和硫酸铜反应生成。配制含铜量为25克/升焦磷酸盐镀液，需100克结晶硫酸铜和70克焦磷酸钾。因此，分别将计算好的结晶硫酸铜和焦磷酸钾溶解（在溶解焦磷酸钾时，为防止水解，加温不宜过高），当温度为40℃左右时，在不断搅拌的情况下，慢慢加入硫酸铜溶液形成白色沉淀，溶液变天蓝色。

由于硫酸根是有害杂质，必须用水洗涤干净。洗涤沉淀时应充分搅拌，澄清后，倾去清液反复多次，并用氯化钡溶液检验清洗液直至无白色沉淀为止。

2. 组成溶液：沉淀以过量焦磷酸钾溶解，溶液中铜离子以 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 形式存在。操作时，将300克/升焦磷酸钾单独溶解，在不断搅拌下加入焦磷酸铜中，此时沉淀逐渐溶解，最后溶液变深蓝色。

3. 以20克/升化学纯柠檬酸铵溶解后加入上述溶液中。

4. 将溶液仔细过滤入槽，调整至所需体积，以氢氧化钾调节pH值至8.8即可镀覆。

(四) 常見缺陷及消除办法

常见缺陷和消除办法如表 1。

表 1

常 見 缺 陷	可 能 原 因	消 除 办 法
1. 铜层局部发红	电解液过浓；或pH值低	稀释电解液；加入焦磷酸鉀调整至正常 P 比值
2. 镀层发暗和容易氧化	溫度低于30°C	升溫至45°C左右
3. 镀层粗糙	溶液太脏；Cu ⁺⁺ 过浓；电流 密度太高；攪拌不良	过滤槽液；稀释并调整溶液；降低电流密度至正常工艺范围；加强攪拌
4. 阳极有白色沉积物；阴极表面出现白粉	电流密度过大，阳极溶解快，造成Cu ⁺⁺ 过剩而生成白色焦磷酸铜	降低电流密度；加强攪拌；调整阴阳极面积比
5. 阳极有铜粉并造成镀层粗糙	柠檬酸铵少；或阳极电流 密度 太大；或阳极距离槽壁太近	添加柠檬酸铵；加强攪拌；减小阳极宽度并放大与槽壁距离
6. 镀层沉积和速度慢，内外壁差别太大	电流密度太小；零件相互遮盖	调整电流；均匀布置阴极挂具
7. 镀层灰白色、起皮	前处理不好，零件有油脂；零件表面弱浸蚀前有置换铜；镀槽有有机物	防止酸洗过程中接触铜产生；双氧水、活性炭处理槽液

(五) 无 氰 鍍 銅 工 艺

1. 化学除油之后电解液除油（与一般电镀工艺相同）；
2. 热水洗；
3. 冷水洗；
4. 酸洗（1:1盐酸）；
5. 弱浸蚀：

硫酸	100克/升
丙烯酸硫脲	0.15克/升
室溫浸蚀	1 分钟

6. 浸渍:

硫酸铜	50克/升
硫酸	100克/升
丙烯基硫脲	0.15~0.20克/升
室温浸渍	30~60秒

7. 冷水洗;

8. 镀铜:

铜	25克/升
焦磷酸钾(总量)	370~380克/升
柠檬酸铵	20克/升
pH	8.6~8.8
温度	45~50℃
阴极电流密度	1~1.5安培/分米 ²
用压缩空气搅拌(滤清油脂)	
沉积速度	12微米/小时

9. 冷水洗;

10. 热水洗;

11. 干燥。

(六) 无氰镀铜的可靠性

为了鉴定这种镀铜工艺的可靠性,投产前进行了生产试验和一段时间的生产实践,证明此工艺是切实可行的,可以获得结合力良好的铜镀层。

我们任意抽查了二百多个生产零件进行如下检查:

1. 镀层与钢铁零件的结合强度:镀铜后的钢圈,经200℃保温2小时后,未发现任何一件有起鼓、脱落等不良现象;然后将其压扁直至基体开裂,铜镀层与钢铁仍然结合良好(见图)。

表2所示,为在不同情况下,镀层与钢铁零件结合力的情况。

2. 镀层孔隙率与耐蚀性:

检查孔隙率的方法是: