

快速退除铜／镍／铬等
金属镀层新工艺的研究报告

北京市电镀总厂

一九八三年四月二十三日

快速退除铜/镍/铬等金属镀层新工艺的研究报告

一、序言

近年来,随着我国镍资源的不断开发,装饰性电镀铜/镍/铬,多层镍/铬等镀层体系有了很大的发展。但是,对于这些镀层体系的不良镀层进行快速、安全、经济的退除则是摆在我们面前的一个难题。目前,我国退除铁基体上的上述不良镀层的常用方法是使用浓硝酸+氯化物和氰化物+防染盐的化学退除法,以及电解法(多数是硝酸盐体系)。用浓硝酸退镀虽然速度快,但会产生大量有毒的 NO_x 气体,溶液的寿命短,并容易造成铁基体过腐蚀等毛病。氰化物+防染盐的溶液毒性大,寿命短,退镀时间长。以往使用的电解法,虽然对基体腐蚀小,但溶液寿命短,成本高。上述方法的废物处理负担也都比较大。另外,也有的单位采用退除铬层后磨光的方法磨掉铜/镍、多层镍等镀层,这不仅增加了成本,耗费了大量的人力和物力,而且这种方法不能用于形状复杂的另件。

目前,对于电镀铜/镍/铬等镀层的挂具细勾(或挂钩)上的镀层退除,也是一个很难解决的问题,挂具需要经常维修和更换,造成很大的浪费。因此,人们正在试图改进退除上述不良镀层及挂具上镀层的技术。

我厂对于退除铜/镍/铬等金属镀层进行了试验研究工作。提出了一种可以从低碳钢基体上退除铜/镍/铬等不良金属镀层的电解退镀新工艺。该工艺具有下列特点:

(1)、退镀选择性好,对低碳钢基体不产生过腐蚀,安全可靠,退镀后的基体表面光洁度基本不变。

(2)、退镀速度快,效率高,单件退镀速度比化学法(氰化钠+防染盐溶液)快5—10倍,采用高电流密度时,退镀速度更快,因此

该工艺也非常适合退除挂具上的镀层。

(3)、溶液的稳定性高，容易维护和使用，溶液不需要废弃更新。

(4)、溶液的化学药品费用低，与化学法（氰化物+防染盐溶液）相比，可降低 60 %。

(5)、不用处理和排放用过的废溶液，对环境污染小。因而大大简化了三废治理。

二、基本原理：

在电镀生产过程中，产生的一些不良镀层，有时需要被全部去除，然后再进行电镀。退镀过程是选择性地强化金属溶解的过程。

用化学法退镀时溶液中必须含有氧化剂。氧化剂的氧化性越强，退镀速度也越快。在溶液中加入被退镀的金属离子的络合剂和螯合剂，有助于提高金属的溶解速度。提高温度也能够促进金属的溶解。

由于化学退镀的动力学因素限制了退镀的速度，所以不少人试图用电解的方法来强化退除金属镀层。使用阳极电解退镀的方法，可以显著地强化金属的溶解。

使用普通的电解退镀溶液退除铜/镍/铬、多层镍/铬等镀层时，随着溶液中金属离子的不断积累，溶液的溶解性能下降，退镀速度也很快变慢，所以溶液寿命短。在电解退镀的溶液中加入可选择性退镀的活化剂，能使金属以比较稳定的速度溶解，提高溶液的性能，延长溶液的使用寿命。并可以使用较高的阳极电流密度来加快金属的溶解。为了防止或减少基体金属的溶解，可在溶液中加入抑制剂。使用较高的阳极电流密度时，阳极上析出的大量氧气也会促进铁基体钝化，抑制铁的溶解。

三、溶液成份和操作条件的影响及控制

(一)、溶液配方及操作条件

硝酸铵或硝酸钠	(工业)	100—200g/L
三乙醇胺	(工业)	25—150mg/L
冰醋酸	(工业)	20—30mg/L
醋酸钠	(工业)	40—60g/L
“825”添加剂		3—8 mg/L
PH 值(用20%硝酸调节)		5.5—7
温度		室温—65℃
阴极电流密度		5—150 A/cm ²
电压		4—20V
阴极		不锈钢板
阴极:阳极		2—6:1

(二)、溶液中各种成份的影响及控制

1. 硝酸盐:

硝酸盐是铜、镍、铬等金属的氧化剂,可以使用硝酸铵或硝酸钠。图1中描述了不同含量的硝酸盐对退除铜、镍、铬镀层的影响情况。由图中可见,增加硝酸盐的含量,铜、镍、铬的退镀速度都稍有提高。含量低时,退镀速度减慢,溶液的导电性差,电压升高,电能消耗大,溶液的温度迅速升高,硝酸盐的含量一般可控制在100—200克/升范围内。

图1,硝酸盐含量对退镀速度的影响。

试验条件:

三乙醇胺 125mg/L

冰醋酸 25mg/L

醋酸钠 50g/l

“825” 添加剂 6ml/l

PH 6.0 45℃

$D_A = 20 \text{ A/dm}^2$

2. 三乙醇胺：

三乙醇胺是金属离子的络合剂，它能与溶液中被退镀下来的金属离子形成络合物，促进金属的溶解。图2中描述了不同含量的三乙醇胺对退除铜、镍、铬镀层速度的影响情况。

由图中可见，使用较高浓度的三乙醇胺，退镀速度稍有增加，而且溶液的稳定性高，维护方便。但溶液的费用高，并增加了三废治理的负担，所以三乙醇胺的浓度不宜太高。浓度太低时，退镀速度慢，溶液的稳定性也差，需要经常补充，一般三乙醇胺的含量可以控制在25~

图2，三乙醇胺含量对

退镀速度的影响。

试验条件

NaNO_3 125g/l

冰醋酸 25ml/l

醋酸钠 50g/l

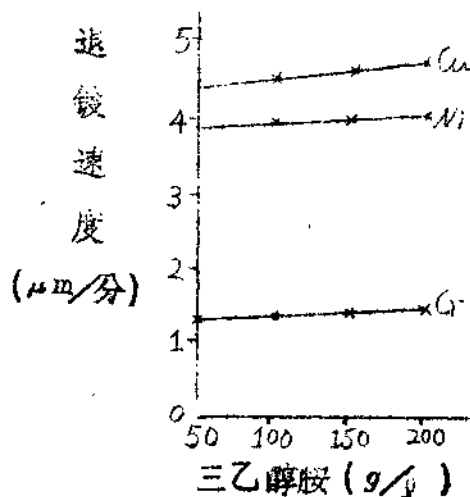
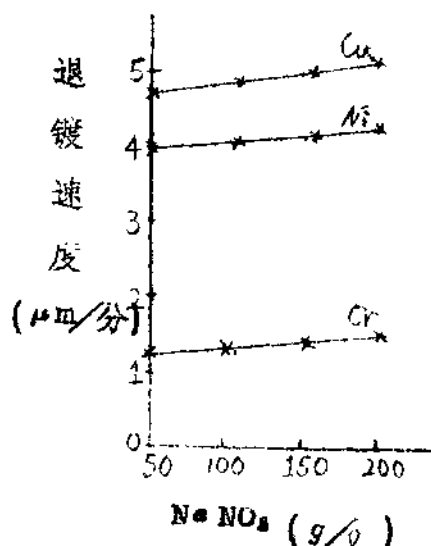
“825” 添加剂 6ml/l

PH 6.0 45℃

$D_A = 20 \text{ A/dm}^2$

3. “825” 添加剂

退镀溶液中含有适量的“825”添加剂，可使溶液比较稳定、高



速、高效地退除不良镀层、并使溶液能够长期使用。

当溶液中不含有“825”添加剂时，退镀速度很慢。例如；在电流密度 $30A/dm^2$ 条件下退除 $20-25\mu m$ 厚的 $Cu/Ni/Cr$ 镀层，需要一个多小时方能退净，而且溶液的寿命很短，在上述溶液中加入 $6m\%$ “825”添加剂，在同样的操作条件下退镀，七分钟左右便可退净。

“825”添加剂的含量一般控制在 $3-8m\%$ 范围内。含量低时，退镀速度缓慢，其含量低于 $3m\%$ 时，退镀速度明显减慢。使用较高含量的“825”添加剂，退镀速度并没有明显的提高，而且会增加“825”添加剂的带出损失及氧化分解消耗，所以其含量不宜太高。

醋酸盐/冰醋酸：

醋酸盐和冰醋酸是退镀溶液中的缓冲剂。在退镀过程中，阳极上析出大量的 H_2 ，从而使溶液中的 PH 值很快上升。利用醋酸盐和醋酸的同离子效应，可以缓冲 PH 值的变化。溶液中醋酸 (CH_3COOH) 的含量为 $20-30g\%$ ，醋酸钠 ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 的含量为 $40-60g\%$ 时便可以获得良好的缓冲作用。

(三)操作条件的影响及控制

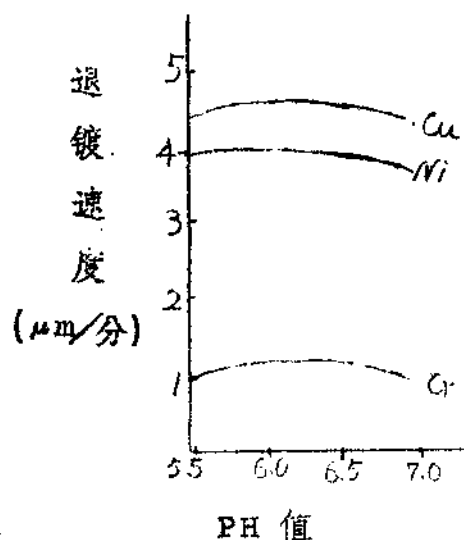
1. PH 值：

溶液的 PH 值对于退镀效果具有重要的影响。溶液的 PH 值一般控制在 $5.5-7.0$ 范围内。 PH 值对退镀速度的影响情况如图 3 所示。

图 3、PH 值对退镀速度的影响

试验条件：

NaNO ₃	125g/l
三乙醇胺	125ml/l
冰醋酸	25ml/l
醋酸钠	50g/l
“825”添加剂	6ml/l
温度	45℃
D _A	20A/dm ²



在退镀过程中，溶液的 PH 值缓慢上升，可用 20~30 % HNO₃ 降低溶液的 PH 值。欲提高溶液的 PH 值可用 NaOH 溶液或氨水。

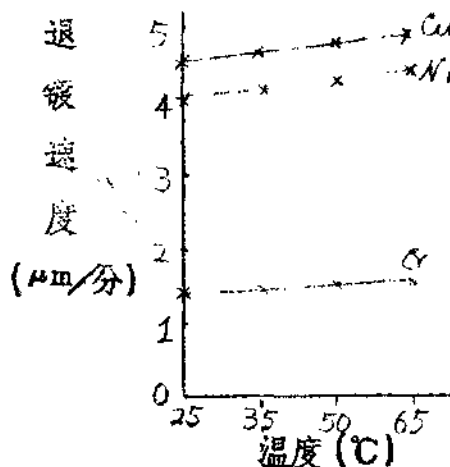
2. 温度

温度对退镀速度的影响如图 4 所示。溶液的温度一般控制在室温至 60℃ 范围内。温度低时，退镀速度缓慢，电压高，电能消耗大。升高温度可以提高金属层的退镀速度。但是，溶液的温度也不宜太高，温度高时，“825”添加剂的分解速度快，液面上会形成大量的泡沫。

图 4、温度对退镀速度的影响

试验条件：

NaNO ₃	125g/l
三乙醇胺	125ml/l
冰醋酸	25ml/l
醋酸钠	50g/l
“825”添加剂	6ml/l
PH 值	6.0
D _A	20A/dm ²



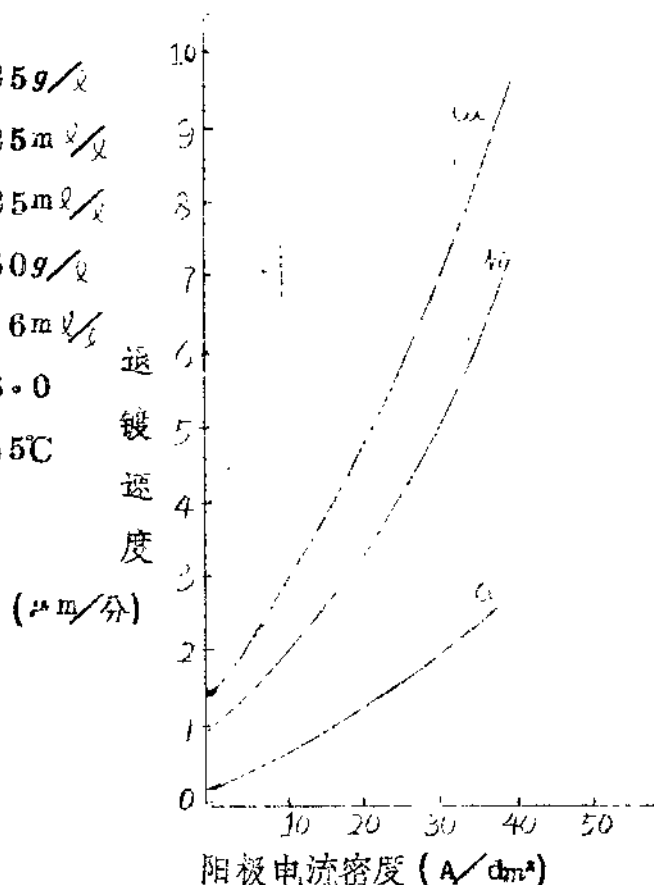
3. 阳极电流密度 (D_A)

阳极电流密度的大小, 直接影响金属的退镀速度。如图 5 所示, 退镀速度随着提高 D_A 而显著地增加。阳极电流密度一般可控制在 $5 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ 范围内。高电流密度范围适合于退除挂具上的镀层。

图 5、阳极电流密度对退镀速度的影响

试验条件:

NaNO_3	125g/l
三乙醇胺	125ml/l
冰醋酸	25ml/l
醋酸钠	50g/l
“825”添加剂	6ml/l
PH 值	6.0
T	45°C



使用高电流密度可以大大加快退镀速度, 但这会使金属导体和溶液产生大量的焦耳热, 使溶液温度很快上升。 D_A 太高时, 挂具本身的温度迅速上升, 以致于使挂具上绝缘漆软化, 脱落、甚至烧焦。当用导电性差的金属材料做挂具时, 更应避免使用高 D_A 。使用 D_A 的大小还受单位体积溶液内允许通过的电流量大小的限制。单位体积的溶

液中通过的电流量决定了溶液的温升速度。连续退镀时，以每升溶液通过0.5~1 A为宜，否则退镀槽中应安装降温装置。

四、溶液的配制和试验方法

(一)溶液的配制

称取已知量工业级硝酸盐溶于温水中，再顺序加入已知量的工业级三乙醇胺、冰醋酸、醋酸钠和“825”添加剂，用20~30% HNO₃调节溶液的PH值至6.0左右，即可退镀。

(二)试验方法

本试验是在2升溶液中进行的，阴阳极距离为70mm，阴极为不锈钢板。测定单一金属的退镀速度，采用精密天平称重，求出退镀的平均速度。所用钢试板(1dm²)分别镀铜30μm，镍30μm，铬4μm。电源为单相半波硅整流器，电压：0~20V，电流：0~50A。测定光洁度采用的是日产的奥林派斯TO式M-1型显微干涉仪。用铜库仑计法测定电流效率，阴极面积为6.7cm²，阳极面积为50 cm²。

五、溶液的基本特性

将本工艺的几个基本特性介绍如下：

1. 退镀速度快、效率高：

本工艺可以将铜/镍/铬等金属镀层一次性高效、快速地退除干净。表一中列出了退除铜、镍、铬镀层的电流效率。

表一、铜、镍、铬镀层的退镀效率*

镀层类型	电流效率(%)
Cu	99.46
Ni	89.73
Cr	50.45

* 溶液配方及操作条件：

Na NO ₃	125 g/l
三乙醇胺	125 ml/l
冰醋酸	25 ml/l
醋酸钠	50 g/l
“825” 添加剂	6 ml/l
PH 值	6.0
T	45°C
D _A	30 A/dm ²

由于本工艺可以在高电流密度条件下，高效率退镀，因而可以获得很高的退镀速度。表2中给出了几种金属镀层在阳极电流密度为30 A/dm² 条件下的退镀速度，在更高的电流密度条件下，可以获得更快的退镀速度。

表2 几种金属镀层的退镀速度*

镀层种类	退镀速度 (μm/分)
Cu	5
Ni	4.3
Cr	1.5
化学镍	2.0
Cu—Sn (10%) 合金	5.25

* 溶液配方及操作条件：

Na NO ₃	125 g/l
三乙醇胺	125 ml/l
冰醋酸	25 ml/l
醋酸钠	50 g/l

“825” 添加剂

PH 值

6.0

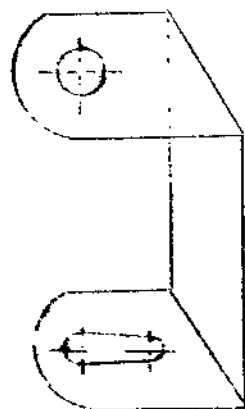
T

45℃

D_A

20A/dm²

试验表明, 在 NaNO₃ 125g/l, 三乙醇胺 125ml/l, 冰醋酸 25ml/l, 醋酸钠 50g/l, “825” 添加剂 6ml/l, PH 值 6.0, 温度 45℃ 条件下退除如图 6 另件上的镀层, D_A 为 20A/dm² 时, 9 分钟全部退净; D_A 为 30A/dm² 时, 7 分钟全部退净; D_A 为 50A/dm² 时, 3.5 分钟全部退净; D_A 为 80A/dm² 时, 1.5 分钟全部退净。在 D_A 为 152A/dm² 的条件下, 一分钟可退除 37.6μm 厚的铜层。
(用 φ6 铜桩试验)。



镀层: 铜/半光亮镍/
光亮镍/铬
总厚度: 20~25μm
面积: 0.34dm²

图 6 灯卡

在这样高的电流密度条件下, 高速退除挂具钢钩 (或挂钩) 上的镀层是非常适宜的。

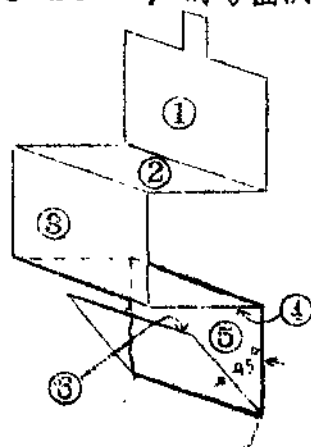
本工艺使用了“825”添加剂, 使得溶液也具有良好的均退能力。用带铜/半光亮镍/光亮镍/铬镀层 (总厚 20~25μm) 的弯曲阴极进行退镀试验, 弯曲阴极的形状如图 7 所示。

图 7 弯曲阴极

镀层: 铜/半光亮镍/光亮镍/铬

总厚度: 20~25μm

面积: 1.10dm²

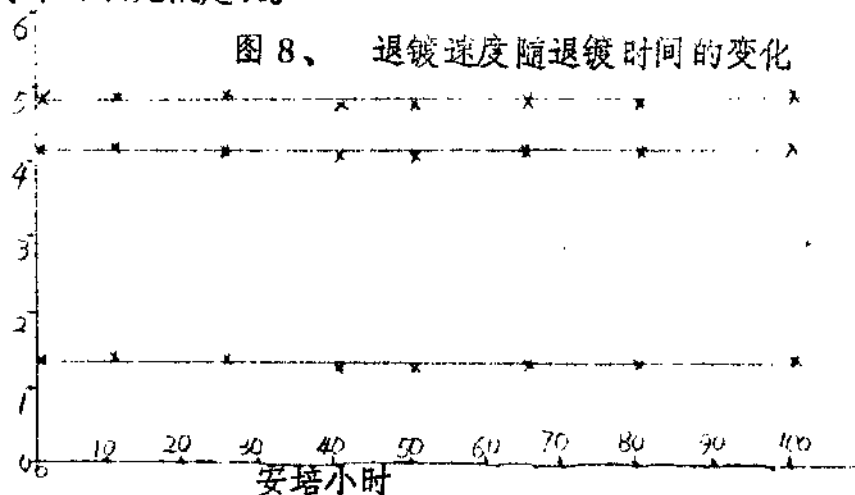


在 NaNO_3 125 g/l, 三乙醇胺 125 ml/l, 冰醋酸 25 ml/l, 醋酸钠 50 g/l, “825” 添加剂 6 ml/l, PH 值 6.0 温度 45 °C, 30 A/dm² 条件下退镀第一个弯曲阴极退镀 9 分钟, 仅 4 与 5 面的内拐角处有大约 0.4 cm² 的面积未掉, 其余部位全部退净; 第二个弯曲阴极退镀 10 分钟, 全部退除干净。可见溶液的均退能力是比较好的。

2. 溶液寿命长:

本工艺使用的溶液在适当维护和补充“825”添加剂的情况下, 能够以比较稳定的退镀速度长期使用。这种特性主要是由“825”添加剂决定的。试验表明, 在 1 升含 NaNO_3 125 g/l, 三乙醇胺 125 ml/l, 冰醋酸 25 ml/l, 醋酸钠 50 g/l, “825”添加剂 6 ml/l 的溶液中连续退除如图 6 另件上的不良镀层, 适当补充“825”添加剂, 退镀 40 安培小时后与最初的退镀速度基本相同, 都在 6~8 分钟内将镀层全部退净。适当补充“825”添加剂及其他成分, 退镀 100 安培小时以后, 退镀速度仍基本不变, 如图 8 所示。在一升的溶液中连续退除如图 6 另件上的镀层, 退镀面积达 70 dm² 时, 退镀效果仍然良好。我厂从去年八月份在电镀铜/镍/铬生产线配制了 700 升溶液, 用来退除不良镀层和挂具纲钩 (或挂钩) 上的镀层, 其退镀效果至今仍然良好。可见, 在适当补充活化剂和其他成份的条件下, 溶液的使用寿命可以无限延长。

图 8、退镀速度随退镀时间的变化



试验条件：

NaNO ₂	125g/l
三乙醇胺	125ml/l
冰醋酸	25ml/l
醋酸钠	50g/l
“825” 添加剂	6ml/l
PH 值	6.0
T	45℃
D _A	30A/dm ²

3. 不腐蚀基体

本工艺适合从低碳钢基体上退除铜、镍、铬、铜合金和化学镀镍层，以及一次性退除铜/镍/铬等金属镀层，而对基体不产生过腐蚀，安全、可靠。

表三中给出了将镀层退除以后，几种钢铁基体表面光洁度的测定结果。由表中可以看出，基体金属的光洁度基本上没有变化。退镀后，基体不必磨光或抛光，即可重新电镀。

表三、退镀对表面光洁度的影响*

基体金属种类	镀前光洁度	退后光洁度
A ₂	▽ ₆	▽ ₆
冷轧钢板	▽ ₆	▽ ₆
热轧钢板	▽ ₁₀	▽ ₁₀

* 试验条件：

NaNO ₂	125g/l
三乙醇胺	125ml/l
冰醋酸	25ml/l

“825”添加剂	$6\text{ m}\ell/\ell$
PH 值	6.0
T	45°C
D _A	$20\text{ A}/\text{dm}^2$
时间	9 分钟

试件镀层：铜／半光亮镍／光亮镍／铬

总厚度（20~25 μm ）

4. 维护溶液简单

该退镀溶液成份简单，所以溶液很容易维护。溶液中的硝酸盐、三乙醇胺、冰醋酸和醋酸钠都很稳定，退镀时的消耗量都很小，它们的含量允许范围也宽，因此溶液容易控制。一般可以根据电压的大小来控制它们的含量。电压通常在5~20V范围内，在汇流排和挂具导电良好，以及阴极上疏松的膜比较薄的情况下，电压偏高时，可适当补充硝酸盐，并可同时按照配方中的比例加入适当量的三乙醇胺、冰醋酸和醋酸钠。“825”添加剂的使用一般可以根据退镀速度的快慢适当补充。当发现退镀速度明显减慢（溶液的PH值和电压都合适），一般则认为“825”添加剂的含量太低，可向溶液中补充大约3~4 $\text{m}\ell/\ell$ 的“825”添加剂。也可根据溶液中通过的电流流量来适当添加。一般情况下，“825”添加剂的消耗量为200~250 $\text{m}\ell/1000$ 安培小时。

在退镀过程中，被退除的金属镀层以金属氢氧化物、盐、以及金属碎屑的形式沉积在槽底形成泥浆。可定期地将泥浆清除出去，每2~3个月可清除一次泥浆。适当补充和调整溶液后便可以重新使用。

5. 简化了三废治理

由于本工艺使用的退镀溶液寿命可无限延长，因而不产生废弃的

溶液，只需定期地处理槽底的泥浆，这就使得三废治理大大简化。用压炉等方法处理泥浆，炉液可以回收使用，这样只产生少量的炉渣废物，大大减少了废物量。

六、经济效益

本工艺使用的配方简单，化学药品均为工业级，来源容易，加之溶液可长期使用，所以成本很低。与氰化物+防染盐退镀液相比较，我厂在生产中用氰化物+防染盐溶液退除铜/半光亮镍/亮镍/铬（总厚度为 $20\sim 25\mu\text{m}$ ）镀层，其费用为 $0.07\sim 0.09\text{元}/\text{dm}^2$ 。而本工艺的化学药品费用约为 $0.03\sim 0.04\text{元}/\text{dm}^2$ ，可降低60%左右。

由于本工艺可以使用高电流密度退除挂具铜钩（或挂钩）上的镀层，这可以大大提高挂具的使用寿命和使用性能，节省大量的挂具维修费用和重新制做挂具的费用及人力；由于提高了使用性能，也提高了产品质量，避免了由于接点粗大而造成质量故障，从而可以减少返修损失。

鉴于上述，本工艺的经济效果是相当显著的。

七、操作注意事项

1. 退镀过程中，“825”添加剂不断分解，在液面上会形成许多泡沫，少量的泡沫有利于抑制液雾，但太多的时候则应用海板将泡沫撤去。

2. 不要在退镀过程中移动极棒或摘放挂具，避免在液面上泡沫多的情况下因明火而引起爆鸣。

3. 退镀后，另件表面上有一层棕色膜，可先在 $5\sim 10\%$ HCl或 H_2SO_4 溶液中浸 $3\sim 5$ 分钟，然后在 $2\sim 5\%$ NaOH水溶液中浸 $5\sim 10$ 秒钟即可除去。

4. “825”添加剂有腐蚀性，勿接触皮肤。

5. 每周刷洗1~2次阴极上的疏松盐膜(导电性差),防止电压升高。

八、“825”添加剂在其他溶液配方中的应用

本工艺使用的“825”添加剂,不仅在硝酸盐+三乙醇胺的电解退镀体系中具有十分显著的作用,将其加入到其他的电解退除Cu/Ni/Cr等镀层的溶液中也同样具有十分显著的作用。

例如,在下面的溶液配方中退镀:

NH_4NO_3	100 g/l
氨三乙碱	60 g/l
六次甲基四胺	20 g/l

在溶液的PH6.0,温度为45℃,阳极电流密度为30A/dm²的条件下退除如图6另件上的镀层,退第一件需要30分钟才基本退净,但钝钩附近的镀层未掉,有钩印;退第二件,45分钟时还有1/6面积的镀层未掉;退第三件,45分钟时只退掉2/5面积的镀层。

用这种方法退镀,中间必须倒钩,退镀速度也慢,而且退镀速度随着退镀过程而不断减慢,溶液寿命短。当在该溶液中加入6mg/l“825”添加剂后,在上述条件下,7分钟即可将图6另件上的镀层全部退除干净,也不用倒钩。其退镀情况与本工艺基本相同。

在硝酸盐溶液中加入“825”添加剂,也能取得良好的退镀效果。

例如在如下的溶液中退镀

NH_4NO_3	150 g/l
“825”添加剂	6 mg/l

在溶液的PH6.0 温度45℃, D_A 为20A/dm²的条件下退镀,测得Cu、Ni、Cr的退镀速度分别为:Cu4.81μm/分, Ni4.26μm/分, Cr1.3μm/分。使用这种配方的主要优点是成本低,而且溶液

中不含络合剂,有利于三废治理。

但其缺点是在1升溶液中连续退镀10安培小时后,其溶液变黑、变稠、不宜继续使用。

但在该溶液中加入25m³/t三乙醇胺以后,即可克服上述缺点。

鉴于上述,本工艺是一种有效的一次性从钢铁基体上退除Cu/Ni/Cr等金属镀层的新工艺,以在生产上推广使用。

北京市缝纫机电镀厂等单位已应用了该工艺。

徐金全 林雪娟 温利萍整理

参 考 资 料

1. 美国专利 4233124 1980. 11. 11,
2. 英国专利 1243937 1971. 8. 25,
3. 西德专利 DOS2363352 1973. 12. 20,
4. 铜镍铬镀层一次快速退除法 《腐蚀与防护》 1983. 3