

碱性无氰镀铜新工艺

摘要 介绍了一种新的碱性无氰镀铜工艺及其性能, 试验表明, 该新工艺有望取代常规氰化预镀铜, 有实际的应用价值。

关键词 无氰镀铜; 螯合剂; 预镀铜

1 前言

目前氰化镀铜工艺广泛地应用于钢铁基体、铝合金、锌合金压铸件和铜合金电镀 Cu/Ni/Cr 上的打底镀层。氰化镀铜溶液中由于 NaCN 对铜离子有很强的络合能力, 分散能力和覆盖能力较好, 镀层结晶细致, 镀液呈碱性, 有去油能力, 这样就能保证获得结合力良好的镀层。因此, 氰化镀铜具有无可比拟的优势, 被广泛地采用。但是氰化镀铜电流效率低, 含有大量 CN⁻根, 毒性大, 不利于环境保护。

几十年来电镀工作者一直致力于试验无氰镀铜以取代氰化镀铜, 先后曾经出现过焦磷酸体系镀铜、柠檬酸镀铜、氟硼酸镀铜、氨基磺酸镀铜、双络合剂镀铜等无氰镀铜工艺, 但由于存在不同程度的缺点, 难以大量推广使用。

近年来随着我国加入世贸组织, 加快改革开放步伐, 电镀行业中的某些落后工艺将被淘汰, 今年国务院出台的国家经贸委 32 号令: 含氰电镀将限于 2003 年淘汰。对电镀行业产生巨大的冲击, 这就要求我国表面处理技术工作者对无氰电镀工艺必需加快深入研究, 对电镀生产工艺进行革新, 采用清洁生产, 加强环境保护, 适应国内、国际市场的需求。

笔者分析了以前出现的几种无氰镀铜工艺存在的问题, 认为主要是如何保证镀层结合力和镀液稳定性的问题。针对这些问题进行试验研究, 提出一项新的无氰镀铜工艺, 以有机磷酸、有机胺、竣酸等为整合剂, 并添加少量光亮剂, 配成碱性无氰镀铜液, 可以获得符合预镀要求的铜镀层, 结合力良好, 结晶细致呈半光泽, 镀液稳定, 具有良好的分散能力和深镀能力, 电流效率优于氰化镀铜, 有望取代氰化镀铜。

2 镀液配方及工艺条件

挂镀	滚镀	
2002A/mL · L-1	500 (450~550)	375 (325~425)
2002B/mL · L-1	1	1
pH 值	9.5 (9.5~10)	9.5 (9.5~10)
T/°C	50 (40~60)	50 (40~60)
Dk (A · dm ⁻²)	1 (0.5~1.2)	0.6 (0.2~0.9)
SA:SK	2:1	2:1
阴极	轧制高纯铜板	轧制高纯铜板
搅拌	阴极移动	
过滤	连续过滤	连续过滤

3 镀液配制(挂镀, 以 100L 为例)

(1) 镀槽中加入 40L 去离子水, 加入 50L 2002A 溶液(内含铜 800g), 搅拌。

内容:

(2)用 10%KOH 溶液调 pH 值, 控制溶液 pH 值 9.5。

(3)加入 2002B 光亮剂 0.1L, 搅拌, 加去离子水达工作体积, 搅拌均匀。

(4)加热至工作温度, 试镀。

4 镀液的主要组成

(1)2002A 是开缸剂, 由铜盐、有机磷酸盐、有机胺、羧酸盐、 K_2CO_3 、KOH 等物质组成。

(2)2002B 是光亮剂, 由有机盐等物质组成, 用于晶粒细化, 并产生半光亮的外观。

5 镀液的控制与维护

(1)镀液中铜含量, 挂镀一般维持在 $6\sim 9\text{g/L}$, 滚镀维持在 $5\sim 7\text{g/L}$, 在生产过程中由于镀液的带出损耗和电极过程的损失, 可根据化学分析进行补充, 每缺少铜 1g/L , 可补充 2002A 125mL/L 。

(2)2002B 的消耗量约为 $100\sim 150\text{mL/kAh}$, 也可根据霍尔槽试验添加。

(3)镀液的 pH 值应控制在 $9.5\sim 10$, 不可低于 9, 以免影响镀层结合力, 升高 pH 值用碳酸钾, 降低 pH 值用醋酸。

(4)阳极材料采用轧制高纯铜板为好, 为防止阳极泥及铜粉污染镀液, 最好用尼龙套, 并连续过滤镀液。

(5)应严格防止 CN⁻和铁、铜、镍、铬等金属离子污染槽液, 导致镀层外观变差, 产生雾状, 结晶粗糙, 色泽暗红等缺陷。

6 镀液中铜的分析

(1)吸取镀液 5mL 置于 250mL 锥形瓶中, 加水 25mL, 摇匀。

(2)加过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 3g, 摇匀片刻, 加 1:1 氨水 10mL, 溶液为清澈深兰色, 加水 60mL, 摇匀。

(3)加 PAN 指示剂 $5\sim 6$ 滴, 溶液呈紫红色。

(4)用 0.05M EDTA 标准溶液滴定至由紫红色变黄绿色为终点。

计算: $\text{Cu/g} \cdot (\text{L}) = 0.635 \times V$

7 镀液及镀层性能测试

7.1 霍尔槽试验

黄铜片, $I=0.5\text{A}$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=10\text{min}$ 。

结果: 试片从高至低端全部呈半光亮状态。

7.2 覆盖能力试验

$\varnothing 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 黄铜管

$Dk=1\text{A/dm}^2$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=30\text{min}$ 。

结果: 黄铜管内孔全部有铜镀层 (100%)

7.3 阴极电流效率试验

铜库伦法 结果分别为 90%和 92%。

7.4 结合力试验

黄铜片, 镀铜厚度 $4.8\mu\text{m}$, $9.6\mu\text{m}$, 在烘箱中 250°C 保温 1h 后, 取出, 在空气中自然冷却, 镀层无鼓泡、脱落现象。

7.5 沉积速度试验

在温度 50℃ 下挂镀：

电流密度 1A/dm²，30min，厚度 6um；

电流密度 0.8A/dm²，30min，厚度 4.8um；

电流密度 0.6A/dm²，30min，厚度 3.6um；

8 结束语

(1) 本工艺镀液具有良好的分散能力和深镀能力，电流效率优于氰化镀铜。

(2) 本工艺获得的镀层呈半光亮、平整，结合力好，有望取代氰化镀铜，作为钢铁件、铜合金件、锌合金件亚铸件电镀酸铜/光亮镍/铬的底镀层。

(4) 笔者推出的碱性无氰镀铜新工艺，还有某些不完善之处，仅作为抛砖引玉，希望电镀界同行为早日实现我国电镀清洁生产而共同努力。