

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/38 (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810025888.9

[43] 公开日 2008 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 101302635A

[22] 申请日 2008.1.18

[21] 申请号 200810025888.9

[71] 申请人 梁国柱

地址 510890 广东省广州市花都区花东镇花
都大道大塘村马田山

共同申请人 梁 彪

[72] 发明人 梁国柱 梁 彪

[74] 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理有
限公司
代理人 张少君

权利要求书 5 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

钢铁件酸性预镀铜电镀添加剂及预镀工艺

[57] 摘要

一种镀铜工艺预镀添加剂，包括主光剂和助光剂两个部份，主光剂为：(1)非离子型表面活性剂、(2)含硫、氮有机化合物、(3)醇类化合物、(4)醛类化合物、(5)酮类化合物、(6)染料、(7)金属盐、(8)水；助光剂包括：(1)非离子型表面活性剂、(2)醛类化合物、(3)染料、(4)氯化物、(5)金属盐、(6)水、(7)无机酸。预镀是在酸性溶液中直接进行镀铜的工艺，解决钢铁酸性溶液内无法直接镀铜的缺陷，可以实现直接在钢铁件上预镀铜，解决镀铜层与铁基体的结合力以及实现环保和降低成本为目的。

1、一种镀铜工艺预镀添加剂，其特征在于包括主光剂和助光剂两个部份，其中主光剂为：

- (1)非离子型表面活性剂，选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚中的一种至三种；
- (2)含硫、氮有机化合物选自苯骈三氮唑、硫脲、乙撑硫脲、蛋氨酸、四氢噻唑硫酮、丙烯基硫脲、聚二硫二丙烷磺酸钠中的一种至三种；
- (3)醇类化合物选自甲醇、乙醇、丙三醇中的一种；
- (4)醛类化合物选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛中的一种至三种；
- (5)酮类化合物选自苕叉丙酮、苯亚甲基酮、丙酮中的一种；
- (6)染料选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞中的一种至三种；
- (7)金属盐选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈的一种至三种；；

所述的助光剂包括：

- (1)非离子型表面活性剂，选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚中的一种至三种；
- (2)醛类化合物，选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛中的一种至两种；
- (3)染料，选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞中的一种至两种；
- (4)氯化物，选自盐酸、氯化锌、氯化铜、氯化镍、氯化亚锡中的一种至两种；
- (5)金属盐选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈中的一种至两种；
- (6)无机酸，选自浓盐酸、硫酸的一种。

2、如权利要求 1 所述的镀铜工艺预镀添加剂，其特征在于：

在每升主光剂水溶液中各组分按重量为：

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2~1.0 克，	聚乙二醇	0.5~5.0 克，
硫脲	0.2~2.0 克，	四氢噻唑硫酮	0.01~0.1 克，

乙撑硫脲	0.05~0.5 克,	2-巯基苯并咪唑	0.01~0.1 克,
蛋氨酸	0.1~1.0 克,	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~1.0 克,
苯并三氮唑	0.1~0.5 克,	乙醇	5~30 克,
甲醛	5~50 克,	丙酮	0.5~2 克,
健拿绿 B	0.01~0.05 克,	硫酸铜	0.5~3.0 克。

3、如权利要求 1 所述的镀铜工艺预镀添加剂, 其特征在于:

在每升主光剂水溶液中各组分按重量为:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2~0.5 克,	聚乙二醇	0.5~5.0 克,
硫脲	0.2~2.0 克,	乙撑硫脲	0.1~0.8 克,
2-巯基苯并咪唑	0.01~0.1 克,	蛋氨酸	0.05~1.5 克,
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~1.5 克,	苯并三氮唑	0.1~0.5 克,
甲醇	10~40 克,	甲醛	5~50 克,
苯亚甲基酮	0.2~0.8 克,	健拿绿 B	0.01~0.05 克,
次甲基蓝	0.01~0.05 克,	硫酸铜	0.5~3.0 克;
水为余量。			

4、如权利要求 1 所述的镀铜工艺预镀添加剂, 其特征在于:

在每升主光剂水溶液中各组分按重量为:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.1~0.5 克,	聚乙二醇	0.5~5.0 克,
硫脲	0.3~3.0 克,	四氢噻唑硫酮	0.05~0.5 克,
2-巯基苯并咪唑	0.01~0.1 克,	蛋氨酸	0.05~1.5 克,
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~2.0 克,	乙醇	5~30 克 ,
甲醛	5~50 克,	丙酮	0.5~2 克,
次甲基蓝	0.01~0.05 克,	甲基紫	0.01~0.05 克,
硫酸铜	0.5~3.0 克;		
水为余量。			

5、如权利要求1所述的镀铜工艺预镀添加剂，其特征在于：

在每升助光剂水溶液的各组分按重量为：

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.06~0.55 克，烷基酚聚氧乙烯醚 0.05~0.5 克，

甲醛 10~50 克， 甲基橙 0.005~0.02 克，

氯化亚锡 0.1~1.0 克， 硫酸锌 0.5~2.0 克，

36%浓盐酸 3~5 克；

水为余量。

6、如权利要求1所述的镀铜工艺预镀添加剂，其特征在于：

在每升助光剂水溶液中各组分按重量为：

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.08~1.3 克， 甲醛 5~20 克，

甲基橙 0.005~0.02 克， 氯化镍 0.1~2.0 克，

硫酸锌 0.5~5.0 克， 36%浓盐酸 3~5 克；

水为余量。

7、如权利要求1所述的镀铜工艺预镀添加剂，其特征在于：

在每升助光剂水溶液中各组分按重量为：

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.21~2.05 克， 甲醛 10~30 克，

甲基橙 0.005~0.02 克， 硫酸锌 0.5~2.0 克，

36%浓盐酸 3~6 克， 邻氯苯甲醛 0.1~0.2 克；

水为余量。

8、一种镀铜工艺的酸性预镀工艺，其特征在于：预镀电镀液为酸性溶液，镀液中的五水硫酸铜为 5~25g/L，硫酸为 20~90 g/L，添加剂的主光剂 20~30g/L，添加剂的助光剂为 20~25 g/L，预镀温度为 20~40℃，阴极电流密度为 0.5~1.5 A/dm²；主光剂为：

(1)非离子型表面活性剂，选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基

酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚中的一种至三种；

(2)含硫、氮有机化合物选自苯骈三氮唑、硫脲、乙撑硫脲、蛋氨酸、四氢噻唑硫酮、丙烯基硫脲、聚二硫二丙烷磺酸钠中的一种至三种；

(3)醇类化合物选自甲醇、乙醇、丙三醇中的一种；

(4)醛类化合物选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛中的一种至三种；

(5)酮类化合物选自苧叉丙酮、苯亚甲基酮、丙酮中的一种；

(6)染料选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞中的一种至三种；

(7)金属盐选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈的一种至三种；

所述的助光剂包括：

(1)非离子型表面活性剂，选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚中的一种至三种；

(2)醛类化合物，选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛中的一种至两种；

(3)染料，选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞中的一种至两种；

(4)氯化物，选自盐酸、氯化锌、氯化铜、氯化镍、氯化亚锡中的一种至两种；

(5)金属盐选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈中的一种至两种；

(6)无机酸，选自浓盐酸、硫酸的一种。

9、如权利要求 8 所述的一种镀铜工艺的酸性预镀工艺，其特征在于，所述的每升主光剂水溶液中各组分按重量为：

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2~1.0 克，	聚乙二醇	0.5~5.0 克，
硫脲	0.2~2.0 克，	四氢噻唑硫酮	0.01~0.1 克，
乙撑硫脲	0.05~0.5 克，	2-巯基苯骈咪唑	0.01~0.1 克，
蛋氨酸	0.1~1.0 克，	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~1.0 克，
苯骈三氮唑	0.1~0.5 克，	乙醇	5~30 克，
甲醛	5~50 克，	丙酮	0.5~2 克，

健拿绿 B 0.01~0.05 克, 硫酸铜 0.5~3.0 克;
水为余量。

10、如权利要求 8 所述的一种镀铜工艺的酸性预镀工艺,其特征在於,在每升主光剂水溶液中各组分按重量为:

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.2~0.5 克, 聚乙二醇 0.5~5.0 克,
硫脲 0.2~2.0 克, 乙撑硫脲 0.1~0.8 克,
2-巯基苯并咪唑 0.01~0.1 克, 蛋氨酸 0.05~1.5 克,
聚二硫二丙烷磺酸钠 0.2~1.5 克, 苯并三氮唑 0.1~0.5 克,
甲醇 10~40 克, 甲醛 5~50 克,
苯亚甲基酮 0.2~0.8 克, 健拿绿 B 0.01~0.05 克,
次甲基蓝 0.01~0.05 克, 硫酸铜 0.5~3.0 克;
水为余量。

11、如权利要求 8 所述的一种镀铜工艺的酸性预镀工艺,其特征在於,在每升主光剂水溶液中各组分按重量为:

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.1~0.5 克, 聚乙二醇 0.5~5.0 克,
硫脲 0.3~3.0 克, 四氢噻唑硫酮 0.05~0.5 克,
2-巯基苯并咪唑 0.01~0.1 克, 蛋氨酸 0.05~1.5 克,
聚二硫二丙烷磺酸钠 0.2~2.0 克, 乙醇 5~30 克 ,
甲醛 5~50 克, 丙酮 0.5~2 克,
次甲基蓝 0.01~0.05 克, 甲基紫 0.01~0.05 克,
硫酸铜 0.5~3.0 克;
水为余量。

钢铁件酸性预镀铜电镀添加剂及预镀工艺

技术领域:

本发明涉及钢铁件镀铜工艺中预镀的电镀添加剂及钢铁件电镀铜预镀工艺,属于钢铁件的镀铜领域。

背景技术:

对于钢铁件的酸性镀铜工艺,在进行镀铜工作前,为了解决酸性镀液中镀层结合力的缺陷,需要进行预镀工艺。目前电镀生产上所应用的预镀工艺有氰化镀铜工艺、镀镍工艺和碱性无氰镀铜工艺。氰化镀铜工艺因成本低、质量好、操作容易而被广范应用。但所使用的添加剂中由于含剧毒的氰化物,使用该方法会对人和环境造成极大的影响,国家现已明令禁止使用。预镀镍工艺因金属镍价格昂贵,成本高,采用该工艺在成本上已经无法与其他的镀铜工艺相比较,用户只有在必要时才会考虑使用。碱性无氰镀铜工艺是近十年来发展最快并有望取代剧毒氰化物的电镀新技术,其典型的类型有:柠檬酸-酒石酸盐镀铜、EDTA 镀铜、乙二醇镀铜(专利公开号 CN85103672)、缩二脲无氰碱性镀铜(专利公开号 CN1183485)和有机磷酸盐镀铜等。碱性镀铜工艺的电镀溶液多数是由一种主络合物加上多种辅助络合物和其他添加剂组成,由于所使用的络合物对铜离子的络合能力与氰化物对铜离子的络合能力相差较远,如氰化镀铜阴极极化的稳定电位约为-1.5V,而上述无氰镀铜只有-0.8~-1.0V,因此,采用此方法进行预镀时,由于碱性无氰镀铜的电沉积主要是通过铜离子与多元络合物反应生成稳定的络离子,钢铁件入槽电镀时,由于铜络离子的放电电位升高,阴极极化增大而获得结晶细致的铜镀层,但是,多元络合物的碱性溶液又同时容易与铁基体反应导致铁基体表面极易钝化而影响结合力,从而,镀铜层与铁基体的结合力不足的问题尚未根本解决。此外,即使是目前性能最好的无氰镀铜工艺—有机磷酸盐电镀工艺,如 EPI 美国电化学公司的 E-Brite Ultra Cu 无氰碱性镀铜和美国专利 4251282、4469569 所公开无氰镀铜工艺等都是属于此类工艺。此类进口的有

机磷酸盐无氰镀铜工艺虽然可以直接在钢铁基体上电镀,获得较为良好结合力的铜镀层,但该类工艺的镀液成本昂贵,进口的产品价格达到每升 25~30 元,是氰化镀铜成本的 5~7 倍。综上所述,基于电镀成本和电镀品质因素,至今碱性无氰镀铜工艺尚未能被广大用户接受,难以推广应用。

对于现有的国内外均为碱性多元络合物的电镀添加剂进行预镀的工艺而言,钢铁无氰预镀铜在酸性的条件下直接镀铜的添加剂及预镀工艺至今尚未见报道。
发明内容:

本发明在于提供一种在酸性溶液内进行钢铁件的镀铜预镀的添加剂和预镀工艺,解决钢铁酸性溶液内无法直接镀铜的缺陷,直接在钢铁件上预镀铜,解决镀铜层与铁基体的结合力以及实现环保和降低成本为目的。

实现本发明目的的镀铜预镀添加剂包括主光剂和助光剂两个部份:

主光剂包括:(1)非离子型表面活性剂、(2)含硫、氮有机化合物、(3)醇类化合物、(4)醛类化合物、(5)酮类化合物、(6)染料、(7)金属盐、(8)水。其中:

(1)非离子型表面活性剂包括一种至三种选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚等。非离子型表面活性剂的作用在于有效地提高阴极极化,阻化铜离子的放电还原。

(2)含硫、氮有机化合物包括一种至三种选自苯骈三氮唑、2-巯基苯骈咪唑、硫脲、烯丙基硫脲、乙撑硫脲、聚二硫二丙烷磺酸钠、四氢噻唑硫酮、蛋氨酸等。含硫、氮有机化合物作用在于有效地与铜离子生成表面化合物,阻化铜离子的放电还原。

(3)醇类化合物包括一种或两种选自乙醇、甲醇、丙三醇等。醇类化合物的作用在于提高表面活性剂在阴极区的分布能力。

(4)醛类化合物包括一种至两种选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛等。醛类化合物的作用在于通过自身在阴极上放电还原,调整高、低电流密度区铜离子的放电速度。

(5)酮类化合物包括一种或二种选自苯叉丙酮、苯亚甲基酮、丙酮等。酮类化合物的作用在于在阴极上放电还原,调整铜离子的放电速度。

(6)染料包括一种至三种选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞等。染料的作用在于提高镀层的整平能力。

(7)金属盐包括一种至三种选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈等。金属盐的作用在于使得镀层结晶细化。

通过使用主光剂，可以提高阴极极化，有效抑制铜离子的放电还原，使铜层结晶细化，与基体结合良好。

助光剂包括：(1)非离子型表面活性剂、(2)醛类化合物、(3)染料、(4)氯化物、(5)金属盐、(6)水、(7)无机酸。其中：

(1)非离子型表面活性剂包括一种至三种选自高级脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚等；非离子型表面活性剂的作用在于提高阴极极化，阻止铜离子的放电还原。

(2)醛类化合物包括一种至两种选自香草醛、洋茉莉醛、邻氯苯甲醛、甲醛等。醛类化合物的作用在于调节高电流密度与中、低电流密度区铜离子的放电速度。

(3)染料包括一种至两种选自健拿绿 B、次甲基蓝、甲基紫、次甲基绿、甲基橙、酚酞等。染料的作用在于提高阴极极化，增加铜镀层的填平性能。

(4)氯化物包括一种或两种选自盐酸、氯化锌、氯化铜、氯化镍等。氯化物的作用在于增加高电流区的电流密度范围，使镀层结晶细化。

(5)金属盐包括一种或两种选自硫酸铜、硫酸锌、硫酸钛、硫酸铈等。金属盐的作用在于与染料生成络离子，使铜镀层结晶细化。

(6)无机酸包括浓盐酸、硫酸的一种。无机酸作用在于增加镀液的导电能力。

预镀工艺配方及工作条件

预镀液的配方（按每升组分重量表示，单位：克 / 升来计算）：

五水硫酸铜	5~25,	硫酸	20~90,
主光剂	20~30,	助光剂	20~25,

水为余量。

预镀工艺规范：

成分和工艺规范	范围
温度(°C)	20~40
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~1.5
阴极沉积速度(1A/dm ² 时)(μ/min)	0.2~0.25
阳极	磷铜和石墨
阴极面积:阳极面积	1:1.5~2
阴极移动	需要
过滤	连续或间歇

主光剂和助光剂的消耗量:

主光剂 400~450 克/千·安·时

助光剂 350~400 克/千·安·时

采用本发明的酸性直接预镀铜工艺的钢铁件的电镀流程为:

- (1) 将待镀零件进行化学除油、除锈工序;
- (2) 待镀零件水洗,碱性电解除油后再水洗;
- (3) 弱硫酸活化;
- (4) 水洗;
- (5) 酸性直接预镀铜;
- (6) 水洗;
- (7) 酸性光亮镀铜至成品。

采用本发明的酸性预镀铜添加剂,其酸性直接镀铜的溶液是一种单盐溶液,由于添加剂的非离子型表面活性剂在阴极上选择性吸附而产生强烈的阻化作用,同时添加剂的醛类和酮类化合物在阴极选择性还原而产生适度的去极化调节,同时,添加剂的含硫、氮化合物在阴极双电层与铜离子发生配位反应生成表面络合物,通过添加剂的综合作用,使电沉积时阴极极化增大,铜离子的放电电位升高从而获得光亮、结晶细致、与基体结合良好的镀层。

采用本发明的添加剂，可以完成在酸性溶液中直接进行预镀铜的工艺，其与现有的无氰碱性镀铜和氰化物镀铜具有较大的有益效果，具体比较如下表所示：

效果 工艺类型	与铁基体 结合力	镀液成本	废水处理 易难	镀液毒性	工艺性能
酸性直接 镀铜	良好	4~5 元/升	金属单盐 废水可直接 沉淀处理	低毒，是国家鼓励发展的清洁生产最新技术	镀液成分简单，操作容易，性能稳定，阴极电流效率 80~97%，可长期使用
无氰碱性 镀铜	除有机磷酸盐镀铜工艺良好外，其余为一般或不稳定	国产产品为 10~20 元/升 进口产品为 25~30 元/升	金属络合物 废水要破络反应后才能沉淀分离	较低，是国家鼓励发展的清洁生产最新技术	镀液使用一段时间后粘度增大性能下降，阳极易产生铜粉，铁基体容易钝化，阴极电流效率 80~97%
氰化物 镀铜	良好	4~5 元/升	金属氰化物 废水要两次破氰后才能沉淀分离	剧毒，是国家明令禁止或限制使用的旧工艺	镀液成分简单，操作容易，性能稳定，可长期使用，阴极电流效率 60~70%

具体实施例：

一、添加剂的配方

1、主光剂的配方：作为本发明的具体化，添加剂的主光剂每升溶液除水以外所含原料重量（单位：克）可为如下：

（1）配方 1

脂肪醇聚氧乙烯醚 1.0、苯骈三氮唑 0.2、乙醇 10.0、甲醛 10.0、苯亚甲基酮 0.2、健拿绿 B0.1、硫酸铜 2.0。

（2）配方 2

烷基酚聚氧乙烯醚 1.5、2-巯基苯骈咪唑 0.1、甲醇 10.0、香草醛 0.2、丙

酮 2.0、甲基紫 0.05、硫酸锌 3.0。

(3) 配方 3

聚乙二醇 1.5、烯丙基硫脲 2.0、丙三醇 3.5、洋茉莉醛 0.1、次甲基绿 0.05、甲基橙 0.05、硫酸钛 1.0。

(4) 配方 4

聚丙二醇 2.0、乙撑硫脲 1.5、蛋氨酸 2.5、乙醇 8.0、邻氯苯甲醛 0.2、酚酞 0.1、硫酸铜 5.0、硫酸锌 3.0。

(5) 配方 5

聚醚 1.0、四氢噻唑硫酮 0.2、丙三醇 5.0、甲醛 20.0、苯叉丙酮 1.5、甲基紫 0.1、硫酸钡 1.0。

(6) 配方 6

脂肪醇聚氧乙烯醚 1.5、聚丙二醇 1.5、乙撑硫脲 2.0、蛋氨酸 2.5、乙醇 8.5、甲醇 2.0、邻氯苯甲醛 0.1、酚酞 0.05、硫酸铜 5.0、硫酸锌 3.0。

(7) 配方 7

脂肪醇聚氧乙烯醚 1.0、四氢噻唑硫酮 0.05、苯骈三氮唑 0.1、乙醇 20.0、甲醛 15.0、苯亚甲基酮 0.2、丙酮 0.8、健拿绿 B 0.1、次甲基绿 0.2、甲基橙 0.05、硫酸铜 5.0。

(8) 配方 8

聚丙二醇 2.0、聚醚 0.5，乙撑硫脲 1.5、聚二硫二丙烷磺酸钠 0.1，乙醇 10.0，香草醛 0.2、洋茉莉醛 0.1，丙酮 2.0，甲基橙 0.05、酚酞 0.05，硫酸锌 3.0。

(9) 配方 9

烷基酚聚氧乙烯醚 1.0, 聚乙二醇 1.0, 聚丙二醇 1.0, 烯丙基硫脲 1.0, 乙撑硫脲 1.0、聚二硫二丙烷磺酸钠 0.1，乙醇 8.0、丙三醇 2.5，洋茉莉醛 0.1、甲醛 5.0，苯亚甲基酮 0.1、丙酮 1.0，次甲基蓝 0.03、甲基紫 0.05、次甲基绿 0.03，硫酸铜 3.0、硫酸锌 1.5、硫酸钛 1.0。

(10) 配方 10:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2~1.0;	聚乙二醇	0.5~5.0;
硫脲	0.2~2.0;	四氢噻唑硫酮	0.01~0.1;
乙撑硫脲	0.05~0.5;	2-巯基苯骈咪唑	0.01~0.1;

蛋氨酸	0.1~1.0;	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~1.0;
苯骈三氮唑	0.1~0.5;	乙醇	5~30;
甲醛	5~50;	丙酮	0.5~2;
健拿绿 B	0.01~0.05;	硫酸铜	0.5~3.0。

配方 10 的具体化为:

配方 10-1:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2;	聚乙二醇	0.5;
硫脲	0.2;	四氢噻唑硫酮	0.01;
乙撑硫脲	0.05;	2-巯基苯骈咪唑	0.01;
蛋氨酸	0.1;	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2;
苯骈三氮唑	0.1;	乙醇	5;
甲醛	5;	丙酮	0.5;
健拿绿 B	0.01;	硫酸铜	0.5。

配方 10-2:

脂肪醇聚氧乙烯醚	1.0;	聚乙二醇	5.0;
硫脲	2.0;	四氢噻唑硫酮	0.1;
乙撑硫脲	0.5;	2-巯基苯骈咪唑	0.1;
蛋氨酸	1.0;	聚二硫二丙烷磺酸钠	1.0;
苯骈三氮唑	0.5;	乙醇	30;
甲醛	50;	丙酮	2;
健拿绿 B	0.05;	硫酸铜	3.0。

配方 10-3:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.8;	聚乙二醇	2.5;
硫脲	1.0;	四氢噻唑硫酮	0.04;
乙撑硫脲	0.3;	2-巯基苯骈咪唑	0.06;
蛋氨酸	0.6;	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.5;
苯骈三氮唑	0.4;	乙醇	25;
甲醛	35;	丙酮	0.9;
健拿绿 B	0.03;	硫酸铜	2.5。

配方 10-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.7;	聚乙二醇	2.0;
硫脲	1.1;	四氢噻唑硫酮	0.03;
乙撑硫脲	0.25;	2-巯基苯骈咪唑	0.05;
蛋氨酸	0.5;	聚二硫二丙烷磺酸钠	0.7;
苯骈三氮唑	0.2;	乙醇	20;
甲醛	25;	丙酮	0.7;
健拿绿 B	0.02;	硫酸铜	2.0。

(11) 配方 11:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2~0.5;	聚乙二醇	0.5~5.0;
----------	----------	------	----------

硫脲	0.2~2.0;	乙撑硫脲	0.1~0.8;
2-巯基苯并咪唑	0.01~0.1;	蛋氨酸	0.05~1.5;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~1.5;	苯并三氮唑	0.1~0.5;
甲醇	10~40;	甲醛	5~50;
苯亚甲基酮	0.2~0.8;	健拿绿 B	0.01~0.05;
次甲基蓝	0.01~0.05;	硫酸铜	0.5~3.0

配方 11 的具体化为:

配方 11-1:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2;	聚乙二醇	0.5;
硫脲	0.2;	乙撑硫脲	0.1;
2-巯基苯并咪唑	0.01;	蛋氨酸	0.05;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2;	苯并三氮唑	0.1;
甲醇	10 ;	甲醛	5;
苯亚甲基酮	0.2;	健拿绿 B	0.01;
次甲基蓝	0.01;	硫酸铜	0.5

配方 11-2

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.5;	聚乙二醇	5.0;
硫脲	2.0;	乙撑硫脲	0.8;
2-巯基苯并咪唑	0.1;	蛋氨酸	1.5;
聚二硫二丙烷磺酸钠	1.5;	苯并三氮唑	0.5;
甲醇	40;	甲醛	50;
苯亚甲基酮	0.8;	健拿绿 B	0.05;
次甲基蓝	0.05;	硫酸铜	3.0。

配方 11-3

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.3;	聚乙二醇	2.0;
硫脲	0.9;	乙撑硫脲	0.6;
2-巯基苯并咪唑	0.06;	蛋氨酸	0.9;
聚二硫二丙烷磺酸钠	1.2;	苯并三氮唑	0.33;
甲 醇	30;	甲醛	35;
苯亚甲基酮	0.6;	健拿绿 B	0.03;
次甲基蓝	0.03;	硫酸铜	2.5。

配方 11-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.4;	聚乙二醇	3.5;
硫脲	1.2;	乙撑硫脲	0.5;
2-巯基苯并咪唑	0.04;	蛋氨酸	1.2;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.7;	苯并三氮唑	0.27;
甲醇	20;	甲醛	45;
苯亚甲基酮	0.4;	健拿绿 B	0.04;
次甲基蓝	0.04;	硫酸铜	2.0

配方 12

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.1~0.5;	聚乙二醇	0.5~5.0;
硫脲	0.3~3.0;	四氢噻唑硫酮	0.05~0.5;
2-巯基苯并咪唑	0.01~0.1;	蛋氨酸	0.05~1.5;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2~2.0;	乙醇	5~30 ;
甲醛	5~50;	丙酮	0.5~2;
次甲基蓝	0.01~0.05;	甲基紫	0.01~0.05;
硫酸铜	0.5~3.0		

配方 12 的具体方式为:

配方 12-1

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.1;	聚乙二醇	0.5;
硫脲	0.3;	四氢噻唑硫酮	0.05;
2-巯基苯并咪唑	0.01;	蛋氨酸	0.05;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.2;	乙醇	5;
甲醛	5;	丙酮	0.5;
次甲基蓝	0.01;	甲基紫	0.01
硫酸铜	0.5		

配方 12-2

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.5;	聚乙二醇	5.0;
硫脲	3.0;	四氢噻唑硫酮	0.5;
2-巯基苯并咪唑	0.1;	蛋氨酸	1.5;
聚二硫二丙烷磺酸钠	2.0;	乙醇	30 ;
甲醛	50;	丙酮	2;
次甲基蓝	0.05;	甲基紫	0.05
硫酸铜	3.0		

配方 12-3

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.3;	聚乙二醇	2.5;
硫脲	2.3;	四氢噻唑硫酮	0.35;
2-巯基苯并咪唑	0.06;	蛋氨酸	0.85;
聚二硫二丙烷磺酸钠	1.2;	乙醇	20;
甲醛	30;	丙酮	1.5;
次甲基蓝	0.02;	甲基紫	0.03
硫酸铜	2.5		

配方 12-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.2;	聚乙二醇	3.5;
硫脲	2.3;	四氢噻唑硫酮	0.3;
2-巯基苯并咪唑	0.05;	蛋氨酸	1.25;
聚二硫二丙烷磺酸钠	0.7;	乙醇	10;
甲醛	20;	丙酮	1.2;

次甲基蓝	0.03;	甲基紫	0.04
硫酸铜	2.0		

2、助光剂的配方：作为本发明的具体化，添加剂的助光剂每升溶液除水以外所含原料重量（单位：克）可为如下：

（1）配方 1

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.2、香草醛 0.02、次甲基蓝 0.1、36%浓盐酸 5.0、硫酸铜 3.0。

（2）配方 2

烷基酚聚氧乙烯醚 0.8、甲醛 2.0、甲基紫 0.1、36%浓盐酸 8.0、硫酸锌 5.0。

（3）配方 3

聚乙二醇 0.8、洋茉莉醛 0.5、次甲基绿 0.1、甲基橙 0.03、氯化铜 1.5、硫酸钛 2.0、36%浓盐酸 10.0。

（4）配方 4

聚丙二醇 1.5、邻氯苯甲醛 0.3、次甲基蓝 0.1、氯化锌 3.0、硫酸锌 5.0、硫酸钛 3.0。

（5）配方 5

聚醚 1.0、邻氯苯甲醛 0.2、甲醛 8.0、酚酞 0.1、氯化镍 2.5、硫酸铈 1.0。

（6）配方 6

脂肪醇聚氧乙烯醚 1.0、烷基酚聚氧乙烯醚 0.2、香草醛 0.1、次甲基蓝 0.1、甲基紫 0.15、浓盐酸 8.5、硫酸铜 3.0、硫酸锌 5.0。

（7）配方 7

脂肪醇聚氧乙烯醚 0.1、聚丙二醇 1.0、邻氯苯甲醛 0.2、甲醛 1.0、次甲基蓝 0.1、氯化锌 2.0、硫酸锌 3.0、硫酸钛 2.0。

（8）配方 8

聚乙二醇 0.6、烷基酚聚氧乙烯醚 0.8、洋茉莉醛 0.5、次甲基绿 0.1、甲基橙 0.03、氯化铜 2.5、甲醛 1.0、硫酸钛 2.0

（9）配方 9：

脂肪醇聚氧乙烯醚 1.0，聚乙二醇 0.6、聚丙二醇 0.5，邻氯苯甲醛 0.5、甲醛

0.5, 甲基橙 0.02、酚酞 0.1, 氯化铜 1.5、氯化锌 2.0, 硫酸铜 3.0, 硫酸 2.0。

(10) 配方 10

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.06~0.55;	烷基酚聚氧乙烯醚	0.05~0.5;
甲醛	10~50;	甲基橙	0.005~0.02;
氯化亚锡	0.1~1.0	硫酸锌	0.5~2.0;
36%浓盐酸	3~5		

配方 10 的具体配方为:

配方 10-1:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.06;	烷基酚聚氧乙烯醚	0.05;
甲醛	10;	甲基橙	0.005;
氯化亚锡	0.1	硫酸锌	0.5;
36%浓盐酸	3		

配方 10-2

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.55;	烷基酚聚氧乙烯醚	0.5;
甲醛	50;	甲基橙	0.02;
氯化亚锡	1.0	硫酸锌	2.0;
36%浓盐酸	5		

配方 10-3

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.36;	烷基酚聚氧乙烯醚	0.35;
甲醛	35;	甲基橙	0.015;
氯化亚锡	0.7	硫酸锌	1.5;
36%浓盐酸	4		

配方 10-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.26;	烷基酚聚氧乙烯醚	0.25;
甲醛	21;	甲基橙	0.009;
氯化亚锡	0.5	硫酸锌	0.9;
36%浓盐酸	3.5		

(10) 配方 11:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.08~1.3;	甲醛	5~20;
甲基橙	0.005~0.02;	氯化镍	0.1~2.0;
硫酸锌	0.5~5.0;	%浓盐酸	3~5

配方 11 的具体配方为:

配方 11-1:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.08;	甲醛	5;
甲基橙	0.005;	氯化镍	0.1;
硫酸锌	0.5;	36%浓盐酸	3

配方 11-2

脂肪醇聚氧乙烯醚	1.3;	甲醛	20;
----------	------	----	-----

甲基橙	0.02;	氯化镍	2.0;
硫酸锌	5.0;	36%浓盐酸	5

配方 11-3

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.59;	甲醛	15;
甲基橙	0.015;	氯化镍	1.1;
硫酸锌	3.5;	36%浓盐酸	4

配方 11-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	1.1;	甲醛	18;
甲基橙	0.018;	氯化镍	1.5;
硫酸锌	4.5;	36%浓盐酸	4.3

(11) 配方 12:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.21~1.05;	甲醛	10~30;
甲基橙	0.005~0.02;	硫酸锌	0.5~2.0;
36%浓盐酸	3~6		

配方 12 的具体配方为:

配方 12-1:

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.21;	甲醛	10;
甲基橙	0.005;	硫酸锌	0.5;
36%浓盐酸	3		

配方 12-2

脂肪醇聚氧乙烯醚	1.05;	甲醛	30;
甲基橙	0.02;	硫酸锌	2.0;
36%浓盐酸	6		

配方 12-3

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.61;	甲醛	20;
甲基橙	0.015;	硫酸锌	1.2;
36%浓盐酸	4.5		

配方 12-4

脂肪醇聚氧乙烯醚	0.9;	甲醛	25;
甲基橙	0.018;	硫酸锌	1.7;
36%浓盐酸	5		

二、电镀工艺过程

采用本发明的酸性直接预镀铜工艺的钢铁件的电镀流程为:

- (1) 将待镀零件进行化学除油、除锈工序;

- (2) 待镀零件水洗，碱性电解除油后再水洗；
- (3) 弱硫酸活化对待镀零件；
- (4) 水洗；
- (5) 酸性直接预镀铜；
- (6) 水洗；
- (7) 酸性光亮镀铜至成品。

其中预电电镀工艺配方及工作条件：采用 5×5 cm 0.2 mm 厚冷轧低碳钢板进行电镀。

1、预电镀工艺 (1)

取上述添加剂中配方中的主光剂配方 1 至配方 12-4 中的每一配方和助光剂配方中的配方 1 至配方 12-4 的每一配方分别取样，按照主光剂配方 1 与助光剂配方 1、主光剂配方 2 与助光剂配方 2、主光剂配方 3 与助光剂配方 3，……，直至主光剂配方 12-4 与助光剂配方 12-4 相对应，共 21 个配方按如下表进行预电镀：

成分和工艺规范	范围
五水硫酸铜 (g/L)	5
硫酸 (g/L)	20
添加剂 A (主光剂) (g/L)	20
添加剂 B (助光剂) (g/L)	20
温度(℃)	20—25
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5
阴极沉积速度 (1A/dm ² 时) (μ/min)	0.2~0.25
阳极	磷铜
阴极面积:阳极面积	1:1.5
阴极移动	需要
过滤	间歇

2、预电镀工艺（2）

取上述添加剂中配方中的主光剂配方 1 至配方 12-4 中的每一配方和助光剂配方中的配方 1 至配方 12-4 的每一配方分别取样，按照主光剂配方 1 与助光剂配方 1、主光剂配方 2 与助光剂配方 2、主光剂配方 3 与助光剂配方 3，……，直至主光剂配方 12-4 与助光剂配方 12-4 相对应，共 21 个配方按如下表进行预电镀：

成 分 和 工 艺 规 范	范 围
五水硫酸铜 (g/L)	25
硫酸 (g/L)	90
添加剂 A (主光剂) (g/L)	30
添加剂 B (助光剂) (g/L)	25
温度(°C)	38—40
阴极电流密度(A/dm ²)	1.5
阴极沉积速度 (1A/dm ² 时) (μ/min)	0.25
阳极	石墨
阴极面积:阳极面积	1:~2
阴极移动	需要
过滤	连续

3、预电镀工艺（3）

取上述添加剂中配方中的主光剂配方 1 至配方 12-4 中的每一配方和助光剂配方中的配方 1 至配方 12-4 的每一配方分别取样，按照主光剂配方 1 与助光剂配方 1、主光剂配方 2 与助光剂配方 2、主光剂配方 3 与助光剂配方 3，……，直至主光剂配方 12-4 与助光剂配方 12-4 相对应，共 21 个配方按如下表进行预电镀：

成 分 和 工 艺 规 范	范 围
五水硫酸铜 (g/L)	18
硫酸 (g/L)	75
添加剂 A (主光剂) (g/L)	25
添加剂 B (助光剂) (g/L)	20
温度(°C)	30~35
阴极电流密度(A/dm ²)	1.0
阴极沉积速度 (1A/dm ² 时) (μ/min)	0.25
阳极	石墨
阴极面积:阳极面积	1:1.5
阴极移动	需要
过滤	间歇

将酸性直接预镀铜后的零件再进行酸性光亮镀铜,完全酸性镀铜后可以得到光亮的铜镀层,得到1—63号试件。

三、镀层实验

1. 镀层结合力试验

在实验工艺配方范围内用 $5\times 5\text{ cm}$ 0.2 mm厚冷轧低碳钢板进行电镀。将1—63号试件按“GB235-82 金属反复弯曲试验方法”反复弯曲至折断和将已镀铜的试片加热至 $300\pm 25^{\circ}\text{C}$ 后立即在室温水急冷两种试验办法,镀层不起泡,不脱皮结合良好。

2. 镀层孔隙率试验

在预镀工艺(1)配方范围内电流密度为 0.5 A/dm^2 的 $5\times 5\text{ cm}$ 低碳钢板试件,镀后清洗干净吹干用 $1\times 1\text{ cm}$ 滤纸,浸渍铁氰化钾10克/升,氯化钠20克/升试验液,紧贴于试片上,20分钟后计算每平方厘米蓝点数。经加权平均,具体如下:

酸性直接镀铜铜层厚度 (μ)	每平方厘米出现的蓝点数 (个)
0.9	0~1
1.8	0~1
3.6	0
7.5	0
12.1	0

可见,采用本发明的镀件几乎不存在孔隙,符合要求。

3. 阴极电流效率试验

按预镀工艺(1)的配方10的4个试件,经加权平均,采用铜库仑计法测定不同 D_K 下酸性直接镀铜的阴极电流效率。

阴极电流密度 (A/dm^2)	阴极电流效率 (%)
0.25	97.43
0.5	96.70
1.0	80.5
1.5	60.2

4. 深镀能力试验

在预镀工艺(1)配方10的4个配方,取直径为2; 4; 6 mm,孔深50 mm一端盲孔的铁管电镀5分钟。

深孔铁管直径 (mm)	盲孔深度 (mm)	内孔上镀率 (%)
2	50	100
4	50	100
6	50	100

采用本发明的添加剂,可以在酸性溶液下,直接对待镀工件进行直接镀铜的预镀工艺,镀层与铁基体结合力良好,预镀的铜镀层又能与酸性光亮镀铜时的铜镀层完全结合中,从而真正解决铁基体与铜镀层之间的结合力的问题。此外,镀

液成本，仅需要 4~5 元/升，与现有的无氰碱性镀铜相比，仅为其的四分之一至六分之一，并且，废水可直接沉淀处理，而无氰碱性镀铜的金属络合物废水要破络反应后才能沉淀分离，成本也比本发明的要高。利用本发明的电镀液完全低毒，极有利于环保，是国家鼓励发展的清洁生产技术。镀液成分简单，操作容易，性能稳定，阴极电流效率 80~97%，可长期使用。