

经典铁置换铜反应的研究和工业应用*

吴 臣 王建刚 朱毅馨 李东风

(吉林工学院轻化工程系, 长春, 130012)

摘要 报道了铁置换铜的反应原理, 通过光电子能谱测定了镀层的成份及含量, 确定了体系中可能发生的全反应和副反应, 开辟了一条新的镀铜技术路线.

关键词 浸镀铜, 反应原理, 施镀助剂 W-1, 工业应用

经典铁置换铜反应能否用于钢铁件镀铜一直说法不一^[1~3], 工业上也很少有应用先例, 这是一个涉及到经典反应能否用于现代工业生产的新问题, 所以有必要重新认识. 我们的研究证明, 如不采取特殊措施, 该法只能用于回收铜而不能实现工业镀铜. 因为其中存在着若干破坏性的副反应, 特别是生成氧化亚铜的反应使镀层粉末化, 与基体和后续镀层均无结合力. 但对这些副反应是可以采取有效方法抑制的, 进而可实现置换法镀铜, 它较电镀铜能耗低, 较化学镀铜槽液稳定^[4,5]. 然而到目前为止, 这方面的专门研究还很少, 尚未见公开报道. 我们的研究确定了新的理论模型, 开拓了一条新的镀铜技术路线.

1 实验部分

1.1 仪器设备

用 ESCALAB-MK-Ⅰ型光电子能谱仪(英国 VG 公司)对镀层进行研究. 激发源 Al $K\alpha$, $h\nu = 1250$ eV, 通能 50 eV, 狭缝 $6\text{ mm} \times 15\text{ mm}$, 系统真空度 1×10^{-7} Pa, C_{1s} ($E_b = 284.6$ eV)作内标准峰位; 用 VGS-1000 微机处理程序进行谱图拟合、差谱分析和数据处理. 用 D/max-ⅠB 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$, Ni 滤片, $V = 40$ kV, $i = 20$ mA)进行衍射实验.

1.2 试 剂

五水硫酸铜(分析纯), 硫酸(98%), 盐酸(36%), W-1 助剂(硼酸、硼酸铵、脲、甲酸以重量计各 1 份, 溶于 100 份去离子水中).

1.3 实验方法

A₃ 钢板为试件, 除净油锈. 槽液: 五水硫酸铜 10 g/L, 用 H₂SO₄、NaOH 溶液分别调 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 槽液的 pH 值为 4.0、3.5、1.0、1.0, 其中 4[#] 再加入 W-1 助剂 20 g/L.

将试件浸在常温槽液中 10 min 后取出, 空气中晾干, 对 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 槽液中试样的沉积层做光电子能谱分析得图 1 和表 1、表 2. 对 4[#] 槽液试样的沉积层用无水乙醇擦洗后做 X 射线衍射分析, 得图 2.

2 结果与讨论

2.1 成分分析

图 1、表 1 中的数据表明, 932.1 eV 为单质铜峰, 932.3~932.5 eV 为 1 价铜峰, 711.3~

收稿日期: 1995-10-22. 联系人及第一作者: 吴 臣, 男, 53 岁, 副教授.

* 吉林省科学技术委员会基金资助课题.

711.5 eV 为 3 价铁峰, 168.4~168.5 eV 为 6 价硫峰, 530.3~531.7 eV 为 -2 价氧离子峰。

Table 1 Element binding energy (eV)

and valence					
No.	Cu _{2p_{3/2}}	Fe _{2p_{3/2}}	S _{2p}	O _{1s}	
1 [#]	932.5	711.3	168.0	530.8	
2 [#]	932.5	711.4	168.4	531.7	
3 [#]	932.3	711.5	168.5	530.3	
4 [#]	932.1	—	168.5	531.5	
Valance	Cu ⁰	Cu ¹⁺	Fe ³⁺	S ⁶⁺	O ²⁻

Table 2 Composition of 1[#]—4[#] deposit (atomic percentage)

No.	Cu	Fe	S	O
1 [#]	1.55	9.13	4.75	84.57
2 [#]	1.56	8.67	6.35	83.43
3 [#]	4.78	10.12	1.37	87.73
4 [#]	34.65	—	11.67	53.74

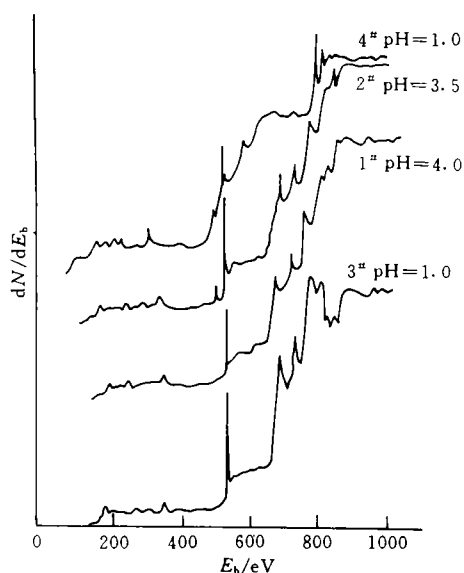


Fig. 1 PES of the 1[#]—4[#] deposits

20 g/L W-1 accelerator.

末 Cu₂O)、3 价铁离子(即红褐色 Fe₂O₃)，6 价硫为 SO₄²⁻，-2 价氧离子一部分为硫酸根所有，另一部分为氧化铁与从槽液中带出的其它微量含氧化合物所占。

4[#] 槽液试样为我们研制的置换法镀铜试样，表 2 数据说明沉积层以铜为主，硫和氧为试样从槽液中带出的硫酸盐(可不视为镀层成分，从图 2 的 X 射线衍射图可以得到佐证)。

1[#]、2[#]、3[#] 槽液试样的分析结果表明沉积层中不含单质铜，而以氧化亚铜形式存在，可见铁置换铜过程中副反应相当重要，以至于镀层中最终不含单质铜。为此，我们进行了细致的条件试验，发现酸性槽液(pH=1.0)中，铜离子浓度低于 2.0 g/L，浸渍时间低于 1 min，沉积物以单质铜为主。随着时间延长，单质铜迅速减少，并转化为氧化亚铜。

这说明在一般条件下铁(浸在硫酸铜溶液中)首先置换 2 价铜离子生成单质铜，但单质铜随之与 2 价铜离子迅速反应生成氧化亚铜。这可能就是经典铁置换铜反应不能用于工业生产的主要原因。

经研究，在 4[#] 槽液中浸镀铜，能有效抑制副反应，得到高纯度的铜镀层。

2.2 铁置换铜过程中全反应及副反应的确定和抑制

依据实验现象、数据和分析结果，确定铁从铜盐溶液中置换铜的全反应如下：

试件沉积层中铜、铁、硫、氧的含量见表 2。4[#] 槽液试样 X 射线衍射数据见图 2。

从图 1、表 1 和表 2 可见，1[#]、2[#]、3[#] 槽液试样沉积层主要含 1 价铜离子(即砖红色粉

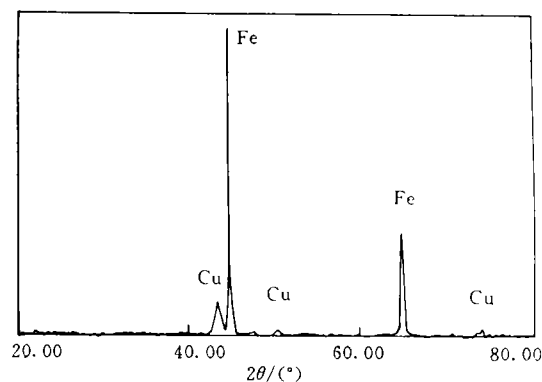
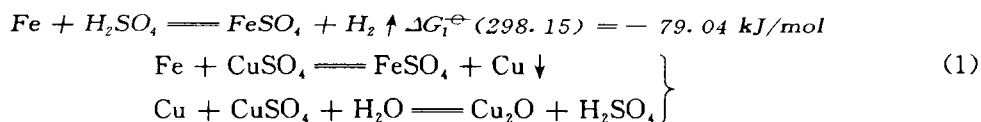
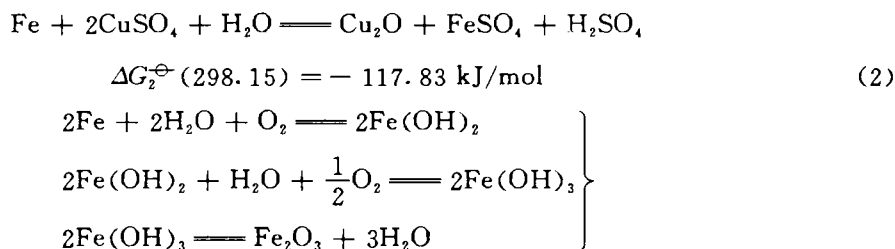


Fig. 2 XRD of 4[#] deposit



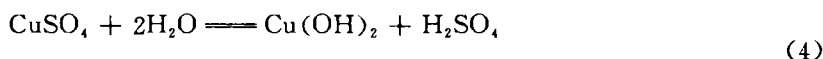
合并为



上式可进一步合并为



$$\Delta G_3^\ominus(298.15) = -741.53 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_4^\ominus(298.15) = -77.08 \text{ kJ/mol}$$

反应(1)为铁从强酸溶液中置换氢的反应,产物虽不进入镀层,但干扰置换铜反应,属副反应。

反应(4)是强酸弱碱盐的水解反应,发生在酸度不足的条件(pH>4),生成的氢氧化铜沉淀对镀层起破坏作用。

反应(3)是铁表面附有惰性杂质(铜或氧化亚铜)的电化学吸氧腐蚀,发生在镀后空气中晾干的过程中,反应极快,肉眼可见其变化,可很快地破坏完好的铜镀层。

反应(2)就整个反应(终态)来说,生成氧化亚铜,它由两个反应联立而成;前一反应符合金属活动顺序,但生成的铜为新生态的原子铜(不同于金属晶体),它与体系中的2价铜离子发生氧化还原反应非常迅速,生成氧化亚铜(铜树现象),使沉积层丧失结合力。

必须指出,以往论述铁置换铜反应,没有指出这些客观存在的副反应,反应原理是不够清楚的,更有甚者,将生成的氧化亚铜(铜树现象)误说成是单质铜,并以此证明金属置换反应原理,这是不科学的。把它作为工业浸镀铜、预镀铜的依据更是不切实际的。

4"槽试样是我们研制的置换法镀铜,它与经典置换反应有两点重要区别:第一,不回避副反应的客观存在;第二,抑制副反应。

我们研制了一种施镀助剂,它能有效地抑制上述副反应。

施镀助剂(W-1)由缓冲剂、配合剂、抗氧剂复合而成。

缓冲剂为硼酸及其铵盐,控制槽液酸度,抑制副反应(1)、(4);配合剂降低体系中自由铜离子浓度,降低2价铜离子的电极电位,使其不能与被铁置换出来的新生态活性大的铜原子发生氧化还原反应,并可维持铜离子浓度相对稳定,抑制副反应(2)中的后一反应;抗氧剂先于铁与氧反应,生成二氧化碳逸出,它在铁的吸氧腐蚀链条中(铁、氧、水三要素并存)切断氧源、抑制反应(3)。

总之,W-1助剂协调了铁置换铜反应过程中多种反应的关系,有的被抑制,有的被促进,从而顺利地实现置换法镀铜。

2.3 工业化探索

为了实现置换法镀铜的工业化, 我们做了如下实验:

溶剂用自来水代替去离子水, 药品用工业品代替化学纯试剂, 槽液中有效成分消耗至 50%, 补充到原含量. 镀层与后续镀层 Ni、Cr、Zn、Sn、Zn-Ni、Cu-Zn 配伍性等皆无不良影响.

镀液无酸雾污染, 废液处理后可做酸洗除锈剂, 无污染.

综上所述, 我们认为经典铁置换铜反应一般不能生成单质铜, 而是生成氧化亚铜, 这与传统观念有质的区别, 不能用于工业镀铜.

对经典铁置换铜反应过程中的副反应是可以确定并采取有效方法抑制的, 从而可实现置换法镀铜, 它兼备节能、节电、无污染等优点, 很有工业应用价值.

参 考 文 献

- 1 Heerrmann M.S. J. Chem. Educ., 1992, 69(1): 60
- 2 ZENG Hua-Liang(曾华梁). Handbook of Electroplate Technology(电镀工艺手册), Beijing: Mechanical Industry Press, 1989: a. 309; b. 565
- 3 LI Hong-Nian(李洪年). Handbook of Electroplate Technology(电镀工艺手册), Shanghai: Science and Technology Press, 1988: 357
- 4 松崎政夫, 林忠夫. 实务表面技术, 1984, 31(8): 362
- 5 Aina Huug, Plating and Surface Finishing, 1988, 75(1): 62

A Study and Industry Application of Classical Fe-Cu Replacement Reaction

WU Chen*, WANG Jian-Gang, ZHU Yi-Min, LI Dong-Feng

(Department of Light Chemical Industry Engineering, Jilin Institute of Technology, Changchun, 130012)

Abstract Fe-Cu replacement reaction under different conditions were studied. The composition of the deposits were detected by PES and XRD. The results showed that under the normal condition, the products of the replacement were mainly Cu_2O . All the reactions in the system were discussed. Some side reactions can be restrained by adding accelerator W-1. Under the controlled condition, good copper plate has been achieved. The result is of great importance to copper plating industry.

Keywords Copper drenching plating, Reaction principle, Accelerator W-1, Industry application

(Ed.: U, S)