



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102168290 A

(43) 申请公布日 2011.08.31

(21) 申请号 201110088379.2

(22) 申请日 2011.04.08

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大
直街 92 号

(72) 发明人 安茂忠 刘安敏 杨培霞 张锦秋
任雪峰

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C25D 3/46 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

无氰镀银电镀液及其制备方法和电镀方法

(57) 摘要

无氰镀银电镀液及其制备方法和电镀方法，它属于电镀银领域。本发明要解决现有无氰电镀银体系镀液稳定性差、电流密度范围窄的技术问题。无氰镀银电镀液由乙内酰脲衍生物、氮苯类物质、硝酸银、碳酸钾、氢氧化钾和去离子水制成。采用混合法制备无氰镀银电镀液。采用电镀法镀银。本发明镀液的分散能力数值为 65%~75%。镀液稳定性好，新配制镀液及施镀后的镀液在放置 2 个月后不出现沉淀、变色等现象，继续使用仍可获得优异镀层。通过铜置换实验可以发现，本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。获得镀层的外觀光亮一致、细密平整、晶粒细小，抗变色能力强。可在电流密度 0.8~2.0A/dm²进行电镀。

1. 无氰镀银电镀液,其特征在于无氰镀银电镀液由乙内酰脲衍生物、氮苯类物质、硝酸银、碳酸钾、氢氧化钾和去离子水制成,所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L,氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L,硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L,碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L,氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L,氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺,乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 18 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的无氰镀银电镀液,其特征在于所述乙内酰脲衍生物为 3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲及 2-硫代-5,5-二甲基乙内酰脲中的一种或其中几种的混合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无氰镀银电镀液,其特征在于所述氮苯羧酸为吡啶羧酸或尼克酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的无氰镀银电镀液,其特征在于氮苯酰胺为吡啶甲酰肼或尼克酰胺。

5. 如权利要求 1 所述无氰镀银电镀液的制备方法,其特征在于无氰镀银电镀液的制备方法是按下述步骤进行的:将氢氧化钾和碳酸钾溶解于去离子水中,然后加入乙内酰脲衍生物和氮苯类物质,然后搅拌至溶解,得到配位剂溶液;将硝酸银溶解于去离子水中后逐滴滴入配位剂溶液中,获得无氰镀银电镀液;其中,无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L,氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L,硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L,碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L,氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L,氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺,乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 18 : 1。

6. 根据权利要求 5 所述的无氰镀银电镀液,其特征在于所述乙内酰脲衍生物为 3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲及 2-硫代-5,5-二甲基乙内酰脲中的一种或其中几种的混合。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的无氰镀银电镀液,其特征在于所述氮苯羧酸为吡啶羧酸或尼克酸,所述氮苯酰胺为吡啶甲酰肼或尼克酰胺。

8. 如权利要求 1 所述无氰镀银电镀液的电镀方法,其特征在于无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将基体依次经碱性除油、酸洗及水洗后干燥;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的基体为阴极,控制阴极与阳极的距离为 5 ~ 15cm,然后在 40 ~ 70℃、电流密度 0.8 ~ 2.0A/dm² 条件下电镀 5 ~ 30min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

9. 根据权利要求 8 所述的无氰镀银电镀液的电镀方法,其特征在于步骤二中控制阴极与阳极的距离为 8 ~ 10cm。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的无氰镀银电镀液的电镀方法,其特征在于所述电镀温度为 50 ~ 60℃。

无氰镀银电镀液及其制备方法和电镀方法

技术领域

[0001] 本发明属于电镀银领域；具体涉及无氰镀银电镀液及其制备方法和电镀方法。

背景技术

[0002] 银在工业及日常生活中有着广泛的用途，是一种高技术用金属，同时也是一种军民两用金属。电镀银层有着独特的银白色光泽，化学性质稳定。电镀银层具有高的导电、导热性，有良好的焊接性能。电镀银在电子工业中的印刷线路板、电子元器件，在仪器仪表、飞机、光学仪器以及高频元件和波导等通讯器材及设备的重要部位都得到了广泛的应用，以保证良好的导电性能及钎焊性能。此外，电镀银具有美丽的银白色光泽，在家庭用具、餐具及各种工艺品中作为装饰层也得到了广泛的应用。

[0003] 无氰电镀银起步较早，从 1913 年有详细记录开始距今已有近百年的历史，从 20 世纪 60 年代起，各国的研究者对于无氰电镀银的研究更加深入，各种期刊和书籍上陆续出现了无氰电镀银的报道。截至目前，已研究的无氰电镀银体系主要有亚硫酸盐镀银、硫代硫酸盐镀银、碘化物镀银、亚氨基二磺酸铵 (NS) 镀银、咪唑-磺基水杨酸镀银、丁二酰亚胺镀银、乙内酰脲镀银和烟酸镀银等。但目前所使用的无氰镀银体系普遍存在镀液稳定性差、镀层性能较低、允许的工艺条件苛刻（电流密度范围窄）等问题。因此，从安全、环境保护、废水处理及工艺可行性等方面考虑，研制一种低毒、稳定的镀银液和镀银工艺来代替氰化物电镀银是意义深远而又迫在眉睫的。

发明内容

[0004] 本发明要解决现有无氰电镀银体系镀液稳定性差、电流密度范围窄的技术问题；而提供了无氰镀银电镀液及其制备方法和电镀方法。

[0005] 无氰镀银电镀液由乙内酰脲衍生物、氮苯类物质、硝酸银、碳酸钾、氢氧化钾和去离子水制成，所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L，氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L，硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L，碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L，氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L，氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺，乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 18 : 1。

[0006] 无氰镀银电镀液的制备方法是按下述步骤进行的：将氢氧化钾和碳酸钾溶解于去离子水中，然后加入乙内酰脲衍生物和氮苯类物质，然后搅拌至溶解，得到配位剂溶液；将硝酸银溶解于去离子水中后逐滴滴入配位剂溶液中，获得无氰镀银电镀液；其中，无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L，氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L，硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L，碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L，氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L，氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺，乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 18 : 1。这样的制备方法可以保证镀液中银离子与配位剂完全配合，配合物稳定性高。

[0007] 无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的：一、将基体依次经碱性除油、

酸洗及水洗后干燥；二、将上述无氰镀银电镀液装入电镀槽内，以银板作为阳极，以经步骤一处理后的基体为阴极，控制阴极与阳极的距离为 5 ~ 15cm，然后在 40 ~ 70℃、电流密度 0.8 ~ 2.0A/dm² 条件下电镀 5 ~ 30min，然后用蒸馏水清洗表面后干燥；即完成了电镀。

[0008] 本发明镀液中不含有剧毒物质，且镀液稳定性好，新配制镀液及施镀后的镀液在放置 2 个月后不出现沉淀、变色等现象，且施镀效果与新配制镀液相同，镀液的分散能力与覆盖能力优异，且在很宽的电流密度范围内均能得到具有良好性能的银镀层，所获镀层结晶细密，镀层与基体有较强的结合力，镀层外观平整光亮、抗变色性优异。本发明镀液的分散能力数值为 65% ~ 75%。通过铜置换实验可以发现，本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折，本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象，证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小，且具有强抗变色能力。

附图说明

[0009] 图 1 是具体实施方式二十六获得的镀层的 SEM 图；图 2 是具体实施方式二十六获得的镀层的能谱分析图。

具体实施方式

[0010] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0011] 具体实施方式一：本实施方式中无氰镀银电镀液由乙内酰脲衍生物、氮苯类物质、硝酸银、碳酸钾、氢氧化钾和去离子水制成，无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L，氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L，硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L，碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L，氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L，氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺，乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 18 : 1。

[0012] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 60 ~ 120g/L，氮苯类物质的浓度为 80 ~ 120g/L，硝酸银的浓度为 10 ~ 20g/L，碳酸钾的浓度为 80 ~ 100g/L，氢氧化钾的浓度为 85 ~ 110g/L。其它与具体实施方式一相同。

[0013] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 115g/L，氮苯类物质的浓度为 100g/L，硝酸银的浓度为 15g/L，碳酸钾的浓度为 95g/L，氢氧化钾的浓度为 80g/L。其它与具体实施方式一相同。

[0014] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：所述乙内酰脲衍生物为 3- 羟甲基 -5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二氯 -5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二溴 -5,5- 二甲基乙内酰脲、5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二羟甲基 -5,5- 二甲基乙内酰脲及 2- 硫代 -5,5- 二甲基乙内酰脲中的一种或其中几种的混合。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0015] 本实施方式中乙内酰脲衍生物为混合物时，各乙内酰脲衍生物间按任意比混合。

[0016] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：所述氮苯羧酸为吡啶羧酸或尼克酸。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0017] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：所述氮苯酰胺为吡啶甲酰肼或尼克酰胺。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0018] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是：所述乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 12 ~ 14 : 1。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0019] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是：乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 13 : 1。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0020] 具体实施方式九：本实施方式中无氰镀银电镀液的制备方法是按下述步骤进行的：将氢氧化钾和碳酸钾溶解于去离子水中，然后加入乙内酰脲衍生物和氮苯类物质，然后搅拌至溶解，得到配位剂溶液；将硝酸银溶解于去离子水中后逐滴滴入配位剂溶液中，获得无氰镀银电镀液；其中，无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 50 ~ 200g/L，氮苯类物质的浓度为 50 ~ 200g/L，硝酸银的浓度为 8 ~ 30g/L，碳酸钾的浓度为 50 ~ 150g/L，氢氧化钾的浓度为 65 ~ 125g/L，氮苯类物质为氮苯羧酸和 / 或氮苯酰胺，乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 10 ~ 16 : 1。

[0021] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式九不同的是：所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 60 ~ 120g/L，氮苯类物质的浓度为 80 ~ 120g/L，硝酸银的浓度为 10 ~ 20g/L，碳酸钾的浓度为 80 ~ 100g/L，氢氧化钾的浓度为 85 ~ 110g/L。其它步骤和参数与具体实施方式九相同。

[0022] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式九不同的是：所述无氰镀银电镀液中乙内酰脲衍生物的浓度为 115g/L，氮苯类物质的浓度为 100g/L，硝酸银的浓度为 15g/L，碳酸钾的浓度为 95g/L，氢氧化钾的浓度为 80g/L。其它步骤和参数与具体实施方式九相同。

[0023] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式九至十一之一不同的是：所述乙内酰脲衍生物为 3- 羟甲基 -5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二氯 -5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二溴 -5,5- 二甲基乙内酰脲、5,5- 二甲基乙内酰脲、1,3- 二羟甲基 -5,5- 二甲基乙内酰脲及 2- 硫代 -5,5- 二甲基乙内酰脲中的一种或其中几种的混合。其它步骤和参数与具体实施方式九至十一之一相同。

[0024] 本实施方式中乙内酰脲衍生物为混合物时，各乙内酰脲衍生物间按任意比混合。

[0025] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式九至十二之一不同的是：所述氮苯羧酸为吡啶羧酸或尼克酸。其它步骤和参数与具体实施方式九至十二之一相同。

[0026] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式九至十三之一不同的是：所述氮苯酰胺为吡啶甲酰肼或尼克酰胺。其它与具体实施方式八至十二之一相同。

[0027] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一至十四之一不同的是：所述乙内酰脲衍生物和氮苯类物质的总质量与硝酸银的质量比为 12 ~ 14 : 1。其它与具体实施方式一至十四之一相同。

[0028] 具体实施方式十六：本实施方式中无氰镀银电镀液的电镀方法由按下述步骤完成的：一、将基体依次经碱性除油、酸洗及水洗后干燥；二、将具体实施方式一所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内，以银板作为阳极，以经步骤一处理后的基体为阴极，控制阴极与阳极

的距离为 5 ~ 15cm,然后在 40 ~ 70℃、电流密度 0.8 ~ 2.0A/dm² 条件下电镀 5 ~ 30min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0029] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式十六不同的是:步骤二中控制阴极与阳极的距离为 8 ~ 10cm。其它步骤和参数与具体实施方式十六相同。

[0030] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式十六或十七不同的是:所述电镀温度为 50 ~ 60℃。其它步骤和参数与具体实施方式十六或十七相同。

[0031] 具体实施方式十九:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲:110g/L,吡啶羧酸:65g/L,硝酸银:15g/L,碳酸钾:75g/L,氢氧化钾:95g/L, pH 值为 10。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 50℃、电流密度 0.8A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0032] 本实施方式镀液的分散能力数值为 70%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外觀光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0033] 具体实施方式二十:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲:100g/L,吡啶甲酰肼:95g/L,硝酸银:15g/L,碳酸钾:85g/L,氢氧化钾:85g/L pH 值为 11。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 50℃、电流密度 1.2A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0034] 本实施方式镀液的分散能力数值为 69%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外觀光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0035] 具体实施方式二十一:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲 135g/L,尼克酸 55g/L,硝酸银 14g/L,碳酸钾 100g/L,氢氧化钾 75g/L, pH 值为 11。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 50℃、电流密度 1.5A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0036] 本实施方式镀液的分散能力数值为 68%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外觀光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0037] 具体实施方式二十二：本实施方式中无氰镀银电镀液组成：5,5-二甲基乙内酰脲：125g/L,吡啶甲酰肼：65g/L,硝酸银：15g/L,碳酸钾：100g/L,氢氧化钾：95g/L, pH 值为 12。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的：一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干；二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 55℃、电流密度 1.2A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥；即完成了电镀。

[0038] 本实施方式镀液的分散能力数值为 67%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0039] 具体实施方式二十三：本实施方式中无氰镀银电镀液组成：1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲：110g/L,吡啶羧酸：85g/L,硝酸银：15g/L,碳酸钾：80g/L,氢氧化钾：75g/L, pH 值为 12。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法由按下述步骤完成的：一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干；二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 55℃、电流密度 1.5A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥；即完成了电镀。

[0040] 本实施方式镀液的分散能力数值为 68%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0041] 具体实施方式二十四：本实施方式中无氰镀银电镀液组成：1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲：60g/L,5,5-二甲基乙内酰脲：55g/L,吡啶甲酰肼：85g/L,硝酸银：15g/L,碳酸钾：75g/L,氢氧化钾：90g/L, pH 值为 13。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的：一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干；二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 60℃、电流密度 1.8A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥；即完成了电镀。

[0042] 本实施方式镀液的分散能力数值为 71%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0043] 具体实施方式二十五：本实施方式中无氰镀银电镀液组成：1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲：50g/L,2-硫代-5,5-二甲基乙内酰脲：55g/L,尼克酸：110g/L,硝酸银：18g/L,碳酸钾：90g/L,氢氧化钾：80g/L, pH 值为 13。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法由按下述步骤完成的：一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干；二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液

装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 60℃、电流密度 2.0A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0044] 本实施方式镀液的分散能力数值为 74%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0045] 具体实施方式二十六:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲:50g/L,1,3-二羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲:65g/L,尼克酰胺:105g/L,硝酸银:18g/L,碳酸钾:95g/L,氢氧化钾:70g/L, pH 值为 11。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法由按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20%的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为 10cm,然后在 65℃、电流密度 1.2A/dm² 条件下电镀 10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0046] 本实施方式镀液的分散能力数值为 68%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0047] 采用下述实验测试本发明效果:

[0048] 采用铜的置换实验定性检测配位剂与银离子的配合稳定性;使用远近阴极法测试镀液分散能力;使用直角阴极法测试覆盖能力;采用称重法测试镀层的沉积速度以及电流效率。

[0049] 采用目视法评价镀层的表观状态;采用 SEM 观察镀层微观形貌;采用 SEM 附带的能谱仪测试镀层组成;采用 K₂S 浸泡实验检验镀层的抗变色性;使用试片弯折法测试镀层的结合强度。

[0050] 1、银配位离子的配合稳定性

[0051] 为了验证银离子与组合配位剂形成配位离子后配合物的稳定性以及镀液中游离银离子的含量,进行了铜箔的置换实验,控制温度在电镀温度范围,将经过电镀前处理的试片放入镀槽中,在充分搅拌的条件下观察试片表面的变化,当试片表面出现白色附着物则证明镀液已经不能耐受置换实验,通过置换实验可以验证镀液中配合离子的稳定性。通过铜置换实验可以发现,具体实施方式二十六所述的镀液耐受置换时间可以达到 5min 以上。证明所得复配体系配合物的稳定性好,这样就可以保证在电镀过程中有较大的阴极极化,在基体表面不会出现置换银层,保证了基体与镀层的结合力。

[0052] 2、镀液的分散能力

[0053] 分散能力也即均镀能力,表征电镀液在电镀过程中使零件表面镀层厚度均匀分布程度的能力。若镀层在阴极表面上分布的比较均匀,就认为镀液具有良好的分散能力。在电镀生产实践中,保证金属镀层的均匀性是镀层质量的必须条件,因为镀层的性能与镀层的厚度均匀性有直接关系。

[0054] 测定分散能力的方法有远近阴极法、弯曲阴极法和赫尔槽法等。远近阴极法使用的设备简单,使用方便,实验重现性好,所以选取远近阴极法测量镀液的分散能力。

[0055] 远近阴极法测定镀液的计算公式如式(1)。

$$[0056] \quad T = \frac{K - \frac{M_1}{M_2}}{K + \frac{M_1}{M_2} - 2} \times 100\% \quad (1)$$

[0057] 式中 M_1 —近阴极上镀层的质量(g);

[0058] M_2 —远阴极上镀层的质量(g);

[0059] K —远阴极距阳极距离与近阴极距阳极距离之比,本实验 K 取 5。

[0060] 由镀液分散能力测试结果可知,具体实施方式二十六所述镀液的分散能力数值为 68%,与氰化物镀银的分散能力相近,证明所得复配体系的镀液分散能力较好,可以满足镀层厚度均匀分布的要求。

[0061] 3、镀液的覆盖能力

[0062] 电镀中测试镀液覆盖能力的方法有直角阴极法、内孔法、凹穴法等,本实验中采用直角阴极法测试具体实施方式二十六所述镀液的覆盖能力,将背面绝缘的试片弯折 90° ,在电镀过程中直角朝向阳极,直角前端与阳极距离不小于 50mm,并在电镀过程中保持不变。电镀 30min 后取出阴极,经过后续处理后观察阴极表面镀层的分布情况,通过实验发现整个直角阴极的表面超过 90% 被镀银层覆盖,且镀层外观细密平整光亮,证明镀液的覆盖能力较好。

[0063] 4、电流效率以及镀速测定

[0064] 电镀过程中电流效率和镀速是影响生产效率和成本的重要因素,通过文献查阅可知,在碱性体系下进行电镀银的过程中电流效率极高,而镀速则随着电流密度的提升而增大,本实验为了估算电流效率以及镀速,采用称重法测试电镀前后基体增重测试镀速,根据消耗的电量与镀层质量计算电流效率。通过多次实验发现,具体实施方式二十六所述镀液在生产使用的电流密度范围内的电流效率可以达到 100%,且在电流密度提高的条件下电流效率不受影响,仍维持在 100%。镀速的变化与电流密度的提升是成正比的,因此在工艺生产中希望最大限度提升电流密度的上限。

[0065] 5、镀层结合力测试

[0066] 镀层与基体结合强度的测试方法有两种:一是在铜阴极上电镀后,把试片多次弯折 90° ,观察弯折后镀层是否有起皮、剥离、脱落等现象;二是将电镀后的试片放入烘箱加热,控制加热温度在 200°C ,保温 1h 后取出放入冷水,观察镀层是否有起皮、鼓泡等现象。

[0067] 本实验采用试片弯折法测试镀层结合强度,通过多次弯折,发现具体实施方式二十六所述的复配体系所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。

[0068] 6、镀层抗变色能力

[0069] 镀银层在大气中 SO_2 、 H_2S 等腐蚀介质的作用下,会使表面生成淡黄色、黄褐色甚至黑褐色的硫化银薄膜。银层变色之后,不仅影响外观,更重要的是接触电阻增大,影响导电性,而且造成焊接困难,降低了使用价值。电镀过程中的工艺操作不当也会造成银层变色,

如镀层中夹杂铁、铜、锌等低电势金属杂质时,也会引起镀层变色,另外,若银层表面粗糙或孔隙较多也是造成银层容易变色的重要因素,因此必须严格控制电镀工艺操作。

[0070] 使用具体实施方式二十六所述镀液获得的镀层在空气中久置没有发现变色,证明其在空气中的抗变色能力较好,具有实际应用的可能性。为了更加准确的验证复配体系镀液获得的镀层的抗变色性能,进行了 K₂S 溶液浸泡实验,在常温条件下使用 0.1mol/L 的 K₂S 溶液分别浸泡氰化物、复配镀银体系在相同条件下获得的镀层,分别记录镀层在浸泡中颜色的变化情况,比较各种镀层的抗变色能力,具体实验结果见表 1。

[0071] 表 1 不同体系镀层抗变色性能

[0072]

镀层类别	镀层表面状态						
	1min	5min	10min	15min	20min	60min	90 min
氰化镀银层	无变化	淡黄	深褐色	深褐色	深褐色	黑色	黑色
优选的复配体系镀层	无变化	无变化	无变化	淡黄	深黄色	深褐色	黑色

[0073] 由测试结果可见,以具体实施方式二十六所述镀液获得的镀银层的抗变色能力优于氰化物镀层的抗变色能力,因此具有很强的实用价值。

[0074] 7、镀层外观、微观形貌以及组成测试

[0075] 电镀银作为装饰性镀层,其表观光亮性在银层的质量方面占有重要地位,因此需要重点关注。以具体实施方式二十六所述镀液获得的镀银层可以达到全光亮,且在久置过程中无变色发生,因此表观状态较好。为了研究微观形貌以及镀层的组成,进行了 SEM 测试以及能谱分析,结果见图 1、图 2。

[0076] 由 SEM 图像可见,以具体实施方式二十六所述镀液获得的镀银层的结晶细密平整,在 100000 倍条件下未看到明显的晶粒,这与镀层的外观光亮是一致的,镀层细密平整、晶粒细小也避免了在镀层中造成孔隙,也会提高抗变色能力,因此镀层微观形貌的平整细密与光亮性和抗变色性密切相关。

[0077] 由能谱分析可以看出,使用具体实施方式二十六所述镀液得到的镀银层成分只含纯的金属银,证明镀层中无杂质夹杂,可以体现镀液的稳定性,说明在电镀过程中镀液稳定,不分解。而镀层成分的纯净也支持了抗变色能力优异的特点,若镀层中有杂质夹杂时会对外界腐蚀物质敏感,同时容易形成微电池,引起电化学腐蚀。

[0078] 综上,通过前期实验,确定了性能优异的复合配位剂的无氰镀银体系,该体系镀液稳定,镀液分散能力与覆盖能力较好,电流效率高,沉积速度快,所获镀层成分纯净,与基体结合强度高,镀层结晶平整、细密,光亮性高,抗变色能力强。

[0079] 具体实施方式二十七:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:3- 羟甲基 -5,5- 二甲基乙内酰脲:55g/L,5,5- 二甲基乙内酰脲:60g/L,尼克酰胺:110g/L,硝酸银:18g/L,碳酸钾:100g/L,氢氧化钾:85g/L, pH 值为 12。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为 20% 的 HCl 水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求 1 所述无氰镀银电镀液装

入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为10cm,然后在65℃、电流密度1.5A/dm²条件下电镀10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0080] 本实施方式镀液的分散能力数值为65%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到5min以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0081] 具体实施方式二十八:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲:55g/L,5,5-二甲基乙内酰脲:60g/L,尼克酰胺:95g/L,硝酸银:16g/L,碳酸钾:90g/L,氢氧化钾:75g/L, pH值为11。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为20%的HCl水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求1所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为10cm,然后在65℃、电流密度1.8A/dm²条件下电镀10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

[0082] 本实施方式镀液的分散能力数值为73%。通过铜置换实验可以发现,本实施方式无氰镀银电镀液耐受置换时间可以达到5min以上。通过多次弯折,本实施方式所得镀层未明显出现起皮、剥离、脱落等现象,证明镀层与基体的结合强度较高。获得镀层的外观光亮一致、细密平整、晶粒细小,且具有强抗变色能力。

[0083] 具体实施方式二十九:本实施方式中无氰镀银电镀液组成:3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲60g/L,2-硫代-5,5-二甲基乙内酰脲55g/L,尼克酰胺85g/L,硝酸银16g/L,碳酸钾90g/L,氢氧化钾75g/L, pH值为12。所述电镀液的制备方法按具体实施方式八进行。无氰镀银电镀液的电镀方法是按下述步骤完成的:一、将铜片碱性除油,然后用质量浓度为20%的HCl水溶液酸洗,再水洗后冷风吹干;二、将权利要求1所述无氰镀银电镀液装入电镀槽内,以银板作为阳极,以经步骤一处理后的铜片为阴极,控制阴极与阳极的距离为10cm,然后在65℃、电流密度2.0A/dm²条件下电镀10min,然后用蒸馏水清洗表面后干燥;即完成了电镀。

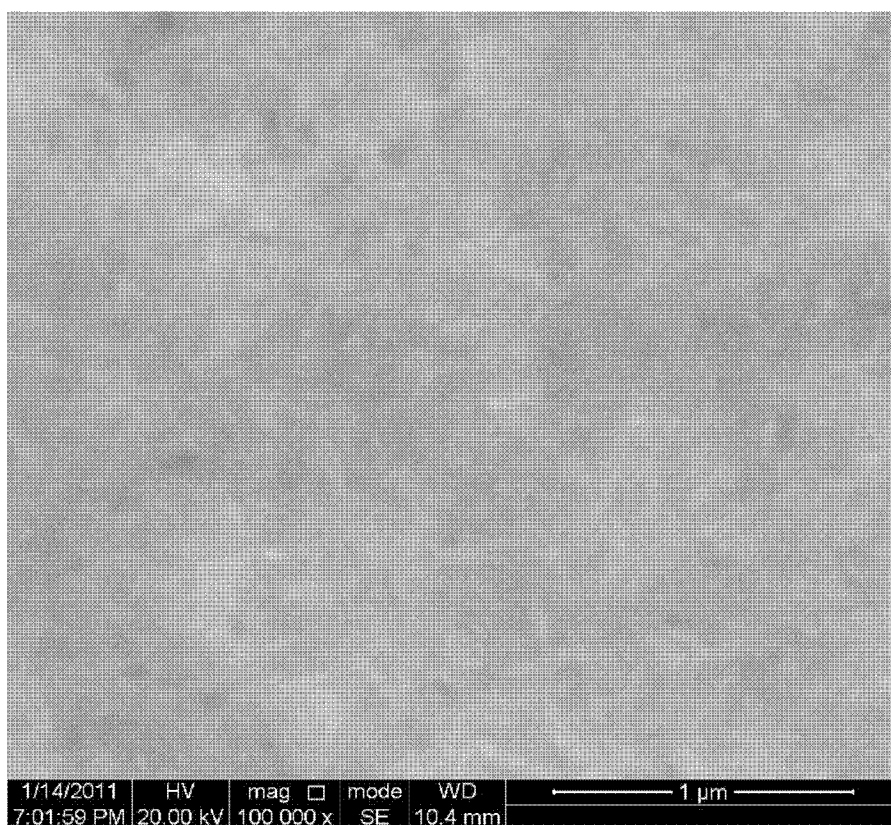


图 1

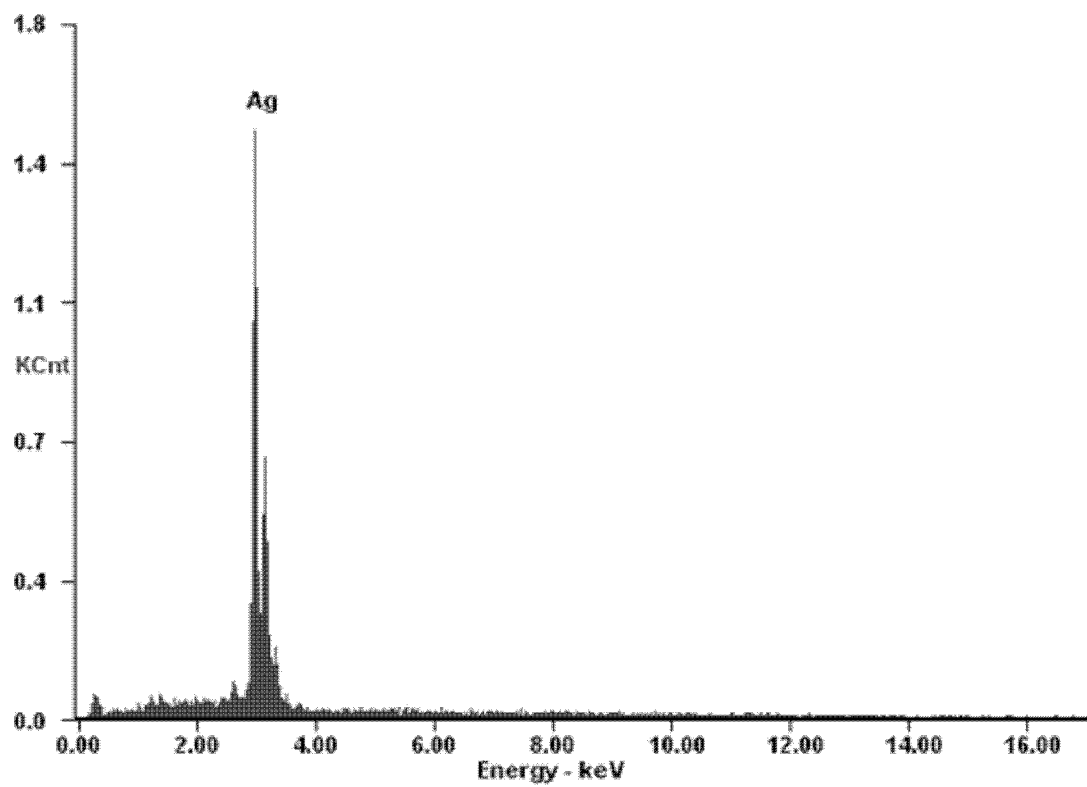


图 2