



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114059112 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202110891523.X

(22) 申请日 2021.08.04

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 宋振纶 杨丽景 姜建军 朱耀星

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

代理人 杨晓云

(51) Int. Cl.

G25D 3/46 (2006.01)

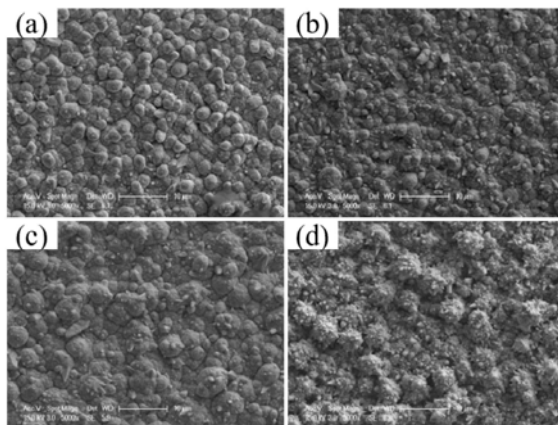
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

一种无氰镀银的电镀液及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种无氰镀银的电镀液及镀层,电镀液中含有提供银元素主盐、配位剂、导电盐和光亮剂,所述电镀液的pH为10-12。本申请的电镀液配方中不含剧毒氰化物,电镀速度快。电镀得到的镀层光亮致密,相比纯银电镀层硬度、耐蚀及耐磨性能等均有明显提高。该镀层可用于电触头、半导体、装饰、防腐蚀等。



1. 一种无氰镀银的电镀液,其特征在于,所述电镀液中含有提供银元素的主盐、配位剂、导电盐和光亮剂,所述电镀液的pH为10-12。

2. 根据权利要求1所述的无氰镀银的电镀液,其特征在于,所述提供银元素的主盐选自硝酸银、溴化银、氯化银中的至少一种;

优选地,所述电镀液中所述提供银元素主盐含量为10-50g/L;

优选地,所述电镀液中所述提供银元素主盐含量为22-30g/L。

3. 根据权利要求1所述的无氰镀银的电镀液,其特征在于,所述配位剂包括主配位剂和助配位剂;

所述主配位剂选自5,5-二甲基乙内酰脲、烟酸、硫代硫酸盐、磺基水杨酸中的至少一种;

所述助配位剂选自焦磷酸钾、亚硫酸钠、硫脲中的至少一种;

优选地,所述电镀液中主配位剂的含量为50-300g/L;

优选地,所述电镀液中主配位剂的含量为120-300g/L;

优选地,所述电镀液中助配位剂的含量为15-100g/L;

优选地,所述电镀液中助配位剂的含量为40-100g/L;

优选地,所述导电盐选自氢氧化钠、氢氧化钾、醋酸铵、硝酸钾、硝酸钠、碳酸钠、碳酸钾、硫酸钾、硫酸钠、硫酸镁中的至少一种;

优选地,所述电镀液中导电盐的含量为15-300g/L;

优选地,所述电镀液中导电盐的含量为80-300g/;

优选地,所述光亮剂包含0-1.5g/L聚乙烯亚胺和0-1.5g/L 2,2'-联吡啶。

4. 根据权利要求1所述的无氰镀银的电镀液,其特征在于,所述电镀液中还含有铈源化合物;

优选地,所述铈源化合物选自酒石酸铈钾、三氧化二铈中的至少一种;

优选地,所述电镀液中铈源化合物的含量为0.01-10g/L;

优选地,所述电镀液中铈源化合物的含量为3-10g/L。

5. 根据权利要求1-4中任一所述的无氰镀银的电镀液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

向水中加入银元素的主盐、配位剂、导电盐和光亮剂溶解得到溶液A,用碱调节pH为10-12,得到无氰镀银的电镀液。

6. 根据权利要求5中所述的制备方法,其特征在于,将所述溶液A与溶液B混合后再用碱调节pH为10-12,得到无氰镀银的电镀液;

所述溶液B的配制方法为:将酒石酸钾钠加入的水中溶解,再加入酒石酸铈钾溶解得到溶液B;

优选地,所述溶液B中酒石酸钾钠与酒石酸铈钾的质量比为1:4-6;

优选地,所述水的温度为20-30℃。

7. 根据权利要求1-4中任一所述的无氰镀银的电镀液的应用,其特征在于,至少包括如下步骤:被镀工件作为阴极,将阴极和阳极浸入所述无氰镀银的电镀液中,在阳极和阴极之间施加电场,电镀,即在所述被镀工件表面沉积形成银镀层。

8. 根据权利要求7中所述的应用,其特征在于,所述电镀的模式选自恒电位模式、恒电

流模式、脉冲模式中的至少一种；

优选地,所述电镀过程中沉积电位为-0.70V到-1.0V,电流密度为0.2到1.0A/dm<sup>2</sup>;

优选地,所述阳极可采用银板、银铈合金板或惰性导电材料制成。

9. 一种银镀层,其特征在于,所述银镀层中含有0.8-2.72wt.%的铈元素;

优选地,所述银镀层中含有1.24-2.72wt.%的铈元素。

10. 根据权利要求9所述的银镀层,其特征在于,所述银镀层为由权利要求1至7任一项所述的无氰镀银的电镀液制备得到的银镀层;所述无氰镀银的电镀液中含有铈源化合物。

## 一种无氰镀银的电镀液及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电镀领域,尤其涉及一种无氰镀银的电镀液及其应用。

### 背景技术

[0002] 金属银拥有金属中最高的导电率,在贵金属中相对较低的成本和优异的耐腐蚀性能,在电接触材料、电子工程和装饰领域有着广泛的应用。工业应用时,常采用将银通过电沉积的方法镀在铜、钢等金属工件表面以增加工件的导电、耐腐蚀、装饰等性能。然而纯银存在着硬度低、耐磨性能和抗硫化性能差等缺点,并不能完全满足作为电工、装饰等领域的应用。通过添加合金元素可以提高上述性能。

[0003] 电镀法可以对复杂形状的镀件进行施镀,操作简单,成本低,易实现大批量、标准化生产。由于氰化物络合常数高,电镀银及银基合金的镀液常以氰化物体系为主。但氰化物为剧毒,会对环境严重污染,废液处理成本较高,因此,开发能够无氰电镀工艺具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 作为本申请的一个方面,提供了一种无氰镀银的电镀液的配方,不含剧毒氰化物,电镀速度高。

[0005] 一种无氰镀银的电镀液,所述电镀液中含有提供银元素的主盐、配位剂、导电盐和光亮剂,所述电镀液的pH为10-12。

[0006] 可选地,提供银元素的主盐为硝酸银。

[0007] 可选地,电镀液中硝酸银含量为10-50g/L。

[0008] 可选地,电镀液中硝酸银含量为22-30g/L。

[0009] 可选地,电镀液中硝酸银含量为26g/L。

[0010] 可选地,所述配位剂包含5,5-二甲基乙内酰脲和焦磷酸钾。

[0011] 可选地,电镀液中5,5-二甲基乙内酰脲的含量50-300g/L。

[0012] 可选地,电镀液中5,5-二甲基乙内酰脲的含量120-300g/L。

[0013] 可选地,电镀液中5,5-二甲基乙内酰脲的含量为140g/L。

[0014] 可选地,电镀液中焦磷酸钾的含量为15-100g/L。

[0015] 可选地,电镀液中焦磷酸钾的含量为40-100g/L。

[0016] 可选地,电镀液中焦磷酸钾的含量为60g/L。

[0017] 可选地,所述导电盐为碳酸钾。

[0018] 可选地,电镀液中碳酸钾的含量为15-300g/L。

[0019] 可选地,电镀液中碳酸钾的含量为80-300g/L。

[0020] 可选地,电镀液中碳酸钾的含量为100g/L。

[0021] 可选地,所述光亮剂至少包含聚乙烯亚胺和2,2'-联吡啶。

[0022] 可选地,所述光亮剂包含0-1.5g/L聚乙烯亚胺和0-1.5g/L 2,2'-联吡啶。

- [0023] 可选地,镀液的pH值采用强碱调节,作为优选强碱的成分为氢氧化钾。
- [0024] 可选地,所述电镀液中还含有用于提供锑元素的锑源化合物。
- [0025] 可选地,所述锑源化合物为酒石酸锑钾。
- [0026] 可选地,电镀液中酒石酸锑钾的含量为0.01-10g/L。
- [0027] 可选地,电镀液中酒石酸锑钾的含量选自0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10g/L中的任意值或任意两者之间的范围值。
- [0028] 可选地,电镀液中酒石酸锑钾的含量为3-10g/L。
- [0029] 本申请中还提供了无氰镀银的电镀液的制备方法,包括如下步骤:
- [0030] 向水中加入银元素的主盐、配位剂、导电盐和光亮剂溶解得到溶液A,用碱调节pH为10-12,得到无氰镀银的电镀液。
- [0031] 可选地,将所述溶液A与溶液B混合后再用碱调节pH为10-12;所述溶液B的配制方法为:将酒石酸钾钠加入的水中溶解,再加入酒石酸锑钾溶解得到溶液B。
- [0032] 可选地,所述溶液B中酒石酸钾钠与酒石酸锑钾的质量比为1:4-6。
- [0033] 可选地,所述溶液B中酒石酸钾钠与酒石酸锑钾的质量比为1:5。
- [0034] 可选地,所述水的温度为20-30℃。
- [0035] 本申请中还提供了无氰镀银的电镀液在电镀镀层中的应用,至少包括如下步骤:
- [0036] 将被镀工件作为阴极,将阴极和阳极浸入所述电镀液中,在阳极和阴极之间施加电场,即在工件表面沉积形成镀层。
- [0037] 可选地,所述电镀可采用恒电位模式、恒电流模式或脉冲模式。
- [0038] 可选地,阳极可采用银板、银锑合金板或惰性导电材料制成。
- [0039] 可选地,所述镀层的电镀过程中沉积电位为-0.70V到-1.0V。
- [0040] 可选地,沉积电位为-0.80V。
- [0041] 可选地,所述采用上述方法制备得到的银镀层中含有0.8-2.72wt.%的锑元素。
- [0042] 可选地,所述银镀层中含有1.24-2.72wt.%的锑元素。
- [0043] 可选地,所述银镀层中含有2wt.%的锑元素。
- [0044] 本申请能产生的有益效果包括:
- [0045] 本申请的电镀液配方中不含剧毒氰化物,电镀速度高。电镀得到的镀层光亮致密,相比纯银电镀层硬度、耐蚀及耐磨性能等均有明显提高。该镀层可用于电触头、半导体、装饰、防腐蚀等。

#### 附图说明

- [0046] 图1为不同沉积电位下的纯银镀层微观形貌:(a) -0.75V;(b) -0.8V;(c) -0.85V;(d) -0.9V;
- [0047] 图2为不同含锑量的银锑镀层微观形貌:(a) Ag-0Sb;(b) Ag-0.8Sb;(c) Ag-1.24Sb;(d) Ag-2Sb;(e) Ag-2.72Sb;
- [0048] 图3为纯银和银锑镀层截面形貌:(a) 纯银 (b) 银锑镀层;
- [0049] 图4为纯银和不同含锑量的银锑镀层的显微硬度;
- [0050] 图5为纯银和不同含锑量的银锑镀层的摩擦系数曲线;
- [0051] 图6为纯银和不同含锑量的银锑镀层的磨痕形貌:(a) Ag-0Sb;(b) Ag-0.8Sb;(c)

Ag-1.24Sb; (d) Ag-2Sb; (e) Ag-2.72Sb;

[0052] 图7为纯银和不同含锑量的银锑镀层磨痕截面轮廓和3D形貌: (a1)、(a2) Ag-0Sb; (b1)、(b2) Ag-0.8Sb; (c1)、(c2) Ag-1.24Sb; (d1)、(d2) Ag-2Sb; (e1)、(e2) Ag-2.72Sb;

[0053] 图8为纯银和不同含锑量的银锑镀层的磨损率;

[0054] 图9为基础镀银液中加入不同酒石酸锑钾 (APT) 的循环伏安曲线。

### 具体实施方式

[0055] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0056] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

[0057] 本申请的实施例中电镀方法如下:

[0058] 采用可控制电流电压工作模式的电源来进行电镀过程。电镀过程可采用双电极或三电极体系,以两个相同的银电极(20×30mm)为对电极,纯铜基底为工作电极。如有必要,可加入第三电极,本例中采用饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE)为参比电极。pH值为10,温度为25℃。

[0059] 本申请的实施例中的显微硬度、摩擦系数、磨痕形貌、磨损率、循环伏安曲线的测定方法如下:

[0060] 采用HV-1000型显微硬度仪来测量镀层的显微硬度,加载的载荷为0.49N,载荷保持时间10s。每个试样表面随机测试8个点,取其算术平均值。

[0061] 摩擦磨损实验采用UMT-3型多功能高温摩擦磨损试验机来进行,如下图2-4所示。实验在干摩擦的条件下进行,实验载荷为2N,频率为2HZ,磨痕长度为5mm,摩擦磨损持续的实验时间为60min。摩擦副选用直径为6mm的GCR15不锈钢球,固定在样品正上方。在摩擦磨损试验后,磨痕形貌用扫描电镜(Sirion200)来观察;磨痕截面轮廓和磨损量等用白光干涉仪(UP-Lambda)来观察分析。磨损率计算公式为:

$$[0062] \quad W = \frac{V}{F \times L}$$

[0063] 式中,W——磨损率, $\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ ;

[0064] V——磨损体积, $\text{mm}^3$ ;

[0065] F——施加载荷,N;

[0066] L——摩擦距离,m。

[0067] 循环伏安法的测试采用三电极体系,以两个相同的铂电极(10×10mm)为对电极和工作电极,饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE)为参比电极。电解液为含不同浓度的酒石酸锑钾(0g/L;1g/L;2g/L;3g/L;4g/L)的无氰银锑电镀液,pH值为10,温度为25℃。

[0068] 实施例1

[0069] 本申请中的无氰镀银液主要由以下几种但不限于这几种成分组成:主盐(硝酸银)、主配合剂(5,5-二甲基乙内酰脲)、辅助配合剂(焦磷酸钾)、导电盐(碳酸钾)、pH调节剂(氢氧化钾)。

[0070] (1) 量取适量的去离子水倒入的容器中。

[0071] (2) 向其中依次加入5,5-二甲基乙内酰脲,硝酸银,焦磷酸钾,碳酸钾。

[0072] (2) 量取适量热水至烧杯中,加入酒石酸钾钠,完全溶解后加入酒石酸铈钾,搅拌至完全溶解。

[0073] (3) 将上述完全均匀溶解后的酒石酸钾钠和酒石酸铈钾的混合溶液加入到无氰基础镀银液。

[0074] (4) 用氢氧化钾溶液调整pH至10,倒入棕褐色容量瓶中,定容。

[0075] 硝酸银作为本无氰镀银体系的主盐,为电镀体系提供 $\text{Ag}^+$ ,其含量增加或减少对镀层质量有着非常重要的影响。

[0076] 配制不同硝酸银含量的电镀液,电镀液中5,5-二甲基乙内酰脲的含量为140g/L,焦磷酸钾的含量为60g/L,碳酸钾的含量为100g/L,采用氢氧化钾调节镀液pH为10。电镀液中硝酸银浓度分别为18、22、26、30、34g/L。采用不同硝酸银含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为20min,得到样品。

[0077] 当硝酸银浓度低时,浓差极化提高,电流密度范围变窄,沉积速度减慢,镀银层外观呈灰色、不光亮、表面粗糙。随着硝酸银浓度不断提高,镀液导电性增强,电流密度范围变宽,银的沉积速率加快,镀银层的外观也得到有效改善并且变奶白,变得均匀一致。但当硝酸银浓度高于26g/L时,镀液不稳定,游离 $\text{Ag}^+$ 数量增加,部分银以简单 $\text{Ag}^+$ 的形式析出,沉积速率加快,产生边缘化效应,单位时间内镀出的银增加,从而导致镀层外观变得粗糙。这可能是由于晶核的生长速度大于银的成核速度,导致结晶粗大,体现为镀银层外观的粗糙。综合考虑镀银层的质量和电沉积速率,作为优选,硝酸银浓度为26g/L。

[0078] 表1不同硝酸银浓度对镀层宏观形貌的影响

硝酸银浓度 (g/L)	18	22	26	30	34
宏观形貌	不光亮,表面粗糙	不光亮,基本均匀	光亮,均匀一致	半光亮,表面粗糙	不光亮,表面粗糙

[0080] 实施例2

[0081] 配位剂通过配位作用来改变镀液中配离子的形态与结构,从而改变金属离子放电或还原速度,提高镀液稳定性、分散能力与均镀能力,同时可以细化晶粒、改善所得镀层性能。

[0082] 按照实施例1中的制备方法配制不同5,5-二甲基乙内酰脲含量的电镀液,电镀液中硝酸银的含量为26g/L,焦磷酸钾的含量为60g/L,碳酸钾的含量为100g/L,采用氢氧化钾调节镀液pH为10。电镀液中5,5-二甲基乙内酰脲浓度分别为80、100、120、140、160g/L。采用不同5,5-二甲基乙内酰脲含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为20min,得到样品。

[0083] 在5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)作为主配位剂体系中,当5,5-二甲基乙内酰脲浓度较低时,镀层表面呈灰白色,不光亮且较为粗糙。可能是5,5-二甲基乙内酰脲所提供的游离配位离子不够,银离子不能完全配位,部分银离子仍是以简单 $\text{Ag}^+$ 离子的形式析出。镀层表面质量随着5,5-二甲基乙内酰脲浓度的增加而提高。当5,5-二甲基乙内酰脲浓度为140g/L时,镀层表面为奶白色,光亮细致。考虑到5,5-二甲基乙内酰脲浓度过高不能完全溶解,配置过程易产生沉淀。作为优选,主配位剂5,5-二甲基乙内酰脲浓度定为140g/L。

[0084] 表2不同DMH浓度对镀层宏观形貌的影响

	DMH 浓度	80	100	120	140	160
	(g/L)					
[0085]	宏观形貌	不光亮,表面粗糙	不光亮,基本均匀	较光亮,基本均匀	光亮,均匀一致	光亮,均匀一致

[0086] 实施例3

[0087] 辅助配位剂焦磷酸钾一方面作为辅助配合剂,起到辅助配合一定的游离 $\text{Ag}^+$ ,可以使得晶粒细化,提高镀层质量。另一方面,焦磷酸钾也能起到活化阳极、缓解阳极钝化和提高镀液导电性能的作用。

[0088] 按照实施例1中的制备方法配制不同焦磷酸钾含量的电镀液,电镀液中硝酸银的含量为26g/L,5,5-二甲基乙内酰脲的含量为140g/L,碳酸钾的含量为100g/L,采用氢氧化钾调节镀液pH为10。电镀液中焦磷酸钾浓度分别为20、40、60、80、100g/L。采用不同焦磷酸钾含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为20min,得到样品。

[0089] 当焦磷酸钾浓度较低时(20~40g/L)镀层质量较差,表面粗糙且质地不均匀。当焦磷酸钾浓度超过60g/L时, $\text{Ag}^+$ 得到足够的配位,镀层表面光亮,均与一致。但是考虑到磷元素的加入对环境产生的不良影响和经济成本等因素,作为优选,焦磷酸钾浓度为60g/L。

[0090] 表3不同焦磷酸钾浓度对镀层宏观形貌的影响

	焦磷酸钾浓度	20	40	60	80	100
	(g/L)					
[0091]	宏观形貌	灰色,不光亮,粗糙	光亮,基本均匀	光亮,均匀一致	光亮,均匀一致	光亮,均匀一致

[0092] 实施例4

[0093] 导电盐:碳酸钾水化后钾离子的半径小,不参与电镀的反应过程,起到提高镀液的导电性能、分散性能和调节镀液pH的作用。

[0094] 按照实施例1中的制备方法配制不同碳酸钾含量的电镀液,电镀液中硝酸银的含量为26g/L,5,5-二甲基乙内酰脲的含量为140g/L,焦磷酸钾的含量为60g/L,采用氢氧化钾调节镀液pH为10。电镀液中碳酸钾浓度分别为40、60、80、100、120g/L。采用不同碳酸钾含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为20min,得到样品。

[0095] 当碳酸钾浓度较低时,镀液导电性能不佳,沉积速率慢,分散性能和均镀性能差。随着碳酸钾浓度的不断增加,增加了离子强度,降低了配合物的活化能,提高了阴极极化程度,使得镀层晶粒细化且镀层表面质量提高。当碳酸钾浓度超过100g/L时,镀层质量基本保持光滑细致且均匀一致。因此从镀层表面质量和经济成本的角度出发,确定碳酸钾浓度为100g/L。

[0096] 表4不同碳酸钾浓度对镀层宏观形貌的影响



	碳酸钾浓度 (g/L)	40	60	80	100	120
[0097]	宏观形貌	表面粗糙, 不均匀	表面较为粗糙, 不均匀	光滑、局部均匀	光滑细致、均匀一致	光滑细致、均匀一致

## [0098] 实施例5

[0099] 无氰镀液的pH值对镀层质量的影响也是不可忽视的。5,5-二甲基乙内酰脲为一元弱酸,无氰镀液pH值越高,5,5-二甲基乙内酰脲解离得越充分,电镀液中所能提供的主配位剂离子就越多,Ag<sup>+</sup>能够更好地与配位剂离子配合,从而增加阴极的极化程度,使得晶粒细致均匀,紧密排列,镀层光亮均匀,质地良好。但是,当pH值过高时,电流密度上限和电沉积速率都会下降。该镀液的pH值是通过加入氢氧化钾来调节。

[0100] 按照实施例1中的制备方法配制不同pH的电镀液,但采用氢氧化钾调节镀液pH分别为为8、9、10、11、12。电镀液中硝酸银的含量为26g/L,5,5-二甲基乙内酰脲的含量为140g/L,焦磷酸钾的含量为60g/L,碳酸钾的含量为100g/L,采用不同碳酸钾含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为0.6A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为20min,得到样品。

[0101] 不同pH值对镀层宏观形貌的影响如表5所示。当pH值较小时(8~9),镀层表面粗糙且不均匀。当pH值在10~12之间,镀层表面光滑细致且均匀一致。因此该镀液的pH值窗口范围为10~12。

[0102] 表5不同pH值对镀层宏观形貌的影响

	pH	8	9	10	11	12
[0103]	宏观形貌	表面粗糙, 不均匀	表面粗糙, 不均匀	光滑、局部均匀	光滑细致、均匀一致	光滑细致、均匀一致

## [0104] 实施例6

[0105] 沉积电压或电流是决定电镀沉积速率和镀层质量的重要工艺参数。当确定镀液的成分后,不同的沉积电压对应不同的电流密度。传统电镀研究一般都采用调整电流密度的方式,来控制沉积过程。本实施例列举一种结合循环伏安曲线,通过改变沉积电位的方式来控制沉积过程,可以更准确地、更自主地对应沉积过程,从而得到最佳的工艺参数,细化晶粒,改善镀层质量。对于成分确定的电镀液来说,允许使用的电位通常存在一个上下限范围。在这个范围内,镀层结晶细致均匀。当沉积电位低于沉积窗口下限时,电流密度小,过电位小,晶核形成速度慢,只有少数晶体长大,沉积速率也相对较小,镀层质量差,表面粗糙,甚至可能会发灰;当沉积电位大于沉积窗口上限时,阴极附近放电离子匮乏,一般在棱角和凸出部位放电,电流密度大,对应相对较大的沉积速率,但是会造成镀层质量下降,出现结瘤或枝状结晶,表面粗糙。根据纯银的循环伏安曲线和宏观的镀层表面形貌,确定该镀液的沉积窗口为-0.70V到-1.0V。

[0106] 图1是不同沉积电位下的纯银镀层微观形貌。当沉积电位为-0.8V时,镀层表面箭簇状颗粒尺寸最小,堆叠致密,且电流密度较大,电沉积效率高。当沉积电压为-0.9V时,镀层表面颗粒尺寸增大,变得更加粗糙。因此,根据镀层表面微观形貌确定的沉积电位为-

0.8V,其对应的电流密度约为 $0.86\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0107] 实施例7

[0108] 添加剂有整平表面、细化晶粒的作用,可以改善镀层质量,使得镀层表面均匀光亮。本实施例采用聚乙烯亚胺和2,2'-联吡啶的复合光亮剂。

[0109] 按照实施例1中的制备方法配制不同复合光亮剂含量的电镀液,电镀液中硝酸银的含量为 $26\text{g}/\text{L}$ ,5,5-二甲基乙内酰脲的含量为 $140\text{g}/\text{L}$ ,焦磷酸钾的含量为 $60\text{g}/\text{L}$ ,碳酸钾浓度为 $100\text{g}/\text{L}$ 。采用氢氧化钾调节镀液pH为10。分别加入聚乙烯亚胺为 $0$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5\text{g}/\text{L}$ 。另配制分别加入2,2'-联吡啶 $0$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5\text{g}/\text{L}$ 的电镀液。采用不同复合光亮剂含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电流密度为 $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 $20\text{min}$ ,得到样品。

[0110] 当镀液中的聚乙烯亚胺含量较低时,所得镀层镜面光亮,小面积发雾。此外,镀层微观表面存在一定数量的胞状颗粒,整体较为平整。随着聚乙烯亚胺浓度的增加,镀层表面颗粒的数量和尺寸减小,变得更加平滑细致,且宏观表面镜面光亮,均匀一致。此外,两种镀层宏观表面均光滑平整,呈镜面光亮。随着2,2'-联吡啶浓度的增加,镀层表面颗粒的数量减小,变得更加平滑细致,呈光亮银白色。

[0111] 实施例8

[0112] 配制不同含锑量的电镀液,配制方法如下:

[0113] (1) 量取适量的去离子水倒入的容器中。

[0114] (2) 向其中依次加入5,5-二甲基乙内酰脲,硝酸银,焦磷酸钾,碳酸钾。

[0115] (2) 量取适量热水至烧杯中,加入酒石酸钾钠,完全溶解后加入酒石酸锑钾,搅拌至完全溶解。

[0116] (3) 将上述完全均匀溶解后的酒石酸钾钠和酒石酸锑钾的混合溶液加入到无氰基础镀银液。

[0117] (4) 用氢氧化钾溶液调整pH至10,倒入棕褐色容量瓶中,定容。

[0118] 电镀液中硝酸银的含量为 $26\text{g}/\text{L}$ ,5,5-二甲基乙内酰脲浓度为 $140\text{g}/\text{L}$ ,焦磷酸钾的含量为 $60\text{g}/\text{L}$ ,碳酸钾的含量为 $100\text{g}/\text{L}$ 。电镀液中酒石酸锑钾和酒石酸钾钠的质量浓度比为 $1:5$ ,其中酒石酸锑钾的含量分别为: $0$ 、 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $4\text{g}/\text{L}$ 。采用不同酒石酸锑钾含量的电镀液分别对工件进行电镀,沉积电位为 $-0.8\text{V}$ ,沉积时间为 $30\text{min}$ ,分别得到样品Ag-0Sb、Ag-0.8Sb、Ag-1.24Sb、Ag-2Sb、Ag-2.72Sb,各样品中锑在镀层中的含量分别为 $0$ 、 $0.8$ 、 $1.24$ 、 $2$ 、 $2.72\text{wt.}\%$ 。

[0119] 图2是不同含锑量的银锑镀层微观形貌。纯银镀层呈箭簇状生长,颗粒较为粗大,堆积疏散,尺寸约为 $5\sim 10\mu\text{m}$ ,宏观上呈奶白色。银锑镀层表面较为光滑平整,局部分布着胞状物,宏观上呈银白色镜面光亮。镀层表面随着含锑量的增加变得更加平整,胞状物的数量和尺寸都逐渐减小。

[0120] 图3是不同含锑量的银锑镀层截面形貌。纯银镀层以无序的、无方向性的箭簇状的形式向四周生长。而银锑镀层则是以柱状晶的形式垂直基体表面竖直向上生长。这是由于酒石酸锑钾的加入,降低了晶粒表面能,促使相邻晶粒之间竞争生长的结果。低表面能晶粒的生长速度快于高表面能晶粒。因此,由于低表面能晶粒的快速生长导致平均晶粒尺寸的增加和镀层厚度的增大,促使近基体的细晶粒尺寸向粗大的、柱状晶尺寸的转变。而柱状晶的组织结构更致密,这使得镀层的部分性能得到了提升。

[0121] 纯银与不同含铈量的银铈镀层的显微硬度如图4所示。纯银的显微硬度为87.7HV。镀层硬度随着镀层中含铈量的增加而增大,当含铈量为2wt.%时,镀层具有最高的硬度146.5HV,相较于纯银提高了61.3%。但当镀层含铈量为2.72wt.%时,镀层硬度却随着含铈量的增加而下降。

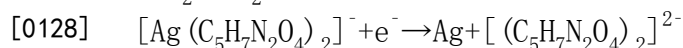
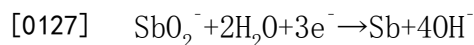
[0122] 图5是纯银和不同含铈量的银铈镀层在2N的载荷下,摩擦60min的摩擦系数变化情况。在摩擦磨损开始约500s内,纯银镀层摩擦系数急剧增大,随后保持较缓和的速率继续增加。当摩擦时间超过2700s后,摩擦系数持续保持在0.79左右。Ag-0.8Sb、Ag-1.24Sb、Ag-2Sb的摩擦系数变化情况基本相同:在最初的磨合阶段(0~500s),摩擦系数呈线性剧增,达到最高值后摩擦系数开始下降,最终保持稳定。Ag-2.72Sb展现出与之不同的摩擦系数变化情况。在摩擦开始约700s内,摩擦系数呈线性剧增最高值,随后摩擦系数稳定在约0.69。

[0123] 图6为纯银与不同含铈量的银铈镀层的磨痕形貌。Ag-0Sb(纯银镀层)的磨痕宽度为276.3 $\mu\text{m}$ 。Ag-2Sb具有所有镀层中最窄的磨痕,其宽度约为168.4 $\mu\text{m}$ ,相比纯银镀层宽度约减少了39%。但是当镀层中含铈量为2.72wt.%时,接触面点坑数量增多且尺寸变大。

[0124] 图7是纯银与不同含铈量的银铈镀层的磨痕截面轮廓和3D形貌。纯银镀层的磨痕最深为2 $\mu\text{m}$ 。镀层磨痕的深度随含镀层的含铈量增加而下降。Ag-2Sb的磨痕深度最浅,约为0.7 $\mu\text{m}$ 。当镀层中含铈量为2.72wt.%时,磨痕的深度增加到约2.9 $\mu\text{m}$ 。

[0125] 图8纯银与不同含铈量的银铈镀层的磨损率。Ag-0Sb(纯银)磨损率为 $8.64 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。随着镀层中含铈量的增加,样品的磨损率逐渐下降。Ag-2Sb具有最小的磨损率 $8.39 \times 10^{-7} \text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ ,相比于纯银约下降一个数量级。但当含铈量为2.72wt.%时,镀层的磨损率又随着含铈量的增加而变大。从上述摩擦磨损的结果可以看出,铈的加入可以提高镀层的耐磨性能,Ag-2Sb具有最好的耐磨性能。但是当镀层中铈的含量增加到一定值时,却会降低镀层的耐磨性能。这一规律与含铈量对镀层硬度的影响相符合。

[0126] 图9是无氰基础镀银液中加入不同浓度酒石酸铈钾的循环伏安曲线。Ag-0Sb(纯银)的循环伏安曲线上存在两个阴极峰CP1和CP2,表明阴极存在两个不同的银沉积过程。在第一个沉积过程中,银的起峰电位为 $-0.5V_{\text{SCE}}$ ,峰值电位为 $-0.91V_{\text{SCE}}$ 。在第二个沉积过程中,银的起峰电位为 $-1.05V_{\text{SCE}}$ ,峰值电位为 $-1.49V_{\text{SCE}}$ 。氢的析出电位为 $-1.61V_{\text{SCE}}$ 。CP1和CP2的起峰电位均随着镀液中酒石酸铈钾浓度的增加而负移,这表明酒石酸铈钾的增加会增强阴极极化,阻碍电化学沉积过程,细化晶粒,提高镀层的质量。CP2峰随着酒石酸铈钾的加入变得越来越不明显,且当镀液中酒石酸铈钾的含量超过3g/L的时候,CP2峰消失。此外,CP1峰的峰值电流密度随着镀液中酒石酸铈钾浓度的增加而变大,但当镀液中酒石酸铈钾的含量超过3g/L的时候,CP1峰值电流密度减小。CP2峰的峰值电流密度随着镀液中酒石酸铈钾浓度的增加而变小。银在电极表面的沉积属于扩散控制下的不可逆电极过程。其成核生长机制为扩散控制下的三维瞬时成核生长的电结晶,添加剂的加入并不会影响银的电结晶机制。阴极的共沉积的反应式如下:



[0129] 银的标准平衡电位为 $+0.799V_{\text{SCE}}$ ,铈的标准平衡电位为 $+0.3V_{\text{SCE}}$ 。在镀液中,银以5,5-二甲基乙内酰脲为配位剂,铈以酒石酸铈钾为配合剂,两者的沉积电位变得非常接近,因此可以实现共沉积得到银铈镀层。此外,镀液中配合物的浓度对组分金属的平衡电位有显

著影响。银铈合金共沉积属于非正则共沉积,即电位较正的银优先沉积,且各组分金属之比与电解液中相应金属离子浓度比服从以下关系式。

$$[0130] \quad \frac{M1}{M2} > \frac{C1}{C2}$$

[0131] 式中,M1——为合金中电位较正金属;

[0132] M2——为合金中电位较正金属;

[0133] C1——为电镀液中M1的离子浓度;

[0134] C2——为电镀液中M2的离子浓度。

[0135] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

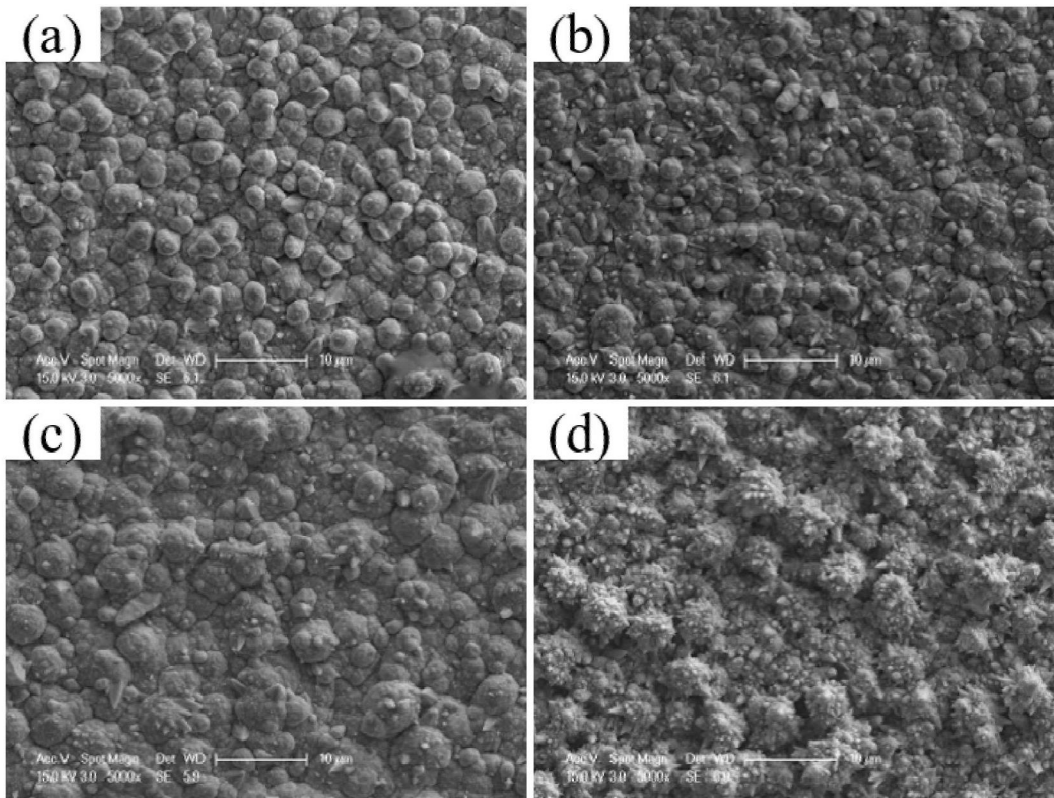


图1

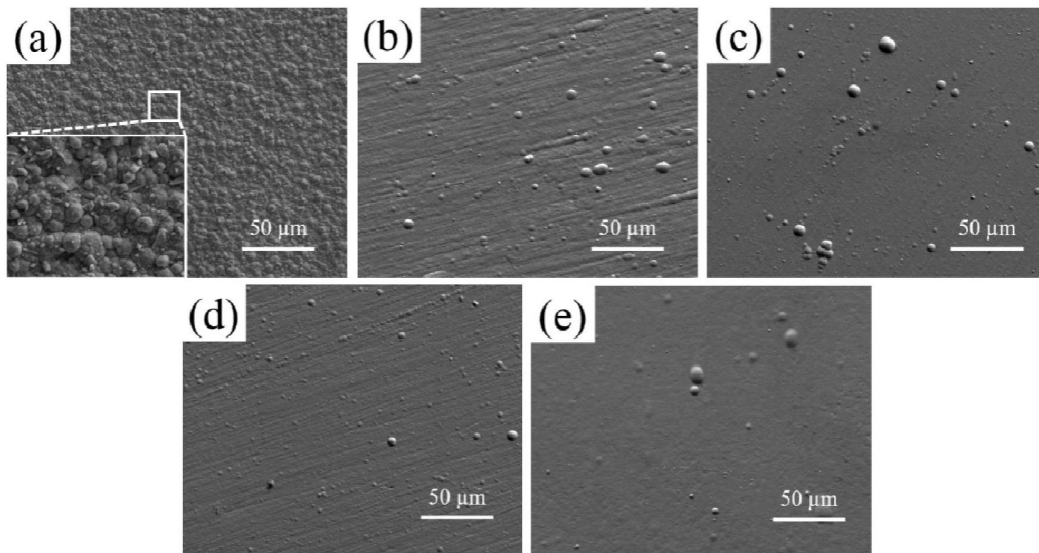


图2

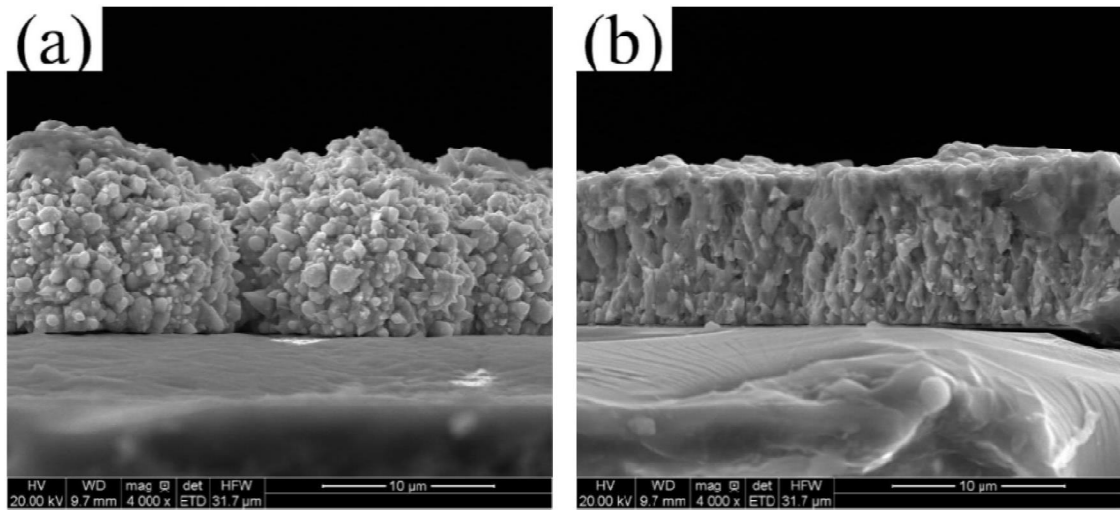


图3

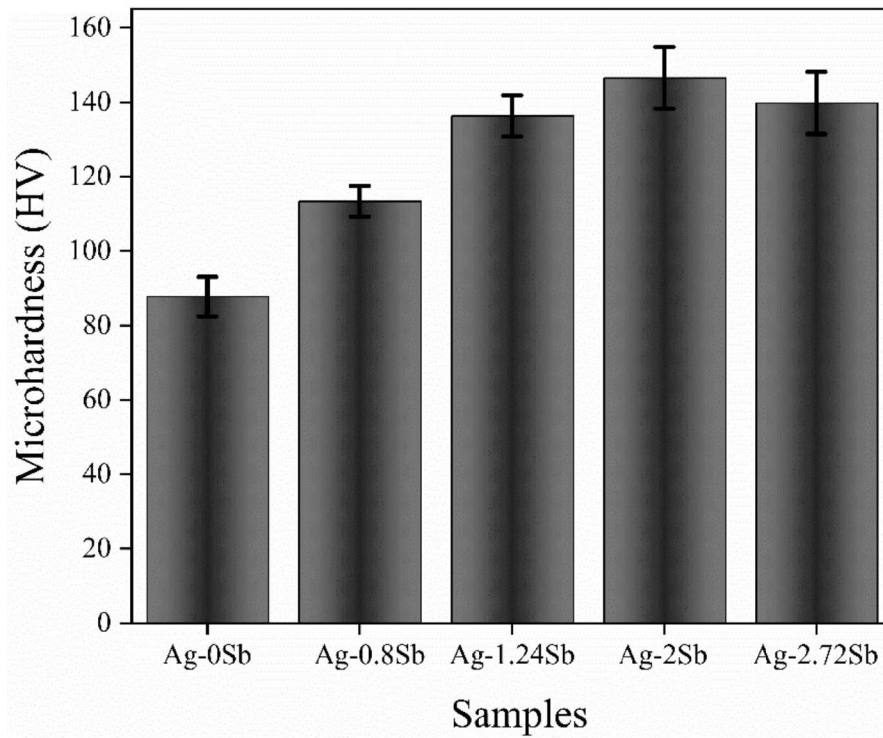


图4

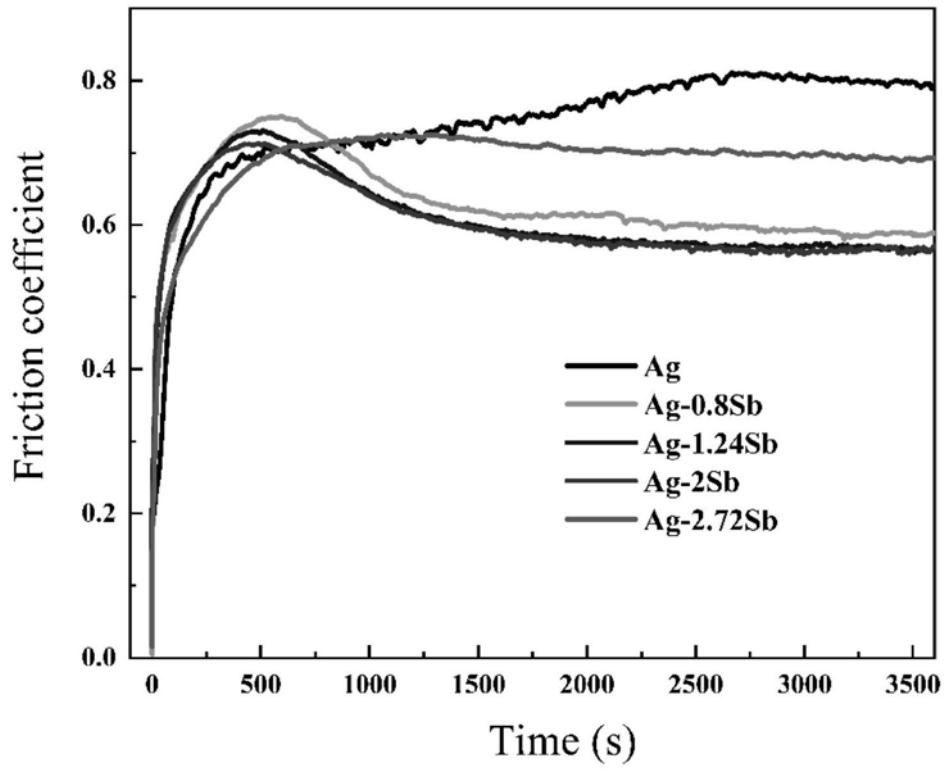


图5

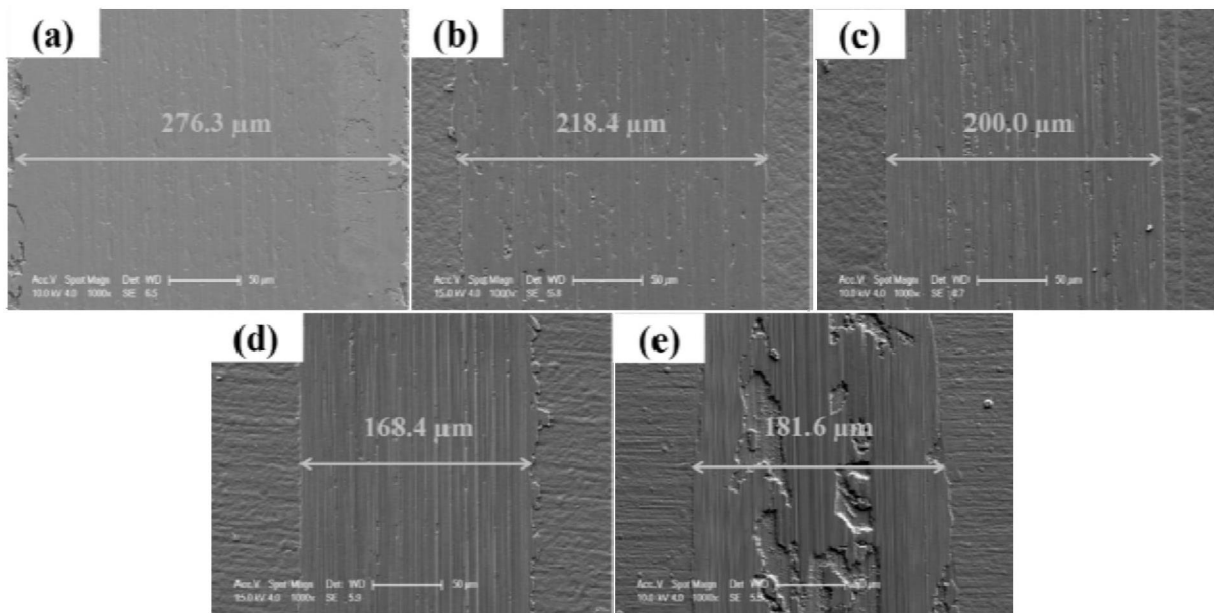


图6

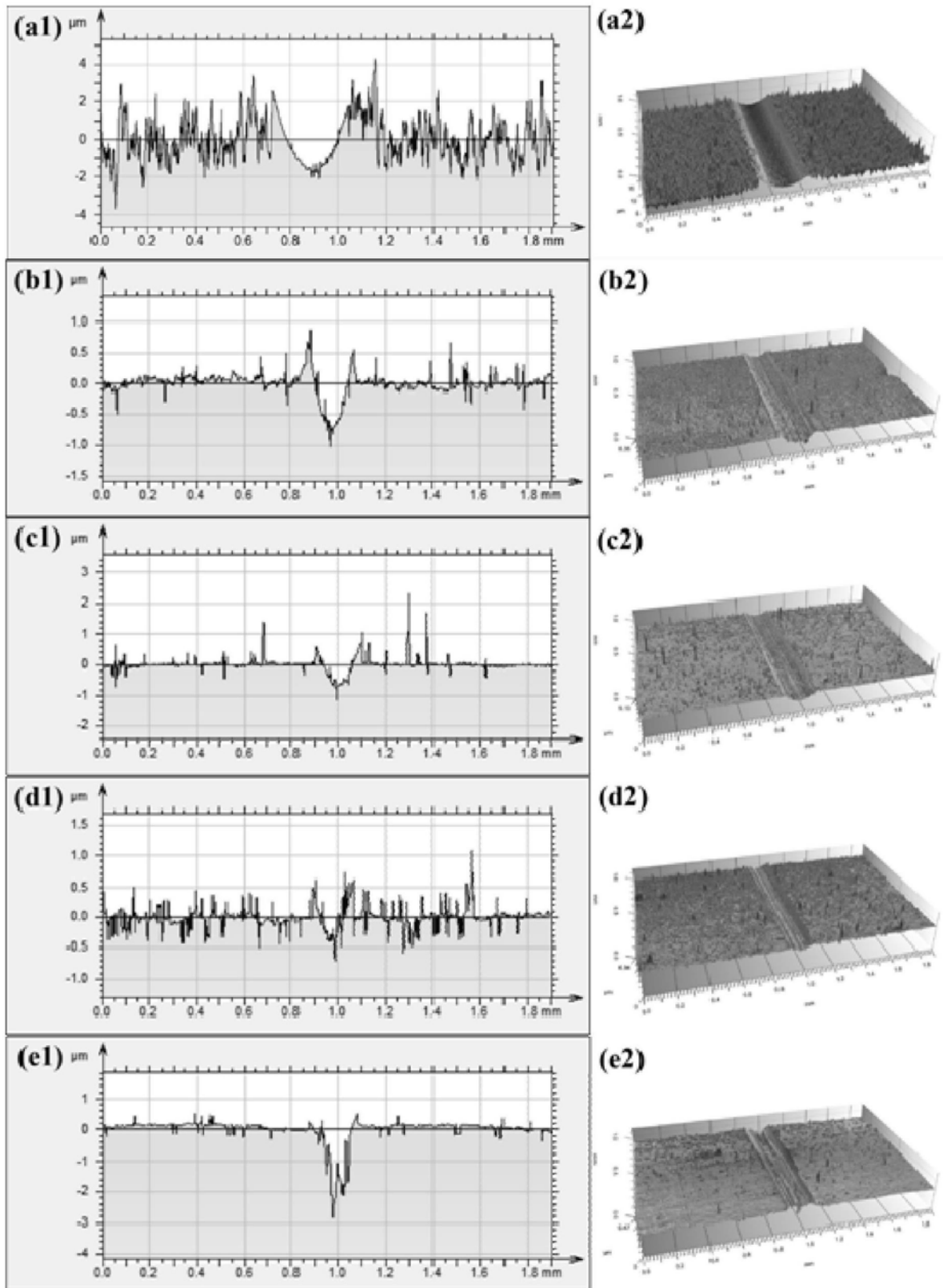


图7



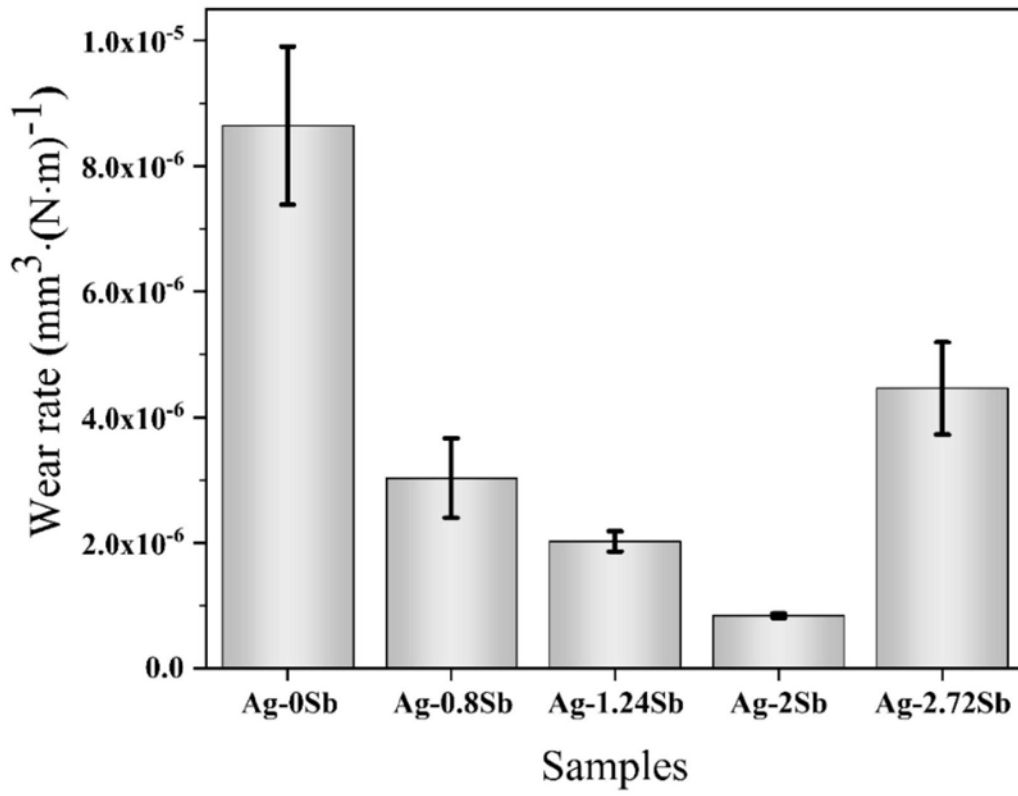


图8

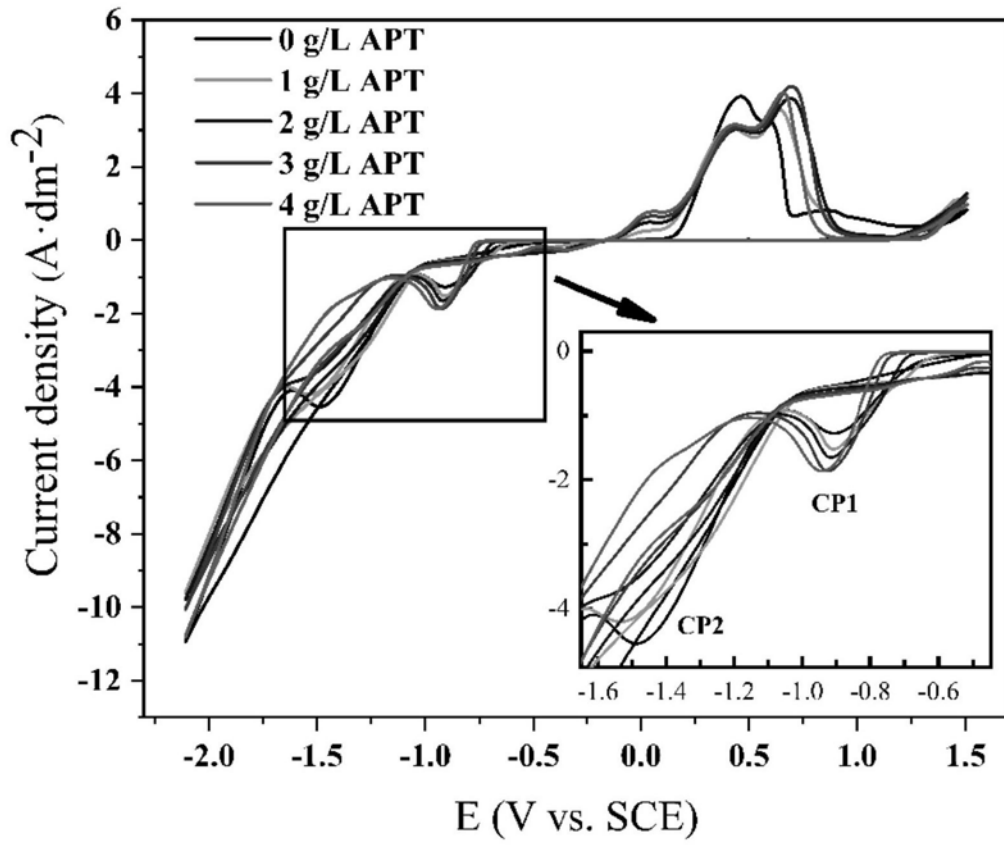


图9