



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107313080 A

(43)申请公布日 2017. 11. 03

(21)申请号 201710518591.5

(22)申请日 2017.06.30

(71)申请人 钢铁研究总院

地址 100081 北京市海淀区学院南路76号

申请人 中联先进钢铁材料技术有限责任公司

(72)发明人 陈小平 王向东 王帆 贾书君

刘清友 汪兵 黄涛

(74)专利代理机构 北京天达知识产权代理事务所(普通合伙) 11386

代理人 庞许倩 马东伟

(51) Int. Cl.

C25D 3/38(2006.01)

C25D 7/00(2006.01)

C25D 5/36(2006.01)

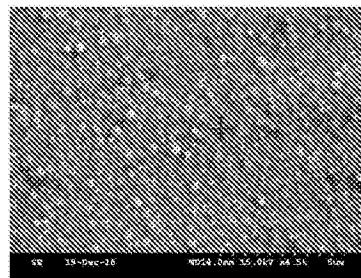
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液、制备方法
及电镀方法

(57)摘要

本发明涉及电镀铜技术领域,尤其涉及一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液,所述电镀液的溶剂为去离子水,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜5~15g/L,水合肼15~25ml/L, EDTA 15~30g/L,硼砂5~20g/L,十二烷基苯磺酸钠0.1~0.3g/L,乳酸10~20ml/L。同时,本发明还公开了一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液的制备方法及电镀方法。本发明的有益效果为:使用本发明的电镀液进行钹铁硼产品的直接电镀铜层,能够使钹铁硼表面形成致密且光亮的电镀层;本发明的电镀液既能直接对钹铁硼产品进行电镀,还能使得镀铜层的深度能力好,镀铜层平整,延展性好,且本发明电镀液稳定;本发明工艺简单,成本较低,具有潜在的工业应用价值。



1. 一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液,其特征在於,所述电镀液的溶剂为去离子水,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜5~15g/L,水合肼15~25ml/L,EDTA 15~30g/L,硼砂5~20g/L,十二烷基苯磺酸钠0.1~0.3g/L,乳酸10~20ml/L。

2. 根据权利要求1所述的一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液,其特征在於,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜6.2~10.1g/L,水合肼15.8~19.6ml/L,EDTA 17.1~22.3g/L,硼砂6.7~12.3g/L,十二烷基苯磺酸钠0.13~0.2g/L,乳酸13.4~15.7ml/L。

3. 根据权利要求1所述的一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液,其特征在於,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜11.5~14.5g/L,水合肼20.6~24.2ml/L,EDTA 23.7~29g/L,硼砂14.6~18.9g/L,十二烷基苯磺酸钠0.22~0.28g/L,乳酸16.6~18.9ml/L。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述的一种钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液,其特征在於,所述电镀液的pH值为7~8。

5. 一种权利要求1-4所述电镀液的制备方法,其特征在於,主要包括以下步骤:

步骤1、按照电镀液中各组分浓度量取各种原料;

步骤2、将焦磷酸铜用去离子水溶解,得到第一溶液;

步骤3、将EDTA加入到第一溶液中,混合均匀搅拌,得到第二溶液;

步骤4、将硼砂、水合肼、乳酸分别加入到第二溶液中,充分搅拌混合均匀溶解,得到第三溶液;

步骤5、用去离子水定容至100%体积,得到第四溶液;

步骤6、将表面活性剂十二烷基苯磺酸钠加入第四溶液中,充分搅拌混合,得到钹铁硼产品直接电镀铜的电镀液。

6. 使用权利要求1-4所述电镀液进行电镀的方法,其特征在於,主要包括以下步骤:

步骤1、对钹铁硼产品进行前处理;

步骤2、将经过前处理后的钹铁硼产品放入装有所述电镀液的电镀槽中;

步骤3、对钹铁硼产品进行电镀;

步骤4、得到钹铁硼产品的镀铜层。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在於,所述步骤1中,对钹铁硼产品的前处理是依次进行倒角、除油、水洗、酸洗、超声波洗涤和活化。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在於,所述步骤3中,电镀时阴极电流密度为0.2~0.5A/dm²。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在於,所述步骤3中,电镀时阳极为电解铜板。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在於,所述步骤4中,所制备的镀铜层的厚度范围是2~10μm。

钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液、制备方法及电镀方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀铜技术领域,尤其涉及一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液、制备方法及电镀方法。

背景技术

[0002] 钕铁硼磁体是目前世界上综合磁性能最优异的永磁材料,钕铁硼具有极高能量密度和极强的磁能积和优异的磁矫力,这些优点使得钕铁硼在计算机、医学器械、通讯器件等领域中被广泛使用,在磁学界被誉为“磁王”。但由于钕铁硼材料是一种粉末烧结材料且表面较为疏松多孔,容易被氧化腐蚀,因此钕铁硼材料使用过程中对外界的抗腐蚀能力很差。这不仅对现有的钕铁硼防护技术提出了更高的要求,也使得开发新型的防护技术具有重要意义。

[0003] 传统的钕铁硼镀铜一般指的是镍铜镍(即预镀镍+中间铜+表面光亮镍)镀层的组合体系中中间的镀铜层,如刘伟在《钕铁硼电镀技术生产现状与展望》中提到的镍铜镍镀层体系,该体系中钕铁硼工件镀铜,是为了通过铜层来替代一部分的镍层,减少镍层的总厚度。

[0004] 但是,镍铜镍镀层体系的缺点有以下几个方面:首先是钕铁硼预镀镍层厚度的要求一般不低于5~7 μm ,才能保证镀件完全覆盖,同时也防止后续镀铜液对基体的侵蚀;其次是为了保证镀件的耐蚀性能,表面光亮镍的厚度一般在8 μm 以上,需要长时间电镀,增加了电镀成本;再次是镍属于铁磁金属,会对钕铁硼的磁性产生一定的影响,而且镍层厚度越大产生的屏蔽作用越大;最后钕铁硼表面的多层镀使得电镀工艺变得繁复。

发明内容

[0005] 鉴于上述的分析,本发明旨在提供一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液、制备方法及电镀方法,用以解决现有技术中电镀工艺复杂、电镀成本高、镀层厚而导致屏蔽作用大的问题。

[0006] 本发明的目的主要是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液,所述电镀液的溶剂为去离子水,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜5~15g/L,水合肼15~25ml/L,EDTA 15~30g/L,硼砂5~20g/L,十二烷基苯磺酸钠0.1~0.3g/L,乳酸10~20ml/L。

[0008] 现有技术中电镀铜镀液一般不能直接进行钕铁硼产品电镀铜,因为铜离子极易与钕铁硼中铁原子进行置换反应,先形成一层疏松置换铜层,导致镀铜层与基体之间结合力差,而本发明能够很好抑制这层疏松铜层产生,进而直接进行钕铁硼产品电镀铜。

[0009] 本发明中焦磷酸铜为电镀铜溶液的主盐,浓度为5~15g/L,过高或者过低均会对镀铜层的质量造成影响;EDTA是镀液中铜离子的络合剂,其浓度为15~30g/L,EDTA浓度过高会影响镀液pH值,而过低时又会对铜离子起不到络合的作用;缓冲剂硼砂是用作镀液pH的缓冲剂,浓度为5~20g/L,硼砂不仅有pH缓冲功能,而且它可以增大阴极极化,同时增大

镀液导电性;采用乳酸作为添加剂,可以使镀铜层致密、光亮、平整;水合肼为还原剂,浓度为15~25ml/L,起还原铜离子为铜原子以及抑制置换疏松铜层产生的作用;十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,浓度为0.1~0.3g/L,主要提高产品表面润湿作用。

[0010] 进一步的,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜6.2~10.1g/L,水合肼15.8~19.6ml/L,EDTA 17.1~22.3g/L,硼砂6.7~12.3g/L,十二烷基苯磺酸钠0.13~0.2g/L,乳酸13.4~15.7ml/L。

[0011] 进一步的,所述电镀液中各组分的浓度范围是:焦磷酸铜11.5~14.5g/L,水合肼20.6~24.2ml/L,EDTA 23.7~29g/L,硼砂14.6~18.9g/L,十二烷基苯磺酸钠0.22~0.28g/L,乳酸16.6~18.9ml/L。

[0012] 进一步的,所述电镀液的pH值为7~8。

[0013] 本发明中电镀液的pH值为7~8,有效降低电镀液对钕铁硼基体的腐蚀,由于钕铁硼是粉末合金,耐腐蚀性能差,pH值过低为酸性以及pH过高为碱性都会钕铁硼基体造成腐蚀,影响镀层质量。

[0014] 一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液的制备方法,主要包括以下步骤:

[0015] 步骤1、按照电镀液中各组分浓度量取各种原料;

[0016] 步骤2、将焦磷酸铜用去离子水溶解,得到第一溶液;

[0017] 步骤3、将EDTA加入到第一溶液中,混合均匀搅拌,得到第二溶液;

[0018] 步骤4、将硼砂、水合肼、乳酸分别加入到第二溶液中,充分搅拌混合均匀溶解,得到第三溶液;

[0019] 步骤5、用去离子水定容至100%体积,得到第四溶液;

[0020] 步骤6、将表面活性剂十二烷基苯磺酸钠加入第四溶液中,充分搅拌混合,得到钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液。

[0021] 本发明制备方法能够确保焦磷酸铜和EDTA之间的络合,铜离子在溶液中存在方式主要以铜离子和EDTA方式存在,络合后的铜离子直接提高镀铜层表面质量。

[0022] 一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀方法,主要包括以下步骤:

[0023] 步骤1、对钕铁硼产品进行前处理;

[0024] 步骤2、将经过前处理后的钕铁硼产品放入装有所述电镀液的电镀槽中;

[0025] 步骤3、对钕铁硼产品进行电镀;

[0026] 步骤4、得到钕铁硼产品的镀铜层。

[0027] 本发明电镀方法能够确保在钕铁硼表面可以直接进行电镀铜,所得到的电镀铜层结合力优,镀层光亮致密。

[0028] 进一步的,所述步骤1中,对钕铁硼产品的前处理是依次进行倒角、除油、水洗、酸洗、超声波洗涤和活化。

[0029] 本发明对钕铁硼产品进行前处理,通过前处理去除表面油污和氧化锈层,获得洁净基体表面,方便进行后续电镀,以获得性能优异电镀层,如果前处理不好,会直接影响电镀层质量,甚至电镀不上铜层。

[0030] 进一步的,所述步骤3中,电镀时阴极电流密度为0.2~0.5A/dm²。

[0031] 本发明电镀时阴极电流密度保持在0.2~0.5A/dm²之间,使电镀达到最好的效果,电流密度太高,镀层粗糙不致密,电流太低,电镀效率过低。

- [0032] 进一步的,所述步骤3中,电镀时阳极为电解铜板。
- [0033] 进一步的,所述步骤4中,所制备的镀铜层的厚度范围是2~10 μm 。
- [0034] 将镀层的厚度范围设定在2~10 μm 之间,有效保证钕铁硼产品镀铜后的质量,镀层太薄会影响镀层耐腐蚀性能,镀层太厚会影响电镀成本。
- [0035] 本发明有益效果如下:
- [0036] (1) 使用本发明的电镀液进行钕铁硼产品的直接电镀铜层,能够使钕铁硼表面形成致密且光亮的电镀层;
- [0037] (2) 本发明的电镀铜溶液既能直接对钕铁硼产品进行电镀,还能使得镀铜层的深度能力好,镀铜层平整,延展性好,且本发明电镀液稳定;
- [0038] (3) 本发明工艺简单,成本较低,具有潜在的工业应用价值。
- [0039] 本发明的其他特征和优点将在随后的说明书中阐述,并且,部分的特征和优点从说明书中变得显而易见,或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过在所写的说明书、权利要求书、以及附图中所特别指出的结构来实现和获得。

附图说明

- [0040] 图1为本发明实施例1所制备的镀层的扫描电子显微镜图;
- [0041] 图2为本发明实施例1所制备的镀层截面示意图。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图来具体描述本发明的优选实施例,其中,附图构成本申请一部分,并与本发明的实施例一起用于阐释本发明的原理。

[0043] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0044] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯或钕铁硼磁体领域使用的常规纯度。

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液中各组分含量为:

焦磷酸铜	7 g/L
硼砂	12 g/L
EDTA	22 g/L
[0047] 水合肼	22 ml/L
十二烷基苯磺酸钠	0.3 g/L
乳酸	13 ml/L
去离子水	925 ml/L

[0048] 本实施例一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀溶液的制备方法,具体包括以下步骤:

[0049] 步骤1、在容器中加入80升去离子水,在搅拌的状态下,加入700克焦磷酸铜,搅拌至完全溶解;

[0050] 步骤2、在搅拌的状态下,加入2200克EDTA,继续搅拌至充分溶解;

[0051] 步骤3、在搅拌的状态下,加入1200克硼砂、2200毫升水合肼、30克十二烷基苯磺酸钠、1300毫升乳酸,完成后继续搅拌;

[0052] 步骤4、加入12.5升去离子水进行定容,搅拌均匀,制得钕铁硼产品表面电镀铜的电镀溶液。

[0053] 本实施例中钕铁硼产品直接电镀铜的电镀方法,具体包括以下步骤:

[0054] 步骤1、将钕铁硼产品经过倒角→除油→水洗→酸洗→超声波洗涤→活化的前处理;倒角在倒角机中进行,产品和磨料进行翻滚研磨去除尖锐棱角;除油在添加除油剂水溶液中进行直到产品表面油污去除干净形成连续水膜;酸洗在3%稀硝酸溶液中酸洗去除表面锈层直到漏出均匀金属光泽基体;

[0055] 步骤2、将经过前处理后的钕铁硼产品放入装有电镀铜溶液的电镀槽中;

[0056] 步骤3、在温度为25℃,pH值为7.3,电流密度为0.2A/dm²、阳极为电解铜板的条件下进行电镀1小时;

[0057] 步骤4、得到钕铁硼产品的镀铜层7.5μm。

[0058] 本发明对实施例1中电镀铜层进行刻划试验来检验镀层与基体的结合力,通过在镀层表面进行十字交叉刻划试验发现,镀层在十字交叉处没有出现起皮、剥落等现象说明镀铜层与基体之间有较好的结合力。通过扫描电子显微镜对本实施例1所制备的镀铜层表面以及截面进行微观分析,如图1和图2所示;从图1可知,电镀铜层对钕铁硼基体表面覆盖的很全面,说明镀铜层对基体有很好保护作用,镀铜层的颗粒基本均匀、致密;由图2可知,本实施例1制备的电镀铜层与基体之间结合十分紧密。

[0059] 实施例2

[0060] 本实施例一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液中各组分含量为:

焦磷酸铜 5 g/L

硼砂 10 g/L

EDTA 20 g/L

[0061] 水合肼 23 ml/L

十二烷基苯磺酸钠 0.2 g/L

乳酸 15 ml/L

去离子水 930 ml/L

[0062] 本实施例一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀溶液的制备方法,具体包括以下步骤:

[0063] 步骤1、在容器中加入80升去离子水,在搅拌的状态下,加入500克焦磷酸铜,搅拌至完全溶解;

[0064] 步骤2、在搅拌的状态下,加入2000克EDTA,继续搅拌至充分溶解;

[0065] 步骤3、在搅拌的状态下,加入1000克硼砂、2300ml水合肼、20克十二烷基苯磺酸钠、1500ml乳酸,完成后继续搅拌;

[0066] 步骤4、加入13升去离子水,搅拌均匀,制得钕铁硼产品表面电镀铜的电镀溶液。

[0067] 本实施例中钕铁硼产品直接电镀铜的电镀方法,具体包括以下步骤:

[0068] 步骤1、将钕铁硼产品经过倒角→除油→水洗→酸洗→超声波洗涤→活化的前处理;

[0069] 步骤2、将经过前处理后的钕铁硼产品放入装有电镀铜溶液的电镀槽中;

[0070] 步骤3、在温度为25℃,pH值为7.21,电流密度为0.2A/dm²、阳极为电解铜板的条件下进行电镀1h;

[0071] 步骤4、得到钕铁硼产品的镀铜层7μm;

[0072] 步骤5、在钕铁硼产品的镀铜层表面进行电镀光亮镍,得到钕铁硼产品表面电镀铜镍两镀层,本实施例中电镀铜镍两镀层厚度为18.5μm,镀铜层为7μm,镀镍层为11.5μm,电镀镍为常规瓦特镍光亮镀镍,具体电镀参数:电流为1.5A/dm²,温度50℃,pH值4.5,时间45分钟。

[0073] 本实施例对所制备的钕铁硼产品表面电镀铜镍两镀层与现有技术中所制备的镍铜镍三层镀层进行比较(相同厚度),即两种镀层产品在170℃高温下烘烤两个小时进行磁通测试,得到减磁率如下表1所示。

[0074] 表1 两种镀层的减磁率

	镀层	减磁率
[0075]	Cu+Ni	0.95~3.09%
	Ni+Cu+Ni	0.55~5.41%

[0076] 由表1能够看出,Cu+Ni产品的减磁率小于Ni+Cu+Ni产品减磁率,镍金属对于磁性能存在屏蔽作用,双层镍层的磁屏蔽作用尤为明显;钕铁硼作为磁性材料在自动化和电子领域应用很广,随着设备小型化发展,钕铁硼材料尺寸也在相应变小;随着钕铁硼产品变小变薄,镍层磁屏蔽作用对磁性能影响越来越大;目前,很多产品已经明确要求减磁率小于5%,双镍层很难达到;通过减少一层镍层来提高材料磁性能就成为一种选择。

[0077] 综上所述,本发明提供了一种钕铁硼产品直接电镀铜的电镀液、制备方法及电镀方法,通过优化电镀铜溶液,制备一种稳定的电镀铜溶液,实现了直接在钕铁硼产品上进行电镀铜的效果,且所制备的镀铜层的深度能力好,镀铜层平整、延展性好,具有潜在的工业应用价值。

[0078] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

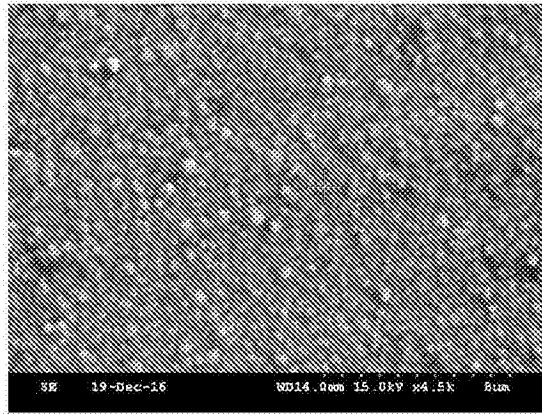


图1

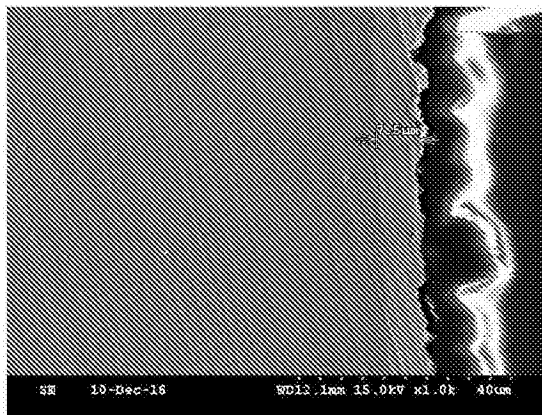


图2