



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104195612 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410381375. 7

(22) 申请日 2014. 07. 29

(71) 申请人 江西百川电导体有限公司

地址 334300 江西省上饶市横峰经济开发区

(72) 发明人 张鸿翔 王雷 李霖 金龙军

洪显明

(51) Int. Cl.

C25D 7/06 (2006. 01)

C25D 3/46 (2006. 01)

C25D 5/10 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,经过碱电解、酸电解、预镀银、镀银、钝化等步骤制得镀银铜包钢线,电镀液的配方易于维护,无氰环保,镀银铜包钢线的镀层结晶细致,覆盖能力不低于氰化镀银液,可焊性、耐蚀性、抗硫化性、结合力等良好,采用脉冲电流镀银,线材的镀层纯度高、平滑细致、孔隙率低,因而降低了对污染物的吸附能力,从而提高了镀银层抗变色能力和银节约率。

1. 一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,其特征在于

(1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、Na₂CO₃ :25g/L、Na₃PO₄ · 12H₂O :15g/L 组成的电解液中,电解电流 1-2A,反应时间 2-10 秒,完成后进行水洗;

(2) 酸电解:将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 20-30g/L 的 H₂SO₄ 溶液中,电解电流 1-2A,反应时间 2-10 秒,完成后进行水洗;

(3) 预镀银:配置由 AgNO₃ :45-60g/L、K₄P₂O₇ · 3H₂O :80-120g/L、丁二酰亚胺 :80-120g/L 组成的 PH 值调整为 8.5-10 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 0.2-0.7A/dm²,得镀银铜包钢线初品;反应时间 1-5 分钟;

(4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵 :60-100g/L、AgNO₃ :20-40g/L、(NH₄)₂SO₄ :80-130g/L、柠檬酸三铵 :0.8-3.0g/L 组成的 PH 值调整为 7.8-9.5 的镀银电镀液,在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 0.2-2.0A/dm²,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 5-20 分钟;

(5) 钝化:配置由 K₂Cr₂O₇ :15-25g/L、K₂CO₃ :4-6g/L 组成的 PH 值调整为 9-11 的溶液,控制溶液温度为 15-30℃,将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中,通电电流密度 0.2-1.2A/dm²,时间 1-2min,完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,其特征在于

(1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、Na₂CO₃ :25g/L、Na₃PO₄ · 12H₂O :15g/L 组成的电解液中,电解电流 1A,反应时间 3 秒,完成后进行水洗;

(2) 酸电解:将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 20g/L 的 H₂SO₄ 溶液中,电解电流 1A,反应时间 3 秒,完成后进行水洗;

(3) 预镀银:配置由 AgNO₃ :45g/L、K₄P₂O₇ · 3H₂O :80g/L、丁二酰亚胺 :80g/L 组成的 PH 值调整为 8.5 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 0.2A/dm²;反应时间 2 分钟;

(4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵 :60g/L、AgNO₃ :20g/L、(NH₄)₂SO₄ :80g/L、柠檬酸三铵 :0.8g/L 组成的 PH 值调整为 7.8 的镀银电镀液,在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 0.2A/dm²,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 8 分钟;

(5) 钝化:配置由 K₂Cr₂O₇ :15g/L、K₂CO₃ :4g/L 组成的 PH 值调整为 9 的溶液,控制溶液温度为 15℃,将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中,通电电流密度 0.2A/dm²,时间 1min,完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

3. 根据权利要求 1 所述的一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,其特征在于

(1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、Na₂CO₃ :25g/L、Na₃PO₄ · 12H₂O :15g/L 组成的电解液中,电解电流 2A,反应时间 5 秒,完成后进行水洗;

(2) 酸电解:将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 30g/L 的 H₂SO₄ 溶液中,电解电流 2A,反应时间 5 秒,完成后进行水洗;

(3) 预镀银:配置由 AgNO₃ :60g/L、K₄P₂O₇ · 3H₂O :120g/L、丁二酰亚胺 :120g/L 组成的 PH

值调整为 10 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 $0.7\text{A}/\text{dm}^2$;反应时间 3 分钟;

(4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵:100g/L、 AgNO_3 :40g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:130g/L、柠檬酸三铵:3.0g/L 组成的 PH 值调整为 9.5 的镀银电镀液,在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 12 分钟

(5) 钝化:配置由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:25g/L、 K_2CO_3 :6g/L 组成的 PH 值调整为 11 的溶液,控制溶液温度为 30°C ,将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中,通电电流密度 $1.2\text{A}/\text{dm}^2$,时间 2min,完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

4. 根据权利要求 1 所述的一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,其特征在于

(1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、 Na_2CO_3 :25g/L、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:15g/L 组成的电解液中,电解电流 1.5A,反应时间 8 秒,完成后进行水洗;

(2) 酸电解:将步骤 (1) 得到的铜包钢线置于 25g/L 的 H_2SO_4 溶液中,电解电流 1.5A,反应时间 8 秒,完成后进行水洗;

(3) 预镀银:配置由 AgNO_3 :55g/L、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:100g/L、丁二酰亚胺:100g/L 组成的 PH 值调整为 9 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 (2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$,得镀银铜包钢线初品;反应时间 4 分钟;

(4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵:80g/L、 AgNO_3 :30g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:100g/L、柠檬酸三铵:2.0g/L 组成的 PH 值调整为 8.5 的镀银电镀液,在室温下将步骤 (3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 $1.2\text{A}/\text{dm}^2$,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 16 分钟

(5) 钝化:配置由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:20g/L、 K_2CO_3 :5g/L 组成的 PH 值调整为 10 的溶液,控制溶液温度为 25°C ,将步骤 (4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中,通电电流密度 $0.8\text{A}/\text{dm}^2$,时间 1.5min,完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀技术领域,具体涉及一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺。

背景技术

[0002] 镀银铜线一直因其良好的导电性、耐热性、耐腐蚀性和高频特性使其成为航空航天电缆、微型电缆、高频应用、有色纺织线首选原材料,中国是全球最大的铜消费国,电力部门的需求约占全部消费量的一半,近年来,铜的价格上升很快,且始终保持在高价位,加上国际铜资源的日益枯竭,铜价将持续居高不下,中国正建造高速铁路网,要求特制电缆,这显示了电缆的更多需求,并且随着电子、航空行业的飞速发展,作为铜资源稀缺国的我国,寻找镀银铜线的替代材料已成为当务之急。

[0003] 镀银铜包钢线是采用优质铜包钢经镀银、拉拔而成的新型屏蔽材料。它是在铜包钢的基础上推出的镀银产品,其电气、机械特性综合了铜线优良导电性和钢的高抗拉强度、高柔韧性以及银的抗氧化性和良好的延展性的优点,具有比重轻、导电性能好、抗拉强度高显著优点,铜线在低频时的导电率优于铜包钢,频率越高,二者导电率越接近,因此在高频领域如射频同轴电缆内导体、航空电缆内导体等方面,镀银铜包钢可以替代镀银铜线,替代进口,节约了我国的稀有金属资源,为我国电子工业的发展提供了技术支持,使用镀银铜包钢线来替代镀银铜线:一方面降低了成本,另一方面铜包钢线抗拉强度远优于纯铜线,因此不易断线,同等长度铜包钢线重量比纯铜线更轻,而且保持了较高的导电性能和耐腐蚀性等镀银铜线原有的优点,九十年代末铜包钢线在我国初步实现规模化生产,而镀银铜包钢线是在其基础上推出的镀银产品,目前其发展处于上升阶段,已得到电子行业的快速认可,必将促进我国线缆结构的调整,为线缆升级换代作出巨大贡献,具有很高的科学和实用价值。

[0004] 以往采用的非光亮镀银工艺存在外观较差,抗腐蚀能力较低,特别是抗硫抗变色能力差,为了出光,通常采用化学抛光或铜刷刷光再浸银,这样既浪费电和时间,又污染环境,为了解决上述问题,国内一般采用二种方法:一是采用酒石酸锑钾配合有机添加剂(多数是含硫化合物)来获得光亮镀银层,此法因锑和硫的影响,使镀层易变色、脆性大、可焊性不理想;二是采用氰化光亮镀银,此法采用一种不含硫的有机光亮剂和适量的酒石酸锑钾配合使用,获得了全光亮银层,解决了镀层易变色、脆性大、可焊性不理想的问题,同时降低了原材料的消耗,但此法要求有机配合物较多,使影响电镀的因素增多,又增加了工序,迄今为止,国内外镀银铜包钢生产企业仍以氰化镀银为主,随着环保意思的不断增强,有氰镀银铜包钢生产工艺必将逐步淘汰,由此可见,开发出可以取代氰化物镀银的镀银铜包钢新生产工艺仍然是电镀技术领域的一个重要课题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,在使用无氰配方的前提下,镀层薄而均匀光亮,电镀液成分简单。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,包括以下步骤:

[0008] 1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、Na₂CO₃ :25g/L、Na₃PO₄ · 12H₂O :15g/L 组成的电解液中,电解电流 1-2A,反应时间 2-10 秒,完成后进行水洗;

[0009] 2) 酸电解:将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 20-30g/L 的 H₂SO₄ 溶液中,电解电流 1-2A,反应时间 2-10 秒,完成后进行水洗;

[0010] 3) 预镀银:配置由 AgNO₃ :45-60g/L、K₄P₂O₇ · 3H₂O :80-120g/L、丁二酰亚胺 :80-120g/L 组成的 PH 值调整为 8.5-10 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 0.2-0.7A/dm²,得镀银铜包钢线初品;反应时间 1-5 分钟;

[0011] 4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵 :60-100g/L、AgNO₃ :20-40g/L、(NH₄)₂SO₄ :80-130g/L、柠檬酸三铵 :0.8-3.0g/L 组成的 PH 值调整为 7.8-9.5 的镀银电镀液,在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 0.2-2.0A/dm²,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 5-20 分钟;

[0012] 5) 钝化:配置由 K₂Cr₂O₇ :15-25g/L、K₂CO₃ :4-6g/L 组成的 PH 值调整为 9-11 的溶液,控制溶液温度为 15-30℃,将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中,通电电流密度 0.2-1.2A/dm²,时间 1-2min,完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

[0013] 本发明具有以下优点:

[0014] 电镀液的配方易于维护,无氰环保,镀银铜包钢线的镀层结晶细致,覆盖能力不低于氰化镀银液,可焊性、耐蚀性、抗硫性、结合力等良好。镀层纯度高、平滑细致、孔隙率低,因而降低了对污染物的吸附能力,从而提高了镀银层抗变色能力,银节约率达到 30%。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但不作为对本发明保护范围的限定。

[0016] 实施例 1:

[0017] 一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺,其特征在于,包括以下步骤:

[0018] 1) 碱电解:将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、Na₂CO₃ :25g/L、Na₃PO₄ · 12H₂O :15g/L 组成的电解液中,电解电流 1A,反应时间 3 秒,完成后进行水洗;

[0019] 2) 酸电解:将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 20g/L 的 H₂SO₄ 溶液中,电解电流 1A,反应时间 3 秒,完成后进行水洗;

[0020] 3) 预镀银:配置由 AgNO₃ :45g/L、K₄P₂O₇ · 3H₂O :80g/L、丁二酰亚胺 :80g/L 组成的 PH 值调整为 8.5 的预镀银电镀液,在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电,控制阳极电流密度为 0.2A/dm²;反应时间 2 分钟;

[0021] 4) 镀银:配置由亚氨基二磺酸铵 :60g/L、AgNO₃ :20g/L、(NH₄)₂SO₄ :80g/L、柠檬酸三铵 :0.8g/L 组成的 PH 值调整为 7.8 的镀银电镀液,在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中,施加磁场和脉冲电流,脉冲电流脉宽为 1ms,阳极电流密度为 0.2A/dm²,所施加的磁场方向平行于电场方向,经水洗得镀银铜包钢线半成品;反应时间 8

分钟；

[0022] 5) 钝化：配置由 $K_2Cr_2O_7$:15g/L、 K_2CO_3 :4g/L 组成的 PH 值调整为 9 的溶液，控制溶液温度为 15℃，将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中，通电电流密度 0.2A/dm²，时间 1min，完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

[0023] 实施例 2：

[0024] 一种镀银铜包钢线的无氰化生产工艺，其特征在于，包括以下步骤：

[0025] 1) 碱电解：将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、 Na_2CO_3 :25g/L、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$:15g/L 组成的电解液中，电解电流 2A，反应时间 5 秒，完成后进行水洗；

[0026] 2) 酸电解：将步骤 1) 得到的铜包钢线置于 30g/L 的 H_2SO_4 溶液中，电解电流 2A，反应时间 5 秒，完成后进行水洗；

[0027] 3) 预镀银：配置由 $AgNO_3$:60g/L、 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$:120g/L、丁二酰亚胺 :120g/L 组成的 PH 值调整为 10 的预镀银电镀液，在室温下将步骤 2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电，控制阳极电流密度为 0.7A/dm²；反应时间 3 分钟；

[0028] 4) 镀银：配置由亚氨基二磺酸铵 :100g/L、 $AgNO_3$:40g/L、 $(NH_4)_2SO_4$:130g/L、柠檬酸三铵 :3.0g/L 组成的 PH 值调整为 9.5 的镀银电镀液，在室温下将步骤 3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中，施加磁场和脉冲电流，脉冲电流脉宽为 1ms，阳极电流密度为 2.0A/dm²，所施加的磁场方向平行于电场方向，经水洗得镀银铜包钢线半成品；反应时间 12 分钟

[0029] 5) 钝化：配置由 $K_2Cr_2O_7$:25g/L、 K_2CO_3 :6g/L 组成的 PH 值调整为 11 的溶液，控制溶液温度为 30℃，将步骤 4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中，通电电流密度 1.2A/dm²，时间 2min，完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

[0030] 实施例 3：

[0031] (1) 碱电解：将铜包钢线置于由 NaOH :20g/L、 Na_2CO_3 :25g/L、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$:15g/L 组成的电解液中，电解电流 1.5A，反应时间 8 秒，完成后进行水洗；

[0032] (2) 酸电解：将步骤 (1) 得到的铜包钢线置于 25g/L 的 H_2SO_4 溶液中，电解电流 1.5A，反应时间 8 秒，完成后进行水洗；

[0033] (3) 预镀银：配置由 $AgNO_3$:55g/L、 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$:100g/L、丁二酰亚胺 :100g/L 组成的 PH 值调整为 9 的预镀银电镀液，在室温下将步骤 (2) 得到的铜包钢线置于所述电镀液中通电，控制阳极电流密度为 0.5A/dm²，得镀银铜包钢线初品；反应时间 4 分钟；

[0034] (4) 镀银：配置由亚氨基二磺酸铵 :80g/L、 $AgNO_3$:30g/L、 $(NH_4)_2SO_4$:100g/L、柠檬酸三铵 :2.0g/L 组成的 PH 值调整为 8.5 的镀银电镀液，在室温下将步骤 (3) 得到的镀银铜包钢线初品置于所述电镀液中，施加磁场和脉冲电流，脉冲电流脉宽为 1ms，阳极电流密度为 1.2A/dm²，所施加的磁场方向平行于电场方向，经水洗得镀银铜包钢线半成品；反应时间 16 分钟

[0035] (5) 钝化：配置由 $K_2Cr_2O_7$:20g/L、 K_2CO_3 :5g/L 组成的 PH 值调整为 10 的溶液，控制溶液温度为 25℃，将步骤 (4) 得到的镀银铜包钢线半成品置于所述溶液中，通电电流密度 0.8A/dm²，时间 1.5min，完成后经烘干得镀银铜包钢线成品。

[0036] 以上实施例得到的镀银铜包钢线成品，都经过如下测试：

[0037] 1) 技术指标：

- [0038] 线径 : $0.813\text{mm} \pm 1\%$; 导电率 : $\geq 40\%$; 延伸率 : $\geq 1\%$;
- [0039] 电阻率 $\leq 0.04397 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$;
- [0040] 抗拉强度 $\geq 758\text{Mpa}$;
- [0041] 银含量 : $\geq 1.25\%$; 银层厚度 : $\geq 0.0019812\text{mm}$;
- [0042] 取 3 米放于平坦地面, 翘起高度小于 51mm。
- [0043] 2) 外观 :
- [0044] 镀银铜包钢线的表面光洁、无毛刺、无断裂, 银层与铜层均匀, 其厚度沿整个长度保持一致。