

工艺研究

以 DMDMH 和 MET 为配位剂的无氰镀银工艺研究

贾晓凤, 杜朝军

(南阳理工学院 生物与化学工程学院, 南阳 473004)

[摘要] 研究了以 Met 和 DMDMH 为配位剂的无氰镀银工艺, 通过探讨镀液组成及工艺条件对镀层外观质量的影响, 确定了最佳电镀工艺。测试了镀液的阴极电流效率、分散能力、覆盖能力, 以及银镀层的微观形貌和结合强度等。测试结果表明, 该无氰镀银工艺基本达到了氰化物镀银工艺的相关指标, 有望成为氰化物镀银的替代工艺。

[关键词] DMDMH; 蛋氨酸; 无氰镀银; 配位剂

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0059-03

Study on Cyanide-free Silver Electroplating Process with DMDMH and MET as Coordination Agents

JIA Xiao-feng, DU Chao-jun

(School of Biology and Chemical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)

[Abstract] A cyanide-free silver electroplating process with Met and DMDMH as coordination agents was studied. The influences of bath composition and operation conditions of the process on the appearance of silver coatings were investigated, and on this basis the optimal electroplating process was defined. It has been found by examinations of cathode current efficiency, throwing power, covering power of the bath and adhesion of the silver films that this process is the same as and even better in some aspects than cyanide process, and worth popularization in industrial applications.

[Key words] DMDMH; Met; cyanide-free silver electroplating; coordination agent

氰化物镀银工艺发展至今, 已有 160 多年的历史了, 近年来, 随着环境要求的提高, 开发性能优异的无氰电镀工艺已经迫在眉睫。我国从 20 世纪 70 年代开始了对无氰电镀工艺的研究, 到目前为止, 科研人员提出了硫代硫酸盐镀银^[1-2]、亚硫酸盐镀银^[3]、磺基水杨酸镀银^[4]、丁二酰亚胺镀银^[5]、亚氨基二磺酸盐镀银^[6]、5,5-二甲基乙内酰脲镀银^[7-8]等无氰镀银工艺, 在不同程度上解决了 CN⁻ 污染的问题。但是这些无氰镀银工艺存在一些问题, 如镀液稳定性差, 镀层外观差, 附着性或完整性差, 电镀电流密度范围较窄, 镀层性能差等。笔者所在项目组前期研究了以 1,3-二羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲(DMDMH)为络合剂的镀银工艺^[9], 但该工艺存在镀层光泽性较差的问

题。文中在前期研究的基础上提出以 DMDMH 和蛋氨酸(Met)作为配位剂, 拟确定最佳无氰镀银工艺。

1 实验

1.1 镀液成分及工艺条件

1) 预浸银	
硝酸银	15~20 g/L
硫脲	200~220 g/L
pH	4
施镀温度	室温
施镀时间	1~2 min
2) 镀银	

[收稿日期] 2010-04-19; **[修回日期]** 2010-05-12

[基金项目] 河南省教育厅 2010 年度自然科学研究计划项目(2010C150003)

[作者简介] 贾晓凤(1977—), 女, 河南封丘人, 硕士, 讲师, 主要从事应用化学方面的教学与研究。

DMDMH	30~60 g/L
硝酸银	20~35 g/L
间硝基苯磺酸	5 g/L
醋酸钠	9 g/L
蛋氨酸	10~40 g/L
pH	7~11
施镀温度 θ	15~60 ℃
施镀时间 t	8 min
电流密度 J_k	0.6 A/dm ²

1.2 工艺

工艺流程为:打磨→除油→水洗→抛光→水洗→预镀银→水洗→镀银→水洗→防变色处理。具体操作如下:将纯铜片(1 cm×5 cm)用粗砂纸和细砂纸依次打磨至磨光,之后浸泡在氢氧化钾溶液($\omega=15\%$)中 10~20 min,取出后水洗,再在 $V(\text{浓硝酸}):V(\text{浓硫酸}):V(\text{水})=1:1:1$ 的溶液中去 除铜件表面的氧化膜,水洗后预浸银。预浸银后水洗,然后将铜件与导线连接,放入电镀液中通电镀银。镀完后取出铜件水洗,并用化学钝化液进行防变色处理,最后在空气中自然干燥。

1.3 镀层性能评价

用目测法检测镀层外观,观察镀层表面的色泽、粗糙度和光亮度,要求镀层光洁,色泽均匀,没有起皮、起 泡、脱落、麻点、斑点、针孔及烧焦等瑕疵。镀层外观 的评价分为 5 个等级:光亮均匀、光亮不均匀、半光亮、无光亮、粗糙。镀层的微观形貌利用 KYKY2800B 型扫描电镜(北京市科仪电光仪器厂)进行观察,微观结构 通过在多晶 X 射线衍射仪(型号 X/pert Pro MPD)上 进行 XRD 分析获得。采用 2 种方法测试镀层结合力: 1)把试片两次弯折 90°,观察镀层是否有剥离、脱落等 现象;2)将试片放入烘箱中加热至 200 ℃,保温 1 h,淬 火,观察镀层是否有起皮、鼓泡等现象。

1.4 镀液性能测定

在试样中央划一条 1 mm 深的划痕,观察电镀前 后试样的平整度,以粗略判定镀液的整平能力。

测定镀液的覆盖能力时选择 $\phi 100$ mm(内径)的 紫铜管,紫铜管带电入槽,内孔正对阳极,电镀 10 min,镀后,将管纵向切开,测孔内镀上镀层的长度,覆 盖能力 C 由(1)式计算:

$$C=L_e/L\times 100\%$$

(1)

式中: L_e 为孔内镀层长度; L 为管长。

采用铜库仑计法,根据通过的电量和阴极上银的 析出量,以法拉第定律计算电流效率。采用远近阴极 法测定镀液的分散能力,远、近阴极与阳极的距离之比 为 5:1,根据(2)式计算镀液的分散能力 T :

$$T=\frac{K-m_1/m_2}{K+m_1/m_2-2}\times 100\%$$

(2)

式中: K 为远、近阴极到阳极的距离之比; m_1,m_2 分别为近阴极和远阴极上镀层的质量。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对镀层的影响

2.1.1 DMDMH 含量的影响

固定镀液中 Met 质量浓度为 30 g/L,硝酸银 26 g/L,镀液 pH=8,施镀温度为 25 ℃,考察 DMDMH 用量对镀层外观的影响,结果见表 1。

表 1 DMDMH 含量对镀层外观的影响

Tab.1 The influence of DMDMH content on coating appearance

DMDMH /(g·L ⁻¹)	35	40	45	50	55	60
镀层外观	粗糙	不光亮	半光亮	光亮 均匀	光亮	无光亮

由表 1 可以看出,当 DMDMH 含量低时,镀层粗 糙,这是因为游离的银离子太多,沉积速度过快,导致 结晶粗大;当 DMDMH 质量浓度达到 50 g/L 时,镀层 光亮均匀;进一步增加 DMDMH 含量,镀层质量改善 不大,过量时,镀层质量还会下降。因此综合考虑, DMDMH 的用量为 50~55 g/L 为宜。经结合力测试 表明,加入 50~55 g/L 的 DMDMH 时,镀层光亮、致 密、均匀,结合力良好,无剥落现象。实验中最佳用量 为 50 g/L。

2.1.2 硝酸银含量的影响

硝酸银是镀液中的主盐,其含量不仅对镀银层质 量有着直接的影响,还会影响电流密度的上限。固定 镀液中 Met 质量浓度为 30 g/L,DMDMH 为 50 g/L, 镀液 pH=8,施镀温度为 25 ℃,考察硝酸银用量对镀 层外观及电流密度上限的影响,结果见表 2。

表 2 硝酸银用量对镀层外观及电流密度上限的影响

Tab.2 The influence of nitric acid silver dosage
on coating appearance and current density

硝酸银 /(g·L ⁻¹)	20	23	26	30	35
镀层外观	镀层烧焦不 光亮,不均匀	光亮, 均匀	光亮, 均匀	半光亮, 不均匀	无光亮, 粗糙
$J_{\text{上限}}$ /(A·dm ⁻²)	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7

从表 2 可以看出,硝酸银的最佳用量是 23 g/L。 当硝酸银含量过低时,镀层因烧焦而发黑,且不均匀; 硝酸银含量过高时,结晶粗糙,暗淡无光。可能是因 为:含量低时,银络离子扩散速度小于电极反应速度, 形成扩散控制,从而镀层被烧焦而发黑;含量高时,游 离的银离子浓度过高,导致结晶粗大。热震实验表明,

硝酸银加入量为 23~35 g/L 时,所得镀层无鼓泡、剥离现象,表明镀层结合力高。

2.1.3 温度的影响

固定镀液中 Met 质量浓度为 30 g/L, DMDMH 为 50 g/L, 硝酸银 23 g/L, 镀液 pH=8, 考察施镀温度对镀层外观的影响, 结果见表 3。

表 3 温度对镀层外观的影响

Tab.3 The influence of temperature on coating appearance

$\theta/^{\circ}\text{C}$	15	25	35	45	55	60
镀层外观	不光亮	光亮	光亮	光亮	粗糙	粗糙

从表 3 可以看出,施镀温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 到 45 $^{\circ}\text{C}$ 变化时,镀层外观基本没有什么变化。但施镀温度高于 45 $^{\circ}\text{C}$ 以后,镀层开始变得粗糙,而且镀液也变得不稳定,这可能是因为络合剂在高于 45 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下开始和金属离子解离,导致溶液中游离态的银离子增多,所以使得结晶粗大。实验中确定操作温度以 25 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

2.1.4 pH 的影响

固定镀液中 Met 质量浓度为 30 g/L, DMDMH 为 50 g/L, 硝酸银 23 g/L, 施镀温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 考察 pH 对镀层外观的影响, 结果见表 4。

表 4 镀液 pH 对镀层外观的影响

Tab.4 The influence of bath pH on coating appearance

pH	6	7	8	9	10	11
镀层外观	粗糙	半光亮	光亮	光亮	光亮	无光

实验中用氢氧化钠溶液调节镀液的 pH 值,当 pH 大于 10 时,有黑色不溶物质氧化银生成;当 pH 小于 7 时,镀层粗糙不均匀。因此,确定最佳 pH 为 8~10。

2.1.5 Met 含量的影响

固定镀液 DMDMH 用量为 50 g/L, 硝酸银 23 g/L, 施镀温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 镀液 pH=8, 考察 Met 含量对镀层外观的影响, 结果见表 5。

表 5 Met 含量对镀层外观的影响

Tab.5 The influence of Met content on coating appearance

Met/(g \cdot L $^{-1}$)	10	20	30	35	40
镀层外观	粗糙	半光亮	光亮	光亮	光亮

由表 5 可以看出,当 Met 含量低时,镀层粗糙,这是因为此时游离的银离子太多,沉积速度过快,导致结晶粗大;当 Met 质量浓度达到 30 g/L 时,镀层光亮均匀;进一步增加 Met 的含量,镀层质量改善不大。因此综合考虑, Met 的最佳用量是 30 g/L。

2.2 镀层性能分析

2.2.1 镀层表面形貌

根据优化的镀液配方(DMDMH 50 g/L, 硝酸银 26 g/L, 间硝基苯磺酸 5 g/L, 醋酸钠 9 g/L, Met 30

g/L) 配制镀液, 放置半个月后电镀, 电镀时采用优化的工艺参数: 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, pH=8, $J_k=0.6\text{ A/dm}^2$, $t=8\text{ min}$ 。用 SEM 观察所得镀层的形貌, 如图 1 所示, 可见镀层较为平整、光滑, 结晶比较均匀、细致。结合力测试实验后, 镀层未出现起皮、脱落、起泡等现象, 表明镀层的结合力良好。

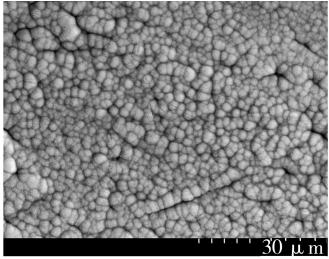


图 1 优化工艺镀银层的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of silver layer prepared by optimization process

2.2.2 镀层的 XRD 分析

镀层的 X 射线衍射分析结果见图 2。图 2 中, 镀层的出峰位置与文献[4]报道的一致, 可证明是镀银层。XRD 图上出现了宽泛的衍射峰, 这可能是镀层结晶颗粒细小, 达到纳米级所致。由图 2 还可以发现, 该工艺获得的镀层晶体是面心立方结构, 镀层的择优取向为(111)。

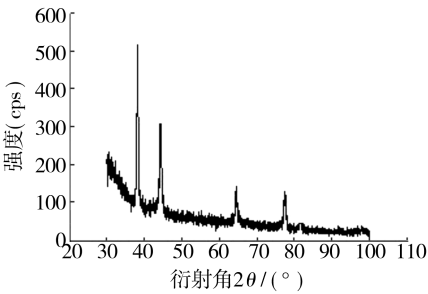


图 2 镀层的 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of coating

2.3 镀液性能

1) 与采用初始配制镀液所得的镀层相比, 镀液放置半个月后进行电镀所得镀层的质量并无变化(见图 1), 说明镀液的稳定性比较好。

2) 整平能力测试实验中, 中央划痕的镀件经电镀后, 划痕基本消失, 表明此镀液整平能力良好。

3) 覆盖能力测定实验结果表明, 该镀液覆盖能力 94.27%, 高于氰化物镀银工艺[7]。

4) 在优化工艺条件下, 镀液电流效率为 99.6%, 电流效率较高。

5) 镀液分散能力的测试结果为 84.85%, 与氰化物镀银相当[7]。

3 结论

1) 在热浸镀锌层表面进行偏钒酸盐化学转化处理的最佳工艺条件如下: NaVO_3 5 g/L, pH 值 1.3, 处理温度为室温(25~30 °C), 处理时间 10~30 min。采用优化工艺可获得附着力好的转化膜层。

2) 电化学极化测试表明, 热浸镀锌层经偏钒酸盐化学转化工艺处理后, 极化电阻增大, 腐蚀电流密度减小, 耐蚀性能明显提高。

[参 考 文 献]

- [1] 安成强, 郝建军, 牟世辉. 镀锌钢板无铬钝化技术的发展[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 6—8.
- [2] Zhang X, Van den Bos C, Sloof W G, et al. Comparison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI) and Cr(III)-based Conversion Coatings on Zinc[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(1): 92—104.
- [3] Michal T. Electrical Conductivity of Chromate Conversion Coating on Electrodeposited Zinc[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(23): 8229—8234.
- [4] Wharton J A, Wilox G D, Baldwin K R. Electrochemical Evaluation of Possible Non-Chromate Conversion Coating Treatments for Electrodeposited Zinc-nickel Alloys[J]. Transaction of the Institute of Metal Finishing, 1999, 77(4): 152—158.
- [5] Magalhaes A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Molybdate Conversion Coating on Zinc Surfaces[J]. Journal of

Electroanalytical Chemistry, 2004, 572(2): 433—440.

- [6] Aramaki K. Preparation of Chromate-free, Self-healing Polymer Films Containing Sodium Silicate on Zinc Pretreated in a Cerium(III) Nitrate for Preventing Zinc Corrosion at Saratches in 0.5 M NaCl[J]. Corrosion Science, 2002, 44(6): 1375—1389.
- [7] 郭毅, 鲁彦玲, 杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 63—65.
- [8] Arenas M A, Damborenea J J. Surface Characterisation of Cerium Layers on Galvanised Steel[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 187(2/3): 320—325.
- [9] Aramaki K. A Self-healing Protective Film Prepared on Zinc by Treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1285—1298.
- [10] Umehara H, Taka Y M, Terauchis. Chromate-free Surface Treatments for Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 666—669.
- [11] Kwo Z C. Conversion-coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-phosphate Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(1): 191—200.
- [12] 冯强, 郭瑞光, 马建青, 等. 钢铁表面钛盐化学转化膜研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(10): 24—26.
- [13] 宇津木隆宏, 大堀俊一, 鈴木雅千, 等. 亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術[R]. 福島県: ハイテクプラザ, 2003.
- [14] Yang K H, Ger M D, Hwu W H, et al. Study of Vanadium-based Chemical Conversion Coating on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(2/3): 480—485.

(上接第 61 页)

3 结论

1) 文中研究的新型无氰镀银液稳定, 分散能力和覆盖能力接近于氰化物镀银, 所得镀层结晶细致、均匀、光亮, 与基体结合力良好, 有望成为氰化物镀银替代工艺。

2) 优化的最佳工艺为: DMDMH 50~55 g/L, 硝酸银 23~26 g/L, 间硝基苯磺酸 5 g/L, 醋酸钠 9 g/L, 蛋氨酸 30~40 g/L, 温度 25~45 °C, pH=8~10, 施镀时间 $t=8$ min, 电流密度 $J_k=0.6$ A/dm²。

[参 考 文 献]

- [1] Vandeputte S, Hubin A, Vereecken E. Influence of the Sodium Nitrate Content on the Rate of the Electrodeposition of Silver from Thiosulphate Solutions[J]. Electrochimistry Acta, 1997, 42(23/24): 3429—3441.
- [2] Simons W, Hubin A, Gonnissen D. Study of the Initial

Stages of Silver Electrocrystallization from Silver Thiosulphate Complexes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 433 (1/2): 141—151.

- [3] 刘奎仁, 吕久吉, 谢锋. 亚硫酸盐无氰镀银工艺[J]. 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(4): 258—263.
- [4] Margarita M H, Ignacio G. Study of the Silver Electrodeposition with Non-stationary Techniques in an Ethylamine Aqueous Medium[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(15): 2295—2303.
- [5] 周永璋, 丁毅, 陈步荣. 丁二酰亚胺无氰镀银工艺[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 51—52.
- [6] 白祯遐. 无氰光亮镀银[J]. 电镀与环保, 2001, 21(1): 21—23.
- [7] 卢俊峰, 安茂忠, 郑环宇, 等. 5,5-二甲基乙内酰脲无氰镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(1): 9—11.
- [8] 张庆, 成旦红, 郭国才, 等. 无氰镀银技术发展及研究现状[J]. 电镀与精饰, 2009, 29(5): 12—16.
- [9] 杜朝军, 刘建连, 喻国敏. 以 DMDMH 为配位剂的无氰镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2010, 3(2): 7—10.