

文章编号:1001-3849(2011)11-0033-03

无氰镀银溶液组成对镀层外观影响的研究

杨培霞, 赵彦彪, 杨潇薇, 张锦秋, 安茂忠

(哈尔滨工业大学 化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:为了解决氰化物镀银溶液给环境带来的污染,采用 5,5-二甲基乙内酰脲和焦磷酸钾为配位剂,研究了低污染无氰镀银溶液的组成。考察了硝酸银、5,5-二甲基乙内酰脲、碳酸钾、焦磷酸钾、添加剂的含量及 pH 对镀银层外观质量的影响;采用场发射扫描电子显微镜观察镀银层的微观形貌。实验结果表明,采用低污染无氰镀银溶液可获得光亮细致的镀银层,镀银溶液对环境污染小,其废水处理容易,具有工业应用推广的价值。

关键词:无氰镀银; 5,5-二甲基乙内酰脲; 焦磷酸钾; 低污染

中图分类号:TQ153.16 **文献标识码:**A

Effect of Cyanide Free Silver Plating Solution Composition on Coating Morphology

YANG Pei-xia, ZHAO Yan-biao, YANG Xiao-wei, ZHANG Jin-qiu, AN Mao-zhong

(School of Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In order to eliminate the pollution of cyanide silver plating solution to the environment, the composition of low polluted and cyanide free silver plating solution with 5,5-dimethylhydantoin (DMH) and potassium pyrophosphate as complex forming agent was studied. The surface morphology of silver coating was evaluated under different concentration of AgNO_3 , DMH, K_2CO_3 , potassium pyrophosphate, additive and pH value. The results indicated that bright and fine silver coatings could be obtained in low polluted and cyanide free silver plating solution. And this low polluted and cyanide free silver plating solution has a potential application in electroplating industry because of low pollution to the environment and easy disposing of waste water.

Keywords: cyanide free silver plating; 5,5-dimethylhydantoin; potassium pyrophosphate; low pollution

引言

银是一种银白色、可锻、可塑及有反光能力的贵金属,电镀银广泛应用于电器、电子、通讯设备和仪器仪表制造业等^[1]。迄今为止,镀银基本上采用氰化物电镀,但氰化物镀银溶液存在剧毒性,其维护操作环境的费用和废液处理成本较高^[2]。因此,欧盟在 RoHS 和 WEEE 指令中明确限制氰化物的使

用,由此可见,淘汰氰化物电镀只是时间的问题。长期以来国内外学者对无氰镀银工艺进行了广泛的研究,曾经推出的无氰镀银工艺有硫代硫酸盐^[3-5]、对亚氨基二磺酸^[6]、咪唑-磺基水杨酸^[7]、琥珀酰亚胺^[8-9]、亚硫酸盐^[10]、丁二酰亚胺^[11]和 EDTA 体系^[12]等。这些工艺虽各有特点,但是没有一个可以完全取代氰化物镀银。因此,开发一种可以工业化应用的无氰镀银工艺是意义深远而又迫在眉睫。

收稿日期:2011-05-04

修回日期:2011-06-03

基金项目:哈尔滨市科技攻关项目资助(2005AA5CG156)

本文拟以 5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)为配位剂研究一种低污染无氰镀银溶液。

1 实验方法

镀银溶液组成及操作条件如下:

硝酸银	20 ~ 35 g/L
5,5-二甲基乙内酰脲	80 ~ 140 g/L
碳酸钾	0 ~ 120 g/L
焦磷酸钾	0 ~ 50 g/L
hit-903 添加剂	0 ~ 1.0 mL/L

pH	9 ~ 12
θ	40 ℃
J_{κ}	0.4 A/dm ²
t	20 min

阳极为纯银,阴极为 20 mm × 30 mm 的铜箔,基体镀前处理采用常规的碱性除油、20% HCl 水溶液酸洗、水洗后进行电镀。所需药品均为分析纯。通过目测评分对镀层外观进行表征,全光亮镀层为 95 分,评价标准如表 1 所示。

表 1 镀银层外观质量评价标准

评 分	60	65	70	75	80	85	90	95
镀层外观	发黑	黄色	灰色	灰白色	乳白色	半光亮	部分亮	全光亮

采用日本 Hitachi S4700 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察镀银层的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 硝酸银对镀层外观的影响

硝酸银是镀液中的主盐,其质量浓度对镀液的导电性、阴极极化及分散能力有一定的影响。研究了硝酸银质量浓度对镀层外观的影响,结果见表 2。

表 2 ρ (硝酸银)对镀银层外观的影响

$\rho(\text{AgNO}_3)/(g \cdot L^{-1})$	20	25	30	35
镀层外观/分	80	75	75	65

由表 2 可知,当 ρ (硝酸银)低于 25 g/L 时,镀层外观可达到半光亮的效果;当 ρ (硝酸银)高于 30 g/L 时,随着其质量浓度的增加,镀层质量反而下降。因此 ρ (硝酸银)在 25 ~ 30 g/L 为宜。

2.2 5,5-二甲基乙内酰脲对镀层外观的影响

DMH 是镀银溶液中银的主要配位剂,为保证配位离子有足够的稳定性,要求镀液中存在一定量的游离配位剂。因此,研究了 DMH 质量浓度对镀银层的影响。结果见表 3。

表 3 ρ (DMH)对镀银层外观的影响

$\rho(\text{DMH})/(g \cdot L^{-1})$	80	100	120	140
镀层外观/分	65	75	75	75

从表 3 可以看出,随着 DMH 质量浓度的增加,镀层的质量得到了改善。 $\rho(\text{DMH}) > 100 \text{ g/L}$ 时,镀

层的外观质量不再提高,而镀液中 DMH 质量浓度过高容易从镀液中析出,因此 $\rho(\text{DMH})$ 可控制在 100 ~ 120 g/L。

2.3 碳酸钾对镀层外观的影响

碳酸钾是镀银溶液中的导电盐,能提高镀液导电能力。碳酸钾质量浓度对镀层外观的影响见表 4。

表 4 ρ (碳酸钾)对镀银层外观的影响

$\rho(\text{碳酸钾})/(g \cdot L^{-1})$	0	40	80	120
镀层外观/分	60	70	75	75

由表 4 可见,碳酸钾的加入使镀银层的外观得到改善。这是由于碳酸钾的加入,提高了溶液的导电率。但是碳酸钾质量浓度过高会在镀液中结晶析出,因此从镀层外观和镀液稳定性方面考虑, $\rho(\text{碳酸钾})$ 为 80 g/L。

2.4 焦磷酸钾对镀层外观的影响

焦磷酸钾是镀银溶液中的辅助络合剂,能进一步提高镀层的外观,并抑制阳极钝化。焦磷酸钾质量浓度对镀层外观的影响见表 5。

表 5 ρ (焦磷酸钾)对镀银层外观的影响

$\rho(\text{焦磷酸钾})/(g \cdot L^{-1})$	0	20	30	40	50
镀层外观/分	60	65	70	75	75

由表 5 可知,当 $\rho(\text{焦磷酸钾}) > 40 \text{ g/L}$ 时,镀层外观较好。但是由于磷的引入不利于环保,因此应尽量使镀液中磷质量浓度低一些。综合镀层和环

保因素,最终确定 ρ (焦磷酸钾)为 30 g/L。

2.5 pH 对镀层外观的影响

pH 影响镀液中配合物的形式,同时对镀层外观也有明显影响。pH 对镀层外观的影响见表 6。

表 6 pH 对镀银层外观的影响

pH	9	10	11	12
镀层外观/分	70	75	75	70

表 6 表明,随着 pH 升高,镀层的外观显著提高,这可能是由于 pH 升高 DMH 解离较充分,配合能力较强。但是 pH 升高,镀速和电流密度上限均有所降低。因此,选择 pH 为 10~11。

2.6 添加剂对镀层外观的影响

电镀液不含添加剂时,得到的镀银层灰白色没有光泽。因此必须加入添加剂以提高外观质量。采用自主研发的 hit-903 添加剂。添加剂主要由无机盐、有机物和表面活性剂等组成。表 7 为 hit-903 添加剂质量浓度对镀层外观的影响。

表 7 hit-903 添加剂对镀银层外观的影响

ρ (hit-903 添加剂) / (mL · L ⁻¹)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
镀层外观/分	75	75	80	90	95	90

由表 7 可以看出,当 ρ (hit-903)为 0.8 g/L 时镀层为全光亮,其外观质量与氰化物镀层相当。当添加剂质量浓度过高时,镀层外观质量有所下降。因此 ρ (hit-903)为 0.8 mL/L 最佳。

2.7 镀银层的微观形貌

对优化后工艺所得镀银层进行了微观表面形貌观察,其 FE-SEM 照片如图 1 所示。

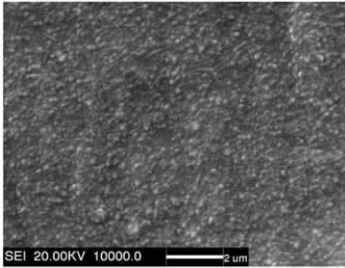


图 1 镀银层的 FE-SEM 照片

从图 1 可以看出,优化后的工艺所得镀银层的晶粒比较均匀、细小、致密,从照片中可以估计出晶粒大约为几十纳米。

3 结 论

以 DMH 为配位剂的无氰镀银的较佳镀液组成为:25~30 g/L 硝酸银、100~120 g/L 5,5-二甲基乙内酰脲、80 mL/L 碳酸钾、30 g/L 焦磷酸钾、0.8 g/L hit-903 添加剂、pH 10~11。在该镀液中电沉积的银镀层外观质量与氰化物镀银层相当,其晶粒细小致密,晶粒尺寸达到纳米级;以 DMH 为配位剂的无氰镀银溶液不含剧毒物质,其废水对环境污染较小并且容易处理,能够达到环保要求,具有工业推广应用的价值。

参考文献

[1] 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, 2007, 29(5): 12-16.

[2] 陈惠国. 论电镀废水治理技术发展动态[J]. 电镀与环保, 2001, 21(3): 32.

[3] Simons W, Gonnissen D, Hubin A. Study of the Initial Stages of Silver Electrocrystallization from Silver Thiosulphate Complexes[J]. J. Electroanal. Chem, 1997, 433(1): 141-151.

[4] Vandeputte S, Verboom E, Hubin A. Influence of the Sodium Nitrate Content on the Rate of the Electrodeposition of Silver from Thiosulphate Solutions[J]. Electrochim. Acta, 1997, 42(23): 3429-3441.

[5] Vandeputte S, Verboom E, Hubin A. Investigation of the Mechanism of Silver Deposition from Thiosulphate Solutions by Means of ac Impedance Measurements and Surface-enhanced Raman Spectroscopy[J]. Electrochim. Acta, 1996, 41(7): 1051-1056.

[6] 杨秀汉. 对亚氨基二磺酸铵无氰镀银的工艺探讨[J]. 电镀与环保, 1985, 5(1): 12-14.

[7] 张瑜. 咪唑磺基水杨酸镀银[J]. 表面技术, 1982, 11(4): 22-24.

[8] Jayakrishnan S, Natarajan S R. Alkaline Noncyanide Bath for Electrodeposition of Silver[J]. Metal Finishing, 1996, 94(5): 12-15.

[9] Masaki S. Mirror-bright Silver Plating from a Cyanide-free Bath[J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 18-20.

[10] 刘奎仁. 亚硫酸盐无氰镀银新工艺[J]. 黄金学报, 1997, 4(16): 258-263.

[11] 周永章. 丁二酰亚胺无氰镀银工艺[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 51-52.

[12] Oliveira G M, Barbosa L L, Broggi R L. Voltammetric Study of the Influence of EDTA on the Silver Electrodeposition and Morphological and Structural Characterization of Silver films [J]. J. Electroanal. Chem, 2005, 578: 151-158.