

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.03.004

无氰镀银新工艺的研究

刘明星¹, 欧忠文¹, 胡国辉², 聂亚林³, 缪建峰⁴

(1. 后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311; 2. 重庆立道表面技术有限公司, 重庆 400039; 3. 哈密军分区 69330 部队, 新疆 哈密 839200; 4. 73206 部队, 江苏 南通 226141)

摘要: 介绍了一种可以产业化应用的无氰镀银新工艺。采用多种测试及表征方法, 对镀液稳定性、分散能力及深镀能力等性能进行了测定; 对无氰银镀层的外观质量、微观形貌、结合力、可焊性、抗变色性能及导电性等性能与氰化镀银层进行了对比分析。结果表明, 无氰镀银新工艺的镀液与镀层性能接近或优于氰化镀银层。

关键词: 无氰镀银; 产业化应用; 氰化镀银; 镀层性能

中图分类号: TQ153.16 **文献标识码:** A

Investigation of a New Cyanide-Free Silver Electroplating Process

LIU Mingxing¹, OU Zhongwen¹, HU Guohui², NIE Yalin³, MIAO Jianfeng⁴

(1. Dept. of Chemistry and Material Engineering, LEU, Chongqing 401311, China; 2. Chongqing Lidao Surface Technology Co. Ltd., Chongqing 400039; 3. 69330 PLA Troops, Hami Military Subarea, Hami, Xinjiang 839200; 4. 73206 PLA Troops, Nantong, Jiangsu 226141)

Abstract: A new process of cyanide-free silver electroplating for industrial application was introduced in this paper. Performances of the plating bath, such as stability, throwing power and covering power were determined by series of tests and characterization methods; appearance quality, microstructure, adhesion, solderability, anti-tarnish properties and electrical conductivity of the cyanide-free silver plated coating were analyzed and compared with that of conventional cyanide silver plated coating. Results showed that the properties of plating bath and coating of the new cyanide-free silver plating process were close to or better than those of traditional cyanide silver plating process.

Keyword: cyanide-free silver electroplating; industrial application; cyanide silver electroplating; coating properties

引言

金属银是一种可锻、可塑及有反光性能的贵金属, 其优良的装饰与工艺性能被广泛应用于电镀行业^[1]。银镀层具有镜面光亮、哑光的特性通常用于探照灯、乐器、餐具及首饰等表面装饰。镀银层还

具有低电阻性能、焊接性能及耐腐蚀性能, 大量应用于电子设备、通讯器材和精密仪器等行业^[2]。尤其在航天及航空领域应用非常广泛, 航天产品中的一些结构件如各类天线中的外导体、内导体、连接板及接插件、焊接件等都需要镀银^[3-5]。

调研统计, 目前国内近 90% 的电镀银生产线均

收稿日期: 2016-11-26

修回日期: 2016-12-21

采用氰化物络合体系。虽然氰化镀银工艺可以获得性能优异的银镀层,但氰化物镀银溶液有剧毒。据享受国务院特殊津贴的电镀专家詹益腾介绍,1 g 氰化物足以毒死 20 个成年人。氰化电镀不仅是环保问题,更重要的是安全稳定问题,氰化物在生产、运输、储存、使用和废弃物排放以及镀槽、废水池的维修等各个环节都对环境和使用人构成较大的安全威胁,氰化电镀对环境、职业健康、安全都存在较高的风险^[6-7]。早在 2005 年,国家发改委 40 号文件就将氰化电镀定位为淘汰的落后生产工艺^[8]。多年来,电镀工作者深入研究,推出了以硫代硫酸盐^[9-10]、乙内酰脲^[11-12]、5,5-二甲基乙内酰脲^[13]、亚氨基二磺酸(NS)^[14]、丁二酰亚胺^[15]、磺基水杨酸^[16]、亚硫酸盐^[17]、氨水^[18-20]及 HEDTA^[21]等无氰镀银络合体系。这些工艺虽各有特色,但也存在如镀液不稳定、工艺复杂、成本高及镀层性能不能满足要求等问题而无法进行产业化推广应用。本文通过实验证明,该无氰镀银镀液稳定性高,分散性好,银镀层各项性能满足要求。

1 实验

1.1 镀液组成及配制方法

1.1.1 无氰镀银溶液成分及操作条件

无氰镀银溶液成分及操作条件为: 22 ~ 28 g/L 硝酸银, 450 ~ 550 mL/L LD-7805M, 20 ~ 30 mL/L LD-7805A, pH 为 9 ~ 10, θ 为 15 ~ 40 °C, J_k 为 0.3 ~ 2.0 A/dm², $S_k:S_A$ 为 1:2。

1.1.2 镀液配制方法

1) 先加入需配制总体积 25% 纯水于清洗干净的镀槽内; 2) 按 450 ~ 550 mL/L 的标准加入所需的无氰镀银开缸剂 LD-7805M, 并加以搅拌, 升温至 45 ~ 50 °C; 3) 将所需分析纯硝酸银(22 ~ 28 g/L) 用少量的纯水溶解, 在搅拌下慢慢加入上述溶液中, 直至完全溶解; 4) 测量镀液 pH, 以氢氧化钾溶液(45%) 调 pH 至 9.0 ~ 10; 5) 补充纯水至所需体积, 搅拌 15 min 后, 按 20 ~ 30 mL/L 计量加入光亮剂 LD-7805A, 用 5 μ m 滤芯过滤后试镀。操作时, 镀液 θ 控制在 15 ~ 40 °C, J_k 为 0.3 ~ 2.0 A/dm²。

1.2 工艺流程

本工艺主要流程为: 前处理→水洗→活化→水

洗→预镀银→镀银→回收→热水洗(80 °C, 2 ~ 3 min)→银保护剂处理→吹干。

实验采用兆信 KXN-1550D 恒流电源进行电镀, 纯银板做阳极, 100 mm × 70 mm 标准铜片为阴极, 试片在电镀前进行电解除油、酸洗除氧化皮, 活化采用体积比为 1:1 的硫酸水溶液。溶液采用空气搅拌(或阴极移动 3 ~ 4 m/min), 连续过滤。实验中保持无氰镀银工作液银质量浓度为 12 ~ 18 g/L, 补加 LD-7805A 按消耗量 50 ~ 100 mL/KAh。镀液 pH 控制在 9.0 ~ 10.0, 可用氢氧化钾溶液(45%) 或硝酸溶液(50%) 调整。调整剂 LD-7805T 用纯水配成 20% ~ 25% 的工作液, 常温使用, 镀银层经清洗后在调整剂溶液中浸泡 10 ~ 20 s, 当调整 t 大于 30 s 时, 调整能力降低应补加原液调整或更新槽液。

2 表征及结果分析

2.1 镀液的稳定性

采用三种方法评定无氰镀银镀液的稳定性。

1) 陈化试验。取 3 份 400 mL 的镀液置于车间生产现场, 分别放置 15 d、30 d 和 45 d 后进行电镀测试。结果表明, 3 份镀液均未出现分解、浑浊现象; 镀银层外观结晶细致、均匀光亮, 呈银白色。

2) 连续镀试验。在一定量的镀液中每天进行 5 ~ 6 h 电镀, 每天补加蒸馏水保持液面, 每周分析一次镀液成分, 并补加至工艺最佳值, 连续电镀 45 d 后观察镀层外观。结果表明, 镀银层依然为结晶细致、均匀光亮。镀液因部分铜离子污染略呈淡蓝色。

3) 极化曲线测试。利用电化学工作站, 对上述镀液分别测试极化曲线, 判定镀液成分变化情况及稳定性。测试条件为: 以饱和甘汞电极为参比电极、玻碳电极为工作电极、铂片为对电极, 测试 θ 为 30 °C, 扫描速度为 5 mV/s。不同镀液试样的极化曲线见图 1。

从图 1 可以看出, 不同镀液试样对应的极化曲线近乎重合, 相同条件下的极化度类似。说明上述不同镀液试样的阴极表面沉积反应条件类似, 镀液中的络合剂和表面活性剂等主要成分并未随放置时间及电镀时间的延长而发生较大变化。因此, 证明新工艺的镀液具有较好稳定性。

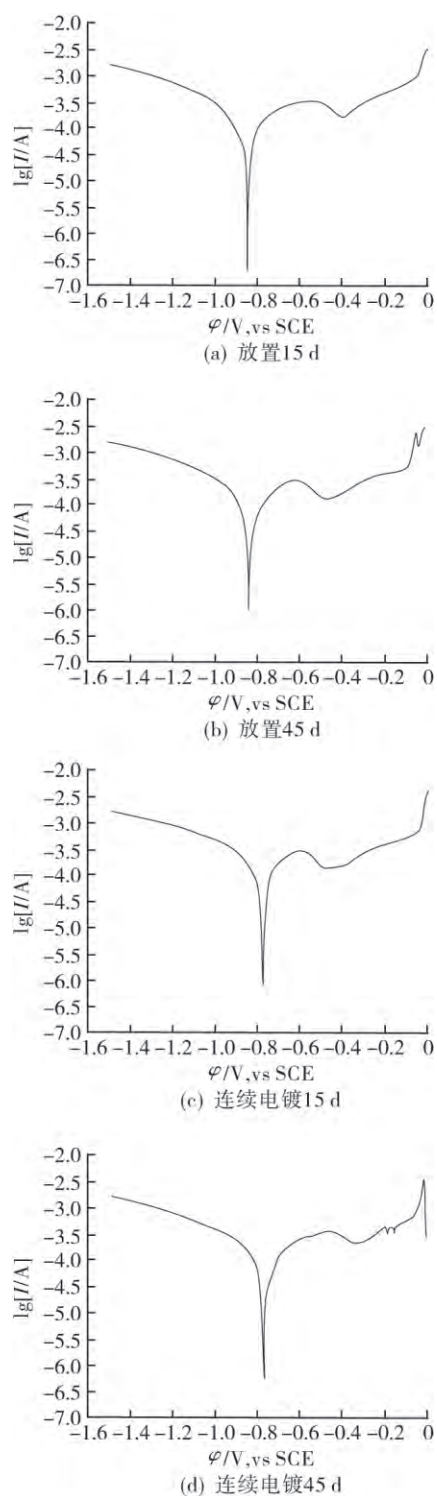


图1 不同镀液试样的极化曲线

2.2 镀液的分散能力与深度能力

决定镀层质量的一个重要标志是金属镀层在零件上分布的均匀性和完整性,这在很大程度上决定着镀层的保护性能^[22]。

镀液分散能力以《JB/T 7704.4 电镀溶液试验方法—分散能力试验》为依据进行测试。电流强度为0.5 A,电镀10 min,测定赫尔槽试片1~8各区域中间位置的镀层厚度值 δ_1 、 δ_2 …… δ_8 ,根据 $T = \delta_i / \delta_1 \times 100\%$ 式计算分散能力(均镀能力):式中 δ_i 为2~8方格中任一选定的镀层厚度 δ_1 为1号方格中的镀层厚度。本试验 δ_i 选用 δ_5 数值,测定分散能力 $T = 96.9\%$ 。试片测试点位置见图2,镀层厚度测试结果见表1。

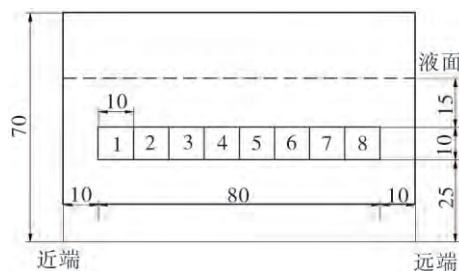


图2 赫尔槽试片厚度测试点位置图

表1 镀层厚度测定结果

| 区域 | δ_1 | δ_2 | δ_3 | δ_4 | δ_5 | δ_6 | δ_7 | δ_8 |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $\delta/\mu\text{m}$ | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.2 | 3.1 | 3.2 | 3.1 | 3.0 |

镀液深度能力以《JB/T 7704.2 电镀溶液试验方法—深镀能力试验》中内孔法进行测试,试验方法见图3。采用带内孔的圆柱形阴极,规格为 $\Phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的黄铜管(需带电入槽)测定溶液的深镀能力。

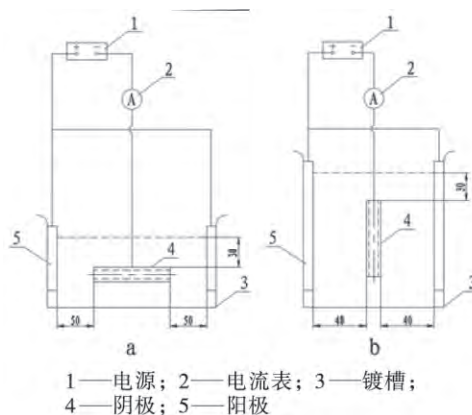


图3 深度能力测试方法

依据图3中两种方法分别测定镀液深度能力。电镀后将试样作适当的处理后水洗烘干,将黄铜管沿纵轴方向切割开,用直尺测量内孔壁上的镀层长度,深度能力用镀入深度和内孔径之比来评定。经

测定 a、b 两种方法测定的比值分别为 10.0、9.3, 评定结果为深度能力满足要求。

2.3 镀银层的外观质量

无氰镀银新工艺所得镀银层外观质量较好, 可用于装饰性镀层, 在外观上表现为平整、均匀、全光亮, 具有银白色光泽, 无发雾现象, 镀银层外观质量见图 4。

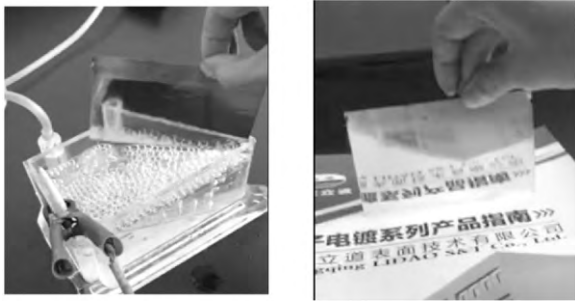


图 4 无氰镀银新工艺所得镀银层的外观

2.4 镀银层的微观形貌与氰化镀银层对比

采用 JSM-6490LV 型扫描电镜 (SEM) 观察银镀层的微观结晶状态, 并与氰化镀银层微观形貌进行对比, 结果如图 5 所示。

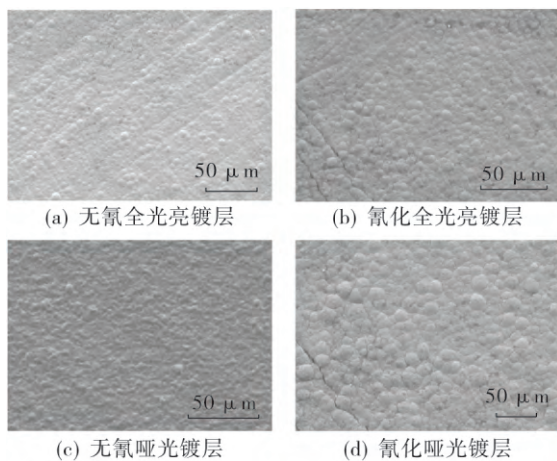


图 5 无氰镀银与氰化镀银层微观形貌对比

由图 5 对比可见, 新工艺所得镀银层微观形貌为晶粒细小均匀、结晶致密平整、排列有序。所得镀银层的平均晶粒尺寸为 100 nm 左右, 说明无氰镀银镀液的阴极极化度较大, 络合体系稳定常数高, 银镀层结晶质量好。对比可见, 新工艺所得镀层的结晶更致密、晶粒细小、排列紧密, 整体结晶形态优于氰化镀银层。SEM 测试结果与镀层外观的平整、均匀、光亮是一致的。

2.5 镀银层的结合力与氰化镀银层对比

结合力测试以航天标准 QJ479 《金属镀覆层结合力试验方法》为依据, 采用两种测试方法检测镀银层与铜基体试片的结合强度。方法 1 是电镀银后, 将铜试片两次反向弯折 90° 后放大观察。如果镀层出现剥离、脱落等现象, 则判定为镀层不合格; 方法 2 是将镀好的试片进行高温烘烤 (烘箱设定 θ 为 200 °C, 保温 1 h), 之后迅速将镀银试片浸水骤冷。如果镀层出现爆皮、起泡现象, 则判定为镀层不合格。为了增强可比性, 在方法 1 的基础上, 分别进行三次试验, 测试镀层出现剥离、脱落现象时的弯折次数。测试结果见表 2。

表 2 银镀层与基体金属的结合强度测试结果

| 测试结果 | 方法 1 | 方法 2 | 弯折次数/次 | | |
|-------|-----------|-----------|--------|---|---|
| | | | 4 | 5 | 4 |
| 新工艺试片 | 未出现剥离脱落现象 | 未出现起皮鼓泡现象 | 4 | 5 | 4 |
| 氰化试片 | 未出现剥离脱落现象 | 未出现起皮鼓泡现象 | 3 | 4 | 4 |

测试结果表明, 新工艺所得银镀层与基体金属的结合力满足航空航天工业标准要求, 且结合力优于氰化镀银层。

2.6 镀银层的可焊性与氰化镀银层对比

测试按航天标准 QJ458 《银镀层技术要求》中规定的银镀层可焊性试验方法测试镀层可焊接性。试验步骤为: 在焊锡锅内放入足量的锡铅焊料, 用 1 kW 电炉加热使焊料熔化, 保持 θ 在 (232 ± 10) °C 范围内; 镀银试片除油清洗后吹干, 浸入乙醇松香焊剂, 取出后放入熔融的锡铅焊料容器内; 3 ~ 5 s 后取出试样, 常温冷却后观察。经检查, 新工艺所获银镀层满足航天标准技术要求, 试片表面膜层平滑, 焊料无结瘤现象; 对试片进行两次反向弯折后, 焊膜层和银镀层均未出现鱼鳞状及剥落现象。氰化银镀层具有同样的试样结果, 可焊性类似。

2.7 镀银层抗变色性能与氰化镀银层对比

按航天标准 QJ484 《银镀层抗硫化物变色试验方法》及 QJ458 《银镀层技术要求》中规定的方法, 选择标准的硫化铵溶液点滴试验, 用秒表记录银镀层表面开始变褐色或黑色的时间。

测试结果为新工艺所得银镀层表面(经10%硫酸溶液调整后用重铬酸钾钝化处理)平均变色时间 t 为60 min,氰化银镀层(经10%硫酸溶液调整后用重铬酸钾钝化处理)测试面平均变色时间 t 为55 min,抗变色性能均合格,且新工艺所得银镀层的抗变色性能更好。

2.8 镀银层的导电性与氰化镀银层对比

当两种金属互相接触时,在接触部位上的总电

阻包括两部分:一是导体自身电阻,二是接触电阻^[23]。接触电阻是连接器、继电器或开关等镀银电子元器件的重要性能指标,其数值直观反映镀银层导电性能的优劣。通常影响接触电阻的因素有接触压力、接触表面粗糙度、温度及金属材料特性等。本工艺所得镀银层的表面接触电阻采用伏安法测定^[24],并与氰化镀液所得镀银层进行了对比,结果见表3。

表3 新工艺与氰化镀银层的表面接触电阻的对比

| $P_{\text{接触}}/N$ | 0.10 | 0.20 | 0.29 | 0.39 | 0.49 | 0.58 | 0.69 | 0.78 | 0.88 | 0.98 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $R_{\text{新工艺(银镀层)}}/m\Omega$ | 7.6 | 7.2 | 5.7 | 5.0 | 4.8 | 3.8 | 3.4 | 2.8 | 2.5 | 2.5 |
| $R_{\text{传统工艺(银镀层)}}/m\Omega$ | 9.0 | 8.2 | 7.4 | 6.2 | 5.5 | 4.8 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |

由表3可见,新工艺所得镀银层的表面接触电阻值低,镀银零配件导电性较好。在同条件测试载荷下,新工艺所得镀银层的表面接触电阻值均低于传统氰化镀银的镀层。

3 结论

通过试验测试及微观表征,说明该无氰镀银工艺的镀液稳定性好,分散能力与深镀能力均满足要求,所得的镀层外观平整光亮、结晶均匀细致、与基体材料结合力好,可焊性、导电性及抗变色性能等接近或优于传统氰化镀银层。经中国兵器工业总公司及中航工业集团公司等军工企业近一年的生产试用,证明该工艺生产条件简单,生产设备可沿用原有的氰化镀银设备,无需增加设备投入,运行成本低,完全具备取代传统氰化镀银工艺,进行产业化应用推广的条件。

参考文献

- [1] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册[M].北京:国防工业出版社,2007:277-289.
- [2] 张庆,成旦红,郭国才.无氰镀银技术发展及研究现状[J].电镀与精饰,2007,29(5):12-17.
- [3] 赵怀志.银的主要应用领域和发展现状[J].云南冶金,2002,31(3):118-122.
- [4] 刘仁志.无氰镀银的工艺与技术现状[J].电镀与精饰,2006,28(1):21-23.
- [5] 黄登宇,刑志国,黄宪章.铜基无氰电刷镀银研究[J].电镀与精饰,2005,27(4):12-15.
- [6] Chen J S, Fang Y M, Qiu Q Y, et al. Electrodeposition of

Bright Gold—a Green Path using Hypoxanthine as a Complexing Agent [J]. Green Chemistry, 2011, 13: 2339-2343.

- [7] 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):32-35.
- [8] 申雪花.无氰镀银工艺研究[J].科技咨询导报,2007,12(3):21-23.
- [9] Leahy E P, Karustis G A. Non-cyanide Acidic Silver Electroplating Bath and Additive Therefore: US Pat 4067784 [P]. 1978-01-10.
- [10] Nobel F I, Brasch W R, Drago A J. Cyanide-free Plating Solutions for Monovalent Metals: US Pat 5302278 [P]. 1994-04-12.
- [11] Asakawa T. Silver Plating Baths and Silver Plating Method using the Same: US Pat 5601696 [P]. 1997-02-11.
- [12] Morrissey R J. Non-cyanide Silver Plating Bath Composition: US Pat 2007015 1863 [P]. 2007-07-02.
- [13] Clauss M, Berlinger W Z. Cyanide-free Silver Electroplating Solutions: US Pat 2012006 7735 [P]. 2012-08-20.
- [14] 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,(01):11-14.
- [15] 毕晨,刘定富,曾庆雨.丁二酰亚胺体系无氰镀银工艺的优化[J].电镀与涂饰,2016,35(3):126-130.
- [16] 田洪丽,于锦,单颖会.脉冲参数对磺基水杨酸镀液镀银性能的影响[J].电镀与精饰,2009,31(9):9-12.
- [17] 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.
- [18] Valiuniene A, Baltrunas G, Valiunas R, et al. Investigation of the Electroreduction of Silver Sulfate Complexes by Means of Electrochemical FFT Impedance Spectroscopy

- py [J]. J. Hazard. Mater. 2010, 180: 259-263.
- [19] Hernandez M M, Gonzalez I. Effect of Potential on the Early Stages of Nucleation and Growth during Silver Electrocrystallization in Ammonium Medium on Vitreous Carbon [J]. J. Electrochem. Soc. 2004, 151: C220-C228.
- [20] Polk B J, Bernard M, Kasianowicz J J, et al. Microelectroplating Silver on Sharp Edges toward the Fabrication of Solid-State Nanopores [J]. J. Electrochem. Soc. 2004, 151: C559-C566.
- [21] Pardave M P, Ramirez M T, González I. Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions [J]. J. Electrochem. Soc. 1996, 143: 1551-1558.
- [22] 冯立明, 王玥. 电镀工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 54-64.
- [23] 葛世超. 镀银触点材料动态电接触特性研究 [D]. 北京: 北京邮电大学, 2014.
- [24] 王春霞, 杜楠, 赵晴. 无氰镀银研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2006, 28(6): 18-21.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地

2017 年两期(总 73、74 期)

电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平,具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,真空离子镀技术,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》、《真空离子镀技术》等八门课程。学习班以课堂教学为主,理论联系实际,开设 30~35 个实验,进行生产实习,请专家进行专题讲座,并组织学员赴国内先进地区参观,学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书,经相应考核或专家答辩评审后可报请国家人力资源和社会保障部批准后,颁发国家职业资格(自初级工至高级技师的五级)证书,作为工作上岗的资格证明。协助推荐工作及赴外研修,至今已多个省市的多名学员顺利完成了 42 天的学业,颁发了结业证书。参加国家职业资格考试的学员也均获得了高、中级资格证书,正在进行技师及高级技师的答辩评审(具有三年以上高级工工龄的请联系报名),还有部分学员推荐赴国内外研修及工作。

三、开学具体事项

学习时间:第 73 期:2017 年 4 月 20 日至 6 月 1 日;第 74 期:2017 年 9 月 20 日至 11 月 1 日;每期共 42 天。每年两期,五一节、国庆节前一周的星期日开学。

学习费用:培训费(含实验费、资料费)3800 元(不含税)(中途退学者不退)。

食宿安排:食宿由公司安排费用自理,标准由各单位决定,学员每天食宿控制在 45 元以内(培训基地每天只收 15 元住宿卫生服务费,30 元伙食费自己控制,若开发票不含税)。

联系方式:济南市历城区大桥路 6 号,济南世纪金声科技公司院内 邮编 250108(或济南市历山路 96 号,山东建筑大学材料科学与工程学院 邮编 250013) 联系人:石金生

联系电话:(0531)88267136(可传真)88278889 86958796 86993821 QQ2358674386

手机:18660813836 13001715085 13006594941 13969007764 E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn

开学时间:73 期:2017 年 4 月 20 日全天报到,74 期:9 月 20 日全天报到,次日正式上课。参加学习班者请开学前 15 天将回执寄至联系人(或电话通知联系人),以便安排学习资料、食宿,来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张,参加国家人力资源和社会保障部职业资格考核者请带身份证,最后学历证明及二寸彩色免冠照片 5 张(具有高级工三年以上者申报技师及高级技师的学员另外索取资料)。 济南浩金表面技术有限责任公司