

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.012

## “DMH+烟酸”复合体系的无氰预镀银工艺及性能研究

李智勇<sup>1</sup>, 王春霞<sup>2\*</sup>, 邹俊文<sup>2</sup>, 刘军<sup>3</sup>

(1. 江西昌河航空工业有限公司, 江西 南昌 333002; 2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 3. 重庆立道新材料科技有限公司, 重庆 401332)

**摘要:** 采用“5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)+烟酸”体系进行预镀银,通过电化学测试对比了不同pH预镀液中银的电沉积过程,根据HB 5051—1993对预镀后施镀银层的性能进行测试。结果表明:铜电极在pH为9的预镀银液中,开路电位较正且稳定,镀液阴极极化强、分散能力好;在预镀银层上施镀8~12 μm的银镀层,结晶致密,孔隙率小,具有良好的结合力和抗硫性,该镀层在200 °C下烘烤2 h,银层不变色。

**关键词:** pH; 预镀银; 电沉积; 结合力

**中图分类号:** TQ153.1+6

**文献标识码:** A

## Study on the Process and Properties of Cyanide-Free Pre-Silver Plating with "DMH+Niacin" Composite System

LI Zhiyong<sup>1</sup>, WANG Chunxia<sup>2\*</sup>, ZOU Junwen<sup>2</sup>, LIU Jun<sup>3</sup>

(1. Jiangxi Changhe Aviation Industry Co., Ltd., Nanchang 333002, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanchang Aviation University, Nanchang 330063, China; 3. Chongqing Lido New Material Technology Co., Ltd., Chongqing 401332, China)

**Abstract:** The "5, 5-dimethylethylendodyleurea (DMH) + niacin" system was used for pre-silver plating. Silver electrodeposition process in different pH pretreatment liquid was compared by electrochemical test, and the performance of the applied silver coating was tested according to HB 5051-1993. The results showed that the open circuit potential of copper electrode in the pre-silver plating solution with pH of 9 was positive and stable, and the cathode polarization of the plating solution was strong and the dispersion ability was good. The silver coating with 8-12 μm on the pre-silver plating layer had dense crystallization, small porosity, good binding ability and sulfur resistance. After the coating was baked at 200 °C for 2 h, the silver layer did not change color.

**Keywords:** pH; pre-silver plating; electrodeposition; binding force

银拥有优良的导电、导热等性能,在装饰、光学、生物、电子元件等<sup>[1]</sup>方面均有广泛应用。大多数无氰镀银的研究及应用实例表明,由于铜的标准电极电位比银要负,与镀银液接触时会发生化学置换反应,而置换银层与铜基体间结合疏松,如置换银层上

再镀银,导致整个银层出现脱皮、起泡等。一般都需要进行镀前预处理后才能镀银。镀前预处理主要有三种方式<sup>[2]</sup>:汞齐化、浸银、预镀银。汞齐化工艺对环境会造成严重污染,目前已被浸银或预镀银工艺代替;浸银工艺存在镀层不均匀、暴露基体、对前处

收稿日期: 2021-08-11

修回日期: 2021-10-09

作者简介: 李智勇(1970—),男,学士,正高级工程师,email: dandingchi2022@qq.com

\*通信作者: 王春霞(1976—),女,硕士,高级实验师,email: 26012@nchu.edu.cn

理要求苛刻等问题;预镀银工艺具有较强的分散能力和覆盖能力,在基体表面生成致密、结合力好的镀层<sup>[3]</sup>。

目前,工业上通常采用氰化物预镀银工艺。氰化物剧毒,操作环境恶劣,需要无氰镀银工艺取代氰化物。1997 年,Asakawa T<sup>[4]</sup>申请了乙内酰脲无氰镀银专利。2009 年,肖文涛<sup>[5]</sup>在 DMH 镀银工艺的基础上,降低主盐和络合剂的含量,研究了 DMH 预镀银工艺。5,5-二甲基乙内酰脲作为银的配位剂,可以与银离子形成稳定配位化合物,提高银镀层性能,溶液的 pH 对络合剂的稳定性、络合形态及其电沉积获取的金属薄镀层的性能有着决定性作用<sup>[6]</sup>。

本文以 DMH 和烟酸复合体系的无氰预镀银为基础,分别在预镀银液 pH 为 9、10、11 的条件下,利用电化学测试分析 pH 对 DMH-Ag 络合离子电沉积过程的影响,用电沉积法制备镀银层,研究 pH 对预镀银后镀银层结合力、抗变色性、微观形貌的影响。研究结果对改进 DMH 预镀银体系和调控银镀层性能方面,具有重大意义。

## 1 实验

### 1.1 基材

阳极材料为纯银板,尺寸为 80 mm×80 mm×10 mm;阴极材料为紫铜片,尺寸为 50 mm×50 mm×1 mm。

### 1.2 工艺流程

工艺流程为:采用 400、600、800 和 1000 目砂纸逐级打磨→去离子水洗→碱性除油→去离子水洗→酸洗→去离子水洗→活化→去离子水洗→超声清洗→干燥→预镀银→去离子水洗→硫代硫酸盐镀银→去离子水洗→干燥。

### 1.3 无氰预镀银的配方和工艺条件

预镀银液以  $\text{AgNO}_3$  为主盐,DMH 和烟酸作为复合配位剂,碳酸钾作为导电盐。具体配方: $\text{AgNO}_3$  5 g/L、DMH 80 g/L、烟酸 30 g/L。工艺条件为:pH 9~11(用 KOH 溶液调整)、电流密度  $0.1 \text{ A/dm}^2$ 、温度 20~30 °C、时间 1~2 min。

### 1.4 性能表征

利用 RST-5200 型电化学工作站测量电化学阻抗谱、开路电位-时间( $E-t$ )曲线以及阴极极化曲线。采取三电极体系(工作电极为铜电极,工作面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ ,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电

极),工作液为“DMH+烟酸”体系预镀银液。根据 ASTM D3359,将试样进行附着力测试,再采用重庆奥特光学显微镜观察镀银层的是否出现起皮、剥落等现象。根据 HB5051—1993 标准进行抗硫性测试:在 1% 硫化钠溶液中,温度控制在 15~25 °C,浸渍 30 min;抗高温性能测试:在 200 °C 下保温 2 h,观察镀层变色情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预镀银液电化学性质的研究

#### 2.1.1 $E-t$ 曲线

图 1(a)是铜电极在不同 pH 预镀银液中的开路电位随时间变化关系。如图 1(a)所示,在 pH=9 预镀银液中,开路电位在 -80 mV 左右保持稳定;在 pH=10 和 pH=11 的预镀银液中,开路电位在 -180 mV 左右保持稳定。当 pH 为 9~11 时,镀液中 DMH 和烟酸与银离子形成稳定状态的配合物,减小铜和银的平衡电位差,抑制了铜电极发生置换银反应,对提高镀层结合力有决定性作用。

#### 2.1.2 阴极极化曲线

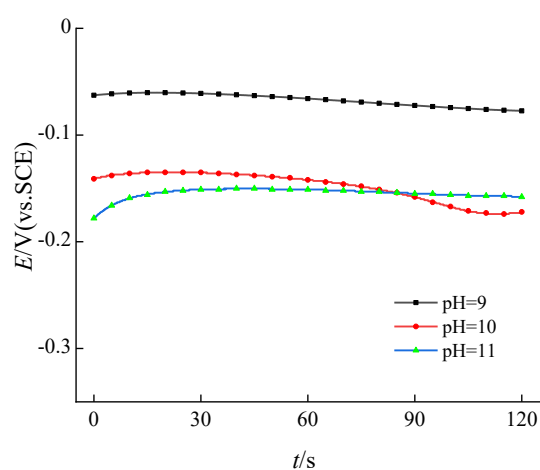
对不同 pH 预镀银液进行线性扫描伏安测试,扫描速率为 50 mV/s,结果如图 1(b)所示。在电位向负方向扫描时,极化电流在 -1.0 V 后才开始出现明显增大,电极表面发生银的电沉积反应。随着 pH 减小,DMH 与银离子配合物更加稳定,银络合离子在电极上还原所需的活化能增大,沉积电位负移,晶核的形核速率增大<sup>[7-8]</sup>,极化率  $d\phi/dj$  增大,整体反应的极化程度增大,阴极表面距离阳极远端与近端的电流密度差值减小,使得各处的实际电流密度趋于均匀,预镀液的分散能力和覆盖能力提高。pH=9 时最有利于得到更加细致、均匀平整的银镀层。

#### 2.1.3 循环伏安曲线

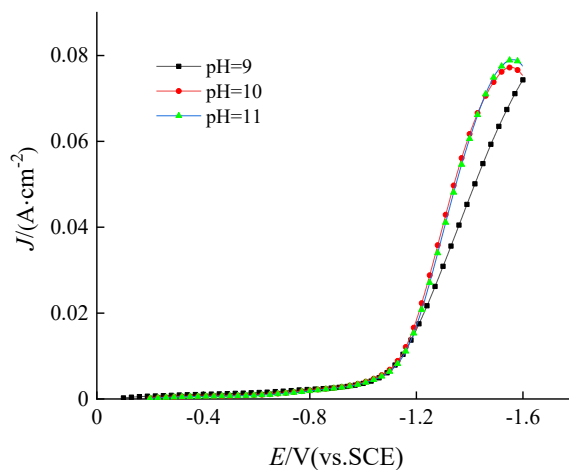
分别取 pH 为 9、10、11 的预镀银液,利用电化学工作站在 20 mV/s 扫速下测试循环伏安曲线,结果如图 1(c)所示。由图可知,在循环伏安曲线中,电位先由正向负扫描,从 -0.1 V 向阴极负向扫描时,这个区域电流很小,此时可以认为无明显的阴极还原反应发生。随着电势的负移,当电位负向扫描到达 -1.5 V 时,阴极电流迅速向更负的方向增大,可以看到有一个明显的阴极还原峰存在,此时对应的是银与 DMH 的配位化合物的还原反应。反向扫描时,回扫电流曲线与阴极负向扫描时的电流曲线形

成抗感应性电流环,说明此时沉积过程受传质过程控制。随着溶液的pH增大,银电沉积电位正移,不

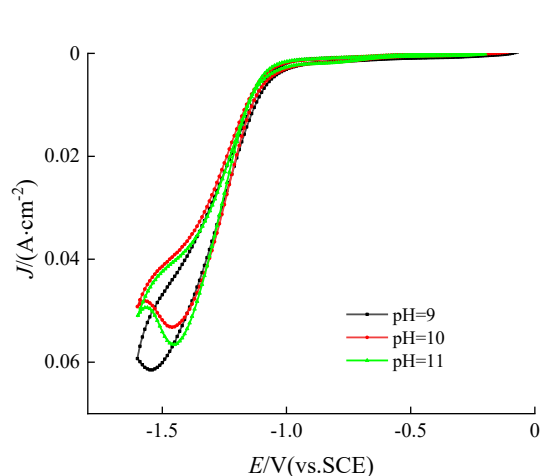
同pH条件下均出现抗感应性电流环,表明在不同pH下银在铜电极表面存在过电位的成核过程<sup>[9]</sup>。



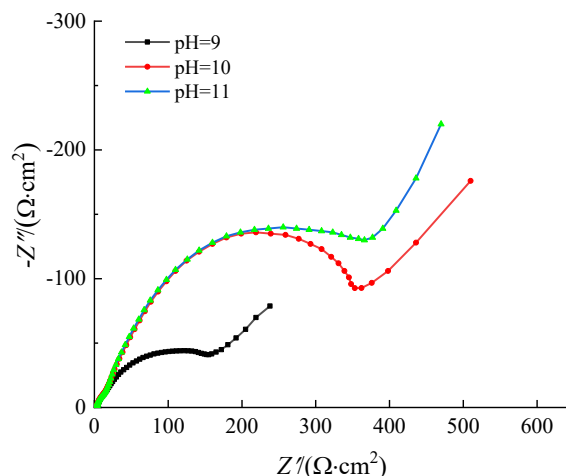
(a) 开路 $E$ - $t$ 曲线



(b) 阴极极化曲线



(c) 循环伏安曲线



(d) 电化学交流阻抗谱

图1 不同pH下预镀银液的电化学曲线

Fig.1 Electrochemical curves of pre-silver plating solution at different pH

#### 2.1.4 电化学阻抗谱

图1(d)是不同pH的预镀银液中的交流阻抗谱。在高频端的曲线都是一条半圆形状的容抗弧,由法拉第电流引起的双电层电容和电荷转移引起的反应电阻组成;在低频端,曲线从半圆转变成Warburg扩散阻抗的直线,则表现出液相扩散步骤控制的特征<sup>[10]</sup>。当镀液的pH发生变化时,阴极过程的控制步骤并不会发生改变,pH=9预镀液体系的电荷转移阻抗小于pH=10和pH=11的预镀液体系的电荷

转移阻抗,从而增强了向阴极表面的离子传输,DMH与银离子的配合物更容易吸附在电极表面的成核活性点上,激活银络合离子在电极表面发生成核反应,使银离子在电极表面快速沉积形成致密的镀层。

#### 2.2 镀层结合力的分析

铜基材在不同pH预镀液中预镀后,分别施镀8~12 μm的银镀层,根据GB5270—2005划线和划格法进行附着力测试,如图2所示。DMH和银离

子形成配合物的稳定状态,铜电极在预镀液中不发生置换反应。预镀时银络合离子吸附在阴极表面作为电结晶的形核质点,提高形核率<sup>[11]</sup>,铜基体

在预镀液中快速形成致密的银层。pH 为 9~11 时镀层在格子边缘基本没有剥落,符合 ASTM-D3359 标准。

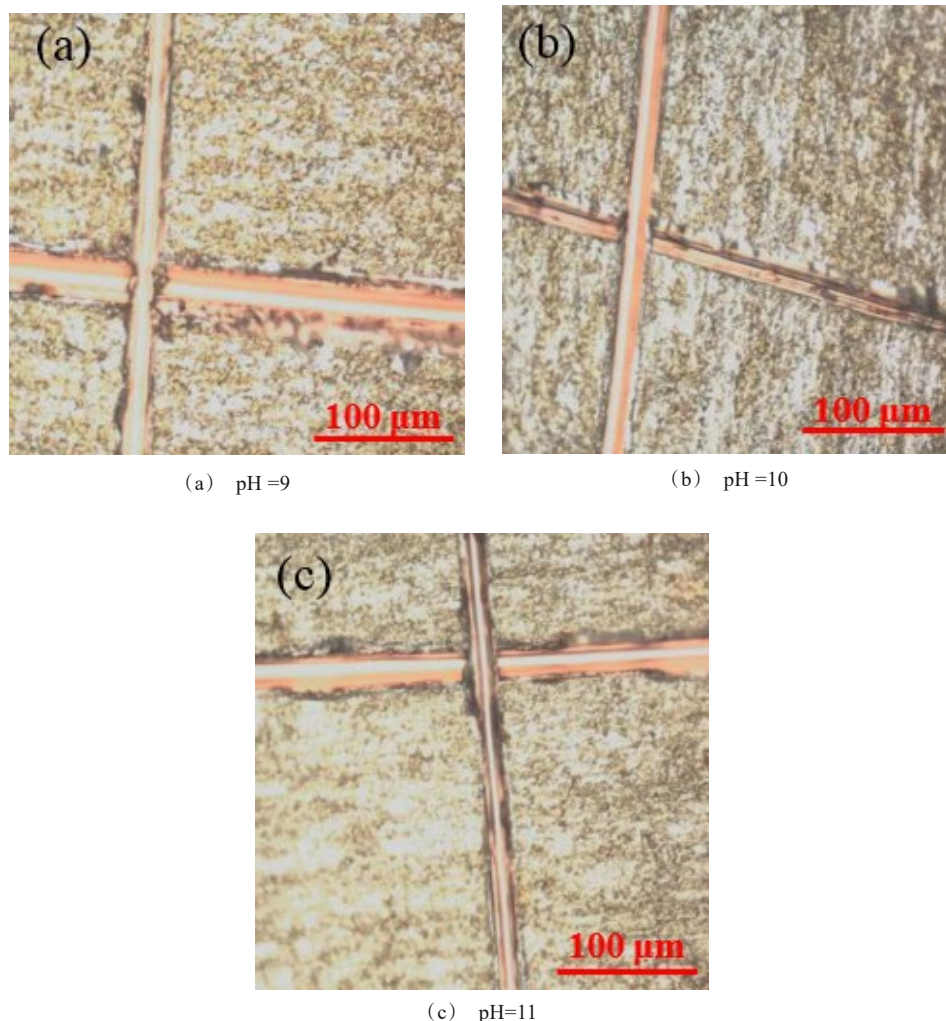


图 2 不同 pH 下预镀后镀银层经附着力测试后的金相显微图

Fig.2 Metallographic micrograph of silver coating after pre-silver plating at different pH after adhesion test

### 2.3 镀层微观形貌的分析

在不同 pH 条件下的预镀液中预镀银后,分别在镀银液中施镀 40 min,获取 8~12 μm 厚的银镀层,采用金相显微镜观察表面微观形貌,如图 3 所示。不同 pH 条件下,预镀银后获取的银镀层表面都呈现为凹凸不平的棱锥状,pH 不同时,银的电结晶过程导致预镀银层的组织结构不同,影响了镀银表面沉积初期的选择性和沉积速率<sup>[12]</sup>,从而获得不同结构的镀银层。pH 过高还会引起析氢,影响银沉积过

程,导致镀银层表面变粗糙。pH=9 预镀液中,银沉积层的晶粒比其他条件下银沉积层更均匀、细致。

### 2.4 pH 对镀银层抗变色性能的影响

在不同 pH 条件下进行预镀银后,分别在镀银液中施镀 40 min,获取 8~12 μm 厚的银镀层,图 4 是镀银层在 200 °C 下烘烤 2 h 后的照片。图 5 是镀层在 1% 的硫化钠溶液中,常温条件下浸渍 30 min 后的照片。在经过高温测试时,pH=9 时预镀银后,镀银层表面基本没有发生变色,pH=10 和 pH=11 时镀层



表面局部变黄,这是因为在高温的环境中,铜原子会通过扩散、渗透等方式到镀银层表面,导致银层变

黄。pH=9时,预镀银层更致密,分散性好,银层孔隙率更低,有效地阻碍了铜原子向银层表面扩散。

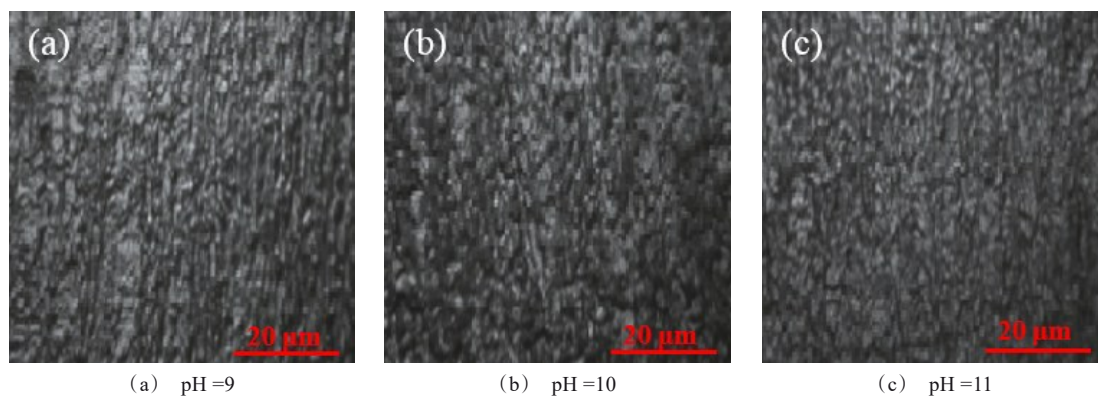


图3 不同pH下预镀后镀银层的表面形貌图

Fig.3 Surface morphology of silver coating after pre-plating at different pH

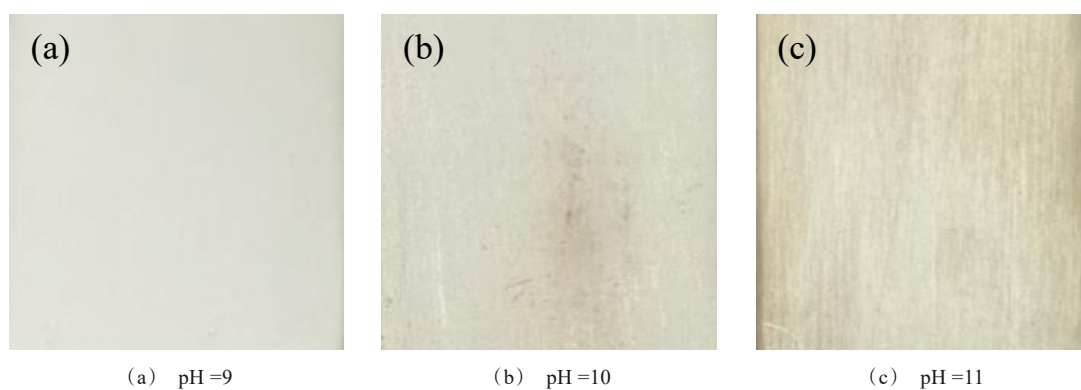


图4 pH对镀银层抗高温性能的影响

Fig.4 Effect of pH on high temperature resistance of silver coating

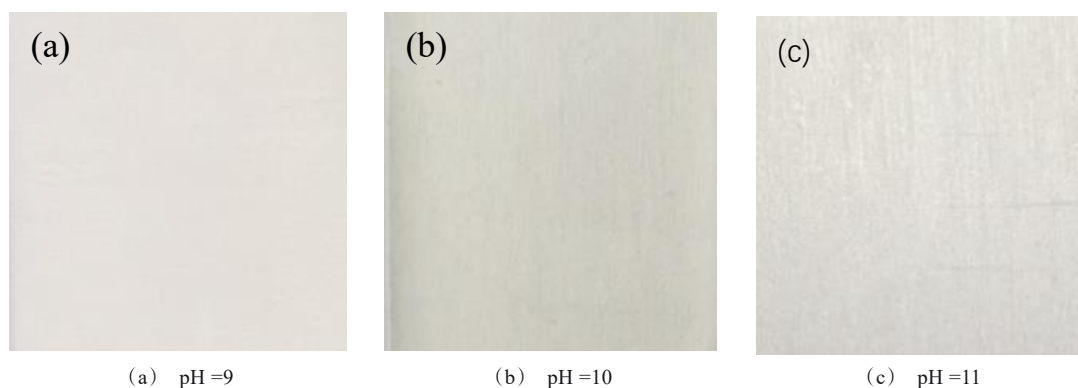


图5 pH对镀银层抗硫性能的影响

Fig.5 Effect of pH on sulfur resistance of silver coating

对 pH=9~11 条件下预镀银后的镀银层进行抗硫测试;在 1 %硫化钠溶液中,浸渍 30 min,均未发生变色,抗硫性能都满足 HB5051—1993 的要求。说明预镀银后镀层晶粒细小、结构致密且非常稳定,晶粒的紧密堆积可以有效隔绝腐蚀介质和水分子在间隙处富集,阻碍了硫和银的反应<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

(1)采用“DMH+烟酸”复合体系的无氰预镀银液,可使后续镀银层与铜基材具有良好的结合力和优异的抗硫性。

(2)采用“DMH+烟酸”复合体系的无氰预镀银液,在 pH 为 9~11 时,铜电极在预镀银液中开路电位较为稳定,其中 pH 为 9 时电位最正,稳定性最好,镀液阴极极化最强,分散性能最好。

(3)pH=9 时,预镀后的镀银层更加均匀细致,施镀 8~12 μm 的银镀层在 200 °C 下烘烤 2 h,银层不变色。

### 参考文献

- [1] 陈曦,王朝阳. 无氰电镀银工艺国内外研究现状及存在的主要问题[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2019, 37(4): 93-97.
- [2] 程永红. 铜合金直接镀银工艺[J]. 电镀与环保, 2006(4): 41-43.
- [3] 胡国辉,刘军,包海生. 一种高性能无氰镀银预镀液:中国, CN104152952A[P]. 2014-11-19.
- [4] Asakawa T. Silver plating baths and silver plating method using the same: US, US5601696 A[P]. 1997-02-11.
- [5] 肖文涛. 银镀层及银基复合镀层的制备与表征[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [6] 罗龚,黎德育,袁国辉. 乙内酰脲类化合物在无氰电镀中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(5): 268-273.
- [7] 朱雅平,王为. 银的电沉积过程与 5,5-二甲基乙内酰脲配位剂浓度及 pH 值的关系[J]. 材料保护, 2015, 48(1): 1-4+6.
- [8] 杨培霞. 焦磷酸钾对 DMH 无氰镀银的影响[J]. 电镀与环保, 2008(5): 22-24.
- [9] 吴青龙. 无氰电镀银工艺及机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [10] Oliveira G M, Barbosa L L, Broggi R L, et al. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 578(1): 151-158.
- [11] 孙垂康,贾卫平,周绍安. 超声辅助脉冲电沉积 Ni-TiN 复合镀层的结合力和耐蚀性[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 80-85.
- [12] 宋超. 电流密度对无氰镀银层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(5): 21-26.
- [13] 宋伟星. 铜银复合键合丝的制备与组织性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [14] 赵博儒. 电镀银化学黑化后处理工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(6): 23-28.