

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.001

无氰镀银液的浓度对成核机理、镀液和镀层性能的影响

赵健伟^{1*}, 于晓辉², 袁桂云¹, 孙志¹, 张楠¹, 程娜^{1*}

(1. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001;

2. 嘉兴锐泽表面处理技术有限公司, 浙江嘉兴 314001)

摘要: 电镀过程中会因水分蒸发或母液补加使镀液浓度发生变化, 因此系统研究镀液浓度变化对电镀工艺的影响具有重要的指导意义。本文采用循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)考察了在不同浓度的无氰镀银液(含银量为 7.1~19.1 g·L⁻¹)下银的结晶成核机理; 利用景深扩展体视显微镜和原子力显微镜(AFM)观察镀液浓度变化对镀层微观形貌的影响。镀液性能测试表明, 镀液电流效率接近于 100%, 分散能力在 80% 左右, 置换反应发生时间则随着浓度的降低而延长。镀层性能测试包括白度、硬度和光泽度, 其中硬度随着浓度变化差别不明显, 白度和光泽度随着浓度的降低总体呈下降趋势。通过对不同镀液浓度下的温度窗口和电流密度窗口的研究, 确定了该工艺的理想工作范围。

关键词: 无氰镀银; 镀液浓度; 镀液性能; 镀层性能; 成核机理

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Effect of the Concentration of Non-Cyanide Silver Plating Solution on the Electroplating Mechanism, Bath and Coating Performance

ZHAO Jianwei^{1*}, YU Xiaohui², YUAN Guiyun¹, SUN Zhi¹, ZHANG Nan¹, CHENG Na^{1*}

(1. School of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;

2. Jiaxing Ruize Surface Finishing Technology Co., Ltd., Jiaxing 314001, China)

Abstract: During the electroplating process, the concentration of the plating solution may change due to the water evaporation or the replenishment of the mother liquor. Therefore, the study of the concentration effect on the electroplating process is of great guiding significance. In this paper, cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were used to investigate the nucleation mechanism of silver deposition at different concentrations of the cyanide-free silver plating solutions (The Ag content ranges from 7.1 to 19.1 g·L⁻¹). The microstructure of the coating was characterized by a stereomicroscope with extended depth of focus and an atomic force microscope (AFM) as well. The performance test of the bath showed that the current efficiency was close to 100%, the dispersing power was about 80%, and the time of replacement reaction was prolonged with the decrease of the concentration. The comparison of the coating properties at different concentrations includes whiteness, hardness and glossiness. It showed that hardness varied little with the solution concentration, whereas whiteness and glossiness decrease with decreasing the concentration. With systematical study of the bath solution at different temperature and current density, an ideal working condition of the process was determined.

收稿日期: 2021-09-22

修回日期: 2021-11-02

作者简介: 赵健伟(1972—), 男, 教授, 博士生导师。研究方向: 电化学与电化学工程, email: jwzhao@zjxu.edu.cn;

*通信作者: 程娜(1987—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 物理化学, email: nacheng@mail.zjxu.edu.cn

基金项目: 嘉兴市科技计划项目(项目号 2020AD10017、2020AY10008)

Keywords: cyanide-free silver plating; bath concentration; bath performance; coating properties; nucleation mechanism

电镀银层因其物理化学性质稳定、外观银白光亮、且易于进行机械加工,因而被广泛应用于工业生产、民用装饰以及高技术等领域^[1]。氰化电镀银一直作为成熟的镀银工艺应用于工业生产中。相较于氰化镀银工艺,无氰镀银工艺没有剧毒的氰化物的参与,对从业人员的健康无害,也对环境保护有利^[2],因此无氰镀银相关研究在电沉积理论和实践中均有重要意义。

20世纪60年代以来,无氰电镀银的研究主要集中在工艺配方,如添加剂和配位剂的筛选、工艺参数的优化等对镀层性能和镀液性能的影响^[3]。经过长期研究,硫代硫酸盐^[4]、乙内酰脲^[5]、磺基水杨酸^[6]、烟酸^[7]、丁二酰亚胺^[8]、甲基磺酸^[9]等体系被证实具有潜在的工业应用价值。其中,海因类(乙内酰脲)为配体的无氰镀银工艺因镀液性能稳定性高,镀液性能优良,镀层质量接近或达到氰化镀银等优点展示了极大的应用价值。如杨培霞等人^[10]研究了无氰镀银溶液组成对镀层外观影响,确定以5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)为配位剂的无氰镀银的较佳镀液组成;卢俊峰等^[5]通过研究不同因素对DMH无氰镀层和镀液性能的影响,优化了镀液组成和工艺条件;肖文涛等^[11]采用稳态极化曲线测量方法研究了加入2,2-联吡啶对DMH无氰镀银性能的影响;杨晨等^[12]将DMH加入丁二酰亚胺镀银溶液中,考察了DMH对丁二酰亚胺无氰镀银的影响。除对镀液性能与镀层性能研究以外,与生产工艺相关联的几个因素也值得关注,特别是镀液浓度,它作为工艺参数中的重要指标常被忽视。如一些无氰电镀银体系工艺温度较高,镀液蒸发剧烈会使浓度升高;而补加去离子水后又使浓度降低;另外工作液带出后,补加浓缩母液也会对工作液的浓度产生影响。又因生产过程中去离子水和母液的补加频次高于镀液浓度的监测,因此导致工作液浓度在使用中存在20%~30%的波动。

为了解镀液浓度变化对镀液性能和镀层性能的影响,本文以生产实践中优化的ZHL-02体系($V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=1:1$)为基础,考察了不同ZHL-02无氰镀液浓度下的循环伏安行为,为同时对镀银机理进行了探究,并进一步考察了镀液性能和镀层性能,对无

氰镀银工艺的应用管理和开发无氰低银的镀银配方提供参考。4个浓度分别 $V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=2:1$ 、 $V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=1:1$ 、 $V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=1:2$ 、 $V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=1:3$ 和 $V_{\text{母液}}:V_{\text{水}}=1:1$,对应Ag含量分别为 $19.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $14.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $9.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,文中为叙述简便称为镀液浓度2:1、1:1、1:2和1:3,用以表征镀液的稀释情况。

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 HCl 和 H_2SO_4 均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;15.0 mm×15.0 mm×0.8 mm的紫铜片购自嘉兴嘉信医疗器械股份有限公司;ZHL-02无氰镀银浓缩母液(AgNO_3 含量为 $45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),由嘉兴锐泽表面处理技术有限公司提供。

DH7006多通道电化学工作站(江苏东华测试技术股份有限公司,中国);DHV-1000型维氏显微硬度计(上海尚材试验机有限公司,中国);白度计(湖南力辰仪器科技有限公司,中国);CSPM5000扫描探针显微镜系统(广州市本原纳米仪器有限公司,中国), Si_3N_4 针尖,型号为Olympus AC160TS(奥林巴斯有限公司,日本),频率为300 kHz,弹性系数为42 N/m;光泽度计(天津市其立科技有限公司,中国)。

1.2 实验方法

1.2.1 不同浓度镀银液的制备

采用三电极体系,以直径3 mm的玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,螺旋状铂丝电极为对电极。实验前依次用直径为5.00 μm 、0.30 μm 和0.05 μm 的 Al_2O_3 粉对玻碳电极进行机械抛光处理,之后用去离子水清洗干净。

采用计时电流法(CA),在4种不同浓度的镀银液中做电势阶跃。阶跃电势分别为-0.85 V、-0.90 V、-0.95 V、-1.00 V、-1.05 V和-1.10 V。循环伏安(CV)测量时,扫描速度分别设为20 mV/s、50 mV/s、100 mV/s、200 mV/s、400 mV/s、600 mV/s、800 mV/s,电位扫描范围为-1.1~0.7 V。电解池中溶液恒温在 $38\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 镀液性能的研究

(1) 利用铜库仑计测量镀液的电流效率^[13]。铜库仑计的阳极为 0.1 dm^2 的铜片, 电解液由 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 、 25 mL/L 的 H_2SO_4 和 50 mL/L 的乙醇溶液组成。两片铜电极首先经过电解抛光 30 s , 而后在 $5\% \sim 7\%$ 的 HCl 中活化 5 min , 将活化好的铜片同时插入铜库仑计电解液和不同浓度的镀银液中, 连接好电路。采用恒电流, 即计时电位法(CP)进行电镀, 电镀时间为 600 s , 阶跃电流设置为 -50 mA (对应电流密度为 0.5 A/dm^2)。电镀完成后用去离子水冲洗, 冷风吹干, 准确称量。通过式(1)计算得到不同浓度镀银液的电流效率。

$$\eta = \frac{m_1 \times M_0}{m_0 \times M_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_1 为待测液阴极铜片的增量, 单位为 g ; m_0 为铜库仑计上阴极铜片的增量, 单位为 g ; M_0 、 M_1 分别为铜和银的电化学当量, 分别为 $31.77 \text{ g/(A} \cdot \text{h)}$ 、 $107.87 \text{ g/(A} \cdot \text{h)}$ 。

(2) 镀液置换现象的研究。将 $15.0 \text{ mm} \times 15.0 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 的紫铜片通过电解抛光 30 s , 而后在 $5\% \sim 7\%$ 的 HCl 中活化 5 min , 用去离子水洗净。将处理好的紫铜片插入 4 种不同浓度的镀银液中, 观察铜片表面变化情况, 并记录明显发生置换反应所需的时间。

(3) 分散能力的测量。采用远近阴阳极法(称重法), 使用 $30.0 \text{ mm} \times 20.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的黄铜片作为阴极(阴极背面涂覆绝缘材料), 尺寸 $190 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的矩形槽为镀槽。阴极试片首先经丙酮超声处理 10 min , 然后用去离子水洗净, 吹干后称重记录。在镀槽中加入 20 mm 深的镀液。将经强浸蚀、弱浸蚀、洗净后的两片尺寸相同的阴极试片带电入槽, 放入矩形槽的两端, 同时, 在两个阴极试片中间放入与阴极尺寸相同带孔的或网状的阳极, 使远阴极和近阴极与阳极的距离之比为 $5:1$, 电镀 600 s 后取出, 吹干, 称重并记录。按照公式(2)计算镀液的分散能力 T 。

$$T = \frac{K - m_2/m_3}{K + m_2/m_3 - 2} \times 100\% \quad (2)$$

其中: K 为阴极与阳极的远近距离比, m_2 、 m_3 分别为距阳极近、远的阴极增重, 单位为 g 。

1.2.3 镀层性能的研究

不同浓度镀液所适应的工作温度范围和电流密

度范围。考察温度时, 以 $15.0 \text{ mm} \times 15.0 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 预处理好的紫铜片采用计时电位法(CP)进行电镀, 阶跃电流为 -45 mA (对应电流密度为 1 A/dm^2), 温度变化范围为 $5 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$; 类似地, 考察电流密度范围时, 同样对预处理好的紫铜片采用计时电位法(CP)进行电镀。固定温度为 $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 电流密度变化范围在 $0.2 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ 。

镀层性能测试。采用硬度计对不同浓度下制备的镀银铜片样品进行硬度测试, 每个样品至少测试 5 个点的硬度, 然后取平均值, 测试载荷为 0.245 N , 加载时间 15 s ; 使用白度计对不同浓度下制备的镀银铜片样品进行白度测试; 利用超景深光学显微镜观察镀层的形貌特征, 放大倍数均为 1000 倍; 利用原子力显微镜观察镀层的形貌和粒径分布, 采用轻敲模式, 扫描范围 $2 \text{ } \mu\text{m} \times 2 \text{ } \mu\text{m}$; 采用光泽度仪测试样品光泽度, 测试前需对光泽度仪进行定标、校正。

2 结果与讨论

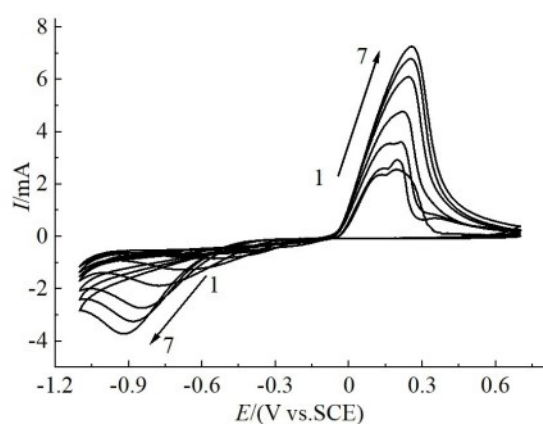
2.1 不同镀液浓度对循环伏安行为的影响

循环伏安方法是一种在较大电势窗口内做循环电势扫描的暂态电化学研究方法^[14], 可以方便快速地了解待测体系在较大电势范围内的伏安响应。图 1 给出了 4 个不同浓度的镀液在不同扫描速度下的循环伏安行为, 虽然浓度有较大的变化, 含银量由 $2:1$ 体系的 $19.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 减少到 $1:3$ 体系的 $7.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 循环伏安曲线的基本特征变化不大。

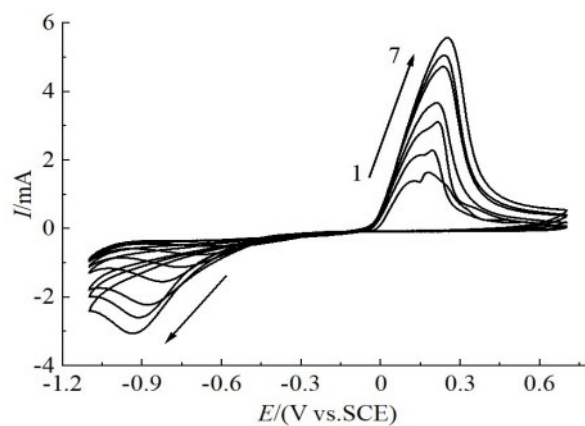
从图 1 可以看到, 在 -0.9 V 附近时, 有一沉积峰的出现, 该峰对应银离子在惰性电极表面的电沉积行为。向正电势方向扫描时, 在 $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ 内形成氧化峰。随着扫描速度的增加, 还原峰和氧化峰的峰电流增加, 且还原峰电流近似与扫描速度的平方根呈线性关系。当银含量较高时, 游离银离子含量亦较高, 其易于在电极表面沉积、成核、结晶、生长, 特别是在较低的扫描速度下, 如图 1(a) 所示, 在 20 mV/s 的扫描速度下, 在 -0.3 V 时, 即有较为明显的沉积电流出现; 而当浓度较低时, 如在 $1:1$ 体系中, 在同样的 20 mV/s 的扫描速度下, 沉积峰在 -0.45 V 左右出现, 负移明显(图 1(b)); 而更低浓度时, 如 $1:2$ 和 $1:3$ 体系, 沉积电流的出现则不再有明显的负移(图 1(c) 和图 1(d))。说明低银含量的镀液需要更负的过电势才能驱动相同速率的银沉积。

此外,从图1的比较中发现,ZHL-02无氰镀液中的银离子的电沉积行为相对稳定,意味着浓度变化对电镀工艺以及镀液镀层性能影响较小,说明

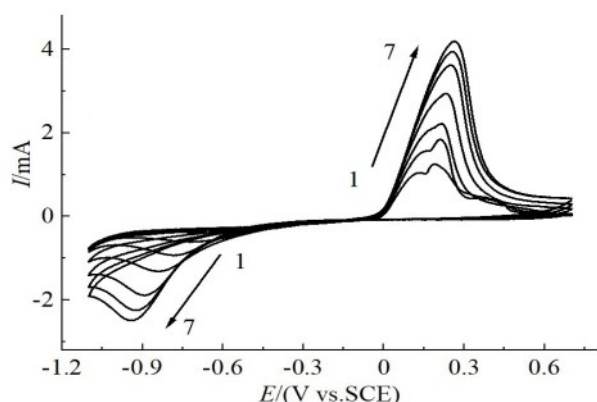
阳极溶解正常,工艺稳定,工作窗口较宽。但低含银量体系中的络合剂也等比例降低,其对阳极溶解可能会带来一些不利的影响。



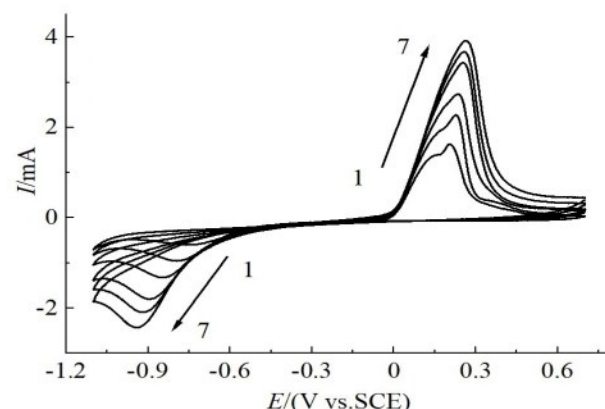
(a) 镀液浓度 2:1



(b) 镀液浓度 1:1



(c) 镀液浓度 1:2



(d) 镀液浓度 1:3

扫描速度/(mV/s):1.—20; 2.—50; 3.—100; 4.—200; 5.—400; 6.—600; 7—800

图1 不同浓度的镀银液体系在不同扫描速度下的循环伏安曲线图

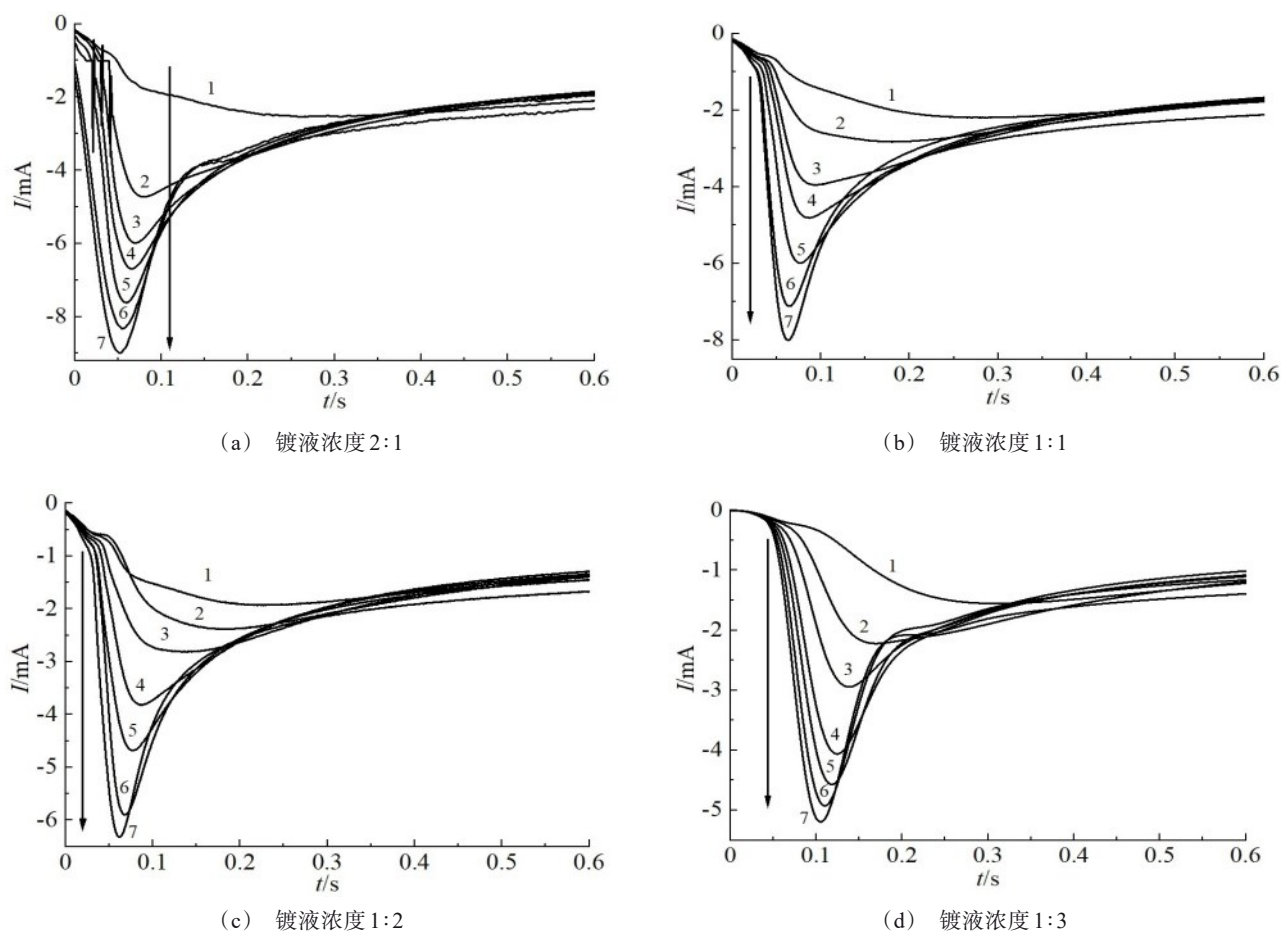
Fig.1 CVy curves of the silver plating solutions with different concentration at different scanning rate

2.2 不同镀液浓度的计时电流响应及成核机理

利用相对惰性的玻碳电极结合负电势方向的电位阶跃技术可以得到银离子电沉积过程中的计时电流响应,该电化学方法可以进一步用于分析银离子的成核结晶的动力学机理,为了解电镀工艺参数的作用提供参考。图2和图3展示了4个不同镀液浓度,即时电流响应和成核机理。

如图2所示,电流响应随镀银液浓度变化呈规律性变化。在固定的阶跃电位下,随着浓度的降低,

沉积峰出现时间逐渐正移,峰电流减小。如图2(a)所示的2:1体系,-1.05 V的沉积峰出现在0.059 s,而图2(b)、图2(c)和图2(d)所示1:1、1:2和1:3浓度体系对应的沉积峰时间分别为0.0765、0.0770和0.118 s,峰电流分别为-7.61、-5.99、-4.68和-4.57 mA。该现象在其它阶跃电位下也存在,如在-1.15 V时,2:1、1:1、1:2和1:3浓度体系对应的沉积峰时间分别为0.0519、0.0615、0.062和0.105 s,峰电流分别为-8.99、-7.99、-6.32和-5.20 mA。



阶跃电位/V: 1.—0.85; 2.—0.90; 3.—0.95; 4.—1.00; 5.—1.05; 6.—1.10; 7.—1.15

图 2 不同浓度的镀银液体系在不同阶跃电位下的计时电流响应

Fig.2 Chronoamperometric responses of silver plating bath with different concentration at different step potentials

从计时电流曲线来看,镀液银离子浓度的变化对沉积行为影响微弱,更详细的沉积机理影响还需要结合成核模型来讨论。

根据 Scharifker-Hills(SH)理论模型^[15-16],瞬时成核和连续成核条件下的归一化电流可分别由式(3)和式(4)表示,

$$(I/I_0)^2 = 1.9542(t/t_0)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_0)]\}^2 \quad (3)$$

$$(I/I_0)^2 = 1.2254(t/t_0)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_0)^2]\}^2 \quad (4)$$

式中: I_0 和 t_0 分别为 $i-t$ 曲线在最大电流密度处所对应的电流值和时间。

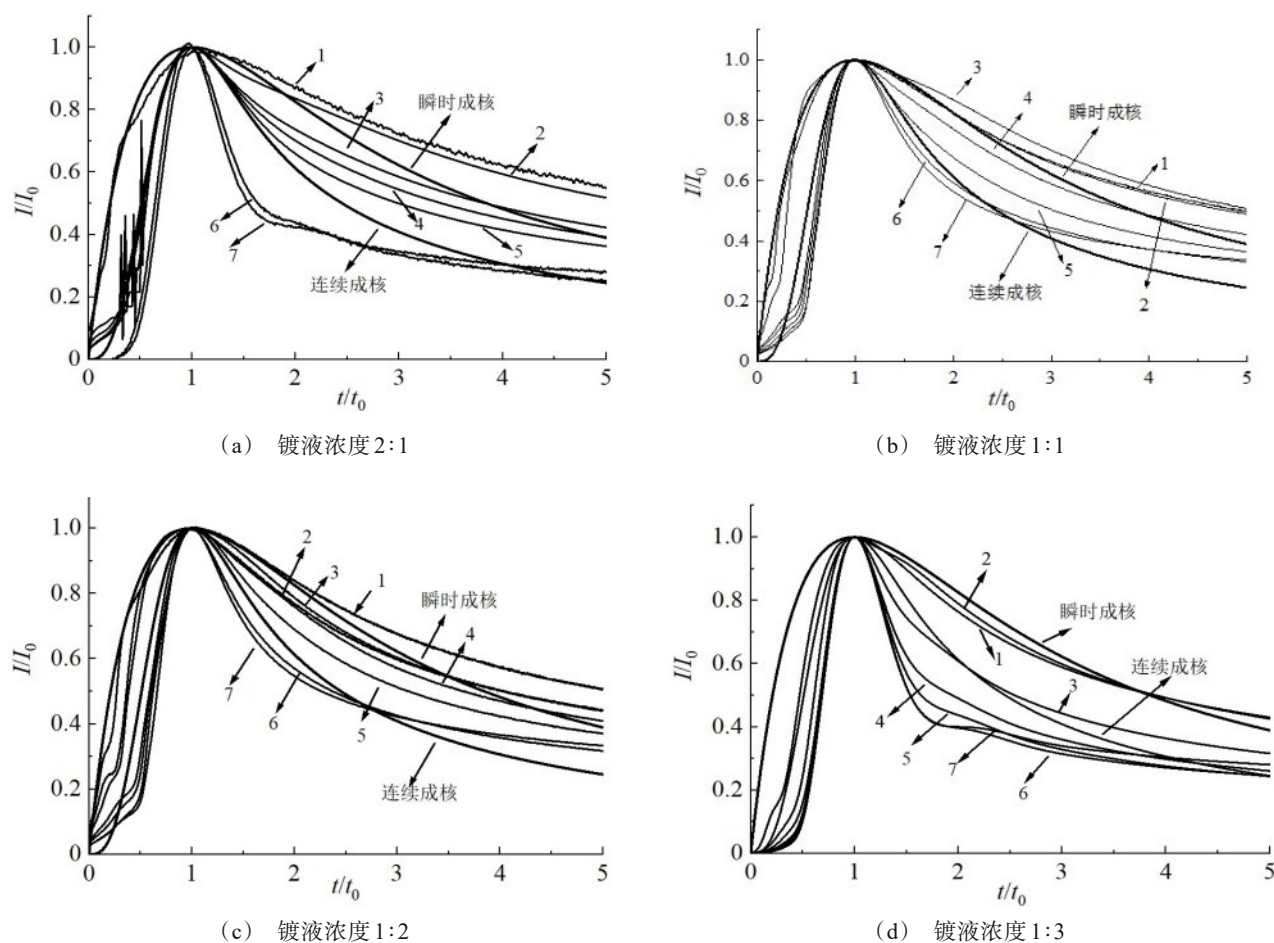
图 3 可知,在 4 种不同浓度镀液中银成核机理具有一定的相似性,但仍存在明显的不同。

对于浓度较大的 2:1 体系,在较低的阶跃电位下,成核机理倾向于瞬时成核;随着阶跃电位的不断增加,成核机理逐渐由瞬时成核向连续成核转变。通过图 3(a)可以发现,当阶跃电位为 -0.85 V 和 -0.90 V 时,电流时间($i-t$)归一化曲线位于瞬时成核上方,当阶跃电位为 -0.95 V 时,归一化结果最接近瞬时成核机理,而当阶跃电位为 -1.00~-1.05 V 时,成核机理逐渐趋向连续成核;而更负的电位阶跃,例如 -1.10 V 和 -1.15 V,则归一化的 $i-t$ 曲线又处于连续成核的下方。

如图 3(b)和图 3(c)所示,镀液浓度为 1:1 和 1:2 的体系差别不大,均在 -1.10 V 和 -1.15 V 的阶跃电位靠近连续成核机理,而在其它阶跃电位下则靠近瞬时成核机理。不同于 1:1 体系和 1:2 体系,含银量

最低的1:3体系下,除了-0.85 V和-0.90 V阶跃电位下的曲线靠近瞬时成核机理外,其余阶跃电位下的归一化结果均接近连续成核,而且阶跃电位

低于-1.10 V,曲线明显位于连续成核的下方。可见,浓度的变化对成核机理还是存在一定的影响。



阶跃电位/V 1. -0.85; 2. -0.90; 3. -0.95; 4. -1.00; 5. -1.05; 6. -1.10; 7. -1.15

图3 不同镀液浓度下的归一化电流-时间曲线

Fig.3 Normalized current-time curves of silver plating in different plating bath

2.3 不同镀液浓度体系下的镀层性能和镀液性能

38±1 °C条件下,在1 A/dm²的电流密度时,得到的镀层有良好的性能,镀件外观洁白光亮,接近光亮氰化镀银。从微观观察样品表面,其形貌特征也均匀一致。由放大1000倍的景深扩展的体视显微镜的形貌图也可看出样品表面平整,镀层均匀。虽然样品打磨时留下的细小划痕仍可依稀分辨,但银镀层仍表现了较好的覆盖性能。

原子力显微镜(AFM)可以给出更高分辨率的微观形貌,从而获得关于镀层更多的结构特征信息。图4给出了4个不同浓度体系下的镀银

铜片在2 μm×2 μm扫描范围下的AFM图像。图中圆形亮点对应了银颗粒的凸起。从图中可以看出浓度的变化对镀层的微观结构特征影响不大,但更为细致的统计分析可以分辨出浓度对镀层的细微影响。表1给出了原子力显微镜图像的数据处理结果。从表1可以看出虽然银含量从2:1体系的19.1 g·L⁻¹降到了1:3体系的7.1 g·L⁻¹,镀层的平均颗粒尺度仍低至100~140 nm,远小于氰化镀银和其他的无氰镀银体系^[17]。从表1还可以看出,银含量的降低有利于银颗粒向更大尺寸生长。另一方面,镀

层的比表面积,即表面粗糙度在 1.5~3.0 nm 之间变化。1:1 浓度体系下比表面积更小,意味着该样品表面更光滑平整,这也与样品外观表现一致。4 个镀液浓度体系下制备的样品平均粗糙度与比表面积的变化趋势一致,即 1:1 浓度下制备的样品具有更小的粗糙度,但与其它几个浓度的样品相比较,

差异性并非十分显著。可见,浓度变化对镀银结果虽有影响,但仅表现在细微的结构特征上。这种细微的差异应与其成核机理有一定联系,例如在较高和较低的浓度下,成核机理随不同的极化电势而有显著的变化。

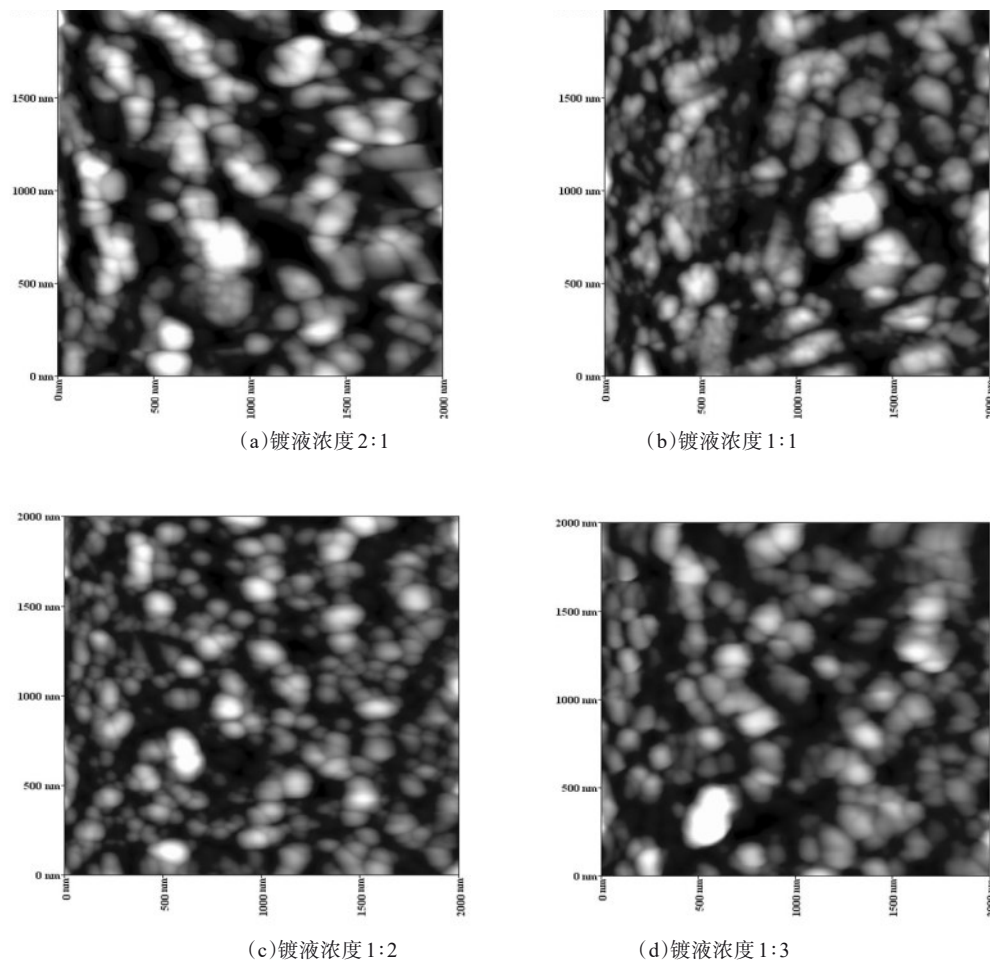


图 4 不同镀液浓度体系下 AFM 照片

Fig.4 AFM photos under different bath concentration systems.

表 1 AFM 数据处理结果

Tab.1 AFM data processing results

镀液浓度	平均粒径/ nm	分形维数	比表面积	平均粗糙 度/nm
2:1	103.67	2.33	2.3	6.63
1:1	107.34	2.63	1.46	4.60
1:2	119.69	2.64	2.61	5.54
1:3	141.11	2.77	2.95	7.13

镀银液浓度的变化对镀层的性质,如硬度、白度、光泽度等,及对镀液性能的影响,包括置换现象、电流效率、分散能力的对比见表 2。

在硬度测试中,镀层厚度大于 5 μm ,测量至少 5 个不同位置的硬度值再统计平均。从结果来看,改变镀液浓度,银镀层的维氏硬度变化不显著,基本保持在 80 HV 附近,该硬度与其他无氰镀银工艺相

当^[4],略大于氰化镀银的硬度。

镀层的白度随着镀液浓度的增加有所降低,特别是银含量降低到 $7.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1:3)时,白度仅为高浓度(2:1)的1/3。镀层的光泽度也表现了类似的变化趋势,随着镀液浓度的降低,光泽度由490 Gs降到了346 Gs,降低了约30%。

铜的标准电极电势为 $\varphi_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^0=+0.521\text{ V}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0=+0.337\text{ V}$,比银的标准电势(+0.799 V)低^[18],在以有机配合物作为配体的无氰镀银液体系中,如果配合物的配合能力较弱,即络合常数较小,即使配

合物过量,镀液中存在的游离银离子仍可在铜基质表面发生置换反应,明显观察到置换反应发生的时间也列于表2,在 $38\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,对于浓度较高的2:1体系,22 s即可观察到明显的置换反应现象,在1:1体系中,该置换反应的时间略有降低,而在更稀的1:2和1:3体系,置换反应的时间则超过2 min。一般来说,30 s以上的置换反应在应用中可以通过带电入槽或入槽后即刻加电来避免,从而保障镀层的结合强度^[19]。

表2 不同浓度体系镀液和镀层基本性能

Tab.2 Basic properties of plating solution and coating under different concentrations

镀液浓度	硬度/HV	白度/%	光泽度/Gs	反应开始时间/s	电流效率/%	分散能力/%
2:1	78.0±7.3	32.4	490	22	99.4	82.3
1:1	82.6±5.4	20.6	417	30	98.9	84.1
1:2	81.0±3.9	14.8	405	122	99.1	81.0
1:3	80.6±3.5	10.4	346	162	99.2	79.6

一般来说,碱性电镀体系因避免氢气的析出往往具有较高的电流效率,从表2可以看出,浓度的变化对电流效率基本无影响,在较大的浓度范围内,电流效率均接近100%,这也与其它有机无氰镀银体系一致^[20]。

镀液的分散能力是指在给定的电解条件下,使沉积金属在阴极零件表面上分布均匀的能力。分散能力越高的镀液可以使电沉积镀层均匀分布在零件的所有部位,即镀层厚度均匀,它是一个表征镀液性能的表观特征^[21]。我们利用远近阴极法,测试了浓度变化对分散能力的影响,从表2可以看到,4种不同浓度的镀液分散能力均80%左右,与其它无氰镀银体系相当^[5],说明浓度的变化对溶液分散能力影响不大。

总体而言,镀液浓度的变化对镀液和镀层基本性能影响不显著:镀层硬度、镀液电流效率及分散能力随着浓度的变化而略有变化,但变化都不明显;而低浓度下的镀层白度和光泽度相比于高浓度时有所下降,镀液置换反应开始时间则随着镀液浓度的降低逐渐延长。

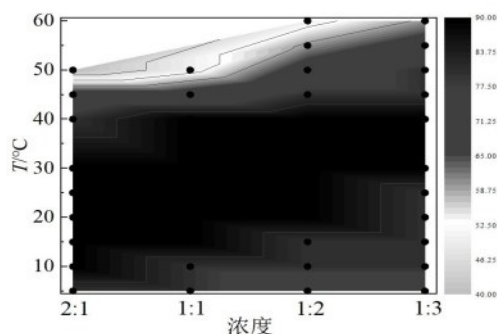
2.4 不同镀液浓度对电流密度窗口和温度窗口的影响

在电镀生产过程中,镀液中水的蒸发,以及镀液的补充,均会对浓度产生一定的波动,尽管通过生产

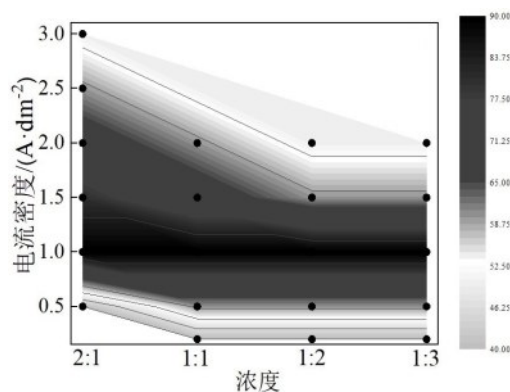
管控可以使浓度的波动减小,但系统的研究浓度的变化对工艺窗口的影响对指导生产还是具有重要的价值。

图5以浓度为横坐标,工作温度和阴极电流密度分别为纵坐标,根据不同浓度的镀液体系在不同温度或不同电流密度下所观察到的镀铜片的光亮程度作的等高线图,图中圆点为实际试镀的样品,以其外观质量给予相应的评价。图5(a)给出了 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下,不同的镀液浓度对光亮电镀的温度范围的影响。从图中可以看出,低浓度更利于镀液工作在高温区间,例如在1:3体系中,光亮区间的温度上限可以达到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$;而在2:1体系中,光亮区间上限为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。值得注意的是,温度降低对光亮温度下限影响不大,即使在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,各浓度下所获得的镀层仍然较为光亮,彼此之间几乎无差别。图5(b)给出了镀液浓度对光亮电流密度区间的影响。此时镀液温度恒定在 $38\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,对于浓度较高的2:1体系来说,光亮区间向高电流密度方向移动;而对于其它三个较低浓度体系(1:1、1:2、1:3)而言,光亮区间则向低电流密度方向移动。

总体而言,浓度对电流密度范围影响不大,4种不同浓度体系在 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下,光亮性均有良好的表现。



(a) 浓度对工作温度的影响



(b) 浓度对电流密度的影响

图 5 镀银浓度变化对电镀工艺窗口的影响

Fig.5 The effect of the bath concentration on the plating range

3 结语

针对工艺生产中镀液浓度的变化对镀层性能的影响,本工作系统地考察了 4 个不同浓度(Ag 含量分别为 $19.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $14.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $9.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)下的镀液性能与镀层性能。

(1)从机理上,4 个不同浓度体系具有一定的相似性,随着阶跃电位的增加,银的成核机理由瞬时成核逐渐向连续成核过渡。

(2)4 个不同浓度体系的镀液性能研究表明,较高浓度体系(2:1、1:1)的镀液置换反应开始时间在 30 s 左右,而随着浓度的进一步降低,置换反应时间则超过 2 min。

(3)镀液浓度的变化对镀液的电流效率以及分散能力影响不大,4 种不同浓度镀液体系的电流效率均达到 90% 以上,分散能力均在 80% 左右。

(4)景深扩展体视显微镜和 AFM 表征表明,浓度的变化对镀层的微观结构特征影响不明显;白度

和光泽度随着浓度的降低而降低,但变化程度不显著,硬度则不随浓度变化。

(5)不同镀液浓度下的温度窗口和电流密度窗口的研究进一步表明,ZHL-02 工艺具有较好的稳定性。

本系列研究对进一步开发和完善无氰低银含量的镀银配方提供有益参考。

参考文献

- [1] Bomparola R, Caporali S, Lavacchi A, et al. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9485-90.
- [2] Su Y T, Cheng D H, Li K J, et al. Study on the thiosulfate cyanide-free silver pulse plating process[J]. Plat Finish, 2005, 27(2): 14-8.
- [3] Masaki S, Inoue H, Honma, H J M F. Mirror-bright silver plating from a cyanide-free bath[J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 16-22.
- [4] Ren F Z, Yin L T, Wang S S, et al. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3822-3828.
- [5] 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.
- [6] Gonnissen D, Simons W, Hubin A. Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulfate complexes Part II. Analysis of current transients [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 435(1): 149-155.
- [7] Liu A, Ren X, Zhang J, et al. A composite additive used for an excellent new cyanide-free silver plating bath[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4): 2409-2412.
- [8] Jayakrishnan S, Natarajan S R, Vasu K I. Alkaline noncyanide bath for electrodeposition of silver[J]. Metal Finishing, 1996, 94(5): 12-15.
- [9] 高昀莽, 赵健伟. 部分有机物对 ZHL-02 碱性无氰镀银工艺的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7): 359-364.
- [10] 杨培霞, 赵彦彪, 杨潇薇, 等. 无氰镀银溶液组成对镀层外观影响的研究[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 33-35.
- [11] 肖文涛, 王为. 2,2-联吡啶光亮剂对 5,5-二甲基乙内酰脲无氰镀银性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 98-100.
- [12] 杨晨, 刘定富. DMH 对丁二酰亚胺无氰镀银的影响[J].

- 电镀与精饰, 2015, 3: 28-31.
- [13] Rudoy V M, Ostanin N I, Ostanina T N, et al. Application of polarization measurements for the calculation of the current efficiency[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(6): 632-638.
- [14] Lai Z, Wang C, Chen Q, et al. Cyanide-free silver immersion deposition involving 3-mercapto-1-propanesulfonic acid for copper finishing[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 244: 122671.
- [15] Liu A, Ren X, An M. A composite additive used for a new cyanide-free silver plating bath (II): An insight by electrochemical measurements and quantum chemical calculation[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(19): 11104-11112.
- [16] Márquez K, Staikov G, Schultze J W. Silver deposition on silicon and glassy carbon. A comparative study in cyanide medium[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(7): 875-882.
- [17] 胡进, 吴慧敏, 冯祥明, 等. 光亮剂对银电沉积行为的影响[J]. 电化学, 2002, 1: 78-85.
- [18] 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.
- [19] 刘安敏, 安茂忠, 任雪峰, 等. 无氰光亮电镀银工艺的研究[C]. //2014(重庆)国际表面工程论坛暨第十二届全国表面工程·电镀与精饰年会论文集. 2014: 234-243.
- [20] Jia X F, Du C J. Study on cyanide-free silver electroplating process with DMDMH and MET as coordination agents[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 59-61+72.
- [21] Leisner P, Zanella C, Belov I, et al. Control of silver throwing power by pulse reverse electroplating[J]. Transactions of the IMF, 2017, 95(1): 25-30.