

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.003

无氰镀银后处理工艺对镀层表面状态的影响

史天静¹, 俞巧珍¹, 王 成¹, 郑乐怡¹, 陈 莹¹, 于晓辉^{2*}, 赵健伟^{1*}

(1. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001; 2. 嘉兴学院 设计学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘要: 通过紫外-可见分光光谱法和扫描电子显微镜, 研究了便于生产中应用的后处理方法, 即镀液浸泡、水浴超声处理和镀液浸泡加水浴超声处理对 ZHL-02 无氰镀银层表面状态的影响。结果表明: 镀液浸泡 15~30 s、40 °C 水浴超声 3~5 min, 镀液浸泡 20 s 后再 40 °C 水浴超声 3~5 min 处理样品, 表面状态均洁白光亮, 扫描电镜观察得到镀层的颗粒尺寸为 18~22 nm, 在 460~700 nm 波长范围内, 有 90% 以上的反射率。使用镀液浸泡 20 s 后再 40 °C 水浴超声 3~5 min 的处理工艺优于前两种方式, 更适合在大规模工业生产中推广应用。

关键词: 无氰镀银; 外观; 后处理工艺; 微观结构; 晶粒尺寸

中图分类号: TQ153.16

文献标识码: A

Effect of the post-treatment in cyanide-free silver plating on the surface condition of the plated layer

Shi Tianjing¹, Yu Qiaozhen¹, Wang Cheng¹, Zheng Leyi¹,Chen Ying¹, Yu Xiaohui^{2*}, Zhao Jianwei^{1*}

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

2. School of Design, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: By means of UV-Vis (Ultraviolet-visible) spectrophotometry and scanning electron microscopy, the effects of bath immersion, water bath ultrasonic treatment and bath immersion plus water bath ultrasonic treatment on the surface state of ZHL-02 cyanide-free silver plating layer were studied. The results showed that the surface condition of the samples after soaked in plating solution for 15-30 s, or sonicated for 3-5 min in a 40 °C water bath, or soaked in plating solution for 20 s first, and then sonicated for 3-5 min in a 40 °C water bath were all white and bright, and the particle size of the plating layer was 18-22 nm, and the reflectivity was more than 90% in the range of 460-700 nm. The treatment process of using bath for 20 s and then ultrasonic treatment for 3-5 min at 40 °C is better than the previous two methods, which is more suitable for large-scale industrial production.

Keywords: cyanide-free silver plating; appearance; post-treatment; micro structure; grain size

镀银层具有较好的反光特性和良好的导电、导热和焊接性能, 不仅被广泛应用于装饰行业, 在电子工业以及仪器仪表制造业中也发挥着重要的作用。

传统的氰化镀银虽具有镀液稳定及镀层性能优良等优点, 但有剧毒, 生产过程中会对环境有较大影响, 同时对工人有安全隐患, 故无氰镀银新工艺的探索

收稿日期: 2022-12-07

修回日期: 2023-01-31

作者简介: 史天静(1999-), 女, 甘肃省白银市, 科研助理, 学士, email: stj19980802@163.com

*通信作者: 于晓辉(1975-), 女, 工程师, email: 15358184729@163.com

赵健伟(1972-), 男, 教授, email: jwzhao@zjxu.edu.cn, 女, 硕士, 副教授, email: 287257586@qq.com

在基础研究和工业应用中均具有重要意义。

现有无氰镀银体系的主要络合剂有硫代硫酸盐^[1-3]、亚氨基二磺酸铵^[4-5]、甲基磺酸^[6-7]、磺基水杨酸^[8-9]、烟酸^[10-11]、丁二酰亚胺^[12-13]、乙内酰脲^[14-15]以及亚硫酸盐^[16]等。虽然部分工艺已经应用于实际生产,但尚存在一些问题,主要表现在:(1)镀层性能难以满足要求,特别是电子电镀等对镀层性能有更高要求的应用场景;(2)镀液稳定性较差,多数的无氰镀银体系,都存在一定程度的稳定性问题,这样会缩短镀液的使用寿命,增加企业的维护难度和成本;(3)工艺性能差,多数的无氰镀银工艺分散能力较差,深镀能力不足,这样的工艺性能不能满足加工需求,从而使应用受限。此外,已有的无氰镀银工艺中允许的工作电流密度一般较低,也难以用于实际电镀生产。

针对以上问题,本课题组开发了ZHL系列碱性无氰镀银工艺,该工艺在较大的温度范围内均可获得理想的镀层,同时其工作电流密度范围宽^[17]。此前研究表明,Cu(II)、Zn(II)以及Fe(II)共存于镀液中对镀层性能的影响基本可以忽略^[18],此外对大部分有机物也展示了较强的容忍能力,表现了良好的工艺性能。该工艺所获得的镀层结晶细腻,颗粒尺寸接近10 nm,可以用于拉曼光谱的检测^[19-21]。细腻的结晶结构虽使镀层平整、光亮,但因纳米晶粒与入射光的作用,使镀层略显蓝色。此外纳米晶粒活性高,易在空气中被氧化或吸附有害气体而变色,影响产品外观。因此,开发适于工业生产的镀银后处理工艺,使镀层表面状态稳定、颜色亮白且具有较好的抗变色性能,是无氰镀银工艺应用推广的重要保障。

本文考察了3种便捷的后处理方法对镀层性能的影响,确定了相对良好的工艺条件,为无氰镀银工艺在工业中的广泛应用打下基础。

1 实验

1.1 试剂与仪器

ZHL-02无氰镀银液(含银量14.3 g/L),嘉兴锐泽表面技术有限公司;无水乙醇、丙酮、硫酸和盐酸,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;市售15.0 mm×15.0 mm×0.3 mm的紫铜片。

扫描电子显微镜(SEM)(日立S-4800型,日本);紫外-可见-近红外分光光度计(安捷伦Agilent Cary-5000,美国)。

1.2 实验方法

电沉积银按以下步骤进行:以15.0 mm×15.0 mm×0.3 mm的紫铜片作为沉积银基底,首先在丙酮、乙醇和去离子水中分别超声5 min;而后在磷酸:水:硫酸=74:20:6的电解液中室温阳极电解抛光20~30 s,取出用去离子水冲洗;室温下用10%的盐酸浸蚀4~5 min,取出用去离子水冲洗,再用5%的硫酸浸蚀4~5 min,取出用去离子水冲洗;在40±1 °C ZHL-02无氰镀银液中,以1.0 A/dm²(ASD)的电流密度镀8 min,取出用去离子水冲洗,进行后处理研究。

对上述制备的样品分别采用不同的后处理:(1)浸泡处理,即电镀结束后,镀件在镀液中浸泡给定时间,而后取出清洗;(2)超声处理,即电镀结束后带电出槽,控制水浴温度和超声时间两种因素进行处理;(3)浸泡与超声联合处理,先做浸泡处理,浸泡给定时间取出清洗后再超声处理。

2 结果与讨论

2.1 后处理条件的优化

ZHL-02碱性无氰镀银工艺,获得的银镀层结晶细腻、活性高,略带蓝色,易吸附镀液中的有机物,也可在空气中的O₂、H₂O及其他有害气体作用下,产生晦暗现象。镀银层的保护常使用镀覆、涂覆与浸泡,但均需增加工艺步骤或调配保护试剂。本实验将对比考察易于生产的镀液浸泡、超声和镀液浸泡与超声联合处理3种有效的后处理方法。

2.2 镀液浸泡

电镀结束后断电,镀层表面的银原子与镀层附近的游离银离子处于动态的交换平衡。延长镀件在镀液中的浸泡时间利于镀层表面处于高能的银原子的溶解和银离子在低能晶面上的沉积,从而改善镀层的表面结晶状态,促进晶粒生长,使镀层活性降低。镀件在镀液中分别浸泡10 s、30 s、60 s、120 s、150 s和300 s,观察镀层的表面状态。浸泡时间为10 s和30 s时,镀层的表面白亮;当浸泡时间超过60 s时,基体的表面色泽逐渐变为白亮略带黄色;浸泡的时间增至300 s时,基体表面呈亮黄色。可见通过镀液中适当的浸泡处理可明显的改善镀层色泽。

通过紫外-可见反射光谱,笔者进一步研究了浸泡时间对镀层反射的影响。图1分别比较了未浸

泡、浸泡 10 s、30 s、120 s 和 300 s 5 个样品的紫外-可见反射光谱。图中纵坐标为相应波长下银镀层的反射率。在短波长的紫外区间,特别是在 320 nm 附近,反射率低至 16%~18%,吸收明显;而在可见光波段(380~780 nm),银镀层表现出良好的反射能力。对于未浸泡处理的样品,最高反射率对应的波长在 460~470 nm 之间,而在黄光与红光波长区间(570~800 nm)反射率明显降低,因此宏观目视样品色泽偏蓝、光亮如镜。

浸泡处理 10 s 和 30 s 的样品,反射率在很宽的波长范围(500~700 nm)均保持了大于 90% 的反射率,虽然在红光波长处反射率略有下降,但仍保持了 80% 以上的反射率,因此样品色泽洁白、光亮如镜;随着浸泡时间的延长,350~450 nm 有明显的吸收,反射率降低,浸泡 5 min 的样品在 380 nm 处的反射率降低一半。但在长波长范围,例如在 550~650 nm 区间,样品的反射率变化不大,在 90% 以上。在更长的波长区间,例如 700~800 nm,更长的浸泡时间反而使反射率有明显升高,保持在 90% 以上。因此长时间浸泡降低了短波长的反射,提高了长波长的

反射,样品外观因此变为黄亮。可见,不同浸泡时间会使样品表面对光谱反射特征发生变化,而更本质的原因还需进一步以微观形貌来分析。

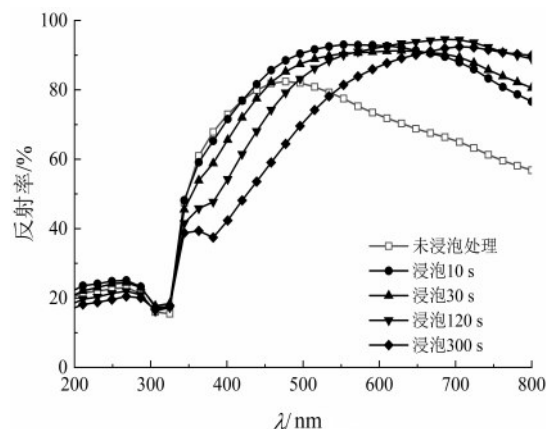


图1 不同浸泡处理样品的紫外-可见反射光谱

Fig.1 UV-Vis reflection spectra of samples with different soaking treatments

使用扫描电子显微镜研究了镀液浸泡对镀层表面状态的影响,图2给出4个不同浸泡时间镀银样品的扫描电镜图。

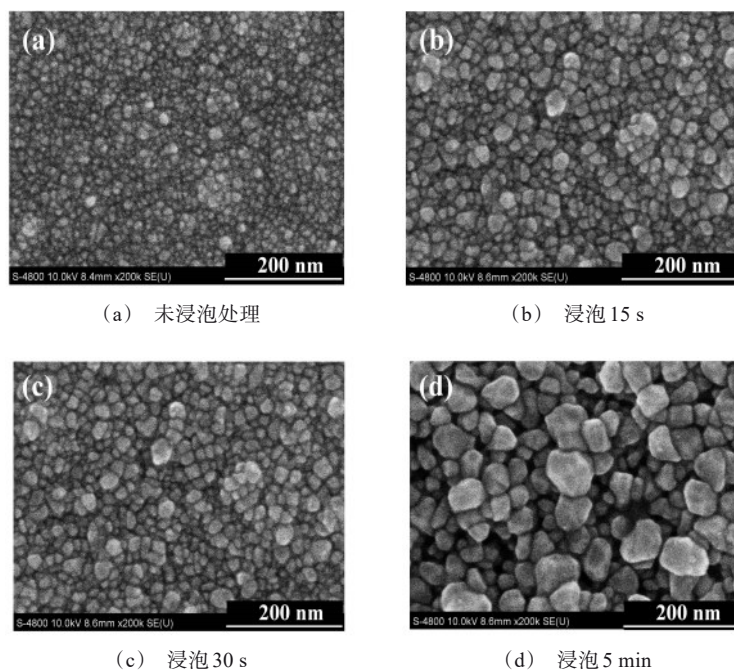


图2 不同浸泡处理样品的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of samples under different soaking treatments

对于带电出槽,即未经浸泡处理的样品,SEM图像显示了表面均匀平整,没有大尺寸颗粒团聚的

现象,颗粒细小,绝大部分尺寸在 10~15 nm 之间。颗粒圆润无分明的棱角等晶块特征。该纳米尺寸的

颗粒与入射光相互作用,在紫外和可见光波长区间形成一定的吸收,因此,样品略显蓝色。浸泡 15 s 的样品颗粒尺度明显变大,统计分析其颗粒尺寸增至 18.6 ± 8.9 nm,并且颗粒间也有一定的填充,略显堆叠特征。随浸泡时间进一步增长,例如浸泡 30 s 后,颗粒尺度进一步增大,上述特征更加明显。但浸泡时间过长,例如 2 min 以上,则晶块定向生长的特征明显,棱角分明,颗粒粗大,颗粒间隙明显。这一微观特征也导致其在可见光短波长内有较强吸收,因此样品色泽变黄。

2.1.2 水浴超声处理

水浴超声处理包含了热水浴与超声两重作用。笔者也单独考察了不同水浴温度和时间的处理效果。结果表明,在 60 °C、65 °C 和 70 °C 的去离子水中分别浸泡 3 min、5 min 和 8 min,所有样品均出现不同程度的发花现象,并且取出的样品在空气中悬挂一段时间后表面严重变黄,说明镀层从镀液中取出时,表面可能吸附了有机物。即使经大量去离子水清洗,镀液中吸附的有机物也难以彻底清除,因此,笔者采用热水浴与超声联合处理以获得更为清洁的表面,改善镀层的抗变色性能。

研究发现在较低的温度,例如 20 °C 水浴超声清洗 5 min,虽然可以使镀层表面更清洁,但镀层的偏蓝色泽改善不明显,而 30 °C、40 °C 和 50 °C 水浴超声 3~5 min 时,样品表面颜色变为白亮,表面状态改善明显。而在更高的温度,例如 70 °C 水浴分别超声 3 min、5 min 和 8 min 后,样品表面颜色略偏黄,且时间越长,变黄越明显。因此水温 30~50 °C,超声处理 3~5 min 是较适合的处理条件。利用紫外-可见反射

光谱,笔者进一步考察了超声处理后镀层的反射谱特征。图 3 分别给出了未超声处理和 40 °C 水浴下超声处理 2 min 和 4 min 3 个样品的紫外-可见反射光谱。

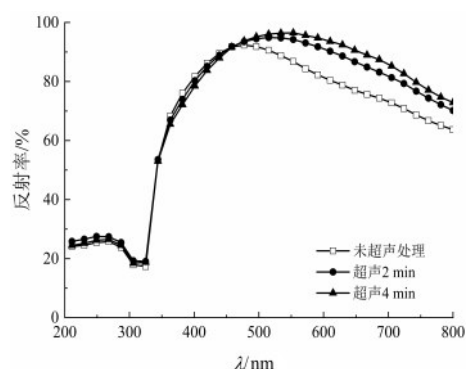


图 3 不同超声处理样品的紫外-可见反射光谱

Fig.3 UV-Vis reflection spectra of samples with different ultrasonic treatments

跟未超声处理的样品比,超声处理显著改善了镀层在 500~800 nm 的反射能力。其反射率平均提升 10% 或更高,因此镀层的偏蓝色泽显著改善。其最强反射峰也由未处理时的约 460 nm 向长波移动了 50 nm 以上。然而超声处理与前面的镀液浸泡处理的反射光谱特征还是有很大的区别,具体表现在 650 nm 以上的反射率。利用镀液浸泡处理的样品在较大的光谱区间均保持了大于 90% 的高反射率,即使 650 nm 以上反射率降低也不大。但超声处理的反射率在 500~600 nm 达到峰值后稳步降低。这种反射光谱特征的差别也与其微观结构特征一致。

图 4 给出了镀后样品经超声处理不同时间的 SEM 图。

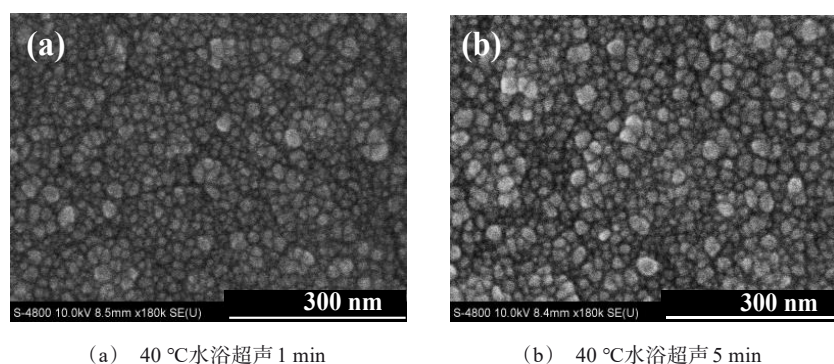


图 4 不同超声处理样品的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of samples under different ultrasonic treatments

与未经浸泡处理的样品(图 2(a))相比,超声处理 1 min(图 4(a))和 5 min(图 4(b))的形貌特征变化甚微。但超声处理后的样品与镀液浸泡处理的样品比较,具有不一样的微观结构特征,浸泡处理的时间越长样品表面晶体颗粒越大,且棱角分明,而水浴超声处理的样品变化不明显,颗粒尺寸未见显著增加,其球形形状也无明显变化。笔者推测超声的空泡化作用与局域热效应,减小了颗粒之间的间隙,提高了镀层平整性,从而影响了反射光谱征。

2.1.3 镀液浸泡与超声联合后处理

虽组合后处理包括镀液浸泡和水浴超声两道工序,但在生产上也未增加复杂性。具体为先在镀液中浸泡一定的时间后,再水浴超声处理。本次实验采用正交试验方法,目的是确定不同后处理的工艺条件(因素)对基体表面状态(指标)的影响,确定最优的后处理实验条件,实验中考虑的因素为镀液浸泡、超声水浴温度及超声时间。参照上文研究结果,镀液浸泡时间选为 15 s、20 s 和 30 s,超声水浴温度为 35 °C、40 °C 和 45 °C,超声时间为 3 min、4 min 和 5 min,对不同的条件分别组合进行实验,统计实验结果,发现镀液浸泡 20 s、40 °C 时,水浴超声不同时间得到的样品表面状态都比较好。图 5 分别给出了未镀液浸泡和超声处理、浸泡 20 s+40 °C 水浴超声 3 min 和浸泡 20 s+40 °C 水浴超声 4 min 的紫外-可见反射光谱。

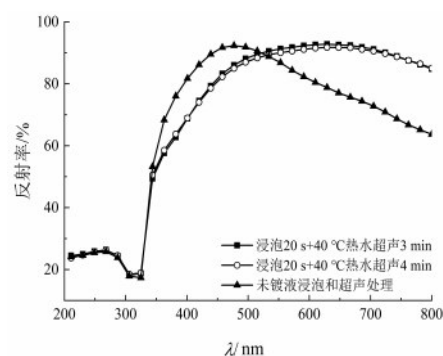
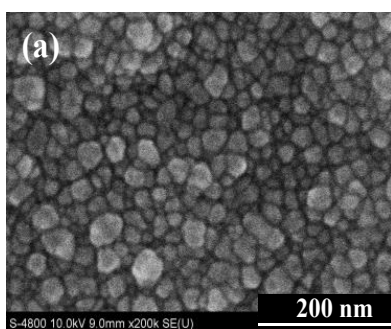


图 5 不同后处理组合处理样品的紫外-可见反射光谱

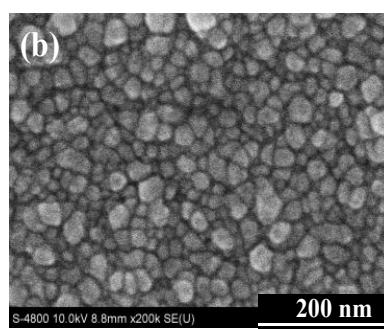
Fig.5 UV-Vis reflection spectra of samples with different combined post processing treatments

与未经超声的样品比较,在 400~650 nm 区间内,所有的样品反射率都保持在大于 90% 水平,在 350~400 nm 范围反射略有降低,因此样品表面洁白明亮,这也与其微观结构保持一致。

图 6 给出了样品经镀液浸泡 20 s、40 °C 水浴超声 3 min 和 4 min 样品的扫描电镜图。同未经浸泡处理的样品(图 2(a))进行比较,浸泡 20 s、40 °C 水浴超声 3 min 的样品晶粒形状由细小的球形变为填充的多边形,颗粒尺寸增大,颗粒间也有一定的填充,略显堆叠特征;当超声时间增大至 4 min 时,特征进一步明显,且晶粒之间堆叠更加紧凑。这一微观特征,即影响了样品的表面光泽,也增加了表面抗变色等性能。



(a) 浸泡 20 s, 40 °C 水浴超声 3 min



(b) 浸泡 20 s, 40 °C 水浴超声 4 min

图 6 不同后处理组合处理样品的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of samples under different combined post processing treatments

3 结论

3 种后处理方法都存在一个最佳的适宜范围,

在适宜的范围内处理所得的银镀层白且较为光亮,长波长区间(610~800 nm)的反射率都有所提升,但不同方法的处理效果存在较大的差别。镀液浸泡处

理 10 s 和 30 s 的样品,反射率在很宽的波长范围(500~700 nm)均保持了大于 90% 的反射率,虽然在红光波长处反射率略有下降,但仍保持了 80% 以上的反射率,样品色泽白亮,晶粒尺寸有所增大,基体表面状态较未经处理的更稳定。水温 30~50 °C,加 40 °C 水浴超声处理 3~5 min 是镀液浸泡和水浴超声组合处理法中较适合的处理条件,尤其是镀液浸泡 20 s 加 40 °C 水浴超声 3~5 min 处理后样品,表面状态比其他的处理工艺更好。

参考文献

- [1] 岑启成. 硫代硫酸铵镀银新工艺[J]. 特殊电工, 1982(2): 35-38.
- [2] 于兰天, 胡劲. 电流密度对硫代硫酸盐电镀银镀层影响的研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 168-171.
- [3] 简志超, 赵晴, 王春霞, 等. 聚乙烯亚胺对硫代硫酸盐镀银的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(2): 15-17, 84.
- [4] 杨秀汉. 对亚氨基二磷酸铵无氰镀银的工艺探讨[J]. 电镀与环保, 1985(1): 11-14, 6.
- [5] 余进, 李声泽, 曹克复. 银(I)-氨-NS 混合体系的初步研究[J]. 西南师范学院学报(自然科学版), 1984(2): 128-133.
- [6] 李立清. 甲基磺酸盐电镀锡银合金工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2005(6): 8-9.
- [7] 武传伟, 陈凌飞, 于兰天, 等. 辅助络合剂对无氰电镀银镀层的影响[J]. 河南化工, 2017, 34(6): 28-31.
- [8] 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, 16.
- [9] 吴水清. 磺基水杨酸在电镀工业中的应用[J]. 表面技术, 1995(4): 1-5, 16-50.
- [10] 宋伟星, 李涛涛, 马进宇, 等. 电流密度对烟酸体系电镀银的影响[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(5): 201-204.
- [11] 王春霞, 杜楠, 赵晴, 等. 烟酸镀银添加剂的研究[J]. 表面技术, 2007(3): 28-29.
- [12] 王宗礼, 邹津耘, 邵爱云. 丁二酰亚胺镀银的研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 1979(4): 53-63.
- [13] 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.
- [14] 罗龚, 黎德育, 袁国辉, 等. 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.
- [15] 贾晓凤, 杜朝军. 以 DMDMH 和 MET 为配位剂的无氰镀银工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 59-61, 72.
- [16] 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(4): 258-263.
- [17] 孙志, 程娜, 赵博儒, 等. ZHL 无氰镀银液在滚镀工艺上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(24): 1134-1138.
- [18] 孙志, 程娜, 陈峰, 等. ZHL-02 碱性无氰电镀银工艺的抗金属杂质污染性能[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(5): 249-254.
- [19] 于晓辉, 赵健伟, 陈峰, 等. 辅助络合剂对银结晶的影响及纳米银基底的应用[J]. 中国科学, 2021, 51(11): 1520-1529.
- [20] 赵博儒, 沈劲松, 孙志, 等. 表面增强拉曼光谱活性基底的制备与性质研究[J]. 分析化学, 2020, 48(2): 282-288.
- [21] 程娜, 孙志, 赵健伟. 无氰镀银镀层的 XRD 研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(12): 41-46.