

不锈钢化学镀银的工艺研究¹

刘俊, 谢燕翔, 王振霞, 贺志勇
太原理工大学表面工程研究所, 山西太原 (030024)

E-mail: lxxjxx@163.com

摘要: 本文对不锈钢上化学镀银进行了初步探索, 在不锈钢前处理中采用了闪镀镍、闪镀铜、浸银等工艺, 较好地解决了不锈钢起镀难的问题。化学镀银采用酒石酸钾钠作为还原剂, 分析了镀银液的配制步骤对镀液的稳定的影响。采用扫描电镜表征镀银层的表面形貌, 利用能谱对其进行元素分析, 利用 X 射线衍射表征镀银不锈钢表面的相结构组成。同时研究了化学镀银液的配方组分、镀液的 PH 值及施镀温度等工艺参数和化学镀银速率之间的关系。研究结果表明化学镀液的稳定程度直接影响到镀银的速率大小, 其较理想的化学镀银工艺为 20g/L 硝酸银、80ml/L 氨水、100g/L 酒石酸钾钠, PH 为 12.5, 施镀温度 20℃。得到的镀银层均匀致密, 结合良好。

关键词: 不锈钢; 闪镀镍; 闪镀铜; 浸银; 化学镀银

中国分类号: TQ153

1. 引言

不锈钢材料具有高的化学稳定性和优良的综合机械性能, 在诸工业领域得到广泛应用。某些不锈钢材料的产品零件要求提高其导电性能达到满足导电功能的目的, 往往采用在不锈钢零件表面电镀上一层银, 获得结合良好致密的银镀层^[1]。然而电镀银液中含有大量的氰根离子, 废弃液造成了环境的严重污染。因此迫切需要开发一种环保的不锈钢镀银方法。

本研究试图利用化学镀法在不锈钢表面进行无氰沉积银, 目前在国内这方面工作尚无报道。

不锈钢同一般的钢铁材料有很大的区别, 主要成分有 Fe, Ni, Cr, Ti 等, 表面易钝化, 形成一层致密的氧化膜。在化学镀中, 这层氧化膜必须去除, 否则镀层结合力将很差^[2], 甚至不起镀。因此, 镀前处理是镀层质量好坏的关键, 彻底去除表面氧化膜, 活化表面是不锈钢镀银的重要环节。同时预镀中间镀层以保证银镀层良好的结合力也是十分必要的^[1]。

2. 实验部分

2.1 材料

不锈钢: 选用太原钢铁有限公司生产的 304 不锈钢, 用线切割切成 $\Phi 15\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的小圆片。

化学试剂: 硝酸银, 氨水(27%), 酒石酸钾钠, 氯化镍, 硫酸铜, 盐酸, 硫酸, 葡萄糖等均为市售分析纯。

2.2 不锈钢表面化学镀银

2.2.1 不锈钢表面化学镀银工艺流程

化学镀银之前要对不锈钢表面进行前处理, 主要包括高温除油、酸洗活化、闪镀镍、闪镀铜、浸银 5 个步骤。只有经过严格前处理的不锈钢在化学镀银液中方能正常施镀, 前处理工艺见表 1。

¹ 本课题得到山西省研究生优秀创新项目(名称: Cu-Ag 共渗表面改性制备抗菌不锈钢。项目代号: 20081042) 和太原科技项目大学生创新创业专项的资助(名称: 复合表面技术制备抗菌不锈钢。项目代号: 08122087)。

表 1 不锈钢表面化学镀银前处理步骤

Table 1 Pretreatment steps of electroless silver plating on stainless steel

步骤	条件	温度(℃)	时间(min)
高温除油	强碱溶液	80±5	视需要
酸洗活化	混酸溶液	70±5	4
闪镀镍	Woods 闪镀镍溶液 (阴极电流: 10A/dm ²)	室温	5
闪镀铜	普通硫酸铜盐镀铜液 (阴极电流 2A/dm ²)	室温	8
浸银	饱和亚硫酸钠碱性浸银液	室温	3

前处理中, 高温除油的效果可以采用水膜法检验; 闪镀镍和闪镀铜通电前, 需将试样浸泡在镀液中 2 分钟, 使其表面充分活化和湿润后, 再大电流冲击, 可获得结合力好的闪镀层^[3]; 同时为了保证化学镀银层的质量, 各工序完成后最好采用流水清洗, 水洗时间不得少于 2min^[4], 尤其是浸银后的水洗对化学镀银层的质量更加重要。

2.2.2 化学镀银液的配制

化学镀银液通常由银氨溶液和还原液组成, 还原液主要有葡萄糖、甲醛、酒石酸钾钠等, 本实验采用酒石酸钾钠作为还原剂, 其还原能力比甲醛和葡萄糖弱, 镀液反应比较稳定, PH 值可控性强, 得到的镀层结合力好。

不锈钢表面化学镀银溶液的基础配方见表 2。其中, 银氨溶液的配制过程为: 室温下, 在不断搅拌的条件下向已配制好的 AgNO_3 溶液中缓慢加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 溶液变浑浊, 生成沉淀物, 继续加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至沉淀物完全溶解。

表 2 镀银溶液基础配方

Table 2 Foundation formulation of silver-plating bath

银氨溶液		还原液	反应条件
硝酸银 (g/L)	氨水 (ml/L)	酒石酸钾钠 (g/L)	温度 (℃)

20 适量 100 15~20

化学镀银时, 将银氨溶液和还原液按体积比 1: 1 混合, 混合的方式有两种, 如图 1 所示。

银液和还原液不同的混合次序会导致截然不同的镀液性质, 和这两种溶液的 PH 值有关。经测定, 银氨溶液的 PH 值约为 12.5, 而还原液 PH 值为 7.4。因此, 将还原液加入银氨溶液时, 混合局部区域的 PH 值和银氨溶液相近, 在较高的 PH 值环境下, 银的析出过快, 容易出现银镜反应; 反之, 若将银氨溶液加入还原液, 混合处 PH 值接近中性, 能得到完全透明的混合液, 从而有效避免出现银镜现象。所以, 我们采用如图 (a) 的混合方式。

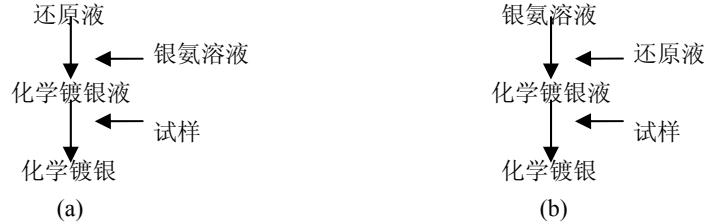


图 1 镀液配制步骤示意图

Fig. 1 The steps of confecting for silver-plating bath

2.2.3 实验方案

影响不锈钢表面化学镀银沉积速率的因素复杂多变,为了确定各因素和镀速的关系,我们采用如下实验方案:在保持配方组分和工艺参数不变的情况下,每次实验仅改变一种组分用量或工艺参数值,来研究不锈钢表面化学镀银过程中工艺变化对镀速的影响。本实验设计以下五种实验方案,见表3。

因为化学镀银液稳定性差和镀速缓慢,得到的镀层很薄。镀层的沉积速率利用精确度为万分之一克的电子天平采用称重法测定,化学镀银前后准确称量晾干试样,然后计算。镀速的计算公式为:

$$v = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^4}{\rho \cdot s \cdot t}$$

式中: v 为沉积速率 ($\mu\text{m}/\text{h}$); m_1 和 m_2 为不锈钢化学镀银前后的质量 (g); ρ 为银层密度 ($10.53\text{g}/\text{cm}^3$); s 为待镀面面积 (cm^2), t 为施镀时间 (h)。为了减小误差,采用多次称量取平均值的方法。

表 3 实验方案

Table 3 Experimental scheme

方 案	工艺参数				
	$\text{AgNO}_3(\text{g}/\text{L})$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{ml}/\text{L})$	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	PH	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	10/15/20/25/30	100	100	12.5	20
2	20	40/60/80/100/120	100	12.5	20
3	20	100	60/80/100/120/140	12.5	20
4	20	100	100	9.5/10.5/11.5/12.5/13.5	20
5	20	100	100	12.5	15/17.5/20/22.5/25

2.3 测试与表征

利用日本 JEOL-M-6700F 场发射扫描电子显微镜观察镀银层的表面形貌,并用该仪器配备的 X 射线能谱仪对银镀层进行元素分析;利用日本 D/ max 2500 型 X 射线衍射仪对镀银不锈钢进行表面相组成分析;采用热震法对镀层结合力进行测定。

3.结果与讨论

3.1 镀层检测

3.1.1 镀层表观

通过扫描电镜观察镀银层表观形貌如图 2(a),可以看出不锈钢表面化学镀银层均匀平滑致密。根据结晶理论,化学镀银过程中,银不断向活性中心聚集并沉积其上,使晶粒长大,在此过程中有远离基体表面的轴向生长和沿表面铺展的径向生长。

通常由于空间位阻效应,活性中心的轴向生长要大于径向生长。如果银析出过快,来不及径向铺展,轴向生长过快就会使镀层表面起伏过大,镀层不均。通过图 2 (b) 和 (c) 可知酒石酸钾钠作为还原剂化学镀银层的生长方式。由于轴向生长缓慢,导致构成镀层的无数“小薄片”沿着表面径向方向长大,形成叠层。这种生长方式决定了镀银层良好的结合力。

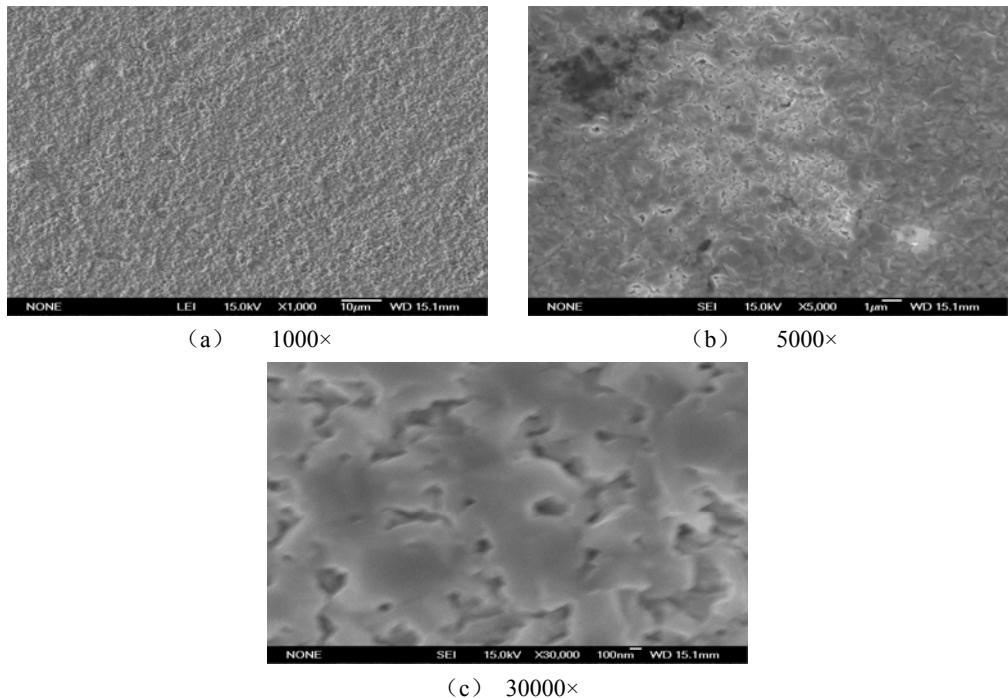


图 2 不锈钢表面化学镀银表观形貌

Fig.2 The SEM photos of electroless silver plating on stainless steel

3.1.2 镀层成分

在银镀层表面随机取 A、B 两点，利用能谱分别对其进行元素分析，如图 3 所示。其中 A 点 Ag 含量为 99.92%，Cu 为 0.08%；B 点 Ag 含量为 99.68%，Ni 含量为 0.32%。各测试点 Ag 含量达到 99% 以上，整个银层成分非常均匀。

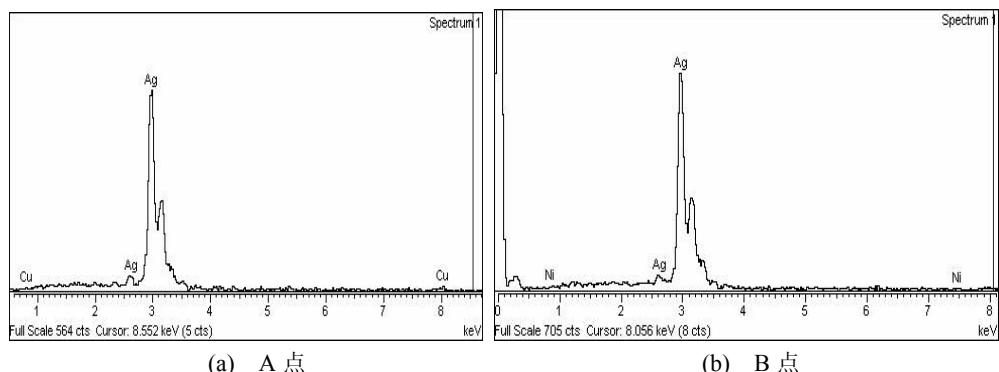


图 3 镀银层能谱图

Fig. 3 The X-ray energy spectrum of silver plating layer

图 4 为镀银后不锈钢的 X 射线分析结果，表明除了镀银层和中间层 Ni、Cu 的衍射峰外，还有 Ag_2O 存在。这是因为银在空气中很容易被氧化。所以有必要对镀银层进行适当的钝化处理。

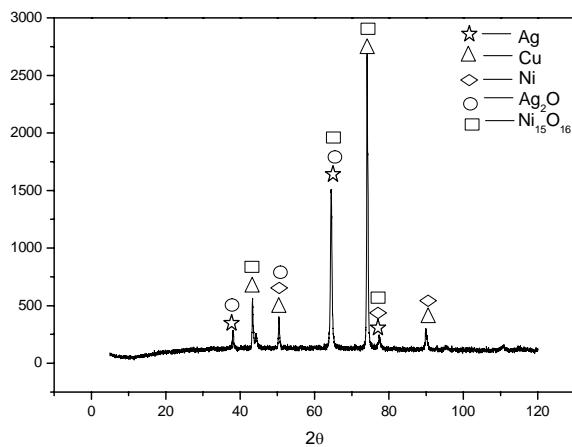


图 4 镀银不锈钢试样 XRD 谱图

Fig. 4 The X-ray diffraction spectra of silver-plating stainless steel

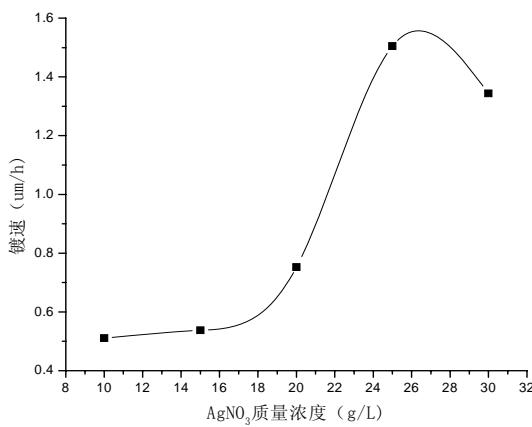
3.1.3 结合强度

按热震法进行结合力检测, 将镀银不锈钢试样加热到 $250\pm10^{\circ}\text{C}$, 然后取出放入室温的水中骤然冷却, 观察镀层是否鼓泡或脱落。镀层无明显变化, 结合良好。

3.2 各因素对化学镀银沉积速率的影响

3.2.1 硝酸银质量浓度对镀速的影响

从图 5 可以看出, 随着硝酸银质量浓度的增加, 镀速逐渐增大。当其浓度增大到 26g/L 时, 镀速最大 1.56μm/h , 继续提高 AgNO_3 的浓度, 镀速反而下降。分析原因, 从电化学的角度可知, 开始时由于镀液中 Ag^+ 质量浓度增加, 氧化还原电位正移, 反应自由能变化向负方向移动, 镀速也逐渐增大。但是, 当镀液中的 Ag^+ 质量浓度过高时, 镀液中银氨络合物发生自分解, 镀液的稳定性变差^[5], 导致镀速变慢。

图 5 AgNO_3 质量浓度与镀银速率的关系Fig. 5 Relationship between AgNO_3 concentration and Ag-deposition rate

3.2.2 氨水体积分数对镀速的影响

由于化学镀液中 Ag^+ 的标准电位较高, 与还原剂的电位差较大, Ag^+ 容易从溶液本体中析出, 使化学镀银液很不稳定。为了使镀液稳定, 化学镀银液中通常加入氨水作为络合剂。图 6 为氨

水体积分数与镀银速率之间关系图。当氨水浓度为 40ml/L 时, 镀液反应 20 分钟出现混浊, 液面同时析出银层, 伴有银镜反应。说明氨水与镀液中的银没有完全络合, 导致镀液分解。随着氨水浓度的增大, 镀液反应逐渐趋于稳定, 镀速上升。当达到 80ml/L 时, 镀速最快。继续增加氨水浓度, 镀速又下降。这是因为硝酸银溶解在氨水中首先生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, 接着 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 分解成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 而它又分解成 Ag^+ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (可逆反应)^[6]。如果增加氨水浓度将有利于 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 的生成, 抑制其水解, 降低银离子浓度, 使还原反应速度变慢。

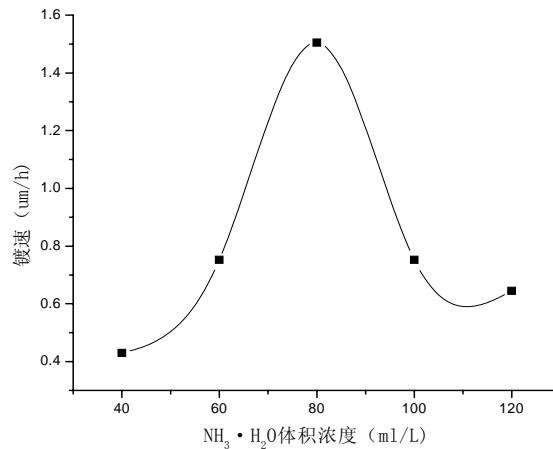


图 6 氨水体积分数与镀银速率的关系

Fig. 6 Relationship between $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ volume fraction and Ag-deposition rate

3.2.3 酒石酸钾钠质量浓度对镀速的影响

图 7 为还原剂酒石酸钾钠的质量浓度与镀银速率之间的关系图。随着酒石酸质量浓度的增大, 镀速呈显著提高趋势; 当酒石酸钾钠质量浓度达到 80g/L 时, 镀速达到最大 1.18um/h。随着酒石酸钾钠质量浓度的继续增大, 镀速开始明显下降。分析原因, 随着镀液中还原剂酒石酸钾钠质量浓度的提高, 还原能力不断增强, 沉积速率增大。但当酒石酸钾钠质量浓度超过一定量时, 镀液开始变得不稳定, 从而导致了镀速的减小。

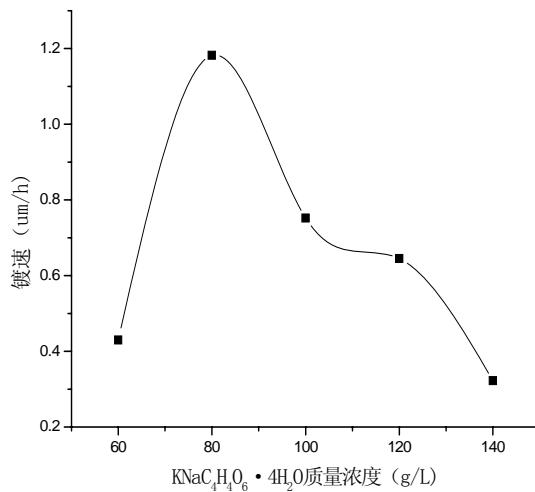


图 7 酒石酸钾钠质量浓度与镀银速率的关系

Fig. 7 Relationship between $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ concentration and Ag-deposition rate

·3.2.4 PH 值对镀速的影响

镀银反应是一个消耗 OH^- 的过程, PH 值高的镀液可以提供足量的 OH^- 以保证反应的不断进行。从图 8 可以看出, PH 值对镀液的沉积速度影响明显: 随着 PH 值的增大, 镀银速率提高很快。实验中可以采用稀的氢氧化钠溶液和酒石酸等来分别增加和降低镀液的 PH 值。

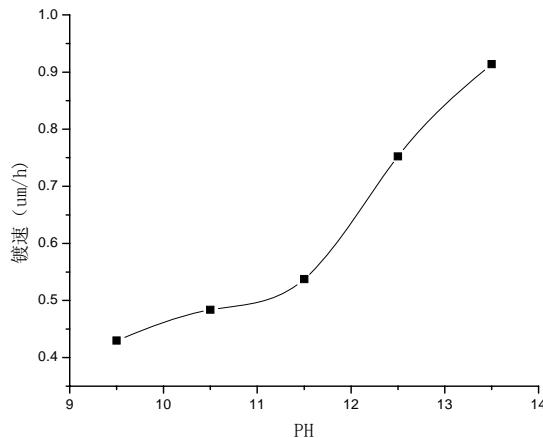


图 8 PH 与镀银速率的关系
Fig.8 Relationship between PH and Ag-deposition rate

3.2.5 温度对镀速的影响

仅改变镀液的温度来研究镀速的变化情况, 结果见图 9。可以看出温度低于 20°C 时, 镀速随着温度的上升而提高。当温度超过 20°C 镀速反而下降, 并且镀液表面有银析出。分析原因: 升高温度有助于化学反应的加快, 银镜反应就是个吸热反应, 升高镀液的温度, 分子运动速度加快, 碰撞次数也明显增多, 反应速度随之加快, 但温度过高时, 不利于银原子的沉积, 导致大量银析出进入镀液, 并且温度过高会使镀层厚度的不均, 结构疏松, 镀层表面粗糙, 而且氨水的挥发比较大, 不利于操作^[6]。相反, 如果温度偏低, 虽然沉积颗粒细小, 镀层致密, 但反应太慢, 生产效率比较低, 并且容易出现黄色或黑色色斑。

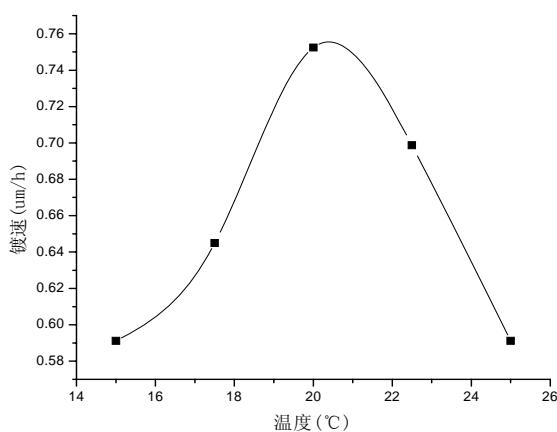


图 9 温度与镀银速率的关系
Fig.9 Relationship between plating temperature and Ag-deposition rate

4. 结论

本实验以不锈钢为基材，通过适当的前处理，在其表面进行化学镀银。同时探讨了化学镀银的工艺参数对镀银沉积速率的影响。研究表明：

- (1) 不锈钢表面化学镀银前处理中，浸银很重要，通过浸银避免了 Cu^{2+} 对化学镀银液的干扰和污染，得到的镀银层均匀致密。
- (2) 镀银液配制过程中，选取适当的镀液添加顺序将对实验结果起到至关重要的作用和影响。
- (3) 银沉积速率与镀液的稳定性有直接关系。综合考虑镀速和镀层质量，酒石酸钾钠作为还原剂化学镀银比较理想的工艺配方是：20g/L 硝酸银、100g/L 酒石酸钾钠、氨水(27%)80ml/L、PH 为 12.5、温度 20℃。

参考文献

- [1] 文斯雄. 浅谈不锈钢电镀银[J]. 材料保护, 2003,36(8):74-75.
- [2] 张新美, 程延海, 郝竟, 等. 304 不锈钢酸性化学镀镍的工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(6):289-291.
- [3] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 胡文斌, 刘磊. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 侯伟, 潘功配, 关华, 等. 碳纤维表面化学镀银工艺研究[J]. 材料保护, 2007, 40(12):45-47.
- [6] 张辉, 詹建朝, 沈兰萍. 涤纶织物超声波辅助化学镀银[J]. 表面技术, 2006, 35(5):37-39.
- [7] 关华, 潘功配, 侯伟, 等. 碳纤维布化学镀银工艺的优化[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(1):20-23.
- [8] 常仕英, 郭忠诚. 玻璃微珠化学镀银[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(11):17-19.
- [9] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [10] 李宁, 屠振密. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

The Study on the Process of Electroless Silver Plating on Stainless Steel

Liu Jun, Xie Yanxiang, Wang Zhenxia, He Zhiyong

Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan Shanxi (030024)

Abstract

This paper aims to make the preliminary research on electroless silver-plating on stainless steel. During the pre-process, several approaches are applied, including flash plate Ni, flash plate Cu and immersion silver, which can solve the difficulty of original plating with a better method. Next in the process of silver-plating, Potassium tartrate is used as the reductant and how the procedures of making silver-plating solution influence its stability is to be analyzed. Besides, the silver-plating layer is observed by SEM and its chemical composition is analyzed by the X-ray energy spectrum. Then, XRD is applied to analyze the phase-structure on the surface of silver-plated stainless steel. Meanwhile, the relationship between several processing parameters, such as formula of silver-plating solution, its PH value and plating temperature, and silver-plating speed is to be studied. It is proved that the stability of silver-plating solution influences the silver-plating speed directly. And a relatively ideal process is obtained: $AgNO_3$ 20g/L, $NH_3 \cdot H_2O$ 80ml/L, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 100g/L with PH value 12.5 and plating temperature of 20℃, from which we get an even, dense and well-combined silver-plating layer.

Keywords: stainless steel; flash plate Ni; flash plate Cu; immersion silver; electroless silver plating

作者简介: 刘俊 (1983.9-)，男，安徽庐江人，太原理工大学表面工程研究所在读硕士，主要从事不锈钢表面电镀和化学镀等研究。