

镀银层的变色与防护

——机理与方法

方景礼 蔡孜*

(南京大学化学系)

摘 要

本文研究了银层在光和 Na_2S 溶液作用下的变色机理及各种防银变色剂的防变色效果。结果表明, 1-苯基-5-巯基四氮唑 (PMTA) 在紫外光和 H_2S 中具有优良的防变色效果。XPS, AES 和紫外吸收光谱的研究表明, PMTA 能有效吸收紫外线并在银表面形成了一层致密的表面膜, 它能有效阻止银与腐蚀介质的反应。从 AES 深度剥蚀曲线求得防变色膜是一种多核聚合配合物膜, 其组成可近似表示为 $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})_n]$ 。

银镀层具有优良的导电性、装饰性、可焊性和较低的接触电阻, 它在电子和通讯工业中已广为应用。但它在存放和装机后一般经过 2 至 3 个月就会发生不同程度的变色现象, 变色膜会降低镀银件的可焊性并增大它的接触电阻^[1,2], 目前尚无令人满意的防变色方法^[3-5]。

银或银镀层在大气中的变色问题, 是腐蚀学科尚未完全弄清楚的问题。因此, 弄清银的变色机理和防护方法就成了引人注目的研究课题^[3,4]。

一、方 法

1. 镀银样品 以纯铜片为基底, 用丁二酰亚胺电解液, 其组成为: AgNO_3 35 g/L; 丁二酰亚胺 70g/L; Na_2SO_4 4g/L; K_2CO_3 50g/L; $\text{pH} = 9$ 。

2. 紫外光照射试验 照射在恒定波长的紫外光源下进行, 功率 20W, 波长为 2537 Å 和 3650 Å。镀银层的变色程度分为五级: 不变色 (A 级)、微变色 (B 级); 轻度变色 (C 级); 明显变色 (D 级); 严重变色 (E 级)。

3. H_2S 气体人工加速试验 试验器为改装的玻璃真空干燥器, 其中 H_2S 的浓度为 1%。镀银试片经防变色处理后放在试验器中, 经一定时间后取出, 按上述方法进行评级。

4. 电子能谱分析 测量是在美国 PHI-550 型 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪上进行, X 射线阳极为 $\text{MgK}\alpha$, $\text{K}\alpha$ 能量为 1253.6eV。AES 测定时电子束束压为 2—3kV, 束流 22—25 μA 。XPS 全扫描时通能为 100eV, 高分辨 XPS 和银的 M_4VV 俄歇线测定时通能为 25eV,

1987 年 7 月 1 日收到修改稿。

* 现在南京中国药科大学无机化学教研组任教。

AES 深度剥蚀用 Ar^+ 溅射, AES 测量可与溅射同时进行, 并由计算机直接绘出各组分元素的深度分布图。XPS 测量是在停溅后进行。

5. 紫外吸收光谱的测定 所有样品的测定均在日本岛津 UV-240 自动记录分光光度计上进行。

二、结果与讨论

1. 镀银层的变色机理

(1) 光照镀银层引起的变色

镀银层表面具有很高的化学活性, 它易于与外界介质反应而引起变色^[5]。光是一种外加能源, 它可促进金属银离子化^[6], 因而可以加速银与腐蚀介质的反应, 即加速银的变色。Tigue 和 Young 曾报告紫外光可加速银在 HI 和 HBr 气体中的变色反应^[7]。

根据我们的研究, 照射光的波长和照射时间对镀银层的变色都有影响, 所得结果列于表 1。

表 1 照射光波长和照射时间对镀银层变色的影响

照射光波长	照 射 时 间 (h)				
	6	12	18	24	48
2537 Å	不 变	局部黄斑	黄 棕	棕 黑	全黑
3650 Å	不 变	不 变	不 变	黄	—
日 光	不 变	不 变	不 变	局部黄斑	—

由表 1 可见, 镀层吸收紫外光后易引起变色, 照射光波长致变色的能力有如下顺序:

$$2537 \text{ Å} > 3650 \text{ Å} > \text{日光}$$

即照射光的波长越短, 镀银层的变色越明显。根据 XPS 和 Auger 参数的研究, 镀银层在 2537 Å 紫外光照射后, 其表面颜色的变化和对应的主要银化合物的组成如表 2 所示。

在照射过程中, 镀银片表面元素 Ag, O, S 和 Cl 的相对含量随照射时间的变化如图 1 所示。

表 2 光照时银层颜色和化学组成随照射时间的变化

照射时间 (h) (2537 Å)	6	12	18	24	48
表面颜色	银 白	淡 黄	黄 棕	棕 黑	黑 色
主要化学组成	金 属 银	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgCl}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$	$\text{AgO} + \text{Ag}$ (超细粒子)	Ag (超细粒子)

(2) Na_2S 处理镀银层引起的变色^[8]

为了确定镀银层在 Na_2S 溶液中的变色条件, 使用了不同浓度的 Na_2S 溶液和不同的处理方法, 然后研究在各种浓度 Na_2S 溶液中处理方法和处理时间对变色的影响, 所得结果列于表 3。

表 3 结果表明, 在不与大气氧接触的条件下, 镀银层浸在 Na_2S 液中或处在液滴内 30 min

表 3 处理方式和处理时间对变色的影响

处理方式和 变色情况	时间 (min)	5	10	20	30
浸入 5% Na_2S 液中		不 变	不 变	不 变	不 变
浸入 50% Na_2S 液中		不 变	不 变	不 变	不 变
滴 5% Na_2S 溶液于镀层上		不 变	液滴内不变, 液滴 边缘浅黄	液滴内不变, 液滴 边缘黄色	液滴内不变, 液滴 边缘黄褐色
浸入 5% Na_2S 液中, 1 分 钟取后出一半在大气中, 一 半仍留在溶液中		不 变	液上部分浅黄, 液 内部分不变	液上部分棕色, 液 内部分不变	液上部分蓝色, 液 内部分不变

表 4 各种样品的 $\text{Ag}(3d)$ 和 $\text{S}(2p)$ 的结合能和 M_4VV , M_5VV 俄歇线 (eV)

试 样	$\text{S}(2p)$ 的 XPS 结合能	$\text{Ag}(3d_{3/2})$ 的 XPS 结合能	$\text{Ag}(3d_{5/2})$ 的 XPS 结合能	M_4VV 俄歇峰 的能量	M_5VV 俄歇峰 的能量
光 亮 银	160.7	367.5	373.5	895.4	901.2
蓝色银 (Na_2S)	160.7	367.5	373.5	896.1	902.1
蓝色银 (H_2S)	160.4	367.4	373.4	896.2	902.2
Ag_2S (标样)	160.4	367.2	373.2	896.2	902.1
空白银片	—	367.8	373.8	895.3	901.4

并不变色, 当浸泡时间超过 30min, 镀银层会因溶解氧和 Na_2S 的联合作用而开始变色。当镀银层直接与氧和 Na_2S 溶液同时接触时, 很快就出现明显的变色。在空气中暴露的时间越长, 变色也越严重, 颜色变化的顺序为:

银白 → 黄 → 棕 → 蓝

在硫化钠溶液中形成的光亮银(未变色银)和在硫化钠溶液和硫化氢气体中形成的蓝色银的 $\text{Ag}(3d)$ 和 $\text{S}(2p)$ 的结合能和 M_4VV 与 M_5VV 的 Auger 线峰位值列于表 4。

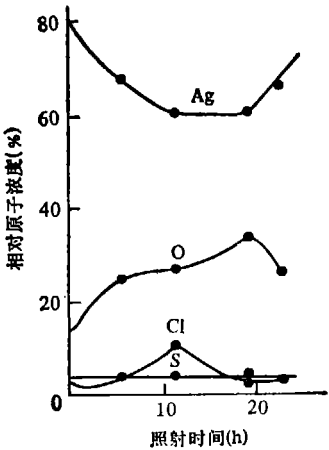


图 1 光照时间不同时镀银层表面组分含量的变化

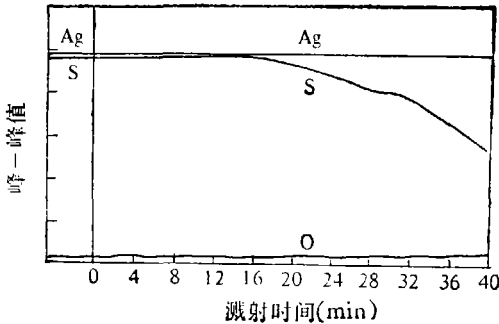
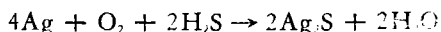
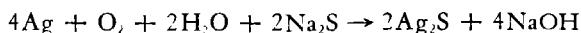


图 2 Na_2S 处理变蓝镀银层的 AFS 深度剥蚀图
(溅射条件: Ar^+ 气压 $10 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 束压 3kV, 定点)

由表 4 可见,光亮银的 $\text{Ag}(3d)$ 结合能和 M_1VV , M_2VV 俄歇峰位同空白银片的一致;在 Na_2S 和 H_2S 中形成的蓝色银的 $\text{S}(2p)$, $\text{Ag}(3d)$ 结合能及 Ag 的 MVV 俄歇峰位值均与 Ag_2S 的一致,因此可确认变色的银层为 Ag_2S 。图 2 是 Na_2S 处理后变蓝银层的 AES 深度剥蚀图。由图可见,变色银层的表面的确已为较厚的 Ag_2S 层所覆盖。因此,镀银层浸入 Na_2S 溶液后在大气中的变色反应及在 H_2S 气氛中的变色反应可表示为:

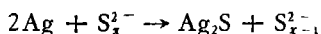
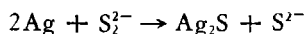


根据上述结果,可以得出以下结论:

- (1) 银层的变色是银同腐蚀介质反应的结果;
- (2) 银层的变色产物是由银的硫化物、氧化物、氯化物和超细银粒子等组成;
- (3) 变色银层的颜色随产物的组成而异;
- (4) 紫外线和氧化剂(如 O_2 , Cl_2 等)明显加速变色反应。
- (5) 在某些情况下,如在水无水的空气中或在氧难以扩散到的地方,银层的变色也就困难。因此,除腐蚀介质和水外,紫外线或氧气的存在是银层变色的充分条件。

镀银层的加速变色试验通常是用 H_2S 和 $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ 试验,但这些方法的重现性很差。这是因为试验器内的氧气浓度和光的影响未加以控制而造成的。

Feinstein^[9] 和 Goldie^[10] 曾分别提出用二硫化物和多硫化物的加速变色试验法,其变色反应为:



即二硫化物或多硫化物中的元素 S 可以作为氧化剂使金属银离子化,元素 S 本身被还原为 S^{2-} 。这样,采用二硫化物或多硫化物作加速变色试验时,其腐蚀介质和氧化剂寓于自身之中。然而二硫化物或多硫化物中元素 S 的含量也难以控制,因而这种试验方法的重现性也不是令人满意的。因此,标准的加速变色试验必须在恒定浓度的氧化剂,腐蚀介质和照射光下进行。

2. 防银变色的方法

根据上述机理,要有效地防止银的变色,就必须设法阻断光、氧化剂和腐蚀介质同银的反应。因此,能够在银表面形成致密表面膜并能有效吸收紫外光的物质应当是优良的防变色剂。

目前,防银变色的方法已提出多种^[11-15],例如把镀银改为镀银与 Sn, In, Cd 或 Pd 的合金^[16],铬酸盐电解钝化处理,以及用各种硫醇化合物^[13-15]、苯并三氮唑(BTA)^[11,12]、N-磺胺噻唑硫代乙醇酸(STG)、2,3-二巯基丁二酸钠(DCS)等进行化学钝化。本文提出用 1-苯基-5-巯基四氮唑(PMTA)作防变色处理剂。表 5 列出了 PMTA 和其它各种防变色方法对紫外线照射和 H_2S 气体加速腐蚀试验的防变色效果。表 5 的结果表明, PMTA 是比 BTA, DCS, STG 和铬酸盐处理更好的防变色剂。在 PMTA 中加入 I^- , BTA, 半胱氨酸、DCS, 明胶、紫外吸收剂 UV-327 和聚乙烯醇等,其效果反而明显变差。

3. 为何 PMTA 具有优良的抗变色效果?

(1) 抗变色剂的紫外吸收特性

BTA 和 PMTA 都是优良的照像乳剂和塑料的紫外光稳定剂^[17]。紫外吸收光谱的研究表明, PMTA 在 190—240nm 处有一很宽的紫外吸收峰(见图 3),它可以完全复盖 AgNO_3 在

表 5 各种方法的防变色效果

浓度 (g/L)	处理 方法	材料与 条件	未 处理	铬酸钝化处理		其它防变色剂的化学处理									
				电解	化学										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
K ₂ CrO ₄		10													
K ₂ CO ₃		8													
K ₂ Cr ₂ O ₇			15												
HNO ₃ (ml/L)			12												
BTA				2		3	3					3	3		
PMTA					1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5			1.5
KI				2		2	2								2
半胱氨酸						2									
二巯基丁二酸钠							2								
聚乙烯醇								10							
白明胶									10						
T _x 防银变色液*										3(S)+ (P)					
pH				6	6	6	6	6	6	—	6	6	6	6	6
处理时间 (min)		5 (D _k 0.5)	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H ₂ S 试验时间 (d)	10 (min)	10 (min)	40 (min)	40 (min)	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6
H ₂ S 中变色评级	E	D	D	B	A	C	C	B	C	B	C	C	C	C	C
2537Å 紫外光照射 时间 (h)	34	34	34	34	25	—	—	25	25	25	25	25	25	25	25
紫外光中变色评级	E	C	D	D	A	—	—	B	B	B	B	C	B	B	B

* T_x 防银变色液由 3g/LS 成分 (STG) 和少量 P 成分 (聚合物) 组成。

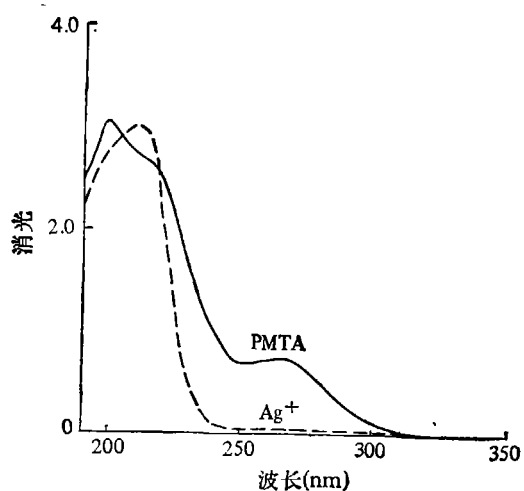
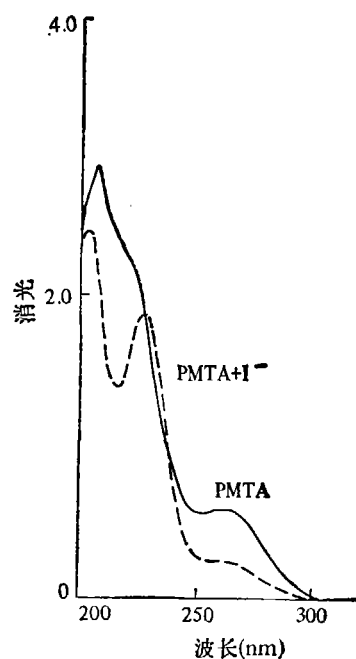
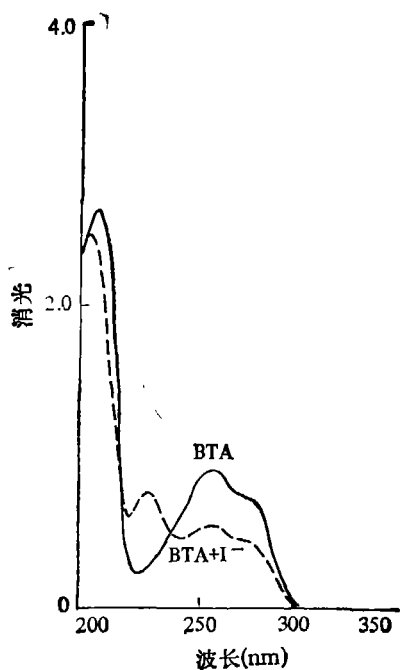
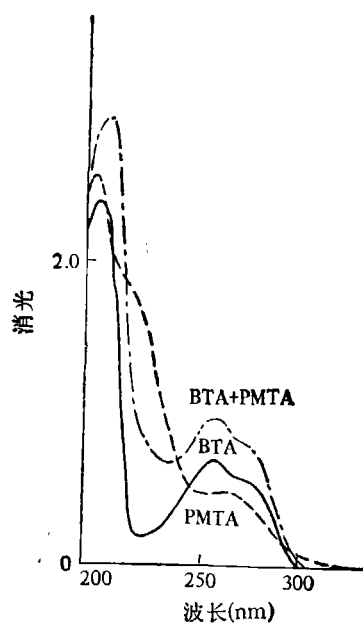
190—220nm 处的吸收峰。由于 PMTA 具有优良的吸收紫外光的特性,因而能有效阻止镀银层中金属银的离子化,也就阻止了离子态银与腐蚀介质间的变色反应。

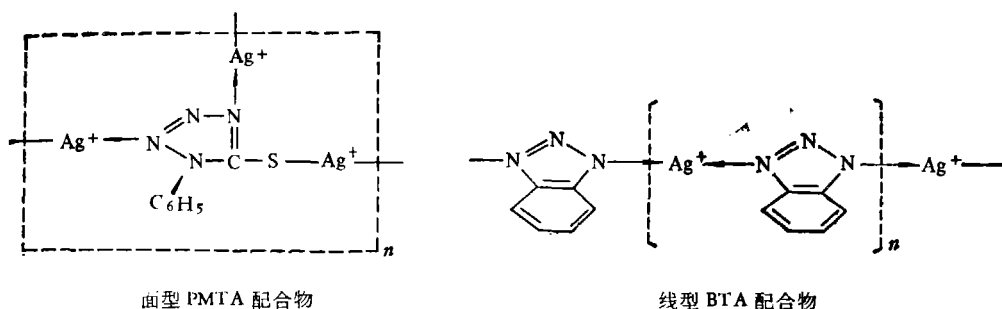
图4、图5和图6分别为 PMTA 和 $PMTA + I^-$, BTA 和 $BTA + I^-$ 以及 PMTA, BTA 及 $BTA + PMTA$ 的紫外吸收光谱曲线。从这些图中我们可以看出, BTA, $BTA + I^-$, $BTA + PMTA$ 和 $PMTA + I^-$ 的紫外吸收带均比单独 PMTA 的吸收带窄。这说明在各种抗变色剂中, PMTA 是更有效的抗紫外线变色剂。即优良的紫外吸收性能是优良抗变色剂必备的重要条件之一。

(2) PMTA 的成膜特性

PMTA 是一种优良的三啮配体,它的两个 N 原子和一个巯基负离子均可与银层表面的 Ag^+ 配位,形成致密的面型表面配合物膜,它能有效地抑制腐蚀介质与银表面的反应。而 BTA 为双啮配体,它只能形成线型或网状表面配合物^[18],其表面复盖度和致密性不如 PMTA 好。这是 BTA 的抗变色效果不如 PMTA 的另一原因。

为了确定 PMTA 在银表面是否形成表面膜,以及表面膜的主要成分,我们用 XPS 和 AES 方法分别测定了 PMTA, $[Ag_3(PMTA)]$ 配合物和 $Ag-PMTA$ 表面膜的组成元素,结果如表

图3 PMTA 和 Ag^+ 的紫外吸收光谱曲线图4 PMTA 和 $\text{PMTA} + \text{I}^-$ 的紫外吸收光谱曲线图5 BTA 和 $\text{BTA} + \text{I}^-$ 的紫外吸收光谱曲线图6 PMTA, BTA 和 $\text{BTA} + \text{PMTA}$ 的紫外吸收光谱曲线

图 7 Ag^+ 的面型与线型表面配合物膜表 6 PMTA, $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$ 和 Ag-PMTA 表面膜的组成元素

样 品	测定方法	检出元素 (溅射前)	检出元素 (溅射后)
PMTA (固体)	XPS, AES	C, N, S, O, Cl	C, N, S
$[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$ (固体)	XPS, AES	C, N, S, O, Cl, Ag	C, N, S, Ag
Ag-PMTA 表面膜	XPS, AES	C, N, S, O, Cl, Ag	C, N, S, Ag

表 7 各种样品的 $\text{Ag}(3d)$ 结合能和 M_4VV 俄歇线 (eV)

样 品		$\text{Ag}(3d_{5/2})$ 的 XPS 结合能	$\text{Ag}(3d_{3/2})$ 的 XPS 结合能	$\text{Ag}(3d_{5/2})$ 的 M_4VV 俄歇线峰位
镀 银 层		367.8	373.8	895.4
Ag-PMTA 表面膜	溅射前	354.1	369.2	897.0
	溅射 3 min	354.2	369.2	897.1
$[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$		354.1	369.1	897.1
$[\text{Ag}_4(\text{PMTA})]$		354.2	369.1	897.1

6 所示。

表 6 的结果表明,除了元素 Ag 以外,三种样品经 Ar^+ 枪溅射后,其表面的组成元素均为 C, N, S, 这说明 Ag-PMTA 表面膜是由 PMTA 和 Ag 形成的配合物膜。为此,进一步测定了银镀层、Ag-PMTA 表面膜、配合物 $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$ 和 $[\text{Ag}_4(\text{PMTA})]$ 的 $\text{Ag}(3d)$ 结合能和 M_4VV 俄歇线,所得结果列于表 7。

表 7 的结果表明, Ag-PMTA 表面膜的 $\text{Ag}(3d)$ 结合能和 M_4VV 俄歇线峰位值和配合物 $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$ 和 $[\text{Ag}_4(\text{PMTA})]$ 的一致,说明在银表面已形成了致密的 Ag-PMTA 配合物膜,这是 PMTA 具有优良防变色效果的原因之一。

(3) Ag-PMTA 膜的性能、组成和结构

PMTA 处理后的银表面比未处理的表面具有较高的疏水性,这可能是 PMTA 分子中的苯基的作用。

为了确定 Ag-PMTA 表面膜中各组成元素的含量,我们用 AES 深度剥蚀技术测定了 Ag-PMTA 表面膜中各组成元素的深度分布^[19],图 8 是 Ag-PMTA 表面膜中各组成元素的百分含量随溅射时间变化的曲线。从组成元素的深度分布曲线的恒定组成区求得的元素组成

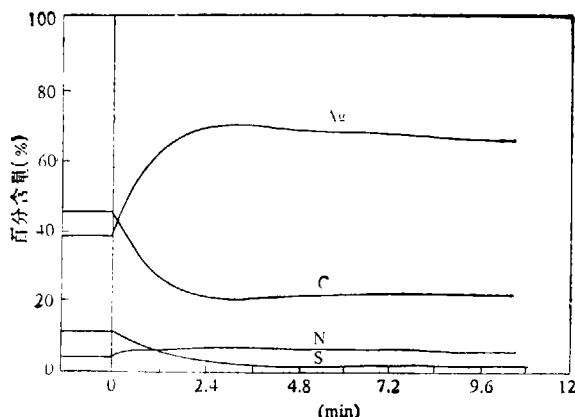


图 8 Ag-PMTA 表面膜中各组成元素的百分含量随溅射时间的变化曲线

为: Ag 67%; C 20%; N 9%; S 4%, 而 $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]$ 的理论值为: Ag 65%; C 17%; N 11%; S 6%。因此, 可以认为 Ag-PMTA 表面膜是一种由结构单元 $[\text{Ag}_3(\text{PMTA})]_n$ 组成的多核聚合配合物膜, 其结构单元的结构式可近似表示为图 7 的面型结构。

本文得到戴安邦教授的指导, 在此表示衷心的感谢; 余耀华同志曾参加了镀银层变色机理的部分研究工作^[6,8]。

参 考 文 献

- [1] Kovacs, G. J., *Surface Science*, 78(1978), 245.
- [2] Lowenheim, F. (Ed.), *Modern Electroplating*, third edition, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [3] 郑正雄, 金属表面技术杂志, 69(1981), 66.
- [4] 吴载昌、崔昌关, 腐蚀与防护, 3(1980), 22.
- [5] 方景礼编著, 多元络合物电镀, 国防工业出版社, 北京, 1983.
- [6] 余耀华、方景礼, 化工学报, 1985, 1: 20.
- [7] McTigue, P. T. and Young, D. J., *Aust. J. Chem.*, 18(1965), 1851.
- [8] 方景礼、余耀华, 化工学报, 1985, 2: 171. *Proceedings of The 2nd Asian Metal Finishing Forum*, Tokyo, Japan, June, 1985, 102.
- [9] Feitein, H. I., *J. Chem. Edu.*, 53(1976), A34.
- [10] Goldie, W., *Electroplat. Met. Finish.*, 16(1963), 336; 17 (1964), 13.
- [11] 土肥信康、加藤敏春、正木征史, 金属表面技术, 26(1975), 411.
- [12] 正木征史, 防销管理, 20(1976), 27.
- [13] U. S. P., 3,567,782; 3,758,315; 3,846,134.
- [14] Ger. Offen., 1,243,806; 1,279,428; 1,910,613.
- [15] Brit. P., 1,423,609; 1,308,391.
- [16] 方景礼、惠文华, 刷镀技术, 国防工业出版社, 北京, 1987.
- [17] Mees, C. E. K. and James, T. H., 照相过程理论, 上册, 科学出版社, 1979.
- [18] Hollander, O., May, C. R., *Corrosion*, 41(1985), 39.
- [19] 罗兴华、方景礼, 化学学报, 43(1985), 278.