

العوامل المؤثرة على تحسين الطلي

الكيميائي بالفضة

الدكتور: أسامة عجمي

مدرس، قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الميكانيكية و الكهربائية، جامعة دمشق،

ملخص

في بحثنا هذا درسنا تأثير تركيب عناصر المحلول الكيميائي و المؤلف من هيدروكسيد الصوديوم كوسط قلوي و هيدروكسيد الأمونيوم كمادة مخليية و طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم كمادة مرجعة على عملية الطلي الكيميائي بمعدن الفضة علي سطح صقيل من الزجاج. لم تتجاوز سماكة طبقة التلبيس 0.3 ميكرو متر كما أن زمن ثبات هذه المحاليل لم يتجاوز 20 دقيقة
تم زيادة كل من زمن الثبات و سماكة طبقة التلبيس عن طريق إضافة بعض المواد مثل السيسيتين كما تم دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة بوجود المادة المضافة المختارة.

كلمات مفتاحية:

الطلي الكيميائي بالفضة ، ثباتية المحاليل، محاليل قلوية نشادرية ، سيسيتين، سيسيتيين، ميثيونين، ثنائي ايتيل ثنائي كربامات الصوديوم، ثيو سلفات الصوديوم، تأثير درجة الحرارة.

Factors effect to improvement of the electroless silver plating

Dr. Osama Ajami

Doctor, Department of Basic Sciences, Faculty of mechanical and electrical Engineering, Damascus university, Syria

Abstract

in this research, we studied the effect of the composition of the chemical solution, on electroless silver plating, on a smooth surface of glass. using sodium hydroxide as an alkaline medium, ammonium hydroxide as a chelating substance, and sodium and potassium tartrate as a reducing agent.

The thickness of the coating layer did not exceed 0.3 μm , and the stability time of these solutions did not exceed 20 minutes

Both settling time and coating thickness were increased by adding some substances such as cysteine, and the effect of increasing the temperature was studied in the presence of the selected additives.

Keywords:

electroless silver plating, solution stability, ammonium alkaline solutions, cystine cysteine, sodium thiosulfate, methionine, Diethyldithiocarbamate.Na, temperature effect.

دراسة مرجعية:

تترسب الفضة بتأثير المرجمات الضعيفة نسبياً مثل الغلوكوز و أملاح الطرطرات من محاليل معقدات الفضة النشارية. و على الرغم من أن هذه المحاليل معروفة من زمن طويل و تطبق في الصناعة بشكل واسع الا أن جميع تطبيقاتها تتصف بقلّة الثباتية و ببطء شديد في السرعة.

يمكن اجراء عملية التفضييز على الأسطح المختلفة سواء كانت صقيله أو خشنة مثل الزجاج و الكوارتز و السيراميك و المواد البلاستيكية و الألياف الكربونية و كذلك النسيجية، [8,7] وخصوصاً من المحاليل الثابتة نسبياً لذلك كان من المناسب البحث عن التركيب الكيميائي الأنسب لمثل هذه المحاليل. غير أن تأثير إضافة العوامل المثبتة لعملية الطلي الكيميائي بالفضة من المحاليل القلوية النشارية غير مدروس بشكل كاف و المعلومات المتوافرة حول ذلك قليلة.

تمت دراسة تأثير تراكيز أيونات الفضة و الغلوكوز و هيدروكسيد الصوديوم و النشار و ارتفاع درجة حرارة المحلول على عملية الطلي [1]. , تم ترسيب الفضة من المحاليل القلوية النشارية على سطح الألياف النسيجية عند زمن قصير نسبياً [2]. كما تمت دراسة تأثير إضافة الميثيونين على ثباتية عملية الطلي الكيميائي بالفضة في المحاليل السابقة [6]. أشارت بعض الدراسات السابقة إلى إمكانية تحسين الطلي الكيميائي بالنحاس باستخدام إضافات مثل أو ثنائي ايتيل ثنائي ثيوكاربامات الصوديوم أو $K_4Fe(CN)_6$ أو الميثيونين و الغلايسين [3,4] كما أشارت دراسات أخرى على دور الأحماض الأمينية الحاوية على الكبريت (السيستين و الميثيونين) كمثبتات في عملية الطلي الكيميائي بالنيكل [5].

هدف البحث

هدف هذه الدراسة إيضاح العوامل المختلفة على الطلي الكيميائي بالفضة بشكل عام في درجة حرارة الغرفة و عند درجات حرارة أعلى.

طريقة العمل و شروط التجارب:

1. جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت درجة نقاوتها خاصة بالتحليل (Analytical grade) كما استخدمنا الماء المقطر لتحضير المحاليل.
2. تمت عملية التفضييز على سطح صقيل من الزجاج المنظف بواسطة المزيج الكرومي و منشط بمحلول من كلوريد القصدير المائي ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) تركيزه 1% (w/v).
3. تم تعيين كتلة الطبقة المترسبة من الفضة بوزن القطعة الجافة قبل و بعد الترسيب باستخدام ميزان حساس، درجة حساسيته 0.1 mg.
4. تم تقدير ثباتية المحاليل بقياس الزمن اللازم لإرجاع الفضة ذاتياً (أي الزمن الفاصل بين تحضير المحلول وحتى لحظة تعكيره). وعلى هذا الأساس تم حساب السرعة الوسطية لعملية الطلي الكيميائي.
5. تم اجراء التجارب بين مرتين و أربع مرات و سجلت النتائج الوسطية.
6. تمت التجارب عند درجة الحرارة $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ما عدا تجارب دراسة تأثير درجة الحرارة.
7. كانت درجة التحميل في كافة التجارب 4 دسم²/ليتر.
8. تم حساب عامل الإستفادة A من أجل تقييم تأثير إضافة المواد على عملية الطلي الكيميائي بالفضة من خلال العلاقة:

$$A = \frac{v \cdot t - v_0 \cdot t_0}{v_0 \cdot t_0}$$

حيث:

- v: السرعة الوسطية لعملية التلييس بوجود المادة المضافة.
- t: فترة ثباتية المحاليل المستخدمة في عملية الطلي بوجود المادة المضافة.
- v.t=h: سماكة طبقة التلييس بوجود المادة المضافة.
- v₀: السرعة الوسطية لعملية التلييس بدون وجود المادة المضافة.
- t₀: فترة ثباتية المحاليل المستخدمة في عملية الطلي بدون وجود المادة المضافة.
- v₀.t₀=h₀: سماكة طبقة التلييس بوجود المادة المضافة.

A: عامل الاستفادة و كلما كان أكبر، كانت الفائدة المرجوة من إضافة المادة المحددة أكبر.

أهم نتائج البحث

تتعلق سرعة عملية ارجاع شوارد الفضة من محاليلها النشاردية بوجود المادة المرجعة (طرطرات) و بتركيز كل من شوارد الفضة و هيدروكسيد الأمونيوم. تم اختيار تركيز شوارد الأمونيوم أكبر من تركيز شوارد الفضة بحيث تكون النسبة بينهما من 10-40 مرة. تم اختيار التركيب الكيميائي التالي لدراسة تأثير تركيز شوارد الفضة على زمن الثباتية و سماكة طبقة التلييس

المادة	[NH ₃]	NaOH	Tartrate.Na.K
التركيز	600, mM	100 mM	45, mM

تم عرض النتائج في الجدول (1)

جدول (1) تأثير تركيز شوارد الفضة على زمن الثباتية و سماكة طبقة التلييس

[Ag ⁺], mM	15	22	30	45
T ₀ , min	20	17	15	15
h ₀ , μm	0.2	0.22	0.20	0.20

ارتفاع تركيز شوارد الفضة حتى ثلاثة أضعاف لا يؤثر بشكل ملحوظ على سرعة العملية في حين تتناقص فترة الثباتية بشكل ضئيل.

تم اختيار التركيب الكيميائي التالي لدراسة تأثير النشار على زمن الثباتية سماكة طبقة التلييس

المادة	[Ag ⁺]	NaOH	Tartrate.Na.K
التركيز	45, mM	100 mM	45, mM

تم عرض النتائج في الجدول (2).

جدول (2) تأثير تركيز النشار على زمن الثباتية و سماكة طبقة التلييس

[NH ₃], mM	200	400	600
t ₀ , min	6	8	15
h ₀ , μm	0.12	0.15	0.20

عند زيادة تركيز النشادر في المحلول من 200 mM و حتى 600 mM تزداد فترة الثباتية و يرافق ذلك زيادة سماكة طبقة التلييس.

تم اختيار التركيب الكيميائي التالي لدراسة تأثير المادة المرجعة (طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم) على زمن الثباتية و سماكة طبقة التلييس

المادة	[Ag ⁺]	NaOH	[NH ₃]
التركيز	45, mM	100 mM	600, mM

تم عرض النتائج في الجدول (3).

جدول (3) تأثير تركيز طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم على زمن الثباتية و سماكة طبقة

التلييس

[Tartrate], mM	15	30	45
t ₀ , min	25	19	15
h ₀ , μm	0.3	0.25	0.20

تؤدي زيادة تراكيز طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم إلى تناقص ثباتية المحلول بشكل كبير و يرافق ذلك تناقص في سماكة طبقة التلييس.

من النتائج السابقة نخلص إلى أن السماكة العظمى لطبقة التلييس تكون بالمحافظة على ثباتية المحلول و تتزايد عند انقاص تركيز الطرطرات أو زيادة تركيز النشادر في المجالات المدروسة من التراكيز.

من أجل زيادة ثباتية المحاليل تم إضافة مواد مختلفة معروفة بقدرتها على زيادة ثباتية المحاليل و المستخدمة في الطلي الكيميائي بالنحاس أو النيكل و يمكن تقسيم النتائج إلى مجموعتين:

1. مواد مثل KCN و KI و $K_3Fe(CN)_6$ ساعدت على ظهور العكر بشكل سريع و لذلك استبعدت من الدراسات اللاحقة.

2. مواد أعطت نتائج مقبولة مثل السيستئين و السيتين و الميثيونين و ثيو سلفات الصوديوم و دي ايتيل ثيو كربامات الصوديوم ولذلك تمت دراسة عملية الطلي بالفضة من المحاليل النشارية باستخدام إضافات مختلفة التركيز من هذه المواد.

نتائج هذه الدراسة معروضة في الجدول (4) حيث تم استخدام المحلول ذي التركيب

الكيميائي التالي:

المادة	[Ag ⁺]	NaOH	[NH ₃]	Tartrate.Na.K
التركيز	45, mM	100 mM	600, mM	15, mM

الجدول (4) تأثير الإضافات على عملية الطلي الكيميائي بالفضة.

No	المادة المضافة	Concentration (mg/l)	V (μM/h)	t, h	(A)
1	-	-	0.75	0.42	-
2	Na ₂ S ₂ O ₃	0.79	0.23	3	2.19
3	Na ₂ S ₇ O ₃	3.16	0.07	6	0.3
4	Cystine	1	0.4	1.5	1.86
5	Cystine	2	0.75	2.1	4
6	Cystine	4	0.2	3.6	1.3
7	Diethyldithiocarbamate.Na	2	1.1	2	6.0
8	Diethyldithiocarbamate.Na	4	0.45	5	6.1
9	Diethyldithiocarbamate.Na	20	0.03	20	0.9
10	Methionine	1	0.45	1.3	0.86
11	Methionine	2	0.6	2	2.8
12	Methionine	4	0.15	3.2	0.52
13	Cysteine	10	0.1	3	-0.05
14	Cysteine	20	0.12	3	0.14

من الجدول (4) يتضح أن أفضل المحاليل من حيث عامل الإستفادة هي المحاليل 2 و 4 و 5 و 7 و 8 و 11 ولكن مظهر و تجانس طبقة الطلي كان أفضل ما يمكن في المحلول رقم 5 الحاوي على السيستين كمادة مضافة لذلك تم استخدام هذه المادة في اختباراتنا اللاحقة.

في الجدول (5) توجد تأثير الإضافات المختلفة من السيستين على محاليل التلبس الكيميائي بالفضة عند تراكيز مختلفة من شوارد الفضة و النشادر و و بتركيز لمحلول هيدروكسيد الصوديوم يساوي 0.1M.

جدول (5) الصفات العامة للطلي بالفضة بوجود السيستين

No	التركيز، mmol/l			Cystine mg/l	t, hour	سماكة طبقة التلبس عند الزمن t (µm)
	Ag ⁺	NH ₃	Tartrate			
1	45	200	15	2	1.5	1.7
2	45	200	15	4	1.5	1.9
3	45	200	15	8	3	1.06
4	90	400	15	2	1.0	2.5
5	90	400	15	4	1.5	3.2
6	90	400	15	8	2	1.1

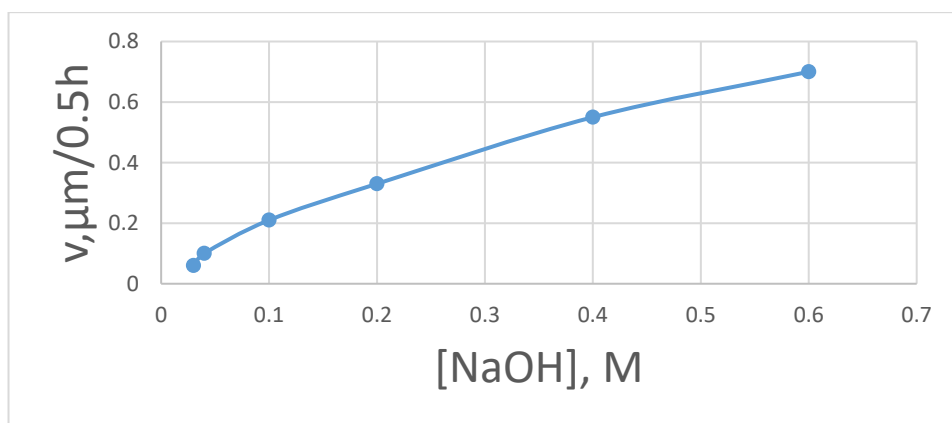
يتضح من الجدول (5) أنه يمكن الحصول على سماكة طبقة التلبس من 2 و حتى 3 ميكرون تقريباً في أغلب المحاليل المدروسة، و أنه بزيادة تركيز السيستين تتناقص سرعة التلبس و يتزايد زمن الثباتية t كما أن الكمية العظمى المترسبة تكون في المجال من 2-4 mg/l.

عند زيادة تركيز شوارد الفضة تزداد سرعة التلبس و بالاختيار المناسب للكميات يمكن الوصول إلى كتلة مترسبة كبيرة.

تزداد سرعة تفضيض بشكل كبير عند زيادة قلوية المحلول في المحاليل الحاوية على السيستين فعند زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم من 0.03M و حتى 0.6M (الشكل 1).

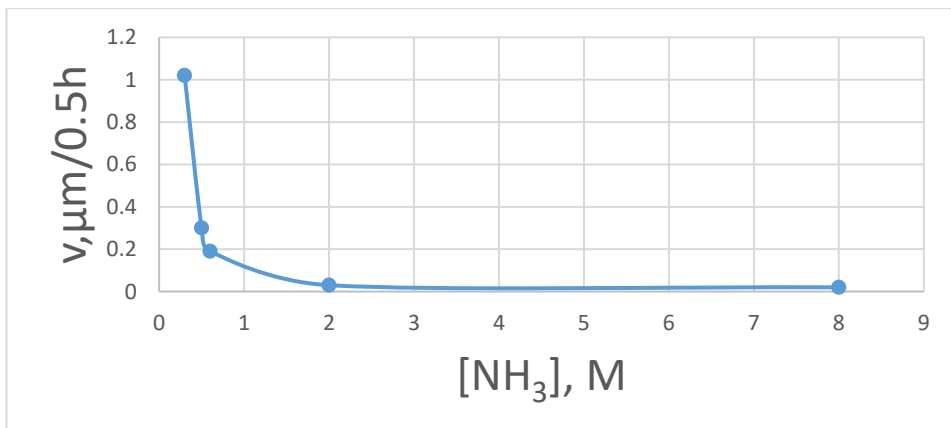
أي في مجال الـ pH من (12.5-13.5) تزداد السرعة أكثر من 10 مرات ولكن يلاحظ أنه في درجات الـ pH العالية يصبح مظهر طبقة التلبس داكناً و لذلك تم اختيار التركيز الأمثل لهيدروكسيد الصوديوم بين 0.1M و حتى 0.2M الذي يجمع بين السرعة المقبولة و المظهر الجيد.

يوضح الشكل (1) العلاقة ما بين سرعة الطلي و تركيز هيدروكسيد الصوديوم في المحلول الحاوي على السيستين بتركيز 2mg/l و و المؤلف من شوارد الفضة (45 mM) و النشادر (600 mM) و طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم (15 mM).



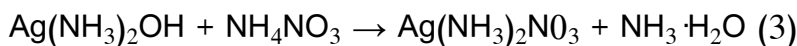
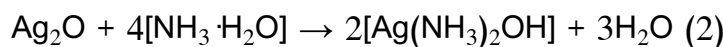
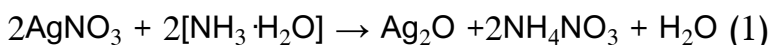
الشكل (1) علاقة سرعة الطلي بتركيز هيدروكسيد الصوديوم

من أجل إيضاح العلاقة بين تركيز النشادر وسرعة التفضيض تمت الدراسة في نفس المحلول المستخدم في الشكل (1) و لكن مع تغيير تركيز النشادر من 0.3M و حتى 8M و عند تركيز لهيدروكسيد الصوديوم يساوي 0.2M.

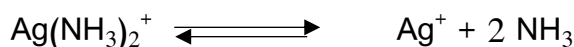


الشكل (2) علاقة سرعة الطلي بتركيز النشادر

من الشكل (2) يتضح أن سرعة التفضيض تتناقص بزيادة تركيز النشادر و لكن العملية لا تتوقف حتى في التراكيز العالية جداً. يمكن تفسير هذا التأثير بتناقص تركيز شوارد الفضة نتيجة لتشكيل المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ [2].



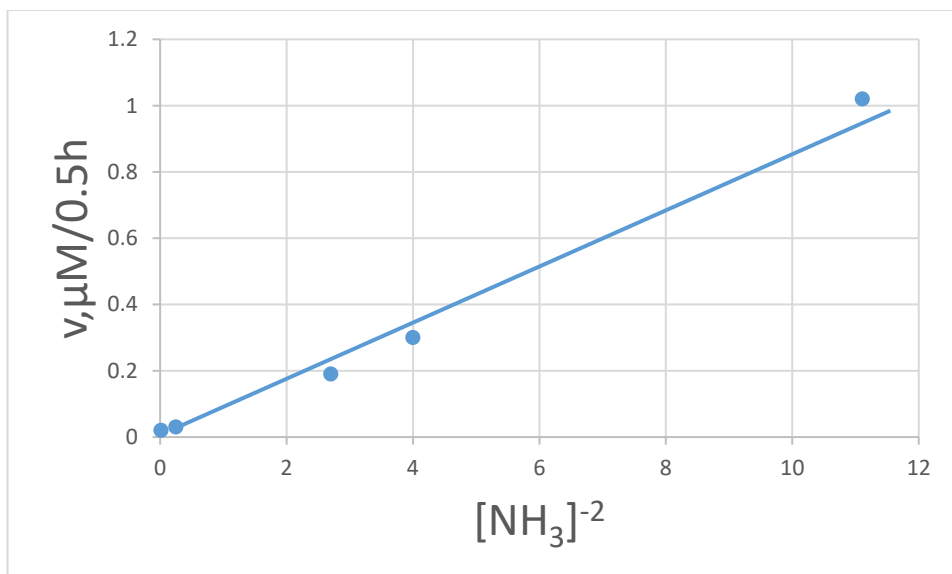
يتفكك المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ ببطء لإعطاء شوارد الفضة و النشادر من جديد:



$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$[Ag^+] = K \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = K' \cdot [NH_3]^{-2}$$

من الشكل (3) يتضح أن سرعة التلييس تتناسب عكساً مع مربع تركيز النشادر و أن رتبة التفاعل تساوي -2 أي يتناسب تركيز شوارد الفضة التوازنية عكساً مع مربع تركيز النشادر.



الشكل (3) العلاقة ما بين سرعة الطلي و $[NH_3]^{-2}$

يتعلق الاستخدام الأمثل لكمية الفضة (Ag^+) المستخدمة في الطلي بدرجة التحميل فعند استخدام المحلول (5) وعند نفس الشروط الواردة في الجدول (5) يترسب حوالي 50% من كمية الفضة أما عند مضاعفة درجة التحميل فيترسب حوالي 75% من كمية شوارد الفضة في حين تتناقص سماكة الطبقة المترسبة من 2.5 ميكرومتر إلى 1.9 ميكرومتر بسبب زيادة مساحة السطح المطلي بالفضة.

يمكن تنشيط الطلي الكيميائي عادة برفع درجة الحرارة و يترافق ذلك مع انخفاض في ثباتية المحلول و ارتفاع في سرعة الترسيب لذلك تمت دراسة العملية عند درجة الحرارة $(50 \pm 2)^\circ C$ و بتركيز لهيدروكسيد الصوديوم يساوي 0.1M و بدرجة تحميل 2 دسم² لكل ليتر.

الجدول (4) التفضيض بوجود السيستين عند الدرجة $50^\circ C$

No	التركيز ، mM/l			Cystine mg/l	T, h	t.v, μm	v, μm/h
	Ag ⁺	NH ₃	Tartrate				
1	20	150	5	2	0.5	1.4	2.8
2	20	300	5	2	0.75	2.1	2.8

3	20	600	5	2	1.5	2.7	1.8
4	20	150	5	2	0.25	1.5	6.0
5	20	300	5	2	0.5	1.5	3.0
6	20	600	5	2	1	2.5	2.5
7	20	1200	5	2	1	2.2	2.2
8	90	400	15	4	0.25	1.8	7.2
9	90	600	15	4	0.5	3.9	7.8
10	90	800	15	4	0.75	3.7	4.8
11	90	400	15	4	0.17	2.6	15
12	90	600	15	4	0.5	3.8	7.6
13	90	800	15	4	0.5	5.0	10
14	90	1600	15	4	0.5	3.8	7.5

يتضح أنه بالرغم من نقصان ثباتية المحلول إلا أن سماكة طبقة التلييس يمكن أن تصل إلى 5 ميكرومتر (المحلول رقم 13) و خلال زمن قصير نسبياً، كما أن مظهر طبقة التلييس أفضل من تلك الناتجة عند درجة حرارة الغرفة.

الاستنتاجات:

- (1) الطلي الكيميائي بالفضة من المحاليل القلوية يعاني من انخفاض في زمن ثبات المحاليل و سماكة طبقة التلييس.
- (2) تؤدي إضافة بعض المركبات الحاوية على الكبريت في المحاليل القلوية النشادرية للتلييس الكيميائي بالفضة إلى زيادة ثباتية هذه المحاليل عشرات المرات كما زادت طبقة الفضة المترسبة حتى 10 مرات.
- (3) الإضافة المثلى في شروط التجربة للسيستين كانت بتركيز من 4-2 mg/l.
- (4) للحصول على سماكات جديدة لطبقة التلييس يجب إضافة السيستين بالمقادير الموصوفة مع رفع درجة الحرارة حتى 50°C.
- (5) رغم المحاولات العديدة لم نستطع الحصول على محاليل قلوية نشادرية للتلييس الكيميائي ثابتة بشكل كامل.

References

1. Bo.Ban, et al 2021, Preparation of Nano–Porous Silver by Electroless Plating, J. Phys.: Conf. Ser. 1838 012030.
2. Chen.Ming, 2020, A Method of Electroless Silver Plating on the Surface of PA6 Fiber, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 774 012045.
3. F. Pearstein, and R. Weightman, 1974, Electroless Deposition of Silver, Plating, 61, N2, 174–157.
4. VASKALIS.A, JACIAUSKIENE.J,2007 Accelerating effect of ammonia on electroless copper deposition in alkaline formaldehyde–containing solution, Journal of Electroanalytical Chemistry. 600 (2007) 6-12
5. Wang. Ke, Hong. Liang,2008, Investigation into the Roles of Sulfur–Containing Amino Acids in Electroless Nickel Plating Bath, Ind. Eng. Chem. Res, 47, 6517–6524.
6. Wang. Xu, Zhang.Cheng, Zhou.Hongqiang, 2016, Effect of additives on electroless silver plating, 6th International Conference on Machinery, Materials, Environment, Biotechnology and Computer (MMEBC).

7. Xu Chanju, Zhou Ruihua, Chen Huiyu, 2014, Silver-coated glass fibers prepared by simple electroless plating technique, Journal of Material in Electronics, 25(10), 4638-4642.
8. Yi. Feng, Hailong Yuan, 2004, Electroless plating of carbon nanotubes with silver, Journal of material science 39(9), 3241-3243.