

第九章 镀银

银是一种白色光亮、可锻及可塑的金属。在化合物中银是一价金属，其标准电位 $\phi^{\circ}Ag^+/Ag$ 为 +0.799V，对常用金属而言，它是阴极性镀层。为此在镀银前必须要进行预镀。

银具有优良的导热性、电导率；易于抛光，有优良的反光性能；焊接性能和结合强度良好。故在电子工业、通信设备、仪器仪表、飞机、光学仪器以及高频元件和波导等方面得到广泛的应用。

银在碱液和某些有机酸中十分稳定；除硝酸外，在其他酸中也比较稳定；对水和大气中的氧不起作用。因而在装饰件、餐具、徽章等工艺品方面得到应用。

银在含有氯化物和硫化物的空气中，表面会很快变色并失去反光能力，而且严重地影响镀层的焊接性能和导电性，因而镀银后一般都要进行镀后处理，并进行镀银后的防变色处理以隔绝银层直接接触有害的介质。对电气性能要求高，又与绝缘材料直接接触的零件，采用镀银层要慎重，因为银原子会沿材料表面滑移和向内部渗透，所以会降低绝缘材料的性能，在潮湿大气中易产生“银须”造成短路，故镀银层不宜用于印刷电路板上电镀。

氰化镀银的最早专利是在 1840 年，时隔 7 年后发表了以二硫化碳为光亮剂的光亮氰化物镀银液，并取得了专利权。我国自 20 世纪 70 年代以来，广大电镀工作者在无氰镀银方面做了大量工作，但至今无重大的突破。所以在生产中基本上采用的仍是百年来沿用的氰化物镀银液，其发展主要是在导电盐、光亮剂、增硬剂、整平剂、增速剂的研究和开发，以及提高电沉积速度等方面。

第一节 氰化物镀银

氰化物镀银液的主要成分是银氰络盐和一定量的游离氰化物，镀液具有剧毒，所以在操作场地必须具有良好的通风设备，对废液要回收和处理。

为获得光亮镀层，在镀液中可适当的添加光亮剂。光亮剂一般含有硫，大致有如下几种：①二硫化碳；②二硫化碳衍生物；③无机含硫化合物(如硫代硫酸盐等)；④有机硫化物(如硫醇类等)；⑤金属化合物(如铋、硒、碲等)。

1. 工艺规范(见表 3—9—1、表 3—9—2 和表 3—9—3)

表 3—9—1 普通镀银工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方			
工艺规范	1	2	3	4
氯化银 (AgCl)		35 ~ 40		
氰化银 (AgCN)	35 ~ 45		50 ~ 100	4 ~ 8
氰化钾(总)(KCN)	65 ~ 80	55 ~ 75		15 ~ 25
氰化钾(游离)	35 ~ 45	30 ~ 38	45 ~ 120	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	15 ~ 30	15 ~ 30	15 ~ 25	10 ~ 12
氢氧化钾(KOH)			4 ~ 10	
温度/℃	15 ~ 35	15 ~ 35	28 ~ 45	20 ~ 25
阴极电流密度/A · dm ⁻²	0.1 ~ 0.5	0.3 ~ 0.6	0.35 ~ 3.5	0.15 ~ 0.25
适用范围	一般镀银	一般镀银	快速,需阴极移动 20次/min可换向	低浓度镀银

表 3—9—2 光亮镀银工艺规范

含量 /g·L ⁻¹	配方					
工艺规范	1	2	3	4	5	6
氰化银钾(KAg(CN) ₂)				20~40 (以Ag计)	38~76 (55)	55
氰化银(AgCN)		40~55			(45)	
氯化银(AgCl)	35~45					
硝酸银(AgNO ₃)			55~65			
氰化钾(总)(KCN)		60~75			90~150 (120)	135
氰化钾(游离)	40~55		70~90	挂 90~150 滚 100~200		
氢氧化钾(KOH)				5~10	5~10	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	15~25	40~50			7.5	10
硫代硫酸钠	0.5~1				LY-978 A15~30mL/L (20)	
二硫化碳		0.001				
光亮剂			需要	需要	LY-978 B10~20mL/L (10)	56 光亮剂 4 mL·L ⁻¹
酒石酸钾钠			30			
温度/°C	18~35	15~25	5~25	挂 20~40 滚 18~30	24~40 (25)	15~25
阴极电流密度/A·dm ⁻²	0.2~0.5	0.3~0.6	0.6~1.5	挂 0.5~4 滚 0.5~2	0.2~4 (1) pH12~12.5	0.6~1.2
阴极移动/次·min ⁻¹	20	20	15~20	需要	需要	功能性
适用范围	半光亮	半光亮	光亮	光亮	光亮	光亮
注：配方3:光亮剂加入量为 TO-1 配缸剂 30mL/L, TO-2 15mL/L, 上海复旦电容器厂、8372 研制； 配方4:光亮剂加入量 A(挂、滚)30mL/L, B(挂、滚)15mL/L, 深圳华美电镀技术有限公司商品； 配方5:天津市中盛表面技术有限公司产品； 配方6:光亮剂加入量、光银粉 A3. 25g/L, 光银水 B3. 25mL/L, 安美特化学有限公司, 安美特(广州)化学有限公司						

光亮镀银层较普通镀银层的结晶细致、孔隙少、反光性能强。耐蚀性、耐磨性和可焊性也要好些，但光亮镀银液整平性差些，往往需要先镀光亮镍或对基体金属进行抛光。光亮剂过量时会使镀液分散能力降低，镀层出现黑点、针孔、有些部位无镀层甚至尖端粗糙。

表 3—9—3 镀硬银工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	工艺规范		
		1	2	3
氯化银(AgCl)			35~45	40~50
硝酸银(AgNO ₃)		35~45		
氰化钾(总)(KCN)		80~90		70~85
氰化钾(游离)			15~25	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)			25~35	10~20
酒石酸钾钠		40~50		20~30
氯化钴(CoCl ₂ · 6H ₂ O)			0.8~1.2	
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)				30~40
酒石酸锑钾		1.5~3.0		
温度/°C		18~22	15~25	15~35
阴极电流密度/A · dm ⁻²		1~2	0.8~1.0	0.8~1.5
阳极电流密度/A · dm ⁻²		<0.5	0.4~0.5	<0.7
阴极移动/次 · min ⁻¹		20		(12~16)r/min
适用范围		挂镀	挂镀	滚镀

硬银大多使用在电子元件的接触件上，能提高使用寿命。

氰化物镀银液的电流效率非常高，阴、阳极电流效率都近似 100%，其沉积速度见表 3—9—4。

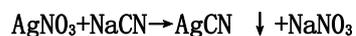
表 3—9—4 电流效率为 100% 时，电镀所需时间

时间/min	厚度/μm	电流密度/A · dm ⁻²					
		0.2	0.3	0.5	0.7	1	1.5
1		7.9	5.3	3.2	2.3	1.6	1.1
2		15.8	10.5	6.3	4.5	3.2	2.1
3		23.7	15.8	9.5	6.8	4.7	3.2
5		39.5	26.4	15.8	11.3	7.9	5.3
7		55.3	36.9	22.2	15.8	11.0	7.4
9		71.1	47.6	28.4	20.4	14.2	9.5
10		79	52.7	31.6	23.0	15.8	11.0
30		237	158	95	68	47	32
50		395	264	158	113	79	53
80		632	422	253	181	126	84
100		790	527	315	230	158	110

2. 镀液的配制

(1) 用氰化银配制。计算好镀槽的容量，加入 1/2 体积的去离子水，将所需氰化钾的总量(包括游离量)溶解于去离子水中，然后将新配制的氰化银(或计算量的市售氰化银)在不断搅拌下缓缓加入，使其全部溶解，如需加其他附加剂或光亮剂再分别加入，最后加去离子水至规定容量。镀液配制后用阴极电流密度为 0.2A/dm²~0.3A/dm²，通电处理 2h~3h，取样分析调整后即可试镀。

氰化银的制备：先将计算量的硝酸银和氰化钠分别溶解于蒸馏水中，在搅拌下将氰化钠溶液缓慢地加入硝酸银溶液中，直至反应完全(用少量氰化钠溶液检验上面澄清液中是否还有银)，其反应方程式如下：



过滤，用去离子水清洗氧化银沉淀数次，即得所需氧化银。配制 19 氰化银，约需 1.279 硝酸银和 0.37g 氰化钠。

(2) 用银氰化钾直接配制。在市场上可直接买到银氰化钾，这样配制镀液就方便多了。其方法是：在镀槽中盛装 1/2 槽体积的去离子水，加入配方中要求的其他辅料，将溶液加热至 70℃，并不断搅拌，使其溶解完全，再加入 1g/L~1.5g/L 活性炭，搅拌 1h 后过滤，加去离子水几乎到规定液面后在不断搅拌下直接向槽中加入银氰化钾，如光亮镀银则再加入所需光亮剂。

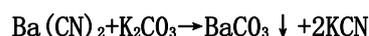
3. 镀液成分及工艺规范的影响

(1) 氰化银、银氰化钾、氯化银、硝酸银。它们在各自的配方中都是主盐。镀液中银含量的高低，对电镀液的导电性、分散能力和沉积速度等都有一定的影响。在一般配方中金属银的含量在 20g/L~45g/L 之间。银含量太高，会使镀层结晶粗糙、色泽发黄，滚镀时还会产生橘皮状镀层；银含量太低，会降低电流密度上限，沉积速度减慢、生产效率下降。

(2) 氰化钾。氰化钾是氰化镀银的主络合剂。氰化钾和银生成银氰化钾络盐外，在镀液中还要维持一定量的游离氰化钾。其主要作用：能稳定电解液、提高阴极极化使镀层细致均匀、促进阳极溶解、提高镀液导电能力，在光亮镀银镀液中高浓度氰化物能发挥光亮剂的最大效能，其配方量一般是在 30g/L~60g/L 之间，快速镀银可达 60g/L~120g/L。游离氰化钾有助于镀液中银的络合、阳极正常溶解、提高镀液的分散能力。但游离氰化钾过高时，阳极可能出现颗粒状金属的溶解，镀液沉积速度减慢；而游离氰化钾过低时，阳极易钝化而且表面会出现灰黑色膜，银镀层呈灰白色，严重时结晶粗糙，结合力不良。

氰化物镀银液通常使用氰化钾而不用氰化钠。其原因是：①钾盐导电能力比钠盐好，可使用较高的电流密度，阴极极化作用稍高，镀层均匀细致，覆盖能力好；②钾盐中含硫量比钠盐少；③钾盐自身碳酸化形成和积累的碳酸钾的溶解度比碳酸钠大；④钾盐不易使阳极钝化。

(3) 碳酸钾。一定量的碳酸钾能提高镀液的导电性、提高阳极和阴极极化，也有助于镀液的分散能力。新配液时按配方加入下限浓度的碳酸钾，以后由于氰化钾的分解其浓度会逐渐增加，一般控制在 80g/L 范围内，高达 110g/L 时还不会有严重影响，但超过 110g/L 时，则阳极钝化，镀层粗糙。此时需要处理，一般采用氰化钡[Ba(CN)₂]使碳酸根生成碳酸钡(BaCO₃)沉淀，1.4g 的氰化钡可沉淀 1g 的碳酸钾(K₂CO₃)，反应式如下：



此法成本较高，但不引入也不生成其他杂质。用硝酸钙或氢氧化钙(或钡)也可沉淀碳酸根，虽成本低，但会生成如硝酸钾、氢氧化钾。冷冻法一般不适用于碳酸钾的结晶析出，这是因为碳酸钾的溶解度高(20℃，112g/L)。

(4) 酒石酸钾钠。能降低阳极极化，防止阳极钝化，提高阳极电流密度并促进阳极的溶解。

(5) 氯化钴、氯化镍、酒石酸锑钾。它们一般都能增加镀银层的硬度，因此一般称为氰化镀银液中的增硬剂。

(6) 光亮剂。在配方中所列的 T0-1、T0-2 为无硫氰化光亮镀银的光亮剂。T0-2 要定期补加，一般生产 1000Ah 后，补加 10mL/L；T0-1 耗量少，当电流密度区镀层光亮度下降或不亮时，说明缺少 T0-1。其补充量可由霍尔槽试验决定，更详细的维护方法，与其他光亮剂一样，都应向供应商索取资料，以便选用和正确维护。

二硫化碳和硫代硫酸钠是两种含硫光亮剂，硫代硫酸钠比二硫化碳的光亮效果好，但易造成阳极钝化，但这两种光亮剂都不能得到镜面光泽的镀层。加入过量时会使分散能力下降，严重时出现黑点、针孔，甚至有些地方无镀层，镀层也极粗糙。

二硫化碳是早期的光亮剂，它的配制方法是将 10 份体积的无水乙醇，2 份体积的二硫

化碳和 5 份体积的乙醚相互混合后，在密封的容器中存放约几天后方可使用。使用时，取 1 份体积的光亮剂，溶解在 4 份体积的镀银液中(如溶解在旧溶液中，需用活性炭处理)，溶解时，必须将溶液加热至 60℃~70℃，并在搅拌下缓慢地加入，溶解后得到的是呈黑灰色浑浊液(如无此现象，需分析原因或在搅拌下试加硝酸银 10g/L~20g/L，然后静置 24h，过滤，将滤液存放在敞口瓶中约 7 天~10 天后即可使用。光亮剂的正常颜色是透明的淡黄色，如果颜色有变化，就不能使用。

(7) 阴极电流密度的影响。镀液中银离子含量和温度的高低会直接影响电流密度。在一定的工艺范围内，提高阴极电流密度，镀层结晶致密，但可能会产生脆性；过高的电流密度会使镀银层粗糙，甚至呈海绵状，在滚镀时会产生橘皮状镀层。阴极电流密度过低时，沉积速度和生产效率都下降，光亮镀银达不到镜面光亮的程度。

(8) 温度的影响。温度控制在工艺范围内，镀层结晶细致均匀。提高温度可相应地提高电流密度的上限，但温度太高时，银层结晶疏松，在光亮镀液中得不到光亮镀层，表面发乌，光亮剂的分解和消耗都加快；而温度过低时，降低了电流密度的上限，使沉积速度下降；当低于 5℃ 时，电流效率明显下降，严重时镀层呈黄色并有花斑及条纹。

(9) 搅拌的影响。搅拌能提高阴极电流密度上限，扩大温度范围，提高沉积速度，降低浓差极化，还能使镀液中各种成分均匀分布。

(10) 镀液的过滤必须定期或连续过滤镀液。特别是镀厚银和快速镀银镀液。如果采用连续过滤更好。

4. 镀液的维护

(1) 定期进行镀液分析，调整含量，特别要保持游离氰化钾的含量。

(2) 过量的碳酸盐必须除去，否则镀层发黄及粗糙。

(3) 用耐碱的细帆布制成阳极袋，防止阳极泥渣掉入镀液中。

(4) 阳极应采用含银量为 99.97% 的银板。若银阳极纯度不高，银板表面会形成黑膜并脱落从而导致镀层粗糙。

(5) 光亮镀银液要定期用双氧水和活性炭处理并过滤，以除去金属杂质和有机杂质。

5. 镀前处理

镀银零件的基体材料一般都是铜和铜合金件(也有钢铁基材镀银的，但必须先镀上一层铜作底镀层)。由于铜的电位比银的电位负，所以当铜零件与镀银液接触时，就会发生置换反应，所得置换层与基体结合力差；在置换反应的同时还会有少量的铜污染镀银液。为了保证镀银层的结合力，镀银前除了按常规进行除油和除氧化层外，还必须对零件表面进行预处理。预处理的工艺一般有如下三种。

(1) 汞齐化。其主要作用是提高铜零件表面的电位，防止置换层的产生，常用汞齐化工艺规范见表 3—9—5。经过汞齐化的零件，表面上覆盖一层均匀的浅蓝色的铜和汞的合金(铜汞齐)，经彻底水洗后，在 1:1 的盐酸溶液中浸数秒钟，再经水洗干净后镀银。在汞齐化过程中，汞原子会沿底金属晶格的外缘进入晶格内部，从而使金属晶格力松溃，产生脆裂，因此特殊产品必须谨慎使用。此外汞剧毒，必须注意回收，不要排入下水道以免污染江河。由于汞齐化工艺有毒，清洗不净会污染镀银液，所以这种工艺方法逐渐被浸银和预镀银工艺所淘汰。

表 3—9—5 常用汞齐化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	工艺规范			
		1	2	3	4
氯化汞(HgCl ₂)		5~8	8~10	3~5	
氧化汞(HgO)					6~8
氯化铵(NH ₄ Cl)			12~15		
无水亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃)				80~100	
乙二胺四乙酸二钠(EDTA)				3~5	
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)	230~250				
氰化钾(KCN)					60~70
硝酸银(AgNO ₃)				3~5	
温度/℃		10~35	10~35	10~35	室温
时间/s		3~5	3~5	3~5	3~5

注: 1. 铁和镍合金零件应预镀铜,再汞齐化;
2. 薄片黄铜件进行汞齐化处理时,可能引起机械性能强烈恶化,甚至出现裂纹而遭破坏

(2)浸银工艺规范如表 3—9—6 所列。

表 3—9—6 浸银工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	工艺规范	
		1	2
硝酸银(AgNO ₃)		15~20	
金属银(以亚硫酸银加入)			0.5~0.6
硫脲[CS(NH ₂) ₂]		200~220(过饱和量)	
无水亚硫酸钠(NaSO ₃)			100~200
pH 值		4	
温度/℃		15~30	15~30
时间/s		60~120	3~10

注: 1. 配制方法:分别用纯水溶解硝酸银和硫脲,将两种溶液加在同一容器时,要不断地搅拌至白色沉淀溶解为止;用 1:1 盐酸调节 pH=4,配好的溶液有过量的硫脲沉于底部,这是正常现象,不要将其滤去;
2. 浸银后必须加强清洗,以防浸银液带入镀银液中污染银液

(3)预镀银工艺规范如表 3—9—7 所列。

表 3—9—7 预镀银工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	工艺规范		
		1	2	3
氰化银(AgCN)		2~3	3~5	0.7~1
氰化钾(总)(KCN)		65~75	60~70	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)			5~10	10~20
碱式碳酸铜[CuCO ₃ · Cu(OH) ₂]	10~15			
亚铁氰化钾[K ₄ Fe(CN) ₆]				100~140

含量 /g · L ⁻¹	配方	工艺规范		
		1	2	3
温度/℃		18 ~ 30	18 ~ 30	25 ~ 48
阴极电流密度/A · dm ⁻²		0.3 ~ 0.5	0.3 ~ 0.5	0.3 ~ 0.6
时间/s		30 ~ 60	60 ~ 120	180 ~ 380
适用范围		钢铁件	有色金属件	钢铁、有色金属件
注: 阳极用不锈钢				

钢铁或镍合金零件、青铜件以及精密度要求很高的铜及其合金零件, 往往是预镀铜或预镀镍后再预镀银; 铜及其合金的零件预镀铜后, 在带电的情况下放入氰化物镀液中镀银。

6. 镀后处理

为了使镀银层有光亮的表面, 提高镀层的抗变色能力和抗蚀性能, 零件镀银后通常要进行镀后处理, 主要是浸亮(光亮镀银不需要)、化学或电化学钝化、镀贵金属(及其合金)和稀有金属或涂覆有机覆盖层等。

(1) 浸亮(见表 3—9—8)。

表 3—9—8 常用的几种浸亮工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	工序	工艺规范		
		成膜	去膜 ^①	浸酸
1	铬酐(CrO ₃)	30 ~ 50		
	氯化钠(NaCl)	1 ~ 2.5		
	三氧化二铬(Cr ₂ O ₃)	3 ~ 5		
	重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)		10 ~ 15	
	硝酸(HNO ₃)(d=1.42)		5mL/L ~ 10mL/L	5% ~ 10% (稀)
	pH 值	1.5 ~ 1.9		
	温度/℃	室温	室温	室温
	时间/s	10 ~ 15	10 ~ 20	3 ~ 5
2	铬酐(CrO ₃)	80 ~ 100		
	氯化钠(NaCl)	12 ~ 15		
	重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)		38 ~ 42	
	硝酸(HNO ₃)(d=1.42)		25 ~ 30	5% ~ 10% (稀)
	温度/℃	室温	室温	
	时间/s	3 ~ 5	15 ~ 20	
① 也可用 28% NH ₄ OH 去膜; 浸亮工艺过程中每两工序之间都要充分清洗				

(2) 化学钝化

① 铬酸盐钝化(见表 3—9—9)。铬酸盐钝化成本低, 操作简单, 维护方便, 但防变色效果较差。

表 3—9—9 铬酸盐化学钝化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方		
工艺规范	1	2	3
重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)	10~15	40	7.35
硝酸(HNO ₃)/mL · L ⁻¹	10~15		13
冰醋酸(HAC)/mL · L ⁻¹		0.2	
铬酐(CrO ₃)			2~5
pH值		4.0~4.2	
温度/℃	10~35		25
时间/s	20~30		3

②有机化合物钝化处理(见表 3—9—10)。在含硫、氮活性基团的直链或杂环化合物钝化液中,银层与有机物作用生成一层非常薄的银络合物保护膜,以隔离 Ag⁺与腐蚀介质的反应,达到防止变色的目的。实践证明,络合物保护膜的抗潮湿、抗硫性能比铬酸盐钝化膜好,但抗大气因素(如光照)的效果比铬酸盐钝化膜差一些。

表 3—9—10 有机物钝化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方				
工艺规范	1	2	3	4	5
B. T. A(苯骈三氮唑)	3		2.5	0.1~0.15	
苯骈四氮唑				0.1~0.15	
S. T. G(磺胺噻唑硫代甘醇酸)		1.5			1
无水乙醇					100mL/L
碘化钾(KI)	2	2	2		
去离子水					400mL/L
1-苯基5-巯基四氮唑	0.5				
pH值	5~6	5~6	5~6		
温度/℃	室温	室温	室温	90~100	90
时间/min	2~5	2~5	2~5	0.5~1	5s

(3)电化学钝化。电化学钝化是将镀银零件经过浸亮(或未经浸亮)后,在阴极上进行电化学钝化,而形成一层钝化膜。它的抗变色性能好,几乎不改变零件的焊接性能和外观色泽。其工艺规范如表 3—9—11 所列。

表 3—9—11 电化学钝化工艺规范

含量 /g·L ⁻¹	配方	工艺规范			
		1	2	3	4
铬酸钾(K ₂ CrO ₄)		8~10			
重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)			45~67	30~40	25~35
碳酸钾(K ₂ CO ₃)		6~8			
硝酸钾(KNO ₃)			10~15		
氢氧化铝[Al(OH) ₃]				0.5~1.0	
pH 值		9~10	7~8	5~6	6~9
温度/℃		10~35	10~35	10~35	
阴极电流密度/A·dm ⁻²		0.5~1.0	2~3.5	0.05~0.1	0.1
时间/min		2~5	1~3	5~6	1

注: 1. 配方3中加入氢氧化铝胶粒,在电流作用下,电泳到银层表面上,对钝化膜孔隙起了填充作用,提高膜层的致密性,增强了抗变色能力;
2. 电化学钝化阳极采用不锈钢

美竖化工原料有限公司专利产品 A24512 银电解保护粉, 具有①不影响银表面的外观颜色及光泽; ②钝化膜抗蚀好, 防变色强, 既防存放时接触空气变色, 又抗触摸污蚀; ③易操作控制, 成本低; ④除适用于银外, 铜、黄铜及青铜也适用。其工艺规范: 份量 130g/L, 温度 15℃~35℃, 阴极电流密度 1.5A/dm²~2.5A/dm², 电压 4V~6V, 时间 45s~75s, 阳极采用不锈钢, 补充量为溶液浓度为 13.1B`e, 每降低 1B`e 需补充银电解保护粉 11g/L。

(4) 涂覆有机保护层。利用有机涂层对腐蚀介质起到有效的屏蔽作用, 从而防止银层变色, 是广泛应用的方法。其工艺规范见表 3—9—12。

表 3—9—12 有机保护层的工艺规范

溶液及 使用方法	溶液组成	使用方法			
		方法	浸渍时间 /min	烘干	
				温度 /℃	时间 /min
TX 防银 变色剂	S 组分 2g/L~4.5g/L P 组分 0.1g/L pH 4.5~5.5(用醋酸调) 温度 15℃~30℃	浸渍法	2~5	100~110	10~15
FAG-2 镀银 防变色剂	以配制 100L 防银变色剂为例: FAG-2 2L 环保溶剂 98L	浸渍法	1~3	50~65	烘干为止
BY-2 电接 触固体薄 膜润滑剂	BY-2 2g~4g 120# 汽油 100mL 温度 60℃~70℃(水浴加温)	浸渍法	1~2	70~75	20

溶液及 使用方法 配方类型	溶液组成	使用 方法			
		方法	浸渍时间 /min	烘 干	
				温度 /℃	时间 /min
DJB-823 电接触固体 薄膜保护剂	DJB-823 2g 120#汽油 60mL 正丁醇 40mL 温度 60℃~70℃	浸渍法	0.5~1	110~120	20

注: 1. TX 中 S 组分溶于 60mL~300mL 无水乙醇中,并于水浴中加温至沸腾,搅拌溶解;P 组分,用蒸馏水溶解,然后稀释至 1L,由浙江黄岩化学材料厂生产;
2. FAg-2 广州市达志化工科技有限公司研制;
3. BY-2、DJB 由北京邮电大学化学研究所研制;
4. TX 抗硫性能优于抗氧化性能;BY-2、DJB-823 抗氧化性能优于抗硫性能

(5) 电镀贵金属。在镀银层上镀金、钯和钯合金、镀铑和镀金镍合金等,因其成本高,所以一般只用于要求有高稳定性、高耐磨性的精密零件。贵金属电镀工艺可参考本手册有关章节。

7. 镀层变色后的处理

(1) 采用 GLS 银层变色去除剂。用 GLS 擦去已变色的镀银层表面,使之呈现银白色光泽。GLS 法的优点是料源方便,易于配制,而且组件不解体就可使产品恢复正常使用。GLS 银层变色去除剂系北广恒通表面精饰有限公司产品。

(2) 除去银层变色锈蚀产物(见表 3—9—13)。

表 3—9—13 除去银层变色锈蚀产物的配方

配 方	适用范围及特点	配 方	适用范围及特点
硫代硫酸钠(饱和)	用于要求不损伤银器的 除锈蚀产物	硫脲 80g 柠檬酸或酒石酸 100g 硅藻土 200g	粉状清洁剂,用海绵或碎 布沾着擦拭
硫脲 90g·L ⁻¹ 硫酸(H ₂ SO ₄)(96%) 20g·L ⁻¹	用于严重变色	硫脲 8% 浓盐酸 5.1% 水溶性香料 0.3% 润滑剂 0.5% 水 86.1%	效果好,不伤银器
硫脲 45g·L ⁻¹ 硫酸(H ₂ SO ₄)(96%) 10g·L ⁻¹	溶液较稀,可避免损伤 银器		

8. 常见故障和纠正方法(见表 3—9—14)

表 3—9—14 氰化物镀银常见故障和纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层结晶粗糙、发黄、阳极易钝化	(1) 银含量高,分析后稀释镀液; (2) 游离氰化钾不足,分析补充; (3) 碳酸盐偏高,沉淀法去除
沉积速度慢、阴极效率低、阳极溶解快	(1) 银含量低,分析补充银盐; (2) 氰化钾含量过高,分析补充银盐
镀层发暗有斑点,阳极表面出现暗灰色膜	(1) 游离氰化钾少,分析补充; (2) 有机杂质污染用活性炭处理; (3) 银阳极不纯,更换阳极,要求纯度大于 99.98%

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层薄而粗糙,并呈灰白色	(1) 游离氰化钾少,分析补充; (2) 阴极电流密度高、降低阴极电流密度; (3) 镀液温度过高,降低温度
镀层表面有黑色条纹	(1) 重金属杂质污染,以小电流电解处理; (2) 制件表面不纯,提高基材纯度或加镀一层铜
镀层起泡、脱落、结合力不良	(1) 前处理或预处理不良,必须加强; (2) 银含量高或氰化钾含量太少,增加氰化钾含量; (3) 阴极电流密度过高、温度低,应予以调整
镀层表面易变色和泛斑点	(1) 银层表面清洗不良,应加强镀后清洗; (2) 银层太薄,应加厚银层; (3) 钝化处理不良,加强钝化处理或加有机膜保护
电流密度和时间不变,而镀层镀不厚或镀层不均匀	(1) 温度太低,升高温度; (2) 银离子浓度低,分析添加银盐; (3) 槽内镀液不均匀上稀下浓,加强阴极移动或连续过滤、搅拌镀液
滚镀时零件粗糙,镀层有橘皮状	(1) 前处理不良,应加强前处理; (2) 有置换镀层,加强预镀; (3) 阴极电流密度太高,应降低电流密度; (4) 游离氰化钾少,分析补充
铜与铜合金零件镀银后有断裂	(1) 零件本身应力大,将零件回火消除应力; (2) 酸洗时间过长或过腐蚀,调整酸洗时间
几何形状复杂的零件深凹处银层有斑点	镀液覆盖能力差,用阴极移动或连续过滤得以改善

9. 不合格银镀层的退除和银的回收

(1) 不合格银镀层的退除:

①化学法。浓硫酸 1g 份,浓硝酸 1 份,温度: 25℃~40℃,时间退尽为止。用此法需经常翻动零件,使镀层均匀退除,严防水带入和对基体的过腐蚀。

另一方法是:氰化钠 15g/L,双氧水 15ml/L~30ml/L,在室温下操作,此法也需经常翻动零件,使镀层均匀退除为止。

②电化学法:

氰化钾 50g/L~100g/L

阴极 不锈钢

阳极电流密度 0.3A/dm²~0.5A/dm²

(2)银的回收。必须在抽风的条件下,往废液中缓慢地加入过量的盐酸,使银离子全部生成氯化银而沉淀出来,静置澄清溶液,把液体倾出,用纯水洗净氯化银沉淀,即可使用。

第二节非氰化物镀银

国内外在取代氰化物镀银的工艺研究方面作了大量工作,但从综合性能来看还不及氰化物镀银。所以至今还不能广泛的推广应用和大批量的投入生产,本节就非氰化物镀银类型、性能,作简要的介绍。

(一) 硫代硫酸盐镀银

硫代硫酸盐镀银主要采用硫代硫酸钠或硫代硫酸铵作络合剂,银盐可选用氯化银、溴化银或硝酸银。硫代硫酸钠或硫代硫酸铵与焦亚硫酸钾或亚硫酸钾,任选两种进行配制,效果相同。这种镀液成分简单、配制方便、覆盖能力好、电流效率高、镀层细致、可焊性好。但

镀液不够稳定，允许使用的阴极电流密度范围较窄，且镀层中含有少量的硫。

1. 工艺规范(见表 3—9—15)

表 3—9—15 硫代硫酸盐镀银工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方		
工艺规范	1	2	3
酸银(AgNO ₃)	45 ~ 50	40 ~ 45	40 ~ 45
硫代硫酸铵[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃]	230 ~ 260		200 ~ 250
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)		200 ~ 250	
焦亚硫酸钾(K ₂ S ₂ O ₅)		40 ~ 45	
醋酸铵(NH ₄ Ac)	20 ~ 30	20 ~ 30	
无水亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃)	80 ~ 100		
硫代氨基脲(CH ₃ N ₃ S)	0.5 ~ 0.8	0.6 ~ 0.8	
SL-80 添加剂/mL · L ⁻¹			8 ~ 12
辅加剂			0.3 ~ 0.5
pH 值	5.0 ~ 6.0	5.0 ~ 6.0	5.0 ~ 6.0
温度/°C	15 ~ 35	室温	室温
阴极电流密度/A · dm ⁻²	0.1 ~ 0.3	0.1 ~ 0.3	0.3 ~ 0.8
阴极与阳极面积比	1: (2 ~ 3)	1:2	1: (2 ~ 3)

注: SL-80 添加剂、辅加剂,由广州电器科学研究院金属防护研究所研制;
配方 1、2、3 均适用于挂镀,配方 3 适于光亮镀银

2. 镀液配制(以配方 3 为例)

(1) 将计算量的硫代硫酸铵溶于 1 / 3 欲配镀液体积的蒸馏水(或去离子水)中。

(2) 将计算量的硝酸银和焦亚硫酸钾分别用 1 / 4 欲配镀液体积的蒸馏水溶解,并在搅拌下将焦亚硫酸钾溶液倒入硝酸银溶液中,使之生成焦亚硫酸银混浊液(有时沉淀带黄色仍可使用)。

(3) 立即将焦亚硫酸银混浊液缓慢地加到硫代硫酸铵溶液中,使 Ag⁺与硫代硫酸铵络合,生成微黄色澄清溶液。

(4) 配制好的镀液静置过夜,过滤后加入所需量的 SL-80 添加剂及辅加剂,并补充蒸馏水至规定的体积。辅加剂加入时,最好先用少量蒸馏水调成浆状,然后加入以利于溶解。

3. 镀液维护

(1) 镀液中主要成分应定期分析及时维护调整。通常保持硝酸银:焦亚硫酸钾:硫代硫酸铵=1:1:5(质量比)较为合适。

(2) 硝酸银应与焦亚硫酸钾一起补加,按 1:1(质量比)加入。不可将硝酸银直接加入硫代硫酸铵溶液中去,以免造成黑色的 Ag₂S 沉淀。

(3) 添加剂 SL-80 是含氮有机化合物和含环氧基团化合物的缩合物,其添加量约为 100ml/kA · h。辅加剂在镀液中很少消耗,无需经常添加,必要添加时,其添加量视阳极溶解情况而定。加入 SL-80 添加剂能显著提高镀液的覆盖能力,扩大电流密度范围,使镀层结晶细致、光亮、呈银白色。

(4) 电镀过程中应注意控制镀液的 pH 值,调整 pH 值要用弱酸,不能用强酸,以保证镀液稳定。

(5) 一定量的 Fe²⁺和 Fe³⁺会使镀液出现黄色(Fe²⁺)或棕色(Fe³⁺)沉淀。但沉淀过滤后,对镀层质量影响不大。当 Cu²⁺>5g/L 时,低电流密度区镀层变暗。当 Pb²⁺达到 0.5g/L 时,镀液

出现沉淀，镀层开始发暗，光亮范围缩小。采用低电流密度通电处理可以除去 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 杂质。

(二) 亚氨基二磺酸铵 (NS) 镀银

NS 镀银镀液成分简单，配制方便，易于维护，镀层结晶细致光亮，覆盖能力接近氰化镀银液。镀层可焊性、耐蚀性、抗硫性、结合力等良好。但镀液中氨易挥发，pH 值变化大，对 Cu^{2+} 敏感。镀液变色、铁杂质的存在使光亮区缩小。工艺规范见表 3—9—16。

(三) 磺基水杨酸镀液

磺基水杨酸镀液的覆盖能力仅次于 NS 镀银液，其他性能与 NS 镀液基本相同。工艺规范见表 3—9—16 所列。

(四) 烟酸镀银液

烟酸镀银液得到的镀层结晶细致、光亮、韧性好，镀液的主要性能接近于氰化镀银液，但镀液对 Cu^{2+} 、 Cl^- 较敏感。工艺规范见表 3—9—16。

表 3—9—16 几种非氰化物镀银液工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	NS 镀液	磺基水杨酸镀液	烟酸镀液
工艺规范				
硝酸银 (AgNO_3)		30 ~ 40	20 ~ 40	42 ~ 50
亚氨基二磺酸铵 [$\text{HS}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$]		80 ~ 120		
硫酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]		100 ~ 140		
柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]		1 ~ 5		
磺基水杨酸 ($\text{HOC}_6\text{H}_3\text{COOH}\text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)			100 ~ 140	
醋酸铵 (NH_4Ac)			46 ~ 68	77
氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)/mL · L ⁻¹			44 ~ 66	32
总氨量			20 ~ 30	
氢氧化钾			8 ~ 13	45 ~ 55
烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)				90 ~ 110
碳酸钾 (K_2CO_3)				70 ~ 82
pH 值		8.2 ~ 9.0	8.5 ~ 9.5	9.0 ~ 9.5 (用 HAc、KOH 调)
温度/°C		室温	室温	室温
阴极电流密度/A · dm ⁻²		0.2 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4