

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.010

## 无氰镀银技术的研究进展

房成玲<sup>1</sup>, 何 为<sup>1,2</sup>, 齐国栋<sup>3</sup>, 李超谋<sup>3</sup>, 王守绪<sup>1</sup>, 周国云<sup>1</sup>, 唐 耀<sup>2</sup>, 苏新虹<sup>2</sup>,  
叶依林<sup>2</sup>, 陈苑明<sup>1,2\*</sup>

(1. 电子科技大学 材料与能源学院, 四川 成都 611731; 2. 珠海方正科技高密电子有限公司&珠海方正科技多层电路板有限公司, 广东 珠海 519099; 3. 珠海杰赛科技有限公司, 广东 珠海 519175)

**摘要:** 基于环保与安全生产的需求, 近年来无氰镀银技术成为电子电镀以及材料改性等领域的重要研究方向。本文综述了无氰镀银工艺中常用体系(主要包括硫代硫酸盐体系、丁二酰亚胺体系、烟酸体系、乙内酰脲体系、磺酸基体系等)的技术特点及存在的问题, 介绍了无氰镀银技术在电力设备表面防护及印制电路板中表面处理等的实际应用情况, 并对无氰镀银技术的研究现状和效果进行了总结和对比。

**关键词:** 无氰镀银; 研究现状; 应用

**中图分类号:** TQ153.1      **文献标识码:** A

## Research progress of cyanide free silver plating technology

Fang Chengling<sup>1</sup>, He Wei<sup>1,2</sup>, Qi Guodong<sup>3</sup>, Li Chaomou<sup>3</sup>, Wang Shouxu<sup>1</sup>, Zhou  
Guoyun<sup>1</sup>, Tang Yao<sup>2</sup>, Su Xinhong<sup>2</sup>, Ye Yilin<sup>2</sup>, Chen Yuanming<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China; 2. Zhuhai Founder Technology Gaomi Electronics Co., Ltd. & Zhuhai Founder Technology Multilayer Circuit Board Co., Ltd., Zhuhai 519099, China; 3. Zhuhai Jiesai Technology Co., Ltd., Zhuhai 519175, China)

**Abstract:** Based on the requirements of environmental protection and safe production, cyanide free silver plating technology is the key research directions of electronics plating and material modification, recently. The technical characteristics and existing problems of common systems in cyanide free silver plating process are summarized, mainly including thiosulfate system, succinimide system, nicotinic acid system, hydantoin system, sulfonic acid system and others. The practical application of cyanide free silver plating technology in surface protection of power equipment and surface treatment of printed circuit board is introduced. The research status and effect of cyanide free silver plating technology are summarized and compared.

**Keywords:** cyanide free silver plating; research status; application

银作为具有优良的导热性、导电性、延展性、耐腐蚀性的金属, 在电子电镀以及材料改性等方面有

广泛应用。银还具有银白色的独特光泽、化学性质稳定, 常作为装饰性的镀层应用于餐具、饰品等方

收稿日期: 2022-09-12

修回日期: 2022-11-03

作者简介: 房成玲(1997—), 女, 硕士研究生, email: 202021030206@std.uestc.edu.cn

\*通信作者: 陈苑明, email: ymchen@uestc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(61974020); 珠海市创新团队项目(ZH0405190005PWC)

面。工业生产中常用的氰化镀银方法起源于十九世纪初,但是氰化物含有剧毒,且对环境造成污染,2003年国家发改委正式将“含氰电镀”列入“淘汰类”<sup>[1]</sup>,对电镀金、银、铜基合金及预镀铜打底工艺暂缓淘汰,无氰镀银工艺取代氰化镀银工艺是未来的发展趋势,国内外学者对无氰镀银工艺及应用开展了许多研究,也取得了一定的进展。

## 1 无氰镀银体系

基于清洁生产技术的大力倡导,与氰化镀银相比,无氰镀银技术的研究是近几十年的研究热点,针对银离子的络合,主要研究了两类化合物:(1)无机络合物,如硫代硫酸盐、亚硫酸盐、焦磷酸盐等;(2)有机配位剂,如丁二酰亚胺、乙内酰脲、磺酸基、乙二胺四乙酸二钠等。

### 1.1 硫代硫酸盐镀银体系

作为一种比较接近氰化镀银的体系,硫代硫酸盐镀银体系的应用一直处在领先地位。但是硫代硫酸盐镀银体系存在镀液稳定性差、易发黑,镀层在空气中中长期放置易泛黄变色,电流密度范围窄等问题。

为了解决硫代硫酸盐镀液稳定性差,王春霞等<sup>[2]</sup>对无氰硫代硫酸盐镀液进行了稳定性测试,通过研究镀液中成分含量的变化以及对变化原因的探究,如表1所示,发现及时补充配位剂、稳定剂能避免生成 $\text{Ag}_2\text{S}$ 黑色沉淀,同时镀液停用时应采用低温避光的保存方式来减缓硫代硫酸盐及焦亚硫酸盐的分解速率,延长镀液的使用寿命,提高镀液的稳定性。

表1 硫代硫酸盐镀银中 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量不足时的变化<sup>[2]</sup>

Tab.1 Variation of thiosulfate and pyrosulfite content in thiosulfate silver plating<sup>[2]</sup>

镀液成分	分解方程式
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$[\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5] + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3] + \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$
	$[\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5] + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$

简志超等<sup>[3]</sup>采用聚乙烯亚胺作为硫代硫酸盐镀银体系中的光亮剂,通过N原子在银电极表面的吸附有效形成了表观阻化作用,从而阻止了镀液中小

分子硫化物进入到银镀层,同时金属配位离子必须穿过吸附层才能到达金属表面进行沉积,在此过程必须克服一定的附加势垒,如图1所示,对此宏观表现为沉积过程中晶粒细化,从而影响银镀层成核过程和择优取向改变银镀层。同时硫化物被阻挡降低了镀层中含硫量,提高了银镀层抗硫化氢、抗变色能力。

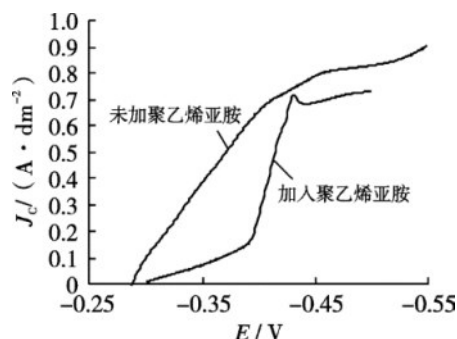


图1 聚乙烯亚胺对镀液阴极极化曲线的影响<sup>[3]</sup>

Fig.1 Effect of polyethyleneimine on cathodic polarization curve of plating bath<sup>[3]</sup>

徐小江等<sup>[4]</sup>提出使用脉冲电镀的方式提高银镀层的致密性,并增加银层厚度阻止Cu在高温环境下往外渗透扩散从而改善了银镀层的防变色性能。宋超等<sup>[5]</sup>则在硫代硫酸盐镀银体系中添加JX-60添加剂,扩大了电流密度范围,所得银镀层在0.1~0.7 mA/cm<sup>2</sup>范围内均未出现发黑、起皮、起粉等问题。

Ren等<sup>[6]</sup>选择了 $\text{AgNO}_3$ 和 $\text{AgBr}$ 两种主盐的硫代硫酸钠镀银体系,在优化了主盐含量和电流密度等电镀工艺参数后,发现 $\text{AgNO}_3$ 含量为40 g/L,电流密度为0.25 A/dm<sup>2</sup>时,所得银镀层光滑光亮、结合力良好,具有平均尺寸为35 nm的晶粒,且与 $\text{AgBr}$ 镀液相比, $\text{AgNO}_3$ 镀液的电流密度范围更宽、相应的银层硬度更高、更致密均匀。

Satpathy等<sup>[7]</sup>采用了硫代硫酸盐作为基础镀液,添加十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)提高镀液稳定性,烟酸作为改善银镀层光泽的增白剂,同时使用脉冲恒流方法所得银镀层较直流恒流方法相比硬度、粗糙度、致密性、附着力、抗氧化性等性能均有所提高。

硫代硫酸盐镀银体系配方简单易配置,镀液的分散能力和深镀能力与有氰镀液体系相当,且镀层的整平致密性均优良,但是由于硫代硫酸盐与焦亚硫酸盐自身易分解导致镀液的稳定性差、使用寿命

短,镀液中含有的硫元素会在电沉积过程中进入镀层中使得其易变色,无法大规模生产使用。

### 1.2 丁二酰亚胺镀银体系

有研究表明丁二酰亚胺与  $\text{Ag}^+$  有多种配位形态,但尚未明确证实哪几种形态更为常见。而朱雅平<sup>[8]</sup>通过循环伏安法测试,结合量子化学计算等方法研究了  $\text{Ag}^+$  在不同 pH 条件下与不同浓度的丁二酰亚胺所形成的配合物形态及其稳定性均有所不同。结果显示在 pH=10 的情况下,丁二酰亚胺能够与  $\text{Ag}^+$  形成稳定的配合物  $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^{2-}$  以及  $[\text{Ag}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_4]^{2-}$ , 所获得银镀层表明均匀、平整、细致,表面形貌良好。

毕晨等<sup>[9]</sup>使用正交优化法得出苯骞三氮唑、丙烷磺酸吡啶鎓盐(Pyridinium-1-propane-3-sulfonate, PPS)、OP 乳化剂和平平加 4 种物质的最优组合,所得银镀层沿(111)、(200)晶面的取向更为明显,最佳光泽度可达 271.00Gs,同时镀液的电流效率、分散能力和覆盖能力可达 99.3%、75.4% 和 100%,在室温环境中静置 20 d 后无明显变化,所得银镀层性能仍然正常。表 2 为 4 种添加剂及其最优组合对银层光泽度的影响结果。

表 2 4 种单一添加剂及其最优组合对银层光泽度的影响<sup>[9]</sup>

Tab.2 Effect of four single additives and their optimal combination on the gloss of silver layer<sup>[9]</sup>

添加剂	最优含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	银镀层光泽度/Gs
苯骞三氮唑	20	254
PPS	6	256
OP 乳化剂	50	257
平平加	18	255
最优组合	—	271

甘鸿禹等<sup>[10]</sup>针对低浓度银的丁二酰亚胺镀银体系,比较了焦磷酸钾、含羧基化合物 A 及其铵盐化合物 B 共 3 种辅助配位剂对镀层性能的影响,具体效果如表 3 所示,发现选用化合物 B 不仅能获得平整致密、光泽度优良的银镀层,与常规无氰化学镀银体系相比,镀液中银盐和配位剂含量大幅降低,有效降低了生产成本。

索帅等<sup>[11]</sup>则对丁二酰亚胺体系和亚氨基二磺酸铵体系所得银镀层进行了比较,实验结果表明两种体系所得银镀层的外观平整光亮度、厚度及硬度均满足 Q/GDW 11718.1—2017 标准中的要求,但丁二

表 3 焦磷酸钾、含羧基化合物 A 及其铵盐化合物 B 对镀层光泽度的影响<sup>[10]</sup>

Tab.3 Effect of potassium pyrophosphate, carboxyl group containing compound A and ammonium salt compound B on gloss of coating

辅助配位剂	电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )		
	0.4	0.6	0.8
化合物 A	513	424	480
化合物 B	579	563	577
焦磷酸钾	472	551	514

酰亚胺体系制备出的银镀层性能要优于亚氨基二磺酸铵体系,其颗粒排列更加致密、微观表面更加平整、厚度及硬度均更高。

Nawafune 等<sup>[12]</sup>则针对选用咪唑作为还原剂的无氰丁二酰亚胺镀银体系研究了添加乙醛酸作为第二还原剂对银镀层性能的影响。实验结果表明,乙醛酸能够抑制铜金属溶解进而银取代沉积的速率,使得沉积的银颗粒尺寸减小,银镀层致密均匀且镀液稳定性良好,未出现镀液浑浊以及银异常沉积的现象。

可以看出,丁二酰亚胺镀银体系中采用丁二酰亚胺作为配位剂的优点是其能与银离子形成稳定性较高的络合物、镀液不会挥发有刺激性气味的氨气,但是为获得较稳定络合物,对镀银液的管控要求较高,所得镀层的表现性较差且易变色,无法用于装饰性电镀中,针对该体系的优化主要是添加合适的光亮剂提升镀层的光亮性和稳定性。

### 1.3 乙内酰脲镀银体系

卢俊峰等<sup>[13]</sup>首先提出了以 5,5-二甲基乙内酰脲(5,5-Dimethylhydantoin, DMH)作为配位剂的无氰镀银体系。该镀液的整平能力与覆盖能力良好、分散能力与氰化物镀银相当,如图 2 所示。在此基础上,通过循环伏安法探究了 1,4-丁炔二醇在该体系中的作用<sup>[14]</sup>。结果发现银镀层表面光亮性、整平性和致密性均有所提高。这是因为在沉积过程中,1,4-丁炔二醇能够在阴极表面吸附,阻碍了银配位离子向双电层界面的扩散,进而影响了银的结晶过程。

针对体系中存在镀层金属光泽度较差、镀液中碳酸钾含量过高导致阳极易钝化等问题,杨培霞等<sup>[15]</sup>在 DMH 镀银体系比较了多种辅助添加剂对镀液及镀层的性能影响后发现选用焦磷酸钾作为辅助



配位剂能够提高银层外观质量并抑制阳极钝化。该工艺条件下镀液稳定性好,镀层质量优良,具有推广应用的价值。

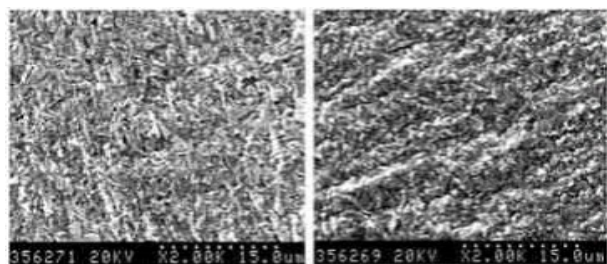


图2 镀层SEM图像(a)DMH;(b)氰化物<sup>[13]</sup>

Fig.2 SEM image of coating (a) DMH; (b) cyanide<sup>[13]</sup>

肖文涛等<sup>[16]</sup>在研究过程中发现适量添加维生素B1及2,2-联吡啶均能在DMH镀银体系中均能起到光亮作用,其中2,2-联吡啶是一种性能优良的光亮剂,对银的放电有阻化作用,能够细化镀层的晶粒,使得镀层耐磨性、抗变色能力提高,结晶取向由(200)晶面转变为(111)晶面。

赵健伟等<sup>[17]</sup>利用计时电流法和循环伏安法研究了基于DMH镀银体系中含有不同添加剂的镀液中银的电沉积行为及成核原理并获得了最佳工艺条件,其中镀液的电流密度大于95%,分散能力达到80%,深镀能力则达到了100%,镀件镀层的白度达到了2.0%~14.4%,光亮度达到了87.3~142 Gs,进一步证实了DMH镀银体系具有实际应用的价值。

张骥等<sup>[18]</sup>在研究电流密度对DMH镀银体系的影响时发现镀层的光泽度及晶粒致密度随着电流密度的升高而提高,但电流密度并不会对所得镀层与基体的结合力、镀层的耐腐蚀性造成影响,如图3所示。因而可通过适当提高电流密度来改善银镀层的外观质量。

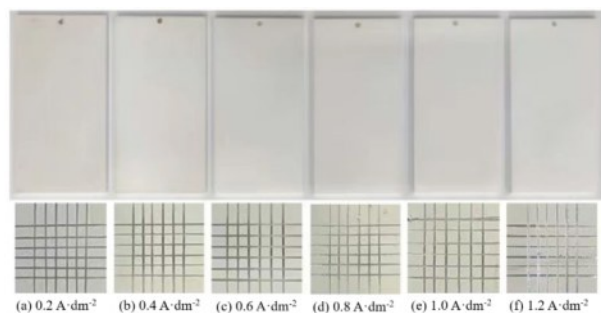


图3 不同电流密度下的银镀层经过划痕实验后的效果<sup>[18]</sup>

Fig.3 Effect of scratch test on silver coating under different current densities<sup>[18]</sup>

Liu等<sup>[19]</sup>则对以DMH为主络合剂的镀液体系进行了量子化学计算分析,模拟了络合剂与铜离子、银离子的络合吸附作用过程,最终基于的量子化学计算和分子动力学模拟结果选择了烟酸作为辅助配位剂。在该配方下,银的电沉积过程中没有置换层的产生,镀液不需要进行冲击电镀,且电流效率达到100%,所得银镀层光亮致密,硬度和焊接性能与氰化物镀层相当。

虽然乙内酰脲类化合物作为新型配位剂已经崭露头角,在无氰镀银中占有一席之地,但是目前乙内酰脲类化合物与银离子的配位机理尚不明确,其次研究主要集中在5,5-二甲基乙内酰脲电镀体系,其他乙内酰脲类配位剂的研究相对较少,最后对该体系所得镀层的具体应用性能的研究较少。

#### 1.4 磺酸基镀银体系

磺酸基镀银体系中亚氨基二磺酸铵(Diammonium imidodisulfate, NS)镀银体系是上个世纪七十年代国内首次提出的一种无氰镀银体系<sup>[20-22]</sup>,该体系具有抗变色能力、焊接性能与氰化物镀银相接近的优点。白祯遐等人<sup>[23]</sup>所在西北机器表面处理分厂自1975年以来就一直使用NS镀银体系,且并未出现重大事故。

张骥等<sup>[24]</sup>选用与NS有相似结构的亚氨基二琥珀酸四钠(Tetrasodium iminodisuccinate, IDS)作为主配位剂,与NS镀银体系进行对比,结果显示IDS镀银体系具有致密均匀度更高、外观光亮度更高的镀层,如图4所示,且镀层的脆性未有增大且IDS来源广泛、成本适中,具有推广应用的潜在价值。

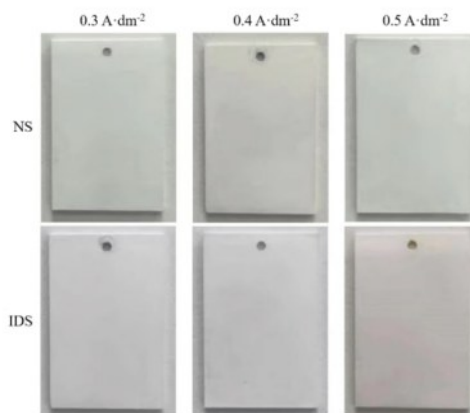


图4 NS体系与IDS体系在不同电流密度下所得银镀层的对比<sup>[24]</sup>

Fig.4 Comparison of silver coatings obtained by NS system and IDS system at different current densities<sup>[24]</sup>

Lai 等<sup>[25]</sup>介绍了一种新型的银离子配位剂 3-巯基-1-丙磺酸(3-Mercaptopropanesulphonate, MPS)代替氰化物,循环伏安法测试证明 MPS 对银离子的配位能力远优于碱性溶液中的氨。该镀液体系对环境友好、镀液稳定性良好、所得银镀层致密均匀,在化学镀中有广阔的应用前景。

但磺酸基镀银体系中氨气挥发严重,对操作环境的通风要求高,且镀液中含有的硫化物会在沉积过程中随之进入镀层导致镀层含硫量高,易变色,抗铜离子、铁离子和硫化氢能力差,对产品电气性能产生一定的影响。

### 1.5 其他体系

脉冲电镀能够使镀层结晶细致、表面平整致密,是常用的一种电镀工艺。田洪丽等<sup>[26]</sup>以硝酸银为主盐、磺基水杨酸为配位剂,研究了脉冲电镀对磺基水杨酸镀银体系的性能影响,发现在平均电流密度为  $0.3 \text{ A/dm}^2$ 、脉冲宽度为  $1 \text{ ms}$ 、 $\text{pH}=8.8\sim 9.3$ 、温度为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下所得银镀层均匀光亮,抗变色能力及耐腐蚀能力最佳。

乙二胺四乙酸二钠(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)作为一种有机溶剂,具有极强的配位能力,是常用的金属离子配位剂。索帅等<sup>[27]</sup>选用 EDTA-2Na 作为主配位剂,在对比了氨水、明胶与焦磷酸钾复合以及氨水、明胶与焦磷酸钾三者复合作为辅助络合剂的镀银效果后,选择了明胶与焦磷酸钾作为复合辅助配位剂。对工艺条件进行优化后所得银镀层光亮、细致、平整,刷镀  $5 \text{ min}$  后镀层可达  $20 \mu\text{m}$ ,具有一定的实际应用价值。

Oliveira 等<sup>[28]</sup>通过伏安法研究了在含有乙二胺四乙酸(EDTA)的碱性镀液中银在铂上的电沉积过程,表明 EDTA 作为银离子的配位剂能够改变沉积电流密度,当镀液中 EDTA 浓度达到  $0.20 \text{ mol/L}$  时能够改变银的沉积电位,银镀层致密均匀,光亮无裂痕。X 射线衍射分析表明在不同 EDTA 浓度下,所得银镀层的结晶取向主要是(111),与氰化镀银中所得镀层一致。

国家电网湖北省电力有限公司孝感供电公司的黄超凡等<sup>[29]</sup>在研究应用以焦磷酸钾为络合剂的无氰电刷镀银液中发现该镀液稳定性、电导率良好,镀层的附着力、微观形貌、电化学性能均达到实际应用的要求,且经过该镀液修复后的设备仪器部件能够正常使用。

### 1.6 双络合剂无氰镀银体系

上述常用的无氰镀银体系的研究主要采用单一配位络合剂,而在实际应用中因为单一配位剂形成的络合物稳定性较差,所以银离子可能在镀液中游离或者与镀液中的杂质金属发生置换反应,导致镀层的外观质量、微观形貌、电气性能受到影响。

因此新东北电气集团的韩力等<sup>[30]</sup>为提高无氰镀银溶液的稳定性,自主研发并实际应用了 AD-101 双配位体系络合剂。在研究应用过程中发现,该双络合剂无氰镀银体系中镀液稳定性良好、维护方便、沉积速率稍低于氰化镀银,镀层结合力与氰化物相当、显微硬度和电气性能均达到产品要求,是公司目前正在采用的替代氰化镀银的理想方案。

### 1.7 无氰镀银体系总结

常见的无氰镀银体系的优缺点总结如下:

(1) 硫代硫酸盐体系:配方简单、方便配置且操作方便,镀液的分散能力和深镀能力与氰化镀银液相当、电流效率高,镀层的整平致密性优良;但硫代硫酸盐和焦亚硫酸盐易分解导致镀液稳定性差、使用寿命短,镀液中的硫元素会随着银离子的沉积进入镀层、影响镀层的抗变色能力和电气性能,无法大规模的生产使用;

(2) 丁二酰亚胺体系:镀液中银离子能够形成相对稳定的配合物、无刺激性气体挥发、镀液稳定性良好;但是镀层易出现发黄发灰现象,光亮度达不到产品要求,无法应用于装饰性镀银;

(3) 乙内酰脲体系:镀液的电流密度大、深镀能力和分散能力与氰化镀银液相当,镀层的光亮性、致密性可通过添加适当的辅助剂来改善;但该体系的络合机理尚不明确,研究集中在 5,5-二甲基乙内酰脲单一物质,对于其他乙内酰脲的配位能力与效果的研究较少,具体性能研究也相对较匮乏;

(4) 磺酸基体系:有实际应用的案例且尚未发生过重大事故,镀层的焊接性能和整平致密性与氰化镀层相当;但镀液会挥发有刺激性气味的氨造成氨污染,且镀液中的硫化物会进入镀层导致镀层抗铁离子、铜离子和抗变色能力较差,对产品的电气性能造成影响。

## 2 无氰镀银的应用研究及效果

### 2.1 隔离开关镀银应用研究

银作为延展性极好的金属沉积在镀件表面后能

够起到有效的减少摩擦、抗磨的作用,常被用作润滑层。裴锋等<sup>[31]</sup>采用无氰电镀的方法,在电网隔离开关表面制备了一层银-石墨烯镀层,与纯银层相比,

银-石墨烯层能够在不影响接触电阻的基础上提高了镀层的耐磨性,如图5所示,且耐腐蚀性能也有所提升。

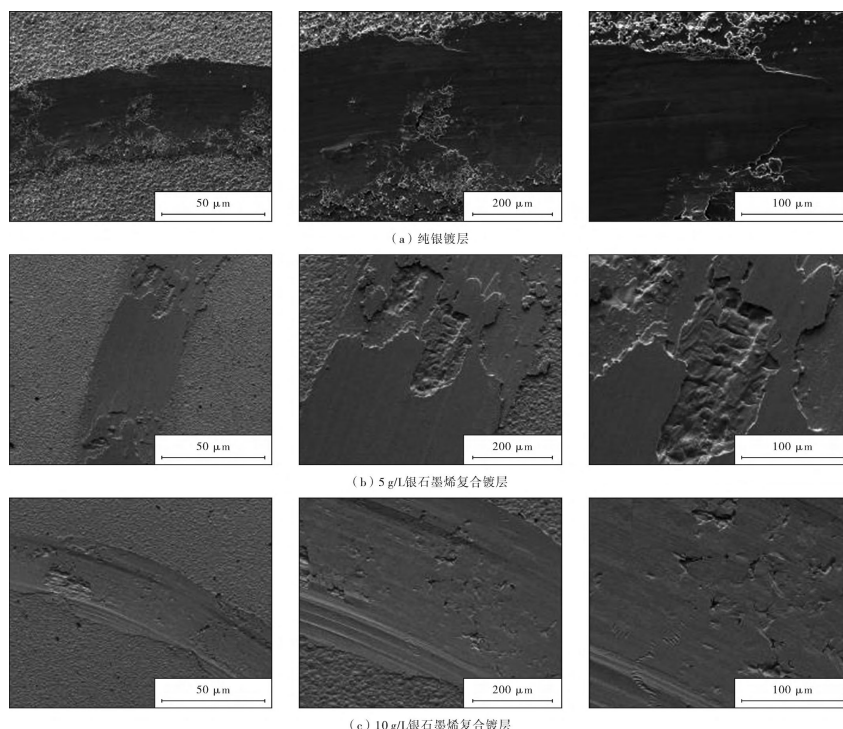


图5 镀层的磨损形貌<sup>[31]</sup>

Fig.5 Wear morphology of the coating<sup>[31]</sup>

郑克勤等<sup>[32]</sup>采用了丁二酰亚胺无氰镀银体系,在镀液中加入石墨烯纳米片并搅拌均匀后在隔离开关的表面进行银-石墨烯复合镀层沉积,在优化该工艺后获得的复合镀层结合力良好、镀层硬度有所提升、平均摩擦系数降低,具有较好的耐磨性、耐腐蚀性和较低的接触电阻,是用作隔离开关触头的有效材料。银-石墨烯复合镀层的电沉积机制如图6所示。

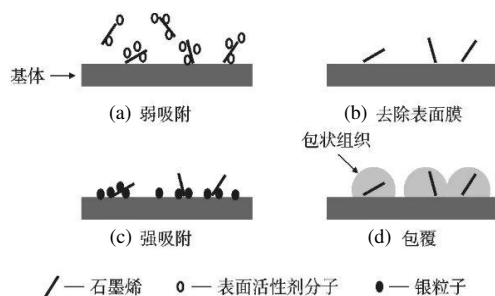


图6 银-石墨烯复合镀层沉积过程<sup>[32]</sup>

Fig.6 Deposition process of silver graphene composite coating<sup>[32]</sup>

陈俊寰等<sup>[33]</sup>在铜基的电触头上电镀了一层纯银层,并研究了银镀层-润滑脂符合体系的摩擦、磨损、导电性能。研究表明,纯银层能够有效降低接触电阻、提高电流传输的稳定性,且银镀层-润滑脂能够有效提高电触头材料的减摩抗磨性。

## 2.2 表面处理应用研究

为防止印制电路板最外层的铜层因裸露在空气受潮氧化,进而影响电子产品的电气性能和外观质量,会在印制电路板的最外层的铜面进行防护处理,其中采用铜面镀银的表面处理技术是常用的表面处理方法之一。

胡立新等<sup>[34]</sup>选用甲基磺酸镀银体系,通过控制变量法探究各组分浓度对铜面镀银层的影响。在优化配方后所得银镀层均匀光亮、与基体结合力较好,能够达到实际应用的要求。

李孝琼等<sup>[35]</sup>也通过优化实验配方选出配方以下配方  $\text{AgNO}_3$  1.5 g/L,  $\text{HNO}_3$  30 mL/L, 防变色剂 5 g/L, DNS1 g/L, 适量的表面活性剂和络合剂。在经过一年多的反复实验后,证实了该配方适用于规模化



生产。

### 3 无氰镀银存在的问题

虽然无氰镀银技术最早由国外开始研究,但是在无氰镀银工艺实用性开发中取得较大进展的还是我国的电镀工艺研究者,特别是上世纪七十年代起,我国不少电子工业企业开始与高等院校、研究所合作研究开发了不少无氰镀银工艺,其中不少工艺在一定范围内是可以代替氰化镀银技术,但在实际生产中工厂仍然选择氰化镀银工艺。

无氰化学镀银工艺存在问题主要有以下三个方面:

#### (1)性能无法满足工业要求

目前常用的无氰镀银体系所得银镀层的整体性能无法达到工业要求,与装饰型银镀层相比,工业应用型银镀层对性能的要求更高。例如:无氰镀银层的结晶细腻平整度、外观光亮度、抗变色能力不如氰化镀银层<sup>[36]</sup>,镀层中含有有机物导致硬度过高、电导率下降、焊接性能下降、镀层与基底结合力差进而易脱落等问题。这些问题的存在严重限制了无氰镀银在电子行业中的应用。

#### (2)镀液稳定性问题

大多数无氰镀银体系存在的问题就是镀液稳定性差。镀液成分不稳定、易挥发、易变色,尤其是主配位剂容易分解,镀液性能易受到溶液中金属离子和有机物等杂质的影响等问题,使得镀液的使用寿命变短,在实际应用中不仅增加了应用成本,还对电镀过程中的操作、维护和管理带来了许多不便之处。

#### (3)工艺复杂

无氰镀银往往存在着镀液分散能力差、对溶液中杂质金属敏感、阳极易钝化、阴极电流密度低且变化范围小等问题<sup>[37]</sup>,使得无氰镀银在实际应用中工艺复杂、不易操作而受到限制。

### 4 结论

综合而言,不难看出对无氰镀银工艺的改进思路是寻找更好的配位剂、光亮剂和辅助剂,也有研究者发现,在无氰镀银工艺中应用脉冲电镀能够有效提高镀层性能,改善镀液稳定性,简化无氰镀银工艺,提供了改变物理条件进而改善无氰镀银工艺的思路<sup>[38-43]</sup>。即便目前无氰镀银技术尚不如氰化镀银技术成熟、完善,但是相信随着无氰镀银技术不断完

善,并将能够在未来取代氰化镀银工艺,实现大规模的工业生产应用。

### 参考文献

- [1] 何建平. 无氰电镀工艺的研究现状及解决问题的途径[J]. 电镀与涂饰, 2005(7): 42-45.
- [2] 王春霞, 赵晴, 杜楠. 无氰硫代硫酸盐镀银液稳定性检测分析[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 67-69.
- [3] 简志超, 赵晴, 王春霞. 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.
- [4] 徐小江, 赵晴, 王春霞. 无氰镀银层高温防变色性能初步探究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 46-51.
- [5] 宋超, 刘丽颖, 肖薇. 电流密度对无氰镀银层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(5): 21-26.
- [6] Ren F Z, Yin L T, Wang S S. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3822-3828.
- [7] Satpathy B, Jena S, Das S. A comparative study of electrodeposition routes for obtaining silver coatings from a novel and environment-friendly thiosulphate-based cyanide-free electroplating bath[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 424: 12-15.
- [8] 朱雅平, 王为. 丁二酰亚胺体系银的电沉积过程[J]. 中国表面工程. 2014, 27(5): 39-44.
- [9] 毕晨, 刘定富, 曾庆雨. 丁二酰亚胺体系无氰镀银添加剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(3): 131-135.
- [10] 甘鸿禹, 刘光明, 黄超华. 辅助配位剂对丁二酰亚胺无氰镀银层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(21): 1457-1460.
- [11] 索帅, 李文, 杜宝帅. 无氰电刷镀银镀层性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44: 7-11.
- [12] Nawafune H, Shiroguchi K, Mizumoto S. Direct electroless silver plating on copper metal from succinimide complex bath using imidazole as the reducing agent[J]. Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 2001, 52(10): 702-707.
- [13] 卢俊峰, 安茂忠, 吴青龙. 5,5-二甲基乙内酰脲无氰脉冲镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007(6): 13-15.
- [14] Lu J F, An M Z, Zheng H Y. Effect of 2-butyne-1, 4-diol on silver electrodeposition from 5, 5-dimethyl hydantoin solutions[J]. Rare Metals, 2006(S2): 255-259.
- [15] 杨培霞, 吴青龙, 安茂忠. 焦磷酸钾对 DMH 无氰镀银的影响[J]. 电镀与环保, 2008(5): 22-24.
- [16] 肖文涛, 王为. 2,2-联吡啶光亮剂对 5,5-二甲基乙内酰脲无氰镀银性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(4):

- 98-100.
- [17] 赵健伟, 朱海峰, 于晓辉. 蚀刻引线框架用的弱碱性无氰镀银工艺的研究[J]. 电化学, 2022, 28(6): 123-133.
- [18] 张骐, 张安琴, 骆晨. 电流密度对5,5-二甲基乙内酰胺体系电镀银的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 183-186.
- [19] Liu A M, Ren X F. Complexing agent study via computational chemistry for environmentally friendly silver electrodeposition and the application of a silver deposit[J]. RSC Advances, 2014, 4(77):40930-40940.
- [20] 四机部成都无氰镀银攻关组. 亚氨基二磺酸铵镀银[J]. 航空工艺技术, 1976(10): 17-19.
- [21] 重庆地区电镀技术交流组. NS络合剂无氰镀银简介[J]. 材料保护, 1976(4): 1-6.
- [22] 西南师范学院化学系. 亚氨基二磺酸铵(NS)镀银[J]. 环境科学, 1977(4): 13-15.
- [23] 白桢遐, 黄锁让. 无氰光亮镀银[J]. 电镀与环保, 2001(1): 21-23.
- [24] 张骐, 董春蕾, 詹中伟. 亚氨基二琥珀酸四钠无氰电镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40: 1758-1761.
- [25] Lai Z, Wang C, Chen Q. Cyanide-free silver immersion deposition involving 3-mercapto-1-propanesulfonic acid for copper finishing[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 244(C): 122671-122671.
- [26] 田洪丽. 磺基水杨酸脉冲电镀银[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2009.
- [27] 索帅, 李新梅, 杜宝帅. 乙二胺四乙酸二钠体系电刷镀银[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39: 897-900.
- [28] Oliveira G M D, Barbosa L L, Broggi R L. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films[J]. Jorunal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 578(1): 151-158.
- [29] 黄超凡, 郑科旺, 王伟. 环保无氰电刷镀银工艺及其实践应用[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(8): 584-588.
- [30] 韩力, 李明键, 杨晓冬. 无氰镀银新工艺在新东北电气集团的应用[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(8): 26-29.
- [31] 裴锋, 周宇, 田旭. 户外隔离开关用银-石墨烯镀层的制备及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55: 87-92.
- [32] 郑克勤, 吕旺燕, 刘仲武. 银-石墨烯复合镀层的制备及镀层性能[J]. 材料保护, 2019, 52: 84-89.
- [33] 陈俊寰, 夏延秋, 曹正锋. 铜基银镀层的导电性及摩擦磨损性能[J]. 材料保护, 2016, 49: 1-4.
- [34] 胡立新, 占稳, 寇志敏, 等. PCB上化学镀银的研究[J]. 表面技术, 2008(5): 45-48.
- [35] 李孝琼, 周海平, 张正. CS-38新型印制电路板铜基上化学镀银工艺[J]. 印制电路信息, 2008(5): 34-35.
- [36] 关颖中. 镀银层抗变色能力试验[J]. 电镀与精饰, 1999(1): 26-28.
- [37] 赵健伟. 温度和电流密度对无氰镀银层微观形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36: 12-15.
- [38] 张庆, 成旦红, 郭国才. 丁二酰亚胺脉冲无氰镀银工艺研究[J]. 材料保护, 2008(2): 26-28.
- [39] 徐晶. 烟酸双脉冲无氰电镀银的制备与工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2010.
- [40] 徐晶, 郭永, 胡双启. 烟酸脉冲镀银及镀层性能的实验室研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29: 26-28.
- [41] 寿奉粮, 赵芳霞, 杨博. 电镀废液回收铜粉的化学镀银工艺及其电磁屏蔽性能[J]. 电子元件与材料, 2012, 31: 71-74.
- [42] 朱志平. 脉冲无氰镀银工艺技术探讨[J]. 电镀与环保, 1988(6): 16-17.
- [43] 李宝增, 张柳丽, 林生军. 脉冲电镀银层组织与性能[J]. 电镀与精饰, 2014, 36: 8-10.