

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.03.001

换向脉冲镀金对铍青铜镀厚金层 产品存储能力的影响

唐作琴, 胡素荣, 杜东兴

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所 四川 绵阳 621999)

摘要: 为提高电镀厚金层的存储性能,采用优化镀层预处理工艺方法,利用换向脉冲电镀技术在铍青铜试件上制备镀厚金层,并研究不同预处理工艺对长时间存储条件下镀层结合力的影响规律;利用X-射线能谱仪研究了优化预处理工艺对存储1~5年后镀厚金层的成分变化规律的影响;利用扫描电子显微镜与能谱仪研究了存储1~5年后镀层与铜基体之间的扩散行为。研究表明,换向脉冲电镀厚金层储存5年后,镀铜作为镀金的预镀层,镀层结合力最为优异;换向脉冲电镀厚金层的金原子数分数高于99.9%,镀厚金层具有优异的存储性能,但是镀厚金层界面处存在1.0~1.5 μm的相互扩散现象。

关键词: 预处理; 换向脉冲; 铍青铜; 镀金; 结合力; 存储性

中图分类号: TG178 文献标识码: A

Effects of Reversing Pulse Gold Plating on the Storage Performance of Thick Gold Coating on Beryllium Bronze Parts

TANG Zuoqin, HU Surong, DU Dongxing

(Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to improve the storage performance of thick gold coating, optimized pretreatment process and reversing pulse gold plating technology were used to prepare the coating. The effects of different pretreatment processes on bonding force of the coating under long time storage condition were studied; the effects of optimized pretreatment process on the change regulation of composition of coating stored for 1 to 5 years were studied using energy dispersive analysis by x-ray (EDAX), and diffusion behavior between the copper substrate and coating stored for 1 to 5 year was studied by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Results showed that reversing pulse thick gold coating, which used copper coating as pre-coating, showed the most excellent bonding force after storing for 1 to 5 years the atomic fraction of the reversing pulse gold plated coating was higher than 99.9%, the thick gold coating had excellent storage performance, but 1.0~1.5 μm mutual diffusion could be observed at the interface between the thick gold coating and the copper substrate.

Keyword: pretreatment; reversing pulse; beryllium bronze; gold plating; bonding force; storage performance

收稿日期: 2016-08-15

修回日期: 2016-09-26

引言

近年来,随着电子工业的发展对镀金工艺提出了更高质量的要求,换向脉冲电镀技术得到发展,它比通常的直流电镀技术与单向脉冲电镀技术可得到更加优异的镀层性能,并可大幅度节省贵金属和有色金属材料^[1]。

镀青铜经热处理后具有很高的硬度、强度、弹性、耐热性、耐磨及抗疲劳性能,同时还具有优良的导热性、导电以及无铁磁性能,被广泛应用于电子、航空及航天等领域^[2]。由于黄金价格昂贵,很少直接用黄金加工产品。在实际应用中,一般采用铜及铜合金作为基体,然后进行电镀金。这既满足了使用要求,又大大降低了实际成本^[3]。电镀层的结合力对镀层质量的影响至关重要。影响镀青铜电镀镀层结合力的因素较多,如镀青铜真空时效处理前表面的清洗质量、镀前除油是否彻底、氧化膜去除的彻底与否都直接关系到镀层结合力的好坏。

因此,做好镀前处理是提高镀青铜材料表面镀厚金层结合力的重要保障。因此,本文先采用不同预镀工艺在镀青铜上得到不同的打底层,再进行换向脉冲电镀金,以研究预镀工艺对镀层金成分变化和存储性能的影响。

1 实验

1.1 镀金工艺流程

基体材料为直径 10 mm、厚度 2 mm 的镀青铜圆片。试样在电镀前均进行丙酮、酒精清洗以及电解除油。分别采用电镀铜、闪镀镍和电镀铜→闪镀镍 3 种预镀工艺,再换向脉冲电镀金,得到的试样分别记为 Cu/Au、Ni/Au 和 Cu/Ni/Au,镀金后的试样在常温干燥的环境下储存。相关溶液配方及操作条件如下。

1.1.1 电解除油

氢氧化钠	10 ~ 15 g/L
碳酸钠	10 ~ 15 g/L
磷酸钠	50 ~ 70 g/L
OP 乳化剂	2 ~ 3 g/L
θ	60 ~ 70 °C
J_k	1 ~ 2 A/dm ²
t	5 ~ 10 min

1.1.2 电镀铜

氰化亚铜	20 ~ 25 g/L
氰化钠	20 ~ 30 g/L
氢氧化钠	5 ~ 8 g/L
硫酸氢钠	2 ~ 5 g/L
θ	30 ~ 35 °C
J_k	1 ~ 2 A/dm ²
δ	0.5 μm

1.1.3 闪镀镍

氯化镍	100 ~ 120 g/L
盐酸	50 ~ 70 mL/L
θ	常温
J_k	5 ~ 10 A/dm ²
δ	0.5 μm

1.1.4 换向脉冲镀金

氰化亚金钾	6 ~ 8 g/L
柠檬酸	18 ~ 20 g/L
柠檬酸铵	50 ~ 60 g/L
开缸剂 B	2 ~ 4 mL/L
pH	3.5 ~ 4.0
θ	40 ~ 50 °C
J_k	0.1 ~ 0.5 A/dm ²
δ	8 ~ 10 μm

1.2 镀层性能测试

镀层结合力测试方法按照剪切试验^[4]、锉刀试验^[5]和 GB 12305.5-1990 规定的热震试验^[6](热震 θ 为 250 °C)测定。每种方法均取 9 个试件进行测试。采用 GENESIS XM 系列 X-射线 EDAX 能谱仪(美国 AMETEK 公司)分析镀厚金层成分变化。通过 KYKY EM8000F 扫描电子显微镜(SEM)及其附带的能谱仪(EDS)(北京中科科仪公司)分析镀层界面形貌与元素分布。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理工艺对镀层结合力的影响

采用 3 种方法对储存不同时间的镀厚金试样进行结合力测试,结果如表 1 所示。从表 1 可知,选择电镀铜层作为镀厚金的预镀层时,镀厚金试样的结合力最好,在常温干燥环境下储存 5 年后,仍表现出良好的结合力。虽然采用闪镀镍层作为预镀层可以有效提高镀层结合力,但其结合力不如 Cu/Au 试样。另外,Cu/Ni/Au 试样的工艺线路长,其结合力也差。

因此选择电镀铜层为镀青铜镀厚金的预镀层,即采用 Cu/Au 工艺作为镀青铜镀厚金的优化工艺。

表1 试样储存不同时间后的结合力测试结果

镀层	t 储存/年	热震试验	剪切试验	锉刀试验
Cu/Au	1	无起泡,无脱落	无起皮,无剥离	无起皮,无剥离
	2	无起泡,无脱落	无起皮,无剥离	无起皮,无剥离
	5	无起泡,无脱落	无起皮,无剥离	无起皮,无剥离
Ni/Au	1	无起泡,无脱落	无起皮,无剥离	无起皮,无剥离
	2	无起泡,无脱落	无起皮,无剥离	1件轻微起皮,其余良好
Cu/Ni/Au	2	2件起泡,其余良好	无起皮,无剥离	2件起皮,其余良好

2.2 储存不同时间后镀厚金层的成分变化

镀金层成分定量分析是在 X-射线 EDAX 能谱仪上进行。Cu/Au 试样储存不同时间后的厚金层成分分析结果如表 2 所示。从表 2 中可以看到,换向脉冲电镀厚金层储存 1~5 后,镀层的金高于 99.9% (原子数分数),由此表明,换向脉冲电镀厚金层在存储 1~5 年期间,镀厚金层的成分变化差异不大,镀厚金层的存储性能良好。

表2 储存不同时间 Cu/Au 镀厚金层成分分析结果

t 储存/年	$\chi/\%$			$\delta/\mu\text{m}$
	Au	Cu	Ni	
1	99.99	—	—	8.6~9.8
2	99.97	—	—	8.2~9.6
5	99.98	—	—	8.1~9.9

2.3 储存不同时间后镀厚金层的截面成分变化

图 1 分别为储存 2 年和 5 年后的 Cu/Au 试件 SEM 截面形貌和 EDS 能谱线扫描结果。从图 1(a)、图 1(c) 试件截面 SEM 形貌结果可看出,存储 2 年和 5 年后的镀厚金层致密,镀层厚度均匀,镀层与基体分界线清晰;同时,从图 1(c)、图 1(d) EDS 能谱的线扫描结果可以看出,存储 2 年和 5 年后均发现铜基体与金镀层之间存在一定的互扩散现象,互扩散深度为 1.0~1.5 μm ,可能是铜预镀层与金镀层之间相互扩散的原因。

3 结论

1) 镀铜可作为换向脉冲镀金技术的预镀层,且在存储 5 年条件下,换向脉冲镀厚金层的结合力最为优异。

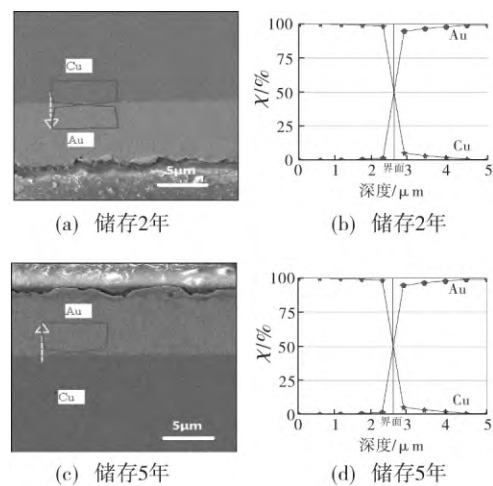


图1 Cu/Au 储存后试件 SEM 形貌和 EDS 结果

2) 换向脉冲电镀厚金层储存 5 年后,镀层的金原子数分数高于 99.9%。

3) 存储 2 年和 5 年后均发现铜基体与金镀层之间存在互扩散现象,互扩散深度为 1.0~1.5 μm ,可能是铜预镀层与金镀层之间相互扩散的原因。

参考文献

- [1] 张景双,翟淑芳,屠振密.脉冲镀金层耐磨性能的研究[J].电镀与环保,2002,22(3):5-7.
- [2] 刘志强.镀青铜零件电镀金工艺[J].电镀与精饰,2011,33(10):36-37.
- [3] 成映星,付明,张华云.镀青铜零件电镀金工艺改进[J].电镀与环保,2016,36(2):55-56.
- [4] GB 12305.5-1990,金属覆盖层 银和银合金电镀层试验方法 第二部分:结合强度试验 剪切试验[S].
- [5] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册[M].北京:国防工业出版社,2007:662.
- [6] GB 12305.5-1990,金属覆盖层 金和合金电镀层的试验方法 第五部分:结合强度试验 热震试验[S].