

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.07.003

四种银镀层的制备与抗变色性能对比

王香玉^{1*}, 雪金海¹, 谢美芳², 王战辉², 乔宣谕²

(1. 平高集团表面处理及金属防腐实验室, 河南 平顶山 467001;

2. 河南平高电气股份有限公司, 河南 平顶山 467001)

摘要: 针对高压开关行业用镀银层易变色问题, 分别制备了纯银层、银-石墨镀层、银-石墨烯镀层和银-锡合金镀层, 并主要对比分析了其抗变色性能等性能。研究表明, 银-锡合金镀层的抗变色性能明显优于其他三种镀层, 故银-锡合金镀层可替代银层, 应用于户外高压开关零部件。

关键词: 高压开关; 抗变色; 银-锡合金镀层

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Electrodeposition Preparation and Comparison of Anti-tarnish Properties of Four Kinds of Coatings

WANG Xiangyu^{1*}, XUE Jinhai¹, XIE Meifang², WANG Zhanhui², QIAO Xuanyu²

(1. Lab of Surface Treatment and Metal Anti-corrosion of Ping Gao Group, Pingdingshan 467001, China; 2. Henan Ping Gao Electric Co. Ltd., Pingdingshan 467001, China)

Abstract: In view of the problem that silver coating is easy to change color in high-voltage switch industry, pure silver coating, silver graphite coating, silver graphene coating and silver tin alloy coating were prepared respectively, and their anti-tarnish properties were compared and analyzed. The results show that the anti-tarnishing property of the silver-tin alloy coating is the best. Therefore, silver tin alloy coating can replace silver coating and be used in outdoor high-voltage switch parts.

Keywords: high-voltage switch; anti-tarnish; silver-tin alloy coating

在电力系统的输变电设备中, 隔离开关是用量最多的一种, 但是其工作环境比较恶劣, 长期暴露于介质中, 银层极易受到硫化物和卤化物等污染物的腐蚀^[1], 很容易导致零部件的银层变色, 从而使导电部位接触电阻增大 20% ~ 80%, 不但电能损耗增大, 也不利于电网的平稳运行, 甚至导致严重事故。因此, 亟待开发出一种新的镀层, 在保证导电性能和不增加生产成本的前提下, 可以显著提高银层的抗变色能力。

目前, 国内外已有多种防银变色技术用于生产, 概括起来大多是通过镀层进行表面处理。人们发现合理的多层组合保护膜可提高银的抗变色能力^[2], 但这种技术工艺较为复杂。资料表明, 非金属元素碳的加入能有效降低银层的硫化速度^[3], 而石墨和石墨烯因为其晶体中存在大 π 键而使其具有优良的导电性和自润滑性能。此外, 在银镀层中加入所有的非贵金属, 并不能完全使银不变色, 能延缓银变色的非贵金属合金元素有锌、镉、锡、

收稿日期: 2019-12-13

修回日期: 2020-02-27

通信作者: 王香玉, wangxiangyuyantao@163.com

铋、钢^[4]。同时,在合金中加入锡元素可以提高抗变色能力,并产生硬化效果^[5]。因此,本文尝试在银镀层中分别添加石墨、石墨烯和锡元素,并分别对比了复合镀层的硬度、结合力、接触电阻、耐盐雾和抗变色性能,以期在不降低镀层其他性能的前提下,获得抗变色能力明显改善的复合镀层。

1 实验过程及材料

1.1 镀层的制备

实验基材选用40 mm×40 mm×2 mm的紫铜试片,试片经除油→打磨→超声波清洗→碱洗→水洗→酸洗→水洗→电镀→水洗→热水洗→干燥,分别制备银镀层、银-石墨镀层、银-石墨烯镀层和银-锡镀层,其中,纯银镀层采用氰化体系制备,银-石墨镀层、银-石墨烯镀层和银-锡镀层均采用无氰体系制备。

1.2 镀层的性能试验

本文分别对上述四种镀层进行如下性能检测 and 对比:

(1)硬度检测。在荷重25 N,保持时间5 s的试验条件下,使用维氏硬度计分别测试四种镀层的硬度值。

(2)结合力检测。采用划格法检测四种镀层的结合力,然后用3 M胶带检查镀层是否有起皮或脱落现象。

(3)接触电阻检测。在荷重10 N,加载电压10 mA的试验条件下,使用直流低电阻测试仪分别测试四种镀层的接触电阻。

(4)依据GB/T 10125-2012《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》,配置50 g/L的NaCl溶液,对四种镀银层进行中性耐盐雾腐蚀试验,并对试验前后镀层的形貌和成分进行对比分析。

(5)硫化钾抗变色试验。本文采用操作性较强的硫化钾溶液进行抗变色试验,将试片浸泡在5 wt%的硫化钾溶液中,分别记录四种镀层表面变黑的时间。根据镀层变色时间的长短判定不同镀层抗变色性能的优劣,并对试验前后镀层的形貌和成分进行对比分析。

2 实验结果及讨论

2.1 镀层形貌及成分分析

本文制备的银镀层(银白色)、银-石墨镀层(灰白色)、银-石墨烯镀层(黄褐色)和银-锡镀层(银灰色),四种镀层的外观如图1所示,微观形貌和成分分析如图2所示,其中,银-石墨镀层相对于其他三种镀层较为疏松,这主要是因为石墨粒径相对较大所致。四种镀层的元素成分和各元素质量分数对比如下表1。

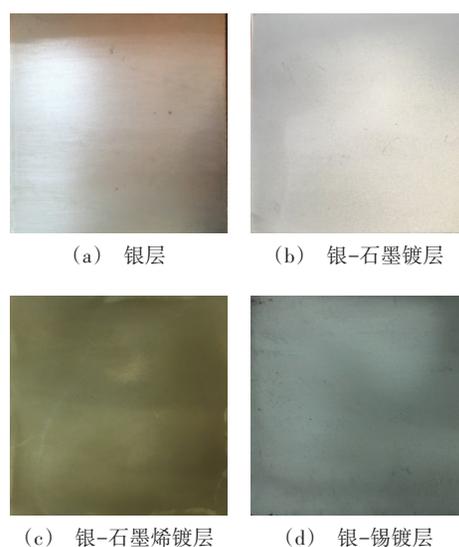


图1 四种不同镀层的宏观外观

Fig.1 Macromorphology of four different coatings

表1 四种不同镀层的元素成分和各元素质量分数对比
Tab.1 Comparison of element composition and mass fraction of four different coatings

序号	镀层	银/wt%	碳/wt%	锡/wt%
1	纯银	100	0	0
2	银-石墨	92	8	0
3	银-石墨烯	97	3	0
4	银-锡	75	0	25

2.2 镀层硬度测定

试验测得银层的硬度值为120 HV,银-石墨镀层为75 HV,银-石墨烯为124 HV,银-锡镀层的硬度为233 HV,测试结果如下图3。其中,银-石墨烯镀层的硬度与公司现用的银镀层硬度基本相当,银-石墨镀层硬度最低,而银-锡镀层硬度远高于其他三种镀层。这主要是因为石墨层与层之间距

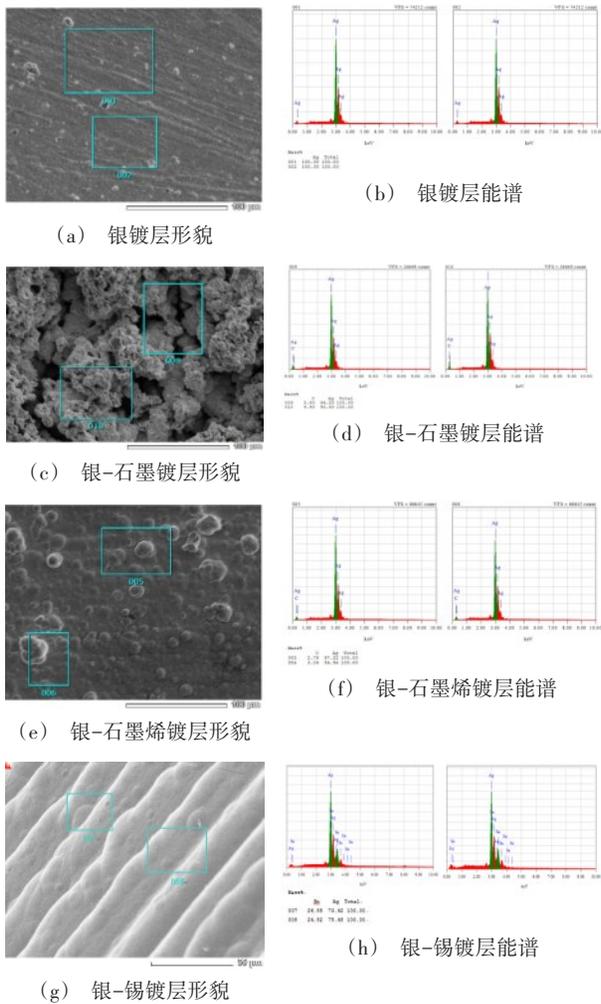


图2 四种镀层的微观形貌及成分分析

Fig.2 Micromorphology and composition analysis of four different coatings

离大,范德华力小,各层之间可以滑动。所以,相对于金属,石墨质地较软,是一种软性颗粒,因此,银-石墨的硬度值相比银层较低。银-石墨烯镀层的硬度高于银-石墨镀层,而与银层相当,主要是因为石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,石墨烯作为已知强度最高的材料之一,其本身具有超高的抗塑性变形能力,该特点无疑增强了银-石墨烯镀层的硬度。银-锡镀层硬度明显高于其他三种镀层,是因为元素锡的加入对镀层有很好的硬化效果。

2.3 结合力检测

分别采用划格法检测四种镀层的结合力,用3M胶带检查四种镀层均无起皮和镀层脱落现象,检测结果如下图4所示。试验结果表明,本文制备

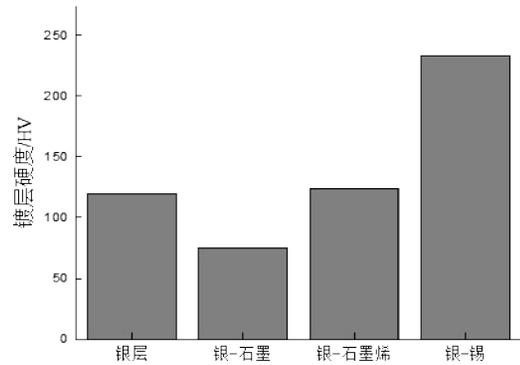


图3 四种镀层的硬度对比

Fig.3 Microhardness comparison of four coatings

的四种镀层与基材均具有良好的结合力,银-石墨镀层、银-石墨烯镀层和银-锡镀层的结合力已接近或达到了目前现用的镀银层的水平。

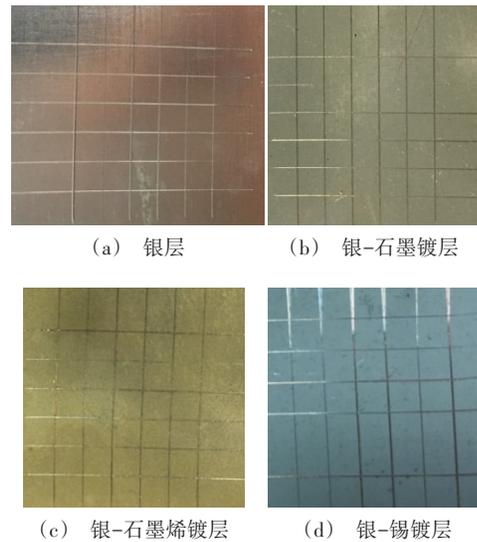


图4 四种镀层的结合力检测

Fig.4 Appearance of four different coatings after coating adhesion test by streak method

2.4 镀层接触电阻测定

试验测得银层的接触电阻值为 $2.0\text{ m}\Omega$,银-石墨镀层为 $2.6\text{ m}\Omega$,银-石墨烯为 $2.2\text{ m}\Omega$,银-锡镀层的接触电阻为 $3.5\text{ m}\Omega$,测试结果如下图5。由测试结果可知,银-石墨镀层和银-石墨烯镀层的接触电阻与银镀层接触电阻基本相当,银-锡镀层接触电阻稍高于其他三种镀层,但并不影响其使用性,仍可满足对导电性能要求不苛刻的户外高压开关

零部件的使用需求。

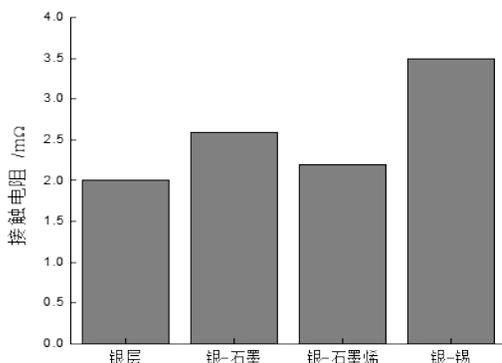


图5 四种镀层的接触电阻对比

Fig.5 Contact resistance comparison of four different coatings

2.5 中性盐雾试验

在中性盐雾试验条件下进行试验96 h后,四种镀层表面均未出现明显的腐蚀现象,对盐雾试验后的镀层进行能谱分析,结果如下图6所示。镀层元素成分和各元素质量分数对比如表2,试验检测到的C元素和O元素可能是环境中的干扰因素所致。从图6和表2的测试结果可以看出,四种镀层均具有良好的耐盐雾腐蚀性能。

表2 四种镀层中性盐雾试验后元素成分和含量对比

Tab.2 Comparison of element composition and mass fraction of four different coatings after neutral salt spray test

序号	镀层	银/ wt%	碳/ wt%	锡/ wt%	氧/ wt%
1	纯银	97	1	0	2
2	银-石墨	90	9	0	1
3	银-石墨烯	93	5	0	2
4	银-锡	73	2	23	2

2.6 抗变色试验

银对硫、氯等元素具有很强的亲和力,虽然水不参与银的变色反应,但却是离子或自由基的传递介质,银极易吸附空气中的水分,从而在镀层表面形成水膜,空气中的硫、氯等元素进入水膜,形成难溶的硫化银、氯化银等物质,由此导致镀层变色。

本文采用抗硫化试验考察镀层的抗变色能力,将四种镀层分别浸泡在5 wt%的硫化钾溶液中,观察镀层表面变色时间。银镀层在浸泡80 s后整体

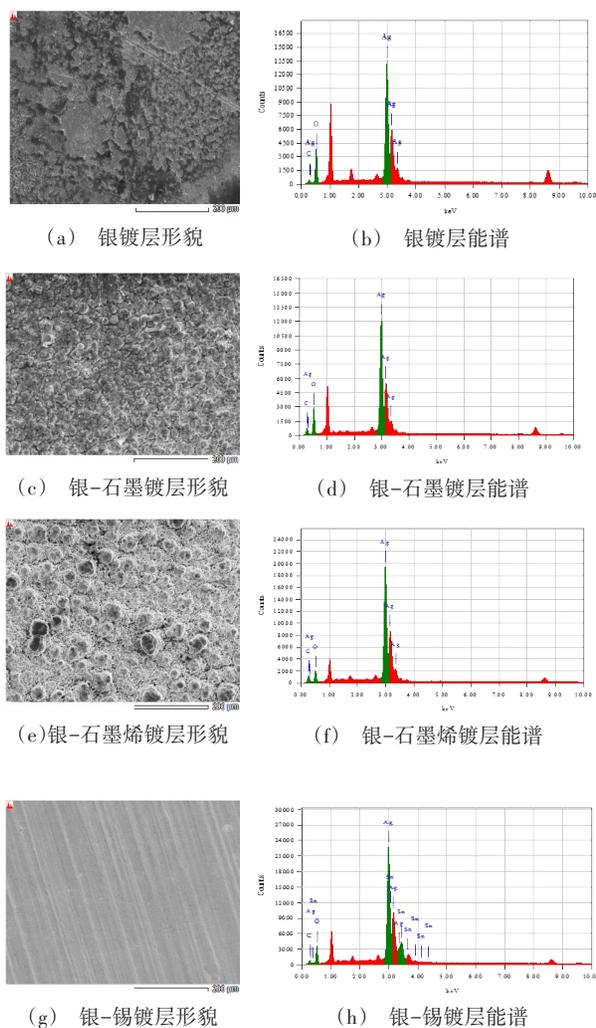


图6 四种镀层中性盐雾试验后的微观形貌和成分分析
Fig.6 Micromorphology and composition analysis of four different coatings after neutral salt spray test

变黄,330 s后整体变黑。银-石墨镀层在170 s后整体变黄,245 s后整体变黑,其变黑速度比银层稍快。银-石墨烯在576 s后整体发黑,而银-锡镀层则在3.5 h后镀层开始发黑,能谱分析结果如下图7所示,硫化试验后各镀层的元素成分和各元素质量分数对比如下表3。

碳具有还原性,可以有效降低银层的硫化速度。但加入石墨后,银-石墨镀层表面呈珊瑚状结构,表面相对疏松,比表面积增大,一方面使得硫化钾溶液与镀层接触更充分;另一方面,较大的比表面积使得镀层表面产生较大的能级梯度,而能级不同的金属则其电位不同,从而构成腐蚀微电池,最

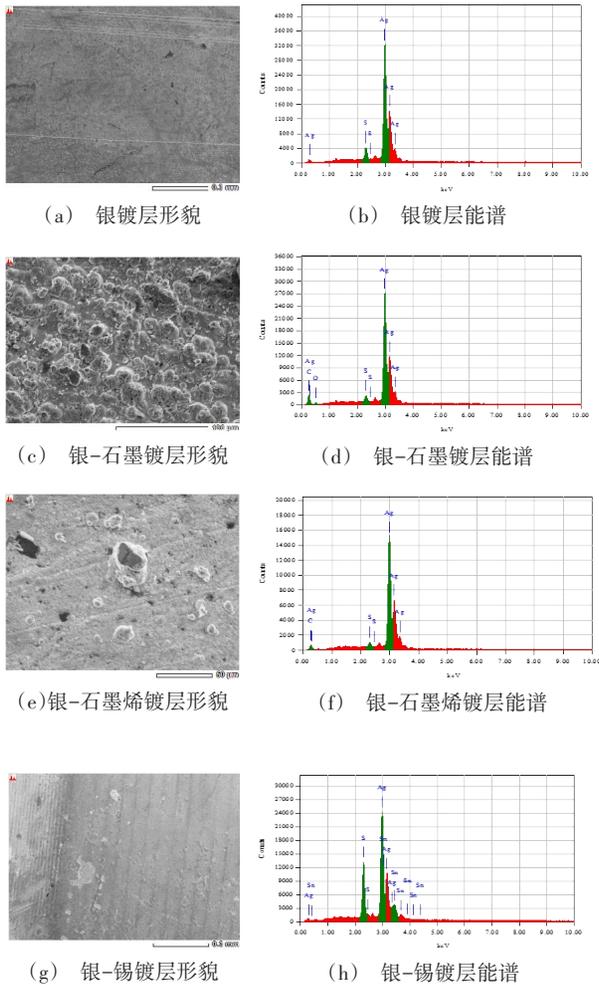


图7 四种镀层硫化试验后的微观形貌和成分分析

Fig.7 Micromorphology and composition analysis of four different coatings after anti-sulfur test

表3 四种镀层硫化试验后的元素成分和含量对比

Tab.3 Comparison of element composition and mass fraction of four different coatings after anti-sulfur test

序号	镀层	银/ wt%	碳/ wt%	锡/ wt%	氧/ wt%	硫/ wt%
1	纯银	98	0	0	0	2
2	银-石墨	91	7	0	1	1
3	银-石墨烯	93	3	0	0	4
4	银-锡	62	0	18	0	20

终导致镀层的变色反应^[6]。因此,银-石墨镀层的抗变色性能改善并不明显。石墨烯因为其粒径小,银-石墨烯镀层相对致密,从而增强了其抗变色性

能。试验结果表明银-锡镀层的抗变色能力最好,可能是因为在同样的环境条件下,硫化亚锡的溶度积和溶解度大于硫化银,并且锡与银分别作为还原剂生成硫化物时,锡的电极电势较高,即锡的还原能力较弱所致。由此印证了Henry Leidheiser^[5]关于银-锡镀层的抗变色性能明显优于纯银层的论点。

3 结论

(1)四种镀层均具有良好的结合力和耐盐雾腐蚀性能。其中,银-锡镀层的硬度最高,银-石墨硬度低于公司现用的银镀层,银-石墨烯镀层与银镀层硬度相当。虽然银-锡镀层的接触电阻稍高于其他三种镀层,但仍可满足使用需求。且银-锡镀层抗变色性能明显优于其他三种镀层,故银-锡镀层可以作为银层的替代镀层用于户外高压开关零部件。

(2)鉴于氰化物的剧毒性,银-锡镀层可以作为取代氰化镀银的重要研究方向之一。

参考文献

[1] 李宝增,张柳丽. 巯基苯基四氮唑镀银层抗变色工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(1): 35-38.
Li B Z, Zhang L L. Study on anti-tarnishing technology of PMTA for silver coating [J]. Plating and Finishing, 2015, 37(1): 35-38 (in Chinese).

[2] 唐致远,郭鹤桐,于英浩. 防银变色及其机理的研究[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(3): 9-12.
Tang Z Y, Guo H T, Yu Yinghao. Study on the mechanism of preventing silver discoloration [J]. Plating and Finishing, 1999, 21(3): 9-12 (in Chinese).

[3] 王立维,于锦,刘帅. 分散剂对电沉积Ag/C复合层腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(5): 17-19.
Wang L W, Yu J, Liu S. Effect of dispersant on corrosion performance of electrodeposited Ag/C composite coating [J]. Materials Protection, 2015, 48(5): 17-19 (in Chinese).

[4] Davitz D. Silver Palladium alloy: United States, 5037708 [P]. 1991-08-06.

[5] Leidheiser H, Ghuman A R P. Pulse electroplating of silver-tin alloys and the formation of Ag₃Sn [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1973, 120(4): 484-487.

[6] 田健. 镀银层变色机理及防变色工艺研究[J]. 五金科技, 1996, 4: 29-30.
Tian J. Study on discoloration mechanism and anti-discoloration process of silver plating layer [J]. Hardware Science and Technology, 1996, 4: 29-30 (in Chinese).