

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.002

## 无氰电刷镀银镀层性能研究

索帅<sup>1\*</sup>, 李文<sup>1</sup>, 杜宝帅<sup>2</sup>, 张忠文<sup>1,2</sup>, 李新梅<sup>2</sup>, 步衍江<sup>1</sup>, 张鲁宁<sup>1</sup>

(1. 山东电力工业锅炉压力容器检验中心有限公司, 山东 济南 250002; 2. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 山东 济南 250002)

**摘要:** 分别采用以丁二酰亚胺和亚氨基二磺酸铵为主配位剂两种无氰镀银液, 通过电刷镀工艺成功在紫铜基体表面制备出了镀银层。通过X射线光谱法、SEM、EDS、显微硬度及摩擦磨损实验等分析方法, 对镀银层外观、厚度、微观形貌、硬度以及摩擦磨损性能等方面进行了分析及比较。结果表明: 两种体系制备出的镀银层外观均平整光亮, 厚度及硬度均满足Q/GDW 11718.1-2017标准中的要求, 磨损机制均为黏着磨损及磨粒磨损, 其中丁二酰亚胺体系镀液制备出的镀银层性能要优于亚氨基二磺酸铵体系, 其微观表面更加平整, 颗粒排列更加致密, 镀层厚度均值达28.24  $\mu\text{m}$ , 硬度均值达135.4 HV, 磨损速率为0.1375 mg/m。

**关键词:** 丁二酰亚胺; 亚氨基二磺酸铵; 电刷镀银; 外观; 厚度; 硬度; 摩擦磨损性能

中图分类号: TQ153.16

文献标识码: A

## Study on Properties of Cyanide-Free Silver Coating by Electro-Brush Plating

SUO Shuai<sup>1\*</sup>, LI Wen<sup>1</sup>, DU Baoshuai<sup>2</sup>, ZHANG Zhongwen<sup>1,2</sup>, LI Xinmei<sup>2</sup>,  
BU Yanjiang<sup>1</sup>, ZHANG Luning<sup>1</sup>

(1. Shandong Electric Power Industry Boiler &amp; Pressure Vessel Inspection Center Co. Ltd., Jinan 250002, China; 2. State Grid Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China)

**Abstract:** Silver coating was successfully prepared on copper substrates by electro-brush plating with succinimide and ammonium iminodisulfonate as main complex agents respectively. The appearance, thickness, micro morphology, hardness, friction and wear properties of the silver coatings were analyzed and compared by means of X-ray spectroscopy, SEM, EDS, microhardness test, friction and wear test. The results showed that the silver coating prepared by the two systems had smooth and bright appearance, the thickness and hardness met the requirements of Q/GDW11718.1-2017 standard, and the wear mechanism was adhesive wear and abrasive wear. By comparison, the performance of silver plating layer prepared by succinimide system was better than that of ammonium iminodisulfonate system. The micro surface was smoother, the particle arrangement was more compact, the average thickness of the coating was 28.24  $\mu\text{m}$ , the average hardness was 135.4 HV, and the wear rate was 0.1375 mg/m.

**Keywords:** succinimide; ammonium iminodisulfonate; silver electro-brush plating; appearance; thickness; hardness; friction and wear properties

电力系统中, 为保证良好的导电性和导热性常采用铜及其合金来制造高压开关触头, 而为防止氧

化, 减小接触电阻, 其表面常采用镀银工艺<sup>[1]</sup>。在触头工作过程中由于摩擦、烧蚀等情况, 容易造成触头

收稿日期: 2020-10-28

修回日期: 2020-12-03

通信作者: 索帅(1994—), 男, 本科, 助理工程师, email: 839200348@qq.com

镀银层质量下降甚至脱落失效,针对这种情况,常采用更换或者采用含氰电刷镀银工艺进行修复<sup>[2]</sup>。对于拆解困难的设备,采用更换的方式不但需要较大的人力财力,且效率低下,同时还造成了大量不必要的浪费。对于含氰电刷镀银,其工艺简单便于操作,且镀银层性能良好,但是因氰化物含有剧毒,不利于环境以及人体健康,为此国内外相关机构对无氰镀银进行了广泛而深入的研究,然而制备出的镀银层性能仍不能满足触头的使用要求。为制备出满足要求的镀银层,需研发更加合适的无氰镀银液配方,而丁二酰亚胺<sup>[3]</sup>以及亚氨基二磺酸铵<sup>[4]</sup>对银有良好的络合能力,因此本文分别以丁二酰亚胺和亚氨基二磺酸铵为主配位剂,配制了两种无氰镀银液,通过电刷镀工艺在紫铜基体表面制备出了镀银层,并对其外观、厚度、硬度、摩擦磨损性能和微观形貌等方面进行了测试和分析,为后续无氰电刷镀银液研发提供实验数据。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

试样基体为20 mm×80 mm×4 mm紫铜,刷镀前采用400目砂纸及砂光机对试样进行打磨,并冲洗干净,打磨后试样表面粗糙度不超过 $R_a$  6.3  $\mu\text{m}$ 。采用MeteSage导电板智能修复仪进行电刷镀银,两种体系采用相同刷镀工艺,刷镀温度为25  $^{\circ}\text{C}$ ,刷镀速度约为12 m/min<sup>[5]</sup>,其流程及参数如图1所示。



图1 刷镀工艺流程及参数

Fig.1 Process flow and parameters of brush plating

亚氨基二磺酸铵体系镀液组成为:硝酸银 35~50 g/L,亚氨基二磺酸铵 80~100 g/L,乙酸铵 15~28 g/L,柠檬酸三铵 5~10 g/L,连二亚硫酸钠 8~10 g/L。

丁二酰亚胺体系镀液组成为:2,2'-联吡啶 0.5~1.5 g/L,硝酸银 40~60 g/L,丁二酰亚胺 110~150 g/L,5,5-二甲基乙内酰脲 20~30 g/L,焦磷酸钾 40~60 g/L,乙酸铵 10~28 g/L,无水碳酸钾 5~20 g/L,,氢氧化钾 70~90 g/L。

### 1.2 实验方法

采用布鲁克手持式X射线荧光合金分析仪测量镀银层的厚度。采用Q30M自动数显显微维氏硬度

计测试镀银层硬度。采用MDW-02高速往复摩擦磨损试验仪对镀银层进行摩擦磨损实验,试验力为5 N,总行程120 m,方式为干摩擦,温度为室温。采用ZEISS SUPRA55扫描电镜对镀银层微观形貌进行观察,并对部分微区采用能谱仪进行成分分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀银层形貌

图2为通过电刷镀工艺制备的镀银层宏观形貌,由图2可知两种无氰镀银体系下镀层外观均呈亮白色,且无起皮脱落等现象。

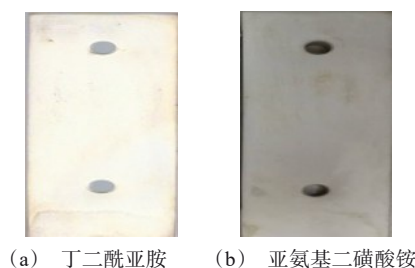


图2 电刷镀银层宏观形貌

Fig.2 Macro morphology of brush silver plating layers

图3为镀银层微观形貌,可以发现两种体系电刷镀银层都由细小的颗粒堆积而成。其中丁二酰亚胺体系镀银层表面平整,颗粒呈胞状并且排列致密,平均粒度约为6.7  $\mu\text{m}$ ,存在个别较大颗粒凸起以及少数孔隙。亚氨基二磺酸铵体系镀银层表面略有起伏,颗粒呈凸起的花椰菜状形貌<sup>[6]</sup>,花椰菜颗粒之间有明显的缝隙,而其内部又由更加细小且结合致密的颗粒堆积而成,花椰菜状颗粒粒度约为18.0  $\mu\text{m}$ ,内部细小的颗粒粒度约3.6  $\mu\text{m}$ 。通过比较两种体系镀层微观形貌可知,丁二酰亚胺镀银层表面更加平整,颗粒排列更加致密。

### 2.2 镀银层厚度

所测得两种体系镀银层厚度均值如表1所示,其中丁二酰亚胺体系镀银层厚度均值为28.24  $\mu\text{m}$ ,亚氨基二磺酸铵体系镀银层厚度均值为21.14  $\mu\text{m}$ ,满足标准Q/GDW 11718.1-2017中镀银层厚度需不小于20  $\mu\text{m}$ 的要求。

### 2.3 摩擦磨损性能

#### 2.3.1 摩擦系数

图4为两种体系镀银层摩擦系数曲线,可以看

出在 5 N 的试验力下,丁二酰亚胺体系摩擦系数较亚氨基二磺酸铵体系摩擦系数更加平稳,且具有更小的摩擦系数,其中丁二酰亚胺体系电刷镀银层摩擦系数稳定维持在 1~2 之间,亚氨基二磺酸铵体系镀银层摩擦系数维持在 1~3.5 之间。

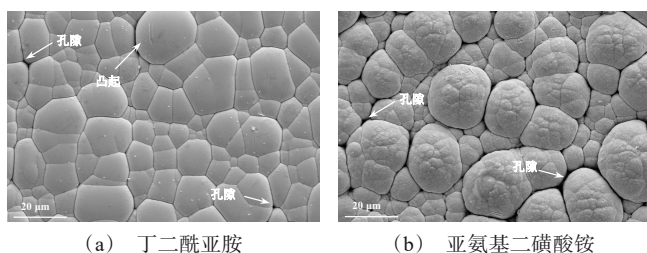


图 3 电刷镀银层微观形貌

Fig.3 Microstructure of brush silver plating layers

表 1 电刷镀银层厚度

Tab.1 Thickness of brush silver plating layer

体系	上端均值/ $\mu\text{m}$	中端均值/ $\mu\text{m}$	下端均值/ $\mu\text{m}$	总体均值/ $\mu\text{m}$
丁二酰亚胺	31.24	26.73	26.75	28.24
亚氨基二磺酸铵	22.06	21.24	20.12	21.14

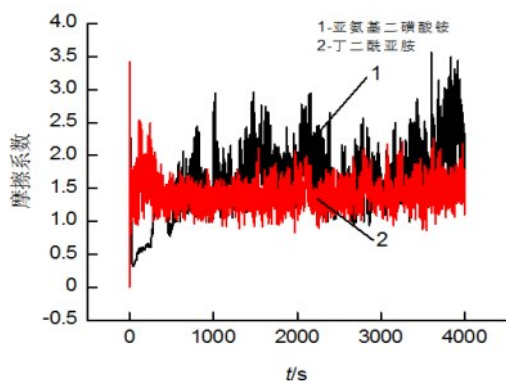


图 4 电刷镀银层摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of brush silver plating layers

### 2.3.2 硬度及磨损速率

图 5 为镀银层显微硬度分布,从图 5 中可以看出丁二酰亚胺体系镀银层硬度分布较为均匀,在 128~141 HV 之间,亚氨基二磺酸铵体系镀银层硬度分布起伏较大,在 114~144 HV 之间。

图 6 为电刷镀银层硬度均值与磨损速率。图 6 中丁二酰亚胺体系镀银层硬度均值约为 135.4 HV,亚氨基二磺酸铵体系镀银层硬度均值略低,约为 130.3 HV,均满足标准 Q/GDW 11718.1-2017 中对镀银层硬度的要求。经过摩擦磨损试验后,通过总

行程及损失重量得出磨损速率分别为 0.1375 mg/m 和 0.1858 mg/m<sup>[7]</sup>。可以看出丁二酰亚胺体系镀银层硬度较高,磨损速率相对较低,耐磨损性能较好。

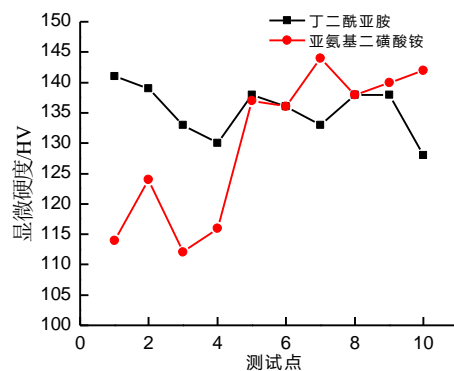


图 5 电刷镀银层显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of brush silver plating layers

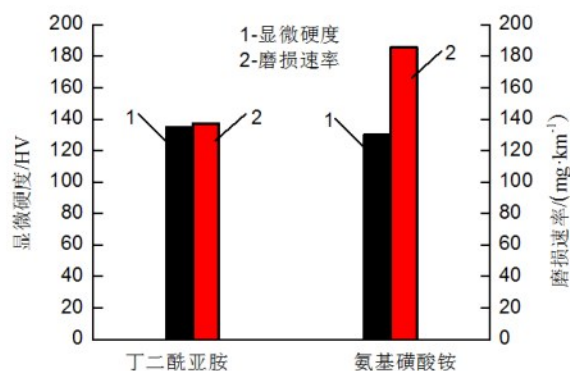


图 6 电刷镀银层硬度均值与磨损速率

Fig.6 Average hardness and wear rate of brush silver plating layers

### 2.3.3 摩擦磨损表面微观形貌及能谱分析

图 7 和图 8 分别为丁二酰亚胺体系和亚氨基二磺酸铵体系镀银层摩擦磨损后表面微观形貌照片。由图 7 可以看出,丁二酰亚胺体系镀银层磨损表面较为光滑平整,存在犁沟、碎屑以及片状物撕裂的痕迹,推断其磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损,结合图 9 所示 A 区域能谱分析结果,除 Ag 元素外,还含有 Cu、C 元素,Cu 元素的存在说明该区域镀层发生磨穿等情况<sup>[8-10]</sup>,C 元素推测为镀层表面残留镀液中碳酸盐所含的 C 元素。由图 8 可以看出,亚氨基二磺酸铵体系镀银层磨损表面同样存在犁沟、碎屑,此外还存在面积较大的剥落以及凹坑,推断其磨损机制同样为磨粒磨损以及黏着磨损,且磨损情况较丁二酰亚胺要严重一些,对图中 B 区域进行能谱分析,结



果如图9所示,该区域除Ag元素外还含有Al元素,推测为该试样中的合金元素发生了转移。

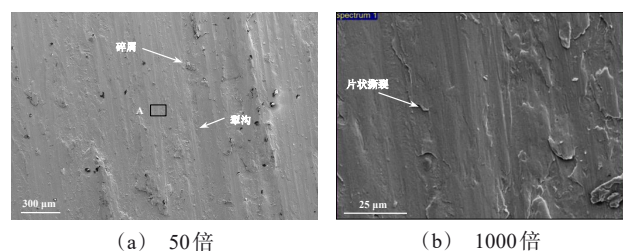


图7 丁二酰亚胺体系镀银层摩擦磨损表面

Fig.7 Friction and wear surface of silver plating layer in succinimide system

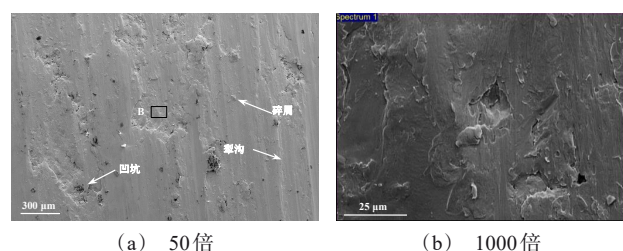


图8 亚氨基二磺酸铵体系镀银层摩擦磨损表面

Fig.8 Friction and wear surface of silver plating layer in ammonium iminodisulfonate system

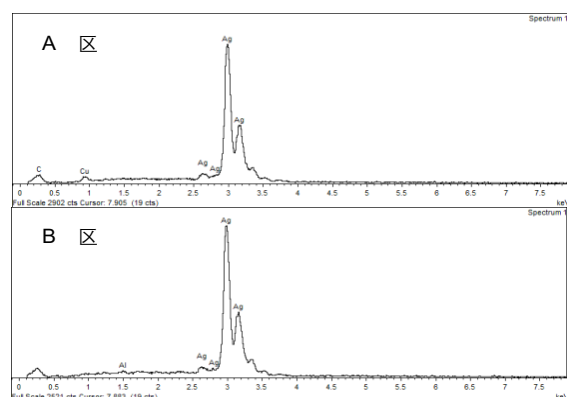


图9 电刷镀银层磨损后表面EDS分析结果

Fig.9 EDS analysis results of worn silver brush plating layers

### 3 结论

(1)配制了两种体系无氰镀银液,通过电刷镀工艺成功在紫铜基体表面制备出了外观光亮平整的镀银层,其厚度、硬度均满足Q/GDW 11718.1-2017中的要求,磨损机制均为黏着磨损及磨粒磨损。

(2)丁二酰亚胺体系镀液制备出的镀银层性能要优于亚氨基二磺酸铵体系,其微观表面更加平整,

颗粒排列更加致密,厚度均值达28.24 μm,硬度均值达135.4 HV,磨损速率为0.1375 mg/m。

### 参考文献

- [1] 徐雪霞,冯砚厅,柯浩,等.高压隔离开关触头镀银层质量检测分析[J].河北电力技术,2013,32(3): 3-5+11.  
Xu X X, Feng Y T, Ke H, et al. Analysis on silver coating quality inspection for high voltage switch finger [J]. Hebei Electric Power, 2013, 32(3): 3-5+11 (in Chinese).
- [2] 曹春博,王慧源.隔离开关触指镀银层现场修复新工艺的应用[J].内蒙古电力技术,2017,35(6): 66-69.  
Cao C B, Wang H Y. New process application in field repair of plated silver layer on contact finger of disconnect [J]. Inner Mongolia Electric Power, 2017, 35(6): 66-69 (in Chinese).
- [3] 王宗礼,邹津耘,邵爱云.丁二酰亚胺镀银的研究[J].武汉大学学报(自然科学版),1979,(4): 53-63.  
Wang Z L, Zou J Y, Shao A Y. Study on silver plating with succinimide [J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 1979, (4): 53-63 (in Chinese).
- [4] 白祯遐,黄锁让.无氰光亮镀银[J].电镀与环保,2001,(1): 21-23.  
Bai Z X, Huang S R. Cyanide free bright silver plating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2001, (1): 21-23 (in Chinese).
- [5] 索帅,李新梅,杜宝帅,等.乙二胺四乙酸二钠体系电刷镀银[J].电镀与涂饰,2020,39(14): 897-900.  
Suo S, Li X M, Du B S, et al. Silver electro-brush plating in disodium ethylenediamine tetraacetate system [J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(14): 897-900 (in Chinese).
- [6] 陈垚.磁控溅射沉积制备Cu/C镀层及其摩擦学性能研究[D].西安:长安大学,2019.
- [7] 刘静,张涛,张曰涛,等.AZ91D镁合金Ni-W-P多层化学镀层的摩擦磨损及耐腐蚀性能[J].中国表面工程,2019,32(4): 53-62.  
Liu J, Zhang T, Zhang Y T, et al. Friction, wear and corrosion resistance of multi-layer electroless Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 53-62 (in Chinese).
- [8] 陈吉会,郭巧琴,郭永春,等.多弧离子镀AlSn20减摩镀层组织与摩擦性能研究[J].西安工业大学学报,2020,40(4): 434-441.  
Chen J H, Guo Q Q, Guo Y C, et al. Study on the micro-structure and friction properties of AlSn20 anti-friction coating via multi arc ion plating [J]. Journal of Xi'an

- Technological University, 2020, 40(4): 434-441 (in Chinese).
- [9] 赵东平, 郭金强, 李轩. TC4 合金表面 Cu/石墨复合镀层的组织结构和摩擦磨损行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(8): 2861-2868.
- Zhao D P, Guo J Q, Li X. Microstructure and tribological behavior of Cu/graphite composite coating on TC4 alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(8): 2861-2868 (in Chinese).
- [10] 王庆武, 李聪. 镀液中二硫化钼添加量对镍-二硫化钼复合电镀层耐磨性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(4): 179-182.
- Wang Q W, Li C. Effect of molybdenum disulfide dosage in electrolyte on wear resistance of electroplated nickel-molybdenum disulfide composite coating [J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(4): 179-182 (in Chinese).

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地

## 2022 年两期(总 85、86 期)电镀技术、化验员、电镀废水治理 学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为济南浩金表面技术有限公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书,授予“中国电镀培训基地济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下,与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、化验员、废水治理学习班,系统地讲解基础理论、新技术、新工艺。

**一、招生对象及培养目标:**初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

### 二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》等 7 门课程。以课堂教学为主,理论联系实际,开设 30~35 个实验,进行生产实习;请专家进行讲座,并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书;也可再次报名,根据考试者条件技能水平,经考核合格者,由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书,作为工作上岗的资格证明,协助推荐工作及赴外研修。

### 三、开学具体事项

**1、学习时间:**第 85 期 2022 年 4 月 20 日至 5 月 21 日,第 86 期 2022 年 9 月 20 日至 10 月 21 日,每期 31 天,五一节、国庆节前 10 天开学;(如在生产淡季或企业和个人需要,经协商,暑假 6 月至 9 月 10 日,寒假 11 月至次年 4 月 10 日,皆可举办学习班和个人培训,学习技术项目、时间、人数不限,费用等另行协商!)

**2、学习费用:**培训费(含实验费、资料费、参观费等)4800 元(不含税),中途退学者不退。

**3、食宿安排:**食宿自理,由公司协助安排酒店,标准由各单位决定(食宿费一般每天 120 元左右,简易宿舍可洗澡每天 20 元)。

**4、联系方式:**联系人:济南市历城区唐冶中路 2 号楼 4567 号 1508 室(15 层)

《济南浩金表面技术有限公司》石勇 石金生。山东建筑大学材料科学与工程学院 石磊。

电话:(0531)88278889 手机:13001715085,18660813836,13006594941。

**5、开学时间:**第 85 期 2022 年 4 月 20 日全天报到,第 86 期 2022 年 9 月 20 日全天报到,当日晚开学并补课,次日正式上课。参加学习班者请于开学前 15 天电话(或微信)通知给联系人,以便安排学习资料、食宿。来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张,参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者,发给相关文件,请在网上申请报名并带小二寸彩色免冠照片 1 张。

**6、报道公交线路:**①乘飞机 乘大巴至济南长途汽车总站南站换乘 69 路至清联花园站下即到;②由济南火车西站(长途汽车西站)乘 K910 或 BRT1 至三孔桥站下换乘 69 路至清联花园站下即到;③济南长途汽车总站南站乘 69 路至清联花园站下即到;④由济南火车站乘 4 路长途汽车总站南站下换乘 69 路至清联花园站下即到。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地  
济南浩金表面技术有限公司