

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.10.013

铝合金镀银过渡工艺研究

祁海洋*, 王海燕, 蒋成博

(平高集团有限公司, 河南 平顶山 467001)

摘要: 铝合金镀银层在长期使用过程中受环境影响易出现腐蚀起泡等问题。针对铝合金镀银的中间镀铜过渡工艺进行研究, 对比了5种不同镀铜工艺下的镀层性能, 并且对氰化镀铜和氰化光亮镀铜在不同时间配比下对镀银层性能的影响进行实验。结果表明: 铝合金镀银工艺中引入氰化光亮镀铜, 在氰化镀铜时间保证5 min以上再进行氰化光亮镀铜时, 与单纯使用氰化镀铜10 min的工艺相比, 可得到结晶更致密、结合力良好、孔隙率明显降低、中性盐雾实验耐蚀性大幅度提高的镀层。

关键词: 镀银层; 耐腐蚀性; 盐雾实验; 结合力

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on transition process of silver plating on aluminum alloy

Qi Haiyang*, Wang Haiyan, Jiang Chengbo

(Pinggao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China)

Abstract: The corrosion and bubbling of silver plating on aluminum alloy are easy to occur during the long-term use. In this paper, the intermediate copper plating process for silver plating on aluminum alloy was studied, the properties of the coatings under 5 different copper plating processes were compared, and the effects of different time ratios of cyanide copper plating and bright cyanide copper plating on the properties of silver coating were tested. The results showed that when the bright copper plating was introduced into silver plating process on aluminum alloy, and the bright copper plating was carried out after the time of copper plating was guaranteed to be more than 5 min, it was better than the process of copper plating by cyanide for 10 min. The coating with denser crystal, better adhesion, lower porosity and higher corrosion resistance in neutral salt spray test can be obtained.

Keywords: silver coating; corrosion resistance; salt spray test; adhesion

铝合金以其密度小、导电和导热性好, 易加工且强度高等特点, 广泛应用在中压配电开关设备主回路上。为了减小主回路导电接触部位的接触电阻, 提高导电性能, 通常在主回路导体接触表面镀银^[1-3], 但是受电镀工艺的影响, 如果镀层质量不合格, 会导致镀银层在实际使用过程中出现腐蚀起泡^[4], 造成接触面接触电阻增加, 长期运行产生发热

故障。

铝在电化学序列中标准电极电位为负, 易失去电子, 因此在铝及铝合金上直接镀银时, 由于金属银与铝之间的电位差较大, 无法获得结合力良好的镀层。因此想要在铝及铝合金工件上沉积出合格的银层, 需要在银层与基体之间增加一层过渡层, 通过降低银层(+0.799 V)与铝(-1.670 V)之间的电位差来

收稿日期: 2023-01-09

修回日期: 2023-02-18

*通信作者: 祁海洋(1987—), 男, 硕士研究生, 高级工程师, email: haiyang371243612@163.com

基金项目: 国家电网有限公司总部科技项目(5400-202121151A-0-0-00)

提高镀层的结合力^[5-7]。同时,它也可以有效减缓电化学反应,提高铝合金镀银层的耐蚀性。

铝合金镀银工艺常用的过渡层主要为氰化镀铜层、镀镍层、酸性镀铜层 3 种^[8-10],我公司沿用早期从国外引进的氰化镀铜工艺,而沿海地区电镀行业大多采用镍、酸性镀铜作为过渡层。

根据以往电站出现的故障分析发现,由于镀银层腐蚀引起的电站现场质量事故较多,公司镀银产线也反馈镀银层腐蚀起泡问题。为此本文选择几种不同的镀铜过渡层工艺,通过分析镀银后的镀层特性,选出较优的过渡层工艺指导生产,提高铝合金镀银层在复杂环境下的耐腐蚀能力。

1 实 验

1.1 工艺过程

碱浸蚀→酸洗→一次浸锌→酸洗→二次浸锌→镀铜→预镀银→镀银→下挂。针对镀铜过渡层工艺方案,提出 5 种实验方案,如表 1 所示。原生产方案为氰化镀铜,时间为 10 min。镀银液的组成及工艺条件为:KCN 145~155 g/L,AgCN 41~45 g/L,K₂CO₃ 16~20 g/L,氰化镀铜电流密度为 1.0 A/dm²,酸性光亮镀铜和氰化光亮镀铜电流密度为 3.0 A/dm²。

1.2 性能检测

外观检测:采用肉眼对不同镀铜工艺下的样件

进行对比,观察外观差异。

结合力检测:采用加热法、热震法或划痕法进行结合力测试,观察样件镀层是否起皮、起泡。

孔隙率检测:采用铝试剂贴滤纸法,观察滤纸表面变色情况。

耐蚀性检测:采用中性盐雾实验,对样件进行腐蚀,观察不同样件的耐腐蚀性。

表 1 镀铜工艺方案

Tab.1 The process of copper plating

| 方案 | 实验条件 |
|------|-------------|
| 方案 1 | 延长氰化镀铜时间 |
| 方案 2 | 酸性光亮镀铜 |
| 方案 3 | 氰化光亮镀铜 |
| 方案 4 | 氰化镀铜+酸性光亮镀铜 |
| 方案 5 | 氰化镀铜+氰化光亮镀铜 |






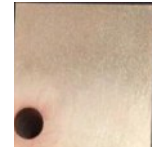
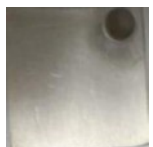




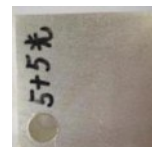
2 结果与分析

2.1 外观检查

为了将改进的镀铜工艺与现有镀铜工艺进行对比,笔者选取现有氰化镀铜 10 min 的工艺条件作为空白对照实验组,结果如表 2 所示。从 6 组样品可以看出,增加镀铜时间并不能明显增加镀层光亮性,但是增加氰化光亮镀铜层或酸性光亮镀铜层后,镀银层的光亮性均有所提升。

表 2 镀层外观结果对比

Tab.2 The comparison of coating appearance

| 实验组 | 空白组 | 方案 1 | 方案 2 | 方案 3 | 方案 4 | 方案 5 |
|-----|---|---|---|--|---|---|
| | 氰化镀铜 10 min | 氰化镀铜 15 min | 酸性光亮镀铜 10 min | 氰化光亮镀铜 10 min | 氰化镀铜 5 min+酸性光亮镀铜 5 min | 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min |
| 镀铜层 |  |  |  |  |  |  |
| 镀银层 |  |  |  |  |  |  |

2.2 结合力测试

对同样的 6 组样品采用加热法进行结合力测

试,测试结果如表 3 所示。可以看出,采用氰化镀铜层或氰化镀铜分别与两种光亮镀铜配合使用的样块

镀银层结合力合格,而直接采用酸性光亮镀铜或氰化光亮镀铜的样块结合力均不合格,因此酸性光亮镀铜和氰化光亮镀铜不能代替氰化镀铜直接作为铝合金镀银的过渡层。

表3 镀层结合力检测结果

Tab.3 The test results of coating adhesion

| 方案 | 实验条件 | 镀银层结合力 |
|-----|----------------------------|--------|
| 空白组 | 氰化镀铜 10 min+镀银 | 合格 |
| 方案1 | 氰化镀铜 15 min+镀银 | 合格 |
| 方案2 | 酸性光亮镀铜 10 min+镀银 | 不合格 |
| 方案3 | 氰化光亮镀铜 10 min+镀银 | 不合格 |
| 方案4 | 氰化镀铜 5 min+酸性光亮镀铜 5 min+镀银 | 合格 |
| 方案5 | 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min+镀银 | 合格 |

2.3 孔隙率测试

对同样的6组样品采用铝试剂贴滤纸法进行孔隙率测试,测试结果如表4所示。可以看出,镀铜时间增加可以明显降低镀层的孔隙率,但与其他方案相比,差距较为明显;增加酸性光亮镀铜或氰化光亮镀铜后的镀层孔隙率降为0。

表4 镀层孔隙率检测结果

Tab.4 The test results of coating porosity

| 方案 | 实验条件 | 孔隙率/(个·cm ⁻²) | |
|-----|----------------------------|---------------------------|-----|
| | | 镀铜层 | 镀银层 |
| 空白组 | 氰化镀铜 10 min+镀银 | 40 | 22 |
| 方案1 | 氰化镀铜 15 min+镀银 | 7 | 2 |
| 方案2 | 酸性光亮镀铜 10 min+镀银 | 0 | 0 |
| 方案3 | 氰化光亮镀铜 10 min+镀银 | 0 | 0 |
| 方案4 | 氰化镀铜 5 min+酸性光亮镀铜 5 min+镀银 | 0 | 0 |
| 方案5 | 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min+镀银 | 0 | 0 |

2.4 讨论

根据以上实验结果可以得出:

(1)仅采用两种光亮镀铜,镀层结合力不满足要求,因此不能使用氰化光亮镀铜或酸性光亮镀铜直接代替氰化镀铜作为过渡层;氰化镀铜分别与两种光亮镀铜搭配使用效果较好。

(2)同样条件下(氰化镀铜 5 min+光亮镀铜 5 min),酸性光亮镀铜与氰化光亮镀铜在性能上差别不大;

酸性镀铜层采用硫酸盐体系,氰化镀铜后需对零件进行彻底的清洗,避免氰化镀铜溶液带入酸性镀铜溶液中,影响镀层质量,污染溶液;氰化光亮镀铜采用与镀铜相同的氰化物体系,氰化镀铜后不需清洗可直接进行氰化光亮镀铜,可缩短生产时间,且不存在溶液带入污染的情况。同时考虑到镀铜时间对生产节拍的影响,以及增加光亮镀铜层效果优于仅使用单一氰化镀铜层作为过渡层的工艺,因此笔者对增加氰化光亮镀铜层的方案5进行进一步的实验,来确定氰化镀铜与氰化光亮镀铜的时间分配。

3 最佳参数优选

首先确定镀铜时间总共为 10 min,将 21 个样块分为 7 组,每组 3 个样本,其中一组氰化镀铜 10 min 作为空白对照组,具体分组如表5所示。采用不同的镀铜时间配比进行电镀,然后对不同实验组的结合力、镀层孔隙率及耐蚀性进行检测。

表5 镀铜时间分配表

Tab.5 The time schedule of copper plating

| 实验组 | 时间分配方案 |
|-----|--------------------------|
| 空白组 | 氰化镀铜 10 min |
| 方案1 | 氰化镀铜 6 min+氰化光亮镀铜 4 min |
| 方案2 | 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min |
| 方案3 | 氰化镀铜 3 min+氰化光亮镀铜 7 min |
| 方案4 | 氰化镀铜 2 min+氰化光亮镀铜 8 min |
| 方案5 | 氰化镀铜 1 min+氰化光亮镀铜 9 min |
| 方案6 | 氰化镀铜 30 s+氰化光亮镀铜 9.5 min |

3.1 结合力测试

对7组样件进行结合力检测,每组均采用加热法、热震法和划痕法3种方法进行测试,测验结果如表6所示。从表6中结果可以看出,氰化镀铜层低于 3 min 时,不同检测方法显示有不合格情况出现,因此建议氰化预镀铜时间不低于 3 min。

3.2 孔隙率测试

对7组样件进行孔隙率检测,结果如表7所示。可以看出,只进行氰化镀铜 10 min 后镀银的样块孔隙率较高,经过光亮镀铜后镀银的样块,孔隙率有明显改善;氰化镀铜时间不大于 2 min 时,镀层依然存在一定的孔隙率,而氰化镀铜大于 3 min 时,镀银后镀层孔隙率为0。

表 6 镀层结合力检测结果

Tab.6 The test results of coating adhesion

| 实验组 | 加热法 | 热震法 | 划痕法 |
|------|---------------|---------------|---------------|
| 空白组 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 方案 1 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 方案 2 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 方案 3 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 方案 4 | 2 个合格, 1 个不合格 | 合格 | 合格 |
| 方案 5 | 合格 | 合格 | 2 个合格, 1 个不合格 |
| 方案 6 | 合格 | 1 个合格, 2 个不合格 | 2 个合格, 1 个不合格 |

表 7 镀层孔隙率检测结果

Tab.7 The test results of coating porosity

| 实验组 | 孔隙率/(个·cm ⁻²) | |
|------|---------------------------|-----|
| | 镀铜层 | 镀银层 |
| 空白组 | 41 | 23 |
| 方案 1 | 0 | 0 |
| 方案 2 | 0 | 0 |
| 方案 3 | 0.5 | 0 |
| 方案 4 | 3 | 0.5 |
| 方案 5 | 2 | 1.5 |
| 方案 6 | 1 | 0 |

3.3 耐蚀性测试

3.3.1 铜层耐蚀性

中性盐雾实验 2 h 后,方案 1 氰化镀铜 6 min+氰化光亮镀铜 4 min 以及方案 2 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min 的样块表面未出现明显腐蚀现象,方案 3 到方案 6 的样块均出现腐蚀铜绿现象。中性盐雾实验 6 h 后,方案 1 氰化镀铜 6 min+氰化光亮镀铜 4 min 以及方案 2 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min 的样块表面也开始出现腐蚀铜绿现象,方案 3 到方案 6 时间配比的样块铜绿腐蚀现象加重。中性盐雾实验后的样块如图 1 所示,左边四块为方案 3 到方案 6,右边两块为方案 1 和方案 2。

3.3.2 银层耐蚀性

镀银后,样块表面耐腐蚀性明显提升。中性盐雾实验 48 h 后,大部分时间配比的样块都未发生腐蚀,但空白组氰化镀铜 10 min 和方案 5 氰化镀铜 1 min+氰化光亮镀铜 9 min 的样块开始出现腐蚀起泡现象。中性盐雾实验 48 h 后样块腐蚀情况如图

2 所示。方案 1 氰化镀铜 6 min+氰化光亮镀铜 4 min 以及方案 2 氰化镀铜 5 min+氰化光亮镀铜 5 min 的样块在中性盐雾实验 96 h 后,未出现腐蚀起泡等现象。中性盐雾实验 96 h 后方案 1 和方案 2 样块腐蚀情况如图 3 所示。



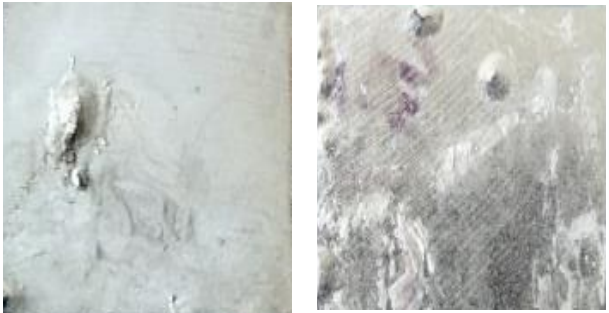
(a) 中性盐雾实验 2 h



(b) 中性盐雾实验 6 h

图 1 中性盐雾实验后的镀铜样块

Fig.1 The copper plating samples after neutral salt spray test



(a) 空白组

(b) 方案 5

图 2 中性盐雾实验 48 h 后的镀银样块

Fig.2 The silver plating samples after 48 h of neutral salt spray test

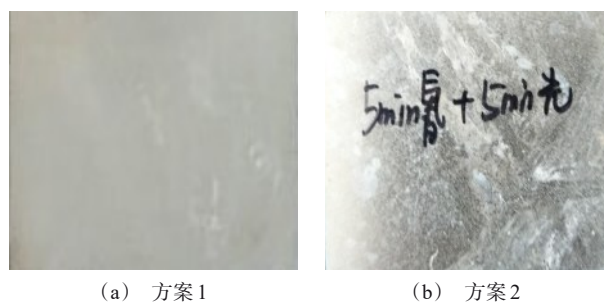


图3 中性盐雾实验96 h后的镀银样块

Fig.3 The silver plating samples after 96 h of neutral salt spray test

4 结论

本文对铝合金镀银的中间过渡工艺进行了研究,制作了不同的样块进行实验,通过测试得到结果如下:

(1)仅采用酸性光亮镀铜或氰化光亮镀铜作为镀银的过渡工艺,最终的镀银层结合力不满足要求,氰化镀铜与光亮镀铜搭配使用效果较好。

(2)同样条件下酸性光亮镀铜与氰化光亮镀铜性能差异不大,但与氰化镀铜搭配使用时,酸性光亮镀铜前后需要增加清洗工艺,对生产节拍有一定影响,因此氰化光亮镀铜更适合与氰化镀铜工艺搭配使用。

(3)在铝合金镀银工艺中引入氰化光亮镀铜,氰

化镀铜时间保证5 min以上再进行氰化光亮镀铜时,与单纯使用氰化镀铜10 min的工艺相比,可得到结晶更致密、结合力良好、孔隙率明显降低、中性盐雾实验耐蚀性大幅度提高的镀层。

参考文献

- [1] 凌颖, 赵莉华, 林显, 等. 高压隔离开关电触头性能改善探讨[J]. 高压电器, 2010, 46(8): 101-105.
- [2] 徐曦, 陈阳, 邓乐萍. 薄层镀硬银工艺在气体绝缘金属封闭开关设备上的应用性研究[J]. 电气技术, 2020, (8): 134-137.
- [3] 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(10): 1-4.
- [4] 徐曦, 邓乐萍. 一起铝合金镀银起泡质量问题的研究探讨[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(4): 44-47.
- [5] 韩力. 铝及其合金高附着力镀银工艺探讨[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(7): 31-34.
- [6] 李达. 铝合金刷镀银前处理工艺对镀层性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- [7] 曾领才, 文伟, 谢辉. 铝及铝合金电镀前处理工艺的改进[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(3): 15-17.
- [8] 李家柱. 氰化物光亮镀铜工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 35-38.
- [9] 李彭瑞, 任春江, 章军云, 等. 电镀参数对电镀镍层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 26-29.
- [10] 傅佳夏. 酸性光亮镀铜工艺研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.