

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.005

## 一种铝及铝合金氰化镀银前处理酸洗工艺研究

李晓征<sup>1,2,3</sup>, 吴茹梦<sup>1,2,3\*</sup>, 张红军<sup>1,2,3</sup>, 马迎春<sup>1,2,3</sup>, 王婷<sup>1,2,3</sup>

(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; 3. 平高集团 路亚娟创新工作室, 河南 平顶山 467001)

**摘要:** 在铝合金镀银过程中, 为了获得完全无氧化膜和油污的富铝表面, 通常使用硝酸型酸洗剂进行清洗。然而, 这种方法可能导致铝合金表面清洗不彻底或过度清洗, 并且产生污染性的氮氧化物, 对环境造成污染。为了减少硝酸型酸洗剂的使用, 我们进行了前期市场调研、中期小槽试验、后期生产试验和成本核算, 以寻找替代的酸洗剂。通过这些研究, 我们改良了 6063 铝合金高压电气零部件镀银表面处理前的酸洗工艺, 提出采用 M-605 作为一次酸洗剂, 采用 MLD 作为脱锌酸洗剂, 替代目前工业生产中使用含有硝酸的一次酸洗和脱锌酸洗工艺。经过大量的生产验证, 结果表明, 这种镀银表面前处理酸洗工艺可以提高产品质量和合格率, 具有广泛的推广和应用前景。同时, 这种改良的工艺能够减少硝酸型酸洗剂的使用量, 降低氮氧化物的排放, 从而减少对环境的污染。

**关键词:** 铝合金; 镀银; 酸洗; 环保

中图分类号: TG17

文献标识码: A

## Study on pickling process for pre-treatment of cyanide silver plating of aluminum and aluminum alloys

Li Xiaozheng<sup>1,2,3</sup>, Wu Rumeng<sup>1,2,3\*</sup>, Zhang Hongjun<sup>1,2,3</sup>, Ma Yingchun<sup>1,2,3</sup>, Wang Ting<sup>1,2,3</sup>

(1. Lab of Surface Treatment and Metal Anti-corrosion of Ping Gao Group, Pingdingshan 467001, China; 2. Heman Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China; 3. Lu Yajuan Innovation Studio, Pinggao Group, Pingdingshan 467001, China)

**Abstract:** In the process of silver plating on aluminum alloys, nitric acid-based pickling agents are commonly used for cleaning in order to achieve a fully oxide-free and oil-free aluminum surface. However, this method can result in incomplete or excessive cleaning of the aluminum alloy surface, and it also generates polluting nitrogen oxide gas emissions, causing environmental pollution. To reduce the use of nitric acid-based pickling agents and explore alternative types of pickling agents, we conducted preliminary market research, mid-term small-scale tank experiments, and later production experiments, along with cost calculations. Through these studies, we have improved the pre-plating acid pickling process for silver plating on high-voltage electrical components. We propose the use of M-605 as a primary pickling agent and MLD as a zinc removal pickling agent, replacing the current industrial practice of using nitric acid-based primary pickling and zinc removal pickling processes. Extensive production validation has shown that this improved pre-plating acid pickling process can enhance product quality and qualification rates, with significant potential for widespread adoption. This modified process reduces the usage of nitric acid-based pickling agents while also decreasing the emission of nitrogen oxide

收稿日期: 2024-01-31

修回日期: 2024-02-25

作者简介: 李晓征(1987—), 女, 硕士, 工程师, 从事电镀等表面技术方面的工作, email: 541357812@qq.com

\*通信作者: 吴茹梦, email: wrm2938176750@163.com

gas, thereby reducing environmental pollution.

**Keywords:** aluminum alloys; silver plating; pickling; environmental protection

金属铝处于金属活动顺序的第 5 位,是 1 种非常活泼的金属<sup>[1-3]</sup>,非常容易与氧气反应生成氧化铝,虽然这层氧化层可以保护铝合金不被进一步氧化,但在电镀过程中会阻碍银离子在铝合金表面的沉积和固定,导致镀银效果不佳<sup>[4-5]</sup>。为了去除铝合金表面的氧化层,提高银层与基体的结合力,通常需要采取一系列的预处理和酸洗工艺<sup>[6-7]</sup>。目前,对于铝及铝合金的前处理通常采用腐蚀性较强的硝酸清洗<sup>[8]</sup>,但对于某些铝合金,如高强度铝合金、铝镁合金等,由于其表面结构和化学性质的特殊性,硝酸清洗可能会导致铝合金表面产生氢脆等问题,影响铝合金的性能和安全性;同时,还会导致铝合金表面清洗不彻底或者过度清洗,影响后续镀银效果<sup>[9-11]</sup>。为了减少硝酸型酸洗剂的使用,寻找不同类型的酸洗剂,我们通过前期市场调研、中期小槽试验、后期生产试验及成本核算,对高压电气零部件镀银表面处理前酸洗工艺进行改良,提供一种新的酸洗工艺,为实现环保型电镀提供技术支持<sup>[12-15]</sup>。

1 实验部分

1.1 氰化镀银工艺

氰化镀银的工艺流程为:碱浸蚀(去除表面油脂、污染物、污垢、氧化膜等,使铝基体暴露在表面)→酸洗(去除表面 Si、Mg 等微量元素)→1 次浸锌(厚度约为 1 μm)→脱锌酸洗→2 次浸锌(厚度约 1~3 μm)→电镀铜(厚度约 3 μm)→氰化镀银(以银板作为阳极,阴阳面积比 2:1,在温度 20~35 °C、电流密度 0.5~1.5 mA/dm<sup>2</sup>的条件下电镀银 120 min)→水洗→热水洗(80~85 °C,保温 5 min,检测附着力)→下挂干燥→热震法附着力检测。针对氰化镀银工艺中的 1 次酸洗,我们对市售的酸性清洗剂进行调研,筛选出了 M-605、JA-2062 种酸性清洗剂,对于脱锌酸洗,筛选了 CT 291、MLD2 种清洗剂,进行研究。结果显示,这几种清洗剂都能达到生产要求的清洗效果。为了进一步探究这几种酸洗剂清洗对镀银效果的影响,对几家供应商的酸洗剂进行了小槽试验、生产验证以及成本分析。

实验具体内容如下:

- (1)观察 1 次酸洗和脱锌酸洗后产品的外观;
- (2)研究 1 次酸洗后对镀银层质量的影响,包括镀层的外观、结合力(190 °C 烘烤 2 h),无起泡或大面积脱落即为合格;
- (3)研究脱锌酸洗对镀银层质量的影响,并对其结合力进行检测,无起泡或大面积脱落即为合格;
- (4)确定 2 次酸洗最佳的环保型酸洗剂组合,确定其酸洗效果、脱锌效果及镀层结合力;
- (5)研究工业生产中批量生产的适应性,统计批量生产过程中产品合格率;
- (6)进行成本分析,计算批量生产情况下配置及维护酸洗槽液的成本。

1.2 检测方法

外观检测:检测方法采用目视观察,观察不同工艺下的样件表面的金属光泽及外观差异。

结合力检测:采用热水法、热震法进行结合力测试,观察样件镀层是否起皮、起泡。

2 小槽实验

2.1 1 次酸洗和脱锌酸洗对镀银层影响实验方案

据统计,在电镀过程中,因前处理不良造成的不合格数量占整个不合格品数量的 70% 以上<sup>[16-17]</sup>。由此可见,前处理各工序对电镀产品的合格率至关重要。因此,我们对前期通过市场调研筛选出的 1 次酸洗清洗剂(M-605、JA-206),脱锌酸洗剂(CT 291、MLD)进行小槽实验,确定 2 次酸洗最佳的环保型酸洗剂组合,具体实验方案如表 1 所示。

表 1 1 次酸洗和脱锌酸洗对镀银层影响实验方案

Tab.1 Experimental scheme of single pickling and dezincing pickling on silver plating layer

实验	材料	1 次酸洗	脱锌酸洗	样品数
实验 1	型材/铸件	M-605	CT 291	3
实验 2	型材/铸件	M-605	MLD	3
实验 3	型材/铸件	JA-206	CT 291	3
实验 4	型材/铸件	JA-206	MLD	3

2.2 一次酸洗和脱锌酸洗对镀银层的影响



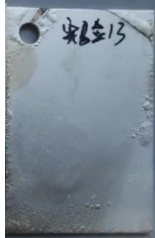




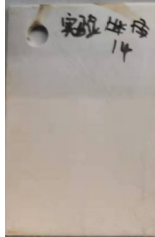


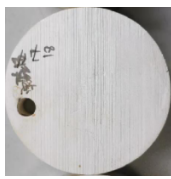



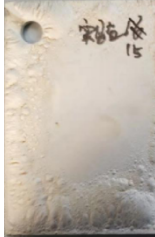

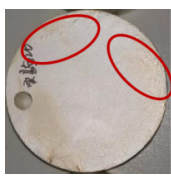



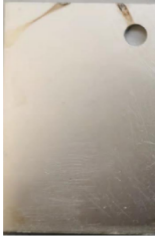



选用尺寸为 40 mm×60 mm×2 mm(0.5 dm<sup>2</sup>/块)型材试块、Φ65 mm(0.7 dm<sup>2</sup>/块)的铸材试块,在

60 ℃、2 min 碱洗后,分别使用表 1 中的 1 次酸洗剂和脱锌酸洗剂进行 4 组实验,其它工艺过程与参数与 1.1 相同。通过直观分析,可以得到如表 2 所示所示的结果。对于型材试片,实验 1(M-605、CT 291)的 3 个样品均出现了严重的起泡现象,实验 2(M-605、MLD)的 3 个样品均未出现起泡,实验 3(JA-206、CT 291)的 3 个样品全部出现了大泡,实验 4(JA-206、MLD)的 2 个样品均未出现起泡,第 3 个样品镀银后起 1 了大泡;对于铸件,实验 1(M-605、CT 291)的 3 个样品均出现了起泡现象,实验 2(M-605、MLD)样品 2、3 未起泡,样品 1 出现 1 个泡,

实验 3(JA-206、CT 291)的 3 个样品均出现了起泡现象,实验 4(JA-206、MLD)样品 1、2、均未出现起泡,样品 3 镀银后起小泡。根据起泡情况判断,环保型酸洗剂与 CT 291 进行搭配使用时均出现严重起泡现象,说明 CT 291 不能与其它配合使用。M-605 作为 1 次酸洗剂、MLD 作为脱锌酸洗剂使用时,型材均未起泡,铸件有极小起泡,效果最好。分析认为,采用 M-605+MLD 工艺镀银时,铸件偶尔有极小的起泡现象,是由于某些铸件在热处理过程中,合金化元素成分偏析,局部合金化元素或杂质太多,而彻底去除太过困难导致<sup>[18]</sup>。

表 2 1 次酸洗和脱锌酸洗对镀银层的影响

Tab. 2 Effects of single pickling and dezincing pickling on silver plating layer

	型材 1 次酸洗后镀银			铸件 1 次酸洗后镀银		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
实验 1						
实验 2						
实验 3						
实验 4						

为进一步确镀银层的质量,将上述实验中未起泡试样全部放入烘箱中 190 ℃烘烤 2 h,并对其合格

率进行统计,结果如表 3 所示。从表中可以看出,对于型材,实验 2(M-605+MLD)的镀银效果最好;对



表 3 1 次酸洗和脱锌酸洗后镀银合格率统计  
Tab. 3 Silver plating qualification rate statistic

实验	镀银后合格率/%		热震法附着力检测合格率/%		完工合格率/%	
	型材	铸件	型材	铸件	型材	铸件
实验 1	0	0	—	—	0	0
实验 2	100	66.7	100	100	100	66.7
实验 3	0	0	—	—	0	0
实验 4	66.7	66.7	100	100	66.7	66.7
现有工艺	100	66.7	100	100	100	66.7

于铸件,实验 2 (M-605+MLD) 与实验 4 (JA-206+MLD) 镀银效果相当,完工合格率均为 66.7%。与现

有工艺型材 100%、铸件 66.7% 相比,实验 4 型材合格率偏低,实验 2 与现有工艺相当。且试验 2 中型材和铸件镀银面光泽度、镀层质量均较好,铸件仅有 1 件有极小起泡,合格率分别为 100%、66.7%。综合以上分析,建议采用 M-605+MLD 工艺替代现有含硝酸的 1 次酸洗、脱锌酸洗工艺。

3 生产验证

根据以上小槽实验的结论,1 次酸洗选取 M-605,脱锌酸洗选取 MLD,进行试生产应用,其它条件与 1.1 中镀银工艺相同。型材零件生产过程如图 1 所示。

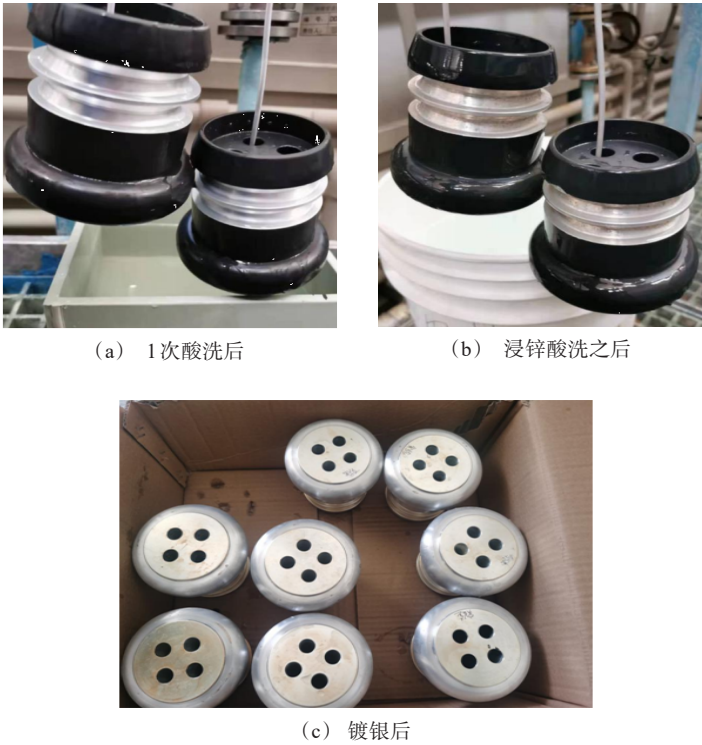


图 1 型材生产验证

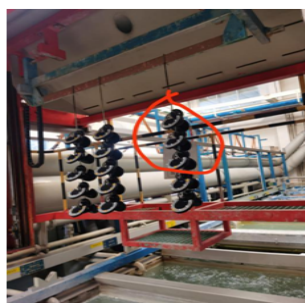
Fig.1 Verification of profile production.

1 次酸洗后(图 1(a))同批同种零件现象基本相同,表面都为均匀面,不同批之间也没有明显差异。浸锌酸洗之后(图 1(b)),灰色层的锌层完整覆盖了金属表面,没有出现光亮的金属点或面;镀银后(图 1(c))零件在规定应覆盖镀银层的部位表面有明显金属光泽,无起泡、脱落、阴阳面、海绵状沉积等缺陷,刀片剥离不掉镀层。如图 2 所示,铸件 1 次酸洗后零件表面无杂质、异物附着,不同批次零件之间无

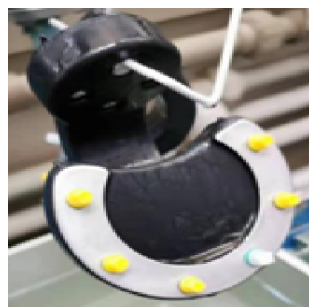
明显差异,在二次浸锌后不同批次间没有明显差异,但不同零件之间存在差异,偶尔一些由于零件太过复杂,某些带有螺纹孔零件在螺栓附近会出现不均匀的灰色表面,溶液存留导致镀后起泡。分析认为,M-605 型酸洗剂主要通过乳化剂、分散剂与活性剂,在分子热运动和机械力作用下,迅速溶解油污,并穿透油污到达金属表面与油污的交界面定向吸附,使油污松动、乳化、分散,将油污拉入酸洗液中,从而脱

离金属表面;同时,其中的酸性物质将铝表面的各种合金元素和夹杂物彻底去除,形成了富铝表面,保证了镀层的结合力<sup>[19]</sup>。另外,在1次浸锌过程中会将氧化铝薄膜以及表面的合金杂质溶解、置换成锌层。此时得到的锌层结晶较为粗糙,尺寸分布不均,而且十分疏松,结合力较差,会影响后续镀层质量。

经过MLD进行脱锌酸洗后,可以将结合力不良的锌层有效退除,减小镀件表面的粗糙度,提高二次浸锌后锌层的光洁度,使镀液与镀件充分接触,后续镀铜电化学反应能够顺利进行,镀件表面就会产生均匀而又细致地产生晶粒并很快连成一片从而获得均匀而又致密的镀层<sup>[20]</sup>。



(a) 生产过程



(b) 1次酸洗后



(c) 浸锌酸洗之后



(d) 镀银后

图2 铸件生产验证

Fig.2 Validation of casting production

为进一步确定M-605作为1次酸洗剂,MLD作为脱锌酸洗剂的生产适用性,选取不同零件进行重复验证,并对零件的镀银合格率进行统计,结果如表4所示。导体类型材共镀60件,合格率为100%,接

头类铸件35件,支座类铸件80件,共生产115件,合格率96.5%。与目前生产所工艺合格率相差不大,说明1次酸洗选取M-605、脱锌酸洗选取MLD可以替代现有含有硝酸的1次酸洗、脱锌酸洗工艺。

表4 生产合格率统计

Tab. 4 Statistic of qualification rate of production

零件类型	M-605+MLD				老工艺			
	零件名称	试验数量	合格数量	合格率/%	零件名称	试验数量	合格数量	合格率/%
型材	导体	60	60	100	导体	60	60	100
铸件	支座	80	76	96.5	支座	80	69	100
	导电带接头	35	35		导电带接头	35	27	

#### 4 生产验证

对新工艺的成本进行核算,发现新工艺的1次

酸洗替代试剂M-605,单槽配制费比老工艺低5191元,使用周期与除垢剂相当,而且后期使用过程中无需频繁化验各种成份含量,仅根据波美度便可以实

现对 1 次酸洗槽的监控补加。新工艺浸锌后的脱锌酸洗剂 MLD,单槽配制费用高于现有纯硝酸,当结合力不良的锌层( $Zn^{+} \geq 2.25 \text{ g/L}$ )不能有效去除时进

行更换,根据现有生产能力统计,平均每三个月更换 1 次。以三个月为 1 次生产周期,新工艺比老工艺节约了 11250 元。

表 5 成本核算  
Tab. 5 Cost accounting

工艺	试剂	浓度		单价/(元·kg <sup>-1</sup> )	配制 1 槽镀液(1200L)费用/元	每 15 天费用/元
新工艺	M-605	650 mL·L <sup>-1</sup>		21.8	19809	3907
	MLD	硫酸	18 mL·L <sup>-1</sup>	36.2	9000	1500
		碳酸镁、硫酸氢钠	180 mL·L <sup>-1</sup>			
老工艺	除垢剂	硝酸	528 g·L <sup>-1</sup>	2.8	25000	4930
		磷酸	270.4 g·L <sup>-1</sup>	10.0		
		除垢剂	268 g·L <sup>-1</sup>	62.34		
	纯硝酸	700 g·L <sup>-1</sup>		2.8	2352	2352

4 结 语

本文通过前期市场调研、中期小槽试验、后期生产试验及成本核算,提出了采用 M-605 作为 1 次酸洗剂、MLD 作为脱锌酸洗剂,替代目前工业生产中采用的硝酸的 1 次酸洗、脱锌酸洗工艺。大量的生产验证结果表明,这种镀银表面处理前酸洗工艺可以提高产品质量和合格率,具有广泛的推广和应用前景。同时,这种改良的工艺能够减少硝酸型酸洗剂的使用量,降低氮氧废气的排放,从而减少对环境的污染<sup>[8]</sup>。

参考文献

[1] 王天鹏, 聂晓波, 孙明成. 某沿海变电站 HGIS 套管接线端子镀银层腐蚀剥落的原因[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(5): 68-73.

[2] 熊俊良, 胡南红. 铝合金电镀银粗糙故障原因分析[J]. 电镀与涂饰, 2023, 45(8): 108-111.

[3] 马利民. 铸铝导体镀银工艺改进[J]. 高压电器, 2007, 43(5): 396-397.

[4] 唐进军. 铝合金镀银[J]. 电镀与环保, 2008, 28(4): 41-42.

[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] 谷喜秀. 通用铝合金镀前酸洗工艺[J]. 河南科技, 2015, 578(12): 134-136.

[7] 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.

[8] 陈晓丽, 沈晓, 张颖杰. 6063 铝合金镀银前处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(10): 35-37.

[9] 常德华. 铝合金电镀前处理技术探究[J]. 冶金与材料, 2022, 42(1): 67-68.

[10] 路亚娟, 罗志波, 王永. 铝合金电镀前处理技术研究[J]. 现代商贸工业, 2011, 21, 332-333.

[11] 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.

[12] 付国华, 张礼学. 铝合金微波腔体表面处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(8): 571-573.

[13] 梁宇豪, 何建, 王一男. 铝合金电镀前处理技术探究[J]. 化学工程与装备, 2018(2): 255-256.

[14] 刘超峰, 王斌, 陈英. 通信腔体类零部件电镀铜/银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(11): 31-36.

[15] 张坤, 张小勇, 韩秀台. 汽车锁零部件碱性锌镍合金电镀工艺[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 187-191.

[16] 胡传昕. 表面处理技术手册[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997: 216-218.

[17] 倪百祥. 电镀工入门[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.

[18] 张允成, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 439-445.

[19] 郝留成, 廉继英, 周瑛, 等. 6063 铝合金材料银层脱落原因及解决途径[J]. 铸造技术, 2009, 30(10): 1350-1352.

[20] 李昇, 李建三. 电镀前处理与后处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.