

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.02.013

铝合金无氰镀银热震鼓泡原因分析

牛 鎏, 董 源*, 陈玉平, 张家强

(中国空间技术研究院, 北京 100094)

摘要: 电镀无氰化是电镀行业未来发展的重要目标。目前无氰电镀在镀层结合力、致密度、纯度等方面一般低于氰化物电镀工艺。铝合金无氰镀银试片在热震后经常出现鼓泡现象, 许多电镀从业人员分析认为是浸锌工艺造成的。经过多次改进工艺参数的实验并结合鼓泡样品的 SEM 观察和分析, 铝合金无氰镀银鼓泡现象的原因应是热震时水与铝合金基体表面发生反应, 生成氢气顶起镀层造成的。

关键词: 无氰电镀; 铝合金; 银镀层; 鼓泡; 热震

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

Analysis of bubbling phenomenon after thermal shock of cyanide-free silver plating of aluminum alloy

Niu Liu, Dong Yuan*, Chen Yuping, Zhang Jiaqiang

(China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

Abstract: Cyanide-free electroplating is an important goal of electroplating industry in the future. At present, cyanide-free electroplating is lower than cyanide electroplating process in terms of coating adhesion, density and purity. Non-cyanide silver plating test sheet of aluminum alloy often appears bubbling after thermal shock. Many electroplating practitioners believe that it is caused by zinc dipping process. In this experiment, after several process improvement methods, SEM observation and analysis were used to speculate that the reason for the bubble phenomenon of cyanide-free silver plating of aluminum alloy was caused by the reaction between water and the surface of aluminum alloy matrix during thermal shock, resulting in hydrogen jacking up the coating.

Keywords: cyanide-free electroplating; aluminum alloy; silver plating; bubbling; thermal shock

氰化物电镀工艺已经使用上百年, 由于氰配位体与金、银等中心原子形成的络离子具有较强的配位键^[1], 在溶液中的稳定常数高, 使得氰化物镀液具有镀液稳定性好、深镀能力强、镀层质量高、溶液维护和补充简单的优点, 但氰化物电镀工艺对人员和环境的危害隐患极大^[2], 如氰化金钾的致死量

仅为0.02 mg^[3], 因此需要积极开发无氰电镀工艺^[4-7]。

无氰电镀技术是电镀从业人员研究的重点, 目前无氰电镀技术在镀锌、镀银等领域部分实现了替代氰化物电镀^[8-9]。银作为具有良好导电性、焊接性、耐腐蚀和优美金属光泽的贵金属, 是常用的电镀

收稿日期: 2024-06-05

修回日期: 2024-06-25

作者简介: 牛鎏(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为航天技术转化应用及产业化, email: tinono@126.com

通信作者: 董源(1988—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为航天器表面处理, email: 609502280@qq.com

引用信息: 牛鎏, 董源, 陈玉平, 等. 铝合金无氰镀银热震鼓泡原因分析[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 89-93, 105.

Niu Liu, Dong Yuan, Chen Yuping, et al. Analysis of bubbling phenomenon after thermal shock of cyanide-free silver plating of aluminum alloy[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(2): 89-93, 105.

镀层材料。铝合金材料质量轻,强度好,在航空航天、船舶、家电等领域得到了广泛应用^[10-11]。在铝合金试片上应用无氰镀银技术时,热震后容易发生鼓泡现象,许多研究人员和生产厂家认为是镀层结合力不足造成的,限制了无氰镀银工艺的推广应用。本试验通过多次工艺改进结合SEM分析,得出了无氰镀银试片热震鼓泡的原因,为此后的无氰电镀工艺改进提供参考。

1 实验部分

1.1 材料

采用2A12铝合金试片,尺寸:40 mm×40 mm×2 mm。

商业无氰镀银溶液。

1.2 实验方法

采用商业碱性无氰哑光镀银溶液,在1 L的烧杯中进行无氰哑光镀银实验,每槽电镀一个试片。铝合金试片的无氰电镀银整个工艺流程为:试片打磨→除油→水洗→酸洗→水洗→一次浸锌→水洗→退锌→水洗→二次浸锌→水洗→化学镀镍→水洗→预镀银→电镀银→水洗→防变色处理→水洗→烘干。

1.3 表征和测试

扫描电子显微镜(SEM)型号:Zeiss Supra 55 VP,用于观察试样的截面和表面形貌。

X射线衍射相分析(XRD)型号:日本理学miniflex600,用于分析镀层鼓泡位置基底成分。

日立X射线镀层测厚仪(XRF)型号:FT110,用于镀层厚度测试。

热震测试:依据标准GB/T 5270—2005/ISO 2819:1980,对样品进行热震实验,此实验的原理

是镀层和基体金属之间的热膨胀系数不同所致。实验过程是把样品在220 ℃烘箱保温1 h后迅速投入水中骤冷,观察镀层是否发生从基体分离的现象,如鼓泡、片状剥离或分层剥离。

2 结果与讨论

2.1 铝合金无氰镀银试片的宏观形貌

在进行了连续四槽铝合金试片无氰镀银后,得到的试片外观照片如图1所示,所有试片表面覆盖哑光银镀层,镀层无起泡、针孔等缺陷,颜色白亮。镀层厚度测试结果如表1所示,每个试片测3次厚度。仅测试试片朝向阳极板的一面镀层厚度。由表1可知,同一试片的银镀层厚度比较均匀,但受气流位置、极板间距、银离子浓度等影响,不同槽试片的银镀层厚度会有所差别,总体上镀层生长速率稳定。



图1 铝合金无氰哑光镀银试片

Fig.1 Non-cyanide matte silver plated aluminum alloy test sheet

表1 铝合金无氰镀银的镀层厚度测试结果

Tab.1 Test results of coating thickness of cyanide-free silver plating on aluminum alloy

槽序	一			二			三			四		
测点	1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#
镍层厚度/ μm	9.70	8.59	9.88	9.77	10.44	10.63	9.52	9.31	9.68	9.14	9.01	9.09
银层厚度/ μm	6.46	6.25	7.66	5.83	5.82	7.77	6.89	6.52	6.30	6.50	6.56	6.72

2.2 热震实验

通过热震方法测试镀层结合力。热震实验过程:将四槽铝合金无氰镀银试片在220 ℃的烘箱中保温1 h后,打开烘箱,取出试片,迅速投入水中骤

冷,重复3次。所得试片表面形貌照片如图2所示,四槽铝合金无氰镀银试片均出现起泡现象,第一槽试片起泡较少,第二、三、四槽试片起泡严重。事实上,第一槽使用的三元浸锌液,第二、三、四槽

使用了二元浸锌液,浸锌液对热震鼓泡现象是有影响,但仍不能完全消除鼓泡现象。



图 2 铝合金无氰哑光镀银试片热震后产生鼓泡

Fig.2 Non-cyanogen matte silver plating test sheet of aluminum alloy produced bubbling after heat shock

热震后的无氰镀银试片鼓泡是分散的小圆泡,有些地方较多,有些地方较少。根据GB/T 5270—2005/ISO 2819: 1980的热震法测试原理,当镀覆层与基体金属的膨胀系数有明显差别时,如高温条件下的试样,突然冷下来时,就产生了较强的应力变化,结合不良的镀覆层将断裂或起皮(高温时起泡、

骤冷时泡破裂)。本实验做的无氰镀银试片利用划格法测试时,镀层结合力良好。因此为了验证是否是因为膨胀系数不同冷热应变造成鼓泡,实验在220℃保温1h后,采用液氮降温骤冷而不是水进行热震实验。结果发现铝合金无氰镀银试片并没有发生鼓泡现象,镀层正常无脱落。由此得出,铝合金无氰镀银试片的镀层结合力非常好,并不会因为冷热温度骤变而引起镀层开裂或鼓泡,而是因为热震的冷却媒介,即水的因素,水渗入镀层发生反应导致的鼓泡现象。

2.3 SEM 分析

铝合金含氰镀银和无氰镀银试片的表面SEM照片如图3所示。图3(a)、3(c)分别为含氰镀银试片热震前镀层形貌和无氰镀银试片热震前镀层形貌,可以观察到含氰镀银的镀层致密性好,表面晶粒大小不均匀。而无氰镀银的镀层表面很多孔隙,致密性差,表面晶粒细小,镀层遇水鼓泡可能就是因为水从这些孔隙逐渐渗入到铝合金基体,与铝发生反应生成气体引起的。图3(b)、3(d)分别为含氰镀银试片热震后镀层形貌和无氰镀银试片热震后镀层形貌,含氰镀银的镀层在热震后几乎不变,而无氰镀银的试片热震后表面晶粒团聚,这是因为表面晶粒细小,界面能高,受热后发生团聚现象。

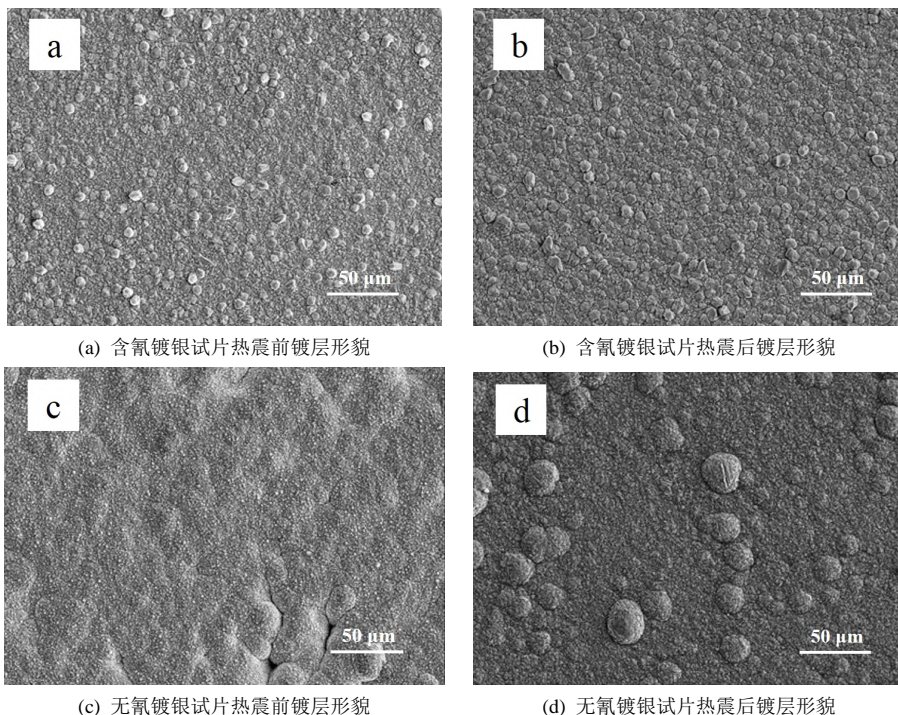
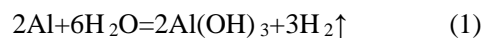


图 3 铝合金含氰镀银和无氰镀银试片热震前后表面形貌

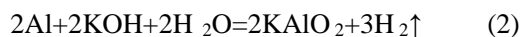
Fig.3 The surface morphology of aluminum alloy coated with silver cyanide and silver without cyanide before and after thermal shock

铝合金含氰镀银和无氰镀银试片的截面SEM照片如图4所示。图4(a)、4(c)分别为含氰镀银试片热震前镀层截面形貌和无氰镀银试片热震前镀层截面形貌,含氰镀银试片的镍层较薄,无氰镀银试片的镍层较厚。图4(c)、4(d)分别为含氰镀银试片热震后镀层截面形貌和无氰镀银试片热震后镀层截面形貌。含氰镀银试片的银层和镍层、镍层和基体之间牢固结合,热震后仅银层和镍层间出现一些细孔。无氰镀银试片的银层和镍层牢固结合,但热震后镍层和基体分离,也就是说,鼓泡现象的原因是镍层和基体之间分离造成的。所以推测是热震时,

水和铝发生反应,生成氢气,氢气将镍层顶起,形成鼓泡,反应方程式为:



或者由于无氰镀银溶液是碱性的,假如镀层中存在残留的KOH,会发生如下反应:



因为当只镀镍层,没有银层的铝合金试片热震后,镍层不鼓泡,说明水仅从镍层渗入到基体时,不会因为产生气体顶起镀层,所以发生第二种反应的可能性要大一些。

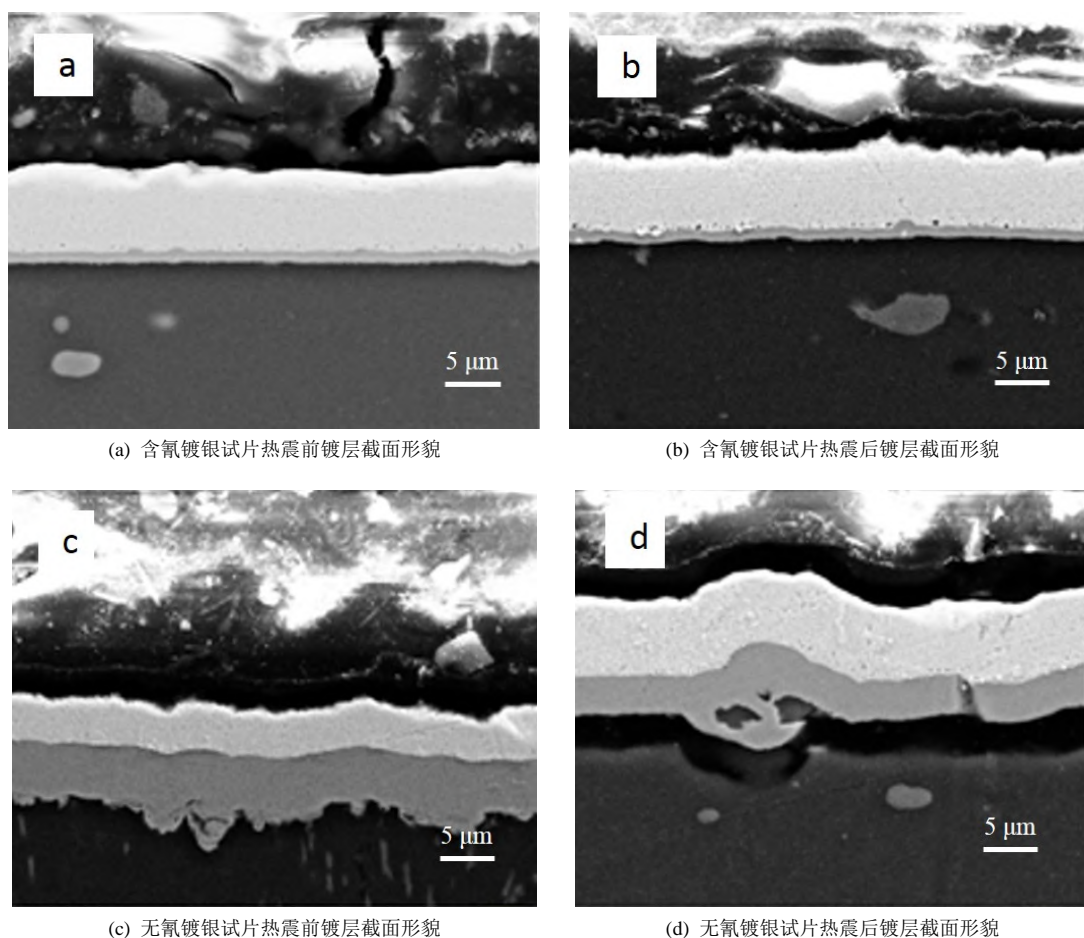


图4 铝合金含氰镀银和无氰镀银试片热震前后截面形貌

Fig.4 The cross section morphology of aluminum alloy coated with silver cyanide and silver without cyanide before and after thermal shock

2.4 XRD 分析

为了验证镀层鼓泡的原因主要是由于第二种反应(方程式(2))造成的,对鼓泡的镀银试片进行了XRD物相分析。方法是将鼓泡挑破、镀层剥离,露出基底,测试基底物相成分。由于被测试面既有基材的铝,又有未能脱落的镀银层,因此XRD分析显

示有两种金属的峰,如图5所示。在图5中,29°附近有一个宽泛的低衍射峰,对应着 KAlO_2 的峰(PDF# 02-0897),峰形不尖锐,说明晶型程度低,正是由于反应方程式(2)形成的。XRD物相分析表明,鼓泡的基底存在 KAlO_2 杂相,没有发现 $\text{Al}(\text{OH})_3$,说明镀层鼓泡是第二种反应(方程式(2))造成的可能性更大。

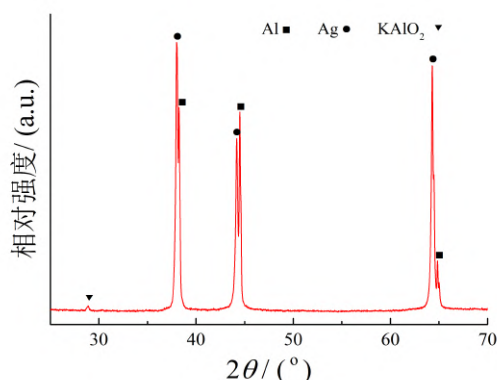


图 5 铝合金无氰镀银试片热震鼓泡的基底 XRD 物相分析

Fig.5 XRD phase analysis of the bubbling substrate of non-cyanide silver coated aluminum alloy after thermal shock

2.5 铝合金镀银试片耐水性测试

为研究鼓泡现象是铝合金受热后引起还是水接触引起,将220℃保温和用液氮热震后放置一天的铝合金无氰镀银试片、未加热过的铝合金无氰镀银试片、热震后的氰化物镀银试片放入纯水中浸泡,12 d后取出观察,得到的实验结果如下表2所示。三种试片都没有出现鼓泡,说明无氰镀银试片的鼓泡现象不单是水接触引发的,需要在受到高温后再迅速接触到水才能发生。即无氰镀银试片可以长期暴露在空气中而不用担心环境的水分渗入镀层引发鼓泡。但如果工作环境同时受到高低温骤变和水分侵袭,则会发生鼓泡现象。可能因为铝合金从高温到低温引起的镀层应力变化增大了孔隙,此时水分子能够通过镀层渗入到铝合金基体,发生反应引起鼓泡现象。高温后镀层渐渐发生时效,应力下降,孔隙减少,水分子不再通过镀层渗入到铝合金基体。氰化物镀银试片耐水性不如无氰镀银试片,可能与此次氰化镀银试片的镍层厚度非常薄有关。

表 2 铝合金镀银试片水中浸泡实验

Tab.2 Experiment on immersion in water of aluminum alloy silver plating test piece

试片种类	水中浸泡 12 d 后现象
热震后的铝合金无氰镀银试片	无鼓泡,但边部有轻微鼓起,成短线型
未加热过的铝合金镀银试片	无鼓泡,但边部有轻微鼓起,成短线型
热震后的氰化物镀银试片	无鼓泡,但边部有溃烂,掉皮

3 工艺改进

为消除铝合金无氰镀银的热震鼓泡现象,通过对镍层的厚度、沉积速度和孔隙率进行调控,例如减小了镍层厚度和镍层的沉积速度,使镍层的内应力大大降低,因此减小了铝合金基底产生气体溢出时镀层承受的总应力,并且更换浸锌溶液,使镍在更加平整均匀的锌层表面沉积,得到孔隙少、镀层更致密的镍镀层,从而抑制了水的渗透,这些措施能够降低镍镀层在热震时由于气体溢出以及温度变化产生的应力,避免了镍层与基材的脱离,基本消除了热震鼓泡现象,产品合格率接近100%。

4 结 论

铝合金无氰镀银的试片进行热震试验时发生鼓泡,通过SEM、XRD分析测试,得出鼓泡是在铝和镍镀层之间发生了脱离,并且鼓泡位置的基底存在KAlO₂相,由此说明铝合金无氰镀银试片在热震时发生鼓泡的原因可能是热震时水将镀层中残留的碱性物质渗入到铝合金基体表面,引发化学反应发生鼓泡现象。发生鼓泡现象的前提是高低温骤变后迅速接触水分。根据此原因,通过工艺改进,基本消除了铝合金无氰镀银热震鼓泡现象。

参考文献

- [1] 刘建祥,安茂忠,浦建堂.电镀金工艺的研究与应用现状[J].材料保护,2020,53(8):113-116.
- [2] 刘胜.氰化物泄露事故的应急处置[J].环保与节能,2023,20:58-60.
- [3] 贾娟,王超忍,尉志文,等.氰化物急性中毒大鼠的血浆代谢组学研究[J].中国法医学杂志,2023,38(5):525-536.
- [4] 杨义华,文明立.关于无氰化学镀金技术的发展研究[J].科学与信息化,2021,22:117-119.
- [5] 詹秀玲,徐佩琳,马进,等.镀金工艺的研究进展[J].科技风,2021,32:150-152.
- [6] 张颖,王辉,曹联斌,等.无氰镀锌技术研究[J].科技创新与应用,2023,13(12):80-83.
- [7] 房成玲,何为,齐国栋,等.无氰镀银技术的研究进展[J].电镀与精饰,2023,45(8):59-66.
- [8] 吕玲,王力强,廖广其,等.不同金属杂质对碱性锌酸盐镀锌层结构及耐蚀性的影响[J].电镀与精饰,2021,43(12):17-22.