

双向脉冲镀银技术的研究与应用

高升文

(中国人民解放军第 5719 工厂,四川 彭州 611937)

[摘要] 开发研究了双向脉冲镀银技术,通过大量试验,详细研究和分析了相关因素对镀银层组织和性能的影响,优化和确定了双向脉冲镀银工艺配方、工艺参数。对脉冲镀银层性能进行检测,并与直流镀银的性能进行对比,双向脉冲镀银技术有效解决了普通镀银层硬度低、耐磨性差、承受动态负荷和冲击能力低等不足的难题,提高了镀银层综合性能和工作可靠性。

[关键词] 双向脉冲;脉冲镀银;硬度;耐磨性;工作可靠性

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0083-03

Technologies of Two-way Pulse Silver Plating

GAO Sheng-wen

(No. 5719 Factory of the PLA, Pengzhou 611937, China)

[Abstract] The two-way pulse silver plating technologies were studied. According to plenty of tests, the related factor influence on the performance of the pulse silvering-film was studied and analyzed, the technological parameters and the solution formula for the pulse silvering were determined. The performance of pulse silvering-film was tested, and the pulse silvering-film with the D. C. silvering-film was contrasted. This technology overcomes the problems of the D. C. silvering-film effectively, such as the low hardness, inadequate wearability, the ability to bearing dynamic load and the shocking and improves the comprehensive performance and working-reliability.

[Key words] Two-way; Pulse silver plating; Hardness; Wearability; Working-reliability

0 引言

镀银层是一种贵金属镀层,它作为功能性镀层起润滑、减小摩擦、防粘接、增强导电性等作用,已在航空、航天、电子等领域广泛应用。在某些特定的工作环境中,还要求镀银层能承受较高的工作温度和较大的动态负荷。如部分航空专用轴承保持架均需镀覆银层,除设计的银镀层厚度较厚外,更重要的是保证银层的工作可靠性,具备可靠的工作寿命,这不仅要求镀银层结合力优良,还需要有理想的机械耐磨性。但普通镀银层具有质软、耐磨性不强的弱点,在使用中易出现银层磨损而露出基体的现象,影响其正常工作状态,这就给工程技术人员提出了如下技术难题:如何进行技术改进以改善和提高镀银层综合使用性能,如耐磨性、硬度、抗冲击性能等;如何提高银层的工作可靠性。由于脉冲镀银层具有结晶细致、硬度高、耐磨性好、孔隙率低、光亮度好等优点,具有优良的镀层性能^[1]。因此,结合生产实际情况,开展了双向脉冲镀银研究工作以提高镀银层性能。所谓双向脉冲镀银就是在特定的镀银电解溶液中,采用正向和负向方波脉冲施加在零件上,先用一定波数和脉冲高度的正脉冲对零件进行电镀处理,再用一定波数和脉冲高度的负脉冲对零件进行反镀,交替进行,使镀层晶粒细化,达到改善和提高镀层性能和质量的目。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用材料为硅青铜,牌号为 QSi3.5-3-1.5。

1.2 试验设备

SMD-120 脉冲电源、NUS-ISO-1 型磨耗试验机、HV1000 型显微硬度计、电子显微镜、电子天平。

1.3 工艺流程设置

脉冲镀银工艺流程设计为:镀前处理→单脉冲氰化镀铜→双向脉冲镀银→镀后处理。

1.4 试验研究

1.4.1 脉冲镀银溶液配方选择

为保证脉冲瞬间有足够的银离子在阴极表面沉积,适当提高了银离子浓度,增加了氰化钾含量,并加入一定量的硝酸钾以提高镀银溶液的导电性。采用赫尔槽试验,在稳定的平均电流下进行对比试验,找出银含量、游离氰的含量硝酸钾含量及以上各成分之间的含量关系。试验结果表明,即使提高了平均电流,双向脉冲镀银的赫尔槽试片的镀层细致区域远比直流镀银试片的宽,也明显优于单向脉冲镀银。试验中,镀取了平均电流密度 i_m 为 1.5A 时的赫尔槽试片,银层外观全细致,从而反映出:在此镀银溶液中,可选择的电流密度的范围是很大的;至于各成分的含量控制,脉冲镀银允许有较大的变化范围,尤其是游离氰的含量变化,无需像直流镀银那样严格控制,充分显示出脉冲电镀工艺适应性很强的优点。

[收稿日期] 2007-09-19

[作者简介] 高升文(1972-),男,重庆长寿人,工学学士,从事电镀、化学镀、特殊功能性涂层等方面的研究与应用。

1.4.2 脉冲电镀银工艺参数选择

直流镀银只有 1 个参数可调,即电流或电压;而我们研究的双向脉冲镀银技术有 8 个可独立改变的输出参数:即正向峰值电流密度 i_p 、正向脉冲周期 T 、正向脉冲宽度 t_{on} 、正向脉冲波数 N 、负向峰值电流密度 $i_{p(a)}$ 、负向脉冲周期 $T_{(a)}$ 、负向脉冲宽度 $t_{on(a)}$ 、负向脉冲波数 $N_{(a)}$ 。脉冲波形图见图 1,图中 i_m 为正向平均电流密度, $i_{m(a)}$ 为负向平均电流密度。

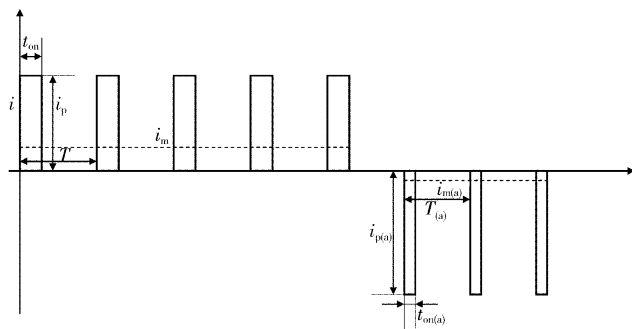


图 1 脉冲波形示意图

Figure 1 Pluse wave diagram

1) 脉冲周期的选择

电极/电解溶液界面存在双电层,该双电层近似于 1 个平板电容器,板间距离很短,具有很高的电容,在脉冲状态下所产生的电容效应直接影响着脉冲周期的选择,只有脉冲宽度远大于双电层充电时间、脉冲间隙时间远大于双电层放电时间,才能保证输出理想的方波^[1-2]。使用过短的脉冲周期难以实现这 2 个条件,从监测示波器上可以看出,输出波形发生了较大的变异,甚至有变成脉冲直流的可能。在电源、槽液和导线整个体系中,不可避免地存在着电感和电容,在周期选择不当时,将产生波形的突变,得不到所需的方波波形。

试验证明:脉冲周期选择在合适的范围内可以获得较好的试验效果,过分缩短脉冲周期并非有益。因此,脉冲周期的选择应考虑到双电层电容效应的制约,也应受到电感和分布电容的制约,在大功率电源用于生产时,更不可忽视此点。

2) 脉冲工作比(正向和负向)的选择

经反复试验后,发现正向脉冲工作比依然对试验结果起着主导作用,随着正向脉冲工作比减少,有利于获得结晶细致的镀层,但也相应地减缓沉积速度。双向脉冲电镀与单向正脉冲相比,获得相同的镀层可取略大的工作比值。

负向脉冲工作比的选择与正向脉冲工作比的选择相反,负向脉冲工作比值越大,晶粒越细。试验证明:当负向脉冲工作比值降为 1/18 时,负向脉冲失去作用,在其它参数不变时,试片边缘明显粗糙。

3) 脉冲峰值电流密度(正向和负向)的选择

试验表明:在一定的范围内,增加正向脉冲峰值电流密度,可提高阴极过电位,为多晶核的形成提供有利条件,有利于获得结晶细致的镀层。由于有负向脉冲的存在,在一定程度上可允许使用更大的正向脉冲峰值电流密度。经反复试验后,将镀银层在电子显微镜下放大 15000 倍,发现在峰值电流达到普通直流镀银电流 20~40 倍的情况下,仍可得到结晶细致的镀层。经试验,负向脉冲的存在可使晶粒细化,减少渗氢量和杂质的吸附,降低银镀层内应力。但过大的负向脉冲峰值电流密度会引

起阳极钝化现象。

4) 正负脉冲波数比的选择

试验表明,正负脉冲波数比选择合适时,镀层效果较好。降低正负脉冲波数比,会直接影响镀层沉积速度。当波数比减少至 1:1 时,由于双电层交替充电放电,消耗了部分能量,削弱了脉冲电镀的作用。

5) 脉冲导通时间(正向和负向)的选择

经试验,选择合适的正向脉冲导通时间,镀层结晶细致。导通时间过短,不利于方波的形成,容易形成脉冲直流电;选择合适的正向脉冲导通时间可获得结晶细致的镀银层;导通时间过长,镀层粗糙,起不到脉冲电镀的作用。负向脉冲导通时间选择合适,镀层结晶细致;导通时间过短,不利于方波的形成,起不到反向脉冲的作用;导通时间过长,影响镀层沉积速度。

2 试验结果与讨论

2.1 镀层结合力试验

按照国标 GB12307.2 的要求进行结合力检测试验,镀层结合力采用划痕试验、剥离试验和摩擦抛光试验。镀银层厚度 25~35 μm ,试片规格为 100mm \times 50mm \times 2mm,材料为 QSi3.5-3-1.5 硅青铜。试验结果表明:脉冲镀银层与基体结合力良好,无起皮、起泡、剥离、脱落现象。

2.2 孔隙率试验

脉冲镀银层孔隙率按涂膏法进行检测,镀银层厚度用 TH-8 型库仑电解测厚仪,并将脉冲银镀层与普通镀银层进行镀层孔隙率对比,试验结果证明:在镀层厚度相同的情况下,双向脉冲镀银层的孔隙率明显低于直流镀银层的孔隙率。孔隙率试验结果如表 1 所示。

表 1 镀银层孔隙率试验结果

Table 1 The test results of silvering-film hole-rate

序号	试 样	镀层厚度/ μm	孔隙率/(个 $\cdot\text{cm}^2$)
1	普通直流镀银层	10.3	1.5
2	双向脉冲镀银层	10.5	0.2

2.3 磨损检测试验

采用 NUS-ISO-1 型磨损试验机检测磨耗量 (mg/次)。试验条件为:室温条件下加载 200g,以 360# 砂纸往复磨耗镀银层 1000 次,将脉冲银镀层与普通镀银层进行镀层平均磨耗量对比。试验结果证明:双向脉冲镀银层的耐磨性明显好于直流镀银层,比普通镀银层耐磨性高 20% 左右。磨损试验结果如表 2 所示。

表 2 镀银层磨耗试验结果

Table 2 The results of silvering-film wearing and tearing test

序号	试 片	平均磨耗量 (mg/次)
1	普通直流镀银层	0.046
2	双向脉冲镀银层	0.036

2.4 镀银层显微硬度

取镀银试样的横截面,采用 HV1000 型显微硬度计,在 50g 载荷条件下测其平行于基体方向的镀银层显微硬度,将脉冲银镀层与普通镀银层进行显微硬度对比。试验结果证明:双向脉冲镀银层的显微硬度比直流镀银层高 30% 左右,明显好于直流

镀银层。显微硬度试验结果如表 3 所示。

表 3 镀银层显微硬度试验结果
Table 3 The test results of silvering-film microhardness

序号	试片	显微硬度 HV
1	普通直流镀银层	88
2	双向脉冲镀银层	119

2.5 镀银层组织

将镀银试片在电子显微镜下放大 15000 倍,观察银层组织,并将脉冲镀银层与普通镀银层进行显微组织对比(见图 2、图 3),普通直流镀银层观察结果为:分布均匀,晶粒粗大、大小不一,其尺寸为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$;脉冲银镀层观察结果为:脉冲镀银层沉积致密,分布均匀,晶粒细小,大小均匀,随工艺参数不同略有变

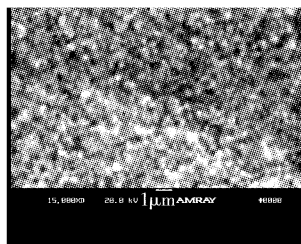


图 2 脉冲镀银层组织
照片 15000 ×

Figure 2 15000 times picture of the pulse silvering-film microstructure

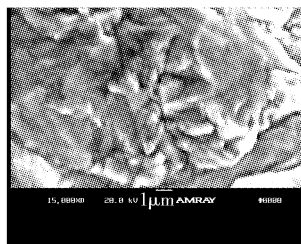


图 3 直流镀银层组织
照片 15000 ×

Figure 3 15000 times picture of the D. C. silvering-film microstructure

化,晶粒尺寸为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 。从银层组织上观察,脉冲镀银层组织明显好于直流镀银层,脉冲镀银层晶粒尺寸明显小于直流镀银层晶粒尺寸。

2.6 银层抗变色试验

经试验,脉冲镀银层抗变色能力明显好于普通直流镀银层。

3 结 论

通过大量试验和实际应用证明,双向脉冲镀银工艺比普通直流镀银工艺技术先进,可操作性强,且不添加任何添加剂。双向脉冲镀银层的晶粒可达 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 左右,而直流镀层为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$,其晶粒尺寸仅为直流镀银层的 $1/25$,这就是双向脉冲镀银层性能比直流镀银层性能更加良好的基本保证。脉冲镀银层孔隙率、耐磨性、硬度、晶粒度、组织致密性等关键技术指标远优于普通直流镀银层。脉冲镀银层组织致密,外观细致、光亮,其综合性能明显优于普通直流镀银层,可在各应用领域推广使用,如航空发动机专用轴承保持架镀银生产的应用。

[参 考 文 献]

- [1] 向朴国. 脉冲电镀的理论与应用[M]. 天津科学技术出版社,1989. 1-54,72-95
- [2] 漳葆澄. 电镀工艺学[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1993. 156-165,210-216

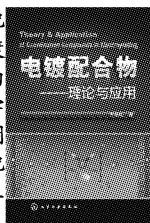
· 新书讯 ·

电镀配合物——理论与应用

方景礼 著

本书为方景礼教授最新著作。应用现代配位化学中最重要的多元配合物的概念,阐明电镀溶液中各种成分的作用原理及其对镀层性能的影响,介绍各种水合金属离子的结构及其电化学动力学性质,介绍各种配位剂的性能,介绍以调节金属离子电极反应速度为核心的电镀溶液配方设计的要点。这些都是开发和改进电镀新工艺的关键信息。

本书从实际应用出发,详细说明电镀配合物或配位剂在电镀前处理(如抛光)、各种金属电镀与化学镀、电镀后处理工艺(如电镀层防变色或无铬钝化)等表面技术中的具体应用,包括如何选用配位剂、常用配位剂的应用效果以及各种因素对配位剂应用的影响等。为镀液的进一步改进提供了珍贵资料。(书号 01107-7 B5 开 精装 720 页 96 元)



简明电镀手册

陈治良 主编

●内容包括电镀的基本理论、电镀及表面处理的前处理、电镀和化学镀、化学转化膜、电镀设备、工艺文件中化学镀层及金属材料牌号的表示、镀层与转化膜的测试、电镀溶液分析等。覆盖了电镀常用的工艺(包括电镀的前处理与后处理)、分析测试方法、常见故障及处理方法等。

●层次清晰,相互衔接,覆盖面宽,知识面广,叙述简明。可以满足广大电镀工作者在工作中方便地查阅相关的技术资料、提高知识素养和工作技能的需求。

●主编和编委会成员长期在电镀一线工作,在编写中融合



近期出版的部分电镀专业图书

- 00929-6 表面处理清洁生产丛书——镀铜 20 元
- 00009-5 电镀材料和设备手册 58 元
- 00507-6 电镀层去除技术 16 元
- 00122-1 电镀工人技术问答 20 元
- 01078-0 电镀故障分析与处理问答 26 元
- 01011-7 电镀故障精解 48 元
- 9854-9 电镀挂具 29 元
- 9325-4 电镀生产管理 8 讲 25 元
- 9827-3 电镀实践 900 例 39 元
- 9755-9 电镀实用技术 500 问 25 元
- 9254-7 镀镍技术丛书——镀镍工艺基础 20 元
- 00922-7 镀镍技术丛书——镀镍合金 38 元
- 9521-0 镀镍技术丛书——光亮镀镍 30 元
- 9327-8 复合电镀技术 48 元
- 00689 钢带热镀锌技术问答 32 元
- 01113-8 铝合金表面氧化处理问答 20 元
- 9324-7 纳米电镀 58 元
- 01046-9 彩色电镀技术 27 元
- 9027-7 实用电镀添加剂 48 元
- 01107-7 电镀配合物——理论与应用 96 元

化学工业出版社 网上书店: www.cip.com.cn
地址:北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)
购书咨询:010-64518888, 64518800
如要出版新著,请与编辑(段志兵)联系。
电话:010-64519271 E-mail: dzb@cip.com.cn