

# 无氰镀银层高温防变色性能初步探究

徐小江<sup>1</sup>, 赵晴<sup>1</sup>, 王春霞<sup>1</sup>, 于宽深<sup>2</sup>, 邱媛<sup>2</sup>

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063;

2. 沈阳飞机工业(集团)有限公司 制造工程部, 沈阳 110000)

**摘要:** **目的** 探寻无氰镀银层高温变色的原因,以增强无氰镀银层的防高温变色性能。**方法** 采用硫代硫酸盐体系在紫铜片上镀银,并进行无惰性气体保护的 300 ℃×1 h 烘烤。借助扫描电镜(SEM)观察镀层高温烘烤后的微观形貌,采用能谱仪(EDS)检测镀层中各元素的含量与分布,探讨银层厚度、供电方式、后处理工艺对镀层防高温变色性能的影响。**结果** 当直流电镀层厚度达到 9 μm,脉冲电镀层厚度达到 6 μm 时,镀层经高温烘烤后不变色。而经水溶性银保护剂、重铬酸钾、PMTA 处理后的镀层(厚 6 μm)均在高温烘烤后发生了变色情况。扫描电镜观察显示,高温变色镀层表面有凸起状裂纹,能谱仪检测到有铜原子外渗现象。**结论** 高温下铜原子的外渗导致了镀层变色。采用脉冲方式进行电镀,可以使镀银层孔隙率降低。通过增加镀银层厚度和采用脉冲电镀,能够提高镀银层的防高温变色性能。

**关键词:** 无氰镀银; 高温防变色; 脉冲镀银; 孔隙率; 后处理

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)11-0046-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.11.008

## Preliminary Study on Discoloration Resistance of the Cyanide-free Silver Coating at High Temperature

XU Xiao-jiang<sup>1</sup>, ZHAO Qing<sup>1</sup>, WANG Chun-xia<sup>1</sup>, YU Kuan-shen<sup>2</sup>, QIU Yuan<sup>2</sup>

(1. Light Alloy Fabrication National Defense Science and Technology Key Laboratory,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330036, China;

2. Manufacturing Engineering, Shenyang Aircraft Industry (Group) Co., Ltd, Shenyang 110000, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To search for the cause for the high-temperature color change of cyanide-free silver coating, in order to enhance the discoloration resistance of the cyanide-free silver coating at high temperature. **Methods** Thiosulfate system was used to plate silver on the copper sheet, followed by baking at 300 ℃ (without inert gas protection) for 1 h. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the microstructure of the coating after high-temperature baking, and energy spectrometer (EDS) was used to detect the content and distribution of elements in the coating. The effects of silver layer thickness, power supply mode, and the post-processing technology on the discoloration resistance of the coating at high temperature were discussed. **Results** When the thickness of direct current (dc) plating layer was 9 μm and the thickness of pulse electroplating layer was 6 μm, the coating did

收稿日期: 2015-08-14; 修订日期: 2015-09-06

Received: 2015-08-14; Revised: 2015-09-06

作者简介: 徐小江(1989—),男,硕士研究生,主要研究有色金属表面改性。

**Biography:** XU Xiao-jiang(1989—), Male, Master graduate student, Research focus: surface modification of non-ferrous metal.

通讯作者: 赵晴(1957—),女,教授,主要研究方向为薄膜材料及电化学加工。

**Corresponding author:** ZHAO Qing(1957—), Female, Professor, Research focus: thin film materials and electrochemical machining.

not change color after high-temperature baking. But the coatings (with a thickness of 6  $\mu\text{m}$ ) after treatment with water soluble silver protectant, potassium dichromate, and PMTA all changed color after high-temperature baking. Scanning electron microscopy showed convex-shape cracks on the surface of the high-temperature discolored coating, and spectrometer detected copper atoms leakage phenomenon. **Conclusion** Leakage of copper atoms at high temperature led to discoloration of the coating. Pulse plating could decrease the porosity of the coating. Increasing the silver coating thickness and using the pulse plating could improve the high-temperature discoloration resistance of silver coating.

**KEY WORDS:** cyanide-free silver plating; discoloration resistance at high temperature; pulse silver plating; porosity; post-processing

电镀银层具有良好的导电性、可焊性及装饰性,在航空器材上的运用越来越广泛<sup>[1-2]</sup>。杨照群研究发现<sup>[3]</sup>,银层在 250  $^{\circ}\text{C}$  高温下烘烤 15 min,会严重发黄。Carrano 等认为<sup>[4]</sup>,银层中添加少量其他元素能够提高其防变色性能。马孟骅<sup>[5]</sup>研制的抗变色银合金材料成分(以质量分数计)为:Ag 80% ~ 95%, Mo 5% ~ 20%, Cu  $\leq$  5%, Al  $\leq$  2%, Re 0.5%, In  $\leq$  6%。Suoninen 等<sup>[6]</sup>向银层中加入了 3% (质量分数) Pd 后,表面形成了 Pd 富集层,具有很好的防变色能力。Mohan 等人研究发现<sup>[7]</sup>,脉冲镀金层与直流镀金层相比,具有结晶细致、孔隙率低、耐蚀性好等优点。高升文通过优化脉冲电镀工艺参数<sup>[8]</sup>,提高了镀银层的耐磨性,同时镀银层孔隙率也得到降低。但是,添加其他元素会影响银层优异的物理性能,使之不能用在灵敏度极高的物理元器件上,因此合金银层在装饰上应用广泛<sup>[9]</sup>。

研究者们经过长期试验发现,硫代硫酸盐镀银工艺具有原材料价廉、易得,溶液对杂质不太敏感,无氨不良气氛,镀液环保,镀层外观和结合力均能满足生产要求等优点<sup>[10-11]</sup>,但是制备的镀银层在常规环境中保存时易变色<sup>[12-17]</sup>,并且高温烘烤除氢后,镀银层会出现鼓泡脱落、泛黄及出黑点的现象。针对这些问题,笔者通过试验,分析镀银层在高温烘烤后泛黄、出黑点的原因及影响因素,并初步探索镀银层高温防变色的改进方法。

## 1 试验

### 1.1 硫代硫酸盐镀银

基体材料为紫铜,规格为 20 mm $\times$ 30 mm $\times$ 1 mm。为方便电沉积时悬挂或者电化学测试时导线连接,试样一端留有孔径 2 mm 的小孔。

硫代硫酸盐镀银的主要流程为:化学除油 $\rightarrow$ 流动冷水洗 $\rightarrow$ 化学抛光 $\rightarrow$ 流动冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 浸

银 $\rightarrow$ 流动冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 无氰镀银 $\rightarrow$ 流动冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 防变色处理 $\rightarrow$ 流动冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 吹干。

化学除油采用深圳俄真公司提供的 EZ-111 化学除油原液,其工艺条件为:pH 值 6.5,温度 20 ~ 40  $^{\circ}\text{C}$ ,时间 20 ~ 30 min,除尽为止。

化学抛光液的成分为:硝酸 200 ~ 250 mL/L,硫酸 200 ~ 400 mL/L,磷酸 200 ~ 300 mL/L,盐酸 5 ~ 15 mL/L。工艺条件为:室温,时间 3 ~ 7 s。

浸银液成分为:硫脲 120 ~ 180 g/L,硝酸银 20 ~ 25 g/L,pH 值 1.0 ~ 2.0。工艺条件为:室温,时间 90 ~ 120 s。

镀液成分为:硫代硫酸钠 200 ~ 250 g/L,焦亚硫酸钾 40 ~ 45 g/L,硝酸银 40 ~ 45 g/L。工艺条件为:pH 值 6.0 ~ 7.0,室温。

实验中所使用的试剂为西陇化工生产的分析纯试剂,所使用溶液均用去离子水配制。

### 1.2 表征及检测

1) 外观。镀银试片在无惰性气体保护的条件下进行 300  $^{\circ}\text{C}$  高温烘烤 1 h,之后观察外观颜色,分为泛黄、出黑点、不变色三个等级。

2) 厚度。采用 ZD-B 智能电解测厚仪测量镀银层的厚度。

3) 结合力。按照 GB/T 5270—1985 中的相关要求,用一刀口磨成 30 $^{\circ}$ 锐角的硬质钢划刀划两条相距 2 mm 的平行线。划线时应施以足够的压力,使划刀一次就能划破覆盖层达到基体金属。如果两条划线之间的覆盖层有任何部分脱落,则认为结合力不好。

4) 微观形貌。采用 Quanta-2000 型扫描电子显微镜观察镀层表面的微观形貌。

5) 成分。采用日本理学 D/max 2550V 型全自动衍射仪测定试样的 XRD 谱,进行结构分析。测试采用 Cu K $\alpha$  辐射,波长为 0.154 nm,扫描范围为 20 $^{\circ}$  ~ 80 $^{\circ}$ ,扫描速度为 6 ( $^{\circ}$ )/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 后处理对镀银层高温性能的影响

为了提高镀银层的高温防变色性能,选择了三种镀后处理工艺进行对比试验。电镀采用直流电源,镀银层厚度均为  $6\text{ }\mu\text{m}$ 。试验结果见表1。

表1 不同后处理工艺处理的镀银层高温防变色性能

Tab.1 Effects of different post-treatment process on the high-temperature discoloration resistance of silver layer

处理方法	镀层外观	结合力
水溶性 Ag 保护剂	表面泛黄	良好
重铬酸钾	表面有黑点	良好
PMTA	表面有黑点	良好

三种后处理工艺中,重铬酸钾由于含有的  $\text{Cr}^{6+}$  对环境不友好,因此不宜在实际生产中使用。PMTA 处理的试片经高温烘烤后出现黑点,可能是因为 PMTA

在镀层表面形成的保护膜在高温下发生分解,失去了对银层的保护作用。

图1为高温烘烤产生黑点的试片表面微观形貌。从图1a可以看出,试片表面均匀分布着较多的凸起裂纹点,图1b为凸起点上的裂纹放大形貌。

图2为高温烘烤产生黑点的试片表面 EDS 图。可以看出,试片凸起点附近区域检测到了 Cu 元素。这是因为银原子和铜原子相互扩散,在铜银界面上形成了脆性银铜共晶体,在高温作用下,镀层热扩散不均匀,导致出现鼓泡裂纹,铜原子往外渗透扩散。同时,基体内部的硫、氧等原子向外扩散,与银原子发生反应,致使银层发生变色。这也说明在高温下,PMTA 银保护膜不能改善银层的高温防变色性能。

### 2.2 厚度对镀银层高温性能的影响

在紫铜片上先镀铜层,再镀不同厚度的银层。作为对比,还制备了直接镀银的试片。电镀时采用直流电源,镀后不经过后处理。所得试片按1.2小节中的方法进行高温烘烤,烘烤后银层的外观及结合力测试结果见表2。

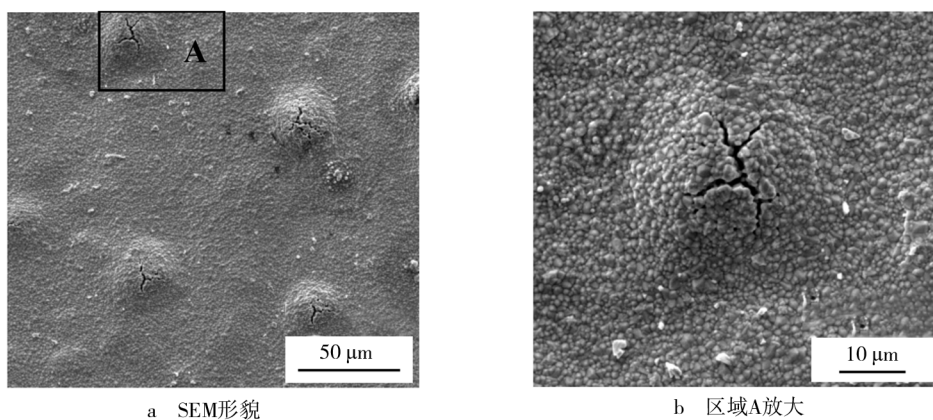


图1 高温烘烤产生黑点的试片表面 SEM 形貌

Fig.1 SEM image of the specimen surface with black dots produced by high-temperature baking

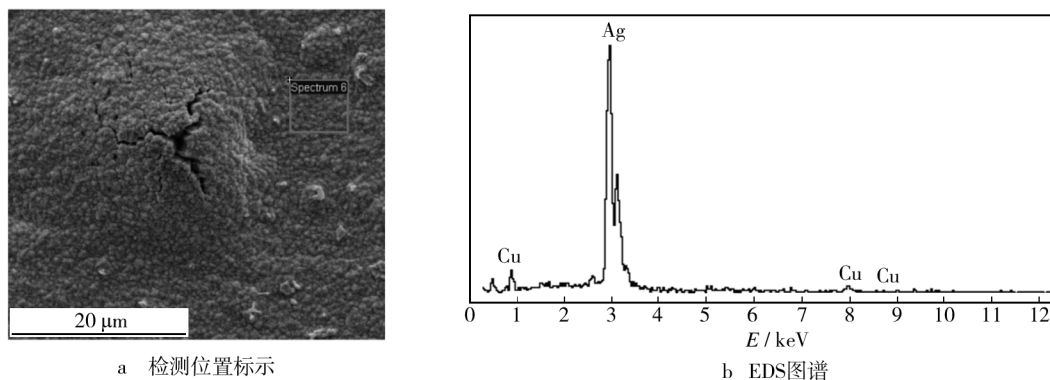


图2 高温烘烤产生黑点的试片表面 EDS 图谱

Fig.2 EDS pattern of specimen surface with black dots produced by high-temperature baking



表 2 厚度对镀银层高温烘烤后外观及结合力的影响

Tab.2 Effect of silver coating thickness on the appearance and bonding force of the silver coating after high-temperature baking

镀层厚度/ $\mu\text{m}$		镀层外观	镀层结合力
Cu	Ag		
3~4	3~4	表面泛黄	良好
	6~7	表面轻微泛黄	良好
	9~10	表面不变色	良好
	3~4	表面泛黄	良好
	6~7	表面轻微泛黄	良好
	9~10	表面不变色	良好

从图 3 可以看出,镀银层较薄时(图 3a),由于不够致密,在高温下,铜原子通过孔隙渗透扩散至镀层表面,导致镀层变色;随着镀银层厚度的增加,其高温防变色性能有所提高。结合表 2 可知,增加镀铜层并不能改善镀银层的高温防变色性能,当镀银层厚度增大到 9  $\mu\text{m}$  时,高温防变色性能得到很大提高,基本不

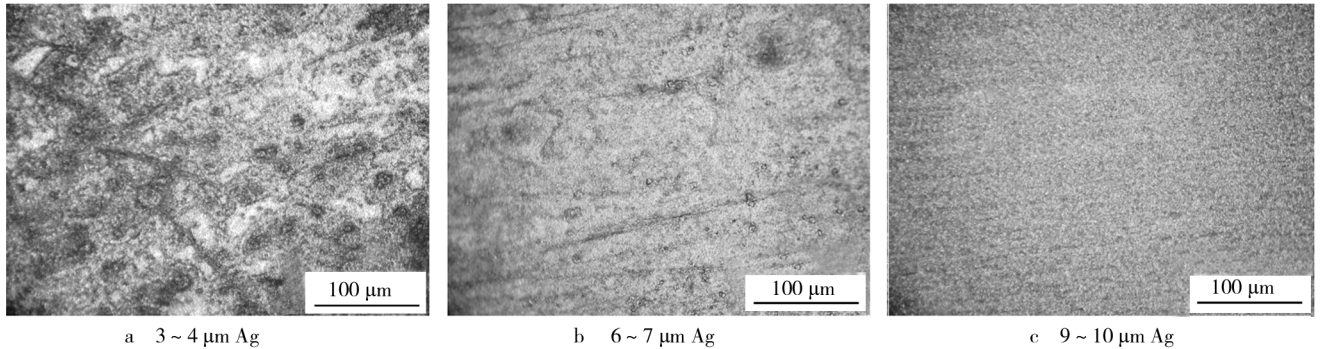


图 3 不同厚度银层高温烘烤后的表面

Fig. 3 Surface of silver layers with different thickness after high-temperature baking

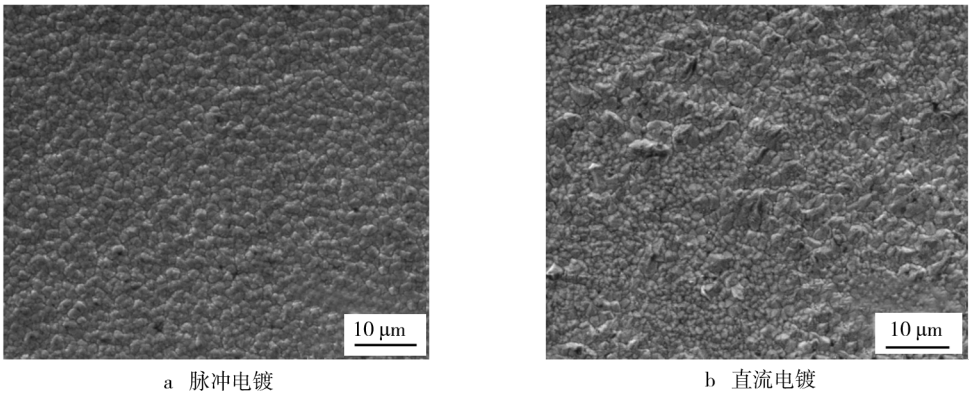


图 4 不同供电方式镀银层表面 SEM 形貌

Fig. 4 Surface SEM images of silver coatings prepared by different power supply modes

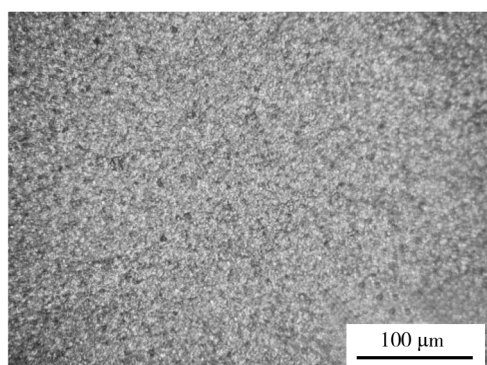
变色。这可能是因为随着厚度的增加,镀层更加致密,在高温下的稳定性也随之增强,因此高温防变色能力得到提升。

2.3 供电方式对镀层高温性能的影响

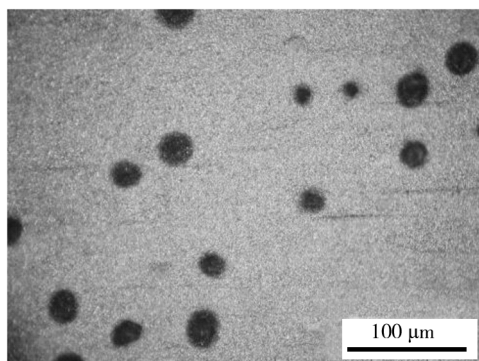
分别采用直流电源和脉冲电源进行电镀,镀银层厚度均为 6  $\mu\text{m}$ ,不经过后处理。两种镀层高温烘烤前后的表面形貌见图 4 和图 5。

从图 4 可以看出,脉冲镀银层表面比直流镀银层更加有序、致密,直流镀银层表面比较粗糙,且呈无规则排列状态。如图 5a 所示,脉冲镀银层高温烘烤后,无起泡、脱落、变色,也没有出现黑点;如图 5b 所示,直流镀银层高温烘烤后,无起泡、脱落、变色,但出现大量黑点。由于镀银层厚度达到 6  $\mu\text{m}$ ,因此直流镀银层只有少量铜原子扩散至镀银层表面。

图 6 为脉冲镀银试片高温烘烤后的表面 EDS 图谱。试片表面只检测出了 Ag 元素,检测结果与图 5a 烘烤未变色的结果一致。这说明与直流镀银层相比,脉冲镀银层更加致密,孔隙率也更低,高温防变色性能显著提高。

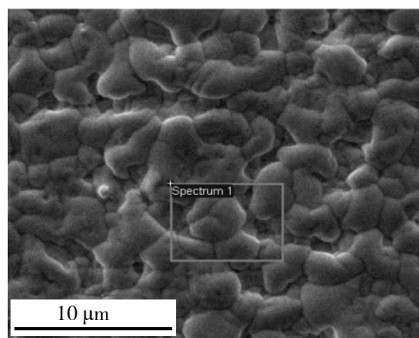


a 脉冲电镀

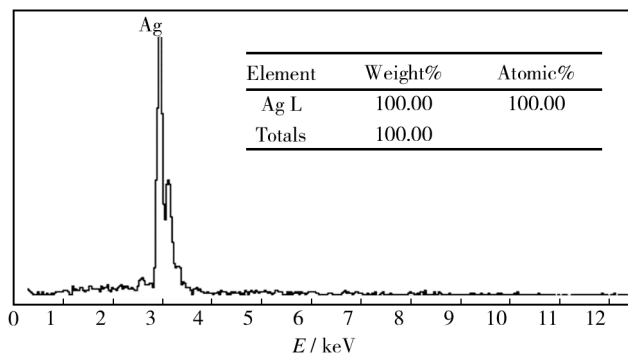


b 直流电镀

图5 不同供电方式镀银层高温烘烤后的表面 SEM 形貌  
Fig.5 Surface SEM images of silver coatings prepared by different power supply modes after high-temperature baking



a 检测位置标示



b EDS图谱

图6 高温烘烤未变色试片的表面 EDS 图谱  
Fig.6 EDS pattern of specimen surface without discoloration after high-temperature baking

### 3 结论

1) 重铬酸钾和 PMTA 在镀银层表面形成的保护膜在 300 ℃ 高温下不能对镀银层起到防护作用。

2) 无氰镀银层的高温防变色性能随其厚度的增加而提高,当厚度大于 9 μm 时,进行无惰性气体保护的 300 ℃ × 1 h 烘烤后不发生变色、起皮、脱落、鼓泡等现象,且银层与基材的结合力良好。

3) 通过脉冲电镀的方法镀覆厚度为 6 μm 的银层,可以满足无惰性气体保护的 300 ℃ × 1 h 烘烤后不变色的要求。

4) 脉冲电镀使得银层的致密性有所提高,阻断了 Cu 原子在高温下往外渗透扩散;增加镀银厚度使得高温下铜原子外渗扩散时阻力加大;因此,采用脉冲镀银和增加银层厚度的方法有助于提高银层的高温防变色性能。

### 参考文献

- [1] 王春霞,杜楠,赵晴. 无氰镀银研究进展[J]. 电镀与精饰,2006,28(6):18—21.  
WANG Chun-xia, DU Nan, ZHAO Qing. Research Progress in Cyanide-free Silver Plating [J]. Plating & Finishing, 2006, 28(6): 18—21.
- [2] 杨长江. 金银币变色机理和抗变色工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.  
YANG Chang-jiang. Tarnishing Mechanism and Anti-tarnishing Techniques of Gold and Silver Coins [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [3] 杨照群. 银层高温烘烤发黄原因分析[J]. 电镀与精饰, 2008, 27(7): 13—15.  
YANG Zhao-qun. Analysis of Silver Coating Yellowing after High Temperature Baking [J]. Plating & Finishing, 2008, 27(7): 13—15.
- [4] CARRANO R V, MONDILLO R A. Tarnish-resistant Hardenable Fine Silver Alloys; US, 6139652 [P]. 2001-10-31.
- [5] 马孟骅. 抗变色银合金及其制备方法[J]. 中国铝业, 2003, 27(1): 46—47.  
MA Meng-hua. A Non-rusting Silver-alloy and Its Preparation [J]. China Molybdenum Industry, 2003, 27(1): 46—47.
- [6] SUONINEN E, HERØ H, MINNI E. Effect of Palladium on Sulfide Tarnishing of Noble Metal Alloys [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2005, 19(8): 917—934.
- [7] MOHAN S, RAJ V. A Comparative Study of DC and Pulse

- Gold Electro-deposits[J]. Trans Inst Met Finish, 2005, 83(2): 72—76.
- [8] 高升文. 双向脉冲镀银技术的研究与应用[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 83—85.
- GAO Sheng-wen. Technologies of Two-way Pulse Silver Plating[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 83—85.
- [9] 胡文, 刘艳, 朱如瑾. 镀银件腐蚀变色机理及防变色方法[J]. 材料保护, 2005, 38(7): 36—40.
- HU Wen, LIU Yan, ZHU Ru-jin. Mechanism of Tarnishing of Silver Plated Wares and Strategy to Prevent It[J]. Materials Protection, 2005, 38(7): 36—40.
- [10] 王春霞. 无氰硫代硫酸盐镀银液稳定性检测分析[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 67—69.
- WANG Chun-xia. Monitoring Stability of Bath for Cyanide-free Silver Electroplating[J]. Materials Protection, 2011, 44(2): 67—69.
- [11] 简志超. 硫代硫酸盐无氰镀银层的制备及电沉积机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.
- JIAN Zhi-chao. Studies on Preparation and Mechanism of Thiosulphate Electrode Position Silver[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012.
- [12] 梁成浩, 杨长江, 黄乃宝, 等. 银币变色机理研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3): 166—172.
- LIANG Cheng-hao, YANG Chang-jiang, HUANG Nai-bao, et al. Tarning Mechanism and Anti-tarnishing Techniques Progress of Silver[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2011, 31(3): 166—172.
- [13] 张东曙, 蔡兰坤, 祝鸿范, 等. 复配缓蚀剂防银变色协同效应的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 25—27.
- ZHANG Dong-shu, CAI Lan-kun, ZHU Hong-fang, et al. Study of Anti-tarnishing Synergistic Effect of Inhibitors for Silver[J]. Materials Protection, 2002, 35(2): 25—27.
- [14] 方景礼, 方欣. 金属表面配合物保护膜述评(II)——银的防变色配合物膜[J]. 材料保护, 2007, 40(10): 85—87.
- FANG Jing-li, FANG Xin. A Review on the Protective Finns Composed of Surface Metallic Complexes (II)—Surface Metallic Complexes Film for Anti-color-fading of Silver[J]. Materials Protection, 2007, 40(10): 85—87.
- [15] 吴青龙. 无氰电镀银工艺及机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- WU Qing-long. Studies on Technology and Mechanism of Non-cyanide Electrode Position Silver[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [16] 刘海萍, 毕四富, 常健, 等. 铜基体无氰置换镀银工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 69—71.
- LIU Hai-ping, BI Si-fu, CHANG Jian, et al. Study on Non-cyanide Immersion Silver Plating on Copper[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 69—71.
- [17] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112—114.
- LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112—114.
- [18] 苏永堂, 成旦红, 李科军. 脉冲无氰镀银及镀银层抗变色性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 1—5.
- SU Yong-tang, CHENG Dan-hong, LI Ke-jun. Pulse Non-cyanide Silver Electroplating and Anti-tarnish Property of Silver Deposits[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(1): 1—5.

(上接第39页)

- Ni-Cr Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(6): 384—387.
- [20] 周小卫, 沈以赴. 双脉冲电沉积纳米晶 Ni-CeO<sub>2</sub> 复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能[J]. 金属学报, 2012, 48(8): 957—964.
- ZHOU Xiao-wei, SHEN Yi-fu. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Nanocrystalline Ni-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings Deposited by Double-pulsed Electro Deposition [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(8): 957—964.
- [21] 姚素薇, 姚颖悟, 张卫国, 等. 化学镀 (Ni-P)-WC 纳米微粒复合镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 2008, 12(3): 1—4.
- YAO Su-wei, YAO Ying-wu, ZHANG Wei-guo, et al. Study on (Ni-P)-WC Nanoparticles Electroless Composite Coatings[J]. Plating and Finishing, 2008, 12(3): 1—4.
- [22] 李莉, 张自华. 复合电镀法制备 Ni-WC 纳米涂层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 5—8.
- LI Li, ZHANG Zi-hua. Structure and Properties of Ni-WC Nano-composite Coating by Electroplating [J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 5—8.