

# 电刷镀 Ag-Bi 合金镀层的结构与耐蚀性能研究

杜宝帅\*, 闫芝成, 张忠文, 张都清, 索帅, 李新梅

(国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002)

**摘要:** **目的** 采用电刷镀技术制备 Ag-Bi 合金镀层, 揭示镀层的微观结构特征与耐蚀性能。**方法** 基于酸性硫代硫酸钠无氰镀液体系, 利用电刷镀技术在铜基体上制备了纯银以及 Ag-Bi 合金镀层。利用 XRD 和 SEM 分析了镀层的物相组成和微观形貌, 采用显微硬度计测试了镀层的硬度, 通过极化曲线和电化学阻抗谱对镀层的耐蚀能力进行了表征。**结果** 电刷镀制备的合金镀层均由面心立方结构 Ag(Bi) 过饱和固溶体组成, 在 Ag-15.64Bi 合金镀层中还形成了六方结构  $\alpha$ -Bi 相。所制备的镀层具有纳米级晶粒尺寸, 范围为 13.5~21 nm。与纯 Ag 镀层相比, 电刷镀 Ag-Bi 合金镀层的致密性和平整度明显提高。合金镀层的硬度随着 Bi 含量的增加而增加, 最高为 220.7HV。镀层的自腐蚀电位和电荷转移电阻随着 Bi 含量的增加先增加后减小, 腐蚀电流密度呈现相反趋势, Ag-4.52Bi 镀层具有最佳的耐蚀能力, 其自腐蚀电位为 -0.189 V, 腐蚀电流密度为  $1.76 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 电荷转移电阻为  $1635 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。**结论** 通过在酸性硫代硫酸钠镀液中加入硝酸铋, 可以电刷镀制备 Ag-Bi 合金镀层。Bi 元素含量对镀层的显微硬度和耐蚀能力均具有显著影响。随着镀层中 Bi 元素的增加, 固溶强化、细晶强化效应使镀层的硬度明显增加。合金镀层中孔隙和缝隙等结构缺陷的减少阻碍了腐蚀介质的渗入, Bi 元素对镀层钝化膜的形成具有促进作用, 最终使镀层的耐蚀性能得到提升。

**关键词:** 电刷镀; Ag-Bi 镀层; 耐蚀性; 显微硬度

中图分类号: TG174.44 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)04-0110-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.010

## Investigation on Structure and Corrosion Resistance of Ag-Bi Alloy Coating Fabricated by Brush Plating

DU Baoshuai\*, YAN Zhicheng, ZHANG Zhongwen, ZHANG Duqing, SUO Shuai, LI Xinmei

(State Grid Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China)

**ABSTRACT:** Silver coating has been used extensively in the field of power electronics and aerospace industry. However, due to its inherent FCC crystal structure and sensitivity to corrosive factors such as  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SiO}_2$ , it suffers from low wear and corrosion resistance. Non-cyanide silver alloy plating shows promise in improving the comprehensive properties of silver coating. The work aims to fabricate Ag-Bi alloy coating by brush plating technology and reveal its characteristic microstructure and corrosion resistance property. Based on acidic non-cyanide sodium thiosulfate plating bath, pure Ag and Ag-Bi alloy coatings were synthesized on copper by brush plating.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  was used as the source of Bi element in the coating and varied in

收稿日期: 2023-01-03; 修订日期: 2023-03-21

Received: 2023-01-03; Revised: 2023-03-21

基金项目: 国网山东省电力公司科技项目 (520626210020)

Fund: Scientific Research Project from State Grid Shandong Electric Power Company (520626210020)

引文格式: 杜宝帅, 闫芝成, 张忠文, 等. 电刷镀 Ag-Bi 合金镀层的结构与耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 110-106.

DU Baoshuai, YAN Zhicheng, ZHANG Zhongwen, et al. Investigation on Structure and Corrosion Resistance of Ag-Bi Alloy Coating Fabricated by Brush Plating[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 110-116.

\*通信作者 (Corresponding author)

the plating bath to control the content of Bi in the alloy coating. T2 copper was used as the substrate, and it was ground with sand paper and subject to electro-cleaning and activation before the brush plating process. XRD and SEM were used to analyze the phase constituent and micro-morphology. Microhardness tester was employed to measure the hardness of the coatings. Corrosion resistance of the coatings was characterized by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. Results showed that FCC supersaturated Ag(Bi) phase was presented for all the coatings, and hexagonal  $\alpha$ -Bi phase was found in the Ag-15.64Bi alloy coating, which indicated the phase separation for this coating. The phenomenon of Ag(Bi) diffraction peak shifting to the left was found due to the solid solution effect of Bi element. The brush plated coatings possessed nano-sized grain structure which was in the range of 13.5-21 nm. Surface of the pure Ag coating showed the cauliflower-like morphology, while Ag-Bi coatings presented much refined granular structure. Compared with the pure Ag coating, brush plated Ag-Bi alloy coatings showed improved compactness and surface roughness. With the increase of Bi content in the alloy coating, the microhardness increased accordingly, reaching a maximum value of 220.7HV for the Ag-15.64Bi alloy coating. Electrochemical test showed that in general, the incorporation of Bi element in the Ag coating improved the corrosion resistance of the alloyed coating. Corrosion potential and charge transfer resistance increased firstly and then decreased with the increase of Bi content in the coating, while corrosion current density showed the opposite trend. Ag-4.52Bi showed the best corrosion resistance property, with corrosion potential of  $-0.189$  V, corrosion current density of  $1.76 \times 10^{-2}$  mA·cm<sup>-2</sup>, and charge transfer resistance of  $1.635 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Electrochemical impedance spectroscopy of the tested coatings showed the feature of single time constant, corresponding to the interface of Ag coating and electrolyte solution. Conclusion can be made that by adding sodium thiosulfate in the acidic plating bath, Ag-Bi alloy coating can be fabricated by brush plating. Content of Bi has significant effect on the microhardness and corrosion resistance of the coating. With the increase of Bi content in the coating, the hardness of the coating is improved due to the solution strengthening and grain refinement strengthening. Corrosion medium is blocked because of the reduction of structure defects such as pores and crevices, and Bi element can promote the formation of passive film on the coating, resulting in the enhancement of corrosion resistance of the Ag-Bi alloyed coating.

**KEY WORDS:** brush plating; Ag-Bi coating; corrosion resistance; microhardness

银镀层具有导电性高、化学性质稳定、高温环境下具有自润滑效应等优异的性能,在电力电子、航空航天等领域具有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。然而,银所具有的面心立方晶格结构以及较低的熔点致使其质地较软,抗磨损能力不足,而且银易于同环境中的 Cl<sup>-</sup>、SiO<sub>2</sub> 等腐蚀因子发生反应造成腐蚀现象,使银镀层在耐磨损、耐腐蚀等性能方面具有一定的局限性。为进一步提升银镀层的使役性能,国内外学者对添加纳米增强相、合金化改性银镀层等技术进行了大量研究<sup>[5-8]</sup>。裴锋等<sup>[9]</sup>通过无氰电镀法制备了银-石墨烯镀层,结果表明添加石墨烯的复合镀层与纯银镀层相比,其耐磨性提高了 1 倍以上,耐腐蚀性能提高了 40%。国外学者采用脉冲电镀技术制备了 Ag-W 纳米晶合金化镀层,镀层的硬度以及耐腐蚀能力与纯银相比具有明显的提升,而且由于晶界偏聚效应,镀层表现出良好的稳定性,晶粒长大的起始温度可提高至 300 °C<sup>[10-12]</sup>。

电刷镀技术基于电镀原理,采用蘸有镀液的阳极电刷镀笔在阴极工件所选区域来回往复运动,利用此过程中的电沉积结晶形成所需的镀层。同传统的电镀工艺相比,电刷镀无需电镀槽,而且镀液中的金属离子含量较高,具有设备便携、沉积效率高,适用于部件现场原位修复的突出优点<sup>[13-16]</sup>。近期,研究人员采用 EDTA、硫代硫酸钠等作为配位剂,开展了无氰电

刷镀镀银层技术的研究,结果表明该方法可以实现镀银层的高效制备,适用于电网设备修复等领域<sup>[17-18]</sup>。

利用合金化的方式电刷镀制备银合金镀层,具有镀层性能调控范围广、工艺稳定性高的优点,在提升镀层的耐磨性、耐蚀性方面具有良好的应用前景。然而,目前针对电刷镀方法制备银合金镀层的研究十分有限,尤其是对合金化后镀层组织结构的演变以及镀层的耐蚀性能的研究较少。通过选择适宜的络合剂, Bi、Ag 离子可以形成沉积电位接近的络合物,进而达到合金共沉积的目的,在制备 Ag 合金镀层方面具有良好的应用潜力。本文通过选择适宜的酸性无氰银合金镀液,利用电刷镀技术制备了 Ag-Bi 合金镀层,并对镀层的物相构成、微观形貌、显微硬度和耐蚀性能进行了研究,以期促进无氰电刷镀技术在银基镀层领域的进一步应用。

## 1 试验材料与方法

电刷镀试样基体材料采用 T2 铜,其化学成分(质量分数)为: Cu+Ag $\geq$ 99.95%, P $\leq$ 0.001%, Bi $\leq$ 0.001%, Sb $\leq$ 0.002%, As $\leq$ 0.002%, Fe $\leq$ 0.005%, Pb $\leq$ 0.005%, S $\leq$ 0.005%。刷镀前依次对基体进行打磨、电净、活化处理。电刷镀用无氰银合金镀液的成分如表 1 所示,镀

表 1 电刷镀无氰镀液成分  
Tab.1 Component of cyanide-free solution used in brush plating

Nomenclature	AgNO <sub>3</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O/(g·L <sup>-1</sup> )
Ag	40	220	40	0
Ag-2.93Bi	40	220	40	5
Ag-4.52Bi	40	220	40	10
Ag-15.46Bi	40	220	40	15

液的 pH 值为 4。通过在镀液中添加不同含量的硝酸铋来控制镀层中的 Bi 元素的含量,采用 EDS 对镀层的成分进行了测试,并依据 Bi 元素含量对试样进行了命名(表 1)。电刷镀电压为 1.5~2 V,采用包裹有棉质包套的石墨刷镀笔进行刷镀,时间约为 400 s。

采用 DX-2700 型 X 射线衍射(XRD)仪对镀层的物相组成进行分析。靶材为 Cu K<sub>α</sub> 靶,管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速度为 1.2 (°)/min,步进角度为 0.02°。采用 SUPRA 55 场发射扫描电镜(SEM)及其自带的能谱仪(EDS)进行镀层形貌及化学成分分析。

采用 Tukon1102 显微硬度计对镀层的硬度进行测量,加载载荷为 25 g,加载时间为 15 s。采用 Chi660e 电化学工作站对镀层的极化曲线、电化学阻抗谱进行测量,腐蚀测试用电解液为 3.5% (以质量分数计)氯化钠溶液。试样的工作面积为 15 mm×10 mm,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。极化曲线扫描频率为 0.002 V/s,电化学阻抗谱测试采用幅值为 10 mV 的交流正弦波作为激励信号,频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 镀层的物相组成

电刷镀 Ag 以及 Ag-Bi 合金镀层的 XRD 结果如图 1 所示。经过物相标定后可以看出,镀层中均出现了面心立方 Ag 对应的衍射峰,为镀层所形成的

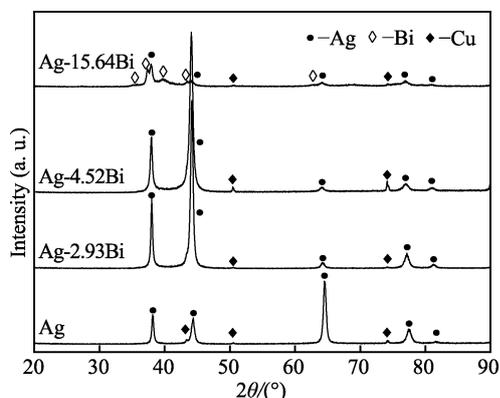


图 1 电刷镀镀层的 XRD 图谱  
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the brush plated coatings

Ag(Bi)固溶体。此外,由于 X 射线具有较强的穿透能力,在衍射谱中还表现出了基体 Cu 的衍射峰。经过对衍射峰位置的精确标定,可以发现随着镀层中 Bi 元素含量的增加,面心立方 Ag 对应的衍射峰逐渐左移。由于 Bi 元素在镀层中以固溶态存在,且其原子半径较大,造成面心立方 Ag 晶格常数变大,根据布拉格定律,这将造成衍射峰的左移。当 Bi 元素质量分数增加至 15.64%时,镀层中出现了 Bi 相的衍射峰<sup>[19]</sup>,表明该镀层此时发生了相分离现象,形成了面心立方 Ag 和六方结构  $\alpha$ -Bi 组成的双相结构。

采用 Scherrer 公式对镀层的晶粒度进行了估算<sup>[20]</sup>,对于 Ag-15.64Bi 镀层,计算时选择面心立方 Ag 对应的衍射峰。随着镀层中 Bi 元素含量的增加,晶粒尺寸的大小依次为 19.2、21、16、13.5 nm,可以看出所制备的电刷镀镀层具有极为细小的晶粒度,而且当 Bi 元素质量分数为 4.52%和 15.64%时,Bi 元素的添加起到了晶粒细化的作用,可以显著减小镀层中的晶粒尺寸。

由 Ag-Bi 二元相图可知,平衡条件下 Bi 元素在 Ag 中的溶解度极低(30 °C 约为 0.004% (原子数分数))<sup>[21]</sup>。但对于本文制备的 Ag-Bi 电刷镀合金镀层,其 Bi 元素的含量远超平衡条件下的固溶度,在 Bi 的质量分数为 4.52%时,镀层仍然保持着固溶体的状态。根据 Watanabe<sup>[22]</sup>的研究,电沉积过程中放电原子释放的热量可达若干电子伏特,镀层经历急剧的淬火过程,该过程将支配镀层的微观结构,因此将造成 Ag-Bi 合金镀层形成非平衡的过饱和 Ag(Bi)固溶体。

### 2.2 镀层的显微组织

采用扫描电镜对电刷镀纯银以及 Ag-Bi 合金镀层的表面形貌进行了观察,结果如图 2 所示。纯银镀层表面呈现菜花状结构特征,该结构是由电刷镀电沉积过程中的小颗粒堆积成大颗粒形成的。对于纯银镀层,颗粒间存在孔隙及尺寸较大的缝隙。随着镀层中 Bi 元素含量的增加,镀层中孔隙和缝隙的数量明显减少,结晶颗粒的尺寸变得更加均匀,合金镀层的表面粗糙度也逐渐减小,镀层表面整体变得更加致密和平整。对于 Ag-15.46Bi 的镀层,已经基本无法区分颗粒状的结晶形貌特征。

Ag 的标准电极电位为 0.799 V,电正性很强。而且,Ag<sup>+</sup>还原的交换电流密度较大,致使采用简

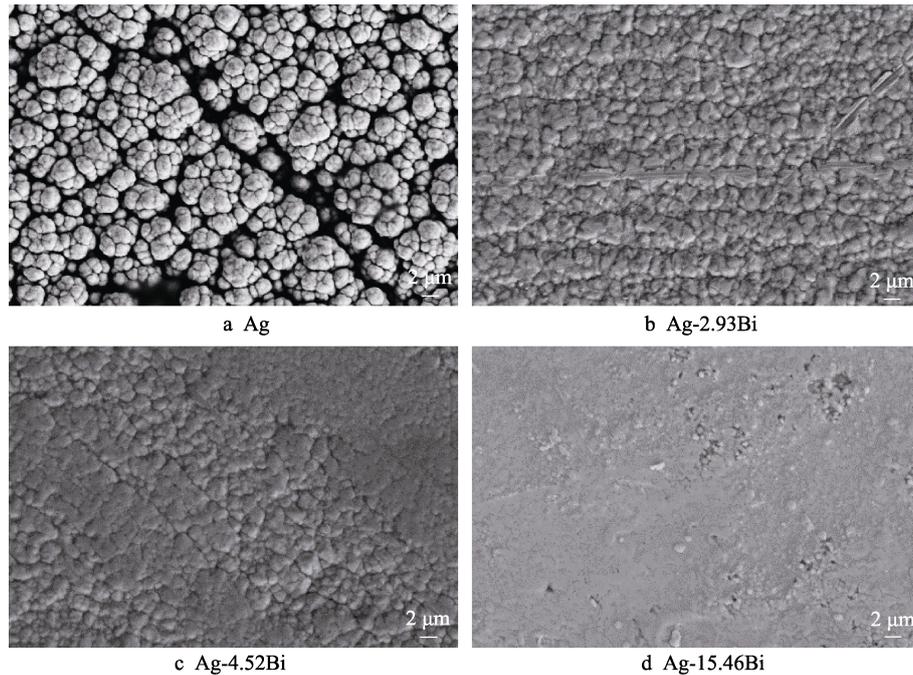


图 2 电刷镀镀层表面形貌 SEM 图

Fig.2 SEM images of the surface morphology of the brush plated coatings

单盐溶液进行 Ag 电镀时, 无法得到结晶致密的银镀层, 而必须使用络合剂。硫代硫酸钠可以同  $\text{Ag}^+$  发生络合反应, 形成具有较高稳定常数 ( $\lg \beta=12.5$ ) 的  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$  金属络合离子<sup>[23]</sup>。Bi 的标准电极电位为 0.308 V, 同 Ag 的电位具有一定的差距, 要实现同 Ag 的共沉积, 必须采用适宜的络合剂。对于  $\text{Bi}^{3+}$ , 根据 Pearson's 的软硬酸碱理论, 其属于弱酸, 与属于弱碱的硫具有很强的结合力, 对氧和氮也有较高的亲和性, 可以克服空间位阻形成络合物。因此, 具有多个强配位原子 (S、O) 的硫代硫酸根可以与  $\text{Bi}^{3+}$  发生络合反应形成配位阴离子  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ <sup>[24-25]</sup>。因此, 镀液中硫代硫酸根可以同时与  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Bi}^{3+}$  发生反应形成络合物, 改善 2 种金属离子之间的析出电位差值, 促进实现合金共沉积, 本文的试验结果也证实了这一点。镀层中 Bi 元素的含量随着溶液中  $\text{Bi}^{3+}$  含量的增加而增加, 符合正则沉积的特点。

镀层表面形貌观察结果表明, Bi 合金化在调控 Ag 镀层形貌、改变镀层表面结构特征方面具有重要作用。对于纯银镀层, 表面形貌为典型的菜花状颗粒形貌, 对应着电刷镀工艺所具有的较高晶粒长大速度的特征。镀液中  $\text{Bi}^{3+}$  的加入, 使镀层的电沉积结晶过程发生了改变,  $\text{Bi}^{3+}$  的存在使得电沉积中受扩散传质控制的晶粒长大过程变得缓慢, 进而使得镀层在具有较高形核率的情况下沉积颗粒具有适宜的生长速度, 避免了孔隙、缝隙等微观缺陷的产生, 获得了结构致密均匀、表面平整的合金镀层。

### 2.3 镀层的显微硬度

所制备镀层的显微硬度如图 3 所示。同纯银镀层

相比, 含有 Bi 元素的合金镀层的硬度均得到了提高。随着合金镀层中 Bi 元素含量的增加显微硬度逐渐增加, Ag-15.64Bi 镀层的显微硬度最高, 为 220.7HV, 同纯银镀层的 126.2HV 相比提高了 75%。镀层硬度的提高主要源自固溶强化和细晶强化作用。镀层中 Bi 元素作为溶质, 可以使面心立方 Ag 基体发生晶格畸变, 增加位错运动的阻力, 使滑移难以进行, 进而提高了其强度和硬度。此外, 镀层具有极细小的纳米尺度的晶粒结构, 大量晶界的存在可以对位错滑移起到阻滞效应, 提升镀层硬度。对于 Ag-15.64Bi 合金镀层, 双相组织的出现以及晶粒的进一步细化使其具有最高的硬度。

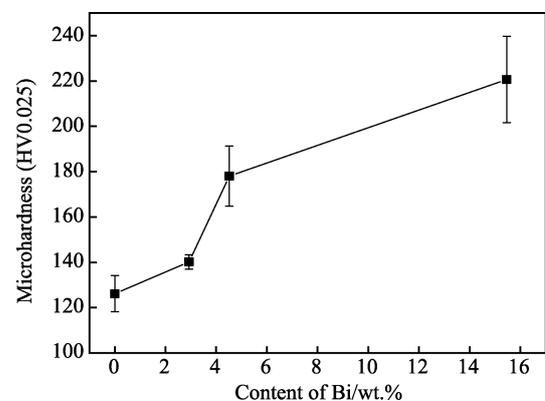


图 3 电刷镀镀层显微硬度

Fig.3 Microhardness of the brush plated coatings

### 2.4 电刷镀层的耐蚀性能

采用 3.5%氯化钠溶液对电刷镀镀层的电化学腐

蚀行为进行了测试。镀层的极化曲线如图4所示,其相应的由塔菲尔公式计算所得的自腐蚀电位和腐蚀电流数值见表2。可以看出,镀层的自腐蚀电位随着Bi含量的增加先增加后减小,而腐蚀电流则为相反的趋势。对于Ag-4.52Bi镀层,它具有最高的自腐蚀电位和最低的腐蚀电流,分别为-0.189 V和 $1.76 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,表明此镀层不仅具有最高的热力学稳定性,而且对腐蚀过程表现出最高的动力学阻碍能力。此外,通过观察可以发现,当镀层的腐蚀电位增加至0.047 V左右时,腐蚀电流呈现出快速增加的特点,这与点蚀坑的形成和氯离子的渗入有关。在氯化钠溶液中银的腐蚀分为2步,在一定电位下Ag原子先失去一个电子变为 $\text{Ag}^+$ 并与溶液中的 $\text{Cl}^-$ 反应形成AgCl,在更高电位下AgCl同 $\text{Cl}^-$ 进一步反应形成 $\text{AgCl}_2^{[26]}$ ,此时将发生严重点蚀,电流密度快速增加。从钝化膜的形成来看,纯Ag和Ag-2.93Bi镀层为典型的电化学致钝,分别在-0.3 V和-0.12 V处存在明显的钝化峰;Ag-4.52Bi镀层钝化区电流密度较低,未出现明显钝化峰,说明其在制备及浸泡过程中表面已经形成钝化膜;Ag-15.64Bi镀层无明显钝化峰存

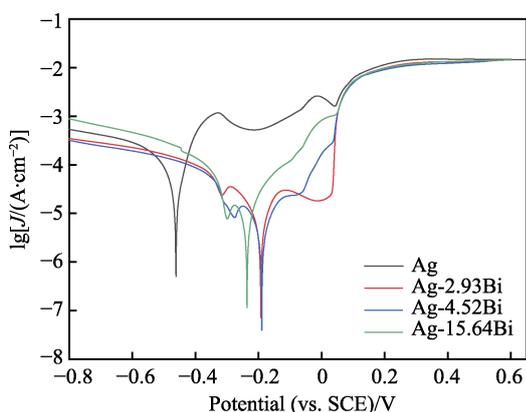


图4 电刷镀镀层的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of the brush plated coatings

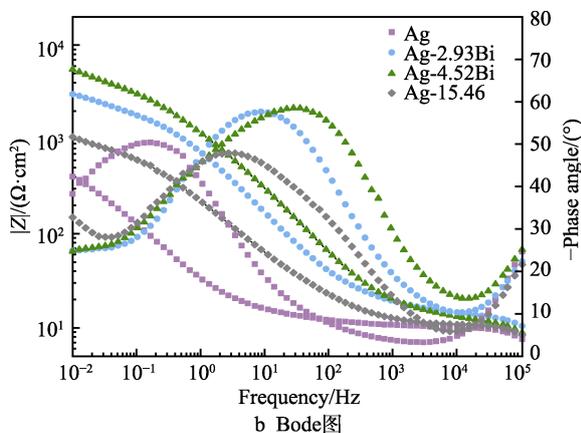
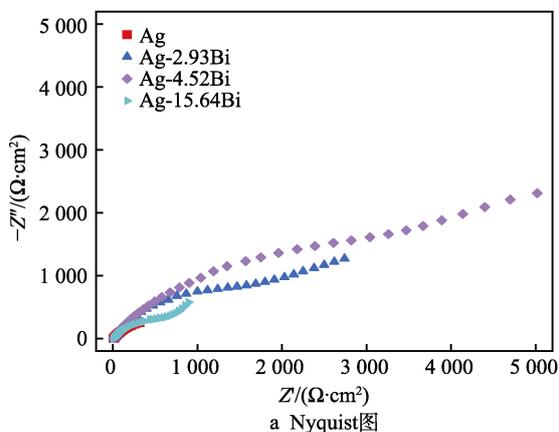


图5 电刷镀镀层在3.5%氯化钠溶液中的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy diagrams of the brush plated coatings in 3.5% NaCl solution: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

表2 电刷镀镀层极化曲线电化学参数  
Tab.2 Electrochemical parameters of the polarization curves of the brush plated coatings

Sample	Corrosion current/ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Corrosion potential/V
Ag	$4.26 \times 10^{-1}$	-0.461
Ag-2.93Bi	$2.09 \times 10^{-2}$	-0.193
Ag-4.52Bi	$1.76 \times 10^{-2}$	-0.189
Ag-15.64Bi	$3.18 \times 10^{-2}$	-0.236

在,同时电流密度明显高于Ag-4.52Bi镀层,表明其未形成具有保护作用的钝化膜。

根据合金镀层阻抗谱测试结果绘制了Nyquist图和Bode图(图5)。从Nyquist图可以看出,各镀层阻抗谱均表现出容抗特征,而且同纯银镀层相比,Bi合金化使镀层在低频下的阻抗值明显增加,其中Ag-4.52Bi镀层表现出最高的阻抗值。Bode图结果表明,各镀层均只含有一个特征频率峰,说明本实验体系中影响镀层腐蚀的因素只有外加电位一个。此外,Bode图显示纯银镀层的特征频率最高,说明其 $\text{Ag}^+$ 转移速度最快,而Ag-Bi4.52的特征频率相对最低,说明其 $\text{Ag}^+$ 转移速度最慢,与其拥有相对最高的低频实阻抗值(0.01 Hz频率下)相对应。Huang等<sup>[27]</sup>的研究表明,对于Ag镀层,由于存在镀层和溶液界面以及镀层和基体界面,EIS图常呈现2个时间常数的特点,对应于上述2个界面反应。但对于本文中电刷镀制备的镀层,EIS图呈现单个时间常数的特点。这是由于所制备的镀层相对致密,并且镀层的厚度较大,腐蚀时仅表现出镀层同溶液之间的界面反应。

采用图6的等效电路对电化学阻抗谱进行了拟合,其中, $R_s$ 为溶液电阻, $Q$ 和 $R_{ct}$ 分别为镀层双电层的常相位角元件和电荷转移电阻。常相位角元件的阻抗表示为:

$$Z_Q = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (1)$$

式中:  $Y_0$  为同频率无关的参数,  $\omega$  为频率,  $n$  为无量纲指数, 当  $n=0$  时,  $Q$  可等效为纯电阻  $R$ , 当  $n=1$  时,  $Q$  等效为理想电容  $C$ 。由等效电路拟合所得的各阻抗谱参数见表 3。可以看出, 含有 Bi 元素的镀层均表现出比纯银镀层更高的电荷转移电阻。电荷转移电阻随着合金镀层中 Bi 元素含量的增加呈现先增加后减小的趋势, Ag-4.52Bi 镀层具有最高的电荷转移电阻, 为  $1\ 635\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 表明该镀层的耐腐蚀能力最佳。阻抗谱分析的结果同极化曲线的结果一致, Bi 合金化显著提升了镀层的耐腐蚀能力。图 7 为电化学测试后镀层的表面形貌, 可以看出对于纯银镀层, 出现了大量尺寸较大的点蚀坑。而当镀层经过合金化含有 Bi 元素时, 点蚀坑的尺寸和数量明显减小。对于 Ag-15.64Bi 镀层, 腐蚀后表面还出现了少量灰色条带状产物。

综合极化曲线、阻抗谱以及腐蚀后试样表面形貌的测试结果可以发现, Bi 元素合金化可以提升 Ag 镀层的耐蚀能力。这主要源自 2 个方面: 合金镀层中结构缺陷的减少以及 Bi 元素对钝化膜形成的促进作用。电刷镀纯银镀层中存在较多的孔隙和缝隙, 致密

性差。这些结构缺陷易成为腐蚀介质扩散的通道, 导致镀层过早腐蚀。合金化后的镀层致密性较高且表面平整, 有利于形成连续、完整的钝化膜, 进而提升镀层的耐腐蚀能力<sup>[28]</sup>。Baach 等<sup>[29]</sup>的研究表明,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜具有良好的传质阻滞能力, 即使在强酸性腐蚀条件下也具有良好的耐蚀能力。因此, 在合金镀层中 Bi 元素的加入, 可以与 Ag 共同形成氧化物钝化膜, 起到协同提升镀层耐蚀能力的作用。对于 Ag-15.64Bi 镀层, 由于出现了双相组织, 尽管其致密性和平整度较高, 双相组织会以微电偶的方式加速腐蚀的进行, 因此该镀层的耐蚀能力与 Ag-4.52Bi 镀层相比出现了下降现象。

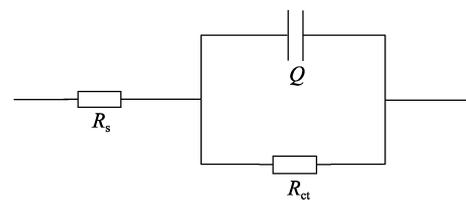


图 6 拟合电路示意图  
Fig.6 Schematic diagram of the fitted circuit

表 3 等效电路拟合参数  
Tab.3 Fitting parameters of the equivalent circuit

Sample	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_0/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n)$	$n$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Chi-squared
Ag	2.935	0.038 99	0.625 4	380	0.013 53
Ag-2.93Bi	3.699	0.001 399	0.662 1	920.4	0.017 83
Ag-4.52Bi	2.968	0.000 849 6	0.652 9	1 635	0.018 25
Ag-15.64Bi	2.751	0.005 5	0.577	425.7	0.011 15

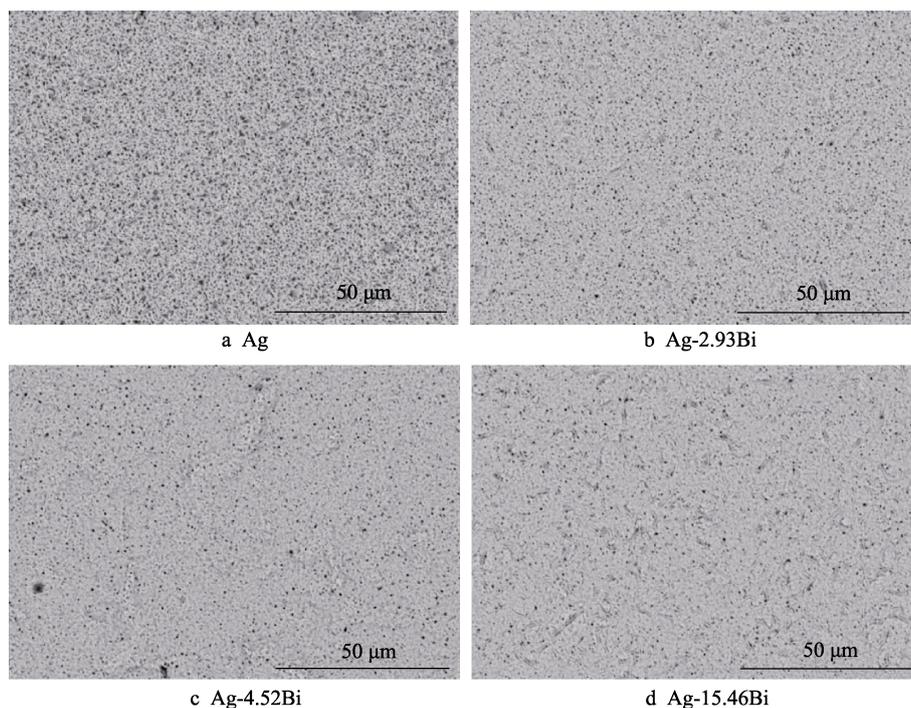


图 7 电刷镀镀层腐蚀后表面形貌 SEM 图  
Fig.7 SEM images of the surface morphology of the brush plated coatings after corrosion

### 3 结论

1) 采用电刷镀技术, 利用硫代硫酸钠无氰镀液体系, 制备了 Ag-Bi 合金镀层。合金镀层中均含有面心立方过饱和 Ag(Bi) 固溶体, Ag-15.64Bi 合金镀层中形成了  $\alpha$ -Bi 相, 出现了相分离现象。

2) 纯银镀层在微观上为菜花状颗粒形貌, 存在孔隙与缝隙缺陷, Ag-Bi 合金镀层的颗粒更加细小、均匀, 镀层的致密度和平整性显著提升。电刷镀镀层的显微硬度随着 Bi 元素含量的增加而增加, 最高值为 220.7HV, 相比纯银镀层提升了 75%。

3) 电化学测试结果表明, 同纯银镀层相比, Ag-Bi 合金镀层的自腐蚀电位提高, 腐蚀电流密度下降, 电荷转移电阻增加, Ag-4.52Bi 镀层表现出最优的耐蚀能力, 其自腐蚀电位为  $-0.189\text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $1.76 \times 10^{-2}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电荷转移电阻为  $1\ 635\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Ag-Bi 合金镀层较高的致密性和平整度, 以及 Bi 元素对钝化膜形成的促进作用提升了其耐蚀能力。

#### 参考文献:

- [1] 王付胜, 王汉森, 何鹏, 等. 磁控溅射和电镀方法制备纯银镀层耐蚀性能分析[J]. 材料导报, 2022, 36(6): 146-151.  
WANG F S, WANG H S, HE P, et al. Corrosion Resistance Analysis of Pure Silver Coating Prepared by Magnetron Sputtering and Electroplating[J]. Materials Reports, 2022, 36(6): 146-151.
- [2] 宋肖肖, 崔子凡, 何鹏, 等. 磁控溅射银镀层和电镀银镀层硬度及结合性对比研究[J]. 中国表面工程, 2021, 34(1): 104-111.  
SONG X X, CUI Z F, HE P, et al. Comparison of Hardness and Adhesion Strength between Magnetron Sputtered and Electroplated Silver Coatings[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(1): 104-111.
- [3] SATPATHY B, JENA S, DAS S, et al. A Comprehensive Review of Various Non-Cyanide Electroplating Baths for the Production of Silver and Gold Coatings[J]. International Materials Reviews, 2023, 68(7): 825-861.
- [4] RAHALI S, ZARROUGUI R, MARZOUKI M, et al. Electrodeposition of Silver from the Ionic Liquid Butylpyridinium Dicyanamide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 871: 114289.
- [5] ZHU Y X, JIANG J J, YANG L J, et al. Study of AgSb Coatings Prepared by Non-Cyanide Electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421: 127415.
- [6] ZHENG K W, MENG Z F, LI J X, et al. The Preparation and Characterization of a Cyanide-Free Brush-Plating Solution for Application in the Electric Power Industry[J]. Coatings, 2022, 12(2): 194.
- [7] BAHMANI E, ZAKERI A, SABOUR ROUH AGHDAM A. Microstructural Analysis and Surface Studies on Ag-Ge Alloy Coatings Prepared by Electrodeposition Technique[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(10): 6427-6447.
- [8] HUANG Y Q, CHENG Z P, PANG Z, et al. Processing Techniques and Performance Analysis of Novel Eco-Friendly Silver-Graphene Composite Coating[C]// The Proceedings of the 16th Annual Conference of China Electrochemical Society. Singapore: Springer, 2022: 1257-1266.
- [9] 裴锋, 周宇, 田旭, 等. 户外隔离开关用银-石墨烯镀层的制备及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(3): 87-92, 101.  
PEI F, ZHOU Y, TIAN X, et al. Study on Preparation and Properties of Silver-Graphene Coating for Outdoor Isolating Switch[J]. Materials Protection, 2022, 55(3): 87-92, 101.
- [10] JIAO Z B, SCHUH C A. Nanocrystalline Ag-W Alloys Lose Stability Upon Solute Desegregation from Grain Boundaries[J]. Acta Materialia, 2018, 161: 194-206.
- [11] GOODRICH T, BUI K, ATHANS A, et al. Performance Testing and Evaluation of a Ag-W Nano-Crystalline Silver Alloy as a Gold Replacement in Electrical Connectors[C]//2014 IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm). New Orleans. IEEE, 2014: 1-7.
- [12] DADVAND N, DADVAND M. Pulse Electrodeposition of Nanostructured Silver-Tungsten-Cobalt Oxide Composite from a Non-Cyanide Plating Bath[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(14): D730-D735.
- [13] 金亦辉, 潘维浩, 周瑜阳, 等. 超疏水不锈钢网双面复合电刷镀制备法及其油水分离应用[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 363-373.  
JIN Y H, PAN W H, ZHOU Y Y, et al. Superhydrophobic Stainless Steel Mesh Prepared by Double-Sided Composite Electroplating and Its Application in Oil-Water Separation[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 363-373.
- [14] 刘霖云, 赵阳, 董世运, 等. 脉冲电刷镀 Ni-Co 镀层及其硬度的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 218-223.  
LIU J Y, ZHAO Y, DONG S Y, et al. Ni-Co Alloy Coatings Prepared by Pulse Brush Electroplating and Their Microhardness[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 218-223.
- [15] 吴长军, 冯子跃, 刘亚, 等. Q195 钢双镀 Galfan 合金镀层组织及耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 52-59.  
WU C J, FENG Z L, LIU Y, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Two-Step Hot-Dipped Galfan Coating on Q195 Steel[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 52-59.
- [16] BEHERA P, RAJAGOPALAN S K, BRAHIMI S, et al. Effect of Brush Plating Process Variables on the Microstructures of Cd and ZnNi Coatings and Hydrogen Embrittlement[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127181.