

铍青铜零件电镀银的前处理工艺改进

付明

(中国空空导弹研究院, 河南 洛阳 471009)

摘要: 分析了铍青铜零件电镀银的难点, 对前处理工艺进行了改进。提出了以下较理想的工艺流程: 超声波清洗—电化学除油—盐酸活化—碱煮—除膜—混酸腐蚀—化学抛光—盐酸出光—氰化预镀铜—预镀银—镀银—后处理(防银变色)。采用该工艺后, 解决了铍青铜零件电镀银后镀层结合力不好、容易变色的问题, 保证了产品质量。

关键词: 铍青铜; 电镀银; 前处理

中图分类号: TQ153.16; TG178

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2010)04-0010-03

Improvement on pretreatment process for electroplating silver on beryllium-bronze parts // FU Ming

Abstract: The difficulty of electroplating silver on beryllium-bronze parts was analyzed. The pretreatment process was improved. An optimal process flow was presented as follows: ultrasonic cleaning—electrochemical degreasing—hydrochloric acid activating—alkaline boiling—defilming—mixed acid etching—chemical polishing—hydrochloric acid bright dipping—cyanide copper pre-plating—silver pre-plating—silver electroplating—post-treatment (anti-tarnishing). The problems of poor adhesion and tarnish of silver coatings on beryllium-bronze parts were solved by using the process, and the product quality was guaranteed.

Keywords: beryllium-bronze; silver electroplating; pretreatment

First-author's address: China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009, China

1 前言

铍青铜材料具有很好的加工成型性能, 经过热处理加工, 其硬度、强度、耐蚀性和抗疲劳性能可得到提高, 具有良好的导电性和导热性, 是一种综合性能优良的结构材料, 主要用作弹性元件和耐磨零件。零

件表面通过镀银进行表面改性, 可提高装配中的焊接性能和组件的导电性能^[1]。

笔者所在单位的铍青铜(QBe2)零件很薄, 厚度仅为 0.1~0.2 mm, 边缘有许多细齿, 表面处理工艺为镀银 3~5 μm。QBe2 中含铍量为 1.8%~2.1%, 含镍量为 0.2%~0.5%, 余量为铜元素。在镀银过程中易出现以下问题: 零件表面腐蚀, 尺寸变化大; 镀层出现小黑点, 影响产品外观质量; 镀层与基体材料结合力差, 镀层起皮。造成上述问题的主要原因是材料本身含有大量的铍及镍元素, 在热处理过程中, 表面产生了一层暗红带褐色的氧化膜(其主要成分为 CuO、Cu₂O、BeO、氧化镍等); 另外, 零件表面有大量油污, 若热处理前清洗不干净, 则氧化严重, 所形成的氧化膜比较致密, 采用常规的电镀前处理清洗工序很难去除。

2 有针对性的工艺试验改进

电镀银的主要工艺及配方采用常规的光亮镀银工艺, 试验的主要工作放在前处理以及电镀过程中局部参数的改进上。

2.1 工艺流程试验改进

根据理论分析认为, 镀层出现结合力差, 起皮、起泡, 镀层有小黑点的问题, 主要原因是: 零件在加工前经过热处理淬火时效处理, 表面产生一层致密的氧化皮, 在后续机械加工过程中, 出于防锈的需要, 零件表面涂有一层厚厚的防锈油脂, 在前处理过程中没有去除干净所致。

2.1.1 常规的镀银工艺流程

常规清洗—化学除油—强酸腐蚀—铬酸盐出光—镀银—后处理(防银变色)。

该工艺在加工中存在如下问题: 零件表面容易在强酸中被腐蚀, 出现尺寸超差, 材料失去弹性, 零件在存放以及装配过程中比较容易变色。

2.1.2 工艺改进后的镀银工艺流程

为了解决常规前处理中存在的问题, 试验了多种

收稿日期: 2009-03-26 修回日期: 2009-08-28

作者简介: 付明(1969-), 男, 陕西汉中, 本科, 高级工程师, 从事金属材料表面处理技术工作, 在黑色及有色金属表面处理、合金电镀方面有一定的实际操作经验与理论基础。

作者联系方式: (E-mail) hkbqzw@126.com。

处理方法,并对处理后铍青铜零件的表面色泽、弹性、防腐性能、尺寸作了比较,得出以下工艺流程:超声波清洗—电化学除油—盐酸活化—碱煮—除膜—混酸腐蚀—化学抛光—盐酸出光—氰化预镀铜—预镀银—镀银—后处理(防银变色)。

2.1.3 工序说明

2.1.3.1 超声波清洗

超声波清洗介质为西安康明超声波仪器有限公司生产的XC-1型中性超声波专用清洗剂,浓度为5%,温度为40~50℃,超声波频率为25 kHz。

2.1.3.2 电化学除油

其目的是进一步去除干净零件表面油污,工艺流程为:阴极除油3 min+阳极电解反拔除油30 s。电解除油工艺配方及操作条件如下:FM-3型弱碱性电解除油粉50 g/L,温度60~80℃,pH 10.0~11.5。

2.1.3.3 盐酸活化

采用30%的稀盐酸溶液,在室温下浸泡5~10 s,目的是去除零件表面在除油过程中产生的氧化物薄膜,为后续加工活化表面。

2.1.3.4 碱煮

在含500~550 g/L氢氧化钠与200~250 g/L亚硝酸钠的溶液中碱煮20 min,使零件表面因热处理而产生的氧化皮松动。

2.1.3.5 除膜

采用10%的稀硫酸溶液,在室温下浸泡5~10 s,目的是除去零件表面氧化膜。

2.1.3.6 混酸腐蚀

采用铬酸盐与硫酸混合酸液除去零件表面的热处理氧化皮。由于零件表面经过了碱煮、除膜工序,零件表面氧化皮已松动,在混酸中很容易去除,露出均匀、新鲜的基体表面,提高镀层的结合力。工艺配方及操作条件为:铬酐80~100 g/L,硫酸25~35 g/L,无机添加剂1.5~2.0 g/L,室温,时间3~5 s。

2.1.3.7 化学抛光

为了提高零件表面镀层的致密性,采用镀前化学抛光的方法,提高零件表面的光洁度。铍青铜零件多为冲压件,表面粗糙度 R_a 大于6.3 μm ,虽然满足装配的需求,但由于零件表面粗糙度较大,镀银后镀层孔隙率大,容易变色。若采用机械抛光,零件容易变形。采用化学抛光则可以解决以上问题,表面粗糙度可达到 $R_a = 1.6 \mu\text{m}$ 。化学抛光工艺的配方与参数为:硝酸200 mL,磷酸500 mL,有机酸300 mL,室温,时间

0.5~1.0 min。零件入槽前必须干燥。

2.1.3.8 盐酸出光

采用30%的稀盐酸溶液,在室温下浸泡5~10 s,为后续电镀加工活化表面,提高零件基体金属与镀层的结合力。

2.1.3.9 氰化预镀铜

在电镀前采用氰化预镀铜工艺,目的是在洁净的零件表面上沉积一层结合力良好的铜层,保证银镀层与基体金属良好的结合力。氰化预镀铜配方及工艺条件如下:

氰化亚铜(CuCN)	25~35 g/L
氰化钾(KCN)	45~65 g/L(总量)
	8~13 g/L(游离量)
碳酸钾(K_2CO_3)	35~75 g/L
酒石酸钾钠($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	30~60 g/L
pH(用KOH调节)	12.0~12.7
θ	40~60℃
t	按工艺单卡要求进行
阳极	Cu-1或Cu-2
J	1~3 A/dm ²

2.1.3.10 预镀银

由于金属铜比金属银活泼,当零件进入镀银槽后,基材表面会很快产生一层结合力非常差的置换银层,导致镀层起皮、起泡。在镀银前增加预镀银工序,可使电化学置换反应的发生几率大大降低,提高镀层与基体金属的结合力^[2]。预镀银工艺配方为:

氰化银(化学纯)	1.25~2.50 g/L
氰化钾(化学纯)	70~90 g/L(总量)
J	4~8 A/dm ²
θ	室温
t	20~40 s
阳极	不锈钢板或镀镍钢板

2.2 电镀银工艺参数及防银变色的试验

为了进一步提高镀层质量,保证镀层光亮细致,对工艺参数进行细化,采用的镀银工艺参数为:电流密度0.5~1.0 A/dm²,槽液温度20~30℃。防银变色工艺流程为:化学钝化—电化学钝化—浸涂 DJB-823 保护剂—干燥。

电镀银工艺配方为:

银氰化钾(化学纯)	40~75 g/L
氰化钾(化学纯)	90~150 g/L(总量)
氢氧化钾(化学纯)	5~10 g/L

添加剂 A	30 mL/L
添加剂 B	15 mL/L
J	$0.5 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$
θ	$20 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$
t	根据镀层厚度定
阳极	Ag-01 或 Ag-1
采用阴极移动的方式搅拌, 频率 $15 \sim 25 \text{ 次/min}$, 行程 $100 \sim 150 \text{ mm}$ 。	

3 镀层性能试验

按照航标 HB 5051-1993《银镀层质量检验》标准对镀层质量进行检验, 检验结果如下:

3.1 外观

由专职电镀检验员进行检验, 镀层外观光亮、均匀, 完全符合标准要求。

3.2 结合力

采用划格法进行检验。检验时采用与零件相同材料、相同表面状态且同槽电镀的试片(规格为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$), 划出 $5 \sim 6$ 条互相垂直交错的直线, 间隙 1 mm , 深达试片基体。然后用胶带粘贴划格处, 用力撕下胶带纸。观察直线交叉处, 镀层无起皮、脱落现象。

3.3 耐腐蚀性

零件采用普通包装, 存放半年不变色; 室内大气暴露试验, 半年基本不变色, 一年后略微变黄。在 1% 的 H_2S 气体内, 腐蚀试验 24 h , 镀层外观无变化。

3.4 电器性能

测试零件表面接触电阻, 均为 0.4Ω , 符合标准要求。

3.5 焊接性能

镀层经焊接装配试验, 焊料的浸润性达到装配要求, 焊接性能优良。

4 铍青铜零件电镀银的注意事项

要想提高铍青铜电镀加工质量, 还应做好以下几个方面的工作:

(1) 前处理要彻底, 各工序间清洗要干净, 尤其不要将重金属离子带入镀液之中, 防止污染电镀液。

(2) 碱煮后要立即浸入冷水中清洗, 以利于酸洗去膜。

(3) 零件在工序间停留于空气中的时间越短越好, 以防止零件基体被氧化, 影响镀层结合力。

(4) 在装挂中要根据零件的实际情况选择合理的挂具, 防止零件变形。

(5) 所选取的各种镀液必须在合格范围内, 才能保证加工质量; 加工过程中必须合理地选择工艺参数。

(6) 在热溶液中电镀的铍青铜零件, 先在热水槽中进行预热处理, 有利于提高镀层结合力。

5 应用效果

采用上述前处理工艺除去铍青铜零件表面氧化膜以后, 对铍青铜的尺寸与弹性均无影响, 电镀质量非常理想。多年的科研批产考核证明, 该工艺成熟、质量稳定, 镀层性能经检测均达到标准要求。

参考文献:

- [1] 《表面处理工艺手册》编审委员会. 表面处理工艺手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- [2] 胡传. 表面处理技术手册[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997.

[编辑: 温靖邦]

(上接第 9 页)

4.3.5 电镀液温度的控制

镀液温度过低导致的表面光泽不良一般表现在带钢的正面, 呈蓝紫色。

5 结语

镀铬板产品因表面涂饰性优良、生产成本较低而在制罐领域发展较快, 近几年在美国、日本、英国、法国、德国等发达国家的需求量处于上升趋势。如: 美国需求量约占镀锡板的 30% , 日本在 45% 以上, 欧洲已占到 $15\% \sim 25\%$ 。而我国镀铬板消费量仅占镀锡板总消费量的 7% 左右^[4]。

二次冷轧技术的应用, 使镀铬板在进一步减薄的同时, 增加了钢卷的强度, 其硬度值(HR30T)可达 80 以上, 可使其广泛用于罐底和罐盖等高强度、高压部位。

随着镀铬板制造技术的进步和印铁等相关行业的发展, 镀铬板将会得到更为广泛的应用和发展。

参考文献:

- [1] 顾国成, 吴文森. 钢铁材料的防蚀涂层[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 日本工業標準調査会標準部会鉄鋼技術専門委員会. JIS G 3315:1987 ティンフリースチール[S]. 东京: 日本規格協会, 1987.
- [3] 中山中興馬口鉄工業有限公司. 一种薄钢板表面电镀铬的方法: CN, 1316551 [P]. 2001-10-10.
- [4] 张宏. 镀铬薄钢板(TFS)新产品的开发和应用[J]. 南方金属, 2002, 9 (4): 13-16.

[编辑: 吴杰]