

铝上镀铜镀银工艺

西安交通大学 电器教研室

研制以铝代银的熔体和以铝代铜作导电连接板的铝快速熔断器,对节约大量的贵金属和有色金属意义很大。随着材料的改变,表面处理也要改变,我们对在铝上进行无氰镀铜和无氰镀银作了探讨,在现有资料很少的情况下,经过一年的小型试验,现将铝上无氰镀铜和无氰镀银的实验情况介绍如下。

一、铝上电镀的关键

铝是活泼金属,在周期表中属第Ⅲ周期第Ⅲ类。由于铝有高度的电子亲和力,所以铝表面的氧化膜刚一清除后,很迅速地又形成新的氧化膜,这就影响了导电性能,也给电镀工艺带来较大的困难。氧化膜的存在会直接影响镀层和基体的结合力。铝在酸碱性溶液中都不稳定,此外铝的膨胀系数与大多数金属相差很大,直接影响镀层和基体附着力,镀层附着不牢,就易起泡。由此可见,铝比一般金属电镀的表面处理有更严格的要求。

我们认为要进行铝上无氰镀铜或镀银,使镀层的结合力能改善和提高,关键是如何破除铝表面的氧化膜和镀前严格的表面处理,同时中间镀层要选择恰当,而且中间镀层的孔隙率要小,才能有效地复盖基体金属,才能保证无氰镀铜和镀银的质量。我们有过教训:最初铝件浸锌后,直接镀铜,发现总

有12~15%左右的镀件出现黑色斑点,手一擦镀层就没了。就是认为镀好的镀件浸银总是浸不好,很不均匀,镀层发黄,浸银后拿去氰化镀银或无氰镀银质量都达不到要求。我们认为这是由于焦磷酸盐镀铜后,铜层孔隙率较大,铜层没有全部复盖着铝的基体所致,所以影响结合力。

由于焦磷酸盐镀铜沉积速度慢,与铝之间孔隙率多,复盖不紧密,影响到镀银的质量。根据这一分析,我们改进了工艺,铝表面处理后,在浸锌和镀铜之间增加一个中间镀层,也就是镀薄镍,克服了上述缺点,提高了铝上镀铜的质量,镀出来的铜结晶细致,半光亮、均匀,浸银时也较均匀洁白不发黄,镀银后也得到较满意的镀层。

铝上镀银时根据镀层与基体金属之间的电化学关系,我们采用多层镀层,经过表面处理后的铝基体,在强碱性锌酸盐溶液中破除铝上氧化膜的同时,很快镀上锌层,再镀镍作为底层,然后用焦磷酸盐硫酸铜法镀铜作为中间镀层,最后用氰化镀银或无氰镀银作为表层。

如果在铝基体上直接镀铜或镀银是镀不上。因为除能发生化学置换反应使附着力不牢外,更重要的是铝表面存在一层致密的

关达到一定的先进水平,所用电阻系列热双金属元件情况见表2所示。

表 2

额定电流 (安)	双金属片型号和 ρ 值 (欧·毫米 ² /米)	热双金属片元件尺寸 $b \times \delta \times l$	热双金属片元件的阻值 (欧)	热双金属片元件的功率 (瓦)
7.5	5J11 $\rho = 1.13$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	20.2×10^{-3}	1.14
10	R52 $\rho = 0.52$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	9.3×10^{-3}	0.93
15	R25 $\rho = 0.25$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	4.47×10^{-3}	1.01
20	R20 $\rho = 0.20$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	3.58×10^{-3}	1.43
25	R12 $\rho = 0.12$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	2.15×10^{-3}	1.34
35	R5 $\rho = 0.05$	$4.7 \times 0.5 \times 42.05$	0.895×10^{-3}	1.085

实际上可根据使用要求,在表1所示的阻值范围内制造任意阻值电阻系列热双金属

片,我们期望这种新型材料在提高我国自动开关的水平方面发挥更大的作用。

氧化膜，势必影响结合力。所以首先需要在强碱性锌酸盐溶液中破除氧化膜后，马上置

换上一层薄锌，再镀薄镍后就可镀铜和镀银。

二、铝镀前的表面处理工艺

工艺步骤	工 艺 配 方	温 度	时 间 (分)	备 注
汽油刷洗	工业汽油		铝件浸过夜	用 铜 刷
化学除油	NaOH 3克/升 Na ₂ CO ₃ 30克/升 Na ₃ PO ₄ 30克/升 海鸥洗净剂 2~3毫克/升	煮沸后将铝件放入，温度控制在90~95℃	新配液15分钟，用几次后逐渐延长时间	
热 水 洗		90~100℃	2	
冷水冲洗				
强酸浸蚀	HNO ₃ 3份 HF 1份	室 温	0.5~1	铝表面漂白
一次锌酸盐处理	NaOH 500克/升 ZnO 100克/升 KNaC ₄ H ₄ O ₆ 20克/升 FeCl ₃ 1克/升	室 温	0.5~1	
冷水冲洗				
酸 蚀	浓 HNO ₃	室 温	0.5~1	
二次锌酸盐处理	NaOH 100克/升 ZnO 20克/升 KNaC ₄ H ₄ O ₆ 20克/升 FeCl ₃ 1克/升	室 温	0.5~1	可用一次锌酸盐处理的废液
冷水冲洗				
中 和	柠檬酸 40~50克/升	室 温		
镀 薄 镍	NiSO ₄ 200~250克/升 NaCl 12~15克/升 H ₃ BO ₃ 30~50克/升 Na ₂ SO ₄ 50~70克/升 MgSO ₄ 30~50克/升	T 30~40℃ D _k 0.3~1.5安/厘米 ² pH 5.4~5.8	约十分钟	镍层复盖均匀即可
冷水冲洗				

几点说明：

1. 化学除油液中如果 NaOH 浓度高于 5 克/升，可能会使铝件产生过 腐 蚀 现 象，NaOH 低于 1 克/升，除油效果差，达不到铝表面粗化的目的。

2. 强酸浸蚀：主要除去氧化膜和硅的泥渣，如硅的含量在 10% 以上，用 HNO₃ : HF = 3 : 1 (体积比)。如果硅含量极少就可略去 HF。酸蚀后清洗漂洗干净，否则影响结合力，室温较高时，酸蚀时间缩短。

3. 配制浸锌液时，氧化锌必须溶解完全，不允许有沉淀存在，配制后隔日使用。浸锌时间夏季应略短(20~25秒)，温度下降

应适当延长时间，在浸锌过程中，须摆动零件，但应防止相互碰撞，以免破坏锌的薄层，挂具用铝丝或塑料，防止其他金属进入碱液。

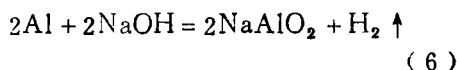
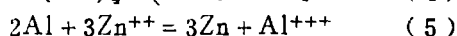
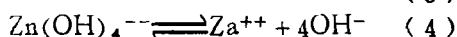
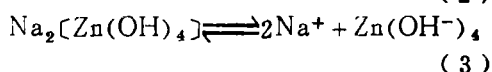
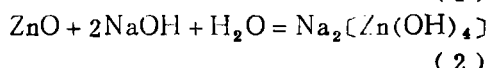
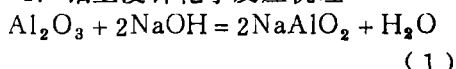
4. 镀镍时间的长短视要求而定，镍层复盖均匀即可。

三、铝上化学浸锌

我们采用二次浸锌，以增加铝表面的活化度，从而提高镀层和基体的结合力，浸锌时间过长，反使浸上的锌层溶解，附着力很差。浸锌后零件表面呈亮灰色或浅灰色为准，表面锌层要求均匀，否则用硝酸退除，清洗干净，重新浸锌。浸锌液相当稳定，半个月至一个月左右分析一次，如效果差，就

作第二次浸锌液用。

1. 铝上浸锌化学反应机理



在强碱性锌酸盐溶液中，铝件一浸入溶液中，铝上的氧化膜(Al_2O_3)很快被溶解而露出金属铝，另外 NaOH 和 ZnO 生成稳定的络合物 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 最后电离出 Zn^{2+} ，铝与溶液中 Zn^{2+} 发生置换反应，由于 Al 比 Zn 活泼， Al 和 Zn 的电位较近，所以置换反应进行缓慢且均匀，另外反应中 H_2 在铝上有较高超电压，所以(6)式反应受到阻止使基体不会被严重腐蚀，这样就可获得均匀的结合力良好的锌层。

三氯化铁中的 Fe^{3+} 和 Al 发生置换反应，使沉积的锌层有少量的 Fe ，从而改善镀层的结合力和抗蚀能力，酒石酸钾钠可以防止 Fe^{3+} 在碱性溶液中产生沉淀和控制进入锌层的铁量。

3. 浸锌液的配置

(1) 按配方量计算出各物质的总量。

(2) NaOH 溶解于一定量的水中。

(3) 用 40°C 温水将 ZnO 调成糊状，借溶解 NaOH 时产生的热量迅速将糊状的 ZnO 加入，以加速 ZnO 的溶解。

(4) 将 FeCl_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 分别溶解后加入上述溶液，加水至所需体积。

四、铝上无氰镀铜

铝件经过浸锌、镀镍后，接着就进行镀铜。

1. 焦磷酸盐——硫酸铜镀铜配方

焦磷酸钾 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	175~185克/升 最佳点180克/升
硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	37~43克/升 最佳点40克/升
磷酸氢二钾 K_2HPO_4	20~30克/升 最佳点25克/升
硝酸铵 NH_4NO_3	6~10克/升 最佳点8克/升

工作条件：

pH: 7.2~8.0

D_k : 0.8~1.2安/分米²

温度：室温

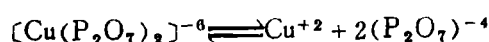
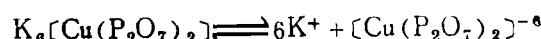
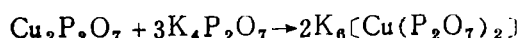
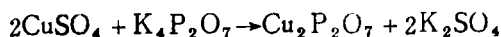
阳极面积：阴极面积=0.5~1:1

槽压：3~4伏

阴极移动：16~18次/分

镀件下槽时，我们采用冲击电流，比正常电流密度大2.5~2倍左右。

2. 镀铜溶液中化学反应机理



通电后在电场作用下， Cu^{2+} 移向阴极，在阴极得到电子后沉积下来。

阴极： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$

阳极： $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

3. 镀液中各成份的作用

硫酸铜 CuSO_4 ：是供给铜离子的主盐，浓度最好控制在40克/升，当铜离子浓度过高时，焦磷酸钾含量也得提高， D_k 也相应提高，温度提高，铜离子含量降低， D_k 也降低，沉积速度降低。在生产中硫酸铜的量第一次配槽时加入，以后就不作补充，只由阳极铜板来补充。

焦磷酸钾 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ：是络合剂，除保证能与 Cu^{2+} 正常络合外，还需有一定的游离量，以保证阳极正常溶解，提高镀液的分散能力和获得结晶细致的镀层。镀液中 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的含量过低时，镀层粗糙，镀层与基体的结合力变差；如 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的含量过高，相应的成膜要提高。

磷酸氢二钾 K_2HPO_4 ：镀液中 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 能水解成正磷酸盐： $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HPO}_4^{2-}$ ，当我们加入 K_2HPO_4 后，可以抑制 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水解作用，其次 K_2HPO_4 对镀液也起缓冲作用，稳定pH值，促进阳极正常溶解，配槽后一般不再补充。

硝酸铵 NH_4NO_3 ：它的加入可以增加镀液的导电性，提高工作电流密度，促进阳极溶解。当 NH_4NO_3 含量多时，会降低电流效率，使阴极镀层色泽变暗，降低光亮度； NH_4NO_3 含量少，阳极溶解度缓慢，要降低阴极电流密度。

4. 镀液的配制

将计算量的焦磷酸钾用水溶解后加入槽内, 将磷酸氢二钠用热水溶解后也加入槽内, 再将硫酸铜用热水溶解, 在不断搅拌下逐渐加入槽内, 最后将硝酸铵溶解后加入槽内, 加水至所需要的量, 调整 pH 就可投入生产。

5. 焦磷酸盐——硫酸铜在铝上镀铜的几点体会

(1) 这个镀液不仅无毒, 而且分散能力、整平能力都较好, 电流效率能达到生产要求。几个月来的实践证明, 铝上镀出的铜结合力好, 铜层结晶细致, 特别是经过中间镀镍后, 孔隙率少, 镀层处于半光亮状态。由于配方的 pH 是处于中性或弱碱性的范围, 故适用于印刷电路和化学活性高的铝锌制品的电镀。

(2) 沉积速度能满足一般生产要求。

(3) 镀液相当稳定, 一般不需要补充硫酸铜, 阳极板的溶解能满足铜离子所需要的量。

(4) 我们是将硫酸铜直接加入镀槽中, 在溶液中存在一定量的硫酸根。实践证明, 硫酸根的存在并无害处, 不仅不影响光亮度, 反而可以促进阳极的溶解, 增加导电性能, 使镀层始终保持半光亮状态, 这可以免除制备焦磷酸铜和清除硫酸根的麻烦工艺操作。

(5) 严格控制 pH 值和 P 值, $P = \frac{[P_2O_7^{4-}]}{[Cu^{+2}]}$ 维持 P 在 7~8 最合适。当 $P < 7$ 时引起焦磷酸钾的水解, 阳极溶解不好, 镀层色泽差, 若 $P > 8$, 镀层发红, 结合力差。

6. 新配溶液电流密度可达 0.8~1.2 安/分米², 工作一段时间后, D_A 降到 0.4~0.5 安/分米² 是由于焦磷酸盐水解的结果。可以经常加入适量的柠檬酸钾, 能防止焦磷酸盐的水解, 同时柠檬酸钾也可用来调节 pH。除此之外, 定期地加入 3 毫升/升 H_2O_2 或氨水, 以清除铜镀液中的杂质。由于镀铜是作为铝上镀银的中间镀层, 厚度一般在 4~5 μ 就达到要求, 经过实践, 我们认为焦磷酸盐——硫酸铜用做铝上镀铜工艺很稳定, 易于掌握。

五、铝上“表层”镀层——银

经过焦磷酸盐镀铜后的铝触刀, 用熔断器厂氰化镀银的配方进行铝上“表层”镀银, 表面洁白, 结晶细致, 与铜触刀氰化镀银的外观质量比较接近, 因此铝件上用焦磷

酸盐镀铜后, 接着进行氰化镀银, 这两部分的工艺能满足生产要求, 其生产过程比较稳定易于掌握。

但氰化镀银致命的缺点是剧毒。因此我们尽量采用无氰镀银的配方。先后试过硫代硫酸钠镀银、亚硫酸钠镀银、焦磷酸盐镀银、NS 镀银。归纳起来有两个问题: 一、如果无氰镀银液较稳定, 则镀层光洁度就差, 粗糙; 如果镀层光洁度好, 结晶细致, 附着力好, 镀液就不太稳定 (如下铜, pH 值变化等)。比较上述几种无氰镀银配方后, 我们认为铝上焦磷酸盐镀铜后要进行无氰镀银, 采用 NS 法有一定的优点。

NS 无氰镀银工艺 (亚氨基二磺酸铵为添加剂, 所以简称 NS) 比其他配方要优越, 我们利用这个工艺的关键问题是铝件上焦磷酸盐镀铜的质量要高, 铜镀层均匀, 结晶要细致, 铜层的孔隙率要低, 结合力要好, 这样的铜镀层浸银时才能获得均匀洁白的银层, 可以少下铜, 提高 NS 无氰镀银的质量。NS 无氰镀银镀液无毒, 成份简单, 电流密度略高于其他无氰镀银的配方, 镀层结晶细致、洁白。但也有些缺点: 镀液的含氮量易于挥发。生产中 pH 会变化, 镀液对铜离子敏感等 (大多数无氰镀银液只要有氮存在对铜离子就比较敏感, 镀液会产生深兰色的铜氨络离子使镀液不稳定)。

在铜基体上 NS 镀银工艺的配方和工艺条件为:

AgNO ₃	25~30 克/升
NS	80~100 克/升
(NH ₄) ₂ SO ₄	50~60 克/升
pH	8.5~9 用氨水调
D _A	0.3~0.5 安/厘米 ²
温度	室温
电镀	30 分

在铝基体浸锌、镀镍、镀铜后, NS 镀银工艺的配方和工艺条件改为:

AgNO ₃	25~30 克/升
NS	80~100 克/升
pH	8.5~9 用 NaOH 调
D _A	0.3~0.45 安/厘米 ²
温度	室温
电镀	30 分

为了尽量减少下铜后很容易和 NH_4OH 络合生成深兰色的铜氨络离子和减少氨气的挥发, 以免使 pH 值不稳定省略了 $(NH_4)_2SO_4$ 和不用氨水调整 pH 值而改用

NaOH, 如果pH偏高加入柠檬酸三钠, 它也起着添加剂的作用。铝件经焦磷酸盐镀铜后, 在NS镀银前需用1:1HCl活化后用水冲洗干净马上进行“硫脲浸银”, 镀铜后符合要求的浸银层表面应均匀洁白, 经NS镀银后质量就好。如果铝件上镀铜的质量不符合要求, 孔隙率大或镀层不光亮不细致, 浸银也浸不好, 镀银也镀不好。我们认为NS如果适用于铜件上镀银, 同样也适用于铝件上镀银, 关键在于铝件上铜镀层要镀得好, 硫脲浸银浸得均匀洁白。

硫脲浸银液的配方:

AgNO₃ 15克/升

硫脲 210克/升

pH 2时效果好, 用HCl调整

浸银后的铝件用冷水冲洗, 最后用热水冲洗(防止硫脲附着在镀件上影响镀银层的质量和易使银层变色)。浸银后马上进行NS镀银, 最后经抗暗变色处理, 收干。

六、铝件镀银层的抗暗变色处理

铝件镀银后(特别无氰镀银)变色比较慢, 但时间久后仍然要发黄发暗, 为了抑制铝件在NS镀银后的变色问题, 采用下面的电解钝化液。

抗暗变色钝化液的配制:

K₂Cr₂O₇ 30克/升

NaOH 30克/升

S.T.G 抗暗剂 5克/升(N-磺胺噻唑
巯基乙酰胺)

Na₂CO₃ 30克/升

D₄ 1安/分米²

温度 室温

阳极 不锈钢

钝化时间 1分

实际上, 在重铬酸钾电解钝化液的基础上加入抑制变色剂进一步形成有机膜, 可阻止银表面和会导致变色物质的接触, 特别是与H₂S气体的接触, 比单独使用电解钝化液效果是好些, 但暴露于空气中多少时间变色需用实践检验。

NS铝上镀银时间长了溶液会变成兰色造成镀液不稳定, 如何解决下铜还困难, 但改用NaOH调整pH后变化较稳定, 连续电镀一段时间是否影响质量, 尚需从生产中检验。

七、NS镀银层性能测定

1. 焊接性能

铝上镀银后, 可以在其上用点焊机将铝片焊上, 但不大好焊; 也可将铜丝焊在上

面; 在ZnCl₂焊剂中浸过后马上放入熔融的锡锅中5秒, 其表面能均匀光滑地浸上锡。

2. 镀层脆性

铝上镀银层用十字架线法检验无脱皮现象; 用反复弯曲180°C方法检验, 断成二片后断片边缘无脱皮现象。

3. 铝镀银件在200°C烘箱内保持四小时后, 镀层不起泡, 颜色变为棕黄色, 表面处理不当时局部起泡。

4. 镀层电阻值测定

试样25×25×1.2毫米, 氰化镀银和NS镀银的电阻均小于10⁻⁴欧。



17B(中央办公室)99

出版物157-1(1973)和157-1A(1976);

低压开关设备和控制设备: 第一部分: 自动开关的修正

本草案代替17B(秘书处)160文件, 已按六月规则表决, 修正建议将并入出版物157-1的下一版。现将部分有关内容摘录于下:

1. 对2.5.21交接电流的修改

两个过电流保护电器动作特性交点的值可以是 I^2t 或是时间—电流特性曲线。

当自动开关与后备保护电器(熔断器或其它自动开关)联用时应区别:

a. 交接电流 I_B : 超过后备保护电器必需动作的最大过电流值;

b. 选择性极限电流 I_S : 自动开关单独动作的最大过电流值。

2. 对8.2.4.3标准试验补充

在进行额定短路接通和分断能力试验期间记录的 I^2t 的最大值应记载在试验报告里。

试验期间记载的 I^2t 最大值可能不是规定条件的最大可能值, 为了确定该最大值, 必须进行附加试验。

3. 增加第10条: 四极自动开关的补充要求。

10.1 第四极仅用来和中性点联接, 并用字母N标明。

10.2 第四极应和其它极一起动作。

10.3 第四极可以与过电流脱扣器装在一起。

10.4 额定发热电流不超过200安的自动开关, 它的所有四个极的额定发热电流相等; 额定发热电流更高的自动开关, 第四极的额定发热电流可以不小于其它各极的50%, 但不能低于200安。