

## Au-Cu-Ni 合金在铜基材表面的无氰电镀

刘 建, 陈志全, 王 钊  
(贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 采用亚硫酸盐体系在铜基材表面进行 Au-Cu-Ni 合金的电镀, 研究了镀液中铜、镍浓度与镀层成分的关系。结果表明, 镀液中铜、镍浓度较高时, Au-Cu-Ni 合金镀层中的铜、镍含量也会增加。用金、铜和镍浓度分别为 20、0.7 和 3.5 g/L 的镀液电镀得到的 Au-10.35Cu-2.50Ni 合金镀层显微硬度( $HV_{0.025}$ )达到 297, 电阻率 1.84, 镀层光亮致密, 耐腐蚀性好。镀层磨损量小, 接触电阻变化值小且稳定, 可满足高导电要求的滑动电连接器件的要求。

**关键词:** 金属材料; 无氰电镀; 亚硫酸盐; Au-Cu-Ni 合金

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0047-04

### Non-Cyanide Electroplating of Gold-Copper-Nickel Alloy on Surface of Copper Base

LIU Jian, CHEN Zhiquan, WANG Zhao  
(Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The sulfite system was used to electroplating Au-Cu-Ni alloy on the surface of copper base materials. The relationship between the concentration of copper and nickel in the plating bath and the composition of the coating was studied. The results showed that the concentration of copper and nickel in the Au-Cu-Ni alloy coating increases with their concentrations in the plating bath. When the concentration of gold, copper and nickel is 20, 0.7 and 3.5 g/L, respectively, the obtained Au-10.35Cu-2.50Ni alloy coating had a microhardness ( $HV_{0.025}$ ) of 297 and a resistivity of 1.84. The coating was bright and dense, and it had good corrosion resistance. The wear amount is small, and the variation of contact resistance is small, so the coating can meet the requirements of high conductivity sliding electrical connector.

**Key words:** metal materials; no-cyanide electroplating; sulfite; Au-Cu-Ni alloy

贵金属材料具有良好的导电性、导热性, 高的熔点和沸点, 较好的焊接性、延展性, 良好的化学稳定性。采用相匹配的贵金属及其合金作为电刷和导电环材料可以大大减少配对材料的磨损和电损耗, 确保讯号传输基本不衰减和延长器件的使用寿命。因此, 贵金属是高导电长寿命滑动电接触材料中性能最优异的一类材料。目前, 高可靠导电环多采用银基、金基和铂基合金材料<sup>[1]</sup>。

由于铜合金基材更容易加工成各种形状的器件, 而且在相同组分的情况下, 镀层材料比熔炼加工的材料显微硬度更高<sup>[2-5]</sup>, 电噪声更低。在铜合金基材表面电镀贵金属合金镀层取代常规熔炼合金材

料, 可以降低成本, 节约贵金属用量, 在应用领域取得很大发展<sup>[6]</sup>。目前, 除了微小尺寸( $\Phi < 10$  mm)的导电环直接用贵金属合金管材加工外, 其他尺寸的导电环多数采用铜合金基体电镀贵金属及其合金。常用的工作面电镀贵金属及其合金有铯、Pd-Ni 合金、金基合金(Au-Ni、Au-Co、Au-Cu、Au-Sb)等镀层。对于要求接触电阻低且稳定的滑环摩擦副, 导电滑环多用二元金基合金镀层<sup>[7]</sup>, 但这类合金大多使用微酸性体系电镀由于电沉积金属的沉积电位差别太大, 造成合金元素含量偏低, 仅为 0.2%~0.4%, 因此造成镀层硬度偏低( $HV < 200$ ), 耐磨性差。

考虑到氰化电镀使用剧毒的氰化物, 本文采用

亚硫酸盐体系<sup>[8]</sup>为基础镀液,通过调整合金元素铜和镍的浓度,在铜基材表面进行 Au-Cu-Ni 三元合金的无氰电镀,提高了合金元素的含量同时也提高了镀层显微硬度,使其满足摩擦副用滑环或其他高导电长寿命要求的滑动电接触器件的耐磨性要求。

## 1 实验

### 1.1 镀液组成

本研究以亚硫酸盐体系为基础镀液<sup>[8]</sup>,合金元素 Cu、Ni 以 EDTA 盐形式加入。镀液基本工艺参数如表 1 所示。

表 1 Au-Cu-Ni 合金电镀液组成

Tab.1 Compositions of Au-Cu-Ni alloy electroplating bathes

成分	操作条件	参数
Au	以亚硫酸盐形式加入	20 g/L
Cu	以 EDTA 盐形式加入	0.4~0.7 g/L
Ni	以 EDTA 盐形式加入	1.0~3.5 g/L
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		100~20 g/L

### 1.2 电镀测试样品

以 H62 黄铜片(10 cm<sup>2</sup>)、 $\Phi$ 0.5×500 mm 的紫铜丝和  $\Phi$ 80 mm, 环厚 1.0 mm 的黄铜环为电镀基材,用 10%稀盐酸预浸蚀去除表面氧化物,水洗后按常规电镀方法进行电化学除油 3~5 min,10%稀硫酸活化后进行电镀。电镀条件为:镀液 pH≥8,电流密度 0.2~1.0 A/dm<sup>2</sup>,镀液温度 40~60℃。根据测试要求电镀不同镀层厚度的测试样品,其中组分和硬度测试样品镀层厚度 20 μm,电阻率、盐雾和硫化腐蚀试验样品镀层厚度 6 μm,导电滑环测试用样品镀层厚度 10 μm。

### 1.3 样件测试

#### 1.3.1 镀层组分测定

试片中的金属元素的质量采用化学分析方法(金采用电位滴定法,总铜量采用络合滴定法,镍采用分光光度法)测定,结合电镀前后试片的称量质量,采用差减法计算得出镀层中的铜量,最后计算出镀层中金、铜和镍的质量分数。

#### 1.3.2 镀层物理性能测试

显微硬度<sup>[9]</sup>:采用 FM800 数显维氏硬度计,负荷为 25 g,测定镀层的显微硬度(HV<sub>0.025</sub>)。

电阻率:按电阻系数测试方法<sup>[10]</sup>测定镀层的电阻率。

#### 1.3.3 耐腐蚀性试验

盐雾腐蚀试验:用 FQY010 盐雾腐蚀试验箱(上海实验仪器总厂)按标准方法<sup>[11]</sup>进行盐雾腐蚀试验。

硫化腐蚀试验:用玻璃干燥器改造成硫化试验装置进行静态硫化腐蚀试验<sup>[12]</sup>。

### 1.4 镀层的配对耐磨性和静动态电阻试验

将表层电镀合金的黄铜环与 AuNi<sub>9</sub> 电刷丝进行配对跑合试验。试验条件为:接触压力(负荷)15 g,通电电流 5 A,运转速度 125 r/min。跑合 200 万转后测镀层磨损量,跑合过程测量静、动态电阻。跑合前后用 0.0001 g 精密天平准确称量环的重量变化确定镀层的磨损量;用 LCR-815B 数字测试仪测量静动态电阻变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层组分

用不同浓度的金、铜和镍电镀液进行电镀,考察镀层中金、铜和镍的质量分数差异,结果如表 2 所列。

表 2 镀液中金、铜和镍的浓度与镀层组分

Tab.2 The concentrations of Au, Cu and Ni in electroplating bathes and the composition of electrodeposited coatings

编号	镀液成分/(g/L)			镀层组分/%		
	$\rho$ (Au)	$\rho$ (Cu)	$\rho$ (Ni)	$\omega$ (Au)	$\omega$ (Cu)	$\omega$ (Ni)
1 <sup>#</sup>	20	0.3	1.0	96.21	3.38	0.41
2 <sup>#</sup>	20	0.4	1.3	93.10	6.48	0.42
3 <sup>#</sup>	20	0.5	1.6	92.00	7.56	0.44
4 <sup>#</sup>	20	0.6	2.3	91.69	7.64	0.67
5 <sup>#</sup>	20	0.7	3.5	87.15	10.35	2.50

由表 2 可以看出,镀液中合金元素浓度是影响镀层组分的主要因素。固定镀液中金浓度为 20 g/L,镀层中铜含量随镀液中铜浓度增加而提高。镍浓度在一定范围(1.0~1.6 g/L)内变化时镀层中镍含量变化不大(0.41%~0.44%),此后随着镀液镍浓度增加镀层中镍含量明显增加,镀液镍浓度为 3.5 g/L 时镀层中镍含量达 2.50%。

### 2.2 镀层显微硬度

镀层组分的变化会影响其硬度,表 3 列出了表 2 中不同镀层样品的显微硬度数据。为进行对比,表 4 对比列出了 5<sup>#</sup>样品与几种贵金属合金镀层的显微硬度。

表 3 不同镀层成分样品的显微硬度

Tab.3 Microharness of different electrodeposited coating samples

编号	镀层合金	HV <sub>0.025</sub>
1 <sup>#</sup>	Au-3.38Cu-0.41Ni	233
2 <sup>#</sup>	Au-6.48Cu-0.42Ni	245
3 <sup>#</sup>	Au-7.56Cu-0.44Ni	273
4 <sup>#</sup>	Au-7.64Cu-0.67Ni	287
5 <sup>#</sup>	Au-10.35Cu-2.5Ni	297

表 4 几种金基合金镀层显微硬度对比<sup>[8]</sup>Tab.4 Microhardness of gold alloy electrodeposited coatings<sup>[8]</sup>

样品	HV <sub>0.025</sub>
纯 Au	<100
Au-(0.2~0.3)Cu	150~200
Au-(0.2~0.3)Co	150~200
Au-23Cu-2Cd	360~387
Au-10.35Cu-2.5Ni(5 <sup>#</sup> )	297

由表 3 可以看出, 镀层硬度随镀层中铜和镍含量增加而提高。5<sup>#</sup>镀层样品的硬度接近 300。这一硬度比常用的二元金基合金镀层提高了 50%以上, 介于二元(Au-Cu、Au-Co)和三元(Au-Cu-Cd)金基合金之间(表 4)。因此, 选择制得镀层硬度最高的含金、铜和镍分别为 20、0.7 和 3.5 g/L 的镀液作为优选配方进行电镀工艺试验。

### 2.3 电阻率

采用上述配方在  $\Phi 0.5 \times 500$  mm 的紫铜丝上电镀 6  $\mu\text{m}$  的 Au-Cu-Ni 合金镀层, 测得其电阻率为 1.84  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。这一数值与其他金合金镀层的电阻率(如表 5 所列)相当, 表明该镀层适合高导电要求的滑动电连接器件。

表 5 几种 Au 基镀层的电阻率对比<sup>[8]</sup>Tab.5 Resistivities of some Au alloy electrodeposited coatings<sup>[8]</sup>

样品	电阻率( $\rho$ )/( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
Cu	1.724
纯 Au	1.79
Au-0.2Ag	1.79
Au-10.35Cu-2.5Ni (5 <sup>#</sup> )	1.84

### 2.4 镀层外观及耐腐蚀性

#### 2.4.1 盐雾腐蚀试验

按 GB/T 10125-1997<sup>[11]</sup>进行镀层的盐雾腐蚀试

验。黄铜试片上 Au-Cu-Ni 镀层厚度  $\geq 6 \mu\text{m}$ , 共 10 片。试验条件为: NaCl(分析纯)5% $\pm$ 1%, pH=6.5~7.2, 温度 35 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ , 集雾量 1~2 mL/(h $\cdot$ 80 cm<sup>2</sup>), 每喷雾 15 min 停喷 30 min 为 1 周期, 共喷雾试验 96 h。结果显示, 试片色泽不变, 无腐蚀痕迹, 表明 Au-Cu-Ni 合金镀层抗盐雾腐蚀性好。

Au-Cu-Ni 合金为阴极性镀层, 由于 Au-Cu-Ni 合金电位比黄铜正, 如果镀层有孔隙, 在盐雾介质下基底黄铜会产生原电池腐蚀, 腐蚀产物向外扩散使镀层表面有铜绿色。根据喷雾试验的结果, 可以判断 Au-Cu-Ni 合金镀层致密、无孔隙。

#### 2.4.2 静态硫化腐蚀试验

按 GB/T 9789-1988<sup>[12]</sup>进行镀层的静态硫化腐蚀试验。使用的样品为已做盐雾腐蚀试验的试片, 试验条件为: SO<sub>2</sub> 7 $\times$ 10<sup>-6</sup> (V/V)、H<sub>2</sub>S 1 $\times$ 10<sup>-6</sup> (V/V), 温度 32~35 $^{\circ}\text{C}$ , 24 h 为 1 个试验周期, 其中 8 h 恒温恒湿, 16 h 大气中常温放置。共进行 4 个试验周期。试验结果显示, 试片色泽基本不变, 无腐蚀痕迹, 表明 Au-Cu-Ni 合金镀层抗硫化腐蚀性好。同样证实 Au-Cu-Ni 合金镀层致密、无孔隙。

#### 2.4.3 镀层外观

无添加剂的纯金镀层外观颜色偏红且光亮度差, 随着金镀层厚度的增加, 光亮度明显下降乃至无光泽。添加的铜和镍既可以作为合金硬化元素, 又可以作为无机光亮剂, 增加镀层的光亮度。Au-Cu-Ni 镀层厚度 >10  $\mu\text{m}$  时仍为全光亮, 无需镀后抛光等处理。腐蚀性试验的结果表明其还可使合金镀层结晶细化致密。本研究使用的 Au-Cu-Ni 合金无氰电镀工艺可满足各种尺寸和形状的导电滑环的电镀要求。

### 2.5 镀层的配对耐磨性和静、动态电阻

在  $\Phi 80$  mm, 环厚 1.0 mm 的黄铜环上按照上述 5<sup>#</sup>工艺电镀 10  $\mu\text{m}$  Au-Cu-Ni 合金, 与  $\Phi 0.8$  mm AuNi<sub>9</sub> 电刷丝进行配对跑合试验。镀层磨损量和静、动态电阻值变化列于表 6、7。由表内结果可见, Au-Cu-Ni 镀层磨损量很小; Au-Cu-Ni 镀层与 AuNi<sub>9</sub> 电刷的配对, 具有比较稳定的静态接触电阻和较小的动态电阻变化值。表明这一工艺适用于高导电要求的滑动电接触器件电镀。

表 6 Au-10.35Cu-2.5Ni 镀层磨损量

Tab.6 Wear amount of Au-10.35Cu-2.5Ni coatings

试验编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
磨损量/mg	0.12	0.13	0.31	0.29

表 7 静、动态电阻变化值

Tab.7 Static and dynamic resistance change values

转数/ 10 <sup>4</sup>	静态电阻/mΩ		动态电阻/mΩ	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
129.6	469	476	6	6
172.8	452	465	4	5
345.6	420	429	6	12
388.8	423	419	6	22
432.0	434	450	5	8
475.2	434	430	7	12
518.4	439	443	7	10

### 3 结论

1) 在铜基材表面采用无氰工艺电镀 Au-Cu-Ni 合金时, 镀层中铜和镍的含量随电镀液中铜和镍含量增加而增加。采用电镀液金、铜和镍浓度分别为 20、0.7 和 3.5 g/L 的镀液配方, 可得到 Au-10.35Cu-2.50Ni 的镀层。

2) Au-10.35Cu-2.50Ni 的镀层的硬度( $HV_{0.025}=297$ )较高, 导电性(电阻率为  $1.84 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )较好, 用该镀层的导电环与 AuNi<sub>9</sub> 电刷丝配对试验, 镀层磨损量小, 接触电阻变化值小且稳定, 可满足高导电和高耐磨性使用寿命长的滑动电连接器件的要求。

3) 无氰电镀得到的 Au-Cu-Ni 合金镀层致密, 具有较好的抗盐雾和抗硫化气氛腐蚀。镀层全光亮, 镀件无需镀后抛光等处理, 可满足各种尺寸和形状的导电滑环的要求。

#### 参考文献:

- [1] 溥存继, 谢明, 杜文佳, 等. 贵金属基电接触材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(7): 22-25.  
PU C J, XIE M, DU W J, et al. Research development of precious metal-based electric contact materials[J]. Materials review, 2014, 28(7): 22-25.
- [2] 周延伶. 贵金属和稀有金属电镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 15.  
ZHOU Y L. Electroplating of precious metals and rare metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 15.
- [3] SAFRANEK W H. The properties of electrodeposited metals alloys[M]. New York: Elsevier, 1974: 169.
- [4] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993: 399.  
TU Z M. Principle and process of electroplating alloy[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 399.
- [5] 刘先曙. 电接触材料的研究和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979: 158.  
LIU X S. Studies and applications of electrical contact materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1979: 158.
- [6] 李远会, 郭忠诚, 万明攀, 等. 电镀制备电接触材料的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015, 35(3): 6-8.  
LI Y H, GUO Z C, WAN M P, et al. Research progress on the electrical contact material prepared by electroplating [J]. Electroplating & pollution control, 2015, 35(3): 6-8.
- [7] 喻育东. 轻负荷滑动电接触材料的评述[J]. 仪表材料, 1982(4): 65.  
YU Y D. Review on light load slide electrical contact material[J]. Journal of functional materials, 1982(4): 65.
- [8] 周光月, 陈志全, 郑恩华, 等. 电镀 Au-Cu-Cd 合金[J]. 贵金属, 1998, 19(2): 13-16.  
ZHOU G Y, CHEN Z Q, ZHENG E H, et al. Gold-copper-cadmium alloy plating[J]. Precious metals, 1998, 19(2): 13-16.
- [9] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. 金属覆盖层及其他有关覆盖层 维氏和努氏显微硬度试验: GB/T 9790-1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.  
SAC/TC57. Metallic and related coatings - Vickers and Knoop microhardness tests: GB/T 9790-1988[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998.
- [10] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属及其合金材料电阻系数测试方法: GB/T 1424-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.  
TC243. Method of measurement of resistivity of precious metals and their alloys: GB/T 1424-1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.
- [11] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. 人造气氛腐蚀试验: GB/T 10125-1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.  
SAC/TC57. Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests GB/T 10125-1997[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998.
- [12] 金属和非金属覆盖层标准化技术委员会. 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验: GB/T 9789-1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.  
SAC/TC57. Metallic and other non-organic coatings - Sulfur dioxide test with general condensation of moisture: GB/T 9789-1988[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998.