

DU JIN YU JIE JIN XIN JI SHU

镀金与节金新技术



戴传忠 雷伊生 编著

上海科学普及出版社

镀金与节金新技术

戴传忠 雷伊生 编著

4204/05

上海科学普及出版社

责任编辑 钟海谷

镀金与节金新技术

戴传忠 雷伊生 编著

上海科学普及出版社出版

(上海曹杨路500号 邮政编码 200063)

新华书店上海发行所发行 江苏太仓印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张7 字数 154000

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数 1—4000

ISBN 7-5427-0348-X/TG·4 定价: 4.00 元

内 容 简 介

本书对镀金历史的发展和近年来各种镀金、金合金新工艺作了详尽的介绍。重点叙述了各种类型的镀金配方、基本原理、常见故障分析与排除；对不同基体材料的镀金工艺及主要工序作了详细说明；提供了节金和金回收的有效方法；同时也介绍了镀金层性能的测试和槽液的分析方法等。

本书内容丰富，有较大的实用价值。可供广大电镀工作者，尤其是从事贵金属电镀的工厂职工及大专院校电镀专业师生阅读参考。

序

金属表面处理技术是机械、电子、仪表、轻工、农机、造船、航天航空等工业的共性技术和基础工艺之一。它主要用来防护和装饰金属表面及满足部分功能性要求。

电镀金与金合金又是表面处理技术的一个重要分支领域。它是近年来发展极其迅速的一门新工艺，又是经济效益极高，增加新花色品种和出口创汇的重要手段。本书旨在更好地推广、应用电镀金及金合金新技术和节金新工艺。在国内尚没有同类型的著作问世。它是一本既有实践经验总结又有新工艺、新技术介绍的实用工具书。

本书内容丰富，语言显浅易懂，将使读者能够便捷地找到镀金的各种工艺配方，工艺流程，镀后处理，金的回收和镀金液分析方法，有利于各镀金工厂提高产品质量，降低生产成本，节省黄金消耗，增加高档日用品的花色品种。尤其对轻工业、电子工业、宇航工业等有较强的实用价值。

本书可供广大贵金属电镀工厂的职工、大专院校的电镀专业师生、设计研究单位的技术人员参考阅读。

中国电镀协会理事
上海市电镀协会副理事长 沈宁一
上海市轻工业研究所高级工程师

1990年1月12日

目 录

第一章 概论	1
1.1 镀金发展概况	1
1.2 金的物理、化学性能	3
1.3 镀金及合金的应用	4
第二章 碱性氰化镀金	9
2.1 碱性氰化镀金的原理	9
2.2 碱性氰化镀金工艺	16
第三章 中性、酸性氰化镀金及无氰镀金	23
3.1 柠檬酸盐镀金原理	24
3.2 中性、酸性氰化镀金工艺	27
3.3 亚硫酸盐镀金	30
3.4 无氰镀金工艺	34
第四章 其他类型镀金及合金	36
4.1 电镀金合金	36
4.2 彩色镀金	43
4.3 光亮镀金	48
4.4 化学镀金	50
4.5 滚镀金	52
4.6 扩散镀金合金	55
4.7 刷镀金	56
第五章 脉冲镀金	64
5.1 概述	64

5.2	脉冲参数对镀金层外观的影响	66
5.3	脉冲电流对镀液性能的影响	70
5.4	脉冲镀金层性能的测定	72
5.5	脉冲镀金应用实例	76
5.6	双脉冲镀金	79
第六章	镀金工艺流程及其主要工序说明.....	82
6.1	铜及其合金零件镀金	83
6.2	钢铁零件镀金	90
6.3	铝及其合金零件镀金	98
6.4	非金属材料镀金	107
6.5	柯伐合金材料镀金	111
6.6	高反射、高光洁度零件镀金.....	118
6.7	其它金属材料镀金前处理	123
第七章	镀金后处理.....	127
7.1	除去金层疏孔中残留的氰化物及其分解产物...	127
7.2	镀金层的光亮处理	128
7.3	镀金层的着色处理	129
7.4	镀金层的抗变色处理	129
7.5	涂有机膜保护层	132
第八章	节金技术.....	134
8.1	镀金电源设备	134
8.2	镀金工艺及多层镀金	135
8.3	增加镀金层后处理	137
8.4	选择性镀金	138
8.5	镀层的组合	139
8.6	镀液的体积	139
8.7	金层与仿金层结合	140

8.8	代金镀层	140
8.9	其他节金途径	141
第九章	镀液的维护和故障分析	142
9.1	镀金溶液的维护和控制	142
9.2	几种镀金溶液的常见故障及排除方法	146
9.3	不良金层的退除	149
第十章	金的回收与利用	153
10.1	加强回收清洗	153
10.2	电解法回收黄金	154
10.3	化学法回收黄金	155
10.4	离子交换法回收黄金	158
10.5	回收金的利用	162
10.6	反渗透和电渗析法	164
第十一章	镀金层的质量检验与性能测试	167
11.1	镀金层的质量要求	168
11.2	镀金层的质量检验和性能测试	170
第十二章	镀金溶液的分析	185
12.1	碱性氰化镀金溶液的分析	185
12.2	柠檬酸盐镀金溶液的分析	189
12.3	亚硫酸盐镀金溶液的分析	194
12.4	金锑合金镀层测定方法	198
12.5	镀层金含量的测定方法	199
附录一	金在不同温度下的密度	201
附录二	K 值与金含量	201
附录三	金的二元合金系的某些特性	202
附录四	各种不同金盐中含纯金的理论值	205
附录五	金及金合金牌号、半成品种类及标准号	205

附录六	金及金合金主要特性和用途举例·····	206
附录七	1dm ² 面积上不同厚度的理论用金量计算公式··	208
附录八	金络离子的不稳定常数·····	208
附录九	金及金合金的化学成份·····	209
主要参考文献	·····	210

第一章 概 论

1.1 镀金发展概况

本世纪四十年代，因镀勋章，要求制得厚而精致的金镀层，致使装饰性镀金得到发展，同时为以后十年中首饰的大量生产奠定了良好的基础。与此同时，由于雷达技术的发展，要求用金镀层来作导电性银层上的防变色镀层。1950年以来电子工业飞速发展，使得金的用途进一步扩大，同时也大大促进了镀金技术的发展。

六十年代初，随着电子工业的进一步发展，对镀金工艺提出了许多新的要求，大致可分为如下几个方面：

1. 抗变色和抗化学腐蚀；
2. 优良的导电性能和低的接触电阻；
3. 优良的抗高温氧化性能；
4. 长期贮存后保持良好的焊接性能；
5. 具有高的硬度和耐磨性。

自六十年代初至七十年代中，装饰镀金得到了迅速发展，到八十年代对装饰镀金的研究就分得更细。装饰性镀金层的要求一般可归纳为以下几点：

1. 金层表面要求镜面光亮；
2. 根据产品的装饰要求，提供所需的各种色泽；
3. 抗变色和抗化学腐蚀；

4. 具有高的硬度和耐磨性。

为此，按产品类型的不同要求，对装饰镀金主要分下列五个方面进行研究：

1. 表壳和表带；
2. 书写工具和仪器；
3. 眼镜架；
4. 五金零件及设备；
5. 精致工艺品和有关饰品。

在此期间，由于饰品消费量的增加和金价上涨，装饰镀金技术得到迅速发展。当时美国和欧洲首先提出将传统的优质K金表壳和表带改为镀金。开始镀金厚度要求在 $40\mu\text{m}$ 。以后为了节金，出现了双层镀金。美国以低K金银系合金作底层，而欧洲用低K金铜镍系合金作底层，然后用耐磨性好、金黄色的光亮酸性硬金作外层。由于金价不断上涨，底层K金镀层的K值也由 18K 降至 12K，金层总厚度也在逐渐下降。

对一些书写仪器、眼镜架、五金零件与设备及一般精细饰件，镀金层较薄，有的只要求 $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚，采用双层镀金，然后涂有机保护膜，以代替厚金层。也有一些如服装饰品，直接采用闪镀金和镀色金，再涂有机保护膜。

在镀金技术的研究发展过程中，出现过一些优良的工艺，成为各公司的专利，这些工艺一般不公开发表。

国内电子工业的镀金起步是早的，但工艺比较陈旧。直至七十年代中期，才有了较大的进步，近几年发展很快。

七十年代中，上海轻工业研究所沈宁一高级工程师首先研究出含微量铟的金钴合金耐磨光亮镀金工艺，最早推广应用于轻工产品方面，当时正值轻工新产品发展时期，如出口金笔、眼镜架、表壳、表带、精致工艺品等等，从而促进了

国内装饰镀金的迅速发展,为国内装饰镀金行业作出了贡献,目前已出现了一些专用工艺。

1.2 金的物理、化学性能

1.2.1 物理性能

金是可锻性、延性和可塑性极好的金属,色泽美观,易抛光。硬度介于锡和锌之间,布氏硬度 20kg/mm^2 ,有良好的导热性和导电性。金还有很好的焊接性,即使经长期贮存后,仍保持良好的焊接性能。

1.2.2 化学性能

金是面心立方结构,晶格常数在 25°C 时为 $4.07855\text{\AA}$,比重 19.3g/cm^3 。金的原子序数 79,原子量 197。在化合物中和电化学过程中,氧化态主要以 +3 价形式存在,也有 +1 价。

标准电位: $\text{Au}/\text{Au}^+ = +1.68$; $\text{Au}/\text{Au}^{+3} = +1.50\text{V}$ 。

电化当量: $\text{Au}^+ = 7.357\text{g/A}\cdot\text{h}$; $\text{Au}^{+3} = 2.452\text{g/A}\cdot\text{h}$ 。

金的化学稳定性极高,在碱及各种酸中都极稳定。在空气中不被氧化也不变色,热的硫蒸气和硫化氢及其他含硫化合物和金均不起反应。因此它有极佳的抗变色和抗化学腐蚀的能力。

金在氢、氧、氮中明显地显示出不溶性。氧不影响它的高温特性,这是金与其他所有金属的显著不同之处,也是在高温仪器中使用金的原因。

金能溶解在王水中,即三份盐酸和一份硝酸的混合液中,还能溶解在盐酸及铬酸的混合液中和硫酸及高锰酸的混合液中,并且也能溶于氰化物盐类的水溶液中。

1.3 镀金及合金的应用

镀金及合金已有一百多年的历史,由于金有很好的物理、化学性能,因此它的应用面不断扩大,其应用范围一般可分为两大类,即工业镀金和装饰镀金。

1.3.1 工业镀金

近年来,随着电子工业的迅速发展,镀金已广泛应用于电子控制、通讯及高温仪器仪表上,同时因为它们的优良性能,在其他工业部门也均有应用。

一、电子工业

电子产品应用面很广,许多电子仪器和设备几乎进入了所有工业领域,如航天、航空、航海、计算机、家用电器等等。因此它在工业镀金中用量最大,通常产量大的产品有接插件、半导体元器件、印制线路板、集成电路、微波元器件、开关、继电器等。电子产品的镀金多数是镀纯金,但在不影响导电性和焊接性的前提下,也镀一些高K值的金合金。

对金层厚度的考虑是比较复杂的,它受很多因素的影响,如镀金工艺、镀件的表面光洁度、元器件的使用环境等。但一般来说,如半导体器件、集成电路,在铜、镍作底层的条件下,镀金层厚度在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 之间,随着工艺的发展,镀层厚度逐渐往下限靠拢。波导件,镀银后镀防变色的镀金层,通常在 $0.75\sim 1.25\mu\text{m}$,如在含硫化物大气环境中工作,可以增加中间层,同时将镀层厚度提到上限。印制线路板镀层厚度 $0.75\sim 1.25\mu\text{m}$ 。在标准工程中使用的开关、继电器和接插件要求镀 $2.5\sim 5\mu\text{m}$,这时可用高K值金合金,如金钴合金,努氏硬度(Knoop)在 $130\sim 200$ 之间。抗强接触磨损和抗蚀镀

金，常采用 $7.5\sim 20\mu\text{m}$ 。用于电子辐射的镀层厚度为 $25\sim 50\mu\text{m}$ ，如发射阴极。以上所确定的厚度也会随着新工艺新技术的出现而有所变化。

二、其他工业

在宇航工业中，光亮镀金作为航天器的温控镀层，它可以单独使用也可与其他温控涂层配合使用，对于控制航天器内部仪器、部件的温度起到良好的效果。镀金还应用在航天器的有关设备上，主要在于它对宇宙空间的红外线具有良好的散射和反射特性，从而保护宇航人员及机器不受宇宙射线的损害。镀层一般要求约 $10\mu\text{m}$ 厚，这种产品不多，用量较少。

在原子能工业中，由于它有极好的抗化学腐蚀性能，因此在核反应器中，需要镀光滑而无孔约 $50\sim 127\mu\text{m}$ 的厚金层，以防止零件腐蚀。

在医疗器械工业中，一些不锈钢止血钳，在操作者手接触部位要求镀金，这在国外已经普遍应用，国内也在逐步推广使用。镀层厚度，一般 $1\sim 2\mu\text{m}$ 即可。

在烟草机械中，卷烟机的导电接触片，采用镀耐磨硬金，镀层厚度一般要求为 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

在照相机工业中，照相机的导电接触片、接触丝，采用镀耐磨硬金，但镀层较薄，一般 $\leq 0.2\mu\text{m}$ 。

由于金的优良性能，使它的工业应用面不断扩大。一般电子产品是以镀纯金为主，因金价昂贵，尽量考虑节金，这样就根据各自的用途和要求，能够用合金镀层的就不用纯金镀层。有些零件只需局部镀金就能够满足要求的就不全部镀金，如印制线路板插脚、集成电路引线框架焊点、管壳密封局部焊点、元件引线端镀金等，而其余部位则可电镀贱金属，

从而达到节金目的。

1.3.2 装饰镀金

装饰镀金的应用和发展与人民生活水平是直接相关的。目前,中、高档日常生活用品的镀金,如钟表、书写工具、眼镜架和各种精致工艺品等已普遍进入家庭中。装饰镀金对镀层的性能要求与工业镀金是不同的,它既要求光亮有一定的色泽,还要有很好的耐蚀性和耐磨性,做到既美观又耐用。

至今对于装饰目的之电镀金,远超过珠宝工业的范围,现按不同特性要求,分述如下:

一、钟表制造

传统的优质金表壳和金表带主要有致密的 18K 金制作,也有一些是用 14K、12K 金制作的。到 1960 年初,由于金的供应严重不足,同时镀低 K 值金和硬金的镀槽有了发展,表壳、表带开始用镀金来装饰。当时要求厚度为 $40\mu\text{m}$,为完成这个厚度,电镀工作者使用至今所谓“双层金”,例如第一层镀 $35\sim 37\mu\text{m}$ K 金,接着在酸性电解液中镀硬金作外层,提供一个耐磨性好、金黄色的光亮镀层,取消镀后抛光。许多年来尽管镀层厚度在逐渐减薄,但都用双层金。当时美国用金银系合金作底层,因金价上涨,K 值从 18K 降到 12K,而欧洲用低 K 金铜镉系合金作底层,均用酸性硬金作外层,提供一个耐磨的、要求色泽光亮的镀金层。

国内镀金表壳厚度,多数省市定为 $3\sim 4\mu\text{m}$,镀金表带定为 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

二、书写仪器(工具)

书写仪器与书写工具,如圆珠笔、记分器、钢笔、机械铅笔和活动铅笔等,常用电镀金进行装饰,一般情况下的厚度是 $2\sim 3\mu\text{m}$,而在有些情况下也使用加倍厚度。通常由 12~

18K 的金银合金作底层，接着是酸性硬金作外层，提供要求颜色的防护耐磨镀层。有些情况下用金铜钨合金作底层，但在工业中用得比较少。

对于价廉的书写工具，大量采用薄的镀金层，然后用有机膜保护，以改善其防护性和耐磨性。

在书写仪器方面，很重要的是精细和维护外镀层亮度、色泽的稳定性。

三、眼镜架

美国眼镜架制造业，常使用镍银合金或塑料两种架身。金属和塑料架的比例是多变的，流行款式的金属架约有 30~40%，其中较多是镀金，并能达到金黄色的外观。其他则用镀铑或铬两种白色镀饰。

镀金眼镜架，在镍银合金基体上先镀 2~5 μm 厚的光亮镍层，接着冲击预镀金，然后电镀金作外层，通常金层厚为 2~3 μm ，这样已足够防止配带者的汗水对基体的侵蚀。但到七十年代中期，因金价飞涨，金的厚度有时减低到 1 μm ，由于基体的小凹坑，使汗水极易渗入，尤其在高温高湿环境中更为明显。这样促使制造商再适当增加金的总厚度，以克服此问题，同时选择了双层金，用金银合金作底层，酸性硬金作外层而获得最终的色泽。还有另一方面的考虑是不增加金的总厚度，加有机膜保护。

眼镜架的有些颜色不能靠酸性硬金获得时，就要加镀色金，色金厚度一般 < 0.1 μm 。

四、五金零件和设备

国外在卫生设备制造中，电镀金已用了许多年，如浴室设备的配件、旋钮、拉手等。一般金层厚度控制在 2 μm 。后因金价上涨，将金层厚度减少到 < 0.5 μm ，这样就很快引起

零件腐蚀破坏，后考虑用透明有机膜作外层，弥补了金层减薄的不足。五金零件如铰链、锁、开瓶器、打火机、皮包搭扣等，属于低档日用品，几乎都用色金镀层，然后涂透明有机膜。

五、精致工艺品

1. 珠宝饰件：

珠宝饰件一般以镀闪金和色金(K 金)为主，以最终颜色为主要目标，而防护和耐磨次之。因此，珠宝饰件的电镀是用酸性硬金作底层，用所需色金为外层，总厚度约为 $0.25\mu\text{m}$ 。

2. 首饰件：

首饰件，对镀金的要求有两种情况，一种是金首饰上镀一层亮的饰金，这对镀层厚度没有要求。另一种是非金首饰，如：戒指、项链、手链、手镯等，要求抗蚀、耐磨，因此对金层要求高，需要有一定的厚度，总厚度要求 $5\mu\text{m}$ 。

3. 服饰件：

服饰件可列入珠宝饰件，但两者稍有区别，服饰件用量大，如：胸针、钮扣等，价格低，因此镀层薄，常在 $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$ 之间，而钮扣常用下限，所以惯用闪金或色金，再涂有机膜。

4. 奖章、纪念币、景泰蓝：

这类精致工艺品需要长期观赏保存，因此对镀层厚度有一定要求，一般厚度控制在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 之间，外观要求光亮，色泽金黄。

各种饰件的装饰镀金，按其使用条件和要求，常以镀金合金为主，可以获得所要求的色泽。上述各饰件的装饰镀金在国外应用已很普遍，国内从七十年代中始有发展。