

电镀银基、金基合金

第一节 电镀银镉合金

银镉合金镀层的物理和化学性质依合金中镉含量不同而异。当镀层中含镉量为 15% 时，它在硫化物溶液中的抗变色能力比纯银层高两倍；而含镉量为 5% 时，抗海水腐蚀的能力比纯银约高四倍。银镉合金的硬度比银镀层高。当合金镀层中镉含量低于 5% 时，其导电性能与单银镀层无明显差别。

在工业生产中含镉 15% 的合金层主要用于代替含硫化物环境中使用的银镀层；而含镉 3%~5% 的合金层，则用于耐海水及类似海水溶液中的仪器的防护。

电镀银镉合金的工艺规范，见表 4—6—1。

表 4—6—1 电镀银镉合金的工艺规范

镀液成分	含量/g·L ⁻¹	镀液成分	含量/g·L ⁻¹
氰化银(AgCN)	32	温度/℃	18~25
氰化镉(Cd(CN) ₂)	20	阴极电流密度 /A·dm ⁻²	0.3~0.7
游离氰化钠(NaCN)	20~25	阳极	不锈钢、铸铁、银、镉均可
氢氧化钠(NaOH)	7~15		

从上述工艺规范中可获得含镉 3%~5% 的银镉合金。

游离氰化钠含量是主要控制因素，含量过高，阴极电流效率降低；含量过低则镀层粗糙，镀液分散能力差。当镀液中氢氧化钠含量高时，电流效率亦降低；而过低时则镀液分散能力差，镀液不稳定，镀层粗糙，抗腐蚀性能差。镀层中含镉量随阴极电流密度升高而增加，但电流密度过高；镀层粗糙灰白，甚至出现海绵状镀层。温度过高，镀液不稳定。

第二节 电镀银铟合金

银铟合金俗称“硬银”，是一种耐磨性镀层。这种合金镀层的硬度和耐磨性均比纯银镀层高，可作无线电、电子工业的接插件镀层，以提高产品质量和使用寿命。含铟 2% 的银合金硬度比银镀层高 1.5 倍，耐磨性比银层提高 10 倍~12 倍，但接触电阻提高，电导率接近银层的一半。含铟量较低时，可焊性良好；含铟量太高，镀层脆性大且电性能恶化。当采用光亮电镀银铟合金工艺时，可获得硬度高，沉积快，光亮度好的镀层。

(一) 银铟合金电镀工艺规范(见表 4—6—2)

(二) 镀液配制方法

当配制 1L 含银 30g/L 的光亮银铟合金镀液时，应称取 46g 硝酸银，溶于水中。另取含氯化钠 20g 的浓盐水，在搅拌下逐渐加入到硝酸银溶液中，即产生白色氯化银沉淀。静置后弃去清液，用清水洗涤沉淀 4 次~5 次。将 80g 氰化钾用少量水溶解后，加入氯化银沉淀中搅拌至全溶，然后依次加入 1.5g 酒石酸铟钾、40g 碳酸钾、0.6g 4-丁炔二醇、0.6g M 促进剂(先用少量无水乙醇溶解后加入)或光亮剂 A、B，搅拌至所有药品全部溶解，过滤入槽中，加水至 1L 容积即可试镀。

表 4—6—2 电镀银铟合金的工艺规范

含量/g · L ⁻¹	类型	光亮银铈			无光银铈
		1	2	3	
工艺规范					
硝酸银(AgNO ₃)		38 ~ 46		45 ~ 55	35 ~ 45
氯化银(AgCl)			40 ~ 50		
氰化钾(KCN)(总)		70 ~ 80		80 ~ 120	80 ~ 90
氰化钾(KCN)(游离)			30 ~ 37		
碳酸钾(K ₂ CO ₃)		30 ~ 40	25 ~ 35	20 ~ 30	
氢氧化钾(KOH)			2 ~ 4		
酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆)			30 ~ 50	20 ~ 60	40 ~ 50
酒石酸铈钾 (K(S ₆ O)C ₄ H ₄ O ₆)		1 ~ 1.5	4 ~ 6	1.5 ~ 2.5	1.5 ~ 3
硫脲			0.2 ~ 0.25		
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃)			1 ~ 1.5		
1,4-丁炔二醇		0.5 ~ 0.7			
M 促进剂 (2-巯基苯吡啶)		0.5 ~ 0.7			
光亮剂 A/mL · L ⁻¹				0.4 ~ 0.5	
光亮剂 B/mL · L ⁻¹				10 ~ 15	
温度/°C		15 ~ 25	18 ~ 25	15 ~ 25	18 ~ 22
阴极电流密度/A · dm ⁻²		0.8 ~ 1.2	0.8 ~ 9	0.5 ~ 1	1 ~ 2
阴极移动		需要	需要	需要	
注:光亮剂 A、B 由遵义长征电器十厂研制					

(三) 镀液成分和工艺参数的影响

(1) 镀液中银含量可在较大范围内变动而不会影响其硬度和光泽。银含量过低时, 允许使用的阴极电流密度降低, 同时获得光亮合金的电流密度范围缩小。

(2) 游离氰化钾不宜低于 25g / L, 否则阳极易钝化, 镀层粗糙。

(3) 镀液中铈含量应严格控制。含量适宜可获得硬度高而质量好的镀层。含铈高硬度并不明显增加。而银铈合金镀层发脆, 电性能恶化; 当镀液含铈盐 2g / L 时, 镀层含铈 2% ~ 3%, 硬度为 1470MPa。

(4) 碳酸钾具有稳定镀液的作用, 并增加镀液导电性。使用中氰化钾分解会使该组分增加, 无需补充。

(5) 光亮剂(M 促进剂等)的量应严格控制, 含量少则光泽差; 过多镀层电阻增加光亮剂 A 高电流区光亮, 光亮剂 B 可保障低电流区光亮。

(6) 镀层中铈含量随阴极电流密度升高而增加。当电流密度太低时, 镀层无光泽或半光亮; 电流密度过高, 则镀层粗糙。

(7) 镀层硬度随镀液温度升高而降低, 一般控制在 20°C 左右为宜。

第三节 电镀金基合金

金和金合金化学性质非常稳定, 又有可贵的物理性质, 在装饰和功能方面均有广泛的用途。装饰方面如首饰、奖牌、钟表、灯具、餐具、打火机等; 功能方面如印制电路板、集成电路、微电子零部件等。如果没有镀金, 现代电子产品就不可能达到今天的高、精、尖程度。但金昂贵, 资源缺少, 电镀虽然是节约金的工艺, 但也要考虑用最少的金达到最大的使用价值。除某些电子产品需要高纯度金之外, 很多地方可采用代金和金合金。电子工业是用金大户, 电镀金占电子工业用金量的一半以上, 其中电子接插件用金占电子电镀金 60% 以上,

所以在接插件上采用一系列节金措施就会有明显的节金效果。例如美国和西欧自 70 年代中期到 80 年代中期，电子工业产量增加几倍，而总用金量却持平或下降，就是采用了有效的节金措施。

为达到节金目的，国内外采取了如下措施。

1. 代金镀层的研究

开发用于接点处的代金镀层，如用钯镍合金、铑钌合金、金铜合金、金铜镉合金、金钴合金等。

2. 低 K 金的研究

以金合金化达到降低金的 K 数。国际上金纯度与 K 数的关系如下：

含金量(%)	K 数	含金量(%)	K 数
95.9 以上	24	70.9~79.2	18
87.6~95.8	22	62.6—70.8	16
79.3~84.3	20	54.2—62.5	14

如果用 18K 金合金代替 24K 金就可节约金 40%，目前已报导过的低 K 金合金有金镉、金钴、金铜镉、金银、金镍、金钯、金锡等合金，但这些电子工业还未大规模使用，而装饰方面已广泛应用。

3. 底镀层的研究

研究镀金的底镀层是以不降低其性能而又达到节金为目的。过去用光亮镍仅能使基体表面光亮平滑，由于孔隙多，介质腐蚀造成接触电阻增大，这里推荐锡镍合金和钯镍合金。例如在光亮镍上镀 3 μm 的金层还不如在锡镍合金上镀 0.5 μm 金层的接触电阻低；在铜基上镀 51 μm 的钯镍合金再镀 0.2 μm 金与镀 2 μm 的硬金接触电阻值相当。这两种金中间层已在我国应用。在接插件上镀 2 μm 的钯镍合金再闪镀 0.05 μm~0.1 μm 的软金时，各种性能均达到或超过镀 2 μm 硬金的效果，成本却降低 2/3 以上，并有显著的节金效果。

4. 减少金的使用面积

采用电刷镀或激光刷镀技术，只在最需要的面积上施镀金，亦有显著的节金效果。

5. 减薄镀层厚度

除选择性能优异的中间层外，采用脉冲镀金技术，可提高金层纯度、致密性，减少孔隙，提高镀层均匀性、耐磨性、耐蚀性和钎焊性，金层厚度可减薄 1/3~1/2。

6. 采用镀金专用设备和采取回收金的措施

装饰性镀金合金的成分及特性，列于表 4—6—3。几种金合金的硬度和耐磨性，列于表 4—6—4。

(一) 电镀金铜合金

金铜合金中随铜含量提高其合金外观由金黄—玫瑰红—赤金变化。含金 85% 的金铜合金外观呈玫瑰红色，俗称“玫瑰金”，该合金具有较高的耐磨性和化学稳定性，不易变色，广泛用于首饰、钟表和电子元器件。

表 4—6—3 装饰性镀金合金的成分及特性

合金镀层 含金/%	合金元素	镀液中金 含量/g·L ⁻¹	沉积速度/ μm·min ⁻¹	HV	合金镀层 外观
>99	Ni	8	0.2	140~150	浅黄
>99	Co	8	0.2	200~220	金黄
>99.7	Ni	4	0.2	140~150	金黄
99.7	Fe	11	1	150~160	金黄
99.9	Co	9	0.6	180~200	金黄
99.9	Ni	8	0.6	150~160	金黄
99.5	Fe	2	0.2	150~160	金黄
99.9	Ni	2	0.25	150~160	金黄
>99	Ni	1	0.06	140~150	金黄
75	Ag	8	0.63	115	绿黄
85	Ag	8	0.33	140	浅黄
95	Ag	10	0.33	120	足够黄
75	Cu/Cd	2	0.2	300	黄约3N
75	Cu/Cd	2	0.2	300	红约4N
75	Cu/Cd	3	0.55	260	红约4N

表 4—6—4 几种金合金的硬度和耐磨性

镀液类型	合金元素	镀层含金/%	HV	耐磨性/插拔次数
酸性氰化物	Co	99.8	190	1800
碱性氰化物	Ag	50	125	500
碱性氰化物	Ag	75	170	800
碱性亚硫酸盐	Cu	75	300	1500
酸性氰化物	Ni	80	350	2700
酸性无氰	Sn	80	210	600
碱性亚硫酸盐	Pb	80	210	800

金铜合金中的铜大部分为机械混合晶，金作为固溶体能溶解的比例很小，镀后在 300℃ 下进行热扩散处理，可形成金铜固溶体和金属间化合物，18K 金时，硬度由镀后 HV250~HV300 升至 HV400~HV450，电阻也因热处理降低到 $4\mu\Omega/\text{cm}^2\sim 6\mu\Omega/\text{cm}^2$ 。

电镀金铜合金镀液有氰化碱性、中性或近中性。前者电流效率低，需要严格维护；后者容易施镀，应用广泛。

1. 电镀金铜合金工艺规范(见表 4—6—5)

2. 镀液的配制方法

(1) 将金块或金片剪成金丝，置于王水(硝酸：盐酸=1：3)中，用水浴加热使其溶解。冷却至 60℃ 左右用温纯水将体积稀释一倍。在搅拌下加入氨水，这时有沉淀物产生，过滤后用沸纯水洗滌沉淀物至无氨味。用氰化钾溶液将沉淀物溶解之，逐得金氰化钾溶液。如果购得到金氰化钾盐可直接溶解于氰化钾热溶液中。

表 4—6—5 电镀金铜合金的工艺规范

含量/g·L ⁻¹ 工艺规范	配 方					
	1(14K~18K)	2	3	4	5	6
金(以氰化金钾形式)			3		2~4	1.5
氰化金钾(K[Au(CN) ₂])	7	3~6		16		
氰化亚铜(CuCN)	7	8~14	8~14		10~14	4
氰化钾(KCN)(游离)		1~1.5	1~1.5		6~10	3
磷酸氢二钠(Na ₂ HPO ₄)	28					
亚铁氰化铁(Fe[Fe ₂ (CN) ₆])	3(铁计)					
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃)		9~10	9~10			
铜(EDTA钠盐)				2.5		
锌(EDTA钠盐)				2		
镍(EDTA钠盐)				2		
EDTA二钠盐				5		
pH值	7~7.5	7~7.2	7~7.2	8		
温度/℃	65~75	75~80	70~80	60	55~65	35
阴极电流密度/A·dm ⁻²	0.5~1	1~3	0.1~0.25	2~3	1~3	0.1~0.15

注:配方1~4用于镀较厚的玫瑰金,也可用于薄层玫瑰金;
配方5,用于镀薄层装饰性玫瑰金,冲镀10s~20s;
配方6 常温生产,用于镀薄层装饰性玫瑰金

(2)将部分氰化钾溶于纯水中,然后加入氰化亚铜,加热搅拌至完全溶解,得到铜氰化钾溶液。每溶解100g氰化亚铜需氰化钾145g。

(3)把亚硫酸钠溶于纯水中,最后将三种溶液混合,稀释至总体积搅匀,即可试镀。

3. 镀液成分和工艺参数的影响

(1)镀液金铜含量比宜控制在1:(2—3)为宜,若铜含量太高,则镀层呈紫铜色;含铜太低呈金黄色,均达不到玫瑰金的装饰要求。

(2)游离氰化钾对铜的析出有明显影响,含量高时铜难析出,同时允许使用的电流密度上限也降低。

(3)阴极电流密度对合金镀层组成及外观影响很大。电流密度高时,镀层中铜含量增加,外观偏红;电流密度低则含金量增加,镀层易产生白雾,反光性差。

(4)如要提高硬度和耐磨性,镀后在300℃下热处理2h~3h。电镀金铜合金常见故障及纠正方法,如表4—6—6所列。

表4—6—6 常见故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法	故障现象	可能产生的原因及纠正方法
镀层发红	(1) 电流密度太高; (2) 溶液铜含量高,调整金铜含量比	镀层发黄	(1) 金含量高,调整金铜含量比; (2) 电流密度低; (3) 游离氰化钾高,适当补充金属铜盐
镀层发暗	(1) pH值不在规定范围; (2) 温度过低	镀层不亮且粗糙	(1) 亚硫酸钠不足; (2) 温度过低; (3) 溶液混浊

(二)金银合金

金银合金只能从氰化物镀液中获得,在此镀液中两种金属的析出电位接近,镀液中离子浓度比例变化可获得各种组成的金银合金,是适应性、稳定性优良的镀液。

随银含量增加,合金外观由黄变绿至白色,当银含量少时(22K~23.5K)呈稍带绿的金色,当银增至70%时镀层完全变白。

金银合金硬度为 HV120~HV180 之间, 接触电阻比纯金稍高, 适用于电子产品、首饰及工艺品。金银合金电镀工艺规范, 列于表 4—6—7。

表 4—6—7 电镀金银合金的工艺规范

含量/g·L ⁻¹ / 配方 / 工艺规范	1(22K)	2(22K)	含量/g·L ⁻¹ / 配方 / 工艺规范	1(22K)	2(22K)
氰化金钾 (K[Au(CN) ₂])	3.7	10	温度/℃	43~48	80
氰化钾(游离) (KCN)	7.5	22	阴极电流密度 /A·dm ⁻²	1~2	3~4
氰化银钾 (K[Ag(CN) ₂])	0.7~1.5	1.1	搅拌	必须	强制搅拌
pH 值	10~11	10~11			

这类镀液随电流密度增加银含量降低, 例如 2A/dm² 时合金含银为 12%; 3A/dm² 时含银为 8%; 4A/dm² 时含银降至 5%。随温度升高和加强搅拌则合金中银含量增加。

(三) 金镍合金

从氰化镀液中很难获得含镍合金, 镍只有微量析出或完全不析出, 钴也一样, 氰化镀液中加镍盐和钴盐是为了获得光亮硬度高的金镀层。金镍合金一般是从酸性镀液中获得的。

金镍合金结晶细致, 是固溶体合金, 硬度为 HV200 以上, 而且有韧性。尽管在酸性液中电镀, 但孔隙率极低, 与相同厚度的其他金合金比较, 耐磨性和耐蚀性优良。适合用作电触头和印制电路板镀层。随镍增加外观由黄变青黄至白色。

电镀金镍合金的工艺规范, 如表 4—6—8 所列。

表 4—6—8 电镀金镍合金的工艺规范

含量/g·L ⁻¹ / 配方 / 工艺规范	1	2	含量/g·L ⁻¹ / 配方 / 工艺规范	1	2
氰化金钾 (K[Au(CN) ₂])	8	8	硫酸脲	6	
柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇)	10	100	氢氧化钾(KOH)		40
柠檬酸钾 (K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	50		pH 值	4.2	3~6
柠檬酸镍 (NiC ₆ H ₆ O ₇)	60		温度/℃	室温	常温
硫酸镍 (NiSO ₄ ·6H ₂ O)		2	阴极电流密度 /A·dm ⁻²	0.8~1	0.5~1.5

工艺条件对金镍合金镀液的影响如下:

- (1) pH 值升高合金中镍含量降低;
- (2) 电流密度升高, 镍含量亦降低;
- (3) 络合剂浓度升高, 镍含量亦降低;
- (4) 随温度升高, 合金中镍含量急剧升高。

在上述镀液中加入硫酸钴, 则可获光亮硬质的金钴。金钴合金随钴增加由金黄变橙变绿至白,

有同金镍合金相似的用途。

(四) 其他金合金

其他重要金合金有金钴、金铁、金铋、金钨铜、金钨铜镍合金。其电镀工艺规范列于表 4—6—9。

表 4—6—9 其他金合金电镀工艺规范

含量/g · L ⁻¹ 工艺规范	类 型		金钴	金铁	金铋	金锑	金钯铜	金钯铜镍
金氰化钾(KAu(CN) ₂)			5~10	4~6	12~14			
硫酸钴(CoSO ₄ ·7H ₂ O)			15~20					
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)			50~90		12~14	8~120		
柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)			40~50		20~25			
硫酸铟(In ₂ (SO ₄) ₃)			1~2					
亚铁氰化钾(KFe(CN) ₃)				28				
碳酸钾(K ₂ CO ₃)					30			
氰化钾(KCN)				3				3
酒石酸锑钾 (K ₂ SbC ₄ H ₄ O ₇ ·½H ₂ O)					0.8~1	0.1~0.15		
金(以AuCl ₃ 形式加入)						5~20		
亚硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₃]						150~250		
金(以二亚硫酸金形式加入)							5	
钯(以乙二醇钯形式加入)							5	
铜(以硫酸铜形式加入)							0.2	
EDTA二钠盐							100	
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃)							50	
乙二醇							10	
氯化金(AuCl ₃ ·2H ₂ O)								0.25
氯化钯(PdCl ₂)								3
铜氰化钾[K ₂ Cu(CN) ₃]								0.5
镍氰化钾[KNi(CN) ₃]								3
磷酸钠(Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O)								60
pH值			3.5~4.5		5.1~5.8	8~11	9.0	
温度/℃			35~38	80	40~60	40~60	50	50~65
阴极电流密度/A·dm ⁻²			0.5~1	0.1	0.3~0.4	0.1~0.5	0.8	0.2~0.5
阳极			不锈钢或钛		金或钛板	金或钛板		
搅拌方式			阴极移动					
色泽			光亮金黄色		金黄色	金黄色	粉红色	淡红色