

第十章镀金

镀金层外观为金黄色，具有很高的化学稳定性，只溶于王水，不溶于其他酸。金的原子价为一价和三价。一价金的标准电位 0 Au T/A 。为+1.68V，三价金的标准电位 9. 觔 。为+1.50V。对钢、铜、银及其合金基体而言，金镀层为阴极性镀层，镀层的孔隙影响其防护性能。

镀金层延展性好、易抛光、耐高温，具有很好的抗变色性能。在银层上镀金可以防止银的变色；金合金镀层可呈现多种色调，故常用作装饰性镀层，如镀首饰、钟表零件、艺术品等。

金具有较低的接触电阻、导电性能良好、易于焊接、耐腐蚀性强、并具有一定的耐磨性(指硬金)，因而在精密仪器仪表、印制电路板、集成电路、管壳、电接点等方面有着广泛的应用。

镀金已有一百多年历史。目前，国内外常用的镀金液有氰化物镀液和非氰化物(无氰)镀液两大类。在氰化物镀金液中有高氰和低氰之分；高氰镀金液中又有 pH 值在 9 以上的碱性氰化物镀液(高温及低温)和 pH 值在 6~9 之间的中性及弱碱性氰化物镀金液。低氰酸性镀金液(pH 值在 3~6 之间)以柠檬酸盐镀金液居多。无氰镀金液以亚硫酸盐镀金液应用较广。

各种不同镀金液电流效率不一样，不同电流效率的镀金液沉积速度，列于表 3-10-1。

表 3—10—1 不同电流效率镀金液的沉积速度

沉积速度 / $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 阴极电流效率 /% 阴极电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	60	70	80	90	100
0.1	2.3	2.7	3.0	3.4	3.8
0.2	4.5	5.3	6.1	6.8	7.6
0.3	6.8	8.0	9.1	10.3	11.4
0.4	9.0	10.6	12.2	13.7	15.3
0.5	11.3	13.3	15.2	17.1	19.0
0.6	13.6	16.0	18.2	20.6	22.8
0.8	18.0	21.2	24.4	27.4	30.6
1.0	22.6	26.6	30.4	34.2	38.0

第一节碱性氰化物镀金

碱性氰化物镀金液中金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形式存在，镀液中含有过量的氰化物。该镀液具有较强的阴极极化作用，分散能力和覆盖能力良好，镀层细致光亮。在镀液中添加镍、钴等金属离子，会使镀层耐磨性大为提高。添加少量其他金属化合物(如氰化亚铜或银氰化钾)，镀层可略带粉红色、浅金黄色或绿色。镀层孔隙多，镀液中氰化物剧毒。此镀液不适于印制电路板的电镀。

1. 工艺规范(见表 3—10—2)

表 3—10—2 碱性氰化物镀金的工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 配 方	1	2	3	4	5	6
工 艺 规 范						
金以金氰化钾[KAu(CN) ₂]形式加入	4~5	3~5	4~12	4	12	1~5
氰化钾(KCN 总)	15~20	15~25	30		90	
游离氰化钾(KCN 游)		3~6		16		8~10
氢氧化钠(NaOH)						1
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	15		30	10		100
钴氰化钾[K ₂ (Co(CN) ₆)]				12		
磷酸氢二钾(K ₂ HPO ₄)			30			
银氰化钾[K(AgCN) ₂]					0.3	
镍氰化钾[K ₂ Ni(CN) ₄]					15	
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)					20	
温度/℃	60~70 (或室温)	60~70	50~65	70	21	55~60
pH 值	8~9		12			
阴极电流密度/A · dm ⁻²	0.05~0.1	0.2~0.3	0.1~0.5	2	0.5	2~4
阳极材料	金或铂	金	金	金	金	金
注: 1. 配方 1, 2 为一般镀金镀液; 配方 3 由于镀液腐蚀铜合金基体, 故不宜于印制电路板电镀; 配方 5 为镀光亮金镀液, 镀层为全光亮, 稍带绿色。配方 6 为加厚镀金镀液; 2. 阳极材料亦可以采用镀铂钛阳极(天津大学应用化学系研制)						

2. 镀液配制

先在镀槽中加入 1/3~2/3 槽体积的蒸馏水。将所需量的金氰化钾溶于计算量的氰化钾溶液中, 再在缓慢搅拌下加入镀槽中。镀液中其他添加剂先溶解后再缓慢地加入镀槽中, 加时不断搅拌, 最后加蒸馏水至工作液面, 经分析调整后即可电镀。

配方中碳酸盐由于镀液中氰化物的水解和从空气中吸收二氧化碳而逐渐积聚, 配槽时可不加或少加。

镍氰化钾的制备。把 25g 硫酸镍溶于 50mL 水中, 加入 25g 氰化钾, 产生白色沉淀。加入 100mL 无水乙醇将硫酸钾充分沉淀出来, 过滤。用乙醇 2 次~3 次, 将黄色滤液盛放在蒸发皿中, 蒸发至出现黄色结晶。在 100℃~110℃下烘干备用。

3. 镀液中各成分及工艺规范的影响

(1) 金氰化钾。金氰化钾是氰化镀金镀液中的主盐。金氰化钾含量不足时, 镀层结晶较细致, 但阴极效率下降, 允许的阴极电流密度上限降低, 镀层易烧焦, 有时镀层色泽较浅。提高金氰化钾的含量, 允许的电流密度上限上升, 电流效率高, 有利于镀层的光泽, 但含量过高时, 镀液冷却后会有结晶析出, 镀层粗糙, 色泽易变暗、发红、发花。

(2) 氰化钾。氰化钾是氰化镀金液中的络合剂。游离氰化钾能使镀液稳定, 阳极正常溶解, 能提高阴极极化, 使镀层细致。含量过低时, 阳极溶解不良, 镀层粗糙, 镀层暗而深。含量过高时, 生产过程中镀液金含量增加, 镀层色泽浅且易发脆。

(3) 碳酸盐。碳酸盐能增加镀液的导电性。生产过程中由于氰化物的水解或吸收空气中二氧化碳, 镀液中的碳酸盐会逐渐积累, 含量过高时, 镀层粗糙并产生斑点。碳酸盐含量低时影响不明显。

(4) 磷酸盐。磷酸盐是一种缓冲剂, 能稳定镀液, 还能改善镀层的光泽。

(5) 阴极电流密度。电流密度主要影响镀层外观。电流密度过高, 则镀层松软发暗变粗, 严重时镀层略有脆性, 还有可能有其他金属杂质共沉积。电流密度过低, 则镀层色泽趋淡,

不光亮。

(6)温度。温度主要影响电流密度范围和镀层外观，对镀液的导电性影响不大。升高温度能加大允许的阴极电流密度范围。但过高则使镀层粗糙，尤其两端易发红，严重时发暗、发黑。温度过低时，阴极电流密度范围缩小，镀层易发脆。

(7)pH 值。pH 值对外观和硬度都有明显的影响，过高过低外观都不理想，硬度也会下降。

(8)杂质的影响。在镀液中含少量的钠离子容易使阳极钝化，镀液也易变成褐色。铜、银、砷、铅等金属离子和有机物都会影响镀层结构、外观、可焊性、镀液的导电性等。大量的氯离子会降低镀层的结合力。金属杂质难以除去，应尽量避免带人，使用的材料要严格控制其杂质的含量。有机杂质可用活性炭吸附去除。

4. 常见故障及纠正方法(见表 3—10—3)

表 3—10—3 常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层颜色浅淡	(1) 金的含量太低,分析调整; (2) 阴极电流密度太低,提高电流密度
镀层发红	(1) 溶液中含铜,难以处理和分离,可改镀相应需微红金镀层的零件,待铜全部共沉积后,再正常使用; (2) 金含量过高,添加氰化钾; (3) 温度太高,降温; (4) 阴极电流密度太低,提高阴极电流密度
镀层呈微绿色	镀液中含银,难以处理和分离,可改镀相应需绿色镀金层的零件,待银全部共沉积后,再正常使用
阳极发生钝化	(1) 阳极电流密度过高,增大阳极面积; (2) 氰化钾过低,添加氰化钾
镀液呈褐色	(1) 氰化钾过低,分析后补加; (2) 镀液里含钠离子,回收更换镀液
镀层粗糙	(1) 金含量过高,添加氰化钾; (2) 阴极电流密度过高,降低; (3) 温度过高,降温; (4) 碳酸盐含量高,用 $\text{Ba}(\text{CN})_2$ 去除碳酸根,碱性镀液中可用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 去除碳酸根

第二节酸性和中性镀金

酸性和中性镀金液中金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^+$ 的形式存在。这种镀液的性能与碱性氰化物镀液基本相同。镀液稳定，毒性小，实际上是一种低氰工艺，镀层光亮平滑、硬度高、耐磨性好、孔隙率低、可焊性好。镀液对印制电路板的粘合剂无溶解作用，因此更适合于印制电路板电镀。

1. 工艺规范(见表 3—10—4)

表 3—10—4 酸性和中性镀金工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 配方	1	2	3	4
工艺规范				
金氰化钾[KAu(CN) ₂] 金以[KAu(CN) ₂]形式加入 柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇) 柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇) 氰化镍钾[K ₂ Ni(CN) ₄] 磷酸氢二钾(K ₂ HPO ₄) 磷酸二氢钾(KH ₂ PO ₄)	0.8~3.0 LY-951(M) 开缸剂 600 mL · L ⁻¹ LY-952(R) 补充剂(调 整镀液补加)	8~15 LY-952 开缸剂(M) 600mL · L ⁻¹	6~8 2~4 25~30	20 40 10
温度/℃ pH 值 镀液浓度(波美度)/°Bé 阴极电流密度/A · dm ⁻²	50~60 3.5~4.0 12~18 0.4~1.0	30~40 4.8~5.2 15~20 0.5~2.0	6.5~7.5 0.2~0.4	60~70 挂镀 6.5~10.5 滚镀 10~10.5 挂镀 0.1~0.2 滚镀 0.4~0.6
时间/s 阳极材料	3~10 钛网镀铂	空搅或阴极 移动		
注: 配方1 装饰镀金、配方2 耐磨镀金由天津市中盛表面技术有限公司研制、供应				

2. 工艺维护要点

(I) 严格控制镀液的 pH 值, 以获得满意的镀金层色泽。柠檬酸镀金液的 pH 值对镀金层色泽的影响列于表 3—10—5。

表 3—10—5 柠檬酸盐镀金液 pH 值对金镀层色泽的影响

pH 值	>6	<0.35	3.5~4.5	4.5~5.8
镀层色泽	无光泽	无光泽	光泽,带红色	光亮,金黄色

(2) 提高镀液温度和电流密度可以提高电流效率。但电流密度不宜过高, 否则镀层颜色发红, 且结晶粗糙。反之, 温度低, 电流密度小, 镀层颜色浅, 甚至为黄铜色。

(3) 阳极材料最好采用不溶性阳极, 如铂、钛。若采用不锈钢, 使用前必须进行电解或机械抛光, 否则会产生腐蚀、污染镀液。由于阳极为不溶性阳极, 故必须定期补充金含量。

第三节 亚硫酸盐镀金

亚硫酸盐镀金液中, 金以 KAu(SO₃)₂ 的形式加入, 络合剂可用亚硫酸钠或亚硫酸铵。亚硫酸盐镀液是非氰化物镀液, 在生产上已得到广泛的应用。

亚硫酸盐镀金液无毒、分散能力和覆盖能力良好, 电流效率高(近 100%)。镀层细致光亮, 沉积速度快, 孔隙少。镀层与镍、铜、银等金属结合力好。镀液中加入硫酸钴、乙二胺四乙酸二钠或酒石酸锑钾可获得硬金镀层。采用不溶性阳极, 需经常补加金含量。

1. 工艺规范(见表 3—10—6)

表 3—10—6 亚硫酸盐镀金工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	1	2	3	4
亚硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₃]	150 ~ 250			
金	5 ~ 25	25 ~ 35 (以 AuCl ₃ 形式加入)	10 ~ 15	8 ~ 15 (以 HAuCl ₄ 形式加入)
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O)		120 ~ 150	140 ~ 180	150 ~ 180 (无水)
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	80 ~ 120		80 ~ 100	
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]		70 ~ 90		
EDTA		50 ~ 70	40	2 ~ 5
硫酸钴(CoSO ₄ · 7H ₂ O)		0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0
氯化钾(KCl)			60 ~ 100	硫酸铜 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)
磷酸氢二钾(K ₂ HPO ₄)				0.1 ~ 0.2 20 ~ 35
pH 值	8.5 ~ 9.5	6.5 ~ 7.5	8 ~ 10	9.0 ~ 9.5
温度/℃	45 ~ 65	室温	40 ~ 60	45 ~ 50
搅拌	阴极移动	空气搅拌		阴极移动 20 次/min ~ 30 次/min
阴极电流密度/A · dm ⁻²	0.1 ~ 0.8	0.2 ~ 0.3	0.3 ~ 0.8	0.1 ~ 0.4
注: 1. 阳极金板为不溶性阳极; 2. 镀液黏度大,需机械搅拌或阴极移动,20 次/min ~ 30 次/min; 3. 配方 1 中也可加 0.05g/L ~ 0.15g/L 酒石酸锑钾来提高镀层硬度				

2. 镀液配制(以配方 1 为例)

(1) 将计算量的三氯化金用纯水(或蒸馏水)配成含金量为 20%~25%的溶液,然后用 50%的氢氧化钾溶液中和到 pH 值为 8~10。此时得到浅酱色的溶液,因为中和反应为放热反应:所以中和时要慢,必要时可适当降温(温度<25℃),中和过程中,溶液由浅黄色透明—不透明橙红色—,透明橙红色(pH=7 时透明)—浅酱色。如采用雷酸金,可直接溶解在亚硫酸铵溶液中。

(2) 将计算量的亚硫酸铵溶解于 50℃~60℃的热蒸馏水中。

(3) 在不断搅拌下将溶液(1)缓慢地加入溶液(2)中,则可得浅黄色透明液,继续加热到 55℃~60℃,溶液逐渐变成无色透明溶液。

(4) 加入计算量的柠檬酸钾,并稀释至所需的体积,镀液的 pH 值为 8.5。

(5) 三氯化金和雷酸金的制备:

①三氯化金的制备。将纯金(纯度 99.98%)切碎,洗净烘干,在通风良好的条件下,用王水在水浴加热下将金溶解(1g 纯金需浓硝酸 2.7mL 和浓盐酸 8mL)。溶完后在不断搅拌下加热浓缩(不得超过 100℃,以免生成不溶于水的一价金化合物),除去二氧化氮,直到得到血红色的浓稠物(三氯化金)时,冷却备用。

②雷酸金的制备。用五倍体积的蒸馏水溶解三氯化金。然后在不断搅拌下缓慢加入氨水(1g 纯金约需浓氨水 10mL),生成淡黄色沉淀(雷酸金)。在不断搅拌下蒸发除氨,至无氨味为止。除氨时要不断加水,以防沉淀干燥,然后过滤。用热水冲洗 3 次~4 次,即得雷酸金。

雷酸金制备过程中不得干燥，制得后要尽快使用，以防爆炸。

3. 镀液成分及工艺规范的影响

(1)氯化金、雷酸金。是镀液的主盐。金含量较高允许电流密度较高，金含量过低允许电流密度范围窄，镀层色泽也差。

(2)亚硫酸铵、亚硫酸钠。是一种络合剂。与氨一起和金离子生成亚硫酸金铵(或亚硫酸金钠)双络合物，从而提高阴极极化、改善镀液的分散能力和覆盖能力。亚硫酸铵又是一种还原剂，能还原三价金成一价金。含量过高时，阴极会析氢，降低阴极电流效率；含量过低时，镀层粗糙、无光泽。游离亚硫酸根(SO_4^{2-})会被空气中的氧氧化成硫酸根(SO_4^{2-})，所以需经常补充。

(3)柠檬酸钾、柠檬酸铵。具有络合和缓冲作用，并能改进镀金层与底层金属的结合力。

(4)pH 值。对溶液的稳定性有很大影响。 $\text{pH}<8$ 金就有还原的趋势， $\text{pH}<6.5$ 时镀液浑浊。因此经常用氨水调节 pH 值，严格控制 pH 值在 8 以上，是保证溶液稳定的重要因素。

(5)温度。加温可以扩大电流密度范围，提高沉积速度，但加温时要防止局部过热而使溶液分解而析出黑色的硫化金。

(6)搅拌。机械或空气搅拌，能防止阳极区 pH 值局部下降而使镀液不稳定。

4. 常见故障和纠正方法(见表 3—10—7)

表 3—10—7 常见故障和纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
阴极效率低,沉积速度慢,镀层色泽差	(1) 主盐含量低,添加主盐; (2) 亚硫酸盐过高,添加主盐; (3) pH 值偏低,调节提高 pH 值
镀层粗糙无光泽	(1) 亚硫酸盐含量低,添加亚硫酸盐; (2) 温度低,升高温度; (3) 络合剂或有机添加剂过低,相应增加其含量
镀层有脆性	(1) 光亮剂过多,用活性炭处理; (2) 温度过低,升高温度; (3) 阴极电流密度过大,降低阴极电流密度
镀层色泽偏红、发暗	络合剂和添加剂含量低,相应增加其含量

故障现象	产生原因及纠正方法
镀液浑浊	(1) 亚硫酸盐分解,过滤后,添加亚硫酸盐; (2) pH 值低,过滤后,调节升高 pH 值
镀液中有黑色沉淀物	局部温度过高,过滤后,注意均匀加温,加强搅拌
镀层结合力差	(1) 前处理不良,加强前处理; (2) 有置换镀层,带电入槽

第四节不合格镀层的退除

因为金价格昂贵，所以不合格的金镀层应尽可能的设法补镀，只有在无法修复时，才考虑退除。

退除时要求具有良好的通风条件，退除方法见表 3—10—8。

表 3—10—8 不合格镀金层的退除方法

序号	配 方	操 作 条 件
1	间硝基苯磺酸钠 20g/L 氰化钠(NaCN) 50g/L 柠檬酸钠 50g/L	温度 90℃ ~ 100℃
2	氰化钾 5% ~ 10% 双氧水(30%) 适量	把零件放在 5% ~ 10% 的氰化钾溶液中,在零件的周围缓慢加入双氧水至退净为止
3	硫酸 80% 盐酸 20%	加温至 60℃ ~ 70℃,放入零件,分批加入少量硝酸,使金全部溶解(注意检查,防止基体过腐蚀)
4	氰化钾溶液 3% ~ 10%	室温条件下,阳极电解退除,电流密度视零件形状而定,不要过大,防止基体过腐蚀
5	“N”浓缩退金剂 $0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.15/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化钾 $40\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 60/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	温度 20℃ ~ 40℃,退金速度(27℃) $1.5\mu\text{m}/\text{min}$
注: 配方 5 深圳华美电镀技术有限公司的配方,可参阅有关资料		

第五节金的回收

1. 废金溶液的化学回收方法如下:

(1) 在良好的通风条件下,把废溶液注入瓷皿中,加热蒸发至黏稠状,用五倍蒸馏水稀释,在不断搅拌下加入用盐酸酸化过的硫酸亚铁,直至不再析出沉淀为止。金呈黑色的粉状沉淀在瓷皿底部。将沉淀物先用盐酸,后用硝酸煮一下,然后用蒸馏水清洗数次,烘干(若能在 700℃~800℃焙烧 30min 更好)。

(2) 在良好的通风条件下,用盐酸调废溶液的 pH=1 左右,将溶液加热到 70℃~80℃,在不断搅拌下加入锌粉,至溶液变成半透明黄白色,有大量金粉被沉淀下来为止。在这过程中,保持 pH=1 左右。此后的处理同方法(1)。

2. 电解回收

采用贵金属电解回收机回收金。回收机是利用电解原理,在高频脉冲电流的作用下,将镀液中金离子在阴极上沉积,并形成一层比较致密的可剥离的金层,回收机可设置在镀金工艺过程回收清洗槽之后,这样可以从电镀槽带到回收槽内的金离子得到有效的回收,回收的金可作为金属阳极回用于生产达到了清洁生产的要求,有效地杜绝了金资源的流失。

杭州三达过滤设备有限公司研制生产的 JHH 系列贵金属电解回收机(外形照片见本册附录),主要技术参数如下:

- | | |
|-----------------------|--|
| (1) 电机、电源电压及相数 | 220V, 单相 |
| (2) 电动机功率 | 90W |
| (3) 阴极总面积 | I 型 120dm^2 II 型 240dm^2 |
| (4) 脉冲电源输出电压 | 0~24V |
| (5) 脉冲电源输出平均电流(电表显示值) | I 型 0~10A, II 型 0~20A |
| (6) 脉冲电源功率 | I 型: 240W H 型: 480W(视选定占空比而定) |
| (7) 脉冲电源输入电压及相数 | 220V, 单相 |
| (8) 脉冲电源输出峰值电流 | I 型 0~30A, II 型 0~60A |
| (9) 脉冲电流波形 | 方波 |
| (10) 脉冲频率 | 5Hz~5000Hz |
| (11) 磁力泵流量 | $1.0\text{m}^3/\text{h}$ |
| (12) 贮存箱容积 | 95L |

(13) 设备外形尺寸(长×宽×高) 760mm×630mm×620mm