

电铸硬银首饰工艺的现状与发展

杨 鹏¹, 王浩杰¹, 张 帆², 王鑫磊², 李媛媛²

(1. 南京市产品质量监督检验院, 南京 210028;

2. 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 南京 210028)

摘 要: 电铸硬银首饰工艺是通过银沉积成形工艺, 解决足银材料硬化问题, 形成硬银饰品制作的工艺技术。目前首饰行业中成熟应用的电铸硬银首饰工艺分为有氰和无氰两种, 本文对电铸硬银首饰技术的工艺及相关条件进行总结, 梳理了能生产出硬度高、质量轻、铸银材料性能好等工艺特点突出的产品生产流程, 及电铸硬银首饰工艺的发展趋势。

关键词: 金属材料; 电铸硬银; 足银; 首饰; 工艺

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0058-04

Present Situation and Development of Electro-cast Hard Silver Jewelry Technology

YANG Su¹, WANG Haojie¹, ZHANG Fan², WANG Xinlei², LI Yuanyuan²

(1. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210028, China;

2. National Centre of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products (Nanjing), Nanjing 210028, China)

Abstract: The technology of electro-cast hard silver jewelry is formed by silver deposition, Solving the hardening problem of pure silver materials, and forming hard silver accessories. At present, mature electrocast hard silver jewelry technology in the jewelry industry is divided into two types: cyanide and cyanide free. This paper summarizes the technology and related conditions of electrocast hard silver jewelry. This paper combs the production process of products which can produce high hardness, light quality and good properties of silver casting materials, etc. Finally, this paper discusses the development trend of electro-cast hard silver jewelry.

Key words: metal materials; electric cast hard silver; silver; jewelry; technology

电铸硬银是一种白银电铸工艺的改进发明技术, 是将成熟的硬银工艺运用于银饰品上的产物, 用于制造形状复杂、工艺细致、材料硬度高、首饰表面抗磨性强、立体中空的足银饰品。改进后的工艺可以用少量的银材料制作出具有立体效果好、体积大(同质量硬银饰品体积是普通银饰品的 4 倍)、硬度高(硬银饰品的硬度是普通银饰品的 3 倍)的饰品。从而形成一种集足银的成色、925 银的硬度、传统产品 1/3 重量等特点于一体的新产品(如图 1)。

1 电铸硬银饰品工艺的发展

普通白银饰品在日常佩戴时, 由于硬度不够, 易产生材料软、易变形、不耐磨、镶嵌宝石易脱落等问题, 这些传统意义上的银饰品, 也更难制作出具有立体感效果的造型。“电铸硬银”工艺有效地解决了这些问题, 是一种对传统白银首饰的突破和改进。目前在工艺上采用了有氰、无氰两种生产技术,



图 1 电铸硬银工艺首饰 Fig.1 Electro-cast hard silver craft jewelry

是白银电铸饰品行业内重要的工艺之一。“电铸硬银”工艺的发展主要经历了以下几个阶段。

1.1 电铸硬银工艺的最初阶段

电铸硬银工艺最早在以色列开始出现的。以色列的 3D 电铸硬银工艺以蜡为底坯，表面涂覆导电载体，在电镀液中向表面导电载体上电沉积厚度为 0.2 mm 左右的电铸银材料。成品不进行脱蜡处理，直接在电铸银表面进行处理，达到饰品要求的效果。

1.2 电铸硬银工艺的升级阶段

意大利人把以色列的 3D 电铸硬银工艺引进并进行工艺升级改造，发展出低温合金和蜡两种底坯形式，电铸材料也逐步发展至黄金、K 金、银等贵金属。产品镀成后对底坯进行脱离处理，并对表面进行升级处理，采取了车花、多色电镀等比较复杂的处理方式提升产品质量，使产品工艺更为精湛。

1.3 电铸硬银工艺的改革阶段

电铸硬银工艺以意大利的精细工艺而闻名于世，但是最大的缺陷是不能进行量化生产。泰国引进意大利的工艺后进行了改进，主要是在电铸后的工艺流程上进行优化实现量产，远远超出意大利工艺的产量，但是成色问题依然还没有得到解决。

1.4 电铸硬银工艺的量产阶段

以色列、意大利、泰国等国家的 3D 电铸硬银饰品的成色几乎是以 925%银为主。国家金银制品质量监督检验中心(南京)和东莞市亮点珠宝有限公司联合研制，改进了电铸硬银工艺技术，在保持硬银电铸工艺优势的基础上进行银成色工艺的提升，现在产品可以量化且含银量可达 999%^[1]。这一产品在保证银纯度的前提下，其维氏硬度为普通白银的 3 倍左右^[2]，因而不易变形，适合佩戴；产品大多为中空立体，3D 效果感十足，轻巧而大气，越

来越受市场认可和消费者喜爱，是当前首饰行业中的明星产品之一。

2 电铸硬银饰品的工艺流程

2.1 工艺流程简介

2.1.1 蜡模、金属模制作

1) 起版

失蜡法制得首饰产品，所有的贵金属首饰在制作前，都是在母版原型基础上复制而得的。硬银饰品是靠电铸法完成的，首先也需要有起版制版过程，在母版的基础上复制合金模。它与传统失蜡铸造的产品用到的母版，除体型大小与线条结构有区别外，运用到的各项绘图软件与 3D 打印技术基本无异，母版材料为黄铜或银。

2) 压模-倒模

压模：将制作好的铜合金母版，按一定方法嵌入两半生料硫化橡胶内，两部分间涂上脱模剂，放入压模机中在 120~150℃加热条件下压制 4 h，使其充分熟化而定型，冷却。

开模：利用割刀、手术刀和雕刻刀等工具对硬化的硅胶进行分割，取出母版，形成模腔、合金引流槽和排气槽。

注蜡：将蜡珠放入注蜡机中加热至溶解，生产用胶模放在注蜡机的注入孔中进行注蜡填充。

倒模：把胶膜放入离心铸造机器内，倒入适量低温液态合金，在离心力的作用下，合金填入整个胶膜型腔内，待离心充分后取出胶膜冷却，分模后取出合金模。

3) 执模-上银油

执模：倒模制得的合金模，会存有因胶膜分离

时形成的披锋, 首先用 600[#]砂纸对货品表面进行粗处理; 修理披锋、极位、砂眼、缺陷等问题, 使其整体形态符合要求。再用 800[#]砂纸进行精细处理, 降低货品表面的粗糙度; 必要时, 为进一步提高平整度或提升生产效率, 会使用研磨抛光机, 使其易于电铸和后加工处理, 降低银的损耗。

倒模制得的蜡模, 将蜡件中的披风、合膜线、凹洞用刮刀、焊蜡机进行修整, 最后用白电油清洗。

上银油, 目的是赋予蜡件导电性能, 便于银沉积在蜡铸件上。用人字挂针插入修好蜡件中之适当位置, 银油放入烧杯用磁力搅拌机搅拌均匀并用乙酸乙酯或乙酸丁酯调整银油的浓度, 将蜡件浸入银油, 取出甩干, 用毛笔沾银油修整颗粒, 修补深位露蜡。

2.1.2 银水制作

有氰银水制作: 将一号银板料($\omega_{\text{Ag}}=999.9\%$), 用压片机辗压成薄片, 放入阳极钛篮中; 阴极用不锈钢板。用阳离子半透膜从中间隔成阳极区及阴极区, 阳极区加入规定量的氰化钾溶液, 阴极区加入规定量的氢氧化钾溶液, 加热通电电解, 电解完成, 形成银水。

无氰银水制作: 将一号银板料用硝酸溶解。形成的硝酸银用少量水溶解后, 缓慢加入事先加入了无氰铸银开缸剂且升温至 40~50℃的溶液中进行搅拌。用活性炭滤芯过滤几小时, 加光量剂、增硬剂、加一号银板 6 块放于钛篮中, 套上阳极袋。

2.1.3 电铸硬银成型

电铸成型是电铸硬银足银饰品制作工艺的核心环节。将电铸液里的银电沉积到已经处理好的、表面涂有银油的蜡模件或者镀铜合金模表面, 完成电铸件成型。一般电铸件铸层厚度约 180 μm , 每批电铸成型时间约 10 h 以上。通过调整监测电铸液的组成、配比、pH 值、温度、稳定剂含量等参数, 得到最优化的量产产品的条件, 形成电铸硬银饰品铸件。

将上好银油的工件上挂笼。为了下缸电铸, 在蜡模上按插挂件, 达到固定和导电作用, 用电表测量导电无误, 纯水洗缸电铸, 电流阶梯式调整到正常电流, 下缸 30 min, 每隔 5~10 min 须将挂笼取出冲水, 以消除深位中的表面张力; 电铸中须取出挂笼观察, 称重; 10 h 以上成型起缸。

2.1.4 成形铸件表面处理

1) 脱模、除蜡清洗

电铸完成后, 对铸件内蜡模进行剥离处理。脱蜡前, 用尖嘴钳, 斜口钳将工件取下, 钻除蜡对流

口, 喷砂清除工件表面的棕色皮膜。将电铸完成后的铸件放在装有除蜡水的金属盛器内, 煮沸除蜡水约 1 h 后, 抽真空干燥, 除去铸件内外水分, 再用火枪把剩余的蜡除尽, 取出工件后热水洗涤, 烘干即可。

2) 执模

电铸工序完成后的半成品电铸硬银铸件, 上挂孔位形状不规则, 需要进行激光补焊后及再修整。某些非上挂孔位, 为不影响整件货品美观, 也要求进行封孔操作。焊接或组合的款式, 在补焊完成后, 需要砂纸处理痕迹。脱模完成的半成品, 除孔位问题外, 表面多少会有一些瑕疵, 需进行必要的砂纸打磨, 使其表面更加平顺精致。部分要求整体光亮的产品, 需要使用抛光蜡等材料, 在抛光工作台上进行精抛处理。

3) 喷砂

按设计要求, 在铸件表面的特定部位, 用湿式喷砂机将砂流(玻璃砂、陶瓷砂、钻石砂)喷击表面, 达到清除污垢, 并使表面产生均匀的砂面效果。

4) 吊酸

将执模、喷砂后的电铸工件, 高温浓硫酸吊色处理, 清除残留在铸件上的杂质并使银还原为白色的颜色。

5) 压光

按设计要求, 在铸件表面的特定部位, 用钨钢压或玛瑙压压制光亮的工序。表面全光类铸件, 利用高硬度氧化锆研磨机处理, 可使铸件表面产生镜面光亮的效果。其它需要拉彩丝、钉砂、闪砂、车花、滴油(珐琅)、批花等效果的, 是在压光完成后才能进行。

2.1.5 成品处理

1) 刻印记、组装

压光工序后的货品, 基本完成了整个铸件饰品的制作过程, 成品环节主要是对货品最终的印记、清洗、组装、烤漆等工作进行再完善。

刻印记: 按客户要求成品指定部位用激光刻印机刻上饰品印记。

组装: 将单件或两件以上电铸件进行组合。

2) 总质检

检查成色, 外观, 表面效果, 配件, 数量, 重量等质检项目是否符合规定要求。

3) 包装出货

将成品放入隔盘, 或用棉纸包好, 写上毛重, 净重, 打印出货单, 完成出货。

2.2 有氰和无氰电铸工艺的区别

2.2.1 电铸液(银水)配方的区别

有氰电铸液(银水)配方：硝酸银、银盐(氰化银钾 54%纯银)、光亮剂、增硬剂、银板(狗骨型， $\omega_{\text{Ag}}=999.9\%$)。

有氰电铸液^[3]体系消耗的银以氰化银钾的作为补充。电铸硬银形成过程大致为：硝酸溶银-氰化银钾电铸液-银沉淀-银水稳定剂络合-光亮剂、增硬剂增亮加硬等步骤。无氰电铸液(银水)配方：硝酸银、丁二酰亚氨、碳酸钾、焦磷酸钾、DMH 等。

无氰电铸液^[4]体系消耗的白银，是以硝酸银的形式作为补充的。电铸硬银形成过程大致为：硝酸溶银-硝酸银盐电铸液-银沉淀-银水稳定剂络合-光亮剂、增硬剂增亮加硬等反应步骤。

2.2.2 电铸硬银成形工艺条件的区别

电铸硬银成形工艺条件(见表 1)一般是通过调整监测电铸液的组成、配比、pH 值、电流密度、温度、稳定剂含量等参数，得到最优化的量产产品的条件，形成电铸硬银饰品铸件。

表 1 电铸硬银的工艺条件

Tab.1 Process conditions of electro-cast hard silver

有氰电铸硬银工艺	无氰电铸硬银工艺
银盐(氰化银钾)(以银计): 25~33 g/L	银盐(硝酸银)(以银计): 40~50 g/L
游离氰化钾: 30~45 g/L	丁二酰亚氨: 80~100 g/L
铸液 pH: 7	铸液 pH: 9~9.5
电流密度: 0.5~1.5 A/dm ²	电流密度: 0.3~0.4 A/dm ²
温度: 20~25℃	温度: 20~30℃
光亮剂 30 g/L、硬化剂 3 g/L	DMH: 10~40 g/L

3 电铸硬银饰品工艺发展的难点

电铸硬银行业是随着饰品行业的发展而发展起

来的，兴起时间不长，还处于起步和改进阶段。首先，随着环保政策的日益完善，对有氰电铸排放的氰废液处理的强化监管，有氰电铸硬银要被无氰电铸硬银取代。其次，电铸硬银行业内也尚未形成统一的行业标准，这给制造企业在产品质量评价造成一定困扰。每个生产企业的内部标准及工艺技术不同，产品合格率及工艺损耗率各异，其波动范围较大，形成了产品价格差异。最后，有氰电铸硬银工艺发展时间相对长，具有工艺成熟，生产的产品可以获得比较好的外观和性能，成品率高，成本低等特性；而无氰电铸硬银工艺发展时间短，工艺也不是很成熟，尤其是电铸液稳定性差，比如电流密度范围窄，电流密度低，阳极容易钝化^[5]等问题，因而产品的成品率比较低，用户因为这些原因不愿意盲目尝试也在情理之中。但是无氰电铸硬银工艺也具有废液处理无环保问题的优势，无氰电铸硬银工艺逐步取代有氰电铸硬银工艺只是时间问题，希望今后饰品行业在追逐产品利益的同时既需要考虑产品成本，更应该关注国家政策，多使用符合国家政策的工艺推广，让行业有更好的上升空间。

参考文献：

- [1] 全国首饰标准化技术委员会. 首饰贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法: GB/T 18043-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 硬质合金 维氏硬度试验方法: GB/T 7997-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [3] 王宗雄, 储荣邦, 鲍新华, 等. 实用氰化镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2015(24): 1424-1438.
- [4] 刘明星, 欧忠文, 胡国辉, 等. 无氰镀银新工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2017(3): 13-18.
- [5] 刘仁志. 无氰镀银的工艺与技术现状[J]. 电镀与精饰, 2006(1): 21-24.