

科學圖書大庫

貴金屬電鍍學

編譯者 白蓉生

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信

發行人 石開朗

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十年七月十七日再版

貴金屬電鍍學

基本定價 2.80

編譯者 白蓉生 安培電子公司主任

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。 謝謝惠顧

局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱 13-306 號

發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 號

承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號

電話 9221763
9271575
9271576

電話 9719739

貴金屬電鍍

本書在敘述各種較新的貴金屬電鍍或無電鍍 electroless plating 法，所談者為銀，金，鎳，鈮，鈳，釷，釷，及銻所研討者為其等在電子，及珍飾工業上的性質，試驗，規範及用途，並附有英美各著名廠商專密性 (proprietary) 之貴金屬電鍍製程 (process) 。

英文版前言

本書源自德文“Galvanische Edelmetallüberzüge”，為 Johannes Fisher 所撰寫。1960 年由 Eugen G. Leuze Verlag 出版。英文版則由英國的電鍍及金屬表面處理社 (Electroplating and Metal Finishing) 之人員以德文版為藍本，並添加自 1960 年以後之新資料再編輯而成。

第三章鍍金全文係由英國樂思公司 (Sel Rex) 之 D. E. Weimer 全部重寫，並於其他章節中也添加了許多資料。

一般性的製程，廠務及技術，本書中較少涉及或根本不提，而全力研討貴金屬電鍍之各種課題，對於許多具歷史性或理論性的材料以及許多已失價值或冷僻鮮受注意的製程，也不欲多費筆墨，而專心於近年來之發展或具工業價值貴金屬電鍍之介紹。

Robert Draper LTD.

德文原版序言

本書之目標在研討現代化的貴金屬電鍍，內容除了綜述衆多有關文獻外，並加入作者多年來從事此專業之實際經驗。大體上本書對許多文獻中已失價值之製程，縱使還很精采，除非對其未來發展尙有裨益者，也不欲浪費篇幅。

書中曾列舉不少配方，尤以合金電鍍者爲多，目的不在吸引讀者，業者，自己去配製，而在於知道確會有此等鍍液之存在。事實上，文獻所列舉之各種配方，是否爲最佳者，亦大有問題，而且再也沒有其他工業技術像電鍍這一行如此之保密，故許多已刊行的配方，只能認爲是部份正確而已了，然亦並非完全無稽。讀者如欲用之於實作，則仍需具備特殊之經驗，而最好最安全的途徑，還是按照專業廠商的建議去做。

書中所列之各專利多半已過期，換言之許多專利之保護權已失效力。

本書中有好些研究資係取材自迪高沙金屬實驗室 (Metal laboratory of Degussa)，此處僅向我的同事：

Mr. M. Strogies

Mr. W. Engelhardt 及

Mr. E. Rick 等諸位對本書之協助致謝。

J. Fisher

譯者序言

電鍍雖在工業上已使用多年，但却仍爲一種介乎科學與藝術間的工藝。許多現象無法用科學方法去作合理的解釋，而大多數成功的事例是爲長時間專業不斷實驗嚐試之結果，故各種優良的添加劑，傑出的製程，幾乎都是由專業廠商所研究發展而保密專賣者，真正做到了本輕利重，令使用者無所選擇，此乃高度之工業化國家向較低開發國家之技術販賣賺取厚益之方式。普通電鍍尙且如此，又何論貴金屬之電鍍乎？眞所謂隻字片語來自不易。在英語世界中，已經公開發表浩如煙海之技術文獻，雜誌，書籍中，對貴金屬電鍍作有系統詳盡介紹者，可謂寥若星辰除本書及另一“鍍金術”外，實不多見，與別種科技書籍之汗牛充棟，不可同日而語。

本書係1964年在英國出版，對銀，金，鎳，等三種常見的貴金屬電鍍都做了儘可能詳盡的探討。當然，即使如此仍然無法滿足專業者之渴求，但尖端之實用資料多存於研究者及原廠老板的腦中或保險箱中，代理商或經營人員也僅止代號，用法，及少許問題與對策之知識而已，所謂“講破不值三分錢”利之所在，誰又肯爲學術而犧牲？鄰國日本早先與歐美名廠合作，又再研究改進，現已有駕凌超越之趨勢。我國現亦處工業型態由勞力密集而轉成技術密集之時機。方向正確，但若欲早臻斯境，則需業者及資本家之努力著鞭，本書若於此課題上有何裨益，將爲譯者最大快慰。

一個國家之工業水準如何，可由其已具備之規範典章中窺之大概，書後列有七種貴金屬電鍍規範，屬我國者爲“鍍銀檢驗標準”之中國國家標準（CNS），至於其他一般普通電鍍之規範尙不完備多付之闕如。反觀美國之聯邦及軍方規範之嚴謹周詳，精確細密，包羅萬象可知工業

基礎之奠定，札根，豈是口號所一蹴能及的？古人說“不以規矩不能成方圓”但願不久CNS 也能注意及此，故樂於化費不少精力將之全文譯出以饗讀者，由該等原文可知美國規範之嚴密雖一字難易，而日本者則較輕鬆懈矣。

譯者原習化學，已從事金屬表面處理之實際工作多年，感於此類書籍不多，乃不憚疏淺，以此求教於高明。本書編譯時曾參考下列諸書籍。

1. Electroplating , 1978 , F.A. Lowenheim.
2. Modern Electroplating , 3 rd Edition , 1974 , F.A. Lowenheim.
3. Gold plating Technology , 1974 , F.H. Reid and W. Goldie.
4. ASTM Standard , 1975 。
5. AES Trainring Booklets. 1976 。
6. Analysis of Electroplating and Related Sodution , 1971,。
7. The properties of Electrodeposited Metals and Alloys, 1974 W.H. Safranek.

目 錄

英文版前言

德文原版序言

譯者序言

第一章 導 言.....	1
第二章 銀.....	4
第一節 鍍銀所需的化學藥品.....	4
第二節 含氰化物之鍍銀液組成.....	7
第三節 鉍鹽鍍液之電鍍機理.....	13
第四節 無氰化物之鍍液.....	14
第五節 光亮銀鍍液.....	18
第六節 鍍銀過程.....	24
第七節 電鍍場所之佈置，設備，及自動化.....	39
第八節 鍍銀之各種性質.....	48
第九節 鍍銀之陽極.....	57
第十節 鍍銀之防變色（污）處理.....	64
第十一節 已變色銀器之清洗.....	69
第十二節 銀之合金電鍍.....	70
第十三節 浸鍍銀.....	74

譯者附錄 鍍銀之分析	75
第三章 金	78
第一節 導 言	78
第二節 前處理	79
第三節 鹼性鍍金液及其過程	87
第四節 中性鍍金	100
第五節 酸性鍍金	102
第六節 鍍金輔助器材	110
第七節 浸鍍金，化學鍍金，及其他各種鍍金法	113
第八節 後處理	120
第九節 鍍金設備	120
第十節 金屬性質	123
第十一節 鍍金之各種試驗	126
第十二節 鍍金之用途	132
第十三節 規 範	134
譯者附錄 鍍金之分析	136
第四章 銳	137
第一節 鉑族金屬通論	138
第二節 各種鍍銳液	139
第三節 鍍件之前處理	142
第四節 鍍 銳	144
第五節 鍍厚銳之生產作業	151
第六節 浸鍍銳	154
第七節 滾 鍍	155
第八節 鍍銳於電子工業上之用途	156
第五章 鉑	160
第一節 概 說	160

第二節	鍍鉑製程.....	161
第三節	浸鍍鉑.....	169
第六章	鈮.....	170
第一節	概 論.....	170
第二節	鍍鈮過程.....	172
第三節	化學鍍鈮.....	177
第四節	浸鍍鈮.....	178
第五節	鈮目前所受到的限制.....	181
第七章	鈦.....	182
第八章	鈇.....	185
第九章	銻.....	187
附錄1	電鍍之缺點及矯治.....	189
附錄2	各種性質列表.....	195
附錄3	專密性製程.....	201
譯者附錄		208

第一章 導 言

在研討貴金屬電鍍之前，先簡介其等之應用及未來發展之趨向，則比較切合實際。所謂貴金屬也者，乃是因其等具有優良之化學及物理性質，而與衆不同（見本書諸表）故能使用於特殊需求之工業上，如高度之化學安定性，良好的導電性及很低的接觸電壓（Contact resistance）等。

德國人 Ruthardt 曾在1954年發表過一篇內容相當豐富有關貴金屬廣泛使用之調查。由表1中可以看出各貴金屬之多種用途，由於經驗之證明，以前許多以純貴金屬製成的特殊零件現在都可以在不損失其特性下，以普通金屬成形，再鍍以貴金屬同樣可以奏功。這些成就都是在其等之加厚電鍍法發展成功後才陸續完成的。

銀的表面很容易造成變（污）色（tarnish）的現象，通常補救的辦法是再鍍上一層金，銠（Rhodium）及鉑等以保護之，此等貴金屬鍍層都非常薄，常見者多低於0.04英絲（mil）。

【譯註】“mil”為英制測微小“長度”的單位。 $1\text{ mil} = 0.001\text{ in}$ 。即千分之1吋，目前尚無正確而為全體所接受的譯名，我國工業界尤以機械工業方面，多年來已通稱為“英絲”，且沿用已久，而公制之“千分之一毫米”（mm）或“千分之一公厘”本省電鍍業者已通稱為“條”（即micrometer，或稱micron，簡記為 μ ）。此micron，業者多從日文譯音“米克龍”其實正確讀應為“麥克龍”其間關係為：

$$1\text{ 英絲 (mil)} = 25.4\text{ 條 (micron)}$$

$$1\text{ 微吋 (micro-inch)} = 0.001\text{ 英絲 (mil)}$$

$$1\text{ 條 (micron, micrometer)} = 40\text{ 微吋 (micro-inch)}$$

爲簡便，本書即將mil簡譯爲“絲”， μ 則遵從教育部譯名之“微米”而micro-inch爲微吋。

亦有部份印刷線路板業者將micro-inch稱爲“條”則又與多數電鍍業者之通稱相混淆，此實始作俑者之誤矣，從多數，筆者不採此“條”而採“微吋”。

銀本來是金屬中最好之導體，但因在空氣中遇硫而生成污斑而使其電阻增大，有了上述各貴金屬之保護而始能克服此一大缺點。

現在電子工業上對線路之可靠性，耐久性要求愈高時，則貴金屬電鍍愈形重要，而精密電子。微體電子等工業之突飛猛進，蓬勃發展，無疑的，貴金屬使用之成長是確實可期的了。近來厚鍍層之發展尤爲迅速。以鎳爲例，在做接點（Contacts）用時其鍍層可達1絲之厚。

【譯註】讀者注意，一絲在普通電鍍已經算很厚的，何況貴金屬。

因厚層電鍍所遭遇之困難已逐漸解決，因而能用電鍍法逐步取代機械之薄層壓合法（mechanical cladding）。且比熱壓（hot pressing），滾軋（rolling）及錫焊（Soldering）各技術之成本都便宜，最好的例子是手錶業中之鍍金，其厚度竟可鍍到一絲（25.4微米）之下。早期之鍍金業者，幾乎認爲是不可能之事。另一個例子是厚鍍銀之應用於化學工業中之容器及儀器等。

表1 貴金屬之化學性質及應用

種類	化學性質	應用
銀	能抗氧化，但對硫極其敏感易生成黑色硫化銀，能溶於硝酸	電子電器工業，化學工業及珍飾業
金	能抗氧化，但對氰化物敏感能溶於王水（aqua regia） 譯者：王水由三份濃鹽酸混一份濃硝酸而成	珍飾業，牙醫，及電子電器工業
鈦	能形成活性氧化物，能抗硫化，可溶於硝酸	其合金可用於電子電器工業，及催化劑

鉑	抗氧化，熔於王水	珍飾業，電子電器業及測定溫度用
銻	能形成活性氧化物，溶於王水 能耐高溫	與鉑形成合金用於溫度之測定， 催化劑，及電鍍用
鈦	為耐化學性最優者，能形成揮發性 (Volatile) 的氧化物 譯註：液體之氣化為揮發 (Volatile) 固體之氣化為昇華 (Sublimate) 原文誤置揮發	能與鉑形成合金，而成硬鉑， 電子電器業用珍飾業用
鈦	抗氧化力不強，也能形成揮發性氧化物	合金可用於鋼筆尖以增硬度， 也能增鉑的硬度。
鉍	抗氧化力不強，其氧化物揮發性極強	如上

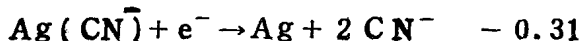
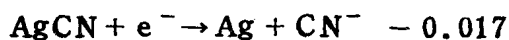
第二章 銀

銀之一般性質：

原子序	47
原子量	107.868
原子價	1
密度， g/cm^3 ， 20°C	10.491
熔點， $^\circ\text{C}$	960.8
沸點， $^\circ\text{C}$	2212
硬 度	25 Kp/mm ²
電阻， $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ， 20°C	1.59
導電度，% IACS	108.4
電化當量	4.025 g/A.H.

標準電位， E° ， 25°C ，V， $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 0.7991 \text{ V}$

還原電壓，V，對標準氫電極 (NHE, Normal Hydrogen Electrode)



第一節 鍍銀所需之化學藥品

像一般電鍍一樣，貴金屬鍍液也是要愈單純愈好。理論上最簡單的鍍銀液是將易溶解的硝酸銀溶成水溶液即可。但事實上此種水溶液只能用於“電解冶金”之銀純化過程。因在此種水溶液中所鍍得的銀為一種附着力很差的結晶，容易被擦掉。故用以提製純銀尚可，若用於電鍍則

行不通矣。因所鍍上的銀層一定要非常緊密，附着力強才能達到對底層較卑金屬之保護作用。

配方之簡化必須要能符合銀鍍品之需求才有意義。今日之電鍍業者多要求鍍層光亮，以節省鍍後表面再拋光之費用。因“拋光”工序本身即為一種昂貴之花費，加以勞工日益缺乏，故最理想之境界是連底材的鍍前拋光也能省掉最好。即使不能免除，也要用最少的人力完成最平滑的表面最好。良好的配方即能在上述平滑的底材上做出光亮如鏡面一般的美麗鍍層。欲達此種地步之諸等困難，目前均已解決。然而更進一步的發展，則仍有待努力。

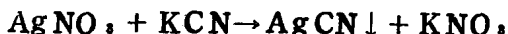
如上所述，簡單銀鹽如硝酸銀者所配成的鍍液，因無法達到鍍面之需求而無存在的價值，雖亦曾有人，試過各種有機或無機之添加物以求改善其等銀層之結構，然直到目前尚無成功之跡象。故知簡單銀鹽在電鍍上已無用武之地了。

2.1.1 氰化物鍍液

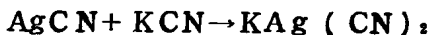
鍍銀既然在簡單鹽類上沒有出路時，則只好在較複雜的錯鹽類之離子(Complexion) (【譯註】此處所用之錯字，乃係錯綜複雜之錯，並非對錯的錯，在我國沿用已久，但乃有人不知所由。)上想辦法。欲自錯鹽中將銀鍍在陰極上而得附着力強，光亮，平整，緻密之鍍層，且又要使液中銀的濃度儘量的低(減少成本也)，到目前為止實際上能夠用而又達成此等需求者，也只有用氰化物配成的鍍液了。這是一種很古老的方法，幾乎與“電鍍”法同時出現，溯自1840年在英國即有人取得氰化物鍍銀的專利了，直到現在鍍銀的配方都很難有所改變，僅提高了銀離子之濃度以達到快速鍍銀的目的而已。

此類鍍液含氰化銀與氰化鉀或氰化鈉及其游離離子，有時也加入鹼金屬之碳酸鹽類(【譯註】鹼族金屬有鋰，鈉，鉀，銣，鉍，鈹，溶於水而成強鹼，化性極活潑，金屬形態無法存在自然界中電鍍常用者，僅鈉，鉀，鹽類而已)。此種碳酸鹽也會自動在鍍液中形成，因鍍液與空氣接觸，而吸收二氧化碳而造成(【譯註】氰化物或氫氧化物之強鹼性鍍液能自動形成碳酸鹽且不斷累積，而使鍍液老化，漸漸失去原有

優良的性能而必須加以處理，容後詳述）氰化銀本身不溶於水，其配製方法是由 1 摩爾（mole）的硝酸銀與 1 摩爾的鹼金屬氰化物沉澱而成的



此氰化銀為白色，極難溶於水的粉末，但却能溶在鹼金屬氰化物溶液中而成錯鹽之銀氰化鉀（Potassium Silver Cyanide）



此錯鹽也可由氯化銀所製成



2.1.2 氯化物的影響

以氯化銀配成的錯鹽鍍液仍在某些電鍍中使用，因氯化銀可自許多廢銀鍍液中回收取得。更有甚者有些電鍍業者仍認為鍍液中有氯離子的存在，成為優良鍍銀不可或缺的條件，少量的氯離子是非常有利的，尤其對銀陽極的溶解大有幫助，但若一摩爾的銀氰化鉀，配以一摩爾的氯化鉀，則氯離子將超過需要太多太多了，尤其在游離氰化物（或稱氰根 CN^- ）濃度較低的鍍液中，氯離子會使銀陽極產生一層鈍化膜（Passivating film）而使有效的陽極面積減少，造成很多不利的結果容後再述。

2.1.3 硝酸根的影響

由硝酸銀製取氰化銀之沉澱時，若水洗不澈底時，可能會有硝酸根殘餘下來。在連續攪動的氰化物鍍銀液中硝酸根不會對鍍層產生干擾，但在靜止的鍍液中却可能使電流效率（Current Efficiency）降低，由於有一部份電流用到使 NO_3^- 的還原作用上去了。

【譯註】電流效率為一比値，以百分率表示，在電鍍上的意義是，自鍍液中實際在陰極上鍍出金屬，或自陽極溶入鍍液所用去的電流與原施加電流的比値，而以百分率表示之。前者稱為陰極效率，後者為陽極效率。其餘剩下的電則浪費於陰極上產生氫氣，或陽極上產生氧氣了，亦有少部份因鍍液本身之電阻而產生熱或其他氧化

還原作用上去了。

2.1.4 使用銀氰化鉀的好處

由上述各點可知鍍液最好用銀氰化鉀配製。高純度的銀氰化鉀可由市上買到，其中含銀量為 $54.0 \pm 0.2\%$ 。此少量純度之差異乃是氰化鉀及含水量之存在，但已無關緊要，使用此鹽來配鍍液時，一則可以減少無謂的損失，再則可以杜絕雜質的來源（*impurities*）。雜質之為害不淺，不但影響鍍層的結構。也同時使電流效率變差。在新式高效率的光亮鍍銀液中，必須要掌握銀含量及其純度，此點至為重要，捨此則其優良的整平性便無從發揮（*levelling Characteristic*）。

【譯註】亦稱 *levelling action*，此為 ASTM 美國材料試驗協會之正式術語，其意義是鍍液具有整平之能力，使鍍層之表面較原有之底材更為平滑之謂也。

此類新式光亮銀的鍍液受雜質的影響遠較舊式的配方敏感多多。

銀氰化鉀係將氰化銀溶於氰化鉀而成，為雙鹽（*double salt*）或錯鹽（*Complex salt*）。

第二節 含氰化物之鍍銀液組成

如前所述氰化物之鍍銀液最好由銀氰化鉀來配製，因其易溶於水，也能買到很純的商品，要儘量減少氯化銀的存在，因在氰化鉀與氰化銀濃度較低時，易在陽極上造成氯化銀膜而使之鈍化。

鹼金屬氰化物及碳酸鹽，加入鍍液可以減少陰極之極化作用及增加導電度。游離氰化物（*Free Cyanide*）對鍍層之結構及其性質也有大的影響，其主要的功用是將已在陽極上生成的氰化銀沉澱再溶解而成銀氰錯離子（ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ）。故當游離氰化物太少時，則陽極溶解不夠，使液中之銀濃度降低，電阻增高，氰化物在液中並不安定，易分解而成碳酸鹽及他種鹽類，但此種分解了的氰根，到底是原配液中的氰化物或是後來補充加入的氰化物，則永遠是個不解的謎。

【譯註】鍍液中之氰化物在使用中會自動分解而釋出氫氰酸，即