

科學圖書大庫

最新鍍金法

譯者 宋仰恒

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

最新鍍金法

譯者 宋仰恒

江苏工业学院图书馆
藏书章

徐氏基金會出版

譯 序

近年來國內經建成長迅速，工業製品外銷量日益發展，配合主要工業的鍍金屬業亦隨之擴充龐大。根據近年來從事研究的成果，鍍金屬業已經步上科學化的途徑。特地將鍍金屬業的最新方法，擇其中迫切適合塑膠品加工業，電子產品的組件加工業及金屬零件加工業等的實用鍍金屬的無電鍍法及鍍鎳法等著作，合併成最新鍍金法，以介紹各種新式鍍法。希望能藉此拋磚引玉，對鍍金屬業之進一步發展有所貢獻。

全文分作兩部份：第一篇無電鍍金法，介紹不用電的化學還原鍍金法，是塑膠、陶瓷、砂，及鍍等非導體或半導體等不良導體所必需的鍍法。本法亦是很多金屬材料在特殊情況之下必需的鍍法，列有詳細介紹。第二篇最新鍍鎳法，介紹應用最廣的，電鍍鎳的實際工作法。書末附參考用的中英文名詞對照索引，以便讀者檢閱、參考。

中華民國六十二年三月

宋仰恒 謹識

目 錄

第一篇 無電鍍金法	1
一、引言	1
A、疏孔隔膜電池法	1
B、接觸鍍金法	1
C、浸漬鍍金法	2
D、無電鍍金法	2
二、無電鍍金法的原理	2
A、氧化還原反應	3
B、pH 的影響	3
C、催化劑的功能	4
D、複合劑的效果	5
E、鍍金液的其他成份	5
F、鍍金液的分解	5
三、金屬的鍍前處理	6
A、活潑金屬	6
B、貴金屬及鈍化金屬	8
C、有毒的金屬	9
四、非金屬的鍍前處理	9
A、封閉	10
B、變糙或脫粘	10
C、腐蝕	10
D、清洗	12
E、靈敏化	12
F、活化劑	14
G、鍍前浸洗	15
五、半導體的鍍前處理	16
六、鍍銅法	18
A、用途	18
B、特性	18
C、以前的配方	19
D、重要配方	20
E、特種配方	21
F、設備及控制	22
G、市上出售的無電鍍銅液	22

七、鍍鎳法	23
A、用途	23
B、特性	23
C、以前的配方	26
D、鍍液的變異因素	27
E、重要配方	31
F、特種配方	32
G、設備及控制	36
八、其他金屬的鍍法	37
A、鍍砷法	37
B、鍍銅法	38
C、鍍鉻法	39
D、鍍鎢法	41
E、鍍黃金法	42
F、鍍鋅法	43
G、鍍鉛法	44
H、鍍鈮法	44
I、鍍鉑法	45
J、鍍銀法	45
K、鍍鈳法	46
L、鍍鋅法	47
九、參考文獻	48
十、人名索引	51
第二篇 最新鍍鎳法	53
一、電鍍液、操作條件及沉積的性質	53
1. 瓦茲電鍍液——操作條件變異的效果	54
2. 飾物鍍鎳法	56
3. 轉筒鍍鎳法	57
4. 厚鍍電鍍法	60
5. 胺基磺酸鹽鍍鎳法	61
6. 氣嗣酸鹽鍍鎳法	62
7. 硬鍍電鍍法	63
8. 黑鍍電鍍法	63

第一篇 無電鍍金法

一、引言

通常用來鍍金屬的方法，是將金屬鹽溶液內的金屬離子，由電流在陰極還原成原先的金屬，沉積在被鍍底料的表面。這就是通稱的金屬電鍍。另外還有不用外加電流的鍍法，稱為化學鍍金屬法。為簡化計，本文用「鍍金」表示「鍍金屬」，又為避免誤會，真正要鍍黃金時一律用「鍍黃金」來表示。如果指定鍍某一種金屬時，則用鍍銅、鍍銀、鍍鎳及鍍黃金等來表示。化學鍍金法有幾種不同的還原法，代替電流來還原金屬離子。簡單提出說明如下。

A. 疏孔隔膜電池法 (Porous Diaphragm Cell)

這種化學鍍金法與電鍍法極為相似。在一隻作為隔膜的杯形疏孔性器皿內，放置待鍍的工作物及要鍍金屬的鹽溶液。將整隻疏孔杯浸到充滿電解液的容器內。電解液是另一種較活潑金屬鹽的溶液。另外再在溶液內浸一片同樣的較活潑金屬。用導線將工作物與較活潑金屬聯接起來，成為完全的電路，就能將杯內金屬鹽的離子還原成金屬，鍍到工作物的面上。較活潑金屬用鋅的鍍黃金法是本法的唯一實例。

B. 接觸鍍金法 (Contact Plating)

本法是隔膜電池法的特例。省掉相聯結的導線，利用工作物直接與活潑金屬密切地接觸，代替導線來完成電路。將這兩件直接相互接觸的物體浸到待鍍金屬的鹽溶液裡，就成為一組電池。實例是銅的表面接觸鍍錫法。銅質的工作物與鋅屑一起放進桶內相互接觸，或者放到襯鍍鋅板的桶內，再注入錫鹽溶液作為電解液。作為陽極的鋅溶解到溶液內，錫就沉積鍍敷到作為陰極的銅上面。

C. 浸漬鍍金法 (Immersion Plating)

本法亦稱為置換鍍金法。浸漬鍍金時，由工作物本身溶化到溶液內，省掉原先用來還原溶液中金屬的活潑金屬。故此浸漬鍍金法限於要鍍的金屬是比工作物更高貴的金屬纔行。這種方法所鍍得沉積的厚度很薄。因為所有工作物的表面完全鍍滿之後，就會停止不再進行。工業上的實例是鋁及鎂電鍍前的鍍鋅；鉛、銅、黃銅及鋼的浸漬鍍錫法，鋼鐵的表面處理（銅—錫）；銅、黃銅及鎳的浸漬鍍黃金法等。

D. 無電鍍金法 (Electroless Plating)

所謂無電鍍金法是指用化學還原法來鍍金的方法。無電鍍金法與前面提到的幾種化學反應鍍金法有點顯明的區別。本法是一種唯一不靠兩種金屬的電化作用而進行的化學鍍金法。所以，不像鹽水鍍黃金的疏孔隔膜電池法，沒有接到活潑金屬的外部聯結線；不像接觸法，工作物不必與溶液中的活潑金屬接觸；不像浸漬法，作為底層的工作物不會溶解。本法使用一種加在鍍金液內的化學藥品，作為被鍍金屬的還原劑。

就憑無電鍍金法與其他化學鍍金法之間的這一點基本上的差別，促使近年來對無電鍍金法有很大的發展。過去五十年來，各種化學鍍金法祇有輕微的進展。除了無電鍍銀法是很久前就發展到今天的程度，其他的無電鍍金法都是近十幾年的成就。無電鍍金法與其他的化學鍍金法相較，具有下面幾種顯著的優點：

- (1) 包括玻璃、陶瓷及塑膠等非導體在內，都能作為無電鍍金工作物的底層。
- (2) 可以鍍到任何所希望的厚度；甚至於可以用來電鑄成型 (electro-forming) 。
- (3) 大多數情形下，無電鍍金液能與電鍍液一樣地連續使用。

二、 無電鍍金法的原理

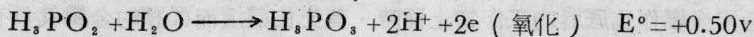
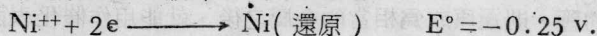
(PRINCIPLES OF ELECTROLESS PLATING)

這種化學鍍金法是讓鍍金液內的金屬離子還原成為金屬，同時另有一種稱作還原劑的化合物則被氧化。為了防止鍍金溶液中的氧化還原反應會發生，沒有控制地整個地作用的趨勢（即所謂瞬時分解），或者使這種可能性降到最低，一定要將無電鍍金液內金屬鹽的濃度，還原劑的濃度，及 pH 值合

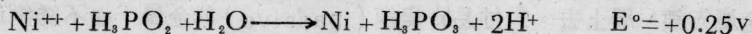
理配合，纔能使金屬的還原作用不易在不受控制的情況下發生。不過在這種穩定的情況下，甚至會發生鍍不上工作物去的困難。用催化劑使鍍金反應局部限制在要鍍的表面，能解決這項難題。如果鍍上去的金屬本身就能用做催化劑，鍍金作用會繼續進行，鍍到所要的厚度。具有「自助催化性」(Auto-catalytic)，能沉積出厚層無電鍍金的金屬有鉑族金屬、鎳、鈷、鐵、銅、鎢及鈳。如果要沉積沒有自助催化能力的金屬到相當厚度時，通常的辦法祇能採用會迅速地分解的鍍金液。無電鍍銀就是屬於這種用法的實例。黃金有時亦要採用這種鍍法。

A. 氧化還原反應 (Redox Reaction)

無電鍍金時，溶液內的金屬離子，獲得所需要的電子後還原成相當的金屬。所需的電子由還原劑的氧化來供給。例如，用次磷酸鹽(hypophosphite)作為還原劑的酸性無電鍍鎳液，其反應是：



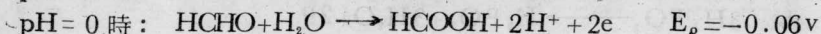
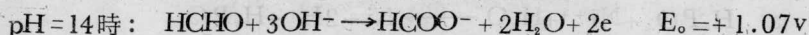
將這兩個獨立的反應式相加，得總反應式：



在初步審查所用還原劑的有效的能力的時候，考慮標準氧化電動勢 E° 就够了。故此，由上例中很明顯地看出次磷酸鹽能够發生正值的標準氧化還原電動勢，是足夠強的還原劑。在一般實際情況，也不一定太信賴 E° 的數值。因為溶液中各種離子的活性修正，超值電動勢等都會影響 E 的數值，使實際值 E 與 E° 有相當的差異。不管怎樣，氧化還原電動勢的計算對各種還原劑有效能力的初步估計是很有用處的。假使總計的標準氧化還原電動勢太小，或者甚至於是負值，就不可能在這種環境下使金屬還原。假使算出來的氧化還原電動勢太高（大的正值），金屬的還原會快到失去控制，溶液會起瞬時分解，沉積的金屬十九是品質不良。

B. pH的影響 (Effect of pH)

還原劑的有效能力，還得要看溶液的 pH 值而定，鍍金液的 pH 值一定要限制在某一範圍之內，才能適用指定的還原劑。常用的無電鍍金液的還原劑，甲醛 (formaldehyde)，可以用來說明這種關係。



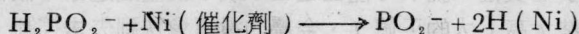
由上面的反應式可以看得出甲醛在鹼性溶液內是很強的還原劑，在酸性溶液內根本不是還原劑。例如，祇要保持 pH 值够低的話，就能够製備可以長期儲存的硫酸銅 (copper sulfate) 與甲醛的混合液。

一般來說，次磷酸鹽、亞磷酸鹽 (phosphite)、低亞硫酸鹽 (hydrosulfite) 及亞硫酸鹽 (sulfite) 在酸性溶液中的還原性能最佳。不過商品鹼性鍍金液亦用這類還原劑。甲醛、肼 (hydrazine) 及其衍生物、蟻酸鹽 (formate)、酒石酸鉀鈉 (Rochelle salt) 及醣類 (sugars) 在鹼性溶液中使用最佳。

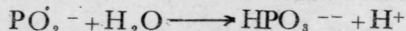
C. 催化劑的功能 (Role of Catalyst)

爲了使無電鍍金液具有合理的儲存期限，必需要依靠催化劑使鍍金作用限制在所要鍍的地方。催化劑 (catalyst) 的功能是猛烈地加速還原劑還原金屬的速率。如果鍍上去的金屬本身就是催化劑，這種溶液稱作自助催化鍍液。催化劑可以由種種不同的方式施用。在不導電的表面上塗敷一層黃金、銀或鉑族金屬的鹽，則還原成爲相當的金屬之後，就能用作催化表面。鍍在活潑金屬作爲底層的工作物上面時，首先由浸漬而沉積的金屬就具有催化的功能。如果被鍍的工作物是相當高貴的金屬，可以用接觸鍍金法把自助催化金屬先鍍一層上去。對付易於變鈍 (passive) 的金屬，如不銹鋼這一類工作物，最好當作非導體一樣地先使表面活化。(譯註：金、銀等在無電鍍黃金，鍍銀的鍍液內，沒有自助催化作用。但在其他無電鍍金液內具有自助催化作用。)

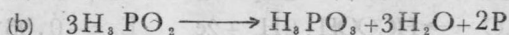
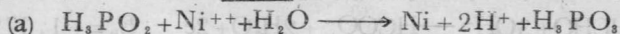
催化劑如何加速氧化還原反應的作用尙不十分明瞭，亦很少這方面的研究報告發表。用次磷酸鹽做還原劑的無電鍍鎳液，古查德 (Gutzeit) (1) 曾研究其可能的機構如下。無電鍍鎳所鍍的鎳是有力的催化劑，推測其功能如下：

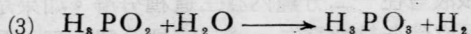


以這種方式釋出的活化氫吸附在鎳的表面。 PO_2^- 立刻生成加水物。



吸附着的活化氫是非常強烈的還原劑，能够將鎳離子還原成金屬鎳，次磷酸離子還原成元素磷，及水還原成氫。所以，由鎳催化的次磷酸鹽所還原的最後產品是鎳-磷合金，及釋出一部份的氫。這種無電鍍鎳液的效率罕有超過 30-35% 的。作者自古查德的報告中整理出下面三個化學反應式：



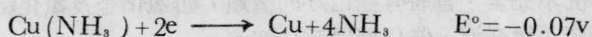
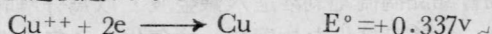


因為鉑族金屬均是大家曉得的脫氫催化劑，可以假定施用到非導體表面上的時候，會起與上面相同的催化作用。

常用的無電鍍鎳液內，上列三個反應進行的比例是： $a = 1.0$ ； $b = 0.06 \sim 0.08$ ； $c = 1.9$ 。

D. 複合劑的效果 (Effect of Complexing Agents)

酸性無電鍍金液中，複合劑用來防止生成泥渣及當作避免鍍金液 pH 起太大變化的緩衝劑。泥渣是氧化還原的生成物或副產物與金屬離子反應生成的不溶性金屬鹽。碱性無電鍍金液中的複合劑或螯合劑 (Chelating agents) 用來防止金屬氫氧化物從溶液中沉澱出來，控制沉積速度及沉積金屬的外表觀感。在一定的 pH 時，還原劑的有效能力顯著地受到金屬離子所存在的方式而異。例如，雖然維持 pH 不變，銅的還原電動勢會在氨 (ammonia) 加到溶液內去之後起很大的改變。



所以，在碱性溶液中，氨會大大地降低銅易於還原的性能。在 pH=11 的鎳溶液中，依照所用複合劑的不同，作者算出標準還原電動勢的變化範圍自 -0.72v 到 -1.36v 。

E. 鍍金液的其他成份 (Other Bath Constituents)

除了上面提到的加添物之外，有些無電鍍金液還要用到下列幾種加添物。潤濕劑 (Wetting agents) 加添之後能改變被鍍表面的潤濕性。鍍塑膠或有機質底層的工作物時，這種潤濕劑特別重要。有時亦要加添發亮劑 (brighteners)。一般地說，對某一金屬電鍍液有效的發亮劑，對無電鍍金液亦是有效的發亮劑。因為無電鍍金液可能會瞬時分解，所以要加添穩定劑 (stabilizers)。鍍液中含有所鍍金屬質點，或某些鹽類存在時，極易由催化而引起瞬時分解。穩定劑是種能吸附在質點表面的物體，使得質點不再具有催化作用。最後，與通常的電鍍液一樣地要防止鍍金時 pH 起很大的變化，應在其中加入緩衝劑 (buffers)。

F. 鍍金液的分解 (Bath Decomposition)

無電鍍金液與其他化學鍍金液及電鍍液不同的一項特徵是具有顯著的瞬

時分解的趨勢。多數的鍍銀液會在一二分鐘內發生這種分解。如果是適當保存的鍍鎳液則能經過幾個月或幾年纔會發生。趨向這種分解的理由是很簡單的。還原劑是原本存在無電鍍金液內的，任何微量的具有催化性的細粒一旦發生，便會觸發分解作用。屬於自助催化的鍍金液一旦引起分解，則反應的進行愈來愈快，直到整個溶液完全反應掉為止。鍍金液分解時看來非常劇烈，發熱，冒氣及起泡。

鍍金液分解是不能完全避免的，採取下列各步驟能大大地減低發生的趨勢：

1. 避免把還原劑的濃度用得太高。
2. 製配或調整鍍金液時，不要將還原劑加得太快。一定要在急劇攪動時纔能加入還原劑。
3. 避免局部過熱。特別是使用次磷酸鹽作還原劑的鍍金液加熱時，最要竭力避免過熱：
4. 避免不適當的表面準備及不適當的淋洗。如果表面沒有準備完妥，已經沉積的金屬會點點滴滴地剝落進入鍍金液，成為分解的核心。如果淋洗不完全，會將有催化力的鹽類，如氯化金及氯化鈮等活化劑夾帶混入鍍金液，催化而促成分解。
5. 避免太快的調整 pH。例如，甲醛的鹼性銅鹽溶液內，NaOH 加得太快或加得太多，都會使甲醛變為非常強烈的還原劑，使鍍銅液瞬時分解。用次磷酸鹽的酸性無電鍍鎳液，加添 NaOH 太多或太快，都會發生氫氧化鎳或亞磷酸鎳的沉澱，成為鍍金液瞬時分解的核心。
6. 避免在桶壁，加熱器，冷卻蟠管及過濾系統的管線等部份沉積金屬。
7. 避免電解液抑低用量。無電鍍金液是計劃好要用在某一預定的鍍金速率。抑低用量會顯著地降低每加侖無電鍍金液所能鍍的工作量。這也是與電鍍液本質上不同的地方。

三、金屬的鍍前處理

(PREPLATING TREATMENT OF METALS)

像電鍍一樣，無電鍍金操作成敗所繫的因素，亦是工作物的適當鍍前處理，其重要性僅次於鍍金液的適當配方。鍍前處理的方法按金屬，非導體及半導體而不同。本章先研討金屬工作物底料的鍍前處理法。

A. 活潑金屬 (Active Metals)

大多數能用無電鍍金法鍍得很滿意的金屬都是貴金屬(noble metals)。除非用強烈的還原劑，活潑金屬就不會還原。有強還原劑存在的鍍金液變得很難控制。底層是活潑金屬的工作物浸入無電鍍金液時，會進行電化置換反應而鍍上一層沉積。這種沉積為繼續進行無電鍍金時的催化劑。因此多數情形下，鐵、鎳、鈷及鋁等金屬的工作物，都可以直接用無電鍍金法，或者經過上面講到的電化置換之後將鎳、銅、銀及黃金等鍍上去。直接鍍的時候，所鍍金屬本身便充作催化劑。用這種鍍法時，平常實用的清洗及浸洗法已經適用。除了前面所講到用於一般金屬的方法之外，若干電化活性相當強的金屬仍用同樣的方式處理時，會產生不均勻，沒有附着力的電化沉積物，以及侵蝕太多的工作物。鋅與鎂是屬於這一類的金屬。例如：鋅的模鑄件(die casting)會使無電鍍鎳液中毒，亦不易用無電鍍法直接鍍銀或黃金。雖然有些報告宣稱可以用無電鍍銅法在模鑄鋅件的外面鍍銅，不過最好的辦法還是先由電鍍法在外面鍍上一層銅。

講到鎂，常用的鍍法是先在鎂的表面加上一層厚厚的非金屬表皮，再去無電鍍金。鎂件表面的清洗順序是：先用濃的鹼性清洗劑泡洗（是陰極性的，不是陽極性的），再連續地用浸漬液浸漬兩三次。第一次浸漬用下列配方的浸漬液在室溫浸漬 $\frac{1}{2}$ ~2分鐘。

參考文獻	74	74	74	74	73	73
應用分類 *	A	B	C	D	D	E
鉻酸, g/l	180	180	120	60	200	
硝酸鐵, g/l	40	40				
硝酸鈉, g/l					50	
硝酸, ml/l			110	90	50	
氟化鉀, g/l	3.5	7.0				
85%磷酸, ml/l						900

*應用分類的說明：

- A 在鍍鋅前通用。
- B 含鎂量很高的鎂鑄件在鍍鋅前用。
- C 在直接無電鍍鎳前通用。
- D 不含鋁的合金在直接無電鍍鎳前用。
- E 高鋁或鋅的合金，直接無電鍍鎳前用。

第二次浸漬是在HF的水溶液內浸10分鐘。所有含鋁5%以上的合金用

70% HF 220ml/l 的水溶液來浸漬，其他合金用 70% HF 54ml/l 的水溶液^(*)。亦有人主張所有的合金都用 70% HF 150ml/l 的水溶液浸漬。

第三次浸漬是在 150°F，用 65g/l 的焦磷酸四鈉 (tetrasodium pyrophosphate) 的水溶液浸漬 3 分鐘。

B. 貴金屬及鈍化金屬 (Noble and Passive Metals)

除了本身可以作為還原鍍金時的催化劑的貴金屬之外，其他的貴金屬都不能用上面所講的辦法預鍍。具有催化能力的金屬有銀、黃金及鉑族元素。其他貴金屬都要特別的處理。屬於這一類的無電鍍金實例有：銅的表面無電鍍鎳；不銹鋼、一般高鎳合金、高碳鋼及幾種工具鋼的無電鍍金。這類金屬要無電鍍金時，先照電鍍一樣地清洗及活化。最後一次浸酸清洗時，最好用含有氟化物的浸洗液。屬於第 IV~VIIB 族的金屬，如鈦、鈷、鈮、鉬等浸洗時，所用含氟化物的浸洗酸液中還要加添氧化劑。用於 IVB 族的浸洗酸液的實例如下^(*)：

18 Be 鹽酸	900ml
70% 氫氟酸	100ml
結晶氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	50g

施行無電鍍金前，還要從下面幾種方法中選一個來使貴金屬或鈍化金屬的表面活潑化。

用得最成功的方法如下。將待鍍的工作物與鋼或鋁接觸，或者乾脆用鉛線細起來，使工作物藉着接觸鍍金法首先在面上鍍好一層沉積薄膜。有時祇要採用適當的材料，略加安排放置就能達成這種目的。如選用擱架的材料，或掛入鍍金液內的縛紮線等都是。

另一種方法是將貴金屬的表面當作非金屬看待，浸入黃金或鉑族金屬的氯化物溶液。如果工作物原先已經在含有氟化物的酸浸液內活化過，則真正的貴金屬便會由置換而立刻鍍上去。這步操作完成後一定要絕對充分地淋洗，纔能浸到下一步的無電鍍金液去。否則鍍金液的壽命會大大地縮短。皮爾斯坦 (Pearlstein)^(*)的研究結果認為這種工作法，特別適用於銅或黃銅的無電鍍鎳。

有時需要在活化酸浸後靈敏化 (sensitization)，祇要把待鍍的工作物用濃的還原劑溶液浸漬就能獲得靈敏化的功能。使用與無電鍍金完全相同的還原劑。例如，鍍銅之前，工作物可以在濃甲醛液中浸漬。另一種作者^(*)提出來的變動方法，在用甲醛還原鍍銅前，先將工作物用濃苛性鈉液浸漬，就

能利用甲醛在高 pH 時會迅速反應的優異特性，而達成靈敏化的目的。艾森柏 (Eisenberg) 及舒那得 (Schneider)⁽⁵⁾提議在鍍鎳前先浸漬濃的次磷酸液。

假使所有的法門都告失敗，則可以將放在鍍金液內的工作物施行短暫的陰極脈動電擊 (cathodic pulse)。

C. 有毒的金屬 (Poisoning Metals)

有些金屬是不能用上面提到的任何一種方法來無電鍍金的。因為這些金屬的離子存在鍍金液內，會使溶液中毒。用次磷酸鹽作還原劑的鍍金液，對這種情況特別嚴重。用甲醛及洛氏鹽作還原劑的鍍金液則較不顯著。據塔而美 (Talmey)⁽⁶⁾的報告，鉍、鎘、鉛、錫、鋅及鎂對無電鍍鎳液，或其他用次磷酸鹽作還原劑的鍍金液，是特別有效的毒物。一定要用這種金屬來無電鍍金時，祇能先用電鍍法在工作物外面鍍上一層銅，然後再按銅作為工作物來無電鍍金。

四、非金屬的鍍前處理

(PREPLATING TREATMENT OF NON-METALLICS)

非金屬中的塑膠、陶瓷及玻璃是商業上特別廣泛地用無電鍍金法來鍍金的。玻璃鏡面鍍銀是大家都曉得的一種非金屬無電鍍金的產品。印刷電路工業應用塑膠鍍銅的新工作法是最有前途的非金屬鍍銅。史璜 (S. Swan) 曾編了一份非金屬鍍金準備法的參考目錄^(7,8,9)。

無電鍍金的沉積物與工作物間的化學鍵的結合力通常是相當微弱，祇有范得瓦爾力 (Van der Waal force) 的程度。良好的接合力必需要靠機械式的勾聯。所以非金屬的表面務必要在鍍前變得粗糙。常用來變粗糙的是機械法。此外，因為無電鍍金是在水溶液內進行的，而多數非金屬都具有表面不易被水潤濕的疏水性 (hydrophobic)。所以要在機械變糙之後，再藉適當的化學侵蝕法產生能被水潤濕的親水性 (hydrophilic) 表面。已經變粗，具有親水性的工作物表面，就可以被催化了。經過一次或兩次催化後，工作面上就沉積了單層或略厚的催化金屬。以後就可以照金屬一樣地鍍金了。除了這種一般手續外，有些工作物具有相當的疏孔性，立刻就去鍍金時，會包圍進了多量的鍍金液，使鍍好的沉積物起泡或剝落。有這種疏孔的工作物應該先加以閉塞，使鍍金液不會滲進去。

下面逐步將操作方法詳細地加以說明，並舉例提出幾種工作物處理的實

例。

A. 封閉 (Sealing)

這是木材、巴黎石膏、皮革、陶器、花及葉等非金屬施用無電鍍金時最先做的一步工作。這種材料都是鍍金後作裝飾品用的，而罕有工業用途。屬於古老的藝術。亦有少數的幾種情形，如電鍍成型時使用石膏模型，自然是種工業用途。近年來有幾種新研究出來的改良方法。蕭阿 (Shore)⁽¹⁰⁾曾寫了份報告複述以前的歷史，並且列出了很多飾物鍍金的實例。陸席士 (Rodgers)⁽¹¹⁾綜合得到常用的方法如下：將工作物浸到 220°F 的熔蠟內。浸透後，取出，瀝乾，冷卻。脆而不能受熱的工作物，可以把蠟溶入氯化溶劑，在常溫時浸透。

真空金屬化 (vacuum metalizing) 所具有的獨特工作法，亦能在此利用。施用一次樹脂或幾次樹脂的樹脂封閉法就是屬於這一類的工作法。空氣乾燥型的樹脂能做出最良好的封閉成績。拿柯士 (Narcus)⁽¹²⁾所寫真空金屬化的工作法應用到封閉的研究報告中，詳細說明實際用法，還列有適用材料供應廠商的名單。

B. 變糙或脫釉 (Roughening or Deglazing)

實際上所有非金屬工作物都是需要這一步操作的，對所有熱塑性及熱凝性塑膠、陶瓷及玻璃等特別重要。按工作物材料的性質，大小及形狀，可以應用下列幾種方法來變糙。用浮石 (pumice) 及正磷酸鈉 (trisodium phosphate) 的研磨性泥漿來沖洗。用較粗的浮石與水的混合物濕式翻滾。在奧太華砂 (Ottawa sand) 內乾滾。用砂或氧化鉛噴磨 (噴砂，濕噴或滾動噴均可。) 某些少數情況之下，用前面提到的機械變糙法會使工作物腫脹，並不祇是簡單的變糙。乾酪類塑膠就是最會發生這種缺憾的例子。祇要用烓類代替機械變糙操作中的水，就能很輕易地避免過度腫脹。拿柯士⁽¹²⁾曾對這種工作法提出詳細的報告。蕭姆柏 (Schomberg)⁽¹³⁾對早期的實例提出報告。

C. 腐蝕 (Etching)

為了使工作物表面具有親水性，要在表面變糙之後再施行化學腐蝕。這步操作處理在陶瓷、玻璃及石英面上鍍金時特別重要。欠缺這步處理或處理不當，鍍出來的金屬沉積物與工作物的結合力非常貧弱。腐蝕劑的選擇，依

工作物的本質而定。如何選定適切的腐蝕劑每為非導體無電鍍金成敗的關鍵。雖然選擇腐蝕劑是有幾條基本法則的，不過應該記住的是在大部份情況下仍舊要隨機應變的。

廣用於塑膠的酸性腐蝕劑是鉻酸硫酸的混合物。配方實例如下：

配方一	三氧化鉻 (CrO_3)	10oz/gal.
	硫酸 (H_2SO_4)	32 fl.oz/gal.
配方二	重鉻酸鉀 ($\text{N}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	15g.
	硫酸 (H_2SO_4)	100ml.
	水	50ml.

常溫下將工作物浸 1~2 分鐘，到產生所需的親水性表面為止。上列的腐蝕劑已滿意地用在熱塑性塑膠、丙烯腈類 (acrylics) 乾酪 (casein)、纖維類 (cellulose)、環氧樹脂類 (epoxies)、酚樹脂類 (phenolics)、聚胺類 (polyamides 或 nylons)、苯乙烯類 (styrenes) 及乙烯基類 (vinyls)^(8,12)。

除上面的通用性腐蝕劑外，酚樹脂類、纖維類及脲—甲醛樹脂類 (urea-formaldehyde resins) 等還可以用下面的腐蝕劑獲得良好的處理。

硫酸 (H_2SO_4)	2 gal.
硝酸 (HNO_3)	1 gal.
鹽酸 (HCl)	1 fl.oz.
水	1 qt.

腐蝕好的工作物先用水充分地淋洗，再用稀鹼液中和。

脲—甲醛樹脂類可以先在 10% 鹽酸中變糙，再在 1% 硫酸亞鐵銨溶液 (ferrous ammonium sulfate) 中腐蝕 15 分鐘⁽¹⁴⁾。

硝酸纖維 (cellulose nitrate) 及醋酸纖維 (cellulose acetate) 等酯類塑膠可以在 5~10% 的氫氧化鈉中腐蝕 1~10 分鐘。

接在機械變糙後面的另一種達到腐蝕的方式是溶劑腐蝕法 (solvent type etching)，亦能將表面轉變成所希望的親水性狀態。有時工作物會對上面提到的幾種酸性或鹼性腐蝕劑根本不生作用。碰到這種情形時祇有採用溶劑腐蝕法。屬於這種情況的實例是橡膠及完全陳化的熱凝性塑膠。橡膠最好先試用丙酮 (acetone)，2-丁氧基乙醇 (butyl cellosolve) 等溶劑處理。如果已經證明不適用時，預先在苯 (benzene)、甲苯 (toluene) 或二甲苯 (xylene) 中處理一定有效。熱凝性塑膠最好用下列的混合溶劑處理⁽¹⁴⁾，時間是常溫時 3 分鐘。

氫醌 (hydroquinone)	400 ml.
兒茶酚 (pyrocatechin)	100 ml.
丙酮	4,000 ml.

有些能用鉻酸—硫酸混合液處理得很好的塑膠，因為牽涉到設備等問題，還是採用溶劑腐蝕法較為有利。例如，纖維酯類可以在丙酮或安全溶劑內處理；聚苯乙烯類 (polystyrenes) 可以在乙醇 (ethanol) 酮，烷基醇的醋酸酯，或乙醇、丙醇及安全溶劑各三分之一的混合液內處理；酚樹脂在丙酮內處理；及乾酪在氫醌內處理⁽¹³⁾。

另外有種常用的腐蝕劑是氟化物。準備陶瓷類、玻璃、石英及半導體鍍金時，氟化物作腐蝕劑特別有效。下面另有半導體處理法的詳細討論。玻璃及陶瓷能用下列混合物腐蝕^(11, 12)，時間祇要一二分鐘。

48 % 氟氫酸	2.5% (容積計)
氟化銨 [(NH ₄) ₂ F ₂]	2.5 g/gal

陶瓷類可用下列混合物腐蝕^(11, 12)。

三氧化鉻	6.5 oz/gal
硫酸	10% (容積計)
48% 氟氫酸	10% (容積計)

在室溫下浸到表面具有合適的親水性為止。所需時間長短不等，視陶瓷表面的性質而異，範圍自 1 ~ 30 分鐘。

D. 清洗 (Cleaning)

怪得很，非導體鍍金時，幾乎沒有清洗困難的問題。原因是所有在表面的混雜物，都會在機械法表面變糙及腐蝕處理時一併除掉。特別是用溶劑腐蝕時，更會將表面的塵埃及油污除盡。還有，下節研討的靈敏化溶液亦具有相當的清洗效能。不過無論如何，為了保證絕對清潔，除盡指印等細微的污染起見，最好在變糙及腐蝕後，仍舊要經過清洗這一步驟。一般的專利的商品清洗劑都能用得很好。祇要不超過工作物所能承受的限度，清洗溫度要儘量提高。用矽的化合物作為塑膠的模型鬆脫劑 (mold release agent) 時，常會帶入矽質，使清洗成為難題。碰到這種情況時，祇能用機械括洗法來輔助化學清洗法。

E. 靈敏化 (Sensitizing)

其次一步是將已經洗好，親水性的表面靈敏化。這步操作是在表面吸附

一些易於氧化的材料。已經吸附了易氧化的所謂靈敏化劑的表面，會在浸入鍍金液後沉積出一層表面催化膜。魏思 (Wein)^(7,8)曾對有關靈敏化劑的資料編寫綜合的報告。作者再將其中有用部份綜要提出編列成表⁽⁴⁾。常用的靈敏化劑是調和了鹽酸的，乙醇的，乙醇與苛性鈉的，或乙醇與氫醌的氯化亞錫 (stannous chloride) 溶液。此外，亦可以用含有游離氟硼酸 (fluoboric acid) 的氟硼酸亞錫 (stannous fluoborate)。氯化亞錫的成份及濃度並不極端重要。最要緊的是工作物經過靈敏化後要徹底地淋洗，以免過剩的靈敏化劑殘留在表面上，會還原出不能緊附在工作物表面的沉積，使以後所鍍的金屬都沒有良好的附着力。

下面是常溫時浸 1~3 分鐘的靈敏化溶液的實例。

氯化亞錫 (SnCl_2)	10 g
鹽酸	40 ml
水	1000 ml

形態複雜的工作物靈敏化時，應攪動溶液才能得良好的成果。

要用鹼性的鍍金液時，最好亦採用碱性的靈敏化溶液。作者⁽⁴⁾所提出的配方如下：

氯化亞錫	100 g/l.
苛性鈉 (NaOH)	150 g/l.
酒石酸鉀鈉 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	175 g/l.

不論酸性或碱性，都需要保持錫是成為亞錫離子的狀態。因為靈敏化操作的目的就是要吸收易於氧化的亞錫離子，錫離子是不會再氧化的。一般說來，要錫永遠保持在亞錫狀態並不困難。如果要這種靈敏化劑保存一段長久的時期，祇需在溶液中浸一段金屬錫就行。

無電鍍金時應用靈敏化劑的方式，一般說來都與該工作物電鍍時用一樣的方式。例如，印刷電路板上要鍍銅時，祇要把工作物在靈敏化劑溶液內浸 1~2 分鐘即行；小零件用滾桶無電鍍鎳時，祇要把靈敏化劑溶液注入桶內滾動 3~5 分鐘；鏡面噴銀前，得先噴 $\frac{1}{2}$ ~1 分鐘的靈敏化劑。

加鹽酸的三氯化鈦 (titanium trichloride) 是較不常用的靈敏化劑。配方的實例如下。

三氯化鈦 (TiCl_3)	50 g.
鹽酸	50 ml.
水	1,000 ml.

含鈦的靈敏化劑的用法完全與已講過的亞錫鹽的用法一樣。根據作者的意見