

无氟电镀资料选编

(内部资料)

武汉材料保护研究所
第一机械工业部情报所

1972. 11

无 氰 电 镀 资 料 选 編

(内 部 资 料)

武 汉 材 料 保 护 研 究 所
第 一 机 械 工 业 部 情 报 所

1972. 11

前 言

在毛主席“鞍钢宪法”的伟大旗帜指引下，我国电镀工业研究应用无氰电镀三年多来，取得了一定的成绩，目前，使用范围正越来越广泛。

过去，在电镀工业中，不少镀种几乎长期被氰化物所统治着，但是，由于氰化物的剧毒、氰化镀液的不稳定性以及现代工业的发展，少数镀种的氰化物镀液已难于达到要求，因而导致人们开始对无氰电镀进行研究。我国是一个伟大的社会主义国家，伟大领袖毛主席十分关怀人民的身体健康；同时，随着内地工业的迅速发展，工业废水的危害迫切需要解决；加之，我国氰化物还不能完全满足当前工业发展的需要，有一部分尚需进口。因此，在我国研究推广无氰电镀有着重要的意义。

所谓无氰电镀，就是不使用氰化物的电镀。几年来，在我国电镀工业中，研究和应用的主要无氰镀种有无氰镀锌，无氰镀镉，无氰镀铜，无氰镀银及无氰镀低锡青铜、锌铜等少数合金，其中以镀单金属层的经验较为丰富，有的单金属镀种比如镀锌，已有相当的投产规模，但是，就整个无氰电镀而言，目前，还有不少问题尚待深入地进行研究。

镀锌层是一种量大、面广而且价廉的防护性镀层。无氰镀锌是我国目前无氰电镀中发展最快，投入生产最多的一个镀种。其现行电镀液有弱酸性氯化物型和碱性锌酸盐-三乙醇胺型两类，弱酸性氯化物型又分为氯化铵单络合剂型和氯化铵加氨三乙酸或柠檬酸等双络合剂型，目前，以氯化铵加氨三乙酸双络合剂型的投入生产最多，其电镀层的外观、电镀液的电流效率、沉积速度等均可与氰化物镀锌媲美；但是，其电镀液的分散能力比氰化物镀液稍差，电镀液的耐污染性能及工艺范围也大大逊色于氰化物镀液，同时，还发现钝化膜不牢、变色及镀层较厚（超过15微米）时有脆性等问题，再加上其对设备的腐蚀严重，使得目前它还不能完全取代氰化物镀锌。碱性锌酸盐-三乙醇胺镀锌工艺具有电镀液比酸性镀液的耐污染性能好，可由氰化物镀锌液过渡，以及对电镀设备腐蚀性小等优点，但是，由于其电镀液的沉积速度比较慢，分散能力较小，温度上升较快，使用工艺范围较狭窄，以及有机添加剂消耗较快等缺点，以致目前只有一些大型企业用于镀锌自动线及少数工厂用于固定槽的滚镀生产。

氰化物镀镉总是难免引起镀层的氢脆现象，因此，它很不适宜高强度钢的镀镉。无氰镀镉能适应高强度钢的电镀，它能比较有效地防止镀层的氢脆。在我国，镀镉的应用范围尚不太广泛，在无氰镀镉方面，目前已研究和投入生产的电镀液主要是氯化物型的，它又分为氯化铵加氨三乙酸和乙二胺四乙酸二钠或不加乙二胺四乙酸二钠两种，两者都是酸性的，对设备都有腐蚀作用，配槽成本都比氰化物为高。加乙二胺四乙酸二钠的电镀液较不加的分散能力好，可以镀复形状比较复杂的工件。另外，这两种镀液组份都比较复杂，对杂质的敏感性较强，对镀件的前处理要求严格。除以上两种酸性电镀液外，目前，也还有些单位在研究碱性无氰镀镉电镀液。

无氰镀铜虽然已在工业中获得应用，但是，当前普遍存在的问题是镀层与钢铁基体金属结合强度很差。为解决此问题，开始是以选择不同的电解液着手，以后又转向镀前的预处理。目前，大部分生产中所采用的还是预镀镍或从氰化物电镀液中预镀铜，武汉材料保护研究所初步简单地解决了预镀问题，但还需经大规模生产的考验，因此，迅速地有效地解决结

合强度问题，仍是无氰镀铜的关键。我国现行无氰镀铜液是以焦磷酸钾为主要络合剂，这类电镀液有比较高的分散能力和整平性，电镀液稳定，所获镀层结晶细致，操作条件允许范围也较宽广。另外，也出现了乙二胺和酒石酸盐类型的无氰镀铜电解液，但是乙二胺比较容易分解，又不易镀取较厚的铜镀层，酒石酸盐型阳极容易产生所谓“铜粉”，影响镀层质量，因此，目前应用都不见普遍。

无氰镀银目前存在问题还较多，应用尚不广泛，因为即使采用氰化物镀银也还存在问题。当前我国研究和投入生产的无氰镀银电镀液类型有亚铁氰化钾电镀液，亚硫酸盐电镀液，硫代硫酸盐电镀液，硫脲电镀液，硫氰酸钾电镀液，焦亚硫酸盐电镀液等等。其中投入生产较多的是亚铁氰化钾型电镀液和亚硫酸盐型电镀液，但是，前者还难以避免氰化物，后者，由于亚硫酸盐的不稳定性及较弱的络合能力，以致电镀液不够稳定、容易浑浊等。因此，要使无氰镀银电镀液广泛代替氰化物镀银电镀液还需作较多的工作。

电镀低锡青铜镀层是我国电镀工业中广泛采用的代镍镀层。在无氰电镀合金中，也以无氰电镀低锡青铜研究得最多，且有一定规模的投产。目前，我国电镀低锡青铜的无氰电镀液以焦磷酸钾为主要络合剂的最多，此外，也还有以三乙醇胺或柠檬酸为主要络合剂的。当前，这些电镀液都还难以得到与钢铁基体金属结合良好的镀层，另外，其工艺也不太稳定，镀层中合金锡含量难于达到要求，电镀液的电流效率也不高。现行的焦磷酸钾型无氰电镀低锡青铜电镀液又分为二价锡和四价锡两类。前者镀层中的合金锡含量较后者容易达到要求，但是，沉积速度较慢，阳极表面容易产生“铜粉”而使镀层粗糙；后者沉积速度较前者稍高一些，阳极表面较少产生所谓“铜粉”，但是镀层中合金锡含量较难达到要求，影响镀层的使用性能。为解决镀层与钢铁基体金属的结合力问题，目前，两者均采用预镀铜或预镀镍，预镀铜电镀液有氰化物和焦磷酸钾两类，以前者使用为多。

在无氰电镀合金中亦有研究焦磷酸钾加草酸钾电镀铜锌合金，羧酸络合剂电镀锡合金、镉钛合金及焦磷酸钾电镀铜银镍三元合金电镀液的，但目前不广泛，均限于个别单位。

无氰电镀是电镀工业中的技术革新，是一项新生事物，目前，还有许多问题急待解决，比如：现在一般反映的镀液的添加剂较多，镀液中的有机成份难于分析准确，以致难于维护和管理；同时，无氰电镀的机理、无氰电镀层的性能都还缺乏必要的研究等。但是，只要我们认真贯彻毛主席关于“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针，及时互通情报，加强协作，有计划、有步骤、有重点的进行研究和投入生产，上述问题是不难解决的，我国的无氰电镀一定会大踏步的向前发展。

为了互通情报，推广交流无氰电镀这项新技术，现将我们已了解的情况和收集到的部份资料，选编成册，供各有关方面参考。我们在工作过程中，曾得到有关地区和单位的大力支持，在此表示感谢。由于我们了解掌握的情况不多，限于水平的关系，本选编可能会有某些缺点和错误，因此，我们热忱希望广大读者批评指正。

编 者

1972. 11

目 录

1. 铵盐无氰镀锌液性能比较	北京师范大学 北京无线电厂 (1)
2. 无氰镀锌工艺试验及性能鉴定	松陵机械厂 (20)
3. 铵盐-柠檬酸无氰镀锌	北京开关厂 北京航空学院 (35) 北京第一无线电器材厂
4. 氯化铵-氨三乙酸无氰镀锌	四川新都机械厂 (54)
5. 氯化铵-三乙醇胺镀锌	沈阳继电器厂 (58)
6. 氯化铵-氯化钾镀锌	电信总局五二八厂 (60)
7. 新铵盐无氰镀锌	齐齐哈尔喷漆电镀厂 (62)
8. 无氰碱性锌酸盐镀锌	上海滚镀二厂 (65)
9. 高三乙醇胺碱性无氰镀锌工艺研究	第二汽车制造厂标准件分厂 (73) 武汉材料保护研究所
10. 氨羧络合剂-铵盐无氰镀镉	上海仪表电镀厂 (83)
11. 无氰镀镉工艺及性能试验	新乐电工厂 (89)
12. 铵盐无氰镀镉	红湘江机器厂 (98)
13. 氨羧络合剂-铵盐无氰镀镉	四川新都机械厂 (103)
14. 氨羧络合剂无氰镀镉(碱性)	曙光电机厂 (108)
15. 国外无氰电镀铜简况	武汉材料保护研究所 (111)
16. 无氰镀铜	上海长征电镀厂 (123)
17. 乙二胺镀铜	四川新都机械厂 (143)
18. 铝及铝合金无氰镀铜	上海无线电六厂 (147)
19. 硫代硫酸铵-亚硫酸钠镀银	上海电焊机厂 (150)
20. 硫代硫酸盐无氰镀银	四川岷江机床电器厂 (155)
21. 硫代硫酸铵无氰镀银	前卫仪表厂 (158)
22. 亚硫酸盐无氰镀银	汾西机器厂 (162)
23. 硫氰化物镀银	巴山仪器厂 (166)
24. 焦磷酸盐-锡酸盐电镀铜锡合金	上海光明电镀厂 (171)
25. 焦磷酸盐电镀铜锡合金	苏州缝纫机厂 (194)
26. 无氰镀镉钛合金	北京航空学院 四八〇五厂 (196)
27. 醋酸钠-氯乙酸钠制氨三乙酸	山西省轻工化学工业研究所 (204) 山西印刷厂试验组
28. 氨三乙酸制备	西安庆华电镀厂 (212)

铵盐无氰镀锌镀液性能比较

北京师范大学

北京无线电厂

在市治理三废工作会议精神指引下,我们组成铵盐无氰镀锌攻关组。几个月来,对氯化铵型、柠檬酸-氯化铵型、氨三乙酸-氯化铵型等无氰镀锌溶液进行了比较系统的鉴定和对比,测试了镀液的阴极极化、分散能力、深镀能力、霍尔槽样片、沉积速度等主要性能。并在此基础上,对柠檬酸-氯化铵型和氨三乙酸-氯化铵型溶液的配方配比进行了选择,进而将较优配方作了对比。我们认为选择的新配比在分散能力上有比较显著的改进,准备在生产实践中检验改进,以求完善。

在工作中得到北京航空学院、797厂、北京电镀厂、北京开关厂、北京东方红汽车制造厂、北京无线电二厂等兄弟单位的大力支援和热情帮助,在此表示感谢。

一、从阴极极化看铵盐无氰镀锌

阴极极化的大小和镀液的性能有比较密切的关系。一般说来,阴极极化的数值越大(电位越负),阴极极化曲线的斜率越大,镀层的结晶比较细致,镀液的分散能力、深镀能力比较好。并且阴极极化曲线在理论研究上有较重要的意义。因而阴极极化曲线也是镀液的主要电化学性能之一。

1. 阴极极化曲线的测量

阴极极化曲线的测量,系用补偿法测定阴极在不同电流密度下的电位数值。测量在室温下进行,改变电流密度后,3~5分钟读数。测量的电流密度范围为0.05~3.0安/分米²。溶液pH除氰化外均为5.5。

测定的极化曲线的形状有相当好的重现性,其绝对数值能在几十毫伏的误差范围内重现。

2. 实验数据

测定了12种自配溶液的阴极极化曲线。其编号和成分如下:

- 《0》 30克/升 ZnO+105克/升 NaCN+65克/升 NaOH+3克/升 Na₂S+3克/升甘油
- 《1》 30克/升 ZnCl₂+30克/升 H₃BO₃
- 《2》 30克/升 ZnCl₂+250克/升 NH₄Cl+30克/升 H₃BO₃
- 《3》 30克/升 ZnCl₂+250克/升 NH₄Cl+30克/升 柠檬酸
- 《4》 30克/升 ZnCl₂+250克/升 NH₄Cl+30克/升 氨三乙酸
- 《5》 30克/升 ZnCl₂+250克/升 NH₄Cl+60克/升 EDTA二钠盐
- 《6》 《2》+2克/升 聚乙二醇(M=6000)+2克/升 硫脲
- 《7》 《2》+3克/升 平平加+2克/升 硫脲
- 《8》 《3》+2克/升 聚乙二醇(M=6000)+2克/升 硫脲
- 《9》 《3》+3克/升 平平加+2克/升 硫脲
- 《10》 《4》+2克/升 聚乙二醇(M=6000)+2克/升 硫脲

《11》 《4》+3克/升平平加+2克/升硫脲

《12》 《5》+2克/升聚乙二醇(M=6000)+2克/升硫脲

测定结果见表1、图1。

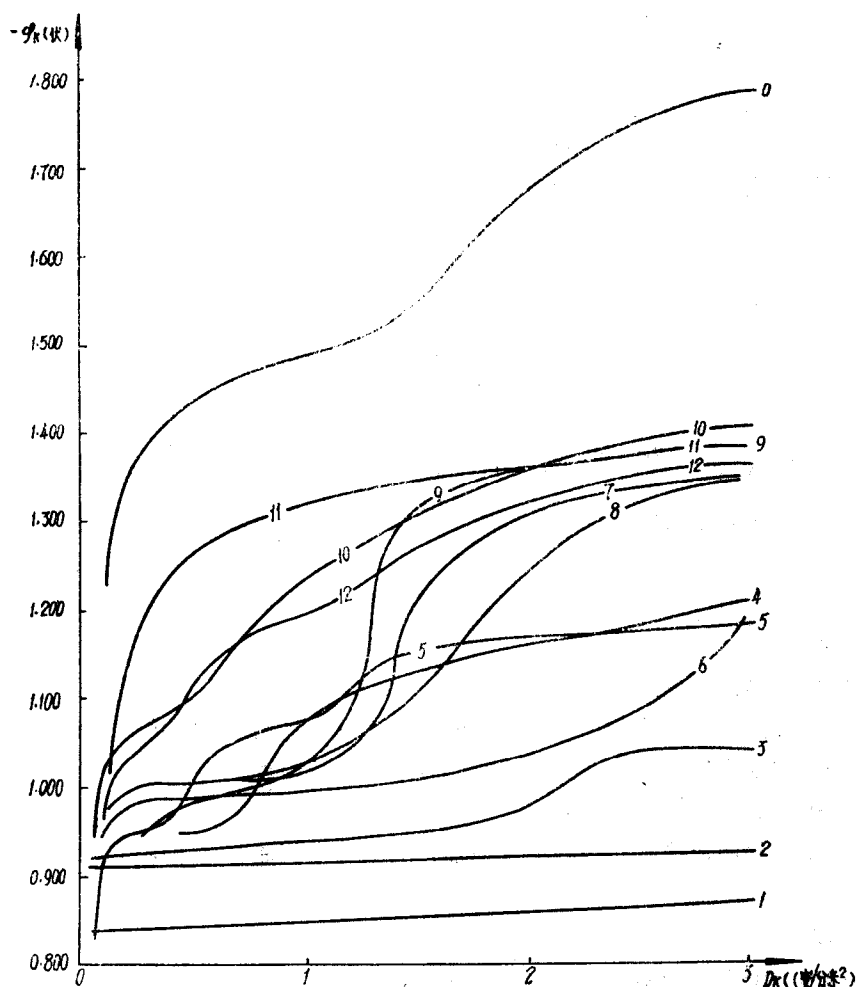


图1 各种溶液(自配)的阴极极化曲线

另测定了三种实际镀液(系由我厂和兄弟厂提供)的阴极极化曲线,其编号和大致成分如下:

《1》 ZnCl_2 46克/升+ NH_4Cl 270克/升+ H_3BO_3 30克/升+1~2克/升聚乙二醇(M=4000~6000)+1~2克/升硫脲

《2》 ZnCl_2 38克/升+ NH_4Cl 260克/升+柠檬酸 48克/升+1~2克/升聚乙二醇(M=4000~6000)+1~2克/升硫脲

《3》 ZnCl_2 33克/升+ NH_4Cl 240克/升+氨三乙酸 30克/升+1~2克/升聚乙二醇(M=4000~6000)+1~2克/升硫脲

测定结果见表2、图2。

表 1 各种溶液 (自配) 阴极电位和电流密度的关系

溶 液 号	$-\varphi_k$ (伏)	D_k (安/分米 ²)									
			0.05	0.1	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
0			1.234	1.347	1.422	1.462	1.487	1.546	1.667	1.743	1.782
1	0.838	0.839	0.841	0.844	0.846	0.850	0.853	0.859	0.864	0.869	
2	0.913	0.911	0.911	0.913	0.916	0.917	0.919	0.922	0.925	0.930	
3	0.921	0.924	0.925	0.931	0.935	0.942	0.950	0.974	1.036	1.038	
4	0.820	0.961	0.947	0.946	0.969	1.074	1.130	1.163	1.187	1.215	
5	0.829	0.929	0.954	0.965	1.055	1.121	1.155	1.167	1.176	1.180	
6	0.904	0.957	0.985	0.985	0.991	0.996	1.010	1.032	1.083	1.201	
7	0.908	0.974	0.996	0.996	1.003	1.012	1.218	1.301	1.330	1.344	
8	0.916	0.975	1.001	1.002	1.012	1.028	1.105	1.252	1.318	1.343	
9	0.897	0.903	0.916	0.976	1.004	1.212	1.314	1.354	1.372	1.383	
10	0.933	1.038	1.063	1.083	1.171	1.234	1.304	1.351	1.381	1.402	
11	0.928	1.013	1.166	1.261	1.292	1.310	1.338	1.358	1.373	1.381	
12	0.850	1.003	1.031	1.082	1.142	1.197	1.267	1.318	1.349	1.361	

表 2 三类实际镀液阴极电位和电流密度的关系

$\begin{matrix} -\varphi_k \\ \text{(伏)} \\ \text{溶} \\ \text{液} \\ \text{号} \end{matrix}$		D_k (安/分米 ²)									
		0.05	0.1	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1'		0.909	0.922	0.975	0.979	0.981	0.993	1.006	1.026	1.056	1.110
2'		0.890	0.895	0.899	0.910	0.944	0.980	1.002	1.038	1.096	1.139
3'			0.924	0.929	0.937	0.964	1.003	1.108	1.207	1.281	1.328

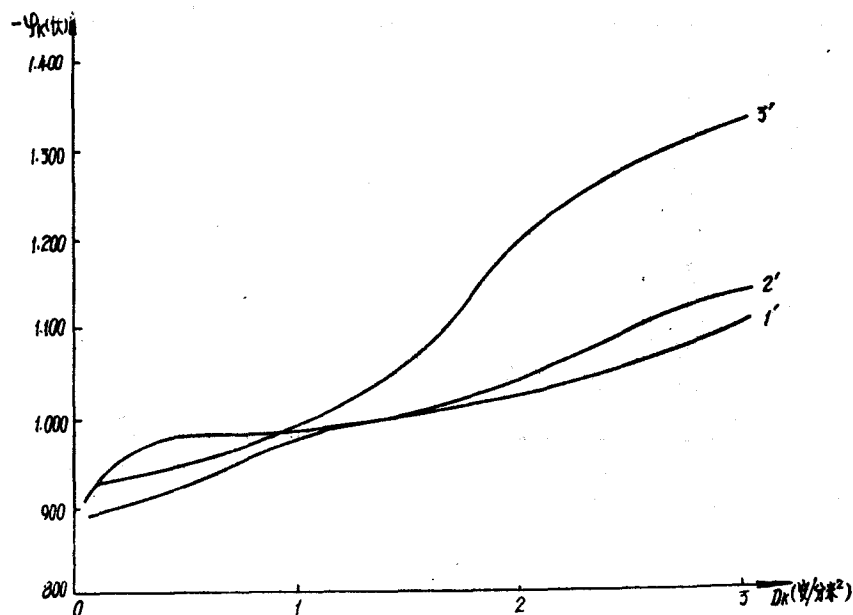


图 2 实际镀液的阴极极化曲线

3. 结果分析

(1) 比较不加添加剂的各溶液的阴极极化曲线可以看出, 氨三乙酸 ($\lg K_{\text{稳}}=10.5$) 和氯化铵组成的双络合剂溶液, 有较大的阴极极化作用, 柠檬酸 ($\lg K_{\text{稳}}=11.4$) 和氯化铵组成的双络合剂溶液也具有比氯化铵较大的阴极极化作用, 因而这两类溶液可望具有更好的分散能力和深度能力。

(2) 络合能力很强的 EDTA ($\lg K_{\text{稳}}=16.5$) 在低浓度 (如30克/升) 无显著的阴极极化作用, 在60克/升时仅有和氨三乙酸 (30克/升) 相近的阴极极化作用。这可能和 EDTA 的分子量和分子体积有关。考虑到这一点, 以及 EDTA 的昂贵的价格, 未对 EDTA-氯化铵型溶液做更深入的探讨。

(3) 添加剂在增大阴极极化作用方面有显著的作用。氯化铵型单络合剂溶液中, 氯化铵并无显著的阴极极化作用。阴极极化作用主要取决于添加剂。选择好的添加剂可使其极化曲线接近于双络合剂的极化曲线。如选用平平加的《7》溶液极化曲线和《8》柠檬酸-氯化铵-聚乙二醇溶液很相似。这就显示出, 只要选用适当的添加剂单络合剂镀液也能提高镀液性能。

(4) 对于双络合剂溶液, 添加剂的影响相对地要小一些, 但仍然是一个重要的因素。故寻找更好的添加剂也是发展这类溶液的途径之一。

二、从几种实际镀液看铵盐镀锌

为了比较实际地分析各类溶液的优缺点我们对我厂和一些兄弟厂的实际槽液作了性能对比。并自配了三种类型溶液以观察新老溶液的差异。

镀液性能共测了霍尔槽样片, 溶液稳定性, 缓冲性能, 深镀能力, 厚度分布, 孔隙率等项目, 除溶液稳定性缓冲性能外, 其它各项均在 pH 5.5 时进行测试的。

所测溶液的编号和成分如下:

含量 (克/升)	编 号										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氯化锌		30	30	30	46	30	36	29	40	39	33
氯化铵		250	250	250	268	259	280	275	274	259	241
硼酸		30			30	30	30	30			
柠檬酸			30						35	48	
氨三乙酸				30							25~30
硫脲		1.5	1.5	1.5	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
聚乙二醇		1.5	1.5	1.5	1~2	1~2	1~2	1~2		1~2	1~2
平平加									4		

注: 1, 2, 3 号为自配溶液, 含量均为加入量; 4—10 号为实际槽液, 其中 6, 10 号为滚镀液。氯化锌, 氯化铵, 柠檬酸含量为化验量, 其它均为工艺规定量。

1. 霍尔槽样片

用 1 升霍尔槽在室温总电流为 1 安条件下电镀 30 分钟所得样片见图 3。

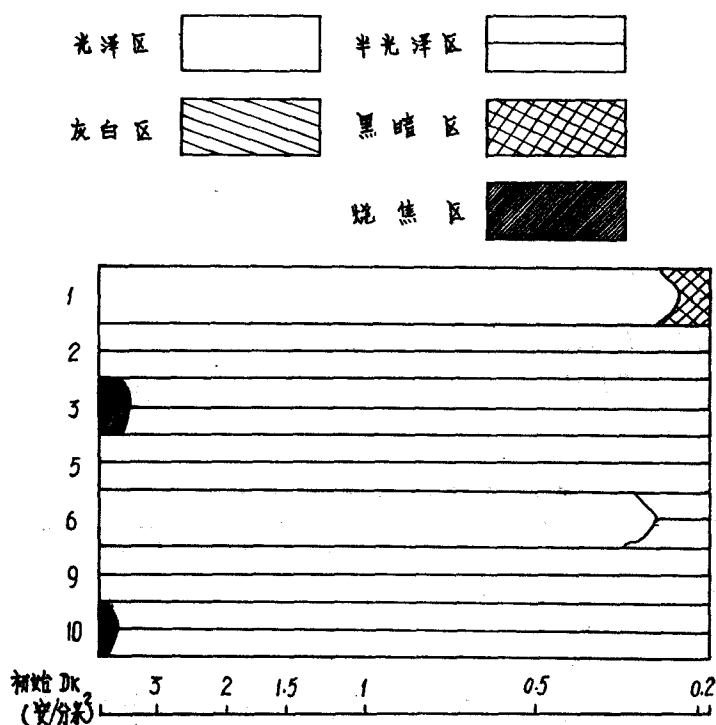


图3 原始溶液霍尔氏槽样片

从样片看出柠檬酸-氯化铵型溶液电流密度范围最广，氨基乙酸-氯化铵型溶液大电流密度区出现烧焦现象，氯化铵型溶液低电流密度区发暗黑色。

2. 溶液的稳定性

稳定性试验按如下方法进行：将10种溶液各1升串联起来，两极均挂锌板，以1.5安/分米²的电流密度通电处理20安培小时（每通电1安培小时约相当于单班生产1天半）。在此过程中化验氯化锌、氯化铵含量，测pH值，观察溶液外观和霍尔氏槽样片的变化。

(1) 氯化锌、氯化铵含量变化：

表3 氯化钾氯化铵含量随通电量变化的变化

溶液号 含量 (克/升) 通电量 (安培小时)	1		2		3		4		5	
	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl
0	30.8	254.7	31.4	270.5	32.0	263.4	46.3	268.0	30.3	258.7
2	30.3	247.6	27.3	248.6	29.4	257.4	48.0	276.2	29.7	256.7
4	28.2	244.5	32.1	245.0	31.4	265.9	48.9	277.6	31.4	247.6
12	30.3	247.1	30.3	227.6	32.6	254.0	47.1	262.7	31.7	247.7
20	30.8	238.0	33.1	226.3	34.2	250.2	48.9	249.0	35.8	231.3
总 差 值	0	-15.8	1.7	-44.2	2.2	-13.2	2.6	-19	5.5	-27.4

通电量 (安培小时)	溶液号		6		7		8		9		10	
	含量 (克/升)											
			ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl
0			36.4	279.7	29.1	275.1	39.6	274.1	38.4	258.7	33.7	241.4
2			37.2	282.8	29.1	272.0	37.8	261.8	37.4	261.8	34.6	244.5
4			42.5	292.4	30.3	279.2	41.3	238.4	39.9	277.1	36.4	247.1
12			42.0	249.0	31.1	274.1	37.5	231.3	40.1	274.4	36.9	222.5
20			46.3	254.0	33.5	257.0	39.3	218.5	42.5	275.9	38.4	215.0
总 差 值			9.9	-25.7	4.4	-18.1	-0.3	-55.6	4.1	+17.2	4.7	-26.4

可以看出，氯化锌在电镀过程中将慢慢上升，氯化铵含量将显著下降。其上升或下降的速度并不一致。但大致可以认为每升溶液通电 1 安培小时后，氯化铵消耗约 1 ~ 2 克。

(2) pH 值变化:

表 4 溶液值随通电量的变化

pH 值 通电量 (安培小时)	编 号										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
取样原始值		5.60	5.59	6.30	4.60	4.80	4.20	7.20	4.85	6.10	7.80
调 整 值		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
1		5.65	5.62	5.80	5.50	5.35	5.69	5.49	5.66	5.61	6.00
2		5.64	5.67	5.90	5.49	5.49	5.70	5.46	5.60	5.69	5.92
4		5.75	5.70	5.91	5.55	5.54	5.99	5.78	5.61	5.72	6.15
8		5.97	5.84	6.28	5.68	5.72	6.15	6.10	5.80	5.81	6.40

注：4，5号溶液系长期用冰醋酸调pH值，6，7号溶液系长期用 HCl 调pH值。数据表明，以 H₃BO₃ 为缓冲剂，用冰醋酸调pH的溶液，pH最稳定，以柠檬酸调pH值的较稳定，以 HCl 调pH值者稳定性较差。而氨三乙酸溶液如不加其它缓冲剂，其pH稳定性是不好的。

(3) 溶液外观的变化:

新配制的溶液通电20安培小时以后，仍为无色透明，说明镀液在新配制后的一个阶段，稳定性较好，实际镀液中，含柠檬酸的溶液始终呈浅黄绿色，稳定性好。氯化铵型溶液，有红色沉淀产生（铁杂质），尤以液镀液为显著。

(4) 霍尔槽样片变化:

样片制备同前，结果见图 4、图 5。

比较图 3、图 4、图 5，可以看出，通电 4 安培小时后，单络合剂溶液开始恶化，其它溶液无明显恶化，通电20安培小时后，大多数溶液都明显恶化，只有“9”号柠檬酸-氯化铵型溶液显示最好的稳定性。

3. 镀层厚度分布

镀层厚度分布是在上述霍尔氏槽样片上，在初始电流密度为3.0，2.0，1.5，1.0，0.5，0.2安/分米²处，用测厚仪测得镀层厚度的数据，这是镀液分散能力的测量方法之一，此测量所得厚度分布的趋势是重现的，但绝对数值重现性不很好。

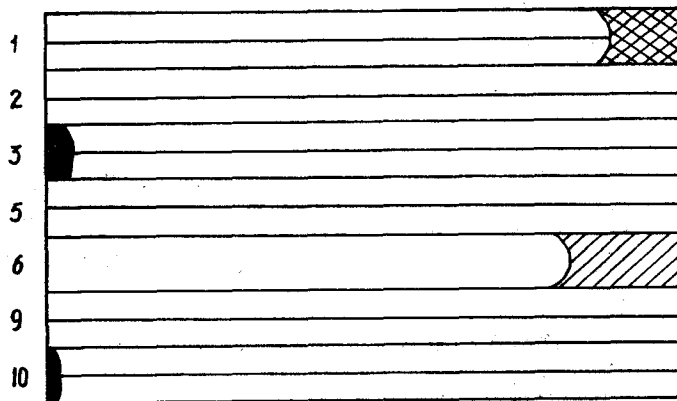


图4 通电4安培小时后霍尔槽样片

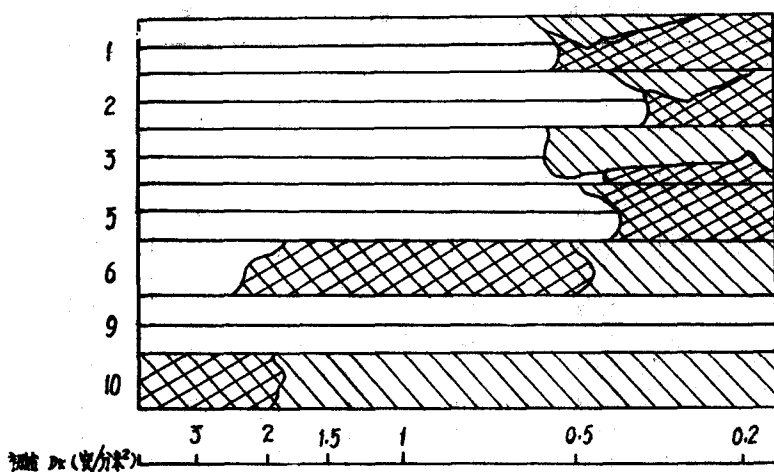


图5 通电20安培小时后霍尔槽样片

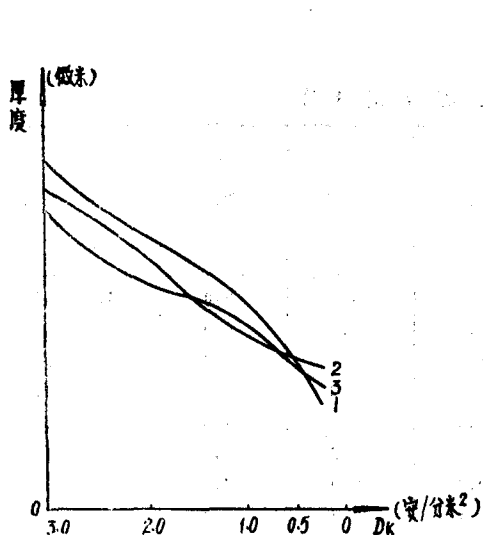


图6 原始溶液的镀层厚度分布曲线

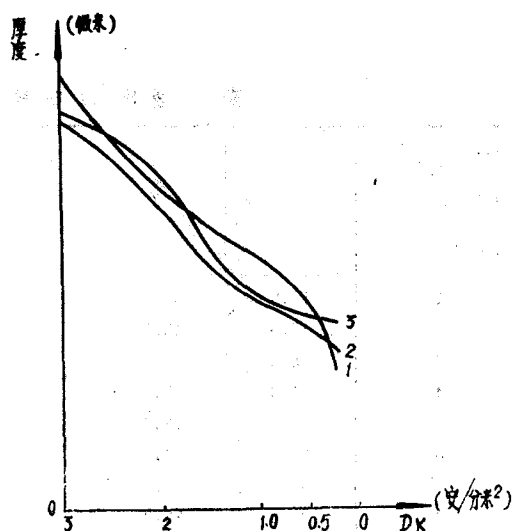


图7 通电20安培小时后的镀层厚度分布曲线

为比较方便,我们列出了 $(A_1-A_2)/A_1$ 的数值,其中 A_1 为工作电流密度2安/分米²处的厚度, A_2 为低电流密度0.2安/分米²处的厚度。我们以为 $(A_1-A_2)/A_1$ 小时,说明镀层分布比较均匀。

结果见表5、表6、图6、图7。

实际镀液的厚度分布,受到杂质的影响,故主要从1, 2, 3号溶液看各类溶液的差异。在较高电流密度范围,三类溶液厚度分布趋势差别不大,表示它们在电镀一般零件时,厚度分布大体相似。但在低电流密度区,氯化铵型溶液镀层厚度随电流密度的减小而下降的快些,这说明它的深镀能力和分散能力要差一些。

通电20安培小时后,厚度分布普遍恶化了,显示了分散能力的下降。但新配溶液变化较小,说明杂质会降低溶液的稳定性。

表5 原始溶液的厚度分布

厚度 $\backslash$ D_k (安/分米 ²) (微米) 编 号	3	2	1.5	1.0	0.5	0.2	$(A_1 - A_2)/A_1$
1	14.1	10.9	9.9	8.6	6.2	4.2	6.7/10.9
2	13.0	10.1	8.2	7.2	6.1	5.6	4.5/10.1
3	12.2	9.2	8.6	7.6	5.6	4.8	4.4/9.2
4	13.9	12.2	10.0	9.6	7.0	4.6	7.6/12.3
5	13.0	10.1	8.2	7.6	5.6	4.1	9.7/10.1
6	13.2	11.6	11.0	9.9	8.7	5.9	5.5/11.6
7	20.0	13.8	10.6	10.0	7.2	4.8	9.0/13.8
8	16.8	13.7	11.2	9.6	8.2	4.6	9.1/13.7
9	15.9	12.0	11.2	9.8	8.8	6.1	5.9/12.0
10	14.2	10.8	10.0	8.4	7.0	5.8	5.0/10.8

表6 通电20安培小时后的厚度分布

厚度 $\backslash$ D_k (安/分米 ²) (微米) 溶液号	3	2	1.5	1.0	0.5	0.2	$(A_1 - A_2)/A_1$
1	17.8	13.2	11.4	10.0	8.4	5.0	8.2/13.2
2	15.9	12.1	9.8	8.2	7.4	6.0	6.1/12.4
3	16.2	13.8	10.4	8.2	7.4	7.4	6.4/13.8
4	21.9	19.8	18.8	14.8	8.2	4.6	15.2/13.8
5	14.2	12.4	10.8	10.0	7.8	4.8	7.6/12.4
6	20.2	14.0	11.6	8.0	4.2	2.8	11.2/14.0
7	30.1	15.0	14.0	10.0	6.0	2.4	12.6/15.0
8	22.0	20.2	16.8	16.1	11.9	6.0	14.2/20.2
9	17.8	13.8	11.6	9.8	7.6	4.2	9.6/13.8
10	19.8	18.2	15.9	13.6	9.6	7.8	10.4/18.2

4. 缓冲性能

考虑到实际生产过程中，铵盐镀锌溶液的 pH 总是升高的情况，其缓冲性能以滴加 1N NaOH 时的 pH 值变化来衡量。初始溶液体积为 30 毫升 pH 值用雷磁 25 型酸度计测量。结果见表 7，图 8、图 9。

表 7 滴加 1N NaOH 时的 pH 值变化

$\begin{matrix} pH \\ \text{NaOH} \\ \text{(毫升)} \end{matrix}$ \ 溶液号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	5.25	5.10	5.10	5.10	5.00	4.95	5.28	5.02	5.20	5.50
1	5.50	5.32	5.69	5.20	5.15	5.39	5.51	5.18	5.35	5.78
2	5.79	5.50	5.92	5.30	5.30	5.70	5.70	5.30	5.40	5.99
3	5.88	5.70	6.10	5.42	5.50	5.85	5.86	5.40	5.50	6.92
4	6.00	5.92	6.22	5.52	5.70	5.95	5.98	5.52	5.70	6.35
5	6.10	6.10	6.35	5.68	5.82	5.95	6.10	5.70	5.88	6.48
6	6.21	6.29	6.45	5.80	5.95	6.00	6.21	5.82	6.10	
7	6.30	6.40	6.53	5.90	6.08	6.08	6.30	5.90	6.15	
8	6.37	6.50	6.73	5.98	6.18	6.12	6.38	6.01	6.30	
9	6.45	6.65		6.02	6.28	6.12		6.13	6.38	
10	6.50			6.10	6.33	6.26		6.20	6.49	
11	6.57			6.15	6.42	6.30		6.28		
12				6.20	6.50			6.40		
13				6.30						

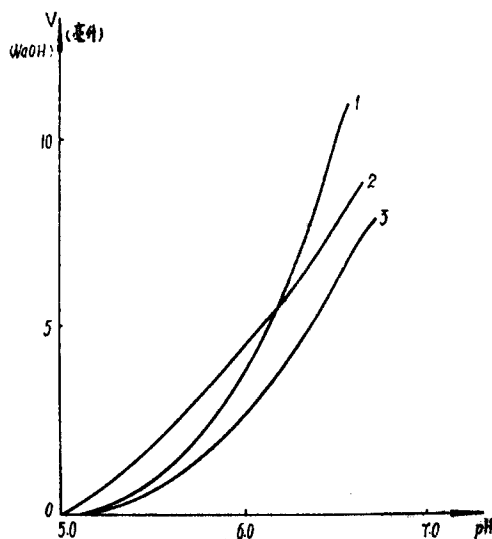


图 8 新配溶液的缓冲曲线

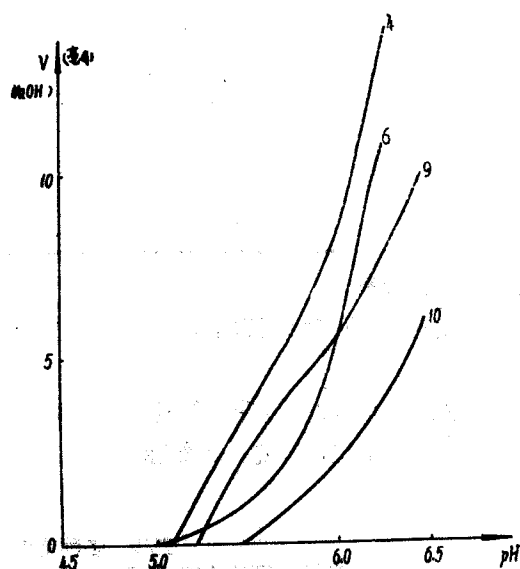


图 9 实际镀液的缓冲曲线

从图可见，新配溶液 pH 值的变化和通电时溶液的 pH 值变化的结果相一致。同时，缓冲曲线也说明，在常用的 pH 范围（5~6），醋酸-醋酸盐，柠檬酸-柠檬酸盐有较好的缓冲性能。氨基乙酸作为缓冲剂是不够的，还须另加缓冲剂来稳定溶液的 pH 值。

5. 深镀能力

将10种溶液各1升，串联起来，两面挂锌阳极，在0.8安的电流下镀 $\phi 11 \times 86$ 的铜管30分，钝化5秒、10秒，测量露铜部分的长度。结果见表8。

表8 各种溶液深镀能力的比较

未镀尺寸 (毫米) 处 理	溶液 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
钝 化 前		0	0	0	0	0	0	32	22	0	0
钝 化 5 秒		45	36	0	31	33	37	42	36	33	39
钝 化 10 秒		47	41	0	41	42	45	52	40	36	49

注：3号铜管外部有些烧焦。

从表中可以看出，同一类型溶液的深镀能力可能有较大的差别，这反映出配方配比选择和溶液维护的重要性。比较起来，柠檬酸-氯化铵型溶液比氯化铵型溶液深镀能力好，3号显示出氨基乙酸-氯化铵型溶液，可能达到很好的深镀能力，其外部有些烧焦，说明允许电流密度范围的上限比较低。

6. 电流效率

以铜库仑计测量总电量，在 $D_k=1.5$ 安/分米²的条件下，测定铁上镀锌的电流效率。电镀时间为1小时。结果见表9。

表9 各种溶液的电流效率

$\eta(\%)$ 实验序号	溶液 号	1	2	3
1		97.6	97.6	91.0
2		88.1	96.3	91.1
平 均		97.8	97.0	91.1

7. 孔隙率

将滴有下列两种溶液的混合物（1：1）的滤纸，铺在镀层上，五分钟（室温）后取下滤纸，检查兰点数。

A液：氯化汞30克/升 盐酸(1.19)30毫升/升 动物胶8~10克/升

B液：铁氰化钾20克 蒸馏水1升

结果见表10。

表10 各种溶液电镀镀层的孔隙率

孔 数 金属层厚度 (微米)	溶液 号	1	2	3
4		2	1	0
6		1	0	

孔数系24厘米²上的孔数, 铵盐镀锌孔隙率不大。

8. 小 结

分析以上七项试验, 可以得出如下初步结论:

(1) 溶液的维护极为重要。同样配方的溶液, 霍尔氏槽样片, 厚度分布, 深镀能力以至溶液外观可以有显著的差别, 说明即使有了好的配方, 如果不认真维护, 生产也是不可能正常的。

溶液在通电20安培小时后大都明显恶化, 说明集中加料是不好的, 至少应每星期调整一次, 最好按每升通电1安培小时消耗1~2克氯化铵的量天天补充, pH值亦应经常测量调整。

同时, 杂质的影响也是明显的, 尤其是配制后使用年限较长的溶液, 应十分重视定期去除杂质。也应花更多的力量来研究各种杂质的影响和去除办法。

(2) 双络合剂溶液并非在任意配比情况下, 效果都同样好, 其配比选择应着重加以研究。

(3) 氯化铵型溶液深镀能力、分散能力较差, 对铁杂质无掩蔽作用, 柠檬酸-氯化铵型溶液, 外观好, 溶液最稳定, 受铁杂质影响小, 有较好的深镀能力, 缓冲作用好, 有不少优点。氨三乙酸-氯化铵溶液, 虽然电流范围窄, 但深镀能力强是其一突出的优点。

三、柠檬酸-氯化铵型镀液配方选择

1. 选择方法

分析上面的试验结果, 我们认为, 双络合剂溶液中锌含量和较强络合剂的比例影响着溶液的主要性能。因而决定选择锌含量和柠檬酸含量的比例。

选择方法要求能反映镀液的主要性能, 同时又简便迅速。我们认为深度能力试验比较符合这种要求。第一, 它可以反映出可采用的电流密度范围的大小和不同电流密度下的所得镀层外观。第二, 它可直接看出深镀能力, 钝化后保留镀层的多少, 这一般能反映出分散能力的好坏。第三, 试验本身就是一个形状复杂零件的实际电镀, 结果很容易理解。第四, 试验做法简单, 结果直观, 重现性好。因此我们用此方法来选择配方配比。

具体做法是在一升烧杯中, 两面挂锌阳极, 以不烧焦为准的最大允许电流镀 $\phi 11 \times 86$ 的铜管30分钟, 三酸钝化10秒, 测量露铜部分长度。新配制的溶液需通电处理1安培小时以上, 数据方能达到稳定值。

2. 数据和成分选定

溶液中含 NH_4Cl 250克/升, 聚乙二醇($M=6000$)2克/升, 硫脲2克/升, pH用1~10广泛pH试纸调至4~5。在 ZnCl_2 30~50克/升范围内, 选择了柠檬酸的比例。其结果见表10。

各种比例下, 允许电流均为1~1.1安, 镀层外观均较好。说明氯化锌和柠檬酸的比例对镀层外观和电流密度范围影响不大。

但氯化锌和柠檬酸的比例不同, 深度能力有很大的差别, 比例不当其深镀能力甚至比单络合剂还要差。可以看出, 每一氯化锌含量都在一个相应与柠檬酸的比值下深镀能力最好, 在这个最佳比时柠檬酸含量高于氯化锌含量。若柠檬酸含量超过这个比值, 镀液的深镀能力反而会下降。可以认为这个最佳克分子比大约在0.9~1.0左右(ZnCl_2 /柠檬酸)。

表10 在不同 ZnCl_2 / 柠檬酸比例下镀液的深镀能力

ZnCl_2		柠 檬 酸		ZnCl_2 /柠檬酸 总 分 子 比	未 镀 尺 寸 (毫米)
克/升	M	克/升	M		
30	0.220	30	0.143	1.54	43
		35	0.167	1.32	28
		40	0.191	1.16	40
		45	0.214	1.03	60
		50	0.238	0.92	52
35	0.257	35	0.167	1.54	45
		45	0.214	1.20	34
		55	0.262	0.98	40
		60	0.286	0.90	28
		65	0.310	0.83	39
40	0.294	50	0.238	1.23	40
		55	0.262	1.12	50
		60	0.286	1.03	35
		65	0.310	0.95	31
		70	0.333	0.88	37
45	0.330	45	0.214	1.54	33
		55	0.262	1.26	27
		60	0.286	1.16	28
		70	0.333	0.92	19
		80	0.382	0.87	23
50	0.366	50	0.238	1.54	38
		60	0.286	1.28	35
		65	0.310	1.17	35
		75	0.377	1.03	24
		85	0.405	0.91	29

选择配比时，不仅要考虑在该比值下最好的深镀能力，而且还须要锌和柠檬酸含量变化时，深度能力下降应较小。

我们选定的试验配方是：

ZnCl_2	45克/升
柠檬酸	70克/升
NH_4Cl	250克/升
聚乙二醇 ($M=6000$)	2 克/升
硫脲	2 克/升
pH	4.5—5.0

3. 配制过程和投产效果

(1) 锌的来源：用氧化锌和氯化锌，深镀能力都很好。用氧化锌调整 pH 容易些，但电流密度范围的上限比较小。用氯化锌比较容易产生结晶。可以考虑采取各用一半的作法。

(2) pH 的调整：柠檬酸的大量加入使初配时 pH 很低。当用 NaOH 调整，电流密度范围上限显著减小，故应采用氨水调 pH。