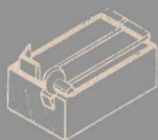


苏联电镀丛书

SULIAN DIANDU CONGSHU



第四册

鍍錫和鍍鉛

B. A. 伊利因 著



机械工业出版社

內 容 簡 介

苏联电镀丛书包容了电镀过程专业的主要报导，并总结有苏联和国外的技术經驗。

本丛书可供电鍍車間的技术工人、实验員及工長参考之用。

本丛书的全部書名列在每册的后面。

本小册子叙述了金屬制件的鍍錫和鍍鉛过程。給出工业上使用的各种电解液組成成分及其沉积方法，此外对电解液的配制、特性、工作中故障及其消除方法亦有說明。

苏联 В. А. Ильин 著 ‘Лужение и свинцевание’ (Машгиз 1958年第一版)

*

*

*

著者: В. А. 伊利因 譯者: 刘士簡

NO. 3055

1959年9月第一版 1959年9月第一版第一次印刷

787×1092 1/32 字数 23 千字 印張 11/16 0,001— 2,550 册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

北京市書刊出版业營業
許可証出字第008号

統一書号 T15033·1937

定 价 (9) 0.14 元



数据加载失败，请稍后重试！

目 次

序言	2
第一章 鍍錫	3
1. 錫鍍層的性質及其應用	3
2. 酸性電解液鍍錫	5
3. 鹼性電解液鍍錫	11
4. 鍍錫的特种工藝	18
5. 鍍錫零件的檢驗及有缺陷鍍層的清除	20
第二章 鍍鉛	23
6. 鉛鍍層的性質及應用	23
7. 鍍鉛的電解液	24
8. 鍍鉛的特种工藝	30
9. 鍍錫及鍍鉛所用的材料	32

序 言

由于苏联各种工业部門的平衡發展，电鍍过程在作为防护鍍層及其他特殊目的使用方面也得到日益广泛的应用。

使用鍍錫和鍍鉛过程在仪表制造和机械制造工业中可以簡化各种不同的工艺操作，并可保証化学工业器械的銹蝕稳定性能。

这本小册子談到鍍錫和鍍鉛工艺中存在的各种問題。在对实际上使用的各种鍍錫和鍍鉛电解液配方給予評價的基础上，本書推荐了鍍錫和鍍鉛比較最有效的电解液組成成分及其工作条件。

为更好的滿足生产中工作人員的需要，本書介紹了配制电解液的方法，电解液的校正法和操作中故障排除法，此外并叙述了某些具有实际趣味的特种鍍錫及鍍鉛。

著者

第一章 鍍 錫

1 錫鍍層的性質及其應用

錫具有很高的化學穩定性，在潮濕空氣的作用下不會被氧化，在淡水和海水中都很穩定。它與硫酸、鹽酸和硝酸的稀溶液起輕微反應，在濃硝酸中不溶解；但溶解於濃鹽酸。

加熱的濃鹼溶液能使錫溶解，生成錫酸鹽。硫化物對錫幾乎不起作用。

錫的標準電位為 -0.14 伏；與鐵相比較，其電位較正，因此在大气腐蝕條件下，不能以電化學的方式防護鋼鐵不產生銹蝕。如減少鍍錫層的孔隙度，能使其防護性能有所增加。鋼零件在鍍錫前最好在氰化電解液中先鍍一層銅（ $1\sim 2$ 微米）作為底層，以提高其抗蝕性能。

錫的腐蝕產物對人類的生理機能幾乎是無害的，在食品等有機酸的介質中生成絡合物，此時其電位較鈦為負，能作為陽極鍍層，可以更可靠的保護鋼鐵的腐蝕，因此，錫早被用來防護罐頭食品容器以及其他有關食品保藏、製造和運輸的制件。

錫為多晶型金屬，在 $18\sim 160^{\circ}\text{C}$ 時為 β 型，性質穩定，當溫度低於 -18° 時，錫會轉變成另一種 α 型形態，稱為灰錫，並碎裂成粉末狀，這種現象稱為“錫疫”。因此在使用錫作為零件的防護層時，必需考慮這一點，同時鍍錫零件在冬季應保管在溫暖的室內。

錫鍍層的可塑性十分良好，因此鍍錫的零件在輾壓、沖壓和拉伸時十分方便，也很容易進行釐焊。

錫的价格很貴，使其不能广泛使用，而局限于下列几个特殊方面：

- i) 作为制造食品罐頭用的鉄皮复盖層 (1.5~2.5微米)；
- ii) 防护餐具和炊具，使其不产生腐蝕 (10~25微米)；
- iii) 防止无綫电接触点及其他零件的氧化，并使其易于釐焊 (10~15微米)；
- iv) 防护电纜，使其不受电絕緣橡胶層中硫磺的作用 (5 微米)，并防止橡胶受到銅銹蝕产物的有害作用；
- v) 使螺紋結合件的擰合紧密；
- vi) 在鋼鉄件渗氮时，局部防护不需进行渗氮的部分，使氮不能透过 (10微米)；
- vii) 由于錫不会催使火藥氧化作用，故在軍火工业中炮弹信管零件有时亦用鍍錫来防止銹蝕。

錫的复盖層既可用热浸法，也可以用电鍍或接触沉积法来塗鍍。

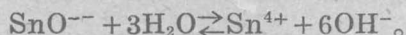
用浸入熔化錫来得到錫塗層的方法，速度虽然很快，但由于錫的消耗量很大，在經濟上并不合算。可是用热浸法得到的塗層具有較大的化学稳定性，因而为了提高电鍍錫層的化学稳定性，可以将其补充作熔化处理。

电解液特性 可以在酸性或鹼性电解液中进行錫的沉积。在酸性溶液中，是用錫的酸性盐 $[\text{SnSO}_4, \text{SnCl}_2, \text{Sn}(\text{BF}_4)_2 \text{等}]$ 离解时产生二价錫离子 (Sn^{++})，經過放电后沉积成錫。

在酸性电解液中，当电流密度和电流效率都很高时，可以得到質量很好的鍍層。在使用过程中电解液比較稳定，并且不需要加热和抽風設備。

在鹼性电解液中，錫以四价錫的錫酸盐离子 (SnO_3^-) 形态

存在，当 SnO_3^- 离子与水作用时按照下列方程式生成 Sn^{4+}



与酸性电解液相比，鹼性电解液具有良好的分散能力，并保証能鍍出結晶細致而易于熔化的鍍層。但是鹼性电解液的电流效率較低，不允許使用高电流密度，在使用过程中不稳定，并且在鍍錫过程中需要比較复杂的設備（加热、抽風）。当电流密度相同时，在鹼性电解液中鍍錫比在酸性电解液中要慢得多，这不仅是由于其电流效率較低，也因为在鹼性电解液中錫的电化当量比在酸性电解液中低一倍。

2. 酸性电解液鍍錫

如上所述，錫在酸性电解液中是以二价錫的形态存在，其电化学当量等于2.214克/安·小时。根据所用的电流密度和其电流效率，可在表1中查出錫在酸性电解液中的沉积速度。

表1 錫在酸性电解液中的沉积速度(微米/小时)

电流密度 安/分米 ²	电 流 效 率 %					
	90	91	92	93	94	95
0.5	13.7	13.8	14.0	14.1	14.3	14.4
1.0	27.7	28.0	28.3	28.6	28.9	29.2
2.0	54.4	55.0	55.7	56.2	56.9	57.5
3.0	81.3	82.3	83.1	84.0	85.0	85.9
4.0	107.4	110.1	111.5	113.0	114.1	115.1
5.0	136.1	137.9	139.0	140.5	142.5	143.7

酸性电解液的特性是必需加入有机胶体物質，以防止生成树枝状沉积。所用胶体附加剂有动物胶、苯酚、甲酚及其他物質。对于鍍層結構起最好作用的是粗甲酚[●]，由于其中含有树脂，对于改

● 粗甲酚、粗石碳酸，粗字系指其純度不高。

善鍍層結構非常有效。酸性電解液的分散能力很好，並且超過酸性鍍鋅、鍍銅、鍍鎳等電解液的分散能力。但是形狀複雜的零件，只有用輔助陽極，才能在酸性電解液中进行鍍錫。用錫的硫酸鹽作主鹽的鍍錫電解液成分及工作條件列於表2。

表2. 酸性鍍錫電解液成分及工作條件

鍍錫電解液組成及工作條件	含量 克/升	
	1 号 電 解 液	2 号 電 解 液
硫酸錫 SnSO_4	40~50	40~50
硫酸 H_2SO_4	50~80	100
硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50	—
苯酚，甲酚或粗石碳酸	2~10	20~30
木工膠	2~3	2~3
電解液溫度， $^{\circ}\text{C}$	15~25	20~35
陰極電流密度 D_K ：		
不用攪拌，安/分米 ²	1.5~2	1.5~2
用攪拌，安/分米 ²	3~4	3~4
電效率，%	90~95	90~95

1 号和 2 号電解液基本上是相同的，只是在 1 号電解液中硫酸的數量較少；并另加有硫酸鈉的成分。 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 都有助於穩定電解液，并對於陰極極化作用，起着有利的影響。

由於氫在錫上的超電壓很大，因此很高的氫離子濃度不會阻礙錫的沉澱。

添加膠、苯酚和其他膠體物質，能增加陰極極化作用，並且可以消除由於吸附現象而生成樹枝狀沉澱物的可能性。

電解液的配制 在車間用硫酸電解液時，必需按照下列方法之一先配制硫酸錫 (SnSO_4) 溶液。

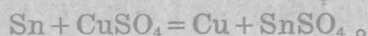
1) **化學方法** 將硫酸銅按 60 克/升計算，溶於熱水，然後加

入以50克/升計的硫酸，并加热至70~80°C，在劇烈的攪拌下，往槽液中慢慢加入35~40克/升數量的錫粒或錫粉。

制备粉末狀錫時，必需用粗的織物（毛毯），在其上倒以少量熔化的錫，当开始冷凝時，将其揉擦而成。

將熔化的金屬錫，以細流狀通过鉄絲網傾入水中，即可得到細粒狀的錫。

銅离子按照下列方程式被金屬錫所取代，反应結果生成硫酸錫。



析出的沉渣狀的銅落于槽底。当溶液变为无色時，說明反应已經結束。

將溶液靜置后，分析硫酸錫和硫酸的含量，并按需要添加硫酸錫和硫酸来加以校正。

配制成的 SnSO_4 和 H_2SO_4 溶液用毛呢或玻璃布过滤到鍍槽內，然后加入其余成分，并加水至所需容量。用化学方法制备 SnSO_4 最为迅速。

將木工胶加入鍍槽前先用冷水泡1~2晝夜使其膨脹，然后倒去冷水，將胶在不高于70°C的热水中溶解。然后将配制成的电解液用电流密度为1~1.5安/分米²的直流电通电处理，开始时阴極上只有黑色粉狀附积物沉积，待1~2小时后換阳極板，并再处理2~3小时。

2) 用隔膜的电化学方法 將含量为75克/升的硫酸溶液傾入槽中，在鍍槽的阳極导电杆上挂錫阳極，在阴極导电杆上挂鉛板，并用多孔性陶器皿作为隔膜將鉛板隔开。

当阳極电流密度等于2~3安/分米²時則溶解發生。因为多孔性隔膜可阻止錫离子通过和移向阴極表面，所以在阴極只析出氢。要

在电解液中生成50克/升的硫酸錫，必需在1升电解液中通过15安-小时的电流。

3) 不用隔膜的电化学方法 这一方法与上述不同之处为不使用隔膜，而使 SnSO_4 在溶液中积儲。因为部分錫在阴極上析出，所以配制溶液所需時間則較長，并且要消耗較多的电能，每一升电解液約需50安-小时。

4) 无外加电流的电化学方法 将含有硫酸銅60克/升及硫酸50克/升的溶液傾入鍍槽內，在鍍槽的一根导电杆上挂上錫板（阴極），在另一根上挂上銅板，将二根导电杆用导綫接通。由于 $\text{Sn}/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ 短路电池工作的結果，使錫进入溶液，而銅离子在銅板上放电。为了使过程加速，将溶液加热至 $60\sim 70^\circ\text{C}$ ，并用压缩空气攪拌。当溶液呈无色时，說明反应已經結束。

配制酸性溶液时，在上面列举的許多方法中，一般以化学法用得較广泛，因为化学法所需時間最少。

在校正硫酸电解液时，按分析数据添加主要成分，并按下列計算加入有机添加剂：木工胶 0.2~0.3克/升，苯酚或甲酚 0.4~0.6克/升，然后按每升电解液通入 8~10安-小时的电流。

由于各种杂质落入电解液中，以及电解液成分的变化，使鍍層出現各种缺陷，并使鍍錫槽不能正常地被使用。

表3列举在酸性电解液中鍍錫時常見的主要故障。

可用直接在电解液中通入直流电处理的方法，来除去以盐类形式存在的电位較正的金屬有害杂质（銅、砷）；可以加入碳酸鈉，使錫以氫氧化錫的形式直接从电解液中沉淀的方法来除去硝酸，将含有硝酸盐的溶液靜置后倒去清液，再将氫氧化錫在硫酸中溶解。

以氯化盐类为主要成分的电解液 在工业中亦有用盐酸电解

表3 酸性鍍錫電解液的主要故障

故 障 特 征	产生故障原因
鍍層發暗	電解液中有銅存在
鍍層粗糙，在邊緣處生成樹枝狀結晶	電解液中表面活性物質不夠(苯酚，甲酚)
鍍層結晶組織粗大	電解液中膠的含量不足
鍍層不光滑	電解液被機械雜質沾污
鍍層疏松多孔	電流密度過高
陽極上析出氣體，陽極表面為黑色挂灰所覆蓋	由於陽極中含有雜質鉛，使其表面鈍化
在電解過程中電壓突然升高，溶液發生混濁	由於陽極表面鈍化，使 Sn^{++} 轉變為 Sn^{++++} ，並發生水解反應，使錫的濃度降低
黑色緊密沉澱	硫酸錫含量過高
電解液生成不溶物沉澱	硫酸含量不足
結晶組織不均勻，零件表面有堆積現象	溶液混合不均
在無電流通過將零件放入鍍槽時零件表面開始發黑，陽極表面蓋有褐色薄膜	電解液中硝酸含量降低(0.5~1克/升)

液，其組成及鍍錫工作條件見表4。

1 號鍍錫電解液因比硫酸電解液具有更好的分散能力，因此用於形狀複雜的零件。

2 號電解液用於鍍後需經補充熔化處理的鐵皮鍍錫。從這種電解液中鍍出的鍍層在熔化時不會結成小顆粒，而在硫酸槽中鍍出的錫層，就有結成小顆粒的性質。

建議在氯化物電解液中鍍錫前，最好先在鹼性錫酸鹽電解液中鍍錫1~2秒鐘，這種作為底層的錫層，其厚度約為0.01微米。

電解液的配制 將 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于用鹽酸酸化的熱水中，以免發生水解作用。

在單獨一份用HCl酸化的熱水中溶解氟化鈉。將未完全溶解的氟化鈉傾入槽中，以白色凝膠狀的沉澱積在槽底，這種沉澱在

表4 氟化物电解液的组成及镀锡工作条件

电解液成分及工作条件	含量 (克/升)	
	1号电解液	2号电解液
二氯化锡 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40~45	50~60
盐酸 HCl	0.5~1.0	12~18
氟化钠 NaF (或 $\text{NaF} + \text{NH}_4\text{F}$)	50~60	—
氯化钠	5~7	10
明胶	1.0	—
苯酚	—	20
α -萘酚	—	0.1
木工胶	—	3
电解液温度, $^{\circ}\text{C}$	20~25	20
阴极电流密度 D_K , 安/分米 ²		
不搅拌	0.5~1.0	—
搅拌并加热	2~3	至15
电流效率, %	95~98	95

保持稳定的 F^- 浓度方面, 起着缓冲作用。

将木工胶加入电解液前, 先用冷水浸 1~2 晝夜, 使其膨胀, 然后将其在热水中溶解, 再加到镀槽中去。

按照化学分析数据, 添加主要组成成分来调整电解液。

电解液的酸度用滴定的方法每天测定一次, 并添加 HCl 至游离 HCl 的含量为 0.5~0.7 克/升来校正酸度。

按照每 1 升电解液 2.0 克的计算量, 每周添加动物胶一次。

盐酸镀锡槽工作中主要的故障见表 5。

属于酸性电解液一类的尚有硼氟酸电解液, 这种电解液与其他硼氟酸盐电解液相似, 亦可在不加热和搅拌的情况下使用高电流密度。但由于其原材料(氟氢酸)太贵, 因此使硼氟酸盐电解液不能广泛地被采用。

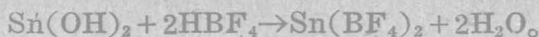
表5 在氟化物电解液中鍍錫的主要故障

故障特征	产生故障原因
鍍層呈斑点状	HCl含量不够
鍍層粗糙, 有树枝状結晶	明胶含量不够, 电流密度过大
零件上有部分没有鍍層	SnCl ₂ 含量不够, HCl含量过多
阳極鈍化	阳極含有鉛杂质

这种电解液的配制方法, 是按照下列反应先制取硼氟酸



然后将氢氧化錫溶于 HBF_4 。



硼氟酸电解液的組成和鍍錫工作条件如下:

硼氟酸錫 $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	180~200克/升
硼氟酸 HBF_4	45~60克/升
硼酸 H_3BO_3	25~30克/升
木工胶	3~5克/升
电解液溫度	25~30°C
阴極电流密度 D_K	4~5 安/分米 ²
电流效率	95%

3 鹼性电解液鍍錫

在鹼性电解液中, 錫以二种形态存在, 即亞錫酸盐 (Na_2SnO_2) 和錫酸盐 (Na_2SnO_3)。只有在錫酸盐电解液中, 錫是以四价形态存在时, 才能够保証得到光滑的鍍層。而将含有二价錫的亞錫酸盐进行电解时, 只能得到海綿状的粗糙的沉积。

即使在錫酸盐电解液中只含有少量的二价錫时, 亦会得到海綿状的沉积。

在鹼性电解液中加入游离鹼, 其目的是与在氟化电解液中添加氟化盐相似的。

当有游离 NaOH 存在时，錫的析出电位变得更負，这一情况促使阴極極化增加，因而对鍍層組織和鍍錫的分散能力起着良好的影响。有游离鹼存在时能降低阴極極化作用，并保証阳極能較好地溶解。此外， NaOH 能防止氢氧化錫在水解时析出。

錫的阳極溶解特征，对于鹼性电解液中鍍錫的过程，具有实际的影响：假如錫生成 Sn^{++} 离子进入溶液，就不可能进行鍍錫，因此，当錫阳極溶解时，必需使其变为 Sn^{4+} 离子状态，但是这只有在电流密度值为一定时才能做到。

按照电流密度的不同，阳極的溶解，以下列三种方式进行：

1) 在低电流密度时 (2安/分米^2 以下) 部分的錫以 Sn^{++} 方式进入溶液，此时阳極為灰色。

2) 在正确选择的电流密度下 ($2\sim 4\text{安/分米}^2$)，錫以生成 Sn^{4+} 的方式溶解，此时，阳極表面具有金黃的顏色。

3) 当电流密度大于 $4\sim 5\text{安/分米}^2$ 时，阳極不溶解，而 OH^- 离子在其表面放电，此时阳極膜为黑色。

因此在配制电解液及其使用过程中，都必須注意阳極过程的特点，阳極不应含有不溶解杂质，否則会使阳極表面鈍化不完全，并使錫以 Sn^{++} 进入溶液。此外，为保持阳極鈍化表面，应将阳極在电流中断前从槽中取出。

在鹼性电解液中沉积錫时，其阴極極化作用非常高，并且随着游离鹼的增加而增大，这是它的特征。电解液有很高的导电度，加以很大的阴極極化作用，使电解液具有大大超过酸性电解液的分散能力。

錫的沉积速度取决于电流密度及电流效率，其数值可按表 6 求得。

鹼性鍍錫电解液的組成見表 7。

表6 在鹼性電解液中錫的沉澱速度(微米/小時)

電流密度 安/分米 ²	電 流 效 率 %				
	65	70	75	80	85
0.5	4.9	5.3	5.7	6.0	6.4
1.0	9.8	10.5	11.3	12.0	12.8
2.0	19.6	21.2	22.7	24.2	25.7
3.0	29.6	31.8	34.0	36.2	38.6
4.0	37.2	42.4	45.4	48.4	51.4

表7 電解液組成及鍍錫工作條件

電 解 液 的 成 分	含 量 克/升		
	1 號電解液	2 號電解液	3 號電解液
錫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80~100	—	—
錫(以錫酸鉀的形式換算成金屬錫)	—	—	75~80
二氯化錫 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	40	—
苛性鈉總含量 NaOH	—	60	—
游離苛性鈉 NaOH	10~15	—	—
游離苛性鉀 KOH	—	—	25
醋酸鈉 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15~30	—	—
工作溫度, °C	60~70	60~70	90
陰極電流密度 D_K , 安/分米 ²	2~3	0.5~1.0	6~10
電流效率, %	70~80	65	80

1 號電解液中含有醋酸鈉, 在鹼性介質中是很好的緩沖劑, 它能夠保持一定的鹼性, 因此這種電解液具有較好的穩定性。在 1 號電解液中可以使用較高的電流密度。

2 號電解液的成分比較簡單, 在車間條件下較易配制, 但不允許使用高電流密度, 因此生產效率較低。

3 號電解液與前二種不同之處是含有錫酸鉀, 其溶解度比錫酸鈉要好得多, 其中錫濃度也比較高, 允許使用較高的電流密度。

为保証阳极过程正常的工作并維持表 7 中 3 号电解液規定的电流密度，阳极表面必須比阴极大二倍。

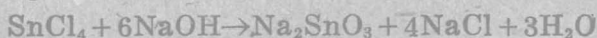
在电解过程中电解液需要加热，并有气体剧烈析出，因此必需装有槽側抽風設備来除去有害的鹼性生成物。

电解液的配制 配制鹼性电解液的方法是先將錫的氯化盐 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于水，然后將其轉化成亞錫酸盐和錫酸盐，或者仍旧用电化学方法，使用多孔性隔膜將錫直接进行阳极溶解。

下面介紹几种配制錫酸钠的方法：

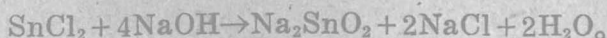
1) 用 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制法 在少量的热水中溶解四氯化錫，另外將苛性鈉(氫氧化鈉)按 1 号电解液配方的用量单独溶解，它們的比例可照每 40 克錫 (或 107 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 120 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 用 NaOH 95 克进行配合。

在劇烈的攪拌下將二种溶剂倒在一起 (如果生成小量的錫酸沉淀，可用澄清的方法来除去)。錫酸钠是按照下列的反应式生成：



在錫酸钠溶液中再加入其余的成分，然后加水，仔細攪勻，并分析 Sn^{++} ， Sn^{4+} 及游离 NaOH 的含量。

2) 用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制法 (2 号电解液) 在加热的二氯化錫溶液中加入氫氧化鈉溶液 (每 40 克 SnCl_2 必需用 70 克 NaOH)，此时按照下列反应生成亞錫酸钠：



再在所得的亞錫酸钠中加入过氧化氢来氧化成錫酸钠，然后直接用部分鈍化的阳极来通电处理，如上所述，鈍化的錫阳极在溶解时生成四价錫离子，在阳极析出的氧气又将 Sn^{++} 氧化成 Sn^{4+} 。