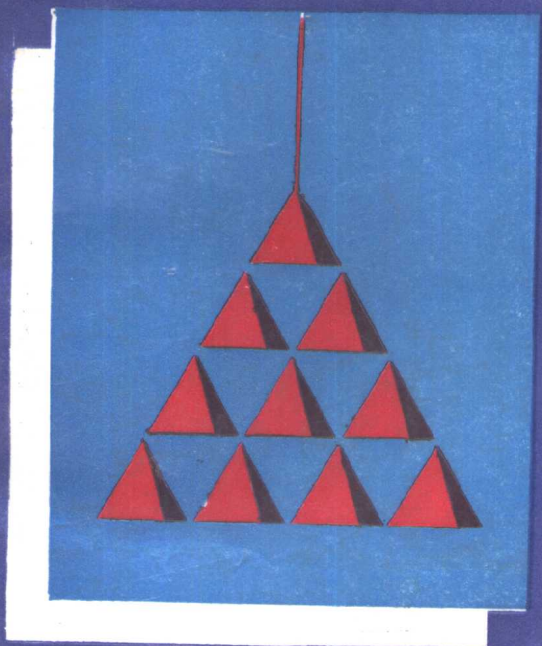


镀铁技术



谭玉芳 孙桂香 编著

人民交通出版社

81. 3529
9100043

镀 铁 技 术

Dutie Jishu

谭玉芳

编著

孙桂香

人民交通出版社

镀 铁 技 术

谭玉芳 孙桂香 编著

人民交通出版社出版发行

(北京和平里东街10号)

各地新华书店经销

人民交通出版社印刷厂印刷

开本: 787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张: 8.125 字数: 178千

1990年7月 第1版

1990年7月 第1版 第1次印刷

印数: 0001—3,000册 定价: 7.00元

前 言

镀锌（俗称低温镀锌）自1978年作为国家重点推广项目以来，已经在我国交通、农机、冶金、矿山等许多部门广泛地应用。在修复各种机器（包括进口机器）磨损零件中，取得显著的经济效益。近年来，镀锌技术在强化零件方面，进一步扩大了它的应用范围。

镀锌技术是一项新的、经济、实用的电镀技术。电解液的原料为低碳钢和盐酸，取材方便，成本低，污染小，且温度低（25~50℃），工艺简单，操作很方便。镀锌层的机械性能相当于45钢淬火，有很高的硬度和耐磨性，是良好的耐磨层。镀锌层上镀铬可以修复磨损零件的使用尺寸，作为防腐镀层。镀锌技术能够修复汽车、拖拉机发动机曲轴、壳体座孔、各种轴和销，以及采矿机械上的大型机件等各种机械零件。

近十几年来，我国一些单位，主要是交通、农机等部门开展了大量、系统的科学研究工作，推动了镀锌技术的发展。为使镀锌技术尽快地在我国得到更好的应用，我们在分析研究和总结我国镀锌生产经验和科研成果的基础上，编写了这本书。本书力求做到理论联系实际，从镀锌基本知识入手，从原理上阐述工艺要求，原理与实际操作密切结合，深入浅出地介绍了有关镀锌技术遇到的各种问题，包括镀锌层沉积机理，镀层性能，镀锌工艺及典型零件镀锌工艺实例，

生产中常见的缺陷及排除方法，镀液的检验及维护，以及镀铁新工艺和对一些理论问题的探讨等内容。

书中还有镀铁工艺规程和常用数据表，可直接查用。

本书可供从事镀铁技术的生产工人、工程技术人员及大专院校有关专业的师生参考、查阅。

本书第一、二、四、六、八、九章由谭玉芳编写，第三、五、七章由孙桂香编写。第一章由王平华审阅，全书由马镜波审查，谭玉芳统编。

本书还有芜湖电气设备开关总厂程玉正提供部分材料，在编写过程得到农牧渔业部、北京农业大学、黑龙江省农业机械维修研究所的大力支持，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中论述的一些内容、观点定有不妥之处，欢迎广大读者指正。

编 者

内 容 提 要

本书在研究和总结我国镀锌生产经验和科研成果的基础上，系统地阐述了镀锌的基本原理及工艺要求，深入浅出地介绍了有关镀锌技术的各种问题，包括镀锌层沉积机理、镀层性能、典型零件的镀锌工艺、常见缺陷及其排除方法、镀液的检验与维护、镀锌新工艺等，并附有镀锌工艺规程及常用数据表。

本书可供从事镀锌技术的工作人员及有关院校师生学习参考。

目 录

第一章 镀铁基础知识	1
一、电极电位.....	1
二、电解过程.....	5
三、电极的极化和氢过电位.....	11
四、电解液的电导.....	19
五、电解液的分散能力.....	21
六、镀铁基本运算.....	25
七、溶液的pH值和缓冲溶液	31
第二章 镀铁基本原理	35
一、镀层的形成.....	36
二、不对称交流电镀锌.....	39
第三章 镀铁电源	46
一、对镀铁电源的基本要求.....	46
二、电源容量的选择.....	47
三、镀铁电源的使用、维护和修理.....	47
四、几种典型的镀铁电源.....	57
第四章 镀铁电解液	68
一、镀铁电解液的基本类型及性能.....	68
二、镀铁电解液的配方.....	71
三、镀铁电解液的配制、检验、调整与维护.....	74
四、镀铁电解液的化学分析.....	93

第五章 镀铁工艺	100
一、国内镀铁工艺概况.....	100
二、通用镀铁工艺.....	101
三、镀铁层质量的保证.....	117
四、镀铁工艺的特殊形式.....	122
五、典型零件镀铁修复工艺.....	137
第六章 镀铁层性能及其影响因素	145
一、镀铁层的特性和用途.....	145
二、镀铁层的化学成分.....	146
三、镀铁层的显微硬度.....	148
四、镀铁层的组织结构.....	153
五、镀铁层的内应力.....	162
六、镀铁层的疲劳强度.....	166
七、镀铁层的强度.....	169
八、镀铁层性能特异的原因.....	170
九、镀铁层的结合强度.....	172
十、镀铁层的摩擦磨损性能.....	179
第七章 镀铁层强化	195
一、铁基复合电镀.....	195
二、电镀铁镍合金.....	216
三、镀铁层热处理强化.....	222
四、镀铁层光整强化.....	225
第八章 镀铁车间	232
一、镀铁车间技术要求.....	232
二、镀铁车间设备.....	235
第九章 安全技术	243
附录	247

第一章 镀铁基础知识

镀铁是机械修复工艺中常用的一种金属电镀。它象镀铬、镀铜、镀锌等其它金属镀一样，是依靠电流的作用来获得金属镀层的。许多普通电镀的电化学基本原理和定律都适用于镀铁。然而镀铁工艺又具有其特性。例如，镀铁层是耐磨层，不是装饰性镀层，所以它的目的在于修复机械或强化零件，这就要求生产率高，镀层厚（ $2\sim 3\text{mm}$ ），机械性能、高，耐磨性好。因此，一些镀铁工艺规范及其主要参数对镀层性能影响的规律与其它镀种比较，不尽相同。如镀铁所用阴极电流密度较高（通常 $2000\sim 3000\text{A}/\text{m}^2$ ），而普通电镀的阴极电流密度一般很少超过 $1000\text{A}/\text{m}^2$ ，有时甚至在 $100\text{A}/\text{m}^2$ 以下工作。在低电流密度下所得镀层的规律就不一定适用于高电流密度情况。镀铁层在低电流密度下所得镀层作为起镀过渡层来应用。零件运行所用镀层是在高电流密度下获得的。也就是说，镀铁有一些特点。因此本章主要是运用电镀原理和规律，结合镀铁工艺特点，简要地介绍关于镀铁技术中经常遇到的一些基本问题、镀铁电解液的电化学特性等有关电化学知识。

一、电极电位

任何金属都是由排列整齐的金属正离子和在其间自由运动的电子所组成的。当金属（如铁）浸入电解质溶液中，由于水极性分子对金属铁上的铁离子有吸引作用，铁离子就从

金属转入溶液，而电子却被留在金属上。这样使金属铁和溶液呈中性的条件被破坏，出现金属铁带负电，溶液带正电的状况。因为正负电荷的相互吸引，所以铁离子不是均匀地分布在溶液中，而是聚集在金属与溶液的界面附近，形成一层正电荷层，而金属表面则是一层负电荷层。当这两层处于动态平衡时，即某一瞬间有若干铁离子溶解下来，也有相同数量的铁离子集聚上去。这时在金属表面附近的溶液中保持一定的正电荷。这两层互相吸引的电荷层叫做双电层。显然在双电层间存在电位差（如图1-1的a）。此电位差就叫做金属在该电解液中的电极电位。

另外也有些情况，金属离子在金属上的能级比溶液中低，即金属离子存在于金属上比在溶液中更稳定些。例如，铜浸在含有 Cu^{2+} 离子的硫酸铜溶液中以后，此时电中性的溶液由于 SO_4^{2-} 离子过剩，溶液带负电，而金属表面出现多余的正电荷。正负电荷的互相吸引，就形成了与金属电荷符号相反的双电层（如图1-1的b）。

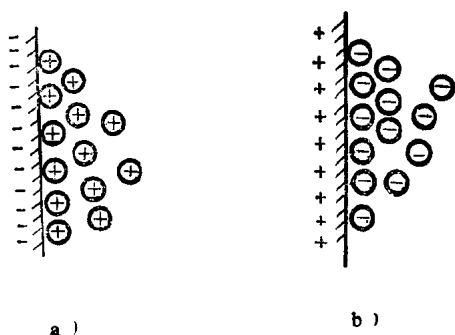


图1-1 双电层示意图

平衡电位则是金属浸在只含该金属盐的溶液中达到平衡时所具有的电极电位。叫做该金属的平衡电位。

由于无法通过实验测定单一电极的电极电位，只能测定由两个电极所组成电池的电动势，因此，规定标准氢电极^①的电极电位为零，并将此电极与其它电极配组，测其电动势，就可知道被测电极的电极电位。由于在实际测定中使用标准氢电极十分不便，故通常用制作简单、使用方便的甘汞

常用金属的标准电极电位

表1-1

金 属	电 极	电 极 反 应	标准电极电位 (V)
钾	K^+/K	$K + e \rightleftharpoons K$	-2.925
钠	Na^+/Na	$Na + e \rightleftharpoons Na$	-2.714
铝	Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.662
锰	Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.180
锌	Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763
铬	Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.744
铁	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.440
钴	Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.277
镍	Ni^{2+}/Ni	$Ni + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.250
锡	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.136
铅	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.126
氢	$H^+/H_2, Pt$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	± 0.000
铜	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.337
铜	Cu^+/Cu	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0.521
银	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0.799
金	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1.498

① 在25°C下，把镀有铂黑的铂片插入H⁺离子浓度为1M的酸中，并通入一个标准大气压的纯氢，铂黑表面吸附H₂，就构成标准氢电极。

电极来代替。同时还规定溶液温度为25℃、浓度为1mol/L（实际活度为1）时，测得的平衡电位称为标准电极电位。电极电位依次排列成表，叫做标准电极电位表（如表1-1）。

在其它状态下，物质的平衡电位可以通过奈斯特方程计算：

$$\varphi_{\text{平}} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg C$$

式中： $\varphi_{\text{平}}$ ——平衡电极电位，V；

φ° ——标准电极电位，V；

n ——电极反应中物质得失电子的数目；

C ——溶液中物质的浓度，mol/L。

由公式可以看出，金属电极电位数值的的大小取决于金属本身的化学性质（标准电极电位值），此外还与金属离子在溶液中的浓度有关。

电极电位反映了在电极上所进行的氧化或还原反应的难易程度。

凡标准电极电位较负的电极，其还原态物质都容易失去电子而发生氧化反应，如铝、锰、锌等金属容易被氧化。凡标准电极电位较正的电极，其氧化态物质都容易得到电子而发生还原反应。如铜离子、银离子等金属离子容易被还原。又如，镀锌电解液中含有 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 等物质。通电时， Fe^{2+} 离子容易在阴极上被还原成金属，而钠离子却不能被还原。这是因为钠的标准电极电位的代数值要比铁小得多，在一般镀锌条件下，阴极的电极电位不可能达到使 Na^+ 离子还原的电位值。在镀锌实践中利用这一特性，在镀锌电解液中加入 NaCl 提高溶液的导电性。

二、电 解 过 程

电解的基本过程（以镀铁为例）是将零件浸入电解液（ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ ）中作阴极，金属铁板作阳极，接通直流电后，正、负离子分别向阴极和阳极迁移，在阴阳两极上分别发生还原和氧化作用，在阴极上获得镀铁层。下面简短地分析一下电解过程。

（一）电极反应

图1-2为镀铁过程的原理示意图。由图可见，电流从电源正极流出，经过导线、极杆流入镀槽中的铁阳极，再从阳极流入镀液，然后从溶液流到被镀零件（阴极），最后经挂具等返回电源负极。在回路中电极及金属导体是电子导电，而到溶液中变成离子导电。这种由自由电子完成导电过程的导体，叫做第一类导体。镀槽通电时，铁阳极带正电荷，阴极零件带负电荷。溶液中的阳离子 Fe^{2+} 、 H^+ 移向阴极，阴

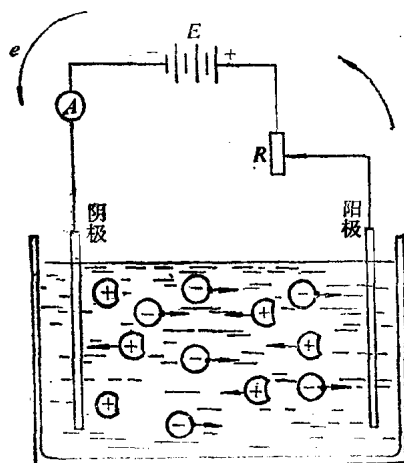
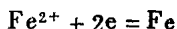


图1-2 镀铁过程原理示意图

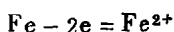
离子 Cl^- ， OH^- 移向阳极。这种电流的流动靠离子导电来实现的电镀溶液，叫做第二类导体。

自由电子的消失和出现的过程就发生在电极与镀液的界面处。当自由电子由电源负极流向阴极以后，就在电极与镀液界面处与镀液中 Fe^{2+} 离子结合成为金属铁，其反应式为：



这是还原反应。这就是所说的镀铁。显然，从电源流到阴极的电子和溶液中向阴极迁移的铁离子有了去路。正是这种阴极反应实现了电子导电与离子导电的相互转化。

类似的反应也发生在阳极。在阳极表面上的金属铁放出电子给电极，铁原子本身被氧化成铁离子转移到镀液内，同时向阴极迁移。而电子则流向直流电源的正极。这个反应也发生在铁阳极与镀液的界面上，即



在阳极上发生的这种反应称为氧化反应，也叫做阳极反应。金属不断地失去电子被氧化，成为铁离子进入溶液，这就是阳极铁板变薄的原因。这种现象也叫做阳极溶解。阴极零件的镀铁层实际上就是阳极溶解，发生金属转移的结果。由于阳极反应的发生，使得从电极流入电源的电子和从电极附近移走的铁离子有了补充的来路。

电镀除采用可溶性阳极，有时还在某种溶液中采用惰性电极（如铅在浓硫酸溶液中）作阳极，它们仅作为导体。

镀铁时两电极上的反应并不止这些。除铁在阴极上沉积外，还有氢离子得到电子还原为氢（ $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2 \uparrow$ ）析出。

电镀时必须对镀槽的阴、阳极施加一定的电压才能有电

流通过，促使两极上产生氧化还原反应，这个电压称为槽电压。槽电压与电镀时所用电极、镀液及电流密度有关。使电解过程以显著速度连续进行时所需施加的最小槽电压叫做分解电压，分解电压大小一般与电解质有关。

综上所述，电镀过程主要是电解液中的金属离子在阴极上得到电子，被还原为金属原子沉积在阴极上，形成金属晶格，最后成为金属镀层。而阳极（可溶性）不断补充新的金属离子，补充和保持电镀过程中溶液的浓度。简单地说，电镀过程是一种电化学反应（属于氧化还原反应）的过程。

电镀过程中，电极反应与电镀规范关系很大，电镀规范的主要因素有：（1）电解液的酸度，用 pH 值或 g/L 表示；（2）电解液的主盐浓度，用 g/L 表示；（3）电解液的温度（℃）；（4）阴极电流密度，用 A/m²（或 A/dm²）表示，即

$$J_k = \frac{I}{S}$$

式中： J_k ——阴极电流密度，A/m²（或 A/dm²）；

I ——电流强度，A；

S ——被镀零件的电镀面积，m²（或 dm²）。

（二）法拉第定律

电镀是一种用电解方法得到金属镀层的工艺。法拉第于 1883 年发现的电解定律给出了电量与沉积金属重量的定量关系。

1. 法拉第第一定律

电流通过电解质溶液时，在电极上析出或溶解物质的重量与通过的电量成正比，可用下式表示：

$$m = kIt = KQ$$

式中： m ——电极上析出或溶解物质的重量，g；

I ——电流强度, A;

t ——通电时间, h;

Q ——通过的电量, A·h;

k ——比例常数。

2. 法拉第第二定律

在电极上每析出或溶解 1 克当量的任何物质所需要的电量都是 96485C, 用 F 表示, 称为 1F (法拉第)。

所谓克当量就是物质的原子量 (A) 与其化合价数 (n) 之比。电极反应时物质的化合价数也就是它在电极反应中得失的电子数。例如, 铁的原子量为 55.84, 它的化合价为 2, 所以 1 克当量的铁就等于

$$\frac{A}{n} = \frac{55.84}{2} = 27.9g$$

3. 物质的电化当量

根据法拉第第一定律 $m = kQ$

$$k = \frac{m}{Q}$$

可见比例常数 k 的含义是指单位电量所能析出或溶解物质的重量。 k 又叫做电化当量。 k 与克当量存在下述关系式:

$$k = \frac{A}{nF}$$

式中 F 就是电解时电极上析出或溶解 1 克当量物质时所需的电量 (96485c)

电镀中常用金属的电化当量及其它特性列在表 1-2。

(三) 电流效率

1. 电流效率

常用物质的电化当量

表1-2

元 素	化 学 符 号	原子量	化合价	化 学 当 量	电化当量		密 度 g/cm ³
					g/A·h	mg/c	
铝	Al	26.98	3	8.99	0.3354	0.093	2.7
锰	Mn	54.94	2	27.47	1.025	0.2847	7.3
锌	Zn	65.38	2	32.69	1.220	0.339	7.13
铬	Cr	52.01	6	8.67	0.324	0.0898	6.9
铁	Fe	55.84	2	27.92	1.042	0.289	7.8
镉	Cd	112.41	2	56.20	2.097	0.582	8.6
钴	Co	58.94	2	29.47	1.100	0.305	8.8
镍	Ni	58.71	2	29.35	1.095	0.304	8.8
锡	Sn	118.70	2	59.35	2.214	0.615	7.3
铅	Pb	207.20	2	103.6	3.865	1.074	11.34
氢	H	1.008	1	1.008	0.0376	0.0104	—
铜	Cu	63.57	2	31.78	1.185	0.329	8.93

在电解过程中，阴极上除沉积金属外，同时还析出氢。这一副反应无疑要消耗通过镀槽总电流的一部分。

因此在电镀实际工作中，往往出现阴极上沉积的金属重量比按法拉第定律计算的理论值要低一些。故电镀过程存在电流效率问题。

设通过一定电量时电极上析出或溶解的物质的实际重量为 M ，通过相同电量时，根据法拉第定律求得的应析出或溶解的物质的重量为 m ，则电流效率为

$$\eta = \frac{M}{m} \times 100\%$$

例如，镀铬电流效率为10%~18%，而镀铁为85%~95%，这就是说，镀铬时只有10%~18%的电流有效地用于电镀金属，而镀铁则有85%~95%用于沉积铁。