



苏联电镀丛书



第八册

电镀貴金属和稀有金属

A. M. 亞姆波利斯基著

机械工业出版社
北京·莫斯科



机械工业出版社



数据加载失败，请稍后重试！



数据加载失败，请稍后重试！

目 录

序言	2
第一章 鍍銀	3
§ 1. 銀的物理化学性質及鍍銀的应用範圍	3
§ 2. 材料及阳極	4
§ 3. 黃銅或紫銅零件鍍銀的工艺過程	5
§ 4. 氯化物鍍銀電解液	7
§ 5. 非氯化物鍍銀電解液	12
§ 6. 鍍合金	16
§ 7. 化學鍍銀	16
§ 8. 鍍層的補充處理	18
§ 9. 檢驗工序	19
§ 10. 廢品及消除办法	20
第二章 鍍金	22
§ 11. 金的物理-化學性質及鍍金的应用範圍	22
§ 12. 材料及阳極	23
§ 13. 銅質及銀質小零件鍍金的工艺程序	24
§ 14. 鍍金電解液	27
§ 15. 接触鍍金	33
§ 16. 鍍金製件的補充處理	33
§ 17. 電解液的控制及鍍層質量的檢查	33
§ 18. 廢品及修复办法	35
§ 19. 从電解液中提取金	35
§ 20. 鍍金工藝過程中金的耗損	36
第三章 鍍其他金屬	39
§ 21. 鍍鉑	31
§ 22. 鍍鈀	40
§ 23. 鍍銠	41
§ 24. 鍍銨	42
§ 25. 鍍鉻	43
§ 26. 鍍鎳	44
§ 27. 鍍鈸	45
§ 28. 鍍鎢	46
§ 29. 鍍钛	47
§ 30. 鍍其他金屬	48

序　　言

各种裝飾-保护复蓋層中貴金屬及稀有金屬的电鍍却有它獨特之处。

首先貴金屬及稀有金屬电鍍的工艺过程中每个工序都要求特別仔細并須考慮到經濟方面的問題，金屬的无益消耗及不可收回的耗損应減至最少，这一特点要求每个生产操作者对工艺过程中的每个环节都特別注意。此外貴金屬及稀有金屬电鍍工艺与其他电鍍工艺过程的电解規范，鍍層厚度及其他一些指标都有区别。

所有这些特点在一般的电鍍指导資料中都沒有詳述，其实貴金屬的电鍍在工业上已得到广泛应用。稀有金屬的电鍍技术在現代机械工业上比 10~15 年前也占有更重要的位置，看来以后还将會得到更广泛的推广。

这本小册子的任务就是根据一些先进企业的实际經驗，参考文献的介紹及作者所掌握的其他关于这方面的材料解决所提出的問題。

这本小册子中还簡單地介紹几种非貴金属，如鈮、銅、鉻等从前在电鍍工程中很少采用的电鍍層。

著　　者

第一章 鍍 銀

1 銀的物理化学性質及鍍銀的应用範圍

銀是質軟、可鍛和可塑的白色金屬，銀易被拋光并具有極強的反光能力。銀的比重為 10.49，熔點為 960.5°C。銀的莫氏硬度為 2.7。在 25°C 時的導電率為 $63.3 \cdot 10^4$ 欧姆 $^{-1}$ /厘米 2 。原子量為 107.88。在化合物中銀是一價金屬，標準電位為 +0.81 伏，而電化當量為 4.025 克/安培·小時。

銀易溶於硝酸中，微溶於硫酸中，實際上在鹽酸及鹼中不溶解。在潔淨的大氣中銀不變色，但當空氣中含有甚至少量的硫化氫或其他硫化物時銀就變色，在銀的表面上形成黑色的硫化銀。銀比鐵的電位正得多，因此在大氣條件下銀層不能可靠地保護鋼鐵免受腐蝕。

銀鍍層相當廣泛地用在儀器製造業中及無線電工業中，主要是用以提高導電制件及導線的導電性能及避免電接觸的氧化和減少接觸電阻。銀鍍層也用于製造金屬反光鏡，用於家用器具、餐具及工藝品作裝飾鍍層。各種化學器皿及儀器為使在鹼溶液中不被腐蝕也採用鍍銀。

根據 ГОСТ 2249-43 的規定銀鍍層的厚度在輕腐蝕的大氣中不少於 5 微米，中腐蝕的大氣中不少於 10 微米，重腐蝕的大氣中不低於 20 微米。

譯者注：大多數情況下進行鍍銀的零件都是紫銅制件或銅合金制件如鋼件鍍銀時首先應鍍一層銅，但個別情況下鋼件也可直接鍍銀。此特殊成分的電解液。為了避免銀鍍層與硫化物作用，鍍銀後可避

工，如薄薄地鍍一層鈀，在銀層上復以氫氧化鉻保護膜及塗各種清漆等。為此目的現在經常采用電化學氧化，氧化後銀層表面上復蓋一層致密的藍灰色膜。

以裝飾為目的鍍銀制件，鍍銀後還有時在硫化物溶液中進行特殊處理，處理後銀表面顯出古銀色，很美觀。

2 材料及陽極

鍍銀時用下列材料及陽極：

硝酸銀 AgNO_3 , ГОСТ 1277-41。分子量為 170。比重為 4.3。無色的結晶體，在光的作用下變黑，並還原成金屬銀。因此須存放在不透明的暗色器皿中。15~25°C 時在水中的溶解度為 600 克/升。用於配製各種鍍銀電解液的銀的複鹽。

氰化鉀 KCN 。ТУ НКХП 929-42，分子量為 65.1。白色的粉末，極毒。裝在襯有膠木板包皮的密封鐵桶中出售，用於配製鍍銀和鍍金的氰化物電解液。

亞鐵氰化鉀（黃血鹽） $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。ГОСТ 4257-48，分子量為 422.3，比重 1.93，20°C 時的溶解度 224 克/升；淡黃色的結晶體，用於配製鍍銀及鍍金非氰化物電解液。

碘化鉀 KI 。ГОСТ 4232-47。分子量 166.0。比重 3.11。20°C 時的溶解度為 560 克/升。無色的結晶體，用於配製鍍銀非氰化物電解液。

亞硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。ГОСТ 903-41。分子量 252。比重 1.56。20°C 時的溶解度為 254 克/升，無色的結晶體。用於配製鍍銀非氰化物電解液。

鍍銀陽極 ГОСТ 6838-54。鍍銀陽極的化學組成根據 ГОСТ 4 的要求應符合 Cp 999.9 牌號的銀，陽極的尺寸及重量列

于表1中。

表1 銀陽極的規格 (根据ГОСТ 6838-54)
(本規格是为 100×50 , 200×100 , 300×150 毫米尺寸的阳極而定)

厚 度 (毫米)	厚度公差 (毫米)	一个阳極的重量(克)		
		100×50毫米	200×100毫米	300×150毫米
2	0.2	105	420.0	945.0
3	0.3	157.5	630.0	1417.5
4	0.3	210	840.0	1890.0
5	0.4	262.5	1050.0	2362.5
6	0.4	315.0	1260.0	2835.0
7	0.5	367.5	1470.0	3307.5
8	0.5	420.0	1680.0	3780.0
10	0.5	525.0	2100.0	4725.0

阳極上根据厚度的不同，鑽两个6、10或15毫米的孔以便悬挂。

3 黃銅或紫銅零件鍍銀的工艺过程

黃銅零件、紫銅零件或鍍銅的鋼鐵和拋光的零件采用如下的鍍銀工艺程序。

1. 为除掉抛光膏，用有机溶剂清洗或擦拭。
2. 上夹具挂具所用的材料最好用銅，挂具的非工作部分用照像胶片、聚乙烯树脂、聚氯乙烯塑胶、玻璃管或瓷片絕緣。
3. 阴極电解除油，电解除油可用經常采用的碱溶液，也可采用含磷酸鈉及碱灰(除水碳酸鈉)的溶液，濃度为30~40克/升，温度为60~70°C，阴極电流密度5~10安培/分米²，除油时间为2~3

除上述尺寸的阳極外根据訂貨者的要求还可制成尺寸为 500×100 毫米的阳極。

分鐘。在熱鹼溶液中進行不通電的化學除油時，常加入OP17或OP10附加物做為乳化劑。

4. 热流动水中清洗。

5. 在2~3%的氯化鉀溶液中進行陽極弱腐蝕，溫度為15~25°C，陽極電流密度3~5安培/分米²，時間5~10秒鐘。這道工序不是必需的，只是對鍍層與底金屬的結合強度有很高要求時才進行。在一般情況下只須在5~10%的硫酸或鹽酸中進行0.5~1.0分鐘的化學腐蝕。

6. 冷流动水中清洗。

7. 汞齊處理，進行這道工序的目的在於避免零件挂入鍍銀槽時在銅的表面上沉積出接觸銀，汞齊處理用含汞鹽的溶液，例如將6~8克/升的氯化汞HgO溶解在濃度為60~70克/升的氯化鉀中而配製成的溶液。或在硝酸亞汞HgNO₃10克/升的溶液中加入少量硝酸。汞齊處理的配方很多，除上述兩種配方外還可採用由氯化汞5~10克/升及氯化鉀30~45克/升的溶液。用各種溶液汞齊處理時的工作溫度為15~25°C，處理時間3~5秒鐘。汞齊處理良好的零件表面應為均勻的帶淺藍色調的白色，不應有黑點及未復汞的地方。當沒有汞鹽時可將金屬汞溶解在硝酸中配成汞鹽。

對鍍層厚度不超過2微米，並承受機械負荷的零件不希望採用汞齊處理。而代替汞齊處理可以在含銀量較低含游離氯化鉀的濃度較高的電解液中進行預鍍銀，為此目的可採用除含銀外還含銅的電解液如下：

氯銀複鹽，換算成金屬銀	0.3~1.5克/升
氯銅複鹽，換算成金屬銅	6.0~7.5克/升
氯化鉀，KCN	50~60克/升
溫度	15~25°C

电流密度, D_K	0.1~0.2安培/分米 ²
时间	5~10 分鐘

預鍍銀時用鎳板或鍍鎳的鋼板作陽極。零件須在通電的情況下挂入鍍槽。

鋼鐵製件預鍍銀建議採用如下成分的電解液及工作規範❶。

氯化銀	1克/升
氯化鉀	90克/升
工作溫度	15~25°C
电流密度, D_K	1.5~2 安培/分米 ²
時間	1~2分鐘

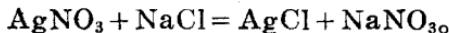
在上述電解液中預鍍銀後在製件表面上沉積一層薄的、結合牢固的銀鍍層，在其上可再用一般成分的鍍銀電解液繼續鍍銀。

8. 在靜冷水中清洗（回收銀或汞）。
9. 鍍銀。可採用下面介紹的任意一種電解液進行鍍銀。
10. 在靜冷水中第一次清洗（回收）。
11. 在靜冷水中第二次清洗（回收）。
12. 精飾加工（刷光、鈍化、氧化、拋光或其他裝飾處理）。
13. 在冷流動水中清洗。
14. 在熱流動水中清洗。
15. 用壓縮空氣吹干或在烘箱中烘干。

4. 氯化物鍍銀電解液

氯化物鍍銀電解液是將氯化銀溶解在氯化鉀中配制而成，為此氯化銀須新配制者，制取此種氯化銀沉淀可將硝酸銀溶液與氯化鈉溶液或鹽酸相作用，其反應如下：

❶ 根據我國經驗。——譯者注



每 170 克硝酸銀可制得氯化銀 143.5 克。

沒有現成的硝酸銀時，可用陽極金屬銀或合乎規定的銀塊，甚至可用符合 ГОСТ 8190-56 的銀焊料配制硝酸銀。將銀或銀合金切成碎塊（便於溶解）放在大瓷盆中或瓷缸中在不斷攪拌之下逐漸注入濃硝酸，加入量根據金屬溶解情況而定。由於溶解過程中析出大量氣體，這道工序須在抽風櫈內進行，或將瓷缸裝在有旁側抽風的空槽子中。為除掉過剩的硝酸將溶液在水浴上蒸發並將硝酸銀溶解在蒸餾水中。當有銅鹽存在時溶液將帶有顯著的藍色，制取氯化銀最好在暗室內或紅光照明的室內進行，這是因為銀鹽的感光性強在光線的作用下易還原成金屬的緣故。用氯化鈉沉淀時，為了保證銀的沉淀完全，須取氯化鈉比計算量過剩些。使乳濁狀白色氯化銀靜置 2~3 小時，然後進行過濾并在過濾器上清洗沉淀物除掉銅鹽。將清洗干淨的氯化銀沉淀倒入鍍銀槽中，加入氯化鉀濃溶液使氯化銀溶解。

电解液成分及工作規範的選擇與鍍層的用途及鍍前表面準備的方法有關。例如未經汞齊處理工序時第一道鍍銀（預鍍銀）須在特配的电解液中進行，它的成分已如上述，繼續進行銀層加厚時，在銀鹽濃度高而氯化鉀濃度相對減低的电解液中進行，為此可采用如下成分的电解液：

銀的氯化鹽，換算成金屬	30~40 克/升
氯化鉀，KCN	35~45 克/升
工作溫度	15~25°C
電流密度， D_K	0.1~0.2 安培/分米 ²
電流效率， η_K	99~100 %

上述的加厚銀層电解液外，還可用其他电解液。下邊介紹

一种高浓度氯化钾电解液的成分及工作规范，这种电解液已在列宁格勒的一个工厂用换向电流进行电镀[●]。

Ag(换算成金属)	30~45 克/升
氯化钾, KCN	45~60 克/升
碳酸钾, K ₂ CO ₃	30~50 克/升
工作温度	15~25°C
电流密度, D _e	0.8~1.2 安培/分米 ²

经汞齐处理的零件镀银时也用类似成分的电解液。

氯化物镀银电解液的特点是扩散能力强并所得的银镀层光亮，结晶细致。氯化物镀银电解液不同于其他氯化物电解液，高浓度的氯化钾差不多对电流效率无影响。各种氯化物镀银电解液的电流效率都近于 100%，因氯化物的存在，所以氯化物镀银电解液是有毒的。配制电解液时加入氯化钾比氯化钠为佳，因氯化钾对镀层组织有较优越的影响。旁侧抽风装置对含氯化物的镀银电解液是必需的。

为得到更光亮或半光亮性的银镀层，可在电解液中加入附加剂硫酸钠不超过 1 克/升或氨水 5~10 毫升，或者两者一齐加入。当电解液被杂质污染时加入氨水是有益的，因为从这种电解液中照常可得到光亮的银镀层（译者补充）。

电镀各种首饰制品因银层厚度不超过 10 微米，故采用浓度较低的电解液。而电镀电工组件，无线电器材，餐具及其他镀层较厚的组件，则应采用成分浓度较高的电解液，并应采用快速电镀规范。

升高温度到 40~50°C，对电解液进行机械搅拌或使零件运动时，在上述电解液中可将电流密度提高到 0.7~1.0 安培/分米²。圆

● 关于用换向电流镀银请参阅本丛书第 10 册。

柱零件在滾轉状态，或金屬導線在不断通过鍍槽的情况下鍍銀时，可将电流密度提高到 10~15 安培/分米²，考慮这种情况可采用如下成分的电解液。

氯化銀, AgCN	40~45克/升
氯化鉀, KCN	40~45克/升
氫氧化鉀, KOH	8~15克/升
碳酸鉀, K ₂ CO ₃	45~50克/升
工作溫度	45±5℃
电流密度, D _K	不大于 10 安培/分米 ²

鍍銀須对电解液进行攪拌，用銀作阳極。

关于銀的沉积速度可参考下表：

表 2 銀的沉积速度

电流密度 (安培/分米 ²)	电 流 效 率 (%)					
	90	92	94	96	98	100
沉积速度(微米/小时)						
0.1	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.8
0.2	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	7.7
0.3	10.3	10.5	10.8	11.0	11.2	11.5
0.4	13.8	14.1	14.4	14.7	15.0	15.3
0.5	17.2	17.6	18.0	18.4	18.7	19.1
1.0	34.3	35.5	35.9	36.7	37.5	38.2

氯化物鍍銀电解液的調整主要是保持氯化鉀的濃度，电鍍过程中使用銀阳極，保証正常运轉；并將清洗水中的銀盐回收的情况下，这样就不須經常加入銀盐，因为阳極溶解過程的电流效率也近于 100%。

电解液中銀及氯化鉀含量的調整根据分析結果进行。

氯化物电解液中鍍銀时經常發生的疵病是在电鍍时或鍍后抛

光时产生镀层起皮及脱落。这些現象的产生可能是由于零件表面的镀前准备不良，包括在汞齐处理溶液中浸渍时间过长，也可能是电解液中銀盐濃度过低等原因而造成。电解液中銀离子濃度低时，銀阳極将显出光亮的顏色，零件上氫气的析出显著加剧，由于脆性的产生使銀層容易脫落。

鍍層上的斑点或銀層發暗，同时阳極表面也变暗，是电解液中游离氯化鉀不足的特征。

鍍層粗糙或銀層上出現黑斑点，同时阳極表面光亮，是說明有阳極泥的聚积，有不溶解的悬浮杂质或其他金屬离子在电解液中的存在，此时須将电解液进行过滤。如电解液并不混濁，則可加入氨水1~2毫升/升或硫代硫酸盐不超过1克/升。复杂零件的內表面在鍍銀时有斑点的产生，可能是由于阴極層缺乏銀离子的缘故，可用摆动零件或对电解液进行机械搅拌的方法消除之。

鍍層的結晶粗大，有时發暗并疏松，这些現象是由于电流密度高，特別在零件挂入鍍槽的一刻間产生的。由于氫气泡的存在而产生的多孔性，所謂的麻点或垂直針孔等疵病，可用摆动極杆，对电解液进行攪拌或采用換向电流的方法消除。

从普通成分的电解液在一般条件下鍍得的銀層的主要缺点就是極軟并耐磨性不强。为了提高銀鍍層的硬度及耐磨性，列宁格勒林索維特工艺研究所电化学研究室提出往电解液中加入其他金屬的方法，如鎳或鈷。最好还是加入鈷，鈷是以氯化物复盐 $K_3Co(CN)_6$ 的形式加入，复盐是由硫酸鈷或氯化亞鈷配成。鍍硬銀建議采用如下电解液及工作規范。

$KAg(CN)_2$, 換算成銀	30 克/升
$K_3CO(CN)_6$, 換算成鈷	1 克/升
KCN, 游离的	20克/升

K_2CO_3	30克/升
阴極电流密度, D_K	0.8~1.0安培/分米 ²
阳極电流密度, D_a	0.4~0.5安培/分米 ²
电解液溫度	15~25°C

这种条件下鍍得的銀層硬度是普通銀鍍層硬度的1.5倍，而耐磨性可到3倍。奇怪的是鍍層中并不含鈷，鈷只对結晶过程中起影响，它使鍍層的組織細密。由于鍍層結晶顆粒的变小，因而鍍層硬度增高。通过X光对結晶組織的研究，这也得到証实。鈷盐的加入，只在有电流通入时行之。

为了鍍得光亮的銀層电解液中还可加入二硫化碳、連二亞硫酸盐或其他某些有机化合物。

在鐘形槽內小零件鍍銀所用的氯化物电解液的成分与固定槽的成分相同。只須增高游离氯化鉀的濃度10~15克/升，并为了避免由于阳極鈍化、銀盐濃度迅速降低，須根据可能增大銀阳極的工作面积。滾桶鍍槽的生产效率更高，但阳極面积应尽可能大些。

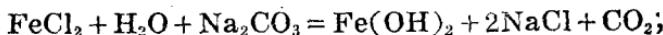
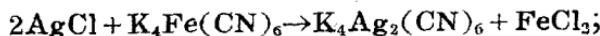
鍍銀的一种原始特殊的方法，是不用外电源进行电解。其原理是利用被鍍零件金屬与鋅板之間的电位差，即所謂“小船”鍍銀法。这个方法还是由B. C. 亞柯比提出的并長時間被很多手工业电鍍匠采用进行鍍銀和鍍金。此方法的实质就是在电解液表面上，放置一个用牛膀胱作底隔膜的木質小盒，小盒中装滿食盐的濃溶液，将鋅板也放在小盒中并用軟線与挂在氯化物电解液中的零件連接。这种接触鍍銀法，經一定改进可用于缺少外电源情况下，用于鍍層厚度不大的制件。

5 非氯化物鍍銀电解液

对很多企业來說代替氯化物鍍銀电解液是一个極重要的問題

題，到目前为止已研究出不少电解液的配方。在大多数情况下可用以代替具有职业毒害的氯化物电解液，属于非氯化物电解液的有以黃血盐、亞硫酸盐、碘盐、硫氰酸盐、焦磷酸盐为基的电解液，下面介紹几种生产条件下可以采用的电解液成分。

黃血盐电解液最适用于工业生产。这种电解液已在列宁格勒某些工厂应用，当镀层厚度不大时建議用下列原料配制的低浓度电解液：新沉淀出来的 AgCl ，加入电解液中的量为 3~15 克/升。亞鐵氯化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及无水碳酸鈉 Na_2CO_3 的加入量各为氯化銀的 2~2.5 倍。就是从 6~8 到 30~35 克/升。当用含结晶水的碳酸鈉 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 代替无水碳酸鈉时加入量差不多为三倍，也可采用鉀碱 K_2CO_3 。配法是将苏打及黃血盐分別溶解并加热至沸騰，溶解并保持短时间沸騰后，将两种溶液倒入盛有氯化銀的槽缸中，加热煮沸，避免光線的作用，延續 1.5~2 小时。在溶液煮沸时看来在黃血盐中發生如下的置換反应：



上述反应的步骤可看作是单独反应，所生成的褐色氢氧化鐵沉淀可用于檢查 AgCl 是否作用完全。然后将沉淀物过滤出来或将溶液傾倒出来，过滤后的溶液带淡黃色。如果需要时可加水到工作容积，分析 Ag^+ 的含量，将阳極挂入镀槽中，即可开始使用。

电解液的溫度为 15~25°C，阴極电流密度为 0.1 安培/分米²。

可用銀阳極也可用石墨阳極，用不溶解阳極时須調整电解液的浓度，調整方法即加入按上述方法配好的濃溶液。这种电解液的扩散能力良好，电流效率近于 100%，镀出的銀層光亮而結晶細致。

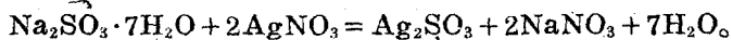
在大容量鍍槽中使用这种电解液長时期生产經驗証明，这些电解液的稳定性良好，并电解液的濃度可在上述范围内变化，而不影响鍍層質量。

为了加速沉积速度及鍍得更厚的銀層采用濃度更高的电解液，例如按下列比例配制的电解液：

{ 氯化銀，AgCl	40克/升
亞鐵氯化鉀，K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	200克/升
鉀碱，K ₂ CO ₃	20克/升

这种电解液的工作溫度为 15~80°C。阴極电流密度 1.0~1.5 安培/分米²。用金屬銀做阳極。希望对电解液进行机械攪拌或使阴極杆及阳極杆作往返运动。这种电解液同样已經過生产条件的考驗。

A. H. 塞索耶維提出另一种非氯化物鍍銀电解液，它是将銀盐溶解在亞硫酸鈉 Na₂SO₃·7H₂O 的饱和溶液中配制而成。为此首先須配好亞硫酸鈉饱和溶液（大約為 230 克/升），配制的第一步是按如下方程式用計算量的亞硫酸鈉制得亞硫酸銀的沉淀。



通过硝酸鈉溶液檢查銀离子是否完全沉淀，而后将溶液傾倒出去并在暗室中用水清洗沉淀物数次。

将亞硫酸銀的沉淀溶解在过剩的亞硫酸鈉中，此时則形成复盐。



电解液中換算成金屬銀的濃度可在 6~40 克/升的范围内变化。工作溫度为 15~25°C。不进行机械攪拌时的阴極电流密度 D_K 为 0.2~0.3 安培/分米²。进行机械攪拌及摆动零件时 D_K 可增大到 1.5~2 安培/分米²。阴極电流效率近于 100%，用銀阳極。这种电解液的特征就是扩散能力强；結晶組織細密，銀層的抛光性