

電解液及 電鍍層質量的 檢 驗

奧爾洛娃 編
阿布拉姆遜



機械工業出版社

电 解 液 及 电 镀 层 质 量 的 检 验

奥尔洛娃、阿布拉姆逊编

唐 英 山 译



机械工业出版社

1958

內 容 簡 介

本書叙述电鍍过程中电解液的理化分析法与电鍍層質量檢驗法。

本書作为冶金生产和机器制造工厂的試驗室工作人員、技术監督科工作人員和工艺师,在編制电鍍車間檢驗工艺和拟定电鍍層質量技术要求的指南。

本書还可供高等学校及中等专业学校腐蝕与电鍍专业学生参考。

苏联С. И. Орлова, Д. С. Абрамсон 編“Контроль Электролитов и качества гальванопокрытий”(Машгиз 1950年第二版)

*

*

*

NO. 2185

1958年12月第一版 1958年12月第一版第一次印刷
850×1168¹/₃₂ 字数189千字 印張7⁹/₁₆ 0,001—4,000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 定价(11)1.55元

目 录

第一編 电解液檢驗

第一章 电解液檢驗任务	9
取电解液分析試样	9
第二章 硫酸鍍鋅电解液分析	10
鋅的測定	10
鋁的測定	16
硫酸根的測定	17
鉄的測定	21
第三章 氰化物鍍鋅电解液分析	24
鋅的測定	24
氰化物总含量的測定	25
碱的測定	26
雜質的測定	26
鋅酸盐(碱性)电解液中鋅、碱、碳酸盐和錫的測定	27
第四章 硫酸鍍鎳电解液分析	28
鎳的測定	28
鋁、硫酸根和鉄的測定	30
第五章 氰化物鍍鎳电解液分析	30
鎳的測定	30
氰化物、碱、碳酸盐和鉄的測定	31
第六章 硫酸鍍銅电解液的分析	31
銅的測定	31
硫酸根总含量的測定	34
游离硫酸的測定	34
快速分析法	35
砷的測定	36
第七章 氰化物鍍銅电解液与鍍黃銅电解液的分析	39

銅的測定	39
游离氰化物和碳酸盐的測定	40
第八章 鍍鎳电解液的分析	41
鎳的測定	41
硼酸的測定	45
硫酸根的測定	47
氯的測定	47
鎂的測定	49
鉄和鋅的測定	52
銅的測定	53
鈷的測定	56
有机雜質的測定	57
硝酸根的測定	58
第九章 鍍鉻电解液的分析	59
六价鉻的測定	59
三价鉻的測定	62
硫酸根的測定	64
鉄的測定	66
銅的測定	66
第十章 硫酸鍍錫电解液的分析	66
錫的測定	66
游离酸的測定	69
胶的測定	70
第十一章 碱性鍍錫电解液的分析	72
錫和氯的測定	72
游离碱的測定	73
第十二章 鍍鉛电解液的分析	73
鉛的測定	74
硼酸的測定	75
氟离子的測定	75
游离硅氟酸的測定	77
鉄和銅的測定	78

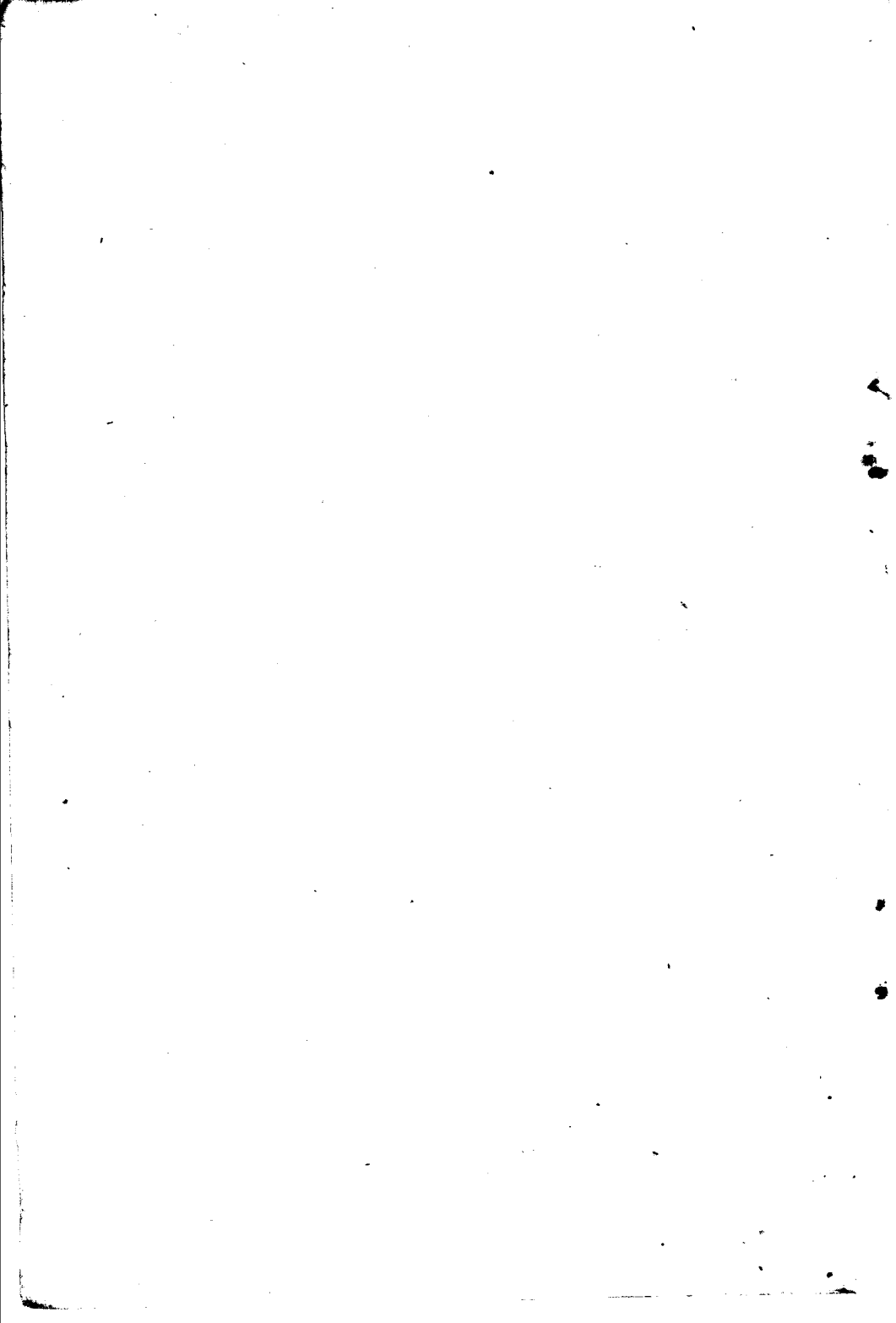
第十三章 鍍銀電解液的分析	78
銀的測定	78
游離氰化物的測定	81
碳酸鹽的測定	81
鐵的測定	81
銅的測定	82
汞的測定	82
第十四章 鍍金電解液的分析	82
金的測定	82
游離氰化物的測定	83
第十五章 鍍銻電解液的分析	83
銻的測定	83
磷酸根離子的測定	84
第十六章 除油、強腐蝕、弱腐蝕溶液的分析	86
苛性鈉的測定	86
碳酸鈉的測定	87
磷酸三鈉的測定	87
水玻璃的測定	88
第十七章 鋼的電拋光溶液分析	89
硫酸與磷酸的測定	89
鉻酸、三價鉻和鐵的測定	90
第十八章 電解液酸度的測定	91
電解液 pH 值的電勢測定法	93
使用醌氫醌電極測定電解液的 pH 值	94
電解液 pH 值的比色測定法	96
鹼性電解液 pH 值測定的特點	98
以 E. C. 霍羅莎姬設計的鉛筆比色計測定 pH 值	98
溶液 pH 值的修正	99
第十九章 電解液導電性與極化的測定	100
導電性的測定	101
極化的補償測定法	103
導電率與極化的簡單測定法	104
第二十章 電解液分散能力的測定	107

电解液分散能力的測量.....	107
分散能力的变相測定法.....	110
角状阴極法.....	110
第二十一章 金屬电流效率与实际电流密度的測定.....	111
金屬电流效率的測定.....	111
实际电流密度的測定.....	114

第二編 电鍍層質量檢驗

第一章 金屬电鍍層按使用条件的分类及对其要求.....	116
防护性鍍層.....	118
防护裝飾性鍍層.....	121
耐磨性鍍層.....	122
檢驗組織与取样.....	126
第二章 鍍層厚度的檢驗方法.....	131
鍍層厚度化学檢驗法.....	133
化学法的实質.....	133
鋅鍍層厚度檢驗.....	137
銅鍍層厚度檢驗.....	146
鎳鍍層厚度檢驗.....	150
鉻鍍層厚度檢驗.....	155
錫鍍層厚度檢驗.....	159
鎢鍍層厚度檢驗.....	165
鉛鍍層厚度檢驗.....	166
銀鍍層厚度檢驗.....	167
鍍層厚度物理檢驗法.....	168
电鍍層厚度磁力測定法.....	168
鍍層厚度弦綫測定法.....	184
鍍層厚度显微鏡測定法.....	189
第三章 鍍層孔隙率的測定.....	193
單層阴極鍍層孔隙率的測定.....	193
孔隙率的貼湿潤濾紙測定法.....	193
孔隙率的澆注溶液測定法.....	195
孔隙率的毛笔塗刷測定法.....	195

阳極鍍層孔隙率的測定.....	196
多層鍍層孔隙率的測定.....	197
耐磨鉻鍍層孔隙率的測定.....	199
多孔性鉻鍍層吸油性的測定.....	202
第四章 鍍層腐蝕試驗.....	204
总論.....	204
霧室試驗法.....	209
第五章 結合強度試驗.....	213
总論.....	213
結合強度的試驗方法.....	214
第六章 鍍層的硬度与耐磨性試驗.....	218
硬度試驗法.....	218
耐磨性試驗法.....	224
摩擦系数的測定.....	225
第七章 鍍層的弯曲試驗.....	226
总論.....	226
弯曲試驗法.....	226
鍍層内应力的測定.....	228
反射能力的測定.....	229
第八章 非金屬防护膜的質量檢驗(磷化膜与氧化膜).....	230
附录.....	233



第一編 電解液檢驗

第一章 電解液檢驗任務

電鍍工藝規程選得正確，並不意味着工作質量就有了足夠的保證。欲使鍍層質量好，必須經常地檢驗和修正金屬電鍍的全部工藝過程。電解液檢驗安排得正確，才能及時克服工作缺點和避免產生質量低劣的鍍層。

鍍槽電解液組成中有多种成分，鍍槽的正確工作有賴于這些成分的比例關係。因此，電解液檢驗的首要任務是經常檢驗其組成成分。除主要成分外，知道電解液中有否雜質亦頗為重要，因為雜質往往給鍍層質量造成有害的影響。

除電解液的化學組成外，電鍍層質量還與酸度（pH）有很大的關係。酸度影響鍍層與基體金屬的結合強度、鍍層的組織、顏色、彈性以及金屬的陰極電流效率。因此在電鍍過程中要特別注意酸度的檢驗。

電解液的物理化學性質（陰極與陽極的導電率、極化作用、金屬的電流效率）對鍍層的質量有很大的影響。沉澱金屬的組織、金屬在陰極表面分布的均勻性、分散能力、電解液的穩定性及電流消耗往往決定于電解液的物理化學性質。

檢驗這些數值後，常常就能肯定鍍槽工作不正常的原由。因此，電解液物理化學性質的檢驗和化學分析一樣，亦必須加以重視。

取電解液分析試樣

取分析試樣前要攪拌電解液。適宜的取試樣方法是：將清潔的長玻璃管垂直插入電解液內，待管中充滿電解液後，用手指按住上管口，將電解液移入瓶內。取數量為 0.5~1 升的電解液試

样时，必須用玻璃管从鍍槽数处选取。

一般分析所需电解液数量很少，为 0.5~3.0 毫升。試样的体积这样小，取样时可能产生誤差。所以最好用吸移管从选得的分析試样中吸取电解液 25~50 毫升，移入 0.5~1.0 升的量瓶中，加蒸餾水到刻度并攪拌好。再用吸移管从制得的溶液中取样，試样中应含有电解液 0.5~3.0 毫升。例如测定鍍鉻电解液的鉻酐含量时，应取 0.5 毫升溶液。这时，用吸移管取电解液 50 毫升，注入 1 升的量瓶中，加蒸餾水到刻度并攪拌均匀。然后用清潔的吸移管从稀釋液中吸取試样 10 毫升，其中含作分析的电解液是 $\frac{50 \times 10}{1000} = 0.5$ 毫升。欲用 1 毫升的电解液分析时，則用吸移管吸取稀釋液 20 毫升，其中电解液含量是 $\frac{50 \times 20}{1000} = 1$ 毫升。欲取 2.5 毫升电解液分析时，便取 50 毫升的稀釋液，依此类推。

第二章 硫酸鍍鋅电解液分析

硫酸鍍鋅电解液組成中包括下列成分：硫酸鋅、硫酸鋁或鋁矾、硫酸鈉、有机添加物（糊精或阿拉伯树胶）。鍍鋅电解液中的有害杂质是鉄。

对有机添加物（糊精或阿拉伯树胶）不作檢驗，因为还没有既簡單又容易作到的方法。

鋅的測定

測定电解液含鋅量时，在現有各种方法中采用容量分析法較方便，因为容量分析較快，又能保証足够的准确度。

可用下列方法中的某一方法来測定电解液的含鋅量：

- 1) 用外指示剂的亞鉄氰化物滴定法；
- 2) 用內指示剂的亞鉄氰化物滴定法；
- 3) 碘量滴定法；
- 4) 电解法。

用外指示剂的亞鉄氰化物滴定法 此法基于亞鉄氰化鉀(黃血盐)在酸性溶液內与鋅生成 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 沉淀。其反应过程如下:



• 用外指示剂——鉀酸鉍或醋酸鉍鹽可知反应終止。

必需試剂:

1) 經准确測定的亞鉄氰化鉀 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 溶液(該溶液 1 毫升析定 Zn 0.005 克): 1 升溶液中含 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 22 克; 为保持溶液的稳定性, 制备时加入 (0.2 克/升) 亞硫酸鉀 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 。

2) 盐酸 HCl (比重 1.19)。

3) 20% 的 NH_4Cl 溶液。

4) 3% 的鉀酸鉍 $(NH_4)_2MoO_4$ 溶液 (或醋酸鉍鹽饱和溶液)。

5) 20% 的焦磷鉀溶液。

6) 标准鋅溶液。

用标准鋅溶液測定 $K_4Fe(CN)_6$ 的滴定度。

标准鋅溶液的制备 准确称取化学純金屬鋅一份, 其重量約为 2 克, 溶解于 50 毫升的 HCl(1:1) 溶液中。然后将制得的溶液傾入 250 毫升的量瓶內, 加水到刻度并攪拌好。

$K_4Fe(CN)_6$ 滴定度的測定 用吸移管吸取分析用标准鋅溶液 25 毫升 (鋅相当于 0.2 克), 注入 500 毫升的錐形燒瓶內, 加水稀釋到 200~250 毫升。向其中加入 HCl 溶液 5 毫升, NH_4Cl 溶液 25 毫升, 然后加热到 $80^\circ C$, 在强烈攪拌下用 $K_4Fe(CN)_6$ 滴定。

滴定的近似終点預先根据 1 毫升該种溶液約相当于 0.005 克/升鋅算出。

滴定接近終点时, $K_4Fe(CN)_6$ 溶液由滴定管緩慢加入 (2~3 滴)。为測定滴定的終点, 用細玻璃管取被滴定溶液 1 滴, 放

在白瓷片上。瓷片塗有石蜡，以免滴点流散。在瓷片液滴上加指示剂——3% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液1滴。两滴溶液混合后如呈現淺黄色，則表示反应已达終点。

滴定要重复数次，然后算出 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液滴定消耗的平均毫升量。

測定滴定度所使用的那份鋅以 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的滴定消耗的平均毫升量，其結果便指出1毫升 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液相当于多少克鋅。例如滴定时取鋅 A 克，而 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的滴定消耗是 B 毫升，那么相当于1毫升 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的鋅量为：

$$\frac{A}{B} = C \text{ 克鋅。}$$

分析过程 鍍鋅电解液含鋅量的測定与測定 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的滴定度相同。

用吸移管吸取电解液25毫升，注入250毫升的量瓶內，加水到刻度并强烈攪拌。再用吸移管吸取稀釋液25毫升，其中作分析的电解液是2.5毫升。

电解液中的鋁和糊精对測定鋅沒有影响，而三价鉄的存在便影响測定工作，因为它和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 形成普魯士藍，使溶液变藍。因此在測定鋅以前，試样中加20%焦磷酸鈉(或酒石酸鉀)溶液10毫升，与鉄生成絡合物。

計算 1升电解液的含鋅量由下式求出：

$$\frac{A \times C \times 1000}{B} = x \text{ 克/升鋅,}$$

式中 A ——滴定試样时， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的消耗量(毫升)；

C ——1毫升 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液檢定出的鋅量(克)；

B ——电解液的分析用量(毫升)；

1000——1升电解液中含鋅量的換算系数。

用內指示剂的亞鉄氰化物滴定法(变相的阿魯依娜(Аруина)法) ● 这种方法亦基于鋅溶液与亞鉄氰化鉀相互作用生成

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 沉淀。用内指示剂二苯胺确定反应的终点。测定前使铁与焦磷酸钠结成络合物。铝和糊精不影响锌的测定。滴定在室温下进行。

必需试剂:

1) 经准确测定的亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 溶液。该溶液的浓度是 1 升水中含 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 22 克。

2) 1% 铁氰化钾 (赤血盐) $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 (保存于暗玻璃瓶中)。

3) 20% 硫酸铵 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液。

4) 10% 焦磷酸钠 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 溶液。

5) 1% 二苯胺溶液。

6) 硫酸 (1:4)。

7) 标准锌溶液 (见第11页的制备法)。

$K_4Fe(CN)_6$ 溶液滴定度的测定 用标准锌溶液测定 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液的滴定度。取作分析的标准锌溶液 20~25 毫升, 测定 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液的滴定度。

分析过程 用吸移管吸取电解液 25 毫升, 注入 250 毫升的量瓶内, 加蒸馏水到刻度并搅拌均匀。然后取制得的溶液 25 毫升, 其中含作分析的电解液 $\frac{25 \times 25}{250} = 2.5$ 毫升。

将取得的试样放于 250 毫升的三角量瓶内, 加蒸馏水 50 毫升, 焦磷酸钠 20 毫升, 硫酸 (1:4) 15 毫升, 硫酸铵 10 毫升, 二苯胺三滴, 赤血盐三滴。溶液经过 2~3 秒钟后呈现蓝紫色, 然后在不停的搅拌下以 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液滴定之。溶液颜色逐渐变浅, 显出黄绿色。当快到终点时, 每秒钟从滴定管加入的溶液不得超过一滴。每加一滴后须等待溶液恢复原来颜色, 然后再加下一滴滴定液。

变色过程很快。

计算 1 升电解液之含锌量由下式求出:

$$\frac{A \times C \times 1000}{B} = x \text{ 克/升锌,}$$

式中 A ——滴定试样时用去的 $K_4Fe(CN)_6$ 滴定液 (毫升);

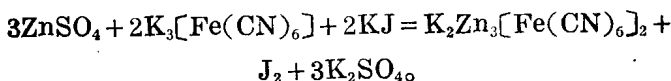
C ——1 毫升 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液檢定出的鋅量 (克);

B ——电解液分析用量 (毫升);

1000——1 升电解液含鋅量的換算系数。

碘量滴定法 这种方法是在有碘化鉀存在下, 用赤血盐使鋅自酸性或中性溶液內沉淀出来, 这时被游离的碘在淀粉指示剂存在下用硫代硫酸鈉滴定。

反应过程由方程式表示出:



为了消除鉄杂質的有害影响, 加焦磷酸鈉, 使其与鉄生成絡合物。

此方法的缺点是滴定用碘化鉀为一种貴重試剂。

必需試剂:

1) 0.05*N* 的鉄氰化鉀 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液——61.5克/升。

2) 10% 焦磷酸鈉 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 溶液。

3) 20% 硫酸銨 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液。

4) 0.1*N* 的硫代硫酸鈉 $Na_2S_2O_3$ 溶液。

5) 硫酸 H_2SO_4 溶液 (1:4)。

6) 碘化鉀 KJ 。

7) 标准鋅溶液。

8) 淀粉溶液: 将 1 克淀粉研成粉末, 在不停的攪拌下加入微量冷水, 調成均匀的浆糊。然后将浆糊放入 100 毫升的沸水內煮沸 1~2 分鐘, 使溶液达透明程度为止。随即冷却, 靜置 8~10 小时后, 滤入瓶中, 以塞子盖住瓶口。淀粉放置过久会腐敗。

硫代硫酸鈉滴定度的測定 用金屬鋅 (見第 11 頁的标准鋅溶液的制备法) 測定硫代硫酸鈉的滴定度。

滴定方法如下述。

根据滴定时称取的那份鋅的重量, 算出 1 毫升硫代硫酸鈉所檢定出的鋅量。

分析过程 取作分析的电解液2~3毫升于250毫升的量瓶中，加焦磷酸钠20毫升；当溶液呈现混浊时，加硫酸（1:4）数滴，一直到混浊消失为止。然后加硫酸铵15毫升、蒸馏水50毫升、碘化钾1~2克。然后再加入赤血盐1毫升。游离态的碘在淀粉指示剂存在下，以0.1*N*的硫代硫酸钠滴定之，直到溶液呈现淡蓝色时再加1毫升赤血盐一份。当滴定接近终点时，加入赤血盐时溶液不再变蓝，仍保持黄色。如加入一份新的赤血盐后，经过1分钟，溶液仍不显出蓝色，说明滴定已告完结。

计算 1升电解液的含锌量由下式求出：

$$\frac{A \times C \times 1000}{B} = x \text{ 克/升锌,}$$

式中 *A*——滴定试样时硫代硫酸钠的消耗量（毫升）；

C——1毫升硫代硫酸钠所检定出的锌量（克）；

B——电解液分析用量（毫升）；

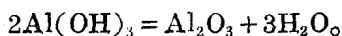
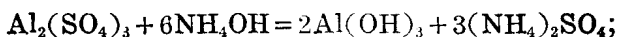
1000——1升电解液含锌量的换算系数。

电解法 以铁阳极代替铂阳极的电解测锌法如下：把酸性或氰化物镀锌电解液5~10毫升（其中含锌量约为0.3~0.35克）倾入容积为150毫升的烧杯中，加苛性钾20毫升，再加热水，一直使杯中液面达铜阴极上缘以下1厘米处为止。铜极预先须经水洗，烘干后并称重。螺旋状铁阳极随即放入烧杯内，使处于网状铜极的中部，以避免转动时碰到阴极板。阳极的旋转由电动机带动，由变阻器调整。然后将电极通入电压为12伏特的直流电，用变阻器将电流强度调整到10安培。锌在这样条件下，经过5分钟，便全部附积于铜极上。取出阴极，不切断电流洗涤之，烘干后称其重量。阴极在电解前后的重量差除以分析溶液的毫升数，再乘1000，便得出每升中的含锌量（克/升）。此法的准确度为2%。

С. Ю. 法因别尔格（Файнберг）和 Р. А. 罗真别尔格提出的电镀槽每一成分的离心快速测定法，经检验证明，偏差大，所以不能用其检验镀液。

鋁 的 測 定

測定鋁時，是使鋁在銨鹽存在下生成氫氧化鋁，然後灼燒氫氧化鋁使變成氧化鋁，其反應過程按下式進行：



必需試劑：

1) 25%的氨溶液 NH_4OH 。

2) 氯化銨 NH_4Cl 。

3) 鹽酸 HCl (比重 1.19)。

分析過程 用吸移管從鍍槽中取電解液 10 毫升，移入 100 毫升的燒杯中，以鹽酸數滴酸化並蒸發之，當體積蒸發到 2~3 毫升時加氯化銨 5 克。用玻璃棒攪拌制成的漿糊並加入氨水 10 毫升，沸水 25 毫升，然後過濾。以含水 100 毫升、氯化銨 5 克、氨水 5 毫升的溶液洗滌濾渣 8~10 次。將潮濕的濾紙與濾渣放入重量已知的坩堝內乾燥、焚燒並在 1000~1200°C 溫度下灼燒 10~15 分鐘（一直到恒重）。

計算 1 升電解液的含鋁量由下式求出：

$$\frac{A \times K \times 1000}{B} = x \text{ 克/升 } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O},$$

$$\text{或 } \text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O},$$

式中 A ——濾渣灼燒後的重量；

K ——換算係數（硫酸鋁為 6.47，鋁矾為 9.307）；

B ——電解液分析用量（毫升）；

1000——1 升電解液含鋁量的換算係數。

如果電解液含有大量鐵，由於鐵亦與鋁同時沉淀，所以預先必須用硝酸（比重 1.4）數滴酸化電解液試樣。因此，計算時必須引入另單獨計算出的鐵的修正值。

至於鋁的其它測定方法，由於較複雜，這裡不作敘述。