

電鍍代用鍍層

沈 寧 一 編



机械工业出版社

电鍍代用鍍層

沈 宁 一 編



机械工业出版社

1958

出版者的話

本書系根据近两年来对电镀的各种代用鍍層的研究結果編写而成。全書共分十章，如电镀白青銅、白黃銅与化学浸錫三章中的电镀工艺，是代用鍍鎳的問題。而鋅制品鍍鎳——滾鍍一章中的电镀工艺在国内尚为新穎，可为当前全国各地尚存在的以鋅制品代用銅料問題的参考。

本書适于电镀研究人員和电镀車間实际操作人員参考閱讀。

NO. 2146

1958年12月第一版 1958年12月第一版第一次印刷

787×1092 $\frac{1}{32}$ 字數 94 千字 印張 4 $\frac{1}{2}$ 0.001—4,300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) 0.70 元

前 言

祖国第一个五年计划期间正进行着各项大规模的工业建设，其中电镀工业也在突飞猛进，一日千里的发展，但是由于原料大多依赖进口，如镍的缺乏，给电镀工业带来了极大的困难。要解决镍的缺乏，除了一些重要的产品必须应用镍外，其他大部分镀件可用别的金属或合金镀层来代替，这就需要各种不同性质、不同类型的电镀方法，以适应这一要求。

为了要达到这一目的，曾进行了一系列的研究与试验：例如白黄铜代替镀镍，上海市电镀工业公司技术推广组协助所属各厂经过了多项试验，克服了不少困难，才获得成功，并加以全面推广，解决了上海地区缺乏镍的严重困难。

又如锌制品镀镍，自一九五四年开始先后进行了数百次的实验，终于消除了锌在镀镍液中发黑的重大缺陷，并在一九五五年初投入工业生产。仅天成工业社和华侨化工电解厂等几个厂的实际应用，每年就为国家节约了三百多吨铜料。

其他如电镀铜—铜—铬、白青铜及化学浸锡等已被广泛应用。其中大部资料是研究的结果与生产实践中所积累的经验。

鉴于有关上述电镀层代用方法的技术资料目前尚未加以系统归纳，于是产生了编写这本小册子的动机，结合目前生产上的一些实际经验，穿插个人最近两年研究与试验的点滴心得，经过了一个时期的搜集资料、增补理论及编纂整理等工作，总算彙订成册。如果它对研究代用电镀层的工程技术

人員或電鍍車間生產人員有所幫助的話，則將是我莫大的快慰。由於時間和業務水平的限制，錯誤的地方恐所難免，竭誠希望廣大讀者批評指教。

本書在編寫過程中承董中云、何鴻星、鄭祖安、李鴻年和沈盈一等同志的熱情幫助，提供不少技術資料，又承鈕國俊同志的協助編纂整理，際此僅表謝意。

沈寧一

1957.11. 于上海。

目 录

前言	3
第一章 鋅制品鍍鋅—滾鍍	7
鋅制品鍍鋅的一般原理	7
鋅制品鍍鋅的設備	9
整理毛坯及清潔	11
鍍光澤性銅	12
鹼性鍍鋅	26
電鍍液成份的化學分析	31
第二章 電鍍白青銅—滾鍍	43
工藝過程	48
電鍍液成份的化學分析	52
第三章 化學浸錫	55
化學浸錫的特點	55
工藝過程	57
浸錫液成分的化學分析	59
第四章 電鍍白黃銅	62
工藝過程	66
電鍍液成份的化學分析	70
第五章 電鍍銅—銅—鉻	75
鹼性鍍銅	75
酸性鍍銅	81
鍍鉻	86
電鍍液成分的化學分析	93
第六章 電鍍鋅鉄合金	98
鍍鋅鉄合金	100

鋅鉄合金套鍍	107
有待研究的問題	110
第七章 电鍍鋅錫合金	111
鋅錫合金鍍層的性能	112
工艺过程	113
电鍍液成份的化学分析	116
第八章 鍍鋅及鋅鍍層的鈍化处理	119
氰化鍍鋅	119
鈍化处理	128
第九章 电鍍鋅鎳合金—鐘形槽	134
第十章 安全技术	137
通風設備	137
使用酸鹼及毒品时的安全技术	140
中毒急救	142
触电急救	143
参考文献	144

第一章 鋅制品鍍鎳——滾鍍

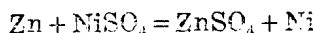
鋅是一種活潑金屬，無論在酸或鹼溶液中鋅本身就會起變化：因發生化學作用而逐漸溶解。電鍍鎳的溶液是酸性的，鋅的電動序位又高於鎳，在這種溶液中極易發生浸鍍；所獲得的鎳鍍層呈黑色，且附着不牢。故在鋅制品上鍍鎳遠較普通鍍鎳為困難。

鋅的硬度較低，很易氧化，在鋅制品上鍍上一層鎳，一方面使之硬度增加，另一方面防止其氧化和增加外表的美觀。所以鋅制品鍍鎳後，可以代替許多有色金屬的制品，尤其代替銅，使產品達到價廉物美的目的。

上海在1954年9月就開始研究鋅制品滾鍍鎳的工作，經過了半年多的實驗，找出一些方法：採取各種措施，使陰極電位增高，適當的降低鎳溶液中金屬離子的相對濃度，防止鋅在鍍鎳溶液中發生取代作用。

鋅制品鍍鎳的一般原理

電鍍溶液一經混入雜質，就會影響電鍍的進行，如超過一定量，就會引起鍍積的變化：譬如銅溶解於鎳電鍍液後會使鍍件變黑；鉄溶于電鍍液後，鍍層發黑粗糙，並出現條紋及鱗片狀等現象。有機物的分解，則會造成針孔、發脆等毛病。因此，要獲得優良的鎳鍍層，必須保持電鍍液的高度純粹。但鋅在鍍鎳液中會起取代反應，自動的溶解進去，污濁了鍍鎳溶液



所以要保持鋅制品鍍鎳液的必要純度，較一般鍍鎳液更為困難。因此，在電鍍工藝過程中所採用的方法，就有許多地方與普通電鍍不同。首先，應防止鋅制品本身所含的鋅進入溶液內。因之在電鍍過程中必須盡量提高陰極極化的程度，如果陰極極化沒有顯著的提高，鋅的鍍鎳過程就難獲得良好的效果。

避免鋅的替代反應（即它在鎳溶液中的浸蝕作用），可由下列幾方面進行：

（一）把開始的電流密度顯著提高之後，再逐漸降低到標準的電流密度。

（二）加入同種陰離子的鹼金屬中性鹽類，降低溶液中的鎳離子濃度。

（三）採用特種成份，即在某種程度上促進陰極極化提高的成份如檸檬酸鹽、氟化物及磷酸鹽等。

鋅制品鍍鎳時，必須使陰極電位至少等於 0.8 伏特。為了達到這種電位，必須把電流密度提高到 4 安培/公寸²。若加入適量檸檬酸鈉，能使溶液中金屬離子的活動濃度降低到如下的程度：即在電流密度等於 1 安培/公寸² 時能得到 0.8 伏特的電位，在標準鎳槽中加入 1 N 檸檬酸鈉，始能獲得最大的陰極極化。更由於滾桶旋轉時鍍件跟着旋轉而時常脫電，容易發生浸蝕作用，因此在鍍鎳前先鍍以一層紫銅，這樣既防止了鋅的氧化，亦增加了附着力，並且制品的硬度、抗蝕性能亦有着適當的改善。也由於鍍紫銅的增光性頗大，有時可省略打光工序。基於上述諸過程，解決了鋅制品鍍鎳的困難。

鋅制品鍍鋅的設備

鋅制品鍍鋅的設備，略同于普通滾鍍的設備；設備的大小亦須視工作物的多寡而定，可以灵活运用。鍍槽的材料方面，盛鋅液的以木外壳内襯以白瓷磚为宜；鍍銅的可用鉄缸。鍍銅液工作时需要保持 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的溫度，須应用加熱設備。

滾桶材料：鍍鋅的滾桶采用賽璐珞的絕緣料，而鍍銅的滾桶因鍍液偏重于碱性，需采用硬木或竹料制。

同时为配合流水操作，事先应考虑成品的性質：如清潔毛坯、鍍銅、鍍鋅各个过程所需時間，使設備能在工作过程中相互配合，不致發生每一工序間的脱节。

假定每次滾鍍的工作量为 12.5 公斤，所用設備的技术規格如表 1：

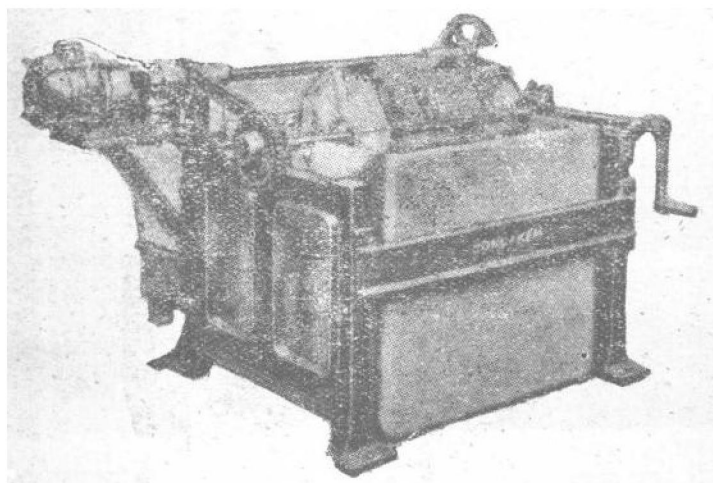


圖 1 滾鍍槽。

表 1 鍍銅和鍍用的設備規格

設備名稱	直徑 (公厘)	長 (公厘)	寬 (公厘)	高 (公厘)	容 積 (公升)	轉 數 (轉/分)	備 注
毛胚滾桶	500	1000				40~50	如工作物50公斤 則需0.3馬力
鍍 桶	470	870				8~12	鍍銅採用塑料等 絕緣材料; 鍍銅 的用硬木或竹制
鍍銅槽		1000	700	700	350		指槽的內部尺寸; 材料用薄鉄板, 厚度視需要而定
鍍鍍槽		1000	700	700	350		指內部尺寸, 材 料用木槽內襯瓷 磚或玻璃



圖 2 电热干燥机。

电源設備 鍍銅每槽需要 250~300 安培/12 伏特發電機一座、變阻器一套及 500 安培的電流表、20 伏特的電壓表各一只。鍍鎳設備同鍍銅。

烘燥 鍍鎳完成后即用流動冷、熱水沖洗清潔後再用甩水機甩掉水份後烘燥。烘燥可採取下列兩種方式：甲、如條件許可，則採用電熱烘燥，此工序完全與甩水結合；乙、用木屑在鐘形烘燥機內烘燥。

整理毛坯及清潔

一、**滾光** 用乾燥木屑在木制毛坯滾桶中滾光。轉速每分鐘 40~50 轉，時間約 24~48 小時，視不同鍍件而增減之，以獲得光亮平滑的底層為度。

二、除油

A. 用有機溶劑除礦物油（常用的有機溶劑有香蕉水等）。如油污不多，可省去此工序。

B. 次以 12 克/公升的磷酸三鈉與 24 克/公升的硅酸鈉的熱溶液除植物油，上述溶液的 pH 值應在 10.2 左右。如 pH 值有變化，應檢查原料是否符合標準，因 pH 值如超過太多，鋅會受侵蝕。溶液溫度為 90°C，時間（指鍍件浸入除油溶液的 time）2~3 分鐘。

C. 在流水中沖洗。

三、除膜

A. 將鍍件（除過油的）在 30 克/公升氰化鈉溶液中浸 2 秒鐘，取出後以流水洗清，以洗後鍍件表面沒有水點停留為度；

B. 在 1% 的稀硫酸中浸 5~10 秒鐘；

C. 清水冲洗。

以上清潔工作的要求是把油除尽，并不許有氧化膜存在，否則会影响鍍銅的質量。

注：鋅与銅鉄件性質不同，鍍前工作也应以不同的方法处理。

普通鍍件要以燒碱除油，用酸性溶液拌同鉄珠打光。鋅鍍件因要受到侵蝕的关系，所以完全不适用。还須注意，普通鍍件先除油后打光，鋅制品应先打光后除油。因为打光采取干燥方法，木屑可能有油污而影响鍍銅的質量。

鍍光澤性銅

鋅与鋅合金制品的鍍銅，不能应用酸性電鍍溶液電鍍，而須采用氰化電鍍溶液電鍍。并且由于鋅的导电性能較差，鍍銅液的成分就不能同普通鍍液一样。又由于滾鍍变化較快，所以适宜采用銅含量較高的鍍液。游离氰化鈉亦应随之提高。在这种電鍍溶液中所得的鍍層尚不够光亮，所以还須添加光澤剂，以使晶粒細致，光彩夺目。

1. 电解液成分与極效应的关系 鍍液中金屬銅含量为20~35克/公升，阳極面积比阴極大2~3倍，以使阴極电流密度高于阳極。在这种情况下所得之电流效率为50~75%。

在電鍍过程中，当游离氰化鈉濃度太低时，沉积鍍層粗糙无光，可由近阳極处的藍色表示出来。同时阳極上亦有灰色膜附在表面，使銅阳極鈍化。这时必須根据化驗添加适量的氰化鈉，并把阳極在10%的硝酸溶液中浸蝕后再用清水冲洗，以除去表面膜。

氰化鈉过多时，在阴極上發生大量气泡，鍍积内部凹处出現粗糙的褐紅色鍍層。此时鍍層暗褐无光，电流效率也随之剧減，銅層不易鍍厚。

氫氧化鈉是用以維持電鍍液標準的 pH 值，添加適量，可使鍍層光潔平滑。但如果添加過多，會使銅層呈現黃銅色，電流效率減低，有時也會使鍍層起泡，與底層金屬結合不牢，易于剝脫。

添加劑 氰化鍍銅液中的發光劑種類頗多，其中有許多金屬能使銅鍍層發生光澤。但範圍太小，不易掌握。如鈷、鎳、錫、鋅、銀與鎘等，都有上述的作用。但若加得不妥當，反會引起許多缺點：鎘含量少於 0.05 克/公升時，鍍層顯斑點，高於 1 克/公升時，鍍層顯白色；鋅加入量大於 0.5 克/公升時，鍍層顯黃銅色，太少時作用不顯著。其他如銀、鎳、錫、鈷等添加效果亦不甚好。至於有機光澤劑，化學性質大多不夠穩定，應用不當反而發暗。因此，對光澤劑的選擇甚屬重要。從工業生產中獲得的經驗證明：鉛鹽如醋酸鉛或鉛酸鈉的加入，會發生良好的作用。每 100 公升的電解液，每一小時加入 10~15 克的醋酸鉛，即可獲得鮮艷奪目的光澤，並且消耗很快，可以每次陸續的加入。即使偶而加入過量，鍍積不過暫時顯鉛白色，不久即可恢復。因此鉛鹽的添加，是鍍銅光澤劑中較優越的一種。

但用鉛鹽作光澤劑所得之鍍積較脆，不宜於電鍍後再經過機械變形的鍍件（如鞋眼等）作光澤劑。則此時即需改用硫代硫酸鈉作光澤劑。雖然效果要略差於鉛鹽，但允許加入的數量較大，消耗也較慢。加入 0.5~1 克/公升的硫代硫酸鈉，即可獲得光澤均勻的鍍層，其脆性並不增高。

上述兩種光澤劑應用適當，均能獲得均勻細致、極為滿意的鍍層。

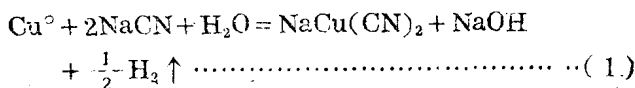
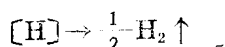
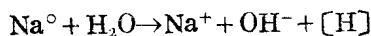
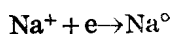
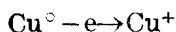
鍍銅溶液除上述數種發光劑外，尚可應用硫氰化鈉或其

他的硫氰酸盐，其效果与硫代硫酸钠同，而且在溶液中非常稳定。硫氰酸盐的用量一般是 2克/公升，如硫 氰化钠和铅盐同时应用收效尤大，作用持久，约一星期添加一次即可获得满意的结果。

镀液如阳极面积与电流密度控制适当，可使铜的补给完全由阳极来补给，每天只需要添加适量的氰化钠，补给游离氰化钠的消耗。由于铜阳极纯度极高，溶液的纯度亦相应的提高，因此电镀的进行异常稳定。如控制不当，铜含量低落，则需要以氰化亚铜的加入来补充铜含量的不足，但氰化亚铜的质量要纯。如氰化亚铜质量不好，含多量的铁、硫酸根与碳酸根时，加入后极易使阳极钝化，阳极溶解更趋缓慢，又促使了铜含量的再次低落，形成镀液变化显著，控制困难。

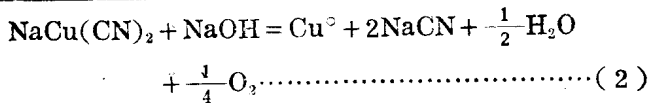
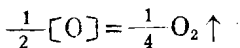
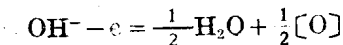
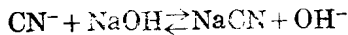
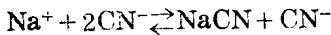
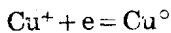
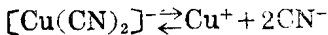
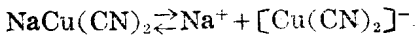
所以阳极与阴极效应的平衡是获得优良镀积的主要条件，因为阴阳极效应不平衡时铜含量变化，游离氰化钠及氢氧化钠（或 pH 值）也随之变动。

倘阴极效率较阳极效率为低时，镀液中电化反应一部分按下列方程式进行：



当金屬銅在阳極失去电子，成离子进入鍍液，在趋向阴極途中，一部分与氰化鈉作用，生成銅氰絡盐而代出鈉离子，鈉离子趋向阴極，在阴極获得了电子，成为金屬鈉，由于金屬鈉的活泼性，与水作用产生氫，聚集而成气泡逸出液面。因为上述反应的發生，所以消耗了大量氰化鈉，造成銅氰絡盐含量逐渐升高，阴極附近有氫气泡逸出，同时氫氧化鈉含量增加，也就是碱度增高，但实际上由于氫氧化鈉吸收了空气中的二氧化碳及氰根分解出来的碳酸根，又因鍍液常由鍍件带出，所以碱度尚不显著地增高。

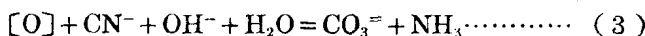
反之，阴極效率較阳極效率为高时，其反应部分按下列方程式进行：



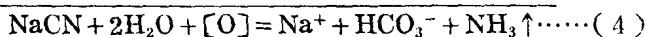
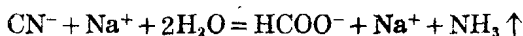
在鍍液中銅氰絡盐分步离解，并有很少部分有二級离解成銅离子与氰根，銅离子趋向阴極获得电子，成金屬銅鍍上鍍件，同时鈉离子与氰根可能結合成分子，多余的氰根趋向阳極，而与溶液中氫氧化鈉离解出来的氫氧根互相置換，以致氫氧根在阳極放电，放出新生态的氧，新生态氧立刻結合成氧分子

而在阳極附近逸出氧气。

当新生态氧遇到氰根，氰根就被破坏而生成碳酸根及氨：



新生态氧又可能遇因氰化鈉水解而产生的甲酸，使甲酸氧化：



(2) (3) (4) 的化学反应結果，鍍液中銅氰絡盐含量减少，游离氰化鈉除被破坏外，反而可能增高，阳極附近有氧气逸出，这氧气是由氢氧根放电而成，氢氧根离子减少，即碱度降低，加以方程式 (2) 的氢氧化鈉消耗，和方程式 (3) (4) 产生的碳酸根消耗了氢氧化鈉，所以游离碱降低很快，同时有氨气逸出。

上述化学反应式解釋了电解液中銅与氰根或氢氧根理論上的增减原理，我們观察方程式 (1) (2) 为化学平衡方程式，所以符合質量作用定律，其作用物与生成物的增减，就成为影响阴阳極效应的主要因素之一，为了更进一步謀求电解液的稳定，必須多方考虑影响阴阳二極效应的各种因素，借以达到阴極与阳極效率平衡，也就是控制阴阳二極效率的无限接近，不过影响阴極与阳極效应的因素很多，因此不易長期保持接近。

为了研究阴阳極效应，必先討論溶液中所有的化学藥品的含量及作用，和控制过程中物理条件所产生的影响，其中最主要的为游离氰根的多寡，它直接影响 (1) (2) 化学方程式的化学平衡，使平衡移向左方或右方。在配制鍍銅液