

电镀原理

DIANDU YUANLI

第二册

В. И. 賴依聶尔 Н. Т. 庫特萊夫采夫 著



电 鍍 原 理

第 二 册

В·И·賴依聶尔 Н·Т·庫特萊夫采夫 著
張馥兰 陈克忠 張銘勛 赵振才 王瑞祥 譯
謝榮增 校

中 国 工 业 出 版 社

本书譯自苏联 В. И. 賴依聶尔及 Н. Т. 庫特萊夫采夫合著的“电镀原理”第二册。第一册已經譯出，于 1959 年 9 月出版。

本书对合金电镀的理論和工艺，作了較深入和系統的敘述，对我国目前的研究工作，将起一定的作用。此外，对貴金屬的电镀、氧化、磷化、試驗方法、車間設備和設計，都有专章敘述。

本书的特点是資料丰富、系統，理論与实际工艺，兼而有之。可供工程技术人員和科学研究工作者參閱。

譯稿經謝榮增同志校閱，第 13 章又由赵辰同志复校。

В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев
‘ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОСТЕГИИ, ЧАСТЬ I’
(Металлургиздат 1957年第三版)

* * *
电 镀 原 理

第 二 册

張馥兰 陈克忠 張銘勛 赵振才 王瑞祥 譯

*
机械工业图书編輯部編輯 (北京阜成門外百万庄)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*
开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印張 $19 \frac{5}{8}$ · 插頁 1 · 字数 498,000

1962 年 12 月北京第一版 · 1962 年 12 月北京第一次印刷

印数 0,001—1,801 · 定价(10-6)3.05 元

*
統一书号, 15165 · 1780(一机-365)

目 次

序言.....	9
第一章 鉄和鈷的电解沉积(張馥兰譯).....	11
鉄的电解沉积.....	11
鍍鉄的应用及鉄电沉积层的性质(11)——鍍鉄槽电解液的成分 和操作规范(16)——电解液的配制、檢驗和校正(22)	
电解鍍鈷.....	24
第二章 电解鍍鈷(張馥兰譯).....	26
氰化电解液.....	26
硫酸电解液.....	27
第三章 貴金屬的电沉积(張馥兰譯).....	30
鍍銀.....	30
鍍銀过程的特点(30)——鍍銀前制件的表面准备工作以及其后 处理(31)——电解液和个别成分的作用(32)——氰化溶液的成 分、操作规范和阳极(40)——銀鍍层的硬度(43)——某些个别 情况下的鍍銀(44)——銀鍍层的退除和銀的再生(50)——鍍銀 制件的发暗及防止的办法(52)——鍍銀槽液的檢驗(54)	
鍍金.....	55
金鍍层一般的性质及鍍金的方法(55)——氰化电解液(57)—— 亚鉄氰化物鍍槽(64)——接触鍍金(66)——用浸漬法鍍金(67) ——电鍍各种色彩的金鍍层(67)——电鍍硬度較高的金鍍层 (68)——金鍍层的退除和从廢溶液中提取金(70)——鍍金槽液 的檢驗(70)	
鍍鉑.....	71
采用的电解液(72)——鍍鉑槽的使用(76)	
鍍鈳.....	77
鍍銻.....	79
銻鍍层的物理-化学性能和应用的范围(79)——所采用的电解	

液(81)

第四章 鋁制件和鋁合金制件的電鍍(張馥蘭譯).....	87
制件表面的準備.....	88
鍍復時的順序.....	93
鋁制件的電鍍.....	95
第五章 鋅合金制件上的電鍍層(陳克忠譯)	100
第六章 鍍鋁(陳克忠譯)	107
第七章 合金電鍍層(陳克忠譯)	111
用作復蓋層的合金及其工藝過程的特性	111
電沉積合金的一般規律	113
合金的沉积电位	119
電沉積合金時的絡合生成物	125
陽極過程	126
電沉積合金的性質與結構	127
鍍黃銅	133
應用的電解液與電解規範(134)——氰化槽的控制(147)	
銅-錫合金鍍層.....	150
所選電解液的特性(150)——電解液的配制、組成、調節控制(159)	
——“白青銅”鍍層的染黑(161)	
鎳-鈷合金鍍層.....	161
鉛-錫合金鍍層.....	164
鋅-錫合金鍍層.....	170
錫-鎳合金鍍層.....	177
鋅-鎳合金鍍層.....	180
銀-鎳合金鍍層.....	184
銀-鉛合金鍍層.....	186
鉄-鎳合金鍍層.....	187
電沉積含鉄族元素的鎢基合金	190
電鍍熱處理法鍍復合金	199

第八章 金屬及合金的氧化(着色)(張銘勛譯)	208
使用範圍	208
鋁及鋁合金的氧化	210
电化学氧化和各种不同因素对它的影响(210)——氧化被复层的性能(218)——鋁件氧化后的着色(221)——阳极氧化的典型工艺路綫(225)——化学氧化(228)	
鎂合金的氧化	231
鋼的氧化	234
銅及銅合金的氧化	240
化学氧化(241)——电化学氧化(245)——用硫化物进行着色(247)——銅的古銅化(247)	
第九章 金屬的磷化(張銘勛譯)	249
使用範圍	249
热磷化	250
快速磷化	254
冷磷化	258
磷化膜质量的檢驗	262
磷化溶液的分析	263
第十章 电鍍层的試驗方法(赵振才譯)	265
結合力試驗	266
硬度試驗	270
电鍍层的应力及其測量方法	275
鍍层厚度的測定	278
孔隙率的測定	291
腐蝕試驗	294
第十一章 电鍍車間的設備(赵振才譯)	297
制件表面机械准备时采用的設備	297
磨光和拋光用的机床(297)——自动化机床(302)——滾光与拋光用的钟形机和滾筒(318)——噴砂設備(320)——刷光机(325)	

制件化学准备与电化学准备用的设备	327
除油槽(327)——浸蚀槽与弱浸蚀槽(336)——清洗槽(338)	
往槽内装零件用的器具	338
电镀槽	340
简单的固定槽(340)——带蒸汽水套的槽子(342)——带阴极移动机构的槽子(343)	
电镀半自动机	349
电镀自动机	353
线材和带材电镀用的传送装置	372
镀小零件用的设备	387
搅拌、过滤、加热和冷却电解液用的设备	397
第十二章 电镀车间的通风(张铭勋译)	402
抽风系统中局部排风和总排风的选择和概述	402
喷砂间(402)——滚筒清理间(410)——磨光-抛光间(410)——有机溶剂除油间(413)——电镀、浸蚀和溶液配制间(414)——电机间(424)——实验室(424)——仓库及生活间(424)	
进气通风	425
空气加热器的计算(430)	
进-排风通风系统风道和通风机功率的计算	431
通风机的规格和风道的结构	446
第十三章 电镀车间的电气设备(王瑞祥译)	452
电源	452
低压电动-发电机组(452)——整流器(457)	
电气配置线路图	461
换向电流	465
导线与母线的计算与敷设方法	467
接触	474
槽子的变阻器计算	477
电镀过程的控制与调节	485

測量儀器	491
槽子的電加熱	493
電源的選擇與配置	495
車間動力綫與照明	497
第十四章 電鍍車間的設計原理(張馥蘭譯)	502
任務書的內容	503
技術設計的組成	503
有計算的說明書(504)——圖紙(510)	
確定計算生產時所需的工作時間基數	511
確定車間的生產綱領	514
選擇設備	515
確定負載單位或計算單位的大小	519
確定零件加工的時間	524
計算設備數量時一般的法則	528
計算電鍍懸挂在挂具上的零件所用的固定槽數量	529
計算鍍槽的數量和鍍槽的生產率(529)——計算槽子的尺寸(535)	
計算負載面積和電流強度(537)	
計算以成堆形式電鍍小零件時所需的	
設備(滾筒槽、鐘形機等)	538
滾筒計算(540)——鐘形槽的計算(545)	
計算零件化學加工、電化學加工和機械加工	
所需的設備(槽子、鐘形槽和滾筒)	550
半自動機的計算	551
計算半自動機的數量和半自動機的生產率(552)——半自動機尺	
寸的計算(554)	
自動機的計算	559
直綫形自動機(560)——U形的橢圓形自動機(568)	
電鍍金屬絲或金屬帶時所採用的自動機或輸送裝置	572
計算電鍍金屬絲時所需的槽子(574)——金屬絲表面準備處理槽的	

計算(578)——槽子和全部輸送裝置的外形尺寸(579)

电源選擇和电压的平衡	584
計算阳极和材料的消耗	587
計算生产上需要的蒸汽消耗量	595
計算水、壓縮空气和电能的消耗量	603

附录

I. 电鍍車間中所用的固定槽的举例尺寸	608
II. 槽子衬壁所用的材料	609
III. 計算明細表的格式	610
IV. 計算生产时所用的年时基数	614
V. 当在阴极上沉积 10μ , 电流效率为 100% 时, 根据电流密度大小所需的时间	615
VI. 某些元素的化学当量和电化学当量	615
VII. 零件表面机械加工设备的平均(概略的)生产定額	616
VIII. 鍍层的厚度計算	621
参考文献	623

序 言

自电鍍原理第二冊第二版出版以来，已經十年了。在这一段时期內，某些新的鍍层，主要是合金鍍层，已經应用于工业上；对鋁合金制品的鍍层的研究也逐漸增多；同时，还出現了一些新的更为完善的設備。

在第三版中新增加两章，它們是金屬的氧化和磷化。这些工艺与电鍍一样，都是在电鍍車間里进行的。

此外，大部分章节也作了重大的修改，其中第四章、第七章几乎是重新写的。在这些章节中，考虑了本书作者在这段时间內所进行的工作，以及在苏联和国外发表的文献。

第一章至第八章及第十章是 B. И. 賴依聶尔写的；第九章、第十一章和第十四章是 H. T. 庫特萊夫采夫写的；第十二章是工程师 Г. К. 希維立夫写的；第十三章是工程师 H. К. 高洛林柯写的。

第一章 鉄和鈷的电解沉积

鉄的电解沉积

鍍鉄的应用及鉄电沉积层的性质

用鉄作金屬的鍍层較少。因为鉄既不适合作为防腐用的防护复盖层，也不适合作为裝飾性鍍层。虽然电解沉积的鉄由于具有較高的化学純度和均匀性，比一般工业用鉄不易遭受腐蚀，但毕竟仍容易氧化，在有湿气存在时迅速复上了锈层。鍍鉄过程，或如鍍較薄較硬的鉄层时所常称作的“鍍鋼”过程（在上世紀中叶发明并在鈔票制造发行业中首先实际应用），現在在印刷工业中及某些其他方面有广泛应用。

“鍍鋼”这一名詞应用于电解鉄沉积时应具备下列条件：电解鉄沉积一般不含相当数量的碳。但在一定条件下所获得的鉄沉积的硬度应接近于鋼的硬度。正因为如此，获得硬鉄层的过程才称为鍍鋼。

用电鍍方法获得的銅版及印刷版鍍以鉄后可以防止基体金屬（銅）和顏料相互发生作用。同时鉄具有較高的耐磨性，可以延长被鍍件的使用寿命。鍍鉄在印刷业中的效果可以从下列数据中看出：不鍍鋼的活字版和印刷版当应用黑色印刷油墨时可得40,000次印，使用朱砂作成的油墨时仅得10,000次印。鍍鋼后在第一种情况下印次的数量可以增加到150,000~200,000，而在第二种情况下增加到80,000〔1〕。在这种情况下用鍍鎳也可获得不小的效果，但是鉄鍍层具有更大的优越性；它易在稀硫酸溶液中除去（除去鎳时要不损坏原底就很困难），而这一点在校正印刷版时非常重要。

鑄鐵件在鍍錫或鍍鋅之前常常先鍍鐵，因為電解鐵層使基體金屬和鍍層之間具有較好的附着力。

在熔融的鹼中及鹼的水溶液中具有高穩定性也是電沉積鐵的重要性質。電解鐵在酸中有溶解度升高的特點。

用電解法沉積的鐵容易進行氧化處理。有時應用於制件的裝飾。

在真空中經過 1000°C 退火的電解鐵，如在10000高斯的磁場中感應時具有導磁系數 $\mu 20000$ ，由於磁性的提高，因此電解鐵應用在電磁鐵、電話機、變壓器片等的生產中〔2〕。

人們對於用鍍鐵的方法修復磨損了的零件，使回復到原來的尺寸，以及提高機械抗磨性懷有很大的興趣。在這方面鍍鐵比鍍鉻具有某些優點：第一：鍍鐵的速度比鍍鉻的速度高得多。因為鐵的電化當量（ $1.042\text{克/安培}\cdot\text{小時}$ ）約比鉻的電化當量大三倍；第二：鍍鐵時的電流效率比鍍鉻時大 $7\sim 8$ 倍。甚至鍍鉻時用比鍍鐵時大5倍的電流密度，而鐵的電沉積速度仍比鍍鉻約大 $4\sim 5$ 倍。

從經濟觀點上看用鍍鐵代替鍍鉻過程的合理性是毫無疑問的。但是鉻沉積有一系列昂貴的性質，它們保證了在鍍鉻制件工作時有很大的優點。在某種程度以內用鍍鐵後滲碳的方法，或用鍍鐵-鍍鉻聯用的方法也可以達到同樣的結果。如合理地用先鍍 150μ 的鐵再鍍 50μ 的鉻來代替 200μ 的鉻，這樣顯著便宜得多，需要的時間及電能也要少一些〔3〕。

電解鐵，特別是在低溫、高電流密度時沉積的主要特性是脆性。可以這樣推測，這種脆性是由於不均勻地析出氫和電沉積中含有氧化物而引起的，在電流密度比平均計算較大的邊上及角上，氫的析出比陰極中間部分多；由於氫離子自基體電解液中擴散到該處的速度不夠，在這些部位陰極沉積中夾雜了較多的氧化物。結果形成內應力，而該內應力引起鍍層的脆性。

有人認為電解鐵硬度的提高決定於鍍層中所含的氫的數量。

虽然实验证明在氢含量和电解铁硬度之间没有直线比的关系，但可以假定，所析出的氢的一部分夹杂到铁的晶格中去，并促使形成不稳定的侵入体相。与此类似如镀锌及镀铬所证实的（见第一册第七章）。铁中所含的氢的数量与电解液的成分和电解规范有关。电解液的温度和铁盐的浓度愈高，酸度与阴极电流密度愈低，则氢的含量愈少。

阴极沉积中除了氢以外可能夹杂着以氧化铁状态存在的氧。如在低酸度、高电流密度时，在电解铁中的氧含量达 0.015%。这样的铁其特点是硬度非常大。

加热的结果可以消除脆性，并使电解铁柔软。曾经将电解铁用电炉加热，并测定退火前后的硬度。这时曾发现当加热到 200°C 以内时硬度不变，在 300°C 时硬度比初状态时升高 70%，如继续加热（到 800°C）则硬度降低（图 1）。

此外，曾采用在真空炉中根据加热的程度测定从粉碎了的电解铁中消除氢的速度。研究所得结果（图 2）可以确定；氢的消除在 90°C 时开始，200°C 时达最高点，在 900°C 时完全结束。

没有经过退火的电解铁其布氏硬度为 140~150。在 900°C 的温度下经二小时的退火后这样的铁的硬度降至 55~60，而延伸率提高 45%。经过退火的电解铁的这种性质使第一次世界大战时就利用它代替铜来制造炮弹的固定环。

姆犹利尔等[4]指出（借 Герберта 摆动仪之助），不论是脆性的铁或韧性（软的）的铁在加热过程中硬度都会降低，但是为

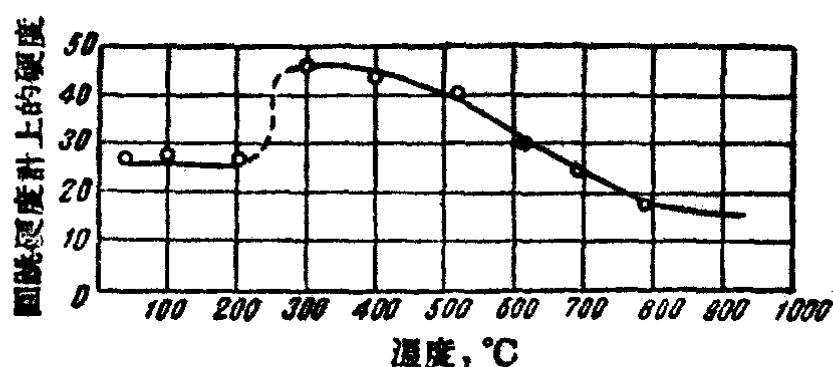


图 1 电解铁的硬度与加热温度的关系。

了达到同样的效果必需将脆性铁加热到更高的温度(图3)。

未经退火的电解铁的显微结构的特征是密实的、与阴极表面相垂直的针状。在温度较低的范围内加热时,结构略更细碎;600°C时发生再结晶,铁的结构是较大的与沉积表面相垂直的长方形晶粒(图4)。

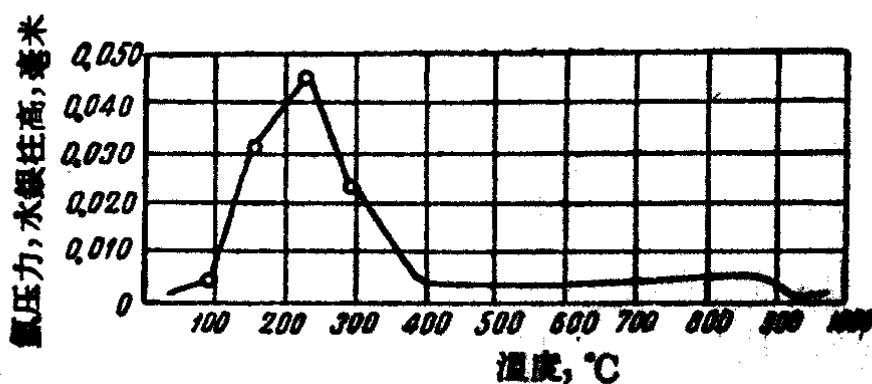


图2 从电解铁中析出氢的量与加热的温度的关系。

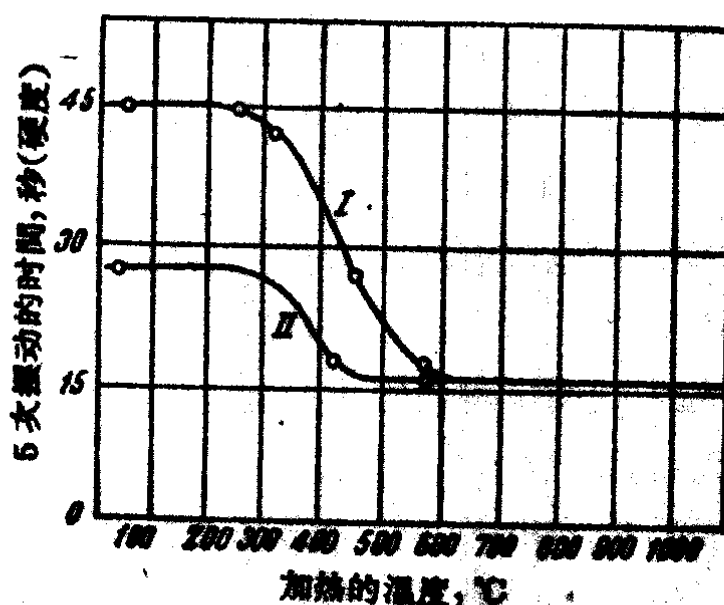


图3 加热对沉积硬度的影响;

I—脆性铁; II—软(软)性铁。

因此,用于以冲压和深拉伸法制造特殊用途的制件的电解铁,适宜经过高温回火。至于镀铁的制件建议在200~250°C加热;在较重要的情况下(承受较大的静负荷及动负荷的零件镀铁),建议渗碳后再淬火和回火。

镀铁和镀铬合用时加热可以限于200~250°C。

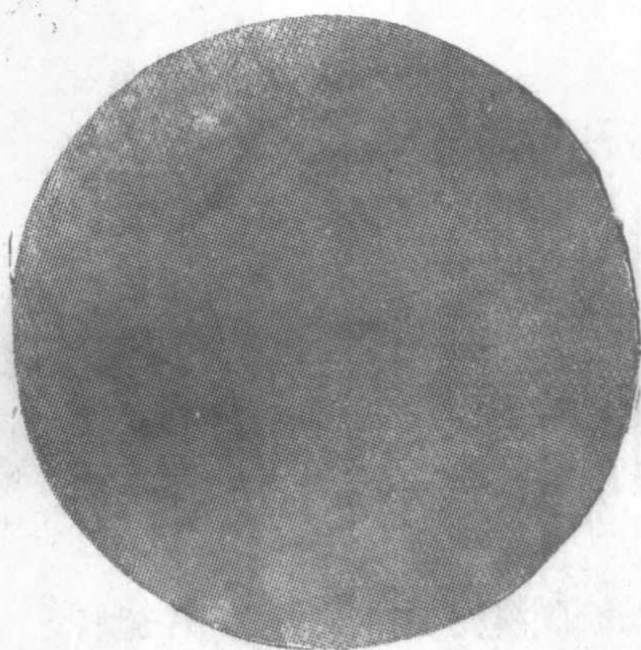
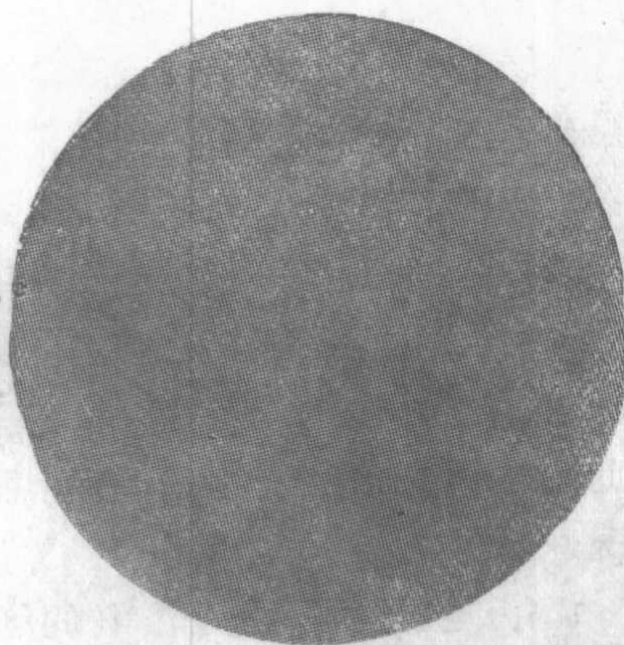
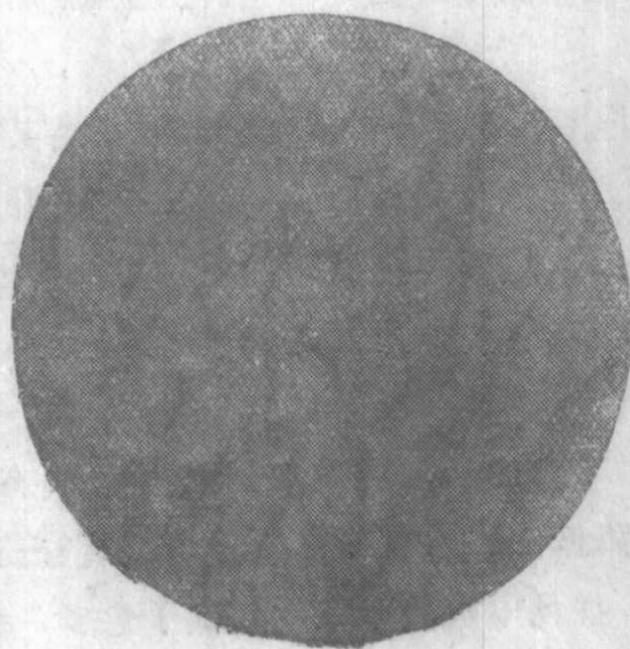
*a**b**B*

图4 退火对电解鉄显微结构的影响, $\times 250$;
a—没有经过退火的; *b*— 200° 时加热; *B*— 600° 时加热。

鍍鐵槽電解液的成分和操作規範

鐵是鐵、鈷、鎳族的代表金屬之一。這族金屬的共同點為金屬離子在陰極放電時同時發生顯著的極化作用，以及氫在其上的過電壓相當小。鐵的沉积电位比鎳和鈷的沉积电位為負。鍍鐵時隨着溫度的提高而引起的極化作用的降低速度要比鍍鎳和鍍鈷時快得多；例如，鍍鐵時，當溫度為 70°C 時陰極極化作用實際上已等於零，而鍍鎳和鍍鈷甚至在 95°C 時極化作用仍為0.05伏。因此在選擇鍍鐵時的電解液成分和操作規範時必須考慮到下列情況：

1. 電解過程對電解液中的氫離子濃度非常敏感。室溫時(15°C)鐵的析出電位等於 -0.68 伏，因此不論多大的酸度實際上將看到只有氫析出。

2. 如上面所說，隨着溫度升高，陰極極化迅速降低，因此當其他條件不變，提高溫度將促使優先析出金屬(比氫先)——提高電流效率。

3. 為了防止鐵鹽分解，必須使電解液維持某一最小酸度。這最小值根據溫度、沉积电位的離子活度和所採用的電流密度來決定：這些數值愈高，酸度應該愈高。同時必須指出，電解液的酸度愈小，則存在在電解液中的鐵愈有氧化的趨勢(由二價鐵轉變為三價鐵)。

4. 電解液中所含的鐵，應該主要以二價狀態存在；出現三價鐵時就強烈地降低陰極電流效率(後者消耗在三價鐵還原為二價鐵的過程中)，並且電解液中三價鐵離子愈多，就愈強烈的惡化鍍層質量。

鍍鐵時的電解液可以分做三類：硫酸的、氯化物的和混合的。

硫酸槽液 巴馬柯夫(Ю. В. Баймаков) [5]列出了下列實際上用之有效的電解液組成(克/升)：

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 180~200