

电镀原理

DIANDU YUANLI

第一册

В. И. 賴依聶尔、Н. Т. 庫特萊夫采夫著



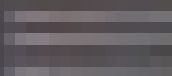
电路原理

DIANLU YUANLI

— — —



清华大学出版社



电 鍍 原 理

第 一 册

В. И. 賴依聶尔, Н. Т. 庫特萊夫采夫著

張治平、王秀容、郑怡琳、易富金譯



机械工业出版社

1959

出版者的話

本書是根据苏联黑色及有色冶金出版社 1953 年出版的 B. И. 賴依聶尔及 H. T. 庫特萊夫采夫合編的「电鍍原理」第一冊翻譯的。全書共分十四章，主要論述金屬鍍層的理論基础、各种普通金屬鍍層的电鍍工艺及鍍前的表面准备。此外对直接由鍍槽中鍍取光澤鍍層、电解拋光、使用高电流密度等也有所論述。

原書第二冊（1957年第三版）也分十四章，主要論述貴金屬、稀有金屬及合金鍍層的理論与实际，同时也敘述了氧化与磷化、电鍍車間設備及設計原理。

本書內容丰富，可作为科学研究机关、工厂企业及設計單位从事腐蝕和电鍍工作的工程技術人員的主要参考文獻，也可供高等学校學習該專業的学生閱讀。

苏联 B. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев 著 'Основы гальваностегии' (Металлургиздат 1953 年第一版)

*

*

*

NO. 2817

1959 年 9 月第一版 1959 年 9 月第一版第一次印刷

787×1092¹/₂₅ 字數 477 千字 印張 23²³/₂₅ 0,001— 8,100 冊

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

北京市書刊出版业营业許可証出字第 008 号 定价(11) 3.65 元

目 次

序言.....	9
概論.....	11
第一章 金屬鍍層簡述.....	13
金屬鍍層的鍍着方法.....	13
對金屬鍍層的要求.....	17
鍍層的分類及其使用範圍.....	18
第二章 電鍍層質量與被鍍制品表面狀態及材料的關係.....	21
被鍍面上污垢物的影響.....	21
金屬的性質及鍍前準備處理特性的影響.....	22
第三章 金屬制品的鍍前表面準備.....	28
準備工作的種類.....	28
用砂輪磨光與拋光.....	28
手工拋光.....	44
制品在滾筒中及鐘形槽中的加工.....	44
噴砂清理.....	47
刷光.....	48
化學除油.....	49
電化學除油.....	56
除油的方法和條件的選擇與金屬的性質 及其預先機械加工的特性之關係.....	59
化學除油及電化學除油時鹼溶液的大概成分及工作規範(62)—— 鋼制品的同時鍍銅除油法(65)	
化學浸蝕.....	67
黑色金屬的化學浸蝕(68)——有色金屬的化學浸蝕(87)	
電化學浸蝕.....	93

弱浸蝕.....	105
消光.....	108
表面准备时的作业順序.....	110
第四章 金屬的电解抛光.....	115
应用范围.....	115
关于电解抛光的理論.....	117
电解抛光时的电極过程.....	121
阳極極化作用(121)——阴極过程(125)	
电解抛光表面的活性及其趋于鈍化的傾向.....	125
电解抛光后的金屬組織对电镀層組織的影响.....	127
铜的电解抛光.....	129
鎳的电解抛光.....	136
鋼的电解抛光.....	140
鋁的电解抛光.....	146
銀的电解抛光.....	151
第五章 电解沉积金屬的組織.....	155
在电镀电鍍术中电解沉积層組織的作用.....	155
电結晶过程的机理.....	157
阴極表面的鈍化.....	163
多晶体沉积層形成的条件.....	166
电解液对沉积層組織的影响.....	169
电解液的性質(169)——电解液濃度的影响(173)——其他金屬盐 类及酸类添加剂的影响(175)——有机添加剂的影响(177)	
电解规范对电解沉积層組織的影响.....	185
电流密度(185)——电解液的溫度(188)——电解液的攪拌(189) ——周期地改变电流的方向(189)	
阴極的組織及材料对沉积層組織的影响.....	190
当氫与金屬同时析出时氫对沉积層性質的影响.....	192
海绵状金屬沉积層.....	195

光澤鍍層.....	204
第六章 金屬在陰極表面上的分布.....	211
問題的實質及關於分散能力的概念.....	211
陽極極化作用對陰極電流分布的影響.....	231
幾何因素的影響.....	234
極化作用的類型對分散能力的影響.....	236
分散能力的測量方法.....	237
取得均勻鍍層用的人工法.....	243
第七章 鍍鋅.....	245
鋅鍍層的性質及其應用.....	245
各種鍍鋅的方法及其性質的比較.....	246
熱浸法(246)——滲鋅(249)——噴鋅(251)——接觸法(254)	
——電解法(254)	
各種鍍鋅電解液性能的比較.....	255
在酸性電解液中鍍鋅.....	263
酸性電解液中的主要成分(263)——酸性電解液中有機物質及其他添加劑的作用(269)——酸性電解液中的有害雜質(274)——	
酸性電解液中用的陽極(277)——酸性電解液的成分及工作規範之范例(278)	
在氰化物電解液中鍍鋅.....	285
氰化物電解液的主要成分(285)——氰化物電解液用的添加劑(292)——	
氰化物電解液中的有害雜質(293)——氰化物電解液的成分及工作規範的范例(293)	
在鹼性(鋅鹽)電解液中鍍鋅.....	296
鋅鍍層的化學處理.....	306
鍍鋅電解液的分析.....	308
第八章 鍍鎳.....	315
鎳鍍層的性質及使用範圍.....	315
各種鍍鎳電解液性能的比較.....	316

在酸性电解液中鍍錫	319
硫酸电解液(320)——硼氟酸电解液(325)——酚磺酸及其他酸性电解液(326)	
在氟化物电解液中鍍錫	327
第九章 鋅鍍層和鎳鍍層防护性能的比較	336
鋅鍍層和鎳鍍層的通性	336
鋅鍍層和鎳鍍層在液体腐蝕介質和人造腐蝕介質中的性能	337
鋅鍍層和鎳鍍層在室外大气中的性能	340
鋅鍍層和鎳鍍層在室內大气中的性能	344
鋅鍍層和鎳鍍層的沉积条件、制件的形状及鍍層鍍复方法的影响	344
鍍層厚度的选择、使用的期限及使用的范围	346
第十章 鍍銅	349
銅鍍層的性质及应用	349
各种鍍銅电解液性能的比較	350
在酸性电解液中鍍銅	350
阳極反应和阴極反应(351)——各种成分及它們的功用(353)	
在氟化物电解液內鍍銅	359
一般性質(359)——主要成分及它們的功用(365)——电解液的配制及使用(370)——氟化物鍍銅电解液的配方(372)	
在非氟化物电解液中鉄和鋼的直接鍍銅	383
氟化物鍍銅电解液中重金屬杂質的影响	388
鍍銅电解液的分析	392
銅鍍層的除去法	395
第十一章 鍍鎳	396
鎳鍍層的性质及应用	396
鍍鎳时的阴極反应	398
鎳的电解沉积机理	405
鍍鎳时的阳極反应和鎳阳極	408

鍍鎳電解液的成分及其功用	417
鎳鹽(417)——有害雜質(417)——有機雜質(420)——增高導電性的鹽類(422)	
鍍鎳電解液酸度的作用	428
電解液的緩衝(428)——酸度對電解液工作的影響(431)——酸度和麻點(440)——酸度和鍍層的機械性能(453)	
鍍鎳電解液的配方及工作規範	462
鎳鍍層的孔隙率與保護性能	465
[黑色鎳]的電解沉澱	470
鍍鎳電解液的分析	472
第十二章 鍍鉻	476
鉻鍍層的性质及应用	476
鍍鉻理論	478
鍍鉻電解液的成分及工作規範	485
概論(485)——鉻酸濃度的影響(487)——硫酸根濃度的影響(490)——硫酸根和氯化物的作用特性的比較(491)——三價鉻的影響(497)——鐵及其它雜質的影響(498)——溫度及電流密度的影響(499)	
陽極及陽極反應	502
接觸夾具	506
鉻鍍層的組織和性能	509
松孔鍍鉻	516
鍍鉻條件及陽極浸蝕對松孔鉻層組織的影響(518)——對鉻鍍層孔隙率的量的評定(527)——松孔鍍鉻的工藝特點(528)	
帶中間層的防護-裝飾鍍鉻	531
鍍無孔鉻層	534
鉻鍍層除去法	536
鍍鉻電解液的分析	537
第十三章 鍍錫	541

錫鍍層的性質及應用.....	541
鉄皮的鍍錫.....	544
鍍錫電解液性質的比較.....	549
在鹼性電解液中鍍錫.....	551
主要成分及其功用(551)——陽極反應(554)——陰極反應(558)	
——錫酸鹽電解液的配制法及成分范例(561)	
在酸性電解液中鍍錫.....	564
主要成分及其功用(564)——陽極反應(569)——陰極反應	
(570)——硫酸錫的配制法和電解液的成分范例(574)	
錫鍍層的熔化.....	576
不加外部電流的鍍錫.....	578
鍍錫電解液的分析.....	578
鹼性電解液(578)——酸性電解液(579)	
第十四章 鍍鉛.....	581
鉛鍍層的性質及應用.....	581
鍍鉛電解液及工作規範.....	582
總論(582)——硅氟酸電解液(584)——硼氟酸電解液(586)	
——過氯酸鹽電解液(589)——鹼性電解液(590)——醋酸電解	
液(591)——間苯二磺酸電解液(592)	
鍍鉛范例.....	593
過氧化鉛的電解沉積.....	594
鍍鉛電解液的分析.....	596

序 言

在苏联共产党第十九次代表大会关于1951~1955年苏联發展第五个五年計劃的指示中，規定了黑色金屬、有色金屬、电力、各种机器、运输工具及日用品生产的史无先例的增長。此外，在指示中还規定了要在运用新的技术、广泛地使用有充分价值的代用品及推行先进的生产工艺的基础上来保証进一步大力提高产品质量及劳动生产率。

使用金屬电鍍層必能促使这些巨大的任务順利地完成。黑色金屬半成品和成品的生产量愈大，金屬鍍層的使用亦就愈需要。因为鍍上这种金屬鍍層能防止銹蝕，能提高各种机器及机构的摩擦零件的抗磨性，亦能使制品表面得到裝飾性的外观。

广泛使用金屬層电鍍法鍍复半成品及成品以代替陈旧的热浸法，不仅能大大地减少有色金屬在單位产品上的消耗量，同时亦能改善表面的質量。直接由鍍槽中鍍取光澤鍍層、使用电解抛光法代替繁重的机械抛光法、以及使用高的电流密度和使电鍍操作高度自动化都会大大地提高劳动生产率。

所有这些都促使我們从根本上来改写書中的某些章节，而[电解沉积金屬的組織]一章及[金屬在阴極表面的分布]一章則几乎是重新写成的。

新添写的一章是叙述金屬的电解抛光。在[鍍銘]一章內詳細地叙述了銘鍍層的性能与其結晶組織的关系，并以很大的一节論述了松孔鍍銘。

概論及第I、IV、VI、X、XI、XII、XIII和XIV章是賴依聶尔(В. И. Лайнер)写成的，第II、III、V、VII、VIII和IX章是由庫特萊夫采夫(Н. Т. Кудрявцев)写成的。

著 者



概 論

金屬鍍層及金屬氧化物被復層在整个防止金屬銹蝕方法的体系內占有很大的比重。約占总开采量半数的鋅要用来鍍鋅，以防止黑色金屬的銹蝕。像錫这种稀有而重要的金屬要有30~40%用在薄板金屬、金屬条带、金屬絲及金屬制品的鍍錫上。銅、鎳及鉻鍍層在各种机器零件、仪表零件、医疗器械和家常用品等的防护-裝飾加工方面都得到广泛的应用。

鍍銀、鍍金及鍍鉻从前仅在手飾业中使用，而現在則越来越广泛地用来防止重要仪表零件的銹蝕和使其表面具有高度的物理性質如：导电性、反光性及耐磨性。

在国民經济中很难找到一个根本不采用金屬鍍層的部門。在机械制造业、仪表制造业、航空工业及船舶制造业中，在日用品的生产以及医疗器械和各种設備的制造中，金屬鍍層都得到了最广泛的应用。

鍍复金屬層的最先进的方法要屬电镀法。电镀法是以电鍍电镀术为基础的。

金屬的电鍍电镀术可分为两个主要部分：1) 电鍍术——由不同的物品上取得易由物品上取下的精确复制品的一种方法；2) 电镀术——是取得与被鍍金屬牢固結合的較薄鍍層的一种方法。

虽然电鍍术比电镀术發明得早，但电镀术在工业上却有无比的重大意义。

創立电鍍电镀术及其实用的荣誉应当屬於卓越的俄国科学家鮑黎斯·謝苗諾維奇·雅柯比 (Борис Семенович Якоби 1801~1874)。雅柯比在研究用各种不同的原电池作为电磁机運轉的电源时，發現在原电池內的阴極上附有一層把電極凸凹部分精确复制下来的均匀銅層，这說明在電極上产生了沉积現象。后来，雅

柯比又有意識地重复了他所發現的那一現象。他先在銅質陰極上刻了自己的名字，然后把銅沉積層分開，這樣，他確信了這銅質沉積物是陰極的反向印記。這個新方法，作者把它稱為電鑄法。1838年10月5日雅柯比在彼得堡俄羅斯科學院的會議上作了關於自己新發現的報告。1840年雅柯比所著的世界第一部關於電鑄的指導文獻「電鑄或在銅鹽溶液中借電流作用按一定模型复制銅制品法」在彼得堡首次問世了。

雅柯比的這一發明主要是在彼得堡的「國家貨幣製造發行所」（現已改為莫斯科國家貨幣發行管理局附設工廠）實現的。當時就已確定，以電鑄法所制的印制國幣（其中亦包括紙幣）用的鉛版，其精度及复制性要比那些以陳旧而繁重的雕刻法所制的要好得多。此外，在雅柯比直接領導的專門電鑄的作坊中還製造了許多精美的藝術制品，其中有：莫斯科大劇院楣飾的銅馬、舊冬宮內叶卡特琳娜二世所創之奇珍樓、冬宮、彼得巴夫洛夫大教堂及伊莎基也夫斯基大教堂等處的雕像及浮雕等。

雅柯比不僅是電鑄術的發明者，而且也是電鍍術的發明者。他和俄羅斯科學院院士廉茨（Э. Х. Ленц）及科學院的其他同事們首次發明了鐵的電鑄及電鍍沉積法。

雅柯比曾與英國科學家法拉第通過信。法拉第把雅柯比的成就轉交當時最大的出版社付印出版。這樣，俄國科學家的發明給整個文明世界作出了貢獻。

在本世紀初期以及現在，電鑄電鍍術在我國的發展是與費多契也夫（П. П. Федотьев）、基斯嘉柯夫斯基（В. А. Кистяковский）及伊茲噶雷歇夫（Н. А. Изгарышев）的名字分不開的。

第一章 金屬鍍層簡述

金屬鍍層的鍍着方法

金屬鍍層的鍍着方法分下列几种：1) 在熔化的金屬中浸鍍法(熱浸法)；2) 擴散法；3) 噴鍍法；4) 熱機械法(包復法)；5) 電鍍法。

在熔化的金屬中浸鍍法(熱浸法) 這是一種最古老和最簡單的取得金屬鍍層的方法。使事先已除掉表面上的油脂及氧化物的制品通過熔劑層，以除掉水分及殘余的微量氧化物，然後再短時間地浸入熔化的金屬中。有效地使用熱浸法的必要條件，就是在制品及被鍍金屬之間產生化合物或固溶體。否則，熔化的金屬就不会浸濕被浸鍍的制品表面，因而金屬鍍層也就不可能形成。這就說明了，若把鐵制品浸入熔化的鉛里，只有在鉛中加入能與鐵形成合金的元素——錫或銻時，在鐵制品上才能鍍上金屬層。因此，用熱浸法是不可能在鐵的表面上得到純鉛鍍層的，用此法只可得到鉛合金鍍層。

以熱浸法得到的金屬層，其化學成分是不一致的。譬如，鐵制品熱浸鋅時，在與鐵相接的邊界上，形成一層含鐵量相當多的化合物(FeZn_3)，其次是一層含鐵量較少的化合物($\text{Fe}_2\text{Zn}_{10}$)，最後才是一層金屬鋅。鐵件在進行熱浸錫和熱浸鋁時，也會形成化合物。中層合金的厚度是各不相同的，它取決於熔化金屬的溫度和被浸制品在熔化金屬中的保持時間。當中層合金的厚度達到相當大的數值時，制品的可塑性就顯著地降低。因此，在處理薄壁制品時應特別注意這個情況。

鍍復制品的金屬的熔點低也是有效使用熱浸法的另一個必要條件。從技術觀點及經濟觀點來看，採用這種方法鍍錫和鍍鋅是

适当的。

热浸法具有一系列的缺点，其中最主要的是难于控制鍍層的厚度和由于許多非生产損失而耗費大量的有色金屬。譬如，当用热浸法鍍鋅时，只有三分之二的鋅用于鍍層上。

由于这个原因，在許多生产中都用其他更有效的方法来代替此法。比如，在白鉄皮制造业中，近十年来热浸法被电鍍法所代替。这样不仅可节约大量的錫，并且甚至还能提高生产率，从而降低产品的价格。在制造鍍鋅金屬絲和金屬帶的生产中，电鍍法也排挤了热浸法。然而，在某些生产中，热浸法是具有不可抹杀的优越性。譬如，使用热浸法使水盆、水桶、洗衣盆及其他制品鍍鋅时，不仅能把制品鍍上鋅，同时还能把制品上的縫隙焊住。

扩散法 就所形成的合金組織結構而言，本方法和上述之热浸法相似。被处理制品应于比熔点稍低而比再結晶溫度稍高的溫度下，在还原气氛或中性气氛中与細碎的金屬、金屬氧化物、合金及盐类相接触。由于互相扩散的結果，形成了扩散層。該層的厚度决定于处理的溫度及持續時間，而化学成分和組織則决定于作用金屬的相应平衡圖。

以扩散法取得的扩散層与以热浸法所得到的鍍層相似，也具有变化的組成部分。扩散層的表面是由純金屬組成的，由表面向內，化学成分就有了变化，愈向內，扩散金屬的百分含量就愈少。当基体金屬和扩散層产生連續的固溶体时，如銅-鎳、鉄-鉻等，其化学成分是在逐漸变化的；如果这些金屬彼此之間产生化合物，則表面合金的化学成分就是阶梯式的变化。当鉄件以扩散法滲鋅和滲鋁时以及当銅件以扩散法滲鋁时，都可發現这种現象。

扩散法的用途較小，但在某些方面它仍压倒其他方法。例如，为了防止鋼制品在高溫下銹蝕，大都采用扩散滲鋁法（这种方法叫做〔热滲鋁法〕）。但小鋼件鍍鋅时，不常采用扩散法。苏联科学院通訊院士伊茲噶雷歇夫教授及其同事們研究出了扩散滲鋁法。这种方法在很多情况下比电解鍍鉻法好些。

噴鍍法 本法的實質，就是借壓縮空氣或惰性氣體將熔化的（在氧炔焰或電弧作用下）金屬或合金的液流噴向預先準備好的金屬或非金屬制品的表面上。由此可知，本方法與其他方法不同之點就在于使用的器具和形成的鍍層結構不同。採用噴鍍法時，在基體金屬和噴鍍層中間不產生任何中間合金。噴鍍所使用的是一重約 1.5 公斤的手携工具——噴槍（噴鍍器）。通過能調整速度的噴槍中央部分送入被噴射的金屬絲。混合氣體（氫或乙炔與氧或空氣）經過包圍中央管的同心管通向噴口，而在噴口處燃燒，將金屬絲熔化。通入的壓縮空氣或惰性氣體穿過外面的同心管而把熔化的金屬噴射出去。

1928 年，蘇聯設計師、發明家普羅聶郭斯基（Пронегодский）設計了使用液體燃料工作的噴鍍器具。後來都採用蘇聯發明家林尼克（Е. М. Линник）及卡切茨（Н. В. Катец）所發明的金屬電噴鍍器。

熔化鍍層的結合強度決定於表面準備工作。用噴砂法進行表面準備，可獲得良好的結果。在承受機械作用的制品表面上噴鍍厚金屬層的重要情況下，最好用某些方法進行人工切紋，因為基體金屬和噴鍍層間的結合是以它們的機械附着為基礎的。加熱待噴鍍面至 200°C 也會使結合良好。噴鍍法的特點在於能噴鍍巨大的結構物和建築物，如橋梁、港埠工程設備、水利工程設備、送電架、海船、河船和水壓箱等。

使用噴鍍法要消耗大量的有色金屬，但這一點常常可以靠調整次要部分和重要部分的鍍層厚度而得以補償。在大規模生產時，噴鍍法所用的投資比其他方法少，並可以在現場進行工作，同時能噴鍍任何尺寸的制品和金屬結構。

熱機械法（或稱包復法）此法在製造雙金屬半成品（板材、條帶、金屬絲）時適用。將熔化的銅及銅合金澆在鋼制毛坯上，並在熱態下軋壓至得到規定尺寸之產品為止。此包復層的厚度決定於澆毛坯時的有色金屬與黑色金屬的重量比及兩種金屬或合金的比重。根據用途之不同，包復層的厚度（或重量）可為被包復金