

机械工业技术革新技术

无氰镀锌

沈阳技术革新展览馆编

53.1

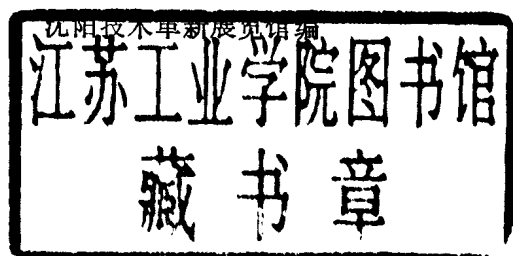
2

机械工业出版社



机械工业技术革新技术改造选编

无 氰 镀 锌



机 械 工 业 出 版 社

内容提要 本书以实践为基础，对无氰镀锌工艺及设备做了综合介绍。

全书包括六个部分：一、电镀基础理论；二、无氰镀锌工艺；三、镀锌层的质量状况；四、溶液的化学分析；五、电镀设备；六、附录。

本书供电镀工人和有关的技术人员参考。

无 氰 镀 锌

沈阳技术革新展览馆编

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $3^{12/16}$ · 字数 85 千字

1974年12月北京第一版·1974年12月北京第一次印刷

印数 00,001—19,000 · 定价 0.28 元

*

统一书号：15033·4262

出 版 说 明

在批林批孔运动的推动下，机械工业技术革新和技术改造的群众运动蓬勃开展，先进经验层出不穷。为及时总结推广这些先进经验，我们组织编写了“机械工业技术革新技术改造选编”。

“机械工业技术革新技术改造选编”将陆续出版，内容包括：铸、锻、焊、热处理、机械加工、改善劳动条件、三废处理等方面，每本讲一个专题，内容少而精，便于机械工业的广大职工阅读参考。

在组织编写过程中，得到有关领导部门和编写单位的大力支持，对此我们表示感谢。欢迎广大读者对这些书多提宝贵意见。

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线的光辉照耀下，经过无产阶级文化大革命锻炼的广大电镀工人和技术人员，高举“鞍钢宪法”伟大旗帜，坚持“独立自主、自力更生”的方针，在生产斗争中，经过反复实践，试验成功了几种无氰、低氰、无铬、低铬、高效率的电镀新工艺。为消除公害，防止环境污染，提高产品质量，降低成本，改善劳动条件做出了一定贡献。

为了总结推广无氰电镀新工艺，在领导和组织下，由沈阳无线电六厂、六九〇三工厂、沈阳市第二十八中学五七电镀厂等单位共同编写了《无氰镀锌》这本书。

本书重点介绍了铵盐与碱性锌酸盐无氰镀锌的工艺实践。同时还介绍了镀层的质量情况，溶液的化学分析，电镀设备等。

在编写过程中，得到了国营松陵机械厂、沈阳高压开关厂、沈阳铁路信号厂、沈阳市轻工电镀厂、沈阳药学院等单位的大力帮助，在此表示感谢。

由于水平有限，加之时间仓促，错误之处，请广大读者批评指正。

编 者

一九七四年九月

目 录

第一章 电镀基础理论	1
第一节 电镀概念与电极反应的一般规律	1
第二节 电极电位	4
第三节 极化作用与电镀的关系	12
第四节 有机添加剂在阴极过程中的作用机理	16
第五节 关于析氢问题	24
第二章 无氰镀锌工艺	29
第一节 概述	29
第二节 铵盐镀锌工艺	30
第三节 碱性锌酸盐镀锌工艺	48
第四节 镀后处理	59
第三章 镀锌层的质量状况	65
第一节 铵盐镀锌层的质量状况	65
第二节 碱性锌酸盐镀锌层的质量状况	73
第四章 溶液的化学分析	78
第一节 铵盐镀锌溶液的化学分析	78
第二节 碱性锌酸盐溶液的化学分析	87
第五章 镀锌车间的设备	91
第一节 电源设备	91
第二节 镀槽及其它设备	103
附录 部分国外无氰镀锌专利介绍	107

第一章 电镀基础理论

第一节 电镀概念与电极反应的一般规律

一、电镀的基本概念

在认识电镀这个概念之前，应该先了解什么是电解，因为电解原理是电镀的理论基础。

所谓电解，是指在电解质溶液中，由于通入直流电而在电极上分别进行氧化（失电子的反应）和还原反应（得电子的反应），从而在电极表面上沉积或析出氧化和还原产物的过程。这在本质上，是将电能转变为化学能，所以是属于电化学步骤。例如，我们大家所熟悉的氯碱工业——电解食盐水制取氯气和氢气，然后合成盐酸；冶炼厂的铜冶炼车间——电解硫酸铜溶液制取纯铜等，都属于电解工艺。

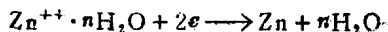
所谓电镀，实际上是为了达到对金属（或非金属）的防护、装饰或其他目的，采用电解的方法，在金属（或非金属）的表面上沉积出一种及几种金属或合金的过程。故电镀的实质，是金属的电结晶过程。

二、电极反应的规律性

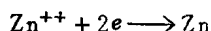
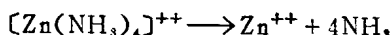
以氯化铵型镀锌为例，因为从电解液的组元来看，两种最关键性的成分，一是主盐氯化锌 $ZnCl_2$ ，二是络合剂氯化铵 NH_4Cl ，所以，主要地会发生下列反应：

在阴极——发生还原反应

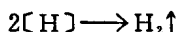
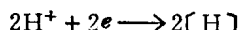
（1）水化锌离子的还原



(2) 锌氨络离子的还原



(3) 氢离子的还原

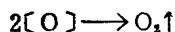


因为 Zn^{++} 、 $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ 和 H^+ 都带正电荷，所以叫它们为阳离子，当通电（直流电）以后，由于电荷的性质所决定，它们向阴极移动，因此又叫做阴向离子。在电镀中，我们可以清楚地看到，在钢铁零件的表面上沉积出锌镀层，并在镀层表面上不断地逸出一定量的氢气泡。

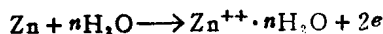
上述第（2）反应是很重要的，因为 Zn^{++} 的还原反应是在 $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ 络合离子电离的基础上实现的，这对控制 Zn^{++} 的还原速度、改善镀液的分散能力和镀锌层的微观结晶组织都有好的作用；而反应（3）则是我们所不希望发生的，因为容易造成“氢脆”。

在阳极——发生氧化反应

(1) 氢氧根离子的氧化

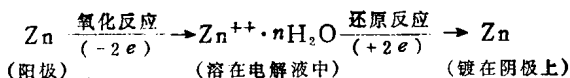


(2) 锌阳极的溶解（氧化）

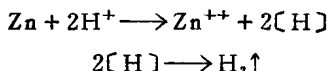


我们可以明显地看出：在锌板的表面上，连续不断地有气泡逸出，即氧气泡；同时，随着电镀时间的推移，锌板的变化趋势是逐渐变小到完全消失。当然根据物质不灭定律，它并非是变“没”啦，而是由于电化学的作用转化成另一种存在形式，即搬到被镀件（阴极）表面上去了。它的转化路

线是:



应该说明一点: 在理论上, 电解液中的锌离子浓度似乎应该保持不变, 因为在阴极上沉积出来的量, 与在阳极上溶解出来的量是相等的。但事实上并非如此, 从槽液分析得知, 锌离子浓度有逐渐升高的倾向, 原因很多, 主要是由于有氯离子 Cl^- 存在的酸性溶液中 ($\text{PH} = 5.5 \sim 6.5$), 阳极溶解速度大于阴极的沉积速度; 同时, 还存在着一定的化学溶解, 其反应式为:



综上所述, 可以看出电极反应的规律性, 即: 在通入直流电以后, 电源负极输出的电子是通过导线送到阴极去的, 故在阴极上发生还原反应; 因为氧化与还原这两个反应是互为条件共存于统一体中的一对矛盾, 所以与此同时, 在阳极上必然要发生失去电子的氧化反应, 使放出的电子流入电源的正极, 以维持电路的畅通和电解反应的连续进行 (见图 1)。

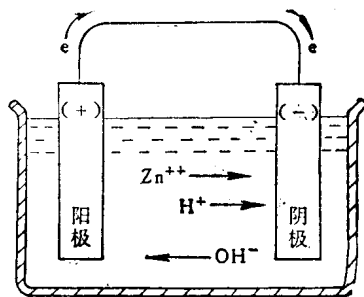


图 1 电极反应示意图

在电镀中, 从电极上析出来的金属的量, 与电流强度和电镀时间成正比。总之, 从量的方面是符合法拉第定律的, 但是这个定律并不能告诉我们在多种离子共存的电解液中竟在电极上析出什么物质, 因为电极上所发生的反应, 主要决

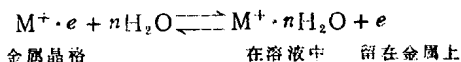
定于电极的电位。

第二节 电 极 电 位

一、双电层

一切金属都有一定的晶体结构。在金属晶体的晶格结点上，排布着金属阳离子，在这些离子之间，充填着能够自由移动的电子，因此叫它们为自由电子（也叫“电子气”）。整个金属晶体可以看成是一个借助于金属键而连结起来的巨大分子。如把某一金属（M）浸在水中，金属表面的金属离子（ M^+ ），由于受水的极性分子的作用，将进行溶解并发生水化，形成水化离子。不同的金属，溶解的程度不同，一般的规律是，金属的性质越活泼，则溶解的趋势越大。

这样一来，当金属表面的金属离子进入水中时，则使金属表面积聚着多余的电子而带负电，与金属表面相接触的溶液带正电。最后则建立一个动态平衡关系——即金属溶解的速度与金属离子返回金属表面的速度相等，可用下式表示：



于是，由于电荷上的一正一负，便在金属和溶液界面之间形成了所谓“双电层”。参看图2~4。

正如图3所描绘的那样，金属和溶液界面上的双电层，是由紧密部分与分散部分所组成，后者是由于金属离子在溶液中的热运动所引起的。

金属和溶液界面上双电层的建立，致使金属电极（可以把浸入溶液中的金属统称为电极）与溶液之间产生电位差，我们把这种电位差就叫做金属的电极电位。

当电极过程达到平衡（正、逆反应速度相等）后，如一

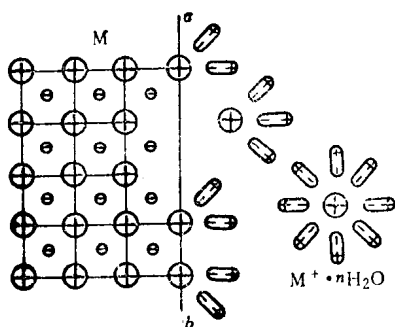


图2 金属离子水化示意图

a 、 b —金属与溶液的界面

图3 双电层结构示意图

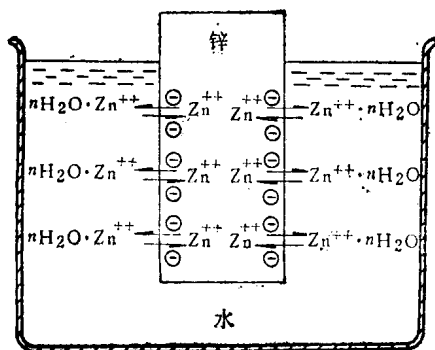
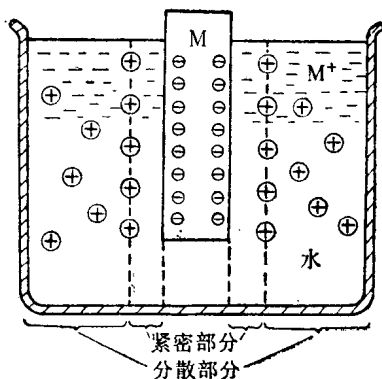
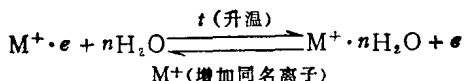


图4 锌在水中的双电层

切条件不变，则其电位值将保持相对不变。因此，我们又把这种电位称之为平衡电位。

金属电极电位在数值上的大小，是由双电层上金属表面的电荷密度(单位面积上的电荷数)决定的，即主要取决于金属的本性。当然，在各种不同外因条件影响之下，电极过程的平衡状态也将发生移动。例如，在溶液中加入同名离子的盐类(如在图4的水溶液中加入 $ZnCl_2$)，则平衡将向左移动，可使锌离子返回电极上的趋势增大，所以电极电位就比在纯水中要负得少一些。如升高温度(t)时，平衡则向右方移动，于是电极电位就变得更负一些。这种定性地说，与实验结果完全一致。我们可用下式来表示其平衡移动关系：



上述情况，是指在不通电的条件下来加以探讨的。如果在双电层中金属电极上的过剩电子或溶液中的水化金属离子，被利用来参加电镀过程中的氧化——还原反应，正像镀锌中的锌阳极一样，其动态平衡将遭到破坏并不断地向右方移动，并使锌电极不断地以离子态溶于电解液中，而电极上所聚积的过剩电子，则通过直流电源不断地流向阴极去参加还原反应。

二、金属的标准电极电位和电化序在电镀中的应用

1. 标准电极电位是怎样确定的

迄今为止，尚不能直接测量出某一种金属电极和溶液界面间的电位差的数值。为了应用上的方便起见，便采取相对比较的方法，即在电化学上硬性规定：以氢电极的标准电极电位为零——规定在 $25^\circ C$ 时，将镀铂黑以后的铂电极插入

氢离子的有效浓度等于 1 的溶液中，并使铂电极的表面饱和一个大气压的纯氢时的电极电位为零，以此作为参比电极，将其它金属与此标准氢电极相联构成电池，然后根据电位计所测知的电位差的数值，就是某一金属的标准电极电位。这种电位也属于平衡电位的一种，其特殊之点，就是将溶液的性质、温度和浓度等作了具体规定罢了。

不过在实际测量中，为了更易于操作起见，一般常采用饱和甘汞电极作参比电极，同样是以组合成电池的办法来进行测定的。

金属浸在含有该金属离子的盐类溶液中所测得的电极电位，不但与金属的本性有关，而且与溶液中的离子浓度有关，这在上面已经谈过。现在介绍一个从理论上推导出来的关于电极电位和标准电极电位以及金属离子浓度三者之间的关系式（25℃时），即涅伦斯特公式：

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log[M^{+}]$$

式中 E ——金属的电极电位（伏）；

E° ——金属的标准电极电位（伏）；

n ——溶液中金属离子的价数；

$[M^{+}]$ ——金属离子的浓度（克离子/升）。

十分明显，这个公式可以反映出这样一条规律，即金属离子的浓度越大，则金属离子从溶液中返回金属表面的趋势也就越大，故电极电位也必然随之变正。

2. 电化序在电镀中的实际应用

在确定金属的标准电极电位的正负时，要遵循下列原则，即：凡是某一金属电极与氢电极构成电池时起氧化作用的，则其 E° 为负；起还原反应的，则其 E° 为正。这也是人为

规定的。把各种金属的标准电极电位，按由负到正的递变顺序排列成一个表格（表1）。就是我们常用的电化序（也叫做电动势）。

表1 25℃时金属的标准电极电位（电化序）

金属名称	电 极	电 极 反 应	标准电极电位 E° (伏)
锂	Li/Li^+	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$	-3.045
钾	K/K^+	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$	-2.925
铍	Ba/Ba^{++}	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{++} + 2e$	-2.90
钙	Ca/Ca^{++}	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2e$	-2.87
钠	Na/Na^+	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$	-2.714
镁	Mg/Mg^{++}	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2e$	-2.37
铝	Al/Al^{3+}	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1.66
钛	Ti/Ti^{++}	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{++} + 2e$	-1.63
锰	Mn/Mn^{++}	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2e$	-1.18
锌	Zn/Zn^{++}	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2e$	-0.762
铬	Cr/Cr^{3+}	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0.74
铁	Fe/Fe^{++}	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2e$	-0.440
锰	Mn/Mn^{3+}	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 3e$	-0.283
钴	Co/Co^{++}	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{++} + 2e$	-0.277
镍	Ni/Ni^{++}	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2e$	-0.250
钼	Mo/Mo^{3+}	$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3e$	-0.2
锡	Sn/Sn^{++}	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2e$	-0.136
铅	Pb/Pb^{++}	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2e$	-0.126
铁	Fe/Fe^{3+}	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0.036

(续)

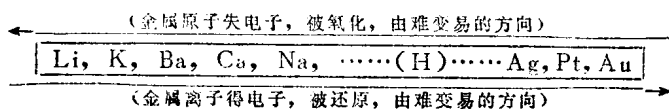
金属名称	电 极	电 极 反 应	标准电极电位 E° (伏)
氢	H/H^+	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0.000
铜	Cu/Cu^{++}	$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$	+ 0.337
铜	Cu/Cu^+	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e$	+ 0.521
汞	Hg/Hg_2^{++}	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{++} + 2e$	+ 0.789
银	Ag/Ag^+	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+ 0.799
汞	Hg/Hg^{++}	$Hg \rightleftharpoons Hg^{++} + 2e$	+ 0.854
铂	Pt/Pt^{++}	$Pt \rightleftharpoons Pt^{++} + 2e$	+ 1.19
金	Au/Au^{3+}	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+ 1.50
金	Au/Au^+	$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+ 1.68

电化序在生产实践和科学实验中，有着广泛的应用。现仅就在电镀方面的实际意义略述如下：

(1) 可以基本上掌握金属在参加氧化——还原反应时相对难易的规律。

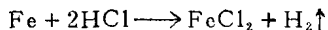
根据金属的电位越负，越活泼，越容易发生氧化反应；电位越正，金属离子越容易从电解液中被还原析出，当我们在净化镀锌槽液时，常采用微电流电解除铜的方法，原因就是由于铜的电位 (+0.337) 较正，易被还原。或者用锌粉进行置换： $Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu \downarrow$ 这是应用锌的电位较负 (与铜相比)，易发生氧化反应的道理。

为了便于掌握这一规律，可以简单地示予下图：

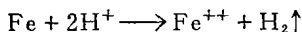


(2) 在电化序中，只有氢以前的金属才有可能从酸中置换出氢气。金属的电位越负，其置换反应越激烈。

例如铁和盐酸反应时：



如用氧化-还原反应方程式来表示，则：

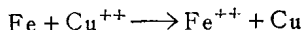


这个反应在酸洗除锈工序中是不可避免的。应该注意的是：在酸蚀铸件或渗碳件时，一定要在酸液中添加“缓蚀剂”，借以尽量减少这一反应的发生，不然的话，极易造成过腐蚀，以致难以获得理想的镀层。

至于在镀锌槽液中所出现的铜离子，那是由于“铜绿”这个碱式盐在槽液中溶解所致，因为它根本不具备置换酸中之氢的能力，故不是置换反应的产物。

(3) 在电化序中，位于前面的金属可以将位于后面的金属从其盐溶液中置换出来。

例如，铁可以从铜盐溶液中置换出铜：



这同样是由于铜的电位比铁为正所致。从这一简单的反应中可以启示我们：决不可使电位较负的金属直接在电位较正的、而且是电位相差很大的金属单盐溶液中进行电镀，否则，就将出现所谓“接触镀层”，以致降低镀层与基本金属的结合力，故可采取镀“复合镀层”的办法。

(4) 我们常把金属镀层分成阳极镀层和阴极镀层两大类，也是基于电位这一因素作为分辩的依据。简单说来，所谓阳极镀层，是指镀层金属的电极电位比基本金属的电极电位为负，如果镀层金属的电极电位比基本金属的电极电位为正，就形成阴极镀层。

例如钢铁件上镀锌，就是个比较典型的阳极镀层，因为当表面一旦形成腐蚀性微电池时，则锌充当阳极遭到腐蚀溶解（被氧化），而铁件则作阴极而得到保护，故在钢铁件上镀锌具有良好的抗蚀性能，同时镀层的结晶越细致、越厚，其防蚀寿命越长（指温度 $<70^{\circ}\text{C}$ 的条件下）。

至于阴极镀层，一般对基本金属起不到电化学的保护作用，而只能机械地起着把环境中的腐蚀性介质（如 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 等）和基本金属隔离开来的作用。故常采用镀中间层的手段，设法减少孔隙率，借以延长阴极镀层的防护作用。

（5）根据镀种的要求，参考镀层金属在电化序中的电位数值，是有一定实际意义的。因为任何一种金属在参加电极反应时，都必须在达到各自的氧化还原电位的前提下才有实现的可能性。例如，在镀锌时，阴极电位只有在达到 -0.762 伏以后，锌离子 Zn^{++} 才能被还原析出并形成锌镀层；对于铜离子 Cu^{++} 来说，其阴极电位必须达到 $+0.337$ 伏才有被镀出的可能性。

毛主席教导我们：“世界上的事情是复杂的，是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看，不能只从单方面看。”前面我们所引用的电化序上的数值，那是建筑在特定的标准条件下——指在 25°C ，纯金属浸在同名金属离子的纯盐溶液中，并规定该金属离子的有效浓度等于1及不受任何别的阴离子影响的条件下所测出的电极电位。但在电镀实践中，我们所碰到的条件，是非常错综复杂的。请参考下列表2。

这就告诉我们：不同种类的离子，都会不同程度地对某一金属的电极电位发生影响。因此，电解液的组元不同，则