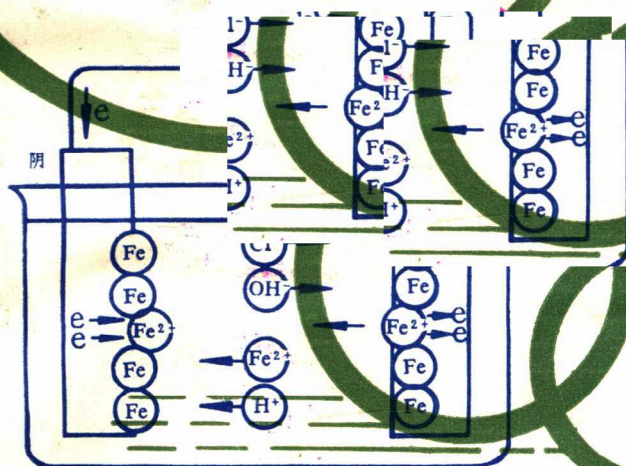


低温镀锌

广西壮族自治区农业机械管理局主编



低温镀锌

广西壮族自治区农业机械管理局主编

广西人民出版社

低温热泵

广西壮族自治区农业机械管理局主编



广西人民出版社出版

(南宁市河堤路14号)

广西新华书店发行 广西新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 6 印张 插页 2 133千字

1981年6月第1版 1981年6月第1次印刷

印数 1—2,400册

书号: 15113·83 定价: 0.54元

前 言

低温镀铁适用于各种轴类、孔类零件的尺寸修复。与其他修复工艺比较，低温镀铁具有镀厚能力强、镀层沉积速度快、结合强度好、硬度高、耐磨性能好等优点。这对提高生产率，降低修理成本，节约原材料等，都具有一定的经济价值。因此，低温镀铁在机械修理行业中，是很有发展前途的新工艺。

由于低温镀铁工艺问世的时间不长，因此有关低温镀铁的理论 and 工艺规范尚欠完善。为了加速对低温镀铁的研究工作，进一步完善这一新工艺，以适应机械修理行业的要求，我们组织编写了《低温镀铁》这本书。书中着重介绍低温镀铁的基本原理、工艺规范和镀层质量分析方法等，并阐述影响镀层质量的因素，指出了提高镀层质量的措施，以供读者参考。

参加本书编写的有陆天佐、梁荣光、黄国良、陈国明、梁佐文、周保隆等同志。初稿写出后，经广西农学院农机系李桓、刘锡恩和杨太鑫讲师审校。在此表示衷心感谢！

广西壮族自治区农业机械管理局

一九八〇年九月

目 录

第一章 电镀基本知识	(1)
第一节 电镀过程.....	(1)
第二节 电解定律.....	(3)
第三节 电解液的电导率.....	(7)
第四节 电极电位.....	(9)
第五节 电极的极化.....	(17)
第六节 均镀能力.....	(25)
第二章 镀铁的基本原理	(30)
第一节 直流镀铁的原理和特点.....	(30)
第二节 不对称交流——直流低温镀铁原理.....	(34)
第三章 镀铁电解液	(39)
第一节 电解液的配制.....	(39)
第二节 电解液的通电处理.....	(43)
第三节 电解液的维护.....	(45)
第四节 添加剂的使用.....	(49)
第四章 零件镀前准备	(52)
第一节 检查、鉴定与校正.....	(52)
第二节 机械加工.....	(53)
第三节 除油.....	(53)
第四节 除锈.....	(55)
第五节 绝缘.....	(57)
第六节 装挂.....	(60)
第七节 获得均匀镀层的措施.....	(62)

第八节	阳极刻蚀处理·····	(68)
第九节	盐酸化学腐蚀和对称交流电活化处理·····	(72)
第十节	退钝化膜·····	(74)
第五章	低温镀铁·····	(76)
第一节	低温镀铁工艺规范·····	(76)
第二节	镀后处理·····	(85)
第三节	低温镀铁实例·····	(87)
第四节	镀铁设备·····	(90)
第五节	镀铁技术的新发展·····	(98)
第六章	镀铁层的物理机械性能及其影响因素·····	(113)
第一节	镀铁层的化学成分和组织结构·····	(113)
第二节	镀铁层的物理机械性能·····	(116)
第三节	影响镀铁层质量的因素·····	(118)
第四节	低温镀铁常见缺陷及其消除方法·····	(129)
第五节	镀层机械性能的测定·····	(130)
第七章	镀铁电解液的化学分析·····	(137)
第一节	氯化亚铁镀铁电解液含铁量的测定·····	(137)
第二节	氯化亚铁电解液中其他成分及杂质含量 的测定·····	(146)
第八章	低温镀铁电源设备·····	(154)
第一节	可控整流电路·····	(154)
第二节	可控硅的触发电路·····	(164)
第三节	可控硅整流镀铁电源应用实例·····	(174)
第四节	镀铁电源的调试和故障排除·····	(181)

第一章 电镀基本知识

不对称交流——直流电低温镀铁，简称低温镀铁。它属于电镀的一种形式，因此为了能掌握好低温镀铁新工艺，我们在本章先介绍有关电镀的基本知识。

第一节 电镀过程

电镀是在电解液中进行的。能够导电的溶液称为电解液。电镀所用的电解液（简称镀液），通常为所镀金属盐的水溶液。在电解液中有电解质溶于水，而离解成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子；水本身也有少量离解为带正电荷的氢离子（ H^+ ）和带负电荷的氢氧根离子（ OH^- ）。这些阳离子所带正电量的总和，与阴离子所带负电量的总和都是相等的，因此溶液不显电性。

在电解液中插入两个电极，通以直流电，使溶液里的离子产生电化学反应的过程叫做电解。电镀就是一种电解过程。

图 1—1 为电镀过程示意图。在盛有电解液的容器（电镀用的这种容器称为镀槽）里，插入两个电极，一个与外部电源正极相接，叫做阳极，另一个与电源负极相接，叫做阴极。电镀时，阴极是被镀的零件，阳极一般是由需镀的金属制成。在不通电时，电解液中的阴、阳离子不停地进行无规则运动。当通以直流电后，在电场的作用下，阳离子移向阴

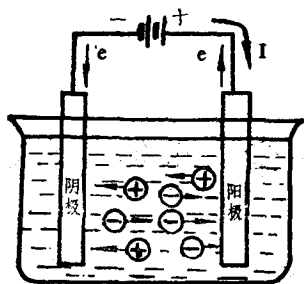


图 1—1 电镀过程示意图

极，阴离子移向阳极，同时在两电极表面与电解液接触处发生化学反应。这种化学反应都伴随着电子的得失（常称为放电），故称之为电化学反应或电极反应。电镀时的基本电极反应如下：

阴极反应：镀液中存在的阳离子主要是要镀的金属离子和氢离子，因此阴极表面出现两种主要反应：一是金属离子移至阴极表面取得电子（电子来自电源）还原成金属原子，并沉积在阴极表面，逐渐形成一层金属复盖层（称为镀层），这是电镀的主要过程；二是氢离子在阴极上取得电子还原为氢原子，大部分以氢气形式自溶液中逸出，少部分则夹入镀层。阴极反应永远是还原反应。

阳极反应：当阳极材料为要镀复的金属时，主要是发生阳极金属本身的溶解，即阳极金属交出电子氧化成金属阳离子，随即溶入电解液中。这样就不断地补充了阴极消耗掉的金属离子。电解液中的阴离子移向阳极后，主要是起到活化阳极表面促使阳极金属溶解的作用，有的也在阳极上放电发生氧化反应，例如 OH^- 在阳极表面交出电子氧化成水并析出氧气。阳极反应永远是氧化反应。氧化反应留在阳极上的电子，在电源的作用下，经导线和电源内部送往阴极，构成电

流回路。

由上述可以看出，在电解液中是靠带电离子的定向移动来传递电流的。电镀时，阳离子移向阴极，阴离子移向阳极，它们的运动方向虽然相反，所传递的电流方向（由阳极流向阴极）则是一致的。

为了保证电镀过程的正常进行，显然需要电解液中的离子不断移动，否则阴极附近的离子会越来越少的，而阳极附近则越来越多，电镀过程就无法进行下去了。电镀时，离子的移动主要靠三种作用：一是电迁移，即离子在电场作用下发生的定向移动；二是扩散作用，离子由浓度高的区域向浓度低的区域移动；三是对流作用，电解液各处由于温度和浓度的差异而引起比重不同，重的下降，轻的上升，以及电极上气体析出时的搅拌作用，溶液中的离子也随着一起移动。

第二节 电解定律

一、电解定律（法拉第定律）

法拉第通过大量的实验，总结出了两条定律，用以描述电解时通入的电量与电极反应产物重量之间的关系。

法拉第第一定律：电解时，电极上析出或溶解的物质的重量与通过的电量成正比。

法拉第第二定律：电极上每析出或溶解1克当量的任何物质所需的电量均为96500库仑或26.8安·时。

电解定律可用公式表示：

$$G = \frac{EQ}{26.8} = \frac{EI t}{26.8} \quad (1)$$

式中 G—电解时，电极上析出或溶解的物质的重量（克）；

E—物质的克当量（克）；

Q —通过的电量, $Q = I t$ (安·时);

I —通过的电流强度 (安培);

t —通电的时间 (小时)。

对参加电极反应的物质来说, 它的克当量就是其克原子量 (a) 与其化合价数 (b) 之比, 即 $E = a/b$ 。例如在氯化亚铁电解液中镀铁时, 参加反应的是 Fe^{2+} , 其化合价为 2, 铁的克原子量为 55.84 (克), 所以其克当量 $E = 55.84/2 = 27.92$ (克)。

在一定的电解液中电解时, 对于某一参与电极反应的物质来说, 电解定律公式 (1) 中的 $E/26.8$ 为一常数, 我们以 K 表示之, 即 $K = E/26.8 = a/b \times 26.8$, 称之为电化学当量, 其单位为克/安·时。电化学当量的含义是: 电解时, 每通过 1 安·时的电量所能析出或溶解的物质重量 (克)。如上例中化合价为 2 的铁, 其电化学当量 $K = 27.92/26.8 = 1.042$ 克/安·时。铁还可以三价铁离子 (Fe^{3+}) 存在于电解液中, 它的化合价为 3, 这种情况下铁的电化学当量 $K = 55.84/3 \times 26.8 = 0.694$ 克/安·时。

将 $K = E/26.8$ 代入公式 (1), 就可得到电解定律公式的另一形式:

$$G = KQ = KIt \quad (2)$$

二、电流效率

电解时, 金属在阴极上析出和阳极金属的溶解是主要反应, 但不可避免地还同时发生一些其他电化副反应 (如析氢反应), 它们总要消耗掉一些电量, 因而使得在电极上实际析出或溶解的金属重量, 往往比按电解定律计算出来的理论重量要小一些, 这就存在着一个电流利用效率的问题。我们把电解时实际析出或溶解的金属重量 ($G_{实}$) 与理论重量

(G)之比称为电流效率,用符号 η 表示(阴极电流效率为 η_k ,阳极电流效率为 η_A)。

$$\eta = \frac{G_{\text{实}}}{G} \times 100\% \quad (3)$$

例:在氯化亚铁电解液中镀铁时,通过电流为20安培,经过1小时后在阴极上析出铁的重量为19.28克,求镀铁的阴极电流效率。

$$\begin{aligned} \eta_k &= \frac{G_{\text{实}}}{G} \times 100\% = \frac{G_{\text{实}}}{KI t} \times 100\% \\ &= \frac{19.28}{1.042 \times 20 \times 1} \times 100\% = 92.5\% \end{aligned}$$

三、镀层厚度和电镀时间的计算

(一) 电流密度

电流密度是电镀时的一个重要参数,在镀层厚度和电镀时间的计算中就要用到这一参数。

电极表面单位面积上所通过的电流强度,称为电流密度。即:

$$D = \frac{I}{S} \quad (4)$$

式中 D ——电流密度,阴极电流密度用 D_k 表示,阳极电流密度用 D_A 表示(安/分米²);

I ——电流强度(安培);

S ——电极表面积(分米²)。

按上式计算出的只是电极表面上的平均电流密度,实际上,在电极表面上电流的分布是不均匀的。

(二) 镀层厚度

根据公式(2)和公式(3)可以得出计算镀层实际重量的公式:

$$G_{\text{实}} = KI t \eta_k \quad (5)$$

而镀层的实际重量又等于其面积 S 、厚度 h 和比重 γ 的乘积，即：

$$G_{\text{实}} = Sh\gamma \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)得：

$$Sh\gamma = KI t \eta_k$$

$$\therefore h = \frac{KI t \eta_k}{S\gamma}$$

式中 I/S 就是前面讲过的阴极电流密度 D_k ，代入上式并经过单位换算后就得出了计算镀层厚度的公式：

$$h = \frac{KD_k t \eta_k}{\gamma \cdot 10} \quad (7)$$

式中 h —镀层厚度（单边厚度，毫米）；

K —所镀金属的电化学当量（克/安·时）；

D_k —阴极电流密度（安/分米²）；

t —电镀时间（小时）；

η_k —阴极电流效率（%）；

γ —所镀金属的比重（克/厘米³）。

（三）电镀时间

实际生产中往往更需要的是计算镀积一定厚度的镀层所要求的时间，即电镀时间 t 。根据公式(7)可推导出：

$$t = \frac{h\gamma \cdot 10}{KD_k \eta_k} \quad (8)$$

例：在氯化亚铁电解液中镀铁，已知铁的比重 $\gamma = 7.86$ 克/厘米³， $K = 1.042$ 克/安·时， $D_k = 20$ 安/分米²， $\eta_k = 92.5\%$ ，要求镀层厚度为0.5毫米，求所需电镀时间。

$$t = \frac{h\gamma \cdot 10}{KD_k \eta_k} = \frac{0.5 \times 7.86 \times 10}{1.042 \times 20 \times 92.5/100} \approx 2 \text{ (小时)}$$

应当指出的是，按公式（8）计算得到的电镀时间是不够准确的。因为，一方面实际的镀层厚度是不均匀的，另一方面，在不同的实际生产条件下，阴极电流效率也会有差异。所以，以上计算只能是大致的估算，作为生产中确定电镀时间的参考。实际生产中还常采用另一种较简便的方法，即根据实测的平均沉积速度进行估算。

第三节 电解液的电导率

我们知道，在金属、石墨等导体中，电流是靠自由电子的运动来传导的，这类导体称为第一类导体。在电解液中导电的方式则不相同，正如前述，是由带电离子的运动来传递电流的，这类依靠离子导电的导体称为第二类导体。第二类导体的导电能力远比第一类导体差，而且其特性也不相同。

两类导体都具有一定的电阻，电阻的大小除与导体材料的性质有关外，还与几何因素有关。通过反复试验证明，同金属导体一样，电解液的电阻 R 也与导体的长度 l （两极间距离）成正比，与导体的截面积 S （电极面积）成反比：

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (9)$$

式中 ρ 为比例常数，称为电阻率，其单位为欧姆·厘米。电阻率是电阻中排除了几何因素的影响，只受电解液性质影响的一个参数，因此可以用来比较各种电解液的导电能力。但是，人们在习惯上总是用电阻率的倒数来表示电解液导电能力的大小，称为电导率，用符号 x 表示，即：

$$x = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{RS} \quad (10)$$

电导率的单位为欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 。电导率越大，说明电解液的导电能力越强。

电解液是靠离子定向移动来导电的，因而其导电能力的大小，显然主要取决于溶液中离子数目的多少和离子运动速度的大小。凡是对这两个方面有影响的因素，都必然要影响电解液的电导率。其主要影响因素如下：

1. 电解质的本性。电解质的电离度越大，在水溶液中电离为离子的数目越多，电解液的电导率越大。强酸（如 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等）、强碱（ NaOH 、 KOH 等）及其盐类的电离度都比较大，所以它们的溶液电导率也大。

电解液中的离子不同，导电能力也不相同。电解质离解为简单的离子与离解为复杂的离子比较，简单的离子较活泼，因而电导率较大。离子所带电荷的多少也有影响，一般来说离子所带电荷越多，电场对它的作用就越强，离子运动速度相应变快，其电导率也较大。在离子所带电荷相同的条件下， H^+ 和 OH^- 在电场作用下的移动速度比其他离子快得多（ H^+ 快 5~8 倍， OH^- 快 2~3 倍），这进一步说明，强酸、强碱溶液比其它电解质溶液的电导率要大得多。

2. 电解液的浓度。在溶液中溶解的电解质越多，则单位体积中离子的数目也越多，即浓度越大。根据试验得知，在一定范围内，随着电解液浓度的增大，电导率也越大，但超过一定范围后，随着浓度的增大电导率不再增大，甚至反而降低。例如，在镀铁电解液中， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是主要成分，其浓度与电导率的关系曲线（图 1—2）就明显地表示出上述特性。为什么会出现这种复杂的关系呢？这是因为随着电解液浓度的增大，会同时对电导率产生两种相互矛盾的影响。一方面随浓度的增大，电解液中导电离子数目增多，会使电导率增大；另一方面，溶液中的离子总是存在着互相吸引或排斥的作用，彼此牵制阻碍离子运动，浓度越大，离

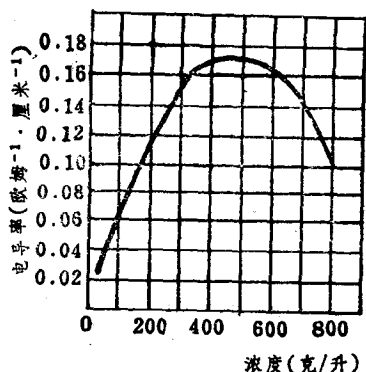


图1—2 在20°C时, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液的电导率与浓度的关系
子挤得越紧密, 这种牵制作用也越大, 又会使电导率下降。在浓度较小时, 前一因素起主导作用, 所以电导率随浓度的增大而增大; 当浓度增大超过一定范围, 后一因素开始起主导作用时, 就变成了电导率随浓度的增大而下降了。

3. 电解液的温度。电解液与金属导体相反, 增高温度能提高其导电能力。这是因为温度升高可以使离子的运动速度增大。在一般情况下, 温度每升高10°C, 电解液的电导率约可增大10%~20%。在电镀生产中, 有时采用适当升高镀液温度的方法来提高电导率, 以提高电流效率。

第四节 电极电位

一、双电层

金属是一种特殊的晶体, 由一定数量排列整齐的金属离子和自由电子所组成。在不通电的情况下, 将金属浸入电解液以后, 在金属与溶液界面间就会形成所谓的“双电层”, 而产生一个电位差。这个电位差对电镀过程中的电极反应有很大的影响, 下面我们对其自发形成的过程作一简单介绍。

将金属浸入电解液以后，如金属离子进入溶液比留在金属上更稳定些，则金属离子就会从金属上转入到溶液中去，而电子则仍留在金属上，锌、镍、铁等金属就是这样的。例如将金属锌浸入硫酸锌溶液中，锌离子就会被极性水分子吸引而脱离金属表面进入溶液，形成水化锌离子，如图 1—3 a 所示。锌离子 (Zn^{2+}) 进入溶液就破坏了它们原来的电中性状态，金属锌带负电，溶液带正电。由于正负电荷的互相吸引作用，水化锌离子不会跑远，而是聚集在金属锌与溶液的界面附近。金属锌带负电后，对溶液中的锌离子有吸引力，又会使溶液中的锌离子沉积回到金属锌表面上，即同时存在着锌离子转入溶液和沉积回金属锌表面两个相反的过程。随着锌离子进入溶液数量的增多，溶液所带正电量和金属锌所带的负电量都逐渐增加，这就使得锌离子间的排斥力和带负电的金属锌对锌离子的吸引力也逐渐加大。其结果是随后再想进入溶液的锌离子遇到的困难越来越大，即锌离子进入溶液的速度逐渐下降，而溶液中的锌离子沉积回金属表面的速度则逐渐加大。最后，当上述正逆两过程的速度相等时，就达到了动平衡状态，单位时间内，自金属锌上溶解下来进入溶液的锌离子数与沉积回去的相等。这时，在金属锌表面附近的溶液中就聚积了一定数量的锌离子，而在金属锌表面上则保留着相应数量的自由电子，这两层互相吸引着的相反电荷构成的整体，叫做双电层，如图 1—3 b 所示。双电层不是静止的，但正逆两过程速度相等，所以在宏观上能形成一个稳定的电位差。

另外也有一些金属离子，它们存在于金属上比在溶液中更稳定些，当将这样的金属浸入其盐溶液中时，就会形成与上述电荷符号相反的双电层。例如将金属铜浸入硫酸铜溶液中，

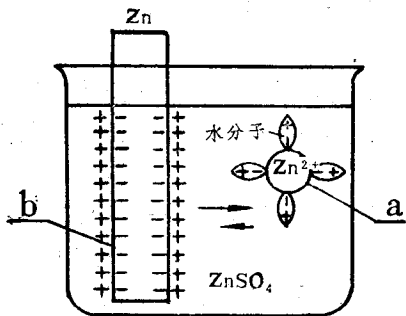


图 1—3 金属锌在硫酸锌溶液中形成双电层示意图

a. 水化锌离子 b. 双电层

溶液中的铜离子 (Cu^{2+}) 会自发地沉积在金属铜上, 使金属铜带正电, 溶液带负电, 结果就形成了与金属锌电荷符号相反的双电层, 如图 1—4 所示。

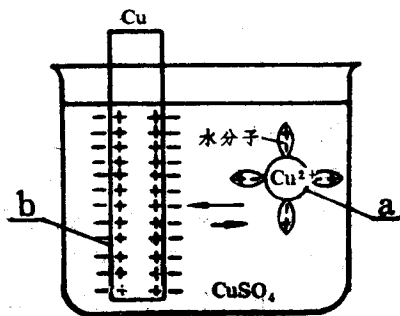


图 1—4 金属铜在硫酸铜溶液中形成双电层示意图

a. 水化铜离子 b. 双电层

不仅金属与含该金属离子溶液的界面间能形成双电层, 其它非金属在条件适合时也能自发地形成双电层。例如, 使铂上吸附了氢气以后, 浸在 HCl 或 H_2SO_4 溶液中, 由于 H^+ 的转移也能形成双电层。这些浸入到电解液中能形成双电层