

电 鍍 工 藝 学

(上 冊)

周宜鼐 張紹恭 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本書分为上下兩冊，上冊共計十章，主要部分有各種清潔方法、電風除塵設備、鍍槽規格及附屬設備、電鍍用各種材料規格、電源設備等，所有各種設備及規格均引用蘇聯資料，均为極先進的數字。

下冊自第十一章起至第二十二章，分述鍍鋅、鎳、銅、鎳、鉻、銀、金、鎔、鐵、鈀、鉑、銠、合金等，每種有各種不同配方及操作方法。第二十三章起專述各種特殊電鍍法，如：鐵硼酸鹽電鍍溶液、銅之電鍍法、塑膠鍍金屬、鋼鐵之氧化與磷化處理、鉛之陽極氧化、鎳之表面處理等。下冊最後數章為關於電鍍溶液之化學分析、鍍層檢驗方法、鍍層缺點改正，此數章對於鍍層品質控制及缺點檢驗與改正，均有詳盡之敘述。最後一章為關於技術安全所應注意事項。書末附有化學當量及電鍍上應用各種數據表，足供應用時查考。

本書适合於電鍍技術人員參考及車間技術人員學習之用，亦可供專科及技術學校作為參考書籍之用。

電 鍍 工 藝 學

(上 冊)

周宜館 張紹恭 編著

*

上海科學技術出版社出版

(上海南京東路 2004 号)

上海市審刊出版業營業許可證出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷四厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印張 8 8/32 版頁 1 字數 189,000

(原大東、科技版共印 14,020 冊 1955 年 5 月第 1 版)

1960 年 1 月新 1 版 1960 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—1,000

統一书号：15119·81

定 价：(十四) 1.40 元

前　　言

電鍍在機器製造工業上亦為一重要工藝。電鍍不僅可防護金屬表面及作為裝飾性用途，同時亦可節省大量金屬。顧電鍍技術雖發明甚早，但迄今仍有多數理論及技術問題尚在研究中。目前我國正展開大規模經濟建設，對電鍍需要日見繁多，但關於電鍍工藝中文書籍尚不多見，編者為應各方需要，故不揣簡陋，根據實際經驗及參考各種關於電鍍外文書籍，編成此書，一愚之得，或可供從事電鍍工作者之一助。

本書取材以實用為主，理論方面亦有較詳敘述，內容包羅較廣，對於電鍍上各種知識及操作方法均皆論及。所有規格及數據均根據蘇聯資料，尤足資借鏡。

本書“通風及除塵”一章承徐邦裕工程師校閱，“電鍍溶液化學分析”一章承謝榮增工程師校閱，屬稿時並承陳良驛、董不朽、王傳琰、卞敬德、楊紘武諸兄多所協助，特此誌謝。

稿成後，承馬子佑工程師於公忙中抽暇審核，卓宗一工程師鼓勵本書出版，均此致謝。

本書於公餘時間編著，復以限於才學，其中錯誤在所難免，尚祈讀者不吝指正為感。

一九五五年四月四日上海

重印敘言

本書第十章“材料規格及用途”因以前所參考書籍的版本較舊，故藉重印機會，另採新的資料全部加以增訂修正，其他各章除已發見的排印錯誤處加以改正外，如仍有錯誤處，希讀者指示。

本書自出版以來，全國各地讀者來信很多，有的詢問技術問題，有的指出排印錯誤，有的要求面談，或建議講授，編者覺得十分感激；但因公餘時間有限，未能逐一作復，尙祈讀者見諒。至於所詢技術問題，當在本書增訂時，總結歸納在有關章節中，以免辜負讀者期望。

編者一九五六年一月十五日

參 考 書 目

1. Ланнер В.И. и Кудрявцев Н.Т., Основы Гальваностегии, Часть I, 1953
2. То же, Часть II, 1946
3. Лаворко П.К., Памятка Мастера Цеха Гальванических Покрытий, 1953
4. Вайнер Я.В и Дасоян М.А., Осьорудавоние Гальванических Цехов, 1954
5. Ямпольский А.М, Контроль Качества В Цехах Покрытий, 1952
6. Левинстей Г.С., Ускорение Процессов Гальванических Покрытий, 1954
7. Blum & Hogaboom, Principles of Electroplating and Electroforming, 1949
8. Gailert & Vaughan, Protective Coatings for Metals, 1950
9. 1946, 1948, 1950 Guidebook & Directory for The Metal Finishing Industries
10. Cartwright, Metal Finishing Handbook, 1951
11. Canning Electroplating Handbook, 1949
12. Metal Finishing 雜誌各期
13. 高曉楓譯：金屬的氧化與磷化
14. 蘇聯機器製造百科全書，第十四卷第六分冊

目 錄

上 冊

第一章 電鍍原理	1
一般理論.....	1
電鍍情況對鍍層影響.....	17
溶液成分及性質對鍍層影響.....	20
鍍液之物理性質.....	24
第二章 電鍍溶液種類	28
第三章 電源設備	33
發電機組.....	33
整流器.....	43
蓄電池.....	52
電壓調節.....	53
導體.....	61
儀表.....	72
第四章 鍍槽及其他設備	78
鍍槽種類.....	78
鍍槽材料.....	93
鍍槽襯裏材料.....	97
各種酸類所用鍍槽襯裏.....	101
鍍槽絕緣.....	106
鍍液攪拌.....	106
鍍液過濾.....	108
鍍液加熱與冷卻.....	111

陽極.....	123
掛具.....	125
第五章 通風及除塵.....	130
車間有害氣體及容許濃度.....	130
磨光及拋光車間.....	132
噴砂車間.....	134
電鍍及腐蝕車間.....	141
通風機性能.....	159
第六章 機械磨光.....	166
磨光及拋光.....	166
滾桶拋光及去毛.....	181
刷光.....	186
噴砂處理.....	190
第七章 化學清潔.....	197
揩擦去油.....	197
碱液去油.....	197
電解去油.....	200
有機溶劑去油.....	201
酸液腐蝕.....	206
電解腐蝕.....	215
第八章 電解磨光及鍍層剝離.....	218
電解磨光.....	218
鍍層剝離.....	227
第九章 電鍍技術操作規程.....	230
第十章 材料規格及用途.....	241
(一)主要材料之特性及規格.....	241
(二)輔助材料特性及規格.....	248
(三)陽極性質及規格.....	251

第一章 電鍍原理

一般理論

電鍍係將金屬用電氣方法鍍於另一金屬或非金屬表面上，其主要目的有保護及裝飾等作用，茲將其原理分述如下。

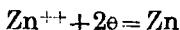
離解 鹽類、酸類、鹼類等物質溶於水中後，除物體消失不見外，其他別無所見，但實際上此等物體的全部或一部分裂；此種變化為可逆性，物體在水中發生此種現象，可稱為離解，即物質在水中已成為離子，例如硫酸鎳溶於水中後，即按下式離解：



每一離子上帶有小量電荷，上式中之 SO_4^- 上帶有負電荷，或稱為帶有過多電子，金屬 Ni 上帶有正電荷，或稱為帶有過少電子。

溶液之導電率，視其中離子之多少而定，如溶液愈稀則離子數亦愈多，稀硫酸較濃硫酸導電率為高之原因即在於此。

電解 電鍍時所用之電鍍溶液係用金屬鹽溶為溶液，再加上其他增加導電率之物質。電鍍溶液中通以直流電流（非交流電流）後，即發生電解作用，被鍍物須與電源之負電流相連接，此極即稱為陰極；欲鍍金屬可製成片或棒狀與正電流相連接，此極即稱為陽極。陰極須自電流中取得電子，而帶有負電荷，陽極則向電流放出電子，而帶有正電荷（均對溶液而言），例如鋅 Zn^{++} 離子與陰極接觸後即取得兩電子（ e^- ）而成為鋅原子，在陰極上成為鋅鍍層。



帶有負電荷之氯(Cl^-)離子與陽極相接觸後，即得到一個電子而成爲氯原子，而氯原子結合後變爲氯分子成氣體析出。

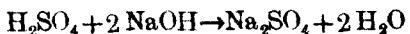


電極電位 電極電位爲溶液中之金屬與溶液中成可逆平衡金屬離子間之電位差。金屬之標準電極電位，係溶液中金屬離子濃度爲一克分子量時之電極電位；如以絕對單位表示時，則當金屬在溶液中帶有正電荷時，其電極電位爲正；如帶有負電荷時，其電極電位爲負。

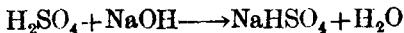
酸 酸爲含有氫之物質，其中氫可被金屬替換而成爲鹽。酸亦可與鹼相中和而成鹽。硫酸、硝酸均爲日常應用之酸類。

鹼 鹼爲金屬之氫氧化合物，例如氫氧化鈉(NaOH)。鹼類具有與酸化合成爲鹽與水之性能，溶於水時有鹼味，凡易溶於水之鹼類，如氫氧化鉀(KOH)則稱之爲鹼。

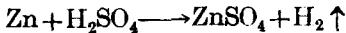
酸與鹼相混合後即生成鹽與水，如酸中之氫可完全爲鹼中之金屬所取代，則所生成之鹽爲正鹽，例如：



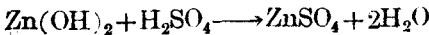
如酸中之氫只有一部分爲金屬取代時，則所生之鹽爲酸式鹽，例如：



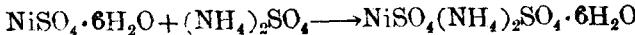
鹽 鹽爲酸與金屬化合或與鹼中和所得之產物，即酸中之氫爲金屬所代替或酸與鹼中和所得結果。金屬取代氫時，氫即逸出，例如：



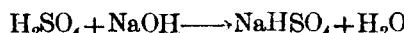
與鹼相中和時，即產生鹽與水，例如：



複鹽 兩種單鹽所合成之鹽，稱爲複鹽，例如：



酸式鹽 如酸內含有 2 可替換的氫原子，但其中有時只有 1 氢原子為金屬所取代，則所生成之鹽為酸式鹽，即鹽中一部分具有酸性，另一部分為鹼性。例如下列化學反應式中，所得結果之硫酸氫鈉 (NaHSO_4) 即為酸式鹽。



鹼式鹽 有時鹼中之氫氧根僅為一部分酸之酸根所取代，則所成之鹽稱為鹼式鹽，例如氫氧化鋁 [$\text{Al}(\text{OH})_3$] 與氯相化合時，氫氧化鋁之氫氧根為氯所取代，結果產生氯化鋁 (AlCl_3)，但前者中如果只有 1 氢氧根為氯所取代時，則產生鹼式氯化鋁 [$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$] (亦稱為鹽基性氯化鋁)。

指示劑 溶液為酸性或鹼性可用指示劑加以試驗，普通所用之指示劑計有石蕊試紙、甲基橙、酚酞三種，此等指示劑與酸性或鹼性及中性溶液遇到後，即呈現各種不同顏色，如表 1·1 所示：

表 1·1 普通指示劑性質

指示劑	酸性	中性	鹼性
石蕊試紙	紅	紫	藍
甲基橙	紅	橘	黃
酚酞	無色	無色	粉紅

原子價 元素之原子價為某物質中該元素每一原子與氫原子相結合或替代之數目，例如水 (H_2O) 中 1 氧原子與 2 氢原子相結合，故氧之原子價為 2；硫酸 (H_2SO_4) 與鎘 (Cd) 相化合後成為硫酸鎘，即硫酸中之 2 氢原子為鎘所代替，故鎘之原子價為 2。原子價恆為一整數。若干元素之原子價有多種，如鐵有 2 價及 3 價兩種。

電化次序 表 1·2 為各種鹽類在溶液中其金屬之電化次序，在

表最前者其負電位較高，即其易於失去電子，而從原子狀態變為離子狀態；反之，其離子並不易於接受電子而變為金屬之原子。金屬具有較高負電位者，其溶液電位亦高，其化學活動性亦較低負電位者為大，例如鋅及鐵類極易為酸所侵蝕，金銀等因具有正電位，不易為酸所侵蝕。含有鋅之金屬鹽溶於水中後，鋅一部分即成為正電荷離子存於溶液中，另一部分未溶解之鋅則具有更高之負電位。

表 1·2 各種金屬之電化次序

金屬	伏	金屬	伏
鋅	- 0.761	鉛	- 0.127
鎘	- 0.557	氫	0.00
鐵(亞鐵)	- 0.441	銅	+ 0.339
錫	- 0.402	銀	+ 0.799
鍍	- 0.236	鉑	+ 0.90
鋸(亞鋸)	- 0.14	金	+ 1.50

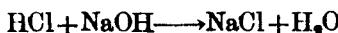
通常金屬之負電位值較高者可代替負電位較低之金屬，例如鋅片浸於硫酸銅溶液中時，銅立即因化學作用而沉積於鋅片上，同時相等數量之鋅溶解成為硫酸鋅。但如將銅片浸於硫酸鋅溶液中時，鋅並不沉積在銅片上。上表中所示之電位僅可用於一定情況下，如金屬離子濃度不同時，其電位即隨之改變。

原子量 元素之原子量為某元素一原子之重量與氯元素一原子重量之比率。

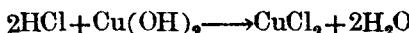
電化當量 電鍍溶液內通過電流 1 安，經過 1 秒時，在陰極上所析出物質的重量，稱為該物質的電化當量。

當量溶液 由以下化學反應式可知 1 分子鹽酸可與 1 分子氫氧化鈉相化合，如 2 分子鹽酸可與 1 分子氫氧化銅相化合，又如 1 分子硫酸

可與 2 分子氫氧化鈉或 1 分子氫氧化銅相化合。



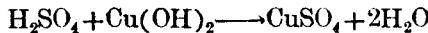
36.5 40



73 98



98 80



98 98

由此可見，1 公升硫酸內所含硫酸重量之克數，必等於硫酸之克分子量（98 克），1 公升硫酸所能中和之氫氧化鈉為 1 公升鹽酸所能中和氫氧化鈉之兩倍（鹽酸之克分子重量為 36.5 克）。相當於 36.5 克/公升鹽酸時，1 公升內所需硫酸之量僅為 49 克而非 98 克；此種硫酸溶液稱為“當量溶液”，通常以“N”符號表示。

任何物質之當量溶液每公升中所含該物質之重量克數等於該物質之“等值重量”。酸類之等值重量為酸之克分子量除以酸內所能被代替之氫原子數，例如鹽酸之當量溶液內所含鹽酸為 36.5 克/公升，硫酸 (H_2SO_4) 為 $98/2 = 49$ 克/公升，磷酸 (H_3PO_4) 為 $98/3 = 32.7$ 克/公升。同理，鹼之等值重量為其克分子重除以可被代替之氫氧基數，例如氫氧化鈉 (NaOH) 之當量溶液內含有氫氧化鈉 40 克/公升，氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 為 $74/2 = 37$ 克/公升。其他鹽類亦同此理，如氯化鈉 (NaCl) 為 58.5 克/公升，而硫酸鈉 (Na_2SO_4) 為 $142/2 = 71$ 克/公升。

克分子溶液 1 公升溶液內所含之元素重量之克數與其分子量相等，例如 1 克分子量硫酸溶液內含硫酸 98 克/公升。克分子量通常多用“M”符號表示。克分子量溶液通常亦常用於不離解物質如葡萄糖

(C₆H₁₂O₆), 其克分子溶液為 180 克/公升。

化學當量 元素彼此相化合之數量或在化合物中彼此相置換之數量稱為化學當量，即某種元素與一氯原子化合或置換時的重量。

法拉第 析出 1 克當量金屬所需電流為 26.8 安·時，此值稱為 1 法拉第或 96,500 庫倫。例如析出銀 1 克當量(107.88 克)需 26.8 安·時，故 1 安·時所析出銀為 4.02 克，或按下式計算：

$$1 \text{ 安} \cdot \text{時析出金屬重量} = \frac{\text{原子量}}{\text{原子價} \times 26.8} \text{ 克}$$

庫倫 每秒通過 1 安電流，稱為 1 庫倫。

法拉第定律 法拉第氏經多時研究，發現電解上有下列兩大定律：

(1) 金屬在電解時所析出重量與電解液中所通過電流及時間成正比，以公式表示為：

$$m = K \cdot I \cdot t \text{ 毫克}$$

式中： K = 元素之電化當量，毫克/庫(各種金屬電化當量見書末附錄)； I = 通過電流，安； t = 電流通過時間，秒。

上式亦可寫成

$$m = \left(0.01036 \frac{A}{n} \right) I \cdot t \text{ 毫克}$$

式中： A = 元素之原子量； M_n = 元素之原子價。

(2) 如同量電流通過不同電解液時，則所析出金屬之重量與各電解液之化學當量成正比。

例如將稀硫酸、硝酸銀、硫酸銅三種溶液盛於三燒杯內，將杯內置白金電極並互串聯成如圖 1·1 所示，電極上通以電流後，則有氫、銀、銅析出，各杯內所析出物質及其他數字如表 1·3 所示：

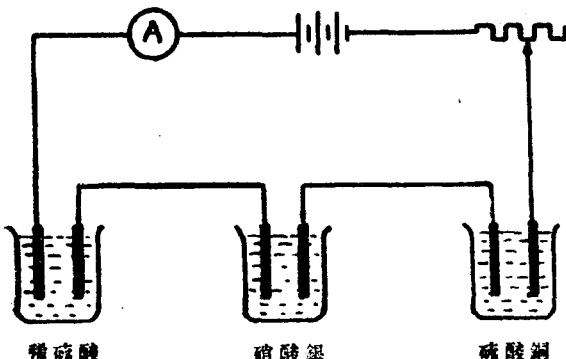


圖 1·1 法拉第定律試驗

表 1·3 法拉第試驗析出元素

析出元素	氫	銀	銅
溶 液	稀硫酸	硝酸銀	硫酸銅
析 出 量(克)	0.0152	1.643	0.484
與氫原子重量比	1	108	31.8
原 子 量	1.008	107.88	63.57
原 子 價	1	1	2
化 學 當 量	1.008	107.88	31.78

電流效率 若干金屬有數種化合物，其原子價亦不相同，例如氯化銅中銅之原子價為 1，而硫酸銅中銅之原子價為 2。由電化當量表（見附錄）中可見自氯化銅溶液中所析出之銅為硫酸銅溶液中所析出銅量之 2 倍（假設電流效率均相同）。但有時溶液中所通過的電流，並不完全作為析出金屬之用，而其中一部分係用於在陰極上發生氯氣及其他副作用。用於析出金屬之電流為全部電流的百分之幾，則稱為陰極效率。在氯化銅溶液中銅析出之速度較在硫酸銅溶液中銅析出之速度為慢（兩種情形下所通過之電流均相同），此即由於在氯化銅溶液中陰極

效率只為理論上之 50% 左右，而在硫酸銅溶液中則可達 98%。陽極效率為陽極上金屬實際所溶去之重量與在陽極效率為 100% 時所應溶去之重量之比。陽極效率有時超過 100%，此乃由於若干金屬因化學作用極易溶解，但陽極實際溶解度決不能超過 100%。

求陰極效率時，須測量溶液中所通過電流量，但如僅量電流通過之數量與通過時間，則所得結果欠準，因當電鍍時電流容有變動，故須用庫倫電流表測量電流。陰極上實際所析出金屬重量與根據法拉第定律由測得電流量計算出的析出重量之比，稱為實際陰極效率。

陽極在電鍍時所減少之重量，可包括：

1. 溶解成為可溶性鹽；
2. 與其他物質結合成為不溶性化合物，結於陽極上或浮於溶液中；
3. 陽極上金屬或雜質小粒分出後，仍為不溶性物體。

陽極及陰極效率均可設法使之提高，通常方法為增加溶液溫度、增加金屬含量、加強攪拌、降低電流密度等。例如在酒石酸鉀鈉鍍銅溶液中，如溶液有不正常現象時，則可用下列方法改正。

增加陽極效率方法：(1)增加溫度；(2)增加攪拌；(3)增加游離氯化物；(4)降低陽極電流密度；(5)除去過多碳酸鹽。

增加陰極效率方法：(1)增加溫度；(2)增加金屬含量；(3)降低游離氯化物含量（即增加金屬含量）；(4)降低陰極電流密度。

極化 極化的定義為電極表面上由於電流通過後所發生電位改變而產生一反電動勢，而阻止電流通過。

極化所生結果有下列各種：(1)增加鍍槽電壓；(2)降低鍍槽電流；(3)電極上產生多量氣體；(4)電極上產生膜層或化合物。

如硫酸銅溶液內置兩電極，通以電流數分鐘後，電流即自行終止流

通，兩電極上之電勢差極小，且其極性亦與前相反，此種情形即為極化結果。

極化現象有時係由於在陽極擁有較陰極為多之過多的金屬離子，結果陽極分解率降低，故需一較大的電壓使陰極四周較淡溶液中之金屬附積於陰極上，結果陰極電位愈為負，而陽極上之電位愈為正。在鍍槽中之現象為電壓愈高，而電流則愈低。

由溶液濃度所引起之極化，可用擴散及熱對流方法使之減低，一般電鍍中均採用攪拌方法，使極化減少。例如鍍銀槽中之陰極用轉動式者，及鍍鎳槽中用空氣攪拌即為使極化減少方法。

另有一種極化為陽極上積有一層不導電膜層，致使電流不易流通。陽極發生極化時，其表面顏色即行改變，有時甚或積有鹽類。電鍍液中如有雜質時，亦可能使陽極發生極化。

氯化物溶液中發生陽極極化原因，係由於缺少游離氯化物所致，故如加入少量氯化鉀或氯化鈉即可改正。

超電壓 鍍槽之陽極或陰極上如有氫氣發生時，則所需之電壓較高。例如稀硫酸電解時，在陰極有氫發生，在陽極則有氧發生，但如將電極改用鉑，則發生氫氣所需之電壓可低於0.03伏，有時電解甚至可在零電壓或逆電壓下進行。

如將上述鉑陰極代以其他金屬，則發生氫氣時所需之電壓較前為高，此種情況隨電極所用不同金屬及金屬表面情況而有不同，此種現象稱為超電壓。

超電壓除隨電極之成分及表面情形而有不同外，溶液之成分、溫度及電流密度均皆有關。

陰極鍍件表面如有雜質時，則電鍍時易於發生氫氣，例如軟鋼件未經酸浸處理在鹼性鍍鋅液中電鍍時，其上即發生氫氣，而無鍍層出現，

但經酸浸洗後即無此種弊病。

在電流密度為 1 安/平方公寸及溫度為 25°C 各種金屬之氫超電壓時，如表 1·4 所示：

表 1·4 各種金屬氫超電壓

金屬	氫超電壓(伏)	金屬	氫超電壓(伏)
電鍍鉛	0.030	鎳	0.747
光滑鉛	0.068	銀	0.762
金	0.390	石墨	0.779
電解鐵	0.557	鋁	0.826
銅	0.584	錫	1.077
黃銅	0.646	鉛	1.090
碳	0.700	錫	1.134
鋅	0.746		

極化及超電壓對電鍍影響

- (1) 陽極或陰極上發生極化時，則須增高電壓方可使所需電流得以通過；
- (2) 陰極極化對於着落能力* 極有關係，即極化愈大時，着落能力愈強。例如輪性鍍銅時較酸性鍍銅時極化為大，故鹼性溶液之着落能力較大；
- (3) 陰極上極化增加時，可使鍍層更為細緻；
- (4) 超電壓增加可使氫氣產生減少，金屬因此易於鍍上。

鈍態 有時金屬置於濃酸中並不發生作用，但如置稀酸中則起作用；又如將鋼置於硫酸銅溶液中後，鋼上並無銅積沉在上面，此與極化情形相似，即鋼上因極化結果，在表面上生有一層氧化膜，此種氧化膜較底層金屬具有更貴重的金屬性質，使之與溶液不起作用，此種現象

* 見第 23 頁

稱爲鈍態。

電鍍時，因陽極氧化及溶液中雜質（如不溶性鹽類）附積其上，以致發生鈍態而停止溶解，此種情形發生時，須將陽極上之氧化膜用金屬刷除去，或加入其他去氧化膜藥品，使鈍態狀況消除。

pH 值 pH 值即氫離子濃度，其數值即表示溶液中酸性的強弱。因在一般溶液中游離氫離子每公升克當量極小。

$$pH = -\log_{10} \text{每公升中游離氫離子濃度之克當量}$$

例如水電離時，每公升中氫離子只有 0.0000001 克當量，即 $\frac{1}{10^7}$ 或 10^{-7} ，pH 值爲以 10 為指數絕對值所表示氫離子濃度，故其 pH 值爲 7。溶液之酸性愈強，則其 pH 值愈小；如溶液之鹼性愈大，則其 pH 值愈高。pH 值自 0~7 者代表酸性，在 7~14 者代表鹼性。在上式中 pH 值爲一指數，故當此指數稍有變化時氫離子濃度變化即甚大，表 1·5 為各種酸及鹼類在 0.1 N 溶液時之 pH 值。

表 1·5 各種酸及鹼在 0.1 N 溶液時之 pH 值

酸類	pH 值	鹼類	pH 值
鹽酸	1	鈣性碳酸鈉	8.4
硫酸	1	硼砂	9.2
磷酸	1.5	氫氧化銨	11.1
醋酸	2.9	碳酸鈉	11.8
石炭酸	3.8	磷酸三鈉	12.0
硼酸	5.2	偏矽酸鈉	12.2
		氫氧化鈉	13.0

pH 值測定

(1) pH 計 pH 值測定方法甚多，其中最普遍者爲 pH 計，此計主要部分爲兩電極與一電位計，兩電極中一爲玻璃電極，此電極浸於溶