

241456

无氰电镀

资料选编

Wu Qing Dian Du Zi Liao Xuan Bian

«低压电器工人»

毛主席语录

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，实行两参一改三结合，大搞技术革新和技术革命。

社会主义革命和社会主义建设，必须坚持群众路线，放手发动群众，大搞群众运动。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

团结起来，争取更大的胜利！

目 录

内部资料 注意保存

大力发展无氰电镀新技术.....

.....《低压电器工人》编辑小组(1)

锌

氨三乙酸—氯化铵无氰镀锌.....上海仪表电镀厂(8)

铵盐无氰镀锌.....上海电焊机厂电镀车间(25)

锌酸盐碱性光亮性镀锌工艺.....上海滚镀二厂(36)

锌铵无氰镀锌新工艺.....锦州新生开关厂(53)

以聚乙二醇为添加剂的铵盐镀锌.....

.....上海无线电廿三厂(58)

战高温、夺高产,攻克质量关.....

.....上海开关厂电镀车间(75)

无氰氨羧络合剂镀锌新工艺.....

.....~~上海周浦电镀合作工厂~~(80)

铜

乙二胺全光亮镀铜.....~~上海长征电镀厂~~(97)

镉

氨羧络合剂—铵盐无氰镀镉.....~~上海仪表电镀厂~~(126)

铵盐无氰镀镉新工艺.....上海开关厂电镀车间(138)

无氰镀镉新工艺.....上海机床电器厂(144)

银

波导元件无氰镀银新工艺.....

.....上海无线电四厂四车间(148)

硫代硫酸盐无氰镀银·····	上海劳动仪表厂 (158)
硫脲镀银·····	上海电器零件厂 (169)
亚硫酸钠无氰镀银·····	成都电机厂 (172)
铜锡合金	
无氰电镀低锡青铜新工艺·····	上海光明电镀厂 (175)
无氰电镀低锡青铜合金·····	上海红旗电镀厂 (201)
焦磷酸盐电镀铜锡合金·····	上海第四钟厂 (211)
焦磷酸盐无氰电镀铜锡合金·····	
·····	上海缝纫机零件九厂 (218)
镍钨合金	
“一步法”无氰电镀新工艺·····	
·····	上海南市电镀厂 (238)
镍钨钴合金	
无氰滚镀镍钨钴三元合金试验成功·····	
·····	上海缝纫机制针二厂电镀小组 (250)
告读者·····	《低压电器工人》编辑小组 (255)
编 后·····	(256)

大力发展无氰电镀新技术

《低压电器工人》編輯小組

在波澜壮阔的无产阶级文化大革命中，战斗在电镀战线上的工人阶级，高举毛泽东思想伟大红旗，活学活用毛泽东思想，突出无产阶级政治，狠抓两条路线斗争，深入开展革命大批判，大搞群众运动，在毛主席“外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有”伟大教导的鼓舞下，运用“一分为二”的辩证唯物论，发扬了“一不怕苦，二不怕死”的无产阶级硬骨头精神，经过两年多的奋战，终于从资产阶级洋人头上跨了过去，先于世界各国将无氰电镀技术全面地推向生产实践，并取得显著的成效，为电镀技术发展史开辟了新纪元。这是战无不胜的毛泽东思想的伟大胜利，这是毛主席的无产阶级革命路线的伟大胜利。

一、推广无氰电镀的政治、经济和战备意义

无氰电镀新工艺的创造成功，打破了近百年来一直沿用“氰化物电镀”工艺法，这是电镀工业的一项伟大创举，是电镀技术发展进程中由量变到质变，由渐变到突变的一个革命的飞跃，是一项具有重大政治、经济和战备意义的工业革命。

长期以来，在电镀行业内，一直采用氰化物电镀，这是因为以氰化钠（俗称山蔡）为主盐的镀液中进行电镀具有分

散能力强、镀层结晶细、光亮度好等优点，但氰化钠是一种重要的战略物资。随着工农业生产的飞跃发展，目前还是供不应求，有一部分还需依靠进口，帝修反出于它们的反动本性，妄图在氰化钠供应问题上进行垄断与封锁。而无氰电镀，采用的主盐是非氰化物，原料不仅立足国内，而且货源充沛，据有关方面统计，上海今年自1月至6月为止，仅全市推广无氰镀锌一项，就为国家节约大量外汇。所以大力推广与发展无氰电镀，对于打破帝修反的垄断与封锁，坚决走“独立自主、自力更生”的道路是具有重大而深远的政治意义。

由于氰化物的毒性，以往电镀车间的排水必须设有污水处理系统，这是因为氰化电镀车间所排的污水中含有大量的氰离子与废酸，酸和氰化物作用时产生氢氰酸。据资料报导，氢氰酸性剧毒，成气体逸出时毒性更大，每立方米空气中含0.003克氢氰酸就将危及工厂与周围的居民健康。所以必须设立单独的下水系统，并先流入污水池，定期用硫酸亚铁或漂白粉作中和消毒处理后，才可汇入工厂总下水道流出。据上海机床电器厂反映，该厂1964年曾化了三万多元建成一只污水处理池，还配备两台12千瓦的电动机，每月耗电1800多度，并由专职管理人员进行值班化验处理，该厂是用漂白粉处理含氰废水，每天需用漂白粉40公斤，一年仅漂白粉一项就要消耗12吨，如不计化学分析费，需化费6000元左右。即使处理成功，使氰化物含量小于0.1毫克/升，将这样的水长期排入小河或小溪，对贫下中农或山区居民长期饮用以及农田灌溉仍是十分有害的。安徽省合肥市有一家开关厂，就因这种处理后的废水长期流入小河，严重影响农田灌溉，并使鱼苗遭殃，而每年需向沿河的邻近公社生产大队赔偿600多元，然而贫下中农对此仍很有意见，希望厂方从根本上

解决这种含氰的废水与废气的排放问题。氰化物废水的排放问题亦给重点建设的设计工作带来很大的不便，有时往往因此而影响选择厂址，甚至有时不得不将电镀车间和主厂房拆开，远离数公里，造成生产、运输、管理的极大不便。

“世间一切事物中，人是第一个可宝贵的。”如果长期接触氰化物，易使工人同志得皮炎，严重的还能慢性中毒，甚至长年患低热，浑身无力，尿中带氰根，形成职业病，造成不能继续工作与劳动。氰化物对保管与生产带来了很多麻烦，在生产过程中，通风不好一天工作下来，往往头昏脑胀，虚弱疲倦，如手上有划破之处，接触到含氰溶液，轻则十分疼痛，重则若氰化物进入血液，形成不治之症，甚至当场致命。

由于氰化物的剧毒，电镀车间必须具有良好的排风系统，据浙江嘉兴一家开关厂新建的电镀车间估计，仅就排风系统（不包括电机与排风机）一项，就化费8000多元，这不但增加了基建费用、维修费用，同时亦增加了电力消耗。然而，排风管道的设计有时也不是轻而易举的，如上海有一家电镀厂位于气象台附近，上海气象局就要求该厂将排风管道装得高于气象台，以免排出的带氰根的气体毒化腐蚀精密的天文仪器，这无疑会给风道的设计与施工带来很多困难。

推广与发展无氰电镀不但从根本上彻底解决了上述一系列难题，而且化消极因素为积极因素，变有害的废水为宝水，工业支援了农业，增强了工农之间的团结，更有利于巩固工农联盟。今年初夏，我们走访了常熟县任阳人民公社永丰大队，听取了贫下中农对使用铵盐镀锌废水灌溉农田的反映，实地观察到三麦施用这种废水后显著茁壮的情况。当时贫下中农还对我们说：“我侬永丰大队，历来是两熟，今年有了这宝水，我们就要夺三熟（早稻、晚稻、三麦）。从现在

的实践来看，每亩麦田若施50斤铵盐水，即可增产100斤，原用化肥，每斤价值0.17元，每亩需施20斤，而肥力远远抵不上这种铵盐水，这笔经济帐你们可算一算，更重要的还有一笔政治帐，记得1968年，日、意反动派在化肥供应问题上刁难我们，故意拖延供应日期，妄图使我们失去农时，遭受减产。现在工人阶级搞成无氰电镀，为毛主席争光，为祖国争光，给我们送来了宝水，支援我们促高产，这不但加强了战备，增强了工农联盟，也是对帝修反的有力打击。”贫下中农对此还编了一首歌谣：“工业废水是个宝，施在田里肥效高，降本省工促高产，自力更生放光芒。”今年立秋，我们又走访了常熟县兴隆公社，听取了贫下中农对施用氨三乙酸氯化铵镀锌废水灌溉农田的反映，普遍反映，这种废水肥力高，又起杀虫作用，灌溉稻田，使早稻每亩平均增产50多斤。

推广和发展无氰电镀还可在技术上解决氰化电镀长期悬而未解决的一些问题，如应用氨三乙酸氯化铵无氰镀锌后，不仅在分散能力，镀层结晶细致等质量指标上赶上或超过氰化镀锌，而且可做到镀液夏天不降温，冬天不加热，还彻底解决了原来氰化镀锌的镀层泛白点问题，有不少单位同时也解决了弹性零件电镀以锌代镉的问题，节约了大量的金属镉。据上海开关厂不完全统计，每年由此可节约金属镉1吨左右。从各类镀种质量来看，有接近、赶上、超过氰化电镀，事物的发展总是不平衡的，但总的趋势是朝着“超”方面发展，不过是时间上的长些或短些。从经济成本来核算，各类镀种都有所降低，就铵盐镀锌来看，一般都比氰化电镀降低了30~50%，随着推广面的日益铺开，一些新型的主盐原料生产量的不断扩大，无氰镀液的成本还将有所下降。

大力推广与发展无氰电镀新技术，是落实毛主席的“备战、备荒、为人民”伟大战略方针的实际行动，推广与发展

这种新技术是反帝反修、加强战备的需要；是促进我国社会主义革命和社会主义建设飞跃发展的需要；是解放生产力，促进工农业生产大跃进的需要。

二、狠抓两条路线斗争，深入开展革命大批判

两年前，广大电镀工人，胸怀祖国，放眼世界，决心把无产阶级文化大革命中焕发出来的精神力量化为巨大的物质力量，破除迷信，解放思想，打破旧框框，走自己工业发展道路，把革命气概和实干精神结合起来，大搞无氰电镀科学实验时，电镀行业中的一些资产阶级技术权威，就躲在阴暗角落里吹冷风，散布“有氰电镀定型论”，一些“因循守旧症”患者也跟着帮腔，说什么“电镀决不能超脱氰化物”，甚至，利用职权进行压制。某厂的一个资产阶级学术权威更是穷凶极恶，侮辱工人同志大搞无氰电镀是“轻举妄动”，还赌咒说：“要是他们搞成，我的名字可倒写”，有些阶级敌人还乘机进行破坏活动。广大电镀工人怀着一颗对毛主席的赤胆忠心，顶逆风、战恶浪，以阶级斗争为纲，狠批修正主义路线的流毒，排除各种干扰，经过艰苦的奋斗，终于开辟了无氰电镀的新途径。大长了无产阶级的志气，大灭了资产阶级的威风。

经过无产阶级文化大革命的冲击，并随着无氰电镀技术的日益进展，电镀行业的那些资产阶级技术权威，虽然有的已在高叫“投降”，但阶级斗争的规律告诉我们，这场斗争并没有结束，资产阶级决不会轻易地退出这块世袭领地，斗争还要长期继续下去。

伟大领袖毛主席教导我们：“反映旧制度的旧思想的残余，总是长期地留在人们的头脑里，不愿意轻易地退走的。”目前，一些人散布的“无氰镀锌工艺还不成熟，不要马上否

定氰化电镀”、“待到高温来临再算账”、“不知灵不灵，应该再看看”等错误论调，实际上就是刘少奇的“洋奴哲学”、“爬行主义”、“先立后破”等等荒谬论调的余毒在新形势下的表现，这些人对新创举抱着怀疑观望的态度，在他们看来，守住旧摊子，摸摸老工艺就行了，用不着再革命了，同这些错误观点作斗争，是电镀行业生产、技术领域两条路线斗争的继续，是进一步落实、捍卫毛主席的“备战、备荒、为人民”伟大战略方针的战斗。

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，无氰电镀技术正在迅速地向前发展，已经显示它强大的生命力，经过一年来的生产实践，放射出更加绚丽夺目的光彩！

三、大搞群众运动，组织社会主义大协作

伟大领袖毛主席教导我们：“社会主义革命和社会主义建设，必须坚持群众路线，放手发动群众，大搞群众运动。”要全面推广与发展无氰电镀必须首先落实毛主席这一重要指示，打一场推广无氰电镀的人民战争。

“革命的组织形式应该服从于革命斗争的需要。”目前有些地区抓住无氰电镀推广过程中出现的主要矛盾，在有关部门的统一领导下，打破壁垒森严的各工种界限，打破企业机械分工，“单打一”的陈规，把大中小企业、专业电镀厂、科研单位、商业部门和院校力量统一组织起来，拧成一股绳。实践证明，组织社会主义大协作，可以最大限度地发挥广大群众的革命创造性与积极性；可以充分发挥现有人力、物力和设备的作用，集中力量打歼灭战，可以突破一点，带动一片，使无氰电镀得到全面的推广。

一些地区的经验证明，组织社会主义大协作，开展无氰电镀推广工作，就是落实毛主席关于“团结起来，争取更大

的胜利”的伟大号召。协作就是团结，团结就是力量，只有协作，才能做到“人多议论多，热气高，干劲大。”群策群力，齐心一致，才能从根本上打破技术封锁、相互推诿、同行相轻、留一手等资产阶级的意识形态，只有协作，才能把分散的精力和孤立的研究，变成有机的整体，发挥集体的智慧与力量。协作就能自力更生地迅速提高本地区的无氰电镀技术水平，就能攀登无氰电镀进展历程中的一座座高峰。

我们必须高举毛泽东思想伟大红旗，加强领导，统筹安排，有计划地组织社会主义大协作，将无氰电镀新工艺迅速而普遍推广至全国各地，使无氰电镀这朵烂漫山花结出更加丰硕的果实！

毛主席语录

百花齐放、百家争鸣的方针，是促进艺术发展和科学进步的方针，是促进我国的社会主义文化繁荣的方针。

氨三乙酸—氯化铵无氰镀锌

上海仪表电镀厂

具有近百年历史的氯化物电镀，将随着无氰电镀的蓬勃兴起而被取代，正如“借问瘟君欲何往，纸船明烛照天烧。”在无氰镀锌范畴内，络盐的选用目前有几种不同的类型。上海仪表电镀厂的革命工人和革命技术人员对氨三乙酸—氯化铵组合型络合剂曾作了大量的工作，进行了多方面的试验，经过反复的探索，目前已成功地掌握了这项新工艺。应用两种络合剂镀锌的优点在于镀层结晶细致、镀液分散力好，结合力强，无脆性，镀液维护简便，做到夏天不降温，冬天不加温。就现在的生产情况来看，这项工艺很有希望成为无氰镀锌的发展方向，诚然，“旧过程完结了，新过程发生了。新过程又包含着新矛盾，开始它自己的矛盾发展史。”在今后推广过程中，还可能出现这样或那样的问题，尚有待我们去作过细的研究工作，予以丰富完善。

—— 编者

我厂是上海仪表电讯工业局所属专业电镀厂，担负着局内外近百个单位的各种电镀加工任务。过去需耗用着大量的剧毒氰化钠。

经过无产阶级文化大革命锻炼的我厂广大革命职工在党的“九大”精神鼓舞下，坚决响应上海市革命委员会在去年6月向上海市一千万人民发出的“战三废，变三废为三宝，改善黄浦江苏州河水质”的战斗号召，向近百年来一直沿用的危害工人健康的剧毒氰化物电镀进行了一场彻底的革命。

我们遵照伟大领袖毛主席关于“打破洋框框，走自己工业发展道路”的教导，经历了一千多次试验，创造成功了以两个无毒络合剂为基础的氨三乙酸—氯化铵无氰镀锌新工艺，向伟大的祖国二十周年国庆献了厚礼！为伟大领袖毛主席争光，为伟大的社会主义祖国争光。

同志们发扬了“一不怕苦，二不怕死”连续作战的革命精神，在上海市三废管理所支持下，在局党委领导下，我厂一万三千立升氰化物镀锌液自1969年9月开始至70年元旦为止，全部换上了氨三乙酸—氯化铵无氰镀锌液进行生产，以崭新的姿态胜利地跨进了伟大的七十年代。

无氰镀锌层的质量按一机部GB776—65C组（即热带型）仪表金属镀层的鉴定标准经一机部电动工具研究所作10昼夜盐雾试验鉴定全部以一级合格通过，同时其产量不低于原氰化物镀锌，从而彻底打碎了近百年来套在我们电镀工人身上的剧毒氰化物镀锌的枷锁，也是给帝、修、反以沉重的打击。

无氰镀锌在我们工人手中能以短短的几个月的时间，从试验到全面投产，这是毛主席的无产阶级革命路线的伟大胜利，它又一次宣告了叛徒、内奸、工贼刘少奇“崇洋媚外”、“爬行主义”的破产，也再一次证明了毛主席的英明论断

“卑贱者最聪明！高贵者最愚蠢”是一条颠扑不破的伟大真理。

无氰镀锌的试验和投产经历了两个阶级、两条道路、两条路线的激烈搏斗和新旧两种思想的斗争，厂革会和同志们在一起学习了毛主席有关教导，排除了来自右的和形“左”实右的各种思潮的影响，及时处理好出现的矛盾，使试验工作沿着毛主席的革命路线不断前进！

一、氨三乙酸-氯化铵无氰镀锌新工艺

我厂氨三乙酸-氯化铵无氰镀锌新工艺投产一年以来，溶液稳定，情况正常。到目前为止，氨三乙酸-氯化铵两个络合剂型的无氰镀锌新工艺，据不完全统计，已在全国一百多个电镀单位投入了生产。普遍认为，这项新工艺尤其在分散能力、镀层结晶等方面都比单络合剂无氰镀锌液显得优越。

现将氨三乙酸-氯化铵无氰镀锌新工艺总结如下：

1. 镀前处理与一般氰化镀锌的镀前处理一样。

2. 配方与工作条件

氨三乙酸 $N(CH_2COOH)_3$ 40~50克/升

氯化铵 NH_4Cl 220~270克/升

锌 $Zn_{(注)}$ 22~26克/升

硫脲 NH_2CSNH_2 1~2克/升

聚乙二醇 M1500~12000 1~1.5克/升

海鸥洗涤剂 0.2~0.4克/升

醋酸钠 CH_3COONa 100~200克/升

温度：5~45°C

电流密度 D_k 1~2.5安/分米²

阴阳极面积比例 $\approx 2 \sim 3 : 1$

pH值：5.8~6.2（用上海试剂三分厂出品的5.4~7.0

精密 pH 试纸测定，如用雷磁 25 型酸度计测定时为 $5.1 \sim 5.5$

阴极电流效率：铜库仑计测定为 95% 左右。

注：如果单用氧化锌配，则配制费力，如果单用氯化锌配，则温度低时有大量结晶析出。所以为达到 22~26 克/升锌，用氧化锌 18~20 克/升和氯化锌 18~20 克/升。用此二个锌的化合物配槽便能解决前述二个毛病。生产中锌的分析控制以氧化锌表示为 28~32 克/升。

3. 国产原材料规格和供应单位

名 称	分 子 式	规 格	供 应 单 位
氨三乙酸	$N(CH_2COOH)_3$	电 镀	上海试剂总厂
氯化铵	NH_4Cl	工 业	各地化工公司均有供应
氧化锌	ZnO	工 业	"
氯化锌	$ZnCl_2$	工 业	"
硫 脲	NH_2CSNH_2	工 业	"
聚乙二醇	M1500~12000		上海反修制药厂
海鸥洗涤剂			全国百货商店均有
醋 酸 钠	CH_3COONa	工 业	各地化工部门均有供应

4. 配制过程

(1) 将计量的氯化铵倒入槽中，然后加热水 (80°C 左右) 至槽积的 $\frac{2}{3}$ ，溶解成过饱和溶液。

(2) 倒入干的氯化锌，搅拌至全部溶解。

(3) 氧化锌先加水调成稀糊状 (1 份氧化锌用 6 份水) 在不断搅拌下慢慢加入槽中，继续搅拌至澄清。

(4) 倒入干的氨三乙酸，充分搅拌，此时溶液白色混浊。

(5) 用冷的或不超过 45°C 的浓烧碱在不断搅拌下慢慢加入槽中使 pH 值达 5.8 (烧碱用量约为 12 克/升左右)，此时沉淀全部溶解，溶液透明。

(6) 硫脲用温水溶解后倒入镀槽 (1 份硫脲以 15 份 45~50°C 温水溶解) 并将其搅拌均匀。

(7) 聚乙二醇和海鸥洗涤剂放在同一容器中充分混和，

然后加入 5 倍冷水充分搅拌至全部溶解，在不断搅拌下慢慢加入镀槽。

(8) 加水到计算体积，搅拌均匀，经过滤即可电镀。

*如在夏季，可不用烧碱，而倒入配方量醋酸钠，充分搅拌至溶解，使溶液透明，pH 值达 5.8 左右。

5. 络合剂与添加剂

(1) 络合剂的选用

络合剂的选择一般来说是电镀中的主要问题，同样也是无氰电镀的中心问题。

电镀的最初阶段，是在简单金属盐组成的镀液中进行，如硫酸盐镀锌等。随着事物的发展，对电镀的要求逐步提高，因此在电镀上就采用了由络合金属盐组成的镀液进行电镀，如铵盐镀锌等。为了达到更高的要求，又发展并广泛采用了两个络合剂的镀液如氰化物-烧碱镀锌液等。

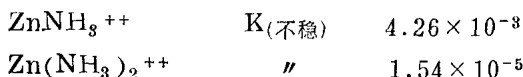
我们对近代的二十种镀层(单金属镀层和合金镀层)的廿四种(单盐类和络合盐类)镀液进行了分析，从中得到一个启发，即它们在电镀上反映出来的综合的优越性有这样的次序：

双络合剂 > 较稳定的单络合剂 > 次稳定的单络合剂 > 简单金属盐。

历史的经验值得注意。我们决定放弃简单金属盐而从单络合剂和双络合剂入手来试验无氰镀锌。

试验了 30 多种络合剂，包括乙二醇、三乙醇胺、铵盐，若干有机酸、氨基酸及其盐类等。其中以氨三乙酸与氯化铵二个络合剂组成的有适当添加剂的无氰镀锌液最适合我厂各种形状复杂零件的镀锌。

氯化铵在本配方中与 Zn^{++} 形成：

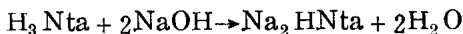


$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{++}$	$K_{(\text{不稳})}$	4.87×10^{-8}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$	"	3.46×10^{-10}

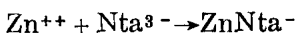
也有可能极少地形成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{++}$ 。这就清楚地看出了它们在电镀上不过是一个具有初等络合能力的络合物。

通过生产实践使我们感到：氯化铵就象氰化镀锌中的烧碱一样，导电能力好有利于阳极溶解。然而在单用氯化铵这一个络合剂配槽时，我们发现其分散能力差，尤其是镀形状复杂零件和深孔零件时，特别明显。

氨三乙酸在本配方的pH值条件下以下式存在：



在镀液中，它与 Zn^{++} 形成1：1的络合物：



从它的络合常数与结构式表明：氨三乙酸络锌在电镀上可算具有中等强度的络合物，根据实际观察和资料报导它的络合能力要比锌氨络合物约大10~80倍，生产实践给了我们这样一个感性认识，氨三乙酸就象氰化镀锌中氰化钠的性能类似，它能进一步提高分散能力与均镀能力。保持配方量的氨三乙酸就能保持良好的分散能力与较好的均镀能力（在生产中作了比较：其分散能力与氰化物一样，有时比氰化物还好，其均镀能力与氰化物较接近）。

综上所述，氨三乙酸与氯化铵两个络合剂的无氰镀锌液既吸收了原氰化镀锌液原理的精华，并在新的基础上形成了新的对立统一。即在络合能力上一强一弱，在导电性能上却是一弱一强，互相配合和制约，发挥了双方的长处，弥补了双方的短处；又排除了原氰化镀锌液的糟粕一剧毒与强烈的刺激性。这就为无氰镀锌能赶上和超过原氰化镀锌奠定了理论基础。