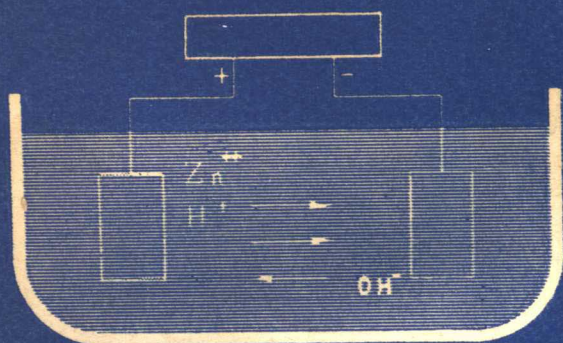




无氰电镀应用

第三机械工业部三〇一研究所編

无 氰 电 镀 应 用

(內 部 資 料)

江苏工业学院图书馆
藏书章

第三机械工业部三〇一研究所

1972.3

毛主席语录

人类总得不断地总结經驗，有所发现，有所发明，有所創造，有所前进。停止的論点，悲觀的論点，无所作为和驕傲自滿的論点，都是錯誤的。

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。

团結起来，爭取更大的胜利！

毛主席语录

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路綫，不是回避問題，而是用积极的态度去解决問題，任何人間的困难总是可以解决的。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的教导，我部于一九七一年十一月，在成都召开了无氰电镀经验交流会。会议总结了用毛泽东思想攻克无氰电镀难关的经验体会，并交流推广了无氰电镀的工艺技术。

氰化物电镀已有近百年的历史。剧毒物山萘（氰化钠）严重危害广大电镀工人的身体健康，生产过程中产生的大量有毒废液废气，排入江河大气中，影响工农业生产和城乡用水。山萘这种重要工业原料，国内产量不足，还需从国外进口一部分，帝、修、反，出于他们的反革命本性，借口故意刁难，妄图卡住我们。因此，开展无氰电镀是急待解决的问题。

在史无前例的无产阶级文化大革命中，广大电镀工人，革命干部，革命的知识分子，在毛主席革命路线指引下，高举“鞍钢宪法”的伟大红旗，开展了群众性的科学实验活动，经过多次反复试验，终于攻破了无氰电镀的难关，目前上海等地区基本上实现了无氰电镀。我部有的工厂无氰镀锌、无氰镀铬已投产，少数工厂已用于某些产品零件上。无氰镀铜、无氰镀银除少数工厂试生产外，一般在试验阶段。实践证明，无氰电镀不仅从根本上改善了劳动条件、保证了工人的身体健康；而且材料立足国内，粉碎了帝、修、反对我国氰化物封锁；因此，无氰电镀不仅具有经济意义，而且具有政治意义。

无氰电镀这一新生事物已逐渐引起各级领导的重视，群众性的科学实验正在进行，我们相信，不久的将来，无氰电镀将会广泛的在生产上得到应用。

《无氰电镀应用》是到会的各单位部分资料编印而成。由于我们对马列的书和毛主席著作学的不好，理解不深、实践经验少，其中一定会有不少缺点或错误，衷心希望同志们批评指正。

目 录

前 言

无氰镀锌讲座	北京航空学院 (1)
氨三乙酸——氯化铵型无氰镀锌	新都机械厂 (33)
无氰镀锌工艺试验及性能鉴定总结	松陵机械厂 (39)
乙二胺四乙酸——氯化铵型无氰镀锌	南峰机械厂 (61)
铵盐镀锌	兴华电器厂 (66)
铵盐无氰镀锌	文革机械厂 (70)
铵盐无氰镀锌	川江仪器厂 (75)
无氰滚镀锌	峨嵋机械厂 (76)
无氰滚镀锌工艺试验小结	三五三四厂 (79)
氯化铵无氰滚镀锌	上海机电二局 (82)
几种无氰镀锌溶液的比较	上海大庆电镀厂 (83)
氰化镀锌槽液改为无氰镀锌的方法	清江仪表厂 (87)
电镀用微孔塑料阳极套	安湖标准件厂 (88)
OP乳化剂化学除油	新卫机械厂 (89)
羧胺络合剂——铵盐无氰镀镉	新都机械厂 (90)
无氰镀镉工艺及性能试验总结	新乐电工厂 (96)
铵盐无氰镀镉	红湘江机器厂 (109)
附: 无氰镀镉 (酸性) 各种附加剂的使用	(113)
羧胺络合剂无氰镀镉 (碱性)	曙光电机厂 (115)
乙二胺镀铜	红湘江机器厂 (118)
乙二胺镀铜	新都机械厂 (123)
乙二胺镀铜	新卫机械厂 (127)
焦磷酸盐镀铜	曙光电机厂 (130)
焦磷酸盐无氰镀亮铜	长江机器厂 (133)
焦磷酸盐镀铜	上海机电二局 (136)
焦磷酸盐镀黄铜	红泉仪表厂 (137)
黄血盐镀银	新都机械厂 (138)
黄血盐镀银	卫阳电器厂 (142)
黄血盐镀银	清江仪表厂 (144)
亚硫酸盐镀银	红湘江机器厂 (145)
硫代硫酸铵镀银	四机部无氰镀银小组 (147)

无 氰 镀 锌 讲 座

北京航空学院

毛主席教导我们：“我们的提高，是在普及基础上的提高；我们的普及，是在提高指导下的普及。”为了配合当前无氰电镀的发展和推广，我们举办了这期讲座，这份讲稿是北航赴沪教育革命小分队遵照毛主席“教育要革命”的教导，在上海电镀工人“誓夺无氰电镀，狠狠打击帝、修、反”的大无畏革命精神的鼓舞下，以革命大批判开路，通过半年多的生产实践和调查研究，在4805厂工人师傅指导下，总结了上海广大电镀工人在无氰镀锌方面的丰富经验编写而成的。目的是结合无氰镀锌的生产实践，通过理论分析，进一步阐明无氰电镀原理。由于是初次的尝试，所以在内容上可能会存在一些问题或缺点，请同志们根据自己的实践和认识积极提出宝贵意见。

第一章 无 氰 镀 锌 溶 液

一、为什么要搞无氰电镀

采用有毒的氰化钠配成络合盐作为主盐的电镀工业，运用至今已有近百年的历史。长期以来，剧毒山萘（氰化钠）严重危害着广大电镀工人的健康，在生产中产生的大量有毒废水、废气排入江河、大气，也影响着工农业生产和城市农村用水，对于内地建设更有直接影响，因此氰化电镀的废止是急待解决的迫切问题。

氰化电镀需要大量的氰化钠，而氰化钠是我国发展工农业生产的重要原料之一，随着我国国民经济的发展，氰化钠产量不能满足生产的需要，因此每年还需从国外进口一部分，帝、修、反出于他们反革命的本质，对我们进行封锁，并以种种借口故意刁难，妄图以此卡住我们。广大工人同志听到这些情况肺都气炸了，他们坚决要革掉氰化电镀的命，走我们自己的无氰电镀的道路。为毛主席争光，为社会主义祖国争光。

上海工人阶级早在一九五八年，就开展过轰轰烈烈的“向无氰电镀进军”的群众运动，发扬了敢想、敢说、敢干的革命精神，进行了千百次试验和探索。但是，叛徒、内奸、工贼刘少奇及其在上海的代理人，疯狂对抗毛主席关于“独立自主、自力更生”的伟大方针，推行了一条崇洋、媚洋、求洋的反革命修正主义路线，推行“利润挂帅”、“物质刺激”、“专家治厂”等黑货，妄图把群众性的技术革新运动引向资本主义的邪路。他们“只要产品不要人”，对广大电镀工人身体健康漠不关心，对无氰电镀新工艺根本不重视，利用暂时窃取的权力，拼命压制广大电镀工人的革命积极性，扼杀工人群众的首创精神，把无氰电镀试验成果打入“冷宫”。

波澜壮阔的无产阶级文化大革命彻底摧毁了以刘少奇为代表的资产阶级司令部，工人阶级在毛主席的领导下掌握了领导权，实行了无产阶级专政。用毛泽东思想武装起来的广大电

镀工人怀着对毛主席的无限热爱，无限忠诚，胸怀祖国，放眼世界，全面开展了向无氰电镀进军。

在向无氰电镀进军的过程中始终存在着两个阶级、两条路线、两种思想的斗争。电镀工人坚持用革命大批判开路，狠批刘少奇反革命修正主义路线，把“洋奴哲学”、“爬行主义”、“专家治厂”、“技术第一”等修正主义黑货批倒批臭，肃清其余毒，坚决贯彻执行毛主席关于“独立自主、自力更生”的革命路线，提高阶级斗争和路线斗争觉悟。明知征途有艰险，越是艰险越向前。以“只争朝夕”的革命精神，没有设备，自己造；没有图纸，自己画；没有经验，自己闯。为了早日实现无氰电镀，广大工人同志发扬了“一不怕苦，二不怕死”的无产阶级硬骨头精神，有的厂在没有车、钳工的艰苦条件下仅仅用了一个月零二十天的时间就完成了以前光画图纸就需要几十天的一条无氰镀锌自动线。经过无氰电镀的“人民战争”，目前已在上海及杭州等地许多工厂投入了生产，并取得了丰硕成果。不仅在产品质量上许多方面超过氰化电镀，也降低了生产成本，减少了许多设备，为国家节约大量资金和外汇，并根本上彻底革掉了剧毒物质氰化钠的命，解决了长期不能解决的电镀污水“老大难”问题，保证了广大工人的身体健康，适应了战备的需要。

伟大领袖毛主席教导我们：“中国应当对于人类有较大的贡献。”让我们昂首阔步，沿着伟大领袖毛主席指引的方向，奋勇前进，争取更大的胜利！

二、镀锌配方、工艺条件、槽液配制

目前已经投入生产的无氰镀锌的配方，大致可以分为六类：

氨三乙酸——氯化铵型； 三乙醇胺——氢氧化钠型；

氨三乙酸——焦磷酸盐型， 氯化铵型；

乙二胺四乙酸——氯化铵型；焦磷酸盐型。

应用较广的是氨三乙酸——氯化铵型；三乙醇胺——氢氧化钠型及氯化铵型。

不同类型的配方，各有其特点，都在不断地完善和发展中，各有其适用的范围，毛主席教导我们：“按照实际情况决定工作方针”，“对于具体情况作具体的分析”，各单位根据自己的情况选用适合于本单位的配方是正确的。然而，就我们目前了解的情况来看，对于复杂零件的镀锌，选用氨三乙酸——氯化铵型较为合适，质量较高。

下面将几种典型的配方、工艺条件列出来，供参考。

1. 氨三乙酸——氯化铵型

配方

氨三乙酸	$N(CH_2COOH)_3$	40~50克/升
氯化铵	NH_4Cl	220~270克/升
氯化锌	$ZnCl_2$	18~20克/升
氧化锌	ZnO	18~20克/升
硫脲	NH_2CSNH_2	1~2克/升
聚乙二醇（分子量4000~12000以上）		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

工艺条件

温度:	5~45°C
阴极电流密度:	1~2.5安/分米 ²
pH值:	5.8~6.2
阴、阳极面积比:	2~3:1
阴极电流效率:	铜库仑计测定为95%左右
沉积速度:	20微米/时

2. 氯化铵型

配方

氯化铵	NH ₄ Cl	220~280克/升
氯化锌	ZnCl ₂	25~35克/升
硼酸	H ₃ BO ₃	15~25克/升
聚乙二醇	HOCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) _n CH ₂ OH	2~3克/升
硫脲	NH ₂ CSNH ₂	1~2克/升
海鸥洗涤剂		0.05~0.1克/升

工艺条件

温度:	15~35°C
阴极电流密度:	1~3.5安/分米 ²
pH值:	4.5~6.5
电流效率:	95~98%
沉积速度:	25~30微米/时

3. 乙二胺四乙酸——氯化铵型

配方

EDTA (二钠盐)		35~55克/升
硫酸锌	ZnSO ₄	60~70克/升
氯化铵	NH ₄ Cl	140~170克/升
氯化钠	NaCl	150~200克/升
硼酸	H ₃ BO ₃	20~30克/升
氢氧化钠	NaOH	10~15克/升
苯甲酸钠	C ₇ H ₅ O ₂ Na	12克/升
平平加	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₂ OCH ₂) _n OH	8克/升

工艺条件

温度:	20~30°C
阴极电流密度:	1~1.5安/分米 ²
(滚镀或移动阴极):	1.5~2.5安/分米 ²
阴极面积: 阳极面积	2:1
pH值:	6~7

4. 三乙醇胺——氢氧化钠型

配方

三乙醇胺	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	25~35克/升
------	--	----------

氢氧化钠	NaOH	60~100克/升
氧化 锌	ZnO	6~10克/升
烏洛托品	$N_4C_6H_{12}$	20~35克/升
甘 油	$C_8H_5(OH)_3$	3~5毫升/升
明 胶		1~2毫升/升
洋茉莉醛	$C_8H_6O_3$	0.1~0.2克/升
工艺条件		
溫度:		30°C (15~20°C最佳)
阴极电流密度:		1~2 安/分米 ²
沉积速度:		15~20微米/时

5. 氨三乙酸——焦磷酸盐型

配方

氨三乙酸	$N(CH_2COOH)_3$	80~90克/升
焦磷酸钠	$Na_4P_2O_7$	50~60克/升
氧化 锌	ZnO	20~25克/升
三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	2~3毫升/升
洋茉莉醛	$C_8H_6O_3$	0.1~0.2克/升

工艺条件

溫度:	20~30°C
阴极电流密度:	1~3安/分米 ²
pH值:	9~10

槽液配制: (这里以氨三乙酸——氯化铵型为例说明之)

- (1) 先用大约镀槽容积的三分之二的热水溶解 NH_4Cl 加入槽内。
- (2) 把氯化锌用少量水溶解后加入槽中。
- (3) 把氨三乙酸放在容器内, 并加热水, 搅拌。
- (4) 把氧化锌用水调成糊状, 慢慢地在搅拌下加入氨三乙酸溶液中。
- (5) 用冷的或不超过45°C的浓烧碱(按12克/升计算)加入氨三乙酸溶液中, 搅拌后加入槽中, 使pH值达5.8。
- (6) 把硫脲用温水溶解加入槽中, 充分搅拌。
- (7) 聚乙二醇和海鸥洗涤剂放在同一容器中充分混合, 然后加入大约5倍的冷水, 充分搅拌到全部溶解。在不断搅拌的情况下, 慢慢加入大槽中。
- (8) 加水到规定体积, 充分搅拌。
- (9) 分析和试镀之, 合格后即可投入生产。

三、无氰镀锌液是一种强电解质溶液

1. 电离

从溶液的配制过程中, 我们知道要镀锌必须将所需的原料配成水溶液才行, 如果不配成水溶液, 靠这些干的原料是无法镀锌的。

我们知道要在零件上镀出锌来, 必须在原料中有含锌的原料而且是主要的原料。例如:

ZnCl_2 、 ZnO 就是这种主要原料。

那么为什么把接上外电源的锌阳极和零件插入干的 ZnCl_2 粉中，在零件上镀不出锌来呢？

毛主席教导我们说：“你要有知识，你就得参加变革现实的实践。你要知道梨子的滋味，你就得变革梨子，亲口吃一吃。你要知道原子的组织同性質，你就得实行物理学和化学的实验，变革原子的情况。你要知道革命的理论和方法，你就得参加革命。”

我们根据毛主席的教导，作一下试验，就会发现干的 ZnCl_2 、 ZnO 等是不导电的，纯净的水也几乎是不导电的。而把 ZnCl_2 加在水中，所得溶液却是导电的，我们把溶于水以后能导电的物质叫做电解质， ZnCl_2 、氯化铵、 NaOH 、盐酸、硼酸等等酸、碱、盐都是属于电解质。溶于水而不能导电的物质叫做非电解质，例如海鸥洗涤剂、聚乙二醇就是非电解质。我们将电解质加到水中，能配成具有良好的导电性能的溶液，这种溶液叫做电解质溶液。

为什么本来不导电的 ZnCl_2 、 ZnO 、 NH_4Cl 加到几乎不导电的水中，配成的溶液却是能导电的呢？

毛主席教导我们说：“我們看事情必須要看它的實質，而把它的現象只看作入門的向导，一进了門就要抓住它的實質，这才是可靠的科学的分析方法。”

金属的导电是靠自由电子运输电荷的，自由电子以接力棒的方式从金属的一端传递到另一端，因此金属导电了。

那么 ZnCl_2 加水配成的溶液，是靠什么东西来运输电荷的呢？原来 ZnCl_2 是由带正电荷的 Zn^{++} 离子和带负电荷的氯离子所组成的，当 ZnCl_2 加入水中以后，它就分离成带电的离子， Zn^{++} 和 Cl^- 离子，我们将电解质在水中分离成带正、负电荷离子的现象叫做电离。 NH_4Cl 能电离成 NH_4^+ 和 Cl^- 离子，盐酸能电离成 H^+ 和 Cl^- 离子， NaOH 能电离成 Na^+ 和 OH^- 离子等等。电离的程度叫做电离度。电离度大的电解质叫做强电解质，配成的溶液叫做强电解质溶液， ZnCl_2 、 NH_4Cl 、 NaOH 等都是强电解质，配成的溶液也是强电解质溶液。电离度小的电解质叫做弱电解质，例如氨三乙酸、硼酸等。原来，电解质溶液不是靠电子运输电荷来导电的，而是依靠溶液中的带正、负电荷的离子运输电荷来导电的。这就是电解液能导电的本质。选择电镀溶液的一个基本原则，就是必须是强电解质溶液。无氰电镀也是如此。

2. 电离的原因

现在再让我们一起来分析一下，为什么电解质在水中能电离，而非电解质不能电离呢？

毛主席教导我们说：“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”，“所谓分析，就是分析事物的矛盾。”下面以 ZnCl_2 的电离为例，进行分析。

我们知道， ZnCl_2 是个离子化合物，是 Zn^{++} 和 Cl^- 靠静电吸引力结合在一起的离子化合物。在固体 ZnCl_2 中，存在着 Zn^{++} 和 Cl^- 的热运动要使二者分开同 Zn^{++} 和 Cl^- 之间的静电吸引力使二者结合在一起的一对矛盾，但由于静电吸引力是矛盾的主要方面，所以离子的热运动只能使它们在一定范围内作些振动，而不能自由运动。所以固体 ZnCl_2 中虽然带有正负电荷的离子存在，但是并不能导电。

当 ZnCl_2 加入水中以后，原来的矛盾发生了变化。由于水分子的一端显正电性，另一端显负电性，是个极性分子。极性水分子的负电性的一端和 ZnCl_2 中的带正电的 Zn^{++} 会发生吸引力（即所谓水化作用的力量），正电性的一端和 ZnCl_2 中的带负电的 Cl^- 离子也会发生吸引力（也是水化作用力），这个水化的作用力加上离子的热运动力量力图把 Zn^{++} 和 Cl^- 分开，

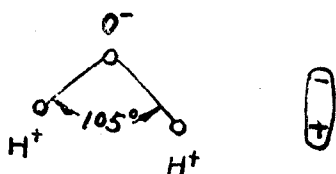


图 1

使 Zn^{++} 和 Cl^- 能自由在溶液中移动，这是矛盾的一个方面。矛盾的另一方面是 Zn^{++} 和 Cl^- 离子之间的静电吸引力。由于前者的力量大于后者的力量，使原来 $ZnCl_2$ 固体中 Zn^{++} 和 Cl^- 之间的静电吸引力从矛盾的主要方面变到在水溶液中成为矛盾的次要方面，使原来拉开 Zn^{++} 和 Cl^- 的力量成为矛盾的主要

方面，因此 Zn^{++} 和 Cl^- 被拉入水中， $ZnCl_2$ 固体溶解于水变成溶液了， $ZnCl_2$ 固体不见了，在水中分离成水化的 $Zn^{++} \cdot nH_2O$ 和 $Cl^- \cdot nH_2O$ ，这就是电离的原因。

总结一下，通过电离和电离原因的分析，我们了解到要选择无氰镀锌液的配方，首先必须在配方中有含锌的原料，它是配方中的主要成分；这个含锌的原料还必须是强电解质，一般是离子化合物；同时还必须配成水溶液（也就是导电性能良好的强电解质溶液），使它们在水中变成带有正、负电荷的离子， Zn^{++} 离子就是其中的主要离子；这些都是镀锌所必须具备的起码的条件。

3. 导电性能

在选择电镀槽液时的一个重要原则就是电镀液要有很好的导电性能，无氰镀锌也不例外。

前面我们已经知道镀锌液不导电就无法镀出锌层，但是仅仅能导电还不行，还必须导电性能良好，其原因分析如下：

①镀锌层的质量直接和槽液的导电性能有关，导电性能好，则镀层均匀，厚度分布均匀（分散能力好），深孔和凹处也能镀得上镀层（深镀能力好）。导电性能差，则质量不好。

②槽液导电性能不好，槽液温度容易升高，特别是南方的夏天，容易超过工艺条件所规定的温度范围，从而容易使镀层粗糙，降低质量。

③槽液导电性能不好，阴极电流密度开不大（也就是最大允许值小）这样会降低生产效率，延长生产周期。

④槽液导电性能不好，槽端电压要增大，这样就会增加电能的消耗，提高成本。

因此如何提高槽液的导电性能就成为非常必要解决的问题。

那么如何提高槽液的导电性能呢？

不同的金属材料，就会有不同的导电性能，铜的导电能力就比铁为好。电镀液的导电性能也与参加导电的物质有密切的关系，也就是与电镀液中带正、负电荷的离子的本性有着密切的关系。

电镀液的导电性能的好坏取决于：1）导电的离子数目；2）离子的运动速度；3）离子带电的数目。我们抓住了这三点，也就容易分析各种因素对导电性能的影响了。

（1）浓度的影响

这就与导电的离子数目有关，在一般情况下，溶液中浓度大，溶液中导电离子多，导电能力也就好。但不能过大，否则溶液中导电离子过多，彼此拥挤，增加阻力，因此导电性能也会随之降低。以 NH_4Cl 为例。可见它的导电性能很好。

浓 度	比电导 (1/欧姆·公分)
5%	0.0918
10%	0.1778

15%

0.2586

20%

0.3365

(2) 电解质的电离度的影响

这也是与导电的离子数目有关。不同电解质在相同浓度下，电离度越大，溶液中的离子数目也就越多，因此导电性能也越好。所以强电解质溶液的导电性能比弱电解质溶液为好。

(3) 温度的影响

温度升高，增加了电解质的电离度，降低溶液的粘度，降低了阻力，因此会增加离子的运动速度，增加导电性能。

(4) 离子的半径（离子的大小）

水化离子的半径越小，行动方便，阻力小，运动速度大，因此导电性能好。

例如： H^+ 小于 NH_4^+ ， NH_4^+ 小于 Na^+ ， Na^+ 小于 Zn^{++} ，因此 H^+ 导电能力大于 NH_4^+ ， NH_4^+ 大于 Na^+ ， Na^+ 大于 Zn^{++} 。

都以5%浓度为例作比较：

	$H^+(HCl)$	$NH_4^+(NH_4Cl)$	$Na^+(NaCl)$	$Zn^{++}(ZnCl_2)$
比电导：	0.3948	0.0918	0.0672	0.0483

(5) 离子带电荷的数目

离子带电荷数目越多，在其他条件不变时，导电性能越好。当然这不是绝对的。

目前我们选用的 NH_4Cl 型、氨三乙酸——氯化铵型镀液都符合以上基本原则的，这些原则也都是从三大斗争实践中总结出来的，因此对镀锌层的质量和镀锌的生产效率都起着促进的作用。

第二章 无氰镀锌的电极反应

前面已经讲了镀锌溶液在沒有通电的情况下是什么样的性质，存在一些什么矛盾，下面讲在通以直流电后会有什么变化，会引起什么新矛盾的产生。

电极反应：如果在上面配方的溶液（强电解质溶液）中，放上锌（Zn）板和铁（Fe）板并将发电机或整流器发出的直流电引进来，将正极接到锌板上，负极接到铁板上，溶液和正负极板上会发生什么样的现象呢？这时可以看到，在负、正两极板上会有气泡冒出，不一会拿出阴极板会发现铁板上复盖了一层灰白色的镀层，这就是锌被镀复到铁板上，拿出锌阳极板则发现有溶解腐蚀现象，为什么会发生这些现象？这是大家希望从理论上熟悉和掌握的。

前面讲过了电解质和强电解质的问题，它们在水溶液里有完全离解为离子的特性，也讲过水化及电导的道理。被离解的阴阳离子都有不同的极性和带有不同数量的电荷，在直流电电场的作用下，阴、阳离子根据电的同性相斥、异性相吸的原理，朝着与自己电性相反的方向跑，阴离子或（称负离子）向阳极运动（或移动），阳离子（或称正离子）向阴极运动，这种运动是有秩序的（或者说成定向的）运动，而不是无规则的热运动（见图）。

锌阳离子向阴极移动，当在阴极上获得电子

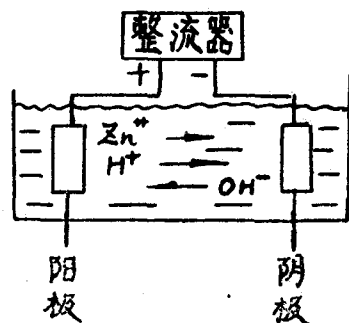
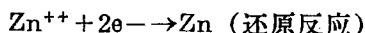


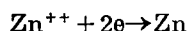
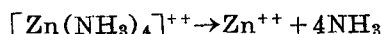
图2

后，就变成锌的金属。

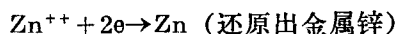
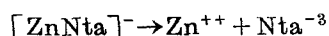
其反应式为：



锌氨络离子（或四氨合锌络离子） $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ，它是阳络离子，在电场作用下也向阴极移动，在阴极放电还原反应为：

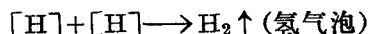
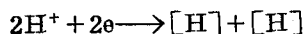


氨羧合锌络离子 $[\text{ZnNta}]^-$ 是阴络离子，可藉扩散对流的方式向阴极运动，通过偶极定向在阴极直接还原，此时活化能一般比较大，如果用分步解离出锌离子（ Zn^{++} ）在阴极还原的论述其反应方程式可写成：



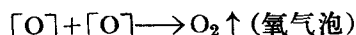
获得电子的过程就是还原的过程，锌离子获得电子还原成了金属锌，所谓还原，即恢复原状。

氢阳离子也向阴极移动，当在阴极上获得电子后就产生出一定量的氢气泡。其反应式为：

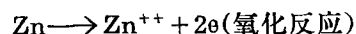


上面是阴极上发生的情况，在阳极上则会有阴离子朝它运动，同时伴随有锌的溶解，锌阳离子跑入溶液中。

氢氧根阴离子向阳极移动失去（或叫逸出）电子产生氧气泡：



锌板溶解成锌离子同时放出（失去）电子交给阳极：



失去电子的过程称为氧化过程，其反应就是氧化反应，这里锌失2个电子，被氧化成了带正电的锌离子

从上面看到，镀锌的电解质溶液在通以直流电后，阴极上（即挂零件那一极）镀出（或叫沉积出）了锌金属，而锌金属从阳极上溶解下来变成锌离子，这就是电化学的氧化——还原。自然界中任何物质的氧化与还原构成一对矛盾，电化学中的氧化与还原同样是一对互为依赖共存于统一体中的一对矛盾。当一物质被氧化（如锌的溶解）的同时，必有另一物质被还原（如阴极上镀出锌）；同样在一物质被还原（如氢气泡的逸出）的同时必有另一物质被氧化（氧气泡的形成）。这就是自然科学里普遍存在着的矛盾对立统一的辩证规律。在第一章讲的溶液是属于化学领域里的一些特性，在第二章里讲的在溶液加入了极板并通了直流电，就扩展到电化学领域。插入电解质溶液中的极板由于通入了直流电，在极板上就产生了氧化还原反应，就产生了电子的得失（交换）和物质的转换。反之，物质的氧化还原（所谓化学能）也可以产生电流（变成电能），大家所熟悉的干电池，就是化学能变成电能的最普通的运用。

第三章 无氰镀锌中影响质量的因素

影响无氰镀锌质量的因素很多，如主盐浓度，络合剂类型和浓度，电流密度，温度，搅拌，添加剂，杂质等。

下面就氨三乙酸——氯化铵型生产状况作重点介绍并就其产生的问题进行分析讨论。

一、氨三乙酸——氯化铵型无氰镀锌

1. 配方及工艺规范（见第一章）。

2. 工艺

(1) 镀前处理 混合酸洗（硝酸+硫酸）——清水洗——盐酸洗——清水洗——滚筒打光除油——存放中和液（碳酸钠之类）中——清水洗——待电镀。

紧密弹簧件——浓盐酸（不加水的旧酸）泡一小时——清水洗——吹干——高温 200°C 除氢（烘箱中进行）——盐酸弱腐蚀——清水洗——阳极电解除油——清水洗——入弱碱中和槽中（等待电镀）——水洗——电镀。镀前处理比氰化镀锌要求严格。

(2) 电镀 电镀50分钟，为了严格要求，电镀过程中要翻动零件一次，在温度高和天气热时易产生“阴阳面”经过翻动可以消除。所谓阴阳面即零件朝底的镀层部位有气泡逸出的印迹，使镀层粗糙发暗。

(3) 镀后处理 三酸两次钝化——清水洗（三次）——热水洗（45°C以下较好）——甩干（400~500转/分）——烘干（老化处理）温度70°C，时间长短看颜色而定（以绿黄色为好）。

第一次钝化： CrO_3 200~250克/升，硝酸、硫酸各18~20毫升/升（不超过 CrO_3 的十分之一）。

第二次钝化： CrO_3 300克/升，浓硝酸和硫酸各10毫升/升。

钝化温度：室温。

钝化时间：总共10~40秒（看镀层厚度而定），一般空中翻动10秒，停留氧化10秒，在钝化液中放10~20秒。钝化如果没有 CrO_3 ，可以用重铬酸钾（红矾）代替。

(4) 存在问题

①杂质问题：重金属铁、铜及有机杂质中以金属杂质的影响较为严重，目前有一些处理方法，都还不太理想，尤其是铜最难处理，还在进一步探求。

一般处理方法为：加锌粉（工业纯）0.2克/升， Na_2S 近似1克/升，沉清2小时，立即过滤，每月进行一次，过滤后若槽底有未溶解之铵盐，可取出加热重新溶解（一般在天冷时或者在直接添加固体的氯化铵入槽时所造成的）。过滤后的槽液清澈，色淡黄（略带浅绿色）。此法对铁杂质的去除效果好，但对铜还不行。

此法在除杂质的同时，锌离子浓度也随即大为减小（ Zn^{++} 也被打掉一些）。如果由于锌阳极板溶解太快而造成锌离子浓度太高，可以用此法一举两得。铁杂质的去除还可用加入柠檬酸（1~2克/升）隐蔽铁的方法；也可用加入烷基萘磺酸（0.1~0.2克/升）的办法。铜杂质的去除可加锌粉（0.1~1克/升）沉淀过滤，也可用冰醋酸降低PH值后通电处理。在处理杂质时要做到充分搅拌、合理静置、及时过滤和酌情小电流通电处理。

②阳极溶解快，锌离子浓度增大，镀层粗糙。阳极由上海炼锌厂电解而成的大块锌板，然后熔化成小块（其尺寸由自备木模决定），成分达99.99%的纯度。

阳极溶解太快的问題，工厂采取了一些措施，有的采用将聚乙烯漆涂复阳极的五面，只留一面的办法。这样做实际减小了阳极面积，而阳极电流密度大增，阳极溶解更快，即使多挂效果也不好，且较麻烦，有的厂适当减少几块阳极，这样阳极溶解可以相对减慢，阳极太少还会产生阳极层层剥落的现象。

关于阳极溶解快的问题，目前的解决方法，可采用硫化钠（ Na_2S ）打掉的方法以降低其浓度，然后加入醋酸钠50~150克/升。也可采用素烧陶瓷管（一端封闭的U型管状）制成阳极套将部分锌极板套住的办法。

③镀层发毛及阴阳面的产生：

当PH值过低和过高，槽液温度高，加料溶解不好时，容易产生发毛的现象，即在镀层表面长了许多小颗粒，象长了毛一样（手摸去很毛糙），镀层经钝化后，将“小颗粒”用手揩去，对表面质量（直观）好似影响不大，但对抗蚀性是有影响的。阳极锌用尼龙布套套起来，可以在很大程度上克服发毛的现象。

天热或两班、三班制连续生产，容易使槽温升高，从而产生“阴阳面”影响整个零件镀层质量。电镀过程中将零件调动一次（上、下位置换一下）或用阴极移动的办法，可以基本上解决这个问题。有条件的厂可采用降低槽温的办法，从根本上去解决。

④铜导电杆易长铜绿：当导电杆遇到无氰氨三乙酸——氯化铵型槽液时，容易产生绿色沉积物——铜绿。防止办法：一、采用镀Cd（镉）；二、采用搪锡，每三个月搪一次。

⑤酸性槽液对设备有较大的腐蚀性：如果生产量不大，不采用自动线、自动设备，用塑料槽代替铁槽，腐蚀危害性并不显著。自动化程度较高的车间矛盾就较大，在发展方向上采用碱性镀液是解决问题的良好途径。在原有酸性溶液里去除氯根大部（用溶度积小的金属盐沉淀过滤是行之有效的方法）或将导电盐氯化物以硫酸盐代之对设备腐蚀的程度会大为减轻。

（5）优点：无氰氨三乙酸——氯化铵型获得的镀锌层光亮、细致、分散能力好，工人师傅讲，无氰镀锌超过了氰化镀锌的分散能力。

以上工艺规范是根据钢铁零件在当时当地的条件，以及师傅的操作经验而列出的，仅供参考用，片面之处，可以修改和提出不同的看法，共同商讨和促进。

二、影 响 因 素

（下面讨论各种因素是怎样影响镀层质量的）

1.分散能力（也称均镀能力）和遮盖能力（也称深度能力）不好，怎么办？

发现有的零件镀层不均匀或有的地方镀不上，师傅们马上会想到开大一些电流，增加阴极的电流密度。这样做可以提高总的极化值（这个极化的概念以后详细介绍），从而提高深镀能力，但这个电流密度不能给的太大，否则镀层要烧焦。

有的师傅也考虑到导电盐的问题，实际上，这是提高深镀能力相当重要的手段之一。所谓导电盐是增加溶液的导电能力、减少电阻的盐，这种盐一般都是强电解质，如无氰镀锌中的氯化铵（ NH_4Cl ）（它又是一种络合剂，在铵盐型无氰镀锌中就用它做络盐，为什么它也

有络合能力，能与锌生成锌氨络离子以后再讲）。加了导电盐，电流可以适当地开大些，这样在零件的凹面和有孔的地方，由于加了导电盐，溶液电阻减小，电力线可以较均匀到达零件表面各部分，这个电力线就是通过导电能力好的离子来传送而完成的。它虽然不到电极表面上放电而被氧化或还原出来，但可以运送电流（实际是运送电量或电荷）。

分散能力的好坏，主要取决于络合剂的选择，尤其在试生产中选择适当的络合剂是重要的一环，无氰镀锌中在络合剂选用上，工厂做了很多工作。我们选用配方的氨三乙酸和氯化铵都是络合剂，在“络合能力”上氨三乙酸是比较强的络合剂，严格地说是螯合剂，现将络合剂和螯合剂的名称解释一下。

当一种金属离子与一个电子给予体结合时，生成物便称为络合物。在铵盐型镀锌中：锌离子与从铵盐中分解出的氨分子（ NH_3 ）生成锌氨络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ，这个简单的电子给予体氨分子称为络合剂，如果与金属结合的物质包括有两个或更多的电子基团以致形成一个或更多的环，则生成物被称为螯合物，而这些电子给予体（不是一价，且有环状物）则称为螯合剂。在氨三乙酸——氯化铵型镀锌液中除有上面的锌氨络离子外，而且这个氨基多羧酸的氨三乙酸中的氨基团要与锌离子形成较为复杂的螯合物（在结构上），但总的形式可以写成 $[\text{ZnNta}]^-$ 。为了简便起见，以后只提络合物、络离子。络合能力的强弱是由其不稳定常数（或称离解常数）的大小值来判断和鉴别的，不稳定常数越小即络合剂与金属离子形成络离子后它们离解得越少越稳定，说明金属离子不容易单独跑（游离）出来，则络合能力越好，否则反之。下面再讲络合剂对分散能力到底有什么影响？

络合剂与金属形成络合离子而组成的溶液，络合能力大的相对地使金属镀层细致些，分散能力好些，均匀些；络合剂加得适当多些，象氰化镀锌，除了与锌金属离子生成络离子外，还有少量游离氰化物（游离氰根），无氰电镀也一样，除了按络合比保证络合剂的数量外还要额外增加少许过量的游离络合剂。如氨三乙酸与锌的络合比为1:1，在保证镀层质量的情况下，在单位溶液（剂）里所含氨三乙酸与锌离子的克离子比最好是1.1:1其中氨三乙酸多出0.1的配比量就是所谓游离络合剂，它主要为了保证络合物的稳定性。由于锌离子在前面介绍的酸性槽液中的不正常增长，氨三乙酸的量也要相应地增加。这样情况下分散能力也好些，结晶细致些。这里说的这个“大”和“多”，只能是适量的，不能无限的大和多，如果络合能力特别大，锌离子无法从络合离子中跑出来，或络离子直接到阴极放电还原出来的过程十分困难，那样不但得不到均匀而细致的镀层，反而要出现各种怪现象。如电流密度只能开得很小，容易烧焦，或者根本无法电镀。这里应注意的是：由络合盐成分组成的电镀液可以提高分散能力，因为它能提高阴极极化作用，但分散能力的高低不只是由络合剂与中心离子组成的络离子在阴极放电（电化学极化作用）的难易来决定，它是影响分散能力的极为重要的因素，而分散能力主要由极化度和溶液导电能力的大小等因素来决定的。这个极化度就是科学实验测绘出的极化曲线的斜度，实际上就是阴极极化程度。这个极化程度的大小又由许多因素来决定，如络离子解离程度（化学极化值）离子运动的快慢等。在电镀过程中溶液的极化度越大，导电能力越好，则分散能力越好。具体这些因素和其它因素如何影响分散能力以及什么是极化度、极化值、极化作用（包括化学极化和浓差极化）、极化，以后第五章详细讲解。

2. 镀层发毛是怎样产生的呢？

由工厂经验得知：当氨三乙酸过多、pH值过低或过高、加料溶解不好时，镀层容易发