

无氰电镀讲座之一

无氰镀锌

〈北航 103〉编

国防工业出版社

无氰电镀讲座之一
无 氰 电 镀
《北航103》 编

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张2⁵/₈ 53千字

1972年6月第一版 1972年6月第一次印刷

统一书号：15034·1269 定价：0.24元

编者的话

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，我们总结了上海广大电镀工人在无氰镀锌方面的丰富而成功的经验。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。

采用有剧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危害，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，氰化钠产量目前还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。

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，并进行了千百次试验和探索。

但是，刘少奇一类骗子，疯狂对抗毛主席“**独立自主、自力更生**”的伟大方针。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，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，彻底摧毁了刘少奇一类骗子的资产阶级司令部，工人阶级在毛主席的领导下掌握了领导权。广大电镀工人在毛主席无产阶级革命路线的指引下，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、两条路线的斗争。电镀工人同志坚持用革命大批判开路，狠批刘少奇一类骗子所推行的“洋奴哲学”、“爬行主义”、“专家治厂”、“技术第一”等修正主义黑货，提高了阶级斗争和路线斗争觉悟。广大电镀工人明知征途有艰险，越是艰险越向前，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、钳工的困难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。无氰电镀新工艺，目前已在上海、北京等地许多工厂投入了生产，并取得了丰硕成果。不仅在产品质量上超过氰化电镀，而且也降低了生产成本，减少了设备，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，团结起来，争取更大的胜利！

目 录

编者的话.....	5
第一章 无氰镀锌溶液.....	7
第二章 无氰镀锌的电极反应.....	23
第三章 无氰镀锌中影响镀层质量的因素.....	26
第四章 镀锌和锌的析出电位.....	39
第五章 镀锌层的质量和阴极极化作用的关系.....	52
第六章 氢的过电位.....	76

30088

无氰电镀讲座之一

无 氰 镀 锌

《北航103》编

国际工业出版社

无氰电镀讲座之一
无 氰 电 镀
《北航103》 编

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张2⁵/₈ 53千字

1972年6月第一版 1972年6月第一次印刷

统一书号：15034·1269 定价：0.24元

目 录

编者的话.....	5
第一章 无氰镀锌溶液.....	7
第二章 无氰镀锌的电极反应.....	23
第三章 无氰镀锌中影响镀层质量的因素.....	26
第四章 镀锌和锌的析出电位.....	39
第五章 镀锌层的质量和阴极极化作用的关系.....	52
第六章 氢的过电位.....	76

30088

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

编者的话

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，我们总结了上海广大电镀工人在无氰镀锌方面的丰富而成功的经验。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。

采用有剧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危害，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，氰化钠产量目前还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。

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，并进行了千百次试验和探索。

但是，刘少奇一类骗子，疯狂对抗毛主席“**独立自主、自力更生**”的伟大方针。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，拚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，彻底摧毁了刘少奇一类骗子的资产阶级司令部，工人阶级在毛主席的领导下掌握了领导权。广大电镀工人在毛主席无产阶级革命路线的指引下，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、两条路线的斗争。电镀工人同志坚持用革命大批判开路，狠批刘少奇一类骗子所推行的“洋奴哲学”、“爬行主义”、“专家治厂”、“技术第一”等修正主义黑货，提高了阶级斗争和路线斗争觉悟。广大电镀工人明知征途有艰险，越是艰险越向前，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、钳工的困难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。无氰电镀新工艺，目前已在上海、北京等地许多工厂投入了生产，并取得了丰硕成果。不仅在产品质量上超过氰化电镀，而且也降低了生产成本，减少了设备，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，团结起来，争取更大的胜利！

第一章 无氰镀锌溶液

一、镀锌配方、工艺条件、槽液配制及分析

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”。因此，我们认为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 $[N(CH_2COOH)_3]$	30~45 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 $\text{CH}_3\text{COO Na}$	100~200 克/升

工艺条件

温度: 5~45°C

D_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 93% 左右

沉积速度: 20 微米/时

2. 氯化铵型:

配方

氯化铵	220~280 克/升
氯化锌	25~35 克/升
硼酸	15~25 克/升
聚乙二醇	2~3 克/升
硫脲	1~2 克/升
海鸥洗涤剂	0.05~0.1 克/升

工艺条件

温度: 15~35°C

电流密度 D_c : 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

E. D. T. A. (二钠盐)	35~55 克/升
硫酸锌	60~70 克/升
氯化铵	140~170 克/升
氯化钠	150~200 克/升
硼酸	20~30 克/升
氢氧化钠	10~15 克/升
苯甲酸钠	12 克/升
平平加	8 克/升

工艺条件

温度：20~30°C

电流密度 D_k ：1~1.5 安/分米²

滚镀或采用移动阴极：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	60~100 克/升
氧化锌	6~10 克/升
乌洛托品(N ₄ C ₆ H ₁₂)	20~35 克/升
甘油〔C ₃ H ₅ (OH) ₃ 〕	3~5 毫升/升
明胶	1~2 毫升/升
洋茉莉醛(C ₈ H ₆ O ₃)	0.1~0.2 克/升

工艺条件

温度：30°C(15~20°C最佳)

电流密度 D_k : 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	80~90 克/升
焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	50~60 克/升
氧化锌	20~25 克/升
三乙醇胺	2~3 毫升/升
洋茉莉醛	0.1~0.2 克/升

工艺条件

温度: 20~30°C

电流密度 D_k : 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氯化铵;
- (2) 把氨三乙酸放在另一容器中, 加入热水, 在充分搅拌情况下加入浓烧碱溶液, 使其成为氨三乙酸钠盐 (以氢氧化钠计算, 加入碱量约为氨三乙酸重量的二分之一), 当氨三乙酸全部溶解后就停止加入碱液, 此时 pH 值约为 4~5;
- (3) 将上述二种溶液混合。把氯化锌用少量水溶解后加入槽中, 并把氧化锌用水调成糊状慢慢加入槽中;
- (4) 把硫脲用温水溶解加入槽中, 充分搅拌;
- (5) 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;
- (6) 加水到规定体积, 调整 pH 值, 过滤;

(7) 分析和试镀之, 合格后即可投入生产。

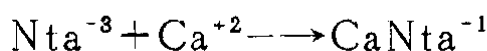
槽液分析: 以氨三乙酸——氯化铵型镀锌溶液的分析为例。

分析项目: 氨三乙酸、氯化铵、锌含量。

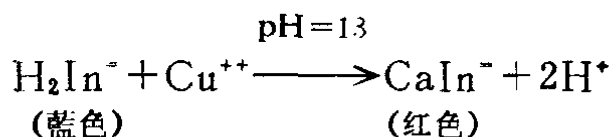
氨三乙酸的分析

1. 原理:

氨三乙酸能与钙 (Ca^{+2}) 生成稳定的络合物, 其反应式为:



因此, 可以用标准氯化钙溶液进行络合滴定。滴定时以钙试剂作指示剂, 其反应式为:



由于氨三乙酸也能同 Zn^{++} 、 Fe^{+3} 、 Cu^{+2} 等金属离子生成稳定络合物, 干扰测定, 故采用 NaS 沉淀分离这些金属离子, 然后再行滴定。用钙试剂作指示剂, 需使溶液 pH 保持在 12~13 左右, 并加入还原剂 (三乙醇胺) 防止钙试剂氧化变质。

2. 试剂:

(1) 20% 氢氧化钠溶液。

(2) 1:1 的三乙醇胺溶液。

(3) 1% 的钙试剂: 称取 1 克钙试剂与 99 克固体氯化钠混合均匀, 并在干净瓷钵中研细。钙试剂易于氧化, 故以新鲜配制和贮于棕色瓶中为宜。

(4) 标准 0.05M 氯化钙溶液: 精确称取 5.5 克分析纯

无水氯化钙（或 11 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）用少量水溶解后倒入 1000 毫升容量瓶中，加水至刻度摇匀。

标定方法：吸取所配溶液 10 毫升于 250 毫升三角瓶中，加水 50 毫升，加 20% NaOH 调节 $\text{pH}=13$ 左右，加约 1 克钙试剂，摇动，使之溶解。用 0.05M 标准 EDTA 溶液滴定至出现蓝色为止。按下式计算出 CaCl_2 的克分子浓度：

$$M_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{CaCl}_2}}$$

式中 M_{EDTA} ——标准 EDTA 溶液的克分子浓度；

V_{EDTA} ——消耗的标准 EDTA 溶液的毫升数；

V_{CaCl_2} ——吸取的 CaCl_2 溶液毫升数；

M_{CaCl_2} ——所配 CaCl_2 溶液克分子浓度。

(5) 固体 Na_2S (三级)。

3. 操作步骤：

(1) 吸取槽液 20 毫升于 250 毫升三角瓶中，加入 1.5~2 克 NaS ，摇动，使之充分反应。然后过滤于 100 毫升容量瓶中，用少量蒸馏水冲洗所用三角瓶 3~4 次，并将冲洗的溶液继续过滤。过滤完后将滤液稀释到容量瓶的刻度。

(2) 取上述溶液 5 毫升（相当于槽液 1 毫升）于 250 毫升三角瓶中，加水 50 毫升。

(3) 用 20% NaOH 调节 $\text{pH}=12\sim13$ 左右，加 2 毫升 1:1 三乙醇胺溶液。

(4) 加少许钙试剂，摇动 15~20 秒使之溶解。

(5) 用 0.05M 标准 CaCl_2 溶液滴定。溶液从蓝色变为紫红色为终点。记下所消耗的标准 CaCl_2 溶液毫升数。

4. 计算：