

第八章 镀铁

铁镀层呈有光泽的银白色，具有高硬度(HRC40~HRC55，最高 60)和耐磨性。化学成分与工业纯铁相似，但硬度比纯铁高 5 倍~10 倍，这是由于有超细晶粒强化、应力强化，弥散强化之故。

由于纯度高耐蚀性好，腐蚀速度比普通低碳钢低 40%。

铁镀层在潮湿空气中易氧化成 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等氧化物，对于硫酸、盐酸、硝酸都不稳定，在浓硝酸中能钝化。在浓氢氧化钠中能缓慢溶解，故不能作防护-装饰镀层。普遍用于修复因腐蚀、磨损的轴、缸套等零件，在我国农机、交通、船舶、铁路运输及其他工业部门，用镀铁代替硬铬收到很大的经济效益。

在印刷工业中铅板、铜板上镀一层很薄的铁可提高其耐磨性，延长使用寿命，同时能防止某些印刷颜料的作用。镀铁的应用范围及镀层厚度，列于表 3—8—1。镀铁与镀硬铬的性能对比，列于表 3—8—2。

表 3—8—1 镀铁应用范围及镀层厚度

镀铁的用途	铁镀层单面厚度/ μm	镀铁的用途	铁镀层单面厚度/ μm
提高活字铅板的耐磨性和寿命	10 ~ 100	高合金钢在氧化之前镀铁	5 ~ 10
保护铜板免受印刷染料的腐蚀作用	10 ~ 100	提高防护—装饰电镀铬性能(镀铜前镀铁)	5 ~ 10
恢复磨损和腐蚀严重的钢零件	100 ~ 1500	提高零件表面硬度(硬质镀铁)	30 ~ 200
改变铸铁镀锡、锌、铬的结合力	5 ~ 15		

表 3—8—2 镀铁与硬铬性能对比

指标	镀铁		镀硬铬	备注
	交-直流或直流	特殊波形		
结合强度/MPa	≥200	≥260	≥300	镀铬随厚度增加,而结合强度下降
硬度(HV)	430 ~ 800	320 ~ 600	800 ~ 1000	
一次镀层厚度/mm	φ1 ~ 3	φ2 ~ 6	φ0.1 ~ 0.3	镀铬厚度难提高,过厚易脆落
沉积速度/mm·h ⁻¹	0.4 ~ 0.6	0.6 ~ 0.9	0.03 ~ 0.06	

常用的镀铁液有氯化物(低温、高温)、硫酸亚铁盐(低温、高温)、氟硼酸盐等。以低温氯化物镀铁应用最普及。

第一节 镀铁前处理

镀铁主要用于修复被腐蚀和被磨损的零件。铁镀层与基体的结合力是最关键的，而影响结合力的关键因素是镀前处理，要使镀件表面洁净并明显裸露其结晶组织。

首先进行除油、锈，然后进行刻蚀处理。刻蚀方法有阳极刻蚀、盐酸腐蚀和对称交流活化等三种。盐酸腐蚀法只有 57MPa 的结合力，阳极刻蚀与对称交流活化的结合强度可高达 330MPa。阳极刻蚀后表面留有一层钝化膜，因钝化膜厚度不均，影响镀层结合强度不稳定，在起镀之前必须由镀液中的氯离子将钝化膜除去。

近些年开发的对称交流活化法不用硫酸刻蚀，活化和电镀在同一槽内进行，不仅降低了劳动强度，还节约了刻蚀设备和材料，减少了环境污染，受到普遍重视，目前大都采用此法。

1. 阳极刻蚀法

零件待镀面经车削、磨光后，非镀面应绝缘封闭。待镀面用石灰浆除油擦洗后除氧化膜。

锈蚀严重的待修复零件，最好用吹砂除锈，对严重锈蚀点必须用吹砂将麻点喷平。

阳极刻蚀用 30% 的硫酸溶液，以铅作阴极，镀件为阳极，根据基体材料不同选择不同的刻蚀参数。

(1) 阳极刻蚀。适合于铸铁，球墨铸铁，镀铁层、低中碳钢等零件。其工艺参数列于表 3—8—3。

表 3—8—3 阳极刻蚀工艺参数

工艺参数 \ 材质	铸 铁	球墨铸铁、镀铁层	低、中碳钢
阳极电流密度/ $A \cdot dm^{-2}$	50 ~ 70	50 ~ 70	50 ~ 70
刻蚀时间/min	0.5	0.5 ~ 1	1 ~ 1.5
刻蚀后外观	灰色	灰白色	银白色
退钝化膜时间/min	0.5 ~ 1	1 ~ 1.5	1.5 ~ 2

(2) 二步阳极刻蚀。适合于高碳钢、淬火钢、合金钢和表面有硬化层的零件。

第一步：阳极电流密度 $4A/dm^2 \sim 5A/dm^2$ ，电解 10min ~ 15min (碳钢取下限、合金钢取上限)。第二步：电流密度 $60A/dm^2 \sim 80A/dm^2$ ，电解 20s ~ 30s。表面应呈银白色。

注意：电解时电压力争稳定，以防表面周期性发生黑—白变化；零件出槽时动作迅速，彻底清洗后，要带电入槽；若生成的钝化膜色不正或局部发黑，用水砂纸打磨，重新刻蚀。

2. 对称交流活化法

无刻蚀镀铁工艺是在 $35^{\circ}C \sim 45^{\circ}C$ ，pH 值 0.6—0.9，相对密度 1.21—1.23 的氯化亚铁溶液中，利用对称的交流电冲击、活化待镀表面，待表面金属光泽明显减弱后，施加一个冲击电流，使正向电流密度大于负向电流密度，然后逐步调节正向或负向电流密度，使之最后过渡到直流电镀。

第二节氯化亚铁镀铁

氯化亚铁镀铁分为高温和低温两种工艺。低温镀铁省能源，具有沉积速度快、电流效率高、镀层硬度高 (HRC45—HRC60) 等特点。低温镀铁常作耐磨镀层。由于温度低，亚铁氧化慢，相对较稳定，所以应用最多。

氯化物高温镀铁可采用高浓度和大电流密度，故沉积速度快，在较短时间获得厚镀层。镀层纯度高、硬度低、韧性好、内应力小。但能耗大，亚铁易氧化成三价铁而影响镀层质量。低温和高温镀铁工艺规范。列于表 3—8—4 和表 3—8—5。

表 3—8—4 氯化物低温镀铁的工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 配方	工艺规范			
	1	2	3	4
氯化亚铁(FeCl ₂ · 4H ₂ O)	300 ~ 400	300 ~ 400	350 ~ 400	400 ± 50
氯化钠(NaCl)		10	10 ~ 20	
二氯化锰(MnCl ₂ · 4H ₂ O)			1 ~ 5	
硼酸(H ₃ BO ₃)			5 ~ 8	
pH 值	1 ~ 1.5	1 ~ 1.5	1 ~ 2	1.5 ~ 2
温度/°C	30 ~ 50	30 ~ 40	30 ~ 55	20 ~ 40
阴极电流密度/A · dm ⁻²	15 ~ 25	15 ~ 20	15 ~ 30	20 ~ 30

表 3—8—5 氯化物高温镀铁工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 配方	工艺规范		
	1	2	3
氯化亚铁(FeCl ₂ · 4H ₂ O)	450 ~ 500	300	350 ~ 550
氯化钙(CaCl ₂)	200 ~ 500		
氯化铵(NH ₄ Cl)		60 ~ 80	
氯化钠(NaCl)			50 ~ 100
二氯化锰(MnCl ₂ · 4H ₂ O)		150 ~ 250	
盐酸	0.2 ~ 0.7		0.5 ~ 0.7
pH 值	1.2 ~ 1.5	1.5 ~ 2.5	1 ~ 2
温度/°C	90 ~ 100	65 ~ 70	95 ~ 105
阴极电流密度/A · dm ⁻²	10 ~ 20	8 ~ 12	10 ~ 20

1. 镀液配制方法

镀液可直接用市售的氯化亚铁配制，也可先自制氯化亚铁(将过量的已洗净的铁屑加入盛有按 2: 1 稀释的盐酸溶液中使其溶解，当盐酸全部与铁屑作用完毕后，溶液接近于中性)。将制备的溶液进行过滤，并分析氯化亚铁含量后，即可用来配制镀铁溶液。再称取其他材料，分别溶解后加入槽内搅匀，分析调整，然后进行通电处理。阴极电流密度为 8A / dm²~10A / dm²，阴极与阳极面积比为 1: 4，pH 值 0.5~1，电解到溶液转为亮绿色(用 1% 的 KCNS 溶液检验不呈明显红色，表示无三价铁)，阴极上毛刺呈有光泽的圆球状时即可认为处理合格，可以生产。

2. 组成和工艺参数的影响

(1)氯化亚铁。镀液主盐。其浓度可在较大范围内变化(250g / L~500g / L)。随主盐浓度升高允许电流密度增加，沉积速度加快，但硬度下降，韧性提高，镀层易粗糙；过低则沉积速度慢，脆性增加，硬度提高。亚铁含量可用化学分析或测量镀液密度而得，镀液密度与 FeCl₂ · 4H₂O、Fe²⁺含量的关系，列于表 3—8—6。

表 3—8—6 镀液密度与 FeCl₂、Fe²⁺含量的关系(15°C)

密度 (d)	FeCl ₂ · 4H ₂ O /g · L ⁻¹	Fe ²⁺ /g · L ⁻¹	密度 (d)	FeCl ₂ · 4H ₂ O /g · L ⁻¹	Fe ²⁺ /g · L ⁻¹
1.17	300	84.30	1.26	450	126.5
1.20	348	98	1.29	500	140.5
1.23	400	112	1.30	516	145

亚铁在空气中易氧化成三价铁，温度升高和 pH 值升高，氧化加剧。采用低 pH 值和低温电镀有利于镀液稳定。三价铁的存在十分有害，在 pH 值 2.5 以上就可能形成胶状的氢氧化铁，将降低电流效率，导致镀层应力大、脆性和麻孔。可用大阴极电流密度电解还原，或用还原铁粉处理。

(2) 附加盐。镀液中往往加入碱金属或碱土金属盐以提高镀液的电导。氯化钙有吸潮特性可减少水分蒸发；氯化铵可提高硬度和减慢亚铁的氧化速度；二氧化锰有细化晶粒的功能，同时也是抗氧剂，可抑制亚铁氧化。

(3) pH 值。镀铁阳极电流效率接近 100%，阴极电流效率低于 100%，故 pH 值将升高，为此必须经常测定 pH 值和用盐酸调整。pH 值高将加速亚铁氧化和产生氢氧化铁沉淀，导致镀层质量恶化。

(4) 温度。随温度升高，可允许工作电流密度增大，沉积速度加快。但镀液稳定性降低，镀层的硬度和脆性也降低。

(5) 阴极电流密度。在一定范围内，随电流密度增高，镀层硬度也增高，继续升高到某一值时，镀层硬度不再随电流密度而增高，但镀层变得粗糙。

(6) 阳极：镀铁阳极应为纯铁或含碳量不大于 0.1% 的钢材。工作时阳极电流效率甚至大于 100%，所以阳极面积应比阴极面积小一些，一般阴极：阳极面积为 1:0.5~0.7 为宜。电镀时为防止阳极泥渣掉入槽中应采用阳极袋。停镀一天以上应取出阳极。

(7) 杂质的影响。镀铁中锌、铜、镍离子有害。锌 0.2g/L 以上时使镀层内应力增大。0.2g/L 的铜在高温槽中会导致海绵状镀层，镀层韧性降低。铜和铅大于 0.1g/L，镍和钴大于 0.2g/L，在高温槽中在低电流密度区造成镀层粗糙和降低分散能力。金属杂质可用瓦楞形阴极，在 0.5A/dm² 的电流密度下电解处理。

少量的有机杂质会带来镀层发脆、针孔等故障，配槽时最好用活性炭处理，以后定期吸附过滤。

3. 低温镀铁的施镀方法

根据材质和前处理方法施镀。阳极刻蚀后要带电入槽，在槽中断电条件下除去钝化膜后起镀。低温镀铁应力大(拉伸应力高达 196MPa)，故直接镀容易脱皮和开裂，因而多采用不对称交流电源先镀一层与基体结合力好的软铁层，再镀硬铁层，所以低温镀铁分起镀、过渡镀、直流镀三个过程。

(1) 起镀。采用不对称交流电起镀。D 正=8A/dm²—10A/dm²、D 负=7A/dm²—8A/dm²，通电 5min~10min，生成一层低应力铁层。

(2) 过渡镀。在 10min~15min 内，固定正波电流，逐渐调节负波电流，直到 D 负=D 正/10 时，停留 2min，即可转直流镀。过渡镀形成间于软硬之间的过渡层。

(3) 直流镀。转直流镀后，电流调至工艺要求范围，通电时间可按下式计算，亦可查表。

$$\text{施镀时间(h)} = \frac{\text{镀层厚度(mm)}}{0.02 \times \text{阴极电流密度(A/dm}^2\text{)}}$$

镀层厚度与施镀时间的关系，见表 3—8—7。

表 3—8—7 镀铁厚度与施镀时间的关系

时间/min 镀层厚度/ μm	电流密度	电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$					
		0.5	1	3	5	10	20
1		9.6	4.8	1.6	1	0.48	0.24
3		28	14	4.7	2.8	1.4	0.70
5		48	24	8	5	2.5	1.3
7		66	33	11	6.6	3.3	1.7
9		86	43	14.2	8.6	4.2	2.2
10		96	48	16	10	5	2.5
30		286	143	48	29	14.3	7.2
50		474	238	79	48	24	12
70		664	332	111	67	33.5	17
90		840	427	142	84	42	21
100		950	475	158	95	48	24
200		1900	950	316	190	95	48

4. 镀后处理

镀铁零件取出清洗后,要在5%~10%的碱溶液中(NaOH 或 Na_2CO_3)浸泡20min~30min,水洗,烘干,送检。

如若要除氢,则在 200°C ~ 230°C 下保温2h~3h,自然冷却。必要时在零件上涂油保护。

5. 氯化物镀铁故障及纠正方法(见表_3—8—8)

表 3—8—8 氯化物镀铁故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法
铁镀层脱落	(1) 前处理不良,加强除油和锈; (2) 刻蚀不良; (3) 电流中断,应重新刻蚀; (4) 夹具接触不良; (5) 工作时直接加冷水和加酸; (6) 温度太低,pH值低,电流太大,镀层过厚
修复麻点镀铁后内部无铁层	(1) 主要麻点很深,没有喷干,麻点内镀不上; (2) 麻点内锈蚀未除净,用酸或喷砂处理
电镀后铁层与零件生锈	(1) 镀铁液没有清洗干净; (2) 中和液浓度低,中和时间短,或者没有中和; (3) 零件表面水分未吹干或烘干,干燥后涂油保护
镀层粗糙、毛刺和结瘤	(1) 镀液中 Fe^{3+} 多,可酸化槽液加铁阳极使 Fe^{3+} 还原; (2) 电解液污染,沉淀物多,过滤镀液; (3) 电流密度过大

故障现象	可能产生的原因及纠正方法
镀层厚度不均匀	(1) 零件之间距离太近; (2) 阳极板太长或过短; (3) 零件直径太大,极距有效空间太小,改象形阳极或四周均匀放阳极
镀层硬度低	(1) 温度太高或氯化亚铁浓度高; (2) 电流密度太低; (3) pH 值太高,可加盐酸调低
镀层有黑条纹	(1) 氯化亚铁浓度低; (2) pH 值太低,加入铁屑或放入铁阳极; (3) 电流密度太大; (4) 杂质多,通小电流处理

第三节硫酸亚铁盐镀铁

硫酸亚铁盐镀液腐蚀性低,较稳定,但沉积速度慢,分散能力差。

低温镀液只允许低电流密度下工作,沉积速度慢。高温镀液可用大电流密度,沉积速度快,可用作零件修复。硫酸亚铁盐镀铁工艺规范,列于表 3—8—90

表 3—8—9 硫酸亚铁盐镀铁的工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方	1	2	3	4
工艺规范					
硫酸亚铁(FeSO ₄)		150 ~ 210	160	400 ~ 500	400 ~ 450
硫酸钾(K ₂ SO ₄)				150 ~ 200	
硫酸铵((NH ₄) ₂ SO ₄)			100		
硫酸锰(MnSO ₄)				1 ~ 3	
氯化钠(NaCl)					200 ~ 230
草酸(H ₂ C ₂ O ₄)				1 ~ 3	
硫酸(H ₂ SO ₄)					4.5 ~ 5.5
硫酸镁(MgSO ₄)		125 ~ 200			
pH 值			5 ~ 5.5	2 ~ 2.5	
温度/°C		25	室温	70 ~ 80	90 ~ 98
阴极电流密度/A · dm ⁻²		0.5 ~ 2.5	0.6 ~ 0.7	3 ~ 7	15 ~ 20

配制硫酸亚铁盐镀液时,先在水中加入少量硫酸酸化(防止硫酸亚铁盐水解),然后将计算量的硫酸亚铁加入酸化水中溶解,加入其他已溶解好的药品,搅匀过滤,分析调整,试镀合格后即可生产。工作时镀液温度升到 70°C 以上时,镀层结晶变得细致均匀,氢气析出量减少,电流效率升高,沉积速度加快。当 pH 值小于 2,且镀液温度高时,阳极溶解快而阴极电流效率低,且电镀零件有造成过腐蚀的危险,应注意调整 pH 值。镀液温度高,亚铁易氧化和生成氢氧化铁胶状沉淀,影响镀层质量。为防止零件腐蚀,宜带电入槽,先用低电流密度电镀,然后逐渐升高正常规范。在高温下电镀,宜采用较高的电流密度,也可避免零件腐蚀。

不合格镀层可在稀盐酸或硫酸中退除,或用机械方法去除。

第四节氟硼酸盐镀铁

氟硼酸盐镀铁可获得细致均匀的铁镀层。该镀液的抗氧化性能和酸度缓冲性能都有显著

提高。生产中不再需要通电处理和经常调整酸度。

镀液的分散能力及一次镀厚能力较氯化亚铁镀液有所提高。此外，由于酸度低，氢难以在阴极上析出，镀层含氢量少，故而脆性小，结合力强，质量稳定。氟硼酸镀铁工艺规范，列于表 3—8—10。

表 3—8—10 氟硼酸盐镀铁工艺规范

含量 /g · L ⁻¹	配方		
工艺规范	1	2	3
氯化亚铁(FeCl ₂ · 4H ₂ O)	250 ~ 300	350 ~ 380	
氯化锰(MnCl ₂ · 4H ₂ O)	50 ~ 60		
氟硼酸(HBF ₄)	10 ~ 20	10 ~ 15	
氟硼酸亚铁[Fe(BF ₄) ₂]			280 ~ 320
硼酸(H ₃ BO ₃)			18 ~ 20
十二烷基硫酸钠		0.02 ~ 0.04	
氟化钠(NaF)		2 ~ 2.5	
pH 值	2.5 ~ 3	3 ~ 4	3.2 ~ 3.6
温度/°C	30 ~ 50	20 ~ 40	40 ~ 60
电流密度/A · dm ⁻²	10 ~ 15	10 ~ 15	5 ~ 15