

汽车制造技术丛书

汽车电镀

实用技术

徐关庆 郑允熙 等 编著



北京理工大学出版社

汽车制造技术丛书

汽车电镀实用技术

徐关庆 郑允熙 等编著

北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书比较全面系统地介绍了汽车工厂电镀工艺、清洗防锈及包装运输工艺技术和生产管理知识。

内容包括:汽车结构及金属腐蚀,汽车零件防腐性电镀,防腐装饰性电镀,功能性电镀化学转化膜、非金属零件表面处理工艺及汽车零件工序间清洗、防锈、运输包装工艺。书中还介绍了电镀设备及电镀废水处理,节约用水,工艺管理等章节。

本书内容丰富,图文并茂、新颖实用。书中例举了大量实用工艺方法,可操作性强。本书可供汽车工厂和一般工厂从事电镀与防锈专业的技术人员和技术工人使用。也可作电镀与防锈专业的大、中专院校的教材或参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

汽车电镀实用技术/徐关庆等编著. —北京:北京理工大学出版社,1999,2

(汽车制造技术丛书)

ISBN 7-81045-513-3

I. 汽… II. 徐… III. 汽车-电镀-技术 IV. U472.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 37273 号

责任印制:刘京凤 责任校对:郑兴玉

北京理工大学出版社出版发行

(北京市海淀区白石桥路7号)

邮政编码 100081 电话(010)68912824

各地新华书店经售

北京地质印刷厂印刷

*

787毫米×1092毫米 16开本 18印张 422千字

1999年2月第1版 1999年2月第1次印刷

印数:1—3000册 定价:32.50元

※图书印装有误,可随时与我社退换※

《汽车制造技术丛书》编委会

主任:朱伟成

副主任:林国璋

委员:丁能续 王怀林 王新华

王植槐 安宝祥 刘忠厚

刘景顺 李泰吉 李冬萍

林鸣玉 林信智 战权理

徐关庆

出 版 说 明

为贯彻汽车工业产业政策,推动和加强汽车工程图书的出版工作,中国汽车工程学会成立了“汽车工程图书出版专家委员会”。委员会由有关领导机关、企事业单位、大中专院校的专家和学者组成,其中心任务是策划、推荐、评审各委汽车图书选题。图书选题的范围包括:学术水平高、内容有创见、在工程技术理论方面有突破的应用科学专著和教材;学术思想新颖、内容具体、实用,对汽车工程技术有较大推动作用,密切结合汽车工业技术现代化,有高新校术内容的工程校术类图书;有重要发展前景,有重大使用价值,密切结合汽车工程技术现代化需要的新工艺、新材料图书;反映国外汽车工程先进技术的译著;使用维修、普及类汽车图书。

出版专家委员会是在深化改革中,实行专业学会、企业、学校、研究所等相互结合,专家学者直接参与并推动专业图书向高水平、高质量、有序发展的新尝试。它必将对活跃、繁荣专业著作的出版事业起到很好的推动作用。希望各位同仁、专家积极参与、关心、监督我们的工作。限于水平和经验,类员会推荐出版的图书难免存在不足之处,敬请广大同行和读者批评指正。

本书由徐关庆主编,暨调和主审,经专家委员会评审通过,推荐出版。

汽车工程图书出版专家委员会

《丛书》序

自从1956年7月15日,第一辆“解放”牌载重汽车从中国第一汽车制造厂总装车间下线,到今天,中国的汽车工业已经历了40多年风风雨雨的坎坷路程。我国的汽车生产无论从数量上品种上还是质量上都有了飞跃的发展。尤其是轿车生产,正处于一个高速发展的阶段。

为满足广大汽车科技工作者尤其是工作在生产一线的工程技术人员的需要,我们编著出版了这套《汽车制造技术丛书》,本丛书的作者是伴随着我国汽车工业一同成长起来的中国第一代、第二代汽车工作者,他们一直工作在汽车制造生产的第一线,积累了大量的实际经验,尤其是在“七五”、“八五”期间,在引进消化、吸收国外先进汽车制造技术的过程中,他们都是各专业引进国外技术项目的主要参加者和国产化工作的实现者。目前,这些作者中的大部分都已届退休年龄,本丛书是他们从事汽车制造生产近40年的实际工作经验的总结。

本丛书立足我国汽车制造业实际状况,注意实际经验,以典型的汽车零部件的生产工艺为主线,针对不同批量生产状况,在工艺、材料、设备选型、技术管理等方面作了详尽的介绍,并有国际最新汽车制造技术的发展趋势介绍,着重介绍了轿车各零部件的制造工艺和调试、检测技术,对工作在一线的广大汽车制造工程师和技术员以及汽车设计工程师具有很好的指导作用。尤其是刚迈出校门的大学生,确定专业方向之后,借用本丛书的帮助,可以早日独立工作,亦可作为在校汽车专业及相关专业学生的教学参考用书。

本丛书包括《汽车涂装技术》、《汽车零件精密锻造技术》、《汽车零件锻造技术》、《汽车电镀实用技术》、《汽车零部件感应热处理工艺与设备》、《汽车制造检测技术》、《汽车冲压技术》、《汽车焊接技术》、《汽车装试技术》、《汽车典型零部件的热处理工艺》、《汽车典型零部件的铸造工艺》、《汽车制造无损检测应用技术》等十二册,将由中国汽车工程学会汽车工程图书出版专业委员会推荐,由北京理工大学出版社出版。

在本丛书的编写过程中,受到了中国汽车工程学会、北京理工大学出版社的大力支持,在此一并表示感谢。

中国汽车工程学会制造技术分会

《汽车制造技术丛书》编委会

前 言

汽车制造业作为国民经济的支柱产业。在发展经济,改善人民生活中起着重要的作用。现代汽车不仅是一种交通运输工具,它已进入了人们的生活。因此现代汽车不光追求良好的动力性能和可靠性,也十分苛求其舒适性和装饰性,给人以美的享受。

作为延长汽车使用寿命、改善其动力性能、提高外表装饰性能的重要手段——电镀、防锈工艺,随着汽车工业的高速发展,对其提出了更加严格的质量要求。因此表面处理领域中各种最新的工艺与技术,都可以在汽车零件的电镀工艺中得到体现。与轻工业产品不同,汽车零件的电镀不仅仅注重外表的装饰效果,而且对内在的品质(防腐及功能方面的性能)都有极严格的标准与要求。然而目前我国还尚无一本专门介绍汽车零件电镀、防锈方面的书籍。本书试图通过对汽车工厂实用的电镀、防锈工艺介绍,使读者了解电镀、防锈技术在汽车生产中的应用情况。书中列举了大量生产实例,图文并茂,通俗易懂,可操作性强。

参加本书编著工作的还有付跃民高级技师(编写第十章)和李冬萍工程师(编写第七章)。

在本书的编写过程中,得到了一汽集团公司、东风汽车集团公司,北京吉普车有限公司、上海库达化工装饰材料经营部同仁们及湖南大学暨调和老师的热情支持和指导。在此鸣谢!

书中难免存在不妥之处,恳望读者批评指正。

编者

1998年10月

目 录

第一章 汽车结构及金属腐蚀	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 金属在大气环境中的状态	(3)
1.3 不同金属的接触腐蚀	(6)
1.4 缝隙腐蚀	(9)
1.5 汽车零部件电镀特点	(10)
第二章 金属零件的清洗与镀前准备	(12)
2.1 概述	(12)
2.2 表面整平	(12)
2.3 汽车零件除油	(17)
2.4 浸蚀	(27)
第三章 防护性镀层	(39)
3.1 汽车零件防护性镀层发展概况	(39)
3.2 电镀锌	(39)
3.3 锌铬酸盐涂层(达克罗处理工艺)	(62)
3.4 锌合金电镀	(68)
3.5 镀锌层钝化工艺	(77)
3.6 镀铅	(88)
第四章 防护装饰性电镀	(90)
4.1 汽车上防护装饰性电镀	(90)
4.2 镀铜	(94)
4.3 镀镍	(109)
4.4 装饰性镀铬	(125)
第五章 功能性电镀	(140)
5.1 概述	(140)
5.2 镀锡	(140)
5.3 减磨合金电镀层(铅锡合金镀层)	(151)
5.4 改善模具耐磨性镀层(镍-磷合金镀层)	(155)
5.5 镀硬铬、镀松孔铬	(160)
5.6 镀铜防渗碳	(172)
第六章 汽车非金属零件表面处理工艺	(174)
6.1 概述	(174)
6.2 真空蒸发镀膜工艺	(174)
6.3 磁控溅射镀膜工艺	(175)
6.4 离子镀膜工艺	(178)
6.5 烫印工艺	(179)
6.6 塑料电镀工艺	(184)

第七章 化学转化膜	{ 190 }
7.1 钢铁氧化工艺	(190)
7.2 金属磷化工艺	(194)
7.3 锌合金及铜合金零件钝化工艺	(197)
7.4 铝及铝合金表面处理工艺	(197)
第八章 电镀废水处理及水的有效利用	{ 199 }
8.1 概述	(199)
8.2 含氰废水处理	(200)
8.3 含铬废水处理	(202)
8.4 电镀重金属废水处理	(204)
8.5 电镀清洗水的再利用	(206)
第九章 电镀设备	{ 208 }
9.1 概述	(208)
9.2 电镀设备的种类和形式	(208)
9.3 电镀挂具	(213)
9.4 电镀用过滤机	(216)
9.5 搅拌	(219)
第十章 汽车零件加工制造的防锈运输与包装	{ 221 }
10.1 概述	(221)
10.2 防止金属锈蚀的方法	(221)
10.3 缓蚀剂	(226)
10.4 切削液	(236)
10.5 选择防锈材料与工艺原则	(240)
10.6 包装材料	(241)
10.7 产品运输包装	(244)
10.8 工厂中间防锈与备件防锈工艺示例	(244)
10.9 防锈材料测试方法	(247)
第十一章 汽车工厂电镀、防锈工艺管理	{ 265 }
11.1 概述	(265)
11.2 电镀、防锈工艺控制程序	(265)
11.3 电镀、防锈工艺纪律检查	(268)
11.4 电镀产品质量控制与检查	(270)

第一章 汽车结构及金属腐蚀

1.1 概 述

当今的社会已与汽车有不解之缘,汽车几乎已渗透到社会的各个角落。汽车的出现给人们的生活和社会带来巨大的影响,所以有人说汽车是改变世界的机器。汽车生产的发展也促进其他行业,例如:钢铁工业的发展,从图 1-1、图 1-2 可以清楚地看出,第二次世界大战以后汽车工业飞速发展,而世界的钢铁产量也急剧猛增,两者的发展几乎是同步的。究其原因,从 1986 年日本汽车工业协会调查统计结果看,仅面包车和小轿车原材料所占比例进行分析:钢铁材料(普通钢 57.7%,特种钢 15.0%,铸铁 37%)占全车 74.4%,见图 1-3。

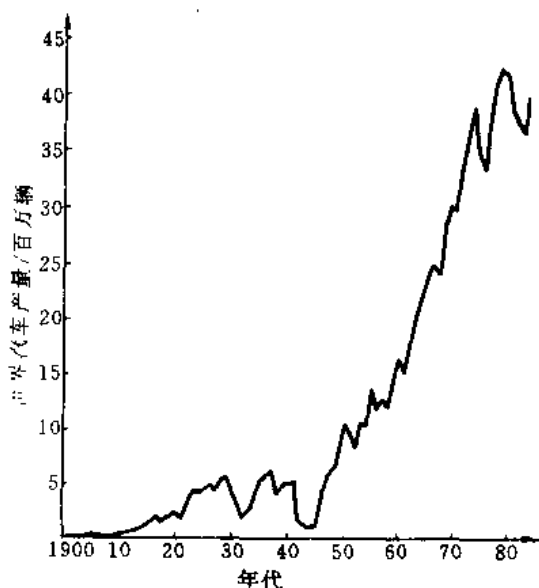


图 1-1 历年世界汽车生产变化趋势

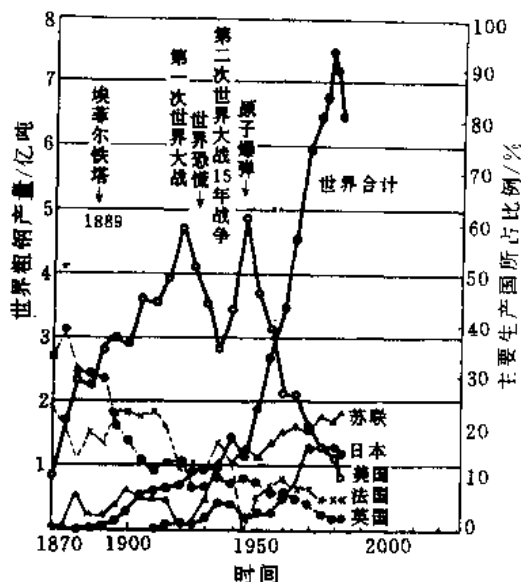


图 1-2 各年代世界钢铁生产统计

由此可见,一辆汽车所用的材料绝大部分是钢铁材料,而这些材料都是用在汽车的重要部位上,可以这样说汽车工业的脉搏直接影响着钢铁工业。

进入 90 年代,世界汽车总产量已达 5000 万辆,汽车工业每年消耗大量的钢铁材料。当今世界汽车的生产能力已超过销售能力的 20% 以上,然而韩国、巴西、印度尼西亚、泰国等还在不断扩大本国汽车的生产能力,使得本来就很拥挤的汽车市场,将面临更加激烈的竞争,因此,对汽车的质量要求也越来越高。汽车的使用寿命欧美国家较长,日本为迎合市场的需要也出现延长汽车使用寿命的倾向。据 80 年代日本汽车的报废率统计结果,如图 1-4 所示,约十年报废的占 50%,但今后报废期限将会延长,作为延长汽车寿命的手段,除延长发动机等机械电器部件的寿命外,加强防锈防腐措施将是非常重要的。现在汽车不仅仅作为交通工具,在某些情况下还作为汽车拥有者的财富和地位的象征。因此,汽车的外观至关重要。

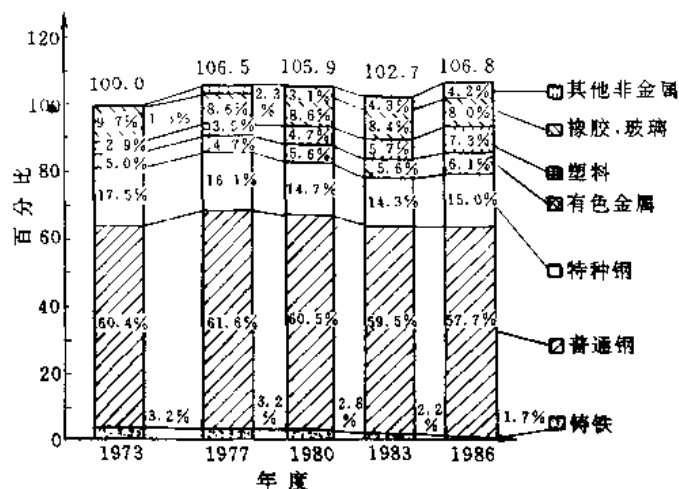


图 1-3 普通、小型乘用车用原材料构成比的变化

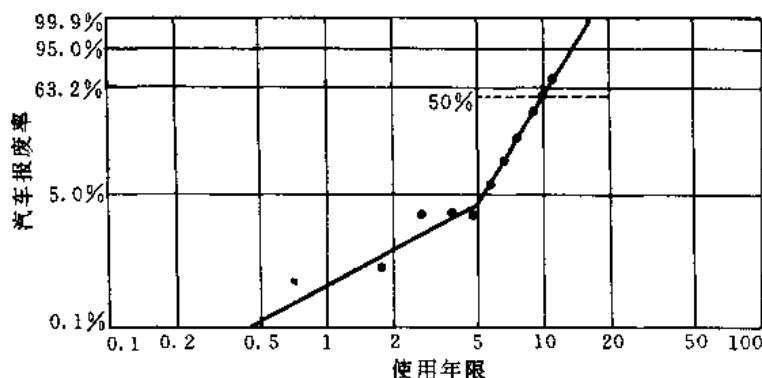


图 1-4 汽车使用寿命与报废率的关系

汽车的使用环境直接关系到汽车的使用寿命。欧洲、日本、美国汽车每年要大量出口到中东、非洲及东南亚各国,要经历长时间炎热、潮湿的海洋气候运输考验。日本每年平均出口汽车总数在 580~610 万辆;德国每年出口在 250~290 万辆。

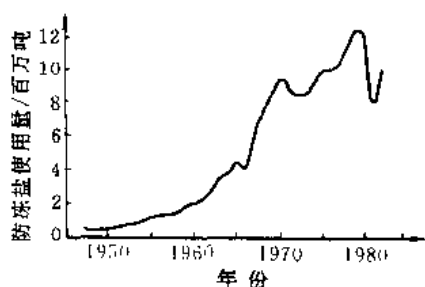


图 1-5 北美地区防冻盐使用量

此外,加拿大、北欧等地冬季为确保汽车行驶安全,在道路上撒布防冻盐,防冻盐的使用量逐年升高,北美为此每年要消耗 1000 万吨以上(见图 1-5)。防冻盐融化了路面上的冰雪,同时也对汽车整体,尤其是汽车底盘部分构成严重的腐蚀。1995 年 4 月美国 Battelle 实验室和北美特种钢工业公司(SSINA)发表报告指出,美国每年因金属腐蚀造成的损失为 3000 亿美元,如果能广泛使用耐蚀材料和在设计上采取必要的手段和措施,其中大约 1/3 即 1000 亿美元是可以避免的。

为此,他们根据最近二十年间的变化,部分地更新修订了 1975 年的结果。1975 年全美金属腐蚀损失的近 40% 是由汽车的生产、使用和维修方面引起的,其他工业部门没有一个超过 4%,大多数低于 1%。例如飞机为 3%,管道不到 1%。由此看出,汽车腐蚀造成的损失远远超过其他行业。汽车上的有效防腐措施,将会使金属的腐蚀损失大大减少。

汽车发生腐蚀大体可分为外表锈蚀和孔蚀。外表锈蚀如底盘部件的外表和发动机罩、车箱外表锈蚀，主要是由于行驶中，小砂石击伤油漆表面所造成的。孔蚀主要是车体部件有缺陷，积水、泥土积存覆盖等造成的，从内部开始生锈直至出现孔洞，这样就会影响部分构件如车轮或车梁等不能发挥正常功能。1979年加拿大政府颁布“加拿大规则”，它规定孔蚀应在3年以后发生，外表锈应在1年以上发生。1981年“北美、加拿大法则”把孔蚀定为5年以上，外表锈蚀定为1.5年以上。随后北欧六国提出了“北欧人规则”，即从1988年起，外表锈蚀保证在5年以上的目标。为此，1986年型奥迪100/200全部车身外板采用镀锌钢板，克莱斯勒87型Le Baron的白车身83%采用了经过表面处理的钢板；在日本车中白车身的40%~50%也采用表面经过处理的钢板。对汽车的抗蚀能力要求越来越高，规定越来越严格。

为此，汽车制造者不得不研究造成汽车腐蚀的原因和采用的防范措施。下面我们分别讨论金属在大气环境中金属结构产生腐蚀的原因。

1.2 金属在大气环境中的状态

金属在干燥的气氛中腐蚀是很轻微的，然而大气都存在一定相对湿度，所以大气组分中总含有一定水分，金属表面在常温状态的大气中总被水膜覆盖着，水膜的厚薄取决于金属的种类、表面状态、大气的温度和相对湿度，从表1-1、表1-2可以看到不同的金属表面液膜厚度和液膜肉眼可见度。

表 1-1 几种金属表面覆盖的液膜厚度

金属名称	液膜厚度/ $\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$)
锌	5~6(室温下在干燥空气中放置500h)
不锈钢	10~20(暴露在空气中)
铁	30~40(室温下在干燥空气中放置数天)
铝	100~150(室温下在干燥空气中放置数天)

表 1-2 液膜的肉眼可见度

液膜厚度/ $\text{\AA}$	可见度
400 以下	不可见
400~5000	以“氧化色”形式显现
5000 以上	可见

由于金属表面的水膜很薄，很易被空气中各种气体所饱和，空气中的盐份硫化物、碳酸盐溶于水膜中即成为电解液膜，金属表面的不均一性与这层电解液膜一同构成腐蚀微电池。金属的腐蚀速度与液膜的厚度关系见图1-6。

I：为干腐蚀区。在干燥大气中金属表面覆盖 $10\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$)以下水膜，这层水膜很薄，不足以形成电化学反应，此时金属的腐蚀是金属的原子与空气中的氧相互作用的结果，属于化学反应，其反应速度很慢。

II：为潮腐蚀区。相对湿度小于100%，但形成的液膜厚度已能承担电化学反应时电解液的功能。该区的腐蚀为电化学反应，其反应速度远远高于I区。而且随液膜增厚，腐蚀速度迅

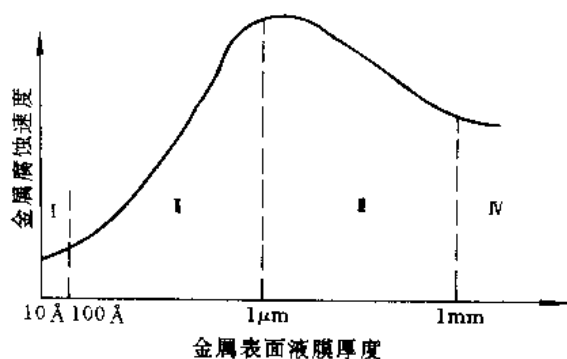


图 1-6 大气中金属腐蚀速度与其表面液膜厚度的关系

速提高。

Ⅲ:为湿腐蚀区。此时大气的相对湿度接近 100%, 水膜的厚度已达可见程度。随着液膜的厚度增加, 氧的扩散速度减缓, 所以腐蚀速度也缓慢下降。

Ⅳ:为浸液腐蚀区。在该区的金属相当于浸在电解液中的情况。由于液膜的厚度远远超过Ⅱ、Ⅲ区, 氧扩散受阻, 金属腐蚀速度极大减弱, 其腐蚀接近金属浸入该电解液中腐蚀的类型。

1.2.1 大气的湿度

如果不予考虑或没有污染, 那么在大气腐蚀中最重要的因素就是含水量, 也即雨、雾、露或是高的相对湿度, 在缺乏水分的情况下, 大多数的污染物几乎不发生腐蚀作用。

雨水有助于冲刷沉积在金属暴露面上的大气污染物。雨水的这一作用在海洋大气中特别明显。如果雨水聚集在金属制品的凹坑或缝隙中, 由于提供了持续的润湿环境, 就会加速此处的腐蚀。

如果没有伴随着经常的雨水冲刷以稀释和去除污染物, 露水和雾从腐蚀的角度来看是有害的。被海盐或工业大气中的酸性硫化物和氯化物所饱和的露水层, 提供了一个促进腐蚀的强腐蚀性电解质。同样在潮湿的热带, 很多物体表面会在夜间出现凝露, 滞留的水膜或是同金属表面反应而成为碱性, 或是吸收二氧化碳成为稀酸, 从而带有腐蚀性。

相同湿度下的液膜如果极薄, 则通过离子的液体横截面就小, 阻碍离子的运动, 抑制了电化学反应的速度。随着液膜的增厚, 反应速度随之加快。但随着液膜继续增厚, 以扩散方式到达作用点的氧扩散距离加长, 从而又会降低反应的速度。很明显, 大气中金属表面的液膜是由大气中的水气积聚而形成的, 液膜的厚度由相对湿度决定的。当大气中的相对湿度增加到一定数值以上时, 腐蚀速度会突然增加, 对应于这一腐蚀速度的大气湿度称为临界湿度。这是由于液膜的横截面增大, 有利于离子的运动, 而且氧的扩散速度又没有明显减缓。常见的铁的腐蚀临界湿度为 65%; 锌的腐蚀临界湿度为 70%。

1.2.2 大气的温度

通常情况下, 温度升高, 反应速度加快, 大气对金属的腐蚀速度更为明显。这是因为温度升高促进液膜中各种离子的迁移和氧扩散的速度都加快了的缘故。

温度、湿度是金属在大气腐蚀中两个重要因素, 在清洁的大气中, 金属的腐蚀与温度和湿度的关系式为:

$$\text{大气浸蚀度} = \frac{\psi - 65}{10} \times 1.045 \times t$$

式中 ψ ——大气的相对湿度(%);

t ——大气的温度/($^{\circ}\text{C}$)。

由上式可知, 当清洁大气中相对湿度等于或低于 65% 时, 在任何温度下金属几乎不发生

腐蚀。但当湿度超过 65% 时,在清洁的大气中金属也会生锈,这与实际试验结论近似的。

温度是从两个方面起着重要作用的。除了提高温度可以加快反应速度外,另一个人们不太注意的作用是金属物体因其热容而产生温度滞后,落后于外界温度的变化。在夜间外界温度降低时,金属表面具有保持比周围的潮湿空气更为暖和的倾向,致使凝露不能马上开始,直到过一些时间温度降到一定程度露点才出现。当周围温度开始上升时,金属物体的温度滞后使它起着冷凝器的作用,在金属表面保持着一层薄水膜。金属表面的潮湿周期比外界空气处于露点或露点以下的时间一般长得多,这周期并随着金属构件截面的大小,空气气流,相对湿度和太阳的直接照射而变化。温度的周期性变化,使在热带地区或无控温装置的仓库中的金属部件等产生严重的腐蚀。

1.2.3 海雾

由于风浪将海水微粒带入空中,在较高湿度下,则成为小雾粒悬浮在大气中,落在金属的表面上,即成为电解质的组分,又因雾粒中氯离子的直径小,活性强,故海雾对金属的腐蚀速度影响极为严重。

1.2.4 空气中污染物的影响

空气中污染物质的种类很多,特别在大工业区的空气中含有大量的腐蚀性气体:二氧化硫、二氧化氮、氨、氯化物等,还有腐蚀性微粒如粉尘和灰尘,以及各种挥发性腐蚀介质等。不同工业区降尘量及 SO_2 浓度见表 1-3。

表 1-3 不同工业区降尘量及 SO_2 浓度

区 域	降尘量/[t/(km ² ·a)]			SO_2 浓度[mg/(dm ² ·d)]		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均
大工业区	48	10	26	8.02	0.79	3.52
中等工业区	20	13	18	1.38	0.84	1.14
小工业区	14	9	11	0.42	0.14	0.28
住宅区	3	1	3	—	—	—

当大气中含有 SO_2 时会促进阳极反应过程,使腐蚀速度大大地加快。例如 SO_2 的浓度大于 0.5% 时,随温度升高,会使黑色金属的腐蚀速度提高 4~5 倍。大气中 SO_2 虽比氧的含量要少得多,但 SO_2 在水中溶解度却要比氧大 1300 倍,当大气中含有 SO_2 浓度为 0.15% 时,电解液中 SO_2 的浓度已等于大气中氧的浓度了。

如果大气中含有大量氯离子时,腐蚀速度也将要增加,因为氯离子活性强,很易穿过保护膜,并且氯离子取代金属上吸附的或生成氧化物膜中的氧原子,破坏钝化膜。

此外,如大气中含有氨时,会使铜和铜合金的腐蚀加剧,对镍却不产生影响,但在含有二氧化硫的大气中。铜和镍金属都极不耐蚀的。不同地带各种金属在大气中的腐蚀速度见表 1-4。

由表中可以看出,金属在工业地带的腐蚀速度远远高于农林地带,原因很简单,由于农林地带大气中腐蚀性介质和粉尘少的缘故。

表 1-4 不同地带各种金属在大气中的腐蚀速度(根据 10 年数据) (单位: $\mu\text{m}/\text{y}$)

金属名称	工业地带	海洋地带	农林地带
铝	0.813	0.711	0.025
铜	1.194	1.321	0.584
铅	0.432	0.406	0.483
锡	1.194	2.311	0.457
镍	3.251	0.102	0.152
锌(99.9%)	4.902	1.600	0.864
锌(99.0%)	5.131	1.753	1.067
碳钢	9.652	—	—
耐蚀性钢	1.016	—	—

1.3 不同金属的接触腐蚀

一辆汽车由数千个甚至数万个零件组合而成,零件与零件彼此组合成部件或总成,再由部件和总成彼此联接构成一台完整的汽车。在零件彼此组合时因为组合不当而造成零件严重腐蚀或损坏的事例时有发生。为此,必须了解造成腐蚀的原因,从而采取适当的措施加以防止或减缓这种腐蚀。

每种金属在大气中腐蚀时所显现的活性不一样,为比较不同金属的活性可以参考标准电极电位见表 1-5。

表 1-5 常用金属的标准电极电位

序 号	电 极 反 应	E°/V
1	$\text{K}^{+} + \text{e} = \text{K}$	-2.924
2	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	-2.90
3	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2.87
4	$\text{Na}^{+} + \text{e} = \text{Na}$	-2.714
5	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.34
6	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.67
7	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1.05
8	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.762
9	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0.71
10	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.441
11	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0.402
12	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.277

续表

序 号	电 极 反 应	E°/V
13	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.250
14	$Mo^{3+} + 3e = Mo$	0.20
15	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.140
16	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126
17	$2H^+ + 2e = H_2$	0.0000
18	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.345
19	$Ag^+ + e = Ag$	0.7991
20	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1.20
21	$Au^{3+} + 3e = Au$	1.50

从标准电极电位数值可以初步判断,电极电位值越负的金属就越活泼,电极电位越正的也就越不活泼。当一种活泼金属和一种不活泼的金属相接触时,在有电解液存在的情况下,常会发生强烈的腐蚀,其强烈程度远远超过只有一种金属存在时通常遇到的情况。两种金属接触发生腐蚀时,常是活泼金属腐蚀加速,而不活泼金属的腐蚀减少,表 1-6 给出铁和另一种金属所组成的各偶对的腐蚀,这是 O Bauer 和 O Vogel 在很早以前测量所得的(Mitt Mat, Pr t Amt Berl 1918.36.114)数据。

表 1-6 铁和另一种金属所组成偶对的腐蚀 (在 10g/L 氯化钠溶液中)

铁的腐蚀量/mg	第二种金属	第二种金属的腐蚀量/mg
183.1	铜	0.0
181.1	镍	0.2
171.1	锡	2.5
183.2	铅	3.6
176.0	钨	5.2
153.1	铋	13.8
9.8	铝	105.9
0.4	镉	307.9
0.4	锌	688.0
0.0	镁	3104.3

从这些数字不难看到,铁与活泼金属接触时,铁得到了保护,而与不活泼的金属接触时(如

铜、镍、锡、铅、钨)铁的腐蚀相当严重,但铁的腐蚀量几乎都很接近。假如铝表面没有保护性很好的致密的氧化膜,它的腐蚀随着标准电极电位向负的方向移动时而增加。

当汽车部件或零件彼此联接或组合时,钢铁件与不活泼的金属接触时,要考虑上述情况,或者把零件材料都改成相同的金属,或者将它们都镀上锌,这样锌与锌彼此接触发生腐蚀时,其腐蚀程度大大减缓。

有时用金属标准电极电位来判别不同的金属接触时腐蚀的倾向或腐蚀速度大小是不完全正确的。例如铜与铝接触腐蚀和铂与铝接触腐蚀相比较,若按标准电极电位来判别铂与铝间标准电极电位差值是 2.87V 铜与铝间的差值是 2.015V。铂与铝接触腐蚀要大于铜与铝的接触腐蚀,但 Kaesche 实验结果表明,在氯化物溶液里,铜与铝接触对铝腐蚀的促进作用大于铂对铝腐蚀的促进作用,这是因为标准电极电位是无膜金属在它的标准温度和标准浓度(严格说是标准活度)阳离子溶液中的电位,而在实际条件下,金属并不是处于无膜状态,溶液中的阳离子浓度也不处于标准条件下,在上述情况,铜对氧的吸附大于铂对氧的吸附,所以铜对铝腐蚀的促进作用大于铂对铝的作用,而与标准电极电位没有直接关系。

如果铁与一种阴极金属,如铜联在一起,铁的腐蚀通常是加速的,特别是第二种金属(铜)的面积比铁的面积大的时候,这种腐蚀会更严重。因为大阴极吸附氧量要超过小阴极吸附氧的量,进而阳极电流密度大大增加。但是,小阳极和大阴极的组合对腐蚀的加剧作用仅出现在“阴极”控制条件下,(即电化学反应速度取决于氧到达阴极表面的速度)电流主要由阴极金属条件决定的。如果电流受到阳极金属上连续绝缘膜的抑制,(例如阳极金属是不锈钢时,反应速度受阳极控制)就会发生这种情况,则阴极和阳极面积比对腐蚀速度不起多大作用了。

在纯阴极条件控制下会得到有趣的结果。Whitman 和 Russell 把一块钢板的 3/4 表面镀上铜,另一块同样的钢板不镀,然后比较它们的腐蚀行为,结果发现这两块钢板的腐蚀总量是一样的,但镀铜板的腐蚀是集中在未镀的 1/4 表面积上,因此,这里的腐蚀速度是另一种情况的 4 倍。原因很清楚,镀铜的表面得到氧并作为阴极本身不受腐蚀,而阳极腐蚀速度加快,换句话说,铜作为氧的捕获面积。但是,这种捕获面积原理不能外推太远,假如铁的 99.9% 的表面都镀上铜,只露出微小的铁表面,在腐蚀过程中露出微小的表面作为阳极而被腐蚀,腐蚀速度加快,但它的腐蚀速度远不是未镀钢板 999 倍,因为在这种极端的情况下阳极电流密度过大,阳极表面发生极化,阻碍腐蚀过程的进行,此时出现瓶颈阻力,它会限制阳极电流的增加。

还有一种对腐蚀有间接的促进作用。铜管或铜接头与水槽或贮水器联接一起使用,有时也碰到严重的腐蚀。一个时期来人们把这种现象归结为铁与铜,或铁上镀锌与铜构成了电池,其中铜为阴极,锌或铁为阳极。Kenwor Thy 的实验结果表明,产生这种麻烦并不是由于这种宏观电池,而是由于无数微观电池的作用的结果。含有游离酸的水作用于金属铜,虽然不足以损坏铜管,但足以形成微量碱式碳酸铜,这碱式碳酸铜又溶于微酸性水溶液中,因此,在锌或铁的表面上置换沉积出金属铜。锌—铜型或铁—铜型微电池就形成了,因而导致灾难性的结果。Kenwor Thy 比较两个供应同种水的住宅区,其中一个使用铜管道和镀锌贮水器,另一个的管道和贮水器都用镀锌钢材,他指出,前者在 4 年后损坏 50%,而后者并未损坏。他又指出,两个邻近的住宅区都装上铜制管道和镀锌贮水器,其中一个区供应含 $4.1 \times 10^{-4} \%$ 游离碳酸的水(它能溶解 $0.32 \times 10^{-4} \%$ 的铜),整个装置在 4 年后都损坏了。而在另一个区里,供应溶解