

电鍍技术資料选集

刘士簡、孙宝清、張南亥譯



机械工业出版社

电 鍍 技 术 資 料 选 集

刘士簡、孙宝清、張南玄譯



机械工业出版社、

1959

目 次

1	电镀层在高温时的性能.....	3
2	钨合金高温氧化的保护处理.....	27
3	铝件硬质阳极化处理的实际应用.....	55
4	关于锡-锡与锌-锡合金镀层的研究.....	68
5	焦磷酸盐槽液电镀.....	79
6	镀镍在喷气发动机设计中的应用范围.....	83
7	航空发动机零件的铅-锡合金镀层.....	89

电 鍍 技 术 資 料 选 集

刘士简、孙宝清、張南玄译



机械工业出版社、

1959

目 次

1	电镀层在高温时的性能.....	3
2	钨合金高温氧化的保护处理.....	27
3	铝件硬质阳极化处理的实际应用.....	55
4	关于镉-锡与锌-锡合金镀层的研究.....	68
5	焦磷酸盐槽液电镀.....	79
6	镀镍在喷气发动机设计中的应用范围.....	83
7	航空发动机零件的铅-锡合金镀层.....	89

1 电鍍層在高溫时的性能

摘 要

鎳鉻和其他鍍層的高溫性能，包括在空气中和鉬的氧化物中的抗氧化性能、断裂强度、热脹性、热安定性、韌性与热硬性，都加以測定。研究結果說明，允許利用电鍍層防护鉬和其他金屬在高溫时不被氧化。例如，用热处理使鎳鉻复合鍍層所扩散成的合金的抗空气氧化性优于以往所考虑的任何高溫鍍層。鉬扩散到鎳合金鍍層以內，結果使鉬零件过分收縮，依据本篇所載，可以用金和鉻的扩散合金消除这种現象。

引 言

供高溫条件下使用的合金的發展已成为許多技术报告的主题，但有关高溫鍍層性能的报导却比較少。供 537°C 以上用的防护層必須能在周圍环境中阻止氧化，防止基体金屬在周圍环境中的破坏。多数金屬的抗氧化性能是依靠产生一种牢固、稳定和連續的氧化層，所以当估計一种金屬鍍層的价值时，必須考虑它的氧化層之性質。

不連續的复盖層会降低对金屬的防护效率，所以鍍層的密度与組織性質是很重要的，必須防止氧化气体扩散到基体金屬中去，而基体金屬中的成分也必須防止向外扩散。

鍍層必須能承受冲击和磨損，以及因蠕变而引起的影响。有許多金屬鍍層与一些底金屬扩散太快，这样就縮短了表層的寿命。因此这样的扩散效应的知識就成为很重要的了。任何扩散而成的合金与鍍層本身必須有足够的强度，以承受它們对底金屬热脹差而引起的应力。

設計師和工程師們必須具備上述關於高溫合金上所用鍍層的性質和功效方面的知識，以便更好地選擇適用的材料。特別是鉬，它有傑出的高溫機械性能，但是很易氧化，必須加以防護。

電鍍層的研究

以下所研究的金屬是用电鍍法制成的厚0.25~0.76公厘的平板試片或直徑6.25公厘的管子：鉻、鎳、鉻-鐵合金，鈷-鎳合金以及用复合鎳和鉻鍍層所擴散成的合金。這些合金鍍層希望既為韌性很好的軟合金又能抗高溫氧化。

這些試片的制法是将鍍層鍍在黃銅或銅箔的一面，或者是鍍在管子的外面，然后用鉻酸溶液溶去銅箔或管子。

鍍黃金的原因是用于鉬鉻之間作為擴散的屏障，其厚度約為0.0375公厘。

鉻：

從兩種鍍法取得的記錄，即普通鍍鉻法和低收縮鍍鉻法(low-contraction)分別在32安/公寸² (50°C)與80.15安/公寸² (85°C)條件下鍍鉻，槽液成分如下：—

鉻酐 CrO_3	250克/升
硫酸 H_2SO_4	2.5克/升

鎳：

鎳鍍是在瓦特槽液中或氨基磺酸鎳溶液中進行的。

瓦特槽：

硫酸鎳 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240克/升
氯化鎳 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45克/升
硼酸 H_3BO_3	30克/升
pH.....	4.4~4.5
表面張力（用潤濕劑降低）.....	35達因/公分
陰極電流密度.....	5安/公寸 ²
t°C.....	53~54
攪拌，工作棒.....	30次/分鐘，棒長100公厘

鍍前處理如下：用碳酸鎳使pH升至5.5；加活性碳攪拌；過濾；用假陰極處理；電流密度0.3安/公寸²。

氨基磺酸鹽槽：

氨基磺酸鎳 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	450克/升
硼酸 H_3BO_3	30克/升
pH	4.2~4.4
表面張力（用潤濕劑降低）	30達因/公分
陰極電流密度	8安/公寸 ²
t°C	60
攪拌，工作棒	25次/分鐘，棒長50公厘
鍍前假陰極處理：	0.3安/公寸 ² ，2.6安時/升
	0.64安/公寸 ² ，40安時/升

金：

金以0.00381公厘/時的速率在下述溶液中電鍍：

氰化金鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_2$	40克/升
氰化鉀 KCN	29克/升
酒石酸鉀 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	40克/升
氫氧化鉀 KOH	3克/升
碳酸鉀 K_2CO_3	10克/升
pH	12.0
t°C	54
Dk	1安/公寸 ²

鉻鐵合金：

按照已發表的鍍鉻鐵合金的方法用硫酸高鉻溶液，所得合金含6~18%鐵，余量為鉻。

鈷鎢合金：

此種合金含27~30%鎢，70~73%鈷。

鍍槽用 NH_4OH 調整 pH 保持 8.5~8.7，槽液組成如下：

氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100克/升
鎢酸鈉 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45克/升

氯化铵 NH_4Cl	50克/升
酒石酸鉀鈉 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400克/升
Dk	2.1安/公寸 ²
t°C	82~88

阳极: 鑄造合金, 含錫15%, 鉛85%。

鎳鉻扩散合金:

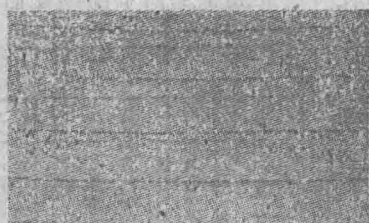
因为 ASTM 合金B82~46 具有好的韌性, 抗氧化溫度高达1215°C, 故这种鎳鉻合金鍍層 (Ni80%, Cr20%) 也包括在这一大类里。重叠的鎳鉻層, 其厚度为0.0188与0.0063公厘, 依次鍍上。鎳是从氨基磺酸鎳槽鍍出, 鉻是在85°C下, 以80.5安/公寸²鍍出的。

每个鍍層先在鎳冲击槽中鍍一下使之活化, 此槽含硫酸鎳450克/升, 硫酸50克/升, Dk10.7安/公寸², 時間一分鐘, 溫度維持40°C。

圖1为鎳鉻复合鍍層的照片。在980°C热处理仅仅四小时就看到鎳鉻完全互滲, 發展为均匀的合金, 这一点从它在鎳和鉻各自的金相試片腐蝕剂中的抗蝕能力就可以看出来, 在原来鎳鉻界面形成粒状, 合金失去磁性以及均匀的硬度。其硬度在170与185 Knoop之間。

在980°C空气中的抗氧化性能

表1为鎳、鉻及其它一些电鍍層的氧化性的比較表。表脚之注解为測定因氧化而消耗的金屬的方法。鎳和鉻的氧化速度差不多相等。10、50与100小时的曝露氧化記錄說明, 增加曝露時間会降低速度。圖2說明氧化是時間的函数。長周期的速度大致可用扩展直線的方法求得, 如圖3。鉻層具有1.4~2.1公斤/公厘²的应力, 它在空气中产生皮膜之速度与不具应力的鉻層大致相等。加热10小时之后, 其皮膜厚度为0.75~0.1公厘, 加热19小时之后为0.1~0.125公厘。



← 鉻
← 鎳
← 鉻
← 鎳
← 鉻

圖1 鎳鉻复合鍍層 (50:50 硝酸乳酸混合液腐蝕)

表 1

鍍層在空气中的氧化速度 (980°C)

金 屬 或 合 金 鍍 層	毫克/公分 ² /小时		
	曝露100小时	曝露50小时	曝露10小时
鉻	0.28	无紀錄	0.07
鉻鉄合金 (6 %Fe)	0.20	无紀錄	0.6
鉻鉄合金 (18%Fe)	0.26	无紀錄	0.6
鈷	无紀錄	无紀錄	7.2
鈷鎢合金 (27%W)	2.8	无紀錄	5.8
金	不氧化	不氧化	不氧化
鎳	0.32	无紀錄	1.0
鎳鉻 (20%Ni)	0.10	0.12	0.35
鎳鉻鋁 (18%Cr, 2%Al)	无紀錄	0.01	无紀錄
鎳鉻鋁 (16%Cr, 4%Al)	无紀錄	0.02	无紀錄
鈷	无紀錄	0.01	无紀錄

扩散Ni—Cr合金的氧化比起Ni或Cr要慢得很多。但是扩散合金的氧化要比热鍛退火的相同成分的合金快得多。由于扩散合金晶界及内部的氧化,所以它的氧化速度就比較高。圖4和圖5表明内部氧化的程度与曝露時間成正比。檢查曝露在980°C空气中的75小时試片 (圖上部的5)表明,氧气透入表面以下的速度比表面形成皮膜之速度至少快5倍。內表面的氧化物可由合金断面中間看出,当表面皮膜厚10倍。

圖6的显微照片表明用热处理方法对鎳鉻复層扩散之影响。該試样热处理時間較長,合金更显得均匀,从横条內所見空隙数

量尺寸之减少可为明証。这些横条与原来内面每層鍍層上鍍鉻之位置符合。加热17小时扩散而成的合金在980°C空气中暴露24小时，皮膜之形成較慢，金屬消耗速度仅0.25毫克/公分²/时。加热4小时扩散成的合金，在相同曝露時間由氧化所消耗之金屬，其速度則为0.40毫克/公分²/时。

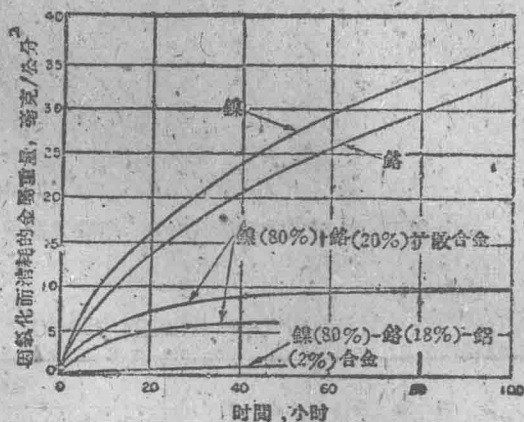


圖2 由鑄鍍鉻扩散合金，鍍和鉻因氧化而消耗金屬之重量（980°C在空气中），以氧化皮重量为主

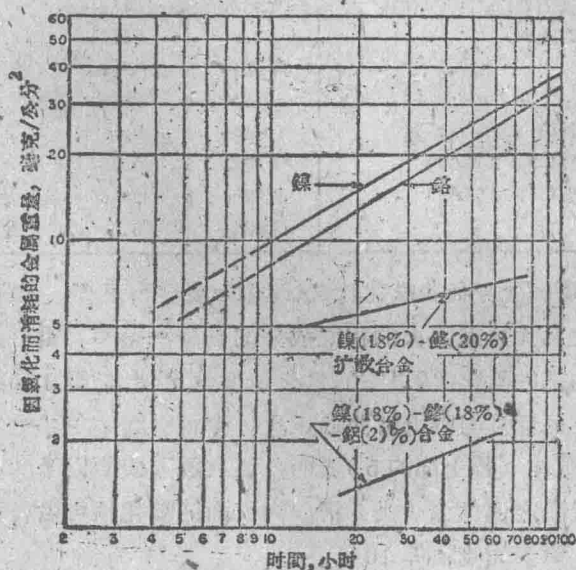
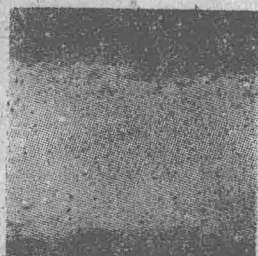
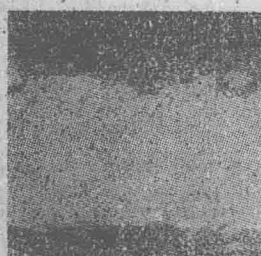


圖3 鍍、鉻、鍍鉻合金及鍍鉻鉍合金在980°C空气中氧化的情况

可以明确,均匀性对提高Ni—Cr扩散合金的抗氧化性能是有好处的,这一个电镀过程包括在鍍鉻前用热酸浸(82℃)以活化鍍層。金相檢查表明,这一个电镀过程更进一步减少了夹杂物或空隙的数量。但是改良过的扩散合金的氧化速度尚未测定。

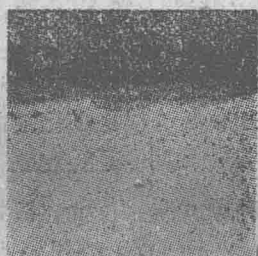


經拋光的



經拋光的

圖4 鍍鉻复合層扩散合金在980℃空气中氧化25小时的
代表性切断面, 不同程度的内部氧化可能由于松孔
度的差别, 其中包含的个别氧化粒(照片左方)是
不常見的



經拋光的, 在空气中氧化50小时



經拋光的, 在空气中氧化75小时

圖5 鍍鉻扩散層在980℃空气中氧化50与75小时, 表示有内部氧化

可鍍的鍍鉻鋁合金具有优越的抗氧化性能(圖2和圖3)。这种合金可以在鍍鉻鍍層之間夹进很薄的鋁鍍層, 加热使各層扩散。这种鋁鍍層既可以用熔融盐槽, 也可以用一种金屬有机溶液。当在熔盐鍍积过程中即可以推断有些鋁扩散到鍍里去。但是用电鍍和扩散法去获得这样的合金, 尚未有人动手作过。

对鉻鉄合金和鉻錫合金在980℃空气中的氧化速度需加以測

定。鉻鐵合金（6或18%鐵）對空氣的氧化抗耐性比鎳或鉻少許大些，鈷鎢合金（含27%鎢）比鎳或鉻氧化更快。

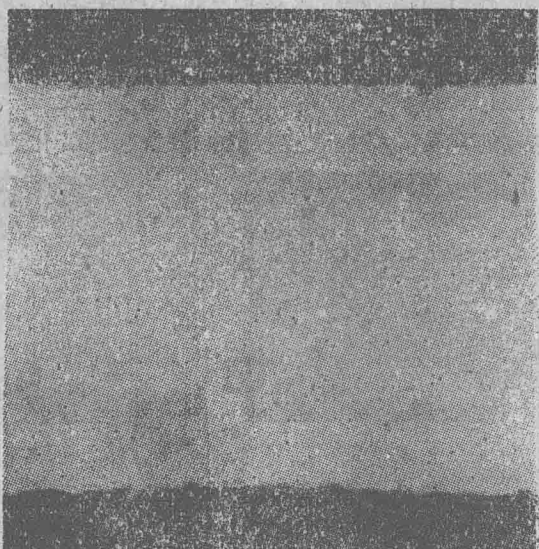
在鎳和鎳鉻合金上形成的皮層是緊密而牢固的，不易用搗、刮、和磨的方法除去，而在鉻和鉻鐵合金上所形成的皮層則脆，當試片稍稍變形時就會剝落。根據 X

光檢查結果，氧化鉻為其主要成分，但是也找出少許氮化物。從鉻鐵合金上取下的皮層，其中鐵含量僅 0.3%，很象氧化鉻固液體中之氧化鐵。

在鈷鎢合金的氧化層中則看出是一種厚的層狀皮膜。這種皮膜顯然無防護性，因為 100 小時曝露的氧化速度與 24 小時的相同。外層唯一的成分是氧化鈷，說明氧化鎢已揮發了，內層鎢酸鈷的成分向金屬氧化物的內部逐漸增加。

熱脹性與韌性

長 50 公厘、直徑 6.3 公厘的電鑄管熱脹系數的測定是使它膨脹到 1050°C ，已列入表 2。鉻的系數是在 11.0×10^{-6} 左右，而鎳則在 17.3×10^{-6} 左右。增加溫度範圍的系數列入表 3。這些數值是在金屬結構變為穩定之後，第二次、第三次在氬氣中熱循環加熱所觀



經過拋光的

圖 6 電鑄的鎳鉻複合鍍層，每個鉻層上先用硫酸鎳沖擊液活化，在 980°C 氬氣中加熱 17 小時，進行擴散

察的长度变化。

表2 电铸管，可锻金属与合金的热膨胀

金 属	热膨胀系数 °C	温度范围 °C	长度永久 变化 %
铬(硬)	11.0×10^{-6}	20~1050	-1.1
铬铁(6%Fe)	11.7×10^{-6}	20~1050	-0.6
铬铁(18%Fe)	11.8×10^{-6}	20~1050	-0.7
钴钨(30%W)	16.2×10^{-6}	20~1050	-0.8
Inconel(锻造的)	16.2×10^{-6}	0~650	—
Inconel X(锻造的)	16.2×10^{-6}	0~650	—
钼(电弧铸)	6.18×10^{-6}	0~1200	—
镍(pH 4.4瓦特槽)	17.3×10^{-6}	20~1050	+2.3
镍(pH 2.5瓦特槽)	—	20~1050	+3.8
镍(pH 4.3氨基磺酸镍)	17.2×10^{-6}	20~1050	-0.2
镍(pH 2.5氨基磺酸镍)	—	20~1050	+1.2
镍铬(20%Cr)	17.6×10^{-6}	70~1000	—
316不锈钢(锻造的)	18.6×10^{-6}	0~650	—
347不锈钢(锻造的)	19.1×10^{-6}	0~650	—

最大的加热与冷却速度为3°C/分，在温度范围20~1050°C内。氨基磺酸盐槽与瓦特槽镍层的数值与瓦特槽不加湿润剂所镀之镍在20~600°C范围内之记录完全符合。

设想，复层的热膨胀系数必须与基体金属互相一致，钢，不锈钢和Inconel的膨胀系数和镍很接近，但是钼具有更低的系数，等于 6.18×10^{-6} 。所以在钼上包上金属，肯定比基体金属的膨胀快得多。

尽管镍和富镍合金的膨胀系数相当高，而它在650°C显示足够的韧性；能承受热应力而不致破裂，从以往所发表的含20%铬的可锻镍铬合金之高温记录可加判断。但是可锻合金在500~650°C。范围内表现出脆性。

虽然铬和铬铁合金的膨胀系数低于镍的系数，铬合金不能适应钼的热膨胀性。由于膨胀系数之差的结果钼上的铬镀层会出现破裂，因铬在高温下的破裂强度是低的。例如，在电铸铬上仅施加

2.8公斤/公厘²的应力，在980°C下經 30 分鐘即断裂。表 4 与圖 7 表示鉻的破裂强度记录。金相檢查表明，在金屬上加应力可使鉻層裂紋变寬。圖 8 表示一个有应力和一个未加应力的鉻帶断面圖。鉻的沉积电流密度为32.3安/公寸²，温度52°C。

热和組織的稳定性

电鑄的鎳、鉻与鉻鉄、鈷鎳合金管加热时膨脹或收縮証明其対热不稳定。每个电鑄管的長度的永久变形列入表 2。密度的改变牵涉到組織結構之重整列入表 5。鎳的尺寸永久变形系由于夹杂物之分解与揮發。有一个管子逐漸加热至1050°C再慢慢冷却至室溫，其長度之改变竟达 3.8%。这个改变相当于密度从 8.90 降至 8.24。这一个管子是从改良瓦特槽中电鑄出的，内含潤湿剂防止麻点。pH 为 2.5。增加鍍槽 pH 值至 4.4，結果鍍層中夹杂物显然少一些，因为在这样条件电鑄的管子热至1050°C，其長度仅增加 2.5%。圖 9 表示这个鎳層的膨脹曲綫。从第一次加热(650°C)曲綫的斜度来看，可判定夹杂物在此溫度开始分解。

表 3 电鑄鎳、鉻、鉻鉄合金与鈷鎳合金的平均热綫脹系数
膨脹系数 (微吋/吋/°C)

温度范围 °C	鎳氨基磺 酸 鎳 槽	鎳 瓦 特 槽	鉻	鉻鉄合金 (94%Cr 6%Fe)	鉻鉄合金 (82%Cr 18%Fe)	鈷鎳合金 (70%Co 30%W)
20~200	13.6×10 ⁻⁶	14.6×10 ⁻⁶	7.4×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	11.3×10 ⁻⁶
20~300	14.2×10 ⁻⁶	15.6×10 ⁻⁶	8.0×10 ⁻⁶	9.1×10 ⁻⁶	9.0×10 ⁻⁶	11.6×10 ⁻⁶
20~400	14.8×10 ⁻⁶	16.2×10 ⁻⁶	8.4×10 ⁻⁶	9.2×10 ⁻⁶	9.1×10 ⁻⁶	11.8×10 ⁻⁶
20~500	15.2×10 ⁻⁶	16.6×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	9.3×10 ⁻⁶	9.6×10 ⁻⁶	12.1×10 ⁻⁶
20~600	15.6×10 ⁻⁶	16.8×10 ⁻⁶	9.2×10 ⁻⁶	9.8×10 ⁻⁶	9.9×10 ⁻⁶	12.4×10 ⁻⁶
20~700	15.8×10 ⁻⁶	17.0×10 ⁻⁶	9.5×10 ⁻⁶	10.1×10 ⁻⁶	10.2×10 ⁻⁶	12.8×10 ⁻⁶
20~800	16.2×10 ⁻⁶	17.2×10 ⁻⁶	9.8×10 ⁻⁶	10.4×10 ⁻⁶	10.4×10 ⁻⁶	13.4×10 ⁻⁶
20~900	16.5×10 ⁻⁶	17.3×10 ⁻⁶	10.3×10 ⁻⁶	10.9×10 ⁻⁶	10.8×10 ⁻⁶	14.3×10 ⁻⁶
20~1000	17.0×10 ⁻⁶	17.2×10 ⁻⁶	10.7×10 ⁻⁶	11.5×10 ⁻⁶	11.4×10 ⁻⁶	15.6×10 ⁻⁶
20~1050	17.2×10 ⁻⁶	17.3×10 ⁻⁶	11.0×10 ⁻⁶	11.7×10 ⁻⁶	11.8×10 ⁻⁶	16.2×10 ⁻⁶

根据一个代表性的鎳鍍層加热前后密度的測定，省去瓦特槽潤湿剂在热稳定性方面有所改善。密度的降低仅 0.8%，相当計算長度变化的 0.3% 左右，假設三方面量度是均匀地縮減。虽然如

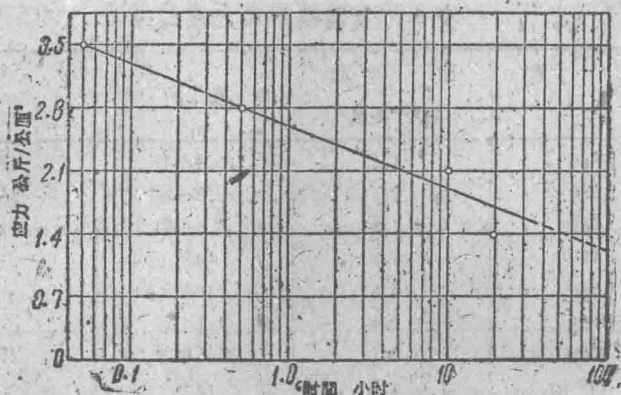
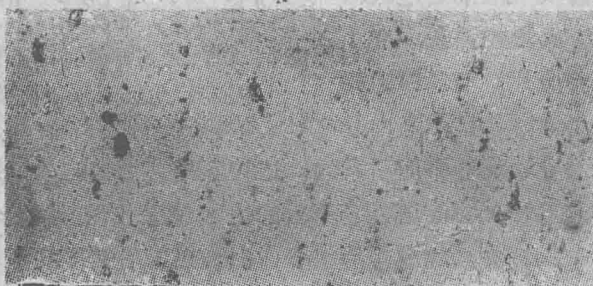


圖7 电鍍鉻在空气中 (980°C) 断裂强度



经过抛光, 未受压力



经过抛光, 加应力为2.1公斤/公厘²

圖8 电鍍鉻試样在980°C空气中受应力腐蚀試驗的照片

表 4 电鑄鎳断裂強度記錄

溫 度 °C	強 度 公斤/公厘 ²	断 裂 时 間	延 伸 率 %
980	1.4	19.3小时	16.3
980	2.1	10.0小时	35.0
980	2.8	0.5小时	2.6
980	4.2	40秒	1.9
980	5.6	30秒	—
1090	1.4	1.1小时	4.0
1090	2.1	27.5小时	20.4
1090	3.5	3分	2.7

此，这样的鍍層一定不适于防护目的，因为省去潤湿剂会产生麻点。

热稳定性最好的鎳層是从氨基磺酸鎳槽鍍出的，槽中加有附加剂，pH 为 4.3。热处理后密度变化仅 0.6%。由膨脹而导致的長度改变为 0.2%。圖 10 为复制的膨脹曲线。

从改良瓦 特 槽 pH4.4 鍍出的鎳層加热前后之組織見圖 11。在再結晶鎳內（下部的金相照片）沿晶粒边缘可見許多空隙，显然是由分散極細之夹杂物分解而引起的，这种空隙（上部的金相照片）在腐蝕前或后放大 500 倍是看不出的。从氨基磺酸盐 槽 pH4.3 鍍出的鎳，这种夹杂物就含得很少，由加热前后鍍層的金相檢查可以判断（見圖 12）。

从全部为氯化物鍍槽中电鑄出的再結晶鎳的組織与其它之鎳

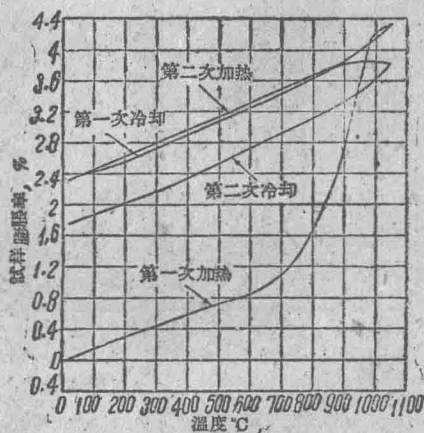


圖 9 pH4.4 瓦特槽中的电鍍鎳在氫氣中膨脹與溫度的關係曲綫圖

从全部为氯化物鍍槽中电鑄出的再結晶鎳的組織与其它之鎳