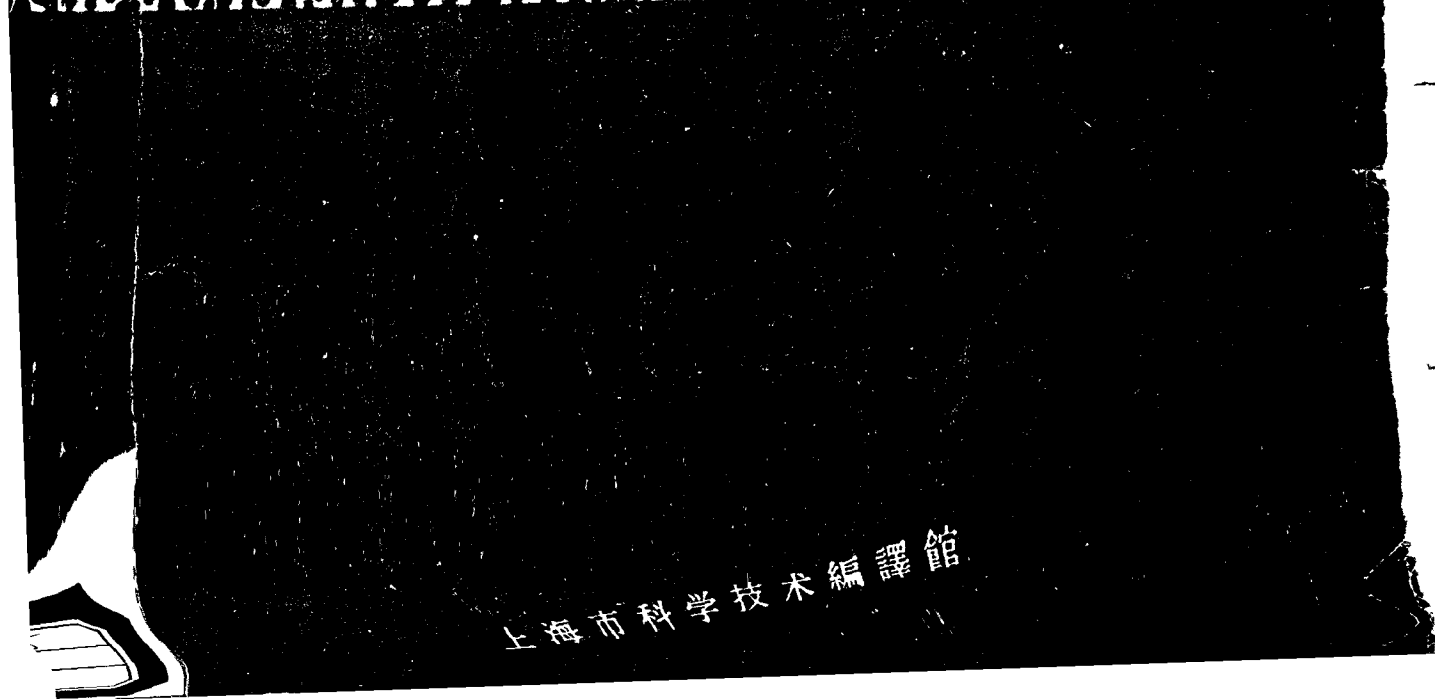
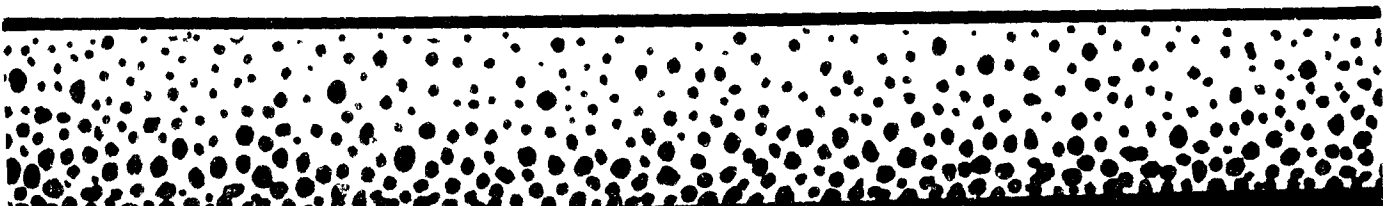


〈表面处理技术译丛〉

防护装饰性电镀

張紹恭 孙旭輝 編



上海市科学技术編譯館

表面处理技术译丛
防护装饰性电镀

張紹恭 孙旭輝 編

*

上海市科学技术編譯館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售
商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 12 12/16 字数 390,000
1965 年 4 月第 1 版 1965 年 4 月第 1 次印刷
印数 1—6,500

編 号 : 1 5 • 2 7 5
定 价 : (科七) 1.80 元

目 录

裝飾性鍍-鉻鍍层的現狀	[美国] W. Blum	1
多层鍍鉻	[苏联] М. А. Шлугер	12
鋼上銅-鍍-鉻鍍层和双层鍍-鉻鍍层的耐腐蝕試驗結果	[日本] 齋藤 園	18
鍍双层鍍及光亮鍍鉻的改进	[美国] W. H. Safranek	23
汽車零件的鍍鍍和鍍鉻	[苏联] Н. А. Соловьев	28
改进鍍-鉻鍍层的工艺摘要	[英国] H. J. Bache	30
鍍鍍-鉻的鋁片	[加拿大] R. C. Spooner 等	32
鋅合金压鑄件上裝飾性电鍍的經驗	[英国] J. Chadnick	41
汽車零件电鍍銅-鍍鉻工艺	[苏联] И. Д. Федорцова	46
銅-鍍-鉻鍍层中的銅底层	[西德] E. Roth	51
鈦和鈦合金电鍍銅	[苏联] В. В. Усова 等	56
焦磷酸盐电解液鍍銅	[苏联] В. И. Лайнер 等	61
双层鍍鍍法的发展	[美国] M. M. Beckwith	65
双层鍍鍍的工艺要点	[日本] 小暮 秀夫	68
三层鍍鍍法和花紋鍍鍍法	[日本] 小暮 秀夫等	71
鍍鍍中的 pH 变化	[英国] R. G. Maling	75
不同鍍鍍层的相对活性	[美国] V. Hospadaruk 等	80
鋁上鍍黑鍍	[印度] B. A. Shenoi 等	88
鍍鉻的发展	[美国] Lester F. Spencer	93
裝飾性鍍鉻的发展	[日本] 林 禎一	99
鉻鍍层对裝飾性鍍鉻耐腐蝕性能的影响	[日本] 齋藤 園等	101
鋼-鍍鉻与銅-鍍鉻鍍层的耐腐蝕性能比較	[日本] 齋藤 園等	108
鍍鉻电解液的种类与耐腐蝕性能	[日本] 齋藤 園等	113
裝飾性鉻鍍层的防腐蝕特性	[美国] W. H. Safranek 等	117
硫酸鉻电解液鍍鉻条件的研究	[苏联] А. И. Фаличева 等	123
更耐腐蝕的較厚裝飾性鉻鍍层	[美国] E. J. Seyb 等	129

无裂纹铬和双层铬·····	[英国]D. E. Weimer ·····	136
镀铬电解液中阴离子杂质的影响·····	[日本]林 稔一 等 ·····	139
用硒酸电镀微裂纹的防护装饰性铬镀层·····	[美国]W. H. Safranek 等 ·····	143
铅在镀铬电解液中的抗蚀性能·····	[英国]V. E. Carter 等 ·····	147
超声波振荡对镀铬过程影响的研究·····	[苏联]A. M. Смирнова 等 ·····	151
钢零件的电镀青铜·····	[中国]郁祖湛[苏联]B. И. Лайнер·····	155
现代镀银实践·····	[美国]L. Greenspan ·····	158
提高电流密度时从氰化物电解液中镀银·····	[苏联]Р. Ю. Бек 等 ·····	161
从无氰化物电解液中镀银·····	[苏联]B. A. Ильин 等 ·····	165
无线电及电工技术中银和金合金的电镀·····	[苏联]H. П. Федотьев 等·····	168
金铜镍合金电镀的研究·····	[日本]松本 誠臣·····	171
银锑合金电镀·····	[苏联]H. П. Федотьев 等 ·····	175
铟镍合金电镀·····	[苏联]H. A. Марченко 等 ·····	178
轻金属难熔金属及其合金的电化学镀层·····	[苏联]B. И. Лайнер·····	181
花纹电镀·····	[美国]Samuel S. Frey ·····	186
国外电镀工艺进展·····	沈宁一等編譯·····	193

裝飾性鎳-鉻鍍層的現狀

[美國] W. Blum

摘 要

本文就有关裝飾性鎳-鉻鍍層的各种文獻和情報資料进行了綜合和分析。其結果,对于鋼或鋅壓鑄件上最后有一層鉻的鍍層,歸納为如下的結論(各点次序按文章叙述順序而不按重要性排列)。

1. CASS 和 Corrodkote 試驗与暴露試驗和使用性能的相互关系是良好的,但不是完美的。

2. 二氧化硫試驗主要可用来估价鉻鍍層的不間断性,因为它能迅速侵蝕外露的鎳,但对鋼的腐蝕却极緩慢。

3. 在工业大气中进行的靜止暴露試驗,其結果通常并不比使用性能严重。

4. 在加速和靜止暴露試驗中,鋼上的銅加瓦特鎳鍍層能提供的防护能力,通常要比同样厚度的全鎳鍍層为小。在用某些光亮鎳的暴露和使用試驗中,銅底层是有利的。

5. 在鋅基壓鑄件上不用銅底层的鎳沉积层是較好的,但不实用。

6. 含硫的有机型光亮鎳,其防护能力通常不如拋光的瓦特鎳好。

7. 光亮鎳的損坏,可能由它的低純度、脆性、細晶、內应力和层狀結構所促成。这些特性在电解液的长期使用中是变化的。

8. 无硫的半光亮鎳,比光亮鎳不易受侵蝕。

9. 由半光亮和光亮鎳組成的双层鎳鍍層,在鋼和壓鑄件上要比同样总厚度的光亮鎳具有更好的防护能力;与瓦特鎳的防护能力則大致相等。

10. 把通常鉻鍍層的厚度增加到大于 0.01 密尔慣常厚度时,能改善防护能力,但会增大开裂傾向。

11. 微裂紋鉻在 CASS 試驗中表现出性能有所改善,但光亮往往有某些喪失。

12. 具有厚度至少为 0.03 密尔的无裂紋鉻,往往比厚达 0.05 密尔的通常鉻有較好的防护能力。

13. 总厚度为 0.03 密尔由通常鉻或无裂紋鉻与微裂紋鉻組成的双层鉻鍍層,在加速試驗中显示出較好的性能,但往往有某些光澤的損失。

14. 夾心鉻鍍層(即在鋼上,两层光亮鎳鍍層中間夾一層鉻;在鋅上,銅和鎳之間夾一層鉻),在靜止暴露試驗中能产生有利的結果。

15. 不少上述組合是有利的,因为它们借助了一层或几层的橫向腐蝕,使对基体金屬的穿透腐蝕得到延緩。

16. 一个重要的因素是金屬层电位与所生成电流的方向和大小的关系。

引言

电镀工业中很多人和一般公众都认为,装饰性电镀(特别是汽车上)的质量在过去几年中不及以前那么好。然而大家也同意,在最近两年中已有实质性的改进。为了确定某些镀层的损坏原因和保证获得满意的性能,已经进行了或正在进行大量的研究工作。本文总结了近期发表的文献的研究结果,对有关资料进行了评价。最终的判断现时还不能得到,有待于完成更广泛的研究和使用试验。在本文中也没有考虑成本问题,成本关系到生产规模和已有设备与可用面积。

讨论主要针对了施于钢上或锌基压铸件上的含有铜、镍和铬的镀层。除注明的以外,所有镀层最后都有一层铬。文中着重叙述了汽车工业的经验和要求,但类似的因素也适用于恶劣环境中使用的其他零件(如自行车)上的镀层。

基本情况

早先汽车上钢零件的镀层,往往由铜和镍组成,总的平均厚度不超过1密尔。这种镀层对钢的腐蚀不能提供防护作用,镍表面又发暗。此项缺点过去不算突出是因为车身的表面处理同样不好。随着1920年以来车身表面处理的改进发展,就提出了更好镀层的要求。镀铬的出现(最早约在1927年用于汽车上),使镀层的外观和性能迅即得到改善。

为了明确最好的镀层组成、厚度和其他性质,需要更确切的知識。这就导致了从1930~1940年美国标准局(NBS)在美国材料试验协会(ASTM)和美国电镀工作者协会(AES)的协作下进行了一系列的研究和暴露试验,这一工作其后又由ASTM的B-8委员会继续进行。从而制定了镀层的规范,还不时作了修订。

在第二次世界大战期间,装饰性电镀和私人汽车的生产实际上陷入停顿。1946年电镀复兴以后,镍中间层(其上加有通常薄铬层)的厚度有显著增大。虽然光亮镀镍的研究在1941年以前就有了很大的进展,这个方法直到1947年前后还没有广泛用于汽车,特别是保险杠上。1950~1957年政府减少了工业用镍的供应,凡是镀层的损坏都归因于用镍太少。然而当1958年再度有足够的镍供应时,镀层的性能仍然不能完全令人满意。这一情况有力地指明了这样的结论:当时所用的光亮镍镀层能提供的防护作用,并不如以前几年所用的具有相同厚度的

抛光暗镍层那样好。

过去一般认为,镍-铬镀层的损坏主要是由于镍中原来存在的孔隙所致。近来更多的研究表明,虽然腐蚀能通过原来孔隙的穿透而发生,但通过较薄铬层中的孔隙或裂纹而侵蚀镍层仍有极大的可能性。

试验方法

1. 试样的制备

对试验方法和新的镀层形式进行研究的障碍之一,是难以制取均匀试样。很多暴露研究的结果表明,要制备如此均匀的试样,即在同一地点的一组五个或更多的试片中其定级号几乎相同,这是困难的。在可控制的实验室条件下制得的试样,一般要比在车间甚至在自动化设备上制取的更均匀些。

2. 加速试验

这方面获得进展的严重障碍,在于难以设计出能够从中推断镀层的真实(或至少相对的)使用性能的那种快速或“加速”试验。显然,试验条件在某些方面必须比使用中可能遇到的更苛刻。否则,因为期望镀层在苛刻条件下使用良好,试验将需要很长的时间,例如一年或两年。

欲加速腐蚀之类的化学反应,最常见的方法是利用:(1)提高使用中可能遇到的那些化合物的浓度;(2)腐蚀性更强的试剂;(3)腐蚀性更强的环境条件,诸如搅动周围介质,或者造成气雾使腐蚀剂产生极大表面并使溶入氧尽可能获得较高的浓度;(4)不断或有规则地变化环境条件;(5)较高的温度。

下列各种加速试验法,是本文述及的一项研究或几项研究都使用的。

(一) 喷雾试验

中性盐雾(SS) 在1914年J. A. Capp最初宣布的和其后又给予更确切定义的盐雾试验中,氯化钠的中性溶液是在增高了的温度(如35°C,或95°F)下喷射以生成一种细雾。液体在一定面积上集积的速度是规定的,但并不固定在狭小范围内。这一试验法在广泛应用了约25年以后,用精密控制所作的对比表明,它并不能在镀层上产生能再现的或有重大意义的结果。它最多只能将同类镀层判别出很好和很坏来。因此这个原始的盐雾试验法已实际上停止采用。

醋酸盐雾(ACSS) 中性盐雾试验法,已用在5%氯化钠溶液中加入1%醋酸(这一浓度足以使pH达到3.0)的办法加以修改。这一改变,再加上

严密控制各种条件,就使得鍍层损坏的形式,特别是鍍压鑄件上的鍍-鍍鍍层更接近于使用中遇到的情况。

用氯化銅改进的醋酸盐雾(CASS) 最近已将少量的氯化銅加入到酸性盐溶液中。用这种改进法,可比在 ACSS 試驗法中更快地得到相似于实际使用的损坏結果。

(二) 气体試驗

二氧化硫試驗(SO₂) 由于二氧化硫是工业大气的一种成分,所以創造了以二氧化硫为主要腐蝕剂的各种加速試驗法。最简单的一种是英国 J. Edwards 所設計的“二氧化硫加速腐蝕試驗法”。在每个試驗周期中,試样系暴露于含 1% 二氧化硫的空气中,相对湿度为 95%,温度为 25°C(77°F),時間 24 小时。

二氧化硫加二氧化碳(K) 在德国 W. Kesternich 創制的 Kesternich 試驗法中,鍍件系在总容积为 300 升的装置中暴露 8 小时。装置內导入有 2 升水、2 升二氧化硫和 2 升二氧化碳。液体被加热到 50°C(122°F),水会在試样上凝結下来。八小时以后,把装置打开,让試样在开放箱內靜置 16 小时。一次試驗可能包括此項 24 小时周期六个之多。

(三) 膏浆試驗

Corrodokote(CK) 为了創制一种能模拟城市工业区中会遇到的最大腐蝕性条件(如在底特律城冬季行駛)的加速腐蝕試驗法,AES 开展了第 15 号研究計劃。首先是分析了空气和街道上的积雪与泥浆,又把鍍有不同厚度級的鋼和鍍压鑄件試片使用在底特律区的出租汽車上,而記錄其腐蝕或其他损坏情况的形式和范围。在这些观察的基础上,創制出了“Corrodokote”試驗法,这种試驗法現在正在若干實驗室中进行彻底的研究。在这一試驗法中,鍍层表面用刷子涂上一层泥土(高岭土)的水浆,泥浆中含有硝酸銅、氯化鉄和氯化鋁。涂层在空气中干燥一小时。然后将試样放入温度 38°C(100°F)和相对湿度为 90~100% 而不凝露的湿度箱中。20 小时以后,取出試样,洗淨,观察腐蝕或其他缺陷的迹象。鍍过的鋼試样可以接着暴露于有凝露的 100% 湿度中,使銹点显露出来。

3. 靜止暴露試驗

在 AES、ASTM 和 NBS 从 1932 年开始的合作研究中,前述电鍍試样是在代表工业、海洋和农村气候的各种地点进行大气暴露的。ASTM 的 B-8 委员会会继续和扩大了这些試驗,若干研究小組也从事了

类似的試驗。

結果表明,往常认为連續的大气暴露能代表真实使用条件的假設并不完全确实。在汽車上,电鍍零件有时是经过洗滌和打蜡的。企图把这些步驟引入暴露試驗既是麻煩,又可能产生令人誤解的結果。在一定地点的暴露試驗中,气候条件在一年中是变化的,并且逐年不同。在一項試驗中,头几个星期所处的条件可能对其后腐蝕的速度和范围有极大的影响。所以,靜止試驗的結果,对估計防护作用的相对(不是绝对)程度是有价值的。

4. 使用試驗

汽車制造商多年来对他们自制和其他牌号汽車上的电鍍零件的外觀进行着系統的观察。从装有按特定条件制成的电鍍零件并保持着使用和保养記錄的个人所用的少数車輛上,也获得了資料。这些条件与 AES 15 号計劃將試片装在出租汽車上的試驗十分接近。类似的“行駛”暴露試驗,已由若干公司进行。据 Udylyte 和 Chrysler 报道,在它們的試驗中,电鍍零件或試片是(1)装在正常使用的車輛上,(2)暴露于屋頂試驗中,(3)承受了加速試驗的。

5. 定級的方法

在鍍层性能的系统研究中,描述或甚至拍摄损坏现象,或者仅仅說出 A 組优于 B 組而次于 C 組之类,或者应用优越、良好、一般和不良等定质术语来闡述鍍层的性能都是不够的。损坏形式的記錄当然重要,因为它能帮助闡釋破坏的原因、机理和补救办法。但为了比較不同样組和不同观察者的結果,計算平均值和相对性能,某种数字定級法仍然是很必要的。

在 AES、ASTM、NBS 的最初暴露試驗中,曾采用了 5 到 0 的标度,其中 5 級代表近乎完美的表面,0 級鍍层則有 50% 或更多面积呈現缺陷。因为最初的少量表面损坏,例如 2%,要比諸如 30% 和 32% 之間的差值 2% 重要得多,所以标度粗略地由对数式計算而得。在 ASTM 的 B-8 委员会把标度扩大为 10 到 0 級时也保持了同样原則。以这一标度作为評定等級的基础在过去未受到多大的批評。

然而在 B-8 會議中关于采用这一标度来評价损坏的特定形式却有很多爭論。主要的問題是究竟級号 R 应当以(a)由可見的基体金属上腐蝕产物的情况而决定的防护作用值为根据,还是以(b)表面的全外觀(包括裂紋、开裂、起泡、凹口、麻点和脫皮)为根据。显然,“外觀”定級也包括了基体金属的腐蝕情况;因而它不可能高于“防护作用”定級法,而将会

低些。企图以两种定级的组合作为根据的最后定级(按不同重量而定)尚未完全接受。

与主要用来防止钢的结构腐蚀的镀锌层不同,镍-铬镀层主要是为了取得和保持美观。镀过的钢上的任何锈蚀,或者镀过的锌上的白色腐蚀产物,肯定都是显眼而难看的。但起泡和凹口也会破坏外观,并且不象锈污那样易于除去。麻点、裂纹和单表面的暗色是不符合要求的,但却不总是显眼和讨厌的。

本文不可能对每个作者所用的定级法断定其根据。除另作说明者外,本文所引用的 R 值都应视为“外观”定级法。

近来, Battelle* 提出了这个定级系统的一种引伸,主要以镀锌铸件上的镀层为基础。作者将镀层的“耐久限度”命定为在規定試驗中产生 9 级所需的时间。“耐久指标”的含义是一个特殊系统的耐久限度与規定系统的耐久限度之比;在他们的例解中,規定系统即为 A 系统,也就是 0.4 密尔 Cu, 0.4 密尔光亮 Ni 和 0.01 密尔通常 Cr(以“Cr, R”表示)。如果一个给定系统的耐久指标为 2, 就说明这一系统比 A 加倍良好。

这样一个方案必然包括了任意选择损坏点(在他们的例解中为 $R=9$ 时)和对比基准(在此情况下为 A)。由于 9 级代表着最初的明显损坏情况,它可能不比诸如 8 级更有意义。在以后的一项报告中, Battelle 宣称他们对耐久指标取得了一致意见,分别以 9 级和 8 级为基础。迄今,不同的研究者能否严密地复制出象 A 那样的给定系统,尚有待确定。

相互关系

1. 基础

評判加速試驗价值的标准之一是它預知不同镀层在靜止暴露試驗或使用中的相对性能的能力。比較两种或更多种試驗的相互关联程度,最简单的方法是对每一种試驗中的各組試样按它们的优越次序排列,以最好的镀层为 1。仅仅检查相应的“品级”表就可能定性地指出,一项試驗的結果是否已近似地預測到了其他試驗所得的結果。但可能有人为的观察差誤,例如使兩組品级数的重量之間形成某种差异。要使得这种对比充分客观和使不同工作者都能应用同一标准,用广泛能接受的統計法来计算“相互关系系数”的办法是很方便的。本文采用了 Spearman 公式来计算某些相互关系系数。它的用法見附录說明。

2. 加速和暴露試驗的相互关系

下列系数是从已出版的报告中的数据計算而得。完美的相互关系,其系数为 1.0。

从 Battelle 向美国锌研究所提出的关于镀锌铸件上镀层的报告中, 18 組試样的数值如下:

相互关系系数

加速試驗	暴露試驗		
	底特律	Kure Beach	Columbus
ACSS	0.82	0.89	0.85
CASS	0.87	0.92	0.82
Corrod-kote	0.87	0.85	0.81

上述系数的准确数值并无重要意义,因为它们包含了某些任意的决定,关于加速試驗的定级是否应当以一个或两个周期为依据,暴露試驗中应当根据什么周期作比較,尚未定論。在上述計算中加速試驗采用的是两个周期的数值。由于刊行的数据中各組并非全是长期暴露,这里采用了一年之值(实际上某些是 12 个月,其他则是 10 个月)。

在 Battelle 最近向美国锌研究所提出的报告中,采用了一个包含更广的統計公式,得到的暴露和加速試驗之間的关系系数較高。

在 Chrysler 公司的报告(其中包括了 Corrod-kote、底特律屋頂暴露和車上使用試驗)中, Corrod-kote 与使用試驗的相互关系系数为 0.81, 但与底特律屋頂暴露只有 0.67。这一差异在报告中引起了注意。在 Harshaw 化学公司的 15 組鋼試片中, Corrod-kote 与在克利夫兰地区的暴露試驗之間相互关系系数为 0.95。

在通用汽車公司(GMC)的最近报告中,叙述了改进 CASS 試驗的性能和可靠性所采取的步骤。他們发现 CASS 試驗与汽車零件使用性能有相当好的相互关系,但认为目前他們的 CASS 試驗规范要求还可以訂得更严谨些。

上述結果表明,极大多数加速試驗可产生大于 0.80 的相互关系系数。显然,还需要規定和改进加速試驗使它与使用之間至少具有 0.90 的相互关系系数。但靜止暴露和使用試驗的結果却并不总是符合的。

3. 二氧化硫試驗

二氧化硫試驗和 Kesternich 試驗的已有資料还不足以計算它們与暴露和使用之間相互关系。有

* 指 Battelle Memorial Institute——譯者注

关作者以表面照相和截面为例証指出, 这些試驗完全复現了暴露試驗的损坏形式和范围, 特别是在二氧化硫濃度可能較高的工业区中。Kesternieh 試驗中所用的二氧化碳对腐蝕的方式和速度有何影响, 是难于預測的。

在二氧化硫試驗与其他加速試驗的任何对比中, 考虑鍍在各种环境中受侵蝕的速度是妥切的。国际鍍公司(Inco)报导了下列数值:

环 境	鍍的种类	侵蝕速度(密尔/年)
紐約, 工业区	軋制的	0.15
Kure Beach 海上	軋制的	0.01
State College 农村	軋制的	0.01
盐雾, 3% 中性	軋制的	0.27
盐雾, 20% 中性	軋制的	0.05
CASS 試驗	軋制的	2.8
Corrodokote	軋制的	7.4
二氧化硫試驗	軋制的	330
二氧化硫試驗	电沉积的	280

这些数据表明, 鍍在工业区内腐蝕得最快, 在海上或农村中几乎毫不腐蝕。在 CASS 試驗中的侵蝕速度約为在紐約的 20 倍, 在 Corrodokote 中则为紐約的 50 倍左右。在二氧化硫試驗中, 鍍的溶解很快, 約为在紐約的 2000 倍。近年来的趋势是不考虑鍍鍍层的原来孔隙的影响, 而強調了由鍍的最終腐蝕所造成的鍍层的穿透作用。后者反过来与原来和随后的鍍层孔隙有关。二氧化硫試驗似乎是表面鍍鍍层的不間断性的重要尺度, 随着較厚的和双层鍍鍍层的出現此特性愈显重要。

Humber 公司曾宣称, 二氧化硫試驗可用来快速評定鋼上的鍍层, 而 ACSS 則对于电镀过的压鑄件是最有用的, 是“鍍层的最普遍适用的試驗法”。

英国 Inco-Mond 實驗室在一篇最新报告中提出了如下的結論: SO_2 試驗对于两种形式的鍍的不同活性是不敏感的, 不适用于試驗双层鍍鍍层。

电镀工艺中的变量

对鋼上和鋅上的鍍层, 用下列变量进行了研究試驗:

- (1) 銅——不用, 薄的或厚的;
- (2) 鍍——瓦特型, 光亮的, 半光亮的和双层的;
- (3) 鍍——通常的, 微裂紋的, 无裂紋的, 双层的和夹心的。

要找出很多可比性試驗以便从中能計算出相互

关系, 是困难的。如果不同研究者的結論一致, 它們的确实性就能得到支持。如果出現不一致或矛盾, 就应当努力去解釋出入所在, 并作进一步研究。

对电解液和鍍层采用了下列縮写。所有厚度都以密尔表示 (1 密尔 = 0.001 吋或 25 微米)。

Cu, CN——銅, 氰化物。

Cu, A——銅, 酸性。

Ni, W——鍍, 瓦特型, 抛光的。

Ni, Br——鍍, 光亮的。成分未公开。

Ni, SB——鍍, 半光亮的, 通常无硫。

Ni, Du——鍍, 双层的, 由一层 “Ni, SB” 加一层 “Ni, Br” 組成。

Cr, R——通常的鍍, 从普通或专用电解液获得。

Cr, Me——微裂紋鍍, 有一系列极細裂紋。

Cr, CF——无裂紋鍍, 从普通或专用电解液获得。

Cr, Du——双层鍍, 由一层 “Cr, R” 或 “Cr, CF” 加一层 “Cr, Me” 組成。

Cr, Sa——夹心鍍, 其中鍍鍍层系插入两层鍍或一层銅和一层鍍之間。

銅鍍层的影响

按照简单的电化学原理, 比鉄或鋅具有較高电位的銅, 在极大多数环境中会加速与其邻接的外露着的鉄或鋅的腐蝕。实际的問題是: 銅的这一性质在多大程度上影响着含有銅鍍层的多鍍层的特性。下面两个問題可能会混淆起来: (1) 对于厚度一定的鍍, 一层銅底层是否会降低其防护值; (2) 对于总厚度一定的鍍层, 用銅替代部分鍍是否会降低防护值。由于鼓励以尽可能多的銅来替代鍍, 后一个問題是最常常提出来的。

1. 在鋼上

过去, 鋼在鍍鍍以前几乎总先鍍銅, 这是因为 (1) 氰化物鍍銅电解液能产生清洗作用, (2) 均鍍能力較好, (3) 銅易于高度抛光, 从而减少了鋼的拋磨量, (4) 金属銅比鍍价廉。

早先的暴露試驗表明, 在总厚度等于或小于 0.5 密尔的鍍层中, 銅鍍层在所有暴露地点里都是有害的。在較厚鍍层中的銅, 在海上是不利的; 但在某些工业区内, 它是有益的。在农村或市郊, 銅在大于 1 密尔厚的鍍层中没有可觉察的影响。

銅鍍层可能产生的影响, 在采用光亮鍍后已变得更为重要, 因为銅的易于抛光促进了光亮鍍在鋼

上的应用,这种鋼是未經高度拋光的。任何时候只要鍍的供应受到限制,就会存在以尽可能多的銅替代鍍的推动力。

据新近获知的报导,欧洲的极大多数汽車公司都允許或要求在鋼上鍍鍍以前預鍍一层牢靠的銅。他們所以认为这个方法不錯,既由于上述各项因素和有时要使用具有不良表面的鋼,还由于欧洲需要一种比美国汽車更光亮和更近乎完美的表面。

美国的很多作者认为,含銅鍍层的鍍层所产生的防护能力,比同样总厚度的全鍍层要低。这个結論受到 Inco 公司一篇报告的支持,这篇报告是根据在 Bayonne 地方进行通常暴露、在 Bayonne 地方进行加速盐雾暴露以及中性盐雾試驗和热水試驗的結果写成的。他們把銅的不利影响一部分归因于如下事实,即原先外露着的銅的腐蚀产物是会加速侵襲接邻的鍍层或鍍层的。

GMC 的 W. M. Phillips 在这一报告的討論中,汇报了对行驶过一或两年的每 6000 輛汽車平均抽取 20 个鍍件进行檢驗的結果,发现有銅层鍍件与无銅层鍍件之間并无差別。这一观察再一次說明,靜止暴露試驗并不一定能复現出真实使用的条件。

ASTM 的 B-8 委员会 A-II 組关于性能試驗的 1960 年 1 月份报告,包括了第 4 号計劃中电鍍过的鋼試片在底特律和 Kure Beach 的暴露試驗結果。关于銅鍍层的影响,得到了某些矛盾的結果。在底特律,銅对于电鍍者 X 和 Y 所制备的各組試片都是不利的。在 Kure Beach,由电鍍者 X 制备的試片,有銅的与无銅的差不多一样。相反,由电鍍者 Y 所制备的有銅試片則优于全鍍层。对这种严重矛盾,委员会找不出任何原因。在試片的制备和电鍍过程中,某些微小的(或許是非故意的)变化可能对它們在某一次暴露中的性能有严重影响,但对另一次則沒有影响。

两个电鍍者制备試片是沒有多大差异,这可以用下列事实來說明:在底特律暴露的 23 組試片,电鍍者 X 和 Y 之間的相互关系系数为 0.86。在 Kure Beach, X 和 Y 之間的任何差別主要只限于含有銅鍍层的各組,因为事实表明,全部 23 組的相互关系系数为 0.46,而 19 組沒有銅鍍层的則达到 0.83。

在討論 GMC 关于双层鍍层的报告时,主要的作者曾闡明,在鋼上面,这些鍍层只有在光亮鍍之前先鍍有一层銅的情况下是有效的。他沒有解釋,但却认为这涉及不同的金属电位的关系。

暴露試驗业已表明,不少鍍层的损坏,在海洋比

大多数工业区域更快。即使如此,重要的是某些差异仅在一种暴露方式中可以看到。所以,設計来預測一个地点(例如底特律)中的特性的加速試驗法,是未必能指明在其他地点的相对性能的。

2. 在鍍上

除了上述在鋼上采用銅底层或中間层的理由以外,在鍍和鍍基压鑄件上采用銅底层尚有另一个重要目的。当鍍浸入弱酸性鍍液电解液中时,它倾向于进入溶液,而把鍍以海棉状或粉末状的非粘附形式沉淀出来。如此鍍溶入电解液时,就促成其后黑鍍层的沉积。由于鍍电解液的均鍍能力只是一般的,要在不規則形状的鍍件的全部表面上立即鍍鍍是困难的。所以,具有优越均鍍能力的氰化物鍍銅电解液就几乎普遍地用来制取鍍上的底层。

事实上,銅与鍍之間的电位差要比銅与鋼之間为大,这可能加速外露着的鍍的腐蚀。然而,把鍍快速覆盖的重要性胜过銅鍍层以能产生的有害影响。問題不在于銅鍍层之是否需要,而在于是否有任何替代办法。

从下列电解液中在鍍上沉积附着良好的鍍层是可能的,在这些电解液中,鍍离子濃度用檸檬酸盐(使形成絡离子)或硫酸鈉(使形成普通离子的盐)加以降低。在 Battelle 中,若干試片是先預鍍一层特殊的鍍层,接着鍍一层氨基磺酸鍍和一层光亮鍍,加上 0.01 密尔通常鍍。这些鍍层在加速試驗中略优于相应厚度的銅、鍍和鍍鍍层,但表面有某些麻点,故作者的結論是在証实銅鍍层可以取消以前尚需作更多的研究。最近,英国有色金属研究协会宣称,用高硫酸盐的鍍液电解液直接在鍍上鍍鍍并不增加抗腐蚀能力。他們还发现,压鑄件表面狀況的显著变动对鍍层的质量并无重大影响。就目前來說,我們可以认为,一层銅的底层(通常約为 0.4 密尔)是要采用的。

鍍沉积层

1. 瓦特鍍与光亮鍍

現代鍍鍍多半基于 O. P. Watts 在 1916 年提出的瓦特电解液,他曾闡明,在此电解液中如果鍍的濃度增高时可以采用較高的电流密度。嗣后瓦特电解液即为迅速发展的汽車工业所采用,并差不多普遍应用了 25 年。在这个期間,通过 pH、温度和表面張力的控制以及通过过滤、除去电解液杂质的办法改进了它的工艺。鍍层是“暗色”的,需要經過拋光,而这是昂貴的,还必然在某种程度上減低了鍍的厚

度,甚至在某些点上將鍍磨穿。鉴于在目前,光亮鍍鍍電解液已几乎得到普遍采用,再要討論从瓦特電解液制得的无光鍍层的性能看来已无实际意义。但却有必要將瓦特鍍和光亮鍍鍍层进行比较,以便帮助說明本文前面提出的問題,即光亮鍍鍍层是否劣于早先采用的瓦特鍍鍍层。

在近期文献中,关于光亮和无光鍍层的定量的对比不是很多。目前使用的加速試驗法不同于从前所用的盐雾試驗法,暴露地点和檢驗、定級的方法也都是不同的。所以,把1932到1939年所作的暴露試驗的結果与近十年的結果进行直接比較是困难的。

1934年报道的NBS第一次研究中,主要采用的是瓦特鍍,結論是:鍍的最小厚度在防护值中是最重要的因素。1938年的NBS第二項报告包括了在四种专用光亮鍍鍍電解液中鍍得的各种試片。試片未經分別鉴定,光亮鍍的定級是四种形式的平均值。通过暴露試驗,所得的結論是:专用鍍鍍電解液一般能产生至少与普通鍍一样好的防护能力,但显示出有略多的开裂傾向……与拋光过的普通鍍鍍层相比,光亮鍍的质量变化要多得多。很明显,某些光亮鍍鍍层比普通鍍鍍层要好,而某些則較差。

Ineo曾报道过,鍍有光亮鍍并在Kure Beach暴露了九个月的鋼件,其定級比之在那里暴露了14个月的拋光过的无光鍍要显著地为低。

1960年的B-8报告表明,对于鋼上有0.01密尔通常鍍的鍍层,“Ni, W”在底特律显现出某些麻点,因而从外觀定級來說,它比“Ni, Br”为差。从防护能力的观点来看,則“Ni, W”和“Ni, Br”在底特律差不多是一样的。在Kure Beach,“Ni, W”在两种定級中都比“Ni, Br”优越。对于通常鍍較厚的鍍层,两种鍍大致是相等的,虽然鍍在所有情况下都严重地产生裂紋。

据英国有色金属研究协会报道,从新配電解液中鍍以瓦特、半光亮或光亮鍍的鋼試片,在海洋和工业大气中显示出大致相等的性能。在鋅压鑄件上,他們发现无光鍍的防护能力比光亮鍍略好。

极大多数工业光亮鍍鍍電解液,在使用中組成会变化,这不仅是由于某些成分的减少,还由于有机附加剂的分解产物的形成。据他們报告,这些改变会增大鍍层的应力和降低鍍层的延展性,会减小光亮度的范围。鍍层中的碳、氧、氢和氮含量也增高了。電解液老化对鍍层防护值的影响,在二氧化硫試驗或在工业或海洋大气暴露中并未显著地发现。

从Udylite的一項最近研究中得知,光亮鍍鍍電

解液的温度較高,一般会降低鍍层的光亮度而增大其延展性。高温鍍层具有某种柱状結構,虽則碳和硫的含量是与全光亮鍍层大致相同。

Chrysler曾报道了各种不同鍍层的鋼和鋅压鑄件的暴露試驗結果。发现鋅鍍件在迈阿密、底特律和匹茲堡暴露一年之后,瓦特鍍鍍层大致上与双层鍍鍍层相等,而优于光亮鍍鍍层16种形式的平均值。

从含有有机附加剂的電解液中制得的光亮鍍,純度往往比得自无光亮電解液(如瓦特電解液)的鍍为差。它可能含有相当量的碳、氧、氢、氮、硫和氯,但正确的成分和实际杂质的位置迄未确定。

最近据Harshaw报道,光亮鍍鍍電解液中的磺基-氧有机控制剂是由于阴极极化增大而被完全还原。其結果,硫被还原出来而給鍍层提供了硫(而不是碳)。但是含氮的有机控制剂却能提供鍍层以氮和碳。他們认为,增光作用是与整平作用相类似的,主要不是由于細晶体的緣故。

所以,純度較低的光亮鍍层在腐蝕性大气中更易遭受化学或电化学侵蝕。光亮鍍层往往比无光亮鍍层更少延展性,因而在热变形或承受温度突变时更易产生裂紋。光亮鍍的細晶(也許是亚微觀的)結構也使得它更易遭受侵蝕。(已有不少电化学研究工作表明,細晶金属比粗晶金属更具有阳极电位。)在大多数光亮鍍鍍层中,层状結構的存在,表明杂质不是均匀分布的,或許某一层中的含量比其相邻层为高。如果这样,在相邻各层之間就存在着电位差,这将会加速其腐蝕。在某些光亮鍍中,要不是使用了减应力剂,应力就会比无光亮鍍层为高。应力能助长裂紋,又能增长对化学侵蝕的敏感性。

如前所述,对于給定的厚度,光亮鍍是否劣于瓦特鍍的問題是没有实际意义的,因为光亮鍍的經濟效益是如此之高以致无人再說要回到拋光瓦特鍍去,重要的是工业界已經充分注意到改进鍍-鍍鍍层的必要,为爭取达到这个目标已进行很多研究工作,并且已得到了肯定的效果。

2. 半光亮鍍

在除去光亮鍍某些讨厌性能所作的努力中,Harshaw在1945年研究出了半光亮電解液,它能产生平滑的鍍层(部分是由于增大了整平作用)和只需輕度拋光即能生成光亮表面的鍍层。这种鍍层不含硫,又具有类似于瓦特鍍的柱状結構。这一電解液(称为“Perflow”)所产生的鍍层,比光亮鍍不易受侵蝕。它已在相当大的范围内使用,而当它用作双层鍍的組成部分以后,使用更广泛了。

有关只含半光亮镍的镀层的性能,目前的参考文献还不多。Udylite 的研究发现,无硫柱状结构的瓦特镍与无硫半光亮镍在暴露试验中都优于光亮镍(各有 0.01~0.02 密尔通常铬)。据 Harshaw 报导,当浸入醋酸盐溶液或稀释的 Corrodokote 泥浆中时,半光亮镍对光亮镍来说是阴极性的。后者溶解的速度,约为半光亮镍的 40 倍。

3. 双层镍

B-8 委员会在早先的研究中发现,在具有一定总厚度镍镀层的钢件上,如果镍镀层是两层接连的抛光无光亮镍而不是单层的抛光无光亮镍,则在 Kure Beach (而不是工业大气中)得到的防护能力要好得多。镍底层中原有的孔隙因抛光而封闭,被认为是造成这种特性差异的一个原因。更可能的是表面层的镍晶粒比第二层的要细。当镍沉积在抛光表面上,随后又将它剥离时,其光亮表面呈细晶状,特性很象光亮镍。对于多层的抛光无光亮镍,接邻原始抛光表面的细晶镍较之组成镀层主体的粗晶镍要更易受侵蚀。这一情况将促成细晶镍的横向腐蚀,并使镍底层的穿透得到延缓。

具有双层抛光无光亮镍的双层镀层并未得到广泛的应用。Harshaw 从 1946 到 1952 年研究出了半光亮无硫镍的双层镀层,其上再镀覆一层光亮镍和一薄层通常铬。据报导,钢和锌压铸件上具有 0.01 密尔通常铬的双层镍镀层,在佛罗立达、底特律、克利夫兰和匹兹堡的暴露试验中都要比光亮镍镀层为好;在 Corrodokote、ACSS 和 CASS 试验中也是如此。采用较厚的通常铬镀层,双层镍在 Corrodokote 试验中表现出优于光亮镍。据认为双层镍的优越性能是归因于半光亮镍镀层的阴极电位,以致双层镍要比其上的光亮镍腐蚀得慢些。

据最近 Inco 报导,这种镀层的含硫量是确定相对电化学活性和镍镀层点蚀倾向的一个主要因素。

另一个造成双层镍性能改善的因素是半光亮镀层优越的整平作用。这一效能至少能部分地克服不少作者所报导的表面粗糙度的不良影响。Harshaw 在更近期的一篇文章中报导过,在 Kure Beach 和 Bayonne 地方暴露以及 Corrodokote 和 CASS 试验的钢试样上,双层镍通常要比其他镀层优越。

按照 Battelle 的结论,只要半光亮镀层具有柱状结构锌压铸件上的双层镍要比光亮镍优越,但如果它是带状结构则不然。Doehler 证实了 Battelle 的研究结果,并且在 1957 年建立了锌压铸件电镀用的“Doehler 双层电镀法”,所得性能良好。

Udylite 发现,在加速试验、底特律屋顶暴露以及底特律和芝加哥的行驶试验的结果之间存在着某些矛盾。加速试验表明钢和锌铸件上的双层镍都有明显的优越性。屋顶试验表明双层镍只稍好处,而在行驶试验中,双层镍和光亮镍差不多是不相上下的。据他们最近结论,具有 0.01 密尔通常铬的双层镍比光亮镍要好,但还需要更多的研究和经验。

Chrysler 进行了双层镍的最广泛的研究。在迈阿密、底特律和匹兹堡作过一年的暴露试验,镀件是钢和锌压铸件,最后都有一层通常铬。锌试片都镀有 0.3 密尔铜和总厚度为 0.9 密尔的镍。与瓦特和双层镍一起,使用了 16 种光亮镀镍工艺。结果表明,锌上的瓦特镍和双层镍效果几乎相等,又都比光亮镍优越得多。钢试片都镀以总厚度为 1.5 密尔的镍和 0.01 密尔通常铬。有些以平片暴露,有些则先经弯曲。共包括了 28 种光亮镀镍工艺。结果表明,双层镍在任何地点都比光亮镍为好。将试片弯曲,对光亮镍的性能有明显的不良影响,但对双层镍则影响不大。作者用图表指出,光亮镍镀层往往只能有几个月是近乎完美的,而双层镍镀层则直到一年终了也几乎是完美的。

比起其他任何一项近期的革新来,双层镍在生产上得到了更广泛的应用,结果也大多是良好的。剩下的问题是能否通过铬镀层的改进使其优点得到进一步发扬。

铬沉积层

1. 通常铬

薄铬沉积层(往往小于 0.02 密尔)应用于抛光的或光亮的镍镀层上已有多年。它的用法是以从前的观察结果为依据,即从具有 $\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4}$ 比为 100 左右的普通电解液,在温度为 35~50°C (95~122°F)、电流密度为 100~150 安/呎² 下所得到的铬沉积层,小于 0.01 密尔厚的是多孔的,而大于 0.03 密尔则有裂纹。因此,一般实际应用是镀取其平均值,即 0.02 密尔左右,最少为 0.01 密尔。这部分地是基于这样的假定:这种多层镀层的防护值主要决定于镍镀层的厚度和原始孔隙度。铬表面由于它阻止变色能力,是纯粹作为装饰性看待的。在采用光亮镍时,事实表明镀层的损坏是由于镍受到了周围腐蚀介质的侵蚀。这一结论势必导致如下的假定,即铬镀层的透过,若不是通过原始的孔隙或裂纹,就是通过在使用中出现的孔隙或裂纹。

在目前,极大多数铬镀层都属于通常铬的类形,是在比较低的温度和电流密度下镀得的,厚度最小为 0.01 密尔。存在着把通常铬的厚度提高到 0.03 密尔的倾向,虽然此时会有某些裂纹产生。在 NBS 的早先研究中,结论是:(1)小于 0.01 密尔的铬往往会降低镀层的防护值;(2)0.01~0.03 密尔的镀层,防护能力大致相等;(3)0.05~0.1 密尔通常铬能产生较好的防护能力。这后一点结论(作于 1934 年)显然被忽视了許多年。在 35°C(95°F)下或用 $\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4}$ 比为 200 时镀取的铬镀层略有好处。

在镍镀层上的許多铬镀层的数据都来自 0.01 密尔通常铬。据 Battelle 报道,锌压铸件上的 0.02 密尔通常铬,在底特律和 Kure Beach 的暴露中要比 0.01 密尔为好。据 GMC 报道,如果鋼上的通常铬增加到 0.04 密尔,有改善镀层性能的趋势。

B-8 曾报道过,在鋼上,无论镍镀层是瓦特和光亮镍,其上的通常铬镀层厚度为 0.03 和 0.06 密尔时在底特律和 Kure Beach 都比 0.01 密尔优越。但是,厚的通常铬镀层在两个地方都出现了开裂的外观。他们发现,从普通电解液和从 United Chromium 公司創制的专用 SRHS 电解液*(Cr-110)所制得的通常铬,在性能上没有显著差别(本文把它们都称之为通常铬。)

据 Udylyte 报道,在底特律行駛了一年之后,具有 1.0 密尔光亮镍加上 0.01 密尔通常铬的鋼試样,是优于 0.03 密尔无裂纹铬的;这一结果,用 CASS、Corrodokote 或静止屋頂試驗法都未测知。Doehler 曾对镀有 0.4 密尔铜和 0.8 密尔双层镍再加上各种不同形式铬的锌压铸件試片,作了长期的 CASS 和 Corrodokote 試驗。某些試片在镀后经过烘焙。最佳的和同样良好的结果得自(1)0.01 密尔通常铬,(2)0.03 密尔双层铬,(3)0.05 密尔无裂纹铬。暴露試驗的数据未见报道。Battelle 曾规定过沉积无孔隙和无裂纹铬的条件。他们探测和确定孔隙率主要是采用了电印图法(Electrographic Printing)和 Corrodokote 試驗法。

总之,大家同意把通常铬的厚度增加到 0.03 密尔左右是有利的。超过这个厚度,铬的裂纹会成为麻烦事情,虽则它不总会导致基体金属的腐蚀。

2. 微裂纹铬

在研究双层铬镀层中所得到的结论是:最后一层必須具有只能用显微镜才能察知的微裂纹。已有若干作者规定了镀取微裂纹铬的条件。最近据

Battelle 宣布,在普通的铬酸-硫酸电解液中加入微量硒酸(如 0.007~0.02 克/升 H_2SeO_4),可以很容易地得到所需的微裂纹。据他们报道,在锌压铸件的铜和光亮镍上镀以 0.05 密尔微裂纹铬,在 CASS 試驗中可得到良好的结果。他们认为,微裂纹铬的应用将排除对双层铬镀层的需要。

3. 无裂纹铬

在第二次世界大战期间,NBS 在研究炮筒电镀中发现,从普通电解液在高温和高电流密度下镀得的铬层,含氧较少,并比通常铬软。相应地它没有裂纹,即使經較高温度加热时亦然。对这种沉积层就给予了“低缩性铬”的名称。

1953 年 United Chromium 公司阐述了从 SRHS 电解液中进行同类铬的沉积,使用了“无裂纹铬”的名称。这一沉积层是暗色的,需进行抛光。1957 年 Metal & Thermit 公司报道了关于“光亮无裂纹铬”的沉积,宣称它在加速和暴露試驗中显示了比通常铬为优越的性能。他们采用了 CASS、Corrodokote 試驗和在底特律的屋頂暴露法。

Udylyte 从含有 250 克/升 CrO_3 和比例为 125~150 的电解液中,在 55°C(131°F)和 300 安/呎²下镀得了无裂纹铬。在鋼件的光亮镍上面,厚度不低于 0.03 密尔无裂纹铬在 ACSS、Corrodokote 和一年的底特律屋頂暴露中,显示出了比 0.01 密尔通常铬为优的防护能力。在瓦特镍上面,两种铬的特性没有多少差别。

Metal & Thermit 公司用照片表明,对于厚度不超过 0.08 密尔无裂纹铬镀层,在 CASS、Corrodokote 和底特律屋頂暴露中其防护能力随厚度而增大,而用通常铬则防护能力在厚度超过 0.02 密尔后即下降。Harshaw 发现,在光亮镍和双层镍上面,无裂纹厚铬镀层的防护能力比 0.01 密尔通常铬为好。

据 B-8 报道,在底特律和 Kure Beach,瓦特镍和光亮镍上的厚铬镀层,其防护能力较好。通常铬与抛光的无裂纹铬之間在防护能力上是无甚差别的,但通常铬出现了开裂的外观,而无裂纹铬则没有。据 Metal & Thermit 公司报道,在锌压铸件上,厚至 0.07 密尔无裂纹铬层在 CASS、Corrodokote 和底特律屋頂暴露中,防护能力优于 0.01 密尔通常铬。无裂纹铬与 0.01 密尔通常铬相比,起泡较少而大。Battelle 发现,在有 0.4 或 0.8 密尔双层镍的锌压铸件上,0.055 密尔无裂纹铬的性能要比 0.01 密

* 即自动调节快速镀铬——譯者注

尔通常铬好得多。在通常铬上可以看到的腐蚀点，在无裂纹铬上没有出现。

Doehler 在锌压铸件的 0.4 密尔铜和 0.8 密尔双层镍上面镀取了儿种不同形式的铬。他们用电印图法来显示铬中的裂纹。他们把试片在烘焙以前和烘焙以后都投入 CASS 和 Corrodokote 试验，每次试验用五个周期。如前所述，最佳和同等良好的结果得自 (1)0.01 密尔通常铬，(2)0.03 密尔双层铬，(3)0.05 密尔无裂纹铬。在所有镀层上都可以看到有一些麻点和裂纹。Udylite 的结论是：在钢件的 1 密尔光亮镍或 1 密尔铜 + 光亮镍上面的 0.03 密尔无裂纹铬，在采用氯化钠来防止街道冰冻的北方工业城市中不能获得所需的户外使用性能。然而，在 1.5~2 密尔的铜 + 光亮镍的情况下，0.03 密尔无裂纹铬的性能则有很大的改善。

总之，大家同意无裂纹厚铬层要比 0.01 密尔通常铬优越，但无裂纹铬在使用中会产生裂纹或开裂，并且出现的腐蚀点可能大些。

4. 双层铬

在保持和改进无裂纹铬优点的努力中，Metal & Thermit 公司和 GMC 研究出了双层铬。这是由一层通常铬或无裂纹铬，加上一层光亮而有细裂纹的铬（即微裂纹铬）所组成。每层的厚度是同样的。下面为 Metal & Thermit 公司在 CASS 和 Corrodokote 试验中所得的结果。在镀有 0.75 密尔铜和 0.75 密尔光亮镍的锌压铸件试片上，用 0.05 密尔双层铬在四个 CASS 或六个 Corrodokote 周期中的腐蚀，要比用 0.01 密尔通常铬的试片在两个周期中的腐蚀少得多。从钢试片和汽车零件上也得到同样的结果。在暴露试验完成以前，要评价这些长期的加速试验是困难的。

在 GMC 关于钢件的研究中，推荐的双层铬镀层由 0.015 密尔通常铬加上 0.015 密尔微裂纹铬组成，其下是 0.3~1 密尔氰化物铜镀层 + 酸性铜镀层和 0.5~1.2 密尔光亮镍。CASS 试验和屋顶暴露表明，这些镀层具有优越的抗腐蚀能力。

不同形式铬镀层的反射能力的测量法虽还未见发表，但若干研究者已经非正式地报导过，微裂纹和双层铬镀层不具有薄的通常铬镀层那样高的原始光亮。还报导过这些改进了的铬沉积层在加速和静止试验中会变得模糊。

5. 夹心铬

Inco 在 1958 年报导了对不同金属的中间层的研究结果。结论是：在 Kure Beach 和 Bayonne 暴

露中，两层镍之间有一层铬是最为有利的。Udylite 证实了这个结论，并且报导了在底特律，钢上用通常铬、光亮镍和通常铬，锌上用铜、通常铬、光亮镍和通常铬的连续层，其结果有所改善。关于这种夹心铬的实际应用，目前还未见报导。

建 议

本节采用了这一名称而不是“推荐”，是因为充分认识到这里建议的很多内容可能是无效果的。但改进的机会是很大的，所有的内容都应该给予考虑。

1. 试样的制备

最好在新配的或澄清了的电解液中制取所有镀层，虽则这样的镀层也许不能精密地再现生产上的那些镀层。在某些光亮镀镍电解液中，宜于连续地成组制备试样（以安/加仑计）以确定电解液老化的影响。应当努力研究更稳定的电解液，即使对性能会有所损害。不论是供试验和使用，最好能始终一致地获得近乎同样的镀层，即使其性能较差，只有可能达到的最高值的 90%，也比其性能在 100 至 50% 最高值之间变动的那些镀层要好。

2. 加速试验

必须严密控制所有可能是重要的因素。在盐雾试验中可能影响集积率的雾粒大小和移动速度的作用，尚未见有研究报告。用较少量的大液滴，和用较大量的细雾粒，可能得到同样的集积率。检测雾结构差别的方法之一是采用某种形式的浊度计，例如，测量可看到一已知强度光线的距离。这里，并不建议这种测定法应作为控制的一部分，但它们也许能用来确定这些差别是否影响着镀层的损坏速度。

在 Corrodokote 试验中，涂有膏浆试样的干燥条件的数据未见报导。很明显，膏浆在低湿高温空气中要比在相反条件下干燥得快些。高岭土的快速干燥可能产生一种水蒸汽不易通过的不渗透性薄膜，假使如此，则接近金属表面的腐蚀液浓度可能变化很大。对膏浆干燥速度和在腐蚀试验中相应的影响进行合适的试验，将能够表明这一变量究竟是否重要。

在 Corrodokote 和二氧化硫试验中，湿度的控制都是困难的，特别是在 90~100% 之间。可以将送入的空气从特定的较低温度的水中通过，使在试验箱的温度下能产生所需的湿度。

用于 Corrodokote 膏浆的溶液含有 0.7 克/升 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，3.3 克/升 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 20

克/升 NH_4Cl 。这个溶液的蒸汽压比純水小，因而如果周圍湿度为 90% 左右，膏浆就要吸水。这样，应当对鍍层发生侵蝕的溶液，其濃度就与原来的膏浆不同(偶而有例外)。这种濃度取决于原来的干燥程度和吸湿速度。加入少量易吸湿的物质如氯化鈣之类，能保証水汽的吸收更快和更均匀。氯化鈣已不再广泛地用来防止街道的冰冻，氯化鋁也已不用。几次試驗就足以說明含氯化鈣的膏浆是否有益。

3. 定級方法

可观察到的鍍层性能上的各种現象，是不能用简单的定級号来充分表示的。每种定級都应该代表檢驗者的客观判断。此項判断包含了有关每种损坏的重要性的个人意見。通常的做法是，在每次檢驗中都举行會議来討論重大的意見分歧。当大家都同意例如 A 組比 B 組好的时候，这可能导致定級的改变。檢驗者不应当被請求或允許来改变他的定級，除非他重新考虑时也能保証这种改变。当可能时，檢驗者之間必須对鍍层的质量的次序(如果不能是它們的准确定級的話)取得一致。

4. 电化学因素

很多事实表明，鍍层的损坏(特别是多层鍍层)关联着或起因于不同金属或同种金属的不同形式之間存在的电位差。此項系統中的靜电位，很容易由于周圍环境中极小和可能无法觉察的变化而发生大小甚至方向的改变。对动电位和极化作用的測定以及生成电流的測定，多半可以解釋或預料这些复杂系統的性能。

在 Harshaw 的一項近期研究中，对盐溶液中和稀 Corrodokote 膏浆中的各种金属及不同电偶的靜电位进行了測定。結果表明，銘的靜电位一般要比瓦特鎳为正，而瓦特鎳和半光亮、无硫鎳则要比光亮鎳为正。但存在着无法解釋的变异，甚至有相反的情况以致对数据无法作恰当的說明。NBS 也得到了类似的結果。极化作用的測定可能更重要些。Metal & Thermit 公司的最近一篇文章指出，实际电位序中的次序取决于现实环境中的鎳和銘究竟是活化的还是鈍化的。

AES 研究委员会不久前在 NBS 开始了关于“伴随鍍层损坏的电流效应”的 19 号研究計劃。希望这一研究和其他的研究工作能帮助解决这个目前是困惑的問題。

不少截面照片表明，用一些改进办法所得的鍍层性能的改善，与鎳的总侵蝕的减少关系不大，而在

于把垂直穿透侵蝕改为一层或几层的橫向腐蝕。所以基体金属受侵蝕的可能性减少了。

附录：用 Spearman 公式計算相互关系系数

Spearman 公式是：

$$\rho = 1 - \frac{6\sum D^2}{N(N^2 - 1)}$$

式中， ρ = 相互关系系数；

D = 品級差；

N = 进行对比的組数。

公式的应用举例如下，表中都是假想数字：

分組	加速試驗的 序列	暴露試驗的 序列	D		D^2
			+	-	
A	1	2		1	1
B	3	4		1	1
C	5	3	2		4
D	6	6	0		0
E	2	1	1		1
F	7	5	2		4
G	4	10		6	36
H	8	7	1		1
I	10	9	1		1
J	9	8	1		1
		合計	8	8	50

$$\rho = 1 - \frac{6(50)}{10(10^2 - 1)} = 1 - \frac{300}{990} = 1 - 0.30 = 0.70$$

在两列作比較的品級数中，較大的出入对相互关系系数有較大的影响。这种計算可根据某些慣例加以簡化。在一列数字中，如三个分級相同，例如 R 都等于 10，則它們的品級可定为 2。如果四个分級相同，应全部給它們的序数定为 2.5。在这种情况下，如果两組各給予品級为 2，而另外两組的每一組都給予品級为 3，誤差事实上是极少的；这样，計算中的分数就可取消了。如果 N 等于 10 或更大，省略分母中的 -1 对 ρ 值的影响仅为 1% 或更小，也就是无关紧要的。实践上，公式可簡化为：

$$\rho = 1 - \frac{6\sum D^2}{N^3}$$

这种計算对少数的对比試驗是不中用的，因为此时較大的出入就会使得系数等于零或甚至是負数。因此，这种計算适用于对比的組数至少为 8。

孙旭輝譯

自《Plating》Vol. 48, No. 6 (1961)

多层镀铬

[苏联] M. A. Шлугер

根据电镀条件的变化,可以获得具有各种不同性能的铬镀层。在使镀层得到各种性质的可能性方面,也许没有一种金属镀层可与铬镀层相比拟。但是,在某些情况下,当选择电镀规范时,欲使铬镀层同时具备几种性质,则必须选择完全不同的温度和电流密度。

例如,要想获得坚硬而又无孔的镀层,除了采用周期换向电流以外,如采用普通的电镀规范,即在相同的温度和相同的电流密度下进行电解沉积,一般是不可能使这两种性质同时具备的。而在另一些情况下,零件的工作条件还要求铬镀层必须同时具备数种性质。

上述问题可用双层(或多层)镀铬法来解决。实际上,经过双层镀铬后(其中每一种镀层都采用特殊的规范),所得到的镀层将兼有各种性质,这些不同的性质是由于每次所用的电镀规范不同而产生的。

应当认为,双层镀铬法的实质,是使零件在两种不同成分的电解液(CF-520和CR-110)中,顺序地镀上防护-装饰性铬镀层。

很明显,双层(或多层)镀铬法在今后将获得更为广泛的应用,而且将在各种规范下用逐层沉积法进行电镀方面探索出许多行之有效的方案。本文仅介绍最近被应用的双层镀铬法。这些方法,显然只能看作对这方面进行系统研究的一个开端。

除了研究顺序沉积双层铬的方法以外,还应当研究另一种镀铬法,其特点是在电镀进行过程中,可以直接改变电镀规范。这种方法同样可以达到如下的主要目的,即在各种不同的电镀规范下,镀层兼有几种性能。

在铬上镀铬

假若没有顺利地解决镀层之间达到牢固结合的问题,则多层镀铬的过程是不可能实现的。

在任何电镀层中,急剧改变电镀条件都会引起诸如镀层剥落等缺陷;剥落现象在铬镀层中最为常见。如果零件不从槽中取出,那么只要稍为改变一下镀铬规范(例如增大电流密度),就会在薄薄的过

渡层中产生非常高的应力,引起镀层剥落。

图1所示系内应力曲线,表明电镀过程起初是在电流密度25安/分米²下进行的,然后电流密度跳跃式地增至50安/分米²。

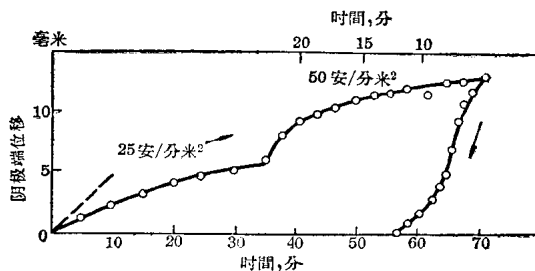


图1 镀铬过程中跳跃式地增大电流密度时
阴极端位移-时间曲线

由上述曲线图可知,当电镀条件如图中那样发生变化时,镀铬阴极的弯曲速度便会大大地加快,这就证实了过渡镀层中的内应力是在迅速地增大。

在铬上镀铬方法的另一个特点,是必须清除第一层镀层表面的氧化膜,氧化膜同样会引起镀层剥落。如果不从铬镀层的表面上清除氧化膜,那么在镀第二层铬时,将会遇到不可克服的困难。

В. И. Лайнер 和 О. А. Петрова 曾研究了铬表面上在电镀第二层铬之前获得活化的各种方法。研究表明,在10%盐酸溶液中浸蚀,以及在电镀第二层铬开始时用大电流冲击,都不会使镀层之间获得可靠的结合。

两位研究者曾经采取从5安/分米²开始逐渐提高阴极电流密度的办法,得到了良好的结果。先在电流密度5安/分米²下处理5分钟,然后逐渐提高电流密度到所需值。

但是,这种方法仅仅是在电镀第一层铬后立即进行第二层镀铬,比较常用的方法如下:

镀过铬的零件,先在镀铬电解液中进行10~20秒钟的阳极处理,处理时的电流密度为25~35安/分米²。然后零件换接到阴极上进行镀铬,开始时的电流密度最小(实际上从零开始),随后在5分钟内逐渐增大到所需值。

这种镀铬法甚至在第一层镀铬了很久以后，也能获得结合牢固的第二层镀铬层。

A. H. Сысоев 和 Н. Т. Дробанцева 提出了一种完全两样的双层镀铬法，即在不同的电镀规范下增镀第二层铬。按照他们所作的研究，在第一层铬上覆盖一层特殊的膜，这种膜是由于电解液不添加其他阴离子的纯铬酸而形成的。薄膜与第一层镀层之间具有良好的结合力，因而也能与后来增镀的第二层铬牢固地结合。

按照 A. H. Сысоев 和 Н. Т. Дробанцева 的意见，薄膜可用下面的方法生成：镀过铬的零件在纯铬酸溶液中予以阴极处理，处理时间为 10 分钟。铬酸浓度应为 200~250 克/升，阴极电流密度为 20~25 安/分米²，温度则为 35~50°C。零件在覆盖薄膜后，应立即移入电解液，以便增镀第二层铬。

电镀耐磨性和抗蚀性双层铬

在零件必须同时具备抗蚀性和机械耐磨性的情况下，采用复合的双层电镀可以得到良好的结果。沉积第一层时所用的规范，是使镀层成为乳白色的、无孔的、外面的第二层沉积成光亮的，并有很高的耐磨强度。双层镀层的简图示于图 2。

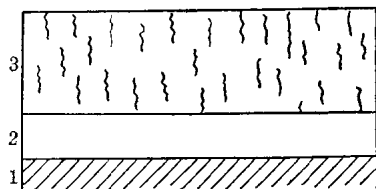


图2 耐磨的和抗蚀的双层铬镀层简图

1—钢；2—乳白色铬镀层，厚 20 微米；
3—光亮铬镀层，厚 70 微米

Лайнер 等曾经研究并实际应用了电镀耐磨和抗蚀的双层铬的方法，用来保护湿法麻纺机的钢制槽纹辊。

为了防止零件不受腐蚀，先在零件表面上镀一层乳白色铬，电镀时的温度为 70°C，电流密度为 30 安/分米²。这一无孔镀层的厚度通常为 20 微米。电镀第二层时所需采用的温度为 50~55°C，电流密度为 45~55 安/分米²。

复合的双层铬镀层在 Amsler 试验机上与灰铸铁配对进行耐磨试验，试验时间为 50 小时，荷载为 50 公斤/厘米²，转速为 200 转/分。这些试验结果以及对乳白色镀层与光亮镀层所作的比较试验，示于图 3 中。由于乳白色镀层的硬度较低，能够保证

足够迅速的磨合，然而正如曲线图所表明的，这种镀层的磨损量比光亮镀层大得多。耐磨试验的结果表明，双层镀层的耐磨性与光亮镀层大致相同。因此复合的双层镀铬法在该种具体情形下，既能够保护零件不受腐蚀（由于内层的无孔镀层），又能够保证零件不被磨损（由于外面的耐磨镀层）。

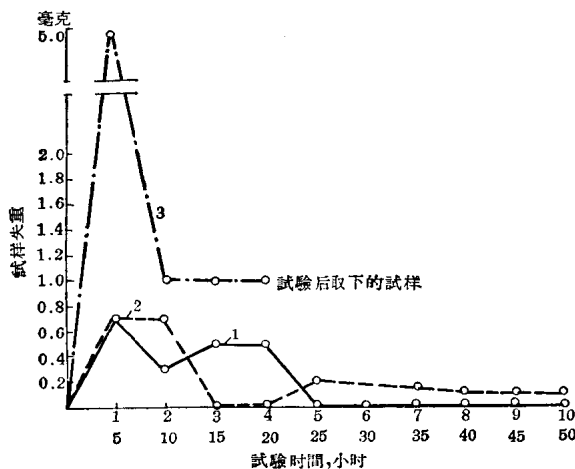


图3 镀铬试样的耐磨试验结果

1—复合铬镀层；2—光亮铬镀层（横坐标上下面一行的数字）；3—乳白色铬镀层（横坐标上上面一行的数字）。（据 Лайнер 和 Петрова 的试验资料）

在磨损条件下和腐蚀介质中工作的零件，它的外面的光亮铬镀层的厚度，可以根据零件使用条件的不同而在 20~50 微米范围内变动。

在四价铬电解液中镀取双层铬

在四价铬电解液中镀取的电镀层，其性质大大不同于从普通电解液中所沉积出的电镀层。这样就大有可能使四价铬电解液中的电镀层与其它各种铬镀层结合。

这里只引述两个例子。当然，这些例子远不能展示使用四价铬槽来获得具有各种不同性质的多镀层的全部可能性。

量具的防护装饰性镀层 当块规、测微计和其他量具电镀防护-装饰性镀层时，对铬的性质提出了特殊的要求。镀层应当是无孔的，同时又是粗糙而带光泽的。量具的零件略为粗糙，可使光线散射而不致于引起视觉疲劳，改善这些量具的工作条件。镀层不应有因手指接触而遗留印迹。镀层的这些性能，除了采用特殊的镀铬规范可以达到外，也可在镀前进行喷砂处理来达到。但是，喷砂处理存在着许多缺点，所以要寻觅各种新的防护装饰性铬镀层，其中包括双层铬。