

鋁及其合金的 化学与电解处理

[英] S. 維而利克、R. 皮聶尔合著

.....



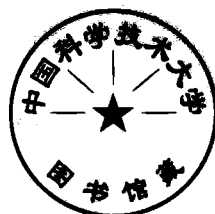
國防工業出版社

7514
864

鋁 及 其 合 金 的 化 学 与 电 解 处 理

〔英〕S. 維而利克、R. 皮聶尔 合著

毛 勳 銘 譯



國防工業出版社

1965

1102312

內 容 簡 介

本书譯自俄文版 M. B. 波尔曼(Норман)譯“鋁及其合金的化学与电解处理”(Химическая и электролитическая обработка алюминия и его сплавов)一书,而俄文版系节譯自英文版 S. 維而利克及 R. 皮聶尔合著之“鋁及其合金的表面处理与修飾”。

本书系統地闡述了鋁及其合金的腐蝕、电解与化学拋光、化学处理、阳极处理、电镀及鋁的搪瓷。此外,书中对阳极氧化鍍层的物理与化学性能的試驗方法也作了介紹。

本书可供从事鋁及其合金表面处理的工程技術人員使用,对金屬腐蝕与防护专业的大专师生也极有参考价值。

SURFACE TREATMENT AND FINISHING OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

S. Wernick, R. Pinner

ROBERT DRAPER LTD. 1956

鋁及其合金的化学与电解处理

毛 勳 銘 譯

國防工業出版社 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 12 $\frac{3}{16}$ 312 千字

1965 年 5 月第一版 1965 年 5 月第一次印刷 印数: 0,001—5,700 册

統一書号: 15034·855 定价: (科七) 2.00 元

目 录

第一章 鋁的腐蝕..... 7

腐蝕的原因(7) 形變與鑄造合金及其熱處理(9) 合金組成及雜質的影響(10) 晶間腐蝕與應力腐蝕(16) 接觸腐蝕(19) 超純度鋁(20) 鋁合金的包復(20) 金屬噴鍍保護法(22) 腐蝕試驗(22) 腐蝕的預防(28) 緩蝕劑(28) 自然氧化膜(29) 人工氧化膜(31) 膜的硬度(32) 保護性能(32) 腐蝕的特殊問題(34)

第二章 電解和化學拋光法.....38

採用電解或化學拋光代替機械拋光的一些因素(39) 電拋光理論(40) 電流與電壓的關係(41) 浸蝕現象的預防(42) 整平的机理(43) 工業電拋光法(45) 布里塔爾法(45) 阿爾察克法(48) 採用以磷酸為基的電解液的方法(51) 巴切里研究所製定的現代電拋光法(52) 採用磷酸的其他方法(54) 高氯酸溶液(54) 化學拋光(55) 鋁的化學拋光理論(55) 化學拋光的机理(61) 化學拋光的工業方法(63) 磷酸和硫酸組成的化學拋光溶液(63) 磷酸與硝酸組成的溶液(63) 採用由磷酸、硫酸和硝酸組成的混合溶液過程(65) 硝酸-氟化物類型的溶液(68) 鹼溶液(70) 設備(70) 含有過氧化氫的溶液(72) 化學拋光後的陽極處理(72) 反光能力與基體金屬(73) 化學拋光的應用(78) 化學拋光鋁的優點(79) 電拋光在金相學中的應用(80) 含硅合金的拋光(82)

第三章 塗復鍍層的化學方法.....85

化學鍍層的應用(85) 化學氧化鍍層(86) 化學氧化膜塗復方法的发展過程(86) 化學氧化處理的理論(88) MBV法(90) 按MBV法塗復鍍層所用之設備(91) 預處理的影響(91) 合金成分的影響(94) 氧化處理規範及膜的生長(96) 過程的檢查(98) 封閉處理(98) MBV法鍍層的染整(99) EW氧化處

1101012

理法(99) EW 法的处理规范(101) 含氟化物的溶液(102)
MBV法与 EW法的比较(103) LW法(105) 皮鲁明法(105)
阿尔洛克法(108) 阿洛金和阿洛克罗姆法(110) 热烘的阿洛
克罗姆法(114) 化学氧化处理的其他方法(115) 采用化学镀
层作为油漆的基底(118) 在氧化镀层上涂复电解镀层(121)
铝和重金属制成零件的防蚀(122) 管子的化学涂复方法
(123) 采用铬酸盐溶液和蛋白质的防蚀方法(124) 磷酸盐处
理法(126) 各种不同化学镀层的比较(129)

第四章 铝的阳极处理。一般概念与过程的理论.....132

阳极处理过程的实质(132) 阳极处理过程的类型(133) 阳极
处理应用的范围(136) 有机涂层的附着力(139) 阳极氧化膜
(139) 介电层或阻挡层(142) 阳极处理规范对阻挡层的影响
(144) 阳极镀层的气孔率(147) “生成电压”和击穿电压(149)
膜的生长机理(151) 孔体的尺寸(159) 次级反应(162)

第五章 保护与装饰性的阳极处理165

基体金属(165) 阳极处理前的处理(173) 阳极处理时所采用
的夹具(173) 分散能力与辅助电极(174) 阳极处理的设备
(175) 阳极处理过程的机械化(179) 硫酸溶液(184) 硫酸中
所获镀层之性能(186) 英国的标准过程(187) 工作条件的影
响(187) “氧化物比”(189) 杂质(193) 在铬酸中的阳极处理
方法(193) 在电压恒定条件下铬酸阳极处理法(195) 方法的
改进(198) 铬酸溶液的回收(200) 利用工作过的铬酸溶液
(201) 硫酸与铬酸溶液的比較(202) 草酸溶液(204) 阳极处
理的其他方法(207) 阳极处理溶液化学成分的檢查(212)

第六章 硬质阳极镀层 (“厚膜”阳极处理).....218

厚镀层的产生(219) 阳极处理的工业方法(220) 冷却与搅拌
(222) 电气设备与挂具(223) 预处理(224) 硬质阳极镀层的
性能(224) 应用范围(237)

第七章 阳极氧化镀层的染色240

采用有机染料进行染色(241) 冷染色槽(246) 染色的缺陷
(246) 在封闭时期染料的放出(247) 镀层的褪色方法(247)

鋁 及 其 合 金 的 化 学 与 电 解 处 理

〔英〕S. 維而利克、R. 皮森尔 合著

毛 勳 銘 譯



國防工業出版社

1965

內 容 簡 介

本书譯自俄文版 M. B. 波尔曼(Норман)譯“鋁及其合金的化学与电解处理”(Химическая и электролитическая обработка алюминия и его сплавов)一书,而俄文版系节譯自英文版 S. 維而利克及 R. 皮聶尔合著之“鋁及其合金的表面处理与修飾”。

本书系統地闡述了鋁及其合金的腐蝕、电解与化学拋光、化学处理、阳极处理、电镀及鋁的搪瓷。此外,书中对阳极氧化鍍层的物理与化学性能的試驗方法也作了介紹。

本书可供从事鋁及其合金表面处理的工程技術人員使用,对金屬腐蝕与防护专业的大专师生也极有参考价值。

SURFACE TREATMENT AND FINISHING OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

S. Wernick, R. Pinner

ROBERT DRAPER LTD. 1956

鋁及其合金的化学与电解处理

毛 勳 銘 譯

國防工業出版社 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 12 $\frac{3}{16}$ 312 千字

1965 年 5 月第一版 1965 年 5 月第一次印刷 印数: 0,001—5,700 册

統一書号: 15034·855 定价: (科七) 2.00 元

目 录

第一章 鋁的腐蝕..... 7

腐蝕的原因(7) 形變與鑄造合金及其熱處理(9) 合金組成及雜質的影響(10) 晶間腐蝕與應力腐蝕(16) 接觸腐蝕(19) 超純度鋁(20) 鋁合金的包復(20) 金屬噴鍍保護法(22) 腐蝕試驗(22) 腐蝕的預防(28) 緩蝕劑(28) 自然氧化膜(29) 人工氧化膜(31) 膜的硬度(32) 保護性能(32) 腐蝕的特殊問題(34)

第二章 電解和化學拋光法.....38

採用電解或化學拋光代替機械拋光的一些因素(39) 電拋光理論(40) 電流與電壓的關係(41) 浸蝕現象的預防(42) 整平的機理(43) 工業電拋光法(45) 布里塔爾法(45) 阿爾察克法(48) 採用以磷酸為基的電解液的方法(51) 巴切里研究所製定的現代電拋光法(52) 採用磷酸的其他方法(54) 高氯酸溶液(54) 化學拋光(55) 鋁的化學拋光理論(55) 化學拋光的機理(61) 化學拋光的工業方法(63) 磷酸和硫酸組成的化學拋光溶液(63) 磷酸與硝酸組成的溶液(63) 採用由磷酸、硫酸和硝酸組成的混合溶液過程(65) 硝酸-氟化物類型的溶液(68) 鹼溶液(70) 設備(70) 含有過氧化氫的溶液(72) 化學拋光後的陽極處理(72) 反光能力與基體金屬(73) 化學拋光的應用(78) 化學拋光鋁的優點(79) 電拋光在金相學中的應用(80) 含硅合金的拋光(82)

第三章 塗復鍍層的化學方法.....85

化學鍍層的應用(85) 化學氧化鍍層(86) 化學氧化膜塗復方法的发展過程(86) 化學氧化處理的理論(88) MBV法(90) 按MBV法塗復鍍層所用之設備(91) 預處理的影響(91) 合金成分的影響(94) 氧化處理規範及膜的生長(96) 過程的檢查(98) 封閉處理(98) MBV法鍍層的染整(99) EW氧化處

理法(99) EW 法的处理规范(101) 含氟化物的溶液(102)
MBV法与 EW法的比较(103) LW法(105) 皮鲁明法(105)
阿尔洛克法(108) 阿洛金和阿洛克罗姆法(110) 热烘的阿洛
克罗姆法(114) 化学氧化处理的其他方法(115) 采用化学镀
层作为油漆的基底(118) 在氧化镀层上涂复电解镀层(121)
铝和重金属制成零件的防蚀(122) 管子的化学涂复方法
(123) 采用铬酸盐溶液和蛋白质的防蚀方法(124) 磷酸盐处
理法(126) 各种不同化学镀层的比较(129)

第四章 铝的阳极处理。一般概念与过程的理论.....132

阳极处理过程的实质(132) 阳极处理过程的类型(133) 阳极
处理应用的范围(136) 有机涂层的附着力(139) 阳极氧化膜
(139) 介电层或阻挡层(142) 阳极处理规范对阻挡层的影响
(144) 阳极镀层的气孔率(147) “生成电压”和击穿电压(149)
膜的生长机理(151) 孔体的尺寸(159) 次级反应(162)

第五章 保护与装饰性的阳极处理165

基体金属(165) 阳极处理前的处理(173) 阳极处理时所采用
的夹具(173) 分散能力与辅助电极(174) 阳极处理的设备
(175) 阳极处理过程的机械化(179) 硫酸溶液(184) 硫酸中
所获镀层之性能(186) 英国的标准过程(187) 工作条件的影
响(187) “氧化物比”(189) 杂质(193) 在铬酸中的阳极处理
方法(193) 在电压恒定条件下铬酸阳极处理法(195) 方法的
改进(198) 铬酸溶液的回收(200) 利用工作过的铬酸溶液
(201) 硫酸与铬酸溶液的比較(202) 草酸溶液(204) 阳极处
理的其他方法(207) 阳极处理溶液化学成分的檢查(212)

第六章 硬质阳极镀层 (“厚膜”阳极处理).....218

厚镀层的产生(219) 阳极处理的工业方法(220) 冷却与搅拌
(222) 电气设备与挂具(223) 预处理(224) 硬质阳极镀层的
性能(224) 应用范围(237)

第七章 阳极氧化镀层的染色240

采用有机染料进行染色(241) 冷染色槽(246) 染色的缺陷
(246) 在封闭时期染料的放出(247) 镀层的褪色方法(247)

碱性染料与偶氮染料(247) 染成黑色(248) 耐光性(250) 染色镀层在大气条件下的稳定性(250) 染色溶液的检查(251) 无机染料(251) 染成几种颜色(253) 摄影法(255) 干涉色的染色方法(256)

第八章 阳极氧化镀层的封闭259

在热水中封闭(259) 在重铬酸盐溶液中封闭(261) 在硅酸钠(水玻璃)中封闭(267) 水解盐的封闭方法(268) 同时染色与封闭(269) 铬酸阳极处理镀层的封闭(269) 封闭溶液的检查(271) 有机物(273)

第九章 阳极镀层的物理与化学性能275

镀层厚度(275) 镀层厚度的测定(276) 无损膜厚测定法(276) 损伤镀层的测定方法(277) 气孔率(279) 定性试验(280) 电泳试验(280) 定量试验(281) 重量法(281) 借电子显微镜测定微观气孔率的方法(282) 附着力(282) 硬度与耐磨性(283) 弹性(脆性)(287) 耐蚀性(289) 后处理的影响(289) 表面加工光洁度的影响(292) 阳极处理过程的影响(293) 电绝缘性(295) 光学性能(299) 隔热性(300) 机械性能(302)

第十章 铝及其合金的电镀层 305

在铝上电镀的困难(306) 铝的电镀方法分类(307) 镀前表面准备的机械与化学方法(307) 用接触法镀复金属(308) 用接触法涂复锌(308) 溶液成分的影响(309) 合金成分的影响(313) 温度的影响(316) 表面预处理的影响(316) 预先接触镀锌的电镀工艺程序(317) 镀铜(321) 镀黄铜(322) 镀锌(322) 镀铜与镀锡(323) 镀银(323) 电镀贵金属(324) 镀镍(324) 在铝上涂复硬质铬镀层(325) 用接触法涂复铁、镍、锰、铜、镉、锡与银(328) 在预先阳极处理过的铝上电镀(333) 按沃格特(Vogt)法在铝上电镀(339) 奥尔法(R. Ore's Process)(341) 英国有色金属学会拟定的改良方法(345) 铝的化学镀镍法(347) 铝的电镀层的试验(349) 电镀铝制件的应用(357)

第十一章 铝的搪瓷 362

含鉛珐琅(363) 无鉛珐琅(366) 預处理(367) 塗珐琅的方法
(368) 焙燒(369) 鋁搪瓷的試驗(370) 珐琅跟油漆层与阳极
鍍层的比較(374)

附录..... 375

表 1 英国鑄造鋁合金

表 2 英国鋁合金板材与带材的化学成分与机械性能

表 3 英国压力加工用鋁合金的化学成分与机械性能

表 4 美国形变合金

表 5 美国鑄造合金

第一章 鋁的腐蝕

在研討表面的处理方法时，如果不考虑外观与性能的变化是不全面的，而这些性能是金属制件在使用过程中要受到考验的，且它们决定着金属制件的使用期限。

制件损坏的原因或者是由于机械的作用（变形，破坏，磨损等），或者是由于腐蚀所致，即金属与其周围介质发生的化学或电化学反应。往往机械作用与腐蚀交互发生，例如，应力腐蚀，腐蚀疲劳或磨蚀。在这种情况下，它们对金属的共同作用会比每个因素个别影响要大些。

轻金属的耐蚀性骤然看来就显示出其非凡的特色。这是由于此种金属具有相当强的负电位性以及对氧具有强烈的亲和力。这些因素对金属的化学性能有相当大的影响。可以预料轻金属在腐蚀介质中的化学稳定性不高。可是铝的耐蚀性即使是工业品种的铝也极优于钢的耐蚀性，且在许多情况中甚至高于铜的耐蚀性。

迪菲尔克斯 (Devereux) 和台尔伏 (Telfer) 曾经将某些铝合金和低碳钢在盐雾中 ($3\% \text{NaCl} + 1\% \text{HCl}$) 经过 70 小时的耐蚀试验，并获得了如下的结果 (毫克/厘米²):

铝合金的平均失重	0.675
低碳钢的平均失重	11.07

轻金属所具有的高度耐蚀性可以认为是由于其表面上迅速生成一层氧化膜，从而防止了进一步腐蚀。此种氧化膜的性能及其保护作用将在下面叙述。

腐蚀的原因

现在，有关电化学腐蚀机理的文献很多，本书只扼要地叙述

鋁及其合金的腐蝕原因及其影响。

以下諸因素将决定金屬腐蝕的起因及其程度：

- 1) 腐蝕介质；
- 2) 腐蝕电流；
- 3) 机械作用或磨蝕。

鋁及其合金的腐蝕可能系由于一种或若干种因素作用的結果，并可能导致某种程度的点蝕（Pitting）和表面溶解，或是晶間腐蝕。所有这些都会使金屬机械性能降低或导致破坏。

腐 蝕 介 质

必要研究的主要腐蝕介质是：周圍的大气，水（包括海水）以及与金屬接触的各种工业介质。

各种合金或各种不同保护层的耐蝕性在頗大程度上取决于介质的类型。例如，在海洋大气作用下具有高度耐蝕性的合金往往不能經受工业大气的二氧化硫的作用。

各种不同的化学物质对鋁及其合金的影响在某种程度上取决于所具有的主要条件：濃度，溫度等等。鋁的两极性质使得它对pH值高的和低的化学溶液敏感。各种不同化学物质对鋁及其合金的影响，在捷柯布生（C. A. Jacobsen）〔1〕和商喀（M. Schenk）〔2〕的著作中，有詳細的記叙。

腐 蝕 电 流

当金屬成为原电池（电解池）的一部分时，例如当金屬与正电性較高的其他金屬或合金接触时，便会产生腐蝕电流。此外，金屬在水溶液中的溶解速度不仅受其他金屬与之直接接触的影响，而且还受合金成分，金屬夹杂物和合金組織的剧烈影响。

当不同电位的金屬相接触时（表1），由于局部电化学电偶的形成，便影响到腐蝕速度，結果引起阳极金屬的溶解。因此，在最简单的条件下，当金屬与負电性較强的金屬相接触时，它的

耐蝕性便提高了，而當其與較貴的金屬相接觸時則會降低。

這種腐蝕電流的現象不但對单个合金的耐蝕程度而且對合金的保護措施有很大的影響。例如，比純鋁貴的鋁合金可以用純鋁噴鍍法保護，因為此時純鋁在電解池中是陽極。儘管較貴和較重●的金屬（銅、鐵、鎳）的加入量不多，但當其與鋁接觸時也會產生局部電流，致使這種鋁合金具有較低的耐蝕性。如果多相合金（這些合金包括大部分鋁合金）的組分受到同一腐蝕介質的作用，且這些組分的分布不均勻的話，那末它們的腐蝕速度就會很快。

表 1 金屬相對於鋁的
電極電位

金 屬	電位, 伏
Mg	-0.28
Be	-0.15
Al	0.0
Si	+0.02
Mn	+0.02
Zn	+0.52
Cr	+0.62
Fe	+0.84
Co	+0.97
Ni	+1.05
Sn	+1.17
Sb	+1.52
Cu	+1.61
Hg	+2.13

因此，必須十分注意，金屬互化物和固溶體的不同組分以及任何一種導電的雜質都會與主要組分發生局部電流，以致加速金屬的腐蝕。

形變與鑄造合金及其熱處理

鑄造合金的耐蝕性取決於鑄造的方法，鑄造溫度及其隨後的熱處理。這些因素或者可以借提高合金的化學純度而提高其耐蝕性，或者由於從固溶體中析出的組分成為擴散狀態形成局部原電池而降低了耐蝕性。通常，固溶體熱處理後的急劇冷卻會提高含銅合金的耐蝕性，而人工擴散硬化常常會降低其耐蝕性。

形變合金的情況也相似。那就是說，合金經過壓力冷加工和退火往往會提高其均勻性，因而對其耐蝕性起着有利的影響。

● 貴金屬是指正電位值較大的金屬，它們都聚集在周期表第八族及其附近，並且原子量也較大。——譯者注

假如合金組分之一的固体溶解度随溫度的降低而减少的話，那末，鋁合金的强度和硬度便可借热处理来提高。这个条件可在含銅合金及鋁-鎂-硅合金的条件下完成。在溫度 595°C 下鋁-鎂-硅合金中的 Mg_2Si 具有之固体溶解度为 1.85%，而在室溫下则为 0.2%〔3〕。

通常热处理以两道操作步骤完成。合金开始加热至 $500\sim 540^{\circ}\text{C}$ 約 6 小时，以使两种或更多的合金組分轉变成固溶体。此后合金便在冷水中急剧地冷却。因此，已被溶解的合金組分便凝固为过饱和溶液。然后合金在室溫下經過 4~6 天時間的自然时效或在高溫下（如在沸水或沸油中）經過 1~2 小时的人工时效（扩散硬化）。这便促使組分的最小微粒析出，从而提高合金的强度和硬度。

合金組分及杂质的影响

鋁及其合金所含之主要組分和杂质是：非金属夹杂物，金屬互化物或二次化合物；或者是沿固溶体晶界的組分。

在第一种情况下，除非用間接的办法，才不可能引起电化学作用，例如，当夹杂物与鋁的空間形成电解池时[●]。假使这种夹杂物很大，由于它們形成了通过液体的空隙，以致对金屬的耐蚀性会产生有害的影响；或者它們会促使金屬表面保护膜的破坏。以元素或金屬互化物出現的金屬夹杂物，由于局部电流的形成便促成了金屬的腐蝕。这种局部电流一直到极化或超电压稳定为止。这种夹杂物在个别地方还可能引起阳极电位的升高，以致达到破坏保护膜的程度。

此种效应取决于电位的大小。当其值与整个金屬不同时，則会在其表面产生点蚀。如果晶粒与晶界之間存在电位差时，便可能发生晶間腐蝕。这种腐蝕会使金屬在应力作用下遭致破坏。調

● 英文版为差异充气电池。——譯者注

质热处理在某种程度上会提高合金的耐蚀性。例如，含在固溶体中的硅，当加热至 500°C 然后急剧冷却时，其对合金耐蚀性的影响要比缓慢冷却小得多。

表面最后修饰对合金的耐蚀性也起着重要的作用。平滑的表面较之粗糙的表面具有更高的耐蚀性，这是由于污秽与水分易存于凹痕处，以及在凸凹不平之间产生浓度梯度差之故。微观裂缝和缩孔也可能引起点蚀。表面加工的质量对耐蚀性的影响视金属的成分而定。沃尔伏 (Wolf) 和诺吉 (Neunzig) [4] 曾制备了纯度 99.988% 和 99.2% 铝的试样，将其放在流水中经过 8~12 个月的耐蚀性试验。并且一部分试样处于“拉后”状态，而另一部分试样则用氢氧化钠浸蚀过。试验结果表明，纯度较高的铝 (99.988%) “拉后”的耐蚀性较小，而纯度较低的铝 (99.2%) 浸蚀后的耐蚀性较小。

表 2 在含 53 克/升氯化钠和 3 克/升过氧化氢溶液中各种合金与合金组分的电位 (相对于甘汞电极) [5]

成 分	电 位
Mg_5Al_8	-1.07
Al-Zn-Mg(4% MgZn_2), 固溶体	-1.07
MgZn_2	-1.04
Al-4%Zn, 固溶体	-1.02
Al-1%Zn, 固溶体	-0.96
Al-4%Mg, 固溶体	-0.87
MnAl_6	-0.75
99.99%Al	-0.85
Al-Mg-Si(1% Mg_2Si), 固溶体	-0.83
Al-1%Si, 固溶体	-0.81
Al-4%Si, 固溶体	-0.69
FeAl_3	-0.56
CuAl_2	-0.53

经过化学或电化学抛光的合金表面要比机械抛光的耐蚀性高些。这是由于化学或电化学处理后具有一层氧化膜，而用抛光轮抛光时，抛光的磨料或抛光剂会形成填隙现象。此外，在机械抛