

73

十年来中国
金属腐蚀及防护专业
概 况



机械工业出版社

十 年 来 中 国
金 属 腐 蚀 及 防 护 专 业 概 况

1949~1959



机 械 工 业 出 版 社

1960

出版者的話

中华人民共和国刚刚庆祝了自己诞生的十周年。在这十年里，依靠党的领导，使中国的社会政治面貌和经济文化状况发生了根本的改变。

金属腐蚀及防护专业，也和其他各个部门各种专业一样，在十年来取得的发展和成就是惊人的。全国科学技术委员会机械工业组金属腐蚀及防护协调分組于庆祝国家十周年之际，为了回顾过去瞻望将来，特組織有关单位写出了本专业几个领域中的发展和成就。其中可能由于资料收集不够完整，甚或有重要遺漏，但是我們已能看到本专业从事人員十年来辛勤劳动的果实。这本书不仅給我国解放后和大跃进以来在这个分支工作上留下一个值得紀念的里程碑，想同志們一定也会从而得到鼓舞，会更有了充分的信念；只要我們坚持政治挂帅，貫徹党的建設社会主义总路綫，我們今后就一定能够取得更光輝的胜利。

本书值得全体专业从业人員和有关领导同志閱讀。

NO. 3370

1960年3月第一版 1960年3月第一版第一次印刷

787×1092 1/16 字数 136 千字 印張 5⁵/₈ 0,001— 7,300 册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

北京市书刊出版业营业許可証出字第 008 号

定价(11) 1.00 元

目 录

序言	4
----------	---

第一章 金屬复层

..... 一机部材料保护与热处理研究所 5

第一节 前言	5
第二节 裝飾-防护性电镀层	6
第三节 防护镀层	15
第四节 我国电镀研究工作概况	15

第二章 有机复层

..... 化工部华北設計研究分院 17

第一节 金屬防腐蚀工作中的塗料工业	17
第二节 历史梗概	18
第三节 解放后的成就	18
第四节 塗刷过程	22
第五节 今后展望	24

第三章 金屬腐蚀的研究工作

..... 中国科学院应用化学研究所 26

第一节 前言	26
第二节 磷酸盐	26
第三节 阳极氧化	28
第四节 緩蚀剂	31
第五节 土壤腐蚀	33
第六节 不銹鋼的腐蚀	34
第七节 其他方面的工作	35

第四章 大气腐蚀及腐蚀試驗站

..... 一机部广州电器科学研究所 37

第一节 前言	37
第二节 热带气候条件对金屬保护层的影响	37

第三节 大气腐蚀站	39
-----------------	----

第四节 金屬电镀样品腐蚀試驗的結果	45
-------------------------	----

第五节 后記	55
--------------	----

第五章 海水腐蚀及腐蚀站

一机部、交通部船舶科学研究所(第一~五节)

一机部机械科学研究院材料研究所(第六节)

..... 57

第一节 前言	57
第二节 海港腐蚀試驗站的建立	57
第三节 船底漆制造的成就	59
第四节 船体阴极保护	59
第五节 海洋附着生物的研究概况	59
第六节 阴极保护方法的研究(船体 阴极保护用的阳极材料)	61

第六章 化学工业中的腐蚀及防腐

..... 化工部沈阳化工研究分院 67

第一节 前言	67
第二节 化学工业中腐蚀問題的特点	67
第三节 化学工业中的防腐方法	68

第七章 机械制造工业上的暂时性防銹方法以及緩蚀剂的应用

..... 一机部机械科学研究院材料研究所 80

第一节 工序間防銹——中性介质 緩蚀剂的应用	80
第二节 气相移蚀剂	81
第三节 防銹油及油溶性緩蚀剂	85
第四节 塑料防护塗层	89

序 言

任何技术科学都是发源于生产实践,金屬腐蝕及防护这一新兴专业更是和生产实践不可分。解放以前,我国在这方面的的工作几乎完全是空白,劳动人民間所应用的油漆和电镀等方法还没有总结到理論上来; 科学研究机关和高等学校几乎沒有人从事这方面的研究工作。只有在解放以后,在党和政府的重視和关怀下,腐蝕研究机构逐渐成立; 化工部沈阳化工研究分院和中国科学院应用化学研究所首先成立了腐蝕和防护研究机构, 1955年以后,科学院和各部的研究所逐渐增加了金屬腐蝕的研究組織,不少工厂也成立腐蝕小組或耐腐蝕材料車間。仓库中金屬材料的防腐工作也获得了重視。在培养干部方面,首先使从事金屬腐蝕方面工作的人专业化,派遣了一批人員到苏联学习; 在国内有关的高等学校中設置了金屬腐蝕的专业; 在資料方面苏联著名的腐蝕书籍都已譯成中文本,次第出版。1957年中苏科学技术协作××項中本专业也列有項目。在全国科学技术委员会机械工业組下成立了金屬腐蝕及防护協調分組。最近几年来在党的正确领导下举办了金屬腐蝕学习班和經驗交流会,組織了大气腐蝕网和海水腐蝕站,本年又开始建立全国土壤腐蝕网。1958年12月苏联第一个金屬腐蝕代表团来到了中国,他們经历了北京、长春、沈阳、上海、广州等城市,参观訪問了有关的科学研究机构、高等学校、工厂及腐蝕站的同时,提供了很多指导性的建議,并且作了系統的科学报告,对我国金屬腐蝕及防护工作起了很大的推动作用,引起各方面的重視。

我国金屬腐蝕及防护工作获得今天这样的发展是与党的领导和苏联的帮助分不开的。但尽管如此,由于过去我們的基础过于薄弱,完全由空白中成长起来; 現有的力量远远不能符合我国社会主义建設大跃进的需要。本书是叙述十年来我国金屬腐蝕及防护这一专业的概况。所有稿件分別由广州电器科学研究所、上海船舶科学研究所、沈阳化工研究分院、机械科学研究院材料研究所和材料保护与热处理研究所、华北化工設計研究分院及中国科学院应用化学研究所等单位編写。尽管本书取材尚不够完整和全面,但仍然可以看到在党的领导下金屬腐蝕及防护专业的发展是飞快的,成就是巨大的。全国腐蝕工作者应该更好地团結协作、組織起来在建設社会主义总路綫的光辉照耀下把金屬腐蝕及防护这門专业推向前进,更加发揚光大,以便在社会主义建設事业中做出更多更大的貢獻。

由于各負責写稿单位分散各地,和編写時間短促,各章节內容格式方面,可能不太一致,書或有錯誤之处,希望讀者們指正并提出批評。

全国科学技术委员会机械工业組
金屬腐蝕及防护協調分組

1959年10月

第一章 金屬复层

一机部机械科学研究院材料保护与热处理研究所

第一节 前言

十年来,我国电镀技术有着很大的发展和提高,电镀层在我国工业上广泛地被采用。尤其是1958年大跃进以来,由于机械工业的迅速发展,对电镀层提出了多样性的要求。

旧中国的电镀和旧中国的机械工业一样是处于落后状态,在许多电镀工厂和机械工厂的电镀车间的设备、劳动保护和工业卫生条件都是很差的,同时也缺乏严格的科学维护方法(如槽液的分析 and 镀层检验)。在国民党反动统治时代,是根本不会去过问这些的。

解放后这些电镀工厂经过改建、扩建,已经根本改变了面貌,许多新建的机械工厂中的电镀车间(工段或工部)有着良好的抽风设备和合理的流水线布置。有些新建工厂(如长春第一汽车制造厂等)在苏联无私的帮助下,更具有先进的自动化的装备。

在机械部门的许多设计院中,都有电镀设计部分,对新建厂的设计和老厂的改建和扩建,起着重要的作用。

随着机械制造业日益蓬勃的发展,电镀科学研究工作也相应地开展起来,产业部门的研究机构,在结合生产情况下进行研究工作,取得了不少的成就。在高等学校里也开展了这方面的研究工作。在我国许多工厂的中央试验室里设置有关电镀方面的试验室,在结合工厂生产上存在的問題,进行研究工作,也起着良好的作用。

我国电镀特别是近几年来有着飞快的发展。在寻找镍的代用品工作上取得了很大的成就,在我国已基本上采用含铜为10%左右的铜-锡合金作为装饰-防护铬镀层的底层,这一工作不仅节约了我国产量尚稀少的镍,而且由于这一镀层的采用,大大地简化了多镀层的许多工序。铜-锡合金电镀以及镍层的其他代用品的研究工作,是在一个群众性的基础上进行的,大家注意力又都集中在合金镀层上,从过去的情况来看,这项工作可以说是引起我国工业上广泛采用合金镀层的开始。强化电镀过程,缩短电镀的镀复时间具有非常重大的意义,我国许多工厂在摸索快速镀槽取得了不少成就,并行之有效地用在工业上。在强化电镀过程中特别要提出的是电镀铬,众所周知的,由于铬的电流效率很低(通常仅13%左右),在铬槽液中添加硅氟酸的所谓复合镀铬槽液以及添加氟化物的冷镀铬槽,在我国不少工厂也被采用。非氰化物槽液的电镀也在我国工业上引起很大的重视,如采用焦磷酸盐电解液镀铜,正在工业上逐渐推广。

在轻金属上(主要是铝合金)电镀是具有重大意义的工作,在我国某些厂已得到采用,目前,我国工厂是采用锌酸盐电解液作事先的处理;在非金属上(如陶瓷、塑料等)进行金

屬鍍復也在工厂中被采用。

值得提出的，周期換向電流在我国電鍍工業上已開始獲得應用。采用周期換向電流電鍍是一種新的電鍍方法，它可以采用較高的電流密度，獲得致密無孔隙的鍍層，因而使得電沉積速度大為增加，這對於氰化物電解液更具有重要的意義，因為在氰化物槽液中，允許陰極電流密度是很低的。

根據我國資源情況，尋找新的鍍層特別是合金鍍層是件重大的工作。我國許多工厂和研究機構的電鍍工作者，已開始在這方面進行了些工作，鎢、銻是我國蘊藏較豐富的金屬，鍍鎢、銻單金屬要在工業上獲得應用是希望不大的，但是它的合金鍍層却是很值得注意，鎢合金鍍層（如鎢-鎳、鎢-鐵、鎢-鈷和鎢-鉻等）的性能、電鍍工藝和應用問題是值得我國電鍍工作者深入研究探討的。銻鍍層極脆，不符合要求，但銻的合金（如銻-錫、銻-鉛、和銻-鎳等）鍍層的鍍復和它們的性能及用途是值得研究的。

在前面已經提到機械工業在我國的日益發展，對電鍍層的要求也越高，擴大電鍍層應用範圍的問題日益顯示其重要性，我國除了采用鍍層作為金屬零件防護目的外，為了耐磨和修復目的的鍍層也廣泛地被采用。如我國汽輪機廠在汽輪機葉片上鍍乳白色鉻，在內燃機的汽缸套和活塞環上鍍多孔性鉻等用以達到防蝕耐磨的目的。

在我國絕大部分的工厂中，電鍍槽液都作定期的化學分析和鍍層檢驗（如氣孔率、結合性、厚度等），進行科學的管理方法。

對於鍍層腐蝕試驗方面我國許多工厂也很重視，不少工厂自制簡易的鹽水噴霧箱對產品進行耐蝕性能的檢查。1958年全國腐蝕網建網會議之後，各有關部門的研究機構迅速地在我国有代表性的地區建立了腐蝕試驗站，許多廠也都制備樣板送往各個腐蝕站進行大氣曝曬試驗。我國腐蝕網的建立，將對掌握各種鍍層在我國各個地區的腐蝕規律和為建立適合我國資源情況的鍍層標準提供了有利條件。

電鍍層除了廣泛采用來達到保護零件不被銹蝕（如鍍鋅、鍍鎳）和改善其美觀（如裝飾-防護性鍍鉻）目的外，在防止機械磨損而采用的硬質鍍鉻，修復性鍍層（如鍍鐵和鍍鉻），在輕金屬（主要是鋁合金）上的電鍍、采用鍍層來改變金屬表面性能（如便于釐焊、鍍錫和鉛-錫、提高反射能力和導電性，以及特殊要求而采用的鍍層）都已在我国工業上逐漸采用和重視起來。在這里不可能把我國整個電鍍技術的概況作較詳細的介紹，而僅把我國在裝飾-防護鍍層和涉及的一些有關方面的情形作一些說明。

第二節 裝飾-防護性電鍍層

大家知道，裝飾-防護性鍍層不僅是達到防護而且使得零件更加美觀。

我國以往是采用复合鍍層的办法：鍍鎳—鍍銅（酸性槽）—鍍鎳—鍍鉻或者是鍍銅（氰化物槽）—鍍銅（在酸性槽加厚）—鍍鎳—鍍鉻。

由于我国冶金工业和机械制造业的发展，为了节约合金元素（如 Ni, Cr），从 1956 年起在某些工厂和研究机关开展了在电镀工业上镍的代用品的研究工作。用在电镀工业上镍的量不是一个很小的数字，据报导〔1〕●：用在电镀上面的镍占世界产量的 10% 左右，要获得质量好的镍镀层，每一平方米需用镍 100 克。寻找镍的代用品的工作是在 1956 年首先由上海、天津、沈阳三地自行车厂开始的，某些研究机构在配合工厂曾进行一系列的试验研究工作。

寻找镍镀层的代用品大家都致力于合金镀层——不同锡含量的铜-锡合金、锡-锡-锌合金、高锌量的锌-铜合金等。现在我国工厂广为采用含锡 10% 的铜-锡合金（所谓低锡青铜）镀层作为镍的代用层。

这项工作，在工厂和研究机构前后相继近二年多时间的摸索（边生产边积累经验）。现在我国已成功地不用镍镀层作为镀铬的底层了，除某些厂的特殊要求外（如外科医疗器械），我国工厂大都采用低锡青铜作为装饰-防护性镀铬的底层。

在上海地区也有某些工厂采用高锌量（Zn70% 左右）的锌-铜合金（所谓白黄铜）作为装饰-防护性铬之底层。

我国目前是从氰化物-锡酸盐的电解液中取得青铜镀层的。兹援引一般的电解液成分及工作规范如下：

氰化铜	26~30 克/升
锡酸盐	12~15 克/升
氰化钠（游离）	12~15 克/升
氢氧化钠（游离）	6~8 克/升
电解液温度	65°~70°C

采用铜-锡合金阳极；阴极电流密度 1.5~2.5 安培/分米²。阳极电流效率 65~75% 左右。

目前，在我国广泛采用作为装饰-防护性镀铬底层的低锡青铜，含锡是在 6~10% 左右者，其外观是金黄色，有着良好的延展性。低锡青铜与钢件之基底金属有着良好的结合性能，其硬度值接近于一般的镍镀层（显微硬度在 230 公斤/毫米² 左右）。

由于低锡青铜可以直接镀复在钢零件上，而毋须任何底层。在低锡青铜镀层上可以直接镀铬。

用低锡青铜来代替镍镀层，在节约镍是起着重大的作用，我国汽车工业、仪器、仪表和日用机械工业的日益发展，它们的许多零件都要采用装饰-防护性镀层的。

经过二年多来的生产、实践证明，采用低锡青铜作为装饰-防护性镀铬的底层，并不比镍差，可以说是还要好一些。大家知道，对钢零件来说，装饰-防护性镀层为阴极性镀层，镀层的气孔率对于它的抗蚀性能有着很密切的关系。青铜镀层与同样厚度的镍镀层相比较，镍镀层的孔隙率要比低锡青铜多一倍左右（表 1）〔2〕。

●〔1〕为本文末所列参考书编号。

表1 低錫青銅(錫11.33%余为銅)和鍍鍍层上孔隙率之比較

試样編号	鍍 层 类 別	鍍 层 厚 度 (微米)	孔 隙 率* (点数/厘米 ²)
1	低錫青銅	10	5
2	低錫青銅	10	4
3	低錫青銅	10	3
4	低錫青銅	10	3
5	低錫青銅	20	3
6	低錫青銅	20	4
7	低錫青銅	20	2
8	低錫青銅	20	3
9	鍍	10	12
10	鍍	10	17
11	鍍	10	12
12	鍍	20	9
13	鍍	20	8
14	鍍	20	9
15	鍍	20	8

* 以孔隙率最多的一个平方厘米內計算的。

低錫青銅有着良好抗蝕性能, 無論是加速腐蝕試驗或者在大气中曝曬的試驗結果(表2), 都証明它比相同厚度鍍鍍层的抗蝕性能要高得多。

表2 大气曝曬試驗[2]

試样編号	鍍 层 类 別	鍍 层 厚 度 (微米)	露天試驗发生銹点数					
			6天后	14天后	22天后	28天后	35天后	40天后
3	銅-錫合金經 拋光加鍍鎳层	12.5	无	无	无	1	1	10
4		12.5	无	无	无	无	1	7
47		22.5	无	无	无	4	4	4
50		21	无	无	无	无	无	2
46		28	无	无	无	无	无	1
48		28	无	无	无	无	1	3
5		50	无	无	无	无	无	1
27		55	无	无	无	无	无	2
36		13.5	无	无	6	12	数十点	数十点
38		12.5	无	无	5	30	数十点	数十点
6		20	无	无	无	无	2	10
8		24	无	无	无	无	5	6
5		27	无	无	无	无	5	9
7		36.5	无	无	无	无	5	6
17		51.5	无	无	无	无	3	6
20		54	无	无	无	无	4	7

备
注

1. 試样在40天的露天試驗过程中, 有20天晴天, 16天雨天, 四天阴天。2. 气温最高为38°C, 最低27°C。
3. 鍍层成分: Cu 88.8~92.3%, Sn 8.3~11.2%, 試样表面都鍍有1微米的鎳。

材料保护与热处理研究所对低錫青铜（錫酸盐-氰化物电解液）的电鍍进行过一系列的研
究工作。

經研究确定青铜槽液中的有害杂质为： Pb^{++} ， Sb^{+++} ， As^{6+} ， Sn^{++} 和 Co_3^{--} 等[3]。

在研究槽液中存在 As^{6+} 对鍍层的影响时，发现一項有趣的地方：槽液中 As^{6+} 的增加，将
导致鍍层中錫成分的増加，而使得鍍层变硬变脆（表3）。

表3 青铜槽液中 As^{6+} 对鍍层的影响

槽液中砷含量 (克/升)	鍍层成分Sn含量 (%)	鍍层显微硬度 (公斤/毫米 ²)	鍍层外观
0	11.0	200.4	金黄色
0.0136	12.42	198	金黄色
0.0272	14.57	239	黄色
0.544	15.63	231	黄色
0.102	—	304	淡黄色
0.17	23.72	358	黄白
0.27	23.71	275	黄白

注：槽液成分：Cu 25~30克/升，Sn 12~15克/升，NaOH 10~15克/升，NaCN 10~15克/升。

工作规范：电解液温度60°C，阴极电流密度2安培/分米²，电解持續時間1小时。

同时指出：槽液中的 Sb^{3+} 杂质达0.05克/升即可使鍍层产生毛刺（表4）。 Pb^{+2} 为青铜槽液
之最有害杂质，証明当 Pb^{++} 含量超过0.03克/升时，鍍层的脆性将大大地増加，超过0.1克/升即

表4 青铜槽液中 Sb^{3+} 对鍍层的影响

槽液中 Sb^{+++} 含量① (克/升)	鍍层外观
0	光滑
0.0213	光滑
0.0535	光滑
0.107	边缘有毛刺
0.160	边缘有显著毛刺
0.213	边缘及中部均呈显著毛刺

① 电解液成分及工作规范见表3注。

研究，証明Pb和Cu易于在阴极上沉积(对这些杂质来說)。建議采用适当的电流密度进行电解处
理，以分离 Sb^{3+} ， Pb^{++} 可采用較低的阴极电流密度下进行处理， As^{6+} 可以采用較高的电流密
度进行阴极处理。

长春第一汽車制造厂从焦磷酸盐-氰化物的电解液中电积銅-錫[4]曾进行过研究，在下述
电解液中获得具有光澤的鍍层：

氰化亚銅（CuCN）

20 克/升

产生龟裂网紋。

Sn^{++} 的影响如同 Sb^{3+} 一样，当含量超过
0.8克/升則产生毛刺，超过1.3克/升則严重地
生成黑色大量毛刺。

Co_3^{--} 易导致阳极鈍化，降低阳极容許的电
流密度。

关于这些有害杂质在阴极上沉积的趋势和
分离問題也进行了探討。通过阴极极化曲綫的

氰化鉀 (KCN)	10~20 克/升
焦磷酸亞錫 ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	1~5 克/升
焦磷酸鉀 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	80 克/升
硫氰酸鉀 (KCNS)	16 克/升
明胶	0.1~0.3 克/升

在上述的槽液中有着較寬的工作范围，溫度在 $50^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ ，阴极电流密度在5安培/分米²以下，均能获得良好的鍍层。

从焦磷酸盐—氰化物的槽液中电积銅—錫合金是值得进一步探討，由于这种槽液中的錫是以二价形式存在；它的电化当量要比氰化物—錫酸盐槽液中錫的电化当量大一倍，而且不会像氰化物—錫酸盐的槽液那样，由于碳酸盐的积聚对鍍层带来不良結果以及产生阳极鈍化現象和由于二价錫的产生而招致不良鍍层。

在某些厂也曾采用含錫量为20~25%的銅—錫合金（所謂中錫青銅）作为裝飾-防护性鍍之底层，所用槽液及工作规范为：

銅（換算为金屬）	11~12 克/升
錫（換算为金屬）	35~40 克/升
氰化鈉（游离）	14~16 克/升
氫氧化鈉（游离）	18~20 克/升
槽液溫度	50~55 $^\circ\text{C}$
阴极电流密度	2.2~2.5 安培/分米 ²

这种鍍层的延展性較低錫青銅差，并存在一些其他缺点，如槽液中 CO_3^{2-} 的积聚。工业上未曾采用，而多用低錫青銅鍍层。

高錫青銅鍍层：含錫（40%）的銅—錫合金（所謂高錫青銅）由于有較高的脆性，它的抗蝕性能不如低錫（10%左右的錫）青銅好，因而它不像低錫青銅鍍层那样广泛地被采用着。但是这种鍍层有着很好的光澤，并且能保持着很长的時間，因而对鍍复层韌性要求不严的零件（如反光盘以及某些日用机械等）仍有着它的意义。

目前，这种鍍层在我国工业上是采用錫酸盐—氰化物电解液中获得的。

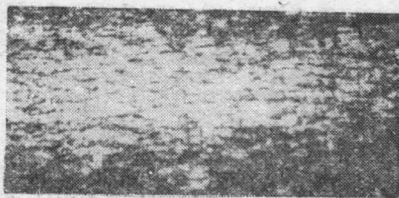
电积高錫青銅在我国一些工厂和研究单位都进行过試驗研究工作。材料保护导热处理研究所得出[5]：从錫酸盐—氰化物的电解液中所获得的高錫青銅鍍层，厚度在2微米以下时它的脆性表現并不显著，但超过此厚度时，鍍层的脆性随其厚度的增加而增加，厚度为5微米时已很显著了。图1为自下列槽液成分及电解条件下所得不同厚度的高錫青銅鍍层的显微組織：

銅（換算为金屬）	17 克/升
錫（換算为金屬）	48 克/升
氰化鈉（游离）	16 克/升
氫氧化鈉（游离）	13 克/升

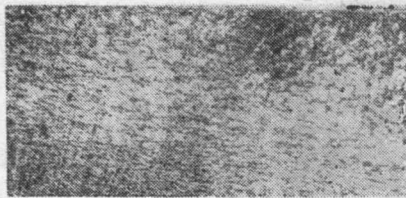
合金阳极 (Sn 35.1%, Cu 64.8%, P 0.06%)

阴极电流密度: 1.5 安培/分米²

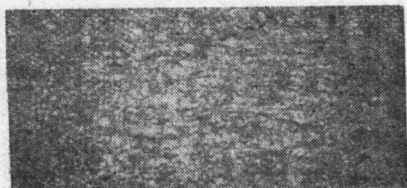
电解液温度 65°C



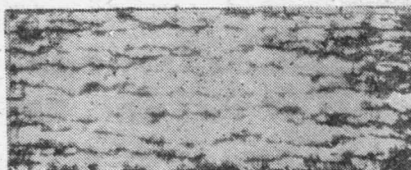
厚度=1 μ;



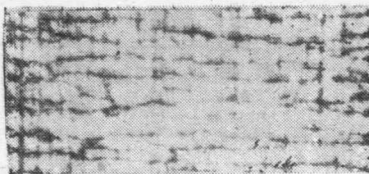
厚度=2 μ;



厚度=3 μ;



厚度=5 μ;



厚度=10 μ。

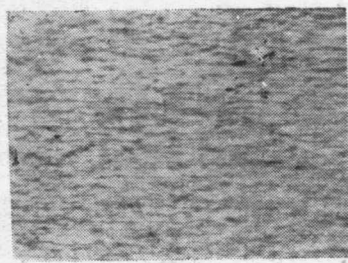
图 1 各种不同厚度的高锡青铜镀层的显微组织。

由图 1 看出, 在镀层为 2 微米以下时镀层的晶粒还是很小, 随着镀层厚度增加其晶粒变得粗大, 这种表现是与其脆性关系是一致的。

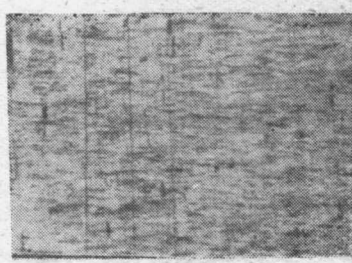
要消除高锡青铜镀层的脆性, 仅从改变电解液成分及电解条件 (电流密度、电解液温度) 是不可能的。因之, 在电解完毕后将镀层进行退火以消除其脆性。图 2 为高锡青铜镀层经退火



未經退火高錫青銅鍍層的显微組織。



在 260~270°C 退火二小時后高錫青銅鍍層的显微組織。



未經退火的低錫(Sn10%)青銅鍍層的显微組織。

图 2 高锡青铜退火前后的显微组织与低锡青铜的比较。

后,組織改变的情况。高錫青銅鍍层經退火之后,其組織晶粒变細,故脆性亦相应消除。經研究确定,在260~270℃退火1~2小时并逐漸冷却可获得良好效果。在空气气氛中退火之鍍层,表面产生一层氧化膜,經拋光后仍可获得光澤性的鍍层。

銅-錫合金电鍍层的脆性随着鍍层中錫含量增加而显著,如表5所示:

脆性指标是在1毫米直徑的鉄絲上鍍复不同錫含量的高錫青銅鍍层(20微米)将其撓曲在一厘米的圓柱上,以其脫落重量百分数表示之。

高錫青銅与低錫(Sn10%)青銅鍍层在間歇式腐蝕試驗仪(10% NaCl水溶液,温度45°~50℃)进行加速腐蝕試驗表明:高錫青銅的抗蝕性能不如低錫青銅鍍层。

表5 鍍层之脆性与錫含量的关系

編号	鍍层成分		脆性指标 (%)
	Cu(%)	Sn(%)	
1	91.5	8.5	100
2	90.0	10	100
3	85.6	14.4	100
4	81.7	18.3	100
5	71.2	28.8	84
6	70.48	29.53	85
7	50.81	49.19	91
8	37.02	62.9	62
9	33.06	66.94	47
10	22.9	77.0	45

表6 高錫、低錫青銅鍍层抗蝕性能的比较

序 号	鍍层成分(%)		鍍层厚度 (μ)	腐 蝕 情 况
	Cu	Sn		
1	91.5	8.5	23	間歇試驗20小时后沒有銹点
2	90.0	10.0	23	間歇試驗20小时后沒有銹点
3	85.6	14.4	20	間歇試驗20小时后沒有銹点
4	81.7	18.3	22	間歇試驗20小时后沒有銹点
5	71.2	28.8	25	15小时后开始有一点,20小时后銹点很少
6	70.47	29.53	24	由16小时开始有三点,20小时后銹点比*5样品为多
7	50.8	49.2	26	由15小时开始生銹,20小时后銹点比較严重
8	37.02	62.98	24	由15小时后即产生严重的銹点
9	22.94	77.06	22	由13小时后即产生严重銹点
10	Ni鍍层		26	由13小时后即产生严重銹点

利用高錫青銅鍍层在苛性鈉(15~18%)溶液中,在阳极电流密度为5~6安培/分米²下进行阳极处理、电解液温度90~100℃,持續8~12分钟,可获得美丽的黑色裝飾鍍层,这种方法已在我国工业上得到采用。

白黃銅鍍层:在上海地区不少厂采用高鋅量(达70%以上)的鋅-銅合金(所謂白黃銅)来作为裝飾-防护性銹之底层。

鋅-銅合金电鍍在上海地区不少厂和上海市日用机械技术研究所进行过一系列的試驗研究

工作。

这种鍍层系自氰化物—錫酸槽液中取得的。鍍层呈青白色，經拋光后有着很好的光澤，但暴露空气中時間較长，易于氧化而色泽变暗。

茲援引一般白黃銅槽液配方及工作規範如下：

銅（換算為金屬）	2～4 克/升
鋅（換算為金屬）	18～21 克/升
氰化鈉（游離）	20～30 克/升
氫氧化鈉（游離）	10～15 克/升
電解液溫度	15～35℃
陰極電流密度	0.5～1.5 安培/分米 ²

為加速電鍍過程，介紹下列快速鍍白黃銅槽液〔6〕：

銅	6～7 克/升
鋅	31～34 克/升
氰化鈉（游離）	50～52 克/升
氫氧化鈉	40～60 克/升
電解液溫度	18°～35℃
陰極電流密度	2.5～3 安培/分米 ²

銅-錫-鋅合金鍍层：这种合金電鍍在我国的某些工厂（如縫紉机厂及某些专业電鍍厂等）已在生产中采用，作为裝飾—防护性层的底层。

这种合金鍍层随着銅和錫含量的不同，它可以呈現像黄金那样美丽的色泽或者是銀白色。

茲援引電解液成分及工作規範如下〔7〕：

銅（換算為金屬）	2.4～3.5 克/升
鋅（換算為金屬）	1～1.5 克/升
錫（換算為金屬）	0.6～1.2 克/升
氰化鈉（游離）	7.5～9 克/升
碳酸鈉	30～50 克/升

氫氧化鈉 保持溶液的pH12.6～13

酒石酸或酒石酸鉀根据情况酌量加入之：

電解液溫度	65°～70℃
陰極電流密度約為	1～2 安培/分米 ²

陽極面積，銅鋅板占2/3

不溶性陽極占1/3，陰陽極面積比1:1。

从上述電解液及工作規範下，可以得到銅55～60%，錫25～28%，鋅14～18%的銀白色的鍍层，經拋光后可得鏡面光澤的鍍层，并具有良好的耐磨性能，在泰机試驗器上試驗結果，这种鍍层耐磨性能為3，鍍為2。同时具有良好的延展性，鍍件可承受變形加工。

这种镀层可直接镀复在铜、黄铜、铜和铸铁零件上面。在这种合金镀层上可以直接镀铬。

为了克服阴极电流效率低于阳极电流效率，采用 1/3 的不溶性阳极，以得到槽液的稳定；为了便于控制槽液中的铜、锌含量而将铜、锌放入槽中，以及省去分别控制锡阳极的麻烦而采用加锡酸钠的办法，来维持槽液中锡的含量。

含铜55%，锡30%，锌15%的合金阳极甚脆，一碰就断，对操作十分不便，一般不采用。

另外推荐下列的电解液成分及工作规范，在这种条件下也获得良好的镀层：

铜（换算为金属）	2~2.5 克/升
锌	1 克/升
锡	1~1.2 克/升
游离氰	6~8 克/升
pH	12以上
阴极电流密度	2 安培/分米 ²
电解液温度	65°~70°C

在铁铸件镀复铜-锡-锌合金必须严格控制槽液成分，特别是金属的含量。是决定零件是否镀上及质量好坏的关键，如铜含量超过 3.5 克/升，尽管将游离氰化物提高都不易镀上，而含量在 1.5 克/升左右，游离CN⁻在 5~6 克/升也能镀得很好，但当铜含量低至 1 克/升，镀层呈灰色没有光泽并且镀复困难。

游离CN⁻含量超过 9 克/升时，镀件上呈青黑色并大量析出氢气，CN⁻的含量可视槽液中金属离子含量而定，如果金属离子含量低，游离CN⁻在 4~5 克/升时，也能得到合格的镀层。

铜-锡-锌合金也可以镀复在弹簧上，但事先须在氰化物槽中镀复黄铜作为底层，这样得到的结合力良好，经拉伸试验无脱离现象。

推荐可以采用较高的阴极电流密度的快速铜-锡-锌合金槽液〔6〕：

槽液成分：

铜	8~11 克/升
锡	20~30 克/升
锌	5~7 克/升
酒石酸钾钠	2~6 克/升
醋酸钠	25 克/升
甘油	5 毫升/升
氰化钠	25~32 克/升
氢氧化钠	10~15 克/升

工作规范：

电解液温度	60°~65°C
电流密度	2.4~4 安培/分米 ²

阳极采用两套电极，一套为黄铜（含30%Zn），另一套为锡板；通过黄铜板之电流占 60

%, 錫板占40%。

从上述槽液中获得鍍层含銅55%, 錫25~30%, 鋅15~20%。当阴极电流密度为3安培/分米²时, 其沉积速率达40~45微米/小时。

同时, 建議在下列槽液成分及工作规范下, 在合金鍍层上再鍍上有光澤性的鉻鍍层:

鉻酸400~470克/升; 硫酸6.0~7.5克/升; 电解液温度58°~65°C; 阴极电流密度30~40安培/分米²。

第三节 防护鍍层

我国目前几乎每个机械工厂都进行着鍍鋅, 大体上采用氰化物和硫酸盐两种电解液, 而以酸性槽液使用較广。鍍鋅层一般都經鈍化处理, 以提高其耐蝕性能。鍍鋅除非在特殊条件下才进行, 如与海水接触之零件, 因为鍍鋅层在大气中的抗蝕性能并不比鍍鋅层为好, 甚至还要差些。浪鍍鋅在我国工厂广为采用; 我国第一汽車制造厂等, 有着电鍍鋅自动化的先进设备。

现在, 我国許多工厂和研究机关对鍍鋅問題注意在非氰化物槽液、快速槽液和采用周期换向电流上。一些工厂和研究机关也曾进行过从硼氟酸盐、鋅酸盐中电鍍鋅的研究。

鋅-鉄合金电鍍在材料保护与热处理研究所进行过一系列的研究, 已找到适当的电解液成分及工作规范。目前, 該所已制备各种不同成分的鍍层, 送往我国有代表性气候的腐蝕站进行試驗。

錫-鋅合金的电鍍层在我国工业上亦漸普遍采用起来, 这种鍍层有着很好的抗蝕性能, 目前在我国工业上系自錫酸盐-氰化物电解液中获得。某厂采用70%錫的錫-鋅合金鍍层鍍复在零件表面上, 以改善其焊接性能, 代替以往的热浸錫, 取得良好的效果。

鉛-錫合金在我国工业上也得到采用, 这种鍍层亦有着良好的抗蝕性能, 高錫量的鉛-錫合金可以鍍复在零件的表面上以改善其焊接性能。分別鍍复鉛和錫, 然后进行热扩散而获得的鉛-錫合金在工业上也得到采用。

第四节 我国电鍍研究工作概况

旧中国电鍍技术是处于一种极为落后的状态, 解放前除极个别的学者从兴趣出发, 从事过些研究工作[8]外, 这项学科可以說是空白点。解放后, 随着机械工业的发展, 电鍍技术也相应地得到发展和提高。近几年来, 对电鍍研究工作也日益重視起来, 在产业部門的一些研究机构中开展了电鍍的研究工作(如机械科学研究院及所屬材料保护与热处理研究所、一机部第六研究所、一机部广州电器科学研究所、中国亚热带电信器材研究所、一机部电器科学研究院工艺研究所、上海和天津日用机械技术研究所等)。在这些机构中进行的研究课题大都来自生产中。比如說, 在配合寻找鍍的代用品和新的合金鍍层等方面, 許多研究机构都进行过一系列的工作。

根据我国资源情况,寻找新的镀层特别是合金镀层,研究镀复过程的机理、了解它们的性能和用途是一件具有重大意义的工作。我国许多研究单位也都在进行这方面的工作,前面已提到,钨和铈合金的电镀已开始工作。铁-锌合金镀层也已进行了一系列的研究,准备从实际曝晒试验的结果中对这一价廉的镀层取得进一步的了解,确定它们的应用范围。

铝合金上的电镀为了特殊目的,某些研究机构也进行了研究工作。

在硬质镀铬方面,由于工业部门的广泛需用,某些研究机构,为了配合生产进行了一些工作。

非氰化物电镀液问题的研究在某些研究机构和工厂中都开展了起来;焦磷酸镀铜已在某些厂中得到采用。利用草酸盐电解液、络氨化合物电解液、硼酸盐电解液镀锌,不少厂和研究单位也都在积极地工作。西北光学仪器厂利用氨羧络合剂Ⅲ(二乙胺四乙酸二钠)电解液,进行电沉积铜和锡-锌合金的试验取得成功。

扩展电镀层的应用范围引起研究机构和工厂的重视,对耐热-抗氧化镀层也开展了研究工作,取得了一些成绩。

上述研究单位的电镀研究工作大都在1957年后才开始的(个别的是在1954年开始的),总的来说,时间是很短的,在仪器、人力方面仍感不足;关于电镀机理方面的研究工作开展得尚特别少。

在我国某些高等学校中也开展了电镀方面的研究工作,天津大学无机化工系设置有电化工艺专业,上海复旦大学、北京钢铁学院也都进行了电镀的研究。在某些中等学校设置有电镀专业,培养这方面的技术干部。

在许多工厂的中央试验室里,设置有电镀试验室,他们在配合本厂生产任务的同时也开展了不少的研究工作。这在控制产品质量和电镀新工艺的发展起着良好的作用。

参 考 文 献

- [1] Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т.: Основы гальваностегии 1953.
- [2] 金工工艺, 1958年第1期第45页。
- [3] 青铜代镍的研究: 关于“槽液有害杂质的影响及其分离问题”(未发表)。
- [4] 金工工艺, 1958年, 第12期第40~44页。
- [5] 高锡青铜电镀的研究(材料保护与热处理研究所内部资料)。
- [6] 代镍镀层的新经验介绍: 1959.1, 表面处理类: 19(总号529), 一机部技术情报所。
- [7] 代镍镀层的铜合金电镀: 1958.8, 表面处理类: 6(总号442)及参照1958年全国表面处理工艺会议资料汇编。
- [8] 中国化学家对电化学的贡献, 载化学世界, 1956年第8期。