

金属的电化学浸蝕、抛光和氧化

[苏联]Н·П·費道吉耶夫 С·Я·格里利赫斯 著 巩德全 譯

中国工业出版社

金 属 的 电 化 学 浸 蚀、 抛 光 和 氧 化

H. П. 費道吉耶夫
〔苏联〕著
С. Я. 格里利赫斯

巩 德 全 譯

郭鶴桐、沈曼丽、谷林瑛合校

中 国 工 业 出 版 社

本书介绍了金属的电化学浸蚀、抛光和氧化的原理，和各种溶液的工艺特性、组成、检验方法、校正及再生方法，并且说明了各种金属性质对上述过程的影响。

本书适合于研究电镀问题的工程技术人员阅读，高等学 校电化学专业的学生也可作为参考书。

Н. П. ФЕДОТЬЕВ, С. Я. ГРИЛИХЕС
‘ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ, ПОЛИРОВАНИЕ И
ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ’

МАШГИЗ 1957

* * *

金属的电化学浸蚀、抛光和氧化

巩德全译

郭鹤桐、沈曼丽、谷林瑛合校

*

机械工业图书编辑部编辑 (北京苏州胡同141号)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业登记证字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本850×1168^{1/32}·印张7^{9/16}·字数 188,000

1962年5月北京第一版·1964年11月北京第二次印刷

印数2,147—5,026·定价 (科七) 1.20元

*

统一书号: 15165·1497 (一机-287)

目 次

第一章 金屬的电化学浸蝕	7
1. 浸蝕過程的基本概念.....	7
2. 浸蝕对金属性質的影响.....	14
3. 浸蝕电解液的組成和操作規范.....	17
4. 弱浸蝕.....	21
5. 电化学浸蝕的特殊用途.....	23
6. 电化学浸蝕工艺.....	25
第二章 金屬的电化学抛光	29
1. 电化学抛光的基本概念.....	29
2. 电化学抛光时鋼的表面状态.....	40
3. 电化学抛光时，鋼的阳极电位与溶液組成及其溫度的关系.....	48
4. 电化学抛光时，銅和鎳的表面状态和阳极电位.....	56
5. 电化学抛光过程的机理.....	61
第三章 鋼的电化学抛光	67
1. 电解液的組成.....	67
2. 电化学抛光的操作規范.....	75
3. 电解液的制备和校正.....	78
4. 电解液的分析.....	85
5. 电解液的再生.....	89
6. 电化学抛光时的不正常現象及其消除方法.....	95
第四章 有色金屬、輕金屬和貴金屬的电化学抛光	98
1. 銅及其合金的电化学抛光.....	98
2. 鎳的电化学抛光	103
3. 鋁的电化学抛光	109
4. 銀的电化学抛光	117
5. 鋅、鎘、錫、鉛、鈷、鈦、金、鈸和鉻的电化学抛光	119
第五章 电化学抛光对金屬性能的影响	122
1. 机械性能	122
2. 摩擦性能	125
3. 电性能及磁性能	127
4. 反光性能	129
5. 抗腐蝕性能	131
第六章 电化学抛光工艺	133
1. 工艺過程的流程	133

2. 抛光前零件的机械和化学預处理	134
3. 电化学抛光	135
4. 电化学抛光后零件的加工	140
5. 生产工段的設備	141
6. 技术-經濟特性.....	145
第七章 电化学抛光的应用	147
1. 零件的精加工	148
2. 在摩擦条件下工作的零件的抛光	149
3. 切削工具的抛光	151
4. 計量工具的抛光	156
5. 工具的磨刃和修整	157
6. 提高零件表面的光洁度	159
7. 金属表面缺陷的顯現	163
8. 毛坯和半成品的抛光	164
9. 金相磨片的制备	165
第八章 鋁及其合金的电化学氧化	171
1. 鋁的电化学氧化过程的基本概念	171
2. 氧化膜的性质	179
第九章 鋁及其合金的电化学氧化工艺	190
1. 在硫酸中氧化	192
2. 在鉻酸中氧化	198
3. 在草酸中氧化	200
4. 氧化膜的填封	201
5. 氧化膜质量的检验	203
6. 工艺过程	206
第十章 鋁及其合金电化学氧化的应用	216
1. 防止制件的腐蝕	216
2. 氧化絕緣	217
3. 零件的精加工	218
4. 在氧化过的鋁上照象	224
5. 提高零件的耐磨性	228
6. 板状印刷模型的氧化	229
第十一章 鎂、銅、鋅、鎘、銀和鋼的电化学氧化	231
1. 鎂及其合金的氧化	231
2. 銅及其合金的氧化	234
3. 鋅、鎘、銀和鋼的氧化	237
参考文献	241

第一章 金屬的电化学浸蝕

1 浸蝕過程的基本概念

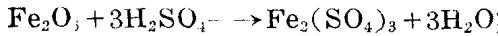
工业中采用浸蝕的目的是为了从金属表面除去氧化皮、锈、氧化膜以及为了一些其它特殊的目的。广泛地采用于电镀上的弱浸蝕也是浸蝕的一种类型。

浸蝕可分为化学浸蝕和电化学浸蝕。化学浸蝕采用于碳钢、有色金属、輕金属及合金等的加工，它较少用于合金钢的加工。电化学浸蝕主要采用于碳钢和合金钢的加工。有色金属的电化学浸蝕只用于某些生产中，如印刷板的制造。化学和电化学浸蝕是在盐酸、硫酸及其盐类的溶液中和碱溶液中进行的。

铁上的氧化皮乃是 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等氧化物的混合物。对在 700°C 經四小时热处理的电解铁和阿姆克铁（低碳钢，或工业纯铁；含杂质总量在 0.15% 左右，——译者注）的試样进行金相学的研究指出，氧化皮是由三层组成：第一层是 FeO ，占氧化皮总厚度的 85~95%；第二层为 Fe_3O_4 (10~15%)；第三层为 Fe_2O_3 (0.5~2%)。 $[\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{Fe}_3\text{O}_4]$ 与 $[\text{FeO}]$ 的数量比值取决于 Fe_2O_3 的厚度 [1]。

分析铸铁上的锈指出：它的組成是：7.43% H_2O ，11.49% FeO ，81.08% Fe_2O_3 ；而铁轨上的锈之組成为：13.81% H_2O ，1.84% FeO ，84.35% Fe_2O_3 [2]。

在硫酸中进行浸蝕时，氧化皮的溶解过程可用下列反应式表示：





由上列反应可以看出，用酸溶解氧化物的同时也发生副反应——铁的溶解和氢的析出。氧化物在酸中的溶解度是不一样的。当酸的浓度超过10%时， Fe_3O_4 在HCl中的溶解度比在 H_2SO_4 中要高几倍。提高酸的浓度和溶液温度(在一定范围内)可以加速浸蚀过程。但是不能采用浓硫酸溶液，因为铁在此溶液中发生钝化，并不进行浸蚀过程。在HCl中浸蚀时，酸的浓度可提高到38%，但是由于酸的挥发性，不允许加热溶液。因此化学浸蚀采用在室温下的很浓的HCl溶液或热的稀 H_2SO_4 溶液。

由于氧化皮的组成和厚度不一致，所以在化学浸蚀的同时在制作个别部分上金属铁溶解，这部分就被腐蚀。此时析出的氢气渗透到金属内。在浸蚀时酸的浓度很快降低，浸蚀溶液的活性也就下降。

化学浸蚀的这些缺陷在电化学浸蚀时，在很大程度上是可以消除的。

电化学浸蚀是借助于直流电进行的，——零件在阳极或阴极上加工；在某些情况下是借助于交流电进行的。在电化学浸蚀时所发生的过程研究得还不够充分。不过其中某些概念可以从A. И. 舒尔琴(Шултин)用极化曲线的方法所提出的金属自动氧化研究中得到。图1是按照B. B. 斯克尔切列提(Скорчелетти)[3]的数据绘制的，它表明了：由于用外电源把金属阴极极化而使金属的自动氧化速度减低。自动氧化是两个同时进行的过程——金属的阳极溶解和氢的阴极还原。在这种情况下氢离子是氧化剂。在图1上金属的氧化以曲线A表示；氧化剂的还原由曲线K表示。

当建立了稳定的电位 \varPhi_k 时，金属的自动溶解速度等于 i_a 。由于外加电流所引起之阴极极化使金属电位向更负的方面移动。当电位为 \varPhi'_k 时，金属氧化速度减低到 i'_a ，与它相等的氧化剂的还原速度为 i'_k 。为了找出这个速度可利用辅助曲线 A' ，曲线 A' 和曲线

A 是鏡象对称的。随着电位的負值增加，金属氧化速度依曲綫 *A* 减低，而与此同时发生的氧化剂的还原过程速度 依曲綫 *A'* 而减低。当电位为 φ_* 时，氧化剂还原总速度比氧化速度大了 i_* 。这个数值决定了由于外电源使电极阴极极化时的还原速度。

随着电位負值的增加，用来进行氧化剂还原的那部分电流也增加。

极化图表明，阴极浸蝕时，随着阴极极化的增加，金属的自动溶解減低，阴极的还原能

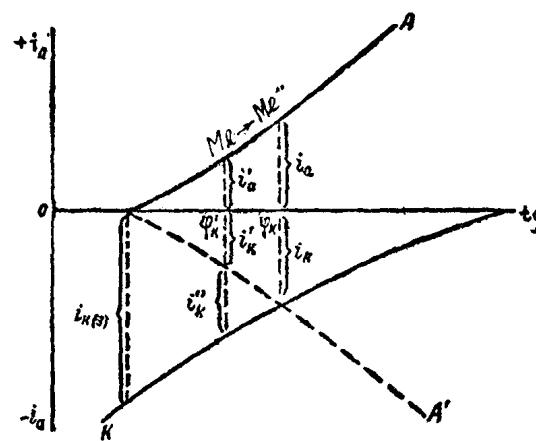


图 1 金属溶解时所发生之过程的极化曲綫。

力增加，并且析出氢的总量也增多。这些过程强化了金属表面氧化物的还原；同时渗入金属内部的氢气也增加了。阴极浸蝕时，氧化皮的去掉是借助于氧化物的还原和激烈析出的氢气气泡把氧化物从金属上分离开来。极化图还指出了，某些作者們把阴极极化的保护作用与阻化剂的作用等量齐觀的看法的錯誤性。众所周知，往浸蝕溶液內加入阻化剂可以减少浸蝕时析出的氢气量。也正如图 1 表明的，当阴极极化时金属的自动溶解減少，但是析出氢的总量增加；这是因为部分析出的氢取决于金属的自动溶解，而另一部分則取决于阴极极化。

极化图也可以解释阳极浸蝕过程。在这种情况下，增加电位的正值导致了析出氢的总量的减少，并导致了由金属自动溶解和阳极溶解所組成的金属溶解的速度增加。

阳极浸蝕时，氧化皮的除去是金属的电化学和化学溶解的結果及金属上析出的气泡脫去氧化物的作用。气泡对于复蓋在金

屬上的膜的作用机理Б. Н. 卡巴諾夫 (Кабанов) 有过詳細的研究 [4]。

不論阳极浸蝕，还是阴极浸蝕，其浸蝕过程的效果与化学浸蝕相比，很少依賴于电解液的成份。

电化学除去氧化皮的結果基本上取决于过程的操作条件和复蓋在金屬上的氧化物的性质。多孔、疏松的氧化皮层比密实、坚固的膜容易去掉。表面上有薄薄的一层坚实氧化皮的鉻不銹鋼的浸蝕較碳鋼更为困难。然而不銹鋼的阳极浸蝕永远比化学浸蝕来得有效。

与化学浸蝕相比，电化学浸蝕有着下列优点：

1) 浸蝕时间短

2) 浸蝕速度与工作时电解液中酸的濃度和鐵盐含量的变化的关系很小。

3) 可以进行各种成份鋼的浸蝕，其中包括不能进行化学浸蝕的合金鋼。

与此同时，也應該指出电化学浸蝕的缺点：为了进行电化学浸蝕就必须供給槽子电流。电解液分散能力低就使凹凸不平的零件的浸蝕发生困难。零件装、卸于挂具时需要花費手工劳动。

在选择阳极或阴极浸蝕时，必須考慮到它們各自的特点。

阳极浸蝕是在硫酸或酸化了的鐵盐溶液内进行的。提高电解液的溫度可以提高浸蝕速度，这个关系在溶液的酸度增加时表現的尤为明显 [5]。浸蝕速度也随电流密度的提高而升高（图 2）[6]。电流密度高时，阳极可能鈍化。这种情形在高濃度的硫酸中电解时，也会发生。鈍化膜存在于已除去氧化皮的金屬表面上会保护金屬不受腐蝕。但是濃酸的采用只可能除去薄的氧化物层，厚氧化皮层在此种电解液中是很难破坏的。因此进行阳极浸蝕时一般采用5~20% 的 H_2SO_4 溶液做为电解液。

在含有鐵盐的酸溶液内进行阳极浸蝕时，去除锈和氧化皮的速度会增加。这是因为二价鐵离子在阳极上氧化成三价鐵离子，

使鋼陽極的鈍化發生困難。向鐵鹽溶液內加入少量的 H_2SO_4 可以防止碱式盐的生成，并能促进浸蝕過程。

印刷工业上鐵板的陽極浸蝕采用 $FeCl_3$ 溶液。圖 3 繪出了在這種溶液中電化學浸蝕對於化學浸蝕來說的優點[7]。

在第一種情況下，板的浸蝕深度與加工時間成比例增長；在第二種情況下經過最初电解的30~40分鐘後，浸蝕深度几乎不再改變。

陰極腐蝕也可以採用陽極腐蝕所採用的溶液。陰極加工不改變零件的尺寸，除去了氧化皮的金屬部分幾乎不受浸蝕。但是必須注意到陰極浸蝕時，同時會發生鋼的氫化；氫化對鋼的性能有某些影響，關於氫化將在以後敘述。

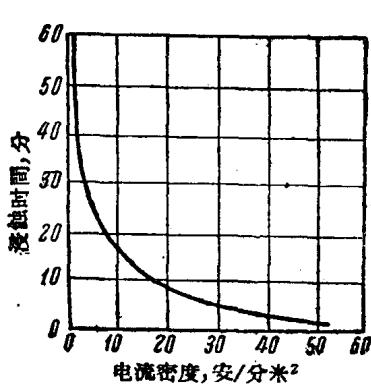


图 2 阳极电流密度对浸蝕时间的影响（在 0.5N $FeSO_4$ + 0.1% H_2SO_4 的溶液中）。

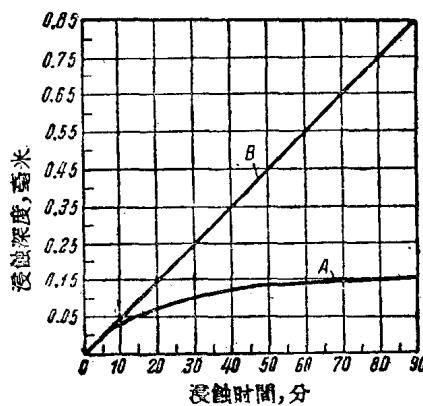


图 3 在 $FeCl_3$ 溶液中浸蝕時間與鐵的浸蝕深度的關係：
A — 在 38% $FeCl_3$ 溶液中進行化學浸蝕；
B — 在 5% $FeCl_3$ 溶液中進行陽極浸蝕。

化學浸蝕時，為了減少鐵的溶解和降低它的氫化，可往浸蝕溶液內加入阻化劑。從文獻可知[8]，陰極浸蝕時的阻化劑可用有機物，如甲醛。當電流密度為 0.003~0.01 安/厘米² 時，若向 10% 的 H_2SO_4 溶液中加入此種阻化劑 0.0025~0.05%，則鐵的溶解總量為 0.25~0.17%。

在除了含有 H_2SO_4 、 HCl 外，还含有鉛或錫盐类的溶液中进行电解，乃是阴极浸蝕时防止鐵的氯化的可靠方法。在此种溶液中进行电解时，析出的氯气泡使氧化皮疏松，而后把它从鐵表面剥落。而在除去氧化皮的金属部分上沉积了薄薄的一层鉛或錫，它可以防止鐵进一步浸蝕。除去氧化皮后，鋼件表面上的鉛层可以在碱溶液中用阳极处理来除去。

I. 西拉克（Сирак）和P. 琴庫尔斯卡娅（Кинкульская）[9]曾对上述阴极浸蝕的方法作过研究。他們求得在 H_2SO_4 浓度达到15~20%以前，随着 H_2SO_4 浓度的提高浸蝕速度也增大；若再进一步提高 H_2SO_4 浓度，就会导致浸蝕速度的降低。在75% H_2SO_4 电解液中鐵阳极开始鈍化，浸蝕实际上完全停止了。当电解液中 H_2SO_4 含量为15~25%时可观察到零件的最大的过浸蝕。减低 H_2SO_4 含量到低于4.5~5%时，鐵就会从电解液中沉积到阴极上。

浸蝕速度随阴极电流密度升高而升高。当电流密度为10~15安/分米²时，浸蝕速度增长为最大值。金属的过浸蝕随电流密度的增加而减小，因为随着阴极极化的增加，其防止金属化学溶解的保护作用也增加。同时提高电流密度会使鉛的阴极电流效率降低，并且使鉛沉积物质量变坏。

随着电解液溫度的升高浸蝕速度增大，鉛的阴极电流效率也增大，得到的鉛沉积层更加密实，因而改善了其保护作用。

I. 西拉克和P. 琴庫尔斯卡娅建議同时在阴极上有鉛沉积的阴极浸蝕采用下列两种溶液組成：

- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| 1. H_2SO_4 50克/升; | 2. H_2SO_4 150~250克/升; |
| HCl 1.5克/升。 | HCl 1.5~2.0克/升。 |

不論电解液成份如何，浸蝕应依下列条件进行：

阴极电流密度	7~12安/分米 ²
--------	-----------------------

电解液溫度	70°C
-------	------

浸蝕时间	5~20分钟
------	--------

阳极是鉛制的；当电解液中氯离子含量为0.5~1.0克/升时，鉛

的阳极电流效率为0.4~0.5%。

上述作者建議电解液1采用于已进行过机械加工且表面有氧化皮的零件的浸蝕，或用于冷冲的薄壁零件的浸蝕。电解液2建議采用于热冲件的浸蝕。在电解液2中比在电解液1中浸蝕速度为快，但是采用高濃度的硫酸溶液会引起金屬表面的不大的过度浸蝕。

后来的研究表明，当溶液中存在有 Fe^{+++} 离子时，在鐵阴极上鉛或錫膜的生成是很困难的。如果溶液中三价鐵超过20克/升，那么在阴极上鉛或錫即停止析出。为了防止 Fe^{+++} 离子的生成，浸蝕时应使用含硅22~24%的鑄鐵为阳极。

为了保持溶液中所必需的鉛的濃度，可在槽内挂些不大的鉛阳极，其面积为鑄鐵面积的1~2%。为了提高鉛的溶解度，生产上所采用的溶液中氯化物的含量比I. 西拉克和P. 琴庫里斯卡婭所研究的溶液中的含量为高。

鋼表面的氧化膜可在450~480°C的熔融的苛性碱中进行阴极浸蝕来还原它。阴极上析出的碱金屬可把氧化物还原，于是氧化物变成疏松的粉末状物质，可用刷子除去。在生产条件下，于熔融碱中浸蝕被用来进行鋼絲鍍鋅前的处理。

除阴极和阳极浸蝕外，还采用周期换向地进行被加工金屬的浸蝕。换向的方法主要是用于鉻不銹鋼的浸蝕。通常阳极持续時間大于阴极；浸蝕过程的結束应在阳极上。

周期换向可加速氧化膜的疏松和从金屬上脱落，并且可以减少鋼的氯化可能性。

按照B. И. 拉依涅尔（Лайнер）的意見〔5〕，为了浸蝕采用交流电是不恰当的，因为这样必须大大地提高电流密度和增长电解時間。采用交流电唯一的优点就是能够在所有的导电杆上挂置零件，因而提高了槽子的生产能力。

超声波作用于金屬能够达到加速浸蝕过程的目的。在10% H_2SO_4 和 HCl 溶液、在10% NaOH 溶液內和在饱和的 FeCl_3 溶液

内进行鋼的阳极浸蝕时，研究了超声波場的影响（振蕩頻率21000赫芝，声学的功率 $5.28\text{瓦特}/\text{厘米}^2$ ），結果表明，同时采用电流和超声波可以使氧化皮的除去速度增加1~3倍[10]。去除氧化皮的速度取决于在其中使用超声波的那个介质。在 FeCl_3 溶液中阳极浸蝕时超声波不能除去低合金鋼上的氧化皮，但能很快地除去高合金鋼上的氧化皮。

可以用电化学过程来再生浸蝕的溶液。Н. П. 費道吉耶夫(Федотьев)、Т. И. 彼斯庫諾娃(Пискунова)和З. И. 德米特里曉娃(Дмитрецова)曾进行过氯化鐵的廢浸蝕溶液的再生方法的研究。再生是在阴极析出金屬鐵和同时在不溶性的阳板上氧化二价鐵。此时阴极上得到致密的电解鐵沉积物，而溶液中 FeCl_3 增加了，于是溶液便又重新可以用来进行化学浸蝕或电化学浸蝕。电解时要用多孔陶瓷隔膜把阳极空間隔开来。阳极和阴极电流效率为90%以上。

应用再生过程可以大大地降低物料消耗和浸蝕成本。而采用循环溶液可以实现浸蝕工序和廢电解液再生工序的閉合循环。

2 浸蝕对金屬性质的影响

浸蝕时金屬机械性质的改变是因为电解时所析出的氢气渗入金屬内部的缘故。根据B. Я. 杜波娃(Дубова)和B. A. 罗曼諾夫(Романов)[11]的資料可知，阴极浸蝕时，鋼被氢饱和的速度取决于金屬的化学組成和金屬结构。鋼內碳素和合金元素的增加会降低金屬被氢饱和的速度。作者們指出：氢渗入鋼內会減低鋼的强度极限、冲击韌性、压应变和相对延伸率。砷、锑、磷、硫、铋、硒、碲等杂质存在于电解液中会促进氢向鐵內渗入；而杂质鉛、錫相反地会阻碍氢的渗入。

氢气向金屬內渗入与浸蝕条件有关。当鐵在 H_2SO_4 溶液中进行阴极加工时，渗入的氢量随着电流密度和酸濃度的增高而增多。在1~10 N的 H_2SO_4 溶液中进行浸蝕时，渗入金屬的氢量达到最

大。当进一步提高酸的浓度时，渗入金属的氢量剧烈减少[5]。

M. H. 尼科尔斯卡娅 (Никольская) [12] 曾对直径 2.1 毫米的钢丝在硫酸溶液中进行的阴极浸蚀做过研究，此研究指出，在电解的最初几分钟里钢的脆性已达到最大 (图 4)。把钢丝进行了弯曲来进行试验。对脆性有最大影响的乃是电流密度。随着电流密度增加到 100 安/分米²，钢丝的脆性也大大增加，进一步增加电流密度到 300 安/分米² 时，脆性实际上不再改变 (图 5)。电解液中硫酸浓度对钢丝的脆性影响并不显著。由于氢渗入钢内而引起的

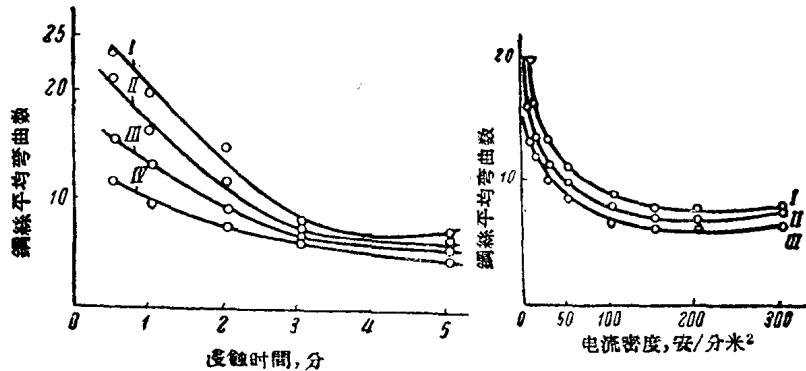


图 4 浸蝕時間和电解液溫度对鋼絲脆性的影響。电解液成分: H_2SO_4 —100 克/升。浸蝕条件: 阴极电流密度 5 安/分米², 电解液溫度: I—18°C, II—40°C, III—60°C, IV—80°C。

图 5 浸蝕鋼絲时电流密度对鋼絲脆性的影响。电解液成分: H_2SO_4 —100 克/升, 浸蝕条件: 电解液溫度: I—18°C, II—40°C, III—60°C, 浸蝕時間: 30 秒。

脆性过一些時間会漸漸减小。在上述研究中发现: 經過阴极浸蝕的钢丝, 当在空气中搁置10天后, 其原有的机械性能就会完全恢复。

Ю. B. 巴依瑪柯夫 (Баймаков) 和 Г. Н. 克溫特 (Квент) 曾对Cr2 钢在进行化学和电化学加工时渗入钢中的氢的影响作过研究[13]。他們得到的材料說明了浸蝕溶液的 pH 对浸蝕过程有显

著影响。当在酸中 ($\text{pH}=0$) 进行阴极浸蚀时，渗入钢中的氢量就很显著。提高 pH 会使氢渗入钢中的量减少。在硫酸中浸蚀时氢气渗入钢的量尤其显著。在碱溶液中进行阴极浸蚀，金属的弹性几乎不改变。化学浸蚀时，若往酸中加入阻化剂“ЧМ”或食盐，实际上可以消除氢气渗入钢内，但电化学浸蚀时则无此种作用。提高电流密度（到 5 安/分米²），会增加渗入钢中的氢量，进一步提高电流密度，对金属吸收氢的量不再发生影响。图 6 是实验结果，图上的析出氢量是对 100 克金属而言。

Ю. В. 巴依瑪柯夫和 Г. И. 克溫特認為氢气渗入钢的过程就是质子在铁的晶面上放电的过程。这时一部分质子进入到铁的晶格内，另一部分则转变成原子，此原子结合为分子，以气泡状态在金属上析出。X 射线分析表明，氢

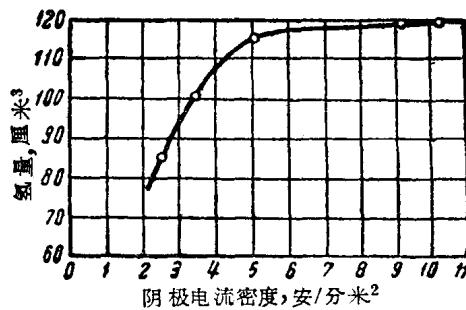


图 6 在 30% H_2SO_4 溶液中阴极浸蚀时，电流密度对溶解入钢的氢量的影响。

存在于钢内会改变铁晶格的尺寸和引起晶体中内应力的产生。氢进入钢中把原子或质子导入了铁的晶格内，形成了不稳定的固溶体，此固溶体分解时放出氢气。上述作者们认为钢在浸蚀时引起的机械性质的变化是由于下列三个因素造成的：在铁的晶体中有氢的固溶体存在；在晶体中产生了内应力；由固溶体分解而产生的氢分子在晶体界面聚集而形成的很大的压力。

阴极浸蚀时会引起金属机械性质的改变，这使我们采用此工艺时不得不小心谨慎；在这种浸蚀后，零件必须在 180~200°C 下加热 2~3 小时。对于要在载荷符号变化的条件下工作的零件不采用阴极浸蚀，因为即使在除氢后，金属的重复弯曲强度仍有所降低。