

〈表面处理技术译丛〉

镀层的耐腐蚀试验

張紹恭 孫旭輝 編

上海市科学技术編譯館



中国标准出版社 北京

镁层的耐腐蚀试验

GB 4956-2003



表面处理技术译丛

镀层的耐腐蚀试验

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)

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 6 1/2 字数 200,000

1965 年 7 月第 1 版 1965 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—5,300

編号 15·293 定价(科七) 0.95 元

目 录

1. 电镀层的腐蚀试验·····	[加拿大] F. L. La Que	1
2. 电镀技术中的几种腐蚀试验方法·····	[西德] K. Müller	9
3. 腐蚀理论与加速试验方法·····	[美国] L. Schlosseng	14
4. 装饰性镀层加速腐蚀试验的评价·····	[英国] J. Edwards 等	21
5. 盐水喷雾试验·····	[西德] A. Kutzelnigg	33
6. CASS 试验法 ·····	[美国] G. L. Sukes	37
7. 关于以氯化铜改良的醋酸盐水喷雾的经验·····	[美国] C. F. Nixon 等	43
8. 汽车零部件耐腐蚀性能改进经验的进展报道·····	[美国] J. D. Thomas 等	48
9. 二氧化硫试验·····	[英国] J. Edwards	54
10. 二氧化硫试验条件与设备·····	[英国] J. Edwards	59
11. Corrodkote 试验法·····	[荷兰] J. M. Odekerken	64
12. Corrodkote 试验法的应用经验·····	[美国] D. M. Bigge	65
13. 美国的装饰性镀铬 Corrodkote 试验试行标准·····		70
14. 镍-铬镀层的验收要求 ·····	[美国] W. G. L. Miller	72
15. 钢上锌和镉镀层在自然工业大气中室外暴露试验的比较·····	[波兰] T. Biestek	78
16. 手表零件电镀·····	P. Renaud	83
17. 镀层在大气·····	强	91
18. 镀层在·····	强	102

电 鍍 层 的 腐 蝕 試 驗

[加拿大] F. L. La Que

鍍层的最重要特性，是在阻止其它金属腐蝕的同时，保持本身不受实质上的损坏。因此不难理解，腐蝕試驗在电鍍工业的发展和鍍层的改进中为什么具有如此重大的作用。当腐蝕試驗应用于电鍍問題时，由于影响因素很多而使之复杂化了。其中之一是鍍层金属与下面金属所形成的电偶作用。另一是基体金属的腐蝕，因为它能渗出腐蝕产物而使鍍层毀損或破坏其外观。基体金属或鍍层金属的腐蝕产物，对它們相互之間的进一步腐蝕也有复杂的影响。

通过在假定能代表鍍层必須經受的环境的一种选定环境中进行暴露的方法，是估价鍍层防护值的通常实践。在这种情况下，解釋試驗的結果就成为更困难的問題，因为鍍层的品性往往是参照鍍层下面的金属所发生的情况来闡釋，而不是按照鍍层本身腐蝕的性质和范围而定。疑問往往在于：发生在鍍层孔隙或間断处的基体金属腐蝕是否一开始就存在，抑或基体金属的腐蝕只是在由于鍍层腐蝕而使之裸露后才开始。假如得出的結論是后者，則出現的另一个問題是在鍍层损坏的速度和形式方面，試驗环境能在多大程度上正确地代表实际使用环境。很明显，这是研究鍍层加速試驗的根本性問題。加速試驗对于檢驗、特别是对于研究工作的有用程度，必須根据試驗中损坏的形式和速度与通常或特定使用条件下损坏的形式和速度之間所存在的合理和可再現的相关程度而定。要說明通常使用与特定使用之間的差別，只須注意到冬天在底特律运行的汽車上的鍍层要求比一般汽車使用的要严格得多。

除了可用来估价鍍层质量的試驗以外，还有其他更科学的試驗法，能用来了解何以鍍层具有該項品性。在指导鍍层的改进方面，它們又比尝试法更有效。

所 共有三类腐蝕試驗法，即：

1. 自然环境中的試驗；
2. 加速試驗；
3. 了解鍍层何以具有該項品性的試驗。

自然环境中的試驗

用来試驗鍍层的自然环境，是指在于便利电鍍試样暴露的选定地点所遇到的大气。选定試驗地点的根据，通常系包括了寻找能合理代表鍍件使用环境的大气的愿望以及其他一系列有利因素的綜合。这些因素是：方便条件、安全条件和距离研究机关的远近。

希望能利用已长期地試驗了

这样，对于試驗地点大气腐蝕性比一般大气的恶劣程度已有某些印象。一种大气的腐蝕性大多决定于所存在污染物质的性质和数量。根据这一点，有海盐存在就視作海洋大气类。工业大气是以存在有硫化物、碳粒和灰分（有时还混有冬天防冻用食盐）为其特征。乡村大气并不是主要以接近农場和家畜为标志，而是以較少工业和海洋污染物质来确定。

由于大气污染的性质和范围不同，各种金属所腐蝕的程度都不相同，即使在同一方向上亦然。

例如,能加速鋅腐蝕的硫化物,在鉛上却能形成防護膜。其結果如圖 1 所示,從而表明,從鄉村大氣轉換至工業大氣,鉛的腐蝕可以降低,但鋅的腐蝕却大大加快。

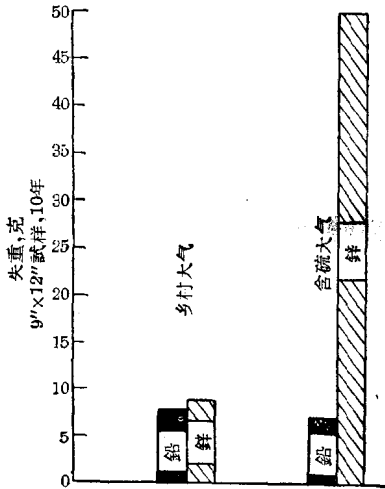


圖 1 大氣中硫化物加速鋅腐蝕和防護鉛的影響

同樣,工業大氣中的二氧化硫對鋅特別有害。在長期大氣暴露試驗中,發現紐約的含硫大氣能顯著地腐蝕鋅,而加利福尼亞州的 La Jolla 的大量含鹽大氣則對之實際上沒有影響。這些結果可參見表 3 的資料。

根據此項觀察,很明顯,使用二氧化硫或亞硫酸的加速試驗,要比用中性或鹼性鹽的噴霧試驗更可能產生由於鋅鍍層受侵蝕的損壞。後一種方法可能能指明存在着的間斷處、孔隙或晶格缺陷。鋅的通常腐蝕是不太可能使得底下的金屬裸露出來的。

由於鋼鐵的大氣腐蝕是主要的考慮對象,所以很自然地用鐵作為對不同地點大氣腐蝕率進行分度的試驗金屬。此項試驗包括了很多地點,若干典型結果如表 1。試驗金屬為一種相當易于腐蝕的平爐鐵,含有約 4% 銅。資料所表明的腐蝕率範圍很廣闊,這說明了要用“加速”試驗所得的加速程度來確立“加速”試驗性能和“自然”環境性能之間有意義的關係,是如何的不可能。

對比 Kure Beach 的兩組試驗的腐蝕率,可看出要闡明“海洋性”大氣的含義是困難的。在 Kure Beach 的任何一組試驗都可以合理地按其地點叫作“海洋性”。但離海洋較近的一組試驗的大氣,對鐵腐蝕率卻為 800 呎遠的大氣的十倍以上。

表 1 不同地點的大氣對平爐鐵試樣
($2 \times 4 \times \frac{1}{8}$ 吋) 的相對腐蝕率

地 點	大 氣 類 型	平均失重 (克/年)	相對腐蝕 率
Khartoum (埃及)	干燥內陸	0.16	1
Abisco (瑞典北部)	未污染的	0.46	3
新加坡 (馬來亞)	热带海洋性	1.36	9
Daytona Beach (佛羅里 達)	乡村	1.62	11
State College (宾夕法尼 亚)	乡村	3.75	25
South Bend (宾夕法尼 亚)	城郊	4.27	29
Miraflore (运河区, 太平 洋一边)	热带海洋性	4.5	31
Kure Beach, 离海洋 800 呎	海洋性	5.78	38
Sandy Hook (新傑西)	海洋, 半工 业区	7.34	50
Kearny (新傑西)	工业区海洋	7.75	52
Vandergrift (宾夕法尼 亚)	工业	8.34	56
匹茲堡 (宾夕法尼亚)	工业	9.65	65
Frodingham (不列颠群 島)	工业	14.81	100
Daytona Beach (佛羅里 達)	海洋	20.43	138
Kure Beach, 离海洋 80 呎	海洋	70.49	475

任何一个地点对铁的腐蝕率,还可以逐年在很大的範圍內改變。人們已經觀察到,在試樣暴露开始时以及暴露以後不久的大氣條件,能對其後的腐蝕有長時間的巨大影響。大範圍內改變。它們與用于分度的金屬、進行試驗的年份和試驗开始时的大氣條件有關。

這些因素自然使得 ASTM B-3 委員會的工作複雜化。他們在不同地點進行了試驗。當這一試驗結果公布以後,將能提供不同地點之間和每個地點不同時間之間的大氣腐蝕率變化的概況。但它未必能創立起任何一種適用於分度金屬(鋼和鋅)的若干地點的腐蝕率絕對標尺,而並不考慮到其他許多金屬或鍍層對影響大氣腐蝕因素的變化具有不同的反應。

自然大氣暴露試驗的主要優點是:

1. 能在同一時間內和基本相同的條件下暴露

大量的試樣。这样，鍍层品性上的差异就能表明耐腐蝕性能的差异，而并不与試驗条件的差异有关。

2. 試驗只需最少的照管就能持續很長的時間。

3. 腐蝕的进展情况很易用目觀檢查和用照相記錄下来。还可能对此項进展情况作定量的研究，只須在选定的暴露周期后，取出各批試样来进行具体的檢查。

4. 选用的試驗位置，对于材料或鍍层将在其欲用于抵抗腐蝕的大气种类來說，即使不能具有典型性，也能够具有代表性。

自然大气暴露試驗的缺点是：

1. 腐蝕影响的严重性并不保持不变，因而在比較不同暴露周期或在不同時間內开始的試驗結果时会导致复杂性。

2. 单纯在日光、雨、露、风以及大气內天然存在的腐蝕物质中的暴露，不能模拟在特殊使用中能影响腐蝕的全部因素的作用。例如，汽車保險杠的鍍层可从而时而清洗和打蜡的防护作用中得到好处，但它会遭受磨蝕微粒(如由其他車輛所揚起的砂石)的破坏作用。在自然大气中的試驗，要考虑此項附加作用是困难的。

3. 在自然条件下进行的試驗，一般需要十分長的时间才能对檢驗和质量控制有用。这种試驗要滿足目前进行的許多研究是不够快的。因为人們期望能迅速地确定鍍层的变化結果以作进一步研究的指南，而自然条件下的試驗時間要慢得多。

4. 在一种自然大气中的品性变化，不能在另一种不同大气中重复得到。因此，根据特定大气中的試驗所获得的結論和采取的措施，在另一个比試驗环境可能更为重要的环境中就不能导致最佳的性能。例如，人們可以从 Kure Beach 的若干試驗中得出結論，认为鍍层有損于鋼上光亮鍍层的防护值，但在工业大气中对复制試样所作的同样試驗却获得了剛好相反的結論。

5. 严重污染的工业大气会在試样上沉积很多的烟灰，使得观察烟灰下面的损坏发展情况产生困难。当此項烟灰积聚到了一定程度时，将歪曲相当于正常使用情况的試驗条件，特别是在鍍层用作裝飾性的場合。

試样的定級

在自然环境中进行的大多数試驗中，試样的性能是由管理試驗的人或者由代表負責試驗计划的某种委员会或其他組織的小組，以周期性的檢驗来确

定的。性能的定級极大多数根据外觀变化的肉眼观察。这些变化的形成，可由于基体金属在鍍层孔隙或其他間断处的腐蝕，也可由于鍍层本身的腐蝕或其他变化，如起泡、开裂或导致麻点、发黯、变色等的侵蝕。对于鍍层之类主要用作裝飾性的鍍层，通常的定級办法是根据“有缺陷的”試片的暴露面积的百分比。此缺陷是指通过鍍层侵蝕到下面金属的那些破坏形式，例如被鍍鋼体上的锈蝕的外觀。另外，还必须有一种以鍍层本身的损坏情况为根据的定級法。也可再加一种以两种定級的某种組合为基础的綜合定級法。

裝飾性鍍层上极小的缺陷面积也是不好的，在这种情况下，定級分度主要抓住了侵蝕的初始外觀。在分度的高值端，缺陷的分布面积百分比大大地少于低值端，后者在缺陷面积达 50% 时即为零。ASTM B-8 委员会所使用典型分度如表 2。

表 2 裝飾性鍍层的定級分度

定 級 号	缺陷面积百分比
10	0
9	0.00~0.10
8	0.10~0.25
7	0.25~0.50
6	0.50~1.0
5	1.0~2.5
4	2.5~5.0
3	5~10
2	10~25
1	25~50
0	50~100

要使以肉眼观察为基础的定級完全客观是困难的。不同的观察者会对同样的疵病各取不同的重要性程度。在多少有些任意的对缺陷面积的估計中，也会有差别。图 2、3 能帮助对有大量缺陷的面积进行估計。ASTM 还采用了一种照相标准，是将具有不同损坏程度的典型試样拍成照片，以“缺陷面积百分比”表示。这种照相标准比人工标准优越，因为容易将待定級的試样外觀与相似的照片对比。但照相标准也有局限性。主要是鍍层损坏的形式很多，如麻点、起泡、裂紋、凹穴等等。这些形式可能由于鍍层性质的不同，也可能由于試驗大气的不同，或者两者的綜合所致。其結果，沒有一組照相标准能满足对比需要。簡單的一組試样照片不能給予沒有看見过試样的人以可靠的印象，从而可判明在不同地点暴露的几种試样看起来究竟有何相象，尽管它

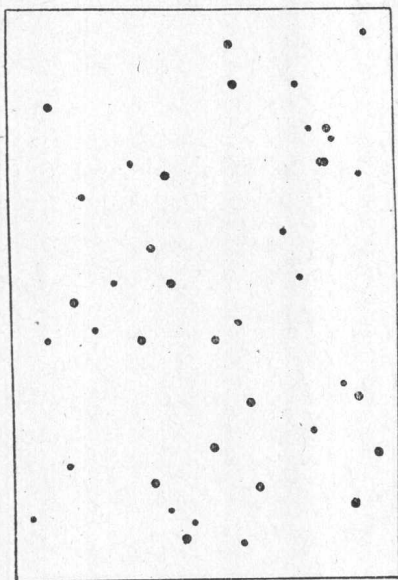


图 2 有 0.5% 缺陷面积的試片

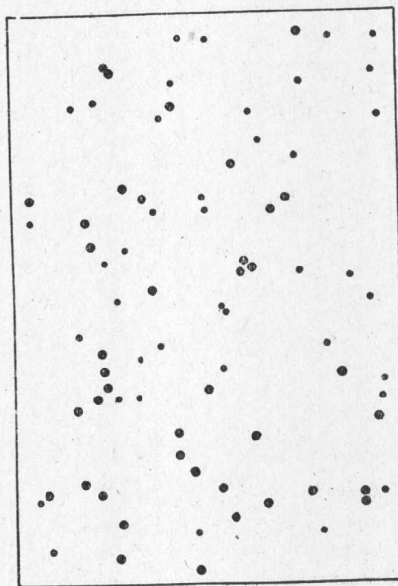


图 3 有 1.0% 缺陷面积的試片

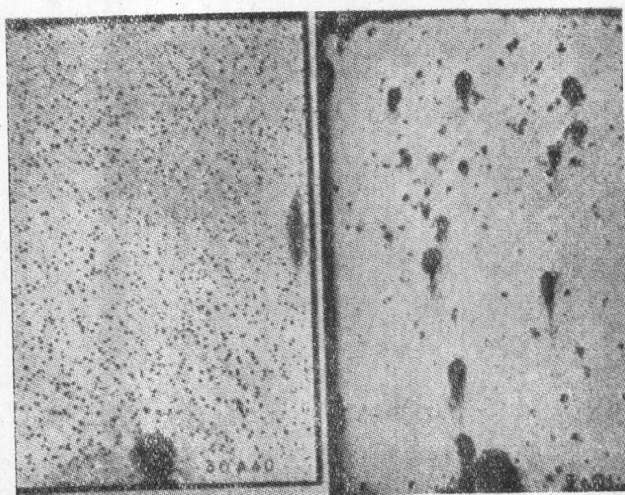


图 4 ASTM 定級 No. 3 照相标准。左面系在紐約暴露；
右面系在 Kure Beach 暴露

的定級相同。由图 4 就可得到說明，图 4 系表明曾分別在 Kure Beach 和紐約暴露的鍍鋁鋼試樣，其缺陷面积百分比則是相同的。

在充滿烟灰的工业大气中对試样进行定級是困难的，因为积聚的污物会掩盖其間的差別。所以最好是暴露足够多的試样，如此則在每次檢驗时都可取出若干試样加以清洗而供定級之用。

如果試驗地点的腐蝕条件是逐年不变的，則适用于此处的特定鍍层(如鋼上鍍鋁)的一組照相标准有助于获得試样的客观定級，而此項定級对于只

能从观察报告以获得資料的人們将是十分有用的。

如果主要目的不在于外觀的保持，而在于使底层金属免受腐蝕破坏的防护程度，則获得定量的結果是有可能的，方法是在不同暴露時間后将鍍层剝除以确定試样失重。

如前所述，电镀試样上的缺陷可能有多种形式，而以受影响面积百分比表示的总缺陷范围則是几乎恒定的。用照相或其他标准来估計面积百分比虽能增高估計精确度，但不是經常能提供个别試片破坏形式的图象。特别是当这种形式与照相标准所用試

样上存在的破坏形式有很大不同的时候。报告中最好包括有大量试样照片以能表明所有的形式及其破坏范围。由于这样不太现实,通常就在每种试片的定级数字以外,辅以破坏性质的简略说明。简略说明的符号已由 ASTM 在建立照相标准时就作了规定^①。有经验的检验人员能很快学会使用这些符号。专家们在阅读报告时也易于解释,从而对试样是什么样能获得比只有定级数字时更为良好的印象。这种辅助资料,对于旨在通过消除破坏的特殊形式以改善镀层的研究人员也是一种有价值的指导。

Carl Durbin 创制的一套定级标准,对于暴露于工业大气中的试样是特别有用的。这套标准对 ASTM 采用的九级“受腐蚀影响的面积”中的每一级都有六张图样。图样上把用来模拟腐蚀缺陷的小圆点的大小和多少从“多而很小”到“较少而大”加以划分。这有利于对图中包括的各种大小缺陷,作出总缺陷面积百分比的精确估计。

自然环境试验的局限性,推动了加速试验发展。

加速试验

正如前节所指出的,为了检验和质量控制以及为了加速研究工作,必须有一种能在几小时或几天内完成的试验法,并且其作用须相当于镀层在几个月或几年内的正常使用。

当量问题是关于镀层加速试验的大多数争论的关键。某些加速试验之所以不够满意,是因为得出结果虽是快速的,但其结果却很少联系到镀层在正常使用条件下的性能。由于人们只追求快速结果,此项试验法仍在坚持使用。这些试验的使用者在快速答案与正确答案之间实际上可能不致选择前者,但他们却仍然在继续使用。

在加速试验的设计问题上也存在着过多的成见,以为必须模拟某些选定的自然环境。正确的模拟也许应有一定的限度,因为如果正确模拟真的达到了,就不会有加速,试验的优点也消失了。在某些情况下,获得加速作用只是由于试验中腐蚀条件的持久,而此项条件在实际中却有时是中断的。模拟自然环境的尝试开始于盐雾试验,它是设计来再现近海的大气。但如果认为盐雾箱中的环境能接近于海岸大气,或者模拟很易于用改变盐水成分的办法来改变,就未免太乐观了。

海洋大气中腐蚀金属的液体很可能并不总是具有海水的成分。当金属表面离海较远时,到达其上

的盐必然是由空气流所输送,而在空气流中很可能发生大量的蒸发作用。所以,金属表面碰到的腐蚀液体,从干燥的结晶盐粒到不同浓度的海盐溶液(从饱和盐水到极稀溶液)都有可能。因而没有一种盐水浓度能够代表通常环境,相当于天然海水的盐水也可能与其他盐溶液一样是极少被碰到的。

May 和 Alexander 报道过大量金属和镀层的试验结果,表明了用天然和人工海水以及不同盐水的盐雾试验,与海中实地试验和在 Kure Beach 离海洋 80 到 800 呎的天然大气中试验的比较情况。他们认为盐雾试验不能模拟自然环境。

盐雾试验的局限性和优点是很多争论的主题,已有不少文献发表。

要创制一种能模拟工业大气的试验法同样是困难的。人们能够制成顺次由工业大气中各种主要的腐蚀性污物所组成的单一试验溶液或其组合试验溶液。但如同盐水喷雾的情况一样,问题在于所用每种腐蚀成分的合适浓度及其比例应是怎样的、沾湿烘干的合理时间间隔和暴露于不同溶液的程序又是如何。接着的问题则在于试样沾到的腐蚀液体积。是否应当具备大气暴露中的薄膜特性,抑或试样可以浸入相当容积的腐蚀液中?对于从工业大气中以微粒形式(如碳)沉降出来的固体,应当作何处理?这种微粒能通过电偶作用加速腐蚀,促进更具腐蚀性的化合物的生成,或者作为浓差电池作用的中心而促进点蚀(这种点蚀在不存在固体微粒的试验环境中是不会发生的)。

鉴于这些问题和其他即使是不可量度的因素(如光的影响),较好的结论似乎是:模拟某种规定不严的环境(任何情况下不保持恒定)并不是镀层所需的加速试验的目标。

于是,问题在于什么是加速试验所能够和应当做的?下述目的似乎是合理的。

1. 测定镀层的连续性。

2. 反映镀层的厚度、均匀性和防护值,办法是用系统的方法人为地制出孔隙和间断处,而其速度应该是能为各次试验所复演,并能关联到具有广泛代表性的实际环境。

3. 观察镀层与基体金属之间、镀层中的不同金属之间和镀层金属与其可能接触的其他金属之间的电势作用影响。

4. 测量镀层性质的改变对其在试验中的耐久

^① 见 Report of Committee B-8, Sub-Committee 11, Proc. Am. Soc. Testing. Mats. 49, 1949, p. 226

性的影响,并有可能将此耐久性联系到通常使用条件下的耐久性。

5. 模拟鍍层在使用中所碰到的侵蚀形式,从而可通过改变鍍层的办法来研究和消除它們。

下面是这些目的的具体說明。

連續性

为了使加速試驗能測定鍍层的連續性或察知其存在的孔隙,必須能产生出基体金属腐蚀的可见迹象。試驗环境还必须达到如下的要求:鍍层对基体金属来说是或阴极性的,或是电中性的。阳极性鍍层会对任何裸露着的基体金属产生阴极保护作用,因而会妨碍对孔隙或其他間断处的探索。为了正确区别原先存在的孔隙和試驗时侵蚀所产生的孔隙,試驗环境必須对基体金属是腐蚀性的,但不侵蚀鍍层。后一种危险可用下列办法加以减小:使試驗時間短到刚对裸露的基体金属有显著腐蚀而对鍍层金属的侵蚀則尚未发生。

还必须使試驗环境与試片的所有表面相接触。將試样完全浸入試驗溶液,或把溶液喷射到所有表面上的办法均可达到此项目的。將試样暴露于静雾中(象在盐雾箱中)是不那么可靠的。由于冷凝的腐蚀性微粒一般是垂直地沉落下来,因而只能碰到上表面,所以不能显露出表面上处于被遮掩位置的間断处。

厚度和均匀性

某些鍍层受到試驗环境的侵蚀是比较均匀的,大致上是暴露時間的直接函数。在这种情况下,完全剝除鍍层所需的时间,即可作为衡量其厚度和分布状况的尺度。但这也会由于在細雾中暴露的位置影响而受到局限。

当主要的侵蚀是点蚀形式时,鍍层厚度和穿孔時間之間存在着直接关系。結果是,蚀穿外表所需的时间,可用来作为能更直接地測量厚度的其他試驗法的补充資料。

电势作用

由于加速腐蚀試驗所用的溶液可以导电,在鍍层与基体金属之間和在鍍层中的不同金属之間就能观察到电势作用。但是,其大小、分布甚至方向却可能与在自然环境中发生的截然不同。例如,鋼与鉛接触时,在乡村大气下能减缓鋼的腐蚀,在工业大气下則加快鋼的腐蚀,在海洋大气下却又沒有显著影响。

在加速試驗中能沾湿試片的液膜,其厚度和电导率可能大于在自然环境下凝結在金属表面上的湿

气膜。其結果,在加速試驗中将会有比通常大气腐蚀暴露要大的表面面积参与到电偶电池中去。这种現象会导致一个极端,以为加速試驗应将試样完全浸入在較大量的試驗溶液中。显然,在研究电势作用的观察結果和应用此項結果以推断与試驗环境不同的其他环境中的特性时,这种現象必須考虑在內。

在某些情况下,几种金属的可溶性腐蚀产物由于渗入和随后的电势作用,可能影响它們之間相互的腐蚀,例如腐蚀产物中銅对鋅、鋁、鉄和鎳腐蚀的影响。这一可能性,在加速試驗的性质能允許此項腐蚀产物积聚到比实际使用中(即加速試驗所針對的)大得多或小得多的場合下必須加以考虑。

由于这些复杂情况,加速試驗中对电偶作用的观察决不会超过定性的程度。从这种試驗中得出的任何結論,永远必須根据金属的电势关系的一般知識和电偶作用定律加以修正。

鍍层的耐久性

加速試驗的一个通常目的是评价鍍层的可能耐久性,特别是測定鍍层的变化对其耐久性的影响。如前所述,自然环境的腐蚀作用(特别是在不同大气下)是非常复杂的,并随地点、時間而变化。因此,在加速試驗所測定的耐久性与通常使用中的耐久性之間,不可能得出永远符合一致的关系。所能期望的是控制加速試驗侵蚀鍍层的状况,以致凡能使試驗耐久性增大的鍍层改变,也能使使用耐久性增大。在理想的情况下,試驗所表明的改善程度,将可与实际使用中的改善程度相比拟。

由此可見,在將一种加速試驗与另一种加速試驗就它們对使用耐久性的可能关系进行比较时,必須比較試驗环境的腐蚀率与自然环境的腐蚀率。根据这一点,表3所列的資料是有意义的。

从这些数据可以很明显地看出,常用盐雾試驗所得的鎳腐蚀的加速作用,不大可能比在工业大气甚至海洋环境中的为大。另一方面,二氧化硫試驗却可以大大加速鎳在含硫工业大气和海洋大气中的正常腐蚀。

不幸,表3沒有鎳的类似資料。但关于鎳的耐腐蚀性能已有足够知識:鎳耐亚硫酸和盐雾的能力要比耐硫酸或酸化的盐雾强,并且耐潤湿的二氧化硫(亚硫酸)的能力要比鎳好得多。从这点可以合理地推断出:

1. 二氧化硫試驗有利于測定鎳上面鎳鍍层的連續性,但測定未达到連續性时的厚度則稍逊。还有利于測定鎳鍍层的厚度与連續性。

表3 鍍^①在自然环境和加速試驗环境中的腐蝕速度

試驗环境	鍍的腐蝕速度	
	Mdd ^②	密尔/年
工业大气(紐約城), 20年	0.89	0.15
海洋大气 (Kure Beach) 离海 800 呎, 15 年	0.06	0.01
乡村大气 (State College), 20 年	0.052	0.01
3% 盐雾試驗——7 天	1.6	0.27
20% 盐雾試驗——62 天	0.28	0.05
銅加速的醋酸盐雾 (CASS) 試驗, 16 小时 ^③	17.5	2.8
二氧化硫試驗, 20 小时 ^④	2031.0	330.0
Corrodokote 試驗, 20 小时	44.0	7.4

① 軋制純鍍的試驗資料

② Mdd——毫克/分米²/天

③ 在 200 小时試驗中的腐蝕速度系同一数量級

④ 电沉积的鍍箔在同一試驗中暴露的腐蝕速度为 280 密尔/年

2. 酸性盐雾試驗有利于測定鍍鍍层的連續性和厚度, 而測定鍍鍍层的連續性則比測定其厚度优越。

3. 通常的盐雾試驗有利于測定鍍鍍层或鍍鍍层的連續性, 并对厚度的影响不大敏感(除非已影响到連續性)。

B. B. Knapp 在关于鍍箔的試驗中将 20% * 盐雾試驗 1500 小时的穿孔率, 与在 Bayonne 的工业大气和 Kure Beach 离海 800 呎的海洋大气中的穿孔率进行了比較。結果如表 4。

表4 鍍鍍^①的电沉积鍍箔($1\frac{1}{4}$ 密尔)的穿孔率

試驗环境	每平方吋的孔数
Bayonne 地方大气, $2\frac{1}{2}$ 年	1000
海洋大气, $2\frac{1}{2}$ 年	0.14
5% 盐雾, 1500 小时	0.16

① 鍍鍍电解液: CrO_3 250 克/升, SO_4 2.5 克/升; 113°F, 1 安/吋², 厚度 20 微吋。

很明显, 中性盐雾試驗对于研究电鍍层的穿孔問題是沒有价值的, 因为穿孔可以在工业大气中发生。从表 3 的失重資料可知, 这个試驗只能将海洋大气中的点蝕速度获得中等的加速。其他加速試驗

中关于电沉积箔层的相对穿孔率的类似資料, 可能对分析此項加速試驗的結果会有用的。

侵蝕形式的复現

經常可以看到, 由于加速試驗能很快地破坏鍍层, 因而由外觀所反映出来的侵蝕的性质或分布就与实际使用中所遇到的迥然不同。所以, 人們不能肯定: 在試驗中能使性能改善的鍍层改变, 是否会使实际使用中的性能获得同样的改善。同时, 由于这种試驗中的侵蝕机理与实际使用中的侵蝕机理有很大的不同, 加速試驗对于有系統地研究鍍层如何损坏就不是一个好办法。因而这样一种試驗可能延缓寻找使用性能改善的正确根据的进度。最好把注意力集中于在加速試驗中复現侵蝕的形式, 这比企图在加速試驗中获得鍍层的破坏要好。复現侵蝕形式的一个成功的典型例子是 Nixon 的关于鋅压鑄件上鍍和鍍鍍层的酸化盐雾試驗的研究。

这个例子值得引起人們注意这样的可能性: 对于旨在改善鍍层的研究工作來說, 能复現侵蝕(这是期望在使用中不出現的)的性质和形式的加速試驗, 将可証明是比能快速破坏鍍层而不管发生的侵蝕形式是如何的那种加速試驗要有价值得多。

研究工作中的腐蝕試驗

下面所述的腐蝕試驗的各种类型, 是主要用来研究腐蝕机理——决定鍍层何以具有此种品性的。大多数試驗都包括了电化学过程中电流和电位的測定, 这种电化学过程是随着鍍层的腐蝕或鍍层和基体金属組合的腐蝕而发生的。

由于鍍层使用环境的化学性质很难精确复制, 通常方法就依靠在多少有些任意选定的环境中进行电位測定, 以确定在可能涉及的几組金属之間的电势关系。在电化学家用电势序根据的电位的測定溶液中, 鍍过的金属是很少被使用的。所以, 标准电极电位对于預測通常暴露环境中可能存在的电位差的大小或方向來說, 其价值是很有限的。可以根据在不同溶液(如海水或純食盐溶液)中的电位測定或对不同金属偶合中电偶作用方向的观察結果, 把各种金属排成一定的电势序。这一电势序将可合理地指示出鍍层在实际使用中会形成的电位差的可能方向(如果不是其大小的話)。

通过参考实际电势序中金属的排列順序, 或者在特殊使用环境中經過專門的測定, 是有可能确定电偶作用的方向。但这一点仅仅是引向估計电偶作

* 原文如此, 与表 4 不符——譯者注

用的大小(这可能是鍍层性能的一个重要因素)的开端。最重要的是一对或多对电偶所产生的电流的大小。应当进一步确定它与全部电流以及参与电偶电池的阳极和阴极上的电流密度的关系。这就把阳极和阴极的相对面积大小也牵涉在内了。电流还可能受到电流通过腐蚀液、固体腐蚀产物、其他膜层和金属本身时所经过的不同途径的电阻的影响。最后,电偶电流的有效电动势将不会是在开路测出的电位差,而是由电池的阳极和阴极的极化作用所造成的较小电位差。这种极化作用的大小范围,决定于环境的性质、与极化特性有关的金属的性质以及阳极和阴极的电流密度。这些因素又不仅可能受到偶合金属的相对面积的影响,还可能受到电解液的电导率的影响。这样就能决定有效地参与电偶作用的金属的面积。把试样浸入高度导电的电解液中所得的试验结果应用来估计在大气中会发生什么的时候,这个因素必须加以考虑。其时,由于组成电解液的薄膜的电导率较差,可能限制阳极和阴极的有效面积距离不同金属的接触线不超过四分之一吋。

Wesley 用食盐溶液中鉄和銅的电势关系,表明了电位差、电阻和极化现象对确定电偶作用大小的重要性。在此以前, Hoar 特别研究过极化作用和电阻的理论影响。

Petrocelli 等都会根据“混合电位”的概念对极化现象进行了具体和广泛的研究。

电化学方法还有助于研究鍍层的点蚀倾向。关于不銹鋼点蚀倾向的研究已有不少报道。

电化学测量法还能用来估计鍍层的孔隙范围,如 Hoar 等所提出的。并能用来比较金属制备和电镀条件的影响。

除了电化学试验法外,在研究鍍层的品性方面还可应用其他的腐蚀试验法。某些方法不存在由基体金属腐蚀和基体金属腐蚀产物等作用所引起的复杂化。试验可在剥去鍍层的金属(如不銹鋼)试样上进行。腐蚀暴露本身可以处在自然环境中。并可使用某些特殊环境以揭示不同鍍层试样的品性差别,例如暴露在腐蚀性液体或蒸汽中。

从自然环境试验和加速试验结果的仔细观察和分析中能获得很多知识。但可以断定,若加倍重视科学的试验法,从而增加鍍层品性方面的知识,諸如何以鍍层具有如此品性、鍍层的组成与其他特性如何改变才有助于鍍层的改善等等,则可加速推动鍍层防护值的改进。

孙旭辉节译

自《46 th Annual Tech. Proc. AES》(1959)

电鍍技术中的几种腐蝕試驗方法

[西德] K. Müller

近年来,人們对电沉积层的质量要求愈来愈高。随着电鍍知識的逐日增进,电沉积层已能卓有成效地防护基体不受机械的特别是化学的侵蝕作用。随着进一步工业化,和以此所带来的侵蝕性蒸汽的形成,以及馬路上抗冻撒盐的普遍加强,腐蝕影响逐日严重,在这种情况下,抗腐蝕的意义更为重要。这都促使电鍍技术进一步来满足鍍层的实用要求。努力改善电沉积层的耐腐蝕性能不論在理論上抑或实践上都会带来显著的成效。其結果必然会使旧有方法淘汰和发展出测定鍍件腐蝕性能的新方法。

腐蝕試驗方法的基本要求是,迅速鉴别沉积层的缺陷,对預計寿命带有某种程度的可靠性。对用户来说,也有可能对鍍件质量得到保証。

根据腐蝕試驗時間可划分为短期試驗和长期試驗。

短期試驗时,腐蝕人为加速,引起腐蝕变化。这个方法的主要用途,是在尽可能短促的时间內发现鍍层的显眼的缺陷,如針孔、裂紋、鍍层过薄等以及制造误差。短期腐蝕試驗時間为数小时或数天。

短期試驗中的腐蝕效果只不过是粗略的摹拟,但在长期試驗的方法时就可求得实践使用中腐蝕实况的逼真的印象。所以,长期試驗的时间必然漫长,根据不同的影响程度竟有数季之差。局部的不同的气候对腐蝕的影响也可以通过試驗場所的相应选择加以推定。

本文准备就当前电鍍技术中几种常用的腐蝕試驗方法加以叙述,并研究其結果,指出其优缺点。

盐水噴霧試驗

盐水噴霧試驗問世于1914年,可以說是一种最老的腐蝕試驗方法。有人认为这种方法摹拟了海洋大气的作用。但是,业已肯定,腐蝕試驗的結果与实际使用状况不大相符。

在盐水噴霧試驗时,試样悬挂于一只密封箱內,与垂直平面成 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 傾斜。每立方米試驗空間用30毫升的3%氯化鈉溶液,以純淨压縮空气噴入此密封箱(每隔一小时噴1分钟左右)。这时盐霧細蒙,迄至下一次噴霧(一小时后)。

西德采用的是3%氯化鈉溶液,并在室温下噴霧。美国用的是20%(近来改用5%)的氯化鈉溶液在 35°C 时噴霧。濃度低的溶液的侵蝕性要比濃度高的为大。侵蝕主要是空气中的氧引起的,所以稀溶液中所含的氧比濃溶液中所含的氧为高。溶液由純

氯化鈉和蒸餾水配成。杂质尤其是金属杂质会影响腐蝕結果。光从这一点看,溶液也只准应用一次。

盐水噴霧的腐蝕結果取决于很多因素。除了方式、濃度及溶液的pH值外,所采用仪器的种类和試样悬挂方式尤为重要。試驗箱一般由玻璃、安全玻璃、粘合硬橡胶的鋼、鋁和莫涅耳合金(鍍70~75%,銅30~25%——譯者注)制成。盛于下面容器的溶液由轉子吸上,并有規律地被噴入右角的安全玻璃箱(上面)。噴霧時間、中斷時間和溫度皆能自动調节。

还有其他各种不同的实施方法。但是,所有各种实施仪器基本上都有傾斜的頂盖,这样可以避免霧滴直接滴在試样上。

凡是試样接触溶液最好的地方,往往也是受腐蝕最强烈的地方。例如平面試样,其上面所受到的腐蝕往往要比試样下面的更为强烈。从断面图看,

其腐蚀程度有显著的差别。例如在积聚溶液的深窝处所发生的侵蚀更为强烈。这时最好插入滤纸。为了达到相同的要求,推荐试样作不断转辗悬挂。

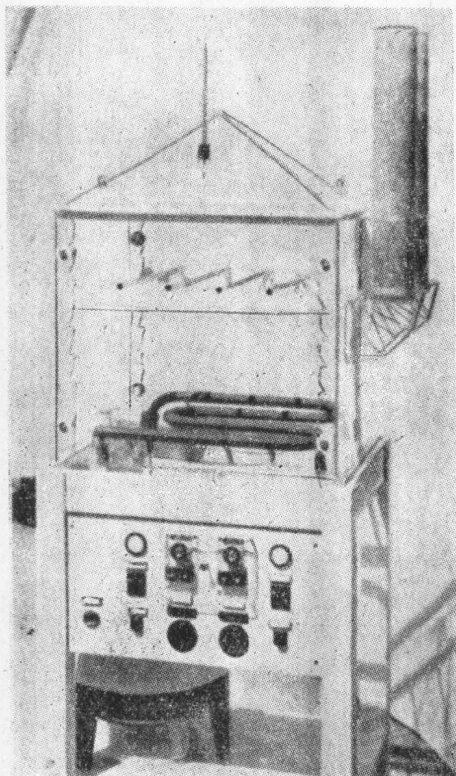


图1 实施盐水喷雾法的气溶胶仪
(由 Daldrop 公司和 Huber K. G. 供稿)

经过一定时间喷雾后即由箱内取出试样,中断喷雾,干燥,判断。腐蚀类型与所用金属有关。

盐水喷雾法目前主要用来试验轻金属,以求得沉积层的孔隙率。例如厚 12 微米的锌镀层需喷雾 96 小时。但锡镀层通常只需 24 小时。对于汽车制造业中所用总厚度 36 微米或 48 微米的铜-镍-铬镀层则要求 144 或 192 小时。作为短期试验来说,这段时间已经是很长的了。此外,盐水喷雾所得结果的差异很大,难于再现。由于这个原因,镍-铬镀层几乎还不采用盐水喷雾法,对诸如此类组合的镀层应采用更佳的方法。

对在各实验室进行试验缺乏可比性的不断抱怨所引起的深入研究指出,由于盐水喷雾的变化多端,因而不可能获得可再现性的结果。实际使用情况通过此法也只能达到不良的摹拟。例如,对镍镀层可以提供几个粗略锈斑,但在城市空气的风蚀则可以提供许多细致锈点。如镍在工业大气的侵蚀的程度二

倍于锌,但盐水喷雾所得结果适得其反。

盐水喷雾试验主要用途是:揭示电沉积层的粗略缺陷和处理缺陷,以及对某些材料(如经表面处理的铝合金)的性能加以比较。在盐水喷雾箱内已失灵的镀层,在露天风蚀时大多早就剥落了。反之,在盐水喷雾箱有良好稳定性的,实际上也并不一定有好的耐腐蚀性能。所以,在等效条件下由实践经验来求腐蚀性能的关系时,盐水喷雾试验方法只能作为腐蚀试样来应用。

CASS 试验

CASS 试验(即氯化铜改良的醋酸盐水喷雾)是通常盐水喷雾试验法的演进。在盐水喷雾溶液中额外添加氯化铜和醋酸,可使出现腐蚀的时刻较之单纯的盐水喷雾试验缩短了八分之一。

CASS 溶液的成分如下:

氯化钠 NaCl 50 克/升

氯化铜 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3 克/升

pH=3.0~3.2, 用醋酸调配

CASS 试验的实施方法与盐水喷雾法相同。溶液系以 105 公斤/分米²的压力喷入箱温 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的箱内。

CASS 试验法主要被用来试验镀层的钢、锌压铸件以及经表面处理的铝。根据粗略估计,在 CASS 溶液中能够维持 16 小时的镀件在城市气候条件下起码可维持一年时间。诚然,与盐水喷雾试验一样, CASS 试验也有类似的不良再现性,有待进一步改善。

美国把 CASS 试验法用作验收试验的兴趣正与日俱增;但在西德却很少采用。

Kesternich 试验

在大都市和工业地区里,空气中沾染着侵蚀金属的化合物——二氧化硫(SO_2)。为了对付这种工业大气的影 响,有人早就提出采用这种化合物的腐蚀试验。W. Kesternich 把二氧化硫的作用与反应沾湿的情况(Wechselbefeuchtung)联系在一起,并提出了符合工业大气要求的仪器。所以,此种 Kesternich 法也称工业大气试验,二氧化硫试验或 SO_2 - CO_2 试验法。

图 2 所示为 Kesternich 仪,牌名是“Testor”。

仪器有一个外部裹以铅或塑料的底盘,其上放置玻璃罩,可以拉起。测试零件通常被挂于耐腐蚀的格架(玻璃棒)上。试验箱容积约 300 升。试验开

始时，底盘盛有高度为一厘米的水，挂妥试样，合上玻璃罩。之后，由仪器以 2 升 SO_2 和 CO_2 导入试验箱，并由可以电热的底盘迅速加热至 40°C 。用接触式温度计使此温度恒定，历时八小时。然后停止加热，拉上玻璃罩，试样在室温下保持一天又十六小时。如此谓一循环。每一循环后更水，导入新鲜气体。仪器内的相对大气湿度在结露时为 100%，在标准气候时为 65%。美国的工作条件略有变化。

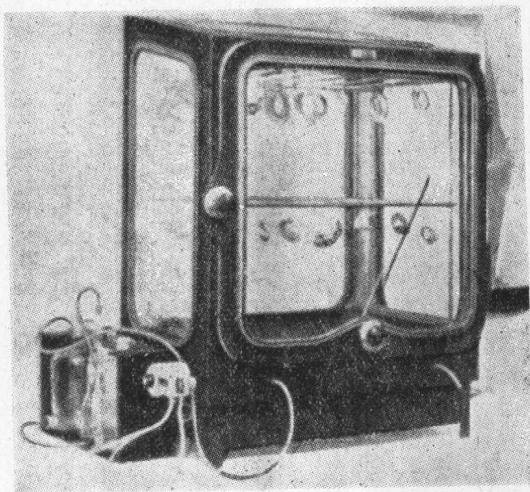


图 2 Kesternich 腐蚀试验仪器

对 SO_2 - CO_2 的要求异常严格，因为在 Kesternich 仪器中的浓度是 2 升比 300 升，约大于鲁尔区工业大气的 $1 \sim 3 \times 10^4$ 。

Kesternich 仪器主要用途乃是鉴别铬沉积层的缺陷，因为镍不存在铬所存在的缺陷，因而镍受二氧化硫硫酸侵蚀非常强烈。由于这个原因，故此法主要用于镀铬镀铬零件。此法不能很好模拟工业大气作用下的实际腐蚀性能。如若工作条件掌握得比较精确，一般说可以获得良好再现数值。

Kesternich 试验目前用得很多。标准规程正在制订。

Corrodokote 试验

Corrodokote 试验是最新的方法。此法主要是模拟了汽车镀铬零件的实际使用要求。其试验原理是把待试验零件置于“人造街道污物”中。根据最新工艺，此种街道污物由下列成分制成。

(1) 溶液的配制

常常在 500 毫升水中溶入 2.50 克硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；2.50 克三氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50.0 克氯化铵 NH_4Cl 。这个基本溶液可存放二个

星期。

(2) Corrodokote 膏浆的配制

在 250 毫升的烧杯中放入 7.0 毫升硝酸铜，33.0 毫升的三氯化铁溶液和 10.0 毫升氯化铵溶液。再加入 30 克高岭土。然后用玻璃棒搅拌，至膏浆均匀适度为止。这种膏浆每天应该重新制备。具有下列成分：

硝酸铜	0.035 克
三氯化铁	0.165 克
氯化铵	1.0 克
高岭土	30 克
水	50 克

(3) 试验

用一把圆形刷子把膏浆涂抹在测试零件上，同一方向均匀分布。当此涂层干燥后（约需一小时后），把试样放入潮湿貯器内，膏浆在此虽已潮湿，但涂层并不因此拭去。

研究可以在 20 小时后进行。就镀锌铸件而论，应先冲去膏浆，然后用海绵拭去。但对于铜零件，首先应计算锈点，拭去膏浆，然后把零件再次放入潮湿貯器内。Corrodokote 试验能很好地模拟实际使用要求。美国资料指出，Corrodokote 试验的腐蚀状况与在底特律大气下的腐蚀状况一致，系数为 0.930。镀铬汽车零件经过 20 小时的 Corrodokote 暴露试验，几乎完全等于在底特律使用一年后的腐蚀状况。此法的重要优点在于试验时间短，简便易行。

Corrodokote 试验在西德汽车工业也赢得了日益重要的地位，主要被用来试验铜件上的铜-光亮镍-铬镀层和镀锌铸件上的双层镍镀层。用网格进行镀层评定，以便确定全面腐蚀和局部腐蚀。此法标准目前正在制订。

锈斑指示试验

锈斑指示试验系由试验路的孔隙而发展成一种短暂试验方法。

人们使用了蘸有 3% 氯化钠和 1% 氰化铁钾溶液的滤纸。此滤纸每次以 10 分钟（六次）贴到试验镀件上。一小时后，则得不同金属侵蚀方式的不同色泽的腐蚀产物。

镀铬件中最早发展的是铬中的缺陷。首先要知道通达镍的缺陷，之后是不完全通达的缺陷。通达铜镀层时的色泽是黄棕色斑，通达铜基体时的色泽是深蓝色的。由色泽和腐蚀数皆可求得镀层的质量。锈斑指示腐蚀试验必须考虑到腐蚀孔隙内的电

化学条件。

根据目前已有的經驗，銹斑指示試驗法已引起了大家的重視。

长期試驗法

由于长期試驗摹拟了现实生活中的尽可能的相似条件，而且必須有較长的測量試驗条件，因此，可以从这个結果中断定使用寿命。

表 1 收集了各种等效条件。长期試驗时，試样被放置于露天的特制框架上。

表 1 长期試驗等效条件
(根据 A. Kutzelnigg)

大 气 类 型	条 件
农村大气	基本上无沾污物
城市大气	被二氧化硫、灰尘、煤烟沾污
工业大气	与城市大气同，然沾污物更为严重，有时外加化学作用影响
海洋大气	无尘，因而日光强烈，湿度高，海水水滴
受海洋影响的城市或工业大气	由于湿度高、海水水滴影响加强了城市或工业大气沾污物的作用
潮湿热带大气	湿度和温度較高，强烈結露
热带海洋大气	由于温度高，加强了海洋大气影响
受工业大气影响的潮湿热带大气	由于二氧化硫的影响，加强了在高温时高湿度的作用

图 3 系美国的大气暴露装置。金属板有在不同条件下鍍覆的有用鍍层。采用此法同时可求得抑制腐蝕的最佳条件。图 4 为西德的大气暴露装置，直接采用汽車輪圈作为試样。試驗方式酷似实践情况；同时也允許把电路接到鍍层分布面上。

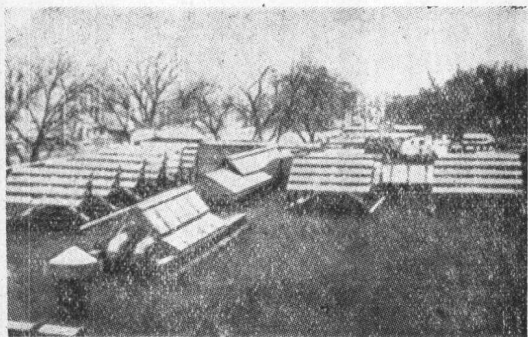


图 3 美国大气暴露装置
(据 W. Metzger)

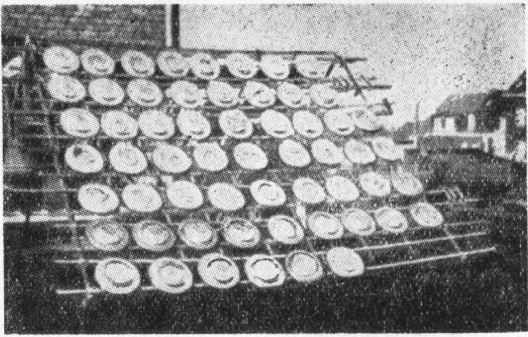


图 4 西德大气暴露装置
(据 W. Metzger)

除了这种靜止的长期試驗外，还有——主要是在美国——汽車運轉試驗。例如把試片固定在汽車保險杠上。这样，所有实际应用中的影响(如抗冻盐、汽車洗滌物等)均直接作用在試片上。

长期試驗一般均长达 2 年以上的時間。在这个时期內必須定期檢查試样，并記錄其結果。

尽管长期試驗需要很長的試驗時間，但是，为获得实际腐蝕状况的尽可能精确的图紋以及和短期試驗結果加以比較的可能，长期試驗方法还是很必要的。

結 束 語

由短期試驗所得腐蝕图紋應該和实际使用或长期試驗图案相符合。但是，直到今天，这个目的并未完全实现。短期試驗可以对鍍件质量提供一定保証。对不同产品和鍍层的比較評定，可以精确地再現腐蝕过程和腐蝕图紋。由于这个原因，短期試驗不仅可以求得腐蝕的强度，而且也可求得侵蝕的方式和形状。

西德主要是应用了 Kesternich 試驗，Corrod-kote 試驗和銹斑指示試驗。长期試驗已經过时。

腐蝕試驗中的特殊問題是对試样的評定。这里基本上有两种可能性。如磨蝕量为均匀磨蝕，則可作为腐蝕的量来計算。由此算出腐蝕速度，如微米/年。但是，由于磨蝕量很小，故而常常根据試样的外观来加以評定。分級是独特的，因而也是困难的。

表 2 CASS 試驗腐蝕定級

腐 蝕 数	总面积的侵蝕率，%
5	无侵蝕，0
4	輕微侵蝕，小于 10
3	輕度侵蝕，10~30
2	强烈侵蝕，30~70
1	严重侵蝕，大于 70

表 2 系 CASS 試驗的定級制度。銹蝕、气泡和裂紋均視為鍍層的缺陷。

腐蝕定級或多或少是凭經驗数据的。

目前正致力于通过腐蝕試驗的标准化来制訂統

一的條件，这样就有可能進行比較。在這方面汽車工業是非常活躍的。表 3 汇集了目前通用的鍍層厚度、試驗方法和試驗時間。

表 3 汽車零件的鍍層厚度、腐蝕試驗方法和所需的試驗時間汇总 (据 W. Katz)

		基 体 材 料	鍍層厚度, 微米				試 驗 方 法	試 驗 時 間	備 注
			Cu	Ni 无光	Ni 光亮	Cr			
汽 車 零 件	A	鋼	20 (拋光)	—	~20	0.8~1.3	SO ₂ +CO ₂ 銹斑指示	6 个循环 6×10 分钟	双 鍍 鍍 层 用 于 鋅
	B	鋼	20 —	— 24	25 12	0.3~0.6 0.3~0.6	5% NaCl —	144 小时, 35°C —	1962 年起
	C	鋼	20	—	25	0.3	Corrodokote	16 小时	Cu, 拋光
	D	鋼	~20	—	~28	0.3	SO ₂ +CO ₂	6 个循环	1961 年中起
		鋼	—	32	16	0.3			
		黃 銅	—	—	14	0.3			
附 件	E	鋼	~20	—	~15	0.3	SO ₂ +CO ₂ Corrodokote	6 个循环 16 小时	
	F	鋼	20	—	20	0.5	SO ₂ +CO ₂	6 个循环	
	a	鋅	15~20	—	25	0.6~0.7	SO ₂ +CO ₂	6 个循环 F、A	1961 年秋起
		黃 銅	15~20	16	9	0.6~0.7	銹斑指示	6×10 分钟 F、A	
		黃 銅	—	—	12	无裂紋	Corrodokote	16 小时 F、B	
	b	鋅	12~16	—	16	0.5 (0.8~ 1.3 F、A)	3% NaCl F、B	144 小时, 35°C	F、A, 1961 年 4 月起 F、A 和 D, 1961 年 4 月起 用于 国 外 用于 O
		鋅	16	12	6		銹斑指示	6×10 分钟	
		鋅	~10	18	7		SO ₂ +CO ₂	6 个循环	
		鋅	24	—	15		5% NaCl	144 小时	
		黃 銅	—	—	18		Corrodokote	16 小时	
	c	鋅	15~20	—	25~30	0.8~1.2 (A)	SO ₂ +CO ₂ F、A、D	6 个循环	用于 A 1961 年秋起
		鋅	15	10	20	—	銹斑指示	16 小时	
		鋅	—	—	—	—	—	—	
	d	鋅	20	—	24	0.3	SO ₂ +CO ₂	6 个循环	

徐成光譯

自 «Draht» Jg. 13, Nr. 11 (1962)