

电鍍技术資料选集

刘士簡、孙宝清、張南亥譯



机械工业出版社

电 鍍 技 术 資 料 选 集

刘士簡、孙宝清、張南玄譯



机 械 工 业 出 版 社

目 次

1	电镀层在高温时的性能.....	3
2	铜合金高温氧化的保护处理.....	27
3	铝件硬质阳极化处理的实际应用.....	55
4	关于锡-锡与锌-锡合金镀层的研究.....	68
5	焦磷酸盐槽液电镀.....	79
6	镀镍在喷气发动机设计中的应用范围.....	83
7	航空发动机零件的铅-锡合金镀层.....	89

1 电鍍層在高溫时的性能

摘 要

鎳鉻和其他鍍層的高溫性能，包括在空氣中和鉍的氧化物中的抗氧化性能、斷裂強度、熱脹性、熱安定性、韌性與熱硬性，都加以測定。研究結果說明，允許利用電鍍層防護鉍和其他金屬在高溫時不被氧化。例如，用熱處理使鎳鉻复合鍍層所擴散成的合金的抗空氣氧化性優于以往所考慮的任何高溫鍍層。鉍擴散到鎳合金鍍層以內，結果使鉍零件過分收縮，依據本篇所載，可以用金和鉻的擴散合金消除這種現象。

引 言

供高溫條件下使用的合金的發展已成為許多技術報告的主題，但有關高溫鍍層性能的報導卻比較少。供 537°C 以上用的防護層必須能在周圍環境中阻止氧化，防止基體金屬在周圍環境中的破壞。多數金屬的抗氧化性能是依靠產生一種牢固、穩定和連續的氧化層，所以當估計一種金屬鍍層的价值時，必須考慮它的氧化層之性質。

不連續的復蓋層會降低對金屬的防護效率，所以鍍層的密度與組織性質是很重要的，必須防止氧化氣體擴散到基體金屬中去，而基體金屬中的成分也必須防止向外擴散。

鍍層必須能承受沖擊和磨損，以及因蠕變而引起的影響。有許多金屬鍍層與一些底金屬擴散太快，這樣就縮短了表層的壽命。因此這樣的擴散效應的知識就成為很重要的了。任何擴散而成的合金與鍍層本身必須有足夠的強度，以承受它們對底金屬熱脹差而引起的應力。

設計師和工程師們必須具備上述關於高溫合金上所用鍍層的性質和功效方面的知識，以便更好地選擇適用的材料。特別是鉍，它有傑出的高溫機械性能，但是很易氧化，必須加以防護。

電鍍層的研究

以下所研究的金屬是用电鍍法制成的厚0.25~0.76公厘的平板試片或直徑6.25公厘的管子：鉻、鎳、鉻-鐵合金、鈷-鎳合金以及用复合鎳和鉻鍍層所擴散成的合金。這些合金鍍層希望既為韌性很好的軟合金又能抗高溫氧化。

這些試片的制法是将鍍層鍍在黃銅或銅箔的一面，或者是鍍在管子的外面，然後用鉻酸溶液溶去銅箔或管子。

鍍黃金的原因是用于鉻鉍之間作為擴散的屏障，其厚度約為0.0375公厘。

鉻：

从兩種鍍法取得的記錄，即普通鍍鉻法和低收縮鍍鉻法(low-contraction) 分別在32安/公寸² (50°C) 与 80.15 安/公寸² (85°C) 条件下鍍鉻；槽液成分如下：—

鉻酐CrO ₃	250克/升
硫酸H ₂ SO ₄	2.5克/升

鎳：

鍍鎳是在瓦特槽液中或氨基磺酸鎳溶液中進行的。

瓦特槽：

硫酸鎳NiSO ₄ ·7H ₂ O.....	240克/升
氯化鎳NiCl ₂ ·6H ₂ O.....	45克/升
硼酸H ₃ BO ₃	30克
pH.....	4.4~4.5
表面張力(用潤濕劑降低).....	35達因/公分
陰極電流密度.....	5安/公寸 ²
t°C.....	53~54
攪拌，工作棒.....	30次/分鐘，棒長100公厘

鍍前處理如下：用碳酸鎳使pH升至5.5；加活性碳攪拌；過濾；用假陰極處理；電流密度0.3安/公寸²。

氨基磺酸鹽槽：

氨基磺酸鎳 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	450克/升
硼酸 H_3BO_3	30克/升
pH	4.2~4.4
表面張力（用潤濕劑降低）	30達因/公分
陰極電流密度	8安/公寸 ²
t°C	60
攪拌，工作棒	25次/分鐘，棒長50公厘
鍍前假陰極處理：	0.3安/公寸 ² ，2.6安時/升
	0.64安/公寸 ² ，40安時/升

金：

金以0.00381公厘/時的速率在下述溶液中電鍍：

氯化金鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_2$	40克/升
氯化鉀 KCN	29克/升
酒石酸鉀 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	40克/升
氫氧化鉀 KOH	3克/升
碳酸鉀 K_2CO_3	10克/升
pH	12.0
t°C	54
Ik	1安/公寸 ²

鉛鐵合金：

按照已發表的鍍鉛鐵合金的方法用硫酸高鉛溶液，所得合金含6~18%鐵，余量為鉛。

鈷鎢合金：

此種合金含27~30%鎢，70~73%鈷。

鍍槽用 NH_4OH 調整 pH 保持 8.5~8.7，槽液組成如下：

氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100克/升
鉬酸鈉 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45克/升

氯化銨 NH_4Cl	50克/升
酒石酸鉀鈉 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400克/升
Dk	2.1安/公寸 ²
t °C	82~88

陽極: 鑄造合金, 含鎢15%, 鉍85%。

鎳鉻擴散合金:

因為 ASTM 合金 B82~46 具有好的韌性, 抗氧化溫度高達 1215 °C, 故這種鎳鉻合金鍍層 (Ni80%, Cr20%) 也包括在這一大類里。重疊的鎳鉻層, 其厚度為 0.0188 與 0.0063 公厘, 依次鍍上。鎳是從氨基磺酸鎳槽鍍出, 鉻是在 85 °C 下, 以 80.5 安/公寸² 鍍出的。

每個鍍層先在鎳沖擊槽中鍍一下使之活化, 此槽含硫酸鎳 450 克/升, 硫酸 50 克/升, Dk 10.7 安/公寸², 時間一分鐘, 溫度維持 40 °C。

圖 1 為鎳鉻複合鍍層的照片。在 980 °C 熱處理僅僅四小時就看到鎳鉻完全互滲, 發展為均勻的合金, 這一點從它在鎳和鉻各自的金相試片腐蝕劑中的抗蝕能力就可以看出來, 在原來鎳鉻界面形成粒狀, 合金失去磁性以及均勻的硬度。其硬度在 170 與 185 Knoop 之間。

在 980 °C 空氣中的抗氧化性能

表 1 為鎳、鉻及其它一些電鍍層的氧化性的比較表。表腳之注解為測定因氧化而消耗的金屬的方法。鎳和鉻的氧化速度差不多相等。10、50 與 100 小時的曝露氧化記錄說明, 增加曝露時間會降低速度。圖 2 說明氧化是時間的函數。長周期的速度大致可用擴展直線的方法求得, 如圖 3。鉻層具有 1.4~2.1 公斤/公厘² 的應力, 它在空氣中產生皮膜之速度与不具應力的鉻層大致相等。加熱 10 小時之後, 其皮膜厚度為 0.75~0.1 公厘, 加熱 19 小時之後為 0.1~0.125 公厘。



← 鉻
← 鎳
← 鉻
← 鎳
← 鉻

圖1 鎳鉻复合鍍層 (50:50 硝酸硫酸混合液腐蝕)

表 1

鍍層在空气中的氧化速度 (980°C)

金 屬 或 合 金 鍍 層	毫克/公分 ² /小时		
	曝露100小时	曝露50小时	曝露10小时
鉻	0.28	无紀錄	0.07
鉻鉄合金 (6%Fe)	0.20	无紀錄	0.6
鉻鉄合金 (18%Fe)	0.26	无紀錄	0.6
鋁	无紀錄	无紀錄	7.2
鋁鈷合金 (27%W)	2.8	无紀錄	5.8
金	不氧化	不氧化	不氧化
鎳	0.32	无紀錄	1.0
鎳鉻 (20%Ni)	0.10	0.12	0.35
鎳鉻鋁 (18%Cr, 2%Al)	无紀錄	0.01	无紀錄
鎳鉻鋁 (16%Cr, 4%Al)	无紀錄	0.02	无紀錄
鎳	无紀錄	0.01	无紀錄

扩散Ni—Cr合金的氧化比起Ni或Cr要慢得很多。但是扩散合金的氧化要比热鍛退火的相同成分的合金快得多。由于扩散合金晶界及内部的氧化, 所以它的氧化速度就比较高。圖4和圖5表明内部氧化的程度与曝露時間成正比。檢查曝露在980°C空气中的75小时試片 (圖上部的5) 表明, 氧气透入表面以下的速度比表面形成皮膜之速度至少快5倍。内表面的氧化物可由合金断面中間看出, 当表面皮膜厚10倍。

圖6的显微照片表明用热处理方法对鎳鉻复層扩散之影响。該試样热处理時間較長, 合金更显得均匀, 从橫条内所見空隙数

量尺寸之减少可为明証。这些横条与原来内面每层镍层上镀铬之位置符合。加热17小时扩散而成的合金在980°C空气中暴露24小时，皮膜之形成較慢，金属消耗速度仅0.25毫克/公分²/时。加热4小时扩散成的合金，在相同暴露时间由氧化所消耗之金属，其速度则为0.40毫克/公分²/时。

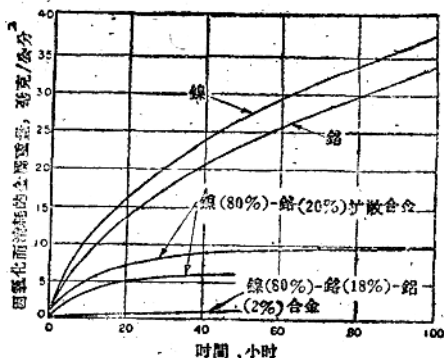


圖2 由鎳鉻扩散合金，鎳和鉻因氧化而消耗金属之重量（980°C在空气中），以氧化皮重量为主

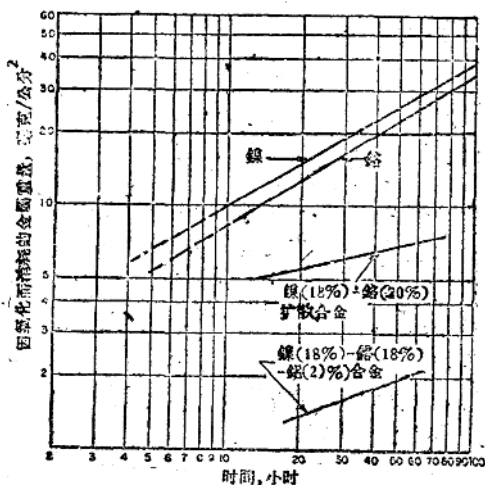
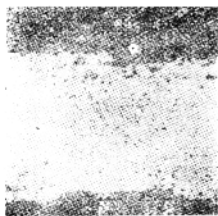
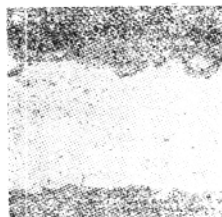


圖3 鎳、鉻、鎳鉻合金及鎳鉻鎳合金在980°C空气中氧化的情况

可以明确,均匀性对提高Ni—Cr扩散合金的抗氧化性能是有好处的,这一个电镀过程包括在镀铬前用热酸浸(82℃)以活化镍层。金相检查表明,这一个电镀过程更进一步减少了夹杂物或空隙的数量。但是改良过的扩散合金的氧化速度尚未测定。

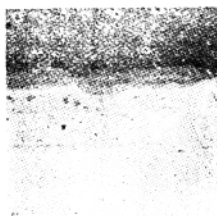


經拋光的

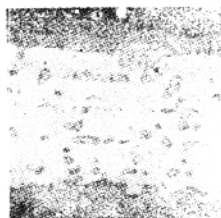


經拋光的

圖4 鎳鉻合金層扩散合金在980℃空气中氧化25小时的代表性切断面,不同程度的内部氧化可能由于疏松度的差别,其中包含的个别氧化粒(照片左方)是不常见的



經拋光的,在空气中氧化50小时



經拋光的,在空气中氧化75小时

圖5 鎳鉻扩散層在980℃空气中氧化50与75小时,表示有内部氧化

可锻的鎳鉻鋁合金具有优越的抗氧化性能(圖2和圖3)。这种合金可以在鎳鉻鍍層之間夾進很薄的鋁鍍層,加热使各層扩散。这种鋁鍍層既可以用熔鹽鹽槽,也可以用一種金屬有機溶液。当在熔鹽鍍積过程中即可以推断有些鋁扩散到鎳里去。但是用电鍍和扩散法去获得这样的合金,尚未有人动手作过。

对鎳鉻合金和鎳鎢合金在980℃空气中的氧化速度需加以測

定。鉻鉄合金(6或18%鉄)对空气的氧化抗耐性比鎳或鉻少許大些, 鈷鎢合金(含27%鎢)比鎳或鉻氧化更快。

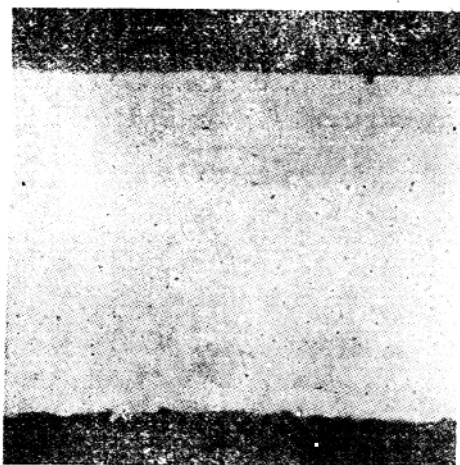
在鎳和鎳鉻合金上形成的皮層是緊密而牢固的, 不易用搥、刮、和磨的方法除去, 而在鉻和鉻鉄合金上所形成的皮層則脆, 当試片少稍變形時就會剝落。根据X

光檢查結果, 氧化鉻為其主要成分, 但是也找出少許氮化物。从鉻鉄合金上取下的皮層, 其中鉄含量仅0.3%, 很象氧化鉻固液体中之氧化鉄。

在鈷鎢合金的氧化層中則看出是一种厚的層狀皮膜。这种皮膜显然无防护性, 因为100小时曝露的氧化速度与24小时的相同。外層唯一的成分是氧化鈷, 說明氧化鎢已揮發了, 內層鎢酸鈷的成分向金屬氧化物的内部逐渐增加。

热脹性与韌性

長50公厘、直徑6.3公厘的电鑄管热脹系数的測定是使它膨脹到1050°C, 已列入表2。鉻的系数是在 11.0×10^{-6} 左右, 而鎳則在 17.3×10^{-6} 左右。增加温度范围的系数列入表3。这些数值是在金屬結構变为稳定之后, 第二次、第三次在氬气中热循环加热所观



經過拋光的

圖6 电鑄的鎳鉻复合鍍層, 每个鉻層上先用硫酸鎳冲击液活化, 在980°C氬气中加热17小时, 进行扩散

察的長度变化。

表 2 电鍍管，可鍛金屬与合金的热膨胀

金 屬	热膨胀系数 °C	温度范围 °C	長 度 永 久 变 化 %
铬 (硬)	11.9×10^{-6}	20~1050	-1.1
铬鉄 (6%Fe)	11.7×10^{-6}	20~1050	-0.6
铬鉄 (18%Fe)	11.8×10^{-6}	20~1050	-0.7
鈷鎢 (30%W)	16.2×10^{-6}	20~1050	-0.8
Inconel (鍛造的)	16.2×10^{-6}	0~650	—
Inconel X (鍛造的)	16.2×10^{-6}	0~650	—
鈷 (电弧鎢)	6.18×10^{-6}	0~1200	—
鎳 (pH 4.4 瓦特槽)	17.3×10^{-6}	20~1050	+2.3
鎳 (pH 2.5 瓦特槽)	—	20~1050	+3.8
鎳 (pH 4.3 氨基磺酸鎳)	17.2×10^{-6}	20~1050	-0.2
鎳 (pH 2.5 氨基磺酸鎳)	—	20~1050	+1.2
鉻鎳 (20%Cr)	17.6×10^{-6}	70~1000	—
316 不銹鋼 (鍛造的)	18.6×10^{-6}	0~650	—
347 不銹鋼 (鍛造的)	19.1×10^{-6}	0~650	—

最大的加热与冷却速度为 3 °C/分，在温度范围 20~1050°C 内。氨基磺酸盐槽与瓦特槽鎳层的数值与瓦特槽不加湿润剂所鍍之鎳在 20~600°C 范围内之记录完全符合。

设想，复层的热膨胀系数必须与基体金属互相一致，鋼，不銹鋼和 Inconel 的膨胀系数和鎳很接近，但是鈷具有更低的系数，等于 6.18×10^{-6} 。所以在鈷上包上金属，肯定比基体金属的膨胀快得多。

尽管鎳和富鎳合金的膨胀系数相当高，而它在 650°C 显示足够的韧性，能承受热应力而不致破裂，从以往所发表的含 20% 鉻的可鍛鎳鉻合金之高温记录可加判断。但是可鍛合金在 500~650°C 范围内表现出脆性。

虽然鉻和鉻鉄合金的膨胀系数低于鎳的系数，鉻合金不能适应鈷的热膨胀性。由于膨胀系数之差的结果鈷上的鉻鍍层会出现破裂，因鉻在高温下的破裂强度是低的。例如，在电鍍鉻上仅施加

2.8公斤/公厘²的应力, 在980°C下經 30 分鐘即断裂。表 4 与圖 7 表示銘的破裂强度記錄。金相檢查表明, 在金屬上加应力可使銘層裂紋变寬。圖 8 表示一个有应力和一个未加应力的銘帶断面圖。銘的沉积电流密度为32.3安/公厘², 温度52°C。

热和組織的稳定性

电鑄的鎳、銘与銘鉄、鈷鎳合金管加热时膨胀或收缩証明其対热不稳定。每个电鑄管的長度的永久变形列入表 2。密度的改变牽涉到組織結構之重整列入表 5。鎳的尺寸永久变形系由于夹杂物之分解与揮發。有一个管子逐渐加热至1050°C再慢慢冷却至室温, 其長度之改变竟达 3.8%。这个改变相当于密度从 8.90降至 8.24。这一个管子是从改良瓦特槽中电鑄出的, 内含潤湿剂防止麻点。pH 为 2.5。增加鍍槽 pH 值至 4.4, 結果鍍層中夹杂物显然少一些, 因为在这样条件电鑄的管子热至1050°C, 其長度仅增加 2.5%。圖 9 表示这个鎳層的膨胀曲綫。从第一次加热(650°C)曲綫的斜度来看, 可判定夹杂物在此温度开始分解。

表 3 电鑄鎳、銘、銘鉄合金与鈷鎳合金的平均热膨胀系数

膨胀系数 (微时/时/°C)

温度范围 °C	鎳基磷 酸鎳槽	鎳 瓦特槽	銘	銘鉄合金 (94%Cr 6%Fe)	銘鉄合金 (82%Cr 18%Fe)	鈷鎳合金 (70%Co 30%W)
20~200	13.5×10^{-6}	14.6×10^{-6}	7.4×10^{-6}	8.8×10^{-6}	8.8×10^{-6}	11.3×10^{-6}
20~300	14.2×10^{-6}	15.6×10^{-6}	8.0×10^{-6}	9.1×10^{-6}	9.0×10^{-6}	11.6×10^{-6}
20~400	14.8×10^{-6}	16.2×10^{-6}	8.4×10^{-6}	9.2×10^{-6}	9.1×10^{-6}	11.8×10^{-6}
20~500	15.1×10^{-6}	16.6×10^{-6}	8.8×10^{-6}	9.3×10^{-6}	9.6×10^{-6}	12.1×10^{-6}
20~600	15.6×10^{-6}	16.8×10^{-6}	9.2×10^{-6}	9.8×10^{-6}	9.9×10^{-6}	12.4×10^{-6}
20~700	15.8×10^{-6}	17.0×10^{-6}	9.5×10^{-6}	10.1×10^{-6}	10.2×10^{-6}	12.8×10^{-6}
20~800	16.2×10^{-6}	17.2×10^{-6}	9.8×10^{-6}	10.4×10^{-6}	10.4×10^{-6}	13.4×10^{-6}
20~900	16.5×10^{-6}	17.3×10^{-6}	10.3×10^{-6}	10.9×10^{-6}	10.8×10^{-6}	14.3×10^{-6}
20~1000	17.0×10^{-6}	17.2×10^{-6}	10.7×10^{-6}	11.5×10^{-6}	11.4×10^{-6}	15.6×10^{-6}
20~1050	17.2×10^{-6}	17.3×10^{-6}	11.0×10^{-6}	11.7×10^{-6}	11.8×10^{-6}	16.2×10^{-6}

根据一个代表性的鎳鍍層加热前后密度的測定, 省去瓦特槽潤湿剂在热稳定性方面有所改善。密度的降低仅 0.8%, 相当計算長度变化的 0.3% 左右, 假設三方面量度是均匀地縮減。虽然如

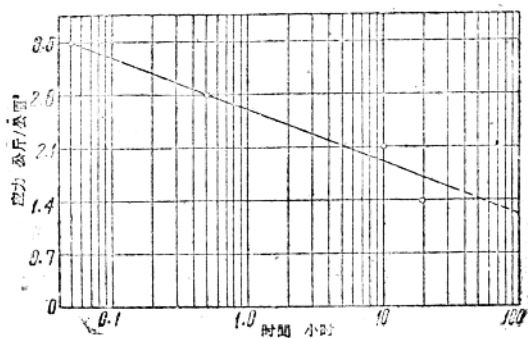
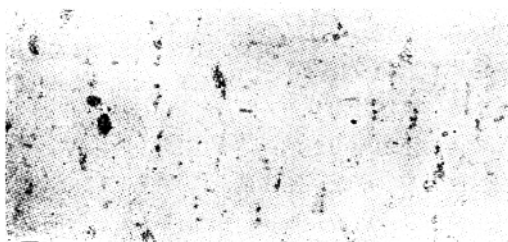


圖7 电鍍鉻在空气中 (90°C) 断裂强度



經過拋光，未受压力



經過拋光，加应力2.1公斤/公厘²

圖8 电鍍鉻試样在980°C空气中受应力腐蝕試驗的照片

表 4 电鍍鎳断裂強度記錄

溫 度 °C	強 度 公斤/公厘 ²	断 裂 时 間	延 伸 率 %
980	1.4	19.3小时	16.3
980	2.1	10.0小时	35.0
980	2.8	0.5小时	2.6
980	4.2	40秒	1.9
980	5.6	30秒	—
1090	1.4	1.1小时	4.0
1090	2.1	27.5小时	20.4
1090	3.5	3分	2.7

此, 这样的鍍層一定不适于防护目的, 因为省去潤湿剂会产生麻点。

热稳定性最好的鎳層是从氨基磷酸鎳槽鍍出的, 槽中加有附加剂, pH 为 4.3。热处理后密度变化仅 0.6%。由膨脹而导致的长度改变为 0.2%。圖 10 为复制的膨脹曲线。

从改良瓦 特 槽 pH4.4 鍍出的鎳層加热前后之組織見圖 11。在再結晶鎳內 (下部的金相照片) 沿晶粒邊緣可見許多空隙, 显然是由分

散極細之夹杂物分解而引起的, 这种空隙 (上部的金相照片) 在腐蝕前或后放大 500 倍是看不出的。从氨基磷酸盐 槽 pH4.3 鍍出的鎳, 这种夹杂物就含得很少, 由加热前后鍍層的金相檢查可以判断 (見圖 12)。

从全部为氯化物鍍槽中电鍍出的再結晶鎳的組織与其它之鎳

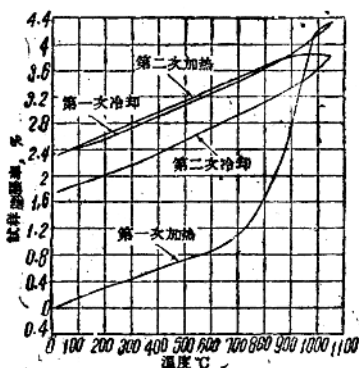


圖 9 pH4.4 瓦特槽中的电鍍鎳在氫氣中膨脹與溫度的關係曲綫圖

沉积大不相同。从其显微照片来看，显然在电镀时镀层有应力。从氯化镍槽中电铸出的管子于1050°C加热2小时，密度降低1.2%。

低收缩镀铬层在80.5安/公寸² 85°C镀出经热处理则收缩，密度增加0.7%。金相检查再结晶之铬指出，镀层上的裂纹部分地封闭了。其它低收缩镀铬层经1050°C热处理，密度升高0.4%。

表5 电铸管在1050°C加热2小时后密度的改变

电铸金属	槽型	镀后 克/毫升	加热后 克/毫升	改变 %
铬	通用槽(a)	7.01	7.14(b)	+1.9
铬	无裂纹(c)	7.12	7.15	+0.4
铬	低收缩	7.13	7.18	+0.7
镍	pH4.4瓦氏(d)	8.90	8.59	-3.5
镍	pH2.5瓦氏(d)	8.90	8.24	-7.8
镍	pH3.0瓦氏(e)	8.83	8.81(g)	-0.8
镍	pH4.3, 氨基磺酸盐槽(d)	8.93	8.88	-0.6
镍	pH2.5, 同上	8.93	8.46	-5.6
镍	氯化物(f)	8.91	8.80	-1.2
镍铬(Cr20%)多层	氨基磺酸镍, 低收缩	8.40	8.27(h)	-2.1

(a) 30安/公寸², 50°C;

(b) 1200°C加热1小时;

(c) 联合铬公司发明方法;

(d) 加润湿剂;

(e) 无湿润剂或H₂O₂;

(f) 中央标准局供给试样;

(g) 有麻点及针孔;

(h) 为比较起见，退火可锻合金含20%Cr, 其密度为8.32克/毫升。

用32安/公寸²电流密度52°C沉积之铬在1050°C加热，长度缩减1.1%，假定三方面是均匀地收缩相当于计算密度增加3.3%。

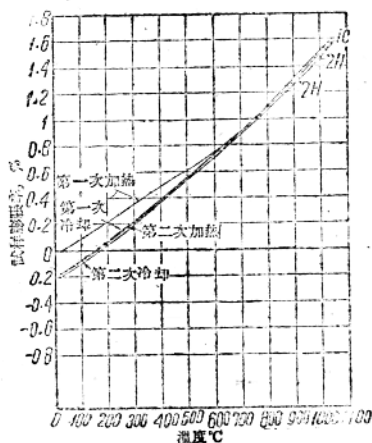
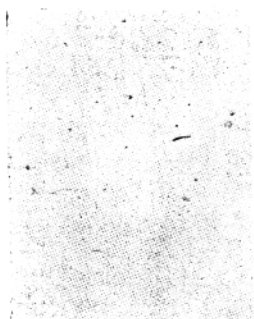
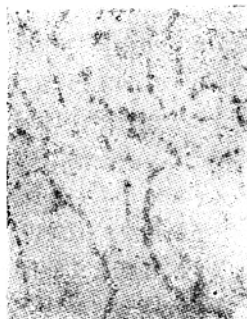


圖10 氨基磺酸盐槽，鍍層的膨脹與溫度的關係曲線圖，第一與第二次熱循環是在氬氣中進行的



鍍後在乳酸和草酸(1:1)中浸蝕



膨脹後在乳酸和草酸(1:1)中浸蝕

圖11 在含有潤濕劑的瓦氏槽中電鍍的鎘，於1050°C精製氬氣中膨脹前後圖