

金 属 防 护 工 艺

章 葆 澄

北京航空学院一〇三教研室

一九八五年五月

前　　言

本册《金属防护工艺》与《金属防护原理》并为材料系腐蚀与防护专业本科生的基本教材。其目的是为了巩固与提高学生在生产实习中所获得的知识；加强金属防护工艺实践的基础；使学生对金属的防护工艺能够有比较全面的、系统的认识。为此，将在镀、涂、喷、渗、衬转化膜等重要的防护措施中，选择典型的工艺做重点介绍。

目 录

第一章 鍍鋅

第一节 氯化物鍍鋅	5
第二节 鋅酸盐鍍鋅	11
第三节 銨盐鍍鋅	17
第四节 无銻氯化物鍍鋅	22
第五节 鋅鍍层的鈍化处理	25

第二章 鍍鎳

第一节 鍍暗鎳	33
第二节 鍍光亮鎳	38
第三节 鍍多层鎳	42

第三章 鍍鉻

第一节 鍍鉻的种类和特点	46
第二节 鍍鉻的电极反应	47
第三节 几种鍍鉻工艺	52
第四节 影响鍍层质量的因素	56
第五节 低鉻酸鍍鉻和三价鉻鍍鉻	60

第四章 鋁及鋁合金的氧化处理

第一节 鋁及鋁合金氧化前的表面准备	66
第二节 鋁及鋁合金的阳极氧化	67
第三节 鋁及鋁合金的硬质氧化	75
第四节 氧化膜的封闭、染色和着色	80

第五章 离子镀

第一节 离子镀膜过程	91
第二节 离子镀铝	94
第三节 离子镀氮化钛	98

第六章 油漆

第一节 油漆的组成及各成份的作用	104
第二节 油漆的种类及应用	109
第三节 涂漆的表面预处理	115
第四节 油漆的涂覆方法	119
第五节 油漆及油漆层的性能	124

第七章 衬层

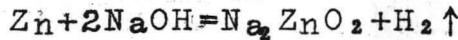
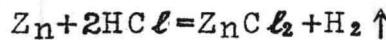
第一节 非金属材料衬里层	126
第二节 金属材料衬里层	138

第一章 鎏 锌

鋅是銀白色的金屬，比重為 7.14，熔點為 419.5 °C，原子量為 65.4，電化當量為 122 克 / 安時，標準電極電位為 -0.76 伏。

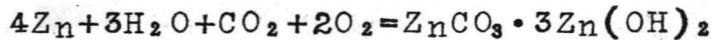
常溫下，鋅具有脆性，在 100~150 °C 時塑性較好可以進行壓延加工，但到 200 °C 以上又恢復脆性可以輾壓成粉。在金屬中，鋅的硬度中等。

鋅是兩性元素，既溶於酸，也溶於鹼：



但是，由於氫在鋅上的過電位很高，純鋅的溶解速度是緩慢的，含杂质的鋅因形成了腐蝕微電池會加速反應。

在乾燥空氣中，鋅幾乎不起變化。在潮濕的空氣中易與氧、二氧化碳起反應生成碱式碳酸鋅：



這層緻密的薄膜阻止了鋅的繼續腐蝕。

鋅與空氣中的硫化物形成溶解度極小的硫化鋅。

電鍍鋅層可以達到較高的純度，結構均勻、緻密，尤其是經過鉻酸鹽處理之後，形成了鈍化膜層可以很大幅度地提高防腐蝕能力。

鋅鍍層廣泛地用於鋼鐵件的大氣防護，鋅的標準電極電位比鐵約負 0.3 伏，是一個典型的陽極性鍍層，因此鋅鍍層的防護能力也取決於鍍層的厚度。在比較乾燥的空氣中以及在室內等良好的環境中，鍍鋅層的厚度只需 7~15 微米，露天場所及含一般氣體的環境中需 18~25 微米，在工業區以及在潮濕的大氣環境等惡劣的條件下需 30~35 微米。

但是，如果鍍鋅層在高於 60~70 °C 的熱水中工作時，鋅的電位變得比鋼鐵正了，鋅鍍層就失去了對黑色金屬的電化學保護性能。

除了電鍍以外，獲取鋅層還有其他方法如：

1) 热浸法：将制件浸入熔融的锌中，如白铁。

2) 喷镀：将熔融的锌喷于金属表面。

由于电镀法获得的锌层均匀、致密、韧性好、防腐性能高，所以电镀法被广泛地采用。

生产上使用的镀锌溶液配方有多种，氰化镀锌液已有一百多年的历史，自本世纪六十至七十年代起，开始使用含有机添加剂的锌酸盐镀锌液和铵盐镀锌液，八十年代初又研制了无氯化物电镀溶液。

第一节 氰化物镀锌

氰化物镀锌就是采用氰化物做为锌的络合剂，一般称为氰化镀锌。我国常用的氰化镀锌配方有光亮氰化镀锌和低氰镀锌两种，其配方成份基本相同只是含量不同。光亮氰化镀锌含有较高的氰化物。

一、电解液配方及各成份的作用

1. 氰化镀锌电解液配方及工艺条件

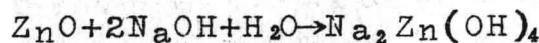
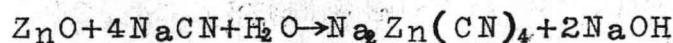
种类 组成及条件	光亮镀锌	低氰镀锌	快速镀锌
	含量 克/升	含量 克/升	含量 克/升
氰化钠	80~120	20~40	35~40
氢氧化钠	70~100	50~70	80~100
氯化锌	30~45	8~12	85~95
硫化钠	0.5~3		
甘油	3~5		
温度℃	15~30	15~35	40~70
电流密度 I _A (安/分米 ²)	1~5	1.5~2.5	5~10

除以上介绍的配方外，根据生产的要求可将溶液的成分做适当调整。

2. 配方中各成份的作用

氯化锌：是配制镀锌电解液时锌的来源，与溶液中的氰化钠和氢

氧化鋅发生反应，生成鋅氰絡离子和四氫氧合鋅絡离子，是氰化鍍鋅液的主盐，其化学反应式如下：



氧化鋅含量的多少，对輥层质量和鍍液性能都有很大影响。氧化鋅的相对含量高，使阴极极化作用下降，分散力降低，结晶粗糙，电流效率較高。允許使用較大的阴极电流密度，沉积速度快，生产效率高。当氧化鋅的相对含量較低时，阴极极化作用大，分散力提高，结晶細緻，由于电极过程析氢量增多，电流效率下降。若使用較高的电流密度，电流效率下降就更多。

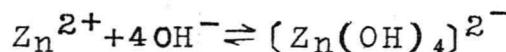
氰化鈉和氫氧化鈉：氰化鈉是鍍液中的主要絡合剂，它与氧化鋅生成鋅氰絡离子，并且以生成四氰合鋅絡离子为主



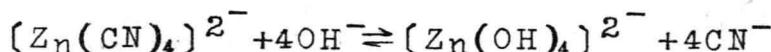
由于这种絡离子具有較高的稳定性，不易在电极反应中放电，使电极极化升高，能得到均匀細緻、光亮的鍍层。如果氰化鈉的含量过高，阴极极化作用随之更大，析氢量增多，电流效率下降，同时也会造成鍍层出現麻点或起泡，影响鍍层质量。所以氰化鈉的含量要合理的控制。

氰化鈉能有效地防止阳极鈍化，使阳极溶解正常，維持鍍液中鋅含量的濃度。

氫氧化鈉是鍍液中的輔助絡合剂，与氧化鋅作用生成四氫氧合鋅絡离子



所以，在氰化鍍鋅溶液中，鋅将以两种形式的絡离子共同存在于溶液中。其两种絡离子的濃度，依絡合物在溶液中的濃度和絡离子的稳定性来决定的。根据絡合平衡方程式



平衡将依据它们的濃度而向不同的方向移动。如果氰化鈉的濃度高，

平衡向左移动，形成锌氰络离子的浓度大；如果增加氢氧化钠，平衡向右移动，形成氢氧合锌络离子的浓度大。氰化钠和氢氧化钠相对浓度的变化对镀液性能和镀层质量都有很大的影响。

图 1-1 是锌含量为 1N，氰化钠和氢氧化钠的总含量为 4.3N，改变氰化钠与氢氧化钠的相对含量时得到的阴极电位曲线。可以看出：氰化钠含量提高，阴极电位变负，极化值加大；氢氧化钠含量提高，阴极电位变正，阴极极化下降，极化值减小。

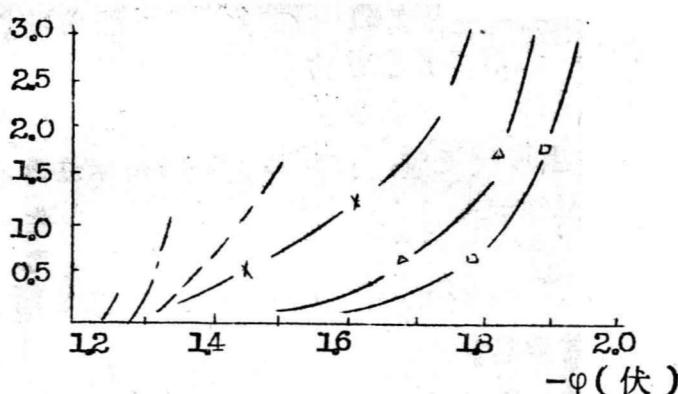


图 1-1 氰化钠与氢氧化钠的总含量为 4.3N，不同
氰化钠含量对阴极极化的影响

- | | |
|---------------|----------------|
| 1) 4.3N NaCN | 2) 3.225N NaCN |
| 3) 2.58N NaCN | 4) 2.15N NaCN |
| 5) 1.72N NaCN | 6) 1.075N NaCN |

镀液中加入氢氧化钠可使电流效率提高，有实验数据证明：在含锌量为 32 克 / 升，含氰化钠 98 克 / 升的镀液中，电流效率只有 20%，加入氢氧化钠以后，电流效率增加，当氢氧化钠的含量增加到 80 克 / 升时，电流效率可达到 90%（图 1-2）。

从数据看出：氰化物含量太高，电流效率低，析氢严重，镀层多孔，甚至得不到镀层。氢氧化钠含量太高，电流效率虽然很高会得到疏松的海绵状镀层。所以二者必须有一定的比例才能得到优质的镀层。根据生产经验，若以当量为单位， $R_{CN^-} = CN^- / Zn = 1.5 \sim 2$ ；

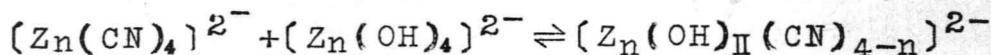
$R_{OH^-} = OH^- / Zn = 2 \sim 3$ ；而氰化钠与氢氧化钠之和与锌之比，即

$$R = (\text{NaCN} + \text{NaOH}) / \text{Zn} = 4.$$

为了保证两种络合物的稳定，防止水解；增加阴极极化提高分散力、镀层均匀致密；消除阳极钝化。必使溶液中有一定的氯化钠和氯氧化钠的游离含量。

由于氰锌络离子的 $K_{\text{不}} = 1.3 \times 10^{-17}$ ；氢氧合锌络离子的 $K_{\text{不}} = 3.6 \times 10^{-18}$ ，二者的络合能力

相差不大，所生成的络离子构型相同。近年有人提出在镀液中 OH^- 和 CN^- 之间可以发生取代反应，可能存在由两种配位体同时与锌络合的混合型络合物，其通式为



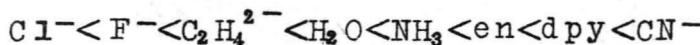
其中 n 为 $1 \sim 4$ 的整数。

硫化钠和甘油：在氰化镀锌液中加入硫化钠是为了去除对锌层有害的金属杂质，使金属杂质生成硫化物沉淀下来，如铅、铜 ($\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow$)。硫化钠还可以促使镀层光亮，改善镀层的结晶组织，所以有时也称它为光亮剂。一般加入量为 $0.5 \sim 3$ 克/升。含量过多，会使镀层发脆。

甘油的作用是为了提高阴极极化，有利于获得均匀细緻的镀层。加入量为 $3 \sim 5$ 克/升。

二、 CN^- 离子的结构和配位特性

在 CN^- 离子中，C、N 原子间有三个键：一个 σ 键和两个 π 键。在大多数情况下 CN^- 作为单齿配体，由 C 原子参与成键。与金属配位形成 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}$ 为直线形。在配体势场中 CN^- 的场强最高，即它的配位能力最强。配体的配位能力主要是由它的给电子能力决定的。从光谱研究所得配体的配位能力的顺序如下：



(en-Z=胺 ； dpy-2,2'-联吡啶)

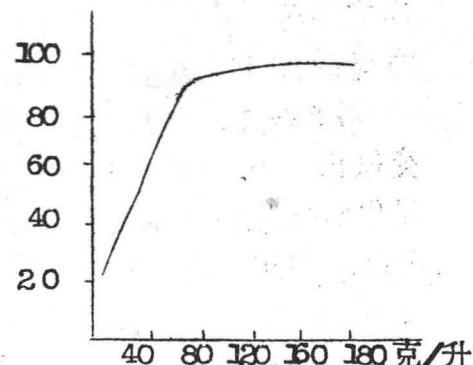


图 1-2 氯氧化钠的含量对电流效率的影响 ($D_K = 3 \text{ A/dm}^2$)

由于 CN^- 具有的配位能力最强，与各种金属离子形成的络合物也是非常稳定的。从配位结构上看， $\text{N}\equiv\text{C}\rightarrow\text{M}$ ，即在金属离子和 CN^- 之间除了形成正常的σ配键之外，金属离子的d轨道电子还可以与 CN^- 中C原子的空P轨道形成反键π键，或 $d\rightarrow p\pi$ 键。所以在 $\text{N}\equiv\text{C}\rightarrow\text{M}$ 之间存在着双键结合，这就是氰络合物的络合能力高于其他络合物络合能力的内在原因。

以下是几种氰络离子与其他络离子 $K_{\text{不}}$ 值的比较

络离子	$K_{\text{不}}$	络离子	$K_{\text{不}}$
$(\text{Zn}(\text{CN})_4)^{2-}$	1.3×10^{-17}	$(\text{Zn}(\text{Nta}))^-$	5.5×10^{-12}
$(\text{Cu}(\text{CN})_3)^{2-}$	5×10^{-32}	$(\text{Cu}(\text{Nta}))^-$	2.1×10^{-13}
$(\text{Cd}(\text{CN})_4)^{2-}$	1.4×10^{-19}	$(\text{Cd}(\text{Nta}))^-$	2.9×10^{-10}
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$	1.0^{-42}	$(\text{Fe}(\text{Nta}))^-$	1.5×10^{-9}
$(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$	3.5×10^{-10}		
$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$	2.1×10^{-13}		
$(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$	1.6×10^{-8}		
$(\text{Fe}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$	6×10^{-3}		

金属离子和 CN^- 组成络离子的空间构型可以是线型的，也可以是体型的。

$(\text{Ag}(\text{CN})_2)^-$ 线形； $(\text{Zn}(\text{CN})_4)^{2-}$ 四面体

$(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ 八面体； $(\text{Cu}(\text{CN})_2)^-$ 螺旋形

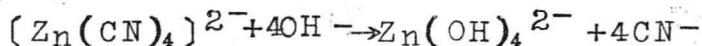
CN^- 离子的体积很小，其直径即为 C-N 的键长，只有 1.12\AA 。很容易进入镀件的深孔，又因有较强的络合能力，可使金属镀件的表面得到活化。所以在氰化镀液中可以获得结合力很好的镀层。 CN^- 的这种特性也使阳极免除钝化，保持阳极正常溶解。

三、电极反应

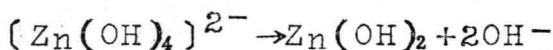
1. 阴极反应

在氰化镀锌溶液中，锌主要以 $(\text{Zn}(\text{CN})_4)^{2-}$ 络离子的形式存在，

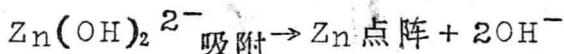
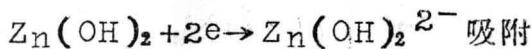
也有一部分 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 絡离子。从上述已知氯鋅絡离子比氫氧化鋅絡离子更为稳定。稳定存在的金属絡离子在电极上还原时需要更高的活化能，直接放电是困难的。溶液中同时存在的氫氧化鋅絡离子放电时所需活化能較低，所以 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 絡离子在放电前必經過轉化步骤，配位体发生变换



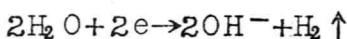
又因高配位数絡离子放电比低配位数絡离子放电所需活化能高，必使絡离子的配位数降低



然后进行还原

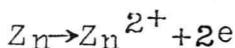


伴随沉积金属离子在阴极的还原过程，还有氢的析出

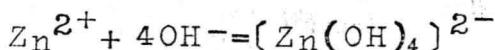
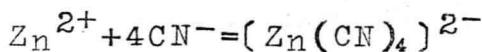


2. 阳极反应

阳极上主要发生鋅的电化学熔解



溶解下来的鋅离子与溶液中存在的絡合剂又重生成絡离子

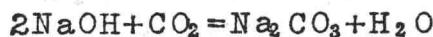
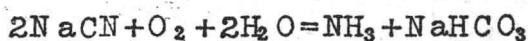
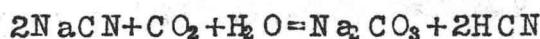


四、鍍液成分变化对鍍层质量的影响

鍍鋅溶液普遍存在的問題是随着使用时间的加长，鋅含量逐渐升高。因为鋅是两性金属，不管是在碱性溶液中还是在酸性溶液中都会发生化学溶解或电化学腐蚀；又因在电鍍过程中阳极电流效率大于阴极电流效率。所以在鍍槽不工作时，应将阳极板取出。生产上常用铁板代替部分鋅阳极以降低含量。鋅离子浓度过高，会使鍍层粗糙。

鍍鋅溶液的另一个問題是溶液中会逐渐积累碳酸盐，这是氯化钠

和氢氧化钠与空气中的 CO_2 和 O_2 相互作用的结果。



在氰化镀锌溶液中存在少量的碳酸钠是允许的（不超过 20 克/升），过多的碳酸钠会使溶液的导电性下降，同时影响阳极溶解，使阳极迅速钝化。所以应当定期清除溶液中积累的碳酸盐，可用冷冻法（-5°C 左右）使碳酸盐呈结晶状析出。这种方法比较简单，镀锌的损失也少。从经验可知，如果碳酸盐浓度超过 80 克/升，镀层暗灰无光泽，阴极电流效率也会下降。

五、工艺因素对镀层质量的影响

1. 温度：氰化镀锌液一般都在室温下工作，得到正常的镀层。但温度不宜高过 35 °C，否则降低阴极极化和镀液的分散力。而且温度升高，加速了氰化物的分解与蒸发，使操作环境恶化。如果温度过低，低于 10°C 时，溶液就会出现碳酸盐结晶，影响镀层质量。

2. 电流密度：一般情况下，氰化镀锌液允许的电流密度上限不是很高的，室温下电流密度的范围是 1~3 安/分米²。温度偏高时允许使用电流密度的上限，以提高生产效率。电流密度过高，使镀层粗糙。由于阴极极化大，析氢严重，阴极电流效率下降，镀层会出现针孔。

总之，氰化镀锌溶液可以得到均匀、细緻、光亮的镀层，应力小抗蚀性高。镀液分散力好，操作简单、易控制，是公认的优良镀液。但是氰化物剧毒，损害身体健康，污染环境。研制并发展无毒的镀锌电解液是急待解决的问题。

第二节 锌酸盐镀锌

锌酸盐镀锌用于生产，在我国已有十几年的历史。锌酸盐镀液成分简单、成本低，最大的优点是不用氰化物，减少了污染环境的因素但仍有污水处理的问题。能否在锌酸盐镀液中得到合格的镀层，关键的问题是要加入适当的添加剂和光亮剂。近年来我国在合成有机添加

剂方面做了許多研究工作，研制出許多种光亮剂，采用鋅酸盐电解液的生产单位也逐渐增多。但是，这种鍍液对零件的前处理要求比較严格，鍍液也要求精心维护，尤其是要合理的添加光亮剂，否則使鍍层的应力和硬度都有明显提高。因此，仍然在进行这面的研究工作。

一、鋅酸盐鍍液配方和工艺条件

目前已用于生产的鍍液种类很多，主要有以下几种类型：

1. DE型碱性鍍鋅液

成分及工艺 含量克/升	配方	
	1	2
氧化鋅	8~12	8~12
氫氧化鈉	100~120	100~120
DE添加剂	2~5毫升/升	4~6毫升/升
香草醛	0.05	0.05~0.1
香豆素	0.4~0.6	
EDTA		0.5~1
温度°C	10~45	10~45
I _k 安/分米 ²	1~3	1~3
阴阳面积比	1:2~3	1:2

DE添加剂是二甲胺与环氧氯丙烷的合成产物。

2. DPE型碱性鍍鋅液

成分	含量克/升
氧化鋅	8~12
氫氧化鈉	100~120
DPE-III	4~6毫升/升
光亮剂	适量
温度°C	10~40
I _k 安/分米 ²	1~3
阴阳极面积比	1:2

DPE 添加剂是二甲基胺基丙胺与环氧氯丙烷的合成产物。随着不断的改进，后称 DPE-I、II、III。与其搭配使用的光亮剂有 ZB-80 鎍鋅光亮剂 3~5 毫升/升；香草醛 0.02 克/升等。

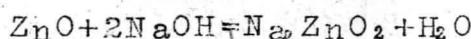
3. 其他类型：如 GT-1 型、EQD 型，镀液的基本成分相同，只添加剤和光亮剤不同，镀液类型都是以添加剤或光亮剤的代号命名的。

二、镀液成分和工艺因素对镀层质量的影响

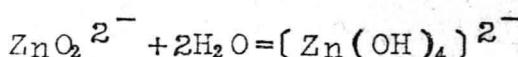
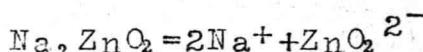
1. 氧化鋅和氢氧化鋅的影响

氧化鋅和氢氧化鋅是碱性镀鋅液的主要成分，它们的含量及含量的比值对镀液的稳定性和镀层质量有很大影响。

鋅是两性物质，氧化鋅溶于碱生成氢氧化鋅，在过量的 NaOH 溶液中才能形成稳定的鋅酸盐。



鋅酸盐电离并水化：



因为 $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$ 的 K 不值较小，所以是稳定的。

氢氧化鋅是镀液的络合剂，又起导电和溶解阳极的作用。氢氧化鋅含量高有利于络离子的稳定，提高极化，能获得細緻的结晶。溶液的导电性好。若含量过高使阳极液解太快，鋅离子浓度高，造成镀液不稳定，结晶粗糙。如果含量过低，则鋅酸盐会发生水解生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。鋅离子浓度过低，沉积速度減慢，析氢增加，降低镀层质量。根据生产經驗，一般控制在 $\text{ZnO} : \text{NaOH} = 1 : 10 \sim 14$ 为宜。

2. 添加剂

在鋅酸盐镀液中，添加剂是关键的成分。在单纯鋅酸盐溶液中，只能得到海綿状的沉积得不到緻密的镀层。当加入有机添加剂以后，效果非常明显，镀层均匀細緻，具有美丽的外观。添加剂在镀液中的含量是較低的，一般只有 3~6 毫升/升，有时只有零点几克。微量的添加剂具有如此明显的效果，是由于有机添加剂在电极表面的吸附（图 1-3），改变了电极双电层结构，阻化了沉积金属络离子的还原过程。

使阴极极化值提高(图1-4)，得到了均匀细緻的镀层。实验测出，在一定添加剂含量范围内，随添加剂含量升高，微分电容曲线下降越低，说明吸附量增加，与此对应阴极极化加大。当添加剂加到一定量以后，微分电容曲线不再降低，说明在电极表面，有机添加剂的吸附已达到饱和的程度。随之阴极极值的提高也不明显。经电子显微镜观察证明，添加剂可以使晶粒细化，而且随添加剂浓度的加大，晶粒细化程度也随之加大，当然，是在添加剂的一定范围内(参看金属防护原理48-49页)。

为了得到光亮的镀层，镀液中常加入醛类做光亮剂。可以采用茴香醛。和香草醛都是芳香族化合物。在电极上的吸附不同于脂肪族化合物。所以吸附后表现在电容曲线上也有所不同。当DE添加剂和香草醛共同加入溶液中时，又改变了在电极上的吸附状态，在-0.4V左右出现了很大的峰值，其原因尚未找到满意的解释，-0.6V以后，吸附电容曲线与DE添加剂单独加入相似。光亮剂加入后镀层明显的光亮，但多加易使镀层出现脆性。

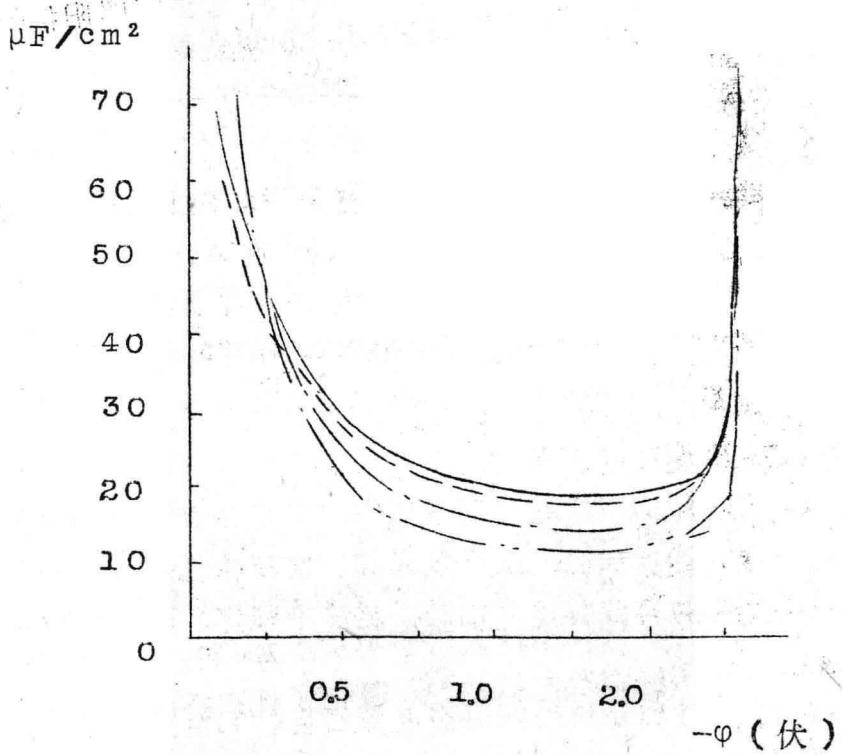


图 1-3a DE 添加剂在滴汞电极上的微分电容曲线

— 基液 NaOH 120 克 / 升
 - - - 基液 + 0.01 毫升 / 升 DE
 - - - 基液 + 0.05 毫升 / 升 DE
 - - - 基液 + 0.5 毫升 / 升，此为飽和曲線，加 4.8 毫升
 DE 均重合在一起

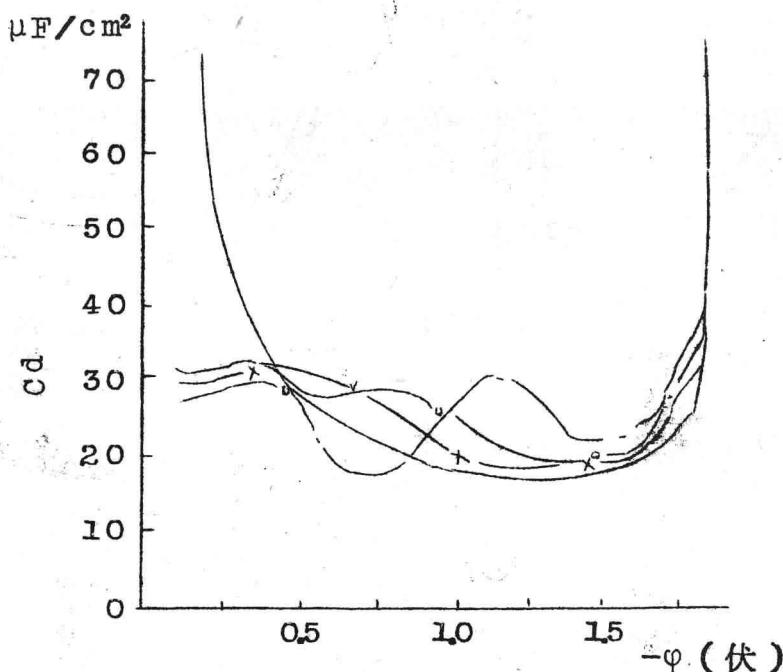


图 1-3b 香草醛在滴汞电极上的微分电容曲线

— 基液 NaOH 120 克 / 升
 - - - 基液 + 0.1 克 / 升香草醛
 - - - 基液 + 0.5 克 / 升香草醛
 - - - 基液 + 2 克 / 升香草醛

3. 温度和电流密度的影响

锌酸盐镀锌液均在室温下工作。温度较高时允许使用较高的电流密度，沉积速度加快，生产效率高。但极化值降低，分散能力有所下降，锌阳极的自溶解速度加快，镀液不稳定。不宜在过高的温度下工作。

在生产上希望能维持较高的电流密度，它能在一定程度上改善镀液

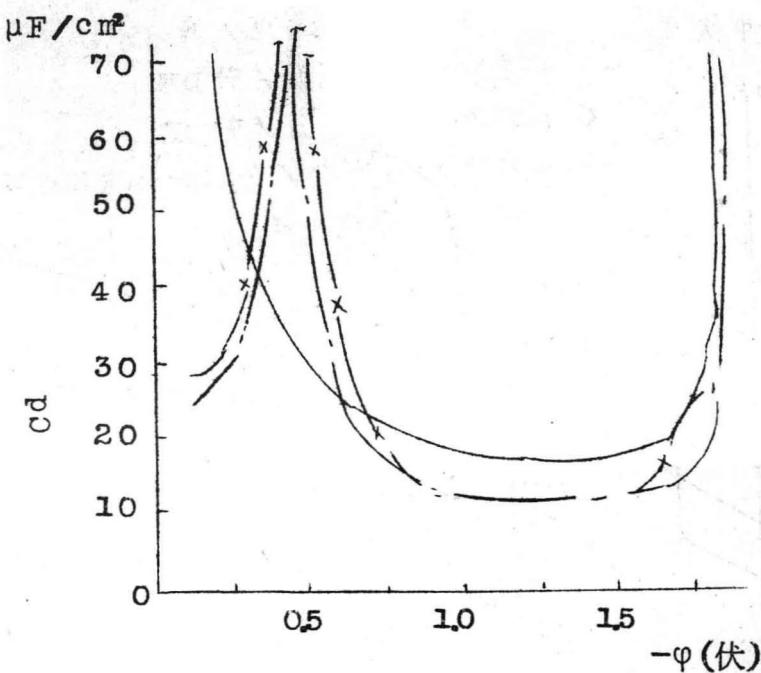


图 1-3c DE 和香草醛共存时在滴汞电极上的微分电容曲线

— 基液 NaOH 120 克 / 升
 — — DE 4 毫升 / 升 + 香草醛 0.5 克 / 升
 — × — DE 4 毫升 / 升 + 香草醛 2 克 / 升

的分散能力，提高阴极极化，有利于得到优良的镀层。电流密度过大时，结晶粗糙而无光泽，零件边角可能出现“烧焦”。一般用在 1~3 安 / 分米²。

三、锌酸盐镀液的维护

随着生产的进行，镀液中不断积累各种杂质。重金属杂质如铜、铅、铁对镀液危害较大，使镀层发暗，甚至产生黑条纹，钝化后不光亮，镀液分散力下降等。根据镀液的具体情况，可分别采用锌粉或硫化钠处理，当锌含量偏低可用锌粉（0.5~1 克 / 升）；当锌含量偏高可用硫化钠（0.3~0.5 克 / 升），经沉淀过滤以后，清除了重金属杂质。

有机杂质的来源主要是添加剂、光亮剂的分解产物，积累过多造成镀层发脆、表面光泽不均匀，钝化后表面蒙雾。可以采用颗粒直径