

### 防腐蚀设计准则

V1.0

2021-06-21 发布

2021-06-21

## 目 次

1 范围 .....	4
2 规范性引用文件 .....	4
3 定义 .....	4
4 金属原理 .....	4
4.1 化学腐蚀 .....	5
4.1.1 金属的高温氧化及脱碳 .....	5
4.1.2 氢腐蚀 .....	5
4.2 电化学腐蚀 .....	6
4.2.1 原电池作用 .....	6
4.2.2 微电池和电化学腐蚀原理 .....	7
5 金属影响因素 .....	8
5.1 环境因素 .....	8
5.1.1 湿度 .....	8
5.1.2 氧气 .....	9
5.1.3 温度 .....	10
5.1.4 大气污染物 .....	10
5.2 金属本身特性 .....	11
5.2.1 金属种类 .....	11
5.2.2 钢铁中各因素 .....	11
5.2.3 异金属的接触 .....	12
5.2.4 金属表面状态 .....	12
5.3 加工过程因素 .....	12
6 分类 .....	12
6.1 按性质分 .....	12
6.1.1 湿腐蚀 .....	12
6.1.2 干腐蚀 .....	13
6.2 按形态分 .....	13
6.2.1 均匀腐蚀 .....	13
6.2.2 局部腐蚀 .....	13
7 防腐蚀方法 .....	13
7.1 金属的电化学保护 .....	13
7.2 添加缓蚀剂以防止腐蚀 .....	14
7.3 选择各种耐腐蚀合金和有色金属生产设备 .....	14
7.4 使用各种金属镀层和衬里 .....	14
7.5 选择各种非金属保护层 .....	14

7.6 选择各种非金属耐腐蚀材料制造设备 .....	14
7.7 去除有色金属设备中的有害成分 .....	14
8 电镀 .....	14
8.1 基本含义 .....	14
8.2 镀层种类 .....	15
8.3 材料要求 .....	17
8.4 工作原理 .....	17
8.4.1 反应机理 .....	18
8.4.2 阴极电流密度 .....	19
8.4.3 电镀溶液温度 .....	19
8.4.4 搅拌 .....	19
8.4.5 电源 .....	20
8.5 典型技术 .....	20
8.5.1 无氰碱性亮铜 .....	20
8.5.2 无氰光亮镀银 .....	20
8.5.3 无氰镀金 .....	20
8.5.4 非甲醛镀铜 .....	20
8.5.5 纯钯电镀 .....	20
8.5.6 纯金电镀 .....	20
8.5.7 白钢电镀 .....	21
8.5.8 纳米镍 .....	21
8.5.9 高速镀铬 .....	21
8.5.10 其它技术 .....	21
8.6 电镀方式 .....	21
8.7 镀层种类 .....	22
8.8 局部电镀 .....	22
9 机械镀锌 .....	23
10 热镀锌 .....	23
11 热喷涂 .....	24
12 盐雾试验 .....	24
12.1 基本含义 .....	24
12.2 分类 .....	25
12.3 判定方法 .....	25
12.4 试验产品 .....	26

## 前 言

金属材料受周围介质的作用而损坏，称为金属腐蚀。金属的锈蚀是最常见的腐蚀形态。腐蚀时，在金属的界面上发生了化学或电化学多相反应，使金属转入氧化（离子）状态。这会显著降低金属材料的强度、塑性、韧性等力学性能，破坏金属构件的几何形状，增加零件间的磨损，恶化电学和光学等物理性能，缩短设备的使用寿命，甚至造成火灾、爆炸等灾难性事故。

金属的腐蚀现象非常普遍。如铁制品生锈（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ），铝制品表面出现白斑（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ），铜制品表面产生铜绿 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ，银器表面变黑（ $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{O}$ ）等都属于金属腐蚀，其中用量最大的金属——铁制品的腐蚀最为常见。

美国1975年因金属腐蚀造成的经济损失为700亿美元，占当年国民经济生产总值的4.2%。1998年总腐蚀损失2757亿美元，其中直接经济损失为1379亿美元。呈逐年递增的趋势。近年来，英国在工业贸易部支持下，由涂料研究协会和材料科学会联合组成了调查委员会，开展了题为“腐蚀损失风险评估方法和减少腐蚀损失的措施”的研究，估计英国的腐蚀损失相当于GDP的3.5%。据国家不完全统计，我国2000年各行业因腐蚀造成的损失为3000多亿元，约占当年国民经济生产总值（GDP）的3.6%。据统计，每年由于金属腐蚀造成的钢铁损失约占当年钢产量的10~20%。金属腐蚀事故引起的停产、停电等间接损失就更无法计算。

20年来，由于美国从设计到维修过程普及了耐腐蚀材料和采用正确的防腐蚀方法，腐蚀研究和防腐蚀技术的进步使总体损失从占GDP4.9%减少至3.9%。

因此，必须搞好防腐蚀工作，否则必将对生产带来非常大的影响。从石油化工行业每年的事故中分析，75%的爆炸事故是因为设备腐蚀产生应力且得不到及时更新，最终酿成重大事故。因此，认识腐蚀损失的重要性、有效解决防腐蚀问题是每个企业的头等大事。

防腐蚀工作必须做大预防为主、防治结合、长效管理、控制有序，从而使腐蚀程度将至最小，保证设备长周期连续进行，为企业带来更好的经济效益。

为了提高青岛鼎信通讯股份有限公司、青岛鼎信通讯消防安全有限公司、青岛鼎信通讯科技有限公司及相关公司产品的防腐蚀水平和质量，特制订本标准规范，作为指导产品防腐蚀设计的依据。

本标准由青岛鼎信通讯股份有限公司工程技术本部标准化小组起草。

# 防腐蚀设计准则

## 1 范围

本规范用于指导青岛鼎信通讯股份有限公司、青岛鼎信通讯消防安全有限公司、青岛鼎信通讯科技有限公司及相关公司的防腐蚀设计。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过在本规范中引用而构成本规范的条文。本规范在发布时，所示版本均为有效，其最新版本适用于本规范。

GB/T 15260-2016 金属和合金的腐蚀 镍合金晶间腐蚀试验方法

GB/T 52671-2002 紧固件 电镀层

GB/T 90.1-2002 紧固件验收检查

GB/T 192-1981 普通螺纹 基本牙型

GB/T 3098.17-2000 紧固件机械性能 检查氢脆用预载荷

GB/T 9797-1997 金属覆盖层镍、铬和铜、镍、铬电沉积层

GB/T 12967.3-1991 铝及铝合金阳极氧化—氧化膜的铜加速醋酸盐雾试验（CASS 试验）

GB 6460-1986 金属覆盖层—铜加速乙酸盐雾试验（CASS 试验）

GB 6459-1986 金属覆盖层—乙酸盐雾试验（ASS 试验）

GB 6458-1986 金属覆盖层—中性盐雾试验（NSS 试验）

GB 5940-1986 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方法—铜盐加速乙酸盐雾试验（CASS）法

GB 5939-1986 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方法—乙酸盐雾试验（ASS）法

GB 5938-1986 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方法—中性盐雾试验（NSS）法

## 3 定义

腐蚀是指（包括金属和非金属）在周围介质（水、空气、酸、碱、盐、溶剂等）作用下产生损耗与破坏的过程。

## 4 金属原理

金属腐蚀是指在周围介质的化学或电化学作用下，并且经常是在和物理、机械或生物学因素的共同作用下金属产生的破坏。根据腐蚀过程进行的历程，一般可将金属腐蚀分为两类，即化学腐蚀和电化学腐蚀。

## 4.1 化学腐蚀

金属在干燥的气体和非电解质溶液中发生化学作用所引起的腐蚀叫作化学腐蚀。化学腐蚀的产物存在于金属的表面，腐蚀过程中没有电流产生。

如果化学腐蚀所产生的化合物很稳定，即不易挥发和溶解，且组织致密，与金属母体结合牢固，那么这层腐蚀产物附着在金属表面上，对金属母体可以起到保护的作用，有钝化腐蚀的作用，称为“钝化作用”。

如果化学腐蚀所生成的化合物不稳定，即易挥发或溶解，或与金属结合不牢固，则腐蚀产物就会一层层脱落（氧化皮即属此类），这种腐蚀产物不能保护金属不再继续受到腐蚀，这种作用称为“活化作用”。

### 4.1.1 金属的高温氧化及脱碳

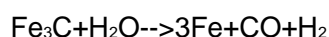
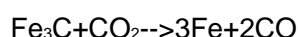
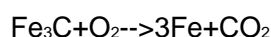
在石油化工生产中，有很多机器、设备是在高温下操作的，如氨合成塔、硫酸氧化炉、石油裂解炉等。金属的高温氧化及脱碳是一种在高温下的气体腐蚀，是过程设备中常见的化学腐蚀之一。

一般当钢材和铸铁的温度高于 3000℃时，在其表面就会出现可见的氧化皮。随着温度的升高，其氧化的速度也大大的提高。

在 570℃以下氧化时，氧化所形成的氧化物中不含 FeO，其氧化层是由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 构成。这两种氧化物所构成的氧化层组织致密、稳定，附着在钢材表面上不易脱落，起到了保护膜的作用。

在 570℃以上时，钢材表面所形成的氧化物有三种，即 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO，其厚度比大约为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: FeO=1: 10: 100，氧化层的主要成分是 FeO，其结构疏松，容易剥落，这就是常见的氧化皮。

因此，为了提高钢材的高温抗氧化能力，必须设法阻止或减弱钢材表面 FeO 的形成。在冶金工业中，通过在钢里加入适量的合金元素如铬、硅或铝，可以使钢材具有抗氧化的能力。当温度高于 700℃时，钢材在氧化的同时，还发生了脱碳作用，脱碳作用的化学反应如下：



钢材脱碳会使其机械性能下降，特别是降低了表面硬度和抗疲劳强度，因而高温工作的零件要注意这一问题。

### 4.1.2 氢腐蚀

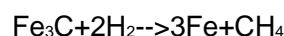
在合成氨工业、石油加氢裂解及其他一些化工工艺中，常遇到氢在反应介质中占有很大比例的混合气体，而且这些化学反应过程又多是在高温、高压下进行的，例如合成氨的压力通常在 31.4MPa，温度一般在 470~500℃左右。

在较低温度和压力（温度≤200℃，压力≤4.9MPa）下，氢气对普通碳钢及低合金钢不会有明显的腐蚀作用。但是，在高温高压下则会对它们产生腐蚀，结果使材料的机械强度和塑性显著下降，甚至损坏，这种现象常称为“红腐蚀”或“氢脆”。

铁碳合金在高温高压下的氢腐蚀过程可分为氢脆阶段和氢侵蚀阶段。

第一阶段为氢脆阶段。在该阶段，氢在与钢材直接接触时被钢材所吸附，并以原子状态向钢材内部扩散，溶解在铁素体中，形成固溶体。但是，在此阶段溶在钢中的氢并未与钢材发生化学作用，也未改变钢材的组织，在显微镜下观察不到裂纹，钢材的强度极限和屈服极限也无大改变。但是它使钢材塑性降低，冲击韧性值明显减少。钢材的这种脆性与氢在其中的溶解量成正比。材料处于氢脆阶段只要将材料进行消氢处理，其性能又可恢复为原来状态。

第二阶段为氢侵蚀阶段。这时，溶解在钢材中的氢气与钢中的渗碳体发生化学反应，生成甲烷气，从而改变了钢材的组织，其化学反应式为：



该化学反应常常在晶界处发生，生成的甲烷气也通常聚集在晶界原有的微观孔隙内，形成局部高压，引起应力集中，使得晶界变宽，从而产生更大的裂纹；或者在钢材表层夹杂等缺陷处聚集，形成气泡，使钢材的机械性能降低。另一方面，由于渗碳体在还原为铁素体时，其体积也将减小，因此，在钢材内部由于组织的体积变化而产生相应的组织应力，该应力与前述的内应力叠加在一起，将使得裂纹扩展。而裂纹的扩展又为氢和碳的扩散与反应提供了更加有利的条件。如此反复不断地进行下去，最后导致钢材完全脱碳，内部的裂纹形成网格，机械性能严重下降，甚至遭到破坏。

因为高压有利于氢气在钢中的溶解，而高温则增加了氢在钢的组织中的扩散速度及脱碳反应的速度，因此，铁碳合金的氢腐蚀随着压力和温度的升高而加剧。通常铁碳合金产生氢腐蚀都有一个起始温度和起始压力，它是衡量钢材抵抗氢腐蚀能力的一个指标。铁碳合金氢腐蚀开始的温度和压力的关系见表 1。

表 1 铁碳合金氢腐蚀开始的温度和压力的关系表

压力/MPa	2.94~9.8	9.8~19.6	19.6~29.4	29.4~39.2	39.2~58.8	58.8~78.4
温度/℃	300~280	270~240	230~220	220~210	210~200	200~190

通过降低钢中的含碳量，使其没有碳化物（ $\text{Fe}_3\text{C}$ ）析出，可以有效地防止氢腐蚀的发生。另外，在钢中加入某些合金元素如铬、钼、钛、钨、钒等，与钢材组织中的碳元素形成稳定的碳化物，使其不易与氢作用，也可以避免氢腐蚀的发生。

## 4.2 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液间产生电化学作用而引起的破坏，其特点是在腐蚀过程中有电流产生。在水分子作用下，电解质溶液中金属本身呈离子化，当金属离子与水分子的结合能力大于金属离子与其电子的结合力时，金属离子就从金属表面跑到电解液中，形成了电化学腐蚀。

### 4.2.1 原电池作用

金属在电解质溶液中的腐蚀过程与电池中的电化学反应过程完全类同。

如图1所示是铁—铜电池，即铁与铜在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中所构成的电池。因为铁的电位较铜低而成为阳极，而铜则成为阴极。在阳极，铁被溶解并释放出电子，即 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，所放出的电子经过外部导线可以移动到阴极。在阴极，流来的电子被能吸收电子的物质所吸收，在这里即被溶液中的阳离子（ $\text{H}^+$ ）所吸收，并释放出氢气，即 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 。

在实际腐蚀过程中，这类腐蚀电池是最常见的，因有的设备可能是由两种金属材料制成，或者同一材料内部存在不同的相，或者材料各部分的物理机械性能不同、受力不均等导致了设备材料各部分的电位不相同，从而形成这类腐蚀电池。

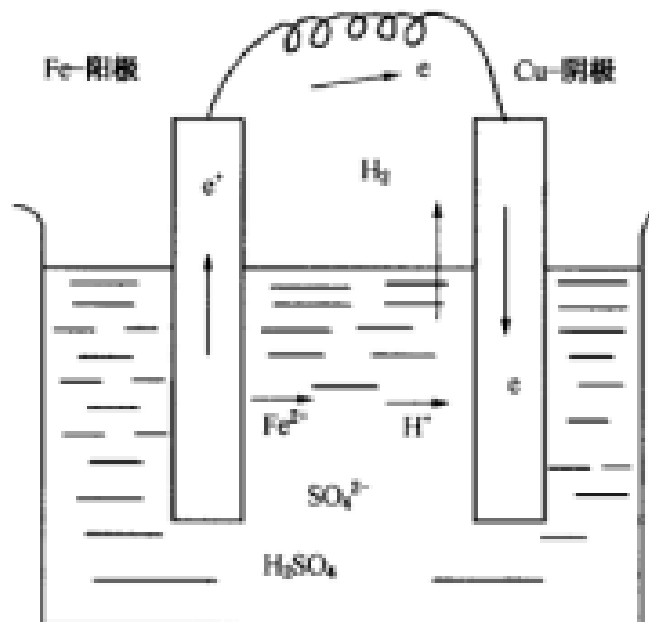


图1 铁-铜电池示意图

#### 4.2.2 微电池和电化学腐蚀原理

(1) 如前所述，金属表面组织常常存在着不同的相（如钢中的铁素体和碳化物），在同一介质中相邻两个区域可能具有不同的电位，这些区域往往是直接接触的，故形成了许多局部的微电池，如图2所示。

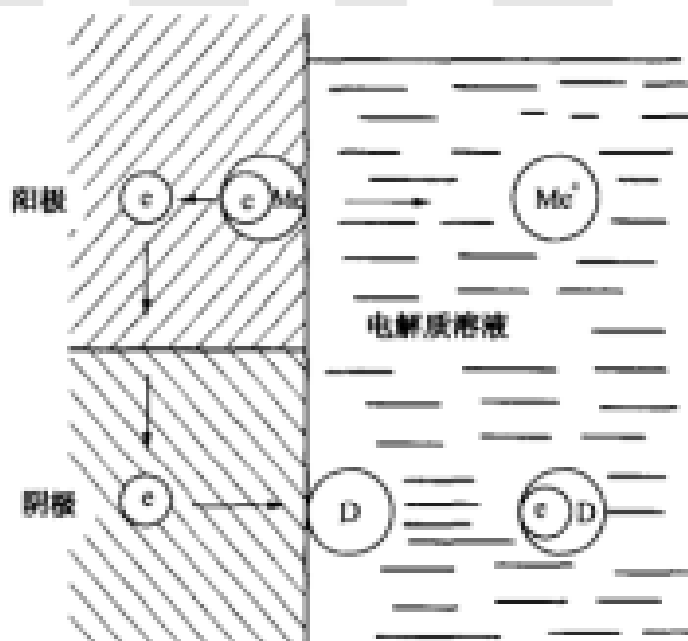


图2 直接接触区域微电池示意图



利用微电池的原理，可以说明电化学腐蚀的化学反应过程。

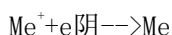
①阳极反应，金属溶解： $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{+} + \text{e}$

②电子移动，阳极过剩的电子流向阴极： $\text{e}_{\text{阳}} \rightarrow \text{e}_{\text{阴}}$

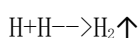
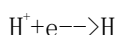
③阴极反应，电子在阴极被吸收电子的物质所吸收： $\text{e}_{\text{阴}} + \text{D} \rightarrow (\text{De})$

在阴极区的反应，由于吸收电子的物质不同，有几种不同的反应情况：

当溶液中有电位较高的金属离子（如 $\text{Cu}^{2+}$ ）存在时，这种金属离子就吸收电子，还原为金属：



当溶液呈酸性、溶液中有氢离子 $\text{H}^{+}$ 存在时， $\text{H}^{+}$ 吸收电子变成氢原子，再结合成氢分子：



当溶液为中性时，溶液中含有的氧吸收了电子，和水一起变成了 $\text{OH}^{-}$ 离子，其反应为：



在腐蚀过程中，金属常常不是在含有电位较高的金属离子的溶液中，电位较高的离子金属吸收电子的阴极反应是不常发生的。而后两种化学反应意义较大，特别是第二种化学反应更为常见。但应指出，阴极反应往往是后两种化学反应同时存在。

## （2）电化学腐蚀的条件

由上述电化学腐蚀过程和原理可以发现，电化学腐蚀过程是由阳极反应过程、电子流动及阴极反应过程等三个环节组成，三者缺一不可。其中阻力最大的环节决定着整个腐蚀过程的速度。也可以看出，电化学腐蚀进行的过程必须具备下列三个条件：

- ①同一金属上有不同电位的部分存在或不同金属之间存在着电位差；
- ②阴极和阳极相互连接；
- ③阳极和阴极处在互相联通的电解质溶液中。

## 5 金属影响因素

金属制品腐蚀的影响因素有：大气湿度、温度、氧气以及大气中的污染物；金属本身的材料性质、金属的表面状态等对其腐蚀也有影响。

### 5.1 环境因素

#### 5.1.1 湿度

影响金属腐蚀的湿度，实际上是相对湿度。因为空气相对湿度大小关系着金属上是否形成水膜和形成的水膜厚度。

洁净空气中，当相对湿度达到 100%时，在金属表面上会凝结水分子，成为水滴和水膜。然而由于金属表面对水的吸附、金属表面不平整等等，在相对湿度还相当低时，金属表面就已吸附了一定的水形成水膜。但是太薄的水膜还不是足以使金属表面的电化学腐蚀顺利进行。因为这种情况下，还难以形成有效的

离子传递。当空气中相对湿度达到一定高度，使金属表面上能形成一定厚度的水膜时，电化学腐蚀速度会突然上升，此时的相对湿度对某种金属而言，为其临界相对湿度。钢的临界相对湿度为 70%。

水膜厚度与金属腐蚀速度的关系如图3所示。金属在表面上水膜极薄、相当于区域 I 时，腐蚀速度很小。到水膜厚度为 $100\text{\AA}$ 时，腐蚀速度突然上升，至水膜厚度为约 $1\mu\text{m}$ 时，金属腐蚀速度最大（相当于图区域 II）。此后水膜再继续增厚，超过 $1\mu\text{m}$ 以后，腐蚀速度略有下降（相当于图中区域 III），当水膜厚度超过 $1\text{mm}$ 时，已相当于金属全浸在水中，空气中氧溶入水膜，扩散到达金属表面的速度已经较慢，使电化学腐蚀所需氧的供给变得较难，腐蚀速度不再随水膜厚度而变化（相当于图中区域 IV），腐蚀速度因而减慢。

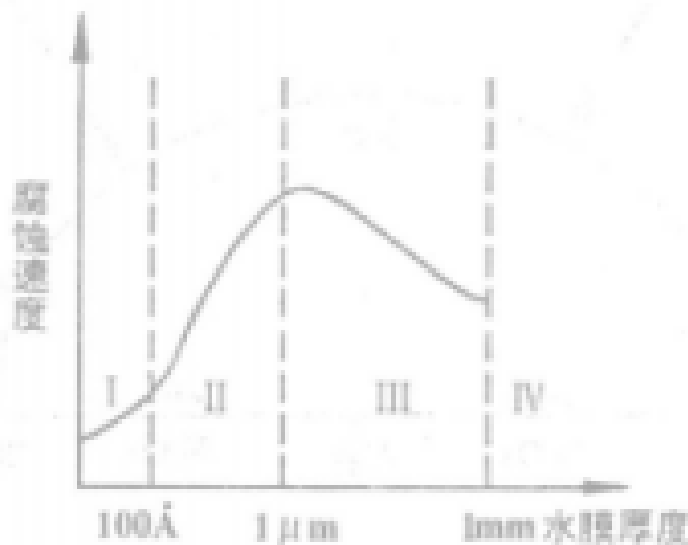


图3 水膜厚度与金属腐蚀速度的关系图

### 5.1.2 氧气

中性介质中金属腐蚀主要为氧去极化过程。反应式 $\text{O}_2(\text{阴极区}) \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 中，氧是阴极中主要电子接受体，所以说没有氧存在，金属的腐蚀也就不会发生。有资料表明，在脱氧的海水中，铁钉浸泡数十年后仍不失其光泽。大气中存在着大量的氧气，且在金属表面上吸附的水膜又相当薄，从而使氧溶解、扩散到金属表面的阴极区相当容易。氧在金属腐蚀过程中常起着主要作用。

但在特殊情况下，因氧气到达金属表面的各处有难有易，就会形成浓差电池。例如在金属重叠面上，即金属表面与另一金属表面紧密接触时，在接触面的边缘虽不锈蚀，但离开边缘处会有云彩状的暗影或锈蚀，这种锈蚀产物常呈现灰色或黑色。这是因为在边缘上氧的供给容易而形成阴极，深入处氧供给较难，故成为阳极而发生腐蚀。刚铁制品在此情况下的腐蚀产物为黑色的氧化铁。此种腐蚀称为重叠腐蚀，是由于氧的浓差而引起的。

在纯铁片的水滴下也可见到因氧浓差而引起的腐蚀，如图4所示。由于液滴边缘与中心氧充气不均匀，液滴中心氧不易到达，成阳极而腐蚀。边缘上成为阴极，只在开始时有少许腐蚀，然后停止。在边缘和中心之间可见到一圈疏松的铁锈沉淀物。这是由氧的浓差造成的，所以叫做氧浓差腐蚀或差异充气腐蚀。

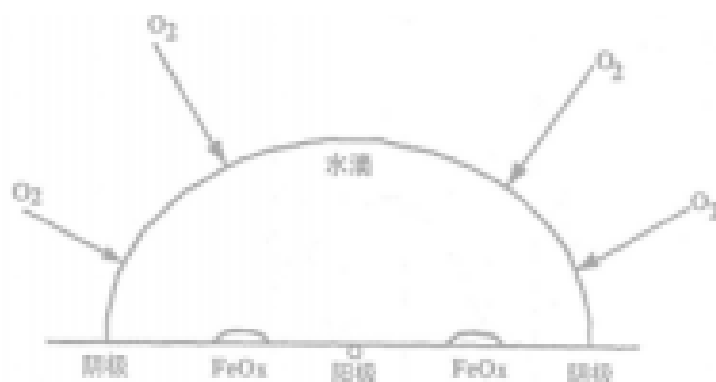


图4 水滴下，纯铁片因氧浓度差引起的腐蚀

### 5.1.3 温度

一般化学反应在温度提高时速度增加。金属在大气腐蚀中，当相对湿度处于临界状态以上时，反应速度才随温度的提高而增加。和一般化学反应相似，每当温度升高 $10^{\circ}\text{C}$ 腐蚀速度增加一倍。

虽然温度升高时，水液中氧气的溶解度降低，从而会降低金属腐蚀的速度，但在大气温度范围内，氧溶解度的影响还不是很大的。

温度急剧降低时，相对湿度大大增加，甚至产生凝露，从而促进腐蚀。例如在昼夜温差大的地区或季节，环境温度大幅度下降，金属表面很容易凝结水膜而锈蚀。

### 5.1.4 大气污染物

大气中除空气与水气以外，还含有各种各样的污染杂质。气体的杂质有  $\text{SO}_2$ 、氮的氧化物、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$  等。海洋大气中包括有含盐分的粒子。在工业地区，固体尘埃每月每平方公里面积上的降落量达数十吨之多。这些尘埃包括腐蚀性和非腐蚀性两类。非腐蚀性尘埃尽管不能直接使金属腐蚀，但可间接促进金属腐蚀。下面分述各种污染物的影响。

(1) 各种有腐蚀活性的污染物，包括各种气体、盐类的粒子等，当空气中有水雾形成时，这些粒子会溶解于雾滴中。故金属表面上凝结的水滴或水膜并非纯水，即使它们在空气中含量相当小，但溶于水中的浓度仍是相当可观的。这些腐蚀活性物会起到如下作用之一或数种：

- ①各种非金属氧化物溶于水成为酸，增加  $\text{H}^+$  浓度。
- ② $\text{Cl}^-$  破坏金属表面的钝化膜。
- ③各种电解质增加了薄层水膜的导电性。
- ④降低金属的临界相对湿度。

二氧化硫是影响最大的一种有害气体。大气中含有  $0.01\%$  的  $\text{SO}_2$ ，可使金属的临界相对湿度由  $70\%$  下降到  $50\%$ 。在潮湿大气中，一个分子的  $\text{SO}_2$  可使几十个原子的铁腐蚀变成氧化物，其反应为腐蚀产物硫酸铁水解后又生成硫酸，继续促进腐蚀。

氯化钠会破坏金属表面的钝化膜。它和硫酸等留在金属表面上，即使金属表面干燥，也能重新吸湿而恢复活性。

(2) 无化学活性但有吸附活性的物质，如碳粒，本身不具腐蚀活性，但如吸附  $\text{SO}_2$ ，就会使金属表面  $\text{SO}_2$  的浓度大于在空气中的浓度，因而也加速了金属腐蚀，如图 5 所示。

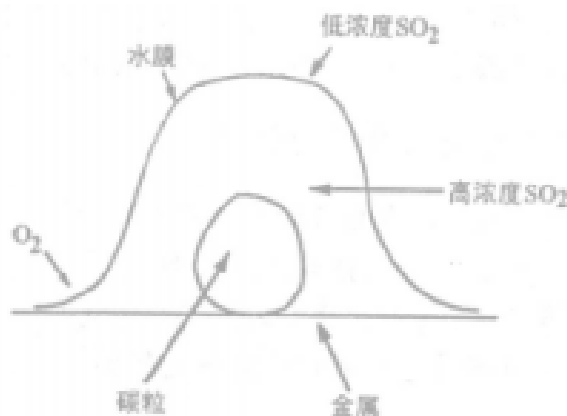


图 5 碳粒吸附  $\text{SO}_2$  加速金属腐蚀

(3) 非化学活性，且非吸附活性的物质如砂粒，当沉淀到金属表面上时，与金属表面接触中形成缝隙。在此缝隙中因毛细管作用而吸收水分，促使水膜的形成并使水膜保持下来。水膜下构成氧的浓差腐蚀。在砂料下的金属变成阳极而被腐蚀掉，如图 6 所示。

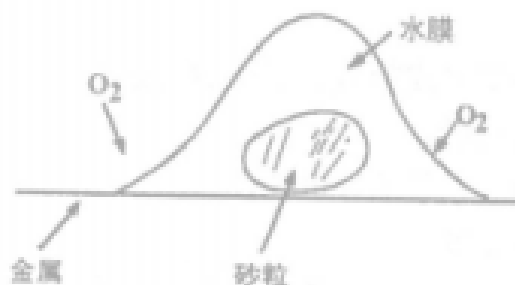


图 6 砂粒吸收水分构成氧的浓差腐蚀图

工业地区大气污染最重，腐蚀较为严重，海洋、城市次之，乡村、山林的大气污染较小，腐蚀也较轻。

## 5.2 金属本身特性

### 5.2.1 金属种类

金属本身种类不同，其腐蚀趋势也不相同。较贵的金属因自身热力学稳定性而为耐蚀的。这类金属不多，如金、银、铂、铱等，它们以元素状态存在于自然界，不因大气环境因素影响而变质。

铝、铬、钛等金属在自然条件下，因大气中氧气的作用，表面能很快形成稳定的钝化膜而耐蚀。

在金属制品中，最常见的铁制品是不耐蚀的。在常温下，其表面生成的氧化膜是疏松的，不具保护作用。相反疏松层更易蓄积水分，降低钢铁的临界相对湿度，更有助于电化学腐蚀的进行。

### 5.2.2 钢铁中各因素

钢铁中加入了耐蚀性合金元素，当其含量达到一定值后，可使钢铁获得耐蚀性。如各种不锈钢其含铬量超过13%，钢铁表面就可得到稳定的钝化膜，在大气中具有相当好的耐蚀性。

铜钢中含有2%以上铜时，表面能形成防护性的锈层而显示一定的耐蚀性。

钢铁在微观组织方面是不均匀的。它具有不同的相，如铁素体、渗碳体等，铸铁中还有石墨相。这些都会形成微电池而致电化学腐蚀。

钢铁经不同热处理后，组织亦不相同，耐蚀性当然不同。金属部件因冷热加工引起残余应力之不均，受应力大的部位处于高能位状态，是较不稳定的，故易于锈蚀。

### 5.2.3 异金属的接触

异种金属的接触，促进活性较强的金属腐蚀。例如铜钢组合件，钢的腐蚀被促进，用锌与钢铁接触，钢得到保护，但锌的腐蚀加速，此时锌即成为所谓牺牲阳极。

异种金属接触时，如作为阴极部分的金属表面积大，而作为阳极部分金属面积小，则腐蚀更为严重。

### 5.2.4 金属表面状态

金属表面粗糙，易吸湿和形成水膜，又易积聚尘埃，故较金属表面光洁的更易被腐蚀。

金属制品形状复杂、有凹处、缝隙、沟槽、小孔，特别是盲孔都能显著降低水膜的蒸气压从而降低形成水膜的临界相对湿度，因而更容易促进金属的电化学腐蚀。

## 5.3 加工过程因素

金属制品从原料开始，经过各种加工成为产品。其中有各种冷热加工、装配以及管理的各个过程如检查、搬运等。接触各种人员、各种加工、搬运机械与器具，这些因素某种程序上与金属制品的腐蚀有关系。

有时原材料已经锈蚀甚重，在加工过程中锈蚀部分不能完全去除，导致成品的锈蚀。

加工中所用工艺材料，在加工完后如不彻底清除掉，也会造成金属制品的锈蚀。如酸洗后，中和清洗不彻底，少量残酸留在金属制品的表面，会造成此金属制品的腐蚀。

在金属制品检查、搬运、装配过程中，工作人员常裸手与其接触，手上汗液的影响，常使一些金属制品上出现指纹状锈蚀。这是由于汗水中含有盐分(氯化钠)及有机酸之故。

此外，由于管理方面的一些疏忽，也会造成锈蚀。例如工作液内混有污物，搬运器具不洁，工件周转期过长，半成品仓库防锈包装管理差，工作场所不清洁等，都会对金属腐蚀有影响。

## 6 分类

### 6.1 按性质分

可分为湿腐蚀和干腐蚀两类。

湿腐蚀指金属在有水存在下的腐蚀，干腐蚀则指在无液态水存在下的干气体中的腐蚀。由于大气中普遍含有水，化工生产中也经常处理各种水溶液，因此湿腐蚀是最常见的，但高温操作时干腐蚀造成的危害也不容忽视。

#### 6.1.1 湿腐蚀

金属在水溶液中的腐蚀是一种电化学反应。在金属表面形成一个阳极和阴极区隔离的腐蚀电池，金属在溶液中失去电子，变成带正电的离子，这是一个氧化过程即阳极过程。与此同时在接触水溶液的金属表面，电子有大量机会被溶液中的某种物质中和，中和电子的过程是还原过程，即阴极过程。

常见的阴极过程有氢被还原、氢气释放、氧化剂被还原和贵金属沉积等。

随着腐蚀过程的进行，在多数情况下，阴极或阳极过程会因溶液离子受到腐蚀产物的阻挡，导致扩散被阻而腐蚀速度变慢，这个现象称为极化，金属的腐蚀随极化而减缓。

### 6.1.2 干腐蚀

一般指在高温气体中发生的腐蚀，常见的是高温氧化。在高温气体中，金属表面产生一层氧化膜，膜的性质和生长规律决定金属的耐腐蚀性。膜的生长规律可分为直线规律、抛物线规律和对数规律。

直线规律的氧化最危险，因为金属失重随时间以恒速上升。抛物线和对数的规律是氧化速度随膜厚增长而下降，较安全，如铝在常温氧化遵循对数规律，几天后膜的生长就停止，因此它有良好的耐大气氧化性。

## 6.2 按形态分

腐蚀的形态可分为均匀腐蚀和局部腐蚀两种。在化工生产中，后者的危害更严重。

### 6.2.1 均匀腐蚀

腐蚀发生在金属表面的全部或大部，也称全面腐蚀。多数情况下，金属表面会生成保护性的腐蚀产物膜，使腐蚀变慢。有些金属，如钢铁在盐酸中，不产生膜而迅速溶解。通常用平均腐蚀率（即材料厚度每年损失若干毫米）作为衡量均匀腐蚀的程度，也作为选材的原则，一般年腐蚀率小于 $1\sim 1.5\text{mm}$ ，可认为合用（有合理的使用寿命）。

### 6.2.2 局部腐蚀

腐蚀只发生在金属表面的局部。其危害性比均匀腐蚀严重得多，它约占化工机械腐蚀破坏总数的70%，而且可能是突发性和灾难性的，会引起爆炸、火灾等事故。

当然，腐蚀不光是有危害，有许多生产的工艺，是利用了腐蚀而进行的。

## 7 防腐蚀方法

腐蚀电位是在没有外加电流时，金属达到一个稳定腐蚀状态时测得的电位，它是由自腐蚀电流所极化的阳极反应和阴极反应的混合电位，此时金属上发生的共轭反应是金属的溶解及去极化剂的还原。

即金属在介质中未通过电流时所产生的电位，称为腐蚀电位，也称自然电位或自腐电位或自然腐蚀电位或自腐蚀电位。金属结构物的性质和土质都可直接影响到腐蚀电位，但这种影响不大，当测得腐蚀电位有变化且电位增大时，应考虑土层中有杂散电流存在的。

狭义的腐蚀电位是指金属与环境间的物理-化学相互作用，使金属性能发生变化，导致金属、环境及其构成系功能受到损伤的现象。

设备防腐蚀方法主要包括以下几种：

### 7.1 金属的电化学保护

这是保护金属免受电化学腐蚀的保护方法之一。在电解质内置入电极并通以电流。此时在电极与介质的界面上便有电化学反应发生。这种电化学反应包括阴极表面上离子的还原和阳极表面上的氧化，两个过



程均在电镀工艺中得到利用。并且不仅可以使较小的离子放电来形成镀层，而较大的能使之带电的质点例如高分子的涂料或橡胶粒子也能通过这类方法来沉积在电极之上。

电化学保护法也可分为阴极保护、屏蔽保护和阳极保护方法。阴极保护法是指在被保护的金属表面施加阴极直流电，可以消除或减少腐蚀电池对被保护金属表面的影响。例如，20%氢氧化钠加热设备由普通碳钢制成，并选择阴极保护以防止碱腐蚀。

阳极保护法是指在被保护金属表面施加阳极直流电，在其金属表面形成钝化膜，防止化学介质与金属发生反应。例如，碳化塔是生产碳酸氢铵的关键设备，可以用阳极保护以防止水箱被腐蚀。

## 7.2 添加缓蚀剂以防止腐蚀

向腐蚀性介质中加入一种或多种物质（通常是少量），以防止介质腐蚀金属，但不改变介质的其他性质。这种物质被称为缓蚀剂。

## 7.3 选择各种耐腐蚀合金和有色金属生产设备

这是防止工业设备腐蚀最常用的方法。许多化学反应温度很高，介质腐蚀性很强。例如，当温度达到400摄氏度且苛性钠浓度从40%上升到95%以上时，用于生产固体苛性钠的降膜蒸发器需要使用镍管。

## 7.4 使用各种金属镀层和衬里

钢铁设备的表面可以通过喷涂、电镀、化学镀、热浸镀等方法镀上各种有色金属和合金，以防止介质腐蚀。

## 7.5 选择各种非金属保护层

钢设备或混凝土设备表面衬橡胶、衬塑料、衬砖板和涂刷各种防腐涂料能起到很好的防腐作用，腐蚀介质与钢或混凝土表面隔离，起到保护作用。

## 7.6 选择各种非金属耐腐蚀材料制造设备

用非金属耐腐蚀材料制造的设备可以是反应塔、罐、管道、泵、阀门等。

## 7.7 去除有色金属设备中的有害成分

在使用有色金属设备时，还必须防止有害成分腐蚀设备，如介质中含有微量汞，这会降低铝设备的耐腐蚀性，微量氟化物会引起钛设备的腐蚀等。

# 8 电镀

## 8.1 基本含义

电镀就是利用电解原理在某些金属表面上镀上一薄层其它金属或合金的过程，是利用电解作用使金属或其它材料制件的表面附着一层金属膜的工艺从而起到防止金属氧化（如锈蚀），提高耐磨性、导电性、反光性、抗腐蚀性（硫酸铜等）及增进美观等作用。不少硬币的外层亦为电镀。

电镀时, 镀层金属或其他不溶性材料做阳极, 待镀的工件做阴极, 镀层金属的阳离子在待镀工件表面被还原形成镀层。为排除其它阳离子的干扰, 且使镀层均匀、牢固, 需用含镀层金属阳离子的溶液做电镀液, 以保持镀层金属阳离子的浓度不变。电镀的目的是在基材上镀上金属镀层, 改变基材表面性质或尺寸。电镀能增强金属的抗腐蚀性(镀层金属多采用耐腐蚀的金属)、增加硬度、防止磨耗、提高导电性、光滑性、耐热性和表面美观。

## 8.2 镀层种类

利用电解池原理在机械制品上沉积出附着良好的、但性能和基体材料不同的金属覆层的技术。电镀层比热浸层均匀, 一般都较薄, 从几个微米到几十微米不等。通过电镀, 可以在机械制品上获得装饰保护性和各种功能性的表面层, 还可以修复磨损和加工失误的工件。

此外, 依各种电镀需求还有不同的作用。举例如下:

(1) 镀铜: 打底用, 增进电镀层附着能力, 及抗蚀能力。(铜容易氧化, 氧化后, 铜绿不再导电, 所以镀铜产品一定要做铜保护)

(2) 镀镍: 打底用或做外观, 增进抗蚀能力及耐磨能力, (其中化学镍为现代工艺中耐磨能力超过镀铬)。(注意, 许多电子产品, 比如DIN头, N头, 已经不再使用镍打底, 主要是由于镍有磁性, 会影响到电性能里面的无源互调)

(3) 镀金: 改善导电接触阻抗, 增进信号传输。(金最稳定, 也最贵。)

(4) 镀钯镍: 改善导电接触阻抗, 增进信号传输, 耐磨性高于金。

(5) 镀锡铅: 增进焊接能力, 快被其他替物取代(因含铅现大部分改为镀亮锡及雾锡)。

(6) 镀银: 改善导电接触阻抗, 增进信号传输。(银性能最好, 容易氧化, 氧化后也导电)

(7) 镀锌: 与其他金属相比, 锌是相对便宜而又易镀覆的一种金属, 属低值防蚀电镀层。纯净的锌在干燥的空气中比较稳定, 在潮湿的空气或二氧化碳和含氧的水中, 表面会形成一层以碱式碳酸锌为主的膜层, 这层膜可以延迟锌层的腐蚀速度。锌的标准电极电位为-0.762V, 比铁负。当与铁连接而形成原电池时, 锌是阳极, 它自身发生溶解而保护钢铁基体。被广泛用于保护钢铁件, 特别是防止大气腐蚀, 并用于装饰。镀覆技术包括槽镀(或挂镀)、滚镀(适合小零件)、自动镀和连续镀(适合线材、带材)。

对镀锌层厚度的一般要求:

在室内或腐蚀环境比较轻微的条件下, 镀锌层只产生轻微腐蚀, 而在工业大气和海洋性气候中受到的腐蚀比较显著。镀锌层应用于250℃以下要求耐腐蚀而不要求装饰和耐磨的零件, 厚度一般要求为6~12 μm, 在环境比较恶劣的条件下, 镀锌层需要20 μm, 最高达到50 μm, 抗拉强度大于1240MPa的钢制零件不宜镀锌。在汽车制造中, 电镀锌应用很广, 占汽车电镀面积的70~80%, 汽车的中小冲压件, 甚至个别大型冲压件, 标准件都采用镀锌层, 一般汽车内饰零件的镀锌层厚为9~13 μm, 汽车标准件镀锌层厚度为6~9 μm, 汽车底盘的镀锌厚度为13~25 μm。

国内按电镀溶液分类, 可分为四大类:

### 氰化物镀锌:

由于(CN)属剧毒, 所以环境保护对电镀锌中使用氰化物提出了严格限制, 不断促进减少氰化物和取代氰化物电镀锌镀液体系的发展, 要求使用低氰(微氰)电镀液。采用此工艺电镀后, 产品质量好, 特别是彩镀, 经钝化后色彩保持好。



### 锌酸盐镀锌：

此工艺是由氰化物镀锌演化而来的。属于碱性添加剂的锌酸盐镀锌；PH 值为 12.5~13。采用此工艺，镀层晶格结构为柱状，耐腐蚀性好，适合彩色镀锌。

### 氯化物镀锌：

此工艺在电镀行业应用比较广泛，所占比例高达 40%。钝化后（蓝白）可以锌代铬（与镀铬相媲美），特别是在外加水溶性清漆后，效果非常接近镀铬。此工艺适合于白色钝化（蓝白，银白）。

### 硫酸盐镀锌：

此工艺适合于连续镀（线材、带材、简单、粗大型零、部件），成本低廉。

### 高耐蚀锌合金电镀工艺：

锌合金是指以锌为主要成分并含有少量其它金属的合金。已用于生产的二元锌合金有：Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Sn-Zn, Zn-Ti, Zn-Cr, Zn-P, Zn-Mn 等还在开发研制试应用中，锌合金具有良好的防护性能，故常称之为高耐蚀合金镀层，其中研究的比较多，且应用比较广泛的主要是锌和铁族金属形成的合金，即锌-镍、锌-钴和锌-铁。铁族金属的原子结构和性质相近，它们与锌形成合金的共沉积特性也很相似。从电极电位来看，铁族金属的电位比锌正的多，但在共沉积时，锌比铁族金属容易沉积而优先沉积，这种沉积称为异常共沉积。其原因是当锌与铁族金属在阴极表面共沉积时，随着阴极表面  $H_2$  的析出，使表面 pH 升高，在阴极表面生成了氢氧化锌胶体薄膜，致使铁族金属离子在阴极表面受到抑制而难以沉积，于是锌在阴极表面优先析出。

### 电镀锌-铁合金工艺及钝化处理：

已获得工业应用的锌-铁合金有两种：一种是含铁量高的合金，该镀层不易钝化，易磷化处理，对油漆有良好的结合力，多用于钢板和钢带的表面处理，作为电泳漆的底层；另一种是含微量铁的锌-铁合金，镀层易钝化，耐蚀性能优良，特别经过黑色钝化，其耐蚀性有很大提高。锌-铁合金工艺也可分为酸性和碱性两种类型，合金镀层含铁量一般在 0.2%~0.7% 之间，镀液中三价铁离子不能含量过高，否则会降低阴极电流效率，结晶粗大。以下仅介绍低铁含量电镀工艺。

### 镀锌层的钝化处理：

实际使用的镀锌层是要经过钝化处理的。因为将镀锌层在含铬酸的溶液中钝化，可以在镀锌层表面获得一层化学稳定性较高的各种色彩的铬酸盐膜，其防护能力可提高 5-8 倍，而且表面美观，增加了装饰效果（彩虹色、军绿色、白色、黑色等）。

### 镀锌后的除氢处理：

除氢处理对于弹簧、高强度钢等重要结构零件来说是非常重要的工序。零件在酸洗、阴极电解除油以及电镀过程中都可能在镀层和基体金属的晶格中渗氢，造成晶格扭歪，内应力增大，产生脆性（称为氢脆）。氢脆对材料的力学性能危害很大，如不除去会影响到零件的寿命，甚至造成设备的损坏。除氢的方法是进行热处理，将氢从零件里赶出来，除氢的效果和温度、时间有关，除氢通常在烘箱内进行的，温度一般为 180~230℃，时间为 2~3 小时，有些是需要 3 小时以上。控制温度的高低和时间的长短应由基体材料和电镀工艺决定。

电镀是利用电解的原理将导电体铺上一层金属的方法。除了导电体以外，电镀亦可用于经过特殊处理的塑胶上。

电镀后被电镀物件的美观性和电流大小有关系，电流越小，被电镀的物件便会越美观；反之则会出现一些不平整的形状。

铝件电镀液配方工艺流程：

高温弱碱浸蚀→清洗→酸洗→清洗→浸锌→清洗→二次浸锌→清洗→预镀铜→清洗→预镀银→氰化光亮镀银→回收洗→清洗→银保护→清洗→烘干。

从工艺流程看，所选保护材料必须耐高温（80℃左右）、耐碱、耐酸，其次，保护材料在镀银后能易于剥离。

保护材料有可剥性橡胶、可剥性漆、一般粘性胶带及胶带等。分别试验这些保护材料的耐酸、碱腐蚀、耐高温（碱蚀溶液最高温度80℃左右）性能以及可剥离性。

目前常用的单金属和合金电镀的种类如表2所示：

表2 常用的单金属和合金电镀的种类表

单金属镀种	二元合金镀种	三元合金镀种	四元合金镀种
Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Sn, Au, Ag, Pb, Fe, Pd, Pt, Co, Mn, Rh, In, Re, Ru, Sb, Bi 等	Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Cd, Sn-Ni, Sn-Zn, Sn-Co, Sn-Cd, Sn-Bi, Au-Cu, Au-Ag, Au-Co, Au-Ni, Au-Sb, Ag-Sb, Ag-Cd, Ag-Zn, Ag-Pb, Ag-Cu, Ag-Sn, Ag-Pd, Ag-Pt, Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Cd, Zn-Sn, Zn-Co, Cd-Ti, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe, Ni-P, Ni-Mo, Ni-Cu, Cr-Ni, Cr-Mo, Cr-Fe, Pd-Ni, Pd-Pt, Co-Fe, In-Pb, Re-Fe, Re-Co 等	Cu-Zn-Sn, Cu-Sn-Ni, Ni-W-B, Ni-W-P, Ni-Co-Fe, Ni-Co-Cu, Cr-Fe-Ni, Sn-Ce-Sb, Sn-Ni-Cu, Sn-Co-Zn, Au-Pd-Cu, Ag-Pt-Pd, Zn-Ni-Fe 等	Cu-Sn-In-Ni, Co-Ni-Re-P, Au-Pd-Cu-Ni 等

### 8.3 材料要求

镀层大多是单一金属或合金，如钛钡、锌、镉、金或黄铜、青铜等；也有弥散层，如镍-碳化硅、镍-氟化石墨等；还有覆合层，如钢上的铜-镍-铬层、钢上的银-钢层等。电镀的基体材料除铁基的铸铁、钢和不锈钢外，还有非铁金属，或ABS塑料、聚丙烯、聚砜和酚醛塑料，但塑料电镀前，必须经过特殊的活化和敏化处理。

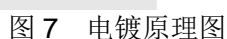
### 8.4 工作原理

电镀需要一个向电镀槽供电的低压大电流电源以及由电镀液、待镀零件（阴极）和阳极构成的电解装置。其中电镀液成分视镀层不同而不同，但均含有提供金属离子的主盐，能络合主盐中金属离子形成络合物的络合剂，用于稳定溶液酸碱度的缓冲剂，阳极活化剂和特殊添加物（如光亮剂、晶粒细化剂、整平剂、润湿剂、应力消除剂和抑雾剂等）。电镀过程是镀液中的金属离子在外电场的作用下，经电极反应还原成金属原子，并在阴极上进行金属沉积的过程。因此，这是一个包括液相传质、电化学反应和电结晶等步骤的金属电沉积过程。

在盛有电镀液的镀槽中，经过清理和特殊预处理的待镀件作为阴极，用镀覆金属制成阳极，两极分别与直流电源的正极和负极联接。电镀液由含有镀覆金属的化合物、导电的盐类、缓冲剂、pH调节剂和添加剂等的水溶液组成。通电后，电镀液中的金属离子，在电位差的作用下移动到阴极上形成镀层。阳极的金属形成金属离子进入电镀液，以保持被镀覆的金属离子的浓度。在有些情况下，如镀铬，是采用铅、铅锡合金制成的不溶性阳极，它只起传递电子、导通电流的作用。电解液中的铬离子浓度，需依靠定期地向

电镀原理包含四个方面：电镀液、电镀反应、电极与反应原理、金属的电沉积过程。

电镀反应中的电化学反应：图 7 位电镀装置示意图，被镀的零件为阴极，与直流电源的负极相连，金属阳极与直流电源的正极联结，阳极与阴极均浸入镀液中。当在阴阳两极间施加一定电位时，则在阴极发生如下反应：从镀液内部扩散到电极和镀液界面的金属离子  $Mn^{+}$  从阴极上获得  $n$  个电子，还原成金属  $M$ 。另一方面，在阳极则发生与阴极完全相反的反应，即阳极界面上发生金属  $M$  的溶解，释放  $n$  个电子生成金属离子  $Mn^{+}$ 。



#### 8.4.1 反应机理

### (1) 电极电位

当金属电极浸入含有该金属离子的溶液中时，存在如下的平衡，即金属失电子而溶解于溶液的反应和金属离子得电子而析出金属的逆反应应同时存在： $Mn^{+}+ne=M$

平衡电位与金属的本性和溶液的温度、浓度有关。为了精确比较物质本性对平衡电位的影响，人们规定当溶液温度为250℃，金属离子的浓度为1mol/L时，测得的电位叫标准电极电位。标准电极电位负值较大的金属都易失掉电子被氧化，而标准电极电位正值较大的金属都易得到电子被还原。

## (2) 极化

所谓极化就是指有电流通过电极时，电极电位偏离平衡电极电位的现象。所以，又把电流-电位曲线称为极化曲线。产生极化作用的原因主要是电化学极化和浓差极化。

### ①电化学极化

由于阴极上电化学反应速度小于外电源供给电子的速度，从而使电极电位向负的方向移动而引起的极化作用。

### ②浓差极化

由于邻近电极表液层的浓度与溶液主体的浓度发生差异而产生的极化称浓差极化，这是由于溶液中离子扩散速度小于电子运动造成的。

电镀过程是镀液中的金属离子在外电场的作用下，经电极反应还原成金属原子并在阴极上进行金属沉积的过程。

电镀的要素：

A.阴极：被镀物，指各种接插件端子。

B.阳极：若是可溶性阳极，则为欲镀金属。若是不可溶性阳极，大部分为贵金属（白金，氧化铱）。

C.电镀药水：含有欲镀金属离子的电镀药水。

D.电镀槽：可承受，储存电镀药水的槽体，一般考虑强度，耐蚀，耐温等因素。

E.整流器：提供直流电源的设备。

电镀工序：磨光→抛光→上挂→脱脂除油→水洗→电解抛光或化学抛光→酸洗活化→预浸→电镀→水洗→后处理→水洗→干燥→下挂→检验包装

电镀工作条件是指电镀时的操作变化因素，包括：电流密度、温度、搅拌和电源的波形等。

## 8.4.2 阴极电流密度

任何镀液都有一个获得良好镀层的电流密度范围，获得良好镀层的最小电流密度称电流密度下限，获得良好镀层的最大电流密度称电流密度上限。一般来说，当阴极电流密度过低时，阴极极化作用小，镀层的结晶晶粒较粗，在生产中很少使用过低的阴极电流密度。随着阴极电流密度的增大，阴极的极化作用也随之增大（极化数值的增加量取决于各种不同的电镀溶液），镀层结晶也随之变得细致紧密；但是阴极上的电流密度不能过大，不能超过允许的上限值（不同的电镀溶液在不同工艺条件下有着不同的阴极电流密度的上限值），超过允许的上限值以后，由于阴极附近严重缺乏金属离子的缘故，在阴极的尖端和凸出处会产生形状如树枝的金属镀层、或者在整个阴极表面上产生形状如海绵的疏松镀层。在生产中经常遇到的是在零件的尖角和边缘处容易发生“烧焦”现象，严重时会造成树枝状结晶或者是海绵状镀层。

## 8.4.3 电镀溶液温度

当其它条件（指电压不变，由于离子扩散速度加快，电流会增大）不变时，升高溶液的温度，通常会加快阴极反应速度和离子扩散速度，降低阴极极化作用，因而也会使镀层结晶变粗。但是不能认为升高溶液温度都是不利的，如果同其它工艺条件配合恰当，升高溶液温度也会取得良好效果。例如升高温度可以提高允许的阴极电流密度的上限值，阴极电流密度的增加会增大阴极极化作用，以弥补升温的不足，这样不但不会使镀层结晶变粗而且会加快沉积速度，提高生产效率。此外还可提高溶液的导电性、促进阳极溶解、提高阴极电流效率（镀铬除外）、减少针孔、降低镀层内应力等效果。

## 8.4.4 搅拌

搅拌会加速溶液的对流，使阴极附近消耗了的金属离子得到及时补充和降低阴极的浓差极化作用，因而在其它条件相同的情况下，搅拌会使镀层结晶变粗。



采用搅拌的电镀液必须进行定期或连续过滤，以除去溶液中的各种固体杂质和渣滓，否则会降低镀层的结合力并使镀层粗糙、疏松、多孔。

#### 8.4.5 电源

电镀生产中常用的电源有整流器和直流发电机，根据交流电源的相数以及整流电路的不同可获得各种不同的电流波形。例如单相半波、单相全波、三相半波和三相全波等。实践证明，电流的波形对镀层的结晶组织、光亮度、镀液的分散能力和覆盖能力、合金成分、添加剂的消耗等方面都有影响，故对电流波形的选择应予以重视。除采用一般的直流电外，根据实际的需要还可采用周期换向电流及脉冲电流。

### 8.5 典型技术

#### 8.5.1 无氰碱性亮铜

在铜合金上一步完成预镀与加厚，镀层厚度可达 $10\mu\text{m}$ 以上，亮度如酸性亮铜镀层，若进行发黑处理可达漆黑效果，已在1万升槽正常运行两年。

能完全取代传统氰化镀铜工艺和光亮镀铜工艺，适用于任何金属基材：纯铜、铜合金、铁、不锈钢、锌合金压铸件、铝、铝合金工件等基材上，挂镀或滚镀均可。

#### 8.5.2 无氰光亮镀银

普通型以硫代硫酸盐为主络合剂，高级型以不含硫的有机物为主络合剂。全光亮镀层厚度可达 $40\mu\text{m}$ 以上，镀层表面电阻可达 $41\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，硬度可达HV101.4，热冲击298K（25℃）合格，非常接近氰化镀银的性能。

#### 8.5.3 无氰镀金

无氰自催化化学镀金主盐采用 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ ，金层厚度可达 $1.5\mu\text{m}$ ，已用在高密度柔性线路板和电子陶瓷上镀金。

#### 8.5.4 非甲醛镀铜

非甲醛自催化化学镀铜用于线路板的通孔镀和非导体表面金属化。革除有毒甲醛代之以廉价无毒次磷酸盐，国内外尚无商业化产品。已基本完成实验室研究，沉积速度 $3\sim 4\mu\text{m/h}$ ，寿命达10循环（MTO）以上，镀层致密、光亮。但有待进一步完善和进行中试考验。

#### 8.5.5 纯钯电镀

镍会引发皮炎，欧盟早已拒绝含镍饰品进口，钯是最佳的代镍金属。

一是薄钯电镀，厚度 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ，已用在白铜锡上作为防腐装饰性镀层和防银变色层；

二是厚钯电镀，厚度达 $3\mu\text{m}$ 无裂纹（国际水平），因钯昂贵，尚未进入国内市场。

三价铬锌镀层蓝白和彩色钝化剂，以三价铬盐代替致癌的六价铬盐。蓝白钝化色泽如镀铬层，通过中性盐雾实验24小时以上，一些特殊处理的可达到中性盐雾试验96小时以上，已经历了十年的市场考验。彩色钝化相较蓝白钝化，色泽鲜艳，其中性盐雾试验时间较蓝白钝化高出许多，可达到48至120小时。

#### 8.5.6 纯金电镀

主盐为 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ，属微氰工艺。镀层金纯度99.99%，金丝（ $30\mu\text{m}$ ）键合强度 $>5\text{g}$ ，焊球（ $25\mu\text{m}$ ）抗剪切强度 $>1.2\text{Kg}$ 。努普硬度 $H<90$ ，已用于高密度柔性线路板镀金。

### 8.5.7 白钢电镀

有Pd（60）Ni（40）和Pd（80）Ni（20）两种，已在电子产品中用作代金镀层和防银变色层。

### 8.5.8 纳米镍

应用纳米技术研发的环保型产品，能完全取代传统氰化镀铜预镀和传统化学镍，适用于铁件、不锈钢、铜、铜合金、铝、铝合金、锌、锌合金、钛等等，挂镀或滚镀均可。

### 8.5.9 高速镀铬

节省成本、高镀速、高耐磨、高抗腐蚀性能。不但可提高电流效率，更可增强耐磨和抗腐蚀性能。适用于任何镀硬铬处理，包括：微裂纹铬，乳白铬，也可用于光亮铬等。质量好、工艺稳定、生产效率高、节约能源、经济效益显著。

### 8.5.10 其它技术

贵金属金、银、钯回收技术；金刚石镶嵌镀技术；不锈钢电化学和化学精抛光技术；纺织品镀铜、镀镍技术；硬金（Au-Co，Au-Ni）电镀；钯钴合金电镀；枪黑色Sn—Ni 电镀；化学镀金；纯金浸镀；化学沉银；化学沉锡。

## 8.6 电镀方式

电镀分为挂镀、滚镀、连续镀和刷镀等方式，主要与待镀件的尺寸和批量有关。挂镀适用于一般尺寸的制品，如汽车的保险杠，自行车的车把等。滚镀适用于小件，紧固件、垫圈、销子等。连续镀适用于成批生产的线材和带材。刷镀适用于局部镀或修复。

电镀液有酸性的、碱性的和加有铬合剂的酸性及中性溶液，无论采用何种镀覆方式，与待镀制品和镀液接触的镀槽、吊挂具等应具有一定程度的通用性。

表3 电镀层及电镀厚度标准对应表

类别	电镀种类	电镀厚度	功能
滚镀	镍	8um/min	光亮 防腐蚀较好
			光滑防腐 一般功用
			光滑 防腐好
	蓝锌	6um/min	防腐好 柔和蓝色
	彩锌	8um/min	防腐一般 五彩色
	绿锌	6um/min	防腐好 军绿色
	白锌	4um/min	防腐差 锌白色
	黑锌	6um/min	防腐好 纯黑色
挂镀	钢铁镀铬	Ni 8um/min	Cass实验，连续喷雾 16小时，达 7 级
		Cr 0.2~0.3um/min	
	锌合金镀铬	Cu 10~25um/min	中性盐雾测试 96 小时以上
		Ni 5~10um/min	
		Cr 0.2~0.3um/min	
	铜镀铬	Cu 10~25um/min	中性盐雾测试 96 小时以上
		Ni 5~10um/min	
		Cr 0.2~0.3um/min	

## 8.7 镀层种类

(1) 若按镀层的成分则可分为单一金属镀层、合金镀层和复合镀层三类。

单金属电镀：

单金属电镀至今已有170多年历史，元素周期表上已有33种金属可从水溶液中电沉积制取。常用的有电镀锌、镍、铬、铜、锡、铁、钴、镉、铅、金、银等10余种。在阴极上同时沉积出两种或两种以上的元素所形成的镀层为合金镀层。合金镀层具有单一金属镀层不具备的组织结构和性能，如非晶态Ni—P合金，以及具有特殊装饰外观，特别高的抗蚀性和优良的焊接性、磁性的合金镀层等。

复合镀：

复合镀是将固体微粒加入镀液中与金属或合金共沉积，形成一种金属基的表面复合材料的过程，以满足特殊的应用要求。根据镀层与基体金属之间的电化学性质分类，电镀层可分为阳极性镀层和阴极性镀层两大类。凡镀层金属相对于基体金属的电位为负时，形成腐蚀微电池时镀层为阳极，故称阳极性镀层，如钢铁件上的镀锌层；而镀层金属相对于基体金属的电位为正时，形成腐蚀微电池时镀层为阴极，故称阴极性镀层，如钢铁件上的镀镍层和镀锡层等。

(2) 按用途分类可分为：

①防护性镀层：如Zn、Ni、Cd、Sn和Cd-Sn等镀层，作为耐大气及各种腐蚀环境的防腐蚀镀层；

②防护、装饰镀层：如Cu—Ni—Cr、Ni-Fe-Cr复合镀层等，既有装饰性，又有防护性；

③装饰性镀层：如Au、Ag以及Cu、仿金镀层、黑铬、黑镍镀层等；

④修复性镀层：如电镀Ni、Cr、Fe层进行修复一些造价颇高的易磨损件或加工超差件；

⑤功能性镀层：如Ag、Au等导电镀层；Ni-Fe、Fe-Co、Ni-Co等导磁镀层；Cr、Pt-Ru等高温抗氧化镀层；Ag、Cr等反光镀层；黑铬、黑镍等防反光镀层；硬铬、Ni、SiC等耐磨镀层；Ni、VIEE、Ni、C（石墨）减磨镀层等；Pb、Cu、Sn、Ag等焊接性镀层；防渗碳镀Cu等。

## 8.8 局部电镀

通常按其施镀面积可将电镀分为全部镀和局部镀两种。许多需局部电镀的零件就要对其非镀面进行绝缘保护，这就要用不同的局部绝缘方法来满足施工的技术要求，以保证零件非镀面不会镀上镀层，尤其是有特殊要求的零件。

常用的局部电镀工艺方法有：

(1) 包扎法：

这种方法是用胶布或塑料的布条、胶带等材料对非镀面进行绝缘保护，其包扎的方法根据零件的形状而定。包扎法适用于简单零件，特别是形状规则的圆形零件。包扎法是最简单的绝缘保护方法。

(2) 专用夹具法：

专用夹具法，又叫仿形夹具法。也就是说，对于某些形状比较复杂的零件，可以仿照零件的形状设计出专用的绝缘夹具，从而可大大提高生产效率。如轴承内径或外径进行局部镀铬时，就可以设计一种专用的轴承镀铬夹具，且这种夹具还可以重复多次使用。

(3) 蜡剂保护法：

用蜡剂绝缘的特点是，与零件的粘接性能好，使用温度范围宽，绝缘层的端边不会翘起，因此，适用于对绝缘端边尺寸公差要求高、形状较复杂的零件。此外，蜡剂也可重复使用，损耗小，但其使用方

法比较复杂，周期较长。涂覆蜡制剂时，零件应预热到50~70℃，再涂覆熔化了了的蜡制剂，先涂一薄层，覆盖整个需绝缘的表面，这时蜡不应中途凝固，然后再反复涂至所需厚度。涂覆后在尚未冷却到室温之前的温热状态下，用小刀对绝缘端边进行修整，再用棉球沾汽油反复擦拭欲镀表面，该操作要十分仔细。镀后可在热水或专用蜡桶内将蜡制剂熔化回收，然后用汽油等溶剂或水溶性清洗剂对零件进行清洗。

#### （4）涂料绝缘法：

电镀时经常使用漆类绝缘涂料进行绝缘保护。这种绝缘保护方法操作简便，可适用于复杂零件。常用的绝缘涂料有过氯乙烯防腐清漆、聚氯乙烯绝缘涂料、硝基胶等。

## 9 机械镀锌

机械镀锌是在锌粉及分散剂、孕育促进剂、液体介质等化学药品存在的条件下，利用冲击介质（如玻璃珠）冲击碰撞钢铁零件表面，在零件表面形成镀锌层，是一种利用机械能和化学能作用镀覆锌的方法。

与其他镀锌方法相比，机械镀锌的优点有：

- （1）无“氢脆”发生，属常温操作，适合高强度的标准件和弹性组件；
- （2）生产加工数量大，每批可以数百千克计；
- （3）工件一次合格率高，可达98%以上；
- （4）加工时间短，锌层厚度在10-100 μm范围内时，整个操作可平均在40-60min内完成；
- （5）同等镀层厚度机械镀锌制件耐腐蚀性能明显高于电镀锌和热浸镀锌。
- （6）不会产生废水，所用水可循环使用。
- （7）电能消耗是电镀的30%，生产成本低于电镀或热浸镀。

工序图如下：

工件除油除锈→冲洗→预镀铜→冲洗→机械镀锌→冲洗→晾干→成品。

盐雾测试要求（参照 ASTM B695-00）如表4所示。

表4 盐雾试验不同等级的测试要求

类型	白锈						
等级	55-110	50	40	25	12	8	5
I	无要求	无要求	无要求	无要求	无要求	无要求	无要求
II	72	72	72	72	72	72	72
	红锈						
等级	55-110	50	40	25	12	8	5
I	无要求	300	250	192	96	56	36
II	无要求	300	250	192	96	72	72

## 10 热镀锌

热镀是将金属材料浸于熔点较低的其他液态金属或合金中进行镀层的方法。

热镀的特征：



热镀的基本特征是在金属基体与镀层金属之间有合金层形成，被镀金属材料一般为钢、铸铁、及不锈钢等。用于热镀的低熔点金属有锌、铝、铅、锡及其合金等。

热镀工艺的分类：

分为溶剂法和氢还原法，溶剂法又分为干法和湿法。

热镀锌层一般比电镀锌层厚，而且与钢的基体有着互渗的冶金结合，附着很强，这是热镀锌比电镀锌层具有更优耐蚀性的原因。虽然热镀锌层耐蚀性与环境有关，但粗略而言，镀层为 $610\text{g/m}^2$ 、合计 $85\mu\text{m}$ 时，其使用寿命为15-20年。

## 11 热喷涂

利用各种热源，将欲喷涂的固体涂层材料加热至熔化或熔融状态，借助于高速气流的雾化效果使其形成微细熔滴，喷射沉积到经过预处理的工件基体表面堆积结构涂层的技术称为热喷涂技术。

在喷涂过程的同时或随后，对形成的涂层加热重熔处理，获得与基体表面形成冶金结合特征的涂层称为喷熔层或喷焊层，其相应的技术为喷熔或喷焊工艺也属于热喷涂工艺技术之一。

热喷涂技术的优缺点：

（1）优点：

- ①可喷涂的材料品种多；
- ②所喷涂的涂层功能广；
- ③适用于各种集体；
- ④工艺灵活，限制少；
- ⑤物耗少，功效高；
- ⑥对环境污染小。

（2）缺点：

- ①热喷涂涂层均存在一定的孔隙率，在强腐蚀环境中服役，需要进行适当的封孔处理；
- ②常规热喷涂涂层与基体之间形成机械结合，故结合强度受到一定的限制；
- ③喷涂过程中影响涂层质量因素多，需严格控制过程的工艺；
- ④热喷涂操作中存在涂层沉积效率问题和均匀性问题；
- ⑤热喷涂操作环境恶劣，需采取劳动保护措施和提高机械化，自动化程度。

热喷涂涂层耐腐蚀性能：

评定涂层的耐腐蚀性，可进行试验室腐蚀试验和户外大气腐蚀试验（如曝晒，海水浸泡等）。试验室腐蚀试验按腐蚀类型可分为常规试验和特殊加速腐蚀试验。涂层是保护基体的，在腐蚀试验中，由于涂层的多孔性和不能完全覆盖基体，从而在腐蚀介质中产生电化学腐蚀现象。

## 12 盐雾试验

### 12.1 基本含义

盐雾试验是一种主要利用盐雾试验设备所创造的人工模拟盐雾环境条件来考核产品或金属材料耐腐蚀性能的环境试验。

盐雾试验标准是对盐雾试验条件,如温度、湿度、氯化钠溶液浓度和PH值等做的明确具体规定,另外还对盐雾试验箱性能提出技术要求。盐雾试验结果的判定方法有:评级判定法、称重判定法、腐蚀物出现判定法、腐蚀数据统计分析法。需要进行盐雾试验的产品主要是一些金属产品,通过检测来考察产品的抗腐蚀性。

盐雾腐蚀是一种常见和最有破坏性的大气腐蚀。这里讲的盐雾是指氯化物的大气,它的主要腐蚀成分是海洋中的氯化物盐——氯化钠,它主要来源于海洋和内地盐碱地区。盐雾对金属材料表面的腐蚀是由于含有的氯离子穿透金属表面的氧化层和防护层与内部金属发生电化学反应引起的。同时,氯离子含有一定的水合能,易被吸附在金属表面的孔隙、裂缝排挤并取代氧化层中的氧,把不溶性的氧化物变成可溶性的氯化物,使钝化态表面变成活泼表面。造成对产品极坏的不良反应。盐雾是指大气中由含盐微小液滴所构成的弥散系统,是人工环境三防系列中的一种。

人工模拟盐雾环境试验是利用一种具有一定容积空间的试验设备——盐雾试验箱,在其容积空间内用人工的方法,造成盐雾环境来对产品的耐盐雾腐蚀性能质量进行考核。它与自然环境相比,其盐雾环境的氯化物的盐浓度,可以是一般自然环境盐雾含量的几倍或几十倍,使腐蚀速度大大提高,对产品进行盐雾试验,得出结果的时间也大大缩短。如在天然暴露环境下对某产品样品进行试验,待其腐蚀可能要1年,而在人工模拟盐雾环境条件下试验,只要24小时,即可得到相似的结果。但人工加速模拟试验仍然与自然环境不同,因而也不能代替。

## 12.2 分类

人工模拟盐雾试验又包括中性盐雾试验、醋酸盐雾试验、铜盐加速醋酸盐雾试验、交变盐雾试验。

(1) 中性盐雾试验(NSS试验)是出现最早目前应用领域最广的一种加速腐蚀试验方法。它采用5%的氯化钠盐水溶液,溶液PH值调在中性范围(6~7)作为喷雾用的溶液。试验温度均取35℃,要求盐雾的沉降率在1~2ml/80cm<sup>2</sup>·h之间。

(2) 醋酸盐雾试验(ASS试验)是在中性盐雾试验的基础上发展起来的。它是在5%氯化钠溶液中加入一些冰醋酸,使溶液的PH值降为3左右,溶液变成酸性,最后形成的盐雾也由中性盐雾变成酸性。它的腐蚀速度要比NSS试验快3倍左右。

(3) 铜盐加速醋酸盐雾试验(LRHS-663P-RY)是国外新近发展起来的一种快速盐雾腐蚀试验,试验温度为50℃,盐溶液中加入少量铜盐—氯化铜,强烈诱发腐蚀。它的腐蚀速度大约是NSS试验的8倍。

(4) 交变盐雾试验是一种综合盐雾试验,它实际上是中性盐雾试验加恒定湿热试验。它主要用于空腔型的整机产品,通过潮态环境的渗透,使盐雾腐蚀不但在产品表面产生,也在产品内部产生。它是将产品在盐雾和湿热两种环境条件下交替转换,最后考核整机产品的电性能和机械性能有无变化。

## 12.3 判定方法

盐雾试验的目的是为了考核产品或金属材料的耐盐雾腐蚀质量,而盐雾试验结果判定正是对产品质量的宣判,它的判定结果是否正确合理,是正确衡量产品或金属抗盐雾腐蚀质量的关键。盐雾试验结果的判定方法有:评级判定法、称重判定法、腐蚀物出现判定法、腐蚀数据统计分析法。

### (1) 评级判定:

是把腐蚀面积与总面积之比的百分数按一定的方法划分成几个级别,以某一个级别作为合格判定依据,它适合平板样品进行评价。

## （2）称重判定

是通过对腐蚀试验前后样品的重量进行称重的方法，计算出受腐蚀损失的重量来对样品耐腐蚀质量进行评判，它特别适用于对某种金属耐腐蚀质量进行考核。

## （3）腐蚀物

是一种定性的判定法，它以盐雾腐蚀试验后，产品是否产生腐蚀现象来对样品进行判定，一般产品标准中大多采用此方法。

表5 电镀层厚度对应盐雾测试（浙江康意洁具有限公司）

代号	等级	基材	镀层（微米）			对应通过 PH3.2-3.3 酸性盐雾测试时间	对应通过 PH7.2-7.3 中性盐雾测试时间
			铬	镍	铜		
1001	1级	铜	>0.2	>10	~	48小时	200小时
		锌合金	>0.3	>10	>10		
		ABS 塑料	>0.3	>6	>10		
0901	2级	铜	>0.15 <0.2	>4<10	~	24小时	120小时
		锌合金	>0.2 <0.3	>6<10	>8		
		ABS 塑料	>0.15 <0.3	>6<8	>8		
2201	3级	铜	<0.15	<4	~	<8小时	<72小时
		锌合金	<0.15	<4	<8		
		ABS 塑料	<0.1	<2	<8		

注：要求盐雾测试的产品表面电镀层需完全覆盖，不得有露镀的麻点（雪花点）不得有碰划伤导致镀层损坏。

## （4）腐蚀数据

提供了设计腐蚀试验、分析腐蚀数据、确定腐蚀数据的置信度的方法，它主要用于分析、统计腐蚀情况，而不是具体用于某一具体产品的质量判定。

## 12.4 试验产品

需要进行盐雾试验的产品主要是一些金属产品，通过检测来考察产品的抗腐蚀性。

## 版本记录

版本编号/ 修改状态	拟制人/修改人	审核人	批准人	备注
V1.0	孟祥达			