

旋转刷镀—镀铬新工艺

韩 滨 秀 编著



机械工业出版社

本书是一本论述旋转刷镀镀铬工艺的技术书。全书共分三章，分别叙述了镀铬基本知识、旋转刷镀镀铬基本原理及工艺特点，并以汽车制造行业方面的活塞环松孔镀铬为例，介绍了旋转刷镀镀铬工艺在实际生产中的应用。

为了使新工人及对电化学基本知识掌握较少的初学者亦能顺利地阅读，在有关章节中对镀铬基本知识及电化学基本知识作了简明介绍。

本书可供从事电镀工作的工人、技术人员阅读，也可供有关专业师生参考。

旋转刷镀——镀铬新工艺

韩滨秀 编

★

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业登记证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

★

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $5^{3/8}$ · 字数 117 千字

1985年11月北京第一版·1985年11月北京第一次印刷

印数 0,001—4,190 · 定价 1.35 元

★

统一书号: 15033 · 6108

目 录

第一章 概述	1
第一节 镀铬层性质、镀铬工艺的特点及其应用	1
一、镀铬层的性质	1
二、镀铬工艺的特点	4
三、镀铬层的种类及其应用	18
第二节 镀铬原理	28
一、镀铬溶液的组成	29
二、电极反应	32
第三节 旋转刷镀镀铬工艺的特点与应用	46
一、旋转刷镀镀铬工艺的特点	46
二、旋转刷镀镀铬工艺的应用	47
第二章 旋转刷镀镀铬原理	49
第一节 什么是旋转刷镀镀铬工艺	49
一、旋转刷镀镀铬与一般镀铬有何不同	49
二、旋转刷镀镀铬工艺的实际效果	57
第二节 旋转刷镀镀铬过程的电极反应	114
一、镀铬溶液的组成	114
二、电极反应	118
第三章 旋转刷镀镀铬工艺及其应用	122
第一节 旋转刷镀镀铬工艺操作与参数选择	122
一、刷镀工艺流程	122
二、刷镀工艺操作	122
三、工艺参数	129

四、设备结构与选择	134
第二节 在实际生产中的应用	141
一、关于内燃机活塞环的工作性能与要求	141
二、汽车制造行业中活塞环镀铬生产状况	146
三、刷镀工艺在活塞环生产中的实际应用	148
第三节 旋转刷镀工艺的实用价值与经济效果	164
一、实用价值	164
二、经济效果	165
参考文献	166

第一章 概 述

本章对旋转刷镀镀铬新工艺的基本特点与应用进行初步介绍。为使读者顺利地阅读，特在本篇首先介绍镀铬工艺的基本常识，包括：镀铬层的性质、镀铬工艺的特点及其在工业生产中的应用和一般镀铬原理等。

第一节 镀铬层性质、镀铬工艺的特点及其应用

镀铬是电镀专业中的重要镀种之一。早在一百多年前人们就已开始进行铬的电镀试验，在本世纪二十年代初期，工业上开始采用了装饰性镀铬。由于镀铬层具有许多独特的优点，镀铬工艺便相继在工业中得到了广泛地应用与发展。

从日常生活用品到科学、军事设施均有广泛应用，并在有槽镀铬基础上相继发展了无槽镀铬等多种形式。

一、镀铬层的性质

铬是一种金属性很强的物质，电解铬是一种微带蓝色的银白色金属。钝化能力很强，表面很容易生成一层极薄的透明钝化膜，所以在大气中很稳定，在温度不超过 260°C 时镀铬层仍能保持其光泽。当温度达 315°C 在空气中长时间加热时，会使铬层氧化变色。

铬在碱、硝酸、硫化物、碳酸盐的溶液及有机酸中是非常稳定的，但易溶于盐酸等氢卤酸及热浓硫酸中。

铬的主要物理化学性质如下：

原子量

51.996

8610259

原子价	2, 3, 6
原子半径	1.28 Å (埃 = 10^{-8} 厘米)
比重	6.9~7.1 克/厘米 ³
熔点	1830°C
沸点	2482°C
比热(20°C时)	0.12 卡/(克·°C)
热导率(20°C时)	0.165 卡/(厘米·秒·°C) ⊖
电阻率(常规铬层28°C)	50~60 微欧·厘米
线膨胀系数(20°C时)	$4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
电解铬的硬度	850~1200 维氏
电化当量 Cr^{+6}	0.324 克/(安·时)
标准电极电位 ⊖ (25°C时)	0.74 伏

除上述物理化学性质外，电解铬尚具有以下极优越的性能。

(一) 较高的耐腐蚀性能

由于铬是一种电位较负的金属，标准电极电位是 -0.74 伏，在电化序中铬的标准电极电位比铁负，但由于铬在大气或氧化介质中会强烈氧化，生成钝化膜后，电位反而变得比铁正，在铬-铁电极中，铬成为阳极，铁却成为阴极，因此，在钢铁零件上镀铬时，铬镀层成为阴极镀层 ⊕。在铬镀层具

⊖ 1 卡/(厘米·秒) = 418.68 瓦/(米·K)

⊖ 溶液温度为 25°C、浓度为 1 克离子/升时，相对标准氢电极所测得的平衡电位作为比较的标准。此时测得的平衡电位称为标准电极电位。金属放在自己的盐溶液中，金属与溶液间只存在一种阳离子的交换，可达到电荷与物质的同时平衡，此类电极电位称平衡电位。

⊕ 凡镀层金属的电位比基体金属的电位正，当镀层与基体金属在形成腐蚀电池时，镀层成为阴极，而基体金属成为阳极，这样的镀层叫做阴极镀层。

如钢铁制件上的铜、镍、铬等镀层，均属阴极镀层。

0020102

有孔隙时便失去对钢铁零件的电化学保护作用。所以在这种情况下只能起到机械保护作用。在铬层无孔隙或在铬与基体金属之间镀上一层标准电极电位比铬正的金属时,便具有较高的耐蚀能力。

虽然电解铬与基体金属之间形成腐蚀电池时,基体金属在氧化作用下易遭受腐蚀,但电解铬对多种酸、碱、盐均具有极高的耐腐蚀性能。综合上述各种因素影响的结果,电解铬仍然具有较高的耐腐蚀性能。

(二) 较好的耐热、耐磨性能

由于电解铬的结晶颗粒细小致密,所以电解铬的摩擦系数很低,硬度很高。又由于抗热性能及耐腐蚀性能高,所以电解铬具有较高的耐磨性能。如果选用合理的镀铬工艺条件,则可使镀铬零件的耐磨性能提高十多倍。

(三) 较高的硬度和极限强度

由于电解铬沉积颗粒细小,结晶组织细密及铬镀层的内应力和氢气渗入时的晶格歪扭等原因,使铬镀层具有较高的硬度。电解铬不仅具有较高的硬度,同时还具有较高的强度。

电解铬的硬度一般可达 HV1000~1100,高于一般机器零件结构材料的硬度,如渗碳钢 HV756,灰铸铁 HV186~201。

在电解过程中如果电流密度不增加,其硬度随温度的升高而降低。

电解沉积所得到的铬层虽然具有较高的硬度,然而在高温状态下工作时,其硬度也是有变化的,但与其他镀层相比,铬镀层的硬度受温度的影响不大,一般电解铬加热至 300℃时,其硬度有所下降,继续升温时,硬度才明显地降低。因此,在镀铬后进行恒温除氢处理时,只要温度控制在

300℃以内,就不会降低铬层的硬度。

电解铬的硬度不仅直接影响它的极限强度,同时电解铬的厚度也对极限强度有直接的影响。如镀铬层薄时的极限强度高于镀铬层厚时的极限强度,也就是说,铬层的极限强度是随镀铬层厚度的增加而降低的,因此对铬层厚度应根据不同的用途尽可能地选择适当,尤其对铬层硬度有专门要求时,更应引起注意。

二、镀铬工艺的特点

在电镀专业中,镀铬工艺与其他金属的电镀相比,从工艺方法到电解机理均有所不同。其主要特点如下。

(一) 镀铬溶液的组成

1. 溶液的主要成分——铬酐

镀铬溶液是铬酸(强酸)而不是铬盐,其主要成分是铬酐(CrO_3),工业上也叫做无水铬酸,是一种易溶于水的红棕色结晶体,将其溶于水后即成为铬酸。镀覆在金属零件上的铬即来自铬酸溶液。在镀铬过程中,由于溶液中的铬不断消耗,所以,必须随时向溶液中补充铬酐,以保持溶液的稳定与平衡。

2. 溶液成分中的外来阴离子

镀铬溶液中必须加入适量的外来阴离子,如硫酸根离子(SO_4^{2-}),其阴离子与铬酐的比例必须严格控制,以获得满意的镀铬层。

由于镀铬过程中,阴离子不断消耗,其浓度逐渐降低,因此也必须及时补充适量的阴离子,以维持上述的平衡状态。

3. 溶液成分中的三价铬离子

镀铬溶液中必须保持一定量的三价铬离子(Cr^{+3}),若溶

液中没有三价铬离子(Cr^{+3})存在, 就不可能实现铬的沉积。对新配制的镀铬液必须先用大阴极小阳极通电, 生成适量的三价铬离子(Cr^{+3}), 方可开始镀铬。

但三价铬离子和铬酐或硫酸根离子不一样, 它不随镀铬过程逐渐消耗, 相反却随镀铬电解过程逐渐增加。为了使其保持一定的含量, 可用大阳极小阴极通电处理或离子交换树脂过滤等方法降低其含量, 以使溶液恢复正常的镀铬能力。

(二) 镀铬溶液的电流效率

镀铬溶液的电流效率最低。电流效率是各种电镀溶液经济效益的重要标志之一。

多数电镀的电流效率都在90%以上(如镍、锌、镉等), 金、银的电流效率几乎接近于100%, 而镀铬电流效率只有13~18%, 是一般电镀中最低的一种。

这主要是因为铬与氢之间的键合能力较强, 能够促使氢离子与电子反应速度加快, 析氢速度加快, 所以析氢过电位 $\ominus$ 较低。阴极镀上一层铬之后, 析氢量随之加大, 促使镀铬过程中阴极表面析出大量氢气, 使大部分电流消耗于析氢付反应方面, 只有极少部分电流消耗于沉积铬的主反应方面。镀铬的沉积速度是很低的, 要想获得较厚的铬层, 在其他因素不变的情况下, 一般均需延长镀铬时间。这种方法, 电力、工时消耗较大, 很不经济。

1. 电流效率与电流密度的关系

电流效率随电流密度的增加而增加。在一般电镀中, 电

$\ominus$ 氢往往在平衡电位下析不出来, 必须使阴极电位比平衡电位再负一个数值, 即要发生一定程度的极化, 才能析出。

这个氢开始析出时的最正电位, 就是氢的析出电位。氢析出电位与平衡电位的差值, 即为氢析出时的过电位。

流密度增加时，电流效率则有所降低，而镀铬恰好与其相反，电流密度增加时，电流效率不但不降低反而得到提高。所以镀铬时可采用增大电流密度的方法来提高沉积速度。这主要是它们在改变电流密度值时，所引起的析氢过电位的变化与一般电镀相反。随着电流密度的改变，阴极极化改变。在一般电镀中，电流密度增加时，析氢过电位的增加量少于金属过电位的增加量，因此析氢量有所增加，副反应加大，主反应减少，使电流效率反而降低；在镀铬过程中，电流密度增加时，析氢过电位的增加量大于铬析出时过电位的增加量，析氢量相对减少，副反应减少，主反应加大，镀铬时电流效率便随电流密度的增加而提高。

2. 电流效率与溶液中铬酐浓度的关系

电流效率随镀铬溶液中铬酐浓度的增加而降低。一般电镀溶液中的主金属离子来源于阳极溶解，其金属离子的浓度较稳定。溶液中主盐浓度增加时，电流效率也相应提高；而镀铬溶液中铬酐浓度高时导电离子增加，电导率也增加，使阴极与溶液界面处所消耗的铬离子得到及时补充，降低了浓差极化[⊖]，具有起去极化作用。使溶液中心部位铬离子与阴极表面铬离子的能位差降低，使溶液中心部位铬离子向阴极界面移动速度减慢。此时氢离子向阴极表面移动的速度比铬离子大十多倍，铬离子来不及放电还原，而氢离子却和阴极表面过剩的电子还原成氢分子析出，使金属铬的沉积速度减慢，电流效率降低。

在某些情况下，为了减少铬层裂纹网的数量，提高其耐腐蚀性能，常常在增加铬酐浓度的同时相应加大电流密度，

⊖ 电极表面附近液层金属离子的浓度与溶液深处的浓度发生差异而产生的极化。

使电流效率不致降低太多。

3. 电流效率与溶液温度的关系

电流效率随镀铬溶液温度升高而降低。电镀溶液温度升高时，金属离子热运动速度增加，离子扩散速度加大，溶液中心部位的离子很快移向阴极表面，降低了浓差极化。同时，金属离子在溶液温度升高以后，具有较高能级，很容易在阴极表面放电还原，降低了阴极表面的电化学极化^①。二者双重作用的结果，起了去极化作用。在这种情况下，可用适当提高电流密度的方法来提高阴极极化作用，以克服去极化作用的影响。

在一般电镀中，溶液温度升高，阴极极化降低后，析氢过电位的降低小于金属离子析出过电位的降低，所以氢气析出量减少，副反应减少，金属析出的主反应增加，电流效率也增加。但镀铬过程中则与其恰好相反，溶液温度升高，使阴极极化降低，析氢过电位的降低大于金属过电位的降低。所以氢气析出量增加，金属析出的主反应减少，电流效率降低，镀铬电流效率便随溶液温度的升高而降低。

（三）电流

1. 电流密度

镀铬的电流效率比一般电镀的电流效率低很多。因此，镀铬时所采用的电流密度也比一般电镀大十多倍，甚至几十倍。如其他电镀中，镀金，镀银电流密度只有 $0.1 \sim 0.8$ 安/分米²，镀锌、镀镉电流密度也不超过 3 安/分米² 而镀铬电流密度却高达几十安/分米²。为此，必须选择导电性能好的阳极和挂

① 在电流作用下，使电极电位向负方向移动，产生阴极极化。由于这种极化是由电极上的电化学反应速度小于外电源供给电极电子的速度而引起的，故称为电化学极化。

具，采用大电流的直流电源。

2. 阳极浸蚀电流

阳极浸蚀亦称反电流处理。镀铬常用加厚镀层来达到修复尺寸，提高耐磨性能等目的，因此必须增加铬层对基体金属的附着力。但由于含有铬、镍、钨、钒等成分的合金钢，使零件表面常生成一层钝化膜及零件镀前磨削加工时因高温而产生极薄的氧化膜，都是阻碍铬金属沉积的因素，所以一般采用比正镀电流小的反电流方法破坏零件表面的钝化膜，除去零件表面的氧化膜及残存的油脂，并使零件表面产生微小的粗糙表面，以增加铬层的附着力。

3. 冲击电流

镀铬电解液的均镀能力 $\ominus$ 和深镀能力 $\ominus$ 很差，不同基体材料具有不同的析氢过电位，均需采用大电流冲击方法，举例如下。

(1) 在一般电镀开始形成晶种时，消耗能量较多，此时在短时间内用比正镀大二倍或二倍多些的大电流冲击，增加阴极极化值，使阴极表面能态增高，有利于迅速形成晶种，使阴极零件表面很快沉积出一层金属铬，有利于提高均镀能力和深镀能力。

(2) 有些金属基体材料如铸铁含碳量及含石墨量较高，镀铬时，氢在碳或石墨上的析出电位比在铁上的析出电位低，所以，只有氢离子在碳或石墨上析出，而金属铬离子不能析出，影响均匀镀覆，但在短时间内可用大电流冲击的方法，增大阴极极化值，使其表面能态增高，便在阴极表面迅

$\ominus$ 亦称分散能力。指在电镀溶液中进行电解沉积时，电流和金属镀层在阴极上向较均匀方面重新分布的程度。

$\ominus$ 亦称遮盖能力。指在电镀溶液中能够使阴极凹部（或内孔）镀上金属的能力。它表明在零件的全部表面是否都有镀层。

速沉积出一层铬来。

(3) 铸铁零件镀铬时, 不仅有上述困难, 尚因在铸造过程中存在疏松、砂眼、气孔等缺陷。通电时, 阴极真实表面积大于表观面积, 真实电流密度小于表观电流密度, 如果只施加正常电流则镀不出铬层, 因此必须采用大电流冲击方法。

4. 不允许中途断电

镀铬层具有较高的化学安定性, 其标准电极电位也较负, 但镀铬层易钝化, 钝化后电极电位升高, 在中途断电中断电极反应, 镀铬层表面很快钝化, 再通电继续电镀时, 由于钝化膜的阻碍, 使铬的沉积无法正常进行, 并会造成基体金属的腐蚀。因此一般镀铬过程中不允许中途断电。

(四) 阳极

1. 材料

一般电镀中, 普遍采用的是可溶性阳极, 即将阳极氧化生成的金属离子沉积到阴极(零件)表面上; 镀铬所用阳极是不溶性阳极, 它只起传导电流的作用, 而不能补充溶液中所消耗掉的铬离子。镀铬所用不溶性阳极是由铅锑或铅锑锡合金制成。其原因是:

(1) 在电解过程中, 用金属铬作阳极时, 铬以各种不同价数离子进入溶液, 尤其三价铬数量最多。因此, 在电镀过程中, 镀铬溶液内三价铬离子越来越多, 致使镀铬无法进行。

(2) 在电解过程中, 用金属铬作阳极时, 阳极溶解速度比阴极沉积速度快得多, 由阳极溶解进入镀铬溶液中的三价铬离子含量迅速增高, 它比在阴极表面还原沉积出的金属铬多得多。因此镀铬液中三价铬浓度迅速增高, 而阴极过程

中金属铬沉积时消耗的铬离子又得不到补充。镀液失去控制无法继续使用。

(3) 铬是最容易钝化的金属之一。若用金属铬作阳极, 阳极易于钝化而影响其导电, 严重时可能影响电极终止导电。

(4) 金属铬材质脆性大, 不适宜进行机械加工。

(5) 镀铬溶液的均镀能力和深度能力很差, 阳极必须做成与阴极形状相适应的象形阳极, 用金属铬难以做成象形阳极。

(6) 用铅做阳极时, 铅在铬酸溶液中, 有微量溶解, 以铬酸铅形式沉淀, 对电解过程影响不明显。只要经常及时将铅阳极上所形成的二氧化铅、硫酸铅、铬酸铅硬膜除掉, 对导电性能就不会有明显影响。

目前在国外镀铬专业中有人采用含钛铬钢作为不溶性阳极, 它的主要特点是阳极氧化膜少, 使用方便。

2. 形式与要求

(1) 由于镀铬溶液的均镀能力和深镀能力很差, 对形状复杂的零件 (尤其是内孔镀铬零件) 镀铬时, 必须采用象形阳极, 使零件凸出或凹进部位的表面距阳极之间的距离保持相等, 使阴极 (零件) 表面各部位获得均匀的电流密度, 以提高其均镀能力和深镀能力。

(2) 由于镀铬电流密度大, 对杆状或圆柱状零件镀铬时, 阳极两端长度要比零件短些, 以免电力线集中, 引起“边缘效应”和“尖端效应”[⊖], 使零件两端镀层增厚或产生毛刺。

⊖ 在阴极边缘和尖端集积过多电力线的现象, 称之为“边缘效应”和“尖端效应”。

(3) 筒形阳极表面上必须打孔，以加大阳极有效面积并保证溶液的流通，使溶液浓度保持均衡。另外可使镀铬过程中所析出的大量氢气，通过阳极表面上的孔洞逸出，减少氢气泡在阴极表面停留的机会。孔洞可相应减轻阳极重量，使操作轻便，降低劳动强度。

3. 阴阳极之间的关系

(1) 阳极面积的大小必须根据阴极面积的大小按一定的比例制作。镀铬时阳极面积不能小于阴极面积，其阳极面积一般应为阴极面积的两倍，加大阳极面积的原因是：

1) 为了加快沉积速度，提高镀铬生产效率，总是希望加大阴极极化电流密度，即使阴极还原反应电流密度大于阳极氧化反应电流密度，为此，在阴极（零件）表面积一定的条件下，适当加大阳极面积。

2) 由于镀铬选用较大电流密度，如果阳极面积小，则阳极电流密度过大，很容易使阳极表面钝化，影响槽液平衡，难以得到理想的镀铬层。

3) 镀铬所用的不溶性阳极在电解过程中，不仅有氢氧根离子 OH^- 氧化成氧气析出，同时还有三价铬离子 Cr^{+3} 氧化成六价铬离子 Cr^{+6} 的氧化过程，如果阳极面积小，三价铬氧化为六价铬的电解过程进行缓慢，溶液中的三价铬离子 Cr^{+3} 含量增高，难以镀出铬层，所以必须有足够大的阳极面积来保证槽液中三价铬离子 Cr^{+3} 的正常含量。

4) 如果镀铬选用大阴极小阳极，则阴极电流密度小，阳极电流密度大，见图 1-1 中 a 所示，这是由电力线的分布所决定的，如果选用小阴极大阳极，则阴极电流密度大，阳极电流密度小，如图 1-1 b 所示。因此若选用大阴极小阳极时，阴极电流密度小，阴极电流效率低，阳极电流效率高。

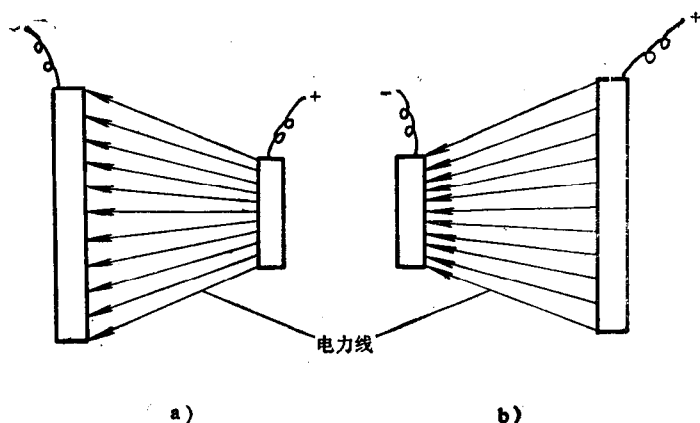


图1-1 阴阳极面积比例对阴极电流密度的影响

a) 阴极电流密度小 b) 阴极电流密度大

此时电解过程相当于槽液中氢离子 H^+ 消耗量多于氢氧根离子 OH^- 消耗量，形成槽液中氢离子 H^+ 含量降低的局面。因此溶液的酸性减少，碱性增加。pH 值增加，液层中的金属离子易形成氢氧化物，给镀层质量带来很大威胁。

为此，必须适当加大阳极面积，相应地降低阳极电流效率，才能有利于获得满意的镀铬层。

5) 阳极与阴极的面积比决定了阳极电流密度。阳极电流密度越小，则三价铬离子 Cr^{+3} 氧化为六价铬离子 Cr^{+6} 的能力越大。为了使溶液中三价铬 Cr^{+3} 浓度保持平衡，必须使阳极电流密度保持正确。如果阳极电流密度过高，则三价铬 Cr^{+3} 氧化为六价铬离子 Cr^{+6} 的能力降低，而阴极反应过程中不断产生三价铬离子 Cr^{+3} ，使溶液中三价铬离子 Cr^{+3} 浓度逐渐上升，溶液中将会有过量的三价铬离子 Cr^{+3} ，达到一定量时，便会影响金属铬 Cr 的正常沉积。如果阳极电

密度过小，则溶液中三价铬离子 Cr^{+3} 浓度过低，达到一定程度也会影响金属铬离子 Cr 的正常沉积。

为此，必须控制阳极电流密度在最有效的范围内。其办法是控制阳极面积。为了加大阳极的有效面积，可制成穿孔阳极，阳极穿孔的直径可在 1~1.5 厘米左右，间隔距离可在 3 厘米左右，穿孔间可以互相错开。

(2) 阳极距阴极之间距离必须选择适当，因为：

1) 增大阳极距阴极之间的距离，有使阴极表面凸出（或凹入）处的电流分布趋于均匀一致的可能，因此，在可能条件下可适当增大阴阳极之间的距离，以利于提高均镀能力获得均匀的镀铬层。

2) 为了加大阴阳极之间的距离必须相应增加外接电源的电压以及所用镀槽的尺寸。这样电能消耗大，特别是由于镀槽尺寸所限，便不可能随意加大阴阳极之间的距离。一般阴阳极之间的距离可保持在 20~30 厘米范围之内，以控制一定的阴阳极面积比。

(五) 均镀能力（分散能力）

电流和金属镀层在阴极表面向均匀方向重新分布的能力，主要取决于溶液的极化作用[⊖]。溶液的组成不同，极化作用也不同，各种溶液的均镀能力也不相同。镀铬溶液的均镀能力最差，这是由镀铬溶液及其电解过程中的极化作用所决定的。

镀铬电解过程中的初次电流分布[⊖]也和其他电镀一

⊖ 电极极化系指电流通过电极时，电极电位偏离其平衡电位的现象。电极电位偏离平衡电位向负方向移动称为阴极极化；电极电位偏离其平衡电位向正方向移动称为阳极极化。

⊖ 只考虑溶液电阻对电流在远近阴极各处分布的影响，不考虑阴极极化作用及其他因素的影响。