

实用镀铬技术

胡如南 陈松祺 编著

SHIYONG DUGE JISHU

实用镀铬技术

胡如南 陈松祺 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

实用镀铬技术 / 胡如南, 陈松祺编著. —北京: 国防工业出版社, 2005.7

ISBN 7-118-03872-5

I . 实... II . ①胡... ②陈... III . 镀铬
IV . TQ153.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 039206 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 26 497 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

印数: 1—5000 册 定价: 45.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

前　　言

电镀技术应用于生产,已有 160 年的历史,但是由于镀铬的特殊性,其真正投入使用仅有 80 年。在这过程中镀铬技术几乎无重大突破。近年来随着科学技术的发展及环境保护的推动,对镀铬工艺提出了许多新的要求,促使电镀工作者对镀铬工艺进行改进及研究新的代铬镀层,因此这方面又成为电镀领域中的热点之一。

尽管镀铬技术在国内外获得极其广泛的应用,并且对镀铬过程的理论进行了不少的研究工作,但它仍然属于发展中的学科。目前提出的各种镀铬理论还难以明确地阐明镀铬中的一些规律及一些特殊现象。例如,目前所出现的有机添加剂镀铬、稀土添加剂镀铬等,仅仅是停留在配方技术的基础上,这有待电镀工作者进一步深化,以期能达到理论指导实践,研究出更高质量的镀铬工艺。

鉴于目前镀铬研究的现状,故本书偏重于镀铬技术的实际应用,在镀铬理论方面仅作简要的阐述。

国内第一本镀铬专著“镀铬工艺”是在 1960 年出版,至今已过去 40 多年。为了适应我国电镀工业的发展及满足广大电镀工作者的需要,我们在 8 年前就萌发合作编著比较系统和较全面论述镀铬方面的书籍。我们收集了国内外大量资料并结合自身积累的教学、科研及生产实践经验,认真完成了初稿,由于种种原因当时未能及时出版,颇感遗憾。在这里我们特别要感谢国防工业出版社肖志力副总编辑及胡翠敏编辑,她们对本书的出版给予了高度的重视并提供许多方便条件,假如没有她们的鼓励与督促很难使我们再重新提笔对初稿进行修订及补充。

书中着重介绍了镀铬的各种工艺方法。为了获得理想的镀铬层,因此书中对金属及其合金的特性、电化学腐蚀机理、机械加工、内应力、热处理、氢脆、特种腐蚀以及高强度钢镀铬的特殊要求也一并作简要的叙述,对于近年来镀铬的新进展也尽可能予以介绍。我们期待本书的出版能对广大电镀工作者有所裨益,对我国电镀事业发展也算尽了一份菲薄之力。

由于本书撰写过程较长以及作者的水平所限,书中内容肯定会有许多值得商榷之处,也难免出现错误,敬请读者不吝指正,以便在再版时予以修改。

编者

2005 年 5 月

内 容 简 介

本书包括与镀铬有关的基础知识、防护—装饰性镀铬工艺、工程镀铬工艺、松孔镀铬工艺、密封性镀铬工艺、镀黑铬工艺、三价铬镀铬工艺、镀铬工艺的新进展、代铬镀铬工艺、特种材料的镀铬工艺、镀铬的实际操作、镀铬工艺质量控制、镀铬的三废治理等 18 章。

本书荟萃了近 20 年来国内外先进的镀铬工艺和技术，具有先进性、实用性和代表性。

本书的内容简明，图文并茂，可供从事镀铬的工程技术人员，企业管理人员和工人使用，也可供有关科研人员及大专院校师生参考。

目 录

第1章 铬和铬镀层的特性	1	2.4.2 阴极性镀层	27
1.1 铬镀层的物理及化学		2.5 多层电镀的腐蚀机理	28
性能	1	2.5.1 单层镍+铬电镀层	29
1.1.1 铬镀层的物理性能	1	2.5.2 双层镍+铬电镀层	30
1.1.2 铬镀层的化学性能	2	2.5.3 三层镍+铬电镀层	31
1.2 铬镀层的硬度	4	2.5.4 铜+镍+铬电镀层	34
1.2.1 铬镀层硬度的机理	5	2.5.5 微不连续镀铬法	
1.2.2 硬度	5	(MDC)	35
1.2.3 内应力	6	2.5.6 微孔铬镀层(MP).....	36
1.2.4 电析应力	7	2.5.7 微裂纹铬镀层(MC)	37
1.2.5 氢的理论	9	2.5.8 微划痕铬镀层(MN)	40
1.2.6 外来物变化理论	9	2.5.9 缝面铬镀层(SS)	40
1.3 氢脆	10	2.5.10 镍铁合金+铬电镀层	41
1.3.1 镀铬工艺中的氢脆	11	第3章 特异腐蚀现象	43
1.3.2 形成氢脆的因素	15	3.1 金属腐蚀的破坏形式	43
1.3.3 氢脆断裂现象	16	3.2 晶间腐蚀	44
1.4 铬镀层的耐磨性	17	3.3 应力腐蚀	46
1.4.1 硬度与耐磨性的关系	17	3.4 腐蚀疲劳	48
1.4.2 厚度与耐磨性的关系	18	3.5 氢脆与氢裂	49
1.4.3 摩擦系数	19	第4章 防护—装饰铬的分类	
第2章 铬镀层的腐蚀机理	21	及应用	50
2.1 金属的腐蚀	21	4.1 防护—装饰性镀铬	
2.1.1 化学腐蚀	21	的应用	50
2.1.2 电化学腐蚀	22	4.2 镍镀层的使用条件和	
2.2 电化学腐蚀机理	22	分类	51
2.3 电极电位	24	4.3 镍镀层的厚度系列及	
2.4 镀层的腐蚀机理	26	表示方法	53
2.4.1 阳极性镀层	26	4.3.1 各种表示方法的	

排列顺序	53	方法	88
4.3.2 各种方法的符号	53	、4.16.7 镍铁合金的故障处理	89
4.3.3 铬镀层的表示方法	55	第5章 功能性镀层的分类及应用	91
4.3.4 多层镀层的表示方法	55	5.1 功能性镀层的种类	91
4.3.5 合金镀层的表示方法	55	5.2 功能性铬镀层的应用	93
4.3.6 准备工序的符号 表示方法	56	5.3 硬铬镀层的应用	96
4.3.7 不同基体金属铬镀层 的表示方法	56	5.3.1 硬铬镀层的范围 和用途	96
4.4 非金属防护—装饰性 镀铬的应用	59	5.3.2 镀硬铬的工艺要求	97
4.5 电泳涂料在装饰性镀层 的应用	60	5.4 松孔铬镀层的应用	98
4.6 铜锡合金铬镀层的应用	60	5.5 乳白铬镀层的应用	98
4.7 镍+铬镀层的应用	61	5.6 密封铬镀层的应用	99
4.8 锌合金装饰铬的应用	63	5.7 黑铬镀层的应用	100
4.9 铝合金装饰铬的应用	64	5.8 功能性镀铬的几种特殊 要求	102
4.10 铜合金装饰铬的应用	65	5.9 功能性镀层的选择原则	103
4.11 钢件装饰镀铬镀前、镀后 要求	65	5.10 功能性镀层的防腐设计 要求	104
4.12 各种微不连续镀铬法 的应用	66	5.11 功能性铬镀层的厚度 系列	105
4.13 微孔镀铬的应用	67	第6章 镀铬过程原理	109
4.14 微裂纹镀铬的应用	71	6.1 镀铬工艺的特性	110
4.15 缎面镀铬的应用	75	6.2 镀铬的结晶过程	112
4.16 镍铁+镀铬的应用	78	6.3 镀铬溶液的组成	116
4.16.1 镍铁镀层的体系	78	6.4 镀铬过程的电极反应	118
4.16.2 镍铁合金镀液的 优点	80	6.4.1 电解水时的电极反应	118
4.16.3 “S”镍圆饼阳极的 优点	82	6.4.2 电解纯铬酸溶液的电极 反应	118
4.16.4 镍铁丸阳极的优点	84	6.4.3 镀铬过程的阴极反应	118
4.16.5 镍铁合金的操作条件 的影响	85	6.4.4 镀铬过程的阳极反应	120
4.16.6 镍铁合金镀层的退除		6.5 硫酸根在电极反应过程中 的应用	121
		6.6 铬酸酐浓度的影响	123
		6.6.1 铬酸酐浓度对电导率的 影响	123

6.6.2 铬酸酐浓度对电流效率 的影响	125	第7章 防护—装饰性镀铬工艺	…	152
6.6.3 不同镀铬液对镀层的 影响	126	7.1 机械处理	…	154
6.7 催化剂的影响	127	7.1.1 磨光	…	154
6.7.1 硫酸浓度的影响	128	7.1.2 抛光	…	156
6.7.2 氟硅酸浓度的影响	130	7.1.3 滚光	…	157
6.8 三价铬浓度的影响	131	7.2 装饰性镀铬工艺要求	…	159
6.9 杂质浓度的影响	132	7.3 硫酸催化剂镀铬工艺	…	159
6.10 电流密度及温度的影响	134	7.4 复合催化剂镀铬工艺	…	161
6.10.1 操作条件对硬度的 影响	134	7.5 单层微裂纹镀铬工艺	…	162
6.10.2 操作条件对耐磨性的 影响	137	7.6 双层微裂纹镀铬工艺	…	165
6.10.3 操作条件对韧性的 影响	137	7.7 镀铬电解液的配制	…	165
6.10.4 操作条件对电流效率 的影响	138	7.8 催化剂的调整方法	…	170
6.10.5 操作条件对镀层光泽 的影响	142	7.9 三价铬的调整方法	…	171
6.10.6 操作条件对覆盖能力 的影响	142	7.10 杂质的调整方法	…	173
6.11 镍镀层与基体金属结合力 的影响	145	7.11 装饰性镀铬中常见的故障及 排除方法	…	174
6.11.1 材料对结合力的 影响	145	7.12 装饰性铬镀层的退除 方法	…	176
6.11.2 阳极处理(反拔)对结合 力的影响	146	7.13 滚镀铬工艺	…	178
6.11.3 工艺条件对结合力的 影响	147	7.14 装饰性镀铬活化工艺	…	182
6.11.4 机械加工对铬层质量的 影响	147	第8章 工程镀铬工艺	…	184
6.11.5 铬层厚度及热处理对 质量的影响	148	8.1 工程镀铬的要求	…	185
6.12 镀铬用不溶性阳极的选用	… 151	8.2 工程镀铬对产品的技术 要求	…	185
		8.3 镀硬铬工艺	…	187
		8.3.1 镀硬铬工艺流程	…	187
		8.3.2 前处理工艺	…	189
		8.3.3 电镀铬的装挂及绝缘	…	190
		8.3.4 镀铬工序的程序安排	…	191
		8.3.5 镀铬注意事项	…	195
		8.4 复合镀铬工艺	…	196
		8.4.1 复合镀铬与一般镀铬 的比较	…	196
		8.4.2 光泽范围的比较	…	197
		8.4.3 光亮硬质铬范围的	…	

比较	197	9.6.6 阳极反拔对多孔性的 影响	224
8.4.4 气孔率的比较	198	9.6.7 阳极漫蚀强度的影响	225
8.4.5 操作条件对硬度影响 的比较	199	9.6.8 阳极漫蚀时间对多孔性的 影响	226
8.4.6 表面加工精度对铬层 影响的比较	200	9.6.9 三价铬及铁杂质对多孔 性的影响	227
8.4.7 电流效率的比较	201	9.6.10 影响储油量的因素	227
8.4.8 复合镀铬注意事项	202	9.6.11 松孔铬镀层沟纹网的 性质及结构	229
8.4.9 复合镀铬液的配制与 调整	204	9.6.12 除氢对多孔性的 影响	230
8.4.10 工程镀铬后的热处理 要求	204	9.6.13 磨削工艺对多孔性的 影响	231
8.4.11 工程镀铬常见故障及 排除方法	206	9.6.14 松孔镀铬加工方法	232
8.5 自动调节镀铬工艺	209	9.6.15 常见故障及排除 方法	234
8.6 快速镀铬工艺	210	第 10 章 密封性镀铬工艺	236
8.7 双层镀铬工艺	211	10.1 密封性铬镀层的技术 要求	236
8.8 高效、快速、无低电流腐蚀 镀硬铬工艺	212	10.2 铬镀层渗漏的现象及 原因	236
8.9 冷镀铬工艺	212	10.3 气密性铬镀层的结晶组织 分析	238
8.10 四铬酸盐镀铬工艺	213	10.4 加厚镀铬对气密性的 影响	239
第 9 章 松孔镀铬工艺	215	10.5 磨削工艺对气密性的 影响	242
9.1 松孔铬镀层的要求	215	10.5.1 磨削产生渗漏的 原因	242
9.2 汽缸松孔铬镀层的要求	215	10.5.2 磨削工艺中的要求	242
9.3 涨圈松孔铬镀层的要求	216	10.5.3 磨削加工工艺方法	244
9.4 松孔铬的类型	217	10.6 密封性加厚镀铬工艺	245
9.5 松孔铬的疲劳强度	218	第 11 章 镀黑铬工艺	247
9.6 影响松孔铬镀层的因素	218	11.1 黑铬镀液的类型	247
9.6.1 松孔度及松孔深度	219		
9.6.2 电解液对松孔的影响	219		
9.6.3 电解条件对松孔的 影响	221		
9.6.4 铬层裂纹组织影响	223		
9.6.5 内应力对多孔性的 影响	224		

11.2 铬酸酐镀黑铬液工艺	248	14.3.4 添加剂的选择	288
11.2.1 黑铬镀液的配制	249	14.4 锡锌钴三元合金电镀	
11.2.2 镀液成分的作用	249	工艺	288
11.2.3 杂质的影响及消除		14.4.1 锡锌钴工艺流程及	
方法	250	工艺条件	288
11.2.4 其他类型镀黑铬		14.4.2 镀液的配制及注意	
工艺	250	事项	289
11.2.5 常见故障和排除的		14.4.3 工艺参数的影响	289
方法	251	14.5 锡锌钴镀层的钝化处理	292
11.3 三价铬电镀黑铬工艺	252	14.6 常见故障及排除方法	292
11.4 黑铬工艺在印花上的		14.7 锡锌钴镀层的退除及	
应用	254	补镀	293
11.5 黑铬在标牌上的应用	255	14.8 代硬铬镀层的合金电	
11.6 黑铬在太阳能吸收板的		镀层	293
应用	256	14.8.1 电镀镍钨合金及其	
第 12 章 三价铬镀铬工艺	258	三元合金	294
12.1 三价铬镀铬工艺的特点及		14.8.2 电镀镍磷和镍钼	
电极反应	258	合金	294
12.2 三价铬镀液的组成	260	14.8.3 电镀镍钴及 X 三元	
12.3 三价铬镀液的阳极	263	合金	295
12.4 三价铬镀液配制举例	264	14.8.4 合金复合镀层代	
第 13 章 镀铬工艺的新进展	267	硬铬	295
13.1 低浓度铬酸镀铬	267	14.9 其他代铬覆盖层	295
13.2 稀土镀铬添加剂的应用	273	第 15 章 特种材料的镀铬工艺	297
13.3 有机添加剂在镀铬中的		15.1 铝及铝合金镀铬工艺	297
应用	276	15.1.1 铝表面预处理工艺	298
第 14 章 代铬电镀工艺	282	15.1.2 重金属盐活化工艺	299
14.1 代铬电镀的种类	282	15.1.3 浸锌活化工艺	300
14.2 锡钴基合金镀层的特征	284	15.1.4 电镀法活化工艺	302
14.3 锡钴基代铬电镀工艺		15.1.5 阳极氧化法镀铬	
选择	285	工艺	303
14.3.1 主盐的选择	286	15.1.6 铝合金一步法镀铜	
14.3.2 络合物的选择	287	工艺	304
14.3.3 锡钴 X 合金中金属 X		15.2 镁及镁合金镀铬工艺	305
的选择	287	15.2.1 镁合金镀铬工艺	

流程	306	方法	342
15.2.2 镁合金镀铜工艺	307	16.5 局部加厚的解决方法	343
15.3 锌及锌合金镀铬工艺	307	16.6 锐角处加厚的解决方法	344
15.3.1 锌合金的特性	308	16.7 镀铬所用的各种工夹具	344
15.3.2 锌合金的镀前处理		16.8 镀铬工夹具设计要求	350
工艺	308	16.9 生产中常遇的一些镀铬	
15.3.3 锌合金的预镀底层		操作法	350
工艺	310	16.9.1 阴极极化补镀法	351
15.3.4 不合格镀层的退除		16.9.2 阳极反拔补镀法	351
工艺	311	16.9.3 局部补镀铬法	352
15.4 钛合金镀铬工艺	312	16.9.4 同槽镀铬法	353
15.4.1 钛合金的预处理		16.9.5 镀铁修补麻点	
工艺	313	镀铬法	353
15.4.2 钛合金镀硬铬工艺	317	16.9.6 刷镀铬工艺	354
15.5 粉末冶金镀铬工艺	318	16.9.7 真空镀铝代铬工艺	356
15.5.1 粉末冶金镀装饰铬		16.9.8 塑料件真空镀铝代铬	
工艺流程	319	工艺	356
15.5.2 填充剂的浸渍工艺	319	第 17 章 镀铬工艺质量控制	
15.6 不锈钢镀铬工艺	320	要求	358
15.6.1 不锈钢松皮工艺	320	17.1 镀铬工艺中用水要求	358
15.6.2 不锈钢活化工艺	321	17.1.1 水的分类及指标	358
15.6.3 不锈钢预镀镍工艺	322	17.1.2 用水的要求	359
15.7 非金属镀铬工艺	322	17.1.3 电阻率测定方法	359
15.7.1 塑料材料性能的选择		17.1.4 去离子水制备方法	359
和应用	323	17.2 含铬废水的回用方法	361
15.7.2 塑料件镀装饰铬		17.2.1 一级去离子漂洗水	
工艺	323	的回用方法	361
15.7.3 不同塑料的镀铬		17.2.2 二级去离子漂洗水	
工艺	331	的回用方法	361
第 16 章 镀铬的实际操作	335	17.3 槽液维护和控制要求	361
16.1 镀铬均匀度的解决方法	335	17.4 镀铬用各种材料控制	
16.2 镀铬椭圆度的解决方法	340	要求	362
16.3 不同形状零件的解决		17.5 镀铬用电源控制要求	362
方法	341	17.5.1 电流波形的影响	363
16.4 零件表面有孔的解决		17.5.2 不同电源对铬镀层	

的关系	363	17.11.6 氟硅酸的测定	377
17.6 镀铬设备的要求	364	17.12 镀铬用化工原料规格	
17.7 镀铬工艺控制要求	365	及用途	378
17.8 工程铬镀层性能的要求 …	366	第18章 镀铬的三废治理	384
17.8.1 常规铬镀层的质量 要求	366	18.1 六价铬盐的危害	384
17.8.2 其他类型的铬镀层 要求	368	18.2 三价铬的危害	384
17.9 镀铬人员的要求	368	18.3 镀铬废水处理的各种 方法	385
17.10 氢脆试验要求	369	18.4 离子交换法与逆流漂洗 处理镀铬废水	391
17.10.1 缺口拉伸试验 方法	369	18.5 气雾喷洗式逆流漂洗法 ..	394
17.10.2 测氢仪试验方法 …	370	18.6 气液喷淋式逆流漂洗法 ..	394
17.11 镀铬溶液的分析方法 …	372	18.7 水量平衡计算	395
17.11.1 铬酸酐的测定	372	18.8 蒸发浓缩法	396
17.11.2 三价铬的测定	373	18.9 镀铬的废气治理	398
17.11.3 硫酸的测定	374	18.10 镀铬污泥的处置与利用 ..	400
17.11.4 铁杂质的测定	376	18.11 镀铬工艺中安全操作 规程	402
17.11.5 硝酸根的定性	377	参考文献	405

第1章 铬和铬镀层的特性

1.1 铬镀层的物理及化学性能

铬是一种具有美丽的略带浅蓝色的银白色金属。电镀铬有良好的特性,例如:硬度高、耐磨、耐热、耐腐蚀、耐硫化物、耐有机酸、顺磁、不易变色并能长期保持光泽,铬与橡胶、胶木、塑料等非金属材料粘附力差等。

镀铬在工业上作为功能性镀层时,铬镀层能满足各种特殊要求。尤其是铬镀层的硬度高,具有多孔性,并可加厚修补零件,是其他镀层难以达到的,因此镀铬在工程应用方面具有特殊地位。

1.1.1 铬镀层的物理性能

(1) 铬镀层的物理性能如下:

原子序数	24
原子价	2,3,6
相对原子质量	52.01
原子半径	1.28×10^{-10} m
电化学当量(Cr^{6+})	0.323g/(A·h)
熔点	$1878^{\circ}\text{C} \pm 22^{\circ}\text{C}$
沸点	2327°C
比电阻(20°C)	13×10^{-6} $\Omega \cdot \text{cm}$ (近似值)
比电导(20°C)	6.1×10^4 S/cm(近似值)
磁导率	3.29×10^{-6} H/M
传热系数(20°C)	6908W/(cm·K)
比热容(0°C)	0.435J/(kg·K)
延伸率	17%
线膨胀系数($0 \sim 100^{\circ}\text{C}$)	6.6×10^{-6} cm/m· $^{\circ}\text{C}$
($200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$)	8.4×10^{-6} cm/m· $^{\circ}\text{C}$
反射率(从紫外光到红外光范围的波长 4×10^{-7} m ~ 7×10^{-7} m)	62% ~ 72%
紫外线波长 4×10^{-7} m	55% ~ 70%

红外线波长 7×10^{-7} m	62%
红外线波长 4×10^{-6} m	88%

(2) 不同铬镀层的内应力见表 1-1, 不同铬层的密度见表 1-2。铬的标准电极电位见表 1-3。

表 1-1 不同铬镀层的内应力

铬镀层种类	薄硬铬层	无裂纹铬层	加厚铬层(开裂)
内应力/MPa	548	441	117

表 1-2 不同铬层的密度

镀层种类	电解铬	无光铬	乳白铬	光泽铬	纯 铬	铸 铬
密度/(kg/mm ³)	6.9 ~ 7.1	6.9	7.1	7	7.20	6.7

注: 电解铬经 1200℃ 回火后密度可增加到(7.09 ~ 7.22)kg/mm³

表 1-3 铬的标准电极电位

电位对	Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺	Cr ⁶⁺ /Cr ²⁺	Cr ⁶⁺ /Cr ⁰	H	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	Cr ³⁺ /Cr ⁰	Cr ²⁺ /Cr ⁰
电位值/V	+1.36	+0.9	+0.4	0	-0.41	-0.74	-0.91

(3) 硬度(从化合物中还原的铬)。

洛氏硬度(HRC) 480MPa ~ 686MPa

布氏硬度(HB) 4717MPa ~ 11660MPa

维氏硬度(HV) 4802MPa ~ 11760MPa

(4) 铬的顺磁性。主要是产生非磁性表面, 例如, 镀铬的锉刀不会因磁性而吸引铁屑, 以及需要硬度而采用无磁性的黄铜和铜的工具镀上一层硬铬来解决。

铬镀层因与橡胶、塑料、胶木等粘附力差, 因此这些模具用镀铬来解决脱模技术, 并增加模具硬度, 使使用寿命提高好几倍。

1.1.2 铬镀层的化学性能

1) 抗氧化及耐变色

铬镀层通常在大气中具有强烈的钝化能力使其表面有一层很薄的氧化膜。这层膜很稳定, 具有韧性、耐温及自覆性, 这就保护了下面金属不再进一步发生氧化。尤其是铬的氧化物对防止硫化氢和其他硫的化合物的影响来讲, 具有优良的保护性。这类硫化物则对银、铜、镍会造成严重变色, 例如, 银的反射率为 88%, 比铬高, 但因为银易受硫化物的影响而慢慢变暗而发黑, 而铬层却不会变色, 所以反射率也不下降。

2) 耐热性

铬层的耐热性很高,当温度达260℃时铬镀层仍保持光亮。一般温度在400℃以下不易变暗,当温度在400℃~500℃时,铬层才开始变色。如果在315℃左右的空气中长时间加热铬镀层时,铬的氧化膜会变厚并发暗。

温度升至700℃时,铬层则由硬质形态转变为软质。温度在1000℃左右,表面上就形成了氧化膜,而且在氧化膜与镀层化学性质未改变的部分之间形成了一种极其硬的氮化铬层。

3) 耐化学性

(1) 铬镀层具有耐酸、碱、盐类、有机物质等溶液的腐蚀,例如:醋酸、柠檬酸以及其他有机酸等。同时氧化剂和还原剂对铬的影响也很小。

(2) 铬镀层能溶于盐酸和热的硫酸(温度大于30℃),硝酸对铬有中等程度的腐蚀。

铬层上的化学腐蚀一般是从网状组织中的裂纹开始发生,从裂纹深入到基体产生腐蚀。

(3) 铬镀层极易在阳极电流作用下,溶于碱溶液。尤其是加厚铬层,必须采用在碱溶液中,用阳极电解来退除铬层,不会使钢基体产生氢脆。

4) 耐大气性

铬在潮湿的大气条件下很稳定,具有很高的抗蚀能力,光泽不变。但这种高的抗蚀能力的前提,是基体金属全部被铬镀层覆盖,并要求铬镀层无孔隙。同时铬层所产生的裂纹不贯穿到基体金属,否则就会很快使基体金属遭受严重腐蚀。

从表1-3中可看出,铬的电极电位较负。但由于铬在各种氧化物的作用下,具有很强的钝化能力,使电位变正具有贵金属的特性。

当铬镀层无气孔时其防蚀性能相当高。一般铬不能直接镀在钢铁上(加厚镀铬例外),因为这样的镀层是属阴极性镀层^①。

为了提高铬镀层的抗蚀性能,使基体金属不受锈蚀,首先应了解铬镀层的多孔性和减少铬层与基体金属之间的电位差。

对铬镀层来讲,其特性就是具有裂纹和多孔性,有些裂纹贯穿镀层直达基体金属的缺陷。铬镀层的多孔性,使加厚铬层形成有规律的松孔铬镀层,该松孔处可储油达到润滑、耐磨目的,也具有良好的抗蚀性能。

对装饰性铬层应采用多层电镀^②来达到防护—装饰目的。

铬的良好耐蚀性与铬的浸润性很差也有一定的关系,即铬不亲合含水的介质或油,因此耐蚀性得到改善。又由于浸润性很差,所以铬不能进行钎焊。

^① 阴极性镀层:在镀层与基体两种金属构成的腐蚀电池中,镀层的电位比基体金属正。

^② 多层电镀:在同一基体上沉积上几层性质或材料不同的金属的电镀。

铸造的铬比较软并可锻造。

铬镀层的硬度高,但脆性也很高。尤其是加厚镀铬,在零件锐角和端头处的铬层稍受一些冲击,便会使铬层崩落。但并不是铬层与基体结合力不牢,而是铬层太厚,脆性大所造成的。这是加厚镀铬时常见的故障。

为了保证加厚镀铬后符合质量要求,在镀铬前必须将锐角和端头处进行倒角或倒圆角。随着铬层厚度的增加,则倒角和倒圆角也应加大。

镀铬对基体表面粗糙度要求较高,例如,镀硬铬对钢铁件表面粗糙度有要求;加厚镀铬后经磨加工表面粗糙度不高于 $R_a 0.40 \mu\text{m}$,镀公差件表面粗糙度不高于 $R_a 0.20 \mu\text{m}$,因粗糙度越小铬层耐蚀性越高。

1.2 铬镀层的硬度

电镀所获得的铬层,除了具有良好的抗蚀性能和美丽的光亮外观而深受人们喜爱外,更重要的性能是铬镀层硬度很高。

在正常镀铬工艺条件下,JIBH8615—1980《工程应用的铬电镀层》标准要求铬层硬度应达到维氏硬度 7845MPa 以上。

电镀铬比由高温冶金法得到的金属硬度高得多。最硬的铬层可达到刚玉的硬度,比其他的现有电镀层硬度都高。例如,它是铁、钴和镍硬度的二倍左右。它的硬度比经过渗碳、渗氮、氰化、硬化处理的钢以及经过热处理的合金结构钢的硬度都高。几种黑色金属硬度的比较见表 1-4,各种金属的硬度图见图 1-1。

表 1-4 几种黑色金属硬度的比较

金属名称	硬 度 ^①	
	HRC	HV
	MPa	MPa
电解铬	569 ~ 686	6512 ~ 10170
各种成分的铸铁	167 ~ 275	2069 ~ 2726
热处理后的铸铁	382 ~ 412	3599 ~ 3913
经正火的 45#钢	201 ~ 309	2246 ~ 2942
渗炭后的钢	569 ~ 608	6512 ~ 7512
渗氮后的钢	549 ~ 588	6080 ~ 6992
氰化后的钢	412 ~ 539	3923 ~ 5884
高强度钢	314 ~ 446	2981 ~ 4344
超高强度钢	427 ~ 530	4089 ~ 5678

① GB1172—74 黑色金属硬度及硬度换算表

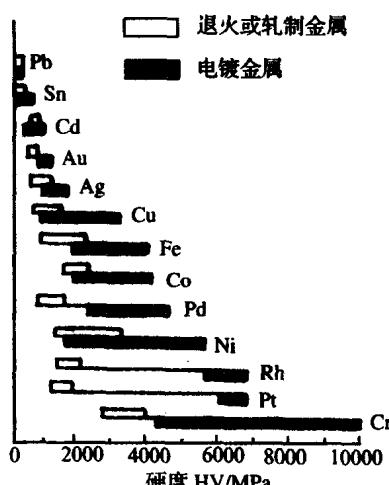


图 1-1 各种金属的硬度图

铬镀层具有很高的硬度,这与许多因素有关。如:用铬酸电解液电镀,铬层的好坏,是与零件表面的粗糙度、热处理强度、冷加工工艺、镀铬液成分、外来离子的性质、槽液温度、电流密度、镀层厚度、镀后除氢、磨削工艺、喷丸强化等因素都有密切关系。如果任意改变某一因素,就可获得不同的铬镀层,其硬度也会各不相同。

如果改变镀铬液,也能获得硬度低的铬镀层。从四铬酸盐电镀液中所获得的铬镀层其维氏硬度就较低,为 3923 MPa 。

1.2.1 铬镀层硬度的机理

由于在铬酸镀铬液内,其电流效率很低($13\% \sim 26\%$)。因此在电沉积时,阴极上产生大量氢气。一部分氢与铬生成了不稳定的氢化铬,并渗入到铬镀层的晶格内,另一部分氢被基体所吸收,也渗入到基体晶格内,而造成不同的内应力。只要基体金属还没有完全被致密的铬镀层所覆盖时,基体金属仍然有吸氢的可能。

镀层的内应力是随着镀层加厚,使氢含量增加,内应力也增大,从而引起铬层的变形和晶格歪曲,结晶安排方位的改变,加上外来离子的影响,使电镀铬具有很高的硬度。

铬层因吸氢严重、内应力大、变形也容易,当这种变形发展到超过一定限度时,铬镀层就裂开,形成裂纹网。当加厚镀铬这一过程在反复进行时,则会产生多层裂纹网。

根据以上机理,电解时的氢、外来离子的性质、内应力增加是铬镀层具有高硬度的主要因素。同时与铬的物理性能有关,例如:延伸率、线膨胀系数、热导率等都是造成铬镀层变形产生多孔性和裂纹网分不开的。这些综合因素造成铬层结构的特殊性也与镀铬工艺中操作条件有密切关系。

如果要取得理想的铬镀层质量和达到一定的硬度,应了解这些因素的简单机理和它在镀铬工艺中所占有的重要地位。

1.2.2 硬度

材料抵抗硬的物压,压陷表面的能力叫做硬度。

在测定镀层硬度时,常使用维氏微型硬度计,可根据厚度只要加 $5\text{g} \sim 200\text{g}$ 的小压荷使压痕深度达到镀层厚度的 $1/7 \sim 1/10$,在镀层断面上测定硬度时,应针对镀层厚度选择适当的压荷。

加厚铬镀层如果大于 $100\mu\text{m}$ 时可采用洛氏硬度计,在非工作面上进行测定铬镀层硬度。因为这种硬度计压荷大,压痕的深度和形状过大,测定时可以直接看出铬层的硬度,使用较方便。

硬度测试要根据零件大小、基体不同材料、镀层不同厚度、压痕直径、负荷大小等应采用不同的硬度计,因此测试铬镀层硬度值时,数值变化较大。生产上一般不