

鍍 鉻 工 艺

陈 松 祺 編 著



机 械 工 业 出 版 社

2
3

鍍 鉻 工 艺

陈 松 祺 編 著



机 械 工 业 出 版 社

1 9 6 0

出版者的話

鍍鉻在当前机械产品中仍占重要地位。但多年来常用的一般标准鍍鉻槽液电流效率很低(13~18%),近年来我国試用[复合鍍鉻]槽液,經实践証明电流效率可提高到26%,且鍍层性能良好。

本书参考了許多国内外經驗,对鍍鉻技术,特别是复合鍍鉻的工艺特征,詳加闡述,大多是工厂实地經驗,并制有很多图表,对現場人員考虑改进鍍鉻工艺会有很大帮助。此外本书对用添加有益金屬盐及卤素化合物使鍍层和效率进一步提高,亦有所介紹和比較,值得各有关工厂工程技术人員参考。

NO. 3226

1960年8月第一版 1960年8月第一版第一次印刷

787×1092 1/32 字数 133 千字 印張 6 1/4 0,001—6,738 册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

北京市书刊出版业营业許可証出字第 008 号 定价(10-7)0.93元

目 次

序言	4
第一章 鉻和鍍鉻層特点及用途	7
1 鉻的物理性質及化學安定性(7)——2 鍍鉻層的硬度(9) ——3 硬鍍鉻的性質與使用範圍(11)——4 防護·裝飾性鍍 鉻(15)	
第二章 鍍鉻理論	25
1 鍍鉻工藝特征(25)——2 鍍鉻過程原理(29)——3 鍍鉻結 晶原理(37)——4 鉻酐濃度的意義(41)——5 硫酸濃度的意 義(45)——6 三價鉻及雜質濃度的意義(48)——7 電流密度 及溫度的意義(51)——8 鉻層與基體金屬附着力關係(61)	
第三章 复合鍍鉻	68
1 复合鍍鉻與一般鍍鉻的比較(69)——2 解決薄壁活塞鍍鉻 漏氣漏油技術問題(81)——3 复合鍍鉻及一般鍍鉻時故障及 消除方法(87)——4 复合鍍鉻電解液的配製和校正(93)—— 5 复合鍍鉻液的分析(102)——6 氟硅酸的製備(124)	
第四章 鍍鉻的實際操作	129
1 鍍鉻均勻度和橢圓度(130)——2 鍍鉻所用的各種工夾 具(143)——3 生產中常遇的一些鍍鉻操作法(152)	
附錄	170
1 鍍鉻設備(170)——2 鍍鉻所用材料(172)——3 鍍鉻安全技術及 勞動保護(178)——4 鍍鉻操作規則及設備保養(179)——5 复合鍍 鉻操作規程(加厚鍍鉻及一般鍍鉻)一覽表(183)——6 鉻鍍層質 量檢驗(192)——7 蒸餾水土法製造(200)	

序 言

近年来，电镀在现代工业上用途相当广，尤其是镀铬因为它具有许多特点和性能，是其它镀层所不能达到的，如硬度高、耐磨、耐热、修复尺寸、装饰等许多优点，因此是很多工业部门中一项不可缺少的重要工种。

由于镀铬有许多特点，因此目前各国对镀铬工艺都在进一步研究，但发展得较慢。到目前来讲，现代工业所采用的镀铬方法，都是依靠铬酸水溶液，但该电解液电解时的电流效率很低(13%~18%)。

从开始电解铬以来，到现在已有许多年了，可是许多研究者打算进一步提高电流效率，直到目前效果均不大。看来在实际生产中要想把原电流效率提高，并且不损害镀铬层质量，是很难两全的。

镀铬尚存在某些缺点，当采用镀铬来作为防护-装饰目的时，其最大缺点是获得的铬层有多孔性、裂纹和穿透镀层直达基层金属的缺陷，使基体金属加速电化学腐蚀（因是阴极镀层）。尤其对薄壁重要的产品，修复加厚镀铬，就根本无法保证质量。特别是多孔性，这现象是存在很久了，至今尚未获得圆满解决。

另外镀铬在实际操作过程中，比其它类型电镀更为复杂，并且对操作条件控制也很严，如温度、电流密度、悬挂方法、阴阳极关系、工夹具等如稍有偏差。通常都会造成返工或废品，难以获得满意的铬层。

近来祖国在飞跃前进。鍍鉻在許多工业部門具有很大的实际重要性，故提高現有鍍鉻方法的生产率，和同时提高鍍鉻层质量的任务是十分迫切的。

鍍鉻液仍然是用鉻酸水溶液，因为根据理論以及生产实践中証明，只有这种溶液才能获得細晶粒的鏡面般鍍鉻层，因它能够具有非常好的理化性质和使用性能。

目前正着重研究，如何进一步改变鍍液成分和各种添加剂，使鍍鉻电流效率及质量进一步提高，这方面是电鍍工作者研究的途徑。

最近这方面有了新的进展。首先应提出的是苏联列宁哈尔科夫工艺研究所 H. T. 德罗邦采娃和 A. H. 賽索也夫所研究的[复合鍍鉻电解液]● 获得了优异的成绩，对解决以往鍍鉻所存在的缺陷，开辟了现实的道路。

經許多厂試驗及生产实践，充分証明了[复合鍍鉻液]的优越性。所获得的鉻层比[标准鍍鉻液]的鉻层强得多，經試驗和投入生产过程中的考驗，得到了圓滿的答复，無論在质量上、光澤范围、气孔率、硬度、操作条件等各方面都有显著的改善。更值得提出的是解决了鍍鉻电解液长期存在的电流效率过低現象，現从原电流效率 13% 提高到 26% 左右，鍍鉻层的质量也有显著的提高。因此給今后鍍鉻开辟了新的途徑，对生产有很大貢獻。

目前在很多工业部門可考虑改变鍍鉻液成分，添加有益金屬盐和卤素化合物，使进一步地改善鉻层光澤度和气孔率。电流效率有时也可达 30% 左右，有时由于加入金屬盐而使不

● 在鍍鉻电解液中，同时存在着不同的阴离子，例如：存在 SO_4^{2-} 和 SiF_6^{2-} 阴离子，即称[复合鍍鉻液]。

增加溫度情況下，電流密度 (D_k) 可提高至 200 安/分米²，並且使沉積速度提高、質量也很良好。這方面已普遍引起重視，有的已獲得一定的成就。

本書根據多年實際經驗和蘇聯電鍍方面文獻進行編寫，稿成後承甘文龍、張立志、卜達榮、祝元愷、周里仁等同志於百忙中抽暇審閱，均此致謝。

此書主要是為了幫助從事鍍鉻工作者作為參考。

由於公餘時間編寫，並因本人水平有限，其中錯誤在所難免，對於讀者的一切指示，預先表示感謝。

1959年5月於上海

第一章 鉻和鍍鉻层特点及用途

1 鉻的物理性质及化学安定性

电解鉻是带藍色的銀白色金屬，由于电解鉻具有很多好的特性，如硬度高、耐腐蝕、耐热、耐摩擦、修复零件尺寸、裝飾等許多优点，所以鍍鉻在电镀范圍內占有特殊的地位。

鉻的物理性质:

原子量 52.01

比重 6.9~7.1

熔点 1513°~1830°C

标准电位: $\text{Cr}/\text{Cr}^{2+} = -0.56$ 伏特,

$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+} = -0.41$ 伏特,

$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+} = +1.3$ 伏特。

比热(0°C, 卡/°C) 0.1039

綫膨脹系数(200~400°C) 8.4×10^{-6}

导热系数(20°C, 卡/厘米²·秒·°C) 0.165

电阻系数(欧姆, 厘米) 3.85×10^{-6}

电化学当量(克/安培·小时) 0.323

硬度(从化合物中还原的鉻). $H_B = 150$

电解鉻的硬度 (划痕寬度 0.01 毫米):

莫氏硬度 9.0

馬丁氏硬度 65~100

維氏硬度 850~1200

鉻的化学安定性:

鉻在潮湿大气里不起变化，并不易变顏色。許多酸对它

不起作用。例如：硝酸、醋酸、檸檬酸以及其他有机酸、硫化氫、碱、氨、許多盐的溶液及有机物质对它也不起作用。

但鉻易溶解于卤氫酸类（如盐酸 HCl ）和热的硫酸（ $>30^{\circ}\text{C}$ ）中，以及在电流作用下鉻极易溶于碱溶液。目前普遍采用的退鉻方法，就是利用这些特性，将旧鉻层在加溫的盐酸中退除，或在氫氧化鈉溶液中进行阳极电解退鉻。

当鍍鉻层无气孔时，其防蝕性能相当高，一般来讲鉻不能直接鍍在鉄上（加厚鍍鉻例外），因为这样的鍍层为阴极鍍层●〔在电位序中，鉻的电位虽低（負） -0.56 伏特，但由于鉻在各种氧化物的作用下，具有很强鈍化能力，遂使电位变得很正 $+1.3$ 伏特，故有貴金屬之称〕。

为了提高鉻层防蝕性能，使基体金屬不受銹蝕，首先应解决鉻层的多孔性，和减少鉻层与基体金屬之間电位差，只有这样才能达到保护电位低的基体金屬不受銹蝕。目前全国較普遍采用的是多层鍍层，来减少金屬之間电位差和孔隙以达到防蝕目的。例如：鋁-鋅-銅-鎳-鉻，但鎳金屬国内暂时尚不多，因此在国内广泛采用鍍合金来代替鎳鍍层，作为中間鍍层。如鍍銅鋅合金，銅錫合金，銅鋅錫三元合金等（图1），有些在生产实践中获得一定成就。

黃銅以及含銅量高的合金可采用直接鍍鉻，因为两者之間电位差相差不多，故可以达到一定的防蝕性能。

鉻层耐热性很高，一般在 $480\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的高溫下才开始变

● 因鉻在空气中易鈍化，使电位变得很正（ $+1.3$ 伏特），由于鉻层有气孔，孔隙内吸收了大气中水蒸汽等，形成微电池，使不同金屬的电位之間产生电位差，由于鉄电位低（ -0.44 伏特），在微电池中鉄是阳极，逐渐溶解。鉻电位高（正）在微电池中是阴极，即謂阴极鍍层（詳見20頁）。

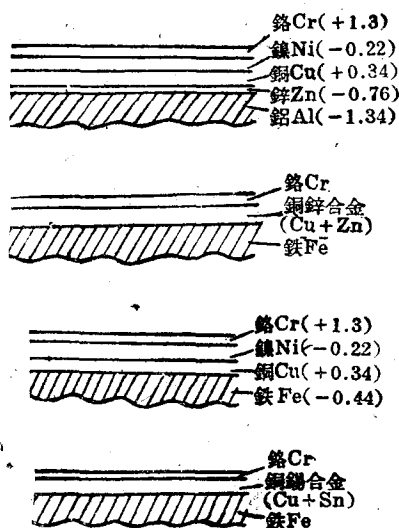


图1 多层镀层图。

色。而在 700°C 时铬则由硬质形态转变为软质的，带有蓝色的银白色光彩。在大气条件下，铬镀层外表美观，能长时间的保持原有的颜色和光泽。

2 镀铬层的硬度

镀铬层硬度很高，在正常工作条件下所获得的铬层硬度达 $H_B \approx 800 \sim 1000$ 左右，比最硬的淬火钢硬度还要高，见(表1)。

根据电解铬沉积的条件不同，如温度、电流密度等的改变，可以获得各种不同的硬度。经多方面的研究证明，电解铬所以有这样的高硬度，主要是由于内部产生应力和电解时氢的生成所引起的晶格歪扭。图2中可以很明显看出铬镀层

表 1 几种金属硬度的比较

金属名称	布氏硬度 H_B (载荷300公斤, 鋼珠直径10毫米)
电解铬	800~1000*
各种成分的鑄鉄	150~275
热处理后的鑄鉄	400*
热处理后的CT40鋼	250~375
渗碳后的鋼	625~650

* 最高值

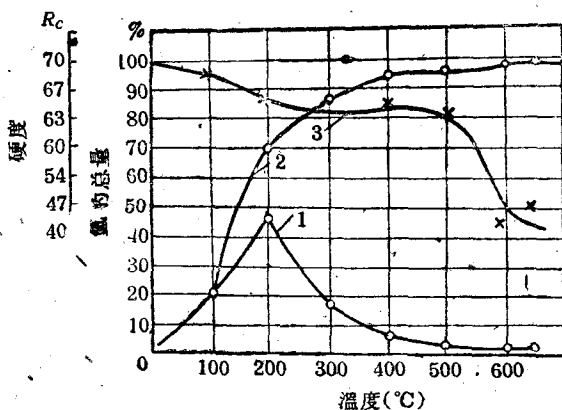


图 2 在真空中加热的铬镀层硬度和放出氢气的体积:

1—在一定温度放出氢的%数; 2—放出氢气的总量; 3—洛氏硬度 (R_c 标)。

在真空中加热时, 放出氢气的数量和镀层洛氏硬度 (H_{Rc}) 的关系。

图中曲线 1 可看出在温度 200°C 时氢气消除总量为最多。

镀层的内应力是随着镀层的加厚而增长。由于在阴极上同时析出氢, 使氢渗入晶格, 内应力更加强便引起镀层的变

形和晶格的扭曲，結晶安排方位的改变。所以說电解鉻具有高的硬度是由于內应力增加和电解时氫的生成是主要因素。但是当这种变形发展到超过一定限度时，鍍层就裂开，形成裂紋网。

由于鍍鉻有以上特征，因此經常发生鉻鍍层有穿透现象或有裂紋网产生。另外由于产品在鍍鉻过程中受氫的影响，造成氫脆、易断、裂开等现象，所以彈簧、薄片、薄壁以及活塞杆加厚鍍鉻等，和这些相似的制件均不宜鍍鉻。因这类制品直徑或厚度很小，由于受氫，而易产生断折现象，很难保証质量(裝飾鍍鉻例外)。

鍍鉻后的零件，特別是加厚鍍鉻，鍍后应在溫度 200~230°C 的烘箱中或高燃点的油中(如滑油)进行除氫处理，時間保持 2~3 小时。通过除氫使产品质量提高，脆性降低，鉻层之韌性增加，可以保証良好結合力，而硬度降低不多。

3 硬鍍鉻的性质与使用范围

鉻层由于有很高的硬度，因此其耐磨性很高，而且鉻与其他金屬制品比較，也有較低的摩擦系数(見表 2)。

表 2 鍍鉻的鋼与鋼和巴比合金之間的摩擦系数

被試驗的摩擦对的名稱	摩擦系数		被試驗的摩擦对的名稱	摩擦系数	
	靜摩擦	滑动摩擦		靜摩擦	滑动摩擦
鍍鉻的鋼与鍍鉻的鋼	0.14	0.12	鋼与巴比合金	0.25	0.20
巴比合金与鍍鉻的鋼	0.15	0.13	巴比合金与巴比合金	0.34	0.19
鋼与鍍鉻的鋼	0.17	0.16	鋼与鋼	0.30	0.20

电解铬的摩擦系数很小，是与铬层硬度分不开的。镀铬广泛地应用在机器制造业及工具量具制造业。硬质镀铬或称耐磨镀铬，主要是用以提高受摩擦零件对机械磨损的抵抗力。修复镀铬和加厚镀铬主要是用以修复已磨损的表面和修复在机械制造中尺寸上的废品。

为了提高在不充足润滑条件下工作摩擦零件的耐磨性，可采用所谓多孔性镀铬。多孔性镀铬层的结构内充满微小沟槽，表面吸油的能力很强，多孔性的铬因为可以存油的缘故，所以要比光滑的镀铬表面具有更高的耐磨性。在零件工作时，油由小孔流出润滑摩擦表面。

对松孔镀铬使用目的可分下列几点：

1. 在承受高的压力下，能保证活塞涨圈与汽缸的耐磨性。
2. 由于铬层形成松孔而增加容油量，防止两零件的干摩擦，保证良好的研磨性。
3. 在高温燃烧时生成的气体中，能保护汽缸内壁镜面使不受锈蚀作用。
4. 提高零件使用寿命。

但对松孔镀铬也有一定的要求，如松孔网分布要均匀，需要有适当的多孔性。需要有很好的容油量（即吸油能力）。高的耐磨性。高的硬度。与基体金属应有很好的结合力，疲劳强度要高等。

由于硬质耐磨镀铬和多孔性镀铬都具有一定的特性，因此在各工业部门中根据工作情况采用之。

另外铬与橡胶，塑料等的粘附性很低，因此压制定型的橡胶、塑料、玻璃等的压模，表面常须镀铬。

为了使压制后的产品光滑，因此像这类模子在镀铬以前应进行精抛光，镀铬后也要进行抛光，只有这样才能使压制后的塑料、胶木等产品光泽。不需再进行产品抛光。

关于铝合金的热冲压的压模，镀铬后也能减低粘附性。以上的压模铬层厚度通常为10~20微米，但橡胶压模3~5微米即可。压模经镀铬后可将使用期限延长5~10倍。

在许多情况下，生产上所使用的测量卡规、样板、塞规等如镀上铬层5~10微米。也能使寿命延长5~10倍。

关于切削工具一般镀铬层厚度也采用5~10微米，但有时厚度达到30~80微米，主要看零件复杂程度。如零件简单最好采用较厚铬层，这样使用寿命比起较薄的铬层高。如切削工具镀铬层厚度5~10微米，将使用期限延长2~4倍，如镀层厚度增加至20~80微米，则可延长4~6倍。但铬层不宜过厚，因铬层很脆，如过厚在使用过程中尖角处很容易碰掉，所以一般切削工具，不宜使铬层太厚。

目前我国镀铬的主要应用范围有下列几类：

I. 检查测量工具●：光面塞规、螺丝塞规、量圈、样板、卡规、量规、游标尺、分厘卡上的标准杆、角度盘等。

II. 切削工具：钻头、钻孔刀、铰刀、板牙、滚棒、丝锥、拉刀、拉丝模、螺旋板、锯、手锯等。

III. 冲压模：橡胶压模、塑料压模、玻璃压模、引伸冲模、下料冲模、铝合金的热冲模、印刷板、蒸气喷嘴等。

IV. 机器和机械的零件：轴颈、齿轮颈、联接销子、小

● 这类高度精确的量具，镀铬后一般不再加工。但要求很高，处理后的产品，要符合公差，并且铬层应均匀光泽，这类镀铬常称为「整形镀铬」。

軸、擺杆頰面、主軸、連接杆、套筒、螺釘、齒條、蝸杆、蝸輪等。

V. 修復尺寸件：活塞杆、內筒、衬套、滾珠軸承座、汽缸塞、活塞環、壓配合件、緊配合件等。

工具尺寸鍍鉻，塞規、螺紋量規、卡規等。

VI. 松孔鍍鉻：活塞漲圈、發動機汽缸等。

I、II、III、IV 產品大部分鍍鉻后即可使用，鍍后不必加工，修理品例外。V、VI 二類產品大部分是修復尺寸加厚鍍鉻，鍍后需進行磨床精加工。各類鉻層厚度見表 3。

以上這些產品大部分是鋼制件，在鍍鉻時採用直接鍍鉻，而不採用多層電鍍。這是由於這類產品處在的環境比較优越，表面光潔度也很高，在使用過程中，經常有油類保護，所以鍍鉻后能保護零件不被銹蝕。但如保養得不好，也是會造成使基體金屬的銹蝕，不過總的來說像這類產品不採用中間鍍層，因為硬度高的鉻鍍層沉澱在硬度低的鍍層上，在負荷時易產生脫落。特別是修復尺寸的零件，所需工作條件不允許多層鍍。但表 3 所列產品如具有一定鉻層厚度是可以延長其使用期限。因這類產品主要是耐磨、修復尺寸、希望增加硬度而進行鍍鉻，故不必使用中間鍍層（多層鍍層）。

但應特別指出，复合鍍鉻（見第三章）電解液所獲得的鉻層，比一般鍍鉻硬度高（ $H_{RC} = 61 \sim 65$ ），鍍層細致、光澤、氣孔率很少、操作條件寬，溫度控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 也能獲得光澤鉻層。電流效率高達 26% 左右，但也存在着與一般鍍鉻相反的缺陷，一般鍍鉻的缺陷是鉻層厚度增加時，便產生裂紋網，有穿透鍍層直達基體金屬的缺陷，但採用于多孔鍍鉻時則成為其優點。而复合鍍鉻，鉻層厚度增加時，裂紋現象很少，

表3 各类零件镀铬层所需的厚度

分类	镀铬零件名称	镀铬层的工作厚度(微米)	
		新制品	修理品
I	检查测量工具(塞规, 量规, 卡规等)	2~30	50~200
II	切削工具(钻头, 绞刀, 拉刀等)	3~10	20~80
III	冲压模: 橡胶压模, 冲模等	3~10	3~10
	塑料压模等	5~20	5~20
	压模, 印刷板, 蒸气喷嘴等	20~60	60~100
IV	机器和机械的零件	10~50	50~500
V	修复尺寸件:		
	活塞杆, 滚珠轴承, 压配合等	20~50	50~1000
	工具尺寸修复, 卡规, 螺紋量规等	10~50	30~200
VI	松孔镀铬: 活塞环圈, 汽缸等	120~250	250~500

气孔率比一般镀铬少得多, 故不适合于多孔镀铬, 当复合镀铬所获得的铬层进行阳极电化学处理后, 表面松孔度和松孔深度都比一般镀铬少。

4 防护-装饰性镀铬

铬镀层还有一显著的特点, 就是其表面具有很高的反射率($N_{Cr}=75\%$), 并且不易变色, 能长久保持原有的蓝白色光泽, 不像银那样, 随着时间的延长和大气中硫等影响, 便会逐渐变暗, 使反射率降低。银反射率虽高达 $N_{Ag}=95\%$ 左右, 但由于易变暗, 故在工业中较少采用, 另外银价格贵, 并且很软不易受摩擦, 所以目前广泛采用铬镀层来代替银镀层提高零件反射率。

由于铬镀层耐磨, 不易变色, 反射率高, 外表美观, 因此在此在机器制造业如汽车、摩托车、医疗器具、照明器材、各

种不同的仪表和日用品生产上，都普遍采用铬镀层来增加美观或反射率，这类镀层一般称为〔防护-装饰镀铬〕。

在进行防护-装饰性镀铬时，对电位低的金属（如铝、锌、铁）在进行镀铬之前，应先镀上一层铜或锌铜合金或铜锡合金等作为中间电镀层来减少镀层孔隙和电位差。使电化学腐蚀降低，只有这样才能达到防护-装饰的目的。对于铜及铜合金等可直接镀铬进行装饰，不必采用多层电镀，但在恶劣条件下，也需采用镀镍作为中间镀层，一般直接镀铬主要因为铜及铜合金与铬之间电位差相差不多，可达到防蚀目的。

防护-装饰镀铬应达到下列几点要求：

- 1) 镀铬层应均匀，保持一定的厚度。
- 2) 所获得的镀铬层应孔隙最少。
- 3) 所获得的镀铬层应光亮而又平滑。
- 4) 电位低的金属，应采用多层电镀层来提高防蚀及装饰目的，并且使中间镀层应有一定的厚度。

如以上几点都能达到要求。则使用期限可延长很多。

关于电位低的金属如直接镀铬，非但不能达到防蚀目的，而且更加速电位低的金属腐蚀，因这类镀层为〔阴极镀层〕。可见下列解说。

对一般电镀层来讲，总会有一些很小的孔隙存在，在孔隙内吸收了大气中的水蒸汽等就会形成微电池。

但在微电池中电位低的金属是阳极，逐渐溶解。而电位高的金属是阴极，不受影响。

例如：图3铁上镀锌（Zn）。图4铁上镀铬（Cr），由于镀层上有孔，因而形成微电池，产生不同锈蚀情况。

在图3的情况下，锌（ Zn^{++}/Zn ）的电位 -0.76 ，铁