



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

代硬铬镀层材料 及工艺

王立平 万善宏 曾志翔 等 编著



科学出版社



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

代硬铬镀层材料及工艺

王立平 万善宏 曾志翔 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

发展新型镀层及工艺替代或部分取代严重污染环境和危害人体健康的硬铬(六价铬)电镀技术势在必行。本书在描述替代硬铬镀层必要性的背景下,以机械性能与摩擦学性能优异的功能性代硬铬镀层及其技术发展为主线,介绍了当前国内外替代六价铬镀层的研究、应用状况以及目前发展的新型环境友好型的高性能镀层及其相应工艺,详细介绍了三价铬镀层、合金镀层、功能梯度合金镀层、颗粒增强复合镀层、PVD/CVD 硬质涂层和等离子喷涂涂层的性能特点以及工艺描述、应用实例和技术难点等。

本书为代硬铬镀层技术领域的专家和研究人員提供了系统、翔实的资料,可供从事替代六价硬铬镀层的工程技术人员阅读,也可供从事表面工程研究的科技人员及高等院校的本科生和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

代硬铬镀层材料及工艺/王立平等编著. —北京:科学出版社,2015
(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-043535-4

I. 代… II. 王… III. 镀层—材料工艺 IV. ①TG174.44②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 040997 号

责任编辑:张淑晓 刘志巧/责任校对:赵桂芬

责任印制:肖 兴/封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京彩虹伟业印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年3月第一次印刷 印张:23 1/4

字数:470 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾问 师昌绪 严东生 李恒德 柯俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 廉	施尔畏
徐 坚	高瑞平	屠海令	韩雅芳
黎懋明	戴国强	魏炳波	

序

从 20 世纪初硬铬（六价铬）电镀工艺发明以来，铬镀层在航空航天、汽车、电子电气、生活用品、机械加工等领域得到了广泛的应用。在军用主战装备如飞机、坦克、舰船、车辆的制造、防护和维修中，镀硬铬也是一种不可或缺的表面处理技术。但是，在传统的硬铬电镀的过程中，废水和废气中大量的六价铬对环境造成很大的污染并严重危害人类健康。为此，欧盟、日本和北美各国政府都制定了一系列的政策和法规，对六价铬在废水排放中的极限做了严格的规定，并拟逐步全面禁止六价铬的电镀生产以及硬铬层产品的进口。在此背景下，开发新的代硬铬镀层与工艺已经成为电子、机械、制造业及军用装备中迫切需要解决的问题之一。

在美国、日本、加拿大等发达国家，制造业以及国防部已在 10 多年前就纷纷开始寻找硬铬镀层相应的替代技术和材料，如 PVD 或 CVD 真空镀膜技术、热喷涂技术等，但是这些技术尤其是在大尺寸、复杂零部件表面替代硬铬方面具有明显的限制和不足。已经开展的包括低浓度镀铬、合金代铬镀层和三价镀铬层由于可望替代装备部件表面的硬铬层而逐步受到重视。我国也开展了这方面的应用研究，取得了一些可喜的研究成果，研制的新型绿色镀层获得了一定范围的应用。然而替代镀层的合理化选择和替代镀层制备工艺的稳定性以及工程化应用和成本等关键问题尚未有效解决。因此，有毒有害硬铬镀层工艺的替代技术仍面临着巨大的挑战。

我在担任中科院兰州化学物理研究所学术委员会主任和中科院宁波材料技术与工程研究所科技委主任期间，一直关注和支持代铬镀层材料与工艺的发展。本书的五位年轻作者一直从事代铬镀层与工艺的理论及应用研究，积累了不少丰富的经验并获得了一些系统的研究成果。本书作者以自己多年的研究工作为基础，吸收了国内外的有关新进展，以专著的形式系统地介绍了典型的六种代铬镀层的性能特点、工艺描述以及应用范围和技术难点等，集中体现了近年来在这方面的研究成果和所形成的代铬镀层体系，文献覆盖面广，结构清晰严谨，我相信这本书对从事电镀行业或者表面工程行业的工程技术人员、科研人员及研究生都是一本实用价值较高的参考书。

薛群基

2015 年 1 月 8 日

前 言

硬铬镀层（也称为六价铬镀层）由于具有较高的硬度、较好的结合力以及较低的摩擦系数而广泛应用于机械零部件的表面处理和改性，以提高零部件的耐磨、耐蚀和综合性能。《2013—2017 年中国电镀行业发展现状及未来投资前景预测报告》数据显示，美国每年镀铬工业产值达 80 亿美元，中国则超过 100 亿元人民币，可见镀铬在现代工业领域关键工程部件功能强化及腐蚀防护方面发挥着重要作用。六价铬是电镀行业中应用最广泛的镀种之一，传统的镀铬技术一直采用六价铬（铬酸）作为主要的电镀原料，美国环境保护局（EPA）将六价铬确定为 17 种高度危险的毒性物质之一。六价铬是极强的氧化剂和致癌物质，吸入少量的铬即能导致鼻腔软骨组织损伤并引发人体细胞的突变。六价铬对皮肤也有严重的刺激性，能造成皮肤溃疡，长期摄入会引起扁平上皮癌、肉瘤等疾病。美国职业安全健康局（OSHA）的研究表明，六价铬可以造成人体肾衰竭、心率衰竭、白血病，并可强烈引发癌症。我国每年用于治理电镀废水的费用中 60% 以上是用于处理含六价铬的废水、废气和废弃物，六价铬电镀造成的环境污染损失、废水处理费用和人员职业病害造成的损失至少在数百亿元人民币以上。欧盟、日本和北美各国政府都制定了一系列的政策和法规，对六价铬在废水排放中的极限做了严格的规定。美国环境保护局已明确规定于 2010 年前全面禁止六价铬的电镀生产。欧盟发布的文件（2000/53/EC）明确提出六价铬是车辆制造中的危险物质之一，规定 2003 年 1 月 1 日起在欧盟成员国禁止使用六价铬进行汽车制造（由于技术尚不够成熟，推迟到 2007 年 7 月）。欧盟在《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》（ROHS）中严格规定了 2006 年 7 月 1 日以后，在欧洲全境禁止六价铬在电子电器设备中的使用。至 2008 年 1 月 1 日，欧盟、日本、美国、中国、韩国已相继实施 ROHS 指令规定的相关标准。中国的《电子信息产品污染控制管理办法》也明确规定从 2007 年 3 月 1 日起控制六价铬的使用。我国在《工业清洁生产推行“十二五”规划》中明确提出，在电镀行业推广代铬镀层技术，到 2015 年实现技术普及率达到 30%~50%、削减铬渣及含铬污泥产量为 73 万 t/a 的目标。因此，根据环境保护和我国可持续发展的战略，为了减少工业污染、保护环境、打破国内镀铬产品出口时遇到的贸易壁垒、扩大对外出口，发展新型代硬铬镀层及工艺代替或部分取代严重污染环境的六价铬电镀技术势在必行。

随着近年来表面工程技术的发展，人们已经寻找和发展了多种替代硬铬镀层

材料及工艺,以适应国家对电镀行业高清洁环保生产的高标准要求,这些替代技术包括由电镀技术发展来的低浓度镀铬、合金代铬镀层及三价铬工艺、化学镀及陶瓷增强复合镀工艺,还有基于真空沉积的各种物理气相沉积和化学气相沉积技术、激光改性涂层技术、热喷涂以及各种复合涂层技术等。一些先进的材料和镀层设计和制备理念如功能梯度化、多层化、纳米化以及复合化等被创造性地应用于传统镀层材料性能的提升。然而实践证明,目前发展出的代硬铬涂层技术仍难以媲美传统电镀硬铬成本低、操作简单及功能多的优点,仅可部分替代传统硬铬电镀工艺。不过,通过同时复合使用几种替代工艺还是有可能实现替代镀铬的,例如,采用高速火焰热喷涂技术(HVOF)替代镀铬用于许多外表面的同时,内孔和其他非直线视觉部件可利用不同的替代工艺实现,如电沉积高硬度合金镀层等。由于目前还没有研制出一种“完美”而“通用”的可以替代所有应用于电镀硬铬场合的功能防护层,所以,在发展低成本、高性能、绿色环保、多功能的代铬镀层方面,应根据不同的实际工况要求,针对性地研究和发展多种代铬镀层材料与工艺。

国内外关于替代硬铬镀层工艺的内容大多零散地分布在各类电镀与表面工程书籍中,较系统和全面论述功能性代铬镀层及工艺的书籍极少,非常不利于代铬领域的工程技术人员及时、合理地选择代铬镀层体系和工艺技术,这种情况就多次发生在作者所在的团队承担的国防任务和企业合作开发项目中。以活塞环为例,目前常用的活塞环表面多为传统的硬铬镀层,在与仪征双环活塞环有限公司开展的代铬镀层研究中,需要根据汽车发动机种类和应用工况发展不同的代铬镀层与工艺,如已经成功开发的陶瓷或金刚石颗粒复合镀层代铬、PVD-CrN和类金刚石硬质涂层、等离子喷钼涂层、梯度合金镀层等。若有一部能够集中描述各种典型代铬镀层材料及工艺的专著,对研发人员将大有裨益。本书以机械性能与摩擦学性能优异的功能性代硬铬涂层及其技术发展为主线,系统论述当前国际上替代六价铬电镀工艺研究及其应用中的新型环境友好型的高性能镀层及其相应工艺,详细介绍了三价铬镀层、合金代铬镀层、功能梯度合金镀层、陶瓷颗粒复合镀层、PVD/CVD硬质涂层以及等离子喷涂代铬涂层工艺及其进展。

本书的总体架构由王立平提出和确定。各章参与撰写人员如下:第1章,曾志翔、王立平和万善宏;第2章,曾志翔;第3章,万善宏和王立平;第4章,王立平和万善宏;第5章,万善宏和王立平;第6章,张广安;第7章,吴贵智。全书由王立平和张广安统一审查、修改和最后定稿。多年来,固体润滑国家重点实验室主任刘维民院士对本书的研究工作给予了持续支持,在此表示感谢!仪征双环活塞环有限公司、西安航天动力研究所、中国南车集团戚墅堰机车车辆工艺研究所、重庆建设车用空调器有限责任公司、深圳开发磁记录股份有限公司、西北轴承股份有限公司等多年来与课题组在代铬镀层的开发和应用方面开展

合作，对他们的协助表示感谢！本书引用了国内外同行大量资料文献，并得到了许多同行专家的支持与帮助，在此一并表示感谢！

薛群基院士既是本书研究工作的学术指导与总体规划者，又欣然为本书作序，在此对薛先生表示诚挚的感谢和深深的祝福。

由于作者学识水平有限，再加上本书涉及的替代材料体系和工艺技术较多，遗漏、不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

王立平

2015年1月27日于兰州

目 录

序

前言

第 1 章 功能性电镀铬镀层概述	1
1.1 镀铬概况	1
1.1.1 铬镀层基本理化性质	1
1.1.2 镀铬溶液分类及其工艺特点	2
1.1.3 镀铬层结构及其性能	4
1.1.4 镀铬层应用分类	7
1.2 典型镀铬工艺及其添加剂	8
1.2.1 典型镀铬工艺	8
1.2.2 镀铬溶液添加剂	12
1.3 铬基陶瓷复合镀层工艺、性能及其应用	19
1.3.1 铬基陶瓷复合镀层工艺简介	19
1.3.2 铬基陶瓷复合镀层结构	20
1.3.3 铬基陶瓷复合镀层性能	23
1.3.4 铬基复合镀层与其他几种典型表面强化镀层性能比较	27
1.4 典型功能性代铬镀层技术及应用	29
1.4.1 替代传统六价铬工艺的必要性	29
1.4.2 典型代铬镀层技术概况	31
1.4.3 典型功能性代铬镀层现状及发展	34
参考文献	36
第 2 章 三价铬电镀层及工艺	40
2.1 三价铬镀层概况	40
2.1.1 三价铬镀铬的发展与现状	40
2.1.2 三价铬电还原沉积相关理论解释	44
2.1.3 三价铬电镀工艺特点及镀层性能	50
2.1.4 三价铬镀铬溶液稳定性	56
2.2 功能性三价铬镀铬工艺及其性能	59
2.2.1 三价铬电镀功能性厚铬及其合金	59
2.2.2 三价铬电镀黑铬	71

2.3 装饰性三价铬工艺及其性能	73
2.3.1 几种三价铬镀液的组成和操作条件	73
2.3.2 麦德美公司 TRIMAC Envirochrome CRIII	74
2.3.3 德国科佐 (KOZO) -广州达志化工的 TCR-300 工艺	77
2.3.4 TVC 三价铬工艺	79
2.3.5 广州二轻所 BH-88	81
2.3.6 广州超邦化工有限公司 Trich-9551 工艺	83
参考文献	84
第3章 代铬合金镀层及工艺	90
3.1 代铬合金镀层概况	90
3.1.1 合金电沉积理论基础	90
3.1.2 非晶态合金镀层	94
3.1.3 合金镀层的强化机理	96
3.1.4 合金镀层的理化性能	97
3.2 镍基晶态合金镀层及其工艺	102
3.2.1 Ni-Fe 合金电镀工艺	102
3.2.2 Ni-Co 合金电镀工艺	105
3.2.3 Ni-Co-Fe 合金电镀工艺	110
3.2.4 Ni-Zn 合金电镀工艺	116
3.2.5 Ni-Pd 合金电镀工艺	119
3.3 镍基非晶态合金镀层及其工艺	121
3.3.1 二元非晶态合金镀层工艺	121
3.3.2 三元非晶态合金镀层	140
参考文献	146
第4章 功能梯度多层合金镀层及工艺	152
4.1 梯度镍基合金镀层	152
4.1.1 梯度 Ni-Co 合金镀层	152
4.1.2 梯度 Ni-P 合金镀层	156
4.1.3 梯度 Ni-W 合金镀层	160
4.1.4 多层镍基合金镀层	161
4.2 颗粒增强镍基功能梯度复合镀层	163
4.2.1 耐磨抗氧化梯度复合镀层	163
4.2.2 自润滑梯度复合镀层	168
4.2.3 梯度多层复合镀层	170
参考文献	171

第 5 章 代铬复合镀层及工艺	173
5.1 复合镀层概况	173
5.1.1 复合镀层结构组成	173
5.1.2 复合镀层特点及其强化机理	176
5.1.3 复合镀层中固体微粒的分散	177
5.1.4 复合镀层的分类及其应用	180
5.1.5 复合镀层典型应用实例	187
5.1.6 国际国内知名复合镀层企业	188
5.2 金属基耐磨复合镀层	189
5.2.1 Ni/SiC 复合镀层	190
5.2.2 Ni/Al ₂ O ₃ 复合镀层	194
5.2.3 Ni/金刚石复合镀层	196
5.2.4 Ni/氧化物复合镀层	201
5.2.5 Ni 基自润滑复合镀层	204
5.2.6 钴基复合镀层	206
5.2.7 铜基复合镀层	209
5.3 合金基代铬复合镀层	211
5.3.1 Ni-P 合金基复合镀层	211
5.3.2 Ni-W 合金基复合镀层	217
5.3.3 Ni-B 合金基复合镀层	221
5.3.4 Ni-Co 合金基复合镀层	222
参考文献	225
第 6 章 真空气相沉积代铬涂层与工艺	234
6.1 真空气相沉积技术介绍	234
6.1.1 真空气相沉积技术的发展	234
6.1.2 真空气相沉积技术分类	236
6.1.3 物理气相沉积技术	237
6.1.4 化学气相沉积技术	243
6.1.5 真空气相沉积代铬涂层体系	244
6.2 金属与合金类薄膜/涂层	247
6.2.1 金属铝基薄膜	247
6.2.2 金属铬基涂层	250
6.2.3 其他金属薄膜	252
6.3 氮化钛系涂层	255
6.3.1 氮化钛的结构特点	255

6.3.2	氮化钛系涂层的制备技术	256
6.3.3	氮化钛系涂层的性能特点	259
6.3.4	氮化钛系涂层的应用	263
6.4	氮化铬系涂层	271
6.4.1	氮化铬的结构特点	272
6.4.2	氮化铬系涂层制备技术	272
6.4.3	氮化铬系涂层的性能特点	276
6.4.4	氮化铬系涂层的应用	288
	参考文献	297
第7章	热喷涂代铬涂层及工艺	309
7.1	热喷涂技术概述	310
7.1.1	热喷涂技术的原理	310
7.1.2	热喷涂技术的设备及技术特点	310
7.1.3	主要热喷涂技术介绍	311
7.1.4	热喷涂涂层材料的分类及应用	316
7.1.5	热喷涂涂层的残余应力及与基体的结合性能	317
7.1.6	国内外知名热喷涂企业	318
7.2	热喷涂技术代替电镀硬铬的研究技术进展	319
7.2.1	替代电镀硬铬涂层的热喷涂涂层应具有的特性	320
7.2.2	热喷涂金属涂层	323
7.2.3	热喷涂陶瓷涂层	329
7.2.4	热喷涂金属陶瓷复合涂层	335
7.2.5	热喷涂非晶态涂层	346
7.2.6	采用热喷涂代替镀铬的应用情况	349
	参考文献	350

第 1 章 功能性电镀铬镀层概述

镀铬工艺具有成本低、操作便捷、性价比高等特点，在电镀工业中占有极其重要的地位，与镀铜、镀锌、镀镍并称为电镀工业四大镀种。《2013—2017 年中国电镀行业发展现状及未来投资前景预测报告》数据显示，美国每年镀铬工业产值达 80 亿美元，中国则超过 100 亿元人民币。电镀铬层主要分为防护装饰性镀铬和功能性镀铬，前者主要是防止基体金属生锈和美化产品的外观，而后者则是为了提高工程部件表面强度、耐磨、耐蚀和高温工况适应性等性能。因此，镀铬工艺在现代工业领域关键工程部件修复或易损部件表面强化耐磨处理方面发挥着重要作用。

然而，电镀铬工艺存在致命的缺点，如铬酸浓度高、含六价铬废水和废气、严重污染环境和危害人体健康等。随着科学技术的发展及对环境保护和绿色生产技术的日益重视^[1-3]，镀铬工艺的一个发展方向是从重污染向轻污染到基本无污染方向发展，在传统镀铬工艺的基础上相继发展了微裂纹铬、微孔铬、乳白铬、松孔镀铬、镀黑铬、低浓度镀铬、稀土镀铬、高效率镀硬铬及铬基复合镀层等新工艺。在传统镀铬基础上发展起来的闪光镀铬技术和铬基陶瓷复合镀层技术是现代汽车动力部件表面强化方面不可或缺的表面处理技术，而铬基陶瓷复合镀层以其优异耐磨性已被广泛作为高性能耐磨损镀层用于降低部件、构件的磨损和提高关键部件高温重载条件下的摩擦适应性，也是目前中国内燃机活塞环表面处理领域的关键技术之一。另一方向是发展绿色环保代铬镀层技术，如三价铬镀层、镍基合金及其复合镀层、PVD 或 CVD 真空镀膜技术、高速火焰热喷涂技术 (HVOF) 等，以取代工业界用功能性六价铬电镀工艺。本章在介绍镀铬概况及常用镀铬工艺的基础上，详细总结六价铬镀铬添加剂方面的重要进展，重点介绍中国内燃机行业常用的耐磨铬基陶瓷复合镀层工艺、结构与性能以及应用情况，最后简要介绍几种比较有推广应用前景的绿色环保代铬镀层技术。

1.1 镀铬概况

1.1.1 铬镀层基本理化性质

铬呈银白色，在元素周期表中属ⅥB族，相对原子质量为 51.996，密度为 7.2g/cm^3 ，熔点为 1857°C ，沸点为 2672°C ，电化当量为 $0.324\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$ ，标准

电位 $E^\ominus(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$ 为 -0.71V 。

电镀铬层则呈稍带蓝色的白色, 由于铬镀层具有强烈的钝化作用, 所以在大气条件下能长期保持其光泽。铬镀层反光能力仅次于银, 铬镀层反光能力约为 65%, 介于银(88%)和镍(55%)之间, 但铬不易变色, 使用时能长久地保持反射能力, 因此铬在装饰方面的实用性优于银和镍。电镀铬层具有极高的化学和热稳定性, 在碱液、硝酸、硫酸、硫化物、碳酸盐及许多有机酸中均不发生化学反应, 但能溶于氢卤酸及热的浓硫酸腐蚀介质中。铬的标准电极电位比铁负, 由于其具有强烈的钝化作用, 因此铬对铁的保护作用主要为化学保护。铬镀层具有较高的耐热性, 保证了使役温度低于 500°C 下铬镀层硬度不受明显影响。铬镀层具有良好的机械性能和摩擦学性能, 显微硬度可在 $\text{Hv}400\sim\text{Hv}1200$ 之间调控, 在修复磨损件或提高零件表面硬度和耐磨性能方面发挥着重要作用。

1.1.2 镀铬溶液分类及其工艺特点

1. 镀铬溶液的分类

根据镀铬液的组成及性能不同, 可将镀铬液分为以下九类。

(1) 普通镀铬液。普通镀铬液是以硫酸根作为催化剂的镀铬溶液。镀液中仅含有铬酐和硫酸, 成分简单, 使用方便, 是目前应用最为广泛的镀铬液。铬酐和硫酸的比例一般控制在 $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=100:1$, 铬酐的浓度在 $150\sim450\text{g/L}$ 之间变化。根据铬酐浓度的不同, 可分为高浓度($350\sim500\text{g/L}$)、中浓度($150\sim250\text{g/L}$)和低浓度($50\sim150\text{g/L}$)镀铬液。习惯上把含有 CrO_3 250g/L 和 H_2SO_4 2.5g/L 的中等浓度镀铬液称为“标准镀铬液”, 又称为“万能镀铬液”, 用于装饰及多种功能性镀铬。低浓度的镀铬液电流效率高, 铬层的硬度也高, 但覆盖能力较差, 主要用于功能性电镀, 如镀硬铬、耐磨铬等; 高浓度镀液稳定, 导电性好, 电解时只需较低的电压, 覆盖能力较稀溶液好, 但电流效率较低, 主要用于装饰性镀铬及复杂件镀铬。

(2) 复合镀铬液。该镀液是以硫酸和氟硅酸作催化剂的镀铬液。氟硅酸的添加使镀液的电流效率、覆盖能力和光亮范围均比普通镀铬液有所改善, 如阴极的电流效率可达到 20% 以上。然而, 氟硅酸对阳极和阴极零件不施镀的部位及镀槽的铅衬均有较强的腐蚀作用, 必须采取一定的防护措施, 其衬里和阳极最好采用铅-锡合金。此镀液主要用于滚镀铬, 也可用于要求良好分散能力的镀件。

(3) 自动调节镀铬液。该镀液是以硫酸锶和氟硅酸钾为催化剂的镀铬液。其优点是根据难溶盐的溶度积原理, 在溶液温度和铬酸酐浓度固定时, 溶液中的 SO_4^{2-} 或 SiF_6^{2-} 浓度保持恒定不变, 可通过溶解沉淀平衡而自动调节。这类镀液具有电流效率高(27%), 允许电流密度范围大(高达 $80\sim100\text{A/dm}^2$), 镀液的分

散能力和覆盖能力好,沉积快($50\mu\text{m/h}$)等优点,故又称“高速自动调节镀铬”,但镀液同样存在腐蚀性强的问题。

(4) 快速镀铬液。该镀液在普通镀铬液基础上加入硼酸和氧化镁,允许使用较高的电流密度,从而提高了沉积速率,所得镀层的内应力小,与基体的结合力好。

(5) 四铬酸盐镀铬液。这类镀液中铬酐浓度较高,镀液中除含有铬酐和硫酸外,还含有氢氧化钠和氟化钠,以提高阴极极化作用。添加糖或醇作为还原剂,以稳定镀液中的 Cr^{3+} ; 添加柠檬酸钠以掩蔽铁离子。这类镀液的主要优点是电流效率高(35%以上)、沉积快、镀液的分散能力好,但镀液只在室温下稳定,操作温度不宜超过 24°C ,采用高电流密度时需冷却镀液;镀层的光亮性差,硬度较低,镀后需经抛光才能满足装饰铬的要求。

(6) 常温镀铬镀液。由铬酐和氟化物(NH_4F 或 NaF)组成,也可加入少量的硫酸。这种镀液的工作温度($15\sim 25^{\circ}\text{C}$)和电流密度($8\sim 12\text{A/dm}^2$)低,沉积慢,适用于薄层电镀。其电流效率和分散能力较强,可用于挂镀和滚镀。

(7) 低浓度铬酸镀铬镀液。该镀液中的铬酐浓度仅为标准镀铬液的 $1/5$,可显著降低对环境的污染。电流效率及镀层的硬度介于标准镀铬液和复合镀铬液之间,其覆盖能力和耐蚀性与高浓度镀铬相当。但镀液的电阻大,槽电压高,对整流设备要求严格,同时镀液的覆盖能力有待提高。

(8) 三价铬镀铬镀液。该类镀液中以 Cr^{3+} 化合物为主盐,添加络合剂、导电盐及添加剂。该工艺消除或降低了环境污染,镀液的分散能力和覆盖能力较铬酸镀液高,阴极电流效率有所改善;可常温施镀、槽压低、电镀不受电流中断的影响。但镀液对杂质敏感,镀层的光泽较暗,镀层厚度为几微米,并不能连续增厚;且镀层硬度低、镀液成分复杂,不利于维护。

(9) 稀土镀铬液。在传统镀铬液的基础上加入一定量的稀土元素及氟离子。采用稀土元素可降低铬酐的浓度,拓宽施镀温度范围($10\sim 50^{\circ}\text{C}$)及阴极电流密度范围($5\sim 30\text{A/dm}^2$),降低槽压,改善镀层的光亮度及硬度,使镀铬生产实现低温度、低能耗、低污染和高效率,即所谓的“三低一高”镀铬工艺。但对于镀液的稳定性和可靠性,目前尚有不同的看法,尤其是对其机理的研究还有待深入。

2. 六价铬镀铬工艺特点

与其他单金属相比,六价铬镀液虽然成分简单,但其过程相当复杂,具有以下八个特点。

(1) 镀铬是由铬酸根离子提供获得镀层所需的铬,属强酸性、强氧化性镀液。

(2) 铬酸镀液中阴极附近反应过程相当复杂,阴极电流大部分消耗在析出氢

气及六价铬还原为三价铬两个副反应上,故镀铬过程中阴极电流效率较低,一般 $\eta=8\%\sim 18\%$ 。

(3) 镀铬液中须添加一定量的辅助阴离子,如 SO_4^{2-} 、 SiF_6^{2-} 、 F^- 等,同时必须引入一定量的 Cr^{3+} ,才能实现金属铬的沉积。

(4) 由于电流效率低,需采用较高的阴极电流密度及较高的镀槽电压(12V左右)。

(5) 由于铬在阳极溶解生成的为三价铬离子,因此阳极不能用金属铬而需采用不溶性Pb或Pb合金,镀液中铬的消耗及析出需依赖于添加铬酸来解决。

(6) 铬镀液的分散能力及覆盖能力非常差,欲获得均质铬层,需根据零件的几何形状而设计不同的象形阳极、防护阴极及辅助阳极。

(7) 操作温度、阴极电流密度对镀层性能影响很大,改变二者的关系可获得性能不同的铬镀层。

(8) 镀铬过程中有三个特殊现象,即阴极电流效率随铬酸浓度的升高而下降、随温度升高而下降、随阴极电流密度的提高而增加,这些现象与镀铬机理有关。

1.1.3 镀铬层结构及其性能

1. 镀铬层结构^[4,5]

铬镀层结构多为微孔或微裂纹,也可通过调整工艺获得致密铬镀层。其中铬电沉积过程中氢的析出是导致铬镀层网状裂纹结构形成的主要原因。铬沉积初期总是形成六方晶格的氢化铬(Cr_2H 或 CrH_2)或者面心立方晶格的 CrH 或 CrH_2 。这种亚稳态的晶体组织仅在晶粒尺寸较小时存在,一旦晶粒尺寸达到某一临界尺寸,它将自发地转变为更加稳定的体心立方晶格。从六方晶格到体心立方晶格的相变引起镀层体积缩小(约15%),同时不稳定氢化铬分解为金属铬和氢。特别是对氢敏感的铁或镍将会吸收沉积铬过程中析出的氢,渗入基体金属内部而造成基体氢脆,氢脆及铬层体积变化共同作用下,镀层产生较大的内应力,且随着铬层厚度增加而增加。当铬层内应力最后超过铬层强度极限时就会引起铬层开裂,出现所谓的铬层组织的多孔性和裂纹网状结构。为了消除电镀硬铬镀层应力,常需进行后续200℃左右的退火处理,以除去镀层中过剩的氢。

2. 镀铬层性能

1) 铬镀层抗腐蚀性能^[4,5]

由于铬镀层具有亮白、绚丽的色泽和良好的抗腐蚀性能,所以其作为装饰-防护镀层广泛应用于金属或非金属制品表面以防止腐蚀和美化产品外观。铬镀层

的耐腐蚀性能与腐蚀介质有关,如铬镀层在海水中的腐蚀速率约为普通河水中腐蚀速率的 30 倍,为空气中腐蚀速率的 100 倍。其中铬在 Cl^- 腐蚀介质中主要表现为析氢腐蚀,而在氧气和水充足条件下主要表现为吸氧腐蚀和钝化。金属铬在空气中很容易被钝化,表面钝化的铬层其电极电势向正方向移动,与基体金属相比较,显示贵金属性能,但薄铬镀层表面孔隙率高及网状裂纹多,单纯作为阴极性保护镀层是不合理的。铬作为耐腐蚀镀层,必须采用打底层(如镀铜、镀镍等)或采用双层铬工艺。

2) 铬镀层的耐磨性^[6]

铬镀层具有较低的摩擦系数,如表 1.1 为铬镀层与不同金属对磨的摩擦系数。结果显示相对于其他金属的摩擦系数,铬镀层比较低,这也是铬镀层常被用于轴、活塞环、内燃机气缸套等部件的重要原因之一。铬镀层具有优异的耐磨性,与铬镀层的硬度密切相关。图 1.1 为铬镀层硬度和耐磨性之间的关系,在相同磨损条件下,镀层硬度对耐磨性能影响很大,硬度越高其磨损率越小,因此其作为功能镀层应用于汽车发动机关键部件的硬度一般控制在 $\text{Hv}800 \sim \text{Hv}1000$ 。在一般摩擦磨损工况情况下,铬镀层耐磨性约为普通碳钢的 10 倍以上,为镍镀层的 3~5 倍。铬镀层磨损过程一般为黏着-磨粒磨损,大致经历三步^[3]:①黏着冷焊,在一定的载荷下,摩擦副和铬镀层发生黏着;②在剪切力的作用下,冷焊点被撕裂,产生磨粒;③磨粒和发生损坏的摩擦面对铬镀层进行犁沟破坏,最终形成磨粒磨损,

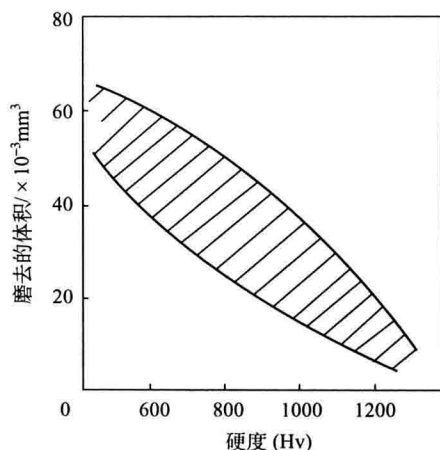


图 1.1 电沉积铬层硬度与耐磨性之间的关系^[4]

如图 1.2 所示。此外,镀铬层的良好耐磨性还与镀层内部存在的密集裂纹结构有关,这些网纹形成许多储油沟槽,增强了蓄油能力,同时大大降低了油膜中断概

表 1.1 铬与不同金属对磨时的摩擦系数^[4]

金 属	摩擦系数	金 属	摩擦系数
镀铬钢与镀铬钢	0.12	亮铬镀层与铸铁	0.06
镀铬钢与巴氏合金	0.13	亮铬镀层与青铜	0.05
镀铬钢与钢	0.16	亮铬镀层与巴氏合金	0.08
钢与巴氏合金	0.20	淬火钢与铸铁	0.22
巴氏合金与巴氏合金	0.19	淬火钢与青铜	0.11
钢与钢	0.20	淬火钢与巴氏合金	0.19