

镀铬工艺对镀层硬度影响研究

胡亚楠, 杨战争

(西安航天发动机有限公司)

摘要: 铬镀层主要利用结晶过程中形成的较高显微硬度, 用于改善工件表面的耐磨性能。本文通过对铬层高硬度形成机理进行分析和试验验证, 摸索中等浓度镀铬溶液及其工艺对镀层硬度影响的主要因素。试验得出影响镀层硬度的主要因素为镀液温度, 控制镀液温度处于 40-60℃ 时, 镀层显微硬度大于 HV750, 满足技术条件要求, 阴、阳极间距离不影响镀层显微硬度。

关键词: 镀液温度; 显微硬度; 阴、阳极间距离

中图分类号: V45

Research on the influence of chrome plating process on the hardness of the plating

Hu Yanan, Yan Zhanzheng

(Xi'an Aerospace Engine Co., LTD)

Abstract: Chromium plating mainly uses the higher microhardness formed in the crystallization process to improve the abrasion resistance of the surface of the work. In this paper, the mechanism of the formation of high hardness of chromium layer is analyzed and tested to explore the main factors of medium concentration chromium plating solution and its affecting the hardness of the plating. The test results show that the main factor affecting the hardness of the plating is the temperature of the plating solution, and the microhard of the plating is greater than HV750 when the temperature of the plating solution is between 40-60 °C, which meets the technical conditions. distance between the cathode and the anode does not affect the microhardness of the plating.

Key words: 3Plating bath temperature; microhardness; Distance between the cathode and the anode

0 引言

根据用途不同, 铬镀层有硬铬、装饰铬、裂纹铬等种类, 每一种铬镀层的电镀原理基本相同, 仅在工艺方法上存在差异。硬铬则是在常规镀铬溶液中, 采用合适的溶液温度和电流密度, 以获得具有高硬度和耐磨性能的硬铬镀层, 硬铬的维氏硬度可达到 HV1000~1200^[1], 是所有镀层中硬度最高的镀层, 以此提高零件的耐磨性能。但在使用过程中常出现因铬层硬度偏低导致运动副卡滞、铬镀层表面划伤等现象, 如图 1 所示。

作者简介: 胡亚楠, 女, 生产管理, 西安航天发动机有限公司十四车间, 工程师. E-mail: 64475703@qq.com

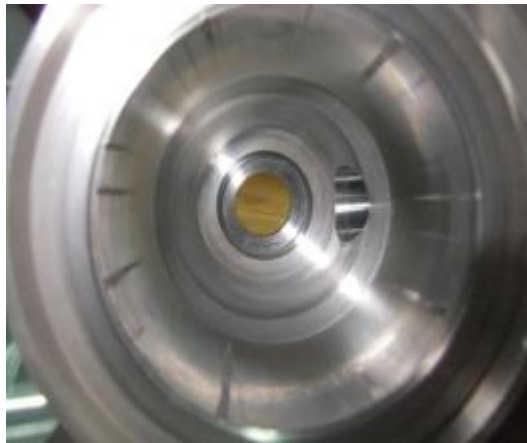


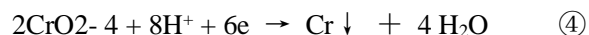
图 1 运动副表面划伤示意图

Fig. 1 Schematic diagram of scratches on the surface of the kinematic pair

通过对电镀铬层高硬度形成机理分析, 制定针对性试验方案, 开展工艺试验验证, 摸索影响镀层硬度的主要因素。

1 机理分析

常规镀铬溶液的主要成分是铬酐 (CrO_3) 和硫酸 (H_2SO_4), 铬酐先水解后成为 $\text{Cr}_2\text{O}_2^{2-}$, 在直流电的作用下, 经过适当的硫酸催化, 在阴极上依次发生下列反应:



通电开始, 首先发生的是六价铬还原成三价铬的反应 (反应①); 随电位的负移, 电流剧增, 当达到氢离子的析出电位时反应①②同时进行; 接着随电位的负移电流逐渐下降, 这是因反应①②消耗了大量的氢离子, 在电极界面上 pH 值升高, 生成了一层碱式铬酸铬胶体膜覆盖在电极表面, 电阻增加故电流下降。当阴极表面附近 pH 值提高时, 这就给 $\text{Cr}_2\text{O}_2^{2-}$ 离子转化为 2CrO_2^{2-} 创造了条件, 于是反应③向右边进行; 当电位负移至铬离子还原析出电位时, 反应④开始, 此后反应①②③④同时进行, 随电位负移, 反应④速度加快。【2】【3】【4】

由于电镀铬的电流效率很低 (13%-26%), 在进行电沉积过程中, 阴极表面产生大量氢气, 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, 另一部分氢被基体吸收, 也渗入到基体晶格内, 而造成不同的内应力, 镀层的内应力随氢含量的增加而增大, 从而引起铬层的变形和晶格歪曲, 结晶安排方位的改变, 使镀铬层具有很高的硬度, 而电流密度和溶液温度对渗氢量有显著的影响。

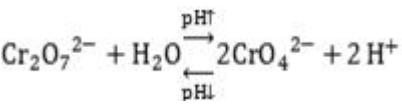
1.1 电流密度对铬镀层硬度的影响

60 现用电镀铬溶液为铬酸和硫酸混合液体系，是目前国内外常用的一种镀铬溶液配方，在单纯提高电流密度时，沉积铬层的电流效率下降，吸附氢原子的覆盖率增大，渗氢程度增加，铬层硬度随之增加；降低电流密度，有利于提升电流效率，降低渗氢量，降低铬镀层硬度。

考虑电流密度对铬镀层硬度的影响与槽液温度等工艺过程关联度较大，而且影响幅度小，现有工艺条件可以满足要求，因此本试验重点不再对其进行讨论分析。

65 1.2 溶液温度对铬镀层硬度的影响

电镀铬过程中阴极表面沉积析出的铬原子是从铬酸根中电解析出，而镀液中铬以重铬酸根的形式存在，因此存在下列平衡：



70 镀液温度升高，有利于镀液中的 H^+ 向阴极表面扩散，使阴极附近的 H^+ 浓度变化小，有利于反应向左进行，产生的放电离子 CrO_4^{2-} 减少，电流效率降低，单位时间内阴极表面沉积析出的铬原子减少，形成组织结构为类等轴晶或树枝状镀层，镀层硬度降低。电流效率降低，阴极表面析氢量增加，但随着镀液温度的升高，又有利于氢的排出，镀层中氢含量不增加反而减少。因此镀液温度升高导致镀层硬度值降低的主要原因为高温条件下形成的镀层组织为等轴晶，硬度较低。

75 镀铬过程中影响阴极表面氢的产生及渗透的工艺参数包括电流密度、镀液温度，张允诚等人 [3] 提出镀液温度为 50-60℃ 之间时镀层硬度受电流密度影响较小。胡如南等人 [5] 研究表明，对镀层硬度影响最大的参数是镀液的温度，硬铬镀层进行电镀时，镀液温度最好在 50-60℃ 之间，在该温度范围内电流密度对镀层硬度影响不大。

1.3 阴阳极距离的影响

80 镀铬工艺与普通镀层的沉积相比，具有电流密度高、电流效率低的显著特点，在较大的电流密度下，电场中的尖角效应更加明显，基体各部位与阳极之间相对距离影响也特别显著，越靠近阳极电场越强烈，镀层沉积过程中析氢效应更明显，镀层晶格扭曲变形导致的镀层硬度更高。

2 试验方案

85 试件材料为 304 不锈钢，试件规格及要求见表 1。

表 1 试验件工艺要求
Tab. 1 Process requirements for test pieces

序号	名称	规格	表面粗糙度	备注
A	杆状试件	φ 20×200	Ra=0.4	外表面镀铬

B 筒状试件 $\phi 67 \times 50$ Ra=0.4 内表面镀铬

镀铬工艺采用常规六价铬镀铬溶液进行, 本试验中选择的电流密度为 $25\text{--}65\text{A}/\text{dm}^2$, 镀液温度为 $40\text{--}70^\circ\text{C}$, 利用正交试验设计试验方案, 对电流密度和溶液温度分别取 5 个水平进行工艺试验, 试验方案分别用杆状零件和筒形零件分别开展试验, 具体试验方案见表 2。

表 2 工艺参数试验方案

Tab. 2 Process parameters test scheme

试验号	S1	S2	S3	S4	S5
电流密度 (A/dm^2)	25	35	45	55	65
溶液温度 ($^\circ\text{C}$)	50 ± 2	60 ± 2	45 ± 2	55 ± 2	65 ± 2

试件镀铬后, 利用显微硬度仪检测镀层的显微硬度。检测时, 将试件镀铬层的断面对准焦距, 连续缓慢加压, 使压头以均匀速度压入, 达到给定的压力后, 保持 30s 后卸去载荷。在显微镜下测出四边形压痕两条对角线的长度, 取其算术平均值 (d), 在不同位置测试应不少于 3 个数值。试件的显微硬度值按下列公式计算:

$$H_m = 1.854P/D^2$$

式中: H_m ——显微硬度值, MPa

P ——压头载荷, N

D ——所测点数压头压痕对角线 d 的算术平均值, mm

1.854 ——常数

3 验证结果及分析

3.1 内、外表面镀铬影响

3.1.1 杆状试件试验结果

镀铬时在试件两边装挂极板, 阴阳极距离约为 200–250mm。试验结果见表 3。

表 3 杆状试件试验结果

Tab. 3 Test results of rod specimens

试验组编号	S1	S2	S3	S4	S5
硬度检测结果 (HV0.1)	819	842	858	855	851

结果表明, 对于杆状零件, 电流密度处于 $25\text{--}65\text{A}/\text{dm}^2$ 、溶液温度 $45\text{--}65^\circ\text{C}$ 范围内, 铬层硬度均大于 750Hv。

3.1.2 筒状试件试验结果

镀铬时在筒状试件插入内阳极, 不装挂外阳极。试验结果见表 4 和表 5

表 4 筒状试件试验结果

Tab. 4 Test results of cylindrical specimens

试验组编号	S1	S2	S3	S4	S5
硬度检测结果 (HV0.1)	914	843	905	928	882

120表 5 筒状试件不同位置试验结果

Tab. 5 Test results at different positions of the cylindrical specimen

位置	S1		S2		S3		S4		S5	
	硬度	厚度	硬度	厚度	硬度	厚度	硬度	厚度	硬度	厚度
1	914	114	850	99	905	109	928	234	882	204
2	859	70	843	79	820	28	893	102	850	79

注：位置 1 和位置 2 在筒状试件内孔面正对面，即两位置相隔 180°

125结果表明，对于筒状零件，电流密度处于 25-65 A/dm²、溶液温度 45-65℃范围内，铬层硬度均大于 750Hv。阴阳极距离越小，沉积速率越快，显微硬度值大。

3.1.3 小结

130零件外表面镀铬时，阴阳极间的距离可调，阳极面积大于阴极面积；而零件内表面镀铬时，受（内）阳极大小的影响，阴阳极间的距离不可调且阳极面积小于阴极面积。在电镀过程中阴阳极面积比影响镀液中离子的交换速率、阳极的溶解速率、阴极表面电流分布情况等，必然影响镀层的硬度。对比表 3 和表 4，当镀铬工艺参数相同时，内、外表面镀铬层的硬度值不同，内表面的镀层硬度值大于外表面镀层硬度值。分析认为：零件内表面镀铬时能够参与反应的镀液仅为零件内表面所包覆的区域，镀液中离子交换的区域受到限制，镀铬过程中阴极附近的 H⁺得不到及时补充，pH 值升高，提高电流效率，同时阴极表面反应产生的氢受零件形状的影响排出通道受到限制，镀层氢含量增加，镀层硬度值增大。

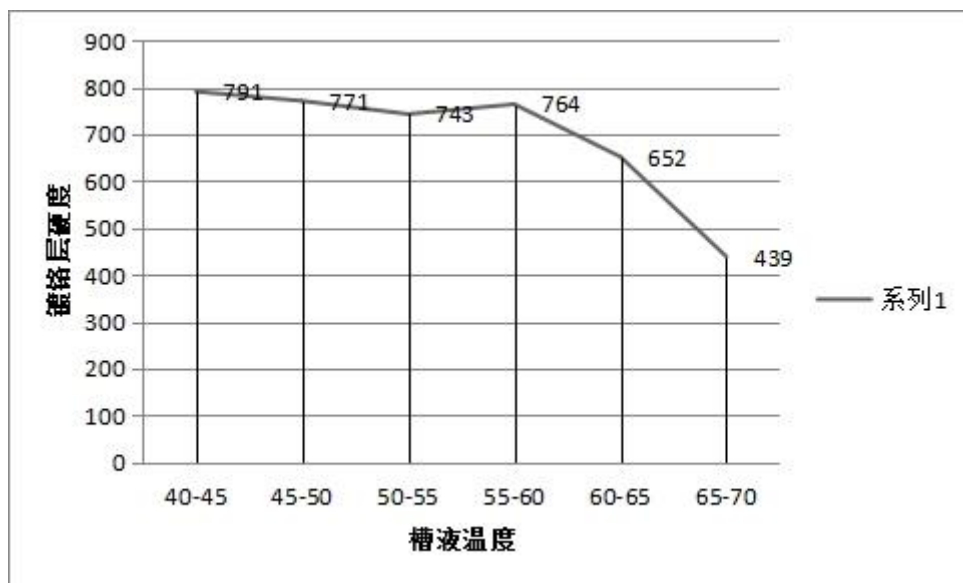
3.2 镀液温度的影响

140试验中对比不同镀液温度获得的镀铬层硬度值后发现，镀液温度在 40-60℃之间镀层硬度保持在 HV750-800 之间。当温度达到 65℃时镀层硬度已降至 HV439，结果见表 6 和图 3 所示

表 6 试验数据

Tab. 6 Test data

试验组别	1	2	3	4	5	6
槽液温度/℃	40-45	45-50	50-55	55-60	60-65	65-70
硬度值/HV0.1	791	771	743	764	652	439



145

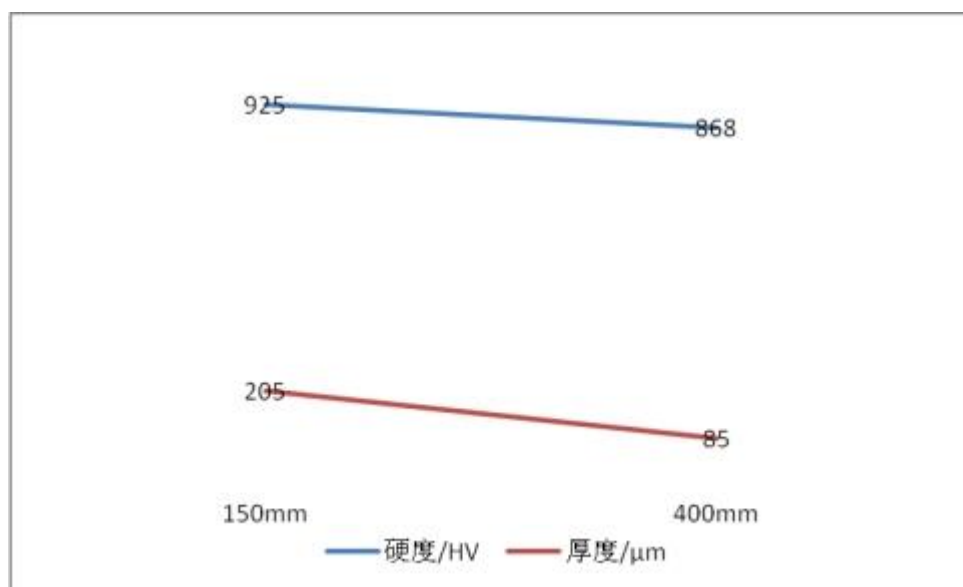
图2 镀液温度与镀层硬度曲线图

Fig. 2 Curve of plating solution temperature and plating hardness

3.3 阴、阳极间距离影响

150

阴阳极间的相对位置或距离远近影响镀铬时的电流分布情况，在采用相同的镀铬工艺参数，增加阴阳极间的距离，可以改善阴极表面的电流分布情况进而改善镀层的均匀性。但随着阴阳极间的距离的增加，有利于镀液中的 H^+ 向阴极表面扩散，镀铬电流效率降低。如图4所示，当镀铬工艺参数相同时，随着阴阳极间距离的增加，镀层硬度值和厚度均降低。



155

图3 阴、阳极间距离对硬度的影响

Fig. 3 Effect of distance between anode and cathode on hardness

对比试验结果发现随着阴阳极间距离的增加, 电流效率降低显著, 镀层厚度(或沉积速率)降低了约 60%, 但镀层硬度值仅降低了 6%。这是由于随着阴阳极间的距离的增加, 镀铬电流效率降低, 沉积速率降低; 但阴极表面析氢量增加, 镀层中氢含量增大, 内应力增加从而使镀层具有较高的硬度值。

4 结论

- 1) 镀液温度对镀层硬度影响显著, 温度范围在 40-60℃之间时, 镀层硬度值大于 HV750。
- 2) 内表面镀铬层硬度大于外表面镀铬层硬度;
- 3) 阴、阳极间的距离仅影响镀层的沉积速率, 对镀层硬度影响较小。

[参考文献] (References)

- [1] 关山, 张琦, 胡如南. 高效高速镀铬工艺的研究【J】, 辅助科学与防护技术, 2000(6):361~363.
- [2] 张允诚, 胡如南, 向荣主编. 电镀手册, 第三版. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [3] 曾华梁等. 电镀工艺手册. 机械工业出版社, 1996.9.
- [4] 李鸿年等编著, 实用电镀工艺, 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [5] 胡如南, 陈松祺编著. 实用镀铬技术. 北京: 国防工业出版社, 2005.