

## 深管零件内壁专用镀铬添加剂性能研究

蒲滕<sup>1</sup>, 奚愚生<sup>2</sup>, 欧忠文<sup>1</sup>, 韩克<sup>1</sup>, 艾青林<sup>3</sup>, 李琪敏<sup>3</sup>

(1. 后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311;

2. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 3. 重庆建设工业集团, 重庆 400054)

**[摘要]** 基于深管零件内壁镀铬的特殊性, 采用未加添加剂及加入自制深管零件内壁专用镀铬添加剂和普通添加剂的标准镀液分别进行深管内壁镀铬, 利用称量法测定镀铬层沉积速度, 采用磁性测厚仪分析镀铬层锥差, 对镀铬层的内应力、抗腐蚀性能、耐磨性能进行了测定, 并对镀铬层进行了扫描电镜分析。结果表明: 专用添加剂能提高深管内壁镀铬的速度, 降低锥差, 提高铬层性能。

**[关键词]** 深管内壁镀铬; 添加剂; 沉积速度; 锥差

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)02-0035-03

## Property Study on Chromium Plating Additives for Interior Layer of Tubular Parts

PU Teng<sup>1</sup>, XI Yu-sheng<sup>2</sup>, OU Zhong-wen<sup>1</sup>, HAN Ke<sup>1</sup>, AI Qing-lin<sup>3</sup>, LI Qi-min<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry and Materials Engineering, Logistic Engineering University,

Chongqing 401311, China; 2. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

3. Chongqing Construction Group, Chongqing 400054, China)

**[Abstract]** Based on the speciality of tubular parts interior chromium plating, three kinds of chromium electroplating bath were studied, they were standard bath, ordinary additive bath, self-made additive bath. Chromium coating plated by those bath were analyzed, measured deposition rate by weighing method, analyzed taper of chromium plating by magnetic film thickner, corrosion resistance and wear-resisting property of each chromium coating were tested, internal stress of each chromium coating were measured, characterization the chromium coating with SEM. The results show that the self-made additive is beneficial to increase deposition rate of chromiu coating and property, reduce taper.

**[Key words]** tubular parts internal chromium plating; additives; deposition rate; taper

镀铬层由于硬度高, 耐磨性、耐蚀性、装饰性好, 一直被广泛应用, 现已成为最常见的三大镀种之一<sup>[1]</sup>。但是镀铬始终存在着电流效率低、深镀能力和均镀能力差、耗能高、污染严重等不足<sup>[2-3]</sup>, 为此, 国内外研究人员先后开发了标准镀铬液, 以及含氟、稀土的镀铬添加剂<sup>[4-6]</sup>, 从而推动了镀铬技术的发展。

枪管、油缸等深管零件由于形状特殊, 对其内壁进行镀铬时电流效率更低, 上铬速度慢, 锥差大, 需要克服的技术难题更多<sup>[7-8]</sup>。原因是施镀过程中, 管身内体积有限, 参与电镀反应的有效镀液少, 随着反应的进行, 镀液成分迅速变化, 参与反应的铬离子浓度迅速降低, 管身内的镀液与槽液缺乏有效交换, 使得析氢现象严重, 电流效率低, 极大地影响了镀层质量。因此, 研

究开发专用的深管零件镀铬添加剂尤为重要。笔者自制了含磺酸盐的深管内壁镀铬专用添加剂 C27, 并对沉积速度、锥差及铬层性能进行了测试分析。

## 1 试验

### 1.1 镀铬

试验材料: 阴极为规格 300 mm(长)×7.62 mm(内径)的钢管; 阳极为直径 3 mm 的镀铅钢丝。

标准镀液成分为:  $\text{CrO}_3$  250 g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  2.5 g/L,  $\text{Cr}^{3+}$  4~7 g/L。C27 镀液是在标准镀液内加入 15~17 mL/L 的 C27 自制专用添加剂, 该添加剂的主要成分是磺酸盐, 由烷基二磺酸、甲基二磺酸、甲基二磺酸

**[收稿日期]** 2011-11-29; **[修回日期]** 2011-12-27

**[基金项目]** 科技人员服务企业行动项目(2009GJF10031)

**[作者简介]** 蒲滕(1987—), 男, 重庆人, 硕士生, 主攻镀铬工艺及铬层性能。

**[通讯作者]** 欧忠文(1965—), 男, 四川人, 博士, 教授, 主要研究方向为军事工程特种材料、表面技术及绿色再制造。

钠、甲基二磺酸钾等复配而成。普通添加剂镀液是在标准镀液内加入普通添加剂,文中采用的普通添加剂是太原科元公司生产的 HC 镀铬添加剂。

首先对钢管内壁进行除油,超声清洗后上夹具<sup>[9]</sup>,固定阳极,使阳极始终处于钢管中轴线上,将夹具垂直放入镀液内,开电施镀。电镀过程中,镀液温度为(60±2)℃,电流密度为 30 A/dm<sup>2</sup>。

1.2 测试方法

采用称量法测铬层平均厚度  $h$ 。施镀前称量钢管的质量  $m_1$ ,施镀 60 min 后,称量钢管质量  $m_2$ ,则有:

$$h=(m_2-m_1)/(\rho\pi r^2l)$$

式中: $\rho$  为铬层密度; $r$  为钢管的内径; $l$  为钢管长度。

测试镀铬层锥度时,取 6 组钢管,每组 3 根。第 1 组钢管施镀 10 min,第 2 组施镀 20 min,第 3 组施镀 30 min,第 4 组施镀 40 min,第 5 组施镀 50 min,第 6 组施镀 60 min。电镀完成后,将钢管沿轴向剖开,利用磁性测厚仪分别测得距两端 5 cm 处的铬层厚度,取其差值作为锥差。

测试镀铬层性能时,将钢管沿轴向剖开,进行中性盐雾试验和抗磨(干磨)试验,对比采用不同镀液所得铬层的性能。盐雾试验参照 GB/T 2423 中性盐雾试验标准,用蒸馏水配制 5%(质量分数,后同)的 NaCl 溶液,镀铬层朝上,连续喷雾,盐雾沉降率为 1~2 mL/(80 cm<sup>2</sup>·h),以未腐蚀面积的多少来衡量耐腐蚀性能的强弱。耐磨试验采用 Taber 试验装置,CS10 磨轮,载荷为 9.81 N,转速为 60 r/min,以单位转数内的磨损质量来衡量抗磨性能的好坏。利用内应力测试仪<sup>[10]</sup>分析测试镀层的内应力。

2 结果与讨论

2.1 沉积速度

不同添加剂条件下镀铬的沉积速度如表 1 所示。采用标准镀液时,铬层沉积速度极慢,加入普通添加剂后,铬层沉积速度有所改善。为了使内壁铬层厚度达到要求,实际生产中常采用多次施镀,换向镀铬等措施,但是这些措施不仅增加了工作量,还增加了能耗和环境污染。加入自制 C27 专用添加剂后,能大幅提高铬层沉积速度,节约能耗,降低成本。

深管内壁镀铬,尤其是小孔径的深管零件,因内径小、管身长,在施镀时管内镀液有限,随着反应的进行,管内镀液铬离子浓度下降,由析出的 H<sub>2</sub> 带动镀液流动,使镀液与管外镀液发生交换,但是这种交换不能满足管内镀液浓度的均匀性,因此镀液的导电性急剧下

表 1 铬层的沉积速度

Tab.1 Deposition rate of chromium coating

镀液	铬层沉积速度/(μm·h <sup>-1</sup> )		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
标准镀液	22	19	24
普通添加剂镀液	43	47	51
C27 镀液	87	89	72

降,使得铬层沉积速度受到影响,大部分电流用于电解水,导致电流效率极低,无添加剂时,一般电流效率仅为 10%左右。

C27 添加剂中的磺酸盐在溶液体系中的分散稳定性较好,与 Cr<sup>6+</sup> 发生络合反应,生成的络合物极易随镀液流动进入深管零件管身内部,及时补充管身内的 Cr<sup>6+</sup> 浓度,弥补深管零件管身内镀液因浓度不均造成的镀液导电性下降,提高电流效率,从而使铬层沉积速度大幅度提升。

2.2 镀铬层的锥度

实际生产中为了减小锥差,往往需要将零件进行换向镀铬,即二次施镀。锥差的大小主要由镀液的分散能力及阳极各部位电流密度的均匀性决定,零件类型不同,对锥差的要求也不同,减小锥差的意义在于减少换向镀铬的时间,降低能耗和污染。通过测量深管零件内壁镀铬层各部位的厚度,得到采用 C27 镀液与普通添加剂镀液时,深管零件内壁镀铬层锥差的增长趋势,如图 1 所示。

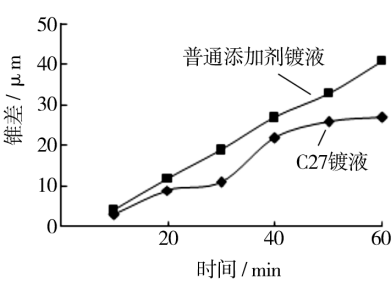


图 1 镀铬层锥差增长趋势

Fig.1 The growth trend of chromium coating taper

从图 1 可以看出,用标准镀液对深管零件内壁镀铬时,其锥差几乎呈直线增长,40 min 后显著增长,上端几乎不再有铬析出;而采用 C27 镀液时,20 min 后,锥差的增长减缓,一段时间后,锥差又呈现加速增长的趋势,到了 40 min 时,锥差增长的速度又减缓,总体上呈现快慢交替增长的趋势,最终使得深管零件内壁镀铬层的锥差小于普通添加剂条件下得到的镀铬层锥差。锥差的增长主要是由于下端铬层沉积速度大于上端引起的,随着反应的进行,管身内镀液离子浓度不断下降,镀液的导电性下降,析出的气体通过对流作用从管身上端溢出,同时带动镀液流动,气体在管身上端聚

集,导致此处镀液电阻增大,用于铬层析出的有效电流密度减小,铬层沉积速度下降;同时,由于气体带动的镀液流动限制了镀液的交换量,随着反应的进行,镀液中  $\text{Cr}^{6+}$  大量消耗,浓度降低,而镀液流动带入管身内的  $\text{Cr}^{6+}$  在管身的下端消耗殆尽,使得镀液上端溶液离子浓度进一步减小,从而上端铬层沉积速度进一步减少,甚至不再有铬层析出。加入 C27 添加剂后,由于磺酸盐与  $\text{Cr}^{6+}$  的络合物进入管身内,补充消耗掉的  $\text{Cr}^{6+}$ ,能在一定程度上修复管身内镀液的导电性,使得锥差增长减缓,不过由于络合物进入管身有一定的滞后性,所以锥差仍有所增长,但是最终能将锥差控制在可以接受的范围内。

### 2.3 镀铬层性能

对采用标准镀液、普通添加剂镀液、C27 镀液得到的铬层进行盐雾试验,考察添加剂对镀铬层耐腐蚀性能的影响,结果如图 2 所示。

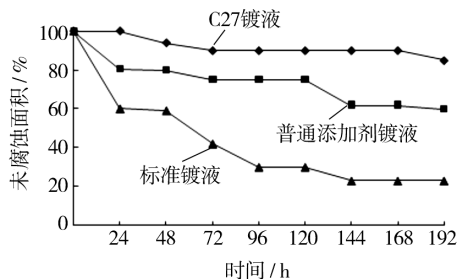


图 2 添加剂对镀铬层耐腐蚀性能的影响  
Fig. 2 The influence of additives on corrosion resistance of chromium coating

利用抗磨试验考察添加剂对镀铬层耐磨性能的影响,结果如图 3 所示。

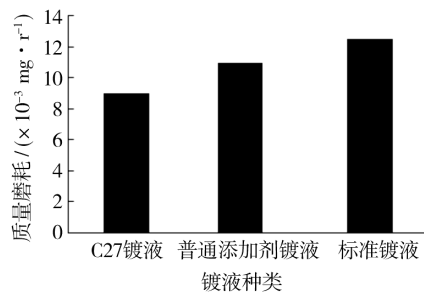


图 3 添加剂对镀铬层耐磨性能的影响  
Fig. 3 The influence of additives on wear resistance of chromium coating

从图 2 和图 3 可以看出,采用专用添加剂所得到的铬层在抗腐蚀性能和抗磨性能方面较普通添加剂所得的镀层有较大提高。这是因为加入专用添加剂后,能在一定程度上调整管身内的镀液成分,补充消耗的  $\text{Cr}^{6+}$ ,提高电流效率,减少因析氢而产生的氢淬孔,使得铬层更为致密,而普通镀液因电流效率低,析氢严重,所得到的铬层疏松多孔。

铬层内应力如图 4 所示,由图 4 可以看出,若加入专用添加剂,铬层厚度超过 10  $\mu\text{m}$  后,铬层内应力显著减小,而深管零件内壁铬层几乎都是保护性镀层,厚度较大,可见专用添加剂的使用能有效降低铬层内应力,减少铬层贯通性裂缝的产生<sup>[11]</sup>。

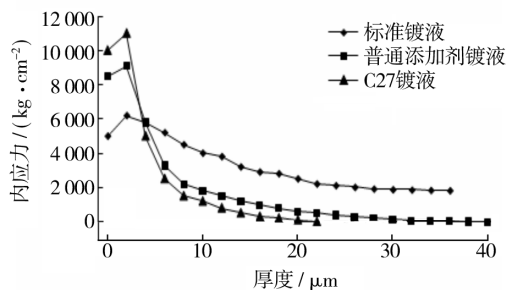


图 4 添加剂对镀铬层内应力的影响  
Fig. 4 The influence of additives on internal stress of chromium coating

图 5 为不同镀液条件下得到的镀铬层扫描电镜图,从中可以看出,标准镀液得到的铬层裂缝宽而多,而 C27 镀液得到的铬层裂缝较细,表面较为致密,这在一定程度上反映了 C27 添加剂有利于深管零件内壁镀铬层性能的提高。

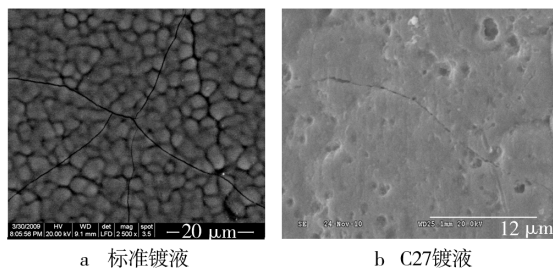


图 5 镀铬层扫描电镜图  
Fig. 5 SEM photograph of chromium coating

## 3 结论

1) 自制的 C27 专用添加剂能有效提高铬层在深管内壁的沉积速度,其主要原因是添加剂的加入能修复管身内镀液的浓度,提高电流效率。

2) C27 专用添加剂能改善深管零件内壁镀层的锥差,减少返修率以及二次电镀的零件数量,降低能耗。

3) C27 专用添加剂加入后,能有效抑制析氢反应,降低铬层内应力,提高深管零件内壁镀铬层的防腐耐磨性能。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] 奚兵. 镀铬层的性能及影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2000 (11): 502—504.

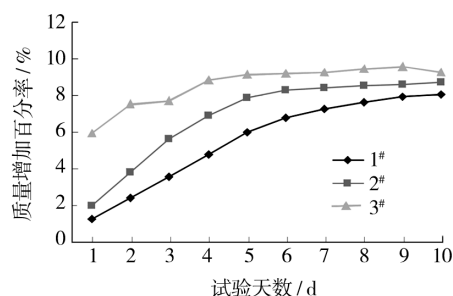


图 3 HDPE 在 75 号航空汽油中的增量变化曲线

Fig. 3 The gaining change in weight of HDPE microspheres in 75# aviation gasoline

多的油分子将渗透扩散到分子链间的“空隙”中去。然而,油分子通过材料后扩散到微球内部密闭的空间内,油分子浓度迅速增加,很快达到平衡。另外,从实验前期的数据中可以发现,3# 微球的质量增加过程较快,快速增加后达到了平衡状态,而 1# 和 2# 微球的质量增加过程较慢,达到平衡状态所需的时间比较长,这显然是由于 1# 和 2# 微球表面氟化层的氟含量较高,能够有效地阻止油分子渗透扩散到材料内部。

## 4 结论

1) HDPE 氟化层越厚,其表面氟化层越不均匀,氟化后的表面平滑性越不好。因此,在进行氟化反应试验时,要避免过度地追求氟化层厚度,而忽略氟化层表面的均匀程度。

2) HDPE 氟化层除了含有 C, O, F 等主要元素外,还含有 Ca, N 等元素。通过分析得知, Ca 和 N 是氟

化过程中氟气中带有的少量杂质,其含量极少,所以对材料表面氟化层的性能几乎没有什么影响。

3) 表面氟含量越高, HDPE 微球的耐油性和阻隔性越好,尤其是表面氟含量  $283 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  的 1# HDPE 微球,与 2# 和 3# HDPE 微球相比,其在 75 号航空汽油中的阻隔性最好。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] 杨宏伟,费逸伟,李源,等. 高分子聚合物表面氟化处理技术研究[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 140—142.
- [2] MILLARD M, BURNS J, SACHDEV B. Proceedings of the International Symposium[J]. N Y London, 1983(2): 773—774.
- [3] BANK R E, SWART B E, TATLOW J C. Organofluorine Chemistry[M]. New York: Plenum Press, 1994.
- [4] 梁治齐,陈薄. 氟表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [5] 曾毅,吴伟,高建华. 扫描电镜和电子探针的基础及应用[M]. 上海: 科学技术出版社, 2009.
- [6] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [7] 王波,易建政,祁立雷. 弹药包装高阻隔防潮封套材料透湿性研究[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 47—51.
- [8] 周加彦,赵江. 正确认识材料的阻隔性[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 238—239.
- [9] 韩永生,郝丽荣,郭利春. 聚四氟乙烯、硅油共同改性聚苯乙烯包装材料的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 33—34.

(上接第 37 页)

- [2] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [3] 张宏祥,王为. 电镀工艺学[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 2002.
- [4] 李志永,李新梅. 镀铬添加剂[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(1): 51—52.
- [5] 赵黎云,钟丽萍. 电镀铬添加剂的发展与展望[J]. 电镀与精饰, 2001, 21(5): 9—10.
- [6] 周琦,史进伟. 电镀铬添加剂的对比研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(2): 37—39.
- [7] YIN K M, WANG C M. A Study on the Deposit Uniform-

- ity of Hard Chromium Plating on the Interior of Small-diameter Tubes[J]. Surface & Coatings Technology, 1999 (114): 219—223.
- [8] 唐春华. 枪管镀铬的若干问题[J]. 表面技术, 1989, 28(2): 46—47.
- [9] 奚兵. 枪管镀铬夹具的改进[J]. 电镀与环保, 2008, 28(3): 44—45.
- [10] 张金凤,王明生. 电镀层内应力的测试方法[J]. 电镀与精饰, 1997(9): 25—26.
- [11] 王斐霏,任瑞铭. 电镀铬层纳米结构及其热稳定性研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(3): 30—33.