



“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员提供了系统、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 铬镀层应用分类	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