

文章编号:1001-3849(2010)06-0015-04

## 三价铬镀铬工艺对铬镀层耐蚀性的影响

李炳江, 屠振密, 毕四福, 孙化松, 赵超

(哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东威海 264209)

**摘要:**通过极化曲线、交流阻抗图谱和铜加速醋酸盐雾试验,研究了镀液主要组分及工艺条件对三价铬镀液铬镀层耐蚀性的影响,并与六价铬镀液镀层进行了比较。试验结果表明:随主盐含量增加,镀层的耐蚀性有所下降;电镀工艺条件的影响是:pH增大,电镀时间过长,镀层耐蚀性下降。

**关键词:**三价铬镀液;硫酸盐;耐蚀性

**中图分类号:** TG153.11 **文献标识码:** A

## Effects of Technological Conditions on Chromium Coating Corrosion Resistance in Trivalent Chrome Plating

LI Bing-jiang, TU Zhen-mi, BI Si-fu, SUN Hua-song, ZHAO Chao

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

**Abstract:** The polarization curve, EIS and CASS are used to study the impact of the main components of the trivalent chrome plating solution and process conditions on the corrosion resistance, with which we compare the coating's corrosion resistance of the hexavalent chromium plating. The results show that the corrosion resistance of coating decreases when the main salt content increases and the corrosion resistance get worse with the increase of pH value and prolonging of the plating time.

**Keywords:** trivalent chromium; sulfate; corrosion resistance

### 引言

近几十年来,国内外学者对三价铬镀液电镀进行了大量的研究。硫酸盐电镀铬以其更环保的特点得到了迅速发展。国内在20世纪80年代哈尔滨工业大学首先对三价铬镀铬液电镀进行了开发,近年来广州第二轻工业研究所<sup>[1]</sup>、武汉大学<sup>[2]</sup>和哈尔滨工业大学等<sup>[3-6]</sup>单位对硫酸盐三价铬镀铬液电镀进行了研制。哈尔滨工业大学屠振密教授课题组研究的硫酸盐三价铬电镀铬工艺,在很多方面达到了商业化产品的水平。但作为装饰性三价铬镀铬液电

镀尚存在一些缺陷,如溶液维护较复杂,镀层耐磨性不好以及成本高等,还需要不断的改进和提高。本文主要对硫酸盐三价铬镀液铬镀层的耐蚀性进行了研究。

### 1 试验部分

#### 1.1 试验材料及工艺流程

试片为低碳钢,经前处理后镀双层镍, $\delta$ 约为 $30\mu\text{m}[\delta_{\text{半光亮镍}}(20\mu\text{m}) + \delta_{\text{光亮镍}}(10\mu\text{m})]$ 。

#### 1.2 试验仪器

极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)采用Gamry公

收稿日期:2009-12-17 修回日期:2010-03-03

作者简介:李炳江(1987-),男,山西原平人,哈尔滨工业大学应用化学专业硕士研究生。

司的 ACEM PC42750 电化学工作站进行测试;铜加速醋酸盐雾试验 (CASS) 使用无锡市锦华仪器厂生产的 YWXIQ2150 盐雾箱。CASS 试验评定标准共分为 10 级,耐蚀性最好为 10 级。

### 1.3 三价铬电镀铬工艺

三价铬镀铬液组成及工艺条件如下:

硫酸铬	30~40g/L
甲酸盐	4~8g/L
羧酸或羧酸盐	6~10g/L
炔羟基磺酸盐类化合物	0.2g/L
硼酸	50~65g/L
硫酸盐 (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	120~140g/L
θ	40~50 °C
pH	3.0~3.4
J <sub>k</sub>	8 A/dm <sup>2</sup>
阳极	钛基氧化钛涂层
阴极	紫铜片
A <sub>k</sub> :A <sub>a</sub>	1:2

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀液中 ρ(硫酸铬) 对镀层耐蚀性的影响

1) 由不同 ρ(硫酸铬) 得到镀层的极化曲线和镀层 φ<sub>corr</sub>、J<sub>corr</sub> 如图 1 和表 1 所示。

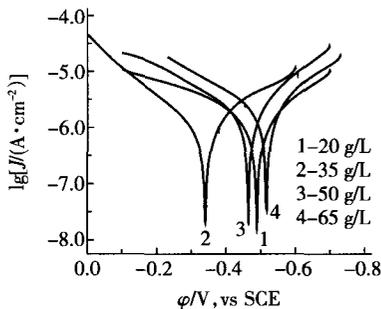


图 1 镀液中不同 ρ(硫酸铬) 所得铬镀层极化曲线

表 1 镀液中不同 ρ(硫酸铬) 所得铬镀层的 φ<sub>corr</sub> 和 J<sub>corr</sub>

ρ(硫酸铬)/ (g·L <sup>-1</sup> )	φ <sub>corr</sub> / (V, vs SCE)	J <sub>corr</sub> / (mA·m <sup>-2</sup> )
20	-0.488	12.88
35	-0.340	11.03
50	-0.465	16.45
65	-0.517	21.93

由图 1 和表 1 可看出 ρ(硫酸铬) 高于 50g/L 时 φ<sub>corr</sub> 负移, J<sub>corr</sub> 增大, 镀层耐蚀性下降。不同 ρ(硫酸

铬) 所得镀层的电化学阻抗谱如图 2 所示。

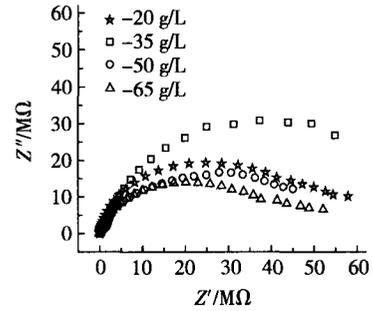


图 2 不同 ρ(硫酸铬) 所得铬镀层的电化学阻抗谱图

由图 2 可看出,随着 ρ(硫酸铬) 增加, 镀层低频区阻抗略有下降。这可能是由于 ρ(硫酸铬) 过高引起阴极极化降低, 镀层结晶粗糙而导致耐蚀性下降。

电化学测试的结果显示: ρ(硫酸铬) 低于 50g/L 时耐蚀性变化不明显, 若超过 50g/L 则镀层耐蚀性有下降趋势。镀层耐蚀性下降的原因可能是由于 ρ(络合剂) 较低, 当 ρ(硫酸铬) 太高时 ρ(络合剂) 不足, 无法完全络合镀液中的 Cr<sup>3+</sup>, 导致电沉积铬的阴极极化降低, 引起镀层在高电流密度区结晶粗糙所致。

2) ρ(硫酸铬) 为 20、35、50 和 65g/L 时, 对镀铬层进行 CASS 试验, 虽然 ρ(硫酸铬) 不同, 但镀层耐蚀性相差不大, CASS 试验结果评为 9 级。

### 2.2 电镀工艺条件对铬镀层耐蚀性的影响

#### 2.2.1 镀液中 pH 的影响

1) 由不同 pH 得到的铬镀层的极化曲线和镀层的 φ<sub>corr</sub> 及 J<sub>corr</sub> 如图 3 和表 2 所示。

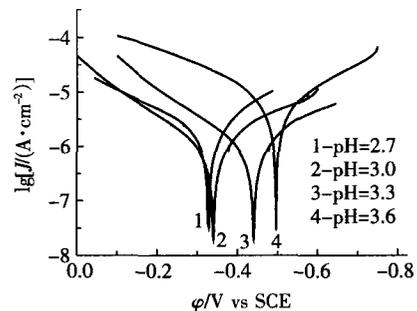


图 3 不同 pH 所得铬镀层的极化曲线

由图 3 和表 2 可以看出随着 pH 升高, 铬镀层腐蚀电位负移, 腐蚀电流密度增加, 耐蚀性下降。图 4 为不同 pH 下三价铬镀液所得镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由图 4 可以看出, 随着 pH 升高, 镀层低频区阻抗值下降, 耐蚀性下降, 与极化曲线测试结果一致。

表2 镀液中不同 pH 所得铬镀层的  $\varphi_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$

pH	$\varphi_{\text{corr}}/(V, \text{vs SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$
2.7	-0.33	10.20
3.0	-0.340	11.03
3.3	-0.441	29.80
3.6	-0.497	52.17

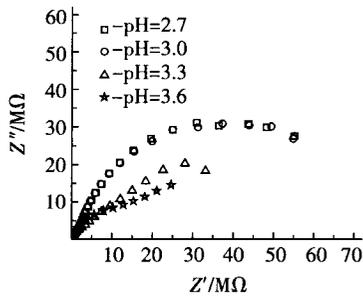


图4 不同 pH 下所得铬镀层的电化学阻抗谱图

电化学测试结果表明:随着 pH 升高,镀层耐蚀性下降,这可能是由于随着镀液 pH 升高,  $\text{Cr}^{3+}$  容易发生羟桥化作用和水解反应形成羟桥化合物和氢氧化铬胶体吸附在阴极表面,进入镀层形成夹杂,导致铬镀层耐蚀性下降。

2) 在 pH 为 2.7、3.0、3.3 和 3.6 时对铬镀层进行 CASS 试验,当 pH 较高时镀层耐蚀性变差,CASS 试验与极化曲线和电化学阻抗谱测试结果基本相符。

### 2.2.2 电镀时间的影响

1) 图5和表3为不同电镀时间下得到镀层的极化曲线和镀层的  $\varphi_{\text{corr}}$  及  $J_{\text{corr}}$ 。

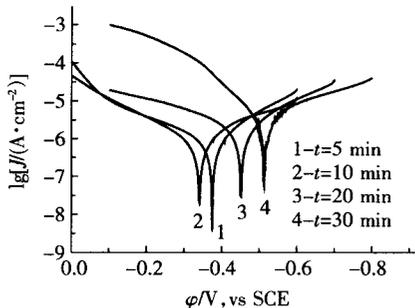


图5 不同  $t_{\text{电镀}}$  铬镀层极化曲线

由图5和表3可以看出,当电镀时间过长时镀层耐蚀性下降。图6为不同电镀时间下镀层电化学阻抗谱。由图6可以看出,当  $t_{\text{电镀}}$  超过 10min 后,镀层耐蚀性随  $t_{\text{电镀}}$  增加而下降,这与极化曲线测试结果一致。

表3 不同  $t_{\text{电镀}}$  铬镀层  $\varphi_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$

$t_{\text{电镀}}/\text{min}$	$\varphi_{\text{corr}}/(V, \text{vs SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$
5	-0.340	11.03
10	-0.374	10.80
20	-0.450	19.18
30	-0.513	38.90

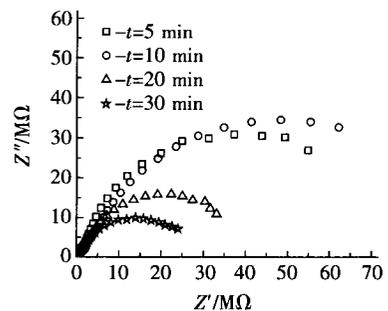


图6 不同  $t_{\text{电镀}}$  所得铬镀层电化学阻抗谱图

电化学测试结果表明:当电镀时间过长时镀层耐蚀性下降。这可能是由于三价铬镀液镀层厚度过高时,镀层表面粗糙,耐蚀性下降。

2) CASS 试验  $t_{\text{电镀}}$  为 5、10、20 和 30min 所得铬镀层进行 CASS 试验,当  $t_{\text{电镀}}$  超过 10 min 时镀层耐蚀性变差,CASS 试验结果与极化曲线和电化学阻抗谱测试结果基本相符。

### 2.3 三价铬和六价铬镀液铬镀层耐蚀性的比较

通过电化学测试和 CASS 试验对本工艺与国外某工艺及标准六价铬电镀层耐蚀性进行了比较。

1) 图7和表4为不同电镀工艺得到镀层的极化曲线和镀层的  $\varphi_{\text{corr}}$  及  $J_{\text{corr}}$ 。

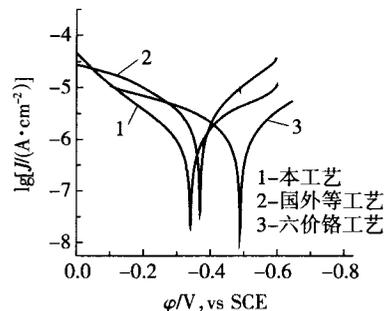


图7 不同工艺铬镀层的极化曲线

由图7和表4可看出本工艺与六价铬镀液电镀铬相比腐蚀电位较正,腐蚀电流密度相近;国外某工艺与本工艺和六价铬镀层腐蚀电流密度相比略大。不同工艺所得铬镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱如图8所示。

表4 不同工艺铬镀层  $\varphi_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$

工艺类型	$\varphi_{\text{corr}} / (\text{V, vs SCE})$	$J_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$
本工艺	-0.340	11.03
国外某工艺	-0.369	22.07
六价铬工艺	-0.489	9.80

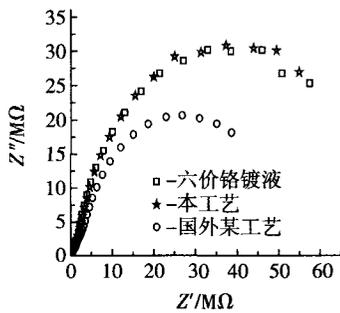


图8 不同工艺铬镀层电化学阻抗谱图

由图8可以看出,六价铬镀液镀层耐蚀性最好,本工艺次之,国外某工艺耐蚀性较差,从阻抗值大小判断三种工艺耐蚀性较接近,这与极化曲线测试结果一致。

2) 本工艺、国外某工艺和六价铬镀液工艺所得铬镀层的36 h CASS 试验。三种工艺所得镀层CASS 试验结果均为9级,耐蚀性良好。

### 3 结论

通过对硫酸盐三价铬镀铬电镀液中主盐质量浓

度以及工艺参数对镀层耐蚀性影响的电化学测试及CASS 试验,结果表明:

1) 随镀液中 $\rho$ (硫酸铬)的增加,镀层的耐蚀性有所下降。

2) 镀液pH增大时,镀层的耐蚀性也逐渐变差。

3) 当电镀时间过长, $t > 10\text{min}$ 后, $J_{\kappa}$ 为 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 时,镀层耐蚀性呈下降趋势。

4) 硫酸盐三价铬镀液铬镀层的耐蚀性与六价铬镀液铬镀层耐蚀性相当。

### 参考文献

- [1] 胡耀红,陈力格,刘建平,等. 三价铬镀铬工艺及其阳极的初步研究[J]. 材料保护,2004,23(2): 19-21.
- [2] 吴慧敏,康健强,左正忠,等. 全硫酸盐体系三价铬电镀铬的研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2004, 50(2): 187-197.
- [3] 胡晓赞,屠振密,李永彦,等. 硫酸盐体系三价铬镀液中六价铬离子的积累与去除[J]. 电镀与涂饰,2009, 28(4): 4-7.
- [4] 赵坤,屠振密,李永彦,等. 稀土元素对硫酸盐三价铬镀铬工艺的影响[J]. 电镀与环保,2009,29(2): 13-15.
- [5] 赵坤,孙化松,屠振密,等. 硫酸盐电镀三价铬镀层性能研究[J]. 表面技术,2009,38(2): 22-24.
- [6] 孙化松,屠振密,李炳江,等.  $\text{Fe}^{2+}$ 对硫酸盐三价铬镀液镀铬的影响[J]. 电镀与精饰,2009,31(9): 5-8.

## 局部镀硬铬零件的绝缘方法

在生产实践中,要求局部镀硬铬的零件很常见,对非镀面进行绝缘保护是镀前必要的准备工序之一。其目的是使电镀中电流集中分布在被镀面上,将不要求镀覆的部位与电解液隔开,以保证零件镀后达到规定技术要求。

对局部绝缘使用的材料要求是:良好的绝缘性和耐热性(不低于 $70^\circ\text{C}$ )与镀液成分不起化学反应和具有一定的机械强度等。常用的绝缘方法:

1) 对镀层要求料薄的零件,非镀面直接涂覆硝基胶或过氯乙烯胶等,每涂一次必须烘干或晾干后再涂下一层,一般涂3~4遍。

2) 轴类零件采用聚氯乙烯带(或薄膜)进行缠裹2~3层,热封或用铅丝扎紧。

3) 零件内孔可用适当直径的聚氯乙烯塑料管用热水烫软后塞入孔内(也可用电工保险丝或薄铅片嵌入孔内并与镀面填平)。

4) 螺孔用同规格碳钢或不锈钢螺钉旋入;也可用塑料薄膜或生料带揉成团状塞入螺孔内,封填后

应与镀面平齐。

5) 对长形零件的两端可进行帽式绝缘(如同塑料瓶盖形状)套在端头部位。

6) 对较大平面(如型腔模具的非工作面)用仿形薄铅板贴附,利用零件上的螺孔紧固或进行捆扎固定。

7) 对形状复杂的零件,用耐酸蚀、耐高温的胶带(如3M胶带)粘贴和聚氯乙烯塑料带(10~20mm宽)缠裹严实。

8) 对成批量的零件,设计专用仿形挂具装卡(类似对游标卡尺值部分的电镀方法)。

9) 对大型零件的局部镀硬铬,只将要求被镀部分浸入镀液,其余露出镀液之外,只须对镀件浸入部分和与溶液交界处做好绝缘即可,尽量使绝缘处理简单化。

10) 对被镀面极小的零件(如进行长度量块及千分尺校准棒工作面的尺寸修复),用适当尺寸的铅板中间开一个与被镀面相同的孔,将镀件镶嵌孔中并与铅板平齐,使被镀面积扩大,这样实现对非镀面的绝缘保护,又可以保证极小镀面上电流密度值的准确。