

一种三价铬电镀工艺的研究

邓艳, 卢建树

(浙江工业大学材料化学实验室, 杭州, 310014)

摘要: 本文研制了一种三价铬电镀液和镀制工艺。研究了电流效率与镀液温度和 pH 值的关系, 用扫描电子显微镜观察了镀层的显微形貌, 并测试了镀层与基体的结合性能。结果表明, 用此电镀液和合适的镀制工艺可以镀得表面白亮、结晶平整、缺陷少的铬镀层。镀层由玉米粒状的铬颗粒堆积而成, 与基体结合力强, 能够用作装饰性铬镀层。

关键词: 三价铬电镀、硫酸盐体系、镀层显微形貌

中图分类号: TQ153

A Study on a trivalent chromium plating process

Deng Yan, Lu Jianshu

(Materials Chemistry Laboratory, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014)

Abstract: This paper deals with a trivalent chromium plating solution and plating process. The relationships between the current efficiency and the bath temperature and pH value were studied. The Cr coating morphologies were observed scanning electron microscope. The adhesion property of the coating was tested by scratch method. The results showed that good trivalent chromium plating coatings can be obtained using this plating solution and proper plating process. The coatings consist of tiny Cr grains which is in the form of corn grain. The smooth and meticulous coating has good adhesion with the substrate. It can be used as a decorative coating.

Key words: Trivalent chromium plating; Current efficiency; Microscopic morphology

0 引言

铬是略带蓝色的银白色金属, 易在空中钝化。铬镀层有很高的硬度和强的耐磨性, 同时还具有较好的耐热性能。镀铬在电镀工业中占有极其重要的地位, 并被列为三大镀种之一^[1]。传统的镀铬工艺是六价铬电镀技术, 有其优点但也存在不容忽视的缺点。缺点之一是镀液中的六价铬毒性大, 是强致癌物质, 会随电镀漂洗液排放到周围环境, 造成污染大^[2], 并且电镀逸出的铬酸雾也对操作工人身体健康造成危害。缺点之二是目前六价铬电镀的电流效率较低, 仅为 20-30% 左右。 Cr^{3+} 的毒性是 Cr^{6+} 的百分之一^[3]。从上世纪七十年代开始, 国内外学者对三价铬电镀进行了大量的研究^{[4]~[11]}, 使三价铬电镀技术取得了很大的进展。但是, 三价铬电镀技术还存在镀液分散性和稳定性差、镀液成本高等缺点, 影响了其在工业中的应用。因此, 三价铬电镀技术的研究和开发正方兴未艾。国内在三价铬电镀技术上取得较大成果的有广州二轻所^[12]、武汉大学^[13]和哈工大^{[14]~[17]}等单位。

三价铬电镀体系按镀液主盐分类有两大体系, 即氯化物体系和硫酸盐体系。但氯化物体系一般以 CrCl_3 为主盐, 电镀时在阳极有氯气析出, 对环境和人体有害。硫酸盐体系一般以硫酸铬为主盐, 具有比氯化物体系更环保的优点。所以, 本文主要研究硫酸盐体系电镀三价铬技术。重点研究镀液的配方、工艺参数对铬镀层沉积过程的影响。

作者简介: 邓艳 (1986), 女, 表面处理

通信联系人: 卢建树 (1962), 男, 教授, 材料化学. E-mail: jianshul@zjut.edu.cn

1 实验

本研究采用石墨阳极，紫铜片为镀层基体（阴极），电镀流程如下：

紫铜片—打磨—除油—水洗—活化—水洗—三价铬电镀—水洗—干燥

将紫铜片剪裁成 1cm×5cm 大小的铜片，用砂纸打磨，水洗后用酒精除油，水洗，用
45 50g/L 的盐酸溶液活化 3min，水洗后三价铬电镀，镀制一定时间后取出试样，水洗后吹干。

经过许多前期试验，我们确定表 1 所示的组份为镀液基本配方和工艺条件试验范围。实验镀液配制量为 250ml，用 1mol/L 的 NaOH 溶液和 1mol/L H₂SO₄ 调节镀液的 pH 值。镀液配制后静置 12h 以上备用，镀制之前进行小电流电解。所用的电镀电源是 STP-10A/12V R 高频开关电源（金顺怡电器制造有限公司）。

50 镀前和镀后试样都用电子天平称重，以确定镀层重量。然后对试样进行结合力测试，并用光学显微镜和扫描电子显微镜（S-4700（II），日本日立公司）观察镀层微观形貌。

表 1 三价铬镀液组成及工艺条件

Tab. 1 Composition and process conditions of trivalent chromium plating bath

镀液组成	含量/(g L ⁻¹)
Cr ₂ (SO ₄) ₃ 6H ₂ O	150
Na ₂ SO ₄	80
H ₃ BO ₃	30
HCOONa	30
添加剂	适量
温度/(°C)	15~50
电流密度 / (A dm ⁻²)	10~20
电镀时间/(min)	3~10
pH 值	1.5~3.5
阳极	石墨
阴极	紫铜

2 结果与讨论

2.1 电流效率

采用重量法测定三价铬电镀的电流效率，计算公式如下：

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{kIt} \times 100\% \quad (1)$$

式中 η —— 电流效率，%；

60 m_1 —— 镀件电镀前的质量，g；

m_2 —— 镀件电镀后的质量，g；

I —— 阴极通过的电流，A；

K —— 三价铬的电化学当量，0.647g/Ah

t —— 时间，h

65 图 1 为 pH=2.5， $i=10\text{A/dm}^2$ ， $t=3\text{min}$ 条件下，阴极电流效率与温度的关系图。从图 1 可以看出，随着温度的升高，电流效率先增大后减小，在 $T=25^\circ\text{C}$ 时，电流效率达到最大值

18.55%。当温度从 15℃ 增加到 25℃ 时, 电流效率逐渐增加, 随着温度的升高, 溶液中的离子活性增加, 减少了金属离子的浓差极化, Cr^{3+} 的析出电位降低, 阴极电流效率增加; 当温度大于 30℃ 时, 电流效率开始急速下降, 阴极表面 Cr^{3+} 羟桥化作用加剧, 水解反应加强。

70 另外, 随温度升高阴极附近产生大量气泡, 镀液析氢反应随温度升高而加剧, 析氢反应速率的增加要比三价铬沉积速率的增加更快, 使阴极电流效率降低。因此镀液温度在 25℃ 时电镀效果最佳。

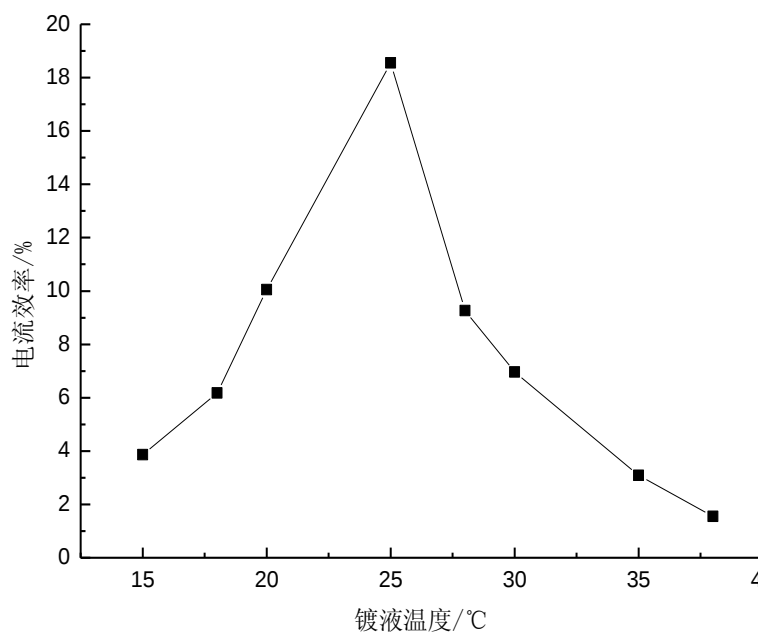


图 1 电流效率与温度的关系

Fig. 1 relationship between current efficiency and temperature

图 2 为 $T=25^{\circ}\text{C}$, $i=10\text{A}/\text{dm}^2$, $t=3\text{min}$ 条件下, 阴极电流效率与 pH 值的关系图。由图 2 可知, 随着 pH 值的增加, 电流效率也是先增大后减小, 在 $\text{pH}=2.5$ 时, 电流效率达到 18.55%。这是因为当 pH 值过低时阴极剧烈析氢, 铬沉积的电流效率降低; 当 pH 值过高时阴极表面 Cr^{3+} 水解生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 羟桥化作用增强, 使得 Cr^{3+} 在阴极放电困难, 沉积速率降低。因此镀液 pH 值在 2.5 附近时电镀效果佳。

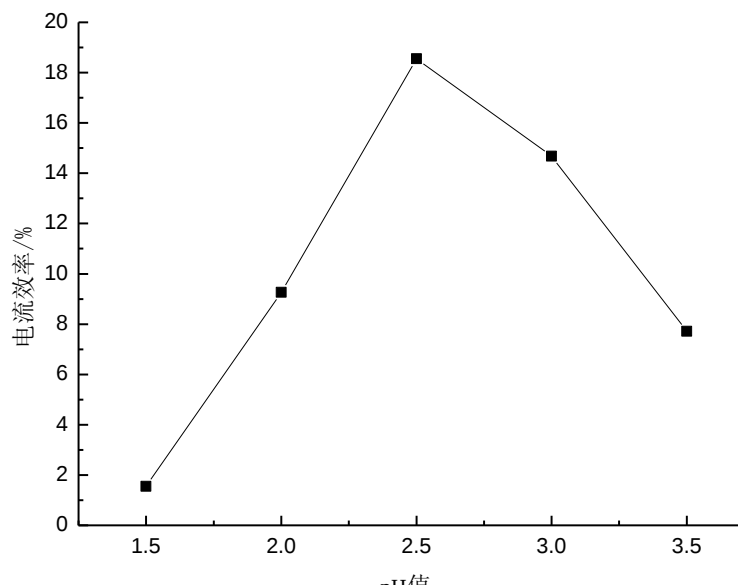


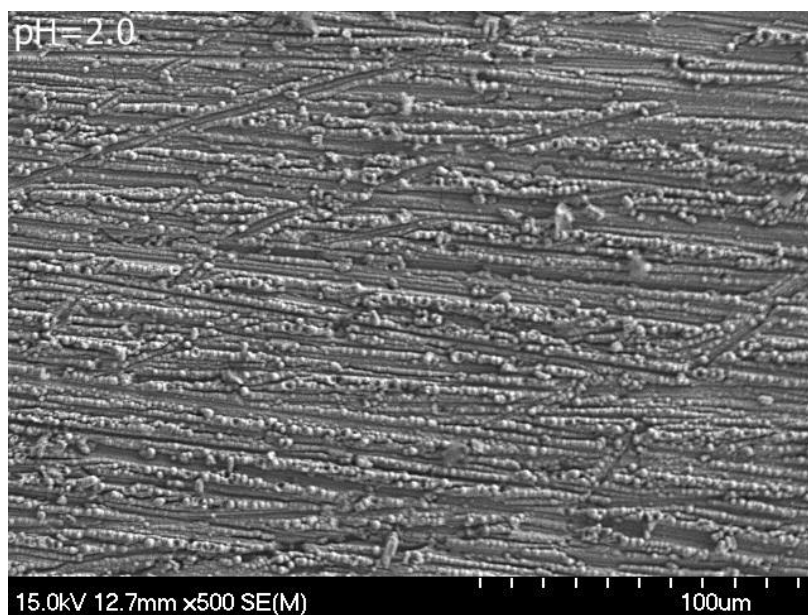
图 2 电流效率与 pH 值的关系

Fig. 2 relationship between current efficiency and pH

85 2.2 镀层形貌

实验过程中镀制了大量外观银白、光亮和平整的镀层。用肉眼观察无针孔、麻点、烧焦、起瘤、起皮、起泡等现象。在放大 100 倍的光学显微镜下观察，也看不见明显的缺陷。但是，在放大倍数更大的扫描电子显微镜下观察，出现许多细微的镀层形貌特点。

图 3 是在不同 pH 值下制备的镀层放大 500 倍的微观形貌。镀制工艺条件是：T=28℃，
90 i=10A/dm²,t=3min。从图中可以看出 pH=2.5 时镀层结晶平整细致，不见有裂纹和针孔。而在 pH=2.0 时可明显看到基体划痕，镀层不平整，也无明显裂纹。在 pH=3.0 时镀层结晶较 pH=2.0 时平整，但可见少许针孔。



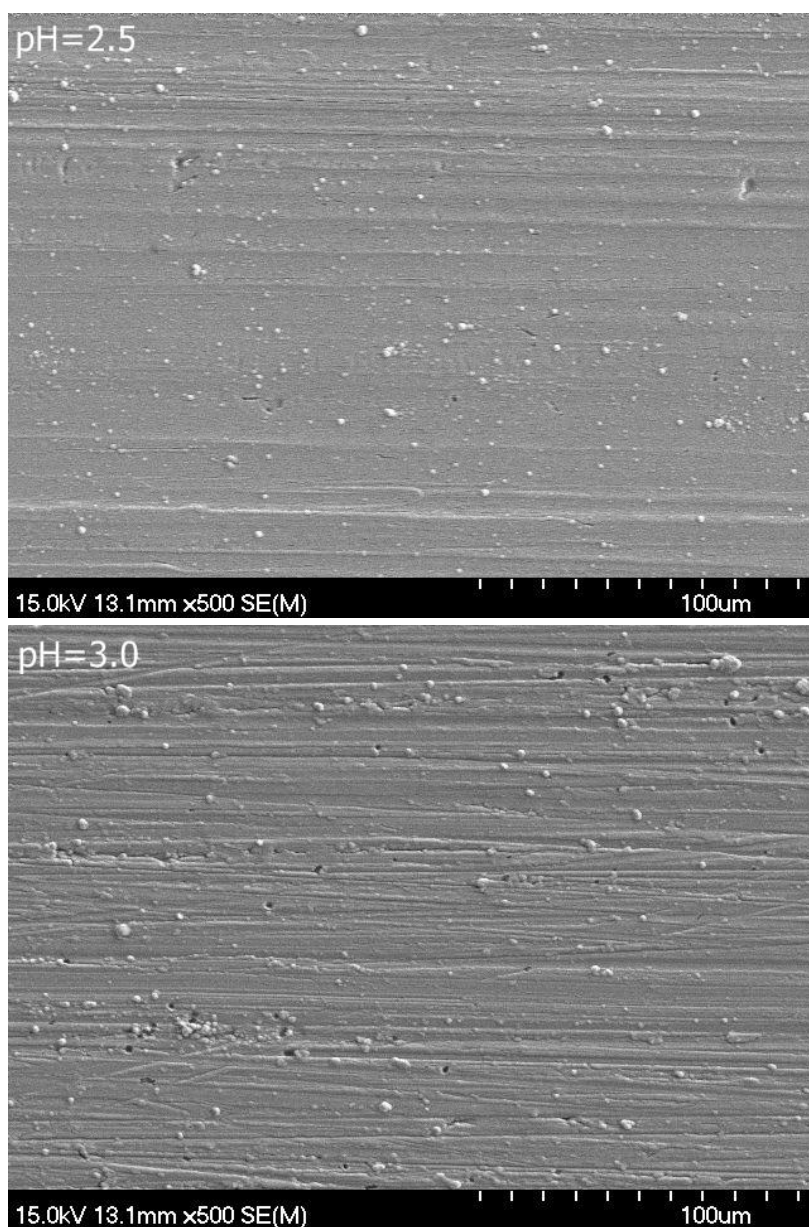


图3 不同 pH 值下镀层的 SEM 形貌

Fig. 3 Cr coating morphologies at different pH

图 4 为不同电镀时间下镀层放大 5000 倍下的显微形貌，镀制工艺条件是：pH=2.5，
100 T=28℃，i=10A/dm²。从图中可以看出，3 分钟的镀层是由许多玉米粒状铬颗粒堆积而成。镀层粗糙不平，裂纹较少。随着电镀时间的增加，镀层越来越平整，但裂纹越来越多，还可见镀层中的针孔。

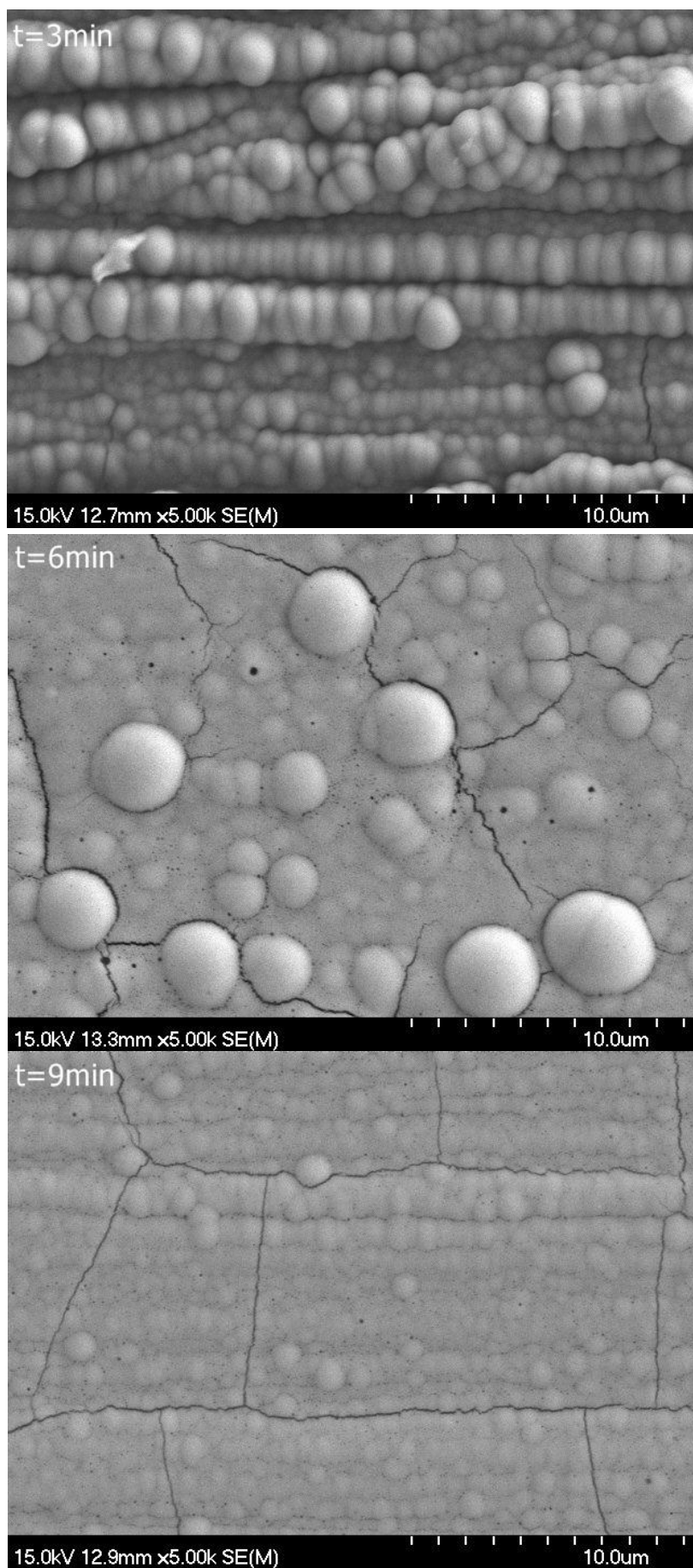


图 4 不同电镀时间下的镀层 SEM 形貌

Fig.4 Cr coating morphologies at different electroplating time

图 5 为不同温度下镀层的显微形貌比较。镀制条件是: $\text{pH}=2.5$, $i=10\text{A}/\text{dm}^2$, $t=9\text{min}$ 。从图中可以看出, 温度升高, 镀层的裂纹增多, 且裂纹的宽度变大。

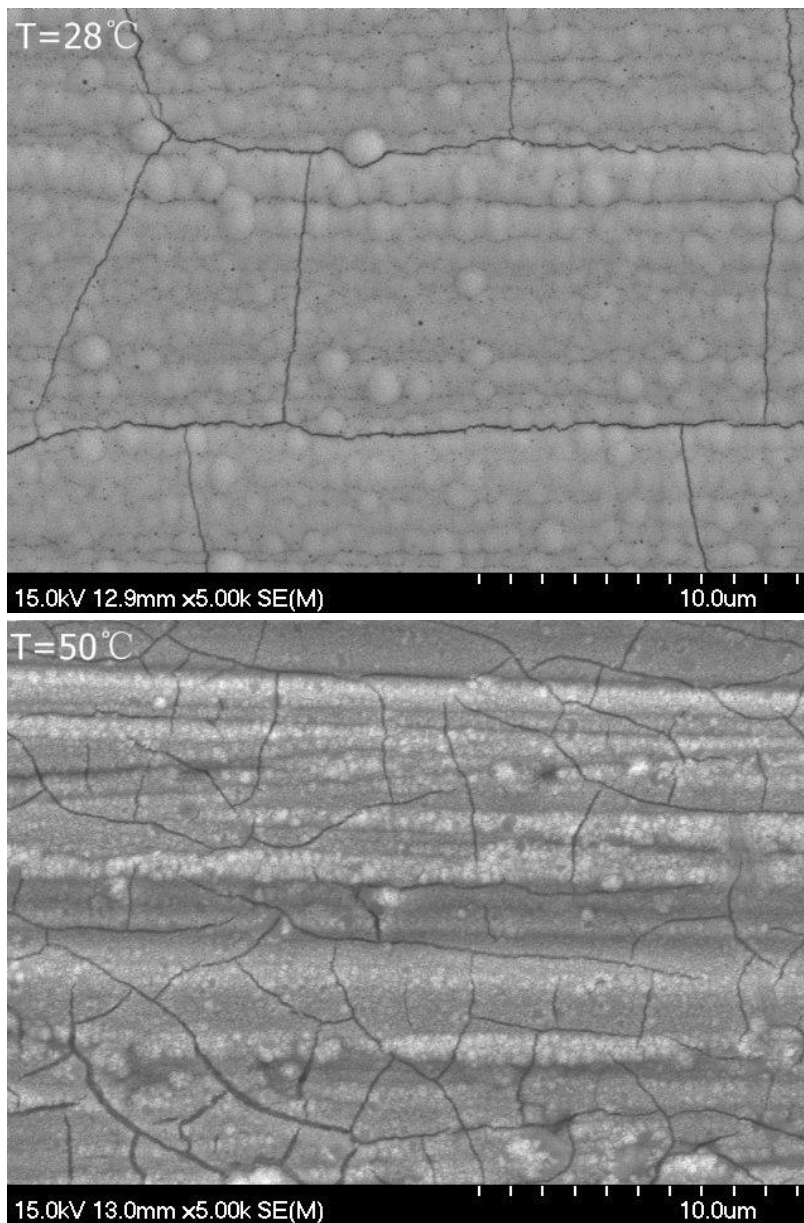


图 5 不同温度下镀层的 SEM 形貌

Fig.5 Cr coating morphologies at different temperature

图 6 为最佳工艺条件下 ($\text{pH}=2.5$, $i=10\text{A}/\text{dm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=3\text{min}$) 获得的镀层显微形貌。

从图中可以看出, 镀层结晶细致平整, 无裂纹、针孔。

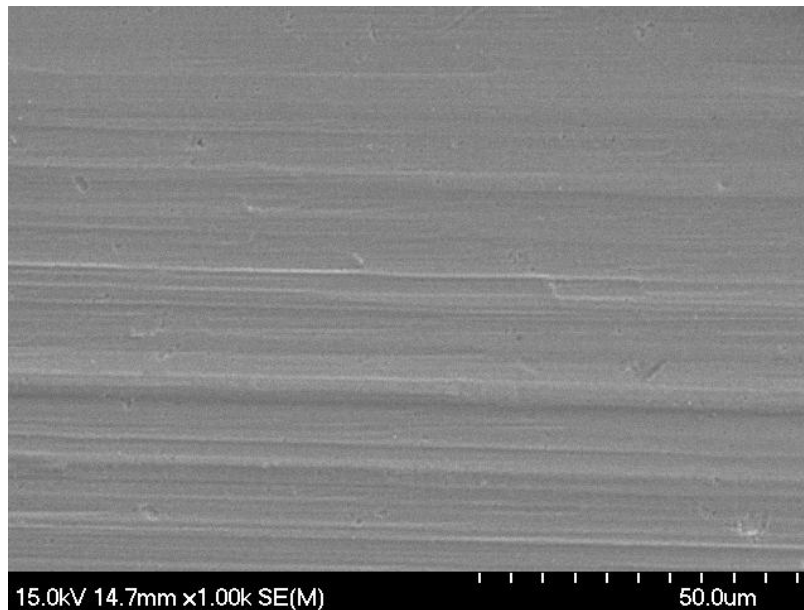


图 6 最佳镀制条件下制备的 Cr 镀层 SEM 形貌

Fig.6 Cr coating morphologies from optimum plating condition

2.3 镀层结合力

120 在 $\text{pH}=2.5$, $i=10\text{A}/\text{dm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$ 条件下镀 8min 得到厚度为 $1.8\mu\text{m}$ 的镀层。镀层结合力采用划格试验法^[1]进行测试。用尖刀在镀层上划小格子, 并且要求一次性使得刻线透过镀层直达基体。通过显微镜放大 60 倍观察, 发现两条刻线间的镀层无剥离和脱落现象, 如图 7。说明镀层在铜基体上的结合强度良好。

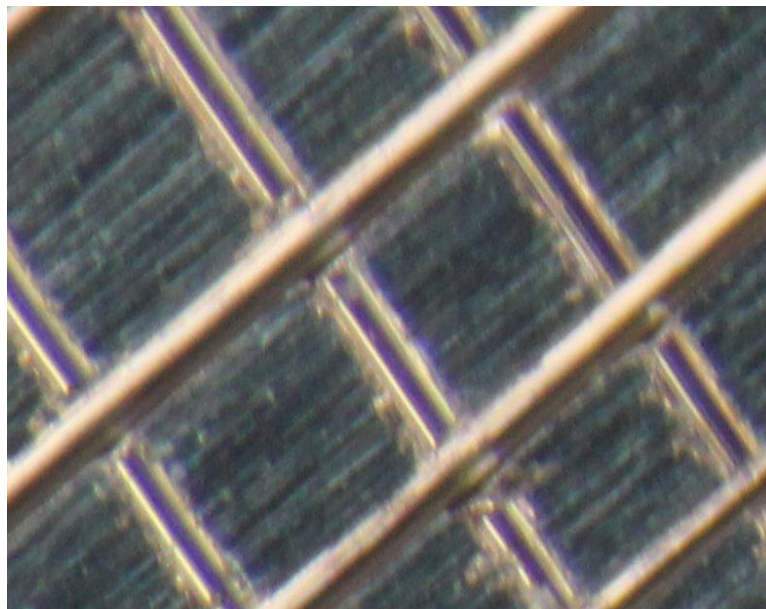


图 7 镀层划痕试验显微镜照片(60×)

Fig. 7 photo of coating after scratch test (60×)

3 结论

本文给出了以下结论:

- (1) 镀液温度、 pH 值、电镀时间对镀层的显微形貌均有较大影响。
- 130 (2) 经过优化后的镀液获得的镀层白亮, 结晶细致, 结合力良好。

[参考文献] (References)

- [1] 李华为.电镀工艺实验方法和技术[M].北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 胡耀宏, 陈力格, 刘建平.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.
- 135 [3] 朱建华, 王莉莉.不同价态铬的毒性及其对人体影响[J].环境与开发, 2009,29(2): 47.
- [4] Pearson T, Long E. Electrodeposition from trivalent chromium electrolytes[J]. Trans. IMF, 1998, 76(6): 1383-1385.
- [5] Gpillenspetz J, Renton S, Crowther J c. Trivalent chromium electroplating baths and eletroplating therefrom[P]. US Pat.: RE29749, 1978.
- [6] Barclay D J, Vigar J M L. Trivalent chromium electroplating solution and process[P]. US Pat.: 4141803, 1979.
- 140 [7] Mandich N V, Chemistry & theory of chromium deposition: Part I chemistry plating[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 5: 108-115.
- [8] Jame H, Lindsay. Decorative and Hard Chromium Plating[J]. Plating and Surface Finishing, 1999, 86(11): 40~42.
- [9] 李家柱, 林安.三价铬电镀研究进展[J].材料保护, 2003,36(3):9.
- 145 [10] 刘卫青, 张长鑫, 杜登学.三价铬电镀技术的发展状况[J].材料保护, 2008, 41(10): 47-50.
- [11] Song Y B, Chin D T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electro-deposition process[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 349-356.
- [12] 胡耀红, 陈力格, 刘建平.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.
- [13] 吴慧敏, 康健强, 左正忠.全硫酸盐体系三价铬电镀铬的研究[J].武汉大学学报, 2004, 50(2): 187-197.
- 150 [14] 胡晓资, 屠振密, 李永彦.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.
- [15] 赵坤, 屠振密, 李永彦.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.
- [16] 赵坤, 孙化松, 屠振密.硫酸盐电镀三价铬镀层性能研究[J].表面技术, 2009, 38(2): 22-24.
- 155 [17] 孙化松, 屠振密, 李炳江. Fe 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.