

表面处理

三氧化铬在表面技术中的应用

100039 卢鹤绂格物研究所北京工作部 吴水清*

【摘要】 本文讲述了三氧化铬在抛光、着色、钝化、化学氧化、阳极氧化和电镀(铬镁、铬锌和铬铝)几方面的应用,提出了使用三氧化铬应该注意的问题,还列出了 14 篇参考文献。

【主题词】 三氧化铬 钝化 阳极氧化电镀

【Summary】 This paper discusses the application of Chromic anhydride in electroplating (CrMg, CrZn, CrAl) and surface technology (polishing, coloring, passivated, chemical oxidation, anodic oxidation) and printed circuit are stated and forward several questions which should be noticed in the application of the Chromic anhydride. This paper has 14 length of Reference attached to it.

【Key words】 Chromic anhydride Passivated Anodic oxidation Electroplating

1 引言

三氧化铬(Chromic anhydride),又叫铬酐,别名铬酸(Chromic acid),分子式为 CrO_3 分子量为 99.99。它为暗红色针状物,或柱状结晶,容易潮解,易溶于水 and 醇、醚、硝酸和硫酸;若与有机物接触,能够引起燃烧;在强热的条件下,能生成红色蒸气,变成三氧化二铬。其熔点为 196°C ,加热至 2300°C 时分解;有很强的氧化性,有毒和腐蚀性,必须密封保存,系二级无机氧化剂。

本文主要介绍三氧化铬在电镀、表面处理和其他方面的应用,以此引起人们对包括三氧化铬在内的各种化学试剂本身性能和参与电镀以及表面处理真正机制的研究,盼望有更多的新工艺、新试剂、新理论的问世。

2 在表面处理中的应用

2.1 着色

在一份巴西专利中,提到了不锈钢着色工艺中采用了硫酸—铬酸溶液。据介绍,这种工艺已经在建筑和民用结构中得到普遍的应用。这是因为它具有四大特点:一、比常规工艺减少污染;二、成本和维修费用低;三、着色均匀性好;四、强耐磨性。

配方 1:^[1]

三氧化铬 0.5—3mol/L

硫酸 4—7mol/L

说明:

(1)此为硫酸—铬酸溶液着色工艺,温度为 $18-16^\circ\text{C}$,最适宜温度为 $20-30^\circ\text{C}$ 。

(2)工艺流程:除油—水洗—电解预处理—水洗—着色—水洗—电解硬化—水洗—干燥。

(3)采用变化波形电流,是由脉冲、斜坡平台、抛物线和双曲线波形组成。阳极电流密度 $0.01-0.5\text{A}/\text{dm}^2$,阴极电流密度 $0.03-4\text{A}/\text{dm}^2$ 。

2.2 钝化

2.2.1 锌铝铁同槽的钝化

三氧化铬最常见的用途,是在钝化液里作为主要成分而受到重视。广东一家企业采用锌铝铁同槽的钝化工艺中,其溶液里加入了三氧化铬。

配方 2:^[2]

三氧化铬 5g/L

氟化钠 0.5g/L

* 硫酸锌 2g/L

磷酸钠 1.5g/L

无机氧化剂 0.5—1g/L

说明:

(1)处理时间为 15—80s,锌铝经钝化处理后表面为彩虹色,而铁为浅灰色。

(2)处理流程:化学除油—水洗—1%硫酸中和(铁件用 1:1 盐酸酸洗)—水洗—钝化—水洗—烘干—涂装—品检。

2.2.2 镀锌黑色钝化

* 男 60 岁 教授

在镀锌黑色钝化工艺中,辽宁锦州一家公司也在钝化液里采用三氧化铬,推出银系和铜系工艺,值得肯定。

配方 3:^[3]

三氧化铬	6 - 10g/L
硫酸	0.5 - 1g/L
硝酸银	0.3 - 0.5g/L
乙酸	40 - 50ml/L

说明:

(1)pH 1 - 1.5; θ 20 - 30℃; t 45 - 60s,

(2)钝化液配制顺序:三氧化铬—乙酸—硝酸银—硫酸,不可颠倒。

配方 4:^[3]

硫酸铜	30 - 50g/L
乙酸钠	20 - 30g/L
三氧化铬	15 - 30g/L
乙酸	70 - 120 ml/L

说明:

(1)pH 2 - 3; θ 20 - 30℃; t 120 - 180s,

(2)乙酸在钝化液中的作用是增加膜的结合力,抑制砖红色沉淀的产生。

2.2.3 彩钝

日本人柳田和夫在《日本电镀指南》一书中介绍实用的彩钝配方和工艺,采用了三氧化铬,被用在镀锌的后处理中。

配方 5:^[4]

三氧化铬	200 g/L
硝酸	10 g/L
硫酸	10ml/L

说明:

(1)操作条件:t 2 - 5s,

(2)处理方法有一槽法和两槽法。前者在浸泡后在空中停留成膜;后者先在第二槽抛光,再在第二槽成膜,而二槽三氧化铬浓度为一槽的 1/10。

(3)一般经过此液处理后,浸在碱性液中能够得到白色钝花膜。

(4)此系高浓度配方。

配方 6:^[4]

三氧化铬	10 g/L
硫酸	0.5ml/L

说明:

(1)操作条件:t 10 - 40s,

(2)通过改变浓度,可以大幅度改变浸泡时间,适合自动生产线。

(3)此系低浓度本配方。

2.3 化学氧化

在局部电镀时,需要对非镀部分进行特别处理。一种常见的涂敷绝缘法中,在铝表面进行涂胶前,必须要化学氧化,所用溶液加入了三氧化铬。

配方 7:^[5]

三氧化铬	4 - 5g/L
氟化钠	1 - 1.2g/L
铁氰化钾	0.5 - 0.7g/L

说明:

(1)操作条件: θ 25 - 35℃; t 5 - 10s。

(2)在进行化学氧化前后,都必须冷水洗

2.4 阳极氧化

在铝及铝合金表面上进行瓷质阳极氧化的研究中,昆明理工大学材料精饰与表面改性研究所提出的配方里加入了三氧化铬和其他试剂,对传统工艺进行了改革,获得了淡黄色瓷质氧化膜,收到了降低生产成本、省却着色工序的效果,值得推广。

配方 8:^[6]

三氧化铬	30 - 35g/L
硼酸	6 - 10g/L
草酸	8 - 10g/L
硫酸锡	1 - 2g/L
添加剂	3 - 5g/L

说明:

(1)操作条件: θ 40 - 50℃; 电流密度 1 - 1.5A/m², t 30 - 40min; 电压 30 - 36V。

(2)配方中的添加剂,是由几种多羟基酸和某种金属盐配制而成,其作用在于提高氧化膜的瓷质感,改善氧化膜的色泽,加快着色速率。但添加量一定控制在 3 - 5g/L 范围内为好。

(3)工艺流程:铝或铝合金—化学除油—水洗—化学抛光—水洗—阳极氧化—水洗—封闭—晾干。

2.5 电镀

2.5.1 镀铬镁

在一份俄罗斯专利里,介绍了镀铬镁的溶液,加入了三氧化铬,获得的铬镁合金镀层耐磨性能提高,电沉积能量消耗降低,废水处理变得容易。

配方 9:^[7]

三氧化铬	200 - 300g/L
------	--------------

硫酸镁(含结晶水) 20 - 30g/L

桉树脑 8 - 10g/L

说明:

(1)这是镀覆耐磨性铬镁合金溶液配方,操作条件未刊出。

(2)配方中的添加剂桉树脑,又名桉树醇,其分子式为 $C_{10}H_{18}O$,是一种无色油状液体,微溶于水,能够溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰乙酸和动植物油,化学性质稳定,用于医药。

2.5.2 镀铬锌

在一份俄罗斯专利里,介绍了镀铬锌的溶液,加入了三氧化铬,获得的铬锌合金镀层耐蚀性能提高,电沉积能量消耗降低,废水处理变得容易。

配方 10:^[8]

三氧化铬 200 - 300g/L

硫酸锌 40 - 60 g/L

洋甘菊蓝 2 - 4 g/L

说明:

(1)这是镀覆耐蚀性铬锌合金溶液配方,操作条件未刊出。

(2)配方中的添加剂洋甘菊蓝,性能不详。

配方 9:^[8]

三氧化铬 200 - 300g/L

硫酸锌(含结晶水) 70 - 90 g/L

叶酸 4 - 6 g/L

说明:

(1)这是镀覆耐蚀性铬锌合金溶液配方,操作条件未刊出。

(2)配方中的添加剂叶酸,别名蝶酰谷氨酸,维生素 M,维生素 Bc;其分子式 $C_{19}H_{19}N_7O_6$,分子量为 441.41。橙黄色结晶粉末,溶于热水、苯酚、乙酸、盐酸和碱;不溶于乙醇、醚、苯、三氯甲烷和丙酮;酸性时,对热和光不稳定,若加热至 250℃时变黑。

2.5.3 镀铬铝

在一份俄罗斯专利里,介绍了镀铬铝的溶液,加入了三氧化铬,获得的铬铝合金镀层的耐磨性和耐蚀性能均大为提高,电沉积能量消耗降低,废水处理变得容易。

配方 12:^[10]

三氧化铬 200 - 300g/L

硫酸铝(含结晶水) 40 - 60 g/L

α -萘烯 5 - 8 g/L

说明:

(1)这是镀覆耐磨性铬铝合金溶液配方,操作条件未刊出。

(2)配方中的添加剂 α -萘烯,其分子式为 $C_{10}H_8$,是一种无色透明液体,不溶于水,能与乙醇、乙醚等有机溶剂混溶;能溶解松香,易燃,属于二级易燃液体,用作溶剂、添加剂和樟脑合成。

2.6 抛光

太原理工大学在钢铁表面锌镍盐电解着色的研究中,通过正交试验,优选出的电抛光溶液里,添加了三氯化铬。这一钢片抛光的质量好坏,被认为是着色外观的关键。

配方 13:^[11]

磷酸 67.5%

三氧化铬 27.5%

水 5%

说明:

(1)操作条件: θ 80℃; D_A 30A/dm², t 10min。

(2)这一工艺应该与电化学着色工艺联用。有关情况见资料 11。

3 几点结论性意见

3.1 严格控制三氧化铬的含量

无论是镀液还是表面处理液,对三氧化铬的含量都必须进行严格的控制,这是保证质量的关键。例如,在仪器仪表中,常常需要对镀锌层进行黑色钝化,使用的三氧化铬在溶液中的含量必须控制。如果不加三氧化铬,就不能够成膜,这不是厂家的初衷,自然是不可取的。因为在这样的条件下形成了膜,不仅不光亮,还将导致表面有雾状物。如果三氧化铬含量过高也不好,钝化膜将有绿色出现,严重地影响外观,还达不到质量的要求。所以,只能按照工艺和配方办事,马虎不得。

3.2 对已经出版的编著持慎重态度

目前国内已经出版的编著的确不少,它们在指导工业生产和理论研究方面起到了很大的作用。这是应该特别肯定的。但不是所有的内容对所有的企业都是全部适宜的。例如对有关三氧化铬的介绍就值得加以分析。

三氧化铬的应用是广泛的。一般的电镀书籍只是在镀铬或前处理给予介绍,是否正确就另当别论了。例如,彩钝工艺就存在两个明显的问题,即,一、高浓度钝化规定的时间一般都太长;二、两槽溶液浓

度差过大。由此产生在工艺规范上存在不少值得商榷的地方。南昌新华实业公司提出的实用的钝化工艺和相关规范,应该说是做了一件补救的工作。他们根据自己的实际经验,提出使用二槽法优于一槽法的结论是正确的,值得推广。^[12]

3.3 在抑制铬雾方面下工夫

在使用三氧化铬时,特别是进行镀铬,往往在阴极和阳极上分别有氢气和氧气出现。由于气体的大量逸出,自然会造成毒性很大的铬酸雾朝外冒出,这不仅对操作者带来了危害,对环境的污染也是极其严重的。另外,据有关研究者提供的数据表明,约有20%~30%的三氧化铬被白白损失掉。对此,不少电镀工作者采取的对策是加抑制剂。经验表明,加入化学性能稳定的氟表面活性剂,能够达到抑制铬雾产生的效果。天津市计量技术研究所研究认为,采用全氟辛基磺酸钾,特别有效。这是因为:全氟辛基磺酸钾能够降低镀液与基体之间的界面张力,还能够有效地在液面上形成细小、致密的连续泡沫层,这就大大阻止了腐蚀性和毒性极强的铬雾冒出来。^[13]

3.4 注重机理的深入研究

三氧化铬被用在各个方面,有许多表面处理工作除了进行大量的生产实践外,还进行它在反应过程中的机理探索。这种研究方向是应该肯定和提倡的。例如,三氧化铬参与的电解抛光机理,不少人为之努力,提出了很好的理论。最为突出并有影响则是粘膜理论和氧化膜理论。我认为这两种理论结合

起来,也许更好。鉴于篇幅的原因,就不在这里讨论了。^[14]

参考文献

- 1 (巴西专利)BR9703 991(1999-01-26)
- 2 李恒思,熊永. 锌铝铁的同槽钝化工艺. 电镀与精饰, 2001;23(6):34
- 3 关颖中. 浅谈镀锌黑色钝化. 电镀与环保, 2001;21(1):37-38
- 4 石井英雄等. 日本电镀指南. 长沙:湖南科学技术出版社, 1985:350
- 5 郑瑞庭. 局部电镀件的绝缘. 电镀与涂饰, 2002;21(3):60
- 6 韩夏云等. 混酸法瓷质阳极氧化工艺的改进. 电镀与涂饰, 2001;20(6):22-23
- 7 (俄罗斯专利)RU2 103 422(1998-01-27)
- 8 (俄罗斯专利)RU2 103 423(1998-01-27)
- 9 (俄罗斯专利)RU2 151 827(2000-06-27)
- 10 (俄罗斯专利)RU2 103 420(1998-01-27)
- 11 梁春晖等. 钢铁表面锌镍盐电解着色的研究. 电镀与涂饰, 1999;18(2):14-16
- 12 王宇清. 镀锌彩钝工艺实践中的几个问题. 电镀与精饰, 2001;23(1):30-31
- 13 刘振林. 氟表面活性剂在表面处理中的应用. 电镀与精饰, 2001;23(1):35-37
- 14 谢关荣等. 钢铁材料电解抛光技术. 电镀与涂饰, 2001;20(3):24-30

(收稿日期:2002-08-02)

(责任编辑:王玉禄)

中国拉链行业第三届会员代表大会召开

中国拉链行业第三届会员代表大会于2002年7月28日~29日在福建泉州召开。参加这次会议的代表人数达400多人,本次会议进行了拉链行业的换届工作,会议选举产生了新一届三十七位理事。在此基础上,产生了新一届理事会理事长单位温州和合实业有限公司;副理事长兼秘书长单位福建得兴集团,其他副理事长单位:上海东龙拉链有限公司、福建福兴拉链有限公司、江苏利锡拉链股份有限公司、浙海伟海拉链有限公司、浙江华鑫集团、浙江温州长城拉链集团、江苏驰马拉链股份有限公司、浙江恒合拉链有限公司、广东顺兴金属压铸制品有限公司。

这是中国加入WTO后的中国拉链界的又一次盛会,是一次承前启后,继往开来的大会,通过这次会议,与会代表对当前拉链行业的发展充满了信心,对新一届理事会充满了信心。

本次会议将对中国拉链行业今后的工作和发展产生重大的影响。

会议号召:中国加入世贸以后,中国拉链业进入了一个新的时期,面临一个更加激烈的竞争年代,新问题、新挑战摆在拉链业面前,全体拉链同仁,要团结一致,积极进取,克服困难,努力开创新世纪的中国拉链新局面。

会议得到了东道主福建得兴集团、福建福兴拉链公司以及福建拉链同仁的大力支持,与会代表对此表示衷心的感谢。