

## 三价铬电镀铬的工艺研究

吴慧敏, 艾佑宏, 吴琼

(湖北大学化学化工学院, 湖北 武汉 430062)

**[摘要]** 通过正交法进行小槽试验和 Hull Cell 试验, 研究了三价铬电镀工艺中的 pH 值、温度、搅拌、电流密度等工艺条件和参数对镀层的影响。在不同镀液组成和工艺条件下, 充分地分析了镀层的表现形貌, 确定了最佳镀液组成和工艺参数: 采用了主盐和导电盐均为硫酸盐的全硫酸盐体系的三价铬镀铬; 当  $\text{pH} = 2 \sim 3$ 、 $J_k = 15 \sim 45 \text{ A/dm}^2$ 、工作温度  $= 25 \sim 45^\circ\text{C}$  时, 采取静镀的方法可以得到光亮、致密的合格镀层。

**[关键词]** 三价铬镀铬; 工艺参数; 铬镀层; 电镀

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)01-0062-03

## The Technical Study on Chromium Plating for Trivalent Chromium

WU Hui-min, AI You-hong, WU Qiong

(College of Chemistry and Chemical Industry, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**[Abstract]** The effects of technological condition and parameter, such as pH value, temperature, stirring, current density and so on on coating were studied by little slot test and Hull Cell test. The study shows that in the sulfate system, when the pH is close to two or three, current density is between  $15 \sim 45 \text{ A/dm}^2$  and the temperature is between  $25 \sim 45^\circ\text{C}$ , it can obtain qualified coatings.

**[Key words]** Trivalent chromium; Parameter; Coating; Electrodeposition

## 0 引言

为了改进产品外观、耐腐蚀性和耐磨性, 广泛采用在空气中稳定、长久放置不变色的铬镀层作为表面层。三价铬溶液电镀铬具有毒性小(只有六价铬的 1%)、分散能力好等优点, 但铬镀层增厚较困难, 目前, 其应用领域仅限于装饰性镀层<sup>[1-4]</sup>。以往三价铬电镀铬所采用的体系主要有: 氯化物体系<sup>[5]</sup>、氯化物-硫酸盐体系<sup>[6]</sup>以及其它体系。它们还是存在一些不足之处: 镀液不稳定、镀层色泽较暗、沉积速度慢、沉积效率低等。尤其是采用氯化物体系电镀时, 会在阳极上析出大量氯气, 不仅造成空气污染, 还严重腐蚀设备。

经过了长时间的试验及筛选, 本文提出了主盐和导电盐均为硫酸盐的全硫酸盐体系三价铬电镀铬的工艺, 加入了缓冲剂和采用自制的稳定剂、光亮剂, 较好地解决了镀液不稳定的问题, 延长了镀液的使用周期。采用正交设计进行小槽试验, 并进一步做了 Hull Cell 试验; 讨论了主要成分的作用及各种工艺条件对镀层外观及主要性能的影响。在此基础上提出了该全硫酸盐体系三价铬电镀的最佳工艺条件。

## 1 试验部分

### 1.1 基本镀液组成

$25 \sim 50 \text{ g/L Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $80 \sim 100 \text{ g/L Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot$

$18\text{H}_2\text{O}$ ;  $50 \sim 100 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ ;  $50 \sim 60 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3$ 。以上药品均为分析纯, 一次蒸馏水配制。

### 1.2 试验仪器

- 1) 整流器(武汉科威整流电器公司生产);
- 2) 电流计(上海第二电表厂生产);
- 3) 267mL Hull Cell(中国台北骏光公司生产);
- 4) 81-2 型恒温磁力加热搅拌器(上海司乐仪器厂生产);
- 5) 6402 型电子继电器(上海浦东跃欣科技仪器厂生产);

### 1.3 试验内容

#### 1.3.1 小槽试验

小槽试验分别选用  $50 \sim 1\,000 \text{ mL}$  烧杯为电解槽; 阴极为磷铜片; 阳极为网状的钛基复合金属盐涂层电极; 阴、阳极面积比  $< 1:2$ 。继电器控制, 红外灯加热, 81-2 型恒温磁力加热搅拌器搅拌。采用正交设计, 通过改变温度、pH 值、电流密度等工艺参数来测试其对三价铬电镀铬的影响。

#### 1.3.2 Hull Cell 试验

采用 267mL 的 Hull Cell(中国台北骏光公司生产)。阴极为磷铜片, 阳极为网状的钛基复合金属盐涂层电极, 水浴控温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值的影响

三价铬电镀铬体系中, 阴极电流效率虽比六价铬电镀时高, 但相对其它镀种来说仍较低, 阴极析氢剧烈, 使阴极区镀液的 pH 值迅速升高。据文献报道<sup>[7]</sup>: pH 值升高之后, 镀液中会发生一些副反应, 如: 增强粒子的各种羟桥基发生聚合反应。这些聚

**[收稿日期]** 2006-10-21

**[作者简介]** 吴慧敏(1977-), 女, 湖北黄冈人, 讲师, 硕士, 现从事电化学研究。

合物很稳定,  $\text{Cr}^{3+}$  很难从聚合物中脱逸并在阴极还原, 导致电沉积铬难以继续进行, 这是三价铬电镀铬的镀层无法增厚的主要原因之一。因此, 控制镀液的 pH 值是非常重要的。pH 对镀层外观影响的 Hull Cell 试验效果如图 1 所示。

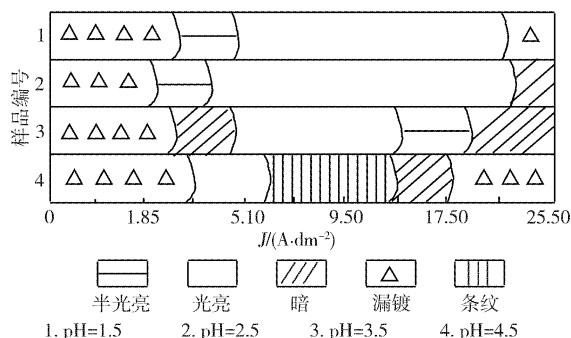


图1 pH对镀层外观影响的 Hull Cell 效果图 ( $t = 10\text{min}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ )  
Figure 1 Hull Cell effect chart of the effect of pH value on appearance of coating

从图 1 可以看出: pH = 2.5 时得到合格镀层的电流密度范围最宽。因此, 镀液的最佳 pH 值应保持在 2 ~ 3 之间。在试验过程中, 加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和自制的稳定剂, 有效控制了 pH 值的变化, 使镀液性能稳定; 尽管在靠近阴极的区域里 pH 值还是略有增高, 但在大量析出氢气的搅拌下, 整个电镀过程中镀液的整体 pH 值均保持在 2 ~ 3 之间, 不需调整。

## 2.2 温度的影响

温度是电镀工艺的另一个重要参数。在三价铬电镀试验中, 当温度在 25 ~ 45°C 之间 (其它工艺条件相同), 试验了不同温度对镀层质量的影响。温度对镀层外观影响的 Hull Cell 试验效果如图 2 所示。

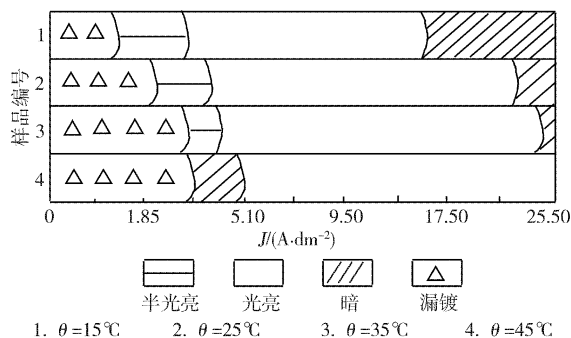


图2 温度对镀层外观影响的 Hull Cell 效果图 ( $t = 10\text{min}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ , pH = 2.5)  
Figure 2 Hull Cell effect chart of the effect of temperature on appearance of coating

图 2 表明, 温度对镀层外观及质量产生很大影响。温度低于 25°C 时, 粒子运动速度较慢, 阴极极化较大, 镀层结晶细致, 但色泽较暗, 相应的可操作电流密度范围较窄, 上限较低。当温度大于 25°C、小于 45°C 时, 粒子运动速度较快, 虽阴极极化相应降低, 镀层的光亮度略有下降, 但较高的温度下使可操作电流密度上限上升, 结晶速度较快; 而可操作的电流密度提高了, 又可使阴极极化增加, 随之带来的是镀层光亮。当温度大于 45°C 时, 体系性能下降。因此, 试验时温度控制在 25 ~ 45°C 为宜。

## 2.3 搅拌的影响

搅拌与否以及搅拌的速度对不同的镀种有不同的要求。在

本电镀中搅拌与否对镀层外观影响的 Hull Cell 试验效果如图 3 所示。

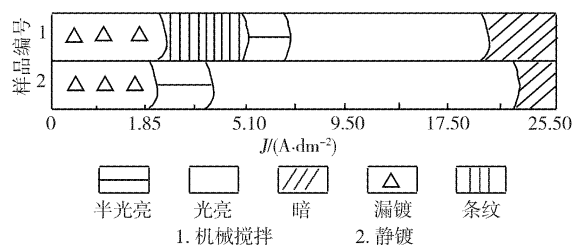


图3 搅拌对镀层外观影响的 Hull Cell 效果图 ( $t = 10\text{min}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ , pH = 2.5)

Figure 3 Hull Cell effect chart of the effect of stirring on appearance of coating

从图 3 可以看出: 机械搅拌溶液导致镀层产生散射状的花纹, 而静镀不会出现这种现象。因此采用静镀, 以阴极上析出的气体搅拌镀液比用机械搅拌的效果更好。

## 2.4 电流密度的影响

小槽电镀试验中发现, 其它工艺条件不变的情况下, 在较宽的电流密度范围 (15 ~ 45 A/dm<sup>2</sup>) 内均可得到良好的镀层, 而在 25 ~ 35 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层质量最好。当电流密度高于 45 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层由全光亮过渡到泛白, 过高时, 镀件边角粗糙, 有时会烧焦。而电流密度低于 15 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层光亮度会减弱、偏暗, 有时还会产生漏镀现象。

用正交法进行小槽试验并结合 Hull Cell 试验, 最后确定了全硫酸盐体系三价铬镀铬体系的组成及最佳工艺条件, 其组成及实施条件如下所示:

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 ~ 50g/L	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	50 ~ 100g/L
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	80 ~ 100g/L	$\text{H}_3\text{BO}_3$	50 ~ 60g/L
络合剂	20 ~ 50g/L	稳定剂	20 ~ 50mL/L
光亮剂 A	5 ~ 10mL/L	光亮剂 B	5 ~ 10mL/L
$J_k$	15 ~ 45 A/dm <sup>2</sup>	工作温度	25 ~ 45°C
$S_{\text{阳}}: S_{\text{阴}} > 2: 1$		搅拌:	阴极上析出的气体搅拌
pH 值	2 ~ 3	阳极:	网状的钛基复合金属盐涂层

与参考文献 [8]、[9] 所推荐的三价铬电镀铬的体系组成相比, 本研究的体系组成最为简单, 成本最低, 很有实用性。

## 2.5 主要成分的作用

1)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  主盐, 为体系提供  $\text{Cr}^{3+}$ 。镀液中硫酸铬控制在 25 ~ 50 g/L 之间, 能得到良好的镀层; 浓度过高时, 会析出粉末状物质; 浓度过低时, 会降低阴极电流密度上限。

2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  导电盐, 能增加电导, 提高镀液的分散能力并减少电耗。由于三价铬镀液的电导较低, 因此, 必须加入导电盐。导电盐含量的上限是它在镀液中的溶解度, 但考虑到浓度高, 带出损失大, 一般不取上限。虽然  $\text{Al}^{3+}$  不会在阴极上与  $\text{Cr}^{3+}$  共沉积, 但试验结果表明, 用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  作导电盐, 还可使 Cr 镀层偏白, 外观色泽接近  $\text{Cr}^{6+}$  的镀层。

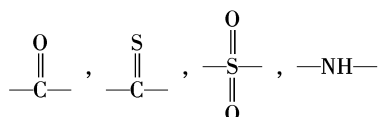
3)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  在镀液的 pH 值条件下, 硼酸是良好的缓冲剂, 可使镀液的 pH 值保持稳定, 以防止阴极析出碱式盐而影响镀层质量。限于硼酸的溶解度, 它在三价铬镀铬中的含量不能太高, 一般取 50 ~ 60g/L 为宜。

4) 络合剂 三价铬镀铬镀液是一种络合剂型镀液, 需要稳

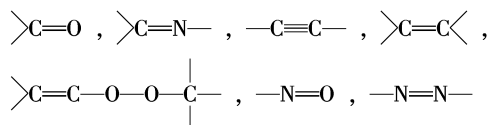
定的络合剂。我们选用一种有机的酸作络合剂,它是一种含有  $n$  个  $-\text{CH}_2-$  的脂肪酸,这种络合剂与  $\text{Cr}^{3+}$  的络合比较稳定,又便于在改变条件后解络,方便废水处理。

5) 稳定剂 它是三价铬电镀不可缺少的成分。稳定剂是一种复合型的还原剂,能比较有效的抑制六价铬生成。当镀液中稳定剂的浓度太低时,生成  $\text{Cr}^{6+}$  的可能性就增大。因此,镀液中稳定剂一般取  $20 \sim 50\text{mL/L}$ 。

6) 光亮剂 光亮剂的加入能提高镀层的光亮度。光亮剂 A 主要含有下列几种基团:



光亮剂 B 是在一定条件下合成的若干种缩聚物。研究表明,含有下列几种基团形式的缩聚物均可用于本体系。



在电镀的过程中,A 剂和 B 剂同时使用效果更佳。

### 3 结 论

1) 研制出了一种全硫酸盐三价铬电镀铬的体系,并且讨论了各种成分的作用。

(上接第 57 页)

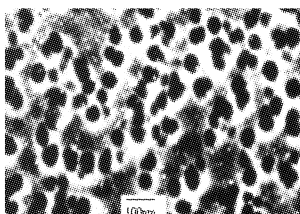


图 4 一次阳极氧化制得 AAO 模板正面 SEM 照片

Figure 4 Facade SEM image of AAO template by single-step anodization

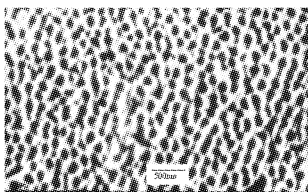


图 5 二次阳极氧化制得 AAO 模板正面 SEM 照片

Figure 5 Facade SEM image of AAO template by two-step anodization

1) 氧化铝经过阳极氧化后分为三个部分:多孔氧化铝膜、阻挡层和铝基体。

2) 阳极氧化初期电流随时间的变化经历了急剧下降→平稳上升→趋于稳定三个阶段,这与多孔阳极氧化铝膜形成的三个阶段:阻挡层形成、微孔形成、多孔氧化铝膜层增厚相吻合。

3) 5%的磷酸为电解液,100V 电解电压,温度保持在  $10^\circ\text{C}$ ,高纯铝片经过两次阳极氧化可以得到孔洞分布均匀、孔径约为  $130\text{nm}$  的多孔氧化铝膜。与一次阳极氧化法相比,采用二次阳

2) 确定了该体系的最佳工艺条件。该工艺具有深镀能力和均镀能力好、沉积效率高、镀层光亮度高、操作条件宽松等优点。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 李卫东,朱军雄.  $\text{Ni-TiO}_2$  复合电镀工艺研究[J]. 表面技术,2002,31(2):32-35
- [2] 屠振密,杨哲龙. 三价铬电镀机理的研究[J]. 材料保护,1995,28(3):14-16
- [3] Tu Z M, Yang Z L, Zhang J S. Pulse plating with a trivalent chromium plating bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1990, 77(10):55-57
- [4] An Kong H, Kong-Nam Ch, Mei Fatt Ch. Chromium deposition from trivalent chromium-thiocyanate bath[J]. Metal Finishing, 1994, 81(2):11-14
- [5] Benahen P. Thick, hard electrodeposits from a trivalent chromium bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1989, 32(11):60-62
- [6] Drela I. Electrodeposition of chromium from  $\text{Cr(III)}$  electrolytes in the presence of formic Acid[J]. Journal of applied Electrochemistry, 1989, 26(19):933-935
- [7] Li Huidong, Li Min, Li Hui-qi. Study on the substitution of chromium alloy electroplating from trivalent plating bath for the hard chromium plating[J]. Electrochemistry, 1998, 4(2):217-222
- [8] 焦书高. 三价铬电解液镀装饰铬[J]. 电镀与环保, 1984, 4(1):47-48
- [9] 屠振密,杨哲龙,柳长福. 甲酸盐-氨基乙酸体系三价铬电镀工艺研究[J]. 哈尔滨工业大学科研报告, 1982, 11(230):40-43

极氧化法能很好地改善氧化铝模板的有序度。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Possin G E. A method for forming very small diameter wires[J]. Rev. Sci. Instrum, 1970, 41:772-774
- [2] 李春鸿. 阳极氧化技术在材料功能化方面的应用[J]. 表面技术, 1997, 26(2):5-7
- [3] 张立德, 季季美. 纳米结构与纳米材料[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- [4] Charles R. Martin, Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures [J]. Acc. Chem. Res., 1995, 28:58-61
- [5] 王成伟, 李梦珂, 力虎林. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列的研究[J]. 科学通报, 2000, 45(5):493-496
- [6] Fruniaux R C, Rigby W R, Davidson A P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum [J]. Nature, 1989, 337(12):147-149
- [7] Jessensky O, Müller F. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina [J]. Electrochem Soc, 1998, 145(11):3735-3740
- [8] Jessensky O, Müller F. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(10):1173-1175
- [9] 江小雪, 赵乃勤, 贾威. 阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝膜[J]. 功能材料, 2005, (36):720-722
- [10] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268(9):1466-1468