

甲酸盐三价铬电镀工艺的研究

舒莉, 刘小华, 魏喆良

(福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350108)

摘要: **目的** 解决现有氯化盐体系和硫酸盐体系三价铬电镀存在的问题。**方法** 以甲酸铬为主盐, 甲酸铵、尿素和苹果酸为络合剂, 通过 Hull 槽试验和方槽试验, 研究铬离子、甲酸铵、尿素、苹果酸的浓度以及镀液 pH 值、镀液温度、电镀时间等工艺参数对黄铜表面三价铬镀层形貌、沉积速率和光亮范围的影响。**结果** 甲酸铵和尿素分别与 Cr^{3+} 形成活性络合物, 苹果酸具有 pH 值的缓冲作用。最佳的工艺条件为: Cr^{3+} 浓度 0.4 mol/L, 甲酸铵浓度 0.5 mol/L, 尿素浓度 0.2 mol/L, 苹果酸浓度 0.05 mol/L, 镀液 pH 值 3.5, 镀液温度 25 ~ 30 °C。**结论** 该甲酸盐三价铬电镀工艺具有较宽的光亮范围, 镀层孔隙率低, 光亮致密, 沉积速率较高, 与铜基体结合良好, 结构为混晶态。在室温、电流密度为 15 A/dm² 的条件下电镀 5 min, 镀铬层厚度即可达到 1.78 μm, 满足装饰性镀铬层的要求。

关键词: 三价铬电镀; 甲酸铬; 络合剂; 黄铜

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0083-06

Technology of Trivalent Chromium Electroplating in Formate System

SHU Li, LIU Xiao-hua, WEI Zhe-liang

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

ABSTRACT: **Objective** To solve trivalent chromium plating problems existing in chloride system and sulfate system. **Methods** Chromic formate was used as the main salt, and ammonium formate, urea and malic acid were used as the coordination agents. The effects of different factors, such as the concentration of Cr^{3+} , ammonium formate, urea and malic acid, and pH value, temperature and plating time on the morphology, deposit rate and brightening range of trivalent chromium plated brass were studied by using Hull Cell and quadrate cell. **Results** The results showed that ammonium formate and urea could form active complexes with Cr^{3+} respectively, and malic acid could buffer the pH value. The optimal condition was: 0.4 mol/L Cr^{3+} , 0.5 mol/L ammonium formate, 0.2 mol/L urea concentration, 0.05 mol/L malic acid, pH value of 3.5 and temperature of 25 to 30 °C. **Conclusion** This technology of trivalent chromium electroplating in formate system had a wide bright range, and a plating can be gained with low porosity, bright and compact appearance, high deposit rate and excellent binding force with brass, the structure of the plating was mixed crystal. A decorative chromium deposit with a thickness of 1.78 μm could be obtained after electroplating at the current density of 15 A/dm² for 5 min at room temperature.

KEY WORDS: trivalent chromium plating; Cr(Ⅲ) formate; coordination agent; brass

收稿日期: 2013-11-15; 修订日期: 2014-02-25

Received: 2013-11-15; Revised: 2014-02-25

基金项目: 福州大学科技发展基金资助项目(2011-XQ-013)

Fund: Supported by Science and Technology Development Fund Program of Fuzhou University (2011-XQ-013)

作者简介: 舒莉(1989—), 女, 江西九江人, 硕士生, 主要研究方向为表面加工与改性。

Biography: SHU Li(1989—), Female, from Jiujiang, Jiangxi, Master, Research focus: surface processing and modification.

铬镀层具有良好的硬度、耐磨性、耐蚀性和装饰性^[1],不仅用于装饰性镀层,还大量用于功能性镀层^[2]。传统的六价铬镀铬工艺毒性大,对人体和环境有极大的危害,西方发达国家已通过法规限制并逐步淘汰六价铬的使用^[3-5]。三价铬镀铬工艺因低毒、低污染成为近年来国内外电镀界的研究热点,也是今后电镀铬的主要发展方向^[6-11]。

目前,三价铬镀铬的镀液体系主要有氯化物体系、硫酸盐体系和氯化物-硫化物体系^[5,12-16]。氯化物体系在电镀过程中,阳极会析出大量氯气,污染环境,腐蚀设备。硫酸盐体系虽然阳极不析出氯气,但镀液导电性差,阴极电流效率较低^[7,17]。在三价铬镀液中加入合适的络合剂,特别是多元络合剂,能够加速铬的电沉积速度,抑制 Cr^{3+} 羟桥化反应,掩蔽有害金属杂质离子,保持镀液的稳定性^[18]。为解决现有镀液体系的问题,文中采用甲酸盐体系,以甲酸铵-尿素-苹果酸为多元络合剂,通过 Hull 槽试验和方槽试验,研究镀液组分及工艺条件对黄铜表面三价铬镀层外观及其性能的影响规律,为开发新的三价铬电镀工艺提供试验依据。

1 试验

1.1 施镀

施镀工艺流程为:水洗→化学除油(丙酮)→水洗→酸洗→水洗→弱浸蚀→水洗→吹干→施镀→水洗→吹干。其中,酸洗和弱浸蚀分别采用 10% (体积分数) 和 7~8 g/L 的稀硫酸。

镀液组分为:甲酸铬 0.2~0.6 mol/L,甲酸铵 0.1~0.5 mol/L,尿素 0.1~0.5 mol/L,苹果酸 0.05~0.15 mol/L,硼酸 70 g/L,硫酸铵 160 g/L,溴化钠 10 g/L,十二烷基硫酸钠 0.2 g/L,硫代硫酸钠 0.2 g/L。以上药品均为分析纯。具体的镀液配制方法如下:配制 3% (体积分数) 的稀硫酸,加入甲酸铬,于 70 °C 下溶解;另将甲酸铵、尿素和硫酸铵混合搅拌,溶解后,依次加入溴化钠、苹果酸、硼酸和十二烷基硫酸钠,于 70 °C 加热溶解;将两种溶液混合,室温下陈化 16 h 后,以 20% (体积分数) 稀硫酸和 20% (质量分数) NaOH 调整 pH 值,备用。

镀槽试验分为 Hull 槽试验和小槽试验。Hull 槽试验采用 267 mL 的 Hull 槽(广州二轻研究所生产),倒入 250 mL 镀液,阴极为 100 mm×65 mm 的 H62 黄

铜片,阳极为 DSA 钛基涂层阳极板,电流强度 5 A,电镀时间 5 min,温度 25 °C,记录镀层覆盖范围。小槽试验采用 70 mm×70 mm×70 mm 的自制方槽,阴阳极面积比为 1:1,电流密度 15 A/dm²,电镀时间 10 min,温度 25 °C。

1.2 表征方法

1) 沉积速率。以一定时间内所得镀层的厚度来表征镀液的沉积速率,称取黄铜片施镀前后的质量,根据式(1)可算得沉积速率 v (μm/min)。式中: m_1 , m_2 分别为黄铜施镀前后的质量, g; ρ 为铬镀层密度,取紧密金属铬的密度 7.18 g/cm³; A 为黄铜片表面积, cm²; t 为施镀时间, min。

$$v = (m_1 - m_2) \times 10^4 / (\rho \times A \times t) \quad (1)$$

2) 镀层覆盖范围。用直尺测量 Hull 槽电镀试片的镀层覆盖范围 L , 并按照式(2)计算电流密度范围 J_k (A/dm²)。式中: I 为试验时的电流强度, A; l 为阴极上该点距近端的距离, cm。

$$J_k = 1.068I(5.1 - 5.24 \lg l) \quad (2)$$

3) 镀层孔隙率。根据 SJ 1280—1977, 通过粘滤纸试验法进行测定。

4) 镀层结合力。根据 SJ 1282—1977, 通过锉刀试验和热震试验进行。

5) 镀层结构。采用 X'Pert-MPD 型 X 射线衍射仪进行分析。测试条件为: Cu 靶 K α 线, 波长 1.5606 nm, 步宽 0.01 (°)/s, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 10°~90°。

6) 镀层形貌。采用 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜(SEM)观察。

7) 镀层外观。肉眼观察, 主要依据镀层的光亮度、均匀性及烧焦情况进行评定。

2 结果与讨论

2.1 镀液组分对三价铬电镀的影响

2.1.1 主盐的影响

甲酸铬为主盐。配制络合剂甲酸铵和尿素浓度分别为 0.5, 0.2 mol/L, 铬离子浓度分别为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mol/L 的镀液进行电镀, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 镀层覆盖范围和沉积速率随着 Cr^{3+} 浓度的增大而逐渐增加, 当 Cr^{3+} 浓度大于 0.4 mol/L 后, 镀层覆盖范围和沉积速率增加的趋势开始

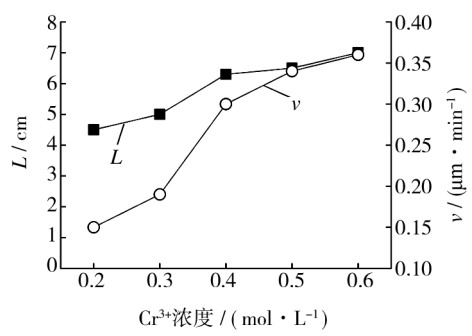


图 1 Cr^{3+} 浓度对三价铬电镀的影响

Fig.1 The effect of Cr^{3+} on trivalent plating

减缓,且实验中观察到, Cr^{3+} 浓度为 0.4 mol/L 时,镀层的光亮度最好。 Cr^{3+} 与络合剂形成具有适当活性的络合物,随着 Cr^{3+} 含量的增加,活性络合物的浓度也随之提高,铬层持续电沉积,同时镀层覆盖范围也扩大。如果络合剂的浓度不足以络合全部 Cr^{3+} ,溶液中就会存在游离态的 Cr^{3+} ,使得电沉积时析出的金属铬晶粒粗大,镀层附着力差,而且镀层中会形成不致密的黑色硬质条纹。 Cr^{3+} 浓度过大时,络合剂浓度限值就使得镀层覆盖范围和沉积速度增加幅度减小。本试验条件下, Cr^{3+} 浓度取 0.4 mol/L 为宜。

2.1.2 甲酸铵的影响

配制 Cr^{3+} 浓度为 0.4 mol/L, 尿素浓度为 0.2 mol/L, 甲酸铵浓度分别为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mol/L 的镀液进行电镀,结果如图 2 所示。

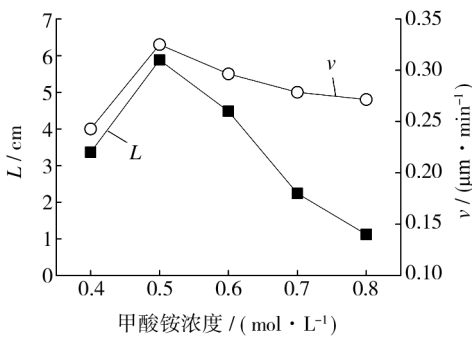


图 2 甲酸铵浓度对三价铬电镀的影响

Fig.2 The effect of ammonium formate on trivalent plating

从图 2 可以看出,当甲酸铵浓度从 0.4 mol/L 增大至 0.5 mol/L 时,镀层覆盖范围和沉积速率随之增加;当甲酸铵浓度继续增大时,镀层覆盖范围和沉积速率减小,并且实验中观察到镀层的外观发灰。甲酸盐与 Cr^{3+} 形成较稳定的络合物 $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^+$, 同时与尿素生成新的活性络合物 $\text{Cr}(\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$, 在不同的络合比下, Cr^{3+} 与络合剂形成的络合离子稳定

常数不同^[4],所以铬阴极还原程度不同。本试验条件下,甲酸铵浓度取 0.5 mol/L 为宜。

2.1.3 尿素的影响

配制 Cr^{3+} 浓度为 0.4 mol/L, 甲酸铵浓度为 0.2 mol/L, 尿素浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol/L 的镀液进行电镀,结果如图 3 所示。

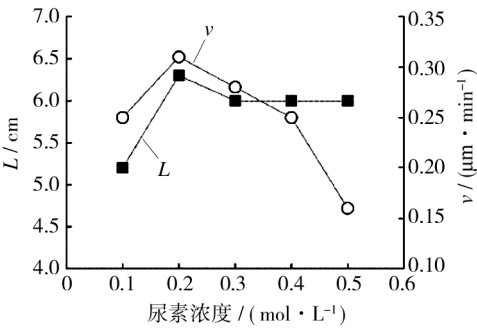


图 3 尿素浓度对三价铬电镀的影响

Fig.3 The effect of urea on trivalent plating

从图 3 可以看出,当尿素浓度从 0.1 mol/L 增大到 0.2 mol/L 时,镀层覆盖范围和沉积速率随之增加;尿素浓度继续增大,沉积速率反而减小,当尿素的浓度大于 0.3 mol/L 时,镀层覆盖范围不变。这是因为尿素除了与甲酸盐生成了第三种活性络合物外,还与 Cr^{3+} 形成络合物 $\text{Cr}(\text{urea})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ 。此外,尿素可提高铬沉积的过电位,使得沉积层晶粒更加细小,并抑制氢气析出,提高阴极电流效率,有效改善镀层外观^[19-20]。但当尿素含量过高时,则会阻碍 Cr^{3+} 的阴极沉积。本试验条件下,尿素浓度取 0.2 mol/L 为宜。

2.1.4 苹果酸的影响

配制甲酸铬浓度为 0.4 mol/L, 甲酸铵浓度为 0.5 mol/L, 尿素浓度为 0.2 mol/L, 第三络合剂——苹果酸浓度分别为 0.05, 0.10, 0.15 mol/L 的镀液,结果见表 1。

表 1 苹果酸浓度对三价铬镀层的影响

Tab.1 The effect of malic acid on trivalent plating

苹果酸浓度 /(mol·L ⁻¹)	L/cm	v /(μm·min ⁻¹)	外观
0	6.2	0.31	镀层光泽明亮
0.05	6.0	0.28	镀层均匀,镜面光亮
0.10	3.0	0.25	中间部分漏镀,边缘变黑
0.15	3.0	0.20	中间部分更多漏镀,边缘变黑

从表1可以看出,加入苹果酸后,镀层覆盖范围和沉积速率减小。当苹果酸浓度大于 0.10 mol/L 时,镀层外观变差。而当加入 0.05 mol/L 苹果酸时,虽然镀层覆盖范围和沉积速率略有减小,但镀层变得更加明亮、均匀。这是因为苹果酸具有对pH值的缓冲作用,可使镀液的pH值稳定在3.5左右,能够掩蔽杂质金属离子的干扰,防止羟桥化反应,提高铬镀层表面光亮。所以该镀液体系采用三元络合剂,苹果酸浓度取 0.05 mol/L 为宜。

2.2 工艺条件对三价铬电镀的影响

2.2.1 镀液pH值的影响

配制 Cr^{3+} 浓度为 0.4 mol/L ,甲酸铵浓度为 0.5 mol/L ,尿素浓度为 0.2 mol/L ,苹果酸浓度为 0.05 mol/L ,pH值分别为2.5,3.0,3.5,4.0,4.5的镀液进行电镀,结果如图4所示。

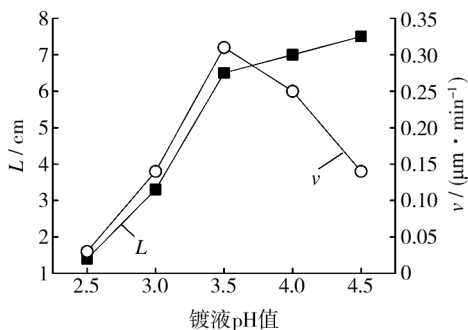


图4 镀液pH值对三价铬电镀的影响

Fig. 4 The effect of pH value on trivalent plating

从图4可以看出,随着pH值升高,镀层覆盖范围增加,沉积速率先增加后减小。此外实验中观察到,pH值超过3.5后,镀层开始发灰,当pH值达到4.5时,镀层发黑。这是因为pH升高致使副反应发生,如铬的氢氧化物、聚合物夹杂于镀层内,同时羟桥化作用增强,使得 Cr^{3+} 在阴极放电困难,铬镀层结晶难以正常进行。综合考虑镀层覆盖范围、沉积速率和镀层外观,本试验条件下,镀液pH值取2.5为宜。

2.2.2 镀液温度的影响

配制组成与2.2.1小节相同,pH值为3.5的镀液,在镀液温度分别为25,30,35,40,45 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行电镀,结果如图5所示。

从图5可以看出,随着温度升高,镀层覆盖范围变窄,沉积速率增加。这是因为随着温度升高,粒子运动速度加快,使浓差极化减小, Cr^{3+} 的析出过电位降

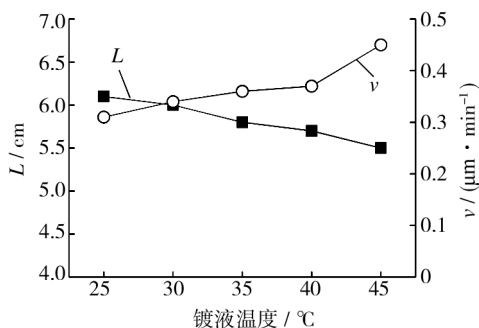


图5 温度对三价铬电镀的影响

Fig. 5 The effect of temperature on trivalent plating

低,从而沉积速率增加;铬沉积的阴极极化正移,导致低电流密度区出现漏镀,使镀层覆盖范围减小,随之带来镀层变暗。综合考虑镀层质量和节能,温度以25~30 $^{\circ}\text{C}$ 最为适宜。

2.2.3 电镀时间的影响

配制组成和pH值与2.2.2小节相同的镀液,在镀液温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下分别电镀5,10,20,30,40,50,60 min,结果如图6所示。

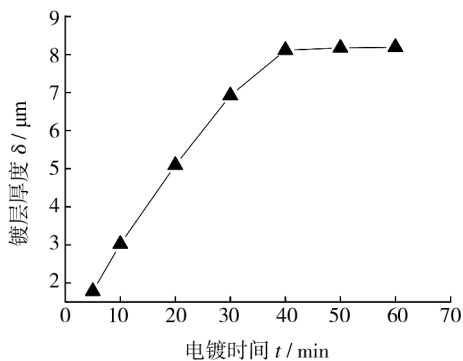


图6 电镀时间对镀层厚度的影响

Fig. 6 The effect of plating time on the thickness of trivalent coating

从图6可以看出,当电镀时间为5 min时,镀层厚度达到 $1.78\text{ }\mu\text{m}$,可满足装饰性三价铬镀层要求。随着电镀时间延长,镀层厚度增加;40 min时,镀层厚度达到 $8.11\text{ }\mu\text{m}$;继续延长,镀层厚度的增加速度非常小,镀层周边开始变黑。40 min以内,镀层厚度的增加速度随着电镀时间的延长而减小。这是因为随着电镀时间的延长,镀液温度升高,同时阴极大量析氢,阴极附近pH值升高,羟桥化反应程度增加,以放电形式存在的 Cr^{3+} 络合物浓度大大下降,即活性离子的数量减小,影响了铬的电沉积过程,导致沉积速率下降。

2.3 最佳工艺方案的验证

上述分析确定的最佳工艺方案为:甲酸铬 0.4 mol/L,甲酸铵 0.5 mol/L,尿素 0.2 mol/L,苹果酸 0.05 mol/L,pH 值 3.5,镀液温度 25 ~ 30 ℃。在此条件下,电流密度计算值可达 5.1 A/dm² 以上。

为了验证该工艺方案的镀覆效果,按该工艺配制镀液,保持电流密度为 15 A/dm²,施镀 10 min,得到了外观镜面光亮的三价铬镀层。图 7 为所得三价铬镀层的 XRD 图,图中 2θ 为 44.86°处呈现出单质铬的特征峰,晶体生长择优取向为(110)面。2θ 为 50°和 86.46°处呈现出基体黄铜的特征峰,为 X 射线穿透铬镀层所致。2θ 为 58°和 60°附近均有明显的“馒头峰”出现,说明所得镀层存在非晶态相,镀层结构为混晶态。图 8 为所得三价铬镀层的表面形貌。从低倍放大形貌(a 图)可以看出,镀层表面比较光滑平整,晶粒细小均匀;从高倍放大形貌(b 图)可以看出,镀层表面有极少数的孔洞和裂纹,一旦镀层受到腐蚀,能够起到扩散腐蚀电流的作用,使镀层的腐蚀电流减小,所以镀层的光亮度和耐蚀性都很高。该镀层与黄铜基体结合良好,孔隙率低于 1 个/cm²。

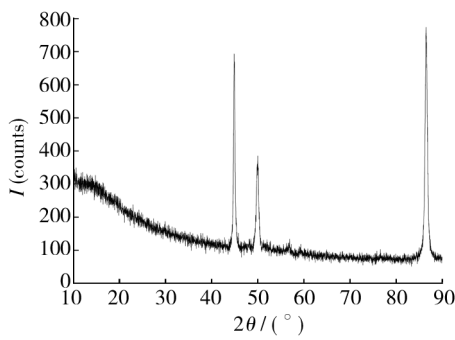


图 7 三价铬镀层的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of trivalent chromium plating

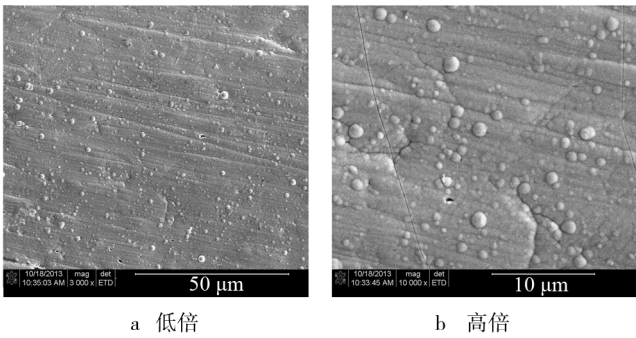


图 8 三价铬镀层 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphology of trivalent chromium plating

3 结论

1) 采用甲酸铵-尿素-苹果酸作为三价铬电镀的多元络合剂,其中,甲酸铵与 Cr³⁺形成较为稳定的络合物[Cr₃(OH)₂(HCOO)₆]⁺;尿素与 Cr³⁺形成络合物 Cr(urea)_n(H₂O)_{6-n},同时还生成新的活性络合物 Cr(C₃N₂O₃H₄)_n(H₂O)_{6-n};苹果酸具有 pH 值的缓冲作用。

2) 当 Cr³⁺浓度为 0.4 mol/L,甲酸铵浓度为 0.5 mol/L,尿素浓度为 0.2 mol/L,苹果酸浓度为 0.05 mol/L,镀液 pH 值为 3.5,镀液温度为 25 ~ 30 ℃时,可以在黄铜表面获得光亮、致密,光亮范围达 5.1 ~ 25.5 A/dm²,沉积速率高达 3.1 μm/min 以上,且与基体结合良好的三价铬镀层,镀层结构为混晶态。在该工艺条件下电镀 5 min,铬镀层厚度即可达到 1.78 μm,满足装饰性镀铬层的要求;电镀 40 min,厚度可达到 8.11 μm。

参考文献

[1] 陈亚,李士嘉,王春林,等. 现代实用电镀技术[M]. 北京:国防工业出版社,2004.
CHEN Ya, LI Shi-jia, WANG Chun-lin, et al. Modern Practical Electroplating Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.

[2] SHARIFEM, CHISHOLM C V. Characteristics of Electrodeposited Chromium [J]. Trans IMF, 1997, 75 (6): 208—212.

[3] IBRAH M S K, WATSON A, GAWNE D T. The Role of Formic Acid and Methanol on Speciation Rate and Quality in the Electrodeposition of Chromium from Trivalent Electrolytes[J]. TMF, 1997, 75 (5): 181—188.

[4] EL-SHARIF M, CHISHOLIM C V. Electrodeposition of Thick Chromium Coatings from an Environmentally Acceptable Chromium (Ⅲ) Glycine Complex [J]. Trans IMF, 1999, 77 (4): 139—144.

[5] 王伟,曾振欧,谢金平,等. 不同三价铬溶液体系镀铬工艺及镀层性能比较[J]. 电镀与涂饰, 2012, 32 (9): 9—13.
WANG Wei, ZENG Zhen-ou, XIE Jin-ping, et al. Comparison of Chromium Plating Process and Deposit Properties from Different Trivalent Chromium Electrolytes [J]. Electro-

- plating & Finishing, 2012, 32(9): 9—13.
- [7] 屠振密, 郑剑, 李宁, 等. 三价铬电镀铬现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 59—63.
- TU Zhen-mi, ZHENG Jian, LI Ning, et al. Recent Development and Tendency of Trivalent Chromium Plating[J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 59—63.
- [8] 李家柱, 林安, 甘复兴. 取代重污染六价铬电镀的技术及应用[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 30—33.
- LI Jia-zhu, LIN An, GAN Fu-xing. Alternatives to Hexavalent Chromium Electroplating and Their Applications[J]. Electroplating & Finishing, 2004, 23(5): 30—33.
- [9] 刘建平, 胡耀红, 詹益腾. 三价铬电镀的研究与发展[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 5—7.
- LIU Jian-ping, HU Yao-hong, ZHAN Yi-teng. Research and Development of Trivalent Chromium Plating[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 5—7.
- [10] 冯忠宝, 屠振密, 胡会利. 环保型三价铬电沉积功能性铬层研究现状及发展[J]. 电镀与涂饰, 2012, 32(3): 44—49.
- FENG Zhong-bao, TU Zhen-mi, HU Hui-li. Research Status and Development of Environment-friendly Functional Chromium Electrodeposition from Cr(III) Bath[J]. Plating & Finishing, 2012, 32(3): 44—49.
- [11] 张伟, 吴承伟. 三价铬电镀的研究进展[J]. 材料保护, 2013, 46(9): 38—43.
- ZHANG Wei, WU Cheng-wei. Development of Study on Trivalent Chromium Plating[J]. Materials Protection, 2013, 46(9): 38—43.
- [12] 侯峰岩, 屠振密, 屈云腾. 环保型低浓度硫酸盐三价铬电沉积厚铬的研究[J]. 复旦学报, 2012, 51(2): 168—172.
- HOU Feng-yan, TU Zhen-mi, QU Yun-teng. Investigation of Environmental Friendly Low Concentration Thick Chromium Sulfate Electrodeposition[J]. Journal of Fudan University, 2012, 51(2): 168—172.
- [13] 吴慧敏, 艾佑宏, 吴琼. 三价铬电镀铬的工艺研究[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 62—64.
- WU Hui-min, AI You-hong, WU Qiong. The Technical Study on Chromium Plating for Trivalent Chromium[J]. Surface Technology, 2007, 36(1): 62—64.
- [14] 刘存锟. 硫酸盐三价铬电镀新体系的研究[化学工业与工程技术[J]. 化学工业与工程技术, 2012, 33(4): 8—12.
- LIU Cun-kun. Study on a New System of Sulfate Trivalent Chromium Plating[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2012, 33(4): 8—12.
- [15] 毛祖国, 管勇, 丁运虎, 等. 氯化物体系三价铬电镀工艺研究[J]. 制造技术与机床, 2008(4): 87—91.
- MAO Zu-guo, GUAN Yong, DING Yun-hu, et al. Study on Trivalent Chromium Electroplating Process in Chloride System[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2008(4): 87—91.
- [16] 侯峰岩, 王斌腾, 屠振密. 低浓度氯化物三价铬电沉积工艺及其特性的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(2): 28—31.
- HOU Feng-yan, WANG Bin-teng, TU Zhen-mi. A Study of Low Concentration Chloride Trivalent Chromium Electrodeposition Process and Its Features[J]. Electroplating & Pollution Control, 2013, 33(2): 28—31.
- [17] 李永彦, 李宁, 屠振密, 等. 三价铬硫酸盐电镀铬的发展现状[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(1): 13—17.
- LI Yong-yan, LI Ning, TU Zhen-mi, et al. Development Status of Chromium Plating from Trivalent Chromium Sulfate Solution[J]. Plating & Finishing, 2009, 31(1): 13—17.
- [18] 杜登学, 隋永红, 周磊, 等. 三价铬电镀的研究现状及发展[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 29—31.
- DU Deng-xue, SUI Yong-hong, ZHOU Lei, et al. Current Status of Research and Development of Trivalent Chromium Plating[J]. Materials Protection, 2010, 43(4): 29—31.
- [19] 方景礼. 电镀配合物——理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- FANG Jing-li. Theory & Application of Coordination Compounds in Electroplating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [20] 李烨, 高云芳, 徐新, 等. 尿素对甲酸盐体系三价铬电沉积的作用机理[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(9): 5—8.
- LI Ye, GAO Yun-fang, XU Xin, et al. Mechanism of the Effect of Urea on Electrodeposition of Trivalent Chromium from Cr(III)-formate Plating System[J]. Plating & Finishing, 2013, 32(9): 5—8.