

文章编号:1001-3849(2009)09-0005-04

Fe²⁺ 对硫酸盐三价铬镀液镀铬的影响

孙化松, 屠振密, 李炳江, 李 宁, 李永彦

(哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东 威海 264209)

摘要:研究了硫酸盐三价铬镀液中 Fe²⁺ 对镀液和镀层性能的影响。赫尔槽试验发现适量的 Fe²⁺ 可增加光亮阴极电流密度范围;阴极极化曲线显示 Fe²⁺ 的加入有去极化作用;镀层在 3.5% NaCl 溶液中极化曲线、电化学阻抗谱测量以及浸泡试验表明:随着溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 含量的增加,沉积速率增加镀层的耐蚀性略有降低,镀层逐渐发暗。

关键词:三价铬;硫酸盐;Fe²⁺;镀铬;耐蚀性

中图分类号: TG153.11

文献标识码: A

Effect of Fe²⁺ on Chromium Electroplating in Sulfate Trivalent Chromium Plating Bath

SUN Hua-song, TU Zhen-mi, LI Bing-jiang, LI Ning, LI Yong-yan

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

Abstract: Small amount of ferrous sulfate was added into sulfate trivalent chromium plating bath to study the effect of Fe²⁺ on the bath and the coating of trivalent chromium plating. It was found that suitable amount of Fe²⁺ could augment the brightness area of Hull cell sample; the addition of Fe²⁺ made the LSV more positive. Anodic polarization curve, EIS curve and the immersion test of the coating in the 3.5% NaCl solution show that the corrosion resistance of the coating descends with the amount of Fe²⁺ increasing. The deposition rate is accelerated with Fe²⁺ added, and the brightness of the coatings decrease at the same time.

Keywords: trivalent chromium; sulphate; bivalent iron; chromium electroplating; corrosion resistance

引 言

铬镀层具有很高的硬度和优良的力学性能,被广泛应用于装饰和耐磨损等场合。由于 Cr(VI) 对环境污染严重,各国对含 Cr(VI) 产品的限制促进了三价铬镀液电镀的发展,20 世纪 70 年代以来三价铬镀液镀铬工艺发展迅速。哈尔滨工业大学^[1,2]对三价铬镀液电镀工艺的开发和维护做了大量的研究工作,武汉大学吴慧敏^[3]和广州二轻所^[4]合作对

硫酸盐三价铬电镀铬工艺进行了系统的研究,并推出了商品化的硫酸盐三价铬电镀铬工艺 BH-88^[5],该工艺主盐质量浓度低,光亮电流密度范围宽,易于维护,具有很好的市场前景。

有些商品化的三价铬镀液电镀铬工艺采用加入铁盐的方法来提高镀液的分散能力和覆盖能力。以安美特公司和德国科佐公司的氯化物三价铬电镀铬工艺为例,镀层中均含有少量的铁。本文采用赫尔槽试验、阴极极化曲线等方法研究了硫酸盐体系三

收稿日期: 2008-12-11 修回日期: 2009-04-15

作者简介: 孙化松(1985-),男,山东枣庄人,哈尔滨工业大学(威海)应用化学系硕士研究生。

价格电镀液中 Fe^{2+} 对光亮镀层的电流密度范围、沉积速率和镀层耐蚀性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

JZ-T 型 250 mL 赫尔槽(广州二轻工业研究所),CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司),Gamery 电化学工作站(美国 Gamery 公司),S 4-explorer X-射线荧光光谱仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 实验方法

赫尔槽试验:采用 250 mL 赫尔槽,阳极采用钛基贵金属涂层,阴极为 100 mm × 70 mm 紫铜片, $I = 5 \text{ A}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$ 。沉积速率测试:在 $J_k = 15 \text{ A/dm}^2$, $t = 5 \text{ min}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$ 下获得镀层,采用 X-射线荧光光谱仪检测镀层厚度,通过计算得到镀层的沉积速度。

阴极极化曲线测试:采用 CHI660 电化学工作站在三电极体系卧式电解槽中测量阴极极化曲线,辅助电极为铂片,参比电极为饱和硫酸亚汞电极,工作电极为 1 cm^2 紫铜片,电位扫描区间为 $-1.0 \sim -2.0 \text{ V}$,扫描速度为 50 mV/s 。

3.5% NaCl 溶液中极化曲线的测量:所用仪器与上述相同。工作电极为 1 cm^2 紫铜片镀覆 $\delta = 0.3 \mu\text{m}$ 的镀铬层,辅助电极为铂片,参比电极选用饱和甘汞电极。扫描电位范围为稳定电位 $\pm 0.25 \text{ V}$,CHI660 自带软件拟合得出 φ_{Corr} 和 J_{Corr} 。采用 Gamery 电化学工作站在同一体系中测试稳定电位下镀层的电化学阻抗谱(EIS 曲线),频率范围为 $10 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$,交流振幅为 5 mV 。低频区($0.1 \sim 0.01 \text{ Hz}$)阻抗的大小能够反映镀层耐蚀性能的高低。

盐水浸泡试验:将 $\delta = 0.3 \mu\text{m}$ 的镀铬层试片浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, $\theta = 35^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $t_{\text{浸泡}} = 72 \text{ h}$ 。

1.3 镀液组成及工艺条件

硫酸盐体系三价铬电镀铬镀液组成及工艺条件如下:

硫酸铬	300 g/L
络合剂	80 g/L
促进剂	20 g/L
硼酸	40 g/L
硫酸钠	140 g/L
十二烷基硫酸钠	0.04 g/L
θ	25°C

pH	3.0
J_k	15 A/dm^2
阴极材料	紫铜片
阳极材料	钛基涂层
搅拌方式	空气搅拌

络合剂为有机羧酸盐类化合物,促进剂为含氮有机化合物,稳定剂为有机醛类化合物。

2 结果与讨论

2.1 赫尔槽试验

取 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 分别为 0、100、200、300 及 500 mg/L 的镀铬液(Fe^{2+} 以硫酸亚铁盐形式加入),进行赫尔槽试验,测量光亮电流密度范围并观察镀层外观,试验结果如表 1 所示。

表 1 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对光亮电流密度范围及镀层外观的影响

$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$J_k/(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	镀层外观
0	3.5~25.0	光亮
100	2.5~25.0	光亮
200	3.0~25.0	光亮
300	3.5~25.0	光亮
500	4.5~25.0	光亮

由表 1 所示,随着溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加,赫尔槽试片光亮电流密度区间先增大后减小。适宜的 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 可以增加试片光亮区的 J_k 范围; $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 过高则会导致赫尔槽试片低电流密度区发暗,而使光亮电流密度区间变窄。

2.2 阴极极化曲线

镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 为 0、100、200 及 300 mg/L 时电沉积铬的阴极极化曲线如图 1 所示。

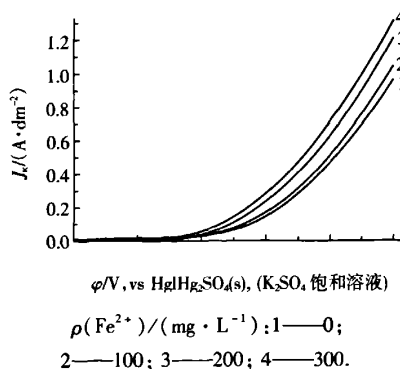


图 1 不同 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 镀液的阴极极化曲线

由图 1 所示,随着 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加,镀液的阴极

极化曲线正移,即 Fe^{2+} 的加入对镀层的沉积有去极化作用。这是由于 Fe^{2+} 在镀液中起到促进作用使不同 J_k 下格的沉积电位正移。

2.3 沉积速率

镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 为 0、100、200、300 及 500 mg/L 时的镀层沉积速率如图 2 所示。

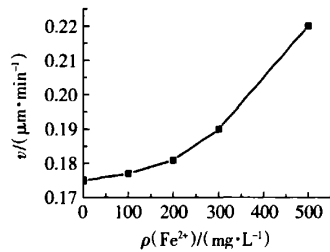


图 2 镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对沉积速率的影响

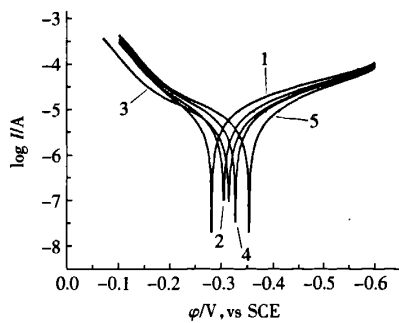
由图 2 所示,镀液中加入 Fe^{2+} 使镀层的沉积速度增加,且随 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加,镀层沉积速率增加的幅度变大。

2.4 镀层耐蚀性

测量镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线及 EIS 曲线,进行盐水浸泡测试,得到 φ_{Corr} 、 J_{Corr} 、电化学阻抗和镀层腐蚀面积百分数等指标。

1) 腐蚀电位和腐蚀电流密度

硫酸盐体系三价铬镀铬溶液中加入不同 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 时镀层的极化曲线如图 3 所示,求出的 φ_{Corr} 和 J_{Corr} 如表 2 所示。



$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: 1—0; 2—100; 3—200; 4—300; 5—500.

图 3 镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对镀层极化曲线影响

由图 3 和表 2 可知,随着溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加,镀层的 φ_{Corr} 负移, J_{Corr} 略有增加,即耐蚀性略有下降。

2) 电化学阻抗谱

溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 分别为 0、100、200、300 及 500

mg/L 时的 EIS 图如图 4 所示,频率为 0.1 Hz 和 0.01 Hz 阻抗值如表 3 所示。

表 2 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对镀层 J_{Corr} 和 φ_{Corr} 的影响

$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$J_{\text{Corr}}/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	$\varphi_{\text{Corr}}/(\text{V, vs SCE})$
0	49.0	-0.282
100	52.8	-0.305
200	53.0	-0.315
300	57.0	-0.328
500	60.2	-0.354

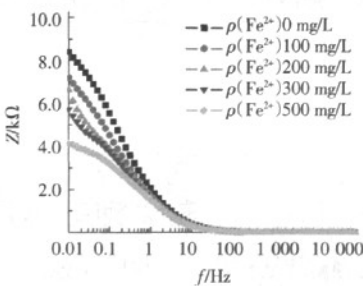


图 4 镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对镀层电化学阻抗的影响

表 3 不同 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 时所得镀层的阻抗值

$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Z/ \text{k}\Omega$	
	0.01 Hz	0.1 Hz
0	8.4	5.5
100	7.2	4.5
200	6.6	3.9
300	5.7	3.8
500	4.1	3.2

由图 4 和表 3 所示,随着溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 增加,镀层的低频区电化学阻抗逐渐下降,表征镀层耐蚀性下降,这与极化曲线的结果一致。

3) 盐水浸泡试验

通过 72 h 3.5% NaCl 浸泡试验进一步研究了 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对镀层耐蚀性的影响。不同 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 所得镀层耐蚀性如表 4 所示。盐水浸泡试验结果显示,随着镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加,镀层耐蚀性下降,这与电化学测试的实验结果相符。

3 结 论

硫酸盐三价铬镀铬液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 增加时,镀液赫尔槽试片光亮电流密度区间先增大后减小;

$\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加使阴极极化曲线正移, 可以提高镀层的沉积速率; 随着溶液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 增加, 镀层色泽变差, 同时耐蚀性能略有下降。

表 4 镀液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对镀层耐蚀性的影响

$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	腐蚀区域面积的百分数/%
0	5.5
100	7.0
200	7.8
300	9.0
500	11.0

参考文献

[1] 郑剑, 屠振密, 李宁, 等. 三价铬电镀装饰铬工艺及特

性研究[J]. 材料保护, 2008, 41(1): 24-27.

[2] 胡晓赞, 屠振密, 李永彦, 等. 硫酸盐电镀三价铬镀液中六价铬离子的积累及去除[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(4): 4-6.

[3] 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, 2004, 50(2), 187-191.

[4] 胡耀红, 刘建平, 陈力格, 等. 硫酸盐三价铬镀铬工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 43-45.

[5] 周智鹏, 胡耀红, 陈力格, 等. 硫酸盐三价铬镀铬工艺中杂质的影响及去除[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(5): 11-13.

氯化钾镀锌液中油状有机物的去除方法

氯化钾镀锌液在生产过程中容易产生浮油, 即漂浮在溶液中的油状有机物。这种油状物的黏度大, 易粘附在槽壁、挂具、阳极及镀件上, 沉淀于槽底部与其它杂质形成油性泥渣, 一般很难消除。这主要与镀液本身的性质有关, 氯化钾镀锌液是弱酸性的, 自身没有除油能力。另外, 镀液中的 KCl 含量对电解液的浊点有很大影响。特别是组合型光亮剂的载体光亮剂, 即非离子型表面活性剂, 在槽液温度升高时, 会使溶液浑浊。非离子型表面活性剂的不断积累, 与镀液中的悬浮物和镀件带入的油污相结合, 形成酸性且黏度大的油状有机物, 有时因镀液“盐析”而形成棉絮团状漂浮物于溶液中或槽底, 严重影响生产及镀层质量。

镀液中的油粘附镀件表面会带来一系列诸如结合力不良, 镀层发雾、桔皮及针孔等质量故障。如何除去镀液中的有机油状物, 这是每个电镀工作者所关注的问题。最原始的方法是用吸附性强的粗草纸吸去镀液表面油膜; 当镀液长时间使用, 有机杂质积累多时, 常用双氧水, 活性炭处理, 并过滤, 清理槽底及槽壁油污。但这些做法很不彻底。在这里, 介绍某厂的经验: 用十二烷基硫酸钠能为除去氯化钾镀锌液中的油状有机物提供很大方便。具体操作如下:

1) 将热水溶解的十二烷基硫酸钠溶液均匀地

加入待处理槽液中, 质量浓度为 0.2~0.6 g/L, 在略高于 35℃ 搅拌 2 h。

2) 加 0.5~1.5 g/L 活性炭, 搅拌 1~2 h, 然后静置数小时后进行过滤, 即可把溶液中的油状有机物除去而使镀液澄清。

3) 槽底、槽壁粘附油污可用浸过十二烷基硫酸钠溶液的粗毛巾或棉线头擦拭, 并用水冲洗, 就能彻底清理干净。

4) 日常在镀液中加入很少量的十二烷基硫酸钠溶液, 其油膜被十二烷基硫酸钠乳化而自行消除。这样可减少镀液中油状有机物的积累, 延长处理周期。

但要注意: 刚用上述方法处理过的镀液应在使用一段时间后, 或视液面上有浮油时, 再加很少量的十二烷基硫酸钠水溶液, 防止过量。虽然十二烷基硫酸钠对电镀过程不参加电极反应, 不直接影响镀层质量, 但加入量过多会使金属沉积电流效率下降, 引起镀层不良后果。

本方法主要利用十二烷基硫酸钠阴离子型表面活性剂的渗透作用、乳化作用、增溶作用及易被活性炭吸附等特性, 除去氯化钾镀锌液中的油状有机物, 效果很好, 不妨一试。

奚 兵

(常州市荆川里小区 12 丙 201)

- 六价铬电镀工艺严重污染环境,有望被三价铬电镀取代。三价铬电镀分为氯化物体系和硫酸盐体系,其中硫酸盐体系因具有阳极无有害气体析出、不腐

蚀设备等优点,近年来发展迅速.通过大量试验开发出常温甲酸-草酸体系硫酸盐工艺,并借助小槽挂镀、Tafel曲线、EIS曲线和CASS试验等方法对镀液和镀层性能进行了分析.结果表明,在优化工艺条件下,该工艺镀层沉积速率高达 $0.18\text{ }\mu\text{m/min}$ 以上,分散能力93%,覆盖能力96%,耐蚀性好,是一种性能优良、高效的三价铬电镀工艺.

6. 会议论文 [曾新顺 硫酸盐型三价铬工艺要点](#) 2008

目前市场上三价铬镀铬主要有两种:氯化物型和硫酸盐型,两种体系各有特点,氯化物体系的溶液导电性好,镀速较快,使用石墨作阳极.开缸成本较低;硫酸盐体系的溶液主盐浓度较低($\text{Cr}^{3+}+5\text{g/L}$ 左右),电流密度较小(6A/dm^2),镀层较白.生产过程中不产生刺鼻的氯气,溶液较稳定.容易维护,镀层不容易产生霉点等优点,使硫酸盐型的三价铬镀铬在市场上占有重要的地位.笔者在工厂里亲自使用维护硫酸盐型三价铬镀铬工艺两年有余,在使用维护过程中积累了一些心得、经验和教训,在此与大家交流和探讨.

7. 会议论文 [康振华.曾振欧.赵国鹏 三价铬硫酸盐溶液镀厚铬及镀层结构性能](#) 2009

采用直接电解方法探讨了三价铬硫酸盐溶液在黄铜和低碳钢基体上镀厚铬的工艺条件,通过耐磨性能和硬度测试及DSC和XRD分析对铬镀层的结构性能进行了表征.结果表明,三价铬硫酸盐溶液镀铬层厚度与电镀时间、电流密度和温度有关.在电流密度为 $8\sim 10\text{A/dm}^2$,电镀温度为 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下电镀 $60\sim 90\text{min}$ 可获得厚度超过 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的合格铬镀层.三价铬硫酸盐溶液电镀获得的铬镀层为非晶态,硬度为 730HV ,耐磨性能优于六价铬溶液电镀获得的铬镀层,铬镀层经过温度高于 293°C 的热处理后转变为晶态.铬镀层的硬度随热处理温度升高而增加,在 500°C 时达到最大而为 1090HV .

8. 期刊论文 [李芳华,LI Fang-hua 硫酸盐三价铬镀铬液的分析](#) -电镀与涂饰2005, 24 (9)

三价铬镀铬工艺要求比六价铬镀铬严格许多.选用BH-88硫酸盐三价铬镀铬工艺.介绍了其镀液中三价铬、硼酸及辅助剂含量的分析方法,为维护该工艺的稳定性提供了必要的条件.

9. 期刊论文 [曾振欧.姜腾达.汪启桥.赵国鹏.ZENG Zhen-ou. JIANG Teng-da. WANG Qi-qiao. ZHAO Guo-peng 三价铬](#)

[硫酸盐溶液快速镀装饰铬](#) -电镀与涂饰2010, 29 (4)

采用赫尔槽试验和直流电解方法研究了三价铬硫酸盐溶液镀铬工艺.研究结果表明,三价铬硫酸盐溶液快速镀装饰铬的最佳镀液组成和工艺条件为: $\text{Cr}^{3+}+15\text{g/L}$,主配剂(甲酸) 10 mL/L ,辅助配剂 15 g/L , $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 144\text{g/L}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\ 50\text{g/L}$,硼酸 60g/L ,润湿剂 1 g/L ,镀液温度 35°C , $\text{pH}\ 2.5$,电流密度 12A/dm^2 .采用这种镀液组成和工艺条件在光亮镍镀层上镀装饰铬,电镀 2 min 和 3min 获得的光亮铬镀层厚度分别为 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.49\text{ }\mu\text{m}$,平均镀速可达 $0.16\text{ }\mu\text{m/min}$.镀液中的辅助配剂使镀液的覆盖能力增加,但电镀一定时间后,镀层厚度和平均镀速减小.

10. 会议论文 [张立茗.陈蔡喜 氯化物与硫酸盐三价铬镀铬工艺性能比较](#) 2008

随着人们对环保呼声的日益提高,开发一种可替代六价铬电镀的新型环保电镀工艺是大势所趋,并已在世界范围内取得共识.目前,可取代重污染的六价铬电镀工艺主要有钴基合金电镀、钨基合金电镀、化学镀镍基合金以及三价铬电镀铬等,目前被认为是取代六价铬电镀铬的最有前途的工艺之一,从而受到世界各国电镀行业的普遍青睐.三价铬电镀以硫酸盐体系和氯化物体系为主,镀液组成一般包括主盐、络合剂、导电盐、光亮剂、润湿剂及除杂剂等,硫酸盐体系一般使用涂层钛阳极(DSA),氯化物体系一般使用石墨阳极.现对这两种工艺性能做一个对比.

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ddjs200909002.aspx

授权使用: 武汉理工大学(whlgdx), 授权号: 918073db-42e5-4ee9-82c3-9e1f00afed68

下载时间: 2010年10月30日