

文章编号:1673-9981(2010)04-0467-03

三价铬电镀铬镀层性能的研究*

王秋红¹, 潘湛昌¹, 胡光辉¹, 肖楚民¹, 古晓雁²

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 佛山市昭信金属制品有限公司, 广东 佛山 528131)

摘要:对一种硫酸型三价铬镀层性能进行了分析,从镀层的结合力、耐腐蚀性、镀层晶态结构,微观形貌可知,三价铬镀层与基体有良好的结合能力,Tafel曲线测试结果表明,三价铬镀层的腐蚀电位高于六价铬镀层,XRD分析三价铬沉积铬为铬-铁镀层,这也是它耐腐蚀性的原因之一,SEM观察镀层表面形态为微型针孔,造成腐蚀电流略大于六价铬镀层.综合分析,三价铬镀层与六价铬镀层性能基本相当.

关键词:三价铬电镀; 镀层; 耐蚀性; Tafel曲线

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

铬是一种具有美丽的略带浅蓝色的银白色金属.镀铬层具有良好的特性如:硬度高、耐磨、耐腐蚀、耐硫化物、耐有机酸、顺磁、不易变色并能长期保持光泽^[1].这些是其他镀层难以达到的,因此镀铬在工程应用方面具有特殊的地位.六价铬镀铬使用的铬酸毒性很大且是致癌物质,对环境造成极大污染.各国立法不断加强,引起人们广泛关注^[2],纷纷限制六价铬的排放.同时随着人们环保意识不断提高,六价铬电镀逐渐退出电镀市场,取而代之的是环保型三价铬电镀^[3].本文研究的是一种硫酸型三价铬镀铬体系 TirEAC TCR-3000 三价铬电镀液,与氯化物体系相比较,主要优点是不会对镀槽设备和电镀后的零件造成腐蚀^[4].研究发现,这种三价铬镀层性能与六价铬镀层相当.作为装饰性镀铬,该镀液现已在佛山市昭信金属制品有限公司投入生产,该工艺可广泛应用于灯饰、家具、卫浴、电器及电子技术、通讯技术等行业的 products 上.

液,具体工艺参数列于表 1.

表 1 TirEAC TCR-3000 三价铬电镀液工艺参数

工艺参数	操作条件
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19~29 g/L
络合剂	20~50 g/L
导电盐	160~240 g/L
硼酸	75~100 g/L
光亮剂	10~15 ml/L
湿润剂	2~5 ml/L
阳极	DSA 涂层钛阳极
T	40~55 °C
pH	3.2~3.7
D_k	2~8
t	2~10 min
S_c/S_A	1~1.5/1

络合剂为小分子量的有机羧酸类物质,导电盐为 K_2SO_4 等硫酸盐,光亮剂为有机醛类物质,湿润剂为阴离子表面活性剂类物质.

处理流程如下:黄铜片除蜡 70~80 °C → 热水洗 → 水洗 → 活化 → 水洗 → 电镀铬 → 水洗 → 碱洗 → 超声波水洗 → 干燥.黄铜片为含铜 65% 以上的铜锌合金;

1 实验部分

1.1 三价铬镀铬工艺

本试验采用 TirEAC TCR-3000 三价铬电镀

收稿日期:2010-10-19

* 基金项目:广东省科技计划项目(2008B010600048);佛山市三水区科技计划资助项目(0903A)

作者简介:王秋红(1984—),女,河北保定人,硕士.

除蜡用由十二烷基磺酸钠、硅酸钠及磷酸钠,其中十二烷基磺酸钠为 2 g/L、硅酸钠为 8 g/L 及磷酸钠为 60 g/L;活化利用 5% 稀盐酸;碱洗用柠檬酸钠和碳酸钠,其中柠檬酸钠为 6 g/L,碳酸钠为 10 g/L。

1.2 实验方法及仪器

采用上海辰华 CHI650C 电化学工作站的塔菲尔图技术测量镀层的耐腐蚀性,腐蚀液为浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液,腐蚀面积 5 mm×5 mm,温度 25 ℃,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为大铂片电极,工作电极为电镀铬试片。以开路电位为基准电位,扫描速度 5 mV/s。日本理学 D-MAY ii A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析镀层晶态结构,日立 S-3400N 扫描电镜观察镀层形貌。

2 结果及讨论

2.1 镀层的结合力测试

在镀层上用钢刀划两条相距 1 mm 的平行线,并且一次性使得刻线透镀层直达基体。通过观察,发现两条刻线间的镀层无剥离和脱落现象。同时,剪下长 2 cm×0.8 cm 的镀片,然后用夹钳夹住一段,用手将另一端向一边弯曲,然后再向另一边弯曲,如此反复直到把镀片折断。基体和镀层一起断裂,然后用小刀剥离,镀层未出现起皮、脱落。以上划线试验和弯曲试验表明镀层的结合力良好。

2.2 镀层耐腐蚀性测试

Tafel 曲线测试结果如图 1 所示,根据 Tafel 曲线计算得到两种镀层的腐蚀电流与腐蚀电位见表 2。可以看出,三价铬镀层的腐蚀电位比六价铬镀层的要高 0.018V,但三价铬镀层腐蚀电流稍小一些。因此,三价铬镀层的耐腐蚀性与六价铬镀层基本相当。

2.3 镀层的结构分析

图 2 是 TirEAC TCR-3000 系列三价铬镀层在 X-射线衍射下的谱图。由 PDF 卡片可知单质铬的特征衍射峰在 44.4°,从图 2 可见,其中多个比较强的衍射峰主要是基体黄铜片的特征峰;在 44.4°的位置上,三价铬和六价铬镀层有明显特征峰,唯一不同的是三价铬镀层在 65°的位置上,多出一个峰,从 PDF 卡片上查得,这是铁的特征峰之一。因此三价铬镀层中是含有一定量铁的铬镀层。这种特殊的镀层组成很可能是造成三价铬镀层腐蚀电位提高的重

要原因之一。

表 2 两种镀层腐蚀电流与腐蚀电位

参数	三价铬镀层	六价铬镀层
腐蚀电流/A	7.551×10^{-6}	7.312×10^{-6}
腐蚀电位/V	-0.679	-0.697

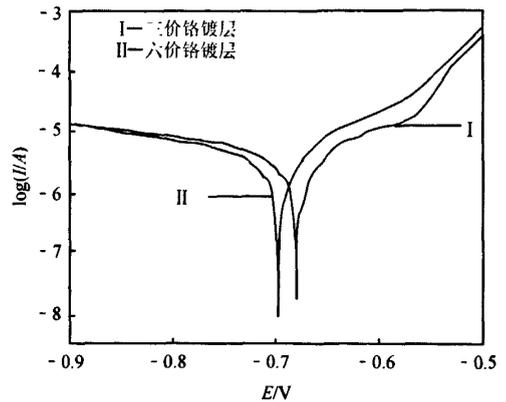


图 1 两种镀层的 Tafel 曲线

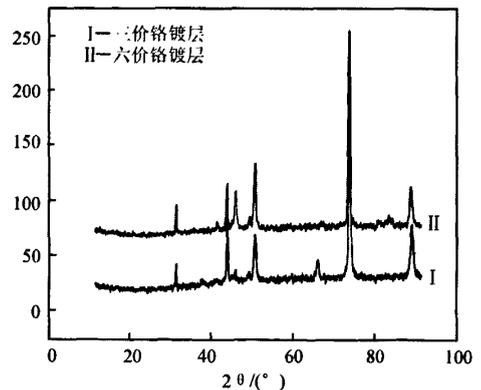


图 2 两种镀层的 X-射线衍射谱图

2.4 镀层的微观形貌

图 3 和图 4 分别是两种镀层在 5000 倍下的 SEM 扫描图片。三价铬镀层表面有一些细小的针孔,使得三价铬镀层不容易被腐蚀;而六价铬镀层表面则呈现微裂纹结构,当镀层一经腐蚀,这种微裂纹结构在一定程度上起到扩散电流的作用^[5],从而使得六价铬镀层的腐蚀电流稍小于三价铬镀层。

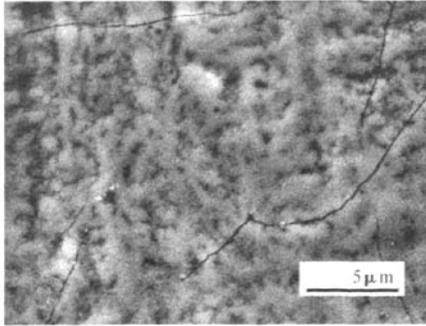


图3 三价铬镀层形貌(SEM),5000×

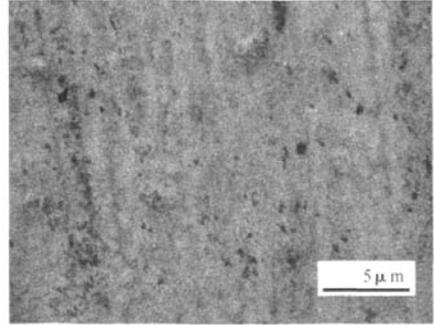


图4 三价铬镀层形貌(SEM),5000×

3 结 论

对 TirEAC TCR-3000 三价铬镀层性能做了详细的研究,并与六价铬镀层作了相应的对比.实验结果显示,这种硫酸型三价铬镀层是一种含铁的铬镀层,具有良好结合力.从 SEM 图片可知,三价铬镀层微观形貌是微小的针孔结构,与六价铬镀层不同.通过 Tafel 曲线测试发现,三价铬镀层耐腐蚀性和六价铬基本相当.可见,TirEAC TCR-3000 三价铬电镀液是取代六价铬电镀液的一种成功实例.

参考文献:

- [1] 胡如南,陈松祺.实用镀铬技术[M].北京:国防工业出版社,2005.
- [2] LANSDELL P, FARR J P G. The corrosion resistance of chromium electroplated from trivalent and hexavalent chromium plating solutions [J]. Trans IMF, 1997, 75 (6):219-223.
- [3] SHARIF E I M, CHISHOLM C V. Characteristics of Electrodeposited Chromium [J]. Trans IMF, 1997, 75 (6):208.
- [4] 张立茗,方景礼,袁国伟,等.实用电镀添加剂[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [5] 曾志翔,王立平,陈力,等.三价铬电镀硬铬及镀层性能的研究[J].电镀与环保,2006,26(4):13.

Study on the properties of trivalent chromium coating

WANG Qiu-hong¹, PAN Zhan-chang¹, HU Guang-hui¹, XIAO Chu-min¹, GU Xiao-yan²

(1. Faculty of Light and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. FoShan Real Faith Metal Ware Co., LTD, Foshan 528131, China)

Abstract: In this paper, a sulfate trivalent chromium coating was studied. The properties of coating were analysed such as adhesive force, corrosion resistance, crystalline structure, microstructure. Results showed that the adhesive force of trivalent chromium coating was very good; The corrosion potential of trivalent chromium coating was much higher than hexavalent chromium coating by Tafel curve test; the trivalent chromium coating was a chromium-iron coating with XRD, it was also one of the reasons it had good corrosion resistance; the corrosion current was a little bigger as it had many tiny pinholes on surface topography by SEM. In a word, the properties of trivalent chromium coating and hexavalent chromium coating were basically same.

Key words: trivalent chromium plating; coating; corrosion resistance; Tafel curve