

## 高效快速镀铬工艺的研究

关山 张琦 胡如南

(北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

**摘要** 开发了一种新型镀铬工艺. 在  $45 \text{ A/dm}^2$  的电流密度下, 阴极电流效率达 26%. 新型复合型镀铬添加剂的加入, 提高了阴极电流效率及镀液的覆盖能力, 改善了镀层的性能, 并在较宽的电流密度范围内可获得光亮的镀层.

**关键词** 镀铬 电流效率 添加剂

**中图分类号** TQ153 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)06-0361-03

### CHROMIUM ELECTRODEPOSITION PROCESS WITH HIGH CATHODE CURRENT EFFICIENCY

GUAN Shan, ZHANG Qi, HU Ru'nan

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083)

**ABSTRACT** The new chromium electrodeposition process with high cathode efficiency was developed successfully, with which the cathode efficiency can be more than 26% ( $45 \text{ A/dm}^2$ ). The addition of the new chromium electrodeposition additives can increase the cathode efficiency, improve the covering ability of the solution as well as the quality of the depositions.

**KEY WORDS** chromium electrodeposition, current efficiency, additive

为了提高镀铬的效率, 国内外曾先后开发了一批有价值的工艺, 其中比较成功的是含氟工艺, 例如 SRHS(自调节工艺). 通过向普通镀液中引入氟化物作为第二催化剂, 使电流效率提高到 20% ~ 25%<sup>[1]</sup>, 但此种镀液对工件的低电流密度区和阳极腐蚀严重, 限制了此类工艺的应用, 目前比较先进的镀硬铬工艺均不含氟.

M. Perakh<sup>[2]</sup> 提出在高浓度的铬酐中加入除氟以外的其他卤化物, 可以使阴极电流效率达 40% ~ 70%. 但此工艺要求低温, 否则镀层光亮度差, 加上镀层内应力大, 铬酐浓度太高, 污染严重, 阳极有卤素气体析出, 使该工艺很难实施. 国内朱立山等<sup>[3]</sup> 于 1986 年推出了类似的工艺, 并没有改进上述不足.

真正使镀铬工艺面貌一新的是有机添加剂的引

入, 例如氨基酸, 卤代羧酸, 卤代磷酸, 有机磺酸等, 不但明显的提高了阴极电流效率, 还使镀层的外观、镀液的覆盖能力、分散能力有了一定的改善<sup>[4-6]</sup>. 一般将此类镀铬液称为第三代镀液, 其中以美国 M & T 公司的 HEFF25 工艺最为著名, 采用该工艺可以在 25% 以上的阴极电流效率下获得光亮且结合力较好的镀层, 但该工艺成本过高, 可能会影响其推广使用.

北京航空航天大学开发了一种高效快速的镀铬工艺, 采用了复合型镀铬添加剂(有机物+ 无机阴离子), 应用该工艺在  $45 \text{ A/dm}^2$  下阴极电流效率可达 26% 以上, 所得镀层光亮光滑, 结合力与耐蚀性俱佳. 由于镀液的电流效率比标准镀液高 70%, 并且可以使用高电流, 因此节省了人力及能源. 本文主要介绍该工艺镀液性能, 有关镀层性能及添加剂作用机理将另文发表.

## 1 实验方法

实验采用的典型工艺如下:

CrO <sub>3</sub>	200~ 270 g/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.2~ 3 g/L
Cr <sup>3+</sup>	2~ 5 g/L
BHCr1	10~ 25 ml/L
T	55~ 60 °C
D <sub>k</sub>	20~ 75 A/dm <sup>2</sup>
阳极	铅锡或铅锑合金

阳阴极面积比 2: 1

阴极电流效率的测定采用铜库仑计法. 镀液覆盖能力的测定采用平行阴极法<sup>[7]</sup>. 选择添加剂的种类、含量及工艺参数选择采用改良型霍尔槽试验. 镀速的测定采用 M10B PERMRSCOPE 磁性涡流测厚仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铬酐浓度对电流效率及镀层外观的影响

铬酐是镀铬液的主要成分之一, 其含量对电流效率及镀层性能影响很大. 铬酐浓度对电流效率影响见图 1, 可以看出, 当铬酐浓度低于 150 g/L 时, 电流效率大于 30%, 但铬酐浓度低导致槽电压升高, 镀液的覆盖能力也很差, 这是一般厂家所不能接受的. 当铬酐为 220~ 270 g/L 左右时, 约为 26% 左右, 且电流效率变化缓慢, 易于控制, 故将铬酐浓度取为 220~ 270 g/L.

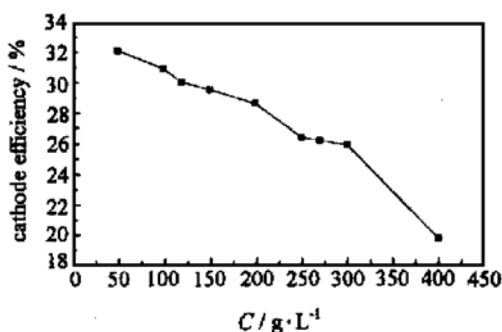


Fig. 1 The effect of chromium acid on the cathode efficiency (45 A/dm<sup>2</sup>, 55 °C)

### 2.2 硫酸含量对电流效率的影响

本工艺中, 一定量的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是必不可少的. CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mass%) 的比值对电流效率的影响见图 2, 由改良型霍尔槽实验可知, 当 CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mass%) 的比值为 75~ 125 时可以获得光亮的镀层, 并当其重量比为 90 时, 阴极电流效率达到最

大, 为 27% 以上.

### 2.3 添加剂对阴极电流效率的影响

BHCr1 为一种复合型添加剂, 是将有机物与无机含氧酸盐按一定比例复配. 这样既保持了有机添加剂电流效率高、镀层性能优良的优点, 同时无机含氧酸盐起到了稳定镀液、防止有机物氧化的作用. 400 mL 镀液电解 50 A/h 后, 电流效率仍大于 22%, 补加铬酐后, 继续电解 50 A/h, 镀液性能良好. 实验中还发现含氧酸盐能提高镀液覆盖能力, 增加镀层光亮度. 添加剂对电流效率的影响见图 3. 随添加剂的含量增加, 电流效率随之增加, 当添加量超过 20 g/L 后, 电流效率的增加变缓慢, 考虑到成本问题, 将添加剂上限定为 25 g/L.

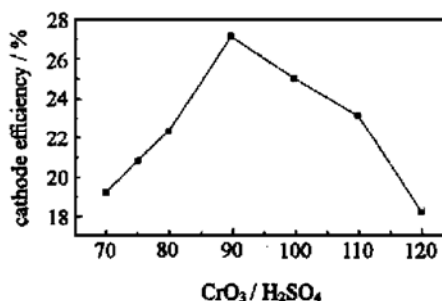


Fig. 2 The effect of CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the cathode efficiency

添加剂通过吸附作用, 改变阴极表面的双电层结构, 起到了提高电流效率的作用, 关于其作用机理, 将另文介绍.

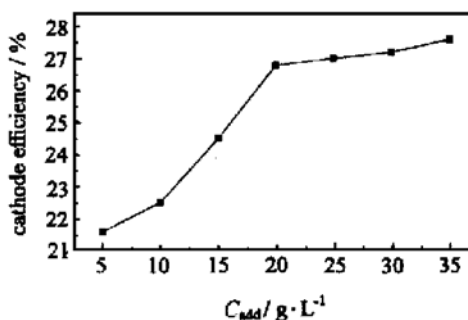


Fig. 3 The effect of additive on the cathode efficiency

### 2.4 电流密度对阴极电流效率的影响

从图 4 可以看出, 随着电流密度的增加, 阴极电流效率随之增加. 由改良型霍尔槽实验可知, 在 15~ 90 A/dm<sup>2</sup> 的范围里, 采用适当的工艺条件, 都可以获得光亮的镀层. 但由于实际生产中, 电流密度太大, 槽液升温太快, 不易控制. 故将阴极电流密度定为 30~ 75 A/dm<sup>2</sup>.

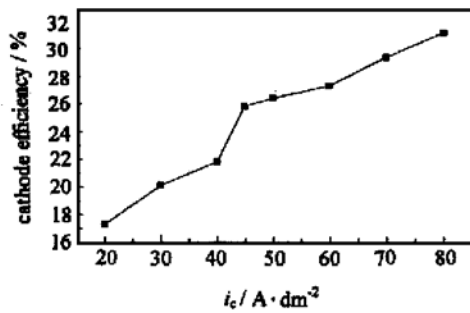


Fig. 4 The effect of cathode current density on the cathode efficiency

### 2.5 温度对电流效率及镀层外观的影响

类似于传统的镀铬工艺, 本工艺电流效率随温度上升而下降. 虽然在低温高铬酐浓度的条件(40℃以下,  $CrO_3$  400 g/L 以上) 阴极电流效率可以大于30%, 但这在实际生产中是不易实现的, 而且镀层的内应力较大. 在55~75℃的条件下施镀, 均可以获得光亮光滑的镀层, 而改良霍尔槽实验表明55~60℃下的镀层光亮区范围最大, 故将温度取为55~60℃.

### 2.6 添加剂对镀液的覆盖能力的影响

传统镀铬液中加入  $BHCr1$  后, 镀液的覆盖能力有了明显的提高, 见表1. 传统镀铬液加入 20 ml/L

添加剂后, 其铜电极的稳定电位明显负移, 由 0.64 V(SCE) 降低为 0.30 V(SCE)<sup>[8]</sup>. 这说明添加剂对阴极表面有一定的活化作用, 使其表面的真实电流密度提高, 并提高了镀液的导电性能, 从而使镀液的覆盖能力提高.

Table 1 The effect of additive on the covering ability of the solution

The content of additive/ ml · L <sup>-1</sup>	Electrolytic process	The covering ability of the solution
0	45 A/dm <sup>2</sup> , 55℃, 5 min	60%
10	45 A/dm <sup>2</sup> , 55℃, 5 min	80%
20	45 A/dm <sup>2</sup> , 55℃, 5 min	82%
30	45 A/dm <sup>2</sup> , 55℃, 5 min	85%

### 2.7 镀液腐蚀性能的测试

本实验中, 采用浸蚀实验及低电流电解来评定镀液的腐蚀性能, 浸蚀实验采用铜片及铁片为试样, 低电流电解实验采用铁片, 电流密度 0.5 A/dm<sup>2</sup>. 实验结果见表2. 可以看出本工艺镀液对铁基体有明显的缓蚀作用, 对铜基体腐蚀情况与普通镀液相当. 本工艺低电流腐蚀情况小于普通镀液, 这是因为添加剂的活化作用使电流密度分配比较平均.

Table 2 The corrosion ability of the solution

Metals	Experiment methods	Corrosion speed (Normal solution)	Corrosion speed (With additive 20 g/L)
Cu	Immersion(30℃, 24 h)	6.83 g/m <sup>2</sup> ·h	6.95 g/m <sup>2</sup> ·h
Steel	Immersion(30℃, 24 h)	0.708 g/m <sup>2</sup> ·h	0.333 g/m <sup>2</sup> ·h
Steel	Electrolysis(0.5 A/dm <sup>2</sup> , 2 h)	5.98 g/m <sup>2</sup> ·h	4.25 g/m <sup>2</sup> ·h

## 3 结论

1. 开发了一种高效快速镀铬新工艺, 采用该工艺, 阴极电流为 45 A/dm<sup>2</sup> 时, 阴极电流效率可达26%以上.

2. 添加剂  $BHCr1$  在镀液中稳定存在, 并有效地提高了阴极电流效率及镀液覆盖能力, 增加了镀层的光亮度, 并对铁基体有一定的缓蚀作用.

### 参考文献

[1] Laboda M A, Hoare J P. Plating and Surface Finishing, 1985,

72(6): 66

[2] Perakh M. Proc. 10th World Congress on Metal Finishing, Kyoto Japan, 1980

[3] 朱立山等. 材料保护, 1987, 20(2): 13

[4] Anthony D Baranyi. U. S. P 4, 406, 756, 1983

[5] Edgar J Seyb. U. S. P 3, 505, 183, 1970

[6] Hyman Chessin, et al. U. S. P 4, 588, 481, 1986

[7] 关山, 张琦, 胡如南. '99 中国电镀青年学术会议论文集. 北京, 1999, 55

[8] 关山, 硕士学位论文. 北京航空航天大学, 2000