

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0095- 06

Cr(III) 水溶液电沉积非晶态铬的电化学^①

何湘柱¹, 龚竹青², 蒋汉瀛²

(1. 湘潭工学院 环境工程与化学新材料研究所, 湘潭 411201; 2. 中南工业大学 冶金物理化学和化学新材料研究所, 长沙 410083)

摘 要: 提供了一种由络合剂、稳定剂、添加剂组成的 Cr(III) 水溶液电镀镜面非晶态铬新方法。采用 Hull 槽实验、动电位扫描(LSV)、计时电流(CA)、计时电位(CE)等电化学方法对 Cr(III) 水溶液中电沉积非晶态铬的电化学机理进行了研究。实验结果表明在- 0.96~ - 1.1 V 之间生成的蓝膜是光亮非晶态 Cr 层得以电沉积出来的首要条件。讨论了 Cr²⁺ 离子和 Cr(III) 配合离子在电沉积非晶态铬镀层中的作用以及镜面非晶态铬镀层的形成机理。并用 X 射线衍射和扫描电子显微镜(SEM)等方法对铬镀层的结构进行了检测分析。

关键词: 电沉积; 非晶态铬; 电化学

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

非晶态材料是一种微观近程有序、远程无序结构的材料, 它们不像晶体材料那样具有晶界、晶体缺陷、偏析和各向异性等性质, 因而非晶态材料表现为宏观上的均一性和各向同性。因此, 一般非晶态合金都具有优良的耐磨性、耐蚀性能以及较高的硬度、抗拉强度和特殊的电磁性能^[1]。近年来, 三价铬电镀普通铬^[2~7]和铬酸电镀非晶态铬^[8~13]的研究已有一些报导, 但是, 有关从三价铬水溶液中直接电镀非晶态铬的报导仍较少见。

本文作者采用 Hull 槽实验、动电位扫描(LSV)、计时电流(CA)、计时电位(CE)等电化学方法, 对自行开发的三价铬水溶液(定名为 CRF 电镀液)^[14]电沉积非晶态铬的电化学行为进行了研究, 用 X 射线衍射和扫描电子显微镜(SEM)等方法对铬镀层的结构进行了检测分析。作者认为只有合适的 Cr(III) 配合离子才能电沉积还原出铬镀层, 而在- 0.96~ - 1.1 V 之间生成的蓝膜是光亮非晶态 Cr 层得以电沉积出来的必要条件; 溶液温度和 pH 值的上升是导致电沉积铬层厚度难以继续增加的主要原因, 其本质在于 Cr(III) 的羟桥基聚合反应; 非晶态铬镀层的形成与溶液中加入的添加剂的吸附作用以及添加剂和 Cr(III) 配合离子中的稳定剂(H-W)在电沉积过程中的夹杂作用有关。

1 实验方法

使用表 1 所示电镀液(CRF Bath)进行非晶态

铬电沉积研究, 各种溶液均用蒸馏水配制, 所用试剂为分析纯或化学纯。CRF 溶液配制好后自然陈化 24 h 后进行电沉积铬研究, 溶液 pH 值和温度分别为 1~ 3.8 °C 和 10~ 35 °C, 阴极电流密度为 8~ 35 A/dm², 电沉积时间为 5~ 60 min, 机械搅拌(100~ 300 r/min)。

表 1 电镀液(CRF)的组成

Table 1 Electrolyte composition for amorphous Cr electroplating

Component	Concentration, $\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
CrCl ₃ ·6H ₂ O	130
H ₃ BO ₃	35
KBr	15
H-W (Stabilizer)	83
H-L (Complexing agent)	80
T1 (Additive 1)	0.06~ 0.1
T2 (Additive 2)	0.2~ 0.3
Wetting agent	0.06~ 0.2

Hull 槽实验采用 250 mL 的 Hull 槽, 以不溶性钛阳极网做对极, 0.2 mm 厚的纯 Cu 片作基体, 用 5[#]、6[#]、7[#]、8[#] 金相砂纸将铜电极表面逐级打磨光滑, 用脱脂棉蘸丙酮擦拭除油, 风干后先用清水洗, 再用 HCl(1:1)除去冷作氧化膜, 经活化液活化后进行 Hull 槽实验。工艺实验采用 2 cm × 2 cm 的大铜片试样, 面积比为 S_阴: S_阳 = 1:2.5。

电化学研究采用 EG&G PARC M273 恒电流/

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59674025

收稿日期: 1999- 04- 03; 修订日期: 1999- 06- 08

作者简介: 何湘柱(1966-), 男, 博士, 副教授

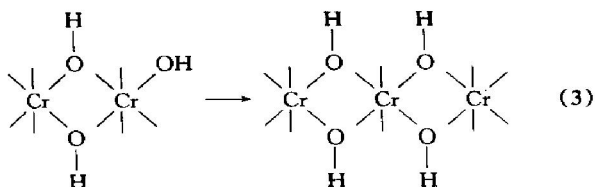
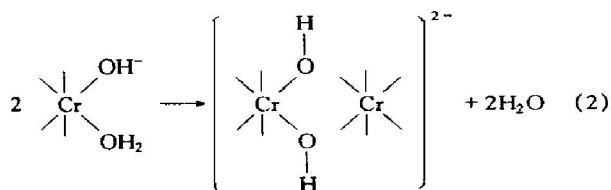
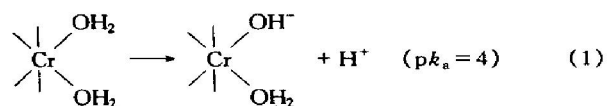
恒电位仪三电极体系, 用 M270 Research Electrochemistry Software 电化学软件分别进行阴极动电位扫描(LSV)、计时电流(CA)、计时电位(CE)等实验研究。不溶性钛阳极网作辅助电极(面积约为 6 cm^2), 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 文中所指电位均指相对于饱和甘汞电极的电位。直径为 0.225 cm 的纯 Cu 棒(面积 S 约为 0.040 cm^2) 用 AB 胶封闭后, 将其截面作为研究面, 经与前面相同的表面处理后用作电化学研究。

工艺实验得到的镜面光亮铬镀层分别采用日本理学 Rigaku D/max-rA10 X-ray(XRD) 衍射仪和日立公司 HITACHI S-570 扫描电子显微镜进行结构测试和形貌分析。

2 结果及讨论

2.1 Hull 槽实验结果

采用 CRF 溶液进行 Hull 槽电镀实验, 结果表明: 电流密度 J 为 $2 \sim 27 \text{ A/dm}^2$ 时均可得到均匀光亮的铬层, 而 J 为 $0.5 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 时能得到蓝色的沉积膜, J 小于 0.5 A/dm^2 时则几乎得不到任何镀层。在 Hull 槽实验过程中, 铜阴极表面因 H^+ 离子剧烈反应放出大量氢气, 从而导致溶液温度和 pH 值有较大的升高。另外, 在相同条件下进行 Hull 槽实验时, 电镀的时间越长, 则所生成的蓝色膜就可能转化为光亮的铬镀层, 而已有的光亮铬层却可能变成半光亮、发白、发灰甚至变得灰黑, 同时镀层也开始变得疏松。这是由于随着电沉积时间的不断延长, 电极/溶液界面处溶液的 pH 值和温度升高较多^[5, 7]; 尤其是, 随着溶液 pH 值的升高, 将增强离子的下面各种羟桥基聚合反应^[3, 4, 15]:



从而, 导致铬电沉积反应难以继续进行。

如果施加的电流密度小于 6 A/dm^2 就只能在 Cu 片的边缘产生光亮 Cr 层和蓝膜, 电流密度必须大于 6 A/dm^2 才会有均匀的 Cr 沉积层产生, 相应的上限电流密度则可高达 45 A/dm^2 左右。这一现象的产生是由于在进行工艺条件实验和电化学研究时, 使用的 CRF 溶液相对于 Hull 槽实验的要多得多, 因析氢反应和铬电沉积反应而造成的 Cu/溶液界面处溶液的 pH 值和温度升高的程度均较小, 由此引起的 Cr(III) 离子的羟桥基聚合反应相对较小。

2.2 Cr(III) 水溶液中铬电沉积的电化学研究

动电位扫描(LSV)曲线(见图 1)表明, 在 $0 \sim -2.4 \text{ V}$ 之间进行阴极极化时, 单纯 CrCl_3 水溶液(曲线 1)和 CRF 溶液(曲线 2)均无明显的铬电沉积峰出现。

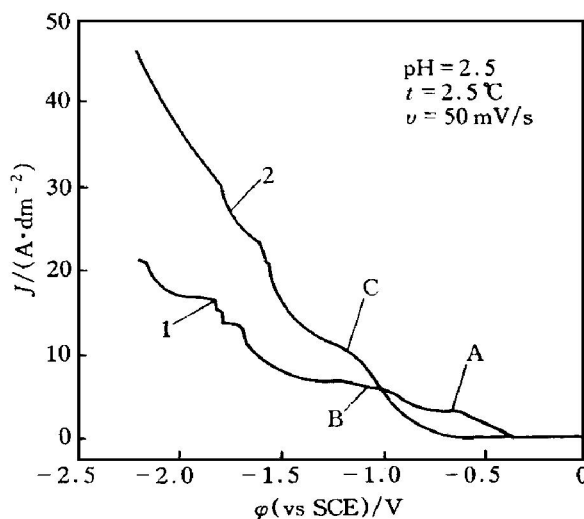
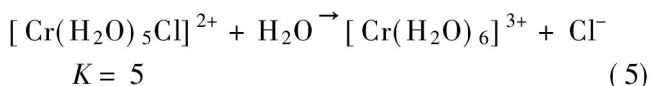
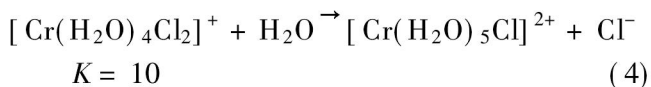


图 1 动电位扫描(LWP)曲线

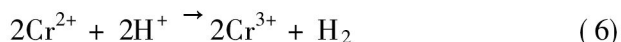
Fig. 1 Linear sweep voltammetry of CRF bath and simple CrCl_3 solution

曲线 1 有两个反应电流平台, 第一个平台 A 对应氢离子的还原, 阴极电位达 -0.35 V 附近开始析氢, -0.65 V 附近达到极限扩散电流。第二个平台 B 对应 Cr(III) 还原为 Cr^{2+} , 阴极电位达到 -0.75 V Cr^{3+} 开始还原, -1.05 V 附近达到 Cr(III) 还原的极限扩散电流。电位负于 -1.4 V 后, 因剧烈析氢而导致电流迅速增大。实验结果表明, 使用单纯 CrCl_3 水溶液时, 尽管有 Cr(III) 的还原反应, 但并未得到任何铬镀层, 即使电位达到 -2.4 V 仍然得不到均匀光亮的铬镀层, 电极表面只有一层结构疏松、表面粗糙、附着力极差的黑色物质沉积出来。

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于水中会发生式 (4) 和式 (5) 的络离子的转换反应^[15, 16]:



单纯 CrCl_3 水溶液中存在简单铬离子 Cr^{3+} 和水合离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。实验结果表明, 单纯 CrCl_3 水溶液中存在的上述离子都难以直接还原电沉积出金属铬来。另一方面, 在平台 B 处尽管能产生 Cr^{2+} 离子, 但该离子很不稳定, 极易在阴极区的双电层内发生式 (6) 反应:

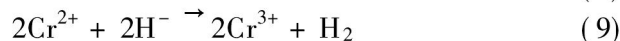


因此, 实验结果是析氢加剧, 且得不到金属铬镀层。

当阴极电位更负时, 由于电极表面大量析氢, 造成电极/溶液界面处溶液 pH 值和温度升高, 式 (1)~(3) 所示的 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子的羟桥基聚合反应加剧, 从而导致在电极表面只能得到结构疏松的灰黑色物质。

图 1 中曲线 2 仅有一个反应电流平台 C, 它对应的是 $\text{Cr}(\text{III})$ 配合离子还原为 Cr^{2+} 。阴极电位达到 -0.75 V 开始析氢, 由此可知, CRF 溶液中的添加剂增大了 H^+ 离子电化学反应的极化程度, 有效地抑制了溶液中的析氢反应; -1.1 V 附近开始有镜面光亮的蓝膜生成, 并随阴极电位的不断负移, 镜面铬镀层由外至内逐渐均匀电沉积于阴极表面; -1.2 V 附近达到电沉积 Cr 的极限扩散电流; 电位负于 -1.35 V 后, 铬镀层不断增厚、析氢加剧、电流增大; -1.75 V 附近由于剧烈析氢导致电流迅速增大, 铬镀层开始发白并出现竖向纹路, 继而有灰黑色的物质沉积于铬镀层表面。当析氢加剧导致电极/溶液界面处溶液的 pH 值和温度升高较多时, 同样会增大 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子的羟桥基聚合反应从而导致铬电沉积反应难以继续进行。另外, 在阴极表面有光亮铬镀层存在时进行阳极回扫, 即使阳极回扫电位达到 1.1 V 也观察不到 Cr 镀层的阳极溶解峰, 所得铬镀层并未溶解, 由此可见, 电沉积出来的铬镀层具有良好的耐蚀性能。

一般认为^[15], 从 $\text{Cr}(\text{III})$ 水溶液电沉积铬过程中阴极附近主要发生式 (7)~(10) 还原反应:



但实验结果表明, 铬电沉积反应并非如此简单。因为, 在 $-0.75 \sim -1.3\text{ V}$ 间单纯 CrCl_3 水溶液的 LSV 曲线也有如式 (8) $\text{Cr}(\text{III})$ 还原为 Cr^{2+} 的反应平台, 但随后并未发现有铬电沉积出来, 而在 CRF 溶液中铬的电沉积却十分容易。由此说明, 铬的电沉积并非是如式 (10) 那样直接由 Cr^{2+} 离子的还原反应来完成, 而应与 $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{II})$ 配合离子的形式、种类及其活性以及 CRF 溶液中的稳定剂 H-W 的种类、性质等有关^[3, 16]。

Cr^{3+} 离子为 d^2sp^3 型杂化, 它与水分子形成的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配离子为内轨型八面体配合物, 性质稳定, 难以在阴极上放电, 故单纯 CrCl_3 水溶液中难以直接电沉积出铬镀层^[17]。而 CRF 溶液中的稳定剂 H-W 是含有一 COOH , 一 CO 基团的有机试剂, 它与 $\text{Cr}(\text{III})$ 有较强的缔合作用, 有助于 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 去掉部分水分子形成易于发生还原反应的高活性的 $\text{Cr}(\text{III})$ 配合离子^[16], 因此, 在 CRF 溶液中能很容易地电沉积出铬镀层, 其相应的阴极电位值应在 -1.1 V 附近。

由于在铬电沉积之前已有大量的 H_2 析出, 导致 CRF 溶液中的动电位扫描曲线上观察不到 Cr 的电沉积峰。为了确定铬的沉积电位值并对其电化学机理进行详细研究, 作者采用计时电流法 (CA) 对其进行研究 (见图 2)。当施加的阴极电位大于 -0.9 V 时, 电流密度很小且无任何镀层产生。当电位为 -1.0 V 时 (曲线 1), 电流密度较小且随时间逐渐升高, 到达稳定值前主要以光亮蓝膜的生成为主, 此后蓝膜逐渐均匀沉积于整个阴极表面并开始有部分光亮铬电沉积, 随电沉积时间的延长, 在电极表面能沉积出极薄的光亮铬镀层。当电位负于 -1.1 V 后 (曲线 2~5), CA 曲线前段开始出现峰电流, 同时, 施加的阴极电位越负, 其相应的电流密度升高越迅速, 峰电流越大且出现的时间也越早、持续的时间也越短。电位负于 -1.6 V 后 (曲线 6), 在较短的时间内 (5 min 左右) 铬镀层就沉积得很厚了, 若此时电沉积时间再延长, 镀层就容易发白、继而产生竖向纹路甚至镀层发黑, 这与三价铬离子的羟桥基聚合反应有关, 从曲线 6 分析可见, 当发生该反应时, 对应的电流密度较高且改变上升趋势而保持相对稳定。镀层表面的黑色物质的产生就是导致 Cr 电沉积不能继续进行 (也即 Cr 电沉积层厚度不能增加) 的结构上的主要原因。

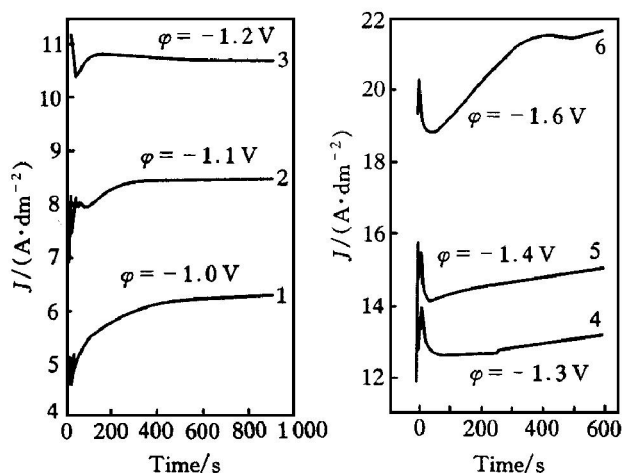


图 2 CRF 计时电流曲线

Fig. 2 Chronoamperometry (CA) of CRF bath
(pH = 2.5; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S = 0.50\text{ cm}^2$)

进一步的分析发现, 峰电流的出现与蓝膜的生成有关。在电流达峰值前, 光亮蓝膜约占整个电极面积的 70%; 在电流过峰值后约 3/4 处光亮蓝膜均匀地沉积于电极表面; 在电流开始重新上升的附近, 开始有铬沉积于电极的边缘。由此可见, 产生蓝膜可能是铬电沉积出来的首要条件。陈校良认为^[6]: 这种蓝膜是铬的羟基化合物, 其中的铬是以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式存在。铬的沉积速度与施加的阴极电位的高低有关, 电位越负铬的沉积速度越快, 否则就越慢。

在相同条件下对比单纯 CrCl_3 水溶液和 CRF 溶液电沉积铬(见图 3)发现, 前者的 CA 曲线(1a、1b)起始阶段电流密度呈缓慢上升趋势, 无起始峰电流出现, 相应地在电极表面也无蓝膜生成; 在相同条件下其电流密度低于 CRF 溶液的(2a、2b)电流密度值, 后者也无铬电沉积出来, 且施加的阴极电位越负则该差别越大; 电流密度经 40~50 s 的缓慢上升后即保持不变, 而 CRF 溶液的电流密度经峰电流后仍保持一定的上升趋势; 即使在较负的阴极电位值下(负于 -1.8 V), 单纯 CrCl_3 水溶液中也只能得到一层结构疏松、附着力差的灰黑色物质。

从计时电位实验结果来看, 只要施加的阴极电流密度大小合适, 有蓝膜就一定会有铬电沉积出来。如果施加的阴极电流密度太小(小于 5 A/dm^2), 相应的阴极电位较正(约正于 -0.96 V, 见图 4 中曲线 1, 2), 即使有部分蓝色膜生成, 也不会在其上电沉积出均匀光亮的 Cr 镀层。同时, 施加的阴极电流密度越高则蓝膜由电极四周向中心汇聚, 且铬沉积的速度就越快, 否则就越慢。从图 4 计时电位

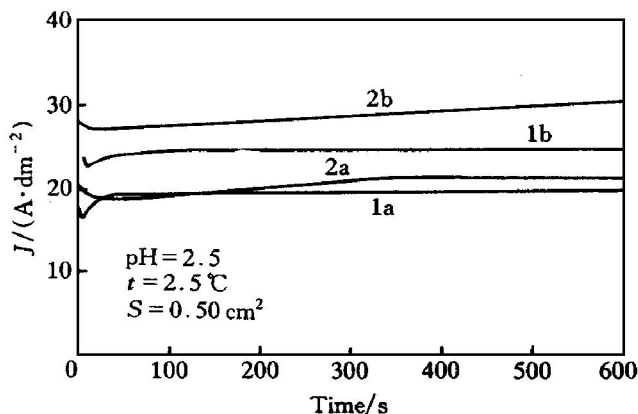
图 3 CRF 与纯 CrCl_3 水溶液的计时电流曲线对比

Fig. 3 Comparison of chronoamperometries of CRF bath and simple CrCl_3 bath
1—Simple CrCl_3 bath; 2—CRF bath;
a— $\phi = -1.6\text{ V}$; b— $\phi = -1.8\text{ V}$

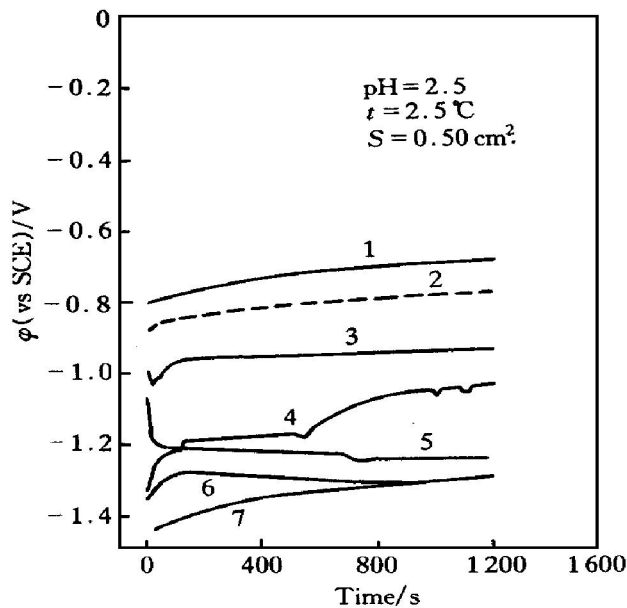


图 4 计时电位(CE)实验曲线

Fig. 4 Chronopotentiometry (CE) of CRF bath
1— $J = 1.25\text{ A/dm}^2$; 2— $J = 5.0\text{ A/dm}^2$;
3— $J = 10.0\text{ A/dm}^2$; 4— $J = 15.0\text{ A/dm}^2$;
5— $J = 20.0\text{ A/dm}^2$; 6— $J = 25.0\text{ A/dm}^2$;
7— $J = 30.0\text{ A/dm}^2$

曲线 3~7 来分析, 在有铬镀层产生后, 随时间的延长, 电位持续正移。说明随时间的延长, 电极反应的极化减小, 这主要是由于在铬镀层表面上氢析出过电位低的缘故; 同样, 铬的电沉积反应也会由于溶液 pH 值、温度的升高, $\text{Cr}(\text{III})$ 的羟桥基聚合反应的增强而受到抑制。

从实验现象来看, 在单纯 CrCl_3 水溶液中得不到铬镀层是因为基体上无蓝膜生成, 导致 Cr 的电

沉积反应难以进行,但从电化学反应来分析,CRF 溶液中只有在加入稳定剂 H-W 后电沉积 Cr 时才会有这种蓝膜生成,这是由于稳定剂 H-W 与 Cr(III) 形成了高活性的 Cr(III) 的配合离子的缘故。因此,CRF 溶液中的稳定剂 H-W 在电沉积 Cr 过程中起到了关键作用。

2.3 铬镀层的结构特征

由 CRF 溶液电沉积获得的镜面铬镀层样品经扫描电镜(SEM)观察和 X 射线衍射分析发现^[14]: 镀层是由一系列有序排列的直径小于 2 μm 的均匀小球构成,试样表面非常平整光滑,外观呈光亮的镜面;镀层表面除有一些细小的裂纹外,几乎没有任何针孔存在。各样品在衍射角 $2\theta=30\sim 80^\circ$ 之间无任何普通金属 Cr, $\alpha\text{-Cr}$, $\beta\text{-Cr}$ 的特征峰存在^[2,10],仅在衍射角 $2\theta=41\sim 47^\circ$ 之间有一个宽化峰(一般形象地称之为“馒头峰”),由此说明电沉积得到各镜面铬镀层均具有非晶态结构^[8,10,18]。

从原子间结合的情况来分析,在电沉积合金镀层时有两种或两种以上的原子共同析出,而同种原子之间(A-A, B-B)、异种原子之间(A-B)均存在相互作用。当同种原子间的结合力大于异种原子间的结合力时,将形成共晶型镀层;相反,当异种原子间的结合力较大时,将形成混合型镀层。由于不同原子的尺寸不同,排列不可能整齐,所得合金镀层就可能成为非晶态。与此相应的是,目前电沉积获得的非晶态铬镀层,一般含有 C, O, H, P, N, S 等原子半径小的元素^[8~11]。

我们认为,在 CRF 溶液中电沉积铬,添加剂吸附在基体和 Cr 镀层的活性点上,抑制了晶体的生长,有利于晶核的形成,从而使得镀层结晶趋于微细化;同时,添加剂和 Cr(III) 配合离子中的 H-W 在电沉积过程中,因发生还原反应或夹杂而均匀地进入镀层中,即可导致晶粒细化,又使得镀层中含有 C, O, H 等元素,因此,实际上得到的镀层是一种含有 C, O, H 等非金属元素的合金镀层。这些因素共同作用的结果,导致在 CRF 溶液中电沉积获得的铬镀层具有非晶态结构。

3 结论

1) 铬的电沉积并非是由 Cr^{2+} 离子的还原反应来完成,而应与 Cr(III) 配合离子的形式、种类及其活性有关。稳定剂 H-W 与 Cr(III) 形成的高活性配合离子发生电化学还原反应,在基体上形成蓝膜,是铬电沉积的首要条件。

2) 铬镀层的非晶态结构与添加剂、稳定剂的性质及使用密切相关。添加剂的吸附作用以及添加剂和 Cr(III) 配合离子中的 H-W 在电沉积过程中的夹杂作用,既可导致镀层晶粒细化,又使得镀层中含有 C, O, H 等元素。这些因素共同作用的结果,导致在 CRF 溶液中电沉积获得的铬镀层具有非晶态结构。

3) 施加的阴极电位和电流对非晶态铬的电沉积影响很大。电位必须足够负(负于 -0.96 V)或电流必须足够大(高于 5 A/dm^2)才可电沉积出均匀光亮的非晶态铬镀层。

4) 在电沉积 Cr 过程中溶液 pH 值和温度的升高,导致电沉积后期产生结构疏松、附着力差的灰黑色物质,从而造成 Cr 电沉积不能继续进行,其根源在于三价铬离子的羟桥基聚合反应。

REFERENCES

- [1] GUO He-tong(郭鹤桐). 值得大力开发的非晶态镀层[J]. *Plating and Finishing*(电镀与精饰), 1994, 16(1): 3.
- [2] HUANG Ti-ryin. Trivalent chromium electroplating for bath containing hypophosphite ions[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1991, 78(5): 118~125.
- [3] Watson A, Andson A M H, El-Sharif M R, *et al.* The role of chromium II catalysed oxidation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium III electrolytes[J]. *Trans IMF*, 1991, 69(part 1): 26~32.
- [4] FENG Xiao-long(冯小龙) and HUO Shi-zhong(火时中). 三价铬镀铬近期进展[J]. *Materials Protection*(材料保护), 1993, 26(1): 18~21.
- [5] TU Zhen-mi, YANG Zhe-long, ZHANG Jing-shung, *et al.* Cathode polarization in trivalent chromium plating[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1993, 90(11): 79~82.
- [6] CHEN Xiao-liang(陈校良). 三价铬镀铬[J]. *Plating and Finishing*(电镀与精饰), 1996, 18(3): 19~22.
- [7] HUANG Chang-shan(黄长山), LI Chang-ming(李长鸣) and ZHANG Hong-tu(张宏图). 关于三价铬电镀铬层增厚问题的研究[J]. *Plating and Finishing*(电镀与精饰), 1992, 14(6): 3~6.
- [8] Shigeo H, Herbert A L, Gar B H. The electrodeposition and properties of amorphous chromium film prepared from chromic acid solution[J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(4): 681~685.
- [9] Gar B H, Douglas A A, Stepev J B, *et al.* A surface study of amorphous chromium films electrodeposited from

- chromic acid solution, part I [J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4(1): 26~ 30.
- [10] Tsai Rung-ywan, Wu Shin-tyan. Influence of pulse plating on the crystal structure and orientation of chromium [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(9): 2622~ 2626.
- [11] Gar B H, Austin L G, Herbert A L Jr, *et al.* A characterization study of amorphous chromium films electrodeposited from chromic acid solution II [J]. Appl Surf Sci, 1987, 28: 224~ 234.
- [12] WANG Xian-you(王先友), JIANG Han-ying(蒋汉瀛) and GUO Bing-kun(郭炳昆). 非晶态铬镀液的电化学研究 [J]. Materials Protection(材料保护), 1996, 29(7): 1~ 3.
- [13] Denev B A and Lalvani S B. Electrodeposition and characterization of amorphous Cr-P alloys [J]. J Appl Electrochem, 1992, 22: 341~ 347.
- [14] HE Xiang-zhu(何湘柱), GONG Zhu-qing(龚竹青) and JIANG Han-ying(蒋汉瀛). 三价铬水溶液电沉积非晶态 Cr 的电化学 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(3): 646 ~ 650.
- [15] AI Shi-yun(艾仕云). 三价铬电镀厚铬的研究 [J]. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 1997, 17(3): 5~ 7.
- [16] SHEN Zhao-mu(沈昭慕), LIU Yan(刘 艳) and HU Zhi-bing(胡志彬). 三价铬镀液中的络合-缔合作用 [J]. Plating and Finishing(电镀与精饰), 1989, 11(11): 3~ 9.
- [17] WANG Xian-you(王先友) and JIANG Han-ying(蒋汉瀛). 甲酸盐型三价铬电镀液电化学研究 [J]. Surface Technology(表面技术), 1995, 24(4): 17~ 20.
- [18] WU Zai-chang(吴载昌). 电镀非晶态合金展望 [J]. Materials Protection(材料保护), 1990, 23(1~ 2): 71 ~ 74.

Electrodeposition of amorphous chromium from Cr(III) aqueous solution

HE Xiang-zhu¹, GONG Zhu-qing², JIANG Han-ying²

1. Institute of Environment Engineering and New Chemical Materials,
Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, P. R. China;

2. Institute of Metallurgy Physical Chemistry and New Chemical Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: A new type of Cr(III) aqueous solution containing complexing agent, stabilizer and additives has been proposed for the electrodeposition of a mirror bright amorphous chromium. The mechanism of electrodeposition of amorphous chromium in the bath are studied by means of Hull cell experiment, linear sweep voltammetry (LSV), chronoamperometry (CA) and chronopotentiometry (CE). Experiments show that the electrodeposition of a blue film composed of Cr(OH)₃, which were electrodeposited firstly at - 0.96~ - 1.1 V in the bath, is a prerequisite for the electrodeposition of the mirror bright amorphous chromium layer. The roles of Cr²⁺ and Cr(III) complexes for electrodeposition of amorphous chromium and the mechanism of electrodeposition were discussed. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the chromium deposits.

Key words: electrodeposition; amorphous chromium; electrochemistry

(编辑 吴家泉)