

文章编号: 1004- 0609(1999) 03- 0646- 05

三价铬水溶液电镀非晶态铬工艺^①

何湘柱 龚竹青 蒋汉瀛

(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: 报导了一种 Cr^{3+} 水溶液中电镀非晶态铬新工艺。采用由适当的络合剂、稳定剂、添加剂以及 Cr^{3+} 盐组成的电镀液, 于室温下电沉积出厚度达 $11\text{ }\mu\text{m}$ 、外观接近镜面的非晶态铬镀层。实验发现, 蓝膜的生成是光亮非晶态 Cr 层得以电沉积出来的首要条件。采用 X 射线衍射和扫描电子显微镜等方法对铬镀层的结构进行了分析。结果表明, 铬镀层的 X 射线衍射图中只有非晶态铬的宽化峰; 扫描电子显微镜结果显示所得 Cr 镀层没有针孔, 只有少数细小的裂纹。对 Cr^{3+} 水溶液中电镀 Cr 的工艺条件和络合剂、稳定剂、添加剂的作用进行了探讨。

关键词: 三价铬电镀; 非晶态; 添加剂

中图分类号: O646. 6

文献标识码: A

近年来, 非晶态材料因其具有优良的耐磨、耐蚀性能以及较高的硬度、抗拉强度和特殊的电磁性能等而日益受到重视, 吸引了越来越多的科技工作者对这一新兴领域进行研究^[1, 2]。三价铬电镀普通金属铬^[3~ 9]和铬酸电镀非晶态铬^[10~ 14]的研究已被陆续开展并已有一些报导, 但是, 有关三价铬水溶液中直接电镀非晶态铬的研究报导仍比较少见。

本文主要通过选择合适的络合剂、添加剂, 研究了三价铬水溶液中直接电镀非晶态铬的新方法, 得到了镀层厚度可达到 $11\text{ }\mu\text{m}$ 的非晶态铬电镀工艺。文中对三价铬水溶液中电镀非晶态铬的工艺条件和各种添加剂的作用进行了探讨。并采用 X 射线衍射(XRD) 和扫描电子显微镜(SEM) 等方法对铬镀层的结构进行了分析。

1 实验方法

实验采用 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的不溶性

钛网做阳极, $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 的纯铜片做阴极。铜电极用 5[#], 6[#], 7[#], 8[#] 金相砂纸逐级打磨光滑; 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电镀非晶态铬工艺研究。所用电镀液(取名为 CRF Bath) 的配方如表 1, 各种溶液均用蒸馏水配制, 所用试剂为分析纯或化学纯。将配制好的 CRF 溶液自然陈化 24 h 后进行电沉积铬研究, 溶液 pH

表 1 电镀液(CRF) 的组成

Table 1 Electrolyte composition for amorphous Cr electroplating

Component	Concentration/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130
H_3BO_3	35
KBr	15
H-W (Stabilizer)	83
H-L (Complexing agent)	80
T ₁ (Additive 1)	0.06~ 0.1
T ₂ (Additive 2)	0.2~ 0.3
Wetting agent	0.06~ 0.2

① 国家自然科学基金资助项目 59674025 收稿日期: 1998- 09- 27; 修回日期: 1998- 11- 30
何湘柱(1966-), 男, 博士, 副教授

值为 1~ 3.8, 温度为 10~ 35 ℃, 阴极电流密度为 8~ 35 A/dm², 电沉积时间为 5~ 60 min。

镀层的厚度采用差重法用公式(1)近似计算得到:

$$\delta = \frac{M_2 - M_1}{S \times \rho} \times 10^4 \quad (1)$$

式中 δ —铬镀层的厚度, μm ; M_1 —电沉积前 Cu 电极的质量, g; M_2 —电沉积后 Cu 电极的质量, g; ρ —Cr 的平均质量密度, g/cm³; S —Cu 电极的面积, cm²。

铬镀层的外观采用目测评分方法来检测, 其标准定为:

灰黑 发灰 发白 较光亮 光亮 准镜面 镜面
3 — 4 — 5 — 6 — 7 — 8 — 9 — 10

非晶态 Cr 镀层与基体的结合力采用弯曲试验法和加热(骤冷)试验法进行检测。将已镀上非晶态 Cr 的试样反复弯曲 180°, 直至试样断裂, 观察试样断裂面是否有镀层脱落。镀层不脱落定为合格, 否则定为不合格。另外, 将已镀上合金的试样置于管式炉中于 280 ℃下恒温 2 h, 取出后立即放入冷水(约 16 ℃)中, 重复二次, 观察 Fe-Ni-Cr 合金镀层是否有起皮现象。镀层无起皮现象定为合格, 否则定为不合格。

分别采用日本理学 Rigaku D/max-rA10 X 射线衍射仪和日立公司 HITACHI S-570 扫描电子显微镜对铬镀层的结构进行测试和分析。

将 CRF 溶液长期静置, 观察溶液中是否有沉淀产生并以此来判断溶液的稳定性。

电位对非晶态 Cr 电沉积的影响采用 EG&G PARC Model 273 恒电流/恒电位仪三电极体系进行研究。辅助电极为 Pt 片电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中的电位均指相对于饱和甘汞电极的电极电位, 研究电极是面积约为 0.50 cm² 的铜电极。

2 结果及讨论

2.1 电沉积工艺条件对铬镀层性能的影响

采用 CRF 溶液进行铬电沉积时, 随电流密度的增加, 铬镀层的厚度也随之增大(见图

1); 施加的电流密度必须大于 6 A/dm² 才会有均匀的 Cr 沉积层产生; 施加的上限电流密度可达 50 A/dm² 左右。如果电流密度小于 6 A/dm² 就只能在 Cu 片的边缘产生蓝膜和光亮 Cr 层, 这一现象可能与电极表面的电流分布边缘效应有关。但当电流密度大于 45 A/dm² 时, 所得厚度大于 9 μm 的铬镀层将由镜面向光亮、半光亮、发白、发灰直至发黑并变得粗糙(这一现象在铜片边缘上尤为明显)。这是由于电流密度越大, Cu 阴极表面 H⁺ 离子还原反应越剧烈, 由此导致的 Cu 电极/溶液界面处局部溶液的 pH 值和温度升高得越多, 从而引起三价铬离子的羟桥基聚合所致^[4, 6~8], 这一现象在后面的实验中同样可以观察到。

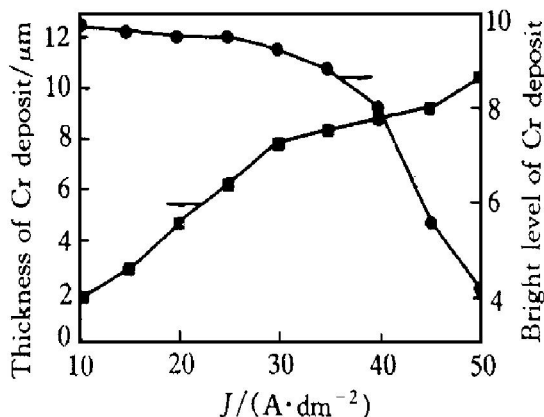


图1 电流密度对电沉积 Cr 的影响

Fig. 1 Effect of current density on Cr electrodeposited in CRF bath
(pH= 2.8, $\theta = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 40 min)

铬电沉积过程中溶液 pH 值对铬镀层的影响见图 2。当 pH 值从 1.5 升至 3.2 左右时, 所得铬镀层的厚度增加得较快, 随后铬镀层厚度的增加趋于平缓; pH 值大于 4 后所得铬镀层开始发白、发灰, 外观变得粗糙, 组织结构变得疏松了; pH 值大于 5 后几乎得不到合格的铬镀层。pH 值小于 1, 所得铬镀层极薄, pH 值小于 0.5, 得不到铬镀层。这是由于溶液 pH 值过小时, 电极反应以 H⁺ 离子还原生成 H₂ 为主; pH 值过大时, 易引起 Cr³⁺ 离子的羟桥基聚合反应, 从而导致铬电沉积反应不能正常进行。经过分析比较认为, 比较合适的 pH 值范围是 1.5~ 3.8。

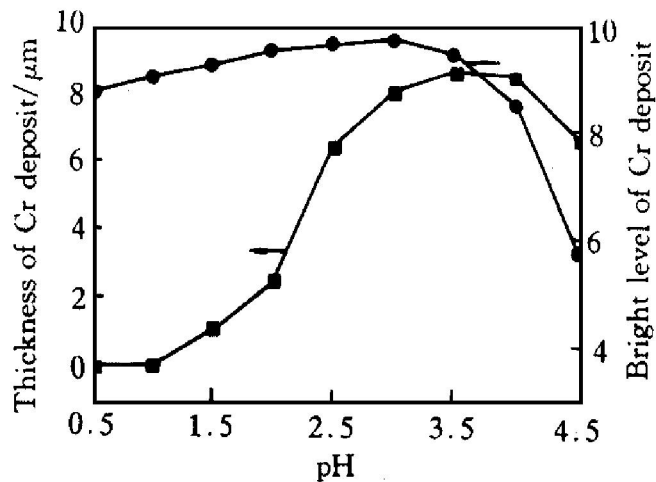


图2 CRF溶液pH值对电沉积Cr的影响

Fig. 2 Effect of pH on Cr electrodeposited in CRF bath

($J_k = 35 \text{ A/dm}^{-2}$, $\theta = (20 \pm 2)^\circ \text{C}$, $t = 40 \text{ min}$)

铬电沉积过程中时间对铬镀层的影响可分为三个部分(见图3)。最初的10~50s产生蓝色的膜,随后在蓝膜的基础上有铬的沉积产生,但其厚度增加得较少;15~40min之间,铬镀层厚度增加得较快;40min之后镀层厚度的增加趋缓;55~60min镀层厚度增加得相当少了,同时镀层开始变得粗糙、发暗。

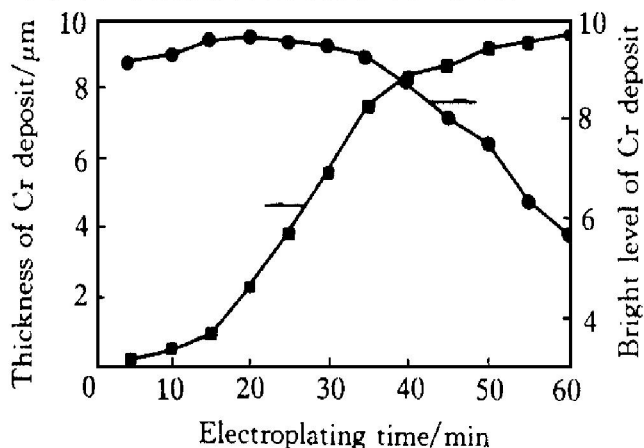


图3 电沉积时间对电沉积Cr的影响

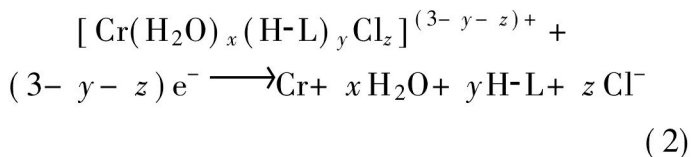
Fig. 3 Effect of time on Cr electrodeposited in CRF bath

($\text{pH} = 3.1$, $\theta = (20 \pm 2)^\circ \text{C}$, $J_k = 35 \text{ A/dm}^2$)

进一步详细的研究发现,随着时间的增加,铬的电沉积经历了如下的过程。首先在Cu电极的边缘产生蓝膜,随之铬镀层在蓝膜上产生,接着铬镀层随蓝膜一起向电极中心汇聚,直至镜面铬镀层完全覆盖Cu电极表面。此后,

经过一铬镀层增厚的阶段,镀层开始发白、发灰。只要电流密度大小合适,有蓝膜产生就一定会有铬沉积出来;如果电流密度太小,即使有蓝膜生成,也不会在其上均匀地电沉积出光亮的非晶态Cr层。由此表明,产生蓝膜很可能是铬沉积出来的首要条件。施加的电流密度越高则膜向中心汇聚和铬沉积的速度越快,否则就越慢。陈校良^[7]认为这层蓝膜是铬的氢氧化物,同时推断出只有生成蓝色中间膜层时才能镀出光亮铬。至于这层蓝膜对电沉积出的铬结构上的影响尚不清楚。

作者经详细的电化学研究认为,铬的电沉积不仅与Cr(III)配合离子的性质、种类及其活性有关,同时还应与CRF溶液中的稳定剂H-W的种类、性质等有关^[4,15]。络合剂H-L与Cr(III)形成的高活性的Cr(III)的配合离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{H-L})_y\text{Cl}_z]^{(3-y-z)+}$ 发生如式(2)的还原反应生成金属铬镀层。稳定剂H-W为具有-COOH、-CO-基团的有机试剂,它与Cr(III)的络合作用弱、缔合作用强,有助于形成易于发生还原反应的高活性的Cr(III)配合离子,故而在CRF溶液中容易电沉积出铬层。



2.2 铬镀层与基体的结合力及其结构特征

采用弯曲试验法和加热(骤冷)试验法检测Cr镀层与基体的结合力。结果表明,光亮性好的试样(镀层外观评分值在7.5分以上,厚度约为9μm以下)无起皮现象,其断裂面也无镀层脱落,说明镀层与基体的结合力强;仅当镀层外观灰白、灰黑时才发现有少量脱落。总体来看,镀层与基体的结合比较好。

所得光亮铬镀层均有类似于图4所示的X射线衍射谱,在衍射角 $2\theta = 41^\circ \sim 47^\circ$ 之间只有一个宽化峰(一般形象地称之为“馒头峰”),并无普通金属铬的特征峰存在^[3,16],由此说明所得铬镀层都具有非晶态结构^[13,16]。铬镀层非晶态结构的产生与所使用的稳定剂H-W及添加剂有关。在电沉积铬时,因溶液中的添加

剂、稳定剂发生还原反应或夹杂而均匀地进入镀层中, 从而使得铬镀层因含有 C, O, H 等元素而成为非晶态^[2, 13~17]。

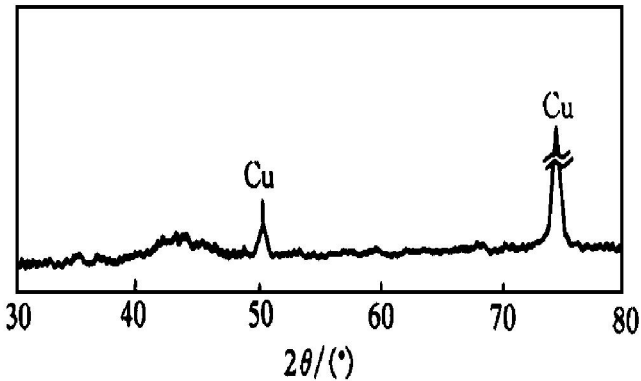


图4 铬镀层的X射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of Cr electrodeposited from CRF bath

经扫描电镜观察发现(见图5), 非晶态铬镀层表面除有一些细小的裂纹外, 几乎没有任何针孔存在。另外, 镀层的表面由一系列小球构成, 所有小球的曲率都比较小, 因此试样表面非常平整光滑, 光反射性能好。

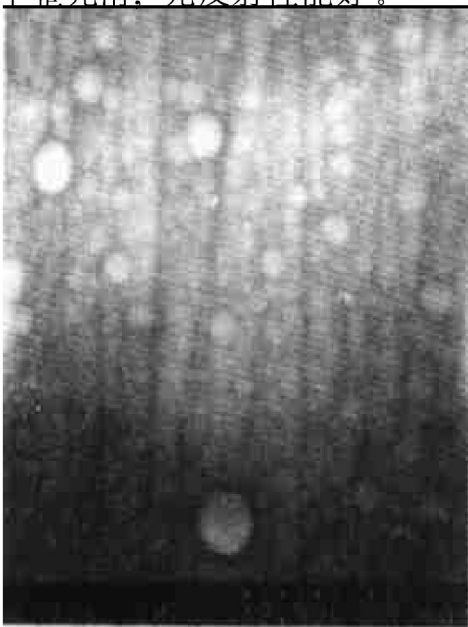


图5 非晶态铬镀层的扫描电子显微图

Fig. 5 SEM images of amorphous chromium electrodeposited from CRF bath

2.3 电位对非晶态 Cr 电沉积的影响

由于在铬电沉积出来之前已有大量的 H_2 气体析出, 导致在其循环伏安曲线上观察不到 Cr 的电沉积峰。为了确定电沉积铬所需的电位值, 作者采用恒电位法对其进行了研究, 结

果发现: 电位正于 -0.9 V 时得不到任何镀层, 只有当电位负于 -0.98 V 后才可能有 Cr 沉积出来, 并且铬的沉积速度与施加的电位恒定值的高低有关, 电位越负铬的沉积速度越快, 否则就越慢; 电位在 $-1.0\sim -1.1\text{ V}$ 之间时, 可以很容易地在电极表面首先产生蓝膜, 随后在蓝膜周围出现少量的光亮铬层, 随电沉积时间的不断延长, 光亮铬层逐渐均匀覆盖电极全部表面, 但厚度始终很薄; 电位负于 -1.2 V 后, 得到均匀光亮铬镀层所需的时间随所施加电位的不断负移而迅速减少, 镀层厚度随时间延长也有较快的增加; 电位负于 -1.6 V 后, 在较短的时间内镀层就能沉积得较厚了, 若此时电沉积时间再延长, 镀层就容易发白、进而产生竖状纹路甚至发黑(这一现象与前面工艺研究的结果一致)。

另外, 实验中还发现, 当电沉积时间较长时(十几到数十分钟), Cr 镀层表面会有一层灰黑色的沉积物产生, 该灰黑色的沉积物厚且结构较致密(其底层得用金相砂纸打磨才能除去), 可能是铬的羟桥基聚合物。这层灰黑色物质可能就是导致电沉积 Cr 不能继续进行的结构上的主要原因。

2.4 电沉积溶液的稳定性

配制好的溶液长期静置 11 个月后, 溶液中并没有任何沉淀产生, 溶液的颜色也几乎没有改变。由此可见, 该溶液的稳定性极好。

3 结论

(1) 采用合适的络合剂、稳定剂、添加剂, 可以从 Cr^{3+} 水溶液中直接电沉积出镜面非晶态 Cr 镀层。当镀层厚度超过 $9\text{ }\mu\text{m}$ 后, 其外观开始发白、发灰, 厚度超过 $11\text{ }\mu\text{m}$ 后, 变为灰黑或黑色。

(2) 基体上产生蓝膜是铬电沉积的首要条件。非晶态铬在蓝膜上沉积且随蓝膜一起由外向中心汇聚沉积。

(3) 电沉积 Cr 后期产生的灰黑色沉积物, 是导致电沉积非晶态 Cr 不能继续进行的结构

上的主要原因。

(4) 电沉积溶液 CRF 的稳定性极好。溶液的 pH 值和施加的电位对铬的电沉积影响很大。溶液 pH 值在 1.5~3.8 之间, 同时电位必须足够地负(负于-0.98 V), 才能电沉积出均匀光亮的非晶态铬镀层。

REFERENCES

- 1 Guo Hetong(郭鹤桐). Plating and Finishing(电镀与精饰), 1994, 16(1): 3.
- 2 Wu Zaichang(吴载昌). Materials Protection(材料保护), 1990, 23(1/2): 71~74.
- 3 Hwang Jin-Yin. Plating and Surface Finishing, 1991, 78(5): 118~125.
- 4 Watson A, Andson A M H, el-Sharif M R *et al.* Trans IMF, 1991, 69(part 1): 26~32.
- 5 George E and Shahin C E F. Plating and Surface Finishing, 1992, 79(8): 19~21.
- 6 Tu Zhenmi, Yang Zhelong, Zhang Jingshuang *et al.* Plating and Surface Finishing, 1993, 80(11): 79~82.
- 7 Chen Xiaoliang(陈校良). Plating and Finishing(电镀

与精饰), 1996, 18(3): 19~22.

- 8 Huang Changshan(黄长山), Li Changming(李长鸣) and Zhang Hongtu(张宏图). Plating and Finishing(电镀与精饰), 1992, 14(6): 3~6.
- 9 Hsieh Air-Kong and Chen Keng-Nam. Metal Finishing, 1994, 92(5): 11~15.
- 10 Shigeo H, Herbert A L and Gar B H. J Electrochem Soc, 1986, 133(4): 681~685.
- 11 Wang Xianyou(王先友), Jiang Hanying(蒋汉瀛), Guo Bingkun(郭炳昆). Materials Protection(材料保护), 1996, 29(7): 1~3.
- 12 Denevn B A and Lalvani S B. J Appl Electrochem, 1992, 22: 341~347.
- 13 Tsai Rung-Ywan, Wu Shinn-Tyan. J Electrochem Soc, 1990, 137(10): 3057~3062.
- 14 Gar B H, Douglas A A, Stepev J *et al.* J Vac Sci Technol, 1986, A 4(1): 26~30.
- 15 Shen Zhaomu(沈昭慕), Liu Yan(刘艳) and Hu Zhibing(胡志彬). Plating and Finishing(电镀与精饰), 1989, 11(3): 3~9.
- 16 Tsai Rung-Ywan and Wu Shinn-Tyan. J Electrochem Soc, 1991, 138(9): 2622~2626.
- 17 Gar B H, Austin L G, Herbert A L Jr *et al.* Appl Surf Sci, 1987, 28: 224~234.

Electroplating of amorphous chromium with Cr(III) aqueous solution

He Xiangzhu, Gong Zhuqing, Jiang Hanying

*Institute of Metallurgical Physicochemistry and New Chemical Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

Abstract: A new formula containing complexing agents, stabilizer and additives was reported for the electrodeposition of amorphous chromium in Cr(III) aqueous solution. At room temperature, up to 11 μm thick deposit was obtained with a mirror like appearance. A blue film was found on the substrate before the commence of chromium deposition and is thought to be a prerequisite for the deposition of bright amorphous chromium. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the properties of the chromium deposits. XRD exhibited only broad humps for amorphous chromium and SEM showed that the deposit contains only a few fine cracks but no pinholes. The operation parameters and the roles of the complexing agents, stabilizer and additives were briefly discussed.

Key words: Chromium(III) electroplating; amorphous state; additives

(编辑 袁赛前)