

镀铬电解液中杂质的影响及其去除

陈国义* 胡学龙* 张义恒* 编译

1 前言

杂质通过多种渠道混入电镀液中,给电镀质量带来了很坏的影响。因此,必须采取相应的处理措施去除这些有害杂质,保证电镀质量。下面根据资料^[1]就杂质对装饰性镀铬电镀液、氟化物镀液以及近年来开发的非氟化物快速镀液的影响加以论述。

在装饰性镀铬中,杂质主要来源是前道工序的带入,其次镀件掉入镀槽中未及时捞出,原材料杂质含量偏高,水源杂质偏高都会给镀液带入杂质。而在工业用镀铬生产中,阳极处理的基体溶解和辅助阳极的消耗是杂质混入的主要因素。

一般,镀铬镀液中的金属杂质的容许浓度较其它镀液大。对于六价铬电镀液,金属杂质不能共析,蓄积在镀液中,浓度会逐渐增高。特别是氟化物镀液和非氟化物快速镀液,对杂质极敏感。因此掌握杂质对电镀的影响,采取适当的相应措施很有必要。

2 金属杂质的容许浓度和影响

2.1 装饰性镀铬电解液和氟化物电解液

镀铬电解液中的杂质主要是铜、铁、锌、镍、铝、氯根、硝酸根等。混入电镀液中金属杂质的容许浓度与电镀液中的三价铬浓度有关。三价铬浓度约在6 g/L以上时,即使金属杂质浓度低其影响也很敏感。三价铬浓度在1~5 g/L的范围时,金属杂质含量的容许范围较大。三价铬增加,使光亮范围缩小,覆盖能力降低。因此,金属杂质的容许浓度一定要用含有三价铬的合计浓度来判断。

金属杂质的影响随电镀液的组成、电镀条件等因素的不同而各异。所以,指定各种金属杂质的容许浓度是很难的。平均地判断铁、铜、镍、铝、锌等浓度

大约在10~17 g/L范围时,光亮范围和分散能力恶化,且电流效率和镀液电导降低。

有关金属杂质的容许浓度及其影响,如表1、表2和表3所示。

2.2 非氟化物快速镀液

近几年开发的非氟化物快速镀液,实现了高电流密度、高电流效率,可以应用在快速工业镀铬生产中。其镀层致密,光亮度好。硬度可达1050 HV,耐磨性能高。因此,为了取得这些优良特性,就需寻求把杂质控制在最低限度的方法。

对非氟化物快速镀液影响最大的金属杂质是 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 。这些杂质使镀液导电性能降低,影响电流效率。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的合计容许浓度约为15 g/L。例如: Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的合计浓度15 g/L。电流1000 A时,电压为10 V。当杂质浓度增加到20 g/L时,保持1000 A电流,电压升高了3 V,增加了能耗。 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属杂质的影响较小。此外, Na^{+} 、 K^{+} 几乎没有影响。镀液中金属杂质的总量,不许超过镀液所含铬酐浓度的8%。

非氟化物快速镀液金属杂质的容许浓度如表4所示。

2.3 阳极处理

如前所述,工业用镀铬液中金属杂质来源主要是阳极处理基体的溶解和辅助阳极的消耗。为了防止金属杂质的混入,对基体进行阳极处理时应在另外的槽内进行。对碳素钢和合金可采用铬酸(218.27 g/L)一硫酸(2 g/L)溶液,镍铬钢采用硫酸(50°Be)溶液。草酸(10%)溶液对于所有的材料都适用。

当被镀工件尺寸较大,挂具复杂,操作不便,往镀槽转移困难时,就必须用电镀槽进行阳极处理,金属杂质就不可避免的混入镀槽。这种情况下,必需严

* 齐齐哈尔冰刀工业有限公司(邮编161006)

格控制阳极处理的时间。阳极处理时间随基体和镀层厚度等条件的不同而变化。(表5)

表1 装饰镀铬电解液中杂质容许浓度(g/L)及其影响

杂质	研 究 者 ^[1]				
	Diggin	Morisset	岸	林	樽本
Cu	15~20			37.2	20
Fe	15~20			32	15
Ni	} 无				20
Zn				48	20
Ca					25
Cr ³⁺		11.2	8		
K					35
Na					32
Al					15
Mg					15
影	光亮电流密度范围、电流效率、分散能力降低	出现凹坑	电流效率降低	Hull 槽 试 验 55 C, 15A, 40s 未见异常;55 C, 50A/dm ² ,10min 电 流 效 率 没 降 低,但 Fe 20 时 有雾状镀层	Hull 槽试验 45~50 C,15A, 3 min,高 Dk 区 烧焦
响					

表2 氟化物镀铬电解液中杂质容许浓度(g/L)及其影响(研究者:林)

杂质	浓 度	
	I	II
Fe	29	17
Cu	48.5	25
Zn	40	20
影	Hull 试验 55 C, 10 A, 40 s 未见异常	55 C, 50 A/dm ² , 10 min 电镀、电流效率、外观均降低
响		

表3 低铬镀铬电解液中杂质容许浓度(g/L)及其影响(研究者:加藤,小西)

杂质	浓 度		影 响
	1	2	
Na	2.3	3.5	Hull 槽试验 55 C, 10 A, 3 min,高 Dk 区有烧焦,但 Cu、Zn、Cd 提高了覆盖能力。
Mg	1.2	1.8	
Cu	3.2	4.8	
Ni	2.9	4.4	
Fe	1.9	2.9	
Cr ³⁺	1.7	2.6	在 55 C, 50 A/dm ² , 1 h 电镀,电流效率及外观均下降。
Zn	3.3	5.0	
Cd	5.7	8.6	

表4 非氟化物快速镀液的金属杂质的容许浓度

金属杂质	容许浓度
Fe ³⁺	大约 17 g/L
Al ³⁺	大约 15 g/L
Cu ²⁺	大约 20~30g/L 范围 内影响小
Ni ²⁺	
Zn ²⁺	
Na ⁺	几乎无影响
K ⁺	

当用另外的槽子进行阳极处理时,为了不使处理药液带入镀槽,应进行充分的水洗。

3 金属杂质的去除方法

3.1 隔膜电解法

一般是利用素烧陶瓷圆筒进行电解的方法去除镀铬液中的金属杂质。这种方法是在素烧陶瓷圆筒内加入铬酐含量约为 200 g/L 的不含硫酸的铬酸溶液,用铅合金做阴极,加 20 A/dm² 电流进行电解。能将混入铬酸溶液中的金属杂质去除。但是这种方法效率很低。

近年来开发了如图 1 所示的隔膜电解法。这种方法是将含有金属杂质的镀铬溶液放入阴极室进行电解,铬酸还原成 Cr^{3+} ,溶液的 pH 值上升,而金属杂质作为氢氧化物而沉淀。然后这些去除了金属杂质的三价铬在阳极室内电解 Cr^{3+} 被氧化成 Cr^{6+} ,使铬酸溶液再生。

表 5 镀铬层厚度与阳极处理时间的关系

基材	阳极处理液	与镀层厚度对应的阳极处理时间		
		0.005 mm	0.025 mm	0.102~0.203 mm
低碳钢	铬酸 212 g/L	0.5~1 min	2~4 min	3~10 min
高碳钢	铬酸 212 g/L	15~30 s	1.5~3 min	3~5 min
镍铬钢	铬酸 212 g/L	0.5~1 min	2~3 min	5 min
高速钢	铬酸 212 g/L	10~15 s	15~30 s	1~2 min
不锈钢	铬酸或盐酸(10%~15%)	10~15 s	15~30 s	1~2 min

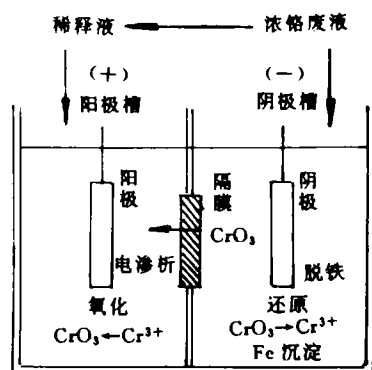


图 1 除去镀铬电解液中金属杂质装置内的反应

4 阴离子杂质

4.1 氯离子的容许浓度和影响

作为阴离子影响最大的是氯离子。氯离子是由于前工序镀铬电解液,酸浸蚀等工序后的水洗不彻底,或从自来水中带入了。氯离子浓度在 50~100 mg/L 时,使镀层覆盖能力下降,不仅给光亮度带来危害,而且使铅阳极表面的二氧化铅膜被破坏,与此同时,阳极也被腐蚀。与装饰性镀铬电镀液相比,氟化物镀液和非氟化物快速镀液更容易受氯离子的影响。基体是铜和黄铜时,在低电流密度部位,有明显的腐蚀基体现象。而且沉积层无光泽结合力极差。带入镀液中的氯离子的影响随氯化物种类的不同而各

3.2 离子交换树脂法

将阴离子的铬酸溶液通过阳离子交换树脂,把铁铜等阳离子吸附掉。离子交换树脂的寿命受高浓度铬酸溶液的影响很大,所以用此种方法处理时,尽量使铬酸浓度降低,以便延长离子交换树脂的使用寿命。

异。氯化镍和镀镍液比混入的氯化钠影响大。如图 2 所示。

4.2 氯离子的除去方法

镀液中的氯离子浓度比较高,添加氧化银和碳酸银,会使氯化银沉淀,在工作现场就可除去。另外氯离子在阳极被氧化后生成氯气,镀液中氯离子浓度低时,用电解法除去也很有效。

4.3 其他阴离子的影响

从前处理工序就应注意硝酸根离子和磷酸化合物等杂质的混入,但这些杂质与氯离子相比,其影响要小得多。镀铬溶液中的杂质导致的电镀缺陷以及相应解决措施如表 6 所示。

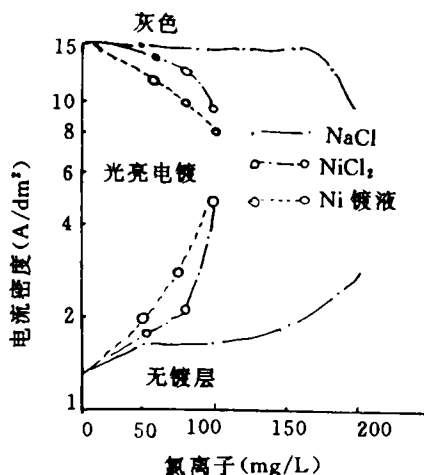


图 2

表 6 镀铬液中杂质的影响及去除措施

杂 质	主 要 缺 陷	去 除 措 施
铁杂质约 20 g/L 以上	电流效率降低,均匀电沉积性降低,有雾状析出,溶液电压上升	用隔膜电解法,离子交换树脂法除去,稀释溶液
镍杂质约 25 g/L 以上	在低电流密度部位发生,覆盖能力下降	用离子交换树脂法充分进行镀镍后的水洗
三价铬过剩	覆盖能力降低,全部析出呈雾状	用阳极:阴极=6:1 进行电解
硫酸过剩	覆盖能力降低,无镀层	每 1 g/L 硫酸添加 2.2 g/L 碳酸钡
硫酸不足	在高电部位有乳白色析出	添加规定量的硫酸
NO ₃ ⁻ 离子 50~200 mg/L	在低电部位有青灰色析出	用高温,阳极:阴极=6:1,电流密度 20~50 A/dm ² 进行电解
硼化合物	有暗褐色析出,部分无镀层	稀释镀液,调整铬酸浓度

5 结束语

面应予以重视。

参考文献

1 西川忠弥. 表面技术,1989,40(5):653

(修回日期 1997-03-25)

铜 导 电 极 杠 的 防 腐 蚀

铜导电电极杠一经腐蚀会给镀液落入 Cu²⁺、Zn²⁺,这在镀铬中尤为突出。工件出槽时带出的铬酐溶液滴落到铜导电电极杠上,常常将紫铜或黄铜极杠腐蚀变细,导电能力变弱,机械强度减小,镀液性能恶化,铬层质量不好。因此,要重视导电电极杠的防腐问题。

挂具防护绝缘涂料可以应用于镀槽导电铜棒及汇流铜排的防腐。目前市场上多种品种的挂具涂料面世,但价格较贵,如果自己配制涂料使用,价格要便宜得多。

挂具涂料配方的选择:

铜导电棒及挂具承载的电流较大,因欧姆电阻而发热,温度较高,不仅要求涂料能耐酸、耐碱、附着力好,极杠弯曲时漆膜不脱落及良好的可塑性无裂纹,还要求能耐高温,经得起冷热交替环境(即与铜材的热膨胀系数接近)。可见,对挂具涂料的要求是很高的,能同时满足这些条件的不多。

过氯乙烯防腐漆、聚苯乙烯防腐漆,耐温分别不超过 80℃和 70℃,因此无法使用。绿勾胶-2 涂料和

聚氯乙烯以及环氧树脂涂料可以使用。

配方 1: E—PVC 60 g
苯二甲酸二辛酯 40 g
苯二甲酸二丁酯 20 g
防老剂 2 g

配方 2: 聚氯乙烯糊状树脂(干粉) 100 g
苯二甲酸二丁酯 40~50 g
苯二甲酸二辛酯 12~15 g
磷酸三甲酯 18~20 g
三盐基性硫酸铅 1~2 g

配方 3: E44 环氧树脂 100 g
004 聚酰胺 30 g
丙酮 70~80 g

配方 1 和配方 2 的固化温度为 160~180℃,时间 20~40 min; 配方 3 的固化温度 120~130℃,时间 10~20 min。第一遍干了以后刷第 2 遍漆。

甘肃华亭胜利机械厂 吴双成