

文章编号:1001-3849(2012)01-0009-04

新型硫酸盐三价铬镀铬液和镀层性能的研究

郭崇武, 赖奂汶

(广州超邦化工有限公司, 广东 广州 510460)

摘要: 制定了硫酸盐三价铬电镀铬新工艺并测试了镀液和镀层的性能。该工艺镀液稳定, 沉积速度为 $0.057 \sim 0.077 \mu\text{m}/\text{min}$, 镀层质量优良。中性盐雾试验, 恒定湿热试验, 人造汗液测试及抗化学污染测试均满足标准要求。镀层色泽美观, δ 能够达到 $0.3 \mu\text{m}$ 以上。比较了硫酸盐和氯化物三价铬电镀的特点, 采用硫酸盐镀铬, 镀层耐腐蚀性好, 原材料消耗成本低。

关键词: 硫酸盐; 三价铬电镀; 镀铬沉积速度; 稳定性; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ153.11 **文献标识码:** A

Performance of Plating Solution and Coating of New Sulfate Trivalent Chromium Plating

GUO Chong-wu, LAI Huan-wen

(Guangzhou Ultra Union Chemicals Ltd, Guangzhou 510460, China)

Abstract: New technology of sulfate trivalent chromium plating was established and performance of plating solution and coating were tested. The plating solution was stable, the plating rate was fast as $0.055 \sim 0.075 \mu\text{m}/\text{min}$, and the coating was excellent. Salt spray testing (NNS), basic environmental testing (damp heat, steady state), synthetic sweat testing, and chemical pollution resistance testing all met the needs of standards. The chromium coating color was beautiful and the thickness could exceed $0.3 \mu\text{m}$. Characteristics of sulfate system and chloride system for trivalent chromium plating were compared and results showed that when using sulfate system the coating was better and the cost was less.

Keywords: sulfate system; trivalent chromium plating; chromium plating rate; stability; corrosion resistance

引言

20世纪90年代以后,三价铬电镀工艺研究主要集中在三价铬镀装饰铬方面,提高镀液的稳定性、改进阳极、改善镀层外观色泽和提高镀铬沉积速度是这个时期的主要研究课题。早期对氯化物三价铬镀铬的特性研究及应用较多。但氯化物溶液三价铬镀铬时在阳极上析出氯气,对环境和人体有害,并且原材料消耗成本较高。近几年硫酸盐三

价铬镀铬得到了快速的发展,哈尔滨工业大学、广州二轻研究所和武汉大学等单位对硫酸盐三价铬镀铬进行了研究,在装饰性三价铬镀铬方面,广州二轻研究所经过几年的研究,取得了一些突破性的进展。2006年报道开发的硫酸盐三价铬镀铬工艺^[1]和对自制的硫酸盐三价铬镀铬阳极的研究结果^[2],并将BH-88产品推向国内市场。胡慧敏等^[3]报道了对三价铬电镀的工艺研究,王华等^[4]报道了对硫酸盐三价铬镀厚铬工艺及镀层性能的研究。郑剑

收稿日期: 2011-03-04

修回日期: 2011-05-09

等^[5]报道了对三价铬电镀装饰铬工艺及特性的研究。孙化松等^[6]报道了常温高效硫酸盐三价铬电镀工艺。

2003年麦德美公司推出了硫酸盐三价铬镀铬第三代产品(MacDermid III),镀层接近Cr(VI)电镀铬层颜色,在维持镀层色泽不变的情况下 δ 能够达到 $0.3\ \mu\text{m}$,在提高镀液的稳定性、改善镀层外观和提高镀铬沉积速度方面取得了突破性的进展,能够满足高端产品电镀装饰铬要求^[7]。为了提高硫酸盐三价铬镀铬沉积速度,本文对研制并推广应用Trich-9551硫酸盐三价铬镀铬工艺加以介绍。

1 三价铬镀铬工艺

1.1 工艺特点

三价铬镀铬镀层蓝白亮丽,接近Cr(VI)镀层的颜色,硬度高,耐磨性好。镀层 δ 能够达到 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上,镀液覆盖能力好。操作简单,便于维护,废水处理简单。

1.2 溶液配方及操作条件

经过大量实验确定了Trich-9551三价铬镀铬溶液配方及操作条件如下:

Trich-9551 M 开缸剂	10 mL/L
Trich-9551 B 补充剂	280 mL/L
Trich-9551 CS 导电盐	300 g/L
Trich-9551 WA 润湿剂	1 mL/L
pH	3.0 ~ 3.6
ρ (镀液)	1.15 ~ 1.35 g/cm ³
θ	48 ~ 55 °C
J_k	8 ~ 15 A/dm ²
t	2 ~ 5 min
搅拌方式	阴极移动或轻微空气搅拌
过滤方式	连续
阳极材料	钛基涂层阳极(DSA)

1.3 镀液的配制

注入3/5镀液体积的纯水于镀槽中,加热至55 °C,在不断搅拌条件下慢慢加入Trich-9551 CS导电盐使其溶解。在搅拌中加入Trich-9551 B补充剂,然后加2 g/L活性炭粉, θ 为48~55 °C,保温6 h过滤镀液。调整镀液pH为3.4,用小电流电解2 h以上, $J_k = 0.5 \sim 2\ \text{A/dm}^2$,再加Trich-9551 M开缸剂和Trich-9551 WA润湿剂,试镀。

1.4 添加剂的作用和补充

Trich-9551 M开缸剂,只在开缸时使用,以保持

最佳的镀液性能,平时无需补加。

Trich-9551 A添加剂(与Trich-9551M开缸剂中的成分相同,只是各成分的比例不同,工艺中按Trich-9551A补加,不列在配方中),用于维护镀层的颜色和电流效率,添加越多,沉积速度越快,然而,添加过量时会导致镀层发雾和覆盖能力变差。Trich-9551 A添加剂的补加量应控制在100~140 mL/kAh,补加120 mL/kAh比较适宜,要按照少加勤加的原则补加。Trich-9551 A添加剂的分解产物对镀液的覆盖能力产生不良影响,霍尔槽试验发现,镀层覆盖试片的长度减少,需要加1~2 g/L活性炭处理镀液。用活性炭处理后镀液一般需要补加0.5~1.0 mL/L Trich-9551 A添加剂。镀液中有有机杂质较多时应加0.5~1.0 g/L双氧水处理,然后用活性炭吸附。

Trich-9551 B补充剂,主要用于提供镀液中的三价铬盐和络合剂,镀液中三价铬离子的质量浓度为12~18 g/L,一般控制在15 g/L,可根据分析数据补充,向镀液中加入19.2 mL/L Trich-9551 B补充剂,可提供1 g/L的铬。Trich-9551 B补充剂的消耗量为1.2~1.8 L/kAh。

Trich-9551 CA络合剂,用于络合镀液中的三价铬离子。在Trich-9551 B补充剂中含有络合剂,能够维持镀液中络合剂的平衡,因此,一般不需要另外添加络合剂,过量添加会导致电流效率下降。

Trich-9551 CS导电盐,含有硫酸盐和硼酸,用于提高镀液的导电性和稳定pH的作用。一般要求镀液中硼酸的质量浓度为65~75 g/L,根据硼酸的分析数据补加导电盐,向镀液中加入5 g/L导电盐,提供硼酸1 g/L。

Trich-9551 WA润湿剂,主要起润湿和抑制铬雾作用,其消耗量为50~100 mL/kAh。

Trich-9551 PF净化剂,专用于硫酸盐三价铬电镀工艺,沉淀镀液中的金属杂质,添加量为1~2 mL/L,处理后需加活性炭吸附和过滤镀液。

在电镀过程中镀液pH降低,用30%碳酸钠溶液提高pH。

2 镀液性能测试

2.1 镀铬沉积速度

镀霍尔槽试片,取250 mL Trich-9551镀铬液, θ 为53~55 °C,以5 A电流施镀30 min,用ZD-B智能电解测厚仪(武汉材料保护研究所生产)测定镀铬

层厚度,所得结果列于表1。表1中还列出了在相同条件下用市场上占主导地位的某品牌硫酸盐三价铬镀液测定的镀铬沉积速度。为了便于分析电流密度对镀铬沉积速度的影响和电流密度范围,表

1中还给出了试片上各点对应的电流密度值^[8]。试验表明,Trich-9551镀液的镀铬沉积速度是某品牌镀液的1.46~1.90倍,Trich-9551镀铬溶液能够更好地满足实际生产的需求。

表1 Trich-9551镀铬溶液与某品牌镀铬溶液沉积速度的比较

至阴极近端距离/cm		1	2	3	4	5	6	7
$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$		25.500	17.500	14.500	9.500	7.000	5.100	3.350
$v / (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Trich-9551	0.073	0.073	0.077	0.073	0.070	0.063	0.057
	某品牌	0.050	0.050	0.047	0.047	0.043	0.037	0.030
$v(\text{Trich-9551}) : v(\text{某品牌})$		1.460	1.460	1.640	1.600	1.630	1.700	1.900

2.2 镀铬溶液的稳定性

用250 mL霍尔槽试验检验镀铬溶液的稳定性,严格按Trich-9551工艺条件操作,用碳酸钠溶液调节pH。每张试片用5 A电流施镀5 min,每镀3张试片补加0.15 mL Trich-9551 A添加剂,镀12张试片补加6 mL Trich-9551 B补充剂,镀40张试片用活性炭处理镀铬溶液一次,然后补加7.5 g Trich-9551 CS导电盐。在从霍尔槽中取出试片时要尽量减少镀液的带出。当发现镀层不够白亮时,用Trich-9551 PF净化剂处理镀液。连续镀500张试片,镀层的厚度和外观基本保持不变,镀层对试片的覆盖长度在75~85 mm内,一般在80 mm左右。实验表明,Trich-9551三价铬镀铬溶液相当稳定。

3 镀层性能测试

3.1 盐雾试验

在ABS塑料件上镀铜-镍-铬,采用Trich-9551三价铬镀液施镀3 min,铜层 δ 为9.3 μm ,镍层 δ 为11.2 μm ,铬层 δ 为0.17 μm 。按照GB/T 10125-1997盐雾试验标准进行中性盐雾试验(NNS)72 h,镀层无明显变化(未出现变色现象),满足客户对三价铬镀铬层的要求。

3.2 冷热冲击试验

取与盐雾试验相同的样件,按照标准GB/T 2423.22-2002冷热冲击试验方法,由常温到-20 $^{\circ}\text{C}$ 环境下保持30 min,在2~3 min内切换到71 $^{\circ}\text{C}$ 环境下保持30 min,再放置于常温下。循环测试5次,产品表面没有出现脱皮、起泡和裂纹,镀层符合标准要求。

3.3 恒定湿热试验

取与盐雾试验相同的样件测试。按照标准GB/T 2423.3-1993恒定湿热试验方法, θ 在40 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为93%的条件下试验168 h,镀铬层无可见的变化,按客户要求合格。

3.4 人造汗液测试

取与盐雾试验相同的样件测试。用人造汗液将软布浸湿,然后用软布摩擦样件表面2 min,220次,恢复120 min后观察,镀铬层无可见的变化,Trich-9551三价铬镀铬层人造汗液测试合格。

3.5 抗化学污染测试

化学品为护手霜、防晒液、唇膏、装底霜、驱虫液和烹饪油。样件为ABS塑料制品,镀层和厚度与盐雾试验样件相同。

分别将上述六种化学品涂覆在样件表面镀铬层上,在室温下存放24 h后,使用干燥的棉布擦去多余的化学品三次,然后操作如下:

1) 使用干燥棉布擦拭样件30 s,镀铬层无可见的变化。2) 使用水浸湿的棉布擦拭样件30 s,镀铬层无可见的变化。3) 使用餐具洗涤剂稀释液浸湿的棉布擦拭样件30 s,镀铬层无可见的变化。4) 使用异丙醇浸湿的棉布擦拭样件30 s,镀铬层无可见的变化。

Trich-9551三价铬镀铬层抗化学污染测试合格。

3.6 镀层检验

在霍尔槽中,用黄铜试片镀光亮镍,然后用Trich-9551三价铬镀铬液镀铬,5 A电流施镀5 min。在显微镜下放大1500倍观察镀铬层,镀层光滑,无裂纹,无孔隙。

4 与氯化物三价铬镀铬比较

4.1 耐腐蚀性比较

Trich-9551 三价铬镀铬是全硫酸盐镀铬溶液, 镀层的耐腐蚀性能高于氯化物镀铬溶液。氯化物三价铬镀铬层在潮湿季节容易长霉点, 一般认为, 氯化物三价铬镀铬溶液中含有高浓度的氯化物, 残留在镀层孔隙中的氯化物会腐蚀镀层; 氯化物三价铬镀铬层中含有铁, 铁的偏析导致镀层的防腐性降低; 氯化物三价铬镀液使用甲酸盐络合剂, 甲酸盐在阴极上被还原成单质碳, 碳颗粒夹杂在镀层中发生原电池反应, 使镀铬层的耐腐蚀性变差。硫酸盐三价铬镀液中不含氯离子和铁离子, 另外, Trich-9551 三价铬镀铬不使用甲酸盐作络合剂, 因此, Trich-9551 镀层的耐腐蚀性能较高。

4.2 沉积速度比较

目前电镀工业中正在使用的装饰性三价铬镀液, 一般来讲, 硫酸盐三价铬镀铬的沉积速度比氯化物三价铬镀铬慢, 是硫酸盐三价铬镀液的劣势, Trich-9551 工艺在硫酸盐电镀装饰铬沉积速度方面取得了进展。

做 250 mL 霍尔槽试验, 取 Trich-9551 三价铬镀液 θ 控制在 53 ~ 55 °C, 以 5 A 电流施镀 30 min。取超邦公司 Trich-6561 氯化物三价铬镀液, θ 控制在 30 ~ 35 °C, 以 5 A 电流施镀 30 min, 测定镀层的厚度并计算沉积速度, 所得结果列于表 2。试验表明, 除了高电流密度区外, Trich-9551 硫酸盐三价铬镀铬的沉积速度已经接近了 Trich-6561 氯化物三价铬镀铬的沉积速度。因此, 用 Trich-9551 硫酸盐三价铬镀铬产品代替氯化物三价铬镀铬在沉积速度方面已不存在问题。

表 2 Trich-9551 与 Trich-6561 镀液沉积速度的比较

至阴极近端距离/cm		1	3	5	7
$v / (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Trich-9551	0.073	0.077	0.070	0.057
	Trich-6561	0.160	0.081	0.074	0.032
$v(\text{Trich-9551}) : v(\text{Trich-6561})$		0.460	0.950	0.950	1.780

4.3 成本比较

有关文献报道了硫酸盐和氯化物三价铬镀铬的成本比较^[9], 结果列于表 3。由于钛基涂层阳极比较贵重, 开缸时硫酸盐三价铬镀铬成本较高。

氯化物三价铬镀铬在电镀过程中阳极反应以消耗络合剂为主, 而硫酸盐三价铬镀铬在阳极上则以水电解为主, 因此氯化物三价铬镀铬在电镀过程中原材料消耗成本较高(消耗络合剂甲酸盐等)。按表 3 中数据计算, 1 000 L 镀液通电 833 kWh 时, 两种镀铬溶液的总成本相等, 超过 833 kWh 时, 硫酸盐三价铬镀铬的电镀成本会低于氯化物三价铬镀铬。

表 3 硫酸盐和氯化物三价铬镀铬成本的比较

项目	硫酸盐	氯化物
开缸成本 (1 000L 镀液 + 阳极)	10 万元	5 万元
原材料消耗成本	70 元/kAh	130 元/kAh

5 结束语

Trich-9551 硫酸盐三价铬镀铬溶液稳定, 操作简便, 沉积速度快, 镀层接近六价铬镀层的色泽, 耐腐蚀性好, 能够满足广大客户的要求。

参考文献

- [1] 胡耀红, 刘建平, 赵国鹏, 等. 硫酸盐三价铬镀铬工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 2(1): 43-45.
- [2] 胡耀红, 陈力格, 赵国鹏, 等. 三价铬镀铬的阳极研究[J]. 材料保护, 2006, 39(4): 26-28.
- [3] 吴慧敏, 艾佑宏, 吴琼. 三价铬电镀铬的工艺研究[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 62-64.
- [4] 王华, 曾振欧, 赵国鹏, 等. 硫酸盐溶液体系中三价铬镀厚铬工艺及镀层性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(6): 13-17.
- [5] 郑剑, 屠振密, 李宁, 等. 三价铬电镀装饰铬工艺及特性研究[J]. 材料保护, 2008, 41(3): 24-27.
- [6] 孙化松, 屠振密, 李永彦, 等. 常温高效硫酸盐三价铬电镀工艺[J]. 材料保护, 2010, 43(1): 25-27.
- [7] 张北田. 装饰性三价铬 TriMac III [C]//第十届海峡两岸表面精饰循环经济研讨会论文集. 宁波: 宁波市经济委员会, 2007: 108-115.
- [8] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册(上册) [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997: 1022-1024.
- [9] 张立茗, 陈蔡喜. 氯化物与硫酸盐三价铬镀铬工艺性能比较[C]//2008 年中国电镀技术研讨会论文集. 广州: 国家电镀生产力促进中心, 2008: 37-41.