

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.006

# 六价铬镀铬添加剂作用原理

吴双成<sup>1\*</sup>, 储荣邦<sup>2</sup>

(1. 甘肃皋兰县胜利机械有限公司, 甘肃 兰州 730299; 2. 南京虎踞北路4-6-501, 江苏 南京 210013)

**摘要:** 根据硫酸与铬酸反应生成硫酸铬酐的理论, 解释了电流密度、镀液温度等影响镀铬电流效率的因素。对各镀铬添加剂的作用原理, 如有机磺酸和硒酸, 卤化物及卤酸盐, 羧酸类、同多酸和杂多酸, 稀土类、羟基羧酸等进行了详细介绍。

**关键词:** 六价铬; 镀铬添加剂; 电流效率

**中图分类号:** TQ153.11

**文献标识码:** A

## Mechanism of Additives for Hexavalent Chromium Plating

WU Shuangcheng<sup>1\*</sup>, CHU Rongbang<sup>2</sup>

(1. Gansu Gaolan Victory Machinery Co. Ltd., Lanzhou 730299, China; 2. Nanjing Rests North Road 4-6-501, Nanjing 210013, China)

**Abstract:** According to the theory that sulfuric acid reacting with chromic acid to form chromium sulfate acyl, the factors influencing the efficiency of chrome-plating current, such as current density and bath temperature, were explained. And the action mechanisms of various chromium plating additives, such as organic sulfonic acid and selenic acid, halide and halate, carboxylic acid, homopoly acid and heteropoly acid, rare earth, hydroxyl carboxylic acid, were described in detail.

**Keywords:** hexavalent chromium; chrome plating additive; current efficiency

### 1 影响镀铬电流效率的因素

氢的标准电极电位是零, 六价铬还原为金属铬的标准电极电位是0.295 V, 单从标准电极电位看, 似乎阴极上只有铬电沉积而不会有氢气的生成。其实不然, 铬和氢的析出电位, 除了它们的标准电极电位之外, 还与它们的离子在溶液中的有效浓度及其过电位有关。铬的析出电位, 首先应该与铬在电极表面的放电离子形态相关。普通镀铬溶液中铬的放电离子形态与测试标准电极电位时铬的放

电离子形态不同, 则析出电位不同。这样, 铬比氢的析出电位要负一些, 因此, 阴极上不仅发生铬的电沉积, 还将有氢气和三价铬的生成。

如果镀铬液中不存在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 就不会有硫酸铬酐的生成, 难以电沉积出铬来。此时, 溶液中的阳离子只有 $\text{H}^+$ , 阴极只能将 $\text{H}^+$ 还原为 $\text{H}_2$ 析出, 液面氢气泡稀疏且体积大, 镀铬的阴极电流效率为零。当镀铬溶液缺少 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 时, 阴极电流效率比较低, 镀的慢, 镀层容易烧焦, 镀层亮度不足, 阴极主要电化学反应除了氢气的析出外, 还有三价铬的析出, 三价

收稿日期: 2019-04-08

修回日期: 2019-11-23

通信作者: 吴双成, email: wu-shuangcheng@163.com

铬夹杂于镀铬层就会使高电流密度区外观发蓝色、低电流密度区呈彩虹色,镀液液面冒出氢气很多,而且气泡比较大。当硫酸浓度适当(铬酸与硫酸比值接近100:1)时,阴极电流效率提高,氢气的析出急剧减少,气泡看起来比较小,铬的电沉积速度大大加快。

析出氢气的多少,不仅取决于析氢过电位的大小,还取决于析氢过电位与金属铬析出过电位的相对大小。尽管两者的过电位都随电流密度的增大而增加,但是,随着镀铬时阴极电流密度的增加,氢过电位比铬过电位增加得多,使析出氢气相对减少,阴极的电流效率就会增大。另一方面,提高电流密度可增强阴极对 $[\text{CrO}_2]^{2+}$ 的吸引力,易于到达阴极表面并被还原为金属铬,提高电流效率。硫酸铬酐和氟化铬酐易水解,光照、受热、搅拌都能加速水解。在镀铬溶液中,镀液温度较高或者进行搅拌,会加剧硫酸铬酐和氟化铬酐的水解, $[\text{CrO}_2]^{2+}$ 含量随之降低,阴极极化增加,电流效率降低。在镀黑铬溶液中,不仅存在铬酐 $[\text{CrO}_2]^{2+}$ 和 $\text{H}^+$ ,还存在 $[\text{NO}_2]^+$ 、 $[\text{NO}]^+$ ,它们在阴极表面竞争放电还原,使铬镀层夹杂了 $\text{CrH}_2$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等而显黑色,镀液电流效率很低。

凡是能够提高 $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ 稳定性的措施,都能提高电流效率。如镀液温度低时, $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ 不容易水解,阴极的电流效率就比较高。反之,镀液温度高时, $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ 容易水解,阴极的电流效率就比较低。一些添加剂也能增强 $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ 的稳定性,具有提高电流效率的作用。

## 2 镀铬添加剂的功能分类和作用机理

镀铬添加剂种类繁多,按其功能分述如下。

### 2.1 有机磺酸、硒酸—替代部分 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的添加剂

如图1所示,有机磺酸( $\text{R-SO}_3\text{H}$ )分子结构与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 相似,是 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 分子中的一个氢氧根被有机基团取代后的产物。碳原子数少于3的甲基磺酸、乙基磺酸都是优良的镀铬催化剂<sup>[1]</sup>,烷基磺酸用量为1~5 g/L,其质量分数占 $\text{CrO}_3$ 含量的1%~2%。有机磺酸与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 反应后,生成与硫酸铬酐类似的极性分子,生成物是有机磺酸铬酐。

在有机磺酸铬酐分子中,甲基、乙基、丙基等饱和和烃基都是斥电子基团,使 $\text{Cr-O-S}$ 间电子云密度提高,键不容易断裂,整个有机磺酸铬酐分子变得不易水解,提高了稳定性,因而提高了镀铬时的电流效率。氨基磺酸、磺基乙酸虽然也含有磺酸基团,但是氨基、乙酸基是吸电子基团,能使 $\text{Cr-O-S}$ 间电子云密度降低,键被削弱了,会降低有机磺酸铬酐的稳定性。因而它们是较差的催化剂,其使用量也比较大, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{CrO}_3$ 质量之比要大于1/10,磺基乙酸/ $\text{CrO}_3$ 质量之比要大于1/3,才能提高催化能力。另外,在强酸性溶液中,氨基磺酸分子中的氨基很容易得到磺基的 $\text{H}^+$ ,磺基与氨基反应生成螯合物,不再与铬酸反应,这也是氨基磺酸催化能力差的原因。至于羟乙基磺酸、羟丙基磺酸、苯磺酸和丙炔基磺酸,它们都含有吸电子基团(分别为羟基、苯基、丙炔基),同样会降低有机磺酸铬酐的稳定性,所以也是较差的催化剂。 $\text{F-C}$ 键键能大,不容易断裂分解。氟碳型表面活性剂不容易被铬酸溶液氧化分解,常作为铬雾抑制剂使用。在氟化烷基磺酸分子中,氟的电负性大,能吸引电子对,使得磺酸基的配位能力降低,氟化烷基磺酸不能与铬酸发生反应。因此,氟化烷基磺酸不能作为催化剂起到代替硫酸的作用。

最新一代镀铬添加剂主要采用烷基二磺酸及其盐,包括甲基二磺酸、甲基二磺酸钠、甲基二磺酸钾等,一般添加量为4~10 g/L,每添加100 kg铬酸酐同时消耗8~15 g烷基二磺酸及其盐。这完全不同于常规镀铬和普通混合型催化剂镀铬工艺,并且具有高电流效率、高硬度、对铅锡、铅铋合金阳极腐蚀很小,对镀件的低电流密度区无腐蚀等特点。以烷基二磺酸及其盐为主要成分,添加有机物氨基磺酸、含氮杂环化合物等以及无机添加物碘酸钾、溴酸钾等,镀液的电流效率达到了27%~50%,镀铬层硬度为900~1250 Hv,将镀铬工艺向前推进了一大步。

硒酸 $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 的分子结构和性质与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 相似,催化能力相近,还可得到光亮的 $\text{Cr-Se}$ 合金,但镀层内应力大,仅适用于微裂纹铬。硒酸的加入导致

镀液深镀能力降低,镀层也稍带蓝色雾状,为此,有的镀液含有硼酸,用来克服较高浓度的硒化合物引起的镀层呈现蓝色雾状问题。据文献[2]报道, $\text{H}_3\text{BO}_3$ 与 $\text{SeO}_4^{2-}$ 联合使用,可产生微裂纹,并使镀铬

溶液允许 $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 比值较宽。加入硒酸、钛或锆的化合物,可以使无光亮铬镀层变得光亮。在蓝色铬镀液中,随着 $\text{CrO}_3$ 的还原过程, $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 本身也被还原,还原产物Se与 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、CrSe、铬一起在电极上沉积,从而使铬层呈现蓝色。

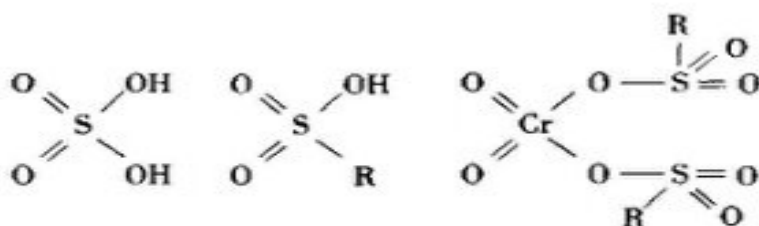


图1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、有机磺酸和有机磺酸铬酐(R表示有机基团)分子式

## 2.2 卤化物及卤酸盐—替代 $\text{F}^-$ 的添加剂

$\text{HF}$ 、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{H}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 等是第2代复合镀铬添加剂,优点是电流效率较高,覆盖能力较好,缺点是单独使用时镀层粗糙发暗、发黑,对阳极和镀件低电流密度区有腐蚀,镀液容易积累金属杂质离子而使性能恶化,所以人们致力于寻找替代 $\text{F}^-$ 的添加剂。

卤族元素化合物可提高镀铬效率,其中含Cl镀液的电流效率最高。Perakh M等<sup>[3]</sup>在含100~1600 g/L铬酸酐的镀铬液中加入相对于铬酸酐质量0.3%~15%的氯化物或0.3%~10%的碘化物,可以使镀液阴极电流效率达50%~70%,但镀层灰暗无光,而且内应力较大。此外,卤素离子对阳极和镀件均有较强的腐蚀性,还容易被阳极氧化为卤气挥发掉,消耗快,单独作催化剂时得到的铬镀层呈浅灰色,内应力大,有脆性,不能全部取代 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,只能取代一部分,需要与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 联合使用。

$\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 同样能与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 反应,生成氟化铬酐、氯化铬酐。其中,卤原子具有吸电子诱导效应;与此同时,卤原子的P电子与铬氧双键能发生 $\text{P}-\pi$ 共轭效应, $\text{P}-\pi$ 共轭效应大于诱导效应,使 $\text{Cr}-\text{F}$ 键和 $\text{Cr}-\text{Cl}$ 键加强,增强了氟化铬酐、氯化铬酐的稳定性。加上两者分子体积小,容易电迁移到阴极表面,从而提高电流效率。氟化铬酐、氯化铬酐的分子式如图2所示。

$\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 能与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 发生氧化还原反应,生成的单质 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ 容易挥发掉,几乎没有催化效果。 $\text{IO}_3^-$ 的作

用则是活化镀层表面,避免了低电流区不能正常析铬的现象。碘酸钾能显著提高阴极电流效率,含量高时镀层粗糙发灰,不适合单一添加。Kennady C<sup>[4]</sup>探讨了碘酸钾对镀铬的影响,在含125 g/L  $\text{CrO}_3$ 、1.25 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、0.25 g/L  $\text{KIO}_3$ 的镀铬溶液中,温度50℃,阴极电流密度8~93 A/dm<sup>2</sup>条件下,镀液具有较高的电流效率(>20%),也能产生微裂纹铬镀层,不会产生阴极低电流区腐蚀。但是,该工艺属于低浓度镀铬,镀液对杂质容忍度低,不适合镀硬铬(厚铬)。 $\text{ClO}_4^-$ 被阴极还原为 $\text{Cl}^-$ 能起到催化作用。

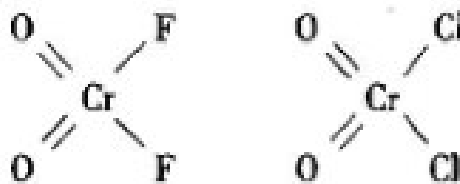


图2 氟化铬酐和氯化铬酐分子式

用 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{H}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 作为催化剂时的电流效率要高于 $\text{HF}$ 催化剂的电流效率,腐蚀性小于 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 催化剂。锆是第四副族的元素,在含有氟离子的溶液中,锆离子会生成氟锆酸。Norifumi H等<sup>[5]</sup>报道,在2 g/L以上六价铬离子、0.02~2 g/L的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子、0.01~0.4 g/L的氯化物和0.02 g/L以上Zr离子的镀液中,以0.5~15 A/dm<sup>2</sup>电流密度镀铝制品,30 s可镀得50~250 mg/m<sup>2</sup>的铬镀层。 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、氟化物比硫酸盐的催化作用强得多。



催化能力顺序是： $\text{H}_2\text{SiF}_6 > \text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4$ ，含 $\text{CrO}_3$  250 g/L的普通镀铬溶液，通常条件下阴极电流效率仅仅13%左右，而用氟化物可达23.5%，用氟硅酸可达25.5%。这说明了 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 是直接与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 反应的，若是先转化为HF后与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 反应的话，则 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 比硫酸盐的催化作用要弱。除硫酸外还引入氟离子作催化剂的镀铬溶液称为复合镀铬溶液。铬层容易钝化，在镀铬过程中因电流中断或进行二次镀铬（不另加其他措施）时，所获得的镀层为乳白而无光泽。 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子在镀铬过程中起着与 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子类似的作用，它能使铬层表面活化，断电后再镀，镀层也不会发白，仍能获得光亮的铬层。如果在一般标准镀铬液内进行小零件滚镀，难以获得光亮的铬层；但是在有 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子的存在下，可以获得光亮的铬层，因此滚镀铬液内通常含有 $\text{SiF}_6^{2-}$ 。一般采用氟硅酸或氟硅酸钠来提供 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子。 $\text{SiF}_6^{2-}$ 的另一特点是在低温（18~25℃）、低电流密度（2~5 A/dm<sup>2</sup>）下能获得光亮的铬层。当温度达45℃时，可获得光亮铬层的电流效率为19%~21%，而在标准镀铬液中则为13%。随着温度上升，含有 $\text{SiF}_6^{2-}$ 的镀液的工作范围比含有 $\text{SO}_4^{2-}$ 的镀液更宽。添加 $\text{SiF}_6^{2-}$ 的主要缺点是：镀液对铁工件、镀槽铅皮内衬、铅阳极的腐蚀性大，对铁杂质又很敏感，存在镀液化学成分分析的困难（尤其是F不容易分析准确）、镀液控制的困难，槽液维护要求高。当镀液含有3 g/L以上的铁杂质时，就会严重影响铬层的光泽度，镀层光亮区域缩小。镀液覆盖能力、分散能力下降，缩窄电流密度范围及降低电流效率。由于以 $\text{SiF}_6^{2-}$ 全部代替 $\text{SO}_4^{2-}$ 的镀铬液不能长期稳定地生产，为此广泛采用 $\text{SiF}_6^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 组合。自动调节复合镀铬溶液中有两种催化剂 $\text{SrSO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 。这类镀液具有电流效率高（27%），允许电流密度范围大（高达80~100 A/dm<sup>2</sup>），镀液的分散能力和覆盖能力好，沉积快（50 μm/h）等优点，故又称“高速自动调节镀铬”，但镀液同样存在腐蚀性强的问题。根据难溶盐的溶度积原理，在溶液温度和铬酸酐浓度固定时，溶液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{SiF}_6^{2-}$ 浓度保持恒定不变，可通过溶解沉淀平衡而自动调节。 $\text{SrSO}_4$ 在溶液中解离成为 $\text{Sr}^{2+}$ 离子和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子， $\text{Sr}^{2+}$ 在镀液

中除了能够提高镀液导电性外不起什么作用，实际起作用的是 $\text{SO}_4^{2-}$ ； $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 在溶液中离解成 $\text{K}^+$ 离子和 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子，虽然 $\text{K}^+$ 在电极过程中不参与电极反应，但是可提高镀液导电性，几乎与复合镀铬一样，起催化作用的还是 $\text{SiF}_6^{2-}$ ；所不同的是加的不是硫酸，而是用 $\text{SrSO}_4$ 盐代替硫酸。在复合镀铬溶液中， $\text{SO}_4^{2-}$ 与氟离子有较严格的比例。 $\text{SO}_4^{2-}$ 高了，会影响到镀铬溶液的覆盖能力。 $\text{SrSO}_4$ 的溶解度与槽液的温度和浓度有关。槽液温度升高， $\text{SrSO}_4$ 的溶解度也增高；而铬酸酐浓度升高， $\text{SrSO}_4$ 的溶解度会减小。假如镀液温度较高的话，就要相应地提高铬酸酐的浓度；如希望槽液温度低些，则只能使用铬酸酐浓度较低的镀液。如果把槽液温度和铬酸酐浓度恒定在一个较小范围内，这样 $\text{SO}_4^{2-}$ 也就恒定在一个较小的范围内，正好处于想控制的浓度（大约 $\text{CrO}_3$ ： $\text{SO}_4^{2-}$ 控制在160:1左右），从而省去较繁琐的硫酸分析工作。

卤代羧酸是新型的镀铬催化剂<sup>[6]</sup>，在镀液中会水解出Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>，具有较高的电流效率，能提高镀液的覆盖能力和分散能力。使用氯代羧酸或氟化有机酸的原因是：一方面，氯代羧酸或氟代羧酸比普通羧酸的酸性强，提高了提供H<sup>+</sup>的能力；另一方面，卤代后的有机酸其耐氧化能力增强。有美国专利<sup>[7]</sup>采用卤代有机羧酸来提高镀铬溶液的均镀能力和深镀能力。发明者称：此电解液即使在高温、高电流密度（如93℃，60 A/dm<sup>2</sup>）下进行电解，有机物也不会被氧化。卤代羧酸水解产物为卤离子和羧酸，都能使铬镀层发灰（早期的镀黑铬用醋酸作为催化剂），外观不好。这也可能是低浓度镀铬时，铬层不呈银白色而带有青色，与常规镀铬层有差别的原因。卤代羧酸的另一个重要作用是缓冲阴极界面的pH。从键能看，C-F键的键能比C-Cl键大许多，不容易断裂氧化分解，因此氟代羧酸要比氯代羧酸稳定得多。铬雾抑制剂就是氟碳型化合物，不容易被铬酸氧化分解。C-Br键和C-I键的键能小，容易断裂分解，因而溴代、碘代羧酸是不稳定的，不适合作镀铬添加剂。

有机氟化物，如氟化烷基磷酸或氟化烷基磺酸<sup>[8]</sup>等，主要是对镍镀层表面进行活化，提高低电

流密度区铬的沉积,但其用量大,效果不显著,故未能推广。

### 2.3 羧酸类、同多酸和杂多酸—替代 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的添加剂

在镀铬溶液中加入大于 5 g/L 直至饱和的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,可以防止镀铬层产生斑点,增大镀层硬度和提高镀层光亮度。硼酸量太少时,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  会对镀铬产生不良影响,在浓度约为 0.5 g/L 时,这种影响最大。但是,当  $\text{H}_3\text{BO}_3$  含量大于 5 g/L 时,消除了有害影响<sup>[2]</sup>。  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的加入可提高镀铬层的光亮度<sup>[9]</sup>。

羧酸类及取代羧酸类的添加剂很多,卤代羧酸和酰胺类可以水解为羧酸、氢卤酸、铵离子;吡啶羧酸可视为具有环状结构的特殊“氨基酸”,都可归类为羧酸类添加剂。饱和一元羧酸属于弱酸,电离常数很小,能够缓冲阴极界面 pH。卤代羧酸、醇酸、酚酸、氨基酸、吡啶羧酸均含有吸电子基团,能促使羧酸的电离,使电离常数增大,缓冲范围向低 pH 发展。乙酸的  $\alpha$ -氢被氯原子取代后,由于氯原子具有较强的吸电子诱导效应,羧基电子云密度向氯原子的方向转移:

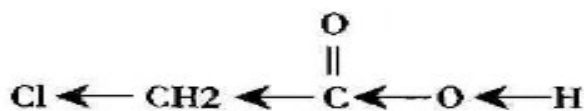


图3 一氯乙酸分子中氯原子的吸电子诱导效应

其结果是羧基上 O-H 间电子密度降低,羧基中的氢更容易以质子的形式电离,所以,一氯乙酸的酸性比乙酸强<sup>[10]</sup>。卤代乙酸的酸性随卤原子数的增加而加强,三氯乙酸的酸性几乎与无机酸相当。当镀铬溶液中  $\text{Cr}^{3+}$  浓度约 0.1 mol/L 时,形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀的 pH 在 2.26 左右,为防止阴极界面有氢氧化铬沉淀的生成,要求缓冲剂的最佳 pH 范围应小于 2.26。大多数羧酸的  $\text{p}K_a^\circ$  在 2.5 ~ 5 之间,缓冲范围为  $\text{p}K_a^\circ \pm 1$ ,即 pH 应在 1.5 ~ 6 之间,所以,选用羧酸类作缓冲剂是合理的。而  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的  $\text{p}K_a^\circ=9.24$ ,最佳缓冲范围的 pH 为 8.24 ~ 10.24,显然不太合乎要求,硼酸被羧酸类代替是必然的。

缓冲容量的大小与缓冲溶液的总浓度及组分配比有关,总浓度愈大,缓冲容量愈大;总浓度一定

时,缓冲组分的浓度比愈接近 1:1,缓冲容量愈大;当  $\text{pH}=\text{p}K_a^\circ$  时,缓冲容量最大。在许多缓冲体系中,只有一个  $K_a^\circ$  值在起作用,其缓冲范围一般都比较窄。为使同一缓冲体系能在较广的 pH 范围内起缓冲作用,可用多元弱酸或弱碱组成缓冲体系。因为其中多个  $K_a^\circ$  值起作用,例如柠檬酸( $\text{p}K_{a1}^\circ=3.13$ ,  $\text{p}K_{a2}^\circ=4.76$ ,  $\text{p}K_{a3}^\circ=6.4$ )。第 3 代镀铬添加剂将不同  $\text{p}K_a^\circ$  的几种羧酸配位化合剂组合应用,其目的是为了在更广的 pH 范围内起缓冲作用。

普通一元羧酸、二元羧酸可尽量加大浓度,以使缓冲容量最大。用醋酸、氨基乙酸作添加剂时,用量要求比较大,要求  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CrO}_3$  质量比  $\geq 1/10$ ,氨基乙酸/ $\text{CrO}_3$  质量比  $\geq 1/80$ <sup>[1]</sup>;用卤代羧酸、磺基羧酸、羟基羧酸作添加剂时,用量为几十克每升或上百克每升。例如 Hyman C<sup>[11]</sup> 在含氟化物辅助催化剂及铬酐与硫酸的比例为 (600 ~ 3000):1 的镀铬液中,加入最高量为 32 g/L 的有机酸(如己二酸和丁二酸等脂肪族二酸),使镀液获得了好的分散能力及覆盖能力。Nicholas M M<sup>[12]</sup> 使用 40 ~ 500 g/L 的磺基乙酸、硒酸盐或者碲酸盐添加剂,在铬酐与硫酸的比例为  $\geq 300:1$  的镀铬液中,允许的电流密度范围宽广,阴极电流效率高达 (28 % ~ 32 %),镀层光亮平滑、硬度高。Hyman C<sup>[13]</sup> 采用碘酸盐、高氯酸盐、溴酸盐或高溴酸盐与乙酸、丙酸、氯乙酸、丁二酸、磺基乙酸、苯甲酸、吡啶羧酸等一起使用,可得到光亮平滑的镀层,低电流密度区无腐蚀,在适当的工艺条件下,阴极电流效率高达 55 %。缺点是铬酐质量浓度须大于 830 g/L。甲酸使阴极电流效率和深镀能力较高,扩大光亮镀铬的电流密度范围,其适宜的质量浓度为 1 ~ 5 g/L;甘氨酸提高分散能力的效果好于甲酸,其适宜的质量浓度为 1 ~ 3 g/L;Anthony D B<sup>[14]</sup> 提出,适量的氨基乙酸、氨基丙酸等,可以提高阴极电流效率。如在由 200 g/L 的  $\text{CrO}_3$  和 2 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  组成的镀铬溶液中,加入 2.5 g/L 的氨基乙酸,在 40 °C 下电镀 2 h,阴极电流效率可达 21.45 %。在标准镀铬溶液中加入烷基氨基酸,二烷基甲酰胺,二烷基亚砷等有机物和硫酸氢盐,得到硬铬镀层,阴极电流效率 17 % ~ 28 %。三氯乙酸能显著提高阴极电流效率,改善镀铬液的

覆盖能力和分散能力,含量高时镀层粗糙、发灰,不适合单一添加<sup>[15]</sup>。周琦等<sup>[16]</sup>以碘酸钾、三氯乙酸、甘氨酸和甲酸为添加剂,加入到标准镀铬液中。研究表明:甲酸使阴极电流效率和深镀能力较高;甘氨酸使分散能力较高。二者均能扩大光亮电流密度范围。三氯乙酸、碘酸钾能显著提高阴极电流效率,但镀层粗糙发暗。

采用其他同多酸或杂多酸作添加剂时,提高电流效率的作用不明显。可以认为它们不是催化剂,而是缓冲剂。在镀铬溶液中加入氧化镁、磷钨酸、磷钼酸、硅钼酸、硼钨酸、砷钨酸等各种杂多酸,可以提高镀液的覆盖能力<sup>[15]</sup>。

#### 2.4 稀土类、羟基羧酸—代替 $\text{Cr}^{3+}$ 的添加剂

$\text{Cr}^{3+}$  的存在有利于改善镀铬溶液的分散能力,促进低电流密度区的电沉积。缺少  $\text{Cr}^{3+}$  时,铬层易结瘤,硬度低,电沉积速度慢,镀层不均匀,有的地方甚至没有镀层,和硫酸含量过高的现象一样。因此,也可以把  $\text{Cr}^{3+}$  看作是一种添加剂。镀铬溶液中  $\text{Cr}^{3+}$  的最佳质量分数占铬酐的 2%。 $\text{Cr}^{3+}$  含量过高时,槽液电阻增大,电压上升而消耗更多的电力,还会使电流集中于高电流密度区,造成镀层粗糙。

稀土元素(RE)一般呈 3 价,在镀液中能代替部分  $\text{Cr}^{3+}$ ,因此,稀土镀铬要求  $\text{Cr}^{3+}$  含量低,不含  $\text{Cr}^{3+}$  也可以。在稀土镀铬中,稀土添加剂与  $\text{Cr}^{3+}$  质量总和的最佳质量分数应占铬酐的 2%。稀土阳离子也是应用很广的一类镀铬添加剂。最早将稀土引入镀铬的是 Romanowski E A 等,他们在 1967 年获得了使用稀土氟化物镀铬的美国专利<sup>[17]</sup>。这些稀土金属的氟化物或氟硅酸盐在镀铬溶液中微溶,可以自动调节络合氟离子。用稀土氟化镧、氧化镧或硫酸镧和氟硅酸盐作添加剂,可以提高镀液的电流效率、覆盖能力和镀层的光亮度。沈品华等<sup>[18]</sup>有类似的说法。

国内于 20 世纪 80 ~ 90 年代对这方面进行了大量研究,开发出一批比较有价值的工艺。稀土阳离子能较好地提高镀液的均镀能力,使用稀土的氟化物可以提高电流效率,但也同时引发了低电流密度区的腐蚀问题,另外稀土镀铬槽液监控比较困难,特别是在镀硬铬方面,该工艺还有待进一步完善。

普遍认为稀土添加剂在镀铬溶液中的作用机理是在阴极上产生特性吸附,从而改变了阴极膜的性质。稀土氧化物的溶解度小,它的胶粒带有正电荷,是阳离子添加剂<sup>[19]</sup>。在电镀时,吸附于镀件阴极表面,在镀件的边缘等负电荷密度大的部位吸附较多,而在电流密度小的部位吸附较少,能改善镀件的电流分布,使镀件上电流分布均匀。当铬氧基( $\text{CrO}_2^{2+}$ )向阴极移动并到达阴极表面时,需克服稀土离子正电场斥力和稀土离子层的机械阻力,阴极电流密度大的地方阻力大,这样镀件的边缘和凸出处电流密度大的地方,铬层的析出就少;而镀件的内侧面和凹入处,由于电流密度的提高,所以铬层的析出就会相应增多,从而使镀液的覆盖能力和分散能力提高。只有适量的稀土添加剂才能够使镀液的覆盖能力和分散能力提高,这就需要细心的控制添加剂含量。当加入稀土添加剂太多时,整个镀件阴极表面都会吸附厚厚的一层,起不到改善电流分布的作用,因而,此时不能提高镀液的覆盖能力,甚至会降低镀铬溶液的深镀能力。这使得稀土添加剂存在争议,某些研究认为,稀土添加剂不能提高镀液的覆盖能力,有人却认为能够提高镀液的覆盖能力和分散能力。如何使稀土添加剂在镀液中均匀分散、如何分析镀铬溶液中的稀土添加剂含量是一个有待研究的课题。只有准确知道镀液中的稀土化合物浓度,才能管好、用好工艺。

需要指出的是,碱式铬酸铬胶体膜与稀土氧化物胶体膜不同:碱式铬酸铬胶体膜是析氢的伴生产物,主要在低电流密度区生成覆盖层,阻碍低电流密度区放电还原,使电流分布不均匀,所以,不能提高镀铬溶液深镀能力和改善分散能力。镀液中的其他金属杂质离子同  $\text{Cr}^{3+}$  一样,也能在阴极表面上形成碱式铬酸盐膜。这种导电性差的膜的生成,依赖于析氢造成的界面 pH 上升,在高电流密度区覆盖少,而在低电流密度区覆盖多。覆盖的结果是使低电流密度区电流更少,高电流密度区电流更多,降低镀液的深镀能力和分散能力,缩小镀铬的光亮范围。只有在镀铬液中同时存在硫酸和氟离子时,稀土添加剂才能起催化作用。如果只加入稀土而没有硫酸和氟离子,是不会析出铬镀层的。在只有



硫酸作催化剂的标准镀铬溶液中,加入稀土后镀层反而变得不光亮,铬镀层呈现出白雾状。这种情况下只要再加入氟离子,镀层就变得清亮。因此,稀土元素在镀铬溶液中起到了协同的作用。

羟基酸包括醇酸和酚酸,除了能够缓冲阴极界面 pH 外,它们的还原性强、用量小,由于能还原铬酸产生  $\text{Cr}^{3+}$ ,因此也是代替  $\text{Cr}^{3+}$  的添加剂。柠檬酸、酒石酸、酚酸、草酸的添加量比较小,主要起稳定  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的作用,加多了会产生过多的  $\text{Cr}^{3+}$ ,反而有害,使获得光泽镀层的范围缩小,得到的镀层灰白和粗糙,与硫酸含量低或温度低时所得到的镀层相似。甲醛、乙二醛可被强氧化性镀液氧化为甲酸、乙二酸,镀液中的铬酸被还原为三价铬。当甲醛、乙二醛等加入过多时,六价铬镀液实际上变成了三价铬镀铬溶液。

### 3 结束语

电镀添加剂的作用原理涉及无机化学、有机化学、物理化学、电化学、表面化学等多种学科,是一个交叉性、综合性问题。虽然镀铬添加剂品种很多,但是 C-C 键的键能较小,容易断裂,容易被镀铬溶液氧化分解,真正高效、稳定的添加剂还不多。许多人一直认为,在氧化性很强的铬酸溶液中,尤其是在电镀过程中,几乎没有什么有机物可以稳定存在<sup>[20]</sup>,因此限制了镀铬添加剂的发展。与此相反,部分人认为某些有机化合物在这样强氧化性的铬酸溶液中能长期存在,并显得非常稳定。第三代镀铬添加剂的其他缺点还有:开缸时添加量大,消耗速度快造成补加量也多,价格高,许多原料国内没有生产或在质量上过不了关;关于添加剂及催化剂作用机理的研究几乎一片空白。结合镀铬理论与生产实践,探索新型高效节能的环保型添加剂是电镀工作者面临的一项紧迫任务。在有机添加剂的开发方面还有许多工作有待于表面处理工作者们去做。

### 参考文献

[1] 方景礼. 电镀配合物理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[2] 严钦元. 现代电镀与表面精饰添加剂[M]. 北京: 科学技术出版社, 1994.

[3] Perakh M, Ginsburg H, Salomon E, et al. Chromium plating[P]. US 4234396, 1980.

[4] Kennady C. The effect of  $\text{KIO}_3$  on the electrodeposition of chromium[J]. Bulletin of Electrochemistry, 1996, 12(5):284.

[5] Norifumi H, Akihiko H, Kazuyuki O, et al. Process for forming colorless chromate coating film on bright aluminum wheel[P]. US 5259937, 1993.

[6] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.

[7] Edgar J S, Norwood U P, Hyman C, et al. Process and composition for electrodeposition chromium[P]. US 3505183, 1970.

[8] 何生龙. 低浓度镀铬工艺[J]. 电镀与环保, 1992, 12(2):1-4.

[9] Hyman C, Kenneth R, Berkeley H. Chromium plating bath for producing non-iridescent, adherent, bright chromium deposits at high efficiencies and substantially free of cathodic low current density etching[P]. US 4588481A, 1986.

[10] 汪小兰. 有机化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1983.

[11] Hyman C. Novel low concentration decorative chromium plating baths and method[P]. US 4206019, 1980.

[12] Nicholas M M. High-performance electrodeposited chromium layers formed at high current efficiencies[P]. US 4927506, 1990.

[13] Hyman C. Bright chromium plating baths and process[P]. US 4472249, 1984.

[14] Anthony D B. Hard chromium plating from hexavalent plating bath[P]. US 4406756, 1983.

[15] 王桂香, 张晓红. 电镀添加剂与电镀工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

[16] 周琦, 史敬伟, 程秀莲. 镀铬添加剂的对比研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(2):37-39.

[17] Romanowski E A, Brown H. Chromium plating[P]. US 3334033, 1967.

[18] 沈品华, 钱宝梁. 镀铬新工艺[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(7):308-311.

[19] 吴双成. 材料表面的电现象及应用[J]. 电镀与环保, 1997, 17(6):24-26.

[20] Davisz G R. Hard chromium plating[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 51(3): 47.