

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.06.002

有机磺酸盐添加剂对电镀硬铬性能的影响

刘建祥*, 浦建堂, 周磊, 叶仁祥, 孙卫东

(山东新海表面技术科技有限公司, 山东 临沂 276000)

摘要: 以有机磺酸盐作为镀硬铬添加剂, 在钢铁基材上电镀硬铬, 研究有机磺酸盐硬铬添加剂在最佳含量下对阴极电流效率、沉积速度、镀层硬度和微裂纹的影响。结果表明: 在 CrO_3 为 250 g/L、 H_2SO_4 为 2.5 g/L、 Cr^{3+} 为 3.2 g/L, 温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$, J_k 为 55 A/dm², 有机磺酸盐硬铬添加剂最佳含量为 4 g/L 工艺条件下, 电流效率可达 19.5 %, 平均沉积速度为 54 $\mu\text{m/h}$, 镀层硬度大于 1000 HV, 镀硬铬层可形成窄而密的网状微裂纹。

关键词: 硬铬添加剂; 电流效率; 沉积速度; 硬度; 微裂纹

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Effect of Organic Sulphonate Additives on Properties of Hard Chromium Electroplating

LIU Jianxiang*, PU Jiantang, ZHOU Lei, YE Renxiang, SUN Weidong

(Shandong Xinhai Surface Science and Technology Co. Ltd., Linyi 276000, China)

Abstract: The organic sulphonate was used as additive in hard chromium plating on steel substrate. The effects of organic sulphonate hard chromium additives on the current efficiency, deposition rate, hardness and micro-crack were studied. The results showed that when CrO_3 was 250 g/L, H_2SO_4 was 2.5 g/L, Cr^{3+} was 3.2 g/L, temperature was $55 \pm 2^\circ\text{C}$, current density was 55 A/dm² and the organic sulphonate additives was 4 g/L, the current efficiency was 19.5 %, average deposition rate was 54 $\mu\text{m/h}$ and hardness was greater than 1000 HV. The plated hard chrome layer can form narrow and dense network micro-cracks.

Keywords: hard chromium additives; current efficiency; deposition rate; hardness; micro-cracks

电镀硬铬具有硬度高、耐磨性、耐蚀性好等优点, 可直接镀在钢铁基体表面上或用于加厚修补零件尺寸^[1-2]。通常情况下, 硬铬镀层厚度一般大于 20 μm , 硬度大于 800 HV^[3]。目前电镀硬铬技术已相对比较成熟, 但最大的缺点是电流效率很低, 传统镀硬铬电流效率仅有 8 % ~ 16 %^[4-5], 大部分电量都消耗在析出氢气和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子还原为 Cr^{3+} 这两个副反应上^[6]。通过添加剂提高电流效率成为镀铬领

域的研究主流, 同时也可改善镀层性能, 提高覆盖能力^[7]。目前, 研究者已开发了众多的高效镀铬添加剂如无机阴离子添加剂、有机阴离子添加剂、稀土阳离子添加剂、非稀土阳离子添加剂等^[8]。

采用自主合成的有机磺酸盐镀硬铬添加剂(OS1)制备镀铬溶液, 探究最佳条件下对镀液和镀层性能的影响, 通过与市场上在售的镀硬铬添加剂对比, 研究有机磺酸盐镀硬铬添加剂的表现能力。

收稿日期: 2020-03-30

修回日期: 2020-05-25

作者简介: 刘建祥(1990—), 男, 山东临沂, 硕士研究生, 主要从事金属与非金属表面处理研究。

email: ljxiang68@163.com

基金项目: 临沂市重点研发计划(2019ZDYF021)

1 实验方法

1.1 实验材料和仪器

铬酸酐购买于重庆民丰化工有限责任公司;硫酸、无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司,分析纯;有机磺酸盐硬铬添加剂(OS1)为自主合成(甲烷二磺酸二钠盐、碘酸钾等复配);硬铬添加剂PC-1购于滕州市高鹏表面处理有限公司。采用4XC-V金相显微镜(上海光学仪器厂)分析镀层的微观形态;采用OU2560S维氏硬度计(沧州市欧谱检测仪器有限公司)测量镀层硬度;采用OXFORD200测厚仪测量镀层厚度。

1.2 镀硬铬工艺

实验在100 L中试镀槽中进行,配有温控装置和整流器(0~500 A),以铅锡合金(锡的质量分数为8%~10%)作为阳极,通过乙醇和电解调节 Cr^{3+} 含量^[9],工件选择 $\phi 25 \text{ mm} \times 21 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$ 钢管。电镀前先进行1 min的阳极活化处理,电镀后采用200℃进行除氢处理。

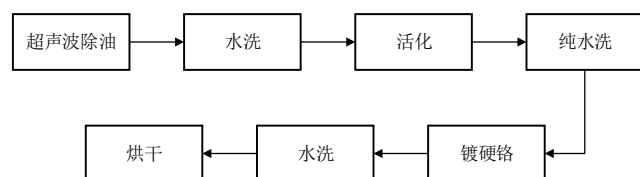


图1 镀硬铬工艺流程

Fig.1 The flow chart of hard chromium electroplating

1.3 阴极电流效率

根据法拉第定律,采用称重法计算阴极电流效率^[10],计算公式如下:

$$\eta_k = \frac{m}{kIt} \times 100\%$$

其中, η_k 为阴极电流效率,%; m 为铬镀层实际质量,g; I 为电极上通过的电流,A; t 为通电时间,h; k 为铬的电化当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$,为0.3234。

2 结果与分析

2.1 有机磺酸盐镀硬铬添加剂最佳用量研究

在 CrO_3 为250 g/L、 H_2SO_4 为2.5 g/L、 Cr^{3+} 为2.8 g/L,温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$,阴极电流密度为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$,电镀时间为1 h操作条件下,镀液中加入0~5 g/L添加剂OS1,采用阴极电流效率和镀层硬度指标研究OS1最佳用量。如图2所示,无添加剂时电流效率

为10.3%,加入OS1添加剂后,电流效率显著提高,当添加剂含量为3 g/L时,电流效率为19.2%,当继续增加添加剂用量,电流效率基本保持稳定。随着OS1添加剂含量的增加,镀层硬度呈上升趋势,当添加剂含量超过3 g/L时,镀层硬度可达到1000 HV。综合考虑电流效率、镀层硬度和生产成本各方面因素,确定添加剂OS1最佳用量为3~4 g/L。

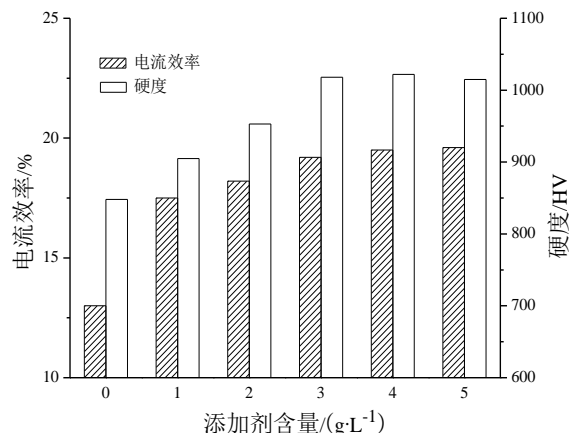


图2 OS1添加剂对阴极电流效率和镀层硬度的影响

Fig.2 The effects of OS1 additives on current efficiency and hardness

2.2 添加剂对电流效率的影响

在 CrO_3 为250 g/L、 H_2SO_4 为2.5 g/L、 Cr^{3+} 为3.2 g/L,温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$,阴极电流密度为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$,电镀时间为1 h操作条件下,电流密度对电流效率的影响如图3所示,电流效率随电流密度增大而增大,OS1添加剂提高电流效率的能力要强于PC-1添加剂。在硬铬添加剂OS1和PC-1最佳用量下(PC-1添加剂20 mL/L,OS1添加剂4 g/L),在电流密度为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时,OS1添加剂电流效率为19.5%,PC-1添加剂电流效率为18.6%,无添加剂时电流效率为13.0%,OS1添加剂与无添加剂相比,电流效率提高了50%。添加剂提高电流效率的机理可能是由于其与三价铬生成复杂的阳离子团,促使碱式铬酸铬薄膜的溶解,使六价铬还原成铬的过程增多^[11-12],同时OS1添加剂中的有机物活化了基体金属,使析氢电势增加,析氢量相对减少,提高了电流效率^[13]。

2.3 添加剂对沉积速度和硬度的影响

在 CrO_3 为250 g/L、 H_2SO_4 为2.5 g/L、 Cr^{3+} 为3.2 g/L,温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$,电流密度为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$,各添

添加剂最佳用量下,添加剂对沉积速度和硬度的影响如表1所示,OS1添加剂平均沉积速度为54 $\mu\text{m}/\text{h}$,PC-1添加剂平均沉积速度为51 $\mu\text{m}/\text{h}$,无添加剂平均沉积速度为35 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。与无添加剂镀硬铬相比,OS1添加剂可提高沉积速度54.3%。无论是电流密度低区还是电流密度高区,OS1添加剂与PC-1添加剂的沉积速度相差不大,原因是同等工艺条件下两者的电流效率基本处于同一水平。从表1中可知,在上述工艺条件下,OS1添加剂可大幅度提高镀层硬度,镀层硬度可达1000 HV,比无添加剂时提高了22.4%。镀硬铬层硬度较高的原因一方面是阴极上产生的氢渗入铬镀层晶格内,内应力增加,引起结晶方位的改变^[14];另一方面OS1添加剂在电镀过程中镀层中会夹带有机物,使碳和铬形成了碳化铬,引起镀层硬度进一步提高^[13]。

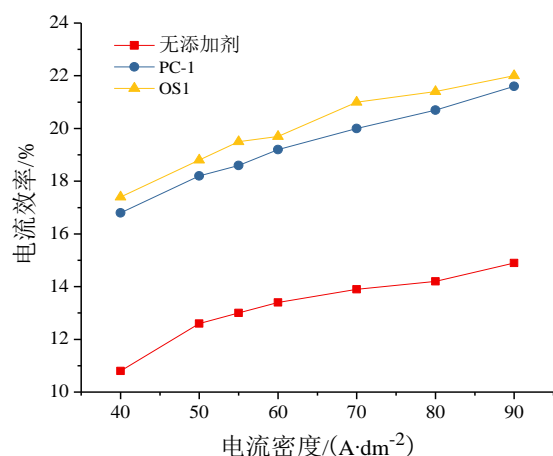


图3 电流密度对电流效率的影响

Fig.3 Effect of current density on current efficiency

表1 添加剂对沉积速度及硬度的影响

Tab.1 Effect of additives on deposition rate and hardness

性能	无添加剂	PC-1	OS1
硬度/HV	835	998	1022
沉积速度/ $(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	28~42	45~57	47~61

2.4 添加剂对镀硬铬层微裂纹的影响

采用金相显微镜观察镀硬铬层微裂纹形态,如图4所示。在 CrO_3 为250 g/L、 H_2SO_4 为2.5 g/L、 Cr^{3+} 为3.2 g/L,温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$,阴极电流密度为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$,电镀时间为1 h操作条件下,无添加剂镀硬铬层裂纹宽而长,密度小且分布不均匀,当加入

OS1和PC-1添加剂后,可形成窄而密的网状微裂纹,同PC-1添加剂相比,OS1添加剂形成的微裂纹密度更大一些。电镀硬铬层微裂纹的形成原因是由镀层内应力造成,铬镀层应力比钢铁高,且该内应力状态为拉应力,随着镀铬层厚度的增加而增大,当镀铬层内应力超过其强度极限时,镀铬层开裂形成微裂纹^[13, 15]。

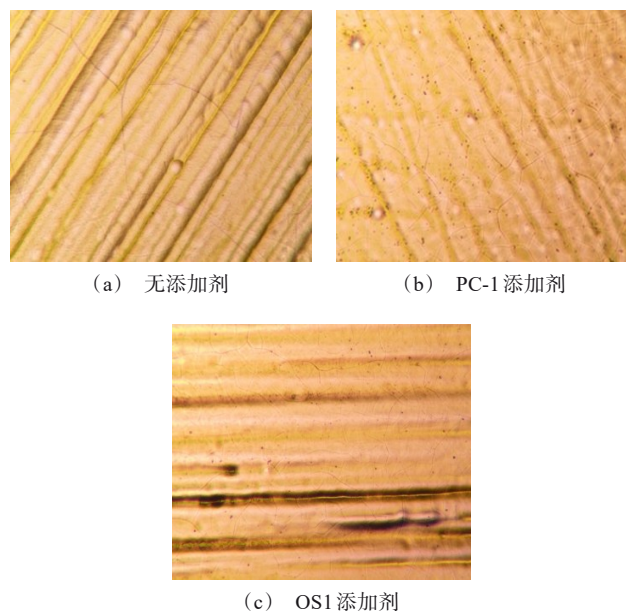


图4 添加剂对镀硬铬层微裂纹的影响

Fig.4 Effect of additives on micro-crack of hard chromium plating layer

3 结论

(1)OS1添加剂可显著提升阴极电流效率和镀层硬度。在 CrO_3 为250 g/L、 H_2SO_4 为2.5 g/L、 Cr^{3+} 为3.2 g/L,温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$, J_k 为 $55 \text{ A}/\text{dm}^2$,添加剂含量4 g/L工艺条件下,电流效率可达19.5%,平均沉积速度为54 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀层硬度大于1000 HV。

(2)镀硬铬层在无添加剂时可形成分布不均匀的宽而长且密度小的裂纹,OS1添加剂加入可使镀硬铬层形成窄而密的网状微裂纹。OS1添加剂整体表现能力优于市场上在售的PC-1添加剂。

参考文献

- [1] 刘俊莲,陈华三,江冰.电镀硬铬技术发展综述及操作要点[J].电镀与涂饰,2013,32(7): 14-20.

- Liu J L, Chen H S, Jiang B. Review on development of hard chromium plating technology and operation key points[J]. *Electroplating & Finishing*, 2013, 32(7): 14-20 (in Chinese).
- [2] Tian H H, Addie G R, Visintainer R J. Erosion-corrosion performance of high-Cr cast iron alloys in flowing liquid - solid slurries[J]. *Wear*, 2009, 267(11): 2039-2047.
- [3] 李昌树. 高效六价铬镀铬工艺研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2008.
- [4] 柳岩. 锻钢镀硬铬工艺研究[J]. *电镀与环保*, 2012, 32(6): 21-23.
- Liu Y. A study of hard chromium electroplating process for forged steel[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2012, 32(6): 21-23 (in Chinese).
- [5] 李新梅. 高效复合镀铬添加剂的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2002.
- [6] 张理, 郭震, 蒋晓明, 等. 电镀硬铬工艺原理及铬层组织与性能浅析[J]. *材料保护*, 2019, 52(4): 142-147.
- Zhang L, Guo Z, Jiang X M, et al. Principle of hard chrome electroplating and analysis on structure and performance of chromium layer[J]. *Materials Protection*, 2019, 52(4): 142-147 (in Chinese).
- [7] 蒲小琴. 添加剂对镀硬铬溶液性能的改善[J]. *涂装与电镀*, 2010, (3): 25-27.
- Pu X Q. The improvement of additive agent for performances of hard chromium plating solution[J]. *Painting & Electroplating*, 2010, (3): 25-27 (in Chinese).
- [8] 赵黎云, 钟丽萍, 黄逢春. 电镀铬添加剂的发展与展望[J]. *电镀与精饰*, 2001, (5): 9-12.
- Zhao L Y, Zhong L P, Huang F C. Development and prospect for chromium electroplating additives[J]. *Plating & Finishing*, 2001, (5): 9-12 (in Chinese).
- [9] 常永福. 缸筒内表面镀铬稳定镀液中Cr(Ⅲ)的方法[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(6): 35-36.
- Chang Y F. Chromium electroplating on cylinder inner wall method for stabilizing Cr(Ⅲ) in the plating bath[J]. *Plating & Finishing*, 2010, 32(6): 35-36 (in Chinese).
- [10] 覃奇贤, 刘淑兰. 电镀液的电流效率及其测定方法[J]. *电镀与精饰*, 2008, (4): 27-29.
- Qin Q X, Liu S L. Current efficiencies of electroplating bath and measurement method[J]. *Plating & Finishing*, 2008, (4): 27-29 (in Chinese).
- [11] 王力强, 杨由凯, 赵晴, 等. 一种新型微裂纹镀铬工艺及镀层性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(1): 17-21.
- Wang L Q, Yang Y K, Zhao Q, et al. Study on a new type of micro-crack chrome plating process and the coating performance[J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(1): 17-21 (in Chinese).
- [12] 王淑振, 朱增伟, 陈斌, 等. 工艺条件对柔性挤压电镀无裂纹硬铬电流效率的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2016, 35(1): 6-9.
- Wang S Z, Zhu Z W, Chen B, et al. Effects of process conditions on current efficiency of crack-free hard chrome electroplating with flexible extrusion[J]. *Electroplating & Finishing*, 2016, 35(1): 6-9 (in Chinese).
- [13] 沈品华. 现代电镀手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [14] 崔楠, 吴扬, 张颖. 环保型硬铬镀层的显微硬度研究[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(6): 4-6.
- Cui N, Wu Y, Zhang Y. Study on microhardness of eco-friendly hard chromium coatings[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2019, 39(6): 4-6 (in Chinese).
- [15] Mekicha M A, De Rooij M B, Matthews D T A, et al. The effect of hard chrome plating on iron fines formation[J]. *Tribology International*, 2020, 142: 106003.