

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.004

## 三价铬电沉积机理研究及镀层表征

芦鑫<sup>1</sup>, 冯长杰<sup>1\*</sup>, 李杰<sup>1</sup>, 王赫男<sup>1</sup>, 辛丽<sup>2</sup>, 王福会<sup>3</sup>

(1. 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136; 2. 中国科学院金属研究所腐蚀与防护实验室, 辽宁 沈阳 110016; 3. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 在硫酸盐三价铬电沉积体系中, 通过赫尔槽实验对不同络合剂含量进行了筛选, 得到络合剂最佳含量配比为甲酸铵 80 g/L、草酸铵 20 g/L 以及尿素 30 g/L, 最佳电流密度范围为 5.11 A/dm<sup>2</sup>~20.68 A/dm<sup>2</sup>; 通过循环伏安曲线和阴极极化曲线分析三价铬电沉积机理, 发现三价铬的沉积过程分两步进行: 第一步为  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ , 过程不可逆; 第二步为  $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ , 可逆; 草酸铵会增大阴极极化, 甲酸铵和尿素会降低阴极极化; 电沉积 20 min 得到的铬镀层, XPS 分析表面镀层由单质 Cr、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Cr(OH)<sub>3</sub> 构成; 微观结构观测发现, 随着电沉积时间增加, 镀层由表面平整形貌逐渐转变为瘤状结构形貌; 镀层呈现明显的 (110) 择优取向; 电化学研究表明, 相比 20 min 铬镀层, 5 min 铬镀层的耐腐蚀性较好, 腐蚀电位由 -0.6377 V 提高至 -0.5633 V, 腐蚀电流由  $6.1030 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 提高至  $5.4031 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 三价铬电镀; 络合剂; 电沉积机理; 微观结果; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TQ153.11 **文献标识码:** A

## Deposition mechanism and coating characterization for the trivalent chromium plating process

Lu Xin<sup>1</sup>, Feng Changjie<sup>1\*</sup>, Li Jie<sup>1</sup>, Wang Henan<sup>1</sup>, Xin Li<sup>2</sup>, Wang Fuhui<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Different complexing agent contents were screened through Hull Cell experiments in the sulfate trivalent chromium electrodeposition system, and the best content ratio of complexing agent was obtained. The optimum content ratio was 80 g/L ammonium formate, 20 g/L ammonium oxalate and 30 g/L urea. The optimal current density range was 5.11 A/dm<sup>2</sup> to 20.68 A/dm<sup>2</sup>. Cyclic voltammetry and steady polarization were used to study the mechanism of Cr(III) electrodeposition in this system, the trivalent chromium reduced through two steps. The first step was  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ , which it was irreversible, while the second step was  $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ , which it was quasi-reversible. Ammonium oxalate increased cathodic polarization, while ammonium formate and urea reduced cathodic polarization. The chromium coating obtained by electrodeposited for 20 min was composed of Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub> according to XPS analysis. The microstructure observation showed that with the increase of electrodeposition time, the morphology of the coating gradually changed from a flat surface to a nodular structure.

收稿日期: 2023-04-04

修回日期: 2023-05-19

作者简介: 芦鑫(1998—), 女, 硕士生, email: 1210259510@qq.com

\*通信作者: 冯长杰, email: chjfangniat@126.com

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目资助(XLYC2002031); 沈阳航空航天大学引进人才启动基金资助(19YB05)

The plating layer exhibited a clear (110) preferred orientation. Electrochemical studies had shown that compared with 20 min chromium coating, 5 min chromium coating had better corrosion resistance, the corrosion potential increases from  $-0.6377$  V to  $-0.5633$  V, and the corrosion current increases from  $6.1030 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> increased to  $5.4031 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** trivalent chromium plating; complexing agent; electrodeposition mechanism; microscopic results; corrosion resistance properties

铬是一种银白色并伴有光泽的过渡金属,其电极电位很负,在大气中具有较强的钝化性。铬镀层具有硬度高(HV 硬度可达 6.5 GPa~10.5 GPa)、耐腐蚀性好、耐磨性强<sup>[1]</sup>以及装饰性优良等优点,常被用作防护/装饰性镀层与功能性镀层,目前已经被广泛应用在汽车、化工、机械电子、航空航天等工业领域中<sup>[2]</sup>。在传统的六价铬镀铬工艺中,由于六价铬属于高毒性的强致癌物质,长时间在自然界中无法自然降解,不仅给人类健康带来了极大的危害,同时也造成了严重的环境污染<sup>[3]</sup>。随着社会的进步和经济发展的需求,毒性小的三价铬镀铬工艺成为了最希望替代六价铬电镀工艺<sup>[4-5]</sup>。

三价铬电镀工艺目前仍处于研发和小批量生产阶段,主要存在以下几个问题:镀液成分复杂不稳定、镀层难以增厚、镀层色泽偏暗等,研究进展较为缓慢<sup>[6-7]</sup>。其原因之一就是人们不够了解三价铬离子阴极电沉积过程的反应机理,为此许多学者对其进行研究。例如, Szynekarczuk 等人<sup>[8]</sup>提出,在含有甲酸的镀液中进行三价铬电沉积时,发生还原形成二价铬中间体,但该中间体具体是什么产物未得到明确。Zeng 等人<sup>[9]</sup>曾指出,  $\text{Cr}^{3+}$  溶于去离子水中主要是以规则的正八面体结构( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ )的形式存在,在阴极表面发生电子转移时较为困难;镀液中添加甲酸根时,甲酸根能起到形成非规则八面体的活性中间体 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{CHOO}]^{2+}$ 的促进作用,致使  $\text{Cr}^{3+}$  配合物容易与阴极接触,还原成金属铬。在含有甲酸盐离子的三价铬镀液中进行电沉积得到 Cr-O-C 混合镀层。Cr-O-C 层主要是由铬组成,而 Cr-O 层富含氧化物。涂层中氧化铬含量较高,会导致阴极分层率较低<sup>[10]</sup>,这可能是由于氧化铬增加了对扩散到界面的氧的电子转移的抑制。在较高的电流密度下,析氢严重会导致 pH 升高,从而影响氧化物沉积<sup>[11]</sup>。甲酸盐浴中进行三价铬电镀是在没有添加缓冲剂的情况下进行的,因此氢氧根的形成是沉积机

理的一部分<sup>[12]</sup>。

本文在调研大量文献的基础上,以碱式硫酸盐三价铬为主盐,以 A3 钢为阴极,采用赫尔槽试验法和小槽挂镀法测试镀液不同成分及不同含量对其光亮范围和沉积速率的影响;采用阴极极化和循环伏安法探究  $\text{Cr}^{3+}$  电化学沉积机理;运用 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量色散谱(EDS)以及 X 射线衍射仪(XRD)来表征铬镀层的微观形貌;采用 EIS 测试和 Tafel 曲线测试镀层的耐蚀性;有助于加深对三价铬电镀工艺的认识与推广。

## 1 实验

### 1.1 赫尔槽试验

采用 267 ml Hull 槽,配制 250 mL 电镀液,阴极为 100 mm×65 mm×0.2 mm 黄铜片,阳极为 DSA 不溶性阳极板,温度为 25 °C,电流大小为 5 A,时间为 5 min。

### 1.2 电沉积试验

镀液组成:碱式硫酸铬  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  (主盐) 126 g/L、甲酸铵(第一络合剂)50~90 g/L、草酸铵(第二络合剂)15~30 g/L、尿素(第三络合剂)10~40 g/L、抗坏血酸(稳定剂)10 g/L、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (缓冲剂)40 g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (导电盐)140 g/L、十二烷基硫酸钠(润湿剂)0.04 g/L,实验所用试剂均为分析纯(AR)。配制好后,在室温条件下陈化 20 h 后调 pH 至 3.0(用 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 10% NaOH 溶液调节)。电镀液均用去离子水配制。

工艺条件:温度为 25 °C,采用阴极移动装置,阳极为 DSA 不溶性阳极板(100 mm×60 mm×1 mm),阴极为 A3 钢(20 mm×20 mm×2 mm)。

工艺流程:阴极粗磨→细磨→水洗→除油→水洗→酸洗→水洗→电镀→水洗→吹干。

### 1.3 镀层表征测试

#### 1.3.1 XPS测试

采用ESCALAB250光谱仪进行XPS测试,XPS点尺寸为500  $\mu\text{m}$ ,恒定通过能量设为50 eV。

#### 1.3.2 SEM测试

采用Nova Nano SEM450型场发射扫描电子显微镜进行高分辨率下的镀层表面形貌分析,并通过自带EDS能谱仪对镀层表面进行成分元素种类与含量分析。

#### 1.3.3 XRD测试

采用D8ADVANCE型号X射线衍射仪分析电沉积所得镀层的相成分变化。测试采用铜靶 $\text{K}\alpha$ 线,管电压为40 kV,管电流为40 mA,波长1.54 nm,扫描角度为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

### 1.4 电化学实验

#### 1.4.1 循环伏安曲线测试

使用科思特公司生产的CS312H电化学工作站进行循环伏安测试,实验采用三电极工作体系:纯度为99.95 wt.%、面积为1  $\text{cm}^2$ 的铂电极为工作电极,直径为3 mm的玻璃碳电极为辅助电极,饱和甘汞(SCE, Standard Calomel Electrode)电极为参比电极。从高电位0向负方向扫描至-2 V结束,使用毛细管盐桥降低溶液的欧姆电阻。

#### 1.4.2 动电位极化曲线测试

腐蚀介质为3.5 wt.%的NaCl溶液。采用三电极体系,工作电极为A3钢和铬镀层,辅助电极为Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极,研究电极面积为1  $\text{cm}^2$ 。使用毛细管盐桥降低溶液的欧姆电阻。扫描电位从-0.25  $\text{V}_{\text{SCE}}$ 开始,扫描速率为1 mV/s。测试阴极极化曲线设置扫描速率为0.05 V/s。

#### 1.4.3 交流阻抗谱测试

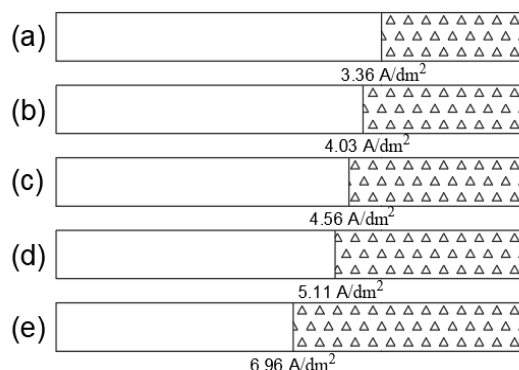
设置偏压为开路电位,有效振幅电位为5 mV,测量频率为 $1.0\times 10^{-2}\sim 1.0\times 10^5$  Hz,选点个数为70。使用Nova1.11软件来采集数据点,ZSimpWin软件拟合和分析数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 赫尔槽试验分析

固定镀液中其他组分浓度不变,仅改变甲酸铵的浓度,赫尔槽试验结果如图1所示,沉积速率结果如图2所示。赫尔槽试验结果中,表示发暗,

表示光亮,表示漏镀。可以看出,当甲酸铵的浓度从50 g/L增加到90 g/L时,赫尔槽试片的光亮范围逐渐减小,低电流密度区严重漏镀,三价铬的沉积率先升高后下降。在甲酸铵80 g/L时,它与 $\text{Cr}^{3+}$ 形成较为稳定的络合物 $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^{+13}$ ,此时 $\text{Cr}^{3+}$ 被充分络合,沉积速度最大。原因可能是随着甲酸根浓度的增加,甲酸根取代三价铬水合络离子中的部分OH基团,有可能降低与Cr离子生成的络合物稳定常数。有资料显示, $\text{Cr}^{3+}$ 与1个 $\text{OH}^-$ 和2个 $\text{OH}^-$ 生成配合物的稳定常数分别为10.1和17.8,该数值越大,说明其络合能力越强,形成的配合物越稳定,其平衡电位越负<sup>[14]</sup>;当甲酸铵浓度大于80 g/L时, $\text{Cr}^{3+}$ 离子与更多的甲酸根生成配合物,且配合物的稳定常数随着配合离子的增多而增大,使沉积速率降低。例如,类似地,当 $\text{Cr}^{3+}$ 与乙酸根形成配合物时,配离子数分别为2和3时,稳定常数分别为7.08和9.60<sup>[15]</sup>。甲酸根含量较低时镀层较为粗糙,甲酸根含量增加能使镀层表面更加细致。



(a) 50 g/L; (b) 60 g/L; (c) 70 g/L; (d) 80 g/L; (e) 90 g/L

图1 不同甲酸铵浓度时赫尔槽实验结果

Fig.1 Hull cell pieces under different  $\text{HCOONH}_4$  concentration

改变草酸铵的含量为0、15、20、25、30 g/L,其浓度的影响如图3、4所示。无草酸铵时,高电流密度区有一小部分区域发暗;当草酸铵含量低于20 g/L时,随着草酸铵浓度增加, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 实质上是对 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 起到络合作用,从而削弱 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 之间的结合力,易于 $\text{Cr}^{3+}$ 的析出<sup>[16]</sup>,可以看到,高电流密度区试片发灰区域逐渐减少,试片边缘烧焦情况逐渐减轻,光亮区逐渐增加;当浓度大于20 g/L之后,

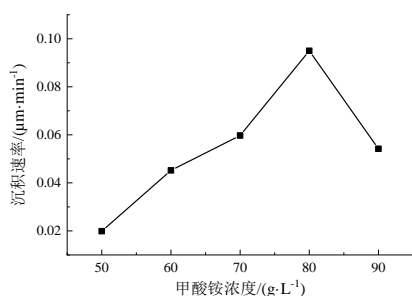
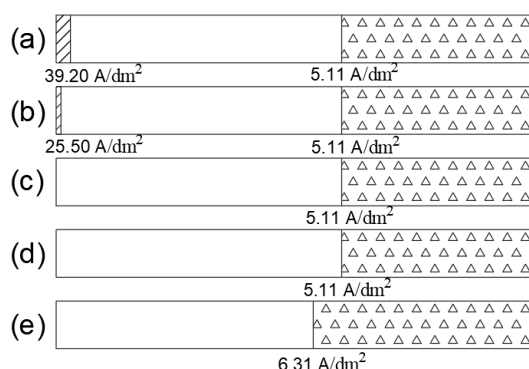


图2 不同甲酸铵浓度时电镀铬的沉积速率

Fig.2 The deposition rates of the chromium coating under different HCOONH<sub>4</sub> concentration

由于草酸根本身就有较强的络合能力,  $C_2O_4^{2-}$  含量增加足以络合全部的  $Cr^{3+}$ , 形成稳定性较强的络合物, 使其放电困难, 致使电镀铬的沉积速率有所降低。



(a) 0 g/L; (b) 15 g/L; (c) 20 g/L; (d) 25 g/L; (e) 30 g/L

图3 不同草酸铵浓度时赫尔槽实验结果

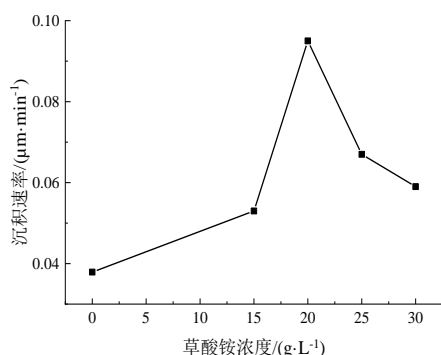
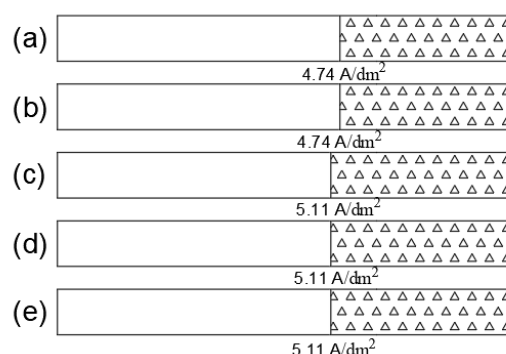
Fig.3 Hull cell pieces under different  $(NH_4)_2C_2O_4$  concentration

图4 不同草酸铵浓度时电镀铬的沉积速率

Fig.4 The deposition rate of the chromium coating under different  $(NH_4)_2C_2O_4$  concentration

仅改变尿素的浓度, 试验结果如图5、6所示。可以看出, 尿素对光亮范围的影响不是太大。随着尿素含量的增加, 镀层的沉积速率先增加后降低, 在30 g/L处有最高点。原因为少量的尿素可能与  $Cr^{3+}$  生成活性较高的配位体, 使沉积速度提高, 而当尿素含量较多时, 其能够在试片上产生吸附现象, 阻碍  $Cr^{3+}$  的沉积, 降低镀铬层的沉积速率。根据3组赫尔槽试片的光亮范围可得出三价铬电镀工艺的最佳电流密度范围为  $5.11 A/dm^2 \sim 20.68 A/dm^2$ 。



(a) 0 g/L; (b) 10 g/L; (c) 20 g/L; (d) 30 g/L; (e) 40 g/L

图5 不同尿素浓度时赫尔槽实验结果

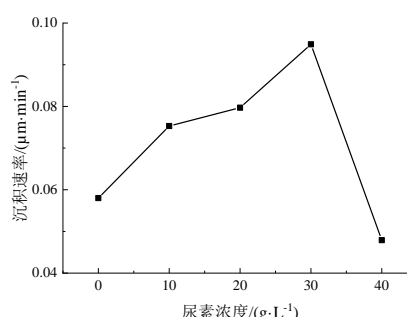
Fig.5 Hull cell pieces under different  $CO(NH_2)_2$  concentration

图6 不同尿素浓度时电镀铬的沉积速率

Fig.6 The deposition rate of the chromium coating under different  $CO(NH_2)_2$  concentration

在该体系三价铬电沉积过程中, 甲酸铵与  $Cr^{3+}$  发生络合反应, 形成较为稳定的络合物  $[Cr_3(OH)_2(HCOO)_6]^+$ , 促进三价铬的还原。草酸铵不仅能络合  $Cr^{3+}$ , 还具有较强的还原性, 能消减六价铬对镀液的干扰<sup>[17]</sup>。尿素对  $Cr^{3+}$  具有掩蔽作用, 其掩蔽作用要强于甲酸根。尿素不仅能与  $Cr^{3+}$  形成络合物



$\text{Cr}(\text{urea})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ , 还能与甲酸根生成新的活性络合物  $\text{Cr}(\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ 。尿素的加入提高  $\text{Cr}^{3+}$  的过电位, 使得镀层晶粒更加细小<sup>[18]</sup>, 抑制氢气析出, 有效地改善镀层外观。这 3 种络合剂通过复配获得较好的铬镀层。

## 2.2 $\text{Cr}^{3+}$ 电沉积机理分析

图 7 是在 25 °C 下得到的不同络合剂含量时的循环伏安曲线。从开路电位往负向扫描, 高截止电位为 0, 低截止电位为 -2 V, 扫描速率为 100 mV/s。可以看出, 曲线上有两个还原峰, 第一个还原峰是在 -0.9 V 附近, 此时工作电极表面没有铬层形成, 第二个还原峰是在 -1.4 V 附近, 放电峰对应电流之比大约为 1:3, 因此推测该体系三价铬电镀过程是分两步进行的, 第一步为  $\text{Cr}^{3+}$  得 1 个电子还原成  $\text{Cr}^{2+}$ , 第

二步为  $\text{Cr}^{2+}$  得 2 个电子还原为  $\text{Cr}$ 。在反向扫描的过程中只出现一个氧化峰, 峰值在 -1.4 V 左右。这说明第一步还原反应不可逆, 而第二步还原过程是可逆的。邓妹皓等人<sup>[19]</sup>曾研究指出  $\text{Cr}^{3+}$  在氯化物/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/水溶液体系中分两步进行阴极还原。其中第一步是不可逆的, 第二步准可逆, 为无前置转化过程;  $\text{Cr}^{3+}$  在电化学还原过程中会形成电活性中间产物, 该中间产物会吸附在电极表面。杨余芳等<sup>[20]</sup>指出, 三价铬离子在柠檬酸镀液中发生阴极还原时, 其控制步骤为电化学反应过程,  $\text{Cr}^{3+}$  先还原成  $\text{Cr}^+$  最终还原成单质  $\text{Cr}$ 。其中第一步为不可逆过程, 第二步为准可逆过程。

图 8(a) 所示为不同浓度下甲酸铵对阴极极化曲线的影响。

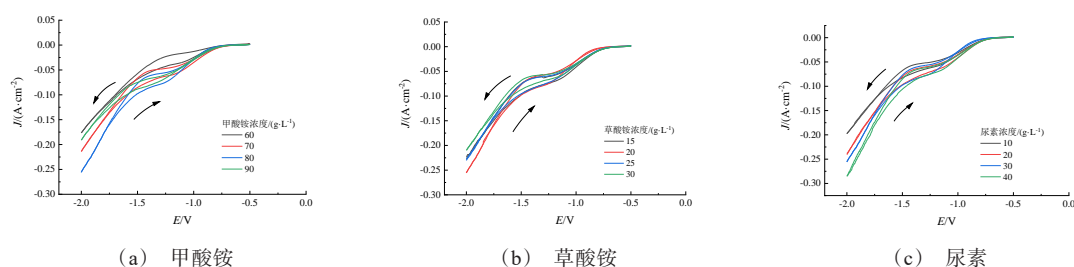


图 7 络合剂浓度  $\text{Cr}^{3+}$  电沉积的循环伏安曲线的影响

Fig.7 Effects of different concentrations of the complexing agents on cyclic voltammetric curves of  $\text{Cr}^{3+}$  electrodeposition

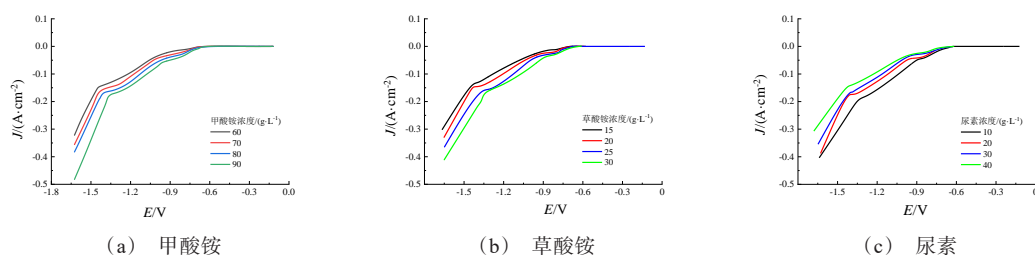


图 8 络合剂浓度对三价铬沉积过程中阴极极化的影响

Fig.8 Effects of different concentrations of the complexation agents on the anodic polarization during the trivalent chromium plating

可以看出, 随着甲酸铵浓度的增加, 阴极极化曲线正移, 即甲酸铵含量增大具有去极化的作用<sup>[21]</sup>, 使得  $\text{Cr}^{3+}$  与甲酸根的配位结合力减弱, 有利于沉积出金属铬。如图 8(b) 所示, 草酸铵络合能力较强, 形成的络合物过于稳定不利于反应放电, 草酸铵的加

入增加了阴极极化<sup>[22]</sup>。如图 8(c) 所示, 尿素相反, 降低了阴极极化, 有利于铬的析出。如图 8 所示, 在还原过程中: -0.9 V 左右之前, 电流密度基本保持不变。当电势开始负于 -0.9 V 左右时, 电流缓慢增大, 此时阴极表面并无铬镀层形成, 表现出  $\text{Cr}^{3+}$  的还原

反应  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ 。随着电位越来越负,当电势为  $-1.4 \text{ V}$  左右时,电流明显上升,阴极表面形成均匀的铬镀层,这说明产生了新的还原反应,反应过程为  $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ ,同时析氢反应逐渐剧烈。由此可见,在该体系中三价铬还原是按两个步骤进行的。

图9是基材在三价铬电镀液中电沉积20 min的XPS全元素谱图。从全谱图中观察到了Cr 2p3、C 1s和O 1s强峰,C 1s峰用于标定,即镀层中含有Cr和O元素。采用Avantage软件对Cr 2p3峰进行分峰拟合,从图10可以看出,出现在574.2 eV处的拟合峰来自Cr,其结合能参考值为  $574.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ ;在576.3 eV处的拟合峰来自  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中Cr-O键,该键的结合能参考值为  $576.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ ;出现在577.3 eV处的拟合峰来自  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,该形态的Cr-O键其结合能参考值为  $577.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ 。这说明该镀层表面中铬元素是以单质Cr、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [23-25]的形式存在的。通过对分峰面积进行积分计算,得到不同价态下Cr元素的相对含量(at.%)之比大约为23.07:48.30:28.63,通过换算可得到Cr、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 这3种物质含量的原子比为1:1.05:1.25。

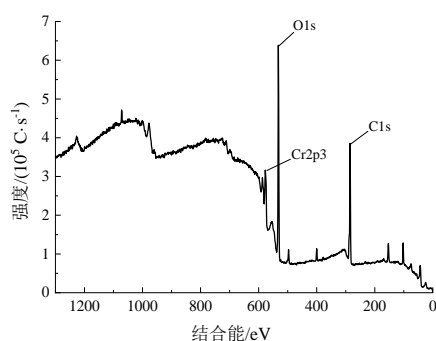


图9 20 min 铬镀层的XPS全元素扫描谱

Fig.9 XPS full-element scanning spectrum of 20 min chromium plating

### 2.3 三价铬镀层表征

图11为不同放大倍数下电沉积5 min和20 min时所得铬镀层表面形貌的SEM图。可以看出,三价铬电镀5 min时,所得到的铬镀层较为平整,表面出现一些尺寸非常小的凸起颗粒,主要由于三价铬经过初期自然成核生长后,一些晶粒表面的电流密度较大,沉积速率较快,部分晶粒变得相对粗大;镀层存在微裂纹结构,主要是由于镀层内应力较大。当电镀时间延长为20 min时,小凸起逐渐长大,镀层

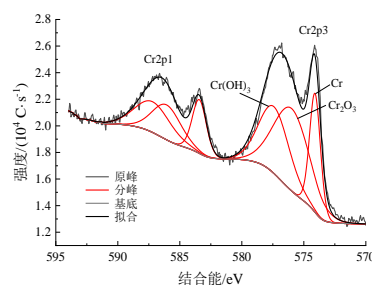


图10 Cr 2p3/2和Cr 2p1/2的XPS窄扫描光谱

Fig.10 The XPS narrow-scan spectra of Cr 2p3/2 and Cr 2p1/2

由球状晶胞紧密堆叠而成,镀层表面存在较为明显的气孔和微裂痕,这可能是由于电镀时间增长,电镀过程中析氢严重,阴极表面有大量气泡附着,铬晶粒不断沉积生长导致晶粒尺寸较大,镀层表面的颗粒度和粗糙度也增大,颗粒分布较为均匀,体现出一定的取向排列,镀层表面光泽感较差。

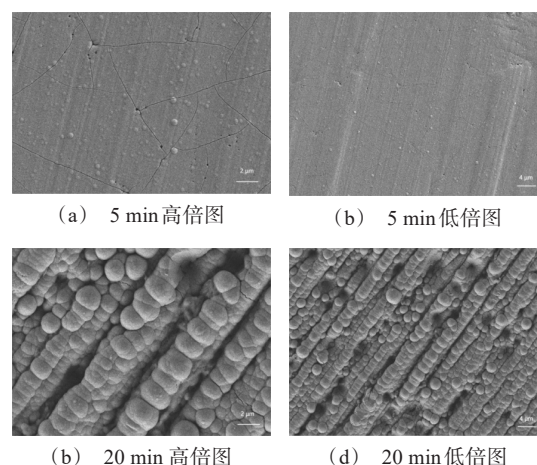


图11 铬镀层形貌的SEM图

Fig.11 SEM images of the morphology of chromium coating

图12为电沉积5 min和20 min的铬镀层EDS图。对应图表结合可知,当电沉积5 min时,所得镀层中含有85.25 wt.% Cr。其中,铁的还原电势高于铬 ( $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ ,  $E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$ ) [26],  $\text{Fe}^{2+}$ 的电活性高于  $\text{Cr}^{3+}$ 形成的络合物,因此硫酸盐三价铬电镀体系中微量铁离子可与三价铬共沉积,镀层中含有少量的铁离子,对三价铬的还原具有促进作用,还可改善铬镀层质量;Fe、Ni元素还可能来源

于基体表面,这表明铬镀层沉积时间短,镀层较薄且表面有微孔,某种程度上讲影响了铬层的致密性<sup>[27]</sup>;C可能来源于络合剂的吸附和掺杂,O元素来自于镀层的氧化物;当电镀时间增长至 20 min 时,镀层中 Cr 含量增加至 89.83 wt.%,同时也含有碳、氧元素,但未检测出 Fe、Ni 元素,这说明增加电沉积时间,镀层较厚,未能检测到基材成分。

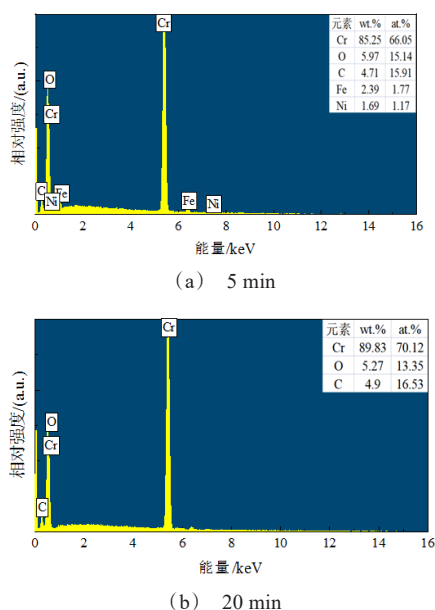


图 12 不同时间所得铬镀层 EDS 结果

Fig.12 EDS photos of chromium coating obtained at different times

图 13 为三价铬电沉积 5 min 和 20 min 的镀层 XRD 谱图。可以看出,  $2\theta=44.392^\circ$  处呈现出单质铬的特征峰,晶体生长择优取向为(110)晶面<sup>[28]</sup>。在  $2\theta$  为  $65.021^\circ$ 、 $82.333^\circ$  的位置处呈现出基体的衍射峰,分别对应 Fe 的(200)、(211)晶面,这是因为三价铬电镀由于析氢严重,且电镀时间较短,形成的铬膜较薄,X 射线穿透铬镀层所致。其中,电沉积 5 min 得到的镀层,其衍射线弥散而宽化,Cr 的衍射峰出现宽化现象,结合铬镀层的表面形貌推断是因为铬镀层内应力大、晶粒细小所导致。Cr(110)晶面为  $\alpha$  相,因此 Cr 镀层是以  $\alpha$  相形式存在的体心立方结构,具有一定的择优取向<sup>[29]</sup>。

## 2.4 镀层耐蚀性测试

不同时间得到的铬镀层动电位曲线测试结果如图 14 所示。

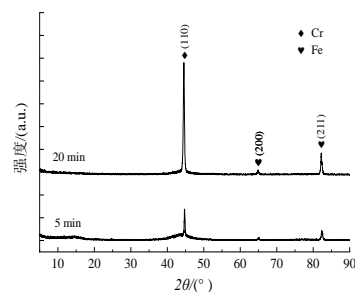


图 13 铬镀层 XRD 分析图谱

Fig.13 XRD analysis of chromium coating

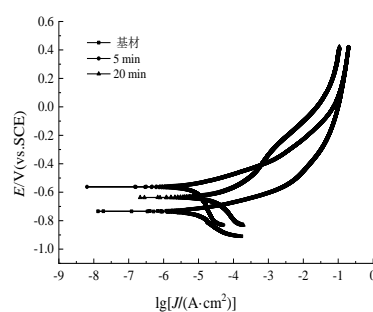


图 14 铬镀层 Tafel 曲线

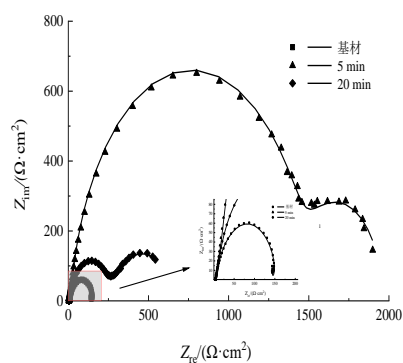
Fig.14 Tafel curves of chromium plating

使用 Tafel 拟合法对极化曲线数据拟合,得到不同处理时间下试样自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  的值,结果见表 1。可以看出,电沉积 5 min 得到的镀层其腐蚀电位正移,腐蚀电流密度变小;时间延长至 20 min 时,得到的镀层腐蚀电位负移,且腐蚀电流密度增大。这可能是由于电镀时间延长,阴极表面析氢严重,从而导致阴极附近 pH 升高,羟桥化反应会更加剧烈,更易于形成一些氧化物或氢氧化物,镀层中还有可能夹杂着某些低聚物,镀层表面更加粗糙,因此镀层的耐蚀性反而下降。也有可能是腐蚀集中在表面的小部分区域,导致电化学性不均匀使不同部位形成电位差,形成了大阴极/小阳极,加速腐蚀速率。由此可见电沉积时间对镀层耐蚀性影响较大,不宜过长。

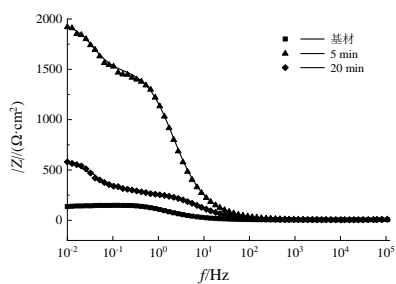
表 1 不同时间铬镀层 Tafel 曲线的拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of Tafel curves for chromium plating at different times

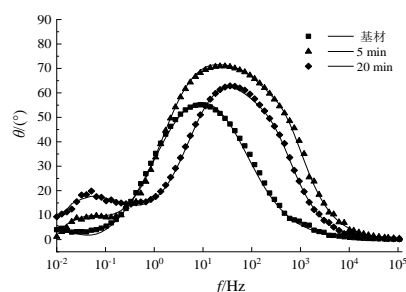
样品	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
A3 steel	-0.7349	6.8365
5 min	-0.5633	5.4031
20 min	-0.6377	6.1030



(a) Nyquist图



(b) Bode模值频率图



(c) Bode相位角频率图

图15 三价铬镀层电化学阻抗谱图

Fig.15 Electrochemical impedance spectrum of plating layer of trivalent chromium

图15(a)为Nyquist图,基材在低频区存在一个感抗弧,而成膜后的试样均无感抗弧,且容抗弧半径均明显大于基体。 $\text{Cr}^{3+}$ 阴极还原的阻抗图谱都出现了明显的两个半圆弧,且5 min铬镀层比20 min铬镀层容抗弧半径大。由文献可知<sup>[30]</sup>,离子在溶液发生还原是受电化学反应影响的,这个过程会有电活性物质吸附在电极表面,这对接下来的反应影

响比较大。一般来说,容抗弧半径越大,电荷在电极表面越难迁移,且模值越高,其膜层的耐蚀性越强;从图15(b)-(c)Bode图中可见,相位角越接近 $-90^\circ$ ,容抗越接近理想电容,试样的耐蚀性越好,且5 min镀层的 $|Z|$ 值相比较,这与塔菲尔测试结果相一致。

### 3 结论

(1)通过单因素试验,研究了镀液中不同络合剂含量对该体系三价铬电镀的电流密度范围和沉积速率的影响,最终确定了该体系中三价铬电镀工艺络合剂的最佳含量为甲酸铵80 g/L、草酸铵20 g/L以及尿素30 g/L,最佳电流密度范围为 $5.11 \text{ A/dm}^2 \sim 20.68 \text{ A/dm}^2$ 。

(2)该体系中 $\text{Cr}^{3+}$ 在阴极的还原过程分两步进行,在 $-0.9 \text{ V}$ 左右进行的是第一步反应 $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ ,为可逆过程;在 $-1.4 \text{ V}$ 左右进行的是第二步还原反应 $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$ ,该过程不可逆。

(3)制备的三价铬镀层除铬外,还夹杂着氧、碳、铁等元素。电沉积时间由5 min延长至20 min时,镀层由平整的微裂纹形貌逐渐转变为瘤状结构形貌,衍射峰有宽化现象,呈明显的(110)择优取向。

(4)铬镀层能有效增强A3钢的耐蚀性,相比20 min铬镀层,5 min铬镀层耐蚀性较好,其自腐蚀电位 $-0.5633 \text{ V}$ ,自腐蚀电流达到 $5.4031 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;电沉积20 min得到铬镀层的最终产物为单质Cr、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Cr(OH)}_3$ 。

### 参考文献

- [1] 王建华,高荣龙,向可友,等.含草酸盐的三价铬装饰镀工艺[J].电镀与精饰,2018,40(8):34-37.
- [2] Kvashnin A G, Oganov A R, Samtsevich A I, et al. Computation search for novel hard chromium-based materials[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(4): 755-764.
- [3] 何新快,吴璐烨,侯柏龙,等.三价铬超声-脉冲电沉积Cr/SiC纳米复合镀层[J].功能材料,2013,44(6):906-910.
- [4] Zeng Z, Zhang Y, Zhao W, et al. Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition[J]. Surface Coating Technology, 2011(205): 4771-4775.
- [5] Danilov F I, Protsenko V S, Gordienko V O, et al. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from



- trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits[J]. *Applied Surface Science*, 2011(257): 8048-8053.
- [6] 屠振密, 胡会利, 侯峰岩. 环保型三价铬电沉积发展中的问题、解决途径及其展望[J]. *材料保护*, 2012, 45(3): 52-55.
- [7] 邓正平, 田志斌, 詹益腾, 等. 代六价铬电镀现状及趋势[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(7): 440-443.
- [8] Protsenko V, Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5666-5672.
- [9] Zeng Z, Sun Y, Zhang J. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 331-334.
- [10] Edy J E, McMurray H N, Lammers K R, et al. Kinetics of corrosion-driven cathodic disbondment on organic coated trivalent chromium metal-oxide-carbide coatings on steel[J]. *Corrosion Science*, 2019(157): 51-61.
- [11] 王超, 周长虹. 全硫酸盐常温三价铬镀铬工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(7): 396-400.
- [12] Wijenberg J H O J, Steegh M, Aarnts M P, et al. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 173: 819-826.
- [13] 舒莉, 刘小华, 魏喆良. 甲酸盐三价铬电镀工艺的研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(2): 83-88.
- [14] 张向宇. 实用化学手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [15] 董红兵. 基础化学实验[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2017.
- [16] 黄长山, 张宏图, 李长鸣, 等. 草酸体系三价铬电镀铬新工艺研究[J]. *河南科学*, 1992(3): 264-270.
- [17] 杨建文, 邓型深, 徐浩森, 等. 4种羧酸盐配位剂对装饰性三价铬电镀的作用[J]. *材料保护*, 2009, 42(6): 39-41, 87.
- [18] 何新快. 羧酸盐-尿素体系脉冲电沉积纳米晶铬镀层的工艺优化[J]. *材料保护*, 2009, 42(3): 44-47.
- [19] 邓姝皓, 龚竹青, 易丹青, 等. 三价铬还原电沉积机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005(2): 213-218.
- [20] 杨余芳, 龚竹青, 李强国. 三价铬的电化学沉积[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008(1): 112-117.
- [21] 刘洋, 王明涌, 栗磊, 等. 三价铬镀液组分的存在形式及其对电镀的影响规律[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(5): 1136-1142.
- [22] 冯厚宝. 硫酸盐体系三价铬电沉积厚铬[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [23] 范文俊, 崔红兵, 王萌, 等. 从三价铬溶液电沉积非晶Cr-C镀层及其性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(12): 37-42.
- [24] 刘斯凤, 王培铭, 李宗津, 等. 粉煤灰地聚合物固封 $\text{Cr}^{3+}$ 的FTIR和XPS研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008(1): 67-71.
- [25] 孙杰, 安成强, 于晓中, 等. 不同表面状态镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬元素的XPS分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(2): 544-547.
- [26] 蒋义锋, 杨防祖, 黄令, 等. 三价铬镀铬之三-硫酸盐镀铬表征[C]. 2009年全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集, 2009: 107-109.
- [27] 张靖, 郭兴华, 杜克勤, 等. 新型三价铬镀层耐蚀性的评价[J]. *汽车工艺与材料*, 2016(3): 38-44.
- [28] 胡君梅. 硫酸盐体系三价铬常温镀铬镀层的性能研究[J]. *化学工程师*, 2015(2): 65.
- [29] Zeng Z, Zhang J. Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths[J]. *Tribology Letters*, 2008, 30(2): 107-111.
- [30] 马立文, 陈白珍, 何新快. 羧酸盐尿素体系中三价铬电沉积机理[J]. *物理化学学报*, 2007(10): 1607-1611.