

三价铬电镀铬现状及发展趋势

屠振密, 郑剑, 李宁, 李永彦

(哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东 威海 264209)

[摘要] 长期以来, 电镀铬通常采用六价铬电镀液。近年来, 由于六价铬对环境等方面带来污染影响, 于是加紧了对三价铬电镀的研究。实际上提出用三价铬代替六价铬的研究已经有很长时间。用三价铬镀装饰铬与六价铬电镀相比, 具有很多优异特性, 但在实际应用中也存在一些问题, 其可镀性受到一定限制。因此, 用三价铬电镀功能性铬还没有被实际广泛应用。还介绍了三价铬电镀的机理及展望, 并提出了有待深入研究的问题。

[关键词] 三价铬; 镀铬; 装饰铬; 功能性铬; 环境保护

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0059-05

Recent Development and Tendency of Trivalent Chromium Plating

TU Zhen-mi, ZHENG Jian, LI Ning, Li Yong-yan

(Applied Chemistry Department, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

[Abstract] Chromium electroplating is always carried out in a plating bath containing hexavalent chromium. Recently, since hexavalent chromium has bad effects on environment, etc., research on the trivalent chromium plating has been accelerated. The trivalent chromium plating has been proposed for a long time. Trivalent chromium plating has some distinct advantages over hexavalent chrome on decorative application. There are potential problems on its application, and its available condition is limited. Thus, hard chromium plating has not yet been practically used. The mechanisms and prospect of trivalent chromium plating were introduced. And some problems that should be deeply studied were pointed out.

[Key words] Trivalent chromium; Chromium plating; Decorative chromium; Functional chromium; Environmental protection

0 引言

镀铬层具有良好的硬度、耐磨性、耐蚀性和装饰性外观, 它不仅用于装饰性镀层, 还大量用于功能性镀层^[1,2]。目前, 镀铬已经成为电镀行业中应用最广泛的镀种之一。长期以来, 镀铬使用铬酸, 铬酸毒性很大, 且是致癌物质, 已引起人们的广泛关注。各国政府也加强了立法管理^[1,3], 如美国对六价铬的排放标准从 0.05mg/L 改为 0.01mg/L, 并从 1997 年开始执行; 欧盟 2003 年通过 ROHS(欧盟有害物质限制)法规, 开始限制并逐步淘汰六价铬的使用。欧盟“汽车报废指引”要求从 2007 年 7 月 1 日起禁止在耐腐蚀镀层中使用六价铬。随着对环保力度的增强, 三价铬电镀的研究和应用, 越来越受到人们的青睐。

1 三价铬电镀

1.1 三价铬电镀的发展历史

从 1854 年 Bunsen 发表第一篇三价铬电镀论文, 至今已有

百余年的历史, 但由于种种原因, 三价铬电镀的研究进展比较缓慢。至 20 世纪 70 年代, 随着科学技术和现代工业的迅速发展, 以及人们对环保意识的增强, 三价铬电镀开始有了新进展^[4,7]。1974 年英国 Albring & Wilson 公司发表了 Alecra3 三价铬电镀工艺, 并于 1975 年申请了氯化物三价铬电镀专利: Alecra3000。至 20 世纪 70 年代后期, 已有 80 余家三价铬电镀厂投入小批量生产。

1981 年英国 W. Caning 开发了硫酸盐三价铬电镀工艺, 该工艺采用离子选择性隔膜将阴极液和阳极液隔离, 称之为双槽电镀。同时, 美国 Harshao 公司也开发了 Trichrome 三价铬电镀工艺, 并投入了较大规模生产, 但得到的镀层厚度仅为 3.75 μm 。至 20 世纪 90 年代, 随着人们对环保意识的增强, 三价铬电镀有了较快的发展, 1998 年 Ibrahim 等人发表了几篇以尿素为络合剂的三价铬电镀厚铬工艺^[3,8-10]。之后, 美、英、法、德等国已经有 130 多家公司采用三价铬镀装饰铬技术。

我国自 20 世纪 70 年代末开始, 以哈工大为代表的对三价铬电镀工艺进行了研究^[11-12], 主要对甲酸盐体系、氨基乙酸体系、乙酸盐体系、草酸盐体系等进行了研究探索和理论探讨; 20 世纪 80 年代, 甲酸盐-乙酸盐体系镀液应用于小批量试生产, 并在两方面取得了成果, 首先通过微锡电极测得了阴极过程的特征^[13], 还通过脉冲技术获得了近 20 μm 厚的铬镀层^[14], 又采用

[收稿日期] 2007-07-07

[作者简介] 屠振密(1928-), 男, 河北辛集人, 教授, 本科, 主要从事电化学工程、腐蚀与防护和表面处理等方面的研究。

三价铬镀液得到铬-镍合金。20 世纪 90 年代,中南工业大学^[15]等院校、厂所,也相继开展了三价铬电镀的研究,并取得一些成果。20 世纪 90 年代后的研究主要集中在研究装饰性镀铬的新工艺、提高镀液的稳定性、改进阳极和改善镀层的外观色泽及镀层的增厚;在装饰性镀铬方面,广州二轻所经过几年的研究和努力,已在硫酸盐三价铬电镀和钛基涂层阳极两方面取得了突破性进展,目前已投入生产,并有商品出售。

1.2 三价铬电镀的优点

三价铬电镀的主要优点如下^[2,16-18]:

- 1) 毒性低。电镀过程中不产生有毒的铬酸雾,且镀液中含铬量约为铬酸镀液含铬量的 1/7,因而镀液带出量少,又无需还处理,污水处理容易;
- 2) 镀液的分散能力和覆盖能力优于六价铬电镀工艺,成品率提高;
- 3) 镀液的电流效率比六价铬镀液高,提高了生产效率;
- 4) 废水处理费用下降;电流密度范围宽 3 ~ 100A/dm²;电镀时,不受电流中断的影响;
- 5) 消耗电能少(减少 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$),又可在常温下使用,不需加热设备,节约能源。

1.3 三价铬电镀存在的主要问题

- 1) 作为装饰性镀铬,外观色泽往往不尽人意;
- 2) 镀液组分较复杂,特别是络合剂的选择;镀液对杂质较敏感,维护较困难;
- 3) 阳极的选择和使用,尚有不足之处;耐蚀性、硬度、耐冲击性还有待提高;
- 4) 配槽成本较高,药品的种类多且贵(与六价铬电镀相比);
- 5) 镀层不易增厚,功能性镀铬困难较多。

2 三价铬电镀工艺

目前研究和使用的三价铬电镀液主要组分和工艺条件如下:

- 1) 主盐 三价铬主盐多为硫酸盐、氯化物及两者的混合物、鞣革液等,也可将六价铬还原为三价铬。硫酸盐体系和氯化物体系的优缺点见表 1。

表 1 硫酸盐镀液和氯化物镀液的特点^[6,19-21]

Table 1 The characteristics of sulfate bath and chloride bath

特点	镀液类型	
	硫酸盐镀液	氯化物镀液
主要优点	阳极没有氯析出,无污染;对设备无腐蚀。	导电好,电压低;镀液分散能力、覆盖能力和电流效率较高;光亮电流密度范围较宽;阳极析氧过电势较低,三价铬不易被氧化。
主要缺点	镀液导电性不如氯化物镀液;镀液的分散能力、覆盖能力和电流效率较低;光亮电流密度范围相对较窄;阳极析氧过电势较高,三价铬易被氧化;硫酸盐的溶解度较低。	阳极有氯析出,污染较重;因有氯析出,对设备腐蚀较重。

- 2) 络合剂 通常为羧基羧酸及其盐,如甲酸和乙酸盐、氨基乙酸、草酸及其盐、柠檬酸及其盐、硫氰酸盐和酒石酸盐等,其与三价铬离子的

络合顺序大致为: $\text{CNS}^- < \text{HCOO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{琥珀酸盐} < \text{酒石酸盐} < \text{乙醇酸盐} = \text{乳酸盐} < \text{丙二酸盐} < \text{柠檬酸盐} < \text{草酸盐} < \text{OH}^-$ 。

- 3) 导电盐 多为钠、钾、铵的氯化物和硫酸盐。
- 4) 缓冲剂 多为硼酸、醋酸盐、铝盐以及柠檬酸盐等。
- 5) 添加剂 有机羧酸盐、表面活性剂、卤化物等。
- 6) 工艺条件 不同镀液体系所选用的工艺条件也不相同,工作温度 20 ~ 55℃;电流密度为 3 ~ 30A/dm²;pH 值为 1 ~ 4;可以轻微搅拌;电流效率为 10% ~ 25%。

3 三价铬镀铬的特征

以甲酸盐-乙酸盐-氨基乙酸为络合剂的氯化物体系为例。

3.1 三价铬镀铬的工艺特点

pH 值与电流效率的关系^[13],见图 1;电流效率和电镀时间的关系,见图 2。沉积速度和时间、镀层厚度和时间有类似的关系。

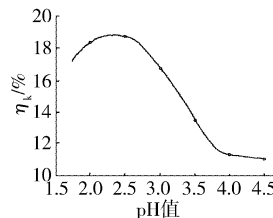


图 1 pH 值与电流效率的关系
Figure 1 The variation of pH value and current efficiency

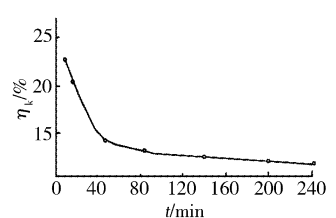


图 2 电流效率与电镀时间的关系
Figure 2 The variation of current efficiency and plating time

3.2 三价铬镀铬阴极过程的特征

1981 年 Tu Zhenmi 等^[13]研究了三价铬电镀阴极过程的特征,用微电极测试了阴极表面“电镀时间和 pH 值”的关系,见图 3。

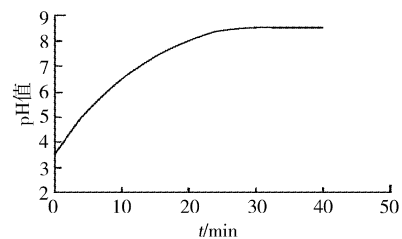


图 3 电镀时间与 pH 值的关系
(pH 值指离电极表面附近 20μm 处 pH 值)

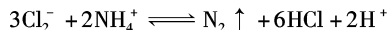
Figure 3 The variation of plating time and pH value

三价铬离子还原成金属铬的标准电极电势比较负, $\varphi^\theta = -0.740\text{V}$,使阴极大量析氢,使 pH 值迅速提高,当 pH 值达到 8 左右时,就产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,便吸附在阴极表面上,镀层质量下降,甚至不能正常进行。另外,随着 pH 值上升,形成了新的配聚化合物,使镀层进一步恶化。

3.3 镀液中络合剂及其他成分的影响

三价铬镀液中必须有三价铬络合剂存在,才能得到铬镀层。因此,研究和选择络合剂是镀铬工艺成败的关键。目前使用的络合剂种类繁多,研究表明镀液中单络合剂不如双络合剂或多络合剂效果好;导电盐、缓冲剂、光亮剂和表面活性剂都是不可缺少的;铵盐具有良好的导电性,铵离子 NH_4^+ 也能抑制阳极产

生六价铬和氯气:



从试验得知,当铵离子加入量大于 1mol/L 就能减少氯气产生,并能抑制 Cr^{6+} 的生成。

溴化物也是镀液中不可缺少的成分,对镀液的稳定具有良好的作用,它能抑制阳极产生六价铬和氯气。

3.4 三价铬电镀使用的阳极

阳极研究和选择的关键,是具有适宜的析氧过电势。若析氧过电势高,阳极极化大,则难以析氧;反之,析氧过电势低则容易析氧。在三价铬镀液中,析氧过电势低,表明析氧容易,阳极反应主要是析氧反应;反之,析氧电势高,阳极反应除了会发生析氧之外,还有可能发生 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的氧化反应,从而危害镀液的稳定性。当然,析氧过电位太低,析氧太快,导致镀液的 pH 值降低较快,也会影响镀液的稳定性。因此,钛基涂层阳极需通过选择和调整不同的涂层物质(如氧化铱等)、配比及类型,以控制涂层阳极具有比较适宜的析氧过电势。表 2 列出了现在常用的三价铬阳极类型及其优缺点。

表 2 使用阳极的类型及优缺点
Table 2 The merits and demerits of anode type

阳极类型			
特点	石墨阳极(高纯度、高密度、高强度)	钛基涂层阳极 ^[22-23]	隔离阳极
主要优点	便宜,导电性好,电阻小,耐腐蚀,电流效率较高,覆盖能力较好,析氧过电势低,三价铬不易被氧化。	使用方便,较耐腐蚀,析氧过电势低,使用寿命较长,三价铬不易被氧化(但不如石墨阳极)。	在阳极不可能有三价铬被氧化。镀液稳定。需要对现行的生产线进行改造。
主要缺点	由于石墨较脆、强度低,不易加工,石墨易氧化掉颗粒,稳定性不如涂层阳极。	价格贵,成本高,导电较差,电阻较大,析氧过电位较石墨阳极大,三价铬被氧化的可能性比石墨阳极大,电流效率和覆盖能力略差。	采用离子交换膜,镀槽结构较复杂,操作不够方便,离子膜较贵,寿命有限。

4 三价铬电镀的阴极过程

4.1 电镀中三价铬离子存在状态^[10,24]

三价铬离子在溶液中形成多核络合物,其络合物的种类随溶液 pH 值而变化。

三价铬镀液通常多用铬的氯化物或用硫酸盐来配制。在简单盐的水溶液中, Cr^{3+} 明显的特征是趋向形成多核络合物,如 $[\text{CrAX}]^{2+}$ (A 是简单的配位中心分子 H_2O , NH_3 类; X 是一个简单电荷的配位负离子 Cl^- , CN^- , CNS^- 类),也存在着如下式的过程。



但是, $\text{CrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在水溶液中发生络合取代反应是缓慢的。因此,三价铬镀液中 Cr^{3+} 的配位化合物以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的混合形式存在。在水溶液中, $\text{Cr}(\text{III})$ 通常是以稳定的 d^2sp^3 型配离子存在^[25], 其六水合铬络离子: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是规则的正八面体结构。这种结构属于内轨型配合物,较稳定,在电极上放电困难,使阴极上有大量的氢气析出,阴极表面附近液层的 pH 值上升。当有机络合剂存在时,铬的络合物中的无机粒子 H_2O 、 Cl^- 或 OH^- 易被有机配体所取代形成有机配体铬的络合物,如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO})]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^{+}$ 等。

在水溶液中三价铬离子存在不同的络合形式^[25,27], 在 pH 值升高 (pH > 4) 之后,水合的 Cr^{3+} 就会形成羟桥式的单聚化合物或多聚化合物^[28] (见图 4), 这种多聚物电沉积性低,使 Cr^{3+} 电沉积更困难^[6,24,26-29]。

4.2 三价铬电镀的电极反应^[26]

4.2.1 三价铬离子在镀液中存在状态

在水溶液中三价铬离子存在不同的络合形式^[25,27], 在 pH 值升高 (pH > 4) 之后,水合的 Cr^{3+} 就会形成羟桥式的单聚化合物或多聚化合物^[28] (见图 4), 这种多聚物电沉积性低,使 Cr^{3+} 电沉积更困难^[6,24,26-29]。

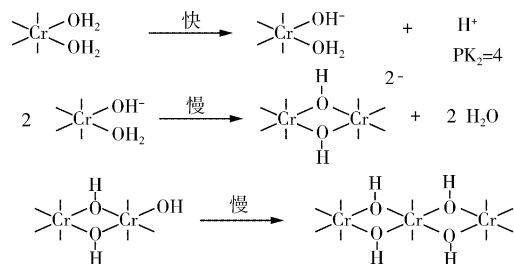


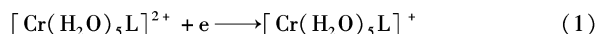
图 4 羟桥式聚合反应^[28]

Figure 4 Hydroxo bridged type of polyreaction

4.2.2 电极反应^[26]

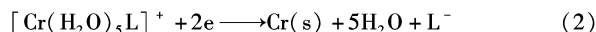
1) 阴极反应

第一步 铬的三价铬的络合离子得到一个电子成为二价铬络合离子, φ^0 (vs. SHE) = -0.42V



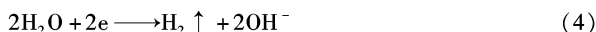
式中, L^- 表示配体

第二步是将二价铬络合离子还原为金属铬 $\text{Cr}(\text{s})$, φ^0 (vs. SHE) = -0.90V

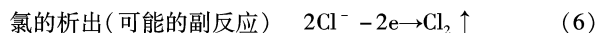
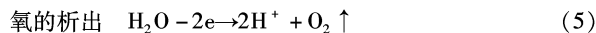


其还原标准总电势 (25℃) 为: φ^0 (vs. SHE) = -0.74V

三价铬沉积过程的控制步骤是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+}$ 络离子向阴极表面传递的扩散速度所控制。在阴极还有氢气的析出, φ^0 (vs. SHE) = -0.12V (pH = 2.0)



2) 阳极反应



三价铬氧化为六价铬 (可能的副反应)



5 三价铬电镀工艺存在的问题及解决途径

5.1 镀层的色泽及镀液的维护

1) 镀层色泽问题^[30] 通常希望得到蓝白色调 (似六价铬镀层色)。选择适宜的三价铬镀液体系,如甲酸盐体系多为白亮或不锈钢色,而草酸盐体系的镀层颜色稍深,镀液中络合剂的使用

和选择影响较大。另外,选择适宜的添加剂也有良好的效果。

2) 镀液的维护 对敏感金属杂质的去除:(1)在阴极小电流密度 $J_c = 0.2 \sim 0.4 \text{ A/dm}^2$ 电解即可,也能除去少量有机杂质;(2)采用离子交换膜或树脂除去;(3)还可在镀液中加入适宜的掩蔽剂,如 EDTA 等。

5.2 三价铬电镀层的增厚问题

1) 使用 pH 值较低的镀液,并选择适宜的缓冲剂,使镀液保持在比较稳定的 pH 值。

2) 选择适宜的络合剂,Sharif 和 Ibrahim 等人重点研究了甲酸和甲醇在镀液中的作用,甲酸的作用主要是和三价铬形成络合离子,并催化三价铬配体的交换;甲醇的作用是可降低阴极析氢量,抑制阴极扩散层的 pH 值上升,还可与三价铬形成络合物,阻抑羟基配体和聚合物的形成。加入甲酸或甲醇,能明显地增加沉积速度,同时改善镀层质量,提高镀液的稳定性,使用该工艺可获得厚度超过 $200 \mu\text{m}$ 的沉积层^[31]。

Hong G 等人文章介绍^[32],添加剂的使用和选择对增厚有较大的影响,采用两种羧酸络合剂比一种好,三种羧酸络合剂使用效果更好,都能有效地提高沉积速度和沉积厚度。

3) 抑制镀液中三价铬羟桥化反应

当电镀过程中已形成羟桥聚合物时,可以选用合适的络合剂,Ibrahim K 等人^[8]研究的甲酸-甲醇-尿素三价铬体系,使羟桥聚合物完全“解配聚”,或部分“解配聚”(如乙酸等),镀液稳定,沉积速度快,并能在 pH 值升高时抑制羟桥聚合物的生成。该工艺采用搅拌,而不用调 pH 值,在 25°C 和低电流密度条件下,沉积速度达到 $50 \sim 100 \mu\text{m/h}$,镀层厚度可达到 $250 \mu\text{m}$ 。

4) 选择适宜的阳极和稳定剂

阳极:选择研究和使用的析氧过电位低的阳极,两类阳极的比较(钛基涂层阳极和石墨阳极),说明在阳极上生成六价铬的速度是不同的。稳定剂的加入有明显的作用,多为还原剂。如溴化物、 NH_4^+ 等。

5) 采用脉冲电镀技术(或提高搅拌和镀液流速)^[33-34]

在三价铬电镀厚铬方面,使用调制电源已取得突破性效果。

5.3 提高耐蚀性、硬度、耐磨性

目前的三价铬电镀所得到的镀层普遍都比较薄,硬度低,耐蚀性能不好,所以要提高镀层的硬度及耐蚀性,通常可以在得到镀层后进行一定的热处理^[35],三价铬镀层经一定的热处理可以提高镀层的表面的硬度^[30],以及其抗腐蚀能力。Kee-Soek Nam 等人将三价铬镀层进行了一定的碳氮氧共渗析(oxy-nitro-carburise)后,镀层的硬度可以提高到 1400 HV ,摩擦因数变为 0.4 。同时,可以促进镀层转化为微裂纹。采用脉冲技术得到的镀层硬度、耐磨性等机械性能也会有一定的提高,现行商业化的三价铬硬铬镀层基本上采用脉冲技术^[34]。若要提高镀层硬度,也可在镀层中共沉积一些高硬度的颗粒,例如 WC 合金颗粒^[36],以提高镀层的硬度和耐磨性能。

6 三价铬电镀铬的发展

6.1 研究和发展三价铬电镀机理^[8,10,16,25-27];

三价铬电镀的发展是比较迟缓的,其原因很多,笔者认为其

主要的原因有两个方面:

1) 三价铬离子在镀液中存在的络合状态及稳定性,即络合机理不完整。由于三价铬离子在溶液中的络合态非常复杂,且随 pH 值、温度、时间等条件的变化而改变,其稳定性也难以掌握。因此,研究三价铬在镀液中的络合机理是非常必要的。

2) 三价铬电镀的沉积机理,主要是阴极过程还不十分清楚,目前比较公认的是三价铬离子经第一步还原为二价铬离子,然后进一步被还原为金属铬,但其控制步骤等仍有不同结论,如两步骤如何进行,仍不完全了解,不同体系的控制步骤和控制方式也有所不同。因此,沉积机理还需进一步研究。

6.2 装饰铬电镀存在的问题及解决方法^[1,2,7]

现在有很多厂家已经推出了三价铬镀装饰性铬层的产品,但大多工艺操作较复杂,对生产条件要求较苛刻,不易维护和管理。所以目前众多的学者都将目光集中在如何提高镀液的稳定性和优化体系的组成上。

目前商业化的三价铬镀层多以光亮不锈钢色或亮灰白色为主^[30,37],也有部分为黑色的铬镀层^[30,38],由于长期以来,人们已经习惯传统六价铬的蓝白色调,所以如何使三价铬镀层同样具有蓝白色调,是三价铬能否完全取代六价铬的主要因素之一。因此,对装饰性镀铬的研究中,蓝白色调的研究是主要研究方向之一。通常是通过以下 2 种途径来解决:

1) 选择适宜的镀液体系,主要是络合剂的筛选;

2) 选择适宜的添加剂,以改变镀层的色调。

6.3 研究和发展镀硬铬和调制电源^[33]

通常利用直流电镀三价铬镀层只能得到几个微米的镀层,所以目前主要用在装饰性镀层上。现在虽然已经有商业化的三价铬硬铬镀层的报道^[31],但利用直流电单槽式得到厚铬镀层,只能是在实验室条件下实行,并未有商业化的报道^[9]。

目前解决三价铬镀硬铬问题主要有以下途径:

1) 采用调制电源(脉冲电源)^[14],并选择适宜的脉冲参数,如脉冲电流、阴、阳极通断比以及停滞时间等,使工作效率、镀层沉积速度、能耗等保持在合理的范围内^[33],但脉冲电源价格较高,投资较大。

2) 选择适宜的电镀工艺,主要选择适宜的络合剂,采用多元络合剂合理的配比,Hong G 等人^[32]的工艺采用 3 种不同的羧酸盐作络合剂、以硼酸和铝盐作缓冲剂、氯化钾作导电盐,pH 为 $1 \sim 3$,温度为 $20 \sim 35^\circ\text{C}$,阳极采用阳离子交换膜,以避免三价铬离子被氧化。该工艺能保持高速电镀 20h,镀层厚度 $450 \mu\text{m}$,镀层硬度达到 1200 HV ,但镀液和工艺的稳定性还存在问题。

3) 使用双槽式电镀法,据报道,该法可以得到 $> 50 \mu\text{m}$ 厚的镀层^[32],但未经生产考验。

4) 功能性镀硬铬往往由于氢脆和应力的增加,需要热处理以消除氢脆和应力^[2]。

6.4 发展三价铬电镀合金

由于三价铬镀层的硬度通常都不够高,现在人们又将注意力投入到三价铬电镀合金上,例如三价铬电镀 Cr-C 合金^[39],Cr-Fe 合金^[40]等。

6.5 发展三价铬复合电镀

为了提高三价铬镀层的硬度和耐磨性能,Hamid^[36]等人采

用复合电镀的方法,在甲酸盐-柠檬酸盐三价铬镀液中加入碳化钨微粒,得到三价铬复合镀层,从而提高了镀层的硬度、耐磨性和耐蚀性。

7 展 望

电镀工作者经过多年对三价铬电镀的研究,克服了很多困难,环保三价铬电镀工艺已取得了良好的效果。在装饰铬方面,无论是镀层外观质量,还是镀液稳定性,都有了明显的改进和提高,并在很多国家用于工业化生产。近几年来,功能性三价铬电镀工艺也取得了突破性进展,厚铬镀层及质量和六价铬镀层相似^[41],而沉积速度超过六价铬电镀。但目前仍需进一步改进、提高和完善,以适应工业化生产的需要。另外,随着三价铬电镀厚镀层的解决,为电镀铬基合金和铬基复合镀层创造了有利的条件。

[参 考 文 献]

- [1] El Sharif M, Chisholm C V. Characteristics of electrodeposited chromium[J]. Trans. IMF, 1997, 75(6): 208-212
- [2] James H, Lindsay. Decorative and hard chromium plating [J]. Plating and Surface Finishing, 2004, (8): 16-17
- [3] El-Sharif M, Chisholm C V. Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium (Ⅲ) glycine complex [J]. Trans. IMF, 1999, 77(4): 139-144
- [4] 屠振密. 三价铬镀铬的国内外研究和发展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1980, (1): 109-121
- [5] Pearson T, Long E. Electrodeposition from trivalent chromium electrolytes [J]. Trans. IMF, 1998, 76(6): B83-85
- [6] Lansdell P, Farr J P G. The corrosion resistance of chromium electroplated from trivalent and hexavalent chromium plating solutions [J]. Trans. IMF, 1997, 75(6): 219-223
- [7] Donald L, Snyder. Decorative chromium plating [J]. Metal Finishing Guidebook, 1999, (11): 40-42
- [8] Ibrahim K, Watson A. The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromium from trivalent electrolytes[J]. Trans. IMF, 1997, 75(5): 181-185
- [9] Ibrahim K, Watson A. Corrosion and wear resistance of thick chromium deposits from accelerated Cr (Ⅲ) electrolytes [J]. Trans. IMF, 1998, 76(4): 156-159
- [10] Solovyeva Z A. The mechanism of electrodeposition of chromium coatings with different phases structure [J]. Plating and Surface Finishing, 1998, 85(4): 87-95
- [11] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉赢. Cr(Ⅲ)水溶液电沉积非晶态铬的电化学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 95-100
- [12] 屠振密, 杨哲龙. 甲酸盐-乙酸盐体系三价铬电镀工艺研究[J]. 材料保护, 1985, 22(6): 8-11
- [13] Tu Zhenmi, Yang Zhelong. Cathode polarization in trivalent chromium plating [J]. Plating and Surface Finishing, 1993, 79(9): 78-82
- [14] Tu Zhenmi, Yang Zhelong, Zhang Jingshuang. Pulse plating with a trivalent chromium plating bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1990, (10): 55-57
- [15] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉赢. 三价铬水溶液电镀非晶态铬工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 646-670
- [16] 王先友. 三价铬电镀工艺与机理的研究[A]. 第五届电镀年会论文集[C]. 合肥: 中国表面工程协会电镀分会, 1997. 21-23
- [17] El Sharif M. Environmentally acceptable process from electrodeposition of hard chromium (Ⅲ) electrolyte[J]. Trans. IMF, 1995, 73(1): 19-25
- [18] El Sharif M. Replacing hexavalent chromium in electroplating [J]. Trans. IMF, 1997, 75(6): B143-146
- [19] Anil Baral, Robert Engelken. Modeling, optimization and comparative analysis of trivalent electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths[J]. J. of Electrochemical Society, 2005, 152(7): C504-512
- [20] 吴慧敏, 康健强, 左正忠, 等. 全硫酸盐体系三价铬电镀铬的研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2004, 50(2): 187-191
- [21] Renz R P, Fortman J J, Taylor E J, et al. Electrically mediated process for functional trivalent chromium to replace hexavalent chromium scale-up for manufacturing insertion[J]. Plating & Surface Finishing, 2003, 90(6): 52-59
- [22] 胡耀红, 陈力格, 刘建平, 等. 三家铬镀铬工艺及其阳极的初步研究[J]. 材料保护, 2004, 37(2): 19-21
- [23] 胡耀红, 陈力格, 赵国鹏, 等. 三价铬镀铬阳极的研究[J]. 材料保护, 2006, 39(4): 26-28
- [24] Manich N V. Chemistry & theory of chromium deposition: part I-chemistry [J]. Plating & Surface Finishing, 1997, 84(5): 108-114
- [25] 江琳才. 铬(Ⅲ)离子的阴极还原过程研究[J]. 高等学校化学学报, 1989, 5: 551-553
- [26] Song Y B, Chin D T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 349-356
- [27] 李国华, 赖焕文, 黄清安. 三价铬镀液中配体的作用[J]. 材料保护, 2005, 38(12): 44-47
- [28] Smith A M, Watson A, Vaughan D H. The role of oligomeric species in the deposition rate of chromium from a commercial chromium (Ⅲ) electrolyte[J]. IMF, 1993, 71(3): 106-112
- [29] Duan S, Li H, Zhang X, et al. Hard chromium plating from a trivalent plating bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1995, 82(6): 84-86
- [30] Snyder D L. Distinguishing trivalent deposits by color[J]. Plating and Surface Plating, 2003, (11): 34-39
- [31] 杨哲龙, 屠振密, 张景双. 三价铬电镀的新进展[J]. 电镀与环保, 2001, 21(10): 1-4
- [32] Hong G, Siow K S, G Zhiqiang, et al. Hard chromium plating from trivalent chromium solution [J]. Plating and Surface Finishing, 2001, 82(3): 69-75
- [33] Renz R P, Fortman J J, Taylor E J, et al. Electrically mediated process for functional trivalent chromium to replace hexavalent chromium scale-up for manufacturing insertion[J]. Plating & Surface Finishing, 2003, 90(6): 52-59
- [34] Renz R P, CEF, Fortman J J, Taylor E J, et al. Electrically mediated process for functional trivalent chromium to replace hexavalent chromium scale-up for manufacturing insertion[J]. Plating & Surface Finishing, 2003, 90(6): 52-59
- [35] Nam Kee-Seok, Lee Ku-Hyun, Shik-Cheol Kwon, et al. Improved wear and corrosion resistance of chromium (Ⅲ) plating by oxynitrocarburising and steam oxidation[J]. Materials Letters, 2004, 58: 3540-3544

(下转第87页)

- (B74): 187-195
- [17] Bernardi F, Michaeli S, Stevenj B, et al. Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor[J]. Environ Sci Technol, 1996, (30): 2790-2799
- [18] 林春绵, 方建平, 袁细宁. 超临界水氧化法降解氧乐果的研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(4): 305-308
- [19] 杨民, 孙承林, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化处理高含硫废水的研究[J]. 环境污染治理技术及设备, 2003, 4(5): 74-76
- [20] 贾金平, 何翊. 超临界流体的应用现状[J]. 化学世界, 1998, 39(1): 3-6
- [21] 王晓东, 杨秋华, 刘宇. 超临界水氧化法处理有机废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 1-3
- [22] 王雅娟. 超临界水氧化技术[J]. 舰船防化, 2006, (1): 9-12
- [23] 李学锋. 铬含量对镍基合金涂层高温氧化行为的影响机理[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 37-39
- [24] 卢金斌. 真空熔结镍基合金涂层性能的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 25-26
- [25] 咎元峰, 王树众, 段百齐, 等. 超临界水氧化技术的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(2): 184-189
- [26] 王保峰, 卢建树, 张九渊, 等. 不锈钢及镍基合金在高温水中的腐蚀研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(5): 187-190
- [27] 马承恩, 姜安玺, 彭英利, 等. 钛合金在超临界水氧化含氯废水介质中腐蚀的研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2006, 28(S1): 274-276
- [28] 马承恩, 姜安玺, 彭英利, 等. 含氯介质超临界水氧化过程中几种镍基合金腐蚀的实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 124-127
- [29] 朱小梅, 葛红光. 超临界水氧化中设备腐蚀及催化剂稳定性研究[J]. 化学世界, 2004, (12): 627-628
- [30] 张丽, 王俭秋, 关辉, 等. 超临界水氧化技术及其环境中材料的腐蚀研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 270-274
- [31] 张志杰, 葛红光, 陈开勋. 超临界水氧化处理废水研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 41-43
- [32] Kritzer P, Boukis N, Dinjus E. The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2. 4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen[J]. Materials and Corrosion, 1998, (49): 831-839
- [33] 张丽, 韩恩厚, 张召恩, 等. 不锈钢及镍基合金在亚临界水环境中的腐蚀[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 649-654

(上接第45页)

- [2] Evans T E, Hart A C, Skedgell A N. The nature of the film on colored stainless steel[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1973, 51: 108
- [3] 贾法龙, 郭稚弧. 不锈钢着色法研究的新进展[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(6): 249-253
- [4] Karina V, Nerilso B, Romeu C et al. An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference [J]. The Electrochemical Society, 2005, 152(11): B491-B494
- [5] 张俊喜, 魏增福, 乔亦男, 等. 不锈钢着色的“绿色”工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(1): 13-16
- [6] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 84-90
- [7] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical methods Fundamentals and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, INC., 1980. 226-255

(上接第63页)

- [36] Hamid, Abdel Z, Ghayad I M, et al. Electrodeposition and characterization of chromium-tungsten carbide composite coatings from a trivalent chromium bath[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(6): 573-579
- [37] Donald L, Snyder. Decorative chromium plating[J]. Metal Finishing, 1999, 97(1): 219-226
- [38] Bayati M R, Shariat M H, Janghorban K. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors[J]. Renew Energ, 2005, 30(14): 2163-2178
- [39] Kwon S C, Kim M, Park S U, et al. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475-479 (Part 1-5): 3823-3826
- [40] Wang Feng, Watanabe Tohru. Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film[J]. Materials Science & Engineering, 2003, A349: 183-190
- [41] Pye Maurice. Alternatives to decorative hexavalent chrome electrodeposits[J]. Trans. IMF, 2001, 79(5): B83-84

专利名称: 齿轮气体碳氮共渗热处理中的内氧化组织消除方法

专利申请号: 200310110831.6

公开号: CN1540029

申请日: 2003-10-28

公开日: 2004-10-27

申请人: 昆明理工大学

本发明涉及齿轮气体碳氮共渗热处理中的内氧化组织消除方法, 属金属材料表面化学热处理技术领域。本方法采用在气体渗碳剂煤油中, 加入6%~8%的 CCl_4 , 使共渗炉内的 CCl_4 分解出新生的 Cl_2 , 使已形成的合金元素内氧化物还原; 在渗碳剂氮气入共渗炉前, 先经过硅胶瓶或桶及粒状氯化钙瓶或桶过滤, 吸附掉氮气中的残留水蒸汽, 再经过5A分子筛瓶或桶吸附掉氮气中的残留氧; 在靠近炉顶位置的点火管周围缠绕带瓷环的电阻丝, 靠电阻丝的副带加热, 使排气中的 NH_4Cl 不凝结结块等措施实现内氧化组织的消除。本发明与现有技术相比, 具有在不增加共渗成本的前提下, 不仅能消出气体CN共渗过程中的内氧化组织, 而且操作方便, 共渗速度有所提高等优点。