

从三价铬镀液中电沉积可替代硬铬镀层的铬合金镀层

李惠东* 李敏 李惠琪 孙冬柏**

(山东矿业学院材料工程研究所 泰安 271019)

摘要 为了解决目前三价铬镀铬技术的一些致命缺陷,使三价铬镀铬能够最终全面取代六价铬镀铬,近几年来作者进行了大量探索性试验,逐步确定了用电镀非晶态铬合金镀层代替纯铬镀层的技术路线,并开发成功了从三价铬镀液中电镀非晶态 Cr-Fe-C 合金镀层的工艺。该镀层在耐磨蚀性等主要性能上保持了传统六价铬镀层的水平,彻底消除了六价铬电镀所造成的严重环境污染问题,并在工艺性能、生产成本等方面与现有的三价铬镀铬技术相比具备一定的优势。

关键词 电镀铬,三价铬,合金电镀,非晶态电镀,腐蚀磨损

从减少环境污染的角度来看,三价铬镀铬必将逐渐并最终全面取代传统的六价铬镀铬^[1]。目前一些发达国家已在装饰性镀铬中大量采用了三价铬镀液^[2],进一步确立了三价铬镀铬作为新一代镀铬技术的地位。但三价铬镀铬技术的进一步发展和推广应用也受到了其自身工艺水平的极大限制,特别是镀层增厚困难这一突出问题。作者对此进行了多年的研究^[3],逐步明确了镀层无法持续增厚的主要原因是:电镀时由于 Cr^{3+} 的电化学惰性较高,阴极析氢剧烈,阴极区镀液的 pH 值迅速升高,使 Cr^{3+} 水解生成难以还原的羟络离子及羟桥和氧桥聚合物,导致电镀过程很快终止。为了获得能用于电镀硬铬目的的厚镀层,作者彻底改革了镀液配方,采用了经特殊预处理的高 Cr^{3+} 浓度和超低 pH 值的镀液,制备出厚度达 20~100 μm 的铬镀层^[4,5]。然而该类镀液的分散能力较低,镀层易发生烧蚀,且镀液的工艺性能不够稳定,影响了镀层的成品率及该工艺的进一步应用。

为了解决上述问题,近年来作者进行了进一步的探索性试验,并逐步确定了用电镀非晶态铬合金代替纯铬镀层的技术路线。

1 实验方法

配制镀液所用的试剂均为分析纯,用去离子水配制。采用典型单因素条件直流电镀实验方法,对各主要因素如镀液中各成分的浓度、pH 值、温度、电流密度等的影响进行试验。

实验电源为 HYL-2020 型恒压恒流电镀电源,阳极为高纯紧密石墨或铅合金,阴极为铜或碳钢。镀液的 pH 值用 PHS-3C 型酸度计测定,镀层的微观形貌用英国产剑桥 S-360 型扫描

本文 1997-01-13 收到; 国家自然科学基金(编号 59470989)和冶金部腐蚀—磨损与表面技术开放实验室资助项目; 第九次全国电化学会议(1997)优秀论文

* 通讯联系人, ** 现在北京科技大学腐蚀系,北京 100083

电镜观察,镀层的结构用日本产理学 D/MAX-RB12 KW 型 X 射线衍射仪测定,显微硬度用日本产 H-86551 型显微硬度计测量。XPS 分析在英国产 MICROLAB MK 型能谱仪上进行,每次测量前用 Ar^+ 离子对镀层表面溅射 10 min,以消除吸附气体对分析结果的影响,镀层的腐蚀磨损行为采用自制的专用设备进行试验^[6]。该装置由机械系统、实验参数测量和电化学测量等三个部分组成,电化学测量系统所用的仪器包括:SHD-1 型双电极恒电位仪、TYPE 3066PEN RECORDER X-Y 记录仪等。普通动电位极化曲线使用美国 EG&G 公司产 M352 腐蚀电化学测量系统进行。

实验中选择以下四种有代表性的试样作为研究对象:1) 铬合金镀层,600 热处理;2) 铬合金镀层,400 热处理;3) 铬合金镀层,镀态;4) 六价铬电镀纯镀层。

2 结果与讨论

2.1 镀液组成及工艺规范的确定

根据前人的工作和六价铬电镀硬铬工艺的一些基本原则,首先对氯化物体系三价铬镀液进行了研究,实验表明,该镀液体系析氯剧烈,仍存在环境污染问题,且对镀层和挂具腐蚀严重。为此我们开发了从三价铬的硫酸盐体系入手,在大量试验和工艺研究的基础上,获得了一系列镀层,包括纯铬、铬镍合金、铁铬镍合金、铬铁合金及铬钼合金等。从镀层性能方面考虑,各类镀层均具有致密的结构及优良的耐磨、耐蚀性。相比而言,铬铁合金镀液工艺性能稳定,电流效率较高,分散能力好,且成本低,应用前景广阔。而铬镍及铬钼合金镀层相对厚度较薄,色泽灰暗,工艺性能不够稳定,电流效率较低,成本较高。基于上述所得结果,我们又进一步系统地对铬铁合金镀层各工艺参数和镀层性能进行了研究。

该镀液的基本组成以 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为主盐,以氨基乙酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)、甲酸 (HCOOH) 和尿素 (NH_2CONH_2) 为络合剂, H_3BO_3 为缓冲剂,为提高镀液的导电性,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等导电盐。通过单因素条件下的直流电镀试验,对主盐、导电盐、络合剂等组分的浓度以及镀液的 pH 值、温度、电流密度等因素的影响进行了试验。得出电镀铬铁合金的最佳镀液组成及操作条件如下:

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.4 ~ 0.7 mol/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.02 ~ 0.10 mol/L
H_3BO_3	0.1 ~ 0.3 mol/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.7 ~ 1.0 mol/L
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1.1 ~ 1.5 mol/L
$\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.2 ~ 0.3 mol/L
pH	0.6 ~ 1.5
Dk	15 ~ 45 A/dm ²
T	20 ~ 30

2.2 镀层的形貌、结构与性能

采用上述工艺条件即可获得含铁 20% ~ 30% (wt.)、厚度 30 μm 以上的铬铁合金镀层。该镀层外观类似于纯铬镀层,色泽蓝银略偏白。含有大量的微裂纹,裂纹密度约为 1 000 条/

mm^2 . 在作为耐磨性镀层使用时,这些裂纹能贮存润滑剂从而有利于提高其抗磨能力. 通过对镀层进行 XPS 分析,我们发现镀层中除 Cr、Fe 之外,还含有 C. 图 1 是厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的镀层的 XPS 谱图,若分别以 $574.6\ \text{eV}$ 处的 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 峰和 $709\ \text{eV}$ 处的 $\text{Fe}2\text{p}$ 峰以及 $284.6\ \text{eV}$ 处的 $\text{C}1\text{s}$ 峰作为计算依据,可得出镀层中 Fe 的含量为 25 % 左右, C 的含量为 5 % 左右,其余为 Cr. 电化学实验表明,上述镀层中的碳主要来自于镀液中含 C 的组分,如 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 等的还原.

对上述 Cr-Fe-C 合金镀层进行 X 射线衍射分析发现,这些合金镀层都是非晶态的,图 2 为该合金镀层在镀态下的 X 射线衍射图谱. 它与常规的六价铬镀液中得到的铬镀层完全不同,但与从三价铬镀液中得到的硬铬镀层的结构类似. 一般来说,非晶态镀层在硬度、耐磨性及耐蚀性方面比结晶态镀层更具优势,尤其是经适当热处理后更为明显.

上述非晶态合金镀层的维氏硬度平均测量值为 $\text{Hv}550$, 比传统的结晶态硬铬镀层硬度略低,其主要原因是合金镀层中含有 25 % (wt.) 左右的铁,这部分铁存在降低了镀层的整体硬度. 但经过热处理后,其硬度可大幅度提高,在 600°C 下热处理 1 h 后最高可达 $\text{Hv}1450$ 左右. 热处理温度对镀层硬度的影响如图 3 所示,这与传统的铬镀层形成了鲜明的对照. 普通铬镀层的耐热性很差,一经加热即将软化,例如在 600°C 热处理后,该镀层硬度可下降 50 % 左右.

按照渡边等人的非晶态形成理论^[7],此处镀层中 Cr 与 Fe 及 C 原子之间的亲和力大于同种原子间的亲和力,更多地形成了异类原子

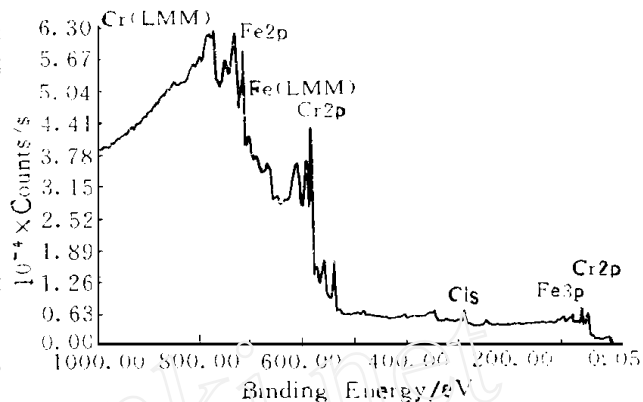


图 1 厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的铬铁碳合金镀层的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectrum of the Cr-Fe-C alloy electroplating with $20\ \mu\text{m}$ thick

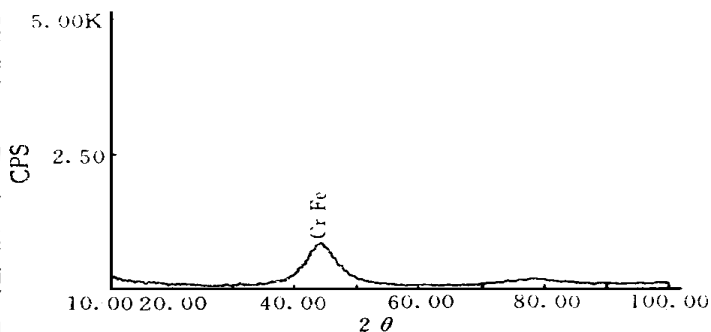


图 2 铬铁合金镀层的 X 射线衍射图

Fig. 2 X ray diffraction pattern of the Cr-Fe-C alloy electro plating

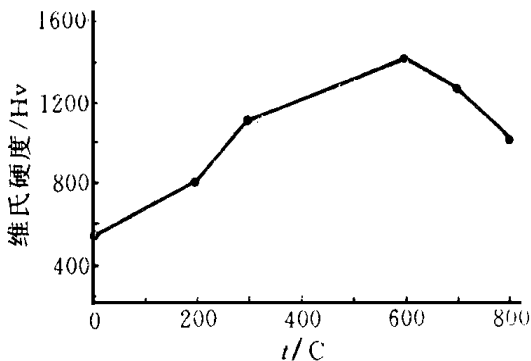


图 3 热处理温度对 Cr-Fe-C 合金镀层硬度的影响

Fig. 3 Effect of the heat-treatment temperature on hardness of Cr-Fe-C alloy electroplating

彼此相邻的原子对,镀层形成了由这些原子随机混合的结构,亦即非晶态结构.分析一般的共晶型状态图和金属间化合物的二元状态图不难看出,与其形成亚稳态的非晶态结构,远不如形成金属间化合物稳定.但由于生成金属间化合物晶体时,至少必须有数十个晶胞组合在一起,如果该金属间化合物的结晶化温度低于电镀温度,那么电镀时析出的原子便会进行表面扩散,形成金属间化合物镀层.然而 Cr、Fe 及 C 之间形成金属间化合物的温度显然高于电镀温度,镀层不可能结晶化,从而形成非晶态,即以这种亚稳态生长并存在下来.一旦环境温度高于其晶化温度时,镀层中的原子便开始通过扩散进入晶格位置,逐渐转化为化合物和金属结晶.此过程中,伴随晶体析出往往产生很大的内应力,导致镀层发生硬化现象,从而硬度大幅度提高,并获得常规镀层所不具备的独特性能.因此非晶态 Cr-Fe-C 合金镀层经热处理后产生硬化的现象,其本质是加热时提供的能量使其结构由非晶态向晶态转化所致.出现这种现象的另一个原因是热处理时,镀层中析出的铬和铁的碳化物所引起的沉积硬化作用. X 射线衍射结果证实了这一点.这种具有减磨作用的碳化物组分的析出,使镀层具有更为优良的耐磨性能.

2.3 非晶态 Cr-Fe-C 合金镀层的耐磨蚀行为

为了更好地研究电位对镀层在摩擦条件下腐蚀行为的影响,采用摩擦电化学方法^[6]进行研究,并尽可能使实验结果具有可比性.首先分别对四种镀层试样在 4 %NaHCO₃ 溶液中进行动电位极化曲线测试(见图 4).如图 4,Cr-Fe-C 合金镀层经热处理后,耐蚀性比镀态时显著提高.

图 5 是与图 4 同样的四种镀层在 4 %NaHCO₃ 溶液中的摩擦极化曲线.可以看出,对 Cr-Fe-C 合金镀层来说,600 °C 热处理后其耐磨蚀性最好.这主要是因为热处理提高了镀层的整体硬度和抗磨能力,进而改善了其耐磨蚀性能.与传统的六价铬纯铬镀层相比,该合金镀层的耐磨蚀性虽有所下降.但由于该合金镀层生产成本显著降低,可以通过增加镀层厚度来弥补其性能下降之不足,加之在环境保护方面的巨大优势,因此在总体性能价格比上仍具有明显的优势.

对比图 4、图 5 所示的四种镀层的极化曲线可以看出:

1. 在极化曲线的阴极区,摩擦后电流密度正于未摩时的阴极电流密度.
2. 开路电位负移.
3. 在曲线的钝化区,摩擦后电流密度远大于未摩时的阳极电流密度.

镀层在腐蚀介质中的磨损腐蚀过程,从电化学角度来说,实际上是一个广义的电偶腐蚀,即发生在同种金属表面的电偶腐蚀.摩擦进行时,在新鲜表面上发生阳极溶解,同时表面上原有的氧化膜则成为阴极受到保护.另外,摩擦过程中,在法向载荷作用的同时又要承受剪切应力的作用.金属表面内产生一定的应力应变分布,镀层电偶中阳极摩擦面因承受应力作用而发生弹性、塑性变形,形变能升高,从而使镀层表面处于高能状态,导致金属表面的机械激活,无膜表面的各种缺陷(位错、空位、挤压、侵入等)趋于饱和状态,导致摩擦面的电化学反应活性增加.按照上述解释,磨后体系真实电位要下降,这时体系原来的恒电位值相当于给磨后的金属又施加了一个阳极电位,所以在曲线的阴极区,磨后的电流密度要正于未磨时的阴极电流.而在曲线的钝化区,由于镀层表面和保护膜因摩擦而破裂,形成表面电化学不均匀性,产生广义电偶,对阳极反应有很大的促进作用,因此腐蚀电流明显增大.在中性和酸性溶液中的腐蚀磨

损实验结果与此相类似,只是腐蚀速率不同而已。

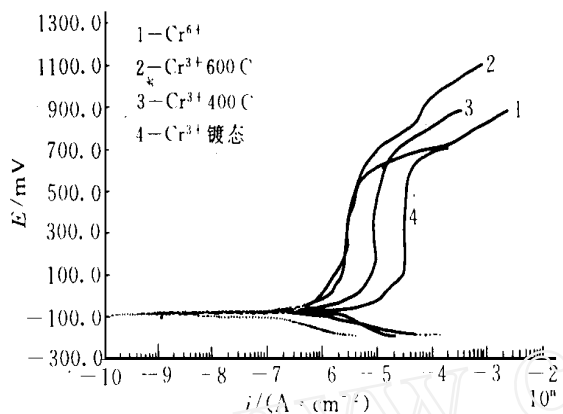


图4 四种合金镀层在4%NaHCO₃溶液中的动电位极化曲线

Fig. 4 Dynamic polarization curve of the four alloy electroplatings in 4% NaHCO₃

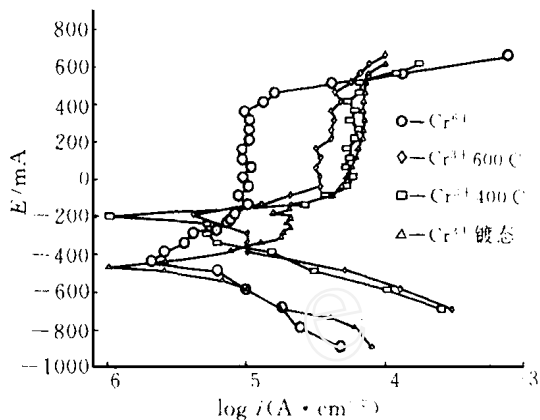


图5 四种合金镀层在4%NaHCO₃溶液中的摩擦极化曲线

Fig. 5 Friction polarization curve of the four alloy electroplatings in 4% NaHCO₃

总之,摩擦极化曲线相对于普通极化曲线发生了右移,这主要是因为镀层发生腐蚀磨损时同时受到力学因素和电化学因素的交互作用,使金属发生大量流失,且这种流失不遵循单一因素的迭加规律。

由于合金镀层中存在着Fe而降低了镀层的整体耐蚀性,导致其在腐蚀条件下的耐磨性有所下降。然而,毕竟非晶态Cr-Fe-C合金镀层的生产成本低于纯铬镀层,而大多数使用硬铬镀层的环境腐蚀性又不太强,例如干摩擦与润滑油接触的轴、气缸套等场合,加之这类合金镀层的耐磨性本身已高于传统的六价铬镀层,在工艺控制和环境保护方面又有明显的优势,因此,用其取代传统的六价铬硬铬镀层以及现有工艺性相对较差的三价铬硬铬镀层,应当是可行的并且十分有竞争力的。如果能在工业领域逐渐实现上述替代过程,那么用三价铬镀铬彻底取代污染严重的六价铬的问题就基本得到了解决。

3 结 论

1. 本文开发出可替代硬铬镀层的铬合金镀层:Cr-Fe-C合金镀层。经X射线衍射证明,该镀层为非晶态结构。

2. 该镀层具有可热处理性,在一定温度范围内镀层硬度随热处理温度的升高而增大。镀层硬度在镀态时约为Hv550,经600℃下热处理1h后最高可达Hv1450以上。出现这种现象的原因是热处理时铬、铁晶化以及析出的铬或铁的碳化物所引起的沉积硬化作用。

3. 镀层含有均匀的微裂纹,便于贮存润滑剂,可起减磨作用。

4. 腐蚀磨损实验表明,热处理可明显地提高上述合金镀层的耐腐蚀性能。对比镀层在相同腐蚀介质中的普通极化曲线和摩擦极化曲线可以发现,摩擦极化曲线发生左移,这是镀层发生腐蚀磨损时同时受到力学因素和电化学因素交互作用的结果,此时发生的物质流失不遵循单一因素的迭加规律。

Study on the Substitution of Chromium Alloy Electroplating from Trivalent Plating Bath for the Hard Chromium Plating

Li Huidong * Li Min Li Huiqi

(*Shandong Institute of Mining and Technology, Taian 271019*)

Sun Dongbai

(*University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*)

Abstract Recently, a vast amount of exploring experiments have been made to solve many deadly defect of existing trivalent chromium plating processes and promote to finally substitute the trivalent chromium for the hexvalent chromium plating. Technical scheme which we substitute the amorphous chromium alloy deposition for the pure chromium is determined step by step and process of amorphous Cr-Fe-C alloy plating from trivalent chromium plating bath has been developed successfully. The deposition maintains standard of traditional hexvalent chromium deposition in properties of wear-resistance and corrosive wear resistance. Moreover, it completely eliminates serious enviromental pollution and has certain advantages of technological property and production cost.

Key words Chromium electroplating, Trivalent chromium, Alloy electroplating, Amorphous electroplating, Corrosive wear

References

- 1 Zaki N. Risk Reduction Chromium Emissions. *Metal Finishing*, 1990, 88(6) :90
- 2 Snyder D L. Trivalent Chromium A New 15 Year Old Process. *Product Finishing*, 1990, 43(12) :6; 1991, 44(1) :8
- 3 李惠东. 三价铬镀铬工艺与机理研究. 北京科技大学博士论文, 1994
- 4 李惠东, 段淑贞. 六价铬还原产物电镀铬. *北京科技大学学报*, 1993, 15(6) :616
- 5 Duan S, Li H. Hard Chromium Plating from a Trivalent Plating Bath. *Plating & Surface Finishing*, 1995(6) : 84
- 6 熊金平, 孙冬柏, 杨德钧. 摩擦条件下 1Cr18 合金的电化学行为研究. *中国青年腐蚀与防护学术研讨会议论文集*, 泰安, 1995, 117 ~ 123
- 7 渡边著, 于维平, 李荻译. 非晶态电镀方法及应用. 北京航空航天大学出版社, 1992 :96