

用六价铬还原产物电镀铬⁺

李惠东* 段淑贞** 张新**

摘要:研究了不同还原剂与六价铬的还原反应和各种反应条件对还原率的影响,讨论了反应历程,确定了最佳反应条件。这种还原产物可以做为无毒性电镀铬的铬源。使用这种三价铬化合物进行了电镀试验,获得了厚度超过100 μm 的镀层。

关键词: 电镀铬, 氧化还原反应, 工艺 / 三价铬

中图分类号: TQ153.11

Chromium Electroplating Using Reduced Product of Hexavalent Chromium⁺

Li Huidong* Duan Shuzhen** Zhang Xin**

ABSTRACT: Effects of different reducers as well as various reaction conditions on reducing of hexavalent chromium were investigated. The reaction process was discussed and the optimum reaction conditions were determined. The reaction product can serve as chromium source of nontoxic chromium plating and coating thicker than 100 μm was obtained.

KEY WORDS: chromium electroplating, redox reactions, technology / trivalent chromium.

传统的六价铬镀铬工艺会造成严重的环境污染,从而使以无毒性三价铬盐为铬源的各种镀铬新工艺获得了迅速发展^[1,2]。目前虽已有多种三价铬电镀工艺问世,但尚存在许多问题,如镀层色泽较暗,电效不高,特别是镀层不能任意增厚等,严重影响了该工艺的广泛应用。其主要原因之一是所使用的铬离子源选择不合理。已有研究表明,使用由Cr(VI)还原得到的Cr(III)化合物比使用普通铬盐效果更为理想,并且可以获得目前常规三价铬电镀工艺尚无法得到的硬铬镀层^[3]。为此,本文研究了不同还原剂与六价铬的还原反应和各种反应条件对还原率的影响,确定了最佳反应条件,并利用还原产物做为铬源进行了电镀试验,探讨了新的镀铬工艺。

1993-06-21 收稿 第一作者:男, 31岁, 博士

+ 北京市自然科学基金资助项目

* 表面科学与腐蚀工程系 (Department of Surface Science and Corrosion Engineering)

** 理化系 (Department of Physical Chemistry)

1 实验内容与方法

由于全部还原反应产物直接用于配制镀液, 还原剂的氧化产物和相关副反应产物及反应残留物应不对电镀过程和所得镀层质量产生不良影响, 考虑到工艺的实用性, 本文选用甲醇、乙醇和亚铁盐做为六价铬(铬酐)的还原剂, 测定了包括温度、反应时间、各反应物浓度等在内的各种主要反应条件对还原率的影响。还原率的测定是根据反应前后 Cr^{6+} 与 Cr^{3+} 比的变化计算得到的。 Cr^{6+} 的浓度用硫酸亚铁铵氧化还原滴定法测定; Cr^{3+} 则先用过硫酸铵氧化成六价铬后, 再测定其浓度。

电镀试验是在下述两种镀液中进行的:

(1) 装饰铬镀液 (mol/l):

Cr^{3+} (由 CrO_3 还原得到) - 0.4, HCOO^- - 0.6, CH_3COO^- - 0.2, Br^- - 0.2, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ - 3.5, H_3BO_3 - 0.8, pH - 2.8 ~ 3.6, D_k - 2 ~ 20 A/dm^2 。

(2) 硬铬镀液 (mol/l):

Cr^{3+} (由 CrO_3 还原得到) - 1.2, H^+ - 1, $\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$ - 1, Cl^- - 5.6 (氯化物体系) 或 SO_4^{2-} - 2.8 (硫酸盐体系), pH - 0.1 ~ 1.0, D_k - 25 ~ 125 A/dm^2 。

2 实验结果与讨论

2.1 六价铬还原反应研究

图 1 至图 3 分别是反应时间、反应温度和各反应物初始浓度对甲醇还原 CrO_3 还原率的影响。

甲醇与铬酐之间的反应按以下 3 个步骤进行 (铬酐在酸性溶液中以铬酸的形式存在):

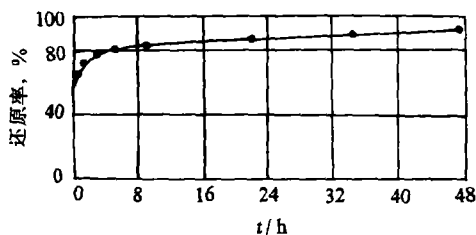
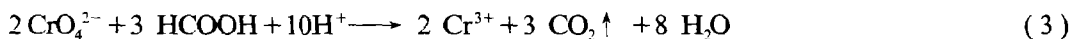
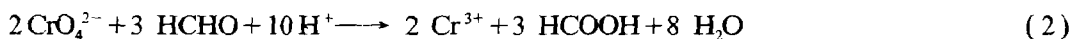
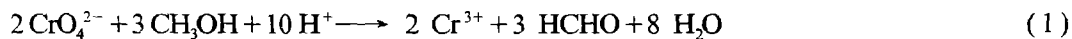


图 1 反应时间对还原率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on percent reduction



由实验结果分析可知, 铬酐还原反应将主要进行到 CH_3OH 被氧化成 CO_2 的步骤。上述反应中, 反应 (1) 和 (2) 是快反应, 反应 (3) 是慢反应。在适当的反应条件下, 可以使整

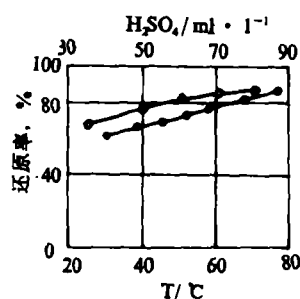


图2 反应温度和酸度对还原率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature and acidity on percent reduction

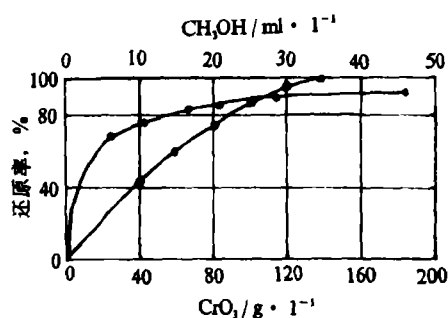


图3 铬酐和甲醇浓度对还原率的影响

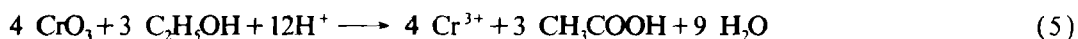
Fig. 3 Effect of concentration of CrO_3 and CH_3OH on percent reduction

个反应进行到 CH_3OH 被完全氧化的程度。这一结果对后续进行的三价铬电镀是非常有利的,因为在酸性条件下,氧化终产物 CO_2 将几乎全部从溶液中逸出,而不会引起反应副产物及残留物对电镀过程产生不良影响。这样,还原反应的总反应式可以写为:



以此为依据,确定以 CH_3OH 为还原剂制备电镀用三价铬化合物的工艺条件为: CrO_3 初始浓度: $100 \sim 150 \text{ g/l}$; H^+ (HCl 或 H_2SO_4) 初始浓度: 等于反应 (4) 的化学计量; CH_3OH 用量: 等于反应 (4) 化学计量的 120% ; 反应温度: $\geq 40^\circ\text{C}$; 反应时间: $\geq 10 \text{ h}$ 。

类似地,用乙醇还原六价铬时,也可以得到与甲醇做为还原剂时相似的结果。但是,由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子中出现了 $\text{C}-\text{C}$ 键, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的氧化能力不足以将其打断,因此,它与铬酐的反应只能进行到氧化产物为 CH_3COOH 的步骤,在实验结果中表现为还原率几乎不受时间因素的影响。其整个反应过程可表示为:



还原反应的条件与前者相似。

亚铁离子在酸性条件下与 Cr^{6+} 的反应是完全的,氧化终产物为 Fe^{3+} :



因此,可以用 Fe^{2+} 完全还原前述体系中残留的微量 Cr^{6+} ,以消除 Cr^{6+} 对 Cr^{3+} 电镀的不利影响。

2.2 六价铬还原产物电镀铬

用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 得到的还原产物中含有大量的 CH_3COOH 。由于 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子具有相当强的正电场和空的 d 轨道,因此易于与 CH_3COOH 等配位体形成相当稳定的配位化合物,并能生成桥联多核配位化合物。这些铬离子由于其稳定性和空间结构所造成的困难,较难在阴极上放电。因此,从以这种还原产物配制而成的镀液中难以获得令人满意的镀铬层,而且镀液的分散能力也相当差,在镀硬铬的情况下尤其如此。

全部由亚铁盐还原产物所构成的镀液,因有大量的铁离子存在,使 Cr^{3+} 的电沉积过程受

到严重干扰,而且,由能谱分析证明,镀层可含有高达 80% 以上的铁,因此, Fe^{2+} 离子仅可在低用量条件下做为辅助还原剂或氧化抑制剂使用。

然而, 可从由 CH_3OH 还原产物配制而成的镀液中获得令人满意的装饰铬镀层和硬铬镀层。装饰铬镀层的表面形貌与常规的三价铬镀层一样, 是微裂纹结构的。赫尔槽试验表明, 这种镀液的光亮区电流密度范围可以从常规镀液的 $6\sim 10\text{ A/dm}^2$ 提高到 20 A/dm^2 以上, 因此它具有更高的阴极电流效率。图 4 和图 5 分别是氯化物体系和硫酸盐体系中所得到的硬铬镀层的表面形貌和截面电镜照片。该类镀层结晶粗大, 呈结瘤状结构, 这是高镀速情况下所得镀层的典型形貌, 其镀速甚至可达 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m/min}$ 。镀层的厚度可超过 $50\sim 100\mu\text{m}$, 这是目前已知的三价铬镀层中最厚的镀层厚度之一。作者认为, Cr(III) 镀层难以增厚的主要原因乃阴极析氢引起 pH 上升, 继而形成羟络铬(III)离子, 并进一步缩合成多核配位化合物, 导致铬(III)离子阴极放电困难所致。

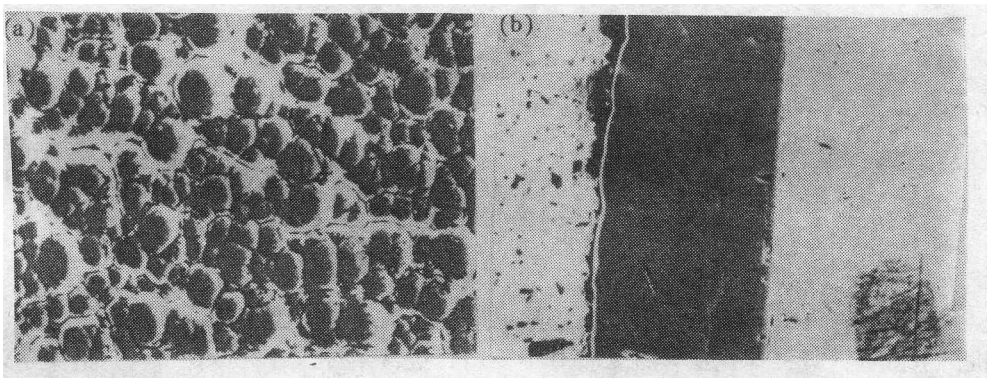


图 4 氯化物体系硬铬镀层的表面(a)与截面(b)形貌

Fig. 4 Morphology of surface (a) and cross - section
(b) of hard chromium coating from chloride bath

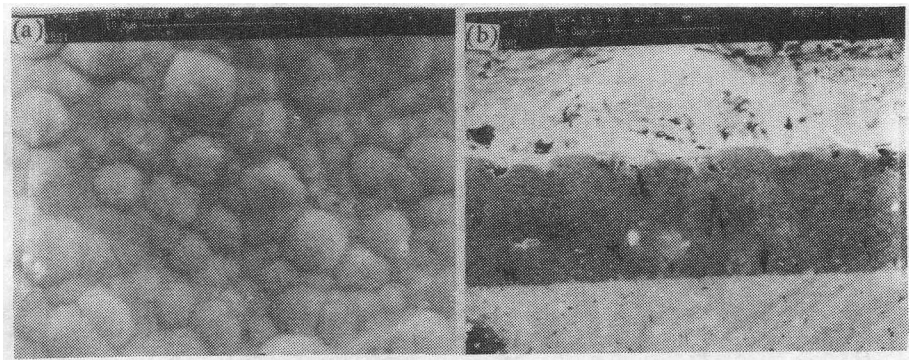


图 5 硫酸盐体系硬铬镀层的表面(a)与截面(b)形貌

Fig. 5 Morphology of surface (a) and cross - section
(b) of hard chromium coating from sulphate bath

3 结 论

(1) 在适当条件下, 甲醇可以将六价铬还原为三价铬, 甲醇的氧化终产物为 CO_2 。乙醇同样具有这种还原能力, 但氧化终产物为乙酸。

(2) 由甲醇还原六价铬得到的三价铬化合物是良好的电镀用 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子源, 可用于配制各种三价铬电镀溶液。

(3) 从由还原的三价铬离子配制而成的具有适当组成的低 pH 值镀液中, 可以获得厚度达 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 的硬铬镀层。

参 考 文 献

- 1 Snyder D L. Products Finishing, 1989, 54(8): 61
- 2 冯小龙, 火时中. 材料保护, 1993, 26(1): 20
- 3 Benaben P. Plating and Surface Finishing, 1989, 76(11): 60

电冰箱压缩机上下壳焊接专用设备

电冰箱压缩机上下壳焊接专用设备是生产压缩机最后一道加工工序的关键设备, 它应用了机、电、气、焊一体化综合技术。其中: (1) 机械系统, 自行设计了特殊的集定位与夹紧于一体的对中夹紧装置, 其定位精度高, 夹紧可靠, 能确保上下壳间焊缝的焊接质量。设计的双机械手用于准备工位、焊接工位和卸料工位的三个工位之间的工件搬运。(2) 电气控制系统, 采用可编程控制器控制, 开发了各种控制软件, 使设备具有断气、断水、断丝等各种报警功能, 并研制出非接触式光电传感器, 用于控制焊接工作台的驱动电机的变速旋转, 确保焊接椭圆形焊接速度恒定。(3) 焊接电源, 采用有标准焊和脉冲焊两种方式的焊接电源, 应用脉冲焊能确保焊接质量和使焊缝搭接段平整光滑。(4) 气控系统, 将管式阀改制成板式连接阀, 使气动系统管路简化, 结构紧凑。

该机具有完整的自动工作循环, 生产率达 95 件/h 以上, 产品合格率达 98% 以上。新型压缩机壳焊接设备投产运用, 使该厂产量每年增产 30 万台, 取得很好的经济效益。