

## 化学镀铬的研究

王彦

山西安运安环科技有限公司, 山西 运城 044000

**[摘要]**六价铬对环境 and 人体健康有严重危害,促进了三价铬电镀研究的发展。与六价铬电镀相比,三价铬电镀具有许多优点。然而,三价铬电镀要得到广泛应用,还需要解决一些问题,如镀液组成复杂,工艺难以维护和控制,阳极选择困难,镀层难以增厚,镀层颜色不理想等。简要回顾了六价铬电镀的发展历程,介绍了目前三价铬电镀存在的问题,着重讨论了解决问题的途径和未来的发展方向。

**[关键词]**镀铬; ABS 塑料; 化学镀铬; 沉积速率

DOI: 10.33142/aem.v1i4.1013

中图分类号: TQ153.11

文献标识码: A

## Study on Chemical Chromium Plating

WANG Yan

Shanxi Anyun Anhuan Technology Co., Ltd., Yuncheng, Shanxi, 044000, China

**Abstract:** Hexavalent chromium is harmful to environment and human health, which promotes development of trivalent chromium electroplating. Compared with hexavalent chromium plating, trivalent chromium plating has many advantages. However, some problems need to be solved in order to be widely used in trivalent chromium plating, such as complex bath composition, difficult process maintenance and control, difficult anode selection, difficult coating thickening, unsatisfactory coating color and so on. This paper reviews development of trivalent chromium plating, introduces existing problems of trivalent chromium plating and emphatically discusses ways to solve problems and development direction of future.

**Keywords:** chromium plating; ABS plastic; chemical chromium plating; deposition rate

### 1 引言

自 1797 年法国化学家 Vaupuel 发现了铬元素以来,在很长的一段时期内,铬被认为是一种有毒的化学元素,甚至是致癌物质。一直到 1977 年,铬才被列入人类和生物营养中不可获取的元素,才被正式的开始研究。铬,呈白色,在自然界中一般以铬铁化合物的形式存在,呈铁黑色或棕黑色。形状有块状、点状、豆状、条带状等。铬是世界上最硬的金属,人们常常把铬掺进钢里,制成又硬又耐腐蚀的合金。铬的化合物在化工方面的应用十分的广泛,其中重铬酸钾就是重要的铬化合物。在制革工业上,重铬酸钾常常被用来代替鞣酸鞣制皮革。在化学实验室里,常常把它溶解在浓硫酸或浓硝酸中,配制成洗液,可以洗去玻璃仪器上的油迹和污斑。在分析化学上,重铬酸钾常常用来做氧化剂,来测定铁矿中的含铁量。化学镀由于其独有的特点,所以从诞生之日起,就引起了各国研究者的广泛关注。到了十九世纪铬、铬铁、铬盐的生产有很大的发展,但方法各有差别。以铬铁而言,最初是使用电炉,用碳还原氧化铬而得到铬铁,后来又发展出铝热还原法,将氧化铬还原制得铬铁,此外还有其他的一些方法。解放前我国铬盐产品全部依靠进口。解放后由于轻纺工业的发展,铬盐的需求量逐渐增大,自 1958 年起,上海、天津、济南等地用国产及越南矿石小规模生产。初期生产落后,经过二十多年的努力,也就是八十年代初,已经发展到二十多家生产厂。与国外相比较而言,主要是由于生产技术的落后。

到目前为止,化学镀的研究重点一直是原化学镀镍辐射到各种金属及合金的镀制工艺和原理的研究,如铜、钴、金、铁等。从单次亚硝酸钠到甲醛、硼氢化钠、肼、对苯二甲酸、氨基硼烷及其衍生物,开发了化学镀液还原剂。化学镀在使用过程中由于存在杂质、固体颗粒,所以很容易自然分解和失效,为了解决这类问题,从而引起许多研究者的兴趣,寻找和开发稳定剂。目前,有三种稳定剂:硫脲和其他含硫化物;重金属离子;氧化盐,如钼酸盐。随着科学技术的发展,各种新材料层出不穷,为了满足发展的需要,化学镀的基本材料已从过去的钢,不锈钢,铝和铝合金,塑料,玻璃,陶瓷,等等,和应用的基质块形状比较规则,板材各种不规则的粒子,从而进一步扩大了化学镀的研究领域。化学镀层的初步研究主要集中在耐磨损和耐腐蚀方面,但目前对其电磁性能的研究较多。化学镀在工业和生产规模不断扩大,和人们的应用范围日益增长的环保、化学镀废水造成的环境污染已越来越受到人们的关注,所以新的化学镀溶液,化学工作者探讨的方向应用,在本文中,三价铬镀铬的化学。

## 2 仪器与试剂

1) 仪器：烧杯、玻璃棒、镊子、电热套等；

2) 试剂：有机除油液；三氯化铬；EDTA 二钠盐；浓盐酸；钠（汞）；氯化亚锡；硝酸银；a，a 一联吡啶；亚铁氰化钾；硫酸；ABS 塑料制品若干；甲醛；氢氧化钠；氨水；硬脂酸；浓盐酸；三氧化铬。

## 3 实验

### 3.1 非金属材料基片化学镀铬的基本原理

在经过对非金属材料基质表面，清洁、粗化、和活化预处理后，进行化学镀铬实验。得到了均匀、致密覆盖的铬层。说明了我们的化学镀铬液的配方是基本可行的。化学镀铬本质上是一种液-固催化氧化-还原反应，其中镀铬溶液中的三价铬离子还原为沉积在非金属材料表面的金属铬。

还原反应为：



$$\Phi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = \Phi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 - RT/3F \ln 1/[\text{Cr}^{3+}] = -0.74 - RT/3F \ln 1/[\text{Cr}^{3+}]$$

氧化反应：



$$\Phi_{\text{Na}^+/\text{Na} (\text{Hg})} = \Phi_{\text{Na}^+/\text{Na} (\text{Hg})}^0 - RT/F \ln 1/[\text{Na}^+] = -1.84 - RT/F \ln 1/[\text{Na}^+]$$

总反应：



$$E = E^0 - RT/3F \ln [\text{Na}^+]^3/[\text{Cr}^{3+}] = 1.10 - RT/3F \ln [\text{Na}^+]^3/[\text{Cr}^{3+}]$$

实验条件为： $[\text{Cr}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$

$\text{Na} = 9 \text{ g/L}$  [将 9g 的 Na 先制成 Na (Hg)]

$[\text{H}]^+ = 6 \text{ mol/L}$

$E = 1.31 \text{ V}$

催化剂采用新生的银原子，当非金属材料基质表面上基本覆盖了新生的银原子后，氧化还原反应在银原子的催化作用下只在非金属表面上进行，沉积出铬来。实验指出，新生态的金属银原子发生(3)反应，具有较强的催化作用，因此，反应(3)是一个自动催化的反应过程，沉积出的铬形成晶核，在其自催化作用下沉积反应不断进行，晶核不断生长扩展覆盖在非金属材料表面形成铬镀层。由于反应是一个自动催化的反应，因此可获得均匀的所需厚度的铬镀层。

### 3.2 化学镀铬液的配制

表 1 化学镀铬液的组成

Table1 (Chromium plating solution composition)

所需药品	数量	总体积
三氯化铬	27g	1 dm <sup>3</sup>
EDTA 二钠盐	26g	
酒石酸钠钾	22g	
浓盐酸	0.5ml	
钠（汞）	9g (钠汞剂的制备很关键)	
a，a 一联吡啶	20mg	
亚铁氰化钾	30mg	

### 3.3 塑料基片表面上镀铬处理的简明工序

镀件除油粗化→镀件敏化→镀件活化→化学镀铬。按照以下步骤仔细操作，各步完成后都应用蒸馏水漂洗干净，再进入下一步工序进行处理。

#### 3.3.1 除油渍

取一小块塑料片(4cm×3cm)，浸入去油渍液中，浸泡 5~6 min。

### 3.3.2 粗化

塑料表面作粗化处理目的在于使塑料表面形成微小凹坑、微孔粗糙状况,以保证金属镀层与塑料表面具有较好的结合力<sup>[7]</sup>。将去油渍后的镀件用零号细砂纸打磨塑料基片表面后,浸没于粗化液中,在 45℃~50℃ 下浸泡 10min。

### 3.3.3 中和

将粗化后的镀件,放入中和液中 1min。

### 3.3.4 敏化

将粗化中和后的镀件浸没于敏化液中敏化 10min。

### 3.3.5 活化

将敏化后的镀件,再浸没于活化液中 10min。

### 3.3.6 除银盐

将活化中的镀件再浸没于 10% (m) 甲醛水溶液中数秒钟。

### 3.3.7 镀铬

将处理好的镀件浸没于镀铬液中,浸泡 50~60 min 后,取出用蒸馏水洗后晾干。

表 2 各工序处理液的组成

Table2 (Each step of the treatment liquid composition)	
名称	组成及用量
除油渍液	硬脂酸 (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH) 57g
	氢氧化钠 8g+100ml 水
粗化液	CrO <sub>3</sub> +浓硫酸 60ml+水 40ml
敏化液	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 2g+浓盐酸 4ml+100ml 水+Sn 粒数颗
活化液	0.5g AgNO <sub>3</sub> +100ml 水后滴加 6mol/L 氨水至溶液澄清
中和液	10% (m) 氢氧化钠

由于条件的限制未对镀层厚度、拉力以及镀层与塑料基片之间的结合强度进行测试。

## 4 结果与讨论

### 4.1 浓度的影响

镀铬液中适当加入 Cr<sup>3+</sup> 浓度和钠汞剂的用量可加快镀速。但镀速过快而使得镀层显得粗糙,结合强度也明显疏松。

### 4.2 温度影响

随着温度的升高,镀液的速度明显加快,但镀液的稳定性也会急剧下降,如果温度过高,镀液会迅速分解。实验证明,40℃~60℃ 的温度更适宜。但是,为了保持浴槽的稳定性,实际操作可以在室温下进行。在室温下,虽然镀速不是很快,但镀液相对稳定,也能获得较满意的镀层。

### 4.3 络合剂的影响

在本实验中,镀液中加入 EDTA 二钠盐和酒石酸钠钾两种络合剂。经对比验证,采用双络合剂的镀液镀出的镀层效果明显好于单络合剂的镀液。而且双络合剂镀液的稳定性也比单络合剂镀液稳定。

### 4.4 还原剂的优劣

由于条件因素,在该方面未作对比探讨。不过还应考虑选取硼氢化钠、二甲胺甲硼烷肼等其他还原剂加以实验。

### 【参考文献】

- [1] 杜登学,王介坤. 三价镀铬的研究概况[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版),1996,19(4):48-58.
- [2] 杨代华,江彩虹. 稀土元素在铬酸镀铬中的作用与研究概况[J]. 武汉汽车工业大学学报,1997,19(4):54-58.
- [3] 李永彦,李宁,屠振密,等. 三价铬硫酸盐电镀铬的发展现状[J]. 电镀与精饰,2009,31(1):13-17.

作者简介:王彦(1987-),男,山西省运城市盐湖区人,助理工程师。从事职业病危害因素检测与评价工作。