

BD 电镀黑铬工艺的研究

唐天君

(绵阳师范高等专科学校, 四川 绵阳 621000)

[摘要] 在大量的实验基础上, 详细介绍了一种既能应用于航空、照相机、仪器、仪表等光学系统中, 又能应用于其它日用工业品中的电镀黑铬工艺。BD 添加剂的应用, 大大改善了黑铬镀层质量, 增加了镀铬的阴极极化, 扩大了黑铬区的电流密度范围, 显著改善了镀液的深镀能力和均镀能力。整个工艺的投资同国内其它黑铬工艺相比, 本工艺投资小、见效快, 能很快应用于生产中。

[关键词] 镀黑铬; BD 添加剂; 电镀液; 工艺试验

[中图分类号] TQ153.1⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2003)01-0033-03

Study on Electrodepositing Black Chromium

TANG Tian-jun

(Mianyang Teachers College, Mianyang 621000, China)

[Abstract] It is developed that a new type of electrodepositing black chromium technology based on many experiments. This technology can be used in aerospace industry, camera industry, instrument industry and so on. BD additive used in this technology can widen the polarization of the cathode, expand the range of the current density in the black area, improve the ability of the deep plating and even plating. This technology has the advantages of small investment and fast income of the technology compared to other electrodepositing black chromium technologies. It can be applied in industry easily.

[Keywords] Electroplating black ; BD additive; Plating solution; Process test

0 引 言

在航空、仪器仪表、照相机等光学系统中, 为了防止光的乱反射, 需要对光学零件表面进行消光, 与此同时, 还要提高这些机件的抗蚀及耐磨能力, 这就有必要给机件镀覆黑色镀层或膜层。同其它着黑色方法相比, 黑铬镀层具优良的耐蚀性、耐磨性和优异的光学性能。镀层色泽均匀, 具有瑰丽的黑色外观, 耐高温、耐气候变化。因此, 电镀黑铬工艺引起了国内外许多科技工作者的重视, 国外从 1933 年开始研究黑铬工艺, 并推出了各种增加镀层黑度和镀液分散能力的添加剂。1959 年有了含氟离子的镀液, 到 70 年代, 黑铬工艺改进不大, 国内是从 80 年代初开始研制黑铬工艺的。尽管某些工艺已应用于工业生产, 但在镀层色泽、镀液分散能力、镀液深镀能力和控温方面仍存在诸多问题。针对这些问题, 本文介绍一种镀层呈瑰丽的真

黑色、镀液分散能力和深镀能力良好、室温电镀的黑铬工艺。

BD 镀黑铬配方及工艺规范:

分析纯铬酐(CrO_3)	200 ~ 250g/L
分析纯硝酸钾(KNO_3)	4 ~ 6g/L
化学纯氟硅酸(H_2SiF_6)	0.05 ~ 0.1g/L
F 铬雾抑制剂	0.02g/L
BD 添加剂	5 ~ 10g/L
温度	室温
阴极电流密度	10 ~ 35A/dm ²
电 压	5 ~ 20V
时 间	20 ~ 30min
阳 极	铅锡合金阳极(锡 5% ~ 7%)

配制方法如下:

将所称分析纯铬酐溶于占溶液体积为 1/2 的蒸馏水中; 然后倒入蒸馏水溶过的硝酸钾; 再将称好的 BD

[收稿日期] 2002-11-06

[作者简介] 唐天君(1966-), 重庆人, 讲师, 中国科学院在读博士, 主要研究方向为电化学。

添加剂边搅拌边逐步倒入槽中,直至反应完毕;下一步将稀释后的化学纯氟硅酸倒入槽中,搅拌均匀;最后加蒸馏水至所配体积。

1 电镀黑铬电解液的性能

采用直角阴极法测得受镀总面积为 50cm² 的阴极,其未镀上部分的面积仅为 0.6cm²,所以该电解液的深镀能力为 98.8%,因此,它是一种具优良覆盖能力的镀黑铬电解液,对大多数零件均能进行良好施镀。

采用远近阴极法测得远阴极的增重为 0.0106g,近阴极的增重为 0.0134g,所以其分散能力的计算结果为 73.6%。由于镀铬电解液的通病是分散能力较差,这说明该电解液的分散能力是良好的,能满足工业生产的实际需要。

2 黑铬镀层的理化性能

2.1 外观

用目视观察,经过抛光处理后的镀过黑铬的零件表面平整光滑,具有瑰丽的黑色外观。经过喷砂处理后的镀黑铬零件的表面几乎不反光,具有优良的消光性能。若前处理好,则黑铬镀层无针孔、无麻点、无烧焦、无暗影、无树枝状和海绵状沉积层等疵病。

2.2 结合力

挫刀实验结果为镀层无揭起或脱落现象。划痕实验结果表明划痕交叉处没有镀层脱落和剥离现象。加热实验结果为无镀层脱落现象。上述实验说明黑铬与铜、钢铁、锌、亮铬和表面未钝化的镍具有良好的结合力。

2.3 反光率的测试

电镀黑铬工艺之所以受到国内外众多科技工作者的重视,其原因是黑铬具有优良的光学性能,尤其是其优良的消光性能同强耐腐蚀性和强耐磨性的结合,受到航天航空、光学仪器仪表工业的青睐。因此,零件表面的黑色外观的反光率是评价该黑色处理技术成败的一个重要的技术指标。本文采用了紫外-红外光度计测试各种黑色层的反光率,并把它们作了相应的对比。其测试结果如图 1 所示,其中由图 1 中所测曲线计算可见光范围内的平均反光率的计算公式为:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_{21}}{21} \times 100\% \times 4\%$$

表 1 列出了各样品的反光率的计算结果

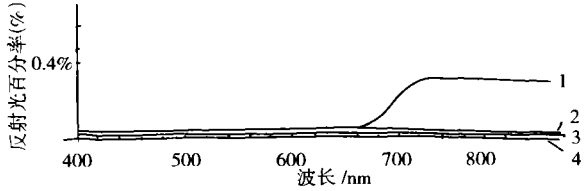


图 1 反光率测试曲线图

表 1 各样品的反光率

序号	1	2	3	4
样品*	消光黑铬	浸油黑铬	钢染黑	铝染黑
反光率	0.005%	0.022%	0.035%	0.11%

* 上述各样品的前处理均进行了喷砂处理,后处理按正常工艺进行。

由上述测试结果可看出黑铬镀层和其它黑色膜层相比具有优异的消光效果,黑铬层吸光性强,能极大地满足光学零件将杂光消到反光率小于 1% 的要求。

2.4 黑铬镀层成分的定性分析

采用 X 射线光电子能谱仪由中国科学院成都分院分析测试中心刘履华高级工程师测试,其测试的黑铬镀层成分见表 2。

表 2 黑铬镀层成分

元素	Cr	O	C	N	H
质量分数(%)	56.1	> 26	0.1	0.4	12.5

通过上述定性测定结果可以看出,由本工艺所得黑铬镀层成分同用其它工艺沉积出的黑铬成分相同。其中单质铬和铬的氧化物占沉积物的大部分,其中夹杂少许氮化物和碳水化合物。

2.5 镀层形貌分析

采用金相显微镜对抛光镀黑铬件表面进行照相,所得显微金相图如图 2 所示。



图 2 黑铬层放大 150 倍金相图

从图 2 金相图可看出,黑铬结晶较均匀、细致,无露基底现象,且黑色吸光中心占了大部分面积,这是由

于微小金属铬弥散在铬的氧化物中形成吸光中心的结晶产主黑色。在晶粒之间有纹隙,因此在黑铬镀层上擦油,让油填充入晶粒间的空隙中,以增强镀层装饰性。在喷砂镀黑铬的零件上照不出金相,这是因为零件喷砂后,表面变得凹凸不平,大大地增大了黑铬的表面积,镀层的吸光中心显著增多,黑度加深,零件吸光性增强,光的漫反射加剧,而致使黑铬镀层具有优异的消光效果。

2.6 耐磨性测试

采用 SM6-6 型数显光学膜层强度试验机,于 1990 年 12 月 20 日分别对钢氧化膜层、铝氧化膜层和黑铬层作耐磨性对比实验。其测试结果如表 3 所示。

表 3 耐磨性测试结果

样品	转动直径 /mm	转速 /(r·min ⁻¹)	重量 /g	转数 /r	磨损率
钢染黑	10	216	200	1000	30%
铝染黑	10	216	200	1000	5%
钢 黑铬层	10	216	200	10000	

由表 3 可以看出,黑铬镀层同其它膜层相比,具有优良的耐磨性。在光学仪器中,当零件既要求消光好,又要求耐磨时,应首先选用黑铬镀层。

2.7 耐蚀性

将用不同处理方式处理的不同零件悬挂于电镀厂房内,厂房内具有各种酸碱盐腐蚀性气氛,对金属零件具有很强的腐蚀作用。每日观察记录各个零件的受腐蚀状况。测试结果见表 4。

表 4 耐蚀性试验

基体	表面膜层	开始起斑点的时间	基体	表面膜层	开始起斑点的时间/h
钢	染黑	72	铜	染黑	168
钢	黑铬	240	铜	黑铬	1200
钢	镍-亮铬	384	钢	锌	360
钢	镍-黑铬	384	纯铝	染黑	720
钢	镍-亮铬-黑铬	480	LY12 铝	染黑	72
钢	锌-黑铬	480	LY12 镍	浸锌	72

由表 4 可知黑铬的防腐性同亮铬差不多。由此说明黑铬防腐性能好。

3 应用

3.1 BD 黑铬工艺试验结果

BD 黑铬工艺的研制过程,引进、试验过国内几个黑铬工艺。现将各工艺的试验结果列于表 5。

表 5 各种电镀黑铬工艺试验结果对比

工艺类型	成本费 /(元·L ⁻¹)	温度 /℃	电流密度 /(A·dm ⁻²)	冷却 系统	黑铬 颜色
BD 工艺	5.572	5~50	10~35	不需要	真黑
南安工艺	23.15	20~25	14~50	需要	真黑
上照工艺	5.50	18±2℃	20~25	需要	真黑
天大工艺	6.033	5~45	40~80	需要	淡棕

由表 5 可看出 BD 黑铬工艺同其它黑铬工艺相比,在成本、工艺性和黑铬层质量等诸方面都具有优势,有推广价值。

3.2 应用状况

本工艺从小试到中试陆续小批量地投入生产,完全能满足用户要求。表 6 列出了某科研所内的几个部门的试镀情况。

表 6 小批量试镀情况

用户	零件	表面处理层	反映
元件厂	15 倍铜放大镜	抛光-黑铬	好
元件厂	15 倍铜放大镜	抛光-亮镍-黑铬	良
一部	160* 电视用铜长镜筒	黑铬	好
一部	铜件	黑铬	良
四部署	快门用遮光钢片	喷砂-黑铬	优
热处理	标准硝氏硬度快	黑铬	良

4 结 语

由上述各试验结果说明 BD 黑铬工艺性强,操作简单,成本低,可用于生产。抛光镀黑铬层呈瑰丽黑色,适于生产装饰黑铬;喷砂黑铬层可将可见光消到小于 0.04%,适合光学仪器中应用。从环保角度考虑,本工艺经初试证明可添加 CS 镀铬多稀土添加剂,可将铬酐的浓度降到 100~150g/L。这样在不影响产品质量的前提下,既可降低成本,又可减少环境污染,降低污水的处理费用。综上所述 BD 黑铬工艺是一个应用性强,具有推广应用、改进提高的一个生产工艺。

[参 考 文 献]

- [1] Albertson, clarence E. method for producing a coated metal nodular solar heat collector[P]. 美国专利, US4 088 547. 1967-09-01.
- [2] Martin F, Quaelly, Montclair N J. Electrodepositing black chromiumvanadium coatings and members therewith[P]. 美国专利, US 2 824 829. 1958-02-25.