

DOI: 10.13208/j.electrochem.170441

Artical ID:1006-3471(2018)01-0020-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(1): 20-27

Http://electrochem.xmu.edu.cn

硫酸盐体系三价铬沉积机理及镀层表征

闫慧, 黄帅帅, 杨防祖*, 田中群, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在新研发的硫酸盐三价铬镀厚铬的镀液体系中, 运用线性扫描伏安法(LSV)和循环伏安法(CV)对三价铬在铜电极表面的电沉积过程进行研究, 并运用 X 射线荧光测厚仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量色散谱(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度计和 Tafel 曲线表征铬镀层厚度、形貌、组成、结构、显微硬度及在 3.5wt% NaCl 溶液中的耐蚀性。结果表明, 在该体系中三价铬的沉积过程分两步进行($\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$), 第一步得到 1 个电子, 受电化学过程和扩散过程共同控制; 第二步得到 2 个电子, 为扩散控制下的不可逆过程。该镀层为瘤状纳米晶结构, 镀层中含有少量的铁元素(1.10wt%), 显微硬度达到 789.2 Hv, 镀层在 3.5wt% NaCl 溶液中的腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.29 V, 腐蚀电流密度 j_{corr} 为 $9.26 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

关键词: 三价铬; 硫酸盐; 厚铬; 电沉积; 机理; 镀层表征

中图分类号: O646

文献标识码: A

铬镀层因具有较高的硬度、良好的耐磨性和耐蚀性以及白色泛蓝的装饰性外观而有广泛应用^[1]。传统的六价铬电镀工艺因其剧毒性对环境和人类健康均产生威胁, 已不能满足绿色发展的需求。而三价铬由于具有相较于六价铬的低毒性, 逐渐成为替代六价铬电镀的主要研究体系^[2-7]。三价铬镀铬主要分为硫酸盐体系、氯化物体系及两者的混合体系^[8], 而硫酸盐体系因具有阳极不析氯、不腐蚀设备等优势, 具有良好的市场应用前景。

三价铬镀铬工艺通常只适用于装饰性镀铬(镀层厚度小于 1 μm)。目前, 三价铬硫酸盐体系电镀功能性厚铬的研究工作已有报道^[9-13], 但工艺不太成熟。因此, 有必要对硫酸盐三价铬体系进行进一步研究。 Cr^{3+} 的电沉积机理对其工艺研发具有重要的理论和实际指导价值。已有学者对 Cr^{3+} 的电沉积机理进行了研究, 但对于不同的体系而言, Cr^{3+} 的电沉积机理也不尽相同。Song 等^[14]认为, 在氯化物体系中三价铬络离子的扩散步骤为整个电沉积过程的速度决定步骤。Kuzentsov 等^[15]以硫酸盐体系为研究对象, 指出三价铬离子的还原沉积属于传质和传荷混合控制。Protsenko 等^[16]发现, 对于同一硫酸盐三价铬体系, 当络合剂为甲酸时, 三价铬

还原的中间态二价铬络离子需先转化为二价铬羟桥络合物再进一步被还原为铬单质; 而当草酸作为络合剂时, 其中间态二价铬络离子则直接被还原为铬单质。

作者在硫酸盐三价铬装饰性镀铬的工艺基础上^[17], 成功地开发出硫酸盐三价铬电镀厚铬工艺。本文以硫酸盐三价铬镀厚铬为研究体系, 以紫铜电极为工作电极, 使用线性扫描伏安法和循环伏安法探究 Cr^{3+} 的电沉积机理; 运用 X 射线荧光测厚仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量色散谱(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度计和 Tafel 曲线表征铬镀层厚度、形貌、组成、结构、显微硬度及在 3.5wt% NaCl 溶液中的耐蚀性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂, 所用气体为 99.999% 的高纯氮气。

电化学实验使用的仪器为 Autolab PGSTAT30 恒电位仪(荷兰 Eco Chemie BV 公司)。实验采用三电极体系, 研究电极为铜圆盘电极(直径为 5 mm), 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE),

收稿日期: 2017-04-14, 修订日期: 2017-05-17 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185957, E-mail: fzyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21621091)资助

文中的电位值均相对于 SCE. 在 Tafel 实验时,使用的研究电极为镀有 10 μm 厚铬的紫铜片(1 cm^2). 使用 Fisher XAN-DPP X 射线荧光测厚仪测量铜表面铬镀层厚度; 使用德国 Zeiss 公司的 SIGMA 型场发射扫描电子显微镜及能量色散谱(EDS)观察铬镀层形貌和组成; 使用 MHV-2000ZC 型显微硬度计测定铬镀层硬度; 使用 X'pert Pro X 射线衍射仪测定镀层结构.

1.2 电沉积机理实验

实验基础电解液组成为 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (主盐) 25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (络合剂) 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ (缓冲剂) 70 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (导电盐) 100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} +$ 含硫有机化合物(添加剂) 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 3.0 ~ 4.5(用 10% NaOH 溶液和 10% H_2SO_4 溶液调节); 电解液均用去离子水配制并保持恒温 45 $^\circ\text{C}$. 电化学实验前向电解液中通入高纯氮气 15 min 去除溶解氧, 并将铜电极依次用 1 μm 、0.3 μm 和 0.05 μm 粒径的 Al_2O_3 抛光粉打磨, 再依次置于无水乙醇和去离子水中超声清洗 3 min, 最后用去离子水冲洗, 之后进行电化学实验, 初始电位为开路电位.

1.3 厚铬镀层制备

电镀实验采用的电解液组成与上述相同, 阴极为紫铜片 (5 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$), 阳极为 Ti-IrO₂ 阳极(DSA), 电流密度为 3 ~ 8 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 电镀时间为 2 h, 铬镀层厚度控制在 10 μm .

2 结果与讨论

2.1 线性扫描伏安曲线分析

铜电极上不同组成电解液的阴极极化曲线(LSV)如图 1 所示, 曲线 a 为不含 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的基础电解液的极化曲线, 曲线 b 为基础电解液中加入 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后的极化曲线. 对比曲线 a 可以看出, 加入 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 在 -0.88 V 和 -1.2 V 附近出现两个还原电流平台, 说明这两个还原电流平台为 Cr^{3+} 还原所致. 两个还原电流平台的电流之比约为 1:3, 据此推测 Cr^{3+} 的电沉积分两步进行, 其可能的还原历程为: $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$. 当电势负于 -0.7 V 时, 电流开始明显增大, 并在 -0.88 V 附近出现电流平台, 说明此时体系中开始发生 Cr^{3+} 的还原. 但在 -0.88 V 电位下进行长时间(5 min)的恒电位沉积时并未在紫色铜电极上观察到铬镀层, 说明此时体系中主要发生 Cr^{3+} 的第一步还原反应, 即 $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$. 当电势为 -1.0 V ~ -1.3 V 时, 电流进一步增大且在 -1.2 V 左

右出现了一个新的电流平台, 说明体系中有新的还原反应发生, 此时铜电极上可观察到白色铬镀层, 对应的还原反应为 $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$. 当电势进一步负移时, 电流急剧增大, 此时体系中发生了剧烈的析氢反应. Danilov 等^[2]以硫酸盐三价铬为研究体系, 在甲酸作为络合剂时, 也提出了相同的三价铬两步还原机理. 针对 Cr^{3+} 还原为 Cr^{2+} 历程, Kityk 等^[18]以硫酸盐体系为研究对象, 通过实验计算得到三价铬络离子电还原为二价铬络离子的表观活化能为 61.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二价铬络离子扩散过程的表观活化能为 11.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Protsenko 等^[19]以甲基磺酸盐体系为研究对象, 采用伏安法探究了 Cr^{3+} 在 Pb 电极上还原为 Cr^{2+} 的动力学参数, 计算得到其阴极传递系数 α 为 0.50, 反应速率常数 k_s 为 $3.13 \times 10^{-5} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2 循环伏安曲线分析

为进一步确定 Cr^{3+} 在铜电极上的电沉积机理, 在不同低截止电位下测量了 Cr^{3+} 还原的循环伏安曲线, 如图 2 所示. CV 曲线从开路电位(Open Circuit Potential, -0.30 V)往负向扫描, 高截止电位为 0 V, 曲线 a 的低截止电位为 -1.1 V, 曲线 b 的低截止电位为 -1.45 V. 由图 2 可知, 曲线 a 正向扫描时没有氧化峰出现, 但曲线 b 正向扫描时在 -0.84 V 附近出现一氧化峰, 此氧化峰可判断为 Cr 单质的氧化峰, 说明当低截止电位为 -1.1 V 时铜电极上没有金属铬沉积出来, 这一结果进一步说明了 Cr^{3+} 在铜电极上的分步还原机制. 随后对 Cr^{3+} 在铜电极上不同扫描速率下的循环伏安曲线进行了研究, 如图 3 所示. 由图可知, 随着扫描速率的增大, Cr^{3+} 还原的平台电流亦增大, 且平台电位逐渐负

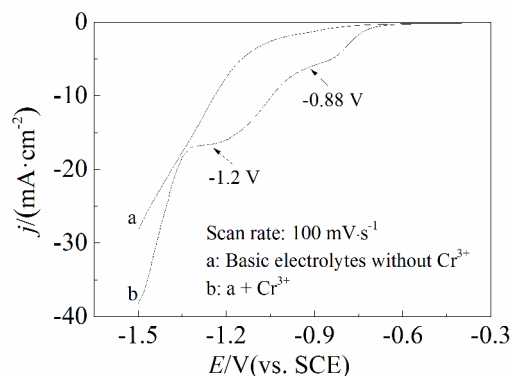


图 1 有无 Cr^{3+} 的电解液的阴极极化曲线
Fig. 1 The cathodic polarization curves in the absence (A) and presence (B) of Cr^{3+}

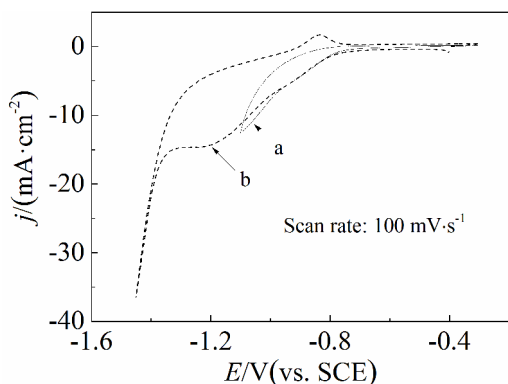


图 2 不同低截止电位下 Cr³⁺ 还原的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammograms for Cr³⁺ reduction with different end potentials

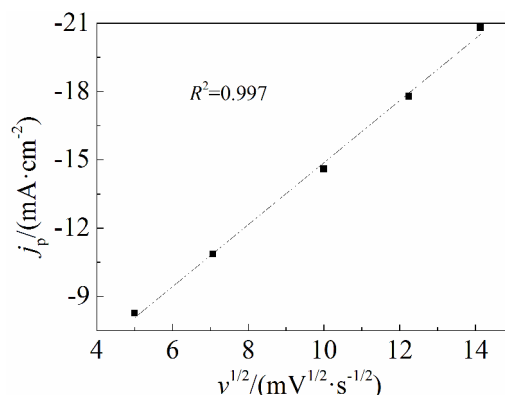


图 4 阴极峰电流 j_p 与其扫描速率平方根 $\nu^{1/2}$ 的关系
Fig. 4 The relationship between cathodic peak current density (j_p) and square root of scan rate ($\nu^{1/2}$)

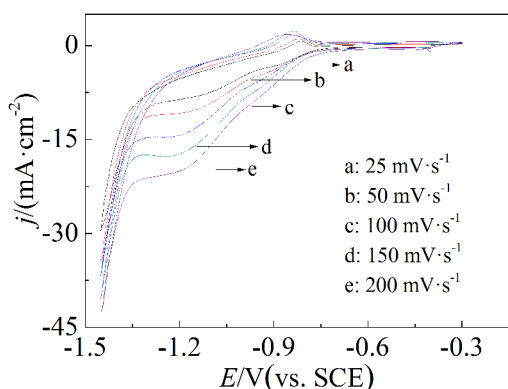


图 3 不同扫描速率下 Cr³⁺ 还原的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms for Cr³⁺ reduction at different scan rates

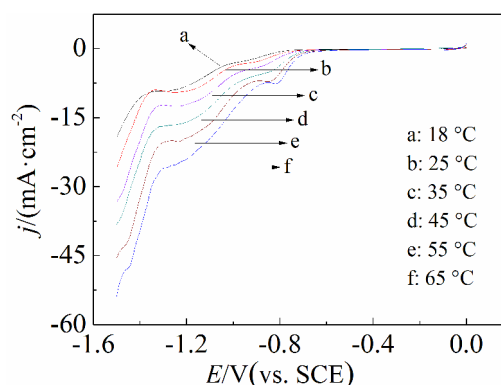


图 5 Cr³⁺ 在不同温度下还原的阴极极化曲线
Fig. 5 The cathodic polarization curves for Cr³⁺ reduction at different temperatures

移,说明 Cr³⁺ 的两步还原均为不可逆过程。

对于不可逆的电极过程,由 Randles-Sevcik 公式^[20]可知,其阴极峰电流 j_p 应与扫描速率的平方根 $\nu^{1/2}$ 呈线性关系。将图 3 中 Cr³⁺ 还原为 Cr 单质的阴极峰电流密度 j_p 对扫描速率平方根 $\nu^{1/2}$ 作图,经线性拟合得到一条相关系数(R^2)为 0.997 的直线,如图 4 所示。电极反应为电化学控制时,阴极峰电流密度 j_p 与扫描速率 ν 成正比;当电极反应为扩散控制时,阴极峰电流密度 j_p 与扫描速率的平方根 $\nu^{1/2}$ 成正比,故硫酸盐体系三价铬在铜电极表面发生的 Cr³⁺ 还原为 Cr 的这一过程属于扩散控制下的不可逆电极过程。

2.3 Cr³⁺还原活化能的测定

图 5 为 Cr³⁺ 在铜电极上于不同温度下电沉积的阴极极化曲线。由图 5 可知,随着镀液温度升

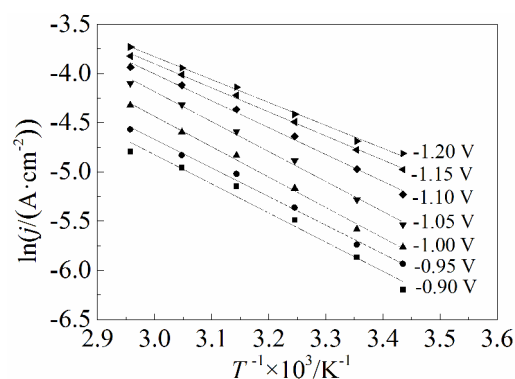


图 6 $\ln(j)-1/T$ 线性关系图
Fig. 6 Linear fitting plots of $\ln(j)$ versus $1/T$

高,Cr³⁺ 的起始沉积电位和平台电位均正移,且同一电位下的极化电流明显增大。这主要是由于高的镀液温度提供了更多的能量,使更多的铬络合

离子能够跨过势能垒,进而在铜电极表面放电还原,即传荷反应加快.其次,温度的上升使得镀液中铬络合离子的扩散系数增大,即传质速度亦加快.

根据 Arrhenius 方程和 Butler-Vol-mer 方程^[20],阴极电流密度绝对值的对数 $\ln(-j)$ 和温度的倒数 $1/T$ 有如下关系: $\ln(-j) = C - E_a/RT$. 式中, j 为同一过电位下的阴极电流密度 ($A \cdot cm^{-2}$), 为负值; C 为常数; E_a 为反应活化能 ($kJ \cdot mol^{-1}$); R 为气体常数 ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T 为反应绝对温度 (K). 将图 5 中的 $\ln(-j)$ 对 $1/T$ 作图 (图 6), 图中拟合直线的斜率即为 $-E_a/R$, 由此可计算出不同过电位下 Cr^{3+} 还原的表观活化能, 结果列于表 1.

由表 1 可知,当沉积电位由 $-0.9 V$ 负移至 $-1.3 V$ 时, Cr^{3+} 还原的表观活化能整体呈减小趋势,这也从理论上解释了 Cr^{3+} 在铜电极表面还原时的阴极电流密度随沉积电位负移而增大的原因. 当电

极反应受扩散控制时,反应速率的温度系数较小,故电极反应的活化能较低,一般在 $12 \sim 16 kJ \cdot mol^{-1}$. 而电化学反应为控制步骤时,其反应速率的温度系数较大,电极反应的活化能较高,一般高于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$ ^[21-22]. 由表 1 可知,当沉积电位为 $-0.9 V \sim -1.15 V$ 时,铬的电沉积反应的表观活化能均大于 $16 kJ \cdot mol^{-1}$,但小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$,这表明 Cr^{3+} 还原成为 Cr 的过程受扩散和电化学反应联合控制. 当沉积电位为 $-1.25 V \sim -1.3 V$ 时,表观活化能介于 $12 \sim 16 kJ \cdot mol^{-1}$ 之间,说明 Cr^{3+} 还原为 Cr 单质的过程为扩散控制,这一结论与循环伏安曲线所得到的结论一致.

2.4 三价铬镀层表征

图 7 为不同电沉积时间下铬镀层的表面形貌. 由图 A 可知,当电镀时间较短 (5 min) 时,所得到的铬镀层较为平整致密,镀层应力较大,具有微裂纹结构. 随着电镀时间的延长,镀层表面的颗粒度和

表 1 不同沉积电位下 Cr^{3+} 还原的活化能

Tab.1 Activation energies for Cr^{3+} reduction at different deposition potentials

Deposition potential/V	First step reduction					Second step reduction		
	-0.9	-0.95	-1.0	-1.05	-1.1	-1.15	-1.25	-1.3
$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	24.61	24.14	25.65	25.30	22.67	20.31	15.80	14.41

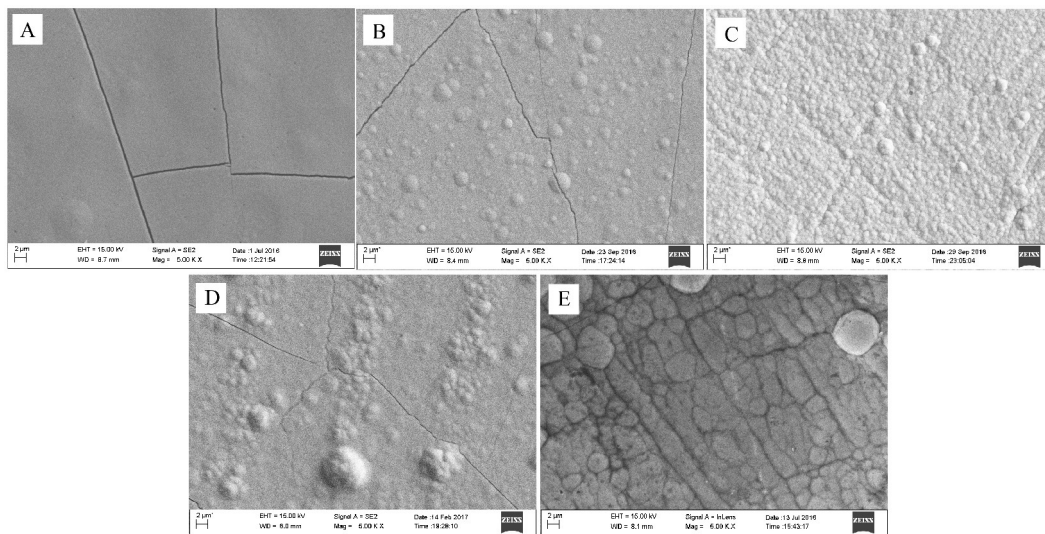


图 7 不同电沉积时间下镀层的形貌 ($\times 5,000$)

A. 5 min; B. 10 min; C. 30 min; D. 60 min; E. 120 min

Fig. 7 The morphologies of Cr coatings prepared at different electroplating time ($\times 5,000$)

A. 5 min; B. 10 min; C. 30 min; D. 60 min; E. 120 min

粗糙度逐渐增大. 当电镀时间为 120 min 时(如图 E) 镀层呈瘤状结构, 与文献报道结果一致^[23-24].

表 2 为电沉积时间 2 h 的 Cr 镀层组成. 由表 2 可知, 当电沉积时间为 2 h 时, 所获得的镀层中 Cr 含量为 83.80wt%. 镀层中的 Fe 来源于硫酸铬试剂中的微量铁杂质, 少量 S 来源于含硫类添加剂, C 和 O 可能来源于络合剂的吸附与掺杂. 研究发现^[25], 镀层中含有适量的 Fe 元素可提高镀层的硬度和高温下的抗氧化性能; 镀层中含有适量的 C 元素可增强镀层的耐磨性. 经原子发射光谱(ICP) 分析可知, 镀液中 Fe^{2+} 含量为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 硫酸盐三价铬镀铬液中微量的亚铁离子可与三价铬共沉积, 对三价铬还原具有诱导、促进作用, 可改善铬镀层质量, 故使镀层含铁. 镀液中亚铁离子的作用机制有待进一步研究.

图 8 为铬镀层厚度与施镀时间的关系. 结果表明, 随电镀时间延长铬镀层厚度逐渐增加. 当电镀时间为 5 min 时, 得到的铬镀层厚度仅为 $0.6 \mu\text{m}$, 可用于装饰性铬镀层; 当电镀时间为 120 min 时, 得到的铬镀层厚度达到 $10.6 \mu\text{m}$, 可用于功能性铬镀层. 由图 8 可知, 当电沉积时间小于 60 min 时, 三价铬的沉积速率基本保持不变($0.12 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$), 而随

表 2 电沉积时间 2 h 的 Cr 镀层组成

Tab. 2 The chemical composition of Cr coatings obtained at the electroplating time of 2 h

Element	Cr	Fe	S	C	O
wt/%	83.80	1.10	1.17	6.89	7.05

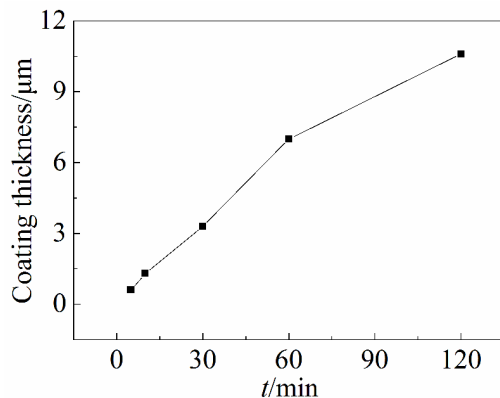


图 8 镀层厚度与电镀时间的关系

Fig. 8 Relationship between coating thickness and electroplating time

着电沉积时间的进一步延长, 沉积速率减小($0.06 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$). 这可能是由于长时间电沉积和析氢反应导致阴极附近镀液 pH 增大, 在阴极表面形成难溶的铬羟桥化合物, 阻止了三价铬的进一步还原沉积^[26].

图 9 为三价铬镀层的 XRD 谱图. 由图可以看出, 在 2θ 分别为 44.4° 、 64.6° 和 81.6° 的位置存在 3 个较为明显的衍射峰, 分别对应于铬的(110)、(200)和(211)晶面, 但峰强度均较弱(依次为 79.66, 37.16 和 11.57), 且峰宽较大, 如 Cr(110)晶面的半峰宽为 0.589° . 根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta_{(110)}\cos\theta)$, 计算得 Cr(110)晶面晶粒大小为 14.8 nm. 综合上述可知, 制备的三价铬镀层呈现纳米晶结构特征^[9].

图 10 为三价铬镀层显微硬度测试菱形图, 由菱形对角线数据计算得镀层显微硬度为 789.2 Hv. 曾振欧等^[12]在硫酸盐三价铬体系中, 用甲酸作为络合剂于黄铜表面电镀得到厚铬镀层, 测得硬度为 730 Hv. 候峰岩等^[27]以双络合剂低浓度硫酸盐三价铬镀液为研究体系, 获得了硬度为 733 Hv 的三价铬镀层.

耐蚀性是评价功能性铬镀层性能是否优良的一个重要标准. 将三价铬镀层置于 3.5wt% NaCl 溶液中进行 Tafel 曲线测试, 结果如图 11. 由 Tafel 曲线计算得到三价铬镀层的腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.29 V , 腐蚀电流密度 j_{corr} 为 $9.26 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. 候峰岩等^[27]采用硫酸盐三价铬体系得到的铬镀层腐蚀电位为 0.015 V , 腐蚀电流密度为 $6.46 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. 赵坤等^[28]采用硫酸盐三价铬体系得到的铬镀层腐蚀电位为 -0.369 V , 腐蚀电流密度为 $3.58 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. 本体系获得的三价铬厚铬镀层的腐蚀电位与腐蚀

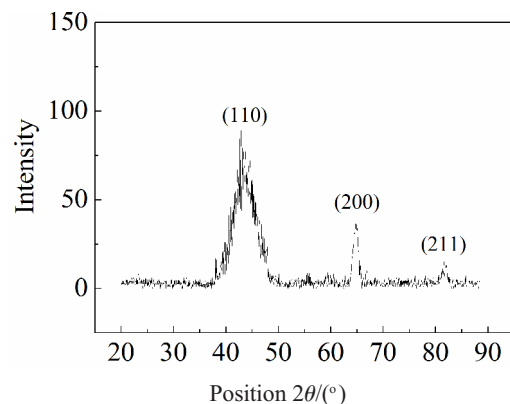


图 9 Cr 镀层 XRD 分析图谱

Fig. 9 XRD pattern of Cr coating

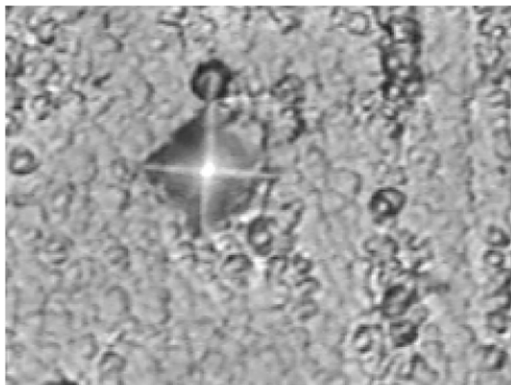


图 10 Cr 镀层显微硬度测试图

Fig. 10 Microhardness test image of Cr coating

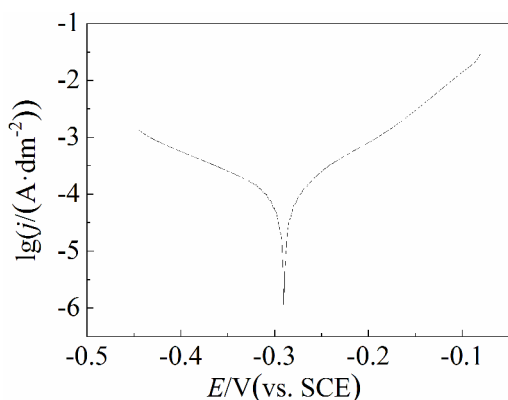


图 11 Cr 镀层在 3.5wt% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 11 Tafel curve of Cr coating in 3.5wt% NaCl solution

电流密度均介于这两者之间。

3 结 论

在硫酸盐三价铬装饰性镀铬工艺基础上,研发出硫酸盐体系三价铬镀厚铬新工艺.针对三价铬镀厚铬体系,探索了三价铬还原机制并揭示了镀层组成、形貌、结构、显微硬度和耐蚀性.研究表明,三价铬的还原过程分两步进行,第一步得到 1 个电子,受电化学反应和扩散过程共同控制;第二步得到 2 个电子,为扩散控制下的不可逆过程.三价铬镀层夹杂铁、硫、碳、氧物质.随电沉积时间延长,镀层由平整致密的微裂纹形貌逐渐转变为瘤状结构形貌,呈现纳米晶结构特征.功能性厚铬镀层的显微硬度为 789.2 Hv,腐蚀电位为 -0.29 V,腐蚀电流密度为 $9.26 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

参考文献(References):

[1] Zeng Z X, Wang L P, Liang A M, et al. Tribological and

electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3): 1366-1373.

[2] Danilov F I, Protsenko V S, Butyrina T E, et al. Electroplating of chromium coatings from Cr(III)-based electrolytes containing water soluble polymer[J]. *Protection of Metals*, 2006, 42(6): 560-569.

[3] Protsenko V S, Danilov F I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, 16 (6): 1201-1206.

[4] Hamid Z A, Ghayad I M, Ibrahim K M. Electrodeposition and characterization of chromium-tungsten carbide composite coatings from a trivalent chromium bath[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(6): 573-579.

[5] Li B S, Lin A, Wu X, et al. Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 453(1/2): 93-101.

[6] Edigaryan A A, Safonov V A, Lubnin E N, et al. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(17): 2775-2786.

[7] Sziraki L, Kuzmann E, Papp K, et al. Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(2/3): 1092-1100.

[8] Jiang Y F, Yang F Z, Tian Z Q, et al. Effects of iron ion contents on composition, morphology, structure and properties of chromium coatings electrodeposited from novel trivalent chromium sulphate electrolyte[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2012, 90(2): 86-91.

[9] Danilov F I, Protsenko V S, Gordiienko V O, et al. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(18): 8048-8053.

[10] Danilov F I, Protsenko V S, Butyrina T E, et al. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings from Cr(III)-based electrolyte using pulsed current[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, 47(5): 598-605.

[11] Protsenko V S, Danilov F I, Gordiienko V O, et al. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(1): 380-383.

- [12] Zeng Z O(曾振欧), Kang Z H(康振华), Zhao G P(赵国鹏). Study on characteristics of thick chromium deposit from trivalent chromium sulfate solution[J]. *Electroplating & Finishing(电镀与涂饰)*, 2010, 29(6): 8-11.
- [13] Zeng Z X, Sun Y L, Zhang J Y. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 331-334.
- [14] Song Y B, Chin D T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(4): 349-356.
- [15] Kuznetsov V V, Vinokurov E G, Kudryavtsev V N. Kinetics of electroreduction of Cr^{3+} ions in sulfate solutions[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, 37(7): 699-703.
- [16] Protsenko V, Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5666-5672.
- [17] Jiang Y F(蒋义锋), Yang F Z(杨防祖), Xu S K(许书楷), et al. A novel process for trivalent chromium plating in sulfate bath[J]. *Materials Protection(材料保护)*, 2010, 43(8): 32-35.
- [18] Kityk A A, Protsenko V S, Danilov F I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in methanesulfonate and sulfate solutions: Temperature dependences[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 689: 269-275.
- [19] Protsenko V S, Kityk A A, Danilov F I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in aqueous methanesulfonate solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 661(1): 213-218.
- [20] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamental and applications*[M]. New York: John Wiley, 2001: 234-236.
- [21] Shu X G(舒绪刚), Liao L W(廖列文), He X Z(何湘柱), et al. The mechanism of trivalent chromium electrodeposition and electrocrystallization from trivalent chromium in chloride system[J]. *Surface Technology(表面技术)*, 2010, 39(2): 1-4.
- [22] Protsenko V S, Danilov F I. Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 651(2): 105-110.
- [23] Protsenko V S, Gordienko V, Butyrina T, et al. Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2014, 38(1): 50-55.
- [24] Protsenko V S, Gordienko V O, Danilov F I, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline hard chromium coatings using eco-friendly trivalent chromium bath[J]. *E-Journal of Chemistry*, 2011, 8(4): 1925-1929.
- [25] Tu Z M(屠振密), Hu H L(胡会利), Hou F Y(侯峰岩). Review of chromium binary alloy electrodeposition technologies from trivalent chromium baths[J]. *Surface Technology(表面技术)*, 2012, 41(6): 91-94.
- [26] Lindsay J H. *Decorative & hard chromium plating*[J]. *Plating and Surface Finishing*, 2003, 90(8): 22-24.
- [27] Hou F Y(侯峰岩), Tu Z M(屠振密), Qu Y T(屈云腾). Investigation of environmental friendly low concentration thick chromium sulfate electrodeposition[J]. *Journal of Fudan University(Natural Science)(复旦学报(自然科学版))*, 2012, 51(2): 168-172.
- [28] Zhao K(赵坤), Sun H S(孙化松), Li Y Y(李永彦), et al. The study on characteristics of sulfate trivalent chromium coating[J]. *Surface Technology(表面技术)*, 2009, 38(2): 22-24.

Deposition Mechanism and Coating Characterization for the Trivalent Chromium Electrodeposition in Sulphate Electrolyte

YAN Hui, HUANG Shuai-shuai, YANG Fang-zu*, TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min
(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Linear sweep voltammetry (LSV) and cyclic voltammetry (CV) were used to study the electrodeposition mechanism of trivalent chromium on a copper electrode in the novel sulphate electrolyte for thick trivalent chromium plating. The thickness, morphology, composition, microhardness, and structure, as well as the corrosion resistance in 3.5wt% NaCl solution of the trivalent chromium coatings were investigated by X-ray fluorescence gage, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), microhardness tester, X-ray diffraction (XRD) and Tafel curve measurements. The results showed that the electrodeposition of trivalent chromium involved two consecutive one electron reduction steps. The first step, $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, is controlled by the electrochemical reduction and diffusion processes, and the second step, $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$, is an irreversible process under the diffusion control. The trivalent chromium coating exhibited nodular nanocrystalline structure and contained a small amount of iron (1.10wt%). The microhardness of the coating reached to 789.2 Hv. The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (j_{corr}) of the coating in 3.5wt% NaCl solution were determined to be -0.29 V and $9.26 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, respectively.

Key Words: trivalent chromium; sulphate; hard chromium; electrodeposition; mechanism; coating characterization