

文章编号: 1001-3849(2009)08-0015-06

# 三价铬镀铬资讯

杨防祖, 蒋义锋, 许书楷, 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:** Cr(VI)对环境和人体健康有严重的危害,因此,促进了三价铬镀铬研究的发展。三价铬镀铬与 Cr(VI)镀铬相比,具有很多优点。但是,三价铬镀铬要广泛应用,仍需要解决一些问题如镀液成分复杂、工艺难以维护和控制、阳极选择困难、镀层难以增厚及镀层色泽不够理想等。简要回顾了 Cr(VI)镀铬的发展历程,介绍了目前三价铬镀铬存在的问题,并着重论述了解决问题的途径和未来的发展方向。

**关键词:** 三价铬; 镀铬; 工艺; 研究进展

**中图分类号:** TQ53.11 **文献标识码:** A

## Informations of Cr Plating in Trivalent Chromium Electrolytes

YANG Fang zu JIANG Yi feng XU Shu kai ZHOU Shao min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Traditional chromium electroplating is carried out in a plating bath containing hexavalent chromium. Hexavalent chromium is very harmful to environment and human health, therefore, research on trivalent chromium plating has been promoted. Comparing with hexavalent chromium plating, trivalent chromium plating has a lot of advantages. Whereas, there are still some problems need to be solved for wide application of trivalent chromium plating, such as that the bath composition is complicated, the plating process is difficult to maintain and control, it is hard to select anode and not easy to thicken coating, surface appearance of coating is not perfect enough, etc. This paper reviews the development of trivalent chromium plating, introduces the current existing problems, and discusses the solutions of the problems and future developing trends.

**Keywords:** trivalent chromium, chromium plating, technology, research progress

## 引言

Cr(VI)的毒性大约是三价铬的100倍,如果水中的 $[Cr(VI)] > 0.1 \text{ mg/L}$ 就会对人体产生危害。Cr(VI)镀铬的废水、废物不能自然降解,而是在生

物和人体内积聚,其危害的潜伏期很长,是一种毒性极强的致癌物,也是严重的腐蚀介质。相对而言,三价铬镀铬有 Cr(VI)镀铬无法比拟的优点如毒性较低、废水处理较简单及生产中无铬雾污染等。为取代 Cr(VI)电镀,电镀工作者进行了许多研究,包括

收稿日期: 2009-03-30 修回日期: 2009-05-04

基金项目: 福建省科技计划重点项目(2008H0086)国家基础科学人才培养基金项目(6630429)

作者简介: 杨防祖(1962-)男,福建莆田人,厦门大学化学化工学院副教授。

低浓度  $\text{Cr(VI)}$  镀铬、代铬镀层和三价铬电镀等,其中以三价铬镀铬得到了普遍重视<sup>[1]</sup>。随着社会进步和经济发展,应用和推广三价铬镀铬势在必行<sup>[2]</sup>。

目前,三价铬镀铬工艺仍有待深入研究。本文主要综述了三价铬镀铬存在的问题即溶液成分复杂、难以维护和控制、阳极选择困难、镀层难以增厚及镀层色泽不够理想等,并着重论述了解决问题的途径和未来发展的方向。

## 1 三价铬镀铬的历史和背景

1854年 Bunsen发表了第一篇三价铬镀铬论文,至今已有 150多年历史。随着科学技术和工业的不断发展,以及人们环保意识的不断增强,三价铬电镀的研究与应用越来越得到重视<sup>[3-4]</sup>。至 20世纪 90年代,三价铬电镀有了较快的发展<sup>[5-7]</sup>。1998年 Ibrahim等人发表了几篇以尿素为络合剂的三价铬电镀厚铬工艺<sup>[8-11]</sup>。屠振密<sup>[12]</sup>、何湘柱等<sup>[13]</sup>对三价铬镀铬进行了研究。20世纪 80年代,甲酸盐-乙酸盐体系可应用于小批量试生产<sup>[12]</sup>,还通过脉冲技术获得了近 20  $\mu\text{m}$ 厚的铬镀层<sup>[13]</sup>。20世纪 80年代以来,哈尔滨工业大学<sup>[12-14]</sup>、广州二轻所、武汉大学等一些院校和研究所等,也相继开展了三价铬电镀的研究,并取得一些成果<sup>[15-16]</sup>。目前,北美、西欧、日本的三价铬镀铬的应用已达到相当规模。国内外研究主要集中在装饰性镀铬的新工艺、提高镀液的稳定性、改进阳极、镀层的增厚以及改善镀层的外观色泽等。

目前,三价铬电镀的研究主要是硫酸盐体系和氯化物体系。两体系各有优缺点,其中氯化物体系具有导电好、槽压低、镀液分散能力和覆盖能力及电流效率较高、光亮电流密度范围较宽、阳极析氧过电势较低及三价铬不易被氧化等优点。缺点是电流密度高时,阳极有氯析出,污染较重,且对设备腐蚀严重。硫酸盐体系虽然在镀液的导电性、分散能力、覆盖能力、电流效率和光亮电流密度范围等方面相对氯化物体系优势不明显,但却拥有氯化物所不具有的明显优势,即阳极没有氯析出,无污染,对设备腐蚀小<sup>[6, 17, 18]</sup>。因此今后的三价铬电镀的研究重心应该是硫酸盐体系。

## 2 三价铬镀铬的电镀工艺

### 2.1 镀液的基本组分及其作用

1) 主盐 硫酸铬、氯化铬、甲酸铬及氟化铬等

都可作为  $\text{Cr(III)}$  的来源。

2) 络合剂 主要是低碳化合物如甲酸盐、草酸盐、氨基乙酸盐及尿素等。三价铬与络合剂反应都比较缓慢,有时需要加热来促使反应进行。例如,在硫酸盐镀液中,以草酸为络合剂,未加热时三价铬主要以  $2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3(\text{SO}_4^{2-})$ 形式存在,溶液呈紫色;加热保温后,三价铬在溶液中,铬的络合物中的  $\text{H}_2\text{O}$ 配体逐渐被络合剂取代,溶液呈墨绿色<sup>[3]</sup>。

3) 溴化物和铵盐 二者协同作用,可有效抑制  $\text{Br}_2$ 的逸出和  $\text{Cr(VI)}$ 的产生,扩大电镀光亮电流密度范围。

4)  $\text{H}_2\text{BO}_3$  有良好的缓冲剂,可使镀液的 pH 保持稳定,以防止阴极膜中析出碱式盐而影响镀层的质量。

5) 导电盐 主要是硫酸钠和硫酸铵,其作用是增加电导,提高镀液的分散能力,并使镀层光泽均匀一致,减少电耗。

6) 添加剂 有机羧酸盐、表面活性剂及卤化物等。

### 2.2 工艺条件

不同配方的工艺条件不尽相同,但大多数都在如下的范围内: pH 为 0.5~3.5,  $\theta$  为 25~55°C;  $J$  为 0.5~100.0  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; 阳极为石墨、铅、铅合金、不锈钢、铂、镀铂钛网和钛上涂钛氧化物的 DSA 电极; 搅拌一定要适当搅拌; 双槽电镀需用离子交换膜。

## 3 三价铬镀铬的主要优缺点及解决方案

### 3.1 三价铬镀铬主要优点<sup>[19-21]</sup>

1) 镀液污染较  $\text{Cr(VI)}$ 低,其毒性仅为  $\text{Cr(VI)}$ 的 1%,且电镀过程不产生铬雾<sup>[19]</sup>;

2) 镀液铬的含量低,仅为  $\text{Cr(VI)}$ 的 1/5~1/10 带出损失少,污水处理简单;

3) 沉积速度快,  $\eta_k$ 较高,可达 25% 以上,约为  $\text{Cr(VI)}$ 电镀的二倍;

4) 镀液分散能力和覆盖能力较铬酸镀液好,一般不需要辅助阳极,厚度较均匀,挂具制作简单<sup>[20]</sup>;

5) 光亮电流密度范围较宽,能适合形状较复杂的零件镀铬;

6) 镀液可在常温或较低温度下工作,节约能源;

7) 镀层为不连续微裂纹铬,耐腐蚀性高于

$\text{Cr(VI)}$  镀铬层<sup>[20]</sup>, 硬度不低于  $\text{Cr(VI)}$  镀铬层<sup>[20]</sup>;

8) 电镀过程中, 电流中断后继续电镀, 不影响镀层质量;

9) 阴极电流密度范围内镀层颜色分布均匀<sup>[21]</sup>;

10) 简化了阳极系统并能长期使用;

11) 可使用化学净化剂如铁氰化钾等, 无需定期清洗镀槽, 减少了停工期;

12) 操作容易, 容易保存, 不需要连续活性炭和双氧水处理。

### 3.2 三价铬镀铬工艺存在的主要问题

1) 铬为多价态金属,  $\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$  在电镀过程中, 镀液中的  $\text{Cr}^{3+}$  容易在阳极被氧化成  $\text{Cr(VI)}$ , 毒害镀液;

2) 镀液对杂质较为敏感, 某些离子的允许量质量分数(%):  $\text{Cr(VI)}$  0.05~0.07;  $\text{Cu}^{2+}$  0.002;  $\text{Ni}^{2+}$  0.02;  $\text{Zn}^{2+}$  0.01;  $\text{Cr}^{3+}$  0.04;  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  0.05;  $\text{Pb}^{2+}$  0.002;  $\text{NO}_3^-$  0.005 管理维护要求较为严格<sup>[22]</sup>;

3) 阳极材料选择是保证镀液稳定的关键, 要使用特种钛阳极或金属氧化物电极, 生产成本较高;

4) 镀层不能镀厚;

5) 镀层色泽还不理想, 尤其是随着厚度的增加或电镀时间的延长, 镀层光泽变暗;

6) 镀液的 pH 范围较窄, pH 过高, 将对镀铬工艺造成不可逆损害。

### 3.3 解决三价铬镀铬工艺存在问题的措施

#### 3.3.1 消除 $\text{Cr(VI)}$ 杂质影响的方法

阳极附近的  $\text{Cr}^{3+}$  被氧化成  $\text{Cr(VI)}$ , 是阻碍三价铬镀铬的一个关键因素。  $\text{Cr(VI)}$  是镀液中较为敏感的一种杂质, 一般  $\rho[\text{Cr(VI)}]$  的允许范围在 0.05~0.07 g/L, 镀液中少量的  $\text{Cr(VI)}$  就会导致低电流密度区产生严重的漏镀现象;  $\rho[\text{Cr(VI)}]$  高时, 还会在高电流密度区使镀层变得毫无光泽<sup>[23]</sup>。目前, 防止三价铬被氧化为  $\text{Cr(VI)}$  的主要方案是:

1) 使用还原剂。醛类化合物、亚硫酸盐、稀土物质或贵金属离子可抑制  $\text{Cr(VI)}$  的产生<sup>[24]</sup>。

2) 采用双槽电镀法<sup>[25, 26]</sup>。利用离子渗透性薄膜, 将镀液分为阴极室和阳极室, 从而使  $\text{Cr}^{3+}$  不会在阳极上被氧化为  $\text{Cr(VI)}$ 。

3) 采用催化阳极。催化阳极可不产生或少产生  $\text{Cr(VI)}$ , 从而避免槽液的污染, 保证生产能够连续、长期、稳定地进行。美国专利<sup>[27]</sup> 提出采用一种

含有钛金属氧化物的电极, 只产生微量的  $\text{Cr(VI)}$ , 能保持槽液长期稳定工作, 甚至不需要交换树脂隔膜。

4) 加入抑制剂<sup>[28]</sup>。采用含有大量卤素离子(一般为 Cl) 的镀液来抑制阳极上  $\text{Cr(VI)}$  的产生, 但有氯气产生。Sem 等人<sup>[29]</sup>, 提出了在镀液中加入少量的  $\text{NH}_4\text{Br}$  可有效地解决氯气的析出问题。

#### 3.3.2 除去杂质的方法

$\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的质量浓度过高, 镀层部分或全部失去光泽;  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的质量浓度过高, 镀层晦暗或产生棕褐色条纹;  $\text{Zn}^{2+}$  的质量浓度过高, 镀层发黄、失去光泽。这些杂质离子在镀液中允许存在的质量浓度上限都很低, 它们不可避免地会通过镀件及挂具的腐蚀等途径进入镀液。因此, 对镀液进行有效的维护和管理就显得非常重要<sup>[30]</sup>。可采用的办法是:

1) 提高工件入槽前的清洗质量。

2) 采用小电流电解法。处理电镀溶液中的金属杂质, 一般用小电流电解处理, 主要是为了减少镀液中主盐的消耗。

3) 可采用铁氰化物等试剂来沉淀杂质金属离子。在被污染的槽液中, 加入铁氰化物就可以沉淀金属离子, 过滤除去。

4) 采用离子交换树脂, 例如 XFS-4195 型螯合离子交换树脂。这种离子交换树脂含有吡啶甲基胺基团, 它对金属杂质具有很强的亲和力, 却对三价铬离子的亲和力很低, 它可以在电镀的同时进行除杂工作<sup>[30]</sup>。

5) 采用螯合剂<sup>[31]</sup>。通过添加 EDTA 可立即恢复因杂质金属离子污染造成不能工作的三价铬镀液的工作能力, 不需要沉淀、电解等处理。EDTA 对于金属杂质具有隐蔽作用, 而且能够促进金属离子特别是镍和铁离子的共沉积, 从而维持槽液中的杂质在正常的可接受的范围之内。

#### 3.3.3 三价铬电镀阳极材料的选择

对于不溶性阳极, 除了具有导电功能外, 在三价铬电镀工艺中, 还对镀液的稳定性、分散能力和深镀能力产生重要的影响。研究和选择阳极的关键是具有适宜的析氧过电势<sup>[31, 32]</sup>。

1) 石墨电极 石墨电极便宜、耐腐蚀、导电性好、电流效率较高、覆盖能力较好等优点<sup>[31, 32]</sup>。目

前,国内研究的各种三价铬镀铬工艺大多采用石墨电极。但石墨电极存在明显的缺点:不能抑制 $\text{Cr(VI)}$ 的生成;在大电流密度操作时,氯化物镀液有氯气析出;石墨电极会溶解成细粉末进入镀液。

2)铁氧体电极 在三价铬镀液中浸入这种铁氧体电极并电解一段时间后,可使 $\text{Cr(VI)}$ 的质量浓度减少至允许范围内,可有效地抑制或完全消除镀液中 $\text{Cr(VI)}$ 过量累积而造成的不良影响,同时,在三价铬镀液中使用铁氧体阳极还可以提高镀液 $\text{pH}$ 的稳定性<sup>[2]</sup>。但铁氧体电极制作复杂,价格昂贵,从而大大提高了电镀成本。

3)钛基涂覆氧化铱电极 具有使用方便,较耐腐蚀,析氧过电势低,使用寿命较长,三价铬不易被氧化等优点<sup>[33~35]</sup>。但其价格昂贵、导电较差、电流效率和覆盖能力略差。

4)隔离阳极 使用隔离阳极,阳极上不可能有三价铬被氧化,镀液稳定。但需要对现行的生产线进行改造,还要采用离子交换膜,镀槽结构较复杂,操作不够方便。离子交换膜较贵,且寿命有限。

5)不锈钢阳极 最近,本课题组研制出新的全硫酸盐三价铬装饰性镀铬配方,可以使用不锈钢阳极,镀液稳定(研究结果将另文发表)。使用不锈钢阳极成功地解决了阳极价格昂贵、导电性差等问题。

### 3.3.4 三价铬镀铬不能镀厚铬的解决措施

三价铬镀层厚度低是影响三价铬镀铬成为功能性镀铬的主要原因<sup>[36]</sup>。当工件电镀一定时间后,镀层就不再增厚或难以获得质量好的厚镀层。三价铬镀厚铬还处于研究阶段<sup>[37~38]</sup>。三价铬不能镀厚的原因主要有以下几点:

1)镀液中三价铬与配体形成的配合离子比较稳定,难以在阴极沉积<sup>[39~40]</sup>。

2)镀液 $\text{pH}$ 尤其是阴极表面层附近 $\text{pH}$ 升高,导致形成 $\text{Cr(OH)}_3$ 胶体,阻碍三价铬镀铬继续增厚<sup>[12]</sup>;  $\text{Cr}^{3+}$ 的水解产物发生羟桥及聚合反应,形成高分子链状凝聚物吸附在阴极表面,阻碍 $\text{Cr}^{3+}$ 的还原<sup>[41]</sup>;  $\text{Cr}^{3+}$ 还原的中间物 $\text{Cr}^{2+}$ 富集,能引发和促进 $\text{Cr}^{3+}$ 羟桥反应<sup>[8~42]</sup>;持续电解过程中, $\text{Cr}^{3+}$ 的活性络合物逐步减少和损失<sup>[9]</sup>。

3)由于三价铬镀铬采用不溶性阳极,其析氧过电位相对较高,在电镀过程中,三价铬容易在阳极被氧化成为 $\text{CrO}_2^+$ ,而 $\text{CrO}_2^+$ 对镀液影响严重,致使

电镀无法继续进行<sup>[43]</sup>。

针对上述三价铬镀层难以镀厚的原因,可采用以下一些措施来改进<sup>[36~38]</sup>:

1)降低镀液的 $\text{pH}$  尽可能避免发生羟桥及聚合反应。

2)选择更好的缓冲剂,维持镀液的 $\text{pH}$ 稳定。

3)加快镀液的循环搅拌和阴极附近镀液的流动,尽量避免阴极表面层附近 $\text{pH}$ 升高。

4)增加络合物的浓度,以增加络合反应对羟桥反应的竞争能力。

5)保持足够的活性络合物浓度,使得铬在阴极析出更容易进行。

6)尽量减少 $\text{Cr}^{2+}$ 的富集,使之形成二核络合物,以减少其对 $\text{Cr}^{3+}$ 羟桥及聚合反应的引发促进作用。

7)采用脉冲电镀,选择适当的脉冲参数。

到目前为止,Sharif等在氨基乙酸体系中,采用提高镀液的循环速度、降低 $\text{pH}$ 及提高活性络合物浓度等方法实现了 $100\sim 300\ \mu\text{m/h}$ 镀速的三价铬镀铬<sup>[44~45]</sup>。Ibrahim等则在以尿素为络合剂的三价铬镀铬液中,通过添加甲醇和甲酸,可达到 $50\sim 100\ \mu\text{m/h}$ 的镀速<sup>[10]</sup>,实现了在三价铬镀液中镀厚铬镀层。Hong等采用双槽电镀工艺,通过在三价铬镀液中添加三种羧酸做络合剂,镀出了 $\delta=50\sim 450\ \mu\text{m}$ 性能良好的铬镀层<sup>[46]</sup>。美国商业局和Atotech公司也分别在三价铬镀液中镀出了 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ 的铬镀层<sup>[47~48]</sup>。

### 3.3.5 三价铬镀铬镀层色泽问题的解决方案

三价铬镀层多为光亮不锈钢色或亮灰白色为主,也有部分为黑色,与传统的六价铬镀铬所得镀层的蓝白色调有明显差异。解决三价铬镀铬镀层的色泽问题方法是:通过添加合适的络合剂和添加剂来调节镀层外观<sup>[3~49]</sup>。三价铬镀铬镀层外观有待人们的逐渐适应和接受。

## 4 三价铬镀铬机理

三价铬镀铬的发展相当迟缓,其中一个重要原因是:三价铬离子在镀液中存在的络合状态及稳定性还不清楚,即络合及还原机理尚不十分清楚。目前,沉积机理比较公认的是:三价铬离子经第一步还原为二价铬离子,然后进一步被还原为金属铬,但其控制步骤仍有不同结论。此外,三价铬镀铬随添加

剂及工艺条件的不同,不仅络合剂组成不同,而且配合物荷电状况也不同,所以析出机理也各不相同。因此,沉积机理还需进一步研究<sup>[3,49]</sup>。

#### 4.1 液中三价铬离子存在状态

在硫酸铬水溶液中,  $\text{Cr}^{3+}$  与 6 个水分子形成如下水合离子:  $2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。本课题组在进行硫酸盐三价铬镀铬的探索中进一步证实,这种呈紫色的三价铬水合离子电极反应速度慢,镀层质量差;只有加入络合剂,经保温处理后,镀液呈墨绿色,才能获得理想的镀层。在三价铬镀液中,铬离子在溶液中生成复杂的络合物,一般是形成多核络合物,其络合物的种类随溶液 pH 而变化<sup>[50,51]</sup>。溶液中,三价铬离子发生络合取代反应是缓慢的,所以三价铬离子的存在形式也会随镀液的存放时间的改变而改变<sup>[49,52]</sup>。

#### 4.2 三价铬电镀的电极反应

一般认为,三价铬镀铬阴极反应是:三价铬络合离子得到一个电子成为二价铬络合离子,然后二价铬络合离子再次还原为金属铬。阴极过程控制步骤是二价铬络离子向阴极表面的扩散<sup>[53]</sup>。同时,在阴极还有氢气析出的副反应。阳极反应主要是析氧反应,并可能出现三价铬氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的副反应,如果是氯化物体系,也可能出现氯析出的副反应。

### 5 展望

三价铬镀液在电镀装饰铬方面已经取得了一定的成功,其阴极电流效率及沉积速度都比  $\text{Cr(VI)}$  镀铬高,并在很多国家已用于工业化生产。在三价铬镀液镀硬铬上,其工艺也取得了突破性进展,镀层质量已和  $\text{Cr(VI)}$  镀液所得铬镀层接近。三价铬镀铬在环保方面远远超过了  $\text{Cr(VI)}$  镀铬。因此,三价铬镀铬势在必行。

#### 参考文献

[1] Finch H D. Bisulfite adducts of acrolein [J]. *The Journal of Organic Chemistry* 1962 27(2): 649-651

[2] 詹益腾,刘建平. 发展三价铬镀铬势在必行[J]. *材料保护(增刊)* 2002 (35): 272-273

[3] 屠振密,郑剑,李宁,等. 三价铬电镀铬现状及发展趋势[J]. *表面技术*, 2007 36(5): 59-63

[4] 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

[5] Pearson T Long E. Electrodeposition from trivalent chromium electrolytes [J]. *Trans MF* 1998 76(6): B83-85

[6] Lansdell P Farr J P G. The corrosion resistance of chromium electroplated from trivalent and hexavalent chromium plating solutions [J]. *Trans MF* 1997 75(6): 219-223

[7] Donald L S. Decorative chromium plating [J]. *Metal Finishing Guidebook* 1999 (11): 40-42

[8] El-Sharif M Chisholm C V. Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium(III) glycine complex [J]. *Trans MF* 1999 77(4): 139-144

[9] Ibrahim K Watson A. The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromium from trivalent electrolytes [J]. *Trans MF* 1997 75(5): 181-185

[10] Ibrahim K Watson A. Corrosion and wear resistance of thick chromium deposits from accelerated Cr(III) electrolytes [J]. *Trans MF* 1998 76(4): 156-159

[11] Solovyeva Z A. The mechanism of electrodepositing of chromium coatings with different phases structure [J]. *Plating and Surface Finishing* 1998 85(4): 87-95

[12] Tu Zhenyi Yang Zhelong. Cathode polarization in trivalent chromium plating [J]. *Plating and Surface Finishing* 1993 79(9): 78-82

[13] Tu Zhenyi Yang Zhelong Zhang Jingshuang. Pulse plating with a trivalent chromium plating bath [J]. *Plating and Surface Finishing* 1990 76(10): 55-57

[14] 屠振密,杨哲龙. 甲酸盐-乙酸盐体系三价铬电镀工艺研究[J]. *材料保护*, 1985 22(6): 8-11

[15] 何湘柱,龚竹青,蒋汉赢.  $\text{Cr(III)}$  水溶液电沉积非晶态铬的电化学[J]. *中国有色金属学报*, 2000 10(1): 95-100

[16] 何湘柱,龚竹青,蒋汉赢. 三价铬水溶液电镀非晶态铬工艺[J]. *中国有色金属学报*, 1999 9(3): 646-670

[17] Anil B Robert E. Modeling optimization and comparative analysis of trivalent electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths [J]. *J of Electrochemical Society* 2005 152(7): C504-512

[18] Renz R P Forman J J Taylor E J. Electrically mediated process for functional trivalent chromium to replace hexavalent chromium scaleup for manufacturing insertion [J]. *Plating & Surface Finishing* 2003 90(6): 52-59

[19] James H L. Decorative and hard chromium plating [J].

Plating and Surface Finishing 2004 (8): 16-17.

[ 20 ] 王先友. 三价铬电镀工艺与机理的研究 [ A ]. 中国表面工程协会电镀分会第五届电镀年会论文集 [ C ]. 合肥: 中国表面工程协会电镀分会, 1997 21-23

[ 21 ] El-Sharif M. Replacing hexavalent chromium in electroplating [ J ]. Trans MF 1997 75(6): B143-146

[ 22 ] 冯小龙, 火时中. 三价铬镀铬近期进展 [ J ]. 电镀与涂饰, 1993 26(1): 18-21.

[ 23 ] 洪燕, 季孟波, 何安国, 等. 三价铬电镀研究进展 [ J ]. 电镀与精饰, 2005 27(4): 16-20

[ 24 ] Tomaszewski T W, Trammel R A. Trivalent chromium electrolyte and process employing reducing agent [ J ]. US Pat 4477315 1984-10-16

[ 25 ] Brassard J. Hardness control in electrodeposited nickel-phosphorus coating [ J ]. Metal Finishing 1988 86(5): 105

[ 26 ] Barclay D J, Morgan W M. Electroplating chromium and its alloys [ J ]. US Pat 4161432 1979-07-17.

[ 27 ] Dash J, Kasajan A S. Chromium-iron alloy plating from a solution containing both hexavalent and trivalent chromium [ J ]. US Pat 4615773 1980-10-07.

[ 28 ] Gyllenspetz J, Renon S. Trivalent chromium electroplating baths and electroplating therefrom [ P ]. US Pat 3954574 1976-05-04

[ 29 ] Seyb J E, J Brown L A. Control of anode gas evolution in trivalent chromium plating bath [ P ]. US Pat 4543167 1985-09-24

[ 30 ] 李家柱, 林安. 三价铬电镀进展 [ J ]. 材料保护, 2003 36(3): 1-4

[ 31 ] 胡耀红, 陈力格, 刘建平. 三价铬镀铬工艺及其新型阳极的初步研究 [ J ]. 电镀与精饰, 2004 23(2): 19-21

[ 32 ] 张招贤, 赵国鹏, 胡耀红. 三价铬电镀 [ J ]. 电镀与精饰, 2005 24(12): 50-53

[ 33 ] Tomaszewski T W, Trammel R A, Rudolph L T. Trivalent chromium electroplating process [ J ]. US Patent 4466865 1984-08-21.

[ 34 ] Sekimoto M, Matsumoto Y, Kuroda K, et al. Electrolytic chromium plating method using trivalent chromium [ J ]. US Pat 5560815 1996-10-01.

[ 35 ] Kato M, Nara M, Matsumoto Y, et al. Electrode for chromium plating [ J ]. US Pat 6251254 2001-06-26

[ 36 ] 刘建平, 胡耀红, 詹益腾. 三价铬电镀的研究与发展 [ J ]. 表面技术, 2003 32(3): 5-8

[ 37 ] 杜学登, 周磊, 王介坤. 三价镀铬的研究概况 [ J ]. 山东轻工业学院学报, 1999 13(4): 60-63

[ 38 ] 吴慧敏, 康健强, 左正忠, 等. 三价铬电镀的现状与研究进展 [ J ]. 材料保护, 2004 37(8): 29-31.

[ 39 ] 屠振密, 杨哲龙, 汪沧海, 等. 三价铬电镀机理的研究—铬层不能增厚的原因 [ J ]. 材料保护, 1985 18(3): 14-16

[ 40 ] Watson A, Chisholm C V, El-Sharif M R. Characteristic of electrodeposited chromium [ J ]. Metal Finishing 1980 64(4): 149

[ 41 ] Manich N V. Chemistry and theory of chromium deposition. Part I: chemistry [ J ]. Plating and Surface Finishing 1997 84(5): 108-115

[ 42 ] Watson A, Anderson A M H, El-Sharif M R. The role of chromium(II) catalyze donation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium(III) electrolytes [ J ]. Trans MF 1991 69(2): 26-32

[ 43 ] 陈磊, 龚竹育. 在三价铬  $Cl^-SO_4^{2-}$  体系中电沉积厚铬镀层的研究 [ J ]. 材料保护, 1999 32(6): 1-3

[ 44 ] El-Sharif M R. Environmentally acceptable process from electrodeposition of hard chromium(III) electrolyte [ J ]. Trans MF 1995 73(1): 19-25

[ 45 ] El-Sharif M R, Chisholm C V. Characteristics of electrodeposited chromium [ J ]. Trans MF 1997 75(6): 208-212

[ 46 ] Hong G, Siow K S, Zhiqing G. Hard chromium plating from trivalent chromium solution [ J ]. Plating and Surface Finishing 2001 88(10): 69-75

[ 47 ] Johnson C E, Lashmore D, Soltani E. Methods and electrolyte compositions for electrodepositing chromium coating [ J ]. US Pat 5415763 1995-05-16

[ 48 ] Shahin G E. Functional plating from solutions containing trivalent chromium ion [ P ]. US Pat 5294326 1994-03-15

[ 49 ] 刘卫青, 张长鑫, 杜登学, 等. 日本三价铬电镀技术的发展状况 [ J ]. 材料保护, 2008 41(10): 47-50

[ 50 ] 李国华, 赖焕文, 黄清安. 三价铬镀液中配体的作用 [ J ]. 材料保护, 2005 38(12): 44-47.

[ 51 ] Smith A M, Watson A, Vaughan D H. The role of oligomer isolated species in the deposition rate of chromium from a commercial chromium(III) electrolyte [ J ]. Trans MF 1993 71(3): 106-112

[ 52 ] Duan S, Li H, Zhang X. Hard chromium plating from a trivalent plating bath [ J ]. Plating and Surface Finishing 1995 82(6): 84-86

[ 53 ] Song Y B, Chin D T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process [ J ]. Electrochimica Acta 2002 (48): 349-356