

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 02 - 0026 - 04

装饰性镀铑液的研究^{*}

沈介发, 张 跃, 严生虎, 刘建武

(江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213164)

摘要: 研究了装饰性镀铑液的电镀工艺及配方。考察了酸量对镀液的影响; 温度和电流密度对镀液电流效率的影响; 添加剂和铑含量对镀液电流效率及镀件白度的影响以及时间对镀件耐腐蚀的影响。最后得到了较好的电镀工艺及配方。

关键词: 装饰; 电镀; 铑; 配方

中图分类号: TQ 153.19

文献标识码: A

Study of the Rhodium - Plating Solution Used for Decoration

SHEN Jie - fa, ZHANG Yue, YAN Sheng - hu, LIU Jian - wu

(Institute of Design and Research, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this paper, the electroplating technology and craft of Rhodium - plating solution used for decoration were studied in detail. The effect of acidity on the solution was tested. The influence factors on the current efficiency were investigated, such as temperature and electric current density. The effects of the additives and contents of Rhodium on the current efficiency and brightness of the plating articles were also studied. The effect of time on the corrosion resistance of the plating articles was described, the optimal conditions and craft were achieved in this paper.

Key words: decoration; eletroplating; Rhodium; formula

铑是铂系金属中最贵重的一种银白色的贵金属。它的熔点 1 966 , 密度 12.42 g/cm³。它具有极高的化学稳定性, 在室温下不溶于强酸、强碱, 也不溶于王水; 在大气中不受硫化物、二氧化碳等有害气体侵蚀, 抗蚀性能非常强。镀铑层呈显光亮银白色, 其色调明亮。镀铑层具有很高的硬度, 可达 800 ~ 1 000 HV, 非常耐磨, 耐热, 接触电阻小, 导电性能良好, 光反射率高, 反射系数为 0.72 ~ 0.85。由于以上特点, 镀铑层常被用作耐磨导电镀层, 电触点镀层, 插拔元件镀层, 反光镀层等等。电镀铑在电子电气工业、光学工业应用也相当广泛。尤其在防银变色及其色调明亮方面有突出

表现, 并且近年来仿白金镀铑饰品在西方及港澳地区需求量很大。内地也渐渐流行起来, 单在广东地区就有近千家镀铑厂。故其在装饰性镀铑方面应用更为广泛。而镀铑液主要依赖进口, 国内有少量镀铑液质量与国外比还有点差距, 主要表现在镀件的白度上, 也就是光亮剂的应用上还有区别, 故对镀铑液的研究有着十分重要的意义^[1~3]。

1 实验部分

1.1 主要设备

直流稳压器 (30 A, 30 V), 镀铂钛网, 铜戒,

* 收稿日期: 2006 - 04 - 14

作者简介: 沈介发 (1967 -), 男, 江苏昆山市人, 工程师。

GS12 - B 电子恒速搅拌器, SHZ - D () 循环水真空泵, 沙芯漏斗 - 4 型, D/ MAX2500VX - 射线衍射仪 (日本理学), 电子显微镜 JSM - 6360LA (日本电子)。

1.2 主要原料

铬纯度为 99.95 % 以上 (常熟贵金属有限公司), 化学试剂硫酸氢钾、硫酸、磷酸、氨水、稳定剂、光亮剂等均是优级纯。

1.3 镀层性能测试

镀层外观: 通过电镜扫描金相显微镜来观察镀层外观。采用黄铜作为基材, 经处理后镀铬, 镀层外观细致、平整、光亮、呈银白色。经电子显微镜测定与进口样相比较, 镀层外观是基本相同的。

镀层结构: 经 D/ MAX2500VX - 射线衍射仪测试, 镀件表面只有铬一种物相, 图谱结果见图 1。

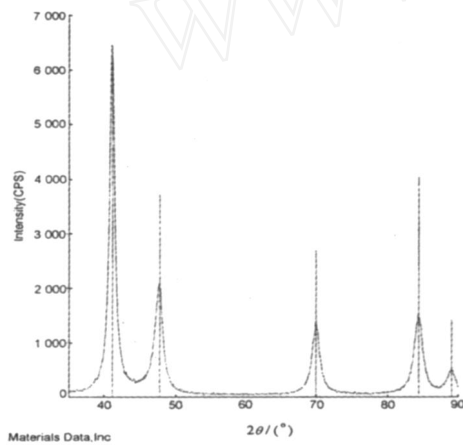


图 1 镀件表面 X 射线衍射图

Fig. 1 X - ray diffraction analysis with the surface of the plating articles

镀层的结合力: 本工艺采用 1 mm 厚紫铜板上镀一层铬, 然后将试样反复折直, 直到基体断裂而镀层未脱落, 说明镀层结合力好。上述试样放在马沸炉中加热到 300 保持 2 h, 取出后投入室温冷水中急冷, 镀层无起泡、起皮, 说明镀层结合力好^[4]。

镀层的耐蚀性: 用饱和的硫化钾溶液浸泡 2 min 试验。从电镀时间与抗腐蚀结果中看出, 当电镀时间大于 40 s 后, 抗腐蚀性好, 镀层抗腐蚀性已经达到厂家使用要求。

镀层的厚度:

镀层的厚度 (μm) = $\frac{\text{镀膜的质量 (mg)}}{1.2 \times \text{镀件的表面积 (cm}^2\text{)}}$
镀膜的质量 (mg) = 3.2 × 电流强度 (A) × 电镀的时间 (min)

镀层的白度: 在强光下, 通过比色卡来测定。

电流效率: 电流效率是在相同时间内所镀的镀层厚度与理论厚度之比的百分数。

1.4 硫酸铬的制备

在石英坩锅中加入铬粉, 再加入一定量硫酸氢钾混合均匀, 加热到 450 反应 1 h, 再升温至 600 反应 3 h, 然后冷却至室温。将烧结物移入烧杯内, 加适量蒸馏水, 加热至 60 ~ 70 , 搅拌助溶, 得到粗制硫酸铬溶液。将此溶液用氨水中和, 得氢氧化铬沉淀, 用沙芯漏斗抽虑洗涤得黄色氢氧化铬。滤饼移入烧杯中, 加水湿润, 向溶液中加入硫酸 (1 : 1) 至沉淀物全部溶解。即得硫酸铬溶液。根据配方将其它材料各自溶解后逐一加入, 然后将此镀液加热至 100 , 搅拌 1 h 后, 冷却静止 4 h 后即可使用^[4,5]。

1.5 电镀铬工艺规范

对镀件前处理 (机抛光) 上挂具 超声波清洗 流动水清洗 在 20 % 氢氧化钠电解清洗 流动水清洗 去离子水漂洗 5 % 硫酸溶液活化 带电下槽镀铬 蒸馏水浸洗 1 % 碳酸钠溶液浸洗 去离子水漂洗 下挂具吹干 检验包装^[6]。

2 结果与讨论

2.1 酸度对镀件的影响

硫酸、磷酸对镀件的影响分别如表 1、表 2 所示 (以下电镀时间不作说明均为 30 s)。

表 1 镀液中硫酸对镀件的影响

Table 1 Effect of the sulfuric acid amount in the electrolyte on the plating articles

| 硫酸的量/g | 电镀后对镀件的评价 |
|-----------|-------------------------|
| 1 ~ 10 | 镀件镀不上铬 |
| 10 ~ 18 | 镀件有较多地方镀不上铬 |
| 18 ~ 20 | 镀件有较少地方没有镀上铬 |
| 20 ~ 24 | 镀件有极小地方没有镀上铬 |
| 24 ~ 32 | 镀件全部能镀上铬 |
| 32 ~ 110 | 镀件全部能镀上铬, 随硫酸量增加气泡逐渐增多 |
| 110 ~ 160 | 硫酸量增加镀件逐渐发乌, 气泡量大, 条件恶劣 |
| 160 以上 | 随硫酸量增加逐渐变黑, 直到镀不上 |

说明: 铬含量为 2.0 g/L。

从表 1、表 2 可知, 硫酸的含量低于 18 g/L 时

基本镀不上铈，随着硫酸量的增加，镀层色泽变得愈发白亮，但析氢也逐渐加剧，电流效率下降，镀层应力增加，硫酸量大于 110 g/L 以上时尤为明显。磷酸的加入量在 0~12 g/L 时，随着磷酸量逐渐增多，镀件光亮度逐渐增加，硬度也有所增加。在 12~140 g/L 时，镀件基本不变。所以硫酸，磷酸的量分别为 24 g/L，12 g/L 比较合适。

表 2 镀液中磷酸对镀件的影响

Table 2 Effect of the phosphoric acid amount in the electrolyte on the plating articles

| 磷酸的量/mL | 电镀后对镀件的评价 |
|---------|------------------------|
| 0~12 | 随磷酸量增多镀件光亮度逐渐增加 |
| 12~140 | 随磷酸量增多镀件光亮度基本不变，气泡逐渐增多 |
| 140~200 | 镀件有白雾，且逐渐变成灰白，发乌 |
| 200 以上 | 随磷酸量增加镀件逐渐变黑，直到镀不上 |

说明：硫酸量为 24 g/L；铈含量为 2.0 g/L。

2.2 温度对电流效率的影响

镀液以 1 L 为开缸液，铈为 2.0 g，硫酸为 24 g，磷酸为 12 g，电流密度为 1.0 A/dm² 的条件下，在不同的温度 10、20、30、40、50、60、70、80 下与电流效率的关系如图 2 所示。

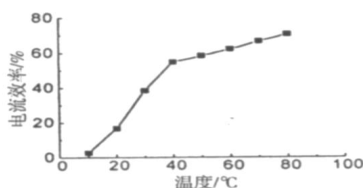


图 2 温度对电流效率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on the current efficiency

从上图可看出，温度低于 20 时，电流效率很低，镀层应力大。随着温度的升高，允许电流密度值随之增大，电流效率也提高，镀层应力减小。但温度太高，溶液蒸发量大，且夹带大量的硫酸雾汽，恶化操作条件；温度太低电流效率大大降低，镀层不亮。一般采用在 40 左右电镀。

2.3 电流密度对电流效率的影响

镀液以 1 L 为开缸液，铈为 2 g，硫酸为 24 g，磷酸为 12 g，温度为 40 的条件下，在不同电流密度 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 A/dm² 下与电流效率的关系如图 3 所示。

从图 3 可看出，电流密度在 1.0 A/dm² 时，电流效率有 1 个最大值。从镀件上看，电流密度太小，镀层不亮，当电流密度大于 0.2 A/dm² 后，镀层色泽逐渐增强至白亮。当电流密度在 0.5 ~

1.5 A/dm² 时，电流效率较高，阴极析氢少，镀层白亮悦目。电流密度大于 1.5 A/dm² 后，析氢严重，电流效率急剧下降，且镀层脆性增大，镀层与基体结合力下降，这是浓差极化增大所致。因此把电流密度设为 1.0 A/dm²。

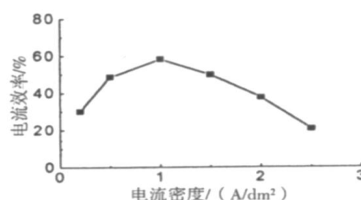


图 3 电流密度对电流效率的影响

Fig. 3 Influence of current density on the current efficiency

2.4 添加剂量对电流效率及镀件白度影响

光亮剂的种类很多，主要有无机盐，如硝酸铅、硫酸铜、硫酸铈、硫酸铋、硫酸镉等，还有有机类，如酚磺酸、羟基萘磺酸、吡啶磺酸、桥连二苯磺酸、水溶性硅油等。由于无机盐添加剂毒性大，一般不采用。我们的光亮添加剂是自制无毒的有机物^[5]。

镀液以 1 L 为开缸液，铈为 2 g，硫酸为 24 g，磷酸为 12 g，电流密度为 1.0 A/dm²，温度为 40 的条件下，在不同添加剂量 0、2、4、6、8、10 mg 时与镀件白度和电流效率的关系如图 4 所示。

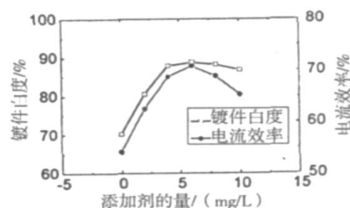


图 4 添加剂量对电流效率及镀件白度的影响

Fig. 4 Influence of the additive dosage on the current efficiency and brightness of the plating articles

从上图可看出，添加剂对镀液有很大的影响，特别是对镀件的白度影响较大，其次是对镀层的内应力也有影响。当添加剂用量为 6 mg/L 时，镀件白度和电流效率都达到最大值，其白度与进口镀件的白度相当。而在不加添加剂的镀液电镀，其镀件白度极差，且即使采用 0.2 A/dm² 小电流密度镀 0.5 μm 厚的镀层，它的内应力也比较大。因此，镀液中添加添加剂能大大降低镀层的内应力。在本工艺中，即使用 2.0 A/dm² 的电流密度，镀层厚 2 μm 也没有发现裂纹，且通过结合力的试验。最

后把添加剂量定为 6 mg/L。

2.5 铑含量对电流效率及镀件白度的影响

镀液以 1 L 为开缸液，硫酸为 24 g，磷酸为 12 g，添加剂量为 6 mg，电流密度为：1.0 A/dm²，温度为 40 的条件下，在不同铑含量 0.5、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g 时与镀件白度和电流效率的关系如图 5 所示。

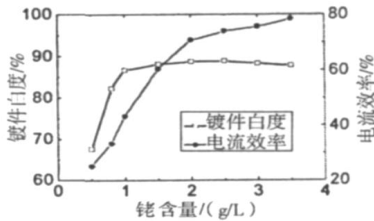


图 5 铑含量对电流效率及镀件白度的影响

Fig.5 The content of Rhodium on the current efficiency and brightness of the plating articles

从上图可看出，铑含量低于 1.0 g/L 时，镀层颜色发红，没有光泽，应许的电流密度低，电流效率也很低，所以镀件脆性大，有的镀层发生龟裂，因此生产时经常要加入高浓度硫酸铑液。随着铑含量的增多，镀层的白度逐渐增加，电流效率也随着增高。铑含量高于 1.5 g/L 时，白度变化不大，当铑含量大于 3.0 g/L 时，镀件有发白现象，且电镀速度太快，镀层不均匀，与基体金属结合力不好。电镀时铑含量一般控制在 1.0~2.5 g/L。

2.6 稳定剂对镀液的影响

在镀铑时，随着镀铑时间增加，镀液颜色由亮黄色变成暗棕色，使镀液不稳定。主要是因为阳极发生析氧反应，而氧气氧化能力较强，使镀液变质。加了少量稳定剂，就使镀液稳定了，即使在较高的硫酸浓度及较高的温度 70~80 时，镀液仍很稳定。

2.7 时间对耐腐蚀的影响

镀液以 1 L 为开缸液，硫酸为 24 g，磷酸为 12 g，添加剂量为 6 mg/L，电流密度为 1.0 A/dm²，温度为 40 的条件下，铑含量为 2.0 g，取

不同时间镀的镀件在饱和的硫化钾溶液中浸泡 2 min 钟做耐腐蚀试验，结果如表 3 所示。

表 3 镀件电镀时间对耐腐蚀的影响

Table 3 Effect of electroplating time on the corrosion resistance property of the plating articles

| 电镀时间 | 10 s | 20 s | 30 s | 40 s |
|------|---------|---------|---------|----------|
| 腐蚀情况 | 30 s 开始 | 50 s 开始 | 90 s 开始 | 120 s 未见 |

2.8 杂质对镀液的影响

在电镀时，挂具要经常清洗，停镀时镀槽要加盖，防止掉入灰尘等，以免带入无机和有机杂质污染镀液。而杂质对镀液的影响很大，特别是对氯离子、金属阳离子和有机杂质的污染很敏感。一般杂质含量在 1×10^{-6} 以上就对镀液产生影响。

3 结 论

(1) 根据实验研究结果得到较好的镀铑液配方及工艺：在 1 L 溶液中，铑 2 g，硫酸 24 g，磷酸 12 g，添加剂量 6 mg，电流密度 1.0 A/dm²，电镀温度 40。次工艺镀出的镀件外观白亮，反光率高，色调柔和，抗腐蚀性强，镀层耐磨性好，尤其适用于装饰性电镀。

(2) 该镀铑液已经有几家厂家应用，主要用于首饰行业，眼镜行业。铑粉已经反应了几千克，生产的镀铑液质量稳定，性能好，得到用户好评。

参考文献：

[1] 程佩璐，黄文予，解鹏．光亮镀铑新工艺 [J]．电镀与精饰，1994，16 (6)：8-10.

[2] 吴祖昌，李静波，朱庚惠．印刷电路板镀铑新工艺的研究 [J]．电镀与涂饰，2001，20 (1)：7-11.

[3] 吴祖昌，李静波，朱庚惠．印刷电路板镀铑新工艺的研究与应用 [J]．材料保护，2001，34 (5)：24-25.

[4] 张允诚，胡如南，向荣．电镀手册 [M]．北京：国防工业出版社，1997. 948-949.

[5] Erika Kreuter, Werner Kuhn, Rodench, et al. Electrolytic bath for the deposition of rhodium coatings [P]. US: 4402802, 1983-09-06.

[6] 毛应龙，纪周礼．镀铑液的研究 [J]．玻璃纤维，2003，(6)：10-16.