



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105319258 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201410321653. X

(22) 申请日 2014. 07. 08

(71) 申请人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路 885 号

(72) 发明人 张家琪 朱颖 张晴 宗开梅

王凌

(74) 专利代理机构 上海集信知识产权代理有限

公司 31254

代理人 肖祎

(51) Int. Cl.

G01N 27/416(2006. 01)

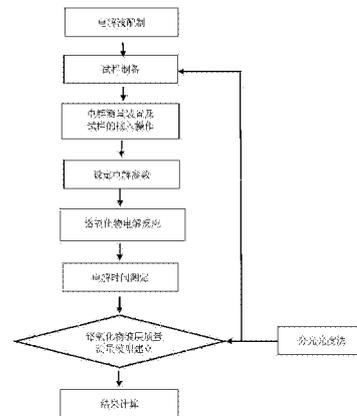
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法

(57) 摘要

本发明公开了一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法,其包括如下步骤:a) 配制电解液;b) 制样,并去除样品表面的油膜;c) 将样品装入电解测量装置中,设定电镀铬板的铬氧化物镀层的电解电流密度为 25 ~ 50uA;d) 测量电解时间与氧化还原电位,得到时间和电位的关系曲线,当电位从上升开始向下降趋势转化时终止测量,所述电解曲线中存在一拐点,通过所述拐点确定电解反应终止的时间;e) 利用现有技术测定若干样品的铬氧化物镀层质量,测定相应样品的铬氧化物镀层电解时间,建立铬氧化物镀层质量电解法测量模型,利用电解时间即推算出铬氧化物镀层的质量。本发明的优点在于:1. 具有较好的精密度;2. 与现有技术相比,无显著性差异;3. 具有测量快速简便。



1. 一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - a) 配制电镀铬板氧化物镀层的电解液;
 - b) 制样,并去除样品表面的油膜;
 - c) 将步骤 b) 中得到的样品装入电解测量装置的电解槽中,在所述电解槽中加入步骤 a) 中制备的电解液,设定电镀铬板的铬氧化物镀层的电解电流密度为 $25 \sim 50\mu\text{A}$;
 - d) 启动电镀铬板的铬氧化物镀层的电解反应,同时测量电解时间与氧化还原电位,得到时间和电位的关系曲线,当电位从上升开始向下降趋势转化时终止测量,所述电解曲线中存在一拐点,通过所述拐点确定电解反应终止的时间;
 - e) 另制备若干不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品,同一铬氧化物镀层质量的所述样品又分为两组,一组用现有方法测定氧化物镀层的质量 C ,另一组采用步骤 a) ~ d) 的方法测定相应样品的铬氧化物镀层电解时间 t ,建立铬氧化物镀层质量电解法测量模型 $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$,式中 K 为校正系数,利用电解时间 t 即推算出铬氧化物镀层的质量 C ;其中,所述电解测量装置包括回收槽,所述回收槽上设有两个电解槽,所述电解槽内均设有指示电极和辅助电极,电解槽的侧壁均设有密封圈,两个电解槽之间设有连接杆,其中一个电解槽的外侧设有推杆,所述指示电极、辅助电极及样品均与恒电流源电连接,所述恒电流源与信号采集装置电连接。
2. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:所述电解液为 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 的磷酸盐溶液。
3. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:步骤 d) 中,所述通过拐点确定电解反应终止时间的方法为两切线法或软件自动识别。
4. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:步骤 e) 中所述的现有方法为分光光度法。
5. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:所述信号采集装置为 XY 图形记录仪。
6. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:所述恒电流源为模拟恒电流源。
7. 根据权利要求 1 所述的测定方法,其特征在于:所述电解测量装置还包括试剂槽,所述试剂槽设置与第一电解槽和第二电解槽上方,试剂槽底部设有可通入第一电解槽和第二电解槽内的两个加液管。

一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀铬钢板质量评价,具体为一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法。

背景技术

[0002] 电镀铬钢板是将冷轧薄钢板在无水铬酐水溶液中进行阴极还原,在钢板表面形成金属铬镀层和铬的水合氧化物镀层的产品,其结构有四层:钢基板、金属铬镀层、铬氧化物镀层和油膜。电镀铬钢板,简称为镀铬板,也称为无锡钢板,其英文为 Tin Free Steel,缩写为 TFS,它是替代镀锡板使用,而又不镀锡的薄钢板。

[0003] 镀铬板的生产成本比镀锡板低,具有镀层附着力强、印刷性好、无毒、抗硫性好等特点,其加工成型性及机械强度与镀锡板大致相同。采用镀铬钢板代替镀锡板是未来包装行业的发展方向,因此近年来镀铬板产量在国内外的应用逐年增加。

[0004] 关于镀铬板铬氧化物镀层的构成有不同的观点,如其化合物成分为: Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $2\text{CrO}0\text{H}$ 、 $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$ 等,也有人提出含羟基基化合物的构造。

[0005] 镀铬板铬氧化物镀层质量将影响镀铬板的耐腐蚀性能,主要表现为影响镀铬板有机涂料的附着力、抗硫化腐蚀能力等性能。国际上对镀铬板铬氧化物镀层质量是用铬氧化物镀层中的铬含量表示,用单面 Cr mg/m^2 表示(以下镀铬板铬氧化物镀层质量均以每平方米面积上铬氧化物镀层中铬含量毫克表示)。JIS G3315 ~ 2008《无锡薄钢板》规定铬氧化物镀层质量最小平均为 5mg/m^2 ,最大平均为 35mg/m^2 ,因此镀铬板铬氧化物镀层质量的检测被作为评判镀铬板产品质量的重要指标。

[0006] 目前,国内还没有电镀铬钢板铬氧化物镀层质量的检测标准。通过检索,没有检索到相关的专利,仅查询到镀铬板产品标准中涉及到一些检测方法标准,这些镀铬板产品标准有 JIS G3315 ~ 2008《无锡薄钢板》、ASTM A657 ~ 13《一次冷轧、二次冷轧电镀铬产品标准规范》、ISO 11950:1995《冷轧电镀铬/铬氧化物镀层钢板》和 EN 10202:2001《冷轧电镀锡和电镀铬钢板》。另外还查询到在《材料保护》期刊 1995 年 11 月刊登的一篇文章《无锡镀铬层及水合氧化物层中铬的快速测定》。

[0007] JIS G3315 ~ 2008《无锡薄钢板》产品标准的附录 C 有采用分光光度法和 X 荧光光谱法测定电镀铬板铬氧化物镀层质量的测定方法。ASTM A657 ~ 13《一次冷轧、二次冷轧电镀铬产品标准规范》的附录 A2 和 A3 分别采用原子吸收光谱法和分光光度法测定电镀铬板铬氧化物镀层质量。ISO 11950:1995《冷轧电镀铬/铬氧化物镀层钢板》产品标准的附录 A1 采用分光光度法测定电镀铬板铬氧化物镀层质量。EN 10202:2001《冷轧电镀锡和电镀铬钢板》的附录 E1 采用分光光度法测定电镀铬板铬氧化物镀层质量。

[0008] 上述产品标准的附录中推荐使用的分光光度法,是将样品在不低于 90°C 的 7.5N 氢氧化钠介质保持 5 ~ 10 分钟,将镀铬板铬氧化物镀层溶解(利用金属铬在碱性介质中不溶解的性能),然后将溶解的铬全部氧化为六价铬,在一定酸度下,用二苯卡巴肼显色,用分光光度法测定铬含量,再计算出镀铬板铬氧化物镀层中的铬含量 (mg/m^2)。

[0009] X 荧光光谱法是先利用 X 荧光光谱仪测定电镀铬板铬的荧光强度,然后将样板用在不低于 90℃ 的 7.5N 氢氧化钠介质保持 5 ~ 10 分钟,将铬氧化物镀层除去,再用 X 荧光光谱仪测定铬的荧光强度,通过前后铬的荧光强度的差值即可计算出电镀铬板铬氧化物镀层中的铬含量 (mg/m^2)。

[0010] ASTM A657 ~ 2013 产品标准中附录 A2 的原子吸收光谱法为首选方法,它是采用 7.5N 氢氧化钠溶液将电镀铬板铬氧化物镀层溶解,然后用原子吸收光谱仪测定溶解液中的铬含量,再计算出电镀铬板铬氧化物镀层中的铬含量 (mg/m^2)。

[0011] 另外,《材料保护》期刊 1995 年 11 月刊登的《无锡镀铬层及铬水合氧化物层中铬的快速测定》论文,该论文笔者是采用在 H_2O_2 介质中用 5% 氢氧化钠溶液溶解铬氧化物镀层,用原子发射光谱仪测定溶液中铬含量,再计算出电镀铬板铬氧化物镀层中的铬含量 (mg/m^2)。

[0012] 在上述方法中,分光光度法为经典化学分析方法,具有准确度高等特点,但该方法操作复杂,测定周期长,测定一个样品需要 1.5 小时;X 荧光光谱法具有快速等特点,该方法为相对测量法,其准确度取决于分光光度法,X 荧光光谱法设备投资费用较昂贵,需要用化学法前处理和两次测定;原子发射光谱法属于经典化学分析方法,其准确度与分光光度法相同,该方法虽然较分光光度法有所简化,然而也存在操作复杂、测定时间长等缺点。

发明内容

[0013] 本发明提出了采用电解法测定电镀铬钢板铬氧化物镀层质量的测定方法,利用电镀铬板铬氧化物镀层在中性磷酸盐电解液中被阳极氧化发生电位突跃,通过铬氧化物电解曲线 ($U \sim t$) 得到铬氧化物的电解时间 (t),并根据分光光度法测得的铬氧化物镀层中铬含量 (C),建立铬氧化物镀层中铬含量 (C) 与电解时间 (t) 的电解法测量模型,通过电解法测量样品中铬氧化物镀层的电解时间 (t),可以快速测定电镀铬钢板铬氧化物镀层质量。

[0014] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0015] 一种电镀铬板中铬氧化物镀层的质量测定方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0016] a) 配制电镀铬板氧化物镀层的电解液;

[0017] b) 制样,并去除样品表面的油膜;

[0018] c) 将步骤 b) 中得到的样品装入电解测量装置的电解槽中,在所述电解槽中加入步骤 a) 中制备的电解液,设定电镀铬板的铬氧化物镀层的电解电流密度为 25 ~ 50 μA ;

[0019] d) 启动电镀铬板的铬氧化物镀层的电解反应,同时测量电解时间与氧化还原电位,得到时间和电位的关系曲线,当电位从上升开始向下降趋势转化时终止测量,所述电解曲线中存在一拐点,通过所述拐点确定电解反应终止的时间;

[0020] e) 另制备若干不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品,同一铬氧化物镀层质量的所述样品又分为两组,一组用现有方法测定氧化物镀层的质量 C ,另一组采用步骤 a) ~ d) 的方法测定相应样品的铬氧化物镀层电解时间 t ,建立铬氧化物镀层质量电解法测量模型 $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$,式中 K 为校正系数,利用电解时间 t 即推算出铬氧化物镀层的质量 C ;

[0021] 其中,所述电解测量装置包括回收槽,所述回收槽上设有两个电解槽,所述电解槽内均设有指示电极和辅助电极,电解槽的侧壁均设有密封圈,两个电解槽之间设有连接杆,其中一个电解槽的外侧设有推杆,所述指示电极、辅助电极均与恒电流源电连接,所述恒电流源与信号采集装置电连接。

- [0022] 作为优选方案,所述电解液为 pH = 6 ~ 8 的磷酸盐溶液。
- [0023] 作为优选方案,步骤 d) 中,所述通过拐点确定电解反应终止时间的方法为两切线法或软件自动识别。
- [0024] 作为优选方案,步骤 e) 中所述的现有方法为分光光度法。
- [0025] 作为优选方案,所述信号采集装置为 XY 图形记录仪。
- [0026] 作为优选方案,所述恒电流源为模拟恒电流源。
- [0027] 作为优选方案,所述电解测量装置还包括试剂槽,所述试剂槽设置与第一电解槽和第二电解槽上方,试剂槽底部设有可通入第一电解槽和第二电解槽内的两个加液管。
- [0028] 本发明的优点在于:
- [0029] 1. 本发明所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法的精度试验结果表明:该试验方法的相对标准偏差为 3.16% (n = 11),具有较好的精密度;
- [0030] 2. 本发明所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法与分光光度法进行对比试验, $T = 0.42 < t_{3(0.95,10)}(2.23)$,无显著性差异;
- [0031] 3. 本发明提出电镀铬板铬氧化物镀层质量的电解法测定方法具有测量快速简便等特点,无需对样品的铬氧化物镀层进行溶解剥离等前处理操作,数分钟即可测定一个样品,可以较好地满足现场工艺控制的检测要求。

附图说明

- [0032] 图 1 为电镀铬板电解测量装置示意图;
- [0033] 图 2 为电镀铬板电解测量工艺流程图;
- [0034] 图 3 为电镀铬板铬氧化物镀层电解曲线及电解终点判断;
- [0035] 图 4 为试样制备的取样示意图;
- [0036] 图 5 为电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型建立的取样示意图;
- [0037] 图 6 为电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型。
- [0038] 图 1 中,1、电解槽;2、连接杆;3、密封圈;4、恒电流源;5、信号采集装置;6、推杆;7、样品;8、辅助电极;9、指示电极;10、试剂槽;11、开关;12、加液管;13、回收槽。

具体实施方式

- [0039] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细阐述。
- [0040] 本发明所述的电解测量装置结构如图 1 所示,两个电解槽 1 之间设有连接杆 2,电解槽 1 的内侧壁上设有密封圈 3,其中一个电解槽 1 的外侧设有推杆 6,两个电解槽 1 内均设有辅助电极 8 和指示电极 9,辅助电极 8 和指示电极 9 均与恒电流源 4 电连接,恒电流源 4 与信号采集装置 5 电连接,两个电解槽 1 之间夹设有样品 7,两个电解槽 1 上方设有试剂槽 10,试剂槽 10 底部设有同时与两个电解槽相通的加液管 12,加液管 12 顶端设有开关 11,两个电解槽 1 下方设有回收槽 13。
- [0041] 本发明的方法工艺流程如图 2 所示,简言之,包括如下步骤:
- [0042] a) 配制电镀铬板氧化物镀层的电解液;
- [0043] b) 制样,并去除样品表面的油膜;
- [0044] c) 将步骤 b) 中得到的样品装入电解测量装置的电解槽中,在所述电解槽中加入

步骤 a) 中制备的电解液, 设定电镀铬板的铬氧化物镀层的电解电流密度为 $25 \sim 50\mu\text{A}$;

[0045] d) 启动电镀铬板的铬氧化物镀层的电解反应, 同时测量电解时间与氧化还原电位, 得到时间和电位的曲线, 当电位从上升开始向下降趋势转化时终止测量, 所述电解曲线中存在一拐点, 通过所述拐点确定电解反应终止的时间;

[0046] e) 制备若干不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品, 分别用现有方法测定氧化物镀层的质量 C , 采用步骤 a) ~ d) 的方法测定相应样品的铬氧化物镀层电解时间 t , 建立铬氧化物镀层质量电解法测量模型 $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$, 式中 K 为校正系数, 利用电解时间 t 即推算出铬氧化物镀层的质量 C 。

[0047] 实施例 1:

[0048] 1. 电解液配制: 称取 7.6 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.85 克 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于 1 升蒸馏水中, 此电解液 PH 值约为 7.1;

[0049] 2. 试样制备: 从试样板宽的操作侧、中部和传动侧各冲制一枚直径为 57.3mm 的圆片试样, 如图 4 所示; 采用无水乙醇去除试样表面的油膜。

[0050] 3. 电解测量装置及试样的接入操作

[0051] 3.1 将试样放入电解槽中, 合上推杆 6, 将电解槽关闭。

[0052] 3.2 采用两个电解槽, 它由两个电解槽 1 通过连接杆 2 拼接而成, 可以同时测量样品正反两面的电镀铬板铬氧化物镀层质量。

[0053] 3.3 通过密封圈 3 将样品封闭, 此封闭面积即为样品的电解面积。

[0054] 3.4 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测定采用三电极法, 分别为样品电极 7、辅助电极 8、指示电极 9; 在双面测量电镀铬板铬氧化物镀层质量中, 样品电极 7 为公共阳极。

[0055] 3.5 信号采集 5 为 PC 计算机, 恒电流源 4 为双面数字恒电流源, 共阳输出, 可同时提供样品正反两面电解反应所需的电流, 其参数由 PC 计算机控制;

[0056] 3.6 打开开关 11, 铬氧化物电解液从试剂槽 10 由于重力作用通过加液管 12 加入到双面电解槽中, 当电解液完全充满双面电解槽时关闭开关 11;

[0057] 3.7 镀铬板铬氧化物镀层电解测量结束后, 通过推杆 5 打开双面电极槽, 取出样品 7, 氧化铬电解液由于重力作用流入下面的回收槽 13 中, 回收铬氧化物电解液;

[0058] 4. 设定电解参数: 试样的电解直径为 33.5mm, 其面积为 881.415mm^2 , 设定镀铬板铬氧化物镀层电解电流 i 为 $425\mu\text{A}$, 此时镀铬板铬氧化物镀层电解电流为 $48.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0059] 5. 启动电解反应: 启动 PC 计算机测量程序, 双路恒电流源 4 启动, 电镀铬板氧化铬镀层开始电解反应, PC 计算机采集电镀铬板铬氧化物镀层电解反应过程中电解特性值 (电流 i 、电压 u 和时间 t 等)。电镀铬板铬氧化物镀层先被阳极氧化, 在此过程中其电位不断上升, 当电镀铬板铬氧化物镀层完全被阳极氧化后, 下层的金属铬随之被阳极氧化, 其输出电位随之下落。当 PC 计算机采集的电位从最初上升转化为下降趋势时终止测量;

[0060] 6. 测定电解时间: PC 计算机采集到镀铬板铬氧化物镀层的电解曲线 ($u \sim t$), 从电解曲线 ($u \sim t$) 上升平滑处 a 和电解曲线 ($u \sim t$) 曲线下降平滑处 b 分别作两条切线 I 和 II, 两条切线的交点 c 为电解曲线 ($u \sim t$) 的拐点即铬氧化物镀层的电解终点, c 点对应的的时间即为镀铬板铬氧化物镀层的电解时间 $t(\text{sec})$, 通过软件自动得到铬氧化物镀层的电解终点的时间 $t(\text{sec})$, 如图 3 所示。

[0061] 7. 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型的建立

[0062] 根据电镀铬板铬氧化物镀层分光光度法测量值与电解法测量时间 (t), 建立电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型。

[0063] 7.1 收集一套不同铬氧化物镀层质量的电镀铬样板, 沿电镀铬板轧制方向连续取 2 块 57.3mm 的圆片样品, 分别编为 A 组 (1, 2, 3, ……) 和 B 组 (1, 2, 3, ……), 如图 5 所示;

[0064] 7.2 将 A 组试样分别按分光光度法试验步骤测定铬氧化物镀层质量 (C);

[0065] 7.3 将 B 组试样分别按电解法试验步骤 3 至 6 测定铬氧化物镀层的电解时间 (t);

[0066] 7.4 选取 24 组不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品, 覆盖日常检测的铬氧化物镀层质量范围, 按上述 7.1 ~ 7.3 步骤分别采用分光光度法测量铬氧化物镀层质量 (C) 和采用电解法测定铬氧化物镀层电解时间 (t);

[0067] 7.5 将铬氧化物镀层电解时间 (t) 和分光光度法测得的铬氧化物镀层质量 (C) 进行一次线性回归, 其相关系数 $r = 0.996$, 具有较好的线性相关性, 由此可得到铬氧化物镀层质量 (C) 与电解时间 (t) 的线性方程:

[0068] $C(\text{mg}/\text{m}^2) = 0.305 \times t$ 式中 K 为校正系数

[0069] 据此建立了铬氧化物镀层质量电解法测量模型, 如图 6 所示。

[0070] 8. 结果计算: 通过步骤 6 得到电镀铬样板铬氧化物镀层的电解时间 (t), 根据步骤 7 得到的测量模型即可计算得到铬氧化物镀层的质量 (C)。

[0071] 计算公式: $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$;

[0072] 式中: C — 镀铬板铬氧化物质量, 单位: mg/m^2 ;

[0073] K — 校准系数 (针对宝钢 1220 镀铬板试验得到的 $K = 0.305$);

[0074] t — 镀铬板铬氧化物电解时间, 单位: sec;

[0075] 镀铬板铬氧化物质量计算结果保留到小数点后 1 位。

[0076] 9、根据步骤 6 得到样品铬氧化物正反面电解时间 t 分别为 39.73sec 和 42.86sec, 根据步骤 8 的结果计算得到样品中正反两面铬氧化物质量分别为 $12.1\text{mg}/\text{m}^2$ 和 $13.1\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0077] 实施例 2:

[0078] 1. 电解液配制: 将 15.3 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 1 升蒸馏水中, 然后用 10wt% 氢氧化钠溶液调节其酸度为 $\text{PH} = 7$, 此溶液为电镀铬板铬氧化物镀层的电解液。

[0079] 2. 试样制备: 从试样板宽的操作侧、中部和传动侧各冲制一枚直径为 57.3mm 的圆片试样, 如图 4 所示, 采用无水乙醇去除试样表面的油膜。

[0080] 3. 电解测量装置及试样的接入操作

[0081] 3.1 将试样放入电解槽中, 合上推杆 6, 将电解槽关闭。

[0082] 3.2 采用两个电解槽, 它由两个电解槽 1 通过连接杆 2 拼接而成, 可以同时测量样品正反两面的电镀铬板铬氧化物镀层质量。

[0083] 3.3 通过密封圈 3 将样品封闭, 此封闭面积即为样品的电解面积。

[0084] 3.4 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测定采用三电极法, 分别为样品电极 7、辅助电极 8、指示电极 9; 在双面测量电镀铬板铬氧化物镀层质量中, 样品电极 7 为公共阳极。

[0085] 3.5 信号采集 5 为 PC 计算机, 恒电流源 4 为双面数字恒电流源, 共阳输出、可同时提供样品正反两面电解反应所需的电流, 其参数由 PC 计算机控制, 双面数字恒电流源可同时提供试样正反两面铬氧化物镀层质量。

[0086] 3.6 打开开关 11, 铬氧化物电解液从试剂槽 10 由于重力作用通过加液管 12 加入到双面电解槽中, 当电解液完全充满双面电解槽时关闭开关 11。

[0087] 3.7 镀铬板铬氧化物镀层电解测量结束后, 通过推杆 5 打开双面电极槽, 取出样品 7, 氧化铬电解液由于重力作用流入下面的回收槽 13 中, 回收铬氧化物电解液。

[0088] 4. 设定电解参数: 试样的电解面积为直径 33.5mm, 其面积为 881.415mm^2 , 设定镀铬板铬氧化物镀层电解电流 i 为 $425\mu\text{A}$, 此时镀铬板铬氧化物镀层电解电流为 $48.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0089] 5. 启动电解反应: 启动 PC 计算机测量程序, 双路恒电流源 4 启动, 电镀铬板氧化铬镀层开始电解反应, PC 计算机采集电镀铬板铬氧化物镀层电解反应过程中电解特性值 (电流 i 、电压 u 、时间 t 等)。电镀铬板铬氧化物镀层先被阳极氧化, 在此过程中其电位不断上升, 当电镀铬板铬氧化物镀层完全被阳极氧化后, 下层的金属铬随之被阳极氧化, 其输出电位随之下降。当 PC 计算机采集的电位从最初上升转化为下降趋势时终止测量。

[0090] 6. 测定电解时间: PC 计算机采集到镀铬板铬氧化物镀层的电解曲线 ($u \sim t$), 从电解曲线 ($u \sim t$) 上升平滑处 a 和电解曲线 ($u \sim t$) 曲线下降平滑处 b 分别作两条切线 I 和 II, 两条切线的交点 c 为电解曲线 ($u \sim t$) 的拐点即铬氧化物镀层的电解终点, c 点对应的的时间即为 镀铬板铬氧化物镀层的电解时间 $t(\text{sec})$, 可以通过软件自动得到铬氧化物电解终点时的电解时间 $t(\text{sec})$, 如图 3 所示。

[0091] 7. 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型的建立

[0092] 根据电镀铬板铬氧化物镀层分光光度法测量值与电解法测量时间 (t), 建立电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型。

[0093] 7.1 收集一套不同铬氧化物镀层质量的电镀铬样板, 沿电镀铬板轧制方向连续取 2 块 57.3mm 的圆片样品, 分别编为 A 组 (1, 2, 3, ……) 和 B 组 (1, 2, 3, ……), 如图 5 所示。

[0094] 7.2 将 A 组试样分别按分光光度法试验步骤测定铬氧化物镀层质量 (C)。

[0095] 7.3 将 B 组试样分别按电解法试验步骤 3 至 6 测定铬氧化物镀层的电解时间 (t)。

[0096] 7.4 选取 24 组不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品, 覆盖日常检测的铬氧化物镀层质量范围, 按上述 7.1 ~ 7.3 步骤分别采用分光光度法测量铬氧化物镀层质量 (C) 和采用电解法测定铬氧化物镀层电解时间 (t)。

[0097] 7.5 将铬氧化物镀层电解时间 (t) 和分光光度法测得的铬氧化物镀层质量 (C) 进行一次线性回归, 其相关系数 $r = 0.996$, 具有较好的线性相关性, 由此可得到铬氧化物镀层质量 (C) 与电解时间 (t) 的线性方程

[0098] $C(\text{mg}/\text{m}^2) = 0.305 \times t$ 式中 K 为校正系数

[0099] 据此建立了铬氧化物镀层质量电解法测量模型, 如图 6 所示

[0100] 8. 结果计算: 通过步骤 6 得到的电镀铬样板铬氧化物镀层的电解时间 (t), 通过步骤 7 得到的测量模型可以计算得到铬氧化物镀层的质量 (C)。

[0101] 计算公式: $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$

[0102] 式中: C — 镀铬板铬氧化物质量, 单位: mg/m^2 ;

[0103] K — 校准系数 (针对宝钢 1220 镀铬板试验得到的 $K = 0.305$);

[0104] t — 镀铬板铬氧化物电解时间, 单位: sec ;

[0105] 镀铬板铬氧化物质量计算结果保留到小数点后 1 位。

[0106] 9、根据步骤 6 得到样品铬氧化物正反面电解时间 t 分别为 33.77ec 和 31.15sec, 根据步骤 8 的结果计算得到样品中正反两面铬氧化物质量分别为 $10.3\text{mg}/\text{m}^2$ 和 $9.5\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0107] 实施例 3:

[0108] 1. 电解液配制:称取 7.6 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.85 克 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于 1 升蒸馏水中,此电解液的 PH 值约为 7.1。

[0109] 2. 试样制备:从试样板宽的操作侧、中部和传动侧各冲制一枚直径为 57.3mm 的圆片试样,如图 4 所示。采用无水乙醇去除试样表面的油膜。

[0110] 3. 电解测量装置及试样的接入操作

[0111] 3.1 将试样放入电解槽中,合上推杆 6,将电解槽关闭。

[0112] 3.2 采用一个电解槽 1,用一个固定板替代另一个电解槽,用于测量样品单面的电镀铬板铬氧化物镀层质量。

[0113] 3.3 通过密封圈 3 将样品封闭,此封闭面积即为样品的电解面积。

[0114] 3.4 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测定采用三电极法,分别为样品电极 7、辅助电极 8、指示电极 9。

[0115] 3.5 信号采集 5 为 PC 计算机,恒电流源 4 为数字恒电流源,其参数由 PC 计算机控制,数字恒电流源可提供试样中铬氧化物镀层质量电解所需的电流等。

[0116] 3.6 打开开关 11,铬氧化物电解液从试剂槽 10 由于重力作用通过加液管 12 加入到双面电解槽中,当电解液完全充满双面电解槽时关闭开关 11。

[0117] 3.7 镀铬板铬氧化物镀层电解测量结束后,通过推杆 5 打开双面电极槽,取出样品 7,氧化铬电解液由于重力作用流入下面的回收槽 13 中,回收铬氧化物电解液。

[0118] 4. 设定电解参数:试样的电解直径 33.5mm,其面积为 881.415mm^2 ,设定镀铬板铬氧化物镀层电解电流 i 为 $425\mu\text{A}$,此时镀铬板铬氧化物镀层电解电流为 $48.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0119] 5. 启动电解反应:启动 PC 计算机测量程序,恒电流源 4 启动,电镀铬板氧化铬镀层开始电解反应,PC 计算机采集电镀铬板铬氧化物镀层电解反应过程中电解特性值(电流 i 、电压 u 、时间 t 等)。电镀铬板铬氧化物镀层先被阳极氧化,在此过程中其电位不断上升,当电镀铬板铬氧化物镀层完全被阳极氧化后,下层的金属铬随之被阳极氧化,其输出电位随之下降。当 PC 计算机采集的电位从最初上升转化为下降趋势时终止测量。

[0120] 6. 测定电解时间:PC 计算机采集到镀铬板铬氧化物镀层的电解曲线 ($u \sim t$),从电解曲线 ($u \sim t$) 上升平滑处 a 和电解曲线 ($u \sim t$) 曲线下降平滑处 b 分别作两条切线 I 和 II,两条切线的交点 c 为电解曲线 ($u \sim t$) 的拐点即铬氧化物镀层的电解终点,c 点对应的时间即为镀铬板铬氧化物镀层的电解时间 $t(\text{sec})$,可以通过软件自动得到铬氧化物电解终点时的电解时间 $t(\text{sec})$,如图 3 所示。

[0121] 7. 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型的建立

[0122] 根据电镀铬板铬氧化物镀层分光光度法测量值与电解法测量时间 (t),建立电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型。

[0123] 7.1 收集一套不同铬氧化物镀层质量的电镀铬样板,沿电镀铬板轧制方向连续取至 2 块 57.3mm 的圆片试样,分别编为 A 组 (1,2,3, ……) 和 B 组 (1,2,3, ……),如图 5 所示。

[0124] 7.2 将 A 组试样分别按分光光度法试验步骤测定铬氧化物镀层质量 (C)。

- [0125] 7.3 将 B 组试样分别按电解法试验步骤 3 至 6 测定铬氧化物镀层的电解时间 (t)。
- [0126] 7.4 选取 24 组不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品,覆盖日常检测的铬氧化物镀层质量范围,按上述 7.1 ~ 7.3 步骤分别采用分光光度法测量铬氧化物镀层质量 (C) 和采用电解法测定铬氧化物镀层电解时间 (t)。
- [0127] 7.5 将铬氧化物镀层电解时间 (t) 和分光光度法测得的铬氧化物镀层质量 (C) 进行一次线性回归,其相关系数 $r = 0.996$,具有较好的线性相关性,由此可得到铬氧化物镀层质量 (C) 与电解时间 (t) 的线性方程
- [0128] $C(\text{mg}/\text{m}^2) = 0.305 \times t$ 式中 K 为校正系数
- [0129] 据此建立了铬氧化物镀层质量电解法测量模型,如图 6 所示。
- [0130] 8. 结果计算:通过步骤 6 得到的电镀铬样板铬氧化物镀层的电解时间 (t),通过步骤 7 得到的测量模型可以计算得到铬氧化物镀层的质量 (C)。
- [0131] 计算公式: $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$
- [0132] 式中:C—镀铬板铬氧化物质量,单位: mg/m^2 ;
- [0133] K—校准系数(针对宝钢 1220 镀铬板试验得到的 $K = 0.305$);
- [0134] t—镀铬板铬氧化物电解时间,单位:sec;
- [0135] 铬板铬氧化物质量计算结果保留到小数点后 1 位。
- [0136] 9、根据步骤 6 得到样品待测面铬氧化物电解时间 t 为 38.03sec,根据步骤 8 的结果计算得到样品中待测面铬氧化物质量为 $11.6\text{mg}/\text{m}^2$ 。
- [0137] 实施例 4:
- [0138] 1. 电解液配制:称取 7.6 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.85 克 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,置于 1 升蒸馏水中,此电解液 PH 值约为 7.1。
- [0139] 2. 试样制备:从试样板宽的操作侧、中部和传动侧各冲制一枚直径为 57.3mm 的圆片试样,如图 4 所示,采用无水乙醇去除试样表面的油膜。
- [0140] 3. 电解测量装置及试样的接入操作
- [0141] 3.1 将试样放入电解槽中,合上推杆 6,将电解槽关闭。
- [0142] 3.2 采用一个电解槽 1,用一个固定板替代另一个电解槽,用于测量样品单面的电镀铬板铬氧化物镀层质量。
- [0143] 3.3 通过密封圈 3 将样品封闭,此封闭面积即为样品的电解面积。
- [0144] 3.4 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测定采用三电极法,分别为样品电极 7、辅助电极 8、指示电极 9。
- [0145] 3.5 信号采集 5 为 XY 图形记录仪,用于记录铬氧化物镀层质量电解曲线,恒电流源 4 为模拟恒电流源,提供试样中铬氧化物镀层质量电解所需的电流等。
- [0146] 3.6 打开开关 11,铬氧化物电解液从试剂槽 10 由于重力作用通过加液管 12 加入到双面电解槽中,当电解液完全充满双面电解槽时关闭开关 11。
- [0147] 3.7 镀铬板铬氧化物镀层电解测量结束后,关闭模拟恒电流源 4 和 XY 图形记录仪,通过推杆 5 打开双面电极槽,取出样品 7,氧化铬电解液由于重力作用流入下面的回收槽 13 中,回收铬氧化物电解液。
- [0148] 4. 设定电解参数:试样的电解面积为直径 33.5mm,其面积为 881.415mm^2 ,设定镀铬板铬氧化物镀层电解电流 i 为 425uA,此时镀铬板铬氧化物镀层电解电流为 $48.2\text{uA}/\text{cm}^2$ 。

[0149] 5. 启动电解反应:打开模拟恒电流源 4,同时启动 XY 图形记录仪,电镀铬板氧化铬镀层开始电解,XY 图形记录仪采集电镀铬板铬氧化物镀层电解反应过程中电化学特性值(电流 i 、电压 u 、时间 t 等)。电镀铬板铬氧化物镀层先被阳极氧化,在此过程中其电位不断上升,当电镀铬板铬氧化物镀层完全被阳极氧化后,下层的金属铬随之被阳极氧化,其输出电位随之下降。当 XY 图形记录仪采集的电位从最初上升转化为下降趋势时终止测量。

[0150] 测量电解时间:XY 图形记录仪采集到镀铬板铬氧化物镀层的电解曲线($u \sim t$),从电解曲线($u \sim t$)上升平滑处 a 和电解曲线($u \sim t$)曲线下降平滑处 b 分别作两条切线 I 和 II,两条切线的交点 c 为电解曲线($u \sim t$)的拐点即铬氧化物镀层的电解终点, c 点对应的的时间即为镀铬板铬氧化物镀层的电解时间 $t(\text{sec})$,如图 3 所示。

[0151] 7. 电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型的建立

[0152] 根据电镀铬板铬氧化物镀层分光光度法测量值与电解法测量时间(t),建立电镀铬板铬氧化物镀层质量电解法测量模型。

[0153] 7.1 收集一套不同铬氧化物镀层质量的电镀铬样板,沿电镀铬板轧制方向连续取至 2 块 57.3mm 的圆片样品,分别编为 A 组(1,2,3, ……)和 B 组(1,2,3, ……),如图 5 所示。

[0154] 7.2 将 A 组试样分别按分光光度法试验步骤测定铬氧化物镀层质量(C)。

[0155] 7.3 将 B 组试样分别按电解法试验步,3 至 6 测定铬氧化物镀层的电解时间(t)。

[0156] 7.4 选取 24 组不同铬氧化物镀层质量的电镀铬板样品,覆盖日常检测的铬氧化物镀层质量范围,按上述 7.1 ~ 7.3 步骤分别采用分光光度法测量铬氧化物镀层质量(C)和采用电解法测定铬氧化物镀层电解时间(t)。

[0157] 7.5 将铬氧化物镀层电解时间(t)和分光光度法测得的铬氧化物镀层质量(C)进行一次线性回归,其相关系数 $r = 0.996$,具有较好的线性相关性,由此可得到铬氧化物镀层质量(C)与电解时间(t)的线性方程

[0158] $C(\text{mg}/\text{m}^2) = 0.305 \times t$ 式中 K 为校正系数

[0159] 据此建立了铬氧化物镀层质量电解法测量模型,如图 6 所示。

[0160] 8. 结果计算:通过步骤 6 得到的电镀铬样板铬氧化物镀层的电解时间(t),通过步骤 7 得到的测量模型可以计算得到铬氧化物镀层的质量(C)。

[0161] 计算公式: $C(\text{mg}/\text{m}^2) = K \times t$;

[0162] 式中: C —镀铬板铬氧化物质量,单位: mg/m^2 ;

[0163] K —校准系数(针对宝钢 1220 镀铬板试验得到的 $K = 0.305$);

[0164] t —镀铬板铬氧化物电解时间,单位: sec ;

[0165] 镀铬板铬氧化物质量计算结果保留到小数点后 1 位。

[0166] 9、根据步骤 6 得到样品待测面铬氧化物电解时间 t 为 28.85sec,根据步骤 8 的结果计算得到样品中待测面铬氧化物质量为 $8.8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0167] 本专利所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法的精度试验结果表明:该试验方法的相对标准偏差为 3.16% ($n = 11$),具有较好的精密度。具体见表 1。

[0168] 表 1 电解法测量镀铬板铬氧化物镀层质量的精度试验结果

[0169]

试验次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
铬氧化物 (mg/m ²)	11.5	11.9	11.1	11.8	12.2	11.3	11.6	11.8	11.9	11.5	11.0
均值	11.6 mg/m ²										
标准差	0.37 mg/m ²										
相对标准 偏差	3.16 %										

[0170] 本专利所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法与分光光度法进行比对试验, $T = 0.42 < t_{3(0.95,10)}(2.23)$, 电解法与分光光度法无显著性差异, 具体见表 2。

[0171] 表 2 镀铬板铬氧化物电解法与分光光度法的比对结果

[0172]

序号	电解法	分光光度法	差值
1	10.3	11	-0.7
2	9.5	10.6	-1.1
3	10.4	10.9	-0.5
4	9.4	8.6	0.8
5	10.3	9.6	0.7
6	10.4	10.7	-0.3
7	11.6	12.9	-1.3
8	10.1	10.9	-0.8
9	9.6	8.9	0.7
10	9.6	9.1	0.5
11	8.8	8	0.8
平均值			-0.109
标准偏差			0.822
T			0.42

[0173] 可见, 本发明的优点在于:

[0174] 1. 本发明所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法的精度试验结果表

明：该试验方法的相对标准偏差为 3.16% (n = 11), 具有较好的精密度；

[0175] 2. 本发明所建立的电镀铬板铬氧化物镀层质量电解测量方法与分光光度法进行比对试验, $T = 0.42 < t_{3(0.95, 10)}(2.23)$, 无显著性差异；

[0176] 3. 本发明提出电镀铬板铬氧化物镀层质量的电解法测定方法具有测量快速简便等特点, 无需对样品的铬氧化物镀层进行溶解剥离等前处理操作, 数分钟即可测定一个样品, 可以较好地满足现场工艺控制的检测要求。

[0177] 最后有必要说明的是：以上实施例只用于对本发明的技术方案作进一步详细的说明, 不能理解为对本发明保护范围的限制, 本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。

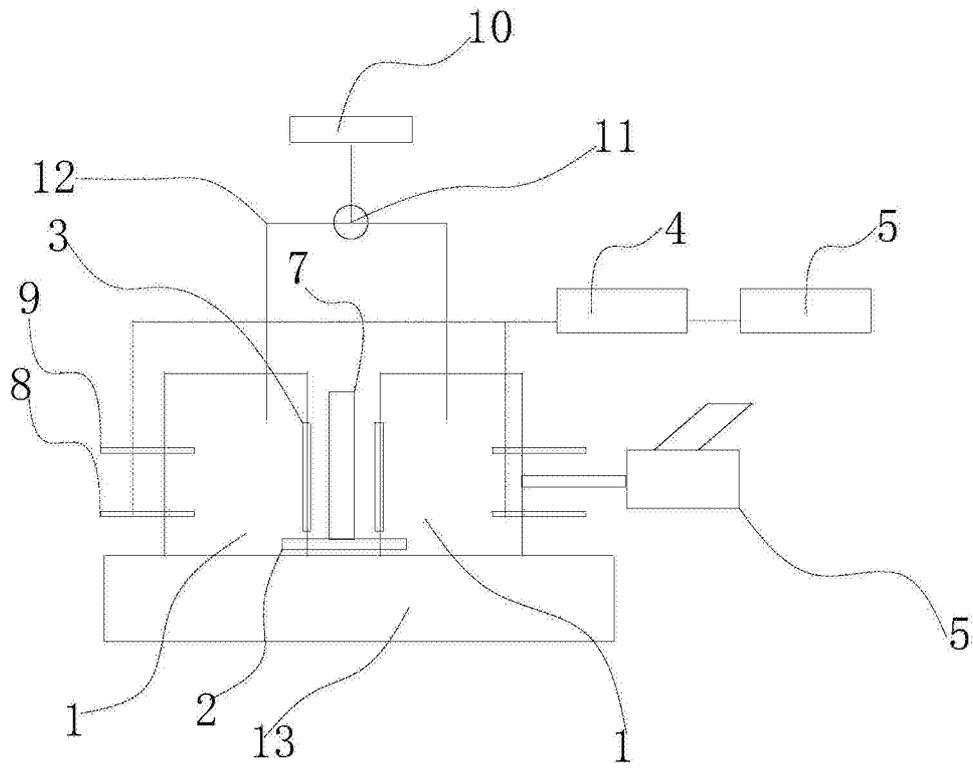


图 1

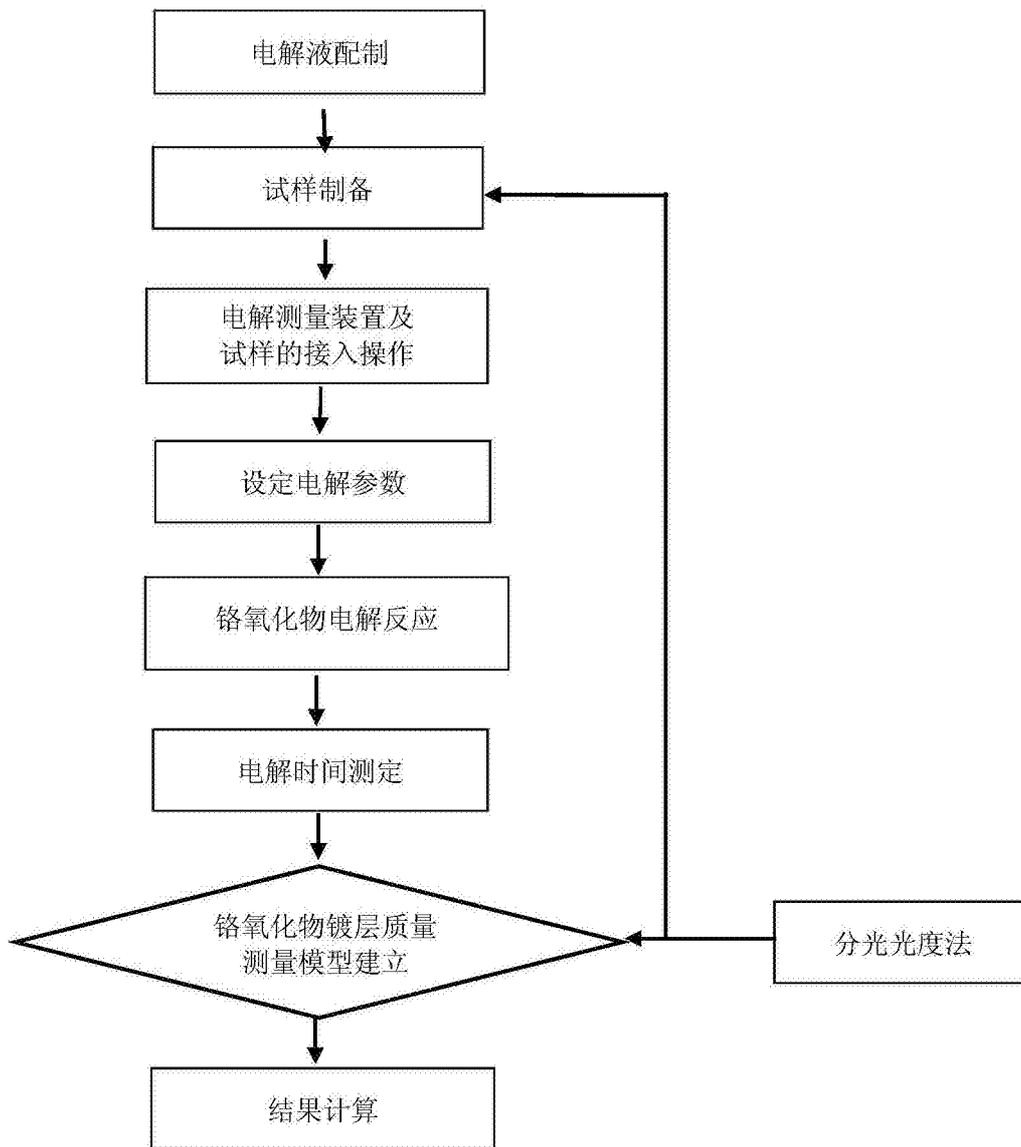


图 2

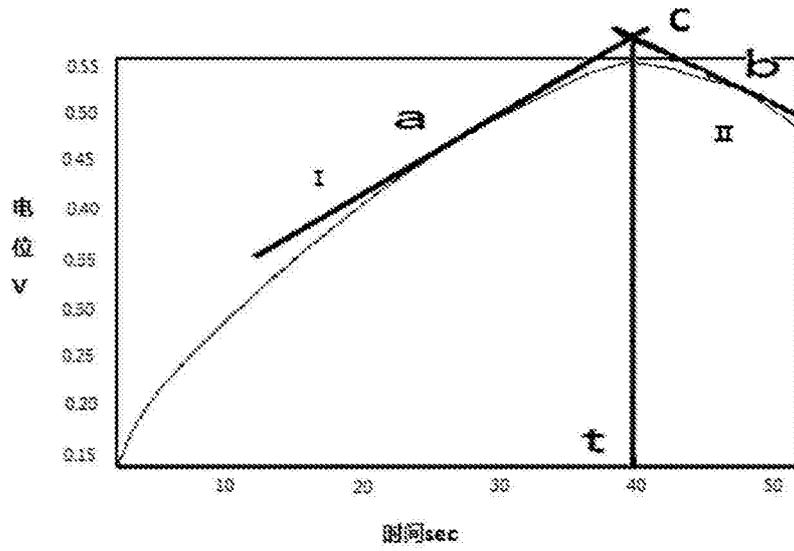


图 3

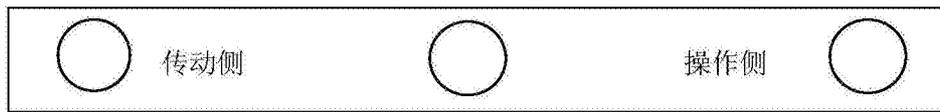


图 4

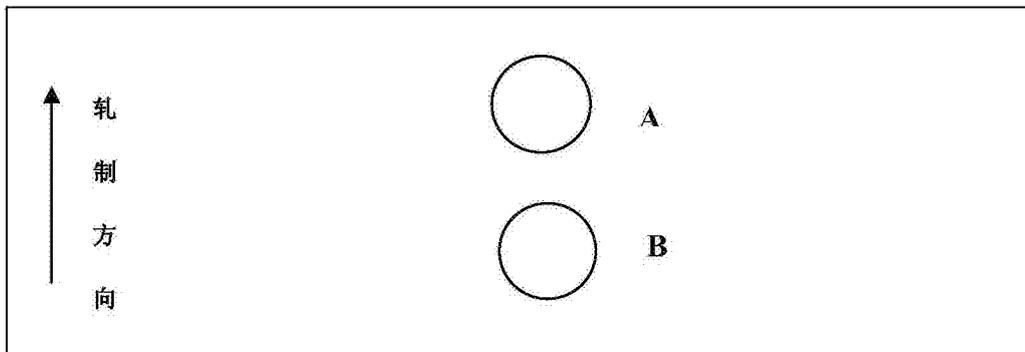


图 5

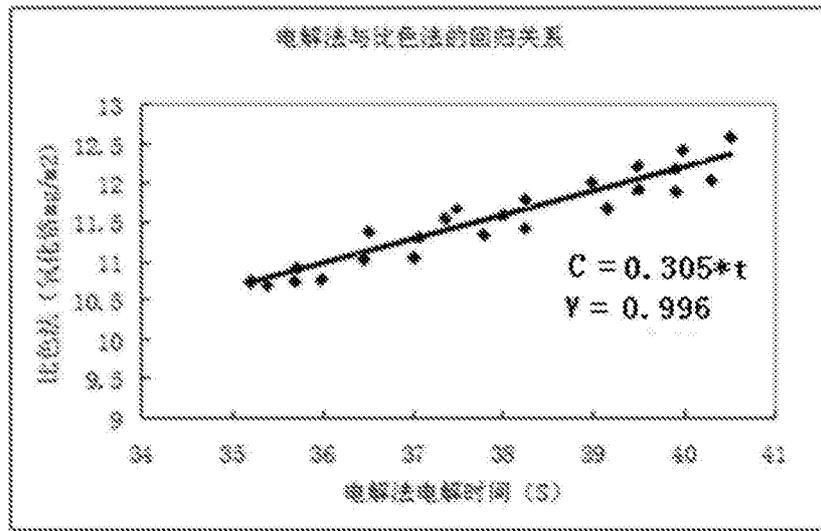


图 6