



闪耀的科学

——探寻六价铬替代物

虽然可能只有上了一定年纪的人或许对晶莹闪烁、如镜面般闪亮的汽车保险杠还比较熟悉，但不可否认的是铬在工业中仍然发挥着重要的作用。铬以其高亮度、耐用性、耐腐蚀、高硬度著称。它作为颜料用于涂料、油墨、塑料的生产；作为防腐剂用于保护性镀膜的生产以及飞机发动机零件、机床、模具零件、铁路车轮轴承等物品的电镀。当然，电镀后的“耀眼部件”也使摩托车、汽车及卡车等增色不少。然而，越来越多的科学研究结果显示铬也有其“黑暗”的一面。

电镀行业使用的铬主要是六价铬，这种六价铬不同于人体中必备的三价铬。六价铬是一种人类致癌物，它会引发皮肤刺激、肝肾损伤。现在，为了寻找安全的替代物，研究人员正在研究纳米技术与材料，试图找出与六价铬具有相似外观和耐久性，但没有其危害性的替代物。

电镀的原理

金属电镀过程包括以下几步骤，金属部件浸入三氧化铬溶液，此溶液通常由可溶解的晶状三氧化铬与蒸馏水、硫酸混合制备。直流电通过溶液，进行电解反应，将一层铬沉积在被电镀金属部件的表面。

电镀过程中出现了一个难题：电极会产生氢气与氧气。这些气体薄雾（雾中含有六价铬）由电解液面释放至空气中，这种有毒电镀液薄雾必须被控制处理。另外，机械搅拌电镀液（用于改善镀层质量）也会散发这种含有六价铬的有害烟雾。

据加利福尼亚州职业安全与卫生管理局工业环境卫生学家史Steve Smith所称，空气中铬浓度的允许暴露限值（PEL）是基于对铬电镀行业工作人员在铬电镀车间，每日平均8小时工作时限而设定的。美国联邦政府在2006年2月将车间空气中六价铬浓度的允许暴露限值从52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 下调到5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。虽然联邦政府规定了允许暴露限值（PEL），但是各州针对这些有害物质制定了更加严格的指标。

Smith说，不同种类的铬化合物，按该化合物中所含不同的其它物质而制定更高或更低的允许暴露限值。以铬酸铅为例，它含有两种而非一种有害物质，因而被制定了更低的允许暴露限值。同样地，在加利福尼亚州，用于涂料生产的铬酸锶，其允许暴露限值（PEL）仅为0.5 $\mu\text{g}/\text{L}^3$ ，远远低于六价铬的允许暴露限值。因为研究显示

铬酸锶化合物的毒性远远超过铬本身。

卫生部官员以及业界人士对于如何合理地制定六价铬的允许暴露限值存在着一定的分歧。先进化学安全咨询公司首席科学家Neal Langerman说，“这绝不是危言耸听，您汽车保险杠上的铬，属低危害性物件；但电镀作业肯定具有高危害性。六价铬已被确证为人类致癌物，人在一定的时间内如果吸入或摄入一定量的铬，会产生严重，甚至致命的后果。”Smith说，联邦政府最近决定将铬的允许暴露限值下调到5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，这是政府为兼顾电镀工人的健康与电镀工业经济发展而制定的最为可行的暴露限值。

寻找替代物之旅

业界已尝试用其他化学物来替代六价铬以期达到同样的电镀效果。任何替代物都不仅需要具备原化学物的优良性能，而且无需对整个电镀流程进行大规模的改造。三价铬已经在一定范围内开始试用，但是业内人士仍对三价铬能否镀出如六价铬一般锃亮的电镀表面有一定的担忧。此外，除非经过复杂精加工，三价铬电镀层的耐腐蚀性能远不如六价铬。业界也已开始试验用碳化钨热喷法替代铬溶液电镀工艺。然而，碳化钨热喷法需要将整个电镀生产工艺流程进行大规模改造，造价昂贵。

其他研究人员正在考虑进行小的调整——将生产工艺流程中的电镀金属进行改良，而不是生产工艺的完全替换。麻省理工学院（MIT）材料科学与工程系副教授Christopher Schuh和麻省理工学院前研究员Alan Lund正在原子水平上处理镍、钨原子以创造一种更加环保的六价铬替代物。参与他们研发的还有麻省理工学院材料科学与工程系的一位研究生Andrew Deter。

Schuh说，“他们的目标就是解决目前金属电镀方法的一些缺点。已有人做了大量应用特制纳米技术开发具有新特性材料的研发工作，这种纳米技术似乎是理想的实用技术解决之道。他和Lund已创建了总部位于麻萨诸塞州Medford市的Xtalic公司，以便把该技术投入商业生产。

Schuh指出铬电镀行业是一个数十亿美元的大产业，六价铬电镀所带来的问题占整个生产工艺成本的很大比例。“我们已有能力在纳米水平上调控金属的结构，”他说。“一般来说，金属是由许多结晶粒子构成的，而我们的工作一直围绕控制这些结晶粒子大小，以便于我们能够创造出具有铬的特性而没有其所致环境污染的新金

属……“我们研究了铬的一系列良好特性。我们将用纳米级技术研发新材料，使之具有六价铬的优良性能。”

由于涉及新公司所有权利益，众多有关Schuh生产工艺的资料已处于保密状态。但是，他透露基本的电镀工艺过程与传统的镀铬工艺流程差别不大。“这是因为合金及其结构的新设计能使老工艺焕发出新光彩。”

原子能

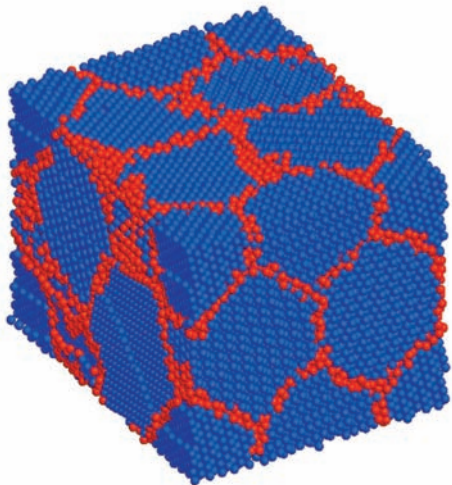
Schuh解释道，钨原子大概比镍原子大10~12%。“因为原子大小不同，很难有效地将它们束缚在同一晶格内，”他说，“加入钨会促使更多晶和更小晶粒的形成，正如你使系统的错配增多，促进晶间区域的形成。你可以通过控制晶粒大小，对新材料的硬度、耐磨性以及其它特性产生直接影响。”

Schuh说，他的新电镀工艺技术尚未在电镀铬应用的所有领域开展全面测试。但迄今已做的测试结果喜人。“我们已研究了铬的几个主要特性——以反射性为例，新电镀工艺和传统铬电镀工艺镀出来的涂层，其反射性不分伯仲，”他说，“我们也测试了新涂层在海洋环境中的使用效果，铬因为能使钢铁免遭海水的腐蚀，因此在海洋环境中极具使用价值。通过比较试验，我们发现新涂层的抗腐蚀性能超过传统的铬电镀涂层10倍以上。”

任何时候，当新工艺想要替代那些已被广泛使用并被证实有效的老方法时，它总要碰到一些障碍。据Schuh所言，由于使用量大，传统铬电镀所用的化学原材料价格相对便宜，而“我们的化学品，因为使用量未达到同样的使用规模，所以价格要贵一些。”但是，他认为预期在一两年内，随着新工艺达到商业化的使用规模，情况会有所改变。

他补充说，在其他成本方面，新工艺已优于或具有优于老生产工艺的潜能。例如，新电镀工艺提高了作业的效率而减少电力开支，并且新工艺在生产中减少了抛光工艺过程而降低人力成本的支出。Schuh还解释道，传统铬电镀很难获得均匀的涂层，特别是复杂几何形状的零部件。新工艺产生的铬电镀涂层更加均匀平整，大量减少了电镀后磨削、切削和抛光工艺的工作量。

Schuh指出，他的团队有意识地设计易于替换的工艺流程。“在开发这样的新工艺流程时，如果你把它设计的过于复杂，或者需要进行大规



金属设计：镍钨合金纳米晶体显示图，晶格内的原子（蓝色），晶界的原子（红色）。颗粒大小有助于确定合金的硬度、耐磨性和阻抗性。

模的机械设备升级换代，或者需要重新设计现有的生产工艺流程，都将会大大削弱新工艺程序的诸多优势。”他解释道。

然而，新生产工艺不是没有自身的潜在危险。对于作为新兴科学的纳米技术以及纳米级材料可能与环境及人体所产生的交互作用，仍然知之甚少。据NIOSH报道，在纳米级范畴内，纳米材料显现其独特的性能，它们会影响其自身的物理、化学及生物化学上的行为变化。

镍对健康也有影响。“镍是一种强致敏物，我们已证实它会导致非常严重的过敏反应，”Langerman说，“当然，这一切都取决于其最终用途。例如，如果你将镍用于飞机零部件的防腐蚀

处理，它不会引起什么问题。但你仍需要保护雇员，避免与镍暴露接触，你必须关注任何最终用户对镍的可能性暴露接触。”

不过，Smith说，虽然镍的确有制定条例加以管制的问题，但是它的危险性远低于六价铬。

“用低毒性物质替代高毒性物质的理念始终是控制雇员暴露的最好办法之一。”

小结、大潜能

Schuh和他的同事们将他们取得的新技术视为研究工作的新起点，而不是最终研究成果。

“我们所做的只是试图研发一种使用高精密纳米技术结构来制造新的涂层镀膜工艺流程，所以我可以很容易想象得到用不同金属所做成的新涂层，”Schuh说。“例如，由于钴涂层广泛应用于生物领域，许多人正在应用钴涂层。因此我觉得有可能用钴作涂层原料和用镍作涂层原料会得到同样的涂层效果。另外还有很多其他金属可能同样适用。”

位于罗拉的密苏里大学冶金工程研究所教授Kent Peaslee说：“根据他的观察，Schuh是在运用新技术尝试解决一个许多人已研究多年试图解决的难题。所做的任何有助于减少或消除此类电镀工艺液的努力都是有益的，因为它不仅解决了电镀问题，而且也解决了使用过的电镀液处理问题。虽然至今我尚未看到成功例证，但这些新工艺流程似乎具有巨大的潜能。”

—Lance Frazer

译自 EHP 114:A482-485 (2006)

一项农用塑料计划

农民因各种用途使用“农用塑料”，如奶制品和青贮饲料袋、农作物的遮盖物、捆扎干草的包装袋等等，每年有数千吨塑料被烧掉、掩埋或倾倒。目前，康奈尔大学的研究人员Lois Levitan 正在进行一项试验性项目，即从纽约牛奶场和养殖场回收并再生用过的塑料薄膜。



Levitan 报告说大约一半丢弃的农用塑料被烧掉，那样会导致二恶英和其他有害化学物的散发。其他废弃塑料常常被犁入地下，那里则可能会变成虫害的孳生地 and 野生动植物的陷阱或使其窒息。Levitan建议再生塑料可用作篱笆、塑料材料、垃圾袋和其他用处或将塑料中的树脂成分转化成燃料。

—Erin E. Dooley

译自 EHP 114:A523 (2006)

洋麻的利用

随着今年出台的关于要求所有新轿车的85%由可再生材料制作的法律的制定，欧洲的可再生材料市场正在逐步兴起。由英国SPDG公司在西班牙开办的新型制造业联合体就是一项寻求利用这种趋势的项目。该联合体由西班牙政府投资251万美元，地方政府可能会投入165万美元。今年（2006年）开始构建的这个联合体将利用高大的木槿属类植物——洋麻来制造产品。这个联合体每年能将1万吨当地生长的洋麻加工变成可再生的材料，以代替建筑物、汽车和电子设备中的塑料增强玻璃和玻璃纤维。



—Erin E. Dooley

译自 EHP 114:A637 (2006)

参 考 读 物

- Detor AJ, Miller MK, Schuh CA. 2005. An atom probe tomography study of grain boundary segregation in nanocrystalline Ni-W. In: Ma E, Schuh CA, Li Y, Miller MK, eds. MRS Proceedings, Volume 903E. Symposium Z: Amorphous and Nanocrystalline Metals for Structural Applications. Warrendale, PA: Materials Research Society.
- Little MJ. December 2004. Chrome comes under fire . . . again. Products Finishing Online. Available: <http://www.pfonline.com/articles/120401.html>.
- OHCOW. [Undated.] Electroplating: A Focus on Chrome Plating. Don Mills, Ontario: Occupational Health Clinics for Ontario Workers, Inc. Available: http://www.ohcow.on.ca/resources/handbooks/chrome_plating/electroplating.htm.
- Schuh CA, Nieh TG. 2003. Hardness and abrasion resistance of nanocrystalline nickel alloys near the Hall-Petch breakdown regime. In: Berndt CC, Fischer TE, Ovid'ko I, Skandan G, Tsakalakos T, eds. MRS Proceedings, Volume 740. Symposium I: Nanomaterials for Structural Applications. Warrendale, PA: Materials Research Society.