



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101705514 A

(43) 申请公布日 2010.05.12

(21) 申请号 200910193547.7

(22) 申请日 2009.10.26

(71) 申请人 陈万全

地址 528400 广东省中山市南头镇穗西工业
区金海路万雄卫厨制品有限公司

(72) 发明人 陈万全

(74) 专利代理机构 江门嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 张海文

(51) Int. Cl.

C25D 13/04 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,包括热脱脂、酸脱脂、电解脱脂、酸浸、中和、镀锌、酸洗出光、有色电泳涂装、固化等工序;经过该方法处理的工件,获得了具有优良的耐蚀性能和电流效率的表面镀层,所得镀层条件均达到欧盟 RHOS 环保标准;镀层成分和镀层厚度均匀,其光亮度可以和传统电镀镍铬媲美;且可以根据客户需要,可调为仿金钛色 红古铜 青铜等系列颜色。

1. 环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于其包括如下步骤:(1)、热脱脂将工件置于脱脂液中,在 50-70℃ 的温度下浸泡 5-20min,以清洗工件表面的油污;(2)、酸脱脂将热脱脂后的工件水洗后放入 HCl+H₂SO₄ 的混合溶液中,在常温下处理 1-5min,以除去钢铁工件表面锈斑,以期达到工件表面洁净功能;(3)、电解脱脂将酸脱脂后的工件水洗后利用电解原理将工件置于电解脱脂液中,在 30-40℃ 下处理 2-5min,以对工件表面进行更深层的清洗;(4)、酸浸将电解脱脂后的工件水洗后在浓度为 20-50ml/L 的 HCL 溶液中常温下浸泡 30-60S;(5)、中和将工件置于浓度为 5-8ml/L 的 HCL 溶液,以清除在前道工序处理时工件表面形成的氧化皮膜和调整工件表面的 PH 值,使工件在电镀时能正常覆镀;(6)、镀锌将预处理后的工件置于 ZnCl₂、NH₄HCL、光泽剂和添加剂组成的电镀水溶液中进行镀锌处理,操作电流密度为 2-6A/dm²,温度 20-30℃;(7)、酸洗出光在 HNO₃ 溶液中清洗镀锌工件表面残留物及氧化膜,使镀层表面达到光亮效果;(8)、有色电泳涂装在含量为 10% 的丙烯酸+聚氨酯树脂、2% 的丙二醇甲醚、1% 异丙醇、2% 含基醚的水溶液中进行电泳涂装,其操作温度为 20-30℃,时间为 30-90S;(9)、固化在 150-180℃ 下将工件烘烤固化即可。

2. 根据权利要求 1 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于在酸洗出光与有色电泳涂装之间还增加钝化步骤,所述钝化是将镀锌工件放入含有 10-30ml/L 的 EOC 水溶液,在镀锌表面层形成钝化膜,以期达到镀层的自我防腐功能。

3. 根据权利要求 1 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于热脱脂采用的脱脂液是含有 NaOH 65-75g/L、Na₃PO₄·12H₂O 20-30g/L、Na₂SiO₃·nH₂O 25-35g/L、Na₂CO₃·10H₂O 35-45g/L 的水溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于酸脱脂中 HCl+H₂SO₄ 混合溶液的浓度为 HCl 75-85ml/L、H₂SO₄ 10-20ml/L。

5. 根据权利要求 1 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于电解脱脂液是 NaOH、Na₃PO₄·12H₂O、Na₂SiO₃·nH₂O、Na₂CO₃·10H₂O 中的一种或多种加表面活性剂组成的。

6. 根据权利要求 1 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于电镀水溶液各组分的浓度为 ZnCl₂ 50-80g/L、NH₄HCL 180-240g/L、光泽剂 2ml/L、添加剂 25-35ml/L。

7. 根据权利要求 6 所述的环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法,其特征在于光泽剂是邻氯苯、邻氯苯甲酸、聚乙二醇、β-萘酚的一种或多种;所述添加剂可以是聚乙二醇、β-萘酚的一种或两种。

环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工件的镀锌工艺。

背景技术

[0002] 传统的电镀工艺流程包括：坯件、坯件的前处理、上料、水洗、碱电解、水洗、酸电解、水洗、10% 盐酸酸洗、水洗、镀镍、清洗、镀铬、清洗等工序，在此工艺流程中包含有镀镍、镀铬工序，而电镀工艺对环境的污染大部分均在这两个工序中产生。2006 年七月一日起，欧盟 RoHS 指令颁布实施，其中规定投入市场的电子电器设备中单一均匀材质中所含的铅 (Pb)、汞 (Hg)、六价铬 (Cr^{+6})、PBB 及 PBDE 最高浓度不得超过重量的 0.1% (1000ppm)，单一均匀材质中所含的镉 (Cd) 最高浓度不得超过重量的 0.01% (100ppm)。根据该指令，欧盟将禁止或限制含有铅、镉、六价铬、汞及溴化耐燃剂 (PBBs 与 PBDEs) 这六种有害物质的电器或电子产品进口。这不但牵涉产品制程的改变，更考验企业内部管理与整合的能力。各界厂商，都将面临这波绿色竞赛的考验。为应对上述指令，本申请人成功发明了新的电镀制造流程。

发明内容

[0003] 本发明的目的是要提供一种环保光亮镀锌加有色电着涂装的方法，经过该方法处理的工件，获得了具有优良的耐蚀性能和电流效率的表面镀层，所得镀层条件均达到欧盟 RHOS 环保标准；镀层成分和镀层厚度均匀，其光亮度可以和传统电镀镍铬媲美；且可以根据客户需要，可调为仿金钛色红古铜青铜... 等系列颜色。

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

[0005] 环保光亮镀锌加有色电泳涂装的方法，其特征在于其包括如下步骤：(1)、热脱脂将工件置于脱脂液中，在 50-70℃ 的温度下浸泡 5-20min，以清洗工件表面的油污；(2)、酸脱脂将热脱脂后的工件水洗后放入 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中，在常温下处理 1-5min，以除去钢铁工件表面锈斑，以期达到工件表面洁净功能；(3)、电解脱脂将酸脱脂后的工件水洗后利用电解原理将工件置于电解脱脂液中，在 30-40℃ 下处理 2-5min，以对工件表面进行更深层的清洗；(4)、酸浸将电解脱脂后的工件水洗后在浓度为 20-50ml/L 的 HCL 溶液中常温下浸泡 30-60S；(5)、中和将工件置于浓度为 5-8ml/L 的 HCL 溶液，以清除在前道工序处理时工件表面形成的氧化皮膜和调整工件表面的 PH 值，使工件在电镀时能正常覆镀；(6)、镀锌将预处理后的工件置于 ZnCl_2 、 NH_4HCL 、光泽剂和添加剂组成的电镀水溶液中进行镀锌处理，操作电流密度为 2-6A/dm²，温度 20-30℃；(7)、酸洗出光在 HNO_3 溶液中清洗镀锌工件表面残留物及氧化膜，使镀层表面达到光亮效果；(8)、有色电泳涂装在含量为 10% 的丙烯酸 + 聚氨酯树脂、2% 的丙二醇甲醚、1% 异丙醇、2% 含基醚的水溶液中进行电泳涂装，其操作温度为 20-30℃，时间为 30-90S；(9)、固化在 150-180℃ 下将工件烘烤固化即可。

[0006] 作为本发明上述技术方案的改进，在酸洗出光与有色电泳涂装之间还增加钝化步骤，所述钝化是将镀锌工件放入含有 10-30ml/L 的 EOC 水溶液，在镀锌表面层形成钝化膜，

以期达到镀层的自我防腐功能。其中 EOC 是由无固定形状的二氧化硅、二氧化硫的混合物。

[0007] 热脱脂采用的脱脂液是含有 NaOH 65-75g/L、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 20-30g/L、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 25-35g/L、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 35-45g/L 的水溶液。

[0008] 酸脱脂中 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液的浓度为 HCl 75-85ml/L、 H_2SO_4 10-20ml/L。

[0009] 电解脱脂液是 NaOH、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种加表面活性剂组成的。其中表面活性剂为脂肪醇聚氧乙烯醚。

[0010] 电镀水溶液各组分的浓度为 ZnCl_2 50-80g/L、 NH_4HCl 180-240g/L、光泽剂 2ml/L、添加剂 25-35ml/L。

[0011] 上述光泽剂是邻氯苯、邻氯苯甲酸、聚乙二醇、 β -萘酚的一种或多种；所述添加剂可以是聚乙二醇、 β -萘酚的一种或多种。

[0012] 电泳涂装 (electro-coating) 是利用外加电场使悬浮于电泳液中的颜料和树脂等微粒定向迁移并沉积于电极之一的基底表面的涂装方法。电泳涂装的原理发明于是 20 世纪 30 年代末,但开发这一技术并获得工业应用是在 1963 年以后,电泳涂装是近 30 年来发展起来的一种特殊涂膜形成方法,是对水性涂料最具有实际意义的施工工艺。具有水溶性、无毒、易于自动化控制等特点,迅速在汽车、建材、五金、家电等行业得到广泛的应用。

[0013] 电泳涂装是把工件和对应的电极放入水溶性涂料中,接上电源后,依靠电场所产生的物理化学作用,使涂料中的树脂、颜填料在以被涂物为电极的表面上均匀析出沉积形成不溶于水的漆膜的一种涂装方法。电泳涂装是一个极为复杂的电化学反应过程,其中至少包括电泳、电沉积、电渗、电解四个过程。电泳涂装按沉积性能可分为阳极电泳(工件是阳极,涂料是阴离子型)和阴极电泳(工件是阴极,涂料是阳离子型);按电源可分为直流电泳和交流电泳;按工艺方法又有定电压和定电流法。目前在工业上较为广泛采用的是直流电源定电压法的阳极电泳。

[0014] 本发明的有益效果是:1. 减低废水处理问题,一般仅需调整废水 pH 值,沉淀锌金属,不需氰化物之氯化分解过程。2. 在正常电流密度范围操作,阴极效率高于 95-98%,而一般碱性非氰化物及高浓度氰化物镀锌仅 70-80%。3. 镀层平整性 (leveling) 甚优于氰化锌镀液,以电镀沟槽,其镀层厚度与沟深度比测其平整性约为 40-60%。4. 镀层比其它任何镀锌制程比较特别银白光亮,可以与电镀镍铬媲美。5. 能电镀铸铁渗碳钢,以及其它氰化物不能或不可能电镀之钢铁材料,电流效率高因此降低氢脆性。6. 镀层耐蚀性能好;中性盐雾测试超过传统电镀 3-5 倍;经泡水测试,在水中浸泡时间超过 6 个月表面无任何变化。并且经过该方法处理的工件,获得了具有优良的耐蚀性能和电流效率的表面镀层,所得镀层条件均达到欧盟 RHOS 环保标准;镀层成分和镀层厚度均匀,其光亮度可以和传统电镀镍铬媲美;且可以根据客户需要,可调为仿金钛色红古铜青铜... 等系列颜色。

[0015] 下面结合实施例对本发明进一步说明。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] (1)、热脱脂将工件置于脱脂液中,在 50-70℃ 的温度下浸泡 5-20min,以清洗工件表面的油污;热脱脂采用的脱脂液是含有 NaOH 65-75g/L、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 20-30g/L、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 25-35g/L、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 35-45g/L 的水溶液。

[0018] (2)、酸脱脂将热脱脂后的工件水洗后放入 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中,在常温下处理 1-5min,以除去钢铁工件表面锈斑,以期达到工件表面洁净功能;酸脱脂中 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液的浓度为 HCl 75-85ml/L、 H_2SO_4 10-20ml/L。

[0019] (3)、电解脱脂将酸脱脂后的工件水洗后利用电解原理将工件置于电解脱脂液中,在 30-40℃ 下处理 2-5min,以对工件表面进行更深层的清洗;电解脱脂液是 NaOH 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种加表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚组成的。

[0020] (4)、酸浸将电解脱脂后的工件水洗后在浓度为 20-50ml/L 的 HCL 溶液中常温下浸泡 30-60S;

[0021] (5)、中和将工件置于浓度为 5-8ml/L 的 HCL 溶液,以清除在前道工序处理时工件表面形成的氧化皮膜和调整工件表面的 PH 值,使工件在电镀时能正常覆镀;

[0022] (6)、镀锌将预处理后的工件置于 ZnCl_2 、 NH_4HCL 、光泽剂和添加剂组成的电镀水溶液中进行镀锌处理,操作电流密度为 $2-6\text{A/d m}^2$,温度 20-30℃;电镀水溶液各组分的浓度为 ZnCl_2 50-80g/L、 NH_4HCL 180-240g/L、光泽剂 2ml/L、添加剂 25-35ml/L,其中光泽剂是邻氯苯、邻氯苯甲酸、聚乙二醇、 β -奈酚的一种或多种;所述添加剂可以是聚乙二醇、 β -奈酚的一种或多种。

[0023] (7)、酸洗出光在 HNO_3 溶液中清洗镀锌工件表面残留物及氧化膜,使镀层表面达到光亮效果;

[0024] (8)、有色电泳涂装在含量为 10%的丙烯酸+聚氨酯树脂、2%的丙二醇甲醚、1%异丙醇、2%含基醚的水溶液中进行电泳涂装,其操作温度为 20-30℃,时间为 30-90S;

[0025] (9)、固化在 150-180℃ 下将工件烘烤固化即可。

[0026] 实施例 2

[0027] (1)、热脱脂将工件置于脱脂液中,在 50-70℃ 的温度下浸泡 5-20min,以清洗工件表面的油污;热脱脂采用的脱脂液是含有 NaOH 65-75g/L、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 20-30g/L、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 25-35g/L、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 35-45g/L 的水溶液。

[0028] (2)、酸脱脂将热脱脂后的工件水洗后放入 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中,在常温下处理 1-5min,以除去钢铁工件表面锈斑,以期达到工件表面洁净功能;酸脱脂中 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液的浓度为 HCl 75-85ml/L、 H_2SO_4 10-20ml/L。

[0029] (3)、电解脱脂将酸脱脂后的工件水洗后利用电解原理将工件置于电解脱脂液中,在 30-40℃ 下处理 2-5min,以对工件表面进行更深层的清洗;电解脱脂液是 NaOH 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种加表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚组成的。

[0030] (4)、酸浸将电解脱脂后的工件水洗后在浓度为 20-50ml/L 的 HCL 溶液中常温下浸泡 30-60S;

[0031] (5)、中和将工件置于浓度为 5-8ml/L 的 HCL 溶液,以清除在前道工序处理时工件表面形成的氧化皮膜和调整工件表面的 PH 值,使工件在电镀时能正常覆镀;

[0032] (6)、镀锌将预处理后的工件置于 ZnCl_2 、 NH_4HCL 、光泽剂和添加剂组成的电镀水溶液中进行镀锌处理,操作电流密度为 $2-6\text{A/d m}^2$,温度 20-30℃;电镀水溶液各组分的浓度为 ZnCl_2 50-80g/L、 NH_4HCL 180-240g/L、光泽剂 2ml/L、添加剂 25-35ml/L,其中光泽剂是邻氯

苯、邻氯苯甲酸、聚乙二醇、 β -萘酚的一种或多种；所述添加剂可以是聚乙二醇、 β -萘酚的一种或多种。

[0033] (7)、酸洗出光在 HNO_3 溶液中清洗镀锌工件表面残留物及氧化膜，使镀层表面达到光亮效果；

[0034] (8)、钝化将镀锌工件放入含有总含量为 10-30ml/L 的二氧化硅、二氧化硫的水溶液，在镀锌表面层形成钝化膜，以期达到镀层的自我防腐功能。

[0035] (8)、有色电泳涂装在含量为 10% 的丙烯酸 + 聚氨酯树脂、2% 的丙二醇甲醚、1% 异丙醇、2% 含基醚的水溶液中进行电泳涂装，其操作温度为 20-30℃，时间为 30-90S；

[0036] (9)、固化在 150-180℃ 下将工件烘烤固化即可。

[0037] 本发明制备的电镀产品经深圳维中检测技术有限公司检测，结果如下：

[0038]	测试项目	结果 MDL	ROHS 限值
[0039]	镉 (Cd)	2	100
[0040]	铅	2	1000
[0041]	汞	2	1000
[0042]	六价铬		
[0043]	测试项目	结果 MDL	ROHS 限值
[0044]	多溴联苯总和		1000
[0045]	一溴联苯	5	
[0046]	二溴联苯	5	
[0047]	三溴联苯	5	
[0048]	四溴联苯	5	
[0049]	五溴联苯	5	
[0050]	六溴联苯	5	
[0051]	七溴联苯	5	
[0052]	八溴联苯	5	
[0053]	九溴联苯	5	
[0054]	多溴联苯醚总和		1000
[0055]	一溴联苯醚	5	
[0056]	二溴联苯醚	5	
[0057]	三溴联苯醚	5	
[0058]	四溴联苯醚	5	
[0059]	五溴联苯醚	5	
[0060]	六溴联苯醚	5	
[0061]	七溴联苯醚	5	
[0062]	八溴联苯醚	5	
[0063]	九溴联苯醚	5	