[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/06 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610019033.6

[43] 公开日 2006 年 12 月 20 日

[11] 公开号 CN 1880512A

[22] 申请日 2006.5.11
[21] 申请号 200610019033.6
[71] 申请人 武汉大学
地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山
[72] 发明人 林 安 李保松 甘复兴

[74] 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所
代理人 王敏锋

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种全硫酸盐体系三价铬电镀液及制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种全硫酸盐体系三价铬电镀液及制备方法，其组成为：硫酸铬、硫酸钠、硼酸、硫酸铝、十二烷基硫酸钠、络合剂和稳定剂均按一定比例构成，其余为水。 其步骤是：A. 将硫酸铬溶于蒸馏水或纯净水，搅拌至溶解；B. 将硼酸溶于蒸馏水中，搅拌至溶解；C. 然后将以上两步所得到的硫酸铬溶液与硼酸溶液混合；D. 加入络合剂；E. 依次加入硫酸钠、硫酸铝、稳定剂和十二烷基硫酸钠，边加边搅拌，直至溶解；F. 添加水至镀液体积的 90％；G. 调整溶液的 pH 值在 2.0 ~ 3.5 之间；定容，静止 12 小时后使用。 本发明方法易行，操作简单；镀液原料易得，能长期保持稳定，具有优异的性价比，市场竞争力强，具有广阔的应用前景。

1、一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，它由下列摩尔含量的组分配制而成：硫酸铬0.05~0.25mol/L、硫酸钠0.4~0.8mol/L、硼酸0.7~1.2mol/L、硫酸铝0.075~0.18mol/L、十二烷基硫酸钠0.0001~0.004mol/L、络合剂0.2~1.0mol/L、稳定剂0.04~0.5mol/L，其余为溶剂水。

2、根据权利要求1所述的一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，其特征是电镀液工艺参数为：

工作温度25~40℃，电流密度2~15 A/dm^2，镀液pH值 2.0~3.5，电镀时间 2~30min，阳极为钛基二氧化铱电极。

3、根据权利要求1所述的一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，其特征是：络合剂为两种羧酸组成的混合物，一种选自甲酸，乙酸，草酸，羟基乙酸，乳酸，另一种选自苹果酸，酒石酸，丙二酸，氨基乙酸，氨三乙酸。

4、根据权利要求1所述的一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，其特征是：稳定剂为甲醇，亚硫酸钠，硫酸亚铁，次亚磷酸钠中的一种或两种的混合物。

5、一种制备权利要求1所述的全硫酸盐体系三价铬电镀液的方法，其步骤是：

A、将硫酸铬溶于蒸馏水或纯净水，搅拌至溶解；

B、将硼酸溶于60~70℃的蒸馏水中，搅拌至溶解；

C、然后将以上两步所得到的硫酸铬溶液与硼酸溶液混合；

D、加入络合剂，在50~70℃下搅拌0.5~2小时；

E、依次加入硫酸钠、硫酸铝、稳定剂和十二烷基硫酸钠，边加边搅拌，直至溶解，并在50℃~70℃搅拌2~4小时；

F、添加水至镀液体积的90%；

G、调整溶液的pH值在2.0~3.5之间；定容，静止12小时后使用。

一种全硫酸盐体系三价铬电镀液及制备方法

技术领域

本发明属于电化学技术领域，涉及一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，同时还涉及一种电镀液的制备方法，可广泛适用于机械、电子、电器、精密仪器、仪表等产品的表面镀铬，也可与镀镍等其他表面技术联合使用，以提高机械电子产品的耐蚀性和装饰性。

背景技术

镀铬层具有良好的硬度、耐磨性、耐蚀性和装饰性，是电镀行业应用最广的镀种之一。目前电镀铬主要有两类方法，一类是传统的六价铬镀铬技术，另一类是三价铬镀铬技术。当前大量使用的六价铬镀铬技术毒性大，污染重，废水处理难，严重污染着我国的水、土壤和大气环境，已引起世界各国的高度重视，例如欧洲议会和理事会 2003 年 1 月 23 日颁布 RoHS 指令规定欧洲将于 2006 年 7 月 1 日全面禁止含有六价铬的电子电气设备在欧洲市场流通，美国环保局规定将于 2010 年前全面禁止六价铬电镀工艺。为取代六价铬电镀工艺，人们对三价铬电镀进行了大量研究。三价铬电镀液主要有氯酸盐体系和硫酸盐体系两种，氯酸盐体系电镀过程阳极以析氯反应为主，析出的氯气不仅腐蚀设备、而且严重污染环境，硫酸盐体系电镀过程阳极以析氧反应为主，清洁无污染。目前三价铬电镀一般采用氯酸盐体系，例如中国专利 CN1113968A 公开的“一种三价铬电镀液”即由 0.3~0.4 mol/L $CrCl_3 \cdot 6H_2O$，0.6~0.8 mol/L HCOOH 或 $HCOONH_4$，0.1~0.2 mol/L NaBr，0.8~1.0 mol/L NaCl 或 KCl，2.0~2.5 mol/L NH_4Cl，0.6~0.8 mol/L H_3BO_3 以及适量表面活性剂和稀土添加剂组成，该镀液电镀过程中不可避免将产生大量氯气而污染环境。文献【全硫酸盐体系三价铬电镀铬的研究】介绍了硫酸盐三价铬镀铬工艺及影响因素，但该镀液稳定性差，镀层铁组分含量高，阳极不稳定。目前三价铬电镀一般选用甲酸-乙酸，草酸，氨基乙酸或羟基乙酸络合剂体系，这些体系的电镀液稳定性较差，光亮区电流密度范围较窄，pH 值不稳定，不能满足工业生产要求，难以工业化应用。

目前三价铬电镀存在的主要问题有：镀液不稳定，对杂质容忍度低，易失效；电镀操作要求严格，工艺参数范围窄；镀层不能持续增厚。为解决以上问题，国内外普遍的做法是：1、采用双槽电镀，即用离子隔膜将电镀槽分为阴极区和阳极区两部分，以提高镀液的稳定性；2、

采用催化阳极，通过减少阳极负反应的发生来防止杂质离子的引入和有效组分在阳极被氧化，从而提高镀液的使用寿命；3、优选三价铬电镀络合剂和添加剂，扩大光亮区电流密度范围，优化工艺参数，提高镀层性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，该电镀液电镀过程清洁无污染，镀层性能优良，工艺能长期保持稳定。

本发明的另一个目的在于提供一种制备全硫酸盐体系三价铬电镀液的方法，方法易行，操作简单。

本发明是通过以下措施实现的：

1、采用硫酸盐体系，镀液的主盐，导电盐选用不含氯离子的硫酸盐，以提高电镀工艺的环境友好性。

2、通过对甲酸、乙酸、柠檬酸、氨基乙酸、苹果酸、丁二酸、乳酸，羟基乙酸、氨三乙酸、草酸，丙二酸，酒石酸，EDTA，DMF 等络合剂进行优选复配，研制了一种性能优良的双羧酸络合剂，该络合剂与三价铬离子形成的络合物稳定性适中，提高了镀液的电沉积速度、工艺稳定性和镀层质量，延长了镀液的使用寿命。

3、选用还原性添加剂，有效防止镀液中三价铬离子被氧化，同时将已生成的六价铬还原为三价铬，减少由于六价铬的引入导致的镀层质量下降，甚至镀液报废。

4、采用析氧电催化性能良好的不溶性阳极材料作为电镀阳极，减少镀液有效组分在阳极被氧化，防止杂质离子产生。

5、简化配方组成，降低了工艺成本，增强其市场竞争力。

本发明提供的技术方案是：一种全硫酸盐体系三价铬电镀液，其组成为：硫酸铬 0.05~0.25mol/L、硫酸钠 0.4~0.8mol/L、硼酸 0.7~1.2mol/L、硫酸铝 0.075~0.18mol/L、十二烷基硫酸钠 0.0001~0.004mol/L、络合剂 0.2~1.0mol/L、稳定剂 0.04~0.5mol/L，其余为溶剂水（约 650mL~950mL）。

本发明还提供了上述全硫酸盐体系三价铬电镀液的制备方法：

A、将硫酸铬溶于蒸馏水或纯净水，搅拌至溶解；

B、将硼酸溶于 60~70℃的蒸馏水中，搅拌至溶解；

C、然后将以上两步所得到的硫酸铬溶液与硼酸溶液混合；

D、加入络合剂，在 50~70℃下搅拌 0.5~2 小时；

E、依次加入硫酸钠、硫酸铝、稳定剂和十二烷基硫酸钠，边加边搅拌，直至溶解，并在

50℃~70℃搅拌 2~4 小时；

F、添加水至镀液体积的 90%；

G、调整溶液的 pH 值在 2.0~3.5 之间；定容，静止 12 小时后使用。

本发明配方组分中硫酸铬为镀液提供铬离子，硫酸钠为导电盐，用来增加镀液电导，提高镀液分散能力并减少电耗；硼酸为镀液缓冲剂，用来维持镀液的 pH 值在工艺范围内；硫酸铝一方面作为导电盐增加镀液电导，另一方面它在 pH 值 4~5 之间具有很好的缓冲能力，可有效防止三价铬氢氧化物的生成和沉积；十二烷基硫酸钠作为润湿剂，用来降低镀液的表面张力，减少镀层针孔；络合剂与三价铬离子络合，将惰性的三价铬水合物转化为电活性高的易沉积络离子，以提高镀液的沉积速度和电流效率，改善镀层质量；稳定剂用来防止三价铬离子被氧化为六价铬离子，同时将镀液中已存在的六价铬离子还原为三价铬离子以提高镀液的稳定性和使用寿命。

本发明所使用的络合剂为两种羧酸组成的混合物。一种选自甲酸，乙酸，草酸，羟基乙酸，乳酸，另一种选自苹果酸，酒石酸，丙二酸，氨基乙酸，氨三乙酸，用量为 0.2~1.0mol/L。这两种络合剂的配合使用不仅可以保持了铬的持续沉积，还可提高三价铬的沉积速度和电流效率。

本发明所使用的稳定剂为甲醇，亚硫酸钠，硫酸亚铁，次亚磷酸钠中的一种或两种的混合物，用量为 0.04~0.5mol/L。

本发明电镀液的工艺参数如下：工作温度 25~40℃，电流密度 2~15A/dm^2，镀液 pH2.0~3.5，电镀时间 2~30min，阳极为钛基二氧化铱电极。

本发明与现有技术相比，具有以下优点和效果：

1、 本发明研制的三价铬电镀液电镀过程中阳极仅析出氧气，清洁无污染。

2、 该电镀液的光亮区电流密度范围宽，pH 值能长期保持稳定，工艺操作简单，镀液稳定性好，寿命长。

3、 该电镀液原料来源丰富，成本较低，具有优异的性价比，市场竞争力强，具有广阔的应用前景。

具体实施方式

原料	1	2	3	4	5	6	7
硫酸铬（mol/L）	0.05	0.07	0.10	0.12	0.15	0.20	0.25
硫酸钠（mol/L）	0.4	0.45	0.6	0.5	0.7	0.65	0.8
硼酸（mol/L）	0.7	0.75	0.85	0.8	1	1.1	1.2
硫酸铝（mol/L）	0.075	0.01	0.14	0.09	0.12	0.16	0.18
十二烷基硫酸钠（mol/L）	0.0001	0.0005	0.0015	0.0025	0.003	0.004	0.0035
甲酸或乙酸或草酸或羟基乙酸或乳酸和苹果酸或酒石酸或丙二酸或氨基乙酸或氨三乙酸（mol/L）	0.2	0.4	0.6	0.8	0.7	0.9	1.0
甲醇或亚硫酸钠或硫酸亚铁或次亚磷酸钠（mol/L）或其中任意两种	0.2	0.3	0.35	0.04	0.4	0.1	0.5
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

电镀液配制步骤如下：

A、按上述配比，将硫酸铬溶于蒸馏水或纯净水中；

B、将硼酸溶于 60 或 64℃或 68℃或 70℃的纯净水中，搅拌至溶解，由于硼酸在水中的溶解度较低，所以需要将硼酸溶液加热至 60℃或 64℃或 68℃或 70℃使其溶解；

C、将硼酸溶液和硫酸铬溶液混合，搅拌；

D、加入络合剂。由于三价铬水溶液一般以六水配合物的形式稳定存在，它与络合剂的络合取代反应进行的很慢，所以，络合剂加入后应该进行充分的搅拌，以使其能更多的取代三价铬六水配合物内界的水分子，生成更多的稳定性适中的电活性络离子。如果电镀液中的三价铬与络合剂络合的不好，或者络合剂浓度太低，镀液允许的最大电流密度就会降低，或仅得到黑色的附着物甚至无镀层。所以应使三价铬与络合剂在 50~70℃条件下搅拌 0.5~2 小时，使其络合完全。

E、加入硫酸钠，硫酸铝，稳定剂及十二烷基硫酸钠。硫酸钠是导电盐，能增加电导，提高镀液的分散能力并减少电耗。由于三价铬镀液的电导较低，因此必须加入导电盐。硫酸铝的加入一方面起到导电盐的作用，另一方面，它在 pH 值 4~5 之间是良好的缓冲剂，可以防止三价铬氢氧化物的形成，延长三价铬电沉积的持续时间，从而使镀层持续增厚，起着增厚剂的作用。稳定剂具有还原性，可以有效抑制三价铬离子被氧化，同时可以将镀液中已经存在的六价铬离子还原为三价铬，增强镀液的稳定性。润湿剂可以降低镀液表面张力，改善镀液的深度能力和匀镀能力，减少镀层针孔，提高镀液的整体性能。同时采用析氧电催化性能良好的钛基二氧化铱电极作为阳极，使镀液有效成分在阳极的氧化减少。

F、当所有组分都加入以后，调整镀液的 pH 为 2.0~3.5，控温 50~70℃充分搅拌 2~4 小时，

然后静置12小时以使三价铬离子络合完全，提高镀液的稳定性。

电镀前先将工件依次经过除油、水洗、酸蚀、水洗。电镀参数为pH值2.0~3.5，工作温度25~40℃，电流密度2~15 A/dm^2，电镀时间2~30min，阳极为钛铱阳极，阴阳极面积比≥2:1，阴极析氢搅拌。

本发明各流程具体工艺规范评述如下：

1、 铬源选用六水硫酸铬，若铬源中含有六价铬则需要选用还原剂将六价铬还原为三价铬或进行减压蒸馏提纯。同时铬源也可以由铬酐直接还原制备。

2、 导电盐硫酸钠可以用硫酸钾替代。

3、 硼酸，硫酸铝对维持镀液 pH 值稳定起着重要作用，在外界温度较低时，应注意硼酸析出对镀液造成的不利影响。

4、 润湿剂十二烷基硫酸钠在不添加的情况下对镀液性能影响不大，也可以由其他低泡型润湿剂代替。

5、 络合剂是镀液的必须组分，必须足量的添加。在有条件的情况下，应让镀液在 pH 值为2.0~3.5之间进行尽可能长时间的络合。

6、 稳定剂是电镀液保持长期稳定的主要原因，应根据使用情况定时定量给予补充。

7、 镀液的 pH 值，电流密度，电镀时间，镀液温度是其重要的工艺参数，应维持在工艺参数范围内。