

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810006671.3

[43] 公开日 2008 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 101302633A

[22] 申请日 2008.1.31

[21] 申请号 200810006671.3

[71] 申请人 顿力集团有限公司

地址 311107 浙江省杭州市余杭区东塘工业  
区

共同申请人 杭州顿力实业有限公司

[72] 发明人 王志根

[74] 专利代理机构 杭州中平专利事务所有限公司  
代理人 翟中平 候玉白

权利要求书 1 页 说明书 8 页

## [54] 发明名称

三价铬电镀槽液配方及配槽方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种硫酸盐体系的三价铬电镀槽液配方及配槽方法, 镀槽洗干净后, 用 5 ~ 15 % 体积比的硫酸浸 3 ~ 5 个小时; 用纯水冲洗干净, 然后装入约 55 ~ 70 % 体积水, 加热至 55 ~ 70 °C; 加入 260 ~ 340g/L 的导电盐, 搅拌溶解; 加入浓硫酸调溶液的 pH 值为 1.6 ~ 2.2 以下; 加入 8 ~ 12 % 的开缸剂, 加入接近足量的水, 检查 PH 值小于 2.0, 混和完全后调节温度为 45 ~ 49 °C; 在强烈搅拌下, 用 18 ~ 22 % 的氢氧化钠, 花 2 ~ 4 上小时的时间非常缓慢地调整溶液的 pH 值为 3.2 ~ 3.8, 然后至少保温 10 小时以上; 加入 0.8 ~ 1.2 % 的辅加剂并混和完全; 加入 0.2 ~ 0.5 % 的湿润剂。

- 1、一种三价铬电镀槽液配方,其特征是: 50~100g/L 主盐、导电盐 260~340g/L、开缸剂 90~120ml/L 体积比、辅加剂 9~12ml/L、湿润剂 2~4ml/L。
- 2、根据权利要求 1 所述的三价铬电镀槽液配方,其特征是: 所述的导电盐是由 60~90g/L 硼酸、8~15g/L 硫酸铵、40~80g/L 硫酸钾、5~10g/L 硫酸镁组合而成。
- 3、根据权利要求 1 所述的三价铬电镀槽液配方,其特征是: 所述的开缸剂是由 30~70g/L 硫酸铬、3~5g/L 硫酸镁、5~10g/L 硫酸钾组合而成。
- 4、根据权利要求 1 所述的三价铬电镀槽液配方,其特征是: 所述的辅加剂由 0.005~0.025g/L 甲酸盐、0.001~0.015g/L 乙酸盐、0.12~0.28g/L 酒石酸盐、0.002~0.015g/L 柠檬酸盐、0.0002~0.008g/L 丙三醇组合而成。
- 5、根据权利要求 1 所述的三价铬电镀槽液配方,其特征是: 所述的湿润剂是指 0.001~0.0018g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。
- 6、一种如权利要求 1 所述的三价铬电镀槽液的配槽方法,其特征是: (1)镀槽洗干净后,用 5~15%体积比的硫酸浸 3~5 个小时;用纯水冲洗干净,然后装入约 55~70%体积水,加热至 55~70℃; (2)加入 260~340g/L 的导电盐,搅拌溶解; (3)加入浓硫酸调溶液的 PH 值为 1.6~2.2 以下; (4)加入 8~12%的开缸剂,加入接近足量的水,检查 PH 值小于 2.0,混和完全后调节温度为 45~49℃; (5)在强烈搅拌下,用 18~22%的氢氧化钠,花 2~4 上小时的时间非常缓慢地调整溶液的 PH 值为 3.2~3.7,然后至少保温 10 小时以上; (6)加入 0.8~1.2%的辅加剂并混和完全; (7)加入 0.2~0.5%的湿润剂。

## 三价铬电镀槽液配方及配槽方法

### 技术领域

本发明涉及一种硫酸盐体系的三价铬电镀槽液配方及配槽方法，属电镀槽液配方及配槽方法制造领域。

### 背景技术

授权公告号 CN1042753C、名称“一种三价铬镀液”，该申请在现有 Wast-son 镀液基础上，通过提交其中 Cr 浓度，同时降低 PH 值可显著增加镀铬厚度。提高镀层硬度。加入 0.01~0.5g 的 La、Pr、Nd、sm 混合稀土氯化物，可增强镀层结合力。加入 8~16g/Lr<sub>2</sub>(SO)<sub>3</sub> 可使 Wast-son 镀液镀出的银灰色镀层变为暗黑色。其不足之处：该镀液的稳定性较差，而且需要很多稀有金属，槽液的价格非常贵，致使电镀成本很高，无法用于批量生产。

公开号 CN1993500A、名称“镀铬法”，该方法包括提供一种三价铬、草酸盐、硫酸铝和氟化钠的电解液槽，将电流通经从阳极到安放基片的阴极电解槽、维持该电解槽在需要的温度和 pH 值并且将三价铬以所需的速度沉积到基片上。本发明涉及一种用于三价铬电镀的电解槽，该电解槽包含三价铬源、草酸盐、硫酸铬和氟化钠，其中该电解槽在所需的温度和所需 pH 值下操作。其不足之处：该工艺含有对人体及环境极有害的氟化物，且该物质容易挥发，从而导致槽液稳定性差。由于对人体及环境有害，则失去了三价铬电镀属于环保电镀工艺的根本宗旨。

公开号 CN101092721A、名称“一种用于三价铬电镀的镀液和使用该镀液的电镀方法”，该镀液含有开缸剂、稳定剂、湿润剂和络合剂，以及氯化铁，其中，氯化铁的含量为 0.5~7.5 克 / 升，该镀液还含有含量为 0.1~1 克 / 升的氯

化锰，该镀液的 pH 值为 3.2~5，开缸剂的含量为 200~800 克 / 升，开缸剂包括水溶性三价铬盐和一种化合物，该化合物选自氯化钾、氯化钠、氯化铵和硼酸中的一种或几种；所述稳定剂的含量为 20~120 毫升 / 升，稳定剂选自溴化钱、氨基乙酸和丙三醇中的一种或几种；所述润湿剂的含量为 0.5~10 毫升 / 升，润湿剂选自磺基丁二酸盐、碳原子数为 2~20 的烃基苯磺酸盐、碳原子数为 2~20 的烷基硫酸盐和碳原子数为 2~20 的烷基醚硫酸盐中的一种或几种；所述络合剂的含量为 0.1~5 毫升 / 升，络合剂选自甲酸盐、乙酸盐、草酸盐、丁二酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐和乙醇酸盐中的一种或几种。

三价铬电镀方法，该方法包括将工件放入镀液中作为阴极，石墨板放入镀液中作为阳极，然后接通直流电源，所述镀液为权利要求 1~10 中任意一项所述的镀液，其中，电镀的条件包括：电镀的温度为 20~50℃，阴极电流密度为 5~30 安培 / 平方分米，电镀时间为 10 秒~3 分钟。其不足之处：石墨板不足有两点：一是该槽液体系中的氯化铁不仅会影响产品的外观，更严重影响产品的抗腐蚀性能；二是所使用的阳极为石墨阳极，在生产过程中不可避免会溶解微小颗粒进入镀液，需要增加超滤和进行树脂交换，才能稳定生产，工艺维护难度大，运行及维护费用高。

公开号 CN1880512A、发明名称“一种全硫酸盐体系三价铬电镀液及制备方法”，该电镀液由硫酸铬、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。其制备方法：A、将流酸 其不足之处：一是导电盐采用的是导电性能差的硫酸钠，直接影响到槽液的导电性；二是由于硫酸铝属两性金属，因此对镀层抗腐蚀性差，直接影响到槽液的稳定性；三是开缸剂采用硫酸铬，无法提高电镀深度能力，只能用于简单产品的电镀；四是甲酸、乙酸和草酸对人体和环境有害，产生甲醚和乙醚。

### 发明内容

设计目的：避免背景技术中的不足之处，设计一种具有电流效率高、分散能力强、覆盖能力好、镀层耐腐蚀性能优异的三价铬电镀槽液配方及配槽方法。

设计方案：为了实现上述设计目的。三价铬电镀基础溶液由主盐、导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成。

硫酸铬作为主盐，硼酸、硫酸钠和硫酸钾作为导电盐，硫酸铬、硫酸镁、硫酸钾作为开缸剂，甲酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、丙三醇作为辅加剂，乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类作为湿润剂来构成三价铬镀铬的基础溶液，不仅具有好的导电性，而且环保性好。

本申请采用硫酸钾的目的在于：由于硫酸钾具有良好的导电性，其导电性能远远好于钠盐。

本申请采用硫酸铵的目的在于：由于硫酸铵能够起到缓冲剂的作用，缓冲槽液的 PH 值。

本申请采用硫酸镁的目的在于：能够有效地提高电镀深度能力，适用于任何复杂产品的电镀。

本申请采用硫酸铬、硫酸镁、硫酸钾构成开缸剂，不仅极大地提高了电镀深度的能力，而且对于复杂产品的电镀能够达到镀层到位、均匀。

辅加剂的选择是三价铬镀铬溶液能否成功的关键，不仅可以络合三价铬离子有效放电，而且络合金属杂质（主要是铜、镍、铁），保证槽液的稳定，提高抗腐蚀性能。实践表明，次磷酸盐、氨基酸盐、甲酸盐、草酸盐等都可以作为辅加剂。辅加剂的主要作用是络合溶液中的  $\text{Cr}^{3+}$  离子，使之以络合物的形式在一定的电位范围内放电，电沉积出铬镀层；其次还可以络合溶液中的金属杂质，维持槽液的稳定。

本申请采用湿润剂的目的在于：一是降低零件的表面张力，便于铬沉积；二是辅助提高阳极极化，从而保证镀层的均匀性和致密性。

在研发中采用的硫酸盐体系基础溶液，使用 Hull 试验方法，并根据能否上镀、镀层的外观、镀液的覆盖能力、长时间电解观察镀液的稳定性等各方面的情况，对一大批有机羧酸或盐进行了筛选，发现次磷酸盐和氨基酸盐不上镀，甲酸盐镀层白镀液不稳定，草酸盐镀层白走位差，酒石酸盐镀层不均匀，我们

根据以上每种物品的特性,经过有效组合后,使三价铬镀层较白、走位很好,从而解决了单一成本所造成的缺陷,初步确定了硫酸盐体系中的络合剂及用量范围。

技术方案1:三价铬电镀槽液配方,50~100g/L主盐、导电盐260~340g/L、开缸剂90~120ml/L体积比、辅加剂9~12ml/L、湿润剂2~4ml/L。

技术方案2:三价铬电镀槽液的配槽方法,(1)镀槽洗干净后,用5~15%体积比的硫酸浸3~5个小时;用纯水冲洗干净,然后装入约55~70%体积水,加热至55~70℃;(2)加入260~340g/L的导电盐,搅拌溶解;(3)加入浓硫酸调溶液的PH值为1.6~2.2以下;(4)加入8~12%的开缸剂,加入接近足量的水,检查PH值小于2.0,混和完全后调节温度为45~49℃;(5)在强烈搅拌下,用18~22%的氢氧化钠,花2~4小时的时间非常缓慢地调整溶液的PH值为3.2~3.8,然后至少保温10小时以上;(6)加入0.8~1.2%的辅加剂并混和完全;(7)加入0.2~0.5%的湿润剂。

本发明与背景技术相比,当Hull槽标准片(3A×5min,50℃),覆盖能力可达8.5cm以上,必要时,可以达到10cm,适合于复杂产品的电镀要求。

#### 具体实施方式

导电盐构成方式之一:由60g/L硼酸、15g/L硫酸铵、40g/L硫酸钾、10g/L硫酸镁组合而成。

导电盐构成方式之二:由90g/L硼酸、8g/L硫酸铵、80g/L硫酸钾、5g/L硫酸镁组合而成。

导电盐构成方式之三:由75g/L硼酸、11.5g/L硫酸铵、60g/L硫酸钾、7.5g/L硫酸镁组合而成。

导电盐构成方式之四:由70g/L硼酸、9g/L硫酸铵、70g/L硫酸钾、8g/L硫酸镁组合而成。

导电盐构成方式之五:由80g/L硼酸、10g/L硫酸铵、75g/L硫酸钾、9g/L硫酸镁组合而成。

导电盐构成方式之六：由 65g/L 硼酸、12g/L 硫酸铵、65g/L 硫酸钾、7g/L 硫酸镁组合而成。

开缸剂构成方式之一：由 30g/L 硫酸铬、5g/L 硫酸镁、10g/L 硫酸钾组合而成。

开缸剂构成方式之二：由 70g/L 硫酸铬、3g/L 硫酸镁、5g/L 硫酸钾组合而成。

开缸剂构成方式之三：由 50g/L 硫酸铬、4g/L 硫酸镁、7.5g/L 硫酸钾组合而成。

开缸剂构成方式之四：由 40g/L 硫酸铬、4.5g/L 硫酸镁、9g/L 硫酸钾组合而成。

开缸剂构成方式之五：由 60g/L 硫酸铬、3.5g/L 硫酸镁、6g/L 硫酸钾组合而成。

开缸剂构成方式之六：由 65g/L 硫酸铬、2g/L 硫酸镁、7g/L 硫酸钾组合而成。

辅加剂构成方式之一：由 0.005g/L 甲酸盐、0.015g/L 乙酸盐、0.28g/L 酒石酸盐、0.002g/L 柠檬酸盐、0.0002g/L 丙三醇组合而成。

辅加剂构成方式之二：由 0.025g/L 甲酸盐、0.001g/L 乙酸盐、0.12g/L 酒石酸盐、0.015g/L 柠檬酸盐、0.008g/L 丙三醇组合而成。

辅加剂构成方式之三：由 0.015g/L 甲酸盐、0.051g/L 乙酸盐、0.19g/L 酒石酸盐、0.0067g/L 柠檬酸盐、0.0042g/L 丙三醇组合而成。

辅加剂构成方式之四：由 0.009g/L 甲酸盐、0.08g/L 乙酸盐、0.18g/L 酒石酸盐、0.010g/L 柠檬酸盐、0.0022g/L 丙三醇组合而成。

辅加剂构成方式之五：由 0.02g/L 甲酸盐、0.012g/L 乙酸盐、0.20g/L 酒石酸盐、0.009g/L 柠檬酸盐、0.0012g/L 丙三醇组合而成。

辅加剂构成方式之六：由 0.015g/L 甲酸盐、0.010g/L 乙酸盐、0.15g/L 酒石酸盐、0.0075g/L 柠檬酸盐、0.0068g/L 丙三醇组合而成。

湿润剂构成方式之一：指 0.001g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之二：指 0.0018g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之三：指 0.0014g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之四：指 0.0013g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之五：指 0.0012g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之六：指 0.0011g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之七：指 0.0015g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之八：指 0.0016g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之九：指 0.0017g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十：指 0.00105g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十一：指 0.00115g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十二：指 0.00155g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十三：指 0.00165g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十四：指 0.00135g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

湿润剂构成方式之十五：指 0.00125g/L 乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

上述取值为权利要求书中范围中的任意取值且包括端值，并且上述实施例与实施例之间的取值可以任意组合。

实施例 1：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）50g/L、导电盐 260g/L、开缸剂 90ml/L 体积比、辅加剂 9ml/L、湿润剂 4ml/L。

实施例 2：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）100g/L、导电盐 340g/L、开缸剂 120ml/L 体积比、辅加剂 12ml/L、湿润剂 4ml/L。

实施例 3：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）75g/L、导电盐 300g/L、开缸剂 105ml/L 体积比、辅加剂 10.5ml/L、湿润剂 3ml/L。

实施例 4：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）60g/L、导电盐 260g/L、开缸剂 120ml/L 体积比、辅加剂 12ml/L、湿润剂 4ml/L。

实施例 5：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）70g/L、导电盐 340g/L、开缸剂 90ml/L 体积比、辅加剂 9ml/L、湿润剂 2ml/L。

实施例 6：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）80g/L、导电盐 280g/L、开缸剂 100ml/L 体积比、辅加剂 10%ml/L、湿润剂 2.5ml/L。

实施例 7：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）90g/L、导电盐 320g/L、开缸剂 110ml/L 体积

比、辅加剂 11%ml/L、湿润剂 3.5ml/L。

实施例 8：三价铬电镀槽液配方，在上述导电盐、开缸剂、辅加剂和湿润剂构成的基础上，主盐（硫酸铬）85g/L、导电盐 290g/L、开缸剂 115ml/L 体积比、辅加剂 10.5%ml/L、湿润剂 4ml/L。

实施例 9：在上述实施例 1~8 的基础上，三价铬电镀槽液的配槽方法，其特征是：(1)镀槽洗干净后，用 5~15%体积比的硫酸浸 3~5 个小时；用纯水冲洗干净，然后装入约 55~70%体积水，加热至 55~70℃；(2)加入 260~340g/L 的导电盐，搅拌溶解；(3)加入浓硫酸调溶液的 PH 值为 1.6~2.2 以下；(4)加入 8~12%的开缸剂，加入接近足量的水，检查 PH 值小于 2.0，混和完全后调节温度为 45~49℃；(5)在强烈搅拌下，用 18~22%的氢氧化钠，花 2~4 上小时的时间非常缓慢地调整溶液的 PH 值为 3.2~3.8，然后至少保温 10 小时以上；(6)加入 0.8~1.2%的辅加剂并混和完全；(7)加入 0.2~0.5%的湿润剂。

上述实施例中所述的所述的(1)导电盐是指硼酸、硫酸铵、硫酸钾、硫酸镁等按一定比例组合而成。(2)所述的开缸剂是指硫酸铬、硫酸镁、硫酸钾按比例组合而成。(3)所述的辅加剂是指甲酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、丙三醇按比例组合而成。(4)所述的湿润剂是指乙—乙基己基硫酸钠、脂肪族和芳香族化合物如胺、醛类。

需要理解到的是：上述实施例虽然对本发明作了比较详细的说明，但是这些说明，只是对本发明的简单说明，而不是对本发明的限制，任何不超出本发明实质性内的发明创造，均落入本发明的保护范围内。