

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

95124892

※申請日期：

95.7.1

※IPC 分類：

C25D3/06, 5/00

一、發明名稱：(中文/英文)

三價鉻電沉積之水溶液組成及方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長庚大學

代表人：(中文/英文) 包家駒

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣龜山鄉文化一路 259 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 黃清安

2. 許俊清

3. 劉育璋

國 籍：(中文/英文)

中華民國 (三位發明人國籍相同)

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一種三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，尤指其技術上提供一種利用電沉積之方式，並且在低毒性的三價鉻鹽為主之水溶液中，使工件表面獲得金屬鉻覆層。

【先前技術】

鉻為銀白帶淡藍色金屬，硬度高、耐氧化，具有良好的耐磨耗性。電沉積鉻可分為光澤鉻及硬鉻，光澤鉻厚度約為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，且常常先電沉積上一層銅或鎳作為底層，因其具亮化光澤故用於裝飾防護用，如家用產品、外殼裝飾等。硬鉻厚度約為 $1\mu\text{m}$ 至數 mm ，且可直接鍍於各種金屬如鋼、鋁等表面上，用於需耐摩耗，防氧化及耐腐蝕的場合，如塑膠押出及射出模具之表面處理。現有的業界均採用六價鉻電沉積的方式，由於六價鉻的還原電位很高，在電沉積時，陰極與陽極會產生大量的氫氣及氧氣，使得電鍍效率約只有 $10\sim 25\%$ 。所以氣泡為影響鉻離子沈積的重要因素之一。再者，由於鉻金屬在沉積時會產生內應力，為了釋放內應力，硬鉻層結構會以產生裂紋的方式來達到平衡狀態，所以可以在硬鉻層的表面形貌上觀察到裂紋的開裂。單位面積上的裂紋開裂數亦是評估鍍層性質的項目之一，裂紋數目越多越均勻，表示應力釋放越完全，鍍層的耐摩耗性質越好，但也有在特殊應用場合，以特殊的電鍍條件製成無裂紋鍍層。

近年來，由於環保意識的高漲，對於一些有毒的廢水排放受到嚴重的控管，以目前電沉積鉻來說，其水溶液組成成份都為含有六價鉻離子，而六價鉻離子為劇毒之物質，對環保傷害大。

是以，針對上述習用之問題點，如何開發一種更具理想實用性之鍍鉻方法，實業者所殷切企盼，亦係相關業者須努力研發突破之目標及方向。

有鑑於此，發明人本於多年從事相關產品之製造開發與設計經驗，針對上述之目標，詳加設計與審慎評估後，終得一確具實用性之本發明。

【發明內容】

欲解決之技術問題點：習知鍍鉻近年來，由於環保意識的高漲，對於一些有毒的廢水排放受到嚴重的控管，以目前電沉積鉻來說，其水溶液組成成份都為含有六價鉻離子，而六價鉻離子為劇毒之物質，嚴重傷害環境。

解決問題之技術特點：提供一種三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，尤指一種利用電沉積之方式，並且在低毒性的三價鉻鹽為主之水溶液中，使工件表面獲得金屬鉻覆層；本發明之三價鉻電沉積之水溶液組成，係包括：

每升 0.2 至 1.4 莫耳之三價鉻鹽，該三價鉻鹽係選自氯化鉻、硫酸鉻、及前述鹽類之水合物；每升 0.2 至 4.2 莫耳之錯合劑，該錯合劑係選自尿素、氨基乙酸、羥基乙酸、蟻酸、及前述酸類之水溶性鹽；每升 1.0 至 3.0 莫耳之導電鹽，該導電鹽之組成物係選自氯化銨、氯化鈉、氣

化鉀、氯化鎂、硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀與硫酸鎂所混合而成。每升 0.1 至 0.8 莫耳之緩衝劑，該緩衝劑係選自硼酸、氯化鋁、硫酸鋁、及前述鹽類之水合物；每升 0.01 至 0.25 莫耳之添加劑，該添加劑係選自溴化銨、溴化鈉與溴化鉀所混合而成。

對照先前技術之功效：

一、本發明所提供之三價鉻電沉積之水溶液組成亦可獲得與六價鉻電沉積之水溶液組成相同的光澤鉻覆層，但是本發明所提供三價鉻電沉積之水溶液組成在毒性上的表現上，卻遠低於現今業界常使用六價鉻電沉積之水溶液組成。

二、本發明所提供之三價鉻電沉積之水溶液組成亦可獲得與六價鉻電沉積之水溶液組成相同的光澤鉻覆層，且電流效率高達 85%，具常溫可獲得光澤鉻覆層。

三、本發明所提供之三價鉻電沉積之水溶液組成亦可獲得與六價鉻電沉積之水溶液組成相同的光澤鉻覆層，且極易符合操作人員防護及環保工安上所要求的標準。

有關本發明所採用之技術、手段及其功效，茲舉一較佳實施例並配合圖式詳細說明於后，相信本發明上述之目的、構造及特徵，當可由之得一深入而具體的瞭解。

【實施方式】

本發明係一種三價鉻電沉積之水溶液組成，尤指一種利用電沉積之方式，並且在低毒性的三價鉻鹽為主之水溶液中，使工件表面獲得金屬鉻覆層；本發明之三價鉻電沉

積之水溶液組成，係包括：

(a)每升 0.2 至 1.4 莫耳之三價鉻鹽，該三價鉻鹽係選自氯化鉻、硫酸鉻、及前述鹽類之水合物；

(b)每升 0.2 至 4.2 莫耳之錯合劑，該錯合劑係選自尿素、氨基乙酸、羥基乙酸、蟻酸、及前述酸類之水溶性鹽；

(c)每升 1.0 至 3.0 莫耳之導電鹽，該導電鹽之組成物係選自氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀與硫酸鎂所混合而成；

(d)每升 0.1 至 0.8 莫耳之緩衝劑，該緩衝劑係選自硼酸、氯化鋁、硫酸鋁、及前述鹽類之水合物；

(e)每升 0.01 至 0.25 莫耳之添加劑，該添加劑係選自溴化銨，溴化鈉與溴化鉀所混合而成。

當然，本發明人針對前述之三價鉻電沉積之水溶液組成，搭配各種不同之成份比，該等配方組成之較佳成份比例如表一：

而針對表一之配方比例係以編號 6、8、10、12、15、18、21、24，為本發明之三價鉻電沉積之水溶液組成的最佳比例。

藉由本發明之三價鉻電沉積之水溶液組成，請配合參閱第一圖所示，利用此一三價鉻電沉積之水溶液組成物，進以使工件表面獲得鉻金屬覆層之方法，其步驟包括：

(a)脫脂：

將工件表面存留之油脂及污垢去除，使表面潔淨。

(b)水洗：

將加工物件表面存留之前處理劑去除，使表面潔淨。

(c)工件表面活化：

將工件表面置於酸性或鹼性之水溶液中，添加氧化劑或額外提供電源施加電位使工件表面活化，用以增加鉻金屬覆層與工件表面之結合力。

(d)三價鉻電沉積：

將加工物件之表面、固態輔助電極及三價鉻電沉積之水溶液組成置於一化學槽中，使加工物件、固態輔助電極得以與三價鉻電沉積之水溶液組成接觸，並且由額外的電源供應器提供定值之電流。

(e)烘乾：

將加工物件表面殘存之水份去除，使表面快速乾燥。

其中，該固態輔助電極係自鈦表面鍍鉑之金屬、鈦金屬、鉑金屬、石墨或/及不銹鋼。

其中，該額外的電源供應器提供之電流值為每平方公寸通過 5 安培至 95 安培。

其中，該加工物件的表面處理溫度為攝氏 1°C 至 60°C。

續配合參閱第一圖所示，係本發明之其一例可行之製程流程圖，在進行本發明三價鉻電沉積處理前，先工件製作 (10)，再以脫脂 (11) 處理及水洗 (12) 方式，使工件表面表面予以清潔，並且進行工件表面活化 (13) 之動作及水洗 (14)，再將加工物件、固態輔助電

極及三價鉻電沉積之水溶液組成，一起置於化學槽內，實施三價鉻電沉積（15），以機械方式均勻地攪動，而利用額外的電源供應器提供定值之電流，使水溶液組成物中的鉻金屬錯合離子獲得電子，進而將鉻金屬還原於加工物件之表面，藉此使加工物件之表面獲得均勻一致的鉻金屬覆層，再經水洗（16）與烘乾（17）即得成品。

參閱第二、第三及第四圖所示，係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層之掃描式電子顯微鏡表面、斷面形貌觀察圖及鉻鍍層之X光能量分散成份分析儀分析結果圖，由圖面可知，加工物件之表面獲得均勻一致的鉻金屬覆層。

參閱第五圖所示，係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層在不同溫度及不同電流密度之沉積效率示意圖，由圖面可知，溫度高低與電流密度會影響到鉻鍍層沉積效率。

本發明一種三價鉻電沉積之水溶液組成，其係於水溶液中添加三價鉻鹽、錯合劑、導電鹽、緩衝劑與添加劑，該添加劑之組成物係由溴化銨、溴化鈉與溴化鉀所混合而成。

其中，添加劑組成物之比例介於每升0.01至0.25莫耳之間者。

其中，該緩衝劑之組成物係由與鋁鹽與硼酸及其水溶性鹽混合而成。

其中，該硼酸及其水溶性鹽之比例介於每升0.1至

0.8 莫耳之間。

其中，該鋁鹽係選氯化鋁、硫酸鋁、及鹽類之水合物

其中，該鋁鹽及其水合物之比例介於每升 0.1 至 0.6 莫耳之間者。

其中，該錯合劑係選自尿素、氨基乙酸、羥基乙酸、蟻酸、及酸類之水溶性鹽之群組。

其中，尿素及其水溶性鹽之比例介於每升 0.2 至 4.2 莫耳之間者。

其中，該氨基乙酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 2.8 莫耳之間者。

其中，羥基乙酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 2.8 莫耳之間者。

其中，蟻酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 1.4 莫耳之間者。

其中，該導電鹽之組成物係由氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀與硫酸鎂所混合而成。

其中，導電鹽組成物之比例介於每升 1.0 至 3.0 莫耳之間者。

其中，該三價鉻鹽係選自氯化鉻、硫酸鉻及鹽類之水合物之群組。

其中，該三價鉻鹽及其水合物之比例介於每升 0.2 至 1.4 莫耳之間者。

前文係針對本發明之較佳實施例為本發明之技術特徵進行具體之說明；惟，熟悉此項技術之人士當可在不脫離本發明之精神與原則下對本發明進行變更與修改，而該等變更與修改，皆應涵蓋於如下申請專利範圍所界定之範疇中。

【圖式簡單說明】

第一圖：係三價鉻電沉積之製程流程圖。

第二圖：係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層之掃描式電子顯微鏡表面形貌觀察圖。

第三圖：係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層之X光能量分散成份分析儀分析結果圖。

。

第四圖：係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層之掃描式電子顯微鏡斷面形貌觀察圖。

第五圖：係利用三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，所獲得鉻鍍層在不同溫度及不同電流密度之沉積效率示意圖。

表一：本發明三價鉻電沉積之水溶液組成成份比表。

【主要元件符號說明】

(1 0) 工件製作

(1 1) 脫脂

(1 2) 水洗

(1 3) 工件表面活化

(1 4) 水洗

(1 5) 三 價 鉻 電 沉 積

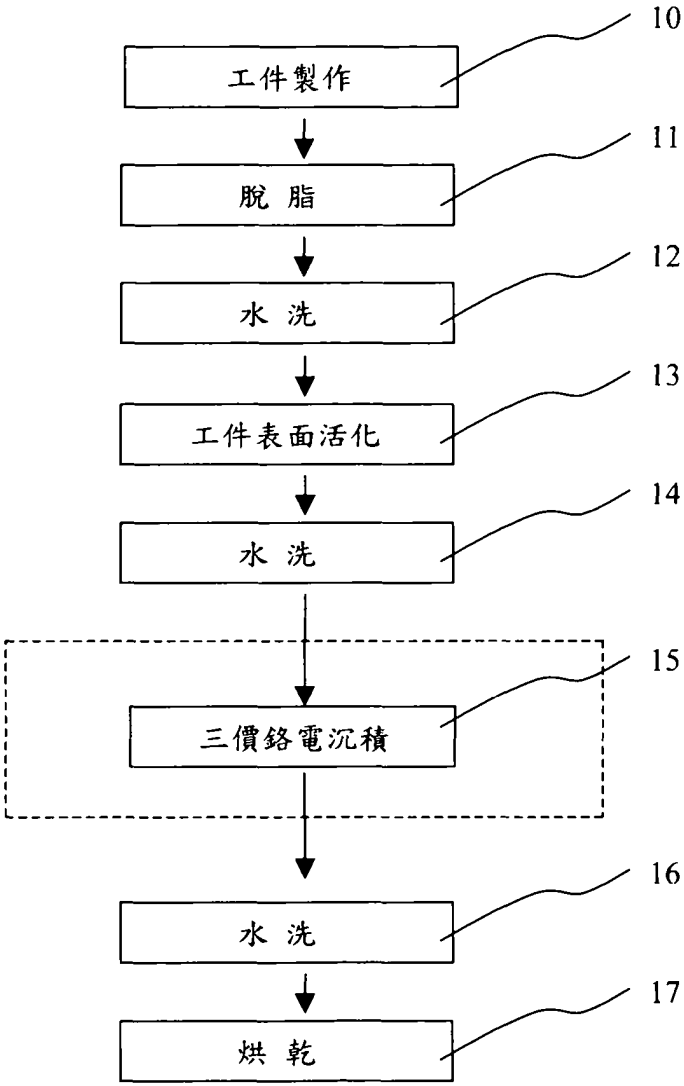
(1 6) 水 洗

(1 7) 烘 乾

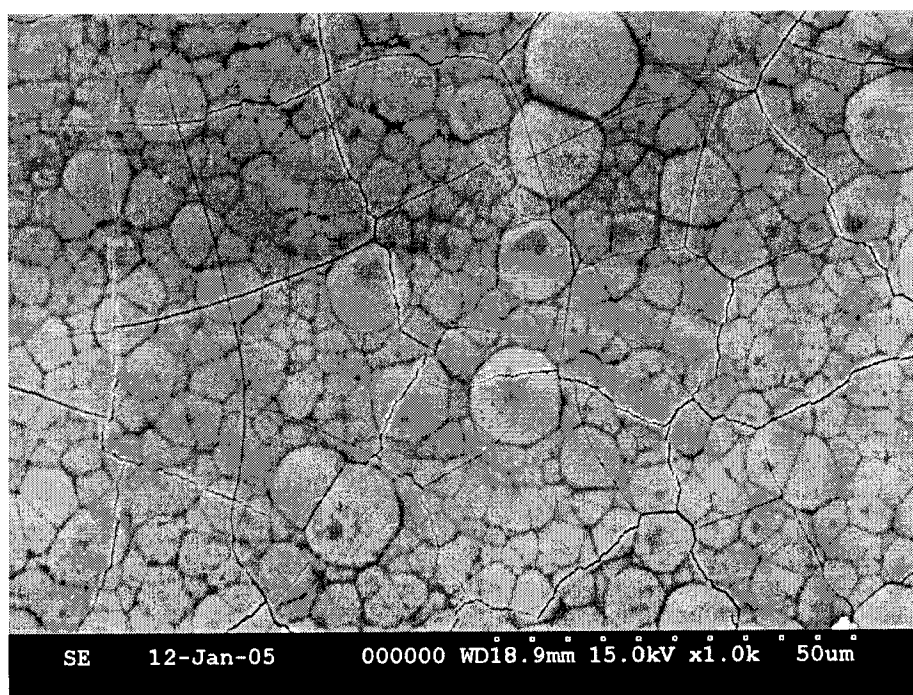
五、中文發明摘要：

一種三價鉻電沉積之水溶液組成及方法，尤指一種利用電沉積之方式，並且在低毒性的三價鉻鹽為主之水溶液中，使工件表面獲得金屬鉻覆層。低毒性的三價鉻鹽可取代劇毒之六價鉻離子，鉻金屬覆層因硬度高、耐氧化，具有良好的耐磨耗性，故廣用於精密機件及機具之表面處理。電沉積鉻可分為裝飾鉻及硬鉻，裝飾鉻厚度約為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，且常常先電沉積上一層銅或鎳作為底層，因其具亮化光澤故用於裝飾防護用。硬鉻厚度約為 $1\mu\text{m}$ 至數 mm ，且可直接鍍於各種金屬如鋼、鋁等表面上，用於需耐磨耗，防氧化及耐腐蝕的場合。

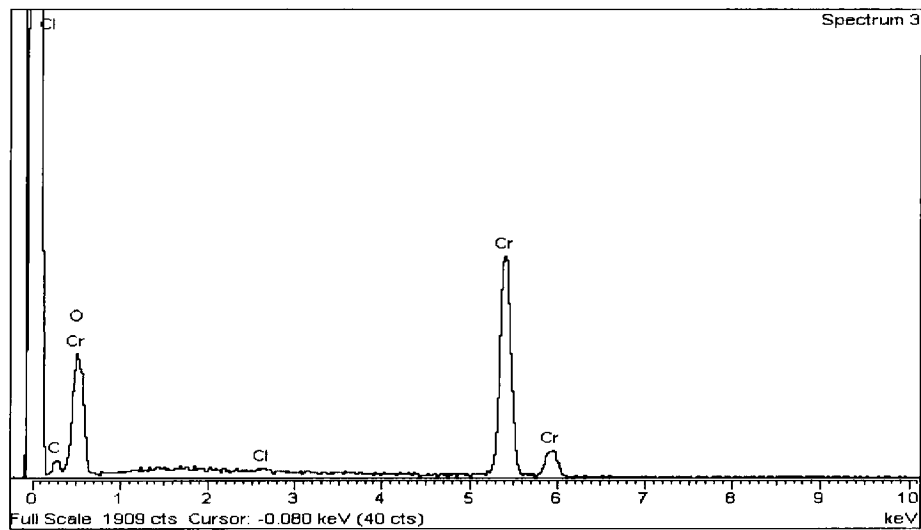
六、英文發明摘要：



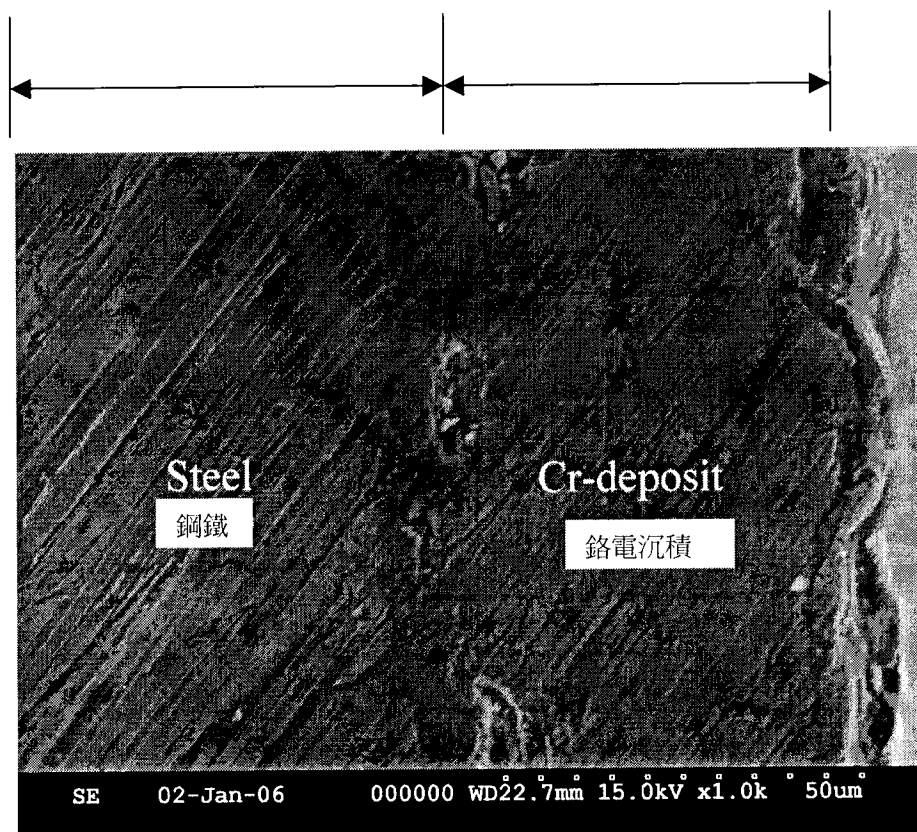
第一圖



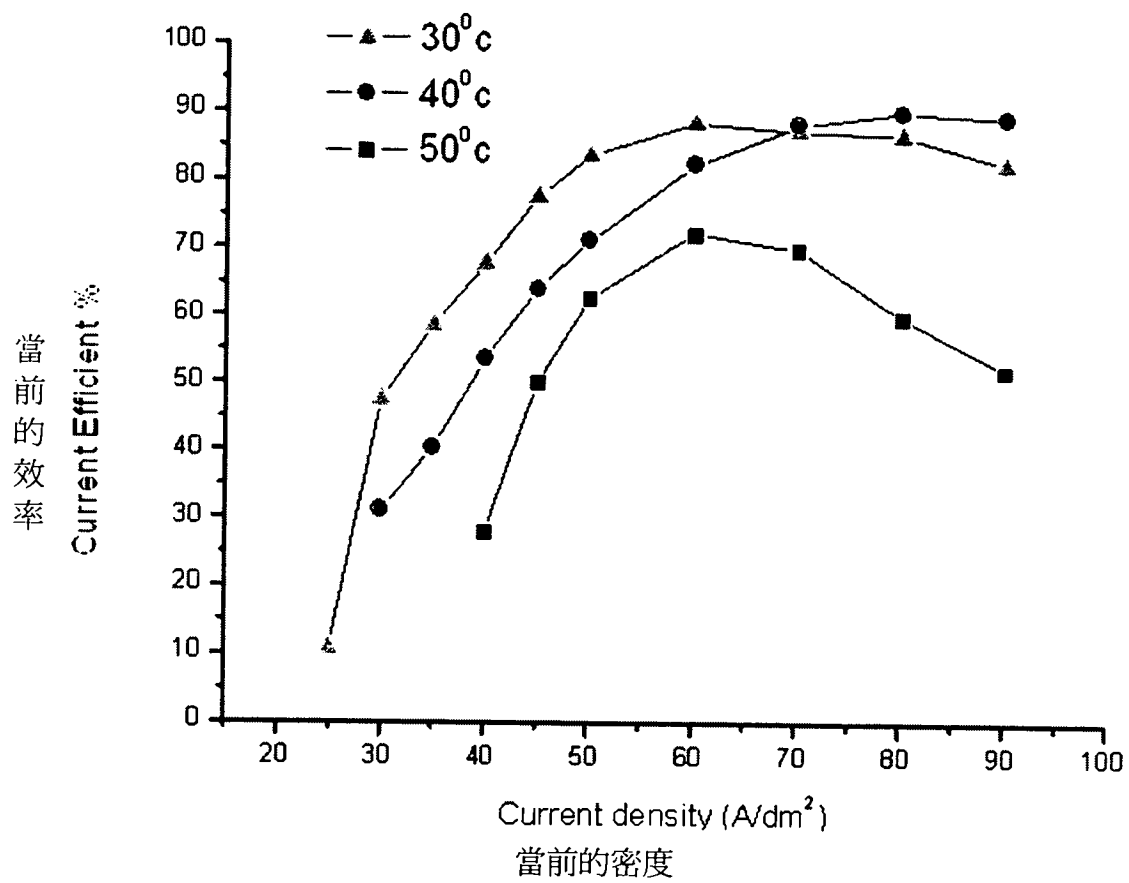
第二圖



第三圖



第四圖



第五圖

成份 編號	三價鉻鹽	錯合劑	導電鹽	緩衝劑	添加劑
1	1.2 莫耳/升	4.8 莫耳/升	1.5 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.3 莫耳/升
2	0.1 莫耳/升	0.4 莫耳/升	1.0 莫耳/升	0.4 莫耳/升	0.05 莫耳/升
3	0.2 莫耳/升	2.4 莫耳/升	2.0 莫耳/升	0.6 莫耳/升	0.25 莫耳/升
4	0.8 莫耳/升	0.4 莫耳/升	1.0 莫耳/升	0.5 莫耳/升	0.05 莫耳/升
5	0.6 莫耳/升	4.0 莫耳/升	1.2 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.2 莫耳/升
6	0.8 莫耳/升	2.4 莫耳/升	1.5 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.1 莫耳/升
7	1.1 莫耳/升	3.8 莫耳/升	2.4 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.3 莫耳/升
8	0.6 莫耳/升	1.2 莫耳/升	1.2 莫耳/升	0.6 莫耳/升	0.05 莫耳/升
9	0.5 莫耳/升	2.4 莫耳/升	1.8 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.1 莫耳/升
10	1.0 莫耳/升	1.8 莫耳/升	1.5 莫耳/升	0.6 莫耳/升	0.2 莫耳/升
11	0.9 莫耳/升	0.5 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.4 莫耳/升	0.15 莫耳/升
12	0.4 莫耳/升	0.8 莫耳/升	1.2 莫耳/升	0.7 莫耳/升	0.05 莫耳/升
13	1.6 莫耳/升	5.4 莫耳/升	1.2 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.3 莫耳/升
14	0.7 莫耳/升	2.4 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.3 莫耳/升	0.15 莫耳/升
15	0.5 莫耳/升	1.05 莫耳/升	1.0 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.1 莫耳/升
16	1.4 莫耳/升	4.2 莫耳/升	3.0 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.2 莫耳/升
17	0.6 莫耳/升	3.6 莫耳/升	2.1 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.1 莫耳/升
18	0.3 莫耳/升	0.6 莫耳/升	1.5 莫耳/升	0.7 莫耳/升	0.05 莫耳/升
19	1.5 莫耳/升	1.5 莫耳/升	1.5 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.1 莫耳/升
20	1.1 莫耳/升	3.0 莫耳/升	2.4 莫耳/升	0.7 莫耳/升	0.25 莫耳/升
21	0.7 莫耳/升	1.8 莫耳/升	1.8 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.15 莫耳/升
22	1.3 莫耳/升	0.8 莫耳/升	1.0 莫耳/升	0.5 莫耳/升	0.25 莫耳/升
23	0.4 莫耳/升	2.4 莫耳/升	1.8 莫耳/升	0.6 莫耳/升	0.1 莫耳/升
24	0.9 莫耳/升	1.35 莫耳/升	1.2 莫耳/升	0.8 莫耳/升	0.15 莫耳/升
25	1.0 莫耳/升	4.0 莫耳/升	2.4 莫耳/升	0.6 莫耳/升	0.1 莫耳/升

表一

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(10) 工件製作

(11) 脫脂

(12) 水洗

(13) 工件表面活化

(14) 水洗

(15) 三價鉻電沉積

(16) 水洗

(17) 烘乾

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

96年 5月 28日 修正(更)正本

99年5月28修正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種三價鉻電沉積之水溶液組成，其係於水溶液中添加三價鉻鹽、錯合劑、導電鹽、緩衝劑與添加劑，該添加劑之組成物係由溴化銨、溴化鈉與溴化鉀所混合而成；

該添加劑組成物之比例介於每升 0.01 至 0.25 莫耳之間者；

該緩衝劑之組成物係由與鋁鹽與硼酸及其水溶性鹽混合而成；

該硼酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 0.8 莫耳之間者；

該鋁鹽係選氯化鋁、硫酸鋁、及鹽類之水合物；

該鋁鹽及其水合物之比例介於每升 0.1 至 0.6 莫耳之間者；

該錯合劑係選自尿素、氨基乙酸、羥基乙酸、蟻酸、及酸類之水溶性鹽之群組；

該尿素及其水溶性鹽之比例介於每升 0.2 至 4.2 莫耳之間者；

該氨基乙酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 2.8 莫耳之間者；

該羥基乙酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 2.8 莫耳之間者；

該蟻酸及其水溶性鹽之比例介於每升 0.1 至 1.4 莫耳之間者；

該導電鹽之組成物係由氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、硫酸銨、硫酸鈉、硫酸鉀與硫酸鎂所混合而成；

該導電鹽組成物之比例介於每升 1.0 至 3.0 莫耳之間者；

該三價鉻鹽係選自氯化鉻、硫酸鉻及鹽類之水合物之群組；

該三價鉻鹽及其水合物之比例介於每升 0.2 至 1.4 莫耳之間者。

2. 一種使用如申請專利範圍第 1 項所請之三價鉻電沉積之水溶液組成作為三價鉻電沉積之方法，其步驟包括：

(a) 脫脂：將工件表面存留之油脂及污垢去除，使表面潔淨；

(b) 水洗：將加工物件表面存留之前處理劑去除，使表面潔淨；

(c) 工件表面活化：將工件表面置於酸性或鹼性之水溶液中，添加氧化劑或額外提供電源施加電位使工件表面活化，用以增加鉻金屬覆層與工件表面之結合力；

(d) 三價鉻電沉積：將加工物件之表面、固態輔助電極及該三價鉻電沉積之水溶液組成置於一化學槽中，使加工物件、固態輔助電極得以與三價鉻電沉積之水溶液組成接觸，並且由額外的電源供應器提供定值之電流；

(e) 烘乾：將加工物件表面殘存之水份去除，使表面快速乾燥。

3．如申請專利範圍第2項所述之三價鉻電沉積之方法，其中，該步驟(c)與步驟(d)間更可加入一水洗步驟者。

4．如申請專利範圍第2項所述之三價鉻電沉積之方法，其中，該步驟(d)與步驟(e)間更可加入一水洗步驟者。

5．如申請專利範圍第2項所述之三價鉻電沉積之方法，其中，該固態輔助電極係自鈦表面鍍鉑之金屬、鈦金屬、鉑金屬、石墨或/及不銹鋼。

6．如申請專利範圍第2項所述之三價鉻電沉積之方法，其中，該額外的電源供應器提供之電流值為每平方公寸通過5安培至95安培。

7．如申請專利範圍第2項所述之三價鉻電沉積之方法，其中，該加工物件的表面處理溫度為攝氏1℃至60℃。

十一、圖式：

如次頁