

[10] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1040633A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106765.5

[51] Int.Cl⁵
C25D 17/10

[43] 公开日 1990年3月21日

[22] 申请日 89.8.25

[30] 优先权

[32] 88.8.26 [33] US [31] 237,607

[32] 89.5.22 [33] US [31] 355,737

[71] 申请人 M&T 化学股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 艾伦·阿·琼斯

[74] 专利代理机构 上海专利事务所
代理人 顾勇华

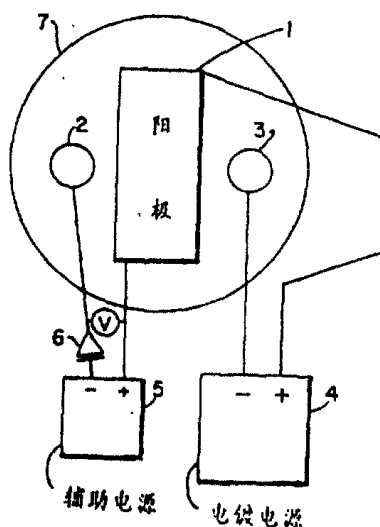
C25D 3/04 C25D 21/00

说明书页数: 5 附图页数: 1

[54] 发明名称 减少铬电镀槽内铅和铅合金阳极损耗的装置

[57] 摘要

本发明的铬电镀装置包括有一在非电镀期间施加电势于阳极上的阳极保护电路, 该电势小于镀浴中的静止电势。更适宜地可在阳极附近设置一辅助阴极, 并且在阳极上施加所需的电压。



<25>

(BJ) 第1456号

权 利 要 求 书

1.一种具有阳极和阴极的铬电镀装置和对制件施加电镀电势和电流的装置，其特征在于还包括减少电镀装置内铅或铅合金阳极溶解腐蚀的设施，该设施包括可在所述阳极上施加保护电势的阳极保护电路，该电势小于正常电沉积铬时在所述阳极上所需的电势。

2.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的电势是以低电流方式施加的。

3.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的阳极保护电路在非电镀期间施加所述的保护电势。

4.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的保护电势约为1.8—2.2伏。

5.根据权利要求4所述的铬电镀装置，其特征在于所述的保护电势约为2.0—2.15伏。

6.根据权利要求2所述的铬电镀装置，其特征在于所述的低电流约为所述的电镀电流的0.01—0.3%。

7.根据权利要求6所述的铬电镀装置，其特征在于所述的低电流约为所述的电镀电流的0.02%。

8.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的阳极保护电路包括有在非电镀期间施加保护电势的装置。

9.根据权利要求8所述的铬电镀装置，其特征在于所述的阳极保护电路装置包括一个二极管。

10.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的阳极保护电路为一辅助电路。

11.根据权利要求1所述的铬电镀装置，其特征在于所述的阳极保护电路包括有一辅助阴极和一以低电压低电流操作的电镀电源

12. 根据权利要求11所述的铬电镀装置, 其特征在于所述的电压约为2.0 —2.15伏。

13. 根据权利要求11所述的铬电镀装置, 其特征在于所述的电流约为电镀电流的0.02%。

14. 根据权利要求11所述的铬电镀装置, 其特征在于所述的阳极保护电路还包括一整流器。

15. 根据权利要求14所述的铬电镀装置, 其特征在于所述的整流器包括一个二极管。

减少铬电镀槽内铅和铅合金阳极损耗的装置

本发明涉及采用铅或铅合金为阳极的铬电沉积，特别是涉及镀铬槽装置和方法，采用该装置和方法，这种铅阳极的重量损失可大大减少。

使用铬酸溶液作铬源的镀铬槽差不多不变地采用铅或铅合金阳极。然而，正如“铅的电化学”（学术报导（Academic Press）（1979），405—407页，A. T. Kuhn 作）中所述，铅和铅合金阳极在铬酸溶液中会被侵蚀成可溶性物质（导致阳极损耗）。此种阳极溶解作用以非常快的速率进行，其速率与该溶液的酸度成正比。正由于这个原因，就有必要寻找一种对该介质能耐腐蚀的合金。举例来说，含有10%锡和0.5%钴的合金看来似乎显示有良好的抗蚀性。每升加入1—2克的钴（ Co^{2+} ）离子（g/l）也能减少阳极腐蚀。

虽然阳极腐蚀问题存在于惯用的六价铬镀液和混合催化剂的铬镀液两者之中，但特别厉害的是在高能高效的溶液中，例如，所谓“HEEF—25”镀液，正如美国专利4,588,481中所描述的那样，“HEEF”为美国M & T化学股份有限公司（新泽西州，莱威（Rahway, New Jersey））的注册商标。HEEF—25镀液包含有铬酸，硫酸盐和烷基磺酸，对功能性铬沉积来说，它最好为未取代的烷基磺酸，或其盐类，这里硫与碳的比率 $\geq 1/3$ 。典型的烷基磺酸为甲磺酸、乙磺酸、丙基磺酸，甲二磺酸和1,2-乙烷二磺酸。

另外一些六价镀铬液在如下列诸美国专利中有所描述：1973年7月10日公布、Chessin等人申请的3,745,097；1972年4月4日公布、Aoun 申请的3,654,101；1984年5月22日公布、Chessin等人申请的

4,450,050 以及1984年9月18日公布、Chssin 申请的4,472,249。所有前述的专利都已转让给本发明的受让人。

本发明为一改良的镀铬系统，它在实际上可减少用于该系统中的铅或铅合金转变成可溶性物质的作用，该系统包括有把保护电势作用于所述阳极上的阳极保护电路，该保护电势要比在所述阳极上正常电沉积铬所需的电势小。本发明的电镀液可以为常用的混合催化剂或含有烷基磺酸（HEEF-25）的镀铬液类型。在一具体实施方案中，阳极附近还设有辅助阴极，并在阳极上施加所需的电压。

附图为根据本发明的铬电镀系统的示意图。

在电沉积铬时，所用的铅或铅合金阳极表面被氧化成一层二氧化铅薄膜于阳极上，它在电沉积过程中使阳极稳定化。然而，当断开电流时，即当在非电镀期间，此保护性二氧化铅薄膜可被铅阳极还原为铅（二价）氧化物物质，或者被溶液中的三价铬生成铬酸盐离子。其后，铅（二价）氧化物与铬酸盐离子反应形成不溶性铬酸铅。假如该氧化铅和铬酸铅物质象二氧化铅薄膜一样粘附于铅阳极上，则阳极将会发生很小的腐蚀。然而，假如这些物质剥落阳极，且掉落到镀液中，则暴露出新的铅阳极表面，且能发生进一步的腐蚀。

若有烷基磺酸，例如甲磺酸，存在于镀液中，则能发生附加的增溶反应，在该增溶反应中氧化铅（二价）直接形成可溶性物质。在非电镀期间这些反应能迅速发生；当接通电镀电流时，阳极上的氧化铅（二价）能再次氧化为二氧化铅（四价），并且几乎没有腐蚀发生。在该工艺技术中，人们知道不与阳极作电接触的铅（二价）类物质不能够予以再次氧化，因此只能从阳极中损失掉。

在本发明中，在非电镀期间，通过阳极保护，可减慢铅类（二价）物质的形成，因此可减缓阳极的溶解腐蚀和阳极重量损失。在本发明的铬电镀系统中，阳极保护是通过设置一个位于阳极附近的辅助阴极

或假阴极，并在该阴极与阳极间以低电流方式施加一预定的低电压而实现的。此电压小于阳极和基材阴极间的电极电势，此基材阴极将以另一方式导致铬的电沉积。在此方式中，阳极上有益的二氧化铅（四价）薄膜的周围保持着阳极电势或氧化电势，以阻止二氧化铅还原为铅（二价）类物质。

在研究本发明的参数过程中，惊奇地发现：只要把一个比电镀电压小的电压施加于阳极上就可获得阳极保护。例如，可发现：约1.8—2.2 伏特的电势，电流约为正常镀铬电流的0.01—0.3%，对减少铅和铅合金阳极的溶解腐蚀是有用的。还有，如在整夜间，不论镀浴是在操作中还是在切断电镀电流期间，两种情况下都能应用保护电流。

现在参见附图，图中所示为一包括有电镀阳极1 的常用的电沉积系统。可以看出本发明的辅助电路包括有一辅助阴极2，该辅助阴极2 可以是镀铬圆棒，并位于阳极1 附近，并且通过辅助电源5 与阳极串联连接。辅助电路中包括一整流器或二极管6，以使辅助电路即使在电镀期间也可处于接通状态。也可将假阴极和电镀整流器结合在一起使用。（图中3 为基材阴极，4为电镀电源，7为电镀槽）

在操作中，将比正常电镀电势（约2.8 伏）小的阳极保护电压施加于辅助阴极和阳极之间。一般来说，施加至少为2 伏的电势，其电流小于电镀电流的0.02%。例如，当与没有辅助保护电路的1500安培一小时的电镀相比时，施加阳极保护电压2.0 伏、电镀1500安培一小时，对于铅—7% 锡合金阳极的腐蚀可提供10—20% 的改进（按重量损失法测定），而采用2.15伏，少于电镀电流0.1%的电流，可导致对 H E E F-25 镀铬液中的阳极腐蚀（质量损失）减少35—55%。

辅助电路中二极管的存在可防止电流在电镀周期中流向辅助阴极。

下面的实施例可说明本发明的功效。

实施例1

采用如图所示的阳极保护电路，并且即使当不发生电镀时还是保持辅助电源处于接通状态。二极管为3 安培、具有电压降约0.5 伏的50伏峰值反向电压、环氧树脂型。电源电压比图中以V表示的伏特计的电压略高0.5 伏。一低脉动整流器可用于电镀（Hewlett-Packard 6268 B,40 伏,30 安）和辅助电路（Hewlett-Packard 6200 B,20 伏,1.5安）。

辅助电压在二个单独实验中分别控制在2.0 和2.15伏。每个试验持续1500安培一小时（约一个月），在实验期间一个电镀周期后，称重阳极四次。在称重前要擦去阳极上棕褐色的薄膜。在白天，电镀操作按每30分钟开关一次作周期循环。在夜间停止电镀、加热和搅拌。试验期间要不断补充铬酸。每次实验开始时制备好7 升的H E E F-25 电镀溶液（含有250 克/升[g/l] 的铬酸和3.5 克/升的甲磺酸和2.5 克/升的硫酸盐离子），并将该溶液分灌入二只4 升的烧杯中。阳极为 $15 \times 7.6 \times 1$ 厘米的铅—7%锡合金，其浸入溶液中的部分为 $12.7 \times 7.6 \times 1$ 厘米。大约有225 平方厘米的阳极面积浸没在溶液中。阴极为0.95厘米直径的钻孔棒。辅助阴极为一镀铬棒，并在试验期间是不清洗或更换的。试验结果示于表1 和表2 中。

表 1

电镀电流的0.02%

在2.0 伏时

安培小时	阳极质量，克.		质量 损失，克.		腐蚀差别 (%)
	对照标准	试验	对照标准	试验	
0	1144.1	1142.8	--	--	--
572	1134.6	1135.1	9.5	7.7	18.9
896	1128.1	1129.4	16.0	13.4	12.3
1477	1115.6	1118.0	28.5	24.8	11.4

表 2
电镀电流的0.1%
在2.15伏时

安培小时	阳极质量, 克.		质量 损失, 克.		腐蚀差别 (%)
	对照标准	试验	对照标准	试验	
0	1107.0	1109.2	--	--	--
508	1098.8	1103.9	8.2	5.3	35
1014	1088.5	1098.0	18.5	11.2	43
1688	1076.0	1092.4	31.0	16.8	55

表1 指示出, 在2.0 伏阳极保护电压、少于电镀电流0.02% 的情况下, 试验阳极要比对照阳极少腐蚀10—20%。表2 表明在2.15伏、少于电镀电流0.1%的情况下, 试验阳极要比对照阳极少腐蚀35—55%。因此, 可以看出, 具有保护的阳极显示出其质量损失为未采用保护的阳极的约一半。在此两个测定中, 对照阳极按不超出1%的相同速率腐蚀。

本发明已描述了较理想的具体实施方案, 本专业领域内的技术人员将会理解, 本发明不应仅限于这些内容, 还能够作出各种变更和改变, 它们都不脱离本发明的精神和范围。

