

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具有改良腐蝕抗性的功能鉻層

FUNCTIONAL CHROMIUM LAYER WITH IMPROVED
CORROSION RESISTANCE

【技術領域】

本發明係關於鍍敷浴組合物及藉由電鍍沈積功能鉻層之製程。

【先前技術】

藉由電鍍沈積之功能鉻層係用於改良諸如減震器、液壓活塞及諸如此類等產品之磨耗及腐蝕抗性。

所用之鍍敷浴組合物包含鉻酸、硫酸根離子、水及烷基-磺酸或其鹽。

具有莫耳比 $S : C \geq 1:3$ 之烷基-磺酸觸媒揭示於 EP 0 196 053 B1 中。適宜烷基-磺酸之實例為甲基-磺酸、乙基-磺酸、丙基-磺酸、甲烷-二磺酸及 1,2-乙烷-二磺酸。該等烷基-磺酸改良鍍敷期間之陰極電流效率。

烷基-聚磺酸、鹵化烷基-聚磺酸及相應鹽(例如甲烷-二磺酸)在鍍敷期間減少鉛陽極之腐蝕之用途揭示於 EP 0 452 471 B1 中。

作為用於沈積功能鉻層之鍍敷浴組合物中之添加劑之芳香族-三磺酸揭示於 US 2,195,409 中。自該等鍍敷浴組合物獲得之鉻層明亮且均勻。

用於沈積具有改良陰極電流效率之功能鉻層且包含丙烷-1,2,3-三磺酸之鍍敷浴組合物揭示於 DE 43 05 732 A1 中。

本發明之目標

本發明之目標為提供鍍敷浴組合物及利用該鍍敷浴組合物沈積具有改良腐蝕抗性之功能鉻層之製程。

【發明內容】

此目標係利用用於沈積功能鉻層之水性電鍍浴來解決，其包含

- (i) 鉻(VI)離子源，
- (ii) 硫酸根離子源及
- (iii) 甲烷-三磺酸或其鹽。

此目標此外係利用用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之製程來解決，其以此順序包含以下步驟：

- (i) 提供金屬基材，
- (ii) 使該基材與包含鉻(VI)離子源、硫酸根離子源及甲烷-三磺酸或其鹽之水性電鍍浴接觸，及
- (iii) 將外電流施加至作為陰極之該基材且從而將功能鉻層沈積至該基材上。

自水性鍍敷浴並藉由本發明之製程沈積之功能鉻層與自包含已知烷基-磺酸之習用電鍍浴組合物沈積之功能鉻層相比具有增加之腐蝕抗性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明之水性電鍍浴包含鉻(VI)離子源、硫酸根離子、甲烷-三磺酸或其鹽及視情況表面活性劑。

鉻(VI)離子源較佳為可溶於鍍敷浴中之鉻(VI)化合物，例如 CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，最佳 CrO_3 。本發明電鍍浴較佳中之鉻(VI)離子之濃度在 80 g/l 至 600 g/l、更佳 100 g/l 至 200 g/l 之範圍內。

電鍍浴中所存在之硫酸根離子較佳以硫酸或鍍敷浴可溶性硫酸

鹽(例如 Na_2SO_4)之形式添加。電鍍浴中之硫酸根離子之濃度較佳在1 g/l至15 g/l、更佳2 g/l至6 g/l之範圍內。

鉻酸與硫酸鹽之濃度比(wt.-%)較佳在25至200、更佳60至150之範圍內。

電鍍浴中之烷基-磺酸為甲烷-三磺酸($\text{HC}(\text{SO}_2\text{OH})_3$)或甲烷-三磺酸與一或多種其他烷基-磺酸之混合物。與甲烷-三磺酸成混合物之適宜其他烷基-磺酸包含甲烷-磺酸、甲烷-二磺酸、乙烷-磺酸、1,2-乙烷-二磺酸、丙基磺酸、1,2-丙烷-二磺酸、1,3-丙烷-二磺酸及1,2,3-丙烷-三磺酸。亦可採用前述磺酸之相應鹽(例如鈉、鉀及銨鹽)代替游離烷基-磺酸或以其與游離烷基-磺酸之混合物形式採用。

在本發明電鍍浴中氧化成甲烷-三磺酸或其鹽之甲烷-三磺酸或其鹽之前體可用作甲烷-三磺酸或其鹽之部分或唯一來源。

本發明鍍敷浴中之甲烷-三磺酸或其鹽之濃度較佳在2 mmol/l至80 mmol/l、更佳4 mmol/l至60 mmol/l之範圍內。

若採用甲烷-三磺酸與其他烷基-磺酸之混合物，則甲烷-三磺酸及其他烷基-磺酸或前述之鹽之總濃度較佳在4 mmol/l至160 mmol/l、更佳12 mmol/l至120 mmol/l之範圍內。

所沈積功能鉻層內部之高數量之微觀裂縫係合意的，此乃因由此而達成高腐蝕抗性及期望機械性質(例如減少之內應力)。與功能鉻層內之巨觀裂縫相比微觀裂縫不會延伸至下伏基材之表面且從而不會造成下伏基材材料(其通常為鋼)之腐蝕。

甲烷-三磺酸或其鹽或與其他烷基-磺酸之混合物之成份使得高數量之期望微觀裂縫在每cm之功能鉻層表面200個至1000個、更佳450個至750個微觀裂縫之範圍內，如在含有氫氧化鈉及 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 之水溶液中蝕刻後利用光學顯微鏡所測定。對沿各線之微觀裂縫數計數且然後利用下式計數每cm之微觀裂縫數：

每cm之微觀裂縫 = (每條線之平均裂縫數) : (以cm表示之線長度)

與作為唯一烷基-磺酸之甲烷-二磺酸鈉鹽或丙烷-1,2,3-三磺酸鈉鹽相比，利用甲烷-三磺酸或其鹽作為觸媒增加微觀裂縫數及腐蝕抗性。此顯示於實例1至3中。

此外，在較高電流密度下亦獲得增加數量之期望微觀裂縫(實例3)，而在已知烷基-磺酸(例如甲烷-二磺酸)之情形下在較高電流密度下微觀裂縫數減少(實例1)。鍍敷期間之較高電流密度值係合意的，此乃因鍍敷速度由此而增加。

本發明電鍍浴視情況進一步包含減少在鍍敷液體頂部不期望發泡體之形成之表面活性劑。表面活性添加劑係選自包含以下之群：全氟化磺酸鹽表面活性劑(tenside)、全氟化磷酸鹽表面活性劑、全氟化膦酸鹽表面活性劑、部分氟化磺酸鹽表面活性劑、部分氟化磷酸鹽表面活性劑、部分氟化膦酸鹽表面活性劑及其混合物。

可選表面活性劑之濃度較佳在0.05 g/l至4 g/l、更佳0.1 g/l至2.5 g/l之範圍內。

在鍍敷期間所施加之電流密度較佳係在10 A/dm²至250 A/dm²、更佳40 A/dm²至200 A/dm²之範圍內。欲鍍敷有功能鉻層之基材用作電鍍期間之陰極。

陰極電流效率係在電鍍功能鉻層期間實際用於在陰極處沈積金屬(鉻)之電流百分比。

本發明製程之較佳電流效率在50 A/dm²之電流密度下為≥22%。

本發明電鍍浴之溫度在鍍敷期間較佳保持在10°C至80°C之範圍內、更佳在45°C至70°C之範圍內且最佳50°C至60°C。

在本發明製程中較佳應用惰性陽極。

適宜惰性陽極係由(例如)鈦或經一或多種鉑族金屬、其合金及/或其氧化物塗敷之鈦合金製得。該塗層較佳係由鉑金屬、氧化銱或其混合物組成。該等惰性陽極使得與鉛陽極相比在電鍍期間之較高電流密度及由此之較高鍍敷速率成為可能。

本發明鍍敷浴亦可利用習用鉛陽極來操作。

當使用該等惰性陽極時形成鉻(III)離子。作為基於鉻(VI)離子之功能鉻電鍍浴中之烷基-磺酸之甲烷-三磺酸及/或其鹽對鉻(III)離子極為敏感。

在本發明之較佳實施例中，將另一金屬之陽離子(例如銀離子、鉛離子及其混合物)添加至電鍍浴。因此，可使鉻(III)離子之負面影響降至最小。另一金屬之離子之濃度較佳在0.005 g/l至5 g/l、更佳0.01 g/l至3 g/l之範圍內。

本發明提供功能鉻電鍍浴及將功能鉻層沈積至基材上從而具有在高電流密度下亦獲得之增加之腐蝕抗性的製程。

實例

現將參照以下非限制性實例對本發明加以闡釋。

在含有氫氧化鈉及 $K_3[Fe(CN)_6]$ 之水溶液中蝕刻鉻層之表面後利用光學顯微鏡測定微觀裂縫數。測定計算平均微觀裂縫數之沿若干具有相同長度之線之微觀裂縫數，且然後將其除以線長度(以cm給出)以提供「平均微觀裂縫數」(裂縫/cm)。

根據ISO 9227 NSS (中性鹽霧測試)測定功能鉻層之腐蝕抗性。

在實例1至3中使用含有250 g/l CrO_3 、3.2 g/l硫酸根離子及2 ml/l之表面活性劑之水性電鍍浴儲備溶液。將不同量之烷基-磺酸添加至此儲備溶液中，然後沈積功能鉻層。

實例1 (比較)

烷基-磺酸為以2 g/l至12 g/l (7.6 mmol/l至45.4 mmol/l)之濃度添

加至儲備溶液中之甲烷-二磺酸二鈉鹽。此烷基-磺酸揭示於EP 0 452 471 B1中。

表1總結在不同濃度之作為唯一烷基-磺酸之甲烷-二磺酸二鈉鹽下測定之平均微觀裂縫數(鍍敷浴溫度：58℃，電流密度：50 A/dm²)。

觸媒濃度(mmol/l)	電流效率(%)	平均微觀裂縫數(裂縫/cm)
7.6	24.6	600
15.2	24.3	820
22.7	22.2	820
30.3	19.7	660
37.9	20.3	530
45.4	18.9	440

僅當在儲備溶液中使用窄濃度範圍之觸媒甲烷-二磺酸二鈉鹽時獲得高數量之期望微觀裂縫。

表2總結對於具有18.9 mmol/l (5 g/l)之甲烷-二磺酸二鈉鹽作為唯一烷基-磺酸之電鍍浴組合物在不同電流密度下測定之平均微觀裂縫數。

電流密度(A/dm ²)	電流效率(%)	平均微觀裂縫數(裂縫/cm)
30	21.7	730
40	23.7	660
50	24.4	630
60	25.3	620
70	25.9	580

期望微觀裂縫之數量隨電流密度增加而下降。

根據ISO 9227 NSS在192 h之中性鹽霧測試後測定出形成不期望紅鏽(在192 h後> 0.1%之表面積由紅鏽敷蓋)。

實例2 (比較)

烷基-磺酸為以14.3 mmol/l (5 g/l)之濃度添加至儲備溶液中之丙

烷-1,2,3-三磺酸三鈉鹽。此烷基-二磺酸揭示於DE 43 05 732 A1中。

50 A/dm²之電流效率及55℃之鍍敷浴溫度為17.4%且在該等條件下沈積之鉻層中之微觀裂縫數為160個裂縫/cm。

已根據ISO 9227 NSS在24 h之中性鹽霧測試後測定出形成不期望紅鏽(在24 h後> 0.1%之表面積由紅鏽敷蓋)。

實例3 (發明)

烷基-磺酸為以6.2 mmol/l至37.2 mmol/l (2 g/l至12 g/l)之濃度添加至儲備溶液中之甲烷-三磺酸三鈉鹽。

表3總結在不同濃度之作為唯一烷基-磺酸之甲烷-三磺酸三鈉鹽下測定之平均微觀裂縫數(鍍敷浴溫度：58℃，電流密度：50 A/dm²)。

觸媒濃度(mmol/l)	電流效率(%)	平均微觀裂縫數(裂縫/cm)
6.2	23.6	270
12.4	24.5	670
18.6	24.3	950
24.8	23.7	1020
31.0	23.8	920
37.2	22.9	1020

表4總結對於具有24.8 mmol/l (8 g/l)之甲烷-三磺酸三鈉鹽作為唯一烷基-磺酸之電鍍浴組合物在不同電流密度下測定之平均微觀裂縫數。

電流密度(A/dm ²)	電流效率(%)	平均微觀裂縫數(裂縫/cm)
30	19.4	810
40	23.2	780
50	24.8	860
60	26.0	850
70	27.2	840

在施加之整個電流密度範圍中獲得高數量之期望微觀裂縫。

根據ISO 9227 NSS直至552 h之中性鹽霧測試才測定出形成不期望紅鏽。

【符號說明】

無

I645078

發明摘要

※ 申請案號： 103114078

※ 申請日： 103/04/17

※IPC 分類： C25D 3/02 (2006.01)
C25D 3/04 (2006.01)
C25D 3/10 (2006.01)
C07C 309/05 (2006.01)
C25D 21/12 (2006.01)

【發明名稱】

具有改良腐蝕抗性的功能鉻層

FUNCTIONAL CHROMIUM LAYER WITH IMPROVED
CORROSION RESISTANCE

【中文】

本發明之水性電鍍浴包含鉻(VI)離子、硫酸根離子及作為觸媒之甲烷-三磺酸或其鹽。自本發明之水性電鍍浴沈積之功能鉻層具有增加之腐蝕抗性。

【英文】

The aqueous electroplating bath according to the present invention comprises chromium(VI) ions, sulfate ions and methane-trisulfonic acid or a salt thereof as the catalyst. The functional chromium layer deposited from the aqueous electroplating bath according to the present invention has an increased corrosion resistance.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於沈積功能鉻層之水性電鍍浴，其包含
 - (i) 鉻(VI)離子源，使鉻(VI)離子之濃度係在80 g/l至600 g/l之範圍內；
 - (ii) 硫酸根離子源，使硫酸根離子之濃度係在1 g/l至15 g/l之範圍內；及
 - (iii) 甲烷-三磷酸或其鹽，其中甲烷-三磷酸或其鹽之濃度係在18.6 mmol/l至80 mmol/l之範圍內。
2. 如請求項1之用於沈積功能鉻層之水性電鍍浴，其中甲烷-三磷酸之鹽係選自鈉、鉀及銨鹽。
3. 如請求項1或2之用於沈積功能鉻層之水性電鍍浴，其中該電鍍浴進一步包含選自由以下組成之群之表面活性劑：全氟化磷酸鹽表面活性劑(tenside)、全氟化磷酸鹽表面活性劑、全氟化磷酸鹽表面活性劑、部分氟化磷酸鹽表面活性劑、部分氟化磷酸鹽表面活性劑、部分氟化磷酸鹽表面活性劑及其混合物。
4. 如請求項3之用於沈積功能鉻層之水性電鍍浴，其中該表面活性劑之濃度係在0.05 g/l至4 g/l之範圍內。
5. 一種用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其以此順序包含以下步驟：
 - (i) 提供金屬基材，
 - (ii) 使該基材與如請求項1至4中任一項之水性電鍍浴接觸，及
 - (iii) 將外電流施加至作為陰極之該基材且從而將功能鉻層沈積至該基材上。
6. 如請求項5之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中在使用期間將該水性電鍍浴保持在10℃至80℃之範圍內之溫度

下。

7. 如請求項5或6之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中在使用期間將在 10 A/dm^2 至 250 A/dm^2 之範圍內之電流密度施加至該金屬基材。
8. 如請求項5或6之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中在步驟(iii)中使用惰性陽極。
9. 如請求項8之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中該惰性陽極具有選自由鉑金屬、氧化銦及其混合物組成之群之表面。
10. 如請求項8之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中該水性電鍍浴進一步包含選自由銀、鉛及其混合物組成之群之另一金屬之陽離子。
11. 如請求項10之用於將功能鉻層沈積至金屬基材上之方法，其中另一金屬之該等陽離子之濃度係在 0.005 g/l 至 5 g/l 之範圍內。
12. 一種在水性電鍍浴中以甲烷-三磺酸或其鹽作為觸媒之用途，該水性電鍍浴中包含用於沈積功能鉻層的鉻(VI)離子源及硫酸根離子源，該功能鉻層具有改良的腐蝕抗性，其中鉻(VI)離子之濃度係在 80 g/l 至 600 g/l 之範圍內；硫酸根離子之濃度係在 1 g/l 至 15 g/l 之範圍內；及甲烷-三磺酸或其鹽之濃度係在 18.6 mmol/l 至 80 mmol/l 之範圍內。