



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102362012 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200980158236. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 06. 26

C25D 3/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/409, 629 2009. 03. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/048819 2009. 06. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02010/110812 EN 2010. 09. 30

(71) 申请人 麦克德米德尖端有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 R·D·赫德曼 S·汉迪 T·皮尔逊

山本俊之 石绵孝太郎 原昌宏

西山达也

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

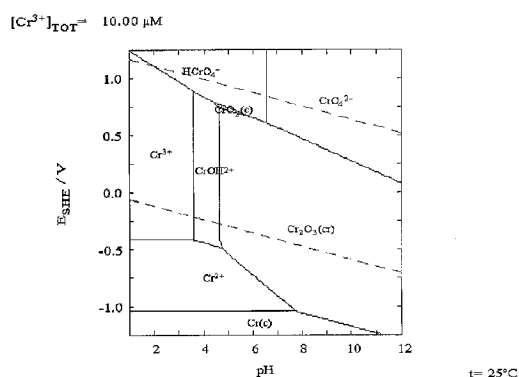
(54) 发明名称

在氯化钙环境中具有增强的耐腐蚀性的铬合金涂层

(57) 摘要

本发明包括一种铬电镀溶液, 该铬电镀溶液包含: (1) 水溶性三价铬盐; (2) 至少一种三价铬离子用络合剂; (3) 足以产生 2.8 ~ 4.2 的 pH 的氢离子源; (4) pH 缓冲化合物; 和 (5) 含硫有机化合物。所述铬电镀溶液可用于在装饰制品上产生附着性金属涂层的方法, 此涂层在含氯化钙的环境中具有增强的耐腐蚀性。

铬的甫尔拜图



1. 一种铬电镀溶液,其包含:

- a. 水溶性三价铬盐;
- b. 至少一种三价铬离子用络合剂;
- c. pH 缓冲化合物;及
- d. 含硫有机化合物;

其中溶液的 pH 为约 2.8 ~ 4.2。

2. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其包含从钠、钾和铵的氯化物或硫酸盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出的水溶性三价氯化物或硫酸盐。

3. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其中水溶性三价铬盐从硫酸铬、氯化铬、甲磺酸铬和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。

4. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其中含硫有机化合物包含二价硫。

5. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其中 pH 缓冲化合物从硼酸及其盐、乙酸及其盐、磷酸及其盐、甘氨酸及其盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。

6. 如权利要求 2 所述的铬电镀溶液,其中含硫有机化合物包含二价硫。

7. 如权利要求 6 所述的铬电镀溶液,其中含硫有机化合物从硫氰酸钠及它的其它盐、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二烷基硫代氨基甲酸盐、硫脲及其衍生物、巯基丙烷磺酸钠、可溶性巯基烷烃磺酸盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。

8. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其中三价铬离子用络合剂从苹果酸、天冬氨酸、顺丁烯二酸、琥珀酸、甘氨酸、任一上述的可溶性盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。

9. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其包含从糖精、烯丙基磺酸钠、2-丁炔-1,4-二醇、2-乙基己基磺酸钠、二己基磺基琥珀酸钠、任一上述的其它水溶性盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出的附加有机化合物。

10. 如权利要求 1 所述的铬电镀溶液,其中电镀溶液中含硫有机化合物的浓度是使得由电镀溶液制造的铬沉积物包含 0.5% 至 25% 重量的硫的浓度。

11. 一种在制品上提供耐腐蚀性铬合金涂层的方法,此方法包含以下步骤:

a) 非强制选择地通过电解或非电解手段用一层或多层金属或金属合金涂覆装饰制品,其中该金属或金属合金包含钯、锡、铜、或镍;然后

b) 将制品与铬电镀溶液接触,其中铬电镀溶液包含:

- i) 水溶性三价铬盐;
- ii) 至少一种三价铬离子用络合剂;
- iii) pH 缓冲化合物;及
- iv) 含硫有机化合物;

其中铬电镀溶液具有约 2.8 ~ 4.2 的 pH,并且其中铬电镀溶液在制品上产生包含 0.5% 至 25% 重量的硫的铬沉积物。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液包含从钠、钾和铵的氯化物和硫酸盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出的水溶性氯化物或硫酸盐。

13. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液的水溶性三价铬盐从硫酸铬、氯化铬、甲磺酸铬、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。

14. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬沉积物包含 2%至 20%重量的硫。
15. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液的 pH 缓冲化合物从硼酸及其盐、乙酸及其盐、磷酸及其盐、甘氨酸及其盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。
16. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液的含硫有机化合物包含二价硫。
17. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液的含硫有机化合物从硫氰酸钠及它的其它盐、二甲基二硫代氨基甲酸钠、其它二烷基硫代氨基甲酸盐、硫脲及其衍生物、巯基丙烷磺酸钠、其它可溶性巯基烷烃磺酸盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。
18. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液的三价铬离子用络合剂从苹果酸、天冬氨酸、顺丁烯二酸、琥珀酸、甘氨酸、任一上述的可溶性盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。
19. 如权利要求 11 所述的方法,其中铬电镀溶液包含从糖精、烯丙基磺酸钠、2- 丁炔 -1,4- 二醇、2- 乙基己基硫酸钠、二己基磺基琥珀酸钠、任一上述的其它水溶性盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出的附加有机化合物。
20. 如权利要求 14 所述的方法,其中含硫有机化合物包含二价硫。
21. 如权利要求 11 所述的方法,其中涂覆金属的装饰制品上的耐腐蚀性铬合金涂层的厚度在约 0.2 微米至约 1.0 微米之间。

在氯化钙环境中具有增强的耐腐蚀性的铬合金涂层

技术领域

[0001] 本发明一般涉及一种用附着性金属铬基涂层（优选地为装饰性铬涂层）覆盖制品的方法。与传统铬沉积物相比，本发明的铬基涂层使制品更具耐腐蚀性，特别是在含氯化钙的环境中。

背景技术

[0002] 铬早已存在于工业涂层中。铬的化学及机械性质使其适合许多应用，包括工程应用及装饰应用。工程应用通常定义为其中铬层相对较厚（例如大于 10 微米）的应用，而装饰应用通常具有约 0.2 ~ 1.0 微米的薄层。在装饰应用中，铬沉积通常呈现具有浅蓝色调的镜面金属终饰。

[0003] 在本发明的一个具体实施例中，主要针对装饰涂层的应用领域。使其适合这些装饰应用的铬性质包括其吸引人的颜色及高硬度，即使薄层也能提供相当的耐划痕性。

[0004] 沉积大量铬层的最节省成本的方法为电镀，其传统上用于从含六价铬化合物的电解质中将铬沉积。此电镀浴效率较差，如此累积厚铬涂层不具成本效益。因此，为了对基板提供元素耐性及腐蚀保护，一种通常做法是首先涂布较厚的镍涂层（通常为 10 至 50 微米之间），然后在此镍涂层上仅涂布一薄层铬。镍涂层可由单层组成或由二、三或甚至四个不同层的组合组成，以对基板材料提供最大的腐蚀保护并维持涂层的装饰外观。根据制品的基板材料，可在镍底涂层之前应用其它预处理和金属涂层，例如在由 ABS 或其它非导电性材料、或由锌压铸材料制造的零件的情形。上述处理通常为本领域技术人员所公知。

[0005] 例如而非限制性的，这些类型的装饰涂层的通常商业应用包括商店设备、卫生设备（如水龙头、旋塞和淋浴接头）、及汽车饰件（如保险杆、门把、栅栏和其它装饰饰件）。

[0006] 上述镍 / 铬沉积物的耐腐蚀性传统上通过公知为 CASS 测试的方法进行测量，按照国际公认标准 ASTM B368 来应用。其包括于温度 49°C 的密闭室中将电镀制品暴露于腐蚀性喷雾（包含氯化钠、氯化铜与乙酸的水溶液）中。在设定的暴露时间后，检视制品外观，按照 ASTM B537 评估其腐蚀保护程度。

[0007] 所需腐蚀保护程度取决于电镀制品（例如外部或内部汽车饰件）可能遭遇的环境。推荐的沉积物的通常厚度及类型归纳于 ASTM 标准 B456 与 B604 中。通常汽车公司需要内部饰件用零件可承受 24 小时暴露于 CASS，而外部零件通常需要防护多至 72 小时的暴露时间。

[0008] 这些腐蚀测试在基于氯化物的环境中进行，因为氯为剧烈腐蚀性离子，而且在冬季期间，为了极安全地通过道路，通常的做法是将氯化钠散布在路面上以利于溶冰和溶雪。因此外部汽车组件暴露于氯离子中的概率很高。

[0009] 在严冬环境，如加拿大和俄罗斯北部，氯化钠对溶雪不够有效，而使用了替代盐。这些替代盐通常为氯化钙与氯化镁。

[0010] 近年来，氯化钙的使用对于铬涂层产生的一个特殊问题对汽车工业已显而易见。已发现在使用氯化钙的环境中，盐可与土壤和泥巴一起干燥在汽车外部。当其发生于铬涂

层上时,会发生特定形式的加速腐蚀并且能有效地去除铬沉积物,而使镍沉积物暴露。这降低了全部组合涂层的腐蚀保护,此外从汽车上清除这些土壤时,铬沉积物因呈现污点、斑驳外观及黄斑而不美观。

[0011] 因此汽车公司希望改进铬涂层对含氯化钙环境的耐性。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是提供一种可在装饰制品上产生耐腐蚀薄层的铬电镀电解质。

[0013] 本发明的另一个目的是在装饰制品上提供一种铬合金涂层,该铬合金涂层特别是在含氯化钙环境中提供增强的耐腐蚀性。

[0014] 本发明的又一个目的是按照本发明在装饰制品上提供一种铬-硫合金涂层。

[0015] 在一个实施方案中,本发明一般涉及一种改进的铬电镀浴,其包含:

[0016] a. 水溶性三价铬盐;

[0017] b. 至少一种三价铬离子用络合剂;

[0018] c. 氢离子源,其浓度为足以产生 2.8 ~ 4.2 的 pH;

[0019] d. pH 缓冲化合物;及

[0020] e. 含硫有机化合物。

[0021] 在另一个实施方案中,本发明一般涉及一种在制品上提供耐腐蚀性铬合金涂层,以在该制品上提供改进的耐腐蚀性的方法,此方法包含以下步骤:

[0022] (a) 将制品适当地清洁及预处理;

[0023] (b) 通过电解或非电解手段用一种或多种以下物质涂覆所述制品:钯、锡、铜、镍、或所需的其它金属或合金,及

[0024] (c) 用包含此处所述铬-硫合金的沉积物涂覆所述制品,从而在制品上得到吸引人且耐腐蚀的终饰。

附图说明

[0025] 为了完全理解本发明,结合附图参考以下说明,其中:

[0026] 图 1 表示铬的甫尔拜图。

具体实施方式

[0027] 本发明一般涉及一种改进的电镀浴,和在制品上提供耐腐蚀性铬合金涂层,特别是在氯化钙环境中,以提供改进的耐腐蚀性的方法。在一个优选的实施方案中,铬合金涂层为铬-硫合金涂层。

[0028] 此方法一般包含以下步骤:

[0029] (a) 将制品适当地清洁及预处理;

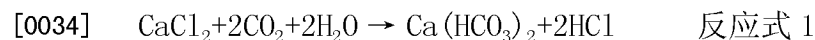
[0030] (b) 通过电解或非电解手段用一种或多种以下物质涂覆制品:钯、锡、铜、镍、或所需的其它金属,及

[0031] (c) 用包含此处所述铬-硫合金的沉积物涂覆制品,从而在制品上得到吸引人且耐腐蚀的终饰。

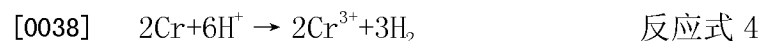
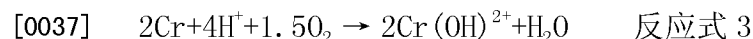
[0032] 本发明的发明人已发现,与由六价铬电镀浴得到的传统铬涂层相比,按照本发明

制备的铬-硫涂层在氯化钙环境中提供增强的腐蚀保护。

[0033] 为了不受理论束缚,发明人假定氯化钙的吸湿本性使水分保留在干燥土壤中。此水分可使大气中气体(主要为 CO_2 , 但是也有 SO_x 与 NO_x) 溶入土壤中,其由以下反应图示的反应式 1 及反应式 2 产生的盐酸而制造酸性环境:



[0036] 如图 1 所示的铬的甫尔拜图,在中性 pH 的环境中,铬具有氧化铬 (iii) Cr_2O_3 的稳定状态,但是在 pH 低于约 4.8 的温和酸性环境中,铬按照反应式 3 以 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 的形式从涂层溶解,而在 pH 低于约 3.6 时,按照反应式 4 溶解成为 Cr^{3+} 。



[0039] 汽车公司希望改进铬涂层对含氯化钙环境的耐性,并且为了人工再现此腐蚀性环境而设计了新的测试方法。目前无标准测试(例如应用于 CASS 测试的 ASTM 标准),因此各汽车制造商皆已设计各自的特定测试。虽然这些测试方法的细节不同,但均基于相同的原理并且通常涉及以下步骤:

[0040] (a) 将少量氯化钙溶液与高岭土混合以形成浆料;

[0041] (b) 将固定量的此浆料涂布于测试制品的一定区域;

[0042] (c) 将浆料在固定温度,和非强制选择的固定湿度的环境中放置预先确定的时间;

[0043] (d) 用水洗去除浆料,干燥,然后评定沉积物的外观;

[0044] (e) 视需要重复步骤 (a) 至 (d)。

[0045] 在将此类测试应用于本发明的沉积物时,令人惊奇地发现,与由六价铬电镀浴得到的传统铬涂层相比,其具有显著改进的耐腐蚀性。

[0046] 本发明的铬沉积物通常为铬-硫合金并且含有一些共沉积硫,优选硫化物的形式。此外,为了不受理论的限制,发明人假定此共沉积硫(优选硫化物)掺入至沉积物中,使沉积物在氯化钙环境中更耐侵蚀。通常本发明的铬沉积物含约 0.5% 至 25% 重量的硫。优选地本发明的铬沉积物包含约 2.0% 至 20% 重量的硫。沉积物中的硫浓度可通过调整铬电镀浴中含硫化合物的浓度来调整。优选地铬电镀浴中含硫化合物的浓度为 0.001 至 10 克/升,最优选地为 0.01 至 2.5 克/升。

[0047] 通常铬电镀电解质包含以下成分:

[0048] (a) 水溶性三价铬盐;

[0049] (b) 附加的惰性水溶性盐,以提高溶液导电性;

[0050] (c) 三价铬离子用络合剂;

[0051] (d) 氢离子,以提供约 2.8 ~ 4.2 的 pH;

[0052] (e) pH 缓冲化合物;及

[0053] (f) 含硫有机化合物,优选含二价形式的硫。

[0054] 以下叙述了可用于本发明的电解质组合物的化合物的典型实例,然而本发明并不限于由仅含所列实例的电解质得到的沉积物。各种现有技术铬电镀电解质一般公开于英国专利 1488381 和美国专利 4,157,945、4,374,007、4,448,648、4,448,649、4,432,843、4,472,250 和 4,502,927 中,它们的主题皆以引用的方式在此整体地并入。

[0055] 水溶性三价铬盐通常从硫酸铬、氯化铬、甲磺酸铬和一种或多种以上的组合所构成的组中选出。其它类似水溶性三价铬盐也可用于本发明的实践中。铬电镀电解质中水溶性三价铬盐的浓度优选地为约 15 至约 125 克 / 升,更优选地为约 25 至约 80 克 / 升。优选电镀浴中铬离子的浓度为 5 至 20 克 / 升。

[0056] 附加的惰性水溶性盐通常为一种或多种氯化物或硫酸盐的水溶性盐,例如包括钠、钾和铵的氯化物或硫酸盐。在一个优选的实施方式中,附加的惰性水溶性盐包含硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵中的一种或多种,其在铬电镀电解质中的总浓度为约 100 至 300 克 / 升。

[0057] 氢离子源优选地从硫酸、乙酸、盐酸、磷酸或其它含磷的酸性物种、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。铬电镀浴中的氢离子浓度应足以使 pH 达到约 2.8 ~ 4.2。

[0058] pH 缓冲化合物是用于将电解质的 pH 维持在所需水平,而且通常从硼酸及其盐、乙酸及其盐、磷酸及其盐、甘氨酸及其盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。电解质溶液中 pH 缓冲化合物的浓度取决于电解质所需的 pH,一般为约 50 至约 100 克 / 升。如上所述,电镀浴的 pH 应为约 2.8 ~ 4.2。

[0059] 含于本发明沉积物中的共沉积硫(优选地为硫化物)的来源为电解质配方中的含硫有机化合物。含硫有机化合物优选地从硫氰酸钠及它的其它盐、二甲基二硫代氨基甲酸钠、其它可溶性二烷基二硫代氨基甲酸盐、硫脲及其衍生物(包括例如烯丙基硫脲)、巯基丙烷磺酸钠、其它可溶性巯基烷烃磺酸盐、和一种或多种上述的组合所构成的组中选出。如以上所讨论,含硫有机化合物优选含二价形式的硫,以便本发明的铬沉积物为含硫化物形式的共沉积硫的铬-硫合金。含硫有机化合物通常以在铬沉积物中可产生约 0.5 至 25% 重量范围浓度的硫的浓度存在于铬电镀电解质中。通常,电镀浴中含硫有机化合物的浓度越高,则电镀沉积中的硫浓度越高。优选地在电镀电解质中含硫有机化合物的浓度为 0.001 至 10 克 / 升,最优选地为 0.01 至 2.5 克 / 升。

[0060] 三价铬离子用络合剂通常从二羧酸及其合适的盐和氨基酸及其合适的盐中选出。例如而非限制的,这些二羧酸和氨基酸的实例包括苹果酸、天冬氨酸、顺丁烯二酸、琥珀酸和甘氨酸中的一种或多种。铬电镀浴中一种或多种络合剂的浓度优选地为约 5 至约 40 克 / 升,更优选地为约 10 至 25 克 / 升。

[0061] 此外,虽然不需要依照本发明制造沉积物,但也可视情况非强制选择地加入其它有机化合物,以提高沉积物的美学外观并降低电解质的表面张力。例如而非限制的,这些化合物通常包括糖精、烯丙基磺酸钠、2-丁炔-1,4-二醇、2-乙基己基磺酸钠、二己基磺基琥珀酸钠和这些化合物的其它水溶性盐。

[0062] 实施例

[0063] 本发明的实用性由以下非限制性实施例来证明。

[0064] 在各实施例中,用库仑厚度测试测定铬涂层的厚度。

[0065] 用 X-射线光电子能谱法(XPS)测定实施例 1、4 和 6 的沉积物中硫的氧化状态。

[0066] 使用俄歇电子能谱法(AES)测定得自实施例 1 ~ 5 和对比实施例 6 的沉积物的组成。所引用的组成图像取自整体膜以避免表面氧化对组成分析的影响。

[0067] 如下测定沉积物对氯化钙环境的耐腐蚀性:

[0068] (a) 将 5 毫升氯化钙饱和溶液与 3 克高岭土于 40℃ 混合以形成浆料。

[0069] (b) 将 80 ~ 100 毫克制备的浆料涂布于测试板上,散布于 15 毫米直径的圆形测试

区域。

[0070] (c) 将测试板置于 60℃ 的烘箱内 48 小时。

[0071] (d) 48 小时后取出测试板,洗去干燥的浆料并评定沉积物外观的腐蚀。

[0072] 此测试代表了大型汽车制造商所使用的典型氯化钙测试。

[0073] 在 3 个不同的测试区域测试各测试板,并且每次测试皆使用新制浆料。在电镀后测试前将测试板静置 14 日。

[0074] 实施例 1

[0075] 如下制备三价铬电镀溶液:

[0076]

碱式硫酸铬	65 克 / 升
苹果酸	15 克 / 升
硫酸钠	35 克 / 升
硫酸铵	30 克 / 升
硫酸钾	140 克 / 升
硼酸	90 克 / 升
脱水糖精钠	2.5 克 / 升
硫脲	10 毫克 / 升
二己基磺基琥珀酸钠	250 毫克 / 升

[0077] 在加入二水糖精钠、硫脲与二己基磺基琥珀酸钠之前,用 1 毫升 / 升的 35% 过氧化氢和 1 克 / 升的活性炭处理来纯化该溶液、过滤并将 pH 调整至 3.3 ~ 3.5。按照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍 (半亮、全亮和微多孔镍),并由实施例 2 的溶液通以 10A/dm² 的电流密度 12 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。电解质温度为 60℃ 且使用混合金属氧化物 (IrO₂/Ta₂O₃) 阳极。

[0078] 实施例 2

[0079] 如下制备三价铬电镀溶液:

[0080]

碱式硫酸铬	40 克 / 升
苹果酸	9.0 克 / 升
天冬氨酸	1.0 克 / 升
硫酸钠	180 克 / 升

硼酸	80 克 / 升
脱水糖精钠	2.0 克 / 升
硫脲	10 毫克 / 升
二己基磺基琥珀酸钠	250 毫克 / 升

[0081] 在加入二水糖精钠、硫脲与二己基磺基琥珀酸钠之前,用 1 毫升 / 升的 35%过氧化氢与 1 克 / 升的活性炭处理来纯化该溶液、过滤并将 pH 调整至 3.3 ~ 3.5。按照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍 (半亮、全亮和微多孔镍),并由实施例 3 的溶液通以 10A/dm² 的电流密度 12 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。电解质温度为 60℃ 且使用混合金属氧化物 (IrO₂/Ta₂O₃) 阳极。

[0082] 实施例 3

[0083] 如下制备三价铬电镀溶液:

[0084]

碱式硫酸铬	35 克 / 升
苹果酸	8.5 克 / 升
硫酸钠	45 克 / 升
硫酸钾	140 克 / 升
硼酸	90 克 / 升
脱水糖精钠	3.0 克 / 升
硫脲	15 毫克 / 升
二己基磺基琥珀酸钠	250 毫克 / 升

[0085] 在加入二水糖精钠、硫脲与二己基磺基琥珀酸钠之前,用 1 毫升 / 升的 35%过氧化氢与 1 克 / 升的活性炭处理来纯化该溶液、过滤并将 pH 调整至 3.3 ~ 3.5。按照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍 (半亮、全亮和微多孔镍),并由实施例 4 的溶液通以 10A/dm² 的电流密度 10 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。电解质温度为 60℃ 且使用混合金属氧化物 (IrO₂/Ta₂O₃) 阳极。

[0086] 实施例 4

[0087] 如下制备三价铬电镀溶液:

[0088]

碱式硫酸铬	40 克 / 升
苹果酸	9.0 克 / 升

天冬氨酸	15 克 / 升
硫酸钠	50 克 / 升
硫酸钾	140 克 / 升
硼酸	55 克 / 升
脱水糖精钠	3.0 克 / 升
硫氰酸钠	1.0 克 / 升
二己基磺基琥珀酸钠	150 毫克 / 升

[0089] 在加入二水糖精钠、硫氰酸钠与二己基磺基琥珀酸钠之前,用 1 毫升 / 升的 35% 过氧化氢与 1 克 / 升的活性炭处理来纯化该溶液、过滤并将 pH 调整至 3.3 ~ 3.5。按照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍 (半亮、全亮和微多孔镍),并由实施例 5 的溶液通以 10A/dm² 的电流密度 5 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。电解质温度为 60℃ 且使用混合金属氧化物 (IrO₂/Ta₂O₃) 阳极。

[0090] 实施例 5

[0091] 如下制备三价铬电镀溶液:

[0092]

碱式硫酸铬	60 克 / 升
苹果酸	12 克 / 升
天冬氨酸	1.0 克 / 升
硫酸钠	35 克 / 升
硫酸铵	30 克 / 升
硫酸钾	140 克 / 升
硼酸	90 克 / 升
脱水糖精钠	2.0 克 / 升
硫脲	10 毫克 / 升
硫氰酸钠	750 毫克 / 升
二己基磺基琥珀酸钠	200 毫克 / 升

[0093] 在加入二水糖精钠、硫脲、硫氰酸钠与二己基磺基琥珀酸钠之前,用 1 毫升 / 升的 35% 过氧化氢与 1 克 / 升的活性炭处理来纯化该溶液、过滤并将 pH 调整至 3.3 ~ 3.5。按

照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍（半亮、全亮和微多孔镍），并由实施例 6 的溶液通以 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度 12 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。电解质温度为 60°C 且使用混合金属氧化物 ($\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_3$) 阳极。

[0094] 对比实施例 6

[0095] 如下制备铬电镀溶液；

[0096]

三氧化铬	225 克 / 升
硫酸	1.0 克 / 升
六氟硅酸钠	1.0 克 / 升

[0097] 此溶液代表典型的含六价铬的装饰铬电镀溶液。

[0098] 按照 ASTM B456 将钢板电镀三层镍（半亮、全亮和微多孔镍），并由上述溶液通以 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度 4 分钟涂覆大约 0.3 微米的铬。

[0099] 得自实施例的结果归纳于下表 1 ~ 4 中：

[0100] 表 1. 厚度数据

[0101]

	沉积物厚度（微米）
实施例 1	0.23
实施例 2	0.26
实施例 3	0.22
实施例 4	0.36
实施例 5	0.41
对比实施例 6	0.32

[0102] 表 2. XPS 数据

[0103]

	峰能量(eV)	峰指定	相对面积(%)
实施例 3	162.1	硫化物	74
	169.5	硫酸盐	26
实施例 5	162.2	硫化物	92
	169.0	硫酸盐	8
对比实施例 6	未检测到硫峰		

[0104] 表 3. AES 组成分析 % w/w

[0105]

	深度 (纳米)	Cr	S	C	O	N
实施例 1	50	87.7	4.8	3.7	1.3	2.5
实施例 2	100	91.7	2.0	1.9	2.0	2.4
实施例 3	100	89.1	4.0	2.7	2.0	2.2
实施例 4	50	65.1	16.7	7.6	7.9	3.0
实施例 5	50	66.4	22.0	9.2	1.2	1.2
对比实施例 6	50	96.5	0.0	0.0	0.7	2.8

[0106] 表 2 和表 3 证明本发明沉积物中存在硫并且其一般为硫 (ii) 的形式, 而由六价电镀浴得到的现有技术沉积物中无硫。

[0107] 表 4. 实施例的耐腐蚀性

[0108] 在室内荧光灯下、30 厘米的距离观察以检视测试板并分列等级如下：

[0109] 1 = 无可视腐蚀

[0110] 2 = 轻微变色

[0111] 3 = 中度变色

[0112] 4 = 严重变色并去除了一些铬涂层

[0113] 5 = 完全去除了铬涂层

[0114]

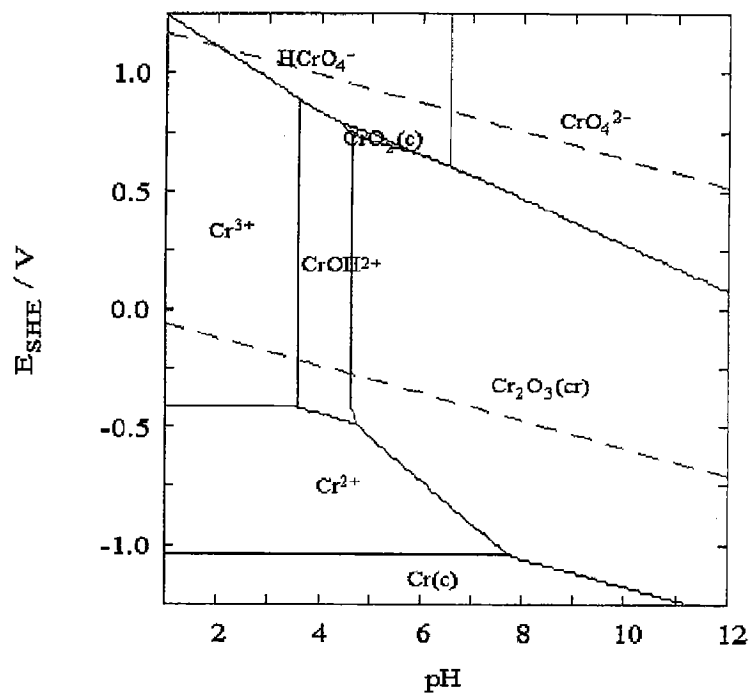
	腐蚀程度		
实施例 1	2	1	2
实施例 2	2	2	2
实施例 3	3	2	2
实施例 4	1	1	1
实施例 5	1	1	2
对比实施例 6	3	4	3

[0115] 得自实施例的结果明确地显示了本发明沉积物所提供的改进。

[0116] 最后, 虽然本发明已特别地针对其优选的实施例进行了展示及描述, 但应理解在不背离本发明的范围和要旨的情况下, 其中可进行形式及细节的变化。

铬的甫尔拜图

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$



$t = 25^\circ\text{C}$

图 1