

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710128100.2

[51] Int. Cl.

C23G 1/06 (2006.01)

C23G 1/10 (2006.01)

C25D 5/34 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C25D 5/24 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 101343748A

[22] 申请日 2007.7.13

[21] 申请号 200710128100.2

[71] 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

[72] 发明人 李金儒 杨进波 陈 梁

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 王凤桐 董占敏

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

电镀酸洗用组合物和使用该组合物的电镀方法

[57] 摘要

一种电镀酸洗用组合物，其中，该组合物含有碳原子数为 1 - 10 的有机酸、该有机酸的碱金属盐以及酸洗缓蚀剂，所述酸洗缓蚀剂为六次甲基四胺和/或四甲基吡啶。经本发明的电镀方法处理的稀土合金具有优良的附着力，此外，本发明制得的稀土合金电镀产品的镀层的耐磨性明显优于现有技术制得的电镀产品。例如，本发明制得的稀土合金电镀产品的耐磨性均在 2700 圈以上，而现有技术制得的电镀产品的耐磨性仅为 1500 圈。

1、一种电镀酸洗用组合物，其特征在于，该组合物含有碳原子数为 1-10 的有机酸、该有机酸的碱金属盐以及酸洗缓蚀剂，所述酸洗缓蚀剂为六次甲基四胺和/或四甲基吡啶。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其中，该组合物中，所述碳原子数为 1-10 的有机酸的含量为 5-20 重量份，该有机酸的碱金属盐的含量为 5-30 重量份，所述酸洗缓蚀剂的含量为 3-8 重量份。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，所述有机酸为柠檬酸、乙二胺四乙酸、酒石酸、草酸、羟基亚乙基二磷酸、乙酸和羟基乙酸中的一种或几种。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，所述酸洗缓蚀剂为六次甲基四胺。

5、一种稀土合金电镀方法，该方法包括对稀土合金进行前处理，然后进行电镀，其特征在于，所述前处理包括将该稀土合金与酸洗溶液接触，然后与碱溶液接触，所述酸洗溶液为一种组合物的水溶液，所述组合物为权利要求 1-4 中任意一项所述的组合物。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述酸洗溶液中，所述有机酸的用量为 5-20 重量份，该有机酸的碱金属盐的用量为 5-30 重量份，所述酸洗缓蚀剂的用量为 3-8 重量份，水的用量为 900-1100 重量份。

7、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述稀土合金与酸洗溶液的接触的温度为 20-35℃，时间为 1-3 分钟。

8、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述碱溶液的 pH 值为 8-10，所述稀土合金与碱溶液的接触温度为 20-50℃，时间为 3-10 分钟。

9、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述电镀包括功能镀，所述功能镀是以稀土合金为阴极，以镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，在电镀液中进行电镀，所述电镀液为酸铜镀液、镍镀液和锌镀液中的一种，所述电镀的温度为 5-60℃，时间为 5-50 分钟，电流密度为 0.5-3A/dm²。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述电镀还包括在所述前处理后、所述功能镀前进行预镀，所述预镀是以稀土合金为阴极，以镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，在电镀液中进行电镀，所述电镀液为焦铜镀液，所述电镀的温度为 30-35℃，时间为 1-10 分钟，电流密度为 1-1.5A/dm²。

11、根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述电镀还包括在所述功能镀之后进行装饰镀，所述装饰镀是以稀土合金为阴极，镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，在电镀液中进行电镀，所述电镀液为铬镀液、银镀液和仿金镀液中的一种，所述电镀的温度为 5-60℃，时间为 1-30 分钟，电流密度为 0.3-80A/dm²。

电镀酸洗用组合物和使用该组合物的电镀方法

技术领域

本发明涉及一种电镀酸洗用组合物和使用该组合物的电镀方法，尤其涉及一种电镀酸洗用组合物和使用该组合物的稀土合金的电镀方法。

背景技术

稀土元素作为典型的金属元素，在地壳中储量丰富，其金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属。稀土元素通过成分设计，可以获得高强度、结构致密、可塑性和可压铸性良好的稀土合金，稀土合金广泛应用于冶金、石油、玻璃、陶瓷、农业、纺织和皮革等传统工业领域。但是，稀土合金活跃的化学活性使其极易被腐蚀，这制约了稀土合金的发展应用。因此必须对稀土合金进行表面处理。

通过在稀土合金表面进行电镀的方法能改善稀土合金的耐腐蚀性能。例如，CN 1021237C 公开了一种稀土永磁体电镀多层镍的方法，该方法包括将已进行前处理的稀土永磁体置入电镀槽中，然后分别进行两次滚镀镀镍，然后再进行光亮镀镍而形成多层镍镀层。所述前处理包括采用三氯丙烷将已机械光饰的稀土永磁体进行浸渍，应依次在两个容器中进行，获得彻底除油的器件；将已除油的器件投入 HCl 含量为 1-2% 以及二烷基硫酸钠含量为 2-5 克/升的混合溶液中浸渍除锈。

但是该发明未对得到的含多层镍镀层的稀土永磁体进行耐腐蚀性能、耐磨性以及附着力等的测试，通常该方法通过在稀土永磁体表面电镀多层镍，能起到提高稀土合金的耐腐蚀性能的作用，但是该多层镍镀层的附着力以及耐磨性能无法判断。而一般对进行电镀的基材来说，镀层的附着力以及耐磨性也是至关重要的。镀层附着力差，则镀层容易脱落，那么即使镀层耐腐蚀

性能优良，也无法有效地保护基材。而对于需要经受摩擦的基材，镀层需要具有优良的耐磨性，耐磨性差，相应地镀层容易磨损，则也会影响基材的耐腐蚀性能。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中稀土合金的镀层附着力差的缺点，提供一种能提高稀土合金的镀层附着力的电镀酸洗用组合物和使用该组合物的稀土合金的电镀方法。

本发明提供了一种电镀酸洗用组合物，其中，该组合物含有碳原子数为1-10的有机酸、该有机酸的碱金属盐以及酸洗缓蚀剂，所述酸洗缓蚀剂为六次甲基四胺和/或四甲基吡啶。

本发明还提供了一种稀土合金电镀方法，该方法包括对稀土合金进行前处理，然后进行电镀，其特征在于，所述前处理包括将该稀土合金与酸洗溶液接触，然后与碱溶液接触，所述酸洗溶液为一种组合物的水溶液，所述组合物为本发明所述的组合物。

经本发明的电镀方法处理的稀土合金的镀层具有优良的附着力，此外，本发明制得的稀土合金电镀产品的镀层的耐磨性明显优于现有技术制得的电镀产品。例如，本发明制得的稀土合金电镀产品的耐磨性均在3000圈以上，而现有技术制得的电镀产品的耐磨性仅为1500圈。

具体实施方式

本发明的电镀酸洗用组合物含有碳原子数为1-10的有机酸、该有机酸的碱金属盐以及酸洗缓蚀剂，所述酸洗缓蚀剂为六次甲基四胺和/或四甲基吡啶。该组合物用于电镀前的基材的表面活化。该组合物中，所述碳原子数为1-10的有机酸的含量可以是5-20重量份，该有机酸的碱金属盐的含量可以

是 5-30 重量份，所述酸洗缓蚀剂的含量可以是 3-8 重量份。

所述酸洗缓蚀剂优选为六次甲基四胺。在优选的情况下，能进一步提高所述稀土合金表面形成的镀层的附着力、耐腐蚀性以及耐磨性。

所述碳原子数为 1-10 的有机酸具体例如可以是柠檬酸(CA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、酒石酸、草酸、羟基亚乙基二磷酸(HEDP)、乙酸和羟基乙酸中的一种或几种，更优选为乙酸。

本发明的稀土合金电镀方法包括对稀土合金进行前处理，然后进行电镀，其中，所述前处理包括将该稀土合金与酸洗溶液接触，然后与碱溶液接触，所述酸洗溶液为一种组合物的水溶液，所述组合物为本发明所述的组合物。

所述酸洗溶液只要将本发明所述电镀酸洗用组合物配制成一定浓度的水溶液即可。所述酸洗溶液中，所述有机酸的用量为 5-20 重量份，该有机酸的碱金属盐的用量为 5-30 重量份，所述酸洗缓蚀剂的用量为 3-8 重量份，水的用量为 900-1100 重量份。

按照上述比例配制成酸洗溶液后，所述稀土合金与该酸洗溶液进行接触。所述接触只要使稀土合金表面充分接触到所述酸洗溶液即可。所述接触的方式例如可以是浸渍、喷淋等。根据实施方式的方便程度，本发明优选将所述稀土合金浸渍在所述酸洗溶液中进行所述接触。所述接触的温度可以是 20-35℃，时间可以是 1-3 分钟。

本发明所述碱溶液可以是任意的碱性溶液，它只要能将经酸洗溶液处理后的稀土合金表面进行中和即可。所述酸洗溶液具体例如可以是氢氧化钠、氢氧化钾等的碱溶液。所述碱溶液的 pH 值可以是 8-10。所述碱溶液只要充分与稀土合金表面接触即可。所述接触的方式可以与稀土合金与所述酸洗溶液接触的方式相同。所述稀土合金与碱溶液的接触温度可以是 20-50℃，时间可以是 3-10 分钟。

本发明所述电镀的方法可以使用常规的各种电镀方法。通过进行本发明所述前处理后再进行电镀，可以大大提高稀土合金表面镀层的附着力。

优选情况下，本发明所述电镀包括功能镀，所述功能镀是以稀土合金为阴极，以镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，所述不溶性金属例如可以是不锈钢，所述半导体例如可以是石墨。在电镀液中进行电镀，所述电镀液为酸铜镀液、镍镀液、锌镀液中的一种，所述电镀的工艺条件可以是常规的电镀条件，例如，温度为 5-60℃，时间为 5-50 分钟，电流密度为 0.5-3A/dm²。

所述酸铜镀液的主要成分为硫酸铜和硫酸，该镀液可以制备得到，也可以商购得到，例如，所述酸铜镀液可以购自永星化工有限公司 UBX 系列镀液。所述镍镀液的主要成分是硫酸镍和氯化镍，该镀液可以制备得到，也可以商购得到，例如，所述镍镀液可以购自吉和昌精细化工有限公司 SNX 系列镀液。所述锌镀液的主要成分是锌盐、导电盐和硼酸，该镀液可以制备得到，也可以商购得到，例如，所述锌镀液可以购自吉和昌精细化工有限公司的 L-5AB 型号镀液。

所述功能镀可以进行一次以上，在进行多次功能镀后可以形成多层镀层。所述多层镀层的金属可以相同也可以不同。但是功能镀的次数越多相应地成本也越高，而且形成过多的镀层也没有必要，因此，优选所述功能镀的次数为 1-3 次。

为了进一步提高电镀形成的镀层的附着力，优选情况下，所述电镀还包括在所述前处理后、所述功能镀前进行预镀，所述预镀是以稀土合金为阴极，以镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，在电镀液中进行电镀，所述电镀液为焦铜镀液，所述电镀的温度为 30-35℃，时间为 1-10 分钟，电流密度为 1-1.5A/dm²。

所述焦铜镀液的主要成分是焦磷酸铜、碱金属的焦磷酸盐及作为 PH 调

节剂的硼酸，该镀液可以制备得到，也镀液可以商购得到。例如，所述焦铜镀液可以购自吉和昌精细化工有限公司。

为了提高电镀层的美观性以及耐腐蚀性，本发明所述电镀还包括在所述功能镀之后进行装饰镀，所述装饰镀是以稀土合金为阴极，以镀层金属、不溶性金属和半导体中的一种为阳极，在电镀液中进行电镀，所述电镀液为铬镀液、银镀液、和仿金镀液中的一种，所述电镀的工艺条件可以是常规的电镀条件，例如，温度为 5-60℃，时间为 1-30 分钟，电流密度为 0.3-80A/dm²。所述铬镀液的主要成分是铬酐及导电盐，所述铬镀液可以制备得到，也可以商购得到。例如，所述铬镀液可以购自麦德美有限公司。所述银镀液的主要成分是银盐、导电盐及络合剂，所述银镀液可以制备得到，也可以商购得到。例如，所述银镀液可以购自麦德美有限公司。所述仿金镀液的主要成分是焦磷酸铜和硫酸锌，所述仿金镀液的制备只要按照比例将镀液中各成分溶解到水中即可。所述仿金镀液中含有 5-20 克/升的焦磷酸铜 (Cu₂P₂O₇)、10-40 克/升的硫酸锌 (ZnSO₄ · 7H₂O)、120 克/升的焦磷酸钾 (K₄P₂O₇ · 3H₂O) 以及 20-50 克/升的酒石酸钾钠 (NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O)。

为了进一步提高所述稀土合金的耐腐蚀性，本发明的方法还包括将电镀后的稀土合金在六价铬钝化液中进行钝化，所述钝化的时间为 1-5 秒。所述六价铬钝化液可以是常规电镀使用的各种六价铬钝化液，该钝化液可以商购得到。例如，可以购自麦德美有限公司。

此外，本发明所述前处理还可以包括在所述稀土合金与本发明所述的组合物的酸洗溶液接触之前，先对稀土合金进行抛光、除蜡、除油。所述抛光的方法可以是常规的机械抛光，例如可以是使用抛光机进行抛光。所述除蜡可以使用常规的除蜡溶液进行除蜡。所述除蜡溶液例如可以购自上马科技有限公司。所述除蜡例如可以是将所述稀土合金浸渍在除蜡溶液中，在 40-70℃下在常规的超声清洗机中进行除蜡，除蜡的时间可以是 5-10 分钟。所述

除油可以使用常规的除油溶液进行除油。所述除油溶液例如可以购自上马科技有限公司。所述除油例如可以是将所述稀土合金浸渍在除油溶液中，在50-60℃下在常规的超声清洗机中进行除油，除油的时间可以是5-20分钟。

本发明的一种优选实施方式可以将稀土合金进行如下处理：

抛光→除蜡→水洗→除油→水洗→与酸洗溶液接触→水洗→与碱溶液接触→水洗→预镀→水洗→功能镀→水洗→装饰镀→水洗→六价铬溶液钝化→水洗→干燥

上述各步骤间的所述水洗是为了防止在稀土合金将表面残留的上一步骤中使用的残留液带入下一步骤而影响下一步骤的处理。所述水洗可以是1-3次，只要将稀土合金表面清洗干净即可，例如可以用水冲洗稀土合金表面，也可以直接将稀土合金浸泡在水中进行清洗。

所述干燥只要将稀土合金表面所附的液体除去即可。所述干燥可以是烘干，或风干。本发明优选风干。

下面通过实施例对本发明进行详细说明。下述实施例以及对比例中所用的合金是包头华商稀土合金有限公司生产的型号为195023的稀土合金，合金大小为5cm×5cm×1mm。

实施例1

本实施例说明本发明的组合物和使用该组合物的稀土合金电镀方法。

[电镀流程]

抛光→除蜡→水洗→除油→水洗→在酸洗溶液中浸泡→水洗→在碱溶液中浸泡→水洗→预镀→水洗→功能镀→水洗→装饰镀→水洗→钝化→水洗→干燥→得到电镀产品

[各步骤条件]

抛光：用抛光机（东莞泰莱机械厂，型号 **CC-A108**）对稀土合金件表面进行机械抛光。

除蜡：在超声波清洗机（生产厂家：三源超声波设备有限公司；型号：SY）中加入 3 升的除蜡溶液（上马科技有限公司生产），将稀土合金浸渍在该除蜡溶液中在 40℃ 下超声波振动 5 分钟。

除油：在超声波清洗机中加入 3 升的除油溶液（上马科技有限公司生产），将稀土合金浸渍在该除油溶液中在 50℃ 下超声波振动 5 分钟。

在酸洗溶液中浸泡：将稀土合金浸泡在酸洗溶液（醋酸 5 克，醋酸钠 10 克，六次甲基四胺 3 克，去离子水 1000 克）中在 20℃ 下浸泡 1 分钟。

在碱溶液中浸泡：在超声波清洗机中加入 3 升的 pH 值为 9 的氢氧化钠水溶液，将稀土合金浸泡在该碱溶液中在 25℃ 下超声波振动 5 分钟。

预镀：以稀土合金为阴极，以不锈钢板为阳极，在焦铜镀液（吉和昌精细化工有限公司）中进行电镀，温度为 30℃，时间为 3 分钟，电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 。

功能镀：先以稀土合金为阴极，不锈钢板为阳极，在酸铜镀液（永星化工有限公司 UBX 镀液）中在 30℃ 下进行电镀 20 分钟，电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 。

装饰镀：以稀土合金为阴极，不锈钢板为阳极，在三价铬镀液（麦德美有限公司生产）中在 50℃ 下进行电镀 5 分钟，电流密度为 $30\text{A}/\text{dm}^2$ 。

钝化：将电镀后的稀土合金在六价铬钝化液（麦德美有限公司生产）中进行钝化，所述钝化的时间为 1 秒。

水洗：将稀土合金在 3 升的水中浸泡 3 分钟。

干燥：所述干燥为风干。

对比例 1

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，除油后未在酸洗溶液以及碱溶液中浸泡。

实施例 2

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，所述酸洗溶液含有醋酸 8 克，醋酸钠 15 克，六次甲基四胺 5 克，去离子水 1000 克。

实施例 3

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，所述酸洗溶液含有醋酸 15 克，醋酸钠 25 克，六次甲基四胺 6 克，去离子水 1000 克。

实施例 4

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，所述酸洗溶液含有醋酸 20 克，醋酸钠 30 克，六次甲基四胺 8 克，去离子水 1000 克。

实施例 5

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，所述酸洗溶液中的酸洗缓蚀剂为四甲基吡啶。

实施例 6

按照实施例 1 的方法进行电镀，不同的是，所述功能镀是先以稀土合金为阴极，不锈钢板为阳极，在酸铜镀液（永星化工有限公司 UBX 镀液）中在 30℃ 下进行电镀 20 分钟，电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 。再以稀土合金为阴极，不锈钢板为阳极，在锌镀液（吉和昌精细化工有限公司的 L-5AB 型号）中在 25℃ 下进行电镀 15 分钟，电镀密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 。

实施例 7-12

这些实施例说明实施例 1-6 制得的电镀产品的性能。

1、附着力

用冷热冲击法测试镀层附着力：将电镀产品在 160℃下进行加热 1 小时后，取出空气冷却。观察电镀产品在冷却后有无起皮、剥落的现象，若无上述现象，则记为“优秀”，反之则记为“差”。

2、耐腐蚀性

将制得的电镀产品置于盐雾箱内，在 35℃下用浓度为 5 重量%的氯化钠水溶液喷涂电镀产品 2 小时后，取出，再将电镀产品置于另外一个温度为 40℃、相对湿度为 80%的恒温恒湿箱中，观察电镀产品，记录电镀产品表面出现异常时所经过的时间，结果如表 1 所示。

3、耐磨性

使用美国诺曼仪器设备公司生产的 7-IBB 型 RCA 磨耗仪，在 175 克力的作用下磨电镀产品，直到电镀产品表面露出底材为止，记录橡胶轮转动的圈数，结果如表 1 所示。

对比例 2

按照实施例 7 的方法对对比例 1 制得的电镀产品进行性能测试。结果如表 1 所示。

表 1

电镀产品来源	附着力	耐腐蚀性（小时）	耐磨性（圈）
实施例 1	优秀	260	3600
对比例 1	差	110	1500
实施例 2	优秀	265	3650
实施例 3	优秀	260	3550
实施例 4	优秀	260	3600
实施例 5	优秀	249	3200
实施例 6	优秀	275	3700

从表 1 可以看出，本发明实施例 1-6 制得的稀土合金电镀产品的镀层的附着力明显优于对比例 1 制得的电镀产品。另外，实施例 1-6 制得的稀土合金电镀产品的耐磨性均在 3000 圈以上，而对比例制得的电镀产品的耐磨性仅为 1500 圈。