

EDDHA 系列膜基电镀的研究和应用

魏雄文、肖林

(成都亚先晶泰新材料有限公司, 四川成都, 610021)

摘要:

本文提出了膜基电镀的新概念, 着重介绍了 EDDHA 系列产品在膜基电镀上的成膜、使用原理; 用实际工艺、经济数据描述了膜基电镀在工业应用中的诱人前景。

关键词: 膜基电镀、EDDHA、EDDHMA、EDDHFA、电镀、电镀前预膜、水性、盐雾提高液、内转向成膜。

前言:

随着 RoHS 等一批国际指令的正式实施, 使传统电镀工艺中使用六价铬钝化延长盐雾的做法受到了严格限制, 很多镀种都面临盐雾不达标的问题, 尤其是出口镀锌和为成本所累而被迫减预镀工艺的汽摩装饰铬配件。虽然近年来三价铬钝化已经普遍使用, 但其远差于六价铬钝化的效果、无法彻底排除的六价铬残留、较高的成本和钝化液维护问题, 仍然是令用户头痛的问题。

随着国家环保政策的深度实施, 大面积停止使用氰化镀的工作, 已经波及到很多地区。很多无氰镀工艺还不能达到传统氰化镀的效果, 如碱性镀锌、焦磷酸镀铜等, 这严重地影响了不少电镀厂家的产品质量和客户资源。

贵金属价格的居高不下和人力电力成本的不断攀升, 使电镀行业的经营更是雪上加霜。

目前国内外解决电镀行业问题的主体思路, 仍然停留在优化镀液配方、改良镀液添加剂、追加镀层后封闭等工作上, 但都收效一般。后封闭虽然能在一定程度上提高盐雾, 但其有机污染问题已经显现。

因此, 寻找一种在环保无铬的情况下, 能大幅度提高镀层盐雾, 改善镀层表面状况, 同时在节能高效降成本方面能有所贡献的电镀方法, 一直是电镀行业多年的重要目标之一, 在目前尤有现实意义。

我司通过多年的努力, 用电镀前预膜的方法, 很好地解决了电镀用户渴望大幅增加盐雾时间的难题。其方法概述为: 电镀前膜化处理, 使传统铁基电镀转化为膜基电镀, 从而实现电镀方法的新模式和效果, 一举解决了电镀行业目前面临的绝大多数问题。

膜基电镀简述:

传统的电镀, 大多是在金属(主要是钢铁)基体上进行的。膜基电镀的方式是: 先在金属基体上覆盖一层膜, 然后再在膜层上电镀。

显然, 这一膜层不是任意的。它必须能同时保证与内基体金属和外镀层的结合力; 具有优良的导电性和稳定性; 具备优良的抗氯离子穿透性, 以达到改善和提高镀层耐盐雾的能力; 具备一定的表面调节能力, 使镀层的外观效果有所改善; 能在节材、节能等方面有所贡献更好。因此, 一般有机涂层和磷化膜等一般化学转化膜等是无法承担这一功能的。

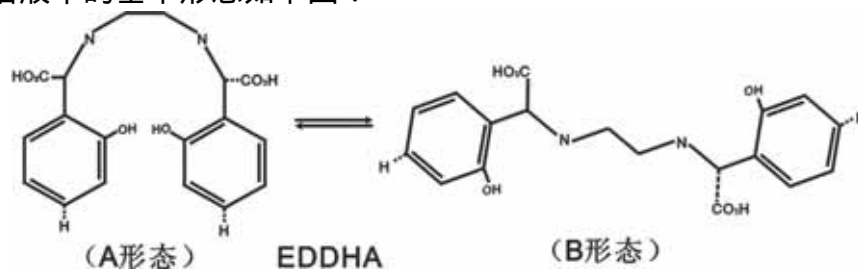
众所周知: 如果能使膜层以近似单晶的形态生成, 就能具备良好的导电性; 如果形成的膜层有一定的化学稳定性, 就能基本适应其在一般酸碱性镀液中的稳定性要求; 如果能使膜层的生成, 和与镀层界面沉积金属过程以化学螯合的方式完成, 就能更好地解决结合力问题; 如果能使膜层在近中性的条件下生成, 就可以不伤基体金属和界面镀层金属; 如果形成的膜层的化学稳定性优于基体金属, 就能使表面电镀电位更正, 就能有效地保护基体金属, 使电镀界面化学电极反应减弱甚至消除, 从而使原子氢吸附减弱甚至消除, 从而达到减弱甚至消

除针孔的作用；如果形成的膜层与镀层界面沉积金属也能以螯合单晶的形态存在，无疑会从微观电流密度均匀性分布和晶种形态上得到调节，使镀层的单晶度、致密性、光洁度和光亮度等得到显著改善。

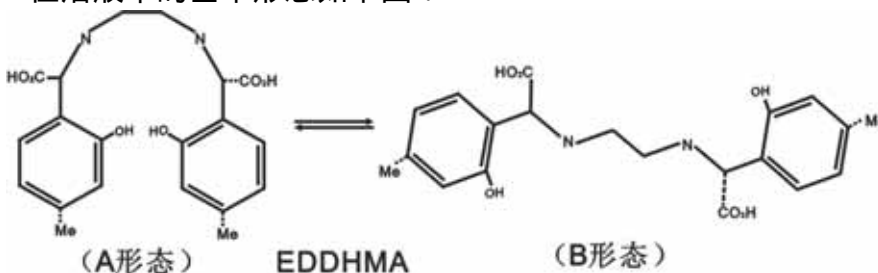
EDDHA 系列功能剂特点简介：

EDDHA 系列异构体，包括 EDDHA、EDDHMA、EDDHFA，是一类带共扼基团的酚氨羧络剂，具有比一般氨羧络合剂更强的络合能力。为成都亚先化工有限公司工业合成分离。

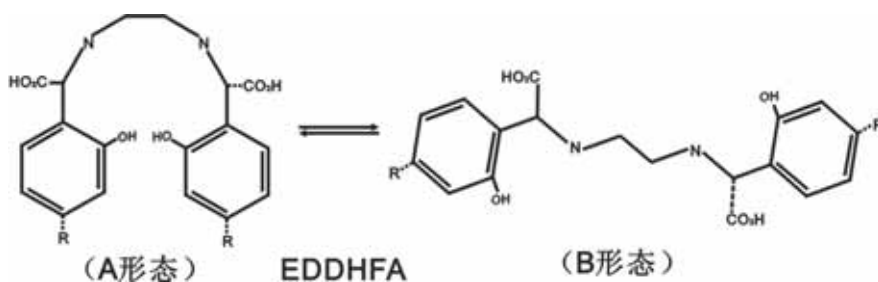
EDDHA 在溶液中的基本形态如下图：



EDDHMA 在溶液中的基本形态如下图：

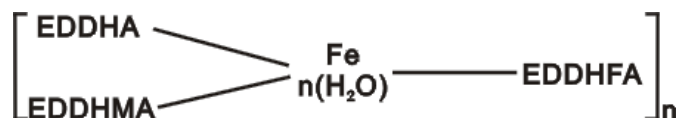


EDDHFA 在溶液中的基本形态如下图：

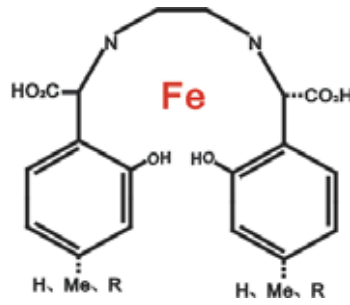


在有铁离子等存在时，EDDHA 系列分子都能迅速以其 A 形态与之形成单分子水溶性螯合物，且在高 PH 条件下仍稳定。

反应示意如下：



单分子内螯合示意：



(单分子内螯合可溶形态)

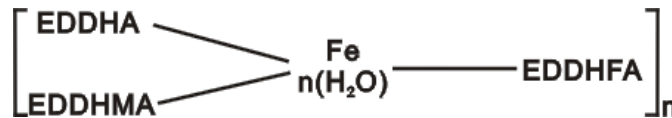
但它们都不能与钢铁/铸铁中的铁原子反应。因此，单独或混合使用 EDDHA (EDDHA + EDDHMA + EDDHFA) 在这里是没有意义的。

EDDHA 系列功能剂的分子内转向成膜原理：

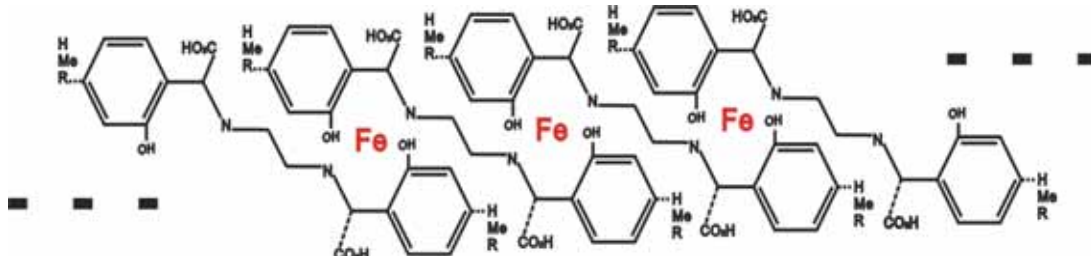
如果我们能够找到一种适应它们的分子内转型剂，使之 A 形态聚积并活化，我们发现，这是形成的螯合物会变成一 B 形态为主的分子间螯合物。

分子间螯合物分子是具备不断传链增大能力的。当分子间螯合物分子足够大时，将不再水溶，而是以稳定的形态沉降。当用减速剂控制其生长和沉降速度时，其沉降方式就可能变成结晶沉降。沉降控制水平越高，其单晶度就会越高，其形成的膜层的导电性越好。

反应示意如下：

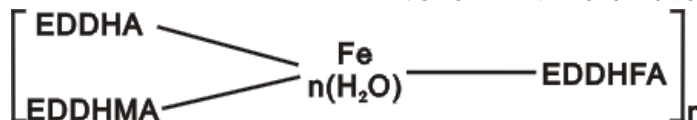
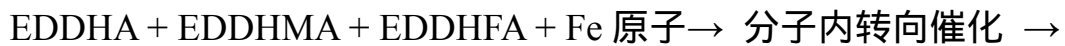


分子间螯合示意：



(大分子分子间螯合不可溶结晶形态)

一个更惊人的研究现象是：通过有优良配组分子内转型剂和减速剂的中性溶液体系（无需酸的离子化催化），不单对金属离子有效，其竟然对金属原子也具备了强去电子螯合能力。对 B 族元素（铁、镍等）尤其敏感。并得到稳定的高单晶化（优良导电性）膜。反应示意如下：



另一有趣现象是：该膜可以实现 Fe²⁺ 的交换，使其自身能生长，其纵向最大有效单晶径程为 80-100nm，超过此径程后，晶体将产生明显断裂，余下的将以沉淀出现。因此，超过 100nm 的过厚膜层是得不到的，成功地实现了膜厚自控。这是其与一般有机高分子的一个显著区别。

EDDHA 系列功能剂的分子内转向成膜的性质总结和电镀应用：

系列自合成 EDDHA+转型剂+减速剂为主要原料的混配电镀产品，在中性条件下，能在电镀前先在钢铁表面形成一层近似单晶的可自成长晶体膜，稳定性好。既有良好的导电性，本身又有抗盐雾能力，还能通过化学螯合提高镀层结合力。其近似单晶的晶体模式，使基体表面的微观电流密度均匀性和镀层的初始晶种形态上得到调节，使镀层的单晶度、致密性、光洁度和光亮度等得到显著改善。使上镀速度和分散性也有不同程度的提高。该膜层有显著的外观，厚膜干燥后的膜层显蓝色或微彩色，薄膜干燥后显微蓝色。

产品系列化——706 系列电镀盐雾提高液的介绍：

为适应沿海出口电镀市场的要求，命名为电镀盐雾提高液的产品已在沿海行销二年，取得了骄人的业绩。主要产品有：

产品名称	用途	通用功能特性
706A 电镀盐雾提高液	硬铬、化学镍、焦磷酸镍、柠檬酸镍	大大提高盐雾，显著提高镀层表面光洁度、结合力和电镀的分散能力，减少甚至消除镀层针孔，使上镀速度增加 1/3-1/4，节电 10-25%。可在适当减薄镀层厚度和去掉部分预镀的情况下，达到原来同样的效果，降低电镀成本。
706B 酸锌电镀盐雾提高液	酸性氯化物镀锌、硫酸盐镀锌	
706C 电镀盐雾提高液	暗镍、亮镍、硬铬、装饰铬、焦磷酸铜、酸性和碱性镀锡、各种氰化镀、各种合金镀。	
706D 碱锌电镀盐雾提高液	锌酸盐碱性镀锌，效果优于氰化镀锌	

硬铬电镀可采用恒定电流直接电镀，无须冲击电流，电流效率提高 20%以上。

不同型号的产品，有不同的适应性配方，用户应根据实际镀种，选择合适的产品使用，否则可能得到无效甚至反效果。

706 系列电镀盐雾提高液的工业使用成本和效益介绍：

以下是用户的一般反应：

1、在确定镀层厚度、预镀工艺都不允许变化的情况下，我司单位成本为 0.25-0.35 元/平方米。记入节电省时成本，硬铬综合生产成本大大下降，镀锌综合生产成本基本持平。其它镀种略有下降。

2、在镀层厚度允许减薄，但各种指标又能达到用户要求的情况下，我司单位成本仍为 0.25-0.35 元/平方米。记入节材节电省时成本，所有镀种综合生产成本大大下降。

3、在允许调整预镀工艺（如装饰铬），可去掉或省减部分预镀，各种指标仍能达到用户要求的情况下，我司单位成本仍为 0.25-0.35 元/平方米。记入节材节电省时和工艺节省成本，该镀种综合生产成本将有极大幅度下降。

考虑到产品外观、盐雾等各项指标导致的产品商业升值，用户效益都将得到极大的提升。因此，从根本上说，使用该系列产品，是一个能使生产成本降低或大幅降低、质量提高或大幅提高、企业效益大幅提高的高新技术好产品。

706 系列电镀盐雾提高液的工业使用工艺介绍：

706 系列电镀盐雾提高液，均为通过 SGS 认证，符合欧盟 RoHS 指令的中性环保产品。使用方法很简单，水稀释 10-12 倍即可，按说明书浸泡、喷淋均可。因此使用设施也非常简单。

镀 种	产品	工 艺 选 择	特 点
直接暗镍/亮镍/砂镍 直接硬铬/镀锡 直接焦镍/柠檬酸镍 直接合金镀/焦铜	706C	工件除油除锈 水洗 706C 浸泡 30 秒 水洗 电镀	适用范围很广，使用工艺简单，但在盐雾提高上稍逊于 706A 型产品。除盐雾提高外，还能同时显著提高镀层表面光亮、结合力和电镀的分散能力，减少甚至消除镀层针孔，使镀速度增加 1/3-1/4，节电 10-25%。可在适当减薄镀层厚度和去掉部分预镀的情况下，达到原来同样的效果，大大降低电镀成本。
首层暗镍预镀装饰铬		工件除油除锈 水洗 706C 浸泡 30 秒 水洗 暗镍.....	
首层氰铜预镀装饰铬		工件除油除锈 水洗 706C 浸泡 30 秒 水洗 氰铜.....	
无预镀直接亮镍装饰铬		工件除油除锈 水洗 706C 浸泡 30 秒 水洗 亮镍.....	
直接酸锌 (KCl/K ₂ SO ₄)	706B	工件除油除锈 水洗 706B 浸泡 30 秒 水洗 酸锌	氯化物镀锌、硫酸盐镀锌。除大大提高盐雾效果外，光亮镀显著提升。
直接碱锌	706D	工件除油除锈 水洗 706D 浸泡 2-4 分 水洗 碱锌	碱性镀锌，除盐雾效果外，其表面亮度效果优于传统氰化镀锌。
直接焦镍 直接焦铜 直接碱锡 直接硬铬	706A	工件除油除锈 水洗 706A 浸泡 2-4 分 水洗 H ₂ O ₂ 氧化 水洗 电镀	处理后需用预氧化，但盐雾效果较 706C 型显著，外观不及 706C，工艺稍显复杂。

结语：

本文只是对膜基电镀电镀做了一个简单的介绍，在新的思路基础上发展起来的膜基电镀，无疑还有很长的路需要走，但今天它已经有了实际的应用效用。其优良的工业数据必将为其迅速的发展带来无可估量的前景。

附：

EDDHA，又名 *meso*-EDDHA，中文名：乙二胺，N,N-邻羟基苯乙酸基酸。

英文名：ethylenediamin N,N- di(*o*-hydroxyphenylactic acid)

或 ethylenediaminedi(*o*-hydroxyphenylacetic) acid。

空间定位最重要的是：Ortho-Ortho 形态

EDDHMA，中文名：乙二胺，N,N-对甲基，邻羟基苯乙酸基酸。

英文名：ethylenediamin N,N- di(*p*-Methyl,*o*-hydroxyphenylactic acid)

或，ethylenediaminedi(*p*-Methyl, *o*-hydroxyphenylacetic) acid。

空间定位最重要的是：Ortho-Ortho 形态

EDDHMA，中文名：乙二胺，N,N-对羟基，邻羟基苯乙酸基酸。

英文名：ethylenediamin N,N- di(*p*-R,*o*-hydroxyphenylactic acid)

或，ethylenediaminedi(*p*-R, *o*-hydroxyphenylacetic) acid。

空间定位最重要的是：Ortho-Ortho 形态