

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23F 3/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610050250.1

[43] 公开日 2006 年 9 月 6 日

[11] 公开号 CN 1827857A

[22] 申请日 2006.4.7

[21] 申请号 200610050250.1

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号

[72] 发明人 严 密 应华根 罗 伟 吴进明
贺雪峰 吴 磊

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司
代理人 张法高

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

碱性化学镀镍复合光亮剂及其使用方法

[57] 摘要

本发明公开了一种碱性化学镀镍复合光亮剂及其使用方法。它是以 1 升计，它是由初级光亮剂含量为 10 - 20g，次级光亮剂含量为 25 - 50 g 和辅助光亮剂含量为 30 - 52g，其余为水所组成的复合光亮剂。使用方法是：将复合光亮剂缓慢加入化学镀液中，并用体积百分比 5% - 10% 的稀氨水溶液调节 pH 值至 8.0 - 11.0；施镀温度为 40 - 80℃；将经过除油、酸洗、活化处理的零件浸入镀液中 10 - 150min，即可在零件表面获得光亮的镀镍层。本发明不仅能显著提高镀层的光亮度，而且有助于降低镀层孔隙率；出光快，分散能力好，能提高镀液稳定性，延长镀液寿命，光亮剂分解产物不影响镀液成分和镀件质量；镀层致密，表面应力低，韧性好。

1.一种碱性化学镀镍复合光亮剂，其特征在于，以1升计，它是由初级光亮剂含量为10-20g、次级光亮剂含量为25-50g和辅助光亮剂含量为30-52g，其余为水所组成的复合光亮剂；初级光亮剂为糖精，其含量为10-20g，初级光亮剂由糖精和苯亚磺酸钠组成，其中，糖精含量为5-15g，苯亚磺酸钠含量为5-15g；次级光亮剂由1,4-丁炔二醇、吡啶和硫脲组成，其中，1,4-丁炔二醇含量为5-10g，吡啶含量为20-40g，硫脲含量为0.5-1g；辅助光亮剂由烯丙基磺酸钠和丙炔磺酸钠组成，其中，烯丙基磺酸钠含量为30-50g，丙炔磺酸钠0.5-2g。

2.一种如权利要求1所述的碱性化学镀镍复合光亮剂的使用方法，其特征在于，取2-4ml复合光亮剂缓慢加入1升化学镀液中，并用5%-10%的氨水溶液调节pH值至8.0-11.0；施镀温度为40-80℃；将经过除油、酸洗、活化处理的零件浸入镀液中10-150min，即可在零件表面获得光亮的镀镍层。

3.根据权利要求2所述的一种碱性化学镀镍复合光亮剂的使用方法，其特征在于，所述的pH值为9.0-10.0。

4.根据权利要求2所述的一种碱性化学镀镍复合光亮剂的使用方法，其特征在于，所述的施镀温度为60-70℃。

碱性化学镀镍复合光亮剂及其使用方法

技术领域

本发明涉及金属材料表面化学处理的技术领域，尤其涉及一种碱性化学镀镍复合光亮剂及其使用方法。

背景技术

化学镀镍-磷合金作为一种新型的优良工程材料，成为国内外科研单位、生产企业研究开发的重点。它是利用氧化—还原反应在催化比表面沉积一层合金镀层的一种新兴的表面处理技术，所得的化学镀镍磷合金镀层具有良好的耐蚀性和耐磨性、镀层厚度均匀、硬度高、且仿行性好，因而广泛应用于化工机械、宇宙航空等领域。

长期以来，化学镀镍工艺，特别是国内生产工艺，主要采用高温无光亮的酸性 Ni-P 合金工艺，虽然它的沉积速度较快，耐腐蚀性较好，但需高温（90℃以上）才能施镀，能耗高，镀层光亮性差，同时镀液稳定性差，溶液自分解严重，溶液的重新补充及再生没得到完全解决，许多厂家只能采取一次性镀。从碱性化学镀镍液得到的镀层中磷含量比酸性镀液要低，光泽度仍然比较差，镀层孔隙率比较大，因而耐蚀性较差，但溶液比较稳定，操作方便，启镀温度较低，有的工艺在室温下即可进行。为了解决碱性化学镀镍镀层光亮性差的问题，扩大碱性化学镀镍工艺在工业上的应用范围，研究一种适用于碱性化学镀镍的光亮剂是十分必要的。由于化学镀镍液成分复杂，影响因素多，而在碱性化学镀液中 pH 值较高，所以开发碱性化学镀镍光亮剂必须充分考虑光亮剂中各组分与镀液中各种离子的相互作用以及高的 pH 值的影响，才能充分发挥碱性化学镀镍的优点和光亮剂的作用效果。

发明内容

本发明的目的是提供一种光亮性和整平性好、出光速度快且对镀液成分和镀件质量没有危害的碱性化学镀镍复合光亮剂及其使用方法。

碱性化学镀镍复合光亮剂以 1 升计，它是由初级光亮剂含量为 10-20g、次级光亮剂含量为 25-50 g 和辅助光亮剂含量为 30-52 g，其余为水所组成的复合光亮剂：初级光亮剂为糖精，其含量为 10-20g，初级光亮剂由糖精和苯亚磺酸钠组成，其中，糖精含量为 5-15 g，苯亚磺酸钠含量为 5-15 g；次级光亮剂由 1，4-丁炔二醇、吡啶和硫脲组成，其中，1，4-丁炔二醇含量为 5-10g，吡啶含量为 20-40g，硫脲含量为 0.5-1g；辅助光亮剂由烯丙基磺酸钠和丙炔磺酸钠组成，其中，烯丙基磺酸钠含量为 30-50g，丙炔磺酸钠 0.5-2g。

碱性化学镀镍复合光亮剂的使用方法：取 2-4ml 复合光亮剂缓慢加入 1 升化学镀镍液中，并用 5%-10%的氨水溶液调节 pH 值至 8.0-11.0；施镀温度为 40-80℃；将经过除油、酸洗、活化处理的零件浸入镀液中 10-150min，即可在零件表面获得光亮的

镀镍层。

与现有技术相比，本发明有如下优点：

1. 不仅能显著提高镀层的光亮性和增加镀层的整平性，而且有助于降低镀层的孔隙率；
2. 出光快，分散能力好，能提高镀液稳定性，延长镀液寿命，光亮剂分解产物不影响镀液成分和镀件质量；
3. 镀层致密平整，表面应力低、韧性好。

具体实施方式

本发明采用碱性化学镀镍液为基础配方，添加由几种电镀镍中间体和其它添加剂复配而成的复合光亮剂，所形成的镀层镜面光亮，表面胞状物细小，镀层结合力好，表面孔隙率低。镀液稳定性好。

本发明的碱性化学镀镍复合光亮剂以1升计，它是由初级光亮剂含量为10-20g、次级光亮剂含量为25-50g和辅助光亮剂含量为30-52g，其余为水所组成的复合光亮剂。初级光亮剂为糖精($C_7H_5NO_3S$)，其含量为10-20g，初级光亮剂由糖精和苯亚磺酸钠($C_6H_5NaO_2S$)组成，其中，糖精含量为5-10g，苯亚磺酸钠含量为5-10g；次级光亮剂由1,4-丁炔二醇($HOCH_2CCCH_2OH$)、吡啶(C_5H_5N)和硫脲($(NH_2)_2CS$)组成，其中，1,4-丁炔二醇含量为5-10g，吡啶含量为20-40g，硫脲含量为0.5-1g；辅助光亮剂由烯丙基磺酸钠($CH_2CHCH_2SO_3Na$)和丙炔磺酸钠($HC\equiv C-CH_2-SO_3Na$)组成，其中，烯丙基磺酸钠含量为30-50g，丙炔磺酸钠含量为0.5-2g。每1升碱性化学镀镍液中缓慢加入2-4ml复合光亮剂，即可得到光亮的化学镀镍层。

上述成分中，初级光亮剂的主要作用是使晶粒细化，减少镀层脆性，随添加量的增加，镀层拉应力降低并逐渐转移为压应力；初级光亮剂还能降低镀液对金属杂质敏感性的作用。由化学镀镍的电化学机理可知，镀件上存在阴极区，当初级光亮剂中的糖精和苯亚磺酸钠在镀件阴极区发生吸附，并发生反应，生成少量硫，硫与镍发生共沉积且相互作用，形成化合物，使得沉积层体积膨胀，而基底限制这种膨胀，则在沉积层产生一个压应力分布，抵消了沉积层中部分张应力，使镀层内应力降低。同时，初级光亮剂影响镍离子的沉积，提高镀液的分散能力，因而改变了镀镍层的物理性能，细化了金属结晶和改变了结晶面的取向。

次级光亮剂能使镀层产生明显的光泽，但同时带来镀层的张应力和脆性及对杂质的敏感性，通过与初级光亮剂的合理配合，能产生全光亮的镀层。次级光亮剂中1,4-丁炔二醇能使镀层产生明显的白亮光澤，但整平性较差，通过与辅助光亮剂中的丙炔磺酸钠和烯丙基磺酸钠配合使用，能使整平性大大改善；吡啶本身有较好的光亮和整平性能，但为防止或减少漏镀，加入少量硫脲与之配合；硫脲能防止或减少漏镀，提高对重金属杂质的容忍能力，硫脲兼有稳定剂的作用，在一定范围内使镀

液稳定,但超过一定用量,使镀速降低,故在化学镀镍液中用量较少。次级光亮剂通过吸附在催化表面的微阴极区,改变表面状态,使氢气易于析出,有利于结晶细致。

辅助光亮剂对镀层光亮仅起辅助作用,具有良好的分散作用,对改善镀层的覆盖能力,降低镀液对金属杂质的敏感性有利。

上述光亮剂的使用方法:将按要求配好的光亮剂按规定缓慢加入化学镀液中,并用 5%-10%的稀氨水溶液调节 pH 值至 8.0-11.0;加温至 40-80℃;将经除油、酸洗、活化的零件浸入镀液中 10-150min,即可在零件表面获得镜面光亮的镀镍层。

为配合本发明的实施,采用已经在工业上应用的碱性化学镀镍液为基础镀液,具体配方和施镀条件如下:

六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	25g/l
次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	20g/l
柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11g/l
氯化铵 (NH_4OH)	50g/l

用 5%-10%的稀氨水溶液调节镀液的 pH 值。

按上述配方配制 250ml 镀液,用 30mm×30mm×3mm 的 45#钢作基体进行试验,样品经除锈、粗磨、细磨、除油、酸洗活化等步骤后,放入镀液中施镀。

根据本发明所述的光亮剂种类和成分范围,分别配制不同成分的本发明化学镀镍复合光亮剂,如下表 1 所示,加入上述基础镀液中并混合均匀,然后按权利要求书的条件施镀,具体实施例的工艺如表 2 所示。

化学镀的镀速用称重法测量,镀层的孔隙率用贴滤纸法测定,腐蚀液成分为铁氰化钾 10g/l、氯化钠 20g/l,粘贴时间为 5min。

表 1.不同成分光亮剂配方表

	初级光亮剂 (g/l)		次级光亮剂 (g/l)			辅助光亮剂 (g/l)	
	糖精钠	苯亚磺酸钠	1,4-丁炔二醇	吡啶	硫脲	丙炔磺酸钠	烯丙基磺酸钠
配方 1	10	/	5.0	20	0.5	0.5	30
配方 2	20	/	10	40	1.0	2.0	50
配方 3	10	10	6.0	25	0.6	0.8	35
配方 4	5.0	10	8.0	30	0.8	1.2	40
配方 5	15	5.0	10	35	1.0	1.6	45
配方 6	8.0	8.0	7.0	30	0.6	1.8	50

表 2.各实施例施镀工艺表

	配方	用量 (ml/l)	pH 值	温度 (℃)
实施例 1	配方 1	2	8.0	40
实施例 2	配方 1	4	11.0	80
实施例 3	配方 1	3	9.0	60
实施例 4	配方 1	3	10.0	70

实施例 5	配方 2	2	8.0	60
实施例 6	配方 2	3	10.0	70
实施例 7	配方 2	4	8.0	50
实施例 8	配方 3	2	10.0	65
实施例 9	配方 3	3	8.0	40
实施例 10	配方 3	4	9.5	70
实施例 11	配方 4	2	10.0	70
实施例 12	配方 4	3	11.0	50
实施例 13	配方 4	4	10.0	60
实施例 14	配方 5	2	9.0	80
实施例 15	配方 5	3	8.5	80
实施例 16	配方 5	4	8.0	80
实施例 17	配方 6	2	11.0	50
实施例 18	配方 6	3	11.0	65
实施例 19	配方 6	4	9.0	40

镀后评价镀层光亮度并测试镀速和镀层孔隙率如下表 3 所示。

表 3.各实施例所得镀层性能

实施例	镀层外观	镀速 (um/h)	镀层孔隙率 (个/cm ²)
未加光亮剂	灰白色, 较粗糙	14.8	2.4
实施例 1	白亮, 色泽均匀, 平整	11.2	0.6
实施例 2	光亮, 乳白色, 平整	14.7	1.2
实施例 3	光亮, 略显白色, 平整	12.8	0.8
实施例 4	光亮, 略显白色, 平整	13.7	1.0
实施例 5	光亮, 淡黄色, 色泽均匀	11.5	0.3
实施例 6	光亮, 淡黄色, 色泽均匀	11.5	0.5
实施例 7	光亮, 淡黄色, 色泽均匀	9.8	0.3
实施例 8	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	12.6	0.0
实施例 9	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	9.5	0.1
实施例 10	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	13.4	0.1
实施例 11	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	12.3	0.0
实施例 12	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	10.0	0.0
实施例 13	镜面光亮, 淡黄色, 平整	12.3	0.1
实施例 14	光亮, 略显黄色, 平整	13.8	0.2
实施例 15	光亮, 略显黄色, 平整	13.0	0.3
实施例 16	光亮, 略显黄色, 平整	13.6	0.3
实施例 17	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	9.6	0.0
实施例 18	镜面光亮, 色泽均匀, 平整	11.9	0.1
实施例 19	光亮, 色泽均匀, 平整	10.6	0.4

由表 3 可见, 加入本发明光亮剂后, 试样表面比未加光亮剂时光亮平整, 色泽均匀, 且能明显减小镀层表面的孔隙率, 这对改善镀层的耐腐蚀性能有很大的帮助。