



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510003099.1

[43] 公开日 2005 年 11 月 30 日

[11] 公开号 CN 1702195A

[22] 申请日 2005.6.6
[21] 申请号 200510003099.1
[71] 申请人 黔东南民族师范高等专科学校
地址 556000 贵州省凯里市文化北路 22 号
[72] 发明人 刘少友 唐文华

[74] 专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限公司
代理人 徐逸心

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种化学复合镀镍－磷－碳－氧合金的方法

[57] 摘要

本发明是一种化学复合镀镍－磷－碳－氧合金的方法及用该化学复合镀液镀成的 Ni－P－C－O 合金镀层，本发明在硫酸镍、次磷酸钠溶液中，通过加入优化搭配的加速剂，络合剂、缓冲剂和光亮剂获得 Ni－P－C－O 复合镀液，并利用此镀液镀出 Ni－P－C－O 合金复合镀层产品，本发明完全克服了一般复合镀方法在镀液中加固体微粒而生成复合镀层的方法，镀液稳定性好，使用周期长，易于维护保养，适于工业生产，镀层结晶致密，厚度均匀光滑，结构牢固，硬度高，特别具耐腐蚀性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法,其特征是复合镀镍-磷-碳-氧合金复合镀层的化学复合镀液制品按下列原料配比和方法配制:称取

硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	33-36 克
次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	36-42 克
柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20-24 克
氟化钠 (NaF)	6.2-6.6 克
醋酸铵 (NH_4Ac)	31-35 克

1, 4-丁炔二醇 $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_2$ 60~200 毫克,加蒸馏水 1000 毫升,搅拌至溶解完全,用氨水或氢氧化钠溶液调节 $\text{PH}=6.0\sim 8.5$,制成镍-磷-碳-氧复合镀层的化学复合镀液制品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法,其特征在于复合镀镍-磷-碳-氧合金复合镀层的化学复合镀液制品最佳配制原料配比和配制方法为:称取

硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34 克
次磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38 克
柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21 克
氟化钠 NaF	6.3 克
醋酸铵 NH_4AC	33 克

1, 4-丁炔二醇 $C_4H_4(OH)_2$ 120 毫克

加蒸馏水 1000 毫升, 搅拌至溶解完全, 用氨水或氢氧化钠溶液调节 $PH=6.5$ 制成镍-磷-碳-氧合金复合镀层的化学镀液制品。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀时加热温度 $68\sim 80^{\circ}C$, 静置施镀 1-1.5 小时, 控制温度 $74\pm 1^{\circ}C$, 控制 PH 等于 6.5。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征在于利用化学复合镀液 $Ni-P-C-O$ 合金镀层的化学复合镀液镀成的 $Ni-P-C-O$ 合金镀层产品。

5. 根据权利要求 4 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀镀件材料为铜件。

6. 根据权利要求 4 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀镀件材料为铁件。

7. 根据权利要求 4 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀镀件材料为非金属件。

8. 根据权利要求 7 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀镀件材料为玻璃。

9. 根据权利要求 7 所述的一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法, 其特征是施镀镀件材料为塑料。

一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金的方法

技术领域：本发明涉及金属表面和某些非金属表面的处理，特别是涉及一种化学复合镀镍-磷-碳-氧合金镀层的化学复合镀液的制备方法以及用该化学复合镀液镀成的 Ni-P-C-O 合金镀层。

现有技术：化学镀镍是采用镍盐和还原剂在同一溶液中进行自催化的氧化还原反应而在固体表面沉积出金属镀层的成膜技术，故称为自催化镀技术，是一种新兴的表面工程技术，有关这方面技术的文章或专利如：饶厚曾,李国华等.低温碱性化学镀镍, [J].电镀与精饰, 1997,19(3): 9~11; 孙冬柏等.《化学镍铬磷非晶态合金的溶液及其镀覆方法》，申请号 97115250.0; 宋晶,沈启贤《一种镍·磷合金化学镀层的化学镀液的制备方法及其制品》，申请号 02135986.5。现有的自催化镀镍磷合金满足不了各种工业部门对镀层硬度耐磨性，耐蚀性、自润滑性、导电性等多方面的要求，使得国内外许多专家学者又大量地研究了在 Ni-P 合金中掺杂固体惰性微粒的复合相镀层，称化学复合镀技术，化学复合镀技术是近 20 年发展起来的制备金属基复合材料的一种方法，有关这方面的文献资料如郭忠诚. Ni-B-SiC 化学复合镀的研究及应用，[J].材料保护，1995,25(4):34~36; 汤酸宁，谢友柏.Ni-P-PTEE 复合镀层的研究及应用 [J].材料保护，1995,28(7):10~11; 阳范文.Ni-P-SiC 化学复合镀研究，[J].桂林工学院学报，1998,18(2): 187~189; 化学复合镀技术是通过还原剂

将金属离子还原，并与镀液中的陶瓷，树脂或矿物等微粒共沉积而形成复合镀层、由于镀液中存在的陶瓷、树脂或矿物等高度分散的微粒，因颗粒尺寸效应和巨大的比表面积，施镀时镀液很不稳定，镀液维护和保养难度大，使绝大多数化学复合镀工艺均没有在工业生产中大规模应用。

发明内容：本发明的目的在于克服上述化学复合镀技术存在的缺点，发明一种化学复合镀镀液很稳定的，镀液易于维护和保养的，使用周期长并适合在工业生产中大规模应用的化学复合镀方法以及应用此方法制得的合金镀层产品，具体来说，就是发明一种化学复合镀镀 Ni-P-C-O 合金复合镀层的镀液以及利用此镀液镀出的含 Ni-P-C-O 合金复合镀层的产品。

本发明的目的是通过如下技术措施来实现的，即采用单一络合剂柠檬酸钠、缓冲剂醋酸铵和加速剂氟化钠、光亮剂 1，4-丁炔二醇的优化搭配，在热力学不稳定的氧化还原体系中，使得光亮剂 1，4-丁炔二醇不但吸附于镀层表面，而且参与体系的氧化还原反应，通过体系自由基能量的最低组合，从而得到具有镍-磷-碳-氧四种元素的复合镀层，完全克服了一般复合镀方法在镀液中加固体微粒而生成复合镀层的方法，由于镀液是一种均相溶液，因而稳定性好，使用周期长，镀液易于维护保养。

本发明工艺流程与一般复合镀工艺流程相同，即镀件化学除油→酸洗、水洗、碱洗、水洗→活化→化学复合镀→水洗吹干。在工艺流程中，镀件的活化是本工艺不可缺少的特征，化学复合镀液的配方，配制方法和化学复合镀的工艺条件是本发明特有的。

镀件的活化是将镀件经化学除油，并经酸洗、水洗、碱洗、水洗后，投入 5%~10%的盐酸溶液中浸泡 20~60 秒种，取出水洗干净后再投入化学复合镀镍-磷-碳-氧合金镀层的化学复合镀液中。

镀镍-磷-碳-氧合金复合镀层的化学复合镀液制品按下列原料配比和方法配制：称取化学纯或分析纯的硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 33-36 g, 次磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 36-42g, 柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20-24 g, 氟化钠 NaF 6.2-6.6 g, 醋酸铵 NH_4Ac 31-35 g, 1,4-丁炔二醇 $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_2$

60~200mg, 加蒸馏水 1000mL, 搅拌至溶解完全, 用氨水或氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=6.0\sim 8.5$, 制成镀镍-磷-碳-氧复合镀层的化学复合镀液制品。镀镍-磷-碳-氧复合镀层的化学复合镀液制品最佳配制原料配比和配制方法为：称取化学纯或分析纯的

硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34 克 次磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 38 克 柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21 克 氟化钠 NaF 6.3 克 醋酸铵 NH_4Ac 33 克 1, 4-丁炔二醇 $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_2$ 120 毫克, 加蒸馏水 1000 毫升, 搅拌至溶解完全, 用氨水或氢氧化钠溶液调节 $\text{PH}=6.5$ 制成镀镍-磷-碳-氧复合镀层的化学镀液制品。

本发明对镀件施镀条件是：化学复合镀液温度 $68\sim 80^\circ\text{C}$, 最佳温度 $74\pm 1^\circ\text{C}$, 静置施镀 1-1.5 小时, 而一般化学复合镀都是采用搅拌施镀的方法。

本发明不仅可以对活动顺序比镍不活泼的金属如铜件施镀, 而且可以对活动顺序比镍活泼的金属如铁件施镀; 不仅可以对金属物

质施镀，而且还可以对非金属物质如塑料，玻璃施镀。

在本发明的化学复合镀液中加入其他金属盐如钴盐或铈盐，可以生成相应的镍-磷-钴合金镀层或镍-磷-铈合金镀层，从而满足在航空、航天、机械、电子，石油化工等领域对复合镀层的特殊需要。

实施例 1、对铜件施镀：取 20×20mm 铜片三片，经打磨、碱洗除油后经酸洗、水洗、碱洗、水洗，然后置于 5%-10%的盐酸溶液中活化 20~60Sec,用水冲洗后进行施镀。

本实施例所采用的镀液组成和操作条件如下：

原料 (C.P)	实验 1 用量	实验 2 用量	实验 3 用量
硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33g	36g	34g
次磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36g	42g	38g
柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20g	24g	21g
氟化钠 NaF	6.2g	6.6g	6.3g
醋酸铵 NH_4Ac	31g	35g	33g
1,4-丁炔二醇 $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_2$	60mg	200mg	120mg
PH	6.5	6.5	6.5
温度	$74 \pm 1^\circ\text{C}$	$74 \pm 1^\circ\text{C}$	$74 \pm 1^\circ\text{C}$

按实验 1、实验 2 和实验 3 的配料称取原料，分别加入到 1000ml 蒸馏水中，在常温常压下搅拌至溶解完全，用 1%NaOH 溶液调节 PH=6.5，将处理好的铜片分别投入实验 1、实验 2、实验 3 配制好的化学复合镀液中，升高温度至 $74 \pm 1^\circ\text{C}$ ，静置施镀 1 小时，即得到镍-磷-碳-氧合金光亮复合镀层。

结果	实验 1	实验 2	实验 3
沉积速度 mm/h	0.9-1.0	0.9-1.0	1.1-1.2

溶液稳定性	8	7	8
镀层外观	光亮	光亮	光亮
硬度	485-500Hv	515-530Hv	530-550Hv
耐蚀性 (40% HNO_3 溶液无气泡不变黑)	20-25min	20-25min	25-30min
X射线能谱结果	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层

从实施例 1 可知,在上述三种复合镀液配方和施镀条件范围内,在铜基上都能得到 Ni-P-C-O 合金的复合镀层,其中以实验 3 最好。

实施例 2,对铁件施镀,镀液组成和操作条件同实施例 1,试验结果如下:

结果	实验 1	实验 2	实验 3
沉积速度 mm/h	0.9-1.0	1.1-1.2	1.1-1.2
溶液稳定性	8	7	8
镀层外观	光亮	光亮	光亮
硬度	485-500Hv	510-520Hv	520-540 Hv
耐蚀性 (40% HNO_3 溶液无气泡不变黑)	20-25 min	20-25 min	25-30 min
X射线能谱结果	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层

从实施例 2 可知,在上述三种复合镀液配方和施镀条件范围内,在铁电极上都能得出 Ni-P-C-O 合金的复合镀层,其中以实验 3 最好。

实施例 3,对经过氯化钾活化的玻璃施镀,镀液组成和操作条件同实施例 1,试验结果如下:

结果	实验 1	实验 2	实验 3
沉积速度 mm/h	0.5-0.6	0.7-0.8	0.7-0.8
溶液稳定性	8	8	8
镀层外观	光亮	光亮	光亮
硬度	500-520 Hv	500-520 Hv	500-530 Hv
耐蚀性 (40% HNO_3)	20-25 min	20-25 min	25-30 min

溶液无气泡不变黑)			
X 射线能谱结果	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层	Ni-P-C-O 复合镀层

上述实施例 1、2、3 还对 PH 和温度范围做了试验，施镀温度在 68~80℃和 PH=6.0~8.5 范围内，在上述基体上都能得到 Ni-P-C-O 合金镀层。

除上述实验外，本发明还对塑料进行复合镀，也能得到 Ni-P-C-O 合金复合镀镀层

本发明产品镀层除具有一般化学镀镍磷镀层的结晶致密，厚度均匀光滑，结构牢固，耐磨、硬度高等优点外，特别具有耐蚀性，在 40% HNO_3 溶液中浸泡半小时也不产生气泡或变黑，远远超过现有技术。本发明复合镀液稳定性好，能使用 8 个周期（初始镍盐被消耗而补加镍盐，补加镍盐累计重量达初始镀液中镍盐的重量时记作一个周期），能满足工业生产需要，由于镀液原材料组分少，易于对镀液的维护和保养，且成本低，环境污染少。本发明镍盐的利用率高，体系 PH 调节范围及温度控制范围宽，便于生产控制，能有效地降低生产成本。由于镀液中避免了 Ni-P 合金中掺杂固体微粒而影响稳定性问题，可以重复生产并稳定使用，特别适于工业化大规模生产。本发明所得镀层质量好，耐腐蚀特别强，硬度和耐磨性优于现有水平。