

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 18/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710143124.5

[43] 公开日 2008 年 3 月 19 日

[11] 公开号 CN 101144157A

[22] 申请日 2007.8.6

[21] 申请号 200710143124.5

[71] 申请人 张 翼

地址 163316 黑龙江省大庆市萨尔图区学苑
小区 34 号 3 门 202 室

[72] 发明人 张 翼 范洪富 闫红娟 刘振雷

[74] 专利代理机构 大庆知文知识产权代理有限公司
代理人 李淑敏

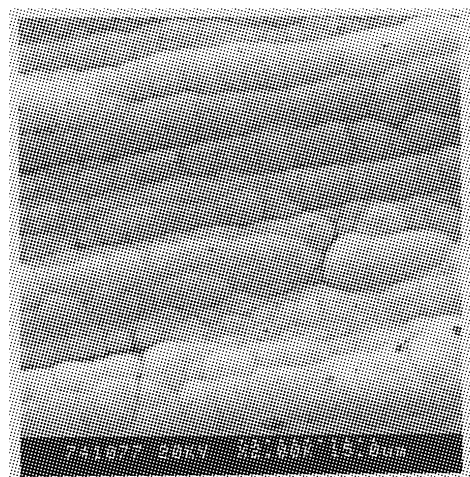
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种新型化学镀镍光亮剂及其使用方法

[57] 摘要

本发明公开了一种原料组成简单、价格低廉、不含有重金属和贵金属离子而且不影响镀层磷含量的新型化学镀镍光亮剂及其使用方法；该新型化学镀镍光亮剂组成及含量是：聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯：30 ~ 60g/L、十二烷基苯磺酸钠：6 ~ 12g/L、其余为水；该新型化学镀镍光亮剂的使用方法是：取配制好的光亮剂溶液 0.05mL ~ 2mL 加入到 1L 化学镀液中，调整 pH 值至 4.4 ~ 5.8，将前处理后的镀件放入镀液中，按照常规的镀覆方法在 80 ~ 90℃ 镀液中施镀 1 ~ 4h；该光亮剂对镀层有显著的增光性能，增强了镀层与基体的结合力，镀层的沉积速率和硬度也稍有提高，并且该光亮剂对镀层成分没有影响。



1、一种新型化学镀镍光亮剂，该光亮剂的组成及含量如下：

聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯： 30~60g/L

十二烷基苯磺酸钠： 6~12g/L

其余为水

2、根据权利要求1所述的新型化学镀镍光亮剂，其中聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯的含量为 35~55g/L。

3、根据权利要求2所述的新型化学镀镍光亮剂，其中聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯的含量为 40~50 g/L。

4、根据权利要求1所述的新型化学镀镍光亮剂，其中十二烷基苯磺酸钠的含量为 8~10g/L。

5、根据权利要求1、2、3或4所述的新型化学镀镍光亮剂，其中聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯是由聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯中的一种或两种组成，若选择其中两种，则以任意比混合。

6、根据权利要求5所述的新型化学镀镍光亮剂，其中聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯是聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯和聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯一种或两种混合。

7、权利要求1所述的新型化学镀镍光亮剂其使用方法是：取配制好的光亮剂溶液 0.05mL~2mL 加入到 1L 化学镀液中，调整 pH 值至 4.4~5.8，将前处理后的镀件放入镀液中，按照常规的镀覆方法在 80~90℃镀液中施镀 1~4h。

8、根据权利要求7所述的新型化学镀镍光亮剂的使用方法，其中每升化学镀液中加入光亮剂的量是 0.5ml~1ml。

9、根据权利要求7所述的新型化学镀镍光亮剂的使用方法，其中施镀时间为 2~3 h。

一种新型化学镀镍光亮剂及其使用方法

技术领域：

本发明涉及一种金属表面处理用助剂及其使用方法，具体是涉及一种化学镀镍光亮剂及其使用方法。

背景技术：

长期以来，化学镀镍都是作为防护和功能性镀层使用，其表面光亮度不高，一般不作装饰用。但随着科学技术和现代工业的飞速发展，人们对装饰性的要求越来越高，因此如何提高镀层的光亮度引起了极大关注。要得到光亮镀层，光亮剂的选择是工艺的关键，它应具备：①较好的镀液稳定性，能保持一定的沉积速率及使用周期；②对镀层有显著的增光效果；③不会降低镀层原有性能；④原料组成简单，价格适宜，易于推广使用。但由于化学镀镍体系操作温度一般较高，而且镀液中基体表面要大量、不断地析出氢气，特别是与电镀不同，基体不被阴极极化，不能将电镀光亮剂直接应用到化学镀中，因而选择合适的化学镀光亮剂十分重要。

近几年来，研究工作者致力于研制开发化学镀镍光亮剂，取得了一些成果，但同时也存在各种问题。严密等（专利号：ZL 200510050612.2）公开了一种酸性化学镀镍复合光亮剂，该光亮剂能够提高镀层的光亮性，但其原料组成复杂、价格昂贵，而且降低了镀层沉积速率。戴长松等（光亮剂对化学镀镍层性能及结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2006，35（4），651~654），分析了贵金属离子和重金属离子光亮剂对镀层性能影响，结果表明贵金属离子和重金属离子光亮剂能使镀层表面粗糙度降低，胞状物变小，有增光效果，但重金属离子使镀层沉积速率有所降低，表明重金属离子光亮剂是化学镀镍的毒化剂，而含贵金属离子的原料因其价格昂贵，难以推广应用。郭忠诚等（光亮剂对化学镀镍磷工艺及其镀层性能的影响[J]. 金属热处理，2003，28（2），51~53）研制开发了一种化学镀镍光亮剂，该光亮剂有效地改善了镀层的表面质量，且出光速度快，但光亮剂对磷的沉积有促进作用，显著地提高了镀层中的磷含量，进而改变了镀层性能。

发明内容：

本发明所要解决的技术问题是提供一种原料组成简单、价格低廉、不含有重金属和贵金属离子而且不影响镀层磷含量的化学镀镍光亮剂，以解决现有技

术中存在的上述问题。本发明提供的光亮剂对镀层有显著的增光性能，镀层的沉积速率和硬度也稍有提高，增强了镀层与基体的结合力，并且该光亮剂对镀层成分没有影响。

本发明的另一目的是提供该光亮剂的使用方法。

为实现上述发明目的，本发明所采用的技术方案是：

光亮剂的组分及含量如下：

聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯： 30~60g/L

十二烷基苯磺酸钠： 6~12g/L

其余为水

在上述光亮剂中，十二烷基苯磺酸钠是阴离子表面活性剂带负电，单组分存在于镀液中时，在基体表面形成亲水基朝外亲油基朝里的定向排列，可促进在自催化反应中生成的氢气气泡上升逸出，对消除镀层针孔和麻点有一定的作用，但是分子间带同种电荷会产生强烈的相互排斥作用，致使排列不够紧密。当加入非离子表面活性剂聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯时，它在基体上形成穿插吸附，这种穿插吸附层会降低十二烷基苯磺酸钠离子头的静电斥力，因而更有利于吸附层的形成，排列更为紧密，这样就使界面上氢气与基体所形成的固气界面完全被固液界面取代，所以不需用量太多就能起到了良好的润湿作用，有效降低了氢脆隐患，提高了结合力，获得了致密的镀层。

另一方面由于十二烷基苯磺酸钠用量少，在基体表面与非离子表面活性剂聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯穿插排列，所以极大的降低了吸附层的电负性，对镍离子沉积电位的影响可忽略，从而不影响沉积速率和镀层成分。

还有的是聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯的 HLB 值在 14.9~16.7 之间是水溶性物质，但其物理和化学性质强烈依赖于温度，随着温度的升高，会发生聚氧乙烯醚键与水分子形成的氢键断裂，使原来澄清的溶液变混浊。本发明的镀液操作温度为 80~90℃，当将镀液加热到 68~70℃，镀液开始变混浊呈乳化状态，这有助于提高镀液的稳定性，降低镀液对杂质的敏感度。

在上述新型化学镀镍光亮剂中，聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯的含量优选为 40~50g/L；十二烷基苯磺酸钠的含量优选为 8~10g/L。

本发明的光亮剂中，聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯是聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯中的一种或两种组成，若选择其中两种，则以任意比混合。

由于聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯是黏稠的油状物质，配光亮剂溶液时需要在室温条件下先量取一定量的十二烷基苯磺酸钠，用少量蒸馏水溶解，加入到称有聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯的容器中，稀释后用磁力搅拌器或机械搅拌器低速搅拌 0.5h（约 100r/min），使其溶液混合均匀，最后在容量瓶中定容。

使用时将配制好的光亮剂溶液取 0.05mL~2mL 加入到 1L 化学镀液中，调整 pH 值至 4.4~5.8，将前处理后的镀件放入镀液中，按照常规的镀覆方法在 80~90℃ 镀液中施镀 1~4h。

附图说明：

图 1 是实施例 4 获得的镀层扫描电镜（SEM）图片；

图 2 是实施例 3 获得的镀层划痕扫描电镜（SEM）图片；

图 3 是添加不同光亮剂条件下获得的镀层 X-射线衍射图；

图 4 是实施例 3 获得的镀层 X-射线能谱分析图。

具体实施方式：

下面通过具体对比例及实施例对本发明作进一步说明。

以下对比例及实施例进行化学镀覆采用常规的工艺流程如下：

打磨→化学除油→水洗→酸蚀→活化→水洗→化学镀。

以下对比例和实施例中对于化学镀采用常规的组成和操作条件如下：

硫酸镍	25~30g/L
次亚磷酸钠	30~35g/L
乙酸钠	18~20g/L
柠檬酸三钠	18~20g/L
乳酸	10~15mL/L
碘酸钾	20~25mg/L
温度	80~90℃
pH	4.4~5.8
施镀时间	3h
装载量	1.2dm ² /L

本发明所使用的聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯和十二烷基苯磺酸钠均为常规市售产品，质量等级为分析纯。

镀层测试方法：

①镀层表面质量：用肉眼和 S-570 型扫描电镜（SEM）进行观察和评价，

其质量评价标准见表 1。

表 1 Ni-P 化学镀层质量评价标准

分数	评 价 标 准
1 分	镀层表面粗糙，无金属光泽，扫描电镜观察镀层表面有缝隙，不完整，与基体结合力差。
2 分	镀层表面较细致，有金属光泽，扫描电镜观察镀层表面有缝隙，与基体结合力一般。
3 分	镀层表面较细致较光亮，但无镜面光泽，扫描电镜观察镀层表面堆积良好，颗粒较大，与基体结合力良好。
4 分	镀层表面较细致光亮，扫描电镜观察镀层表面堆积良好，颗粒较大，与基体结合力较好。
5 分	镀层表面细致光亮如镜面，扫描电镜观察镀层表面堆积致密，颗粒均匀与基体结合力良好。

②光泽度测试：本发明镀层表面光泽度的测量采用福建泉州光学仪器厂 SS-82 型光电光泽仪（测量范围 0~100%），在入射角和反射角均为 60°的条件下测定。

③硬度测试：本发明镀层硬度测试采用沃伯特测量仪器（上海）有限公司 401/402MAVTM 型显微硬度仪，按照 GB4342-84 金属显微维氏硬度试验方法进行硬度测量。

④沉积速率：采用称重法测定，即通过对施镀试样镀前和镀后称重，利用公式可计算出镀层的沉积速率。

$$V=(W_1-W_2)/(S \times \rho \times T) \times 10^4$$

V—镀层沉积速率 $\mu\text{m/h}$

W_1 —试样镀后质量 g

W_2 —试样镀前质量 g

S—试样面积 cm^2

ρ —Ni-P 合金镀层密度（本对比例及实施例采用 7.8g/cm^3 ）

T—施镀时间 h

对比例 1

在上述的镀液中不添加任何光亮剂；以 45# 钢为基体施镀。

对比例 2

在上述的镀液中不添加任何光亮剂；以 TA2 型钛板为基体施镀。

实施例 1

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量：聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 20g

和聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯 20g; 十二烷基苯磺酸钠 8g; 余量为水。使用时取 0.05mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 45#钢为基体施镀。

实施例 2

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯 25g 和聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸脂 20g; 十二烷基苯磺酸钠 8g; 余量为水。使用时取 0.25mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 45#钢为基体施镀。

实施例 3

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 20g 和聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸脂 25g; 十二烷基苯磺酸钠 9g; 余量为水。使用时取 0.25mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 TA2 型钛板为基体施镀。

实施例 4

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸脂 45g; 十二烷基苯磺酸钠 10g; 余量为水。使用时取 0.5mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 TA2 型钛板为基体施镀。

实施例 5

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 30g 和聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸脂 20g; 十二烷基苯磺酸钠 10g; 余量为水。使用时取 1mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 TA2 型钛板为基体施镀。

实施例 6

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 40g; 十二烷基苯磺酸钠 8g; 余量为水。使用时取 1.5mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 TA2 型钛板为基体施镀。

实施例 7

配制每升光亮剂溶液所需各组分的质量: 聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯 50g; 十二烷基苯磺酸钠 9g; 余量为水。使用时取 2mL 配置好的光亮剂溶液加入到 1L 化学镀液中, 以 TA2 型钛板为基体施镀。

表 2 为对比例及实施例的镀层测试结果。

表 2 对比例及实施例镀层测试结果

例 证	镀 层 表 面 质量 /分	光 泽 度 /%	硬 度 /HV	磷 含 量 /%	沉 积 速 率 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
对比例 1	3	21	468	7.1	17.3
对比例 2	3	25	455	7.1	12.4
实施例 1	5	52	528.1	7.2	18.5
实施例 2	5	50	507.7	7.4	17.2
实施例 3	5	51	514.9	6.9	12.6
实施例 4	5	50	535.4	7.5	12.5
实施例 5	5	56	511.8	7.1	13.2
实施例 6	5	54	529	6.7	12.8
实施例 7	5	55	502.6	6.4	13.3

通过上表可以看出：聚氧乙烯失水山梨醇单脂肪酸酯和十二烷基苯磺酸钠复配使用产生了很好的协同效应，对镀层有显著的增光性能，镀层的沉积速率和硬度也稍有提高，增强了镀层与基体的结合力，并且该光亮剂对镀层成分没有影响。

下面结合附图对本发明作进一步的说明：

从图1中可以看出镀液中加入光亮剂后得到的镀层表面胞状物明显变小、晶粒细化、颗粒分布均匀、层状堆积定向化。颗粒细小且平整的表面使得镀层对光的发射率增加，光亮度提高。光亮剂使镀层平整、细致和光亮的原因可解释为：在镀液中，由于润湿作用良好能填平基体表面的微小沟槽，防止镀层出现凹痕，使镀层表面变得光滑、平整。另外较小晶粒的沉积层具有较高的塑变抗力，因此可使镀层显微硬度有所增加。

图2则表明镀层与基体结合良好。

图3是采用日本理学公司D/max-RB型X-射线衍射仪，测量添加不同光亮剂条件下获得的镀层X-射线衍射图，由曲线a可见在衍射角 $2\theta=45^\circ$ 附近，即镍的(111)衍射方向有漫散的衍射峰，表明此时镀层呈非晶态结构。曲线b和c的X-射线谱仍为漫散的“馒头状”衍射峰，但衍射峰峰宽变窄，强度有所增加，表明镀层结构已发生细微变化，此时镀层是相对较稳定的非晶与少量微晶的混晶结构，说明光亮剂对镀层的结构有一定的影响，蒲艳丽等（化学镀Ni-P合金工艺的优化[J]. 电镀与精饰，2004，26（3），25~29）指出少量微晶填补在非晶中，可提高镀层的耐蚀性。

图4是使用NORAN TN-5502型X-射线能谱分析仪测量实施例3获得的镀

层 X-射线能谱分析图。其分析结果如下：

元素	K 比	ZAF 修正值	重量百分比%	原子百分比%
P-(Ka)	0.05176	0.7165	6.9195	12.3504
Ni-(Ka)	0.94824	0.9758	93.0805	87.6496

从图中可以看出，光亮剂对镀层成分没有影响，镍含量为 93.0805%，磷含量为 6.9195%。

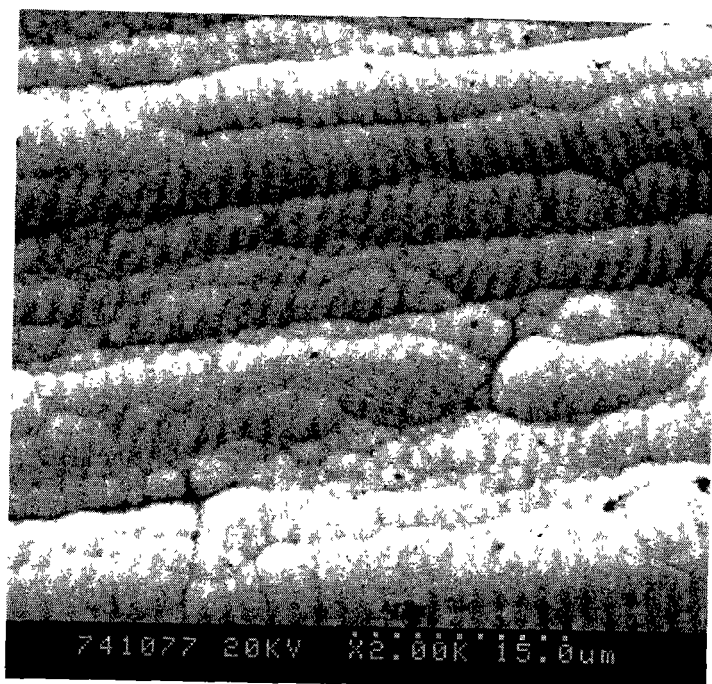


图 1

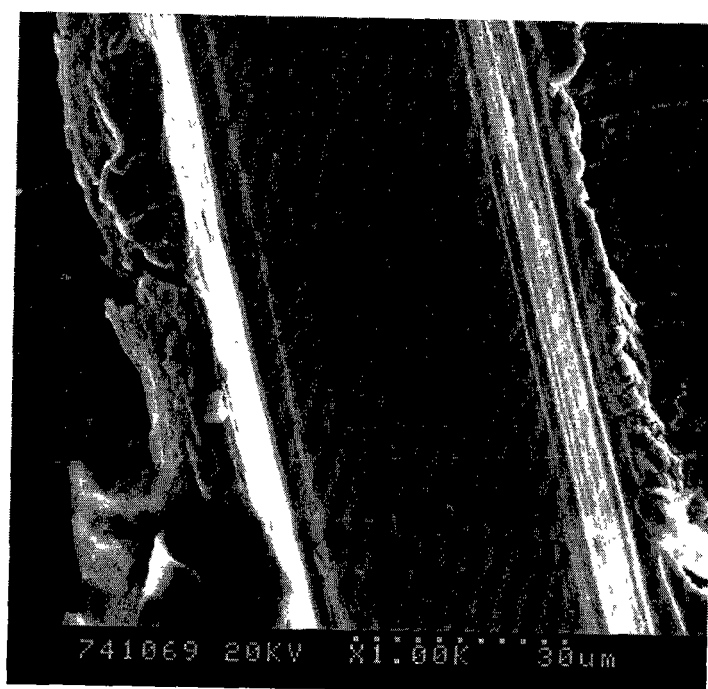


图 2

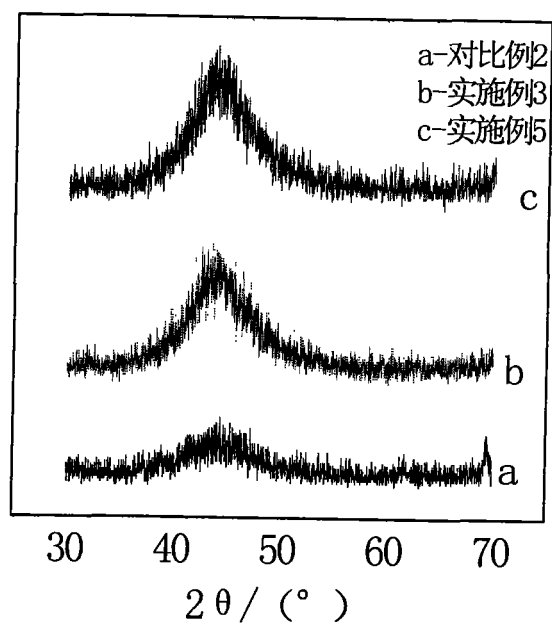


图 3

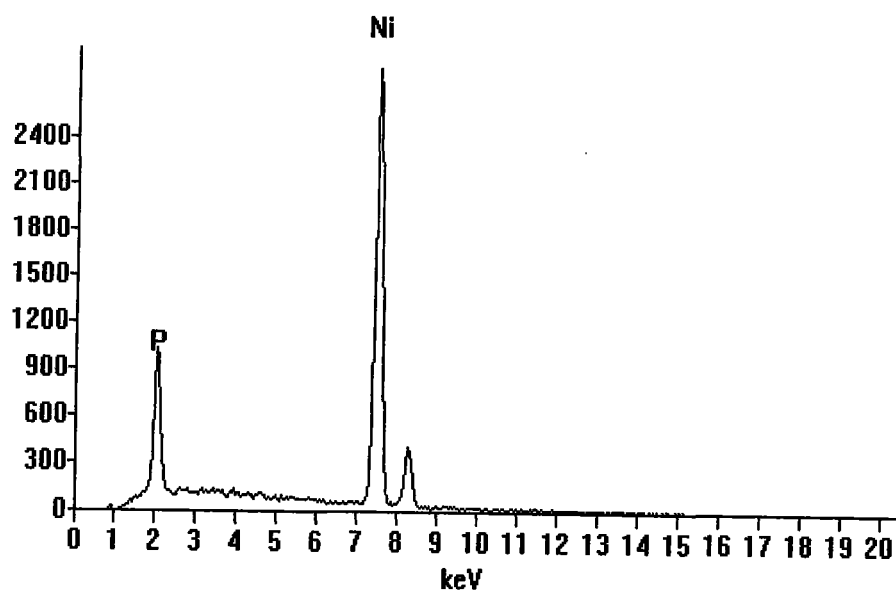


图 4