

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810120050.8

[43] 公开日 2008年12月3日

[11] 公开号 CN 101314861A

[22] 申请日 2008.7.16

[21] 申请号 200810120050.8

[71] 申请人 杭州东方表面技术有限公司

地址 311122 浙江省杭州市余杭区闲林镇闲林工业园区嘉企路

[72] 发明人 曾鑫 张光前

[74] 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公司
代理人 陈继亮

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，工艺步骤如下：将摩尔比为1:1的二乙烯三胺与环氧氯丙烷于60~70℃条件下，于水介质中反应合成镍络合剂；将镍络合剂与镍离子充分络合后生成镍配合物；将镍配合物溶解到碱性锌酸盐基础液中，搅匀；加入电镀添加剂，搅匀；按照电镀工艺要求实施电镀。本发明有益的效果是：镀液分散能力好，在较宽的电流密度范围内镀层合金成分均匀，镀层厚度均匀，对设备和工件腐蚀小，工艺稳定、操作简单，成本较低的电镀工艺。可采用锌板或镍板作阳极，具有工艺稳定、分散能力好、耐高温、镀层镍含量稳定等优点，便于工业应用。

1、一种低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，其特征在于：工艺步骤如下：

- (1) 将摩尔比为 1:1 的二乙烯三胺与环氧氯丙烷于 60~70℃条件下，于水介质中反应合成镍络合剂；
- (2) 将镍络合剂与镍离子充分络合后生成镍配合物；
- (3) 将镍配合物溶解到碱性锌酸盐基础液中，搅匀；
- (4) 加入电镀添加剂，搅匀；
- (5) 按照电镀工艺要求实施电镀。

2、根据权利要求 1 所述的低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，其特征是：所述镍配合物是镍络合剂与硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 络合而成，镍络合剂的浓度为 40~80ml/L，硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的浓度为 6~10g/L。

3、根据权利要求 1 所述的低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，其特征是：所述碱性锌酸盐基础液是指氧化锌 (ZnO) 浓度为 8~16 克/升，氢氧化钠 (NaOH) 浓度为 80~150 克/升的溶液，采用塑料内衬的铁槽作镀槽。

4、根据权利要求 1 所述的低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，其特征是：所述电镀添加剂为 ZN-1A 或 ZN-1 或二者的组合，ZN-1A 为胡椒醛或茴香醛；ZN-1B 为有机胺与环氧氯丙烷的反应缩合物，其浓度为 ZN-1A 5~20 毫升/升，ZN-1B 1~10 毫升/升。

5、根据权利要求 1 所述的低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，其特征是：所述电镀工艺要求是指在电流密度为 1~4 安培/平方分米，温度为 15~35℃的条件下进行电镀。

低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺

技术领域

本发明属于合金电镀领域，主要是一种低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺。

背景技术

锌镍合金镀层是指含有少量镍（一般质量分数为 5~20%）的合金镀层。锌镍合金镀层具有比纯锌镀层更好的耐蚀性、结合力及可焊性，其耐蚀性和耐磨性是普通镀锌层的 3~6 倍，特别是在恶劣的工业大气及严酷的海洋环境中有着优良的抗蚀性能。因此，锌镍合金工艺早已成为研究的热点，是近十年来发展最为迅速的镀种之一，并已在汽车配件、煤矿机械、船舶水利工程等行业得到广泛应用。锌镍合金电镀工艺有酸性和碱性两种体系，以往酸性体系研究和应用较多。碱性体系由于具有分散能力好、均镀能力强、操作方便、成本较低、可沿用碱性镀锌设备等优点，近年来已引起国内外的关注。

美国专利 4861442 公开了一种 PH 值 ≥ 11 的碱性锌镍合金镀液，其组成为锌 3~30 克/升，镍 0.2~20 克/升，碱性氢氧化物 20~300 克/升，氨基醇聚合物 0.05~10 克/升，镍配合剂 1~20 摩尔/摩尔镍离子，氨基酸和/或氨基酸盐。

美国专利 4877496 公开了一种碱性锌镍合金镀液，其组成为锌 4~30 克/升，镍 0.05~4 克/升，碱性氢氧化物 50~220 克/升，配合剂 4~110 克/升，主光剂 0.1~10 克/升，该主光剂是一种或多种胺与 3-卤-1, 2 环氧氯丙烷的反应产物，辅助光亮剂至少含一种芳香醛。

日本公开特许公告 01298192〔89298192〕公开了一种碱性锌镍合金镀液，其组成为 Zn^{2+} 5~20 克/升， Ni^{2+} 0.4~4.0 克/升， $(Zn/Ni_{(wt)})$ 4~12.5，三乙醇胺 15~60 克/升，光亮剂以及 N-氨己基乙二胺，乙二胺等螯合剂 ≥ 0.04 摩尔，可得到均匀光亮的锌镍合金镀层。

上述专利均使用单一或复合多胺作为镍的络合剂，合金镀层中镍的含量一般为 15% 左右，成本较高，并且镀层中镍的质量分数在一个较大的范围内变化，不利于生产现场的实际应用。本发明的目的旨在通过有机物的聚合反应开发一种新的镍的络合剂，使镀层中镍的质量分数能够稳定在 6~10%，且合金镀层表面镜面光亮，抗蚀性等各方面性能均能满足工业生产需要，用户根据本发明工艺可直接把锌酸盐镀液转化为碱性锌镍合金镀液。

发明内容

本发明的目的是要解决上述现有技术的缺点，提供一种低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，是一种碱性电镀光亮锌镍合金工艺，可在碱性锌镍合金镀液中于导电基体上稳定地沉积出含镍量为6%~10%的镜面光亮的锌镍合金镀层。

本发明解决其技术问题采用的技术方案：这种低镍含量的无氰碱性锌镍合金的电镀工艺，工艺步骤如下：

- (1) 将摩尔比为1:1的二乙烯三胺与环氧氯丙烷于60~70℃条件下，于水介质中反应合成镍络合剂；
- (2) 将镍络合剂与镍离子充分络合后生成镍配合物；
- (3) 将镍配合物溶解到碱性锌酸盐基础液中，搅匀；
- (4) 加入电镀添加剂，搅匀；
- (5) 按照电镀工艺要求实施电镀。

所述镍配合物是镍络合剂与硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)络合而成，镍络合剂的浓度为40~80ml/L，硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的浓度为6~10g/L。

所述碱性锌酸盐基础液是指氧化锌(ZnO)浓度为8~16克/升，氢氧化钠(NaOH)浓度为80~150克/升的溶液，采用塑料内衬的铁槽作镀槽。

所述电镀添加剂为ZN-1A或ZN-1或二者的组合，ZN-1A为胡椒醛或茴香醛；ZN-1B为有机胺与环氧氯丙烷的反应缩合物，其浓度为ZN-1A 5~20毫升/升，ZN-1B 1~10毫升/升，有机胺包括乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺或多乙烯多胺。

所述电镀工艺要求是指在电流密度为1~4安培/平方分米，温度为15~35℃的条件下进行电镀。

本发明采用锌板(可溶性)和镍板(不溶性)混挂阳极，锌板和镍板的面积根据镀液成分的变化进行调整。

本发明有益的效果是：镀液分散能力好，在较宽的电流密度范围内镀层合金成分均匀，镀层厚度均匀，对设备和工件腐蚀小，工艺稳定、操作简单，成本较低的电镀工艺。依照本发明的工艺配方和操作条件处理过的镀件表面呈镜面光亮，镀层镍含量稳定在6~10%。镀层经由杭州东方表面技术有限公司生产销售的彩色钝化剂D-3钝化后，其防腐能力比镀锌层高5倍以上。本发明可采用锌板或镍板作阳极，具有工艺稳定、分散能力好、耐高温、镀层

镍含量稳定等优点，便于工业应用。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明：

碱性锌酸盐基础液：氧化锌 11.5 克/升，氢氧化钠 132.6 克/升

实例 1—5：温度对镀层镍含量及电流效率的影响

镀液组成：在基础溶液中添加 ZN-1A 添加剂 8 毫升/升，ZN-1B 添加剂 2 毫升/升，镍配合物 60 毫升/升，硫酸镍 8 克/升。按上述浓度配制 1 升溶液，用锌板或镍板作阳极，2 平方厘米铁片作阴极，以 2 A/dm^2 的电流密度在不同温度下电镀 20 分钟，其结果如下：

实 例	1	2	3	4	5
温 度 (°C)	15	20	25	30	35
镍含量 (Wt, %)	8.2	8.4	8.6	8.8	9.9
电流效率 (%)	49.9	55.6	56.6	69.5	41.1
镀层外观	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮

实例 6—10：硫酸镍用量对镀层镍含量的影响

镀液组成：在基础溶液中添加 ZN-1A 添加剂 8 毫升/升，ZN-1B 添加剂 2 毫升/升，镍配合物 60 毫升/升，硫酸镍 8 克/升。按上述浓度配制 1 升溶液，用锌板或镍板作阳极，2 平方厘米铁片作阴极，以 2 A/dm^2 的电流密度在 26°C 下电镀 20 分钟，其结果如下：

实 例	6	7	8	9	10
硫酸镍 (g/L)	6	7	8	9	10
镍含量 (Wt, %)	7	7	7.2	7.8	8
镀层外观	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮

实例 11—14：络合剂用量对镀层镍含量的影响

镀液组成：在基础溶液中添加 ZN-1A 添加剂 8 毫升/升，ZN-1B 添加剂 2 毫升/升，硫酸镍 8 克/升，配合物浓度根据试验要求改变。按上述浓度配制 1 升溶液，用锌板或镍板作阳极，2 平方厘米铁片作阴极，以 2 A/dm^2 的电流密度在 25°C 下电镀 20 分钟，其结果如下：

实 例	11	12	13	14
络合剂 (ml/L)	50	60	70	80
镍含量 (Wt, %)	7.8	8.8	9.6	9.9
镀层外观	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮

实例 15—18：电流密度对镀层镍含量及电流效率的影响

镀液组成：在上述基础溶液中添加 ZN-1A 添加剂 8 毫升/升，ZN-1B 添加剂 2 毫升/升，镍配合物 60 毫升/升，硫酸镍 8 克/升。按上述浓度配制 1 升溶液，用锌板或镍板作阳极，2 平方厘米铁片作阴极，改变电流密度在 25℃ 下电镀 20 分钟，其结果如下：

实 例	15	16	17	18
电流密度 (A/dm ²)	1	2	3	4
镍含量 (Wt, %)	7.2	7.8	9.5	9.5
电流效率 (%)	71	47.7	30	17.3
镀层外观	镜亮	镜亮	镜亮	镜亮

实例 19：

镀液组成：在基础溶液中添加 ZN-1A 添加剂 8 毫升/升，ZN-1B 添加剂 2 毫升/升，镍配合物 60 毫升/升，硫酸镍 8 克/升。按上述浓度配制 20 升溶液，用长 100 毫米 $\phi=20 \times 2$ (毫米) 的铁管作阴极，用锌板或镍板作阳极，同时铁管内插入铁线作辅助阳极，在 25℃ 时电镀 30 分钟，结果铁管内外均镀上光亮的锌镍合金镀层。

实例 20：镀层耐腐蚀试验

在自制 (规格为 30 cm \times 18 cm \times 15 cm) 镀槽中将规格为 0.5 cm \times 0.5 cm 的铁片以 2A/dm² 的电流，辅以阴极移动施镀 15 分钟，采用杭州东方表面技术有限公司的 D-3、D-4、D-5 锌镍合金钝化工艺进行钝化，部分铁片钝化后采用 TC-6 工艺进行封闭。按照 GB/T10125-1997 标准规范，在中性盐雾环境中进行试验，得到如下试验结果：

镀层 类型 腐蚀 类型	锌-镍合金镀层(含镍 7~9%, 8 微米)					
	镀态	彩色钝化	白色钝化		黑色钝化	
			不封闭	封闭	不封闭	封闭
出白锈时间 (h)	100	800	120	246	120	480
出红锈时间 (h)	240	800h 未出 红锈	1000h 未 出红锈	800h 未 出红锈	140	800h 未 出红锈

除上述实施例外，本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案，均落在本发明要求的保护范围。