



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109252194 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201811396932.7

(22)申请日 2018.11.21

(71)申请人 上海聆轩化工商行

地址 201500 上海市金山区张堰镇花贤路
69号1幢A2321室

(72)发明人 薛家伟

(74)专利代理机构 上海助之鑫知识产权代理有
限公司 31328

代理人 王丽影

(51)Int.Cl.

C25D 3/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种锌镍合金电镀液及其制备工艺

(57)摘要

本发明公开一种锌镍合金电镀液,包含氧化锌、氢氧化钠、镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B,其中,光亮剂B为由摩尔配比1~3:1的乙二胺与环氧氯丙烷合成产物配置成的溶液。添加该种光亮剂B在电镀液中使得镀层结晶细致、镀层光亮、同时锌镍合金在镀层中分布均匀,进而使得镀层耐磨性好、硬度高、且镀层在二次扣压过程中也不易脱落。同时,本发明还公开一种锌镍合金电镀液的制备工艺,其制备工艺简单,易操作,成本低,适于大规模生产运用。

1. 一种锌镍合金电镀液,其特征在于,每升电镀液包含以下组分:

| | |
|-------|------------|
| 氧化锌 | 7-18g, |
| 氢氧化钠 | 120-140g, |
| 镍补充剂 | 15-20mL, |
| 镍络合剂 | 100-140mL, |
| 光亮剂 M | 2-10mL, |
| 光亮剂 B | 2-10mL, |

余量为水,

所述镍补充剂为镍盐溶液,所述镍盐溶液中镍离子浓度为60-100g/L;所述镍络合剂的浓度为10-600g/L;所述光亮剂M的浓度10-50g/L,所述光亮剂B为由摩尔配比1~3:1的乙二胺与环氧氯丙烷合成产物配置成的溶液,且光亮剂B的溶液浓度为100-500g/L。

2. 根据权利要求1所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述乙二胺与环氧氯丙烷的合成产物的制备方法如下:

(21) 按照配比称取乙二胺与环氧氯丙烷;

(22) 将乙二胺放入反应容器中,搅拌并对乙二胺进行加热,使温度升高至50-70℃;

(23) 向乙二胺中滴加环氧氯丙烷,维持反应温度为80-90℃;

(24) 对步骤(23)中的反应溶液进行保温,保温温度为100-120℃,保温时间为10-20min,最后冷却至常温,得到胺类化合物与环氧氯丙烷的合成产物。

3. 根据权利要求1所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述镍补充剂为硫酸镍或氨基磺酸镍的水溶液。

4. 根据权利要求1所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述镍络合剂包含聚胺类化合物。

5. 根据权利要求4所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述聚胺类化合物的溶液浓度为10-50g/L。

6. 根据权利要求5所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述聚胺类化合物为聚乙烯亚胺、聚丙烯胺中的一种或者两种组合。

7. 根据权利要求1所述一种锌镍合金电镀液,其特征在于:所述光亮剂M为聚乙烯亚胺、聚丙烯胺中的一种或者两种组合。

8. 一种根据权利要求1-7任意一项所述一种锌镍合金电镀液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(81)、配置镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B溶液;

(82)、在容器中加入部分水,然后将氧化锌和氢氧化钠溶解于水中,配制成溶液;

(83)、在步骤(82)的溶液中依次加入镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B溶液;

(84)、最后在步骤(83)中添加剩余的水。

一种锌镍合金电镀液及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于电镀液技术领域,具体涉及一种锌镍合金电镀液及其制备工艺。

背景技术

[0002] 锌镍合金镀层是一种新型优良的防护性镀层,主要应用于航空航天、汽车工业和机械电子产品中。在电气领域零部件表面防腐及防护中,锌镍合金膜层作为最终的防护膜层,要求其具备优良的耐蚀性、耐磨性及硬度等。

[0003] 随着现代工业和科学技术的迅猛发展,对材料表面防腐性能也提出了越来越高的要求。目前,锌镍合金电镀液中通常会添加光亮剂。光亮剂是一种光泽剂,通常是在各种产品表面起到镀层作用。光亮剂的主要作用表现在通过活性表面除去停留在金属表面的油污、氧化及未氧化的表面杂质,保持物体外部的洁净、光泽度、色牢度。在电镀液中增加光亮剂可以提高被镀工件的光泽度以及色牢度。例如,专利200680028815.4中,锌镍合金电镀系统中采用聚乙二醇-3350作为载体光亮剂,取得了全光亮镀层;又如专利200910094368.8一种锌镍合金电镀液采用壬基酚聚氧乙烯醚作为载体光亮剂,同样取得光亮的镀层。然而现有的专利中,锌镍合金电镀液中的光亮剂仅仅能起到提高光泽度的作用,镀层的耐磨性以及硬度较低,因此镀层表面容易被挂擦,影响镀层的品质。因此,研究一种镀层耐磨性以及硬度较高的锌镍合金电镀液及其制备工艺显得尤为重要。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种锌镍合金电镀液及其制备工艺,解决了现有技术中镀层耐磨性差、硬度低的技术问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案:一种锌镍合金电镀液,其特征在于,每升电镀液包含以下组分:

| | | |
|--------|-------|------------|
| | 氧化锌 | 7-18g, |
| [0006] | 氢氧化钠 | 120-140g, |
| | 镍补充剂 | 15-20mL, |
| | 镍络合剂 | 100-140mL, |
| | 光亮剂 M | 2-10mL, |
| [0007] | 光亮剂 B | 2-10mL, |

余量为水,

[0008] 所述镍补充剂为镍盐溶液,所述镍盐溶液中镍离子浓度为60-100g/L;所述镍络合剂的浓度为10-600g/L;所述光亮剂M的浓度10-50g/L,所述光亮剂B为由摩尔配比1~3:1的乙二胺与环氧氯丙烷合成产物配置成的溶液,且光亮剂B的溶液浓度为100-500g/L。

[0009] 优选的,所述乙二胺与环氧氯丙烷的合成产物的制备方法如下:

[0010] (21) 按照配比称取乙二胺与环氧氯丙烷;

- [0011] (22) 将乙二胺放入反应容器中,搅拌并对乙二胺进行加热,使温度升高至50-70℃;
- [0012] (23) 向乙二胺中滴加环氧氯丙烷,维持反应温度为80-90℃;
- [0013] (24) 对步骤(23)中的反应溶液进行保温,保温温度为100-120℃,保温时间为10-20min,最后冷却至常温,得到胺类化合物与环氧氯丙烷的合成产物。
- [0014] 优选的,所述镍补充剂为硫酸镍或氨基磺酸镍的水溶液。
- [0015] 优选的,所述镍络合剂包含聚胺类化合物。
- [0016] 优选的,所述聚胺类化合物的溶液浓度为10-50g/L。
- [0017] 优选的,所述聚胺类化合物为聚乙烯亚胺、聚丙烯胺中的一种或者两种组合。
- [0018] 优选的,所述光亮剂M为聚乙烯亚胺、聚丙烯胺中的一种或者两种组合。
- [0019] 一种锌镍合金电镀液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
- [0020] (81)、配置镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B溶液;
- [0021] (82)、在容器中加入部分水,然后将氧化锌和氢氧化钠溶解于水中,配制成溶液;
- [0022] (83)、在步骤(82)的溶液中依次加入镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B溶液;
- [0023] (84)、最后在步骤(83)中添加剩余的水。
- [0024] 本发明的有益效果:本发明公开一种锌镍合金电镀液,包含氧化锌、氢氧化钠、镍补充剂、镍络合剂、光亮剂M和光亮剂B,其中,光亮剂B为由摩尔配比1~3:1的乙二胺与环氧氯丙烷合成产物配置成的溶液。添加该种光亮剂B在电镀液中使得镀层结晶细致、镀层光亮、同时锌镍合金在镀层中分布均匀,进而使得镀层耐磨性好、硬度高、且镀层在二次扣压过程中也不易脱落。同时,本发明还公开一种锌镍合金电镀液的制备工艺,其制备工艺简单,易操作,成本低,适于大规模生产运用。

具体实施方式

[0025] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 实施例1:

[0027] 一种锌镍合金电镀液,每升电镀液包含以下组分:

| | |
|------------------|--------|
| 氧化锌 | 13g, |
| 氢氧化钠 | 130g, |
| 硫酸镍溶液 | 17mL, |
| [0028] 聚丙烯胺溶液 | 130mL, |
| 聚乙烯亚胺溶液 | 6mL, |
| 乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液 | 6mL, |
| 余量为水, | |

[0029] 其中,硫酸镍溶液中镍离子浓度为62g/L,聚丙烯胺溶液的浓度为30g/L,聚乙烯亚胺溶液的浓度为10g/L,乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液浓度为500g/L。

[0030] 本实施例中,乙二胺和环氧氯丙烷合成物的合成方法如下:

[0031] (1)、称取60g乙二胺和92g环氧氯丙烷;

[0032] (2)、将乙二胺倒入三口烧瓶中,将三口烧瓶放入磁力搅拌电热套中搅拌,同时将乙二胺加热升温至60℃;

[0033] (3)、将环氧氯丙烷加入到分液漏斗中,然后慢慢向乙二胺中滴加,此时溶液会迅速升温,本实施例中需要对反应溶液进行冷却,冷却方式可以采用常规方法,维持反应温度为85℃:

[0034] (4)、滴加完环氧氯丙烷后需要对反应溶液进行保温,此时移除冷却装置,并对反应溶液加热,使得保温温度为110℃,保温时间为15min,最后冷却至常温,得到合成产物。

[0035] 该合成产物的反应式如下:



[0037] 本实施例中锌镍合金电镀液的制备步骤如下:

[0038] (1)、首先称取配方量的氧化锌、氢氧化钠、硫酸镍、聚丙烯胺、聚乙烯亚胺、乙二胺、和环氧氯丙烷;先配置硫酸镍溶液,将硫酸镍加入水中,升温80℃,充分搅拌溶解;再配置聚丙烯胺溶液,将聚丙烯胺加入到水中,充分搅拌后溶解;再配置聚乙烯亚胺溶液,将聚乙烯亚胺加入到水中,充分搅拌后溶解;再配置乙二胺与环氧氯丙烷合成产物的溶液,将乙二胺与环氧氯丙烷合成产物加入到水中,充分搅拌后溶解;

[0039] (2)、在容器中加入部分水,然后将配方量的氧化锌和氢氧化钠溶解于水中,搅拌均匀后配制成溶液;

[0040] (3)、在步骤(2)的溶液中依次加入由步骤(1)中配置的配方量的硫酸镍溶液、聚丙烯胺溶液、聚乙烯亚胺溶液、乙二胺与环氧氯丙烷合成产物溶液;

[0041] (4)、最后在步骤(3)中添加剩余的水。

[0042] 实施例2:

[0043] 一种锌镍合金电镀液,每升电镀液包含以下组分:

| | |
|------------------|--------|
| 氧化锌 | 15g, |
| 氢氧化钠 | 135g, |
| 硫酸镍溶液 | 17mL, |
| [0044] 聚丙烯胺溶液 | 135mL, |
| 聚乙烯亚胺溶液 | 5mL, |
| 乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液 | 8mL, |
| 余量为水, | |

[0045] 其中,硫酸镍溶液中镍离子浓度为62g/L,聚丙烯胺溶液的浓度为30g/L,聚乙烯亚胺溶液的浓度为10g/L,乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液浓度为500g/L。

[0046] 本实施例中,乙二胺和环氧氯丙烷合成物的合成方法如下:

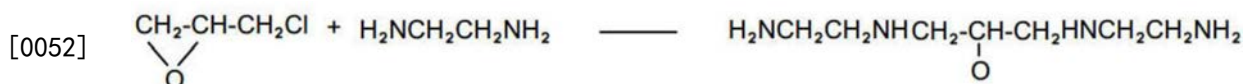
[0047] (1)、称取60g乙二胺和92g环氧氯丙烷；

[0048] (2)、将乙二胺倒入三口烧瓶中，将三口烧瓶放入磁力搅拌电热套中搅拌，同时将乙二胺加热升温至65℃；

[0049] (3)、将环氧氯丙烷加入到分液漏斗中，然后慢慢向乙二胺中滴加，此时溶液会迅速升温，本实施例中需要对反应溶液进行冷却，冷却方式可以采用常规方法，维持反应温度为80℃；

[0050] (4)、滴加完环氧氯丙烷后需要对反应溶液进行保温，此时移除冷却装置，并对反应溶液加热，使得保温温度为120℃，保温时间为10min，最后冷却至常温，得到合成产物。

[0051] 该合成产物的反应式如下：



[0053] 本实施例中锌镍合金电镀液的制备步骤同实施例1。

[0054] 实施例3：

[0055] 一种锌镍合金电镀液，每升电镀液包含以下组分：

| | |
|------------------|--------|
| 氧化锌 | 17g, |
| 氢氧化钠 | 125g, |
| 硫酸镍溶液 | 18mL, |
| [0056] 聚丙烯胺溶液 | 120mL, |
| 聚乙烯亚胺溶液 | 4mL, |
| 乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液 | 9mL, |
| 余量为水, | |

[0057] 其中，硫酸镍溶液中镍离子浓度为62g/L，聚丙烯胺溶液的浓度为30g/L，聚乙烯亚胺溶液的浓度为10g/L，乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液浓度为500g/L。

[0058] 本实施例中，乙二胺和环氧氯丙烷合成物的合成方法如下：

[0059] (1)、称取60g乙二胺和92g环氧氯丙烷；

[0060] (2)、将乙二胺倒入三口烧瓶中，将三口烧瓶放入磁力搅拌电热套中搅拌，同时将乙二胺加热升温至65℃；

[0061] (3)、将环氧氯丙烷加入到分液漏斗中，然后慢慢向乙二胺中滴加，此时溶液会迅速升温，本实施例中需要对反应溶液进行冷却，冷却方式可以采用常规方法，维持反应温度为88℃；

[0062] (4)、滴加完环氧氯丙烷后需要对反应溶液进行保温，此时移除冷却装置，并对反应溶液加热，使得保温温度为115℃，保温时间为13min，最后冷却至常温，得到合成产物。

[0063] 该合成产物的反应式如下：



[0065] 本实施例中锌镍合金电镀液的制备步骤同实施例1。

[0066] 实施例4：

[0067] 一种锌镍合金电镀液,每升电镀液包含以下组分:

| | |
|-------|-------|
| 氧化锌 | 18g, |
| 氢氧化钠 | 138g, |
| 硫酸镍溶液 | 19mL, |

| | |
|------------------|--------|
| [0068] 聚丙烯胺溶液 | 138mL, |
| 聚乙烯亚胺溶液 | 3mL, |
| 乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液 | 10mL, |

余量为水,

[0069] 其中,硫酸镍溶液中镍离子浓度为62g/L,聚丙烯胺溶液的浓度为30g/L,聚乙烯亚胺溶液的浓度为10g/L,乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液浓度为500g/L。

[0070] 本实施例中,乙二胺和环氧氯丙烷合成物的合成方法如下:

[0071] (1)、称取60g乙二胺和92g环氧氯丙烷;

[0072] (2)、将乙二胺倒入三口烧瓶中,将三口烧瓶放入磁力搅拌电热套中搅拌,同时将乙二胺加热升温至68℃;

[0073] (3)、将环氧氯丙烷加入到分液漏斗中,然后慢慢向乙二胺中滴加,此时溶液会迅速升温,本实施例中需要对反应溶液进行冷却,冷却方式可以采用常规方法,维持反应温度为83℃;

[0074] (4)、滴加完环氧氯丙烷后需要对反应溶液进行保温,此时移除冷却装置,并对反应溶液加热,使得保温温度为105℃,保温时间为18min,最后冷却至常温,得到合成产物。

[0075] 该合成产物的反应式如下:



[0077] 本实施例中锌镍合金电镀液的制备步骤同实施例1。

[0078] 实施例5:

[0079] 一种锌镍合金电镀液,每升电镀液包含以下组分:

| | |
|--------------|--------|
| 氧化锌 | 10g, |
| 氢氧化钠 | 122g, |
| [0080] 硫酸镍溶液 | 16mL, |
| 聚丙烯胺溶液 | 105mL, |
| 聚乙烯亚胺溶液 | 8mL, |

| | |
|-------------------------|------|
| [0081] 乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液 | 4mL, |
|-------------------------|------|

余量为水,

[0082] 其中,硫酸镍溶液中镍离子浓度为62g/L,聚丙烯胺溶液的浓度为30g/L,聚乙烯亚胺溶液的浓度为10g/L,乙二胺和环氧氯丙烷合成产物的溶液浓度为500g/L。

[0083] 本实施例中,乙二胺和环氧氯丙烷合成物的合成方法如下:

[0084] (1)、称取60g乙二胺和92g环氧氯丙烷;

[0085] (2)、将乙二胺倒入三口烧瓶中,将三口烧瓶放入磁力搅拌电热套中搅拌,同时将乙二胺加热升温至68℃;

[0086] (3)、将环氧氯丙烷加入到分液漏斗中,然后慢慢向乙二胺中滴加,此时溶液会迅速升温,本实施例中需要对反应溶液进行冷却,冷却方式可以采用常规方法,维持反应温度为90℃;

[0087] (4)、滴加完环氧氯丙烷后需要对反应溶液进行保温,此时移除冷却装置,并对反应溶液加热,使得保温温度为120℃,保温时间为10min,最后冷却至常温,得到合成产物。

[0088] 该合成产物的反应式如下:



[0090] 本实施例中锌镍合金电镀液的制备步骤同实施例1。

[0091] 通过光洁度仪来测定镀层实施例1-5以及ZN80的整平度,其中ZN80是市场上的一种电镀产品,测定数据见表1:

[0092]

| | 镀前整平值 | 镀后整平值 | 整平度(%) |
|------|-------|-------|--------|
| ZN80 | 0.41 | 0.20 | 51.2 |
| 实施例1 | 0.32 | 0.10 | 68.7 |
| 实施例2 | 0.43 | 0.13 | 69.8 |
| 实施例3 | 0.44 | 0.13 | 70.5 |
| 实施例4 | 0.39 | 0.12 | 69.2 |
| 实施例5 | 0.35 | 0.11 | 68.5 |

[0093] 需要说明的是整平度越高,镀层的结晶细致度越好,即光亮度越好。由表1可知,实施例1-5的整平度高于现有产品ZN80,说明实施例1-5产品的镀层结晶细致度较ZN80好,即光亮度较ZN80好。

[0094] 出光速度的对比实验数据如表2:

[0095]

| | 挂镀时间 (min) | 镀层外观 |
|-------|---------------|------|
| ZN80 | 15 | 全光亮 |
| 实施例 1 | 10 | 全光亮 |
| 实施例 2 | 9 | 全光亮 |
| 实施例 3 | 6 | 全光亮 |
| 实施例 4 | 7 | 全光亮 |
| 实施例 5 | 9 | 全光亮 |

[0096] 采用加热聚冷的试验方法测定镀层是否起泡。将实施例1-5和ZN80进行如下操作:将电镀后试样件在300±1℃烘箱中保温1小时,然后将其放入15-351℃的冷水中冷却,观察

镀层是否有起泡现象,实验结果见表3。

[0097]

| | 镀层起泡与否 |
|------|--------|
| ZN80 | 有起泡 |
| 实施例1 | 无起泡 |
| 实施例2 | 无起泡 |
| 实施例3 | 无起泡 |
| 实施例4 | 无起泡 |
| 实施例5 | 无起泡 |

[0098] 上述实验数据表明,在相同电镀条件下,采用不同的电镀液,镀层的起泡状态不一致。采用本发明公开的电镀液进行电镀后,镀层不起泡,说明镀层与工件的结合力好,同时说明镀层的耐磨性较好。

[0099] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。