



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103556138 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201310546637. 6

1-2, 说明书第 1 页第 5-9 段.

(22) 申请日 2013. 11. 07

审查员 彭春玉

(73) 专利权人 杭州广荣科技有限公司

地址 310012 浙江省杭州市西湖区西溪路
525 号 B 楼 425 室

(72) 发明人 周向志 顾浩 徐泽鹏 胡巍巍

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 杜军

(51) Int. Cl.

C23C 18/36(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103088323 A, 2013. 05. 08, 权利要求 1,
说明书第 12-20 段.

CN 101665930 A, 2010. 03. 10, 权利要求

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液及施
镀工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种含石墨烯的复合型化学镀
镍磷镀液配方。该镀液由化学镀镍磷镀液和含
石墨烯的分散液组成。其中化学镀镍镀液中由
 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乳酸及
稳定剂组成,分散液由石墨烯和醇类高分子表面
活性剂经磁力搅拌而成。将镍磷镀液和石墨烯分
散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍
磷镀液。将含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,通
过工件的化学镀浴和热处理得到复合镀层。该镀
液经过化学镀工艺制得的镀层在硬度、耐磨性和
防粘结性上较一般化学镀镍磷层有很大的提高。

1. 一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,其特征在於:该镀液由化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液组成;其中化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液的体积比为 1:1。

2. 如权利要求 1 所述的一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,其特征在於:每升化学镀镍磷镀液由 25-30g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、22-28g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、20-30g $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、15-25ml 乳酸、1-2mg 稳定剂加入到蒸馏水中搅拌得到。

3. 如权利要求 1 所述的一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,其特征在於:每升分散液以 20-80mg 醇类高分子为分散剂,10-25g 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到。

4. 如权利要求 3 所述的一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,其特征在於:石墨烯粉末的平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 。

5. 一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液的施镀工艺,其特征在於包括如下步骤:

1) 配置含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,该镀液由化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液组成;其中化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液的体积比为 1:1;

2) 清洗处理工件;

3) 将处理过的工件放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度控制在 80-90 $^{\circ}\text{C}$,pH 值:4.6-5.5,施镀时间:60-120min,镀速范围:10-20 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀施时间由所需镀层厚度决定;

4) 化学镀浴后在 300-350 $^{\circ}\text{C}$ 惰性气氛中热处理 60min。

一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液及施镀工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学镀镍磷镀液及施镀工艺,具体是一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液及施镀工艺。

背景技术

[0002] 现代科学技术以及工业的发展对材料提出了更加全面和严苛的要求,其中材料表面的保护、改性、强化等方面的处理也变得越来越重要。化学镀镍磷技术因其优良的施镀特点,以及涂层具有硬度高、耐磨性强、耐腐蚀性好、应用领域广泛(适用于金属、塑料、陶瓷和半导体等非金属材料表面)等优点,在材料的表面处理领域成为一种举足轻重的技术。

[0003] 在化学镀镍工艺中,研究人员一直通过寻找理想的添加剂以及合理的工艺条件来得到高质量的镍磷合金镀层。近些年来,通过在化学镀过程中添加某些微粒实现微粒与合金共沉积得到复合镀层的方式,希望复合镀层兼具有基质金属镀层和复合粒子相的特性,提高镀层的综合性能。SiC被认为是复合化学镀镍磷的一种理想复合粒子,它的引入能够显著提高化学镀镍磷层的硬度以及耐磨性能(Surface and coating technology, 137(2001): 92-96)。但是,SiC粒子的掺杂量一般不高于镍磷合金体积比的20%。在此基础上,申请人引入石墨烯,石墨烯和镍磷合金复合镀层的综合性能较镍磷合金镀层活或者SiC镍磷复合镀层的体系有了较大的提高。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提供了一种含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液及施镀工艺。

[0005] 本发明的含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液,由该镀液由化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液组成,并按体积比1:1混合搅拌得到。

[0006] 其中化学镀镍磷镀液,每升由25-30g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、22-28g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、20-30g $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、15-25ml 乳酸、1-2mg 稳定剂加入到蒸馏水中搅拌得到。含石墨烯的分散液,每升由20-80mg 醇类高分子为分散剂,10-25g 的石墨烯加入蒸馏水中,经超声分散30分钟,磁力搅拌120分钟得到。其中石墨烯粉末的平均厚度为3.5nm,直径为0.5-5 μm 。

[0007] 本发明的施镀工艺为:将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度控制在80-90 $^{\circ}\text{C}$,pH值:4.6-5.5,施镀时间:60-120min,镀速范围10-20 $\mu\text{m}/\text{h}$,镀施时间由所需镀层厚度决定。镀浴时间以60-180min为佳。化学镀浴后在300-350 $^{\circ}\text{C}$ 惰性气氛中热处理60min,得到复合镀层。

[0008] 本发明具有的有益效果:

[0009] (1)石墨烯提高镀层硬度。石墨烯微粒均具有较高的硬度,在镍磷镀层中形成硬质相,镀层所体现的更多的是硬质相微粒的磨损行为,硬质相弥散分布使复合镀层的承载能力提高。

[0010] (2)石墨烯提高镀层耐磨性。镀层通过引入石墨烯粉末改善摩擦界面的接触状态,

使复合镀层的耐磨性得到提高。石墨烯的存在同时降低了镍磷镀层的表面能,有效地提高了镀层的防粘接性能。

[0011] (3) 含石墨烯的复合化学镀镍磷镀液得到的镀层,与镍磷镀液或者含 SiC 的镍磷复合镀液得到的镀层相比,石墨烯粉末的引入使镀层的硬度及耐磨性有了进一步的提升。

具体实施方式

[0012] 本发明涉及一种含石墨烯的复合化学镀镍磷镀液配方。主要采用将化学镀镍磷镀液和含石墨烯的分散液混合搅拌的方式得到复合镀液,其具有提高镀层硬度、耐磨性和防粘结性等作用

[0013] 下面以实施例的形式来说明本发明的效果,但不只是限于实施例。

[0014] 实施例 1

[0015] 将 30g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、28g/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、30g/L 的 $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、25ml/L 的乳酸、2mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0016] 以 20mg/L 的醇类高分子为分散剂,10g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0017] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0018] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度为 90 $^\circ\text{C}$, pH 值:5.5,施镀时间:60min,镀速为 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。化学镀浴后在 300 $^\circ\text{C}$ 氮气中热处理 60min,得到复合镀镀层。镀层厚度为 21 μm ,硬度为 850 $\text{H}_{\text{V}50}$,磨损率为 $0.36 \times 10^6 \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0019] 实施例 2

[0020] 将 28g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、26g/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、27g/L 的 $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、22ml/L 的乳酸、2mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0021] 以 30mg/L 的醇类高分子为分散剂,将 13g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0022] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0023] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度为 82 $^\circ\text{C}$, pH 值:5.2,施镀时间:60min,镀速为 18 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。化学镀浴后在 300 $^\circ\text{C}$ 氮气中热处理 65min,得到复合镀镀层。镀层厚度为 19 μm ,硬度为 900 $\text{H}_{\text{V}50}$,磨损率为 $0.35 \times 10^6 \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0024] 实施例 3

[0025] 将 27g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25g/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、25g/L 的 $\text{CH}_3\text{COONa}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、20ml/L 的乳酸、1.5mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0026] 以 40mg/L 的醇类高分子为分散剂,将 15g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0027] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0028] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度为 90℃,pH 值:5.0,施镀时间:90min,镀速为 16 μm/h。化学镀浴后在 300℃氮气中热处理 75min,得到复合镀镀层。镀层厚度为 24 μm,硬度为 950H_{v50},磨损率为 $0.32 \times 10^6 \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0029] 实施例 4

[0030] 将 26g/L 的 NiSO₄·6H₂O、24g/L 的 NaH₂PO₄·4H₂O、23g/L 的 CH₃COONa₃·H₂O、18ml/L 的乳酸、1.5mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0031] 以 45mg/L 的醇类高分子为分散剂,将 18g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0032] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0033] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度为 80℃,pH 值:4.8,施镀时间:90min,镀速为 15 μm/h。化学镀浴后在 300℃氮气中热处理 90min,得到复合镀镀层。镀层厚度为 23 μm,硬度为 1020H_{v50},磨损率为 $0.30 \times 10^6 \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0034] 实施例 5

[0035] 将 25g/L 的 NiSO₄·6H₂O、23g/L 的 NaH₂PO₄·4H₂O、22g/L 的 CH₃COONa₃·H₂O、16ml/L 的乳酸、1.2mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0036] 以 60mg/L 的醇类高分子为分散剂,将 21g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0037] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0038] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施镀温度为 80℃,pH 值:4.7,施镀时间:120min,镀速为 12 μm/h。化学镀浴后在 300℃氮气中热处理 100min,得到复合镀镀层。镀层厚度为 22 μm,硬度为 1080H_{v50},磨损率为 $0.29 \times 10^6 \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0039] 实施例 6

[0040] 将 25g/L 的 NiSO₄·6H₂O、22g/L 的 NaH₂PO₄·4H₂O、20g/L 的 CH₃COONa₃·H₂O、15ml/L 的乳酸、1mg/L 的稳定剂加入到蒸馏水中搅拌,经过 120 分钟得到镍磷镀液。

[0041] 以 80mg/L 的醇类高分子为分散剂,将 25g/L 平均厚度为 3.5nm,直径为 0.5-5 μm 的石墨烯粉体加入蒸馏水中,经超声分散 30 分钟,磁力搅拌 120 分钟得到含石墨烯的分散液。

[0042] 将体积比 1:1 的镍磷镀液和石墨烯分散液混合搅拌,形成含石墨烯的复合型化学镀镍磷镀液。

[0043] 将工件在镀前经过除油活化等清洗处理,放入复合镀液中进行化学复合镀;施

镀温度为 90 °C, pH 值 :4.6, 施镀时间 :120min, 镀速为 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。化学镀浴后在 300 °C 氮气中热处理 120min, 得到复合镀镀层。镀层厚度为 21 μm , 硬度为 1120 H_{v50} , 磨损率为 $0.27 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0044] 上述是对于本发明最佳实施例工艺步骤的详细表述,但是很显然,本发明技术领域的人员可以根据上述的步骤作出形式和内容方面非实质性的改变而不偏离本发明所实质保护的范同,因此,本发明不局限于上述具体的形式和细节。

[0045] 具有相同配方的镍磷镀液、SiC 镍磷复合镀液及

[0046] 实施例 6 镀液镀层性能比较

[0047]

	硬度 H_{v50}	磨损率 $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
实施例 6	1120	0.36×10^{-6}
Ni-P-SiC	1030	1.42×10^{-6}
Ni-P	750	2.82×10^{-6}

[0048] 本发明通过将含石墨烯的分散液加入到化学镀镍磷镀液中,形成复合型化学镀镍磷镀液。对该复合镀液经过化学镀工艺制得的镀层在硬度和耐磨性与一般化学镀镍磷层性能进行比较研究,可以得出利用本发明所得到的镀层在性能上明显优于现有技术。