



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110565081 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910860539.7

(22)申请日 2019.09.11

(71)申请人 贵州航天电器股份有限公司

地址 550009 贵州省贵阳市小河区红河路7号

(72)发明人 沈岳军 孙雪松 王少营 罗华江

(74)专利代理机构 贵阳睿腾知识产权代理有限公司 52114

代理人 石丽

(51) Int. Cl.

C23C 18/36(2006.01)

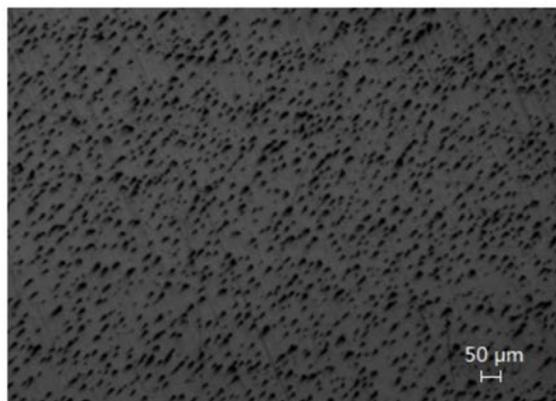
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,该溶液包括硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸、乳酸、醋酸钠、第一稳定剂、第二稳定剂、十二烷基苯磺酸钠、石墨烯、蒸馏水、氨水;该溶液上述组分按一定顺序溶入蒸馏水中,搅拌均匀,并调节溶液的pH至4.4-5.0,得到复合化学镀镍-磷-石墨烯镀液。本发明所制备的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,石墨烯均匀分散在复合镀液中,用于铝合金电镀领域,加工效率明显、镀层结晶细致;而且镀层外观和结合力较好,同时复合镀层硬度高、耐盐雾性能好;镀液制备方法简单、复合镀液稳定、维护方便,使用的络合剂络合能力适中,污水处理能够很好的破络,能够减少生产成本和污水处理成本。



1. 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,其特征在于所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

硫酸镍	25g-35g
次亚磷酸钠	26g-36g
柠檬酸	15g-25g
乳酸	5ml-15ml
醋酸钠	10g-15g
第一稳定剂	60mg-120mg
第二稳定剂	5mg-10mg
十二烷基苯磺酸钠	20mg-80mg
石墨烯	40mg-140mg
氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

2. 如权利要求1所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,其特征在于所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

硫酸镍	28g
次亚磷酸钠	32g
柠檬酸	25g
乳酸	15ml
醋酸钠	10g-15g
第一稳定剂	80mg
第二稳定剂	8mg
十二烷基苯磺酸钠	50mg
石墨烯	100mg
氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

3. 如权利要求1所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,其特征在于:所述第一稳定剂为碘酸钾。

4. 如权利要求1所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,其特征在于:所述第二稳定剂为稀土铈。

5. 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,按以下步骤进行制备:

S1:先将硫酸镍溶解在蒸馏水中,再加入次亚磷酸钠搅拌至完全溶解,再加入醋酸钠搅拌至完全溶解,得到A溶液;

S2:将柠檬酸溶解在蒸馏水中,再加入乳酸减半至完全溶解,再加入第一稳定剂和第二稳定剂,得到B溶液;

S3:将B溶液加入A溶液搅拌均匀得到C溶液;

S4:将石墨烯加入蒸馏水中搅拌,再加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行超声波震荡,得到D溶液;

S5:将D溶液加入C溶液搅拌均匀得到E溶液;

S6:调节E溶液的pH至4.4-5.0,得到化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液。

6. 如权利要求5所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,其特征在于:所述步骤S6中pH调节试剂为氨水溶液。

7. 如权利要求5所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,其特征在于:所述步骤S6中pH调节至4.6。

8. 如权利要求1所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为84℃-88℃。

9. 如权利要求1所述的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为88℃。

一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于铝合金电镀技术领域,具体是涉及一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 铝合金化学镀镍广泛运用于航空和航天等领域,其在金属材料和非金属材料上都可以采用化学镀的方法制备出良好的镀层,以期得到较好的耐蚀性、耐磨性、自润滑性、导电性、装饰性等优良的性能。在环境更加恶劣的条件下,现有镍镀层已不能满足需要,出现了将石墨烯掺杂在镍-磷基镀层中的复合镀层,不仅使得复合镀层具有其它优异的性能,而且还能提高单一镀层所具有的性能。

[0003] 综合国内外用于铝合金的镍-磷-石墨烯复合镀层研究进展来看,现有技术石墨烯与镍磷镀层融合度较差,石墨烯主要分布在镀层表面,未能与镍磷镀层很好的融合,在条件恶劣的环境中,因现有技术镀层结晶较粗,镀层结合力、硬度和盐雾耐性不能满足要求;同时从经济环保型发展方针来考虑,现有技术中使用的络合剂络合能力较强,污水处理时破络较为困难,污水处理成本较高。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液及其制备方法,通过设置双配位剂、双稳定剂和表面活性剂,提高了石墨烯与镍磷镀层融合度,获得了光滑均匀的镍-磷-石墨烯复合镀层,进而使该复合镀层获得较高的硬度和较好耐盐雾性能。

[0005] 本发明通过以下技术方案得以实现。

[0006] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

	硫酸镍	25g-35g
	次亚磷酸钠	26g-36g
	柠檬酸	15g-25g
	乳酸	5ml-15ml
	醋酸钠	10g-15g
[0007]	第一稳定剂	60mg-120mg
	第二稳定剂	5mg-10mg
	十二烷基苯磺酸钠	20mg-80mg
	石墨烯	40mg-140mg
	氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

[0008] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

	硫酸镍	28g
	次亚磷酸钠	32g
	柠檬酸	25g
[0009]	乳酸	15ml
	醋酸钠	10g-15g
	第一稳定剂	80mg
	第二稳定剂	8mg
	十二烷基苯磺酸钠	50mg
	石墨烯	100mg
[0010]	氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

[0011] 所述第一稳定剂为碘酸钾。

[0012] 所述第二稳定剂为稀土铈。

[0013] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,按以下步骤进行制备:

[0014] S1:先将硫酸镍溶解在蒸馏水中,再加入次亚磷酸钠搅拌至完全溶解,再加入醋酸钠搅拌至完全溶解,得到A溶液;

[0015] S2:将柠檬酸溶解在蒸馏水中,再加入乳酸减半至完全溶解,再加入第一稳定剂和第二稳定剂,得到B溶液;

- [0016] S3:将B溶液加入A溶液搅拌均匀得到C溶液;
- [0017] S4:将石墨烯加入蒸馏水中搅拌,再加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行超声波震荡,得到D溶液,采用表面活性剂(化学法)并且加超声波(物理法)进行配置分散液,这样可以让石墨烯更均匀的分散在镀液中,使得复合镀层中的石墨烯更加分散,得到较好的镀液,进而获得较好的镀层;
- [0018] S5:将D溶液加入C溶液搅拌均匀得到E溶液;
- [0019] S6:调节E溶液的pH至4.4-5.0,得到复合化学镀镍-磷-石墨烯镀液。
- [0020] 所述步骤S6中pH调节试剂为氨水溶液。
- [0021] 所述步骤S6中pH调节至4.6。
- [0022] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为84℃-88℃。
- [0023] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为88℃。
- [0024] 本发明的有益效果在于:
- [0025] 与现有技术相比,本发明选用柠檬酸主配位剂,乳酸为辅助配位剂,以第一稳定剂和第二稳定剂为双稳定剂,以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,可以得到石墨烯均匀分散的复合镀液,在温度范围84℃-88℃内对铝合金进行施镀,所得的镍-磷-石墨烯复合镀层,镀层结晶细致,石墨烯能较好的融合到镍磷镀层中,且分布均匀,加工效率明显;而且镀层外观和结合力较好,同时复合镀层硬度高、耐盐雾性能好。本发明镀液制备方法简单、复合镀液稳定、维护方便,使用的络合剂络合能力适中,污水处理能够很好的破络,而且同等厚度条件下,复合镀层性能优于化学镀镍层性能,能够减少生产成本和污水处理成本。

附图说明

- [0026] 图1是现有技术的化学复合镀镍-磷-石墨烯层的扫描电镜图;
- [0027] 图2是本发明实施例1的化学复合镀镍-磷-石墨烯层的扫描电镜图;
- [0028] 图3是本发明实施例2的化学复合镀镍-磷-石墨烯层的扫描电镜图;
- [0029] 图4是本发明实施例3的化学复合镀镍-磷-石墨烯层的EDS能谱图;
- [0030] 图5是图4的化学元素比例;
- [0031] 图6是本发明实施例3的扫描电镜C元素分布图;
- [0032] 图7是本发明实施例3的扫描电镜P元素分布图;
- [0033] 图8是本发明实施例3的扫描电镜Ni元素分布图;
- [0034] 图9是本发明实施例3的化学复合镀镍-磷-石墨烯层的金相分析图。

具体实施方式

- [0035] 下面进一步描述本发明的技术方案,但要求保护的范围并不局限于所述。
- [0036] 如图1所示,扫描电镜下500倍照片表明现有技术中化学镀镍药水添加石墨烯所获得的镀层表面存在大量孤立的颗粒,镀层表面疏松,石墨烯与底镀层并未形成很好的融合,导致镀层结合力较差。
- [0037] 实施例1

[0038] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

硫酸镍	25g
次亚磷酸钠	26g
柠檬酸	15g
乳酸	5ml
醋酸钠	10g
[0039] 第一稳定剂	60mg
第二稳定剂	5mg
十二烷基苯磺酸钠	20mg
石墨烯	40mg
氨水	200ml-250ml

[0040] 余量为纯水。

[0041] 所述第一稳定剂为碘酸钾。

[0042] 所述第二稳定剂为稀土铈。

[0043] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,按以下步骤进行制备:

[0044] S1:先将硫酸镍溶解在蒸馏水中,再加入次亚磷酸钠搅拌至完全溶解,再加入醋酸钠搅拌至完全溶解,得到A溶液;

[0045] S2:将柠檬酸溶解在蒸馏水中,再加入乳酸减半至完全溶解,再加入第一稳定剂和第二稳定剂,得到B溶液;

[0046] S3:将B溶液加入A溶液搅拌均匀得到C溶液;

[0047] S4:将石墨烯加入蒸馏水中搅拌,再加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行超声波震荡,得到D溶液,采用表面活性剂(化学法)并且加超声波(物理法)进行配置分散液,这样可以让石墨烯更均匀的分散在镀液中,使得复合镀层中的石墨烯更加分散,得到较好的镀液,进而获得较好的镀层;

[0048] S5:将D溶液加入C溶液搅拌均匀得到E溶液;

[0049] S6:通过氨水调节E溶液的pH至4.4,得到复合化学镀镍-磷-石墨烯镀液。

[0050] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为84℃。

[0051] 如图2所示,对实施例1中成分配比、方法和工艺条件所获得的镍-磷-石墨烯复合镀层进行扫描电镜表征,表明本发明制备的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液所获得的镀层表面光滑,镍-磷-石墨烯形成良好的融合,镀层结晶细致,能获得较好的镀层结合力,进而获得硬度高且具有较好盐雾耐性的复合镀层。

[0052] 实施例2

[0053] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

	硫酸镍	35g
	次亚磷酸钠	36g
	柠檬酸	25g
	乳酸	15ml
	醋酸钠	15g
[0054]	第一稳定剂	120mg
	第二稳定剂	10mg
	十二烷基苯磺酸钠	80mg
	石墨烯	140mg
	氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

[0055] 所述第一稳定剂为碘酸钾。

[0056] 所述第二稳定剂为稀土铈。

[0057] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,按以下步骤进行制备:

[0058] S1:先将硫酸镍溶解在蒸馏水中,再加入次亚磷酸钠搅拌至完全溶解,再加入醋酸钠搅拌至完全溶解,得到A溶液;

[0059] S2:将柠檬酸溶解在蒸馏水中,再加入乳酸减半至完全溶解,再加入第一稳定剂和第二稳定剂,得到B溶液;

[0060] S3:将B溶液加入A溶液搅拌均匀得到C溶液;

[0061] S4:将石墨烯加入蒸馏水中搅拌,再加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行超声波震荡,得到D溶液,采用表面活性剂(化学法)并且加超声波(物理法)进行配置分散液,这样可以让石墨烯更均匀的分散在镀液中,使得复合镀层中的石墨烯更加分散,得到较好的镀液,进而获得较好的镀层;

[0062] S5:将D溶液加入C溶液搅拌均匀得到E溶液;

[0063] S6:通过氨水调节E溶液的pH至5.0,得到复合化学镀镍-磷-石墨烯镀液。

[0064] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为88℃。

[0065] 如图3所示,对实施例1中成分配比、方法和工艺条件所获得的镍-磷-石墨烯复合镀层进行扫描电镜表征,表明本发明制备的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液所获得的镀层表面光滑,镍-磷-石墨烯形成良好的融合,镀层结晶细致,能获得较好的镀层结合力,进而获得硬度高且具有较好盐雾耐性的复合镀层。

[0066] 为了获得最佳的成分配比、方法和工艺条件,并验证其技术效果,进行了如下实验:

[0067] 1、复合镀液基础配方的确定

[0068] 分别选用主盐硫酸镍25g/L-35g/L的溶液与还原剂次亚磷酸钠26g/L-36g/L的溶

液进行镍磷配比,进行单因素实验,确定硫酸镍含量为28g/L、次亚磷酸钠32g/L,得到镀层磷含量在9%以上,复合镀层为高磷镀层。

[0069] 2、稳定剂的筛选

[0070] 分别选用第一稳定剂60mg/L-120mg/L的溶液与第二稳定剂5mg/L-10mg/L的溶液进行单因素实验确定最佳添加量,在进行两种稳定剂复配实验,得到的复合镀液较稳定,综合性能较好,第一稳定剂最佳添加量为80mg/L、第二稳定剂最佳添加量为8mg/L。

[0071] 3、络合剂的筛选

[0072] 先后将几类O-配位剂和N-配位剂进行单因素实验,确定O-配位剂柠檬酸为复合镀液的主配位剂,在取其它配位剂进行单因素实验,最终确定乳酸为辅助配位剂,柠檬酸最佳添加量为25g/L、乳酸最佳添加量为15ml/L,得到的复合镀液及镀层综合性能较优。

[0073] 4、表面活性剂的筛选

[0074] 选用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行单因素实验得出石墨烯均匀分散在镀液和镀层中,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠最佳添加量为50mg/L。

[0075] 5、工艺条件的确定

[0076] (1) pH的影响

[0077] 对镀液pH4.0-5.0进行单因素实验,通过考察镀液及镀层综合性能,得到最佳pH工艺范围为4.4-4.8。

[0078] (2) 温度的影响

[0079] 对施镀温度80℃-90℃进行单因素实验,通过考察镀液及镀层综合性能,得到最佳施镀温度工艺参数范围为84℃-88℃。

[0080] (3) 石墨烯含量的影响

[0081] 对石墨烯添加量范围40mg/L-140mg/L进行单因素实验,通过考察镀液及镀层综合性能,得到最佳石墨烯添加量工艺参数范围为80mg/L-120mg/L。

[0082] (4) 正交实验优化施镀工艺

[0083] 利用上述单因素实验得到的工艺范围进行正交实验,通过正交实验确定了最佳工艺为:石墨烯添加量100mg/L+施镀温度88℃+复合镀液pH4.6。

[0084] 实施例3

[0085] 一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,每升镀液其原料组成及含量如下:

	硫酸镍	28g
	次亚磷酸钠	32g
	柠檬酸	25g
	乳酸	15ml
	醋酸钠	10g-15g
[0086]	第一稳定剂	80mg
	第二稳定剂	8mg
	十二烷基苯磺酸钠	50mg
	石墨烯	100mg
	氨水	200ml-250ml

余量为纯水。

[0087] 所述第一稳定剂为碘酸钾。

[0088] 所述第二稳定剂为稀土铈。

[0089] 上述的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液的制备方法,按以下步骤进行制备:

[0090] S1:先将硫酸镍溶解在蒸馏水中,再加入次亚磷酸钠搅拌至完全溶解,再加入醋酸钠搅拌至完全溶解,得到A溶液;

[0091] S2:将柠檬酸溶解在蒸馏水中,再加入乳酸减半至完全溶解,再加入第一稳定剂和第二稳定剂,得到B溶液;

[0092] S3:将B溶液加入A溶液搅拌均匀得到C溶液;

[0093] S4:将石墨烯加入蒸馏水中搅拌,再加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行超声波震荡,得到D溶液,采用表面活性剂(化学法)并且加超声波(物理法)进行配置分散液,这样可以让石墨烯更均匀的分散在镀液中,使得复合镀层中的石墨烯更加分散,得到较好的镀液,进而获得较好的镀层;

[0094] S5:将D溶液加入C溶液搅拌均匀得到E溶液;

[0095] S6:通过氨水调节E溶液的pH至4.6,得到复合化学镀镍-磷-石墨烯镀液。

[0096] 所述化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液用于在铝合金零部件表面通过化学电镀形成镍-磷-石墨烯复合镀层,施镀温度为88℃。

[0097] 实施例3按照最佳成分配方、方法和工艺条件,在铝合金测试块上完成化学复合镀镍-磷-石墨烯的电镀,并进行了进一步检测,检测结果如下:

[0098] (1) EDS能谱表征

[0099] 如图4所示,该镀层所包含元素为碳、磷和镍,无杂质项,满足镀层杂质的控制要求,其元素比例如图5所示。

[0100] (2) 扫描电镜表征

[0101] 如图6至图8所示,本发明制备的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液所获得的镀层表面,碳、磷和镍分布均匀,镀层一致性好。

[0102] (3) 金相分析

[0103] 如图9所示,本发明制备的化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液所获得的镀层表面,小黑点为碳和磷,分布均匀,镀层一致性好。

[0104] 综上所述,本发明提供的一种化学复合镀镍-磷-石墨烯镀液,选用柠檬酸主配位剂,乳酸为辅助配位剂,以第一稳定剂和第二稳定剂为双稳定剂,以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,可以得到石墨烯均匀分散的复合镀液,在温度范围84℃-88℃内对铝合金进行施镀,所得的镍-磷-石墨烯复合镀层,镀层结晶细致,石墨烯能较好的融合到镍磷镀层中,且分布均匀,加工效率明显;而且镀层外观和结合力较好,同时复合镀层硬度高、耐盐雾性能好。本发明镀液制备方法简单、复合镀液稳定、维护方便,使用的络合剂络合能力适中,污水处理能够很好的破络,而且同等厚度条件下,复合镀层性能优于化学镀镍层性能,能够减少生产成本和污水处理成本。

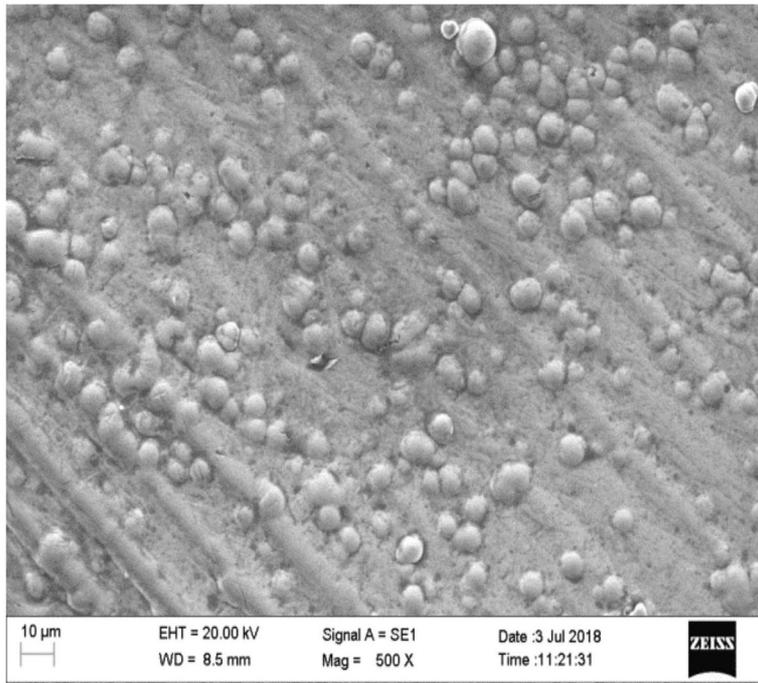


图1

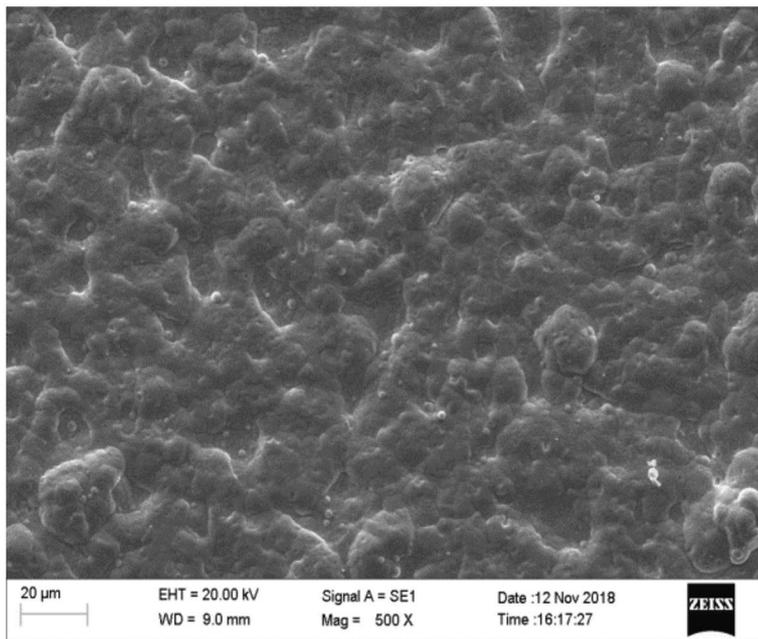


图2

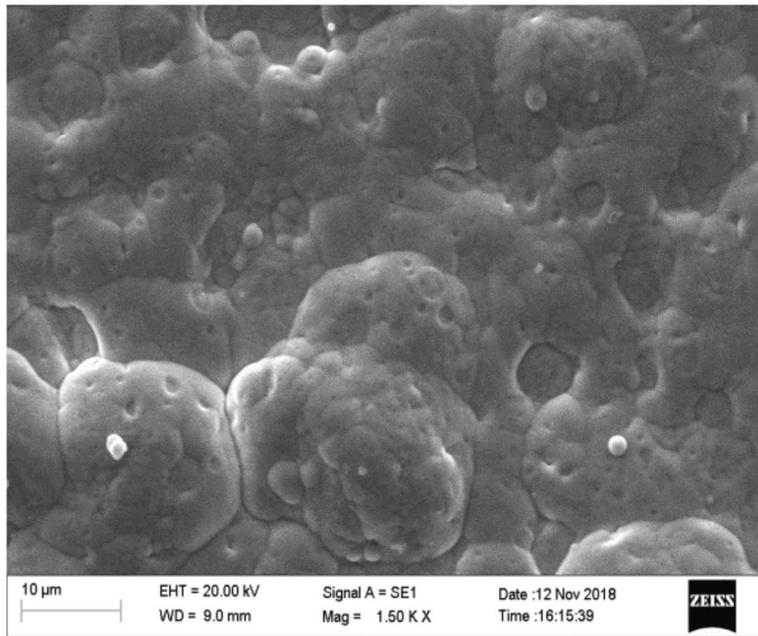


图3

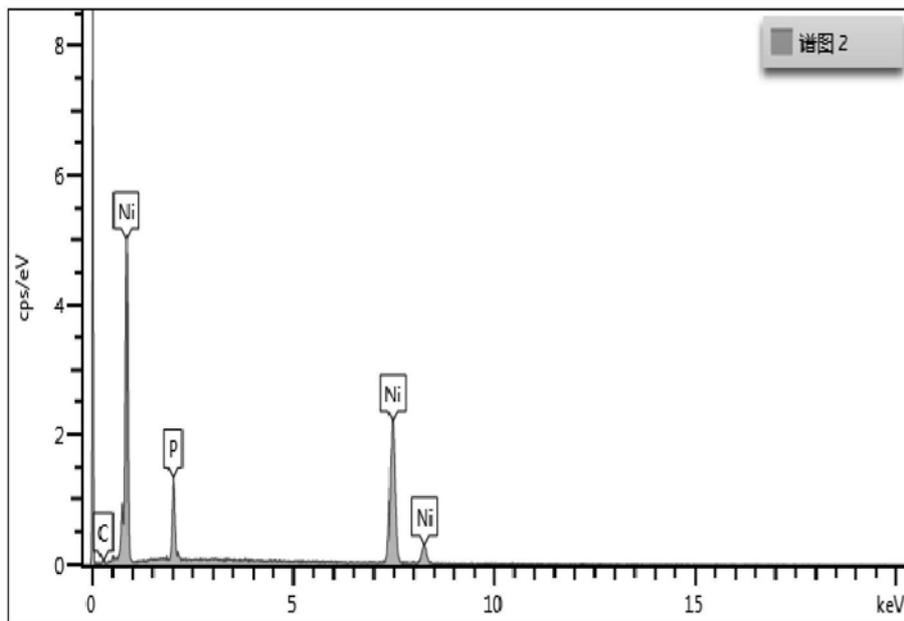


图4

元素	wt%	wt% Sigma
C	3.0	0.82
P	9.97	0.31
Ni	87.03	0.8
总量	100	

图5

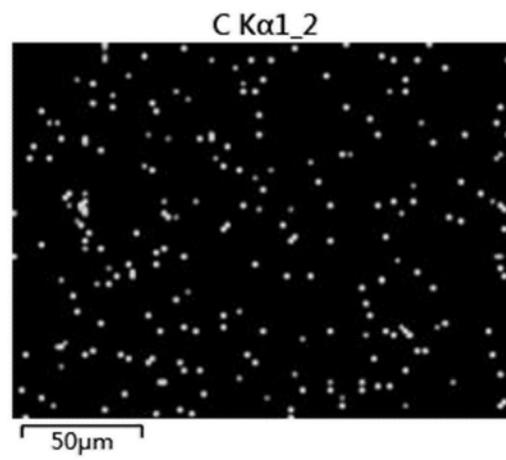


图6

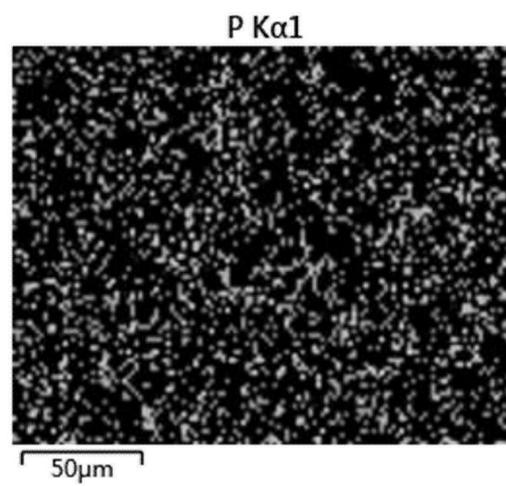


图7

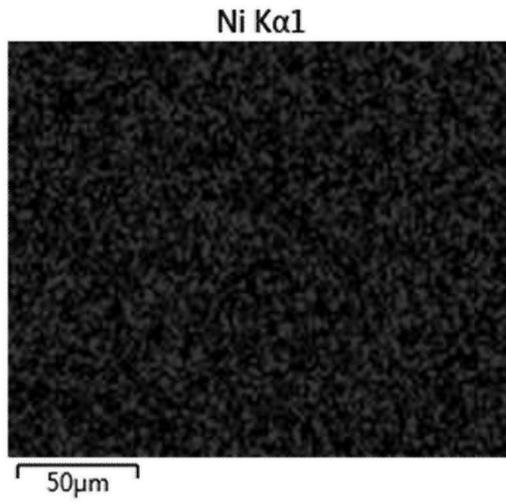


图8

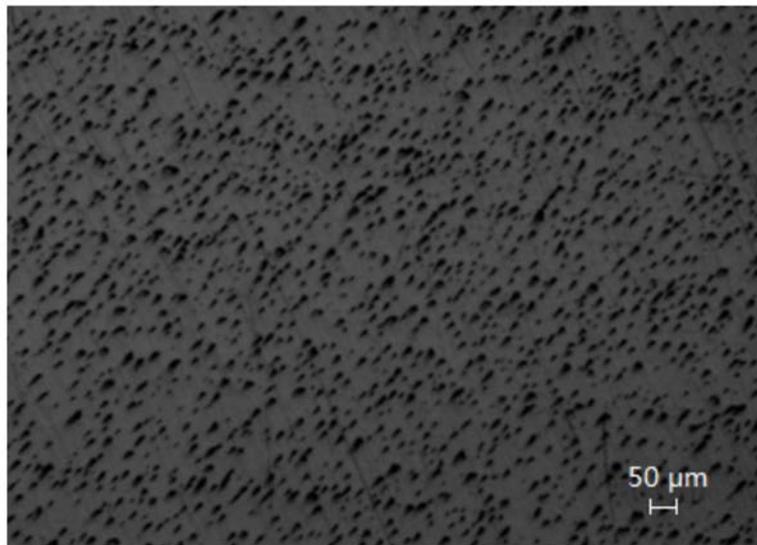


图9