

# 基于 Box-Behnken 试验设计的电沉积 Ni-W-B 合金镀层添加剂的制备

丁耀, 罗雪芳, 刘定富

(贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025)

**摘要:** **目的** 制备一种能改善电沉积 Ni-W-B 合金性能 (硬度、光泽度和耐腐蚀性) 的添加剂。**方法** 基础镀液组成为 30 g/L 硫酸镍+65 g/L 钨酸钠+10 g/L 二甲基氨硼烷+100 g/L 柠檬酸三铵, 工艺条件包括 pH=7.0、电流密度 8 A/dm<sup>2</sup>、温度 60 °C、电镀时间 60 min。在基础镀液组成及工艺条件下, 单因素试验基础上设计四因素三水平的 Box-Behnken 试验, 以镀层硬度为响应值, 研究各添加剂对镀层硬度的影响规律, 得出最优的添加剂组合。采用光泽度仪、维氏硬度计和电化学工作站, 研究添加剂对镀层光泽度、硬度和耐腐蚀性的影响, 并使用 SEM 和 EDS 研究添加剂对镀层表面形貌及成分组成的影响。**结果** Box-Behnken 试验得出最优的添加剂组合为 0.3 g/L SDBS+0.5 g/L 糖精钠+0.24 g/L 烯丙基磺酸钠+0.1 g/L 1,4-丁炔二醇。复配的添加剂镀液条件下所制得的镀层硬度为 499.1HV0.5, 光泽度为 230 GU, 相较于没有添加剂的镀层硬度增大了 41.6HV0.5, 镀层光泽度增大了 85 GU; 镀层的耐腐蚀性也得到提高。根据 SEM 以及 EDS 分析结果可知, 添加剂的加入能很好地改善镀层表面形貌, 并且促进硼的沉积, 镀层中各组分含量为 Ni 58.79%、W 38.93%、B 2.28%。**结论** 复配添加剂的加入能显著改善镀层性能, 所制备镀层可获得类似不锈钢的金属光泽, 能满足工业需求。

**关键词:** Ni-W-B 合金; Box-Behnken 试验; 添加剂; 十二烷基苯磺酸钠; 糖精钠; 1,4-丁炔二醇; 烯丙基磺酸钠

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)12-0178-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.018

## Preparation of Additives for Electrodeposited Ni-W-B Alloy Coatings Based on Box-Behnken Experimental Design

DING Yao, LUO Xue-fang, LIU Ding-fu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**ABSTRACT:** Electrodeposited Ni-W-B alloy coating is considered to be a good substitute for chromium coating because of its high hardness and strong corrosion resistance. However, under the condition of basic bath, the cathode hydrogen evolution phenomenon is serious, which further limits the performance of the coating. Moreover, the coating produced is matte silver-

收稿日期: 2022-03-26; 修订日期: 2022-06-28

Received: 2022-03-26; Revised: 2022-06-28

作者简介: 丁耀 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

**Biography:** DING Yao (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface treatment of materials.

通讯作者: 刘定富 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面处理。

**Corresponding author:** LIU Ding-fu (1962-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface treatment of materials.

引文格式: 丁耀, 罗雪芳, 刘定富. 基于 Box-Behnken 试验设计的电沉积 Ni-W-B 合金镀层添加剂的制备[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 178-187.

DING Yao, LUO Xue-fang, LIU Ding-fu. Preparation of Additives for Electrodeposited Ni-W-B Alloy Coatings Based on Box-Behnken Experimental Design[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 178-187.

white, without metallic luster, and lacks industrial aesthetics. The purpose of this experiment is to prepare an additive that can improve the properties (hardness, glossiness and corrosion resistance) of electrodeposited Ni-W-B alloy. Firstly, on the basis of the composition and technological conditions of the basic plating solution, the type and rough concentration range of additives were screened preliminarily by single factor test (Basic plating solution composition: Nickel sulfate 30 g/L, sodium tungstate 65 g/L, dimethylamine borane 10 g/L, ammonium citrate 100 g/L; Process conditions: pH=7.0, current density 8 A/dm<sup>2</sup>, temperature 60 °C, electroplating time 60 min). The surfactant was selected as sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) by single factor test, and the concentration range of sodium saccharin in brightener was 0.2-0.8 g/L, the concentration range of sodium allylsulfonate was 0.1-0.5 g/L and the concentration range of 2-Butyne-1,4-diol was 0.1-0.3 g/L. Secondly, on the basis of single factor test, Box-Behnken test with four factors and three levels was designed. The coating hardness was taken as the response value to study the influence rule of each additive on the coating hardness, and the optimal additive combination was obtained. With the hardness of the coating as the response value, the influence of each additive on the hardness of the coating was studied, and the optimal combination of additives was obtained. Finally, the Ni-W-B alloy coating sample was prepared with the addition of the best compound additive, and The effects of additives on glossiness, hardness and corrosion resistance of coatings were studied by gloss meter, Vickers hardness tester and electrochemical workstation. SEM and EDS were used to study the effects of additives on the surface morphology and composition of the coatings. Box-Behnken test showed that the optimal additive combination was as follows: SDBS concentration is 0.3 g/L, saccharin sodium concentration is 0.5 g/L, sodium allylsulfonate concentration is 0.24 g/L, 2-Butyne-1,4-diol concentration is 0.1 g/L. The coating hardness is 499.1HV0.5 and glossiness is 230 GU under the condition of compound additive plating solution. Compared with the coating hardness without additives, the coating hardness is increased by 41.6HV0.5 and gloss is increased by 85 GU. Tafel polarization curve analysis and AC impedance analysis of the additive on the corrosion resistance of the coating, the addition of additives can improve the corrosion resistance of the coating. According to SEM and EDS analysis results, the addition of additives makes the coating elements evenly distributed, the surface of the coating is more compact and smooth, which improves the surface morphology of the coating and promotes the deposition of boron. The content of each component in the coating is Ni 58.79%, W 38.93%, B 2.28%. In general, the addition of compound additives can significantly improve the properties of Ni-W-B alloy coatings, improve the surface morphology of coatings, and the prepared Ni-W-B alloy coatings emit metallic luster similar to stainless steel, can meet the needs of industry.

**KEY WORDS:** Ni-W-B alloy; Box-Behnken test; additive; sodium dodecyl benzene sulfonate; sodium saccharin; 2-butyne-1,4-diol; sodium allylsulfonate

镀铬层因其硬度高、耐蚀耐磨性好等优点而备受青睐,然而镀液中的六价铬会严重污染环境、危害人类健康的问题越来越受到重视<sup>[1-2]</sup>。电镀 Ni-W-B 合金镀层因其热稳定性好,耐蚀性和耐磨性优良,被认为是一种很有前途的镀铬层替代品<sup>[3-6]</sup>。有相关研究表明, Ni-W-B 合金镀层与铬镀层相比,其覆盖能力和耐蚀性都更加优秀,还具有更高的电流效率<sup>[7]</sup>,并且在经过热处理后,镀层的硬度可与镀铬层相媲美<sup>[7-9]</sup>。但是,在电镀 Ni-W-B 合金镀层过程中存在阴极析氢现象严重,镀液不稳定,镀层表面易出现裂纹、无金属光泽、缺乏装饰性等问题<sup>[4,10-11]</sup>,所以对电镀 Ni-W-B 合金工艺的进一步研究是十分有必要的。

添加剂作为电镀中重要的一部分,用量虽少,但对改善镀液及镀层的性能十分重要。在镀镍添加剂中,糖精钠和 1,4-丁炔二醇是较常见的一组镀镍光亮剂,具有较好的光亮效果。据相关研究指出<sup>[12-14]</sup>,糖精的存在能显著提高镀层的显微硬度、屈服强度、弹性模量和极限抗拉强度、塑性变形能力等力学性能;

糖精钠的含量会对沉积速率和镀层硬度产生影响,随着糖精钠含量的增加,沉积速率会有所降低,但是镀层的显微硬度会有所增加。Wu 等<sup>[15]</sup>研究发现,1,4-丁炔二醇有利于析氢反应,加入 1,4-丁炔二醇可以电沉积出光亮平整的 Ni-W 合金,使得镀层中 W 含量和电流效率都有所降低。朴楠等<sup>[16]</sup>研究发现,适量的 1,4-丁炔二醇可提高纳米晶镍镀层的硬度和耐腐蚀性。此外适量的辅助光亮剂能很好地改善镀液性能,提高镀层质量。Matsui 等<sup>[13,17]</sup>研究发现在氨基磺酸盐镀液中加入糖精钠、1,4-丁炔二醇和烯丙基磺酸钠,可提高 Ni-W 合金镀层的拉伸延展性。在多种镀液中加入阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,都能显著改善镀层的表面质量<sup>[18-20]</sup>。

目前对电镀 Ni-W-B 合金工艺的相关研究中尚缺乏有关添加剂的内容,本工作在电镀 Ni-W-B 合金的基础配方上,首先用单因素试验对表面活性剂和光亮剂进行初步筛选,然后通过 Box-Behnken 响应曲面法设计四因素(十二烷基苯磺酸钠、糖精钠、烯丙基

磺酸钠和 1,4-丁炔二醇)三水平试验,以镀层的硬度为响应值,得到各添加剂对镀层硬度的影响规律,获得镀液稳定、并能显著改善电沉积 Ni-W-B 合金镀层性能的复配添加剂,为后续探索电镀 Ni-W-B 合金添加剂提供参考。

## 1 试验

### 1.1 试剂和仪器

试验阴极材料为黄铜片,试样尺寸为 65.00 mm×50.00 mm×0.20 mm。阳极材料为可溶性镍板,试样尺寸为 70.00 mm×50.00 mm×2.5 mm。主要试剂包括硫酸镍、钨酸钠、二甲基胺硼烷、柠檬酸三铵、糖精钠、十二烷基苯磺酸钠、1,4-丁炔二醇、烯丙基磺酸钠,均为 AR 级。

主要仪器:数字恒流电源(邵兴市博兴电器科技有限公司,DDK10A/12V),集热式磁力搅拌器(河南省巩义市予华仪器有限公司,DF-101S),显微硬度计(天津市顺诺仪器科技有限公司,HV-1000),电化学工作站(武汉科思特公司,CS350H),扫描电子显微镜(日本日立仪器有限公司,Hitachi SU-1500)。

### 1.2 步骤

镀前处理:打磨(依次使用 600 目、800 目、1000 目的砂纸)→碱性化学除油(柠檬酸三铵 10~20 g/L,硅酸钠 10~20 g/L,碳酸钠 10~20 g/L,OP-10 乳化剂 2~3 g/L,70 ℃,10~15 min)→浸蚀(盐酸 100~360 g/L,室温,1 min)→活化(盐酸 200~300 g/L,室温,1~2 min)。

Ni-W-B 合金镀层试样制备:在基础镀液组成及工艺条件下,采用单因素试验对添加剂的种类和大致浓度范围进行初步确认后,设计四因素三水平的 Box-Behnken 响应曲面试验对添加剂进行复配,制得最佳的 Ni-W-B 镀层试样。最后通过对镀层试样进行硬度、光泽度和耐腐蚀性能测试,以及表面形貌和组分含量分析来研究复配添加剂对镀层的影响。其中电沉积 Ni-W-B 合金镀层基础镀液组成及工艺参数见表 1。

表 1 镀液基础组成及工艺条件  
Tab.1 Basic composition and process conditions

Composition	Operating conditions
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	30
$\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	65
$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10
$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	100
pH	7.0
Temperature/℃	60
$D_k/(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	8
t/min	60

### 1.3 镀层性能测试及组织观察

硬度检测:使用 JMHVS.1000AT 型精密数显显微硬度计对镀层进行显微硬度测试,载荷为 500 g,加载时间为 10 s,每个镀片试样四角及中部位各测 1 次,求 5 次测量的平均值。

光泽度检测:使用 MN60 型光泽度仪对镀层进行光泽度测试,测试的入射角为 60°。

耐腐蚀性检测:使用 CHI760E 电化学工作站对所制镀层试样进行电化学行为测试。采用三电极体系,所制镀层试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极为,铂电极为辅助电极。在测试开始前,先将镀层试样放入到 5.0% (质量分数) 的 NaCl 电解液中,浸泡 30 min,以便建立稳定的开路电位 (OCP)。Tafel 极化曲线测试的参数为:扫描范围 -1~0 V (vs. SCE),扫描速度 10 mV/s。利用电化学工作站自带软件对测试结果进行拟合得到腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电流 ( $J_{\text{corr}}$ )。交流阻抗测试的参数为:频率范围 0.01~10 000 Hz,扫描速度 10 Hz/s。

镀层形貌及组分分析:使用日本日立 Hitachi SU-1500 型扫描电镜 (SEM) 对所制镀层试样进行表面形貌分析,并使用附带的 EDS 分析镀层成分组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 表面活性剂对镀层硬度的影响

在基础镀液的基础上,采用单因素法分别研究阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、非离子型表面活性剂聚乙二醇-400 (PEG-400) 和吐温-80 (Tween-80)、两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 浓度对镀层硬度的影响,结果如图 1 和表 2 所示。几种表面活性剂的加入,使得镀层的硬度都得到了不同程度的提

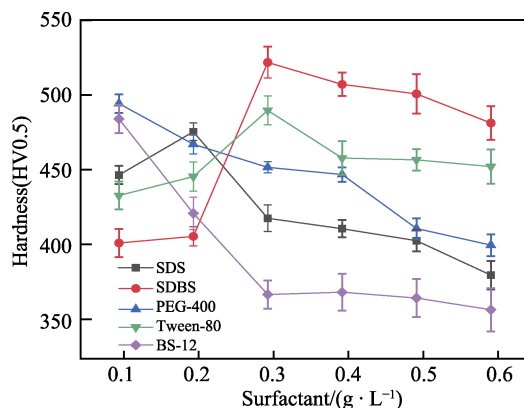


图 1 不同表面活性剂浓度对 Ni-W-B 合金镀层硬度的影响

Fig.1 Effect of different surfactant concentration on hardness of Ni-W-B alloy coatings

表 2 不同表面活性剂使镀层硬度达到的最大值  
Tab.2 The maximum hardness of the coating  
by different surfactants

Surfactant	Hardness(HV0.5)
SDS	476.9
SDBS	522.9
PEG-400	495.6
Tween-80	491.1
BS-12	485.4

高,这是因为加入适量的表面活性剂可以降低镀液的表面张力,使得阴极的析氢过程变得容易,氢气更容易从阴极表面脱离,能有效减少镀层上麻点、针孔和凹痕的产生;并且表面活性剂还提高了电极反应的过电位,加大了电极极化,使得镀层晶粒细化<sup>[21]</sup>,从而提升了镀层硬度。其中在镀液中添加 0.3 g/L SDBS 能使镀层硬度达到 522.9HV0.5, 同比其他表面活性剂效果是最好的,因此选用 SDBS 作为表面活性剂加入镀液中,所得镀层仍呈银白色,光泽度并未有明显提升。

2.1.2 糖精钠浓度对镀层硬度和光泽度的影响

在基础镀液的基础上,采用单因素法研究第一类光亮剂糖精钠浓度对镀层硬度和光泽度的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,糖精钠对镀层的硬度和光泽度都有显著的影响,当糖精钠的质量浓度从 0.2 g/L 增加到 0.4 g/L 时,镀层的硬度也随之增加,当质量浓度为 0.4 g/L 时,镀层硬度达到 478.2HV0.5;当糖精钠的质量浓度为 0.2 g/L 时,镀层的光泽度为 177 GU,随着糖精钠浓度的增加,镀层的光泽度也快速增加;当糖精钠质量浓度为 0.6 g/L 时,镀层的光泽度达到最大值 203 GU;超过 0.6 g/L 时镀层的硬度和光泽度都快速下降。这是由于糖精钠中的 O、S、N 原子都能提供孤对电子,可以与金属离子形成稳定的络合物并吸附在阴极表面,抑制了晶粒的长大,加

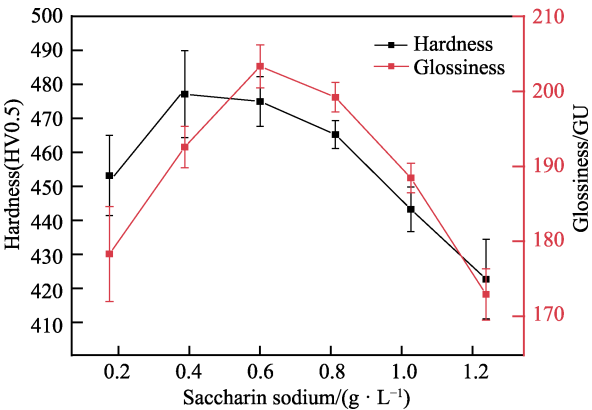


图 2 糖精钠浓度对 Ni-W-B 合金镀层硬度和光泽度的影响  
Fig.2 Effect of saccharin sodium concentration on hardness and glossiness of Ni-W-B alloy coatings

大了过电位,让晶粒的成核速率得到提升,起到让晶粒细化的作用,也让镀层更加平整致密,因此镀层的硬度和光泽度得以提高。但是当糖精钠的浓度过高时,会使得镀液中游离的金属离子减少,金属离子放电更困难,导致析氢现象加剧,镀层的性能降低<sup>[22-24]</sup>。

2.1.3 1,4-丁炔二醇浓度对镀层硬度和光泽度的影响

在基础镀液的基础上,采用单因素法研究第二类光亮剂 1,4-丁炔二醇浓度对镀层硬度和光泽度的影响,结果如图 3 所示。当 1,4-丁炔二醇的质量浓度为 0.1 g/L 时,镀层的硬度为 458.2HV0.5,光泽度为 186 GU,随着浓度的升高,镀层的硬度小幅上升,最大达到 463.9HV0.5,镀层的光泽度则大幅度升高,最高能达 237 GU。因为 1,4-丁炔二醇中存在孤对电子,可以与金属离子形成稳定的配位键,增大了金属离子的放电难度,也增大了反应的过电位,对新晶核的形成起到了促进作用,同时,1,4-丁炔二醇在阴极表面低谷处的吸附浓度要低于在高峰处,对低谷处沉积反应的抑制作用要低于高峰处,使得在低谷处的沉积速率比高峰处快,所以适量的 1,4-丁炔二醇有很好的填平和晶粒细化的作用,可以提高镀层硬度和光泽度<sup>[16,25]</sup>。之后再继续升高 1,4-丁炔二醇的浓度,镀层的硬度和光泽度急剧下降,这是由于在镀液中 1,4-丁炔二醇能被阴极表面强烈吸附,阻碍金属离子的沉积,有利于阴极的析氢过程。此外过量的 1,4-丁炔二醇还会增加镀层脆性,降低镀层的其他性能。所以,对第二类光亮剂的使用浓度通常十分严苛。

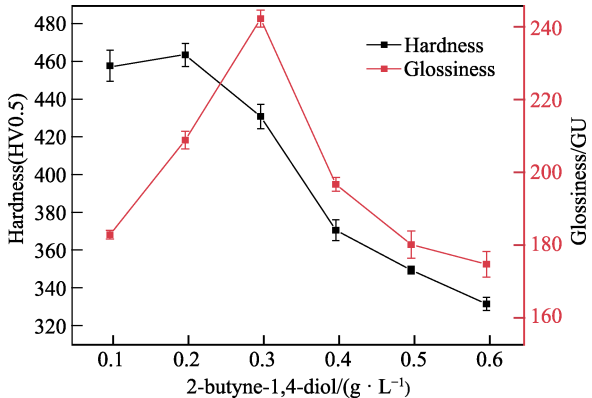


图 3 1,4-丁炔二醇浓度对 Ni-W-B 合金镀层硬度和光泽度的影响  
Fig.3 Effect of 2-butyne-1,4-diol concentration on hardness and glossiness of Ni-W-B alloy coatings

2.1.4 烯丙基磺酸钠浓度对镀层硬度和光泽度的影响

在基础镀液的基础上,采用单因素法研究辅助光亮剂烯丙基磺酸钠浓度对镀层硬度和光泽度的影响,结果如图 4 所示。当烯丙基磺酸钠质量浓度为 0.2 g/L 时,镀层的硬度达到最大值 462.7HV0.5,当其质量浓度为 0.3 g/L 时,镀层光泽度可达到 197 GU,相比未添加此光亮剂的镀层光泽度提高了 52 GU;继续增

大烯丙基磺酸钠的浓度, 镀层的硬度和光泽度明显降低。因为烯丙基磺酸钠不仅是起走位作用的辅助光亮剂, 它本身还具有一定的光亮、整平镀层的作用, 所以加入适量的烯丙基磺酸钠, 可以不同程度地提高镀层的硬度和光泽度; 同时, 烯丙基磺酸钠本身含有烯键和磺酸基, 它既是第一类光亮剂, 也是第二类光亮剂, 浓度过高时, 也会对镀层性能产生很大影响。

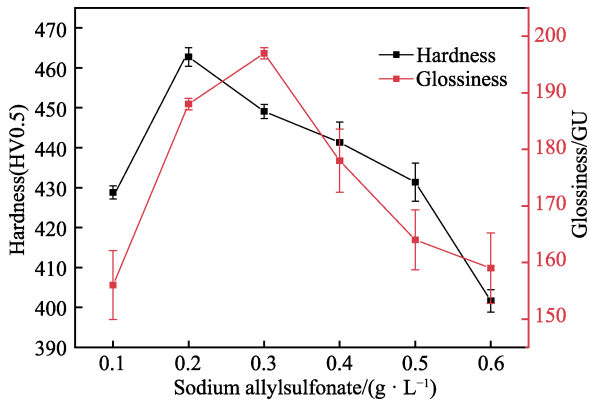


图 4 烯丙基磺酸钠浓度对 Ni-W-B 合金镀层硬度和光泽度的影响

Fig.4 Effect of sodium allylsulfonate concentration on hardness and glossiness of Ni-W-B alloy coatings

## 2.2 Box-Behnken 试验结果与分析

在前期单因素试验的基础上, 采用 Design Expert 软件建立 Box-Behnken 试验, 设计四因素和三水平, 3 个设计水平编码分别为+1、0、-1, 其中“+1”表示高水平, “-1”表示低水平, “0”表示中水平; 4 个因素分别记为 *A* (SDBS 浓度)、*B* (糖精钠浓度)、*C* (烯丙基磺酸钠浓度)、*D* (1,4-丁炔二醇浓度), 各试验因素水平详见表 3。

表 3 Box-Behnken 实验因素水平  
Tab. 3 Factors and levels of Box-Behnken test

Horizontal coding	Factor			
	SDBS/(g·L <sup>-1</sup> )	Saccharin sodium/(g·L <sup>-1</sup> )	Sodium allylsulfonate/(g·L <sup>-1</sup> )	2-butyne-1,4-diol/(g·L <sup>-1</sup> )
-1	0.1	0.2	0.1	0.1
0	0.3	0.5	0.3	0.2
+1	0.5	0.8	0.5	0.3

Box-Behnken 响应面试验的结果见表 4, 运用 Design-Expert 8.0.5 软件对试验结果进行多元回归拟合, 得到关于镀层硬度与各添加剂浓度之间关系的二次方程:

$$Y=479.32+9.40A+4.84B+4.72C-17.96D-2.20AB-6.10AC+11.80AD-7.25BC+7.88BD+11.30CD-18.73A^2-33.79B^2-10.78C^2-1.44D^2 \quad (1)$$

由式 (1) 可初步判定 4 种添加剂浓度都影响着镀层的硬度, 并且 4 种添加剂之间存在一定程度的交

表 4 Box-Behnken 试验设计方案和结果  
Tab.4 Design scheme and results of Box-Behnken test

No.	SDBS/(g·L <sup>-1</sup> )	Saccharin sodium/(g·L <sup>-1</sup> )	Sodium allylsulfonate/(g·L <sup>-1</sup> )	2-butyne-1,4-diol/(g·L <sup>-1</sup> )	Hardness (HV0.5)
1	0.5	0.5	0.1	0.2	456.3
2	0.3	0.5	0.5	0.3	465.7
3	0.3	0.5	0.3	0.2	479.4
4	0.1	0.5	0.1	0.2	431.7
5	0.1	0.5	0.3	0.1	482.5
6	0.3	0.8	0.5	0.2	434.2
7	0.3	0.2	0.3	0.3	415.4
8	0.3	0.5	0.5	0.1	486.5
9	0.1	0.2	0.3	0.2	409.5
10	0.3	0.5	0.1	0.1	493.8
11	0.3	0.5	0.3	0.2	479.1
12	0.3	0.5	0.3	0.2	474.2
13	0.3	0.8	0.1	0.2	443.7
14	0.1	0.8	0.3	0.2	421.2
15	0.3	0.2	0.1	0.2	421.7
16	0.3	0.8	0.3	0.1	453.4
17	0.3	0.5	0.3	0.2	482.2
18	0.3	0.5	0.1	0.3	427.8
19	0.5	0.5	0.5	0.2	452.1
20	0.3	0.2	0.3	0.1	454.9
21	0.5	0.5	0.3	0.3	460.3
22	0.5	0.2	0.3	0.2	439.5
23	0.5	0.5	0.3	0.1	477.3
24	0.3	0.5	0.3	0.2	481.7
25	0.5	0.8	0.3	0.2	442.4
26	0.3	0.8	0.3	0.3	445.4
27	0.3	0.2	0.5	0.2	441.2
28	0.1	0.5	0.3	0.3	418.3
29	0.1	0.5	0.5	0.2	451.9

互作用。为了验证建立 Box-Behnken 试验的回归模型是否可靠, 对镀层硬度的模型进行方差分析, 结果见表 5。其中  $R^2$  代表试验值与真实值之间的差距程度,  $R^2$  越接近 1, 表明试验值与真实值越接近, 所建立的模型越可靠。本模型的  $R^2=0.9707$ , 十分接近 1, 说明建立的数学模型拟合良好, 数据可信程度较高, 得到的结果可靠。模型中每个因子的显著性通过表中  $P$  值的大小反映, 当  $P<0.01$  时, 该因子在模型中非常显著;  $P<0.05$  时, 因子在模型中显著;  $P>0.05$ , 则因子在模型中不显著。由表 5 可知, 镀层硬度的模型具有极高的显著性 ( $P<0.0001$ ), 且失拟项不显著 ( $P=0.0829>0.05$ ), 说明此模型的拟合度好, 模型可信度高。对于单因素的显著性发现, SDBS 和 1,4-丁炔二醇的  $P<0.0001$ , 说明这 2 种添加剂对镀层硬度的影响较大。



表 5 表面硬度模型方差分析  
Tab.5 Variance analysis chart of surface hardness model

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	P value prob>F	
Model	16 014.20	14	1 143.87	33.12	< 0.000 1	Significant
A(SDBS)	1 060.32	1	1 060.32	30.70	< 0.000 1	
B(Saccharin sodium)	281.30	1	281.30	8.15	0.012 7	
C (Sodium allylsulfonate)	266.96	1	266.96	7.73	0.014 7	
D (2-Butyne-1,4-diol)	3 870.02	1	3 870.02	112.07	< 0.000 1	
AB	19.36	1	19.36	0.56	0.466 4	
AC	148.84	1	148.84	4.31	0.056 8	
AD	556.96	1	556.96	16.13	0.001 3	
BC	210.25	1	210.25	6.09	0.027 1	
BD	248.06	1	248.06	7.18	0.017 9	
CD	510.76	1	510.76	14.79	0.001 8	
A <sup>2</sup>	2 275.75	1	2 275.75	65.90	< 0.000 1	
B <sup>2</sup>	7 407.50	1	7 407.50	214.51	< 0.000 1	
C <sup>2</sup>	753.90	1	753.90	21.83	0.000 4	
D <sup>2</sup>	13.51	1	13.51	0.39	0.541 7	
Residual	483.46	14	34.53			
Lack of fit	443.23	10	44.32	4.41	0.082 9	Not significant
Pure error	40.23	4	10.06			
Cor total	16 497.66	28				

Notes:  $R^2=0.970\ 7$ ,  $R^2_{Adj}=0.941\ 4$ ,  $R^2_{Pred}=0.841\ 4$

通过分析模型的方差后, 固定 4 个因素中 2 个因素值来研究另外 2 个因素在试验中的交互作用对表面硬度值的影响, 结果如图 5 所示。

在烯丙基磺酸钠质量浓度为 0.3 g/L 和 1,4-丁炔二醇质量浓度为 0.2 g/L 的情况下, SDBS 和糖精钠在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5a 所示。在不同的糖精钠浓度下, SDBS 浓度对镀层表面硬度的影响基本相同, SDBS 添加剂质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.5 g/L 时, 镀层硬度值都是先上升后下降。同样, 在不同的 SDBS 浓度下, 糖精钠质量浓度从 0.2 g/L 增加到 0.8 g/L 时, 镀层硬度值也是先上升后下降。适量的 SDBS 可以很好地降低镀液的表面张力, 使停留在阴极表面的氢气更容易析出, 从而减少镀层的针孔、麻点, 提高镀层硬度。糖精钠则会与镀液中的金属离子络合, 并且有机部分还会吸附覆盖在阴极表面, 适量的浓度能促进阴极晶粒细化, 提升镀层硬度, 过多则严重阻碍金属离子的析出, 使镀层硬度降低。

在糖精钠质量浓度为 0.5 g/L 和 1,4-丁炔二醇质量浓度为 0.2 g/L 的情况下, SDBS 和烯丙基磺酸钠在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5b 所示。当烯丙基磺酸钠的浓度固定不变时, 镀层的硬度随着 SDBS 添加剂浓度的增加而增大, 特别是当烯丙基磺酸钠的质量浓度为 0.5 g/L 和 SDBS 的质量浓度为 0.3 g/L 时, 镀层的硬度达到最大。当 SDBS 的浓

度较高时, 过多的表面活性剂导致镀液中产生大量泡沫, 反而降低镀件的表面活性, 致使烯丙基磺酸钠的浓度变化对镀层硬度的大小没有太大的影响。

在糖精钠质量浓度为 0.5 g/L 和烯丙基磺酸钠质量浓度为 0.3 g/L 的情况下, SDBS 和 1,4-丁炔二醇在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5c 所示。在较低的 1,4-丁炔二醇浓度下, 随着 SDBS 质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.5 g/L 时, 镀层硬度先上升后下降; 当 1,4-丁炔二醇的浓度较高时, 阴极极化增大, SDBS 浓度升高反而促进了析氢现象, 镀层的硬度随之增大。在不同的 SDBS 浓度下, 1,4-丁炔二醇的浓度对镀层表面硬度的影响基本相同, 随着 1,4-丁炔二醇浓度的升高, 镀层硬度反而下降。这是由于镀液中过多的 1,4-丁炔二醇吸附在阴极表面, 使得金属离子沉积变得更困难, 阴极电位负移, 促进阴极的析氢反应, 使镀层脆性增大, 硬度降低。

在 SDBS 质量浓度为 0.3 g/L 和 1,4-丁炔二醇质量浓度为 0.2 g/L 的情况下, 糖精钠和烯丙基磺酸钠在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5d 所示。在不同的烯丙基磺酸钠浓度下, 糖精钠质量浓度的变化对镀层硬度的影响都不大。相反, 在不同的糖精钠浓度下, 烯丙基磺酸钠质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.5 g/L 时, 镀层硬度都是先增加后降低。在观察单因素的显著性时就发现, 对镀层硬度影响最大的就是 SDBS 和 1,4-丁炔二醇添加剂, 导致光亮剂糖精钠

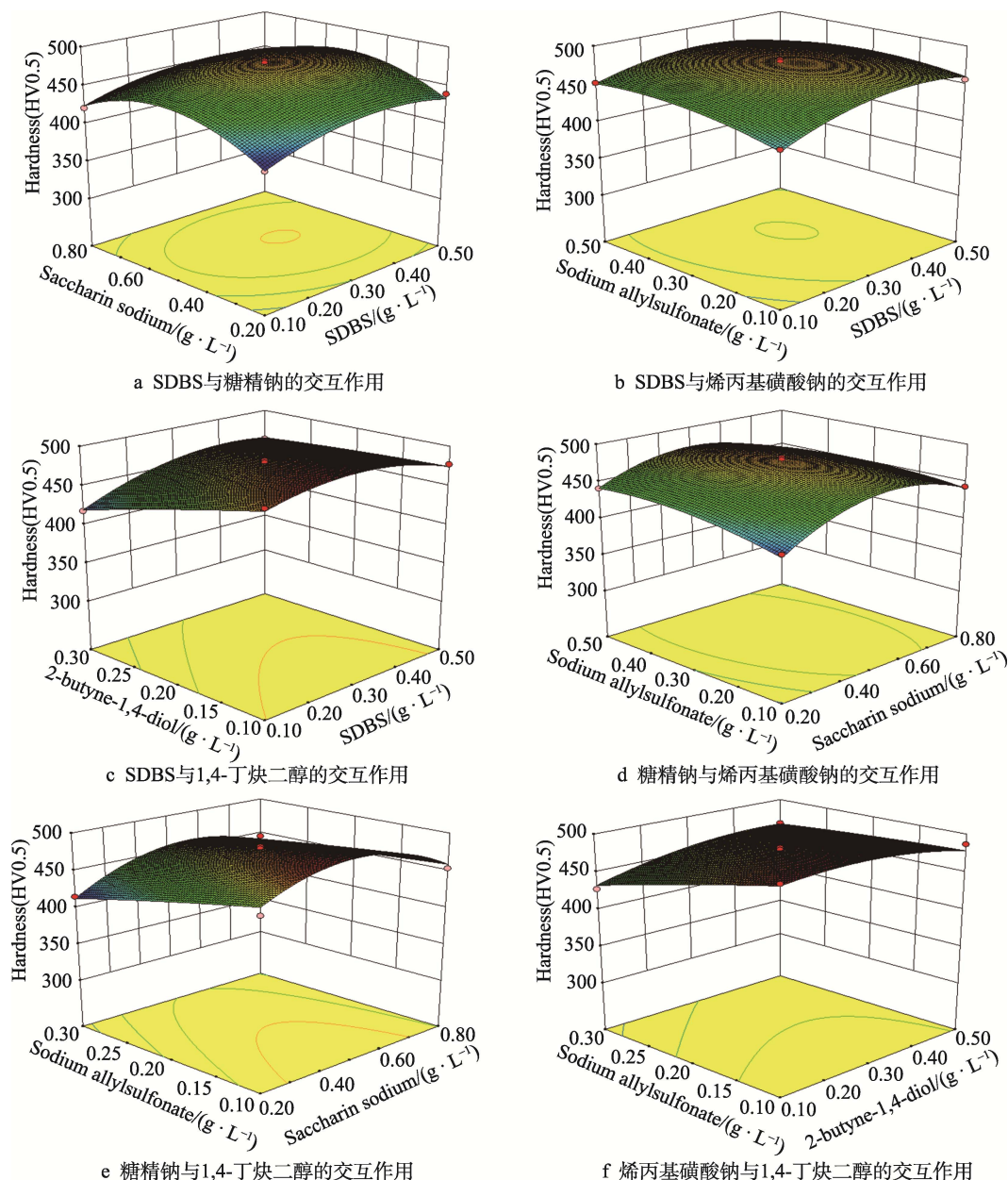


图5 响应面法分析四因素作用影响

Fig.5 Response surface methodology analysis of four factors: a) interaction between SDBS and saccharin sodium; b) interaction between SDBS and sodium allylsulfonate; c) interaction between SDBS and 2-butyne-1,4-diol; d) interaction between saccharin sodium and sodium allylsulfonate; e) interaction between saccharin sodium and 2-butyne-1,4-diol; f) interaction between sodium allylsulfonate and 2-butyne-1,4-diol

浓度变化对镀层硬度作用效果不太明显,然而烯丙基磺酸钠作为一种辅助光亮剂,它不仅具有提高镀层光泽度的作用,它还是一种很好的走位剂,能使镀层分布更均匀,一定程度上影响了镀层的硬度。

在 SDBS 质量浓度为 0.3 g/L 和烯丙基磺酸钠质量浓度为 0.3 g/L 的情况下,糖精钠和 1,4-丁炔二醇在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5e 所示。通过观察发现,糖精钠和 1,4-丁炔二醇的交互影响作用和 SDBS 和 1,4-丁炔二醇(图 5c)的很相似。在不同的 1,4-丁炔二醇浓度下,糖精钠质量浓度从 0.2 g/L 增加到 0.8 g/L 时,镀层硬度都是先增加后降低。在不同的糖精钠浓度下,随着 1,4-丁炔二醇浓度

的升高,镀层硬度反而下降。

在 SDBS 质量浓度为 0.3 g/L 和糖精钠质量浓度为 0.5 g/L 的情况下,烯丙基磺酸钠和 1,4-丁炔二醇在不同浓度时对镀层硬度的交互影响作用如图 5f 所示。在不同的 1,4-丁炔二醇浓度下,随着烯丙基磺酸钠浓度的变化,其对镀层硬度的影响效果不大。而不同的烯丙基磺酸钠浓度下,随着 1,4-丁炔二醇质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L 时,镀层硬度反而降低。

通过对 4 种添加剂对镀层硬度的交互影响作用分析,得出最优的添加剂组合为: SDBS 质量浓度为 0.3 g/L,糖精钠质量浓度为 0.5 g/L,烯丙基磺酸钠质量浓度为 0.24 g/L,1,4-丁炔二醇质量浓度为 0.1 g/L。

2.3 镀层性能测试与分析

2.3.1 镀层的硬度检测

在基础镀液中加入得出的最佳添加剂配方制得试样,采用维氏硬度计对试样进行硬度测试,结果如表 6 所示。由表 6 可知,加入添加剂后,镀层的硬度为 499.1HV0.5,相较于没有添加剂的镀层硬度增大了 41.6HV0.5(未加入添加剂镀层的硬度为 457.5HV0.5)。这是因为添加剂的加入增强了阴极的极化作用,降低了镀液的表面张力,不仅促进了镀层晶粒细化,还减小了阴极表面氢气的逸出难度,从而使得镀层硬度提高。

表 6 Ni-W-B 合金镀层的硬度  
Tab. 6 The hardness of Ni-W-B alloy coatings

Test sample	HV0.5					Average value
	1	2	3	4	5	
1	497.6	496.2	498.7	502.4	501.5	499.3
2	496.5	497.6	500.5	497.8	503.3	499.1
3	498.3	496.1	498.4	500.6	501.2	498.9

2.3.2 镀层的光泽度检测

对所制试样进行光泽度测试,结果如表 7 所示。未加入添加剂镀层的光泽度为 145 GU,镀层直观表现为银白色。由表 7 可知,加入添加剂后,镀层的光泽度为 230 GU,相较于没有添加剂的镀层光泽度增大了 85 GU,并且镀层呈现出类似不锈钢的金属光泽。

表 7 Ni-W-B 合金镀层的光泽度  
Tab. 7 The glossiness of Ni-W-B alloy coatings

Test sample	GU					Average value
	1	2	3	4	5	
1	227	228	239	229	234	231.4
2	231	228	225	229	230	228.6
3	229	225	227	231	233	229.0

2.3.3 镀层的耐蚀性分析

对有无添加剂的 Ni-W-B 合金镀层试样进行 Tafel 测试,结果如图 6 所示。采用电化学工作站自带软件对测试结果进行拟合,数据见表 8。在镀液中加入添加剂时, Ni-W-B 合金镀层的腐蚀电流密度从  $3.538\times10^{-7}\text{ A/cm}^2$  减小到了  $1.651\times10^{-7}\text{ A/cm}^2$ ,腐蚀电位明显正移(从  $-0.571\text{ V}$  正移到了  $-0.478\text{ V}$ ),这说明添加剂的加入使镀层的耐蚀性增强。这是由于添加剂的加入使镀层晶粒细化,镀层更加致密平整,同时也促进了阴极表面氢气的逸出,减少了镀层的针孔麻点缺陷,提高了合金镀层的耐腐蚀性。

不同镀液条件下 Ni-W-B 合金镀层在质量分数为 5% 的氯化钠溶液中的交流阻抗如图 7 所示。从图 7 中可以看出,不同镀液条件下镀层的交流阻抗谱比较

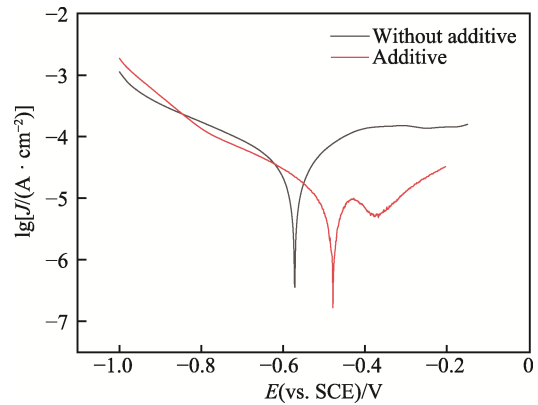


图 6 添加剂对 Ni-W-B 合金镀层 Tafel 极化曲线的影响

Fig.6 Effect of additive on Tafel polarization curve of Ni-W-B alloy coatings

表 8 添加剂对 Ni-W-B 合金镀层自腐蚀电位和自腐蚀电流密度的影响

Tab.8 Effect of additive on the self-corrosion potential and self-corrosion current of the Ni-W-B alloy coatings

Condition	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Base solution	-0.571	$3.538\times10^{-7}$
Base solution+Additive	-0.478	$1.651\times10^{-7}$

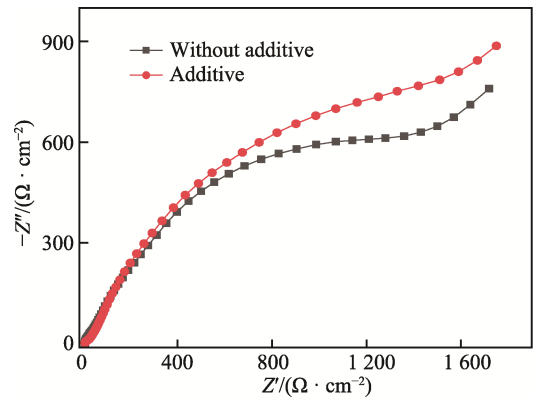


图 7 添加剂对 Ni-W-B 合金电化学阻抗谱图的影响  
Fig.7 Effect of brightener on electrochemical impedance spectra solution of Ni-W-B alloy electroplating

相似,均为圆弧形容抗弧,容抗弧半径越大,表明腐蚀反应阻抗值增加,耐腐蚀性能提高<sup>[26]</sup>。在加入添加剂后,所得镀层的容抗弧半径较基础镀液条件下镀层的容抗弧半径有明显的增大,说明添加剂的存在能增强镀层的耐腐蚀性,分析结果与 Tafel 极化曲线一致。

2.3.4 镀层的表面形貌分析

镀层试样的直观图和 SEM 图如图 8 所示。图 8a 和图 8b 分别为基础镀液和复配添加剂镀液下制得的镀层直观图,基础镀液条件下镀层为银白色且无光泽感,有添加剂镀液下的镀层有明显的金属光泽,呈现出类似不锈钢的光泽感。图 8c 和图 8d 分别为基础镀液下和有添加剂镀液条件下的镀层在相同放大倍数下的 SEM 图,可以看出,在没有添加剂的镀液中,



镀层表面存在许多微裂纹,镀层的晶粒粗大,当加入添加剂后,镀层微裂纹消失,晶粒细化,镀层表面更加平整致密。

对不同镀液组成下所得的镀层进行 EDS 分析如图 9 所示。EDS 谱图中强峰为 Ni 和 W 的谱峰, B 的谱峰未出现是因为 B 原子序数较低(为 5),产生的 X 射线大部分都被 EDS 中 Be 的窗口吸收,并且镀层

中 B 的含量本身较少<sup>[12]</sup>。没有添加剂加入的镀层各组分含量为 Ni 59.10%(质量分数,下同)、W 39.78%、B 1.12%。加入添加剂后,各组分含量为 Ni 58.79%、W 38.93%、B 2.28%,B 的含量明显提高,这可能是导致镀层硬度增大的主要原因。经对有添加剂镀液条件下所制得的 Ni-W-B 合金进行 EDS 面扫描分析得到(图 10),添加剂的加入还使得镀层中各元素分布均匀。

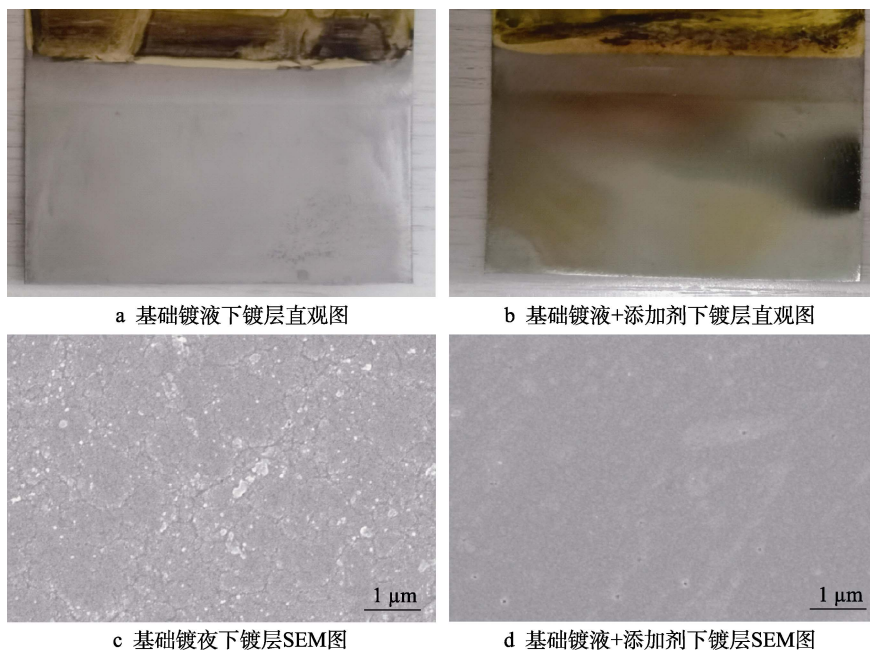


图 8 不同镀液条件下获得的 Ni-W-B 合金镀层的直观图和 SEM 图  
Fig.8 Visual and SEM images of Ni-W-B alloy coatings obtained under different bath conditions

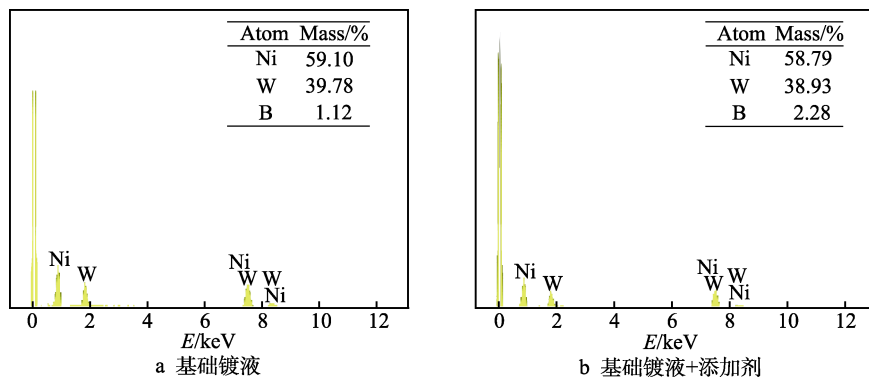


图 9 不同镀液条件下获得的 Ni-W-B 合金镀层的 EDS 能谱图  
Fig.9 EDS of Ni-W-B alloy coatings obtained under different bath conditions

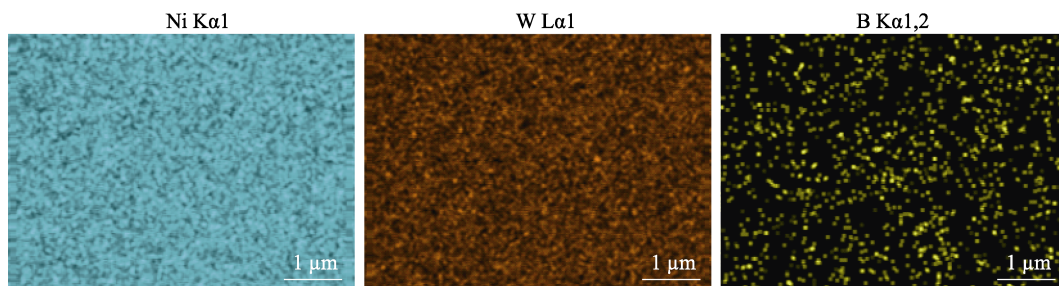


图 10 含添加剂镀液的电沉积 Ni-W-B 合金镀层的 EDS Mapping 图  
Fig.10 EDS Mapping of electrodeposited Ni-W-B alloy coatings with additive bath

### 3 结论

1) 经 Box-Behnken 试验对添加剂进行复配, 得出最优的添加剂组合为: 0.3 g/L SDBS+0.5 g/L 糖精钠+0.24 g/L 烯丙基磺酸钠+0.1 g/L 1,4-丁炔二醇。

2) 复配添加剂镀液条件下所制得的镀层硬度为 499.1HV0.5, 相较于没有添加剂的镀层硬度增大了 41.6HV0.5; 镀层的光泽度为 230 GU, 相较于没有添加剂的镀层光泽度增大了 85 GU; 镀层的耐腐蚀性也得到提高。

3) 根据 SEM 以及 EDS 分析结果可知, 添加剂的加入能很好地改善镀层表面形貌, 并且促进硼沉积, 镀层中各组分含量为 Ni 58.79%、W 38.93%、B 2.28%。

### 参考文献:

- [1] 关山, 张琦, 胡如南. 电镀铬的最新发展[J]. 材料保护, 2000, 33(3): 1-3.  
GUAN Shan, ZHANG Qi, HU Ru-nan. The Latest Development of Electroplating Chromium[J]. Materials Protection, 2000, 33(3): 1-3.
- [2] 张升达, 汤学红, 王如星. 硬铬电镀技术的发展与现状[J]. 表面技术, 2000, 29(6): 6-8.  
ZHANG Sheng-da, TANG Xue-hong, WANG Ru-xing. The Status and Development of Hard Chrome Plating Technique[J]. Surface Technology, 2000, 29(6): 6-8.
- [3] HOSSEINI M G, ABDOLMALEKI M, SADJADI S A S. Electrodeposition and Mechanical Properties of Ni-W-B Composites from Tartrate Bath[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2010, 46(1): 117-122.
- [4] 邓正平, 刘贤相, 周保平, 等. Ni-W 基金属镀层代铬的研究现状及未来研究重点[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 56-58, 8.  
DENG Zheng-ping, LIU Xian-xiang, ZHOU Bao-ping, et al. Current Status of Research and Development Trend of Electroplated Ni-W Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2011, 44(10): 56-58, 8.
- [5] HOSSEINI M G, ABDOLMALEKI M, SEYED SADJADI S A, et al. Electrodeposition of Ni-W-B Nanocomposite from Tartrate Electrolyte as Alternative to Chromium Plating[J]. Surface Engineering, 2009, 25(5): 382-388.
- [6] KIRIHARA S, UMEDA Y, TASHIRO K, et al. Development of Ni-W Alloy Plating as a Substitution of Hard Chromium Plating[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2016, 41(1): 35-39.
- [7] STEFFANI C P, DINT J W, GROZA J R, et al. Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-W-B Coatings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1997, 6(4): 413-416.
- [8] NAGAI Tai-chi. Relationship between Film Composition and Microhardness of Electrodeposited Ni-W-B Films Prepared Using a Citrate-Glycinate Bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 109-114.
- [9] 王昌科, 郝建军, 任国鹏, 等. Ni-W-B 合金镀层的制备及性能研究[J]. 辽宁化工, 2016, 45(3): 281-283.  
WANG Chang-ke, HAO Jian-jun, REN Guo-peng, et al. Preparation of Ni-W-B Alloy Coating and Its Properties[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(3): 281-283.
- [10] 王军丽. 电沉积 Ni-W-B 系复合镀层的工艺及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.  
WANG Jun-li. Studies on Processes and Properties of Electrodeposited Ni-W-B Series Composite Coatings[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.
- [11] 李丹丹. Ni-W-B/石墨烯复合镀层制备及其形成机制研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2018.  
LI Dan-dan. Preparation and Formation Mechanism of Ni-W-B/Graphene Composite Coating[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2018.
- [12] HSU J C. The Effect of Saccharin Addition on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Electroless Ni-Cu-P Deposit on Al[J]. Thin Solid Films, 2005, 471(1-2): 186-193.
- [13] MATSUI I. Effect of Additives on Tensile Properties of Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys Electrodeposited from a Sulfamate Bath[J]. Materials Letters, 2013, 99: 65-67.
- [14] KANG Jin-xing. Influence of Electrodeposition Parameters on the Deposition Rate and Microhardness of Nanocrystalline Ni Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(13): 1815-1818.
- [15] WU Yi-yong. Effects of 2-Butyne-1, 4-Diol on Structures and Morphologies of Electroplating Ni-W Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2-3): 269-275.
- [16] 朴楠, 陈吉, 孙彦伟, 等. 1,4-丁炔二醇对纳米晶镍镀层结构及性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(2): 5-7, 18, 8.  
PIAO Nan, CHEN Ji, SUN Yan-wei, et al. Effect of 1,4-Butynediol Additive on Microstructure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Coating[J]. Materials Protection, 2015, 48(2): 5-7, 18, 8.
- [17] MATSUI I. Effect of Orientation on Tensile Ductility of Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 578: 318-322.
- [18] 林志平, 黄新民, 舒霞, 等. 表面活性剂对 Ni-SiC 复合电镀的影响[J]. 金属功能材料, 2008, 15(5): 20-23.  
LIN Zhi-ping, HUANG Xin-min, SHU Xia, et al. Effect of Surfactants on Ni-SiC Composite Plating[J]. Metallic Functional Materials, 2008, 15(5): 20-23.
- [19] 黄伟九, 薛燕. 表面活性剂对镁合金化学复合镀 Ni-P-SiC 的影响[J]. 材料工程, 2010, 38(1): 23-27.  
HUANG Wei-jiu, XUE Yan. Effect of Surfactants on Electroless Plating Ni-P-SiC Composite Coating on Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, 38(1): 23-27.

(下转第 216 页)