

# 三乙醇胺络合剂对化学镀 Ni-W-P 合金镀层结构与性能的影响

徐德奎<sup>1,3</sup>, 王宙<sup>2</sup>, 付传起<sup>2</sup>, 马文海<sup>3</sup>

(1.北京工业大学 机械工程与应用电子技术学院, 北京 100124; 2.大连大学, 辽宁 大连 116622;  
3.大庆油田有限责任公司采油工程研究院, 黑龙江 大庆 163453)

**摘要:** 目的 研究以三乙醇胺作为络合剂对化学镀 Ni-W-P 合金镀层的组织结构和腐蚀性能的影响。方法 以化学镀的方法在 40Cr 基体上制备 Ni-W-P 合金镀层, 研究了三乙醇胺对 Ni-W-P 合金镀层的成分结构、沉积速率、耐蚀性和孔隙率的影响。结果 三乙醇胺用量为 8 mL/L 时镀层 W、P 质量分数达到峰值, 分别为 3.63%、9.34%。三乙醇胺用量较低时, 镀层具有非晶态结构; 三乙醇胺用量达到 12 mL/L 时镀层开始出现晶态峰, 具有混晶态结构。三乙醇胺浓度对镀层的沉积速率和孔隙率具有很大影响, 三乙醇胺用量为 10 mL/L 时, 镀速达到最大值 14.1  $\mu\text{m/h}$ , 用量为 8 mL/L 时, 镀层的孔隙率最低, 为 0.07%。化学镀 Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性随着三乙醇胺浓度的增加, 具有先增加后降低的趋势, 用量为 8 mL/L 时, 镀层的腐蚀速率最低, 为 5.6  $\mu\text{m/a}$ , 耐蚀性最好。结论 以三乙醇胺作为络合剂能够得到胞状颗粒且颗粒均匀细小的 Ni-W-P 合金镀层, 对镀层的结构具有一定的影响, 可以提高 Ni-W-P 合金镀层的沉积速率。Ni-W-P 合金镀层具有很好的耐蚀性, 腐蚀速率最低为 5.6  $\mu\text{m/a}$ 。

**关键词:** 三乙醇胺; 化学镀 Ni-W-P 合金镀层; 镀层结构; 孔隙率; 腐蚀性能; 盐雾试验

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)07-0074-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.013

## Research in the Effect of Trolamine Complexing Agent on Structure and Properties of Electroless Ni-W-P Alloy Coating

XU De-kui<sup>1,3</sup>, WANG Zhou<sup>2</sup>, FU Chuan-qi<sup>2</sup>, MA Wen-hai<sup>3</sup>

(1.College of Mechanical Engineering and Applied Electronics Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.Dalian University, Dalian 116622, China; 3.Daqing Oil Production Engineering Research Institute, Daqing 163453, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To research the effect of trolamine complexing agent on structure and properties of electroless Ni-W-P alloy coating. **Methods** Ni-W-P alloy coating was prepared on 40Cr substrate by chemical plating. The effect of trolamine on structural components, deposition rates, corrosion resistance and porosity of Ni-W-P alloy coating was investigated.

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-04-26

Received: 2016-03-21; Revised: 2016-04-26

基金项目: 大连金州新区科技计划项目 (KJCX-ZTPY-2014-0003)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Dalian Jinzhou New District (KJCX-ZTPY-2014-0003)

作者简介: 徐德奎 (1972—), 男, 博士, 主要研究方向为采气工艺。

Biography: XU De-kui (1972—), Male, Doctor, Research focus: gas recovery field development.

通讯作者: 付传起 (1974—), 男, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

Corresponding author: FU Chuan-qi (1974—), Male, Associate professor, Research focus: surface engineering.

**Results** When concentration of trolamine was 8 mL/L, the mass fraction of coating W and P reached at the peak 3.63% and 9.34% respectively. The coating was amorphous structure when concentration of trolamine concentration was low while it began to take on crystalline state peak and have mixed crystalline when the concentration reached 12 mL/L. Trolamine concentration had great influence on the deposition rate and porosity of the coating. The deposition rate reached maximum 14.1  $\mu\text{m/h}$  as the trolamine concentration increased, and the coating porosity reached minimum 0.07% when the trolamine concentration decreased to 8 mL/L. The corrosion resistance of the Ni-W-P alloy coating tended to firstly increase and then fall down with the increasing trolamine concentration in plating bath. The Ni-W-P alloy coating had the best corrosion resistance at corrosion rate of 5.6  $\mu\text{m/a}$  and concentration of 8 mL/L. **Conclusion** The use of trolamine as complexing agent can produce Ni-W-P alloy with uniform and fine cellular particles and has a certain influence on the structure of the coating. It can improve the deposition rate of the Ni-W-P alloy coating. The Ni-W-P alloy coating has good corrosion resistance with the minimum corrosion rate at 5.6  $\mu\text{m/a}$ .

**KEY WORDS:** trolamine; Ni-W-P alloy coating; structure of the coating; porosity; corrosion resistance; salt spray test

在常用金属结构材料中,钢铁耐蚀性较差,常需进行耐蚀防护处理。化学镀 Ni-P 合金镀层是有效的耐蚀防腐镀层,具有高硬度、高结合强度、耐磨、高导电性、磁性屏蔽、可焊性及耐蚀性能好等特点,因而在国内外很多领域有着广泛应用,例如石油化工、机械、电子、汽车、计算机、轻工和航空航天等领域<sup>[1-6]</sup>。化学镀 Ni-P 合金镀层在高温状态下会发生相变,导致镀层耐蚀性和耐磨性等大大降低,不能够满足镀层在特定条件下的使用要求。从 20 世纪 70 年代开始,国内外相继研发了 Ni-Co-P、Ni-Fe-P、Ni-W-P 及 Ni-Cu-P 等三元合金镀层<sup>[7-11]</sup>。在高温状态下, Ni-W-P 镀层与 Ni-P 镀层相比,具有高熔点及更好的结合强度、耐蚀性、耐磨性、致密性和热稳定性,镀层的使用范围得以扩充。自 20 世纪 70 年代研究 Ni-W-P 合金镀层以来,所采用的络合剂比较单一,大多采用柠檬酸盐,但以柠檬酸盐为络合剂制备 Ni-W-P 合金镀层的沉积速率低(7.5  $\mu\text{m/h}$ ), pH 值不稳定,镀层的均匀度较低,表面形貌较差,还原剂利用率较低<sup>[11-12]</sup>。三乙醇胺为络合剂一方面可以改善合金镀层的结构和性能,另一方面三乙醇胺络合剂具有提高镀液稳定性、增加还原剂利用率、提高镀速等作用。

本文通过改变络合剂三乙醇胺的含量,系统地分析了络合剂三乙醇胺对镀层的成分、结构、镀速、孔隙率、耐蚀性的影响。

## 1 试验

### 1.1 镀层的制备

试样基体材料的材质为 40Cr, 尺寸为 50

mm×10 mm×5 mm。

镀液组成为:主盐硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20~25 g/L,还原剂次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 20~25 g/L,钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 15 g/L,络合剂三乙醇胺 4~12 mL/L。施镀工艺为:镀液 pH 值 8~9,恒温水浴温度控制在 82~85  $^{\circ}\text{C}$  之间,施镀时间 2.5 h。施镀完毕取出试片,用去离子水清洗后,烘干。

实验流程:选用 240<sup>#</sup>至 1000<sup>#</sup>砂纸逐次打磨—抛光 5 min—超声丙酮除油—10% (质量分数)氢氧化钠除油(加热温度为 75  $^{\circ}\text{C}$ )—去离子水洗—5% (质量分数)盐酸除锈—去离子水洗—浓盐酸活化—去离子水洗—3.5% (质量分数)盐酸活化—去离子水洗—施镀 2.5 h—钝化后处理。

### 1.2 性能测试及组织观察

1) 合金镀层的表面形貌和成分采用日立高新技术公司生产的 SU3500 扫描电子显微镜(SEM)进行分析。合金镀层的结构采用岛津有限公司生产的 6100 型 X 射线衍射仪进行分析。

2) 合金镀层的镀速由称重法计算,单位时间内单位面积所沉积的质量为镀速,计算公式为:

$$u = \frac{m_2 - m_1}{h \cdot S \cdot \rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $u$  为合金镀层沉积速率( $\mu\text{m/h}$ );  $m_1$ 、 $m_2$  为施镀前后的试样质量(g);  $h$  为试样的施镀时间(h);  $S$  为工件试样的表面积( $\text{cm}^2$ );  $\rho$  为镀层密度,取 7.9  $\text{g/cm}^3$ 。

3) 采用蓝点法测定合金镀层的孔隙率,将滤纸在溶液(20 g/L  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +20 g/L NaCl)中浸泡至少 15 min,贴在实验试样表面,查找表面蓝点

的个数。

4) 用盐雾试验测定镀层的耐蚀性。盐雾试验机型号为 NSS-SF850, 腐蚀介质 5%NaCl 溶液, 实验温度为 65 °C, 腐蚀时间为 7 d。利用失重法, 据公式 (2) 计算出镀层的腐蚀速率:

$$v = \frac{m_2 - m_1}{t \cdot S \cdot \rho} \times 10^4 \times 365 \quad (2)$$

式中:  $v$  为镀层的腐蚀速率 ( $\mu\text{m/a}$ );  $m_2$ 、 $m_1$  分别为试样腐蚀后、腐蚀前的质量 (g);  $t$  为镀层的腐蚀时间 (d);  $S$  为试样的表面积 ( $\text{cm}^2$ );  $\rho$  为镀层密度, 取  $7.9 \text{ g/cm}^3$ 。

## 2 结果及分析

### 2.1 镀层的成分和结构

图 1 是 Ni-W-P (三乙醇胺用量为 8 mL/L) 合金镀层的 EDS 图, 由图 1 可知镀层中含有 Ni、W、P 等元素, 镀层中 W、P 的质量分数分别为 3.63%、9.34%。

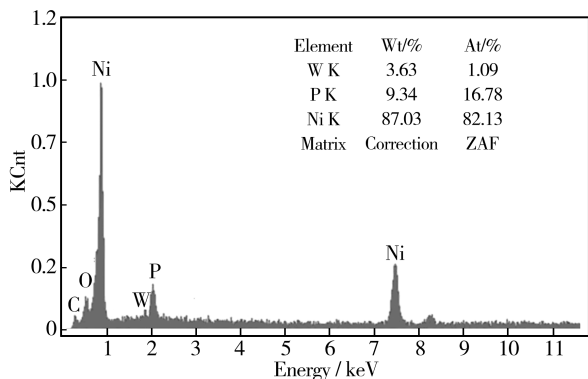


图 1 Ni-W-P 合金镀层的 EDS 图  
Fig.1 The EDS pattern of the Ni-W-P alloy coating

图 2 为三乙醇胺用量对镀层结构影响的 XRD 图, 从图 2 上可知三乙醇胺用量为 4、6、8、10 mL/L 时, 镀层没有出现晶态峰, 说明合金镀层为非晶态结构。当三乙醇胺用量达到 12 mL/L 时, 镀层中开始出现了部分晶态峰 (Ni (111) 和 Ni (200)), 说明镀层具有混晶态结构的特征。

图 3 为三乙醇胺用量对镀层 W、P 含量的影响, 从图 3 上看出随着三乙醇胺用量的增加, 镀层中 W、P 的含量都具有先增加后降低的趋势, 三乙醇胺的用量为 8 mL/L 时, 镀层中 W、P 的含量达到峰值, 分别为 3.63%、9.34%。Ni-W-P 合金镀层的沉积过

程是 W 受到 Ni 的诱导与 P 共沉积的一个过程, 合金镀层中 W 的沉积变化直接促使 Ni 和 P 含量的变化, 合金镀层中 W 含量越高, P 含量相对增加, Ni 含量相对减少<sup>[13]</sup>。

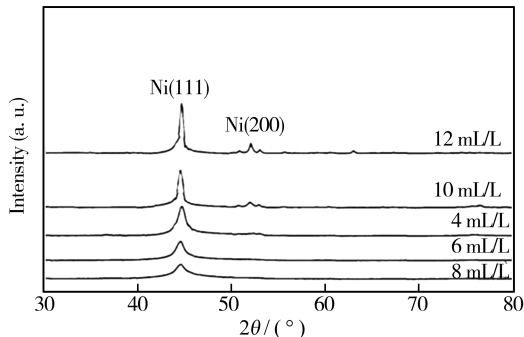


图 2 三乙醇胺含量对镀层结构影响的 XRD 图  
Fig.2 XRD pattern showing the influence of triethanolamine content on coating structure

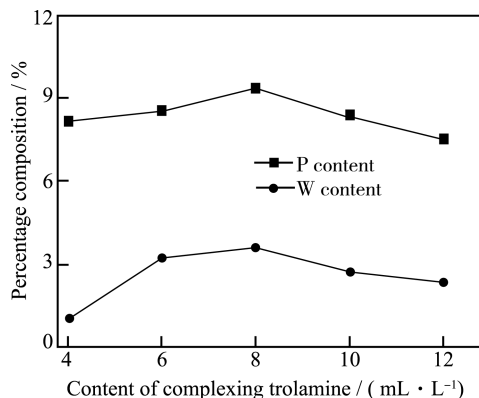


图 3 三乙醇胺用量对镀层 W、P 含量的影响  
Fig.3 The influence of the triethanolamine content on percentage composition of W and P

### 2.2 镀层的表面形貌

图 4 为不同三乙醇胺用量下的镀层的表面形貌图, 可见表面形貌都呈现胞状的合金颗粒, 镀层表面分布比较均匀。随着三乙醇胺浓度的增加, 胞状颗粒的尺寸具有先减小后增大的趋势, 当三乙醇胺的用量为 8 mL/L 时, 镀层的颗粒分布最均匀, 胞状颗粒最细小。这是由于镀层的胞状颗粒与镀层中 W 的含量有直接关系, Ni-W-P 合金镀层在沉积过程中, W 元素具有细化颗粒的作用, 合金镀层中 W 元素含量越高, 镀层的胞状颗粒越细<sup>[14-15]</sup>。由图 3 可知镀层中 W 含量随着络合剂用量的增加, 具有先增加后降低的趋势, 因此出现了随着三乙醇胺用量的增加, 胞状颗粒的尺寸具有先减小后增大的变化, 三乙醇胺的用量为 8 mL/L 时, 镀层中的 W 含量最大, 胞状颗粒最细小。

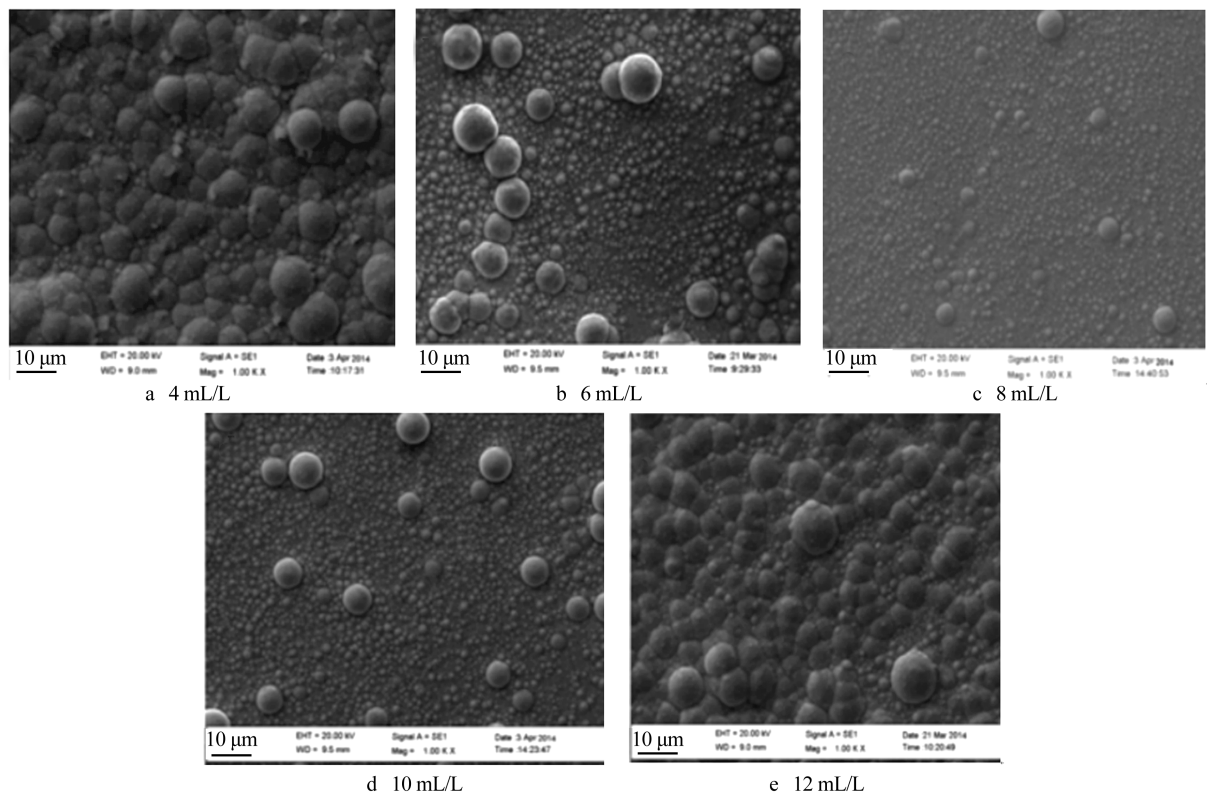


图 4 三乙醇胺用量不同的镀层的表面形貌图  
Fig.4 The SEM of the Ni-W-P alloy coating with different trolamine content

2.3 三乙醇胺对镀层沉积速率的影响

图 5 为络合剂三乙醇胺对镀层沉积速率的影响，由图 5 可知，随着三乙醇胺用量的增加，镀层沉积速率具有先增加后降低的趋势，三乙醇胺的用量为 10 mL/L 时，镀速达到最大值 14.1 μm/h。这是因为三乙醇胺是化学镀 Ni-W-P 合金镀液中的络合剂，通过络合金属离子，使镀液变得稳定，而不致于使自由的金属离子迅速与其他化学物质(如钨酸钠)形成沉淀物，致使镀液失效，不能形成镀层。

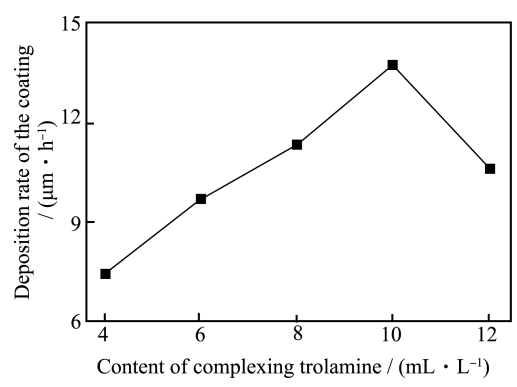


图 5 三乙醇胺对镀层沉积速率的影响  
Fig.5 The influence of trolamine content on deposition rate of the coating

随着三乙醇胺用量的增加，对金属离子的络合作用加强，镀液趋于稳定，解离出的金属离子能还原形成镀层合金<sup>[15]</sup>，在游离络合剂未达到极限时，络合剂的增加会强化这种作用，三乙醇胺与金属离子形成稳定的络合物，增强溶液的稳定性，解离出来的镍离子多，镀速增加。随着三乙醇胺的进一步增加，游离络合剂过多，从络离子中解离出金属离子困难，金属络离子还原沉积过程受阻，从而导致镀速降低。

2.4 三乙醇胺对镀层孔隙率的影响

图 6 为络合剂三乙醇胺对镀层孔隙率的影响。从图 6 中可以看出，随着三乙醇胺浓度的增加，镀层的孔隙率具有先减小后增大的趋势，三乙醇胺用量为 8 mL/L 时，镀层的孔隙率最低，为 0.07%。Ni-W-P 合金镀层的孔隙率与 W 的含量有关，W 具有很高的熔点，W 元素的添加促使原子间结合强度增大，镀层致密性有很大提高，降低了镀层的孔隙率，因此随着镀层中 W 含量的增加，镀层的孔隙率降低。由图 3 可知镀层中 W 含量随着络合剂用量的增加具有先增加后降低的趋势，因此镀层的孔隙率随着三乙醇胺用量的增加，具有先减小后增大的趋势。



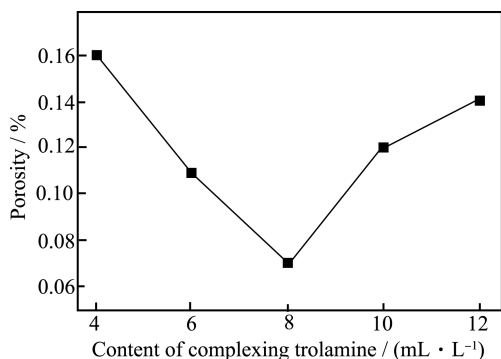


图6 三乙醇胺对镀层孔隙率的影响

Fig.6 The influence of trolamine content on porosity of the coating

## 2.5 三乙醇胺对镀层耐蚀性的影响

图7为三乙醇胺对镀层腐蚀速率的影响,由图7可以看出随着三乙醇胺用量的增加,镀层的腐蚀速率先减小后增大,镀层的耐蚀性先提升后降低。三乙醇胺的用量为8 mL/L时,镀层的腐蚀速率最低,为5.6  $\mu\text{m/a}$ ,用量为12 mL/L时,镀层的腐蚀速率达到14.3  $\mu\text{m/a}$ 。这是因为一方面镀层的腐蚀速率与镀层成分和结构有关,随着三乙醇胺用量的增大,镀层中W、P含量具有先增大后减少的趋势(见图3),镀层中W、P含量和镀层的非晶态程度越高,镀层的耐蚀性越好。三乙醇胺的用量为8 mL/L时,镀层中W、P含量最大,胞状颗粒均匀,颗粒细小,镀层的耐蚀性好。三乙醇胺的用量为12 mL/L时,镀层具有混晶态结构(见图2),开始出现的晶态结构可以形成晶间腐蚀和晶态腐蚀,因此三乙醇胺的用量为12 mL/L时,镀层的腐蚀速率最高,耐蚀性最差。另一方面,镀层的腐蚀速率与镀层孔隙率和沉积速率有关,孔隙率越小,沉积速率越高,镀层的耐蚀性越好。三乙醇胺的用量为

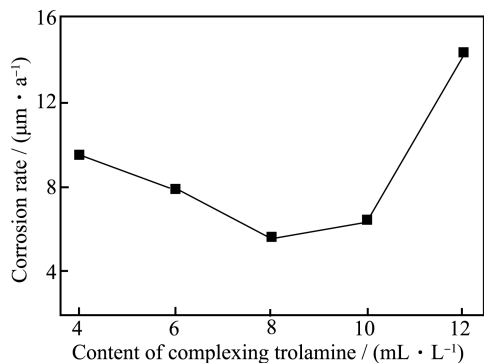


图7 三乙醇胺对镀层腐蚀速率的影响

Fig.7 The influence of trolamine content on the corrosion rate of the coating

8 mL/L时,镀层的孔隙率最低,不容易出现穿孔等现象(见图6)。所以,Ni-W-P合金镀层随着络合剂三乙醇胺用量的增加,其耐蚀性具有先增加后降低的趋势,当三乙醇胺的用量为8 mL/L时,镀层的腐蚀速率最低。

## 3 结论

1) Ni-W-P合金镀层中W、P含量随着三乙醇胺用量的增加,具有先增加后降低的趋势,三乙醇胺用量为8 mL/L时,镀层W、P含量达到峰值,分别为3.63%、9.34%。

2) 三乙醇胺用量较低时,镀层具有非晶态结构;当三乙醇胺的用量超过一定值时,镀层开始出现晶态峰,具有混晶态结构。随着三乙醇胺用量的增加,Ni-W-P合金镀层胞状颗粒的尺寸具有先减小后增大的趋势,当三乙醇胺的用量为8 mL/L时,镀层的颗粒分布最均匀,胞状颗粒最细小。

3) Ni-W-P合金镀层的沉积速率随着三乙醇胺用量的增加,具有先增加后降低的趋势,用量为10 mL/L时,镀速达到最大值14.1  $\mu\text{m/h}$ 。镀层的孔隙率随着三乙醇胺浓度的增加具有先减小后增大的趋势,用量为8 mL/L时,镀层的孔隙率最低,为0.075。镀层的腐蚀速率随着三乙醇胺用量的增加,具有先减小后增大的趋势,用量为8 mL/L时镀层的腐蚀速率最低,为5.6  $\mu\text{m/a}$ 。用量为12 mL/L时,镀层出现了混晶态结构,产生了晶态腐蚀和晶间腐蚀,腐蚀速率最大,为14.3  $\mu\text{m/a}$ 。

## 参考文献

- [1] GU C, LIAN J, LI G, et al. High Corrosion-resistant Ni-P/Ni-Ni-P Multilayer Coatings on Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(1): 61—67.
  - [2] 张庆乐, 付传起, 雍帆, 等. 四硼酸钠对化学镀镍磷非晶镀层镀速及耐蚀性能的影响[J]. 功能材料, 2015, 46(1): 1144—1147.
  - [3] 金永中, 杨奎, 曾宪光, 等. 温度对化学镀 Ni-P 合金层形貌、硬度及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 23—26.
- JIN Yong-zhong, YANG Kui, ZENG Xian-guang, et al.

- Influence of Plating Temperature on the Morphology, Hardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Alloy Plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 23—26.
- [4] 余刘辉, 黄维刚, 赵旭. Ni-P-TiN(纳米)化学复合镀层研究[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 17—19.  
YU Liu-hui, HUANG Wei-gang, ZHAO Xu. Study on the Ni-P-nano TiN Composite Coating[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 17—19.
- [5] 张翠杰, 刘贯军, 张培彦. Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 102—105.  
ZHANG Cui-jie, LIU Guan-jun, ZHANG Pei-yan. Process Optimization of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating and Research on the Coating Performance[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 102—105.
- [6] LI Jian-zhong, TIAN Yan-wen, LI Ying, et al. Effect of Rare Earth Addition on Structure and Properties of Ni-P Coating on SiC/Al Composites[J]. Journal of Rare Earth, 2010, 28(5): 769.
- [7] FU Chuan-qi, HE Xu, WANG Zhou. Effects of Surfactant Agent and PTFE Content on Surface Morphology and Microstructure of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Advanced Materials Research, 2013, 625: 198—201.
- [8] YU J K, JING T F, YANG J, et al. Determination of Activation Energy for Crystallizations in Ni-Sn-P Amorphous Alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(1): 14—17.
- [9] ZHAO Q, LIU Y, ABEL E W. Effect of Cu Content in Electroless Ni-Cu-P-PTFE Composite Coatings on Their Anti-corrosion Properties[J]. Master Chem Phys, 2004, 87: 332—335.
- [10] 何旭, 付传起, 王宙, 等. 稀土铈对化学镀复合镀 Ni-P-PTFE 镀层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 23—25.  
HE Xu, FU Chuan-qi, WANG Zhou, et al. Effect of Cerium Concentration on the Anticorrosive Property of Electroless Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 23—25.
- [11] 高荣杰, 杜敏, 孙晓霞. 梯度镀层 Ni-P 及镀层在 NaCl 溶液中耐蚀性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(6): 435—438.  
GAO Rong-jie, DU Min, SUN Xiao-xia. Electroless Plating Process and Corrosion-resistant in NaCl Solution on the Gradient Ni-P Coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(6): 435—438.
- [12] 耿冰霜, 卫英慧, 侯利锋, 等. 不锈钢衬底化学镀 Ni-W-P 三元合金组织及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 71—75.  
GENG Bing-shuang, WEI Ying-hui, HOU Li-feng, et al. Study on the Microstructure and Properties of Electroless Ni-W-P Plating on Stainless Steel[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 71—75.
- [13] 许晓丽, 李素梅, 宋志刚. W 含量对化学镀 Ni-W-P 镀层的影响研究[J]. 材料保护, 2007, 40(9): 34—35.  
XU Xiao-li, LI Su-mei, SONG Zhi-gang. The Effect of Content of W on Electroless Ni-W-P Coating [J]. Materials Protection, 2007, 40(9): 34—35.
- [14] 邢方方, 程延海, 张世举, 等. 丁二酸及钨酸钠对化学镀 Ni-W-P 镀层沉积速率的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 7—9.  
XING Fang-fang, CHENG Yan-hai, ZHANG Shi-ju, et al. The Effect of Succinic Acid and Sodium Tungsten on Planting Rate of Electroless Ni-W-P Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 7—9.
- [15] 胡燕. 化学镀 Ni-W-P 工艺及镀层在硫酸中的耐蚀机理研究[D]. 辽宁: 沈阳工业大学, 2006.  
HU Yan. Study of the Technology of Electroless Ni-W-P and Mechanism of the Corrosion Resistance of Coating in Sulfuric Acid[D]. Liaoning: Shenyang University of Technology, 2006.