

电沉积非晶态 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层及其结构与性能\*

杨防祖 马兆海 黄 令 许书楷 周绍民

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 在含有二氧化锆的 Ni-W-B 电解液中, 电沉积获得 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层. 用差示扫描量热分析(DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学技术较系统地研究了 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的电沉积、热处理过程, 以及镀层的结构、表面形貌、显微硬度和耐腐蚀性能. 结果表明, 复合镀层的质量组成为 Ni 47.5%、W 40.9%、B 0.9% 和 ZrO<sub>2</sub> 10.7%. DSC 和 XRD 结果清楚说明, 二氧化锆对基质 Ni-W-B 镀层的结构有明显影响, 使得复合镀层的非晶态结构特征更加明显. 复合镀层比 Ni-W-B 合金有更高的显微硬度, 呈现团粒状结构, 晶块之间不存在裂纹但晶界清晰可辨; 二氧化锆粒子分散于 Ni-W-B 基质镀层中. 400 °C、1 h 热处理后, Ni-W-B 基质镀层中 W 向镀层表面偏析, 镀层呈现固溶体晶态结构特征, 表面形貌特征基本不变, 复合镀层的显微硬度进一步提高, 抗腐蚀性能增强, 但镀层表层中的二氧化锆粒子大量脱落.

**关键词:** 镍基合金, 复合镀层, 电沉积, 非晶态合金, 热处理

**中图分类号:** O646

Ni-W 合金镀层具有较高的耐腐蚀性、耐磨性、高硬度和热稳定性<sup>[1-2]</sup>. 该合金具有析氢电催化性能<sup>[3]</sup>, 可作为超导材料底层<sup>[4]</sup>, 超大规模集成电路加工中的扩散阻挡层<sup>[5]</sup> 和一定程度上的代铬镀层<sup>[2-6]</sup>. 前文<sup>[7]</sup> 研究结果表明, Ni-W 合金呈现更加明显的纳米晶结构特征. 若 Ni-W 合金镀液中加入含 B 物质如硼酸盐、二甲基胺硼烷、硼氢化钠等, 可电沉积出非晶态 Ni-W-B 合金. 非晶态合金必然呈现出更高的硬度, 更好的耐蚀、耐磨和软磁性能. Graef 等<sup>[8]</sup> 指出, Ni-W 合金镀层中引入少量 B 元素, 不会在镀层中形成新相, 但增大了合金的无序程度并使镀层的显微硬度提高; 热处理过程中该合金发生再结晶并伴随着相分解, 析出 Ni<sub>4</sub>W.

利用复合电沉积技术, 在零件表面将固体微粒与基质金属共沉积形成复合镀层, 可以有效地改善材料的表面性能. Gusliencko 和 Luchka<sup>[9]</sup> 研究了镍基和铁基硼化物复合镀层取代铬镀层的可能性, 指出该复合镀层的物理和机械性能相当或超过铬镀层. Ni-W-B 合金显然较镍基质镀层性能优越, 但该镀层通常呈现张应力<sup>[10]</sup>. 在 Ni-W-B 合金镀液中加入二氧化锆刚性微粒, 电沉积获得 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub>

复合镀层, 不仅可望降低镀层的应力<sup>[11]</sup>, 而且镀层的耐蚀性、耐磨性、热稳定性和硬度等<sup>[12-13]</sup> 进一步提高. 经过适当的热处理, 该复合镀层的物理化学性能继续提高.

本文在含有钨酸钠、硫酸镍、柠檬酸铵和二甲基胺硼烷(C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>BN)的中性 Ni-W-B 镀液中, 加入二氧化锆硬质微粒, 镀取非晶态 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层, 采用差示扫描量热分析(DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学技术较系统地研究该复合镀层的电沉积、热处理过程, 以及镀层热处理前后的结构、表面形貌、显微硬度和在 3% NaCl(w)溶液中的耐腐蚀性能.

## 1 实验条件

镀液组成(g·L<sup>-1</sup>): NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 30; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 65; (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 100; 二甲基胺硼烷(DMAB), 10; ZrO<sub>2</sub> (尺寸 1~3 μm), 60. 二氧化锆使用前分别于 50% (φ)浓盐酸和 50% (φ)硝酸水溶液中浸泡 24 h. 用化学纯试剂和去离子水配制溶液, 沉积条件: 60 °C, 用氨水调节 pH 7.0~7.5, 阳极为石墨板, 阴极为紫铜片, 面积为 3.0 cm×2.5 cm. 镀液

2004-05-10 收到初稿, 2004-07-07 收到修改稿. 联系人: 杨防祖(E-mail: smzhou@xmu.edu.cn; Tel/Fax: 0592-2181436). \* 国家自然科学基金(29773039)和福建省自然科学基金(E0210005)资助项目

用磁力加热搅拌器搅拌, 沉积电流密度  $8.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , 沉积时间 80 min.

合金电沉积的电流效率:

$$\eta = \eta_w + \eta_{\text{Ni}} = \frac{w_w \cdot \Delta G / E_w}{I \cdot t} + \frac{w_{\text{Ni}} \cdot \Delta G / E_{\text{Ni}}}{I \cdot t} \quad (1)$$

式中,  $\eta_w$ 、 $\eta_{\text{Ni}}$  分别为 W 和 Ni 的分电流效率;  $E_w$ 、 $E_{\text{Ni}}$  分别为 W 和 Ni 的电化当量, 分别为  $0.318 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{C}^{-1}$  和  $0.304 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{C}^{-1}$ ;  $\Delta G$  为镀层质量(g);  $w_w$ 、 $w_{\text{Ni}}$  分别为镀层中 W 和 Ni 的质量分数;  $I$ 、 $t$  分别为沉积电流(A)和时间(s).

将镀片置于石英管中,  $\text{N}_2$  气氛保护, 在程序控制升温马弗炉中以  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  从室温升温至  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温 60 min 后自然冷却. 镀层差示扫描量热分析(DSC)在德国 NETZSCH DSC204 热分析测试仪上进行,  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

镀层的结构用日本理学公司 D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪测定. 采用  $\text{Cu K}\alpha$  靶,  $\lambda$  为  $154.06 \text{ pm}$ , 管流 30 mA, 管压 40 kV, 狭缝系统为  $1^\circ\text{DS}-1^\circ\text{SS}-0.15 \text{ mmRS}$ , 以石墨单色器滤波, 扫描速率  $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . 合金电沉积层的晶粒尺寸为

$$D_{hkl} = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

式中  $k$  为 Scherrer 常数, 取 1,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为 Bragg 角,  $\beta$  为衍射峰的半峰宽宽化程度, 单位为弧度.

镀层表面形貌用 Philips 公司的 XL30 ESEM 扫描电子显微镜 (SEM) 测定, 20 kV, 真空度优于  $1 \text{ mPa}$ . 复合镀层的表面组成用随机附带的能量色散谱(EDS)测定.

镀层显微硬度 ( $H_v$ ) 用上海第二光学仪器厂“71”型显微硬度计测定. 负荷为  $100 \text{ g}$ , 接触时间为 15 s.

镀层 Tafel 曲线实验采用美国 CH Instrument 公司的 CHI660 电化学综合测试系统. 实验在厦门大学玻璃三室电解池中进行. Pt 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极 SCE 为参比电极 (文中电位数值均相对于此电极), 热处理前后的 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层为研究电极, 基体铜用过氯乙烯胶绝缘. 电解液为 3% NaCl 溶液. 每次实验前, 研究电极用石油醚除

油, 硝酸/盐酸(1:3, V/V)溶液刻蚀处理, 用去离子水清洗. 实验在开路电位  $\pm 250 \text{ mV}$  范围内进行, 扫描速率为  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合镀层的电沉积

在复合电沉积过程中, 粒子共沉积机理和动力学模型通常都建立于粒子向阴极的迁移和吸附现象<sup>[12, 14-15]</sup>. 镀层中粒子的含量随镀液组成和沉积条件如粒子浓度、表面活性剂、电流密度、pH 值和搅拌速度<sup>[12, 14-16]</sup>的变化而改变. 前文<sup>[17]</sup>指出, 在 Ni-W-B 合金电沉积过程中, 阴极上并未发生二甲基胺硼烷的电化学还原, 而是伴随着 Ni-B 的化学沉积、氢析出和  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  在镀层中的夹杂.

在本实验镀液组成和沉积条件下, 可以获得与铜基体结合牢固, 具有金属光泽, 结构致密且仍呈现张应力的 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层. 二氧化锆粒子嵌入于 Ni-W-B 基质 (Matrix) 镀层中. 假设复合镀层中的 B 和二氧化锆粒子的引入没有消耗阴极沉积的电量, 则复合镀层电沉积的电流效率为 35.7%, 其中 Ni 和 W 的分电流效率分别为 19.6% 和 16.1%, 说明了复合电沉积过程中激烈的析氢效应. 析氢效应则可能导致镀层产生氢脆和针孔. 复合镀层的质量组成为 Ni 47.5%、W 40.9%、B 0.9% 和 ZrO<sub>2</sub> 10.7%, 如表 1 所示. 如果仅计算 Ni-W-B 基质的组成, 则它们是 Ni 53.2%、W 45.8% 和 B 1.0%. 经过  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 h 的热处理, 镀层的质量组成为 Ni 49.2%、W 49.5% 和 ZrO<sub>2</sub> 1.3%. 同样, 如果仅计算基质镀层的组成, 则它们是 Ni 49.8% 和 W 50.2%. 上述结果清楚表明, 镀层与粒子异相间的结合力弱, 由于热处理前 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层仍呈现张应力, 且经过热处理后, 基质 Ni-W-B 合金结构发生变化, 导致部分包埋于镀层表层中的二氧化锆粒子大量脱落. 热处理后, 镀层中的 W 元素向镀层表面偏析, 与 Sagie 和 Polak<sup>[18]</sup> 报道的结果一致. 可能是由于热处理后 W 的偏析以及不可避免的镀层表面氧化, 导致 B 在镀层表层中的相对含量更低, 难以检测到镀层中

表 1 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的电沉积与显微硬度

Table 1 Electrodeposition and microhardness ( $H_v$ ) of Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating

	$\eta_{\text{Ni}}(\%)$	$\eta_w(\%)$	$w_{\text{Ni}}(\%)$	$w_w(\%)$	$w_B(\%)$	$w_{\text{ZrO}_2}(\%)$	$H_v/\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$
As plated	19.6	16.1	47.5	40.9	0.9	10.7	791
After heated	-	-	49.2	49.5	-	1.3	902

$\eta_{\text{Ni}}$  and  $\eta_w$  are the partial current efficiency of Ni and W, respectively.

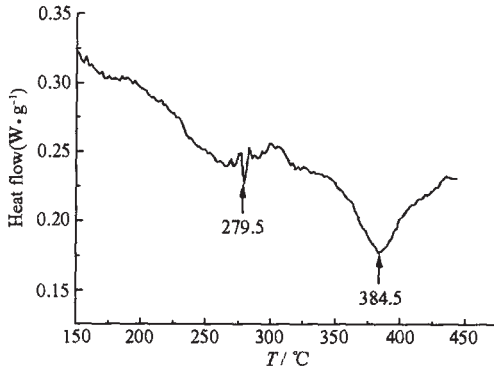


图1 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的 DSC 图  
Fig.1 DSC plot of Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating

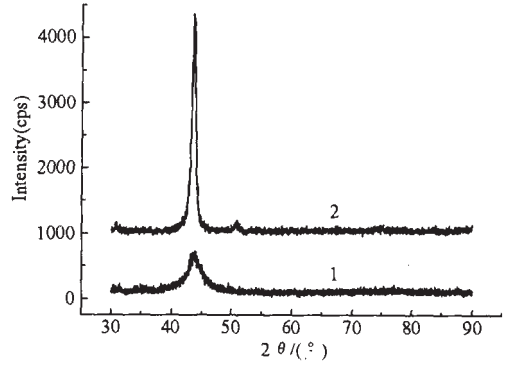


图2 热处理前(曲线 1)后(曲线 2)Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating before (curve 1) and after (curve 2) heat treatment

的 B.

### 2.2 复合镀层的热处理和结构

Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的 DSC 分析结果如图 1 所示. 热处理过程中, 亚稳态的镀层结构必然向稳态结构转变. 前文<sup>[17]</sup>指出, Ni-W-B 合金的 DSC 热处理过程中仅在 373.8 °C 出现一放热峰, 归因于 Ni<sub>4</sub>W 的析出. 与 Ni-W-B 合金的 DSC 分析结果不同<sup>[17]</sup>, 在本实验的温度范围内, 分别在 279.5 °C 左右较宽的温度范围和 384.5 °C 出现两个放热峰, 说明二氧化锆对基质 Ni-W-B 镀层结构的明显影响, 即二氧化锆使得复合镀层的非晶态结构特征更加明显. 与前文<sup>[17]</sup>结果对照, 可以认为 279.5 °C 附近的放热峰包归因于 Ni-W-B 基质镀层的晶化过程, 384.5 °C 处的峰归因于新相 Ni<sub>4</sub>W 微小颗粒的析出.

400 °C、1 h 热处理前后 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的 XRD 谱如图 2 所示, 镀层的结构参数示于表 2. 热处理前(图 2 曲线 1), 复合镀层主要在 2θ 为 43.70° (晶面间距 d=0.2070 nm) 附近出现一衍射强度仅为 484 的漫散射峰, 对应于面心立方 (FCC) Ni(111)晶面结构; 热处理后(图 2 曲线 2), 复合镀层呈现更加明显的晶态特征, Ni(111) 晶面衍射峰的强度迅速提高, 并变得尖锐, 即在 2θ 为 43.62° (晶面间距 d=0.2073 nm) 处衍射强度达到 3249. 基质镀层的微晶尺寸从热处理前的 3.4 nm 提高至热处理后的 9.6 nm. 与标准粉末 Ni 的晶面间距 d 值(0.2034 nm)相比, 退火前后 Ni-W-B 基质镀层结

构的 d 值均较大, 说明退火后基质镀层仍以固溶体形式存在, 且 W 原子周围受到压缩, Ni 原子周围受到拉伸. XRD 图谱中没有发现 ZrO<sub>2</sub> 和 Ni<sub>4</sub>W 的衍射峰, 也许归因于它们在镀层中的含量较低所致. 显然, 上述 DSC 和 XRD 结果清楚说明, 二氧化锆对基质 Ni-W-B 镀层的结构有明显影响, 使得复合镀层的非晶态结构特征更加明显. 热处理后, 镀层微晶尺寸和 Ni(111) 晶面衍射强度迅速增大, 呈现固溶体晶态结构特征.

### 2.3 复合镀层的表面形貌和显微硬度

Ni-W 合金镀层基本上都呈现团粒状表面形态<sup>[7]</sup>. 前文<sup>[7]</sup>研究表明, Ni-W 合金镀层表面由团粒状晶块组成, 尺寸在 3~8 μm 之间, 晶块之间虽然不存在明显的裂纹, 但仍可发现其晶界的存在. 镀层经过热处理后, 晶块尺寸没有发生多大变化, 但其表面变得光滑和相对平整, 晶界也随之消失. 图 3 表示在本实验镀液组成和沉积条件下所获得的 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层热处理前(图 3a 和 3b)和经过 400 °C、1 h 热处理后(图 3c 和 3d)的 SEM 图. 结果表明, 复合镀层同样呈现团粒状结构; 晶块尺寸在 5~15 μm 之间, 不存在裂纹但晶界清晰可辨, 二氧化锆粒子分散于 Ni-W-B 基质镀层中. 热处理后, Ni-W-B 基质镀层表面形貌特征基本不变, 见图 3d. 事实上, 复合镀层经过热处理后, 表面出现蓝色膜. 这显然归因于镀层中 W 的氧化所致. 因此,

表 2 热处理前后复合镀层的 XRD 实验结果

Table 2 XRD experimental results of the composite coating before and after heat treatment

	2θ/(°)	d/nm	D <sub>hkl</sub> /nm	Intensity(cps)
Ni-W-B/ZrO <sub>2</sub> as plated	43.70	0.2070	3.4	484
Ni-W-B/ZrO <sub>2</sub> after heated	43.62	0.2073	9.6	3249



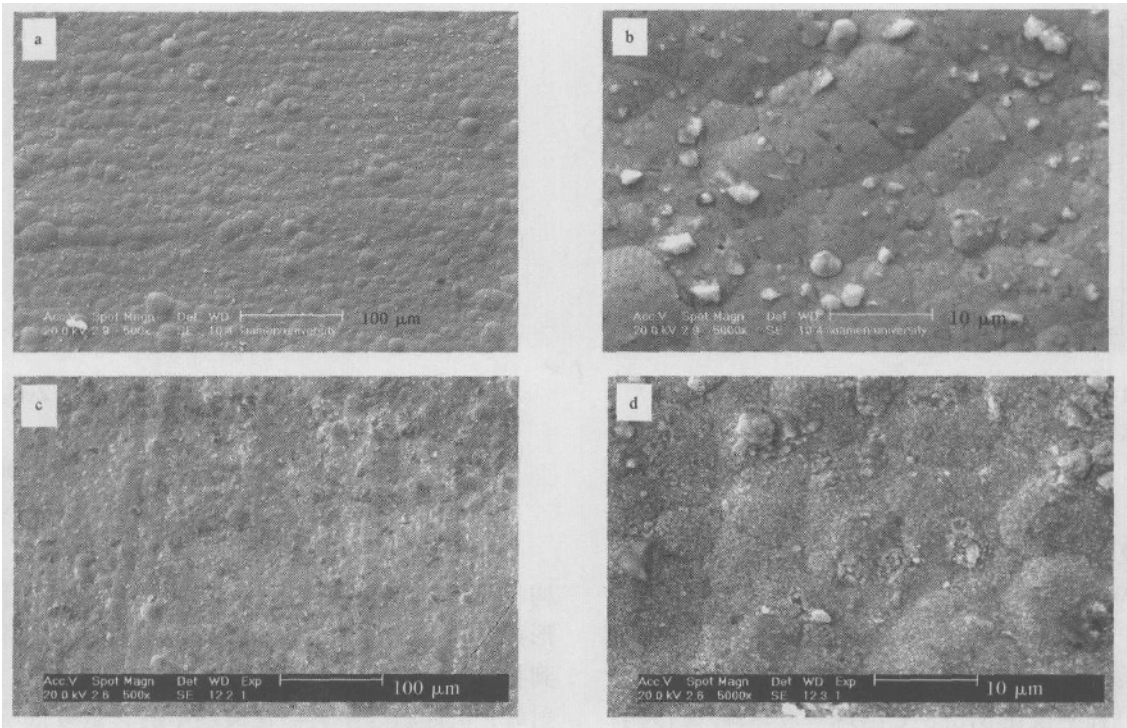


图3 热处理前后 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的表面形貌

Fig. 3 SEM images of Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating before (a, b) and after (c, d) heat treatment

图 3c 和 3d 中镀层不明显的团粒状特征可能源于热处理中晶粒的再结晶和氧化膜的产生。值得注意的是，热处理后，基质镀层中的二氧化锆粒子大量脱落，说明粒子主要是以包埋的形式存在于镀层中，粒子与基质镀层的结合力很小。

镀层显微硬度及其结构，与晶块尺寸、相干应变、位错和晶界等结构变化密切相关。前文<sup>[7]</sup>结果表明，纳米晶 Ni-W 合金电沉积层的显微硬度为 579 kg·mm<sup>-2</sup>，随镀层中的 W 含量提高而增大<sup>[19]</sup>。镀层中少量 B 元素的引入而形成的非晶态 Ni-W-B 合金镀层的显微硬度提高，达到 657 kg·mm<sup>-2</sup><sup>[17]</sup>。在本实验条件下所获得的 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层由于其结构上更加明显的非晶态特征，因而有更高的显微硬度，达到 791 kg·mm<sup>-2</sup>。经 400 °C、1 h 热处理后，复合镀层中的二氧化锆粒子虽然大量脱落，但其显微硬度仍进一步增大，达到 902 kg·mm<sup>-2</sup>，这显然归因于镀层中析出 Ni<sub>4</sub>W 所致。热处理后的复合镀层显微硬度较经 400 °C、1 h 热处理后的 Ni-W 合金的显微硬度 (594 kg·mm<sup>-2</sup>)<sup>[7]</sup> 高，比经 400 °C、2 h 热处理后的 Ni-W-B 合金的显微硬度 (946.0 kg·mm<sup>-2</sup>)<sup>[17]</sup> 低。

## 2.4 复合镀层的腐蚀行为

Ni-W-B 合金在醋酸、磷酸、盐酸、硝酸和氟硼酸体系中呈现优良的耐腐蚀性能<sup>[11]</sup>。本实验中，热处

理前后的 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层在 3% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线腐蚀实验结果如图 4 所示。结果表明，热处理前的复合镀层的腐蚀电势  $E_{\text{corr}} = -0.340$  V，腐蚀电流密度  $j_{\text{corr}} = 1.74 \times 10^{-5}$  A·cm<sup>-2</sup>；热处理过程中，W 的迁移速度较慢<sup>[20]</sup>，导致在镀层表面的偏析，使得镀层的抗腐蚀性能提高。经 400 °C、1 h 热处理后，复合镀层的腐蚀电势  $E_{\text{corr}} = -0.185$  V，腐蚀电流密度  $j_{\text{corr}} = 1.86 \times 10^{-5}$  A·cm<sup>-2</sup>。腐蚀电势的正移，说明复合镀层在热处理后处于更低的电化学活性状态。尽管镀层中的二氧化锆粒子

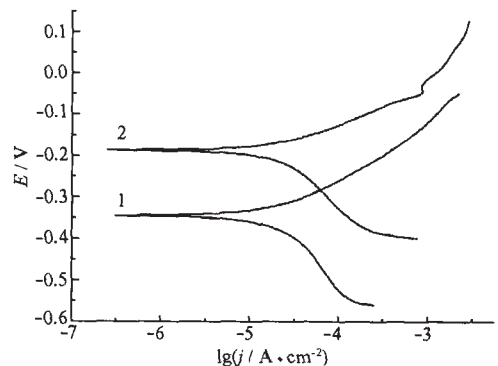


图4 热处理前(曲线 1)后(曲线 2) Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel curves for Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating before (curve 1) and after (curve 2) heat treatment

大量脱落, 但复合镀层的耐腐蚀性能仍进一步提高.

### 3 结 论

在含有二氧化锆的 Ni-W-B 电解液中, 可复合电沉积获得 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合电沉积层. 复合镀层电沉积的电流效率为 35.7%, 其中 Ni 和 W 的分电流效率分别为 19.6% 和 16.1%. 复合镀层的质量组成为 Ni 47.5%、W 40.9%、B 0.9% 和 ZrO<sub>2</sub> 10.7%. DSC 结果说明复合镀层出现镍钨固溶体的晶化过程和 Ni<sub>4</sub>W 的析出. DSC 和 XRD 结果清楚说明, 二氧化锆对基质 Ni-W-B 镀层的结构有明显影响, 使得复合镀层呈现更加明显的非晶态结构特征. 热处理后, 镀层微晶尺寸和 Ni(111) 晶面衍射强度迅速增大, 呈现固溶体晶态结构特征. 复合镀层呈现团粒状结构, 晶块尺寸在 5~15 μm 之间, 不存在裂纹但晶界清晰可辨, 二氧化锆粒子分散于 Ni-W-B 基质镀层中. 由于 Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> 复合镀层结构上更加明显的非晶态特征, 因而比 Ni-W-B 和 Ni-W 合金有更高的显微硬度, 达到 791 kg·mm<sup>-2</sup>. 热处理后, Ni-W-B 基质镀层表面形貌特征基本不变, W 向镀层表面偏析, 复合镀层的显微硬度进一步提高, 电化学活性更低, 抗腐蚀性能增强. 由于复合镀层热处理后二氧化锆粒子大量脱落且显微硬度比热处理后的 Ni-W-B 合金硬度低, 因此, 它应更适合于热处理前在摩擦腐蚀环境中的应用.

### References

- 1 Yamasaki, T.; SchloBmacher, P.; Ehrlich, K.; Ogino, Y. *Nano Struct. Mater.*, **1998**, *10*(3): 375
- 2 Donten, M.; Cesiulis, H.; Stojek, Z. *Electrochi. Acta*, **2000**, *45*(20): 3389
- 3 Fan, C.; Piron, D. L.; Slebo, A.; Paradis, P. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*(2): 382
- 4 Eickemeyer, J.; Selbmann, D.; Opitz, R.; Wendrock, H.; Maher, E.; Miller, U.; Prusseit, W. *Phys. C*, **2002**, *372-376*(2): 814
- 5 Wu, Y.; Chang, D.; Kim, D.; Kwon, S. C. *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, *173*(2-3): 259
- 6 Lindsay, J. *Plat. Surf. Finish.*, **1997**, *84*(2): 24
- 7 Yang, F. Z.; Guo, Y. F.; Huang, L.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *Chinese J. Chem.*, **2004**, *22*(3): 228
- 8 Graef, G.; Anderson, K.; Groza, J.; Palazoglu, A. *Mater. Sci. Eng. B*, **1996**, *41*(2): 253
- 9 Guslienko, Y. A.; Luchka, M. V. *Powder Metall. Met. Ceramics*, **2003**, *42*(7-8): 433
- 10 Cao, G. M.; Yang, F. Z.; Huang, L.; Niu, Z. J.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, *17*(2): 150 [曹刚敏, 杨防祖, 黄 令, 牛振江, 许书楷, 周绍民. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(2): 150]
- 11 Brooman, E. W. *Met. Finish.*, **2000**, *98*(7): 38
- 12 Serek, A.; Budniok, A. *J. Alloy. Compd.*, **2003**, *352*(1-2): 290
- 13 Wang, H.; Xia, W.; Jin, Y. *Wear*, **1996**, *195*(1-2): 47
- 14 Wu, G.; Li, N.; Wang, D. L.; Zhou, D. R. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(11): 996 [武 钢, 李 宁, 王殿龙, 周德瑞. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(11): 996]
- 15 Bercot, P.; Pena-Munoz, E.; Pagetti, J. *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, *157*(2-3): 282
- 16 Chen, X. H.; Cheng, F. Q.; Li, S. L.; Zhou, L. P.; Li, D. Y. *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, *155*(2-3): 274
- 17 Cao, G. M.; Yang, F. Z.; Huang, L.; Niu Z. J.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *T. I. Met. Finish.*, **2001**, *79*(2): 81
- 18 Sagie, E.; Polak, M. *Surf. Sci.*, **2000**, *459*(1-2): 223
- 19 Yang, F. Z.; Cao, G. M.; Xie, J. Y.; Zheng, X. Q.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci.)*, **1999**, *38*(1): 56 [杨防祖, 曹刚敏, 解建云, 郑雪清, 许书楷, 周绍民. 厦门大学学报 (*Xiamen Daxue Xuebao*), **1999**, *38*(1): 56]
- 20 Choi, P.; Al-Kassab, T.; Gartner, F.; Kreye, H.; Kirchheim, R. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**, *353*(1-2): 74

## Electrodeposition, Structure and Properties of an Amorphous Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> Composite Coating\*

Yang Fang-Zu      Ma Zhao-Hai      Huang Ling      Xu Shu-Kai      Zhou Shao-Min

(Chemistry Department, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating was electrodeposited from the Ni-W-B electrolyte solution containing zirconia particles. The electrodeposition, heat treatment, structure, surface morphology, microhardness, and corrosion resistance of the composite coating were studied by means of differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electrochemical techniques. The results showed that the mass composition of the obtained Ni-W-B/ZrO<sub>2</sub> composite coating was Ni 47.5%, W 40.9%, B 0.9% and ZrO<sub>2</sub> 10.7%. DSC combined with XRD results illustrated that zirconia took a remarkable influence on the structure of Ni-W-B matrix, leading the composite coating to a more obvious amorphous characteristics. The composite coating presented in higher microhardness compared to Ni-W-B alloy, granular structure with grain boundaries and crack-free. Zirconia particles were dispersed in the Ni-W-B matrix. After heat treatment at 400 °C for 1 h, surface morphology of the coating was kept almost no changes. The structure of the matrix was transferred to a crystal of Ni-W solid solution, and W was segregated to the surface of the deposit. The microhardness and corrosion resistance were enhanced, whereas most of zirconia particles were gotten rid of from the surface layer.

**Keywords:** Ni-based alloy, Composite coating, Electrodeposition, Amorphous alloy, Heat treatment

Received: May 10, 2004; Revised: July 7, 2004. Correspondent: Yang Fang-Zu (E-mail: smzhou@xmu.edu.cn; Tel/Fax: 0592-2181436).

\*The Project Supported by NSFC(29773039) and NSF of Fujian Province(E0210005)

## 中国工程院化工、冶金与材料工程学部第五届学术会议 第一轮通知

中国工程院化工、冶金与材料工程学部学术年会是中国工程院的重要系列学术活动之一,每两年召开一次,由学部常委会负责实施,至今已举办过四届,均得到中国工程院、科学院、国家有关部委、所在地政府和两院院士、广大专家、学者的大力支持,引起社会各界的广泛关注和强烈的反响。中国工程院化工、冶金与材料工程学部研究决定于2005年11月,在海南省博鳌召开学部第五届学术会议。会议的主题为“建设资源节约型和生态环保型社会——化工、冶金与材料的发展战略”,会议将围绕建设资源节约型和生态环保型社会,就石油、化工、冶金与材料的发展战略进行探讨和交流,并涵盖与石油、化工、冶金与材料相关的学术领域,对促进学科交叉,各学科领域的技术创新,实现我国石油和化学工业、冶金和材料工业的可持续发展将发挥重要作用。

参加会议人员将包括中国工程院、中国科学院百名院士及国内石油化工专家、冶金与材料专家等,预计300多人。

会议论文以正式出版物的形式在会议召开前夕出版,现征集论文。请您在来稿时注明“中国工程院年会论文”字样,提交的论文保存为word文档,用E-mail以附件形式发送到编辑部。同时将论文保密审查证明原件寄送编辑部。稿件中务必提供投稿人的电话、通信地址、E-mail等联系方式。

编辑部联系方式: E-mail: liuhz@ripp-sinopec.com

地址: 北京市914-9信箱《石油炼制与化工》编辑部 邮政编码: 100083

联系人: 刘鸿洲 电话(传真) 010-62311582

热忱欢迎化工、冶金与材料及相关领域的两院院士、专家、学者踊跃投稿,参加会议!

中国工程院化工、冶金与材料工程学部

二〇〇四年八月