



DIANDU HEJIN JISHU JI YINGYONG



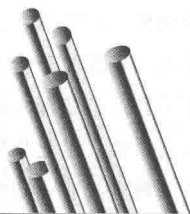
电镀合金 技术及应用

陈治良 主编



化学工业出版社

DIANDU HEJIN JISHU JI YINGYONG



电镀合金 技术及应用

陈治良 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《电镀合金技术及应用》在介绍金属结构及合金热力学基础上,全面阐述了合金沉积(电镀合金)的电极电位计算、合金沉积的电结晶过程、合金沉积的传质过程及其对合金沉积的影响,对合金沉积电化学分析方法与研究方法、合金沉积的阳极、合金覆盖层的腐蚀及若干常见合金沉积工艺也进行了深入介绍。

本书适合电镀、电化学加工、应用电化学等专业大专院校师生、相关研究人员,及其他对合金电镀有兴趣且具有一定电化学基础的技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

电镀合金技术及应用/陈治良主编. —北京:化学工业出版社, 2016.1

ISBN 978-7-122-25537-2

I. ①电… II. ①陈… III. ①镀合金 IV.

①TQ153.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 258232 号

责任编辑:段志兵

文字编辑:孙凤英

责任校对:程晓彤

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张21½ 字数415千字 2016年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

I 前言 I

电镀技术的发展一方面体现在电镀工艺方法的改进上,另一方面体现在开发新的镀层上。新开发的镀层不仅仅使耐腐蚀性能提高,还能够开发出一些具有特殊的功能,比如具有特殊电磁功能、焊接功能的镀层。在这些方面,单金属镀层的各种性能都已经被人们所掌握,只有一些合金镀层的性能还有待研究。因此,合金电镀在耐腐蚀性和其他功能镀层方面都具有极其重要的作用。

同时,合金电镀涉及的理论更深,工艺更加复杂。合金电镀方面理论水平的提高,必然促进电镀技术水平的提高,这对于推动我国工业技术水平的提高具有重要意义。目前,专门的合金电镀技术著作很少,因此,编写一本合金电镀技术方面的书籍,能够提高合金电镀技术的理论水平,促进合金电镀技术的推广与应用,在工业产品的防腐蚀等方面具有重要意义。

《电镀合金技术及应用》结合了笔者主持和参加多个部级科研课题、企业生产和质量公关课题的研究成果,面向我国当前电镀合金的实际需求,参考了国内外在合金沉积理论方面及在合金电镀工艺方面的最新资料,全面系统地阐述了合金电沉积的理论与生产工艺应用。

本书力图既适合于教学科研单位的读者,又适合于车间电镀技术人员,尽量层次清晰,相互衔接,覆盖面宽,知识面广。内容包括金属的结构、成键与能带模型、合金沉积的电极电位、合金沉积的传质过程、合金沉积的结晶、合金沉积的阳极、合金镀层的腐蚀、二元合金电镀工艺和三元合金电镀工艺等。

本书编写过程中,长安工业(集团)有限责任公司刘菊英高级工程师进行了大量校对、打印与誊写等工作,宁静、刘蓉同志参与了部分书稿的编写、校对、打印等工作。

在本书编写过程中,重庆大学化学化工学院陈昌国教授、刘渝萍副教授,国家镁合金材料工程技术研究中心张丁非教授以及长安工业(集团)技术部瞿章林、熊焱、何贤林和梅庆斌等领导给予了大力帮助和支持,在此一并表示衷心感谢。

由于时间仓促,加之作者水平所限,存在的不妥之处,热忱欢迎广大读者批评指正。笔者乐于就相关问题进行探讨,以利提高。

陈治良
于重庆

I 符号说明 I

bcp 体心立方密堆积

ccp 立方最密堆积

hcp 六方最密堆积

ΔH_{sub} 蒸发焓

Δh_{sub} 单个原子蒸发热

u_{AB} 金属晶体中相邻两原子 A 与 B 之间的键能

u_{AA} 金属晶体中相邻两原子 A 与 A 之间的键能

u_{BB} 金属晶体中相邻两原子 B 与 B 之间的键能

V_{m} 多种元素组成的晶体的摩尔体积

U_{m} 多种元素组成的晶体的摩尔内能

H_{m} 多种元素组成的晶体的摩尔焓

C_{s} 物质在电极表面的浓度

j_{d} 极限扩散电流密度

X_{A} A 原子的摩尔分数

X_{B} B 原子的摩尔分数

N_{A} 阿弗加德罗常数

S_{m} 多种元素组成的晶体的摩尔熵

G_{m} 多种元素组成的晶体的摩尔自由能

$\overline{\Delta G_{\text{A}}}$ 合金中 A 组元与纯组分的自由能之差

h 普朗克常数

ψ 电子运动波函数

a 活度

γ 活度系数

G 自由能

μ 化学位

$\bar{\mu}$ 电化学位

ψ 外电位

χ 表面电位

ϕ 内电位

φ 具有参比电极的相对电极电位

η 偏离平衡电位的过电位

D_i i 组分的扩散系数

u_i i 组分的淌度
 c_i i 离子的浓度
 I 电流强度
 v_i i 离子的电迁移速度
 F 法拉第常数
 c_0^* 电化学分析时, 溶液的初始浓度或溶液本体浓度
 i 电化学分析时, 电流密度
 i_d 电化学分析时, 极限扩散电流密度
 δ 扩散层厚度
 $\pi_{c,i}$ 粒子 i 在单位时间、垂直于运动方向的单位截面积上流过的量
 $\pi_{e,i}$ i 离子的电迁移量
 $\pi_{d,i}$ i 离子的扩散流量
 c_i^0 i 组分溶液本体浓度
 c_i^s i 组分电极表面浓度
 j 电流密度
 c_R^0 还原型离子在本体溶液中的浓度
 c_O^0 氧化型离子在本体溶液中的浓度
 c_O^s 氧化型离子在电极表面的浓度
 c_R^s 还原型离子在电极表面的浓度
 j_0 交换电流密度
 α 、 β 正逆向反应的传递系数
 $\vec{j}$ 正向进行反应电流密度
 $\overleftarrow{j}$ 逆向进行反应电流密度
 $\vec{k}$ 正向反应速率常数
 $\overleftarrow{k}$ 逆向反应速率常数
 r_{dep} 生长点沉积速率
 r_{sep} 原子从生长点分离开来的速率
 $[\text{ksp}]$ 沉积表面晶体生长点浓度
 τ_{sep} 生长点上吸附原子的停留时间
 τ_{ad} 沉积表面吸附原子的停留时间
 $[\text{AA}^*]$ A 与 A 原子结合的生长点浓度
 $[\text{AB}^*]$ A 与 B 原子结合的生长点浓度
 M 摩尔质量
 ρ 密度

- g_{AB} 电解质组分 B 相对于组分 A 在扭结位 A^* 选择常数
- g_{AC} 电解质组分 C 相对于组分 A 在扭结位 A^* 选择常数
- g_{BA} 电解质组分 A 相对于组分 B 在扭结位 B^* 选择常数
- g_{BC} 电解质组分 C 相对于组分 B 在扭结位 B^* 选择常数
- g_{CA} 电解质组分 A 相对于组分 C 在扭结位 C^* 选择常数
- g_{CB} 电解质组分 B 相对于组分 C 在扭结位 C^* 选择常数
- $\Delta G_{AXB_{1-X}}$ 从电镀液沉积为合金镀层 A_XB_{1-X} 的吉布斯自由能变化
- $\Delta G_{AXB_{1-X}}^h$ 合金镀层 A_XB_{1-X} 的吉布斯自由能
- $\Delta^\ominus G_{AXB_{1-X}}$ 合金 A_XB_{1-X} 的标准吉布斯自由能

I 目录 I

第1章 合金电镀基础——金属的结构、成键与能带模型	001
1.1 金属结构与金属键	001
1.1.1 金属结构	001
1.1.2 金属键	007
1.2 合金热力学	010
1.2.1 合金热力学模型	010
1.2.2 合金热力学计算	021
1.3 金属的费米能级与镀层表面电子转移	039
1.3.1 电子跃迁的隧道效应	040
1.3.2 弗兰克-康登(Frank-Condon)原理	043
1.3.3 金属和溶液中电子能级的分布	043
1.3.4 电极/溶液界面的电子跃迁	046
1.3.5 平衡电位下和电极极化时的电子跃迁	048
第2章 合金沉积的电极电位	051
2.1 金属沉积的电极电位与电流	051
2.1.1 “孤立相”的几种电位	051
2.1.2 离子与溶剂的相互作用	055
2.2 合金组织对沉积电位的影响	057
2.2.1 单金属沉积电极电位	057
2.2.2 合金电镀的电极电位	059
2.2.3 合金热力学对电极电位的一种推算方法	067
2.2.4 合金共沉积的条件	070
2.2.5 合金共沉积分类	071
2.3 配离子的平衡电位	073
2.4 在不同金属基底上的电沉积	076
第3章 合金沉积的传质过程	078
3.1 电沉积的三种传质过程	078
3.1.1 三种传质方式	078
3.1.2 三种传质方式电荷传递	080
3.2 扩散传质对合金沉积电极电位及电流密度的影响	082
3.2.1 单金属沉积的扩散传质	082
3.2.2 单金属沉积的电极电位	083
3.2.3 合金沉积的电流密度	085

3.2.4 合金沉积的电极电位	086
3.3 电荷传递步骤和传质联合控制下的稳态伏安曲线	087
3.4 扩散控制下电沉积随时间的变化过程	092
3.4.1 电流随时间的变化	092
3.4.2 电位随时间的变化关系	096
3.5 扩散研究的新方法	097
3.5.1 Maxwell-Stefan 方程	098
3.5.2 多组分体型的普遍化 Maxwell-Stefan 方程	100
3.5.3 电解质溶液	102
第 4 章 合金电沉积过程中电子转移动力学过程	105
4.1 电极上的化学反应	105
4.2 单金属沉积的电子转移动力学过程	106
4.3 高过电位下的电化极化规律	113
4.4 低过电位下的电化极化规律	116
4.5 电极多电子转移步骤	118
4.6 合金沉积的电子转移动力学过程	121
4.7 合金电沉积行为的理论解释	126
4.8 电沉积合金的微结构	131
第 5 章 合金沉积的结晶	133
5.1 金属电沉积的基本历程和特点	133
5.1.1 金属电沉积的基本历程	133
5.1.2 金属电沉积过程的特点	134
5.2 金属的阴极还原过程	135
5.2.1 金属离子从水溶液中阴极还原的可能性	135
5.2.2 简单金属离子的阴极还原	137
5.2.3 金属络离子的阴极还原	137
5.3 金属电结晶过程	139
5.3.1 沉积表面的吸附原子	140
5.3.2 合金电沉积	145
5.3.3 电结晶形核过程	150
5.3.4 在已有晶面上的延续生长	157
5.4 不同基体上电沉积的动力学探讨	160
第 6 章 合金电沉积的研究方法	161
6.1 极谱分析方法	161
6.2 伏安方法	167
6.2.1 线性扫描伏安方法	168
6.2.2 循环伏安方法	174

6.3 阻抗分析方法	177
6.3.1 阻抗分析方法原理	177
6.3.2 由阻抗求动力学参数	183
6.3.3 混合电位下的交流阻抗	187
6.4 流体动力学方法	194
6.5 数值模拟的方法	197
第 7 章 合金镀层的阳极	198
7.1 金属阳极溶解过程的一般特点	198
7.2 金属钝化的理论解释	202
7.2.1 金属钝化的原因	202
7.2.2 成相膜理论	203
7.2.3 吸附理论	204
7.3 影响金属阳极过程的主要因素	205
7.3.1 金属本性的影响	205
7.3.2 溶液组成的影响	206
7.4 钝态金属的活化	209
7.5 合金镀层的阳极	210
第 8 章 合金镀层的腐蚀与防护	212
8.1 金属的腐蚀	212
8.1.1 电化学腐蚀原理	212
8.1.2 金属的稳定性	222
8.2 金属防腐蚀	225
8.2.1 材料的表面处理	225
8.2.2 电化学保护	227
8.2.3 缓蚀剂的防腐蚀作用	228
第 9 章 锌基合金电镀工艺	230
9.1 仿金电镀	230
9.1.1 工艺规范	231
9.1.2 溶液的配制方法	231
9.1.3 成分和工艺条件的影响	231
9.1.4 无氰仿金电镀	233
9.1.5 镀后处理	233
9.1.6 注意事项	233
9.1.7 合金镀层故障处理	233
9.1.8 不合格镀层退除	234
9.2 电镀锌铁合金	235
9.2.1 硫酸盐及氯化物镀锌铁合金	235

9.2.2	焦磷酸盐镀锌铁合金	238
9.2.3	锌酸盐镀锌铁合金	241
9.2.4	锌铁合金镀层的电镀后处理	243
9.3	电镀锌镍合金	246
9.3.1	氯化物体系电镀锌镍合金	247
9.3.2	硫酸盐体系电镀锌镍合金	252
9.3.3	硫酸盐-氯化物镀液电镀锌镍合金	254
9.3.4	锌酸盐电镀锌镍合金	255
9.3.5	锌镍合金镀层的钝化处理	257
9.3.6	锌镍合金镀层的除氢处理	260
9.3.7	不合格锌镍合金镀层的去除	260
9.4	电镀锌钴合金	260
9.4.1	氯化物电镀锌钴合金	260
9.4.2	锌酸盐电镀锌钴合金	262
9.4.3	硫酸盐体系电镀锌钴合金	263
第 10 章	锡基合金电镀工艺	267
10.1	铜锡合金	267
10.1.1	铜锡合金的分类、特性与用途	267
10.1.2	氰化镀铜锡合金	268
10.1.3	无氰镀铜锡合金工艺	271
10.2	锡镍合金电镀	272
10.2.1	锡镍合金的特性与用途	272
10.2.2	氯化物镀锡镍合金工艺与应用	273
10.2.3	其他锡镍合金电镀工艺	274
10.2.4	装饰性黑色(枪色)锡镍合金和黑锡镍铜合金	276
10.3	锡钴合金电镀	280
10.3.1	镀液的成分及工艺条件	280
10.3.2	镀液的配制	282
10.3.3	工艺流程和镀后处理	282
10.3.4	操作注意与镀液的维护	282
10.4	铅锡合金电镀	283
10.4.1	铅锡合金的特性	283
10.4.2	电镀工艺与应用	284
10.4.3	镀液成分与作用	286
10.4.4	镀液的配制	287
10.4.5	镀液的管理与维护	287
10.4.6	铅锡合金常见故障	288

10.4.7 不良镀层的退除	290
10.5 锡锌合金电镀	290
10.5.1 氰化物电镀锡锌合金	291
10.5.2 柠檬酸盐电镀锡锌合金	293
10.5.3 焦磷酸盐电镀锡锌合金	295
10.5.4 氟硼酸盐电镀锡锌合金	296
10.5.5 锡锌合金镀层的钝化处理	296
10.5.6 锡锌合金镀层的退除	298
第 11 章 镍基合金及其他二元合金电镀工艺	299
11.1 镍铁合金电镀	299
11.1.1 成分及工艺条件	300
11.1.2 镀液的配制	301
11.1.3 镀液成分作用及维护	301
11.1.4 故障及其排除方法	303
11.2 镍磷合金电镀	305
11.2.1 镀液成分及工艺条件	306
11.2.2 镀液的配制和维护	306
11.2.3 主要成分和工艺参数的影响	307
11.3 镍钯合金电镀	308
11.3.1 镀液成分及工艺条件	308
11.3.2 镀液的配制	310
11.3.3 镀液成分及工艺参数的影响	310
11.4 镍钨合金电镀	312
11.4.1 性质与用途	312
11.4.2 镀液成分及工艺条件	313
11.4.3 镀液成分及工艺参数的影响	313
11.5 其他二元合金电镀	315
11.5.1 镉钛合金电镀	315
11.5.2 锌铬合金电镀	315
第 12 章 多元合金电镀工艺	317
12.1 镀锌镍铁合金	317
12.1.1 锌镍铁合金的特性与用途	317
12.1.2 镀液的成分及工艺条件	317
12.1.3 镀液的配制	318
12.1.4 镀液的维护与控制	318
12.1.5 不良镀锌镍铁合金层的退除	319
12.2 滚镀光亮锌铁钴合金	319

12.2.1	电镀锌铁钴合金的性质和用途	319
12.2.2	镀液的配制	320
12.2.3	镀液的维护	320
12.2.4	滚镀锌铁钴合金常见故障及对策	320
12.3	电镀锡钴锌合金	320
12.3.1	电镀锡钴锌工艺规范	321
12.3.2	镀液的配制	321
12.3.3	镀液成分作用及其维护管理注意事项	321
12.3.4	故障处理	322
12.3.5	钝化	322
参考文献		323

第1章

合金电镀基础——金属的结构、成键与能带模型

1.1 金属结构与金属键

1.1.1 金属结构

合金镀层的电沉积与合金的结构性质密切相关。合金结构对于计算合金自由能、合金中每一组分的化学势至关重要。本书将要阐述利用合金自由能计算合金的沉积电位，这对于合金自由能的计算、了解合金的结构性质是必不可少的。

了解合金的结构性质，首先应了解单质金属的结构性质。单质金属由金属原子堆砌而成，各原子间通过金属键相连。因此，金属晶体中存在着很多间隙。这种间隙对金属的性能、形成合金后的晶体结构、固态下原子在金属中的扩散等都有重要影响。比如，电镀过程中，由于金属的空隙比氢原子大，吸附在镀层表面的氢原子向镀层扩散，使基体金属强度大为降低。因此，金属电镀完成后，一般都有一道驱氢的工序。

在金属中加入其他金属或非金属元素组成合金，合金组元间交互作用形成具有一定结构和一定成分的合金相。按照合金相中组成合金的组元原子的存在方式，合金相可以分为固溶体与中间相两大类。

利用合金的相图能对此很好地说明。在合金相图中，位于其端部、与纯组元连接的常常形成固溶体，而在中间位置的常常形成中间相。因此，根据合金相在相图中的位置可以将合金分为固溶体和中间相，固溶体又称端际固溶体。固溶体之外的其他相，在相图中的位置不和端际相连，都是化合物，它们的晶体结构和组成它们的组元不相同，简称为中间相。

在合金相中，对于固溶体来讲，组成合金的异类原子能够以不同比例均匀混合，相互作用，其晶体结构与组成合金的某一组元相同。而对于合金相中的中间相，组成合金的异类原子有固定的比例，而且晶体结构与组成组元均不相同，这种合金相又叫做化合物。

与溶液相似，在由 A、B 两个组元组成的固溶体中，如果 A 是溶剂，B 就是溶质。固溶体与溶剂 A 的晶体结构相同。如果 A 是纯金属，B 溶入 A 后形成的固溶体（即以纯金属为基形成的固溶体）叫做第一类固溶体。如果 A 本身是一个化合物，例如 Ni_3P ，这时若有其他元素（例如钴、铁）再溶入 A，所形成的固溶体（即以化合物为基的固溶体）叫做第二类固溶体。许多化合物可以溶解组成该化合物的组元，例如 CuZn 是个化合物，它既可以溶解铜，也可以溶解锌。这样的固溶体也叫中间相。本节着重讨论第一类固溶体。

固溶体又分为置换固溶体和填隙固溶体。当溶质分子很小时，形成填隙固溶体，又称为间隙固溶体。只有如氢、氧、氮、碳和硼等元素才能作为溶质与金属构成填隙固溶体。这类固溶体的溶质原子存在于溶剂原子间的间隙中。

当溶质分子与溶剂分子大小相近时，形成置换固溶体。大多数固溶体晶体结构与溶剂晶体结构相同，当溶质与溶剂大小相近似，电负性相差不大时，溶剂原子被溶质置换，溶质原子占据溶剂原子应占的位置，溶剂与溶质能有较大的固溶度。如果两种组元可在整个二元系的各种成分比例下置换，它们就形成连续固溶体。

某些固溶体可能同时兼有两种形式，例如硅和锰溶入固态铁中可以形成置换固溶体，如果合金中同时含有碳、氮、硼等元素，则这些元素又可以以间隙固溶的方式溶入这个固溶体。所有这些元素都溶解在铁中，形成一个单一的固溶体。

不同溶质原子在同一溶剂中的溶解度是不同的，有的可以以任何比例相互溶解，例如镍和铜、铁和铬、金和银等，这叫做无限互溶；如果溶质在溶剂中的溶解度有一定限度，则叫做有限互溶。形成的相应固溶体分别叫做无限固溶体和有限固溶体。在有限互溶的情况下，溶解度与温度有关，多数是随温度升高而增大。

固溶体的晶体结构虽然和溶剂相同，但点阵常数将发生变化。这是因为如果是置换固溶体，溶剂和溶质原子半径可能不同；而如果是间隙固溶体，溶质原子半径可能大于溶剂的原子间隙。

两种金属原子半径的相互接近、单质的结构形式相同以及物理性质和化学性质相近时，有助于形成固溶体。过渡元素符合这些条件，往往可以形成一完整的固溶体体系。表 1-1 所列三组金属元素，每组金属至少可与一种同组金属形成一完整的固溶体，如 Mo-W 、 Ag-Au 与 Ni-Pd 二元合金。

表 1-1 一些金属的结构形式

结构形式	金属元素
bcp	Cr, V, α -Fe
ccp	Au, Ag, Cu, Ni, γ -Fe, β -Co, Pt, Ir, Rh
bcp	W, Mo

当高价金属分散于低价金属中时，固溶度往往相对较大。例如，锌在银中，固溶度为 37.8%原子锌；而银在锌中，仅为 6.3%原子银。同样，锌在铜中，固溶度为 38.4%原子锌；而铜在锌中，仅为 2.3%原子铜。

金属化合物有两种主要形式，一种是组成确定的金属化合物，另一种是组成可变的化合物。易于生成组成可变的金属化合物，是合金独有的化学性能。生成金属化合物时，在相图和结构-性能关系图上就具有转折点。

就结构而言，金属化合物的结构类型一般不同于纯组分在独立存在时的结构类型。在金属化合物中，各种原子在结构中的位置已经有了分化。

过渡金属与周期表右半部的一个金属形成的合金体系，通常其结构类型决定于每个原子平均摊到的价电子数，即决定于总的价电子数除以总的原子数的商值，所以称这种金属化合物为电子化合物。常见电子化合物的结构见表 1-2。计算这种商值时特别注意：Ge、Si、Sn、Pb 按 4 价计算；Al、Ga、In 按 3 价计算；Zn、Cd 与 Hg 按 2 价计算；Au、Ag 与 Cu 按 1 价计算；第Ⅷ族按 0 价计算。

表 1-2 常见电子化合物的结构

$\frac{\text{电子数}}{\text{原子数}}$	$\frac{21}{13}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{3}{2}$	
结构类型	γ -黄铜型	六方密堆积	β -Mn 型	CsCl 型或体心立方型 (ϵ 相)
合金	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	AgZn_3	Au_3Al	Cu_3Al
	Cu_9Al_4	CuZn_3	Ag_3Al	Cu_5Sn
	Cu_5Zn_8	Cu_3Sn	CoZn_3	CuZn
	$\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$	Ag_5Al_3	Au_5Si	CoAl
	$\text{Co}_5\text{Zn}_{20}$	Au_3Sn		AgCd
	$\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$	AuCd_5		AgZn
	$\text{Pt}_5\text{Zn}_{20}$	CuZn_3		ZnAu
	Ag_5Hg_8			Cu_3Ga
	Ag_5Zn_8			FeAl
	Au_5Zn_8			NiAl

从成分上讲,合金的基本组成部分叫做组元。组元可能是纯元素,例如铜-镍合金中的铜和镍;也可以是化合物,如铁-硫化铁合金中的 FeS ,镍磷合金中的 Ni_3P 等等。由两个组元组成的合金叫做二元合金,三个组元组成的合金叫做三元合金。

固态合金中的相是合金组织的基本组成部分,它具有一定的晶体结构和性质,而且具有均匀的化学成分。从组织上看,固态合金可以由一种或数种相组成。一个合金中,相与相之间是由界面隔开的,越过界面,结构与性质都会发生突然的改变。由一种相组成的合金叫做单相合金,而由几种不同的相组成的合金叫做多相合金。不同的相具有不同的晶体结构。

在加热或冷却过程中,合金组织可能随温度变化而发生变化。在冶炼过程中,在熔融状态时是互溶的两种金属,当冷却后就可能不互溶,变为更加有顺的结构。为了保持金属熔融时的无序状态,快速冷却熔融状态的合金,能保持熔融状态的组织结构,这就是淬火。当合金组织退火(缓慢冷却)时,合金组织趋向有序状态。将有序的合金组织加热,温度超过某一临界温度(此温度随组成变化而变化),会从有序结构转变为无序结构。

在电镀过程中,一般不经过熔融状态。电镀过程中结晶组织尽量形成自由能较小的合金组织。但在电镀后通常需进行去氢处理,这有可能使合金组织发生微小的变化。

电镀形成的金属镀层,结晶时不通过高温凝固,因此整个镀层均匀致密,不具备形成一个晶体的条件,镀层中也就较少晶体间的晶界。但在电镀金属层常常存在应力,这种应力常常导致裂纹。

金属和氢、硼、碳、氧和氮等元素形成的化合物,金属原子形成骨架结构,而氢、硼、碳、氧和氮等较小的非金属原子填入间隙中,形成间隙化合物或间隙固溶体,填入空隙的原子与金属形成共价键。形成的间隙化合物常常具有较高的硬度和熔点。在生产中,钢铁渗碳或渗氮,就是在一金属零件中渗进氮原子或碳原子,增强零件硬度。间隙化合物构型也常常与电子浓度有关,这里不做过多叙述。

绝大多数典型金属都具有高对称性的简单晶体结构。最典型的是面心立方结构、体心立方结构和密排立方结构。

图 1-1~图 1-3 表明三种典型晶体结构的间隙。其中六个原子之间的间隙称为八面体间隙,四个原子之间的间隙称为四面体间隙。图中实心球代表金属原子,令其半径为 r_A ,空心小球代表间隙,令其半径为 r_B 。 r_B 实际上是表示能放入间隙内的小球的最大半径,如图 1-4 所示。

利用立体几何可以求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙 r_A/r_B 数值,计算结果见表 1-3。