



華夏英才基金學術文庫

高誠輝 著

非晶态合金镀 及其镀层性能



科学出版社

www.sciencep.com



华夏英才基金学术文库

非晶态合金镀及其镀层性能

高诚辉 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部系统论述非晶态合金镀层的制备原理、工艺及其性能的专著。全书共十章,第一章评述了非晶态合金镀研究的进展与现状;第二章分别介绍非晶态合金镀层的判定、研究方法、结构模型和缺陷;第三章简述了非晶态合金镀的基础理论和原理、常用工艺;第四章分析了非晶态合金镀层的形成条件和生成机理;第五章论述了非晶态合金镀层的晶化、结构弛豫及其摩擦稳定性;第六章阐述了非晶态合金镀层的力学性能;第七章叙述了非晶态合金镀层边界润滑条件下影响摩擦学性能的因素,非晶态镀层的磨料磨损、微动磨损以及非晶态复合镀层的摩擦学性能;第八章介绍了非晶态镀层的耐蚀性、储氢性能和电极性能;第九章论述非晶态镀层的电阻特性和磁特性及其影响因素;最后介绍非晶态合金在电子、航空航天、机械、军工、石油化工及其他领域的应用。

本书可供电镀工作者和湿法冶金工程技术人员阅读,也可供从事材料科学与工程、表面科学与工程、非晶态固体等研究的科技人员及高等院校的本科生、研究生、教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

非晶态合金镀及其镀层性能/高诚辉著. —北京:科学出版社,2004
(华夏英才基金学术文库)
ISBN 7-03-012212-7

I. 非… II. 高… III. 非晶态合金-镀合金 IV. TQ153.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 082042 号

责任编辑:巴建芬 / 文案编辑:孙克玮 / 责任校对:刘小梅

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年4月第 一 版 开本:15(720×1000)

2004年4月第一次印刷 印张:30 1/2

印数:1—2 000 字数:582 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

科学技术高速发展的今天,许多高新技术的发展都依赖于材料的研究,新型材料不断涌现,非晶态合金就是其中之一。它是当代材料科学广泛研究的一个新领域,也是一种发展迅速的重要新型材料。

非晶合金,在结构上与晶体的本质区别是不存在长程序,原子排列没有平移周期性,不存在位错、孪晶、晶界等晶体缺陷。结构的特殊性决定了它的一系列优异特性,如高透磁率和磁歪性、超导性、低损耗磁芯特性、耐放射线特性、催化特性、高耐蚀性、高强度和高耐磨性,因此引起人们极大的重视。近 20 多年来,非晶合金的开发、理论研究及其应用都得到了迅速的发展。

目前,可以制作非晶合金的类型有:

- 1) 金属-金属系;
- 2) 金属-半(非)金属系;
- 3) 金属-稀土系。

其中,容易制得非晶合金的是铁组金属(Fe, Ni, Co)与半金属(B, P, C, S 等)的组合。

非晶合金常通过液体急冷法、气相沉积法、溶液(熔体)离子镀等方法制备。其中溶液离子镀是获得非晶合金最为经济、简便的技术手段,且可大面积镀覆。因此该法日益受到人们的重视,现已研制开发了数十种非晶态合金镀层,其中一些作为功能镀层已广泛应用于电子、航空航天、军事工业、机械装备、石油化工、食品轻纺等部门,并取得了显著的效果。

国内外有关非晶态材料(固体)的书籍近 10 多年陆续出版了不少,主要以熔体急冷所获得非晶态材料为主要对象,大多着重于非晶态固体的结构模型和物理图像,也有对非晶态合金做了全面的介绍,但就作者所知,目前国内尚未见有专门论述非晶态镀层的制备及其各种特性的书籍,国外也极少见。

为了系统整理和集中反映非晶合金镀及其镀层性能研究的学术进展和科技成就,增进跨学科领域之间的学术交流,加强科学技术研究与社会、尤其是与经济建设主战场的沟通,充分发挥科学技术是第一生产力的作用,促进科技成果的转化,作者撰写了本书。目的是为了帮助读者全面了解非晶态合金镀层的制备技术、结构与缺陷,形成机理及其稳定性,各种特殊性能以及已开发的应用领域。希望广大读者能从本书获得裨益是作者的最大心愿。

非晶态合金镀层是一种功能性镀层。因此,本书以非晶态合金镀层为主要对

象,从非晶态合金镀的研究发展过程和现状着手,在简要介绍非晶态合金的结构、缺陷以及研究方法的基础上,分别论述了几种非晶态合金镀层的制备方法、非晶态合金镀的基础理论、原理和常用工艺;非晶态合金镀层形成的热力学、动力学条件、生长方式和形成机理;非晶态合金镀层的晶化、结构弛豫及其摩擦稳定性;非晶态合金镀层的力学性能、摩擦学性能、化学性能、物理性能及其各种影响因素;最后介绍了非晶态合金镀层的应用情况。全书重点在于非晶态合金镀层的制备工艺及其影响因素,以使其作为功能镀层获得更为广泛的应用。本书着重点也在于阐述非晶态合金的各种特性,尤其是非晶态合金镀层的摩擦学性能,目前尚未见有一本书籍论及,而非晶态合金作为耐磨耐蚀镀层已获得较广泛的应用。

本书写作的素材主要是以作者的博士论文以及作者所在的研究小组近几年的研究作为主,同时考虑到学科内容,知识结构的系统性和全面性,参考了本领域国内外学者研究的新进展,在此基础上撰写了本书。全书的书写既考虑了学科内容的完整性,又要突出本书的独特之处。本书采用详略手法,一般其他相关书籍有论述的略写,新的内容详述。整体结构可分为四大部分,即非晶态镀层的结构,非晶态镀层的制备方法和基本原理,非晶态镀层的各种性能及其应用。全书共 10 章,尽量反映有关领域发展的最新水平,并使其更靠近工程实际,旨在促进这种新型功能镀层进一步的开发和广泛的应用。

成书之际,特向导师雷天觉院士、赵源教授、黄水兴教授过去的悉心指导和帮助表示深深的敬意和衷心的感谢!在武汉材料保护研究所和中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开发研究室工作期间,得到两个单位领导、同事和朋友的支持、关心和帮助,作者在此一并表示衷心的感谢!

本书的研究工作得到中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室基金、福建省自然科学基金等多个项目的资助;本书的出版得到华夏英才基金和福建省百千万人才基金的资助;本书的写作过程得到福建省委统战部、福州大学各级领导和同仁的鼓励和支持;资料整理和图片的绘制得到研究小组同仁、博士研究生和硕士研究生的协助,在此表示衷心的感谢!同时感谢科学出版社领导和编辑在本书出版过程中所给予的支持和帮助!

本书内容新,涉及的学科多,由于作者水平有限,书中难免存在不妥、谬误和遗漏之处,恳请有关专家与读者惠予指正,作者先期致谢!

高诚辉

2004.2 于福大园

目 录

前言

第一章 绪论..... 1

参考文献 4

第二章 非晶态合金镀层的结构..... 6

第一节 非晶态合金镀层的判定 6

一、非晶态合金镀层结构的主要特征 6

二、非晶态合金镀层的判定 7

第二节 非晶态结构的研究方法 9

一、径向分布函数法 9

二、扩展 X 射线吸收谱法 14

三、正电子湮没方法 15

四、电子显微分析技术 17

五、电子能谱分析 20

六、热分析法 22

七、其他方法 23

第三节 非晶态合金镀层的结构模型..... 25

一、微晶模型 25

二、密排面无序堆垛模型(DDG)..... 26

三、无规密堆模型(DRP) 26

第四节 非晶态合金镀层的缺陷 29

一、自由体积模型 29

二、线缺陷 30

三、应力涨落缺陷 31

四、非晶态合金中缺陷的正电子湮没的研究 34

参考文献 35

第三章 非晶态合金镀层的制备 39

第一节 电解沉积法..... 39

一、电镀理论基础 39

二、非晶态合金的电沉积 65

第二节 化学镀法 83

一、化学镀理论基础	83
二、非晶态合金的化学镀	90
第三节 物理气相沉积法	114
一、真空蒸镀	115
二、溅射镀膜	121
三、离子镀	126
第四节 化学气相沉积	130
一、化学气相沉积理论基础	130
二、CVD 反应装置和工艺方法	135
三、CVD 制备非晶态材料	139
四、纳米复合膜层的气相沉积	140
参考文献	146
第四章 非晶态合金镀层的形成机理	151
第一节 非晶态合金的形成条件	151
一、非晶态固体转变	151
二、非晶态合金形成的热力学	152
三、非晶态固体形成的结构化学理论	155
四、非晶态合金形成的动力学	156
第二节 非晶态合金镀层的形成机理	162
一、化学沉积非晶态合金镀层的形成	162
二、电沉积非晶态合金镀层的形成	164
三、气相沉积非晶态合金镀层的形成	170
参考文献	172
第五章 非晶态镀层的稳定性	174
第一节 非晶态合金的晶化	174
一、非晶态合金的晶化温度和热分析	175
二、晶化过程显微组织的变化	179
三、非晶态晶化过程相分析	181
四、非晶态合金的动态晶化过程	188
五、非晶态合金晶化过程的微观机理	189
六、非晶态合金晶化过程结构缺陷的变化	192
第二节 非晶态合金的结构弛豫	195
一、结构弛豫对性能的影响	195
二、非晶态合金结构弛豫的基本公式	202
三、结构弛豫的微观模型	204

第三节 非晶态镀层摩擦时的稳定性	207
参考文献	208
第六章 非晶态镀层的力学性能	212
第一节 非晶态合金镀层的硬度	212
一、镀液组成对显微硬度的影响	213
二、工艺参数对显微硬度的影响	218
三、热处理对非晶态镀层显微硬度的影响	220
四、复合镀对非晶态合金镀层显微硬度的影响	223
第二节 非晶态合金镀层的结合强度	224
一、镀层结合强度测试方法	224
二、非晶态合金镀层的结合强度	226
三、热处理对非晶态合金镀层结合强度的影响	230
第三节 非晶态合金镀层的脆性与疲劳	234
一、非晶态合金的变形	234
二、非晶态合金镀层的脆性	237
三、非晶态合金镀层的疲劳强度	245
参考文献	252
第七章 非晶态镀层的摩擦学性能	255
第一节 边界润滑条件下的影响因素	255
一、磨损时间	255
二、载荷的影响	256
三、润滑油添加剂的影响	258
四、试验方法的影响	261
五、配副材料的影响	261
六、镀覆工艺的影响	270
七、热处理温度的影响	273
第二节 非晶态镀层的磨料磨损	277
一、固定磨料磨损	277
二、边界润滑条件下的磨料磨损	279
第三节 非晶态镀层的微动磨损和微动疲劳	281
一、非晶态镀层的微动磨损	281
二、非晶态镀层的微动疲劳	283
第四节 非晶态复合镀层的摩擦学性能	285
一、非晶态复合镀层的沉积机理	285
二、非晶态复合镀的工艺	287

三、非晶态耐磨复合镀层	293
四、非晶态自润滑复合镀层	304
参考文献	309
第八章 非晶态镀层的化学性能	314
第一节 非晶态镀层的耐腐蚀性能	314
一、腐蚀热力学与电位-pH图	314
二、非晶态合金镀层的腐蚀行为	318
三、影响非晶态镀层耐蚀性的因素	348
四、非晶态镀层的耐腐蚀机理	359
第二节 非晶态合金镀层的抗氧化性能	361
一、Ni基非晶态合金镀层的抗氧化性能	361
二、非晶态合金复合镀层的抗氧化性能	365
第三节 非晶态合金镀层的储氢性能	369
一、非晶态合金最大储氢量的计算	369
二、压力-成分-温度(PCT)曲线	371
三、非晶态合金薄膜储氢性能	373
第四节 非晶态合金镀层的电催化析氢性能	376
一、铁组金属-类金属系非晶态合金的电极性能	377
二、金属-金属系非晶态合金的电极性能	388
三、稀土类非晶态合金电极	391
参考文献	392
第九章 非晶态合金镀层的电磁性能	399
第一节 非晶态合金镀层的电阻特性	399
一、非晶态合金镀层电阻率的特点	399
二、非晶态合金镀层电阻特性的测试方法	400
三、非晶态合金镀层电阻特性的影响因素	401
四、非晶态膜层电学稳定性及其退火温度的影响	405
第二节 非晶态合金的磁性	409
一、非晶态磁性合金的种类	409
二、非晶态合金的磁性	410
第三节 非晶态合金镀层磁性的影响因素	418
一、镀液主盐含量或镀层成分的影响	419
二、非晶态合金镀层制备工艺的影响	428
三、镀层厚度的影响	439
四、热处理的影响	443

参考文献	450
第十章 非晶态合金镀层的应用	453
第一节 非晶态镀层在电子信息领域的应用	454
一、薄膜电阻合金镀层的应用	454
二、非磁性合金镀层的应用	455
三、磁性合金镀层的应用	457
四、电磁屏蔽合金镀层应用	460
五、可焊性合金镀层应用	461
六、非晶态半导体镀层的应用	463
七、非晶态镀层在电器方面的应用	464
第二节 非晶态镀层在航空航天和军事工业的应用	464
一、非晶态镀层在航空航天工业的应用	464
二、非晶态镀层在军事工业的应用	465
第三节 非晶态镀层在机械装备中的应用	469
一、非晶态镀层在通用机械中的应用	469
二、非晶态镀层在矿山机械装备中的应用	470
三、非晶态镀层在石化装备中的应用	470
四、非晶态镀层在车辆和船舶中的应用	472
五、非晶态镀层在轻纺和医疗器械中的应用	473
参考文献	474

第一章 绪 论

材料是人类文明的物质基础。人类文明的进步与材料的研究、开发和发展紧密相关,古代以材料作为历史时期名称的例子不少,如石器时代、青铜时代,可见材料对人类科学与社会的发展起着相当重要的作用。材料也是现代文明三大支柱(材料、能源、信息)之一,即使是科学技术迅猛发展的今天,许多高新技术的发展也仍然依赖于新型材料的开发和研究。材料性能的优劣直接影响着科学技术发展的深度和广度。

长期以来,材料学者研究的主要对象是晶体,基于晶体中原子排列的周期性,形成了一套较为成熟的研究方法和理论。而非晶态材料是另一大类刚性固体,具有和晶态物质可相比拟的高硬度和高黏滞系数。非晶态固体的结构不具有周期性和平移对称性,是一种长程无序、短程有序的结构。所以无法确定非晶态材料中全部原子的坐标,即不能像晶体那样以点阵来描述其结构特征,也不存在晶体中常用的倒易空间。描述非晶态材料中原子分布规律性的主要方法仍然是统计方法。

正是由于非晶态合金结构的特殊性,使得非晶态合金具有许多特殊的性质,例如高磁导率、高磁歪性、超导性、恒范恒弹性、耐放射线特性和催化特性等^[1]。有的非晶态合金具有高饱和磁感应强度,低磁损耗的特性;有些非晶态合金的热膨胀系数近于零,其电阻率则高出较多;许多非晶态合金表现出非常好的耐腐蚀性能;大部分非晶态合金具有很高的强度和耐磨性等。

利用各种非晶态合金的特殊性质,许多非晶态合金已经进入商业应用^[2~6]。例如,Ni-P 非晶态合金镀层,其应用之广已达到惊人的地步,如用于汽车^[7]、航空、计算机、电子、机械、化工、轻工、石油工业等^[4],文献[5]归纳了 Ni-P 合金镀层的应用领域。如何进一步研究、开发和应用非晶态合金,已越来越引起人们的高度重视。许多工业部门对应用非晶态合金的兴趣愈来愈大,非晶态合金的需求量日渐增多。非晶态材料也逐渐发展为材料科学的一个重要分支。近 30 多年来,非晶态合金的开发、理论研究及其应用都得到了迅速的发展。

目前,可以制作的非晶态材料大致可分为以下四种类型:

- 1) 金属-金属类,如 Co-W, Fe-Mo 等;
- 2) 金属-半(非)金属系,如 Ni-P, Ni-S 等;
- 3) 金属-稀土系;
- 4) 化合物系,如 SiC, 氧化物等。

其中,容易制备的非晶态合金是由铁组金属(Fe、Ni、Co)与半金属(B、P、C、S

等)组合而成的合金^[8]。

非晶态合金的制备方法不少,通常应用液态急冷法(包括激光加热)、气相沉积法(包括真空蒸镀、离子镀、溅射法、CVD等)、溶液离子镀(电镀、化学镀等)等方法制备,文献[2,9]归纳了非晶态合金的各种制备方法及类型,见表1-1。在这些方法中,溶液离子镀是获得非晶态合金最为经济、简便的技术手段^[10]。

表 1-1 非晶态合金的制备方法

	方 法	材 料 形 状	实 例
金属 气体	真空蒸镀法	极薄膜(1~10nm)	Fe, Ni, Mo, W...
	离子镀法	薄膜(10~100nm)	稀土-金属系
	溅射法:低速	薄膜(10~100nm)	金属-半金属系
	高速(1 μ m/min)	厚膜(~数 mm)	金属-金属系
	化学气相沉积法	厚膜(~数 mm)	SiC, SiB, SiN...
金属 离子	电镀法	厚膜(~数 mm)	Ni-P, Co-P, Fe-P
	化学镀法		Ni-B, Co-W, Fe-W Cr-W, Fe-Mo...
金属 液体	液体急冷法	薄片(数百毫克)	金属-半金属系 金属-金属系 金属-稀土系
	射出法		
	单液筒法		
	双液筒法	薄带(~100mm 宽)	
	喷雾法	薄带(~10mm 宽)	
	旋转液喷出法	粉末	
	水流中纺丝法	粉末	
	旋转液中纺丝法	细线	
		细线	

一般认为,非晶态合金电镀的最早研究是关于电沉积 Ni-S 合金,可以追溯至 1930 年以前^[11~13]。该研究出于对非晶态固体结构的兴趣,用电阻测定和 X 射线吸收谱法进行了结构分析。接着, Kramer^[14,15]首次报道了用蒸发沉积法制备的非晶态合金。1950 年, A. Brenner 用电沉积方法获得了 Ni-P^[16]、Co-P^[17] 非晶态合金,并对其各种物理性能进行了测定,他们对非磁性的高磷合金进行 X 射线衍射分析时,只观察到一个漫散的晕环。根据 A. Krohn 等人的综述^[18], 1960 年以前就有关于电沉积 Fe-P 合金的报道。现在,铁组金属-半金属系非晶态合金作为硬的表面耐磨、耐蚀镀层已得到较为广泛的应用。

化学镀镍可以追溯到 1844 年, Wurtz 在实验室首先发现了镍的还原反应^[19], 而非晶态合金的化学镀可说是始于 1946 年^[20]。当时, 美国国家标准局(NBS)的两位科学家 Brenner 和 Riddell 根据 1944 年实验中的偶然发现, 即在电镀 Ni-W 合金的研究中, 加入次亚磷酸盐添加剂后, 发现其电流效率达到 120% 的异常现象,

从而确定了次亚磷酸盐对镍的自催化还原作用。在 1947 年美国电镀年会上报道了化学镀 Ni-P 合金和 Co-P 合金^[21],他们描述了钢基体从碱性溶液中获取合金镀层的工艺条件。化学镀 Ni-B 合金是由美国的杜邦公司于 1953 年首次实现工业化应用,采用硼氢化钠(NaBH_4)为还原剂,镀层硼含量 6%~8%,镀液为强碱性,镀液稳定性差,镀层结合力低^[22]。随后,开发了弱酸性镀液,以二甲基胺硼烷(DMAB)为还原剂,使镀层的结合力等性能都有很大的提高,沉积速度可达 20~40 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。1974 年, Pearlstein 和 Weightman^[23]以二甲基胺硼烷为还原剂,在酸性溶液中沉积出 Co-B 合金。

关于三元非晶态合金镀层,1959 年就有关于化学镀 Ni-Co-P 合金层的报道^[24]。化学沉积 Ni-Fe-P 合金可以说开始于 1966 年^[25],而获得非晶态 Ni-Fe-P 化学镀层的是 1970 年青木公二等人的报告^[26],镀层含铁量小于 20%。1967 年报道^[27]的 Co-Fe 化学镀层实际上是 Co-Fe-P 三元合金,当镀液含铁较高时,镀层的 X 射线衍射显示出非晶态合金的特征。现在已有几种四元非晶态合金镀出现,如 Ni-Co-Fe-P^[28], Ni-W-Sn-P^[28], Ni-W-Sn-B^[28], Fe-Mo-W-B^[29]的化学镀层。电沉积三元非晶态合金镀层也已开发了不少,如 Ni-Co-P^[30]和 Ni-Fe-P^[31,32]等等。

直接将熔融金属急冷制备非晶态合金的方法最早见于 Duwez 的报告^[33]。这一发明大大促进了非晶态合金材料的研究。随后,涌现出多种制备非晶态合金的方法,例如,辉光放电法,激光快速加热法,离子注入法等等。因此,从非晶态合金镀的出现;迄今已有数十年的历史,而各方面研究取得较大进展,以及大量的开发应用却只是近二三十年间的事。现在,用镀覆方法制备的非晶态合金已多达数十种。文献[1,6]归纳了金属离子镀非晶态合金的各种类型,见表 1-2。

溶液离子镀非晶态合金的方法与液态急冷法、真空镀法、溅射法等物理方法相比,具有以下的特点^[1]:

- 1) 可以制备出用其他方法(如冶金法),无法制得的非晶态合金材料;
- 2) 可以在体积庞大,且形状复杂的零部件表面获得非晶态合金镀层;
- 3) 控制电镀溶液组分和工艺条件,可以得到任意成分的非晶态合金镀层,可以控制工艺而制备成分梯度膜层或多层膜,也可以使合金镀层的结构从晶态到非晶态合金连续的变化;
- 4) 可以在金属或非金属基体上制备非晶态合金镀层;
- 5) 与冶金法制备相比消耗的能量低,方法简便,易于连续生产作业。

正是由于溶液离子镀具有以上优点,最近十多年来非晶态镀层的开发、应用得以迅速发展。所获得的镀层作为功能镀层已广泛应用于电子、计算机、航空航天、石油化工、食品轻工、核能、汽车、机械零件及家庭用品和装饰品等,其应用仍呈上升趋势。

表 1-2 电镀和化学镀非晶态合金的类型

电 沉 积	Ni-H	Ni-P	Ni-W	Bi-S	Ir-O
	Pd-H	Fe-P	Co-W	Bi-Se	Rh-O
	Cr-H	Co-Ni-P	Fe-W	Cd-Te	
	Cr-W-H	Co-Zn-P	Ni-Mo	Cd-Se	
	Cr-Mo-H	Ni-S	Co-Mo	Cd-Se-S	
	Cr-Fe-H	Co-S	Fe-Mo	Si-C-F	
		Cr-C	Co-Re		
		Pd-As	Co-Ti		
		Ni-B	Ni-Zn		
		Co-W-B	Fe-Cr		
		Ni-Cr-P	Fe-Mo-W		
		Ni-Fe-P	Pt-Mo		
		Fe-Cr-P	Al-Mn		
化 学 镀	Ni-P	Ni-B			
	Co-P	Co-B			
	Ni-Co-P	Ni-Co-B			
	Ni-Fe-P	Co-W-B			
	Ni-Mo-P	Ni-Mo-B			
	Ni-W-P	Ni-W-B			
	Ni-Cu-P				
	Pd-P				
	Ni-Pd-P				
	Ni-Re-P				

综上所述,非晶态合金镀的研究不仅具有理论意义,而且还有重要的工程价值和良好的应用前景。目前,有关非晶态镀层的结构模型还不完善,非晶态镀层的形成机理研究才刚起步,镀覆工艺的控制,如镀层成分控制和镀液稳定性控制、镀层性能控制等还有待发展。今后,随着有关非晶态合金镀方法和理论研究的进展以及作为功能镀层的开发应用,可制备的非晶态合金的种类还会增多,非晶态合金镀也会向多元化、功能型、梯度层、实用化等方面发展。

参 考 文 献

- [1] 渡辺 徹. 非晶質めっき. 金属表面技术, 1987, 38: 210~216
- [2] 庄瑞舫, 非晶态合金镀层. 防腐包装, 1984, (2): 16
- [3] 林 忠夫, 無電解めっきの動向—各種機能めっきへの適用—. 実務表面技术, 1984, 31(7): 324~329
- [4] Baudrand D W. Trends in Electroless Nickel Plating... and a Look at the Future. Plating and Surface Finishing, 1983, 70: 24~26

- [5] 李青. Ni-P 非晶镀层的性能及其应用. 材料保护, 1988, 21(1): 15~20
- [6] 渡边 等. 非晶态电镀方法及应用. 于维平, 李获译. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992
- [7] DiBari G A. Some Automotive Applications of Electroless Nickel Coatings. Metal Finishing, 1983, 81(12): 31~32
- [8] 高诚辉. 铁组金属-半金属非晶合金镀. 材料保护, 1991, 24(1): 7~11
- [9] 增本健. 金属表面技术. 1981, 32: 649~654
- [10] 高诚辉. 铁-镍-磷合金电沉积及其摩擦学行为. 博士学位论文. 机械科学研究院, 1990, 3
- [11] Rudolf Brill, Zs. f. Krist., 1930, 75: 217
- [12] Young Wm T and Kersten H. A Study of Electrodeposits Containing Nickel and Sulfur. Trans. Electrochem. Soc., 1937, 71: 225~231
- [13] Sawada M, Tsutsumi K, Shiraiwa T et al. J. Physical Soc. Japan, 1955, 10: 459
- [14] Kramer J. Annln Phys., 1934, 19: 37
- [15] Kramer J. Z. Phys., 1937, 106: 675
- [16] Brenner A, Couch D E and Williams E K. Electrodeposition of Alloys of Phosphorous with Nickel on Cobalt. J. Research of National Bureau of Standards, 1950, 44: 109
- [17] Brenner A, Couch D E, Williams E K. J. Research of National Bureau of Standards, 1950, 44: 105
- [18] Krohn A et al. Electrodepos. Surf. Treat, 1972, 173(1): 199
- [19] 翟金坤、黄子勋. 化学镀镍. 北京: 北京航空学院出版社, 1987, 1
- [20] Brenner A, Riddell G E, Proc. AES, 1946, 33: 23
- [21] Brenner A, Riddell G E, Proc. AES, 1947, 34: 156
- [22] 许强龄. 现代表面处理新技术. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1994, 16
- [23] Pearlstein F, Weightman R F. Electroless Cobalt Deposition from Acid Baths. J. Electrochem. Soc., 1974, 121(8): 1023~1028
- [24] Heritage R J et al. J. Elect. and Control, 1959, 7(6): 542
- [25] Schneckebacher A F. Chemical Nickel-Iron Films. J. Electrochem. Soc., 1966, 113(8): 778~782
- [26] 青木公二, 石橋 知, 次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケル-鉄-リン系合金メッキ浴について. 金属表面技術, 1970, 21(11): 622~626
- [27] Depew J R et al. Plating, 1967, 54: 705
- [28] 屠振密. 电镀合金原理与工艺. 北京: 国防工业出版社, 1993, 359
- [29] Wang L L, Zhao L H, Zhang B W et al. Composition dependence of Some Physical Properties of Fe-TM-B (TM=Mo, W, Mo-W) Alloys Obtained by Electroless Plating. Plating and Surface Finishing, 1998, 85(12): 96~97
- [30] Cargill III G S, Gambino R J and Cuomo J J. Strip & Cylindrical Domain in Amorphous Co-P and Co-Ni-P Films. IEE Trans. Mag. Mag., 1974, 10: 803
- [31] Vitkovz S et al. 7th Galvanotech. Symp., [Vortr.] 1985, 381. C.A. 103: 131209t
- [32] 高诚辉, 雷天觉, 赵源等. 铁-镍-磷合金电镀的研究. 材料保护, 1990, 23(7): 4~8
- [33] Duwez P. Trans. Ain. Soc. Metals, 1967, 60: 607

第二章 非晶态合金镀层的结构

第一节 非晶态合金镀层的判定

材料的性能主要是由其微观结构与缺陷所决定,而结构缺陷又依赖于组成材料的各元素的成分、原子的分布及电子状态。研究非晶态合金的结构,对于分析其所具有的特殊性质有着重要的实际意义。

一、非晶态合金镀层结构的主要特征^[1,2]

固体材料按其组成的原子排列,可分为晶态和非晶态两大类。与晶态材料相比,非晶态材料的结构具有以下两个主要特征。

(一) 长程无序短程有序性^[3,4]

晶体结构的根本特点是原子排列具有周期性和对称性,又称具有长程序。所谓长程序即指平移对称性。通过点阵平移操作,晶胞可以与其自身重合。晶体结构可通过点阵类型和点阵常数来表征。利用倒易空间的概念和方法,使晶体的研究方法大为简化。而倒易空间的概念也直接依赖于晶体结构的平移对称性。

非晶态固体结构上与晶态固体的本质区别是不存在长程序,没有平移周期性。非晶态合金的原子排列长程无序通常可分为两种情况,一种是拓扑无序,具体指原子在空间位置排列的无序,这种无序是点阵结构本身固有的^[5];另一种是化学无序,具体指多元系不同组元的分布为无规随机分布。尽管说非晶态结构原子排列从总体上是无规则的,没有周期性规律,但近邻原子排列还是有一定规律性的,即很小范围存在一定秩序,称短程序。非晶态合金中,原子结合力的类型制约着原子的短程排列,即非晶态合金中原子的排列方式只能取某种特定的短程有序方式。从宏观的特性看,非晶态合金的密度一般与同成分晶体相差不多,原子间平均距离或相互作用也都差不多。非晶态金属通常表现为金属性;非晶态半导体基本上保持半导体的性质;绝缘晶体制成非晶态仍然是绝缘体。这些也是由于非晶态具有与相应的晶态类似的短程有序性来决定的。然而,这种原子结合力类型的制约没有涉及原子长程排列而只限于短程范围。因此,表现为非晶态合金最近邻原子间距与晶体差别很小,配位数也相近,但在次近邻原子的关系上就可能有显著的差别。

非晶态合金中每一合金元素原子周围的化学组分与其平均值各不相同,称为化学短程序。通常,它的影响仅局限于最近邻原子,因此,常用最近邻组分与平均值的偏离作为参数。二元合金 A-B 体系,可用参数 α_P 来描述化学短程序^[6]:

$$\alpha_P = 1 - Z_{AB}/\langle Z \rangle C_B = 1 - Z_{BA}/\langle Z \rangle C_A$$

式中: Z_{AB} 为 A 原子近邻的 B 原子配位数; Z_{BA} 为 B 原子近邻的 A 原子配位数; $\langle Z \rangle$ 为总配位数; C_A 为 A 原子浓度; C_B 为 B 原子浓度。

通常,非晶态合金的四面体密堆结构与晶态合金的相比具有以下特征^[7]:

- 1) 均匀、无微晶且呈无序结构;
- 2) 与晶态结构相似,每一金属原子有 12 个近邻原子;
- 3) 除第一峰以外,与面心立方及密排六方结构中的原子间距不同,特别是在 $\sqrt{2}r_1$ 处不出现峰, $\sqrt{2}r_1$ 与紧挨密排面的距离相对应;
- 4) 类金属原子之间互不为近邻;
- 5) 类金属原子具有 9 个近邻金属原子。

(二) 亚稳态性^[2]

晶态合金在熔点以下一般是处在自由能最低的稳定平衡态。非晶态则是一种热力学的亚稳态。亚稳态下系统的自由能比平衡态高,有向平衡态转变的趋势。在适当的条件下,非晶态材料就要向能量较低的亚稳态(仍属非晶态)转变,这一过程称为结构弛豫;或向稳态(晶态)转变,这一过程称为晶化。但是,从亚稳态转变到自由能最低的平衡态必须克服一定的势垒。因此,非晶态及其结构具有相对的稳定性。这种相对的稳定性有时是可靠的,如玻璃。金刚石也是一种亚稳态的晶体(稳态为石墨),人们则认为“金刚石是永恒的”;有些亚稳态较容易向稳定态转变。一旦发生转变,性能上也发生明显变化,直接影响非晶态合金的使用寿命和应用。因此,深入探讨非晶态合金的亚稳态性,在理论和实际应用上都具有重要的意义。

二、非晶态合金镀层的判定

通常采用以下的方法来判定合金镀层是否是非晶态^[8]:

- 1) X 射线、电子等衍射图像为模糊的晕环,或 X 射线衍射峰呈明显的“馒头”状;
- 2) 在电子显微镜的高倍透射像中观察不到晶粒边界、位错或孪晶等晶体缺陷;
- 3) 合金镀层加热后发生晶化,晶化过程中常伴随着热效应和电阻的变化等。

根据 X 射线、电子衍射得到的信息及由比重测定法求得每个原子占有的空间等可以说与原子排列有着直接的关系。在晶体中,晶粒十分细小以致在显微镜下难以直接测量时,通常用谢乐(Scherrer)公式,根据衍射线宽化的程度求晶粒尺