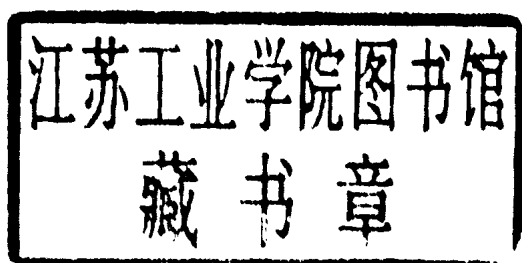


电镀合金原理与工艺

屠振密 主编



国防工业出版社

(京) 新登字 106 号

内 容 简 介

本书主要介绍电镀合金的基本原理及电镀二元合金工艺。电镀合金基本原理包括电沉积合金的基本原理和理论, 电沉积合金相图、结构、性质以及影响电沉积合金的各种因素; 电镀合金工艺包括电镀装饰性合金、电镀防护性合金、电镀功能性合金、电镀贵金属合金和电镀合金复合镀层等50余种电镀合金工艺; 并介绍了各种合金的发展历史及现状。此外, 还简要介绍了现代表面测试技术在合金镀层研究方面的应用。

本书适合从事电镀生产、科研和教学的科学技术人员使用, 还可作为大专院校有关专业的教材或参考书。亦可作为具有中等文化水平的有关技术人员和技术工人应用和自学的参考书。

电镀合金原理与工艺

屠振密 主编

责任编辑 周润芬

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号)

(邮政编码 100044)

新华书店经售

北京昌平长城印刷厂印装

850×1168毫米 32开本 印张16¹/₈ 428千字
1993年8月第一版 1993年8月第一次印刷 印数: 0 001—5 000册

ISBN 7-118-01090-1/TQ·28 定价: 15.40元

目 录

第一章 电沉积合金的基本概念	1
第一节 电镀合金概述	1
第二节 电沉积合金的基本原理	11
第三节 金属结晶与合金相图	29
第二章 电沉积合金的基本理论和研究方法	48
第一节 电沉积合金的条件和类型	48
第二节 电沉积合金的阴极过程和阳极过程	62
第三节 电沉积合金的电流分配和研究方法	72
第三章 电沉积合金的结构及影响电沉积合金的因素	89
第一节 电沉积合金的组织结构和性质	89
第二节 镀液组成及工艺条件对电沉积合金成分的影响	109
第四章 电镀装饰性合金	130
第一节 电镀铜锌合金 (黄铜)	130
第二节 电镀铜锡合金 (青铜)	151
第三节 电镀铜锡锌三元合金	172
第四节 电镀锡钴合金	177
第五节 电镀锡镍合金	185
第六节 电镀镍铁合金	198
第五章 电镀防护性合金	212
第一节 电镀锌镍合金	212
第二节 电镀锌铁合金	231
第三节 电镀锌钴合金	244
第四节 电镀锡锌合金	252
第五节 电镀镉铁合金	272
第六节 电镀其它防护性合金	282
第六章 电镀功能性合金	295
第一节 电镀铅锡合金	295

第二节	电镀锡铅合金	308
第三节	电镀镍钴合金	321
第四节	电镀镍磷合金	329
第五节	电镀含镍和铬的合金	337
第六节	化学镀合金	358
第七章	电镀贵金属合金	375
第一节	电镀银镉和银锌合金	375
第二节	电镀银铟和银铅合金	386
第三节	电镀金钴、金镍和金银合金	397
第四节	电镀金铜合金及其它金基合金	413
第五节	电镀钯镍合金	422
第八章	电镀合金复合镀层	432
第一节	概述	432
第二节	电镀合金复合镀层	442
第三节	化学镀合金复合镀层	456
第九章	现代表面分析技术在合金镀层研究方面的应用	464
第一节	概述	464
第二节	电子显微镜	468
第三节	电子探针和离子探针微区分析	473
第四节	X射线光电子能谱分析	479
第五节	俄歇电子能谱分析	483
第六节	二次离子质谱分析	487
第七节	X射线衍射分析	493
附录		498
附录一	某些元素的电化当量	498
附录二	水溶液中某些金属对SHE的标准电极电位	499
附录三	某些络离子的不稳定常数	500
附录四	电镀常用物质的溶解度	506
附录五	一些金属的物理性质	507
参考文献		508

第一章 电沉积合金的基本概念

第一节 电镀合金概述

一、绪 言

随着现代工业和科学技术的飞速发展，对材料表面的性能提出了越来越高的要求，表面处理技术也随之有了迅速的发展。在表面处理技术中电镀是最有效的方法之一，它所起的作用和发展趋势已受到人们的极大重视，以往主要依靠电镀单金属镀层的方法，已远远不能满足对金属镀层的性能要求和日益增长的需要。不同金属组成的合金镀层可以得到各种特殊的表面性能，而且种类繁多，可供选择的范围广泛。因此，电镀合金在80年代就有了飞快的发展。

合金镀层是指含有两种或两种以上金属的镀层，不管这些金属在镀层中存在的形式和结构如何，只要它们结晶致密，凭肉眼不能区别开来，均可称为合金镀层，得到合金镀层的方法，可以采用热溶法、真空镀法、离子镀法、溅射法、化学镀法和电镀法等。

电镀合金是利用电化学方法使两种或两种以上金属（包括非金属）共沉积的过程。一般说来，电镀合金中最少组分含量应在1%（质量）以上。有些特殊的合金镀层，如：镉钛、锌钛、锡铈等合金镀层中，钛或铈的含量虽然低于1%（质量），但由于对合金镀层的性能影响很大，通常也称为合金镀层。另外，有些合金镀层可采用复合电镀的方法，如锌与铝粉的共沉积等，也称为合金镀层。两种金属共沉积得到的合金，称为二元合金，三种金属共沉积的合金，称为三元合金，以此类推。目前，在生产上已经广泛使用的是二元合金，有少数三元合金也得到应用。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																										
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	No	Lr	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112

图1-1 在元素周期表中能从水溶液中沉积的金属●(长方形框内)

● 圓圈內的是非金屬，也能從水溶液中析出。

在元素周期表中 92 号元素（铀）之前，大约有 70 种金属元素，其中仅有 33 种可以从水溶液中沉积出来，参看图 1-1。在这 33 种金属元素中比较常用的金属仅有 15 种，它们是 铬、锰、铁、镍、钴、铜、锌、镉、金、钨、铅、铈、银、锡和铂。从以上 33 种金属或主要是 15 种金属中就可以获得数百种二元合金和三元合金。

目前，国内外已研究的电镀合金超过了 240 种，但在生产上实际应用的仅约 40 种。主要有铜锌、铜锡、铜镍、锡镍、锡钴、锡锌、锡铈、镉铁、锌镍、锌铁、锌钴、锌锰、锌铬、镍磷、镍铬、镍钨、镍钴、镍铁、镍锰、铁磷、铅锡、铅钨、银钴、金镍、银锌、银铈、铅锡铜等。电镀得到的二元合金，参看图 1-2。

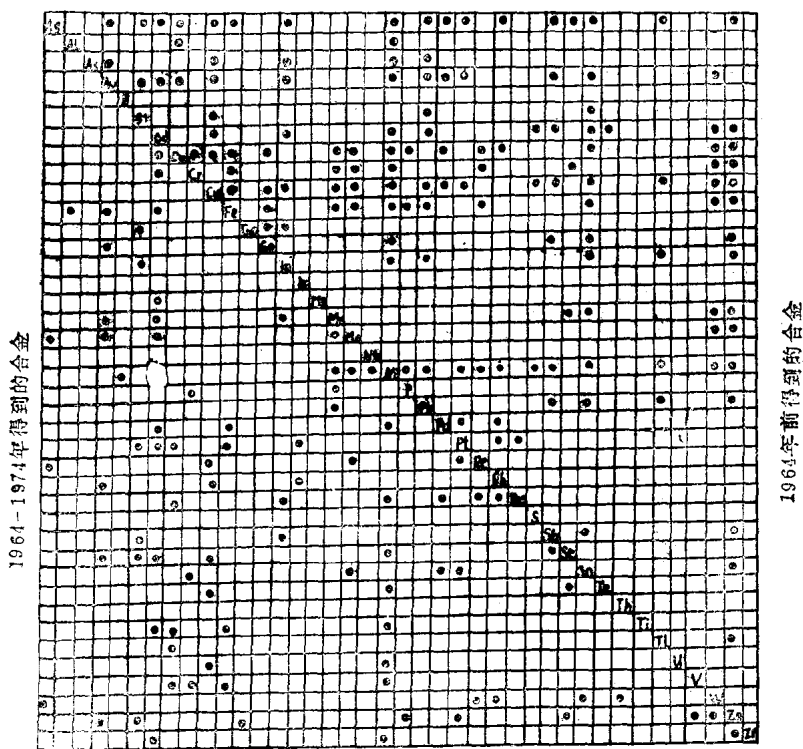


图1-2 从水溶液中得到的二元合金（圆点是指所得到的合金）

二、电镀合金的历史和发展

大约在1835年~1845年期间, 研究电镀合金的文献开始陆续发表, 最早得到的是电镀贵金属合金(如金、银的合金, 主要以装饰为目的)和电镀铜锌合金(即黄铜)。劳尔兹(Ruolz)用电沉积的方法得到黄铜和青铜。1942年他发表了与现代电镀青铜相似的电镀溶液, 主要成分包括氰化亚铜和锡酸盐。

在1850年~1883年间, 美国和英国大约发表了380篇有关电镀的专利, 其中有近30篇是电镀合金方面的, 包括电镀黄铜、青铜以及金基和银基合金等, 电镀青铜的专著是1870年前发表的。在此时期, 电镀黄铜的生产兴趣超过了电镀铜和电镀镍, 但尚未大量应用于工业化生产, 而主要使用的是电镀黄铜。1905年施皮策(Spitzer)在电化学杂志上发表了电镀黄铜及其电沉积理论的文章。1910年法尔德(Fild)发表了两篇电镀合金的专论: 一篇是电镀黄铜, 另一篇是电镀铜银合金。1916年有人研究了电镀合金的沉积电位及工艺条件对沉积合金组成的影响, 并用显微镜观察了电沉积层的组织结构。霍因(Hoing)在1910~1920年间系统地研究了电镀黄铜及其镀液性能, 同时, 布卢姆(Blum)等研究了电沉积铅锡合金及性能。1925~1929年间金属学专家用X射线研究了电沉积合金的结构, 他们发现用电沉积得到的合金镀层结构与热熔法得到的合金结构相类似。

自1930年以后, 加快了电沉积合金的发展速度, 1936年, 一个重要的进展即电镀光亮镍钴合金被开发, 并在工业生产上得到了应用, 电镀铅锡合金进一步推广且应用于轴承。福斯特(Faust)等人得到了含铜、铁、镍、铈和铬的电沉积合金。霍尔特(Holt)等人研究了电沉积钼和钨的合金。1950年后, 美国布伦纳(Brenner)等人系统地研究了铁族金属(铁、钴和镍)与钨、磷生成的合金。在英国研究了以锡为基与镍铜、铈的合金。在苏联主要研究了含锰、钨、钼、铬与其它金属组成的合金, 还有轴承合金以及电沉积合金的添加剂。劳布(Raub)教授的研

研究所用了15年的时间，发表了20篇有关电镀合金的文章，研究的范围包括电镀合金工艺、电镀条件对合金组成的影响，测定合金镀层的性质，并用金相法和X射线研究了合金镀层的结构。

根据近10多年各国发表电镀合金方面的专著和文章的初步统计，苏联的数量最多，其次是美国和日本，西德、英国和法国等也在该领域进行了大量的研究工作。1962年布伦纳出版了 *Electrodeposition of alloys, principles and practice* 一书，他总结了1960年前电镀合金的研究成果，比较全面地介绍了电镀合金原理与工艺。克朗 (Krohn) 等发表的文章 *Electrodeposition of alloys* 总结了至1970年的电镀二元合金及其应用。西瓦库马尔 (Sivakumar) 等撰写的 *Electrodeposition of ternary alloys* 文章总结了1964~1969年间电镀三元合金的进展。关于电镀合金的各种性能于1974年已收集整理成册，同年青谷薰等出版的合金めつき技術一书，介绍了电镀合金的基础理论和工艺。1969年克雷姆塔夫 (Khomutov) 等出版了 *Electrochemistry—Electrodeposition of metals and alloys* 一书。1976年斯里瓦斯塔瓦 (Srivastava) 等在应用电化学杂志上发表了电镀二元合金的综述 *Electrodeposition of binary alloys*。另外，费多特 (Fedot)、洛温海姆 (Lowenheim) 和劳布等人相继发表了关于电镀合金的文章和专著。东敬、仓知三夫、林忠夫和小西三郎等日本电镀权威人士也对电镀合金进行了许多研究。1980年仓知三夫等的综述文章合金めつき对电镀合金与金属学的关系、与电极电位的关系等作了有价值的探讨，他们对电镀合金理论和工艺作出了有益的贡献，推动了电镀合金的迅速发展。

三、电镀合金的应用和分类

电镀合金镀层具有许多单金属镀层所不具备的优异性能。合金镀层与单金属镀层相比常具有较高的硬度、致密性，较高的耐腐蚀性、耐磨性、耐高温性，良好的磁性、易钎焊性以及美丽的外观。因此，在近代已被广泛应用于国民经济的各个领域。

若根据电镀合金的特性和应用来分类，电镀合金大致可分为以下几种

(一) 电镀防护性合金

目前已在生产上应用的有锌镍、锌铁、锌钴、锡锌和镉铁等。它们对钢铁基体来说属于阳极镀层，具有电化学保护作用，所以是良好的防护性镀层。另外，这类合金镀层多具有低氢脆的特点，因此，特别适用于要求高耐蚀性和低氢脆的产品，如汽车、船舶，以及航空和航天工业上的产品。

(二) 电镀装饰性合金

由于镍资源短缺等原因，镍价格持续较高，代镍镀层的发展引起人们重视。用铜锡合金和镍铁合金作为镀铬层的底层，可以减少镍的消耗。以锡为基的某些合金，如锡钴、锡镍和锡镍 x （ x 代表锌、钴、镉等金属）三元合金等，镀层外观似铬，可代替装饰性铬。

近几年，用于装饰目的的仿金电镀已引起人们的兴趣，如铜锌、铜锡、铜锡锌、铜锌钢等合金，已用来作为仿金镀层。

(三) 电镀功能性合金

由于合金镀层具有的特殊性能和使用上的特殊要求，可分为可焊性、耐磨性、磁性、轴承合金等。

1. 可焊性合金 最常用的可焊性合金是含锡60%（质量）锡铅合金，它在印制电路板上得到广泛应用，电镀液多采用氟硼酸盐体系。近年来，我国发展的锡铈合金具有很多优点。

2. 耐磨性合金 铬基合金和镍基合金常具有很高的硬度和良好的耐磨性，如铬镍、铬钼、铬钨及镍磷、镍硼合金等。

3. 磁性合金 钴镍和镍铁等磁性合金，已在计算机和记录装置上作为记忆元件使用。其它如钴铁、钴铬、钴钨、镍铁钴和镍钴磷等也具有有良好的磁性。

4. 轴承合金 铅锡、铅钢、铅银、铜锡、银铍、铅锡铜和铅铋锡等合金镀层，具有良好的润滑减摩性能，因此可用于各种轴承的制造。

5. 不锈钢合金 从硬度, 防变色和耐腐蚀的观点考虑, 铁铬镍三元合金使用价值较大。尤其是 18Cr-8 Ni 不锈钢成分的合金, 经过大量的研究试验, 已能从不同类型的电镀液中得到。用电沉积的方法得到不锈钢型合金, 由于能在便宜的基体上电镀上一层不锈钢合金, 将会取得良好的经济效益。

(四) 电镀贵金属合金

主要指以金、银、钯等贵金属为基的合金, 如金钴、金镍、金银、银锌、银铈和钯镍合金等, 其中钯镍合金作为代金镀层, 用以节约贵金属。这类合金多用在电子元器件上, 有其特殊的使用要求, 故单列为贵金属合金。

若根据电镀液的类型来分, 可将电镀合金溶液分为以下类型

(一) 简单盐电镀液

从简单金属盐镀液中实现金属的共沉积, 例如: 从氯化物和(或)硫酸盐电镀液中电沉积出铁族(铁、钴和镍)合金; 从氟硼酸盐电镀液中电沉积铅锡合金; 从氯化物体系中电沉积锌镍、锌铁和锌钴合金等。一般说来, 简单盐溶液中沉积合金的电镀液, 成分简单, 容易维护, 电流效率较高, 但其分散能力和覆盖能力较差。

(二) 络合物电镀液

大多数合金镀层是从络合物电镀液中沉积出来的。有的仅用一种络合剂, 如氰化物电镀铜锌合金电镀液。也有的需用两种络合剂分别络合两种金属离子才能共沉积, 如铜锡合金, 其中氰化物络合铜离子, 锡酸盐络合锡离子。目前, 应用比较广泛的络合剂仍是氰化物。这类电镀液的分散能力和覆盖能力好, 但镀液成分比较复杂, 维护和控制比较麻烦。

(三) 有机溶剂电镀液

有些金属离子, 很难从水溶液中共沉积, 但在有机溶剂中的沉积电位比在水溶液中更接近, 因而容易共沉积。如从有机溶剂(甲酰胺等)中可以共沉积得到铝合金。对于活泼金属(如铝、镁和铍等)和难以从水溶液中电沉积的金属(如钛、钼和钨等)

及其合金，往往可以从有机溶剂中沉积或共沉积出来。

四、电镀非晶态合金

1946年布伦纳采用电镀法得到镍磷和钴磷合金镀层，并指出镀层结构为“非晶态”。到70年代，人们发现了“非晶态”具有很多优异性能，例如，高耐蚀性、高机械强度、超导性、耐放射性和催化特性等。因此，电镀非晶态合金已引起人们的极大兴趣。

电镀法得到的非晶态合金与真空镀法、溅射法及液态急冷法等物理方法相比，具有以下优点

- (1) 可以制备冶金法不能得到的非晶态合金材料；
- (2) 可以在体积庞大，且形状复杂的零部件表面上获得非晶态镀层；
- (3) 控制电镀液组分和工艺条件，可得到任意成分的非晶态镀层；
- (4) 可在金属或非金属基体上得到非晶态镀层；
- (5) 与冶金法制备相比消耗能量低，方法简便，易于连续生产。

用电镀法得到的非晶态合金，一般是以过渡元素（如铁、钴、镍和铬等）为基的，加入元素一般为磷、钼、钨和铼等。这类电镀合金（1989年前发现的）有：镍磷、镍硼、镍硫、镍钨、镍钼、铁磷、铁钨、铁钼、铁铬、钴钨、钴钼、钴铼、钴钛、铬钨、铬钼、铬铁、铬碳、钽砷、铋硫、铋硒、镉铁、镉硒、镍铁磷、镍铬磷、铁铬磷、铁钼钨、钴钨硼、钴镍磷、钴锌磷、镉硒硫等。

电镀非晶态合金是靠阴极极化作用和金属析出过程中大量氢气的析出而发生的阻碍作用，使析出的金属原子呈无序排列，故生成非晶态合金。

关于非晶态合金的生长特点和理论，现在还不十分清楚，一般认为，电镀开始时，受基体金属结晶方向的影响，当镀层增加到一定厚度，就不受基体金属结晶的影响，而以非晶态成长。

由于非晶态合金的原子排列是无序的，所以没有晶粒间隙、位错等晶格缺陷，也不会出现某一成分的偏析现象，它是各向同性的均匀合金。由于这种结构的特点，其化学、物理和机械等性质具有与晶体不同的特征，不像晶态那样具有规则性、周期性和对称性。

非晶态合金属于介稳定结构，该结构对热是不稳定的，易导致稳定性差。这主要是由于在加热过程中产生结构缓和，并引起原子重新排列而逐渐结晶化。结晶化就会失去非晶态所具有的良好特性。对此，一般改进的办法是选择适宜的合金组成或使用环境来抑制性能的恶化，以延长使用寿命。

五、电镀合金的特点

电镀法得到的合金与热熔法得到的合金相比较，具有以下特点

(1) 可获得热熔法制得合金相图上没有的合金相，如铜锡合金和锡镍合金等；

(2) 可获得热熔法不能制取的性能优异的非晶态合金，如镍磷合金和镍硼合金等，而非金属磷和硼不能单独从水溶液中电沉积出来；

(3) 可获得在水溶液中难以单独电沉积的金属，如镍钨合金和镍钼合金中的钨和钼等；

(4) 容易获得高熔点金属与低熔点金属形成的合金，如锡镍合金和锌镍合金等；

(5) 电镀法得到的合金比一般热熔法得到的合金硬度高、耐磨性好，如镍钴合金和镍磷合金等。

六、电镀合金研究的内容及存在问题

电镀合金的应用虽已有百余年的历史，但发展比较迟缓。近20年来，随着科学技术的迅速发展，测试和控制手段有了明显的进步，另外，由于工业技术的进步，对材料表面性能，特别是功

能性镀层有了更迫切和更高的要求，愈来愈引起人们的重视，于是促进了电镀合金的研究和应用。

电镀合金研究的内容主要包括以下几个方面

(一) 电镀合金基本理论的研究

1. 电极附近液相中合金组分离子的传质过程；
2. 电极/溶液界面的特性；
3. 浓差极化和电化学极化；
4. 表面转化步骤；
5. 阴极过程和阳极过程及不同金属离子的相互影响；
6. 合金电结晶过程及金属离子的相互影响。

(二) 电镀合金的各种条件对合金镀层的影响

1. 电镀合金溶液中各成分（如主盐浓度、络合剂、添加剂和导电盐等）的作用及对合金组成和性能的影响；
2. 电镀合金工艺条件（如温度、电流密度、pH值和搅拌等）对合金镀层成分的影响。

(三) 阴极和阳极电化学特性的研究

极化曲线测量（恒电流、恒电位法等）。

(四) 合金镀层的组成、结构和特性的研究

电镀合金之所以发展比较缓慢（特别在早期），主要是由于电镀合金工艺影响的因素较多，比单金属沉积复杂得多，给控制和维护带来很多困难。为了获得具有特殊性能的合金镀层，往往需要控制镀层中合金组分的含量，而影响含量变化的因素很多，如电镀液的成分、含量和工艺条件等，均需严格控制。另外，对电沉积合金动力学的研究要比单金属沉积复杂得多，也困难得多。

目前，关于电镀合金的理论研究，还是薄弱的环节，远远达不到实际生产的要求，还不能有效地指导生产，也不能有效地预言某种电镀合金的生成特点、合金的组成、镀层的特性等。现在大多是电镀合金经验和规律的总结，还不能得到比较完整的理论，去推论某种合金的生成、组分和特性，这就影响了电镀合金

的进一步应用和发展。因此，电镀合金理论的研究，应该引起人们高度的重视。

第二节 电沉积合金的基本原理

一、法拉第定律和电流效率

金属电沉积，通常称为电镀（或电铸）。它是通过电解的方法将金属或合金沉积在阴极（导体）表面上。其目的是为了使材料表面达到所要求的特性。

（一）法拉第定律

金属电沉积的理论基础是法拉第定律，即电解定律。该定律指出：当电解时，在阴极上沉积出 1 克当量的任何金属所需要的电量为 96493.1 C（即近似等于 96500 C）。这一定值称为法拉第常数，以 F 表示

$$1F \approx 96500 \text{ C}$$

克当量就是它的原子量除以原子价，其单位是克，以 N 表示。

根据法拉第定律，1 C 电量能沉积出的金属量为

$$q_1 = \frac{N}{96500} \text{ g/As} \quad (1-1)$$

也可表示为

$$q_2 = \frac{N}{26.8} \text{ g/Ah} \quad (1-2)$$

q_1 和 q_2 统称为电化当量。常用元素的电化当量见表 1-1。

如果沉积出的金属为两种或两种以上的合金时，则法拉第定律适用于所有沉积物的总当量数，但不能预示出每种金属的比例。实际上电沉积出的并不一定全是金属，还可能有非金属和气体（如氢气等）的析出以及金属离子的部分还原，如 Fe^{2+} 离子在阴极上还原成 Fe^{2+} 离子，也消耗掉相应数量的电流。

表1-1 常用元素的电化当量

元素名称	元素符号	原子量	化合价	q_1 电化当量 (mg/As)	q_2 电化当量 (g/Ah)
氢	H	1.0079	1	0.010	0.0376
氧	O	15.999	2	0.0829	0.298
氯	Cl	35.453	1	0.367	1.323
锌	Zn	65.38	2	0.339	1.220
镉	Cd	112.41	2	0.582	2.097
铁	Fe	55.84	3	0.193	0.694
			2	0.289	1.0416
钴	Co	58.9332	3	0.204	0.733
			2	0.305	1.099
镍	Ni	58.70	3	0.203	0.730
			2	0.304	1.095
铬	Cr	51.996	6	0.0898	0.324
			3	0.180	0.647
铜	Cu	63.54	2	0.329	1.186
			1	0.658	2.372
锡	Sn	118.6	4	0.307	1.107
			2	0.615	2.214
铅	Pb	207.20	2	1.074	3.865
锑	Sb	121.77	5	0.252	0.909
			3	0.421	1.514
金	Au	196.9665	3	0.681	2.452
			1	2.0436	7.357
银	Ag	107.868	1	1.118	4.025
钯	Pd	106.4	4	0.276	0.9951
			3	0.368	1.3270
铝	Al	26.9815	3	0.093	0.335
钛	Ti	47.90	4	0.124	0.447
			3	0.165	0.595
			2	0.248	0.894
铂	Pt	195.0	4	0.506	1.821
			2	1.0118	3.642