

# 非晶态电镀方法及应用

[日]渡辺徹等 编著

于维平 译

李 荻

北京航空航天大学出版社

TQ153.2  
D80

# 非晶态电镀方法及应用

〔日〕渡边 徹等 编著

于维平 译  
李 荻

北京航空航天大学出版社

(京)新登字166号

## 内 容 简 介

本书着重介绍非晶态合金电镀的基本理论与发展现状。全书包括四部分内容：非晶态合金电镀和化学镀的基础理论；非晶态合金镀层结构与镀层晶体学；各类非晶态合金镀层的形成机理与典型工艺；镀层的耐蚀、耐磨、电磁、光学与力学性能，晶化转变温度及非晶态镀层的实际应用。

本书内容丰富、系统，叙述深入浅出，注重实际应用的介绍，可作为高等院校材料腐蚀与防护、电化学工程及有关专业的大学生、研究生的参考书，也可供从事腐蚀与防护、表面处理、功能镀层和薄膜材料研究等专业技术工作的工程技术人员参考。

## 非晶态电镀方法及应用

FEIJINGTAI DIANDU FANGFA JI YINGYONG

〔日〕 渡边徹等 编著

于维平 译

李 荻

责任编辑 曾昭奇

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

北京农业工程大学印刷厂印装

850×1168 1/32 印张：8.25 字数：221千字

1992年6月第一版 1992年6月第一次印刷 印数：2000册

ISBN 7-81012-355-6/TB·050 定价：6.00元

## 译 者 的 话

非晶态合金是近年来得到迅速发展的、有广阔应用前景的新材料，目前可以用液体急冷法、溅射法、真空蒸镀法等多种方法获得。其中，电镀或化学镀方法以其工艺简便、成本低、可大面积镀覆等优点而日益受到人们的重视。近二、三十年来，不仅有数十种非晶态合金镀层被研制开发出来，而且已有部分镀层在实际生产中得到了广泛应用。

日本渡边 徹、小若正伦、马场宣良、鹰野修等一批长期从事非晶态合金电镀的专家学者集体编著的《非晶态电镀方法及应用》一书向读者介绍了他们几十年的研究成果，内容丰富、系统，特别是比较详尽地叙述了作者用先进技术所得到的有关镀层结构与性能的实验数据，并在此基础上提出了有关合金镀层非晶态的形成条件和机理，从金属物理学的角度分析了镀层的结构特点，提出了独到的见解。本书还以较多篇幅介绍了非晶态合金电镀技术在日本工业中的实际应用情况。这样一本全面介绍非晶态合金电镀理论、工艺与应用的专著，在日本可推首创，在国际上也不多见。我们真诚希望该书中译本的问世，能为我国科技工作者在非晶态合金电镀的研究尽一绵薄之力。

中译本略去了原书中与电镀、化学镀无关的章节，主要介绍非晶态合金电镀与化学镀的基础理论、镀层结构特点与理论模型，各类非晶态合金镀层的形成机理与镀层结晶学，镀层晶化转变温度，镀层的耐蚀、耐磨、电磁、光学性能与力学性能，以及非晶态合金镀层在电子工业、磁性半导体材料，薄膜材料和机械工业等领域中的实际应用情况。

本书第一、二章及第四章的一、三至十节由于维平译，第三章及第四章第二节由李荻译。何业东、朱立群对本书进行了校阅。

译者对原文中有明显印刷错误的地方进行了订正。由于水平所限，译文中定有不妥之处，欢迎读者批评指正。

**译 者**

1992.4 北京

# 目 录

## 第一章 电镀、化学镀基础

|             |     |
|-------------|-----|
| 第一节 电沉积     | (1) |
| 一、热力学及动力学概论 | (1) |
| 1. 电化学极化过电位 | (3) |
| 2. 浓差极化过电位  | (3) |
| 3. 欧姆电压降    | (4) |
| 二、金属的析出形态   | (4) |
| 三、合金电沉积     | (5) |
| 第二节 化学镀基础   | (6) |

## 第二章 镀层的晶体学结构

|                    |      |
|--------------------|------|
| 第一节 镀层的生长形态和结构     | (15) |
| 一、化学镀              | (15) |
| 二、电沉积              | (16) |
| 第二节 镀层的结构随其厚度变化的关系 | (20) |
| 第三节 镀层与基体金属相匹配的晶体学 | (24) |
| 第四节 镀层结晶的细化和非晶态电镀  | (26) |

## 第三章 非晶态电镀法

|                   |      |
|-------------------|------|
| 第一节 电镀法制备非晶态合金的种类 | (30) |
| 第二节 电镀法非晶态合金的制备   | (32) |
| 一、非晶态镀层的制备条件      | (32) |
| 二、金属-金属系          | (32) |

|                           |      |
|---------------------------|------|
| 2. 金属-非金属系 .....          | (37) |
| 3. 金属-氢系 .....            | (52) |
| 4. 氧化物系 .....             | (57) |
| 二、化学镀法非晶态的制备 .....        | (65) |
| 1. Ni-P系 .....            | (65) |
| 2. Ni-B系 .....            | (72) |
| 第三节 电镀法非晶态合金形成机理的研究 ..... | (78) |
| 第四节 非晶态镀层的热处理晶化过程 .....   | (83) |

## 第四章 非晶态镀层的物性及应用

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 第一节 Cr-C 系非晶态镀层 .....      | (96)  |
| 一、镀超硬铬 .....               | (96)  |
| 1. 含草酸溶液的配制和特点 .....       | (96)  |
| 2. 超硬铬镀层的性能 .....          | (96)  |
| 3. 超硬铬电镀的应用 .....          | (101) |
| 二、电镀非晶态铬及其性能 .....         | (103) |
| 1. 在添加甲酸的槽液中电镀非晶态铬 .....   | (103) |
| 2. 显微结构的变化 .....           | (105) |
| 3. 非晶态铬镀层的耐盐酸性能 .....      | (108) |
| 三、Cr-C-SiC 复合镀层的耐磨性能 ..... | (109) |
| 1. 实验方法 .....              | (110) |
| 2. 实验结果及讨论 .....           | (112) |
| 第二节 非晶态镀层的耐蚀性 .....        | (116) |
| 一、电沉积Ni-P 镀层 .....         | (116) |
| 二、化学镀 Ni-P 合金膜 .....       | (128) |
| 三、电沉积 Cr-H 系合金 .....       | (133) |
| 四、电沉积Fe-W、Co-W合金镀层 .....   | (137) |
| 五、电沉积Fe-Mo合金膜 .....        | (139) |
| 1. 历史背景 .....              | (139) |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 2. 镀液组成.....               | (140) |
| 3. 电沉积条件和电沉积层的结构.....      | (140) |
| 4. 镀层的结构与组成.....           | (144) |
| 5. 非晶态镀层的电化学行为.....        | (147) |
| 6. 今后的课题.....              | (149) |
| 六、电沉积 Fe-Cr 合金膜.....       | (149) |
| 1. Fe-Cr合金镀液.....          | (149) |
| 2. Fe-Cr合金电沉积的非晶态化条件.....  | (150) |
| 3. 电沉积Fe-Cr合金镀层的电化学反应..... | (153) |
| 4. 今后的课题.....              | (155) |
| 第三节 非晶态镀层的电极性能.....        | (156) |
| 一、非晶态镀层的电极性能 ( I ) .....   | (156) |
| 1. 非晶态表面的价值.....           | (156) |
| 2. 氢电极反应.....              | (157) |
| 3. 在阴极镀层上的氢电极反应.....       | (158) |
| 二、非晶态镀层的电极性能 ( II ) .....  | (161) |
| 1. 电镀 Ni-S .....           | (162) |
| 2. 电极特性.....               | (163) |
| 3. 电解后的镀层性质.....           | (165) |
| 第四节 在硬磁盘上的应用.....          | (167) |
| 一、磁性介质的基体电镀.....           | (167) |
| 二、磁性介质基体的电镀工艺条件.....       | (167) |
| 1. 平整性、均匀性.....            | (167) |
| 2. 表面硬度.....               | (169) |
| 3. 耐蚀性.....                | (170) |
| 4. 磁特性.....                | (170) |
| 三、基体电镀.....                | (171) |
| 1. 化学镀 Ni-P .....          | (171) |
| 2. 化学镀 Ni-Cu-P .....       | (172) |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 第五节 在磁记录材料方面的应用     | (175) |
| 一、横向磁记录材料           | (175) |
| 二、垂直磁记录介质           | (180) |
| 三、化学镀垂直磁化膜用于磁光记录材料  | (184) |
| 1. 磁光记录原理           | (185) |
| 2. 试样的制备和评比         | (186) |
| 3. 镀层性能和槽液条件        | (187) |
| 第六节 在电子材料方面的应用      | (194) |
| 一、化学镀镀层的电触点性能       | (194) |
| 1. 薄膜电阻的测试和评定方法     | (194) |
| 2. 化学镀合金材料          | (195) |
| 3. 化学镀薄膜在电阻上的应用     | (206) |
| 二、化学镀镀层的电阻性能        | (207) |
| 1. 电阻材料的种类和用途       | (207) |
| 2. 化学镀Ni合金薄膜的性能     | (208) |
| 3. 薄膜电阻元件的制作及耐热性能   | (211) |
| 第七节 电致变色薄膜材料        | (218) |
| 一、氧化物薄膜的用途          | (218) |
| 二、电致变色的基础           | (218) |
| 三、氧化物薄膜成膜法          | (220) |
| 1. 化学沉积法            | (220) |
| 2. 阳极氧化法            | (222) |
| 3. PR电解沉积法 (PRIROF) | (223) |
| 4. 电解氧化沉积法          | (224) |
| 5. 电解还原沉积法          | (225) |
| 6. 溶胶、凝胶法及电泳沉积法     | (226) |
| 第八节 半导体材料           | (226) |
| 一、半导体电镀的种类和槽液工作条件   | (227) |
| 二、析出机理              | (227) |

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 三、半导体及太阳能电池.....                    | (230) |
| 四、载流子寿命.....                        | (232) |
| 五、电镀方法推动了太阳能电池元件和光电转换<br>效率的进步..... | (233) |
| 第九节 疲劳强度特性.....                     | (235) |
| 一、化学镀 Ni-P 镀层材料的疲劳强度.....           | (236) |
| 1. 大气中的疲劳强度.....                    | (236) |
| 2. 腐蚀疲劳强度.....                      | (237) |
| 二、化学镀 Ni-P 镀层.....                  | (239) |
| 1. 镀层的各种性能.....                     | (239) |
| 2. 镀层的微观结构.....                     | (239) |
| 3. 镀层在疲劳过程中的结构变化.....               | (240) |
| 第十节 高晶化温度的非晶态合金.....                | (242) |

# 第一章 电镀、化学镀基础

## 第一节 电 沉 积

### 一、热力学及动力学概论

电镀是一种通过外电源使电流流经阴极（镀件）和阳极，在阴极表面还原金属的方法。阳极反应为被镀金属的溶解（称其为可溶性阳极）或者是在不溶性阳极（铂、石墨等）上的氧化反应。例如，用硫酸铜溶液镀铜的电极反应式分别如下：

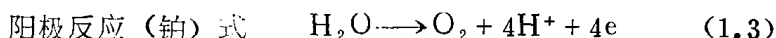
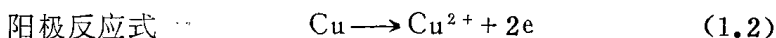
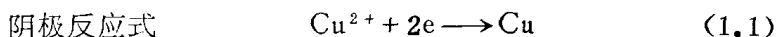
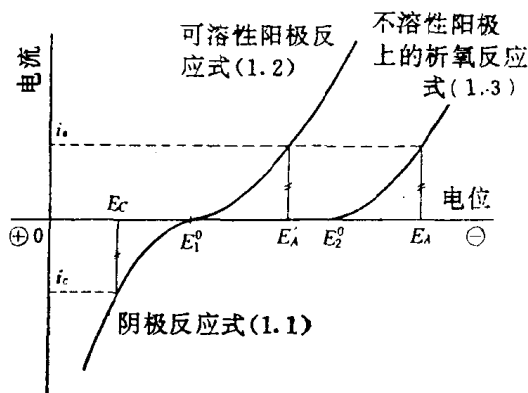


图1.1是把阴、阳极反应过程画在一张图上的电流-电位曲线图。可以看到，采用不溶性阳极电镀时，当 $i_a = i_c$ 时，阴、阳极之间的电位差（槽电压）为 $E_1 = E_A - E_C$ ；采用可溶性阳极时，槽电压为 $E_2 = E'_A - E_C$ 。这说明采用可溶性阳极消耗能量小。图



1.1中 $E_1^{\circ}$ 和 $E_2^{\circ}$ 是反应式(1.1)和(1.2)及(1.3)所对应的平衡电极电位。氧化还原反应的一般表达式为:



根据能斯特(Nernst)方程, 反应式(1.4)的平衡电极电位为:

$$E' = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[N]^n}{[M]^m} \quad (1.5)$$

其中:  $R$ 是气体常数、 $T$ 是绝对温度、 $n$ 是参与反应的电子数、 $F$ 是法拉第常数、 $[ ]$ 表示活度、 $E^{\circ}$ 为标准电极电位。表1.1是一些常用电极反应的标准电极电位。所谓极化就是指有电流通过时电极电位偏离平衡电极电位的现象。所以, 又把电流-电位曲线

表1.1 标准电极电位(25℃)

| 电极反应                          | 电位(V) |
|-------------------------------|-------|
| $Zn^{2+} + 2e = Zn$           | -0.76 |
| $Fe^{2+} + 2e = Fe$           | -0.43 |
| $Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$ | -0.31 |
| $Ni^{2+} + 2e = Ni$           | -0.25 |
| $Cu^{2+} + 2e = Cu$           | 0.34  |
| $Ag^+ + e = Ag$               | 0.80  |
| $Au^{3+} + 3e = Au$           | 1.50  |

叫做极化曲线。图1.2中的实线是阴极极化曲线, 曲线上C点的电位 $E_c$ 为

$$E_c = |\eta_a| + |\eta_c| + |\eta_o| \quad (1.6)$$

其中,  $\eta_a$ 、 $\eta_c$ 、 $\eta_o$ 分别是电化学极化过电位、浓差极化过电位和溶液的欧姆电压降。

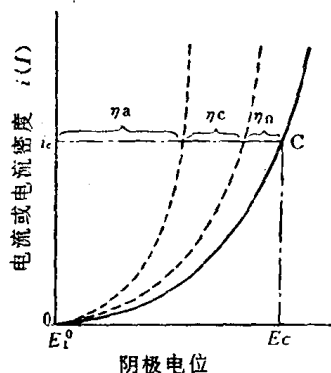


图1.2 阴极极化曲线

## 1. 电化学极化过电位

金属离子在阴极还原所需活化能的大小与电化学极化过电位 $\eta_a$ 有关, $\eta_a$ 又与交换电流密度 $I_0$ 有关,即:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1.7)$$

其中, $\alpha$ 是常数( $0 < \alpha < 1$ ), $I_0$ 是交换电流密度。表1.2是具有代表性的金属的交换电流密度值。在式(1.7)中: $I_0$ 越大, $|\eta_a|$ 越小; $I_0$ 越小, $|\eta_a|$ 越大。对于金属的电沉积, $I_0$ 是重要的影响因素。 $I_0$ 越大,金属离子还原所需要的活化能越小,即只需较小的过电位就可以使金属还原。如果 $I_0$ 很小,则需要相当大的过电位。 $I_0$ 的大小直接影响 $\eta$ - $I$ 曲线。 $I_0$ 大时, $\eta$ - $I$ 曲线形状平缓,反之陡峭。

表1.2 金属的交换电流密度(25℃)

| 电极反应                          | $i_0$ (A/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------|
| Ag/AgNO <sub>3</sub> (0.6M)   | $1.1 \times 10^{-2}$       |
| Cd/CdSO <sub>4</sub> (0.7M)   | $1.4 \times 10^{-2}$       |
| Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1.0M)   | $2 \times 10^{-5}$         |
| Cu/CuSO <sub>4</sub> (1.0M)   | $2 \times 10^{-5}$         |
| Co/CoCl <sub>2</sub> (0.2~2N) | $8 \times 10^{-7}$         |
| Ni/NiSO <sub>4</sub> (1.0M)   | $2 \times 10^{-9}$         |
| Fe/FeSO <sub>4</sub> (1.0M)   | $10^{-8}$                  |

## 2. 浓差极化过电位

浓差极化过电位是指金属离子电沉积时,电极反应使电极表面附近的金属离子浓度减少,金属离子从溶液内向电极界面扩散迟缓而产生的过电位,即

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{C^*}{C^0} \quad (1.8)$$

其中: $C^*$ 、 $C^0$ 分别为电极表面、溶液内部的金属离子浓度。由于

溶液中含有大量的局外电解质，电迁移的作用可以忽略。

金属离子的扩散过程如图1.3所示，通过扩散层的电流为：

$$i = nFDA \frac{C^{\circ} - C^*}{\delta} \quad (1.9)$$

其中： $D$ 是扩散系数， $A$ 是表面积， $\delta$ 是扩散层的厚度。强烈地搅拌溶液会使扩散层变薄（ $\delta$ 变小），浓度梯度下降，电极表面金属离子浓度 $C^*$ 增大，则过电位 $|\eta|$ 变小。

### 3. 欧姆电压降

欧姆电压降（ $\eta_o$ ）是由溶液电阻引起的。假设阴、阳极之间溶液的电阻为 $R$ ，则 $\eta_o = iR$ 。

## 二、金属的析出形态

金属的电沉积一般包括以下三个过程：（1）金属离子由溶液内部向电极表面迁移；（2）金属离子在电极表面放电；（3）放电后的吸附原子在电极表面扩散到最为稳定的位置进入晶格，或者吸附原子聚集成晶核。这三个过程在电极表面是串联进行。其中最慢的过程将成为金属沉积的控制步骤。一般认为，控制反应速度的是沉积速度，表面扩散步骤在电沉积过程中不是控制步骤。液相传质过程包括对流、扩散、电迁移。在溶液中加入大量的局外电解质可以消除电迁移的影响。这样，在扩散层内只考虑离子的扩散作用。当金属的沉积速度很大时，由于金属离子在电极表面的贫乏，扩散层厚度会逐渐增加（如图1.3所示），造成金属仅仅在电极凸起部位沉积，平整性能下降。对于交换电流密度 $I_0$ 大的金属，由于反应的活化能小，电化学反应容易进行，扩散易成为金属沉积的控制步骤。所以， $I_0$ 大的Ag、

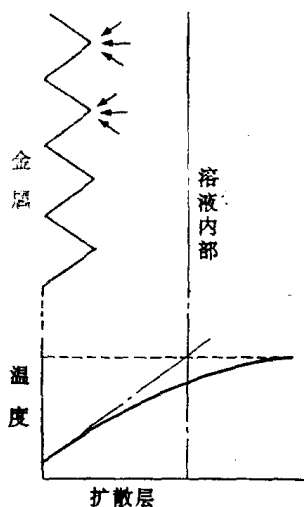


图1.3 扩散层和电极表面的模型图

Pb、Sn等金属电沉积时平整度差。 $I_0$ 小的金属，电化学反应为控制步骤，例如：Fe、Co、Ni体系，扩散层很薄，只要电流密度不是过大，电沉积的平整性一般很好。然而，要使 $I_0$ 大的金属电沉积的平整性好，就必须制取该金属的稳定的络合离子（如 $\text{AgCN}_2$ ）来减小 $I_0$ 。实际电镀时，往往需要添加平整剂、光亮剂和内应力抑制剂等添加剂。加入适量浓度的平整剂后，镀件凸起部位的沉积速度将受到抑制，这就是所谓的对电镀的凹凸表面进行微米级的处理。光亮剂的作用主要是指它能够反复地、整体性地电镀表面吸脱附，使得凸凹部位具有光波长大小（0～数微米）的电镀光泽。

### 三、合金电沉积

合金电沉积时的极化曲线形状如图1.4所示。电极电位为 $E_1$ 时析出合金成份的组成比为 $i_1:i_2$ 。如果 $M_1$ 、 $M_2$ 两金属的标准电极电位 $E_1$ 、 $E_2$ 相差较大，则应该选择合适的络合剂X，使 $M_1X$ 的稳定常数大于 $M_2X$ 的稳定常数，力求使其络合离子的标准电极电位更加接近，这样才能有利于两种不同金属的合金共沉积。即设：

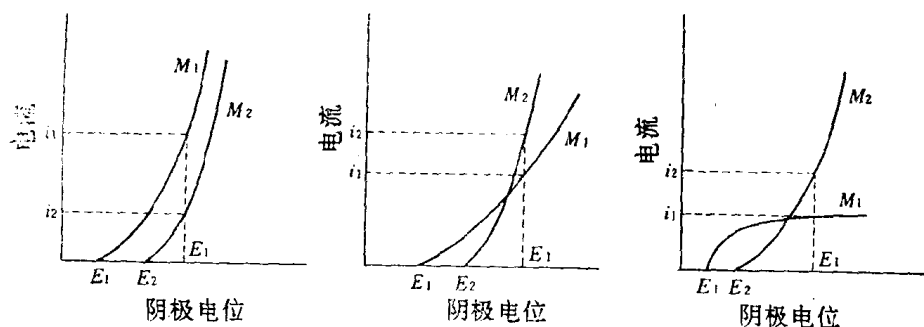
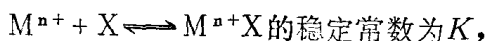
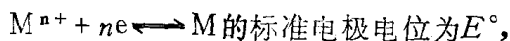


图1.4 合金电沉积时的极化曲线类型

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}],$$

$$K = \frac{[M^{n+}X]}{[M^{n+}][X]}$$

$MX + ne = M + X$  的标准电极电位  $E^{\circ}_{\text{ox}}$  为:

$$E^{\circ}_{\text{ox}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$K$  越大, 标准电极电位越负。

合金电镀中一个重要问题是电流效率。在图1.4中如果  $M_1$  这条曲线对应于析氢反应, 那么仅从比例上看, 电流效率是相当低的。氢电极的标准电极电位是 0.0V, 在其附近电沉积都将发生析氢反应。然而, 事实上析氢过电位在不同的金属上是不一样的。例如: 尽管锌的电极电位比氢电极还负, 可是仍然可以获得锌的镀层。再有一种类型就是铝和稀土类元素, 这类金属的电极电位相当负, 以至于不能从水溶液中沉积出来。只能用熔盐电解方法或从非水质子型溶剂中电解析出。

诱导共沉积机理是指 Ni、Co 一类过渡族金属和 W、Mo、P、B 这些不能单独从水溶液中析出的金属一起共沉积。其机理目前尚不清楚, 只是粗略地认为 Ni、Co 等析出原子起到了催化剂的作用。

## 第二节 化学镀基础

化学镀与电镀不同, 它不需要外电源, 是一种利用镀液中所含的还原剂就可以还原金属离子的新技术。它又不同于浸镀或置换镀。浸镀也不需要电解, 是利用电极电位比铜负的铁基体浸入硫酸铜溶液中的一种置换效应, 或者使用锌酸盐通过化学反应沉积锌来改善与铝的结合力。置换镀则是在强离子化金属溶解时依靠游离电子还原溶液中的金属离子。例如, 在铜基体上镀金、

银、钯等贵金属。这类镀层由于基体被溶解镀层针孔较多，当基体完全被金属覆盖住后反应将停止。所以，难以获得厚的镀层，沉积速度随时间变化也较大。

与此相反，化学镀镀层表面则均匀无针孔。使用甲醛( $\text{HCHO}$ )、次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、二甲基胺甲硼烷( $(\text{CH}_3)_2\text{HNBH}_3$ )、肼( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等还原剂，当其在催化活性表面被氧化时，依靠产生的游离电子来还原溶液中的金属离子。如果沉积出的金属对于还原剂具有催化活性，就可以不断地沉积出金属。当工艺条件一定时，在一定时间内可以得到特定厚度的镀层。化学镀最大的特征是镀层厚度均匀，它是一种自催化的化学反应过程，不存在电镀由于电流分布不均匀引起的那种镀层厚度差异。

催化活性在化学镀中具有重要的作用。如果沉积出的金属不具备对氧化反应的催化活性，当基体完全被金属镀层覆盖时反应即停止。例如：钯对于次亚磷酸盐的氧化反应具有催化活性，当钯基体浸在次亚磷酸盐和铜离子的溶液中时铜即析出，然而当钯表面全部覆盖一层铜时反应马上停止。因此，化学镀铜时要使用甲醛这类具有氧化作用的催化剂。化学镀金一般采用次亚磷酸盐做为催化剂，近来也有采用硼氢化物或二甲基胺甲硼烷为还原剂的，这种催化剂主要利用了镀金的自催化作用<sup>[3]、[4]</sup>。

金属种类不同，还原剂的氧化反应与催化活性也明显不同，具体情况见表1.3。还原剂的氧化速度随镀液的pH值及金属的种类变化很大。即便是同一种还原剂，也会因金属种类不同作用的pH范围不同。如果根据过渡族金属的顺序比较，次亚磷酸根离子氧化反应的催化活性的作用按 $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ 的顺序增加，pH值越高氧化速度越大。因此化学镀镍时，亚磷酸盐在酸性和碱性范围全部适用；而化学镀钴时，亚磷酸盐只在酸性范围才起作用。化学镀铁时次亚磷酸根离子氧化反应的催化活性变小，任何pH值下都难以获得成功。对于无催化活性的金属，例如铜，为了获