

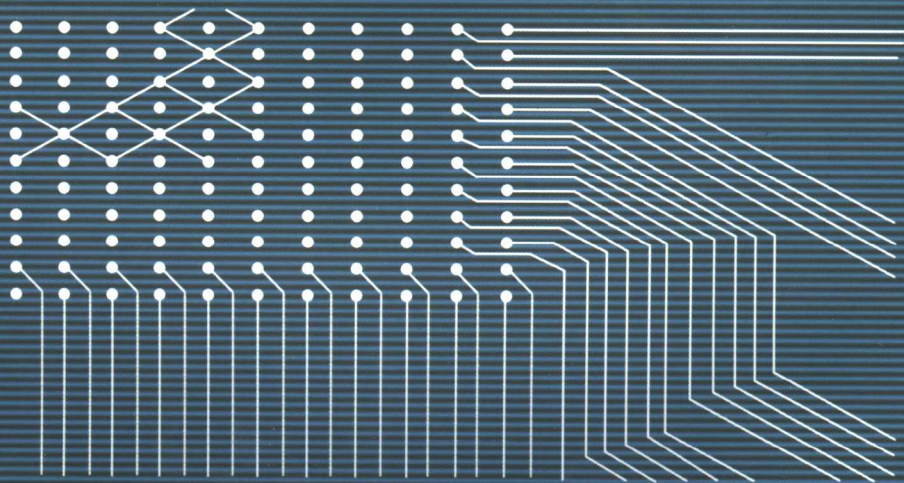
材料科学与工程



国防
科技
工
委
「十五」
规划
教材

功能膜层的电沉积 理论与技术

●朱立群 编著



北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社

哈尔滨工业大学出版社

西北工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社



国防科工委“十五”规划教材·材料科学与工程

功能膜层的电沉积理论与技术

朱立群 编著

北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社 西北工业大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书包括与金属电沉积有关的基础理论和各种功能膜层的电沉积技术以及电沉积功能膜层的发展等章节。内容除各种常见的电镀、化学镀、转化膜技术外,还涉及到非晶态、复合镀层、电子电镀以及电泳涂装、电镀清洁生产技术和膜层的检测技术等内容。

本书既介绍了国内外正在应用的性能稳定的成熟的电沉积工艺技术和转化膜技术,也介绍了最新的功能膜层技术的进展。

本书可作为高等学校的材料学、表面工程、电化学、腐蚀与防护等专业的本科生、研究生和教师的教学参考书,也可以供从事电镀精饰和表面处理方面的工程技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

功能膜层的电沉积理论与技术/朱立群编著. —北京:
北京航空航天大学出版社,2005.5

ISBN 7-81077-534-0

I. 功… II. 朱… III. 金属—电沉积
IV. 0646.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 036175 号

功能膜层的电沉积理论与技术

朱立群 编著

责任编辑 刘宝俊

责任校对 陈 坤

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(100083)

发行部电话:010-82317024 传真:010-82328026

http://www.buaapress.com.cn E-mail:bhpress@263.net

北京市松源印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16

印张:19.75 字数:442 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

印数:2000 册

ISBN 7-81077-534-0 定价:26.00 元

国防科工委“十五”规划教材编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任：张华祝

副主任：王泽山 陈懋章 屠森林

编 委：王 祁	王文生	王泽山	田 蔚	史仪凯
乔少杰	仲顺安	张华祝	张近乐	张耀春
杨志宏	肖锦清	苏秀华	辛玖林	陈光福
陈国平	陈懋章	庞思勤	武博祎	金鸿章
贺安之	夏人伟	徐德民	聂 宏	贾宝山
郭黎利	屠森林	崔锐捷	黄文良	葛小春



总 序

国防科技工业是国家战略性产业,是国防现代化的重要工业和技术基础,也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来,在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下,国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中,取得了举世瞩目的辉煌成就;研制、生产了大量武器装备,满足了我军由单一陆军,发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其他技术兵种在内的合成军队的需要,特别是在尖端技术方面,成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术,使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备,使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路,建立了专业门类基本齐全,科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系,奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础;掌握了大量新技术、新工艺,研制了许多新设备、新材料,以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术,大大提高了国家的科技水平和竞争力,使中国在世界高科技领域占有了一席之地。十一届三中全会以来,伴随着改革开放的伟大实践,国防科技工业适时地实行战略转移,大量军工技术转向民用,为发展国民经济做出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业,国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来,国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍,他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神,勇挑重担,敢于攻关,为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动,成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战,高等院校在培养国防科技人才,生产和传播国防科技新知识、新思想,攻克国防基础科研和高技术研究难题当中,具有不可替代的作用。国防科工委高度重视,



积极探索,锐意改革,大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具,但受种种客观因素的影响,现有的教材与专著整体上已落后于当今国防科技的发展水平,不适应国防现代化的形势要求,对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况,建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系,国防科工委全额资助编写、出版 200 种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量,在广泛动员全国相关专业领域的专家、学者竞投编著工作的基础上,以陈懋章、王泽山、陈一坚院士为代表的 100 多位专家、学者,对经各单位精选的近 550 种教材和专著进行了严格的评审,评选出近 200 种教材和学术专著,覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与技术、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者,他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等,具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中,国防特色专业重点教材和专著的出版,将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出,进入 21 世纪,我国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标,对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展,提升国防实力,需要造就宏大的人才队伍,而教育是奠基的柱石。全面振兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务,落实科教兴国和人才强国战略,推动国防科技工业



走新型工业化道路,加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华,实现志向,提供了缤纷的舞台,希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识,树立正确的世界观、人生观、价值观,努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任,创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好,国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝



前 言

通过电沉积技术在材料表面获得具有多种功能的膜层,是一种历史较长、工艺相对成熟的表面处理技术。而且它是一种不改变零件基体材料的主体性能,只是在表面获得一层膜层来达到提高零件表面耐腐蚀、装饰、耐磨、电磁等多种功能的表面改性技术。

随着现代工业和科学技术的发展,许多零部件的使用环境条件也在逐渐变化,如在严酷的腐蚀环境、磨损摩擦环境,特殊的细孔要求(计算机线路板)、高温高压、特殊的电磁环境条件下,对零部件表面的电沉积膜层的功能性就提出了更高的要求,如高的耐腐蚀性、抗高温氧化性、良好的导电性、高的硬度、高的耐磨性、微细加工的均匀性以及其它某些特殊的物理、化学特性等等。最明显是电子工业的高速发展,作为连接电子线路的电子接插件、印制板、存储记忆器件等也趋于多样化,如套筒用电子接插件、接口及内部组装用电子接插件、薄膜电阻等元器件,这些从实用性考虑,正向高密度化、轻、薄、小型化、多功能化、高可靠性化方向发展。还有一些特殊的超导性、电磁性、半导体特性以及杀菌性等功能膜层都希望用电沉积的方式在零部件表面获得。

利用电沉积技术在金属材料上获得纳米晶体或者纳米多层薄膜,以及利用铝合金阳极氧化膜多孔结构和分布均匀的纳米尺寸孔径(10~15 nm)、排列规则的特点,进行电化学沉积制备出准一维纳米结构的具有优异的磁性能和巨磁电阻性能、光性能的纳米线材料等。

用电化学沉积技术获得功能性膜层已经成为现代应用电化学工作者重点研究的方向之一,而用电化学沉积技术获得各种功能膜层材料也成为工业界应用膜层材料的重要技术之一。在科学技术发展的过程中,电沉积技术对于国民经济做出了巨大的贡献,而其他学科的发展同样也推动了电化学沉积技术或者化学沉积技术的进步。因此,电沉积和化学沉积技术在国民经济建设中占有十分重要的地位,并具有良好的应用前景。

为了尽量把电沉积技术的新进展和新应用介绍给广大读者,介绍给



正在学习的大学生或者研究生,所以编写了本书,并且在编写过程中体现出如下特点:

1. 尽量介绍国内外最新的技术和研究成果,如纳米电沉积技术、硼-硫酸阳极氧化、电子电镀技术等;

2. 对于过去应用较多的氯化物电镀、有毒工艺等尽量不介绍或者少介绍,而重点介绍新的电镀清洁生产技术(如无铬锌层钝化、代铬镀层、代镉镀层、无铅电镀等);

3. 介绍了作者近年来新研究的电沉积功能膜层技术,如 Ni-W-B 非晶态以及 Ni-W-B 非晶态复合 ZrO_2 微粒镀层、润滑油微胶囊复合镍镀层等技术;

4. 尽量介绍电沉积功能膜层和电沉积技术的发展思路与应用前景。

本书在编著工作中参考和引录了大量的国内外文献资料,一些主要资料来源列入参考文献中;还有一些文献没有列入,在此谨向所有的原作者表示致谢。在本书编写过程中得到了北京航空航天大学李获、刘建华等教授的关心和帮助,另外本书部分图表是由张纬和潘波同学绘制的,在此一并向他们表示感谢。

作者特别要感谢北京航空材料研究院李金桂研究员对本书给予的大力帮助和宝贵的修改意见。

由于作者的水平有限,有的技术还缺乏实际生产考验,难免有很多不完善或者疏漏之处,还望读者不吝赐教。

作 者

2005 年 4 月于北京航空航天大学

目 录

第 1 章 金属镀层的电沉积基础

1.1 电沉积的基本概念	1
1.2 电沉积的种类与作用	2
1.3 电沉积功能膜层的应用	3
1.3.1 电沉积具有表面装饰与防护性的膜层	4
1.3.2 电沉积耐磨、减摩镀层	6
1.3.3 电沉积自润滑镀层	6
1.3.4 电沉积膜层的析氢电催化	7
1.3.5 非导体材料表面金属化	8
1.3.6 防渗碳和防渗氮镀层	8
1.3.7 电性能镀层	9
1.3.8 电沉积低接触电阻镀层	9
1.3.9 化学镀薄膜电阻	10
1.3.10 电沉积磁性能膜层	10
1.3.11 电沉积钎焊镀层	11
1.3.12 电沉积防光反射与光反射镀层	12
1.3.13 电沉积光选择吸收与热传导镀层	13
1.3.14 电沉积抗高温氧化镀层	14
1.3.15 电沉积接合性镀层	14
1.3.16 电沉积制备金属薄膜与粉末制造	15
1.3.17 电沉积功能梯度镀层复合材料	15
1.3.18 电沉积耐化学品性能镀层	16
1.3.19 生物、杀菌电沉积功能镀层	17
1.3.20 纳米晶和纳米复合镀层的电沉积	17
1.3.21 电铸成型沉积与精密加工	18
1.3.22 功能性铝合金阳极氧化膜层	19
思考题	20

第 2 章 电沉积的基本原理

2.1 电化学基础	21
2.1.1 导体与溶液组成	21
2.1.2 法拉第定律与电流效率	22
2.1.3 电极电位与电极极化	23



2.2 金属离子沉积的电化学过程	24
2.2.1 传质过程	24
2.2.2 界面反应	25
2.3 电沉积结晶生长过程	27
2.3.1 电沉积结晶形核	27
2.3.2 螺旋位错生长	28
2.3.3 电沉积结晶生长	30
2.4 电沉积膜层的形态和外延	31
2.4.1 电沉积膜层的形态	31
2.4.2 分形与电沉积	32
2.5 电沉积膜层的基本性能	34
2.6 影响电沉积膜层质量的主要因素	36
2.6.1 溶液组成的影响	36
2.6.2 电沉积工艺规范对镀层质量的影响	38
2.7 合金电沉积基本理论	42
2.7.1 合金电沉积的特点	42
2.7.2 合金共沉积的基本条件	43
2.7.3 实际金属共沉积的特点和影响因素	44
2.7.4 形成合金镀层时的金属自由能变化	46
2.7.5 合金共沉积的类型和特点	47
2.7.6 合金共沉积的特点	49
2.7.7 合金电沉积的阴极过程	51
2.7.8 合金电沉积的阳极过程和特性	52
2.7.9 电沉积合金镀层的性质	53
2.8 复合电沉积机理	57
2.9 非晶态合金电沉积机理	59
2.9.1 过电位理论	59
2.9.2 成分控制理论	60
2.9.3 原子结合理论	61
2.9.4 其他观点	61
2.10 化学沉积的基本原理	62
2.10.1 化学镀镍的基本原理	62
2.10.2 化学镀铜的基本原理	65
思考题	67

第3章 金属材料表面的镀前处理

3.1 钢铁、铜及铜合金零件的镀前处理	68
3.1.1 表面预处理	68



3.1.2 钢铁、铜及铜合金零件的表面前处理工艺流程	69
3.2 不锈钢零件的前处理	70
3.3 铝合金零件的前处理	70
3.4 钛合金零件的前处理	71
3.4.1 钛合金零件的前处理工艺流程	72
3.4.2 氢化物处理	72
3.4.3 浸镍活化处理	73
3.5 锌合金材料的镀前预处理	73
思考题	75
第4章 单金属镀层的电沉积	
4.1 锌镀层的电沉积	76
4.1.1 氯化物溶液镀锌	76
4.1.2 碱性锌酸盐溶液镀锌	78
4.1.3 酸性镀锌	79
4.1.4 镀锌层的钝化与除氢	80
4.2 铜镀层的电沉积	83
4.2.1 酸性硫酸盐镀铜	83
4.2.2 焦磷酸盐镀铜	86
4.2.3 其他无氰镀铜溶液	87
4.3 镍镀层的电沉积	88
4.3.1 暗镍镀层的电沉积	88
4.3.2 半光亮镍镀层的电沉积	89
4.3.3 光亮镍镀层的电沉积	90
4.3.4 高耐腐蚀多层镍的电沉积	92
4.3.5 特殊要求的镀镍工艺	93
4.4 铬镀层的电沉积	95
4.4.1 镀铬层的性质和用途	95
4.4.2 镀铬溶液的特性和种类	96
4.4.3 镀铬溶液的组成	97
4.4.4 铬的电沉积工艺	100
思考题	103
第5章 电子工业常用镀层的电沉积	
5.1 印制线路板电沉积	104
5.2 印制电路板水平电沉积	108
5.2.1 水平电沉积原理	109
5.2.2 水平电沉积系统	110
5.3 电子元器件和接插件的电沉积	110



5.4 焊接镀层——锡的电沉积	111
5.4.1 酸性镀锡	113
5.4.2 碱性镀锡	115
5.4.3 有机磷酸盐镀锡	116
5.5 电子元器件镀层——金的电沉积	117
5.5.1 碱性氰化物镀金	117
5.5.2 酸性和中性镀金	118
5.5.3 亚硫酸盐镀金	119
5.5.4 金合金镀层的电沉积	120
5.6 导电镀层——银的电沉积	120
5.6.1 氰化物镀银	121
5.6.2 氰化镀银溶液成分及工艺条件的影响	122
5.6.3 氰化镀银的预处理	123
5.6.4 无氰镀银	124
5.6.5 镀银层的后处理	125
5.7 电插零件镀层——钯及钯合金电沉积	127
5.7.1 钯的电沉积	127
5.7.2 钯镍合金电沉积	128
5.8 电极材料镀层——铂的电沉积	129
5.9 电接点镀层——铱及铱合金以及钨的电沉积	130
5.9.1 铱镀层的电沉积	131
5.9.2 铱钨合金的电沉积	132
5.9.3 钨镀层的电沉积	133
思考题	134

第6章 合金镀层的电沉积

6.1 锌基合金镀层电沉积	135
6.1.1 锌-镍合金电沉积	136
6.1.2 锌-铁合金电沉积	140
6.1.3 锌-钴合金电沉积	142
6.1.4 锌-钛合金电沉积	143
6.2 镍基合金镀层电沉积	144
6.2.1 镍-铁合金电沉积	144
6.2.2 镍-钴合金电沉积	146
6.2.3 镍-钨合金电沉积	147
6.3 铜基合金镀层电沉积	150
6.3.1 铜-锡合金镀层电沉积	150
6.3.2 铜-锌合金镀层电沉积	152



6.4 其他类型的合金镀层电沉积	154
6.4.1 锡-镍合金电沉积	154
6.4.2 锡-铋合金电沉积	156
6.4.3 锡-银、锡-铈合金电沉积	159
6.4.4 铁-镍合金电沉积	160
思考题	161
第7章 复合镀层的电沉积	
7.1 复合电沉积镀层的特点和种类	164
7.1.1 复合电沉积镀层的特点	164
7.1.2 复合电沉积膜层的种类	165
7.2 复合电沉积工艺	167
7.2.1 微粒与纤维材料	167
7.2.2 微粒与镀液成分的影响	170
7.3 防护-装饰性复合电沉积膜层	172
7.4 耐磨复合电沉积膜层	174
7.5 减摩(自润滑)复合电沉积膜层	176
7.6 纤维增强复合电沉积	177
7.7 含有液体微胶囊的复合电沉积膜层	178
7.7.1 复合电沉积所用微胶囊的制备	179
7.7.2 含微胶囊的复合电沉积工艺	180
7.7.3 含微胶囊复合镀层的耐磨性	180
7.7.4 含有微胶囊复合镀层的耐腐蚀性能	183
思考题	184
第8章 非晶态合金镀层的电沉积	
8.1 非晶态合金电沉积的种类和工艺条件	185
8.1.1 非晶态电沉积镀层的种类	185
8.1.2 非晶态合金电沉积工艺条件	186
8.2 非晶态合金镀层在耐腐蚀方面的应用	187
8.2.1 金属-非金属类	187
8.2.2 金属-金属类	188
8.2.3 非晶态镀层的耐腐蚀机理	189
8.2.4 非晶态合金镀层的抗高温氧化性能	191
8.3 非晶态合金镀层在磁性方面的应用	191
8.4 非晶态合金镀层在电子材料方面的应用	192
8.5 非晶态镀层的热处理晶化与耐磨性	193
思考题	195



第9章 化学沉积膜层

9.1 化学沉积膜层的特点	196
9.2 化学镀镍-磷合金	197
9.2.1 钢铁零件化学镀镍溶液组成及工艺参数的影响	197
9.2.2 化学镀镍后的热处理	199
9.3 化学沉积镍层在工业领域的应用	200
9.3.1 航空航天工业	200
9.3.2 汽车工业	201
9.3.3 石油、化学工业	201
9.3.4 电子和计算机工业	201
9.3.5 化学镀镍在机械等加工业中的应用	203
9.4 化学镀镍工艺的发展	204
9.4.1 多元化学镀镍合金	204
9.4.2 化学复合镀	205
9.4.3 化学复合镀层的分类	206
9.5 化学镀铜及其在线路板上的应用	207
9.5.1 化学镀铜的溶液组成	207
9.5.2 化学沉积工艺条件的影响	209
9.5.3 化学镀铜在印制线路板制造中的应用	209
9.6 塑料、陶瓷材料的化学镀	213
9.6.1 塑料零件的化学镀前处理	213
9.6.2 陶瓷材料化学镀前处理	215
思考题	216

第10章 铝、钛、镁合金材料的表面氧化膜层

10.1 铝及铝合金表面氧化膜层	217
10.1.1 铝及铝合金材料氧化膜层的分类	217
10.1.2 铝合金氧化膜的性质	219
10.1.3 铝合金阳极氧化工艺的选择	220
10.1.4 铝及铝合金的化学氧化处理	221
10.1.5 铝合金硫酸阳极氧化处理	222
10.1.6 铝合金硬质阳极氧化	227
10.1.7 铝合金草酸阳极氧化	229
10.1.8 铬酸阳极氧化与硼酸-硫酸阳极氧化	230
10.1.9 铝合金微弧阳极氧化膜层	231
10.1.10 阳极氧化膜层的染色与封闭	234
10.1.11 功能性铝合金阳极氧化膜的应用	243
10.2 钛及钛合金的阳极氧化处理	245



10.2.1 钛合金阳极氧化机理和脉冲阳极氧化工艺	246
10.2.2 钛合金阳极氧化和微弧氧化工艺	247
10.3 镁及镁合金材料的表面处理	248
10.3.1 镁合金表面化学转化膜层	250
10.3.2 镁合金表面电化学转化膜层	253
10.3.3 镁合金表面电沉积金属镀层	257
思考题	258
第 11 章 电泳沉积有机膜层	
11.1 电泳涂料的组成	260
11.2 电泳涂料的分类和电泳涂装膜层的性能	261
11.2.1 电泳涂料的分类	261
11.2.2 电泳涂膜的性能	262
11.3 电泳涂装的基本原理	263
11.4 电泳涂装工艺	265
11.4.1 电泳涂装的一般工艺	265
11.4.2 电泳涂装工艺条件	265
11.5 电泳涂装设备	268
思考题	269
第 12 章 电沉积与化学沉积膜层的性能检测	
12.1 电沉积功能膜层的表面质量检测	270
12.2 电沉积膜层厚度的测量	270
12.3 镀层结合力的测量	272
12.3.1 检查镀层结合力的定性方法	273
12.3.2 镀层结合力的定量测试方法	273
12.4 镀层表面粗糙度的测量	273
12.5 镀层显微硬度的测定	274
12.6 镀层内应力的测试	275
12.7 膜层的耐腐蚀性能测试	275
12.7.1 盐雾试验	275
12.7.2 孔隙率测试	276
12.8 镀层的延伸性(脆性)测试	277
12.9 电沉积零件的氢脆敏感性	278
12.10 镀层耐磨性能测试	278
12.11 镀层钎焊性能测试	279
12.12 铝及铝合金氧化膜性能测定	279
思考题	280



第 13 章 电沉积功能膜层技术的发展与展望

13.1 专门用途的合金电沉积膜层	281
13.2 具有生物活性的羟基磷灰石的复合电沉积	282
13.3 电沉积纳米膜层及纳米晶体材料	284
13.3.1 电沉积纳米晶体的独特性能	284
13.3.2 电化学法制备纳米晶体的影响因素	285
13.3.3 电化学方法制备纳米材料实例	286
13.4 电沉积技术与清洁生产	292
13.4.1 无氰化物溶液代替氰化物溶液的电沉积	293
13.4.2 无六价铬电沉积及无铬化学转化处理膜层	293
13.4.3 无氟和无铅溶液的电沉积	295
13.4.4 带有燃料电池的电镀装置来补充电镀需要的电能	296
思考题	296

参考文献