

金属防护工艺原理

于芝兰 主编



国防工业出版社

内 容 简 介

《金属防护工艺原理》一书主要介绍各种金属防护方法的原理、特点及应用。内容包括金属的电沉积、电化学及化学转化膜层、热喷镀涂层、扩散涂层、非金属涂层、热浸涂层。其中又以金属的电沉积和铝的电化学转化膜为主。

本书是高等院校“材料腐蚀与防护”专业学生的专业课教材。同时也可供各设计与科研单位、各工业部门中从事该专业工作的科技人员参考。还可供机械制造、材料、冶金、化工等外专业人员学习本专业使用。每章后均附有阅读参考资料和复习思考题。

金属防护工艺原理

于 芝 兰 主 编

*

国防工业出版社出版

(北京市海淀区紫竹院南路23号)

(邮政编码 100044)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/16 印张17¹/₂ 406千字

1990年8月第一版 1990年8月第一次印刷 印数: 001— 700册

ISBN 7-118-00687-4/TH·48 定价: 3.50元

前 言

《金属防护工艺原理》是材料科学与工程系腐蚀与防护专业四年制本科“金属防护”必修专业课的基本教材。学习本教材的主要基础是“电化学”“金属学”和“金属腐蚀”。

本书在内容处理上,力图全面阐述金属材料的各种涂层与表面处理的防护技术,包括金属的电沉积,各种转化膜层、热喷镀涂层、扩散涂层、非金属涂层、热浸涂层,以及相关的领域。其中又以金属的电沉积为重点,着重介绍了电沉积溶液、金属离子放电、电结晶、金属共沉积等方面的机理和某些规律,也介绍了一些特殊的电沉积技术。由于铝合金近年在建筑和装饰上的应用发展非常迅速,因此对铝合金的表面处理及装饰加工也作了全面系统的论述。对发展很快的喷、渗技术也以相当篇幅作了阐述。书中着重在工艺实践的基础上讲述原理和应用,并不过多涉及工艺本身,其目的在于建立基础理论和工艺实际的联系,以提高运用和发展防护工艺的理论水平。学生应在完成生产实习的教学环节后学习本课程。并应注意参考有关的工艺教材和参考书。

每章后所列“阅读参考资料”和“复习思考题”,是为学生课下复习用,以便加深和扩大对课堂内容的理解。

本书第四章和第八章由北京航空航天大学宋惠芬副教授编写,第五章和第七章由章葆澄副教授编写,第一、二、三和第六章由于芝兰编写,于芝兰并负责全书主编。书内有关镀层结构的照片和整平作用的照片由镀锌课题组提供。

本书是以经过教学实践的主要专业教材为基础,以一九八二年新大纲为准,几经修改编写而成。修改的目的是着重加强基础理论和扩大金属电沉积以外的防护技术领域。

在编写本书中,深感“腐蚀与防护”这一新兴学科涉及的理论与实际范围之广。限于编者的理论水平和实际经验,难免出现错误或不当之处,敬请各方面读者给以批评指正。

南昌航空工业学院吴纯素教授对本书稿作了精心审阅,并提出了宝贵的修改意见。编者谨此表示感谢。

最后,向编写过程中给予帮助和支持的所有同志致以诚挚的谢意。

目 录

第一章 绪 论

一、研究金属防护的重要意义	1
二、防护涂层的分类及施加涂层方式	3
三、表面涂层的研究与发展	5

第二章 金属的电沉积(一)

一、金属电沉积的可能性	11
二、电镀溶液的分类及组成	12
三、金属沉积的电极过程	21
四、金属的电结晶	28
五、有机物吸附对电沉积过程的影响	49
六、有机添加剂的整平作用	53
七、有机添加剂的增光作用	60
八、各种工艺因素对电镀质量的影响	61
九、电镀溶液的宏观分散能力	65
十、电镀溶液的覆盖能力	71

第三章 金属的电沉积 (二)

一、金属共沉积	75
二、电沉积金属中的内应力	89
三、电镀中的氢脆	98
四、电镀中的镉脆	105
五、电镀的质量控制	107
六、脉冲电镀	115
七、化学镀和非金属材料电镀	118
八、电沉积复合镀层	128

第四章 电化学及化学转化膜层

一、铝及铝合金的电化学氧化	138
1. 铝及铝合金氧化膜的性质	138
2. 铝及铝合金电化学氧化溶液的类型	139
3. 铝及铝合金阳极氧化膜的形成机理	139
4. 影响氧化膜性能的主要因素	147
5. 铝及铝合金的硬阳极化	155
6. 铝及铝合金的着色	159
7. 铝及铝合金氧化膜的封闭	167
二、金属的化学氧化	172
三、金属的铬酸盐处理	186

四、金属的磷酸盐处理	192
------------------	-----

第五章 热喷镀涂层

一、燃气喷镀	202
二、等离子喷镀	215
三、喷镀涂层材料	220
四、热喷镀技术的应用	222

第六章 扩散涂层

一、渗镀	225
二、化学气相沉积	237
三、真空镀膜	240
四、包镀	247

第七章 非金属涂层

一、油漆涂层	249
二、塑料涂层	259
三、橡胶衬层	261
四、暂时性防护涂层	263

第八章 热浸涂层

一、热浸涂层的性能及应用	267
二、浸涂前的准备	269
三、合金层的形成	270
四、影响合金层厚度和涂层厚度的因素	271
五、热浸浴中添加合金元素对涂层性能的影响	273
六、热浸工艺	273

第一章 绪 论

一、研究金属防护的重要意义

金属防护是控制金属腐蚀的一门技术。由于金属腐蚀直接造成金属破坏的现象普遍存在,防止金属腐蚀的防护技术也就得到了相应的发展和广泛的应用。金属材料在大气、海水、土壤或其它特种介质(例如有机溶剂、液态金属等)中使用,会发生程度不同的腐蚀。因此为了保证产品的性能、延长产品的使用寿命,几乎所有的工业部门都要涉及到金属防护的技术。近年来,塑料及其它非金属材料的广泛采用,使原来仅为金属材料的防护领域扩大到非金属材料的防护。此外,为了使材料表面具有许多工程上所需要的性能,加盖各种功能性防护层已成为防护领域越来越重要的任务。

由于腐蚀对现代工业造成的严重破坏,因而对防护的需求也越来越迫切。70年代的统计表明,多数工业发达国家因腐蚀造成的损失约占国民经济生产总值的1~3.5%。1971年英国为13.65亿英镑(包括防护开支),1975年美国为700亿美元。我国的近年统计也表明,腐蚀是严重的,每年大约有10~20%的钢铁变为铁锈。如果按1978年我国公布的年产量计算,大约每年损失300万吨钢。近代的研究表明,除腐蚀造成的直接破坏以外,断裂和磨损两种材料破坏的形式也与腐蚀因素有密切关系。金属材料断裂常常发生在环境介质和应力的联合作用下,即所谓应力腐蚀断裂。而磨损也常常是由腐蚀和摩擦同时造成的破坏。在石油化工、能源及海洋开发、航空及其它现代工业中酿成的重大事故都证明腐蚀引起材料破坏的严重性。腐蚀不仅造成直接损失是严重的,而且造成停工、停产的间接损失也是严重的,甚至危及人民的生命和财产安全,因而必须采取有效的防护措施。

其次,由于航空、航天技术的飞速发展,出现了不少性能更好的高强度和超高强度的材料。加上航空航天器的结构都非常紧凑,多数结构零件的形状都比较复杂,因此从材料的微观组织结构上和受力条件上都造成对腐蚀更为敏感,针对新材料必须研究新的防护方法,近年对超高强度钢保护方法的研究是极为重视的。另外由于飞行速度跨过音速以后,高温高速的工作条件,要求材料具有许多新的性能,例如耐高温和超高温、耐温度的急剧变化,耐腐蚀和抗氧化、耐冲刷、耐磨、耐热震、耐疲劳和耐辐射等。事实证明,许多性能仅仅依靠材料本身的研制已经难以奏效,必须研究表面涂层。因而,自50年代初期开始,涂层研究就极为活跃,随后提出了许多具有特殊性能的涂层。以提高航空发动机和地面动力装置的燃气涡轮工作温度、降低燃气涡轮的造价和延长寿命为目的,采用了新的表面防护技术。在发展新涂层的同时,还发展了新的涂覆技术。电子工业的发展和电子技术的普遍采用,特别是在军事、国防和尖端科学技术上的采用,要求赋予涂层许多包括电、磁、光在内的新性质,并要求系统中所有的器件必须高度灵敏可靠。因此,涂覆材料和被涂覆的基体材料都发生了很大变化,也促进了金属防护和表面处理技术向更高水平发展。一些传统的涂层应用领域和涂覆方法得到了不断的更新。

根据腐蚀是金属在复杂环境条件下与介质发生界面反应这一行为特征,防止金属腐蚀可以从两方面着手,一是控制环境、二是控制金属本身。因此腐蚀控制技术应包括以下各种途径:改变腐蚀环境;研制新型耐腐蚀材料;施加各种金属或非金属保护层;采用电化学保护技术;合理的选材和合理的结构设计。

改变腐蚀环境又包括以下内容:控制介质的成分;降低环境的温度和湿度;调节电解液的酸碱度;对电解液实行脱氧,消除细菌或加入抑制腐蚀的缓蚀剂。这些措施都是在长期防腐工作中行之有效的。但这里的环境必须是指有限的环境。

采用耐腐蚀的材料又可分两种情况,一种是在普通合金材料中加入少量其它元素,在原有材料性能的基础上特别提高它的耐蚀性。例如,向含锌30~40%的黄铜中加入1%的锡,即长期以来使用的海军黄铜。又如,向低碳和中碳结构钢中加入少量铜和铬,由于形成一种能自身保护的腐蚀产物膜,而由结构钢变成了耐蚀材料。这种防护方法在不影响原有材料的机械性能的条件下收到了很好的耐蚀效果,显然是一种经济的方法。另外一种情况是根据需要专门研制和生产一种新的耐蚀材料。这种方法在考虑主要提高耐蚀性的同时,还必须考虑材料其它性能和从冶炼到加工的一系列问题,过程比较复杂,往往需要较长的时间和花费很高的代价。选择这种途径通常是比较困难的,应当慎重。

与此相反,向金属表面施加各种涂层的方法要比上述途径简单得多。一般来说,不会影响材料本身的机械性能。另外,加盖涂层是在所有机械加工进行完毕后独立进行的最终加工过程,前加工的各个过程不会受该过程的影响。用这种方法可以完全省去制备新合金的费用,并可以选用只满足机械性能要求的便宜的基体材料,将贵重材料仅用在表面薄层,以提供所需要的表面性能。这显然也是最为经济的途径。表面涂层最早只做防护用,而后发展到不仅提高材料的耐蚀性,而且可以改善金属制品的外观,起到很好的装饰作用,即所谓防护-装饰涂层。许多防护-装饰涂层在汽车工业,民用建筑、家用电器及电子设备、日用五金等方面得到广泛采用,目前已经形成了具有相当规模的金属精饰工业。正像前面提到的,为了适应使用要求,涂层还可以提供耐磨、润滑、导电、导磁、光学、耐热、绝热与催化等许多特殊性能。这就是继防护-装饰涂层以后发展起来的功能性涂层。如何获得功能性涂层是当前人们最关心的涂层技术问题。

金属保护的另一种途径是利用电化学的方法,例如用外加电源,改变金属结构的电位,使之成为阴极。这种方法多用于工业水、海水中及地下的大型金属结构,例如,海洋设施、船舶、地下石油管道等。此外,另加牺牲阳极使被保护构件变为阴极,也是利用电化学方法的阴极保护法。牺牲阳极材料有锌基、镁基和铝基合金。利用电化学原理保护的另一种方法是阳极保护,将被保护构件极化成阳极,当构件处于阳极时,本身材料变为钝化状态而得到保护。合理的选材也可以免去造成电偶腐蚀、合理的结构设计可以免去应力、缝隙和空泡等腐蚀形式的局部破坏。

以上各种防护途径中,尤以涂层防护应用最为广泛。施加涂层的方式各不相同。涂层材料涉及的范围也很广。

金属腐蚀与防护从20世纪初开始,已逐渐发展成一门独立的学科。不仅腐蚀早已不限于经典的化学、电化学和冶金学的腐蚀研究,而且防护也远远越出了一门“手艺”的范围,它们是综合了金属物理、工程力学、以及表面物理化学的先进理论,并由此形成一门与化学、物理学、表面科学、力学、冶金学、材料科学、机械工程学,以及许多

应用学科有关的综合性的新兴边缘科学。其中有许多重要的理论问题和实际问题需要解决。例如涂层与基体结合的界面本质；用各种不同的方法得到的涂层结构，以及结构与性能之间的关系；涂层（包括各种转化膜层）的形成及防护机理等。解决这些问题必须运用综合了现代物理、电子光学、自动控制和计算机等先进技术的现代表面分析技术，观察涂层特有的显微结构，分析薄膜的成分（有时可薄至分子层）。研究相变、扩散和涂层互扩散等各种表面层和界面层性质及特征。所以研究腐蚀与防护问题，不仅要综合多学科的成就解决理论问题，而且要同时解决实验手段和测试技术上的问题。目前金属防护方面的研究工作还远远落后于实际需要，理论研究工作又远落后于实际应用。

为了满足腐蚀与防护科学研究与发展的需要，我国在近 20 所的大学里设立了这一专业。有近 10 个研究所从事有关方面的专门研究工作。近几年出版了包括腐蚀与防护内容在内的 70 多种学术杂志。

二、防护涂层的分类及施加涂层方式

涂层的分类目前大约有三种形式。一种是按涂层的性质来划分，如金属涂层和非金属涂层，有机涂层和无机涂层等；二是按涂层的应用来划分，如防护-装饰涂层、功能性涂层等；三是按施加涂层的工艺方法来划分，如电沉积涂层、喷涂（镀）涂层和扩散涂层等。究竟使用哪一种分类，与涂层的发展历史和应用的目的是有密切联系。

如果按涂层的性质分，有机涂层主要包括油漆、树脂、橡胶和塑料；无机涂层则包括金属涂层、转化膜层、珐琅与陶瓷涂层，金属陶瓷复合镀层等。

本书是以论述形成各种涂层工艺原理为宗旨的，所以采取按涂层形成的工艺方法的分类。这有助于了解涂层形成原理和涂层的结构与性质，也便于掌握涂层的应用。按形成工艺分类，主要有以下几类涂层。

1. 电沉积涂层

在各种涂层中，金属涂层一直占相当重要的地位，而电沉积的金属涂层按精饰产品的吨位计又占金属涂层的首位。所有的金属都能自其对应离子处于无序状态的电解质中电沉积出来。但对实际应用来说，很少考虑用非水溶液，例如有机溶剂、熔融盐等，只在不能应用水溶液沉积时才使用。应用较广的电沉积涂层有锌、镉、铜、铬、锡、镍、银和金等。利用电沉积的方法可以得到很硬的金属，例如电镀耐磨的硬铬。也可以得到润滑性好的软金属，例如电镀铅-锡合金。根据加工产品的生产需要，电沉积可以连续的进行，例如板材和带材的镀锡和锌。也可以不连续进行，例如生产上大量采用的挂镀和滚镀。一般来说，连续加工的沉积速度较高。电沉积过程还可以作为制备特殊金属涂层的一种方法，例如，沉积难熔金属，稀有金属，沉积具有特殊性能的合金。

电沉积涂层通常叫电镀层，以示与成型为目的的电铸相区别。

2. 化学镀

化学镀即化学沉积。它是沉积金属离子在还原剂和自催化作用下自水溶液中还原并形成沉积层的过程。沉积速度一般较低，但恒定。进行化学镀的主要金属是镍、铜和银。长期以来，化学镀主要用于塑料和其它非金属材料电镀前的打底。但近十多年来，主要作为功能性镀层使用，尤其是化学镀镍-磷合金，有很好的耐磨性和耐蚀性。还发展了一些其它合金镀层。

3. 热浸涂层

涂层金属是以液态的形式加到金属基体表面上的, 由于涂层金属与基体金属之间能形成合金层, 所以涂层与基体之间有较强的结合力。涂层材料主要为低熔点金属, 例如锡、锌和铝等。热浸主要用于要求涂覆厚涂层的情况。与电沉积涂层相同, 加工的方式也可以是连续的, 也可以是不连续的。热浸方法的缺点是不易控制涂层厚度, 难以得到满意的薄涂层。熔融金属的温度可能对某些金属材料性能产生有害的影响。

4. 金属喷涂(镀)

采用喷涂加盖金属涂层对钢制工程结构具有特殊意义, 喷枪可以移动, 庞大的结构可以在现场喷涂。火焰喷涂适用于低熔点金属, 例如锌、铝及其合金, 也可以喷涂熔点不太高的陶瓷。等离子喷涂适用于难熔金属及合金材料, 在耐磨和工程修复上已取得很好效果。也适用于各种陶瓷材料的喷涂。

5. 转化膜层

某些金属经特定的化学或电化学处理后, 形成了有自身参与的氧化物或金属盐类防护膜层称转化膜层。例如铝经阳极氧化处理可得硬而致密的铝氧化物膜, 并能作各种着色; 钢铁件在碱性液中处理得到薄而致密的铁氧化物膜; 钢铁件或有色金属件在磷酸盐溶液中进行化学或电化学处理形成有基体金属本身参与的磷酸盐膜等。

6. 渗镀涂层

渗镀是一种合金元素自气相、固/气或液相扩散进入基体金属表面的过程。渗碳和渗氮主要是为了得到表面硬化的效果, 而渗铝、渗铬等则是为了提高材料表面的耐蚀性和抗氧化性。渗镀中的扩散处理往往是一个很长的过程, 为了缩短时间常采用较高的温度处理。

7. 包镀涂层

包镀是向平面的基体辗压结合一种薄膜状的涂层。包镀的关键在于涂层金属和基体金属之间要有一个很好的粘合, 因此辗压温度和辗压压力是影响包镀的两个主要因素。清除界面上的氧化物, 做好包镀前的准备, 对提高涂层与基体之间的结合强度起着重要作用。

8. 真空沉积涂层

金属在真空中蒸发并沉积在处于真空室内的基体上。使用这种工艺, 基体可以处在冷态下涂覆, 而且不一定要要求基体材料是金属。涂层材料主要采用低沸点的金属。由于铝至今未能在工业上实现电沉积, 因而真空沉积涂覆受到更多的注意。真空沉积技术还包括溅射镀和离子镀。在真空镀的条件下, 再加上高压强电场, 利用惰性气体放电使靶涂覆材料产生溅射并沉积在基体上和涂覆材料本身电离并沉积到阴极基体上。尤其是后者离子镀具有很多优点。与借助水溶液电解质的电镀相比, 真空沉积技术被称为干镀。

9. 气相沉积涂覆

气相沉积涂覆是利用金属化合物的分解而获得金属涂层防护的一种方法。金属化合物蒸气的不稳定性决定于化合物的热力学性质或引入的还原性气体。这种过程常常要使基体受到持续的加热, 有时甚至需要较高的温度。

10. 电泳涂层

电泳沉积是使用金属粉末或氧化物材料, 借助电泳方式涂覆金属基体的一种方法。

粉末在极性溶剂中是作为带静电的颗粒而不是离子存在。用这种方法得到的涂层，必须进行涂覆后的热处理，使涂层烧结并粘合在基体上。涂覆材料已经有铝、镍及其它非金属材料。方法的缺点是小于 $100\mu\text{m}$ 厚的涂层常常有孔。

所有涂层的涂层材料的选择主要决定以下因素：涂层的外观、施加涂层的工艺是否容易进行、涂层的工作条件和对涂层的性能要求。

各种涂层对基体金属的保护作用在于，惰性涂层（包括油漆和塑料）是使基体与介质隔开，抑制金属基体形成腐蚀产物。经过化学或电化学处理得到的各种转化膜层也起同样的保护作用。金属涂层的保护作用决定于它与基体金属形成的电偶和涂层金属本身的耐蚀能力。例如钢上镀锌，锌为阳极性镀层。当锌与钢基体组成腐蚀电池时，锌首先作为阳极而溶解，同时保护了钢。钢上镀锌层本身的氧化产物也有抑制进一步腐蚀的能力。如果在锌上实行钝化处理，形成铬酸盐转化膜层，可以在更大程度上起保护作用。与锌相反，钢上镀镍或铬，均属阴极性镀层，此时对钢的保护作用则决定于镀层本身的耐蚀性。镍在许多介质中是耐蚀的，并不形成腐蚀产物。铬也极易钝化。如果阴极性镀层是无孔的，可将基体与腐蚀介质隔绝，从而起到保护作用。阴极性镀层的保护能力往往决定于它的孔隙率大小。而阳极性镀层则决定于它的厚度。缓蚀剂一类物质的作用，主要是通过吸附抑制腐蚀电池的阳极或阴极反应，从而抑制腐蚀过程的进行。在实际应用中，往往综合使用各种防护方法，以取得最佳的保护效果。

三、表面涂层的研究与发展

许多新的表面涂层技术是从 60 年代开始研究，而在 70 年代以后得到迅速发展的。目前涂层应用的领域不断扩大、涂层的用量在急剧增加。涂层技术的发展首先受到领先工业发展的影响而发展，电子、能源、宇航等工业不断给涂层技术提出新的要求，因而促进或带动了涂层技术的发展。其次，半导体制造、激光、超导材料等方面的重大技术成就又直接为新涂层和新涂覆技术的出现创造了条件。当前，在世界范围内提出的消除污染、维护人类生存环境和降低能源消耗的普遍要求也直接给涂层技术的发展提出了节约原材料、节约能源和加强废水处理的任务。这一任务在人类进入 80 年代后显得尤为重要。当前，我国国民经济的高速发展，人民生活水平的不断提高，对防护-装饰涂层的需求也更为迫切。

涂层技术的研究与发展始终是以改善和提高涂层的性能为目的的。从近年的发展可以看出，在单金属涂层的基础上又发展了许多合金涂层；除已有的匀质涂层以外又发展了多种复合涂层；在单一涂层的基础上发展了多层涂覆的防护体系；传统的水溶液电镀面临干镀技术的竞争；金属涂层面临非金属高分子材料涂层的竞争。

1. 非晶态合金涂层的研究

传统的金属与合金涂层都是晶态的，而近年发现可以获得非晶态的金属与合金涂层。由于非晶态合金没有晶界、位错和成分偏析等缺陷，故有许多与金属晶体完全不同的优异性能。例如机械强度高、硬度高、韧性好，有非常高的耐蚀性，特别是耐孔蚀和耐间隙腐蚀性高、透磁率高、具有超导性、恒范恒弹性和耐放射性等，由此受到了人们的普遍关注。

可以通过多种方法获得非晶态合金涂层。其中包括真空沉积技术、液态金属的高速冷却（激光表面热处理）、化学镀和电镀。此后还发现热喷镀中的等离子喷镀也可获得

非晶态合金涂层。电镀非晶态合金的基体金属主要是镍、钴、铁、铬，合金元素为磷、钨、钼、铈等。化学镀非晶态合金的基体金属是镍和钴，合金元素是磷和硼等。这些合金多数为二元，少数为三元，而单金属形成的非晶态涂层目前只有铬。从研究激光热处理非晶态合金的成分发现，非晶态合金的成分处在合金平衡相图的低共熔混合物上，所以在低共熔点附近的成分容易获得非晶态合金。

除研究获取非晶态合金的方法和条件外，还着重研究非晶态合金具有许多与晶态合金完全不同特性的原因。从结构研究出发，一种看法认为，向金属中加入一定量的非金属元素和某种高熔点金属的结果，是增加了原子间结合时键的共价性，使本来处于介稳态的非晶态结构变得稳定。另外则认为，非晶态合金是一种原子密集无序堆积的结果，所以获得非晶态的条件是抑制晶体的生长和妨碍金属原子的有序排列。

将电镀与化学镀相比，目前更多的集中于研究化学镀获取非晶态合金。从根本上讲，非晶态是一种介稳态结构，总有向稳定的晶态转化的趋势，因而提高其晶化转变温度、延长其使用寿命，也是非晶态合金涂层研究的根本方向。

2. 化学镀

化学镀在化学镀镍和化学镀铜两大镀种的基础上又发展了合金镀、复合镀和贵金属的化学镀等。化学镀镍实际上是化学镀镍-磷合金。含磷量在7%的镀层再经过适当的热处理，其耐磨性可达到传统镀硬铬的水平。如果含磷量继续升高，耐磨性相应升高，当含磷量达到10%时，镀层已成为非晶态合金。化学镀镍-磷合金的高耐磨性和高耐蚀性使其得以在石油钻井高温高压的恶劣环境中应用。如果对镀层结构加以改造，例如镀双层镍-磷合金，还可进一步提高其耐蚀性。目前世界上最大的化学镀镍槽可达三十多万升，镀覆长达6m的石油管道。

继化学镀镍-磷合金出现二十年以后，又获得了有实用价值的镍-硼合金。其优点是在不热处理的条件下获得更高的耐磨性，因此可用于铝合金基体。若在此基础上再加入钨、钼形成三元合金，可获得适应超声焊接、锡焊、并具有独立延展性的镀层。

化学镀复合镀层是在70年代以后发展起来的。在石墨、碳化铬、碳化钨、氧化铝、碳化钛、碳化硅、碳化硼、金刚石、聚四氟乙烯众多添加物中，含碳化硅和金刚石的镍-磷合金是最有效的，特别是经热处理后优于硬铬。

化学镀镍-磷合金的另一新应用是制造精密度高、形状复杂的零件，而形成化学铸造工艺。它可以克服电铸中因电流分布不均匀而产生镀层分布不均的缺点。

化学镀铜是随印制电路板孔金属化技术的发展而发展的。到了80年代初，化学镀铜工艺存在的基本问题都已得到解决，并在大生产线上广泛应用。目前，化学镀厚铜的镀层发脆是其主要问题。随着印制电路板孔径的缩小和高密度布线的增强，使这一矛盾更加突出。

化学镀薄层铜目前每年可达三亿平方米。装饰性塑料上镀铜的耐用性优于镀镍。计算机以及其它电子装置的普及，控制电磁干扰变得极为重要，化学镀铜屏蔽效果比化学镀镍至少优越一千至一万倍。但考虑到耐蚀性和耐磨性应将两者结合起来使用。

化学镀发展的另一动向是发展适用于新基体材料的化学镀。这些新基体材料包括可代替金属的工程塑料，例如以汽车工业应用为主的矿物质强化的尼龙和聚砒等多种塑料；以电子仪器，特别是印制电路板、集成电路继电器接点等多样化为主要应用目的的玻璃、

陶瓷；以产品轻型化和耐蚀为目的应用的铝合金和镁合金。

化学镀钴和钴-磷合金作磁性材料也引起了特别的注意。

其它单金属化学镀有镀金、银、钯贵金属和镀锡及纯镍非贵金属。

3. 电镀复合镀层 (ECCS)

电镀复合镀层的主要目的是为了提高材料表面的耐磨性,即获得一种机械功能涂层。

复合涂层有多种,并可用多种方法制得。例如纤维强化金属复合涂层(FRMC)、颗粒强化金属复合涂层(PRMC)、纤维强化塑料涂层(FRP)。金属基复合涂层可以用粉末冶金、轧制、锻造、挤压、扩散烧结、铸造、真空渗析、金属喷涂、低共熔点混合物单相凝固,气相沉积等一系列方法制取。电镀方法也是其中的一种。已经研究过的电镀复合镀层的基质主要是单金属的,但为了提高复合镀层基质金属的硬度,正在向采用合金基质的方向发展。基质中的分散相选择主要从提高耐磨性出发,选用陶瓷氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等硬颗粒。如果为了提高干态下的润滑作用,达到减摩的目的,分散相则选择硫化物、石墨、云母等。

从目前报导的电镀复合镀层看,大多数的工作是集中在获得镍基复合镀层。研究钴基复合镀层可以补充镍基复合镀层的不足。例如提高使用温度和使用的负荷,以及防止由于镍层产生的粘着摩擦。铜基复合镀层主要用于减摩。金、银复合镀层可能主要用于提高电接点的耐磨性。铬基复合镀层的选择,目的在于提高基质金属的硬度,但实际试验结果多数不太成功。目前大量的工作还在于研究各种工艺参数对复合镀层性能的影响,以期寻找获得优异性能的最佳工艺条件。此外还研究促进分散相加入镀层的添加剂,确定镀层金属与微粒之间不同组合的可能性。

4. 电镀金

20世纪40年代以前,镀金主要用于装饰。此后,镀金在近代则是随电子工业的发展而发展,尤其是集成电路的应用。电子工业高速发展的70年代,金价由每盎司(28.349g)42美元增加到860美元。1980年和1981年全世界在电子工业领域内消耗的金量分别为2748887盎司(779281.98kg)和2739420盎司(776598.18kg)美国占41.9~45.1%,日本占26.6~35.5%。节约用金,提高金镀层的性能,寻找代金镀层已成为电子电镀工业急为迫切的任务。用脉冲电流(或电压)电镀,使金镀层的性能得以全面提高,所以脉冲电镀首先是从镀金开始的。这一时期的电结晶的研究工作,也有许多是在金镀层上进行的。目前认为比较好的代金镀层是钯镀层加上软金属或是钯-镍,金-钯合金。电子工业中贵金属的取代及经济利用已成为电镀工业一个重要而长远的课题。

5. 脉冲电镀

脉冲电镀是一种电镀新工艺。用脉冲电流代替传统的直流电后,获得了明显改善镀层性能、节约材料、缩短电镀时间的效果。这一工艺在70年代末和80年代初获得了迅速发展,由实验室研究走向工业应用。

脉冲电镀的应用领域自早期镀金以来有了很大的扩大。单金属电镀中还可用于镀钯、镀钌、镀银、镀镍、镀铬。脉冲镀还可用于镀镍-磷合金,并明显提高了其中的含磷量。在电镀以外的电化学加工中用于电抛光、电化学加工和腐蚀。用于高温合金的腐蚀研究表明,既不钝化也不产生晶间腐蚀。在铝合金阳极氧化处理上的应用,得到了室温下大电流密度操作时既不烧焦也不起粉的高质量膜层,大大提高了大生产的效率。

1977年以前, 脉冲镀发展受到设备的限制, 目前已有高频、高压、高电流的电源设备, 能满足大生产的需要。

6. 各种仿金色的处理

金的高级装饰效果及金的昂贵, 使装饰工业领域大力开展仿金镀(涂)的各种研究。装饰工业主要包括手表的表壳、表带、眼镜框、珠宝手饰装饰品、书写器具、五金及室内装饰、工艺品及奖牌等。除高级装饰仍用金及金合金外, 其余用仿金涂层。电镀仿金镀层仍然是铜合金, 尤其是黄铜。但由于耐蚀性问题和镀层均匀性问题, 始终没有得到突破性的进展。相反在其它领域获得了大量开发, 离子镀氮化钛获得金色, 不仅在国外而且在国内普遍用于手表工业; 铝合金的化学及电解着色仿金色, 在室内外建筑装饰上得到广泛应用; 此外, 用光干涉原理获得的不锈钢着金色, 以及各种仿金色的涂料。

7. 铝合金的表面处理

随着建筑业的发展, 铝合金的各种着色处理在国内外发展都很快。在传统硫酸阳极氧化的基础上, 提高化学染色染料的耐晒性; 扩大交流电解着色的颜色范围和提高着色的均匀性; 发展化学染色和电解着色结合的复合着色; 将光干涉电解着色用于工业; 发展各种图案和花纹着色; 通过铝合金氧化物多孔膜层获得某种功能性涂层, 例如磁性性能。

8. 代镉镀层

锌、镉镀层长期以来是钢铁件防止大气腐蚀的镀层, 应用非常广泛。但自60年代发现镉对人体引起的公害以来, 镉的应用受到限制。镉在一定条件下还能引起高强钢和钛合金产生镉脆破坏, 不能满足航空航天技术发展的需要。目前最有效的代镉镀层是锌-钛、锡-锌、锌-镍等合金镀层, 此外还有锌-钴、锌-铁合金。70年代中期以后, 已从各种镀液中获得半光亮或全光亮的锌-镍合金镀层, 这在日本的钢板镀锌上有较大面积的应用。所有的代镉合金镀层, 目前仅能从耐蚀性取代, 而在性能和工艺上都不能全面与镉相比, 有待进一步研究。为了满足航空航天技术的需要, 1977年, 首先由美国麦克唐纳-道格拉斯公司公布以离子镀铝代替电镀镉, 获得了无公害、无氢脆和高厚度的镀层。

9. 防护-装饰镀层及镀铬

随着汽车工业的发展而发展起来的铜镍铬防护-装饰镀层, 已为双层镍(半光亮镍+光亮镍)和三层镍(半光亮镍+高硫镍+光亮镍)取代, 获得了节约镍、节省抛光的工作量, 特别是大大提高了耐蚀性的效果。国内从70年代才开始研究与应用。

传统的六价铬镀铬对环境有严重污染, 从70年代开始研究低铬酸镀铬, 以后又研究三价铬镀铬。目前三价铬的应用范围已有明显扩大。日本、美国、西德及法国都在加紧三价铬镀铬的研究。

10. 离子注入处理

离子注入是将被镀元素电离成离子, 而后用加速器提高电压到几万至几十万电子伏特。将高速离子打入材料表面, 深度为几百埃至几微米, 达到改变微观组织和宏观性能的作用。这种技术在60年代主要用于半导体的掺杂, 70年代用于注入金属。对于半导体, 离子注入的剂量为 10^{14} 离子/ cm^2 , 对金属的注入剂量为 $10^{16} \sim 10^{17}$ 离子/ cm^2 , 并且注入量不受溶解度的限制。例如铁表面注入镍、铬, 可形成与不锈钢相同的表面层, 铝、铜、不锈钢表面注入氮, 提高了耐大气腐蚀的性能。这些工作目前都处于研究阶段。

11. 激光非晶态处理

以激光为加热的能量, 利用其聚焦特性扫过材料表面, 使一薄层金属表面瞬间熔化, 熔化表面与基体产生巨大温度差, 冷却速度大于 $10^6^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 此时可以获得非晶态层。这种处理可以直接在大气中进行, 没有污染, 工件变形小, 受热影响也少, 被称为室温热处理工艺。曾用激光处理了钢上的铬及铬和钴的电镀层, 其显微组织和显微硬度都发生了变化, 并抑制了脆性相的生成。

12. 真空沉积技术——干镀法

真空蒸镀、阴极溅射镀、离子镀有实际应用价值的研究, 分别起始于20世纪30年代、50年代和60年代。真空蒸镀经历了50年代光学和电子工业制膜的应用之后, 随着真空设备的大型化、连续化, 从60年代开始至今则广泛用于塑料薄膜、纸张及其它软质非金属材料上镀金属膜, 主要是铝膜。目前已经非常成熟。

阴极溅射经过60年代和70年代的两次重大改进, 对塑料、玻璃、陶瓷的金属化提供了极大方便。在电子工业中, 可以镀绝缘膜、导电膜、软磁和硬磁性膜、超导膜、反射镜膜、耐磨、耐蚀、润滑膜等金属、合金及非金属材料膜。目前, 已作为表面技术的一项重大新技术而为各工业部门采用。

离子镀获得的膜层具有更高的结合强度, 用活性气体代替原来使用的惰性气体能获得氮化物和氧化物膜层。离子镀还可获得无氢脆影响的金属膜和耐高温氧化及热腐蚀的多元合金层。目前正处在发展阶段。

整个干镀技术由于能镀各种功能膜层和水溶液电镀无法镀出的金属, 对环境没有污染, 操作简单, 因而在国内外受到令人瞩目的发展。今后还将随着真空技术和拥有超大规模集成电路和第五代电子计算机的电子工业的发展而获得更大的发展。在装饰成膜方面, 还要扩大到超硬涂料和彩色涂料等范围的应用。

13. 彩色涂层钢板

彩色涂层钢板就是以各种钢板为基底, 涂敷上聚氯乙烯、聚氟乙烯、环氧树脂、氨基醇酸等有机涂料制得的金属结构材料。由于涂料可配制成各种颜色, 因而可获得彩色甚至花纹图案的膜层。这种产品可以作为应用高分子非金属材料涂层的一个代表。它可用于建筑物内、外部结构、轮船、铁路车辆、公共汽车、集装箱、家具等。彩色涂层钢板的生产量, 在世界范围迅速增长, 尤其是美国、加拿大、欧洲各国及日本。我国也已建造了连续生产线。

14. 其他

设备的自动化和产品及测试等的标准化。表面处理的污染源集中管理, 加强废水处理。

以上仅举出在目前为人们所关心的一些表面处理技术。随着时间的变化, 表面涂层的研究与发展的内容也将会不断地更新。

阅读参考资料

- [1] 石声泰等: 金属腐蚀与防护的研究发展概况, 《腐蚀与防护》, 1980, 第1, 2, 3期
- [2] 左景伊: 腐蚀与防护的现代概念, 《兵工学报》, 1981, 第1期
- [3] 张文奇等: 腐蚀与腐蚀控制, 《光明日报》, 1981, 1.9, 第4版
- [4] Gabe, D.R., *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*, 2nd edition, Pergamon

Press, 1978. P 1~25

- [5] *Metal Handbook*, ninth edition, Vol 5, ASM, 1982
- [6] 伍学高等:《干法镀技术》,四川科学技术出版社,1987
- [7] 倪步高:代镉镀层,《电镀与环保》,1985,第2、3期
- [8] Hsu, G.F.: Zinc-Nickel alloys Plating, An Alternative to Cadmium, *Plating and Surface Finishing*, Vol 71, 1984, No. 4
- [9] Baker, R.G., Holden, C.A.: Zinc-Nickel alloy electrodeposits, Rack Plating, *Plating and Surface Finishing*, Vol 72, 1985, No 3
- [10] Deuber, J.M.: Gold Plating—Part I. I, *Metal Finishing*, Vol 81, 1983, No10, 11
- [11] Grabam, A.H.: Evaluation of Palladium substitutes Gold, *Plating and Surface Finishing*, Vol 70, 1983, No11
- [12] Charles, R. Shiples, Jr.: Historical high lights of electroless Plating, *Plating and Surface Finishing*, Vol 71, 1984, No 6
- [13] 林 忠夫 無電解めつきの動向《実務表面技術》第31卷第7号324~329
- [14] 庄瑞舫:非晶态合金镀,《防腐包装》,1984-85,第2期
- [15] 于岗:非晶态合金综述,《腐蚀与防护》,1986,第3期

复习思考题

1. 当前研究与发展金属防护技术的重要意义?
2. 涂层防护与其它防护方法相比有哪些优点?表面涂层技术在现代是如何发展的?
3. 阴极保护、阳极保护、阳极性镀层、阴极性镀层。

第二章 金属的电沉积(一)

金属的电沉积是通过电解的方法在固体表面制取金属的过程。它的领域包括电冶炼、电精炼、电铸和电镀四个方面。其中以电镀与金属防护、金属精饰和金属表面的加工联系最为密切。电冶炼和电精炼用于金属的进一步提纯，电铸是金属成型的一种方法。

电镀是将所镀的工件作为阴极，镀层金属作为阳极（或用不溶性材料制成阳极），放在含有所镀金属的盐溶液中，在直流电作用下获取具有一定性能的金属镀层的过程。

电镀层可以改善原有材料表面的性能，这些性能包括外观（光泽、色彩、平整）、耐腐蚀性、耐磨损性、与光、电、磁、热相关的物理性能等。有时电镀也用于修复磨损金属件的尺寸。对所有的电镀层都应达到的最基本质量要求是：镀层金属本身结晶细致，在工件的表面分布均匀，与基体结合牢固。

为了保证电镀过程的正常进行，并得到最佳的质量，还必须考虑实行严格的镀前处理，控制溶液成分、电流密度和温度等主要工艺参数，选择适当的电源，选用合理的过滤和搅拌方式，使用符合标准的各种电镀用材料及设备。

金属的电沉积，包括电镀，可以在水溶液中进行，也可以在有机溶剂和熔融盐中进行，但使用电解质水溶液可以带来许多方便，如操作温度低，不易挥发，无毒、原料充分，成本低等，因此绝大部分电镀都采用水溶液电镀。

一、金属电沉积的可能性

金属离子自水溶液电沉积的可能性，根据实验事实和元素周期表，可以得出一定的规律，如表2-1所示。能够沉积的金属主要分布在铬分族以右的第4、5、6周期中，有近30种。其中常用的有Cr、Fe、Co、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、In、Sn、Sb、Pb、Bi和Rh等十几种。Cr分族本身的Mo和W虽有可能沉积，但比较困难。

金属电沉积的过程不是一个自发进行的过程，需要外界电源提供能量。这个能量等于沉积金属所需要的电量与该金属沉积时过电位的乘积。根据法拉第电解定律，沉积相当于1mol电子在电极上所起的氧化还原反应的物质所需的电量均为1法拉第（F），而过电位则是金属沉积电位偏离平衡电位的数值，以 η_k 表示， $\eta_k = \varphi_{\mp} - \varphi_k$ ，由于 φ_k 偏离

表2-1 金属自水溶液电沉积的可能性

周期 \ 族	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IX	X	IB	IIB	IIIA	IV	V	VA	VI	VII	VIII
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	可自水溶液获得汞齐沉积			自水溶液难以或不能获得纯态沉积			自水溶液可以电沉积				自络合物溶液可以电沉积					非金属			

平衡电位只会更负, 所以 η_k 永远是正值。由前述, 电沉积所需外电源提供的能量至少不小于 $F \cdot \eta_k$ 。事实上, 金属离子自阳极的溶解和在电解液中的迁移都需要能量, 因而完成电镀过程的能量要大于 $F \cdot \eta_k$ 。

从上面的分析可知, 阴极的电位只要比溶解速度和沉积速度相等时的平衡电位更负, 或者负到一定程度, 所有的金属都应该可以还原沉积。但事实上在元素周期表上出现了能否沉积的铬分族分界, 这是因为在水溶液中与简单金属离子同时存在的还有氢离子。元素周期表中活性很强的金属的 $\varphi_{\neq}$ 都比氢的 φ_H 更负, 当阴极电位极化到金属析出电位之前, 早已达到氢的还原电位, 并大量析氢, 因而在水溶液中沉积这样的金属是很困难的。我们还可以考虑降低溶液中氢离子的浓度和提高氢析出的过电位来提高金属离子还原的可能性。实验表明, 在中性溶液中和在析氢过电位很高的材料表面上, 氢析出的过电位可以负到 $-1.8 \sim -2.0V$ 。如果金属的平衡电位比这个电位还负的话, 事实上该金属是不能自水溶液中沉积出来的。这就是出现铬分族分界的原因。所以元素周期表中靠左边愈活泼的金属愈不容易沉积, 而愈靠右边活性愈小的金属, 愈容易沉积。

这种分界也不是不变的, 当金属沉积的热力学条件和动力学条件改变时, 沉积的可能性会发生很大变化。例如, 当沉积金属的溶液采用络合物溶液而不是简单的盐溶液以后, 沉积金属的离子将以络合离子的状态存在。不但由于溶液中简单金属离子浓度显著减小、平衡电位变得更负, 而且由于络合离子放电的困难, 金属的析出电位也会显著负移。因此在这种溶液中, 将有更多金属的析出电位比氢析出电位更负而不能沉积, 原有铬分族的分界将向右移。如果络合物采用的是电镀中普遍使用的氰化物, 分界线就会移至铜分族的左侧, 落入不能自氰化物溶液沉积范围内的过渡族金属元素中。过渡族金属常由于它们的3d层有空电子轨道而与络合物中的配位原子形成杂化轨道, 构成很稳定的金属络合离子, 所以放电困难, 使阴极电位极化到更负的程度而不能析出。不同的络合物对不同金属的络合能力是不同的, 它们对金属活性的影响要依实际试验的结果而定。

其它因素也会使金属析出电位发生很大变化, 例如沉积的结果不再是单金属而是合金(参看合金电镀一节)。采用有机溶剂和熔融盐液也应有与上述不同的结果。各种因素的影响都应最终反映在对金属析出电位的影响, 以及它们在元素周期表上的相对位置的变化上。这里多次提到的金属析出电位也即是金属的沉积电位, 为了便于比较, 析出电位应指金属自溶液开始析出那一点的沉积电位。同样, 不同的溶液同一金属析出的电位也是不同的。

二、电镀溶液的分类及组成

1. 电镀溶液的分类

从生产实际中可以看到, 即使能够电沉积的金属, 由于对镀层性能要求不同, 也可以采用多种电镀溶液实行电镀。例如同是镀锌, 可以采用酸性硫酸盐溶液, 也可以采用碱性锌酸盐镀液, 还可以采用氰化物络合溶液, 甚至更多种溶液。而不同种金属也可以采用同一类型溶液, 例如锌、铜、银和镉都可以采用氰化物络合溶液, 见表2-2。尽管溶液种类繁多, 但根据沉积金属离子在溶液中存在的形式、溶液酸碱度及络合物种类, 仍然可以把电镀溶液原则上分成单盐溶液和络合物溶液两大类。当沉积金属的阳离子只与某种酸根组成简单的盐时, 称这种溶液为单盐溶液。单盐溶液又有低酸度和高酸度两