

电镀非晶态合金

第一节 电镀非晶态合金概述、特性及用途

一、电镀非晶态合金概述

科学技术高速发展的今天,许多高新技术的发展都依赖于新材料的研究,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。

非晶态是一种长程无序、微观短程有序的结构,不存在位错、孪晶、晶界等晶体缺陷。非晶态合金是多种元素的固溶体,因此非晶态材料比相应的晶体材料具有更优异的物理、化学等特性。制备非晶态材料的方法有电镀、化学镀、液态急冷法、离子注入法、气相沉积法等。其中电镀法具有设备简单、耗能低、操作方便等特点,并且较容易获得各种组成的非晶态合金,镀层结构可以由晶态连续地转变为非晶态,也可进行大批量生产,近年来得到广泛的重视。

目前,用电沉积法已可制备出数十种非晶态合金镀层。从非晶态电镀材料的开发角度,可将非晶态合金电沉积层大致分成以下 5 种类型:

- (1)金属-氢构成的非晶态合金;
- (2)金属-一类金属系非晶态合金;
- (3)金属-金属系非晶态合金;
- (4)半导体元素的非晶态合金;
- (5)非晶态金属氧化物。

表 4—8—1 列出了现有已知的电沉积非晶态合金的种类。随着新型非晶态合金电镀 H 的开发和研究,电沉积非晶态合金的种类还会增加,其性能也会不断地完善。

表 4—8—1 电沉积制备的非晶态合金

M - 类金属	M - M	半导体元素系	M - H	金属氧化物
Ni - P, Ni - B	Ni - W, Ni - Mo	Bi - S	Ni - H	Ir - O
Co - P, Co - B	Fe - W, Fe - Mo	Bi - Se	Pd - H	Rh - O
Fe - S, Ni - S	Co - W, Cr - Mo	Cd - Te	Cr - H	
Co - S, Cr - C	Cr - W, Cr - Mo	Cd - Se	Cr - W - H	
Pd - As	Co - Re, Co - Ti	Cd - S	Cr - Mo - H	
Co - Ni - P	Ni - Cr, Ni - Zn	Cd - Se - S	Cr - Fe - H	
Ni - Fe - P	Au - Ni, Ni - Fe	Si - C - F		
Fe - Co - P	Co - Cd, Co - Cr			
Ni - Cr - P	Fe - Cr, Cd - Fe			
Fe - Cr - P	Pt - Mo			
Co - Zn - P	Al - Mn			
Ni - Sn - P	Fe - Mo - Co			
Ni - W - P	Pt - Mo - Co			
Fe - Cr - P	Fe - Ni - W			
Ni - Cr - B	Fe - Co - W			
Co - W - B				
Ni - Fe - Co - P				

非晶态镀层晶核的形成过程、核的成长过程与晶态是有所不同的,电沉积时形成晶核的速度与过电势有密切的关系。晶核的临界尺寸越小,它的形成功也越小,则晶核的形成速度越快。由实验可知,非晶态镀层的晶核形成尺寸需在 20A 以下,即是在短程有序的范围內。这时的晶核形成速度较大,而且晶核的生长受到抑制,生长的速度很小,甚至无法生长,而以反复地形成新的晶核来维持镀层的生长。形成非晶态合金的主要条件是电沉积时需要有很大的过电势,才能有效地生成细小而众多的晶核。

通常的非晶态合金镀层可以从诱导共沉积获得,如铁族金属(Fe、Co、Ni)可与 P、Mo、

W、Re 等金属形成的合金，Ni—P、Co—P、Fe—P、Ni—Mo、Co—Mo、Ni—W 和 Co—W 等。

二、电镀非晶态合金特性

由于非晶态合金结构和化学组成的特殊性决定了它具有优异的物理、化学性能，如高强度、高韧性、高耐磨、高超导、高透磁率和高耐蚀等。

(一)非晶态合金的稳定性

非晶态合金在热力学上是一种亚稳态的结构，原子排列混乱且自由能较高。在一定的外界条件下从亚稳态向稳态转化，转变为晶态或另一种非晶态，这时它的性能也发生变化，许多非晶态合金特有的优良特性会丧失。对于非晶态合金来说，结构和性能的稳定性是一个很突出的问题。

(二)非晶态合金的力学性能

非晶态合金的力学性能十分突出，其长程无序、短程有序的结构特征使其具有高强度的同时，又具有高的塑性和冲击韧性。变形时无加工硬化的现象，动态性能也不错，具有高的疲劳寿命和良好的断裂韧性。尤其是铁族金属一类金属系非晶态合金，晶化后镀层会形成细小的金属间化合物，具有很高的显微硬度。

对非晶态镀层显微硬度影响最大的因素是热处理，由于非晶态合金镀层处于亚稳状态，受热后易发生晶化，形成稳定相，尤其是过渡金属一类金属系非晶态合金，晶化后产生的稳定相通常由金属间化合物组成，这种新形成的化合物相本身具有很高的硬度，导致合金镀层强化。同时，非晶态合金的原子之间结合力一般比晶体强，因而它的机械强度大，韧性高。

(三)非晶态合金的摩擦学性能

非晶态合金具有很高的耐磨性，可与硬铬镀层相媲美，且使用温度高，承载能力强。作为表面耐磨镀层，已获得较为广泛的应用。目前，作为耐磨镀层应用的非晶态合金主要有 Ni—P、Ni—B、Fe—Ni—P、Fe—P、Co—P、Co—B 等合金。

(四)非晶态合金的耐蚀性能

腐蚀是材料和构件失效的主要形式之一。非晶态合金镀层具有优异的耐蚀性，在许多严酷腐蚀条件下需要使用高耐蚀的非晶态合金镀层。由实验可知，金属和非金属形成的非晶态合金，其耐蚀性一般都较晶态合金镀层要好。原因主要是由于这类非晶态镀层的均一、单相结构，无晶体缺陷，表面易形成稳定的钝化膜。

(五)非晶态合金的电磁性能

许多非晶态合金如 Ni—P、Fe—P、Co—P、Co—Ni—P 等具有良好的电磁性能，可作为矫顽力低、导磁性高的材料。一般来说，非晶态合金的电阻率比相应的晶态镀层电阻高一个数量级，而且电阻的温度系数非常小。非晶态合金具有高电阻率、低电阻温度系数。非晶态合金的这些特征改善了材料的导磁率特性，制作成变压器磁芯，可减轻涡电流的损失。因此，可以利用非晶态合金磁性材料代替矽钢片以节约电能，节省电力消耗约为 1 / 5。

此外，这些非晶态合金还表现出良好的超导性，还具有热膨胀率随温度变化很小的特性，以及耐放射线照射的特性等。

三、电镀非晶态合金的用途

非晶态合金具有优异的均匀性、耐磨性和耐蚀性、高硬度、高电阻率、高活性和催化特性以及许多特殊的磁学性质，表现出良好的物理和化学性能。利用各种非晶态合金的特殊性质和综合性能，已经有许多非晶态合金镀层进入商业应用。如 Ni—P、Ni—W、Ni—Mo、Fe—W、Fe—Mo、等二元合金以及 Ni—W—P 等非晶态三元合金。

在非晶态合金中加入金属元素 P 可以增强非晶合金的活性，加速腐蚀环境中钝化膜的形成；此外，非晶合金中部分活性较大的添加金属元素能够生成腐蚀产物膜，起到腐蚀抑制的作用。

Ni—P 非晶态合金的研究和应用较早，应用面也较广。Ni—W 合金具有良好的耐蚀性、

耐热性、高硬度和耐磨性，可作为轴承、活塞、汽缸等材料用于汽车、机械、电子和石油工业。该镀层经热处理后，其硬度能达到 HV1350，可作为代铬镀层，寿命能提高一倍以上。

Ni—C0、C0—M0 和 Ni—C0—P 非晶态合金都具有结晶致密、耐腐蚀性好、硬度和耐磨性较高，还具有很好的电催化活性，能明显降低析氢过电位，有利于降低槽压，减少能耗，有望代替电解用的铁阴极和石墨电极，成为较理想的电催化阴极。

C0—W 非晶态合金硬度大、耐腐蚀性强、耐热性优良，也具有良好的电催化活性和电磁性能，在化工和电子工业有良好的应用前景。Ni—Fe、Ni—C0、Ni—P 合金也都具有良好的磁性能，可作为磁性材料用于电子工业。利用非晶态合金的优良磁性能，可制作磁鼓、磁盘和磁性记忆材料。

四、非晶态合金发展趋势

(一) 纳米晶软磁合金的开发

用非晶晶化法获得具有优异软磁性能的纳米晶软磁材料，是近年来非晶材料领域最大的进展之一。(二) 超薄非晶态合金带的开发为了适应电子器件小型化、高频化的发展要求，近年来开发出了超薄的非晶态合金带，这种合金带具有极佳的高频性能，且在兆赫级频率范围内磁导率随带厚的减小而单调增加，是制作录像磁头的理想材料。随着科学技术和现在工业的迅速发展，非晶态合金镀层的应用领域还将不断的扩大。

非晶态合金的发展，无论在理论上还是在应用开发方面都取得了丰硕的成果。因此，大力加强非晶合金制备科学的研究，探索非晶态材料制备新工艺，继续重视应用基础理论的研究，拓展非晶合金应用的新领域仍将是非晶合金研究今后发展的主要趋势。

第二节 电镀镍磷、镍钨及镍钼非晶态合金

一、电镀非晶态镍磷合金

电沉积 Ni—P 非晶态合金的研究较多。表 4—8—2 列举了 Ni—P 合金的镀液组成及工艺条件。镀液中各成分的作用：

1. 硫酸镍

镀层镍的主要来源，其含量对镀层镍 / 磷的含量比、沉积速度和镀层外观均有影响，含量过高时，沉积速度加快，但表面粗糙，镀层磷含量降低。

2. 氯化镍

氯离子是阳极活化剂，可以降低或防止镍阳极的钝化，保证镍阳极正常溶解。用氯化镍做阳极活化剂还可以提供部分镍离子。在保证阳极正常溶解的情况下，(应)尽量减少氯化镍的加入量，因为氯离子容易增加镀层的应力，其成本较高。

表 4—8—2 电镀 Ni—P 合金的镀液组成及工艺条件

含量/g · L ⁻¹ 工艺规范	配 方	1	2	3	4	5	6	7
硫酸镍(NiSO ₄ · H ₂ O)		147.6	17.6	150	170	240	150	14
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)		44.2	51.1	45	51	45	45	—
碳酸镍(NiCO ₃)		30	16.1	30	15	—	—	—
硼酸(H ₃ BO ₃)		—	—	—	—	—	—	15
氯化铵(NH ₄ Cl)		—	—	—	—	—	—	16
亚磷酸(H ₃ PO ₃)		40	3.0	40	5	3~8	50	—
磷酸(H ₃ PO ₄)		35	35	35	35	—	40	—
次磷酸钠 (NaH ₂ PO ₂ · 6H ₂ O)		—	—	—	—	—	—	5
电流密度/A · cm ⁻²		0.1	0.1	0.06	0.055	0.05	0.5~4.0	0.025
温度/℃		70	70	75	75	60	75~95	80
P(原子分数)/%		26.2	11.22	26.9	16.9	8~12	22~28	9
其他		电镀时间 6h~10.5h 阴阳极均为 Ni		阴极 Cu 厚度 0.22mm		厚度 8μm~12μm	pH 值 = 1.0	厚度 2.5μm

3. 亚磷酸或次亚磷酸钠

作为合金镀层中磷的主要来源，随着其含量的增加，镀层磷含量增加。用亚磷酸时，镀液较稳定，镀层光亮，且结合力好，但镀液分散能力和覆盖能力较差；使用次亚磷酸钠时，镀液的分散能力和覆盖能力较好，但镀液稳定性差。

4. 磷酸

可以起到稳定镀液中亚磷酸含量的作用，使镀液中亚磷酸含量不致于降低太快，便于镀液的维护。磷酸还可以起到缓冲剂的作用，稳定镀液的 pH 值。

5. 配合剂和添加剂

配合剂和镍离子形成配合物，提高阴极极化，改善镀液的分散能力，对 Fe³⁺ 杂质有一定的隐蔽作用，对稳定镀液中 Ni²⁺ 离子的浓度有一定的作用，还可以提高电流密度；添加剂的作用是提高阴极极化，使镀层光亮并可适当降低镀层的脆性。

二、电镀非晶态镍钨合金

钨可与铁族金属发生诱导共沉积，在一定条件下形成镍钨非晶态合金。它在高温下耐磨损、抗氧化、具有自润滑性能和抗腐蚀性能。可用于内燃机汽缸、活塞环、热锻模、接触器和钟表机芯等工件上。镍钨非晶态合金的镀液组成及工艺条件见表 4—8—3。

表 4—8—3 Ni—W 非晶态合金镀液组成及工艺条件

镀液组成(g/L) 及工艺条件		镀液组成(g/L) 及工艺条件	
硫酸镍(NiSO ₄ · 6H ₂ O)	8~60	电流密度/A · dm ⁻²	5~25
钨酸钠(Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)	60	pH 值	3~9
有机酸配合物	50~100	温度/℃	30~80
氨基配合物	50~150		

1. 镀液中 w 含量对镀层中 w 含量的影响

随着镀液中 w 含量的增加，镀层中 w 含量上升，并趋于稳定。镀层结构由晶态逐渐转变为非晶态，当镀层中 W 含量大于 44% 时，镀层是非晶态。

2. 配合剂对镀层成分的影响

有机酸与氨基配合物是镀液中两种主要的配合剂，有机酸配合剂是作为 Ni²⁺ 和 WO₄²⁻ 的配合剂而添加的，其加入量必须大于镀液中 (Ni+W) 摩尔数之和，以防止镀液中钨酸沉淀析出，当有机酸的加入量从 (Ni+W) 摩尔数的 1.0 增加到 1.4 倍时，镀层中 w 含量及阴极电流效率略有降低，而镀层的光亮度增加，有机酸的添加量取镀液中 (Ni+W) 摩尔数的 1.0 倍~1.2

倍为适当。

3. 氨基配合物的影响

氨基配合物是一种含(NH₂)基团的化合物,其添加是为了提高阴极电流效率,加速Ni—W合金共沉积。随着镀液中氨基化合物的增加,镀层中W含量开始明显减少,继续增加氨基化合物的加入量,镀层中的W含量基本不变。阴极电流效率明显增大。当氨基化合物的量继续增加时,阴极电流效率也基本不变。

4. 镀液 pH 值对镀层组成的影响

当镀液的pH值为5~7时,镀层为非晶态结构,此时镀层中W含量大于44%。而当pH值≤4及pH值>18时,镀层均为晶态结构。可见,只有在弱酸性和中性溶液中才能获得Ni—W非晶态镀层。

5. 镀液温度对镀层中 W 含量的影响

随着温度的升高,镀层W含量升高,当镀液温度大于50℃时,镀层均为非晶态结构,此时镀层W含量均大于44%。而当温度低于40%时,只能获得晶态镀层,镀层中W含量在44%以下,当W的含量达到44%时,Ni—W非晶态合金结构形成,Ni和W均以零价态形式存在,且应力变小,缺陷减少。可见,决定镀层结构的关键因素是镀层中W含量,当达到44%以上时,镀层结构由晶态过渡到非晶态。

三、电镀非晶态镍钼合金

非晶态Ni—Mo合金镀层具有优异的耐蚀性能、耐磨性能、力学及电磁学性能。用电沉积制备Ni—Mo系非晶态合金镀层是最为简便经济的方法,Mo不能单独从水溶液中沉积出来,但它能与铁族金属共沉积,

即所谓诱导共沉积。国内目前研究开发的主要为柠檬酸型,其镀液组成及工艺条件见表4—8—4。

表 4—8—4. Ni—Mo 非晶态合金的镀液组成与工艺条件

含量/g · L ⁻¹ 工艺规范	配 方	1/mol · L ⁻¹	2	3	4/mol · L ⁻¹
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)		0.15	60	60	0.15
钼酸铵 [(NH ₄) ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O]		0.1	—	—	0~0.2
柠檬酸三钠 [C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ · 2H ₂ O]		0.3	50	50	0.3
氯化钠(NaCl)		0.3	20	—	0.3
氨水(NH ₃ · H ₂ O)		25mL/L	—	—	25mL/L
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)		—	20	—	—
钼酸钠(Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O)		—	10	10	—
钨酸钠(Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)		—	—	30	—

含量/g · L ⁻¹ 工艺规范	配 方	1/mol · L ⁻¹	2	3	4/mol · L ⁻¹
磷酸二氢钠(NaH ₂ PO ₄)		—	—	—	0~0.2
pH 值		9	9~10	9~10	9
电流密度/A · dm ⁻²		12	4~16	4~16	—
温度/℃		30	48	48	30

Ni—Mo合金镀层非晶态的转变点为W_{mo}>25%,但当W_{mo}>40%时,易获得非晶态结构。针对镀层中钼含量增加带来的镀层发黑、脱皮这一矛盾,宜采取镀前小电流电解措施来改善。镀液组成和工艺条件对合金镀层成分有很大的影响。

1. 镀液中金属浓度比的影响

随着阴极电流密度的增加, 镀层中 M0 含量略有下降, 镀液中金属浓度比 ($M0 / Mo+Ni$) 较低时, 随着镀液中 M0 含量的上升, 镀层中 M0 含量也随之上升, 这意味着 M0 与 Ni 有着相同的沉积倾向。当金属浓度比较高时, Mo 在镀层中的含量上升较快, 但电流效率急剧下降。

2. 铵离子的影响

氯化铵在 Ni—M0 共沉积中起了重要的作用。它大大提高了阴极电流效率, 同时也降低了镀层中 M0 的含量。

3. 电流密度的影响

阴极电流密度对镀层中 M0 含量的影响不大, 随着电流密度的升高, M0 含量略有下降。在相当宽的金属浓度比范围内, 镀层成分基本恒定, 随着电流密度的升高, M0 含量仅略有下降。

4. pH 值的影响

高电流密度在 pH 值为 9 左右时取得最低的 M0 含量, 而低电流密度下则随着 pH 值的上升 Mo 含量下降。柠檬酸是一种较弱的多元酸, pH 值对其电离有很强烈的影响, 从而会影响到金属配离子的形成和种类, 这是 pH 值有上述影响的主要原因。

提高温度可使 M0 含量上升, 电流效率下降, 特别是当电流密度较高时更甚。因此, 对于所研究的电解液体系, 温度控制在室温为宜。因此, 必须将镀液温度严格控制在工艺范围内。

中等强度的搅拌使 M0 含量上升大约 3%, 低电流密度 $3A / dm^2 \sim 8A / dm^2$ 时, 对电流效率几乎无影响, 高电流密度时 $12A / dm^2 \sim 20A / dm^2$, 电流效率大约上升 6%。搅拌有利于 M0 的沉积。

第三节 电镀铁钨、铁钼、铁磷及镍钨磷非晶态合金

非晶态铁基合金的电沉积有两大特点:

(1) 非晶态铁基合金都具有较高的机械强度和硬度, 优异的磁性能, 较好的耐蚀能力和电催化活性。如果通过形成非晶态合金使它们具有优异的物理和化学性能, 将有很大的应用价值。

(2) 铁合金的电沉积往往属于异常共沉积的诱导共沉积, 例如在水溶液中, M0、W、P 等都不能沉积出纯单质来, 却可以在 Fe、CO、Ni 等一些金属离子共存的溶液中, 通过这些金属的诱导作用以合金的形式沉积出来。

一、电镀非晶态铁钨合金

表 4—8—5 列出了 Fe—w 非晶态合金电镀的镀液组成及工艺条件。镀液以铁金属的硫酸盐和钨酸钠为主盐, 以柠檬酸或酒石酸盐作为配合剂。

Fe—w 合金镀层中含 w 量小于原子分数 10.4% 时, 镀层是体心立方 (bcc) 的晶体; 大于原子分数 13% 时, 则为非晶态; 二者之间为晶+非晶的混合状态。Fe—w 合金非晶化所需的最小含 W 量为原子分数 13%。同时研究认为电沉积 Fe—w 时形成的是置换型固溶体, 当沉积出较多的 w 时, 沉积层的结晶成长变得很困难, 最终沉积层变为非晶态结构。也有研究认为, Fe—w 合金在电沉积过程中, 首先形成 Fe, 原子簇, 当还原的金属 w 较少时, 生成了 W 在 Fe, 结构中的固溶体, 这时镀层是晶态结构。当还原的 w 足够多时, w 就同 Fe, 生成置换型的 Fe, w 金属间化合物, 同时限制了晶体的长大, 镀层转变为非晶态, 而此时镀层中 w 的含量为 22% 左右 (质量分数)。

表 4—8—5 电镀 Fe—W 非晶态合金的镀液组成及工艺条件

含量/g · L ⁻¹	配 方	1	2	含量/g · L ⁻¹	配 方	1	2
工艺规范				工艺规范			
硫酸亚铁 (FeSO ₄ · 7H ₂ O)		12	25 ~ 40	电流效率 / %		75	—
钨酸钠 (Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)		80	35 ~ 45	pH 值		8.5	8
酒石酸铵(C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₆)		47.9	50	温度/℃		80	50
电流密度/A · dm ⁻²		1	1 ~ 8				

1. 电流密度对镀层结构和电流效率的影响

镀层中的 w 含量随着电流密度的增加逐渐上升。在同样的电镀条件下，阴极电流效率随着电流密度的增加而下降。

2. 电流密度对镀层表面的影响

电流密度对镀层表面的影响，当电流密度较低时，镀层表面出现细微的球状凸起物；当电流密度逐渐增加时，这些镀层表面凸起物的尺寸逐渐增大(即镀层中的 w 含量较低时，镀层表面的突起物呈细微状态)。电流密度较低时，镀层表面几乎没有裂纹，而伴随着电流密度的增加，裂纹逐渐增多和加深。

当电流密度逐渐增大时，合金镀层结构进入混合晶态；当电流密度继续增大并超过 30mA / cm² 时，镀层完全转变为非晶态结构，其断面光滑、无结晶状结构出现。

二、电镀非晶态铁钼合金

在含铁硫酸盐溶液中加入钼酸钠，并采用柠檬酸钠为配合剂的镀液电沉积，可获得 Fe—MO 合

金镀层。表 4—8—6 列举了电沉积 Fe—MO 非晶态合金的镀液组成及工艺条件。

表 4—8—6 电镀 Fe—MO 非晶态合金的镀液及工艺条件

含量/g · L ⁻¹	配 方	1	2	3
工艺规范				
硫酸亚铁 (FeSO ₄ · 7H ₂ O)			18 ~ 70	
三氯化铁 (FeCl ₃ · 6H ₂ O)				9
钼酸钠 (Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O)		29	31 ~ 94	40
柠檬酸钠 (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)		76.5	76 ~ 230	
焦磷酸钾 (Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O)				45
碳酸氢钠 (NaHCO ₃)				75
pH 值		4	4 ~ 5	4 ~ 5
温度/℃		35	30	30
电流密度/A · dm ⁻²		1 ~ 25	0.8	0.8
镀层含钼量/%		25		

铁钼合金电沉积镀液的组成、pH 值、电流密度等对合金镀层的含钼量及镀层非晶化有一定的影响。随着镀液中 MO 浓度的增加，镀层中的含 MO 量增加；电流密度对镀层的含 MO 量影响不大；随着镀液 pH 值的增加，镀层含 MO 量先增加后减小，在 pH 值=5 时，镀层具有最大的含 MO 量。电镀 Fe—Mo 合金一般采用配合剂电解液，这是因为提供钼的来源的是钼酸盐。在强酸性溶液中钼酸盐溶解度小，而 pH 值较高时 Fe²⁺或 NP 离子会生成氢氧化物沉淀，所以需加入与 Fe(Ni) 离子形成络离子。使用最多的配合剂是柠檬酸或柠檬酸盐(早期使用酒石酸盐)。对配合物电解液，控制 pH 值非常重要，因为柠檬酸是一种较弱的多元酸，pH 值对其电离有强烈的影响，从而影响到金属配离子的形成和种类。

三、电镀非晶态铁磷合金

在非晶态合金电镀工艺中，Fe(Ni)—P 合金是很重要的一类。Fe—P 非晶态合金的研究起步较晚，但由于铁的来源丰富，且成本较低，尤其是 Fe—P 非晶态合金具有的独特的性能，已日益受到人们的关注。电镀 Fe—P 合金一般使用二价铁盐(FeCl₂或 FeSO₄)和次磷酸二氢钠

组成的电解液，pH 值在 1 左右。镀层具有很好的耐蚀性，经 400℃热处理后，硬度可提高到 HVi000 以上，并具有良好

的耐热性能，可用于高温下工作的零部件。其镀液组成及工艺条件，如表 4—8—7。

表 4—8—7 非晶态铁磷合金的镀液组成和工艺条件

含量/g · L ⁻¹ / 配 方	1	2
工艺规范		
硫酸亚铁(FeSO ₄ · 7H ₂ O)	1.0mol · L ⁻¹	—
氯化亚铁(FeCl ₂ · 4H ₂ O)	0.2mol · L ⁻¹	200
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	0.2mol · L ⁻¹	15 ~ 44
硼酸(H ₃ BO ₃)	0.5mol · L ⁻¹	20
稳定剂	—	2
pH 值	<1.5	1.2 ~ 1.5
温度/℃	40	50
电流密度/A · dm ⁻²	10	5 ~ 7

(一)镀液组成及工艺条件对镀层结构的影响

1. 镀层的磷含量与镀液中的次磷酸钠含量的关系(见表 4—8—8)

从表 4—8—8 可见，增加镀液中次磷酸钠含量可以提高镀层中 P 的含量。但次磷酸钠加入量大于 20g / L 以后，镀层 P 含量的增加就不明显了。由 FeCl₂ 和 NaH₂PO₂组成的电解液，阴极极化性能小，阴极电流效率低；而且阴极电流效率随阴极电流密度增大而增加，因而分散能力和覆盖能力较差。为了改善镀层质量，控制镀液中 NaH₂PO₂加入量和 pH 值是十分重要的。

表 4—8—8 镀层 P 含量与镀液次磷酸钠浓度的关系

NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O/g · L ⁻¹	15	20	28	36	44
镀层中 P 含量/%	10.11	12.84	13.70	13.80	14.05

Fe—P 非晶态合金镀层的晶化过程与 Ni—P 非晶态合金镀层相似，在 250℃~345℃的温度范围内，镀层非晶态结构转变为亚稳定相 α—Fe(P) 固溶体，而 395℃的强放热峰则反映出 Fe₃P 从 α—Fe(P) 固溶体析出。

2. 镀液 pH 值对镀层磷含量有很大的影响

当 pH 值偏低时，由于大量析氢而得不到镀层；当 pH 值偏高时，镀层磷含量迅速下降，得不到非晶结构，所以一般 pH 值选择在 1 左右为最佳。

对电镀液稳定性的影响主要是阳极，其次为稳定剂，Fe³⁺是有害杂质，存在时水解生成 Fe(OH)₃，沉积于阴极工件表面，造成镀层粗糙、多孔和发脆。电解液中还应加入 Fe²⁺稳定剂，如抗坏血酸和碘化钾效果等。

(二)镀液组成及工艺条件对阴极极化曲线的影响

1. 次磷酸二氢钠

次磷酸二氢钠对阴极极化曲线的影响较小。

2. pH 值的影响

当 pH 值增大时，阴极极化曲线负移，即在相同的阴极电流密度下，阴极电势较负，这表明阴极过程的阻力增大。

3. 添加剂的影响

测试了加入乌洛托品、硫脲、糖精的阴极极化曲线。在电流密度<6A / dm²时，加入乌洛

托品使极化曲线负移；而加入硫脲和糖精使极化曲线正移，可见，不同的添加剂对电极过程有不同的影响。

四、电镀镍钨磷非晶态合金

Ni—W—P 三元合金是非晶态合金镀层，具有高硬度，镀层经 400℃、1h 热处理后，其硬度可达到 HV1400 以上；并且提高了热稳定性，可在较高的温度下工作；提高了镀层的耐磨性和抗腐蚀性能，较 Ni—P 合金镀层有更优异的性能，近年来得到广泛的研究。

非晶态 Ni—W—P 合金的镀液组成及工艺条件，如表 4—8—9。

表 4—8—9 Ni—W—P 非晶态合金的镀液组成及工艺条件

镀液组成(g · L ⁻¹)及工艺条件		镀液组成(g · L ⁻¹)及工艺条件	
硫酸镍(NiSO ₄ · 6H ₂ O)	50	氨水(NH ₃ · H ₂ O)	30mL/L
钨酸钠(Na ₂ WO ₄ · 6H ₂ O)	80	电流密度/A · dm ⁻²	2 ~ 5
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	15	pH 值	3.5 ~ 7.5
柠檬酸(H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O)	100	温度/℃	60 ~ 80

(一)电沉积条件对镀层硬度的影响

随着镀液 pH 值升高，镀层硬度也随之增加。随着电镀时电流密度增加，镀层的硬度也逐渐增大。

随着镀液的 pH 值和电流密度的增大，镀层中的 w 的含量升高，P 的含量降低，从而使镀层的孔隙率降低，导致密度增加，镀层之间的结合力增强，从而镀层的硬度也随之有所升高。

(二)电沉积条件对镀层耐蚀性的影响

镀液的 pH 值对镀层的耐蚀性的影响比较复杂，随着镀液 pH 值的升高，镀层的耐蚀性先减小后增大，这是因为在 pH 值较小时(pH 值=3.5)，镀层的耐蚀性主要由 P 含量决定。随着 pH 值的升高，P 含量开始下降较快，w 含量上升较慢，当 pH 值为 5.5 以后时，P 含量几乎不变，而 W 的含量增加较快。镀层的耐蚀性主要由 w 的含量决定。w 的含量的提高，使镀层的孔隙率大大下降，致密度提高，从而使耐蚀性有了很大的提高。

镀液的电流密度对镀层耐蚀性的影响，随着电流密度的增大，镀层的耐蚀性有所提高，但变化比较平稳。镀层的耐蚀性主要由 w 的含量决定。