

具有同样的作用。由此可以推测,超弱发光可能也是植物体消除自由基以避免伤害的一种手段。当然,这种推测尚有待于证实。

关于植物超弱发光的生物学意义,在有丝分裂发光被确认以后,许多实验就证明了紫外发光对细胞的有丝分裂活力有影响,紫外发光是细胞产生可逆形变、细胞透性发生改变以及细胞产生分裂的条件。后来又发现,用与有丝分裂相同的发光进行体外照射,可以活化许多非光生物学过程,如呼吸作用、光合作用等。因此,弱紫外发光对细胞生命活动的影响是不容置疑的。现在一般认为,超弱发光不仅可以做为植物生理、生化变化的灵敏指标,而且控制着细胞内和细胞间的信息传递和功能调节^[4]。由于外界光照、电离辐射等各种物理因素对植物超弱发光有显著的激发作用,因此,作者认为,以前众所周知的物理因素具有广泛的生物学效应或许就是通过超弱发光来实现的。换言之,外界物理场可能通过控制机体内的超弱光子场来实现对代谢的调节。这个观点可用下式来简单表达:

外界物理场→内部光子场→代谢

因此,深入探讨超弱发光在生命活动中的作用以及外界各种因素(物理的、化学的、生物

的)对超弱发光的影响就可能揭示外界因素影响生物变化的本质原因,并由此通过人为地调节超弱发光来实现对生命过程的控制。显然,这是一个十分有意义的课题。

- [1] 沈 恂等,生物物理学报,4-2(1988),98.
- [2] H. Inaba, Y. Shimizu and Y. Tsuji, *Japan J. Appl. Phys.*, **14**(1975),23.
- [3] A. Gurwitsch, *Arch. F. Entw. Mech.*, **100**(1923), 11.
- [4] L. Colli, *Experiment*, **11**(1955), 479.
- [5] T. G. Mamedov, *Biophysics*, **14**(1969), 1102.
- [6] D. Slawinska and J. Slawinski, *Chemi-and Bioluminescence*, Marcel Dekker Inc., New York, (1985), 495.
- [7] 董家伦等,种子,4(1989),25.
- [8] 毛大璋等,生物物理学报,4-2(1988),116.
- [9] F. A. Popp, *Electromagnetic Bio-Information*, 1st ed., Urban and Schwarzenberg, (1979), 123.
- [10] W. Nagl and F. A. Popp, *Cytobios*, **37** (1983), 45,71.
- [11] M. Rattemeyer, F. A. Popp and W. Nagl, *Naturwissenschaften*, **68**(1981), 572.
- [12] 谭辉玲,包莫代,生物化学与生物物理进展,16-3(1989),210.
- [13] 马玉琴等,生物物理学报,4-3(1988),215.
- [14] I. I. Sapezhinskii, Y. G. Dontsova and V. M. Shirayev, *Biophysics*, **24**(1979), 386.
- [15] 汪沛洪、吕金印,生物化学与生物物理进展,17-5(1990),399.
- [16] J. Slawinski, *Bio-Photon-Physics*, **4**(1980),1.

合金镀层的性能和应用

阎 洪

(昆明冶金研究院,昆明 650031)

本文主要阐述了国内外合金镀层的性能、应用和发展前景。

单一金属镀层均匀致密,具有较好的耐磨性、耐蚀性以及一些特殊的物理性能,如电阻率高和温度系数小等,因而在机械、电子、化工等领域获得了广泛的应用。但是,随着其应用范围的扩大,它的性能还有待进一步提高。

通过合金化的方法,能调整和改变材料的微观结构,从而改善镀层的物理和化学性能,甚

至得到一些新的特性。为了改进单一金属镀层的综合性能,近年来,人们采用化学镀、电镀和复合镀等方法,获得了各种类型的合金镀层;其电性能、磁性能、焊接性能、耐蚀性、抗氧化性和耐磨性明显高于单一金属镀层,发展前景非常广阔。本文对合金镀层的性能和应用作一概述。

一、化学镀镍合金层

由于化学镀镍覆盖能力好,抗蚀性能高,经热处理后又能提高镀层的硬度和耐磨性,因而在工业中得到了广泛的应用^[1,2]。为了扩大 Ni-P 合金层的应用范围,在镀层中加入其他金属元素,形成多元合金镀层。

Ni-Cu-P 化学镀层是通过铜对 Ni-P 合金层的合金化作用,从而大大提高镀层的耐腐蚀性和非磁性,而且其热稳定性也有所提高,当 Cu 含量足够高时,镀层将有良好的导电性^[3]。

Ni-Co-P 化学镀层在中性盐溶液中具有比化学镀 Ni-P 合金层更好的耐腐蚀性。因此,为了提高对基体金属在海洋性气候中的保护作用,采用双层镀,即在钢铁零件上先镀一层 Ni-P,然后再镀一层 Ni-Co-P 合金,这样就保护了底层 Ni-P 合金和基体材料,提高了使用寿命^[4]。

化学镀 Ni-P-B 合金,无论是耐磨性还是耐蚀性,都高于化学镀 Ni-P 合金^[5]。化学镀 Ni-W-P 合金具有抗高温氧化性,在浓硝酸和盐酸溶液中显示出极好的抗蚀性能,而且延展性比 Ni-P 合金好^[6]。化学镀 Ni-P-Pd 合金用于电子接触件,可提供较好的耐磨性和较低的接触电阻等。

二、电镀镍合金层

在电镀镍合金的研究中, Ni-Fe 合金的研究与应用较为广泛。这种镀层可用作装饰性镀铬的底层,特别适用于钢铁管状零件。含有 11% Fe 的 Ni-Fe 合金镀层是无应力的,可应用于电铸^[7]。

由于 Ni-Co 合金镀层比镍镀层强度高,在电铸工业中,可以取代电铸镍。Ni-Co 合金镀层中钴的含量在 40—60wt% 时,强度最高,约为纯镍镀层 2.5 倍;在 204℃ 下,经长时间热处理,能获得适合于低温条件下使用的强度与延展性。在 482℃ 下进行热处理,合金会出现“超

塑性变形”。

Ni-W 合金具有独特的物理、化学和机械性能,而且密度大,结晶均匀、致密,80 年代国内外均有研究。

目前采用电镀技术控制,获得的 Ni-Co-P 合金镀层是非晶态结构,具有较高的硬度和较好的抗蚀性能^[8]。

用于黑色的精饰的 Ni-Zn 合金镀层和 Ni-Mo 合金镀层称为黑镍,主要用于光学仪器内部元件的消光。近年来,根据市场的需要,常在铜或黄铜镀层上电镀黑镍,然后通过抛磨除去部分铜或黄铜,形成明暗相间的仿古铜色。

电镀 Ni-P-B 合金层,其硬度可达 HV 1465,热稳定性为 400℃^[9],因此,耐磨性和热稳定性均高于电镀硬铬层,是一种代铬的功能性镀层。

三、电镀锌合金层

镀锌层是钢铁零件的阳极保护层,它具有较好的抗蚀性。在镀锌溶液中,加入少量的镍钴、铁等金属离子,镀出的 Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe 等合金镀层的活性低于锌镀层,但仍为钢铁零件的阳极保护层,而腐蚀率却大大低于锌镀层。因此,锌基合金镀层的研究与应用在国内外受到普遍重视。

从生产实践来看,电镀 Zn-Ni 合金在保护钢铁方面有突出的优点,特别是含镍 13% 左右的 Zn-Ni 合金镀层是最理想的高抗蚀性镀层。其最大优点是^[10]: (1) 抗蚀性是一般锌镀层的五倍,镉镀层的三倍; (2) 钝化后,经热处理仍保持比镀锌层有更好的抗蚀性能; (3) 经弯曲、卷曲、变形等二次处理后仍保持比镀锌层好的抗蚀性能; (4) 镀层硬度可达 HV250~310,有较高的耐磨性; (5) 镀 Zn-Ni 合金时,电流密度范围较宽,易获得均匀的镀层。又由于镀液分散性能好,适合于电镀形状复杂的零件; (6) 能在紫外线照射下使用。

提高锌合金层的抗蚀性,钝化膜层的质量是关键。具有优良钝化膜的 Zn-Ni 合金镀层,

抗盐雾试验可达 1000 h (盐雾是用 5% NaCl 溶液喷雾而成)。电镀双层 Zn-Ni 合金比单层 Zn-Ni 合金具有更高的抗蚀性,抗盐雾试验可仅 2000h^[11,12]。进一步提高锌合金钝化膜的质量,开发新的钝化膜体系,是扩大锌合金镀层应用的重要途径。

当前,国外汽车工业的结构件上已大量采用电镀 Zn-Ni 合金、Zn-Co 合金和 Zn-Fe 合金。

尽管镉镀层有极好的抗蚀性能,但由于它剧毒,选用代镉镀层是电镀工作者多年的愿望。从抗蚀性考虑,锌基合金镀层的确是理想的代镉镀层。

四、电镀锡合金层

半光亮和光亮的铅锡合金镀层适用于印刷线路板和其他需要焊接的系统。由于铅是有毒的金属,在今后的开发中应尽量避免采用金属铅。金属铋是一种可替代铅的金属,因此,可用电镀 Sn-Bi 合金层来代替电镀 Sn-Pb 合金。

纯锡镀层常产生“锡病”,使镀层恶化。在镀层中添加 0.1—0.2% 的铋,可以抑制“锡病”的产生。纯锡镀层在电流和电场的影 响下形成树枝状结晶,即“晶须”,能引起短路,影响仪器的机械和电性能。在镀层中加入其他金属,可消除“晶须”现象。

电镀 Sn-Zn 合金较广泛地用于强腐蚀的环境中。电镀 Sn-Ce 合金的性能优于镀锡层,可作为代银镀层^[13,14]。日本在 80 年代初就开始研究并应用 Sn-Co 合金和 Sn-Ni 合金代替装饰性镀铬,主要用于塑料零件的表面镀层。这两种合金镀液的优点是有较好的分散能力,而镀层色泽类似铬镀层。近年来,我国电镀 Sn-Co 合金已在生产上应用。在 Sn-Co 合金或 Sn-Ni 合金电镀体系中引入第三种金属元素可形成三元合金镀层。如 Sn-Co-Zn 合金镀层和 Sn-Ni-Cu 合金镀层^[15],这些镀层可广泛应用于小型结构件的装饰。在 Sn-Co 合金层或锡镍合金层中加入某些黑色促进剂可用于黑色精饰

(称枪黑色)。Sn-Ni 合金层抗蚀性较好,对于钢铁件及一些常用金属为阴极保护层,亦用于电子接触件。

五、电镀贵金属合金层

贵金属电镀仍然按装饰性与功能性两方面的要求不断发展。

在装饰性贵金属合金镀层方面,为了适应不同消费者的要求,发展了不同色调的金合金镀层,其中包括电镀 18K 或 14K 金色的 Au-Co, Au-Ni, Au-Ni-Co 等合金镀层,电镀玫瑰金色的 Au-Pd-Cu 三元合金镀层,电镀绿金色的 Au-Ag 合金镀层等。在白色装饰性方面,考虑到银镀层容易变色的问题,发展了十分白亮、硬度高和不变色的 Rh-Ru 合金镀层。Rh-Ru 合金镀层可镀在亮镍镀层上,用于一般产品。当然也可镀在银镀层或纯银产品表面,起到防止变色的作用。

在功能性贵金属合金镀层方面,由于电子工业的迅速发展,用于电子产品的贵金属镀层发展很快。在脉冲镀金层中,加入镍或钴等成分,可获得硬度高的 Au-Ni, Au-Co 等合金镀层。近年来又根据产品对功能性的特殊要求,发展了许多种类的合金镀层。例如,镀在不锈钢表面上的 Ag-Au, Au-Cu, Au-Pd, Ni-Pd 等合金镀层,提高了不锈钢的可焊性;含 40% Pd 左右的 Ag-Pd 合金层具有稳定的低接触电阻;Ag-Sn 合金镀层具有硬度高,耐磨性和耐蚀性好的特点;从镀液中沉积的 In-Pd 合金层,提高了自润滑性;含 Au98%, Co1.8%, Mo0.2% 的 Au-Co-Mo 合金镀层,其硬度在 HV 270 左右,既可用于电子行业,又可用作装饰性镀层。近年来还发展了贵金属的复合电镀。它一方面利用分散微粒的特性来改善镀层的性能,使其达到电子工业的特殊要求;另一方面由于分散微粒进入镀层,在一定程度上也节省了部分贵金属。例如,Ag-MoS₂ 复合镀层具有很好的自润滑性能^[16], Au-Al₂O₃ 和 Au-Ni-WC 复合镀层具有很好的耐磨性等。

从节约贵金属的角度出发,还发展了很多种电镀低K金合金层。例如,Au-Cu-Cd三元合金,其镀层光亮、均匀,呈浅粉红色,其中含Au55%,Cu36%,Cd9%。低K Au-Cu-Zn三元合金层的颜色可以从黄色到玫瑰色变化。在这些合金镀层中,金含量较低,但硬度比纯金高得多,常作为镀厚金时的中间镀层,可根据不同要求,在其表面再镀覆各种色调的金合金。这样既节省了昂贵的金,又可提高整个镀层体系的硬度,使组合镀金层的性能更好。除采用低K金合金镀层外,还采用了Pd-Ni合金代金。由于钯的价格比金低得多,而且钯的比重仅为金的1/3,所以在印刷线路板上,还可用Pd-Ni合金作为底层,在其上镀覆薄金层,既不影响其性能,又能大幅度降低成本。

六、复合镀层

将有机和无机固体微粒由电沉积和化学沉积方式引入金属镀层中,就形成了复合镀层或称为分散镀层,为合金镀层的发展开辟了另一个重要的应用领域。

功能性复合镀层应用最早的是Ni-SiC等耐磨镀层,它们在生产中发挥了巨大的作用,Ni-MoS₂等减磨镀层也获得了应用。目前人们正在研究几种性质不同的微粒与金属共沉积,形成既能耐磨又具有自润滑作用的复合镀层。例如,将WC, SiC, Al₂O₃, TiC或ZrO₂等硬质微粒和Ws₂或石墨等软质微粒与镍、铁、铬共沉积^[17,18],可使镀层磨损量大大降低。

最近十年来兴起的复合化学镀已取得了显著成就,例如,化学镀Ni-P-B₂C和Ni-B-SiC的耐磨性可超过硬铬镀层的几倍至几十倍,这是极为罕见的。

随着超音速飞机飞行速度的提高,燃气轮机性能的不断改进,以及各种宇航装置的出现,使得各种机械及零部件的工作温度越来越高。例如,燃气轮机的工作气体温度由850℃提高到1050℃,其推动力可增加29—45%。研制在

高温下耐磨损,抗氧化,并能保持高强度的材料,是一项很迫切的任务。最近发现了钴基复合镀层,如Co-SiC, Co-WC等以及一些陶瓷微粒与Co-Ni合金形成的镀层,均具有优良的高温耐磨性能。在高温摩擦时,粘着磨损的碎屑Co迅速氧化,在磨损负荷区形成氧化钴膜,使镀层磨损率降低。固体微粒还可使高温下的金属镀层获得相当高的整体强度。

自润滑复合镀层有镍-氟化石墨、镍-聚四氟乙烯等复合镀层,其中镍-氟化石墨复合镀层已应用在塑料和金属模具上,镍-聚四氟乙烯复合镀层已应用于软乙烯树脂-氯化物模具等。

综上所述,多元合金镀层克服了单一金属镀层的许多不足,有极好的综合性能,符合工业零部件所需的要求。它不仅保护钢、铝、铜等金属表面,而且是具有复杂形状的零件上不可缺少的镀层。所以,随着现代工业的发展,合金镀层必将在实际应用中显示出极大的实用价值。

- [1] 钟花香,表面技术,19-4(1990),32.
- [2] 阎洪,国外金属热处理,13-6(1992),41.
- [3] M. Cherkaoui, *Plating and Surface Finishing*, 79-11 (1992), 68.
- [4] 韩勇,电镀与精饰,15-2(1993),3.
- [5] 阎洪,表面技术,22-5(1993),222.
- [6] 覃奇贤,电镀与精饰,15-3(1993),7.
- [7] K. Iwahara, *New Material and New processes*, 66-3 (1985), 287.
- [8] R. Terry, *Plating and Surface Finishing*, 80-3 (1993), 46.
- [9] 阎洪,电镀与精饰,15-2(1993),37.
- [10] R. R. Sizelove, *Plating and Surface Finishing*, 78-3 (1991), 26.
- [11] C. H. Huang, *Plating and Surface Finishing*, 76-12 (1989), 64.
- [12] N. Zaki, *Metal Finishing*, 87-6, (1989), 26.
- [13] 廖义佳,材料保护,23-3(1990),17.
- [14] 沈志龙,材料保护,23-7(1990),28.
- [15] 叶家第,材料保护,25-1(1992),26.
- [16] 叶裕中,电镀与精饰,14-4(1992),3.
- [17] Ximimin Huang, *Plating and Surface Finishing*, 80-2 (1993), 62.
- [18] 郭鹤桐,材料保护,23-1(1990),25.