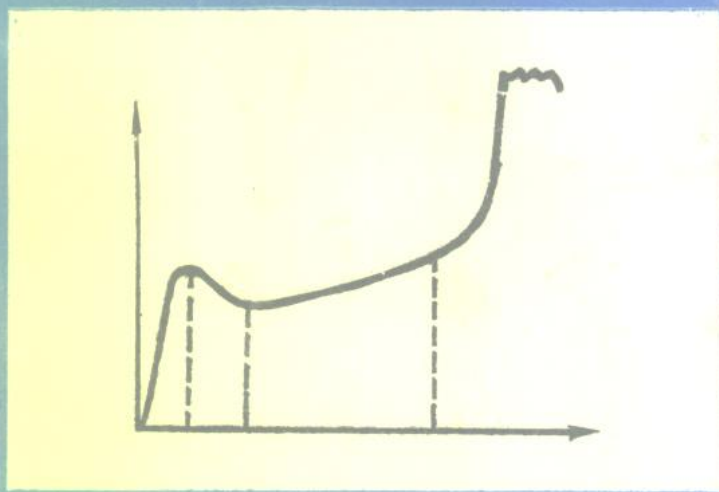


电镀工艺学

王鸿建 主编



哈尔滨工业大学出版社

TQ153

W21

(2)

433752

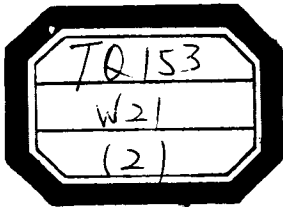
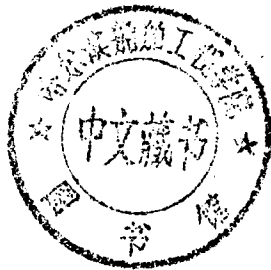
电 镀 工 艺 学

(修订本)

王鸿建 主编



00433752



哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍电镀理论、电镀工艺和其他表面处理技术。电镀理论包括金属电结晶和电解液的分散能力;电镀工艺包括金属零件镀前表面准备、镀锌、镀铜、镀镍、镀铬、镀合金;其他表面处理包括轻金属表面处理、转化膜、非金属材料电镀及特种镀膜技术。书中还介绍了镀层的性能及测定,以及电镀废水的处理。

DUL45/19

电 镀 工 艺 学

Diandu Gongyixue

(修订本)

王鸿建 主编

*

哈尔滨工业大学出版社出版
新华书店首都发行所发行
黑龙江新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 19 字数 436千字
1995年10月第2版 1995年10月第2次印刷
印数 5001—10000
ISBN 7-5603-0049-9/TQ·2 定价: 14.80元

前 言

随着现代工业和科学技术的发展，电镀已经成为一个独立的电化学表面加工业并得到日益广泛的应用。电镀不仅可以防止黑色金属的腐蚀和装饰金属的表面外观，而且能够赋予金属表面以特殊的功能，因而越来越引起人们的重视。电镀已经渗透到各种工业部门，如机械、电子、轻工、航空、航天等领域中。当前迫切需要培养从事电镀和表面处理的工程技术人才，广大电镀工作者也急需从理论和技术上进行系统的学习和提高。

《电镀工艺学》是为高等工科院校电化学生产工艺专业编写的教材，学习本教材的主要基础是理论电化学及金属学。本书也可作为从事电镀生产和科研、设计的工程技术人员参考。

本书是作者根据长期的教学经验和实践，并参考国内外有关著作编写而成的。内容包括电结晶理论、电镀工艺、镀层性能测定和电镀废水治理，还包括其他表面处理技术。本书既着重阐述较成熟的电镀理论和工艺原理，介绍目前比较成熟的工艺与配方，又阐述了当代最新表面处理新技术新成就，如刷镀，干法电镀（PVD，CVD，离子镀等）。其中镀层性能测试参照了国际标准。

全书共十五章，由王鸿建编写第一、二、三、四、十一、十三章，屠振密编写第五、八、九、十章，王素琴编写第六、七、十二、十四、十五章。全书由王鸿建主编，胡信国主审。

由于编者水平有限，本书不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

一九八七年三月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 电镀的基本概念	(1)
第二节 镀层的分类	(2)
第三节 电镀工业的发展概况及展望	(4)
第二章 金属电结晶	(7)
第一节 概述	(7)
第二节 金属离子阴极还原的可能性	(7)
第三节 电结晶过程的动力学	(8)
第四节 电沉积金属的形态和结构	(16)
第五节 简单金属离子还原时的极化	(20)
第六节 金属络离子还原时的极化	(21)
第七节 电解液对沉积层结构的影响	(26)
第八节 电解规范对沉积层结构的影响	(32)
第三章 电解液的分散能力	(36)
第一节 基本概念	(36)
第二节 电解液分散能力的数学表达式	(36)
第三节 影响电流和金属在阴极表面分布的因素	(40)
第四节 测定分散能力的方法	(45)
第五节 电解液的覆盖能力	(48)
第六节 赫尔槽和特纳槽 (Tena Cell) 试验	(50)
第四章 金属零件镀前的表面准备	(56)
第一节 金属零件镀前表面准备的重要性	(56)
第二节 粗糙表面的整平	(57)
第三节 除油	(61)
第四节 浸蚀	(68)
第五节 金属的电解抛光	(74)
第六节 表面准备的新成就	(79)
第七节 制定表面准备工艺流程的原则	(81)
第五章 镀锌	(82)
第一节 概述	(82)
第二节 氰化物镀锌	(82)
第三节 弱酸性镀锌 (铵盐镀锌)	(85)
第四节 碱性锌酸盐镀锌	(87)

第五节	镀锌层的钝化处理	·····	(90)
第六节	不合格镀锌层的退除	·····	(95)
第六章	镀铜	·····	(96)
第一节	概述	·····	(96)
第二节	氧化物镀铜	·····	(96)
第三节	硫酸盐镀铜	·····	(99)
第四节	其他类型的无氰镀铜	·····	(104)
第五节	铜镀层的后处理及不合格镀层的退除	·····	(110)
第七章	镀镍	·····	(112)
第一节	概述	·····	(112)
第二节	普通镀镍(镀暗镍)	·····	(113)
第三节	光亮镀镍	·····	(117)
第四节	镀镍工艺的新发展	·····	(123)
第五节	镀黑镍	·····	(127)
第六节	不合格镍层的退除	·····	(128)
第八章	镀铬	·····	(130)
第一节	概述	·····	(130)
第二节	镀铬的阴极过程	·····	(131)
第三节	镀铬的阳极过程	·····	(137)
第四节	铬沉积层的性质和结构	·····	(138)
第五节	镀铬电解液的类型、成分和特点	·····	(140)
第六节	镀铬工艺	·····	(145)
第七节	三价铬盐镀铬工艺	·····	(150)
第八节	光亮镀铬故障处理和不良镀层的退除	·····	(152)
第九章	电镀合金	·····	(154)
第一节	概述	·····	(154)
第二节	电镀合金层的相特点和共沉积的类型	·····	(155)
第三节	金属共沉积理论	·····	(157)
第四节	影响金属共沉积的因素	·····	(162)
第五节	电镀合金的阳极	·····	(165)
第六节	合金沉积层的结构和性能	·····	(166)
第七节	电镀铜锡合金	·····	(168)
第八节	电镀镍铁合金	·····	(172)
第九节	电镀锌镍合金	·····	(174)
第十章	轻金属及其合金的表面处理	·····	(177)
第一节	铝及其合金阳极氧化膜的形成理论	·····	(177)
第二节	铝及其合金的阳极氧化工艺	·····	(181)
第三节	镁及其合金的表面处理	·····	(194)

第四节	铝及其合金上的电镀	(196)
第十一章	转化膜	(200)
第一节	概述	(200)
第二节	钢件的氧化	(201)
第三节	钢铁的磷化处理	(203)
第四节	铜及其合金的氧化、钝化和着色	(208)
第五节	不锈钢的化学着色	(211)
第十二章	非金属材料电镀	(216)
第一节	概述	(216)
第二节	非金属材料电镀前的表面准备	(217)
第三节	化学镀	(228)
第四节	ABS 塑料电镀	(234)
第十三章	特种镀膜技术	(237)
第一节	刷镀	(237)
第二节	真空镀膜	(241)
第三节	离子镀	(243)
第四节	化学气相沉积	(251)
第五节	热喷镀涂层	(253)
第十四章	电镀层性能及测定	(258)
第一节	电镀层厚度的测定	(258)
第二节	电镀层机械性能的测定	(264)
第三节	镀层的耐蚀性能试验	(273)
第十五章	电镀废水治理	(281)
第一节	概述	(281)
第二节	含氰电镀废水的处理	(283)
第三节	含铬废水的处理	(285)
第四节	重金属离子的处理方法	(290)
第五节	含尘及有害气体的处理方法	(293)
参考文献		(295)

第一章 绪 论

第一节 电镀的基本概念

电镀是用电化学方法在固体表面上沉积一薄层金属或合金的过程。对这个过程的形象说法，就是给金属或非金属穿上一件金属“外衣”，这层金属“外衣”就叫电镀层。在进行电镀时，将被镀件和直流电源的负极相连，要镀覆的金属和直流电源的正极相连，随后，把它们一起放在电镀槽中。镀槽中含有欲镀覆金属离子的溶液（当然还有其他物质）。当直流电源和镀槽接通时，就有电流通过，欲镀的金属便在阴极上析出。电镀装置示意图见图 1-1。

实际电镀过程比上述的要复杂得多，这可从下述几个方面看出：

首先，从电源设备来说，以前多用蓄电池和直流发电机，而现有多采用硒或硅整流器及可控硅电源设备。在供电方式上，以前多采用直流电，现在为提高镀层质量，常采用周期换向电流、交直流叠加和脉冲电流等。

其次，从操作方式上来说，以前多采用手工操作，劳动强度大，生产效率低，现在逐步采用机械化和自动化设备。例如，各种各样的电镀机已在我国各地投入生产，减轻了劳动强度，提高了生产效率。更先进的是采用微机控制，操作者远离镀槽，用电视机来监控电镀设备的运行。

第三，从电镀品种来说，常用的单金属电镀有 20 种左右，合金电镀有 20 多种，而进行过研究的合金镀层则有 230 种。这样多的品种，所用的电解液也是千变万化的，只有很好地控制工艺规范，才能得到合格的镀层。

诚然，作为金属镀层，不管其用途是什么，人们对它提出了一些共同要求，即镀层的结构应该是致密的，镀层厚度应该是均匀的，镀层与基体的结合应该是牢固的。这些是对镀层的最基本要求。

本节还要提出另一个概念，这就是电铸。所谓电铸就是用电解法制取金属复制品的过程。用铸造物件的模型作为阴极，用复制所需的金属作为阳极，一同放在电解液中并通以直流电，待模型表面沉积适当厚度的金属时，从模型上取下，即得到与模型形状完

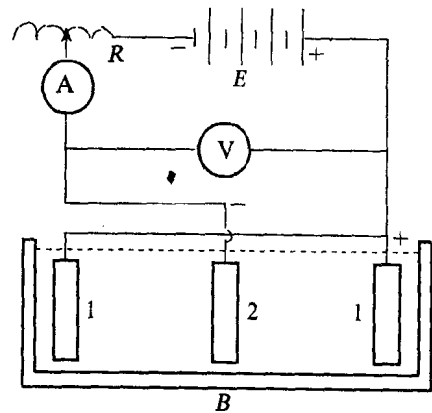


图 1-1 电镀装置示意图

E—直流电源；A—直流电流表；V—直流电压表；

R—可变电阻；B—电镀槽；1—阳极；2—阴极

全相同的金属复制品。例如，印刷用的铜版可以用电铸法制得。这种加工过程，除制模和脱模之外，其他过程和电镀非常类似，故在此提到这一概念。

除用电化学方法可获得金属镀层之外，现代工业生产中，还可用热浸法及物理方法。热浸法是将金属零件浸入熔融的其他金属中而获得金属镀层的过程，其目的是提高零件的防腐蚀性及改善外观，此种方法广泛用于钢铁零件的浸锌、锡、铅等。物理方法是指近代发展起来的真空镀、离子镀等，这种方法是今后的发展方向之一。

通过电镀可以改变固体材料的表面特性。例如，可以改善外观，提高耐蚀性能、抗磨损、减摩以及其他物理特性。因此，在工业上获得了广泛的应用。目前，电镀广泛用于机器制造工业、无线电电子工业、仪器仪表制造工业、国防工业（兵器、飞机、舰船、火箭及航天等）、交通运输及轻纺工业。仅机械产品中，需要电镀的零件常达70%—80%以上。随着社会主义建设事业的飞速发展，黑色金属、有色金属及非金属材料零件的数量将会增加，这势必给电镀工业提出更加繁重的任务。

第二节 镀层的分类

目前，金属镀层的分类方法有两种，一是按镀层的用途，二是按镀层和基体金属的电化学关系。

按镀层的用途可把镀层分为三大类：

1. 防护性镀层 此类镀层用来防止金属零件的腐蚀。例如，一辆解放牌汽车上的零件受镀面积达10平方米左右，主要是为了防止金属结构和紧固件的腐蚀。仅就防止金属腐蚀而言，据目前粗略估计，全世界钢产量的1/3就是因为腐蚀而变为废料，如果其中2/3可以回收冶炼，那么也有1/9无法使用。将金属零件进行电镀，是防腐蚀的有效方法之一。

通常的镀锌层、镀镉层和镀锡层属于此类镀层。如黑色金属零件在一般大气条件下用镀锌来保护，在海洋性气候条件下常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的黑色金属零件，如食品容器则用镀锡层来保护，它不仅防蚀能力强，而且腐蚀产物对人体也无害。在海洋性气候条件下，当要求镀层薄而抗蚀能力强时，可用锡镉合金来代替镉镀层，而对铜合金所制造的航海仪器，则使用银镉合金将更好些。

2. 防护—装饰性镀层 对很多金属零件，既要求防腐蚀，又要求具有经久不变的光泽外观，这就要求施加防护—装饰性镀层。这种镀层常采用多层电镀，即首先在基体上镀上“底”层，而后再镀上“表”层，有时还要镀“中间”层。例如，通常的铜—镍—铬多层电镀。像日常所见的自行车、缝纫机、小轿车的外露部件大都采用这种镀层。为什么要采用多层镀呢？这是因为很难找到一种单一的金属或合金镀层能够同时满足防护—装饰的双重要求。除上述外，最近出现的彩色电镀及仿金镀层也属于此类镀层。

3. 功能性镀层 为了满足工业生产或科学技术上一些特殊物理性能的需要，而施加各种各样的镀层，现分述如下：

(1) 耐磨和减摩镀层 耐磨镀层是给零件镀一层高硬度的金属以增加它的抗磨耗能力。在工业上对许多直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的汽缸和活塞环、冲压

模具的内腔、枪和炮管的内腔等均镀硬铬，使它的显微硬度高达1000左右。另外，对一些仪器的插拔件，既要求具有高的导电能力，又要求耐磨损，常要求镀硬银、硬金、铍等。

减摩镀层多用于滑动接触面，在这些接触面上镀上韧性金属（减摩合金），它能起润滑作用，从而减少了滑动摩擦。这种镀层多用于轴瓦、轴套上，以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的金属有锡、铅锡合金、铅铟合金、铅锡铜及铅铋锡三元合金。

(2) 热加工用镀层 不少机械零件为了改善它们的表面物理性能，常常要进行热处理。但是对一个部件来说，并不是整个都需要改变它原来的性质，甚至某些部位性能改变后会带来危害，那就要在热处理之前，先把不需要改变性能的部位保护起来。在工业生产中为了防止局部渗碳要镀铜，防止局部渗氮要镀锡，这是利用碳或氮在这些金属中难以扩散的特性来实现的。

(3) 导电性镀层 在电器、无线电及通讯设备中，大量使用提高表面导电性的镀层。通常镀铜、镀银、镀金等属于此类镀层。同时，若要求耐磨时，就要镀银铋合金、金铂合金、金铋合金等。另外，在波导元件生产中，大都要镀以银、金等镀层。

(4) 磁性镀层 在录音机及电子计算机等设备中，所用的录音带、磁环线、磁鼓、磁盘等存储装置均需磁性材料。目前多用电镀法来制造磁性材料。在生产中，当电镀工艺条件改变时，镀层的磁特性也相应变化，故控制电镀工艺条件，可以获得满意的磁特性。常用的磁性合金镀层有钴镍、镍铁、钴镍磷等。

(5) 抗高温氧化镀层 当前在许多先进技术部门中，需使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零件，但这些零件在高温腐蚀介质中容易氧化而损坏。例如，转子发动机的内腔、喷气发动机的转子叶片、电子管及晶体管的管脚与插座等，常需要镀镍、铬和铬合金镀层。在某些情况下，还使用复合镀层，如Ni-ZrO₂、Ni-Al₂O₃、Cr-TiO₂、Cr-ZrB₂等，以及Fe、Ni、Cr扩散镀层。

(6) 修复性镀层 一些重要机器零件磨损以后，可以采用电镀法进行修复，如汽车拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键、纺织机的压辊、深井泵轴等均可用电镀硬铬、镀铁（或复合镀铁）加以修复；印染、造纸、胶片行业的一些机件也可用镀铜、镀铬来修复；印刷用的字模或版模则可用镀铁来修复。

除上述外，为了防止硫酸和铬酸的腐蚀常镀铅；为了增加反光能力常镀铬、银、高锡青铜；为了消光而镀黑镍或黑铬。因为此类镀层太多，这里不再一一叙述。

按照基体金属和镀层的电化学关系，可把镀层分为两大类，即阳极镀层和阴极镀层。前者如铁上镀锌，后者如铁上镀锡。这种分类对镀层选择和金属组件的塔配是十分重要的。

所谓阳极镀层就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时，镀层为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用，而且能起电化学何护作用。就铁上镀锌而言，在通常条件下，由于锌的标准电位比铁负 ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76$ 伏， $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0.44$ 伏)，当镀层有缺陷（针孔、划伤等）而露出基体时，如果有水蒸汽凝结于该处，则锌铁就形成了图1-2(a)所示的腐蚀电偶。此时锌作为阳极而溶解， $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ，而铁作为阴极， H^+ 在其上放电而逸出氢气，从而保护铁不受腐蚀。因此，我们把这种情况下的锌

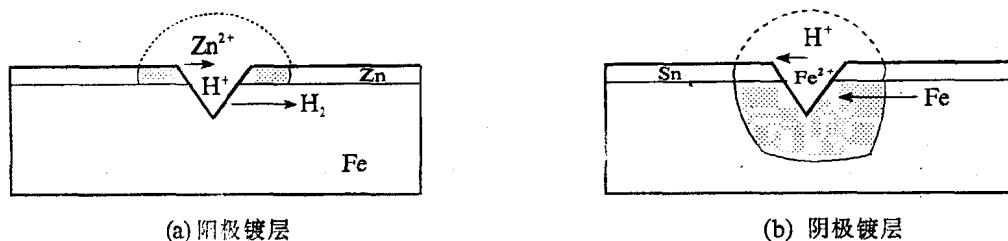


图 1-2

镀层叫做阳极镀层。为了防止金属腐蚀应尽可能选用阳极镀层。

所谓阴极镀层就是镀层与基体构成腐蚀微电池时，镀层为阴极。这种镀层只能对基体金属起机械保护作用。例如，在钢铁基体上镀锡，当镀层有缺陷时，铁锡就形成了图 1-2

(b) 所示的腐蚀电偶，锡的标准电位 (-0.14 伏) 比铁正，它是阴极，因而腐蚀电偶作用的结果将导致铁阳极溶解， $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ，而氢在锡阴极上析出。这样一来，镀层尚存，而其下面的基体却逐渐被腐蚀，最终镀层也会脱落下来。因此，阴极镀层只有当它完整无缺时，才能对基体起机械保护作用，一旦镀层被损伤以后，它不但保护不了基体，反而加速了基体的腐蚀。

必须指出，金属的电位是随介质而发生变化的，因此，镀层究竟属于阳极镀层还是阴极镀层，需视介质而定。例如，锌对铁而言，在一般条件下是典型的阳极镀层，但在 $70-80^{\circ}\text{C}$ 的热水中，锌的电位变得比铁正了，因而变成了阴极镀层。再如锡对铁而言，在一般条件下是阴极镀层，但在有机酸中却成了阳极镀层。

值得注意的是，并非所有比基体金属电位负的金属都可以用作防护性镀层。如果镀层在所处的介质中不稳定，它将迅速被介质腐蚀，因而失去了对基体的保护作用。锌在大气中能成为黑色金属的防护性镀层，就是由于它既是阳极镀层，又能形成碱式碳酸锌 $[ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2]$ 保护膜，所以很稳定。但是在海水中，锌对铁而言仍是阳极镀层，然而，它在氯化物中不稳定，从而失去保护作用。所以，航海船舶上的仪器不能单独用锌镀层来防护，而用镉层或代镉镀层较好。

第三节 电镀工业的发展概况及展望

在国外，最先公布的镀银文献是在 1800 年，由意大利布鲁纳特利 (Brug-natelli) 教授提出的。大约在 1805 年，他又提出了电镀金。到 1840 年，英国的埃尔金顿 (Elkington) 提出了氰化镀银的第一个专利，并用于工业生产，这是电镀工业的开始。他提出的镀银电解液和现在用的相同。人们常说氰化物电镀到现在已有一百多年历史，所指的就是从 1840 年开始的。在同年，雅柯比 (Jacobi) 提出从酸性溶液中电铸铜的第一个专利。1843 年，酸性硫酸铜镀铜用于工业生产，同年 R. 博特杰 (R. Böttger) 提出了镀镍。1915 年用酸性硫酸锌对钢带进行镀锌，1917 年普洛克特 (Proctor) 提出了氰化物镀锌，1923—1924 年 C. G. 芬克 (C. G. Fink) 和 C. H. 埃尔德里奇 (C. H. Eldridge) 提出了镀铬的工业方法。从而使国外的电镀工业逐步发展成为完整的工业体系。

我国电镀工业是何时开始的无据可查，但是，其发展史大致分为两个阶段：一是解放前（1949年以前），一是解放后至现在。

解放前我国的电镀工业几乎是一个“空白”，少数沿海城市仅有的几个电镀作坊，也多数为外国资本家所控制，技术保密，生产落后，工人劳动环境恶劣，只能为一些日用品服务。

新中国成立之后，电镀工业迅速地发展起来。在大型的汽车和拖拉机制造厂、船舶制造厂、机车车辆厂、无线电电子工厂、飞机及仪表制造厂、导弹和卫星制造厂等都设有电镀车间，并且还新建了很多专业电镀厂。与此同时，还成立了相应的研究所和设计室，在高等学校和专科学校也设立了相应的专业。各个工业部都制订了自己的电镀标准，并成立了情报站和交流网，各有关省市成立了电镀学会或协会，1984年中国电镀协会成立，这就加强了电镀技术情报的交流。

新中国成立三十多年来，电镀工业战线上的工程技术人员、工人和干部，勇于开展技术革新和技术革命，使我国电镀工业取得了很大成就。例如，我国自己设计并制造出了各种型式的自动电镀机，猛攻代镍镀层使铜锡合金电镀大量投入生产。从70年代开始进行了无氰电镀的研究工作，使无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等投入生产；大型制件的硬质镀铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸纯化、双极性电镀、换向电镀，脉冲电镀等，也先后在生产中使用。光亮镀铜、光亮镀镍、双层镍、三层镍、镍铁合金和减摩镀层也已用于生产。无氰镀银及防银变色、三价铬盐镀铬、真空镀和离子镀也取得可喜的成果。在电镀理论研究方面，快速电化学测量、有机添加剂的电极行为、双络合剂电镀理论、镀层显微组织和结构等均取得较大的进展。据不完全统计，目前国内投产的金属和合金镀层已达30多种，比1949年几乎增加10倍。

虽然如此，我国电镀工业的现状和发达国家相比还有很大差距，必须奋起直追，才能赶上世界先进水平，以满足四个现代化的要求。展望未来，我国的电镀工业将会在下述几个方面得到发展，即：

1. 形成一个比较完备的电镀技术开发体系 今后数年将会出现一些新的以电镀为专业的研究所和研究室，这些研究单位将进行添加剂、溶液、材料等的研究和生产。技术成果商业化的趋向变得更明显，可能会出现少数全国性的研究和供应中心。电镀设备的研究、生产和供应将向专业化、系列化方向发展。可能出现工艺技术、化工原料和设备成套进入市场的尝试。这样就会形成一个比较完备的电镀技术开发体系。

2. 扩大对外技术交流 这种交流不仅表现在资料、人员的交流上，国外的添加剂、设备、测试仪器将会更多地进入我国市场，也可能出现添加剂销售、生产和研制方面的联合经营。这将促进我国电镀技术水平的提高。

3. 在环境保护方面将进入综合对策时期 我国电镀行业经过了“无氰电镀”阶段，又进行了不惜一切代价地运用各种废水处理方法的尝试，在环境保护方面逐渐成熟起来。今后几年，电镀界将从事污染少易处理的工艺研究，低浓度溶液的应用，清洗方法的改进，废水处理方法的联合使用，三废的综合利用等。

4. 电镀技术发展的主要方向 电镀技术发展的主要方向将是提高电解液和镀层的性能，提高生产效率和经济效益。

近十年环境保护工作一直是电镀行业的中心，但是也出现过忽视电镀技术本身发展的现象，只是在近两三年内才开始纠正这一倾向。今后数年，提高电解液性能，提高镀层抗蚀能力、机械、电器性能和装饰效果，以及节省贵金属等将成为主要目标，对新工艺将进行综合技术经济评价，而不是片面地突出某一指标。近期内抗蚀能力和装饰方面的研究将成为重点。

5. 努力提高工艺管理和设备配套，切实提高产品质量 我国电镀技术和国外最大差距是生产中的工艺管理、溶液维护，不能使研究成果在生产中体现出来，相应的过滤、处理和控制等设备相当落后，这就使我国电镀产品在抗蚀能力和外观质量等方面显著低于国际先进水平。这一点尚未引起我国电镀界的足够重视，但是随着我国工业产品进入国际市场，今后几年中电镀界将会努力提高产品质量。

6. 电解液和镀层的测试方法将向国际标准靠拢 近十年来，生产中电解液和镀层性能的测试工作没有多少进步，在某些方面还有削弱。研究中的测试工作有所提高，但还局限在少数单位。今后将建立质量检测中心，综合利用大型精密的测试手段及方法，其方向必定向国际标准靠拢。

总之，展望未来，我国电镀工业技术的发展将会出现一个崭新局面，愿我国电镀工业早日建成一个自立于世界的较为完备的电镀技术开发体系。

第二章 金属电结晶

第一节 概 述

通常把金属离子（或络离子）放电并形成金属晶体的过程叫做金属电结晶。金属电结晶对电镀工业、湿法冶金工业和化学电源都具有很大的意义。就电镀工业而言，要想得到细致、紧密以及与基体结合良好的沉积层，就必须研究金属电结晶的规律。

然而，与其他电极过程比较，金属电结晶的研究是比较困难的，这些困难主要来自三个方面：首先，金属电结晶的界面反应至少包括两个连续步骤，即电化学步骤（得到电子）和电结晶步骤（晶体的生长），由于这两个步骤动力学规律的交迭作用，使极化曲线具有复杂的形式，增加了分析数据的困难。其次，固体金属电极表面本来就是不均匀的，电极反应往往在所谓活化中心或活化区域上进行，若考虑到晶体的生长只能在晶面上的某些特殊位置进行，更不能认为表面是均匀的。同时，在电结晶过程中，电极表面总在不断变化着，因此，如何保持电极表面状态不变，如何计算真实电极面积和真实电流密度，都成为十分困难的问题。第三，对大多数金属电极而言，界面步骤都进行得很快，用经典测量极化曲线的方法，不能揭示界面动力学的规律。

为了克服上述困难，近年来已成功地运用了暂态法和交流电法，从而使测量过程中电极表面附近液层的浓差极化和表面状态的变化都比较轻微，有利于突出界面反应的动力学性质和在实验过程中保持电极表面条件基本不变。有时为了撇开结晶过程的影响而单独研究电化学步骤的动力学规律，也采用液态金属电极，如汞电极或汞齐电极。

目前对金属结晶过程中电化学步骤研究得多一些，而对结晶步骤相对地就研究得比较少。理论与实践之间存在着很大的距离，研究得较深的还只限于一些简单体系，而电结晶过程往往涉及非常复杂的体系及多种因素的综合作用，所以，在解决实际问题时现有理论所起的作用是很有限的。

第二节 金属离子阴极还原的可能性

原则上讲，只要电极电位足够负，任何金属离子都有可能电极上还原或电沉积。但是，若溶液中某一组分（例如溶剂本身）的还原电位比金属离子的还原电位更正，则实际上不可能实现金属离子的还原。例如，在近中性的水溶液中，就是在氢的过电位很高的金属上，当电位达到 -1.8 — -2.0 伏时，也会发生氢的猛烈析出，因此，凡是平衡电位比这个数值更负的一些金属离子就不可能被还原，如 K^+ 、 Na^+ 、 Al^{3+} 等。

在元素周期表中，金属基本上是按照活泼性顺序排列的，因此，可以利用周期表来说明实现金属离子还原过程的可能性。一般说来，若金属元素在周期表中的位置越靠近

左边, 则其在电极上还原及沉积的可能性也越小; 反之, 金属在周期表中的位置越靠右边, 则这些金属的还原过程越容易实现。在水溶液中大致以铬分族为分界线, 铬分族左方的金属不能在阴极上电沉积。铬分族诸元素除铬能较容易的自水溶液中电沉积之外, 钼、钨的电沉积都极困难, 但还是可能的。位于铬分族右方的金属元素都能较容易的自水溶液中电沉积出来(如表 2-1 所示)。

表 2-1

元素周期表

族 周期	I _A	II _A	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII	I _B	II _B	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	O		
三	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
四	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
五	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
六	Cs	Ba	稀土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

水溶液中有可能电沉积 氰化物溶液中可以电沉积

应用表 2-1 时应该注意, 如果电沉积过程不是简单金属水合离子在电极上以纯金属形式析出, 则分界线的位置可能有很大变化。例如, 可能出现下列几种情况:

1. 若阴极还原产物不是纯金属而是合金, 则由于生成物中金属的活度比纯金属小, 因而有利于还原反应的实现。最明显的例子是: 若采用汞作阴极, 则碱金属、碱土金属、稀土金属的离子都能自水溶液中还原而生成汞齐。

2. 若溶液中存在络合剂, 金属离子以比水合离子更稳定的络离子形式存在, 则金属电极体系的平衡电位变得更负, 为了实现还原反应就必须由外界供给更多的能量, 这显然不利于还原过程的实现。例如, 在氰化物电解液中, 只有铜分族及其右方的元素才能实现电沉积, 即分界线位置向右移动了。在含有其他络合剂的溶液中, 也可以观察到类似的现象。此外, 同一种络合剂对不同元素的影响是有区别的, 因此, 在含有不同络合剂的溶液中, 金属的活泼顺序也不会完全相同。

3. 在非水溶剂中, 金属离子的溶剂化能可能与水化能相差很大, 同时各种溶剂的分解电压也不同, 因此, 在水溶液中不能在电极上析出的金属, 可能在适当的有机溶剂中电沉积出来。例如, 铝、镁等金属可以从醚溶液中电沉积出来。

第三节 电结晶过程的动力学

电结晶过程是一个相当复杂的过程, 即使生成的电沉积层只是原有晶体的继续生长, 这一过程至少包括金属离子的“放电”以及长入晶格两个步骤。实际的电沉积过程往往还涉及新晶粒的形成, 因此情况还要复杂一些。能够影响晶面和晶核生长的因素很多, 如温度、电流密度、电极电位、电解液组成(络合剂、阴离子、有机添加剂等)等。

这些因素对电结晶过程的影响直接表现在所得电沉积层的各种性质上，例如，沉积层的致密程度、反光性质、分布的均匀程度、镀层和基体的结合强度以及机械性能等，因此，研究电结晶过程，有相当重要的意义。

当金属离子在很小的过电位 ($\eta_k < 100$ 毫伏) 下放电时，新品核形成的速度很小，这时电结晶过程主要是原有晶体的继续生长，若过电位较大时，就有可能产生新品核。为了便于讨论，首先讨论原有晶面的继续生长过程，然后讨论新品核的生长条件。

一、通过电流时晶面生长的基本模型

众所周知，晶面上占有不同位置的金属原子具有不同的能量。例如，在理想晶体的晶面上，金属原子可以占有如图 2-1 所示的 a、b、c 三种位置，其能量依次减低。显然，金属原子将首先占有能量最低的位置，因此晶面的生长只能在少数“生长点”（图 2-1 c 点的位置）或生长线（图 2-1 中相应于 b 点位置的单原子层阶梯）上进行。考虑到这种情况，晶面的生长就可能按照两种不同的历程进行：

1. 放电过程只能在“生长点”上发生（图 2-1 中过程 IV）。当晶面生长按照这种过程进行时，放电步骤与结晶步骤就合二为一了。

2. 放电过程可以在晶面上任何地点发生，形成晶面上的“吸附原子”（图 2-1 中过程 I），然后，这些吸附原子 ($M_{\text{吸}}$) 在晶面上游荡，并通过晶面上的扩散过程转移到“生长线”和“生长点”上来（图 2-1 中过程 II、III）。按照这种历程进行时，放电步骤与结晶步骤是分别进行的，而且金属表面上总存在一定浓度的吸附原子。

显然，只有先弄清晶面的生长过程究竟是按照哪一种历程进行，才有可能建立比较正确的晶面生长理论。为了阐明这个问题，可以在基本相同的温度下，比较同一金属的固态和液态表面上的交换电流数值。由于在液态电极表面上根本不存在电结晶步骤，故全部电极表面都能用来进行放电反应。如果固态电极表面上只能在少数生长点进行放电过程，则在同一金属的固态和液态表面上，测出的 i_0 数值应有很大差别。

最容易用来进行这一实验的金属材料是汞（熔点为 -38.89°C ）和镓（熔点为 29.78°C ）。用 45% 的高氯酸溶液，在汞的熔点附近测得的交换电流见图 2-2。由图可见，在固态和液态表面上 i_0 的

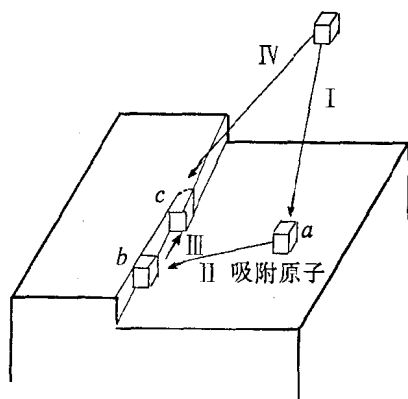


图 2-1 电沉积过程的可能历程

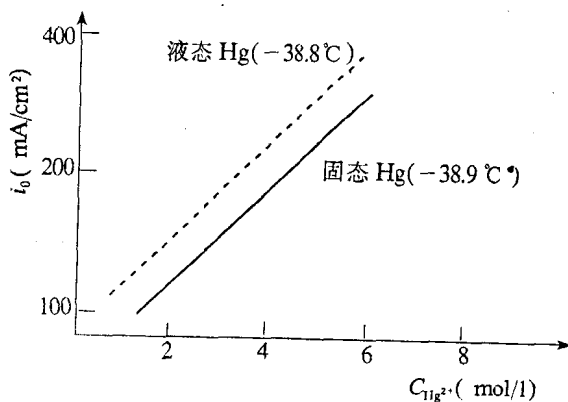


图 2-2 在 45% 的 HClO_4 中固态和液态汞电极上的交换电流

差别不超过 10%—20%。镓电极上 i_0 的数值要比汞电极上小得多，在固态 (28 °C) 和液态 (30 °C) 镓电极上， i_0 数值的差别也在实验误差范围之内。由此可以得出结论：在固态汞电极和镓电极表面上，放电过程都是可以在全部表面上进行的，即电结晶过程是按照上述第 2 种历程进行的。理论计算的结果表明，按照这种历程进行时，电化学反应的活化能比较低。

然而，如果认为上述结论具有一定的普遍意义，就需要进一步弄清一个问题，即由吸附原子的表面扩散速度所控制的结晶速度究竟有多大？特别是这一速度与放电速度比较能不能构成新的缓慢步骤。显然，可能出现下列两种极端情况：

(1) 如果吸附原子与晶格原子之间的交换速度很快，以致通过电流也不会破坏二者之间的平衡关系，那么，结晶步骤就表现为一种“快”的随后转化步骤。在这种情况下，吸附原子的表面覆盖度是一个与外界电流无关的常数，通过电流时也不会出现由于结晶步骤缓慢而引起过电位。

(2) 如果单位表面上的结晶速度比 i_0 小得多，则阴极极化时在放电步骤中形成的吸附原子来不及扩散到生长点上来，遂使吸附原子的表面浓度 ($C_{M吸}$) 超过平衡时的数值 ($C_{M吸}^0$)，并引起电极的极化，即所谓出现了“结晶过电位” ($\eta_{结晶}$)。若认为电化学反应的平衡未被破坏，又吸附原子的表面覆盖度 $\theta_{M吸} \ll 1$ ，则阴极极化时由于结晶步骤缓慢而出现的过电位为

$$\eta_{结晶} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M吸}}{C_{M吸}^0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\Delta C_{M吸}}{C_{M吸}^0} \right) \quad (2-1)$$

式中， $\Delta C_{M吸} = C_{M吸} - C_{M吸}^0$ 。当结晶过电位的数值很小时，式 (2-1) 还可以近似地写成

$$\eta_{结晶} = \frac{RT}{nF} \frac{\Delta C_{M吸}}{C_{M吸}^0} \quad (2-1)'$$

二、吸附原子的表面扩散控制

在许多电极上，吸附原子的表面扩散速度是不大的。如果电化学反应比较快，则电结晶过程的进行速度将由吸附原子的表面扩散步骤控制；如果电极体系的交换电流较小，则往往由电化学反应和表面扩散步骤联合控制。

通常导致电结晶步骤缓慢的原因大致有：吸附原子的表面浓度低，或者是生长点的表面密度很小，以致吸附原子的扩散途径比较长，等等。当然，这几种原因也可能同时存在。

现在讨论吸附原子的浓度变化情况。图 2-3 表示电极表面上的一个典型台阶，在这个台阶附近进行着表面扩散过程。若

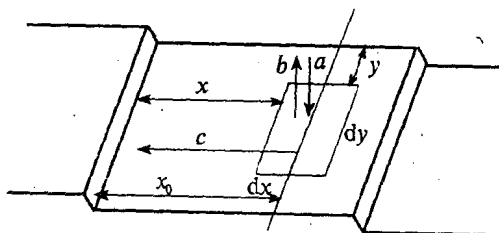


图 2-3 表示电流和吸附原子表面分布的电极表面模型

a—阴极电流；b—阳极电流；
c—表面扩散流量；x、y—距离