

Tie De Dianjie He Diandu

铁的电解和电镀

赵秦生 张皑 编著

人民交通出版社

内 容 提 要

本书在广泛参考国内外有关文献的基础上，结合作者的科研工作，对电解质溶液的电解和电镀的原理及最新方法，作了系统的叙述和概括，特别是对于铁的电解沉积、直流镀铁、不对称交流一直流电常温镀铁，作了更为详细的探讨。书中还附有若干汽车零部件镀铁修复的实例，因而也具有较高的实用价值。

本书可供从事电解、电镀和其他电化学工作的技术人员及修理工人使用，亦可供大专院校有关专业师生参考。

铁 的 电 解 和 电 镀

赵秦生 张 皓 编著

人民交通出版社出版
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售
人民交通出版社印刷厂印

开本：850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张：7.125 字数：181 千

1986年3月 第1版

1986年3月 第1版 第1次印刷

印数：0001—3,550册 定价：2.00 元

目 录

第一章 电解的基本理论	1
1.1 概论	1
1.2 电化学名词简介	3
1.3 电解沉积	6
1.4 离子离解	9
1.5 缓冲剂	10
1.6 溶液的 pH 值	11
1.7 法拉第定律	12
1.8 电流效率	13
1.9 电流密度	16
1.10 电镀时间的计算	16
1.11 变极电流电解	17
第二章 电极过程基本理论	24
2.1 电极电位	24
2.2 电极的交换电流	25
2.3 能斯特公式	27
2.4 标准电位	28
2.5 电极的零电荷电位	30
2.6 金属离子的放电过程	31
2.7 电化学动力学	31
2.8 扩散动力学与浓差极化	35
2.9 吸附对极化的影响	39
第三章 离子在水溶液中的电化学行为	43
3.1 氢离子和氢氧根离子的放电	43
3.2 氢与氧析出的超电压	47

3.3	氢和氧的电极电位与 pH 值的关系	49
3.4	金属的平衡电位及其在水溶液中的电化学行为	49
3.5	置换沉淀	54
第四章	金属的阴极析出与电结晶过程	57
4.1	金属的阴极析出	57
4.2	电结晶过程	63
4.3	新相生成引起的极化现象	65
4.4	沉积物的分布	66
4.5	金属在阴极上呈粉末状析出	68
4.6	氢在金属中的溶解	70
第五章	阳极过程	75
5.1	概述	75
5.2	金属的阳极溶解	76
5.3	合金的阳极溶解	77
5.4	电解铁的阳极过程	78
第六章	铁的电解沉积	80
6.1	电解铁的性质	80
6.2	电解铁的用途	84
6.3	电解铁用电解质的选择	85
6.4	以硫酸亚铁为主的电解液	88
6.5	以氯化亚铁为主的电解液	89
6.6	硫酸亚铁和氯化亚铁混合电解液	92
6.7	氟硼酸盐电解液	93
6.8	铁的电铸	94
6.9	铁粉的电解制备	96
6.10	铁合金的电解沉积	98
6.11	无电镀铁法	100
第七章	直流镀铁	102
7.1	概述	102
7.2	直流镀铁的电镀槽	103

7.3	高温镀铁氯化物电解液的特点	104
7.4	氯化物电解液的制备	108
7.5	废旧零件镀铁前的准备	111
7.6	镀铁	117
7.7	镀铁后的加工	119
7.8	铁镀层质量控制	120
7.9	电解液中杂质的影响及排除	122
7.10	阳极	125
7.11	高结合强度铁镀层的获得	126
7.12	电镀槽的管理	130
7.13	镀层质量不良及改进措施	132
第八章	不对称交流一直流电常温镀铁	134
8.1	特点和优越性	134
8.2	应用范围	139
8.3	基本设备和车间布局	140
8.4	刻蚀液及电解液的配制、使用和维护	149
8.5	常用添加剂的使用及其机理	162
8.6	镀件的准备过程	167
8.7	镀件的阳极刻蚀	176
8.8	浸渍	180
8.9	施镀过程和规范的选定	181
8.10	镀后处理	190
8.11	修复件举例	190
8.12	特厚镀层及圆管内壁的施镀	194
8.13	交直流常温镀铁操作规程	195
8.14	电源操作规程	198
第九章	铁电解液的化学分析	200
9.1	二价铁含量的分析	200
9.2	铁的总含量和三价铁含量分析	201
9.3	三价铁的络合滴定法	202

9.4	游离酸含量分析	203
9.5	氯化物含量分析	203
9.6	硫酸盐含量分析	205
9.7	铵盐含量分析	205
9.8	钙盐含量分析	207
9.9	锰盐含量分析	208
附录 1	与电解和电镀有关元素的电化当量	210
附录 2	某些电极反应的标准电位	211
附录 3	美国通用单位与国际单位的换算	212
参考文献		215

第一章 电解的基本理论

1.1 概 论

本书所说的电解，主要是指金属的电解沉积和电镀。电镀是电解沉积的一种应用，它们的基本原理是相同的。电解沉积是一种将金属沉积在金属表面或其他导电表面的电化学过程。

在化学上，常把在溶解或熔融状态下能导电的物质叫做电解质，不能导电的物质叫做非电解质。盐类、碱类、酸类等都是电解质，蔗糖、酒精以及大部分有机化合物都是非电解质。电解质在一定条件下表现出的导电性，是由于它们溶解于水或受热熔化时产生了自由的带电离子的缘故。电解质产生自由离子的过程，叫做电离。非电解质不能电离，因此非电解质没有导电性。

论述电解质电离现象的学说叫电离学说，其主要内容可以归纳为：

(1) 在水溶液中，或在熔融状态下，电解质的分子能程度不同地电离成自由离子。离子可以由一个原子形成（例如各种金属离子），也可以由几个原子形成（例如氢氧根离子、硫酸根离子等）。

(2) 每一种电解质都能电离生成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。溶液（或熔体）里阳离子所带的正电荷的总和与阴离子所带的负电荷的总和相等，因此溶液（或熔体）整体不显电性。

值得着重指出的是，电解质的分子电离成离子的过程，不是在电解质溶液里通入电流后发生的，而是在电解质溶于水时或熔化时同时发生的。

电解质溶于水后，它的分子或多或少地电离成带正电荷的阳

离子和带负电荷的阴离子，这些离子在溶液中自由地、杂乱地运动着。

如果在电解质溶液里插入两块金属板（见图 1-1），并分别用金属导线和电池（或其他直流电源）的两个电极相连接。这时电解质溶液里离子的运动，立刻变得较有秩序，带负电荷的阴离子向着那块和电池正极相连的金属板（阳极）移动；带正电荷的阳离子向着那块和电池负极相连接的金属板（阴极）移动。当阴离子接触到阳极时，它把多余的电子传送给阳极，变为不带电荷的中性原子（或带负电荷少的阴离子，或甚至成为带正电荷的阳离子）；当阳离子接触到阴极时，从阴极获得它所缺少的电子，也变为不带电荷的中性原子（或带正电荷少的阳离子，或甚至变为带负电荷的阴离子）。这种现象，叫做离子的放电。由于离子的放电伴随着电子的转移，是一种属于分解类型的电化学反应过程。这种电解质受电流的作用，发生化学反应的过程，叫做电解。

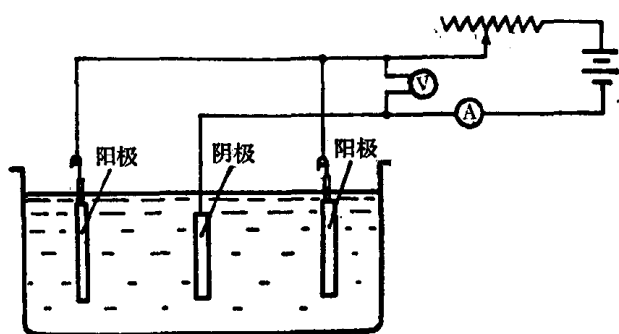


图1-1 电解装置示意图

在阴极极板上，金属阳离子放电变为金属的过程，叫做金属的电解沉积。利用电解法在某些金属或其他导电表面镀上一层金属，以增加其厚度、美观或防腐蚀性的过程，工业上称为电镀。

使电荷在金属—电解质溶液界面传递的动力，是加在阴极和阳极上的电位差。在通常的电解过程中，加于阴极和阳极之间的电位差值在2~16V之间。在工业上电源一般采用变压—整流装置

或直流发电机。在规模较小的实验室，也可采用蓄电池或干电池组。

1.2 电化学名词简介

电化学 研究电能与化学能相互转化的科学。

电子(e) 带负电荷的基本粒子，是原子的组成部分。当原子失去一个或数个电子时，原子变为带正电的阳离子；当原子得到电子时，原子变为带负电的阴离子。

离子 得到或失去一个或数个电子的原子或原子团，因而带负电或正电。

阴离子 带负电的原子或原子团（根），在电解时阴离子被吸引至阳极。

阳离子 带正电的原子或原子团，在电解时阳离子被吸引至阴极。

放电 离子在电极上得到或失去电子的过程。

阴极 接直流电源负极的电极。电解过程中，阴极上有阳离子放电，或形成阴离子，也可以发生其他还原反应。电解沉积就是金属离子在阴极上放电而沉积出金属的过程。

阳极 接直流电源正极的电极。电解过程中，阳极上有阴离子放电，或有阳离子形成，也可以发生其他氧化反应。

惰性阳极 在电解条件下不溶于电解质的阳极。

参比电极 选定的某一特定的电极电位差，用以测定其他电极的电位。

电极电位 以某一标准电极电位差作参比电位所测得的电极与其紧邻电解液之间的电位差。

静电极电位 当电极与电解液之间无净电流通过时测得的电极电位。

平衡电位 就某一电化学反应而言，当电极与电解液处于平衡时的静电极电位。

标准电位 电极与处于标准状态下的电解液（在此电解液中化学反应各组分处于标准状态）接触时的平衡电极电位。离子组分的标准状态是离子活度等于 1。

电化序 各种电化学反应按其标准电极电位顺序排列的表格。通常把各种金属按其标准电极电位排列的顺序称为电化序。

动态电极电位 当电流通过电极与电解液之间时测得的电极电位。

电铸 用电解沉积法在模具上制造或复制器件的过程。此过程完成后，模具可与沉积物完全或部分分离。

电解精炼 将粗金属做成的阳极进行阳极溶解并在阴极上沉积出纯金属的过程。

电解提取 从矿石或其他物料制备的溶液中，采用不溶性阳极电解沉积金属的过程。

电解抛光 在适当的溶液中对工件进行阳极处理，以改善其表面光洁度。

阳极液 阳极附近的那部分电解液。如果使用了隔膜，则隔膜阳极一侧的电解液称为阳极液。

阴极液 阴极附近的那部分电解液。在使用隔膜时，指隔膜阴极一侧的电解液。

pH值 电解液中的游离氢离子的浓度通常用 pH 值（意即氢离子指数）表示，其值为氢离子有效浓度的负对数。pH 值低时氢离子有效浓度高，pH 值高时氢离子浓度低。按溶液的 pH 值大致可将电解液分为三类：（1）pH 小于 2 的称为酸性电解液，例如铜和铬的酸性电解液；（2）pH 值介于 2 ~ 8 之间为中性电解液，镍电解液和低温镀铁电解液通常属于此类；（3）pH 值高于 8 为碱性电解液，各种金属的氰化物电解质就属于碱性电解液。在电解沉积过程中，控制适当的 pH 值是保证过程顺利进行的重要条件。

pH指示剂 一种当溶液的 pH 值改变时颜色发生变化的物质。

缓冲剂 一种往溶液中添加的物质，它使溶液在添加酸或碱

时能保持氢离子浓度不发生大的变化，即保持 pH 值恒定。每种缓冲剂均有其有效的 pH 值范围，超过此范围缓冲剂不再起作用。

添加剂 为改变沉积物性状而往电镀液中添加的物质，其加入量通常较小，往往是有机物或胶体。

表面活性剂 一种可溶性或胶体物质，甚至当它的浓度很低时，也能影响溶液的表面能。

活度 校正了与理想溶液定律偏差后的离子浓度，又称为有效浓度或热力学浓度。其值等于浓度与活度系数的乘积。

电解槽 实现电解反应的装置。通常包括一个容器、两个或更多的电极及一种或一种以上的为电解质。

槽电压 电解时电解槽阴极和阳极间的总电压。它等于：
(1) 电化学反应的平衡电位；(2) 因电阻引起的电压降 IR ；(3) 电极极化之和。

分解电压 电化学过程能以明显速度进行所需的最低电压（不包括 IR 电压降）。

IR 电压降 按欧姆定律 $E = IR$ 在电阻 R 上产生的电压降。 E 的单位为 V ， I 的单位为 A ， R 的单位为 Ω 。

极化 电解时电极电位的变化。在电解时阳极的电位总是变得较其相应的静电位正，而阴极的电位总是变得较其相应的静电位负。极化值等于其静电位与动电位之差。

超电压 使电化学反应在电极上有效进行所需的电极电位。它总是超过该反应的平衡电位。超过平衡电位的那部分不平衡的电位称为超电压。

去极化 电极极化的减少。

去极化剂 引起电极去极化的物质。

电化当量 通过一单位电量（例如1法拉第， $1\text{ A}\cdot\text{h}$ 或 1 C [库仑]）时参加某一电化学反应的物质（元素、化合物、根或离子）重量。

电流效率 按法拉第定律使该电化学反应有效进行的那部分电流。例如在电解沉积中指用于沉积或溶解金属的那部分电流；

其余部分通常消耗在析出氢气或氧气。

电压效率 某一电化学过程的平衡反应电位与槽电压的比值。

电能效率 电流效率与电压效率的乘积称为电化学过程的电能效率。

法拉第 电量单位，等于 96520C，为使一化学当量物质参加电化学反应所需的电量。

脱脂 从镀件表面脱除油脂。

隔膜 一种多孔或渗透性膜，它使电解槽的阳极室和阴极室隔开，或使之与中间室隔开。

刻蚀 用一种溶液（常称刻蚀液）除去金属表面的氧化物或其他化合物的过程。

电解刻蚀 当电流通过金属和刻蚀液时进行的刻蚀。

阳极刻蚀 被处理金属作阳极时的电解刻蚀。

阴极刻蚀 被处理金属作阴极时的电解刻蚀。

氢脆性 在刻蚀、清洗或电解沉积过程中由于吸附氢而引起的金属脆性。

均镀能力 一种电镀液或一组施镀条件使金属在微孔或划痕处沉积的能力，又称微观分散能力。

深镀能力 一种电镀液或一组施镀条件使沉积金属的分布较原始电流分布较为均匀的能力。

置换沉淀 一种金属从溶液中置换另一种金属的反应。例如： $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ 。

钝化 某些负电性金属在阳极极化时，由于形成不溶于溶液的氧化膜层而不发生阳极溶解的现象。

1.3 电 解 沉 积

为了对电解沉积有初步了解，我们先来研究从硫酸铜溶液中电解沉积金属铜这个简单例子。

当硫酸铜溶于水时，它离解为离子：

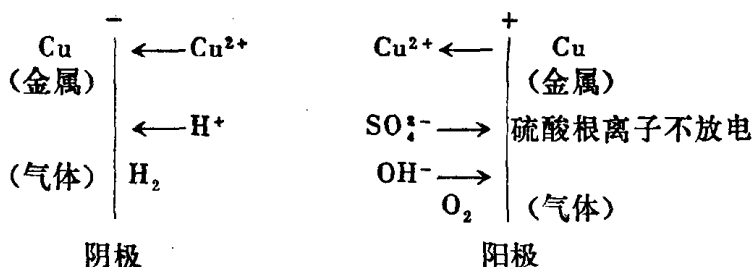


水本身也在某种程度上离解：

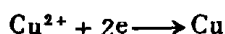


这些离子在溶液中可以彼此独立存在，但它们的电荷必须是平衡的，即正电荷数必须等于负电荷数。

将两个电极插入硫酸铜溶液，并在两电极上加上电位差（槽电压），离子将在此电位差的影响下发生迁移。带正电荷的离子移向阴极，带负电荷的离子移向阳极。

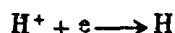


在阴极上要么可能是铜离子 (Cu^{2+}) 放电，要么可能是氢离子 (H^+) 放电。铜离子将优先放电，因为它较氢离子在较小的电极电位差下即可电解沉积。在阴极的表面，铜离子的正电荷被从阴极上得到的电子所中和，生成铜原子：



然后，这些铜原子被结合到阴极表面的结晶结构中去。

随着槽电压的增加，铜离子放电的速度也相应增加。最后槽电压可增到足以使氢离子也共同放电。总电流与用于沉积铜的电流的差值，即是用于沉积氢的电流。

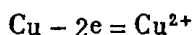


大部分氢呈气体由阴极表面逸出，仅有一小部分进入阴极结晶构造。阴极沉积物和基体所吸附的氢。可导致氢脆性。

在阳极上进行的反应与选用的阳极材料有关。阳极可用铜做成，也可以用某些不溶性金属或其他材料做成。

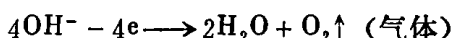
采用铜阳极的情形

如上所述，带负电的离子（ OH^- 和 SO_4^{2-} ）向阳极迁移，当阳极电位足够大时，它们会发生放电。但对采用铜阳极的硫酸铜电解液而言，并不会发生 OH^- 和 SO_4^{2-} 离子的放电，发生的是铜阳极溶解，产生的铜离子进入溶液，从而弥补因铜在阴极沉积而消耗掉的铜离子。



在阴极上给出的电子通过外接导线和直流电源循环到达阳极。

铜的溶解通常是占优势的阳极反应，此过程进行所需要的电位较其他可能进行的反应要低。如果增加槽电压，则其他反应也能发生，其中最重要的反应是氢氧根离子放电而产生氧气析出：



硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）也被吸引至阳极，但它们通常不放电。使 SO_4^{2-} 放电的电位相当高，往往超过电解沉积通常所用的电压，同时还需要有其他条件。

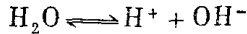
如果铜在阴极上的沉积与铜在阳极上的溶解均以100%的效率进行，则电解液中铜的总量将保持恒定。但是，当铜在阴极上沉积时，阴极附近溶液中的含铜量将减少，而阳极附近的溶液中将含有过剩的铜。

尽管离子的迁移有助于保持均匀的电解液组成，但当电解电流相当大时，铜从阴极附近溶液沉积的速度会大于其补充速度。为避免这种情况，通常采用空气搅拌或机械搅拌，以保持电解液组成均匀。

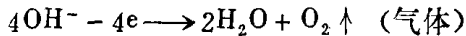
采用惰性阳极的情形

惰性阳极（或不溶性阳极）是不溶于电解液的阳极，它通常用铂、镀铂的钛、金、石墨或不锈钢制成。当然，说它不溶并不是绝对的，现代实验证明这些阳极只是溶解得非常慢。

当在铜的电解沉积中采用不溶性阳极时，通常的阳极过程是氢氧根离子放电并放出氧。氢氧根离子是由水的离解产生的：



在阳极上



氢氧根离子的放电导致溶液中氢离子增多（以后我们会谈到，当溶液温度一定时，溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积为一常数），溶液变为酸性（即pH值下降）。此外，由于铜离子在阴极上放电析出，而又未从阳极得到补充，溶液中的铜离子浓度将下降。要保持溶液中铜离子浓度，必须向溶液中添加硫酸铜晶体。在电解沉积中采用惰性阳极的另一缺点。是在阳极上可能发生破坏电解液重要组成（例如添加剂和有机缓冲剂盐类）的氧化反应。

1.4 离子离解

前面已经指出，当硫酸铜溶解于水时，离解为铜离子和硫酸根离子。当酸、碱、盐溶解于水时，即发生离子离解。在多数情况下，除物质溶解外并不发生什么可见的变化。如果被溶物是有色的，可在某程度上使溶液变色。

虽然离解是一个可逆过程，但并不是所有物质都以同一程度进行离解。例如，某些物质可离解90%，而另一些只离解10%，亦即仅有10%的物质分裂为离子。离解度随物质在溶液中的浓度和其他物理因素（如温度）的变化而变化。

溶液的导电性能取决于离子浓度，而不取决于总浓度或分子浓度。未离解的分子是不导电的。对酸类而言，离解度随稀释程度而增加。这就是为什么稀硫酸较浓硫酸具有较高导电性的原因。也正是因为这个原因，硫酸由于其氢离子浓度高，其反应性和酸性均较强；而硼酸之类的物质由于电离度较小，其反应性和酸性较弱，导电性不良。

象硫酸铜这样的盐类和象氢氧化钠这样的碱类，即使在高浓度时也能在水溶液中完全离解。浓溶液的不良导电性是由于每个

离子均被带相反电荷的离子组成的外壳包围，从而限制了离子在
外加电压下的迁移。此效应也随溶液的稀释而变弱。

一种离解度较弱的酸（例如硼酸）可以说具有某种“保留酸
性”。即当把一种碱加到此酸中时，被碱中和掉的氢离子会由原
先未离解的那部分酸的离解来补充。象这样的溶液，添加少量碱
对其氢离子浓度和溶液pH值只有很小的影响。

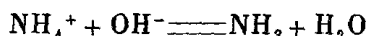
1.5 缓 冲 剂

缓冲剂是一些在溶液中仅部分电离的化学试剂。将缓冲剂加
入电解液，可减小在添加酸和碱时对溶液pH值的影响。

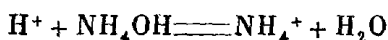
在电解沉积过程中，采用具有稳定pH值的电解液是有利的。
最容易的方法是向溶液中添加缓冲剂。缓冲剂通常是由弱酸或弱
碱及其盐类的混合物组成。当溶液中氢离子或氢氧根离子浓度变
化时，缓冲剂靠其相应的离解或结合来减少pH值的变化。

在不少电解沉积过程中，使阴极表面电解液层保持缓冲作用
是很重要的。在阴极上由于氢的析出使阴极电解液层的氢氧根离
子过剩（铁的电解沉积即属此例），在没有缓冲剂存在时，pH值
上升。随着阴极电解液层pH值的升高，溶液中的金属离子可以水
解成氢氧化物而沉积到阴极表面，从而影响阴极沉积物的质量。

在个别电解沉积铁的电解液中，添加铵盐就是起缓冲剂作用
的。在添加 NH_4Cl 的情况下，当 OH^- 浓度高到有可能使铁电
解液中存在的 Fe^{3+} 呈 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出时，由 NH_4Cl 离解得到的
 NH_4^+ 离子可使 OH^- 离子按下式消耗掉：



从而减少电解液中 OH^- 的浓度，使电解液的pH值保持较为恒
定，不会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，保证电解沉积铁的质量。在加盐酸调节铁
电解液的酸度时，溶于铁电解液的 NH_3 （即 NH_4OH ）可使加入的
部分 H^+ 按下式中和：



使电解液中的氢离子浓度不增加过多，避免铁的电流效率下降。

从上例我们可以看到，无论铁电解液中的 OH^- 或 H^+ 离子浓度增加时，由 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 形成的缓冲剂体系均能减少溶液pH值的变化。向镀镍溶液中添加硼酸以形成硼酸/硼酸盐体系，也是利用缓冲剂的例证。

但是，并不是所有的电解液中都要添加缓冲剂。在通常采用的氯化亚铁镀铁液中，在电镀过程中电解液的酸度不断下降，可能导致 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出。然而在实际中并不一定需要添加任何缓冲剂，而是采用向电解液添加稀盐酸，以保持溶液的弱酸性。

1.6 溶液的pH值

溶液中游离的氢离子浓度通常是用pH值来表示的，因此它表示一个溶液的有效酸度和碱度。完全离解的强酸溶液的 $\text{pH} = 0$ 。强碱溶液的 $\text{pH} = 14$ ，中性溶液的 $\text{pH} = 7$ 。在水溶液中，小部分水分子离解为氢离子和氢氧根离子。氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积是一个常数，因此如果增加氢离子浓度（溶液变得更加酸性），氢氧根离子的浓度将相应减小。在中性溶液中，氢离子和氢氧根离子的数目是相等的。酸性溶液含有过剩的氢离子，而碱性溶液却缺少氢离子，即氢氧根离子过剩。pH值表是以氢离子浓度为基础而建立的。由于氢离子浓度的真实数值相当低，所以通常用其负对数来表示pH值，即

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

式中 $[\text{H}^+]$ 表示氢离子的有效浓度，单位为 mol/L 。

水是中性的，其氢离子浓度为 0.0000001 或 10^{-7}mol/L 。为简便起见，令水的 $\text{pH} = 7$ 。如前所述，酸性溶液的pH值较低，相反，碱性溶液的pH值较高。

pH值变化一个单位，表示氢离子浓度增加或减小10倍。例如：

$$\text{pH}4 = 0.0001\text{mol/L}$$