金属表面处理与防护原理

〔英〕 D. R. 盖布 著

王尧祖 霍银坤 王铁男 译

欧效梅 校

机械工业出版社

本书论述金属表面各种防腐镀层：电镀层、热镀镀层、扩散镀层、非金属涂层、真空镀层、氧化和转化涂层。书中介绍了这些镀层的操作技术；应用范围；镀（涂）层性能测试方法；保护金属的机理，还介绍了腐蚀电化学理论和镀层腐蚀金相学。

本书可供金属防腐方面的工程技术人员及大专院校理工科师生（特别是冶金专业和金属表面处理专业的大学师生）参考。

Principles of Metal Surface
Treatment and Protection
D. R. GABE
SECOND EDITION
PERGAMON PRESS
1978

金属表面处理与防护原理
〔英〕D. R. 盖布 著
王尧祖 霍银坤 王铁男 译
欧效梅 校

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）
（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）
中国农业机械出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 850×1168 1/32·印张 6 3/8·字数 163 千字
1986年3月北京第一版·1986年3月北京第一次印刷
印数 0,001—7,395·定价 1.90 元

•

统一书号：15033·6285

8610715

目　录

第一版序言
第二版序言
1. 防护领域 …… 1
1.1 引言 …… 1
1.2 涂层的应用 …… 4
1.3 物理化学基础 …… 6
1.3.1 电极电位 …… 7
1.3.2 法拉第定律 …… 10
1.3.3 极化 …… 12
1.3.4 表面化学 …… 16
1.3.5 电泳 …… 18
1.4 各种保护方法的比较 …… 20
1.5 表面预处理 …… 21
2. 电沉积 …… 26
2.1 工艺与控制 …… 26
2.1.1 设备和材料 …… 26
2.1.2 控制 …… 27
2.1.3 阳极特性 …… 29
2.1.4 表面预处理 …… 30
2.2 电镀系统 …… 31
2.3 电镀层的特性与应用 …… 43
2.4 合金电镀 …… 46
2.5 电沉积理论 …… 53
2.6 非水镀和化学镀 …… 63
2.6.1 熔盐 …… 63
2.6.2 有机溶剂 …… 64
2.6.3 化学镀 …… 65

2.7 塑料上的镀覆……66
2.8 电泳镀……68
2.9 电镀复合材料……70
3. 热浸镀工艺 ……72
3.1 原则……72
3.2 表面预处理……73
3.3 间歇镀层工艺……75
3.4 连续浸镀工艺……75
3.5 镀层性质和用途……79
4. 扩散镀层 ……82
4.1 原理……82
4.2 渗镀……83
4.3 金属包层……86
4.4 真空沉积……87
4.5 气相沉积—热解……89
4.6 金属喷镀……90
4.7 扩散镀层的结构……92
4.8 表面硬化……99
5. 非金属涂层……102
5.1 引言 ……102
5.2 油漆的成分 ……102
5.3 油漆涂层体系 ……105
5.4 真漆 ……107
5.5 塑料涂层 ……109
5.6 橡胶和弹性体 ……110
5.7 搪瓷 ……111
5.8 临时保护涂层 ……112
6. 氧化和转化涂层……115
6.1 引言 ……115
6.2 阳极氧化 ……117
6.3 铬酸盐处理 ……126
6.3.1 铝 ……126

6.3.2 镁 ……129
6.3.3 锡 ……129
6.3.4 锌和镉 ……130
6.3.5 铜和银 ……131
6.4 磷化处理 ……132
6.4.1 磷酸盐转化涂层 ……132
6.4.2 磷酸盐磷化底漆 ……137
6.5 不用锡的钢 ……138
7. 检验和选择 ……142
7.1 引言 ……142
7.2 冶金学检验 ……142
7.3 化学测试 ……145
7.3.1 镀层成分测定 ……145
7.3.2 镀层厚度测定 ……146
7.3.3 孔隙度测量 ……147
7.3.4 腐蚀试验 ……148
7.4 技术规范 ……150
7.5 涂层选择 ……152
7.6 涂层保护实例 ……155
8. 防腐蚀理论 ……159
8.1 引言 ……159
8.2 极化图 ……160
8.3 简单的涂层保护 ……165
8.4 极性改变 ……171
8.5 镀层腐蚀的金相 ……173
附录 防护系统的经济估价 ……177
单位换算表 ……189
参考文献 ……190

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com

1. 防 护 领 域

1.1 引　　言

金属腐蚀是造成金属构件损坏的主要原因，虽然，腐蚀不象某些典型的断裂那样惊人或具有灾难性。但是，由于腐蚀的普遍性，也许更加危险。经常有人计算每年的腐蚀损失。例如，早在1920年Robert Hadfield爵士估计，每年全世界由于钢铁生锈而造成的损失价值达7亿多英镑，其中不包括投资和维修更换费用。最近，Vernon计算1965年英国腐蚀及其防护损失总共耗费6亿英镑左右，价值相当于英国当年生产钢铁的总费用。同一年，尤林把美国和英国进行对照，指出腐蚀对这两个国家国民经济所造成的总损失为全体国民每人每年12英镑。1971年贺尔委员会报告指出，在英国腐蚀及其保护耗费的价值为1365兆英镑，约占国民生产总值的3.5%，其中大约四分之一的损失本是可以免去的。但是，通货膨胀不可避免地又使损失的绝对值大大提高了。显然，要求防腐的经济理由是很有说服力的。

腐蚀可看作是金属与周围环境的反应，反应结果不是金属损失在环境中，就是损失在氧化物中间相中，因而整个金属部件降低了机械强度和延展性，性能大大变坏。实际上，控制腐蚀反应或取决于环境，或取决于金属本身。控制环境包括控制周围环境的成分；降低大气的温度；脱去电解质中的氧；冲淡酸度和碱度；杀菌；降低温度或者添加专门的化学药品来抑制腐蚀反应。这些可以作为减少腐蚀的主要措施，但是，因为它们常常只适合某种情况，故本书不作为重点。

从生产角度看，最理想的是制造出一种金属或者合金，用这种金属制造产品，在一定程度上能耐各种环境的腐蚀。这样减少

8610715

腐蚀损失通常只与退火技术条件有关，这时，我们立即会想到几个实例：为了耐海水腐蚀，在70/30和60/40锌铜合金（海军黄铜或海军铜）中加入1%锡；在低碳和中碳钢中加入少量的铬和铜（所谓低合金高强度钢 *Cor-Ten* 钢），这种钢能形成具有磁性而且稳定的锈层，使得腐蚀产物本身具有保护作用；把铬和镍加到低碳钢中制造出种种不锈钢。采用锡黄铜和低合金高强度钢是一种既提高金属耐蚀性又不明显影响合金机械性能的廉价防腐法。但是，生产不锈钢相对来说是花钱多的。当然，随之而来的是机械性能显著改善。在机械性能上如果用普通钢能满足工艺要求，那么采用不锈钢就是一种浪费。

与此相反，金属表面处理对改进耐蚀性特别有效。通常不影响主要的机械性能，而只消除致命的缺点。此外，表面处理可以用来进行零件的机械加工和任何情况下的精加工。这样可以不用额外花钱来生产比较稀有的合金，省下来的钱可以用来提高质量，更好地满足用户的需要。所以，诸如软钢这样比较廉价的金属可满足工件整体的机械性能要求，而象铬或锡等比较昂贵的金属可达到工件预定的表面性能要求。

选择镀层材料不仅应根据外观要求或操作要简易的原则，而且还取决于施工目的。如果保护的目的是抑制不希望有的基底金属腐蚀产物，那末金属镀层就不必要了，而非金属涂层则比较合适。油漆是较廉价的涂层，具有容易更新的优点。但是，如零件使用总寿命超过20年，最好一开始就采用永久性保护涂层。无论塑料还是清漆常常会失去粘结力，产生多孔性，而金属包层是一种很好的方法，而且从审美观点讲，可以形成图案美观的表面，但要多花一些钱。上述涂层基本上都是惰性的。

金属生成稳定氧化膜的例子很多，这种氧化膜在特定环境中可以稳定下来，可以通过化学处理使金属本身起保护作用。鉴于铬和铬合金的氧化膜是稳定的，有韧性，在机械磨损后有自行恢复的本领，一般来说是一种能起保护作用的氧化膜。而其它一些金属氧化膜，如铝、钛、锡、锌等氧化膜，仔细地经过化学处理

3170108

或电化学处理后可以更稳定。铝在酸性大气中生成厚的、体积大的氧化铝膜，可是，在阳极氧化处理之后，这一层氧化膜变得薄而坚硬，而且能染色，锡的氧化物在含硫的环境中是不稳定的，因为在腐蚀反应中氧化物能转化为黑色的硫化物，但可以用铬酸进行稳定化处理。在后一种情况下，氧化膜中存在的合金元素帮助生成一种二氧化物膜层。

用金属镀层保护基底金属的方法成功与否取决于这两种金属组成电偶的性质，即这种镀层是正电性还是负电性——相对基底金属是阴极还是阳极。尽管镍对铁是阴极，与此相反，锌对铁却是阳极，但用镍和锌两种金属作镀层都能对钢进行良好的保护。镍保护钢是根据钢不再与腐蚀环境直接接触这一事实，因此，“无孔隙”是镍保护钢的必要条件。与铁比较，镍在许多环境中更耐腐蚀，而且不生成大量难看的象锈一样的产物（三氧化铁的水合物）。然而，锌比钢更活泼，所以，锌先受腐蚀。因此，牺牲锌而保护了钢。锌作镀层的优点是腐蚀产物（氧化锌）的体积大，本身能抑制进一步腐蚀。本例中，基底金属表面上氧化锌代替了氧化铁，除了无关紧要的白色氧化物以外，腐蚀作用不是加速了，而是随时间推移而减慢。

要使保护取得成功，必须理解腐蚀的电化学过程。金属阳极性溶解的同时必定发生等量反向的阴极反应，电路中电流通常是通过电解质与金属接触而接通。在腐蚀电化学电路中，必须要从一处，最好从几处来中断电化学过程，保护就会成功。用一种牺牲阳极代替被保护金属的腐蚀，仅仅是改变腐蚀电路中的电流方向。至于金属镀层，这种改变也是暂时的，因为一旦镀层完全溶解或者被腐蚀，基底金属就再次暴露在腐蚀环境中。有选择性的控制电极反应或增加电解质导电电阻通常更方便。目前在电解质中使用缓蚀剂是更普遍的方法。由于气相缓蚀剂吸附在阴极表面或吸附在阳极表面，可以有选择地抑制电极反应。在这种情况下，单分子层起到金属表面和电解质之间的绝缘作用。另一方面，缓蚀剂可以从溶液中除掉去极化剂——电极反应的加速剂，去极

化剂主要是溶解氧。

1.2 涂层的应用

金属镀层方法适用于所有的工程，其中相当一部分可用非金属涂层代替，如塑料或聚合物。从镀层产品的数量看，电镀应该占镀层工艺首位，对于特殊的用途，发展了更复杂的镀层工艺，在这方面，成本和质量显然比数量更重要。

金属镀层的方法可列举如下：

(a)电镀　所有金属都能用某种电解液来进行电镀，但是，在大多数情况下，不考虑非水电镀液（有机溶剂或熔盐），所以象铝、钛这样的金属就排除在外。电镀工艺可以是连续的，也可以是间歇的，电镀马口铁（薄钢板上镀锡）速度可以很快。在英国，锡是电镀行业使用的主要金属（大约每年消耗9000t），其中90%是用于马口铁，镍和锌第二（大约每年消耗5000t）。其他金属包括锌估计每年消耗500t；铜每年消耗2000t；铬每年消耗500t；金每年消耗4t；银每年消耗200t，铬镀层是已知镀层中最好的，但实际上只在较厚的镍或铜的基底上镀薄薄的一层。耐磨性镀层还可以用于润滑硬金属（铬）或自润滑软金属（铅锡基合金）。

(b)化学镀或非电镀　金属经常在某种催化剂的作用下，从溶液中沉淀出来，这种水溶液还原工艺可促成在金属表面生成镀层。沉淀的速度通常是缓慢的，恒定的，因而这种工艺一般固定不变。镍镀层是化学镀中最重要的金属镀层，但是其他金属也可用作化学镀，尤其是塑料制品的初级镀层，在传统电镀中，常用除镍以外的金属制作初级镀层。

(c)热浸镀　顾名思义，这种镀层是用连续操作或间隙操作把液态金属镀到基底金属上。该工艺的主要特点是生成一层合金层，所以镀层粘结力通常很强。热浸镀最适合于低熔点金属，如锡、铅、锌、铝和要求较厚的镀层的情况(>0.01mm)。这种工艺的缺点是镀层工艺难控制，不能制造令人满意的薄镀层。软钢带

上镀锡（用来作罐头和容器的马口铁）和软钢带上镀锌（镀锌钢）是目前最好的热浸镀产品，但是用量正在减少。有些金属经熔融金属镀液热处理后有不良影响，这种基底金属不适合使用热浸镀。锌是热浸镀工艺中最重要的金属，大约有90kt锌保护着1.5Mt钢，也就是生产钢的5～10%，镀铝产品有着广阔的市场，而锡和铅镀层市场较少，而且可能日趋减少。

(d)金属喷镀　用喷射的方法镀上一层金属覆盖层对于钢铁结构装置特别有价值。因为喷枪携带方便，而且经过精加工的大型装置可以原地喷镀。火焰喷镀技术最适宜于低熔点金属，例如锌、铅及其合金。优点是比较轻便，因而在原地能喷镀和维修大型的钢铁设备。等离子电弧喷镀能镀难熔金属和难熔合金，尤其对于耐磨性场合和工程修复时，需要用陶瓷和金属碳化物，使用等离子喷涂可以有效地利用这些材料，达到良好的效果。

(e)金属包层　用滚筒把一张金属薄膜粘接到一种平面基底金属上，这就是包层。包层成功与否取决于金属间一种很好的粘接力的形成，温度和滚筒压力（或液压）是两种主要可变因素，但是除去界面氧化层这实际上是一个难题。铜很容易包到钢上，可是要把铝或不锈钢包上就不容易。为了帮助结合，一般只有在对表面进行仔细的预处理并且进行焊接或烧结以后，包层才能成功。

(f)电泳　电泳镀提供了一种把金属粉末或氧化物镀到基底金属上的方法，但是，随后必须通过一种热处理工艺把镀层烧结，使镀层粘接在基底金属上。在极性溶液中，例如酒精，金属或氧化物粉末是一种带静电荷的粒子，而不是离子。一般电泳不可能产生一种小于0.01mm厚的无孔隙镀层，所以这种产品用途有限。这种方法已经发展并用来镀铝、镀镍以及涂非金属材料如塑料。

(g)真空沉积　这种技术可在常温使用，而且镀层与基底特有的金属性质无关，因此该技术常用来镀非金属。金属在真空中蒸发并沉积到置于真空容器中的基底材料上。低熔点金属似乎最

适合这种工艺，并且由于电镀铝受条件的限制，因而使真空沉积铝得到充分的重视。曾经有人企图大规模地开发一种连续真空沉积铝工艺，但是技术上受到限制，主要是在这样大的容器中保持高真空度确实是个难题。

(h)气相扩散渗镀　气态金属化合物的不稳定性取决于该化合物热力学特征（例如升高温度，降低压力时，金属羰基化合物的不稳定性）或取决于引进的还原性气体，如氢（如二氯化铬在氢中还原）。钢的扩散渗铬是一种有用的工艺，类似于渗碳或渗氮。这种工艺在900～1200℃时可以在曲颈甑中进行，但是渗镀时一般需要对基底金属补充热处理。

(i)氧化物还原　任何氧化物的稳定性决定该氧化物还原的难易程度。有些氧化物能在低温还原，但是通常需要使用一种特殊的还原剂。氢作为一种还原剂具有一些优点，因为氢是气态，又生成气态的氧化物产物，而且把象稀浆一样的氧化物涂到金属表面，可以在原处把该种氧化物还原。如果温度足够高，可以生成融熔的或扩散的金属镀层。助熔剂可以蒸发，可以在还原以后溶解或者与镀层一起熔合。Niphos工艺是：用次磷酸盐还原氧化镍/磷酸铵稀浆，生成一种坚硬的亚磷酸镍底层。

(j)渗金属　在烧结处理中一种合金元素由气相、固相/气相·或液相扩散到基片表面。渗氮和渗碳能生成一种使表面硬化的东西或使用象铬这样的金属来产生一种耐腐蚀的表面。扩散处理可长达数天之久，而高温可缩短达到最佳状态的时间。渗铬也许是最普通的处理方法，而扩散渗锌和表面渗铝亦是众所周知的。

1.3　物理化学基础

研究有关镀层和镀层保护的物理化学原理，可以比较充分地了解待镀镀层的构造和性能。热力学讲述的化学反应自由能和电极电位有哪些？状态如何？电化学如何解答了反应速度及反应时间？表面化学如何论述了原子排列和表面自由能？

读者要进一步了解这些问题，可以参阅专门的教科书。但是，

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com

本书对基本结论要作详细论述。

1.3.1 电极电位

用伴随化学反应的自由能的变化可度量该化学反应的推动力和反应能够完成的限度，但不能度量反应速度的大小。范特荷夫等容方程式叙述在常压下平衡常数为K_p的反应自由能ΔG^0的变化

$$\Delta G^0 = -nRT\ln K_p$$

式中n是反应的摩尔数，R是气体常数，T是开氏温度。平衡常数K定义为生成物的热力学活度与反应物热力学活度之比。例如：

$$M^{n+} + n\varepsilon \rightarrow M^0$$

式中M^{n+}是离子，ε是电子，M^0是金属。对于正向反应，$K(=a_M{}^0/a_{M^{n+}})$的数值必须是大于1的正数值才能使ΔG为负值（具有ΔG为负值的反应是热力学自发反应）。

推动这种反应向正向进行所需要的电极电位与自由能的关系，用如下式子表示：

$$\Delta G = -nEF$$

式中n是每克原子所包含的电子数，F为法拉第常数（=96493C/当量）。E是以V为单位的电位值（注意：要得到以cal/mol或kJ/kg为单位的ΔG，必须用焦耳当量，也就是1cal=4.184J）这个方程是化学反应中所做的功的表达式。

当一种金属浸在含有这种金属离子的溶液中时，金属和溶液之间产生电位差，用奈恩斯特方程式表示：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

式中E°是以氢作参考电极的标准电极电位，氢电极电位假设为零。显然，电位取决于离子的活度，而在离子活度为1时，$E=E^\circ$。因此，金属的标准电极电位是当一种元素在一克离子该元素溶液中的一个半电池与1molH^+/1atm氢气半电池成对时所产生的电动势。

在25℃，并假定金属电极处在一种标准热力学状态（$a_M=1$）我们可以得到

$$E=E^{\circ}+\frac{0.059}{n}\log a_{M^{n+}}$$

因此，浓度的变化将是影响金属电极电位的一个重要因素。假设活度等于浓度，我们可以稀释溶液，使电极电位负值更大（参看表1.1）。

表1·1 电极电位随离子浓度的变化

浓　度	1M	10^{-2}M	10^{-7}M	10^{-20}M
电位(V)	E°	$(E^{\circ}-0.059)$	$(E^{\circ}-0.21)$	$(E^{\circ}-0.59)$

金属的标准电极电位表示金属的碱性或贵金属性。具有负电位值E°的金属在该金属离子还原反应中必定有大的ΔG正值，表明还原反应不能自发进行。这类金属（如钾、钠、铝）形成十分稳定的离子，不能在水溶液中电镀。相反，E°是正电位值的金属，该离子在还原反应中具有负ΔG值，因此这种金属离子很容易电镀（如铜、银）。习惯上把氢的电位当作零，表1.2列出一些重要的电位值。

表1·2 标准(还原)电极电位(25°C)

金属对	E°(V)	金属对	E°(V)
Li^{1+}/Li	−3.01	Mn^{2+}/Mn	−1.18
Ca^{2+}/Ca	−2.87	Zn^{2+}/Zn	−0.763
Na^{+}/Na	−2.713	Cr^{3+}/Cr	−0.74
Mg^{2+}/Mg	−2.37	Fe^{2+}/Fe	−0.44
Be^{2+}/Be	−1.85	Cd^{2+}/Cd	−0.403
U^{3+}/U	−1.80	Co^{2+}/Co	−0.277
Al^{3+}/Al	−1.66	Ni^{2+}/Ni	−0.25
Ti^{2+}/Ti	−1.63	Sn^{2+}/Sn	−0.136
Zr^{4+}/Zr	−1.53	Pb^{2+}/Pb	−0.126

（续）

金属对	E°（V）	金属对	E°（V）
$2H^+/H_2$	0.00	Cl_2/Cl^-	+1.358
Cu^{2+}/Cu	+0.337	Au^{3+}/Au	+1.50
O_2/OH^-	+0.401	Au^+/Au	+1.70
Cu^+/Cu	+0.52	Cr^{3+}/Cr^{2+}	−0.41
Hg_2^{2+}/Hg	+0.798	Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0.15
Ag^{1+}/Ag	+0.799	Cu^{2+}/Cu^+	+0.153
Rh^{3+}/Rh	+0.8	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.77
Hg^{2+}/Hg	+0.854	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1.33
Pt^{2+}/Pt	+1.2		

电极电位随离子价数和浓度而变化，图 1.1 说明低价离子电极电位受浓度影响变化比高价离子大。在络合剂存在时，区别活度和浓度是很重要的；离子受络离子稳定性的影响，尽管游离的金属离子活度可能是小的，溶液中存在的金属离子浓度可能是大的。由于电镀液含有氰化物、焦磷酸盐、氢氧化物，所以产生络阴离子。

$$Cu^+ + 2CN^- = Cu(CN)_2^-$$

在电镀液中，用络阴离子控制浓度比在分步沉积中控制一种离子浓度或在共沉淀中控制两种离子浓度更有效。

表 1.2 可以用来估计电池组电位——如丹尼尔电池的电位实质是：

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

我们可以知道 Zn/Cu 还原电位是 −0.763−(+0.34)=−1.103伏，因此，反应所得到的能量是：

$$2 \times 96493 \times 1.103 \cong 213kJ$$ ⊖

⊖ 原著中误写为$2 \times 96493 \times 1.03 \cong 211kJ$——译者注

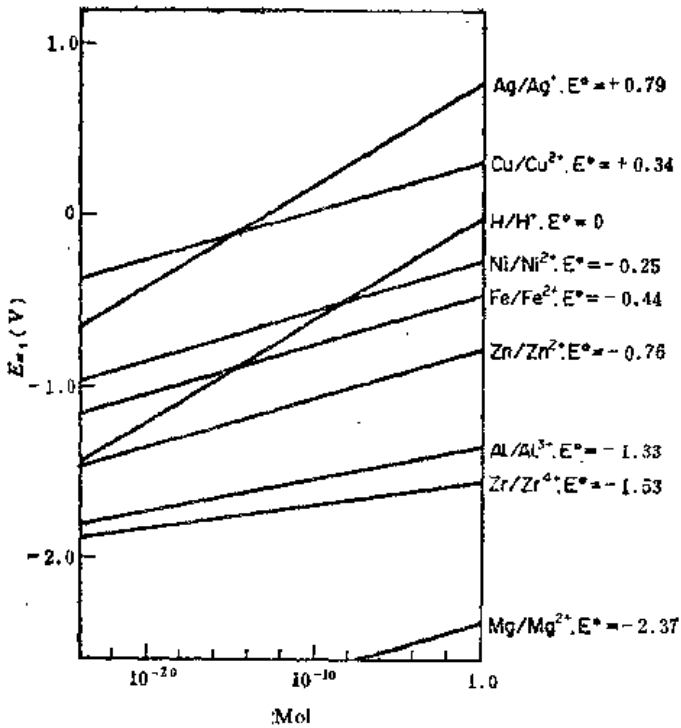

图1.1　各种金属电极电位随离子浓度的变化

1.3.2　法拉第定律

两个定量地支配着电解质中的电极反应的结论是：

(a)从电解质中所析出元素的重量ω与电流i和时间t成正比，比例常数是电化当量Z：

$$\omega = Zit$$

it乘积表示流过电流的库仑数。

(b)放出1C电量的放电元素的重量与该元素的化学当量成正比。1F电量（=96493C）析出原子量为A的1克当量元素的重量：

$$\omega = itA/nF$$

表1.3列出根据理论沉积率（例如g/Ah）所能得到的一些金属电化学当量。

表1.5 金属的电化学当量

金属	化学当量	电化学当量	
		mg/c	g/(A·h)
Ag	108	1.118	4.024
Au(Cl^{1-})	65.6	0.676	2.436
(CN^{1-})	197	2.03	7.308
Cd	56	0.58	2.088
Co	29.5	0.305	1.098
Cr	8.75	0.091	0.3276
Cu(SO_4^{2-})	31.8	0.329	1.182
(CN^{1-})	63.6	0.658	2.364
Fe	28	0.29	1.044
Ni	29.3	0.303	1.091
Pb	103.5	1.071	3.86
Sn	59.5	0.615	2.21
Zn	32.5	0.338	1.22

在电解过程中，溶液中所有的离子都输送电流，某种离子的作用取决于该离子的浓度和淌度。在阴极，过量的带正电荷的阳离子增加，放电电位最正的阳离子首先被还原。同样，在阳极，放电电位最负的阴离子首先被氧化。在每个电极上可发生一个以上的放电过程，而氧化还原反应可以是一个。典型的电极反应是：

阴极

金属沉积：$M^{2+}+2e\rightarrow M^{\circ}$

释放氢气：$2H^{+}+2e\rightarrow H_2$

还原作用：$M^{3+}+e\rightarrow M^{2+}$

阳极

金属溶解：$M^{\circ}-2e\rightarrow M^{2+}$

释放氧气：$2H_2O-4e\rightarrow O_2+4H^{+}$

氧化作用：$M^{2+}-e\rightarrow M^{3+}$

当几种放电过程同时在一个电极上发生时，就这些过程中的任何一个而言，其放电效率与通过该电极的总电流成正比。金属沉积的阴极电流效率是：

$$C.C.E.=\frac{\text{沉积金属库仑数}}{\text{通过的总库仑数}}\times 100\%$$

相反，阳极电流效率涉及到消耗性阳极的溶解过程。

法拉第定律的两个重要结论看来与电镀中节约电有关。如果一种金属存在二种或二种以上的化合价，沉积最低价比较经济。在铬酸溶液中用六价铬电镀，电化当量为0.091mg/c。但是，如果能用三价铬盐溶液电镀铬，电化当量将是0.183mg/c。现在三价铬电镀工艺是有用的，不但由于它阴极效率高，而且还有更大的优点，即三价铬废水无毒性。

金属电镀的电流效率理论上是100%，但是实际上大于90%就认为满意。如果大量释放氢，效率会显著降低。对于铬，能降低10%，对于铑大约降低50%。因此，在电镀工艺中，阴极电流效率是必须考虑的一个重要的经济问题。

1.3.3 极化

当电位加到处在电解质中的金属电极上时，指示电极反应速率的电流未必立刻产生。只有当电位升到某一关键电位——放电电位时，电流才开始迅速增加，电极开始放电。反应明显的惰性是由于活性极化。活性极化大小可用超电位η_a来描写。一旦放电开始，比较小的电位变化就产生一个大的电流变化。放电电位值表示放电过程的特征。电极反应只有在金属表面缺少离子时，才会受到抑制，这通常是由于离子以溶液中所允许的扩散速度放电所致，这时的电流称饱和电流，也叫扩散电流，是由浓差极化造成的。浓差极化大小用浓差超电位η_c表示。

极化作用的类型可以通过极化曲线形状辨别（参阅图1.2），极化曲线实际上是叠加的。例如，如果在溶液中存在两种金属离子，如Cu^{2+}和Zn^{2+}，把两个单个离子的极化曲线叠加，就成该溶液的极化曲线（图1·3）。实验证明，铜在锌之前沉积，而只有当铜离子耗尽或电极电位升到足够高时，锌才被电沉积。

活化超电位一般遵循塔菲尔(Tafel)定律：

$$\eta_a=a-b\log i$$

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com