

现代加工技术丛书

电化学加工技术

朱树敏 主编 陈远龙 副主编



Chemical Industry Press

 化学工业出版社

现代加工技术丛书

电化学加工技术

朱树敏 主 编

陈远龙 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《现代加工技术丛书》之一。全书以电化学加工中的电解加工为主,阐述了电解加工的基本原理和工艺基础,讨论了电解加工的最新发展和应用实例,介绍了电解加工的工艺设备;本书还对复合电化学加工、电刷镀加工和电铸成型进行了全面的介绍。是第一次从减材加工和增材加工两个方面全面阐述电化学加工的专著,反映了当前电化学加工技术的应用状况和前沿进展。大陆和台湾两地专家联手协作,共同编著一书,也是这本书的特色之一。

本书可供从事现代加工技术科学研究的科学家参考,可供机械、航空航天、电子等工业领域从事特种加工的工程技术人员参考,也可供高校机械加工专业的教师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学加工技术/朱树敏主编. —北京:化学工业出版社, 2006. 7
(现代加工技术丛书)
ISBN 7-5025-9160-5

I. 电… II. 朱… III. 电解加工 IV. TG662

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第087215号

现代加工技术丛书

电化学加工技术

朱树敏 主 编

陈远龙 副主编

责任编辑:段志兵

责任校对:蒋 宇

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 405千字

2006年9月第1版 2006年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-9160-5

定 价:36.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

现代加工技术通常是指特种加工技术,即将电、磁、声、光、化学等能量或其组合施加在工件的被加工部位上,从而实现材料被去除、变形、改性或表面处理等的非传统加工方法。

各种新材料、新结构、形状复杂的精密机械零件大量涌现,对机械制造业提出了一系列迫切需要解决的新问题。例如,各种难切削材料的加工;各种结构形状复杂、尺寸或微小或特大、精密零件的加工;薄壁、弹性元件等刚度、特殊零件的加工等。对此,采用传统加工方法十分困难,甚至无法加工,于是产生了特种加工技术。近年来,国家非常重视制造新技术的研发,加大了投入,特种加工技术获得了很大的发展,许多特种加工设备已经投入生产应用。当前,特种加工技术正在向工程化和产业化方向发展,大功率、高可靠性、多功能、智能化的加工设备的研发是重点。

从当前的制造业的发展趋势来看,现代加工技术将具有巨大的发展潜力和应用空间。在这样一个形势下,化学工业出版社组织出版了《现代加工技术丛书》。丛书共7种,包括《超声加工技术》、《激光加工技术》、《电火花加工技术》、《电化学加工技术》、《快速成形技术》、《微细加工技术》、《复合加工技术》。本书为《电化学加工技术》。

电化学加工是特种加工中的一个重要分支。经过50多年的发展,日趋成熟,不断提高,已经成为机械加工、尖端技术和国际工业生产中的关键制造技术。改革开放以来,国内在电化学加工的理论基础、工艺、设备三个领域中均有新的开拓和重大的发展。但必须注意的是,在国内电化学加工技术的现状有相当大的不平衡情况,不少单位由于安全、人才等各种原因来能接受新技术的发展,还是沿用二三十年前的技术,这和先进技术相比形成一定的差距。

为了推动新技术的应用,帮助技术人员进修和提高,我们编写了这本书。本书收集了大量的国内外文献资料,较系统地讲述了电化学加工的重要内容及发展方向。本书可供从事机械制造业的工程技术人员作为参考书使用,也可供有关机械制造业的大学生、研究生参考。

本书由合肥工业大学朱树敏主编,合肥工业大学陈远龙为副主编。各章的编者如下:朱树敏(绪论,第8章),台湾科技大学陈昭彰(第1章的1.1~1.4),陈远龙(第1章的1.5~1.9,第2章,第3章的3.1~3.3,第4章的4.1、4.2、4.5),扬州大学朱永伟(第3章的3.4、3.5),安徽工程科技学院赵雪松(第4章的4.3、4.4、4.6),台湾元智大学李硕仁(第5章,第7章),武汉材料保护研究所宾胜武(第6章)。全书由朱树敏和陈远龙统稿。

本书的内容涉及面较广,编写人员较多,同时涉及海峡两岸的学者,在科技术语等方面可能稍有差异,有不足及欠妥之处,请广大读者批评指正。

编 者
2006年6月

目 录

绪 论	1
第 1 章 电解加工基本原理及工艺基础	3
1.1 电解加工过程的电化学基础	3
1.1.1 电解和电解加工	3
1.1.2 电极电位、电极反应及电极反应的顺序	5
1.1.3 外电场作用下电极的极化及实际电解加工过程的电极反应	9
1.1.4 电解去除量的计算——法拉第定律和电流效率	12
1.1.5 电解加工间隙的形成及其对电解加工成型的决定作用	17
1.2 电解加工间隙中的电场	17
1.2.1 基本电场的物理描述	17
1.2.2 电解加工间隙中的电场特性	21
1.2.3 基于电场分析的电解加工成型规律研究	22
1.3 电解加工间隙中的流场	25
1.3.1 电解加工间隙中的流动特性——气液两相流动	27
1.3.2 基于流场分析的电解加工成型规律	28
1.4 电解加工间隙及电解加工成型规律的综合分析	30
1.4.1 电解加工过程的基本微分方程	30
1.4.2 理想电解加工过程和理想过程的成型规律	31
1.4.3 非理想电解加工过程及其成型规律	32
1.5 电解加工的工艺参数	35
1.5.1 电解加工的工艺特点	35
1.5.2 电解加工工艺参数及其对加工的影响	36
1.5.3 加工参数的选择	38
1.6 电解液	39
1.6.1 电解液的作用、要求及分类	39
1.6.2 常用电解液及其选择原则	40
1.6.3 混气电解液及混气电解加工	44
1.7 电解加工的流场设计	50
1.7.1 电解液的流动形式	50
1.7.2 电解液流速与压力	50
1.7.3 流场均匀性设计	51
1.8 电解加工精度	52
1.8.1 电解加工误差的特点	52

1.8.2 影响加工精度的因素及其规律	53
1.8.3 提高加工精度的工艺途径	53
1.9 电解加工的表面质量	54
1.9.1 电解加工表面粗糙度及其影响因素	54
1.9.2 电解加工表面缺陷的特点及防止措施	54
1.9.3 表面质量对零件材料性能的影响	55
参考文献	56
第2章 电解加工的应用	57
2.1 概述	57
2.1.1 电解加工应用概况	57
2.1.2 选用电解加工工艺的基本原则	57
2.2 模具型面加工	59
2.2.1 模具型面电解加工特点及应用范围	59
2.2.2 模具型面电解加工工艺	60
2.2.3 典型应用实例	63
2.3 叶片型面加工	64
2.3.1 叶片材料及型面构成特点	64
2.3.2 叶片电解加工工艺	64
2.3.3 应用实例	69
2.4 型孔及小孔加工	69
2.4.1 型孔电解加工工艺	69
2.4.2 深小孔电解加工工艺	71
2.4.3 小孔电液束加工	73
2.5 枪、炮管膛线加工	76
2.5.1 膛线电解加工特点及分类	77
2.5.2 膛线电解加工工艺	77
2.5.3 应用实例	80
2.6 整体叶轮加工	81
2.6.1 等截面整体叶轮电解加工	82
2.6.2 变截面整体叶轮电解加工	85
2.7 电解去毛刺	87
2.7.1 概述	87
2.7.2 电解去毛刺原理	88
2.7.3 电解去毛刺工艺及设备	88
2.7.4 电解去毛刺应用实例	90
参考文献	92
第3章 电解加工新技术	93
3.1 脉冲电流电解加工	93
3.1.1 脉冲电流电解加工机理	93
3.1.2 脉冲电流电解加工的应用	94

3.1.3 微秒级脉冲电流电解加工	95
3.2 小间隙电解加工	99
3.2.1 小间隙加工的工艺特点	99
3.2.2 实现小间隙加工的条件	100
3.2.3 应用实例	100
3.3 振动进给电解加工	100
3.3.1 振动进给电解加工的特点	100
3.3.2 实现振动进给的方法	101
3.4 数控展成电解加工	103
3.4.1 数控展成电解加工的产生与发展	103
3.4.2 数控电解加工系统	106
3.4.3 数控展成电解磨削	108
3.4.4 电解光整加工	110
3.4.5 带冠整体叶轮加工试验	111
3.5 微精电解加工	112
3.5.1 微精电解加工的理论基础	112
3.5.2 微精电解加工方法	114
3.5.3 微精电解加工的发展前景	118
参考文献	119
第4章 电解加工设备	122
4.1 电解加工设备的组成	122
4.1.1 电解加工设备的组成及分类	122
4.1.2 电解加工设备的总体设计	123
4.2 电解加工机床	125
4.2.1 电解加工机床的总体布局	125
4.2.2 电解加工机床的主要部件	126
4.2.3 典型机床简介	129
4.3 电解液系统	134
4.3.1 电解液系统布局	134
4.3.2 主要部件及选用	135
4.3.3 电解液净化及环保措施	137
4.4 电解加工电源	138
4.4.1 电解加工对电源的要求	139
4.4.2 电解加工电源的种类及基本结构	139
4.4.3 电解加工用脉冲电源	140
4.4.4 快速短路保护系统	141
4.5 控制系统	148
4.5.1 控制系统的要求及组成	148
4.5.2 控制系统方案	149
4.5.3 计算机及PLC控制系统	150

4.6 电解加工工装设备	159
4.6.1 阴极设计制造	159
4.6.2 夹具设计制造	165
参考文献	167
第5章 复合电化学加工	168
5.1 电解磨削加工	168
5.1.1 加工原理	168
5.1.2 加工特性	170
5.1.3 加工设备与加工精度	171
5.1.4 电解磨削加工的应用	172
5.2 电解光整加工	173
5.2.1 加工原理	173
5.2.2 加工机制	174
5.2.3 加工程序	176
5.2.4 常用的电解液及添加剂	177
5.2.5 应用	178
5.3 电化学机械光整加工	178
5.3.1 加工原理	179
5.3.2 加工特性	179
5.3.3 电化学机械光整加工设备	181
5.3.4 应用	182
5.4 超声-电解复合加工	182
5.4.1 超声加工原理	183
5.4.2 超声-电解复合加工	184
5.5 电解-电火花复合加工	185
5.5.1 电解-电火花复合加工原理	185
5.5.2 电解-电火花复合加工机理与特点	186
5.5.3 影响电解-电火花复合加工的因素	186
5.5.4 应用	187
5.6 电解辅助在线削锐磨削	187
5.6.1 电解式在线削锐磨削加工原理	188
5.6.2 电解式在线削锐磨削加工设备	190
5.6.3 电解辅助在线削锐磨削加工原理	192
参考文献	194
第6章 电刷镀	196
6.1 电刷镀技术概述	196
6.1.1 电刷镀技术的原理及特征	196
6.1.2 电刷镀技术的工艺优势	198
6.1.3 刷镀层的基本性能	199
6.2 刷镀用电源及机辅具	200

6.2.1	刷镀电源	200
6.2.2	刷镀笔	206
6.2.3	辅助设备	208
6.3	预处理溶液	208
6.3.1	电净液	208
6.3.2	活化液	209
6.4	金属刷镀液	209
6.4.1	刷镀底层镀液	209
6.4.2	刷镀夹心层镀液	210
6.4.3	功能性镀层	210
6.4.4	常用金属刷镀液及其工艺	211
6.5	镀层组合设计	216
6.6	刷镀工艺流程	217
6.6.1	低碳钢和普通低碳合金结构钢的刷镀工艺	217
6.6.2	中碳钢、高碳钢和某些淬火钢前处理工艺	218
6.6.3	铸铁和铸钢的前处理工艺	218
6.6.4	不锈钢、高合金钢的前处理工艺	218
6.6.5	铜和黄铜的前处理工艺	218
6.6.6	铝及低含量镁的铝合金的前处理工艺	219
6.7	刷镀操作中的注意事项	219
6.7.1	镀液和零件的预热	219
6.7.2	刷镀阳极与零件的相对运动速度	219
6.7.3	工作电压和电流	220
6.7.4	被镀表面润湿状态	220
6.7.5	镀液的使用极限	220
6.7.6	刷镀层脱落的原因和解决方法	220
6.8	刷镀技术的应用与开发	221
	参考文献	231
第7章	电铸成型	233
7.1	电铸的原理	233
7.2	电铸的特性与应用	235
7.3	电铸制造	236
7.3.1	母模制作	236
7.3.2	铸造与脱模	238
7.3.3	铸件检视与品质测试	239
7.4	电流效率及电铸沉积量	240
7.5	电铸金属及特性	241
7.6	不同金属电铸与其电铸液	241
7.6.1	电铸镍	241
7.6.2	电铸铜	242

7.6.3 其他金属电铸	243
7.7 合金电铸与复合电铸	243
7.8 电铸模的种类与应用	245
7.9 电铸制造的应用	246
参考文献	248
第8章 电化学加工的发展方向	249
8.1 新技术的研究和开发	249
8.2 应用领域的拓展	250

绪 论

由于现代科学技术的迅猛发展,机械工业、电子工业、航空航天工业等部门,要求其尖端产品向高精度、高速度、大功率、小型化方向发展,以及在高温、高压、重载荷或腐蚀环境下长期可靠的工作。为了适应这些要求,各种新结构、新材料和复杂形状的工件大量出现,因而对加工工艺提出了一系列严峻的要求。传统的加工工艺越来越难以满足所有的要求,从而使特种加工工艺得到迅速的发展和广泛的应用。

电化学加工(electrochemical machining, ECM)是特种加工的一个重要分支,在1956年正式进入工业应用,已经过一个较长的发展过程,现今已成为一种较为成熟的特种加工工艺。顾名思义,电化学加工最主要是金属工件在电解液中发生阳极溶解(电解)去除的一种加工过程,又称为电解加工。但是除了在工件上去除材料(阳极溶解)外,也可以利用电化学阴极沉积的作用进行成型加工——电镀及电铸。通常把前者称为减材加工(去除材料),后者称为增材加工(材料沉积)。本书将对这两方面都加以论述。

电解加工时,金属溶解的速度视所用的电流密度而定,一般加工时电流密度可以用得很大($10\sim 500\text{A}/\text{cm}^2$),所以可得到很高的去除速度,加工生产率很高。和电火花加工相似,电解加工一般也采用成型的阴极,因此可加工得到各种形状的型孔、型面和型腔。

电化学加工的主要优越性在于:

① 加工各种难切削加工的金属材料。如,硬质合金、钛合金、高温合金、不锈钢、淬火钢等高硬度、高强度、高韧性、高脆性的各种金属材料。

② 加工各种特殊复杂型孔及型面。如喷气涡轮发动机叶片,整体叶轮发动机机匣,模具,炮管及枪管的膛线、喷筒孔等各种复杂的二维及三维的型孔及型面。

③ 加工表面质量好。由于材料以离子状态去除,且为冷态加工,因而没有表面变质层,无切削力和表层内应力。光面光整无加工纹路,一般粗糙度 $R_a=0.8\sim 6.3\mu\text{m}$,无毛刺,有圆角。对于电化学复合光整加工 R_a 可达 $0.01\mu\text{m}$ 以下。

④ 工具阴极无损耗。在正常条件下,阴极可长期应用。因此更适用于复杂形状的批量加工。

⑤ 加工速度高。由于可用高电流密度,故其生产率远高于其他特种加工工艺。

⑥ 可加工易变形的薄壁零件。

⑦ 电镀可以方便地加工装饰性或修复性的各种材料的镀层。

⑧ 电铸可制作各种成型零件。

当然,电化学加工也有其局限性,主要在于:

① 加工精度不够高,技术掌握有难度,加工结果因人而异,操作者必须接受专门培训。

② 设备投资较大。

③ 需要解决三废处理,另需要一定的投资。

综上所述，对于难加工材料，形状复杂的批量生产零件，电化学加工是最佳的工艺方法。对于某些零件，如整体叶轮，电化学加工甚至是唯一有效的工艺方法。

近二十年来，国内外在提高电化学加工精度及扩大电化学加工的应用等方面进行了大量的研发工作。各种新型电解液脉冲电流的应用，复合电化学加工及精细电化学加工的研发，数控电化学加工机床的出现等等，为电化学加工的扩大应用展现了广阔的前景。

第 1 章 电解加工基本原理及工艺基础

电解加工是在非传统加工中以电化学反应为主的重要制程。电解加工基本上是和电镀反应相反，由阳极金属溶解现象应用于金属加工制程。随着科技变化及制程演进，电解加工中电场、流场及电化学反应等特性及反应机制需要更进一步的了解及探讨，才能使理论与实际应用更深入更完整。本章基于上述三部分的基本原理及作用机制，结合电解加工的发展，论述电解加工基本原理。

1.1 电解加工过程的电化学基础

本节将介绍有关电解加工的电化学原理，着重介绍有关电解加工过程的电化学特性。

1.1.1 电解和电解加工

1.1.1.1 电解

电解是电化学基础理论中的一个基本概念。所谓电解，是指在一定外加电压下，将直流电流通过电解池，在两极分别发生的氧化反应和还原反应的电化学反应过程。

电解池由两个金属导体分别插入电解质溶液构成，以电解铁为例，其电解池构成及电解过程的示意图 1-1。图中电解质溶液简称为电解液，常选用中性盐溶液，如 NaCl 水溶液，分别连接直流电源正负两极的金属铁片和金属铜片插入电解液作为电极（基于电化学理论的严格概念，“电极”是指“金属/溶液”体系，及包括金属及相邻的电解液界面两部分组成，但从工程角度看，习惯上把“金属/溶液”体系中的金属部分称为电极），连接直流电源正极的金属铁片称为阳极，而连接直流电源负极的金属铜片称为阴极。接通直流电源并逐渐增加两极间直流电压，则有电流通过电解池，并逐渐增大。其导电过程的机理是：在外电场作用下，金属导体中的自由电子定向运动，电解液中的阳、阴离子分别向阴、阳极移动，在“金

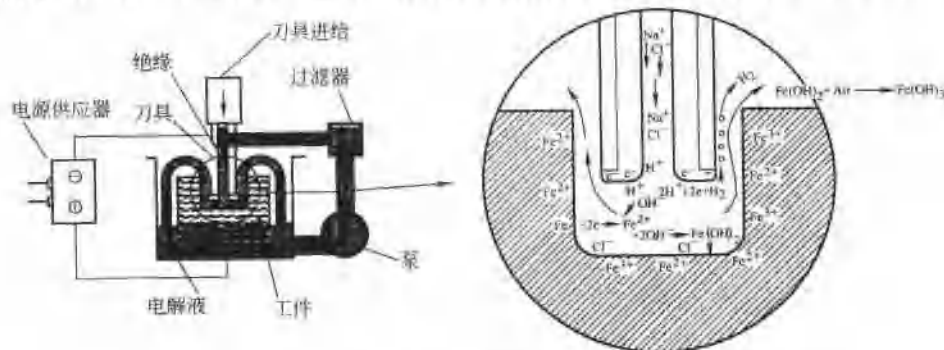


图 1-1 电解池示意图

属/溶液”界面上进行有电子参与的电化学反应，即电极反应，如此而形成完整的导电回路。

仔细观察上述电解过程可以发现，在阳极铁片附近，先是有墨绿色絮状物出现，继而又逐渐变化为黄褐色沉淀物；在阴极铜片附近，则有气泡产生，并逐渐逸出。上述电解过程中电流随着电极间电压的增加而增大（其电压-电流关系曲线见图 1-2），导致电解电化学过程愈加激烈。仔细观察还可以发现，在外加电压很小时，通过电解池电流亦很小，则电解现象并不发生。如图 1-2 所示，当电压及相应电流增加至某一临界值才会开始出现电解，即阴极开始有气泡产生，阳极开始有电解产物生成，此后电流随电压增加而明显地增大。

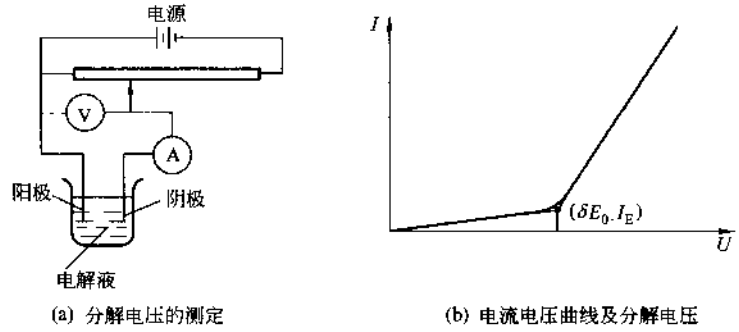
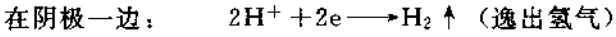
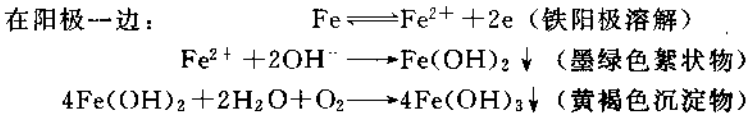


图 1-2 电极间电压-电流曲线及分解电压

对于上述电解过程的电极反应，即在“电极/溶液”界面上所进行的电化学反应，可以用下列电极反应方程式描述。



即在阳极，铁失去电子被氧化，发生阳极溶解的氧化反应；在阴极一边，氢离子得到电子被还原，即进行还原反应；这就是电解池中所进行的电极反应的实质。

1.1.1.2 电解加工

基于上述电解过程中的阳极溶解原理，并借助于成型的阴极，将工件按一定形状和尺寸加工成型的一种工艺方法称为电解加工。其加工系统如图 1-3 所示，基本构成与图 1-1 所示的电解池相同，但为了能够实现尺寸、形状加工，还必须具备下列特定工艺条件。

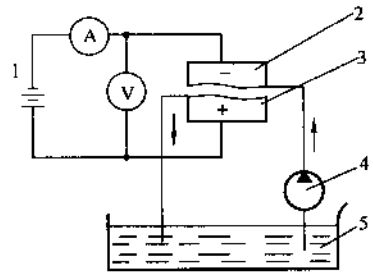


图 1-3 电解加工系统图

1—直流电源；2—工具阴极；3—工件阳极；
4—电解液泵；5—电解液

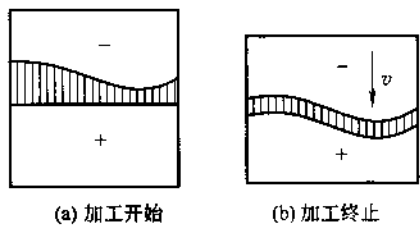


图 1-4 电解加工成型过程示意图

① 工件阳极和工具阴极（大多为成型工具阴极）间保持很小的间隙（称作加工间隙），一般在 0.1~1mm 范围内。

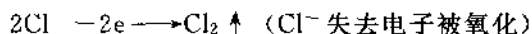
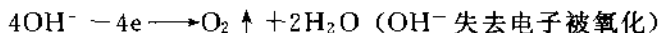
② 电解液从加工间隙中以高速（6~30m/s）流过，以保证带走阳极溶解产物，带走电解电流通过电解液时所产生的热量，并去极化。

③ 工件阳极与工具阴极分别和直流电源（一般为 10~24V）连接，在上述两项工艺条件下，则通过两极加工间隙的电流密度很高，高过 10~100A/cm² 数量级。

在上述特定工艺条件下，则工件阳极被加工表面的金属按照工具阴极形状被高速溶解，而且随着工具阴极向工件进给，保持很小的加工间隙，使工件被加工表面不断高速溶解（参见图 1-4），直到符合所要求的加工形状和尺寸为止。

1.1.2 电极电位、电极反应及电极反应的顺序

在上述阳极溶解铁的电解池中，写出了在阳极一边为溶解铁、在阴极一边析出氢气的电极反应方程式。是否还可能进行其他电极反应？例如，带负电的氢氧离子或氯离子被阳极所吸引，则是否在阳极一边有氧气，氯气析出即



面在阴极，还吸引带正电的钠离子，则是否还能进行 Na 沉积的电极反应呢？即



要回答上述问题，则必须掌握有关电极反应的基本原理或基本条件，即电极电位与电极反应顺序（条件）的关系。

1.1.2.1 电极电位

（1）电极电位的形成——金属/溶液界面双电层理论

任何一种金属插入含该金属离子的水溶液中，在金属/溶液界面上都会形成一定的电荷分布，从而形成一定的电位差，这电位差就称为该金属的电极电位。电极电位的形成较为普遍的解释是金属/溶液界面双电层理论。典型的金属/溶液界面双电层结构示意图于图 1-5，而不同结构双电层形成的机理，可以用金属的活泼性以及对金属离子的水化作用的强弱进行解释。由物质结构理论可知，金属是由金属离子和自由电子以一定的晶格形式排列而构成晶体，金属离子和自由电子间的静电吸引力形成了晶格间的结合力，称之为金属键力。如图 1-5 所示的金属/溶液界面上，金属键力既有阻碍金属表面离子脱离晶格而溶解到溶液中去的作用，又具有吸引界面附近溶液中的金属离子脱离溶液而沉积到金属表面的作用，而溶液中具有极性的水分子对于金属离子又具有水化作用占优，则界面溶液一侧被极性水分子吸引到更多的金属离子，而在金属界面上一侧则有自由电子规则排列，如此形成了如图 1-5(a) 所示的双电层电位分布。类似地分析，如果金属键力强，活泼性差的金属，则金属/溶液界面上金属表面一侧排列更多金属离子，对应溶液一侧排列着带负电的离子，如此面形成如图 1-5(c) 所示的双电层。由于双电层的形成，就在界面上产生了一定的电位差，将这一金属/溶液界面双电层中的电位差称为金属的电极电位 E ；其在界面上的分布如图 1-5(b)。

（2）标准电极电位

为了能科学地比较不同金属的电极电位值的大小，在电化学理论实践中，统一地给定了标准电极电位与标准氢电极电位这样两个重要的、具有度量标准意义的规定。

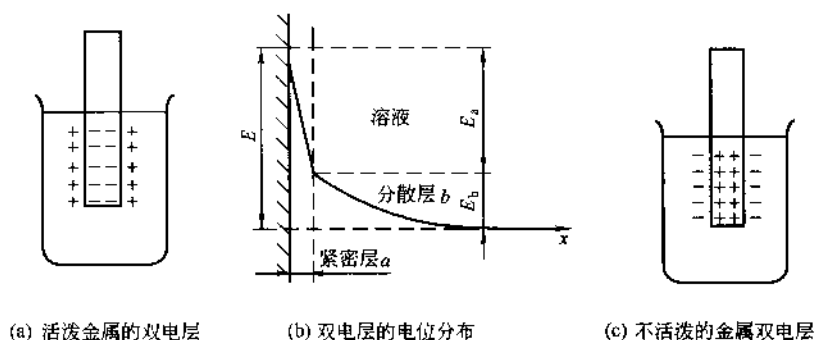


图 1 5 金属/溶液界面双电层示意图

所谓标准电极电位，是指金属在给定的统一的标准环境条件下，相对一个统一的电位参考基准所具有的平衡电极电位值。在理论电化学中，上述统一的标准环境约定将金属放在金属离子活度为 1mol/L 溶液中，在 25°C 和气体分压为一个标准大气压力的条件下。这一规定为衡量不同金属的电极电位值约定了统一标准环境条件，随后的论述中，将会论及实际条件下的电极电位将与离子活度、温度、气体分压等实际条件有关。

而上述统一的电位参考基准则约定为标准氢电极电位。所谓标准氢电极电位，是指溶液中氢离子活度为 1mol/L ，在 25°C 和气体分压为一个标准大气压力的条件下，在一个专门氢电极装置（如图 1-6 所示）所产生的氢电极电位。其电极反应为

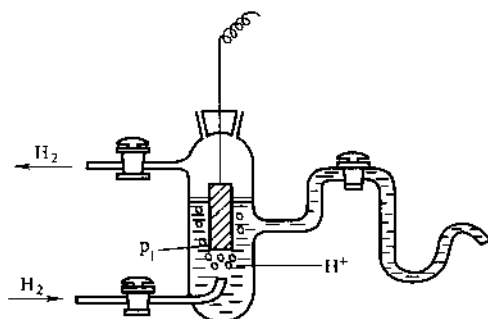
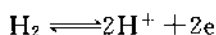


图 1-6 氢电极

由于电极电位是双电层中的电位差值，而在度量电位差时应该设定是一个统一的电位参考基准——零电位标准，这样才便于比较不同金属的电极电位值。在电化学理论中，统一规定标准氢电极电位为零电位，其他金属的标准电极电位都是相对标准氢电极电位的代数值（见表 1-1）。还应当指出，由于氢电极机制较麻烦，在实际工程中使用不方便。而在实际测量中，常用性能稳定、制备容易、使用方便的饱和甘汞电极作为参比电极。饱和甘汞电极相对于标准氢电极电位具有固定的电位值，实际测量出任意金属电极相对于饱和甘汞电极的电位差，则很容易换算成该金属电极相对于标准氢电极电位（即零电位）的电位差。

(3) 平衡电极电位

如上所述，将金属浸在含该金属离子的溶液中，则在金属/溶液界面上将发生电极反应，并在某种条件下建立了双电层。如果电极反应又可以逆向进行，以 Me 表示金属原子，则反

应式可写作



若上述可逆反应速度，即氧化反应与还原反应的速度相等，金属/溶液界面上没有电流通过，也没有物质溶解或析出，即建立一个稳定的双电层，在此情况下的电极则称作可逆电极，相应电极电位则称作可逆电极电位或平衡电极电位。还应当指出，不仅金属和该金属的离子（包括氢和氢离子）可以构成可逆电极，非金属及其离子也可以构成可逆电极，上面论及的标准电极电位则是在标准状态条件下的可逆电极和可逆电极电位，或者标准状态下的平衡电极电位。而实际工程条件并不一定处于标准状态，那么对应该工程条件下的平衡电极电位不仅与金属性质和电极反应形式有关，而且与离子浓度和反应温度有关。具体计算可以用能斯特（Nernst）方程式

$$E' = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1-1)$$

式中 E' ——平衡电极电位，V；

E° ——标准电极电位，V；

R ——摩尔气体常数（8.314J/mol·K）；

F ——法拉第常数（96500C/mol）；

T ——绝对温度，K；

n ——电极反应中得失电子数；

a ——离子的活度（有效浓度），mol/L。

对于固态金属 Me 和含 n 价正离子 Me^{n+} 溶液构成的可逆电极式（1-1）中 $a_{\text{氧化态}}$ 为含 Me^{n+} 溶液的活度， $a_{\text{还原态}}$ 为固体金属的离子活度，取 $a_{\text{还原态}} = 1\text{mol/L}$ 。

对于非金属负离子（含在溶液中）和非金属（固体、液体或气体）构成的可逆电极，式（1-1）中为非金属的离子活度，而纯态的液体、固体或气体（分压为 1 大气压）的离子活度都等于 1mol/L，即取 $a_{\text{氧化态}} = 1\text{mol/L}$ ；而取 $a_{\text{还原态}}$ 为含该离子溶液的离子活度（有效浓度）。

注意到上述 $a_{\text{氧化态}}$ 、 $a_{\text{还原态}}$ 的取值规则，且将有关常数值代入式（1-1），还将自然对数换成以 10 为底的对数，则式（1-1）可以改写为

对于金属电极（包括氢电极）：

$$E' = E^\circ + 1.98 \times 10^4 \frac{T}{n} \lg a_{\text{金属正离子}} \quad (1-2)$$

对于非金属电极：

$$E' = E^\circ - 1.98 \times 10^4 \frac{T}{n} \lg a_{\text{非金属负离子}} \quad (1-3)$$

由式（1-2）可以看出，温度提高或金属正离子的活度增大，均使该金属电极的平衡电位朝正向增大，而由式（1-3）也可看出，温度的提高或非金属负离子活度的增加，均使非金属的平衡电位朝负向变化（代数值减小）。

1.1.2.2 电极电位的高低决定电极反应的顺序

综观表 1-1 所列的常见电极的标准电极电位值，可以发现，电极电位的高低，即电极电