

科技用書

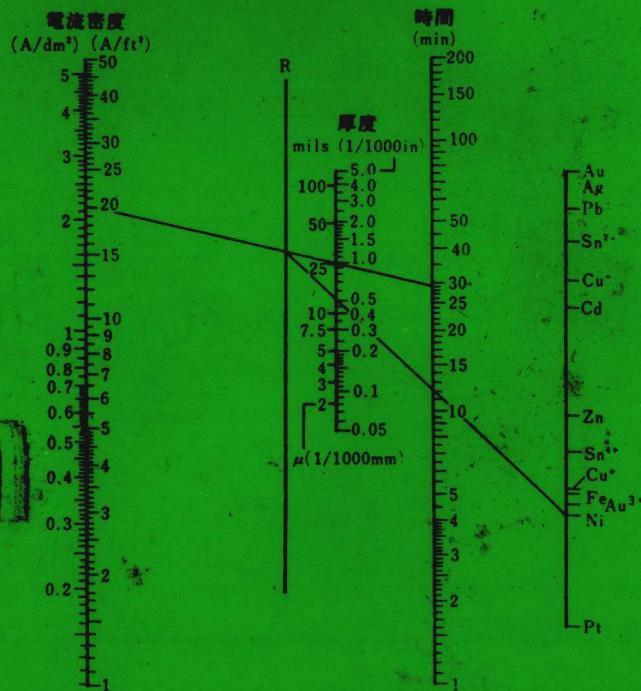
實用電鍍技術全集

友野理平
青谷薰
今井雄一
川合慧

共著

賴耿陽譯著

電鍍計算圖表



復漢出版社印行

中華民國七十二年十二月出版

實用電鍍技術全集

原著者：友野理平 青谷
川合 慧薰

譯著者：賴耿

出版者：復漢出版社

地址：臺南市德光街六五十一號
郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳

印刷者：國發印刷

廠林社陽慧薰

版權所有
印必究

元〇〇三裝平 B
〇五三裝精

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

實用電鍍技術全集

目 次

第一章 電鍍概論	1
1 - 1 概說	1
1 - 2 鍍金的目的與鍍金 皮膜必要的條件	2
1 - 3 鍍金條件對鍍金屬 的影響	3
1 - 3 - 1 鍍金工程	3
1 - 3 - 2 影響鍍金的 電分解現象	4
1 - 3 - 3 鍍金液成分	
的作用與液 中不純物的 影響	12
添加劑的影 響	16
1 - 3 - 4 電解條件的 影響	17
1 - 3 - 5 陽極	18
第二章 鍍金設備	21
2 - 1 各種鍍金槽	21
2 - 2 研磨設備	27
2 - 3 直流電源	28
2 - 4 鍍金設備的附屬機 器	31
第三章 吊具	43
3 - 1 吊具的意義	43
3 - 2 吊具的概要	43
3 - 3 實用的吊具例	55
3 - 4 吊具與疲勞度的關 係	58
3 - 5 通電所致吊具的溫 昇	59
第四章 研磨與研磨設備	63
4 - 1 擦光輪研磨	63
4 - 2 帶式研磨	76

4 - 3	滾桶研磨.....	81	4 - 5	乾式搪磨、液體搪 磨等.....	100
4 - 4	電解研磨與化學研 磨.....	94			
第五章 鍍金的前處理.....			105		
5 - 1	前處理的概況.....	105	5 - 3	脫脂.....	114
5 - 2	防銹.....	106			
第六章 鍍銅.....			125		
6 - 1	前言.....	125		成分的作用	155
6 - 2	氯化銅電鍍.....	125	6 - 3 - 3	電鍍條件	157
6 - 2 - 1	氯化銅鍍浴 的分類.....	125	6 - 4	焦磷酸銅電鍍.....	158
6 - 2 - 2	光澤氯化銅 浴.....	128	6 - 4 - 1	概況.....	158
6 - 2 - 3	高效率光澤 氯化銅浴.....	131	6 - 4 - 2	鍍浴組成與 浴成分的作 用.....	160
6 - 3	硫酸銅電鍍.....	155	6 - 4 - 3	鍍鍍條件	165
6 - 3 - 1	概況.....	155	6 - 4 - 4	strike浴	166
6 - 3 - 2	鍍浴組成與		6 - 5	硼氟化銅電鍍.....	167
第七章 鍍鎳.....			169		
7 - 1	前言.....	169	7 - 2 - 3	複鹽浴.....	200
7 - 2	鍍鎳浴.....	171	7 - 2 - 4	高硫酸鹽浴	200
7 - 2 - 1	瓦特浴.....	171	7 - 2 - 5	高氯化物浴	201
7 - 2 - 2	光澤浴.....	173			
第八章 鍍鉻.....			203		
8 - 1	概況.....	203		類.....	203
8 - 2	鍍鉻浴.....	203	8 - 2 - 2	sargent浴	204
8 - 2 - 1	鍍鉻浴的分		8 - 2 - 3	氟化物含有	

浴.....	217	8-2-5 硫酸鉻浴...	219
8-2-4 鉻酸鈉浴...	219	8-2-6 黑色鉻鍍浴	219
第九章 多層電鍍.....		223	
9-1 概說.....	223	9-3-2 二重鎳鍍層	
9-2 鍍銅·鎳·鉻.....	225	的構成.....	231
9-2-1 電鍍工程...	225	9-3-3 電鍍工程...	232
9-2-2 處理方法...	227	9-4 三重鎳·鉻電鍍...	234
9-2-3 鍍厚.....	230	9-5 柚皮鎳·鉻電鍍...	236
9-3 二重鎳·鉻電鍍...	230	9-6 多層電鍍的耐蝕性	
9-3-1 概說.....	230	比較.....	238
第十章 黃金及黃金合金電鍍.....		243	
10-1 概說.....	243	10-4-4 注重色的黃	
10-2 黃金鍍液的調製法	244	金合金電鍍	
10-3 純黃金鍍法.....	245	法.....	256
10-3-1 鹼性鍍法...	245	10-5 鍍黃金的作業法...	256
10-3-2 中性電鍍法	248	10-5-1 前處理方法	257
10-3-3 酸性電鍍法	249	10-5-2 黃金鍍液管	
10-4 黃金合金電鍍法...	252	理法.....	258
10-4-1 黃金·銀合		10-5-3 鍍黃金裝置	259
金電鍍法...	253	10-5-4 黃金電鍍廢	
10-4-2 黃金·鎳合		液處理法...	260
金電鍍法...	254	10-5-5 鍍黃金品檢	
10-4-3 黃金·銅合		查與選別...	261
金電鍍法...	255		
第十一章 銀及銀合金電鍍.....		263	
11-1 鍍銀的進展.....	263	11-3-1 氯浴電鍍法	264
11-2 鍍銀的前處理.....	263	11-3-2 硫氰化物·	
11-3 鍍銀法.....	264	黃血鹽銀電	

鍍法.....	266	11-4-2 銀 - 銅合金 鍍法.....	267
11-3-3 其他的鍍銀 法.....	266	11-4-3 銀 - 鈀合金 鍍法.....	268
11-4 銀合金鍍法.....	267	11-5 鍍銀的變色防止法	269
11-4-1 銀 - 錦合金 鍍法.....	267	11-6 鍍銀的處理法.....	269
第十二章 鍍銠.....	271		
12-1 鍍銠的性質.....	271	12-3 鍍銠方法.....	272
12-2 鍍銠液的調整.....	271	12-4 鍍銠的處理.....	273
第十三章 鍍鈀.....	275		
13-1 鍍鈀的性質.....	275	13-3 鍍鈀的處理法.....	276
13-2 鍍鈀方法.....	275		
第十四章 鍍白金.....	279		
14-1 鍍白金的利用.....	279	14-3 鍍白金的處理法.....	280
14-2 鍍白金的方法.....	279		
第十五章 鍍鋅.....	283		
15-1 概說.....	283	15-3 非氯鋅鍍浴.....	299
15-2 氯化鋅浴及鋅酸鹽 浴.....	284	15-3-1 硫酸鋅浴.....	299
15-2-1 概說.....	284	15-3-2 氯化鋅浴.....	301
15-2-2 浴成分與其 作用.....	285	15-3-3 焦磷酸鋅浴	301
15-2-3 氯浴的電鍍 條件.....	288	15-3-4 非氯浴的均 勻電着性.....	302
		15-4 鉻酸鹽處理.....	303
第十六章 鍍鎘.....	307		
16-1 鍍鎘.....	307	16-2 鍍浴組成與成分的	

作用	307	16 - 6 鍍鎘表面的不良	311
16 - 3 電鍍條件	309	16 - 7 光澤浸漬	313
16 - 4 鍍浴的維持與管理	309	16 - 8 氢脆性	313
16 - 5 陽極	310		
第十七章 鍍錫			315
17 - 1 概說	315	及半光澤鍍	
17 - 2 酸性鍍錫	315	錫浴	316
17-2-1 概說	315	17-2-3 光澤鍍錫	316
17-2-2 無光澤鍍錫		17 - 3 鹼性鍍錫	324
第十八章 鍍鉛			327
第十九章 滾桶電鍍			329
19 - 1 滾桶電鍍的特色	329	19 - 3 滾桶鍍液的檢查	339
19 - 2 影響滾桶電鍍的各 種條件	332		
第二十章 鋅壓鑄品上的電鍍			343
20 - 1 概說	343	20 - 3 電鍍	345
20 - 2 電鍍前處理	344		
第二十一章 電鍍後處理			349
21 - 1 鍍液的回收	349	21 - 4 氢脆性	365
21 - 2 水洗	352	21 - 5 鍍膜的剝離方法	366
21 - 3 鉻酸鹽處理	355		
第二十二章 鍍液的管理方法			375
22 - 1 利用化學分析管理	376	22 - 3 利用玻美計管理	384
22 - 2 利用 Hull cell 的 管理	376	22 - 4 利用 pH 的液管理	386
		22 - 5 利用電量計管理光	

澤劑	387	性劑	388
22-6 利用滴數計管理活			
第二十三章 電鍍的試驗	389		
23-1 外觀試驗	389	23-5 表面粗糙度的試驗	404
23-2 鍍厚試驗	389	23-6 摩耗試驗	405
23-3 腐蝕試驗	397	23-7 密着力試驗	405
23-4 硬度試驗	402		
附 錄	407		
電鍍記號的表示方法 JIS H 0404-1963	407		
電鍍鋅 JIS H 8610-1956	410		
工業用鍍鉻 JIS H 8615-1960	411		
鍍黃金 JIS H 8616-1965	412		
鍍銀檢查方法 JIS H 0411-1954	413		
鍍鎔 JIS H 8611-1956	414		
鐵素地上鍍鎳及鉻 JIS H 8612-1960	415		
銅合金素地上的鍍鎳及鉻 JIS H 8613-1960	416		
鋅合金素地上的鍍鉻 JIS H 8614-1960	416		
汽車零件的電鍍規格	418		
鐵素地上鍍鎳鉻	419		
銅合金素地上的鍍鎳鉻	419		
鋅合金素地上的二重鎳電鍍	420		
類表，其他	421		

1 電鍍概論

1.1 概說

鍍金是在金屬或非金屬表面上生成金屬皮膜，使製品表面有裝飾性的美觀，並獲致耐蝕、耐熱、耐摩耗、潤滑等工業特性。

生成金屬皮膜的方法有電鍍、無電解鍍金、熔融鍍金、蒸着鍍金、陰極濺射（Spattering）、氣相鍍金等，各有特色及不同的用途。

電鍍（electroplating, plating）是利用電分解，從金屬鹽水溶液在陰極的製品表面析出金屬皮膜。為歷史最久的鍍金方法，很多金屬可單獨或成合金鍍金。合金鍍金在工業上的目的大都為裝飾、耐蝕，但對特殊目的也有很廣的應用範圍。

西歐早從十九世紀中頃，就施行金、銀、銅等的電鍍。近世的鍍金技術起自黃金的裝飾鍍金，同時也開始銀、銅的裝飾鍍金，不久，隨著鐵網製品的發達，有防鏽的必要而施行防鏽鍍金，並進展到兼可裝飾和防鏽的多層鍍金。可見鍍金技術的歷史性發展階段是從純然的裝飾品移到工業製品的防鏽和設計性的裝飾，最近隨著零件機能的要求多目的性，工業鍍金是藉鍍金皮膜對金屬或非金屬表面提供某種機能，種類增多。特別是最近的鍍金技術顯著進步：利用各種光澤劑的光澤鍍金進步，發明高效率浴，應用電流波形變化所致的鍍金效果，無電解鍍金普及，塑膠上的鍍金技術，鍍金設備自動化，解決鍍金排液處理方法等多項問題。

如此，鍍金技術邁向多樣化、高度化，又如後所述，欲精通電鍍技術的話，討論電分解所致的鍍金現象之電化學固不待言，也需要金屬材料及加工學、無機及金屬化學或有機化學、電工學等各種分野的知識。亦即，對素材及鍍層或其機械性處理，需要金屬材料及加工學或一般材料學的知識；素材的化學處理或陽極材料需要無機及金屬化學；鍍金液的處理及其電解需要無機、有機及電化學；對電解回路及裝置需要電及

機械工學；排液處理需要一般化學及化學工學的知識。研討它們的總合技術與施行鍍金層的材料之特性及其應用者為鍍金工學。以往將鍍金技術當成金屬材料的表面處理法之一，並視為電化學的電分解應用，不過，為了面對鍍金技術的多樣化，高度化，今後需要總合材料學、化學、電工學的鍍金工學。

以鍍金為專業時，需要毒物劇藥處理員、危險物處理主任、公害防止管理員等的資格，另需電工事業主任技術者、鍋爐管理士等資格。另有技能認定用技能士制度，處理高度技術時要有技術士的資格。

1.2 鍍金的目的與鍍金皮膜必要的條件

如上所述，鍍金的目的大都是要對製品表面提供裝飾性美觀、耐蝕性，所以鍍金皮膜須具備此目的必要的條件。

以鍍金為裝飾用或耐蝕用皮膜時，鍍金皮膜必要的重要性質為鍍金的色、光澤、硬度、耐摩耗性、延性等金屬的表面性質與決定耐蝕性的鍍金厚度、均勻性及其他金屬化學性質。厚鍍層也重視內部應力、抗拉強度、硬度、延性、降伏強度、疲勞限度等機械性性質。這些性質為該金屬特有者，不過，改變鍍金條件的話，會廣範圍變化。例如以硫酸鎳浴鍍鎳時大致較軟且有延性，但在加少量有機化合物的光澤鍍金浴中，鍍金硬度宛如刀具鋼，因而，要依鍍金的使用目的，調節管理鍍金條件，以得必要的條件。

但如後所述，鍍金皮膜的狀態頗異於熔製的金屬，結晶為方位配列或微細化，吸藏氣體，混入不純物，鍍金中介入的應變或氫氣、素地（基地）狀態引起的針孔、裂紋等微細孔。結晶細、吸藏氣體、含有不純物時，會增大鍍層的硬度而變脆。針孔、裂紋等會造成腐蝕，但這是鍍金皮膜的特有性質，本質上難免會有某種程度。

鍍金皮膜因技術性缺陷而有各種缺陷，例如現場常見的剝離（peeling）、起泡（blister）、裂紋（crack）、燒焦（burn deposit）、粗糙（rough deposit）、凹點（pit）、污點（stain spots）等，這些缺陷對鍍金主目的的裝飾或防蝕等有極不良的影響。因而鍍金皮膜必要的條件如下：

- (i) 密着於素地（基地）。

- (ii) 平滑、緻密、均質而美觀。
- (iii) 各部厚度均勻。
- (iv) 無應變而機械性強韌。
- (v) 化學性安定而不易被藥品侵蝕。

1.3 鍍金條件對鍍金屬的影響

1.3.1 鍍金工程

鍍金工程的一般順序如下：

研磨—脫脂—水洗—酸洗—水洗—鍍金—水洗—乾燥—整修

鍍金前工程稱為前處理 (pretreatment) 通常以擦光研磨 (tumbling, balling, barreling) 除去表面的銹，提供可得平滑、光澤鍍全面的素地面。利用擦光研磨機時，在此安裝抹布或短髮，塗佈適當的研磨劑而施工，依素地的平滑程度、硬度、種類而選擇研磨劑的種類或研磨速度。

有時不施行上述的機械性研磨，常施行化學處理，這是在脫脂處理後施工。

有時完全不需研磨。在 JIS 區別如下：

1 號鍍金	研磨—鍍金——研磨
2 號鍍金	研磨——鍍金
3 號鍍金	鍍金

其次以脫脂工程除去附着表面的油脂類、污染、使金屬皮膜能密着素地表面。脫脂法有利用之氯乙烯等有機溶劑的溶劑洗淨 (solvent cleaning) 、在鹼液中煮沸的鹼液洗淨 (alkali cleaning) ，在鹼液中電解脫脂的電解洗淨 (electrolytic cleaning) 等，也常併用。其次以酸洗 (pickling) 除去表面產生的氧化膜，所用的酸及酸濃度使用適合素地種類者。

將以上充分前處理而表面清潔的製品裝入鍍金槽而鍍金。先以適當的吊架 (plating rack , rack) 等吊下製品，連接於陰極，與陽極板對置，通電流而電解。陽極板藉電解、鑄造、輥軋等作成，以吊鈎 (hook) 浸入液中。小製品是裝入吊籠 (barrel) ，可同時將多個鍍

金。此時要考慮陰極及陽性的配置，使製品全部的電流分佈均勻，此外因製品形狀、大小而有各種鍍金方法。

鍍金後的製品是先以冷水洗淨，洗除大部份鍍金液，回收洗淨液補給鍍金液。回收洗淨極其重要，要盡量完全回收鍍金液，勿流出排水中。鍍金製品在冷水、溫水中洗淨，充分除去鍍金液。若殘留附着的鍍金液，會在後來造成變色或腐蝕。洗淨後在熱風中乾燥，小物也可用離心分離器等。

鍍金後的處理總稱為後處理，依鍍金的用途目的，以細研磨在鍍金皮膜形式光澤或顯出特殊研磨面。以鉻酸浸漬處理、塗佈有機皮膜、金屬或金屬化合物皮膜生成法等防止變色，另有着色處理法，鍍層剝離，再鍍金等。

這些工程之間一定有水洗工程，此為重要操作，除去前工程的附着劑，勿混入次一工程的液中。不純物混入鍍金液中會引起鍍金不良，須加注意。

以上將鍍金工程大則分為前處理、鍍金、後處理，排液及排氣處理為重要工程。

1.3.2 影響鍍金的電分解現象

鍍金層的狀態異於普通金屬，諸如 (i) 結晶微細配列，(ii) 吸藏氣體，(iii) 容易引起不純物混入，(iv) 有針孔存在，(v) 鍍金層厚度並非各部份均勻。(i) (ii) (iii) 是鍍金層增加硬度的原因。為了耐摩耗性，硬度宜大，但也變脆。(iv) 的針孔有損鍍金層的耐蝕性。

電鍍是利用電分解法，屬於電化學的一分野。

(I) 在陰極析出金屬

(a) 電流效率 電鍍是利用金屬鹽水溶液的電分解，在陰極析出金屬，原理依據法拉第定律 (Faraday's Law) ——亦即電分解定律，在金屬鹽水溶液中插入陰極 (cathode) 與陽極 (anode)，在其間通直流。則水溶液中的金屬離子在陰極表面放電，析出金屬。陽極表面的金屬原子成為金屬離子而溶入水溶液中。通常隨著電分解，同時在陰極放出氫！在陽極放出氧。根據法拉第定律，電解生成物正比於所通的電量，一定量電量所得各電解生成物量之比等於它們的化學常量之比。獲

得一定量的陰極析出物或陽極溶解量所需的電量以法拉第定律定義，1法拉第（Faraday）(96490 ± 2.4 Asec)的電量相當於1克當量。但實際上，陰極因氫離子放電而發生氫，陽極發生氧，從理論電量減去放出這些氣體所費的電量，才能算出實際的金屬析出量。欲表示有效利用之電量的比率時，可用電流效率（current efficiency）〔理論電量／實際電量〕或〔實際析出量／理論析出量〕之比，表1-1為各種鍍金的平均電流效率。

法拉第定律是規定電分解的定律，乃對電解結果所示的定律，未表現電解過程的現象。但是，電分解過程的諸現象對電着狀態有各種影響。電鍍皮膜的電解析出結晶須緻密、平滑、均質，各部份厚度須均勻，要求異於電解精煉之類的電解析出結晶。因而須提供滿足這些狀態的電解析出條件——電鍍條件，這可調節這些現象而求得。

(b)氣體的吸藏 通常陰極會發生氫，鍍金層中多少會吸藏氫氣，例如鍍硬質鉻會吸藏大量氫，氫使金屬結晶格子變形，硬度高而且極脆。

爲了防止如此，可減少鍍金液中的氫離子濃度，增高金屬離子濃度，增高浴溫，攪拌或搖動陰極。通常使鍍金液成中性或弱酸性，減少氫離子，併用攪拌或陰極搖動器，並以高溫、高電流密度鍍金。氫的放電發生狀態也因陰極析出金屬的離子化列而異，金、銀、銅之類貴金屬的鍍金較少發生氫，但在錫等容易發生，在鐵、鎳、鎘等相當多量，在鉻、鋅、錳等會顯著發生。

吸藏氫常會造成裂紋，特別是有應變的製品在鍍金時呈現很多裂紋，防止方法是在鍍金前消除應變，或鍍金後在約 200°C 熱處理而脫氫，或浸入沸水中也有效果。吸藏氫長久放置的話，會有一部份逐步脫出，所以欲用於承受應變的部份時，要放置一段時間，使氫脫出後使用。

(c)針孔的生成 針孔（pores）是氫氣未從陰極面上放出而附着殘留，或因素地上的異種物質而使結晶成長發生缺陷所致。雖是極微細的孔，却常貫通到素地（基地）。但常在鍍金的同時發生氫氣，素地難免有多少凹凸或異種物質存在，很難絕對消除鍍金層的針孔。經針孔而因素地與鍍金層的電位差而進行腐蝕。鍍金層較「貴」時，素地腐蝕。素地較貴時，鍍金層腐蝕。另一方面，鍍金層表面因空氣中的氣體、水

分等而受腐蝕，所以，鍍金層的腐蝕須兼慮表面的腐蝕與針孔所致的腐蝕。例如，鐵網上金、銀、銅、鉻、鎳等的鍍層會發生鐵網腐蝕的電位差。鋅、鎘等的鍍層會發生鍍層腐蝕的電位差。防蝕鍍金通常選後者。

針孔對鍍層的腐蝕有最重要的影響，故須抑制氫的發生、形成緻密的鍍層，並使鍍層有足夠的厚度，減少素地缺陷所致的針孔，或預先除去素地的缺陷。

(d)不純物的混入 鍍金液中的金屬不純物、浮游微粒子、金屬氧化物、氫氧化物等因電解、置換或機械性混入鍍層中，使鍍層不純。光澤劑等添加劑也有同樣的異物，只是量少而為害小。防止方法是將液過濾。

表 1-1 各種鍍金液的電流效率

鍍金液	電流效率(%)	鍍金液	電流效率(%)
鋅 (酸性)	95	錫 (鹼性)	80
	85		100
鎘 (鹼性)	90	銅 (酸性)	100
	95		100
金 (酸性)	95	鉛 (硼氟酸液)	100
	95		95
銀 (鹼性)	100	鎳 (酸性)	
鉻 (鉻酸液)	13		

濾或弱電解，或使之無法沉澱。

鍍層中吸藏氣體或混入光澤劑、微量不純物等會使結晶微細化，並增高鍍層的硬度。為了適當吸藏氣體及其他不純物，可規定光澤劑或不純物的量，適當調節電流密度或溫度。鍍硬質鉻時可因而變得很硬。圖 1-1 比較各種鍍金的硬度。

(e)纖維組織 鍍層的成長是在素地結晶面放電析出離子而形成結晶格子，與素地結晶格子有密切的關係，會繼承素地的結晶而成長，此稱結晶的遺傳性。亦即在素地與鍍層的交界使素地與鍍層形成合金層，即得良好的密着性 (adhesion)。素地表面若有脂肪或氧化物的膜存

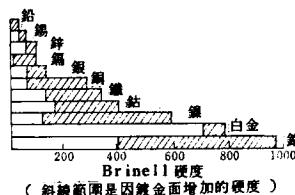


圖 1-1 各種金屬鍍金的硬度比較圖

在，則鍍金之際，該部份不發生結晶成長，而且，素地接受強力加工或熱處理而結晶微細化時，在素地的交界也不繼承結晶而成長。為了使鍍層密着，要充分除去素地面的油污、氧化物及其他不純物，必要時，使素地的組織標準化，浸入適當的酸，侵蝕表面，露出結晶面，如此將表面完全洗淨而施行 striking 鍍金者不會剝離，striking 是在金屬離子濃度極低的鍍金液中，在短時間通大電流鍍金，藉而發生氫使素地表面還原，同時生成均勻而緻密的薄金屬皮膜。有時以電解處理將表面洗淨，此稱電解洗淨，將表面污物氧化或還原，並以發生的氣體排除附着物，以欲洗淨的製品為陽極或陰極而電解。

鍍金於素地的結晶通常與電洗方向一致，在垂直鍍金面的方向成長，隨著鍍金的成長，結晶面較難成長的結晶漸減少，只殘留有特定結晶面的結晶，成為所謂的纖維組織 (fibre structure)。鍍層成為纖維組織的話，其機械性質降低，素地面方向的抗張力及伸度顯著減少。而且，隨著鍍層的增厚，結晶變粗大而不平滑。故在鍍金液中加添加劑，防止結晶的纖維狀成長，可得平滑光澤面。

(2) 分極現象

最影響鍍層特性的電解現象乃電解所致的分極現象，分極 (polarization) 乃電解不可避免的現象，不過，有效調節或利用它，可使鍍層的成長有顯著的特色，亦即，均勻電着性、結晶粒微細化、光澤、平滑化作用 (leveling) 等的重要作用都關連分極。

金屬浸入溶液中時，金屬相對於溶液帶電位。金屬相對於其離子溶液所顯示的電位稱為單極電位 (single potential) 或電極電位 (electrode potential)，其值表成

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+}$$

E_o 是以氫電極為基準的單極電位值，稱為標準單極電位，相當於 $a^{n+1} = 1$ 時的 $E = E_o$ 。n 為離子價，F 為法拉第常數，R 為氣體常數，T 為絕對溫度， a^{n+} 為 n 價離子的活量。

浸入金屬離子溶液中的該金屬在兩相的界面，相關於金屬離子而成平衡狀態時，有上式所示的電位，若從外部對此金屬電極通直流電流，會失去平衡，單極電位的值移動，顯示電解電位。金屬電極成為陰極時

，電解電位在比單極電位「卑」的一方移動，顯示較卑的電位值，成爲陽極時，在「貴」的一方移動，顯示較貴的電位值。通電時的金屬電極之電位偏離平衡電位之事稱爲分極。偏離平衡值稱爲過電壓 (over voltage)，亦即

$$\eta = E - E_{eq}$$

過電壓 電解電位 平衡電位

設電解電壓爲 E ，則電解電壓與過電壓的關係爲

$$E = IR + \eta_a + \eta_c$$

IR 為依據歐姆定律 (Ohm's law) 的電壓降，乃對電解液電阻 R 通電流 I 時所發生的電壓降。再加陽極過電壓 η_a 與陰極過電壓 η_c ，若不施加如此多餘的電壓，就不通所定電流。

陰極過電壓會影響鍍層的析出，陰極過電壓的主要原因如下示：在陰極析出金屬的過程是金屬離子難擴散或電泳動移近陰極表面，最後到達表面上的離子在該處吸着，藉放電中和成爲金屬原子。離子的移動大部份藉擴散補給，放電中和，補充陰極上消費的離子，電流密度一定的話，離子的補給與放電在某處平衡，有成爲穩定狀態的電流，此時的電流值 I 表成

$$I = \frac{nFD(c_s - c_o)}{\delta}$$

其中， n ：離子價， F ：法拉第常數， D ：擴散係數， δ ：擴散層的厚度， c_s ：溶液中的離子濃度， c_o ：陰極表面上的離子濃度。

電流值大於此值的話，離子的補給減慢，陰極表面上的金屬離子濃度成零的狀態相當於界限電流密度，在界限電流密度， $c_o = 0$ ，

$$I_L = \frac{nFDc_s}{\delta} \quad .$$

因而，上式中， D ， c_s 愈大或 δ 愈小時， I_L 值愈大，離子充分補給，所以過電壓小。此過電壓起因於電極附近的離子濃度分佈，故稱濃度分極或濃度過電壓。

電流小時，過電壓小，隨電流的增加而增大過電壓。達穩定狀態時，電流值一定。終達界限電流密度，開始氫的放電。攪拌液的話， δ 減

小，充分補給，所以 I_L 增大，過電壓減小。液濃度 c_s 高時，過電壓小，此時，攪拌幾無影響。增高浴溫時，擴散常數 D 增大，減少過電壓，但因浴的種類而異。

可見濃度分極受浴的種類及浴溫、浴溫度、攪拌、電流密度等鍍金條件影響。

陰極同時也發生氫氣，若不與氫發生電位同等或比它「貴」，就不會析出金屬，但因電極材質或表面狀態而產生不同的過電壓，電位若不平衡電位「卑」很多，不會發生氫，此過電壓稱為氣體過電壓。因發生氣體過電壓，也會從酸性浴電解析出較卑的金屬，酸性鋅浴的鍍鋅等即其一例，利用鉻酸浴的鍍鉻會同時激烈發生氫，在低電流密度不會電着鉻，電流密度愈高時的電流效率愈高。鍍鉻的遍着性低，在粗面表地因氫過電壓低，容易發生氫，遍着性更低。

通常分極愈大時，均勻電着性愈良好。圖 1-2 為相對於陰極的電流密度 - 電極電位曲線 ($i - E$ 曲線)，B 浴的分極大於 A 浴。以相同的電流密度電解此二浴時，例如陰極而有小突起時，電流會集中該突起，該處的電流密度會增大，因而增大的電壓是 B 大於 A，B 浴使電流密度均勻復歸的傾向較大，如此增加電流密度時，分極增加率——亦即 $i - E$ 曲線斜度 $\frac{d\eta}{di}$ 愈大的鍍金，愈有良好的均勻電着性。

分極愈大時，結晶粒愈微細化，例如 圖 1-2 陰極電流密度 - 電位曲線從分極大的錯陰離子之電着常緻密均勻，通常分極會影響結晶粒的微細化。

(3) 均勻電着性

均勻電着性 (throwing power) 是指電鍍皮膜各部份析出成均勻厚度的能力。欲使各部份為均勻厚度時，陰極有效面各點要達析出金屬所必要的分解電壓，電流密度均勻，所以，愈能使電流密度均勻者愈能形成均勻電着性。一般稱為遍着性的包覆力 (covering power) 有時與均勻電着性同義，包覆力是指鍍金皮膜在陰極表面析出包覆的能力，例如表示表面上的凹部是否也可鍍金的能力，意義不同於均勻電着性，

