

锌锰合金电沉积和电极 溶液界面作用模型

■ 符德学 著

中国矿业大学出版社

锌锰合金电沉积和电极/ 溶液界面作用模型

符德学 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是关于合金电沉积原理、锌锰合金电沉积规律及相关理论研究的专著。内容包括合金电沉积原理、锌锰合金电沉积规律、合金电沉积电极/溶液界面作用模型及电子传递理论。本书可供物理化学、应用电化学、冶金物理化学、金属腐蚀与防护等方面的研究工作者、高等院校师生和研究生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

锌锰合金电沉积和电极/溶液界面作用模型/符德学著.
—徐州: 中国矿业大学出版社, 2002.10
ISBN 7-81070-590-3

I. 锌... II. 符... III. 锌合金: 锰合金—电沉积—理论研究 IV. TF111.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 080775 号

书 名 锌锰合金电沉积和电极/溶液界面作用模型

编 写 符德学

责任编辑 刘社育

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)

印 刷 北京科技印刷厂

经 销 新华书店

开 本 850×1168 1/32 印张 9 字数 240 千字

版次印次 2002 年 10 月第一版 2002 年 10 月第一次印刷

印 数 2000 册

定 价 20.00 元

(图书出现印装质量问题, 本社负责调换)

前 言

合金电沉积工艺和理论研究是当今国内外电化学材料科学和表面技术界研究较为热门的课题之一。通过合金电沉积可得到熔融法无法得到的合金材料。电沉积法得到的合金材料和镀层具有优良的抗蚀性、特殊的结构、较高的硬度、优良的表面装饰性、特殊的电磁性等,因而广泛用于金属材料的表面涂饰和防护、特殊材料的制备、电子材料和磁性材料的制备、功能材料的制备中,在国防、航空、电子、机械等领域发挥越来越重要的作用。作为金属材料防护性镀层,主要集中在开发高抗蚀性能的合金镀层,其中锌基合金镀层是目前世界上研究和应用最广的合金镀层,该类合金镀层具有良好的抗蚀性和性能价格比。目前已进行研究的锌基合金镀层包括 Zn-Sn、Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Fe、Zn-Fe-P、Zn-Ti、Zn-Mn 等。其中 Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Fe、Zn-Sn 这几种合金镀层研究得较为深入,有的已应用于工业生产中。Zn-Mn、Zn-Ti 是研究较少的合金镀层,但是国外文献报导 Zn-Mn 合金镀层具有优良的抗蚀性,当镀层中锰含量达到 60%~80% 时,其抗蚀性是纯锌镀层的 6 倍。Zn-Mn 合金镀层所具有的优良的抗蚀性,引起了科学家们的极大兴趣,日本、美国、俄罗斯、印度等国都开展了 Zn-Mn 合金镀层的研究,这方面的研究在国内至今还未见报导。作者在国内首先开展了锌锰合金电沉积的系统研究工作,并提出了合金电沉积电极/溶液界面作用模型。本书即是作者结合多年对电化学和锌锰合金电沉积的研究并参考国内外有关著作和文献编写而成的,内容包括合金电沉积基本原理和研究方法、锌锰合金电沉积和理论研究进展、硫酸盐-柠檬酸盐体系锌锰合金电沉积条件研

究、锌锰合金的抗蚀性研究、锌锰合金电沉积电化学行为研究、锌锰合金电沉积电流效率研究、 Na_2SeO_3 增加电流效率机理研究、锌锰合金异常共沉积的研究、合金共沉积界面层作用模型、电极 / 溶液界面电子转移理论。

在本书的编写过程中得到中南大学博士生导师舒余德教授，刘业翔院士，浙江大学张昭博士后，中南大学谢勤博士、王云燕博士，焦作工学院缪娟副教授和焦作大学的领导和化工系的同仁的大力支持和帮助，在此表示感谢！

由于作者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者
2002 年 8 月

目 录

前 言	(1)
第一章 合金电沉积的基本原理和研究方法	(1)
第一节 电镀合金研究概述	(1)
第二节 电沉积合金的基本原理	(9)
第三节 电沉积合金的类型	(25)
第四节 电沉积合金的阴极过程和阳极过程	(28)
第五节 电沉积合金的电流分配和研究方法	(35)
第六节 金属结晶与合金相图	(46)
第七节 电沉积合金的条件和类型	(54)
第八节 形成合金时金属自由能的变化	(59)
第二章 锌锰合金电沉积和理论研究进展	(63)
第一节 前言	(63)
第二节 锌锰合金电沉积研究概况	(64)
第三节 不同体系锌锰合金电镀工艺	(66)
第四节 锌基合金电镀添加剂	(69)
第五节 锌基合金镀层的钝化和磷化	(74)
第六节 锌锰合金的抗蚀性能抗蚀性研究	(85)
第七节 锌基合金异常共沉积的机理	(87)
第八节 锌锰合金镀层研究中存在的问题	(94)
第三章 硫酸盐-柠檬酸盐体系锌锰合金电沉积研究	(97)
第一节 前言	(97)
第二节 实验研究方法	(98)
第三节 镀液中各组分的作用	(99)

第四节	操作工艺条件分析	(99)
第五节	各因素对锌锰合金镀层中锰含量的影响	(100)
第六节	阳极的选择	(109)
第七节	镀液稳定性和循环使用	(111)
第八节	锌锰合金电镀光亮剂	(114)
第九节	锌锰合金镀层的机械性能	(120)
第十节	小结	(120)
第四章	锌锰合金的抗蚀性研究	(123)
第一节	前言	(123)
第二节	锌锰合金镀层抗蚀性研究	(123)
第三节	锌锰合金镀层的钝化	(126)
第四节	锌锰合金镀层的磷化	(134)
第五节	锌锰合金的腐蚀曲线	(140)
第六节	小结	(141)
第五章	锌锰合金电沉积电化学行为研究	(143)
第一节	前言	(143)
第二节	实验研究方法	(144)
第三节	锌锰合金电沉积电化学行为	(145)
第四节	小结	(157)
第六章	锌锰合金电沉积电流效率研究	(159)
第一节	前言	(159)
第二节	锌锰合金电沉积电流效率的影响因素分析	(159)
第三节	影响锌锰合金电沉积电流效率因素的理论分析	(169)
第四节	小结	(173)
第七章	Na_2SeO_3 增加电流效率机理研究	(174)
第一节	前言	(174)
第二节	Na_2SeO_3 作用机理的研究	(174)
第三节	Na_2SeO_3 还原和吸附的交流阻抗研究	(190)
第四节	小结	(206)

第八章 锌锰合金异常共沉积的研究	(208)
第一节 前言.....	(208)
第二节 锌锰合金异常共沉积的研究	(209)
第三节 小结.....	(217)
第九章 合金共沉积界面层作用模型	(219)
第一节 前言.....	(219)
第二节 电极/溶液间界面层作用模型的建立	(220)
第三节 金属电沉积界面层作用模型对锌锰合金异常共沉积的 解释.....	(239)
第四节 小结.....	(247)
第十章 电极/溶液界面电子转移理论	(250)
第一节 前言.....	(250)
第二节 方形势垒下的粒子	(250)
第三节 格尼关于盖莫隧道效应理论对界面电子转移的应用 ...	(255)
第四节 贯穿自由空间吸附层的隧道效应	(264)
第五节 贯穿溶液中吸附层的电子转移	(265)
参考文献	(269)

第一章 合金电沉积的基本原理和研究方法

第一节 电镀合金研究概述

随着现代工业和科学技术的飞速发展,对材料表面的性能提出了越来越高的要求,表面处理技术也随之有了迅速的发展。在表面处理技术中,电镀是最有效的方法之一,它所起的作用和发展趋势已受到人们的极大重视,以往主要依靠电镀单金属镀层的方法已远远不能满足对金属镀层的性能要求和日益增长的需要。不同金属组成的合金镀层可以得到各种特殊的表面性能,而且种类繁多,可供选择的范围广泛。因此,电镀合金在 20 世纪 80 年代就有了飞速的发展。

合金镀层是指含有两种或两种以上金属的镀层,不管这些金属在镀层中存在的形式和结构如何,只要它们结晶致密,凭肉眼不能区别开来,均可称为合金镀层。得到合金镀层的方法,可以采用热熔法、真空镀法、离子镀法、溅射法、化学镀法和电镀法等。

电镀合金是利用电化学方法使两种或两种以上金属(包括非金属)共沉积的过程。一般说来,电镀合金中最少组分含量应在 1% (质量) 以上。有些特殊的合金镀层,如镉钛、锌钛等合金镀层中,钛的含量虽然低于 1% (质量),但由于对合金镀层的性能影响很大,通常也称为合金镀层。另外,有些合金镀层可采用复合电镀的方法,如锌与铝粉的共沉积等,也称为合金镀层。两种金属共沉积得到的合金,称为二元合金;三种金属共沉积的合金,称为三元合

金；以此类推。目前，在生产上已经广泛使用的是二元合金，有少数三元合金也得到应用。在元素周期表中 92 号元素（铀）之前，大约有 70 种金属元素，其中仅有 33 种可以从水溶液中沉积出来。在这 33 种金属元素中比较常用的金属仅有 15 种，它们是铬、锰、铁、镍、钴、铜、锌、金、钨、铅、铋、银、锡和铂。从 33 种金属（主要是 15 种）金属中就可以获得数百种二元合金和三元合金。

目前，国内外已研究的电镀合金超过了 240 种，但在生产上实际应用的约 40 种，主要有铜锌、铜锡、铜镍、锡铬、锡钴、锡锌、锡钛、锌镍、锌铁、锌钴、锌锰、锌铬、镍磷、镍铬、镍钨、镍钴、镍铁、镍锰、铁磷、铅锡、铅钨、银钴、金镍、银锌、银铋、铅锡铜等电镀得到的电镀合金。

一、合金电镀的发展历史

早在 1835 年~1845 年期间，研究电镀合金的文献开始陆续发表，最早得到的是电镀贵金属合金（如金、银的合金，主要以装饰为目的）和电镀铜锌合金（即黄铜）。劳尔兹（Rolz）用电沉积的方法得到黄铜和青铜。1942 年，劳尔兹发表了与现代电镀青铜相似的电镀溶液，主要成分包括氰化亚铜和锡酸盐。

在 1850 年~1883 年间，美国和英国大约有 380 个有关电镀的专利，其中有近 30 个是电镀合金方面的，包括电镀黄铜、青铜以及金基和银基合金等。电镀青铜的专著是 1870 年前出版的。在此时期，电镀黄铜的生产超过了电镀锡和电镀镍，但尚未大量应用于工业化生产。1905 年，施皮策（Spitzer）在《电化学》杂志上发表了电镀黄铜及其电沉积理论的文章。1910 年，法尔德（Fild）发表了两篇电镀合金的专论：一篇是电镀黄铜；另一篇是电镀铜银合金。1916 年，有人研究了电镀合金的沉积电势及工艺条件对沉积合金组成的影响，并用显微镜观察了电沉积层的组织结构。霍因（Hoing）在 1910 年~1920 年间系统地研究了电镀黄铜及其镀液性能，同时，布卢姆（Blum）等研究了电沉积铅锡合金及性能。1925 年~1929 年间，金属学专家用 X 射线研究了电沉积合金的结

构, 他们发现用电沉积得到的合金镀层结构与热熔法得到的合金结构相类似。

自 1930 年以后, 电沉积合金的研究得到迅速发展。1936 年, 一个重要的进展即电镀光亮镍钴合金被开发, 并在工业生产上得到了应用; 电镀铅锡合金进一步推广且应用于轴承。福斯特 (Faust) 等人得到了含铜、铁、镍、镭和铝的电沉积合金。霍尔特 (Holt) 等人研究了电沉积钼和钨的合金。1950 年后, 美国布伦纳 (Brenner) 等人系统地研究了铁族金属 (铁、钴和镍) 与钨、磷生成的合金。在英国研究了以锡为基与镍、铜、镭的合金。

在俄罗斯主要研究了含锰、钨、钼、铬与其他金属组成的合金, 还有轴承合金以及电沉积合金的添加剂。劳布 (Raub) 教授的研究的范围包括电镀合金工艺、电镀条件对合金组成的影响, 测定合金镀层的性质, 并用金相法和 X 射线研究了合金镀层的结构。根据对近 10 多年各国发表电镀合金方面的专著和文章的初步统计, 俄罗斯的数量最多, 其次是美国和日本, 西德、英国和法国等也在该领域进行了大量的研究工作。1962 年, 布伦纳出版了《Electrodeposition of alloys, principles and practice》一书, 他总结了 1960 年前电镀合金的研究成果, 比较全面地介绍了电镀合金原理与工艺。克朗 (Krohn) 等发表的文章 “Electrodeposition of alloys”, 总结了至 1970 年的电镀二元合金及其应用。西瓦库马尔 (Sivakumar) 等撰写的 “Electrodeposition of ternary alloys” 等文章, 总结了 1964 年~1969 年间电镀三元合金的进展。关于电镀合金的各种性能于 1974 年已收集整理成册, 1969 年克霍姆塔夫 (Khomuto) 等出版了《Electrochemistry—Electrodeposition of metals and alloys》一书。1976 年斯里瓦斯塔瓦 (Srivastava) 等在《应用电化学》杂志上发表了电镀二元合金的综述 “Electrodeposition of binary alloys”。另外, 费多特 (Fedot)、洛温海姆巴和劳布等人相继发表和出版了关于电镀合金的文章和专著。

东敬、仓知三夫、林忠夫和小西三郎等日本电镀权威人士也对

电镀合金进行了许多研究。1980 年, 仓知三夫等的综述文章“合金冲 7 令”对电镀合金与金属学的关系与电极电势的关系等作了有价值的探讨。以上专家学者对电镀合金理论和工艺发展作出了有益的贡献, 推动了电镀合金的迅速发展。

二、电镀合金的应用和分类

电镀合金镀层具有许多单金属镀层所不具备的优异性能。合金镀层与单金属镀层相比常具有较高的硬度、致密性, 较高的耐蚀性、耐磨性、耐高温性, 良好的磁性、易针焊性以及美丽的外观, 因此, 在近代已被广泛应用在国民经济的各个领域。根据电镀合金的特性和应用来分类, 电镀合金大致可分为以下几种:

1. 电镀防护性合金

国前已在生产上应用的有锌镍、锌铁、锌钴、锡锌和镉钛等合金镀层, 它们对钢铁基体来说属于阳极镀层, 具有良好的电化学保护作用。另外, 这类合金镀层多具有低氢脆的特点, 特别适用于要求高耐蚀性和低氢脆的产品, 如汽车、船舶以及航空和航天等工业。

2. 电镀装饰性合金

由于镍资源短缺, 镍的价格较高, 代镍镀层的发展引起人们的重视。用铜锡合金和锌铁合金作为镀铬层的底层, 可以减少镍的消耗。以锡为基础的某些合金, 如锡钴、锡镍和锡镍 x (x 代表锌、钴、铜等金属) 三元合金等, 镀层外观似铬, 可代替装饰性铬。

近几年, 用于装饰目的的仿金电镀已引起人们的兴趣, 如铜锌、铜锡、铜锡锌、铜锌铜等合金, 已用来作为仿金镀层。

3. 电镀功能性合金

由于合金镀层具有的特殊性能和使用上的特殊要求, 可分为可焊性、耐磨性、磁性、轴承合金等。

(1) 可焊性合金。最常用的可焊性合金是含锡 60% (质量) 的锡铝合金, 它在印制电路板上得到广泛应用, 电镀液多采用氟硼酸盐体系。近年来, 我国发展的锡饰钨合金具有很多优点。

(2) 铝基合金和镍基合金常具有很高的硬度和良好的耐磨性, 如铬镍、铬银、铬钨及镍磷、镍硼合金等。

(3) 钴镍和锌铁等磁性合金, 已在计算机和记录装置上作为记忆元件使用。其他如钴铁、钴铬、钴钨、镍铁铀和镍铬磷等也具有好的磁性能。

(4) 轴承合金铅锡、铅铟、铅银、铜锡、银铍、铅锡铜和铅锡锡等合金镀层, 具有良好的润滑减摩性能, 因此可用于各种轴承的制造。

(5) 从硬度、防变色和耐腐蚀的角度考虑, 铁铬镍不锈钢三元合金使用价值较大。经过大量的研究试验, 18Cr-8Ni 不锈钢成分的合金已能从不同类型的电镀液中得到。用电沉积的方法得到不锈钢型合金, 能在便宜的基体上电镀上一层不锈钢合金, 将会取得良好的经济效益。

4. 电镀贵金属合金

电镀贵金属合金主要指以金、银、钯等贵金属为基的合金, 如金钴、金镍、金银、银锌、银锡和钯镍合金等, 其中把镍合金作为代金镀层, 用以节约贵金属。这类合金多用在电子元器件上, 有其特殊的使用要求, 故单列为贵金属合金。根据电镀液的类型, 可将电镀合金溶液分为以下类型:

(1) 简单盐电镀液。从简单金属盐镀液中实现金属的共沉积, 例如, 从氯化物或硫酸盐电镀液中电沉积出铁族(铁、钴和镍)合金; 从氟硼酸盐电镀液中电沉积铅锡合金; 从氯化物体系中电沉积锌镍、锌铁和锌铁合金等。一般说来, 简单盐溶液中沉积合金的电镀液, 成分简单, 容易维护, 电流效率较高, 但其分散能力和覆盖能力较差。

(2) 络合物电镀液。大多数合金镀层是从络合物电镀液中沉积出来的。有的仅用一种络合剂, 如氰化物电镀铜锌合金电镀液。也有的需用两种络合剂分别络合两种金属离子才能共沉积, 如铜锡合金, 其中氰化物络合铜离子, 锡酸盐络合锡离子。目前, 应用比较

广泛的组合剂仍是氰化物。这类电镀液的分散能力和覆盖能力好，但镀液成分比较复杂，维护和控制比较麻烦。

(3) 有机溶剂电镀液。有些金属离子，很难从水溶液中共沉积，但在有机溶剂中的沉积电势比在水溶液中更接近，因而容易共沉积。如从有机溶剂（甲酚胺等）中可以共沉积得到铝合金。对于活泼金属（如铝、镁和铍等）将难以从水溶液中电沉积的金属（如钛、铝和钨等）及其合金，往往可以从有机溶剂中沉积成共沉积出来。

三、电镀非晶态合金

1946 年，布伦纳采用电镀法得到镍磷和钴磷合金镀层。并指出镀层结构为“非晶态”。到 20 世纪 70 年代，人们发现了“非晶态”具有很多优异性能，例如，高耐蚀性、高机械强度、超导性、耐放射性和催化特性等。因此，电镀非晶态合金已引起人们的极大兴趣。

电镀法得到的非晶态合金与真空镀法、溅射法及液态急冷法等物理方法相比，具有以下优点：

- (1) 可以制造其他冶金法不能得到的非晶态合金材料；
- (2) 可以在体积庞大，且形状复杂的零部件表面上获得非晶态镀层；
- (3) 控制电镀液组分和工艺条件，可得到任意成分的非晶态镀层；
- (4) 可在金属或非金属基体上得到非晶态镀层；
- (5) 与冶金法制备相比，消耗能量低，方法简便，易于连续生产。

用电镀法得到的非晶态合金，一般是以过渡元素（如铁、钴、镍和铬等）为基，加入元素一般为磷、钼、钨和铼，这类电镀合金（1989 年前发现的）有：镍磷、镍硼、镍硫、镍钼、铁磷、铁钨、钴钨、钴铼、钴钼、钴钛、铬钨、铬钼、铬铁、铬碳、钴砷、镍铬磷、铁铬磷、铁钼钨、钴钨硼、钴镍磷、铝锌磷、银硒硫等。

电镀非晶态合金是靠阴极极化作用和金属析出过程中大量氢气的析出而发生的阻碍作用,使析出的金属原子呈无序排列,故生成非晶态合金。

关于非晶态合金的生长特点和理论,现在还不十分清楚,一般认为,电镀开始时,受基体金属结晶方向的影响,当镀层增加到一定厚度,就不受基体金属结晶的影响,而以非晶态成长。

由于非晶态合金的原子排列是无序的,所以没有晶粒间隙、位错等晶格缺陷,也不会出现某一成分的偏析现象,它是各向等同的均匀合金。由于这种结构的特点,其化学、物理和机械等性质具有与晶体不同的特征,不像晶态那样具有规则性、周期性和对称性。

非晶态合金属于介稳定结构,该结构对热是不稳定的。这主要是由于在加热过程中产生结构缓和,并引起原子重新排列而逐渐结晶化。结晶化就会失去非晶态所具有的优良特性。对此,一般改进的办法是选择适宜的合金组成或使用环境来抑制性能的恶化,以延长使用寿命。

四、电镀合金的特点

电镀法得到的合金与热熔法得到的合金相比较,具有以下特点:

(1) 可获得热熔法制得合金相图上没有的合金相,如铜锡合金和锡镍合金等。

(2) 可获得热熔法不能制取的性能优异的非晶态合金,如镍磷合金和镍硼合金等,而非金属磷和硼不能单独从水溶液中电沉积出来。

(3) 可获得在水溶液中难以单独电沉积的金属,如镍铬合金和镍铬合金中的钨和铅等。

(4) 容易获得高熔点金属与低熔点金属形成的合金,如锡镍合金和锌镍合金等。

(5) 电镀法得到的合金比一般热熔法得到的合金硬度高、耐磨性好,如镍钴合金和镍磷合金等。

五、电镀合金研究的内容及存在的问题

电镀合金的应用虽已有百余年的历史,但发展比较迟缓。近20年来,随着科学技术的迅速发展,测试和控制手段有了明显的进步,另外由于工业技术的进步,对材料表面性能,特别是功能性镀层有了更迫切和更高的要求,越来越引起人们的重视,于是促进了电镀合金的研究和应用。

电镀合金研究的内容主要包括以下几个方面:

1. 电镀合金基本理论的研究

- (1) 电极附近液相中合金组分离子的传质过程;
- (2) 电极/溶液界面的特性;
- (3) 浓差极化和电化学极化;
- (4) 表面转化步骤;
- (5) 阴极过程和阳极过程及不同金属离子的相互影响;
- (6) 合金电结晶过程及金属离子的相互影响。

2. 电镀合金的各种条件对合金组成的影响

(1) 电镀合金溶液中各成分(如主盐浓度、络合剂、添加剂和导电盐等)的作用及对合金组成和性能的影响;

(2) 电镀合金工艺条件(如温度、电流密度、pH值和搅拌等)对合金镀层成分的影响。

3. 阴极和阳极电化学特性的研究

极化曲线测量(恒电流、恒电势法等),分电流曲线测定和线形电势扫描。

4. 合金镀层的组成、结构和特性的研究

电镀合金之所以发展比较缓慢(特别在早期),主要是由于影响电镀合金工艺的因素较多,比单金属沉积复杂得多,给控制和维护带来很多困难。为了获得具有特殊性能的合金镀层,往往需要控制镀层中合金组分的含量。而影响含量变化的因素很多,如电镀液的成分、含量和工艺条件等。另外,对电沉积合金动力学研究要比单金属沉积复杂得多,也困难得多。

目前,关于电镀合金的理论研究还是薄弱的环节,远远达不到实际生产的要求,还不能有效地指导生产,也不能有效地预言某种电镀合金的生成特点、合金的组成、镀层的特点等。现在大多是电镀合金经验和规律的总结,还不能得到比较完整的理论,去推论某种合金的生成、组分和特性,这就影响了电镀合金的进一步应用和发展。因此,电镀合金理论的研究,应该引起人们的高度重视。

第二节 电沉积合金的基本原理

一、法拉第定律和电流效率

金属电沉积,通常称为电镀(或电铸)。它是通过电解的方法将金属或合金沉积在阴极(导体)表面上。其目的是为了使材料表面达到所要求的特性。

1. 法拉第定律

金属电沉积的理论基础是法拉第定律,即电解定律。该定律指出:当电解时,在阴极上沉积出1克当量任何金属所需要的电量为96 493.1 C(即近似等于96 500 C)。这一定值称为法拉第常数,以 F 表示,即

$$1 F \approx 96\,500\text{ C}$$

克当量就是它的原子量除以原子价,其单位是克,以 N 表示。根据法拉第定律,1 C电量能沉积出的金属量为

$$m_1 = \frac{N}{96\,500} \text{ (g/As)} \quad (1-1)$$

也可表示为

$$m_2 = \frac{N}{26.8} \text{ (g/Ah)} \quad (1-2)$$

m_1 和 m_2 统称为电化当量。如果沉积出的金属为两种或两种以上的合金,则法拉第定律适用于所有沉积物的总当量数,但不能预示出每种金属的比例。实际上电沉积出的并不一定全是金属,还