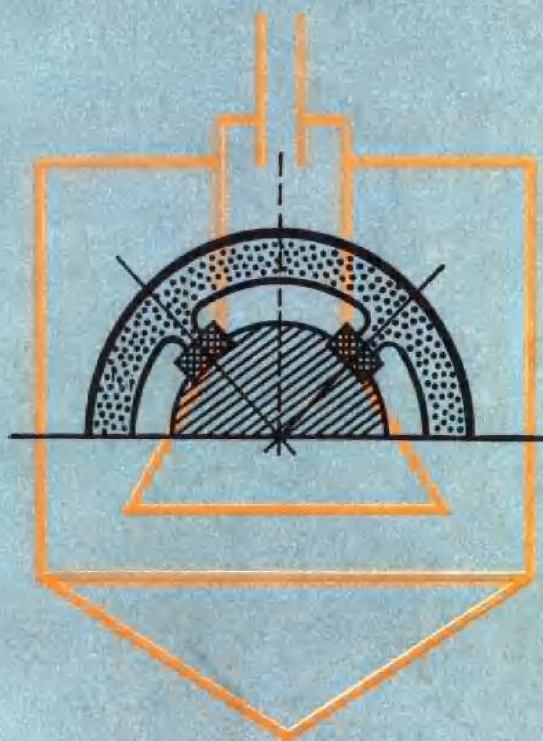


北京市《金属切削理论与实践》编委会

电解加工



北京出版社

电 解 加 工

北京市《金属切削理论与实践》编委会

北 京 科 学 出 版 社

电 解 加 工

北京市《金属切削理论与实践》编委会

*

北 京 出 版 社 出 版

(北京崇文门外东兴隆街 51 号)

新华书店北京发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 刷

787×1092 毫米 16 开本 9 印张 199,000 字

1981 年 10 月第 1 版 1981 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—5,600

书号: 15071·44 定价: 0.90 元

前 言

电解加工是一种新的金属加工技术，自五十年代以来，我国开始研究与应用。经过不断发展，目前已成为加工许多零件和模具的有效方法之一。为了进一步推广这种工艺技术，我们委托北京市技术交流站组织编写了这本书。

本书吸取了国内外的研究成果和应用经验，对电解加工的原理、阴极设计和参数选择等作了较深入的阐述。可以帮助从事电解加工的工人、技术人员开阔思路，用好这种加工方法；同时，也可作为大专院校有关专业的教学参考书。

本书由第一机械工业部机床研究所王之明同志负责编写。在编写过程中，得到了许多院校和工厂的帮助，特别是南京航空学院、西北工业大学和洛阳拖拉机厂提供了许多资料。在此，表示衷心的感谢。

由于我们水平所限，书中错误难免，望广大读者批评指正。

北京市《金属切削理论与实践》编委会

目 录

第一章 电解加工概况	(1)
第一节 电解加工的产生过程	(1)
第二节 电解加工的优缺点	(1)
第三节 待解决的问题与发展方向	(2)
第二章 电解加工原理	(4)
第一节 电极反应	(4)
第二节 电解加工时的阳极溶解和极化	(13)
第三章 电解加工的间隙	(19)
第一节 间隙的作用	(19)
第二节 加工间隙与工件几何形状的关系	(20)
第三节 间隙与流场的关系	(33)
第四章 阴极设计	(42)
第一节 阴极的流场设计	(42)
第二节 阴极的尺寸设计	(63)
第三节 阴极的材料、绝缘、导电等问题	(72)
第五章 电解液	(76)
第一节 对电解液的基本要求	(76)
第二节 电解液的基本类别与性能	(76)
第三节 选择电解液	(82)
第四节 常用中性电解液的温度、浓度、比重和比电阻之间的关系	(83)
第六章 加工参数	(86)
第一节 选择加工参数	(86)
第二节 加工精度与加工参数的关系	(93)
第三节 表面质量与加工参数的关系	(95)
第四节 电解加工零件的疲劳强度	(98)
第五节 加工问题及产生原因	(98)
第七章 混气电解加工	(102)
第一节 气液混合比	(102)

第二节	混气电解加工的特点	(103)
第三节	混气电解加工的阴极设计	(110)
第四节	气液混合器的设计原则	(116)
第五节	选择加工参数的步骤	(118)
第六节	重复精度与加工参数的关系	(122)
第七节	设备的一些特点	(124)
第八节	加工问题及产生原因	(124)
第八章	电解加工的应用	(126)
第一节	穿孔套切加工	(126)
第二节	加工型面和型腔	(129)
第三节	静止或无切入加工	(132)
第四节	去毛刺倒圆角	(134)

第一章 电解加工概况

第一节 电解加工的产生过程

金属在一定的条件下会产生阳极溶解,这是电解加工的根本依据。阳极溶解的基本定律是法拉第在1834年发现的,这一定律直到本世纪五十年代前,只用于电镀、电铸、电冶和电抛光,未能成为加工方法。在1929年左右,曾有人设想将金属阳极溶解原理用于零件的加工,但因当时这种设想本身不完善和缺乏大容量直流电源,以及机械加工技术还能满足工程材料和零件的设计要求,所以未能实现。

随着科学技术的不断发展,具有高熔点、高硬度、高强度、高韧性的材料不断出现,具有各种复杂结构和特殊的工艺要求的工件越来越多,仍然采用机械加工方法,有时是难于加工或无法加工的。因此,人们除了进一步发展和完善机械加工方法外,还努力寻求新的加工方法,以满足生产日益发展的需要。以阳极溶解为加工原理的电解加工方法于五十年代用于生产,一九五七年左右,我国应用电解加工方法解决了炮管加工的问题。目前,电解加工技术已广泛应用于宇航、航空和汽车、拖拉机等行业。它适用于难加工材料及形状复杂的型腔、型面的加工。

第二节 电解加工的优缺点

主要优点:

一、电解加工,对于一个大而复杂的型面或型腔可一次加工成形。这与机械加工相比,减少了许多工序和大幅度地提高了生产效率。

二、电解加工的速度只取决于被加工材料的电化当量和加工时能达到的电流密度,而与工件材料的硬度、韧性等机械性能无关。因此,加工很硬或很韧的材料时具有极大的优越性。

三、当被加工材料的金相组织均匀、致密(靠热处理保证),材料与电解液选配适当,在小的间隙下,以高的电位梯度进行加工时,不仅能达到较高的光洁度和表面质量,同时,还能达到较高的生产率。

四、加工工件的阴极不损耗。

主要缺点:

一、不易达到较高的加工精度和加工稳定性,其主要原因有以下两方面:

1. 加工时各处的加工间隙严格来说是不相等的,要加工出正确的形状就得根据各处的实际间隙修正阴极的尺寸。当被加工面积很大、形状又很复杂时,各处的加工间隙

之间的差异就较大,规律性也差,阴极尺寸的修正就变得十分困难,阴极本身的精度也愈难保证。因此,难于达到较高的加工精度。

2. 影响加工间隙稳定性的参数有十余项(见图 6-1)。为达到一定的加工稳定性需要控制的参数较多,难度也较大。因此,不易达到较高的加工稳定性。

二、由于电解加工机床需具备足够的刚性和防腐性,所以造价较高;此外,加工时的耗电量和电解液费用在经济核算中也占有很大比例。

三、电解产物(指加工时产生的金属氢氧化物及用硝酸钠等电解液加工含镍(铬)量高的合金时产生的高价离子)若不从电解液中分离出来,随便向下水道排泄废液,对环境保护是非常不利的。

电解加工本身存在的优缺点,规定了它主要被用来解决机械加工难于或无法完成的加工难题,因此选用电解加工时,应首先考虑加工精度和表面质量是否能达到要求,而经济性则是次要的方面。如果采用电解加工的目的是提高生产率,这时不仅要估计可能达到的加工速度、加工精度和表面质量,还应核算这种加工方法的经济性。当加工对象没有一定的批量或一定的相对稳定性,而生产率与原有机加工方法比较又不能高于 5~10 倍时,应用电解加工是不经济的,所以,只有合理地选择加工对象,才能发挥电解加工方法的特点,从而收到应有的技术、经济效果。

第三节 待解决的问题与发展方向

在电解加工发展的初期(1957~1967),这种工艺方法在加工质地坚韧的耐热合金和形状特别复杂的零件所表现出的优点,一度使人忽视了它的缺点(特别是忽视了这种加工方法的经济性较差和加工规律较复杂),从而认为电解加工可以取代许多机械加工。这实际上是不可能的,相反,近年来电解加工的发展却逐渐慢了下来,为改变这种局面需要解决以下三个问题:

第一,加工精度不高和工艺复杂。

第二,成本高。

第三,废液处理。

以上三个问题,除了废液的处理以外,其余两个问题,则因加工对象不同而不同。如对穿孔套料来说并不严重,但在加工一般钢材时,成本高的问题较突出,所以穿孔套料加工主要是解决难加工材料和形状很复杂的零件,只有降低加工成本才能使穿孔套料加工得到进一步发展;对加工型面和型腔来说情况与此不同,由于形状复杂,因而不论材料难加工与否,电解加工的生产率与机械加工和电火花加工相比,要高十几倍至几十倍,光洁度也高,所以成本问题并不突出。但精度不高,阴极设计、制造复杂,这是扩大加工品种的主要障碍。因此,只有提高加工精度和简化加工工艺才能将型腔加工提高到一个新的水平,使之适应多种型腔和型面的精加工要求。

根据电解加工的优缺点和急需解决的问题,电解加工的应用和研究方向大致如下:

1. 应用方面

今后加工复杂的型腔和型面将是电解加工的主要应用方面,因为用电解方法加工的

生产率和光洁度与机械加工和电火花加工相比占有绝对优势，目前只是由于阴极设计和参数控制上的问题，使精度相对较低，如果阴极设计问题得到解决，再加上阴极不损耗的优点，电解加工将会大幅度的应用于型腔型面加工。

2. 研究方面

研究工作的主要目的是提高加工精度、精度稳定性和简化加工工艺，而阴极设计与间隙控制是达到这些目的要研究的主题。目前，加工复杂型腔和型面的阴极设计还处于半试验阶段。间隙控制在当前是要达到尽可能小而稳定的加工间隙，长远的目标则是解决间隙的适应控制问题。在达到小的加工间隙方面，目前存在着走高参数加工和走低参数加工的两条道路，从实用性和经济性来看，研究在低参数条件下达到尽可能小的加工间隙，对加工面积大而复杂的型腔、型面来说更实用。国内广泛应用的混气电解加工已证明了这一点。阴极设计和间隙控制的研究范围十分广泛，除研究工艺规律、加工间隙理论、参数相互关系等问题外，对电解加工工艺的改革、研究新的电解液和新电源等都将对阴极的设计、制造和间隙控制发生深远的影响。

总的来说，电解加工是随着军事工业的发展和航天事业的兴起而产生的一种新工艺，是加工难加工材料和形状复杂的型腔、型面的好方法，也是补充机械加工的一个必不可少的加工手段。在目前条件下，选择应用场合、了解电解加工的基本原理、掌握阴极设计要点、谙熟加工参数间的相互关系和选择原则、以及具备良好的加工设备，才能充分而全面地发挥电解加工的优点和克服其缺点，这些正是本书以下各章要讨论的内容。

第二章 电解加工原理

第一节 电极反应

一、影响电极电位的因素

双电层或电极电位是阳极溶解理论的重要组成部分，对研究阳极溶解原理、分析电极反应有重要价值。

金属与电解质水溶液(以下统称电解液)接触时，在金属和电解液的交界面上会形成图 2-1 所示双电层，它是由金属表面上的电荷和金属表面附近电解液中的符号相反的离子所组成。双电层上的电势就是电极电位，并可与电极电位假设为零的标准氢电极相比较而测出其相对值。非金属元素也可以象氢电极那样，在一定条件下形成它本身的电极电位，也能与氢电极进行比较而测出相对电位。

双电层的形成和电极电位的高低取决于两方面因素：

1. 原子结构

各种元素都是由直径仅 10^{-8} 厘米的原子组成的，如果把原子看作一个很小的球体，如图 2-2 所示，球的中心是原子核，带正电荷，原子核的外围分几层，每层都有一定数目的带负电的电子绕原子核高速运动着，原子核中的正电荷等于外层的电子总数，故原子本身不带电，呈中性。除惰性元素外，其它元素的原子其最外层电子数都不满 8 个，但都趋向达到 8 个电子的稳定结构。例如非金属元素的原子，其最外层电子数目大都接

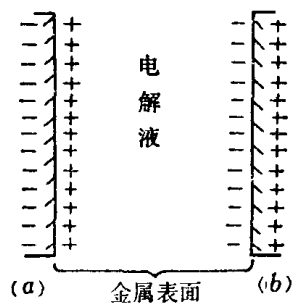


图 2-1 双电层类型

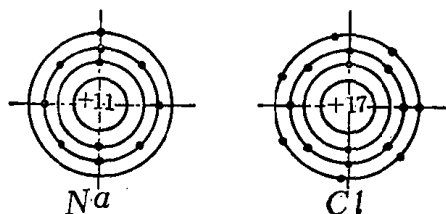


图 2-2 原子构造图

近 8 个而不满 8 个，所以在化学或电化学反应中，总是趋向于取得别种原子的外层电子发生还原作用，以达到 8 个电子的稳定结构。如图 2-2 中的氯原子就是这方面的典型。由这样的非金属元素组成的电极总是容易形成图 2-1(b)所示的双电层，在这种情况下，其电极电位高于标准氢电极，而且取得电子的能力愈强，电极电位就愈高。金属元素的原子，其最外层电子一般远少于 8 个，所以在化学或电化学反应中，容易将它的最外层电子送给别种原子发生氧化反应，或其它原子形成共价键来达到稳定结构，最外层电

子数愈少的金属原子丢掉电子的能力就愈强。如图 2-2 中的钠原子就是这种典型，象这样的金属元素组成的电极容易形成图 2-1(a)那样的双电层，在这种情况下，其电极电位低于标准氢电极，而且丢掉电子的能力愈强，电极电位就愈低。

原子结构与双电层分布和电极电位之间的上述关系，会因电解液中有关离子的浓度而发生变化。

2. 电解液中有关离子的浓度

在金属和该金属盐溶液组成电极，金属的低价离子和它的高价离子的溶液组成电极，以及一些气体与含有它本身离子的溶液组成电极的条件下，研究溶液中有关离子的浓度对电极电位的影响。以金属和该金属盐溶液组成的电极为例，就是将某一金属放入含有该金属离子的溶液中组成电极，然后研究这种金属电极的电位与该金属离子浓度的关系。例如将铜放在硫酸铜溶液中，这时铜的表面将形成如图 2-1 所示的双电层，并具有一定电位，这就是铜电极的电位，其双电层的分布和电位高低与溶液中的铜离子浓度有关，其它电极也有与此相似的问题，这些问题可从两个方面进行讨论。

(1) 标准电极电位

在 25°C 条件下(如有气体则气体的气压为 1 大气压)，使电解液中的有关离子的浓度都为 1 克离子/升，规定标准氢电极的电极电位为零，用此测出的各种电极的相对电位就是标准电极电位 E° 。各种电极的标准电极电位列于表 2-1 中。由于测量时的溶液温度和溶液中的克离子浓度相同，所以标准电极电位的正负和具体数值完全取决于物质的本性。例如金属电极的标准电极电位高，代表这种金属元素不容易丢掉它的外层电子，总是趋于稳定的元素状态。当它一旦失去电子变成正离子时，则该离子取得电子还原为金属元素的趋势也十分强烈。而非金属的标准电极电位高，则表示这种非金属元素取得电子变为负离子的能力极强，当它一旦获得电子变为负离子后，则该离子放出电子恢复为元素状态的能力很弱。这些由元素或离子本性决定的现象并不是一成不变的，如果溶液中有关离子浓度发生变化，那么，各种电极的电位就会偏离标准电极电位，这说明各种元素或离子取得或失去电子的能力随着有关离子的浓度发生变化，这是下面能斯特方程所概括的内容。

(2) 能斯特方程

电解液中有关离子的浓度对电极电位的影响规律可用能斯特方程来说明。

$$E = E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (2-1)$$

式中， E ——电极电位(伏)；

E° ——标准电极电位(伏)；

R ——气体常数(8.313 焦耳/°C)；

F ——法拉第常数(96500 库仑)；

T ——绝对温度；

n ——氧化或还原反应中失掉或得到的电子数。

由于标准电极电位是在 25°C 的条件下测量的，因此将 $T = 273 + 25 = 298$ 及 R 、 F 的有关数值代入上式，并将自然对数换成以 10 为底的对数，则得：

表 2-1 常用电极的标准电极电位

电极氧化态/还原态	电 极 反 应	电 极 电 位 (伏)
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98
K^+/K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
Ba^{++}/Ba	$\text{Ba}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92
Sr^{++}/Sr	$\text{Sr}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89
Ca^{++}/Ca	$\text{Ca}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.713
Mg^{++}/Mg	$\text{Mg}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38
U^{+++}/U	$\text{U}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{U}$	-1.80
$\text{Al}^{+++}/\text{Al}$	$\text{Al}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
Mn^{++}/Mn	$\text{Mn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05
Zn^{++}/Zn	$\text{Zn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
Fe^{++}/Fe	$\text{Fe}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
Cd^{++}/Cd	$\text{Cd}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.402
Co^{++}/Co	$\text{Co}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
Ni^{++}/Ni	$\text{Ni}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
Sn^{++}/Sn	$\text{Sn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.140
Pb^{++}/Pb	$\text{Pb}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
S/S^{2-}	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0.141
Cu^{++}/Cu	$\text{Cu}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340
O_2/OH^-	$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0.401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.522
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.535
$\text{As}^{+3}/\text{As}^{+++}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HASO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.58
$\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$	$\text{Fe}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	+0.771
Hg^{++}/Hg	$\text{Hg}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.7961
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7996
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{++}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.208
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+++}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.3583
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.491
$\text{S}^{+4}/\text{S}^{+6}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01
F_2/F^-	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (2-2)$$

式中的[氧化态]和[还原态]是指组成电极的有关两方的浓度,单位为克离子/升。例

如对金属电极来说，[氧化态]指溶液中金属离子的浓度[还原态]为该金属的浓度，由于固体金属的浓度不会变化，在测量 E° 时已包含在内，所以金属电极的能斯特方程为：

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg [\text{氧化态}] \quad (2-3)$$

氢电极也用此式计算。

若电极由高价金属离子和低价金属离子所组成，[氧化态]是高价金属离子的浓度，[还原态]是低价金属离子的浓度，则可用公式(2-2)计算电极电位。

如果电极由气体和该气体的离子所组成，[氧化态]是气体元素的浓度，在测量 E° 时已包含在内，[还原态]则是气体离子的浓度，故计算气体电极的能斯特方程为：

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg [\text{还原态}] \quad (2-4)$$

[氧化态]和[还原态]的克离子浓度就是电解质溶液的活度 a (克离子/升)。它与电解质的克分子浓度 m (克分子/升)有一定关系，为 $a = f \cdot m$ ，这里 f 为活度系数，其物理含意是某一克分子的电解质溶于水后，它并未全部电离为离子，所以活度系数 f 为电解质发生电离的百分数，其数值与电解质的类别、浓度、温度有关，可从有关手册中查得。

能斯特方程列出了电极电位与物质本性(标准电极电位)和外界因素(溶液中有关离子的浓度)之间的数学关系，从而能判别某种条件下的某一元素是趋向于失去电子的氧化反应还是倾向于保持原状或取得电子的还原反应。现以铜电极为例来说明这个问题，若铜和硫酸铜溶液组成电极，当溶液温度为 25°C 、铜离子浓度为 1 克离子/升时，由公式(2-3)可得：

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg [\text{氧化态}] = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 1 \\ &= 0.34 \text{ 伏} \end{aligned}$$

电极电位为正，说明这种条件下的铜电极表面趋向于保持原状，铜电极表面的铜原子没有放出电子溶入溶液，而是溶液中的铜离子转移到铜的表面使之带正电荷。靠近铜电极表面的溶液因铜离子减少，带负电荷的硫酸根增加而带负电，形成图 2-1(b)所示的双电层。如果将溶液中的铜离子浓度降到 10^{-12} 克离子/升以下，则由公式(2-3)可知，铜的电极电位将变为负值，铜电极表面趋向于失去电子的氧化状态。由于溶液中铜离子的浓度低，铜电极表面的原子在极性水分子的拉力下放出它的外层电子，使铜电极表面带负电。失去电子带正电荷的铜离子溶入溶液，使靠近铜表面的溶液带正电荷，因而形成图 2-1(a)所示双电层。元素性质不同，其标准电极电位不一。因此，电极表面由还原状态转变为氧化状态，或由氧化状态转变为还原状态的趋势不同，形成这种趋势的临界条件也不同，人为地助长或抑制这些差别，就使阳极溶解原理不仅用于防止金属生锈和制造原电池，还进而扩大应用于电镀、电铸、电抛光和电解加工等工艺过程。

二、阳极溶解过程的电极反应

一切阳极溶解过程都由两个步骤组成，首先是阳极上产生失去电子的氧化反应，其

次是阴极上完成获得电子的还原反应。

1. 原电池的电极反应

图 2-3 是将化学能转变为电能的一个原电池模型。从原电池的名称、形式和达到的

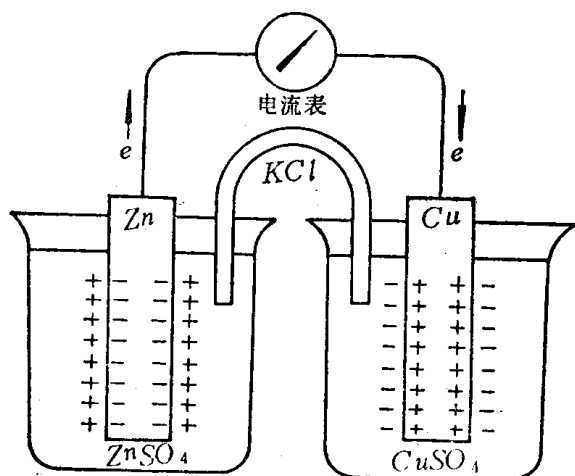


图 2-3 铜锌原电池模型

目的来看，似乎与阳极溶解无关，但是，原电池产生电能的过程就是阳极溶解的过程，或者说阳极溶解是原电池产生电能的基础。因此，从事物的本质来看，原电池与电镀、电铸、电抛光和电解加工是同类事物。原电池的电极反应比较简单，但它与金属电极电位理论紧密相关，可从此出发，总结阳极溶解时电极反应的一般原则。

如果图 2-3 中的锌电极和铜电极都是标准电极，由表 2-1 可知锌电极和铜电极的标准电极电位分别为 -0.763 伏和

$+0.340$ 伏。原电池发出的电动势就是 $0.340 + 0.763 = 1.103$ 伏。原电池中的锌电极释放电子发生溶解，铜电极接收电子使吸附在表面的铜离子还原沉积，锌电极的溶解和铜离子的沉积形成了电流。从外加电压的角度去看电子的流动方向，锌电极为阳极，铜电极为阴极。

(1) 阳极反应

锌电极电位为负值，说明锌电极单独存在或将两极间的导线断开的情况下，锌电极表面的原子已因水化作用失去电子呈锌离子溶入溶液，形成图 2-3 左方所示双电层，故锌电极表面已倾向于产生失去电子的氧化反应。当然，这仅是一种趋势，并不是事实上的氧化反应，因由水化作用产生的双电层是一个可逆反应 ($\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2e$)，而且双电层上的锌离子被它的电子紧紧束缚在一个原子那么大小的距离之内，只有来回振荡的自由，若将锌从硫酸锌溶液中取出，锌离子也就被带出，不会留在溶液里。但是，若如图 2-3 那样用导线将两个电极连接起来，则电极电位差就会迫使双电层上的电子经导线流向阴极，破坏双电层的平衡，被电子紧紧束缚着的锌离子也就得到自由，锌电极产生溶解， $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$ 。

(2) 阴极反应

铜电极电位为正值，说明铜电极单独存在或将两极间导线断开的情况下，硫酸铜溶液中的铜离子转移到铜电极表面形成图 2-3 右方所示双电层。当用导线将两个电极连接起来时，锌电极双电层上的电子，在电极电位差的驱动下就会转移到铜电极上，并与吸附在电极表面的铜离子结合，形成铜的沉积 $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ 。由能斯特方程可知，溶液中铜离子不断向阴极沉积而浓度减低时，铜电极电位逐渐下降，原电池电势因此会慢慢减小。除此以外，硫酸铜水溶液中还有氢离子，中性溶液中的氢离子浓度为 0.8×10^{-7} 克离子/升，用公式 (2-3) 可算出相应的电极电位。

$$H^+/H_2 = 0 + \frac{0.059}{1} \lg(0.8 \times 10^{-7}) = -0.42 \text{ 伏}$$

由于氢的电极电位远低于铜，因此氢离子不可能参加阴极反应，只有当铜电极电位因铜离子浓度下降而减小到 -0.42 伏以下时，才会发生氢离子还原为氢气的阴极反应，这时溶液中的铜离子浓度应低于 1.73×10^{-26} 克离子/升，这也是用能斯特方程算出的结论。

(3) 电极反应稳定进行的条件

图 2-3 所示，原电池的阳极放出电子发生溶解和吸附在阴极上的铜离子与电子结合发生沉积，是原电池产生电势和电流的根据。为使这种电极反应以稳定的速度进行下去并保持稳定的电势和电流，需要一定的条件，图 2-3 中的盐桥（充满 KCl 饱和溶液的 U 形管）就是其中的一个条件。原电池如果没有盐桥，阳极反应产生的锌离子 Zn^{++} 就不可能转移到硫酸铜溶液中。所以硫酸锌溶液中的锌离子浓度将逐渐升高，锌电极电位将因此上升，而阴极反应使硫酸铜溶液中的铜离子不断减少，硫酸根离子相对增加，溶液不能保持电中性而带负电，铜电极电位将因此下降。这样电池的阳极反应和阴极反应都因没有盐桥而缓慢下来。原电池的电势和电流也不会稳定，如果用盐桥将双方的溶液沟通，阳极反应中溶下的锌离子将经盐桥迁移到硫酸铜溶液中去，这不仅使硫酸锌溶液中的锌离子浓度保持不变，同时还使硫酸铜溶液恢复电中性，从而使原电池的电极反应和电动势相对稳定下来。但是图 2-3 所示原电池的电极反应和电势不可能很稳定，因为硫酸铜溶液中的铜离子得不到补充，当铜离子浓度随阴极反应逐渐下降时，阳极反应速度也将因阴极反应减慢而变缓，原电池的电势也因阴极电位下降而逐步减小。

2. 电极反应的一般规律

从讨论原电池的阳极溶解过程可知，组成溶解过程的电极反应是不断变化着的，这首先表现为反应速度的变化，例如阴极和阳极的反应速度随溶液中的金属离子的浓度而变化。此外，电极反应的内容也可能改变，例如当硫酸铜溶液中的铜离子浓度低于 1.73×10^{-26} 克离子/升时，阴极上铜离子的还原反应将为氢离子的还原反应所取代。为此，下面按反应速度和反应内容来讨论阳极溶解过程中电极反应的一般规律。

(1) 反应速度的变化规律

除了微电池腐蚀这种阳极溶解现象以外，电镀、电铸、电抛光以及电解加工等阳极溶解过程都要求电极反应达到一定速度，因为这就是有关过程的生产率。这种反应速度是由两个方面决定的，一是法拉第电解定律规定的理论速度，二是使理论速度发生偏差的极化问题，两个因素的结合，既决定了电极反应的速度，也影响电极表面质量。

1) 法拉第电解定律

法拉第电解定律说明：溶解一克当量任何元素所需的电量为常数 $F = 96500$ 库仑。它表明电极反应的理论速度取决于两点：

第一，金属阳极的溶解速度与金属本性、电解液的类别和溶解时的极化性质有关。因为金属的 1 克当量 = 原子量/原子价，这个数值首先取决于金属的本性。但许多金属有几种原子价，它在电极反应中取何种原子价与电解液的类别和加工时极化的性质有关。总的来说，若金属元素本身的原子量较高且不易钝化，以及电解液和加工参数等其

它条件又使它以低价离子溶解的话,则通过同样电量溶下的质量就多,电极反应速度就快,由此还可理解高合金材料容易形成选择腐蚀和晶界腐蚀等缺陷。这是因为组成合金材料的各种元素的原子量很不相同或溶解时的原子价数不同造成的,这时需从热处理、电解液和加工参数等方面入手来纠正。对电解加工来说,致密均匀的金相组织、钝化性强的电解液、高的电流密度或电压梯度都有助于纠正或消除金相组织间的不均匀溶解。

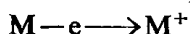
第二,电极反应速度取决于单位时间内通过的电量。电量的大小与极间电阻和极间电压有关,而极间电阻又决定于极间距离和电解液的电阻率。一般阳极溶解过程的电压在10~20伏之间,调节范围不大,电解液也总是根据过程要求达到的主要目的来选择,而往往不是着眼于用电阻率小的电解液,因此,能大幅度调节电量以加速或减慢电极反应速度的手段是极间距离。如电镀、电抛光等工艺过程,为提高电流分布的均匀性除要求电解液的分散能力强以外,极间距离大(约100~150毫米)也是主要因素,这样单位时间通过的电量很小,也很均匀,从而达到抛光的作用或获得均匀致密的镀层。但电极反应的速度也很慢,每分钟内抛光的去除速度或镀层的堆积速度往往不到一微米。而电解加工与此相反,采用极小的间隙(0.05~0.3毫米)来提高电量和加剧溶解速度的不均匀性,使每分钟的加工速度高达几毫米到十几毫米,同时还能达到一定加工精度。由此可见,极间距离的改变对调节电量和改变阳极溶解过程的面貌起着重大的作用。

2) 电极的极化

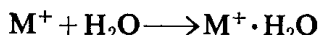
按法拉第电解定律计算的电极反应速度是一种理论速度。而一切阳极溶解过程中还存在着阻碍电极反应正常进行的极化现象。下面分析电极极化对反应速度和表面质量的影响。先谈极化的起因,这要回顾一下阳极溶解过程的组成环节,各种阳极溶解过程都包括以下三个环节。

第一,阳极上放出电子产生氧化反应,这就是金属原子放出电子以离子状态溶入溶液,这种放出电子的氧化反应由以下步骤组成:

金属原子在电场作用下失去电子变成金属离子;



金属离子发生水化作用变成水化离子;



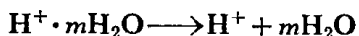
金属水化离子离开阳极表面向溶液中扩散、迁移。

第二,阴阳两极间的电位差(电极电位或电源电压),将阳极上放出的电子转移到阴极,当电位差为常数时,电子转移的速度就不变。

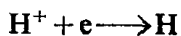
第三,阴极上的电子与电解液中的氢离子或金属离子结合,产生氢气或某种金属的沉积。以电解加工为例,阴极上将产生氢离子的还原反应,这种反应的步骤如下:

电解液中的水化氢离子向阴极表面迁移扩散;

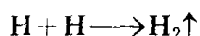
水化氢离子脱水;



氢离子在阴极表面吸收电子变成氢原子,吸附到阴极表面,



氢原子结合成氢分子在阴极析出。



以上三个环节组成了阳极溶解的全过程，其中第二个环节的电子转移速度取决于电位差，故恒定不变，如果阳极上放出电子的速度或阴极上吸收电子的速度跟不上电子转移的速度时，阴极上的电子数就要相对减少，于是阳极的电极电位升高，升高的数值称为阳极超电位。阴极上若发生电子积压，则阴极的电极电位就要降低，降低的数值就是阴极超电位，这种阳极电位升高，阴极电位降低的现象就是极化现象。阴阳两极产生的超电位将削弱两极间的电位差，使电子转移的速度因此放慢，以适应阴阳两极收放电子的实际能力，由此看来，极化现象是阳极溶解过程本身具有的一种自适应能力，其后果是使电极反应速度放慢。阳极溶解过程的第一和第三个环节中，凡由于离子迁移、扩散步骤缓慢形成的极化现象称为浓差极化，由此形成的超电位称为浓差超电位，这可用能斯特公式计算。除此以外的其它步骤都是电化学步骤，由电化学步骤形成的极化现象称为电化学极化或活化极化，由此引起的超电位称为电化学超电位或活化超电位。电极上若无气体析出，电化学极化现象一般不严重。最后还有一种钝化极化，这是与电化学步骤和离子迁移扩散无关的一种极化现象，这种极化是由于阳极表面生成一种氧化物或其它物质的薄膜，增大了表面电阻，对电流通过发生阻力而使电极电位发生改变，电极电位因此改变的数值就是钝化超电位。关于氧化膜的成因有两种说法，“成相学说”认为在电流密度高、电解液流速低的情况下，阳极上先是形成盐的沉积，然后逐步转化为氧化膜，此外钝化膜也可能是电解液中钝化性能强的一些阴离子直接形成的。“吸附学说”认为金属钝化是由于表面形成了氧或其它物质的吸附层引起的，例如氧原子吸附在金属表面后，会影响双电层的结构和改变金属表面的化学性质，产生较大超电位，使溶解过程减慢。这两种学说彼此并不矛盾，各能说明一部分问题，有些钝化现象还可能是两种学说共同形成的。

从极化的起因和极化的类别来看，由离子迁移、扩散缓慢引起的浓差极化首先取决于离子的特性，例如氢离子的迁移扩散速度很快，一般不会形成浓差极化。此外，提高电解液流速也有助于消除浓差极化，所以这种极化现象对电极反应的影响是次要的。但阳极的钝化极化和电化学极化则可能严重影响电极反应的速度，例如电极表面若发生严重钝化，则电极反应将因此终止，而高电流密度下，阳极金属以高价离子溶入溶液的超钝化溶解，则使同一电量所溶下的克当量数降低，电极反应速度减慢。而且阳极在发生超钝化溶解的同时往往还伴随着发生析出气体的反应，这会降低电流效率。上述种种因素都会影响电极反应速度，使电极反应达不到法拉第定律的计算速度。而材料的电化学不均匀性（与材料的成份及热处理有关）以及阳极溶解条件的不均匀性（与电压、电流密度、温度、流速不均匀有关）会使阳极表面的溶解速度发生变化或使电极表面处于性质不同或程度不同的极化状态，电极的反应速度由此产生微观的差别，因而形成选择腐蚀、晶界腐蚀、麻点、亮斑、流纹等表面质量问题。

（2）反应内容的变化规律

阳极溶解时，阴极上发生还原反应和阳极上产生氧化反应这个总规律是始终不变的。但是阳极反应和阴极反应的内容则随具体条件不同而变化。这种变化也有一个总的规律——电极电位最低的物质是阳极反应的主角，因为电极电位低的物质容易放出电