

第一章 超硬材料电镀制品概论

凡是用电镀方法将超硬材料固结在金属镀层中制成的一类制品，统称为超硬材料电镀制品。按制造方法来说，它属于电镀制品；按工作物质来说，它属于超硬材料制品，是超硬材料工具的一大类型。其工作层虽然是复合材料，但其中金属镀层只起结合剂的作用，超硬材料起主要作用。

本章概略介绍超硬材料电镀制品的结构、性能、制造工艺特点以及它在工业上的应用。

第一节 超硬材料电镀制品的发展及应用

一、应用发展史

20 世纪 30 年代，德国人取得了用电镀镍制造金刚石牙医钻头的专利。这是金刚石电镀制品实际应用的开端。40 年代末，美国人进一步开发了用电镀镍制造金刚石制品的技术。伴随着 50 年代末人造金刚石的出现，金刚石电镀制品逐渐获得工业应用。我国金刚石电镀制品是与树脂结合剂和青铜结合剂金刚石磨具一起，从 60 年代发展起来的。后来逐渐开发了各种非磨削工具——除磨具之外的其它电镀金刚石工具。近年来，由于立方氮化硼的迅速发展，立方氮化硼电镀制品，也在相应地发展。

超硬材料电镀工具作为一类技术先进的新型工具，它的发展是与科学技术的进步联系在一起的。可以预料，随着科学技术和工业的不断发展，包括金刚石和立方氮化硼在内的超硬材料电镀制品将会找到更加广泛的新途径。

目前，超硬材料电镀制品有各种砂轮、磨头、什锦锉、掏料刀、修整滚轮、钻头、扩孔器、内外圆切割片、铰刀、绳锯等各种各样的专用工具，在机械、电子、建筑、钻探、光学玻璃加工等工业领域得到广泛应用。

二、加工对象

超硬材料电镀制品是以超硬材料作为工作物质的，因此它适宜加工的材质就是超硬材料适宜加工的材质。金刚石工具最适宜加工硬而脆的难加工的材料，例如硬质合金、光学玻璃、陶瓷、宝石、石材、半导体、铁氧体以及碳化硼、刚玉烧结体等新型硬质材料。金刚石刀具和切割工具还适宜加工铝、铜、铅等软韧的有色金属及其合金，以及橡胶、树脂、夹布胶木等难加工的复合材料。立方氮化硼与金刚石互相补充，它最适宜加工硬而韧的难加工材料，例如高钒高速钢、模具钢、轴承钢、不锈钢、耐热镍基合金等高硬度、耐高温的黑色金属材料。

三、在工业应用领域中的地位和作用

超硬材料电镀制品广泛应用在下列一些工业部门，起着不可替代的主要作用。

1. 机械加工工业

电镀金刚石滚轮已成功地应用于修整成型磨削用的普通砂轮，或者直接用来对工件进行成型磨削。成型磨削是当今磨削技术发展的方向，电镀金刚石滚轮的应用有力地促进了成型磨削这一先进技术的发展。金刚石滚轮现已在汽车、飞机、机械制造业上广泛地应用于加工曲轴、轴承、液压阀件、齿条、齿轮、轴间沟槽、转向关节、蜗轮蜗杆、螺纹丝锥、汽缸中的活塞环沟槽、蒸汽轮机和燃气轮机上的叶片根槽等等。

电镀金刚石什锦锉或机用锉刀，以及各种形状的金金刚石磨头，广泛应用于加工修磨以硬质合金或淬硬钢材制造的模具或者零件的各种形状的表面和内孔。电镀立方氮化硼什锦锉和磨头则用于修磨含钒、锰、镍、铬的硬而韧的合金钢零件。这些零件都是其它工具无法加工或难以加工的。

电镀金刚石铰刀已经成为液压设备和缝纫机零件铰孔的好工具。它具有铰孔精度高、效率高、耐用等优点。特别是加工精度高的优点使它在这些零件加工中成了不可代替的最好铰孔工具。

电镀金刚石珩磨油石用于汽车、摩托车和拖拉机等内燃机汽缸的磨加工中，可以有效保证磨加工的精度。

在旋转泵的生产加工中使用各种形状和尺寸的电镀立方氮化硼砂轮。电镀立方氮化硼薄片砂轮成型加工液压泵的转子槽，具有精度高和砂轮寿命长的优点。而原来用树脂结合剂单晶刚玉砂轮片加工时，由于砂轮消耗快，要经常用金刚石笔修整，磨出的槽精度差，造成装配困难。

2. 电气电子工业

电镀金刚石内圆和外圆切割薄片是切割半导体、宝石、玉器等这种硬脆的贵重材料的最佳工具。单晶硅锗之类的半导体材料，需要切割和研磨加工，使用传统的钢丝锯切割方法效果不佳，而采用电镀切割片锯切，不但效率高，而且切缝窄，材料损耗少。

铁氧体是制作电子元件的主要材料，可用作磁带、录音机和资料储存器的磁头。这种材料适宜用电镀金刚石外圆锯片和电镀金刚石砂轮进行切割和成型磨削。电镀切割片还是切割印刷电路板和夹布胶木等电气绝缘材料最经济的工具。

电气和电热设备中常用的石墨和碳精材料，具有硬而脆的性质，不能象对金属那样用常规加工方法进行轧制、拉制和剪切加工，但可以使用金刚石电镀工具进行有效地加工。例如，可用电镀金刚石磨辊刨平大石墨块，可用电镀锯片切割，可用电镀磨轮成型磨削。利用各种形状的电镀工具，可以加工出不同形状的石墨模、石墨电极等各种各样的石墨元件。

3. 光学玻璃工业

采用电镀金刚石掏料刀，可以直接在光学玻璃板材上掏取各种规格的光学仪器镜头的圆坯。这与以前先切成方块，再用金刚石青铜砂轮逐步加工成圆坯的旧工艺相比，大大节约了原材料、减少了工序和提高了工作效率。

国外新出现的用电镀方法制造的网状柔软磨片，是研磨和抛光光学镜头的一种先进工具。其结构形式将在下面介绍。这些电镀金刚石制品与金刚石杯形砂轮、磨边砂轮、金刚石精磨片、超精磨片等工具一起，实现了光学玻璃加工从下料、切割、铣磨、磨边到凹凸面的精磨抛光等一系列工艺的全面革新。

4. 地质钻探工业

在石油、冶金、煤炭等矿藏地质钻探方面，使用金刚石钻头代替原来的钢粒钻头和硬质合金钻头，不仅能钻透最硬的岩层，而且起钻次数少，钻进快，可以小口径钻进，减轻劳动强度。因而是世界各国的发展方向，所用金刚石钻头、扩孔器、岩心切割片，用电镀方法代替原来的粉末冶金方法制造，是在常温下进行的，不需要经过高温烧结工序，从而避免了金刚石因高温损伤而降低性能的弊病。目前在钻探中使用的扩孔器，大部分都是电镀金刚石扩孔器。电镀金刚石钻头的独特优异性能也越来越受到国内外钻探部门的重视。

5. 建筑业

在建筑材料方面，对于花岗石、大理石等石材的矿山开采，目前世界上最广泛使用的工具是金刚石绳索锯。这种绳索锯的磨削环可以采用电镀法和烧结法两种方法制造。电镀绳锯的优点是切割效率高，但寿命短，冷却水用量大；烧结绳锯的性能正相反，切割效率低，但寿命长，冷却水用量少。对于中软的石料，用电镀绳锯切割是经济有效的方式。

在建筑工程施工方面，当混凝土构件以及房屋的墙壁上需要打孔时，可以采用电镀式薄壁工程套钻。这种新式工具为工程施工提供了方便。

6. 工艺美术及日用品工业

各种宝石、碧玉、陶瓷、玻璃等工艺美术品的雕琢和磨花，普遍采用各种各样形状的金金刚石磨头等电镀制品。牙医磨头（牙钻）是牙科医生用以修补病牙的专用工具。电镀金刚石指甲锉作为成套的化装修饰工具之一，专供人们修磨指甲使用。

第二节 超硬材料电镀制品的产品特征

根据 GB/T6409.1—1994 规定，金刚石或立方氮化硼磨具的特征及书写顺序为：

形状代号 尺寸 磨料牌号 粒度 结合剂 浓度

其中尺寸标志顺序为（以平型砂轮为例）：

D （直径） $\times T$ （总厚度） $\times H$ （孔径） $\times X$ （磨料层厚度）

浓度规定如下：磨料在磨具中浓度的基础值是 100% 时，等于 4.4 克拉/cm³ (0.88 g/cm³)。当金刚石密度为 3.52 g/cm³ 时，此值相当于体积的 25%。其它浓度按比例推算。各项标志所表示的内容以及各种磨具形状，参看《金刚石烧结制品》。除磨具外，其它多种电镀工具目前没有制定出国家标准，暂按现有的部标或行业标准执行。

在烧结金属结合剂、电镀金属结合剂、树脂结合剂和陶瓷结合剂等四大类超硬材料制品中，超硬材料电镀制品是一个特殊的类型。与其它三类用粉末压制成型，然后烧结或硬化的工艺方法制造的制品相比，超硬材料电镀制品无论在产品品种、结构、性能、制造原理、工艺方法、工艺装备等方面，虽然有某些相同或相近之处，但更多的是大不相同或不完全相同，往往有它一套独特的规律。

一、产品品种特色

超硬材料电镀制品的构成有其特殊性。首先，不限于磨具。只有少部分是磨具，如砂轮、磨头等。更大部分是其它各种各样的专用工具，例如切割工具、修整工具、钻探工具等等。

其次，超硬材料电镀制品当中，有相当一部分是用其它工艺方法难以制造，甚至根本无

法制造的产品。例如高精度复杂型面的金刚石滚轮，用粉末冶金方法制造很困难，而且达不到最高精度。又如电镀金刚石什锦锉、铰刀、网状柔软磨具、具有间断工作面的磁吸不修整磨刀砂轮等，都是用电镀方法才能制造的独特的产品。

二、产品的结构形式

1. 两层结构

超硬材料电镀制品的整体结构与粉末压制成型的超硬材料制品不同。后者一般包括工作层、过渡层、基体三部分，而电镀制品结构特点是没有过渡层，一般由电镀层和基体两部分构成。

(1) 工作层（电镀层）

由超硬材料与电镀金属结合剂组成。超硬材料颗粒以弥散状态固结在金属镀层中，它是工作部分，起磨削作用。

(2) 基体

一般是用钢材经机械加工而成，要求具有一定的几何形状、尺寸精度和表面粗糙度。电镀制品的形状决定于基体的形状，它起着支持电镀层的作用，并便于装卡使用。

2. 形状特点

超硬材料电镀制品不同于其它超硬材料制品的另一个特点是形状特殊。采用电镀法可以制造各种具有特殊的复杂型面，或者特别薄、特别小，而且几何形状和尺寸精度要求特别高的工具。这些工具往往用于特殊形状零件的高精度加工。

电镀制品的工作层一般都比较薄，这是它在结构上的又一个特点。

三、工作层的组织（内部微观组织特点）

超硬材料电镀制品的工作层是电结晶形成的，它与粉末压制成型的工作层相比，具有以下特点。

1. 浓度最高

粉末成型的磨具，工作层中磨料的浓度一般在 50%~150%，磨料所占体积相应约为 10%~30%；如果磨料浓度过高，则会因包镶不牢而在使用中过早脱落。相比之下，超硬材料电镀制品中的磨料浓度非常高，一般在 200%左右。磨料所占的体积比约 50%，甚至可以更高，达 65%以上。如果采用一些措施，例如在超硬磨料中按一定比例掺入一些非磨料颗粒，则可以适当降低浓度。用这种方法可以有效的调整和控制电镀层中的磨料浓度。

2. 结合力最强

在超硬材料各种制品中，电镀制品工作层中金属结合剂对磨粒包镶最严密，接触最充分，固结最牢固，把持力最大。正是由于结合力强的特性，才允许电镀制品使用高浓度而不会导致磨料过早脱落。这一特性是那些使用粉末成型方法制造的各类制品所不能比拟的。

3. 气孔率最低

普通磨料磨具气孔率常达百分之几十。超硬材料树脂磨具和青铜磨具组织虽然比较紧密，但也常有百分之几的气孔率。唯独电镀制品气孔率最低，可以认为它的气孔率几乎等于零。它是所有磨具中组织最致密的一种。组织致密是磨料结合牢固的一个明显原因。

4. 硬度高

超硬材料电镀制品通常是电镀镍或镍钴合金作为结合剂。这种电镀金属结合剂本身具有较高的硬度（ $HRC \approx 40$ ），加之组织致密和结合力强，使得工作层整体硬度明显高于青铜磨具和树脂磨具。

四、使用特性

超硬材料电镀制品具有一切超硬材料制品共有的使用性能。其共性主要表现在比普通磨具加工磨削比高，磨削力小，磨削热也小。同时，由于电镀工作层具有组织致密、磨粒浓度高、固结牢的特点，使得电镀制品使用性能又有一些独到之处。其特性突出表现为加工效率高、磨削比高，以及保形性好、加工精度高。

例如，牌号为 SND-MB，粒度 60/80（美制筛）的金刚石，其烧结制品（青铜）与电镀制品（镀镍）单位表面上的磨粒数分别为 $410 \text{ 粒}/\text{cm}^2$ 和 $1810 \text{ 粒}/\text{cm}^2$ 。因此，在磨削速度相同的条件下，电镀制品加工效率明显高于其它制品。同时，由于颗粒数目多，每颗磨粒的负荷较小，磨耗较少，因而就同样厚度的工作层而言，电镀制品的耐磨性就特别高。例如使用相同规格的烧结青铜结合剂金刚石外圆切割锯片和电镀金刚石外圆切割锯片切割 SiC（含量 90%）的再结晶制品，后者的切割量是前者的 15~20 倍。由于耐磨，因此形状保持性就好，加工精度当然也就高。

电镀制品工作层中的超硬磨粒一般都是单层的。单层的电镀制品，磨粒露出其直径的 $1/3$ 左右，因此切削锋利，易于排屑，摩擦力小发热少。耗电量只有树脂或金属结合剂金刚石工具的 $1/2 \sim 1/5$ 。同时，可以有更多的冷却液流过切削点。但是对于多层的超硬材料电镀制品而言，除第一层开始阶段外，以下各层在磨削时由于电镀金属结合剂致密性高，无气孔，表现出磨削自锐性（自砺性）差，需要加大冷却液的流量和压力，以防腻塞和烧伤。

第三节 超硬材料电镀制品的制造工艺特点

一、制造工艺的特点

超硬材料电镀制品是利用电镀的方法制成的。作为结合剂的金属从溶液中电沉积于制品的基体上。在金属电沉积的过程中，金刚石或立方氮化硼磨料颗粒呈弥散状态被固结在电镀层中。显然，这种电镀工艺与一般的压制成型然后烧结的工艺截然不同，原理、方法、设备都很少有相同之处。烧结金属结合剂制品是用粉末冶金的原理、方法和设备制造的，而电镀金属结合剂制品是用电镀原理、方法和设备制造的。前者是干法（火法），后者是湿法（水法）。

1. 工艺程序特点

电镀制品的制造工艺程序包括三个主要阶段：

（1）基体加工

选用合适的钢材，经过车、铣、刨、磨、抛光等各种机械加工工序，制成形状和尺寸符合要求的基体。

（2）基体镀前处理

表面净化（去锈、去油）和表面活化（化学弱浸蚀或电化学活化）以及一些辅助工序。

(3) 电镀

单层磨粒电镀程序主要包括下列步骤：镀底层→上砂镀→加厚镀→光亮镀。多层电镀是前一层镀好后再次上砂和加厚直到符合要求的厚度为止。

2. 工艺参数特点

(1) 制造温度低

电镀可在常温下进行，即使加热，温度也决不会超过 100℃。镀后去氢处理也不过 200～250℃。制造温度低是电镀法的一个显著的特点，也是优点。它避免了烧结法造成的金刚石的热损伤，而且比使用高温电热装置的烧结法节约电能。

(2) 制造周期短

一般单层电镀的时间都比较短。但高厚度的多层电镀制品，例如电镀地质钻头，生产周期显得过长，因而需要研究采用高速电镀新工艺来缩短电镀时间。

3. 成型性能的特点

因为电沉积是金属离子紧接着基体表面进行延续生长的，并且在适当的电镀工艺条件下可以保证良好的均镀能力和深镀能力，使金属镀层在基体表面上的分布完整，而且厚度均匀，所以被镀基体是什么形状，形成的镀层也就能保持什么形状。对于各种复杂形状和特异型面的制品，用其它成型方法无法解决的问题，用电镀成型方法可以轻而易举地得到解决。优异的成型性能是电镀工艺的一个最显著的特点

二、工艺装备的特点

电镀制品的工艺装备，一般只需要不大的整流器和电镀槽等小型设备。不需要粉末成型液压机和高温烧结炉那样一些较大型的装备。因此，投资少占地少，厂房小。

电镀废气和废液会污染环境，必须经过处理才能排放。这就需要一套专用的处理设备。这是电镀车间设备的必不可少的一个组成部分。

习 题 （ 一 ）

1. 了解超硬材料电镀制品在工业上的应用的概况。
2. 超硬材料电镀制品的结构形式、工作层组织、产品类型都有哪些特点？
3. 超硬材料电镀制品的使用特性是什么？
4. 超硬材料电镀制品的制造工艺方法和工艺装备都有哪些特点？

第二章 电化学基本知识

研究化学变化与电能之间相互关系的学科称为电化学。

用电化学方法使金属离子从溶液中还原为金属的过程，称为金属电沉积。

如果电沉积的结果能在基体表面上形成结合牢固、细致紧密、分布均匀的金属层，则这样的电沉积称为电镀。

基体表面上所形成的这种金属层就叫做电镀层。电镀的目的是给基体穿上一件金属外衣——覆盖上符合要求的金属镀层。

可见，电镀不仅有金属离子还原为金属原子的过程，而且还有金属原子结晶成金属晶体的过程。这是一种在特殊情况下（即电场作用下）的结晶过程——电结晶过程。

这一章介绍与电镀关系密切的若干电化学基本概念以及电化学热力学的一些基本知识。这些内容是后面几章讨论动力学问题所不可缺少的基础。

本章第一节至第三节首先综述当电流通过电镀槽时发生的基本变化，其中包括电解定律及有关的计算。以后各节分别介绍与电极和溶液有关的知识。第四节和第五节集中讨论溶液中的问题，主要是电解质溶液中进行的导电和传质过程。第六节和第七节则专门介绍与电极表面有关的知识，包括双电层理论和电极电位。

第一节 两类导体

当直流电通过电解质溶液时，阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动，并分别在电极上起还原和氧化作用，从而获得还原产物和氧化产物，这样的过程称为电解。电解用的电解质溶液称为电解液。盛电解液用的容器称为电解槽。

电镀是电解的一种。电镀所用的电解液也可称为镀液。盛镀液的电解槽也可称为电镀槽或镀槽。

一、电镀电流回路

电镀时的电流回路如图 2-1 所示。被镀基体（通常为钢铁零件或制品）作为阴极与直流电源的负极相连，金属阳极与直流电源正极相连，阴极和阳极都浸在镀液中。镀液中含有被镀金属的盐类，并添加一些其它物质。当直流电源与镀槽接通时，整个电路中有电流通过，电流值的大小利用可变电阻器控制，并由串联在电路中的电流表 A 指示出来。

以镀镍为例，镀液中含有 NiSO_4 、 NaCl 等物质。金属镍板为阳极，挂在挂具上的钢铁零件基体为阴极（图 2-2）。电镀时，电流从直流电源经外导线引入镍阳极，经过镀液再引入阴极（钢铁零件基体），然后又经过导线重新回到直流电源，构成电回路。

在讨论溶液以外线路中的电流时也可以用自由电子的流动代表电流，不过方向相反。在这种情况下可以看成是自由电子自直流电源流向阴极，又经过镀液和阳极，然后返回直流电源，形成电回路。

电镀过程中的整个电回路，以阴阳两电极表面为界限，可以划分为内电路和外电路两部分。在两电极之间的电解液称为内电路；而在溶液以外的线路，包括电极以及连接直流电源的金属导线，称为外电路。

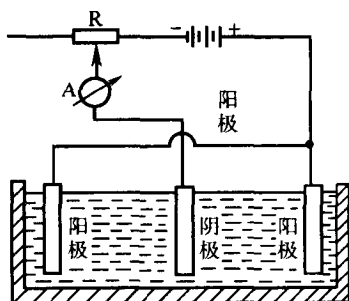


图 2-1 电镀装置示意图

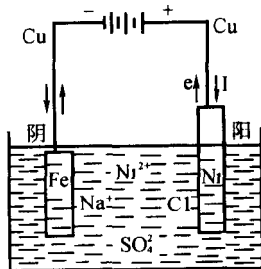


图 2-2 镀镍槽示意图

二、电子导体与离子导体

我们知道，凡能使电流通电的物体就叫做导体，而电流的实质是带电粒子在外电场作用下于导体中沿一定方向的移动。

镀槽通电时，在外电路中，移动着的带电粒子是金属中的自由电子。这种导体是依靠自由电子导电的，叫做电子导体或第一类导体。例如金属和石墨都是电子导体。电子导体中的导电情况是大家熟悉的。在电子导体中，电流方向是正电荷移动的方向，而电子是带负电荷的，它的移动方向与电流相反。

在内电路中，当电流通过两极之间的镀液时，移动着的带电粒子是镀液中的离子。这种导体是依靠离子导电的，属于离子导体或第二类导体。电解质溶液和熔融盐都是离子导体。

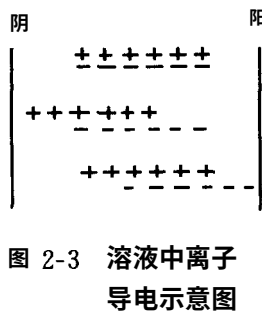


图 2-3 溶液中离子导电示意图

电解质溶液是怎样导电的？电解液中同时存在着带正电荷的阳离子（如 Ni^{2+} 、 Na^+ ）和带负电荷的阴离子（如 SO_4^{2-} 、 Cl^- ），而且阴、阳离子都参加导电。在电场作用下，阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动。两种离子移动方向虽然不同，但它们传递电流的方向却是一致的，都同样表示出溶液中的电流是自阳极流向阴极（图 2-3）。这就是离子导体中导电的情形。关于各种离子的导电性能，将在本章第四节和第五节专门讨论。

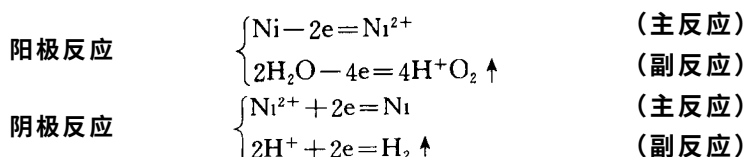
三、两类导体界面间的电荷转移（电极反应）

前面叙述了在两类导体中导电的情况，在电极上是电子导电，而到了溶液中就变成了离子导电。那么，在两类导体的接界面上，即在电极与溶液的交界处，电路是怎样接通的？电荷是怎样传递的？

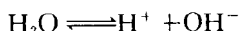
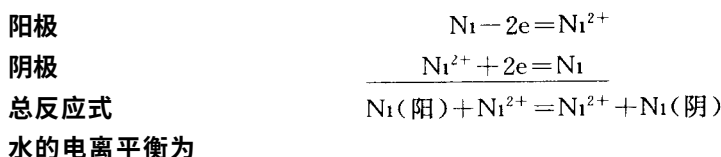
电镀时，在电极与溶液界面上，发生了化学变化——氧化还原反应，称为电化学反应或电极反应。正是依靠电极反应得失电子，完成了两类导体界面上电荷的传递，从而把内电路和外电路连成通路。

以镀镍为例，在镍阳极与溶液界面上，发生氧化反应，镍阳极表面上的镍原子给出电子后变成镍离子转移到溶液中，而电子则流回直流电源中。与此同时，在阴极与溶液界面上，发生还原反应，来自直流电源的自由电子与来自溶液中的镍离子相结合而成为金属镍，并覆盖在阴极基体表面上，即通常所说的镀上一层镍。

所有的电镀层都是在镀槽中的阴极上获得的。在阴极上总是发生还原反应，析出金属，而在阳极上总是发生氧化反应，金属溶解。在金属阳极溶解和阴极析出的同时，电镀槽中还伴随有诸如电解水之类的副反应发生。因此，电镀镍时的电极反应可表示为



将镍阳极反应和阴极反应相加，得其总反应式如下：



电解水的总反应式为



阳极反应（氧化反应）和阴极反应（还原反应）是同时发生并互为依存的一对电极反应，这和一般化学反应的氧化和还原必然同时发生并互为依存的情形是一样的。在达到稳态的情况下，在阳极上金属镍失去了几个电子，与此同时，在阴极上镍离子就得到几个电子，在两电极上得失电子数目相等。而且在溶液与电极界面上靠得失电子而转移的电荷数，与在溶液中的离子传导的电荷数以及在外线路中电子导电的电荷数，三者总是相等的。整个电回路中，内外电路和两相界面电路这三部分是串联关系。

综合本节所述，在外电场作用下，电流通过电镀槽时所引起的基本变化和整个回路的导电机理，可以归纳如下：

- (1) 在两电极和外线路（电子导体）中，有自由电子沿一定方向移动，是自由电子导电。
- (2) 在电解质溶液（离子导体）中，有阴离子和阳离子分别沿相反方向移动，是离子迁移而导电。
- (3) 在电极与电解质溶液这两类导体的界面间，有得电子或失电子的电极反应发生，是由于电极反应得失电子而导电。

第二节 法拉第定律

法拉第在研究电解作用时，根据实验结果总结出来描述电量与产物量之间关系的两条定律，称为法拉第电解定律（法拉第定律或电解定律）。

一、法拉第第一定律

由上节我们已经知道，电解质导电是离子导电，而每种离子都带有一定的电荷。因此，电极上形成一定质量的物质，就表明有一定数量的离子到达电极并起反应。到达电极的离子越多，通过的电量就越多，变化（析出或溶解）的物质也就越多。这就是法拉第第一定律所要表明的内容。按量的关系，该定律可表述为：

电流引起的物质化学变化的量 m 与通过的电量 Q 成正比，或者说电解质电解的量 m ，与电流强度 I 和通电时间 t 成正比。其数学表达式为：

$$m = KQ = KIt \quad (2-1)$$

式中 K ——比例常数，表示通过单位电量所形成的产物的量，称为该产物的电化当量。 K 是各物质特有的常数， K 的单位是千克/库仑 (kg/C)，实际工作中常用毫克/库仑 (mg/C) 或克/(安培·小时) [$\text{g/(A} \cdot \text{h)}$]。知道了物质的电化当量就可以根据式 (2-1)，由电流和时间计算出电极反应产物的量。

二、法拉第第二定律

物质种类不同，电化当量数值也不同（见表 2-1）。

表 2-1 电化当量

物质	摩尔质量 M	离子价数 n	电化当量 K	
	g		$\text{g/(A} \cdot \text{h)}$	mg/C
Cu^+	63.546	1	2.372	0.6588
Cu^{2+}	63.546	2	1.186	0.3294
Ni^{2+}	58.69	2	1.095	0.3041
Co^{2+}	58.933	2	1.099	0.3054
Fe^{2+}	55.847	2	1.0419	0.2894
Fe^{3+}	55.847	3	0.6946	0.1929
Cr^{3+}	51.996	3	0.6467	0.1796
H^+	1.008	1	0.03761	0.0105
Cl^-	35.453	1	1.286	0.3672

物质的电化当量跟物质的什么性质有关呢？这就是法拉第第二定律所要解决的问题。

法拉第第二定律：物质的电化当量与它的摩尔质量 M 成正比，与它的离子价数 n 成反比。

于是法拉第第二定律可写成下式：

$$K = \frac{M}{nF} \quad (2-2)$$

式中： F ——法拉第恒量。实验结果表明， $1F$ 电量约为 $96\,485\text{ C}$ 或 $9.65 \times 10^4\text{ C}$ 或 $26.8\text{ A} \cdot \text{h}$ 。

单质的电化当量，根据式 (2-2) 可以计算出来。例如镍，其电化当量为

$$K = 58.69 \div 2 \div 26.8 = 1.095\text{ g/(A} \cdot \text{h)}$$

或者

$$K = 58.69 \div 2 \div 96485 = 0.3041\text{ mg/C}$$

对于变价元素，因在不同类型的电镀液中价态 (n) 不同，所以电化当量 K 也不同。例如，在酸性镀铜时，铜是两价的，但在氰化物镀铜时，铜是一价的。因此，由式 (2-2) 可得，二价铜

和一价铜的电化当量分别为 1.186 和 2.372 g/(A·h)。

三、合金的电化当量

二元合金和三元合金的电化当量 K_{A-P} 和 K_{A-P-C} 可按下列式计算

$$K_{A-B} = 1 / (A/K_A + B/K_B) \quad (2-3)$$

$$K_{A-P-C} = 1 / (A/K_A + B/K_B + C/K_C) \quad (2-4)$$

式中: A, B, C ——分别为合金各组分的百分含量;

K_A, K_B, K_C ——分别为各组分的电化当量。

以 Ni70Co30 合金为例, 查表得 K_{Ni}, K_{Co} 分别为 1.095 和 1.099 g/(A·h), 则合金电化当量为

$$\begin{aligned} K_{Ni-Co} &= 1 / (70\% \div 1.095 + 30\% \div 1.099) \\ &= 1.096 \text{ g/(A·h)} \end{aligned}$$

四、法拉第恒量的物理意义

一个电子的电量是 $1.6021 \times 10^{-19} \text{C}$, 那么, 每摩尔电子 (6.0220×10^{23} 个电子) 的电量为 $1.6021 \times 10^{-19} \times 6.0220 \times 10^{23} = 9.6485 \times 10^4 \text{C/mol}$, 刚好是 1F 电量。可见, F 是每摩尔电子的电量, 即 6.0220×10^{23} 个电子的电量, 其单位为 C/mol。这就是法拉第恒量的物理意义。

由此不难理解, 电解 1mol 任何物质均需 nF 电量。例如 $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$, 每形成 1 mol 镍 (即 6.0220×10^{23} 个镍原子) 需要 2 mol 电子 (即 $2 \times 6.0220 \times 10^{23}$ 个电子), 也就是说, 需要 2F 电量。

法拉第定律对电化学的发展起了很大作用。它虽然是实验定律, 但却是自然科学中最准确的定律之一。温度、压力、电解质的成分和浓度、溶剂的性质、电极和电解槽的材料和形状等, 都对这个定律没有任何影响。只要是电极上通过 n 法拉第电量, 就一定能获得 1 mol 的产物。如果有副反应发生, 产物不只一种, 则产物的总量与电量的关系服从法拉第定律。

第三节 电流效率及有关电镀参数的计算公式

一、电流效率

1. 电流效率问题的提出

在电镀镍时, 如果阴极上只存在镍的电沉积这一反应, 也就是说, 直流电源输送来的电子全部消耗在 $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$ 这个反应上, 那么, 每 2F 电量能析出 1 mol 镍。但在实际上并非如此。上节已经提到, 在电镀镍时, 在 Ni^{2+} 还原的同时, 还伴随着析氢副反应发生, $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$, 可以观察到, 阴极表面除形成镍镀层外, 还有少量氢气泡出现。因此, 通过 2F 电量时, 获得的镍镀层不是 1 mol。任何电镀过程都或多或少地存在着某些副反应。由于副反应的存在, 消耗了一部分电量, 使得电极上析出的金属比预期的少。

与阴极析出过程类似, 金属阳极溶解过程也总是难免伴随有副反应发生。经常发生的副

反应是 OH^- 放电而析出氧气, 即 $4\text{OH}^- - 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。此外, 在含 Cl^- 的电解液中镀锌时, 阳极还可能放出氯气, 即 $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2 \uparrow$ 。由于阳极副反应的存在, 实际上阳极溶解的金属质量也总与理论计算出来的质量数值不一致。

显然, 由于副反应的存在, 对于主要反应 (金属的阴极析出和阳极溶解) 来说, 就有一个电流有效利用率的问题, 因此, 提出了电流效率的概念。

2. 电流效率的定义

在电镀时, 我们把电极上实际析出或溶解的金属质量 m' 与根据法拉第定律计算的理论值 m 之比, 称为电流效率 η , 通常用 % 表示。

$$\eta = \frac{m'}{m} \times 100\% \quad (2-5)$$

$$\eta = \frac{m'}{KIt} \times 100\% \quad (2-6)$$

阴极和阳极的电流效率可分别用 η_k 和 η_a 表示。理论上电流效率最高可达 100%。但在实际工作中, 一般情况下, η_k 和 η_a 都小于 100%, 而且 η_k 和 η_a 不相等。在特殊情况下, 电流效率也可能大于 100%。如果 $\eta_a > 100\%$, 这是因为金属阳极除了在电流作用下氧化而溶解外, 同时还发生了金属自溶解。自溶解是不需要电流, 仅由于化学作用而发生的金属溶解现象。如果 $\eta_k > 100\%$, 则可能是在镀层中夹杂有非电化学还原的物质, 不过这种情况很少见。

在电镀中经常遇到的是阴极电流效率问题。因此, 在提到电流效率 η 时, 如不特别注明是 η_k 或 η_a , 则往往是指阴极电流效率, 即所获得的镀层实际质量 m' 与其理论值 m 之比。其公式见式(2-5) 和式(2-6)。

3. 影响电流效率的因素

各种电镀过程的电流效率是不相同的 (见表 2-2)。电流效率主要取决于镀层金属种类和电解液种类。此外, 还与电镀工艺条件有关。如电解液浓度、温度、pH 值、电流密度等条件都对电流效率有一定的影响 (见表 2-3)。

表 2-2 一些电镀溶液的电流效率 η_k %

电镀溶液名称	电流效率	电镀溶液名称	电流效率
硫酸盐镀铜	95~100	镀 铁	95~98
焦磷酸盐镀铜	95~100	镀 铬	8~16
氰化物镀铜	60~70	氰化物镀银	95~100
镀 镍	95~98	氰化物镀金	60~80

表 2-3 电镀工艺条件对镀锌电解液的电流效率的影响

电镀镍溶液种类			阴极电流效率/%			
			T=30℃		T=60℃	
浓度*	附加盐	pH 值	$i_c/(A/dm^2)$			
			1.07	5.4	5.4	10.7
标准		6.3	99.0	99.3	100.1	100.0
标准		2.0	65.9	86.8	91.0	93.4
稀	Na ₂ SO ₂	6.3	91.4	99.5	98.8	95.4
浓	Na ₂ SO ₄	6.3	99.1	99.3	98.7	95.0

* 标准——下列组成的标准溶液: 300 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 30 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 20 g/L H_3BO_3 ;
稀——稀溶液 0.125 mol/L; 浓——浓溶液 0.75 mol/L。

二、有关电镀参数的计算公式

根据前述法拉第定律和电化当量,以及电流效率公式,可以计算电镀中的有关参数,如电流效率,电流密度,电镀时间,电沉积速度,镀层质量或镀层厚度等。

1. 金属镀层厚度的计算公式

金属镀层的质量可以用镀前和镀后的质量差表示。例如超硬材料粉末颗粒表面电镀铜或镍,就可以用称重法求得镀层增重。但通常在钢铁零件或制品基体上电镀时,可以根据镀层厚度 δ 利用下列公式计算出镀层的质量 m' 。

$$m' = \gamma \cdot S \cdot \delta \quad (2-7)$$

式中 γ ——金属密度;

S ——镀层面积;

δ ——镀层厚度。 δ 可以用专门仪器测出,也可以利用有关的电镀参数计算出来。

下面简单推导镀层厚度 δ 的计算公式。

将式(2-6)代入(2-7)可得

$$\delta = \frac{KIt\eta}{\gamma S} \quad (2-8)$$

这是由电流 I 计算镀层厚度的关系式。

更经常遇到的是由电流密度(i)计算厚度。所谓电流密度(i),是单位面积(S)电极表面上的电流强度(I)。如果用 i_c 表示阴极电流密度,则:

$$i_c = I/S \quad (2-9)$$

代入式(2-8),即得到由 i 计算镀层厚度的关系式为:

$$\delta = \frac{K i_c t \eta}{\gamma} \quad (2-10a)$$

2. 求 t 、 η 、 i_c 的计算公式

式(2-10a)显然也可以改写成以下形式

$$t = \frac{\gamma \delta}{K i_c \eta} \quad (2-10b)$$

$$i_c = \frac{\gamma \delta}{K t \eta} \quad (2-10c)$$

$$\eta = \frac{\gamma \delta}{K i_c t} \quad (2-10d)$$

式中 γ ——金属密度, g/cm^3 ;

K ——电化当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$;

t ——电镀时间, h ;

δ ——镀层厚度, cm ;

i_c ——阴极电流密度, A/dm^2 ;

η ——阴极电流效率, %。

这就是经常用来计算电镀时间、电流密度和电流效率等电镀参数的运算公式。

在实际电镀工作中,习惯上厚度和面积单位分别用 μm 和 dm^2 ,而不用 cm 和 cm^2 。因此,有必要指出,如果不经单位换算,直接使用 μm 和 dm^2 代入公式进行计算,那么,为保持

公式形态不变,这时需要注意使用的电流效率数值应当是不带%号的。例如,已知电流效率为95%,则取95代入公式即可;如果计算结果 $\eta=95$,则表示电流效率为95%。这样,直接使用上述一套实用单位时,可以使公式具有如式(2-8)和式(2-10a、b、c、d)所表示的最简单的形式,给运算带来方便。

在实际工作中,根据已知条件的不同,利用式(2-10a、b、c、d),在 δ 、 i_c 、 t 、 η 四个量中,已知其中的任意三个都可以求出另外一个。不过,较为常见的是,在工艺规定了电流密度并已知电流效率的条件下,根据要求的镀层厚度,事先计算电镀时间,或者由已知电镀的时间计算得到的镀层厚度。

[例1] 在电镀镍槽中,以600 A电流通电1.7 h,表面积为600 dm²的零件上镀出镀层20 μm ,已知镍的密度为8.90 g/cm³,求此过程的电流效率。

[解法 I] 阴极上实际获得的质量由式(2-7)计算

$$\begin{aligned} m' &= \gamma \cdot S \cdot \delta \\ &= 8.90 \times 600 \times 10^2 \times 20 \times 10^{-4} \\ &= 1\,068 \text{ g} \end{aligned}$$

根据镍的电化当量(查表2-1得到),由式(2-1)算出镍镀层的理论质量。

$$m = KIt = 1.095 \times 600 \times 1.7 = 1\,117 \text{ g}$$

故得电流效率为

$$\begin{aligned} \eta &= m' / m = 1\,068 \div 1\,117 \\ &= 0.956 = 95.6\% \end{aligned}$$

[解法 II] $i_c = I/S = 600 \div 600 = 1 \text{ A/dm}^2$,将 δ 、 i_c 单位统一换算使与 γ 的单位一致,然后用式(2-10d)进行计算,即

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\gamma \delta}{K i_c t} = \frac{8.9 \times 20 \times 10^{-4}}{1.095 \times 10^{-2} \times 1.7} \\ &= 0.956 = 95.6\% \end{aligned}$$

[解法 III] 将 δ 和 i_c 以 μm 和 A/dm^2 为单位不经换算直接代入式(2-10d),得

$$\eta = \frac{\gamma \delta}{K i_c t} = \frac{8.9 \times 20}{1.095 \times 1 \times 1.7} = 95.6\%$$

三种解法比较可知,解法III最为简便,但需注意此处计算结果95.6是电流效率的百分数%,即电流效率为95.6%。

[例2] 已知镀镍电流效率为96%,电流密度为1.2 A/dm²,求通电10 min后所得的镀层厚度。

[解] 查表知镍的密度为8.90 g/cm³,电化当量为1.095 g/(A·h),代入式(2-10a)得

$$\delta = \frac{K i_c t \eta}{\gamma} = \frac{1.095 \times 1.2 \times 10 \div 60 \times 96}{8.90} = 2.4 \mu\text{m}$$

[例3] 已知镀镍电流效率为95%,使用的电镀密度为1.2 A/dm²,求镀0.045 mm厚镀层所需时间。镍电化当量1.095 g/(A·h),密度8.90 g/cm³。

[解] $\delta = 0.045 \text{ mm} = 45 \mu\text{m}$

$$\begin{aligned} t &= \frac{\gamma \delta}{K i_c \eta} = \frac{8.90 \times 45}{1.095 \times 1.2 \times 95} \\ &= 3.21 \text{ h} = 193 \text{ min} \end{aligned}$$

3. 沉积速率的计算

电镀计算中有时会遇到电沉积速率（或电镀速度，沉积速率）。电镀中所说的沉积速率，是单位时间内所获得的镀层厚度，其定义式为：

$$v = \delta / t \quad (2-11)$$

沉积速率也可以由其它参数计算出来，将式（2-10a）的 δ 代入式（2-11），即得

$$v = K_{tc} \eta / \gamma \quad (2-12)$$

式中： v ——沉积速率， $\mu\text{m}/\text{h}$ ；其余各量单位与式（2-10）中的单位相同。

显然，在 η 保持不变的前提下，每种金属在某种电解液中的沉积速率与允许使用的电流密度成正比。

第四节 电解质溶液的电导率及离子迁移数

电解质溶液的导电性能可以用它的电导率来表示。电镀实践证明，电导率大的溶液，允许使用较大的电流密度，因而获得高的沉积速度；还具有较好的均镀能力，有利于改善镀层质量；而且也可以节约电能。因此有必要了解电解液的电导率及其影响因素。这是本节将要讨论的主要内容。然后深入一步，介绍离子迁移数，通过它来分析比较电解液中各种离子的导电能力。

一、溶液电导率的概念

电解质溶液是离子导体，它与电子导体在导电性方面既服从一些共同的规律，也存在某些差异。

1. 两类导体电导率的共性

我们知道，电流 I 、电位差 V 与电阻 R 的关系服从欧姆定律 $I = V/R$ ，电阻与导体长度 L 和截面积 S 关系为 $R = \rho \frac{L}{S}$ ，电导是电阻的倒数，电导率 κ (kappa) 是电阻率 ρ 的倒数。

即
$$\kappa = 1/\rho = L/RS \quad (2-13)$$

溶液中阴阳两种离子导电相当于并联的两条电路，因此，总电阻率 ρ 与阳离子电阻率 ρ_+ 和阴离子电阻率 ρ_- 的关系为

$$1/\rho = 1/\rho_+ + 1/\rho_- \quad (2-14)$$

如果以电导率 κ 表示，则溶液电导率 κ 等于阳离子电导率 κ_+ 与阴离子电导率 κ_- 之和，即

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- \quad (2-15)$$

式中（2-15）与式（2-14）相比较，显然使用电导率要比电阻率方便。

电导率的 SI 单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。对电解质而言，长 1 m，截面积为 1 m^2 的液柱的电导，称为该溶液的电导率。在 $\text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s}$ 制中电导率的单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，它表示长 1 cm，截面积 1 cm^2 的液柱的电导。由此定义容易理解，可以用电导率来比较各种导体的导电能力。

以上各点，对两类导体来说，都是一致的。

2. 两类导体电导率的差异

两类导体的导电性，既有上述一些共同点，也存在一些明显的差别。第一类导体的电导

率都很大（见表 2-4），其数值随温度的升高而减小。第二类导体的导电能力要比第一类导体弱得多（见表 2-5），而且其电导率是随温度的升高而增大。大量实验表明温度每升高 1℃，第二类导体的电导率增大 2% 左右。

表 2-4 第一类导体的电导率 (18℃)

导体材料	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
银 (99.9%)	6.065×10^7
铜 (拉制的)	5.62×10^7
金	4.13×10^7
铝 (99%)	3.40×10^7
钴	1.60×10^7
镍 (97%)	1.45×10^7
纯铁	1×10^7
锡 (拉制的)	8.85×10^6
石墨	$(1 \sim 2) \times 10^5$

表 2-5 第二类导体的电导率 (18℃)

电解液 (10%)	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	温度系数 α
HCl	62.89	—
H ₂ SO ₄	39.22	—
NaOH	31.45	—
KCl	13.59	0.0188
NaCl	12.11	0.0214
Na ₂ SO ₄	6.87	0.0249
MgSO ₄	4.14	0.0241
CuSO ₄	3.20	0.0218
NiSO ₄	2.54	0.0227
纯水	4×10^{-6}	水为电介质

二、溶液电导率的影响因素

电解质溶液是靠离子定向移动而导电的。电解液的电导率与溶液所含离子数、每个离子所带电荷及离子迁移速度成正比。而这三者又是由电解质的本性、浓度、温度以及溶剂等因素所决定的。目前广泛使用的电镀液都是以水为溶剂的，所以这里只讨论水溶液。

现将影响电解质水溶液电导率的因素分析如下。

1. 电解质的本性对电导率的影响

对电导率有影响的电解质本性，主要是指电解质的电离度和电离出的离子的移动速度，

即由电解质所产生的离子的质和量两方面的因素。

(1) 电离度

电解质的电离度越大，在水溶液中电离出的离子就越多。电导率与电离度成正比。一般强电解质的电离度比弱电解质的大得多，因此强电解质的电导率比弱电解质的电导率大得多。

例如，在镀锌槽中常常加入一定量的 Na_2SO_4 和 H_3BO_3 。 Na_2SO_4 是强电解质，在溶液中完全电离为离子。向溶液中添加 Na_2SO_4 可以增加溶液的电导率。而 H_3BO_3 是弱电解质，在 20℃ 时，其电离常数 $K_a = 7.3 \times 10^{-10}$ ，以浓度 $C = 0.5 \text{ mol/L}$ 计，代入电离度公式

$$\alpha = \sqrt{K_a/C} \quad (2-16)$$

算得 $\alpha = \sqrt{7.3 \times 10^{-10}/0.5} = 3.8 \times 10^{-5}$ 。可见它的电离度很小。因此，它的电导率要比强电解质小得多。事实上，添加 H_3BO_3 的目的不是为了提高电导率，而是为了稳定 pH 值。

一些弱电解质的电离度和强电解质的表观电离度见表 2-6。

表 2-6 一些弱电解质的电离度和强电解质的表观电离度

电解质	浓度 mol/L	电离度(18℃)	电解质	浓度 mol/L	电离度(18℃)
硝酸 HNO_3	1.0	0.82	硼酸 H_3BO_3	0.1	0.0001
盐酸 HCl	1.0	0.784	氢氧化钠 NaOH	1.0	0.73
硫酸 H_2SO_4	0.5	0.510	氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	0.04
醋酸 CH_3COOH	1.0	0.004	M ⁺ A ⁻ 型盐	0.1	0.86
碳酸 H_2CO_3	0.5	0.0017	M ²⁺ A ²⁻ 型盐	0.05	0.45

(2) 离子淌度

不同的电解质在溶液中电离出不同的离子。各种离子所带电荷数可能不同。即使带有相同电荷（价数相同），由于各种离子移动速度不同，导电能力也不相同。

当比较各种离子在电场中移动速度快慢时，严格地说，应当使用离子淌度（绝对速度）。淌度是离子在单位强度的电场（例如 1 V/m）作用下的移动速度。比较离子运动快慢时，使用绝对速度（淌度）而不用速度，这与比较电解液导电能力大小时，使用电导率而不用电导的道理是一样的。

离子淌度与离子本性、溶剂性质、溶液浓度及温度等因素有关。就离子本性来说，淌度取决于离子电荷和水化离子半径两个因素。

1) 离子电荷 离子电荷（即离子价数）多，受到的电场推力就大，离子淌度也就大。因此，在其它条件相同时，电导率也较大。

2) 水化离子半径 各种离子水化后的半径不同。在离子电荷相同的情况下，半径小的离子移动时，遇到的阻力小些，离子淌度就大些。例如 H^+ 的淌度比一般离子快 5~6 倍， OH^- 的淌度也比一般离子快 2~3 倍。因此，强酸（如 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl ）和强碱（如 NaOH 、 KOH ）的电导率比其它电解质大得多（见前面表 2-5）。

K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的淌度比其它金属离子的淌度大，所以这些盐类的溶液电导率比其它盐类大。