

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果 总主编 强亮生

# 电镀添加剂 与电镀工艺

王桂香 张晓红 主编

- ◎ 本书主要介绍了电镀液的组成与电镀工艺，体现传统配方，力图兼顾最新发展。
- ◎ 主要内容包括：电镀前处理及其添加剂；电镀镍、铜与化学复合镀工艺及添加剂。
- ◎ 铜、锌、锡、铬、贵金属等
- ◎ 本书可作为电化学专业学生的自学教材，也可作为其他化工专业学生了解电镀添加剂与电镀工艺的自学教材，同时还可作为相关工程技术人员、电镀工作者、相关管理人员的参考书籍。



化学工业出版社

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果 总主编 强亮生

# 电镀添加剂 与电镀工艺

张晓红 主编



化学工业出版社

·北京·

本书主要介绍了电镀液的组成与电镀工艺，体现传统配方，力图兼顾最新发展。主要内容包括：电镀添加剂与电镀工艺概述；电镀前处理及其添加剂；电镀镍、铜、锌、锡、铬、贵金属等工艺及添加剂；化学镀镍、铜与化学复合镀工艺及添加剂。

本书可作为电化学专业本科学生的学习教材，也可作为其他化工专业学生了解电镀添加剂与电镀工艺的自学教材，同时还可作为相关工程技术人员、电镀工作者、相关管理人员的参考书籍。

### 图书在版编目（CIP）数据

电镀添加剂与电镀工艺 / 王桂香，张晓红主编 . —北京：  
化学工业出版社，2011. 2  
(实用精细化学品丛书)  
ISBN 978-7-122-10454-0

I. 电… II. ①王… ②张… III. ①电镀-添加剂 ②电镀-  
工艺 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 012657 号

---

责任编辑：路金辉  
责任校对：周梦华

文字编辑：林 媛  
装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）  
印 刷：北京云浩印刷有限责任公司  
装 订：三河市宇新装订厂  
710mm×1000mm 1/16 印张 17 字数 361 千字 2011 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899  
网 址：<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：39.00 元

版权所有 违者必究

# 丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高，精细化学品已深入到科学研究、工农业生产和衣食住行的各个领域，引起了全社会的普遍关注。为了满足社会对精细化学品的需求，近年来，广大高等院校、科研院所和生产企业研发生产了适合各种需求的精细化学品，同时在加速精细化学品研发、生产和推广的同时，出版了大量有关精细化学品的书籍，但大都集中在一般性的概论、定义、分类、原理和配方手册方面，将典型配方、配方设计、制备工艺融为一体精细化学品书籍相对较少，为此，在化学工业出版社路金辉编辑的提议下，本人组织哈尔滨工业大学、北京航空航天大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、甘肃农业大学等高校的部分教授和博士，于2003年编写出版了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》一套9册的《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。其中多册重印，得到了广大读者的肯定。同时亦收到一些反馈意见。路金辉编辑结合反馈意见，建议我们本着科学、准确、实用和读者急需的原则重新编写本系列丛书。此与本人负责的大学化学与应用化学系列课程国家优秀教学团队之专业课程建设以及高校之“教学、科研、为社会服务”三大使命相吻合。经团队认真讨论，并与化学工业出版社路编辑沟通决定，以典型配方、制备方法、具体应用、最新进展为基本框架，围绕食品添加剂、陶瓷添加剂、电镀添加剂、水处理助剂、工业清洗剂、家用洗涤剂、印染助剂、建材助剂、涂料、化妆品、胶黏剂、功能新材料12个领域重新编写了这套精细化学品系列丛书。

本系列丛书的编写本着为教学、科研、开发、生产和为社会企业服务的原则，注重突出保证基本、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色之特点。以配方、制备工艺和具体应用为主线，适当介绍基本概念、制备方法和发展趋势，并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必需和够用为度，表述注重深入浅出、简明扼要、突出重点，便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格，并减少不必要的重复，特成立丛书编审委员会。编审委员会由丛书总编、各分册主编、主审和主要参编者组成。

本套丛书可作为广大精细化学品研发、生产人员的重要参考书和工具书，亦可作为本科和专科院校应用化学专业和化学工程与工艺专业（精细化工方向）学

生的选修课教材和教学参考书。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性，对内容较多的精细化学品门类，只介绍了最主要的配方品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料，均作为参考文献列于各册之后，在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外，虽然本丛书的编写大纲和章节内容分布均由编委会讨论决定，但其具体内容还主要靠各分册主编把关，读者若有疑问，请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

另外，为体现先进性，书中除部分传统配方和工艺外，大多为 2005 年后的配方与工艺。同时为严格执行我国著作权法，总主编一再强调禁止抄袭，标明来源，并对各分册内容的科学性、合理性、准确性以及体例和文字进行了审核，但由于丛书内容较多，无法一一核实来源，故本着文责自负的原则，特别指出，若出现版权问题，均由各分册主编负责。

尽管丛书编委会对编写大纲几经讨论，力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通顺，但限于编者水平，不足之处一定难免，恳请读者原谅。

**强亮生**

**2010 年 9 月**

# 前 言

电镀添加剂是一类在镀液中含量很低，但对镀液和镀层性能有着显著影响的物质。几乎每种镀液都需要添加剂，如何正确使用各种类型的添加剂，是电镀工作者最关心的问题。

随着电镀技术的日趋完善，许多国家先后出版了电镀方面的专著。我国 20 世纪 50 年代出版了周宜鼐编写的《电镀工艺学》，80 年代先后出版了郭鹤桐的《电镀工艺学》及陆江祥的《实用电镀工艺》，日本丸山清同期出版了《功能电镀》；90 年代章葆澄编写了《电镀工艺学》，近 20 年来出版了近 20 本书介绍电镀工艺。关于电镀添加剂的理论、实践及技术，已经至少有三本著作出版，有方景礼教授的《电镀添加剂理论和应用》（2006 年），张立茗教授级高级工程师等编写的《实用电镀添加剂》（2007 年）和刘仁志教授级高级工程师的《电镀添加剂技术问答》（2009 年）。在总结前人书籍特点的基础上，结合编者在该领域一定的科研经验，编写了《电镀添加剂与电镀工艺》，为电镀工作者在实际操作中提供一定的借鉴和参考。

本书共分 9 章。第 1 章介绍了电镀及电镀添加剂的基本概念，表面活性剂在电镀中的应用；第 2 章阐述了电镀前处理工艺及其使用的添加剂；第 3 章叙述了电镀镍工艺及镀镍添加剂；第 4 章介绍了电镀铜工艺及镀铜添加剂；第 5 章阐述了电镀锌工艺及镀锌添加剂；第 6 章叙述了电镀锡工艺及镀锡添加剂；第 7 章介绍了电镀铬工艺及镀铬添加剂；第 8 章概述了电镀金工艺、电镀银工艺和电镀铑工艺及其添加剂；第 9 章简述了化学镀镍工艺、化学镀铜工艺和化学复合镀工艺及其添加剂。本书可作为电化学专业本、专科学生的学习教材，也可作为其他化工专业学生了解电镀添加剂与电镀工艺的自学教材，同时还可作为相关工程技术人员、电镀工作者、相关管理人员的参考书籍。

本书注重电镀液组成与工艺，体现传统配方，力图兼顾最近发展。本书由哈尔滨工程大学王桂香和张晓红编写，由乔英杰教授主审，全书由王桂香统一定稿。本书在编写过程中参阅了国内外大量书籍和科技文献，在此真诚地向所列书目及科技文章的作者表示谢意。同时，本书得到了哈尔滨工业大学强亮生教授的悉心指导和评阅，在此谨表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中可能存在疏漏及不妥之处，恳请广大读者批评赐教。

编者  
2011 年 2 月

# 目 录

<b>第 1 章 电镀添加剂与电镀工艺概述</b>	<b>1</b>
1.1 电镀的基本原理.....	1
1.1.1 电镀液的组成与电镀反应.....	1
1.1.2 法拉第定律.....	2
1.1.3 电流分布与分散能力.....	2
1.1.4 整平性和微观分散能力.....	3
1.1.5 覆盖能力.....	4
1.2 电镀添加剂的基本理论.....	5
1.2.1 光亮电镀的几种理论.....	5
1.2.2 整平作用与整平剂.....	7
1.2.3 电镀添加剂的作用机理.....	7
1.3 表面活性剂在电镀中的应用 .....	10
参考文献.....	12
<b>第 2 章 电镀前处理及其添加剂</b>	<b>13</b>
2.1 除油处理 .....	13
2.1.1 有机溶剂除油 .....	13
2.1.2 碱性除油 .....	15
2.1.3 常温除油 .....	16
2.1.4 电解除油 .....	23
2.1.5 除油效果的评价方法 .....	27
2.2 酸洗处理 .....	29
2.2.1 酸洗液的主要组成及其作用 .....	29
2.2.2 酸洗缓蚀剂 .....	31
2.3 活化处理 .....	34
2.3.1 铝合金电镀前浸锌活化 .....	34
2.3.2 电镀铬活化 .....	35
2.3.3 电镀镍活化 .....	35
参考文献.....	36
<b>第 3 章 电镀镍及其添加剂</b>	<b>38</b>
3.1 镀镍的发展概况 .....	38

<b>3.2 普通镀镍及其添加剂</b>	39
3.2.1 普通镀镍的特点	39
3.2.2 普通镀镍添加剂与工艺	39
<b>3.3 光亮镀镍及其添加剂</b>	41
3.3.1 光亮镀镍的特点	41
3.3.2 镀镍光亮剂与光亮镀镍工艺	42
<b>3.4 缎面镍及其添加剂</b>	50
3.4.1 缎面镍的制备	50
3.4.2 缎面镍镀添加剂与工艺	51
<b>3.5 电镀黑色镍、镍合金及其添加剂</b>	53
3.5.1 电镀黑色镍添加剂与工艺	53
3.5.2 镀黑色合金添加剂与工艺	55
<b>3.6 镀枪黑色镍、镍合金及其添加剂</b>	56
<b>3.7 电镀多层镍及其添加剂</b>	57
3.7.1 半光亮镀镍添加剂与工艺	59
3.7.2 电镀高硫镍添加剂与工艺	60
3.7.3 封闭镀镍添加剂与工艺	61
3.7.4 电镀高应力镍添加剂与工艺	63
<b>3.8 电镀低应力镍添加剂与工艺</b>	64
<b>3.9 电镀镍铁合金添加剂与工艺</b>	64
<b>3.10 电镀镍磷合金添加剂与工艺</b>	65
<b>3.11 电镀镍钴合金添加剂与工艺</b>	66
<b>3.12 电镀镍锌合金添加剂与工艺</b>	67
<b>参考文献</b>	68

## 第4章 电镀铜及其添加剂

70

<b>4.1 镀铜的发展概况</b>	70
<b>4.2 氰化物镀铜添加剂及其工艺</b>	71
4.2.1 氰化物镀铜的特点	71
4.2.2 氰化物镀铜添加剂与工艺	72
<b>4.3 酸性硫酸镀铜添加剂及其工艺</b>	74
4.3.1 酸性镀铜的特点与应用	74
4.3.2 酸性镀铜添加剂与工艺	76
<b>4.4 焦磷酸盐镀铜添加剂及其工艺</b>	83
4.4.1 焦磷酸盐镀铜的特点与应用	83
4.4.2 焦磷酸盐镀铜的影响因素	84
4.4.3 焦磷酸盐镀铜添加剂与工艺	85
<b>4.5 HEDP镀铜添加剂及其工艺</b>	90
<b>4.6 柠檬酸盐镀铜添加剂及其工艺</b>	91

<b>4.7 其他无氰镀铜工艺</b>	94
4.7.1 氨溶液镀铜添加剂与工艺	94
4.7.2 葡萄糖酸盐镀铜添加剂与工艺	95
4.7.3 三乙醇胺镀铜添加剂与工艺	95
4.7.4 EDTA 镀铜添加剂与工艺	96
4.7.5 酒石酸盐镀铜添加剂与工艺	96
4.7.6 缩二脲无氰镀铜添加剂与工艺	97
<b>4.8 合金镀铜添加剂与工艺</b>	98
<b>参考文献</b>	103

## **第 5 章 电镀锌及其添加剂** 105

<b>5.1 镀锌的发展概况</b>	105
<b>5.2 光亮酸性镀锌添加剂及其工艺</b>	107
5.2.1 光亮酸性镀锌添加剂	107
5.2.2 氯化物镀锌添加剂及其工艺	108
5.2.3 硫酸盐镀锌添加剂及其工艺	115
<b>5.3 氰化物镀锌添加剂及其工艺</b>	117
5.3.1 氰化物镀锌的特点	117
5.3.2 氰化物镀锌液的基本成分及作用	117
5.3.3 氰化物镀锌添加剂与工艺	117
<b>5.4 锌酸盐镀锌添加剂及其工艺</b>	120
5.4.1 锌酸盐镀锌工艺的特点	120
5.4.2 锌酸盐镀锌液的基本成分及作用	120
5.4.3 锌酸盐镀锌添加剂与工艺	120
<b>5.5 镀锌系合金添加剂及其工艺</b>	123
5.5.1 镀锌铁合金添加剂与工艺	123
5.5.2 镀锌镍合金添加剂与工艺	125
<b>参考文献</b>	126

## **第 6 章 电镀锡及其添加剂** 128

<b>6.1 镀锡的发展概况</b>	128
<b>6.2 酸性半光亮镀锡、锡合金添加剂及其工艺</b>	130
6.2.1 酸性镀锡添加剂	130
6.2.2 酸性半光亮镀纯锡添加剂与工艺	131
6.2.3 酸性半光亮镀锡合金添加剂与工艺	135
<b>6.3 酸性光亮镀锡添加剂及其工艺</b>	137
6.3.1 硫酸型光亮镀锡添加剂与工艺	137
6.3.2 甲基磺酸型高速光亮镀锡添加剂与工艺	142
6.3.3 甲酚磺酸型光亮镀锡添加剂与工艺	144

6.3.4	氟硼酸型光亮镀锡添加剂与工艺	144
6.3.5	焦磷酸盐光亮镀锡添加剂与工艺	145
6.3.6	葡萄糖酸盐光亮镀锡添加剂与工艺	146
6.3.7	氟硼酸-氨基磺酸光亮镀锡添加剂与工艺	146
<b>6.4</b>	<b>酸性光亮镀锡合金添加剂及其工艺</b>	<b>147</b>
6.4.1	高速电镀铅锡合金添加剂与工艺	147
6.4.2	电镀铜锡合金添加剂与工艺	152
6.4.3	电镀锡镍合金添加剂与工艺	155
6.4.4	电镀锡锌合金添加剂与工艺	157
6.4.5	电镀锡铋合金添加剂与工艺	158
<b>参考文献</b>		<b>159</b>

## **第 7 章 电镀铬及其添加剂**

---

<b>7.1</b>	<b>镀铬的发展概况</b>	<b>160</b>
<b>7.2</b>	<b>六价铬镀铬添加剂及其工艺</b>	<b>161</b>
7.2.1	六价铬镀铬添加剂	161
7.2.2	普通镀铬添加剂与工艺	162
7.2.3	复合镀铬添加剂与工艺	168
7.2.4	稀土镀铬添加剂与工艺	169
7.2.5	高效镀铬添加剂与工艺	172
7.2.6	快速镀铬添加剂与工艺	177
7.2.7	微裂纹、微孔镀铬添加剂与工艺	177
7.2.8	镀黑铬添加剂与工艺	178
7.2.9	分散镀铬添加剂与工艺	180
7.2.10	滚镀铬添加剂与工艺	180
7.2.11	四铬酸盐镀铬添加剂与工艺	181
7.2.12	电刷镀铬添加剂与工艺	183
<b>7.3</b>	<b>三价铬镀铬添加剂及其工艺</b>	<b>185</b>
<b>7.4</b>	<b>电镀铬铝合金添加剂及其工艺</b>	<b>191</b>
<b>7.5</b>	<b>电镀铬铁合金添加剂及其工艺</b>	<b>191</b>
<b>参考文献</b>		<b>192</b>

## **第 8 章 电镀贵金属及其添加剂**

---

<b>8.1</b>	<b>电镀金添加剂及其工艺</b>	<b>194</b>
8.1.1	电镀金的发展概况	194
8.1.2	电镀金添加剂与工艺	194
<b>8.2</b>	<b>电镀银添加剂与工艺</b>	<b>210</b>
8.2.1	镀银的发展概况	210
8.2.2	镀银添加剂与工艺	212

8.2.3 无氰镀银添加剂与工艺	215
<b>8.3 镀铑添加剂</b>	<b>220</b>
8.3.1 镀铑的发展概况	220
8.3.2 硫酸盐镀铑添加剂与工艺	221
<b>参考文献</b>	<b>227</b>

## **第9章 化学镀及其添加剂**

**229**

<b>9.1 化学镀的分类及其发展概况</b>	<b>229</b>
9.1.1 化学镀的分类	229
9.1.2 化学镀的发展	229
9.1.3 化学镀的原理	230
9.1.4 化学镀液的组成及各成分的作用	230
9.1.5 化学镀的应用	231
<b>9.2 化学镀镍添加剂及其工艺</b>	<b>234</b>
9.2.1 化学镀镍稳定剂	234
9.2.2 化学镀镍加速剂	237
9.2.3 化学镀镍改良剂	238
9.2.4 化学镀镍光亮剂	239
<b>9.3 化学镀铜添加剂及其工艺</b>	<b>242</b>
9.3.1 化学镀铜稳定剂	242
9.3.2 化学镀铜加速剂	243
9.3.3 化学镀铜改良剂	244
<b>9.4 化学复合镀添加剂及其工艺</b>	<b>245</b>
9.4.1 化学镀高硬度耐磨复合镀层添加剂与工艺	247
9.4.2 化学镀自润滑镀层添加剂与工艺	250
9.4.3 化学镀高温抗氧化、耐磨耐腐蚀镀层添加剂与工艺	253
9.4.4 化学镀其他功能性镀层添加剂与工艺	255
<b>参考文献</b>	<b>256</b>

# 第1章 电镀添加剂与电镀工艺概述

## 1.1 电镀的基本原理

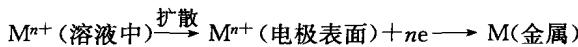
### 1.1.1 电镀液的组成与电镀反应

电镀就是用电解的方法在基体表面上沉积一薄层金属或合金的过程。沉积的这层金属或合金称为电镀层。电镀赋予表面与基体材料不同的性质。电镀最普遍的应用是防腐和装饰，但功能电镀也得到日益广泛的应用。功能电镀是指使镀件表面具有特殊的物理和化学性能，如电、磁、光热性能、可焊性、耐磨性等表面特性。

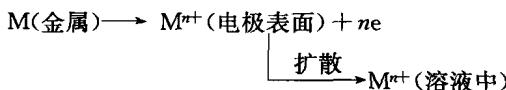
电镀液的组成对电镀层的结构有着重要的影响，其主要成分如下。

- ① 主盐，能够在阴极上沉积出所要求镀层金属的盐。
- ② 络合剂，在溶液中能与被沉积金属离子生成络合物。
- ③ 导电盐，能提高溶液的电导率，而对放电金属离子不起络合作用的物质。
- ④ 缓冲剂，用来稳定溶液的 pH，特别是阴极表面附近的 pH。
- ⑤ 稳定剂，防止镀液中主盐水解或金属离子氧化，保持溶液的清澈稳定。
- ⑥ 阳极活化剂，在电镀过程中能够消除或降低阳极极化的物质，它可以促进阳极正常溶解，提高阳极电流密度。
- ⑦ 添加剂，在镀液中含量很低，但对镀液和镀层的性能却有着显著影响的物质。如光亮剂、整平剂、润湿剂、应力消除剂、镀层细化剂、抑雾剂等。

电镀时在阴极（发生还原反应的电极，与电源负极相连）和阳极（发生氧化反应的电极，与电源正极相连）上发生了电化学反应。电镀操作过程中，将被镀零件作为阴极，金属（M）板作为阳极，将二者都浸入含有金属盐（ $M^{n+}$ ）的溶液（槽液）中，并在两极之间施以适当的电压，就会有电流流过电解槽。在阴极上发生金属离子（ $M^{n+}$ ）还原成金属（M）的电沉积反应。溶液中的金属离子（ $M^{n+}$ ）通过扩散和电迁移到达阴极表面，并获得 n 个电子，被还原成金属（M）。



与阴极上发生的过程正好相反，在阳极上发生了金属（M）的溶解，金属原子（M）失去  $n$  个电子，生成了  $M^{n+}$ 。 $M^{n+}$  通过扩散和电迁移从电极与溶液的界面运动到溶液中。



在电解过程中，外部电路中的载流子是电子，溶液中的载流子是离子。在电极和溶液界面发生的电化学反应是两种不同性质载流子的电流的转化。

电镀工艺主要有镀镍、镀铜、镀锌、镀锡、镀铬、镀贵金属及镀合金，随着电镀添加剂的发展，电镀工艺日趋完善。

## 1.1.2 法拉第定律

法拉第电解定律是法拉第在 1833 年通过大量电解实验得出的电和化学反应物质间相互作用定量关系的规律。定律内容为：物质在电解过程中参与电极反应的质量  $m$  与通过电极的电量  $Q$  成正比。不同物质电解的质量则正比于该物质的摩尔质量。

表达式为：

$$m = \frac{MQ}{Fz}$$

式中， $M$  和  $z$  分别为被镀金属的摩尔质量和金属离子的价数； $Q$  为通过电流  $I$  经时间  $t$  后通过的电量， $Q=It$ ； $m$  为通过  $Q$  电量后析出金属的质量； $F$  为法拉第常数，指 1mol 质子的电荷。

$$F = N_A e = 6.023 \times 10^{23} / \text{mol} \times 1.60218922 \times 10^{-19} \text{C} = 96485 \text{C/mol}$$

式中， $N_A$  为阿伏伽德罗常数； $e$  为质子电荷； $C$  为电量单位，库仑。

法拉第电解定律适用于一切电极反应的氧化还原过程，是电化学反应中的基本定量定律。

在电解过程中流经电解池的电量可以通过多种方法得到，如采用库仑计。库仑计是一个电解效率 100% 的电解池，使用时与被测电镀槽串联。典型的库仑计有银、铜或碘库仑计。

电镀时阴极上除所需沉积金属的反应外，常伴随着副反应的发生，从而浪费了部分电量。阴极电流效率有两种定义：①沉积一定质量的金属时理论上应通入的电量与沉积相同质量的金属时实际消耗的电量之比；②通过一定电量时阴极上实际沉积的金属质量与通过相同电量时理论上应沉积的金属质量之比。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际沉积金属的量(g)}}{\text{理论沉积量(g)}} \times 100\%$$

## 1.1.3 电流分布与分散能力

如果已知电量和电流效率，根据法拉第定律，可以算出金属的沉积量。如阴极的表面积已知，就可得镀层的平均厚度。然而，对于实际电镀产品，工件上的电流分布不是均匀的，因而镀层实际厚度往往不等于平均厚度，而且各处不同。

工件上的电流分布与工件各部分的电镀阻力有关。当电流通过电镀槽时，将遇到三部分的阻力。

- ① 金属电极和导线的欧姆电阻， $R_d$ （通常忽略不计）。
- ② 电解液的欧姆电阻， $R_e$ 。
- ③ 电流通过电极和溶液两相界面时，电化学反应过程或离子放电过程的电化学极化和浓差极化造成的阻力，统称为极化电阻， $R_i$ 。

若只讨论溶液的欧姆电阻  $R_e$  对阴极电流分布的影响，把该情况下的电流分布称之为一次电流分布。此时镀件上的电流分布取决于镀件各部位与阳极的距离，这种情况下，电流分布是最不均匀的，也就是说金属镀层的厚度分布也最不均匀。

事实上，在电镀过程中，阴极极化是一定存在的，极化电阻  $R_i$  必然要影响电流在阴极的分布，由  $R_e$  和  $R_i$  共同决定的电流分布称为二次电流分布或称电流的实际分布。

电镀溶液的分散能力也称为均镀能力，它是指电镀溶液所具有的使镀层厚度均匀分布的能力。电镀溶液的分散能力愈好，在镀件不同部位上所沉积出的镀层厚度就愈均匀；反之，则镀层厚度相差愈大。

电镀溶液的分散能力是用二次电流分布与一次电流分布的相对偏差来表示。

在电镀反应中金属分布受到许多因素的影响，四个主要因素如下。

- ① 决定一次电流分布的因素。
- ② 影响一次电流分布的因素，涉及电镀槽液和电镀条件，如槽液组成、温度、杂质、pH、电流密度等。
- ③ 不是从本质上控制一次电流分布，但对其有影响的因素，如工件的形状和尺寸、电解池的结构、电极之间的距离等。
- ④ 镀槽的电流密度和电流效率之间的关系。

在这些因素中，②和③影响初始电流分布，引起二次电流分布。实际上，金属电沉积是根据二次电流分布进行的。决定二次电流分布的电化学特性是阴极上的极化和镀槽的导电性。分散能力实质上是表征镀层在阴极表面上分布的均匀性和完整性，是决定镀层质量的一个重要因素，它也影响着镀层的装饰、防腐性能。因此，电镀液的分散能力是指在特定条件下，一定溶液使阴极上获得的镀层分布更为均匀的能力。

一般来说，电极上的电流分布可直接在电极上检测，使用赫尔槽的方法较典型，另外，也可使用弯曲阴极和圆筒阴极方法测量分散能力。

#### 1.1.4 整平性和微观分散能力

电镀整平是使微观凹处电沉积快于微观凸出处电沉积从而达到表面平整的电镀过程。电镀整平的实现靠的是一种特殊的添加剂，称为整平剂。整平剂的特点是能在阴极吸附并阻化电沉积，而且能在阴极消耗。由于整平剂的上述特点，当槽液中整平剂的浓度适当时就有整平作用。因微观凹处的扩散传质比微观凸处慢，在凹处整平剂被消耗后得不到充分补充从而吸附量较少，对电沉积的阻化较小，沉积较快；微观凸处的情况则正好相反。这样，凹处的镀层生长快于凸处，表面原有的微观凹凸逐步被消除，即表面被电镀整平。

整平剂的浓度必须适当。太小的浓度自然不起作用，太大的浓度也不起整平作用。

槽液中整平剂浓度大到一定程度时，微观凹处的扩散虽难于凸处，但也足以补充整平剂的消耗，凹凸处整平剂的吸附量相近，电沉积相当，就无明显的整平作用了。

在一个 V 形划痕中，当金属表面的不平整度，即凹凸不平的幅度小于 0.5mm 时，金属分布的规律不同于毫米级以上的分布规律。所谓微观分散能力是指电流或金属在这种显微凹凸处电流或金属的分布状况。

这种显微粗糙表面的物理化学特征如下。①金属表面显微凹凸处电极电位相同。②显微凹凸处扩散层的厚度在凹处大于凸处。即凸出部位扩散层薄，而凹处扩散层厚。由于显微粗糙表面各部位扩散层厚度的不同，导致整平剂、金属离子传质速度的不同。在实际电镀反应中，扩散层的厚度和浓度极化是非常重要的。当金属沉积速度由金属离子或整平剂的扩散控制时，凸出部位的沉积速度就会与凹下部位不同，从而表现出不同的微观分散能力。

微观分散能力有三种类型。①几何整平，是指电极表面原有的微观轮廓上凸与凹处基本维持不变，镀液的整平作用不明显，特征是  $I_{\text{谷}}/I_{\text{峰}} = 1$ 。②负整平，是指电极原有的微观轮廓上凸和凹深度差别很明显，特征是  $I_{\text{谷}}/I_{\text{峰}} < 1$ 。③正整平，是指电极表面原有的微观轮廓上凸和凹得以整平。正整平的结果，使镀层微观粗糙面的凹处得以填平，使镀层平整、细致、光亮。正整平的特征是  $I_{\text{谷}}/I_{\text{峰}} > 1$ ，此种微观分散能力又叫真整平。

综上所述，微观分散能力是指镀液改变镀件表面微观轮廓的电流分布，使金属填平微观沟槽（即微观凹处）的能力。常以符号 MTP 表示。光亮镀镍、酸性镀铜的添加剂组成中都应用了具有整平效果的特殊整平剂，使电沉积于镀件表面的金属镀层快速出光、平整，极大地提高了金属镀层的装饰与防护效果。

## 1.1.5 覆盖能力

在电镀过程中，覆盖能力 (covering power, CP) 是经常使用的概念，它不同于分散能力。电镀溶液的覆盖能力又称深镀能力，它是指镀液在特定条件下，镀件深凹处或深孔中沉积出金属镀层的能力。它是指镀层在零件上分布的完整程度，即有多大的基体面积能被镀层所覆盖。

分散能力和覆盖能力是两个不同的概念。前者是说明在金属表层上都已有镀层的前提下，镀层厚度分布的均匀程度问题；而后者是指金属在镀件表面深凹处或深孔中有无镀层的问题，而不考虑镀层的厚度是否均匀。一般情况下，分散能力好的电镀液的覆盖能力也好，但覆盖能力好的电镀液的分散能力不一定好。

覆盖能力不仅依赖于镀槽本身的特性，同时由于金属电位与氢过电位的影响，还依赖于基体金属的特性和表面条件。镀液的分散能力与覆盖能力的含义不同，要注意区分，不可混淆。在定量表达分散能力和覆盖能力的数值时，一定要指明测量方法和条件，不同的测量方法难以有可比性。

一般来讲，在基体铜上均匀地镀上铅是困难的，但如果在铜上已镀有锡，镀铅的覆盖能力就会增强。原因可能是铅沉积所需的最小过电位在铜电极上大但在锡镀层上小。在一个表面粗糙的基体金属上，难以沉积铬，因为氢过电位小，易于产生氢。为了增强覆盖能力，使用不同的镀液，或用不同的金属触发电镀实施。

# 1. 2 电镀添加剂的基本理论

电镀添加剂是指在镀液中含量很低，但对镀液和镀层的性能却有着显著影响的物质。电镀添加剂包括无机添加剂（如镀铜用的镍盐）和有机添加剂（如镀镍用的香豆素等）两大类。早期所用的电镀添加剂大多数为无机盐类，随后有机物才逐渐在电镀添加剂的行列中取得了主导地位。按功能分类，电镀添加剂可分为光亮剂、整平剂、应力消除剂、抑雾剂和润湿剂等。

## 1. 2. 1 光亮电镀的几种理论

### 1. 2. 1. 1 细晶理论

细晶理论的内容为：若镀层的显微结构是由小于最短可见光波长 ( $0.4\mu\text{m}$ ) 的晶粒组成的，光可以像在全光滑表面上那样被反射，则镀层呈现光亮。然而，从镀层晶粒的大小来反推镀层是否光亮时，常出现偏差。后来，Read 和 Weil 指出，并非所有细晶粒的镀层都是光亮的，即镀层晶粒的大小同镀层的光亮性之间并无直接关系。

### 1. 2. 1. 2 晶面定向理论

晶面定向理论是 Hume-Rothery 于 1940 年提出的，该理论认为镀层的光亮与否决定于晶面在金属表面的定向，仅当晶体的每一个晶面都是有规则的取平行于底材平面的方向，光才能被全反射而达到镜面光亮的镀层。这种看法可以解释部分实验事实，研究证明光亮镀层的晶体结构的定向性并不一定比普通镀层高，镜面光亮的镀层也可以完全由无序晶体结构的镀层得到。

### 1. 2. 1. 3 胶体膜理论

J. A. Henricks 于 1940 年提出光亮电镀的添加剂大部分是酸洗液中所用的抑制剂，而光亮镀层的形成是阴极膜中无机胶体参与的结果。该理论虽有相当的实验依据，但仍局限于实验现象的一般归纳。

### 1. 2. 1. 4 电子自由流动理论

1974 年，马场宣良提出电子自由流动理论，认为镀层之所以出现光亮是因为镀层中的电子可以自由流动的结果。众所周知，金属晶格中充满了可自由流动的电子，当光照射到金属表面时，自由电子迅速把光能传递到整个结晶中去，并立即把光放出，结果一点也不吸收光，显示光亮。自由电子流动理论可以解释光亮产生的原因，以及金属表面粗糙度和添加剂对光亮度的影响，但不能解释含不饱和双键和叁键的光亮剂还原产物无半导体性质而产生光亮的原因。

### 1. 2. 1. 5 平滑细晶理论

实际生产中采用机械打光、化学抛光、电化学抛光和直接进行光亮电镀等方法来获得光亮表面。根据研究者对光亮电镀电化学抛光过程的研究，发现镀层的光亮和镀层表面或底材表面是否平滑、晶粒大小有关，概括起来就是“不细不光，不平不亮”。平滑细晶理论的中心思想是必须同时满足镀层表面平滑和结晶细小两个条件。

#### (1) 提出平滑细晶理论的依据

① 凹凸不平的表面可用各种方法使其光亮，而光亮的表面极为平滑。当光亮表面再变得粗糙时，光亮度则消失。

② 反光性好的表面，肉眼看上去都是光亮的。若把玻璃的反射率定为 100%，镜面光亮镀层的反射率大于 80%，一般光亮镀层的反射率在 50%~80% 之间，无光或灰暗镀层的反射率则在 20% 以下。由硫酸镍、氯化钾、硼酸和萘三磺酸所得镀镍层的反射率为 59%，而无光亮镀镍层的反射率仅为 6.6%。

③ 对金属表面进行抛光时，仅当凹凸不平的金属表面被整平到相当程度时，金属才显出光亮来，当金属表面粗糙度小于  $0.4\mu\text{m}$  都被整平（粗糙度小于  $0.15\mu\text{m}$ ）时，就可获得镜面光亮的表面。只有很平滑的表面才具有很强的反光作用。

④ 同一种镀液在抛光表面上比在粗糙度较大的表面上获得的镀层光亮。

⑤ 采用周期换向电流电镀时，镀层短时间作为阳极，有利于镀层表面凸出部分被溶解，以消除表面的显微凹凸不平，从而获得更加光亮的镀层。

⑥ 采用相同的底材，在含晶粒细化剂（络合剂、光亮剂）或整平剂的镀液中获得的镀层，比没有这些添加剂时获得的镀层光亮。这表示晶粒越细、表面越平、镀层也越光亮。整平剂的整平效果越好、整平速度越快，镀层变亮速度也越快。

(2) 表面平滑对光亮的影响 在镀镍溶液中加入某些能使底材金属上的微观刮痕很快被填平的整平剂，就能迅速获得光亮的镀层。Weil 等用电子显微镜、X 射线衍射和测定光反射量等方法来研究表面平滑程度对表面光亮度的影响。结果证明镀镍层的光亮度与表面粗糙度小于  $0.15\mu\text{m}$  的面积占总面积的百分数之间呈线性关系，表面粗糙度小于  $0.15\mu\text{m}$  的面积所占百分数大，镀层光反射量大。镀层光亮度与晶粒大小和晶面最优取向无直接关系。对于镜面光亮的镍表面，其粗糙度小于  $0.15\mu\text{m}$ 。因此，粗糙度小于  $0.15\mu\text{m}$  的面积所占百分数越大，镀层就越光亮。表面越平滑，镀层也越光亮。

光的反射分为三种类型。①漫反射，由表面微米级的显微凹凸不平引起的，漫反射的结果使表面产生无光亮的表面。②定向反射，反射出来的光容易为肉眼和仪表所接受，故它能使表面光亮。③同时存在定向反射和漫反射的混合式反射，它兼具以上二者的特性，因此它能使表面有相当的光亮度，但不一定能达到镜面光亮。由此看来，要获得镜面光亮的镀层就要抑制漫反射，增强定向反射，还要设法消除表面微米级的显微凹凸不平。

(3) 表面晶粒尺寸对光亮的影响 表面的光亮度取决于表面的平滑程度。而表面的平滑程度是由多种因素决定的，如晶粒的大小、取向和择优取向的程度，以及外来杂质（包括添加剂）的共沉积等。这些因素中，最重要的是晶粒的大小，只有细小的晶粒才能填平微观粗糙的表面，而又不产生粗糙度超过  $0.15\mu\text{m}$  的新表面。因此，要获得光亮的镀层，晶粒尺寸通常都应小于  $0.2\mu\text{m}$ 。若晶粒较大，则大晶粒之间会出现缝隙。Weil 认为缝隙的存在是沉积物表面呈现乳白色、朦状或者不完全光亮的原因。此外，若镀层是由大的平台构成，则平台之间就会出现粗大的台阶，这些都会影响表面的平滑，从而影响表面的光亮度。

获得细晶镀层的条件如下。①增大过电位。通常采用加入络合剂或添加剂的方法，或者二者兼用。用络合剂的方法是使放电过电位较小的金属离子转为过电位更大的络合物或螯合物。②加入添加剂。许多有机或无机添加剂能够吸附在阴极表面而形成紧密的