

# 第六章 镀锡

## 第一节 概述

锡具有银白色的外观，原子量为 118. 7，密度为 7. 3g / cm<sup>3</sup>，熔点为 232℃，原子价有二价和四价，故电化当量分别为 2. 12g / A · h 和 1. 107g / A · h。锡具有抗腐蚀、耐变色、无毒、易钎焊、柔软和延展性好等优点。锡镀层有如下特点和用途：

(1) 化学稳定性高。在大气中耐氧化不易变色。与硫化物不起反应。与硫酸、盐酸、硝酸的稀溶液几乎无反应，即使在浓硫酸和浓盐酸中也要在加热条件下才缓慢反应。

(2) 在电化序中锡的标准电位比铁正，对钢铁来说是阴极性镀层，只有在镀层无孔隙时才能有效地保护基体。但在密闭条件下，在有机酸介质中，锡的电位比铁负，具有电化学保护作用，溶解的锡对人体无害，故常作食品容器的保护层。

(3) 锡导电性好，易钎焊。在强电部门常以锡代替银作导电镀层；在弱电部门的电子元器件的引线、印刷电路板也镀锡。铜导线上镀锡除提供可焊性外，还有隔离绝缘材料中硫的作用。轴承金属镀锡可起密合和减磨作用。汽车工业上活塞环镀锡和汽缸壁镀锡可防止滞死和拉伤。

(4) 锡从 - 13℃ 起结晶开始发生变异，到 -30℃ 将完全转变为一种非晶型的同素异构体 (a 锡或灰锡)，俗称“锡瘟”，此时已失去金属锡的性质。但锡与少量铋或铈 (0. 2%~0. 3%) 共沉积时可有效地抑制这种变异。

(5) 锡同锌、镉镀层一样，在高温、潮湿和密闭条件下能长成“晶须”，称为“长毛”，这是镀层存在内应力所致。小型化的电子元件需防止晶须造成短路事故。电镀后用加热法除内应力或电镀时与 1% 的铅共沉积可避免这一特性。

(6) 镀锡后在 232℃ 以上的热油中重熔处理，可获得有光泽的花纹锡层，可作日用品的装饰镀层。

电镀锡早在 1843 年就提出了第一个专利，1930 年之后才具备工业实用性。

镀锡液分为碱性和酸性两种。我国 20 世纪 60 年代之前全部用高温碱性锡，70 年代开始启用弱酸性镀锡，80 年代常温酸性光亮镀锡迅速发展，已处于主导地位。两种镀液性能比较，见表 3—6—1。

表 3—6—1 两种类型镀液的性能比较

镀液类型	优 点	缺 点
碱性镀锡	(1) 成分简单、分散能力较好； (2) 镀层细致、洁白、孔隙少； (3) 对杂质容忍度大 (Sn <sup>2+</sup> 除外)； (4) 镀层易钎焊	(1) 电流密度范围窄、电流效率低； (2) 热耗大、电耗大 (与酸性相比，同等厚度，耗电量 10 倍)； (3) 不能直接获得光亮层； (4) 阳极行为影响大
酸性镀锡	(1) 电流效率高、电流密度大、生产效率高； (2) 无需加热、镀液较稳定； (3) 可获得全光亮镀层； (4) 对杂质容忍度大	(1) 分散能力、覆盖能力稍差； (2) 孔隙率较高； (3) 钎焊性较碱性锡差，受热区易出现锡瘤； (4) 设备要用耐酸材料

## 第二节 碱性镀锡

碱性镀锡的工艺规范 (见表 3—6—2)。

### 一、镀液的配制方法

表 3—6—2 碱性镀锡的工艺规范

含量 /g · L <sup>-1</sup> 工艺规范	配方	1	2	3
锡酸钠(Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> )		75 ~ 90	60 ~ 70	
锡酸钾(K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> )				190 ~ 200
氢氧化钠(NaOH)		8 ~ 12	10 ~ 15	
氢氧化钾(KOH)				25
双氧水(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		适量	适量	适量
温度/℃		70 ~ 90	80 ~ 90	90
阴极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>		1 ~ 1.5	(150 ~ 200) A/桶	6 ~ 10
阳极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>		3 ~ 4	3 ~ 4	3 ~ 4
阴极电流效率/%		60 ~ 75	60 ~ 65	80

### 1. 用锡酸钠配制

在镀锡槽中加入 2 / 3 的去离子水，加入计算量的氢氧化钠，搅拌溶解。加入计算量的锡酸钠，加热至 50℃~60℃，搅拌溶解。过滤调整后，通电处理数小时即可试镀。

### 2. 电解配制法

将 25g / L 左右的氢氧化钠溶于去离子水中，阴极用 10mm~15mm 的铜棒，置于用帆布或素烧陶瓷管制作的隔膜中央。将溶液加热到 65℃~75℃。在锡阳极保持金黄色，阴极电流密度大于 10A / dm<sup>2</sup> 的条件下电解。每通过 1A · h 电量可使溶液增加 0. 8g 锡离子。经分析四价锡达到规范时，电解终止乙分析游离碱，如过多用冰醋酸中和一部分，试镀时若有灰暗、海绵状镀层析出，加 0. 5mL / L~1mL / L 双氧水氧化二价锡。

## 二、溶液成分和工艺规范的影响

### 1. 锡酸盐

镀锡的主盐，提供被电沉积的金属离子，其浓度范围较宽。提高锡盐浓度，有利于提高电流密度和电沉积速度，但分散能力略降低。反之亦然。钠盐镀液锡含量以 35g / L~40g / L 为宜(相当于锡酸钠 85g / L~100g / L)，使用 0. 5A / dm<sup>2</sup>~3A / dm<sup>2</sup>。钾盐镀液溶解度大，可采用高浓度大电流密度，实现快速电镀。

### 2. 氢氧化钠(或钾)

主要作用是与锡盐形成稳定的络合物、改善导电性能、有利于阳极正常溶解。随苛性碱浓度升高，极化作用增加，分散能力好，但电流效率降低。碱过量阳极不易保持半钝化状态，并 17. 2-价锡溶解，导致镀层质量变劣。所以控制游离碱的含量远比控制锡盐含量重要。通常氢氧化钠控制在 7g / L~15g / L；氢氧化钾 10g / L~20g / L 范围。

### 3. 双氧水

少量的二价锡存在就会形成灰暗或海绵状镀层，作为一种应急措施，常加 1mL / L~1. 5mL / L 的双氧水将其氧化成四价锡。但应避免大量或连续加入，否则既增加成本又降低阴极电流效率。

### 4. 醋酸钠

有些配方中加入醋酸钠，其实它不是必要成分，既无益也无害。在生产中常用醋酸来中和过量的游离碱，所以镀液中或多或少存在醋酸盐。

### 5. 温度

碱性镀锡需在 70℃以上的高温下作业。温度低于 65℃时镀层发暗，阴极电流效率低，阳极易发黑(钝化)；温度过高时，阳极表面黄绿色膜脱落，容易产生二价锡。当锡酸盐浓度高，且温度过高时锡酸钠易水解生成胶状沉淀，影响镀层质量。一般控制在 70℃~85℃。

### 6. 阴极电流密度

电流密度要与锡浓度、温度相适应。随电流密度升高，沉积速度加快，而电流效率降低，

甚至产生灰暗、多孔、粗糙的镀层。一般钠盐槽用  $1\text{A}/\text{dm}^2$ — $2\text{A}/\text{dm}^2$ ；钾盐槽用  $3\text{A}/\text{dm}^2$ — $5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

碱性镀锡的电流波形以平滑直流最好，其次是三相全波整流。波动因素大的单相整流、脉冲电流都不行。

#### 7. 金属杂质的影响和除去方法

锡酸盐碱性镀液是对杂质容忍度大的镀种之一，生产中的故障绝大部分是来自二价锡的有害影响。当  $\text{Sn}^{2+}$  大于  $0.1\text{g}/\text{L}$  时就会引起镀层发暗、粗糙、多孔甚至产生海绵状镀层。二价锡来源于阳极的不正常溶解，所以必须掌握阳极的溶解特性。锡阳极极化曲线，如图 3—6—1 所示。由 A 点开始电流密度沿 AB 线增加，电位也慢慢升高，此时阳极以亚锡形态溶解  $\text{Sn}+4\text{OH}^--2\text{e}^-\rightarrow\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ ，阳极表面呈灰白色，这个范围电镀层是疏松、多孔、灰暗或海绵状的。

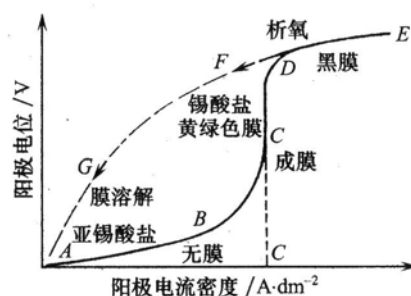


图 3—6—1 碱性镀液中锡阳极行为

当电流密度升高到 C 点时，电位突然沿 CD 线上升。这是由于阳极上生成了黄绿色的半钝化膜，电阻升高，故电位升高。此时阳极以四价锡形式溶解  $\text{Sn}+6\text{OH}^--4\text{e}^-\rightarrow\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 。

但是电流密度如果保持在 C 点，或继续沿 DE 方向增加，阳极上的半钝化状的黄绿色膜逐渐转变为完全钝化态的黑色膜，这时阳极不溶解，只大量析氧  $4\text{OH}^--4\text{e}^-\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2\uparrow$ ，尽管不像产生亚锡那样的质量事故，但因锡离子浓度降低，电流效率降低，而且碱消耗增大。

到达 D 点后如降低电流密度，其曲线并不按原路折回，而是按 DF 虚线变化。阳极上的黄绿色膜仍保持着，锡以希望的四价锡形式溶解。所以 DF 部分是合理的阳极电流密度范围。在给定的规范内，阳极致钝电流密度  $c$  约为  $4\text{A}/\text{dm}^2$ ，DF 是  $3\text{A}/\text{dm}^2$ — $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。如果继续降低，则曲线随 FG 变化，此时阳极膜变薄，产生干涉色。在 G 点附近膜完全消失，阳极复以二价锡形式溶解。这个 G 点是  $2\text{A}/\text{dm}^2$  左右。

掌握了这一阳极特性，就能控制二价锡的产生。每当第一槽零件入槽时，应先开电源，把零件挂在阴极杆上，接着按阴极：阳极面积=(1.5—2.5)：1 立即挂入阳极，并保持阳极电流密度为  $3\text{A}/\text{dm}^2$ — $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ ，阳极应呈黄绿色。

零件出槽时，取出一挂应补充一挂零件，交替进行，中途不降低电流密度，更不许断电。

当要结束最后一槽时，应先取出部分锡阳极，然后再相应地取出零件，逐渐降低电流。阳极应放在清水槽中，不要暴露在空气中。

在生产中还可根据如下特征识别二价锡的产生：①阳极周围缺少泡沫时意味着二价锡已开始产生；②发现电压表低于 4V，表明阳极上没有形成黄绿色膜(或溶解了)；③镀液颜色呈异常的灰白色或暗黑色，这是亚锡盐水解所致。正常镀液呈无色到草绿色。如发现上述现象应加  $1\text{mL}/\text{L}$ — $1.5\text{mL}/\text{L}$  双氧水氧化亚锡，同时减少阳极面积，使阳极重新恢复半钝化状的黄绿色膜。

除亚锡之外，铅离子也是有害的，其危害性与二价锡相仿。铅是阳极不纯而带来的，鉴别时取少许镀液加少许硫化钠，产生棕黑色沉淀即证明有铅。用较长时间的通电处理除去铅。

#### 三、故障及纠正方法(见表 3—6—3)

表 3—6—3 碱性镀锡的一般故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法	故障现象	可能产生的原因及纠正方法
零件深凹处无镀层	游离碱太少,分析补充	镀层发暗,凸出部位粗糙	(1) 镀液温度太低; (2) 阴极电流密度太高
镀层灰暗,呈海绵状	(1) 镀液中有二价锡,加双氧水氧化,检查阳极; (2) 电流密度太高	锡阳极发黑	(1) 游离碱低,分析补充; (2) 阳极电流密度过高
镀层疏松多孔,阴极上大量析氢	(1) 游离碱太高,用醋酸中和一部分; (2) 锡酸钠含量偏低,分析补充	阳极呈灰白色	(1) 阳极电流密度低; (2) 镀液温度太高

当电流效率为 70%时,电镀所需时间,如表 3—6—4 所列。

表 3—6—4 电流效率为 70%时,电镀所需时间(min)

厚度 / $\mu\text{m}$	电 流 密 度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$								
	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.2	1.5
1	18.9	14.2	11.3	9.4	8.1	7.1	5.7	4.7	3.8
2	37.8	28.3	22.7	18.9	16.2	14.2	11.3	9.4	7.5
3	56.6	42.5	34	28.3	24.3	21.3	17	14.1	11.3
4	75	57	45.3	38	32	28	22.6	19	15
5	94	71	57	47	40	35.4	28.3	23.6	18.8
6	113	85	68	57	48.5	42.5	34	28.3	22.6
7	132	99	79	66	57	49.5	39.6	33	26.4
8	151	113	91	76	65	57	45	38	30
9	170	127	102	85	73	64	51	43	34

第三节酸性镀锡

一、酸性镀锡液的工艺发展

酸性镀锡有氟硼酸盐型、氯化物-氟化物型和硫酸盐型三种。氟硼酸盐型可采用很高的电流密度进行快速镀锡,适合用于线、带、板材的连续快速镀锡。氯化物-氟化物镀液生产效率可高达 300m/min~600m/min,国外主要用于板材的高速镀锡。由于污染问题及添加剂在这类镀液中不显效果等原因,所以应用不广。硫酸亚锡和硫酸为基础的镀液是三种类型中应用最广泛的一种。它以普通、经济易得的化学材料提供满意的镀层。20 世纪 60 年代以前乃至目前仍在使用的无光镀锡以明胶和  $\beta$ -萘酚、甲酚磺酸为添加剂,镀层细致,可焊性好,但不光亮。

为在酸性镀锡液中获得光亮镀层,从 20 世纪 20 年代起就开始探索,1957 年英国以木焦油作光亮剂镀锡为工业化生产奠定了基础;60 年代日本公布了醛胺系光亮镀锡添加剂的制备方法,并指出了载体光亮剂的重要影响;1967 年-1979 年间酸性锡光亮剂的研究十分活跃,发表了许多专利,大都以酮、醛和羧酸类为主。

我国自 80 年代中期以来研究酸性锡添加剂取得了可喜的进展,涌现了如 SS-820、SS-821、BYR、NSR-8405、SS-920、SS-921、FB、FS 系列等等。

镀锡添加剂包括光亮剂和稳定剂两种:

1. 镀锡光亮剂

大都是主光亮剂、载体光亮剂和辅助光亮剂复配而成的。

(1) 主光亮剂。以芳香醛、不饱和酮以及胺作主光亮剂者较常用。例如 1, 3, 5-三甲氧

基苯甲醛、0-氯苯甲醛、苯甲醛、苯甲酰丙酮等。

(2) 辅助光亮剂。单独使用主光亮剂不能获得全光亮镀层，与辅助光亮剂配用能起协同效应，细化结晶，扩大光亮区。属于这类添加剂的是脂肪醛和不饱和羰基化合物如甲醛、异丙叉丙酮等。

(3) 载体光亮剂。由于大多数主光亮剂和部分辅助光亮剂不溶于水，有的在电镀中因发生氧化、聚合等反应易从镀液中析出，所以需用载体光亮剂增溶，同时它还有润湿和细化结晶等功能。属于载体光亮剂的是非离子型表面活性剂例如 OP 类和平平加类。

2. 镀锡液稳定剂

以亚锡盐为主盐的酸性镀锡液，管理上最困难的问题是镀液混浊，如果不加稳定剂三个月内就会发生镀液混浊，难以镀出合格产品。这种混浊物是锡盐水解而来的产物，如  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ，后者脱水变成偏锡酸，既不溶于酸，也不溶于碱。最近有人提出锡盐水解生成物是由  $3\text{SnO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3 / 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{SnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}_3\text{O}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等构成。这些胶态的水解物不易沉降、不易过滤，故也无法回收，导致亚锡盐的浪费。

除亚锡盐的氧化和水解外，混浊物还来自光亮剂的析出和分解。在镀液使用温度大于非离子表面活性剂的浊点温度时，它和它增溶的光亮剂即从镀液中析出，亦造成溶液混浊，使用浊点温度高的载体光亮剂即可解决。

欲解决亚锡的氧化水解问题，必须使用稳定剂，锡盐的氧化主要是空气和水中的氧的氧化作用以及阳极氧化作用，对于亚锡氧化可采用络合剂、抗氧剂和还原剂，后者可采用像异烟酸之类的电位调节剂来抑制。目前市售的酸性镀锡液稳定剂大都是络合剂、还原剂和抗氧剂复配而成的。

二、酸性镀锡工艺

1. 光亮镀锡工艺规范(见表 3—6—5)

表 3—6—5 光亮镀锡工艺规划

含量 /g · L <sup>-1</sup> 类型 工艺规范	光 亮 镀 锡						
	1	2	3	4	5	6	7
硫酸亚锡( $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	30 ~ 40	5 ~ 25 (10 ~ 20)	20 ~ 45	30	35 ~ 45	25 ~ 40	30
硫酸( $d = 1.84$ )/mL · L <sup>-1</sup>	9 ~ 100	120 ~ 200 (140 ~ 180)	120 ~ 180	100	90 ~ 110	90 ~ 100	110
DSn - 960 开缸剂/mL · L <sup>-1</sup>	30						
DSn - 961 补给剂/mL · L <sup>-1</sup>	1						

含量 /g · L <sup>-1</sup> 类型 工艺规范	光亮镀锡						
	1	2	3	4	5	6	7
S2000A 光亮剂/mL · L <sup>-1</sup>		10 ~ 30					
S2000D 稳定剂/mL · L <sup>-1</sup>		20 ~ 30					
酒石酸锑钾(试剂级)			0.1 ~ 0.2				
Sn - 920A 开缸剂/mL · L <sup>-1</sup>			15 ~ 20				
Sn - 920B 添加剂/mL · L <sup>-1</sup>			0.5 ~ 1.0				
Sn - 920C 稳定剂/mL · L <sup>-1</sup>			30 ~ 40				
DS - 822 开缸剂/mL · L <sup>-1</sup>				30 ~ 40			
8780 半光亮/mL · L <sup>-1</sup>					8 ~ 15		
AT · 328 添加剂/mL · L <sup>-1</sup>						30 ~ 40	
SR - 1 开缸剂/mL · L <sup>-1</sup>							40
温度/℃	10 ~ 30	10 ~ 40	0 ~ 30	0 ~ 25	15 ~ 30	5 ~ 30	5 ~ 30
阴极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>	1.0 ~ 3.0	0.5 ~ 4	0.3 ~ 5.0	0.05 ~ 4	1 ~ 3	0.5 ~ 5	挂镀 0.1 ~ 4 滚镀 0.1 ~ 1
搅拌方式	阴极移动	阴极移动 (10 ~ 15)次/min 滚镀 (6 ~ 7)r/min				连续过滤	阴极移动
注: DSN - 961 为广州市达志化工科技有限公司的产品,适用于滚镀、挂镀;S2000 为北京欣普雷技术开发有限公司产品; Sn - 920 为江苏梦得电镀化学品有限公司产品;8780 半光亮镀锡添加剂为开封市安迪电镀化工有限公司产品;SR - 1 为美坚化工原料有限公司产品							

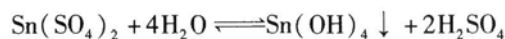
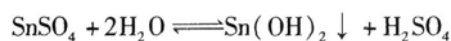
## 2. 镀液的配制方法

在镀槽中加入总体积 1 / 4 左右的去离子水, 加入计算量的化学纯(或精制)硫酸; 趁热加入化学纯硫酸亚锡, 在不断搅拌下使其全部溶解(硫酸亚锡溶解速度慢, 必要时将温度保持在 50%~60℃ 下可加快速度); β-萘酚用 5 倍-10 倍乙醇或正丁醇溶解; 明胶用少量热水浸泡溶解, 将两者混合后, 在搅拌下加入大槽中; 如系光亮镀锡液, 则按说明书加入各种光亮剂、稳定剂, 搅匀, 加水至总体积, 过滤。此时溶液应是透明的, 分析调整后即可试镀。

## 3. 各成分的作用

(1) 硫酸亚锡。主盐, 在允许范围内采用上限可提高阴极电流密度, 加快沉积速度; 但浓度过高分散能力下降, 镀层色泽偏暗、结晶粗糙, 光亮区缩小。采用滚镀可用较低浓度。低浓度吊镀可用于复杂件, 但浓度过低, 生产效率降低, 镀层容易烧焦。

(2) 硫酸。具有防止亚锡水解、降低亚锡离子活度、提高溶液导电性能、提高阳极电流效率等作用, 当硫酸不足时, 亚锡离子易氧化成四价锡, 发生如下水解反应:



从化学动力学看反应式, 当有足够硫酸时可减慢二价锡和四价锡的水解。当镀液中无稳定剂, 采用  $\text{SnSO}_4$  20g / L~30g / L 时, 硫酸抑制水解的作用可分三个浓度区:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  < 70g / L 时, 镀液稳定时间最短;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 70g / L~250g / L 时, 镀液稳定时间随浓度升高而延长;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  > 250g / L 时, 镀液能在数月或一年内保持清亮而不混浊, 这可能是足够的硫酸与四价锡盐生成了  $\text{H}_2\text{Sn}(\text{SO}_4)_3$ , 之故。生产中不宜用极高的硫酸浓度, 过高有降低阴极电流效率、带出损失多, 废水处理费用增加等问题。

(3) β-萘酚。提高阴极极化、细化结晶、减少孔隙。由于具有憎水性, 含量过高时会造成明胶凝结析出, 镀层产生条纹。

(4) 明胶。主要作用有：①提高阴极极化、细化结晶；②提高镀液分散能力；③与  $\beta$ -萘酚配位发挥协同效应，使镀层光洁细致。明胶过高会降低镀层的韧性和可焊性，故光亮镀锡时为确保可焊性不加明胶，普通镀锡也应控制其加入量。

(5) 光亮剂。各类光亮剂均有提高阴极极化、使镀层细致光亮、且有提高硬度等作用。只要光亮剂组合配比适当、含量适宜，光亮镀锡层亦有良好的韧性、可焊性和耐蚀性。光亮剂含量过高，镀层亮而脆，结合力和可焊性差；光亮剂太少镀层不光亮。

前已述及，光亮剂是多种组分复配而成的，在生产中各组分的消耗速度是不同步的，所以市售光亮剂都有配槽用和补充用两种，各组分浓度有较大区别。

光亮剂的补充可根据外观和结合赫尔槽试验补充，也可按通电量来补充，例如 SS-821 消耗量为  $250\text{mL} / \text{kA} \cdot \text{h} \sim 300\text{mL} / \text{kA} \cdot \text{h}$ 。

(6) 稳定剂。起防止亚锡氧化和水解，保持镀液清彻的作用。稳定剂多由羟基羧酸盐等络合剂、还原剂、抗氧剂和电位调节剂等两种或两种以上物质复配而成的，能显著提高镀液的稳定性。稳定剂的补充按通电量，例如 NSR-8405 为  $40\text{mL} / \text{kA} \cdot \text{h}$ 。60mL / kA · h。

#### 4. 工艺条件的影响

(1) 阴极电流密度。要依主盐浓度、温度和搅拌方式而定，通常在  $1\text{A} / \text{dm}^2 \sim 4\text{A} / \text{dm}^2$  范围内变化。电流密度过高，镀层疏松、粗糙、多孔、边缘易烧焦，还可能出现脆性；电流密度过低，沉积速度过低，也不能获得全光亮的镀层。

(2) 温度。普通镀锡和光亮镀锡均希望在  $10^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  下工作。因为亚锡盐的氧化水解和光亮剂的消耗均随镀液温度升高而加快。镀液温度高混浊和沉淀增多、镀层粗糙、光亮区缩小、镀层均匀性差、镀层变暗、发花和可焊性下降；温度过低则工作电流密度变窄、镀层易烧焦，加入稳定剂常能提高使用温度的上限值。

(3) 搅拌。光亮镀锡一定要用阴极移动，有利于镀取光亮镀层，并提高生产效率。为防止亚锡氧化，不能用空气搅拌。

(4) 阳极。酸性镀锡要求采用 99.9% 以上的高纯锡阳极，纯度低带入杂质，而且易导致阳极钝化。为防止阳极泥污染镀液，要用阳极袋。

#### 5. 操作注意事项

(1) 钢铁零件镀后需焊接者要先镀  $3\mu\text{m}$  的铜层打底，以加强结合力；铜和铜合金镀锡要带电入槽；黄铜镀锡前应先镀层铜或镍，以防止由于黄铜中锌的扩散导致斑点和灰暗的表面。

(2) 光亮镀锡液对铵、锌、镍、镉等杂质离子不敏感，而氯、硝酸根、铜、铁等离子有明显影响，要注意防范。

(3) 有机添加剂氧化分解产物的积累使镀液颜色加深，黏度增大，引起镀层产生脆性、条纹和针孔等疵病，定期用  $1\text{g} / \text{L} \sim 3\text{g} / \text{L}$  活性炭吸附除去。

(4) 锡盐水解是一个不可逆的过程，产物呈疏松的胶态物，极难沉降和过滤，必须加入像聚乙烯酰胺或 SY-800 或 FP-1 处理剂等絮凝剂。

当电流效率为 98% 时，电镀层厚度与实镀时间的关系，列于表 3—6—6。光亮镀锡常见故障及纠正方法，列于表 3—6—7。

表 3—6—6 当电流效率为 98% 时，电镀所需时间 (min)

厚度 / $\mu\text{m}$	电 流 密 度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$									
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2	3
1	5.1	3.4	2.5	2.0	1.7	1.4	1.3	1.1	1.0	0.7
2	10.1	6.7	5	4.0	3.4	2.9	2.5	2.2	2.0	1.3
3	15.1	10.1	7.6	6.0	5.1	4.3	3.8	3.4	3.0	2.0
4	20.2	13.5	10.1	8.1	6.7	5.8	5.1	4.5	4.0	2.7
5	25.3	16.9	12.6	10.1	8.4	7.2	6.3	5.6	5.0	3.4
6	30.3	20.2	15.1	12.1	10.1	8.7	7.6	6.7	6.1	4.1
7	35.4	23.6	17.1	14.1	11.8	10.1	8.8	7.9	7.1	4.8
8	40.4	27.0	20.2	16.2	13.5	11.6	10.1	9.0	8.1	5.5
9	45.5	30.3	22.7	18.2	15.1	13	11.3	10.1	9	6.2

表 3—6—7 光亮镀锡故障及纠正方法

故障现象	可能原因	纠正方法	故障现象	可能原因	纠正方法
局部 无镀层	(1) 前处理不良; (2) 光亮剂过量	(1) 加强前处理; (2) 低电流电解	沉积 速度慢	(1) 电流密度过低; (2) 温度过低; (3) 主盐浓度低	(1)、(2)、(3) 适当 提高
镀层灰暗	(1) 铜、铁杂质多; (2) $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 过多; (3) 四价锡多; (4) 电流过大或过小	(1)、(2) 低电流电解 处理; (3) 加入絮凝剂过滤; (4) 调整电流密度	镀层有针 孔、麻点	(1) 阴极移动慢; (2) 电流密度太高; (3) 光亮剂过多; (4) 有机杂质多	(1) 提高速度; (2) 降低 $D_K$ ; (3) 低电流电解; (4) 用活性炭处理
镀层发雾	(1) 四价锡过多; (2) 杂质多; (3) 光亮剂分解产物 积累	(1) 加入絮凝剂过滤; (2) 低电流电解; (3) 用活性炭处理	镀层发 脆、脱落	(1) 光亮剂过多; (2) 电流密度过高; (3) 温度太低	(1) 活性炭处理; (2) 降低 $D_K$ ; (3) 适当加温
			光亮 度 不足	(1) 光亮剂少; (2) 温度过高; (3) 主盐浓度高	(1) 补充光亮剂; (2) 冷却或停镀; (3) 增加硫酸
镀层粗糙	(1) 电流密度过高; (2) 固体杂质多; (3) 主盐浓度高	(1) 降低 $D_K$ ; (2) 过滤,加阳极袋; (3) 提高硫酸含量	镀层发黄	(1) 镀后清洗不净; (2) 电流密度过高; (3) 温度过高	(1) 加强镀后清洗; (2) 降低 $D_K$ ; (3) 冷却或停镀

#### 第四节其他酸性镀锡

##### (一) 氟硼酸盐镀锡

氟硼酸亚锡溶解度大,可采用高浓度和大电流密度,沉积速度快、镀层细致、光滑、洁白,适合于板、带、线材快速镀锡,亦可用于常规电镀。氟硼酸盐镀锡工艺规范如表 3—6—8 所列。

表 3—6—8 氟硼酸盐镀锡工艺规范



含量 /g · L <sup>-1</sup>	类 型	常 规		快 速
		1	2	
工 艺 规 范				
氟硼酸亚锡 Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		60 ~ 100	200	200
氟硼酸(游离)HBF <sub>4</sub>		40 ~ 50	110	100 ~ 200
明胶		2.5 ~ 3	6	6
β-萘酚		0.5	1	1
四价锡		<0.5	<0.8	
温度/℃		室温	室温	20 ~ 40
阴极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>				
搅拌				25 ~ 42
不搅拌		0.8 ~ 1.5	1.5 ~ 3	2.5 ~ 12.5

### (二) 卤化物镀锡

由氯化亚锡和氟化物组成的弱酸性镀液，由于亚锡离子与氟离子形成了络合物，能有效地防止亚锡氧化和水解，镀层洁白呈半光亮。其工艺规范列于表 3—6—9。

表 3—6—9 卤化物镀锡的工艺规范

含量 /g · L <sup>-1</sup>	配 方	1	2	3	含量 /g · L <sup>-1</sup>	配 方	1	2	3
工 艺 规 范					工 艺 规 范				
氯化亚锡(SnCl <sub>2</sub> )		55 ~ 65	40	60	氯化钠(NaCl)				7
氟化钠(NaF)			20	65	浓盐酸(HCl)				0.5
氨三乙酸			15		明胶				0.5
柠檬酸(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )		25 ~ 30		13	糖精				0.5
氟化氢铵(NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> )		50 ~ 60			pH 值	5 ~ 6	4 ~ 5		5 ~ 6
聚乙二醇(M = 8000 ~ 10000)		15 ~ 20	6		阴极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>	0.5 ~ 1	0.1 ~ 0.3		0.5 ~ 0.8
平平加			1		温度/℃	室温	室温		室温

## 第五节 晶纹(花纹)镀锡

由酸性或碱性镀液中镀取的锡镀层，在稍高于锡熔点的温度(232℃以上)下进行重熔，缓慢冷却后，就可获得有光泽的，呈晶纹花样的锡镀层，经过上罩光漆装饰性更好。连续生产的带材可用感应加热、电阻加热和辐射加热等方式。对于电镀零件可在热油脂中进行“重熔”处理。油一般是长碳链脂肪酸的甘油脂，如棕榈油、牛油及石油氢化油类。这些油必须有足够高的闪点和带一些起熔剂作用的游离脂肪酸。“重熔”处理必须在电镀后立即进行。为了成功地获得良好的花纹，锡层的厚度既不能太薄，也不能太厚，根据零件尺寸、形状及基体金属的性质，其厚度范围为 2.5 μm ~ 7.5 μm 之间。太薄将不会出现光泽；太厚容易露底或聚集成露珠。大平面的零件脱锡漏底的倾向大于线状、圆形体。

另一种方法是镀取 1 μm ~ 3 μm 的锡层，在 250℃ ~ 350℃ 的加热炉中熔融，然后缓慢冷却，即有晶纹出现。经酸活化浸蚀后，再在同一镀槽中，以 0.2 A / dm<sup>2</sup> ~ 0.3 A / dm<sup>2</sup> 的电流密度重镀 5min ~ 10min，然后涂以透明漆。

## 第六节 不良锡镀层的退除

### 1. 化学法

(1) 氢氧化钠 75g / L ~ 90g / L

间硝基苯磺酸钠(防染盐 s) 75g / L ~ 90g / L 温度 80% - 沸点(适合于钢铁件)

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| (2) 三氯化铁 | 75g / L~105g / L    |
| 硫酸铜      | 135g / L~150g / L   |
| 醋酸       | 300mL / L~400mL / L |
| 温度       | 室温 (适合于铜和黄铜件)       |
| (3) 硝酸   | 1: 1                |
| 温度       | 室温 (适合于铝合金件)        |

## 2. 电化学法

- |          |  |
|----------|--|
| (1) 氢氧化钠 | 150g / L~200g / L                          |
| 温度       | 80% 以上:                                    |
| 氯化钠      | 15g / L~30g / L                            |
| 阳极电流密度   | 1A / dm <sup>2</sup> ~5A / dm <sup>2</sup> |

(2) 10% 的盐酸溶液阳极退除。钢铁零件上要掌握时间, 防止过腐蚀。黄铜零件上的黑膜再用盐酸出光。

注意增加锡层保护, 防止产生锡须及变色。