

文章编号:1001-3849(2011)11-0036-04

锡酸钠生产工艺对镀锡层质量的影响

张振华

(云南锡业集团研究设计院,云南 个旧 661000)

摘要: 将氧压合成法生产的锡酸钠与传统碱解法生产的锡酸钠通过电镀验证的方式进行了质量对比,从而考察氧压合成法生产工艺能否取代传统的碱解法生产工艺。实验结果表明,氧压合成法生产的锡酸钠所得锡镀层,在色泽、晶粒大小、可焊性、耐腐蚀性及表面粗糙度均优于碱解法生产的锡酸钠,可在实际生产中应用。

关键词: 锡酸钠; 电镀验证; 氧压合成法; 碱解法

中图分类号: TQ153.13

文献标识码: B

Effect of Sodium Stannate Production Technology on Tin Electroplating Quality

ZHANG Zhen-hua

(Research & Design Institute of Yunnan Tin Industry Group, Gejiu 661000, China)

Abstract: Qualities of sodium stannate which produced by new developed oxygen pressure synthetic process and traditional alkali solution process were compared by tin electroplating test. Thereby, whether the new process could replace the traditional one or not in sodium stannate production could be verified. Results showed that sodium stannate produced by the new process was better than that produced by traditional process in tin coating qualities such as luster, crystal grain size, solderability, corrosion resistance and surface roughness. Thus, the new process could be used in practical production.

Key word: sodium stannate; electroplating validation; oxygen pressure synthesis process; alkali solution process

引言

锡酸钠是一种含锡碱性无机化合物,产品为白色晶体,易溶于水,溶液呈碱性,主要用于电镀工业碱性镀锡、镀锡-铜及锡-铝合金,在织物印染工业、玻璃、陶瓷及造币等行业也有着广泛应用^[1]。某公司是生产锡酸钠的主要厂家,采用碱解法生产锡酸钠已有20多年的历史,在生产过程中对生产工艺和技术条件不断的改进和优化,使得产品质量不断的提升,生产成本逐年下降,但碱

解法生产锡酸钠工艺仍存在劳动强度大、自动化程度低等不足。

针对碱解法生产工艺的不足,开发了氧压合成法生产锡酸钠,与碱解法相比,氧压合成法生产工艺不仅具有劳动强度低、自动化程度高等优势,同时还具有生产成本低、作业环境友好等优点。而产品在规模生产、推向市场之前,本着对用户负责的态度,模拟采取应用锡酸钠主要客户生产工艺,考察锡酸钠生产工艺的改变对镀锡生产的影响。

收稿日期: 2011-06-17

修回日期: 2011-07-12

1 实验过程

实验主要使用试剂为锡酸钠(碱解法生产、氧压合成法生产)、氢氧化钠(分析纯) 。

1.1 实验方法

实验步骤如下:

- 1) 配制电镀液。将氢氧化钠溶解在欲配溶液体积三分之二的纯水中,把锡酸钠和双氧水溶在上述溶液中,加水至规定体积,沉淀后过滤。
- 2) 用电子天平称量阴、阳极板的质量。
- 3) 将称量好的阴极板用超声波热碱清洗,去除板上的油污后,放入 20% 的硫酸溶液中活化 15 min。
- 4) 将阳极板和活化后的阴极板置于电镀槽中,连接导线,将配制好的电镀液倒入电镀槽中,加热至 75 ℃,记录阴、阳极板的有效面积、极间距。
- 5) 打开电镀电源,调至规定电流,开始计时。记录电镀过程中的温度、pH、槽电压、阴、阳极和电镀液的变化情况。
- 6) 反应结束,关闭电镀电源,取出阴阳极板,用纯水冲洗、干燥,称量阴阳极板质量,测定电镀液 pH 及电镀液体积,并分析溶液中锡质量浓度。
- 7) 以阴极电流效率、电镀液的变化情况及沉积速度为综合评价指标,采用扫描电镜(SEM) 观察镀锡层结晶细致程度,对镀层进行可焊性检测。

1.2 实验条件及检测方式

用不同生产方式生产的锡酸钠做实验,镀锡溶液组成及操作条件为: 60 g/L 锡酸钠,10 g/L 氢氧化钠, J_k 为 4 A/dm², t 为 15 min, θ 为 70 ℃,极间距为 14 cm,每组实验重复 5 次。

镀层检测: 极化曲线测定耐蚀性、扫描电镜观察表面形貌;

镀液检测: 阴极电流效率、沉积速率、分散性能、碱溶性。

2 实验结果及讨论

2.1 阴极电流效率、沉积速度的对比

阴极电流效率和沉积速度是电镀成本和生产效率的主要影响因素,电流效率反应了电能的利用率,电能损耗主要来源于氢离子的放电和其他的副反应。

1) 阴极电流效率的计算公式如下:

$$\eta_k = \frac{m}{CIt} \times 100\%$$

式中: η_k 为阴极电流效率,%; m 为阴极镀层的质量, g; C 为电化当量,锡的电化当量为 1. 107 g/A · h; I 为电流, A; t 为电镀时间, h。

2) 镀层平均厚度的计算公式为:

$$\delta = m/\rho \times A$$

式中: δ 为镀层平均厚度, μm ; ρ 为镀层密度, g/cm³; A 为阴极面积,本次试验所采用的阴极面积为 90 cm²。

3) 沉积速度的计算公式为:

$$v = m/t$$

式中: v 为沉积速度, $\mu\text{g}/\text{min}$ 。

表 1 为两种工艺生产的锡酸钠电镀锡的阴极电流效率及沉积速度数据。

表 1 电镀锡电流效率和沉积速度测定表

编号	$\eta_k/\%$	$\delta/\mu\text{m}$	$v/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$
HN-1	63. 547	9. 732	30. 484
HN-2	68. 779	10. 533	32. 993
HN-3	62. 326	9. 545	29. 898
HN-4	68. 237	10. 450	32. 733
HN-5	65. 291	9. 999	31. 320
平均值	65. 636	10. 051	31. 486
TN-1	67. 154	10. 284	32. 214
TN-2	64. 289	9. 845	30. 840
TN-3	63. 265	9. 688	30. 348
TN-4	65. 142	9. 976	31. 249
TN-5	61. 717	9. 451	29. 606
平均值	64. 314	9. 849	30. 851
备注: HN 为碱解法生产的锡酸钠, TN 为氧压合成法生产的锡酸钠。			

由表 1 可以看出,碱解法生产的锡酸钠和氧压合成法生产的锡酸钠电镀锡的阴极电流效率和沉积速度两个指标基本一致,碱解法生产的锡酸钠电镀锡的阴极电流效率略高于氧压合成法生产的锡酸钠。

2.2 镀层质量对比

1) 镀层表面形貌对比。镀层微观形貌采用日本日立公司的 HITACHI S-4700FEG 扫描电子显微镜进行观察。两种工艺生产的锡酸钠镀锡层表面形貌 SEM 照片如图 1、图 2、图 3 和图 4 所示。

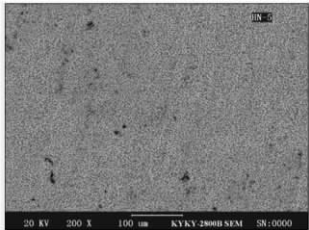


图 1 碱解法生产锡酸钠镀锡层 SEM 照片 (200 ×)

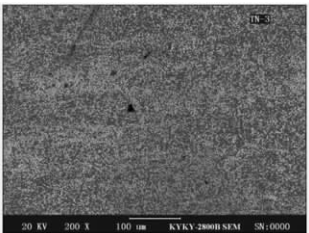


图 2 氧压合成法生产锡酸钠镀锡层 SEM 照片 (200 ×)

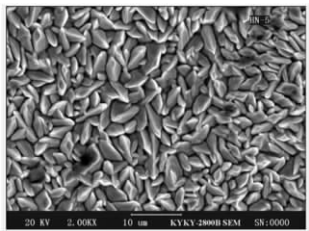


图 3 碱解法生产锡酸钠镀锡层 SEM 照片 (2 000 ×)

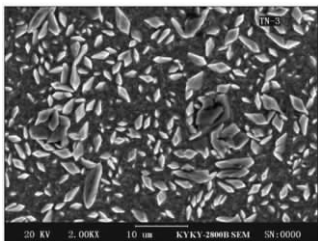


图 4 氧压合成法生产锡酸钠镀锡层 SEM 照片 (2 000 ×)

由图 1 和图 2 可以看出 ,氧压合成法生产的锡酸钠所得镀层表面的孔隙少。

从图 3、图 4 可以看出 ,氧压合成法生产的锡酸钠电镀所得镀层表面较致密、镀层晶粒较细 ,而碱解法生产的锡酸钠电镀所得镀层则微略发黑 ,镀层较疏松。

分析认为 ,在电镀过程中 ,电流的分布并不是绝对均匀的 ,查看 SEM 照片后发现 ,采用锡酸钠电镀锡 ,镀层的生长模式是从晶粒之间的空隙处生长 ,以片状结构长大 ,或以错层结构生长 ,布满镀层表面。

2) 镀层可焊性对比。采用焊槽法测定镀锡层焊接性能。精确称取一定质量的焊锡丝置于镀层表面 ,设定可焊性测试仪 θ 为 198 $^{\circ}\text{C}$,待焊锡丝完全铺展在镀层表面后 ,计算焊锡丝铺展面积 A ,估算镀层的可焊性。两种工艺生产的锡酸钠镀锡层可焊性如表 2 所示。

表 2 镀锡层的可焊性

试 样	A/mm^2
氧压合成法生产锡酸钠镀锡层	205
碱解法生产锡酸钠镀锡层	135

由表 2 可知 ,氧压合成法生产锡酸钠电镀锡层可焊性优于碱解法生产锡酸钠所得镀层。

3) 镀层耐腐蚀性对比。试验采用上海辰华公司生产的 CHI 恒电位仪 (Model 660B) 进行极化曲线测试 ,分析镀层耐腐蚀性能 ,在 3% 氯化钠溶液中 ,参比电极为饱和甘汞电极 ,金为辅助电极 ,工作电极为 1cm^2 镀锡片 ,极化曲线的测试结果如图 5、图 6 所示。通过极化曲线求出腐蚀电位和腐蚀电流密度。

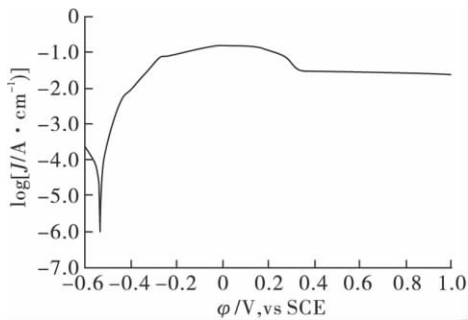


图 5 氧压合成法生产锡酸钠镀锡层极化曲线

腐蚀电位反应材料热力学上的稳定性 ,腐蚀电位越正 ,材料发生腐蚀的倾向越小 ,而腐蚀电流密度越大 ,材料的耐腐蚀性越差。

两种不同工艺生产锡酸钠电镀锡层的腐蚀电位及腐蚀电流密度如表 3 所示。

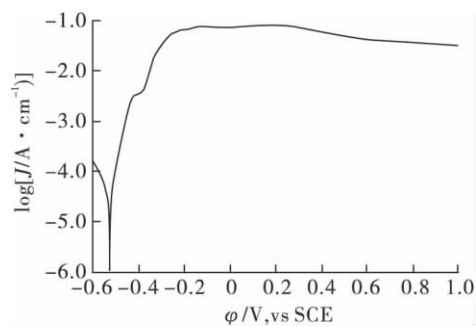


图 6 碱解法生产锡酸钠镀锡层极化曲线

表 3 镀锡层腐蚀数据

锡酸钠生产方法	氧压合成法	碱解法
$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	-3.587	-3.601
$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	0.368	0.410

由表 3 可知 ,氧压合成法生产锡酸钠锡镀层的耐腐蚀性优于碱解法生产锡酸钠锡镀层。

4) 表面粗糙度。采用 SJ-201 表面粗糙度仪 检测镀层表面粗糙度 ,两种工艺生产的锡酸钠镀锡层表面粗糙度对比 ,如表 4 所示。

表 4 镀锡层表面粗糙度对比

生产方法	$Ra/\mu\text{m}$		$Ra_{\text{平均}}/\mu\text{m}$
氧压合成法	0.335	0.300	0.317 5
碱解法	0.380	0.365	0.372 5

由表 4 可知 ,碱解法生产锡酸钠电镀所得锡镀层表面较氧压合成法生产锡酸钠电镀所得锡镀层表面粗糙度低。

从镀层的色泽、晶粒大小、可焊性、耐腐蚀性及表面粗糙度等指标看 ,氧压合成法生产锡酸钠锡镀层质量优于碱解法生产锡酸钠电镀锡层。

2.3 镀液性能

1) 镀液均镀能力。均镀能力是镀液性能的重要指标 ,其计算公式如下:

$$T. P = \frac{K - m_1/m_2}{K + m_1/m_2 - 2} \times 100\%$$

式中: T 为镀液的分散能力 ,%; K 为远近阴极与阳极间距离之比 ,本试验取 $K = 2$ 。 m_1 、 m_2 为近、远阴极镀层的质量 g 。

镀液均镀性能对比如表 5 所示。

表 5 两种方法生产的锡酸钠配制镀液的均度能力对比

锡酸钠的生产方法	镀液编号	$m_{\text{试片}}/g$	$(m_{\text{试片}} + m_1)/g$	$m_{\text{试片}}/g$	$(m_{\text{试片}} + m_2)/g$	m_1/g	m_2/g	m_1/m_2	$T. P/\%$	$T. P(\text{平均})/\%$
氧压合成法	1	11.259	11.317	11.160	11.225	0.058	0.065	1.135	76.15	80.10
	2	11.264	11.325	11.226	11.292	0.061	0.066	1.087	84.04	
碱解法	3	11.315	11.375	11.359	11.428	0.060	0.070	1.166	71.55	61.88
	4	11.234	11.289	11.345	11.418	0.055	0.072	1.314	52.21	

由表 5 可以看出 ,氧压合成法生产锡酸钠镀锡液的均镀性能明显优于碱解法生产锡酸钠镀液。

2) 碱溶性。在配制镀锡溶液过程中 ,碱解法生产锡酸钠溶解性明显不如氧压合成法生产锡酸钠的碱溶性 ,碱解法生产的锡酸钠溶解时间长 ,且溶解后有部分不溶物 ,电镀液不清亮 ,需过滤。而氧压合成法生产锡酸钠配制的镀液无需过滤 ,镀液清亮 ,且溶解速度快。

3 总 结

1) 在电流效率和沉积速度方面 ,两种不同生产工艺生产的锡酸钠电镀锡的阴极电流效率和沉积速度基本一致;

2) 从镀层质量和镀液性能各项指标分析 ,氧压合成法生产锡酸钠电镀锡层在色泽、晶粒大小、可

焊性、耐腐蚀性以及表面粗糙度等方面要优于碱解法生产锡酸钠电镀所得锡镀层;且氧压合成法生产锡酸钠的镀液性能也明显优于碱解法生产锡酸钠的镀液;

3) 氧压合成法生产的锡酸钠在阴极电流效率和沉积速度与传统碱解法生产的锡酸钠基本一致 ,而在镀液性能、镀层质量的各项指标优于碱解法生产的锡酸钠 ,可明显提高电镀产品质量。结合氧压合成法生产锡酸钠劳动强度小、自动化程度高、成本低等优势 ,可以取代碱解法生产工艺 ,大规模生产锡酸钠 ,并在市场推广使用。

参考文献

[1] 黄位森. 锡[M]. 北京: 冶金工业出版社 2000: 15-807.