

文章编号:1001-3849(2012)04-0030-05

## 甲基磺酸亚锡与硫酸亚锡镀哑光锡的比较

张振华

(云南锡业集团研究设计院,云南 个旧 661000)

**摘要:** 从实验验证、成本分析两个方面对甲基磺酸亚锡和硫酸亚锡为主盐的镀哑光锡电解液在镀液性能和镀层性能进行比较,验证了甲基磺酸亚锡镀哑光锡在镀层和镀液方面的性能优势,在成本上,对甲基磺酸亚锡镀哑光锡和硫酸亚锡镀哑光锡做对比分析,发现二者成本接近,综合研究结论认为:甲基磺酸亚锡为主盐镀哑光锡在未来几年内,有取代硫酸亚锡的趋势。

**关键词:** 甲基磺酸亚锡; 硫酸亚锡; 镀层性能; 镀液性能; 成本

**中图分类号:** TQ153.13 **文献标识码:** B

## Comparison of Matt Tin Plating by Stannous Methanesulfonate and Stannous Sulfate Electrolytes

ZHANG Zhen-hua

(Research Institute of Yunnan Tin Company, Gejiu 661000, China)

**Abstract:** From the experimental verification and cost analysis, the coating and bath performance of matt tin plating were compared between stannous methanesulfonate and stannous sulfate electrolyte. The results show that the stannous methanesulfonate electrolyte has superiorities both on coating and bath performance, but has almost the same cost with stannous sulfate electrolyte. So in the next few years the matt tin plating by stannous sulfate electrolyte will be replaced by stannous methanesulfonate.

**Keywords:** stannous methanesulfonate; stannous sulfate; coating performance; bath performance; cost

### 引言

随着电镀和电子工业的迅速发展,人们对镀锡电镀液的要求越来越高。在现代电镀技术中镀锡主要有氟硼酸盐、氟硼酸盐-氨基磺酸盐、酚磺酸盐、柠檬酸盐、苯酚磺酸、卤化物及硫酸等电镀液类型<sup>[1-10]</sup>。

国内广泛使用的是氟硼酸盐溶液,氟硼酸盐镀液存在含有氟酚等有害物质,废水处理比较困难,对操作者有很大危害等缺点而处于被淘汰的边缘。苯酚磺酸体系在日本广泛使用,但是其镀层外观粗糙,孔隙很多,抗蚀性差,且有有毒<sup>[11]</sup>。美国流行基于卤化物的镀液体系在镀槽中会生成大量沉淀,从而

使处理成本增加。其他镀液也存在一些问题而难以应用于产业化生产。

基于上述镀锡工艺及镀锡液现状,寻找兼顾安全性、稳定性及环保性等要求的镀锡电解液成为镀锡领域一个重要的课题。

目前国内外对硫酸盐和甲基磺酸镀锡(MSA)越来越重视。硫酸盐镀锡不但电流效率高,沉积速度快,可以在室温下工作,而且原料易得,阴极电流效率接近100%,成本低廉;而甲基磺酸盐镀液的优势体现在以下几个方面:1)非常高的电流密度下可以进行操作;2)表面活性剂和其它有机添加剂的可溶性得到了大大提高;3)具有较高的抗氧化变质和宽温施镀能力;4)深镀及均镀能力高、镀层质量高、

收稿日期:2011-07-20

修回日期:2011-08-17

溶液稳定、毒性低、低腐蚀及低泡性<sup>[12]</sup>。

本文从实验验证及生产成本两方面对硫酸与甲基磺酸镀哑光锡的镀层性能和镀液性能进行对比,以期获得一种性价比更好的镀液应用于工业中。

## 1 实验试剂及检测内容

针对市场对哑光锡镀层的需求较多,本实验特选两种市场常见的镀哑光锡添加剂厂家(A公司和B公司)所提供的两种哑光锡添加剂,做同条件下甲基磺酸亚锡镀哑光锡和硫酸亚锡镀哑光锡的对比试验,以电流效率、槽电压、表面粗糙度、深镀能力、均镀能力以及腐蚀电位和腐蚀电流密度等指标,综合比较两类电镀液类型在镀层和镀液等方面的优劣。

### 1.1 主要试剂

甲基磺酸亚锡(云锡研究设计院); 甲基磺酸; 硫酸亚锡(云锡研究设计院); 硫酸(重庆川东化工集团有限公司); 镀哑光锡添加剂(A公司和B公司)。

### 1.2 试验检测内容

1) 电流效率。采用差值法计算。

2) 电化学极化曲线分析。本试验采用上海辰华公司产的电化学工作站测试极化曲线,在尺寸为 $40\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的试片上,截取一块经清洗、封蜡,保留电极面积为 $1\text{ cm}^2$ ,然后置于3%的氯化钠溶液中,以镀层做工作电极,Ag|AgCl为参比电极,石墨作辅助电极,进行极化曲线测试,进而分析耐腐蚀性能。

3) 可焊性。采用槽焊法为可焊性测试方法。

4) 镀液深镀能力。采用内孔法测定。

5) 镀液均镀能力。采用远近阴极法测定。

## 2 实验过程及结果讨论

### 2.1 实验步骤

1) 在洗干净的烧杯中,加入1/2体积的纯水;

2) 在连续搅拌下,缓慢加入计量的甲基磺酸(或硫酸),待溶液温度降至 $50 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,慢慢加入计量的甲基磺酸亚锡(或硫酸亚锡),搅拌至完全溶解;

3) 加入纯水至计算量的90%体积;

4) 让溶液自然冷却至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,加入计算量的添加剂,搅拌均匀,加水至所需体积;

5) 放入阴极试片和阳极,打开电源,电镀至计算时间,取出、吹干,记录和计算相关实验数据。

### 2.2 采用A公司提供哑锡添加剂做两种不同主盐镀哑光锡溶液的对比试验

1) 镀液组成、操作条件及溶液的维护和补充。

镀液组成及操作条件。甲基磺酸镀液为:73.7 g/L甲基磺酸亚锡,157.6 mL/L甲基磺酸,15 mL/L A-1添加剂, $\theta$ 为室温, $J_k$ 为 $2\text{ A/dm}^2$ , $J_a$ 为 $1\text{ A/dm}^2$ ;硫酸盐镀液为:40 g/L硫酸亚锡,100 mL/L硫酸,15 mL/L A-1添加剂, $\theta$ 为室温, $J_k$ 为 $2\text{ A/dm}^2$ , $J_a$ 为 $1\text{ A/dm}^2$ 。

溶液的维护和补充。a. A-1添加剂应定期按安培小时补充,其消耗量为 $100 \sim 200\text{ mL/kAh}$ 。供应商提供A-1添加剂是硫酸型和甲基磺酸型电解液均可使用的添加剂。b. 定期分析各组分,确保在规定的范围内。

2) 实验结果。

a. 电流效率。通过差值法计算,甲基磺酸亚锡镀哑光锡的电流效率为99.78%,硫酸亚锡镀哑光锡的电流效率为99.35%。可以看出,采用A公司提供的哑锡添加剂和相应的操作条件,甲基磺酸亚锡镀哑光锡的电流效率要略高于硫酸亚锡。

b. 镀层耐腐蚀性。极化曲线是检测镀层耐腐蚀性的一个重要手段,腐蚀电流密度和腐蚀电位可由软件直接给出。通过测量极化曲线,可以研究镀层的耐腐蚀情况。如果测得的电流密度小,或腐蚀电位高,则说明镀层的耐腐蚀性好,反之,则镀层的耐腐蚀性差。

甲基磺酸亚锡镀哑光锡所得镀层在3% NaCl溶液中极化曲线如图1所示,硫酸亚锡镀哑光锡所得镀层极化曲线如图2所示。

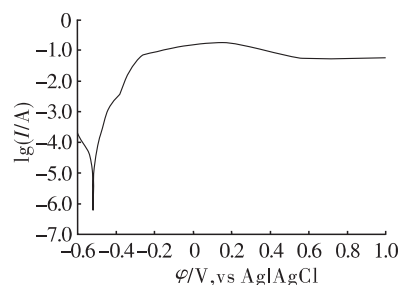


图1 甲基磺酸亚锡为主盐的镀哑光锡极化曲线

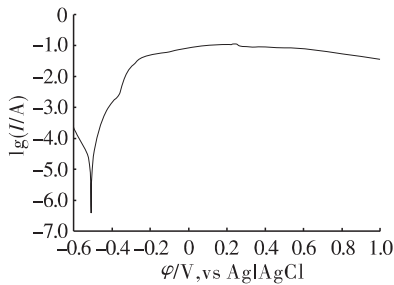


图2 硫酸亚锡为主盐的镀哑光锡极化曲线

甲基磺酸亚锡镀哑光锡所得镀层的  $J_{corr}$  为  $185.10 \text{ mA/m}^2$   $\varphi_{corr}$  为  $-3.802 \text{ V}$ ; 硫酸亚锡镀哑光锡所得镀层的  $J_{corr}$  为  $30.49 \text{ mA/m}^2$   $\varphi_{corr}$  为  $-4.333 \text{ V}$ 。由此可见,在镀层的耐腐蚀性方面,甲基磺酸亚锡要优于硫酸亚锡。

c. 小结。从电流效率和镀层耐腐蚀性测试结果看,采用 A 公司提供添加剂镀哑光锡的试验条件,甲基磺酸亚锡镀哑光锡的优于硫酸亚锡。

### 2.3 采用 B 公司提供镀哑光锡添加剂做两种不同主盐镀哑光锡电解液对比试验

1) 镀液组成及操作条件。甲基磺酸镀液为:  $83.3 \text{ g/L}$  甲基磺酸亚锡,  $300 \text{ mL/L}$  甲基磺酸,  $40 \text{ g/L}$  B-1 添加剂,  $15 \text{ g/L}$  B-2 晶细剂,  $5.3 \text{ g/L}$  抗氧化剂  $\theta$  为室温,  $J_k$  为  $2 \text{ A/dm}^2$ ,  $J_a$  为  $1 \text{ A/dm}^2$ ; 硫酸盐镀液为:  $40 \text{ g/L}$  硫酸亚锡,  $100 \text{ mL/L}$  硫酸,  $30 \text{ g/L}$  B-3 添加剂,  $20 \text{ g/L}$  B-3 晶细剂,  $5 \text{ g/L}$  抗氧化剂  $\theta$  为室温,  $J_k$  为  $2 \text{ A/dm}^2$ ,  $J_a$  为  $1 \text{ A/dm}^2$ 。

溶液的维护和补充: a. 每  $10 \text{ kA} \cdot \text{h}$  消耗高速哑纯锡 B-1 添加剂  $1.0 \sim 2.0 \text{ L}$ , 高速哑纯锡 B-2 晶细剂  $1.0 \sim 2.0 \text{ L}$ , 甲基磺酸锡抗氧化剂  $0.05 \sim 0.10 \text{ L}$ ; 每  $10 \text{ kA} \cdot \text{h}$  消耗(挂镀)镀哑光硫酸锡 B-3 添加剂  $1.0 \sim 2.0 \text{ L}$ , 哑光硫酸锡 B-3 晶细剂  $1.0 \sim 2.0 \text{ L}$ , 甲基磺酸锡抗氧化剂  $0.05 \sim 0.1 \text{ L}$ 。

b. 定期分析各组分,确保主盐和添加酸在合理的范围内。

#### 2) 实验结果。

a. 电流效率。通过差值法计算,甲基磺酸亚锡镀哑光锡的电流效率为  $99.53\%$ , 硫酸亚锡镀哑光锡的电流效率为  $92.35\%$ 。可以看出,采用 B 公司提供的哑锡添加剂和相应的操作条件,甲基磺酸亚锡镀哑光锡的电流效率要高于硫酸亚锡。

b. 镀层耐腐蚀性测试。甲基磺酸亚锡镀哑光锡所得镀层在  $3\% \text{ NaCl}$  溶液中极化曲线如图 3 所

示,硫酸亚锡镀哑光锡所得镀层极化曲线如图 4 所示。

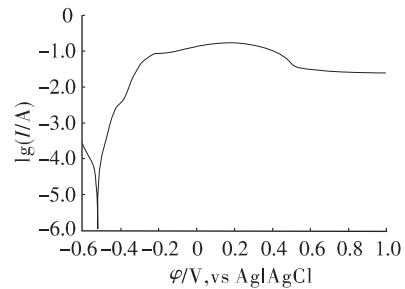


图3 甲基磺酸亚锡为主盐的镀层极化曲线

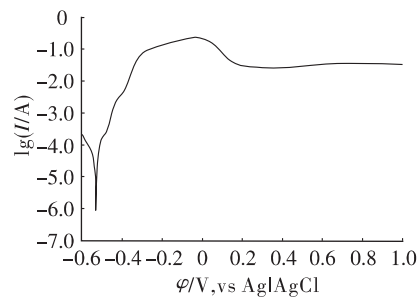


图4 硫酸亚锡为主盐的镀层极化曲线

甲基磺酸亚锡镀哑光锡所得镀层的  $J_{corr}$  为  $185.10 \text{ mA/m}^2$   $\varphi_{corr}$  为  $-3.802 \text{ V}$ ; 硫酸亚锡镀哑光锡所得镀层的  $J_{corr}$  为  $30.49 \text{ mA/m}^2$   $\varphi_{corr}$  为  $-4.333 \text{ V}$ 。由此可见,在镀层的耐腐蚀性方面,甲基磺酸亚锡要优于硫酸亚锡。

c. 可焊性测试。本试验采用焊槽法测试镀层的可焊性,甲基磺酸亚锡镀哑光锡所得镀层的可焊面积为  $46.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ , 硫酸亚锡镀哑光锡所得镀层的可焊面积为  $41.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ , 则在镀层的可焊性方面,甲基磺酸亚锡优于硫酸亚锡。

d. 镀液性能测试。镀液的深镀能力测试。甲基磺酸亚锡镀哑光锡深镀能力试验条件:  $83.3 \text{ mL/L}$  甲基磺酸锡,  $300 \text{ mL/L}$  甲基磺酸,  $40 \text{ mL/L}$  B-1 添加剂,  $20 \text{ mL/L}$  B-2 添加剂。将铜管沿纵向切开,  $10 \text{ cm}$  铜管内部全部镀锡,深镀能力良好。硫酸亚锡镀哑光锡深镀能力试验条件:  $83.3 \text{ mL/L}$  硫酸亚锡,  $300 \text{ mL/L}$  硫酸,  $30 \text{ mL/L}$  B-1 添加剂,  $20 \text{ mL/L}$  B-2 添加剂。将铜管沿纵向切开,  $10 \text{ cm}$  铜管内部全部镀锡,深镀能力良好。在镀液的深镀能力方面,甲基磺酸亚锡和硫酸亚锡均良好。

镀液的均镀能力测试。均镀能力试验条件: 电解液同上,结果见表 1。

表1 甲基磺酸亚锡镀哑光锡均镀能力

序号	阴极位置	$m(\text{镀前})/\text{g}$	$m(\text{镀后})/\text{g}$	$\Delta m/\text{g}$	分散能力/%
1	近阴极	5.827 3	6.976 7	1.149 4	95.78
	远阴极	6.947 7	8.147 9	1.125 2	
2	近阴极	5.858 1	6.879 7	1.021 6	93.42
	远阴极	5.075 5	6.056 1	0.980 6	
3	近阴极	6.051 4	7.145 1	1.093 7	94.51
	远阴极	5.873 9	6.937 6	1.063 3	
平均分散能力 $T=94.57\%$					

硫酸亚锡镀哑光锡均镀能力试验条件: 电解液同上, 结果见表2。

表2 硫酸亚锡镀哑光锡均镀能力测试表

序号	阴极位置	$m(\text{镀前})/\text{g}$	$m(\text{镀后})/\text{g}$	$\Delta m/\text{g}$	分散能力/%
1	近阴极	11.342 2	11.473 5	0.131 3	58.57
	远阴极	11.319 6	11.396 5	0.076 9	
2	近阴极	11.295 2	11.423 6	0.128 4	63.79
	远阴极	11.369 4	11.451 3	0.081 9	
3	近阴极	11.274 5	11.402 1	0.127 6	65.76
	远阴极	11.326 9	11.410 8	0.083 9	
平均分散能力 $T=62.70\%$					

由此可见, 甲基磺酸亚锡为主盐的镀锡液的均镀能力要优于硫酸亚锡为主盐的镀锡液。

e. 小结。由以上数据可以看出, 从电流效率、镀层的耐腐蚀、镀层的可焊性以及镀液的性能等方面, 甲基磺酸亚锡镀哑光锡为主盐的工艺优于硫酸亚锡镀为主盐的哑锡工艺。

### 3 成本分析

以  $J_k$  为  $1\text{ A}/\text{dm}^2$ ,  $S$  为  $1\text{ m}^2$ ,  $\eta$  为  $95\%$ , 电沉积

$10\text{ kg}$  锡镀层计算, 电镀时间为  $49.65\text{ h}$ , 添加剂为 B 公司提供, 分别计算硫酸亚锡和甲基磺酸亚锡镀哑光锡的直接生产成本(不含设备折旧、人工及管理费等其他费用)。

由表3可以看出, 电沉积  $10\text{ kg}$  锡镀层, 硫酸亚锡镀液较甲基磺酸亚锡镀液的成本低  $636.52\text{ 元}$ , 随着镀锡量的不断增加, 硫酸亚锡的电耗也不断增加, 二者的成本趋于接近。

表3 硫酸亚锡和甲基磺酸亚锡镀哑光锡生产成本

开缸成本							
成分	数量/kg	单价/(元·kg <sup>-1</sup> )	总价/元	成分	数量/kg	单价/(元·kg <sup>-1</sup> )	总价/元
硫酸亚锡	4	80	320	甲基磺酸亚锡	12.8	38.6	494.08
硫酸	18.4	0.6	11.04	甲基磺酸	20.07	22	441.54
B-3 添加剂	3	215	645	B-1 添加剂	0.5	222	111
B-3 晶细剂	2	213	426	B-2 添加剂	4	213	852
抗氧化剂	0.5	139	69.5	抗氧化剂	2	139	278
锡阳极	10	14	140	锡阳极	10	14	140
小计	—	—	1 611.54	—	—	—	2 316.62

表3 硫酸亚锡和甲基磺酸亚锡镀哑光锡生产成本(续表)

过程成本							
成分	数量/kg	单价/(元·kg <sup>-1</sup> )	总价/元	成分	数量/kg	单价/(元·kg <sup>-1</sup> )	总价/元
B-3 添加剂	75	215	16 125	B-1 添加剂	75	215	16 125
B-3 晶细剂	75	213	15 975	B-2 添加剂	75	213	15 975
防氧化剂	6	139	834	防氧化剂	6	139	834
电费	453.55 kWh	0.4元/kWh	181.42	电费	282.15 kWh	0.4元/kWh	112.86
小计	—	—	33 046.86	—	—	—	33 046.86
总计	—	—	34 726.96	—	—	—	35 363.48

备注: 产品报价为 2009 年年初的报价, 实际生产成本随市场价格波动而变化

### 4 总结

1) 不论采用 A 公司提供的添加剂或 B 公司提供的添加剂, 甲基磺酸亚锡盐镀哑光锡工艺在电流效率和镀层腐蚀性能均要优于硫酸亚锡盐;

2) 在镀层性能方面, 甲基磺酸电解液哑光锡镀层在抗腐蚀、可焊性方面要优于硫酸亚锡镀液;

3) 在镀液性能方面, 甲基磺酸亚锡镀液均镀能力优于硫酸亚锡镀液;

4) 在成本方面, 甲基磺酸亚锡镀哑光锡和硫酸亚锡镀哑光锡的成本较接近。

### 参考文献

[1] 黄海泉, 刘盛斌. 酸性镀锡液的新进展[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 51-53.  
 [2] 郑如定. 酸性镀锡变色原因的初步探讨[J]. 材料保护, 2000, 33(4): 18-19.  
 [3] 龙有前, 肖鑫, 郭贤烙. 酸性镀锡液不稳定性研究[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 47-48.

[4] 曹映秋, 吴秉俊, 王风康. 光亮镀锡新工艺的研究与应用[J]. 内燃机配件, 1994, 3(4): 8-10.  
 [5] 赵复荣. 酸性光亮镀锡[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 62-63.  
 [6] 欧阳双, 谭强. 酸性光亮镀锡工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22(4): 8-9.  
 [7] 鄢力. 酸性光亮镀锡溶液的维护与管理[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(1): 27-29.  
 [8] 方平. 酸性光亮镀锡工艺[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 15-19.  
 [9] 谭亮. 酸性光亮镀锡概述[J]. 材料与保护, 1991, 24(7): 4-7.  
 [10] 黄海泉, 刘盛斌. 酸性镀锡液的新进展[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 51-53.  
 [11] 李立清. 甲基磺酸盐电镀锡铅合金工艺[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 19-20.  
 [12] 李峰, 王泉. 重铬酸钾滴定法测定甲基磺酸亚锡中的 Sn<sup>2+</sup> 和 Sn<sup>4+</sup> 的含量[J]. 应用化学, 2003, 32(4): 51-53.

(上接第 19 页)

[41] 刘芳, 周科朝, 黄伯云, 等. 电沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(2): 128-131.  
 [42] Zhitom Irsky, Gal-or L. Electrophoretic deposition of-hydroxyapatite[J]. J. Mater. Sci. Mater. Med, 1997, 8: 213-219.  
 [43] Wei M, Ruys A J, Swain M V, et al. Interfacial bond-strength of electrophoretically deposited hydroxyapatite-coatings on metals[J]. J Mater Sci Mater Med, 1999, 10:

401-409.  
 [44] Sridhar TM, Mudala U K, Subbaiyan M. Preparation and characterization of electrophoretically deposited-hydroxyapatite coating on type 316L stainless steel[J]. Corrosion Sci, 2003, 45(2): 237-252.  
 [45] 倪军, 肖秀峰, 刘榕芳. 电泳沉积 HA-Ti-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(2): 7-11.  
 [46] 郭军松, 张建民. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2003, 35(1): 74-77.