

酸性光亮电镀锡铈合金添加剂的研制

赵龙, 迟红训*, 宫胜臣^①

(辽东学院 化工与材料学院, 辽宁 丹东 118003)

摘要:介绍了一种新型酸性光亮电镀锡铈合金添加剂的研制方法。该添加剂由主光亮剂、分散剂、稳定剂等复配组成,主光亮剂的合成是将对甲氧基苯甲醛与乙二胺通过加成-消除反应制得。在赫尔槽内试镀,用扫描电镜(SEM)观察了镀层形貌。研究发现,使用新型酸性光亮电镀锡铈合金添加剂,可获得一种铈含量达0.5%的锡铈合金镀层,该镀层外观光亮、平整。通过镀层性能测试,镀层可焊性和抗氧化性比纯锡镀层明显提高,解决了使用传统酸性光亮镀锡添加剂普遍存在电镀温度范围窄、添加剂浓度高、镀液易浑浊、稳定性不好、不易控制、易出现电镀故障等缺点。

关键词:电镀;锡铈合金;添加剂;可焊性;抗氧化性

中图分类号: TQ153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4939(2015)03-0164-05

硫酸盐光亮镀锡具有电流效率高、沉积速度快、成本低廉及废水易处理等特点,并且锡镀层具有良好的可焊性和表面的光亮性,其镀层接触电阻可与银镀层相比,因此广泛用于电子元器件的电镀。但镀件存在“淌锡”和“锡疫”等弊病,且一直无法解决。

在酸性光亮镀锡液中加入硫酸铈,形成锡铈合金镀层^[1,2],能提高焊锡温度。保证镀层精美外观,而且镀层的结合力,抗氧化性和防变色性都得到提高,防止了镀件镀锡时镀层易变色的缺点,也防止电镀产品在生产使用过程中,出现电路短路和长期存放镀层长“锡须”的现象,目前国内电子元器件的镀锡已由过去的电镀纯锡改为电镀锡铈合金。

为了保证 Ce^{3+} 和 Sn^{2+} 在阴极上能实现共沉积,形成锡铈合金镀层。在镀液中必须加入能同时与 Ce^{3+} 和 Sn^{2+} 相互形成配合物的添加剂^[2]。因此,新型电镀锡添加剂的研制和开发成为引人注目的课题。近十几年来,国外先后研制出镀锡光亮剂、分散剂、稳定剂达20余种。目前国内电镀锡铈合金

还没有合适的添加剂,一直用酸性光亮镀锡添加剂替代,酸性光亮镀锡添加剂普遍存在镀锡温度范围窄(10~20℃)、添加剂浓度高、镀液易浑浊、稳定性不好、不易控制、易出现电镀故障等缺点。因此,迫切需要一种新型的酸性光亮电镀锡铈合金添加剂,以填补我国在酸性光亮电镀锡铈合金所用添加剂这一方面的空白。我们研制出这种在酸性光亮锡铈镀液中既能起光亮和分散作用又能起稳定作用的多功能酸性光亮电镀锡铈合金添加剂。通过试验,确定了添加剂的最佳工艺配方和适当的操作条件,经多次小试和中试试验,所得镀层外观致密均匀、呈银白色镜面光亮、结合力强、具有优良的可焊性和抗氧化性。

1 实验部分

1.1 实验所需药品和仪器

1.1.1 实验药品

硫酸亚锡(分析纯)、硫酸铈(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、对甲氧基苯甲醛(分析纯)、1,2-乙二胺(分析纯)、石油醚(分析纯)、无水乙醇(分析

^① 收稿日期: 2015-02-21

基金项目: 丹东市科技局工业企业项目(12211-1)

作者简介: 赵龙(1964—),男,辽宁丹东人,副教授,研究方向:有机合成。

* 通讯作者: 迟红训(1963—),男,辽宁丹东人,副教授,研究方向:有机合成。

纯)、酒石酸(分析纯)、酒石酸钾钠(分析纯)、对苯二酚(分析纯)、甲醛(分析纯)、OP乳化剂(分析纯)。

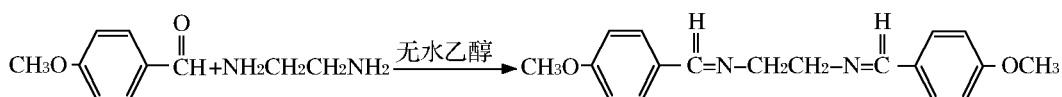
1.1.2 实验仪器

250 mL 赫尔槽(自制)、DDC-2型电镀参数测试仪、DHG-9053A型电热恒温箱、DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、SHZ-DIII真空抽滤机、RE-2000A型旋转蒸发仪。其它装置自行设计制作。

1.2 主光亮剂的制备

1.2.1 主光亮剂的选择

选择主光亮剂的原则是添加剂在阴极上既有适中的吸附能力,又有合适的脱附电位,能使 Sn^{2+} 、 Ce^{3+} 两种金属离子的析出电势非常接近或相等。含羰基的醛类、酮类和酯类以及双键旁有 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}$ -基的化合物对镀锡层才有光亮作用。赫尔槽实验见表1。



1.2.3 主光亮剂的合成步骤

在装有回流冷凝管的恒温电磁水浴锅中的100 mL三口瓶内加入40 mL无水乙醇和0.1 mol(约13.62 g)的对甲氧基苯甲醛,加入转子搅拌使溶液混合均匀,并把恒温电磁水浴锅温度调到80℃加热至回流。然后在三口烧瓶另一端用恒压漏斗慢慢加入4.10 g乙二胺和20 mL的无水乙醇混合液,40 min内加完。反应溶液变成亮黄色,并继续加热,取出一点反应液点样。待反应达到终点后继续

表1 主光亮剂对镀锡层的光亮效果

物质名称	含量/(g/L)	镀层表面状态
基液	-	疏松,灰暗,轻擦即掉
苯叉丙酮醛	0.3	大量析氢,严重露底,镀层黑脆
席夫碱	0.3	镀层光亮、均匀、细致
对甲氧基苯乙酮	0.3	高电流密度区与基液差别不大,低电流密度区较细致

注:基液为 SnSO_4 40 g/L, H_2SO_4 160 g/L, OP-21 3 mL/L,根据实验结果选择席夫碱为主光亮剂。

1.2.2 主光剂的合成原理

主光亮剂是用对甲氧基苯甲醛与乙二胺进行亲核加成反应,其中1、2-乙二胺为亲核试剂,其结构中带有孤电子对的氮原子进攻对甲氧基苯甲醛羰基基团上带有正电荷的碳原子,完成亲核加成反应,然后进一步脱水反应形成席夫碱^[3]。反应式如下:

加热1 h。关闭电源使残液冷却,反复洗涤并抽滤,得到亮黄色结晶产物,收率为89%。

1.3 分散剂的选择

分散剂又称载体光亮剂,主要是各种表面活性剂。分散剂的好坏决定了光亮剂在镀液的均匀分散能力^[4]。如果分散性差会造成部分区域漏镀,或镀层分布不均。而分散性好能使镀层结晶细化、光亮。分散剂的选择根据各种表面活性剂的HLB值。分散剂的选择见表2。

表2 分散剂对镀液的影响

分散剂	席夫碱的溶解性	水溶液特征	镀液含量/(g/L)	镀层表面状态	泡沫情况
十二烷基硫酸钠	较易溶解	黄色、无分层、	10	较细致均匀,高电流密度区不亮	中
OP-21	易溶解	黄色、无分层、有沉淀	9	较细致均匀,高电流密度区疏松	中
平平加	能溶解	深黄色、有少许沉淀	7	镀层疏松	较多
OP-15	较易溶解	黄色、无分层	14	细致、均匀	中

1.4 稳定剂的选择

此类添加剂具有抗 Sn^{2+} 被氧化,镀液中加入该添加剂能长期保持镀液稳定清澈透明,能提高阴极化值^[5],增强镀液的分散能力及深镀能力,获得结晶细致、结合力强光亮镀锡层。稳定剂的选择应在

基础溶液中加入所配各种稳定剂做自然静置,通气加速氧化,通电施镀,观察镀液的变化情况,结果见表3。

表 3 稳定剂对镀液的影响

稳定剂种类	本色	变黄	微浑	浑浊
空白基液	无色透明	第 2 天	第 4 天	第 7 天
酒石酸 + 对苯二酚	无色透明	第 15 天	第 18 天	第 22 天
甲基苯酚	无色透明	第 8 天	第 11 天	第 15 天
抗坏血酸	无色透明	第 12 天	第 15 天	第 19 天
甲醛	无色透明	第 15 天	第 18 天	第 20 天
酒石酸钾钠 + 对苯二酚	无色透明	第 15 天	第 17 天	第 22 天

通过对比, 稳定剂选择 (酒石酸 + 对苯二酚) 和甲醛时较理想、成本低, 稳定效果又较好。

1.5 光亮剂的复配

采用正交试验的方法, 对希夫碱、甲醛、OP21 乳化剂、酒石酸钾钠、对苯二酚进行复配, 配制出光亮剂。

1.6 酸性光亮电镀锡铈合金电镀工艺配方

采用正交试验的方法, 对硫酸亚锡、硫酸、硫酸铈、光亮剂、温度、电流密度等工艺配方的影响因素进行试验, 确定工艺配方见表 4。

表 4 酸性光亮电镀锡铈合金工艺配方

镀液成分	含量	工艺操作	工艺参数
硫酸亚锡	30 ~ 40 g/L	温度	10 ~ 30 °C
硫酸高铈	5 ~ 7 g/L	电流密度	1 ~ 4 A/dm ²
硫酸	140 ~ 160 g/L	阴极移动	20 ~ 30 次/分
光亮剂	20 ~ 25 mL/L	行程	10 ~ 15 cm

1.7 镀液性能测试^[5]

按工艺配方在 250 mL 赫尔槽内试镀, 试片表面情况见图 1。

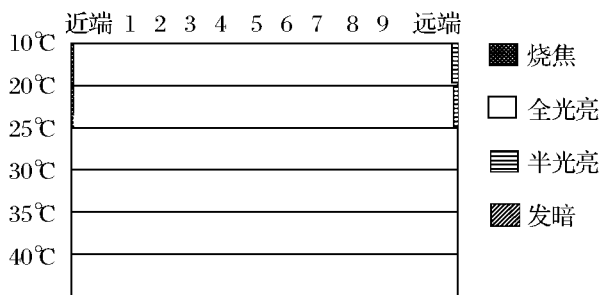


图 1 赫尔槽试验结果

从赫尔槽试片可看出, 镀液的光亮范围宽, 在适宜的电流密度和温度条件下可得到全光亮镀层。

1.8 镀层性能检测

镀层性能检测方法参照相关文献介绍^[6], 将本工艺所得的 Sn - Ce 合金镀层检测结果见表 5。

表 5 镀层性能

镀层性能	抗氧化性	耐蚀性	结合力	可焊性
测试方法	400°C 烘烤 1 h	盐雾试验 24 h	弯曲法	烙铁点焊试验
锡铈合金镀层	光泽无变化	合格	合格	2 s

利用扫描电镜 (SEM) 测试锡铈合金镀层和纯锡镀层的表面形貌, 测试结果见图 2、图 3。

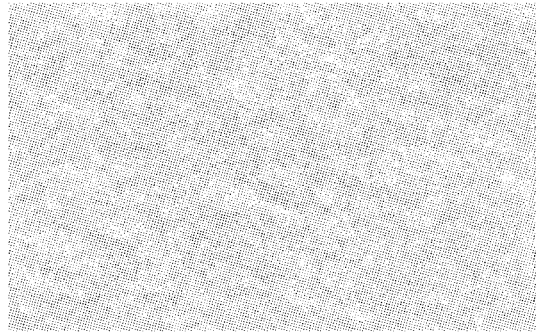


图 2 纯锡镀层表面形貌

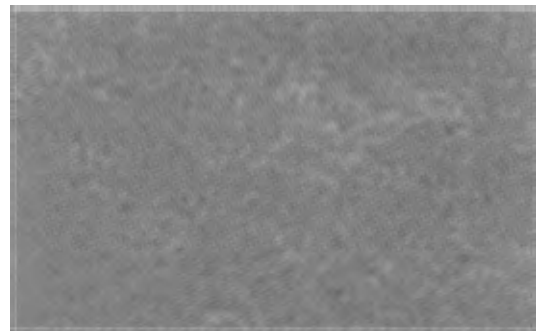


图 3 锡铈合金镀层表面形貌

由图 2、图 3 可以看出, 纯锡镀层结晶比较粗大, 而锡铈合金镀层结晶细密光亮。

2 结果与讨论

酸性光亮电镀锡铈添加剂主要由: (1) 主光亮剂组分、辅助光亮剂组分; (2) 分散剂组分; (3) 稳定剂组分等组成。其最重要作用是维持镀液各组分间均匀、协调地复配到一起, 均衡、稳定地发挥作用。在最佳电镀工艺条件下得到光亮、均匀、可焊性良好的镀层。

2.1 主光亮剂和辅助光亮剂

光亮组分是光亮添加剂的核心组分。由主光亮剂和辅助光亮剂组成, 主光亮剂单独使用就能出光。辅助光亮剂本身单独使用并不能出光, 但当它与主光亮剂配合使用时, 却能增强、促进主光亮剂的光亮度, 还可减少主光亮剂用量、增强其性能。

主光亮剂应是在阴极上有较强吸附而又有较正脱附电位的物质。它本身单独使用就能得到比较光亮镀的层, 但往往其浓度过高时, 氢气容易析出, 光亮作用明显下降, 需要辅助光亮剂的协助才可以得到光亮镀层。

主光亮剂结构中一般存在共扼双键, 其上的电子云可转移到羰基上, 提高了羰基上的电子云密度, 增强了 Sn^{2+} 和 Ce^{3+} 的吸附与配位能力, 从而促进 Sn^{2+} 和 Ce^{3+} 结晶生长点上选择性吸附, 使二者电极电位范围变狭, 使 Sn^{2+} 和 Ce^{3+} 在镀件上的共沉积成为了可能。

2.2 分散剂

分散剂又称载体光亮剂, 主要是各种表面活性剂。分散剂提高了主光亮剂和辅助光亮剂在镀液中均匀分散性。分散剂可选用阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂。

席夫碱难溶于水, 分散剂能将席夫碱均匀分散在镀液中, 选择分散剂不仅要看光亮剂的载体作用, 对镀层结晶的细化, 还应考虑它的稳定性、粘度及产生泡沫量的多少。通过实验对比, 我们选择 OP 乳化剂 (烷基酚聚氧乙烯醚), 由于 OP 乳化剂所含烷基的碳原子数和聚氧乙烯的分子量不同, 物理化学性能和使用效果也不同, 我们对各种型号 OP 乳化剂比较。最后确定选用 OP-21 乳化剂作分散剂。

2.3 稳定剂

在酸性溶液中 Sn^{2+} 极不稳定, 很容易被氧化为不溶性偏锡酸 ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 使镀液浑浊。稳定剂的作用就是与 Sn^{2+} 结合形成配合物, 保持镀液稳定。

稳定剂的作用机理是^[7]: 稳定剂能与 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 形成配合物, 能有效地抑制 Sn^{4+} 的水解作用和 Sn^{2+} 的还原作用; 稳定剂还能优先和溶于镀液中的氧发生反应。

实验证明, 酸性光亮镀锡液中加入酒石酸体系稳定剂可抑制或减缓 Sn^{2+} 的氧化和水解, 从而提高了镀液的抗氧化和抗浑浊能力。

3 结论

通过对添加剂各组分的详细研究与实验, 开发出了酸性光亮电镀锡铈合金添加剂, 这种添加剂经丹东市三家电镀厂试用后, 具有以下特点:

- (1) 允许使用温度高 (范围 $5 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$) 解决了夏季电镀的需要;
- (2) 镀锡液稳定性好, 镀层结晶细致、均匀、光亮, 无锡须, 结合力强, 抗氧化性好 (镀锡层久置不变色、不发黄);
- (3) 使用过程中镀液不产生乳化浑浊;
- (4) 添加剂用量少;
- (5) 允许使用电流密度要大, 提高了生产效率;
- (6) 光亮剂效果与国内外同类添加剂相比其光亮性, 覆盖能力, 深镀能力等要好;
- (7) 镀锡层与基底金属结合力强, 无脱皮、起泡等现象;
- (8) 经成本核算该添加剂的价格低于国内外同类产品的价格。因此, 在生产和应用上前景非常广阔。

参考文献:

- [1] 屠振密, 李宁, 安茂忠, 等. 电镀合金实用技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 209、40、45.
- [2] 迟洪训, 宫胜臣, 卢声, 等. 酸性光亮电镀锡铈合金工艺的研究 [J]. 辽东学院学报: 自然科学版, 2014, 21 (3): 158-161.
- [3] 南光明, 刘德荣. 浅述希夫碱及其金属配合物的由来、产生机理、合成方法及展望 [J]. 伊犁师范学院学报, 2005 (3): 125-127.
- [4] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 83, 230, 246.
- [5] 张胜涛. 电镀工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 36 (9): 405-448.
- [6] 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 现代表面技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 296.
- [7] 刘根厚. 酸性光亮镀锡稳定剂的研究 [J]. 连云港职业大学学报, 1995, 8 (2): 73-78.

(责任编辑: 鞠衍清)

Preparation of Acid Bright Electroplating Tin – cerium Alloy Additive

ZHAO Long, CHI Hong – xun, GONG Sheng – chen

(College of Chemical Engineering and Material, Eastern Liaoning University, Dandong 118003, China)

Abstract: An acid bright electroplating tin – cerium alloy additive composed of main brightener, dispersant and stabilizer was prepared. The main brightener was synthesized by the addition – elimination reaction between methoxy benzaldehyde and ethylenediamine. The performances of the electroplating ayer in Hull cell tests were investigated by the SEM spectra. The results indicated that the electroplating tin – cerium alloy layer with 0.5% cerium was bright and smooth. Besides, the solderability and inoxidizability of this alloy layer were more than that of the pure tin layer; consequently, the disadvantages of traditional acid bright electroplating tin – cerium alloy additive such as the narrow electroplate temperature, high concentration additive, muddy electroplating solution, inferior stability can be solved.

Key words: electroplating; cerium tin alloy; additive; the main brightener; stabilizer; dispersant; weldability; inoxidizability

(上接第 163 页)

Determination of Sulphite Residue in Seafood by Ion Chromatography

YU Feng – jiao^{1,2}, ZHANG Xue – mei^{1,2}, LIU Si – ning¹

(1. Donggang Entry – exit Inspection and Quarantine Bureau, Dandong 118300, China;

2. National Key Laboratory of Pesticide and Veterinary Drug Residue and Marine Biotxin Detection, Dandong 118300, China)

Abstract: A method to determine sulphite residue in seafood with ion chromatography and steam distillation were studied. The crushed sample was extracted by steam distillation under acidic conditions and absorbed by 1% formaldehyde alkaline solution. The distillate was filtered by a 0.22 μm membrane; then it was analyzed by ion chromatography with electrical conductivity detector and quantified by external standard method. $\text{H}_2\text{O}/100 \text{ mmol/L}$ NaOH was used as mobile phase, and IonPac AS11 – HC column was selected as the separation column. The signal was detected with electrical conductivity detector. The result showed that the standard curves of sulphite content were linear in the concentration ranged from 0.5 to 50 mg/L with correlation coefficients of 0.999 3. The limit of detection was 1.0 mg/kg and the recovery ranged from 84.4% to 101.4%. With rapid and simple operation, high precision and good repeatability, this method is suitable for determination of sulfite in seafood.

Key words: steam distillation; ion chromatography; sulphite; seafood