

电镀铅基、锡基合金

第一节 电镀铅锡合金

铅基合金中最重要的铅锡合金。该合金具有浅灰色的金属光泽，比较柔软，孔隙率比单层锡或铅都低。铅和锡的标准电极电位差只有 10mV，且氢过电位高，故可在简单的强酸性镀液中共析，只要控制铅锡离子浓度比和电流密度即可获得任一合金成分的合金镀层，电流效率接近 100%。

镀铅锡合金镀液除使用最普及的氟硼酸盐镀液外，氨基磺酸盐、酚磺酸盐、烷醇磺酸盐和柠檬酸盐镀液业已开始使用。

依合金成分不同，其用途列于表 4—3—1。

表 4—3—1 各种铅锡合金的用途

| 序 号 | 镀层中含锡量 | 镀 层 用 途 | 序 号 | 镀层中含锡量 | 镀 层 用 途 |
|-----|-----------|----------------|-----|-----------|----------------|
| 1 | 6% ~ 10% | 用作轴瓦、轴套减磨、耐蚀镀层 | 3 | 45% ~ 55% | 用作防止海水等介质腐蚀 |
| 2 | 15% ~ 25% | 钢带表面润滑、助粘、助焊 | 4 | 55% ~ 65% | 用作钢、铜、铝表面改善焊接性 |

铅锡合金的金相组织为过饱和固溶体，但在储存过程中会逐渐发生相变。在某些特殊情况下组分也会与基体形成金属间化合物(例如锡与铜)，这一特性在具有特殊要求的场合，应考虑在基体与铅锡合金镀层之间加镀中间隔离层。

(一) 氟硼酸盐镀铅锡合金工艺规范(见表 4—3—2)

表 4—3—2 氟硼酸盐镀铅锡合金的工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ 配 方 工艺规范 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---------------------------|--------------|--------------------|--------------------|-----------|-----------|
| 氟硼酸铅(Pb(BF ₄) ₂) | 110 ~ 275 | 74 ~ 110 | 55 ~ 85 | 15 ~ 20 | 15 ~ 20 | 以 Pb 计 30 |
| 氟硼酸亚锡(Sn(BF ₄) ₂) | 50 ~ 70 | 37 ~ 74 | 70 ~ 90 | 44 ~ 62 | 44 ~ 62 | 以 Sn 计 52 |
| 氟硼酸(HBF ₄)(游离) | 50 ~ 100 | 100 ~ 180 | 80 ~ 100 | 260 ~ 300 | 260 ~ 300 | 100 ~ 200 |
| 硼酸(H ₃ BO ₃) | | | | 30 ~ 35 | 30 ~ 35 | |
| 桃胶 | 3 ~ 5 | 1 ~ 3 | | | | |
| 明胶 | | | 1.5 ~ 2 | | | |
| 蛋白胨 | | | | | 3 ~ 5 | 5 |
| 2-甲基醛缩苯胺 | | | | 30 ~ 40 | | |
| 甲醛(HCHO)/mL · L ⁻¹ | | | | 20 ~ 30 | | |
| 平平加/mL · L ⁻¹ | | | | 30 ~ 40 | | |
| β-萘酚 | | | | 1 | | |
| 温度/℃ | 室温 | 18 ~ 45 | 室温 | 10 ~ 20 | 室温 | 10 ~ 35 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | 1.5 ~ 2 | 4 ~ 5 | 0.8 ~ 1.2 | 3 | 1 ~ 4 | 3 |
| 阳极 | Pb-Sn 合金含锡 6% ~ 10% | Pb、Sn 分别挂 | Pb-Sn 合金含 Sn50% | Pb-Sn 合金含 Sn60% | 同左 | 同左 |

| 含量/g · L ⁻¹ 配 方 工艺规范 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------------|--------|---------|---------|---------|----|----|
| 镀层中含锡/% | 6 ~ 10 | 15 ~ 25 | 45 ~ 55 | 45 ~ 55 | 60 | 60 |
| 阴极移动/次 · min ⁻¹ | | | | 要 | 要 | 要 |
| 适用范围 | 耐蚀减磨 | 润滑助粘助焊 | 海水防腐 | 印刷电路 | 同左 | 同左 |

(二) 镀液的配制

(1) 将计算量的一半的氟硼酸倒入塑料槽中，加水稀释一倍，并稍加热。

(2) 往上述液中缓慢加入碱式碳酸铜，生成氟硼酸铜，将锡粉慢慢加入该液中直到铜离子的蓝色完全消失为止，过滤除去铜渣即得到氟硼酸亚锡液。

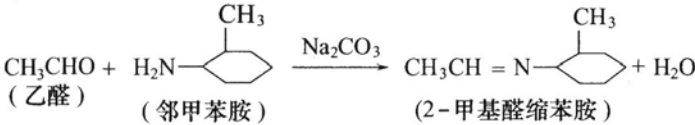
(3) 另一半氟硼酸溶解用水调成糊状的氧化铅，不断搅拌至完全溶解得到氟硼酸铅液。

(4) 将(3)液倒入(2)液之中搅匀。

(5) 桃胶溶于约 40℃ 的温水中过滤后加入槽中；蛋白胨亦用温水溶解后加入。明胶用冷水浸泡过夜，再用热水溶解后加入。其他组分可直接加入。

(6) 2-甲基醛缩苯胺光亮剂的配制：

将结晶碳酸钠、水 120mL，异丙醇 100mL 倒入三口烧瓶中，接回流管冷却，自漏斗中慢慢加入乙醛 150mL，此为放热反应，要冷却反应釜外壁，使反应温度在 15℃~20℃ 下。待乙醛加完后可允许稍加热，直至出现淡黄色或灰绿色。然后自漏斗中加入邻甲苯胺 50mL 及异丙醇 500mL，溶液渐变为橙红色。将混和物置于热水浴中(85℃~90℃)回流 2h，用异丙醇稀至 1L。该光亮剂在冷冻介质中避光存放，可在较长时间不变质。合成反应如下



(三) 镀液成分和工艺参数的影响

1. 铅盐和锡盐

提供被沉积的金属离子，总浓度高，允许使用高电流密度，沉速快，但分散能力降低；浓度低则分散能力好。印刷电路板的孔金属化，采用较低浓度，以保障镀层的均匀性。铅、锡可在广宽的范围内变化，改变其离子浓度比，可以得各种成分的合金。在 15℃~38℃ 下，3A / dm² 阳：阴面积比=2：1 时，镀液基本组成与合金成分的关系，列于表 4—3—3。

表 4—3—3 基本成分与合金成分的关系

| 镀液基本成分/g · L ⁻¹ | | | 合金成分/% | |
|----------------------------|------------------------|-----------|--------|----|
| 锡离子(Sn ²⁺) | 铅离子(Pb ²⁺) | 游离氟硼酸 | 铅 | 锡 |
| 4 | 85 | 100 ~ 200 | 95 | 5 |
| 6 | 88 | 100 ~ 200 | 93 | 7 |
| 8.5 | 90 | 100 ~ 200 | 90 | 10 |
| 13 | 80 | 100 ~ 200 | 85 | 15 |
| 22 | 65 | 100 ~ 200 | 75 | 25 |
| 35 | 44 | 100 ~ 200 | 60 | 40 |
| 45 | 35 | 100 ~ 200 | 50 | 50 |
| 52 | 30 | 100 ~ 200 | 40 | 60 |

2. 氟硼酸

其主要作用为促进阳极正常溶解；防止二价锡氧化和水解，提高镀液稳定性；提高电导，改善分散能力，细化结晶。游离氟硼酸对合金成分影响不明显。

3. 胶体物质

加入胶体物质如桃胶、明胶、胨等可提高阴极极化，细化结晶，改善分散能力，尤以胨作用最明显。胶体还有利于提高锡的含量。胶体含量太少，镀层粗糙发黑；过多会引起镀层发脆。

4. 硼酸

自制氟硼酸时加入过量的硼酸，或者有意加入一定量的硼酸，起稳定氟硼酸的作用。

5. 电流密度

随电流密度升高，镀层中锡含量也增加，反之则减少。

6. 基体材料

铅锡合金常镀在钢铁、铜及其合金、铝及其合金上，为使镀层在热熔化时色彩均匀光亮，

均需预镀铜。铜及合金镀 1 min~3min 钢铁和铝合金镀 3min~10min。

7. 镀层厚度

用于钎焊的合金厚度要稍厚，钢铁基体镀 20 μ m~30 μ m；铜及其合金镀 25 μ m~50 μ m；铝及其合金镀 40 μ m~60 μ m。为提高合金层抗蚀性、光泽性、可焊性和可焊储存期，镀后宜进行热熔化处理。

甘油 100%
时间 0.5min~2min
温度 180℃~200℃

如系片状小零件，热熔化温度降至 170℃~180℃。

(四) 杂质的影响及去除方法

(1) 硫酸根要严防带入，硫酸根与铅形成白色沉淀、悬浮于液中时，使镀层粗糙、毛刺、结瘤。用过滤清除。

(2) 胶体分解产物的积累，常在镀层中夹杂，造成镀层结晶粗糙、发脆、条纹、锡含量降低。应定期用活性炭处理和过滤。

(3) 二价锡氧化成四价锡后发生水解，将导致溶液混浊、电流效率下降和镀层发脆，过滤清除。

(4) 金属杂质铜、银、锌、镉、铁、镍等，主要来源于阳极不纯和零件的掉落腐蚀。对于钎焊用合金，会妨碍焊接性能。其中铜影响最大，镀层中含铜 0.25% 时，焊接就难于进行。对于轴承用合金，金属杂质通常会提高合金层的硬度，从而降低润滑生和抗蚀性。金属杂质可用低电流密度电解除去。

电镀铅锡合金常见故障及纠正方法，列于表 4—3—4。

表 4—3—4 铅锡合金溶液常见故障及纠正方法

| 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 |
|------------------|--|---------|--|
| 镀层发暗、发脆、溶液浑浊 | (1) 胶体分解物过多,用活性炭处理和过滤后重新补充; (2) 阳极泥过多,进行刷洗或调换 | 不好焊接 | (1) 锡含量少,比例失调; (2) 有重金属杂质,电解处理; (3) 存放期过长,表面氧化,活化后进行重熔处理 |
| 镀层结合力差,脱皮,起泡 | (1) 前处理不良; (2) 镀件未带电入槽 | | |
| 镀层粗糙、烧焦、疏松呈树枝状结晶 | (1) 胶体含量低; (2) 游离氟硼酸少; (3) 溶液浑浊; (4) 阴极电流密度过大 | 热熔化后有颗粒 | (1) 镀层太厚; (2) 铅锡比例失调; (3) 溶液太脏 |
| 镀层硬而脆,有条纹 | 胶体过多,活性炭吸附过滤后,重新加入 | 热熔化后不亮 | (1) 镀层太薄; (2) 镀层中锡少; (3) 热熔温度低 |
| 阴极大量析氢,电流效率低 | 游离酸过多,铅锡含量过低,按分析补充 | | |

(五) 铅锡合金镀层的钝化处理

铅锡合金镀层在空气中氧化变色，影响镀层的钎焊性能。为提高在大气中的稳定性，减少触摸过程中镀层表面的手指印，故在镀后需进行钝化处理。

重铬酸钾(K₂Cr₂O₇) 8g / L~10g / L 温度 室温
碳酸钠(Na₂CO₃) 18g / L~20g / L 时间 2min~5min

第二节可焊性锡铅、锡铈合金

随着电子工业的发展，对电子元器件的可焊性提出了越来越高的要求，可焊性已成为衡量电子元件好坏的一个重要指标，而采用何种镀层及工艺方法，又是提高可焊性的关键。

早期可焊性镀层大都用纯锡镀层，用无光锡镀层时由于结晶粗、孔隙大，易氧化导致可

焊性差；另外锡与基体铜有互相渗透形成铜锡合金扩散层的倾向，该合金熔点高，合金层厚度增加又消耗了锡层的“有效厚度”。采用光亮电镀获得可焊性镀层，由于表面平滑光亮，一方面铜不易向镀层中扩散，另一方面抗氧化能力亦增加，故光亮锡层比无光锡层可焊性好。

但锡镀层有长晶须的潜在危险，这种倾向随锡纯度提高、内应力增加和光亮剂的夹杂等因素而增大，锡还有结构变异，低温时产生“锡瘟”的危险。基于上述原因酸陛光亮锡层不能用作某些微电子器件上。国内外电镀工作者在可焊性镀层的研究方面取得了如下进展：①从传统氟硼酸盐镀锡铅合金改用非氟的柠檬酸盐、酚磺酸盐型和氨磺酸盐型等，毒性、腐蚀性减小，改善了生产环境；②镀合金的光亮剂开发应市镀光亮层的可焊性明显提高；③从用纯锡镀层发展到用锡铅、锡铈和锡铈铈合金，改善了镀层的耐蚀、抗氧化和可焊性能。

锡和锡合金的可焊性依下列顺序递减：光亮锡铈铈>光亮锡铈>光亮锡—铅>光亮酸性锡>一般酸性锡>碱性锡。

光亮镀锡铈合金在国内已推广应用，铈与锡共沉积的合金能防止基体铜形成不可焊的合金扩散层。该合金抗氧化能力强，化学稳定性好，明显地提高了可焊性，铈离子还有防止亚锡氧化和水解的功能，工艺稳定。

在锡铈镀液中再加入铈盐可获得锡铈铈三元合金，比锡铈镀层更光亮，比锡铈的可焊性更好，蒸气老化 4h 后，该镀层的润湿能力可达到理想润湿力的 88%，比锡铈合金提高 18.3%。

(一)光亮锡铅合金、锡铈合金的电镀工艺规范(见表 4—3—5 和表 4—3—6)

表 4—3—5 光亮镀锡铅合金工艺规范

| 含量/g·L ⁻¹ 工艺规范 | 配 方 | 1 | HSB 高速光亮 | FB-15 | | RFH DS-2 | | |
|--|-----|-----|-------------|--------------|-------------|----------|----|----|
| | | | | 挂镀 | 滚镀 | 挂镀 | 线镀 | 滚镀 |
| 氟硼酸锡(Sn(BF ₄) ₂) | | 43 | 160~220 | SP-Sn 180 | SP-Sn 90 | | | |
| 甲基磺酸液/mL·L ⁻¹ | | | | | | | | |
| 氟硼酸铅(Pb(BF ₄) ₂) | | 16 | | SP-Pb 10 | SP-Pb 5 | | | |
| 硼酸(H ₃ BO ₃) | | 40 | | SP-酸 155 | SP-酸 164 | | | |
| 氟硼酸(HBF ₄)(游离) | | 250 | | | | | | |
| OP 乳化剂 | | 15 | | | | | | |
| 甲醛(HCHO)/mL·L ⁻¹ | | 15 | | | | | | |
| 亚苯基丙酮 | | 0.4 | | | | | | |
| 4,4 氨基二甲烷 | | 0.6 | | | | | | |

| 含量/g · L ⁻¹ 工艺规范 | 配 方 | 1 | HSB 高速光亮 | FB-15 | | RFH DS-2 | | |
|--------------------------------|---------|--------|-----------------------------------|------------------|----------------|---|-----------|-----------|
| | | | | 挂镀 | 滚镀 | 挂镀 | 线镀 | 滚镀 |
| 甲基磺酸铅/mL · L ⁻¹ | | | 0 ~ 20 | | | 2% | 2% ~ 4% | 1.13% |
| 甲基磺酸锡/mL · L ⁻¹ | | | 30 ~ 150 | | | 20% | 20% ~ 40% | 12% |
| 甲基硅酸/mL · L ⁻¹ | | | | | | 15% | 15% ~ 20% | 15% ~ 30% |
| HSB 光亮剂/mL · L ⁻¹ | | | 1 ~ 6 | | | | | |
| FB-15A/mL · L ⁻¹ | | | | | | 12.5 | 10 | |
| FB-15B/mL · L ⁻¹ | | | | | | 15 | 10 | |
| DS-2 开缸剂 | | | | | | 7.5% | 7.5% | 6% |
| HSB 走位剂 | | | 16 ~ 20 | | | | | |
| DS-2 光亮剂 | | | | | | 1.5% | 1.5% | 1% |
| 温度/℃ | 室温 | | 15 ~ 38 | 15 ~ 20 | | 10 ~ 20 | 10 ~ 20 | 10 ~ 20 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | 4 | | 高速电镀 10 ~ 35 | 1 ~ 4 | 0.1 ~ 1.0 | 0.5 ~ 4 | 0.5 ~ 1.5 | 0.5 ~ 2 |
| 阴极移动/次 · min ⁻¹ | 需要 | | 挂镀及滚镀 1 ~ 3 | (1 ~ 4) m/min | (4 ~ 8) r/桶 | 阴极移动 1m/min ~ 4m/min | | |
| 阳极 铅锡合金 | 含 Sn60% | 连续过滤搅拌 | Sn: Pb = 90: 10 连续过滤(滤芯 < 5μm) | | | S _阳 : S _阴 = 1: 3 阳极: 90: 10 锡铅半球 | | |

注: HSB 安美特化学有限公司, 安美特(广州)化学有限公司产品;
FB-15(光亮有机酸铅锡电镀)美坚化工原料有限公司产品;
RFH DS-2 四川瑞丰恒科技有限公司产品

表 4—3—6 光亮镀锡铈合金的工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ 工艺规范 | 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-----------|-----------|-----------------|-----------------|----------------|
| | | | | | |
| 硫酸亚锡(SnSO ₄) | | 35 ~ 45 | 25 ~ 30 | 50 ~ 70 | 40 ~ 70 |
| 硫酸(H ₂ SO ₄) | | 135 ~ 145 | 120 ~ 150 | 150 ~ 180 | 140 ~ 160 |
| 硫酸高铈(Ce(SO ₄) ₂) | | 5 ~ 10 | 5 ~ 15 | 5 ~ 20 | 5 ~ 15 |
| SS-820 光亮剂 | | 15mL/L | 8mL/L ~ 12mL/L | 10mL/L ~ 20mL/L | |
| SS-821 光亮剂 | | 1mL/L | | | |
| NSR-8405 稳定剂 | | 15mL/L | | | |
| PAS-0 稳定剂 | | | 20mL/L ~ 40mL/L | | |
| FS-1 稳定剂 | | | | 20mL/L ~ 40mL/L | |
| OP-21 | | | | | 6mL/L ~ 18mL/L |
| 混合光亮剂 | | | | | 5mL/L ~ 15mL/L |
| 温度/℃ | 室温 | | 5 ~ 40 | 常温 | 室温 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | 1.5 ~ 3.5 | | 1 ~ 4 | 1 ~ 6 | 1 ~ 3 |

| 含量/g · L ⁻¹ 工艺规范 | 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|---------------|---------|------|----|
| | | | | | |
| 滚镀 | | 50A/桶 ~ 60A/桶 | | | |
| 阴阳极面积比 | | 2 ~ 4: 1 | 1.5 ~ 1 | 2: 1 | |
| 阴极移动 | | 需要 | 需要 | 需要 | 需要 |
| 注: 1. SS-820, 821, 浙江黄岩化学厂; NSR-南京曙光化工厂; PAS-0, 北京广播器材厂; FS-1, 上海通信设备厂; 2. 混合光亮剂: OP-21 400mL, 甲醛 100mL, 苯叉丙酮 50g, 对二氨基二苯甲烷 25g, 乙醇加至 1L | | | | | |

(二) 镀后处理

镀件的清洗和钝化处理对可焊性镀层显得更为重要，对焊接性和抗氧化性都有很大影响。可焊性镀层常用的后处理方法有三种。

(1) 浸稀硫酸-清水洗-热水洗-专用清洗剂(温度 70℃，1min-2min)-清洗。

(2) 去离子水洗-浸三氟二氯乙烯-浸 0.2%~2% 苯骈三氮唑溶液-清洗-热水洗。

(3) 清水洗-钝化($K_2Cr_2O_7$ ，10g/L， Na_2CO_3 20g/L，室温，1min)-热水洗-烘干(120℃ 20min)。

第三节 电镀锡镍合金

锡镍合金镀层是粉红色而略带黑色的难以变色的镀层，耐蚀性特别好，因而适合于自行车、汽车、电子等产品的应用。合金组成变化可获得从光亮青白色、粉红略带黑到光亮的黑色，而且可以做到色泽均匀一致，既可作装饰镀层代替传统的铜镍铬体系，又可作机能镀层。含锡 65%~72% 的锡镍合金结构是单一的中间相 NiSn。NiSn 相是在热平衡状态图上没有的准稳定相。镀层硬度高(HV600 以上)、耐磨性好、抗氧化变色、抗化学药品腐蚀、抗大气腐蚀等性能均优于单层镍和锡层。在锌铜、镍铁、铜锡或光亮铜、镍上施镀薄层的锡镍合金可代替装饰镀铬。该合金有良好的焊接性，可作磷青铜弹簧板、熔断器帽和接线板以及印刷电路板的导电、钎焊镀层。

自 1951 年 Parkinson 开发氟化物酸性镀液以来，曾作为专用镀液而广泛应用，该镀液分散能力好，沉积速度快，镀液成分变化对合金组成影响小，可获得组成为 Sn: Ni=65: 35 的合金。但是该镀液存在含氟量高，对环境污染重。含高氟的酸性镀液对电镀设备腐蚀严重，一般的过滤机和滚桶不能用。因镀液温度高、能耗大，酸雾挥发、劳动条件差等缺陷，因此，现在大都改用焦磷酸盐等镀液。。

(一) 氟化物镀锡镍合金的工艺规范(表 4—3—7)

表 4—3—7 氟化物镀锡镍合金的工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ | 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|-----|--------------|-----------|--------------------|-----------|
| 工艺规范 | | | | | |
| 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) | | 50 | 40 ~ 50 | 50 | 45 ~ 50 |
| 氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) | | 300 | 280 ~ 310 | 300 | 250 ~ 300 |
| 氟化氢铵(NH_4HF_2) | | 40 | 50 ~ 60 | | 50 ~ 55 |
| 氢氧化铵(NH_4OH) | | 35 | | 用氨水调 pH 值 至 2.5 | |
| 浓/mL · L ⁻¹ | | | | | |
| 氟化铵(NH_4F) | | | | | |
| 盐酸(HCl)浓/mL · L ⁻¹ | | | | 56 | 8 |
| pH 值 | | 2.5(2 ~ 2.5) | 2 ~ 2.5 | 2 ~ 2.5 | 2 ~ 2.5 |
| 温度/℃ | | 70(65 ~ 75) | 60 ~ 70 | 70 | 60 ~ 70 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | | 2 ~ 3 | 1 ~ 2 | 2 ~ 3 | 1.5 ~ 3 |
| 阳极 | | 镍锡分挂 | 镍板 | 镍板 | 镍板 |

从表 4—3—7 中镀取的锡镍合金含锡为 65%左右，镀层呈白色略带粉红色。

氟离子是络合锡离子的络合剂，而镍呈简单水化离子状态存在，故改变氟化物的浓度可调整锡合金的成分。新配槽时加 50g/L 的氯化铵可将镀层的张应力改为压应力，并可提高镀层的耐蚀性。以后可不补加。pH 值可用氨水或盐酸调整。由于锡阳极在不通电时成海绵状，故一般不用锡阳极。只挂镍板作阳极。

(二) 其他类型的锡镍合金镀液

为克服氟化物镀液的缺点，开发了焦磷酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、EDTA 钠盐以及氯化物镀液，尤以焦磷酸盐镀液应用最广泛。以上这些类型镀液的工艺规范，列于表 4—3—8。以下以焦磷酸盐镀液为例叙述主要成分和工艺参数的影响。

表 4—3—8 其他类型的锡镍合金电镀工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ / 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|------|------|-----|-------|
| 工艺规范 | | | | | |
| 焦磷酸亚锡(Sn ₂ P ₂ O ₇) | 20 | | | | |
| 氯化亚锡(SnCl ₂ · 2H ₂ O) | | 10 | 15 | | |
| 氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O) | 15 | 75 | 70 | | |
| 硫酸镍(NiSO ₄ · 6H ₂ O) | | 20 | | 45 | 150 |
| 焦磷酸钾(K ₄ P ₂ O ₇) | 200 | 250 | 280 | | |
| 柠檬酸铵((NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇) | 20 | | | | 150 |
| 蛋氨酸 | 5 | 5 | 5 | | |
| 乙二胺/mL · L ⁻¹ | | | 15 | | |
| 锡酸钠(Na ₂ SnO ₃) | | | | 40 | |
| 酒石酸钠(Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆) | | | | 12 | |
| EDTA 四钠盐 | | | | 75 | |
| 硫酸亚锡(SnSO ₄) | | | | | 40 |
| 氨基磺酸钠(H ₂ NSO ₃ Na) | | | | | 70 |
| 间苯二酚 | | | | | 10 |
| pH 值 | 8.5 | 8.5 | 9.5 | 12 | 4 |
| 温度/℃ | 50 | 50 | 60 | 70 | 40 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | 2 | 2 | 3 | 1.5 | 3~4 |
| 阳极 | 镍板 | 镍板 | 镍板 | 石墨 | 镍板 |
| 外观 | 不锈钢色 | 黑色光亮 | 黑色光亮 | 青白色 | 白色带粉红 |

1. 镀液中金属浓度比的影响

金属离子浓度之变化对合金成分影响不很明显。镀液中锡离子占总浓度 20% (摩尔比) 时合金硬度值最高。镀液中锡浓度占总浓度 30%~50% 时镀层内应力最大。这是由于生成 NiSn 准稳定相之故。锡含量占总浓度 30%~50% 时镀层结晶细致。当锡含量低时镀层表面有小瘤包。浓度过高镀层结晶也变粗。

2. 络合剂焦磷酸盐的影响

在焦磷酸盐镀液中加入仅-氨基酸类的化合物才能获得锡镍合金, 例如不加蛋氨酸, 镀层几乎全是锡, 硬度和内应力也很低, 镀层粗糙。尽管焦磷酸盐是主络合剂, 但对合金成分几乎没有什么影响。研究合金电镀的极化曲线表明, 在焦磷酸盐镀液中加入蛋氨酸时镍的极化曲线向正方向移动, 这样就有利于同锡发生共沉积。

3. pH 值的影响

pH 值对合金成分和镀层性能的影响是不相同的。当 pH 值<7 镍与锡难以共析, 只有锡优先析出, 镀层粗糙; pH 值>9 以上镍离子也难以还原。镀液的 pH 值宜在 8~9 之间, 这时镀层硬度为 HV500。这种镀液缓冲性好, pH 值相当稳定。

4. 电流密度的影响

在无搅拌下, 电流密度高时镀层粗糙且呈暗灰色; 随电流密度升高锡含量降低, 但通过搅拌可提高镀层中的锡含量, 这是由于锡离子比镍离子优先析出, 通过搅拌使阴极附近的锡离子得到迅速补充之故。

5. 温度的影响

温度对镀液和镀层的影响均很小, 当温度低时镍稍增加, 在较高温度下锡含量稍增加。

(三) 装饰性黑色锡镍合金和黑锡镍铜合金

以枪黑色为代表的黑色合金镀层主要是黑锡镍或黑锡镍铜，改变 Sn、Ni、Cu 二元或三元合金元素浓度摩尔比，例如 Sn：Ni：Cu=(0.5~1.5)mol：(0.5~1.5)mol：(0.01~0.1)mol，加入发黑剂含硫含氮化合物如巯基丙氨酸、均胱氨酸、含硫氨基酸等，能得到似黑非黑，发出幽幽冷光的黑珍珠、枪黑色等。在合金中少量铜的介入使色调更迷人，硬度也更高(HV=500MPa~700MPa)。这种黑色调深受人们喜爱，广泛用于日用五金、自行车、灯具、首饰等装饰。

1. 电镀黑锡镍(枪黑色)工艺规范

配方 1 焦磷酸盐镀光亮黑锡镍合金

焦磷酸钾(K₄P₂O₇) 200g/L—250g/L 温度 40℃~45℃
枪黑色电镀 A 盐 20g/L~30g/L 阴极电流密度 0.1A/dm²—2A/dm²
枪黑色电镀 B 剂 20mL/L~40mL/L 阳极 石墨
枪黑色稳定剂 0.2mL/L—0.4mL/L 电镀时间 1min—2min
pH 值(用醋酸或氢氧化钾调)8.5~9.5

注：枪黑色电镀 A 盐、B 剂，稳定剂，武汉风帆电镀技术有限公司研制。

配方 2 氰化物镀枪色

枪黑盐 SN-1 45g/L~60g/L 电压 2.5V~3.5V
氰化钠 45g/L~60g/L 阳极 不锈钢
温度 68℃~73℃ 时间 2min~3min

注：SN-1、SN-2 调整剂，广州电器科学研究院金属防护研究所研制。

(1)配制方法(以配方 1 为例)。用总体积 1/2 的水溶解焦磷酸钾，加热至 50℃充分搅拌。将 A 盐在搅拌下慢慢加入焦磷酸钾液中直至完全溶解。将溶液稀至总体积，在 40%~50%下，加活性炭 1g/L，搅拌后静置 24h 过滤。在搅拌下加入 B 剂，电解数小时即可试镀。

(2)注意事项。

①定期分析焦磷酸盐，按通过的电量补加 A 盐和 B 剂，每 1000A·h 消耗 A 盐补加剂 4kg，B 剂 2kg，可镀 800m²镀件。

②欲得光亮均匀的黑色，首先底层光亮镍必须很平滑光亮。

③pH 值不得低于 8.5，防止焦磷酸盐水解；pH 值也不宜高于 9.5，防止镍层钝化影响结合力。

④镀后要钝化(CrO₃，50g/L 温度 20℃~30℃)。

(3)常见故障及纠正方法(见表 4—3—9)。

表 4—3—9 电镀黑锡镍合金故障及纠正方法

| 故障现象 | 可能产生的原因 | 纠正方法 |
|----------------|---|--|
| 色 浅 | (1)温度过低； (2)A 盐过低 | (1)提高温度； (2)补充 |
| 黑色不均匀 光亮区狭窄 | (1)B 剂不足； (2)焦磷酸钾不足； (3)pH 值过低； (4)稳定剂不足 | (1)补加 B 剂； (2)按分析补充； (3)调整 pH 值； (4)补加稳定剂 |
| 有条纹 | (1)金属杂质多； (2)B 剂不足； (3)稳定剂不足 | (1)低电流密度电解； (2)补加； (3)补加 |

2. 电镀珍珠镍工艺规范(见表 4—3—10)

表 4—3—10 电镀珍珠镍工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ | 配 方 | 黑 珍 珠 镍 | 亮 珍 珠 镍 | 暗 珍 珠 镍 |
|--|-----|-----------|---|---|
| 工艺规范 | | | | |
| 硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O) | | 30 | 350 ~ 450 | 350 ~ 450 |
| 硫酸镁(或硫酸钠) | | 50 | NiCl ₂ · 6H ₂ O 30 ~ 35 | NiCl ₂ · 6H ₂ O 30 ~ 35 |
| BG - 1/mL · L ⁻¹ | | 50 | H ₃ BO ₃ 30 ~ 40 | H ₃ BO ₃ 30 ~ 40 |
| BG - 2 | | 25 | | |
| NS - 61A/mL · L ⁻¹ | | | 4 ~ 6 | 0.5 ~ 1 |
| NS - 61B/mL · L ⁻¹ | | | 10 | 10 |
| NS - 62/mL · L ⁻¹ | | | 5 ~ 6 | 5 ~ 6 |
| pH 值 | | 5.5 ~ 6.5 | 4.1 | 4.1 |
| 电流密度/A · dm ⁻² | | 0.5 ~ 1.0 | 4 ~ 6 | 4 ~ 6 |
| 温度/℃ | | 25 ~ 35 | 45 ~ 55 | 45 ~ 55 |
| 时间/min | | 1 ~ 5 | 10 左右 | 10 左右 |
| 阴极移动 | | | 1.5m/min | 1.5m/min |
| 阳极/阴极面积 | | | 2:1 ~ 3:1 | 2:1 ~ 3:1 |
| 阳极 | | 镍和碳精板合用 | | |
| 研制生产单位 | | 上海长征电镀厂 | 广州电器科学研究院金属防护研究所 | |

第四节 电镀锡钴合金

锡钴合金镀层色泽近似于铬镀层,所以也常用于代铬。合金中随钴含量变化色泽亦不同:钴小于 20%呈白色光亮;钴为 20%左右近似于铬的青白色;钴大于 30%就成暗黑色镀层。

光亮锡钴合金具有如下特征:

(1)光亮镍上镀 0.2 μm 厚的铬,反射率为 100%的话,同厚度的锡钴合金反射率为 80%~90%。

(2)在黄铜上镀 5 μm 厚的锡钴合金,硬度为 HV300~HV450。弯曲 90。不起皮,硬度和耐磨性不如铬。

(3)铁基上镀 10 μm 光亮镍,再镀 0.2 μm 的锡钴合金,在大气中不生锈、不变色,镀后经钝化处理耐蚀性进一步提高。

在一些硬度和耐磨要求不很高的制品上用锡钴代铬是合理的,尤其是小零件和复杂件可以滚镀和挂镀,镀液分散能力和覆盖能力优良,用以代铬可大大提高产品的合格率。

锡钴合金镀层与铬镀层基本性能的比较,列于表 4—3—11。

表 4—3—11 锡钴镀层与铬镀层的比较

| 项 目 | 镀 层 类 别 | | | 项 目 | 镀 层 类 别 | | |
|------|------------------------|------------------------|-----|-------|------------------------|------------------------|-----|
| | Sn: Co = 80: 20 铬色调 | Sn: Co = 60: 40 黑色调 | 铬镀层 | | Sn: Co = 80: 20 铬色调 | Sn: Co = 60: 40 黑色调 | 铬镀层 |
| 硝酸 | 良 | 良 | 良 | 硬度/HV | 500 | 600 | 900 |
| 硫酸 | 可 | 可 | 不可 | 磁性 | 非磁性 | 非磁性 | 非磁性 |
| 盐酸 | 不可 | 不可 | 不可 | 耐热性 | 250℃以下无变化 | 同左 | 良 |
| 耐变色性 | 良 | 可 | 良 | | | | |

镀锡钴合金镀液有焦磷酸盐型、锡酸钠型、氟化物型和有机酸型等,工业上应用最多的是前两种。

1. 锡钴合金电镀工艺规范(见表 4—3—12)

表 4—3—12 电镀锡钴合金的工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ 工艺规范 | 类 型 | 焦磷酸盐型 | | 锡 酸 钠 型 |
|--|-----|-----------|---------|--------------------------|
| | | 1 | 2 | |
| 氯化钴 (CoCl ₂) | | 15 ~ 50 | 30 | 6 ~ 10 |
| 氯化亚锡 (SnCl ₂ · 2H ₂ O) | | 15 ~ 50 | | |
| 锡酸钠 (Na ₂ SnO ₃) | | | | 60 ~ 70 |
| 焦磷酸钾 (K ₄ P ₂ O ₇) | | 200 ~ 300 | 250 | 150 ~ 200 |
| 焦磷酸亚锡 (Sn ₂ P ₂ O ₇) | | | 15 | |
| 聚乙烯亚胺 (相对分子质量 3000 以上) | | 10 ~ 30 | | |
| 乙烯乙醇 | | 1 ~ 10 | | |
| 氨水 (NH ₄ OH)/mL · L ⁻¹ | | | 70 | |
| 甘氨酸/mL · L ⁻¹ | | | 10 | |
| EDTA 二钠盐 | | | | 10 ~ 15 |
| 酒石酸钾钠 | | | | 15 ~ 20 |
| 温度/℃ | | 55 | 55 | |
| pH 值 | | 8 ~ 9 | 10 | 10 ~ 11 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | | 0.3 ~ 1 | 0.5 ~ 2 | 150 A/桶 ~ 170 A/桶或 1 ~ 2 |
| 阳极 | | 石墨 | 石墨 | 石墨 |
| 阴极移动 | | 需要 | 需要 | 需要 |
| 镀层含锡/% | | 70 ~ 80 | 80 | 80 |

2. 两种镀液的特点和操作注意事项

焦磷酸盐镀液具有优良的分散能力,可获得色泽均匀一致的代铬镀层,适合于滚镀和挂镀。操作中注意:锡盐浓度高镀层发白,反之钴多则发黑。该镀液二价锡易氧化,采用石墨阳极则更甚,应经常加双氧水处理。要特别防止铜杂质的污染。该镀液工作电流密度不宽,一般用 0.7(A / dm²), 1(A / dm²)时沉积速度为 0.15 μm / min,一般产品镀 1 min~5min。

以锡酸钠作主盐的镀液,镀液稳定,不存在亚锡氧化问题,锡、钴盐含量对色泽的影响与焦磷酸盐镀液相同。必须控制 pH 值>10,防止 pH 值降低而产生氧化锡沉淀;金属杂质影响不明显,但有机杂质影响大,经常用活性炭处理过滤。

3. 锡钴合金镀后钝化处理的工艺规范(见表 4—3—13)

表 4—3—13 锡钴合金镀层钝化工艺规范

| 名 称 | 化 学 法 | 电 解 法 |
|---|---------|--------------|
| 重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)/g · L ⁻¹ | | 12 ~ 15 |
| 铬酐 (CrO ₃)/g · L ⁻¹ | 40 ~ 60 | |
| 氢氧化钠 (NaOH)/g · L ⁻¹ | | 调 pH 值至 12.5 |
| 醋酸/mL · L ⁻¹ | 2 ~ 5 | |
| 温度/℃ | 室温 | 60 ~ 90 |
| 阴极电解/A · dm ⁻² | | 0.2 ~ 0.5 |
| 钝化时间/s | 30 ~ 60 | 20 ~ 40 |
| 注:电解钝化效果优于化学钝化 | | |

第五节 电镀锡钴锌合金

锡钴锌合金外观比锡钴更酷似铬镀层,耐蚀性与光亮度可与铬层媲美,分散能力和覆盖能力好,便于滚镀。凡对硬度无特殊要求的轻工产品均可用此合金代铬。

(一) 电镀锡钴锌工艺规范

氯化亚锡 (SnCl₂) 20g/L~30g/L 代铬稳定剂 2g / L~8g / L

| | | | |
|---|-------------------|--------|---|
| 氯化钴 (CoCl_2) | 8g / L~12g / L | pH 值 | 8. 5~9. 5 |
| 氯化锌 (ZnCl_2) | 2g / L~5g / L | 温度 | 20℃~45℃ |
| 焦磷酸钾 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) | 220g / L~300g / L | 阴极电流密度 | 0. 1A / dm^2 ~1A / dm^2 |
| 代铬-90 添加剂 (RC-90) | 20mL / L~30mL / L | 阳极 | 纯锡板 (部分锌板为加快镀层钝化过程) |

注：1 镀后需在 1%浓度的重铬酸钠溶液中浸渍，代铬-90 武汉风帆电镀技术研究所研制。

(二) 配制方法

(1) 在槽中加总体积 1 / 2 的水加热溶解焦磷酸钾；将氯化亚锡慢慢加入溶液内，搅拌至完全溶解；将氯化钴、氯化锌加入槽中搅溶，稀至总体积。

(2) 加入代铬稳定剂和代铬-90 添加剂搅匀，电解数小时即可试镀。

(三) 维护管理注意事项

(1) 代铬稳定剂可不加，如因水质不良开槽用时出现低区发雾，加入代铬稳定剂后即消除。

(2) 镀液稳定性好，主成分按分析结果补充。代铬-90 按 1000A · h 补加 150mL / L~200mL / L。

(3) pH 值一定要控制在 8. 5—9. 5 之间，过低焦磷酸钾水解；过高镀液易变浑，pH 值用醋酸或氢氧化钾调整。

(4) 钴含量对镀层性能影响较大，故调整时要严格控制其含量。

(5) 镀层外观偏暗时往往是氯化亚锡偏低或氯化钴偏高或偏低。适当提高温度即可消除此故障。

(6) 阳极用 0 号锡板，另加总面积 5%的锌板，阳阴极面积比为 2：1。

(四) 钝化

| | |
|------|----------------|
| 重铬酸钠 | 8g / L~10g / L |
| 时间 | 1min~2min |
| pH 值 | 3~5 |
| 温度 | 室温 |

第六节 电镀锡锌合金

锡锌合金镀层对钢铁基体来说是阳极性镀层，具有电化学保护作用。锡锌合金有似银一样的外观，是理想的代镉镀层，具有优异的耐蚀性和抗冲击性。各种大气腐蚀和人工加速腐蚀试验结果表明：在大气中除海岸地区外，耐蚀性均比镉镀层优良；在盐雾试验中优于锌，与镉相当；工业环境气体试验中耐蚀性超过锌和镉。锡锌合金还具有其他许多优良功能：①含锡 75%~85%的锡锌合金钎焊性良好，经钝化后，长时间放置其性能不变；②接触电阻低；③不易产生“长毛”现象；④镀层柔软，与基体结合力好，容易点焊，镀后加工性好；⑤在与铝零件接触的条件下，不容易形成腐蚀电偶。

含锌量为 20%~30% (质量分数) 的锡锌合金镀层耐蚀性最高。锡锌合金镀层结晶细致，无孔隙，在二氧化硫气氛中，也具有优良的耐蚀性。镀层经铬酸盐钝化处理，可进一步提高其耐蚀性，但含高锡量的合金镀层钝化比较困难。

由于锡锌合金镀层具有诸多优良的特性，既可用作防护性镀层，又可用作功能性镀层，具有广泛的用途，常用于电气、电子产品，汽车、飞机零件，工具和紧固件。

早先锡锌合金都是从氰化物-锡酸盐镀液中电沉积得到的，20 世纪 60 年代后相继开发了柠檬酸盐、焦磷酸盐、葡萄糖酸盐和氟硼酸盐等镀液。

一、氰化物电镀锡锌合金

采用氰化物镀液电镀锡锌合金成分稳定，镀液分散能力好，容易维护。

(一)合金电镀工艺规范

氰化物电镀锡锌合金工艺规范见表 4—3—14。

表 4—3—14 氰化物体系锡锌合金电镀工艺规范

| 含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 工艺规范 | 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4(滚镀用) | 5 |
|--|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 锡酸钾(K_2SnO_3) | | 50 ~ 100 | | 120 | 94 | |
| 锡酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) | | | 50 ~ 100 | | | 72 |
| 氰化锌[$\text{Zn}(\text{CN})_2$] | | | | 9 | 15 | 12.5 |
| 氧化锌(ZnO) | | 3 ~ 15 | 3 ~ 15 | | | |
| 氰化钾(KCN) | | 20 ~ 60 | 20 ~ 60 | 30 | 34 | |
| 氰化钠(NaCN) | | | | | | 30 |
| 氢氧化钾(KOH) | | 4 ~ 12 | 3 ~ 14 | 6.8 | 11 | |
| 氢氧化钠(NaOH) | | | | | | 10 |
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | | 60 ~ 75 | 60 ~ 75 | 65 | 65 ± 2 | 65 |
| 阴极电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ | | 1 ~ 3 | 1 ~ 3 | 2 ~ 3 | 0.5 ~ 1.5 | 1 ~ 3 |
| 阳极(合金) | | Sn - Zn(25%) | Sn - Zn(25%) | Sn - Zn(25%) | Sn - Zn(25%) | Sn - Zn(25%) |
| 镀层含锡量/% | | 70 ~ 80 | 70 ~ 80 | 80 | 75 ~ 85 | 80 |

(二)镀液成分和工艺规范的影响

1. 主盐

通常使用锡酸钾或锡酸钠以提供 Sn^{4+} ，用氰化锌或氧化锌提供 Zn^{2+} 。由于镀液中的锡比锌难以沉积，所以镀液中 Sn^{4+} 的含量必须远大于 Zn^{2+} 的含量。随镀液中含锡量的增加，镀层中含锡量上升。

2. 氢氧化钾(钠)

随着镀液中氢氧化钾(钠)含量的增加，镀层含锌量增加。当氢氧化钠含量在 $8\text{g/L} \sim 12\text{g/L}$ 范围内变化时，镀层含锌量比较稳定，含锌量大致在 25% (质量分数) 左右。氢氧化钠(钾)含量过高或过低时，镀层含锌量都将随氢氧化钠(钾)含量的增加而迅速增加。

3. 氰化钾(钠)

CN 一是 Zn^{2+} 的络合剂，因此，氰化物含量过低时，使锌沉积时的阴极极化降低，并降低分散能力和覆盖能力，使镀层结晶粗糙。游离氰化物过低时，对镀层组成有一定的影响。在正常情况下，镀液中的锡和锌的含量每周调整一次即可，氰化物和氢氧化物最好每天进行分析调整。

4. 工作温度

随着镀液温度的升高，镀层含锡量增加。镀液温度不宜过高，超过 70°C 就会剧烈分解，严重污染环境。若温度过低，则电流效率下降很多，温度最好控制在 65°C 左右。

5. 阴极电流密度

随着电流密度的提高，镀层含锌量减少。对于碱性氰化物来说，电流密度对镀层成分含量的影响较小，但也必须注意尽量控制在工艺范围之内。

6. 阳极

锡锌合金阳极可采用与镀层相同组分的锡锌合金阳极。对于多数电镀部件来说，电镀锡锌合金能够保证镀层厚度和组成的均匀性，但对于有深孔的部件，则内孔镀层含锌量下降，耐蚀性降低，此时需采用象形阳极。

在氰化物镀液中，为了使锡以 Sn^{4+} 的形式溶解防止 Sn^{2+} 的增加，阳极需保持半钝化状态，为此通常需对阳极进行预处理。先将阳极浸在镀液中，然后阴极带电入槽，电解一段时间，

电解的槽压比正常电压高 2V 左右，这样就可以在阳极上形成一层阳极膜。在表面成膜后，阳极外观有显著变化，变成暗绿色或暗褐色。当阳极使用时间较长时，表面为黑色，其膜成为残渣进入溶液，它会降低镀层质量。这时需取出阳极，去掉残渣，然后按上述方法进行处理后再使用。电镀过程中，阳极逐渐变小，应及时更换。一般要求阳极面积为阴极面积的 1.5 倍~2.0 倍。

二、无氰电镀锡锌合金

(一) 柠檬酸盐电镀锡锌合金

在无氰电镀锡锌合金工艺中，柠檬酸盐电镀液应用得比较多。该镀液比较稳定，镀层中锡锌含量比较容易控制。柠檬酸盐电镀锡锌合金的工艺规范见表 4—3—15。

表 4—3—15 工艺中使用柠檬酸或其盐为络合剂，配合辅助络合剂(酒石酸及铵盐)一同使用。若络合剂含量增加，合金镀层中锌含量增加；络合剂含量过低时，镀层中锌含量降低，且镀液的分散能力和覆盖能力下降。

为了使镀液中的 Sn^{2+} 较长期地稳定存在，必须在镀液中加入稳定剂。通常可采用两种方法：一是在镀液中加入辅助络合剂，如抗坏血酸、苯酚、间苯二酚、甲苯磺酸、酒石酸、苹果酸、乙醇酸、乳酸、羟基乙酸及其盐(钠盐、钾盐或铵盐等)；二是加入还原剂，如维生素以及分子结构中含有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 及多-OH 基团的化合物等。

表 4—3—15 柠檬酸盐电镀锡锌合金工艺规范

| 含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 工艺规范 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 硫酸亚锡 (SnSO_4) | 35 | 38 | 28 | 110 |
| 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | 32 | 36 | 24 | 110 |
| 柠檬酸 ($\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$) (或钠盐) | 80 | | | 30 |
| 柠檬酸铵 [(NH_4) ₃ $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_7$] | | 110 | 90 | |
| 葡萄糖酸盐 | | | | 20 |
| 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) | 25 | | | |
| 酒石酸铵 [(NH_4) ₂ $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$] | | | 5 | |
| 硫酸铵 [(NH_4) ₂ SO_4] | 60 | 70 | | |
| 磷酸铵 [(NH_4) ₃ PO_4] | | | 80 | |
| 琥珀酸 | | | 10 | |
| 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30%) / $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ | 72 | 调 pH 值 | 80 | |
| 光亮剂 / $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ | 8 | 8 | 8 | 明胶 15g/L |
| pH 值 | 6~7 | 5~6 | 5.8 | 4.5 |
| 温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 15~25 | 10~40 | 15~25 | 20~35 |
| 阴极电流密度 / $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ | 1~3 | 0.5~3.0 | 1~3 | 1.5 |
| 阳极 | 含锌 25% 合金 | 含锌 25% 合金 | 含锌 25% 合金 | 含锌 25% 合金 |

为了得到结晶细致、平整和光亮的锡锌合金镀层，还必须加入光亮剂。柠檬酸盐体系中使用的光亮剂比较多，如明胶和蛋白胨等有机物以及其他有机物，也可用氧乙烯聚合物和乙烯基乙二醇或丙三醇与环氧的反应产物组成的可溶性混合物，还要加入适量的醛类化合物，如胡椒醛、香草醛等作为次级光亮剂。

(二) 焦磷酸盐电镀锡锌合金

焦磷酸盐电镀锡锌合金的工艺规范见表 4—3—16。

表 4—3—16 焦磷酸盐电镀锡锌合金工艺规范

| 含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 工艺规范 | 配 方 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|---------|---------|-------|-------|---------|
| 焦磷酸亚锡($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) | | 21 | | 21 | 28 |
| 焦磷酸锌($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) | | 37 | | | 50 |
| 硫酸亚锡(SnSO_4) | | | 20 | | |
| 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | | | 15 | 88 | |
| 焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) | | 200 | 150 | 264 | 125 |
| 添加剂/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ | 明胶 1g/L | | 2 | | 明胶 1g/L |
| pH 值 | | 9.2 | 6~8 | 8~9 | |
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | | 60 | 25 | 20~40 | 20~35 |
| 阴极电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ | | 0.6~1.5 | 1~1.5 | 2.0 | 2.5 |
| 镀层含锌量/% | | — | 25 | 12 | 28 |

镀液中，焦磷酸亚锡(或硫酸亚锡)和焦磷酸锌(或硫酸锌)为主盐；焦磷酸钾是络合剂，还起导电盐的作用；明胶等为添加剂。

该镀液的分散能力好，镀层含锌量受电流密度的影响比较大，使用的电流密度范围比较窄。镀液 pH 值发生变化，焦磷酸盐易水解，产生正磷酸，长期使用后，由于正磷酸的积累，易产生沉淀，使镀液不稳定，维护困难。

(三) 氟硼酸盐电镀锡锌合金

氟硼酸盐电镀锡锌合金的工艺规范见表 4—3—17。

表 4—3—17 氟硼酸盐电镀锡锌合金工艺规范

| 含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 工艺规范 | 配 方 | 1 | 2 | 3 |
|---|-----|---------------|-----|---------|
| 氟硼酸锌 $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2]$ | | 46% 液 66 mL/L | 28 | 100 |
| 氟硼酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$ | | 41% 液 288mL/L | 82 | 40 |
| 氟硼酸(HBF_4 , 43%) | | 60mL/L | 150 | |
| 氟硼酸铵(NH_4BF_4) | | 50 | | |
| 硼酸(H_3BO_3) | | 20 | | |
| 甲醛(HCHO , 36%)/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ | | | 10 | |
| 明胶 | | 3 | | |
| 咖啡因 | | 2 | | |
| 对苯酚磺酸钠 | | 2 | | |
| 醛胺化合物/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ | | | 50 | |
| 聚乙二醇 | | | | 2 |
| pH 值 | | 2.5 | | 1.5~2.5 |
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | | 室温 | 室温 | 室温 |
| 阴极电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ | | 2.7 | 3.0 | 15 |
| 镀层含锌量/% | | 25 | 30 | 15 |

表 4—3—17 中所列的工艺 1 中，随着镀液中含锡量的增加、电流密度的提高及温度的降低，镀层中含锌量下降；温度过高或镀液中含锡量下降，会使镀层结晶粗糙。在工艺 2 中能得到光亮锡锌合金镀层，镀层表面平整，孔隙少，抗污染能力强。使用工艺 3 时，可得到含锡量为 85% 左右的锡锌合金镀层，多用于防护性镀层。

由于含氟化合物具有较大的毒性和腐蚀性，对环境有污染，且处理较麻烦，这是氟硼酸盐体系的主要缺点。

三、锡锌合金镀层的钝化处理

锡锌合金镀层的钝化处理相对较难，需用专门的钝化工艺。表 4—3—18 列出了用于锡锌合金镀层钝化的各种工艺。

锡锌合金镀层经铬酸盐钝化后可得到比较鲜艳的彩虹色钝化膜，外观均匀致密。若钝化后再经 60℃~65℃老化 15min~20min，可使钝化膜硬化，并提高膜层的结合力和耐蚀性。在钢铁件上电镀含锌量 25%左右的锡锌合金镀层 10 μm，钝化膜经中性盐雾试验 144h 未出白锈，出红锈时间超过 1000h。

经钼酸盐钝化得到的钝化膜外观呈蓝绿色，膜层较薄，耐蚀性不太好。

经钼酸盐电解钝化的钝化膜呈彩虹色，耐蚀性可通过 72h 的中性盐雾试验。

表 4—3—18 锡锌合金的钝化工艺规范

| 含量/g · L ⁻¹ 工艺规范 | 配 方 | 铬酸盐钝化 | 钼酸盐钝化 | 钼酸盐电解钝化 |
|--|-----|--------|------------|----------|
| 铬酐(CrO ₃) | | 10 ~25 | | |
| 硫酸/ mL · L ⁻¹ | | 1 ~3 | 2 ~3 | |
| 钼酸钠(Na ₂ MoO ₄) | | | 30 ~40 | 20 ~30 |
| 氯化物 | | | 3 ~5 | |
| 钨酸钠(Na ₂ WO ₄) | | | | |
| 促进剂 | | 10 ~20 | | 3 ~5 |
| pH 值(用硫酸调) | | 1 ~2 | 4 ~6 | 5.5 ~6.5 |
| 温度/ ℃ | | 20 ~50 | 20 ~40 | 20 ~40 |
| 阴极电流密度/A · dm ⁻² | | | | 0.1 ~0.4 |
| 时间/ s | | 20 ~30 | 2min ~3min | 50 ~60 |