

锡镍合金电镀工艺的研究*

冯 辉

(郑州轻工业学院)

摘 要: 本文以电化学方法对氟化物体系电镀锡镍合金的工艺进行了研究, 从实践中发现使用添加剂 T 时, 可使工艺的 pH 值范围从 4.2-4.5 增宽为 3.8-5。同时还发现镀液中含锡量大小对镀层质量也有显著影响。通过大量试验, 确定了该工艺的最佳配方及工艺条件。

关键词: 锡镍, 电镀

锡镍合金电镀层具有良好的抗腐蚀性及化学稳定性, 并且与铜、银等金属不形成金属间化合物, 因此锡镍合金电镀工艺广泛地应用于电器元件及印刷电路板的生产中。在氟化物电镀锡镍合金的工艺中, 对 pH 值条件要求非常严格, 其工艺要求的 pH 值范围为 4-4.5, 超过此范围则镀层发雾不亮, 结晶粗糙。实际生产中由于工件带进水及带出电解液, 或不断补充消耗的亚锡离子, 往往会改变电解液的 pH 值, 因此造成电解液的不稳定。1984 年, M.Carano 使用了添加剂将氟化物电镀锡镍合金电解液的 pH 值范围扩大到 4.2-4.8。本文在大量实验基础上对氟化物电镀锡镍合金电镀工艺配方及工艺条件做了进一步改进, 并在各 pH 值条件下研究了电解液各组分浓度与镀层质量的关系, 发现了使用 T 作添加剂后, 调整电解液各组分浓度, 可进一步扩大实用 pH 值范围为 3.8-5。而在 pH 下限及上限时镀层光亮, 结晶细致, 无明显夹杂及裂纹。镀层含锡量仍为 65% 左右。

1 方法与结果

在含有 5g/L 添加剂 T 条件下, 采用赫尔槽试验方法测定了不同含锡量及不同 pH 值条件下镀层的光亮范围, 并以 1.4mv/s 速度测定了不同条件电解液的慢扫描极化曲线。同时还使用 TSM-35C 电子显微镜拍摄了不同工艺条件下的镀层显微照片, 分析了镀层含锡量。

经过大量试验得出氟化物—氯化物电镀锡镍合金的最佳配方及工艺条件如下:

Ni ⁺⁺	1.05mol/L	pH	3.8-5
Sn ⁺⁺	0.11mol/L	D _k	0.5-4A/dm ²

* 收稿日期: 1989.06.02

NaF 0.59mol/L 温度(T_{em}) 60℃
 总 F⁻ 1.5mol/L 阳极 镍板
 添加剂 T 5g/L

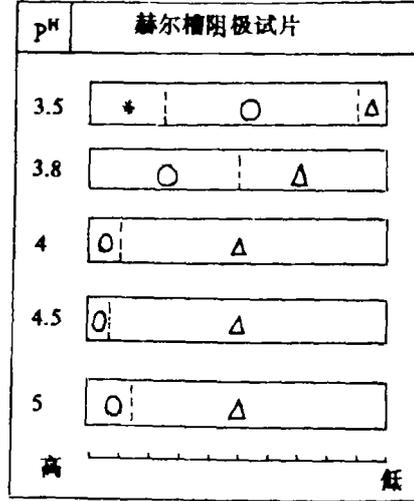
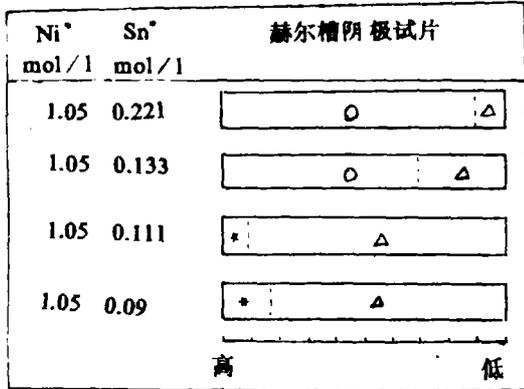
不同锡含量及不同 pH 值条件下赫尔槽试验结果如表 1、表 2。

表 1 pH=5; T_{em}=60℃; I=1A; T=5g

表 2 pH 变化时对镀层质量的影响

T_{em}=60℃; I=1A; T=5g;

Ni²⁺=1.05mol/L; Sn²⁺=0.111mol/L



注: 表中△光亮; ○有雾; * 发灰暗色。

表 3 镀层锡含量

项 目		试 样 号											
		1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2	5.1	5.2	6.1	6.2
WT%	Sn	63.21	64.05	68.93	67.03	62.67	34.30	65.24	69.02	71.36	71.35	69.49	67.38
	Ni	36.79	35.15	31.07	32.17	37.33	65.62	34.76	30.98	28.64	28.65	30.51	32.62
RT%	Sn	45.94	47.71	52.32	51.05	45.37	20.58	48.15	52.43	55.20	55.19	52.98	50.54
	Ni	54.06	52.29	47.68	48.95	54.63	79.42	51.85	47.57	44.80	44.81	47.02	49.46
相对误差	Sn	1.31	1.91	1.54	2.02	2.83	16.14	2.15	1.46	1.80	1.83	1.57	1.88
	Ni	1.31	1.73	1.55	1.90	2.27	3.70	1.79	1.50	1.95	1.94	1.64	1.78
条 件	pH	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	5.42	5.42	3.52	3.52
	时间	10分											
	Sn ²⁺	0.044	0.044	0.133	0.133	0.044	0.044	0.221	0.221	0.133	0.133	0.133	0.133

注: Sn²⁺的单位是 mol/L。

不同 pH 值条件下的阴极化曲线如图 1。TSM-35C 电子显微镜分析结果如表 3, 照片如图 2、图 3、图 4、图 5、图 6。

不同锡含量条件下电解液阴极化曲线如图 7。

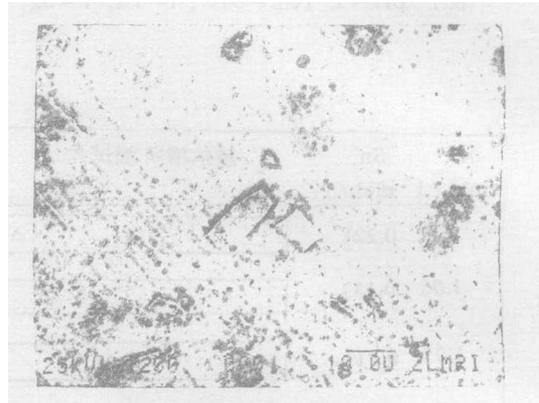
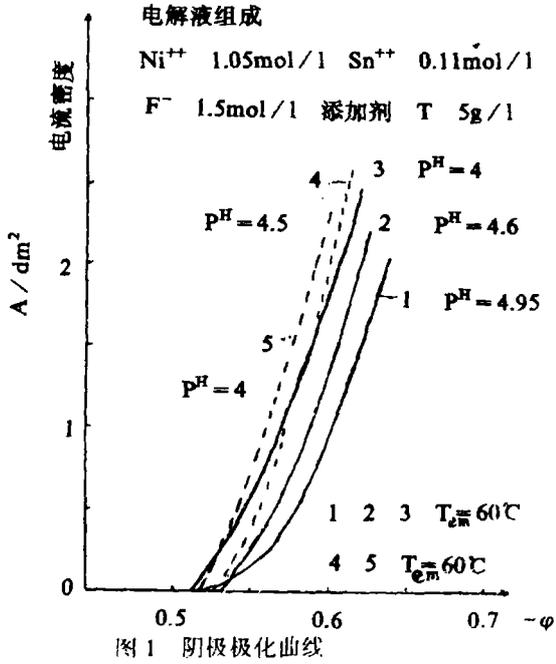


图2 pH=4.8; $Sn^{++}=0.044mol/L$

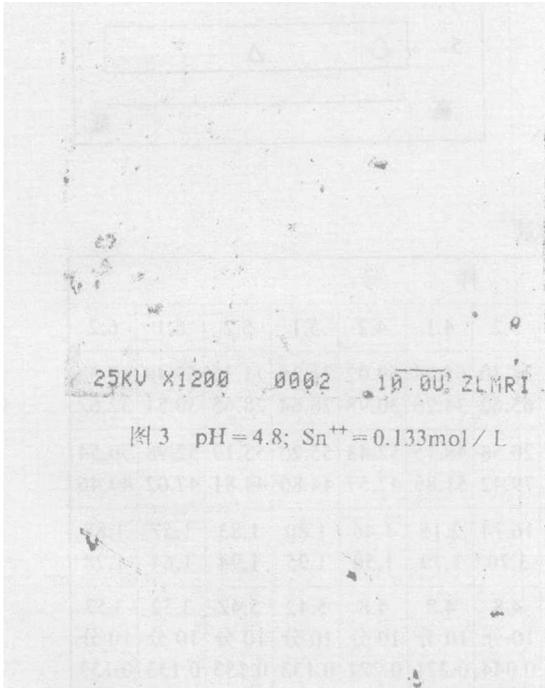


图3 pH=4.8; $Sn^{++}=0.133mol/L$

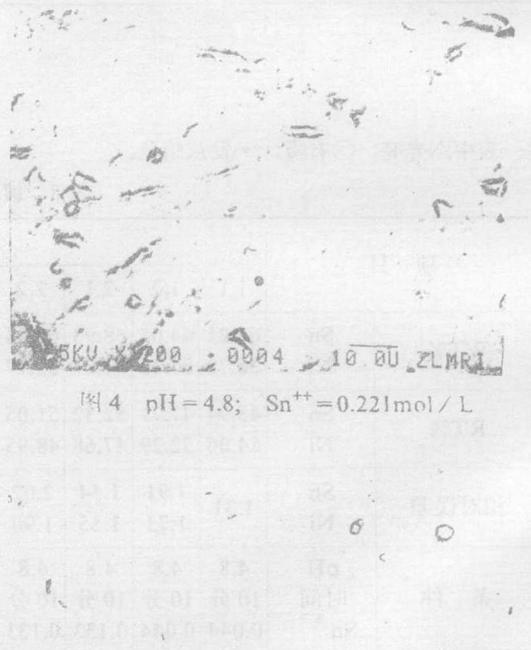


图4 pH=4.8; $Sn^{++}=0.221mol/L$

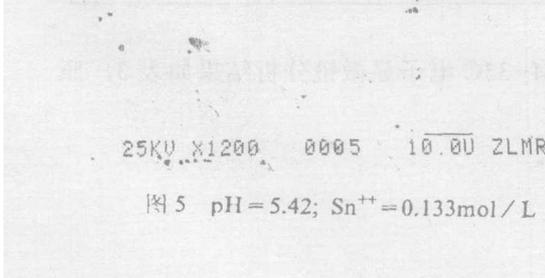


图5 pH=5.42; $Sn^{++}=0.133mol/L$

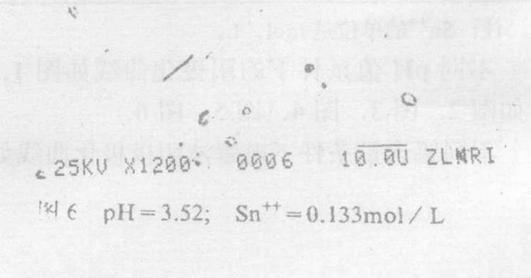


图6 pH=3.52; $Sn^{++}=0.133mol/L$

2 讨 论

2.1 添加剂的作用

氟化物锡镍合金电镀工艺不含添加剂也可获得光亮镀层。但 pH 值要求在 4.2~4.5 之间, 高于 4.5 镀层发雾, 镀液中锡、镍离子的水解度均有增加。从外观上看, 可明显观察到镀液变混浊, 当使用添加剂 T 时, 镀液在 pH 等于 5.45 时仍为清亮绿色, 在 pH 等于 5 时, 从表 1、表 2 中可以看出光亮范围较宽, 超过 5 时, 光亮范围略有下降, 但镀层已产生网状裂纹, 镀层内应力增大。添加剂 T 在镀液中与氟离子并存对金属离子有一定程度的络合作用, 因此在 pH 升高时添加剂 T 对锡、镍离子的水解有强烈的抑制作用, 当不含添加剂 T 时, 必须进一步增大氟离子含量, 以稳定锡、镍离子。由于增加氟离子含量会产生一系列的问题而不易解决, 因此加入添加剂可适汉降低氟离子含量, 但是添加剂 T 仅仅是起着一种辅助络合作用, 若进一步提高 T 的含量或进一步降低氟离子含量则都无好处。作者在大量试验的基础上认为添加剂 T 含量为 5g/L 时最佳。

2.2 阴极极化曲线:

锡镍合金电镀的阴极极化曲线与通常电镀工艺的阴极极化曲线有着不同之处。锡镍合金电镀时阴极极化越高, 镀层并非结晶越细, 而金属离子浓度越高, 也并不是阴极极化越小。在体系中, 如果不含锡离子, 镍的阴极极化较大, 但加入锡离子之后, 由于锡、镍相互作用而使合金电镀的阴极极化变小。同时还发现, 进一步增加锡含量, 极化逐步增大。这并不是违反合金电镀的基本理论, 而是随着金属离子浓度的增加, 需要更多的氟离子与之络合, 才能保证金属离子的稳定。而金属离子总量增加的同时, 其水解量也增大, 因此金属离子与络离子浓度反而变小。造成一定程度的浓度极化, 极化曲线的形状就很明显为浓差极化型。另外从表 1 中也可看出, 当锡离子含量升高时, 保持光亮区域是电流密度低端而不是高端。在表 3 中, 锡镍合金镀液中锡含量增大, 镀层中锡的含量反而变小都说明了这一点。因此以往所报导的氟化物体系电镀锡镍合金工艺配方中锡含量为 50g/L 显然是不合适的, 进一步降低锡含量将会产生明显的好作用。图 1 中的阴极极化曲线随 pH 值的升高极化增大, 其原因也是这个道理。另外对比图 4 和图 5 可以看出, 锡离子浓度高时所得镀层的金相结构与 pH 值过高时有着相似之处, 即都有一定程度的网状裂纹。

2.3 镀层的显微金相结构与工艺条件的关系:

确定工艺条件之后, 镀层的金相结构直接反映了镀层的质量, 同时也是对工艺条件的评价。从图 3、图 5、图 6 可以看出, 使用添加剂 T 以后, pH 值从 3.5 到 5.5 时结晶都比较细致。而 pH 值为 4.8 时镀层的结晶最细。在不含添加剂时, pH=4.8 时已不能镀出正

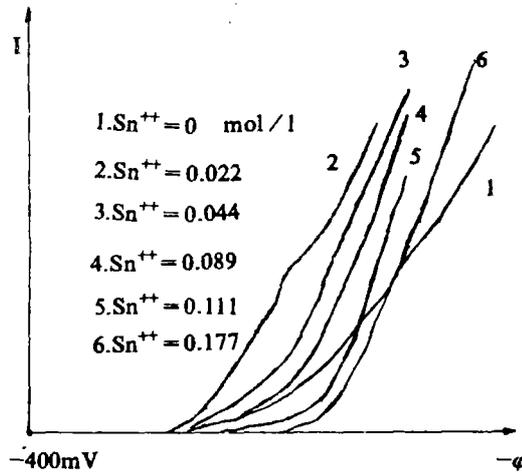


图 7 不同锡含量时的阴极极化曲线

常的镀层,同时从表 2 可知, pH 值 3.5 时,光亮范围较窄, pH 值为 5.5 时镀层内应力较大,虽然结晶细致,外观光亮,但已产生网状裂纹,因此 pH 值在 3.8 至 5 时应该是最佳的工艺条件,而不使用添加剂 T,最佳工艺条件的 pH 值范围为 4.2-4.5,显然添加剂使工艺条件中 pH 范围增大了。从图 2、图 3、图 4 可以看出,不同含锡量时镀层金相结构也有差异。图 4 反映出锡含量过高时导致了极化增大,金相结构中略有裂纹的迹象,同时也可看到还有一些夹杂物,这与 pH 值过高时所导致的阴极极化增大对镀层金相结构的影响有所不同。pH 值过高时,镀层夹杂较小,而内应力极大,以至产生了网状裂纹。含锡量过高时,内应力并不明显,但夹杂较多,其原因有待进一步研究。从表 1 中可见,锡含量较低时,光亮范围仍较宽,但此时由于极化作用小,如图 7,其结晶却不够细微,如图 2,有个别晶胞竟长成了大块,而夹杂物则明显要比含锡量高时少,因此,含锡量对镀层质量的影响也同样是不可忽略的因素。改进后的配方及工艺条件的 pH 值范围扩大,对调整含锡量引起的 pH 值变化而导致的电解液不稳定有着较好的改善,同时镀层质量也有一定的提高。

参 考 文 献

- (1) Setish K.Jalota. Tin Nickel Alloy Plating. Metal Finishing. 1986, 2: P81-85
- (2) S.M.Garte and R.P. Dichl. Tin-Alloy-Plated Contacts for Electronic Connectors. Plating and Surface Finishing. 1986, 1: P62-65
- (3) N.Parkinson. J.Electrodepositions Technical Society 27. 1951
- (4) Electroplated Tin-Nickel Alloy International Tin Research Institute Publish No. 235
- (5) H.Enomoto and A.Nakagawa. Metal Finishing. 1978, 8: P34
- (6) M.Carano. Printed Circuit Fabricate. 1984,7: P7
- (7) 沈宁一. 合金电镀. 中国工业出版社
- (8) 沈锡宽. 印制电路技术. 科学出版社

Study of Tin-Nickel Alloy Plating Technology

Feng Hui

(ZhengZhou Light Industrial College)

Abstract: This paper has studied technology of the Tin-Nickel alloy plating of F system: From experiments we found that the pH range of the technology may be extended from 4.2-4.5 to 3.8-5 when used additive T, at the same time and that stannous tin content of the electrolyte have influenced on quality of coating obviously.

Keywords: Tin-Nickel, plating