

# 硫酸根对甲基磺酸体系镀锡液性能的影响

黎德育<sup>1</sup>, 李曜<sup>1</sup>, 沈鹏杰<sup>2</sup>, 王振文<sup>2</sup>, 王熙禹<sup>1</sup>, 孔德龙<sup>1</sup>, 李宁<sup>1</sup>, WU Gang<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001; 2. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063200; 3. Department of Chemical and Biological Engineering, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, New York 14260, USA)

**摘要:** **目的** 从镀层的耐蚀性能、电化学行为、镀液稳定性三个层面分析硫酸根对甲基磺酸体系镀锡的影响, 探究在不影响镀液性能的条件下, 硫酸根在甲基磺酸镀锡液中的最大浓度范围。**方法** 通过盐雾实验和电化学测试探究硫酸根对镀锡板耐蚀性能的影响, 通过电化学测试研究了硫酸根在甲基磺酸镀锡过程中的电化学行为, 通过可见分光光度计和 zeta 电位仪分析硫酸根对镀液稳定性的影响。**结果** 镀液中硫酸根质量浓度在 5 g/L 时, 镀层的耐蚀性能最好, 但硫酸根质量浓度高于 10 g/L 时, 镀层耐蚀性呈下降趋势。在锡沉积过程中, 硫酸根离子的存在会增大锡沉积的阴极极化, 当镀液中的硫酸根质量浓度达到 60 g/L 时, 阴极极化不再显著增加。透过率随时间变化的曲线表明, 当 MSA 和甲基磺酸混合溶液中不存在硫酸根时, 溶液的氧化速度较慢, 溶液透光率经过 196 h 后由 99% 下降为 86%。硫酸根的加入会使镀液的氧化速率加快, 当溶液中硫酸根质量浓度分别为 20、40、60、80 g/L 时, 196 h 后, 透光率分别下降至 15%、66%、63%、20%。硫酸根的加入, 也会改变溶液的 zeta 电位, 使胶粒由荷正电变为荷负电。**结论** 当镀液中硫酸根质量浓度超过 10 g/L 时, 镀锡层的耐蚀性能下降。硫酸根能够增大锡沉积的阴极极化, 加速锡离子的氧化; 此外, 硫酸根还会吸附在锡胶粒表面, 使添加剂浊点降低。

**关键词:** 镀锡; 硫酸根; 甲基磺酸体系; 耐蚀性; 硫酸根吸附; 浊点

**中图分类号:** TQ153.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0233-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.033

## Effect of Sulfate on Performance of Tin-plating Solution of Methanesulfonic Acid System

LI De-yu<sup>1</sup>, LI Yao<sup>1</sup>, SHEN Peng-jie<sup>2</sup>, WANG Zhen-wen<sup>2</sup>, WANG Xi-yu<sup>1</sup>,  
KONG De-long<sup>1</sup>, LI Ning<sup>1</sup>, WU Gang<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Shougang Jingtang Iron and Steel Co. Ltd, Tangshan 063200, China; 3. Department of Chemical and Biological Engineering, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, New York 14260, USA)

**ABSTRACT:** The work aims to analyze the effects of sulfate on the tin plating of the sulfate-p-toluenesulfonic acid system from corrosion resistance and electrochemical behavior of plating and stability of plating solution and investigate the maximum concentration range of sulfate in the methanesulfonic acid plating solution without affecting the performance of the plating solution.

收稿日期: 2018-05-28; 修订日期: 2018-07-05

Received: 2018-05-28; Revised: 2018-07-05

作者简介: 李曜 (1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面处理和金属防腐。

**Biography:** LI Yao (1991—), Male, Master, Research focus: surface treatment and metal anti-corrosion.

通讯作者: 黎德育 (1976—), 博士, 讲师, 主要研究方向为表面处理和腐蚀防护。邮箱: lideyu@hit.edu.cn

**Corresponding author:** LI De-yu (1976—), Ph. D., Lecturer, Research focus: surface treatment and corrosion protection. E-mail: lideyu@hit.edu.cn

The effect of sulfate on the corrosion resistance of tinplate was investigated by salt spray experiments and electrochemical tests. The electrochemical behavior of sulfate in tin plating with methanesulfonic acid was studied by electrochemical tests and the visible light spectrophotometer and zeta potentiometer were used to analyze the effect of sulfate on stability of tin plating solution. From the test results, with the increase of the sulfate concentration in the bath, the corrosion resistance of the coating was the best at 5 g/L. When the concentration of sulfate was higher than 10 g/L, the sulfate concentration tended to decrease. During the deposition of tin, the sulfate ions increased the cathodic polarization of tin deposition. When the concentration of sulfate in the bath reached 60 g/L, the cathodic polarization curve did not increase significantly. From the curve of light transmittance over time, when there was no sulfate in the mixed solution of MSA and methanesulfonic acid, the oxidation rate of the solution was slow, and the solution light transmittance decreased from 99% to 86% after 196 h. The oxidation rate of bath could be accelerated when the concentration of sulfate in the solution was 20, 40, 60 and 80 g/L, respectively. After 196 h, the transmittance decreased to 15%, 66%, 63% and 20%. The addition of sulfate also changed the zeta potential of the solution and transformed the colloidal particles from positive charge to negative charge. When the concentration of sulfate in the plating solution exceeds 10 g/L, the corrosion resistance of the tin plating layer decreases. The sulfate radical can increase the cathodic polarization of tin deposition and accelerate the oxidation of tin ions. Moreover, sulfate radicals are adsorbed on tin colloid to reduce the cloud point of the additive.

**KEY WORDS:** Tin plating; sulfate; methanesulfonic acid system; corrosion resistance; sulfate adsorption; cloud point

对电镀产业而言,传统电镀体系与环境之间的矛盾日益突出,环保电镀的呼声日趋高涨<sup>[1]</sup>。甲基磺酸作为一种新型电解质,具有绿色无污染、易运输、对金属有较高的溶解度等特点,在过去的十年间,得到了迅猛的发展<sup>[2-3]</sup>,自梅山钢厂 2009 年引入甲基磺酸高速镀锡体系以来,近年来新投入的生产线几乎都采用该体系,单条生产线年产能可在 40 万吨以上,是 PSA 体系的两倍<sup>[4]</sup>。

电镀过程中,  $\text{Sn}^{2+}$  交换电流密度大,沉积过电位小,这些电化学特性决定了目前国内外对甲基磺酸体系镀锡的研究普遍集中在添加剂方面<sup>[5-7]</sup>。相关文献报道了全氟阳离子表面活性剂<sup>[8]</sup>和聚丙烯<sup>[9]</sup>、聚乙二醇<sup>[10]</sup>、聚乙二醇苯基辛基醚<sup>[11]</sup>等有机添加剂的影响,以及对苯二酚<sup>[12]</sup>作为还原剂对镀液稳定性的影响。不可否认,MSA 体系的研究在过去的时间里取得较大成果,但在实际生产中,一些问题仍需解决。在实际生产实践中,为保证镀层的质量,镀液需要定时更换,部分原因是由于杂质在镀液中的积累造成质量下降等原因,本课题组曾报道过镀液中  $\text{Fe}^{2+}$  杂质对甲基磺酸体系镀液性能的影响<sup>[4]</sup>,曹立新等<sup>[13]</sup>也报道过三乙四胺六乙酸作为添加剂对  $\text{Fe}^{2+}$  的影响。

当使用硫酸作为酸洗液处理钢板时,不可避免地,会有部分硫酸根进入镀液里面,造成镀锡板质量下降等问题。而对于硫酸根这一生产过程中产生的杂质,国内外相关报道较少。本文就  $\text{SO}_4^{2-}$  这一甲基磺酸体系镀锡过程中产生的杂质,从镀锡层质量、电化学行为、镀液稳定性三个方面探讨硫酸根对甲基磺酸体系镀锡液性能的影响,对于降低企业生产成本、提高镀层质量有重大实际指导意义。

## 1 实验

### 1.1 实验用材料

镀液组成为: 15 g/L 甲基磺酸亚锡、50 mL/L MSA (质量分数 70%)、添加剂、2 g/L 对苯二酚。镀锡板的制作方法: 钢板采用原板,电镀流程为除油→水洗→酸洗→水洗→电镀。除油工艺为: 电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$ , 时间 30 s, 温度  $60^\circ\text{C}$ 。酸洗工艺为: 电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$ , 时间 30 s, 温度  $60^\circ\text{C}$ 。电镀工艺为: 电流密度  $0.0139 \text{ A/cm}^2$ , 电镀时间 144 s, 电镀温度  $45^\circ\text{C}$ 。镀层表观形貌样品制备利用恒电位沉积法,在 1000 mV 过电位下沉积 2.5 s。XRD 样品制备: 电流密度  $0.0139 \text{ A/cm}^2$ , 电镀时间 30 min。测试氧化速率使用的样品为 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 的甲基磺酸亚锡混合溶液 20 mL。

### 1.2 电化学测试及样品的表征

电化学测试在上海辰华 760B 电化学工作站上进行,采用三电极体系,参比电极为  $\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2\text{SO}_4$  饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液 (SMSE, 文中电位均相对于 SMSE), 对电极为  $1 \text{ cm}^2$  的铂片电极。电化学测试包括阴极极化曲线测试、交流阻抗谱测试。阴极极化曲线使用的电解液为 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 的甲基磺酸亚锡混合溶液,工作电极为直径 2 mm 的 L 型铂盘电极,扫速  $2 \text{ mV/s}$ 。交流阻抗谱测试使用的电解液为 3.5% 的氯化钠溶液。利用 OLYMPUS 公司的 DSX-HRSU 型光学显微镜分析镀层的表面形貌, XRD 测试使用荷兰 Panalytical 分析仪器公司的 Empyrean 型智能 X 射线衍射仪。使用上海光学仪器厂的 721 型可见光分光光度计测试溶液的透光率。

2 结果与讨论

2.1 盐雾腐蚀实验

图 1 所示为镀液中含有不同浓度的硫酸根时所

得镀锡板经过 2 h 中性盐雾实验后的腐蚀照片。其中，当镀液中硫酸根质量浓度为 5 g/L 时，镀锡板的耐蚀性最好，当镀液中的质量浓度达到 10 g/L 后，镀锡板的耐蚀性能随着镀液中硫酸根浓度的升高而开始下降。

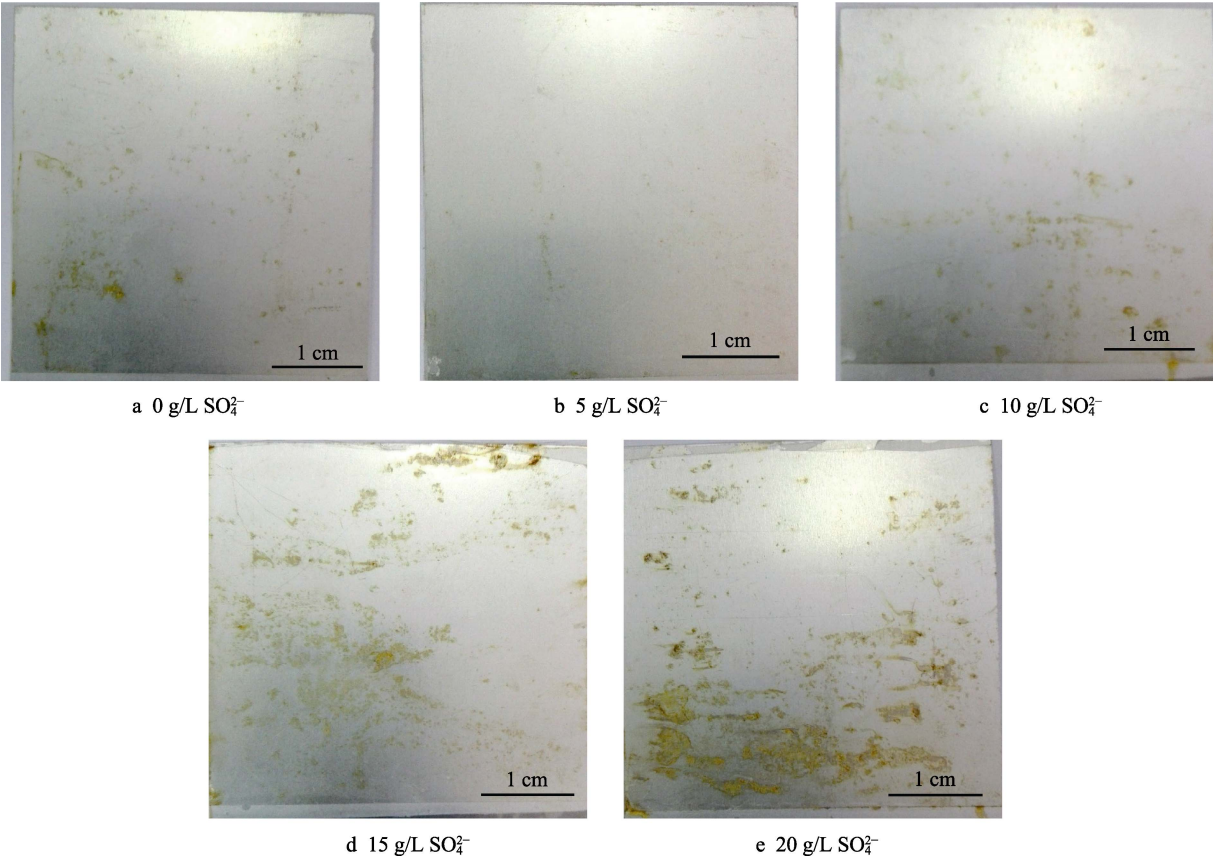


图 1 镀液中含有不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  时镀锡层中性盐雾腐蚀实验 2 h 后的宏观照片

Fig.1 Picture after 2-hour neutral salt spray corrosion test when the plating solution contains different concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$

2.2 交流阻抗谱测试

图 2 为镀液中含有不同浓度硫酸根时，所得镀层

的交流阻抗谱测试结果。结果表明，当镀液中不含有  $\text{SO}_4^{2-}$  时，测得的 EIS 曲线半径最小，说明镀锡层腐蚀时的电化学电阻较小，反应较快，镀层的耐蚀性最差。当镀液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  为 5 g/L 时，高频区的半径最大，说明反应的电化学电阻最大，锡的腐蚀速率最慢，镀锡层的耐蚀性最好。随着镀液中硫酸根浓度的提高，半圆直径逐渐变小，说明镀锡层的耐蚀性能下降。利用 Zsimpwin 软件对交流阻抗谱数据进行拟合，当镀液中硫酸根质量浓度为 0、5、10、15 g/L 时，镀锡层腐蚀时的极化电阻分别为 5169、10590、8132、9751  $\Omega/\text{cm}^2$ 。在镀液中硫酸根质量浓度为 5 g/L 时，镀层的耐蚀性能最好。

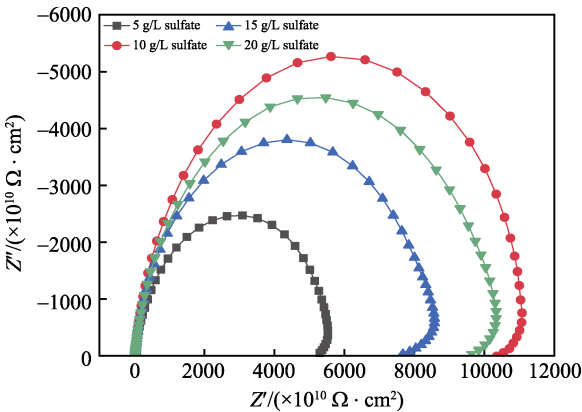


图 2 镀液中含有不同浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  时所得镀锡层的 EIS 测试结果

Fig.2 EIS results of the tin plating layer with different concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the bath

2.3 显微镜测试

图 3 为在 1000 mV 条件下，恒电位沉积 2.5 s 时，镀锡层在显微镜下放大 555 倍时的照片。由图可知，镀液中硫酸根低于 10 g/L 时，镀锡层表面比较均匀平整。镀液中硫酸根超过 20 g/L 时，镀锡层表面出现了



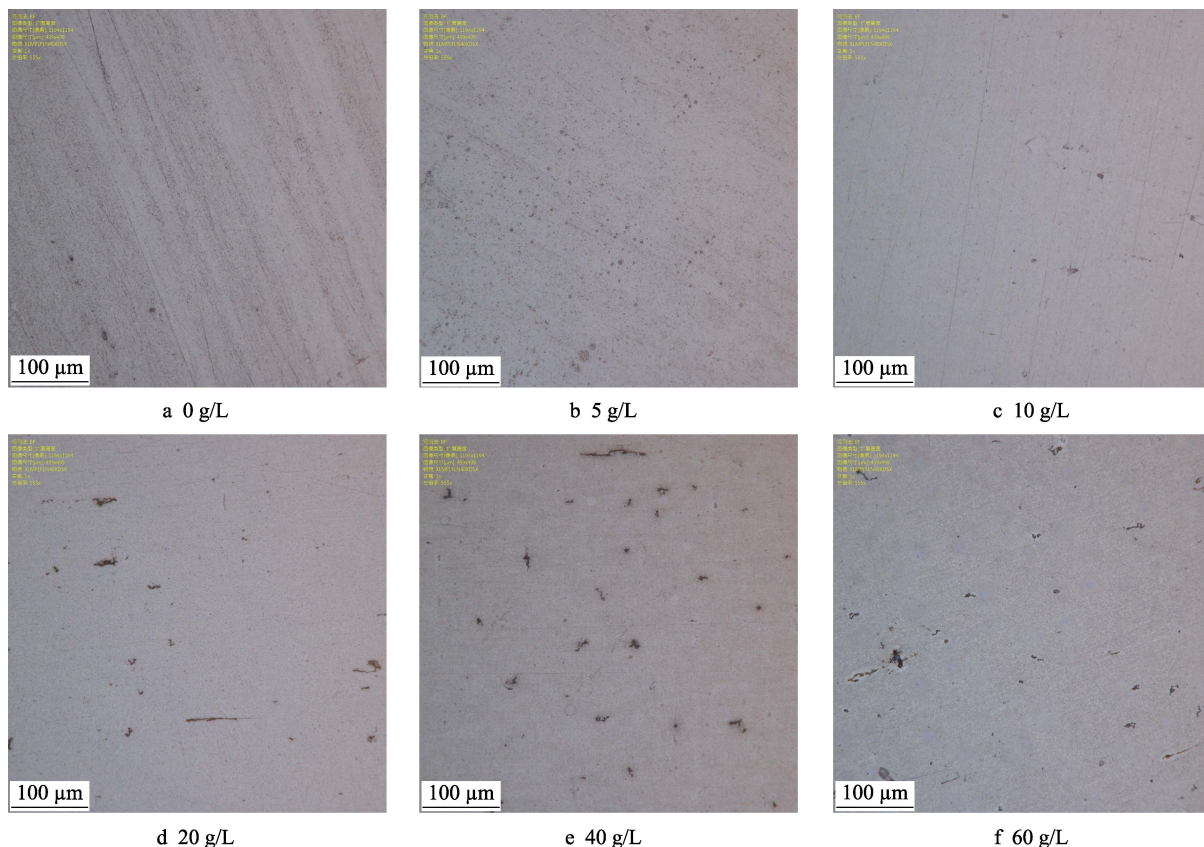


图3 镀液中含不同浓度硫酸根时在 1000 mV 过电位沉积 2.5 s 所得镀层形貌 555×  
Fig.3 Photograph of the plating at 555-fold magnification when the bath contains different concentrations of sulfate at 1000 mV overpotential for 2.5 s

较大的孔隙。锡层上存在孔隙时,锡层将加快基板的腐蚀,产生点锈,大大降低了镀锡板的耐蚀性<sup>[14]</sup>。这一现象与盐雾腐蚀实验结果一致。

## 2.4 硫酸根在镀液中的电化学行为

图4是在镀液中加入不同浓度硫酸根时的阴极极化曲线。在电位负扫过程中,锡沉积电位并没有发生改变。 $-0.9$  V时,在铂电极上发生了锡离子沉积过程<sup>[15]</sup>。在扩散控制区内,当镀液中的硫酸根由 0 g/L 升至 60 g/L 时,阴极电流逐渐下降,这是因为硫酸根

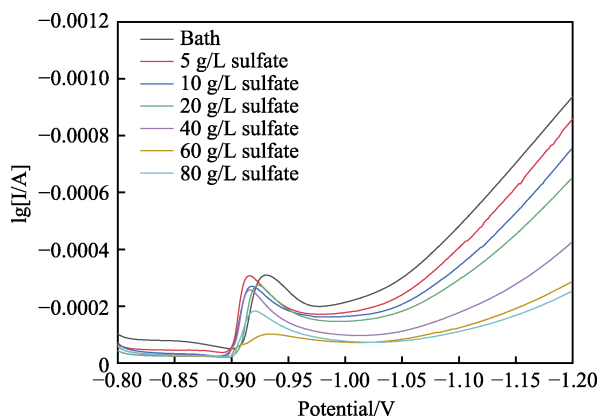


图4 镀液中加入不同浓度硫酸根时的阴极极化曲线  
Fig.4 Cathodic polarization curves of different concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  in tin-plating bath

的加入增大了锡离子沉积的阴极极化。当镀液中硫酸根为 80 g/L 时,镀液在扩散控制区的电流与 60 g/L 时接近,且超过 60 g/L 时,阴极极化不再随硫酸根浓度增加而增加。阴极极化能够使镀层更为致密,耐蚀性能应该提高,但是当镀液中硫酸根超过 10 g/L 时,镀层耐蚀性能开始下降,这一问题在 2.6 小节中进行讨论。

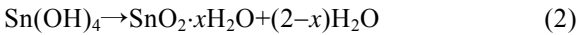
## 2.5 硫酸根对镀液中添加剂的影响

在进行阴极极化曲线测试时,配制溶液过程中,当溶液中的硫酸根离子超过 60 g/L 时,溶液明显变浑浊。为进一步探究镀液变浊的原因,分别取 50 mL/L 的 MSA、50 mL/L 的甲基磺酸亚锡、2 g/L 的对苯二酚、1 g/L 的添加剂 20 mL,向里面加入硫酸钠。结果表明,当镀液中加入 60 g/L 的硫酸根时,添加剂开始变浑浊。这是由于镀液中的添加剂多为非离子表面活性剂,硫酸根等无机盐离子的加入,会使非离子表面活性剂的浊点降低。

## 2.6 硫酸根对锡离子氧化水解速率的影响

图5是 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 甲基磺酸亚锡的混合溶液中加入不同浓度硫酸根离子后,镀液的透光率随时间的变化曲线。亚锡离子在溶液中会被氧化为四价锡,四价锡又会经历水解过程,形成锡泥<sup>[16]</sup>。

整个过程可用以下方程来表示：



锡泥的产生会使溶液变浑浊，从而使溶液的透光率降低。测试结果表明，在 100 h 时间内，溶液透光率随时间变化缓慢。超过 100 h，含有硫酸根的溶液透过率下降明显，说明硫酸根加入后，锡泥的产生速率加快。

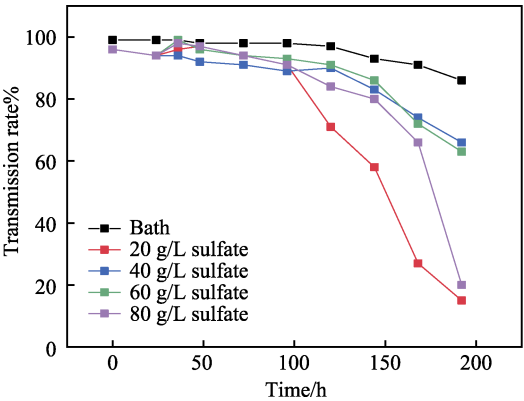


图 5 在 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 甲基磺酸亚锡的混合溶液中加入不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  时透过率随时间的变化曲线  
Fig.5 Curve of the transmittance over time in 50 mL/L MSA and 50 mL/L stannous methanesulfonate mixed solution with different concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$

## 2.7 硫酸根离子对镀液稳定性的影响

表 1 是 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 甲基磺酸亚锡的混合溶液中加入不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  时的  $\xi$  电位。由测试结果知，当溶液中不加入硫酸根时，胶粒带荷正电， $\xi$  电位为 4.56 mV。随着溶液中硫酸根质量浓度的增加，达到 20 g/L 时， $\xi$  电位变为 -7.67 mV。硫酸根质量浓度继续增加， $\xi$  电位继续变负（表中硫酸根质量浓度为 40 g/L 时不符合该规律，可能是由于实验误差所致），当达到 60 g/L 时， $\xi$  电位为 -12.2 mV；达到 80 g/L 时， $\xi$  电位变负为 -12.9 mV。这是由于，相比于甲基磺酸根离子，硫酸根离子结构更为简单，带的负电量更多，更容易被荷正电的胶粒吸附在扩散层中。胶粒的  $\xi$  电位值越大，说明不同胶粒之间的排斥力越大，胶粒不易聚沉，形成的锡胶体悬浮在溶液中，电镀时吸附在镀锡板表面，从而形成孔洞，这也可以解释图 3 孔隙形成的原因。

表 1 50 mL/L MSA 和 50 mL/L 甲基磺酸亚锡的混合溶液中加入不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  时的  $\xi$  电位

Tab.1 Electrokinetic potential when 50 mL/L MSA and 50 mL/L stannous methanesulfonate mixed solutions are added with  $\text{SO}_4^{2-}$  of different concentrations

Concentration of $\text{SO}_4^{2-}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	20	40	60	80
$\xi$ Potential/mV	4.56	-7.67	3.11	-12.2	-12.9

## 3 结论

1) 当镀液中硫酸根质量浓度不超过 10 g/L 时，镀锡板表面没有明显缺陷，镀锡层的耐蚀性能并没有发生显著变化；当镀液中硫酸根质量浓度超过 10 g/L 时，随硫酸根浓度升高，镀锡板表面出现较大的孔洞，镀锡层的耐蚀性能下降。

2) 在 0~60 g/L 范围内，随镀液中硫酸根质量浓度的升高，扩散控制区电流减小，硫酸根的存在增大了锡离子沉积的阴极极化。

3) 硫酸根的存在能够加快锡离子的氧化速率，促进锡泥的产生，溶液中的硫酸根能够吸附在胶核表面，改变锡胶粒的 zeta 电位，从而使胶粒之间排斥力增大，吸附在阴极表面。

4) 当镀液中硫酸根离子达到 60 g/L 时，会使镀液中添加剂浊点降低。

### 参考文献：

[1] 贺岩峰, 王芳, 鲁统娟. 电子工业中无铅电镀技术的现状及展望[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 287-292.  
HE Yan-feng, WANG Fang, LU Tong-juan. Current situation and prospect of lead-free electroplating technology in electronic industry[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 287-292.

[2] WALSH F C, PONCE D L C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid[J]. Surface and coatings technology, 2014, 259: 676-697.

[3] 李林超, 胡会利, 刘爽. 硫酸盐体系电沉积镍钨合金工艺研究[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 85-90.  
LI Lin-chao, HU Hui-li, LIU Shuang. Electrodeposition of Ni-W alloy in sulphate system[J]. Surface technology, 2017, 46(7): 85-90.

[4] 王志登, 王洛浩, 王熙禹, 等. 亚铁离子对甲磺酸高速镀锡溶液电化学行为及其镀层的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(20): 1139-1144.  
WANG Zhi-deng, WANG Ming-hao, WANG Xi-yu, et al. Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  on electrochemical behavior of methanesulfonic acid electrolyte for high-speed tin electroplating and the tin coating obtained therefrom[J]. Plating and finishing, 2015, 34(20): 1139-1144.

[5] AN C. Adsorption behavior of 3-phenylacrylaldehyde on a tin surface during electroplating[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 10542-10552.

[6] 李萍, 李晓东, 蒯珊, 等. 对苯二酚抗氧化剂对甲基磺酸盐电镀锡板性能的影响[J]. 材料保护, 2017(8): 47-49.  
LI Ping, LI Xiao-dong, KUAI Shan, et al. Influence of hydroquinone antioxidant on performance of MSA electroplating tinplate[J]. Material protection, 2017(8): 47-49.

- [7] 张辛浩, 尹国光, 肖海明, 等. 硫酸盐电镀锡添加剂的探讨[J]. 材料保护, 2011, 44(16): 1-4.  
ZHANG Xin-hao, YIN Guo-guang, XIAO Hai-ming, et al. Discussion on sulfate electroplating tin additives[J]. Material protection, 2011, 44(16): 1-4.
- [8] LOW C T J, WALSH F C. The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2008, 615(2): 91-102.
- [9] NAKAMURA Y. Surface morphology and crystal orientation of electrodeposited tin from acid stannous sulphate solutions containing various additives[J]. Journal of applied electrochemistry, 1994, 24: 569-574.
- [10] FUKUDA M, IMAYOSHI K, MATSUMOTO Y, et al. Effect of adsorption of polyoxyethylene laurylether on electrodeposition of Pb-free Sn alloys[J]. 2003, 169: 128-131.
- [11] 杜小光, 牛振江, 应桃开, 等. 聚乙二醇苯基辛基醚对甲磺酸镀锡层织构的影响[J]. 电镀与精饰, 2004(2): 1-3.  
DU Xiao-guang, NIU Zhen-jiang, YING Tao-kai, et al. Effect of poly (ethylene glycol) phenyl octyl ether on the texture of tin plated layer of methanesulfonic acid[J]. Plating and finishing, 2004(2): 1-3.
- [12] LOW C T J, WALSH F C. The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(16): 5280-5286.
- [13] 曹立新, 韩清瑕, 李宁, 等. 三乙四胺六乙酸消除高速镀锡液中铁杂质影响的研究[J]. 材料保护, 2006(6): 62-65.  
CAO Li-xin, HAN Qing-xia, LI Ning, et al. Study on elimination of iron impurities in high-speed tin plating bath with triethylenetetraamine hexaacetic acid[J]. Material protection, 2006(6): 62-65.
- [14] 周其良. 镀锡板指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 64-67.  
ZHOU Qi-liang. Guide to plating[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 64-67.
- [15] 王志登. 甲磺酸电镀锡添加剂设计优选及作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
WANG Zhi-deng. Design optimization and function of additives using in methanesulfonic acid electrolyte on tin electrodeposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [16] WALSH F C, LOW C T J. A review of developments in the electrodeposition of tin[J]. Surface and coatings technology, 2016, 288: 79-94.