

镀锡电镀工艺及MSA电镀体系添加剂的研究

潘梦雅¹,李 萍¹,岑豫皖²,王文将¹,张千峰¹

(1.安徽工业大学 分子工程与应用化学研究所,安徽 马鞍山 243002;2.国家机床产品质量监督检测中心,安徽 马鞍山 243100)

摘要:综述了各类镀锡电镀工艺的特点,重点阐述了甲基磺酸盐(MSA)电镀体系及表面活性剂、稳定剂和光亮剂在MSA电镀体系中的功能与作用,并对MSA电镀体系添加剂的应用作了详细分析,指明了目前MSA电镀体系存在的问题及该领域主要研究方向。

关键词:电镀工艺;甲基磺酸盐;电镀添加剂

中图分类号:TQ 153.1³ **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-7872.2017.03.008

Progress of Tin Electroplating Process and Additive in the MSA Plating System

PAN Mengya¹, LI Ping¹, CEN Yuwan², WANG Wenjiang¹, ZHANG Qianfeng¹

(Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2. National Machine Quality Supervision and Inspection Center, Ma'anshan 243100, China)

Abstract: The characteristics of various electroplating tin process were summarized, and the methanesulfonate (MSA) plating systems were mainly presented in this paper. The functions of surfactant, stabilizer and brightener in MSA plating system were described and the application of additives in MSA plating system was analyzed in detail, and the existing problems of MSA plating system and the main research direction in this field were pointed out.

Key words: electroplating process; methanesulfonate; electroplating additive

电镀锡板的双面均镀有一层锡层,是一种功能金属材料。镀锡层无毒,且具有良好的焊接性、耐蚀性、延展性等优点,同时还具有可回收、自然降解等环保性,已被广泛应用于食品、油脂、化工及其日常用品的包装,以及医药、轻工、电子元器件、线材及机械等行业中^[1]。锡镀层主要作用是防腐,其生产工艺主要包括热镀锡法和电镀锡法两大类,目前多以电镀锡法为主,其锡离子在直流电流的作用下从电镀液中被还原沉积到带钢上^[2],主要有氟硼酸盐电镀锡法,碱性电镀锡法,卤化物电镀锡法,硫酸盐电镀锡法和甲基磺酸盐(MSA)电镀锡法等,其中甲基磺酸盐电镀体系是一种环保、新型的电镀锡体系。

甲基磺酸是一种强酸,具有较高的电导率,且亚锡离子在其中的溶解度较高,使得MSA电镀体系可以工作于较高的电流密度下,从而提高镀锡工艺的生产效率^[3]。一些表面活性剂和电镀添加剂在MSA电镀体系中也较好地溶解,因此在该电镀体系中加入少量添加剂可得到光亮的镀锡层。此外甲基磺酸盐电镀体系镀液稳定、毒性低,沉积速度快,可与多种金属共沉积,对设备和基材腐蚀小。因此,MSA电镀体系可用于高速电镀锡工业生产中^[4],并且在电镀锡领域受到越来越多的关注,成为当今研究与应用的热点之一。

收稿日期:2016-12-25

基金项目:校企产学研联合科技攻关项目(MS2013019)

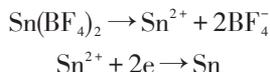
作者简介:潘梦雅(1995—),女,安徽六安人,硕士生,研究方向为材料化学。

通信作者:张千峰(1966—),男,安徽和县人,教授,博士生导师,研究方向为应用材料化学。

1 电镀锡工艺研究现状

1.1 氟硼酸盐电镀锡

氟硼酸盐电镀锡法是最早的酸性电镀锡工艺之一,亦称为拉色斯坦法,电镀液主盐为氟硼酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$,并含氟硼酸 (HBF_4) 及适量添加剂。氟硼酸具有较高的电导率和较强的酸性,用于提高电镀液的导电性、抑制亚锡离子的水解,一定程度上可提高电镀液的稳定性。该电镀体系阴极主要发生如下反应:



该电镀体系以氟硼酸亚锡(200 g/L)、氟硼酸(100 g/L)和硼酸 (H_3BO_3) (5~8 g/L)为主,其中电镀添加剂有 β -萘酚(0.7 g/L)和明胶(6 g/L),电镀液中四价锡离子浓度低于0.8 g/L,电镀时电流密度为1 A/dm², pH=3~3.5。此工艺条件下电镀可获得较好的光亮镀锡层,但 Sn^{2+} 浓度不稳定,其不稳定性主要由电镀液中 HBF_4 含量的减少引起,故保证 HBF_4 含量稳定为关键^[5]。

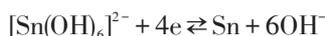
氟硼酸盐电镀体系常使用的添加剂明胶的主要作用为使镀层结晶细致,提高镀液均镀能力,其量若不足,镀层表面粗糙,甚至出现树枝状、空隙、颜色暗等现象;其量若过多,则会降低镀层的塑性与可焊性。电镀液中游离的 β -萘酚具有憎水性,在阴极表面吸附后可提高阴极极化作用,减少镀层空隙,使镀层表面洁白、细致,并提高镀液深镀能力^[6]。因此,氟硼酸盐电镀锡体系具有较好的深镀能力和均镀能力,阴极和阳极电流效率高,并能在较高的电流密度下操作^[7];但由于氟硼酸具有强腐蚀性,氟离子和硼离子对环境危害大,废水处理成本高,在环保生产中没有明显的优势。

1.2 碱性电镀锡

碱性电镀锡中锡以四价的锡酸盐形式存在,以锡酸钠或锡酸钾作为主盐,其他成分为NaOH或KOH,与阳极溶解的锡配位,提高阴极极化、镀液的导电性并抑制锡酸根的水解。该电镀体系对碱的浓度要求较高^[8],若碱含量过低则会发生如下水解反应



若碱含量过高又会发生如下反应



因此,需对镀液中NaOH或KOH的含量进行较为严格的控制。研究表明NaOH含量适度增加可提升电镀液的分散能力、锡的沉积速度、导电性和稳定性,并可保证轴类零件的防氮化从而保护镀层的质量^[9]。

碱性电镀锡液成分简单,不需要特地加入添加剂,成本也较低,并且电镀液分散能力好,阴极电流效率高,对设备的腐蚀性小。但为了提高阴极电流效率及加快阳极锡的溶解,一般在高温(大于60℃)下进行电镀,电镀能耗增大^[10]。

1.3 卤素法电镀锡

卤素法电镀锡也称之为哈罗根法,是一种常温电镀锡工艺,其电镀液主要由卤化亚锡(SnF_2 或 SnCl_2)、氟化钠、氟化氢钠、氯化钠和电镀添加剂组成,其中卤化亚锡作为电镀液主盐, Sn^{2+} 与氟化物可配位生成 SnF_6^{4-} 阴离子,减缓阴极附近pH增大速率,起缓冲作用;氟化钠和氟氢化钠所提供的氟离子用于调节和减缓电镀液pH的增加;加入氯化钠主要是为了提高电镀液的导电性和促进阳极的溶解;电镀用抗氧化剂一般使用亚铁氰化钠,用来沉淀镀液中的铜和铁,并防止亚锡离子的氧化;同时还会加入其他添加剂,提高阴极极化作用,改善镀层的形貌和提高附着力^[11]。

谢柳芳^[12]在其发明专利中公开了一种成分含有柠檬酸钠、甘氨酸、高半胱氨酸、氯化亚锡、焦磷酸钾和去离子水的卤化物法电镀锡用无铅添加剂,使其与镀锡溶液配合稳定性好,所生产的产品可焊性强、耐腐蚀,镀层结晶均匀且光洁度高。此外何安强等^[13]研制了一种包含50 g/L氯化亚锡和75~100 g/L柠檬酸三胺的弱酸性电镀锡液,并分别向基础液中加入聚乙二醇、蛋白胍、明胶、组氨酸和 β -萘酚5种不同添加剂,可以使镀层致密、光滑,晶粒细化。

卤素法电镀锡体系镀液稳定,具有较好的覆盖能力和分散能力,高浓度的氯化物使镀液有较高的电导率,电流密度范围大,阴极电流效率高,得到的镀层密实、光滑,但是其电镀槽设备维修及更换不方便^[14],并且电镀液中超过20%锡会进入到泥渣中,除造成浪费外还会导致泥渣处理困难,此外电镀液中的卤素离子对环

境也会造成一定的污染。

1.4 硫酸盐电镀锡

硫酸盐电镀又称弗洛斯坦法,以硫酸亚锡作为电镀主盐。硫酸用来防止亚锡离子水解,降低其活度,并有助于提高电镀液电导率,从而提高阳极电流效率;酚类物质用以增大阴极极化,减少镀层空隙,得到晶粒细致镀层。以明胶作为添加剂可提高阴极极化及电镀液分散能力,与酚类发挥协同效应,使镀层晶粒细化、光亮细致^[15]。

添加有机添加剂可以获得比较理想的镀层,主要包括 β -耐酚、甲酚磺酸、间苯二酚、苯酚磺酸等。Kaneko等^[16]研究芑叉丙酮、萘乙酮和肉桂醛可对硫酸盐电镀锡液产生影响,结果表明芑叉丙酮可以很好地抑制锡的电沉积,且芳香族羰基化合物与TOOA有较好的协同效应,结合使用可得到致密的镀层。尹国光等^[17]研究钒酸盐、抗坏血酸、聚乙二醇、石油醚以及酒石酸5种稳定剂对镀液稳定性的影响,发现钒酸盐能较好地抑制亚锡离子被氧化,增加电镀液的稳定性;并研究芑叉丙酮、甲醛以及复合添加剂(主成分为OP-10乳化剂、聚乙二醇)3种光亮剂对镀层的影响,结果表明加入适量的芑叉丙酮和复合添加剂可以显著提高镀液阴极极化度,得到晶粒细化、光亮的镀层。Takeda等^[18]在其专利中除使用硫酸亚锡和硫酸外,还添加了丙烯酸甲酯、氨基磺酸、柠檬酸、没食子酸以及氯化镓等添加剂来提高锡镀层质量。此外,李立清等^[19]在其专利中提到在硫酸亚锡、硫酸基础电镀液中加入芑叉丙酮、抗坏血酸和甲醛添加剂,不仅能提高电镀液的稳定性,延长其使用寿命,还能提高镀层的质量,使其表面晶粒排列有序,光亮平整。

硫酸盐电镀体系电流密度大,电流使用率高,深镀能力强,常温中能进行电镀,电镀液较稳定,对杂质容忍度较大,但该电镀体系中亚锡离子易被氧化,电镀液分散能力不佳,镀层孔隙率高,焊接性较差,并且电镀液对设备有较大腐蚀。

1.5 甲基磺酸盐电镀锡

对烷基磺酸盐(MSA)电镀锡的研究源自20世纪40年代,其不易水解,在酸、碱性溶液中较稳定,于1980年前后才开始应用于工业中^[20]。MSA电镀体系成分简单,其镀液主要由甲基磺酸、甲基磺酸锡及适量的专用添加剂所组成,电镀工艺允许温度在20~54℃之间,电流密度可控制在1~30 A/dm²范围内^[21]。据报道,MSA电镀体系工艺克服了硫酸盐及氟硼酸盐电镀液不稳定的缺点,并且MSA电镀体系有较高抗氧化变质和宽温施镀能力^[22]。此外,MSA电镀体系可操作电流密度宽,45℃条件下的镀层耐蚀性最好,可得到光泽性较好的镀层^[23]。

在基础液中添加适当过量游离甲基磺酸,可有利于提高电镀液的导电性及稳定性^[24]。MSA电镀体系与其它电镀体系相比,其对设备基材腐蚀性小、毒性低,且镀液所产生的废物少,具有明显的优势,是一种新型、环保型电镀液。此外,MSA电镀体系中的镀液稳定,可在较高电流密度下进行操作,从而提高生产效率^[25];电镀液深镀能力、均镀能力均较好,可在较宽电流密度下很好的进行快速共沉积,能够应用于高速连续镀锡及其合金产品^[26]。因此MSA电镀体系适合未来电镀工艺的发展方向。

2 MSA电镀体系成分及其作用

2.1 主盐

MSA电镀体系用主盐为甲基磺酸锡,可提供在阴极上发生沉积的Sn²⁺。一般地,Sn²⁺浓度越大,电流密度相应的也越宽。当Sn²⁺浓度过高会导致电镀液分散能力下降,同时会加重镀层的边缘效应,影响镀层质量,且Sn²⁺在高浓度时容易被氧化成更易水解的Sn⁴⁺,生成不溶于酸性溶液的 β -锡酸,降低镀液稳定性的同时还会导致漏镀、结合力差等现象出现;当Sn²⁺浓度过低时,电镀时的电流密度范围就会缩小,若在电流密度较高的情况下电镀就会出现较严重的析氢以及镀层烧焦现象,导致镀层出现气孔、疏松、结合力不佳等现象^[27]。

2.2 甲基磺酸

甲基磺酸是一种有机强酸,在溶液中可完全电离,具有很强的络合作用,并具有表面活性剂的功能,在镀液中主要作用是增加其导电性、抑制Sn²⁺的水解,并使晶粒细化。电镀时若镀液游离甲基磺酸浓度保持适当,可增大阴极极化,提高Sn²⁺的稳定性^[28]。其浓度较低时会使电镀液稳定性和导电性下降,镀层脱落量比较大;浓度过高则会出现严重析氢现象,导致孔隙率上升,镀层结晶变得粗糙,亦会降低阴极电流效率。镀液中

甲基磺酸盐金属最佳体积分数为45 mL/L左右^[29]。

2.3 电镀添加剂

各种MSA电镀体系的工艺均在基础电镀液上使用不同的添加剂,因而对MSA电镀体系的研究,归根结底还是对添加剂的种类及其含量的研究与分析。电镀添加剂的主要作用是改变 Sn^{2+} 的电沉积过程,提高电镀液极化作用,促使晶核形成,增加晶核数量,以得到细致、光亮的镀层,提高镀层的耐蚀性^[30]。

2.3.1 表面活性剂

表面活性剂在电镀液中可作分散剂,包括非离子型、阴离子型和阳离子型。活性剂通过吸附、分散起到了润湿阴极表面的作用,从而增强阴极极化,提高电镀液深镀能力,改变锡在阴极的沉积速率并得到结晶细致、表面光滑平整的锡镀层^[31]。常用的表面活性剂有聚乙二醇、聚乙二醇辛基苯基醚、十二烷基苯磺酸钠、烷基醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯、聚氧丙烯醚、烷基胺聚氧乙烯醚等。如在基础液中添加一种非离子表面活性剂聚氧乙烯-8-辛基苯基醚(TX-100),会使镀层质量有所改善,并随着TX-100含量的增加晶粒变得细致^[32]。聚氧乙烯醚(OP)可使锡沉积电位发生负移,可形成一层膜结构从而增加锡在基板上沉积的难度,增强极化作用,得到结晶细致的锡镀层^[33]。孙武等^[34]对非离子型OP乳化剂、聚乙二醇6000,阳离子型十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵,阴离子型十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠以及两性型表面活性剂甜菜碱进行的研究表明:十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠不能溶于电镀液,镀层质量随阳离子表面活性剂含量增加而提高;阴离子表面活性剂在电镀液中溶解度较低,对镀层表面均匀化、平整化起不到作用,故一般不适用阴离子型;添加两性型表面活性剂可以得到较细致镀层,也有助于镀层厚度的增加;使用非离子型表面活性剂能得到结晶非常细致的镀层,并可促进镀层厚度的增加,其原因主要是其在阴极表面能较好的吸附,减慢锡沉积速度同时抑制晶核长大。李基森等^[35]给出了一种由非离子型表面活性剂、胺类化合物以及两性表面活性剂组成的添加剂,其中非离子型表面活性剂主要用于提高电镀液稳定性、增大两性型的溶解度,胺类化合物用于增加镀层厚度及表面均匀性,使得镀层表面润湿效果好并细致、均匀,镀层结合力强,耐焊性能好。此外,全氟阳离子表面活性剂对电解液的影响体现在锡溶出电位上,可以改变镀层的形貌,当其吸附在阴极电极表面后可抑制氢的析出,使极限电流密度和峰电流降低,提高电镀液覆盖能力,形成形貌平滑、紧密的镀层^[36]。

2.3.2 抗氧化剂

抗氧化剂是MSA电镀体系必须加入的添加剂之一,其主要作用是提高镀液稳定性,抑制镀液中的 Sn^{2+} 氧化,提高电镀液极化能力。常见的抗氧化剂有对苯二酚、间苯二酚、抗坏血酸、 β -萘酚、苯酚磺酸、五氧化二钒及其还原产物等。刘丽愉等^[37]研究表明:电镀液中抗氧化剂含量的多与少并不影响循环伏安曲线的基本特征,说明抗氧化剂并未与 Sn^{2+} 形成化合物,只是改变了锡的沉积电位; Sn^{2+} 含量随着抗氧化剂含量的增加先增后减再增,说明添加一定量抗氧化剂可以增强电镀液阴极极化,有利于结晶细化,但继续增加抗氧化剂会使阴极极化下降,因其在阴极上析出或夹杂在镀层中。选用双酚A环氧乙烷加成物、双酚A环氧丙烷加成物、双酚F环氧乙烷加成物、双酚F环氧丙烷加成物中的至少一种作为电镀用抗氧化剂,镀层上的锡也可在一年以上不析出晶须^[38]。到目前为止,对抗氧化剂的研究并不多,MSA电镀体系使用较多是酚类化合物,理论上也可使用胺类化合物,但不适于生产^[39]。

2.3.3 光亮剂

光亮剂分为主光亮剂和辅助光亮剂,其作用是通过其与金属离子的配位或在阴极上的吸附,增大阴极极化,使锡沉积电位负移,同时扩大温度电流密度范围,使高端区和低端区同样光亮,得到结晶细致、光亮并具有较好可焊性、不易脱落的镀层。

辅助光亮剂时只能降低镀层表面粗糙度,不能提高镀层的光泽度,镀层色泽变灰;当添加主光亮剂与其联合使用时镀层变得光亮,两者之间起协同作用,并随着主光亮剂含量的增加镀层镜面光亮范围增大,但主光亮剂含量不能过高,否则会有烧黑现象^[40]。添加香草醛、E-香豆素能较为明显地改善镀层质量,镀层整体平滑但晶粒粗大,存在少量竖纹,添加硫脲、丙酮光亮剂可克服镀层发暗的缺点,得到镀层均匀细致、光亮、平滑,且无条纹和针孔的镀层^[41]。以含羰基的有机物作为主光亮剂,甲醛作为辅助光亮剂,并与非离子型表面活性剂组成复合添加剂加入基础液中,发现阴极极化增大,成核几率提高^[42]。由乙酰苯、芳香族醛和羰基化

合物组成主光亮剂,由低脂肪族醛和石蜡取代物所组成的辅助,可以获得质量优良的镀层^[43]。以乙醛和甲醛作为主光亮剂,正丙醇和表面活性剂组成的复合添加剂作为辅助光亮剂,可得到光亮、平滑的镀层^[44]。此外,研究表明,添加光亮剂使电镀液具有较好的分散能力、抗泡能力以及优良的镀层速率,可适合高速电镀工艺^[45]。

3 展 望

MSA 电镀体系具有镀液简单、稳定、无毒、高效及腐蚀小等优点,但是该体系中仍存在部分 Sn^{2+} 被氧化而影响连续电镀,表面活性剂和光亮剂在电镀过程中被不断被消耗而影响后续电镀镀层质量等问题。目前工艺还对电镀锡用添加剂提出了无铅化、无氟化、镀液更稳定等要求,因此,研究合适的镀锡添加剂乃是解决目前 MSA 电镀体系存在问题以及顺应电镀领域发展的主要方向之一。

参考文献:

- [1] 杨繁明. 我国镀锡板产业的发展现状及未来发展趋势[C]// 第二十一届全国薄板宽带生产技术信息交流会. 马鞍山:[出版者不详],2013:203-205.
- [2] ZHANG Y, ABOYS J A, CHEN C H, et al. An alternative surface finish for Tin-Lead solders[J]. *Plating & Surface Finishing*, 1998,85(6):105-108.
- [3] 王爱荣,荆瑞俊,亓新华,等. 甲磺酸盐光亮镀锡铅合金工艺研究[J]. *表面技术*,2003, 3(32):55-56.
- [4] BALAJIR R, PUSHAVCNZM M. 甲基磺酸在电镀相关金属精饰领域的应用[J]. 罗慧梅,译. *电镀与涂饰*,2004, 23(5):40-43.
- [5] 朱水文. 氟硼酸盐镀锡溶液的维护[J]. *电镀与精饰*,1984(4):42-44.
- [6] 覃玉楠. 松节油桶内表面氟硼酸盐电镀锡[J]. *电镀与精饰*,1983(1):34-36.
- [7] 罗序燕,彭鹏,武斌,等. 氟硼酸盐光亮镀锡和锡-钴合金镀液极化曲线的研究[J]. *表面技术*,2010, 39(3):16-18.
- [8] 文斯雄. 碱性镀锡液的维护[J]. *电镀与精饰*,1996, 15(2):48-50.
- [9] 刘玉敏. 氢氧化钠含量对碱性镀锡的影响[J]. *材料保护*,2016, 49(5):76-77.
- [10] 项腾飞,任春春,梅天庆,等. 不溶性阳极用于碱性镀锡的研究[J]. *电镀与修饰*,2014, 36(5):15-16.
- [11] 陈友强. 浅谈卤素法电镀锡工艺[J]. *电镀与环保*,2005, 25(4):4-5.
- [12] 谢柳芳. 一种电镀锡无铅添加剂:CN201110432785. 6[P]. 2013-06-26.
- [13] HE A Q, LIU Q, DOUGLAS G I. Electrodeposition of tin: a simple approach[J]. *Materials in Electronics*, 2008, 19(6):553-562.
- [14] 章晓波. 卤素法电镀锡板生产工艺的研究[J]. *有色冶金设计与研究*,2005, 26(2):4-5.
- [15] 王丹. PSA 镀锡液中锡离子的转化及对镀层耐蚀性影响的研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学,2010:6-7.
- [16] KANEKO N, SHINOHARAN, NEZU H. Effect of aromatic carbonyl compounds on the surfacemorphology and crystal orientation of electrodeposited tin from acid stannous sulphate solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(13):2403-2406.
- [17] 尹国光,肖海明,曲仕文,等. 硫酸盐电镀锡添加剂的探讨[J]. *材料保护*,2011,44(6):2-4.
- [18] TAKEDA R, KOJIMA H. Plating solution, plating method, and article having plated film formed thereon: JP2007102986A[P]. 2008-10-30.
- [19] 李立清,廖春发,肖友军,等. 一种硫酸盐光亮电镀锡的溶液:CN201410 305060.4[P]. 2014-10-08.
- [20] 严怡琴,倪光明. 我国电镀可焊性锡及锡合金工艺的研究进展[J]. *表面技术*,1994, 23(5):195-197.
- [21] 庄端舫. 电镀锡和可焊性锡合金发展概况[J]. *电镀与涂饰*,2000, 19(2):39-40.
- [22] 叶晓燕,李立清. 甲基磺酸盐电镀锡工艺及镀液性能[J]. *腐蚀与防护*,2007, 28(8): 422-424.
- [23] 龙永峰,安成强,郝建军,等. 甲基磺酸盐高速镀锡液性能研究[J]. *沈阳理工大学学报*,2007, 26(4):69-71.
- [24] NOBEL F I, OSTROW B D. Bath and process for electroplating tin, lead and tin/alloys: US4701244[P]. 1987-10-27.
- [25] 王腾,孙丽芳,安成强. 甲基磺酸盐电镀锡及锡合金的研究进展[J]. *电镀与精饰*,2009, 31(12):15-17.
- [26] 王腾. 添加剂和杂质对甲基磺酸酸性镀锡影响研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学,2010:1-87.
- [27] 陆永亮,王滔浩,王志登,等. 梅钢甲基磺酸镀锡液体系的实验室评价[J]. *四川冶金*,2015, 37(5):37-39.
- [28] BALAJIR R, PUSHAVCNZM M. 甲基磺酸在电镀相关金属精饰领域的应用[J]. 罗慧梅译, *电镀与涂饰*,2004, 23(5):40-45.
- [29] 阴子良. 镀锡液添加剂和锡泥含量自动检测装置的开发研究[D]. 上海:华东理工大学,2016:23-24.
- [30] 靳佳琨. 添加剂对甲基磺酸盐镀锡电沉积过程的影响[J]. *表面技术*,2007, 36(5):53-54.
- [31] 王腾,安成强,郝建军. 甲基磺酸盐镀锡添加剂研究进展[J]. *电镀与涂饰*,2009, 28(6):15-16.
- [32] 张著. 甲基磺酸盐体系电镀锡添加剂及工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2009:40-41.

- [33] 胡立新,程骄,王晓燕,等. 甲基磺酸镀锡添加剂的研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(1):12-13.
- [34] 孙武,李宁,苏晓霞,等. 化学镀锡液添加剂的影响研究[J]. 材料保护, 2007, 40(1):35-37.
- [35] 李基森,陈玫,娄红涛,等. 用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂:CN200510033691. 6[P]. 2006-09-27.
- [36] 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.
- [37] 刘丽愉,安成强,林雪. 添加剂对甲基磺酸盐镀锡液性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(4):6-7.
- [38] 相场玲宏,熊谷正志. 无晶须析出的锡、锡合金镀液、镀膜以及镀膜物:CN01807193. 7[P]. 2003-05-28.
- [39] 谢柳芳. 一种环保电解镀锡液:CN201110423834. X[P]. 2013-06-19.
- [40] SEKER R, EAGAMMAI C, JAYAKRISHNAN S. Effect of additives on electrodeposition of tin and its structural and corrosion behaviour[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(1):49-57.
- [41] 王昊. 环保型高速光亮镀锡研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2014:80-82.
- [42] 李具康,陈步明,黄惠,等. 甲基磺酸锡光亮镀锡工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(10):5-7.
- [43] OPASKAR V, CANARLS V, WILLS W. Plating bath and method for electroplating tin and/or lead: US4582576[P]. 1986-04-15.
- [44] JACOBS L. Modified tin brightener for tin-zinc alloy electroplating bath: GB9223163A[P]. 1992-11-04.
- [45] 韩生,方曦,朱贤. 一种高速电镀光亮镀锡电镀液及其制备方法和应用:CN201110379293. 5[P]. 2012-04-18.

责任编辑:丁吉海

(上接第253页)

- [2017-04-24]. <http://www2.drugfuture.com/cnpat/search.aspx>.
- [48] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005:1345-1356.
- [49] 张深根,田建军,曲选辉. 电子废弃物分级电解回收金属的方法:CN100588745C[P/OL]. (2010-02-10)[2017-04-24]. <http://www2.drugfuture.com/cnpat/search.aspx>.
- [50] KHALID A, RHAMDHANI M A, BROOKS G, et al. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and Australian perspective[J]. Resources, 2014, 3(1):152-179.
- [51] LEKKA M, MASAVETAS I, BENEDETTI A V, et al. Gold recovery from waste electrical and electronic equipment by electro deposition: A feasibility study[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157:97-106.
- [52] Workshop Materials on WEEE Management. Printed circuit board recycling methods[Z/OL]. Taiwan, 2012:1-10. (2012-10-01) [2017-04-02]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/handout-10-circuitboards.pdf>.

责任编辑:何莉