铝上氨基磺酸盐镀铁取代镍中间层的工艺研究

王洺浩[1]，周超亮[2]，谢磊[2]，胡晋[2]，李宁[1]
（1.哈尔滨工业大学 化工学院，哈尔滨 150001；2.无锡新大中薄板有限公司，无锡 214183）

[摘 要] 在铝件可焊性电镀工艺中，为降低成本，减少污染，在铝件浸锌后，以氨基磺酸亚铁体系镀铁取代镀镍中间层工艺。通过 Hull 槽试验对氨基磺酸盐镀液的 pH 值、操作温度、镀液组成等工艺条件进行了优化，并对优化工艺制得的镀层样品进行了结合力、耐蚀性及可焊性方面的表征。结果表明，氨基磺酸盐镀铁工艺可达到良好的镀层结合力和镀锡层焊料润湿性，但耐蚀性能稍有欠缺。

[关键词] 铝；电镀铁；氨基磺酸盐；代镍镀层；可焊性
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)03-0100-05

Study on Sulphamate Iron Plating on Aluminum Substrate as Nickle Substitute

WANG Ming-hao[1], *ZHOU Chao-liang*[2], *XIE Lei*[2], *HU Jin*[2], *LI Ning*[1]
(1. School of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Wuxi Xindazhong Steel Sheet Co., Ltd., Wuxi 214183, China)

[**Abstract**] Aiming at lowering the cost and reducing the pollution in solderable electroplating process of aluminum substrate, the technology of iron plating in ferrous sulphamate bath system as nickle substitute after zincation process was achieved. Technical conditions such as bath pH, operating temperature and bath compositions were optimized through Hull cell test. The adhesion, corrosion behavior and solderability of the corresponding coatings acquired in the optimum conditions were characterized respectively. It indicates that sulphamate iron plating technology could achieve well coating adhesion and solder wetting ability of tin-plating layer though the anti-corrosion behavior is not so good.

[**Key words**] aluminum; iron plating; sulphamate; nickle substitute; solderability

铝及其合金作为性能优异的轻质材料，在生产、生活中获得越来越广泛的应用[1-2]。但铝合金在焊接时存在诸多问题，导致其焊接困难[3-4]，需要进行适当的表面处理，常用的方法是经浸锌处理后，镀镍作为中间层，再镀覆可焊性镀层。然而镀镍成本高，对环境污染较大，且具有致敏性。铁与镍同属铁族金属，以镀铁代替镀镍，成本低，污染小。目前的电镀铁体系有硫酸盐、氯化物、氟硼酸盐和氨基磺酸盐等[5-6]。与其他工艺相比，氨基磺酸盐镀铁的优点在于：主盐溶解度高达 800 g/L，镀层可高速沉积，有利于进行连续高速电镀，而且镀层内应力小，镀液稳定性强[7]。

然而，氨基磺酸盐镀铁技术仍然存在以下一些难题需要解决：

1）镀液中易产生三价铁，它能够将氨基磺酸根氧化为硫酸根，使镀层应力较大；另一方面，它易形成氢氧化铁胶体，吸附于阴极表面，导致镀层起皮、脆裂。镀液中常加入抗坏血酸以还原三价铁，其本身则被氧化成去氢抗坏血酸，在电解处理或施镀时又可还原为抗坏血酸[8-9]。

2）阳极电流效率大于 100%，阴极析氢，电流效率低，pH 上升较快，而 pH 值会影响镀液的稳定性及镀层的质量。常规研究中，氨基磺酸盐亚铁镀液的 pH 值多在 1.0～2.0[7,10-11]。而文中是在浸锌铝合金上电镀，pH 值较低时，活性浸锌层易被破坏，镀液中引入过多锌离子杂质会造成镀层内应力增大[5]，且 pH 值过低，阴极析氢加剧，使镀层发脆、产生针孔、结合力不良。因此，电镀中需适当提高镀液 pH 值。

3）温度高低也会对镀液的稳定性和镀层质量产生影响。另外，镀铁层极易生锈，在生产中应注意拍节紧凑，尽量缩短镀铁层在空气中暴露的时间。

文中针对以上问题，通过一系列 Hull 槽试验，优化镀铁工艺，并对优选工艺所得镀层的结合力、耐蚀性

[收稿日期]2012-02-20；[修回日期]2012-03-09
[作者简介]王洺浩(1989－)，男，河南驻马店人，硕士生，主攻金属材料表面处理。
[通信作者]李宁(1953－)，女，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为表面处理与腐蚀防护技术。

及可焊性等性能进行检验。

1　试验

1.1　铝合金可焊性电镀工艺

采用 0.5 mm 厚的 1100 铝带材，试片规格为 100 mm×70 mm，可焊性电镀工艺流程（中间略去水洗步骤）如图 1 所示。

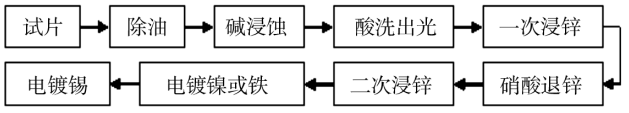


图 1　可焊性电镀工艺流程

Fig. 1 Technical process of solderable plating

碱蚀工艺为：NaOH 60 g/L，50 ℃，20 s。酸洗及硝酸退锌的工艺为：68%（质量分数）HNO_3 与 H_2O 的体积比为 1∶1，10 s。铝合金两次浸锌溶液组成及工艺参数见表 1，电镀镍和电镀锡分别采用瓦特镀镍和弗洛斯坦镀锡工艺。

表 1　浸锌溶液配方及工艺参数

Tab. 1 Solution composition and technological parameter of zincate immersion process

项目	一次浸锌	二次浸锌
NaOH	300 g/L	120 g/L
ZnO	40 g/L	15 g/L
$C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$	20 g/L	20 g/L
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	2 g/L	2 g/L
$NaNO_3$		1 g/L
温度	20～25 ℃	20～25 ℃
时间	30 s	30 s

镀铁采用 250 mL Hull 槽（广州二轻所），阳极为低碳钢板，在 1 A 电流下电镀 10 min，以镀层的外观及结合力作为衡量指标，选择适当的工艺条件。参照文献[5]中 Hull 槽试片的表示方法，以阴极试样中线偏上的部位作为试验结果来评定镀层质量，表示镀层状况的符号如图 2 所示。

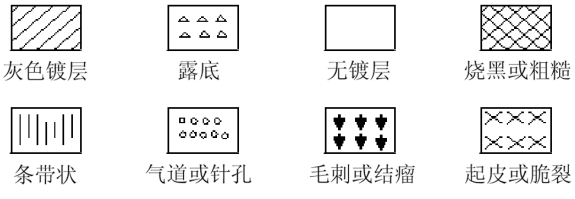


图 2　镀层状况表示符号

Fig. 2 Signs of plating conditions

1.2　测试方法

1.2.1　镀层结合力测试

采用 Hull 槽试验优选的工艺镀铁，对镀铁层及后续镀锡层的结合力进行测试，并与镀镍中间层的样品进行比较，以检验该工艺的可靠性。

1）热震测试。根据 GB/T 5270—2005[12]，热震测试的温度为（220±10）℃，试样在马弗炉中保温 30 min 后投入蒸馏水（室温）中骤冷。经两次热震后，观察镀层是否鼓泡、起皮、脱落。

2）划格测试。参照 GB/T 5270—2005[12] 及 GB/T 9286—1998[13]，在试样表面划出边长为 1 mm 的 100 个方格，将符合标准要求的胶带紧贴于其上，垂直撕去胶带，以剥离镀层的格数判断镀层结合力。

3）弯折法。电镀铝试片弯折至断裂后，将断面置于 USB 镜像显微镜（400×）下，观察镀层是否有起皮、脱落等现象，以此判断镀层与铝基体的结合强度。

1.2.2　镀锡层耐蚀性测试

以 3.5%（质量分数）NaCl 溶液为测试介质，采用卧式电解槽对电镀样品进行 EIS 和 Tafel 曲线测试，比较其耐蚀性，测试仪器为上海辰华 660B 电化学工作站。其中，电镀样品为工作电极，参比电极和对电极分别为饱和甘汞电极和铂电极。EIS 测试在开路电位下进行，频率范围为 100 kHz～10 mHz，交流信号幅度为 5 mV。

1.2.3　镀锡层可焊性测试

参照文献[5]中镀层钎焊性的测试方法，采用润湿时间法测试镀锡层的可焊性。将 5 个相同规格（1 cm×1 cm）的镀锡试片，先浸入经低温加热熔化的焊锡膏，再浸入 250 ℃的熔融焊料（锡和铅的质量分数分别为 63%，37%）中，控制浸入时间，然后立即取出，待冷却后检查试片表面焊料润湿情况，以试片完全润湿的最短时间评定镀层可焊性。

2　结果与讨论

2.1　镀铁工艺条件的优化

2.1.1　导电盐浓度的选择

KBr 作为导电盐，可以提高镀液导电性，降低槽压，减少阴极析氢，提高阴极电流效率。图 3 给出了 KBr 浓度不同时，Hull 槽试片镀层的外观示意。镀液组成及工艺条件为：氨基磺酸亚铁 500 g/L，抗坏血酸 1 g/L，十二烷基磺酸钠 5 mg/L；温度 60℃，pH=2.8。

由图 3 可看出，KBr 质量浓度达到 30 g/L 时，可在较宽的电流密度范围内得到合格的镀层。KBr 浓度过低，高区析氢严重，低区漏镀现象明显；KBr 浓度过高，高区镀层出现鼓泡、起皮等结合力不良的现象。这是因为溴化钾同时起到阳极活化的作用，而阳极在酸性镀液中的化学溶解，使其电流效率本身接近或大于

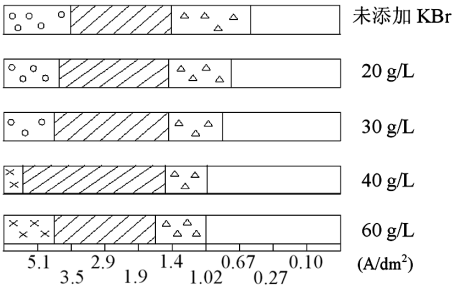


图 3 不同 KBr 浓度下 Hull 槽阴极试片镀层外观

Fig. 3 Appearances of platings on Hull cell cathodes in different KBr concentration

100%。当 KBr 含量高时，阳极极化曲线极化度大，活化作用增强[14]，阳极溶解量增大，电镀过程中主盐浓度不断增加，使阴极极化减小[15]，金属成核速度慢，导致镀层结晶粗大，结合力不良。

图 4 给出了 Hull 槽槽压随 KBr 浓度的变化趋势，发现一定范围内，KBr 浓度增大可改善镀液导电性。KBr 质量浓度在 40 g/L 以上，槽压趋于稳定。综上所述，KBr 的质量浓度为 30 g/L 较为合适。

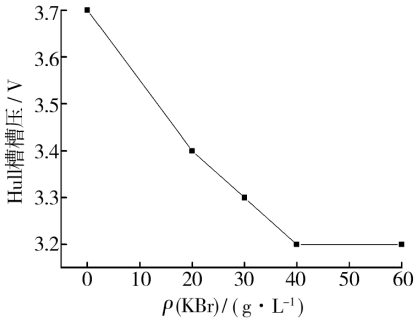


图 4 不同 KBr 浓度下的 Hull 槽槽压

Fig. 4 Hull cell voltages at different KBr concentrations

2.1.2 抗坏血酸浓度的选择

图 5 所示为抗坏血酸浓度不同时，阴极试片镀层的外观。镀液组成及工艺条件为：氨基磺酸亚铁 500 g/L，KBr 30 g/L，十二烷基磺酸钠 5 mg/L；温度 60 ℃，pH＝2.8。

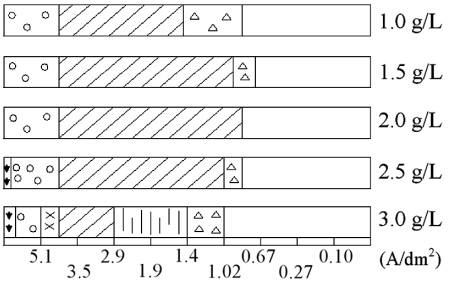


图 5 不同抗坏血酸浓度下 Hull 槽阴极试片镀层外观

Fig. 5 Appearances of platings on Hull cell cathodes at different Vc concentration

由图 5 可以看出，镀液中抗坏血酸含量较低(1.0，1.5 g/L)时，镀层粗糙、不均匀，低区出现漏镀，可使用电流密度范围小。这是因为亚铁离子易被氧化，镀液中存在的三价铁离子在 pH＞2.5 的条件下就可能形成溶胶，从而降低阴极电流效率，使电流密度下限增高，并引起镀层粗糙、漏镀等问题[5]。随着抗坏血酸含量提高，镀层变得细致、均匀，露底状况有所改善，质量浓度达到 2.0 g/L 时，露底现象消除。这是由于抗坏血酸不仅可以还原镀液中的三价铁离子，还对二价铁离子具有一定的配位作用，浓度较大时，可以显著增大阴极极化[8-9]，从而提高镀液的分散能力和覆盖能力，并使镀层结晶细致。

抗坏血酸质量浓度增大至 2.5 g/L 时，试片高区边缘镀层出现毛刺、结瘤，低区漏镀；浓度继续增大，试片高区出现镀层起皮、脆裂的现象，中区出现竖条状镀层及漏镀状况，可镀区变窄。

综上所述，电镀时，抗坏血酸质量浓度选择 2 g/L 较为合适。

2.1.3 镀液 pH 值的选择

利用氨基磺酸溶液与还原铁粉调节镀液 pH 值，改变 pH 值进行电镀，对应的 Hull 槽试片镀层外观见图 6。镀液组成及工艺条件为：氨基磺酸亚铁 500 g/L，抗坏血酸 2 g/L，KBr 30 g/L，十二烷基磺酸钠 5 mg/L；温度 60 ℃。

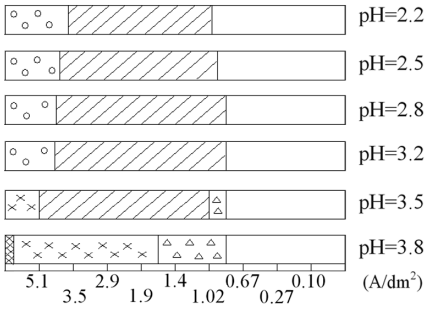


图 6 不同 pH 值下 Hull 槽阴极试片镀层外观

Fig. 6 Appearances of platings on Hull cell cathodes at different pH values

由图 6 可知，镀液 pH 在 3.0±0.2 时，可在较宽电流密度范围内获得合格的镀层。镀液 pH 值过低，高区析氢严重，阴极电流效率较低，可使用电流密度范围小；pH 值过高，高区镀层起皮、脱落且结合力差，低区漏镀，且镀层粗糙、不均匀。这是因为 pH 值高将加速亚铁氧化和产生氢氧化铁胶体，导致镀层质量恶化。

2.1.4 镀液温度的选择

图 7 所示为镀液温度不同时，Hull 槽试片镀层外观。镀液组成及工艺条件为：氨基磺酸亚铁 500 g/L，抗坏血酸 2 g/L，KBr 30 g/L，十二烷基磺酸钠 5 mg/

L；pH=3.0。

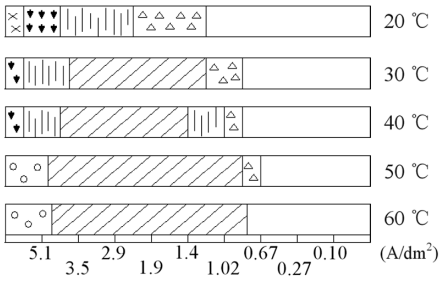


图 7　不同温度下 Hull 槽阴极试片镀层外观

Fig. 7 Appearances of platings on Hull cell cathodes at different temperature

从图 7 可以看出，温度过低，镀层存在毛刺、鼓泡，结合力差，可镀区很窄。温度升高，可使用电流密度范围加宽，析氢量减少，镀层脆性降低，结合力良好。镀液温度高于 50 ℃时，试片在较宽的电流密度范围内获得了合格的镀层。若镀液温度超过 60 ℃，主盐稳定性将会受到影响。因此电镀时，选择操作温度在 50～60 ℃为最佳。

2.2　镀铁层与镀镍层结合力比较

热震测试表明，铁、锡/铁镀层同镍、锡/镍镀层一样，均没有出现镀层鼓泡、起皮的现象。四种镀层的划格测试结果也均达到 0 级水平，无镀层脱落。从图 8 也可以看出，四种镀层弯折后的断面处均没有出现镀层起皮。上述结果表明，镀铁层作为代镍镀层，同样可以达到良好的结合力，满足产品对结合力的要求。

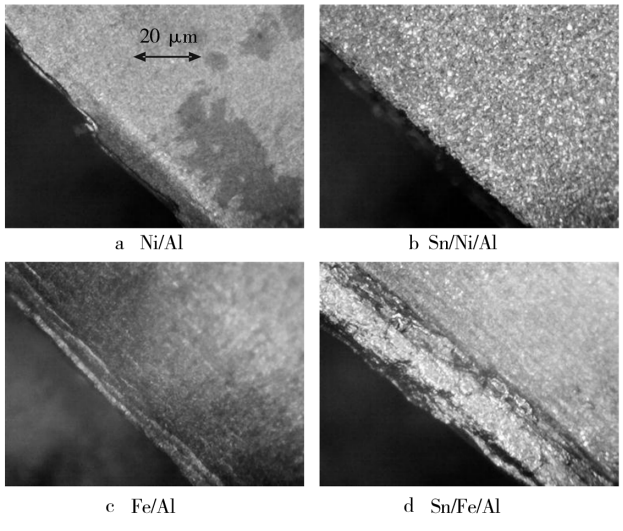


图 8　不同镀层弯折后的断面形貌 400×

Fig. 8 Magnified photos of the fractured zone in Al sample with different platings 400×

2.3　镀铁层与镀镍层耐蚀性比较

图 9 和图 10 分别为电镀锡层 Sn/Fe/Al 和 Sn/Ni/Al 的 Tafel 曲线及 EIS 测试结果。由 Tafel 曲线拟合计算得出 Sn/Fe/Al，Sn/Ni/Al 样品对应的腐蚀电位分别为 −0.723，−0.527 V，腐蚀电流分别为 3.941×10^{-7}，1.651×10^{-7} A，表明以铁为中间层得到的镀锡层耐蚀性较差。

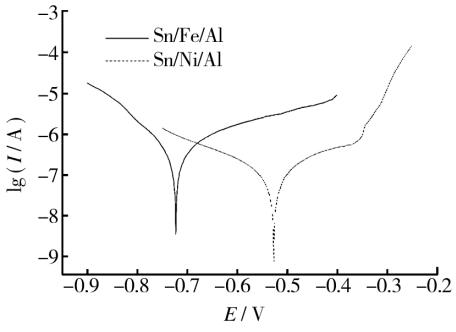


图 9　镀锡样品的 Tafel 曲线

Fig. 9 Tafel plots of tin-plating layers

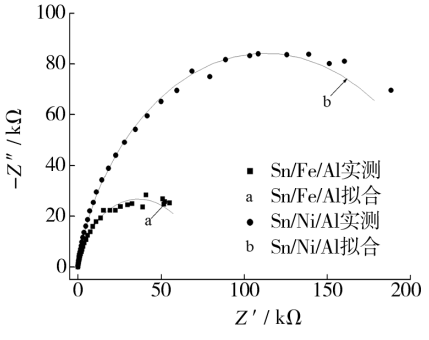


图 10　镀锡样品的 Nyquist 图

Fig. 10 Nyquist plots of tin-plating layers

镀锡样品 EIS 测试的 Nyquist 图可由图 11 所示的等效电路进行拟合，图 11 中各元件的拟合数据见表 2。经综合分析认为：等效电路中的 R_s 代表溶液电阻，Q 和 R 分别为与镀锡层电容相关的常相位角元件和镀锡层电阻，C 和 R_{ct} 分别为界面双电层电容和电荷转移电阻。

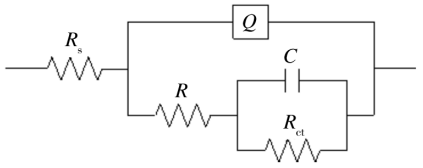


图 11　镀锡样品腐蚀过程的等效电路模型

Fig. 11 Equivalent circuit model of corrosion process of tin-plating layers

由表 2 中 Q，n 和 R 的数值可以看出，镀锡层偏离纯电容的程度较大，电阻也很小，这可能是由于镀锡时间短（2.8 A/dm²，2 min），镀层很薄，且孔隙率较大，表面不平整。Sn/Fe/Al 和 Sn/Ni/Al 样品的腐蚀电阻 R_{ct} 分别为 74.84 kΩ·cm² 和 233 kΩ·cm²，前者的耐蚀性较差，与 Tafel 曲线测试结果一致。正是由于镀锡层薄、孔隙率大，使得在电化学测试时，更多地表

表 2 等效电路拟合数据

Tab.2 Fitting data of the equivalent circuit

样品	R_s/(Ω·cm²)	Q(S·s^n·cm^{-2})	n	R/(Ω·cm²)	C/(F·cm^{-2})	R_{ct}/(Ω·cm²)
Sn/Fe/Al	20.38	9.172×10^{-6}	0.723 6	7.401	2.888×10^{-6}	7.484×10^{4}
Sn/Ni/Al	19.03	4.291×10^{-6}	0.718 8	11.23	1.874×10^{-6}	2.330×10^{5}

现为铁或镍中间层的腐蚀性能，从而导致腐蚀电流、腐蚀电位、腐蚀电阻出现较大的差别。

2.4 镀锡层可焊性比较

通过镀锡层焊料润湿时间测试，Sn/Fe/Al 和 Sn/Ni/Al 镀层在 2 s 之内均能达到完全润湿，表明镀锡层的焊料润湿性并未由于中间层的不同而受到影响。但这种测试方法只是简单地检验了焊料润湿性，并不能完全代表镀锡层的钎焊性能，后续研究还需要对焊接强度、焊接缺陷等各项钎焊性能进行进一步测试。

3 结论

1) 镀液中 KBr 质量浓度为 25～30 g/L、抗坏血酸质量浓度为 1.5～2 g/L，镀液 pH 值 3.0±0.2，操作温度 50～60 ℃，电流密度在 3～3.5 A/dm² 时，可获得外观合格、结合力良好的镀层。

2) 采用优化的工艺条件进行电镀，所得镀铁层及后续镀锡层可达到与镀镍同样良好的结合力。

3) 以铁为中间层，在镀锡层较薄且孔隙率高的情况下，其耐蚀性较镀镍中间层差。下一步需要研究镀锡层厚度、镀锡液的分散能力及镀锡层孔隙率等因素对 Sn/Fe/Al 镀层耐蚀性的影响，并设法提高镀层耐蚀性。

4) 以铁代镍作中间层，焊料 2 s 内完全润湿镀锡层，同样可达到较强的焊料润湿性，后续研究仍需进一步测试镀层的各项钎焊性，找出不足之处，并设法改进。

[参 考 文 献]

[1] 张士林，任颂赞. 简明铝合金手册[M]. 上海：上海科学技术文献出版社，2006.

[2] 潘复生，张丁非. 铝合金及应用[M]. 北京：化学工业出版社，2006.

[3] 崔浩. 纯铝焊接技术探讨[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版)，2003，26(4)：367－369.

[4] 张军，邢卓. 铝制管道的焊接[J]. 现代焊接，2010(3)：39－41.

[5] 张允诚，胡如楠，向荣. 电镀手册[M]. 北京：国防工业出版社，2007.

[6] 唐心坦. 镀铁技术在国内的进展[J]. 电镀与环保，1995，15(3)：8－12.

[7] 李明. 氨基磺酸盐镀铁工艺的研究[J]. 表面技术，1990，19(6)：1－6.

[8] 宋树林. 以抗坏血酸为稳定剂镀铁[C]//天津市电镀工程学会第四次学术会议. 天津：天津市电镀工程学会，1983.

[9] 耿秋菊，冯立明，夏祥华. 低温氯化物电镀铁溶液的稳定剂研究[J]. 电镀与涂饰，2007，26(8)：14－16.

[10] 吴水清. 氨基磺酸盐在电镀工业中的应用[J]. 表面技术，1991，20(4)：6－11.

[11] 李明. 添加剂对氨基磺酸盐镀铁液稳定性的影响[J]. 电镀与环保，1998，8(3)：4－8.

[12] GB/T 5270—2005，金属基体上的金属覆盖层、电沉积和化学沉积层覆盖强度试验方法评述[S].

[13] GB/T 9286—1998，色漆和清漆、漆膜的划格试验[S].

[14] 朱宏伟，王佳，李言涛，等. 酸性介质中溴离子对铁阳极溶解行为的研究[J]. 海洋科学集刊，1997，38：121－126.

[15] 姚能富. 镀铁的研究[J]. 西安公路学院学报，1994，14(4)：125－127.

(上接第 86 页)

3 结论

1) 确定硅酸盐封闭液的组成及封闭工艺条件为：硅酸钠质量浓度为 8 g/L，硫脲质量浓度 3 g/L，封闭时间 10 min，封闭温度 80 ℃。

2) 磷化膜经过硅酸盐封闭后，Tafel 极化曲线左移，自腐蚀电流密度减小。通过 EIS 分析可知，硅酸钠封闭并非在磷化膜上形成一层硅酸盐膜层，而是形成的硅酸盐沉淀封闭在磷化膜的微小凹陷处，从而提高了磷化膜的耐蚀性，中性盐雾试验(NSS)24 h 无锈蚀。

[参 考 文 献]

[1] 杨红玉，陈良. 钢铁中温黑色磷化新工艺[J]. 表面技术，2000，29(5)：41－43.

[2] 王建平. 实用磷化及相关技术[M]. 第 1 版. 北京：机械工业出版社，2009：11.

[3] 陈春成. 钢铁的磷化工艺技术[J]. 电镀与精饰，2000，22(1)：50－52.

[4] 林碧兰，卢锦堂，孔纲. 硅酸钠封闭后处理对磷化热镀锌钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术，2008，20(2)：114－116.