

酸洗和碱洗在镀铜焊丝镀前处理中的比较分析

天津大学材料学院(300072) 王惜宝 李静雯
浙江东阳市质量技术监督局(322100) 吴顺生

摘要 主要就二氧化碳镀铜焊丝镀前清洗中碱洗和酸洗工艺的除油效果进行比较分析,试验结果表明,采用合适的酸洗工艺在镀铜焊丝的镀前清洗中也能达到良好的除油效果。

关键词: 焊丝 镀前清洗 酸洗

COMPARISON OF ACID WASHING AND ALKALI WASHING IN SURFACE PREPARATION OF WIRE FOR COPPER - PLATING

The College of Material Science and Technology, Tianjin University Wang Xibao, Li Jingwen
Dongyang Bureau of Quality and Technology Supervision Wu Shunsheng

Abstract The application of acid - washing in welding wire surface preparation for copper plating was studied in this paper. The test results demonstrated that the suitable acid washing process could produce a better effect in the welding wire oil cleaning before copper plating.

Key words: welding wire, cleaning before copper plating, acid - washing

0 序 言

现行的二氧化碳镀铜焊丝一般的生产工艺都是先拉后镀,在镀铜前要经过多道拉拔工序,在拉拔过程中残留在焊丝表面的润滑油脂是在镀铜前必须清洗掉的物质。目前国内的厂家在焊丝镀前清洗工艺中普遍采用碱洗或电解酸洗的方法^[1~2],因为还没有对酸洗除油与碱洗除油的效果进行过对比的研究。许多焊丝生产企业在选用焊丝镀前的清洗工艺时到底应该采用酸洗工艺还是碱洗工艺的问题上存在一定的盲目性。因此本文主要就酸洗和碱洗在焊丝镀前除油的效果进行比较研究,目的在于为焊丝生产企业在镀前清洗工艺的选择上提供理论依据。

1 试验过程

1.1 试验方法

为了判别焊丝酸洗效果和碱洗效果对焊丝镀铜质量的影响,整个试验过程按以下四个步骤进行。

(1)涂油焊丝的准备:先将焊丝用200号砂纸打磨干净,去除锈迹和油污,然后进行油脂涂敷,涂敷时用两种方法,一种是直接涂抹固体油脂,用来模拟焊丝通过

固体油脂拉拔后的状态;一种是把油脂用水稀释后用焊丝浸涂,用来模拟焊丝通过液体润滑剂拉拔后的状态。

(2)酸洗或碱洗:将焊丝在配制好的酸溶液或是碱溶液中按规定工艺进行清洗。

(3)镀铜:将经过清洗的焊丝插入到配制好的标准镀铜溶液中镀铜,镀铜时间为5s,焊丝以2次/s的速度摆动镀铜。焊丝镀铜后用抹布擦拭干净,以备评定。

在试验过程中为了减小试验的系统误差,在酸洗或碱洗步骤中,应保持相同的清洗液浓度、清洗温度和清洗时间;在镀铜工艺中,应在相同成分的标准镀铜液中摆动镀5s,以减少镀铜工艺的影响。

1.2 试验判别标准的确定

由于目前尚没有一个统一的标准来评价焊丝的镀前清洗质量,根据有关资料^[3~4]本文采用焊丝镀铜层的质量来判断焊丝镀前表面清洗质量,焊丝镀铜层的质量评价主要依据以下三个指标:

(1)镀铜层覆盖率:以焊丝镀后表面铜层的面积分数来表示。

(2)结合力:把试验用镀铜焊丝弯一个曲率相同的弯,在同一白纸上以相同的力度往复摩擦10次,距离是3cm。A级镀铜层几乎没有剥落,看不见原来的焊丝基

体;B级镀铜有少量剥离,呈现一个圆点状,可以看见焊丝基体;C级镀铜层剥离面积增大,呈椭圆状;D级圆弯受力处所有镀铜层都剥离。

(3)防锈性:将四根焊丝悬挂在250 mL的塑料瓶的瓶盖上,在瓶中装入100 mL 60℃的温水。等待15 min后将焊丝取出,评判以2 mm长度的焊丝一周表面上的锈蚀坑平均值为标准。

2 试验结果及讨论

2.1 基本酸洗工艺的确定

2.1.1 酸洗工艺的正交试验

进行这个正交试验的目的就是采用 L_4^3 的正交试验表,用级差分析法分析酸液温度、清洗时间、 H_2SO_4 浓度这三个因素对酸洗除油效果的影响,并在此基础上确定酸洗除油基本方案。上述三个因素所采用的水平见表1。

酸洗除油正交试验严格按照试验方法要求进行,采用镀铜层覆盖率作为试验结果的判别标准,然后用级差分析法对试验结果进行分析,可以看出三个影响因素对酸洗除油效果的影响程度从大到小依次为温度、时间和 H_2SO_4 浓度。根据这个试验结果,综合生产使用时的经济性与生产的效率确定酸洗除油的基本方案为:在80℃条件下用15% H_2SO_4 的酸液水浴清洗5 s。为了进一步提高酸洗除油的效果,降低清洗时间以满足2~3 s的生产线连续清洗使用要求,我们试图在上述酸洗除油基本方案中加入添加剂。

2.1.2 添加剂对酸洗除油效果的影响

根据有关资料介绍,加入少量表面活性剂十二烷基硫酸钠就能显著降低溶剂的表面张力,改变体系的界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡及增溶等一系列作用^[5]。因此本文就是希望利用十二烷基硫酸钠的以上作用,增强硫酸溶液对焊丝表面的润湿速度,以最大限度地提高清洗效率。

试验中,采用光焊丝和涂油焊丝分别进行试验,比较添加不同浓度的十二烷基硫酸钠时15% H_2SO_4 水溶液的清洗能力。十二烷基硫酸钠的添加量分别为0、0.5%、1%、3%和5%。

通过试验看到,当十二烷基硫酸钠加入酸洗液中时,会使浸入酸溶液中的焊丝的发泡时间提前,同时使得气泡变小变剧烈,这样会加快清洗的速度,并且随着加入量的增加这种趋势越明显,而且这种状况不因焊丝表面涂油及其状态而改变。同时十二烷基硫酸钠的加入因为提高了清洗速度从而提高镀铜层覆盖率,对结合

力和防锈性却没有影响。而且在添加十二烷基硫酸钠后,达到同样的镀铜层覆盖率,清洗时间可以由原来的5 s缩减至3 s。但是当十二烷基硫酸钠加入量超过1%时,会使发泡变得异常剧烈,而且会在清洗过的焊丝表面附着一层泡沫,试验证明这层泡沫不但会污染镀铜液而且会使得镀好的焊丝上留下黑色斑点,影响了镀铜层质量。

作者认为,产生这种现象的原因与表面活性剂十二烷基硫酸钠的性质及酸洗除油的原理有关。酸洗除油主要靠的是剥离作用:是酸和焊丝基体反应,产生 H_2 ,从而使附着在焊丝表面的油膜被剥离掉。而十二烷基硫酸钠在酸洗工艺中的作用就是降低酸液表面张力,增强酸液对焊丝表面的润湿速度,所以会使酸的清洗速度加快。但对镀铜前的清洗效果来说,在某一浓度酸液中,十二烷基硫酸钠使用量存在一个最佳值。少于这个值时,随酸液中表面活性剂的增加,焊丝表面清洗质量提高。焊丝镀铜质量提高,但超过这个值之后,由于十二烷基硫酸钠的发泡量与添加浓度成正比,所以大量的泡沫会附着于清洗后的焊丝表面,造成焊丝表面的再污染,因而会降低焊丝镀铜质量。

根据正交实验的结果以及添加剂对酸洗工艺的影响规律,我们可以确定出基本的酸洗工艺:采用80℃的清洗温度,在添加了1%十二烷基硫酸钠的15% H_2SO_4 溶液中清洗3 s。

2.2 酸洗与碱洗工艺的比较

使用碱溶液除油是目前国内各个焊丝生产厂家普遍使用的方法,靠的就是碱和动物油脂发生反应,使酯溶解为可溶于水的肥皂和甘油,碱溶液多选用氢氧化钠、硅酸钠、磷酸钠及碳酸钠等的混合物。目前焊丝生产厂家在焊丝连续镀铜线上普遍采用的碱洗工艺是在80℃的条件下,用180 g/L的NaOH和20 g/L的 $Na_3PO_4 + Na_2CO_3$ 溶液清洗2~3 s的工艺^[2]。本文就采用该碱洗工艺与上述的基本酸洗工艺进行焊丝除油效果的比较。在进行酸洗和碱洗的比较试验时,作者在焊丝表面上分别涂抹上了液体油脂和固体油脂,目的是为了模拟经过不同的油脂拉拔后的焊丝状态。

试验过程中,作者发现液体涂油焊丝和固体涂油焊丝的酸洗除油效果会有较大的差别,而这两种焊丝的碱洗除油效果则基本一致。除油效果比较试验结果分别见表1和表2。

从以上试验结果可以看出,在焊丝表面涂抹上液体油脂时,油脂附着在焊丝表面量比较多且很均匀,这时焊丝酸洗后镀铜层覆盖率普遍不如碱洗清洗的焊丝。

作者认为其原因可能是由于酸的清洗靠氢离子渗透过油膜与焊丝金属表面发生反应产生气泡的剥离作用,所以清洗效果很大程度上取决于氢离子的渗透作用,当焊丝表面油膜比较均匀时,酸的渗透作用很弱,所以就影响了酸的清洗效果。而碱洗时依靠的是碱对油脂的溶解作用,所以焊丝表面的油脂状态对碱洗的除油效果影响不大。

表1 液体涂油焊丝酸洗碱洗除油效果比较

判别标准	酸洗除油焊丝	碱洗除油焊丝
镀铜层覆盖率	镀铜层很不均匀,颜色很淡仍能看见焊丝基体的颜色,镀铜层的覆盖率大致为40%。	镀铜层均匀,颜色光亮只有少量呈点状部位可以看见焊丝基体,镀铜层覆盖率大致为90%。
结合力	B级镀铜	C级镀铜
防锈性	20个锈蚀坑	40个锈蚀坑

表2 固体涂油焊丝酸洗碱洗除油效果比较

判别标准	酸洗除油焊丝	碱洗除油焊丝
镀铜层覆盖率	镀铜层比较均匀,颜色光亮只有少量呈点状部位可以看见焊丝基体,镀铜层的覆盖率大致为90%。	镀铜层均匀,颜色比1要深只有少量呈点状部位可以看见焊丝基体,镀铜层覆盖率大致为95%。
结合力	B级镀铜	C级镀铜
防锈性	20个锈蚀坑	40个锈蚀坑

在焊丝表面涂抹上固体油脂时,油脂在焊丝表面的附着不均匀,这时酸的渗透作用比较强清洗效果明显改善。与碱洗焊丝对比,镀铜层覆盖率基本相同,而镀铜层结合力与防锈性都比碱洗焊丝有所改善。

2.3 酸洗工艺的改进

在前面的实验中,我们确定出的基本酸洗工艺中使用的是80℃的酸液。这个温度在实验室的条件下是一个完全可以应用的温度,但在工业生产时,高温酸液会带来诸如酸雾等一系列的问题。因此为了工业应用我们必须把酸液温度降低到45℃以下,同时又保持原有的清洗效果。为此我们力图通过调整添加剂的加入量

对现有的生产工艺进行进一步改进。

在80℃的清洗温度,添加了1%十二烷基硫酸钠的15% H₂SO₄溶液中清洗3s的基本实验方案中,固体涂油焊丝的镀铜层覆盖率可以达到90%。如果将酸液温度降低至40℃,而保持酸液浓度和十二烷基硫酸钠的加入量不变,则焊丝的镀铜层覆盖率明显降低,仅为40%左右。但试验发现,随着十二烷基硫酸钠加入量的增加,焊丝镀铜层的覆盖率逐步提高,当加入量达到7%时镀铜层覆盖率可以达到90%,与原来80℃时的基本实验方案的除油效果基本相当。而当其加入量超过7%时随着十二烷基硫酸钠加入量的增加,镀铜层覆盖率不再提高,但镀铜层却会逐渐变黑。

由以上的试验结果可以看到在降低温度的情况下,通过加大十二烷基硫酸钠的含量达到7%时即可以达到与高温时相同的清洗效果。

3 试验结论

根据以上的试验结果作者得出以下的试验结论:

(1)当清洗湿拉焊丝的表面残留油脂时(相当于液体油脂涂抹焊丝),采用碱洗方法的除油效果好于酸洗方法;

(2)当清洗干拉焊丝的表面残留油脂时(相当于固体油脂涂抹焊丝),采用酸洗方法的除油效果好于碱洗方法;

(3)当采用40℃的酸液温度清洗时,酸液中十二烷基硫酸钠的加入量应该在7%左右。

参 考 文 献

- 1 贾荣宝,王本义.化学镀法生产镀铜焊丝.中外技术情报,1996(8):38~40
- 2 陈启武.置换镀铜气保焊丝生产工艺研究.金属制品,2001,27(6):18~20
- 3 王惜宝,陆同理,葛慧卿.二氧化碳焊丝镀铜液的研究.河北工学院学报,1991(4):28~32
- 4 陈健民.气保焊丝化学镀铜液成分优选和快速调整.金属制品,1999,25(2):17~20
- 5 天津大学化工教研室.化工基础试验技术.天津:天津大学出版社,1989.

(收稿日期 2003 09 18)

作者简介:王惜宝,1964年生,博士后,教授。