

CeCl 对 H08Mn<sub>2</sub>Si 焊丝镀铜层性能的影响杨芳<sup>1</sup>, 陈淼<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000; 2. 吉林工业职业技术学院, 吉林 吉林 132013)

[摘 要] 在二氧化碳气体保护焊丝酸性镀铜液中加入稀土氯化物 CeCl 添加剂。研究了 CeCl 的添加量、施镀时间、施镀温度对焊丝镀铜层的耐蚀性、结合强度及外观的影响。试验表明:适量的 CeCl 添加到镀铜液中可明显改善焊丝镀铜层的质量,建议在基本镀液配方的基础上添加  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  g/L 的 CeCl;而且,CeCl 的加入使施镀工艺范围拓宽,施镀温度为 30 ~ 50℃,施镀时间为 5 ~ 15s 均可获得性能较佳的镀铜层。

[关键词] 稀土氯化物;化学镀铜;焊丝;耐蚀性

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0034-03

Effect of CeCl on Performance of H08Mn<sub>2</sub>Si Cu CoatingYANG Fang<sup>1</sup>, CHEN Miao<sup>2</sup>

(1. Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Jilin Industrial Vocational and Technical College, Jilin 132013, China)

[Abstract] The CeCl additive was added into the acid copper-plating solution which is used for manufacturing the wire of CO<sub>2</sub> gas shield welding. The effects of the content of CeCl, the plating time and the plating temperature on the corrosion resistance, the bonding strength and the appearance of Cu coating were studied. The experimental results indicate that a addition of CeCl will remarkably improve the quality of Cu coating, and  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  g/L CeCl can be adding in the basic formula to expand the plating process. Plating temperature is 30 ~ 50℃, and plating time is between 5s and 15s. The above condition can make better Cu coating.

[Key words] Rare-earth chloride; Electroless copper plating; Welding wire; Corrosion resistance

## 0 引言

镀铜是 CO<sub>2</sub> 气体保护焊丝生产制备工艺中必不可少的一道加工工序,通常在拉拔后进行化学镀铜,镀铜焊丝再进行精拉拔、定径、绕丝、包装。焊丝镀铜目的在于防止焊丝氧化、锈蚀,改善焊丝的导电性,减少焊接送丝阻力。焊丝镀铜多采用化学置换镀铜法(酸性镀铜法)。虽然焊丝镀铜已在生产中广泛使用,但国内焊丝镀铜质量仍不稳定,锈蚀问题较普遍。人们对焊丝镀铜液配方及工艺进行了大量研究<sup>[1-2]</sup>。稀土元素在材料表面改性技术中的有益作用在很多试验研究中已得到证实<sup>[3-4]</sup>,但研究稀土元素对化学镀铜效果的影响的相关试验较少。本文选用稀土氯化物 CeCl 作为焊丝镀铜液的添加剂,研究其对镀铜工艺、镀铜质量的影响。

## 1 试验方法

## 1.1 化学镀铜工艺

焊丝为  $\phi 1.5$  mm H08Mn<sub>2</sub>Si。化学置换镀铜(酸性镀铜)液

配方组成为:210g/L FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、120g/L CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、100g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。工艺条件:40℃,5s。在上述镀铜液中添加 CeCl,添加量为  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  g/L,调整施镀温度在 20 ~ 60℃,施镀时间为 1 ~ 20s。

## 1.2 镀铜层质量测试方法

## 1.2.1 镀铜层外观

焊丝镀铜层外观质量国家无统一评定标准,文献[1]将镀铜颜色分为 5 级,自然光下肉眼或结合 10 倍放大镜观察评定。

## 1.2.2 镀铜层结合强度

采用缠绕试验法,将镀铜焊丝在直径 5.0、2.5、4.0mm 的芯棒上紧密缠绕 5 圈以上,用 10 倍放大镜观察,以镀层不起磷、不开裂为准。

## 1.2.3 耐蚀性

试验采用 FDXE-03E 型盐雾试验机,用 3% NaCl 溶液。盐雾沉积率为 0.012 5 ~ 0.025 mL/(cm<sup>2</sup>·h),喷雾压力为 0.07 ~ 0.08 MPa。连续喷雾 1h、间歇 1h 为 1 个周期,用最先出现点蚀坑的时间表示耐蚀性。

## 2 试验结果及分析

## 2.1 CeCl 质量浓度对镀铜层性能的影响

在原镀铜液中加入添加剂 CeCl,镀铜层的性能发生明显变

[收稿日期] 2007-11-22

[作者简介] 杨芳(1974-),女,辽宁沈阳人,讲师,在读硕士,研究方向为材料表面技术。

化,少量 CeCl 的加入可改善镀铜层的性能,而过量 CeCl 的加入使镀铜层性能又呈下降趋势。性能数据见表 1。

稀土元素是具有表面活性的元素,在镀液中吸附在焊丝表面则降低表面张力,因而也降低了镀铜层的临界晶核形成功,短时间内可形成大量晶核;而且,稀土氯化物作为弥散质点有助于阻碍晶粒长大<sup>[3]</sup>。从而使镀铜层晶粒细小,结晶层致密。表现

在铜层质量上即为外观颜色、结合强度及耐蚀性均比采用未加 CeCl 镀铜液时有所提高。

但是 CeCl 加入量大于  $5 \times 10^{-3}$  g/L 时,过量 CeCl 阻碍 Cu 的沉积,使镀层减薄,会造成镀层孔隙率增大,使得镀层增加脆性,结合强度降低。而过量 CeCl 夹杂在镀层中易引起镀层变色,耐蚀性变差。

表 1 CeCl 质量浓度对镀铜层性能的影响

Table 1 Effect of CeCl concentration on performance of Cu coating

CeCl 质量浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	外观颜色	结合强度	耐蚀性
0	4 级(粉红色,光泽好)	3 级(φ1.4mm 芯棒,镀层少量起鳞)	2 个周期出现少量蚀点
$1 \times 10^{-4}$	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
$5 \times 10^{-4}$	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
$1 \times 10^{-3}$	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
$5 \times 10^{-3}$	4 级(粉红色,光泽稍差)	3 级(φ1.4mm 芯棒,镀层少量起鳞)	2 个周期出现少量蚀点
$1 \times 10^{-2}$	4 级(粉红色,光泽稍差)	2 级(φ2.5mm 芯棒,镀层少量起鳞)	1 个周期出现少量蚀点

## 2.2 施镀温度对镀铜层质量的影响

在上述试验的基础上,确定在镀铜液中加入  $1 \times 10^{-3}$  g/L 的 CeCl 进行施镀温度试验,施镀时间为 5s。试验结果(见表 2)表明:20℃时,由于反应速度较低,在施镀时间 5s 内所获得镀层较薄,局部未镀上铜,各种性能均差;随着施镀温度升高,反应速度增大,镀层结晶致密,厚度均匀,特别是在 30 ~ 50℃ 范围内,镀

层各种性能均达最好状态;温度过高,结晶的晶粒粗大疏松,引起性能下降。添加 CeCl 后,在相同施镀温度范围内镀层质量都会提高。采用未添加 CeCl 的镀液镀铜层在 40℃ 可获得最佳效果,而采用添加 CeCl 的镀液镀铜层在 30 ~ 50℃ 可获得最佳效果。可见,最佳施镀温度范围扩大,有利于实践操作,保证镀层质量。

表 2 施镀温度对镀层性能的影响

Table 2 Effect of plating temperature on performance of Cu coating

施镀温度/℃	外观颜色	结合强度	耐蚀性
30 ~ 40(未添加 CeCl)	4 级(粉红色,光泽好)	3 级(φ1.4mm 芯棒,镀层少量起鳞)	2 个周期出现少量蚀点
20	3 级(淡粉红色,光泽较好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	2 个周期出现少量蚀点
30	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
40	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
50	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现较多蚀点
60	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	2 个周期出现大量蚀点

## 2.3 施镀时间对镀铜层性能的影响

由上述试验确定,在添加 CeCl 镀液中采用施镀温度 40℃ 进行施镀时间试验,试验结果见表 3。

镀液配方及施镀温度一定时,镀速保持不变,因此施镀时间过短时镀层极薄,局部会未镀上铜,性能较差。时间延长,镀层均匀致密,性能得到提高。施镀时间过长,Fe<sup>2+</sup> 通过镀层孔隙向外扩散,在镀层内形成夹杂,影响镀层质量<sup>[5-6]</sup>。在添加 CeCl 的

镀液中,镀层质量也随施镀时间发生上述变化,但性能优于相同时间普通镀液镀层,而且最佳施镀时间也由 5 ~ 10s 扩大到 5 ~ 15s,有利于获得高质量镀铜层。

由上述结果可以看出,将适量的 CeCl 加入到焊丝镀铜液中,可以明显改善镀铜质量,而且最佳镀铜温度、时间范围扩大,有利于操作,对工业生产中稳定焊丝镀铜质量无疑是有益的。

表 3 施镀时间对镀铜层性能的影响

Table 3 Effect of plating time on performance of Cu coating

施镀时间/s	外观颜色	结合强度	耐蚀性
5 ~ 10(未添加 CeCl)	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层少量起鳞)	2 个周期出现少量蚀点
1	3 级(淡粉红色,光泽好)	3 级(φ1.4mm 芯棒,镀层少量起鳞)	2 个周期出现大量蚀点
5	5 级(粉红色,光亮)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	3 个周期出现少量蚀点
10	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	2 个周期出现少量蚀点
15	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	2 个周期出现少量蚀点
20	4 级(粉红色,光泽好)	4 级(φ1.4mm 芯棒,镀层完好)	2 个周期出现大量蚀点

### 3 结 论

1) 将稀土氯化物 CeCl 加入镀铜液中,焊丝镀铜层质量明显提高。在基本镀铜液配方基础上,建议添加  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  g/L 的 CeCl。

2) 将 CeCl 添加到镀铜液中后,施镀工艺范围拓宽,施镀温度 30 ~ 50℃、施镀时间 5 ~ 15s 均可获得较佳镀铜层。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] 王惜宝. 化学镀铜各相关因素对焊丝镀铜层质量的影响[J]. 金属

(上接第 17 页)

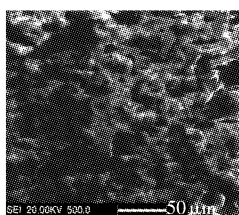


图 8 陶瓷层 SEM 表面形貌  
Figure 8 The SEM micrograph  
of the ceramic coating

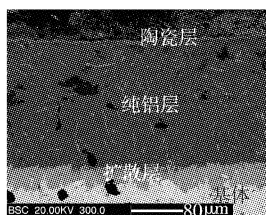


图 9 涂层 SEM 截面形貌  
Figure 9 The SEM micrograph  
of the coating

### 3 结 论

1) 浸镀温度越高,镀层厚度越厚,直到达到一峰值;浸镀时间越长,镀层厚度越大。通过本试验得出,在试验的浸镀参数范围内,适合球墨铸铁微弧氧化的浸镀工艺参数为浸镀温度 790℃,浸镀时间 12min。

2) 球墨铸铁浸镀后微弧氧化获得的涂层由涂层表面至基体依次为陶瓷层、纯铝层、扩散层、基体。

(上接第 27 页)

133.5eV 基本一致,说明膜层中 P 呈 +5 价,成膜过程中未被还原。

### 3 结 论

用含 Mo、P 的钼酸盐-磷酸盐着色液对镍镀层进行阴极着色处理,分别得到蓝紫、金黄、绿色和草绿色等多种不溶性的彩色配合物着色膜,膜层具有良好的装饰性能,表面配合物膜的形成使得镍镀层表面具有各种鲜艳的颜色。光电子能谱 XPS 和 AES 的分析结果表明,膜层的厚度分别为 300、175、80、120nm,膜层中 Mo 以 +6、+4 价共存,P 为 +5 价。从其 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区求得金黄色膜层的组成约为:26.6% Mo、11.8% P、5.3% Na、56.3% O。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] Ye X R, Xin F B, Xin X Q. LSV, XPS and AES investigations on

制品,1991,17(6):6-10

- [2] 李小泉. CO<sub>2</sub> 气体保护焊丝制造技术若干因素分析[J]. 焊接技术,1998,(2):41-43
- [3] 汤皎宁. 稀土元素对化学镀镍的影响[J]. 材料保护,1997,30(3):8-10
- [4] 赵占西,李铁熊. 镀铜 CO<sub>2</sub> 焊丝存在的缺陷及对策[J]. 焊接技术,2000,29(3):21-23
- [5] 谷新,王周成,林昌健. 络合剂和添加剂对化学镀铜影响的电化学研究[J]. 电化学,2004,10(1):14-19
- [6] 陈启武. 焊丝化学镀铜溶液的配制与维修[J]. 金属制品,2005,31(6):30-33

3) 热浸镀铝层分为表面富铝层及扩散层,扩散层晶体为柱状,与基体交错结合在一起,由 FeAl<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相组成;微弧氧化获得的陶瓷层主要为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,陶瓷层是在浸镀的铝层上原位生长的。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 卢立红,沈德久,王玉林. Q235 钢热浸镀铝微弧氧化层的生长规律[J]. 电镀与涂饰,2002,21(6):5-7
- [2] 杜继红,李争显,慕伟意. 不锈钢-铝复合材料表面微弧氧化陶瓷膜的研究[J]. 表面技术,2004,33(1):35-37
- [3] 卢立红,沈德久,王玉林,等. Q235 钢热浸镀铝层的微弧氧化[J]. 腐蚀与防护,2001,22(2):58-60
- [4] 苗立贤,张新国,苗宇. 热浸镀铝工艺的应用[J]. 金属热处理,1997,(6):25,36
- [5] 华勤,戚飞鹏. 钢铁零件热浸镀铝技术的发展[J]. 机械工程材料,1995,19(1):32-34
- [6] Serra E, Glasbrenner H, Perujo A. Hot-dip aluminum deposit as a permeation barrier for MANET steel [J]. Fusion Engineering and Design, 1998,41(1-4):149-155

composite films (1-phenyl-5-mercaptotetrazole) with Mo(W)-S-Cu cluster compounds[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(6): 659-665

- [2] Boskris J, Conway B E, Yrager E. Comprehensive Treatise, Vol(V) [M]. New York: NY, Plenum Press, 1981. 266-272
- [3] 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学引论[M]. 北京:国防工业出版社,1992. 559-560
- [4] Briggs D, Seah M P. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1983. 186-192
- [5] 李道华. 光谱法研究钢铁表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(3): 350-352
- [6] 李道华,叶向荣,忻新泉. 钢表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜的研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 173-178
- [7] 李道华. 锌表面 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构和性能[J]. 四川师范大学学报·自然科学版, 2004,27(5): 516-519
- [8] 李道华. 金属表面功能性 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构与性能[J]. 表面技术, 2004,33(4):37-40