

紫铜表面环保型钝化工艺研究

陈 伟 邹松华 李吉丹

(首都航天机械公司, 北京 100076)



摘要: 针对传统钝化工艺环境危害大的问题, 优选了紫铜表面钛盐钝化工艺参数。通过变化钝化温度及时间, 分析了成膜机理。结果表明: 对于无氟钛盐铜钝化液, 在紫铜材料表面, 钝化温度 25℃, pH 为 2.0~2.5, 钝化时间为 60s 的条件下可得到耐腐蚀性良好并具有金属光泽的铜本色钝化膜, 成膜过程存在二次成膜过程。

关键词: 紫铜; 钝化; 环保; 钛盐

Research of Environment Friendly Passivation on Surface of Red Copper

Chen Wei Zou Songhua Li Jidan

(Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076)

Abstract: The parameters of passivation using titanium bath on the surface of red copper was researched to deal with the huge environmental impact caused by the traditional passivation. The film formation mechanism was also discussed. The result shows that, the film which was formed under the parameters that the temperature was 25℃, the pH was 2.0~2.5, the passivate time was 60s, had the best anti-corrosion properties. The second film forming existed during process of the film formation.

Key words: red copper; passivation; environment friendly; titanium bath

1 引言

紫铜具有良好的传热、导电、压延等机械物理性能, 被广泛应用于航空航天、仪表仪表、电子、日用品等行业中。紫铜在空气中不稳定, 特别是加热时, 容易氧化, 易受到强烈的腐蚀。对于一般环境下使用的铜制零件, 往往采用酸洗钝化的方法。长期以来, 金属材料表面钝化溶液的主要成分一直是铬盐, 特别是六价铬盐。虽然六价铬盐确实对铜及铜合金的抗腐蚀能力有较大提高, 但是由于六价铬离子具有极强的毒性, 会带来严重的环境污染, 近年来世界各国都已明令禁止使用(如欧盟发布指令, 2006年7月1日以后将在欧洲禁止使用六价铬及其制品, 其它各国政府也都采取了一定的限制措施)。

经调研^[1~5], 本论文以 T2 紫铜为基材, 尝试开发

一种代替六价铬钝化的溶液和钝化工艺, 开展实验研究, 为铜及铜合金表面处理行业的清洁生产技术应用打下基础。

2 实验

本实验所用材料为 T2 紫铜, 试片尺寸为 40mm×25mm×1mm。采用的工艺流程为打磨→水洗→化学除油→水洗→酸洗→水洗→钝化→水洗→吹干。

2.1 前处理

a. 打磨: 依次经过 400#、600#、800#砂纸打磨, 自来水冲洗。

b. 化学除油: 将要使用的试片放入化学除油液中进行除油, 除油液主要成分及工艺条件见表 1。

作者简介: 陈伟(1984-), 工程师, 材料物理化学专业; 研究方向: 腐蚀与防护。

收稿日期: 2014-01-09

表 1 除油过程工艺参数表

名称	参数
碳酸钠	10~20g/L
磷酸三钠	10~20g/L
硅酸钠	10~20g/L
OP 乳化剂	2~3g/L
使用温度	70~80℃
时间	30~60s

c. 酸洗: 将除油完毕后的试片浸入酸洗液中使其表面活化, 活化工艺参数如表 2 所示。

表 2 活化过程工艺参数表

名称	参数
硫酸	150~250g/L
温度	50~60℃
时间	30~60s

2.2 膜层性能评定

a. 耐腐蚀性能: 硝酸点滴试验, 在成膜试片表面滴一滴一定浓度的浓硝酸, 记录不同工艺条件下成膜的试片表面出现气泡的时间, 选择三块不同试片各测量三次, 然后取平均值, 作为膜层耐酸性腐蚀介质性能的数据, 与未经处理的试片表面出现气泡的时间进行比较。未经处理的试片在不同浓度硝酸中的点滴时间见如表3。

表 3 不同浓度硝酸中的点滴时间

点滴条件	25%硝酸点滴	35%硝酸点滴
未处理试片点滴时间/s	7~8	6~7

b. 钝化膜微观形貌的观察: 使用 S-530 扫描电镜分析钝化膜层的表面形貌。

3 结果与讨论

TiCl₃ 含量为 8~11g/L, H₂O₂ 含量为 12~16g/L, 有机络合剂含量为 4.0~5.5g/L, 钝化添加剂含量为 1.5~2.5g/L。正交试验的因素和水平如表 4 所示, 其试验结果如表 5 所示。

表 4 正交试验 2 的因素和水平

因素	因素名称	水平		
		1	2	3
A	钝化液 pH 值	1.5	2.5	3.5
B	钝化温度 T/℃	15	25	35
C	钝化时间 t/s	30	60	90

表 5 正交试验 2 的结果

实验号	硝酸点滴时间/s			平均值	加权 (0.5)	色彩	色彩评分			平均值	权值和
1	16.1	15.3	13.5	14.9	7.5	铜色	9	9	6	8.0	15.5
2	19.7	17.5	16.7	18.0	9.0	微发雾	4	6	6	5.3	14.3
3	26.0	15.1	31.8	24.3	12.2	发雾	3	3	3	3.0	15.1
4	11.1	10.1	10.1	10.4	5.2	亮铜色	10	10	10	10.0	15.2
5	18.1	13.3	20.9	17.6	8.8	亮铜色	4	8	8	6.7	15.5
6	17.4	19.0	17.2	17.9	8.9	铜色	3	6	6	5.0	13.9
7	13.2	11.3	19.2	14.6	7.3	棕色	5	5	7	5.7	13.0
8	14.1	11.4	11.6	12.4	6.2	深灰色	7	4	7	6.0	12.2
9	19.4	13.9	12.1	15.1	7.6	黑色	6	3	3	4.0	11.6

由表 5 可以看出, 钝化液在紫铜表面成膜色泽主要有亮铜色、棕色、深灰色、黑色几种。在钝化时间长(如 90s 左右)、温度高(如 35℃左右)、钝化液 pH 值低(如 pH1.5 左右)的条件下, 紫铜表面会出现发雾的情况。在耐 25%硝酸点滴试验中, 得到的结果符合一般钝化膜的要求(25% 硝酸点滴时间 8s 以上)。在这组试验中得到了外观色泽最佳的亮铜色试片(如 4#条件下得到的钝化试片), 但是其耐腐蚀性能不佳。可能是钝化液在 pH=2.5 时成膜速度较慢, 膜层非常薄, 故而透明。对正交试验的分析结果见表 6。

表 6 正交试验分析结果

因素	I _j	II _j	III _j	R _j
A	44.9	44.6	36.7	8.2
B	43.6	42.0	40.6	3.0
C	41.0	41.1	43.4	2.4

从表 6 中级差值(R_j)可以看出, 当 A 因素变化时, 试验级差值变化最大, 说明因素 A, 即钝化液 pH 对试验影响结果影响最大。此外, 由级差分析可以看出, 钝化时间对钝化膜形成的影响程度与钝化温度近似。各个因素对钝化膜形成的影响的主次顺序为:

主————→次

A————→ B、C

钝化 pH 值→钝化温度、钝化时间

由表 6 得钝化液钝化紫铜的基础工艺参数应该是钝化液 pH=1.5, 钝化温度 15℃, 钝化时间 90s。但是考虑到实际生产中 15℃在夏季不宜实现, 故舍弃钝化效果最佳的 15℃, 选择比之稍差的 25℃作钝化紫铜的基础工艺参数, 即钝化液 pH=1.5, 钝化温度 25℃, 钝化时间 60s。图 1 是正交试验工艺参数因素位极趋

势图，可以更为直观地看出各工艺因素对钝化液紫铜钝化效果的影响趋势。

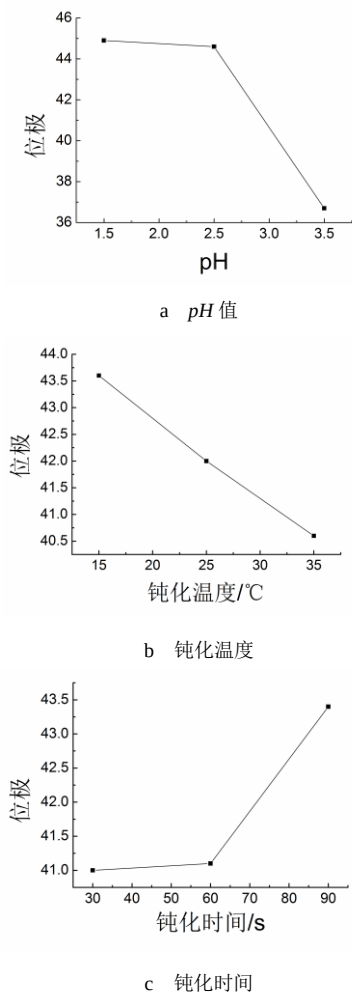


图 1 位极趋势图

在上述基础条件下，改变钝化温度（25℃→30℃→35℃→40℃），观察其钝化温度对钝化效果的影响，如表 7 所示。

表 7 不同钝化温度下钝化效果		
钝化温度/℃	平均硝酸点滴时间/s	色泽
25	55.9	原色略发棕色
30	55.6	棕色
35	37.7	黑色，略发雾
40	63.7	黑色，发雾

由表 7 可知，钝化液在 35℃钝化紫铜得到的试片硝酸点滴时间最短，在温度升高到 40℃时，钝化处理后得到的试片硝酸点滴时间又上升，到了 60s 以上。为验证 35℃时钝化后的紫铜试片耐蚀性突然下降是否为实验误差所造成，进行 35℃相邻温度条件下的钝

化实验是十分必要的，补充实验结果见表 8。

表 8 不同温度下的补充实验

钝化温度/℃	平均硝酸点滴时间/s	色泽
32	20.9	黑色，微发雾
38	39.9	黑色，发雾

从表 8 中可以看到，在 35℃时耐腐蚀性能突然下降不是实验误差，随着钝化温度的升高，钝化后的紫铜试片在耐腐蚀性能上表现出先降低后升高的过程。

不同温度下得到样品的微观形貌见图 2。分析图 2 知，25℃时试片表面成膜速度不快，前处理留下的划痕依然可以看到。钝化温度为 30℃时，膜层形成速度加快，表面前处理留下的划痕已经无法看到。钝化时间升高到 35℃时，表面开始被细小颗粒覆盖，宏观上表现为开始发雾。钝化温度升高到 40℃时，试片表面覆盖的小颗粒进一步细化，宏观上表现为严重发雾。

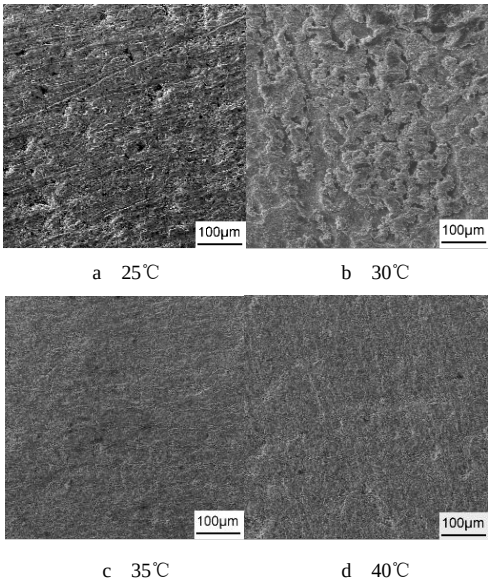


图 2 不同温度下钝化试样表面的微观形貌

这可能与二次成膜过程有关。所谓二次成膜，是指在试片浸入钝化液后，首先与钝化液发生化学反应生成一层膜层，这层膜层虽然致密度较差，但是它却为内层膜层生长提供了生长点。在这层膜内部的基体与钝化液接触生成一层与外层膜层成分不同的膜层，这层膜在生长过程中由于受到外层膜层的压力而晶粒细致，成膜均匀，因而具有良好的耐腐蚀性能。在温度高于 30℃时，上面提到的外层膜层性能开始下降，而这时内层膜层尚未完全形成。而温度高于 40℃之后，内层膜层已基本形成，具有了一定的性能，从

而造成了在 30~40℃之间出现了耐腐蚀性能先下降再上升的过程。

改变钝化时间（15s→30s→60s→90s），观察其钝化时间对钝化效果的影响，见表 9。

表 9 不同钝化时间下钝化效果

钝化时间/s	平均硝酸点滴时间/s	色泽
15	32.2	亮铜色
30	34.7	铜色
60	55.6	棕色
90	45.1	略微发雾

由表 9 可以看出，钝化后试片的平均点滴时间随钝化时间增长而增长。在钝化液中处理 60s 得到的试片平均点滴时间最长，达到了 55s 左右，而在钝化液处理 90s 后得到的试片平均点滴时间反而下降到 45s 左右。经过探索试验，结果表明继续加长钝化时间，硝酸点滴时间会继续加长。

钝化液在不同钝化时间下得到样品的微观形貌见图 3。从图中对比可以看出，在钝化温度为 15s 时，紫铜试片表面有较多的缺陷，这可能是因为钝化时间较短，尚未形成完整的钝化膜的缘故。经 30s 钝化处理的试片的表面缺陷较 15s 少，表面均匀度也比较好。经过 60s 钝化处理后的试片开始不平整。钝化时间增加到 90s 后的试片更不平整。

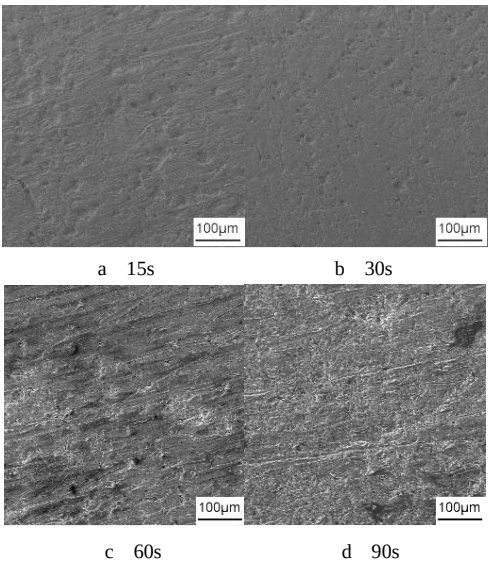


图 3 不同时间钝化后试样表面的微观形貌

这可能也是由前文提到的二次成膜理论造成的，在 90s 处理条件下，外层膜层已经开始脱落，但内层

膜层尚未完全形成，故耐蚀性能较 60s 时差，经过更长时间钝化后的试片的硝酸点滴时间见表 10。

表 10 长时间钝化得到试片的耐蚀性

钝化时间/min	平均点滴时间/s
5	>600
10	202
15	185

观察试片宏观形貌可以看出，在钝化液中处理 60s 以上得到的试片均有发雾现象。而且随着钝化时间的增长，发雾的现象更为明显。钝化时间长于 120s 的试片虽然耐蚀性十分优秀，但是表面发雾很严重，外观的装饰性很差，所以不具有实用性。

4 结束语

以钝化膜的外观色泽和耐腐蚀性能为指标，用正交试验方法优选出了铜表面钛盐钝化的基础钝化工艺。钝化液主要成分为 TiCl_3 8~11g/L， H_2O_2 12~16g/L，有机络合剂 4.0~5.5g/L，添加剂 1.5~2.5g/L；钝化液 $\text{pH}=1.5$ ；钝化温度 25℃，钝化时间为 60s，经过钝化的紫铜表面呈亮铜色。钝化膜均匀，与基体结合力好。

钛盐钝化紫铜过程存在二次成膜现象：当紫铜浸入钝化液后，首先与钝化液发生化学反应生成一层膜层，这层膜层致密度较差，但是它却为内层膜层生长提供了生长点。在这层膜内部的基体与钝化液接触生成一层与外层膜层成分不同的膜层，这层膜在生长过程中由于受到外层膜层的压力而使晶粒细致，成膜均匀，因而具有良好的耐腐蚀性能。

参考文献

1 吕雪飞，李淑英. 环保型铜及其合金化学抛光及钝化新工艺[J]. 材料保护，2006，36(9)：25~27

2 冯绍彬，商世波，等. 铜及其合金的表面钝化-涂装抗腐蚀性的电化学测试[J]. 表面技术，2005，34(1)：62~63

3 钱勇. 铜及铜合金化学抛光及钝化[J]. 电镀与环保，2002，22(6)：30

4 刘飞. 铜及铜合金钛盐钝化[J]. 丹东师专学报，1999，21(4)：13~14

5 王春霞. 铜及铜合金钝化膜发黄故障的解决[J]. 材料保护，2003，26(12)：61