无氧铜表面特定清洗液的腐蚀机制及溶液特性

周安林 [1,2]

（1.西部超导材料科技股份有限公司，西安 710018；
2.超导材料制备国家工程实验室，西安 710018）

摘 要：目的 通过无氧铜特定清洗液的溶液配方实验、腐蚀机制测定以及清洗液浓度表征，为实现无氧铜稳定清洗提出技术方案。**方法** 采用铬酐和浓硫酸互配进行溶液配方实验并采用扫描电镜形貌和腐蚀速率对结果进行对比分析；采用电化学循环伏安法研究了铜浓度对腐蚀速率的影响；采用 EDTA 络合滴定法测定铜浓度和氧化还原滴定法测定六价铬浓度进行了分析。**结果** 60～80 g/L 铬酐+40～60 mL/L 硫酸+余量水的溶液清洗可以获得均一稳定的表面，其中铬酐发挥着氧化剂的作用，硫酸发挥着调整酸度的作用；适当的铜离子浓度对化学反应有促进作用，随着铜离子质量浓度增大至 5 g/L 以上，腐蚀动力减缓，腐蚀速率减慢。**结论** 提出了无氧铜稳定清洗的合适浓度，得出了腐蚀机制及溶液特性的具体结果。

关键词： 无氧铜；循环伏安；滴定

中图分类号： TG172 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2017)01-0229-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.037

Corrosion Mechanism and Solution Properties of Specific Cleaning Solution for Oxygen-free Copper Surface

ZHOU An-lin[1,2]

(1.Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi′an 710018, China;
2.National Engineering Laboratory for Superconducting Materials, Xi′an 710018, China)

ABSTRACT: The work aims to propose technical scheme for stable cleaning of oxygen-free copper by solution formulation experiment, corrosion mechanism determination and cleaning solution concentration characterization. Solution formulation experiment for the formula consisting of chromic anhydride and concentrated sulfuric acid was performed and results were compared and analyzed by SEM and corrosion rate. Effects of copper concentration on the corrosion rate were studied by electrochemical cyclic voltammetry. Copper concentration and Cr VI concentration in the solution were analyzed by EDTA complexometric titration and oxidation-reduction titration respectively. Solution with chromic anhydride of 60~80 g/L+sulfuric acid of 40~60 mL/L+residual water was feasible for cleaning and could obtain a uniform and stable surface. Chromic anhydride acted as an oxidizing agent due to its strong oxidation while sulfuric acid adjusted acidity of the solution. Appropriate concentration of copper ion had obvious auxo-action on chemical reaction. Excessive mass concentration of copper ions (>5 g/L) had inhibitory effect on corrosion kinetics and corrosion rate. The appropriate concentration of stable cleaning solution for oxygen-free copper is proposed and the specific results of the corrosion mechanism and solution characteristics are obtained.

KEY WORDS: oxygen-free copper; cyclic voltammetry; titration

收稿日期：2016-09-05；修订日期：2016-12-26
Received：2016-09-05；**Revised**：2016-12-26
作者简介：周安林（1981—），男，工程师，主要研究方向为超导材料表面技术。
Biography：ZHOU An-lin(1981—), Male, Engineer, Research focus: surface technology of superconducting materials.

无氧铜是低温超导材料的重要组元，表面质量的要求很高。铬酐和浓硫酸互配的特定溶液能与无氧铜发生强烈的化学反应，因此可以作为无氧铜的清洗溶液。由于铬酐具有氧化性，在工业生产和科学研究中经常利用其氧化性进行相关化学处理；但其在无氧铜表面清洗过程的应用却鲜有报道，因此，采用特定含铬溶液对超导材料中的无氧铜进行表面清洗有一定的研究意义。为了达到均一、本色、洁净、稳定的高质量要求，实现清洗工艺的稳定性，提高对无氧铜化学腐蚀的掌控能力，需要进行系统的溶液配方实验、腐蚀机制研究和溶液特性判定。

溶液浓度的组合实验和电化学循环伏安曲线都可以对溶液的腐蚀机制进行不同层面的研究。在溶液的使用过程中，铜和铬离子浓度等参数在不断变化，由于溶液性质的复杂性，对溶液进行判定和分析尤为重要。

1 实验

首先，利用铬酐和浓硫酸配制腐蚀溶液[1—2]。在以浓硫酸为主剂，铬酐为辅助试剂；以铬酐为主剂，浓硫酸为辅助试剂的 2 种条件下，不断变换浓度，进行确定清洗溶液配方的实验。采用清洗后目测和表面扫描电镜形貌分析进行清洗质量判定。为了保证溶液纯度，铬酐和浓硫酸均采用分析纯等级并采用电导率小于 10 μS/cm 的纯水。扫描电镜形貌放大倍率为 100 倍和 500 倍。为了便于对比，保证背景条件的一致性，不同配比腐蚀时间和腐蚀温度条件一致。

电化学循环伏安腐蚀曲线可以体现不同外加电压条件下腐蚀电流的变化情况，故常采用电化学循环伏安曲线研究腐蚀机制以及不同铜离子浓度对腐蚀的影响[3—4]。采用 260 型电导电极、工作电极、参比电极的三电极系统，其扫描范围为−1 ~ 1 V，扫描速率为 20 mV/s，无氧铜腐蚀面积为 4.8 cm^2。分别选取空白溶液，铜离子质量浓度为 5，10，15，20，25 g/L 的溶液；由于温度对溶液化学平衡产生着重要影响，为了排除温度对测定的干扰，实验在 20 ~ 22 ℃稳定温度条件下进行。

溶液的使用效能可以用铜离子浓度和六价铬离子浓度来判定。由于在特定条件下，EDTA 与金属铜离子之间会发生定量的络合反应，故采用 EDTA 络合滴定法对清洗溶液中铜离子浓度测试进行实验[5]。首先配制 0.02 mol/L 的 EDTA 标准溶液，其次配制 PAN 酒精溶液用来显色及指示反应终点，再利用废酸原液进行处理和稀释并控制滴定条件（pH），滴定、记录终点并数据分析；采用氧化还原滴定法对清洗溶液中六价铬离子浓度进行测试。可以通过对实验条件的参数调整，精细化控制以及数据系统校正来控制检测结果的系统误差；通过稳定操作过程，实现操作过程的规范化、一致性、可控性来控制实验中存在的测量误差。

2 结果及讨论

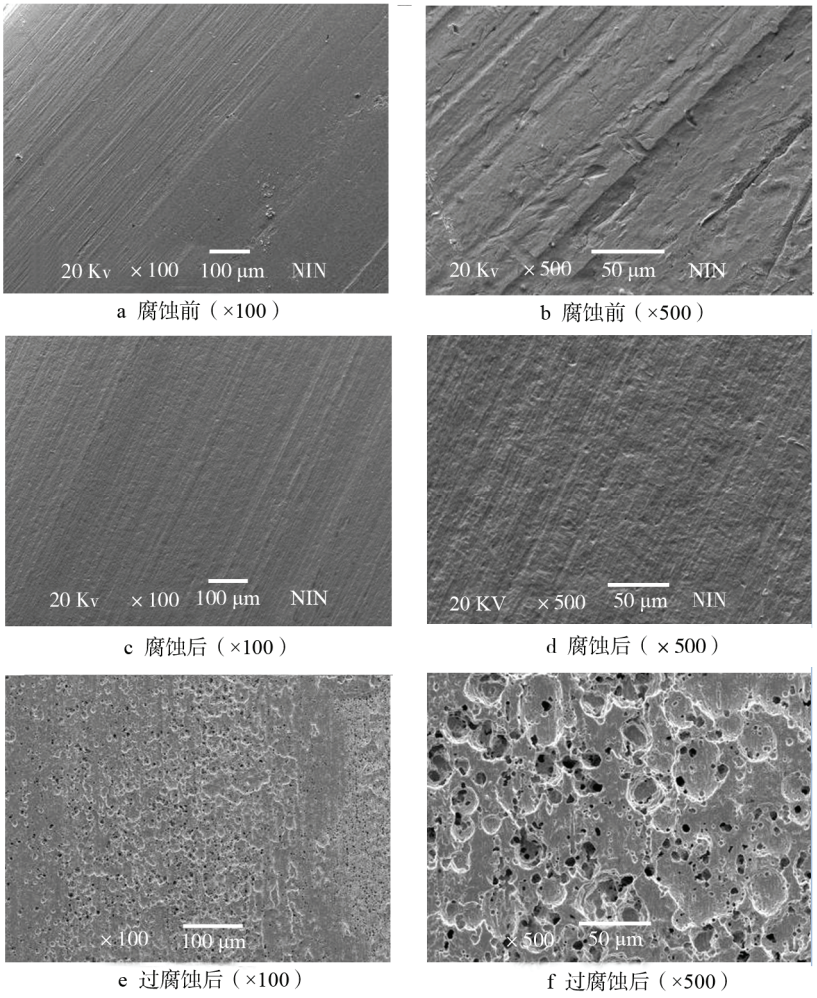
2.1 溶液浓度确定

仅采用铬酐试剂，调整浓度都无法取得良好的腐蚀效果，表明单一的铬酐溶液无法实现稳定的化学腐蚀。以浓硫酸作为主剂，铬酐作为辅助试剂少量添加，无氧铜及其表面氧化物腐蚀很慢而且不均匀，无法取得均一光亮稳定的清洗质量。以铬酐作为主剂，浓硫酸作为辅助试剂时，铬酐浓度逐渐提高，不断调整浓硫酸浓度，发现在较低硫酸浓度下，随着铬酐浓度的逐渐增高，清洗效果也越来越好[6—8]。

当铬酐的质量浓度为 40 g/L，浓硫酸浓度为 20，40，60，80 mL/L 时，腐蚀速率都很慢，均一光亮性不足，只是浓硫酸采用 80 mL/L 时，氧化皮腐蚀更彻底。当铬酐的质量浓度为 60 ~ 80 g/L，浓硫酸浓度为 20 mL/L 时，腐蚀速率慢，氧化皮腐蚀不力，均一性不足；当浓硫酸浓度为 80 mL/L 时，表面过腐蚀。最终结果表明，60 ~ 80 g/L 铬酐+40 ~ 60 mL/L 硫酸+余量水的清洗液配比达到了较好的清洗效果，无氧铜表面本色光亮，均一性强，在环境中放置的稳定性也较好，未出现明显的氧化或不均匀变质。其中无氧铜从酸液中取出放入水中冲洗的时间间隔需要严格控制在 20 s 内，并控制水洗条件，从而保证腐蚀后的良好表面得以维持，避免二次污染；其中水洗条件为控制水温 20 ~ 30 ℃并冲洗均匀，保证酸液溶解。

采用扫描电镜对腐蚀前后的表面形貌进行了分析。腐蚀前 100 倍和 500 倍下的扫描电镜形貌见图 1a 和 b，腐蚀后 100 倍和 500 倍下的扫描电镜形貌见图 1c 和 d，其清洗溶液浓度为 60 g/L 铬酐+40 mL/L 硫酸+余量水；结果表明，腐蚀后的表面均一性大大增强。过腐蚀后扫描电镜 100 倍和 500 倍形貌见图 1e 和 f，其清洗溶液浓度为 60 g/L 铬酐+80 mL/L 硫酸+余量水；结果表明，出现了过腐蚀现象，说明硫酸对溶液的化学腐蚀和化学平衡都起着重要的作用，其中腐蚀厚度均控制在 10 ~ 15 μm。

由于铬酐的溶解度很大，15 ℃时的溶解度为 1600 g/L，因此实验浓度能保证铬酐完全溶解。以单位时间的腐蚀厚度来表征腐蚀速率，监测腐蚀速率，当清洗液浓度为 60 g/L 铬酐+40 mL/L 硫酸+余量水，温度为 20 ℃时，腐蚀速率为 3 ~ 5 μm/min。为了达到稳定的表面质量同时保证腐蚀的可控性，进行参数匹配设计，浓度采用铬酐 60 ~ 80 g/L+硫酸 40 ~ 60 mL/L+



a 腐蚀前（×100）　b 腐蚀前（×500）

c 腐蚀后（×100）　d 腐蚀后（×500）

e 过腐蚀后（×100）　f 过腐蚀后（×500）

图 1　扫描电镜形貌

Fig.1 SEM morphology

余量水，时间 2 ~ 3 min，温度 20 ~ 30 ℃，腐蚀厚度 10 ~ 20 μm。

采用铬酸溶液清洗后的表面质量，比用硝酸、双氧水等溶液处理后的表面光亮性和环境稳定性更强，其原因主要为不同溶液腐蚀的机制不同，腐蚀后表面微观化学结构和元素的状态存在差异，因而表面化学活性差异明显。重金属元素铬不允许残留于物料表面，铬的排除是清洗质量的基本要求；特别对用铬酸溶液清洗后的无氧铜试样表面分别采用扫描电镜能谱和光电子能谱对铬元素进行分析，未检测出铬含量的存在[9—10]。

实验表明，只有当铬酐的浓度逐渐增大并保持较高的比例时，才能达到良好的清洗质量，这一定程度上说明铬酐对化学腐蚀起着关键性作用，少量浓硫酸起着调整酸度等辅助作用。从氧化还原反应的标准电极电位来分析，$\varphi^{o}(CrO_3 \rightarrow Cr^{3+})$=1.36 V，$\varphi^{o}(Cu^{2+} \rightarrow Cu)$=0.34 V，$\varphi^{o}(CrO_3 \rightarrow Cr^{3+}) > \varphi^{o}(Cu^{2+} \rightarrow Cu)$，铬酸溶液会和铜发生氧化还原反应。铬酐是铬酸的酸酐，其水溶液中的六价铬具有很强的氧化性，铜具有还原性，在同一体系溶液中两者发生强烈的氧化还原反应；同时由于六价铬的强氧化性，溶液与铜的化学作用可对表面状态和化学结构产生影响和作用，使材料表面化学性质稳定，有力保证了清洗后防氧化，保证了防护能力，因此铬酐必须保证较高的浓度[11]。铬酐溶于水后存在三价和六价多种离子状态，酸性对溶液化学平衡产生影响，同时在酸性条件下才能有效抑制三价铬转化为氢氧化铬沉淀以及腐蚀过程中铜离子转化为氢氧化铜沉淀，而且溶液的氧化性在酸性条件下才会更有力的体现，因此加入少量硫酸能够发挥调整酸度、控制溶液化学平衡和溶液稳定的作用[12]。为了保证铬酐和硫酸互配成清洗溶液后实现溶液性质和腐蚀机制上的单一性，避免自来水化学性质的复杂性对腐蚀机理及表面性质产生复杂影响，配制溶液采用纯水。

2.2　循环伏安腐蚀曲线分析

采用电化学测试系统循环伏安方法进行了铬酸溶液腐蚀机制分析。在不同外加电压条件下体系中存

在氧化还原腐蚀、析氢、铜溶出几个过程；其中清洗过程主要由氧化还原腐蚀过程控制[13]。

相同温度条件（20 ~ 22 ℃），不同铜离子浓度条件下的铬酸溶液循环伏安曲线见图 2，其中铜离子浓度分别为空白，5，10，15，20 g/L，清洗原液浓度为 60 g/L 铬酐+40 mL/L 硫酸+余量水。无氧铜清洗的腐蚀机制可以采用循环伏安曲线中腐蚀过程控制来分析；腐蚀曲线中，0 ~ 1 V 范围是腐蚀过程控制的外加电压与腐蚀电流关系；腐蚀电流可以表达腐蚀强弱程度，与溶液的氧化性密切相关。结果表明，铜浓度对氧化还原腐蚀、析氢、铜溶出几个过程都存在着较大的影响；在氧化还原腐蚀控制过程（0 ~ 1 V 范围），随着酸液中铜离子浓度逐渐增大，腐蚀电流呈先增大后逐渐减弱趋势，说明溶液中铜离子浓度的变化对化学反应动力和反应速率有明显影响。适当的铜离子浓度（5 g/L 左右）对化学反应有促进作用，随着铜离子浓度的继续增大，化学反应受到抑制，化学反应速率逐渐减缓。通过千分尺测试单位腐蚀时间的腐蚀厚度，同样可以印证这一结论[14]。

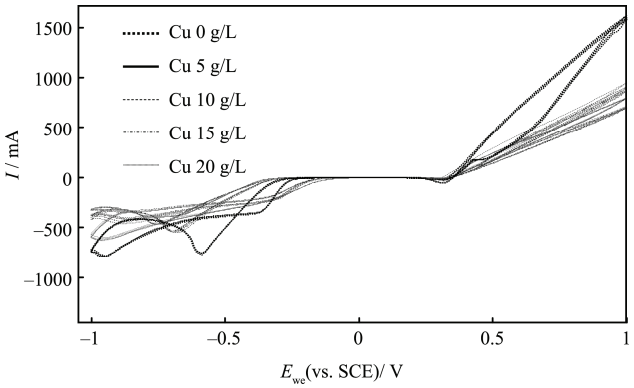


图 2　相同温度不同铜离子浓度条件下特定溶液循环伏安曲线

Fig.2 Chromic acid solution cyclic voltammetry curves of different copper ion concentration

2.3　溶液稳定性及分析

随着清洗的进行，溶液中铜离子浓度逐渐增高，铬的存在状态发生变化，六价铬浓度降低，溶液氧化性逐渐减弱，保持溶液清洗能力和稳定性就成为清洗可控和稳定的重要方面。测定溶液浓度的方法有 EDTA 络合滴定法测定铜浓度和氧化还原滴定法测定六价铬浓度[15]。

2.3.1　EDTA 络合滴定铜浓度

EDTA 络合滴定法是以络合反应为基础的滴定分析方法。乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）与几乎所有金属离子都能发生络合反应，络合反应迅速且有合适的指示剂指示反应终点，化学反应定量完全，能与金属离子形成 1:1 的稳定络合物。在水溶液中络合反应受到各种因素的影响，例如酸度、其他络合剂、共存阳离子干扰等，因此要测定特定溶液中的铜离子，就要研究对应的络合滴定条件。

络合滴定需要选择合适的反应条件，其中最重要的影响因素之一就是酸度（pH）。结果表明，pH 低于 3 时，分析误差较大；pH 高于 4 时，溶液中的铜离子会因水解生成氢氧化铜沉淀，三价铬离子会因水解生成氢氧化铬沉淀，这些宏观悬浮物的存在破坏了溶液性质，严重干扰滴定反应，因此必须控制溶液的 pH 为 3 ~ 4。由于溶液原液酸性较强，原液 pH 为 0.5 ~ 1.0，必须进行 pH 调节。实验表明采用弱碱盐碳酸钠调节时由于碳酸钠调节 pH 的能力有限，加入量过大改变了溶液性质，同时会析出不溶物沉淀；采用弱碱氨水调节时会形成络合物，因此碳酸钠和氨水进行 pH 调节都不可行。采用纯水对溶液稀释 1000 倍的方法进行 pH 调节，控制溶液 pH 在 3 ~ 4 范围内。显色及终点指示用 PAN 酒精溶液浓度配比为 1.2 g/L。

由于铬的各种存在状态都显色，溶液颜色的复杂性对滴定反应终点判断的影响就成为主要问题。结果表明，当溶液稀释 1000 倍后，溶液颜色较浅，不会掩盖滴定终点的颜色变化，滴定终点显色灵敏。

采用空白样品（未经腐蚀，不含铜离子的新液）进行滴定测试，未表现出含有铜离子时所特有的变色现象，一定程度说明铬的存在不会对铜离子浓度测试产生干扰，或者铬的存在对铜离子浓度测试干扰不占主导。

2.3.2　氧化还原滴定六价铬浓度

氧化还原滴定法是基于氧化还原反应，以溶液中氧化剂和还原剂之间的电子转移为基础的一种滴定分析方法。由于六价铬具有强氧化性，所以可以采用还原剂硫酸亚铁铵进行还原滴定。用移液管吸取处理液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中并加水稀释摇匀，加纯水 75 mL，磷酸 1 mL，硫酸 10 mL，滴加苯基代邻氨基苯甲酸指示剂 3 ~ 4 滴，用标准的硫酸亚铁铵溶液滴定至由紫红色变为绿色为终点。

实验表明，当溶液中铜离子质量浓度高于 20 g/L，或六价铬离子浓度低于 45 g/L 时，腐蚀效能明显下降，需要更换溶液。

3　结论

60 ~ 80 g/L 铬酐+40 ~ 60 mL/L 硫酸+余量水的溶液清洗无氧铜可以获得均一稳定的表面；铜离子浓度的变化对化学反应动力和反应速率有明显影响；铜浓度可以采用 EDTA 络合滴定法分析，铬浓度可以采用氧化还原滴定法分析。研究提出了无氧铜稳定清洗的合适浓度，得出了腐蚀机制及溶液特性的具体结果，从不同角度揭示了无氧铜采用特定溶液清洗的腐蚀

机制及溶液特性。

参考文献：

[1] 王春雨, 覃春林, 王鑫宇. 热加工对复合板不锈钢表层晶间腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 25—28.
WANG Chun-yu, QIN Chun-lin, WANG Xin-yu. Effects of Hot Working on Intergranular Corrosion on Composite for Stainless Steel Plate Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 25—28.

[2] 郑锋, 程挺宇, 张巧云. 钛及钛合金的酸洗技术[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(3): 26—28.
ZHENG Feng, CHENG Ting-yu, ZHANG Qiao-yun. Pickling Technology of Titanium and Titanium Alloy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2009, 37(3): 26—28.

[3] 覃奇贤, 刘淑兰, 成旦红, 等. 铬酸溶液中金属铬电沉积的机理[J]. 物理化学学报, 1992, 8(4): 571—574.
QIN Qi-xian, LIU Shu-lan, CHENG Dan-hong, et al. Mechanism of Chromium Electrodeposition from Chromic Acid Solution[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1992, 8(4): 571—574.

[4] 李惠东, 李敏, 李惠琪, 等. 从三价铬镀液中电沉积可替代硬铬镀层的铬合金镀层[J]. 电化学, 1998, 4(2): 217—222.
LI Hui-dong, LI Min, LI Hui-qi, et al. Chromium Alloy Plating from Trivalent Chromium Plating Electrodeposition Solution can Replace Hard Chrome Plating[J]. Journal of Electrochemistry, 1998, 4(2): 217—222.

[5] 罗先金. 化工设计[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
LUO Xian-jin. Chemical Engineering Design[M]. Beijing: Chinese Textile Press, 2007.

[6] 任永峰, 毕宗岳, 李周波. 3Cr 钢和碳钢在含 CO_2 环境中的腐蚀速率对比[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 29—31.
REN Yong-feng, BI Zong-yue, LI Zhou-bo. Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO_2 Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 29—31.

[7] 李旭东, 朱武峰, 穆志韬, 等. LD2 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 8—12.
LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao, et al. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 8—12.

[8] 李明, 李敏伟, 马英, 等. 电镀 Cd 层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 33—37.
LI Ming, LI Min-wei, MA Ying, et al. Study of Cadmium Electroplates' Corrosion Behavior in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 33—37.

[9] 郭荻子, 杨英丽, 赵彬, 等. 钛在沸腾硝酸介质中腐蚀表面的分析[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 881—885.
GUO Di-zi, YANG Ying-li, ZHAO Bin, et al. Analysis on Corrosion Surface of Several Titanium Alloy in Boiled Dense Nitric Acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2010, 20(10): 881—885.

[10] 李争显, 杜继红, 高广睿, 等. 用双层辉光等离子法在钛合金表面制备的 Ti-Pd 合金性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(8): 1239—1242.
LI Zheng-xian, DU Ji-hong, GAO Guang-rui, et al. Performances of Ti-Pd Coating on Titanium Surface Prepared by Double Glow Plasma Technology[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(8): 1239—1242.

[11] 徐增华. 金属耐蚀材料: 钛合金[J]. 腐蚀与防护, 2002, 28(1): 42—45.
XU Zeng-hua. Corrosion Resistant Materials: Ti Alloy[J]. Corrosion & Protection, 2002, 28(1): 42—45.

[12] 袁学敏, 崔春翔, 赵中雷, 等. Ti-15Mo-3Nb 合金表面活化研究[J]. 河北工业大学学报, 2006, 35(2): 18—23.
YUAN Xue-min, CUI Chun-xiang, ZHAO Zhong-lei, et al. The Study of Ti-15Mo-3Nb Titanium Alloy Surface Modification[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2006, 35(2): 18—23.

[13] 黄少烈, 邹华生. 化工原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
HUANG Shao-lie, ZOU Hua-sheng. The Principle of Chemical Engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.

[14] 张文光, 王成焘, 刘维民. 钛合金表面改性层的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(2): 91—95.
ZHANG Wen-guang, WANG Cheng-tao, LIU Wei-min. Tribological Behavior of Surface-modified Layers on Ti Alloy[J]. Tribology, 2003, 23(2): 91—95.

[15] 蔡明招. 分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
CAI Ming-zhao. Analytical Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.