

铜包铁粉末表面的钝化处理

黄成群¹, 吴世学¹, 高家诚²

(1. 重庆电力高等专科学校, 重庆 400053; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

[摘要] 通过对2种苯并三氮唑(BTA)有机添加剂复合配方和1种常用的钝化剂对比试验,探索了BTA系复配钝化剂在铜包铁粉末防变色钝化处理中的钝化效果及机理,通过硝酸滴定试验、氨水滴定试验、SO₂加速腐蚀试验、大气腐蚀试验及温湿耐蚀试验,得出铜包铁粉末表面钝化的最佳工艺为:0.5%BTA,1~3g/L OP-10,温度为50~60℃,处理时间为3~5 min。BTA复配体系处理后的防护效果好于BTA单一体系,单一BTA处理后的钝化效果好于目前常用的钾肥皂钝化效果。

[关键词] 铜;包覆粉末;钝化

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0041-02

Surface Passivation of Copper Cladded Iron Powder

HUANG Cheng-qun¹, WU Shi-xue¹, GAO Jia-cheng²

(1. Chongqing Electric Powder College, Chongqing 400053, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

[Abstract] Through contrast test of a common passivating agent and two compounding recipes included BTA and organic addition agent, the effectiveness and mechanics of passivating on the compound passivating agent to protect copper cladding from being oxidized were studied. By means of nitric acid titration test, ammonia liquor titration test, SO₂ accelerating corrosion test, atmospheric exposure test and temperature-moisture anticorrosion test, we can get that the effect of BTA-OP-10 on cladding is better than other passivants. The best dosages added is BTA 0.5%, OP-10 1~3 g/L, temperature of the process is 50~60℃ and the processing time is 3-5min. Meanwhile, the effect of corrosion resistant of compounding recipe included BTA and organic addition agent is better than that of only including BTA, the effect of corrosion resistant of only including BTA is better than that of kalium soap used in these days.

[Key words] Copper; Cladding powder; Passivation

0 引言

通常,金属或合金粉末由于其比表面积及活性大,因而极易吸潮、氧化,并且粉末越细,氧化的倾向越严重。不可避免的高温高湿环境,大气中微量不纯气体与沉降物以及生产过程中有关工艺条件的影响,导致其在生产、贮运与使用过程中必然产生变色与腐蚀,从而严重地影响其商品价值和使用价值^[1]。因此,如何解决金属粉末在储存、使用过程中的氧化问题尚未解决。国外报道可以采用有机胺作钝化剂,国内有些厂家采用钾肥皂水处理电解铜粉取得部分成功,也有的采用树脂作包覆剂,在粉末表面包覆一层树脂膜,以隔绝粉末与空气的接触,从而达到抗氧化的效果。但这些均需增加工艺,且工艺过程不易控制,钝化效果受多种因素影响难以保持一致。对铜包铁粉进行钝化处理,加强其表面防变色腐蚀的研究具有十分重要的意义。苯并三氮唑(BTA)是铜的特效缓蚀剂,它属于有机杂环类化合物,具有在金属表面上强烈吸附络合的性质,而且本身分子集团较

大,这样很容易在金属表面形成致密的具有保护作用的膜,起到缓蚀剂的作用。BTA单一处理时,易受水质和干燥条件的影响而出现膜层泛黄、花斑和流痕等缺陷,并且经过BTA单一预处理后的钝化膜在有氧化性的酸性介质中对铜基底防护效果较差^[2]。因此,加强BTA缓蚀协同效应的研究,在此基础上,以BTA为主要组分研究高效复配钝化剂应该是很有必要的。因而有必要对钝化剂的选择、处理工艺作深入探讨。

1 试验

1.1 材料及试剂

试验的基材采用包覆量为18%,粒度为160~300目的铜包铁复合粉末,其化学成分和性能见表1所示

表1 包覆粉末的化学成分和性能

Table 1 Chemical constitution and properties of coating powder

元素的质量分数/%							松装密度/ (g·cm ⁻³)	流动性/ (s·g ⁻¹)
C	Mn	P	S	Si	Cu	Fe		
0.011	0.068	0.069	0.020	0.138	18.69	余	2.32	0.294

试剂为聚乙二醇,辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10),苯并三氮唑(BTA),钾肥皂,以上均为分析纯。

[收稿日期] 2007-07-24

[作者简介] 黄成群(1968-),女,重庆人,讲师,工程硕士,研究方向:金属腐蚀与防护。

1.2 试验方法

苯并三氮唑能溶解于水,并且溶解度随温度的升高而增大,在室温(即20~30℃),其溶解度大约为1.5%~2.3%。但苯并三氮唑分子上的反应基团与Cu相互作用形成沉淀膜或不溶性配合膜的温度为50~60℃^[3],为了获得致密的钝化层,选取钝化时间为3~5min。

据前人研究,在最优添加剂的基础上选用了2种BTA有机添加剂复合配方和1种现在常用的钝化剂来探索BTA系复配钝化剂在铜包铁粉末防变色钝化处理中的钝化效果及钝化机理。4种钝化剂配方及钝化工艺分别见表2。

表2 钝化剂配方及工艺

Table 2 Recipe and technology of passivating agents

编号	BTA/%	聚乙二醇/%	OP-10/(g·L ⁻¹)	钾肥皂/%	工艺条件
1 [#]	0.5				50~60℃, 3~5min
2 [#]	0.5	0.5			50~60℃, 3~5min
3 [#]	0.5		1~3		50~60℃, 3~5min
4 [#]				2	25~30℃, 3min

试剂采用化学或工业纯,并用蒸馏水配制以消除水质影响钝化效果采用外观质量评价,SO₂加速变色法、硝酸滴定法、氨水滴定法、大气腐蚀试验及温湿耐蚀试验进行评价。温湿耐蚀试验以增重与时间的斜率为评价标准,而其他均采用试验温度为室温来评价。

SO₂加速腐蚀试验:分别把0[#]~4[#]样品(0[#]为未加钝化剂的对比样)置于干燥器中加入质量分数为5%的H₂SO₄ 200mL,10g的Na₂SO₃的立即进行加盖观察试样的变色情况。

硝酸滴定试验:由于有机钝化膜抗硝酸腐蚀能力差,测得时间甚短,数据难以精确,故用1:20的稀硝酸进行。

氨水滴定试验:滴氨后观察铜包铁粉颗粒被腐蚀的程度,比较不同钝化剂处理的铜包铁粉滴氨后的变色情况。

大气腐蚀试验:露点为试验室窗台,每个月观察颜色变化及增重的情况。

2 结果与讨论

铜包铁粉末在除温湿耐蚀试验外的几种检测试验中表现出来的钝化效果综合评价见表3。从表3可以得出,BTA复配体系处理后的防护效果好于BTA单一体系,单一BTA处理后的钝化效果好于目前常用的钾肥皂钝化效果。综合可得,用BTA、OP-10复配处理的3[#]样品具有良好的耐蚀效果。

表3 钝化剂的钝化效果的综合评价

Table 3 Overall merit of passivating results

编号	氨水滴定法	硝酸滴定法	SO ₂ 加速变色法	大气腐蚀试验
0 [#]	*	*	*	*
2 [#]	*	***	***	***
3 [#]	**	**	**	**
4 [#]	*	*	**	**

注:表3中以BTA单一处理钝化效果为基准。比BTA单一处理片防护能力差的用“*”表示;与其相当的用“**”表示;在一种检测试验中防护效果好于BTA单一体系处理的用“***”表示。

0[#]~4[#]样品的大气腐蚀试验氧化增重如图1所示,由图可知,样品3的氧化增重趋势均小于其他样品,说明在大气环境中经BTA、OP-10钝化后的铜包铁粉具有良好的耐蚀性,这与表2

中的结果吻合。

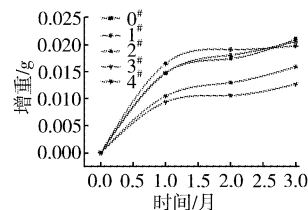


图1 大气腐蚀氧化增重曲线
Figure 1 Curve of erosion resistance of passivating agents

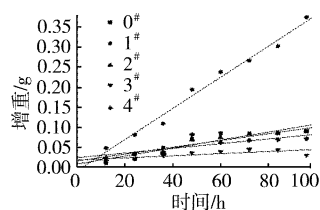


图2 钝化剂耐温湿腐蚀曲线
Figure 2 Curve of erosion resistance of passivating agents

温湿耐蚀试验的钝化效果如图2所示,从图中可知,BTA单一处理的斜率大于未做钝化处理的斜率,说明BTA单一钝化的试样不具备耐高温高湿性。而以BTA为基本组分两种复配钝化剂以及无机钝化剂钾肥皂的斜率都小于未做钝化处理的试样,表明其具有耐高温高湿性。其中BTA、OP-10的效果为最佳。

为了进一步确定最佳的钝化剂配方的用量,又作了3组配方如表4,其耐蚀曲线如图3所示。

表4 钝化剂配方及工艺

Table 4 Recipe and technology of passivating agents

编号	BTA/%	OP-10/(g·L ⁻¹)	工艺条件
5 [#]	0.1	1~3	50~60℃, 5min
6 [#]	0.5	1~3	50~60℃, 5min
7 [#]	1.2	1~3	50~60℃, 5min

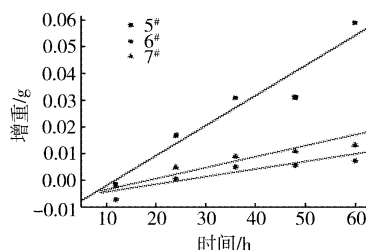
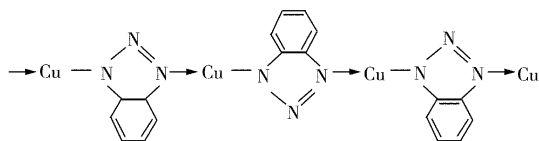


图3 钝化剂耐蚀择优曲线

Figure 3 Curve of erosion resistance of passivating agents
从图3可以看出钝化剂最优配方如下:

BTA 0.5%
OP-10 1~3g/L
温度 50~60℃
处理时间 5min

BTA分子上的反应基团和腐蚀过程生成的金属离子相互作用而形成沉淀膜或不溶性配合膜,在金属表面进一步聚合而形成沉淀保护膜,从而阻止了腐蚀过程。苯并三氮唑及其衍生物对铜或铜合金具有独特而优异的缓蚀性能。其抗蚀防护机理是:在BTA的溶液中,铜在固液界面处取代一个苯并三氮唑分子的NH官能团中的氢原子,以共价键连接,并与另一个苯并三氮唑分子中氮原子的自由电子以配位键相连接形成半渗透聚合络合物。即



这种聚合络合物薄膜在很多溶剂中稳定且不溶解,有良好的抗蚀保护作用。
(下转第74页)

- ing characteristics [A]. Proc. of 1st ITSC '2000 [C]. Canada: ASM, 2000. 419-422
- [5] Blose R E, Roemer T J. Automated cold spray system; description of equipment and performance data [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Orlando: ASM, 2003. 103-111
- [6] Karthikeyan J, Kay C M. Cold spray technology: an industrial perspective [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Orlando: ASM, 2003. 117-121
- [7] 熊天英, 吴杰, 金花子, 等. 一种新喷涂技术——冷气动力喷涂 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 267-269
- [8] Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E, et al. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 219: 211-227
- [9] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 154: 237-252
- [10] Klinkov S V, Kosarev V F, Rein M. Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena [J]. Aerospace Science and Technology, 2005, 9: 582-591
- [11] Dykhuizen R C, Smith M F. Gas dynamic principles of cold spray [J]. J. Therm. Spray Technol., 1998, 7(2): 205-212
- [12] Dykhuizen R C. Optimizing the cold spray process [A]. International Thermal Spray Conference and Exhibition [C]. Orlando: ASM, 2003. 122-127
- [13] Fukanuma H, Ohno N, Sun B, et al. In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 1935-1941
- [14] Li W Y, Zhang C, Wang H T, et al. Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253: 3357-3365
- [15] Alkhimov A P, Kosarev V F, Papyrin A N. New materials and technologies [A]. Theory and Practice of Materials Hardening in Extremal Processes [C]. Nauka: Novosibirsk, 1992. 146-168
- [16] Alkhimov A P, Klinkov S V, Kosarev V F. Experimental study of deformation and attachment of a microparticles with an obstacle upon high-rate impact [J]. J. Appl. Mech. Tech. Phys., 2000, 41: 245-250
- [17] Ajdelsztajn L, Jodoin B, Kim G E, et al. Cold spray deposition of nanocrystalline aluminum alloys [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2005, 36: 657-666
- [18] Sakaki K, Tajima T, Li H, et al. Influence of substrate conditions and traverse speed on cold sprayed coatings [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Osaka: DVS, 2004. 388-392
- [19] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E, et al. Kinetic spray coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1999, 111: 62-71
- [20] Ajdelsztajn L, Jodoin B, Schoenung J M. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 1166-1172
- [21] Ajdelsztajn L, Zuniga A, Jodoin B, et al. Cold-spray processing of a nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy with Sc [J]. J. Therm. Spray Technol., 2006, 15(2): 184-190
- [22] Lima R S, Karthikeyan J, Kay C M, et al. Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings [J]. Thin Solid Films, 2002, 416: 129-135
- [23] Kim H J, Lee C H, Hwang S Y. Superhard nano WC-12% Co coating by cold spray deposition [J]. Mater. Sci. Engineer. A, 2005, 391: 243-248
- [24] 侯根良, 王汉功, 杨晖, 等. 冷喷涂技术制备纳米涂层 [J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 49-51

(上接第42页)

表面活性剂的钝化机理: 表面活性剂分子由两部分组成, 一部分为容易被金属吸附的亲水性极性基, 另一部分为憎水的有机官能团。亲水基吸附于金属表面, 憎水基指向外侧, 这种连续的表面吸附层可以隔离金属表面和环境介质, 从而起到阻蚀的作用。

BTA、OP-10 系复配钝化剂对铜的钝化效果优良, 明显好于 BTA 单一体系, 该体系 BTA 与非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)在铜粉防变色方面表现出良好的缓蚀协同效应。通过分析 BTA 与非离子表面活性剂 OP-10 之间的协同缓蚀作用机理认为: 非离子表面活性剂 OP-10 临界胶束浓度较小, 即使在低浓度下仍具有良好的湿润、乳化、增溶作用。它能够改善钝化剂 BTA 与铜的界面状态, 加速液相中的钝化剂 BTA 到达铜表面与铜反应的速度, 减少钝化膜的缺陷, 提高其致密度及厚度, 增强钝化的效果; 在 BTA 单一体系钝化处理铜时, 铜置换出 BTA 分子中的 H^+ 生成的 H_2 使得试片表面均匀分布大量的微小气泡, 这些氢气(H_2)覆盖于钝化膜上会阻碍 BTA 到达铜表面, 阻止钝化膜的增厚, 并且有可能在气泡覆盖处产生缺陷, 而 BTA、OP-10 复配体系钝化处理铜时, 氢气泡由铜片表面连续不

断地成串冒出, 气泡脱离界面使 BTA 与铜之间的反应顺利进行, 钝化膜就会不断增厚, 而且致密度也会好于 BTA 单一处理钝化膜, 从而使钝化效果增强。

3 结 论

1) 钝化处理的最佳工艺为: 0.5% BTA, 1 ~ 3g/L OP-10, 温度为 50 ~ 60℃, 处理时间为 5 min。

2) BTA 复配体系处理后的防护效果好于 BTA 单一体系, 单一 BTA 处理后的钝化效果好于目前常用的钾肥皂钝化效果。

[参 考 文 献]

- [1] 姚若浩, 杨洁, 窦鹏. 铜材表面钝化处理(I)——铜材表面变色及其抑制效果评价方法研究[J]. 铜加工, 1997, (4): 55-59
- [2] 姚若浩, 窦鹏, 杨洁, 等. 铜材表面钝化处理(III)-BTA 钝化剂的性能与应用[J]. 铜加工, 1989, (2): 1-6
- [3] 王朝铭. 铜及铜合金零件 BTA 钝化[J]. 材料保护, 1993, 26(1): 40