

化学处理液中的 La 及 BTA 对铜合金表面性能的影响

吕雪飞, 甘树坤

(吉林化工学院 机电工程学院, 吉林 132022)

[摘要] 为了提高铜及其合金的耐蚀性能,研究了稀土 La 盐与 BTA 对铜合金缓蚀的协同作用,化学处理后的铜合金表面耐蚀性能得到改善。利用扫描电镜及 XRD,对铜合金处理后的表面形貌及结构进行了分析;通过阳极极化、交流阻抗等电化学测试方法分析了 La 盐与 BTA 对铜合金表面性能的影响。结果表明:稀土 La 盐与 BTA 的加入使铜合金表面形成了均匀、致密的转化膜,从而提高了铜合金表面的耐蚀性能。

[关键词] 铜合金; La 盐; BTA; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0070-03

The Effect of Lanthanum Salt and BTA in the Chemical Treating Solution on the Surface Properties of Copper Alloys

LYU Xue-fei, GAN Shu-kun

(College of Mechanical & Electrical Engineering, Jinlin Institute of Chemical Technology, Jinlin 132022, China)

[Abstract] In order to improve corrosion resistance of copper and its alloy, the synergistic effects between lanthanum salts and BTA was investigated. The corrosion properties of copper alloys were improved greatly after passivation. The morphologies and structure of coating after treating were identified by X-ray diffraction analysis (XRD) and SEM (electron microscope). The effect of lanthanum salts and BTA on the surface preparation for copper alloys was analyzed by anodic polarization curves and EIS impedance measurements. The result shows that the exterior structures of copper alloys is uniformity and compact. So the corrosion resistance of copper alloys by lanthanum salt and BTA conversion coating is improved greatly.

[Key words] copper alloys; lanthanum salt; BTA; corrosion resistance

铜及其合金具有良好的导热性、导电性及耐蚀性,被广泛应用于电子、机械、冶金等领域。铜及铜合金制品在使用过程中难免发生腐蚀,为了延长其使用寿命,通常进行防蚀处理。化学处理具有能耗少、设备简单、容易操作等优点,传统的铜合金化学处理液包括铬酸和铬酸盐体系、BTA 体系、MBT 体系等^[1],但由于均存在一定问题,不能全面推广^[2]。为此,开发新型铜合金化学处理液迫在眉睫。目前国内外在这方面的研究已取得很大进展,其中所开发的稀土处理工艺因具有无毒、无污染、防蚀效果好等特点而倍受关注^[3]。文中主要研究以稀土盐/BTA 复配的处理液对铜合金的处理效果。

1 试验

1.1 铜合金的化学处理

试样为 30 mm×30 mm×1.5 mm 的 H62 黄铜

片,其成分(以质量分数计)如下:Cu 60.5%~63.5%,Ni 0.5%,Fe 0.15%,Pb 0.08%,杂质 0.5%,Zn 余量。试样表面经 800~1200 号金相砂纸逐级打磨、抛光,在超声波清洗器中用乙醇脱脂,之后用蒸馏水冲洗,最后在空气中干燥。

通过正交试验获得基础化学处理液配方,即:磺基水杨酸 10 g/L,络合剂 15 g/L,十二烷基硫酸钠 0.5 g/L。为了研究 La 盐和 BTA 的协同作用,在基础化学处理液中加入适量的 La 盐和 BTA,充分搅拌约 30 min。化学处理采用化学浸渍法,即将试样在 60 ℃的处理液中浸渍约 3 min,取出后用氮气吹干。

1.2 表征方法

1) 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)研究转化膜的形态和成分。

2) 利用 CHI660B 电化学测试仪测定样品的塔菲尔极化曲线,扫描速率为 0.16 mV/s。测得的数据由

[收稿日期] 2012-06-05; **[修回日期]** 2012-07-25

[作者简介] 吕雪飞(1975—),女,吉林德惠人,硕士,讲师,主要研究方向为材料腐蚀与防护及热能与动力工程。

计算机处理。实验之前,试样需在 3.5% (质量分数,后同)的 NaCl 溶液中保持 30 min,以获得相对稳定的开路电位。采用塔菲尔极化曲线外推法获得腐蚀电流密度(J_{corr}),缓蚀率 η 的计算公式如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0}\right) \times 100\%$$

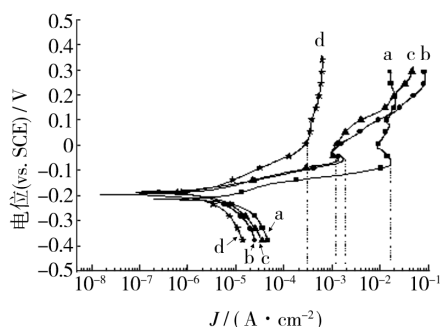
式中: J_{corr} 和 J_{corr}^0 分别代表有、无稀土转化膜的腐蚀电流密度。

3) 采用三电极体系测试电化学交流阻抗,正弦波激励信号幅值 5 mV,扫描范围 $1 \sim 10^5$ Hz。每次实验至少重复 3 次,利用 ZSimpWin3.00 软件(EG&G, USA)进行阻抗数据分析。

2 结果及分析

2.1 电位极化曲线

图 1 为分别用 BTA, La 盐和 La 盐 + BTA 处理后的铜试件的极化曲线,并与相同条件下未钝化铜试件的极化曲线作对比。结果表明:三种处理了的铜试样与未处理铜试样相比,阳极解离电流密度明显下降,腐蚀速率明显降低。



a — 未处理铜; b — 加入适量 BTA;
c — 加入适量 La 盐; d — 加入适量 La 盐及 BTA

图 1 极化曲线

Fig. 1 Polarization curves

另外,从表 1 可以看出,经适量 La/BTA 处理的铜试件的极化电阻增加了近 5 倍,腐蚀电流密度降低约 1 个数量级。缓蚀效率顺序为 $\text{La/BTA} > \text{BTA} > \text{La}$, La/BTA 适量时,缓蚀效率可达 93.8%。

表 1 电位扫描数据拟合结果

Tab. 1 The result of potentiodynamic scan data fitting procedure

| 试样 | E_{corr} /mV | J_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_p /($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 缓蚀效率 /% |
|-------------|--------------------------|--|--|------------|
| 未处理 | -197 | 1.96 | 2345 | |
| BTA 处理 | -187 | 0.46 | 4958 | 76.5 |
| La 盐处理 | -203 | 1.08 | 3866 | 44.9 |
| La 盐/BTA 处理 | -184 | 0.13 | 12 624 | 93.8 |

2.2 交流阻抗

铜试样的交流阻抗谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,几种铜试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱比较相似,均为圆弧的一部分,具有明显的电容特征。但圆弧大小不同,意味着电阻大小不同,即耐蚀的程度不同。La / BTA 处理的试件圆弧直径最大,阻抗值最大,说明其耐蚀性最好;其次为 BTA 处理的试件;最小的为未处理试件。这说明铜试件经 La/BTA 处理后,腐蚀电化学的趋势最弱,表面性能得到了改善,与阳极极化曲线的分析结果一致。

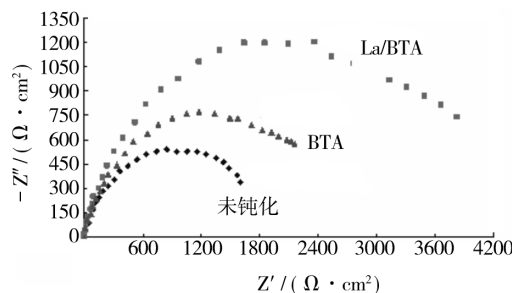


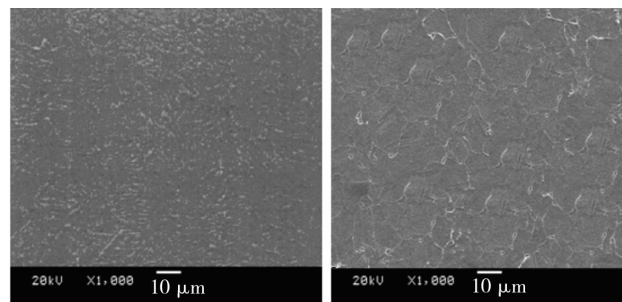
图 2 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist plots

2.3 钝化膜的特性

2.3.1 表面微观形貌

铜试样经 La / BTA 处理前后的扫描照片如图 3 所示。试样处理后,表面呈现交错纵横的龟裂结构,与文献[4]报道的相吻合,表明铜试样经 La/BTA 处理后,表面形成了均匀的 La/BTA 复合钝化膜。



a 钝化前

b 钝化后

图 3 试件的表面形貌

Fig. 3 The surface appearance of the samples

2.3.2 XRD 分析

La/BTA 转化膜表面物质组成的分析结果如图 4 所示。图 4 中出现了 5 个尖锐的衍射峰,位置分别为 42.5° , 49° , 73° , 79.5° 和 88° ,漫散射特征的峰包处于 64° 附近。分析其原因为:膜层较薄,X 射线可穿透膜层,多晶铜基体不同晶面的晶态特征表现出来,便出现了 5 个衍射峰。 64° 附近的漫散射峰包体现出了膜层的非晶态结构。

X-射线衍射分析得出 Cu_2O , ZnO , La_2O_3 , CuZn

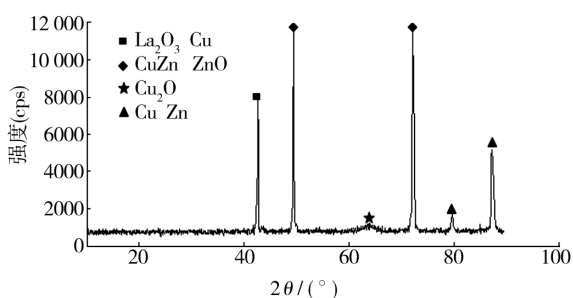


图4 XRD谱

Fig. 4 XRD spectra

和 Cu 等相。由电化学反应可知,铜合金的腐蚀中,纯铜为阳极,故溶液中存在 Cu^{2+} , Cu^{2+} 在特定的条件下还原为 Cu^+ ; CuZn 作为阴极,不参加反应, CuZn 可能是由于钝化膜层薄而对基体衍射的结果^[5-6]。所以推测,钝化膜的主要成分包括 Cu_2O , ZnO 及 La_2O_3 。

3 讨论

由于 La/BTA 的协同作用,使试样阳极极化曲线的腐蚀电流减小,腐蚀电位正移,说明 La/BTA 抑制了阳极反应;Nyquist 图显示, La/BTA 钝化膜的耐蚀性能最强,说明 La/BTA 对铜缓蚀有良好的协同作用。铜试样经 La/BTA 处理后,表面形成的稀土转化膜具有龟裂状结构,与复合材料 6061-SiC 的表面结构

相似,均匀、致密,具有很好的耐蚀性。La/BTA 钝化膜的主要成分应为 Cu_2O , ZnO 及 La_2O_3 , BTA 可能吸附在基体表面或与稀土形成络合物,从而阻止基体的腐蚀。

[参考文献]

- [1] 赵楠. 添加少量 SnAl 的铜合金的耐蚀性能研究[D]. 长沙:中南大学,2002.
- [2] 罗正贵,闻获江. 铜的腐蚀及防护研究进展[J]. 武汉化工学院学报,2005,27(2):17-20.
- [3] HINTON B R W. Corrosion Prevention and Chromates: the end of an Era[J]. Metal Finishing, 1991, 89(9):55-61.
- [4] HINTON B R W. Cerium Conversion Coating for the Corrosion Protection of Aluminum[J]. Materials Forum, 1986, 9(3):162-173.
- [5] 张保红. 铜锌合金着色技术及其机理的研究[D]. 天津:河北工业大学,2005.
- [6] BARRERA A, VINIEGRA M, BOSCH P, et al. Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 Catalysts Prepared by Sol-gel: Characterization and Catalytic Activity in the NO Reduction by H_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001(34):97-111.
- [7] CHEONG Woo-jae, LUAN Ben L, SHOESMITH David W. Protective Coating on Mg AZ91D Alloy—The Effect of Electroless Nickel (EN) Bath Stabilizers on Corrosion Behavior of Ni-P Deposit[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4):1777-1798.
- [8] WU F B, TIEN S K, CHEN W Y, et al. Microstructure Evaluation and Strengthening Mechanism of Ni-P-W Alloy Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178: 312-316.
- [9] 宣兆龙,张倩. Ni-Co-P/EG 复合材料制备及其电磁性能研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4):22-24.
- [10] LIU Y, ZHAO Q. Study of Electroless Ni-Cu-P Coatings and Their Anti-corrosion Properties[J]. Applied Surface Science, 2004, 228(1/2/3/4):57-62.
- [11] GOU Y N, HUANG W J, ZENG R C, et al. Influence of pH Value on Electroless Ni-P-SiC Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 20(2):674-678.
- [12] HAMDY A S, SHOEIB M A, HADY H, et al. Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Alloy Coatings Containing Tungsten or Nano-scattered Alumina Composite in 3.5% NaCl Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(1):162-171.
- [13] CHEN W W, GAO W, HE Y D. A Novel Electroless Plating of Ni-P-TiO₂ Nano-composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15):2493-2498.
- [14] 朱焱,尤莲,宋婷婷. 稀土镧对化学镀镍-磷工艺及性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3):20-22.
- [15] LI J Z, TIAN Y W, LI Y, et al. Effect of Rare Earth Addition on Structure and Properties of Ni-P Coating on SiC_p/Al Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(5):769-773.
- [16] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4):63-65.
- [17] SONG Y H, WEI G, XIONG R C. Properties and Structure of RE-Ni-W-P-SiC Composite Coating Prepared by Impulse Electrodeposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2):363-367.
- [18] 许乔瑜,何伟娇. 非晶态化学镀 Ni-P-Yb-ZrO₂ 复合镀层的工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(6):75-79.

(上接第 40 页)