

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.007

铜合金酸盐活化工艺性能研究

娄金钢^{1*}, 李梦娜², 张桂书², 王香玉², 罗 军¹, 雪金海², 王战辉²,
杨晓涵², 刘翠翠²

(1. 平高集团表面处理及金属防腐实验室, 河南 平顶山 467001; 2. 河南平高电气股份有限公司,
河南 平顶山 467001)

摘要: 针对电镀行业中, 铜及铜合金前处理活化过程存在的盐酸挥发性强、污染性大的问题, 本文尝试采用环保型酸盐取代盐酸用于铜合金的活化过程。实验结果表明酸盐的酸洗效果与盐酸相当, 酸盐的使用不影响镀层附着强度、硬度等性能指标, 并且酸盐对设备的腐蚀性更低, 对环境较为友好。

关键词: 铜及铜合金; 盐酸; 酸盐; 环保型

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Study on the Properties of Copper Alloy Activated by Acid Salt

LOU Jingang¹, WANG Xiangyu², ZHANG Guishu², LI Mengna², LUO Jun¹, XUE Jinhai²,
WANG Zhanhui², YANG Xiaohan², LIU Cuicui²

(1. Lab of Surface Treatment and Metal Anti-corrosion of Ping Gao Group, Pingdingshan 467001, China;
2. HenanPinggao Electric Co., Ltd, Pingdingshan 467001, China)

Abstract: In view of the problems of strong volatility and pollution of hydrochloric acid in the activation process of copper and copper alloy pretreatment in electroplating industry, this paper attempts to use environmentally friendly acid salt instead of hydrochloric acid in the activation process of copper alloy. The experiment results showed that the pickling effect of environmental acid salt was equivalent to that of hydrochloric acid, and the use of acid salt did not affect the adhesion strength, hardness and other properties of the coating. Moreover, the acid salt was less corrosive to equipment and more environmentally friendly.

Keywords: copper and copper alloys; hydrochloric acid; acid salt; environmental protection

目前我国正处于产业结构调整的过程中, 制造业经受严峻的考验, 电镀竞争压力增大。电镀企业在保证产品质量的前提下, 将优化作业环境, 保护作业人员身体健康, 延长电镀生产线使用寿命, 降低生产成本作为重要任务。同时, 国内环保形势日益严峻, 这对铜及铜合金前处理的环保性有了更高

的要求。

铜合金镀银产品作为关键导电零部件在高压电器行业大量使用, 其中“酸洗活化”工序, 是铜及铜合金前处理过程的重要组成部分, 主要是去除铜及铜合金基体表面存在的氧化薄膜, 避免镀层在氧化膜上沉积导致镀层与基体结合力不良。目前一

收稿日期: 2020-04-16

修回日期: 2020-06-11

作者简介: 娄金钢(1989—), 男, 学士, 工程师, 主要研究方向: 材料、电化学等, Email: 946581639@qq.com

般采用盐酸进行酸洗活化,但是盐酸具有强挥发性,日常使用中会产生大量氯化氢气体。长期接触氯化氢气体,会引起慢性鼻炎、慢性支气管炎、牙齿酸蚀症以及皮肤病等多种病症。氯化氢气体的挥发,不仅对人的身体健康造成威胁,还会对周围线路、管道、设备也造成了严重的腐蚀破坏,同时也带来了废气处理的环保压力。

针对盐酸活化工艺存在的诸多问题,本文开发了一种环保型酸盐活化工艺,活化液主要由葡萄糖、碳酸氢钠(NaHCO_3)、硫酸氢钠(NaHSO_4)、氟化钠(NaF)等成分组成,比较了酸盐活化工艺与盐酸活化工艺对铜基体的活化效果,并对比了两种活化基体的镀银层的性能。

1 实验部分

1.1 实验基体

实验基材选用 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的紫铜试片。

1.2 酸洗活化试样制备

1.2.1 盐酸活化紫铜试样的制备

工艺过程为:除油(除油液 100 g/L 、温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 s ~ 5 min)→水洗(室温、时间 30 s ~ 70 s)→硝酸洗(室温、时间 10 s ~ 4 min)→水洗(室温、时间 30 s ~ 70 s)→盐酸活化(盐酸 500 mL/L 、室温、时间 10 s ~ 30 s)→水洗(时间 30 s ~ 70 s)→压缩空气吹干。

1.2.2 酸盐活化紫铜试样的制备

工艺过程为:除油(除油液 100 g/L 、温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 s ~ 5 min)→水洗(室温、时间 30 s ~ 70 s)→硝酸洗(室温、时间 10 s ~ 4 min)→水洗(室温、时间 30 s ~ 70 s)→酸盐活化(酸盐混合物 60 g/L 、室温、时间 10 s ~ 30 s)→水洗(时间 30 s ~ 70 s)→压缩空气吹干。

1.2.3 盐酸活化镀银试样的制备

使用盐酸活化后的紫铜基体进行电镀,工艺过程为:预镀银(温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 10 s ~ 15 s)→镀银(温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $25\text{ }^\circ\text{C}$)→水洗(时间 30 s ~ 70 s)→热水洗(温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 s ~ 70 s)→压缩空气吹干。

1.2.4 酸盐活化镀银试样的制备

使用酸盐活化后的紫铜基体进行电镀,工艺过

程为:预镀铜(温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 min)→水洗(时间 30 s ~ 70 s)→预镀银(温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 10 s ~ 15 s)→镀银(温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $25\text{ }^\circ\text{C}$)→水洗(时间 30 s ~ 70 s)→热水洗(温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 s ~ 70 s)→压缩空气吹干。

1.3 性能测试

本文分别对上述试样进行如下性能检测 and 对比:

(1)酸洗活化效果测试。对盐酸活化铜合金试样和酸盐活化铜合金试样的形貌和成分进行对比分析。

(2)附着强度检测。按照 GB/T 5270-2005《金属基体上的金属覆盖层电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述》中“2.8 划线和划格试验”检测盐酸活化镀银试样和酸盐活化镀银试样两种镀层的附着强度,观察在此区域内的镀层是否从基体金属上剥落。

(3)硬度检测。在荷重 25 gf 、保持时间 5 s 的实验条件下,使用维氏硬度计分别测试盐酸活化镀银试样和酸盐活化镀银试样的硬度值。

(4)溶液挥发腐蚀性测试。在室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将称取两种溶液的烧杯分别放置到 8 dm^3 的密闭玻璃容器中,然后将两组表面状况相似的铝合金试片,铁合金试片和铜合金试片分别放到上述两个烧杯附近(不接触溶液),实验时间 24 h ,观察溶液挥发对铝、铁、铜三种合金的腐蚀破坏情况,对两组试片的形貌和成分进行对比分析。

2 实验结果及讨论

2.1 酸洗活化效果测试

制备的盐酸活化与酸盐活化紫铜试样的外观形貌如图1所示,其成分分析结果列于表1。由图1可知,盐酸活化和酸盐活化的两种紫铜试样微观表面均较为平整,表面不见氧化腐蚀形貌,也无氧化膜成分存在,说明盐酸和酸盐的活化效果均表现良好。

2.2 附着强度检测

采用划格法检测两种活化试样的表面镀银层的附着强度,检测结果如图2所示。可以看出,两者镀层均未出现起皮、脱落等现象。这表明,通过盐酸活化和酸盐活化制备的镀银层与基材均具有

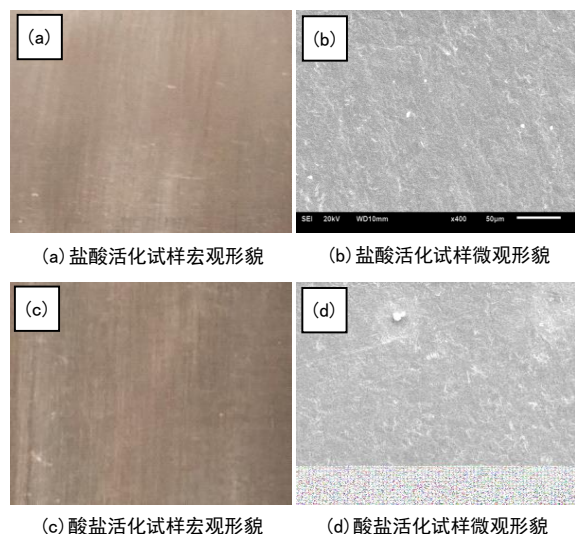


图1 两种酸洗活化试样的宏观形貌与微观形貌
Fig.1 Macromorphology and micromorphology of two different pickling specimens

表1 两种酸洗活化试样的元素成分

Table 1 Comparison of element composition of two different pickling specimens

试样	Cu/wt%	O/wt%
盐酸活化试样	100	0
酸盐活化试样	100	0

良好的附着强度,同时也说明酸盐活化能够保证镀层的附着强度接近或达到盐酸活化的效果。

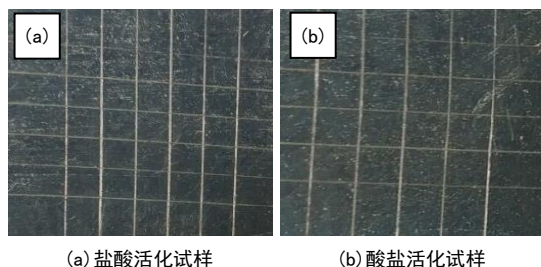


图2 两种镀银试样的附着强度检测
Fig.2 Attachment strength detection of two silver plated samples

2.3 镀层硬度测定

对两种活化试样表面的镀银层进行硬度测试,结果如表2所示。

试验测得盐酸活化镀银试样和酸盐活化镀银试样的硬度均在 120 HV ~ 130 HV 之间,两种试样硬度相当,说明盐酸活化与酸盐活化对银层的硬度

影响不大。

表2 两种酸洗活化试样镀银层的硬度

Table 1 Microhardness of silver plated on the two different pickling specimens

试样	镀层硬度/HV					
盐酸活化镀银试样	121.0	126.5	120.0	124.5	129.0	125.0
酸盐活化镀银试样	126.5	123.0	129.0	120.0	125.0	129.0

2.4 溶液挥发腐蚀性测试

电镀生产线设备中的金属制件主要以铝合金、铁合金和铜合金为主,通过溶液挥发腐蚀性实验,研究盐酸和酸盐两种溶液对生产线设备设施的腐蚀破坏情况。

2.4.1 溶液挥发对铝合金的影响

图3为铝合金试样经腐蚀性实验后的表面形貌,并测试两种试样的表面成分,结果列于表3。可以看出,铝合金试样经过盐酸挥发气体腐蚀后,表面变得粗糙且有密集的点状腐蚀。试样经过酸盐挥发气体腐蚀,表面相对平整,存在少量点状腐蚀。通过成分分析结果,可以看出,盐酸腐蚀试样的氧元素、氯元素较高,腐蚀程度相对严重。

2.4.2 溶液挥发对铁合金的影响

图4为铁合金试样经腐蚀性实验后的表面形

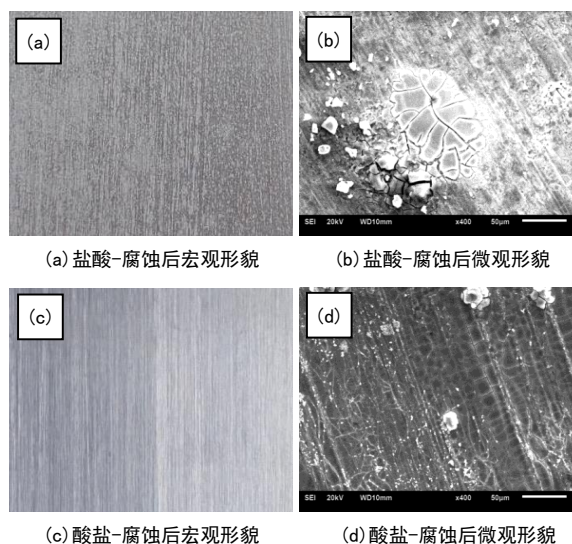


图3 铝合金两种腐蚀试样的宏观形貌与微观形貌
Fig.3 Macromorphology and micromorphology of two aluminium alloy corrosion specimens

表 3 铝合金两种腐蚀试样的元素成分

Table 3 Comparison of element composition of two aluminium alloy corrosion specimens

试样	Al/ wt%	O/ wt%	Mg/ wt%	Cl/ wt%
盐酸挥发腐蚀	63.36	28.37	3.29	4.98
酸盐挥发腐蚀	69.06	27.61	3.33	0

貌,并测试了两种试样的表面成分,结果列于表 4。由图 4 可以看出,铁合金试样经过盐酸挥发气体腐蚀后,表面呈粉状腐蚀,有较多腐蚀坑道相互叠压,呈层状剥离微观形貌。铁合金试样经过酸盐挥发气体腐蚀后,表面平整,无明显腐蚀痕迹。通过成分分析结果,可以看出,盐酸腐蚀试样中氧元素和氯元素占比达 34%,表面金属基本全部腐蚀。酸盐腐蚀试样中氧元素和氯元素占比仅为 4.25%,表面只有少量金属发生腐蚀。

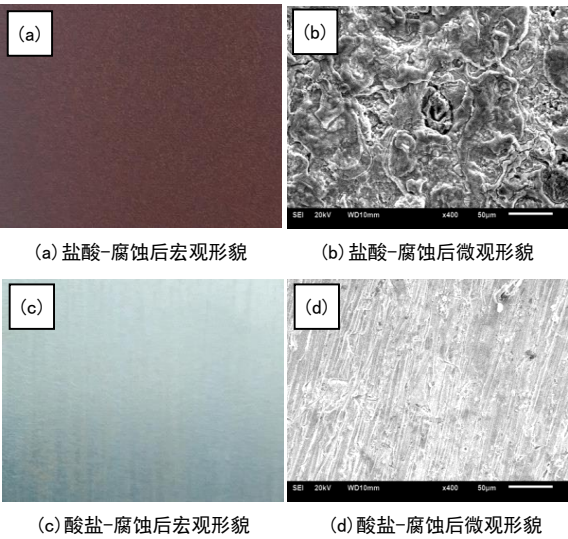


图 4 铁合金两种腐蚀试样的宏观形貌与微观形貌
Fig.4 Macromorphology and micromorphology of two iron alloy corrosion specimens

表 4 铁合金两种腐蚀试样的元素成分

Table 4 Comparison of element composition of two iron alloy corrosion specimens

试样	Fe/ wt%	O/ wt%	Cl/ wt%	Al/ wt%
盐酸挥发腐蚀	65.99	30.97	3.04	0
酸盐挥发腐蚀	95.07	4.25	0	0.69

2.4.3 溶液挥发对铜合金的影响

图 5 为铜合金试样经腐蚀性实验后的表面形貌,并测试了两种试样的表面成分,结果列于表 5。可以看出,铜合金试样经过盐酸挥发气体腐蚀后,表面呈墨绿色,存在较多腐蚀坑道。试样经酸盐挥发气体腐蚀后,表面平整,且无明显腐蚀痕迹。通过成分分析结果,可以看出,盐酸腐蚀试样中氯元素占比 30.81%,表面大部分金属发生腐蚀,酸盐试样中氧元素占比 2.89%,表面只有少量金属发生腐蚀。

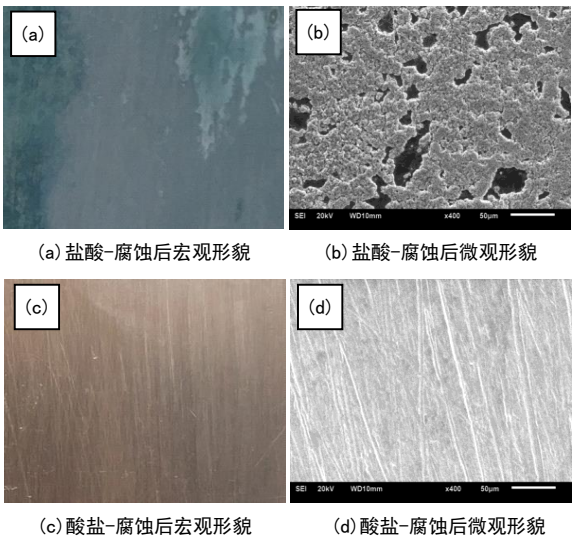


图 5 铜合金两种腐蚀试样的宏观形貌与微观形貌
Fig.5 Macromorphology and micromorphology of two copper alloy corrosion specimens

表 5 铜合金两种腐蚀试样的元素成分

Table 5 Comparison of element composition of two copper alloy corrosion specimens

试样	Cu/wt%	Cl/wt%	O/wt%
盐酸挥发腐蚀	69.19	30.81	0
酸盐挥发腐蚀	97.11	0	2.89

综合分析以上结果可知,铝合金、铁合金、铜合金试样发生的腐蚀主要以氯离子和氧离子两种腐蚀形式存在。其中,酸盐溶液挥发的气体对三种合金的腐蚀是以氧离子的腐蚀为主,且腐蚀程度较弱,说明除氧气外,酸盐溶液挥发的气体无腐蚀或促进腐蚀的成分。

盐酸溶液挥发的气体对铝合金的腐蚀主要以氧离子形式为主,氯离子对铝合金的腐蚀速率较

弱,但在微小程度上促进氧离子对铝合金基体的腐蚀作用。对铁合金的腐蚀仍以氧离子腐蚀为主,但氯化氢气体的存在,能够持续破坏铁合金表面膜层的完整性,极大的促进氧离子对铁合金基体的腐蚀效率,腐蚀速率是纯氧离子的7~8倍。对铜合金的腐蚀基本全部以氯离子的腐蚀形式存在,说明氯化氢气体极易与铜合金发生反应,且腐蚀速率是氧离子腐蚀的10~12倍。

3 结论

(1)本文提出的酸盐活化工艺与盐酸活化工艺对铜及铜合金的酸洗活化效果相当;

(2)通过酸盐活化工艺活化的铜基体的镀银层,在硬度、附着强度等性能上接近或达到盐酸活化的水平;

(3)与盐酸溶液相比,酸盐溶液不易挥发腐蚀性气体,对设备腐蚀性低,对环境更加友好。

参考文献

- [1] 李宝增,李四清,张楠楠,等.铜及铜合金镀银前酸洗工艺改进[J].电镀与精饰,2015,37(11):27-30。
Li B Z, Li S Q, Zhang N N, et al. Improvement of pickling process for copper and copper alloy before silver plating [J]. Plating & Finishing, 2015, 37(11)27-30 (in Chinese).
- [2] 聂云聪,李志永,严凤洁,等. Ni-Ti形状记忆合金电化学抛光工艺研究[J].材料保护,2017,50(11):78-82..
- Nie Y C, Li Z Y, Yan F J, et al. Study on electrochemical polishing process of Ni-Ti shape memory alloy [J]. Materials Protection, 2017, 50 (11): 78-82 (in Chinese).
- [3] 赵立新,邵颖,邵忠财,等.超声波清洗对镀锡钝化膜耐蚀性能的影响[J].电镀与精饰,2010,32(10):9-11。
Zhao L X, Shao Y, Shao Z C, et al. Effect of ultrasonic cleaning on corrosion resistance of tin passivation film [J]. Plating & Finishing, 2010, 32 (10): 9-11 (in Chinese).
- [4] 吕伟杰,程学群,段振国,等.循环水中氯离子含量对碳钢腐蚀行为影响规律的研究[J].石油炼制与化工,2011,42(3):84-87。
Lv W J, Cheng C Q, Duan Z G, et al. Effect of chloride ion content in circulating water on the corrosion behavior of carbon steel [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42 (3): 84-87 (in Chinese).
- [5] 胡丽.酸洗除油除锈添加剂的研究[J].广州化工,2013,41(9):126-128。
Hu L. Study on acid pickling degreasing and rust removing oil additive. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41 (9): 126-128 (in Chinese).
- [6] 陈仙花.浅谈铜及铜合金的自动化清洗技术[J].表面技术,2007,(1):93-95。
Chen X H. The automatical cleaning technics about copper and copper alloy. Surface Technology, 2007, (1): 93-95 (in Chinese).