

黄铜化学着色膜层制备及表征

周栋, 王瑀, 杜伟, 丁毅, 马立群

(南京工业大学, 南京 210009)

[摘要] 采用3种黄铜表面化学着色工艺,分别在黄铜表面得到了黑色、红色和银白色膜层。用SEM观察了膜层的表面形貌,用EDS对膜层进行了成分分析,用XRD对膜层进行了物相分析,并测试了着色黄铜的耐腐蚀性和结合力性能。实验结果表明,3种着色黄铜的耐腐蚀性较好,且着色膜层与基体结合良好。

[关键词] 黄铜; 化学着色; 膜层成分; 性能

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0050-03

Preparation and Characterization of Film by Chemical Coloring on Brass

ZHOU Dong, WANG Yu, DU Wei, DING Yi, MA Li-qun

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] Three techniques of chemical coloring on brass surface were studied. A fine black, red and silvery white plating on brass and zipper were obtained by experiments. The morphology, composition of the tin plating were investigated by the SEM, EDS and XRD techniques. The results of the performance measurement showed that the coating has fine corrosion resistance and binding force by man-made corrosion test, coating binding force test.

[Key words] brass; chemical coloring; composition of film; characteristic

铜合金的着色作为防腐和装饰技术,可以追溯到3 000年前的青铜时代^[1]。黄铜着色可以分为化学着色和电化学着色,化学着色因设备要求简单,可获得多种颜色而得到广泛应用。根据化学组成,化学着色液可分为硫系、硒系、铜-氨系等。而每种着色液都有其缺点,如:硒系着色液中二氧化硒有剧毒,会造成环境污染;硫系着色液着色后的膜,颜色不够均匀等。根据各种配方的优缺点,文中进一步研究了黄铜化学着色工艺,拟解决环保和膜层结合性能等方面存在的问题。

1 实验

1.1 原料

实验中所用的材料为尺寸12 mm×3 mm×1 mm的黄铜条,经EDS成分分析,Cu和Zn的质量分数分别约为67%和32%,除此之外还含有其它杂质。

1.2 工艺

黄铜表面着色工艺流程如下:除油清洗→化学抛光→清洗→酸洗活化→清洗→化学着色→清洗→烘干→后处理。表面状态较好的黄铜制作不复杂工件时,

可省去化学抛光工序。

除油清洗的目的是除去表面的油脂,用普通的洗衣粉即可,也可根据情况适当添加一些去污剂。

化学抛光是前处理中较为关键的一步,目的是使表面平整,有利于着色。抛光液成分为:HNO₃ 100 g/L, H₂SO₄ 100 g/L, HCl 少量;抛光温度20℃,抛光时间3~10 min^[2]。

经化学抛光后的铜,表面活性很大,易形成极薄的氧化层,会影响化学镀锡反应的进行,所以要对其进行酸洗活化处理。酸洗活化液^[2]采用加入10 mL/L市售硫酸(质量分数98%)的硫酸溶液。

实验中采用的化学着色工艺有3种,根据大量的文献和实验确定:1)着黑色工艺参数为碱式碳酸铜5~15 g/L,氨水10~40 mL,温度为室温,时间20~30 min;2)着红色工艺参数为NaCl 5~20 g/L, CuSO₄ 10~30 g/L,温度60~90℃,时间30~60 min;3)着银白色工艺参数为盐酸(质量分数36%)40~70 mL/L,氯化亚锡20~30 g/L,硫脲30~40 g/L,柠檬酸40~50 g/L,次亚磷酸钠10~20 g/L,添加剂少量,温度50~80℃,时间2~5 min。

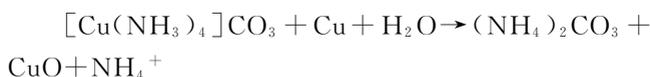
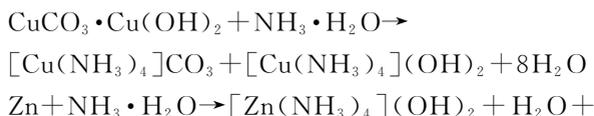
[收稿日期] 2010-04-29; **[修回日期]** 2010-06-11

[作者简介] 周栋(1985-),男,江苏人,硕士生,主攻金属材料。

2 黄铜着色机理分析

2.1 着黑色机理^[3]

氨水与碱式碳酸铜发生络合反应,生成碳酸化铜氨与碱性铜氨这 2 种络合物。着色处理时,黄铜中的锌被络合,铜与碳酸化铜氨反应最终使黄铜表面生成氧化膜。该着色过程中发生了如下反应:



2.2 着红色机理

黄铜表面被缓慢氧化或还原,发生脱锌腐蚀(后文的分析中,着红色的黄铜表面不平整,有许多小坑,说明确实发生了脱锌腐蚀),使 CuO 和 Cu_2O 的氧化膜共生。

2.3 着银白色机理^[4-6]

黄铜着银白色工艺实为浸镀法化学镀锡工艺,是通过改变反应电位而发生的置换反应。它包含 2 个电极过程:1) 阳极过程,即基体金属原子失去电子形成离子,并通过扩散离开基体表面;2) 阴极过程,即液相中的金属离子扩散到电极(基体)表面,得到电子形成金属原子,并在电极表面成核、长大,形成镀层。

3 测试及结果分析

3.1 表面形貌及颜色表征

用 JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM)观察样品表面的微观形貌,见图 1,对比几个图可以发现,着色后的黄铜表面均发生了改变。用 photoshop 软件测量 3 种着色样品的 R, G, B 值,得知:着银白色黄铜试样, R 为 156, G 为 168, B 为 168,为银白色;着黑色黄铜试样, R 为 34, G 为 40, B 为 44,为墨黑色;着红色黄铜试样, R 为 128, G 为 85, B 为 81,为粉红色。 R, G, B 值测试结果表明,黄铜着色后,表面颜色发生了改变,达到了黄铜着色的要求。

3.2 成分分析

用 Noran-Vantage 型能谱成分分析仪(EDS)对着银白色黄铜进行成分分析,得知着色层主要成分为锡,见图 2,这也说明着银白色工艺确为化学镀锡工艺。

用 ARL XTRA X 射线衍射仪(XRD)对未着色黄

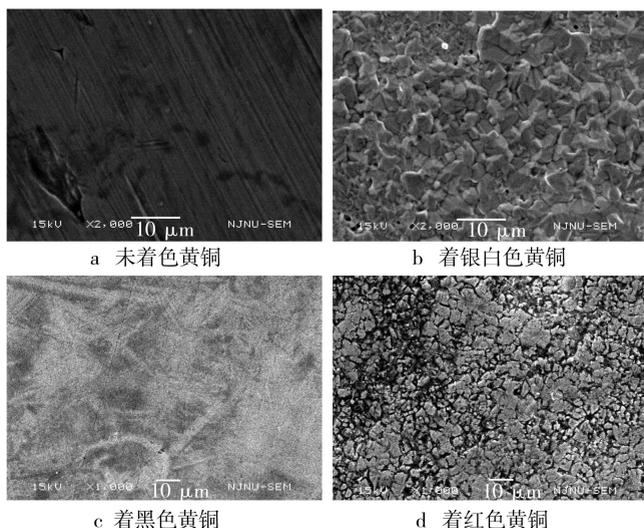


图 1 各样品的表面 SEM 照片
Fig. 1 SEM photograph of samples

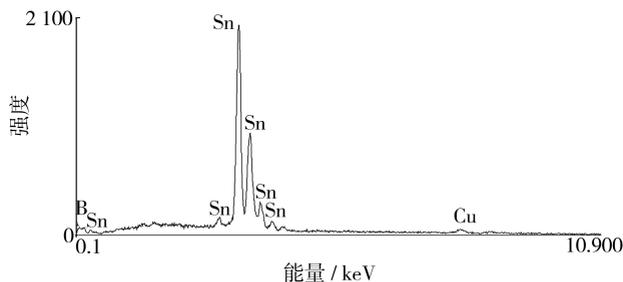


图 2 着银白色黄铜 EDS 分析

铜和着银白色黄铜进行分析,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,分析结果见图 3。对照铜锌卡片可知,均为铜锌合金的衍射峰,但着银白色黄铜在 33° 左右的地方有一个微弱的峰,对照锡卡片可知此为锡峰。对照 2 张 XRD 图谱,进一步证实了黄铜表面镀锡层的存在。

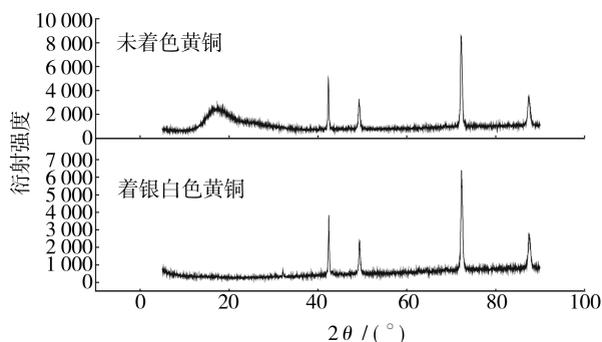


图 3 黄铜和镀锡后黄铜的 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of brass and brass after electroless tin plating

图 4 为着粉红色黄铜的 XRD 图谱。对图谱进行分析得知,黄铜着红色是表面脱锌,表面大部分为 Cu ,还有少量的 CuO 和 Cu_2O 。

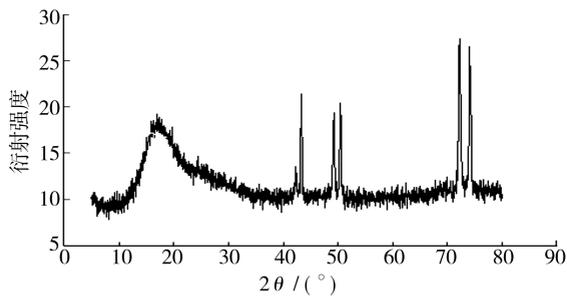


图4 着粉红色黄铜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of brass after red coloring

3.3 着色黄铜的膜层结合力

根据国标 GB 9286-88, 在试样表面 50 mm×100 mm 的范围内用裁纸刀划 15 mm×15 mm 的格子, 然后将胶布贴在划了格子的漆面上, 手持胶带一端, 按与涂层表面垂直的方向, 以迅速且突然的方式将胶带拉开, 检查涂层是否被胶带粘起而剥离。附着力测试结果见图 5, 可见着色膜层均没有出现任何起皮、剥落、碎裂现象, 说明着色膜层与基体结合力好。

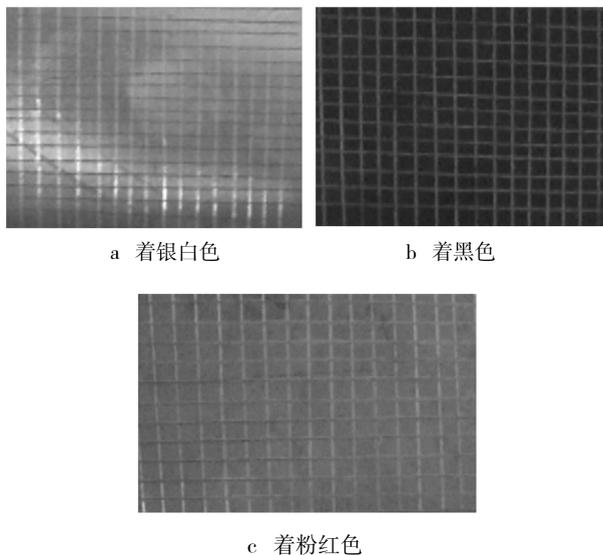


图5 着色膜层附着力测试后的照片

Fig. 5 Photographs of different samples after griding test

3.4 耐蚀性测试

3.4.1 失重法测耐蚀性

采用的腐蚀溶液为 5% (质量分数) 的 NaCl 溶液, 温度为室温, 腐蚀时间为 30 d。测出试样腐蚀试验前后的质量 (见表 1), 根据 (1) 式计算腐蚀失重速率 v , v 愈小, 表示转化膜耐蚀性愈好。

$$v = (W_0 - W_t) / (A \cdot t) \quad (1)$$

式中: A 为试样面积, cm^2 ; t 为腐蚀试验时间, h ; W_t 为试样腐蚀后的质量, g ; W_0 为试样腐蚀前的质量, g 。

表 1 不同试样腐蚀前后的质量

Tab. 1 Mass of different samples before and after man-made corrosion

项目	编号	黄铜	着黑色黄铜	着粉红色黄铜	着银白色黄铜
实验前	1	2.329 0	2.326 4	2.300 0	2.302 0
	2	2.333 3	2.306 9	2.329 3	2.318 2
	3	2.352 0	2.292 5	2.300 5	2.279 7
实验后	1	2.324 9	2.304 6	2.292 7	2.297 5
	2	2.329 8	2.294 7	2.295 3	2.313 4
	3	2.344 3	2.275 6	2.275 5	2.275 3

由表 1 中的数据可算得: 黄铜、着黑色黄铜、着粉红色黄铜、着银白色黄铜的平均腐蚀速率分别为 1.81×10^{-3} , 4.5×10^{-3} , 6×10^{-3} , 1.23×10^{-3} $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。根据均匀腐蚀的 10 级标准, 着黑色黄铜达 2 级标准, 着粉红色黄铜达 3 级标准, 着银白色黄铜达 2 级标准, 表明几种着色黄铜都很耐蚀。由此可见, 在黄铜表面着黑色、粉红色和银白色, 既可得到耐蚀性较好的表面膜, 又可以改变黄铜表面的色彩。

3.4.2 阳极极化曲线分析

根据 3.4.1 中的分析可知, 着黑色黄铜和着粉红色黄铜的耐蚀性能没有黄铜好, 只有着银白色黄铜的耐蚀性比黄铜好。将黄铜和着银白色黄铜置于 5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中测阳极极化曲线, 对其耐蚀性进行验证, 见图 6。

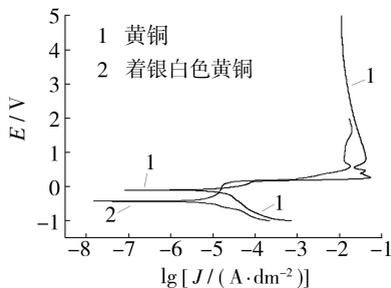


图6 黄铜和着银白色黄铜的阳极极化曲线

Fig. 6 Polarization curves for brass before and after electroless tin plating

由图 6 可见, 着银白色黄铜的维钝电流密度为 $4.7 \text{ A}/\text{m}^2$, 黄铜的维钝电流密度为 $3.9 \text{ A}/\text{m}^2$ 。根据腐蚀速率与维钝电流密度的关系式:

$$v = 3600 \cdot J_{\text{维钝}} \cdot A / (F \cdot n) \quad (2)$$

式中: A 为黄铜的相对原子质量; $J_{\text{维钝}}$ 为维钝电流密度, A/m^2 ; $F = 96500 \text{ C}$, 为法拉利常数; n 为黄铜的化合价数。维钝电流密度越小, 腐蚀速度越小, 耐蚀性越好。结合图 6 的分析数据可知, 着银白色黄铜的耐蚀性比黄铜好, 与失重法测量的结果吻合。

(下转第 86 页)

射率法更加方便精确地检测带钢表面残污物的含量。

[参 考 文 献]

- [1] 徐秀清,王顺义.连续热镀锌工艺进展与展望[J].表面技术,2007,36(1):71.
- [2] 吕军,刘岩松.带钢连续热镀锌机组预清洗工艺的研究[J].钢铁,2000,35(10):67.
- [3] 李富强,洪利.提高轧后带钢表面清洁度的措施[J].鞍钢技术,2008(1):40.
- [4] 蒋英箴.热镀锌带钢清洗工艺在攀钢的应用[J].轧钢,2008,25(4):55.
- [5] 杨响云,洪运涛.带钢表面清洁度的探讨[J].上海金属,2007,29(5):168.
- [6] 唐定术.热镀锌清洗工艺探讨[J].四川冶金,2004(4):30.
- [7] 李九龄,郑洪道,汪晓林.冷轧带钢表面污染物及其对热镀锌的影响[J].武钢技术,2006,44(3):36.
- [8] 张召恩.热镀锌板表面控制技术[J].表面技术,2009,38(5):90.
- [9] 蒋英箴.冷轧罩式炉氢气吹扫工艺及板面清洁度控制[J].轧钢,2003,20(3):61.
- [10] 单凯军,关允,李俊华.冷轧轧制后板面残留物测试及讨论[J].轧钢,2001,18(3):8.
- [11] 李建明.磨损金属学[M].北京:冶金工业出版社,1990.
- [12] 赵振铎,赵国群,贾玉玺.金属板料冲压加工中的摩擦与润滑研究[J].航空工艺技术,1999(1):18.
- [13] 吕军.带钢连续热镀锌工艺与产品表面质量[C]//中国金属学会.中国钢铁年会论文集.北京:冶金工业出版社,2001:651.
- [14] 戴学诚.冷轧带钢的现代电解清洗工艺[J].上海金属,2007,29(2):48.
- [15] 陶俊,王卫东,张瑜.镀锌基板表面残留物的测定[J].云南冶金,2005,34(5):53.
- [16] 王海全,杨瑞峰,熊爱明,等.一种带钢表面的总残留和残留铁粉的测量方法:中国,CN101354329[P].2008.
- [17] 傅建钦.钢板表面激光脱附处理方法:中国,CN200710046609[P].2007.
- [18] 江萍,宋晓冬.宝钢带钢连续热镀锌机组及汽车用镀锌板生产[J].轧钢,2000,17(6):52.
- [19] 李蕾,周星.镀锌板表面涂油量测定方法研究[J].化学分析计量,2007,16(1):41.
- [20] 曹彩华.冷轧乳化液中铁粉的回收研究[D].北京:北京化工大学,2004.
- [21] 陈荣三,张树成,黄孟健,等.无机及分析化学[M].上海:高等教育出版社,1985.
- [22] 王彦吉.光谱分析与色谱分析[M].北京:北京大学出版社,1995.
- [23] 王海舟,王苏颖.钢板表面涂油量的紫外光谱法测定[J].冶金分析,1985(1):8.
- [24] 刘文栋,王海峰.带钢连续热镀锌机组电解清洗技术的探讨[J].冶金设备,2004(6):15.
- [25] 袁新运.马钢连续退火线带钢清洗工艺改进及实践[J].轧钢,2009,26(3):28.
- [26] 朱大俊,邓菡.冷轧带钢表面清洁度的研究[J].轧钢,2002,19(1):10.
- [27] 吕军,刘明辉.带钢表面清洁度对连续热镀锌产品质量的影响[J].轧钢,2001,18(4):23.
- [28] Keyser Alan G.轧制乳化液污物对钢板表面质量的影响[J].世界钢铁,1999(1):54.
- [29] 李伟,刘方方,张浩,等.接触角法在测定固体表面洁净度方面的应用[J].日用化学工业,2006,36(1):34.
- [30] Zheng Tian-liang, Yang Qing. Effect of Pulse Frequency and Current Density on Steel Sheet Cleanliness and Hydrogen Permeation [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2003, 16(2):125.
- [31] 梁治齐,张宝旭.清洗技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [32] 韩熙麟,张岱华.机械制造清洗技术[M].北京:机械工业出版社,1988.
- [33] 魏竹波,周继维,姚瑶.金属清洗技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [34] 王业科,黄幼知.热镀锌带钢清洗工艺探讨[J].轧钢,2000,17(2):23.
- [35] 张力.冷轧板表面清洁度探讨[J].天津冶金,2003(5):16.
- [36] Deltombe R, Dubar M, Dubois A, et al. A New Methodology to Analyse Iron Fines During Steel Cold Rolling Processes[J]. Wear,2003,254:211.

(上接第 52 页)

4 结语

文中涉及的黄铜表面化学着色黑色、红色及银白色工艺,操作方便,设备要求低,着色液低毒、稳定性好,着色速度快,且所得着色膜层与基体结合力好,耐腐蚀性较好。因此,这 3 种着色工艺的实际应用前景广阔。

[参 考 文 献]

- [1] 温鸣,武建军,范永哲.有色金属表面着色技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 胡传.实用表面前处理手册[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 张保红.铜锌合金着色技术及其机理研究[D].天津:河北工业大学,2005.
- [4] 赵杰,李宁,傅石友.化学镀锡反应历程的研究进展[J].电镀与涂饰,2006,25(8):44-47.
- [5] 徐瑞东.酸性化学镀锡工艺及应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [6] 梅天庆,冯辉.采用催化剂的化学镀锡新工艺的研究[J].南京航空航天大学学报,2002,34(3):262-265.