

铜粉的钝化处理

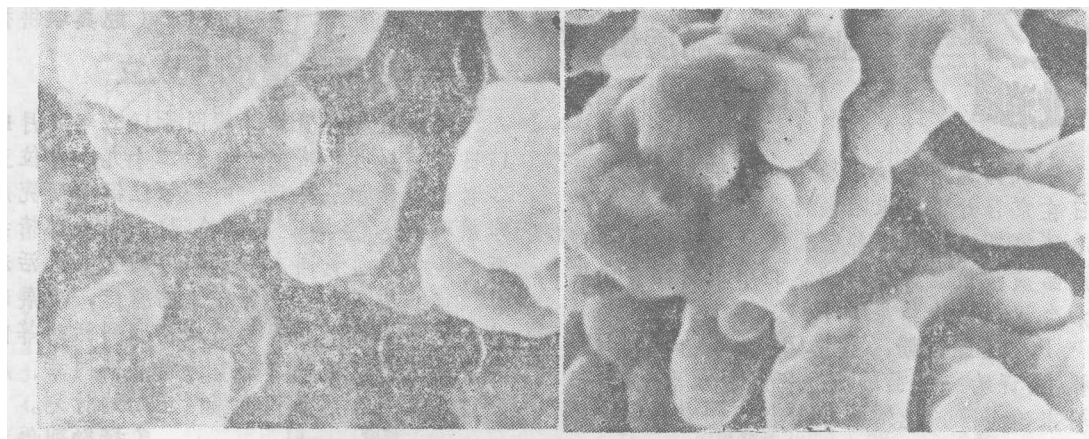
洪杰仁

(上海第二冶炼厂)

电解铜粉在高温高湿季节容易氧化的现象,长期以来都未能得到满意的解决。为了寻找一种比较有效的防氧化措施,我们在近几年进行了各种抗氧化因素的条件实验。在大量实验的基础上,通过生产实践的检验,证明钝化处理是一项防止铜粉发生严重氧化的有效措施。

铜粉的钝化处理就是使铜粉在低温、低湿和洁净的空气中进行自身氧化后形成一层完整致密的原始氧化膜。生产实践和实验结果表明,铜粉在一定的温度、湿度和洁净的空气中,在颗粒表面会形成一层100~400埃的肉眼不可见的致密氧化亚铜(Cu_2O)膜——原始膜。它能阻滞外来介质(如 O_2 , SO_2 , H_2O 等)进入基体金属。同时,也能有效地阻滞铜离子穿过膜,从金属表面向着膜的表面迁移。因此,形成并保持这层致密的原始保护膜,铜粉即使处在较恶劣的环境中,其氧化速率也将大大延缓。

图1是经过钝化处理后的铜粉样品(-200目)照片,A是在32℃、94%湿度的环境中放置45天后拍摄的;B是用15% H_2SO_4 溶液处理后,洗净烘干,在上述高温高湿环境中放置7天后拍摄的。可以看出,照片A颗粒表面仍然光洁明亮,无明显氧化斑痕,而照片B颗粒表面却布满了氧化斑痕。



A—未经硫酸处理;

B—经硫酸处理

图1 经钝化处理的电解铜粉 $\times 10000$

一. 具有保护性能的原始氧化膜的特点

对铜粉具有抗氧化性能的原始氧化膜应具有下列特点:

1. 膜的晶型结构应该是一致的,即在形成膜的过程中,它的晶型结构,应该始终是按照生成物所固有的结晶结构排列组成。

2. 膜的结构应该是致密的,均匀的,而且是非互溶性的,化学性能较稳定。

3. 对水具有稳定性,不易溶于水。

4. 对金属基体有着良好的附着性。

5. 膜与基体金属间的线膨胀系数差别应该尽可能小。

6. 具有足够薄的厚度。

7. 具有一定的塑性和强度,不易碎裂。

二. 影响原始氧化膜质量的主要因素

在什么条件下形成的原始氧化膜具有优良的保护性能呢?根据我们的实验,主要取决于下列条件:1)铜粉在钝化处理时的相对湿度;2)铜粉在钝化处理时的环境温度;3)铜粉在钝化处理时活性介质的介入;4)铜粉钝化处理的时间;5)铜粉本身的含水率。

1. 湿度

铜粉在一定温度下(例如17℃)进行钝化处理时,随着环境相对湿度的提高,原始氧化膜的保护性能越来越差。当湿度高于一定的临界值时(例如78%),生成的氧化膜不够致密,

其保护作用几乎没有。

2. 温度

铜粉在一定的湿度下进行钝化处理时所形成的原始氧化膜的保护性能,随着钝化处理温度的下降而得到改善。处理温度过高,原始膜由于结晶不完整而不够致密,其保护性能变坏,使产品贮存期缩短。

湿度和温度对原始氧化膜的保护性能的影响是相互依存、相互制约的。即铜粉在钝化处理时,为了得到较为理想的原始膜,对一定的处理温度需要一定的处理湿度,否则,原始膜的质量就受到影响。

3. 钝化处理时间

在一定的温度和湿度下,钝化处理时间越长,铜粉的抗氧化性能越好,在各种环境中表现出越稳定。这主要是在足够长的钝化处理时间内,其原始膜能成长到足够的厚度,从而加强了阻滞作用。另外,随着膜的增厚,膜上原有的缺陷和孔眼得到弥补和复盖,从而加强了膜的阻滞性能。但当钝化处理达到一定时间后(例如在15~17℃和相对湿度48%下处理40天),继续延长钝化时间对原始膜的抗氧化能力不再产生多大影响。

为了得到优良的原始膜,铜粉在不同的钝化处理温度下要求有不同的最低限度的钝化处理时间。如果钝化处理时间不够长,就可能使原始膜达不到应有的厚度,因而表现出来的抗氧化性能就不够理想。

4. 铜粉自身的含水率

铜粉自身的含水率过高(例如烘干不够),则使粉末颗粒表面在未形成原始氧化膜之前就已蒙上一层水膜,从而使得完整的原始膜根本无法形成。在这种情况下,它比烘干的粉末颗粒重新受潮时形成的水膜危害性更大,因为这种完全未形成氧化膜的颗粒表面,在水膜的包围下,几乎全部处于活性状态,只要与空气或各种介质接触便发生强烈的氧化反应。

5. 活性介质

如果在空气中存在各种活性气体介质(如 SO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 HCl 、 NO_2 等),则形成的原始膜很少具有或根本不具有保护性能。在某种情况下,这些活性介质的反应生成物还促使氧化过程加速进行。

三. 钝化处理的条件

根据实验摸索,对于-200目电解铜粉,

初步确定如下钝化处理条件:

1. 钝化处理环境最大相对湿度不超过48%;

2. 钝化处理环境最高室温不超过17℃;

3. 钝化处理时间最短不少于10~15天;

4. 铜粉本身必须干燥,含水率在0.05%以下;

5. 钝化处理必须在洁净的空气中进行,严防各种活性介质介入;

6. 在钝化处理期间内,粉末不宜密封包装,而应让其散开。

在具体操作中应注意:铜粉在氢气保护的炉中干燥处理后,出炉的起始环境条件是决定原始氧化膜性能的关键环节。因此,铜粉一经出炉冷却后,就应立即置于上述钝化处理环境中,以防水汽及其它气体介质对新鲜颗粒表面产生污染。

四. 钝化处理的效果

表1是经钝化处理和未经钝化处理的铜粉的抗氧化性能对比实验情况。

表1 经钝化处理和未经钝化处理的铜粉的抗氧化性能比较

处理情况	在空气中每搁置10天的平均增重 毫克/100克				
	样品 序号	15天	30天	60天	120天
未处理	1	26.27	17.52	15.00	7.50
	2	62.24	41.84	29.52	14.76
	3	55.59	38.40	39.88	19.94
已处理	1	2.99	1.99	1.57	0.785
	2	1.41	0.94	1.18	0.59
	3	2.30	1.54	0.37	0.195

已处理样品的处理条件:温度17℃,相对湿度48%,处理时间15天。

试验日期:1980.7.16—1980.11.16.共四个月。

从表1可以看出,经钝化处理和未经钝化处理样品的增重率,虽然都是由左向右逐渐变小,但是,经钝化处理过的样品,它的变化幅度却比未经钝化处理过的样品要小得多,这说明它们之间的氧化速率相差很大。另外,在同一间隔时间内样品的增重,经钝化处理样品也远比未钝化处理样品小得多。

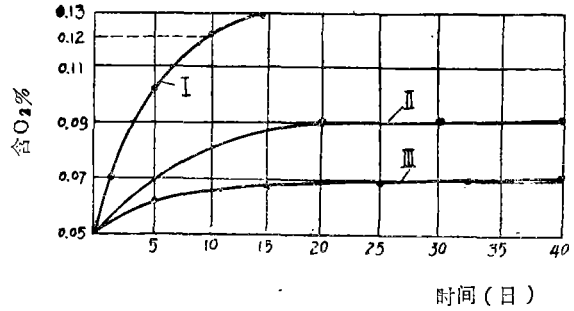
图2是经钝化处理和未经钝化处理的铜粉样品在高温高湿大气中的抗氧化情况。同样说明,铜粉在抗氧化性能方面,钝化处理过的样

品比未经钝化处理的样品优越得多。

钝化处理技术用于生产,收到了突出的效果。某厂生产电解铜粉,每年在高温高湿季节都发生严重氧化现象,有时甚至造成停产。该厂在1980年按照实验条件采取钝化处理措施后,氧化现象基本消除,铜粉氧化率几乎为零(表2)。

表2 某厂铜粉氧化情况统计

年	1977	1978	1979	1980
%	11.02	5.98	9.28	~0



曲线I—未经处理 曲线II、III经过处理。
图2. 经钝化处理与未经处理样品在30~38℃、湿度78—94%空气中的抗氧化性能。



中国金属学会粉末冶金学术委员会1981年年会

中国金属学会粉末冶金学术委员会1981年年会于12月7~12日在长沙举行。来自全国各地的115名代表参加了会议。

本届年会共收到论文145篇。会前编印出版了《中国金属学会粉末冶金学术委员会年会论文摘要集》,内容有粉末冶金理论研究、硬质合金、铁铜基制品、金属粉末、难熔金属及合金、高温合金、特殊材料、多孔材料、摩擦材料、电磁材料、性能测试等。大会分硬质合金与难熔金属、铁—铜基零件及特殊材料等三个专业组进行学术交流。共宣读了51篇论文。从学术交流的情况看来,近两年来我国粉末冶金科研工作已在工艺研究的基础上向前跨进了一步,不少研究报告较好地运用了数理统计、微观分析和基础理论进行阐述。在机理性研究和规律性探讨方面的工作显著增多,并具有较高的水平。(本刊通讯员)

中国机械工程学会粉末冶金学会成立二十周年年会筹备扩大会议

中国机械工程学会粉末冶金学会成立二十周年年会筹备组扩大会议,于1982年2月25日至26日在北京召开。参加会议的筹备组成员和各地分分会(学组)代表共25人。中国机械工程学会许绍高秘书长和张润生同志出席了会议。

会议讨论的中心内容是二十周年年会的筹备工作问题。经过充分讨论,就会议名称、召开时间和地点;中心议题;论文征集及审送方式;代表分配原则;粉末冶金基本情况的调研;学会理事的改选;年会期间举办学会活动成就及科研、生产成果展览等问题,作出了决定。

(谢蕴瑜供稿)

1982年秋季

将召开全国金属粉末学术会议

中国金属学会粉末冶金学术委员会将于1982年秋季在辽宁省鞍山市召开“全国金属粉末学术会议”。这次会议是我国第一届全国性的金属粉末专业学术会议,会议将按铁、钢粉末及其合金粉末与有色金属(轻、重、稀有、贵金属)粉末及其合金粉末两个专业进行学术交流。为开好这次会议各有关单位正在积极撰写论文。(本刊通讯员)