

几种不同铜表面发黑技术的对比

许令顺^{1,2}, 李 勇³, 徐中堂^{1,2}, 武义锋^{1,2}

(1. 中国电子科技集团公司第 16 研究所, 合肥 230043; 2. 安徽万瑞冷电科技有限公司, 合肥 230088; 3. 核工业西南物理研究院, 成都 610041)

摘 要: 金属表面发黑处理可以提高金属的抗腐蚀、耐磨等性能, 可以根据具体的使用场合选择发黑方法, 以 1.5 mm 厚的紫铜合金片为样品, 分别采用化学腐蚀法、热喷涂法和直接喷漆法 3 种不同的发黑技术对其表面进行处理。通过扫描电子显微镜、纳米压痕仪和紫外可见分光光度计对其表面形貌、薄膜与基底结合强度曲线和吸附光进行了表征。结果表明: 通过化学法发黑处理的表面覆盖了一层粉末状的固体小颗粒, 表面比较平整疏松; 而通过直接喷漆的表面覆盖了一层不平整的薄膜, 同时还可以看到片状的不规则物质散落在膜的表面; 用热喷涂法处理的表面比较粗糙和致密, 性能最稳定。薄膜与基底的结合强度曲线表明采用热喷涂法获得的薄膜与基底的结合力最大。这 3 种不同表面对可见光的吸光度中, 喷漆处理的表面吸光率最高。

关键词: 铜; 发黑; 热喷涂; 化学腐蚀

中图分类号: TG174.442; TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)06-0075-05

Comparison of Several Different Blacken Technologies of Copper Surface

XU Ling-shun^{1,2}, Li Yong³, XU Zhong-tang^{1,2}, WU Yi-feng^{1,2}

(1. The 16th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230043; 2. Anhui Vacree Technologies Co., Ltd., Hefei 230088; 3. Southwestern Institute of Physics Center for Fusion Science, Chengdu 610041)

Abstract: Blacken treatment can enhance the performance anti-corrosion, anti-friction of the metal surfaces. Copper and its alloy are widely used in low temperature fields as their high thermal conductivity. In some special conditions, copper surface is blackened for the light absorbing application. There are many technologies for copper blacken treatment, and each method owns its feature. The blacken methods are chosen according to the specific occasions. In this paper, a copper alloy of 1.5 mm in thickness is selected as the sample, three copper blacken technologies, which are chemical corrosion method, thermal spray coating method and spray-paint method are selected. The morphology, binding intensity curves of thin films and substrates and light absorption capability were characterized by scanning electron microscopy, nanoindentation device and UV-Vis spectrophotometer. The results show that the surface treated by chemical corrosion is covered by a layer of small particles and the surface is smooth and loose. The surface is covered by a thin and none structured film, in addition some plated particles. A rough and dense film is prepared with the thermal spray coating methods. Binding intensity curves of thin films and substrates indicate that the binding force of film and substrate prepared by thermal spray is the strongest. Finally, the capability of visible light adsorption of the three samples was tested, and the surface treated with chemical corrosion owns the highest light absorbency.

Key words: Cu; blacken; thermal spray coating; chemical corrosion

收稿日期: 2013-05-27; 修回日期: 2013-10-27

作者简介: 许令顺(1983—), 男(汉), 安徽淮南人, 博士生; 研究方向: 薄膜材料的表面物理化学

网络出版日期: 2013-11-07 14:55; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1455.001.html>

引文格式: 许令顺, 李勇, 徐中堂, 等. 几种不同铜表面发黑技术的对比 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 75-79.

0 引言

金属表面发黑技术在光学精密仪器、航空航天、光热材料、半导体器件等领域有重要的应用^[1-3]。一般情况下,金属表面的黑化处理主要用于吸光、吸热等。与其他金属相比,铜在地球上的存储量较多,并且铜具有优异的导电、导热性能,因此应用较为广泛。在一些仪器仪表的关键部件中,经常需要对铜表面进行发黑处理,以增加其吸光、吸热的能力。

为了得到稳定、吸光率高的表面,人们已经发展了多种金属表面黑化方法与技术。按照表面黑体材料与基底之间的关系不同,可以分为化学溶液腐蚀法^[4]和薄膜生长法^[5]。其中化学溶液腐蚀法主要利用化学溶液与金属发生反应,生成具有黑色的物质覆盖在金属表面。化学溶液腐蚀法有常温化学溶液腐蚀法和高温化学溶液腐蚀法。该方法成本较低,操作比较方便,但是生成薄膜的稳定性不高,并且黑度不是非常高。薄膜生长法有很多种,如热喷涂、真空镀膜、涂黑漆等。可以根据不同的适用需要选择不同的处理方法。

在表面喷涂吸光材料目前也比较实用,如黑色油漆。该黑色油漆是由有机物组成,在 400 ℃ 以上就开始分解、退色。在真空放气严重,大约会放出其自身重量 10% 的气体,并且放出的气体中有些具有强烈的腐蚀性,容易腐蚀其他部件。且该层材料在反复的冷热循环过程中容易裂开和脱落。因氧化铜呈黑色,故也可通过将铜表面氧化使表面发黑。一般的氧化剂是碱溶液和其他酸根的混合液。这种黑化方法操作较方便,并且性能稳定、耐高温,但是薄膜厚度和表面的形貌却难以控制。在某些情况下,增加表面的粗糙度可以增加其吸光的能力,但是由于化学反应过程在表面均匀进行,因此难以得到较为粗糙的表面。二氧化钛是白色粉末,常用作涂料和化妆品中的增白剂。当二氧化钛晶格内出现氧缺陷以后,可以增加其对可见光的吸收。随着氧缺陷浓度的增加,其颜色会变成绿色、深灰色直至黑色。因此,也可以通过表面喷涂二氧化钛的方法进行表面发黑。此外,还有脉冲激光扫描等发黑的方法,目前仍处在研究阶段^[6]。

综上所述,不同的发黑工艺制备的表面黑度也不同。在这些方法中,化学腐蚀法、热喷涂法和表面喷漆是目前 3 种比较常用的铜发黑方法。但

是这 3 种方法的优劣目前仍缺乏清晰的对比研究试验。因此文中将通过对比的方法,研究化学腐蚀法、热喷涂法和表面喷漆 3 种表面发黑工艺的效果。为实际工业化生产中铜表面发黑需求的工艺提供指导。

1 发黑工艺

1.1 基底材料

紫铜的导电性和可塑性强,在电气工业领域应用比较广泛。选择 T2 紫铜作为基底,其具体参数如表 1 所示。

表 1 T2 紫铜的性质参数
Table 1 Parameters of the red copper T2

Parameters	Value
Element	Cu+Ag
Chemical composition (w/%)	99.9
Tensile strength/MPa	22-25
Brinell hardness/HB	33-45
Elongation/%	45-50

1.2 化学溶液的配方

化学腐蚀法中,选择 NaOH 和 K₂S₂O₄ 的混合溶液作为氧化剂,其具体配方如表 2 所示。处理温度为 80 ℃,5 min 后氧化层的厚度大约可以达到数百微米。

表 2 化学溶液配方
Table 2 Formula of the chemical solution

Compounds	NaOH	K ₂ S ₂ O ₄	H ₂ O
Content	50 g	20 g	1 L

1.3 喷涂黑漆工艺

喷涂选择的莱格卫牌黑漆(东莞黄氏化生产)主要成分是高分子化合物。在高温下易分解而放出大量气体,但在常温 and 低温下比较稳定。表面均匀喷涂后,放置阴凉处 24 h 烘干后就可以得到具有均匀涂层的表面。用毛巾在其表面来回摩擦对其几乎无影响,表明其附着力较大,可以满足实际中运用的需求。

1.4 热喷涂工艺

热喷涂的材料为具有大量氧缺陷的氧化钛。

因为高温时氧化钛内的晶格氧原子可以扩散至真空中,故氧缺陷通过在真空环境下加热氧化钛就可获得,具体工艺如图 1 所示。表面经过去污等预处理后,进行预热,预热温度为 100 ℃ 左右,主要是为了去除表面水等。然后进行喷砂处理,喷砂的目的是使表面粗糙化。喷砂后进行热喷涂,热喷涂是利用热源将氧化钛加热至熔化或半熔化状态,并以一定的速度喷射沉积到经过预处理的铜基体表面形成涂层。此时调整喷嘴与基底之间的角度可以得到不同粗糙度的表面^[7]。在此试验中,为了与另外两种方法作对比,选择喷嘴与基底之间的角度为 60°。喷涂时的燃气压力为 0.40 MPa,氧气

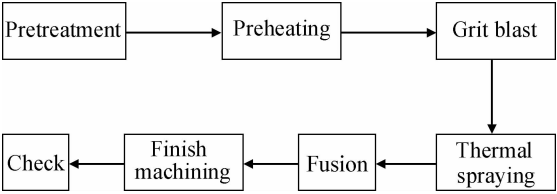


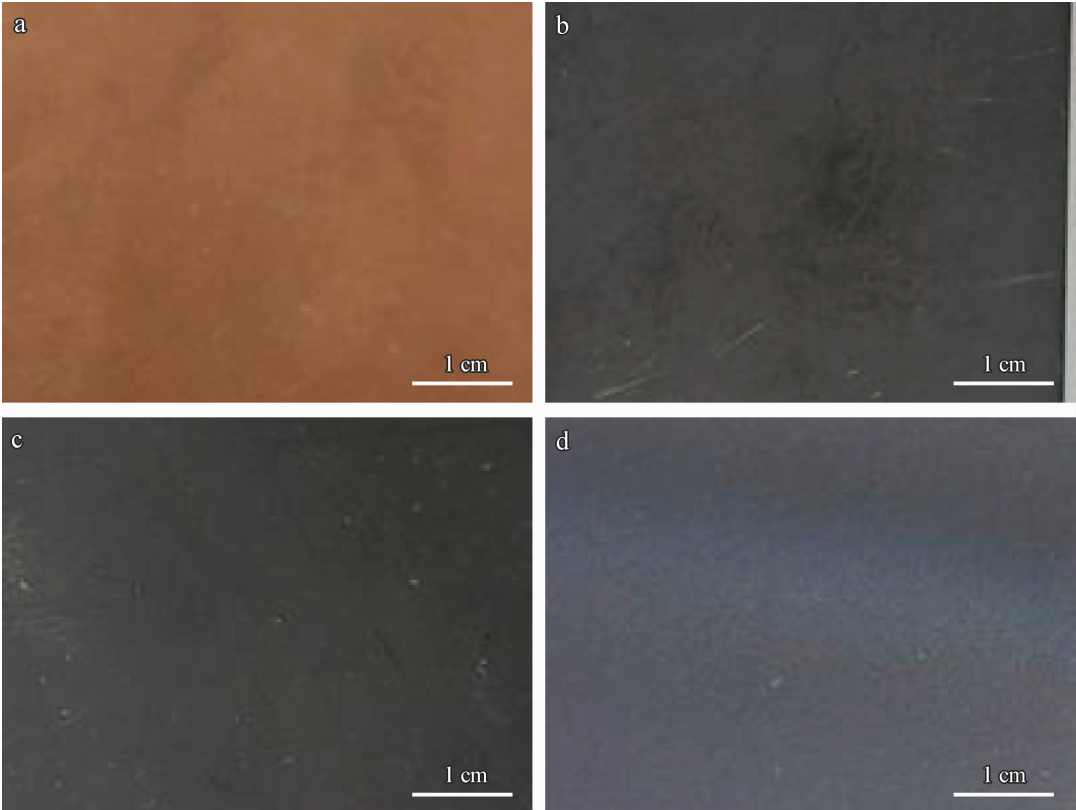
图 1 热喷涂法的工艺流程图

Fig.1 Diagram of thermal spraying method

压力为 0.55 MPa,氮气压力 0.25~0.30 MPa,流量为 141 L/min。喷涂完成后,须进行重熔处理,使多孔的且与基体仅以机械结合的涂层变为与基材呈冶金结合的致密涂层然后精加工处理。最后至检测完成。

2 结果与讨论

图 2 是铜板和用 3 种不同方法发黑所得到的发黑实物图,铜板的尺寸为 5 cm×5 cm。其中图 2(a)为处理前的铜板表面,图 2(b)(c)(d)分别是通过化学溶液腐蚀法、涂黑漆和热喷涂法得到的表面实物图。铜片在处理前经抛光、丙酮超声和清水超声处理,以去除表面的油污杂质。再将铜片放入化学溶液中,可以观察到表面颜色缓慢的变化,缓慢变灰,然后变黑,经过 10 min 就可以看到整个铜片完全变成了黑色。并且表面还覆盖有一层薄薄的灰尘。取出后用高纯水将表面一层灰清洗干净,放入真空烘箱内干燥,就得到图 2(a)。喷涂黑漆的方法比较简便,直接在清洁的铜片表面喷涂黑漆后进行烘干就得到图 2(b)。



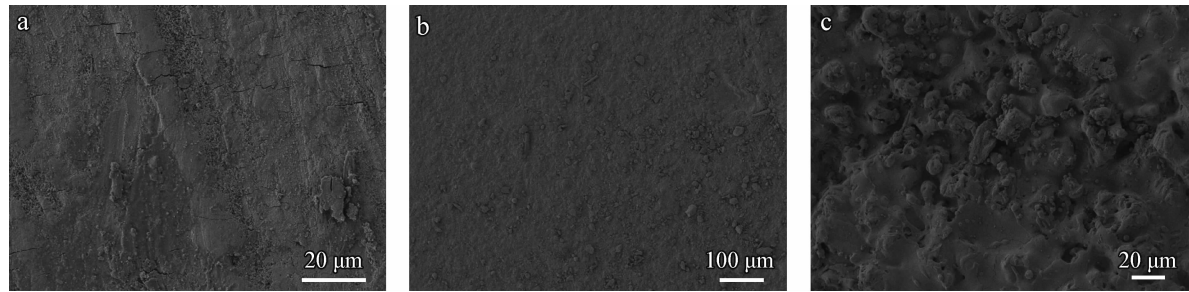
(a)Before blackened (b) Chemical solution corrosion (c) Black paint (d) Thermal spraying

图 2 发黑前后的紫铜表面

Fig. 2 Photos of the red copper plate surface before and after blackening

通过图 2 并不能明显看出 3 种表面的差别。为了进一步对比研究这 3 种处理方法所得到的表面形貌,通过扫描电子显微镜观察结果如图 3 所示。可以明显看到,3 种不同方法所得到的表面形貌差别较大。图 3(a)是通过化学腐蚀法得到的表面比较平坦,表面覆盖了一层疏松的物质。通过化学反应机理和 X 光电子能谱可知表面的

物质是氧化铜粉末。而图 3(b)中的表面也较平坦,但是却没有图 3(a)中的裂痕等缺陷,覆盖的薄膜较为致密。图 3(c)是用热喷涂法得到的表面,可以看到表面比较粗糙,表面分布着不规则的岛状物质,并且在其周围存在由流动液体而凝固产生的乳状物,从这方面可以看出,热喷涂的表面薄膜与基底结合的比较牢固。



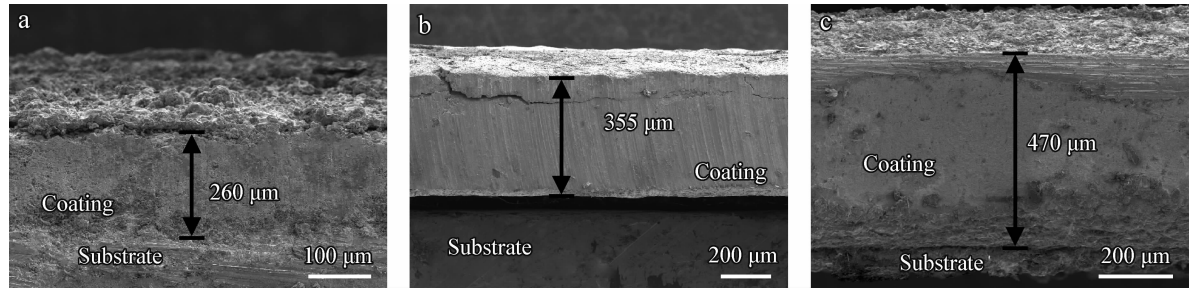
(a) Chemical solution corrosion (b) Black paint (c) Thermal spraying

图 3 发黑薄膜表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of the films after blackening

为了进一步确认以上 3 种薄膜的厚度及薄膜与基底的结合情况,对 3 种薄膜截面进行了显微分析。图 4 给出了由化学溶液腐蚀法、直接喷涂黑漆和热喷涂法所得到的薄膜的截面形貌。可知 3 种薄膜的厚度分别为 260、355 和 470 μm 。其中化学溶液腐蚀法得到的厚度最小,这是因为化学溶液与基底铜发生反应时只停留在表层,生成

的氧化铜将进一步阻止基底与液相溶液的反应。表面黑漆直接喷涂在表面,通过图 4(b)还可以看到该层薄膜与基底之间存在一微小间隙,这将会影响薄膜与基底之间的结合。图 4(c)的截面形貌可看到该层薄膜内部缺陷较少,没有明显的气泡与裂痕。该层薄膜与基底也没有明显的分界线,再次证明了该薄膜的稳定性。



(a) Chemical solution corrosion (b) Black paint (c) Thermal spraying

图 4 发黑薄膜截面形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of the films after blackening

通过纳米压痕仪对薄膜与基底之间的结合强度进行了检测,由于样品较粗糙,或者薄膜与基底结合力较离散,难以准确测量薄膜与基底的结合强度值。3 种发黑方法所获得表面薄膜与基底结合强度曲线对比结果如图 5 所示。因为表面粗糙度、薄膜种类的差别,3 种薄膜与基底的结合强度曲线不同。通过热喷涂法得到的表面比较粗糙,

薄膜结合力较为牢固。

图 6 为紫外分光光度计检测 3 种薄膜的吸光度。可以明显看到这 3 种薄膜的吸附光差别较大。通过化学溶液腐蚀得到的表面吸光度最差,光反射率在 13% 左右。在可见光范围内对于不同的波长用热喷涂法得到的薄膜对其反射率不同,随着波长的增加,其反射率逐渐降低。出现这

种现象的原因可能是由于表面薄膜材料的原因,表面的氧化钛对不同波长的光具有选择性吸附的特性。而喷涂黑漆表面对可见光的反射率稳定在 4% 以下,因此可以说采用喷涂黑漆表面的光吸收率最好,一直稳定在 96%。

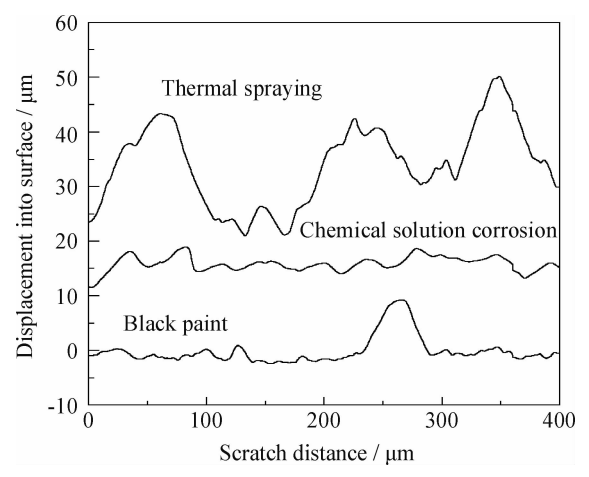


图 5 发黑表面薄膜与基底结合强度
Fig. 5 Binding intensity curve of thin films after blackening and substrates

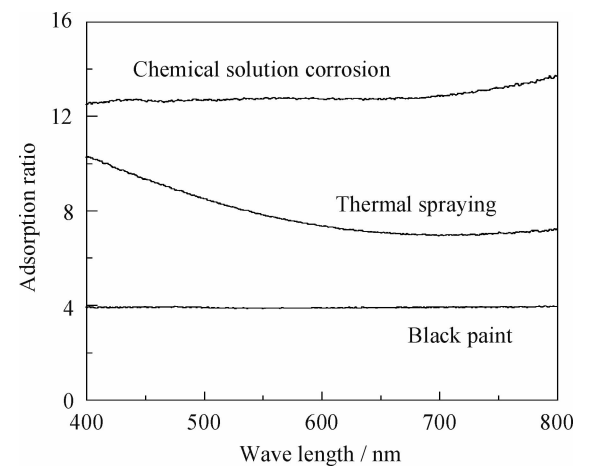


图 6 发黑表面的吸光度
Fig. 6 Light adsorption of the three blacken methods

结合以上结果可以看出,用这 3 种不同的铜板黑化方法所得到的表面形貌与吸光度存在一定的差异。在实际使用过程中,可以根据不同的使用环境与要求选择合适的黑化方法。如在精密光学仪器中,可以选择化学溶液腐蚀法进行黑化,这样得到的表面比较平整,并且性质稳定,对其他部件无影响。而在太阳能电池中,为了增加对太阳

光的吸附率,可以使用表面喷涂黑漆的方法,这样可获得较高的光吸附率。在低温泵中,需要对某些零件进行黑化吸光,考虑到真空和低温的使用环境,可以选择热喷涂氧化钛的方法。除了这 3 种方法外,还可以尝试其他适合的方法,如脉冲激光辐射法等。

3 结 论

用铜板黑化的 3 种不同方法得到的表面特性不同,为不同条件下的黑化方法的选择提供了依据。

(1) 化学溶液腐蚀法得到的表面黑度不高,只能达到 86%,但表面平整度较好,并且性质稳定。

(2) 在表面直接喷涂黑漆的方法使用较为方便,对可见光的吸光度可以达到 96%,但该表面的成份是高分子化合物,性质不稳定,在真空条件下放气较多。

(3) 热喷法氧化钛得到的表面吸光度可以达到 90% 以上,并且表面较粗糙,性质稳定,与基底的结合力最高。

参考文献

[1] 常立民. 钢铁常温发黑工艺研究 [J]. 松辽学刊, 2001, 20 (1): 9-11.
[2] 张忠诚, 张红兵. 黄铜表面的发黑处理研究 [J]. 中国表面工程, 2003, 58(1): 41-44.
[3] 张忠诚, 高峰, 李景国. 钢铁常温发黑的研究现状及进展 [J]. 电镀与涂饰, 1998, 31(2): 1-3.
[4] 刘彬云, 薛怀玉, 王群, 等. 环保型非甲醛化学镀铜发黑问题初探 [J]. 印制电路信息, 2007, 56(3): 15-18.
[5] 倪德鑫. 钢铜两种材料对涂层的附着性 [J]. 表面技术, 1991, 2(1): 16-20.
[6] Tang G, Hourd A C, Abdolvand A. Nanosecond pulsed laser blackening of copper [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(23): 239012.
[7] Floristan M, Muller P, Gebhardt A, et al. Development and testing of 140 GHz absorber coatings for the water baffle of W7-X cryopumps [J]. Fusion Engineering and Design, 2011, 86(9/10/11): 1847-50.

作者地址: 合肥市高新区海棠路 189 号 230088
安徽万瑞冷电科技有限公司
Tel: (0551) 6559 0358
E-mail: xuls@mail.ustc.edu.cn