

钢铁磷化后置换镀铜封闭的研究

王兆华¹, 杨瑞嵩¹, 孙晓明¹, 刘元洪²

(1. 四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 自贡 643000;

2. 四川科宏石油天然气工程有限公司, 成都 610213)

[摘要] 采用硫酸铜溶液对湿态磷化膜进行置换镀铜封孔,发现该方法可行的。铜封闭操作可以增加磷化膜的厚度,提高其耐蚀性能,减轻后续水洗的强度。置换时间宜短,硫酸铜溶液浓度宜低,推荐的置换镀铜封闭磷化膜工艺是:采用浓度2%的硫酸铜溶液,在常温下浸渍3~5 min。

[关键词] 磷化膜; 置换镀铜; 封闭

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0098-03

The Research on the Phosphating Film Closed by Copper with Replacement Plating

WANG Zhao-hua¹, YANG Rui-song¹, SUN Xiao-ming¹, LIU Yuan-hong²

(1. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Sichuan Kehone Oil & Gas Engineering Co., Ltd., Chengdu 610213, China)

[Abstract] The replacement copper plating on the phosphating film was carried out in copper sulfate solution. The results showed that it's feasible to plate copper on phosphating film. After plating the strength and the corrosion resistance of the as-prepared phosphating film can be increased. The time of the plating should be short and the concentration of the copper sulfate should be low. The suggested experiment parameters are listed as follows: the concentration of copper sulfate is 2%, the temperature is room temperature and the time is 3~5 min.

[Key words] phosphating film; replacement plating copper; close

钢铁经过磷化后,表面存在大量的孔隙,会使得基体铁与空气接触,从而发生腐蚀^[1]。对钢铁磷化膜进行铜封闭,就是在磷化膜的孔隙处,利用置换反应,让硫酸铜溶液中的铜离子与基体铁发生置换反应^[2-3],从而置换出铜单质附着于磷化膜的孔隙处。铜封闭能够增加磷化膜的致密性,从而提高钢铁在空气中的耐蚀性,使其在空气中贮藏更久^[4]。

1 实验

1.1 磷化

基材为50 mm×25 mm×2 mm的Q235钢试片。试片先依次用200#和320#的耐水砂纸打磨至表面平整且光滑均一,并经自来水冲洗,去掉磨屑,用滤纸擦干;然后依次经丙酮、乙醇擦洗,以除油;最后用含119 g/L HCl及7.5 g/L乌洛托品的酸洗液常温酸洗2 min,水洗至覆盖均匀水膜,并用冷风吹干。

磷化液配比为:34.18 g/L 马日夫盐,38.76 g/L 硝酸锌。将磷化液调节至pH=3,并加铁屑处理,加热至92~98℃后,把试片浸入磷化液中磷化处理10 min^[5]。

1.2 铜封闭及后处理

预实验发现,硫酸铜溶液的浓度(以硫酸铜质量分数计,全文同)大于5%后,需要的置换反应时间太短;而浓度小于0.5%后,置换反应时间太长。从操作时间要求方面考虑,3~5 min比较合适,时间过长会使磷化膜剥落而形成红色铜膜,因此确定硫酸铜的质量分数为1%~3%。硫酸铜溶液的浓度低,在置换反应后,试样表面的磷酸盐和硫酸盐溶液的浓度也较低,从而减少了后续水洗的强度,有较好的环保性。

用五水硫酸铜分别配制浓度1%、2%、3%的硫酸铜溶液,用pH试纸测得其pH值在4~5即可。为防止酸度高使磷化膜溶解,实验中不调pH值至更低。磷化试样取出后,不洗涤,直接浸入硫酸铜溶液中进行置换反应。每种硫酸铜溶液中均制备浸泡时间分别为

[收稿日期] 2012-09-21; **[修回日期]** 2012-11-15

[基金项目] 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2011CL14);四川理工学院人才引进项目(2009xjkRL008)

[作者简介] 王兆华(1963—),男,重庆人,高级工程师,主要研究方向为磷化与涂料。

1,3,5 min 的三种试样^[6-7]。
试样经封闭后,先用水浸泡,清洗表面杂物,之后于 60 ℃ 干燥箱中干燥处理。

1.3 磷化膜的检测

- 1) 外观。采用目测法,比较磷化膜外观,通过光泽、颜色、平整度进行评价。
- 2) 厚度。用 Mikro Test F6 磁性测厚仪进行测定,测多个点,取平均值。
- 3) 金相结构。用 EPIPHOT200 金相显微镜放大 500 倍,观察结晶形状、大小及排布情况。
- 4) 耐蚀性能。参照 GB 5936—86,采用硫酸铜点滴实验进行评定,硫酸铜点滴液配方为 15.5 g/L HCl+35 g/L NaCl+41 g/L CuSO₄ · 5H₂O。测多个点,取平均值。

2 结果与分析

2.1 厚度及耐蚀性

表 1 是在三种浓度硫酸铜溶液中置换反应不同时间所得试样的膜厚和耐蚀性测定结果。同一批样片中留存 3 块对比样,将其直接检测的平均值用于对比。

表 1 试样的膜厚和耐蚀性

Tab.1 The thickness of the phosphating film and corrosion resistance of the specimen

试样编号	硫酸铜溶液 浓度/%	浸泡时间 /min	膜厚度 /μm	点滴时间 /s
1-1	1	1	5.1	29.2
1-2	1	3	5.8	31.2
1-3	1	5	6.1	32.4
2-1	2	1	5.8	30.9
2-2	2	3	7.1	33.2
2-3	2	5	8.2	33.8
3-1	3	1	6.6	32.5
3-2	3	3	6.9	32.3
3-3	3	5	8.2	34.3
对比样			4.3	28.3

由表 1 可见,铜封闭后,试样的膜厚有不同程度的增加,置换反应时间越长,厚度增加得越多,但耐蚀性没有获得相同的增幅;此外,随着硫酸铜溶液浓度的增加,膜厚和耐蚀性都有小幅增加,显然浓度没有置换时间的影响明显。分析原因如下:置换反应产生的 Fe²⁺ 残存在置换点处,在 pH 值 4~5 的条件下会很快形成 Fe(OH)₃ 沉积,硫酸铜点滴实验测试的数据包含了这部分 Fe 的贡献。当然孔隙中残存的磷酸根也会和 Fe³⁺ 反应沉积。初步认为,置换工艺以浓度 2%~3%、时间 3~5 min 比较合适。

2.2 金相分析

将表 1 中的试片置于金相显微镜下,选取典型区域拍照,如图 1 所示。

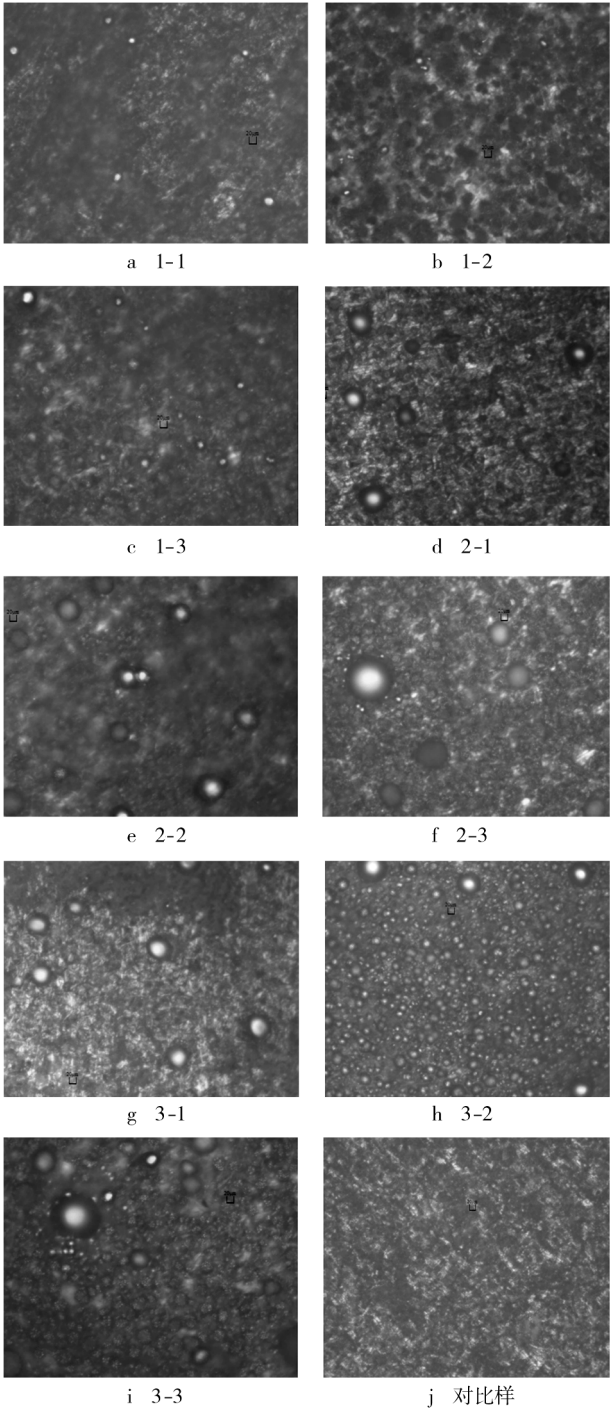


图 1 试样的金相照片 500×

Fig.1 The metallograph of the specimen 500×

图 1 中封闭试样表面可见圆点状的铜沉积点,但是大小不均匀,特别是硫酸铜溶液浓度 3% 的试样上可见约 6 μm 的大型铜沉积点,且四周有一圈均匀的深色新物质,判断应为氧化铁。图 1j 中则不存在铜沉积点和氧化铁圈。分析图 1a—i 发现,置换时间越长,铜沉积点越多;硫酸铜溶液的浓度越高,铜沉积点也越

多,而且在较多的细小沉积点(约 $2\text{ }\mu\text{m}$)中分布着少量的大沉积点。这些大沉积点可能是由磷化膜中的较大孔隙产生的。图 1h 中的铜沉积点最多,但是不能简单地认为铜置换越多越好,因为在预实验中发现,置换反应过分进行,会使湿态磷化膜脱落消失,表面的铁直接置换出铜而形成一层铜膜,导致膜上出现大量的红色区域。笔者认为,在湿态磷化膜上进行置换镀铜,铜离子可以在磷化膜中迁移,到达钢铁基体后才发生置换反应,在有孔隙的地方,磷酸盐密度低,铜离子迁移快,置换镀铜快。因此从镀铜封闭磷化膜的角度考虑,并非铜沉积得越多越好,只要达到要求即可^[8-9]。

3 结论

1) 钢铁磷化后,通过置换镀铜封闭磷化膜的孔隙是可行的。铜封闭以降低清洗水浓度的预想可以实现,同时磷化膜的耐蚀性也能得到提高。

2) 文中检测铜封闭磷化膜耐蚀性采用的是硫酸铜点滴实验,不过根据铜封闭的原理,建议考虑电化学检测方法。

3) 针对高温磷化膜,推荐的置换镀铜封闭磷化膜工艺为:采用浓度 2% 的硫酸铜溶液,在常温下浸渍

3~5 min。

[参 考 文 献]

- [1] 司艺,宋也黎,李长生. 黑色复合耐磨磷化膜的摩擦学性能[J]. 材料保护,2009(3):79.
 - [2] 林碧兰,卢锦堂,孔纲. 硅酸钠封闭后处理对磷化热镀锌钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008(20):115—117.
 - [3] 郝海燕,赵文轶,戴中华. 耐磨复合磷化膜的研制[J]. 材料保护,2003(1):37—38.
 - [4] 林碧兰,卢锦堂,孔纲. 磷化/钼酸盐后处理的热镀锌钢板的电化学反应[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2007(8):93—97.
 - [5] 王兆华,张鹏,林修洲,等. 材料表面工程[M]. 北京:化学工业出版社,2011:226—238.
 - [6] 陈启武. 置换镀铜气保焊丝生产工艺研究[J]. 金属制品,2001(6):17—18.
 - [7] 巩育军,徐爱军,高桂枝,等. 钢铁基体置换镀铜工艺的研究[J]. 电镀与环保,2008(3):18—19.
 - [8] 冯绍彬,冯丽婷,商士波. 钢丝化学置换镀铜工艺及钝化防锈处理[J]. 郑州轻工业学院学报,2004(1):15.
 - [9] 张允诚. 置换镀铜-锡合金替代氰化物预镀铜工艺的探讨[J]. 电镀与精饰,2002(5):27—29.
-
- (上接第 80 页)
- 铝薄膜中铝元素含量增加,造成薄膜折射率、沉积速率和消光系数均出现不同程度的增加;3) 随氧气分量和阴极靶电流的增加,薄膜表面粗糙度均呈现先减小、后增加的趋势,在氧气分量为 32%、阴极靶电流为 90 A 时有最小值。
- 针对实验中铝离子和氧气反应不够充分的情况,后续工作中将对气体的充入方式进行研究。
- ### [参 考 文 献]
- [1] 唐秀凤,罗发,周万城,等. 直流反应磁控溅射制备氧化铝薄膜[J]. 材料热处理技术,2011,40(14):120—123.
 - [2] 祁俊路,李合琴. 射频磁控反应溅射制备 Al_2O_3 薄膜的工艺研究[J]. 真空与低温,2006,12(2):75—78.
 - [3] 张继凯. 磁控溅射镀制 Al_2O_3 薄膜及其应用[D]. 西安:西安工业大学,2010.
 - [4] 张钧,赵彦辉. 多弧离子镀技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
 - [5] 卢进军,刘卫国. 光学薄膜技术[M]. 西安:西北工业大学出版社,2004.
 - [6] TAY B K, ZHAO Z W, CHUA D H C. Review of Metal Oxide Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique[J]. Materials Science and Engineering,2006,52:1—48.
 - [7] SHI Zhong-bing, TONG Hong-hui, LIU Xiao-bo. The Properties of Rectangular Arc Ion Plating with Magnetic Filtering Shutter[J]. Plasma Science & Technology, 2004, 16(6):2581—2584.
 - [8] WEI Yong-qiang, LI Chun-wei, Gong Chun-zhi, et al. Microstructure and Mechanical Properties of TiN/TiAlN Multilayer Coatings Deposited by Arc Ion Plating with Separate Targets[J]. Trans Nonferrous Met Soc China,2011,21(5):1068—1073.
 - [9] BOLT H, KOCH F, RODET J L, et al. Al_2O_3 Coatings Deposited by Filtered Vacuum Arc-characterization of High Temperature Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 1999,116/117/118/119:956—962.
 - [10] 刘哲. 电弧源制备氧化铝薄膜的工艺研究[D]. 西安:西安工业大学,2012.
 - [11] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2006.
 - [12] 戴华. 真空阴极电弧离子镀层中宏观颗粒去除技术研究[D]. 上海:上海交通大学,2009.
 - [13] 梁海峰,周扬,严一心. 直流磁过滤电弧沉积氮化铝薄膜的研究[J]. 红外与激光工程,2006,35(增刊):206—210.
 - [14] 车德良. 多弧离子镀氮化物薄膜的性能及应用[D]. 大连:大连理工大学,2005.