

机械镀锌层微观形貌及有机硅表面封孔耐腐蚀处理

卢杰¹, 石岩²

(1. 山东理工大学资源与环境工程学院, 山东 淄博 255049; 2. 淄博市锅炉压力容器检验所, 山东 淄博 255030)

[摘要] 325 目球形颗粒状锌粉在 SnSO_4 水溶液中活化后, 与工件和玻璃微珠在滚筒内依靠机械撞击力作用, 形成 Zn-Sn 复合镀层以保护基体金属。由于形成镀层的过程处在酸性环境, 在镀层增厚过程中不可避免把酸性溶液包裹在镀层里面, 酸性溶液会与金属基体和镀层反应, 产生氢气, 必然会寻找通道逸出, 形成微气孔; 镀层是逐渐形成的, 新生镀层与原有镀层之间存在结合面; 镀覆过程由于撞击力过大或者不均匀, 镀层内部球形颗粒状锌粉变形较小, 球形颗粒与球形颗粒的结合不严密等, 这些原因会导致镀层产生微裂纹。电镜扫描镀层表面和断面形貌图片可证实这些问题确实存在。以甲基含氢硅油、钛酸四异丙酯、石油醚为组分复配, 所得复配物对 Zn-Sn 复合镀成形过程所导致的微气孔和微裂纹具有很好的渗透性。经试验确定甲基含氢硅油、钛酸四异丙酯、石油醚(馏程为 90 ~ 120℃) 分别占复配物的质量分数为 11%、10%、79%。盐雾试验证实, 在涂层厚度为 0.2 μm 时, 可延长镀层出现白色腐蚀产物时间近 1 倍, 相应地延缓了镀层出现红锈的时间, 证明在镀层表面进行封孔处理, 能较大提高镀层的耐腐蚀性能。

[关键词] 机械镀锌层; 甲基含氢硅油; 钛酸四异丙酯; 石油醚; 固化反应

[中图分类号] TG174.46; TQ153.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0036-03

Microcosmic Appearance of Mechanical Zinc Coatings and Superficial Organic Silicon Pore Sealing and Anticorrosion Treatment

LU Jie¹, SHI Yan²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Zibo 55049, China; 2. Zibo Boiler & Pressure Vessel Inspection Institute, Zibo 255030, China)

[Abstract] By using SnSO_4 water solution to activate global granular Zn powders of 325 screen mesh, Zn-Sn composite coverage is formed under the action of mechanical impact of the tiny glass beads and work pieces for protecting parent metal. On account of the increasingly thick plating coat processed in acid environment, acid liquor is unavoidably occluded under the plating coat. Acid liquor will react with metal basal body and coats, and hydrogen gas is bound to emit from the pathway and form micro pores. In addition, there are bond areas between the new and the primary coverage because of the growing up of the plating coat, which may lead to the emergence of micro crack on the coating owing to such causes as too big or uneven impact during plating process, little distortion of global granular zinc dust inside the plating coat, less tight coalescence of the zinc dust flecks. These problems can be confirmed by SEM scanning coating surface and cross section pictures of plating coat. In our study, methyl hydrogen silicone fluid, titanium isopropoxide and benzinum are used as the basal components. This compound has better osmosis for micro pores and cracks formed in the process of dual coverage. Through tests, the weight percentage of the methyl hydrogen silicone fluid to the compound is determined separately as 11 percents, the titanium isopropoxide as 10 percents, and the benzinum (90 ~ 120 centigrade degree) as 79 percents. Salt fog test indicates that when the coating thickness is 0.2 micron, the emergence time of white corrosion on the plating coat doubles, accordingly, that of red rust prolongs, which shows that the anticorrosion of the coverage can be significantly improved through superficial pore sealing in zinc plating coat.

[Key words] Mechanical plating zinc coating; Methyl hydrogen silicone fluid; Titanium isopropoxide; Benzinum; Solidifying reaction

0 引言

机械镀锌是金属锌粉在 SnSO_4 等化学促进剂的作用下, 利

用工件和玻璃微珠相互撞击的机械能, 在金属工件表面沉积锌-锡复合层的镀涂方法^[1]。机械镀层形成原理既不同于热镀也不同于电镀, 没有高温下的化学冶金反应, 也无电镀的外电场作用下的电解沉积效应, 全过程在室温下进行。镀层形成过程是由比欲镀金属更惰性的金属离子还原, 引导欲镀金属粉的沉积, 随后在冲击介质的碰撞作用下“冷焊”到工件的表面上, 例如镀锌时采用 Sn^{2+} 引导锌粉沉积, 也可把 Sn^{2+} 和锌、铝同时加入到

[收稿日期] 2007-08-16

[作者简介] 卢杰(1968-), 女, 山东淄博人, 副教授, 硕士, 主要从事化工环保及环评工作。

混合液中作为一种先导金属,引起锌、铝的共同沉积,则可得到锌-铝-锡复合镀层。机械镀层的形成首先是金属粉在镀液中富集成小团,进而吸附和沉积到工件表面上,在机械碰撞的作用下紧实变形,最终镶嵌成层。过程可简化为:富集→吸附沉积→紧实变形→镶嵌成层。富集主要由于金属离子还原引起;吸附沉积的产生是由于工件表面和锌粉团两者间的电位不同引起的;紧实变形和镶嵌成层则主要依赖机械碰撞力。被镀表面(包括新形成的)与金属粉团始终保持不同的电位,还原性离子才可以携带金属粉团在上面不断沉积,这是过程的最关键环节^[2]。

机械镀完全在室温下操作,设备的动作依赖机械传动,液筒是半封闭状,原料不含有毒物质,均以液体方式加入。因此,没有热镀因高温造成的燃烧烟尘、有害气体、金属蒸气及金属氧化粉尘,也不象电镀时电解槽上挥发出有害气体并定期排放出难于处理的废液,所以从工艺上杜绝了对操作环境和大气污染。机械镀的废水是镀后液和工件的冲洗水,废水中主要是锌、锡离子超标,采用“石灰水中和沉淀-混凝澄清法”,将pH值调节到8.3~8.5,澄清后即可作为冲洗水循环使用。处理后的废水如需排放,可经过砂滤池去除细微的悬浮物,再采用离子交换法处理即可达到二级排放标准^[3]。

1 镀层缺陷

机械镀锌层是在水溶液中形成的,而水溶液的pH介于1~2之间,并且镀层是逐渐增厚的,不可避免把酸性水溶液包裹在镀层里面,镀层在形成过程中以及在镀层形成后会与酸性物质反应,生成的气体必然寻找通道逸出,导致镀层产生微气孔。在镀锌层不断增厚过程中,必然存在新生镀层与原有镀层结合面的结合牢固问题,从而出现微裂纹。机械镀锌层的形成过程也是不断撞击的过程,撞击力不均匀或过大,会造成镀锌层出现微裂纹。镀层内部,球形颗粒状锌粉变形较小,球与球的结合存在空隙。对于提到镀层的4个缺陷,从SEM图片可以验证这些问题的确存在。将钢铁制件经除油除锈→水冲洗→机械镀锌→水冲洗→热水浸泡→热风吹干,形成40~60μm的镀锌层,镀层表面用无水乙醇清洗后,可直接在电镜下观测表面形貌。镀层表面已形成较光洁层面,表面在撞击过程中出现划痕,见图1a、图1b;镀层凹处未撞击完全,还呈现Sn在锌粉表面还原状态,触角状,见图1a、图1c;镀层形成过程中,机械撞击力较小,锌粉变形较小,结合处有较大空隙,见图1b、图1c。将镀锌工件用酚醛树脂嵌封,然后磨去镀层,露出断面,抛光,用无水乙醇清洗,在电镜下观测镀层断面形貌(图2)。从镀层断面分析可知,虽然镀层表面在外力撞击下,球形颗粒状锌粉大部分已变形,但其内部仍呈现球状锌粉叠加形状,见图2a、图2b;锌粉相互结合处同样有较大空隙,呈现Sn在锌粉表面还原态丝状,见图2b;机械镀层与基体金属接合面存在裂纹,见图2c。因此,在机械镀锌层表面、内部存在微气孔、微裂纹,由于表面吸附和毛细管现象,这些微气孔和微裂纹非常容易吸附易腐蚀物质。例如,机械镀锌工件被雨水污染后,雨水中的污染物质易附着于微气孔、微裂纹处,不易去除或形成长久腐蚀点(面)。在机械镀锌层表面实施封孔后,甲基含氢硅油在有机溶剂携带下,能迅速渗透到微气孔、微裂纹,有机溶剂挥发,剩下的有效成分高分子聚合物会填

满这些微气孔和微裂纹。由于这些有效成分与镀锌层有良好的亲和力,同时与水分子有较强的排斥力,会提高机械镀锌层耐腐蚀性能。高分子聚合物形成的涂层薄,不影响镀层的色泽,涂层表面光亮,从而明显提高镀层的表面光洁质量。

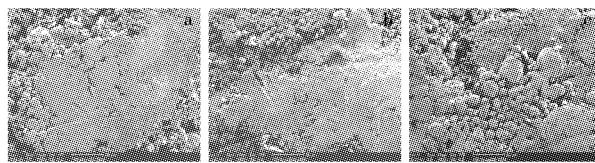


图1 325目锌粉形成镀层表面形貌

Figure 1 SEM surface images of the coating formed by 325 mesh zinc powder

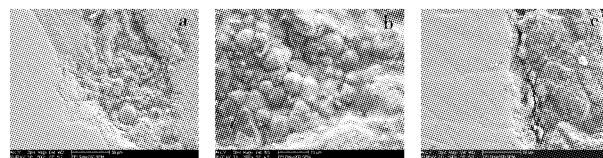


图2 325目锌粉形成镀层断面形貌

Figure 2 SEM section images of the coating formed by 325 mesh zinc powder

2 封孔原理与工艺

2.1 封孔原理

封孔的主要成分甲基含氢硅油本身就具有优良的铺展性和渗透性,在铺展性和渗透性更好的石油醚的携带下,能迅速依靠毛细作用渗入机械镀层表面微气孔和微裂纹,在钛酸四异丙酯的催化下,与空气中的水分作用,通过与机械镀层表面的微气孔及微裂纹的锚固作用,迅速聚合成与机械镀层表面及内部结合紧密的致密膜,将镀锌层表面被磨开的微细孔道填满,使镀锌层表面的微细孔道不再有吸附其它介质的能力,避免吸附其它介质加速腐蚀过程,见图3。图3a示意的是未实施封孔的机械镀锌层表面存在微气孔、微裂纹;图3b示意的是实施封孔处理的机械镀锌层表面微气孔、微裂纹被填满,腐蚀物质不能进入。

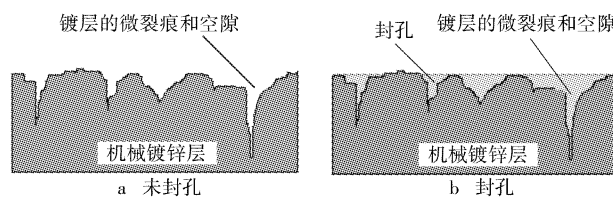


图3 封孔原理示意图

Figure 3 Diagrammatic sketch of pore sealing principle

2.2 生产工艺^[4]

工件抛丸处理→活化工件表面→机械镀锌→水冲洗工件→热水浸泡→烘干→浸泡封孔→甩干→溶剂挥发→包装。

3 试验部分

3.1 试验药品

甲基含氢硅油(含氢量0.8%~1.4%)、钛酸四异丙酯、石

油醚(馏程为 90 ~ 120℃)、清洗煤油、清洗汽油等,均为工业品。

3.2 试验内容

3.2.1 溶剂的选取

初步选取 3 种溶剂,即石油醚、清洗煤油和清洗汽油,用滴管分别取样,在距机械镀锌层表面同样高度处垂直滴上一滴,让其在机械镀锌层表面铺展,比较圆的大小,可以看出石油醚 > 清洗汽油 > 清洗煤油,由此可知,其润湿性能亦遵从此顺序,故选取石油醚做溶剂^[5]。

3.2.2 催化剂钛酸四异丙酯对封孔固化速度的影响

固定甲基含氢硅油的用量为 8g,分别选取不同用量的钛酸四异丙酯与石油醚一起配制 100g 试样,涂覆在镀锌层表面,观察其表干时间,见图 4。由试验数据可知,涂层表干时间随着催化剂钛酸四异丙酯用量的增加而缩短,但在钛酸四异丙酯用量约为 8g 处有转折,即再随着钛酸四异丙酯用量增加,涂层表干时间变化不大,约为 6.3min^[6]。

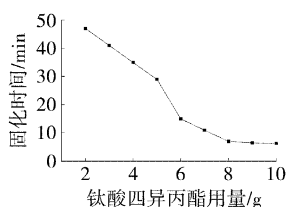


图4 催化剂钛酸四异丙酯对防污剂固化速度的影响

Figure 4 Influence of catalyst titanium isopropoxide on anti-fouling agent solidifying speed

3.2.3 实施封孔对机械镀锌层耐腐蚀性能的影响

对机械镀锌-锡复合镀层实施封孔,为了保证试验数据尽可能准确,用同一批工件,在相同的镀覆条件下形成镀层,采用 2.2 中所述工艺,形成涂层。根据 GB/T10125-1988《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》和 JB/T 8928-1999《钢铁制件机械镀锌》(Coatings of zinc mechanically deposited on iron and steel articles) 中的要求,采用 FQ1010A 盐雾试验箱,喷雾介质为 5% 氯化钠溶液,在 (35 ± 2)℃ 下进行连续喷雾试验,试验结果见表 1。由表 1 可看出,机械镀层封孔后,其耐腐蚀性能显著提高。但是,随着涂层的增厚,涂层的存在会影响到工件的使用性能,例如,涂层较厚时,能封住工件上的细小螺纹;涂液的浅黄色,在厚度达到一定程度时,会影响镀层色泽。因此,涂层厚度应该控制在 (0.2 ± 0.1) μm。

表 1 325 目锌粉形成镀层封孔前后耐腐蚀性能比较

Table 1 Comparison of corrosion resistance performance before and after pore sealing for coatings formed by 325 mesh zinc powder

类型	平均厚度/μm	出现白色腐蚀产物时间/h	出现红锈时间/h
镀层	43	81	263
镀层封孔	41 ± 0.2	149	342

4 结 论

1) 经试验,确定机械镀锌层封孔较适宜配方为甲基含氢硅油、钛酸四异丙酯、石油醚(馏程为 90 ~ 120℃) 分别占复配物的质量分数为 11%、10%、79%。此配方用于机械镀锌层涂覆后表干时间为 6.3min,实际固化时间约为 12h。

2) 盐雾试验证实,在涂层厚度为 0.2 μm 时,可延长镀层出现白色腐蚀产物时间近 1 倍,相应地延缓了镀层出现红锈的时间,证明在镀层表面进行封孔处理,能较大提高镀层的耐腐蚀性能。但是,涂层不耐苯类等有机溶剂。

3) 封孔具有施工简单、快捷的优点。该液体的黏度低,所以单位面积的使用量少,渗透性能强。液体使用量少,聚合物透明度高,光泽好,覆盖镀层表面后对其色泽无不良影响,并能提高其光泽度。封孔使用了溶剂石油醚,具有挥发性和溶剂气味,易燃烧,现场操作应注意防火、防爆。

[参 考 文 献]

- [1] ASTM B695-1985, Standard specification for coatings of zinc mechanically deposited on iron and steel[S].
- [2] 赵增典,于先进,丁金城,等. 机械镀锌和锌铝镀层的形貌及耐腐蚀性[J]. 金属热处理,2006,31(8):21-24
- [3] 卢杰,丁金城. 机械镀锌废水的综合治理[J]. 材料保护,2003,36(10):60-61
- [4] 丁金城,毕玉遂,赵增典,等. 高速公路护栏螺栓机械镀 Zn 生产工艺[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(1):61-62
- [5] 丁金城,赵增典,吕忆民,等. 抛光砖表面防污技术研究[J]. 佛山陶瓷,2006,(2):21-23
- [6] 丁金城,赵增典,吕忆民,等. 抛光砖表面防护[J]. 江苏陶瓷,2006,39(2):27-29

《表面技术》影响因子再创新高

据《中国学术期刊综合引证报告》2007 年版知:《表面技术》2006 年的总被引频次为 692,影响因子高达 0.587,5 年影响因子达 0.630,在表面工程同类杂志中排名第二。这说明《表面技术》期刊的整体学术影响力及 5 年内的平均学术影响力都是较高的。

上述几项重要文献计量指标是根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》2006 年 6500 余种统计刊源析出的 290 余万条中国期刊引文及 CNKI“中国期刊网”中心网站 2006 年 1~12 月全文下载记录(2.1 亿余篇次)的大样本数据统计,并按《中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范》进行规范化加工处理后分析得到的,它从科学文献计量与网络计量学角度反映了期刊的学术影响力和社会影响力。