

不同粒度金属粉形成机械镀层形貌及耐腐蚀性能研究

卢杰

(山东理工大学资源与环境工程学院, 山东 淄博 255049)

[摘要] 分别采用 200、325、500、800 目锌粉和 325 目锌、铝粉混合球磨成的片状锌-铝粉, 经 SnSO_4 活化, 进行机械镀。用扫描电镜观察, 锌粉多为较规则的球形, 片状锌-铝粉多为不规则的片状结构。镀层表面球形颗粒状锌粉变形较大, 镀层内部球形颗粒变形较小, 多为椭圆形。随着粒度的变小, 镀层的致密程度增加。片状锌-铝粉形成的镀层的致密、平滑程度不如 800、500 目锌粉形成的镀层, 但镀层的色泽明显改观, 亮度增大。采用片状锌-铝粉形成的镀层受损后有自愈性。通过盐雾试验、极化曲线试验, 验证了随着粒度的变小, 耐腐蚀性显著增加, 间接证明镀层致密性增加; 片状锌-铝粉形成的镀层的耐腐蚀性能与 800 目球状锌粉形成的镀层相当。

[关键词] 机械镀层; 锌粉; 片状锌-铝粉; 盐雾试验; 极化曲线试验

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0041-04

Anticorrosion Property and Appearance of Mechanical Zinc Coatings Formed by Metal Powder with Different Granularity

LU Jie

(School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

[Abstract] By using zinc powders of 200, 325, 500, 800 screen mesh and Zn-Al flake mixing-ballmilled from zinc powder and aluminum powder of 325 screen mesh, respectively, mechanical coverage was formed using SnSO_4 as activating medium. It was found, observed by SEM, that zinc particles were mostly regular globular shape, and Zn-Al flake powder was mostly irregular structure. The metamorphose of granular zinc powers on coating superficial was fairsized, and the distortion of globe grain with spheroidicity inside the coating was less. The compactness degree of the coverage increased with increscent granularity. The compactness and smoothness degree of the coating formed by Zn-Al flake powders has inferiority over which by zinc powders of 500, 800 screen mesh. But the appearance of the coverage was changed obviously in color and luster, and the brightness was also increased. The plating coat using Zn-Al flake powders could repair naturally after coating damaged. It was verified through salt mist test and polarization curve experimentation that the anticorrosion increased remarkably with the increscent granularity, and the growing compactness of plating coat was tested indirectly. The anticorrosion of the plating coat formed by Zn-Al flake powders was equivalent with that of the coat formed by globe granular zinc powders of 800 screen mesh.

[Key words] Mechanical plating coat; Zinc powders; Zn-Al flake powders; Salt spray test; Polarization curve experimentation

0 引言

机械镀锌是锌粉在 SnSO_4 等化学促进剂的作用下活化, 利用工件、玻璃微珠、滚桶之间相互撞击的机械能, 在金属工件表面沉积金属层的镀覆方法。机械镀锌具有下列特点: 1) 生产加工数量大, 每批可以数百千克计; 2) 工件一次合格率高, 可达 99% 以上; 3) 加工时间短, 锌层厚度为 $(60 \pm 10) \mu\text{m}$ 时, 整个操作可平均在 45~60min 内完成一批; 4) 机械镀锌得到的镀层为不同金属复合镀层; 5) 生产成本低, 主要从两方面得到体现: 一

方面能耗降低, 另一方面锌粉的损失量减少。由于机械镀锌具有这样一些特点, 在小工件的加工生产中, 其所占的比重将越来越大^[1]。

1 原料分析

机械镀锌所用金属粉是 200、325、500、800 目锌粉和 325 目铝粉, 均为市售工业品, 其化学组成见表 1、表 2。锌粉 SEM 形貌分析显示锌粉颗粒多为较规则的球形, 但其中夹杂着一些不规则的形状, 其差异只是大小不同, 见图 1a、图 1b。而 325 目铝粉多为不规则的形状, 见图 1c。将 325 目锌粉 (90%) 和 325 目铝粉 (10%) 混合, 球磨成片状锌-铝粉, 多为不规则的片状结构, 大小不一, 夹杂着许多球磨过程导致的破碎残片, 见图 2a。分析其

[收稿日期] 2008-07-07

[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。

原因,主要是在球磨过程中撞击力使锌粉、铝粉变形,铺展片状化,使片径增大,同时亦会引起破碎。锌-铝粉粒径分布极不均匀,范围较大,片径从几微米到几十微米,甚至最大处达 $100\mu\text{m}$ 以上,见图 2b。锌-铝粉的厚度介于 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ 之间,见图 2c。

表 1 机械镀锌用锌粉的化学元素含量

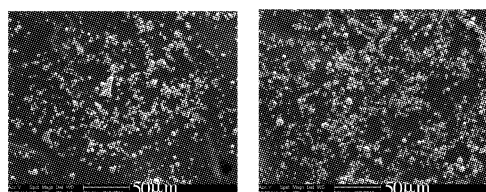
Table 1 Chemical compositions of zinc powders using in mechanical zinc plating

| Zn 粉的规格/目 | 各组分的质量分数/% | | | | | |
|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | Zn | 金属 Zn | Fe | Pb | Cd | 酸不溶物 |
| 200 | 98.11 | 95.26 | 0.019 | 0.074 | 0.091 | <0.013 |
| 325 | 98.39 | 95.59 | 0.005 | 0.045 | 0.057 | <0.011 |
| 500 | 98.73 | 95.87 | 0.002 | 0.024 | 0.026 | <0.007 |
| 800 | 99.01 | 96.15 | 0.002 | 0.013 | 0.017 | <0.003 |

表 2 机械镀锌用铝粉的化学元素含量

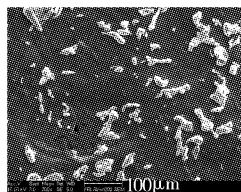
Table 2 Chemical compositions of aluminium powders using in mechanical zinc plating

| Al 粉的规格/目 | 各组分的质量分数/% | | | | | |
|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | Al | 金属 Al | Fe | Si | Cu | 酸不溶物 |
| 325 | 98.01 | 97.37 | 0.013 | 0.072 | 0.089 | <0.097 |



a 325目锌粉

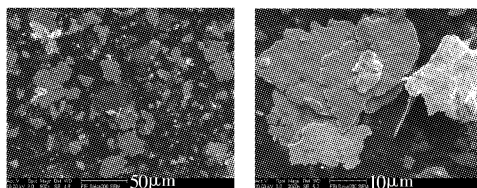
b 500目锌粉



c 325目铝粉

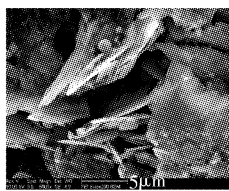
图 1 锌粉、铝粉 SEM 形貌分析

Figure 1 Morphologic analysis of zinc powders and aluminium powders by SEM



a 片状锌-铝粉

b 片状锌-铝粉正面形貌



c 片状锌-铝粉侧面形貌

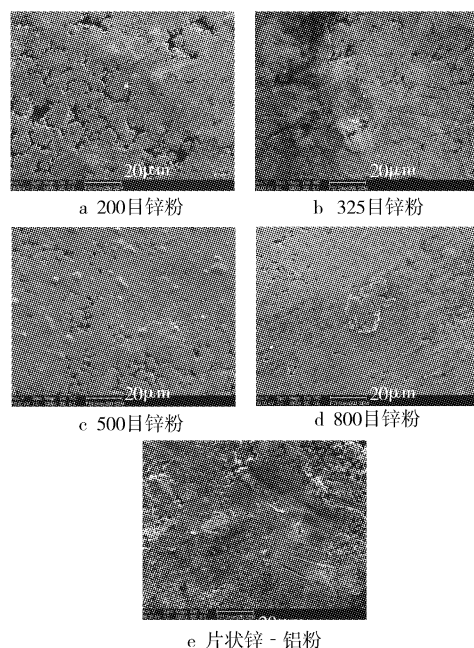
图 2 锌-铝粉 SEM 形貌分析

Figure 2 Morphology analysis of zinc-aluminium powders by SEM

2 镀层分析

分别采用 200、325、500、800 目锌粉以及 325 目锌粉和 325 目铝粉混合球磨成的片状锌-铝粉,经 SnSO_4 活化,在玻璃微珠和工件的机械撞击力作用下形成机械镀层^[2]。

电镜扫描机械镀层表面可以看到,锌粉形成的镀层可以辨别出球形痕迹,外层锌粉在撞击力作用下,变形较大,成片状结构,并连接成整体,形成覆盖基体材料的镀层。由于工件有一定的形状,其表面受到的撞击力必定不均匀,锌粉受到撞击力不一致,导致铺展不均,因此表面镀层存在不均匀现象,见图 3。200 目锌粉形成的镀层虽然连接成片,覆盖基体金属表面,但是在镀层表面锌粉颗粒连接处有较大间隙,见图 3a;325、500 目锌粉形成的镀层表面锌粉颗粒连接处间隙明显缩小,并已形成大片完整、平滑的镀层,见图 3b、图 3c;800 目锌粉形成镀层表面锌粉颗粒之间的间隙更小,镀层更加平整、光滑,覆盖基体金属更加完全,见图 3d。可以确定,随着锌粉粒度变小,镀层表面的致密程度是增加的。锌粉的粒度偏大,则形成的镀层外观粗糙,光亮性较差,镀层的致密性低,空隙率也较高,工件的细小部位会漏镀(如射钉的钉尖部位)。锌粉的粒度偏小,虽然镀层的外观质量可以提高,但锌粉易于团聚,沉积速度下降,生产效率降低,并且成本增加。锌-铝粉形成的镀层,已无法观察到金属粉的轮廓,镀层表面的密实程度不如 500、800 目锌粉形成的镀层,平整、光滑性亦不如,见图 3e。由于添加了铝粉,形成镀层的色泽明显改观,亮度增大,并且在较长时间内色泽变化不大。



a 200目锌粉

b 325目锌粉

c 500目锌粉

d 800目锌粉

e 片状锌-铝粉

图 3 机械镀层表面形貌

Figure 3 Appearances of mechanical coverage

机械镀层是由尺寸不一的锌粉颗粒,依靠新生态 Sn 的粘连作用,镶嵌、堆积而成,锌粉是机械镀锌镀层的主要组成部分。镀层内部由于工件和玻璃微珠撞击力减缓,球形颗粒状锌粉变形较小,呈椭球状。这样,在球与球的结合上存在间隙,并且大球的结合间隙明显要大于小球的结合间隙。200 目锌粉形成的

镀层中,能明显观察到锌粉的球形轮廓,由于颗粒较大,在结合面上留有较大间隙,见图 4a;325 目锌粉形成的镀层中,锌粉颗粒结合处间隙明显缩小,见图 4b、图 4c;800 目锌粉形成镀层中,锌粉颗粒之间的间隙更小,见图 4d。可以确定,随着锌粉粒度的减小,镀层致密程度加大。采用片状锌-铝粉形成的镀层中,已经观察不到锌、铝粉的结合面,并且镀层高出基体金属面,见图 4e。铝粉氧化生成氧化铝,体积变大,受到镀层的挤压,膨胀方向不一致,致使镀层致密性增大。在镀层断面,未受到断面方向外来作用力,膨胀方向具有一致性,因此出现镀层高出基体金属面的现象,此种现象有助于镀层的自我保护,即镀层受损后有自愈性。

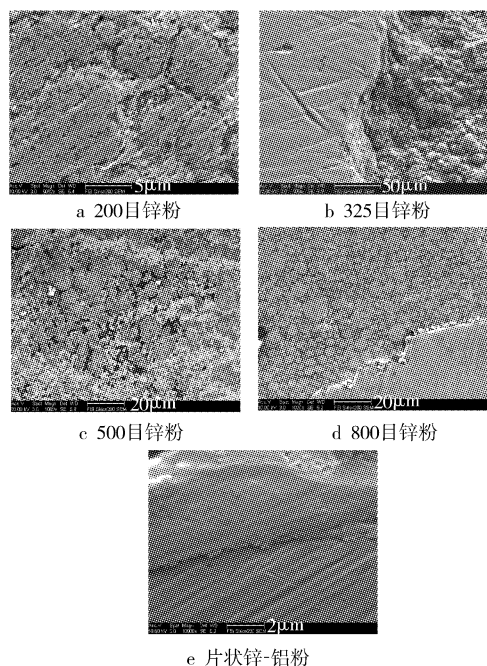


图 4 机械镀层断面形貌

Figure 4 Cross-sectional appearances of mechanical coverage

在对镀层表面和断面进行电镜扫描时,发现 Sn^{2+} 在锌和铝表面还原生长的状态以及参与形成镀层的过程。 Sn^{2+} 在 325 目锌粉表面还原生长形成触角状(见图 5a)和丝网状(见图 5b)。

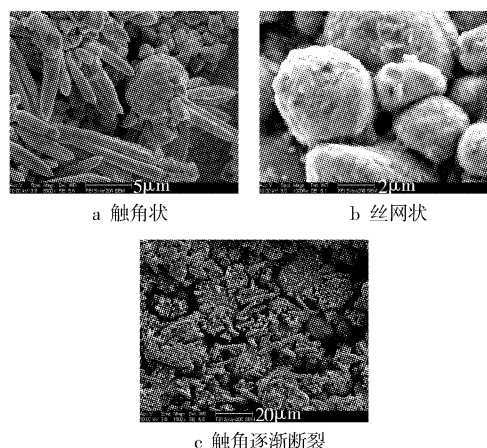


图 5 Sn^{2+} 在 325 目锌粉表面还原生长形貌

Figure 5 Growth appearances of Sn^{2+} deoxidized on the surface of zinc powders of 325 mesh

触角或丝网成长到一定程度,受到外界作用力(如碰撞),逐渐断裂(见图 5c),成为镀层的粘结成分,使锌粉粘结牢固。铁基工件接触 Sn^{2+} ,并在铁基上还原出 1 层锡层,再以锡层为基层,通过加入锌粉和锡盐建立锌层并逐渐增厚。触角状或丝网状的锡如同粘结剂一样将锌粉颗粒及锌粉颗粒和基体连接在一起。粘结在一起的锌粉颗粒分布在基体的凹坑和凸起上,使薄薄的锌粉层和基体的表面产生强烈的粘结作用,从而达到一定强度的结合^[3]。

应用扫描电镜能谱分析,对 Sn^{2+} 在 325 目锌粉表面还原生成触角上的 4 个点进行了分析,表明组成触角的元素有 3 种: Sn、O、Zn,并且 Sn 在触角中占主要成分,质量分数是 Zn 的 17 倍,原子数分数是 Zn 的 10 倍。见表 3。

表 3 Sn^{2+} 在 325 目锌粉表面还原生成触角的 SEM 能谱分析
Table 3 SEM spectrum analysis of Sn^{2+} antenna deoxidized on the surface of zinc powders of 325 mesh

| 元素 | 序号 | 质量分数/% | 质量分数平均值/% | 原子数分数/% | 原子数分数平均值/% |
|------|----|--------|-----------|---------|------------|
| O K | 1 | 5.68 | | 30.07 | |
| | 2 | 6.58 | 5.765 | 33.46 | 30.21 |
| | 3 | 6.01 | | 30.89 | |
| | 4 | 4.79 | | 26.42 | |
| Zn L | 1 | 4.43 | | 5.74 | |
| | 2 | 4.57 | 5.158 | 5.69 | 6.623 |
| | 3 | 6.98 | | 8.79 | |
| | 4 | 4.65 | | 6.27 | |
| Sn L | 1 | 89.90 | | 64.19 | |
| | 2 | 88.84 | 89.08 | 60.86 | 63.17 |
| | 3 | 87.01 | | 60.32 | |
| | 4 | 90.56 | | 67.31 | |

3 镀层盐雾试验

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》中的要求,采用 FQ1010A 盐雾试验箱,喷雾介质为 5% NaCl 溶液,在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下进行连续喷雾试验,结果见表 4。从表 4 中的腐蚀时间可以看出,随着粒度的减小,镀层耐腐蚀性增加,片状锌-铝粉形成的镀层耐腐蚀性与 800 目球状锌粉形成的镀层相当。

表 4 不同粒度锌粉形成镀层耐腐蚀性能比较

Table 4 Comparison with anticorrosion property of coatings formed by zinc powders with different granularity

| 类型 | 平均厚度/ μm | 出现白色腐蚀产物/h | 出现红锈/h |
|------------|---------------------|------------|--------|
| 200 目 Zn 粉 | 51 | 71 | 219 |
| 325 目 Zn 粉 | 43 | 81 | 263 |
| 500 目 Zn 粉 | 47 | 83 | 317 |
| 800 目 Zn 粉 | 56 | 86 | 461 |
| 片状 Zn-Al 粉 | 38 | 85 | 439 |

机械镀锌层是由大小不一的锌粉颗粒随机组成的散乱球体堆垛,镀层颗粒大小取决于所用锌粉的颗粒大小,在镀层形成过程中,部分颗粒发生变形并趋于扁球化,颗粒之间存在间隙也与所用锌粉的颗粒大小有关。实际中颗粒状锌粉发生了变形,这种变形是一种渐变过程,伴随着小尺寸锌粉颗粒的填充和间隙的缩小,最终形成致密的镀层。锌粉颗粒越细小,在相同机械镀操作条件下吸附在工件上的颗粒多,因而形成的镀层越致密,厚度也较大。片状锌、铝粉不易碰撞,接受到冲击力比颗粒锌粉要小,而冲击力对镀层有主要影响,则镀层稍薄。对于可能存在的间隙位置,由于锌粉颗粒越细小,其间隙也更小,则发生孔隙腐蚀的可能性越小,因而其镀层耐腐蚀性更好^[4]。

在酸性环境的滚筒内,锌粉颗粒经玻璃珠的研磨和压延,锌粉表面一直保持新鲜的表面,暴露的原子表面相互亲密接触时,原子间很容易发生键合。片状锌、铝粉与颗粒锌粉相比,接触表面更大,不需太多变形就容易接触紧密,使镀层之间很少有或者没有间隙;反之,颗粒状锌粉凝聚成的粉团由于是球形或椭圆形附着在镀件基体上,即使有更小的球形或椭圆形填充,还是有一定间隙^[5]。片状锌、铝粉相对于颗粒状锌粉更容易亲密接近,在滚筒强有力的旋转冲击、摩擦作用下,极易发生键合形成金属键,即冷焊。这样,片状锌粉比球形状锌粉更致密,更耐腐蚀。

在电化学反应原理中,锌、铝是阳极,镀锌只是在钢铁工件表面直接覆盖上1层锌,腐蚀电流和腐蚀介质很容易在锌层之间流动,尤其在盐雾试验中锌更活跃,电化学的作用使锌易于消耗,因而,早期阶段中就产生了白锈和红锈。在锌电池里,锌阳极发生氧化反应,向外界电路提供电子流。一片片的锌片层层叠叠,互相重叠覆盖,形成多层次的屏蔽层。钝化锌片都处在受控的阳极牺牲保护的状态,铝片又对锌片起着淘析的作用,控制锌片析出。这样组成的机械屏蔽层,使腐蚀电流的线路大大延长,从而推迟锌的腐蚀析出的速度,使其具有优异的抗腐蚀作用。

4 极化曲线测试

在0.5mol/L的NaCl溶液中,对得到的5种机械镀层进行极化曲线试验,扫描速度10mV/s,作出Tafel曲线,见图6。由图6可见,腐蚀电流 i_{cor} 随镀层的不同而不同。其中,样品a、样品b、样品c、样品d、样品e的腐蚀电流分别为 6.720×10^{-3} 、 6.749×10^{-3} 、 6.816×10^{-3} 、 8.317×10^{-3} 、 $1.413 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ 。一般来讲,腐蚀电流 i_{cor} 越小,该镀层的耐腐蚀性能越好,因此,在这5种材料中,耐腐蚀性能最好的是样品e,其次为样品d、样品c、样品b和样品a。自腐蚀电位在所有腐蚀速度评价标准中是一种最简便易得的数据,它反映了金属在溶液中溶解倾向的大小,但腐蚀电位只是一种腐蚀难易倾向的判据,不能判断合金腐蚀的大小和速率。在阴阳极反应相同的情况下,自腐蚀电位愈低,则金属越易于氧化溶解。从图6中可以看出,自腐蚀电位从高到低依次为样品e、样品d、样品c、样品b和样品a。与腐蚀电流相对比,自腐蚀电位的变化规律与腐蚀电流的完全一致。

由此可以确定,随着锌粉粒度的减小,镀层耐腐蚀性能增加,片状锌-铝粉形成的镀层耐腐蚀性能与800目球状锌粉形成的镀层相当,极化曲线试验结果与盐雾试验结果是一致的。

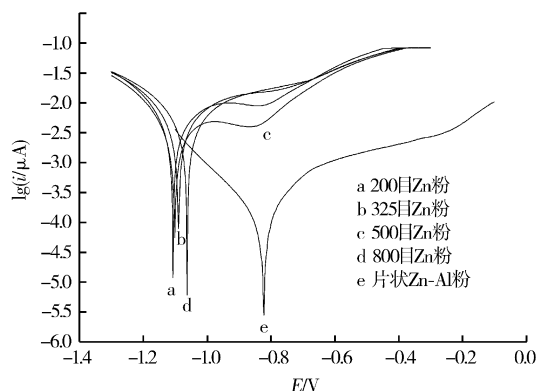


图6 机械镀层极化曲线

Figure 6 Polarization curve of mechanical coverage

5 结论

通过电镜扫描图片研究了镀层表面和断面的形貌,镀层表面球形颗粒状锌粉变形较大,这主要是工件表面直接受到冲击力作用,球形颗粒变形成片;镀层内部,冲击力减缓,故镀层内部球形颗粒变形较小,多为椭球形。金属粉颗粒之间依靠还原出来的锡的粘结作用,堆积镶嵌形成镀层。研究表明:随着金属粉粒度的减小,镀层的致密程度增加,片状Zn-Al粉形成的镀层尤其致密,虽其表面平滑程度不如800、500目锌粉形成的镀层,但镀层的色泽明显改观,亮度增大,并且在较长时间色泽变化不大。采用片状锌-铝粉形成的镀层断面,铝粉氧化生成氧化铝,体积变大,导致镀层高出基体金属面。镀层具有膨胀性,受损后有自愈性。通过盐雾试验、极化曲线试验验证了随着粒度的增加,耐腐蚀性显著增加,间接证明了镀层致密性增加;片状锌-铝粉形成的镀层耐腐蚀性能与800目球状锌粉形成的镀层相当。

[参考文献]

- [1] 丁金城,赵增典,毕玉遂,等. 高强度螺栓机械镀锌常见问题处理[J]. 山东工程学院学报,2000,14(2):59-61
- [2] 主沉浮,于萍. 机械镀锌工艺及镀层耐蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰,1996,15(2):4-7
- [3] 巴晓革,赵增典,丁金城. 机械镀锌的镀层形貌及耐蚀性[J]. 腐蚀与防护,2007,28(6):293-295
- [4] 赵增典,于先进,丁金城,等. 机械镀锌和锌铝镀层的形貌及耐蚀性[J]. 金属热处理,2006,31(8):21-24
- [5] 卢杰,石岩. 机械镀锌层微观形貌及有机硅表面封孔耐腐蚀处理[J]. 表面技术,2007,36(6):36-38

热烈祝贺

《表面技术》荣获中国兵器工业
集团公司优秀科技期刊奖二等奖