

## 机械镀 Zn-Ti 复合镀层的性能

李召伟,何明奕,王胜民,魏源

(昆明理工大学材料保护研究所,云南 昆明 650093)

**[摘要]** 在机械镀锌中添加钛盐,获得了 Zn-Ti 复合镀层,使得镀层具有比纯锌镀层更加优良的耐蚀性能。试验中利用体视显微镜、扫描电子显微镜观察分析了机械镀 Zn-Ti 复合镀层的表面形貌和断口结构,对其孔隙率、结合强度、耐腐蚀性等性能进行检测,并分析添加钛盐对镀层性能的影响。结果表明:机械镀 Zn-Ti 复合镀层是一种综合性能优良的防护镀层,比机械镀纯锌层外观更为均匀光滑,无贯穿性孔隙,结合力和耐腐蚀性均优于机械镀锌层。

**[关键词]** 机械镀;Zn-Ti 复合镀层;耐腐蚀性

**[中图分类号]** TG174.44

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)06-0054-03

## Performance of Mechanical Zn-Ti Plating

LI Zhao-wei, HE Ming-yi, WANG Sheng-min, WEI Yuan

(Material Protection Institute, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**[Abstract]** The Zn-Ti composite coating was prepared by adding of Ti in mechanical plating. The coating has more good corrosion resistance than pure Ti coating. Surface morphology and structure of fracture surface of mechanical Zn-Ti plating were studied using stereomicroscopy and scanning electronic microscopy. The porosity, bonding strength and corrosion resistance were detected and the influence of adding Al on its cladding performance was analyzed. The result shows that mechanical Zn-Ti plating is a kind of protection film with fine integral performance, smoother than mechanical galvanizing layer, without porosity, with high impact resistance and its corrosion resistance is better than that of galvanizing layer.

**[Key words]** Mechanical plating; Zn-Ti coating; Corrosion resistance

## 0 引言

机械镀是一种在常温常压下利用物理、化学吸附沉积和机械碰撞,使金属微粉在工件表面形成镀层的表面处理工艺。其形成方式不同于电解结晶和冶金结晶,是一种以无结晶方式形成金属镀层的工艺,即采用界面吸附的方法使金属微粉在待镀物基体表面形成吸附沉积层,再利用机械碰撞进行致密化处理,使固相的金属球粒密集堆砌,再经变形后镶嵌成层,最终形成整体性结构<sup>[1]</sup>。单一金属的机械镀工艺,如机械镀锌已经成功应用于工业化生产,尤其在小五金件上有取代热浸镀锌的趋势。而采用机械镀的方法获得多元复合镀层,目前是世界各国研究的重点。在各合金化元素中,钛由于具有优良的耐热和自钝化性能成功地应用在电镀和热浸镀中,而在机械镀中还未曾见过相关报道。本文就研究了机械镀 Zn 中添加钛盐以获得 Zn-Ti 复合镀层,大大提高了机械镀复合镀层的耐蚀性能,亦填补了国内外在机械镀锌中添加钛的空白。

## 1 试验方法

### 1.1 试样制备

试样为  $\phi 37\text{mm} \times \phi 13\text{mm} \times 3\text{mm}$  的 Q235 钢平垫片。机械镀 Zn-Ti 工艺:将经氧化脱脂、酸洗除锈后的试样放入装有适量水、硫酸和玻璃珠的镀桶中,镀桶内 pH 值为 1~2,滚桶转动速度为 50r/min,以保证足够的冲击力。加料方式为:打底(加入锌粉和锡盐),大约 30s 后锌粉开始沉积,镀桶滚动 5min 后第 1 次增厚,加入活化剂 A 液(活化锌粉)和适量锌粉,然后加入沉积剂 B 液,钛盐随 B 液加入,之后根据镀层需要厚度分次增厚,即分次加入锌粉。最后一次加料后 3~5min,在镀桶中加水至浸没玻璃丸,滚光 5min 即可出料,整个镀覆过程约 30min。添加剂 A 液、B 液均为昆明理工大学研制。冲击介质:玻璃丸,其中直径 6~12mm 的玻璃丸约占 80%,2~3mm 的约占 20%。

### 1.2 试验方法

表面形貌观察:用目测、放大镜和体视显微镜直接观察。

孔隙率测定:按标准 GB/T 17721-1999,采用贴滤纸法测定镀层的孔隙率,将 5mm×5mm 的方形滤纸浸入 NaCl 溶液和明胶溶液的混合液中,滤纸充分润湿后,贴于机械镀 Zn-Ti 合金镀层工件表面,10min 后揭下滤纸并立即浸入铁氰化钾溶液,检测滤纸表面是否有蓝色斑点出现及蓝色斑点的数目。

结合强度定性测试:按标准 GB5270-1985 采用划线法和划

**[收稿日期]** 2008-08-25

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(50561003)

**[作者简介]** 李召伟(1980-),男,山东平邑人,在读硕士,研究方向为表面工程。

格法检测镀层与基体的附着强度,观察格子之间有无镀层从金属基体表面剥离。

结合强度定量测试:用粘结剂把试样与拉杆粘接在一起,吻合胶接面并适当施力加压,稍待片刻使二者粘牢,用刀具将粘接测试表面与周围镀层割开,以保证粘接面测试时不受影响,利用 ALJ-02 手动螺旋测试机进行拉伸测试。本方法为昆明理工大学材料保护研究所定量测定镀层结合强度的方法。

耐腐蚀性能测试:按标准 GB/T6464-1997 进行镀层在大气暴露条件下腐蚀速率的测定;按标准 JB/T 6073-1992 进行镀层在 5% NaCl 溶液浸泡条件下腐蚀速率测定,试验温度为昆明秋季末温度(约 10℃)。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 镀层外观

把机械镀 Zn 和机械镀 Zn-Ti 合金工件并排放在自然散射光下,用目测、放大镜和体视显微镜直接进行观察。机械镀 Zn-Ti 合金镀层表面较机械镀 Zn 层更为细腻均匀平整,在色泽上机械镀 Zn-Ti 镀层呈亮灰色,而机械镀 Zn 镀层略呈暗黄色,如图 1 所示。

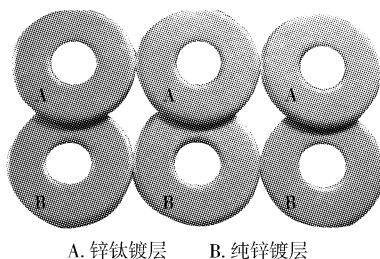


图 1 Zn-Ti 合金镀层与镀纯锌层外观

Figure 1 The appearance of Zn-Ti alloy plating and pure zinc plating

### 2.2 镀层的孔隙率

在镀层表面反复检验多次,没有发现蓝色斑点,即孔隙率为零。根据镀层的断面结构分析和孔隙率的测定结果可以认为:镀层是由尺寸大小不一的金属粉颗粒紧密混合堆积组成,镀层中存在微小的孔隙,孔隙被金属粉颗粒分隔,呈散乱分布,形不成贯穿性通孔,于是腐蚀介质难于侵入。此外由于镀层中孔隙的尺寸很小,造成孔隙内的附加压力大于外界的大气压力,阻止了腐蚀介质的毛细渗入,防止了因溶液渗入造成的孔隙腐蚀。此外,锡盐、活化剂 A 液及沉淀剂 B 液的加入,经过复杂的化学反应,反应产物吸附在锌粉颗粒表面成藻状堆积,特别是靠近基体的部分更为明显,阻塞了贯穿性通孔<sup>[2]</sup>。

### 2.3 镀层的结合强度

#### 2.3.1 镀层与基体附着强度的定性测量

观察划线之间和格子之间的镀层形貌,结果表明,无镀层剥离现象,说明机械镀 Zn-Ti 复合镀层与基体金属的附着强度良好。机械镀 Zn-Ti 复合镀层的沉积过程,既没有电沉积结晶,也没有液态金属的凝固结晶,其镀层的结合主要是依靠金属粉颗粒构成的致密体与表面粗糙不平的基体之间所产生的机械锚合。在结合处金属粉颗粒紧紧“锚定”在这些凹坑中。镀层与基体之间形成机械栓锁使得镀层与基体的结合相当牢固<sup>[3]</sup>,如

图 2 所示的断面 SEM 图。

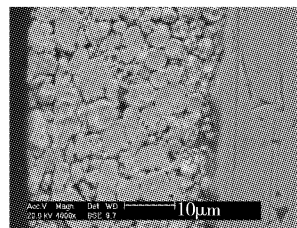


图 2 机械镀 Zn-Ti 合金镀层断面 SEM 形貌

Figure 2 The SEM fracture morphology of mechanical Zn-Ti alloy coating

#### 2.3.2 镀层结合强度的定量测定

国内外很少能定量测出镀层的结合强度,都是定性描述镀层与基体的结合情况,昆明理工大学材料保护研究所用拉力计比较定量地测出了镀层与基体的结合力。镀层与基体拉开失效存在 2 种方式:一是分离发生在镀层与基体界面,为附着失效;另一种是分离发生在镀层或基体内,为内聚失效。图 3 为体视显微镜观察的拉伸后镀层形貌,结果表明:采用拉开法测定机械镀 Zn 及 Zn-Ti 合金镀层的结合强度,失效形式表现为附着失效<sup>[4]</sup>。

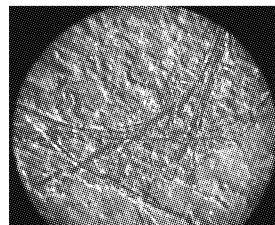


图 3 拉伸试验后试样形貌

Figure 3 The specimen morphology after the tensile test

从测试结果看,机械镀 Zn 及机械镀 Zn-Ti 合金镀层都具有较强的结合强度,但机械镀纯锌镀层的结合强度为 6.48MPa, Zn-Ti 复合镀层的结合强度为 6.95MPa,比纯锌镀层略强。这是由于锌钛复合镀层在施镀过程中添加钛盐后使锌粉的沉积趋于面状沉积,有利于形成较均匀的致密锌镀层,提高了镀层结合强度。

### 2.4 镀层的耐腐蚀性能

#### 2.4.1 大气暴露腐蚀性能

将纯 Zn 镀层试样与 Zn-Ti 复合镀层试样放在大气中进行大气暴露试验,比较纯 Zn 镀层与 Zn-Ti 复合镀层在大气中的耐腐蚀性能,结果见表 1。

表 1 在大气暴露试验中的腐蚀结果

Table 1 The results of corrosion in the experiment that exposed to the atmosphere

| 样品    | 镀层厚度/ $\mu\text{m}$ | 暴露面积/ $\text{mm}^2$ | 暴露时间/h | 失重/g  | 失重速率/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | 腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$ |
|-------|---------------------|---------------------|--------|-------|--|---|
| Zn    | 28.250              | 380.429             | 5 136  | 0.054 | 0.008  | 0.009                                   |
| Zn-Ti | 30.290              | 370.512             |        | 0.023 | 0.003  | 0.004                                   |

从测试结果可以看出,机械镀 Zn-Ti 合金镀层较纯 Zn 镀层更耐大气暴露腐蚀,在机械镀锌工艺过程中添加钛盐能显著提高镀层的耐腐蚀性能。RH(相对湿度)、 $\text{SO}_2$  及  $\text{Cl}^-$  最能体现锌及锌覆盖层在大气腐蚀行为中的环境影响因素,而昆明既非工业大气也非海洋性大气,因而  $\text{SO}_2$  及  $\text{Cl}^-$  对镀层的腐蚀影响较

小,镀层的腐蚀速度也相对较慢。由于对试样进行大气暴露的时间正值雨季,因而 RH 就成为影响镀层腐蚀速率的主要因素。Zn-Ti 复合镀层和锌镀层在湿度较大的环境下都可以起到牺牲阳极的保护作用,但 Zn-Ti 复合镀层的腐蚀电极电位比 Zn 镀层还要低,所以 Zn-Ti 复合镀层在大气暴露中的保护效果更好。

#### 2.4.2 在 5%NaCl 溶液中浸泡的腐蚀性性能

将纯 Zn 镀层试样与 Zn-Ti 复合镀层试样同时进行盐水浸泡试验,比较二者在 5%NaCl 溶液中的耐蚀性能,结果见表 2。

表 2 在 5%NaCl 溶液中全浸试验的腐蚀结果

Table 2 The results of corrosion

in experimental that immersion in 5% NaCl

| 样品    | 镀层厚度/ $\mu\text{m}$ | 浸泡面积/ $\text{cm}^2$ | 浸泡前质量/g | 浸泡后质量/g | 浸泡时间/h | 年腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$ |
|-------|---------------------|---------------------|---------|---------|--------|--|
| Zn    | 36.92               | 21.397              | 19.210  | 19.158  | 214    | 0.138                                    |
| Zn-Ti | 35.67               | 21.450              | 18.120  | 18.099  | 214    | 0.058                                    |

从表 2 的数值上可以看出,在机械镀锌工艺过程中添加钛能显著改善镀层的耐蚀性能,镀层年腐蚀速率明显下降,加入钛盐在提高镀层耐蚀性能方面取得了很好的效果。究其原因是由于:从形层角度来看,钛盐的加入在形层过程中起到了致密剂的作用,使形成的镀层更加致密,于是腐蚀介质难以进入<sup>[5]</sup>;从镀层成分来看,锌钛复合镀层主要由单质 Zn、Sn 以及极少量的 ZnO、TiO、TiO<sub>2</sub> 组成,镀层中的 TiO、TiO<sub>2</sub> 对镀层具有很有效的保护作用,而且 Ti 有很强的自愈能力,一旦遭受腐蚀破坏马上

(上接第 46 页)

同(参见图 4),测量结果见表 5。

表 5 盲孔法测钢板(含 5%Cr)残余应力的结果

Table 5 Results on measuring the residual stress of circular flat-plate 5%Cr with blind approach

| 位置                    | I     | II    | III   |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| $\sigma_1/\text{MPa}$ | 130.0 | 136.8 | 162.9 |
| $\sigma_2/\text{MPa}$ | 102.2 | 100.7 | 114.4 |
| 最大应力值/MPa             | 166.4 | 169.9 | 199.1 |
| 最大应力方向/ $^\circ$      | 45    | 49    | 50    |

比较表 4 和表 5 的测量结果可以看出,在去除了被测圆板加工表面的应力层后,采用 X 射线衍射法与采用盲孔法进行残余应力测量,其应力的大小与方向趋势基本一致,误差范围在 20% 以内。

## 4 结 论

对超声波法、X 射线衍射法和盲孔法进行了对比试验和相关计算。超声波法测量的是试样表面一个波长深度范围之内和一定距离(38mm)的声时差,因此,该方法是测量某一范围内的平均应力。材料性能的变化对超声波的传播速度有一定影响,尤其是对组织比较粗大的材料,这也是产生测量误差的一个重要因素。结果表明,采用基于 LCR 波的超声波法测试应力值与 X 射线衍射法和盲孔法测量的结果基本一致,是一种很有前途的无损测量应力方法。

就愈合,同时 TiO<sub>2</sub> 的存在能提高镀层的极化电阻,降低腐蚀电位,从而提高镀层的耐腐蚀性能。

## 3 结 论

机械镀 Zn-Ti 复合镀层是一种综合性能优良的防护性镀层,比机械镀纯 Zn 层外观更为均匀平整,颜色更加亮白;具有较好的致密性,无贯穿性孔隙;与基体金属的附着性良好,镀层与基体的结合能力和耐腐蚀性均优于机械镀纯 Zn 层。

### [参 考 文 献]

- [1] 何明奕,王胜民,刘丽,等. 无结晶金属微粉形成镀层——机械镀[J]. 金属热处理,2006,31(2):16-19
- [2] 王胜民,何明奕. 机械镀锌层的孔隙率分析[J]. 腐蚀与防护,2005,26(10):418-421
- [3] 密特 L,皮兹 A (法). 粘接表面处理技术[M]. 陈步宁,黎复华译. 北京:化学工业出版社,2003. 10
- [4] Pat U S. Composition and process for mechanical plating of nickel-containing coatings on metal substrates [J]. Corrosion, 1998, 115(7): 455-459
- [5] 钟福平,何明奕. 稀土元素对机械镀锌层性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2007,26(10):18-20

### [参 考 文 献]

- [1] 虞付进,赵燕伟,张克华. 超声检测表面残余应力的研究与发展[J]. 表面技术,2007,36(4):72-75
- [2] Bray D E, Junghans P. Application of the LCR ultrasonic technique for evaluation of post-weld heat treatment in steel plates [J]. NDT & E International, 1995,28(4): 235-242
- [3] Bray D E, Pathak N, Strinivasan M N. Residual stress mapping in a stream turbine disk using the LCR ultrasonic technique [J]. Materials Evaluation, 1996,54(7):832-839
- [4] Bray D E, Tang W, Grewal D S. Ultrasonic stress evaluation in a compressor rotor [J]. Journal of Testing and Evaluation, 1997,25(5): 503-509
- [5] Szelazek J. Ultrasonic measurement of thermal stresses in continuously welded rail [J]. NDT & E International, 1992,25(2): 77-85
- [6] Bartosiewicz A. 超声波应力检测在铁路工业中的应用[J]. 阎锋译. 国外铁道车辆,1999,36(6): 33-38
- [7] Bray D E, Tang W. Subsurface stress evaluation in steel plates and bars using the LCR ultrasonic wave [J]. Nuclear Engineering and Design, 2001, 207:231-240
- [8] 虞付进,赵燕伟,虞先晓. 超声应力检测中应力常数的标定试验研究[J]. 机械设计与研究,2007,23(4):98-101
- [9] 安正植,王文宇. X 射线应力测定方法[M]. 长春:吉林大学出版社,1990. 160-208
- [10] 陈怀宁,陈亮山,董秀中. 盲孔法测量残余应力的钻削加工应变[J]. 焊接学报,1994,15(4):276-279