

机械镀合金镀层的研究进展

赵庆虚¹, 张少波², 王志斌², 赵晓军¹, 王胜民¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;
2. 河北雄安京德高速公路有限公司, 河北 雄安 071700)

摘要: 首先, 概述了近年来国内外对机械镀合金层研究的发展历程, 指出不同种类机械镀合金层在湿式与干式工艺中的研究难点, 湿式机械镀研究主要集中于镀层形成机理、锌基复合镀层及表面活性剂等, 干式机械镀主要集中于镀层的合金化及镀层合金材料的配制方面。其次, 分析了 2 种不同工艺下合金镀层的形成机理及合金镀层的防腐机理, 湿式镀层由金属粉依靠表面活性剂和沉积促进剂在先导金属的作用下稳定持续形成, 从而在基体表面形成防腐屏障; 干式镀层依靠合金包覆的丸粒高速喷射冲击基体而形成, 合金层和其表面的氧化膜作为防护层。最后, 基于合金镀层优良的耐蚀性能和机械镀工艺特点, 给出了研究发展以合金粉为原料的湿式机械镀的倡议, 并从活化与沉积稳定性、绿色与复合化、产业标准化等方向, 提出了机械镀合金镀层在防腐材料领域的发展趋势及研究建议。

关键词: 机械镀; 合金镀层; 沉积; 耐蚀性; 防腐

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0014-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.002

Research Progress of Alloy Coating Deposited by Mechanical Plating

ZHAO Qing-xu¹, ZHANG Shao-bo², WANG Zhi-bin², ZHAO Xiao-jun¹, WANG Sheng-min¹

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Hebei Xiong'an Jingde Expressway Co., Ltd., Hebei Xiong'an 071700, China)

ABSTRACT: Compared with chemical plating, electroplating, spraying, electrolytic deposition and hot dip plating, mechanically plated alloy layer has become a research hot spot in many industrial applications because of its low energy consumption, low environmental pollution, no hydrogen embrittlement and no annealing softening. In recent years, under the call of green environment protection, energy saving and emission reduction and the emphasis on surface protection of materials, the types of mechanical plating have been diversified and the application fields have been expanded. Firstly, starting from the classification of mechanical plating, the work examined the development history of mechanical plating alloy layer research at home and abroad in recent years, affirmed the research progress of mechanical plating alloy layer preparation in China,

收稿日期: 2021-11-18; 修订日期: 2022-05-25

Received: 2021-11-18; Revised: 2022-05-25

基金项目: 国家自然科学基金 (52161013)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52161013)

作者简介: 赵庆虚 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: ZHAO Qing-xu (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面工程。

Corresponding author: WANG Sheng-min (1977-), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface engineering.

引文格式: 赵庆虚, 张少波, 王志斌, 等. 机械镀合金镀层的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 14-25.

ZHAO Qing-xu, ZHANG Shao-bo, WANG Zhi-bin, et al. Research Progress of Alloy Coating Deposited by Mechanical Plating[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 14-25.

objectively outlined the gap between domestic and foreign research levels, and indicated the future development direction. The research on mechanical plating mainly focused on the mechanism of layer formation, zinc-based composite plating and surface activator, while the research on dry mechanical plating mainly focused on the alloying of the layer and the formulation of the plating alloy material. Secondly, the work analyzed and explained the formation mechanism of alloy plating and the anti-corrosion mechanism of alloy plating under two different processes. It mainly relied on the energy generated by the high-speed spraying of alloy-coated pellets into the bonding force between the plating and the substrate, and its anti-corrosion mechanism could generate a dense oxide film as a sealing barrier after the alloy layer was eroded. Finally, based on the excellent corrosion resistance of alloy plating and the characteristics of mechanical plating process, the initiative of research and development of wet mechanical plating with alloy powder as raw material was given, and the development trend of mechanical plating alloy plating in the field of anti-corrosion materials and research suggestions were put forward from the direction of activation and deposition stability, green and compounding, and industrial standardization.

The research and application of dry mechanical alloy plating were relatively mature, while for wet mechanical plating, it was difficult to maintain the active state of dispersion and continuous and stable deposition of alloy powder during the plating process, and the dispersion, active state and deposition ability of alloy powder played a decisive role in the performance of alloy plating. At present, the feasible solution to disperse and activate the alloy powder was to open the oxide film on the surface of the alloy powder with strong acid, strong alkali or fluoride. The degree of reaction between the activator and the oxide film, the particle dispersion to be active and remain active for a period of time and the preferential selection of the deposition promoter are all difficult points for in-depth research, and the current activation and deposition formulations are still under continuous exploration and cannot be applied to the mass production of anti-corrosion materials. Therefore, how to achieve the stability of alloy powder activator and deposition promoter will be the next step to focus on the goal of research.

The current metal anti-corrosion materials, organic coatings, metal plating occupy the main position, green energy saving, the development of environmentally friendly anti-corrosion materials is the country and society adhere to the scientific advocacy of sustainable development, as well as high standards and high requirements for environmental protection, optimization of anti-corrosion materials product performance and preparation process has become the trend of today's anti-corrosion materials development. Wet mechanical alloy plating can be prepared at room temperature without high temperature melting, and the preparation process does not produce pollution emissions, which is a green environmental protection process. In addition, many non-metallic materials also have excellent corrosion resistance, such as graphene, ceramics, etc. The combination of the excellent physical and chemical properties of these materials and the corrosion resistance of alloy powder is a direction worthy of in-depth study by researchers to develop composite alloy coatings and promote the development of mechanical alloy plating towards compounding.

As an excellent anti-corrosion layer, mechanical alloy plating layer in the field of anti-corrosion is at the stage of research and large-scale application. There is an urgent need to develop a complete standard system to promote the industrialization of mechanical alloy plating layer research results. Dry mechanical plating alloy layer in the United States and other developed countries already have a standardization system, so based on the progress of wet mechanical plating alloy layer in the field of corrosion research, its standardization is based on several aspects: for the basic standards of alloy layer preparation methods in the field of anti-corrosion material applications, there are mixed powder method and alloy powder method; alloy plating layer in the alloy powder content standards of each element, which is an important factor affecting the performance of composite plating, so it is extremely important to set reasonable standards for the addition of alloy elements, such as the optimal interval for an element corresponding to high corrosion resistance; standards for the activation and deposition effect of alloy powder, such as the dispersion of alloy powder after activation, deposition stability, etc.; standards for the preparation process of mechanical alloy plating, such as the amount of reagents, equipment parameters, preparation methods, waste treatment, etc. in the preparation process; standards for the evaluation of plating performance, such as surface roughness, brightness, bond strength, density, electrochemical properties, etc. bonding strength, density, electrochemical properties, etc. Therefore, it is necessary to accelerate the development of industrialization standards to highlight the advantages of mechanical plating alloy layer in the field of anti-corrosion and to enhance the influence and competitiveness of mechanical plating in the market.

KEY WORDS: mechanical plating; alloy plating; deposition; corrosion resistance; corrosion prevention

19世纪40年代末50年代初,美国Tainton公司的Erith Clayton发明了机械镀^[1],机械镀是防止钢铁材料腐蚀的一种重要表面防护方法^[2]。机械镀有干式和湿式之分,干式机械镀在日本快速发展并被西方发达国家开发利用,湿式机械镀在我国发展较好,昆明理工大学、天津大学、山东大学和山东理工大学等研究较多。近年来,机械镀技术取得了较大的发展,相比于传统的化学镀、电镀、喷涂和热浸镀等^[3],机械镀具有能耗低、环境友好、无氢脆和无退火软化等许多优异特性^[4]。经过国内外几十年的研究,机械镀已从镀锌层发展到Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Al-Sn、Zn-Sn、Zn-Re、Zn-Cu、Cd、Cd-Zn、Cd-Sn等多类别镀层,总体而言,镀种类别不断增加,应用范围不断拓广。其中,国内对镀层的形层机理和锌基复合镀层制备开展了较多的研究^[5-9],但镀层的形成机理仍不明确^[10]。为得到性能接近合金层的镀层,最常用的制备复合镀层的方法是混粉法^[11],在制备过程中分多次加入2种或者多种金属粉,依靠适量的表面活化剂和沉积促进剂,使这2种或几种金属粉一同沉积,并于基体表面形成镀层。实践表明,混粉法存在金属粉有效利用率低、镀层致密性差等缺陷,且镀层性能远不及合金化镀层的性能。国外研究干式机械镀主要集中于镀层的合金化及镀层合金材料的配制方面^[12-13],有搅拌、振动、球磨及喷射4种方法,其中喷射研究居多。目前,机械镀合金镀层优异的防腐性能是研究和应用的重点,基于其巨大的应用潜力,本文将针对机械镀合金镀层的研究方向、进展及性能方面展开全面的综述、分析与归纳,以期促进机械合金镀层在金属涂镀领域的应用和现代涂镀层技术的发展。

1 机械镀合金镀层的种类及特点

1.1 Zn-Al 镀层

铝金属具有优异的耐腐蚀性能,在服役过程中能体现出自钝化性能,常被很多耐腐蚀镀层选作添加金属^[14],且热浸镀Zn-Al合金镀层的耐腐蚀性能是镀锌层的3~5倍^[15-16]。鉴于机械镀的工艺特征,人们开展了机械镀锌-铝镀层的研究,机械镀Zn-Al镀层的湿式和干式的施镀工艺差异较大,湿式法采用粒径为10 μm左右的铝粉与锌粉混合,依靠锡盐和含氟物质促进锌、铝粉共沉积,以制备复合镀层^[17]。锌粉、铝粉这2种金属粉可同步加入,也可异步加入。赖春根等^[18]发现,2种金属粉同步加入时,金属粉混分均匀,镀层均匀致密,性能显著优于异步加入的镀层,原因在于同步加入的金属粉互相掺杂,而异步加料易造成镀层分层,其制备工艺过程如图1所示。采用湿式工艺制备镀层时,保持金属粉表面活性及不被氧化是施镀成功与否的关键,常用活化分散剂MP-3来有效抑制锌、铝粉的表面氧化^[19],以保证镀液环境中金属粉

表面保持一定的活性。此外,锌铝粉在镀层中的存在形式是影响镀层性能的关键因素。王胜民等^[20]研究指出,机械镀Zn-Al镀层主要是由金属颗粒分层填充而成,组织均匀性和性能与合金镀层相差甚远。徐明玉等^[21-22]采用湿法超声机械镀制备了Zn-Al镀层,利用超声驱动玻璃珠做高频振动,以改善锌、铝在镀层中的存在形式,制得由锌、铝粉颗粒互嵌堆积的镀层,性能较分层镀层好,但仍然不及真正的合金镀层。由此可见,采用湿式工艺得出由金属粉互相裹敷而制备具有合金性能的镀层难以实现,而且混粉法所得Zn-Al镀层金属粉的有效利用率低(低于60%),不及干式的利用率,干式采用雾化法制得的Zn-Al合金粉的利用率可达90%以上^[23-24]。对于干式工艺,日本等发达国家研究并成熟应用最多的是喷射型机械镀,这种镀敷技术起初的喷射物料是用钢丸和金属粉末混合而得的产物^[25-26],到后来发展为喷射熔融金属冷却后形成合金包覆的钢丸。干式机械镀Zn-Al镀层采用被锌铝合金包覆的钢芯丸粒来冲击工件,从而在基体表面形成合金层,这种工艺虽然简化了施镀过程,但是增大了机械镀原材料制备的难度,需要研究丸粒、合金熔炼配比以及施镀之间的协调性,最主要的难点是合金包覆丸的稳定性,其制备工艺过程如图2所示。一般钢丸要求铁的质量分数在3%~80%,含铁量低导致施镀时冲击能不够,过高则会减少合金层的包覆,合金中铝的最优质量分数为1%~5%,包覆层厚度为2~15 μm最佳,这种方法制得的Zn-Al镀层可在合金层之间产生高度复杂的腐蚀产物,以形成稳定的密封镀层^[27]。Zn-Al-Mg合金镀层因其特有的耐腐蚀性能,成为干式机械镀深入研究的方向,它是继Zn-Al合金镀层后的新型耐蚀机械镀合金层,其耐蚀性能不依赖于钝化及磷化处理^[28]。Mg的加入使得合金镀层可能超过铬酸盐处理的耐腐蚀性,合金中Mg的质量分数为7%~12%时,镀层的耐蚀性能最优。

干式机械镀Zn-Al合金镀层的研究水平远超湿式工艺,镀层完全为合金且朝着多元素、高性能方向发展;而湿式机械镀Zn-Al合金镀层停滞于混粉法研究,原料合金化的研究基本上为技术空白。因此,以

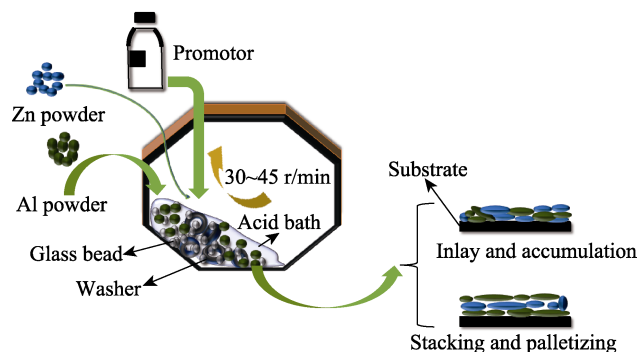


图1 湿式机械镀锌铝合金镀层的制备
Fig.1 Preparation of wet mechanical Zn-Al alloy coating

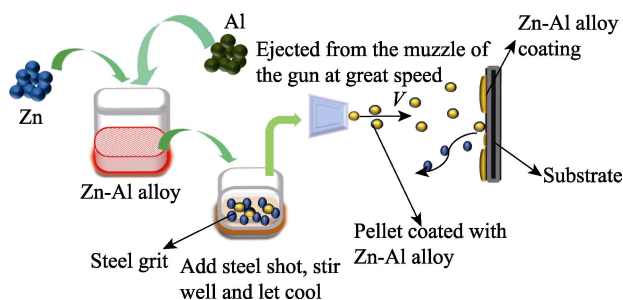


图 2 干式机械镀锌铝合金镀层的制备

Fig.2 Preparation of dry mechanical Zn-Al alloy coating

合金粉为原料的探索研究是湿式机械镀 Zn-Al 合金层的发展方向。

1.2 Zn-Sn 镀层

Zn-Sn 镀层耐盐水和含盐蒸汽腐蚀的性能较优, 在海洋性腐蚀环境中的服役效果尤为突出, 机械镀 Zn-25%Sn 镀层在澳洲及部分临海国家研究成熟并已应用^[29]。湿式机械镀 Zn-Sn 镀层原料为粒径细小的锌粉和锡粉, 现有方法有携带沉积和还原沉积 2 种。携带沉积法原料为大粒径锡粉, 制备镀层时通过裹挟的方式将少量金属粉携带至基体表面, 并吸附沉积成层, 但锡粉利用率低, 镀层致密性低, 且表面粗糙, 镀层表面质量较差。张乐等^[30]提出以锡为先导沉积金属, 通过锡粉的吸附沉积可以形成树枝状的 Sn, 连接锌粉颗粒并提供附着点, 促进镀层形成, 该观点被普遍认同且具有一定的指导意义。还原沉积法的湿式机械镀工艺为: 施镀过程中不直接添加锡粉, 而是加入含亚锡离子的盐类, 其中亚锡离子镀敷时发生 Sn^{2+} 还原反应, 形成金属 Sn, 而树枝状的金属 Sn 在基体表面会粘附锌粉颗粒, 促进沉积, 由此形成 Zn-Sn 镀层。采用湿式工艺法, 锌粉主要是以吸附沉积为主, 而 Sn^{2+} 主要是发生还原反应再沉积在基体上, 并通过这种方式形成镀层的基层^[31-32], 但还原沉积法镀后废液的处理较麻烦, 且会对环境造成一定污染而未被推广。干式机械镀 Zn-Sn 合金镀层比湿式工艺所得镀层更致密, 虽不及电镀所得镀层平整致密, 但机械镀镀层无氢脆, 且与其耐蚀性相当^[33]。

高含锡量的 Zn-Sn 合金层是海洋性服役设备的理想防腐镀层, 湿式工艺可采用高含锡量的合金粉来制备镀层, 但湿式机械镀 Zn-Sn 镀层的沉积机理一直没有解决, 因此探索并揭示其沉积机理将成为 Zn-Sn 合金层发展的关键, 即必须继续深入研究含锡金属粉在携带沉积和还原沉积过程中的运动状态和物化反应。

1.3 Zn-Ni 镀层

Zn-Ni 合金镀层在电镀方面的研究已趋向成熟^[34], 而机械镀 Zn-Ni 合金镀层仍处于初步探索阶段, 湿式机械镀锌-镍镀层可通过混合锌粉和非溶性氧化镍或

可溶性镍盐制备。非溶性镍源可以制得 Zn-Ni 镀层, 但锌粉与氧化镍的结合不理想, 且镀层优先腐蚀锌层的保护层, 锌层被腐蚀后镀层极易脱落。以机械镀锌为基础, 可溶性镍盐为镍源, 采用锡盐打底, 在促进剂的作用下与锌粉共同沉积, 制备的镀层较好, 既提高了金属利用率, 又能提高镀层的性能^[35]。美国专利 5587006^[36]成功研制出了机械镀 Zn-Ni 镀层的添加剂, 是一种可调节的酸性含镍添加剂, 并改进了镀层制备工艺。任君合等^[37]在这种工艺方法的基础上, 采用硫酸铜和活化剂(无机酸)以提高金属粉末的结合效果, 所得镀层性能比纯锌镀层有所提高, 尤其是耐盐雾腐蚀和耐电化学腐蚀性能明显提高。

Zn-Ni 合金镀层的制备工艺仍需进一步探索, 需进一步总结沉积机理、完善其工艺及质量控制方法以形成完整的机械镀 Zn-Ni 合金层标准, 以期促进 Zn-Ni 合金层的产业化应用。

1.4 Zn-Mn 镀层

锌-锰合金具有优异的力学性能^[38], 但以此为原料的机械镀试验甚少。Zn-Mn 镀层是以机械镀 Zn-Al 和机械镀锌的工艺为基础拓展而出的, 常用氧化锡和亚锡盐作沉积促进剂。于萍等^[39]在同步加入粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右 Zn、Mn 粉的同时, 适当调整机械镀 Zn-Al 和机械镀锌的工艺参数, 总结出机械镀 Zn-Mn 沉积工艺, 并在此基础上延伸出 Zn-Al-Mn 复合镀层, 铝的加入极大地提高了镀层的耐蚀性能(Zn-Al-Mn 合金镀层的耐蚀性能是纯锌镀层的数十倍以上)。

Zn-Mn 合金层的制备工艺需要创新, 现阶段对成体系的组分设计研究并不明确, 还未形成完整的制备工艺。亟需转变以依赖混粉法制备复合镀层为主的研究, 向着镀层合金化方向发展, 凭借机械镀合金层的研究与应用才能更好地推广机械镀工艺。

1.5 Zn-Cr 镀层

铬镀层硬度高、耐磨、耐蚀, 并能长期保持表面光亮, 广泛地应用于机械零部件的耐磨和耐蚀涂层^[40]。El-Sharif 等^[41]在研究电镀铬镀层中铬的含量与镀层耐腐蚀性能之间的关系时, 提出镀层铬的质量分数为 4%~6%时, 镀层表现出的耐蚀性最好。在机械镀技术领域, 尚未有明确的研究数据表明铬含量与镀层性能之间的相关性, 而且对镀层制备工艺也未见详细研究。现有的文献只是依照机械镀 Zn-Mn 与 Zn-Al 镀层的工艺制备流程, 如王蕾蕾等^[42]在参照机械镀锌的基础上利用闪镀铜的方法来增加了基层的结合强度, 添加铬粉获得 Zn-Cr 及 Zn-Al-Cr(Cr^{3+})镀层, 并将 2 种镀层的耐盐雾腐蚀性能作简单比较。

Zn-Cr 合金镀层具有上述优良性能, 但机械镀对其研究不够精细化与标准化, 即未来的研究应偏向镀层制备工程工艺参数的优化。此外, 机械镀铬合金镀

层相较于电镀层无氢脆,相较于热镀无退软化风险,在重要零部件的制造方面具有一定的发展潜力。

1.6 Zn-Cd 镀层

镉虽然有毒,但是基于其在海水腐蚀环境中的耐蚀性与锡相当^[43],所以也被研究者重视而引入机械镀领域,只是由于考虑到镉对环境的污染,机械镀镉及镉合金发展较慢。美国研究者们采用干式工艺对机械镀 Cd、Zn-Cd 和 Zn-Sn-Cd 镀层的制备流程及性能进行了改进和优化,并制定了一系列严格的相关标准^[44-46]。对于湿式工艺的研究则相对较晚,侯云波等^[47-48]对比了机械沉积 Cd 与 Zn 的结合强度、厚度及致密度,发现 Cd 和 Zn-Cd 比纯锌镀层好。对于金属粉在施镀过程中保持分散的活跃状态和连续稳定的沉积机理,目前仍未被完全揭示,且金属粉的分散情况、活跃状态和沉积能力并不能直观地测量或观察,加之施镀过程是一个动态复杂的液态环境,所以机械镀镉合金的难点是理论研究。

由于镉的物化特性,镉及镉合金镀层并不常见,一般环境下 Zn-Cd 镀层会被 Zn-Ni 或 Zn-Sn 所替代,但在航天、军工等重要领域,会继续深入研究其制备工艺和应用。

1.7 Zn-Cu 镀层

机械镀铜及其合金相关的研究较早,刘丽等^[49]利用铜粉沉淀法和析出沉淀法获得了铜镀层,其中锌、锡、铁和镀液的 pH 值会影响镀层的结构和色泽,铜镀层及其合金镀层的外观质量较好,镀层厚度均匀,结合力良好,耐蚀性能优于机械镀锌层,但单成分的铜镀层易被划伤^[50],所以单成分的铜镀层在实际应用中效果并不明显。为了改善机械镀铜的应用现状,李自飞等^[51]分析 Zn-Cu 复合镀层的组织结构,发现复合镀层由 2 种金属颗粒分层堆积而成,镀层与镀层、镀层与基体之间界面明显,无过渡层。但该复合镀层的结合力却远不如干式镀层,且干式镀层色泽可接近金色,硬度、耐磨和耐蚀性也相应提高。

由于 Zn-Cu 合金镀层外观色泽较好,是合适的装饰镀层,将来可替代纯铜镀层或电镀铜,从而拓宽应用范围。机械镀铜合金镀层不应局限于对成分或纯金属复合镀层的研究与应用,需结合不同成分铜合金的实际性能和市场效益,以性能为引导推动机械镀铜合金层的发展。

1.8 Zn-Hg 镀层

金属汞在常温下是以液态存在且有毒,对于湿式机械镀是难以实现的,所以国内基本没有 Zn-Hg 合金镀层制备的实验研究。美国研究者们采用干式机械镀工艺研制出了 Zn-Hg 合金镀层,合金层的原料基本上是 Zn-Hg 相层,且混料中存在少量的液态汞及

Zn₃Hg^[52]。原料主要是液态汞和细锌粉混合反应生成 Zn-Hg 相的合金,锌粉粒径小于 10 μm 的反应效果最优,所得原料成分越均匀,然后将合金再机械化到球形颗粒上制得喷射颗粒。研究发现,制备喷射颗粒越近乎球形,合金包覆丸与基体结合时的着力面积越小,合金层与基体结合得越致密,利于促进合金层形成。Zn-Hg 合金镀层的原料配制是研究的难点,实验表明,制备的包覆丸表层合金处于亚稳态或非平衡态,为改善镀层材料的稳定性,在实际制造中普遍认同选取碱金属为添加辅助元素。同时,研究者在解决 Zn-Hg 合金镀层的原料配制难点时发现,Sn-Hg 合金层原料中存在含汞量高达 80%(质量分数)的平衡相,从而拓展制造 Sn-Hg 合金层。首先,制备 Sn-Hg 合金层原料难点是保证混料在丸粒上的润湿程度,目前细石墨粉或二硫化钼与锌粉混合物是改善混料在丸粒上润湿程度的有效途径^[53]。其次,促进层可提高镀层的稳定性和均匀性,所以在镀层镀敷时常采用打铜底或锡底(特殊镀层还可用钠)的方式促进镀层形成。最后,出于环保考虑,需采用吸气剂吸收金属蒸汽、杂质气体及水蒸气^[54-55],并且在机械镀含 Hg 合金层的工艺优化过程中发现,提高颗粒圆球度是减少暴露汞蒸汽的有效措施。

因此,低汞合金是干式机械镀 Zn-Hg 合金层的发展趋势,而湿式机械镀 Zn-Hg 合金层的研究则任重道远,可将制备常温下稳定的 Zn-Hg 合金系列的粉末材料作为突破点,故接下来的研究重心是原料合金粉的研发与湿式工艺的结合。

1.9 Zn-RE 镀层

稀土元素 RE (Ce、La) 具有较强的化学亲和力,活性极强。在机械镀镀敷过程中,添加稀土能改变金属粉末的沉积方式,金属粉的沉积由点状向面状转变,使金属颗粒在镀层中均匀分布,形成比较均匀的镀层。同时,在机械镀锌过程中加入稀土能提高金属颗粒的有效利用率^[56]。研究发现,Zn-RE 镀层中稀土的质量分数在 2% 时性能最好,镀敷工艺与机械镀锌和 Zn-Al 相似,而机械镀 Zn-RE-Al 中稀土的质量分数在 1% 时性能最佳^[57]。常发等^[58]将 Zn-RE 复合镀层与纯锌层对比,经表征分析得出,复合镀层的物化性能较纯锌层好,但并未进行深入研究稀土在镀层多元化中的作用,所以对稀土元素改善金属粉活性的探索将有助于揭示湿式机械镀沉积机理的微观特征。

稀土元素的物化性能优良,在机械镀合金层的复合化和多元发展过程中存在巨大潜力,将来有希望改变机械镀的传统工艺,甚至改变对以锌基合金镀层为主的依赖。

1.10 合金化镀层

合金化镀层是指在机械镀过程中将混合粉改性

后合金化制得合金镀层, 或者在机械镀结束后, 采用热处理或其他处理方式以制得合金镀层的方法获得合金镀层。赵增典等^[59]通过球磨锌、铝粉分离出改性锌铝粉, 类似于半合金化的改性粉部分具有合金性能, 镀层致密性和结合力优于普通混粉法所得镀层。镀后热处理也是改善镀层以获得合金镀层常用的方法, Chung 等^[60]在机械镀锌完成后, 为改善机械镀镀层的实用性, 将机械镀锌层加热至 $(340 \pm 10)^\circ\text{C}$ 保温 15~30 min, 检测发现, 经热处理的镀层腐蚀电流密度低, 其耐腐蚀性能更优。因为热处理时, 靠近基体的锌层会发生扩散, 基体中的 Fe 原子与 Zn 原子互相扩散, 形成 Fe-Zn 合金层, 专利 9885103^[61]通过实例专门表述这种方法。

干式机械镀合金层的研究深度、工艺稳定性、标准体系和应用在国际处于领先水平, 因此干式机械镀合金层发展较成熟。湿式工艺则局限于混粉法制备复合镀层, 虽然研究范围广、种类多、制备工艺成熟, 但总体上没有形成标准化工艺, 包括制备技术路线杂乱、活化剂稳定性不足、镀层形成机理尚不成熟等。相对于合金粉法更是研究甚少, 这是将来机械镀合金层需要填补的空缺, 唯有不断优化, 完善机械镀合金镀层的理论研究与实验基础, 才能推动其在防腐领域的长足发展。

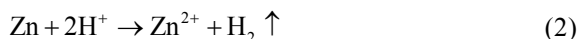
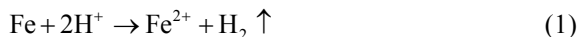
2 机械镀合金层形成机理

2.1 湿式镀层形成机理

湿式机械镀的镀层形成时未发生结晶行为, 由金属微粒直接参与形层, 是一种无结晶过程^[62]。其镀层成层机理可从 4 个角度阐述: 第一, 镀层与基体之间的结合依靠分子间作用力, 结合的强度主要受机械碰撞产生的冲击能转化为结合能的效率及微粒在液态环境中保持表面吸附活性的能力影响, 能量转化效率越高, 粉粒活性越强, 结合得就越好。第二, 打铜底和打锡底中的铜盐和锡盐均可视为先导金属, 打底对后来镀层的形貌及厚度有极大影响, 锡底 (或铜底) 若平整光滑, 镀层的表面越平整, 且厚度均匀, 镀层与基体结合得也越好。第三, 镀层是由介质和金属粉末在搅拌冲击的作用下“冷焊”而制得的观点流行^[63], 但是如果有足够的冲击能“冷焊”, 则颗粒被镀上去与被撞击下来的几率相同, 所以这种表述显得不严谨。Ostapenko 等^[64]也对机械镀“冷焊”的解释提出了质疑。因此, 在复杂的镀液环境中, 一定存在着某种吸引力, 牵引着粒子聚集沉积。第四, 基体表面在除油除锈的过程中会造成局部腐蚀, 那些处于凹坑的地方利于粉粒沉积, 增大了镀层堆积的可能。此外, 湿式机械镀是一个酸性、具有众多活跃离子的环境, 在基体与粉粒, 粉粒与粉粒之间存在离子作用, 使得一定大小的微粒互相吸引, 并团聚沉积在一起。在活

性剂及沉积促进剂的作用下, 金属粉末持续、稳定地附着于基层上, 逐步堆积、镶嵌等形成镀层。在机械镀的过程中, 随着搅拌时间的增长, 镀液温度也在升高, 在稍高于室温温度下, 可能存在一种携带摩擦粘附, 从而有助于粉粒沉积。

随着研究的深入, 当前普遍认同的镀层吸附沉积机理以镀锌层为例可概述为: 酸性镀液中钢材基体和锌粉均会发生置换反应, 生成相应的 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} , 在加入先导沉积剂亚锡盐后, 基体和锌粉会将 Sn^{2+} 还原成金属锡。此时, 镀液中还进行着反应式 (1) 和 (2), 使得镀液中的 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 增多, 因为锌的负电性比铁强, 所以 Zn^{2+} 更易产生。基体表面多余的负电荷除了吸引 H^+ , 也会吸引 Zn^{2+} , 发生反应式 (3), 而且随着 Sn^{2+} 还原成金属锡的同时, 树枝晶状的锡还会携带锌粉和锡在基体表面共同沉积来建立基层。在镀层增厚阶段, 反应式 (2) 仍在进行, 大量的 H_2 呈气泡析出, 部分吸附于锌粉表面, 减缓反应速度, 此外表面活性物质也会减缓反应速度。锌粉颗粒很小, 其表面能比工件的大得多, 活性也足够强, 所以锌粉的化学反应性和吸附能力更强, 容易受库伦力吸引, 进而促使反应式 (3) 发生, 并吸引锌粉吸附沉积。在基层建立和镀层增厚的过程中, 锌粉颗粒存在搭接镶嵌行为, 镀桶内的冲击介质会对吸附沉积于基体上的锌粉颗粒起到冲击和碰撞的作用, 促使镀层平整化和致密化, 从而形成镀层。因此, 湿式机械镀镀层是由金属粉受分子间作用力、库伦力和冲击力等作用, 并伴随化学反应而形成的, 这是一个复杂的动态过程^[65]。



机械镀沉积机理研究虽未被完全揭示, 但可在现有研究的基础上借助模拟软件共同探索, 如可采用离散元分析方法对机械镀过程中的动态过程和理论基础建立关联, 直观的模拟结果和实验效果的结合将是解释机械镀沉积机理的可行方向。

2.2 干式镀层形成机理

干式机械镀主要是依靠机械运动产生的能量转化为镀层的结合力, 由于采用的喷射颗粒接近球形, 喷射后的着力点很小, 而欲镀金属或合金是包覆在球形颗粒表面的, 在真空环境或者惰性气体保护下, 高速的冲击介质携带镀料撞击工件, 在颗粒与工件表面接触的瞬间, 巨大的动能转化成机械能, 使镀层在基体上结合牢固。干式镀层的形成过程中, 常在施镀前打铜底以增强镀层结合力, 塑韧性优异的预镀层为合金镀层的基层提供附着面, 在镀层基层建立后, 合金包覆丸持续稳定地冲击于基层。待冲击介质脱离合金层后, 完成镀层的增厚, 增厚的同时镀层受冲击力不断地致密化和平整化。由于冲击的频率和冲击力易于

调控,所以制备的镀层均匀性好,且组织致密。由于冲击能较大,镀层内部可能存在残余应力,后续热处理是改善干式镀层的必要措施。在后续热处理时,镀层会再次得到强化^[66],释放由冲击产生的能量,使镀层稳定,并产生一定的烧结效果^[67]。在施镀过程中,基体表面发生局部的“小冶金结合”是必然的,所以最终形成的合金镀层可能会出现几个不同的相层,镀层与基体或镀层内部依靠这种类似冶金结合的方式增强了合金层的结合能力。

3 合金镀层防腐机理

合金镀层的研究一般都是为了提高镀层的耐蚀性或耐磨性,机械镀合金镀层稳定致密,具有良好的物理和电化学防腐能力。物理防腐机制主要归纳为下列 2 类:其一,合金层片或颗粒在镀层中呈片层结构与颗粒层层叠加、交错排列分布等,使 H_2O 、 O_2 和其他腐蚀介质的侵蚀路径显著延长,在镀层内部形成狭窄漫长的屏蔽结构(如图 3 所示)。如文献[47]中所提出的,片状结构金属粉末形成的镀层耐腐蚀性明显优于球状金属粉末形成的镀层,片状层的加入对腐蚀介质有较好的屏蔽作用,降低了腐蚀介质对镀层的渗透^[68],片状堆叠结构相比球状更紧实,因为球状颗粒之间存在无法填充的空隙。其二,合金层受侵蚀后,可形成致密氧化膜,有的合金层之间还会产生高度复杂的腐蚀产物,从而形成高度密封的镀层(如图 4 所示)。这些屏蔽结构会阻挡或延缓腐蚀,从而保护基体不受侵蚀或延缓侵蚀。Takeaki 等^[28]关于锌铝合金及锌铝镁合金的研究中指出的屏蔽形式正是如此,其中 Zn-Al-Mg 合金镀层在中性盐雾试验出现红锈的时间长达 3 000 h,发现具有优异密封性能的铝能与镁

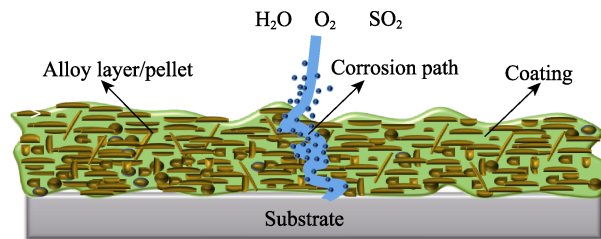


图 3 腐蚀路径
Fig.3 Corrosion path

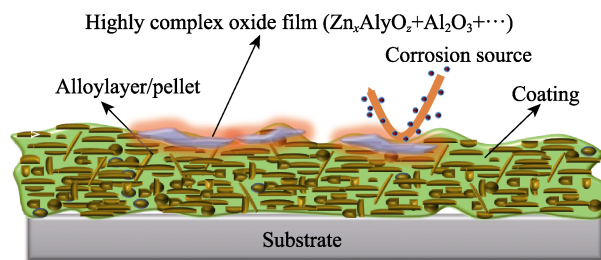


图 4 镀层防腐示意图
Fig. 4 Schematic diagram of coating anticorrosion

产生共同作用,且互相结合来阻止洗脱锌。电化学防腐机制是,镀层在腐蚀环境中会产生电化学腐蚀,而合金镀层能使腐蚀电位正移,极化电阻增大,降低腐蚀电流密度,从而达到牺牲阳极来保护阴极的效果。

4 镀层性能的研究方法

由于国内外并无相关以合金粉为原料,并采用湿式机械镀方法制备合金镀层的工艺,因此对镀层的性能研究方法可借鉴较为成熟的机械镀锌层或金属涂镀层有关标准。待湿式合金镀层发展至一定程度,可进一步制定详细的规范性方法和内容,干式机镀层也可执行已有的镀层分析方法。主要内容见表 1^[69-93]。

表 1 镀层研究方法的相关标准
Tab.1 Relevant standards for plating study methods

research contents	Standard number	Standard Name
Appearance quality of coating	JB/T 8928—1999	Coatings of Zinc Mechanically Deposited on Iron and Steel Articles
	ASTM B695: 2004(2009)	Technical Specification for Mechanical Deposition of Zinc Plating on Steel
	GB/T 26106—2010	Mechanically Deposited Coatings of Zinc—Specification and Test Methods
	GB/T 1839—2008	Steel Products Galvanized Layer Quality Test Method
Coating Thickness	GB/T 12334—2001	Metallic and Other Inorganic Coatings—Definitions and Conventions Concerning The Measurement of Thickness
	GB/T 4956—2003	non-Magnetic Coatings on Magnetic Substrates Measurement of Coating Thickness Magnetic Method
	GB/T 6463—2005	Metallic and Other Inorganic Coatings—Review of Methods of Measurement of Thickness
	GB/T 6462—2005	Metallic and Oxide Coatings-Measurement of Coating Thickness -Microscopical Method
	GB/T 4955—2005	Metallic Coatings—Measurement of Coating Thickness—Coulometric Method by Anodic Dissolution

续表 1

research contents	Standard number	Standard Name
Bond strength test	GB/T 5270—2005	Electrodeposited and Chemically Deposited Coatings Revises of Methods Available for Testing Adhesion
	GB/T 17720—1999	Metallic Coatings—Review of Porosity Tests
Porosity test	GB/T 17721—1999	Metallic Coatings—Porosity Tests—Ferroxyl Test
	GB/T 18179—2000	Metallic Coatings—Porosity Tests—Humid Sulfur (Flowers of Sulfur) Test
	GB/T 19351—2003	Metallic Coating—Determination of Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates—Nitric Acid Vapour Test
Corrosion resistance test	GB/T 6461—2002	Methods for Corrosion Testing of Metallic and Other Inorganic Coatings on Metallic Substrates-Rating of Test Specimens and Manufactured Articles Subjected to Corrosion Tests
	GB/T 6465—2008	Metallic and Other Non-Organic Coatings—Corrodkote Corrosion Test (CORR test)
	GB/T 11377—2005	Metallic and Other Inorganic Coatings—Genenal Rules for Corrosion Tests Applicable for Storage Conditions
	GB/T 9789—2008	Metallic and Other Non-Organic Coatings—Sulfur Dioxide Test with General Condensation of Moisture
	GB/T 14165—2008	Corrosion of Metals and Alloys—Atmospheric Corrosion Testing—General Requirements for Field Tests
	GB/T 14293—1998	Corrosion Tests in Artificial Atmospheres—General Requirement
	GB/T 10125—2012	Corrosion Tests in Artificial Atmospheres—Salt Spray Tests
	JB/T 6073—1992	Laboratory Total Immersion Corrosion Test for Metal Coverings
Hardness indentation test	GB/T 21838.4—2008	Metallic Materials—Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters—Part 4: Test Method for Metallic and Non-Metallic Coatings
Hydrogen embrittlement performance test	GB/T 26107—2010	Metallic and Other Inorganic Coatings—Test for Residual Embrittlement in Both Metallic-Coated and Uncoated Externally-Threaded Articles and Rods—Inclined Wedge Method
	HB 5067.1—2005	Test Methods for Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating Processes—Part 1: Methanical Method

5 合金镀层的研究展望

5.1 活化与沉积稳定性

合金粉制备机械镀合金层防腐材料，综合了合金镀层优异的耐蚀性能与其独特的制备工艺。干式机械镀合金层的研究和应用均较为成熟，而对于湿式机械镀来说，在施镀过程中合金粉很难保持分散的活跃状态和连续稳定的沉积，且合金粉的分散情况、活跃状态和沉积能力对合金镀层的性能起决定性作用。当前，分散活化合合金粉可行的方案是利用强酸、强碱或者氟化物打开合金粉表面的氧化膜，活化剂与氧化膜的反应程度、粒子分散有活性并保持一段时间以及沉积促进剂的优选均为研究深入的难点。这是机械合金层在防腐材料中没有发挥其真正优异的性能的原因，并且现在的活化与沉积配方还处于不断探索中，不能应用于大规模生产的防腐材料。因此，如何实现合金粉活化剂、沉积促进剂的稳定性，将成为研究者下一步着力研究的目标。

5.2 绿色与复合化

目前的金属防腐材料中，有机涂料、金属镀层占据主要地位，绿色节能、发展环保型防腐材料是国家和社会坚持可持续发展的科学倡导，以及对环境保护的高标准和高要求，优化防腐材料产品性能和制备工艺成为当今防腐材料发展的趋势。相比于热浸镀和干式机械镀合金镀层，湿式机械镀合金镀层无需高温熔炼便可在室温下完成制备，且制备过程中不产生污染排放，是绿色环保工艺。除此之外，许多非金属材料也具有优良的防腐能力，如石墨烯、陶瓷等，这类材料优异的物化性能与合金粉耐蚀性的结合是值得研究者深入研究的方向，开发复合型合金镀层，促进机械镀合金镀层朝着复合化发展。因此，绿色环保、高耐蚀复合型机械镀合金镀层，在未来防腐领域具有非常广阔的发展前景。

5.3 产业标准化

机械镀合金镀层作为一种优良防腐层，在防腐领域正处于研究与规模应用并举阶段，亟需制定完整的

标准体系,促进机械镀合金层的研究成果产业化。干式机械镀合金层在美国等发达国家已经具备标准化体系,所以依据湿式机械镀合金层在防腐领域的研究进展,其标准化以几个方面为主:针对防腐材料应用领域中合金层制备方法的基本标准,有混粉法与合金粉法;合金镀层中合金粉各元素含量标准,这是影响复合镀层性能的重要因素,制定合理的合金元素添加量标准极其重要,如某元素对应高耐蚀性的最优区间;合金粉活化与沉积效果的标准,如合金粉活化后的分散度、沉积稳定性等;机械镀合金镀层的制备工艺标准,如制备过程中试剂用量、设备参数、制备方法、废物处理等;镀层性能评价标准,如表面粗糙度、光亮度、结合强度、致密度、电化学性能等。因此,加快制定产业化标准,突出机械镀合金层在防腐领域的优势,是提升机械镀在市场上影响力和竞争力的必要举措。

6 结语

综上所述,机械镀合金层具有优良的综合性能,在防腐领域的发展势头较好,可促进我国新型防腐材料的多样化发展。机械镀合金镀层有较好的研究前景,但合金镀层的制备标准化仍需进一步深入研究,工作的重难点在提高合金粉活化与沉积稳定性,促进合金镀层持续稳定成层,以指导新型防腐镀层的开发。随着研究的进一步深入,实验与理论相结合,机械镀合金镀层有望推向市场,将被广泛应用。

参考文献:

- [1] 王胜民,何明奕,赵晓军.机械镀锌技术基础[M].北京:机械工业出版社,2013.
WANG Sheng-min, HE Ming-yi, ZHAO Xiao-jun. Fundamentals of Mechanical Galvanizing[M]. Beijing: China Machine Press, 2013.
- [2] 刘琳丽,季雨婷,杜明明,等.机械镀的研究现状[J].南方农机,2018,49(3):157.
LIU Lin-li, JI Yu-ting, DU Ming-ming, et al. Research Status of Mechanical Plating[J]. China Southern Agricultural Machinery, 2018, 49(3): 157.
- [3] 徐旭仲,赵丹,万德成,等.钢铁表面化学镀的研究进展[J].电镀与精饰,2016,38(3):27-32.
XU Xu-zhong, ZHAO Dan, WAN De-cheng, et al. Research Development of Surface Electroless Plating for Steel[J]. Plating & Finishing, 2016, 38(3): 27-32.
- [4] 何明奕,王胜民,谭蓉.机械镀国内外发展现状[J].机械工人,2005(1):51-53.
HE Ming-yi, WANG Sheng-min, TAN Rong. Development Status of Mechanical Plating at Home and Abroad[J]. MW Metal Forming, 2005(1): 51-53.
- [5] 张俊,王胜民,熊业军,等.51CrV4蝶形弹簧的机械镀锌工艺[J].材料热处理学报,2019,40(12):150-158.
ZHANG Jun, WANG Sheng-min, XIONG Ye-jun, et al. Mechanical Galvanizing Process of 51CrV4 Butterfly Spring[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(12): 150-158.
- [6] 王建强,王胜民,刘华伟,等.加热温度对机械镀锌渗层组织性能的影响[J].材料热处理学报,2018,39(2):125-131.
WANG Jian-qiang, WANG Sheng-min, LIU Hua-wei, et al. Effect of Heating Temperature on Microstructure and Property of Mechanical Galvanized Diffusion Layer[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(2): 125-131.
- [7] 邵珠恒.湿法超声机械镀锌—铝—稀土实验研究[D].淄博:山东理工大学,2017.
SHAO Zhu-heng. Experimental Study of Wet-Process Mechanical Zinc-Al-Rare Earth Coating Based on Ultrasonic[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2017.
- [8] 赵庆虚,王胜民,赵晓军,等.机械镀Zn-Al合金镀层的耐腐蚀性能研究[J].材料科学与工艺,2023,31(1):27-34.
ZHAO Qing-xu, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, et al. Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Coating Deposited by Mechanical Coating[J]. Materials Science and Technology, 2023, 31(1): 27-34.
- [9] 张俊,王胜民,赵晓军.机械镀Zn-Ti复合镀层的组织及性能[J].材料保护,2021,54(1):94-99.
ZHANG Jun, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun. Microstructure and Performance of Mechanically Plated Zn-Ti Composite Coating[J]. Materials Protection, 2021, 54(1): 94-99.
- [10] 王胜民,赵晓军,何明奕.机械镀技术的现状及发展[J].材料导报,2017,31(5):117-122.
WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, HE Ming-yi. Research Status and Development of Mechanical Plating[J]. Materials Review, 2017, 31(5): 117-122.
- [11] 李泽民.机械镀锌-石墨烯复合镀层的制备及性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2020.
LI Ze-min. Preparation and Properties of Mechanical Galvanized-Graphene Composite Coating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [12] TAKASHI F, NAOHISA O, KENJI K, et al. Projection Material for Mechanical Plating, and High-Anti-Corrosion Coating: US, 20180282875(A1)[P]. 2018-10-04.
- [13] YASUI M, ENOMOTO K, USAMI H. Surface Modification for Cast Iron by Means of Tin Coating[J]. The Proceedings of Mechanical Engineering Congress Japan, 2020(1): S11508.
- [14] 徐秀清,杜小英,索涛,等.热浸铝镀层在氯化铵环境中的腐蚀行为研究[J].表面技术,2019,48(5):16-20.
XU Xiu-qing, DU Xiao-ying, SUO Tao, et al. Corrosion Behavior of Hot-Dipped Aluminum Coating in Ammonium Chloride Environment[J]. Surface Technology, 2019,

- 48(5): 16-20.
- [15] 程玉杰, 李慧蓉, 王哲, 等. 热浸镀 Zn-Al 合金镀层的研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 144-148.
CHENG Yu-jie, LI Hui-rong, WANG Zhe, et al. Development of Hot-Dip Galvanized Coating on Steel Surface[J]. Materials Protection, 2019, 52(8): 144-148.
- [16] WANG Hai-bo, WANG Yan-ling, REN Bao-yi, et al. Study on Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Coated with Zeolitic Imidazolate Framework-67 Film in 3.5 WT.% NaCl Solution[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(2): 1043-1050.
- [17] 李继锋, 裴和中, 王胜民, 等. 机械镀锌基合金的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2015, 48(5): 31-34.
LI Ji-feng, PEI He-zhong, WANG Sheng-min, et al. Current Status and Prospect of Mechanically Plated Zinc-Based Alloy Coatings[J]. Materials Protection, 2015, 48(5): 31-34.
- [18] 赖春根, 何明奕. 机械镀铝锌合金层的性能研究[J]. 云南冶金, 2004, 33(2): 50-53.
LAI Chun-gen, HE Ming-yi. Performances of Mechanical Galvanized Aluminum Zinc Alloy Surface[J]. Yunnan Metallurgy, 2004, 33(2): 50-53.
- [19] 芮雄壮. 机械镀 Zn-Al 合金工艺原理及无结晶形层研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
RUI Xiong-zhuang. Study on Process Principle and Amorphous Layer of Mechanical Zn-Al Alloy Plating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [20] 王胜民, 何明奕, 章全奎. 机械镀锌-铝复合镀层的结构分析[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(11): 5-7.
WANG Sheng-min, HE Ming-yi, ZHANG Quan-kui. Structure Analysis of Mechanical Plated Zn-Al Composite Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(11): 5-7.
- [21] 徐明玉, 牛宗伟, 李明哲. 湿法超声机械镀锌-铝层的性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(9): 366-368.
XU Ming-yu, NIU Zong-wei, LI Ming-zhe. Study on Zinc-Aluminum Coatings Obtained by Ultrasonic-Based Wet Mechanical Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(9): 366-368.
- [22] 赵宗祥, 李健. 湿法超声波机械镀 Zn、Zn-5%Al 及 Al 层的形貌与耐蚀性研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(3): 47-49.
ZHAO Zong-xiang, LI Jian. Investigation on the Morphology and Corrosion Resistance of Zn Coating, Zn-5%Al Coating and Al Coating Prepared by Ultrasonic-Based Wet Mechanical Plating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 38(3): 47-49.
- [23] BARTLETT I, LONG E, ROWAN A, et al. Mechanical Plating of Zinc Alloys: US20020182337[P]. 2002-12-05.
- [24] CLAYTON E T. Mechanical Plating Process: US42029-15[P]. 1980-05-13.
- [25] OMORI S, WATANABE M, OBOSHI F. Blast Material for Mechanical Plating and Continuous Mechanical Plating Using the Same: US4714622[P]. 1987-12-22.
- [26] WATANABE M, NAGANO Y, SHIMOYAMA H, et al. Method of Making Ejection Powder for Mechanical Plating: US5547488[P]. 1996-08-20.
- [27] NAGASAKI T, SHIGETOSHI M. Shot Material for Mechanical Plating, and High Corrosion Resistant Coating Using Same: US20060263622[P]. 2006-11-23.
- [28] FUJIWARA T, OKAMOTO N, KIMURA K, et al. Projection Material for Mechanical Plating and High corrosion-Resistant Coating: US20180282875[P]. 2018-10-04.
- [29] Council of Standards Australia. Self-Drilling Screws for the Building and Construction Industries Part 2: Corrosion Resistance Requirements: AS3566.2-2002[P]. 2002-02-28.
- [30] 张乐, 何业东. 机械镀锌中先导金属锡的沉积与作用[J]. 材料保护, 2009, 42(5): 1-3.
ZHANG Le, HE Ye-dong. Deposition of Tin as a Driving Metal and Its Effect on Mechanical Plating of Zinc[J]. Materials Protection, 2009, 42(5): 1-3.
- [31] 赵晓军, 何明奕, 袁训华, 等. 机械镀 Zn-Sn 合金镀层结构及形成原理分析[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(S1): 144-149.
ZHAO Xiao-jun, HE Ming-yi, YUAN Xun-hua, et al. Structure and Forming Process Analysis of Mechanically Deposited Zinc-Tin Alloy Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(S1): 144-149.
- [32] 何明奕, 赵晓军, 王胜民, 等. 机械镀 Zn-Sn 合金镀层锡还原沉积法工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2014, 22(4): 36-40.
HE Ming-yi, ZHAO Xiao-jun, WANG Sheng-min, et al. Mechanically Deposited Zinc-Tin Alloy Coating Using Tin Reducing Deposition Process[J]. Materials Science and Technology, 2014, 22(4): 36-40.
- [33] STOPIC M, FRIEDRICH B. Electrodeposition, Characterization and Corrosion Investigations of Galvanic Tin-Zinc Layers from Pyrophosphate Baths[J]. Vojnotehnicki Glasnik, 2016, 64(3): 649-669.
- [34] FENG Zhong-bao, REN Li-li, ZHANG Jin-qiu, et al. Effect of Additives on the Corrosion Mechanism of Nanocrystalline Zinc-Nickel Alloys in an Alkaline Bath[J]. RSC Advances, 2016, 6(91): 88469-88485.
- [35] 王胜民, 史庆南, 赵晓军, 等. 机械镀锌-镍复合镀层分析[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 37-39.
WANG Sheng-min, SHI Qing-nan, ZHAO Xiao-jun, et al. Composition and Corrosion Resistance of Mechanically Deposited Zn-Ni Coatings[J]. Materials Protection, 2009, 42(1): 37-39.
- [36] MARJORIE H S, KIM B G. Composition and Process for Mechanical Plating of Nickel-Containing Coatings on Metal Substrates: US, 5587006[P]. 1996-12-24.
- [37] 任君合, 王蕾蕾, 刘兵, 等. 机械镀锌-镍合金工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2005, 25(5): 28-29.
REN Jun-he, WANG Lei-lei, LIU Bing, et al. A Research on Zn-Ni Alloy Mechanical Plating[J]. Electroplating &

- Pollution Control, 2005, 25(5): 28-29.
- [38] LI Xiao-wei, XU Liang, XU Chao, et al. Zinc-Aluminum-Copper-Manganese Alloy with Improved Mechanical Properties: CN, 2014101902718[P]. 2014-05-07.
- [39] 于萍, 王蕾蕾, 刘兵, 等. 机械镀锌-锰、锌-铝-锰合金工艺及镀层的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2005, 38(10): 62-63.
- YU Ping, WANG Lei-lei, LIU Bing, et al. Mechanical Plating Technology and Corrosion Resistance of Zinc-Manganese, Zinc-Aluminum-Manganese Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2005, 38(10): 62-63.
- [40] MEHDIPOUR N, REZAEI M, MAHIDASHTI Z. Influence of Glycine Additive on Corrosion and Wear Performance of Electroplated Trivalent Chromium Coating[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(4): 544-554.
- [41] EL-SHARIF M R, SU Y J, CHISHOLM C U, et al. Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc-Chromium Alloy Coatings[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5/6/7/8): 1259-1265.
- [42] 王蕾蕾, 肖克峰, 于萍. 机械镀 Zn-Cr 及 Zn-Al-Cr 合金工艺及耐蚀性[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(4): 20-22.
- WANG Lei-lei, XIAO Ke-feng, YU Ping. Mechanical Plating Technology and Corrosion Resistance of Zn-Cr and Zn-Al-Cr Alloys[J]. Plating & Finishing, 2007, 29(4): 20-22.
- [43] BEHERA P, LEE Li-sa, RAJAGOPALAN S K, et al. Friction Transitions and Connections to Third Bodies for a Cd Coating on Steel Substrate[J]. Friction, 2020, 8(4): 784-801.
- [44] ASTM B696-00, Standard Specification for Coatings of Cadmium Mechanically Deposited[S].
- [45] ASTM B816-00, Standard Specification for Coatings of Cadmium-Zinc Mechanically Deposited[S].
- [46] SAE AMS-C-81562, Coatings, Cadmium, Tin-Cadmium and Zinc (Mechanically Deposited)[S].
- [47] 侯云波, 王胜民, 赵晓军, 等. 机械沉积 Cd 镀层的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 218-223.
- HOU Yun-bo, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, et al. Preparation and Properties of Mechanically Deposited Cd Coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 218-223.
- [48] 侯云波. 机械沉积镉镀层的制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- HOU Yun-bo. Preparation and Properties of Mechanically Deposited Cadmium Coating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [49] 刘丽, 何明奕. 机械镀铜的工艺研究[J]. 材料保护, 2000, 33(12): 29-30.
- LIU Li, HE Ming-yi. Mechanical Copper Plating of Iron and Steel[J]. Materials Protection, 2000, 33(12): 29-30.
- [50] 于萍, 王蕾蕾, 主沉浮, 等. 机械镀铜及铜合金工艺及其耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(6): 7-9.
- YU Ping, WANG Lei-lei, ZHU Chen-fu, et al. Study on Corrosion Resistance and Processes of Mechanical Plating of Copper and Copper Alloy[J]. Plating and Finishing, 2005, 27(6): 7-9.
- [51] 李自飞, 王胜民, 李继锋, 等. 机械镀 Zn-Cu 复合镀层的组织结构[J]. 金属热处理, 2018, 43(8): 68-71.
- LI Zi-fei, WANG Sheng-min, LI Ji-feng, et al. Microstructure of Mechanically Deposited Zn-Cu Composite Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2018, 43(8): 68-71.
- [52] DANIEL J G, HOMER I L. Mechanical Plated Pellets and Method of Manufacturer: US, 2011/0250455(A1)[P]. 2010-4-9.
- [53] CLAYTON E T. Metal Coating on Non-Metal Body by Tumbling: US3093501[P]. 1963-06-11.
- [54] FRANCO R J, BERKOWITZ B J, KAUL B K. Low Temperature Heat Pipe Employing a Hydrogen Getter: US4586561[P]. 1986-05-06.
- [55] BOFFITO C, CORAZZA A, TOMINETTI S. Nonevaporable Getter Alloys: US5961750[P]. 1999-10-05.
- [56] 王胜民, 何明奕, 赵晓军, 等. 机械镀 Zn-RE 复合镀层的结构[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 137-141.
- WANG Sheng-min, HE Ming-yi, ZHAO Xiao-jun, et al. Structure of Mechanically Deposited Zn-RE Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(1): 137-141.
- [57] 赵霞. 锌基一稀土合金机械镀无结晶形层机理及工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- ZHAO Xia. Study on Mechanism and Process of Amorphous Layer of Mechanical Plating on Zinc-Based Rare Earth Alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [58] 常发, 彭增华, 何明奕, 等. 机械镀 Zn-2%RE-Al 复合镀层的性能[J]. 钢铁研究, 2011, 39(2): 33-37.
- CHANG Fa, PENG Zeng-hua, HE Ming-yi, et al. Performance of Mechanical Coating Zn-2% RE-Al[J]. Research on Iron and Steel, 2011, 39(2): 33-37.
- [59] 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.
- ZHAO Zeng-dian, YU Xian-jin, DING Jin-cheng, et al. Appearance and Corrosion Resistance of the Mechanical Plated Zn and Zn-Al Coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(8): 21-24.
- [60] CHUNG P, ESFAHANI M, WANG J, et al. Effects of Heat Treatment on Microstructure Evolution and Corrosion Performance of Mechanically Plated Zinc Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 377(C): 124916.
- [61] COOK P C, COOK S N, MURRAY M T. Alloy Coated Workpieces: US9885103[P]. 2018-02-06.
- [62] 章全奎. 金属微粉无结晶形成镀层机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- ZHANG Quan-kui. Study on the Mechanism of Coating Formation of Metal Micropowder without Crystallization[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2005.
- [63] STEPHEN D. Mechanically Applied Zinc Coatings[J].

- Products Finishing, 1989, 53(7): 90-94.
- [64] OSTAPENKO G, KHRAMOVA Y. On Mechanism of Mechanical Zinc Plating on Steel[C]//207th Meeting of The Electrochemical Society. Quebec: [s. n.], 2005.
- [65] 王胜民. 机械镀锌无结晶形层的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- WANG Sheng-min. Study on Amorphous Layer of Mechanical Zinc Plating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.
- [66] CHUNG P P, JAMES W, YVONNE D. Deposition Processes and Properties of Coatings on Steel Fasteners—A review[J]. Friction, 2019(5): 389-416.
- [67] YASHIMA Y, HA Chen zhen, WANG Ya-hong. Method of Forming a Metallic Coating Layer Utilizing Media Having High Energy: US5529237[P]. 1996-06-25.
- [68] LU Jie. Appearance of The Mechanical Plating Formed by Zn-Al Compounding Flake Powders and Its Anti-Corrosion[C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Multifunctional Materials and Structures. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [69] JB/T 8928—1999, 钢铁制件机械镀锌[S].
- JB/T 8928—1999, Coatings of Zinc Mechanically Deposited on Iron and Steel Articles[S].
- [70] ASTM B695: 2004(2009), Technical Specification for Mechanical Deposition of Zinc Plating on Steel[S].
- [71] GB/T 26106—2010, 机械镀锌层 技术规范和试验方法[S].
- GB/T 26106—2010, Mechanically Deposited Coatings of Zinc—Specification and Test Methods[S].
- [72] GB/T 1839—2008, 钢产品镀锌层质量试验方法[S].
- GB/T 1839—2008, Steel Products Galvanized Layer Quality Test Method[S].
- [73] GB/T 12334—2001, 金属和其他非有机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则[S].
- GB/T 12334—2001, Metallic and Other Inorganic Coatings—Definitions and Conventions Concerning The Measurement of Thickness[S].
- [74] GB/T 4956—2003, 磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法[S].
- GB/T 4956—2003, non-Magnetic Coatings on Magnetic Substrates Measurement of Coating Thickness Magnetic Method[S].
- [75] GB/T 6463—2005, 金属和其他无机覆盖层厚度测量方法评述[S].
- GB/T 6463—2005, Metallic and Other Inorganic Coatings—Review of Methods of Measurement of Thickness[S].
- [76] GB/T 6462—2005, 金属和氧化物覆盖层厚度测量显微镜法[S].
- GB/T 6462—2005, Metallic and Oxide Coatings—Measurement of Coating Thickness—Microscopical Method[S].
- [77] GB/T 4955—2005, 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法[S].
- GB/T 4955—2005, Metallic Coatings—Measurement of Coating Thickness—Coulometric Method by Anodic Dissolution[S].
- [78] GB/T 5270—2005, 金属基体上的金属覆盖层电沉积和化学沉积层附着强度试验方法评述[S].
- GB/T 5270—2005, Electrodeposited and Chemically Deposited Coatings Review of Methods Available for Testing Adhesion[S].
- [79] GB/T 17720—1999, 金属覆盖层 孔隙率试验评述[S].
- GB/T 17720—1999, Metallic Coatings—Review of Porosity Tests[S].
- [80] GB/T 17721—1999, 金属覆盖层 孔隙率试验 铁试剂试验[S].
- GB/T 17721—1999, Metallic Coatings—Porosity Tests—Ferroxyl Test[S].
- [81] GB/T 18179—2000, 金属覆盖层 孔隙率试验 潮湿硫(硫华)试验[S].
- GB/T 18179—2000, Metallic Coatings—Porosity Tests—Humid Sulfur (Flowers of Sulfur) Test[S].
- [82] GB/T 19351—2003, 金属覆盖层 金属基体上金覆盖层孔隙率的测定-硝酸蒸汽试验: [S].
- GB/T 19351—2003, Metallic Coating—Determination of Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates—Nitric Acid Vapour Test[S].
- [83] GB/T 6461—2002, 金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级[S].
- GB/T 6461—2002, Methods for Corrosion Testing of Metallic and Other Inorganic Coatings on Metallic Substrates—Rating of Test Specimens and Manufactured Articles Subjected to Corrosion Tests[S].
- [84] GB/T 6465—2008, 金属和其他无机覆盖层 腐蚀膏腐蚀试验(CORR 试验)[S].
- GB/T 6465—2008, Metallic and Other Non-Organic Coatings—Corrodokote Corrosion Test(CORR test)[S].
- [85] GB/T 11377—2005, 金属和其他无机覆盖层 储存条件下腐蚀试验的一般规则[S].
- GB/T 11377—2005, Metallic and Other Inorganic Coatings—General Rules for Corrosion Tests Applicable for Storage Conditions[S].
- [86] GB/T 9789—2008, 金属和其他无机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验[S].
- GB/T 9789—2008, Metallic and Other Non-Organic Coatings—Sulfur Dioxide Test with General Condensation of Moisture[S].
- [87] GB/T 14165—2008, 金属和合金 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求[S].
- GB/T 14165—2008, Corrosion of Metals and Alloys—Atmospheric Corrosion Testing—General Requirements for Field Tests[S].
- [88] GB/T 14293—1998, 人造气氛腐蚀试验 一般要求[S].
- GB/T 14293—1998, Corrosion Tests in Artificial Atmospheres—General Requirement[S].
- [89] GB/T 10125—2012, 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验[S].
- GB/T 10125—2012, Corrosion Tests in Artificial Atmospheres—Salt Spray Tests[S].

(下转第 60 页)