镀锌防腐工艺

作者：陈 菡

近年来，随着工业的发展，环境污染不断加剧，钢铁材料的腐蚀问题越来越严重，因而材料的保护逐渐受到重视。据统计，世界上每年因腐蚀而报废的金属材料量大约为金属年产量的1／2，即使腐蚀报废的金属材料可以回收2／3，每年还是有相当于年产量10%的金属损失掉。更何况腐蚀损失的价值不能仅仅以所损失的金属的质量来计算，应包含冶炼金属时所消耗的能源。所以被腐蚀报废的金属材料的制造价值往往比金属本身价值高得多。因此，为了节约钢铁材料并保证生产的正常运行，解决好钢铁材料的防腐蚀问题，才符合我国可持续发展的战略。

目前防治钢铁材料腐蚀的有效方法有两大类：一是金属的合金化；二是金属镀层防腐法。

金属合金化是将钢铁材料制成含有特定金属元素的不锈钢，以达到提高耐腐蚀性的目的。由于这些钢种的生产工艺复杂，价格昂贵，所以它的普及性受到限制。

采用金属锌镀层防腐方法主要有热镀法、电镀法、渗镀法、热喷涂法，以及近年发展起来的机械镀等。渗镀法生产周期长、表面质量低、容易造成漏镀；热喷涂法的孔隙率较高并且锌的利用率较低。因而主要以热镀法、电镀法和机械镀法为例简要概述了镀锌防腐工艺的发展现状。

热镀法、电镀法和机械镀法所用的阳极材料大部分是锌，因为锌的标准电极电位较低，铁基上的镀锌层在一般的腐蚀介质中为阳极镀层，对基体起到电化学保护作用，而且锌在腐蚀环境中能在表面形成耐腐蚀性良好的薄膜，不仅保护了锌层本身，还保护了钢铁基体，并且锌镀层无毒、廉价、防护性能优良，因此镀锌在防腐中占有重要的地位。

1　热浸镀锌

热浸镀锌是由古老的热浸镀锡发展而来的一种应用最广泛和最有效的金属防锈方法，自应用于工业生产以来已有近170年的发展历史，是一种防止钢铁大气腐蚀的有效方法。由于热镀锌产品具有良好的耐蚀能力、美好的外观、有利于后续加工、可降低成本和减少环境污染等优点，因而深受广大用户的欢迎。

热浸镀锌是将被镀金属(基体)材料经预处理后，浸入液态金属锌中，从而在金属表面镀覆上一层薄薄的具有防护性的锌镀层，以达到提高材料抗腐蚀能力、改善材料性能的一种工艺方法。此工艺特点是基体金属与镀层金属间形成冶金结合的合金层。被镀金属一般为普碳钢、合金钢和铸铁。此外，用于热镀的低熔点金属还有铝、铅、锡等有色金属及其合金。

1.1基本机理

一般认为，热浸镀锌镀层是按下列步骤形成的：首先，固体铁溶解在熔融锌中；其次，铁和锌形成铁一锌化合物；最后，在铁一锌合金层表面生成纯锌层。

该过程中的物理化学反应可以分为以下几个阶段：①锌原子通过钢铁表面扩散到钢铁材料的亚表面，形成锌铁固溶体；②以此固溶体为界，铁原子和锌原子进行反方向的扩散，锌原子继续向钢铁内表面扩散，使固溶体层增厚，同时固溶体中的铁原子溶解于工件表面吸附在熔锌中，铁和锌生成Fe-Zn合金层；③当工件从锌锅中提出时，锅中的纯锌熔融体粘附在Fe-Zn合金层表面，冷却后形成纯锌结晶层。

1.2　工艺流程及镀层特性

1.2.1工艺流程

目前的热镀锌生产工艺流程如下：预镀件一脱脂一水洗一酸洗一水洗一挤干一涂水溶剂一烘干一镀锌一冷却一矫直一涂油一打包。

1.2.2镀层特性

由Zn—Fe状态图可以看出，当镀锌温度在450～670℃范围内时，所产生的相层，由铁开始其顺序为：a固溶体，a+r的共晶混合物，r相，r+δ1的包晶混合物，δ1相，δ1相+ξ相的包晶混合物，ξ相和η相。

在热镀锌生产过程中，实际获得的镀层不一定完全含有上述8种相层。研究结果表明，当镀件

在锌液中浸没时间很短时，根本不会形成a固溶体，而a+r共晶、r+δ1包晶和δ1+ξ包晶分别在623℃、672℃和530℃时才能形成。所以，镀锌温度在450～470℃范围时，不会形成上述4种相层，只可能形成r相、δ1相、ξ相及η相等4种相层。当浸锌时间极短，如5s左右时，r相也不会形成，η相几乎由纯锌组成，所以此相又被称为纯锌层。此时，铁锌合金层中就只存在δ1相和ξ相。

2　电镀锌

以电化学方法使金属离子还原为金属的过程称为金属电沉积。如果在电沉积过程中，能在金属和非金属制品表面形成符合要求的平滑致密的金属覆盖层，则称为电镀。

2.1锌的电沉积原理

锌的电沉积是指在直流电流作用下，电解液中的锌离子还原并沉积在工件表面上形成锌镀层的过程。电镀时，溶液中的锌离子在阴极还原形成镀层，同时，阳极进行氧化反应，金属锌变成锌离子。镀层金属从离子态到结晶态需经过以下几个步骤。

(1)离子液相传质

锌离子在阴极还原时消耗的是阴极附近的离子，溶液中的锌离子通过电迁移、扩散和对流等形式进行补充，以保持溶液中锌离子的均衡。

(2)界面转化

在还原前，迁移到电极／溶液界面双电层处的锌离子在还原反应前首先发生均相前置反应，如单位溶液中金属离子水化程度的降低和重排，铬盐溶液中铬离子的配体发生交换或配位数下降。

(3)电荷转移

这是金属离子得到电子的还原过程，但电荷转移不是一步完成的，必须经过中间活性离子状态。这种活性离子通常被称为吸附原子，是保留着部分水化分子和部分电荷的粒子。随后吸附原子失去剩余的水化分子并进入金属晶格，完成电荷转移的全过程。

(4)形成晶体

吸附原子通过表面扩散到达生长点进入晶格生长，或通过吸附原子形成晶核长大成晶体。

2.2工艺流程

电镀锌的基本工艺流程如下：预镀件一除油一侵蚀一抛光一镀锌一除氢一钝化／染色。

2.3工艺特点

电镀锌可以形成均匀、致密的镀锌层，镀层的质量均匀性比热镀锌好，但镀层没有热镀锌镀层厚，所以耐蚀性也不如热镀锌制品。

尽管电镀锌应用广泛，特别是常规零部件的电镀锌防腐，但是电镀锌的局限性也显而易见。首先是“三废”的处理问题。由于电镀过程会产生大量的废水、废气和废渣，其中含有重金属铬、氢氰根等剧毒物质，会对环境造成严重威胁。目前，对电镀企业，环保是一道很难逾越的关卡。另外，氢脆

问题也不可小视。工件在侵蚀、阴极电解除油和电解过程中都可能在镀层和基体金属的晶格中渗氢，而氢的渗入往往将造成材料脆性增加，从而导致在某些条件下发生突然断裂。

3机械镀

目前，电化学沉积和高温冶金反应是获得金属镀层最常用的方法。在电化学沉积方法中的电镀、电刷镀以及化学镀的过程中，欲镀金属发生了“ 固态一离子态一固态 ”的变化。在高温冶金反应中的热浸镀、热喷涂的过程中，欲镀金属发生了“ 固态一液态一固态 ”的变化。欲镀金属因离子态或液态等中间态的转变，在生产过程中不可避免需额外消耗能量，而且因为废液处理、排放和金属蒸气、金属沉渣会造成严重的环境污染。如果使欲镀金属在形层过程中仅发生“ 固态一固态 ”的转移，不但可以大大降低能耗，而且可以缓解工艺本身对环境的压力。而借助机械能形成镀层的方法就可以使欲镀金属只发生固态转移，而且在工件表面形成致密的金属或合金镀层，这就是机械镀。

机械镀于20世纪50年代初发明，于80年代进入工业应用，是一种比较实用的新型表面处理

防腐技术，可在钢铁零件上形成Zn、Sn、Cu、Zn—Al、Sn—Zn、Zn—Sn和Zn—Co等合金镀层，对钢铁基体起到防护作用，并且具有一定的装饰性。典型的机械镀工艺是把经过镀前处理的零件放入转动的滚筒中，加入水和冲击介质(玻璃丸)，转动滚筒形成一个具有碰撞和搓碾作用的流态环境。根据预定的镀层厚度加入金属微粉和活化剂，在化学药剂和机械碰撞的共同作用下使零件表面逐渐形成镀层，镀层的形成过程为：聚集一吸附一沉积一形层。由于机械镀是在常温及常压下,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，没有高温下的化学冶金反应，也无外电场作用下的电解沉积效应，仅依靠运动介质以较低的冲击能量使金属粉末与工件表面“ 冷焊 ”在一起，镀层与工件表面之间没有发生合金化。镀层的形成原理既不同于热浸镀，也不同于电镀，因此具有能耗低、有色金属利用率高、原料无毒、镀后不出现氢脆及退火软化等现象、生产环境安全、生产过程无污染等特点，属于清洁式生产工艺。

3.1镀层形成机理

国外研究者认为机械镀镀层的形层过程为：由比欲镀金属更惰性的金属离子的还原沉积引导欲镀金属粉的沉积，随后在冲剂介质的碰撞作用下“ 冷焊 ”到工件的表面上，使已沉积的各种金属微粒挤压变形进而形成镀层。国内研究者认为机械镀是在常温和常压下利用化学、物理的吸附沉积和

机械碰撞使金属粉在工件表面上形成镀层，其形层过程经过了金属粉在工件附近富集成小团，进而吸附和沉积于工件表面，在机械碰撞的作用下紧实变形后镶嵌成层，最终形成整体性结构。其形层过程可简化为：富集一吸附沉积一紧实变形一镶嵌成层。近期的研究结果表明，组成镀层的金属微粉只发生了微粒单元的弹性、塑性变形，以及微粒相互位置的重构，不发生结构的原子重组，以无结晶方式形成金属镀层主体。

3.2工艺流程及镀层特性

3.2.1　工艺流程

目前，在工业中成功进行批量运行的机械镀锌工艺的流程如图1所示。不同的工艺主要区别在建立基层和镀层增厚的方法上，大致可分为两种。

(1)锡盐沉积工艺

锡盐沉积工艺为美国工艺在我国的转化工艺，其特点是：工件镀前经硫酸铜处理形成预镀铜层，称为“ 闪铜 ”。随后加入锡盐在铜层上沉积出一层锡层，在此基础上加入柠檬酸、柠檬酸氨、聚氧乙烯乙二醇等复合的保持性活化剂，然后逐次加入锌粉和锡盐，逐渐形成镀层。

(2)少锡盐沉积工艺

少锡盐沉积工艺特点是：无预镀铜处理，仅加入少量的无机酸调整镀液的pH值。加入锌粉和少量的锡盐形成锌一锡基层(1～2μm)，再加入由几种表面活性剂合成的保持性活化剂，形成稳定的沉积环境，随后交替加入锌粉和无锡盐复合沉积剂，逐次增加厚度。

以上两种工艺均可得到合格的机械镀锌产品，但镀层成分和生产成本存在差异。通常，锡盐沉积工艺镀层中的锡含量高于少锡盐沉积工艺，生产成本也高。建立基层时是否采用预镀铜处理，质量检测标准中并无明确规定。有研究表明：对于厚度小于30μm的镀锌层，预镀铜层可以提高镀层的表面平整性，并增加镀层的自腐蚀电流，降低其耐腐蚀性；厚度超过30μm的镀锌层，预镀铜层将降低镀层整体与基体的结合强度。

3.2.2　镀层特性

机械镀锌的镀层结构可以分为两层：基层和增厚层。基层与工件的表面相结合，厚度为1～2μm。增厚层是随后形成的镀层本身，成分随加入的金属粉和沉积剂而变化。在透射电镜下观察可见，镀层断口是由金属锌粉颗粒经受力变形后密集堆砌或镶嵌成层(图2)，与热浸镀锌层和电镀层的结构完全不同。

对比结果表明，在锌层厚度相同的情况下，机械镀锌层的耐腐蚀性与电镀锌层和热镀锌层相当，腐蚀速率介于电镀锌层和热浸镀锌层之间；机械镀锌层外观为均匀的银白色，薄镀层比较光亮，有少量尺寸为0.1～0.5 mm的小团粒，中、厚镀层具有接近铝制品喷砂后的毛面效果；机械镀锌层的结合强度可以达到标准要求，但是从结构和工业应用效果看，薄镀层不存在结合强度差的问题，厚镀层的结合强度则低于热浸镀锌层。另外，机械镀过程中无电解沉积效应，氢原子不易在基体中析出，零件不会发生氢脆，适合于高强度零件的表面处理。

3.3　工艺特点

3.3.1　无氢脆和退火软化现象

与电镀锌相比机械镀可以完全消除氢脆或把氢脆的危险性降到最低程度。因为机械镀不需要电流，虽然在镀层形成过程中也会产生氢气，但因为镀层中存在微孔，氢气不可能聚集，更不会在金属颗粒之间阻塞，因此氢气通过镀层渗出或外溢比其深入基体的倾向更大，所以不会在镀层中长时间滞留，也不会像热浸镀那样因高温而产生退火软化现象。

3.3.2　镀层厚度及种类容易控制

机械镀层厚度易于控制，即根据需要可通过控制加料量来实现。如美国的ASTM B 695-00标准。中机械镀锌层的厚度范围为5～135μm，国内机械部标准规定为5～110μm (11个等级)，生产中可依据零件的防腐蚀要求选择适合的厚度，实现防腐功能与生产成本的合理控制，而且因镀层种类多种多样，容易实现机械镀的合金化。

3.3.3可实现清洁生产

机械镀所用原料无毒，全过程在室温下进行操作，工艺用水可全部循环使用，无溅洒和溢、漏，生产中不会产生如热浸镀时因高温造成的燃烧烟尘、有害气体、金属蒸气和助镀剂挥发出的氯化氢气、氨气，也没有如电镀时电解槽上有害气体的挥发，而且操作环境较好，是切实可行的清洁生产技术。

3.3.4生产成本低

除动力电源外，机械镀不需要调控电源，也不需要加热装置，其操作方便，设备简单，能耗低，见效快。与电镀相比，当镀层厚度小于12.5μm时，电镀比机械镀稍占优势，但差异不大；随着镀层厚度的增加，机械镀的优势逐渐显露；当镀层厚度达到30μm时，电镀与机械镀的成本比约为1.8：1。

4　结语

当前，镀锌仍然是钢铁防腐的主要技术。采用锌基及锌一铝合金镀层进行表面防护的钢铁产品产量，在发达国家已经达到年钢产量的30%～40%；而国内仅为10%，但正以6%的年增长量递增。近年来，由于环境保护法规的加强，镀锌工艺越来越向低能耗、高效率、高质量及绿色生产的方向发展。电镀锌因工艺过程中会产生一定程度的污染，在许多国家和地区已受到严格的限制。因而，钢铁材料的表面处理工艺正面临着一场革命。当前，机械镀锌是表面处理界正在大力推进的清洁生产技术之一，利用该工艺生产的产品已在国际市场流行，随着国内经济的不断发展，机械镀也已被国内许多企业认可，并逐步进入国内市场，必将成为国内五金件表面处理的一种通用技术。