

© 清/洁/生/产/技/术/系/列/丛/书

机械镀

原理及应用

Principle and Application of Mechanical Plating

何明奕 等著



4

清洁生产技术系列丛书

机械镀原理及应用

Principle and Application of Mechanical Plating

何明奕 刘 丽 王胜民 赵晓军 著

机 械 工 业 出 版 社

本书以机械镀的工艺过程、应用方法、设备原理、原料品种和特性、对环境的影响等方面为主题。系统介绍了机械镀的原理及其应用, 其中涉及镀层的形成过程的观察结果、图片及镀层形成理论的探讨均为首次公开发表。在书中所涉及的各个方面均注重基本原理的阐述、工业应用情况的介绍以及经济和社会效益分析。

本书在结构和形式上考虑了读者的知识层次和兴趣, 以从事表面处理行业的工程技术人员、实业界人士(加工商和销售商), 相关专业在校师生和研究人员为主要读者。

图书在版编目(CIP)数据

机械镀原理及应用/何明奕等著. —北京: 机械工业出版社, 2003.9

(清洁生产系列丛书)

ISBN 7-111-12646-7

I. 机… II. 何… III. 机械镀—基本知识 IV. TG174.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第065298号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑: 陈保华 责任编辑: 陈保华 版式设计: 张世琴
责任校对: 李汝庚 封面设计: 陈 伟 责任印制: 闫 焱

北京京丰印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2003年9月第1版·第1次印刷

890mm×1240mm A5·5 75印张·166千字

0 001—4 000册

定价: 18.00元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换
本社购书热线电话(010) 68993821、88379646

封面无防伪标均为盗版

前 言

1988年国内的加工出口行业刚刚起步，从来订货的外商处见到了机械镀锌的零件样品，我们立即感到这是一种具有发展前景的表面处理方法，将可能形成一类新的镀覆工艺。于是从应用开发入手，研究机械镀锌的工艺和设备，在6年的时间内，经历了从试验室到工厂应用的多次反复，数千次大小试验和数次较大失败，最终换来了应用工艺、专用设备和原料在工业生产上稳定运行。由此我们发现机械镀的工艺理论发展滞后于工业应用，国内外还没有系统介绍机械镀的专著，尤其是机械镀特殊的形层原理，国外的研究还比较肤浅。鉴于此，为了促进机械镀的应用发展，将十余年的研究结果、应用经验和相关的思考集成本书，尽管会存在一些错误和尚属肤浅的认识，但是试图提出一个较完整的论述，以填补这方面的空白。同时也望引起应用和研究界更多人士对机械镀的注意和兴趣，使这块在经济和社会效益上均不错，而目前在应用和研究上尚属寂寞的空间变得热闹一些。

我国目前钢产量已达到1.8亿t，而经表面防护处理的仅达10%~15%，与发达国家的40%~50%相比发展空间较大。目前我国的镀锌产品以每年5%以上的速度增长，涉及企业达3000个以上。机械镀的生产过程无公害，能耗和有色金属消耗低，成本低，效率高，是符合目前社会公益要求和国内政策导向的新型表面工程技术，产品的潜在需求较大，是一项有较好发展前景的清洁生产技术。机械镀在近20年进入工业应用后，其产品质量和对环境的影响在国内外得到一致好评，但是技术界和企业界对该技术的认知不足，原因有二：机械镀源于国外，而国外在工艺理论上的研究较肤浅；国内外均无系统介绍原理、工艺、设备和应用的专著。鉴于目前国内机械镀达到的产量仅为1.5万t/a，而发展空间约300万t/a，将涉及的企业近千个，技术实业界读者都希望系统地获取有关知识，以指导生产和销售行为。将我们粗浅的知识著为此书，望引来同业人士的共识，以促进机

机械镀在国内的发展，这也是我们的愿望之一。

本书主要作者从事材料加工专业的教学、科研 25 年，1986 年后从事热镀锌、铝、锡的工艺及设备研究，曾 7 次获省部级科技进步奖。1988 年后应国内企业产品出口的要求研究机械镀锌的工艺及设备，续后，完成了技术和设备的工业应用推广，项目两次获省部级科技进步奖。1998 年针对该技术前景较好，对改变现行镀锌生产状况有积极的意义，而技术和实业界对此技术知之甚少，图书界无系统专著，个别手册对机械镀的介绍错误较多等情况，特申请云南省应用基础研究基金资助（项目号 1999E0026M），研究重点为机械镀的镀层形成原理，并将工艺原理、设备和应用知识撰写成此书。

本书专论机械镀，从工艺原理、原料特性、设备、应用方法、环保措施到经济分析等方面进行较全面地系统论述。以应用最广的机械镀锌工艺为实用例，从被镀工件准备、前处理、镀前准备、建立基层、镀锌增厚、镀件分离、镀后处理直到产品质量控制和环境控制的全过程，提出了完整的应用工艺理论。同时分析了原料理化特性对镀件质量的影响，对比了国内外各种工艺和设备的差别，对设备的原理和必需功能提出了设计原则。在各个部分都以讲清原理，说明用途，分析效益的方法论叙，以期适合现代读者的要求。此外，基于国内研究和发展出的机械镀工艺和应用实践，将机械镀定义为：金属微粉在物理、化学的吸附和沉积作用下，在被镀件表面形成镀层，机械碰撞力使金属微粉变形并使镀层结构致密化。将镀层的形成过程分为：金属粉在镀件上吸附、沉积和变形成层两个主要的过程，根据试验数据和结构图形资料分别进行了详细的理论分析和探讨，提出了金属粉的吸附、沉积模型，形层模型、变形机制和结构分类的假说。其中涉及还原离子与金属粉的电化学反应；表面活性剂及其它添加剂对吸附、沉积的影响；镀桶内浆料的流态运动状态及机械碰撞力的计算；金属粉粒形层时的堆积方式和在碰撞作用下发生变形的机制等方面。有关观察数据、照片和论述系首次公开发表，国内外文献上均无相同报道。

在本书即将出版之际，作者在此特别对曾参与了项目早期研究的李胜长、角景明、周亚平、徐勇、杨惟刚等同志，在工业试验中提供

了支持或资助的云南弥勒玛钢厂、云南省机械设备成套总局、云南省环境保护委员会，以及为我们提供机械镀锌工业生产运行数据的有关企业和人员表示衷心的感谢。

就工艺原理和应用而言，机械镀还将有进一步的发展空间，鉴于作者的知识水平，许多现象还不能做出透彻的分析，对书中存在的错误和不足，恳请读者批评指正。

何明奕

2003年5月15日于昆明

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 金属锌及其特性	1
1.2 锌在腐蚀与防护中的作用	2
1.2.1 金属的腐蚀	2
1.2.2 锌的用途	4
1.2.3 锌的防腐蚀性能	4
1.3 镀锌的应用现状	7
1.3.1 镀锌方法及应用	7
1.3.2 镀锌与环境	9
1.3.3 镀锌的清洁生产与可持续发展战略	11
参考文献	12
第 2 章 国内外机械镀发展概况	14
2.1 机械镀的诞生	14
2.2 机械镀工艺流程	15
2.2.1 国外机械镀工艺	15
2.2.2 国内机械镀工艺	17
2.3 国内外机械镀应用	19
2.3.1 国外机械镀的应用	19
2.3.2 国内机械镀的应用	21
2.4 其他机械镀锌和锌合金工艺	23
2.4.1 强酸加惰性金属盐法	23
2.4.2 柠檬酸、活化剂料棒法	24
2.4.3 铝、锌、锡共同沉积	25
2.4.4 锌-铝合金镀	25
参考文献	26
第 3 章 机械镀锌工艺及工业应用	27
3.1 机械镀锌应用工艺	27

3.2 镀前处理	31
3.2.1 脱脂、除蜡	31
3.2.2 除锈	32
3.3 建立基层	32
3.3.1 预镀铜后建立基层	32
3.3.2 直接建立基层	33
3.4 锌层形成及增厚	33
3.5 典型工艺流程	34
3.6 机械镀锌原料	36
3.6.1 锌粉	36
3.6.2 冲击介质	39
3.7 机械镀锌镀层的特性分析及控制	40
3.7.1 镀层的结构、外观和耐腐蚀性	40
3.7.2 镀层的结合强度和氢脆	41
3.8 机械镀锌工艺过程中的影响因素	41
3.8.1 原料管理	42
3.8.2 前处理	42
3.8.3 配料计算	42
3.8.4 加料过程	43
3.8.5 镀后处理	43
参考文献	45
第4章 机械镀锌过程中物料的理化特性	46
4.1 金属锌粉的性质	46
4.1.1 金属锌粉的形貌及其粒度分布	46
4.1.2 金属锌粉的比表面积	47
4.1.3 金属锌粉的表面状态	48
4.1.4 机械镀锌过程中金属锌粉的表面活性	49
4.1.5 金属锌粉的表面热力学性质	49
4.2 金属锌粉的聚集状态	50
4.2.1 锌粉颗粒的聚团	50
4.2.2 锌粉和工件之间的吸附动力	54
4.2.3 锌粉颗粒在滚筒内浆液中的分散调控	57
4.3 机械镀锌过程中的电化学反应	57
4.3.1 浆料中的相关电极	57

4.3.2 浆料中的电化学反应	58
4.4 金属锌粉在镀液中润湿情况	59
4.4.1 表面的润湿和铺展	59
4.4.2 金属锌粉的润湿状况	60
参考文献	61
第5章 金属锌粉吸附、沉积过程分析	62
5.1 金属锌粉吸附、沉积现象的观测分析	62
5.2 模拟加料时的吸附、沉积现象	64
5.2.1 基层建立过程中的吸附、沉积现象	64
5.2.2 镀层增厚过程中的吸附、沉积现象	65
5.3 机械镀锌两阶段的吸附、沉积模型	67
5.3.1 机械镀锌过程中基层建立	67
5.3.2 机械镀锌过程中镀层增厚	68
5.4 镀层形成过程的原理探讨	70
5.4.1 基层建立过程	70
5.4.2 镀层增厚过程	72
5.4.3 锌粉和工件(已建立基层)之间的吸附动力	73
参考文献	77
第6章 机械镀锌镀层结构及形成机理	78
6.1 概述	78
6.2 机械镀锌的镀层形貌	81
6.2.1 机械镀锌镀层的外观形貌	81
6.2.2 机械镀锌镀层的微观结构	82
6.2.3 机械镀锌镀层微观结构与其他镀锌层的比较	85
6.3 机械镀锌镀层的化学成分分析	86
6.3.1 机械镀锌镀层断口的成分分析	86
6.3.2 机械镀锌镀层中的“先导金属”	88
6.4 机械镀锌镀层结构模型	89
6.4.1 机械镀锌镀层的结构	89
6.4.2 镀层的结构原理	90
6.5 机械镀锌镀层中锌粉颗粒的变形机制	95
6.5.1 金属锌粉的变形机制	95
6.5.2 机械力化学作用	100
6.5.3 机械镀锌镀层中金属键的产生	101

参考文献	102
第 7 章 机械镀工业应用设备	104
7.1 设备原理	104
7.1.1 原理及功能	104
7.1.2 机械镀主设备	105
7.2 机械镀成套设备	109
7.2.1 国外的成套设备	109
7.2.2 国内的成套设备	110
7.3 机械镀锌机滚筒内的物质运动状态和一般规律	113
7.3.1 机械镀锌机滚筒内的物质运动状态	113
7.3.2 玻璃珠和锌粉颗粒之间的作用力分析	114
参考文献	120
第 8 章 机械镀锌的典型应用工艺	121
8.1 射钉机械镀锌	121
8.1.1 射钉的机械镀锌工艺	121
8.1.2 产品质量及镀后处理	123
8.1.3 射钉机械镀锌的特点	124
8.2 环链机械镀锌	125
8.2.1 环链机械镀锌工艺	125
8.2.2 环链机械镀锌的特点	129
8.3 铸铁件机械镀锌	130
8.3.1 铸铁件的表面状况	130
8.3.2 铸铁件机械镀锌	131
8.3.3 可锻铸铁件的机械镀锌工艺	131
8.4 五金件机械镀锌	132
8.4.1 工件情况	132
8.4.2 铰链的机械镀锌工艺	133
8.4.3 铰链机械镀锌的特点	134
8.5 紧固件机械镀锌	134
8.6 线路金具机械镀锌	135
参考文献	136
第 9 章 机械镀锌镀层的质量检测技术	137
9.1 镀层厚度的测定	137
9.1.1 库仑法	137

9.1.2	溶解法	138
9.1.3	磁性法	139
9.1.4	断面金相显微镜法	141
9.2	镀层结合强度的测定	143
9.2.1	摩擦抛光法	144
9.2.2	钢球摩擦滚光法	144
9.2.3	锉刀试验法	144
9.2.4	划线、划格试验法	144
9.2.5	剥离试验法	145
9.3	镀层孔隙率的检测	145
9.3.1	贴滤纸法	145
9.3.2	涂膏法	146
9.4	镀层耐蚀性的测定	148
9.4.1	户外曝晒试验	148
9.4.2	人工加速腐蚀试验	150
9.4.3	锌镀层耐蚀性测定结果的评定	153
9.5	镀层的物理力学性能	155
	参考文献	155
第 10 章	机械镀与环境保护	156
10.1	传统镀锌工艺对环境的影响	156
10.1.1	电镀锌	156
10.1.2	热浸镀锌	157
10.1.3	对环境的影响	157
10.2	机械镀工艺对环境的影响	158
10.2.1	机械镀生产与环境	158
10.2.2	废水的情况	160
10.3	机械镀锌废水处理工艺	161
10.3.1	废水污染的控制目标	161
10.3.2	废水处理原理	162
10.3.3	废水处理方法及效果	162
10.3.4	废水处理设备	163
10.4	机械镀锌的清洁生产分析	165
10.4.1	机械镀锌实现清洁生产的主要途径	165
10.4.2	机械镀锌清洁生产过程的综合评价	166
	参考文献	169
附录	国内外现行的与机械镀锌相关的标准目录	170

第 1 章 概 述

1.1 金属锌及其特性

在自然界中锌元素是以硫化矿物和氧化矿物两大类形式存在，一般常与其他金属硫化矿伴生形多金属矿。锌是白略带蓝灰色的金属，断面具有金属光泽，在元素周期表中属第ⅡB族元素。锌单质的熔点、沸点、熔化热和气化热等不仅比碱土金属低，而且比铜族金属低。锌元素的标准电极电位比同周期的铜族元素更负，所以锌比铜族元素活泼。锌元素的基本理化性质见表 1-1。

表 1-1 锌元素的基本理化性质

性 质		数 值	性 质	数 值
符 号		Zn	熔化热/ (J/g)	113
原 子 序		30	气化热/ (J/g)	1 755
相对原子质量		65.38	电 负 性	1.65
价电子层结构		3d ¹⁰ 4s ²	标准电极电位/V	-0.763
原子半径/pm	共价半径	125	化合价	+2, +4, +6
	金属半径	133.2		
M ²⁺ 离子半径/pm		74	熔 点/K	692.7
第一电离能/ (kJ/mol)		915	沸 点/K	1180
第二电离能/ (kJ/mol)		1 743	密度 (25℃) / (g/cm ³)	7.14
第三电离能/ (kJ/mol)		3 837	液态密度/ (g/cm ³)	6.48
M ²⁺ (g) 水合热/(kJ/mol)		-2 054	硬度 (莫氏, kgf/mm ²)	2.5
比热容/ [J/ (kg·K)]		383		

锌是较软的金属之一，仅比铅、锡略硬，在常温下延展性差。锌可以三种晶型状态存在：α、β、γ，常温下为 α，170℃转变为 β，330℃转变为 γ。常温下锌略显脆性，如加热到 100 ~ 150℃时有延展

性，可以压制成薄板，拉制成丝；加热到 250℃时将失去延展性而变脆。锌在常温干燥空气中比较稳定，在潮湿空气中表面将逐渐被氧化，生成一层致密的灰白色碱式碳酸锌 $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 薄膜，阻止了内部的锌继续被侵蚀。

锌易与许多金属形成合金，锌合金的用途很广，例如铜-锌合金（黄铜）多用作机械工程材料；锌-锑合金用作压铸材料；锌-铝和铝-锌合金作为钢铁零件的表面防护材料。据美国矿物办公署统计，美国每年锌的消耗量超过 100 万 t，平均每个人的一生中要消耗 331.12kg 的锌。

锌主要应用于钢铁基体上的防腐蚀镀层。在每一辆汽车中，平均有 7.71kg 锌用于钢铁零件的防锈蚀。锌电池和其他电池相比，可以储存 6 倍的能量。建筑业也在不断地扩大锌的用量，以延长建筑物的使用寿命，镀锌板可用于建筑物的顶部或侧面，能保持 60 年的使用寿命，同时满足了从传统到现代的设计风格。锌屋顶在欧洲已有 200 多年的历史，并以每年 25 万 t 的速度增长。镀锌和锌合金的建筑五金件如拉手、射钉、铰链、风钩……，举不胜数。建筑师们欣赏锌微妙的颜色，觉得在大气环境中锌和其他的建筑材料如水泥、木材组合更富于美感。锌易于加工，可以制造出形状复杂的惟妙惟肖的产品，虽然它初次投入的成本比其他材料要高，但是，它不会剥落、褪色，使用过程中附加费用更低。作为一种多用途和永久性材料，锌及镀锌的材料是建筑施工者的首先选择。

1.2 锌在腐蚀与防护中的作用

1.2.1 金属的腐蚀

人类从大自然那里得到各种矿产资源，还原成金属，制造成零件、构件，组成机械设备、船舶、铁路、交通工具、桥梁、房屋……。但是大自然的日照、潮汐、风风雨雨……，不停地通过各种腐蚀来破坏人类的这些杰作，使它们失效退役。在工业发达国家，每年金属腐蚀所造成的直接经济损失占 GNP（国民生产总值）的 4% 左右，见表 1-2。全世界每年生产的钢铁约有 30% 遭受腐蚀，10% 的钢铁将变成无用的铁锈。目前，全世界每年因腐蚀造成的经济损失高达

7 000 亿美元。美国每年因腐蚀造成的损失高达 2 000 亿美元 (GNP 的 4.2%), 1995 年因金属腐蚀造成的经济损失达 3 000 亿美元, 平均每年每个美国人因腐蚀而损失 1 500 美元, 其中有 1/3 (约 1 000 亿美元) 是可以通过采用防腐蚀材料和防腐蚀技术来避免的。

表 1-2 一些国家的年腐蚀损失调查结果

国 别	年 份	年损失 /(亿美元)	占 GNP (%)	可避免损失 占总量 (%)	资 料 来 源
澳大利亚	1973	3.5			J. Inst. Austra. V. 3 No. 46 (1974)
前捷克 斯洛伐克	1986	15			Защита Металлов 859 (1986)
芬兰	1965	0.47 ~ 0.6			Kemian Teollisuus, No. 14/15 (1965)
前联邦德国	1968 ~ 1969	60	3	25	前联邦德国化工仪器 装备协会
印度	1986	48.2		45	第十届国际金属腐蚀 会议论文集, 1987
日本	1976	92			防 蚀 技 术, V. 26 (1977)
瑞典	1986	50		20	瑞典国际新闻公报, No. 6 (1986)
英国	1968 ~ 1969	27.3	3.5	23	英国工商部腐蚀委员 会报告 (1971)
	1985	170			曼彻斯特理工大学腐 蚀与防护中心
美国	1975	700	4.2	15	美国标准局特别报告 511-1 (1978)
	1986	1 700			美国金属学会金属手 册 V. 13 (1987)
前苏联	1975	196 ~ 211	2		Защита Металлов 1977
	1987	907 ~ 1 059			1988 年中国科学院赴 苏考察腐蚀报告
中国	2001	300	4		

在中国, 20 世纪 90 年代以前, 对于腐蚀的损失未进行过全面统计。据估计, 我国每年金属腐蚀的损失至少达到人民币 400 亿元以上。据 1981 年对 10 家化工企业的选点调查结果表明, 1980 年这些企业由于腐蚀造成的经济损失约占其年总产值的 3.9%, 与许多国家的调查结果大体相同。我国 1995 年统计, 腐蚀经济损失高达 1 500 亿元人民币; 2001 年我国的腐蚀经济损失高达 2 000 亿元人民币, 约占 GNP 的 4%, 平均每天 4 亿元, 是洪水、台风、地震、火灾等灾害的 6 倍。可见, 金属材料在自然环境中的腐蚀是影响人类发展的一个很重要问题。因此, 人类则应该利用自己的聪明才智, 积极采取措施对抗各种腐蚀, 使自己的杰作延年益寿, 也尽量减少一次资源的用量。

1.2.2 锌的用途

锌的地壳中含量居第 23 位, 是有色金属中用量位居第三的金属(在铝和铜之后)。我国铅锌资源储量十分丰富, 预计到 2010 年我国锌的冶炼能力将达到 200 万 t, 居世界第一位。1999 年世界锌的主要使用情况如图 1-1 所示, 其中 50% 是用于镀锌。西方国家每辆汽车平均用锌量为 10.6kg, 美国每栋 185m² 的住宅建筑用锌量为 240kg。我国汽车工业和建筑业以往薄弱, 近年发展速度较快, 这两个产业的发展, 必将促进锌的消费。

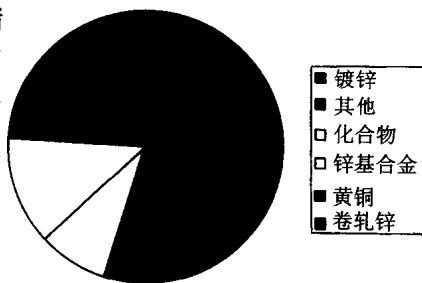


图 1-1 1999 年锌的主要使用情况

锌主要应用于铁和钢基体上的防腐, 镀锌行业对锌的消费量逐年增加, 其变化趋势如图 1-2 所示。

1.2.3 锌的防腐蚀性能

锌的标准电极电位为 -0.76V , 钢铁基体上的锌镀层, 在一般的腐蚀介质中是阳极镀层, 对基体有电化学保护作用。但是在温度高于 70°C 的热水中, 金属锌的电位比金属铁正, 此时镀锌层为阴极镀层, 只有镀层致密无空隙且有一定厚度时, 才能对钢铁基体起到保护作

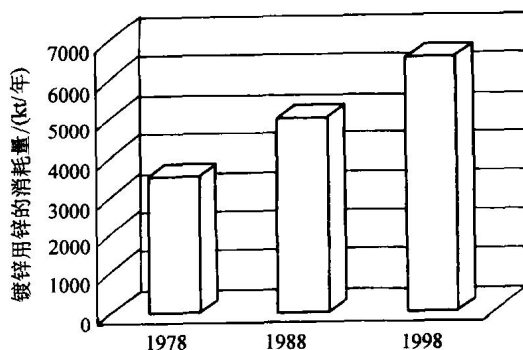


图 1-2 1978 ~ 1998 年镀锌用锌的消费变化趋势

用。镀锌层的防腐蚀原理可以用以下两种机制解释。

1. 阻挡层作用

阻挡层是腐蚀防护中最古老、应用最广泛的方法。在镀锌的钢铁基体上，锌镀层形成一层隔离屏障，将环境中的腐蚀介质电解液与基体隔离，以达到防止钢铁基体腐蚀的目的。当镀锌层完整地覆盖于钢铁表面时，即形成一种物理保护的形式，仅只发生锌在大气中的腐蚀。此外，在大气腐蚀过程中锌能在表面形成一层致密、坚固、耐蚀的 $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 保护膜，保护了锌层不被进一步腐蚀。其作用原理如图 1-3 所示。

当镀锌层因选择性溶解出现较小的不连续间隙时，锌被局部腐蚀，此时生成的腐蚀产物会发生体积膨胀，使得间隙愈合从而阻碍电化学腐蚀的进一步发展。其作用原理如图 1-4 所示。

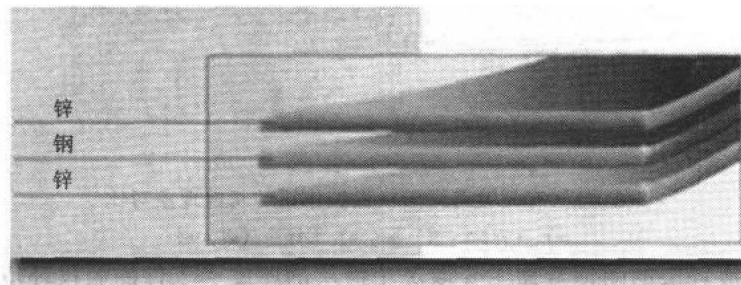


图 1-3 镀锌层的隔离作用

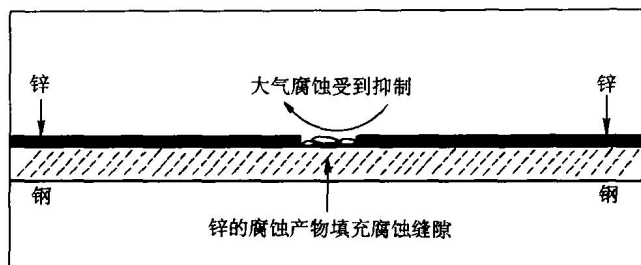


图 1-4 锌的腐蚀产物的填充、阻塞作用

2. 电化学保护

电化学保护是防腐的一种重要方法。电化学保护要求通过引入一个电极电位较负的阳极，从而保证基体金属成为腐蚀电池中的阴极。在几乎所有常见的电解液中，锌对于钢和铁都是阳极，因而，锌镀层能够作为牺牲阳极对钢铁起到保护作用。当镀锌层因腐蚀或机械损伤而局部暴露出钢铁基体时，在腐蚀介质作用下钢铁基体与镀锌层之间就会构成微电池。由于锌的电位比铁更负，所以锌充当微电池的阳极被腐蚀，铁则变成微电池的阴极而受到保护。有无镀锌层阳极保护作用的腐蚀现象对比，如图 1-5 所示。

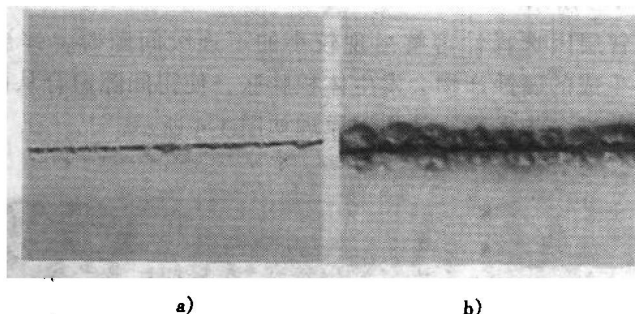


图 1-5 有无镀锌层阳极保护作用的腐蚀现象对比

a) 有锌涂(镀)层 b) 无锌涂(镀)层

镀锌层的耐蚀寿命主要取决于镀层的厚度和工件的服役环境。在不同的环境条件下有很大的差别，例如，在不同大气服役环境下的腐蚀速率见表 1-3。