

引起镀锌零件变质的因素及综合控制

何建国*

摘 要

本文讨论了钢铁镀锌件变质的可能性。根据实际情况讨论了引起变质的因素不仅是单一的相对湿度或有机气氛,而是零件本身的缺陷与它们综合作用的结果。锌的腐蚀产物 ZnO 和 $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等对锌有保护作用是值得怀疑的。提出了综合控制变质的几个方面,认为通过综合控制可以最大限度地控制变质。

一、前言

在生产过程或长期储存中,镀锌层变暗、泛白或产生腐蚀性黑斑的情况时有发生。这实际上是镀锌层在大气腐蚀过程中所得的产物。我们称为“镀锌零件变质”。

关于镀锌零件变质的文章较多。有的认为大气湿度的影响是主要的;有的认为有机微气氛影响是主要的。然而,笔者认为由于各人讨论问题的角度不同而在认识上不免有些偏向。因此,本文试图结合本厂在生产过程及长期储存中观察到的一些情况谈一点自己的看法。

二、观察到的一些事实

我厂产品镀锌零件中有以表面不经金切加工的钢带为材料的冲压零件,有经过金切加工的零件,几何形状较复杂。整个生产周期较长,产品出厂后将在国家仓库长期储存。因此,镀锌零件变质时有所闻,特别是在大气相对湿度较高的季节更为突出。

对存放达四年之久的镀锌零件和现在生产线上的镀锌零件表面状况进行观察,有如下一些事实。

1. 存放四年之久的零件 基体表面不经金切加工的冲压零件和经过金切加工的零件装入表面涂复C04-47草绿色醇酸半光磁漆的木箱中,存放在无空调的房间内达四年之久。同一包装箱中的零件大部分都具有完好如初的外观。部分零件外观局部变暗,而变质的零件仅为少部分。但变质零件腐蚀程度普遍严重。特别是冲压零件,有的基体金属已经腐蚀。腐蚀局部呈灰白色斑块,中间大多有一小黑点,腐蚀产物高于镀层平面。有由高度局部腐蚀向扩散型全面腐蚀发展的趋势。经过金切加工的零件情况略有不同,一般是镀层发暗,且变质零件数量少于冲压零件。金切零件的变质处大多在棱边等易碰伤的地方和零件有缺陷的地方。而冲压零件较多出现在应力较大处和有缺陷的地方。

2. 生产线上的零件 基本情况如前所述,不同之处在于零件周转过程中用表面涂复F04-10草绿色酚醛半光磁漆的木箱盛放。由于时间较短,所以腐蚀程度没有长储零件严重。

* 国营五〇〇四厂

在生产过程中有部分冲压零件经钝化→水洗→烘干后即出现泛白。这种零件涂3~5%酒精虫胶漆后,泛白现象仍然存在。有的金切件在不到三十天的时间里就有基体锈蚀的现象,然而同批零件中仍有相当数量不变质。

3. 在体视显微镜下观察 变质处基体或镀层可以看到存在一些缺陷,有的有微孔、坑疤,有的镀层不连续,钝化膜损伤等。

4. 存放条件差 变质问题较为突出的零件大多存放在生产现场,有的完全暴露在大气中。

从上述情况看,镀锌零件变质虽然与环境湿度、有机微气氛等有一定关系,但不存在绝对关系。因为处于同一环境中的零件仅有部分变质,而另一部分却完好无损。所以笔者认为引起镀锌零件变质的因素不能简单地说是受环境湿度或有机微气氛的影响。

三、对事实的解释

从金属腐蚀学的分类来说,镀锌零件在上述场合下发生变质,是大气腐蚀的结果。

1. 大气腐蚀的热力学可能性 作为电化学腐蚀之一的大气腐蚀,可以用反应的自由能变化 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 来衡量。假如随着腐蚀过程进行的同时,其自由能 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 减少,即 $\Delta G_{f,298}^\circ < 0$,则腐蚀过程在热力学上是可能的;如果 $\Delta G_{f,298}^\circ > 0$,该过程就不可能发生;如果 $\Delta G_{f,298}^\circ = 0$,系统则处于平衡状态。

在锌的大气腐蚀系统中:

ZnS - β 的 $\Delta G_{f,298}^\circ = -47.85$ 千卡/摩尔

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $\Delta G_{f,298}^\circ = -132.66$ 千卡/摩尔

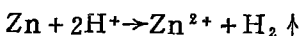
ZnCO_3 的 $\Delta G_{f,298}^\circ = -175.04$ 千卡/摩尔

ZnO 的 $\Delta G_{f,298}^\circ = -76.05$ 千卡/摩尔

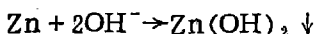
它们的 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 都远小于0,因此腐蚀过程在热力学上是可能的。

2. 反应过程 锌在有微量杂质(如Fe、Ni、Cu等)存在的场合下,有较强的化学活性,它在酸性介质和碱性介质中都不稳定,杂质的存在将加速其溶解。

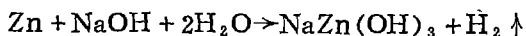
锌在酸性介质中有如下反应:



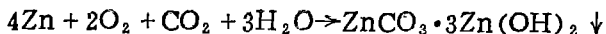
锌在碱性介质中有如下反应



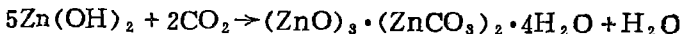
镀锌零件表面如果存在孔穴,其中夹杂的碱性物质(如氰化镀锌液、碱性锌酸盐镀锌液等)与锌层作用,生成白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。这个产物就是通常所说的“渗碱”或“泛白”。另外,在有碱性物质处凝聚有水膜时将有如下反应:



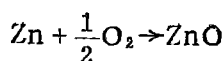
锌在大气中的腐蚀行为是它本身和含 O_2 、 CO_2 的潮湿空气接触生成碱式碳酸锌白色沉淀。



前述 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 遇空气中的 CO_2 也有下式反应

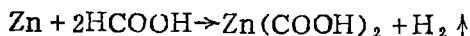


锌与空气中的 O_2 作用,有下式反应:

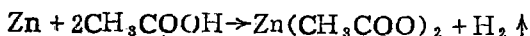


锌及其氧化物和氢氧化物在含甲酸、乙酸以及甲醛等腐蚀性有机气氛的场合,也将有如下一些反应,主要产物是呈灰白色的有机酸盐。

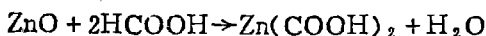
锌与甲酸反应:



锌与乙酸反应:



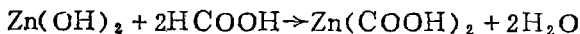
氧化锌和甲酸反应



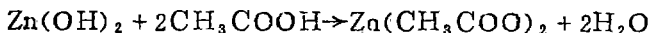
氧化锌和乙酸反应:



氢氧化锌与甲酸反应:



氢氧化锌与乙酸反应:



其中有的产物如 $\text{Zn}(\text{COOH})_2$ 可水解生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 HCOOH ,而 HCOOH 又促成了锌的腐蚀。

由以上这些反应可知,锌在腐蚀介质场合下是不稳定的。特别是锌跟钢铁组成Fe/Zn电偶时,前述那些情况是要出现的。因此,将锌镀复在钢铁基体上作为保护层,正是利用它在这些场合与钢铁基体组成腐蚀电池时作为阳极被腐蚀,保护了钢铁基体(如图1所示)。

3. 引起镀锌层变质的内在因素——基体和镀层状态的影响 它包括基体金属表面存在的诸如微孔、杂质、坑疤、点蚀、宏观粗糙不平、冶金学上的偏析、金属组织的物理不均匀性等缺陷以及镀层不连续、结晶粗糙、杂质、镀层或钝化膜机械损伤等缺陷。其中较为复杂的因素是基体在冶金学上往往具有不均匀性,杂质倾向于集聚在金属的晶界上,偏析的金属或碳可以不规则地分布在表面。机械加工或热处理过程也会导致在基体表面产生应力或其他的变形区而形成腐蚀微电池。这些因素使得基体在处于腐蚀介质场合时电化学活泼性上出现不均匀性,从而腐蚀介质可以优先作用在基体的某些区域,导致基体金属在镀前处理过程中被腐蚀而造成一些新的缺陷如微孔或局部麻点腐蚀等。

当基体存在上述缺陷后,如果在机械加工以及表面处理的前处理工艺中不采取相应措施,则很难在这种基体上获得良好的镀层。例如,由于镀液的性能所制约,不可能使基体表面有前述缺陷(料坑、宏观粗糙不平等)的地方完全达到镀层真整平的效果。因此镀后仍然会有凹凸不平的表面状态;特别是在微孔、裂缝处很容易造成镀层不连续,以及这些地方将残存一些镀液或其它有害杂质。

镀液中有的金属杂质与锌共沉积的可能性也是存在的。

前述这些缺陷都是镀锌零件变质的潜在危险因素。这些缺陷将使零件表面的临界相对湿度降低。水蒸汽会首先在这些部位呈现水膜的毛细凝聚,从而使零件的抗蚀性下降。

由于钝化膜对零件具有二次保护作用,因此钝化膜质量好坏也直接影响锌层对基体的防护能力。有文献报道,羧酸气氛对锌层的临界腐蚀浓度约在2PPM以内。然而钝化后的临界

腐蚀浓度提高到约 20 PPM。所以连续、无损伤或少损伤的钝化膜对于防止和减缓锌层的腐蚀是有益的。要获得连续、平整、光滑、致密、抗蚀性好的镀层和质量优良的钝化膜层,镀前对基体金属表面进行精整和镀后进行良好的钝化处理是表面处理的重要手续之一。

4. 引起镀层变质的外在因素——环境的影响 外在因素包括:大气相对湿度 RH%、温差 ΔT 、环境污染、微气氛(包装箱和托盘的表面状态以及它们挥发的有机气氛)等。

表面处理后的零件在使用或长期储存中不可避免地要同各种环境接触。而环境条件达到一定程度后,就会引起零件腐蚀或加速其腐蚀。其中特别是环境的相对湿度和有机气氛对镀锌层变质有较大影响。雨季出现锌层变质的现象要多些。

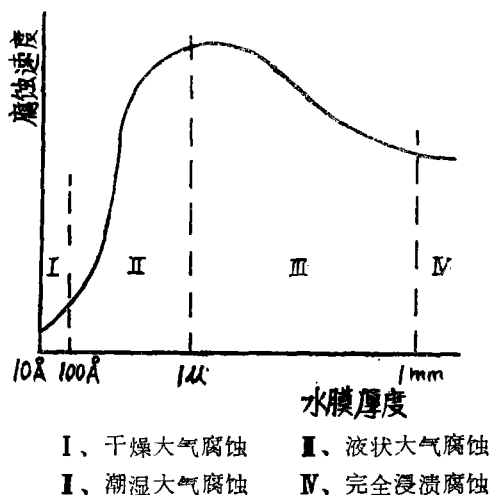


图2 腐蚀速度与金属表面水膜厚度的关系

装入包装箱的零件所处的环境也很恶劣。主要原因是:我厂产品零件周转和存放所使用的两种木质包装箱涂复的涂料是F04—10草绿色酚醛半光磁漆和C04—47草绿色醇酸半光磁漆。这两种涂料挥发的有机气氛如低级脂肪酸、甲酸、乙酸、甲醛等,对镀锌零件都有较严重的影响。有的零件经镀锌后需放在木托盘上然后再放入包装箱内,锌层直接和木质接触。由于制作工艺的原因,木托盘没有进行良好的封闭,致使木质气氛挥发严重。这样,包装箱内这个小空间就存在有潮湿的空气以及相当多的如低级脂肪酸、羧酸、醛类等有机气氛。这样的空间对镀层特别是有缺陷的镀层是很不利的。

5、镀锌零件变质是内、外部因素联合作用的结果 笔者认为,镀锌零件变质是多因素联合作用的结果。

由于零件本身的种种缺陷在表面处理时未能消除,以及生产过程不够文明,使镀锌后的零件表面存在镀层不连续、有微孔、裂缝、密集点蚀、镀层或钝化膜层损伤等缺陷以及附着物等,这些地方就成为凝聚的中心。潮湿的水汽和腐蚀性有机气氛、 O_2 、 CO_2 、 SO_2 等首先

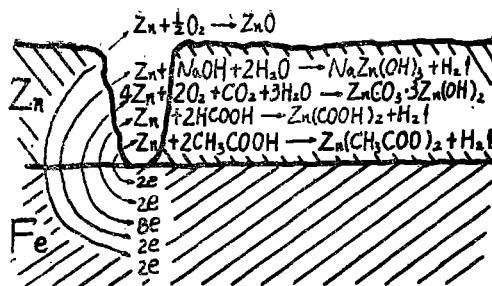


图1. Fe/Zn腐蚀电池中锌阳极腐蚀、铁阳极受保护示意图

我厂地处亚热带山区的山谷地带,海拔高度一千多米,常年相对湿度较高。下面是用毛发湿度计在某室内生产现场自动记录测得雨季昼夜间的最高相对湿度 $RH_{max} = 100\%$,最低相对湿度 $RH_{min} = 42\%$,连续测定一周的平均相对湿度 $RH\bar{X} = 76.5\%$ 。测得昼夜间的最高温度差 $\Delta T_{max} = 7.5^\circ C$,最低温差 $\Delta T_{min} = 3^\circ C$,平均温差 $\Delta T\bar{X} = 4.8^\circ C$ 。在这样严酷的环境下存放和装配零件表面特别是存在各种缺陷的地方或附有尘埃、污物以及手汗等吸湿性附着物的地方将首先凝聚一层 $2 \sim 40$ 水分子层厚度的不可见水汽膜,使这些地方组成腐蚀电池。水膜厚度与腐蚀速度的关系如图2所示。

在这些地方实现凝聚,使其表面形成一层电解质液膜,组成了腐蚀电池,加速了这些地方的锌层腐蚀甚至基体的腐蚀,生成 $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 、 ZnS 以及 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ 等。在残存有碱液的缺陷处由于实现了水膜的凝聚,碱性物质溶解引起局部pH上升,使锌层受到腐蚀,生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ 。由于以上这些腐蚀产物都吸水,体积都有膨大的趋势,因此往外泛出灰白色或暗灰色堆积物。这就是我们通常看到的镀锌零件变质。

四、综合控制

从以上分析可以看出,虽然有的因素是不可避免的,但大多数还是能克服的。也就是说镀锌零件变质是可以在最大限度内得到控制的。我们可以在几个方面采取一些措施来控制。

1、选材 在机械加工时对基体金属材料的表面状态进行一定的选择,对表面存在前述缺陷的质量低劣的材料应该淘汰,或者采取一定补救措施。譬如对表面状态很差的材料进行碾压、抛光、金切等机械加工,把材料表面存在的缺陷最大限度地消除掉。

2、设计合理的机械加工工艺 即使表面状态较好的材料,在机械加工过程中也应尽量减少应力集中的地方,因为这些地方在腐蚀场合(如表面处理的前处理过程)中很容易先被腐蚀,造成一些新的缺陷。

3、加强机械加工工序间的防锈 零件表面如果锈蚀,将造成一些新的缺陷,因此加强机械加工工序间的防锈和表面处理的待处理零件的防锈是很重要的。黑色金属一般采用置换型防锈油效果较好。

以上三条的目的旨在给表面处理提供表面状态较良好的零件。至于基体金属在冶金学方面的一些缺陷,可视为工厂不可避免的复杂因素,因此不多加评述。

4、镀前处理 为了使零件获得连续、平整、致密、光滑的镀层,对于表面状态较差的零件应该在酸洗工序对基体进行精整。精整至少可以从两方面考虑:

a.对表面存在微孔、点蚀、坑疤、凹凸不平类型缺陷的零件,可采用化学抛光或电化学抛光溶液对零件进行抛光。用以扩孔,达到相对整平的目的。如图3所示

b.对于基体表面不存在前述缺陷,但在冶金学方面有一定缺陷的零件(特别是表面保持原始状态的冲压零件)则应尽量保持表面的良好状态,不宜采用强烈的酸蚀,避免酸蚀不当而造成一些新的微孔、坑疤、粗糙不平缺陷。这类零件可采用 NH_4HF_2 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 H_2O_2 等试剂的化学抛光溶液处理。



粗实线:基体原始状态剖面

细虚线:扩孔、整平后剖面

图3 扩孔、相对整平示意图

以上两方面旨在消除能够残存腐蚀介质的孔穴和毛细凝聚中心。

5.镀层方面 可以从提高电解液的复盖能力、均镀能力以及提高镀层的致密性等方面考虑。如果允许,还可以增加镀层的厚度,使镀层连续、致密、以提高耐蚀性能。

6.镀后处理 加强镀后处理的目的在于清除残存在孔穴内的腐蚀介质和把这些孔穴填充掉。可采用:

a. 加强镀后清洗, 用化学方法除去腐蚀介质。例如镀锌→流动冷水洗×2→10~20% HNO_3 中和→流动冷水洗→流动热水洗→烘干 ($T = 110 \sim 130^\circ\text{C}$) →自然冷却→冷水洗→10% HNO_3 (或20% CH_3COOH) 活化→冷水洗→三酸 (或五酸) 钝化→冷水洗×2→热水洗×2→烘干→交验。在这项工艺中, 第一次烘干时, 如果允许, 还可以将温度适当提高并延长烘烤时间, 最好使Fe—Zn界面互相扩散, 使界面形成合金相。钝化后的热水洗和烘干温度都不宜过高, 以免引起钝化膜龟裂。

b. 尽量提高钝化膜的质量, 使钝化膜完整、均匀、厚实。

c. 强化保护层, 经过上述处理的零件还可以涂复对锌层无害的涂料例如: 虫胶漆、丙烯酸漆、环氧漆、聚硅酸锂水溶性涂料等。用以填充孔穴、掩盖基体和镀层缺陷, 隔离锌层与环境气氛和水汽的接触, 以强化镀层的保护作用。

7. 控制环境条件 它包括合理选择木质包装箱和木托盘的涂料、降底包装箱内的相对湿度和控制库房及生产现场的相对湿度。对于盛放镀锌零件的包装箱、托盘等盛具应该避免采用其挥发气氛与锌不相容的涂料或塑料制品。涂料可采用B86—1丙烯酸标志漆、B01—15丙烯酸清漆、T01—18虫胶清漆, 聚乙烯塑料、聚丙烯塑料等, 最好采用金属材料如镀锌铁皮制作包装箱。

降低包装箱内相对湿度的方法很多, 其中加干燥剂是比较可取的。常用的干燥剂有硅胶、分子筛和活性氧化铝 (铝胶)。这三种干燥剂对水蒸汽吸附量有如图4所示关系。

从图4可知, 使用硅胶作干燥剂是比较好的。其中鲁Q/QHX—66球形硅胶 (一级品, 粗孔) 在20℃时, 相对湿度为100%情况下对水蒸汽的吸附量达90%以上。放入形式可在容器底部和上部用布袋装好各加一层或用布袋装好放入箱内。

包装箱和托盘要经常保持干燥、清洁。采用空调控制库房和生产现场的相对湿度是较理想的。如果将相对湿度控制在 $\geq 60\%$, 可以减少镀锌零件变质, 如果控制在 $\geq 35\%$, 可以基本防止变质。

对于需要长期储存的产品, 应该尽量缩短生产周期, 尽量缩短零件在大气中曝露的时间, 尽快封存。

8. 强调文明生产 表面处理后的零件虽然具有一定的防护能力, 但是, 如果镀层或钝化膜遭到损伤或沾污了手汗等污物, 就会成为新的腐蚀中心。因此在生产和运输过程中要尽量避免零件碰撞、划伤, 保持镀层和钝化膜完整、连续。禁止徒手接触零件, 避免唾沫飞溅在零件上。

五、结 语

1. 所谓锌在空气中常被盖上一层氧化物或碱式碳酸锌可以阻止锌层继续被腐蚀是值得怀疑的。因为从实践中观察到钢铁零件镀锌层的局部被这些腐蚀产物复盖后, 在其边缘将形成

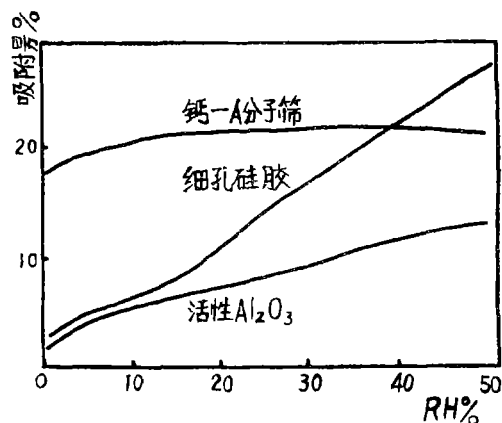


图4 钙—A型分子筛、硅胶、活性氧化铝在对水蒸汽的吸附量

毛细凝聚点, 大气中水汽膜、 O_2 、 CO_2 、 SO_2 以及腐蚀性的有机微气氛如羧酸气氛、醛类气氛等将跟这些产物组成电解质液膜, 形成新的腐蚀中心, 如此不断扩散, 导致大片镀锌层被破坏。

2. 钢铁镀锌零件变质不可忽视任何一方面的因素和过份强调任何一方面的因素。它是由于镀锌零件本身存在一些缺陷, 这些缺陷在存放或生产过程中与环境湿度、大气污染、腐蚀性有机气氛等多因素综合作用的结果。

3. 通过综合控制各方面导致变质的因素可以在最大限度内避免钢铁镀锌件变质。

本文经南京大学方景礼副教授仔细审阅, 特此致谢!

参 考 文 献

1. [美] M.G方坦纳、N.D格林著, 左景伊译, 《腐蚀工程》, 第二版
2. [苏] 尼·柏·茹克著, 《金属的腐蚀及保护——计算方法》
3. [苏] Г·B阿基莫夫著, 《金属的腐蚀与保护学基础》
4. [英] U·R艾万思, 《金属的腐蚀与氧化》
5. 刘凤山、高满同编, 北航教材, 《金属腐蚀学基础》, 下册
6. [日] 外川靖人, “电气亜鉛めつきの耐食性”, 《防錆管理》, Vol.23No.2
7. [日] 朝野秀次郎, “钢板の一時防錆について”, 《防錆管理》, Vol.23No.6
8. 张康夫、王秀容等, 《防锈、封存、包装手册》
9. 陈家顺、何建国, 《表理处理技术》, 本厂资料, 1979·12

镀铬溶液中硫酸含量与深度能力

一般镀铬溶液中以 $CrO_3/H_2SO_4 = 1:100$ 为标准。为了提高深度能力, 这个比值的最佳值是和镀铬溶液中 CrO_3 的含量相对应的。如下表所列:

最佳深度能力镀铬液的 H_2SO_4 含量*

可镀液中 CrO_3 含量 (g/l)	CrO_3/H_2SO_4
150	1 : 300
200	1 : 200
250	1 : 155
300	1 : 140
350	1 : 130
400	1 : 125

[*] 金属表面技术便览

(维才 辑)