

文章编号: 1001-3849(2003)01-0001-03

# 烧结式富锌涂层涂料中润湿剂的选择

陈 玲<sup>1</sup>, 李 宁<sup>2</sup>

(1. 燕山大学 环境与化学工程系, 河北 秦皇岛 066004; 2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**以片状锌粉和铝粉为原材料,进行了烧结式富锌涂层涂料中润湿剂的选择。确定了先用表面张力小并且可溶于水或可分散于水中的有机介质润湿分散金属粉,然后加入水中再次分散的润湿方法,以及磁力搅拌的机械分散方法。以涂层不粉化为标准,兼顾涂料稳定性,选择出了聚醇类物质作润湿剂。

**关键词:** 烧结; 富锌涂层; 润湿剂; 涂料

**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A

## Selection of Wetting Agent in the Paint for Sintered Zinc-Rich Coating

CHEN Ling<sup>1</sup>, LI Ning<sup>2</sup>

(1. Environment and Chemical Engineering Department, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Applied Chemistry Department, Harbin Industrial University, Harbin 150001, China)

**Abstract** The selection of wetting agent in paint for sintered zinc-rich coating was conducted using flaked powders of zinc and aluminum as raw materials. The wetting process was established. Firstly the metallic powders are wetted and dispersed in an organic solvent which has low interface tension and can be dissolved or dispersed in water. Then the solution obtained was dispersed in water while continuous agitating with a magnetic stirrer. Based on the criterion of non powdered of the coating and the paint being stable, a compound of poly-alcohol was selected as the wetting agent.

**Key words** sinter; zinc-rich coating; wetting agent; paint

新型的钢铁表面防锈涂层——达克罗涂层 性保护

(Dacromet)是美国 Metal Coatings International公司的专利产品。该涂层可为钢铁基体提供牺牲阳极

达克罗产品自 20世纪 70年代问世以来,发展迅速,现已在金属零件防腐蚀处理市场建立了牢固

收稿日期: 2002-04-01

作者简介: 陈玲(1970-)女,山东威海人,燕山大学环境与化学工程系讲师,博士

的位置 在汽车工业中得到广泛应用,并扩展到农机、家电、建筑、军事、船舶、铁路、电力、桥梁、矿井等领域

进入 20 世纪 90 年代,我国才有少数厂家引进了成套处理设备,国内的研究者介绍了达克罗产品<sup>[1,2]</sup>,一些研究者致力于研究开发同类技术,并将其命名为“锌铬膜”、“锌-铬水系涂层”、“锌基烧结式涂层”和“热固型烧结涂层”等

因这类涂层在结构、性能以及施工特点上与富锌漆类似,其固化方式为烧结固化,为反映其突出特点,我们将其命名为“烧结式富锌涂层”。

国内的研究多是以球状锌粉为原料的<sup>[3,4]</sup>,东北大学的文光男以片状锌粉为原料进行了研究<sup>[5,6]</sup>,尚未见到以片状锌铝混合粉为原材料的研究报道。而铝粉可抑制涂层白锈和改善涂层外观<sup>[7]</sup>。

本文以片状锌粉和铝粉为原材料,研究了涂料中的重要成分——润湿剂

## 1 原材料和涂层制备工艺

### 1.1 原料金属粉形态及组成

原料金属粉尺寸均匀,直径约 15 $\mu$ m,厚度不超过 1 $\mu$ m,多以凝聚体和附聚体的形式存在。成分见表 1 XRD 分析表明,金属粉为 Zn 粉和 Al 粉的机械混合。

表 1 原料金属粉 EDS 分析结果

成分	Zn	Al	Fe	Si
原子百分比	76.09	22.39	0.81	0.72
质量百分比	0.8814	0.1074	0.0080	0.0036

### 1.2 涂层制备工艺

工艺流程: A3 钢试片经化学除油→热水洗→冷水洗→吹干→300# 砂纸打磨→冷水淋洗→吹干→立即浸入配好的涂料中 1 min→机械甩去多余涂料→恒温干燥箱内 70℃ 下烘干 15 min 表 2 为涂料成分及含量。

## 2 涂料中润湿剂的选择

### 2.1 润湿方法的选择

原料锌铝粉不能被水润湿,因而,配制均匀分散的水系富锌涂料的首要问题就是原料锌铝粉润湿分散问题

表 2 涂料组成

成分	质量分数 (%)
金属粉	20~ 25
铬酐	1~ 5
润湿分散剂	15~ 20
还原剂	< 5
pH 调节剂	< 2
表面活性剂	< 0.5
增稠剂	< 0.5
蒸馏水	余量

本文提出了两种润湿方法。

方法 A 是,在水中加入表面活性剂降低水的表面张力;方法 B 是,先用表面张力小并且可溶于水或可分散于水中的有机介质润湿分散金属粉,然后加入水中再次分散

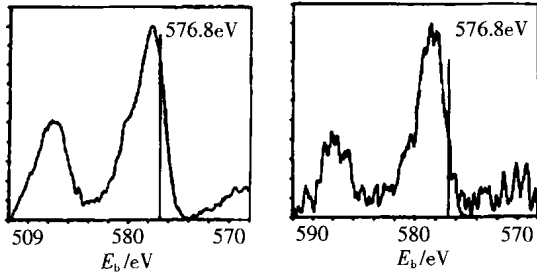
两种方法在介质用量、分散效率以及两种涂料中六价铬的稳定情况见表 3

表 3 两种润湿方法效果比较

用量及分散效果	检验方法	A 法	B 法
润湿剂用量	3 g 金属粉,磁力搅拌子可搅动的最少用量	体积分数为 5% 的 OP 水溶液 2.3 mL	乙二醇溶液 3.5 mL
分散效率	不停地搅拌,每隔 24 h 取出少量,加适量水后搅均匀,在光学显微镜下观察	120 h 后完全分散开	72 h 后完全分散开
涂料稳定性	分散好之后,加入适量的铬酸水溶液,然后增稠,经浸涂得到的涂层在 80℃ 下烘干 10 min 之后,用 XPS 法得到涂层表面 Cr <sub>2p</sub> 的高分辨谱图见图 1		

可以近似地认为,烘干后涂层中铬元素的状态 反映了涂料中铬元素的状态。由图 1 可以看出,与 A

法相比, B法所得处理液中, 维持在高价态, 即保持



a) A法润湿 b) B法润湿

注: 竖线为三价铬所对应的峰位

图 1 烘干后涂层表面  $Cr_{2p}$ 谱

反应活性的铬更多, 也就是说, B法润湿分散后的金属粉体粒子稳定性高于 A法所得粉体粒子。

从以上结果可知, B法的润湿分散效率和处理液中六价铬稳定性都优于 A法。采用润湿方法 B继续下面的研究。

## 2.2 分散机械的选择

为了提高分散效率和速率, 考虑使用超声。采用昆山市超声仪器有限公司生产的 KQ-100型超声波清洗器进行简单尝试。

以乙二醇为润湿剂, 比较了使用磁力搅拌器和超声波清洗器的效果, 见表 4。

表 4 磁力搅拌器和超声波清洗器的分散效果比较

分散方式	机械搅拌	超声分散
3 g 金属粉需要润湿剂量 (mL)	3.5	4.5
完全分散的时间 (h)	72	0.2
完全分散后, 静置 5 h 后磁力搅拌	1 h 后可再次完全分散	静置后有结饼现象, 搅拌 24 h 仍不能再次完全分散

试验结果表明: 本文所用的超声清洗器在分散金属粉的效率上远远高于磁力搅拌器, 但是由于超声清洗器工作频率为 20 kHz, 此频率下空化作用强, 可能改变了金属粉的表面状态, 使金属粉稳定性下降。

若采用频率适宜的超声, 选择适当的振幅, 可望大大提高分散速率, 取得良好的分散效果而不破坏金属粉的表面处理层。

本文仍采用磁力搅拌器分散金属粉。

## 2.3 润湿剂的选择

表 5 为七种润湿剂的实验结果。只有聚醇类 X 和醇类 Y 作润湿剂才获得了不粉化的涂层。兼顾涂料稳定性, 选择了聚醇类 X 为润湿剂。

表 5 不同润湿剂所得涂层比较

润湿剂	涂层	涂料 (48 h)
乙二醇	粉化	
丙三醇	粉化	
聚乙二醇 100	粉化	
聚乙二醇 200	粉化	
二乙二醇-乙醚	粉化	
聚醇类 X	不粉化	略变粘
醇类 Y	不粉化	变粘, 略凝胶化

## 3 结论

通过比较介质用量、分散效率以及涂料中六价铬的稳定情况, 选择了如下的润湿方法: 先用表面张力小并且可溶于水或可分散于水中的有机介质润湿分散金属粉, 然后加入水中再次分散。

超声分散金属粉在分散效率上远远高于磁力搅拌器, 但是超声分散使涂料稳定性下降, 所以采用磁力搅拌器分散金属粉。

以涂层不粉化为标准, 兼顾涂料稳定性, 选择出了聚醇类物质 X 作润湿剂。

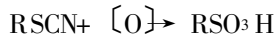
## 参考文献:

- [1] 孙贺民. 锌铬膜——一种特殊的表面处理新技术 [J]. 材料保护, 1994, 27(8): 21-23.
- [2] 张伟明. 达克罗——当今世界表面处理的高新技术 [J]. 材料保护, 1995, 28(8): 19-20.
- [3] 徐立冲, 陈中兴, 马志伟. 锌铬膜的制备及其耐蚀性能研究 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 108-110.
- [4] 万德立, 牛殿瑞, 苏红军, 等. 锌铬膜涂覆工艺的研究 [J]. 材料保护, 1999, 32(7): 32.
- [5] 文光男. 锌铬水系涂层的研究 [J]. 材料保护, 1996, 29(6): 1-2.

(下转第 9 页)

反应产率高,但成本也高

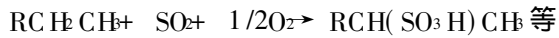
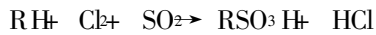
## 2.6 某些氧化剂的氧化磺化



这类反应的产物有甲基磺酸<sup>[10,11]</sup>等。

以氧化剂作为磺化剂可一步制得高纯度的有机磺酸

## 2.7 其它一些反应



这类反应的产物有一些是清洗剂中的烷基磺酸等。

以二氧化硫、氯气和二氧化硫、氧气为磺化剂的反应,它们反应活泼性低,需催化剂,但它可以使饱和烷烃直接引入磺酸基。

从以上列举的磺化反应中可以看出: 1)某些反应产物可通过不同的磺化剂反应而得到,如  $\text{PP-SO}_3\text{H}$ , 十二烷基硫酸钠,某些芳香烃磺化剂,羟乙基磺酸钠等; 2)某些反应产物可以用不同的原料通过不同的磺化反应制得,如甲基磺酸等; 3)有些磺化试剂在一定条件下性能相近,如氯磺酸,一定浓度的发烟硫酸。

因此在实际生产中,应根据生产条件的难易程度,收率的高低,采用最佳的磺化途径以实现高质量,高产率,低成本。

## 3 结 语

磺酸基团有它特有的性能和作用,磺化产物无论在电镀中的前处理还是后处理,以及各种电镀中的光亮剂,甚至基础液的组成都有广泛的应用。对于

电镀领域工作人员来说,磺化反应值得深入探讨,研究。本文只对我们所涉及到的各类磺化反应作了扼要的概括,供相关的人士参考。

## 参考文献:

- [1] 姚蒙正,程伯柏,王家儒,等. 精细化工产品合成原理 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1992. 181, 193.
- [2] 谢原寿,柳金丰,刘卫湘,等. 新型氯化钠镀锌光亮剂研制 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(2): 3-6.
- [3] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 158.
- [4] 严钦元. 现代电镀与表面精饰添加剂 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 149-150.
- [5] 顾慰中. 高油点氯化物镀锌光亮剂载体的合成 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17(7): 14-16.
- [6] John Derek rushmere, Wilmington. Acid nickel electroplating additive therefore and method of making said additive [P]. 美国专利: US 4062738, 1977-10-13.
- [7] Wolf-Dietor Willmund, Wennemar Strauss, Dusseldorf-Holthause *et al.* Acid nickel electroplating bath and processes [P]. 美国专利: US 3314868, 1963-5-15.
- [8] 刘红霞,蔡志华. 丙炔基磺酸钠的合成及其在电镀中的应用 [J]. 材料保护, 1996, 29(5): 26.
- [9] Luss, Kurt, De Martin *et al.* Electroplating additives [P]. 美国专利: US 4067785, 1978-1-10.
- [10] 谷传香,林举才,丛维民,等. 一种制备甲烷磺酸的方法 [P]. 中国专利: CN96115789. 97-11-19.
- [11] 刘祖武,李伟国,范哲夫,等. 多效添加剂甲磺酸的制备及其机理探讨 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 1998, (3): 53-57.

(上接第 3页)

- [6] 文光男,刘希柏. 锌基涂层的电化学行为和防锈机理 [J]. 材料保护, 1998, 31(2): 8-9.
- [7] Michel Fourez, Dr Frédéric Gheno, Peter E White.

(上接第 6页)

- [3] 刘爱民,刘成林,吴厚昌. 铝合金常温硬质阳极氧化新工艺 [J]. 表面技术, 1993, 22(5): 218-221.
- [4] 阮阳屏. 铸铝合金脉冲硬质阳极氧化 [J]. 电镀与环保, 1994, 14(4): 22-23.
- [5] 李素琴,段治范,段晓楠,等. 铝合金脉冲硬质阳极氧

The application of zinc aluminium flake non-electrolytic surface coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1): 21-25.

- 化工艺与膜层性能研究 [J]. 材料保护, 1994, 27(3): 6-9.
- [6] 佐藤敏彦. 铝阳极氧化理论 100题问答 [M]. 暨调和, 董建中,梁启民合译. 天津: 天津科学技术翻译出版公司, 1989, 36.