

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.008

## 锌铬涂层表面有机硅基封闭剂涂覆工艺研究

陈伟\*, 张苗, 范成荣, 张晶, 李超, 于海涛

(首都航天机械有限公司, 北京, 100076)

**摘要:** 为了提高锌铬涂层性能, 研究了有机硅基封闭剂封闭工艺。考察了封闭后涂层的耐腐蚀性、耐磨性、硬度等性能, 综合评价了有机硅基封闭剂的封闭效果。结果表明, 锌铬涂层表面有机硅基封闭剂最佳工艺参数范围为固化温度 300 ℃, 固化时间 25~35 min。封闭后锌铬涂层耐腐蚀性提升 66%, 耐磨性提高了 24.2%, 但涂层硬度无明显提升。

**关键词:** 锌铬涂层; 有机硅基封闭剂; 耐腐蚀性; 耐磨性; 涂层硬度

**中图分类号:** TQ638

**文献标识码:** A

## Study on Sealing Process of Organosilicon-Based Sealant on Surface of Zinc-Chromium Coating

CHEN Wei\*, ZHANG Miao, FAN Chengrong, ZHANG Jing, LI Chao, YU Haitao

(Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076, China)

**Abstract:** The sealing process of organosilicon-based sealant on the surface of zinc-chromium coating was studied to improve the properties of the coating. The sealing effect of the sealant was researched by comparing the improvement of the corrosion resistance, abrasive resistance and hardness of the coating. The result shows that, the optimum parameters of the sealing are as followed: curing temperature 300 ℃, curing time 25 to 35 minutes. On that condition, the corrosion resistance improved 66%, the abrasive resistance improved 24.2%, but the hardness had no significant improvement.

**Keywords:** zinc-chromium coating; organosilicon-based sealant; corrosion resistance; abrasive resistance; hardness of coating

锌铬涂层涂覆工艺由于其优秀的耐腐蚀性以及无氢脆的特点<sup>[1-2]</sup>, 已成为传统电镀锌、镉的代替工艺, 广泛地用于汽车、航空航天等行业的高强钢紧固件、结构件的表面处理<sup>[3-5]</sup>。这种技术的应用不但解决了电镀过程带来的氢脆隐患, 而且还大幅提高了零件的耐腐蚀性<sup>[6-7]</sup>。但是, 锌铬涂层为烧结固化涂层, 固化过程为化学反应, 与基体的结合方式为化学键与吸附作用, 与金属镀层的金属键结合方

式相比, 结合键能较低。由于锌铬涂层是一种固化成型的塑性涂层, 与金属镀层相比延展性不佳, 在受到持续应力作用时或在摩擦工况中, 涂层很容易开裂、脱落, 影响耐腐蚀性能。例如, 部分大型弹簧在涂覆锌铬涂层后, 工作过程中, 在多次拉伸收缩后, 表面涂层出现了不同程度的脱落。这种情况说明, 锌铬涂层在摩擦工况或反复运动工况中有引入多余物的风险。

收稿日期: 2019-04-20

修回日期: 2019-05-20

通信作者: 陈伟, email: chenweiwolf1984@163.com

目前, 镀铬涂层封闭技术是镀铬涂层表面改性的常用方法<sup>[8]</sup>。镀铬涂层封闭技术是在涂层表面再涂覆一层有机或无机涂层, 实现涂层表面改性的目的。通过不同种类封闭剂的涂覆, 可实现涂层耐蚀性、附着力、耐冲击性和耐磨性的显著提升<sup>[9]</sup>。本文旨在镀铬涂层表面寻找适当的封闭技术, 提高镀铬涂层的耐磨性, 以满足镀铬涂层在多余物敏感环境中的使用要求。

## 1 试验

本实验采用 100 mm×40 mm 的试片。在试片上喷涂镀铬涂层 8~12 μm, 然后喷涂封闭剂, 封闭剂喷涂两遍。

采用磁性测厚仪测量基底涂层与封闭剂的厚度。耐蚀性检测按照 QJ 20171《镀铬、镀锌涂层技术条件》中 4.4.2 的要求, 使用快速腐蚀试验进行评定。采用 JM-V 型磨耗仪验证涂层耐磨性。将 JM-V 磨耗仪的运转速度设定为 60 r/min, 设定圈数, 然后点击运转, 待磨穿涂层时停止运转。涂层硬度测试通过铅笔划痕实验验证。

## 2 结果与讨论

有机硅基封闭剂的粘度较大, 采用惰性有机溶剂(如乙二醇等)进行稀释后才能喷涂。按封闭剂: 溶剂=30:70 的比例进行稀释, 然后搅拌均匀, 喷涂于镀铬涂层表面。分别改变固化温度和固化时间, 研究每两遍喷涂封闭剂的成膜效果。设计的工艺试验及结果如表 1、2 所示。

从表 1 中可以看出, 固定固化时间为 20 min, 当固化温度在 200 ℃以下时, 封闭层未成膜。固化温度介于 200~325 ℃时, 涂层表面封闭剂成膜效果良好, 镀铬涂层表面耐蚀性有一定程度的提升。当固化温度提升至 375 ℃以上, 封闭层局部出现裂纹, 镀铬涂层耐蚀性下降严重。这说明, 当固化温度提升至 375 ℃以上时, 镀铬涂层在封闭剂固化过程中, 表面出现了严重的裂纹(如图 1), 影响了封闭层厚度的测量, 也使涂层自身耐蚀性显著下降。固化温度为 200~375 ℃适用于镀铬涂层表面。

在镀铬涂层表面喷涂封闭剂时, 设计的固化时间单因素时间如表 2。从表中可以看出, 固定固化

表 1 固化时间为 20 min 时固化温度的单因素试验结果

| 序号 | 固化温度/℃ | 封闭层厚度/μm  | 快速腐蚀试验时间/min |
|----|--------|-----------|--------------|
| 1  | 未封闭    | /         | 135          |
| 2  | 150    | 封闭层未完全固化  | /            |
| 3  | 175    | 封闭层未完全固化  | /            |
| 4  | 200    | 1.6       | 150          |
| 5  | 225    | 1.7       | 150          |
| 6  | 250    | 1.3       | 148          |
| 7  | 275    | 1.3       | 165          |
| 8  | 300    | 1.3       | 180          |
| 9  | 325    | 1.5       | 180          |
| 10 | 350    | 1.4       | 170          |
| 11 | 375    | 0.8       | 160          |
| 12 | 400    | 1.3       | 125          |
| 13 | 425    | 封闭层局部出现裂纹 | /            |
| 14 | 450    | 封闭层局部出现裂纹 | /            |

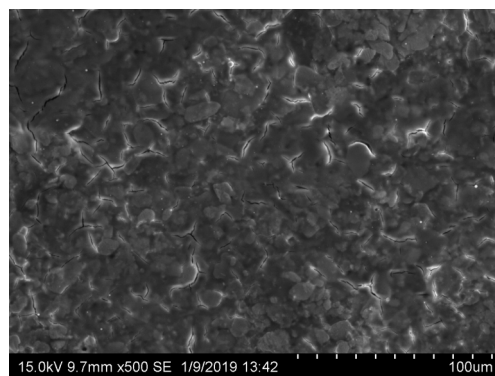


图 1 375 ℃固化后的封闭层表面形貌

表 2 固化温度为 300 ℃时固化时间的单因素试验结果

| 序号 | 固化时间/min | 封闭层厚度/μm | 快速腐蚀试验时间/h |
|----|----------|----------|------------|
| 1  | 未封闭镀铬    | /        | 2.2        |
| 2  | 10       | 封闭层未完全固化 | /          |
| 3  | 15       | 封闭层未完全固化 | /          |
| 4  | 20       | 1.6      | 2.5        |
| 5  | 25       | 1.7      | 2.7        |
| 6  | 30       | 2.0      | 3.0        |
| 7  | 35       | 1.8      | 2.9        |
| 8  | 40       | 0.6      | 1.7        |
| 9  | 45       | 涂层局部开裂   | /          |

温度为 300 ℃,当固化时间在 15 min 以下时,封闭层未成膜。固化时间介于 20~35 min 时,涂层表面封闭剂成膜效果良好,锌铬涂层表面耐腐蚀有一定程度的提升;当固化时间至 40 min 时,封闭层厚度仅为 0.6 μm,耐腐蚀性反而下降,固化时间上升至 45 min 时,封闭层表面出现了开裂的现象(如图 2)。这说明,当固化时间较适宜的范围为 20~35min。

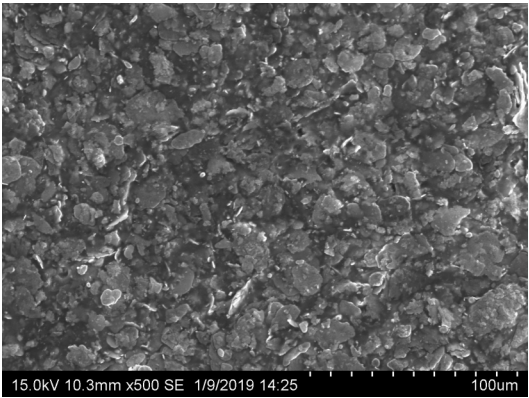


图 2 固化 40 min 后的封闭层微观形貌

在上述试验优化工艺参数下进行了验证性试验,试验结果如表 3。封闭层厚度为 1.6~2.0 μm,快速腐蚀实验时间为 180 min。封闭后试片如图 3 所示。

表 3 优化参数下验证试验结果

| 序号 | 固化温度/<br>℃ | 固化时间/<br>min | 封闭层厚<br>度/μm | 快速腐蚀<br>时间/h |
|----|------------|--------------|--------------|--------------|
| 1  | 300        | 25~35        | 1.6至2.0      | 3.0          |



图 3 封闭后试片宏观形貌

对未封闭、及优化工艺参数下封闭的试片进行

了铅笔硬度试验。封闭剂封闭前后共进行 80 次试验,得到的结果如表 4 所示。

表 4 铅笔硬度试验结果

| 序号 | 封闭情况   | 铅笔硬<br>度 | 总试验<br>数 | 出现划痕<br>的试验数 |
|----|--------|----------|----------|--------------|
| 1  | 有机硅封闭剂 | 6H       | 40       | 23           |
| 2  | 未封闭    | 6H       | 40       | 31           |

在试验过程中,使用铅笔硬度低于 6H 时,试片均未出现划痕;当铅笔硬度为 6H 时,试片表面不同程度地出现了 3 mm 的划痕。为了分析表面硬度的差异,使用双比率 p 检验分析得到的数据,验证封闭与未封闭试片的硬度差异。通过 matlab 软件分析可知,二者比率相等的概率为 0.276。根据双比率检验判定准则,当二者相等的概率>0.05,通过现有数据可认为采用有机硅封闭剂封闭后,表面硬度几乎没有提高。

对封闭和未封闭试片进行摩擦磨损测试,测试磨穿所需要的转数。每种封闭剂重复试验 18 次,得到的测试结果如表 5 所示。

表 5 不封闭与有机硅封闭涂层耐磨性对比

| 序号  | 有机硅封闭 |    | 不封闭  |    |
|-----|-------|----|------|----|
| 1   | 22    | 18 | 14   | 12 |
| 2   | 23    | 17 | 16   | 16 |
| 3   | 25    | 19 | 15   | 14 |
| 4   | 16    | 23 | 15   | 14 |
| 5   | 17    | 15 | 15   | 13 |
| 6   | 16    | 16 | 16   | 14 |
| 7   | 15    | 18 | 15   | 17 |
| 8   | 18    | 14 | 15   | 15 |
| 9   | 16    | 20 | 13   | 15 |
| 均值  | 17.4  |    | 14.0 |    |
| 标准差 | 4.49  |    | 3.22 |    |

由表 5 可以看出,在不封闭的情况下,锌铬涂层的平均磨穿圈数为 14.0 圈,标准差为 3.22。图 4 是未封闭和有机硅封闭锌铬涂层在摩擦磨损试验前、后的宏观形貌对比。对封闭剂试片进行摩擦试验,发现各试片的磨穿圈数波动性较大,标准差达到 4.49。磨穿的平均圈数为 17.4。与锌铬涂层相比,有机硅封闭的试片耐磨性提高了 24.2%。图 4 中(a)、(b)分别为未封闭锌铬涂层摩擦试验前后的

宏观图片,(c)、(d)为有机硅封闭剂封闭的试片在摩擦试验前后的宏观图片。由于封闭前后涂层硬

度提高不明显,涂层耐磨性提高可能是由于封闭剂改变了涂层原有的动摩擦系数造成的。

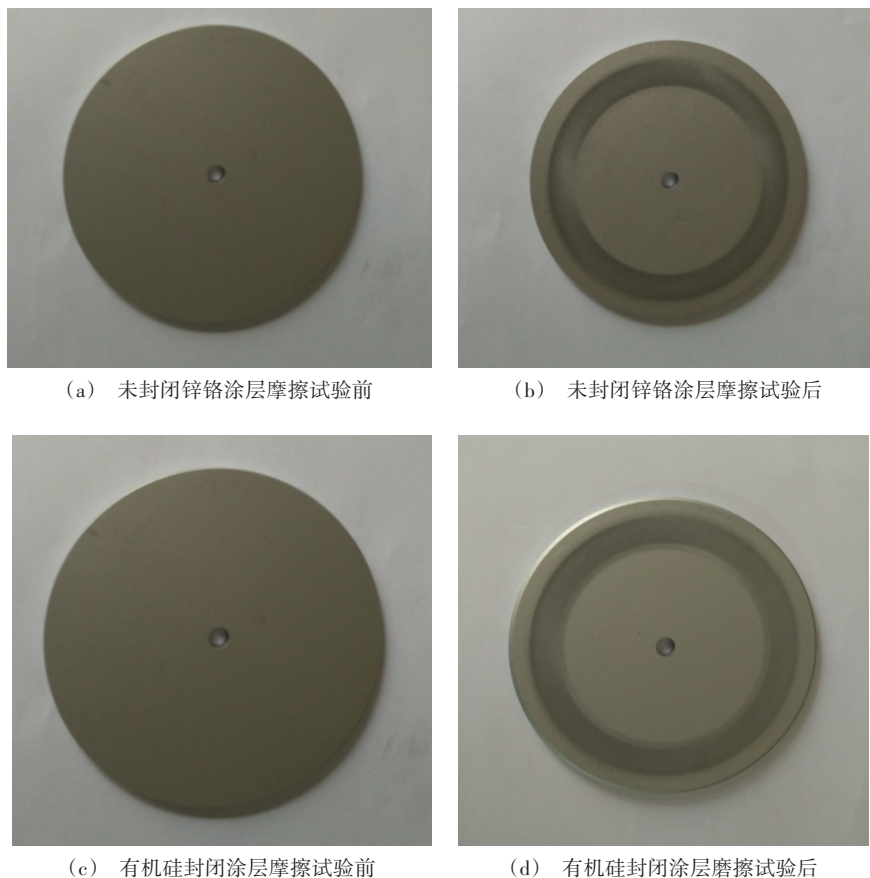


图4 锌铬涂层磨擦磨损试验前、后形貌对比

### 3 结论

通过项目研究,得到了适用于锌铬涂层表面的有机硅基封闭剂涂覆工艺参数体系,并验证了封闭后涂层耐腐蚀性、耐磨性及涂层硬度的提升情况。实验结果表明,当封闭剂喷涂两遍,固化温度为300℃,固化时间为25~35 min时,复合涂层耐腐蚀性提升60%、耐磨性提升24.2%,但涂层硬度无明显提升。

#### 参考文献

- [1] 程延海,陈祖坤,张新美. 达克罗技术的研究进展及展望[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 03:6-9.
- [2] 马壮,黄圣玲,李智超等. 达克罗技术近期研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 06:16-18(21).
- [3] 吴秀珍. 用于军工产品的达克罗涂液的研究[J]. 科学之友, 2013, 05:119-120.
- [4] 余剑,曹歆昕,李吉丹,等. 紧固件达克罗耐蚀性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(03):36-38.
- [5] 任清,刘书强,李晓庆,等. 达克罗涂层技术在军民品上的应用[J]. 新技术新工艺, 2008, 11:28-30.
- [6] Hu H L, Li N. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1):219-224.
- [7] 张海军,胡卫东,刘宝安,等. 达克罗涂层防腐技术及应用[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(07):24-28.
- [8] 王青,裴政,童鹤,等. 达克罗涂层技术进展研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(02):138-142.
- [9] 林兵. 国内达克罗技术的发展方向[J]. 电镀与精饰, 2003, 06:12-14.