现代表面工程技术丛书

现代热浸镀技术

XIANDAI REJINDU JISHU

卢锦堂 许乔瑜 孔纲◎编著

机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

需要全本请访问 www.ertongbook.com

现代表面工程技术丛书

现代热浸镀技术

卢锦堂　许乔瑜　孔纲　编著

机 械 工 业 出 版 社

本书介绍了当前广泛应用的热浸镀技术，并以热浸镀锌工艺为主线对钢结构件热浸镀锌过程各个环节涉及的基本问题进行了全面系统的介绍。本书内容包括钢铁材料的腐蚀与防护，热浸镀锌技术基础，热浸镀锌工艺，热浸镀锌新技术及发展趋势，热浸镀锌钢铁结构件的设计，常规热浸镀锌设备，钢铁制件热浸镀锌标准及质量要求，热浸镀锌的环保措施及环境评价，热浸镀铝、锡及铅。本书面向工业生产，侧重于实际应用，尽可能多地吸收一些新的技术成果，实用性强。

本书可供热浸镀工程技术人员、工人参考，也可供相关专业在校师生及研究人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

现代热浸镀技术/卢锦堂，许乔瑜，孔纲编著. —2 版.
—北京：机械工业出版社，2017.10
（现代表面工程技术丛书）
ISBN 978-7-111-57633-4

Ⅰ.①现… Ⅱ.①卢…②许…③孔… Ⅲ.①热浸镀锌
Ⅳ.①TQ153.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 188410 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
责任校对：胡艳萍 李锦莉
责任印制：常天培
北京京丰印刷厂印刷
2017 年 9 月第 2 版·第 1 次印刷
184mm×260mm·14.5 印张·349 千字
0 001—2 500 册
标准书号：ISBN 978-7-111-57633-4
定价：55.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务
服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203
策 划 编 辑：010-88379734

网络服务
机 工 官 网：www.cmpbook.com
机 工 官 博：weibo.com/cmp1952
金 书 网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版

前　言

热浸镀是具有悠久历史的传统工艺，随着科学技术的进步，各种热浸镀技术不断涌现，尤其作为钢铁防止大气腐蚀的有效方法——热浸镀锌逐渐发展成为具有现代气息的实用工业技术。与其他金属防腐蚀方法相比，在镀层的物理屏障保护与电化学保护结合的保护特性、镀层的致密性、镀层的耐久性、镀层免维护性、镀层与基体的结合力、镀层的经济性，以及对工件形状、尺寸的适应性、生产的高效性等方面，热浸镀锌工艺都具有独特的、无可比拟的优势。多年来世界各国除大量生产用于汽车行业及日常民用的镀锌钢板、钢管及钢丝等连续热浸镀锌产品外，对许多成品工件如输电线路铁塔、电力金具、高速公路护栏、路灯杆及标志牌等均采用批量热浸镀锌方法。随着近年来热浸镀锌在桥梁、建筑钢结构及钢筋、通信微波塔、矿山机械、造船、高速铁路、海洋钻井平台、核电建设、太阳能光伏新能源等方面的成功运用，更拓宽了热浸镀锌技术的应用前景。热浸镀锌技术正在进入功能性、低能耗、低污染、高质量和自动化时代。热浸镀锌新技术的推广周期在大幅度缩减，陈旧技术的淘汰步伐日益加快。随着近年来市场竞争日益严酷、环保要求日益严格，我国批量热浸镀锌企业技术水平发展迅速，对热浸镀锌技术规范操作及新技术的发展也越来越重视。

本书主要内容包括四部分：第一部分介绍热浸镀锌技术基础，该部分着重介绍了热浸镀锌反应的基本原理及镀锌层的性能特点，并介绍了钢材成分、锌浴成分及钢材表面状态等对热浸镀锌反应的影响。第二部分介绍了热浸镀锌工艺及最新研究进展，同时还介绍了热浸镀锌常用设备、钢结构制件的设计要点，以及热浸镀锌产品的标准及验收。第三部分介绍了热浸镀锌技术的绿色生产，全面介绍了热浸镀锌生产过程中的三废处理措施及环境评价结果。第四部分介绍了热浸镀其他技术的原理及发展现状，主要包括热浸镀铝、热浸镀锡、热浸镀铅等技术。

本书是在《热浸镀技术与应用》（机械工业出版社出版）的基础上修订而成的。主要补充内容包括：对热浸镀锌新技术近年来主要的发展方向——锌合金镀层技术和无铬钝化技术，以及热浸镀铝技术的最新进展进行了介绍；在热浸镀锌工艺部分中增加了目前应用较为普遍且在操作中容易出现问题的挂件工序内容，这是保证热浸镀锌生产高效率、高质量的重要环节；自2006年至今，国内外大多数热浸镀锌技术标准都进行过修订，本书也根据这些新标准进行了修改；近年来我国对环保的要求日益严格，书中补充了对热浸镀锌生产过程中三废的收集处理内容，尤其是对废盐酸处理进行了论述。

我们编写本书的目的，旨在为技术科研人员及生产企业提供一本既能系统了解热浸镀技术基本原理及实际操作，又能了解热浸镀技术研究最新进展的参考资料；也希望为相关专业的在校师生提供一本热浸镀专业基础性教学参考书。

在全书的编写及修订过程中主要依据下列原则：

（1）先进性　热浸镀锌技术是技术性较强的工业技术方法，其技术先进性不仅决定了热浸镀锌产品质量，而且直接影响其操作性、生产成本、环境污染、生产率等方面。因此，我们在编写本书时，注重介绍了国际流行的、先进的热浸镀锌技术规范，以及当前热浸镀锌

技术发展的热门研究课题。

（2）完整性　热浸镀锌技术一般由多步工序完成，其产品质量与每步工序均有关系。本书从实际应用考虑，不仅对热浸镀锌工艺的全过程进行了全面介绍，还对与热浸镀锌质量与成本密切相关的有关内容，如热浸镀锌主要设备、需热浸镀锌的钢结构件的设计要点、热浸镀锌产品的验收以及生产过程必需的环保措施等均做了较详尽的阐述。

（3）严谨性　热浸镀锌工艺的顺利实施，取决于严格的工艺参数及条件的控制。若工艺参数控制不当，则可能达不到预期效果，甚至根本无法工作。本书列出的工艺条件和参数一般是经过实际生产优选出的最佳点。对一些工艺参数允许一定范围，则给出其上下限。

（4）实用性　热浸镀锌技术不仅要考虑产品质量，还必须考虑生产成本、环境污染及可操作性。对于一些成本高、操作复杂、污染严重或技术尚不成熟的工艺，本书作为指导生产的技术参考书，基本没有介绍。

本书第1、2、9章由许乔瑜编写，第5至7章由卢锦堂编写，其余各章由孔纲编写。在本书的编写过程中，眭润舟副教授及车淳山博士做了大量的辅助工作，在此表示感谢。

在本书编写过程中参阅了大量的国内外文献及技术资料。主要参考文献已列于全书之末，限于篇幅恕不能一一列举，谨表谢忱。

限于作者水平，书中难免有错误或不当之处，诚恳欢迎同行和读者给予批评指正。

作　者

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目　录

前言

第 1 章　钢铁材料的腐蚀与防护 …… 1

1.1　钢铁材料防护的重要性 …… 1

1.2　钢铁材料的腐蚀 …… 1

1.2.1　金属材料的腐蚀过程 …… 1

1.2.2　金属腐蚀的类型 …… 2

1.2.3　钢铁材料的腐蚀原理 …… 3

1.3　钢铁材料的保护涂层 …… 4

1.3.1　热浸镀层 …… 4

1.3.2　电镀层 …… 4

1.3.3　化学镀层 …… 5

1.3.4　热喷涂层 …… 5

1.3.5　扩散涂层 …… 6

1.3.6　化学转化膜层 …… 6

1.3.7　非金属涂层 …… 7

1.4　锌涂层的耐蚀性 …… 8

1.4.1　锌涂层电化学腐蚀原理 …… 8

1.4.2　锌涂层对钢铁材料的防护作用 …… 9

1.4.3　锌涂层在不同环境中的耐蚀性 …… 10

1.5　锌涂层的工艺性能特点与应用 …… 13

1.5.1　热浸镀锌层 …… 13

1.5.2　电镀锌层 …… 21

1.5.3　机械镀锌层 …… 22

1.5.4　热喷涂锌层 …… 23

1.5.5　渗锌层 …… 25

1.5.6　富锌漆涂层 …… 26

1.5.7　锌涂层的选择 …… 27

第 2 章　热浸镀锌技术基础 …… 29

2.1　锌的结构与性质 …… 29

2.1.1　锌的结构 …… 29

2.1.2　锌的热力学性质 …… 30

2.2　热浸镀锌反应 …… 33

2.2.1　铁锌相图及铁锌金属间化合物相 …… 33

2.2.2　铁锌金属间化合物相层的形成过程 …… 34

2.2.3　热浸镀锌层生长动力学 …… 36

2.3　钢的化学成分对铁锌反应的影响 …… 39

2.4　锌浴的化学成分对铁锌反应的影响 …… 41

2.5　含硅活性钢对热浸镀锌的影响 …… 46

2.5.1　含硅活性钢的热浸镀锌反应 …… 46

2.5.2　硅对铁锌金属间化合物相层生长的影响作用 …… 47

2.6　含硅钢表面状态对热浸镀锌层影响 …… 50

2.6.1　亚表面氧化 …… 50

2.6.2　表面粗糙度 …… 51

2.6.3　残余应力 …… 52

2.6.4　表面晶粒位向 …… 53

2.6.5　表面金相组织 …… 53

2.7　高温热浸镀锌 …… 54

第 3 章　热浸镀锌工艺 …… 55

3.1　工艺分类及流程 …… 55

3.2　挂件 …… 56

3.2.1　挂件装置 …… 57

3.2.2　挂件步骤 …… 59

3.3　镀前处理 …… 60

3.3.1　脱脂 …… 60

3.3.2　除旧漆 …… 62

3.3.3　酸洗 …… 64

3.3.4　喷丸（砂）处理 …… 71

3.3.5　溶剂助镀 …… 79

3.3.6　烘干 …… 83

3.4　热浸镀锌 …… 83

3.4.1　热浸镀锌用锌的质量与检验 …… 83

3.4.2　合金元素的添加 …… 85

3.4.3　镀锌操作 …… 88

3.5　镀后处理 …… 90

3.5.1　离心法和螺纹刷光法 …… 90

3.5.2　水冷 …… 90

3.5.3　钝化 …… 90

3.5.4　检测与修整 …… 91

3.5.5　堆放及贮运 …… 91

第 4 章 热浸镀锌新技术及发展趋势 …… 94
4.1 热浸镀锌合金技术 …… 94
4.1.1 Zn-Al 合金技术 …… 94
4.1.2 Zn-Ni 合金技术 …… 96
4.1.3 Zn-Sn 合金技术 …… 99
4.1.4 Zn-Al-Sn-Bi 合金技术 …… 100
4.1.5 使用锌合金技术应注意的问题 …… 101
4.2 低铬与无铬钝化技术 …… 101
4.2.1 三价铬钝化 …… 102
4.2.2 无铬钝化 …… 105
4.3 镀锌钢筋的研究与应用 …… 116
4.3.1 钢筋混凝土环境 …… 116
4.3.2 混凝土中钢筋的腐蚀 …… 117
4.3.3 热浸镀锌钢筋的耐蚀性 …… 120
4.3.4 热浸镀锌钢筋的力学性能 …… 121
4.3.5 与环氧树脂涂层钢筋的比较 …… 122
4.3.6 连续热浸镀锌钢筋技术 …… 122
4.4 无烟助镀技术 …… 124
4.4.1 常规助镀工艺应用现状 …… 124
4.4.2 $ZnCl_2$/KCl(NaCl)系助镀剂 …… 124
4.4.3 Cu/Sn 系助镀剂 …… 125
第 5 章 热浸镀锌钢铁结构件的设计 …… 128
5.1 热浸镀锌钢铁结构件的材料选用和加工 …… 128
5.1.1 材料选择和镀层厚度 …… 128
5.1.2 热浸镀锌结构件材料的组合 …… 129
5.1.3 焊接结构件上的焊缝区镀层 …… 129
5.1.4 热浸镀锌钢的力学性能 …… 130
5.1.5 氢脆 …… 131
5.1.6 镀件尺寸与重量 …… 131
5.2 热浸镀锌钢结构件结构设计的有关要求 …… 131
5.2.1 排气孔的设计要求 …… 131
5.2.2 进排液孔道的设计要求 …… 133
5.2.3 防止变形的要求 …… 135
5.2.4 其他的设计要求 …… 136
5.3 典型热浸镀锌钢结构件的设计 …… 137
5.3.1 栏杆 …… 137
5.3.2 矩形管构架 …… 137
5.3.3 直径为 7.6cm（3in）以上钢管的组合构架 …… 138
5.3.4 钢管梁柱、灯杆和电力杆 …… 138
5.3.5 箱形部件 …… 139
5.3.6 锥形标志杆 …… 139
5.3.7 罐体或容器 …… 139
5.3.8 螺纹件 …… 141
5.3.9 间隙配合件 …… 142
5.3.10 标记的打印 …… 142
第 6 章 常规热浸镀锌设备 …… 144
6.1 锌锅 …… 144
6.1.1 锌锅材料 …… 144
6.1.2 锌锅的尺寸和结构 …… 144
6.1.3 锌锅的加热强度和生产能力 …… 146
6.1.4 锌锅的使用 …… 146
6.1.5 锌锅的安全运行 …… 148
6.1.6 锌锅的使用寿命 …… 151
6.1.7 锌锅停止运行、检查与修理 …… 153
6.1.8 锌锅损坏时的应对措施 …… 154
6.2 热浸镀锌炉 …… 155
6.2.1 镀锌炉的筑炉材料 …… 155
6.2.2 热浸镀锌炉的加热 …… 156
6.2.3 热浸镀锌炉的加热系统 …… 157
6.2.4 热浸镀锌炉的测温及控温调节系统 …… 158
6.3 前处理工艺槽 …… 159
6.3.1 常用的耐腐蚀材料和涂料 …… 159
6.3.2 脱脂（碱洗）槽 …… 160
6.3.3 酸洗槽、溶剂槽和清洗槽 …… 160
6.4 烘干槽或烘干平台 …… 161
6.5 辅助设备 …… 162
6.5.1 抽锌泵和捞渣器 …… 162
6.5.2 锌液储存罐 …… 163
6.5.3 溶剂处理装置 …… 163
第 7 章 钢铁制件热浸镀锌标准及质量要求 …… 165
7.1 国内外热浸镀锌主要标准 …… 165
7.2 热浸镀锌层的质量要求 …… 166
7.2.1 镀层外观 …… 166
7.2.2 锌层厚度 …… 167
7.2.3 附着力 …… 170

7.2.4 均匀性 …… 171
7.3 热浸镀锌层的检验方法 …… 171
7.3.1 试件抽样方法 …… 171
7.3.2 镀层厚度测量方法 …… 172
7.3.3 附着力试验 …… 175
7.3.4 硫酸铜试验 …… 175
7.3.5 镀件的脆性检验 …… 176
7.4 热浸镀锌层外观缺陷及分析 …… 178
7.5 热浸镀锌层的修复 …… 182
7.5.1 允许修复的面积和修复层的厚度 …… 182
7.5.2 修复镀层的材料 182
7.5.3 镀层修复操作工艺 …… 183
7.5.4 修复方法的选择 …… 183
第 8 章 热浸镀锌的环保措施及环境评价 …… 185
8.1 热浸镀锌生产过程中产生的三废及组成 …… 185
8.1.1 热浸镀锌过程产生的废气 …… 185
8.1.2 热浸镀锌过程产生的废液 …… 185
8.1.3 热浸镀锌过程产生的固体废料 …… 186
8.2 热浸镀锌过程中的三废处理 …… 186
8.2.1 废气的控制与处理 …… 186
8.2.2 废液的控制与处理 …… 192
8.2.3 固体废料的控制与处理 …… 198
8.3 热浸镀锌的环境综合评价 …… 200
8.3.1 热浸镀锌生产过程对环境的影响 …… 200
8.3.2 热浸镀锌生产过程对健康的影响 …… 201
8.3.3 热浸镀锌产品对环境影响的评价 …… 201
第 9 章 热浸镀铝、锡及铅 …… 203
9.1 热浸镀铝 …… 203
9.1.1 铁铝、铁铝硅相图及金属间化合物 …… 203
9.1.2 热浸镀铝层的形成机理 …… 204
9.1.3 钢的化学成分对热浸镀铝的影响 …… 205
9.1.4 铝液的化学成分对热浸镀铝的影响 …… 206
9.1.5 热浸镀铝工艺 …… 206
9.1.6 工艺参数对热浸镀铝层的影响 …… 209
9.1.7 热浸镀铝层的性能及应用 …… 209
9.1.8 热浸镀铝技术进展 …… 210
9.2 热浸镀锡 …… 212
9.2.1 铁锡相图及相组成 …… 212
9.2.2 热浸镀锡工艺 …… 213
9.2.3 影响热浸镀锡的因素 …… 214
9.2.4 热浸镀锡层的性能及应用 …… 215
9.3 热浸镀铅 …… 216
9.3.1 铁铅（铅锡）相图及热浸镀铅层 …… 216
9.3.2 热浸镀铅工艺 …… 216
9.3.3 热浸镀铅层的性能 …… 217
9.3.4 热浸镀铅层的应用 …… 217
参考文献 …… 218

第 1 章　钢铁材料的腐蚀与防护

1.1　钢铁材料防护的重要性

工业上应用最广泛的钢铁材料，在大气、海水、土壤或其他特种介质（例如有机溶剂、液态金属等）中使用，会发生程度不同的腐蚀。据统计，世界上每年因腐蚀而损失的钢铁材料占总产量的 1/5。为了保证产品的性能、延长产品的使用寿命，几乎所有的工业部门都要涉及金属防护的技术。此外，为了使材料表面具有许多工程上所需的性能，施加各种功能性防护层已成为有效的手段之一。

腐蚀对现代工业造成严重破坏，不仅造成严重的直接损失，而且造成的停工、停产等间接损失也是难于估计的，甚至会危及人民的生命和财产安全，因而必须采取有效的防护措施。其次，由于工业技术的飞速发展，出现了不少性能更好的高强度和超高强度材料，例如，在航空、航天、军工等方面，普遍采用高性能材料。其多数零件的结构都非常紧凑，形状都比较复杂，从材料的微观组织结构上和受力条件上都造成这些零件对腐蚀更为敏感。因此，针对新材料必须研究新的防护方法。

由于金属腐蚀直接造成金属破坏的现象普遍存在，金属的腐蚀与防护问题已日益引起人们的关注，防止金属腐蚀的防护技术也得到了相应的发展和广泛的应用。

防止金属腐蚀可以从两方面着手：一是控制环境；二是控制金属本身。因此，腐蚀控制技术应包括以下各种途径：改变腐蚀环境；研制新型耐腐蚀材料；施加各种金属或非金属保护涂层；采用电化学保护技术；合理地选材和合理地进行结构设计。

在各种防护途径中，尤以涂层防护应用最为广泛。施加涂层的方式各不相同，涂层材料涉及的范围也很广。

1.2　钢铁材料的腐蚀

1.2.1　金属材料的腐蚀过程

金属材料由于受到介质的作用而发生状态的变化，转变成新相，从而遭受破坏的过程称为金属腐蚀。

在自然界中大多数金属通常是以矿石形式存在。例如，铁在自然界中多为赤铁矿，其主要成分是 Fe_2O_3，而铁的腐蚀产物——铁锈，其主要产物也是 Fe_2O_3。由此可见，铁的腐蚀过程就是金属铁回复到它的自然存在状态的过程。为了使矿石转化为纯金属，就必须提供一定的能量，此能量可以通过冶金或化学的手段来获得。因此，金属状态的铁和矿石中的铁存在着能量上的差异，即金属铁比它的化合物具有更高的自由能。故金属铁具有放出能量而回到热力学上更稳定的自然存在形式的倾向。显然，能量上的差异是产生腐蚀反应的驱动力，

而放出能量的过程就是腐蚀过程。伴随着腐蚀过程的进行，将导致腐蚀体系自由能的减少，因此它是一个自发过程。

腐蚀过程可用下面的反应式表示：

$$\text{金属材料} + D \longrightarrow \text{腐蚀产物}$$

式中，D 为腐蚀介质或介质中的某一组分，腐蚀产物即是腐蚀过程中所形成的新相。

金属材料发生腐蚀作用，必须满足以下两个条件：

1）金属材料发生状态变化，与介质或介质中某一组分组成新相。

2）在金属材料破坏过程中，包括金属材料和介质在内的整个体系的自由能降低。

1.2.2 金属腐蚀的类型

1. 物理腐蚀

物理腐蚀是指当介质是液态金属时，由于液态金属对金属材料的单纯物理溶解作用而引起金属材料的破坏。例如，在热浸镀锌工艺中，熔融锌对铁制锅的腐蚀就属于物理腐蚀，腐蚀形成的新相是铁锌金属间化合物。

2. 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。其反应过程的特点是，金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应形成腐蚀产物，即氧化还原反应是在反应粒子相互作用的瞬间，于碰撞的那一个反应点上完成的。腐蚀过程中电子的传递是在金属与氧化剂之间直接进行的，因而没有电流产生。

纯化学腐蚀的情况并不多，主要为金属在无水的有机液体和气体中的腐蚀，以及在干燥气体中的腐蚀。

3. 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质（电解质）发生电化学反应而引起的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含一个阳极反应和一个阴极反应，并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流形成回路。阳极反应是氧化过程，即金属离子从金属转移到介质中并放出电子；阴极反应为还原过程，即介质中的氧化剂组分吸收来自阳极的电子。

电化学腐蚀的特点在于，它的腐蚀历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。由于在被腐蚀的金属表面上存在着在空间或时间上分开的阳极区和阴极区，腐蚀反应过程中电子的传递可通过金属从阳极区流向阴极区，其结果必有电流产生。

金属的电化学腐蚀实质上是短路的电偶电池作用的结果。这种原电池称为腐蚀电池。金属腐蚀的原电池有两种基本形式：双金属电偶和浓差原电池。图 1-1 所示为双金属电偶原电池的结构。该电池是由两种不同金属浸入一种电解质溶液组成的。当两电极由一种外部的、连续的、金属性质的通道连接起来时，便产生了电流。浓差电池是由两种相同的金属或合金所组成的阴极、阳极以及电流回路构成

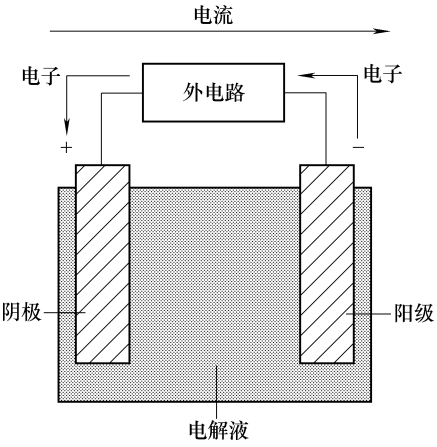


图 1-1 双金属电偶原电池的结构

需要全本请访问 www.ertongbook.com

的。与金属接触的溶液的浓度不同，提供了产生电流的动力。在一个原电池中，导致腐蚀必须具备以下四个基本因素：

（1）阳极　这是阳极反应发生、产生电子的电极。腐蚀在阳极发生。

（2）阴极　阴极是接受电子的电极。阴极受保护而不会被腐蚀。

（3）电解质　电解质就是导体，离子流通过导体进行传输。电解质包括酸性、碱性和中性（盐）水溶液。

（4）回路　回路是连接阳极和阴极的金属通路。它一般是基体金属。

阳极、阴极、电解质和回路都是腐蚀发生的必要条件。其中任何一个条件失去都会使电子流动停止，腐蚀将停止进行。如果阳极或阴极被另一种不同的金属所替代，就有可能导致电流流向的改变，从而改变受腐蚀的电极。

电化学腐蚀的基本过程包含下列三个过程：

（1）阳极过程　阳极过程是金属被溶解，以离子形式进入溶液中，电子留在金属上的过程，即

$$[M^{n+} \cdot ne] \longrightarrow M^{n+} + ne$$

（2）阴极过程　阴极过程是溶液中的氧化性物质（也叫去极化剂，D）在阴极表面接受从阳极流过来的电子的过程，即

$$D + ne \longrightarrow [D \cdot ne]$$

许多种氧化性物质都可以在阴极表面上接受电子，但是最常见的接受电子的物质是氢离子和氧分子，由这两种物质接受电子引起的腐蚀分别称为析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

（3）电流的流动　在腐蚀电池中，阳极区发生着阳极过程，阴极区发生着阴极过程。这两个过程靠电子的流动过程而紧密地联系着（电子经阳极流向阴极）。

在溶液中，阳离子向阴极区移动，阴离子向阳极区迁移。只要其中一个过程受到阻滞，其他两个过程也将不能顺利进行，整个腐蚀电池的工作受阻，金属的电化学腐蚀过程也难以顺利进行。

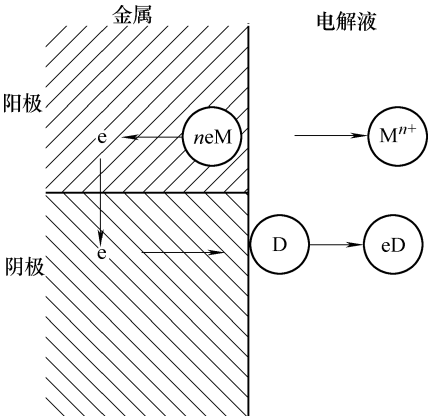


图 1-2　腐蚀电池的工作原理

图 1-2 所示为腐蚀电池的工作原理。按照上述电化学过程，金属的腐蚀破坏将集中出现在阳极区，在阴极区将不发生可觉察的金属损失，它只起了传递电子的作用。

1.2.3　钢铁材料的腐蚀原理

钢铁材料在空气和水等自然环境中，容易和介质发生作用，这是钢铁材料易于发生腐蚀的主要原因。

1）在干燥大气环境中，或在高温“干”蒸汽环境中，钢铁表面上没有凝聚水膜，腐蚀反应按化学腐蚀的途径进行，即

$$Fe_{(固)} + H_2O_{(气)} \longrightarrow FeO_{(固)} + H_{2(气)}$$

2）在潮湿大气环境中，随着大气中相对湿度升高到某一临界值（见表 1-1），在钢铁表

面形成凝聚水膜，使电化学腐蚀过程可以进行。此时，金属腐蚀速度突然增大，其腐蚀电化学反应为

$$\text{阳极反应：}Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

$$\text{阴极反应：}1/2O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$$

$$\text{二次反应：}Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

$$\text{总的反应：}Fe + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2$$

表 1-1 铁在大气中腐蚀速度突升时的临界相对湿度

空气情况和表面状态	临界相对湿度（%）
洁净的铁表面在洁净的空气中	接近 100
洁净的铁表面在加有 0.01%（体积分数）SO_2 的空气中	70
试样预先在 H_2O 中轻微地腐蚀过	65
试样预先在 3%（质量分数）NaCl 溶液腐蚀过	55

该反应也是钢铁材料在大气中腐蚀生锈的典型反应。腐蚀产物 $Fe(OH)_2$ 是二次产物，并逐步被氧化成含水的四氧化三铁和含水的三氧化二铁，故钢铁表面的铁锈往往是成分很复杂的铁的含水氧化物或铁盐。一般铁锈最外层氧最易到达，为三价铁，而最里层为二价铁，中间层可能是含水的四氧化三铁。

3）在海洋性大气环境中，由于钢铁表面有盐类化合物存在，在空气中的相对湿度远低于 100% 时，即可在钢铁表面形成水膜而发生电化学腐蚀。

4）在工业性大气环境中，空气中含有 SO_2，使在空气中的相对湿度远低于 100% 时，即可在钢铁表面形成酸性水膜而发生电化学腐蚀。

5）当钢铁表面已有锈层，或黏附上化学上不活泼的固体粒子（如灰尘等）时，由于孔隙的毛细管作用，也会使得在低于饱和蒸气压的情况下形成凝聚水膜而发生电化学腐蚀。

1.3 钢铁材料的保护涂层

1.3.1 热浸镀层

热浸镀是将金属工件浸入熔融金属中获得金属镀层的一种方法。钢铁材料是热浸镀的主要基体材料，因此，作为镀层材料的金属的熔点必须比钢铁的熔点低得多。常用的镀层金属有锌（熔点为 419.5℃）、铝（熔点为 658.7℃）、锡（熔点为 231.9℃）和铅（熔点为 327.4℃）等。

热浸镀过程中，被镀金属基体与镀层金属之间通过溶解、化学反应和扩散等方式形成冶金结合的合金层。当被镀金属基体从熔融金属中提出时，在合金层表面附着的熔融金属经冷却凝固成镀层。因此，热浸镀层与金属基体之间有很好的结合力。与电镀、化学镀相比，热浸镀可获得较厚的镀层，作为防护涂层，其耐蚀性大大提高。

1.3.2 电镀层

电镀是将所镀的工件作为阴极，镀层金属作为阳极（或用不溶性材料制成阳极），放在

含有所镀金属的离子的电解液中，在直流电的作用下，使金属或合金沉积到阴极（镀件）表面上的过程。在不改变零件主体性能的前提下，在镀件表面电镀获得一层薄镀层，以达到提高零件耐蚀性、装饰性、耐磨性等目的。

电镀层可按镀层的特性和用途，或按镀层与基体金属的电化学关系来分类。

按镀层的特性和用途，可分为：

（1）防护性镀层　用于防止金属零件的腐蚀，一般采用单金属电镀或合金电镀。

（2）防护—装饰性镀层　用于既要求防腐蚀，又要求具有装饰性外观的金属镀件，一般采用多层电镀的方法。

（3）功能性镀层　赋予镀层某些特殊的物理性能，包括耐磨和减摩镀层、热加工用镀层、导电性镀层、磁性镀层、抗高温氧化镀层、修复性镀层等。

按镀层与基体金属的电化学关系，可分为：

（1）阳极镀层　当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时，镀层为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用，而且能起电化学保护作用（如钢铁基体上镀锌）。

（2）阴极镀层　当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时，镀层为阴极，这种镀层只对基体金属起保护作用（如钢铁基体上镀锡），一旦镀层被损伤以后，反而会加速对基体的腐蚀。

由于电镀层可以提高材料的表面性能，因此在机器制造工业、电子工业、仪器仪表制造工业、国防工业、交通运输和轻纺工业等方面获得广泛的应用。

1.3.3　化学镀层

化学镀是利用一种合适的还原剂使溶液中的金属离子还原，并沉积在基体表面上的化学还原过程。这一化学还原过程仅能在催化的表面上进行，化学镀的催化表面可以是基体表面，但当基体被完全覆盖以后，要使沉积过程继续下去，其催化剂只能是沉积金属本身，一旦反应开始，过程便能连续进行，镀层便得以不断增厚。因此，化学镀是一个可控制的、自催化的化学还原过程。

具有自催化效应、能进行化学镀的金属有镍、铜、钴、银、金、钯、铂、铑等，以及相应的合金。以这些金属或合金为基，还可以加入一些不直接依靠自身催化而沉积的金属和非金属元素，或加入各种分散态的固体微粒，以获得复合化学镀层。

化学镀与电镀不同，它不需要通以直流电，而将镀件直接浸入溶液即可，由此而获得一系列优点。化学镀可以在金属、半导体和非导体材料上直接进行；由于没有电流分布问题，在复杂零件表面可以获得厚度均匀的镀层；化学镀的自催化特点可以使镀件表面得到任意厚度的镀层，所以化学镀也能进行电铸；通过化学镀得到的镀层孔隙少、致密，具有很好的耐蚀性，很高的硬度和耐磨性；化学镀还可用于制备非晶态合金和某些特殊功能的镀层。化学镀的缺点是镀液本身容易不稳定，通常工作温度较高，镀层有较大脆性。

1.3.4　热喷涂层

热喷涂是采用专用设备，利用热源将金属或非金属材料加热至熔化或半熔化状态，用高速气流将其吹成微小颗粒并喷射到工件表面，形成牢固的覆盖层，以提高工件耐蚀性、耐磨性、耐热性等性能。

热喷涂的方法有多种。按热源可分为火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂和爆炸喷涂等。喷涂材料可以是单金属、合金、金属复合材料，特别是熔点极高的氧化物、碳化物，也可以是塑料、玻璃或其他非金属材料。基体材料可以是金属材料或非金属材料。尤其是用喷涂方法可以涂覆一些用其他方法难以实现的防护层。

热喷涂方法与其他方法相比较有许多优点，但最主要的优点是设备简单并可移动，特别便于室外大型工程构件的施工，如桥梁、水闸、重型机械框架等。热喷涂对产品形状和加工部位无一定要求，可以进行全部或局部涂覆。

1.3.5 扩散涂层

基体金属在含有涂层金属的介质中，在可产生快速扩散的温度下处理形成的涂层，称为扩散涂层。扩散涂层的形成包括两个扩散过程：首先要使涂层金属到达基体表面，其次是涂层金属向基体金属内扩散。

扩散涂层与电镀层的最大不同点是：前者与基体是一种扩散连接或冶金连接，因而与基体的结合很牢固；而后者与基体间基本上是一种原子的附着，结合面上并未形成合金，因此结合不很牢固，容易剥落。

1. 渗镀

渗镀是利用化学热处理原理提高金属材料的耐蚀性和高温抗氧化性的一种表面防护工艺。即在高温下，向基体表面渗入一种或多种元素，以改变表层的化学成分及组织，从而改变其性能。渗层与基体之间是冶金结合，结合非常牢固，渗层厚度分布也比较均匀。

2. 化学气相沉积

化学气相沉积（CVD）是利用含有涂层金属的气相化合物在基体表面发生分解，而沉积金属涂层的一种方法。一般先用气相反应剂与涂层金属在较低温度下化合，生成易挥发的金属化合物，然后在较高温度下使化合物分解，并在基体上沉积成金属膜。该工艺的关键是选择适当的气相反应剂。

化学气相沉积的特点是沉积速度相当高；可在远低于难熔金属熔点的温度下沉积出大多数难熔金属；膜层纯度高，对基材适应面宽；可镀形状复杂的零件等。化学气相沉积可用于改善零件的耐磨性、抗氧化性、耐蚀性，以及特定的电学、光学和摩擦学等性能。

3. 物理气相沉积

物理气相沉积（PVD）是在真空条件下，用物理方法（蒸发或溅射等），将材料汽化成原子、分子或电离成离子，通过气相过程，使其在工件表面沉积生成具有特殊性能的薄膜的技术。物理气相沉积的主要方法有真空蒸镀、溅射镀膜和离子镀膜。

4. 离子注入

离子注入是把工件（金属、合金、陶瓷等）放在离子注入机的真空靶室中，在几十至几百千伏的电压下，把所需元素的离子注入工件表面的一种工艺。通过离子注入引起的损伤强化、注入掺杂强化、表面压缩等作用，使注入离子的金属表面的硬度、耐磨性、耐蚀性等得到显著提高。

1.3.6 化学转化膜层

化学转化膜层是指金属表面的原子层与某些特定介质的阴离子反应后，在金属表面形成

稳定的化合物膜层。化学转化膜包括化学氧化膜、铬酸盐膜和磷酸盐膜等。这些转化膜层几乎在所有金属表面都能生成，且具有使用价值。在生产上较普遍应用的受转化金属有铝和铝合金、锌和锌合金、铜和铜合金，以及铁、铬、锡、银等。

化学转化膜层的应用很广，通常用于以腐蚀防护为主要目的的场合。转化膜经过某些特殊处理后，不仅具有防护作用，还具有装饰效果。

1. 化学氧化膜

金属的化学氧化，是指采用化学的方法，借助介质的氧化作用，使金属表面转化成金属氧化物的过程。

钢铁的化学氧化是将钢铁零件浸入加热至高于 100℃ 温度的浓碱溶液中，在钢铁表面生成一层稳定的 Fe_3O_4 薄膜的过程。氧化膜层的颜色取决于钢铁材料的表面状态和材料的成分，以及氧化处理的工艺操作条件，一般呈蓝黑色或深黑色，硅含量较高的钢铁材料的氧化膜呈灰褐色或黑褐色。因此，钢铁的化学氧化处理又称为发蓝。

钢铁的化学氧化膜层厚度为 0.6 ~ 1.5μm 时具有良好的吸附性，虽然能提高耐蚀性，但防护性能仍然较差，经浸油及其他填充处理后，能进一步提高膜层的耐蚀性。

2. 铬酸盐膜

金属的铬酸盐处理就是把金属浸入含有某些活化剂的铬酸或铬酸盐溶液中，在金属表面生成一种由三价铬和六价铬的化合物组成的铬酸盐膜的过程。

由于铬酸盐膜具有良好的耐蚀性（比化学氧化膜和磷酸盐膜均好），常用作锌、镉电镀层的后处理，以提高镀层的耐蚀性；还可用作铝及铝合金、镁合金、铜及铜合金等的防护。铬酸盐膜的耐蚀性与阳极氧化膜的耐蚀性相当，而且铬酸盐的处理工艺比阳极氧化简单，成本低，因此，铬酸盐处理得到广泛应用。

3. 磷酸盐膜

磷酸盐处理，就是将金属浸入酸式磷酸盐溶液中进行化学处理，在金属表面生成难溶于水的磷酸盐膜的过程，简称磷化。钢铁材料（铸铁、碳钢、合金钢等）和有色金属材料（锌、铝、铜、锡等）都可以进行磷酸盐处理。磷化是钢铁表面防护的常用方法之一。磷酸盐处理还可应用于热浸镀锌层、电镀锌层，以及压铸锌及某些锌基合金上。一般采用锌系磷酸盐溶液，处理后的锌表面可增强涂装性能。

1.3.7　非金属涂层

1. 油漆涂层

油漆涂层可以使金属表面与环境介质隔离开，从而保护基体。

采用油漆防腐具有较多优点，如施工方便，适应性强，成本较低，因此能在各种工业系统中广泛应用。但与金属涂层相比，油漆涂层的力学性能较差，在有冲刷、冲击、高温及强腐蚀环境中涂层容易受到破坏。

2. 塑料涂层

塑料有很好的物理性能和化学稳定性，还有一定的强度和承受冲击的能力，所以塑料也可以作为防止金属腐蚀的涂层材料。

（1）层压塑料薄膜涂层　用层压法把塑料薄膜黏结在钢板上，制成塑料薄膜层压钢板。塑料薄膜钢板是有机涂层钢板中的主要产品。

（2）塑料粉末涂层　它是以合成树脂为主要成膜物质的涂料，再加入颜料、固化剂及其他组分经研磨成细粉，将这种粉末，通过特定的工艺涂覆于金属制品的表面形成的涂层。塑料粉末涂层有很好的防护作用。

3. 暂时性防护涂层

暂时性防护涂层是指在金属表面进行暂时性涂覆而形成的涂层，涂覆材料主要是防锈油、防锈纸、可塑性塑料等一些非金属材料。暂时性防护涂层广泛用于原材料封存、金属制件加工过程的工序间防锈、产品运输和储存期间的防锈等。工业上广泛使用的暂时性防锈材料有防护油脂、防锈水、防锈切削油、气相缓蚀剂等。

1.4　锌涂层的耐蚀性

1.4.1　锌涂层电化学腐蚀原理

由于各种原因锌涂层不可能完全纯净或绝对均匀，总含有一定量的杂质和存在电化学性质不均匀的区域，当它处于介质溶液中就构成无数微观的不能区分的阳极区和阴极区，形成局部腐蚀电池，即遭受电化学腐蚀。

在锌涂层与介质溶液形成的腐蚀电池中，其阳极过程为，锌涂层中活性高的部分遭受溶解，以离子的形式进入溶液，并把当量的电子留在锌涂层上；而阴极过程为，从阳极流过来的电子被电解质溶液中能够吸收电子的氧化性物质所接受，然后在锌涂层的非活性区域发生反应。由于阳极过程和阴极过程是互不依赖的相对独立过程，并且阳极过程在起始电极电位较低的表面区域易于进行，因此，阴极、阳极过程将主要是在局部进行。电流在阳极和阴极之间的流动是这样实现的：在锌涂层中是依靠电子从阳极流向阴极，而在溶液中是依靠离子的迁移，即阳离子从阳极区向阴极区移动，以及阴离子从阴极区向阳极区的迁移，这样就使整个电池系统中的电路构成通路。

从电化学腐蚀热力学观点来判断电化学腐蚀能否自发进行的一个最常用的方法，是用金属在该金属的盐溶液中的平衡电位（标准电极电位）高低作为判据。但由于锌涂层的电化学腐蚀大都是在非平衡状态和非平衡条件下发生的，因而实际测量得到的电极在具体使用的电解质溶液中的稳定电位高低，作为判据更能反映实际情况。在3%（质量分数）NaCl溶液中，Zn/Zn^{2+}和Fe/Fe^{+}的标准电极电位分别是$-0.763mV$和$-0.440mV$。因此，即使锌涂层由于各种原因使铁基体暴露在外，当锌涂层发生电化学腐蚀时，锌首先作为阳极被溶解，而铁基体作为阴极受到保护。

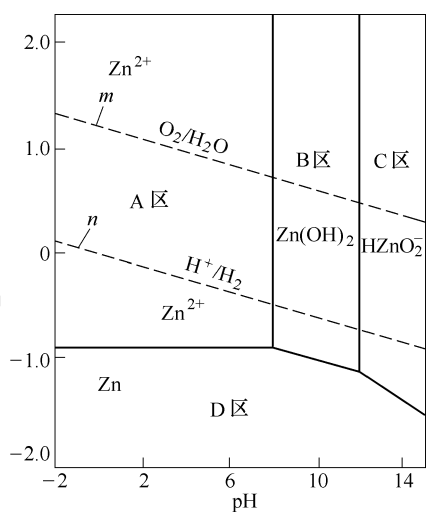


图1-3　锌在水溶液体系中的E-pH图

注：E为相对于标准氢电极的电极电位。

图1-3所示为锌在水溶液体系中的E-pH图。图中，m线表示在25℃和$p(H_2)=0.1MPa$时氧电极反应的E-pH关系，n线表示在25℃和$p(H_2)=$

需要全本请访问 www.ertongbook.com