

钢铁材料的防蚀涂层

顾国成 吴文森 编著

内 容 简 介

金属腐蚀防护学是材料科学领域中的重要分支学科，特别是钢铁材料表面的防蚀技术，愈来愈引起人们的关注。

本书详细论述了钢铁材料的防蚀涂层机理及应用范围。该书共分六章。第一章介绍了钢铁材料的防蚀原理、种类及应用；第二章论述了各种热镀涂层的形成过程、结构及性能；第三章阐述了各种扩散涂层的原理、特性及应用范围；第四章论述了各种电镀涂层的原理、工艺方法及应用范围；第五章叙述了化学转化涂层的组成、结构及防蚀性能；第六章阐明有机涂层的种类、机理及用途。该书内容丰富，条理清晰，论述简洁，流畅。

本书可供从事钢铁材料防蚀工作的科研、设计、生产和管理人员及高等院校有关专业师生参考。

钢铁材料的防蚀涂层

顾国成 吴文森 编著

责任编辑 童安齐

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年2月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1987年2月第一次印刷 印张：13 1/8

印数：0001—4, 300 字数：301, 000

统一书号：15031·782

本社书号：4853·15—2

定价：3.10 元

前 言

近十几年来，国外的涂层钢材发展十分迅速。目前，在一些主要的产钢国家中，涂层钢材的产量约占钢产量的10%。涂层钢材已被广泛用于化工、石油、轻工及建材等部门。

随着我国国民经济建设的发展，涂层钢材的制造和使用，已经引起普遍重视。但是，目前有关这方面的专著为数甚少。本书着重介绍钢铁材料的热镀、扩散、电镀及化学转化等涂层的防蚀机理，并对涂层的理化性能和影响涂层质量等因素进行了阐述和探讨，希望对读者有所裨益。

在本书编著过程中，得到冶金部钢铁研究总院的张德康、高岭远、姜涛和支侠等同志的热情支持和帮助。张德康同志审阅了此书，并提出许多宝贵意见；支侠同志为本书提供了许多图表。特在此表示衷心的感谢。

限于作者水平，书中难免有错误和不妥之处，恳请广大读者批评指正。

目 录

第一章 概论	1
1-1 钢铁材料防蚀 的意义	1
1-2 钢铁材料腐 蚀 机 理	2
1-3 钢铁材料防 蚀 方 法	4
1-4 钢铁材料防蚀涂层的种类	7
参考文献	11
第二章 热镀涂层	12
2-1 热 镀 锌 涂 层	12
2-2 热 镀 铝 涂 层	62
2-3 热 镀 锡 涂 层	89
2-4 热镀铅-锡合金涂层	93
参考文献	112
第三章 扩散涂层	118
3-1 扩散涂层的形成机 理	118
3-2 铬 扩 散 涂 层	124
3-3 锌 扩 散 涂 层	146
3-4 铝 扩 散 涂 层	164
3-5 硅 扩 散 涂 层	176
3-6 二元和三元扩散涂 层	188
参考文献	202
第四章 电镀涂层	204
4-1 锌及其合金涂层 钢 板	205
4-2 镀锡 钢 板	238
4-3 无锡 钢 板	265
4-4 镀锰 钢 材	283

4-5	铅-锡合金涂层钢板	292
	参考文献	295
第五章 化学转化涂层		299
5-1	铬酸盐膜	299
5-2	磷酸盐膜	324
5-3	钢铁上的化学氧化膜	359
	参考文献	365
第六章 有机涂层		369
6-1	有机涂层的防蚀机理	370
6-2	防锈颜料的作用	371
6-3	有机涂层的膜下腐蚀	372
6-4	有机涂料和薄膜的主要类型和特征	373
6-5	用于制造塑料膜层压钢板的粘结剂	380
6-6	有机涂层钢材制造工艺	383
6-7	富锌有机涂层钢板	393
6-8	钢铁部件有机涂层涂覆工艺	397
	参考文献	411

第一章 概 论

1-1 钢铁材料防蚀的意义

金属和周围介质由于化学或电化学作用而遭到破坏，这种现象称为腐蚀。在普通环境下，钢铁材料表面出现锈层，在高温环境下，其表面生成氧化膜，这都是腐蚀的例子。

钢铁腐蚀造成的损失是巨大的。英国政府组织的一个调查委员会，在1971年发表的“Hoar报告”中指出：在英国，每年因腐蚀造成的直接损失达13.65亿英镑，占英国国民经济生产总值的3.5%。在美国，由汽车排气系统的腐蚀而造成的经济损失，估计每年达五亿美元。根据美国国家标准局调查，美国在1975年防蚀费用是七百亿美元。在日本，按金属腐蚀量估计，每年造成的钢铁损失，相当于四百万吨。据统计，世界上每年因腐蚀而报废的钢铁制品的重量，大约相当于钢铁年产量的三分之一，其中约占年产量百分之十的废品不能回收重炼。这无论对资源或能源来说，都是一个巨大的损失。

此外，由于钢铁构件的腐蚀，造成漏气漏液、停工停产、产品变质、环境污染、甚至人身伤亡等间接损失，有时比直接损失还要大。

随着国民经济的发展，特别是一些新兴工业的发展，例如煤的气化、石油的裂变等，将会出现更严重的腐蚀现象。因此，如何运用科学技术，经济而安全地防止、控制或减轻钢铁材料的腐蚀，对于我国的经济建设和发展，是具有重大意义的。

1-2 钢铁材料腐蚀机理

钢铁是由矿石用还原法制成的，所以从热力学观点分析，它处于自由能较高的不稳定状态，具有降低自由能，回到原始状态或其他稳定态的倾向。因此，在空气和水等自然环境中，钢铁容易和介质发生作用，这是钢铁容易发生腐蚀的主要原因。

按反应机理，钢铁材料的腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

钢铁发生化学腐蚀时，腐蚀过程不伴随电流的流动。在高温下工作的钢铁构件，受氧气、二氧化硫、硫化氢和卤素等气体的腐蚀，就是化学腐蚀的例子。此时，铁原子的价电子直接传给由分子离解出来的原子。在反应初期，形成单分子层的腐蚀产物，随后，由于铁原子和介质原子的扩散，反应不断继续下去。如果腐蚀产物的体积小于所消耗的钢铁体积，腐蚀产物的厚度，对腐蚀速率影响较小。如果腐蚀产物的体积大于所消耗的钢铁体积，而且是一层致密的化合物，腐蚀速率将由原子扩散的速度决定。随腐蚀产物厚度的逐渐增加，腐蚀速率将逐渐降低。

除了气体腐蚀外，钢铁在不导电的液体中的腐蚀，也是化学腐蚀。此时，腐蚀速率在极大程度上决定于介质中的杂质，例如汽油中的硫化物和氯化物等。

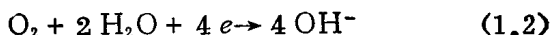
钢铁在潮湿空气中或在电解质溶液中的腐蚀，属于电化学腐蚀，在腐蚀过程中伴随有电流的流动。在同一块钢铁上，由于杂质、热处理和机械加工等原因，造成了组分和相结构的不均匀性，因此，各个微小部位的热力学稳定性也是不同的。如果将钢铁浸入电解质溶液中，则稳定性低的部

位，其电位较低，而稳定性高的部位，其电位较高。由此形成了腐蚀微电池。电位低的部位失去电子发生腐蚀，如图 1-1 所示。此时进行如下的阳极反应：



图 1-1 钢铁腐蚀示意图

电位高的部位为阴极。电子由阳极传到阴极，并在阴极表面放电。若钢铁浸入中性盐溶液中，电子放电的方式如下：



若在酸性溶液中，电子放电的方式如下：



假定阴极起始电位是 $E^\circ_{\text{阴}}$ ，阳极的起始电位是 $E^\circ_{\text{阳}}$ ，体系的电阻是 R ，起始腐蚀电流强度是 $I^\circ_{\text{腐}}$ ，那么，根据欧姆定律得出

$$I^\circ_{\text{腐}} = \frac{E^\circ_{\text{阴}} - E^\circ_{\text{阳}}}{R} \quad (1.4)$$

由 (1.4) 式可知，阴阳极间的电位差越大，腐蚀电流强度也越大，因而腐蚀速率也越大。体系的电阻越大，则腐蚀电流强度越小，腐蚀速率也越小。当构成回路之后，由于电极极化，阳极电位向正方移动，阴极电位向负方移动。因此，阴阳极间的电位差相应地减小了，腐蚀电流也随之降低。由此可见，阴阳极极化，体系的电阻和阴阳极间的起始电位

差，是影响钢铁电化学腐蚀速率的因素。

1-3 钢铁材料防蚀方法

由于钢铁的腐蚀造成了巨大的损失，因此，防止钢铁遭受腐蚀破坏，早已引起世界各国的普遍重视。许多国家都投入大量的人力和物力，并成立专门机构，研究各种防蚀技术。下面简要介绍目前被广泛采用的防蚀方法。

1-3-1 选择适当的钢铁材料

针对特定的腐蚀环境，选取适当的钢铁材料，这是防止和减轻腐蚀最简便的方法。

含铜钢适合于在大气中使用。有些含铜钢在工业区使用，耐大气腐蚀性能大大超过普通钢。少量铜使钢的耐候性增高，可能是由于铜和大气中的二氧化硫、氧以及水分等化合生成不溶性的硫酸盐锈层的缘故。这种锈层对钢的保护性，优于普通钢锈层。

钢材的应力腐蚀，往往造成重大事故。硬度低于R_c22的钢材，对应力腐蚀破裂有良好的抗性。因此，在选用钢材时，考虑到所需强度的同时，应尽可能选择含碳量低的钢材。

不锈钢往往被误认为特效钢材，实际上不锈钢是多种多样的，耐蚀性也是相对的。例如，含13%铬的不锈钢，在水中或氧化性的酸液中是耐蚀的，但在还原性的酸中，耐蚀性却较差。大量事故的起因就是对不锈钢选材不当。

1-3-2 合理设计钢铁构件

不同的金属互相接触，往往会引起电偶腐蚀。例如，在含53克/升氯化钠和3克/升过氧化氢的溶液中，以0.1N的

甘汞电极作基准，测定金属的电位，得到的数据是：铁的电位为 -0.63 伏；铜的电位是 -0.20 伏；不锈钢的电位是 -0.15 伏。若在上述溶液中，使铁和铜或不锈钢接触，无疑将加速铁的腐蚀。又如，不偶合的碳钢，在流动的海水中暴露108天，腐蚀速率是每天 106 毫克/分米²；与相同面积的不锈钢偶合时，碳钢的腐蚀速率是每天 240 毫克/分米²；与面积大18倍的不锈钢偶合时，碳钢的腐蚀速率是每天 1200 毫克/分米²。不锈钢的腐蚀速率可忽略不计^[1]。因此，在设计钢铁构件时，应注意避免和加速腐蚀的金属接触。同时，应设法使钢铁构件不存在低洼积水的部位，因为积水容易引起电化学腐蚀。钢铁构件上的热和应力的不均匀，都会引起腐蚀破坏，在设计中也应予以注意。

1-3-3 改变环境

钢铁腐蚀是由周围介质引起的。同一钢材，由于环境不同，腐蚀速率也是不同的。因此，可以从改变介质的状态和组分（其中包括温度、应力、流速、浓度、湿度与添加缓蚀剂等）着眼，寻找减轻腐蚀的途径。

1. 温度

在多数情况下，降低温度，可使钢铁材料腐蚀速率减慢。但是，如果由于温度上升，引起其他因素改变，例如加热到沸腾的海水，因氧的溶解度随温度上升而下降，情况就有所不同。此时沸腾的海水对钢铁材料的腐蚀速率，反而比热海水的腐蚀速率低。

2. 应力

在应力的作用下，往往会加速介质对钢材的腐蚀，造成应力腐蚀破裂。例如，软钢在多数物质的水溶液中，容易发生应力腐蚀破裂，其中，对碱溶液、硝酸盐溶液、液氨和磷

酸盐溶液等尤为敏感。尽量减少和这些溶液接触的软钢的机械和热应力，对防止应力腐蚀破裂是有益的。

3. 流速

介质流速高，往往会加速钢材的腐蚀。受浓差极化控制的腐蚀，由于搅拌等增加了溶液中离子的扩散速度，因而也增加了钢材的腐蚀速率。在某些场合下，因为增加介质的流速，使钢材在介质中生成的表面保护膜遭到冲刷、损伤以致脱落，结果将引起腐蚀速率的增加。

4. 浓度

降低介质中能促进钢材腐蚀的有害成分的浓度，对减轻钢材的腐蚀十分有效。在发生电化学腐蚀时，如果与电子结合的过程是通过 H^+ 离子的放电进行的，那么，氢离子浓度对腐蚀有很大的影响。增加氢离子的浓度，可促使它们在阴极放电，因此，阳极部位的金属更容易氧化。中性盐可促进钢材腐蚀，这是因为增加了溶液的导电性。此外，一些中性盐还可能与腐蚀产物作用，形成可溶性的化合物，从而提高了铁离子的溶解度。液体中溶解的氧，在还原时消耗了阳极传出的电子，因而促进了阳极反应。所以，锅炉用水经脱氧后使用能延长锅炉的寿命。

5. 湿度

水分的存在，可能使腐蚀情况全然改观。例如，在常温下干燥的氯气对普通钢是不腐蚀的，但湿氯能使大多数普通金属和合金遭受腐蚀。湿度能促进钢材腐蚀，主要是因为它增大了和钢材接触的介质的导电能力，因此，在发生电化学腐蚀时，允许更大的腐蚀电流通过。

6. 添加缓蚀剂

在介质中加入少量缓蚀剂，可明显降低介质对钢材的腐蚀速率。缓蚀剂有无机物和有机物。有机物的分子被吸附在

钢材表面，使氧化和还原反应受到阻碍，因而起到防蚀的效果。另一类物质，例如三氧化二砷，它在硫酸水溶液中可使铁的腐蚀受到抑制，这是因为砷离子的存在，使氢的析出过电位增大的缘故。

1-3-4 电化学防蚀法

电化学防蚀法分为阴极保护法和阳极保护法。阴极保护法是向钢铁构件提供电子，抑制钢铁的氧化。在土壤、淡水以及海水中的钢铁结构，往往采用阴极保护法防蚀。阳极保护法是把外部电源的正极和钢铁构件相连接，电源的负极与一辅助阴极连接，通入适量的电流，使钢铁表面形成钝化膜，从而达到降低腐蚀速率的目的。

1-3-5 涂层保护

采用保护层，可以避免钢材和腐蚀介质直接接触，这是钢材防蚀的良好方法。例如，在钢材表面涂覆一层有机涂料，使钢材与周围介质隔开，既防蚀又美观。又如，在钢材上镀一层铝，可减轻高温废气对钢材的腐蚀。防蚀涂层种类较多，由于它们的经济价值较大，因此是目前应用最广泛的防蚀方法^[2-5]。

1-4 钢铁材料防蚀涂层的种类

钢铁材料防蚀涂层可分为两大类：金属涂层和非金属涂层。

1-4-1 金属涂层

金属涂层可分为阳极防蚀涂层和阴极防蚀涂层。镀锌层

就是一种阳极防蚀涂层。在电化学腐蚀过程中，镀锌层的电位比铁低，是腐蚀电池的阳极，因此受到腐蚀；铁是阴极，只起传递电子的作用，受到保护。这类涂层如果存在空隙，也不影响它的防蚀作用。阴极防蚀涂层则不然，例如镀锡层，在大气中发生电化学腐蚀时，它的电位比铁高，因此是腐蚀电池的阴极。这类涂层若存在空隙，露出小面积的铁和大面积的锡构成电池，则将加速露铁点的腐蚀，并造成穿孔。

金属涂层的制造方法主要有热镀、电镀、电泳、渗镀与包覆等。

1. 热镀

这一方法是把被镀的钢铁材料浸入熔化的涂层金属液中，保持一段时间后取出，使钢材表面沾上一层涂层金属。因此，本方法又称为热浸法。在制造镀锌、镀锡和镀铝等制品时，热浸法得到了广泛的应用。热浸法的特点是涂层和基材之间的结合力较强。但是，如果热浸时间过长，将形成较厚的脆性合金层，因而影响了涂层制品的机械加工性能。

2. 电镀

电镀法是把被镀钢铁材料浸入含有涂层金属离子的溶液中，然后以钢铁材料为阴极，以另一合适的材料为阳极，通入直流电，使金属离子在钢铁材料上放电，并以电结晶的形式沉积在钢铁表面。用电镀法得到的涂层，若经过熔化处理，则和基材的结合是机械结合。电镀法的优点是容易控制涂层厚度，涂层厚度均匀，容易制造单面镀层钢板和差厚镀层钢板*。工业上广泛采用电镀法制造锌、锡、铬、锰和铅等金属涂层制品^[2,4]。

* 差厚镀层钢板是钢板两面镀层厚度不同的一种涂层钢材。——编者注

3. 电泳

这一方法是把被涂的钢铁材料浸入含涂层金属微粒的液体介质中,然后在钢铁材料和另一电极之间通入直流电,使金属微粒沉积在钢铁材料表面。电泳涂层本身的强度以及与钢基的结合力都较弱,因此要经过压实与烧结等处理后,方可应用。

4. 渗镀

渗镀法是把钢铁材料或部件,放进含镀层金属或其化合物的粉末混合物、熔盐浴或蒸气等环境中,使由于热分解或还原等反应析出的金属原子,在高温下扩散入钢铁中去,形成合金化涂层。因此,本方法也称为表面合金化或扩散镀。渗镀涂层一般不会因温度急剧变化而造成涂层脱落现象。目前,用于钢材防蚀目的的渗镀元素,主要有铝、铬和锌等。

5. 包覆

这一方法是把耐蚀的金属或合金薄板与较厚的钢板,在特定的条件下轧制在一起,使之不能被机械地分开,因而使钢板获得一耐蚀的表层。包覆法不仅用于制造耐蚀钢材,而且广泛用于制造金属装饰板和隔音板等。用于包覆钢材的金属有不锈钢、镍、铝、铅、铜、铜-锌合金以及铜-镍合金等。包覆钢材还可以进行抛光、压花等,以增加装饰效果。

1-4-2 非金属涂层

非金属涂层绝大多数是隔离性涂层,它的主要作用,是把钢材和腐蚀介质隔开,防止钢材因接触介质而遭到腐蚀。因此,对涂层的要求是无孔、均匀,并要与钢基的结合力较强。近年来发展的富锌涂料^[7],它兼有隔离性涂层和阳极防蚀涂层的特征。但是,不管哪一种涂层,都必须与钢基有

较强的结合力。

非金属涂层可分为无机涂层和有机涂层。

1. 无机涂层

无机涂层包括：化学转化涂层、珐琅、玻璃和水泥等。其中，应用比较广泛的是化学转化涂层。

化学转化涂层是钢铁表面的原子，通过化学或电化学反应，与介质中的阴离子或原子结合，形成与基材结合力较强的、有防蚀能力的薄膜。用于钢材防蚀的化学转化涂层主要有：铬酸盐处理膜、磷酸盐处理膜以及在溶液、熔盐或热气流中形成的氧化膜。化学转化涂层是多孔的，可通过封闭处理，以提高耐磨性和防蚀效果。

2. 有机涂层

钢铁材料有机涂层包括：塑料、涂料和防锈油等。

(1)塑料。这类物质在常温下无明显塑性，但在一定的温度和压力下，具有可塑性，可任意加工成形。当恢复到平常条件时，仍保持加工时的形状。塑料可分为热塑性和热固性两类。热塑性塑料成形之后加热，还可软化变形，如聚苯乙烯、聚氯乙烯等。热固性塑料成形后受热，不再变形，如酚醛树脂、脲醛树脂等。塑料具有优良的抗湿、抗电、抗酸碱腐蚀性能，其中以聚四氟乙烯尤为突出^[6]。常见的塑料涂层钢铁制品有塑料层压钢板和塑料衬里钢铁容器等。

(2)涂料。涂料是油类、树脂或两者与其他一些有机物、无机物等的混合物。把它们涂在钢铁材料表面，经过适当处理后，可形成一牢固的保护膜，使钢铁材料与周围介质隔离开来，从而达到防蚀的目的。涂料中还可加入适当的缓蚀剂，以提高防蚀效果。涂料品种较多，经常用于防蚀的有油性涂料、醇酸树脂涂料、聚氨脂涂料、酚醛涂料和环氧树脂涂料等。

(3)防锈油。钢铁材料在运输或贮藏过程中,为了防止外界因素的腐蚀,常涂一层防锈油,做为暂时性的防锈措施,如机油就是最简单、最常见的防锈油。

参 考 文 献

- [1] McGannon, H.E., The Making, Shaping and Treating of Steel, Harold McGannon (1971), 982.
- [2] 崎文一郎, 金属表面技术, 33, 10 (1982), 440—449.
- [3] 原田俊一, 新表面处理技術と製品, 西山記念技术讲座, 第52、53回(1978)。
- [4] Виткин, А.И., Тейндл, И.И., Металлические покрытия листовой и полосовой стали, Металлургия (1971)。
- [5] Pealstein, F., Plating and Surface Finishing 65, 12 (1978), 22, 24, 26—29.
- [6] 中山大学化学系高分子化学教研组编, 高分子化学, 人民教育出版社 (1961), 322—323.
- [7] American Society for Metals, Coating for Corrosion Prevention, American Society for Metals, Metal Park, Ohio (1979), 9—18.

第二章 热 镀 涂 层

热镀法是金属涂层保护法中工业化最早的方法，至今仍然得到广泛的应用。

与电镀法相比，用热镀法获得的涂层较厚，因此，在相同的腐蚀环境中，热镀涂层的寿命较长。而且热镀涂层与基材的结合，是通过合金层联接在一起的，因此具有较强的结合力。

采用热镀法时，是把被镀件浸入熔融的金属中而形成涂层，因此涂层金属的熔点，必须比被镀件的熔点低得多。目前，广泛用于钢材防蚀的热镀涂层金属，主要有锌、锡、铝、铅及其合金。

2-1 热 镀 锌 涂 层

热镀锌用于防止钢铁制品的锈蚀，已有两百多年的历史，至今，它在钢铁材料防蚀涂层中仍占有重要的地位。

用于热镀锌的钢铁材料，品种较多，其中主要有板、管、丝和带材。此外，有些铸件和机械部件也采用热镀锌涂层防蚀。在全部热镀锌产品中，镀锌钢带（板）的产量最大。目前，全世界所生产的锌约有半数以上用于热镀锌，其中镀锌钢带（板）所消耗的锌，约占60%以上。

近几十年来，热镀锌钢板工业得到迅速发展。1947年，世界上热镀锌板的年产量是250万吨。至1964年，年产量已达900万吨，每年平均增长44万吨。到1972年时，年产量