

(63)出国參觀考察報告之 1

英国的金屬防护涂层

赴英國金屬防腐考察報告之一

(內部資料・注意保存)

中華人民共和國科學技術委員會情報局編印

一九六三年三月

說 明

这份报告是金屬防腐考察小組在英国参观腐蝕与金屬表面精整展覽会，冶金工厂及研究單位中有关金屬防护塗層方面的一份資料。文中着重介紹了英国目前的金屬热扩散塗層；金屬噴鍍塗層；热鍍鋅，鋁及錫塗層与电鍍鋅，錫及电沉积鋁粉等电鍍塗層的生产工艺与它們在耐热，耐磨和防腐蝕方面的应用情况。可供国内有关金屬塗層的生产与研究單位参考。

目 录

一、概况.....	(1)
二、金屬涂层的情况.....	(2)
(一)金属热扩散涂层.....	(2)
1. 金属热扩散涂层的种类及应用.....	(2)
2. 鉻扩散涂层.....	(2)
3. 鋅扩散涂层.....	(6)
(二)金属噴鍍涂层.....	(7)
1. 噴鍍金属涂层.....	(7)
2. 热噴粉末涂层.....	(8)
3. 等离子火焰噴鍍涂层.....	(8)
(三)金属热鍍涂层.....	(9)
1. 热鍍鋅.....	(9)
2. 热鍍鋁.....	(10)
3. 热鍍錫.....	(12)
(四)金属电鍍涂层——概况.....	(13)
1. 电鍍鋅.....	(13)
2. 电鍍錫.....	(15)
3. 电沉积鋁.....	(15)
三、幾点收获与建議.....	(16)

英國的金屬塗層

顏國成

一、概 况

这次我們在英国参观了一个腐蝕与金屬表面精整展覽技术会及其它几个单位。接触了一些厂家及研究机构。了解到英国金屬防护方面的一些情况。

由于英国是一个工业比較发达的国家同时也是比較潮湿的島国。空气中含有大量的盐份及二氧化硫等。因此它在金屬防腐方面还是进行了不少工作，采取了不少措施。而金屬涂层就是这些措施中的一部份。

金屬涂层除防腐外，在工业上用于耐热与耐磨的也很多。从所接触到的情况来看，金屬涂层在解决耐热，耐磨与抗腐蝕的金屬材料方面是很重要的，同时它的应用也是比較广泛。现将我們所接触到的情况，概括介紹如下，供同志們参考。

金屬涂层的种类很多，按照所使用的工艺来划分可有下列几部份：

1. 金屬热扩散涂层：

从展覽会上的介紹来看，英国目前已进行的热扩散涂层有鋁，鈹，鉻，錳，鉛，鈦，鈷，鈳，鍍，硅，鉬，鎢，鉍，鉑，銀，硼，鋅，及一部份复合涂层。其中有的可作高溫及中溫的耐热材料；有的可用于不同的化学介質腐蝕条件下，有的則宜用于耐磨方面。

2. 金屬噴鍍涂层：

有噴涂鋁，鋅，鉛，錫等金屬噴鍍涂层；特种粉末合金涂层与噴鍍及碳化鎢等等离子火焰噴鍍涂层等。这些涂层有的可作为耐超高溫的材料使用，以及部份的代替不銹鋼使用于特种介質条件下。

3. 金屬热鍍涂层：

主要有热鍍鋁，热鍍鋅及热鍍錫。热鍍鋁的鋼板具有一定耐热性能，可长期的使用在 500°C 以下，同时也具有优良的抗大气腐蝕的性能。热鍍鋅铁皮主要用于大气防腐，而鍍錫铁皮多用于食品制造及罐頭方面。

4. 金屬电鍍涂层：

根据展覽会的介紹，英国目前約进行了鍍錳，鉻，鈷，銅，金，鈷，鍍，錫及銅与其它合金等約21种涂层，但从所展出的制品来看，主要还是以电鍍錫，錳，鋅，銅及鍍，鉻等为多。

在电鍍涂层方面，最近在英国鋼鐵研究协会下面的金屬涂层研究室研究了一种采用电沉积鋁粉然后再进行热处理获得鋁涂层的新方法。

从所接触到的金屬涂层內容来看，虽然涉及了不少方面，但是对整个英国金屬涂层的了解可能还是不够全面的。现分述如下：

二、金屬塗層的情況

(一) 金屬熱擴散塗層

1. 金屬熱擴散塗層的种类及应用:

金屬熱擴散塗層是利用金屬擴散的原理，將一金屬在高溫下擴散至被保護的基體金屬中，在其表面使之生成一定厚度的擴散層。在擴散時，由於基體金屬材料及擴散劑不同，可以得到不同性質的耐熱，耐磨與防腐的擴散層。

根據參加這次展覽會的金屬擴散工廠 (Metal Diffusion LTD.,) 與金屬表面研究試驗室 (Metalli, Surface Research Laboratories LTD.,) 等單位的展品說明及介紹，可把英國目前可能進行的金屬擴散層概括如表 1。

表 1. 金屬擴散層的种类，基體材料與應用

金屬擴散劑	擴散的金屬基體材料	擴散層的應用
鋁 (Al)	鋼，鑄鐵，合金鋼	在高溫下具有良好的耐蝕性，特別是对 Ni-基合金有效。
鋁/鉻 (Al/Cr)	鋼，合金鋼，Ni基合金及鑄鐵	在高溫下較一般的氧化鋁具有更好的抗脫落與耐腐蝕性能。
鈹 (Be)	鋼	鈹燃料有效的保護方法。
鉻 (Cr)	鋼，鑄鐵，合金鋼，銅，鋁，鈦及陶瓷氧化物。	有極高的抗脫落性與抗氧化性。在很多條件下較 Ni/Cr 合金具有較好的耐蝕性。对于陶瓷氧化物可以增加高溫強度與抗熱震性。
鉻/鋁 (Cr/Al)	鋼，鑄鐵，合金鋼，Ni-基合金	較單獨滲鉻好，可以改進抗氧化與耐蝕性能。
鎘 (Cd)	鋼及某些陶瓷氧化物	用作原子能有效的生物防護材料。
鉛 (Pb)	鋼及某些陶瓷氧化物	化工設備與生物防護材料。
鈦 (Ti)	鋼，鑄鐵，合金鋼及 Ni-基合金	在很多酸性與化學介質中表面具有極高的耐蝕性能。
鈾 (U)	鋼及某些陶瓷氧化物	高能核燃料及其它原子能的應用。
釷 (Th)	鋼及某些陶瓷氧化物	高能核燃料應用。
鎂 (Mg)	鋼及 Ni 基合金	高溫時具有很好的抗蝕與抗剝落性能。特別是在鎂基合金上，于鉻擴散層的表面再擴散可于 900°C 下保持顏色不變。
硅 (Si)	鋼，鑄鐵，鋁，合金鋼	具有優良的抗剝落性，特別是用于鋁的保護方面。
鉻/硅/鋁 (Cr/Si/Al)	鋼及鑄鐵	在較高的溫度下，比單獨是 Cr/Al 擴散層有更好的抗氧化性能，但如何控制得使其能獲得最好效果是比較困難。
鉬 (Mo)	鋼	用于某些化工設備防腐蝕。
鎢 (W)	鋼	具有極好的耐磨性。
鉭 (Ta)	鋼	用于某些化工設備防腐蝕。
鉑 (Pt)	鋼，合金及陶瓷氧化物	抗腐蝕與耐高溫，在化學反應中可作為有效的接觸劑。另外也用 在航空及無線電上。
銀 (Ag)	鋼，鋁，鑄鐵及耐火陶瓷氧化物	原子能及電子工業應用。
硼 (B)	鋼，鑄鐵，合金鋼，鋁	改進基體材料的抗剝落與腐蝕性。
鋅 (Zn)	鋼	防大氣腐蝕。

雖然金屬擴散塗層的种类很多，但在展覽會中介紹較多的還是滲鉻及鉻等，現分述如下：

2. 鉻擴散塗層:

(1) 鉻擴散塗層的方法：不同的廠家採用了不同名稱的鉻擴散法。金屬擴散工廠的專利方法稱為 Dio-

rom 法, 而金属表面研究試驗室的方法則称为 Arkrom 法。

(a) Diocrom 法: 該法是金属扩散工厂在英国原有的渗铬方法上发展的。据介紹在英国于1941年已有商业上渗铬的方法。最初是采用氟化亚铬气体与氢气一起通入密封的容器中, 温度保持在1000—1060°C, 所处理的部件系悬挂或堆起来进行渗铬。采用这种方法所得到的渗铬表面浓度只达到35—40%。对于低碳钢的扩散深度为0.050—0.127m/m。

在1950—1951年間曾使用了第二种方法, 該法用粘土碎玻璃質或其它相似的材料来密封铬扩散箱, 通过箱內的情性填充剂放出碘化铬气体。低碳钢铬扩散层浓度在40—45% (有时达到50%)。扩散层深度为0.254m/m。

1958年9月 Diocrom 法得到商业上应用。此法与以前的铬扩散法来比有了很大的改变。虽然有时使用金属氟化物, 但已不用其它的金属卤化物。经过改进后的 Diocrom 法可以控制表面浓度, 由65%到95%的铬, 低碳钢的扩散深度可以达到0.381m/m。采用該法在铁基材料上渗铬的温度为895—1020°C, 除铁基材料外也可对其它金属, 合金与非金属材料进行铬扩散处理。

(b) Arkrom 法: 該法即一般所說的填充法。铬扩散温度与渗剂的选择是根据基体金属材料来定。在一般情况下, 处理的温度为880—1050°C或更高一些。根据展覽会的介紹, 铬扩散时所用的渗剂为铬粉与铬的卤化物。处理温度1050—1100°C, 扩散时间5小时, 渗铬的元件系堆在填充料中, 所用的元件則置于密封箱內。箱子的材料是用 Monol 或 Nimonic 合金制成。关于在钼基上渗铬的工艺基本相同, 只是要在还原性保护气体下进行, 以防止钼的氧化。

(2) 铬扩散涂层的性質:

铬扩散涂层的目的即在获得一种耐热, 耐腐蚀与耐磨的金属表面。关于所获得的渗层性質, 根据基体材料的成分、渗剂与处理温度及時間等不同是有区别的。現对铬扩散涂层的耐热, 耐磨与抗腐蚀的性能分述于下:

(a) 铬扩散涂层的耐热 (抗氧化) 性能:

在所有的耐热材料中, 表面的保护是依靠形成一种稳定的氧化膜。保护的程​​度依靠膜的組成, 連續性以及結合的程度。在含有一定数量铬的 Fe-, Ni-, Co- 基合金中是比较易于氧化而形成氧化物的。而这种氧化膜一經产生即粘結得很牢, 因此抗氧化性能十分好。而热的氧化又是一种表面反应, 所以在 Fe-, Ni- 与 Co- 基合金表面, 渗铬使之成为表面富铬层来改进它們的耐热性能是一种合理的方法, 同时某些情况下也是有效的。

下面是有关各种材料經渗铬处理后抗氧化性能的资料:

(1) 碳素钢

低碳钢: 含碳0.1%的碳钢經渗铬后, 在温度700~1000°C下空气氧化的增重如图1所示。从温度700, 800与900°C的曲綫中看出氧化速度是很慢的, 而对于950及1000°C的曲綫中則有显著上昇的趋势, 这是由于它在晶間发生再扩散的结果。这时即使表面的铬含量降低, 并向涂层边界的内部移动, 这种变动对渗铬材料的抗氧化性能的影响是很重要的。因此, 經渗铬处理的低碳钢如使用温度超过950°C, 它的寿命是有限的。

很多渗铬的低碳钢用于900°C时的表面性能証明要比合金钢好。展台上也有厂家介紹如在低碳钢基体上渗 Cr/Al 的复合涂层可以較長時間的应用在1200°C, 看来在普通碳钢上渗 Cr 作为某些耐热材料使用是可以研究与参考的。

中碳钢及高碳钢: 基体钢的含碳量对抗氧化性能的影响是很大的。一般的情况是含碳量增加其抗氧化性能减低。图2是不同含碳量的钢在950°C下的試驗結果。

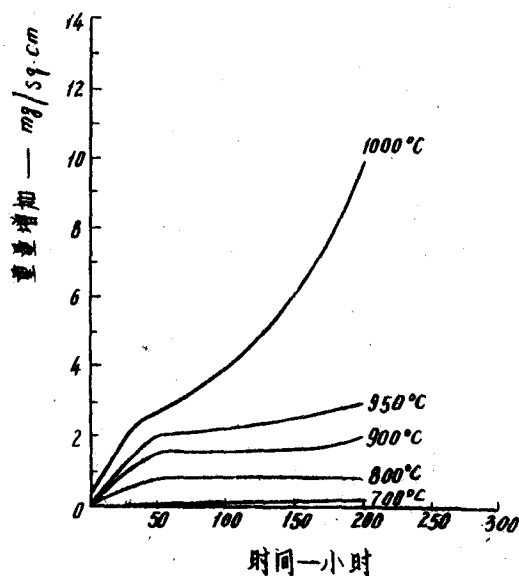


圖1. 滲鉻的軟鋼 (0.1% C) 在各種溫度下的空氣氧化

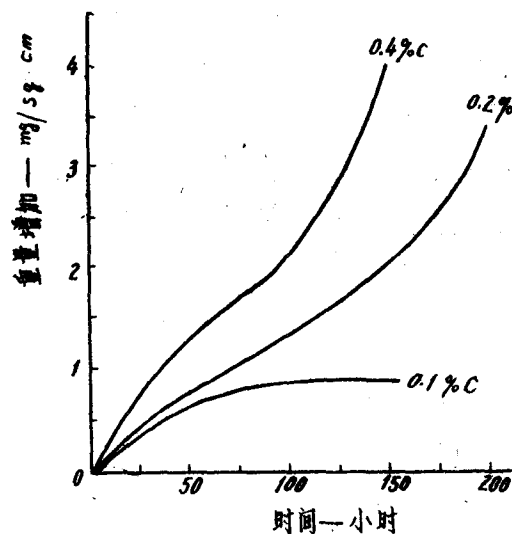


圖2. 滲鉻的碳鋼 (0.2, 0.4 與 0.1% C) 在 950°C 時的空氣氧化

(2) 低合金鋼

低合金鋼的一般性能與普通碳素鋼相似。圖 3 給出下列鋼種經鉻擴散處理的試驗結果。

1% Cr-Mo-V 鋼 (0.10% C)，這種鋼在 800°C 時的氧化速度是低的，而在 900°C 的二次擴散影響很大。

1% Cr-Ni-Mo 鋼 (0.07% C)。這種鋼在 800°C 時氧化速度已經很顯著，看來低合金鋼的滲鉻處理是不具抗氧化性能的。

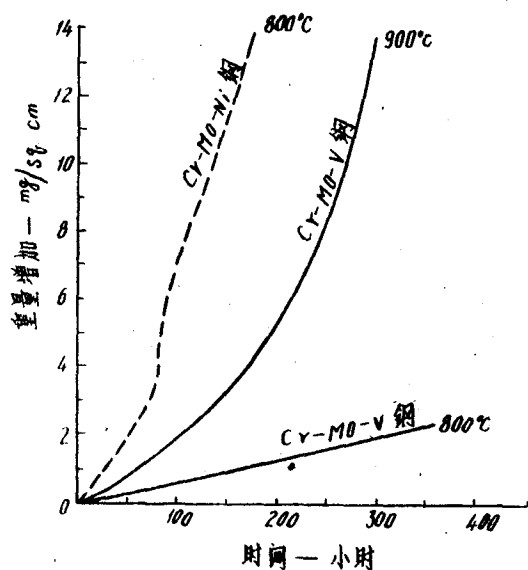


圖3. 鉻擴散的低合金鋼在 800°C 及 900°C 空氣氧化

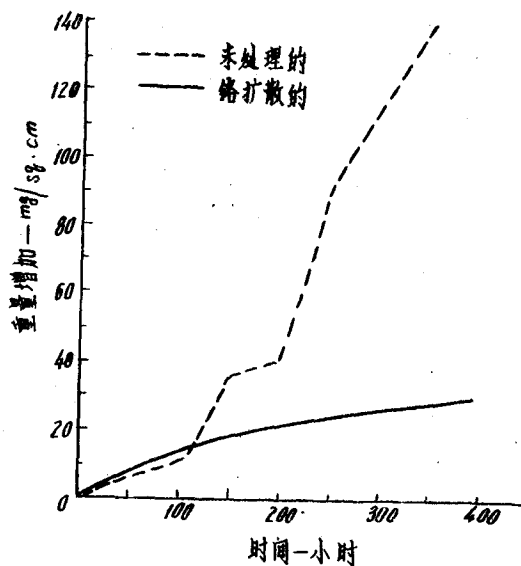


圖4. 抗蠕變的奧氏體鋼在 950°C 空氣氧化

(3) 高合金鋼

一种抗蠕变奥氏体鋼曾大量用于燃气与飞机涡轮中，其一般組成为：C 0.4%；Mn 0.8%；Si 1.0%；Ni 13%；Cr 13%；Co 10%；Mo 2%；Nb 3.0%；W 2.5%，Fe 差額。这种鋼具有一定程度的抗氧化性能，經Cr处理后的影响如图 4 所示。可以看出，在温度 950°C，400 小时以后，經Cr处理的样品氧化增量約为未处理材料的 1/6，而二次扩散的影响也是极微的。

(4) 鎳基合金

鎳及鎳基合金可用同鋼鉄同样的方法渗鎳。关于渗鎳处理对它們抗氧化性能的影响可以三种广泛应用的高温合金为例。这三种合金，A，B，C 的标准組成如下：

合金	C	Ti	Cr	Al	Si	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%		
A	0.04	1.8—2.7	18—21	0.5—1.8	<1.0	<1	<5	<2	—	差額
B	0.06	2.25	18—21	1.24	<1.5	<1	<5	15.2	—	差額
C	0.09	2.84	19.9	1.70	<1.0	<1	<5	16.5	<0.5	差額

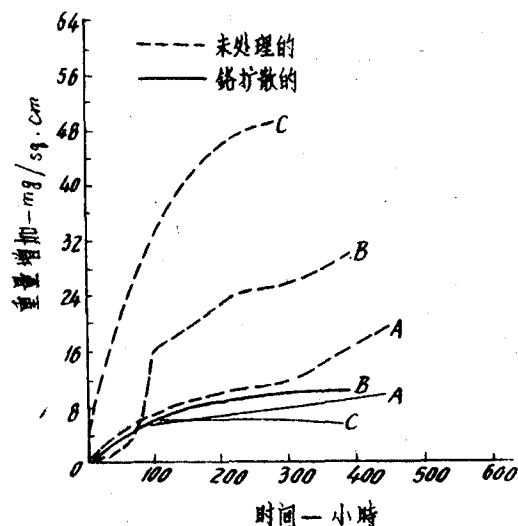


圖5. 鎳基合金A、B、C、的空气氧化

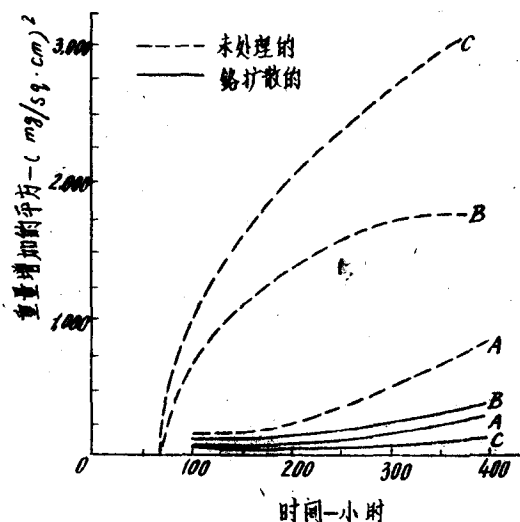


圖6. 为圖5的抛物綫曲綫

上述合金在高温下具有很高的强度并列在耐热鋼的类别中，但在热处理或所使用的温度下，由于在氧化气体中长期暴露，它們可以在晶間发生氧化。但这些合金的表面經渗鎳处理是可以改进它們的抗氧化性質的。图5—6示出渗鎳后的合金 A，B，C 与未处理的在950°C下的氧化速度比較，可以看出所有的渗鎳材料，其氧化速度都有很大的降低，而未处理的材料却表现出較高的氧化速度，并且也沒有一定規律。因此說，經渗鎳处理的表面富鎳合金不仅是直接影响到氧化速度，并且不管基体材料的成分如何，其氧化速度的减低又都在一定范围内。这可能是在升高温度下間接的影响到它們的物理性質。

(5) 鈷基合金

曾对两种抗蠕变的高温合金 D 及 E 进行过試驗，其成分为：

合金	C	Mg	Si	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	V	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
D	0.3	0.8	0.3	12.0	19.0	45	2.0	1.2	2.8	差額
E	0.5—1	0.8	0.5	12.5	19.0	45	2.8	1.3	2.8	差額

上述合金經滲鉻處理與未處理的相比如圖7—8所示。這些合金的性質與鎳基合金相似。

從上述的情況看出：

(a) 表面的鉻擴散處理對很多的材料都較未處理的材料具有好的抗氧化性能。低碳鋼滲鉻後用於900°C時，其表面性能將比合金鋼好，而對真正抗氧化的材料，象高合金鋼與Ni-或Co-基材料經滲Cr處理，也可進一步降低氧化速度與改進抗氧化性能。

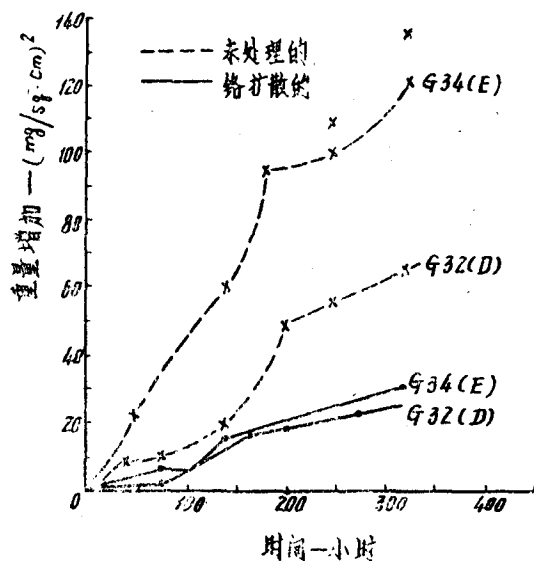


圖7. 鉻基合金D與E的空氣氧化

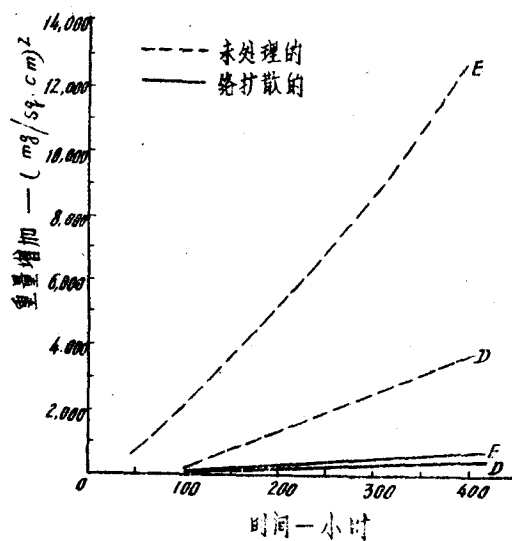


圖8. 為圖7的拋物線曲線

(b) 鉻擴散塗層的抗腐蝕性能

經Cr擴散處理的低碳鋼可具有或超過鐵素體不銹鋼的抗腐蝕性能。金屬鉻擴散塗層具有抵抗大氣、鹼液、有機酸與油類等腐蝕的性能，因此，可以長期與油類、石油製品、高壓蒸汽（到700°C）、熔融的氰化鈉、鉛、鋁或鋅接觸而不受腐蝕。

(c) 鉻擴散塗層的硬度

鉻擴散塗層表面的硬度是與所處理的基體材料含碳量有關。擴散層的表面硬度從低碳鋼的700 U.P.H. (Wickers Pyramid Hardness) 開始到某些灰口鐵可達1700 U.P.H.。

經鉻處理的鋼可以加壓成型而不致破壞。擴散後的材料也可以焊接，擴散層的表面也沒有孔隙。

(d) 碳鋼鉻擴散塗層的应用

(a) 耐熱：低碳鋼的鉻擴散層可在900°C抗氧化，因此用作工業爐的部件、加熱器、換熱器與燃燒爐油咀等，採用這種塗層材料較耐熱合金鋼要經濟。

(b) 耐磨：高碳鋼的鉻擴散層中含有較多的碳化物，因而硬度較高，可達1500—2000 U.P.H.，而且磨擦系數較低，因此較適用在以下幾方面：紡織機部件、壓力成型的工具、鋸、鏈與耐熱及耐磨的鑄型等。

(c) 抗腐蝕：在石油、化學與食品工業中用於洗滌器、管子、軸與齒輪等方面的防腐蝕較鐵素體不銹鋼好。

3. 鋅擴散塗層：

(1) 粉末滲鋅的方法：Zinc Alloy Rust-Proofing Co. LTD.，所用的方法是鋅粉與基體一起接觸，在低於鋅的熔點（419°C）下加熱，則在基體表面生成一種Zn/Fe合金層。它具有防銹作用。

在滲鋅以前基體金屬要經過清潔與干燥處理，清潔的方法可用酸洗或吹砂，但用吹砂的較多。這樣可

以防止酸洗时可能产生的氢脆。

所处理的部件是放在方形或长方形的软钢筒中，为了保持热的均匀分布，筒的宽度不超过 600 mm，但长度可以根据所处理的部件不同，变动在 600—9000 mm 之间。

在扩散筒中按所处理部件的总面积加入一定量的锌粉，并配入一部份砂子。热扩散过程中，筒子温度系保持在 375°C。根据所需要的渗层厚度变动热扩散的时间，变动范围可以从 1 小时到 4 小时，在停止加热后，取出筒子并以冷水喷在筒子的表面进行冷却。筒中的部件，残余的锌粉与砂子用筛子分开。

(2) 渗锌层的性质：表面为暗灰色。平常使用的最低的渗层厚度为 0.0076 mm。可以根据需要增加厚度到 0.0508 mm。但超过 0.0508 mm 时常发生脆裂，这是不允许的，特别是在要弯曲的部位。

渗锌涂层由于它与基体金属的化学结合而不会剥落与掉皮，其使用的寿命根据扩散层的厚度来定。一般说来，其抗蚀性能是优于电镀锌板。在另一方面，当暴露在恶劣的工业大气中，其抗蚀能力又比不上加厚的热镀锌板。

(3) 渗锌层的应用：锌扩散涂层多适用于象螺钉，螺帽，木螺丝及机器零件等，特别是用于不需要再机械加工的均匀涂层。对于大部件及钢板，贮罐等这个方法是不适于使用的。

在各工业部门，锌的扩散涂层的应用如下：

- (a) 建筑方面：屋顶配件，螺钉，螺帽，电线导管，墙上帽架及通风装置；
- (b) 铁路方面：信号联系装置，电线导管及客车配件等；
- (c) 汽车制造：螺钉，螺帽，各种大头钉及窗子拉盖等；
- (d) 船舶：钩链，小链子及桌子配件等；
- (e) 飞机：螺钉，螺帽，燃料管及压力齿轮配件等；
- (f) 电机：电阻栅，开关用具，导管及接头等；
- (g) 其它家庭用品等。

(二) 金属喷镀涂层

金属喷镀涂层是采用喷枪把金属丝或金属粉末通过喷咀，使这些材料在喷咀处受高温的火焰加热熔化并喷到金属基体或非金属基体上所成的一种保护层。根据所喷涂的金属材料不同，可以得到具有不同性质的耐热，耐磨与防腐蚀的涂层。

英国腐蚀展览会上介绍喷镀金属锌，铝等涂层的较多，也有很少的厂家介绍了采用粉末喷枪与等离子喷枪来喷涂象锡，碳化钨与合金粉末等金属材料的涂层。根据喷枪的型式，加热方式与喷镀的金属形状的不同，可以把喷涂技术分为：(1) 喷涂金属涂层；(2) 热喷粉末涂层及 (3) 等离子火焰喷镀涂层。现分述如下：

1. 喷镀金属涂层：

(1) 喷涂方法：采用普通型式的金属喷枪。把金属条状的材料通过喷枪的喷咀，并在此处用氧乙炔燃烧的火焰加热使它熔化。熔融的金属成小滴状态被喷射到基体金属表面而立刻凝固成为保护层。

(2) 喷镀金属涂层的性质与应用

(a) 防腐蚀：在钢铁表面上喷涂铝及锌用于防工业性大气及海洋性大气使用的较多。也有的厂家介绍了喷镀锡与铅的。现分述如下：

① 喷锌涂层：主要用于通风管及设备，离心篮网，石油贮罐及海军舰艇内壁等；

② 喷铝涂层：主要用于抗工业性及海洋性大气腐蚀，例如工业烟囱及煤气库等。在钢基上喷铝涂层当浸在海水中或含硫的大气中其防腐性能比锌要好。在海洋性大气中铝及锌两者虽都可使用，但在使用寿命上，铝是更好一些。在喷涂铝的表面上再刷漆可以延长使用寿命很多倍。根据英国铝发展协会的资料，

在噴鍍金屬塗層再刷漆只需多花費25—30%，因此說是經濟的；

③噴錫塗層：主要用於食品生產中所用的設備與容器；

④噴鉛塗層：用於防止酸及帶酸性氣體的腐蝕；

⑥噴鍍合金：Co-，Ni- 或 Cr 合金以增加表面硬度。

(b) 耐磨：噴鍍金屬塗層用於耐磨方面的典型例子是用於精密軸承方面，當對最終製品要求要有極小的公差時，如磨機的主軸使用一般的不帶塗層的軸不到一個月，甚至幾天就壞了，但經噴塗一種含鉬的合金（稱為Sprabond）。噴鍍這種塗層的軸一般可以使用一年和一年半以上，換下後可以再噴。

2. 熱噴粉末塗層：

(1) 噴塗方法：採用熱噴粉末噴槍。是將粉末材料在噴槍頂上的漏斗裝入，當落到噴槍內部後就被通過的氧-乙炔（或 H_2 ）氣體帶到噴咀處。粉末材料在此處受到高溫加熱熔化。熔融的金屬經過一個噴射彎管而噴到金屬基體的表面上。噴射物在基體上的沉積效率很高，一般可以超過90%。

(2) 噴塗的材料與應用

(a) 噴鍍可溶性塗層的合金：這類合金具有自熔性（Self-fluxing）。主要是 Cr-Ni 合金。在其中加入 B 及 Si 等熔劑。這些熔劑在熔融過程中具有影響已熔金屬的流動性與表面張力的作用。Me Tec LTD.，的熱噴粉末合金成分如下：

熱噴粉末	WC	Fe	Ni	Cr	C	Si	B	Cu	Mo
12C		2.5	差額	10	0.15	2.5	2.5		
15C		4	〃	17	1.0	4	3.5		
16C		2.5	〃	16	0.5	4	4	3	3
17F		3	〃	17	0.5	4	3	2	2
31C	35	2.5	46	11	0.5	2.5	2.5		
32C	80	0.8	14	3.5	0.1	0.8	8		
41C		差額	12	18	0.1	1			2
42C-42F		〃	2	16	0.2				
43C			80	20					

這些合金的硬度由 R_{C30} 到 R_{C65} 。據介紹它們具有很高的耐磨與抗脫落性，同時也具有很高的抗腐蝕與耐熱性。一般說來，它們可以具有所需要的不銹鋼的性質。

這種熱噴粉末塗層廣泛用於石油與化工設備防腐方面。例如石油工業油井的泵油設備，由於在原油井常含有很高的腐蝕性化合物，因此，一般的金屬短期間就壞了。但在柱塞泵上噴塗這些粉末合金（一般是15C或16C）後，其表面不只具有高的抗蝕性，而且也具有很高的抗脫落性。

(b) 抗氧化合金：這類合金不具自熔性，它們常常是用作一種粘結的或中間塗層，然後再噴塗一層陶瓷氧化物。

(c) 陶瓷氧化物：這類物質有氧化鋁及氧化鎢等。

3. 等離子火焰噴鍍塗層：

(1) 噴塗方法：噴槍內部帶有冷水套，利用電弧加熱，當一種惰性氣體通過電弧後，可使溫度升達16000°C，離子化的氣體在噴槍的噴口處象氧-乙炔火焰一樣。所噴塗的金屬粉末是懸浮在一種氣體中被帶入槍中，並為等離子火焰熔化，噴在金屬基體表面。

(2) 可能噴塗的金屬與非金屬材料及其塗層特點：

採用等離子噴槍可能噴塗的材料如下：

材料名称	熔点, °F	材料名称	熔点, °F	材料名称	熔点, °F
氧化铝	3772	铝	2723	镍-铝 (混合物)	2650—3772
锆酸钙	4253	钴-氧化铝	2723—4892	钛-铝 (混合物)	3344—3772
铬	3430	锆酸镁	约3848	氧化钛	3344
碳化铬	3434	钼	4748	钨	6170
氧化钪	约4712	镍	2650	碳化钨	5198
氧化锆 (稳定的)	4712	磷酸锆	约4388		

等离子喷镀涂层的物理及金属性质一般均优于火焰喷镀涂层。这些特点是气孔的减少, 结合力与抗张强度的改进。涂层的緻密度可以达到理论的98%, 纯钨与碳化钨差不多可以喷镀到任何基体材料上, 并使其緻密度可达到95%。由于这些特点可以使等离子喷镀涂层得到很广泛的应用。

(3) 应用: 等离子喷镀涂层主要应用在耐高温的一些部件以及熔炼高熔点合金用的坩埚等, 在电子工业中也可用于高真空管件的涂层以及在化学工业中采用接触剂的容器所需要的涂层等。

喷镀钨及碳化钨的涂层具有很高的耐磨与抗脱落性, 因此也多用于耐磨材料上。

(三) 金属热镀涂层

热镀方法就是把部件或钢材放到熔融的镀层金属中去, 利用两种金属在熔融状态下互相溶解的性质, 当钢件浸入熔融的镀层金属中时, 铁溶入熔融金属中做成合金沉到槽底, 镀层金属从熔融状态溶入钢件表面与铁形成合金, 而在合金层外面还有一层纯金属层。

目前在英国所生产的热镀金属涂层制品主要有: 热镀锌, 热镀铝及热镀锡等。现分述如下:

1. 热镀锌

根据英国热镀锌协会的介绍, 目前在英国有71个厂家进行热镀锌制品的生产, 这些热镀锌制品主要用于防止大气腐蚀方面。

(a) 热镀锌的方法: 主要包括两部份。一部份是酸洗除锈与去垢, 然后把要镀的金属基体浸入熔化的锌中, 使金属基体表面沾上一层防腐的镀锌涂层。

关于金属基体净化的问题, 根据锌发展协会的资料介绍。在某些情况下, 酸洗已为吹砂或在连续热镀锌的带钢生产中用氧化法所代替。在带钢连续热镀锌生产中, 是把带钢先经氧化, 烧去表面的油及其污垢, 氧化处理后的带钢再进入还原带, 将生有氧化膜的钢用保护性气体还原, 这种工艺方法已在英国 Richnasd Thomas and Boldwins LTD., Ebbw Vale 工厂使用。

该厂的生产过程如图9所示。主要情况如下:

①钢捲经开捲机后进行焊接, 然后进入第一道活套及第二个活套。第二活套长约40—50米, 共分上, 中, 下三层, 用0.5吨重锤拉紧, 这两个活套用以调整过程前后快慢不同之用, 因此在热处理及镀锌过程中可以保持一定的速度。

②钢捲在镀前不经酸洗, 只经热处理, 热处理过程为: 带钢经过一长为14呎, 温度750—850°C的氧化带用以烧去油及其它污垢。处理炉用煤气上下加热。

钢捲经氧化处理后进入还原带, 将生有氧化膜的钢带用由 NH_3 分解的保护性气体还原, 这段温度为1800°F, 用煤气在耐热钢管中加热, 炉中的保护气体须保持正压以防止空气进入。

冷却部份分五段, 自1800°F降至85°F冷却用冷空气经管子把热带走。冷却后的钢带进入镀锌锅。

热处理炉共长60米, 钢带前进速度为3米/分钟, 因此整个热处理及镀锌速度与此相同。

③在镀锌前不加熔剂, 直接进入镀锌锅, 镀锌时混入0.15%的铝以增加板面的花纹。

④镀锌后用1%铬酸钠处理，温度为120°F。然后用水洗及热空气干燥。

⑤烘干后，镀锌板可根据需要剪成一定尺寸，或压成瓦楞铁皮或者捲成捲的产品等。

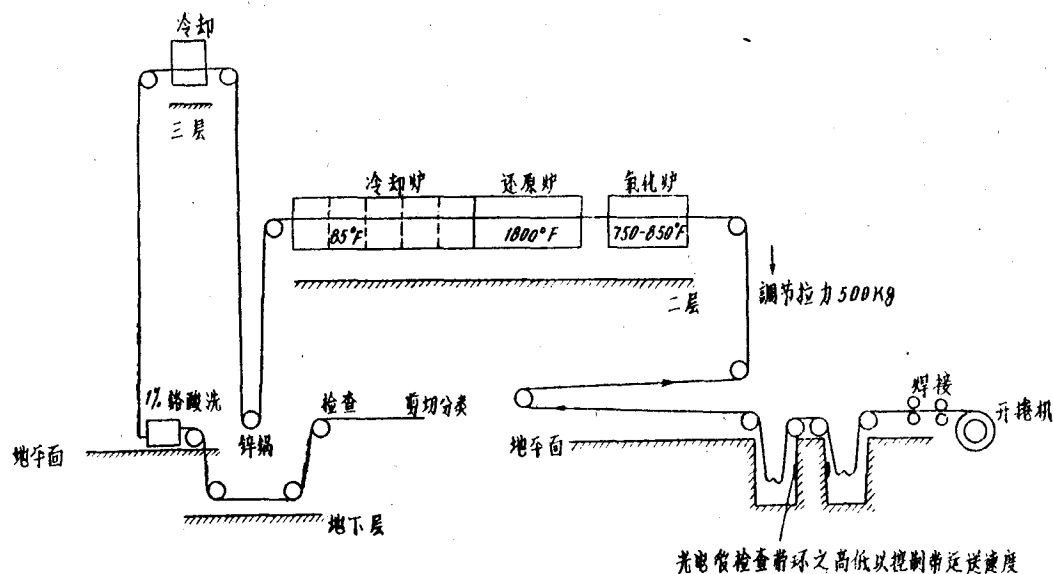


圖9. 热镀锌生产流程图

除热镀锌铁皮外，在英国近年也采用了热镀锌的钢结构材料。目前最大的热镀锌槽的尺寸达到长9—10米，宽1064mm，高1520mm。对于窄而长的部件，如16700mm长的部件也可以进行热镀锌。

(b) 热镀锌涂层的应用

①民用与工业厂房建筑方面：据热镀锌协会的介绍，英国民用建筑的钢制窗差不多有95%是使用热镀锌来防止大气腐蚀，对其它的钢铁制件如水槽，螺丝钉，螺帽等使用热镀锌的也不少。

农业中所用的各种型式的容器，水槽与手推车等多用热镀锌的制品。

工业厂房建筑除有酸雾或其它的腐蚀性气体外，采用热镀锌的钢结构也具有强度高，重量轻的优点。因此可以减少基础工程与建造时间。

②用于结构材料方面：利用热镀锌作为桥梁及各种高架塔（如高压架空塔及电视发射塔等）的钢结构有了发展。看来，采用热镀锌涂油漆保护大气腐蚀，从经常维护费用来比要经济耐久得多。

2. 热镀锌

热镀锌也就是在熔融的铝浴中渗铝的方法，这个方法在工业中使用已经有30多年了。在所有的方中，英国金属涂层公司(Coated Metal LTD.)认为热镀锌至今尚被证明是唯一的有利的工艺方法，这种工艺的特点是可以生产宽的钢板。

根据金属涂层公司的资料，它在 Pontardulain 工厂采用了一种连续的新式的涂铝工艺。这还是欧洲第一座连续带钢涂铝的生产设备。

连续热镀锌钢板的生产方法是从热镀锌钢板发展的。一般处理的钢捲重量为7吨，宽1220mm。钢捲是从架空的天车装到圆锥形开捲机，并以预定的速度开捲，形成一个垂直的活套。在开捲机后安有拉紧机及剪切机，用以控制喂料及剪切后送到接縫机，两捲带钢经焊接后即产生1/4"的重叠部份，焊接后的带钢从活套经另一个拉紧机后即以一定速度进入氧化爐。爐子系用煤气加热，钢板表面上的油垢及其它有机物经过氧化加热燃烧的过程而净化。然后在进入熔化的铝鍋以前，带钢要在还原性的气体中加热，将生成有氧化膜的带钢用保护性气体还原。经这样处理虽可得到适合大多数需要的产品，但其中仍存在一些固有的

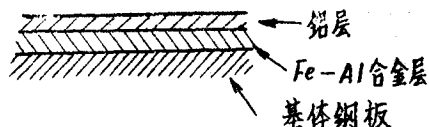
缺陷，即它将减少产品的延性与抗蚀性，这是由于在上述处理过程中，于钢的表面上，当烧去油垢以后，表面为氧化膜所包，在还原以后，氧化膜经分解反应而生成铁锈。在以后的涂铝操作中，使铝涂层中含铁量增加，并且有可能在涂层内部形成分离的 Fe-Al 化合物。这些参杂物对铝来说则是很强的阴极化物。当在腐蚀性介质中，可使涂层提前遭受穿透而坏掉。因此，金属涂层公司的生产装备则在燃烧氧化段与还原段之间安装了喷酸洗涤设备。

这样一来，则在燃烧脱脂后，热的带钢先经空气冷却然后再用水冷。冷却后再用酸洗，最后经水洗以除去所带的酸。酸洗与水洗均为喷洒式。洗净后的带钢在一个热空气炉中干燥。

洗净的带钢经过一个预热炉后进入熔化的铝锅中。从锅中垂直的露出来后经冷却段进入活套塔，塔有三种作用：①供作进一步冷却之用；②在带钢输送过程中供贮存之用及③保持一定的张力。在涂铝以后的程序则与一般热镀锌相同。

热镀锌涂层的性质与应用：

涂层包括两部份：较外部的铝层及一均匀无孔隙的 Fe-Al 合金层。这就使铝涂层与基体钢板之间有一过渡层而可得到很好的结合。铝涂层约有 0.0254m/m 厚。



生产工厂介绍它的产品为具有延性的材料，可在施加压力下而对铝的涂层没有危险。但我们都知道这种铁-铝中间层是较硬的物质，因此在加压成型方面会有一定限度的，但它的耐蚀与耐热性能是很优良的。因此，应用的前景是很大的。

耐腐蝕：铝涂层在各种介质中较一般常用的金属涂层是耐腐蝕与持久的。这特别是在较恶劣的含亚硫酸的工业气氛中。已为很多的经验与盐雾及 SO₂ 等加速试验与长时间的暴露试验所证明。涂铝的钢用作结构材料也较一般习用的材料具有较好的耐腐蝕性能。

耐热：涂铝的钢板是一种经济而有效的代替耐热合金钢在某些方面的应用的代用品。在升高温度下它具有突出的耐热性能如图10所示。

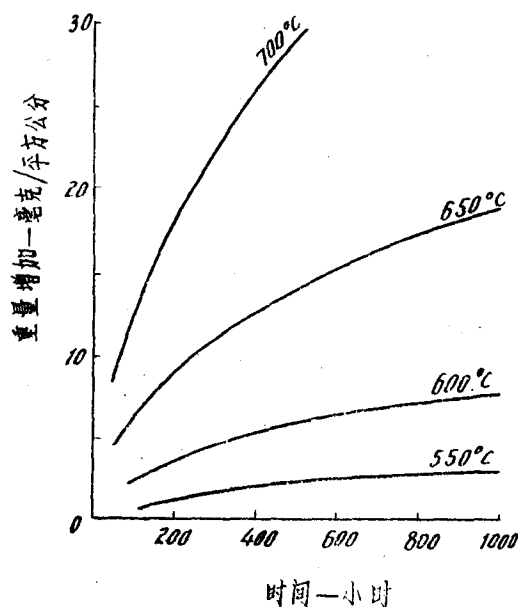


图10. 涂铝钢板在各种温度下与时间的增重曲线

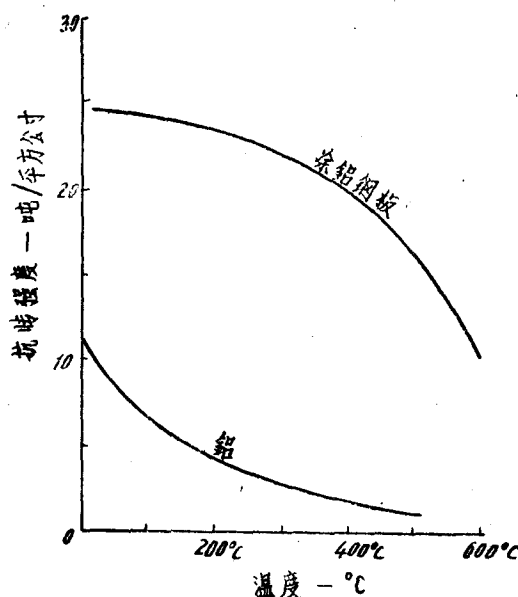


图11. 涂铝钢板及铝在各种温度下的抗拉强度

在温度达到470—480°C时，涂铝钢板仍保持它原有的光泽。它的抗热性能差不多要有纯铝那样好。但是它的机械强度是很好的。例如，在300°C时，涂铝钢板约相当于同样厚度的铝的四倍（如图11）。但涂铝钢板是很便宜的。在温度超过500°C，铝的涂层向钢内扩散并转变为合金，最后成为Fe-Al固溶体。在实际上，由于这种合金的存在，同时有形成的氧化铝的耐火隔热层，而使涂铝的钢板具有很好的耐热性能。

对于涂铝钢板在较长时间下使用的最高温度认为约是700°C。在这样高的温度下使用只有几千个小时的寿命。

涂铝钢板的应用：

煤气加热器，吸气及排气筒，农业机械与设备，燃烧引擎的套筒与消声器；燃烧室，工业爐，换热器及隔牆等。

3. 热镀锌

在热镀锌板的生产中，由于锡的熔点低，并且也易于和铁组成合金，因此热镀锌法是比较简单易可行的。目前在英国的 R.T.B. Ebbw Vale 工厂及威尔士钢铁公司的 Trostre 厂旧有的生产线上仍进行生产着。Trostre 厂热镀锌的主要生产情况是，（参看图12）。

（1）酸洗：热轧钢板经开卷机后再经剪机剪头然后经对焊机对焊或焊接最后再经调整装置即进入酸洗槽。

酸洗槽间隔为五部份。酸洗系使用 H_2SO_4 。前边的最稀，愈往后就愈浓。所间隔的五部份酸洗浓度情况为：№1 8%；№2 12%；№3 18—19%；№4 25%；№5 25%。

酸洗温度为100°C。

经酸洗后钢卷经水洗，干燥，然后剪去焊接部份，上油及重卷后等待冷轧。

（2）冷轧：采用5机架连续冷轧机将热轧板轧薄。进料板厚0.1—0.062"，成品的厚度达到0.035—0.004"。

（3）电清洗：冷轧后的钢板在此处进行清洗去油。

清洗时，先在第一清洗槽中进行化学除油，碱液为正磷酸钠，浓度为10%，温度85—90°C。

经过第一清洗槽处理的钢卷送入安有四对刷子的第一刷洗槽中，然后进入第二电清洗槽。

第二电清洗槽中安有八组电极，每组通以15V，4000A的电流，其中所用的碱液浓度和温度与第一清洗槽相同，洗后经一热水槽洗涤再用空气干燥并把钢卷重新卷取。

（4）退火：在间断式的退火操作中系采用罩式退火爐。爐子的生产周期为装爐3小时，加热及均热33小时，冷却35小时，爐中保护气体为含93% N_2 及其它的惰性气体。

为了把电清洗及退火两个过程联合起来而在一个生产线上完成二种工作。Trostre 厂曾在1962年新建成一个连续清洗及退火的联合机组。

联合机组的前面为清洗部份，清洗操作过程与上述的相同，只是干燥后的钢卷不经重卷即送入退火部份。

在进入退火爐以前，钢卷首先进入贮存塔，以后再进入塔式退火爐。第一部份为加热段，温度自350°C迅速加热至930°C，爐設有烧咀108个并有保护性气体。

第二为保温段，温度保持在685°C，钢带在爐内保持85秒，此段用电加热。

第三为缓冷段，用空气换热冷却到230—270°C。

第四为急冷段，用水及空气换热急冷至130°C。

第五为终冷段，吹空气冷却至常温。

然后经剪切去头并重卷。

（5）平整与剪切：钢带在此经平整与剪切成定尺后，供热镀锌使用。

（6）热镀锌机组：将剪切成定尺的钢板梁送入揭张喂料器下，将板逐张掀起，经喂料设备送入电清洗

机中, 通电用 2—3% HCl 清洗, 然后經另一喂料机将鋼板送入鍍錫机中, 鍍液的溫度为 338°C, 以 180Kw 电热器加热。熱鍍后用碳酸鈉及其它去污剂清洗, 再用干木屑擦干, 然后經检查有无毛病, 分成废品、待修品及成品三級。

熱鍍錫板的尺寸为寬 34½" ~ 18" × 長 37½" ~ 27", 厚 0.0237" ~ 0.0066"。

关于 R.T.B. Ebbw Vale 厂的热鍍錫生产设备業已十分陈旧, 目前工厂已打算拆除。

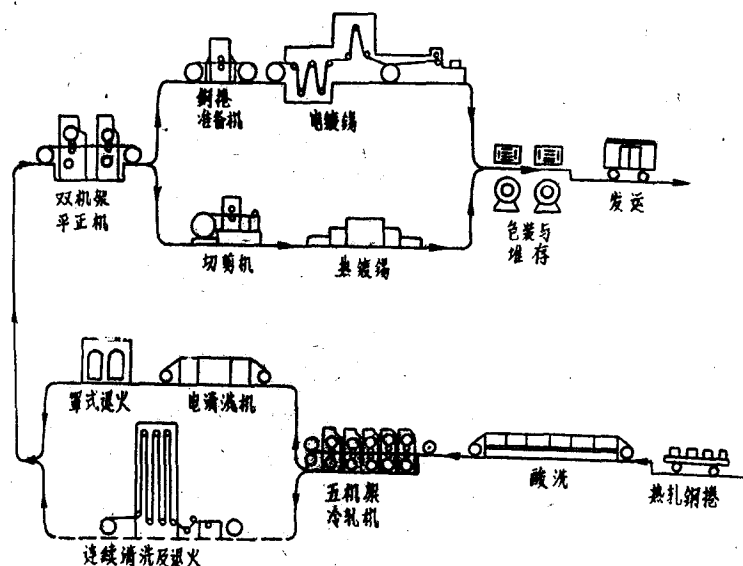


圖12. 鍍錫板生產流程圖

(四) 金属电鍍涂层

金属电鍍涂层的种类与应用: 展覽会上介绍的英国电鍍涂层种类較多, 可以概括成表 2。

虽然电鍍层的种类很多, 但主要还是以电鍍 Zn, Cd, Cu, Cr, Ni 及 Sn 等制品較多。除上述的电鍍涂层外, 在英国鋼鐵研究协会下面的 Swansea 金属涂层研究室最近还研究成功了一种电沉积鉛粉的涂鉛鋼板的新方法, 现将所接触到的电鍍鋅, 錫与电沉积鉛涂层的情况概要介绍如下:

1. 电鍍鋅

这次在英国未看到实际生产电鍍鋅薄板的工厂, 只是在一家电化学工程公司 (Electro-Chemical Engineering Co. LTD.) 接触到了有关該厂生产与供应連續鍍鋅装置。利用这些设备可以生产鋼板或帶鋼。情况如下:

連續鍍鋅鋼板及帶鋼生产主要设备由三部份組成, 即处理部份, 化学葯剂与电气輔助部份。

处理部份包括电解碱洗, 电解酸洗, 电鍍鋅与鉻酸鈍化处理过程。每一过程中間設有水洗槽。这些槽子用軟鋼制成并有衬里。槽子的中部有一塑料通道。通道的上部或下部安有阳极或阴极, 所处理的部件通过塑料通道进行工作。鋼板或帶鋼是从每个槽的橡皮密封口进来或送出, 傳送速度一般可以調整在 10—60 呎/分鐘之間, 因此可以利用改变的方法来获得最适当的鍍层厚度。在处理部份的終点, 設有干燥与冷却设备, 以使产品在堆存前达到合适的溫度。

表2.

金属电镀涂层的种类及应用

电镀层种类	电镀层的硬度	主要性质与用途
1. 镉(Cd)	电镀层的硬度一般为12—22, 有时到60Hv	多用于机器的框架, 小部分用于电子设备, 对抗海洋性大气腐蚀较好, 在抗工业性大气腐蚀上比不上锌。用在不锈钢上, 可避免与轻金属结构发生接触腐蚀, 经铬酸钝化可以提高抗蚀能力, 沉积电层光亮, 不能用于食品处理装置或在电镀后焊接, 这是因为镉有毒。
2. 铬(Cr)	700—1000Hv	镀层带浅蓝色并光亮, 多用在黄铜, 铜或锌的模铸件上镀上一层光亮的镀层来防锈。厚的电镀层(0.0254mm或多一些), 也就是所说的硬铬, 在工程上主要用于耐磨的表面上。在镀铬的表面上再镀铬广泛用于汽车制造。
3. 钴(Co)		它的许多性质与镍相同, 但价格很贵, 因此多不采用。
4. 铜(Cu)	40—160Hv	大量用在家庭设备方面
5. 金(Au)	一般为25—30, 可以达到150	在电子工业上利用它的优良导电性, 防止发污与开关发生火花时氧化, 在某些情况下它也用于耐强酸的腐蚀作用, 在首饰上镀上一层防止发污生锈。
6. 铟(In)		这种金属主要用于制造某种型式的轴承。它与铅, 银和锡中的一种或多种一起沉积为合金层。
7. 铅(Pb)		镀铬的部件用于硫酸介质条件下, 用于轴承制造的较多。
8. 镍(Ni)	120—250, 有时可达450Hv	多用于亮镍, 常与铬合在一起供防腐使用。在机械工程上广泛地用作抗大气腐蚀与高温氧化。
9. 铂(Pt)	700—850Hv	由于它的价格很贵, 同时沉积体用也很困难, 因而很少使用。它的合金多用于工业方面。
10. 铑(Rh)	700—850Hv	多用于其它金属上, 象金或银上镀上一层用来防止发污。由于它的硬度与低电阻性也用于其它工业方面。
11. 银(Ag)	一般为60—80, 可达120Hv	在电子工业上由于它的高导电性而大量用于接触表面, 在某些部件上如由不锈钢与 Nimonic 制作的, 它可作为一种润滑剂防止在高温下封死, 另外也多用于刀子及首饰上。
12. 锡(Sn)	8Hv	主要用于薄板连续镀锡以及食品罐头工业与食品加工装备上。
13. 锌(Zn)	一般为40—60, 可达100Hv	镀锌铁板大量用于抗大气腐蚀, 它的防腐性能可用铬酸化处理来提高。
14. 钯(Pd)	300—400Hv	有时用来作为硬金或铑的代用品。
15. 钌(Ru)	650—800Hv	可代替铑使用, 但用的较少。
16. 黄铜(含60—70% Cu, 30—40% Zn)		主要用于铜或锌模铸件的装饰加工, 用于这种目的时常常是在镀层上镀一层薄层, 也有在铜件上镀上一层很厚的一层然后粘上橡皮。这种黄铜层有助于铜件与橡皮的结合。
17. 红铜(含10—20% 锡)	325Hv	在铜与锌的模铸件上用作装饰加工, 它有很好的抗蚀性可作铜件的保护层, 在耐磨上也有很多应用。
18. 锡-镍(65% Sn, 35% Ni)	650—700Hv	可沉积在加工后的表面上用作抗腐蚀与发污, 镀层的硬度及其较低的摩擦系数也可在多方面使用。
19. 锡-锌(20—30% Zn)	37Hv	镀层用来代替锌以用在很潮湿的条件下, 它易于焊接, 在抗大气腐蚀方面较铜好。
20. 制镍合金(含42% Sn 58% Cu)	520Hv	这种合金可以用在室内以代替很贵的银。它的外观也很象银。但这种合金很耐发污。
21. 铁(Fe)	140—350Hv	用在电镀层上的很少。

化学药剂部份包括各种溶液的混合罐, 泵, 溶液过滤器, 冷却或冷冻装备。这些设备一般是安在主要设备的底部, 化学药剂是在贮罐中配制, 在贮罐中用蒸汽盘管加热并控制在一定温度下, 然后用泵把各种溶液分别打到不同过程的槽子中。每个槽子装有溢流管, 溶液可以流回循环使用。

电气部份包括有整流器及调节装置。它们是与各个槽罐及轴辊相联结, 所有的装置均在一个中心控制台控制。

关于该公司所制造的设备技术条件如下:

(1) 钢板或钢带尺寸: 从 3.25m/m 到 0.45m/m 宽度可以达到 1830m/m。

(2) 一般的传送速度: 14.5米/分钟。

(3) 鋅沉積層：每邊2.5微米。

(4) 速度範圍：可從18米/分鐘到3米/分鐘。在這種速度下，鋅沉積層的平均厚度為12.5微米。

(5) 鋅沉積層的厚度：兩面可以得到不同的厚度。

(6) 產量（每面鋅沉積層為2.5微米）：

材料厚度：1220m/m；傳送速度：14.5米/分鐘；

每月工作小時：500；設備利用率：90%；

每月所生產的材料面積（材料厚度由0.45m/m—3.25m/m）476000平方米。

2. 電鍍錫

電鍍錫板的鋼捲處理加工與熱鍍錫相同（參看圖12）。

帶鋼在進入電鍍槽前需經碱洗，酸洗及水洗。Trostre 工廠的清洗段設有5個槽子，第一個槽為電碱洗槽，用正矽酸鈉，槽的電壓為24V，電流為14000A。第二槽為水洗槽。第三、四為電酸洗槽，用 H_2SO_4 ，電壓為24V，電流為14000A。第五槽為水洗。

帶鋼經清洗處理後先進入一濕潤槽，以後經過8個電鍍槽，電鍍時所用的電鍍液含錫2—3%，其中除氯化錫外尚有 Phenol Sulphonic Acid（含量約1.5—2.0%）及 Di-Hydroxy-diphenyl-Sulphone 做為 Wetting agent。電鍍液的平均溫度為40°C，溫度高的時候鍍得厚些。電鍍時系從導電輥接入陰極而在鋼帶兩側安有錫的陽極。電流密度一般為190—250A/ft²，當鍍層厚為4—12oz/B.B. 時，電流密度為240—340A/ft²。當鍍層為16oz/B.B. 時，電壓為22V，平均為15V，送入的全部電流為150000A。

電鍍後，用稀酸，水洗兩次，然後烘乾，以後進入熔塔。熱熔處理時在鋼捲上通入電壓210V，電流為1500A，使上面的錫熔成一片。

熱熔處理後，浸入水中淬火，然後經銘酸處理槽，以後再經水洗一次，即在含有1.5%棉子油的肥皂乳液槽中上油。乾燥後，再經靜塗油機，噴棉子油，電壓為100,000V。塗油後經針孔檢查器檢查有無針孔，然後捲成鍍錫鋼捲或者剪成一定尺寸的鍍錫板。

鍍錫板的厚度為0.006~0.0993"。

從這次在英國的接觸當中，了解到電鍍錫薄板的生產中主要採用酸性電解液。關於在兩種鍍錫方法中，最近有以電鍍法代替熱鍍法的趨向。

3. 電沉積鋁

鍍鋁的方法除上述的熱鍍法外還有噴塗，包塗與氣滲等。利用熱鍍與氣滲法固然有很好的抗蝕性，但是不可避免的是在塗層與鋼基之間有一 Fe-Al 合金層。它具有脆性，因此限制了它的加工與變形。對於塗層來說，當受壓力時易於破裂。這種缺陷雖然可由在熔化的鋁中加入矽來減少，但也不能完全的消除，並且由於在塗層中有了矽的存在而對耐蝕性能也產生了壞的影響。

鋁的噴塗塗層也有較好的抗蝕性能，但是塗層的孔隙大是一個缺陷。這點雖然可由加厚塗層來補償，但由於噴塗塗層的中等結合力及其表面較粗，在某種程度上也限制了它的使用。

包塗的方法是將鋁板壓在鋼板上，這樣使產品受到很大的破壞，並且價格也比其它方法貴。

據介紹利用電沉積法所得的鋁塗層較薄，而且與鐵的結合層也薄，因此能夠彎曲與沖壓。採用這種方法所得到的鋁塗層不僅具有熱鍍鋁與噴塗鋁的優點，同時也要比包塗法便宜得多。

一個實驗工廠曾在英國鋼鐵研究協會（BISRA），南威爾士Swansea研究室建成。實驗工廠的生產過程為：

鋼捲——酸洗——熱處理——電沉積鋁粉——烘乾——輾軋——燒結熱處理——塗鋁鋼捲。

目前的實驗裝備可以塗5"×0.01"~0.025"的帶鋼，其速度達到30呎/分鐘，而塗層厚度可在0.00025—0.0015"之間變動。