

热 镀 锌

A. B. 斯米尔諾夫 著

姜京麟 东 平 譯



热 鍍 鋅

A. B. 斯米尔諾夫 著

姜京麟 东 平 譯

方一鶴 郑宝良 校訂

冶金工業出版社

書中引述了有关鋼板、鋼絲、某些日用制品和机械零件热鍍鋅方法的理論資料和实际資料，闡述了最新热鍍鋅方法的工艺过程。

該書可供处理热鍍鋅問題的广大工程技術人員之用。

А. В. СМЕРНОВ
ГОРЯЧЕЕ ЦИНКОВАНИЕ
Металлургиздат (Москва—1953)

热 鍍 鋅

姜京麟 东 平 譯

編輯：叶建林 設計：魯芝芳 趙 苓 校對：吳研琪

1953 年 11 月第一版 1953 年 11 月 北京第一次印刷 1,500 冊

850×1168 · 1/32 · 220,000 字 · 印張 8 $\frac{28}{32}$ · 定價 1.30 元

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行 書 號 0820

冶金工業出版社出版 (地址：北京市灯市口甲 45 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

譯 者 的 話

苏联“СТАЛЬ”杂志 1955 年第 6 期登載了苏联科学副博士 Я. С. 根茨布尔格副教授、Д. М. 达諾維奇和 Р. Г. 貝良茨卡婭工程师对本書的評論,其中指出了本書的某些缺点、某些不正确的說法和数据,並且在某些具体問題上提出了評者的看法。为了对讀者負責,特將評論中的具体意見分別以注文形式注于書中相应的地方,並对某些意見提出了我們的看法,以供讀者参考。

我們認為,在評者的意見中,有些意見是正确的,有些意見还值得商榷。但是評者並未指出“热鍍鋅”一書有根本性的原則和理論錯誤,只是在某些个别枝节上提出了一些缺点和不同的看法。同时必須說明,“热鍍鋅”是 1953 年出版的,評論是 1955 年發表的,由于時間条件的关系,書中所述与發展情况稍有出入也是不可避免的。

但是总地說来,在目前热鍍鋅文献非常缺乏的情况下,本書还是一本比較完整有系統的參考書。值得重視的是,本書又是在我国介紹热鍍鋅理論与工艺的第一本書,相信它对我国的鍍鋅工業將會起到重大的作用。

目 录

序言	8
引論	9
第一章 热鍍鋅層的腐蝕和保护作用	11
1. 电化腐蝕的基本概念	11
2. 鍍鋅層的保护作用	19
3. 鍍鋅層在室外大气中的腐蝕	24
4. 鍍鋅層在室內的腐蝕	26
5. 鍍鋅層在水中的腐蝕	27
6. 鋅在冷却用氯化物溶液中的腐蝕	31
7. 鋅在鹽类溶液中的腐蝕	31
8. 鋅在酒精作用下的腐蝕	32
9. 鋅在食品作用下的腐蝕	33
10. 鍍鋅層在热硫化氢作用下的腐蝕	34
11. 鍍鋅層在建筑材料作用下的腐蝕	34
12. 热鍍鋅層和用其他方法所鍍鋅層耐久性的比較	34
第二章 鋼上氧化鉄皮的生成和結構	26
1. 氧化鉄皮的組成、結構、厚度和均匀性的意义	26
2. 鉄-氧系状态图	28
3. 氧化机构和各种因素对氧化速度的影响	40
第三章 鍍鋅前鋼表面氧化鉄皮的清除	43
1. 化学去脂	43
2. 电化学去脂	44
3. 酸洗 (一般知識)	45
4. 抑制鉄溶解的附加物的作用	56
5. 酸洗效果	61

6. 酸洗槽的檢驗	69
7. 电化学酸洗	71
8. 氢氟酸中酸洗	72
9. 用氯化鈉还原氧化鉄皮	73
10. 电化学还原氧化鉄皮	76

第四章 溶剂处理 77

1. 溶剂的功用	77
2. 酸洗后清洗制品的意义	78
3. 溶剂成分	80
4. 溶剂作用下的反应	82
5. 熔融法溶剂处理时的溶剂成分	85
6. <u>烘干溶剂法溶剂处理时的溶剂成分</u>	88
7. 在加 $Al\ 0.15-0.20\%$ 的鍍鋅鍋中鍍鋅时溶剂的成分	91
8. 無溶剂鍍鋅	92
9. 制品上的溶剂斑点	92
10. 对配制溶剂用的工業鹽的要求	93
11. 溶剂的配制和檢查	94

第五章 鍍鋅过程的理論 95

1. 不加鋁鍍鋅所得鍍鋅層的結構	95
2. 鉄鋅相的形成原理	97
3. 鍍鋅鍋的溫度对鍍層結構的影响	101
4. 在鍍鋅鍋中浸鍍的时间对鍍層結構的影响	102
5. 基鉄的結構和成分对鍍層結構的影响	105
6. 溶解于鍍鋅鍋中的各种元素对鍍層性質的影响	107
7. 無鋁鍍鋅層的热处理	112

第六章 鋅和含鋅的生产廢料 115

1. 鋅	115
2. 热鍍鋅的鋅廢料	117

第七章 酸洗和鍍鋅工段的主要設備	121
1. 酸洗工段的設備	121
2. 溶剂处理时所用的設備	129
3. 鍍鋅工段的設備	131
第八章 鋼絲鍍鋅	146
1. 对鍍鋅鋼絲的要求	146
2. 鍍鋅过程对鍍鋅鋼絲机械性質和物理性質的影响	149
3. 鋼絲鍍鋅的工藝程序	155
4. 鋼絲上鋅堆積的擦試	163
5. 鋼絲鍍鋅的設備	166
6. 工艺指标	175
7. 鋼絲热鍍鋅的廢品	178
8. 鋼絲鍍鋅的特殊方法	179
9. 安全技术	181
第九章 鋼板及屋面鋼板的鍍鋅	182
1. 烏拉尔的屋面鋼板生产方法	182
2. 对鍍鋅鋼板的要求	184
3. 鍍鋅前鋼板加工的特性	186
4. 鋼板的鍍鋅方法	191
5. 鍍鋅鋼板的缺陷	209
6. 鍍鋅鋼板的成形	212
第十章 鋼管鍍鋅	213
1. 鋼管热鍍鋅	213
2. 鋼管的扩散鍍鋅	214
第十一章 鋼絲網、鋼帶、器皿、小零件、鑄鉄和鉄粉制品的鍍鋅	216
1. 鋼絲網鍍鋅	216
2. 鋼帶鍍鋅	216
3. 縫合器皿的鍍鋅	217

4. 小制品的鍍鋅	226
5. 鑄鐵件的鍍鋅	238
6. 用鐵粉制成之零件的鍍鋅	239

第十二章 鍍鋅層的鍍后處理

241

1. 改善鍍層外表的處理	241
2. 提高鍍層耐蝕性的處理	241

第十三章 鍍鋅層的檢查

245

1. 鍍層重量的測定	245
2. 鍍層厚度的測定	247
3. 鍍層均勻性的測定	256
4. 鍍層多孔性的測定	260
5. 鍍層與基鐵的結合強度	261
6. 鍍層的內部結構	261
7. 鍍層外觀	263
8. 耐蝕性	264

参考文献

281

序 言

热镀锌是各种鉄制品和材料的簡單而可靠的防腐保护方法，它在工業上已获得了普遍的推广。镀锌生产者無論是在过程的实質上或在采用的工艺上和镀锌層的檢查上，自然都会遇到一系列的問題。

同时，有关热镀锌方面的参考文献还很缺乏。

作者所抱的目的，是根据个人經驗和采用苏联的以及部分国外的文献，編写一本关于热镀锌方面的实用参考書。

考虑到新的进步的工艺，是产生在正确解釋过程理論的基础上，作者对于溶剂处理（第四章）和镀锌（第五章）过程的理論給予了極大的注意。

第八章鋼絲镀锌是由 P. Б. 克拉西力塞科夫工程师写成的。
第十一章（第 3 节）是由 П. Н. 瓦西力耶夫工程师写成的。

作者对 Л. П. 馬卡洛娃参加本書的著作深表謝意。

著 者

引 論

鋅在很早以前就普遍地被用作鋼鐵制品的抗銹保護劑。根據現有資料，最早的热鍍鋅實驗是在 1741 年進行的，而在 1835 年才初次取得專利特許權 [1] ①。

在蘇聯，鋅的生產正在高速度地增長着。

聯共黨第十九次代表大會的決議規定，鋅的生產到 1955 年將比 1950 年增加 1.5 倍。

約占全部鋅產量 42.5% 的鋅用在屋面鋼板、鋼絲、鋼絲網、鋼帶、鋼管、器皿、鑄件、緊固零件等的鍍鋅上 [2]。

在四種已知的鍍鋅方法中，热鍍鋅占第一位。這點可从下面所舉的平均數據中看出。

各種鍍鋅方法之間耗鋅量的分配情況，%

热鍍鋅.....	98
電鍍鋅.....	1.8
擴散鍍鋅.....	0.15
噴鍍鋅.....	0.05

热鍍鋅之所以獲得如此廣泛的採用，是由于它的成本低，鍍層的厚度、柔韌性及其外表均能够控制。電鍍鋅一般應用在鋼絲鍍鋅生產上，因為在此種過程中，鋼絲的機械性能仍保持不變。

擴散鍍鋅特別適用於形狀複雜的小零件的鍍鋅，尤其是帶有內外螺紋的而用其他方法不可能獲得均勻鍍層的零件，以及適用於以粉末冶金法制成的制品。

噴鍍鋅特別適用於不可能置于鍍鋅鍋而需就地鍍鋅的巨大零件上。

① [] 中的數字指參考文獻的號碼 (譯者)

热鍍鋅中，用于屋面鋼板部分的鋅量最大—54.8%，其次是用于鋼管部分—15.6%和鋼絲部分—11.5%，其余的18.1%用于器皿、鋼絲網、鑄件等的鍍鋅。

广泛采用鍍鋅来作为保护層，是由于鋅是广用金屬中唯一具有下列性能的金屬：它在鉄—鋅微电偶中形成鉄的电化学保护物，並且由于外部介質的作用在鋅上产生一層化合物保护薄膜，因而鋅在大气条件下损坏得比較緩慢。

第一章 热鍍鋅層的腐蝕和保护作用

1. 电化腐蝕的基本概念

电化腐蝕的原理在教本〔3〕中和專門参考書〔4, 6〕中有詳細的研究, 所以此处仅探討与鍍鋅層保护能力直接有关的問題。

金屬由于外圍介質的作用而引起的破坏称作腐蝕。在金屬上生成非溶性氫氧化物的那一种腐蝕称作锈蝕。大多数腐蝕过程进行时, 都有着金屬与电解液(能傳导电流的溶液)之間の电荷轉移。这种在有电解液参与条件下进行的过程, 称作电化腐蝕。

在絕大多数情况下, 鍍鋅層用来防止鋼鉄制品受大气腐蝕。应当把大气腐蝕看作是电化腐蝕, 在此种情况下电解液即是湿气薄膜, 而这种湿气薄膜是在金屬表面上由雨水或由被吸附的大气中的水蒸汽形成的。

金屬在固体状态下是由極大数目的微小晶粒組成的。同时晶粒是由位于一定結晶序列和形成所謂空間晶格的金屬电离原子所組成。晶粒周界在物理-化学(特別是能量)状态上与晶体有区别。假使晶格本身由于其中有未充滿之处和發生扭歪而排列得非常不規則的話, 則晶界上的不規則程度就更大。当由熔融状态內产生結晶和进行某些固态变化时, 有許多杂质和个别的結構組分集中在晶界上。

組成空間晶格⁹的电离原子是失去一个或若干个价电子的原子。这些电子是半自由的, 因为它在晶粒內部运动时, 不与任何一个电离原子相結合, 而可与空間晶格的任何一个电离原子相互作用。这种运动着的半自由电子的总合一般称作「电子云」, 牢固的「金屬鍵」即是由具有这种电子的电离原子的互相作用而

产生的。半自由电子的存在，可以用来解释金属的高导电性和金属比电阻的正温度系数。

金属表面上的电离原子的能量状态与位于深处的电离原子不同，因为它们只受到位于下边的电离原子和半自由电子的单方面的作用。

因此，金属表面具有某些特殊的性能，特别是具有高的吸附能力。

当把金属浸入任何一种溶液中时，阳离子可能开始脱离金属空间晶格，并且借水化能的作用以水化离子的形式转入溶液中去。

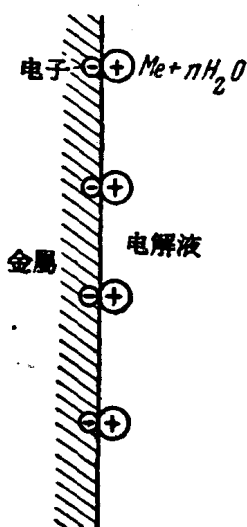


图1

双重荷电层的构成图

当阳离子转入溶液中时，金属和溶液的中性便被破坏。金属失去阳离子以后，由于其上保留有过剩的电子而变为荷负电。同时，接触金属的溶液由于有转入溶液中的金属阳离子而荷正电。因此在金属和溶液的边界上就发生电位跃变，并形成双重荷电层（图1）。这种电位跃变，最初是随着离子转入溶液而增加，但后来，则随着双重荷电层上阳离子的聚集而开始发生自由电子吸引阳离子的相反过程。

结果，金属和溶液之间即在某平衡电位 φ_p 下保持平衡。

当在单位时间内进入溶液中的阳离子数目等于回复到金属晶格中去的阳离子数目时，其平衡电位值（ φ_p ）由金属本性和介质（电解液的成分）来决定。

产生电极电位的情况可分为两种。如果把金属浸入含有金属本身离子的、或者能够很容易地在金属表面的双层荷电层中产生这些离子的溶液内，则发生所谓可逆电极电位。反之，如果缺乏这些条件，也就是溶液中存在的主要是他生离子时，则发生不可

逆電極电位。

可逆平衡电位值 φ_p 与溶液中該金屬陽离子的稀溶液的濃度 C 的关系可用下式表示^①：

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (1)$$

式中： R ——气体常数 = 8.313 焦耳；

F ——法拉第常数 = 96500 庫倫；

T ——绝对溫度；

n ——溶液中陽离子的原子价；

φ_0 ——該金屬的标准电位。

將 $T = 298^\circ\text{K}$ (25°C) 和 R 与 F 值代入上式，並將自然对数变为常用对数，則得：

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{0.058}{n} \lg C. \quad (2)$$

濃度 C 的單位为 1 克离子陽离子/1000 克溶液。当 $C = 1$ 时， $\lg C = 0$ ，並且 $\varphi_p = \varphi_0$ 。

这样，当 $C = 1$ 时，所得到的电位，也就是 φ_0 ，称作标准平衡电位。但是，因为測量一个单独电位是不可能的，而只好測量由两个電極組成的电池的电动势，故必須把此两个電極中的任何一个当作标准。

一般用氢電極作为标准電極，这是由于它有許多方便，特別是再生性良好的緣故。

氢電極用下列方法制造。將鍍鉑板浸入氢离子活度等于一个單位（对于鹽酸，約为 1 克当量溶液）的酸液中，並用 1 大气压的氢气泡加以冲洗。于是在这样的電極上便建立起电 化 学 交 换 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ ，而其电位認為是零。如果將个别金屬的電極电位与作为标准的氢電極电位加以比較，便得到标准電極电位的标准序列。

① 若溶液的濃度比較大，公式 (1) 中的濃度应以活度代替。

下面列有工業上采用的某些金屬和鉄鋅合金的标准电位(φ_0)。电位 φ_0 愈趋向于負,則該金屬愈容易氧化,也就是說,由金屬状态变为水化离子状态的趨勢愈大。

金屬的标准电位值, 伏特

鈉.....	-2.71
鎂.....	-1.55
鋁.....	-1.3
鋅.....	-0.762
由90%Zn和10%Fe組成的合金.....	-0.65
由80%Zn和20%Fe組成的合金.....	-0.59
鉻.....	-0.51
鉄.....	-0.439
鋇.....	-0.402
鎳.....	-0.23
錫.....	-0.126
鉛.....	-0.127
氫.....	-0.000
銻.....	+0.2
鉍.....	+0.226
銅.....	+0.242
汞.....	+0.79
銀.....	+0.7996

假如 $C \neq 1$, 那末,知道 C 值(或更精確些說,应是活度)和 φ_0 值,就可以算出对該溶液的平衡电位值 φ_p 来。

当电位平衡时, 陰極电流和陽極电流相等。讓图2中 φ_p 点表示平衡电位, i_a 綫段表示在平衡条件下陽極电流的数值, 而 i_k 綫段表示在平衡条件下陰極电流的数值。显然, 当金屬的电位移动时, 陽極电流和陰極电流的这个等式將被破坏。讓曲綫1表示陽極电流数值的变化与金屬的电位变化的关系, 而曲綫2表示陰極电流数值的变化与金屬的电位变化的关系。很显然, 当电位往正值方向移动时, 即由 φ_p 点往右移动时, 陽極电流占优势,

相反地，当由 φ_p 点往左移动时，陰極电流占优势。合成电流可以認為是在适当的固定电位下按曲綫1和曲綫2所測得的电流的合成結果。此合成电流用图2中曲綫3表示之。

为了使过程（陽極过程或陰極过程）能够以觉察得出的速度进行，由图2可以看出，必須使电位由平衡向正值方向偏異（对于陽極过程）或向負值方向偏異（对于陰極过程）。

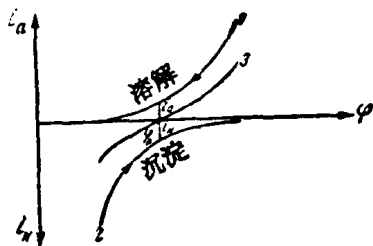


圖 2

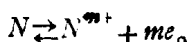
电位对其平衡值的偏異度能引起以一定速度进行的过程，此偏異度称作該反应（陽極反应或陰極反应）的过电压。

金屬溶解时的極化曲綫图

如果將金屬浸入含有金屬本身离子的溶液中，則在金屬上建立起由可逆过程所决定的平衡电位，其过程为：



假使同时在溶液存在着其他的（他生的）离子 N ，則它們就可能建立起自己的氧化还原平衡，構成适应于这些离子的平衡电位（图3）。其过程为：



第一-氧化还原系可以用图3中的合成曲綫 M 来表示，而第二氧化还原系用曲綫 N 来表示，图中 φ_{p_1} 和 φ_{p_2} 点相当于所取各系的平衡电位。由图3可以看出，这两个平衡是不相容的，因为电位 φ_{p_1} 和 φ_{p_2} 要相互重叠，即第一-系的电位往右（往陽極方向）移动，而第二系的电位往左（往陰極方向）移动。这就使金屬 Me 溶解，同时使当量数的 N 离子还原。結果，在金屬上將建立起固定电位 φ_c ，在此电位下陽極电流和陰極电流的数值將相等。

溶液中的这种他生正离子通常是比被溶解金屬的正平衡电位較大的金屬的离子、由于水和酸的离解而含在溶液中的氢离子（質子）和由于有水分子存在而被溶解了的氧。

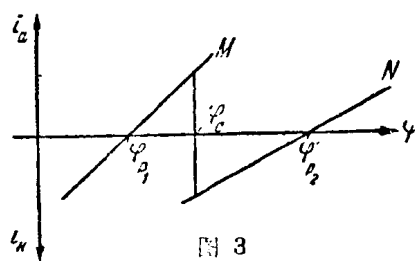


图 3

兩系重疊时的氧化还原反应图

因此，当他生离子放电时，陰極过程之一，可能是存在于溶液中的比被溶金属正平衡电位較大的金属陽离子的还原。在此种情况下，被溶解金属的离子將被溶液中的金属离子所交换，一直到金属陽極完全溶解为止。

在这样交换情况下，將建立起所謂固定电位，此电位介于金属陽極和金属陰極的平衡值中間，並适合于陽極过程速度和陰極过程極速度的相等，也就是适合于陽極电流和陰極电流的相等。

例如，若將鋅板浸入含有标准量的鋅离子和銅离子（硫酸銅和硫酸鋅的混合物）的溶液中，那末，在此条件下，鋅上就应当建立起标准电位 $\varphi_0 = -0.762$ 伏特。但是含在溶液中的銅离子將力求在鋅板上建立自己的标准电位，来适合氧化还原过程。其过程如下：



所具 $\varphi_0 = +0.342$ 伏特。

結果，鋅呈現正極化，因此，可以被溶解，而銅离子則在鋅上还原。在固定不变的条件下，鋅上將建立起电位 φ_0 ，因之鋅的溶解速度將由綫段 1 的大小来确定，而綫段 1 的大小等于表示銅还原速度的綫段 2 的大小（图 4）。

另一种陰極过程乃是含在溶液中的氢离子还原成原子，並結合成分子。生成的氢气將呈气泡排出。所發生的过程用图式表示于图 5 內。这时所建立的固定电位同样适合于陽極电流和陰極电流的相等，即适合于綫段 1 和綫段 2 的相等。由图 5 可以看出，由于氢还原的陰極过程而引起金属溶解的陽極过程，只有当金属的平衡电位比氢的平衡电位較負时，才有可能發生。

因为氢离子还原成原子的陰極反应發生在被溶解金属的表面上，所以由于氢还原而引起的金属溶解的速度，在頗大程度上决