

国内外耐液锌腐蚀材料的研究现状

张志彬, 阎殿然, 何继宁, 李莎, 王师

河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 (300130)

E-mail: zhangzhibin4118@163.com

摘要: 对熔锌内加热器套管材料做了详细地分析。根据近些年国内外对耐液锌腐蚀材料的研究, 可将耐液锌材料分为两大类: 采用整体耐蚀材料和利用金属表面处理技术提高耐蚀性。由于熔融锌几乎对所有的金属都能产生强烈的腐蚀, 所以整体金属材料的耐熔融锌腐蚀性较差; 无机材料和粉末冶金材料虽然都具有较强的耐熔融锌腐蚀性, 但是其整体材料的脆性大, 制备成本高昂, 在实际生产中应用受到限制。因此采用金属表面处理技术提高耐熔融锌腐蚀性将成为今后的研究重点。诸如热喷涂、渗硼法、表面涂覆等表面处理技术, 均可以在保持原有金属特性的基础上提高材料的耐液锌性。最后指出了今后耐熔融锌腐蚀材料研究的发展方向。

关键词: 液锌腐蚀; 热镀锌; 内加热器; 热喷涂

0. 前言

热镀锌是金属制品最基本、最适用、最有效的防腐技术^[1]。利用热镀锌工艺在金属表面生成一层致密且耐腐蚀的镀锌层, 能有效地避免工件遭受外界电解质的腐蚀^[2], 因此热镀锌技术得到广泛应用。但是由于锌锅加热方式的不合理, 和熔融锌在热镀锌工艺温度(460~650℃)下几乎对所有金属都有强烈的腐蚀, 使目前镀锌业中存在着非正常锌耗高(占锌总用量的40%~50%)、能耗高、测温不准和镀锌设备(铁制锌锅和压线轴等)寿命短等问题^[3], 给镀锌业带来了巨大的经济损失。内加热技术的出现在很大程度上降低了能耗的损失, 也在一定程度上降低了镀锌业的经济损失, 但是同时也对内加热器的材料提出了更高的要求: 在高温熔锌腐蚀工作环境下有一定的机械强度和较好的导热性能^[4]等。因此寻求一种理想的耐熔融锌腐蚀的材料并应用于热镀锌内加热器套管将具有深远意义。目前国内外普遍选用的内加热套管耐熔融锌腐蚀材料主要分为: 整体耐熔融锌腐蚀材料和金属表面处理耐熔融锌腐蚀材料两大类。

1. 整体材料

1.1 金属及合金材料

金属材料的强韧性好, 有一定的抗热震性和导热性。但是由于熔融态锌对几乎所有单金属和大多数合金都有强烈的腐蚀, 因此许多金属材料的耐熔融锌腐蚀性都很差^[5]。具有良好耐熔融锌腐蚀性的金属材料大都是脆性的难熔纯金属或金属间化合物, 如单金属 W, Mo, B 和 Mo-W, Fe-B 等金属化合物^[6]。Mo-W 合金具有极好的耐熔融锌腐蚀性, 在 440℃ 的熔融锌中的腐蚀速度仅为 0.051~0.0152mm/年^[7]。20 世纪 70 年代我国冶金部钢铁研究总院就开始研究 Mo-W 合金的耐熔融锌腐蚀, 研制的 Mo-30W 的粉末冶金制品, 比包玻璃布不锈钢的抗腐蚀能力高了 130 多倍^[6]。但是其烧结温度过高, 脆性大, 抗高温氧化性较差, 成本太高, 不适合在我国热镀锌业中使用。日本大同钢株式会社的加藤刚志等人加入了稀土元素, 以提高 Mo-W 合金的热加工性。但是这种合金以 Mo-W 合金为主, 仍改变不了其脆性大的特点^[5]。日本的旭硝子株式会社中央研究所枚崎等人对 MoCoB 合金进行了研究, 性能与 Mo-W 合金相似, 耐熔融锌腐蚀性较好, 但脆性大, 易断裂, 价格过高, 不宜应用于工业生产^[6]。

李世杰^[8]研制的 Fe-2.5B-C-0.8Si-0.8Mn-4Mo-W 合金,具有良好的耐液锌腐蚀性和优良的力学性能。王宁^[9]在 Fe-Al-B 合金中加入 C、Ti 或 V 元素,可使合金组织细化,提高其耐液锌腐蚀性能。河北工业大学曹晓明^[10]等人利用粉末冶金法研制出 FeB 金属间化合物,并发现加入微量稀土元素可大大改善其脆性,提高抗液锌腐蚀性。这种 Fe-B 材料虽然加入了其它一些元素,提高了一定的耐液锌腐蚀性,但是仍旧解决不了其组织疏松的问题,最终仍会发生腐蚀失效。

马永庆^[11]等人研究了在铸铁中加入 Al 和 Si 元素,可以大幅提高合金铸铁的抗液锌腐蚀性。但是 Al、Si、Cr 三元合金化对铸铁组织和性能影响很复杂,单纯增加 Al 或 Si 的加入量很容易出现白口化,因此在成分设计及熔炼浇注工艺上要严格控制。冶金工业部钢铁研究总院邹敦叙^[12]等人研制的 Fe-Cr-Al-Si-Re 系列合金,具有优异的耐熔融金属和抗磨损性能,在 400℃~500℃液锌和 700℃液铝中连续腐蚀 240h 以上,其腐蚀失重仍很轻微。但是其加工制作过程复杂,要求条件比较严格,且铁基合金终会被腐蚀的问题未被解决,因此不宜于实际生产应用。

此外,北京科技大学王文俊^[13]等人研制了 TiAl-Nb 合金,在熔融锌中表现出超强的耐熔锌腐蚀性。王文俊^[14]还研究了 Fe₃Si、Fe₃Al 和 Ni₃Al 三种金属间化合物在 450℃熔融锌中的腐蚀行为。这几种合金虽然在液锌腐蚀过程中能起到一定延缓液锌腐蚀速度的作用,但是最终仍会发生腐蚀。

事实上,这些铁基耐液锌腐蚀合金均是通过加入其它元素来延缓液锌对金属铁的腐蚀速度,不能从根本上起到与液锌不发生反应的作用。而 Mo-W 合金虽然能做到不与液锌发生腐蚀反应,但是其脆性较大,成本高,不宜应用于生产。

1.2 无机非金属材料

SiC、石墨、刚玉等无机非金属材料具有熔点高、硬度大、化学稳定性好的特点,并且与锌液不浸润、不发生化学反应,是较好的耐熔锌腐蚀材料。目前石英玻璃和 SiC 已被用于内加热器套管材料。

石英玻璃膨胀系数小,绝缘性能优良,化学稳定性好,高温下抗氧化能力强,力学强度较高,质地坚硬,不漏锌、渗锌。但是石英玻璃存在性脆易断、抗冲击性差的缺点,轻微碰撞、随炉冷却、锌液收缩等都会至其破裂折断,因此其使用寿命较短^[15]。而 SiC 陶瓷套管,其抗弯强度、导热系数、硬度、抗碰撞能力和寿命明显优于石英玻璃,且实际运行效果良好^[16]。虽然 SiC 高温强度大,抗氧化性能好,热膨胀率低,导热系数高,化学稳定性好,不与锌液互溶,但是 SiC 和石英玻璃一样抗冲击性能差,怕碰撞,且造价高昂,使用寿命较短,因此限制了其大量应用。

无机非金属材料,热加工工艺复杂,成型较困难,成本较高,而且主要存在脆性大易断裂的缺陷,因此影响了其在耐锌蚀方向的发展。

2. 金属表面处理工艺

金属表面处理工艺主要有:表面渗镀,热喷焊,表面涂层,热喷涂等。这种工艺方式使整体材料既保证了基体材料的优异特性,又具有足够好耐蚀性的外层材料,完全可满足热镀锌的工况要求。

2.1 渗镀法

渗硼层与基体结合牢，耐熔锌腐蚀性优异，在国内外研究较多。国外的 D.N.Tsipas^[17] 等人在碳钢和高合金钢表面制成 FeB/Fe₂B 层，具有一定的耐液锌腐蚀性能。国内沈阳工业大学的张贺^[18]、上海交通大学的王俊^[19]、河北工业大学的王桂新^[20]、韩文祥^[21]、曹晓明^[22]、马瑞娜^[23] 等人采用渗硼法得到铁硼化合物层，试验证明该层具有一定的耐液锌腐蚀性能。但是渗硼层存在的组织疏松问题一直未被解决，而且渗层较脆，在高温液锌腐蚀环境下易开裂，因此其性能有待于进一步提高。

2.2 热喷焊

热喷焊可以加强基体与涂层之间的结合力，避免涂层剥落，但是热喷焊选材时，耐液锌腐蚀材料焊接性能差、脆性大，喷焊成均匀平滑的涂层较为困难，即使形成喷焊层也会在冷却过程中产生裂纹而失去耐蚀性；而焊接性能好的材料耐液锌性能又差，因此无法得到应用。

2.3 无机涂料

一般的无机涂料主要由骨料、粘结剂和固化剂等原料组成。JGT-800 陶瓷硅酸盐涂料^[24] 采用热稳定性好、高温密实性能优良的海泡石（其为纤维状含水镁硅酸盐粘土矿物，具有特殊断层链状晶体结构，化学成分为 MgSiO₃ 及其置换金属的硅酸盐 Al 和 Fe）为主要成分，能够延缓液锌对金属材料的腐蚀速率，提高使用寿命。该法存在的主要问题是形成的涂层长期使用会产生疲劳脆化，工件的轻微碰撞也会引起涂层的脱落，施工操作不便，一旦涂层局部失效，锌液就会和基体直接接触，将加速工件的失效。

2.4 热喷涂涂层

2.4.1 合金涂层

日本的 Nippon Parkerizing 公司^[25] 研制了一种镍基耐熔锌腐蚀 Ni-Co-Cr-W-Mo-Ti-B 系合金涂层，美国的 Taiyo Steel Co.Ltd. 和日本的 Nippon ST 公司^[26] 共同研发的一种 Co-Cr-Ni-W-Fe-Si-B 系合金保护层，等，均具有高硬度、高机械强度的特点，与基体的结合良好，涂层不易脱落，且有一定的耐熔锌腐蚀性，但是该涂层作为合金层，最终仍会被液锌腐蚀，因此耐液锌性能无法在生产中应用。

2.4.2 WC-Co 涂层

Tomoki Tomita^[27] 等人研究发现采用烧结破碎法制成的粉末喷涂的 WC/Co 涂层耐液锌性能要优于喷雾干燥法制成粉末获得的涂层性能。其认为粉末在烧结过程中形成的 η 相（Co₃W₃C 和 Co₆W₆C）有效阻止了锌向合金内部的扩散。Kazumi^[28] 等人研究了 WC/Co 涂层在熔融锌中的腐蚀，认为锌液中的铝在 WC/Co 涂层表面优先扩散沉积，形成的富铝薄层阻碍了锌的扩散，因此耐液锌性能较好。Seong B.G^[29] 等人采用热喷涂法制备出 WC/Co 涂层，研究了其在熔锌中的腐蚀。北京科技大学的王文俊^[30] 等人研究发现 WC/Co 涂层在液锌中的腐蚀表现为沿裂纹腐蚀。

2.4.3 氧化物涂层以及其它涂层

上世纪 80 年代，日本的 Shin Nippon Seitetsu K.K.^[31] 发明了一种主要成分为 Al₂O₃、ZrO₂、B₂O₃、SiO₂、MgO、Na₂O 的陶瓷涂层，通过喷涂、焙烧，在零件表面形成约 0.02~0.2mm

厚的保护层，可以显著提高零件的耐液锌腐蚀性能。河北工业大学的 Dong Yanchun^[32]等人研究了等离子喷涂 ZrO_2-Ni/Al 梯度涂层的抗熔融锌腐蚀行为，其使用寿命为传统 ZrO_2 涂层的 4 倍。

大连海事大学的辛钢^[33]等人采用高速火焰喷涂法喷涂的铁铝涂层在熔融锌中与锌形成铁铝锌三元相，抵抗液锌腐蚀，其耐熔融锌腐蚀性能明显优于 WC/Co 涂层。山东科技大学的徐勇^[34]等人通过试验发现等离子喷涂 Mo 涂层和原位扩散 Fe-Cr-Al 金属间化合物涂层具有优良的耐液锌腐蚀性能。河北工业大学的 Yan Dianran^[35]等人对等离子喷涂 Al 涂层进行 $923^\circ C \times 4h$ 扩散处理形成了 Fe_2Al_3 涂层，明显提高了其耐液锌腐蚀性。刘英凯^[36]等人采用等离子喷涂技术制备了用作粘结底层的 Al/Ni、Fe-Al 涂层，对比了两种涂层的耐液锌腐蚀性能，发现 Fe-Al 层比 Al/Ni 有更好的耐液锌腐蚀性。

以上几种热喷涂涂层都具有较好的耐液锌腐蚀性能，制备成本不高，制作工艺简单，但是作为耐熔融锌腐蚀涂层，存在最大的问题就是涂层中不可避免的存在了一定的孔隙。微小的缺陷极有可能成为液锌腐蚀金属基体的通道，因此设法降低或根除涂层孔隙率将极大提高涂层的耐液锌腐蚀性能。目前常用降低涂层孔隙率的方法有激光热扩散重熔、封孔剂封孔等。

(1) 激光热扩散重熔是一种利用高能热源将成形涂层重新加热熔化以使涂层致密化的加工工艺。重熔可使热喷涂涂层与基体的结合区由原来堆叠的层状组织变为致密和较为均匀的组织，涂层有一定的收缩，孔隙减少甚至消失^[37]。但是重熔后涂层内会产生气孔和裂纹，另外激光设备价格高昂且热转化效率低，因此激光技术在涂层重熔上的应用还有待于进一步提高。

(2) 封孔剂主要分为有机封孔剂和无机封孔剂。有机封孔剂的耐温温度较低，不适于在熔锌温度下有效使用；而无机封孔剂可以在高温腐蚀环境下工作，并能保持其原有的机械性能，同时可以提高涂层的显微硬度，并使涂层致密化。因此无机封孔剂在耐液锌材料研究中有着很大的发展潜质。

此外还有其他一些可以降低孔隙率的方法，但是无论采用何种方法，封孔后的涂层都必须满足以下条件：耐高温、具有较强的耐液锌腐蚀性、具有足够高的强度和韧性。

3. 结论

综上所述可见，金属材料力学性能好，但耐液锌腐蚀性较差；整体无机材料存在脆性大、生产成本偏高的缺点，在实际应用中存在了一定局限性，因此应将表面处理提高材料耐液锌腐蚀性作为研究的重点，如利用制备工艺简单的喷涂法制备出良好耐液锌腐蚀性能的涂层，并设法提高涂层致密度，是今后研究耐液锌腐蚀材料及熔锌内加热套管材料的一个重要方向。

参考文献

- [1] 蔡立军. 我国首创铁基耐液锌腐蚀材料及热镀锌内加热技术[J]. 天津冶金, 2003. 117(5):50
- [2] 马晓丽. 锌锅腐蚀机理及耐锌蚀防护层的研究[D]. 沈阳工业大学硕士学位论文, 2006
- [3] 曹晓明, 温鸣, 张东生等. 高效金属内加热管的研制及应用[J]. 金属制品, 1999. 25(1):32-34
- [4] 刘英凯, 阎殿然, 邹东利. 耐液锌腐蚀材料的研究[J]. 山东陶瓷, 2006. 29(6):16-19
- [5] 王志洪, 欧阳波仪. 耐液锌腐蚀材料的综合研究[J]. 应用技术, 2007. 10:87-88
- [6] 贺俊光, 周旭东, 李兴霞. 国内外耐熔融锌腐蚀材料研究纵横[J]. 材料保护, 2004. 37(7):33-35
- [7] 彭解. Mo-30W 合金材料在热镀锌工艺装备上的应用[J]. 金属制品, 1988.14(2):44-46
- [8] 李世杰. 铁基耐熔融锌合金综合性能提高的研究[D]. 河北工业大学, 2006
- [9] 王宁. 铁基多元合金耐熔融锌腐蚀机理的研究及应用[D]. 河北工业大学, 2005
- [10] 曹晓明, 温鸣, 刘亚青. 耐熔融锌腐蚀材料及热镀锌内加热技术[J]. 中国机械工程, 2002. 13(19):1642
- [11] 马永庆, 王庆华, 齐育红等. Al-Si 合金铸铁抗锌液腐蚀的研究[J]. 材料保护, 1999. 32(3):37-39
- [12] 邹敦叙, 贾天聪, 陈振兰等. 耐熔融金属腐蚀合金[P]. CN Pat, 92110329, 1992
- [13] W.J.Wang, J.P.Lin, Y.L.Wang. Isothermal corrosion TiAl-Nb alloy in liquid zinc[J]. Materials Science and Engineering. 2007: 194-201
- [14] W.J.Wang, J.P.Lin, Y.L.Wang. The corrosion of intermetallic alloys in liquid zinc[J]. Journal of Alloys and Compounds. 2007: 237-243
- [15] 高扩农, 李守荣. 抗液态锌腐蚀材料综述[J]. 金属制品, 2001. 27(3):50-52
- [16] 刘铭, 肖俊明, 李志强等. 我国热镀锌锅的发展[J]. 金属制品, 1999. 25(1):9-11
- [17] Tsipas D N. Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc[J]. Mater Lett, 1998. 37:128
- [18] 张贺, 蔡春波, 丁晖等. 覆层的耐液态锌腐蚀性能研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2004. 26(4):389-392
- [19] 王俊, 李克, 疏达等. 渗硼层的制备及其在锌液中的耐蚀性[J]. 上海交通大学学报, 2003. 37(12):1840
- [20] 王桂新, 韩文祥. 渗硼层耐锌液腐蚀性的研究[J]. 河北工业大学学报, 2001. 30(5):79-84
- [21] 韩文祥, 王桂新. 液锌对金属的腐蚀及其对策[J]. 河北工业大学学报, 2001. 30(3):45-49
- [22] 曹晓明, 温鸣, 韩文祥等. 稀土元素对固体渗硼层的改性作用[J]. 中国稀土学报, 1997. 15(4):350-353
- [23] 马瑞娜, 曹晓明, 温鸣. 稀土元素提高渗硼层抗熔融锌腐蚀性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006. 26(3):180-183
- [24] 李定夷, 彭明华, 张诗林. 锌锅防腐涂层的研制与应用[J]. 金属制品, 1989. 15(2):39-42
- [25] Nippon Parkerizing Co.Ltd. Material having corrosion resistance to molten zinc[P]. JP Pat, 56016645. 1981
- [26] Taiyo Steel Co.Ltd.&Nippon ST(JP). Immersion member for hot dip galvanizing bath and method for preparing the same[P]. US Pat, 5116431.1992
- [27] Tomoki Tomita.Yasuyuki Takatan. Durability of WC/Co sprayed coatings in molten pure zinc[J]. ISIJ International, 1993. 33(9):982-983
- [28] Kazumi Tani. Tomoki Tomita. Yoshifumi Kobayashi.et.al. Durability of sprayed WC/Co coating in Al-added zinc bath[J]. ISIJ International. 1994. 34(10):828-829
- [29] Seong B.Get al. Observation on the WC/Co coating used in a zinc pot of a continous galvanizing line. proceedings of the international[J]. Thermal spray conference(2000). 1159-1167
- [30] 王文俊, 林均品, 王艳丽. 316 不锈钢/WC-Co 涂层在锌液中的腐蚀[J]. 航空材料学报, 2006. 26(4):56-58
- [31] Shin Nippon Seitetsu K K. Member with high corrosion resistance immersed in hot galvanizing bath[P]. JP Pat, 60029457. 1985
- [32] Dong Yanchun, Yan Dianran, He Jining. Degradation behaviour of ZrO₂-Ni/Al gradient coatings in molten Zn[J]. Surf Coat Techn, 2006. 201(6):2662-2663
- [33] 辛钢, 高阳, 黑祖昆. 高速火焰喷涂层耐锌腐蚀性能的比较[J]. 大连海事大学学报, 2002. 2:103-107
- [34]徐勇. 耐熔融锌、铝腐蚀涂层的研究[D]. 山东科技大学, 2005
- [35] Yan Dianran, He Jining, Tian Boran. The corrosion behavior of plasma sprayed Fe₂Al₃ coating in molten Zn[J]. Surface and Coatings Technology, 2006. 201(6):2455
- [36] 刘英凯, 阎殿然, 何继宁等. 粘底层材料的耐锌蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2007. 36(3):69-71
- [37] 于惠博, 王亚昆, 孙宏飞等. 降低热喷涂涂层孔隙率的方法[J]. 新技术新工艺, 2006. 11:15-18

Research on Corrosion Resistance Materials in Molten Zinc at Home and Abroad

Zhang Zhibin, Yan Dianran, He Jining, Li Sha, Wang Shi

School of Material Science&Engineering Hebei University of Technology, Tianjin (300130)

Abstract

Materials for inner heater melting zinc have analysed detailedly. As the researches on corrosion resistant materials in molten zinc at home and abroad in recent years, materials were divided into two categories: the overall materials and metallic materials surface treated. Because the molten zinc can corrode almost all of the metal, the overall metallic materials have a less corrosion resistance in molten zinc; Although inorganic materials and sintered powder metal products have a strong corrosion resistance in molten zinc, its overall materials are so brittle and have a so high preparing cost that they are limited in the actual application. The metal surface treatment method to improve corrosion resistance in molten zinc will be the focus of future research. Surface treatment technology, such as thermal spraying, boronizing method, surface coating, on the basis of maintaining the original characteristics of metal, were able to enhance the corrosion resistance in molten zinc. Finally, research development on corrosion-resistant materials in molten zinc in the future was pointed out.

Keywords: corrosion in molten zinc; hot dip galvanizing; inner heater; thermal spraying

作者简介: 张志彬(1982-), 男, 硕士研究生, 现从事等离子喷涂陶瓷涂层方面研究。