

海洋环境大型紧固件防腐技术分析

张坤领

宁波职业技术学院 机电工程学院 浙江宁波 315800

摘要: 该文阐述了钢铁制件腐蚀机理和防腐措施, 通过对海洋环境下紧固件工作情况分析, 比较了电镀锌、达克罗、热浸锌、热渗锌、热喷锌等常见防腐工艺的特点; 针对大型紧固件形状简单、尺寸较大、螺纹受力等特点, 提出了热喷锌+封孔的防腐工艺, 并分析了该工艺的基本流程。

关键词: 防腐; 锌铁合金; 热喷锌; 紧固件

Analysis of anticorrosion technology of Large fasteners in Marine Environment

Kunling Zhang

Mechanical&Electrical Engineering College, Ningbo Polytechnic, Ningbo, Zhejiang 315800, China

Abstract: This paper expounds the corrosion mechanism and anticorrosion measures of steel parts, compares the characteristics of galvanizing, dacromet, hot dip zinc, hot filter zinc, hot spray zinc. According to the characteristics of large fasteners, proposes the anticorrosion process of hot spray zinc injection and hole sealing, and analyzes the basic process of this process.

Keywords: Anticorrosion; Zinc- iron alloy; Hot spray zinc; Fasteners

1. 腐蚀机理与防腐措施

1.1 钢铁制件腐蚀机理

处于海水中的钢铁制件由于潮湿、盐雾、温度变化、冲击等原因极易产生腐蚀现象。

钢铁腐蚀的原因主要有化学腐蚀、电化学腐蚀和应力腐蚀等3种。而海洋环境中的紧固件由于长期处于富含电解质的潮湿环境, 因此其腐蚀方式以电化学腐蚀为主。

电化学腐蚀的原理为原电池反应。钢铁接触到电解质后, 在自由电子的影响下, 金属表面的原子在电解质中发生了氧化还原反应, 转变为溶于电解质的离子状态, 而电解质中原有的正离子物质被还原, 沉积在金属表面。

阳极反应: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ ^[1]

阴极反应: $2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4(OH)^{-}$

铁锈形成: $4Fe + 3O_2 + 2nH_2O = 2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$

1.2 钢铁制件防腐措施

防止钢铁腐蚀的根本方法是防止生成疏松脆碎的铁锈, 即避免铁原子被还原成铁离子。其方法主要有2种:

1) 隔离法: 即在钢铁基体表面覆盖一层致密材料, 避免钢铁与电解液直接接触。2) 阳极替代法: 在钢铁材料表面覆盖其它更活泼的金属, 比如铝或锌, 避免铁元素发生还原反应。

2. 常用钢铁构件防腐方法

2.1 镀敷材料的选择

作为钢铁表面镀敷材料, 应该满足两个基本条件: 1) 化学性质比铁活泼, 2) 可以生成致密结构。同时, 还要考虑成本及安全性。铝、锌、镁等金属材料在地壳中含量较高, 而且性质比铁活泼, 延展性也较好, 因此比较适合做钢铁表面的镀敷材料; 但在高温环境下, 镁易燃烧, 铝粉在空气中容易爆炸, 而金属锌在空气中不易燃烧, 并且可以与铁形成致密的锌铁合金, 因此采用锌作为钢铁镀敷材料是目前钢铁构件防腐的最常用方法。

金属锌密度为7.14与铁(密度7.9)接近, 熔点

作者简介: 张坤领(1968--), 男, 河南长葛人, 宁波职业技术学院副教授, 工学硕士, 主要研究方向: 精度检测、机械加工工艺。E-mail: 1852248735@qq.com

(419.5℃)比铝(660℃)和镁(648.9℃)较低,具有良好的耐腐蚀性能、与基体的结合强度高。锌易于进行镀覆,并且在镀敷层破损后可以作为阳极来保护阴极(钢铁基体),起到电化学保护的作用等特点,因此采用锌作为镀敷材料来对钢铁构件进行防腐保护,是目前应用最多最广泛的工艺方法。

2.2 常用锌镀敷工艺

目前镀敷锌层的制作工艺主要有电镀锌、热镀锌、锌铝达克罗涂层、热渗锌、热喷锌等几种方式,其工艺特点如下:

2.2.1 电镀锌

电镀锌又称为冷镀锌,是利用电化学沉积的原理,在外加电场的作用下,使电解液中的锌离子在钢铁基体表面发生电沉积,形成致密的金属锌,从而对钢铁基体起到保护作用。

电镀锌基本工艺流程:碱洗除油→水洗→酸洗除锈→电镀锌→水洗→钝化→烘干,目前采用的电解液主要有:氰化物镀锌、锌酸盐镀锌、氯化物镀锌和硫酸盐镀锌等4种。

电镀锌形成的锌层能够提高钢铁构件的耐蚀性和耐磨性,但由于镀层较薄,不耐冲击,尤其在海洋环境下很难满足耐蚀性的要求。

2.2.2 达克罗

达克罗是英文单词“Dacromet”的音译,又称为锌铬涂层,是一种由一定配比锌铝粉、铬酸、还原剂、去离子水和一些特定添加剂组成的新型水性金属防腐涂料。1963年,美国大洋公司研发推出了达克罗涂层;1993年,我国开始引入达克罗生产线。经过数十年的研究,出现了较多新型的达克罗涂层:无铬达克罗、纳米微粒性能改进达克罗、新型固化达克罗等。

达克罗涂层被称作是“绿色电镀”,具备耐腐蚀、耐热腐蚀、无氢脆、生产过程清洁无污染等突出优点,且外观质量较好;但也有镀层薄、不耐冲击、怕划伤等致命缺陷。

2.2.3 热镀锌

热镀锌又称为热浸锌或热浸镀锌,是在真空或充氮500℃高温环境下,熔融的锌液与铁基发生反应形成锌铁合金层,从而使基体与镀层互相结合,达到长效、持久的防腐蚀效果。

热镀锌基本工艺流程:成品酸洗-水洗-加助镀液-烘干-挂镀-冷却-药化-清洗-打磨-热镀锌。

热镀锌工艺可以使铁基表面附着一层金属锌,锌与

铁基在高温环境下互相扩散生成锌铁合金层,锌铁合金相有 γ 相(Fe_5Zn_{12})、 δ 相($FeZn_7$)和 ξ 相($FeZn_{13}$)等3种组织,与铁基接触的为 γ 相, σ 相为合金镀层的主要组成部分, ζ 相在镀层表面。锌铁合金组织紧密,对钢铁构件的防腐效果持久。

热镀锌工艺比较适合尺寸不太大的工件,尤其是形状较为复杂的工件。但工艺形式分散,能耗大、污染严重,环保难;镀层厚度难于控制,很难保证镀层厚度均匀;镀件尺寸精度低,成本相对较高。

2.2.4 热渗锌

热渗锌又称为热扩散粉末渗锌,在380℃—440℃左右的高温、真空、密闭环境下,通过热处理的方式,将纳米锌粉或熔融状态的活性锌原子渗入铁基体中,从而形成锌铁合金渗层的一种表面处理方式。

热渗锌形成锌铁合金层的关键在于提高活性锌原子的含量,通常通过加入助渗剂、提高加热温度、延长保温时间等措施来增加锌铁合金渗层的厚度。

热扩散粉末渗锌工艺具备渗层均匀性好、耐蚀性高、结合强度高、防腐持久等优点。但污染严重,效率低,大型零件实施难度大,容易撞坏零件,成本高。

2.2.5 热喷锌

热喷锌,就是利用电弧、离子弧、激光或者高速火焰等将粉末状或丝状的金属锌或锌铝合金材料加热熔融,并在高速气流作用下雾化,喷射到高温钢铁基体表面形成锌铝合金层的一种表面涂覆工艺。

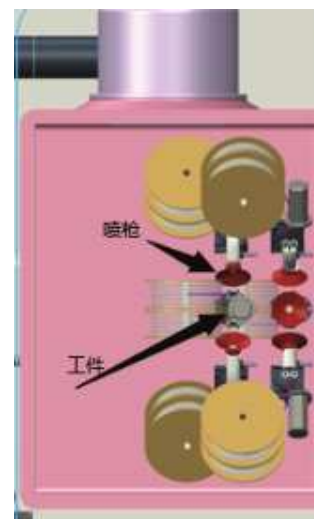


图1 热喷锌示意图

锌涂层在热喷涂过程中,会产生许多孔隙,而腐蚀介质有时可以通过贯穿的孔隙到达基体表面,引起基体腐蚀,为弥补这一缺陷,可采取喷涂锌层与封孔剂涂料的联合防护方法。

热喷锌基本工艺流程为: 去油清洁→喷砂(除锈去氧化皮)→预热→喷锌→封口。

由于流程中采用了喷砂工艺, 钢铁基体表面就会形成大量的凹坑, 这样就增加锌与铁的结合面积, 从而有利于锌铁合金层的形成。

热喷锌工艺结合了热镀锌和达克罗工艺, 铁基表面能够形成锌铁合金, 耐腐蚀、耐冲击, 防腐持久。但不适合于形状复杂的工件, 尤其是对钢铁制件的内孔、缝隙很难喷到, 难以达到热浸锌的效果。

3. 大型紧固件防腐工艺选择

3.1 海洋环境紧固件工况分析

海洋平台所用大型紧固件长期处于富含电解质的海水中, 极易出现腐蚀现象, 而且难以维修。这些螺纹紧固件要求防腐持久, 安装时需要一定的力矩, 对螺纹牙型精度要求不高; 形状比较简单, 但一般尺寸较大, 其长度一般1米以上, 有些甚至数米长。

3.2 防腐工艺选择

锌能够为铁提供明显的电化学阴极保护作用。但是纯金属锌层在作为保护层时, 在酸性及碱性条件下不易生成保护性钝化膜, 使得锌在这些环境中腐蚀速度很快, 会快速的失去保护作用。而铁锌合金合金层和纯金属锌层相比具有更好的耐蚀性能, 一般可以达到自然环境下50年以上的防锈、防腐的效果, 比镀锌的防腐性高出5倍以上。

采用电镀锌工艺或达克罗工艺时钢铁基体表面镀敷层较薄, 虽然具有耐腐蚀性能且表面比较美观, 但基本没有锌铁合金层, 不耐冲击, 螺纹旋合时的摩擦力会造成牙间镀层破坏从而露出钢铁基体, 在海水的冲蚀下无法保证防腐的持久性。

热浸锌工艺能够在钢铁基体表面形成锌铁合金层, 耐腐蚀性能持久、耐冲击, 所以比较适合海洋环境下的钢铁构件。但锌损耗较大, 且由于厚度难以掌控, 必须在热浸锌之后对紧固件的螺纹牙形进行修复以满足顺利旋合的要求。

热渗锌工艺表面可以形成均匀厚度的锌铁合金层, 耐蚀性能长久、耐冲击、形状保持好。但效率低, 成本高, 不符合环保要求, 不适合大型工件。

热喷锌工艺在温度较低时钢铁基体表层容易堆积疏松的雪样锌粒, 难以形成锌铁合金。因此必须提高金属锌和钢铁基体的环境温度, 并保持一定时间才能形成锌铁合金层; 为了增加锌铁相互渗透的表面积, 在热喷锌之前应该采用前处理工艺——喷砂; 而为了避免锌粒表

面形成的微孔造成渗透腐蚀现象, 在热喷锌之后必须进行后处理——硅氧烷或富锌涂料封闭。

海洋平台所用紧固件形状简单但尺寸较大, 牙形精度要求不高, 要求有一定耐冲击, 防腐性能持久, 综合分析可以采用以下2种防腐工艺: 1) 热喷锌+封闭; 2) 热渗锌(螺纹部分)+达克罗(光杆部分)。这两种技术后期都需要对牙形进行修复。鉴于大型螺柱尺寸较长, 采用热浸锌工艺对设备占地较大, 而螺柱形状简单, 采用热喷锌也可以满足需求, 锌层厚度较易控制, 通过自动送料机构可以实现连续生产。

3.3 热喷锌复合防腐工艺

高温热喷锌可以在铁基表面形成致密的氧化锌涂层, 增强涂层的致密性、附着力, 有效增强涂层的寿命、耐候性、防腐性; 而在高温环境下锌铁互相熔融可以形成锌铁合金层, 有效增强防腐的持久性。

热喷锌防腐工艺由前处理、热喷锌、后处理3段工艺组成。

3.3.1 热喷锌的前处理

前处理的目的是去除紧固件表面的油污、铁锈、增大锌的附着面积, 由表面清洁处理和喷砂两道工艺组成。

表面清洁处理一般由碱洗(去油)→水洗→酸洗(除锈)→水洗等工艺组成, 但酸碱废液难免对环境带来污染, 考虑到紧固件表面的油污主要是切削液, 其主要成分为碳水化合物, 在高温下可以分解, 故可以采用煅烧的方法去油, 而由此产生的积碳和氧化皮可以通过下一道工序喷砂进行去除。

煅烧方法有许多种, 而大型紧固件属于较长圆柱杆件, 宜采用中频电感加热的方式, 操作便捷、加热速度快且易于控制。

喷砂的目的是: 1) 去除紧固件表面煅烧后产生的氧化皮和铁锈; 2) 增大紧固件表面粗糙度, 再其表面形成凹凸不平的微孔结构, 提高喷锌阶段的锌附着面积。

喷砂可采用清洁、干燥的钢砂或其它磨料, 喷砂枪应分布合理。喷砂结束后用清洁压缩空气、除尘器去除表面残留喷砂介质及灰尘。

3.3.2 高温热喷锌

热喷锌通常选用直径2mm、纯度99.99%纯锌丝或合金锌丝, 采用电弧作业的方式进行喷锌。在电弧喷涂处理中, 2根线材在喷嘴处以一定角度相互碰触, 在线材上施加电压, 使其产生电弧, 线材末梢会被熔化, 熔化的金属被压缩空气或惰性气体雾化, 并将其输至零件。

喷涂的方法有2种, 1) 采用多把喷枪, 喷锌枪采用

合适的角度固定布置,大型紧固件旋转且纵向移动确保喷涂均匀;2)紧固件只旋转不移动,手持喷枪或机械手夹持喷枪移动确保喷涂均匀。

喷涂时,工件应处于合适的高温环境并保温一定时间,以使锌铁互相渗透形成锌铁合金层。

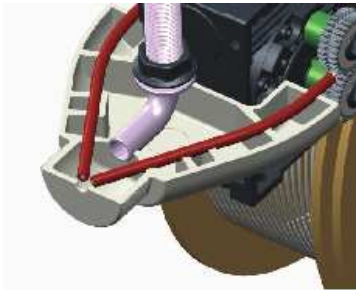


图2 喷锌枪

3.3.3 热喷锌的后处理

喷涂层制备完成后,利用硅氧烷涂料或者富锌涂料对喷锌后的紧固件表面进行雾喷,以排出锌层孔隙中的空气并对孔隙进行封闭,提高涂层防腐蚀性能。

4. 结论

采用高温热喷锌+封闭的复合防腐技术可以有效地提高海洋环境下大型紧固件的防腐持久性,增加海上作

业平台的使用寿命。

参考文献:

- [1]刘文君.电镀锌及硅酸盐钝化工艺研究[D].昆明,昆明理工大学,2007
- [2]刘华伟.机械镀渗锌工艺研究[D].昆明,昆明理工大学,2016
- [3]余剑.紧固件达克罗耐蚀性能研究[J].现代涂装,2017(3):36—38
- [4]范文龙.热浸锌工艺的研究[J].科技信息,2010(13):33
- [5]王舒.热渗锌技术在矿用高强度圆环链中的应用[J].金属加工(热加工),2021(2):85—87
- [6]刘鹏.高强度紧固件用涂层的耐蚀性[J].腐蚀与防护,2019(12):86—892
- [7]段海强.热喷锌防腐施工与应用探究[J].现代涂装,2020(5):61—64
- [8]王德武.热喷锌及其复合涂层防护措施在大型钢结构上的应用[J].全面腐蚀控制,2004(3):46—48
- [9]黄建勋.海洋平台紧固件防腐工艺探讨[J].石油机械,2013(4):55—58