

热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用

刘世念¹, 苏伟¹, 魏增福¹, 杨海洋², 丁国清², 杨万国²

(1. 广东电网公司电力科学研究院, 广州 510080;

2. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 主要介绍了热喷涂技术的工艺原理、应用领域和技术创新,总结了大气腐蚀的影响因素,主要是环境因素(包括温度、湿度等)和污染物因素(包括二氧化硫和氯离子浓度等),并依据腐蚀因素确定了不同的大气腐蚀类型,最后综述了热喷涂防腐涂层的分类、防腐原理及其在桥梁、电厂、工业设施、港工码头等钢结构大气防腐方面的应用。

关键词: 大气腐蚀; 热喷涂; 环境; 防腐涂层

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.06.016

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)06-0072-05

Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment

LIU Shi-nian¹, SU Wei¹, WEI Zeng-fu¹, YANG Hai-yang², DING Guo-qing², YANG Wan-guo²

(1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China;

2. Qingdao NCS Testing & Protection Technology Co. Ltd, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: In this paper, the technical principle, application fields and technological innovation of thermal spraying technique were introduced; meanwhile, the influencing factors of atmospheric corrosion were summarized, including environmental factors such as temperature and humidity and pollutant factors such as concentration of SO₂ and Cl⁻; accordingly, different corrosion styles were determined; finally, classification, protection principle and application in bridge construction, power plant, industrial facility and port industry wharf of corrosion resistant coating were reviewed.

KEY WORDS: atmospheric corrosion; thermal spraying; environment; corrosion resistant coating

腐蚀是造成设施和装备中材料失效的主要原因,据相关统计数据,我国每年因为腐蚀所产生的损失约占国民经济总值的5%,我国每年因腐蚀而损失的钢材达百万吨以上^[1-2]。在各种腐蚀环境中大气

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-08-22

Received: 2013-07-28; Revised: 2013-08-22

作者简介: 刘世念(1971—),男,广东大埔人,硕士,高级工程师,主要研究方向为电力设备腐蚀与防护。

Biography: LIU Shi-nian(1971—), Male, from Dabu, Guangdong, Master, Research focus: corrosion and protection of power system.

环境中钢材使用量占比最高,因此了解和研究影响材料大气腐蚀的环境影响因素及防止方法是非常重要的。

自20世纪初钢的大气腐蚀便成为一个重要的研究领域,近年来,大气环境中腐蚀规律和影响因素的研究一直备受关注^[3-4]。同时,对于钢结构进行长效防腐的方法和工艺也一直被研究和实践^[5-8],如热喷涂技术、防腐涂料、阴极保护技术等。多年来的实践证明,热喷涂技术作为一种表面强化技术,可以大幅度提高装备和设施的使用性能和延长使用寿命,在大气环境防腐领域卓有成效。

1 热喷涂技术

热喷涂是利用电弧、等离子弧或燃烧火焰等热源将粉末状或丝状的金属或非金属材料加热到熔融或半熔融状态,然后以一定速度喷射到预处理过的基体表面,形成涂层的一种技术^[9-10]。它作为制备涂层的方法,有方法多样、涂层广泛、工件不限、工艺简便等诸多方面的优势。热喷涂技术自1910年由瑞士的M.U.Schoop博士完成的金属熔液喷涂装置以来,已有百余年历史^[11]。目前,它广泛应用于航空航天、冶金、能源、国防、石油化工、机械制造、交通运输、轻工机械、生物工程等国民经济各个领域^[12-13]。

热喷涂技术应用领域十分广泛,它既可以作为与保护技术应用于新品制造,又可以作为维修手段用于旧件修复。选择不同性能的涂层材料和不同的工艺方法,可制备减摩耐磨、耐腐蚀、抗高温氧化、热障功能、催化功能、电磁屏蔽吸收、导电绝缘、远红外辐射等功能涂层。在大气环境中,耐腐蚀涂层应用最为广泛。

喷涂不断有技术和工艺上的创新。近年来,热喷涂技术迅速发展,在新技术、新材料、新工艺、涂层质量控制软件体系、涂层制备基础理论研究和检测技术等诸多方面取得了大量的进步。诸如三阴极喷涂系统、微等离子喷涂工艺、冷喷工艺的开发、喷涂粒子和基体诊断分析系统的开发和应用^[14-16]。

2 大气腐蚀环境因素及分类

大气腐蚀是常见的环境腐蚀现象之一,它受到

多种环境因素的影响,环境因素主要分为气象因素和污染物因素。气象因素包括湿度、气温、降水、风速风向、日照时数等,污染物因素包括SO₂、H₂S、NH₃和NO₂、Cl⁻等的含量。多年大气腐蚀的研究表明,在所有因素中,影响大气腐蚀性的因素有3个^[17]:在0℃以上时湿度超过80%的时间;二氧化硫的含量;盐粒子的含量。其中,第1个属于气象因素,第2、第3个属于污染物因素。

大气腐蚀的分类也是根据气象因素和污染物因素。气象因素对大气腐蚀有一定的影响,如昼夜温差大,金属表面会产生结露现象,加速金属的腐蚀^[18]。大气中的污染物对腐蚀的影响很大,比如海洋大气中的海盐粒子,工业大气中的二氧化硫甚至尘埃等。空气中的这些杂质溶于金属表面液膜中,这层液膜就成了腐蚀性电解质,加速了金属的腐蚀。梁彩凤等^[19-20]发现,碳钢和低合金钢的腐蚀因素中,危害最大的是二氧化硫和氯离子。二氧化硫在初期的危害作用很突出,但在后期作用明显下降。

根据金属表面的潮湿程度以及电解质薄液膜的存在和状态不同,把大气腐蚀分为干大气腐蚀、潮大气腐蚀和湿大气腐蚀等3类。大气中的相对湿度对金属的腐蚀速率有很大影响,并且存在临界湿度。大气中湿度越大,金属表面结露越容易,表面上的电解膜存在的时间越长,腐蚀速率也相应增加^[21]。当大气相对湿度大于临界湿度时,腐蚀速率会急剧增加。

根据腐蚀环境和污染物状况,大气可分为工业大气、海洋大气和乡村大气。

1)乡村大气中没有强烈的化学污染物,但含有有机物和无机物尘埃。空气的主要成分是水分、氧气及二氧化碳等通常组分,大气腐蚀相对较弱。

2)工业气体含有SO₂、CO₂、NO₂、Cl₂、H₂S及NH₃等,这些成分虽然含量很小,但对钢铁的腐蚀危害都是不可忽视的,其中SO₂危害最大。钢铁材料在工业大气环境中的平均腐蚀速度较高,要比在干燥的大气环境中快50倍以上^[22]。

3)海洋性大气环境的相对湿度大且含有大量海盐粒子。当海盐粒子沉降在金属表面上,或者表面上原有的盐分与金属腐蚀物,都具有很强的吸湿性,会溶于水膜中形成强腐蚀介质。当盐颗粒沉降在金属表面上时,由于它具有吸潮性及增大表面液膜的导电作用,同时Cl⁻本身又具有很强的侵蚀

性,因而加重了金属表面的腐蚀。钢铁结构在海洋大气环境下的腐蚀速度有时高于工业大气环境^[23],而处于海滨地区的工业大气环境,属于海洋性工业大气,这种大气中既含有化学污染的有害物质,又含有海洋环境的海盐粒子。有试验表明^[24],处于海滨地区工业大气环境中的Cl⁻浓度大于海洋大气环境,腐蚀程度也更为严重。

3 热喷涂技术在大气腐蚀中的应用

钢铁构件暴露在大气中,要求其保护涂层具有抵抗风雨、阳光或其他恶劣气候的能力。在工业大气环境中,涂层应能抵抗烟尘沉积、酸雨的腐蚀。热喷涂金属涂层在大气环境中防腐性能较为突出^[25]。在大气环境下,特别是在工业大气和海洋大气环境中,热喷涂防腐涂层与涂料封闭的合理结合是保护钢铁结构的最佳方案之一。

热喷涂防腐涂层对钢铁构件的防腐作用主要基于以下3个方面^[26]。

1) 物理覆盖作用。由于热喷涂层经涂料封闭后形成的复合涂层致密完整,可较好地使钢铁基体与水、空气及其他介质隔离开,寿命要高于涂料涂层,因此这种覆盖屏蔽作用比涂料更好。

2) 由于铝、锌的电极电位比钢铁低,在介质中当铝、锌涂层局部破损或有孔隙时,铝锌涂层将作为牺牲阳极使得钢铁基体得以保护。

3) 热喷铝、锌涂层与钢铁基体的结合是半熔融的冶金结合,其结合力大大高于涂料与钢铁基体的结合力,且封闭涂料能牢固地抓附在有孔隙又均匀粗糙的喷涂层上,因而使热喷涂层与封闭涂料所组成的复合涂层不易剥落,进一步增强了防腐作用。

在大气环境中,主要的防腐涂层分为金属涂层和金属-非金属涂层。金属涂层主要有喷锌涂层、喷铝涂层、锌铝合金涂层和铝镁合金涂层等,而金属-非金属涂层是指金属涂层如喷锌、喷铝涂层及合金涂层与非金属涂层所组合的防护涂层体系^[27]。

喷锌涂层和喷铝涂层都是采用电弧喷涂或火焰喷涂等热喷涂工艺形成的,喷涂效率高。它们主要用于常温下钢铁基体的防腐,喷锌涂层在碱性介质中耐蚀性优于喷铝涂层,而在酸性介质中差于喷铝涂层。综合锌铝的各自特性,锌铝合金涂层被广泛

应用,其综合性能由于锌涂层和铝涂层。而铝镁合金能适用于各种恶劣环境,性能优异。

在金属-非金属复合涂层体系中,金属覆盖层在钢铁基体形成阳极性涂层,而非金属涂层覆盖在金属涂层上,使金属涂层与环境隔离。非金属涂层由封孔涂料底层和耐蚀涂料面层组成,主要采用有机涂料,其作用是封闭金属涂层的孔隙和增强防腐性能。采用金属-非金属复合涂层体系弥补了金属涂层存在微孔的特点,大大增强了涂层的耐蚀性。总之,复合体系会延长涂层的使用寿命。

对于长期处于工业大气环境、海洋大气腐蚀环境下的大型钢结构,如桥梁、电厂、工业设施、港工码头等,采用热喷涂技术很有必要。

热喷涂防腐涂层在桥梁钢结构防护领域有着成熟的应用,如用于斜拉桥上的斜拉索、钢箱梁、钢桥面等。武汉军山长江公路大桥对钢箱梁采用机械化电弧喷铝方法,对于钢桥面采用电弧喷涂锌涂层进行防护,效果良好。青岛胶州湾跨海大桥所处的腐蚀环境极为苛刻,处于海洋性大气环境且盐离子浓度高,因此对于钢结构,采用了金属表面热喷涂联合重防腐组合体系的处理方法,取得了良好的效果。

热喷涂防腐涂层在输电领域有着广泛的应用,如用于电力输入线路中的钢结构件的防腐。作为我国第一条长距离、大容量、超高压直流输电线路,上海南桥50万kW变电站采用热喷涂防腐涂层进行长效防腐,收效显著。

热喷涂防腐涂层在港口领域有着广泛的应用。宝钢马迹山港采用了电弧喷涂铝涂层的方法进行防护^[28],喷涂面积达到3.6万m²,对于处于苛刻腐蚀条件下的钢结构起到了很好的保护作用。

热喷涂防腐涂层在交通设施领域有着广泛的应用。2001年,上海磁悬浮列车工程中采用了电弧喷涂稀土铝合金复合涂层进行防腐处理,取得了良好的防腐效果^[29]。

4 结语

钢结构在大气环境中的腐蚀受到环境因素和污染物的影响,导致腐蚀类型和腐蚀程度不同,而针对苛刻的腐蚀环境,对于减轻大气环境腐蚀对于钢结构的破坏,热喷涂防腐技术作为公认的对钢铁结构

长效防腐的有效方法,值得大力推广和应用。同时伴随着热喷涂技术和工艺的快速发展,相应新材料的研发,热喷涂防腐蚀涂层技术必将在防止大气腐蚀领域取得更多的成果,得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:248.
KE Wei. Corrosion Investigation Report of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:248.
- [2] 张全成, 吴建生. 耐候钢的研究与发展现状[J]. 材料导报, 2000, 14(7): 12—14.
ZHANG Quan-cheng, WU Jian-sheng. Current Status of R & D Work on Weathering Steel[J]. Materials Review, 2000, 14(7): 12—14.
- [3] WEI F I. Atmosphere Corrosion of Carbon Steel and Weathering Steels in Taiwan[J]. Br Corros J, 1991, 26: 209.
- [4] 侯文泰, 于敬敦, 梁彩凤. 钢的大气腐蚀性4年调查及其机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(2): 137—142.
HOU Wen-tai, YU Jing-dun, LIANG Cai-feng. Evaluation of atmospheric corrosivity of 7 Test Sites in China and Corrosion Mechanism of Steels[J]. Corrosion Science and Protection Technique, 1994, 6(2): 137—142.
- [5] 李朋, 李秉忠. 热喷涂铝涂层与玻璃结合机理的研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(2): 36—39.
LI Peng, LI Bing-zhong. Bonding Mechanism of Thermal Sprayed Aluminum Coating on Glass[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(2): 36—39.
- [6] 梁义, 魏世丞, 刘毅, 等. Zn-Al和Al-RE热喷涂涂层的耐蚀性研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 171—174.
LIANG Yi, WEI Shi-cheng, LIU Yi, et al. Study of Corrosion Resistance of Zn-Al and Al-RE Thermal Spraying Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 171—174.
- [7] 池来俊, 樊自拴, 肖旭东, 等. 热喷涂高温抗氧化耐磨损涂层的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 37—41.
CHI Lai-jun, FAN Zi-shuan, XIAO Xu-dong, et al. Study on Thermal Sprayed Coating with High-temperature Oxidation Resistance and Wear Resistance[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 37—41.
- [8] 李玉刚. 热喷涂技术在钢桥防腐中的应用[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 87—89.
LI Yu-gang. Application of Thermal Spraying Technique in Corrosion Resistance of Steel Bridge[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 87—89.
- [9] 徐滨士, 李长久, 刘世参, 等. 表面工程与热喷涂技术及其发展[J]. 中国表面工程, 1998, (1): 3.
XU Bin-shi, LI Chang-jiu, LIU Shi-can, et al. Surface Engineering and Thermal Spraying Technology and Their Development[J]. China Surface Engineering, 1998(1): 3.
- [10] 徐滨士, 张伟, 梁秀兵. 热喷涂材料的应用与发展[J]. 材料工程, 2001(12): 3—7.
XU Bin-shi, ZHANG Wei, LIANG Xiu-Bing. The application and development of Thermal Spray Materials[J]. Material Engineering, 2001(12): 3—7.
- [11] 王海军. 热喷涂实用技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2006:1—2.
WANG Hai-jun. Practical Technique of Thermal Spraying [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2006:1—2.
- [12] 王永兵, 刘湘, 祁文军, 等. 热喷涂技术的发展和应[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 52—55.
WANG Yong-bing, LIU Xiang, QI Wen-jun, et al. Development and Application of Thermal Spray Technology[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(7): 52—55.
- [13] 徐滨士, 王海军, 朱胜, 等. 高效超音速等离子喷涂技术的研究与开发应用[J]. 制造技术与机床, 2003(2): 30—33.
XU Bin-shi, WANG Hai-jun, ZHU Sheng, et al. Research, Development and Application of High-efficiency Ultrasonic Plasma Coating Technique[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2003(2): 30—33.
- [14] 赵力东, ERICH L, 李新. 热喷涂技术的新发展[J]. 中国表面工程, 2002(3): 5—7.
ZHAO Li-dong, ERICH L, LI Xin. Recent advance of Thermal Spraying Techniques[J]. China Surface Engineering, 2002(3): 5—7.
- [15] 华绍春, 王汉功, 汪刘应, 等. 热喷涂技术的研究进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(5): 82—86.
HUA Shao-chun, WANG Gong-han, WANG Liu-ying, et al. Development on Thermal Spray Technology[J]. Heat Treatment of Metal, 2008, 33(5): 82—86.
- [16] BARBEZST G, LANDES K. Plasma Technology TRIPEX for the Deposition of Ceramic Coatings in the Industry[C]. Proceedings of ITSC 2000, Montreal, Canada. 2000, 881—883.
- [17] 朱相荣, 王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社, 1999:117.
ZHU Xiang-rong, WANG Xiang-run. Marine Corrosion and

- Protection of Metal Materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 117.
- [18] 徐乃欣, 赵灵源, 丁翠江, 等. 碳钢大气腐蚀时表面结露现象行为的某些影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 522—526.
XU Nai-xin, ZHAO Ling-yuan, DING Cui-jiang, et al. Some Factors Affecting Dewing Behavior on Mild Steel Surface during Atmospheric Corrosion[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(12): 522—526.
- [19] 梁彩凤, 侯文泰. 碳钢、低合金钢16年大气暴露腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 1—6.
LIANG Cai-feng, HOU Wen-tai. Sixteen-year Atmospheric Corrosion Exposure Study of Steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(1): 1—6.
- [20] 梁彩凤. 钢在中国大陆的大气腐蚀研究[J]. 电化学, 2001, 7(2): 215—219.
Liang Cai-feng. Atmospheric Corrosion of Steels in China [J]. Electrochemistry, 2001, 7(2): 215—219.
- [21] 李晓刚. 金属大气腐蚀初期行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 13.
LI Xiao-gang. Atmospheric Corrosion Behavior and Mechanism of Metal in the Early Stage[M]. Beijing: Science Press, 2009: 13.
- [22] 廖国栋, 吴国华, 苏少燕. 金属材料曝露试验与人工加速试验腐蚀速率的研究[J]. 环境试验, 2005(增刊): 13—15.
LIAO Guo-dong, WU Guo-hua, SU Shao-yan. Research on Corrosion Rate by Exposure and Artificial Accelerated Test of Metal Materials[J]. Environmental Testing, 2005(Suppl): 13—15.
- [23] 梁彩凤, 侯文泰. 碳钢及低合金钢8年大气暴露腐蚀研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 183—186.
LIANG Cai-feng, HOU Wen-tai. Atmospheric Corrosion of Carbon Steels and Low Alloy Steels[J]. Corrosion Science and Protection Technique, 1995, 7(3): 183—186.
- [24] 梁彩凤, 郁春娟, 张晓云. 海洋大气及污染海洋大气对典型钢腐蚀的影响[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 42—43.
LIANG Cai-feng, YU Chun-juan, Zhang Xiao-yun. Corrosion of Steels in Clean and Polluted Marine Atmosphere[J]. Marine Science, 2005, 29(7): 42—43.
- [25] 张忠礼. 钢结构热喷涂防腐技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 143—148.
ZHANG Zhong-li. Steel Structure of the Thermal Spraying Anti-corrosion Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 143—148.
- [26] 柯伟. 腐蚀科学技术的应用和失效案例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 200.
KE Wei. Application of Corrosion Science and Protection Technology and Failure Case[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 200.
- [27] 李金贵, 郑家燊. 表面工程技术和缓蚀剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 95.
LI Jin-gui, ZHENG Jia-shen. Surface Engineering Technology and Corrosion Inhibitor[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 95.
- [28] 严生贵, 白书亚, 沈承金. 机械化电弧喷涂装置及应用[J]. 腐蚀与防护, 2002(9): 395—396.
YAN Sheng-gui, BAI Shu-ya, SHEN Cheng-jin. Devices and Applications of mechanization of Arc Spraying[J]. Corrosion & Protection, 2002(9): 395—396.
- [29] 张忠礼. 钢结构热喷涂防腐技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 12.
ZHANG Zhong-li. Thermal Spraying Anti-corrosion Technology of Steel Structure[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 12.

(上接第4页)

- Predicting Fatigue Life of Pre-corroded 2024-T3 Aluminum [J]. International Journal of Fatigue, 2004, 26: 629—640
- [7] BURNS J T, LARSEN J M, GANGLOFF R P. Effect of Initiation Feature on Microstructure Scale Fatigue Crack Propagation in Al-Zn-Mg-Cu[J]. International Journal of Fatigue, 2012, 42: 104—121
- [8] LIAO M, RENAUD G, BELLINGER N C. Fatigue Modeling for Aircraft Structures Containing Natural Exfoliation Corrosion[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29: 677—686
- [9] Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys (EXCO test) [S]. ASTM G34201, USA: American Society for Testing and Materials, 2002.
- [10] HARTER J A. AFGROW Users Guide and Technical Manual[Z]. AFRL-VA-WP-TR-2002, 2002.
- [11] 赵立华. 超高强度铝合金研究现状及发展趋势[J]. 四川兵工学报, 2002(10): 147—150.
ZHAO Li-Hua. Current Status and Trends in Ultra high Strength Aluminum Alloy Research [J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2011, 32(10): 147—150.