

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.009

螺纹紧固件表面防护技术综述

卢泰宇¹, 郭绕龙¹, 李艳军¹, 刘秀生^{2,3*}, 冯增辉^{2,3}, 汪 洋^{2,3}, 刘兰轩^{2,3}

(1. 河南航天精工制造有限公司, 河南 信阳 464000;

2. 武汉材料保护研究所有限公司 特种表面保护材料及应用技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430030; 3. 中国机械科学研究总院集团有限公司, 北京 100044)

摘要: 对我国现有的螺纹紧固件表面防护技术进行了分类阐述, 根据制备工艺大致分为: 化学转化膜技术、合金化技术、涂层技术三大类表面处理技术, 并从制备原理、表面特性、研究及应用现状等方面, 对各大类表面处理技术中的各项工艺技术进行分述, 最后对我国紧固件表面处理技术的发展进行了展望。

关键词: 螺纹紧固件; 表面防护技术; 化学转化膜; 合金化; 涂层

中图分类号: TQ174.4 **文献标识码:** A

The Review of Surface Protection Technology of Thread Fastener

LU Taiyu¹, GUO Raolong¹, LI Yanjun¹, LIU Xiusheng^{2,3*}, FENG Zenghui^{2,3},WANG Yang^{2,3}, LIU Lanxuan^{2,3}

(1. Henan Aerospace Precision Products Co., Ltd., Xinyang 464000, China;

2. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China; 3. China Academy of Machinery Science and Technology Group Co., Ltd., Beijing 100044, China.)

Abstract: The surface protection technology of the existing thread fasteners in China has been classified and explained. According to the preparation process, it is roughly divided into three types of surface treatment technology, which are chemical conversion membranes, alloy, and coatings. In terms of preparation principles, surface characteristics, research and application status, various process technologies in major categories of surface treatment technologies are described, and the future of the surface treatment technology of Chinese fasteners have been looked forward.

Keywords: thread fastener; surface protection technology; chemical conversion membranes; alloy; coatings

螺纹紧固件作为一种常见的结构联接手段, 具有工艺简便、机械性能优良、加工成本低廉、可拆卸及重复使用等特点^[1], 广泛应用于轨道交通、航空航天、石油化工等机械结构领域。当其作为联接部件

进行长时间服役时, 可能因缝隙腐蚀、电偶腐蚀、振动疲劳等因素造成螺纹松动或断裂失效, 进而影响结构的整体质量和功能。另外, 螺纹联接的作用机制是通过初始预紧使被联接的接触面间不产生相对

收稿日期: 2022-09-04

修回日期: 2022-11-08

作者简介: 卢泰宇(1993—), 男, 专业方向: 紧固件表面处理, email: hdxlty@163.com

*通信作者: 刘秀生, email: whcbslxs@sina.com

基金项目: 河南省紧固连接技术重点实验室开放基金项目(JGLJ2206)

滑动,因此为保障螺纹紧固件的可靠服役,须在装配时赋予联接件适当的轴向预紧^[2],目前主流的拧紧控制手段主要是通过扭矩控制法来实现轴向预紧力的间接控制,而装配扭矩的大小与螺纹副和端面之间的摩擦系数又有着重要联系,紧固件表面的摩擦系数也是影响装配扭矩和预紧力一致性的重要因素^[3]。因此考虑到螺纹紧固件耐蚀防护和摩擦系数调控的需求,采用必要的表面防护手段对其进行表面改性,以提升紧固件的质量控制和服役可靠性,对于其工程应用具有十分重要的实际意义。

目前,螺纹紧固件常用的表面防护技术按照制备工艺大致可分为三类:化学转化膜技术、合金化技术以及涂层技术,下面将对这三类技术的应用现状进行一一阐述。

1 化学转化膜技术的应用现状

螺纹紧固件的化学转化膜技术主要是通过金属表层原子与介质离子间的相互反应,在金属表面形成一层附着力良好的致密转化膜^[4],化学转化工艺主要有发黑/发蓝、磷化、阳极氧化等。

1.1 发黑/发蓝工艺

发黑/发蓝处理主要是通过将钢质表面置于强氧化环境中,在适当的温度下反应形成一层致密的氧化物(Fe_3O_4)膜层,不同的温度条件下呈现出不同的表面状态,在550℃高温下反应生成的 Fe_3O_4 膜层呈蓝色,在130~150℃高温下反应生成的 Fe_3O_4 膜层呈黑色,由于反应原理相似,也常统称为发黑处理^[5]。该项工艺最早起源于20世纪初,经过百余年的发展,逐渐演化为高温碱煮发黑、常温发黑、余热发黑三类工艺体系^[6]。

高温碱煮发黑工艺起源于20世纪初德国开发的“双浴”热碱氧化体系,20世纪30年代发展成为“单浴”体系并沿用至今^[7],现已成为钢铁工件表面最成熟的处理工艺之一,方法主要是将钢质紧固件放入硝酸盐或亚硝酸盐等组成的碱性氧化介质中,在140℃左右进行反应处理,最后在紧固件表面形成一层均匀致密且附着力高的 Fe_3O_4 膜,其成膜机制为:Fe在热碱性的亚硝酸盐溶液中逐步生成亚铁酸盐和高铁酸盐,高铁酸盐与亚铁酸盐进一步反应生成 Fe_3O_4 ,沉积于基材表面,形成致密的磁性氧化铁膜层,另外高铁酸盐还会通过水解生成红色的氧化铁化合物,为避免其随磁性氧化铁一起沉积于基材

表面,通常会通过工艺条件控制,使其沉积于槽底^[8]。发黑液一般为碱性,加工温度较高,有较好的除油效果,制备的发黑膜耐磨性较好,膜层均匀平整,工艺简便,成本低廉。但也存在较多弊端,亚硝酸盐毒性大,危害人体健康,产生的酸碱等废液难以处理,且操作温度较高,能耗大。

常温发黑工艺最早是作为高温碱煮发黑处理后的修补方案设计的,在20世纪70年代逐步发展成为热碱氧化工艺的替代方案,与热碱氧化产生的磁性氧化层不同,常温发黑是非晶态硒铜铁化合物自催化持续沉积的结果,其形成机制有氧化还原机理、扩散-沉积机理、化学与电化学共同反应机理等^[9],最终在钢铁基材表面形成一层稳定致密以硒化铜为主的黑化膜。Cu-Se系是目前应用最为成熟的常温发黑工艺体系,此外还有,Cu-S系、Cu-杂多酸系等常温发黑工艺^[10]。该项工艺技术无需加热保温,10~50℃环境下即可使用,发黑效率较高,增效节能效益明显,但也存在一些问题:(1)前处理要求较高,需进行彻底地除油除锈;(2)转化膜耐蚀性和附着力较差;(3)发黑剂槽液稳定性较差,易产生沉淀;(4)发黑剂毒性较大,成熟应用的含硒发黑剂对生态环境和人体健康危害较大,针对高毒硒化物的环保问题,目前研究人员已开发出了无毒的常温发黑剂,同时与磷化工艺相结合,开发出铝系、锰系、钼系等磷化发黑工艺。

余热发黑工艺是近年来兴起的发黑工艺,主要依靠工件热处理回火后的余温进行发黑处理^[11],发黑液的主要成分以水溶性树脂或乳液为主,作用机理与高温碱煮、常温发黑不同,是利用工件余温引发树脂热聚合反应,在其表面沉积一层有机膜,从而起到装饰、耐蚀等效果。相比于高温碱煮和常温发黑工艺,余热发黑膜层结合强度更高,耐蚀性更好,且无水洗和污染物排放,更加绿色环保,与热处理产线结合还可实现自动化处理,但同样也存在一些弊端:(1)受回火余温限制,低温回火不适用,高温回火需冷却;(2)树脂成膜后包覆于螺纹表面,对其尺寸有一定影响;(3)有机膜层的硬度相对较低,耐磨性相对较差。

1.2 磷化工艺

磷化处理主要是指基体表面处反应生成的磷酸盐析出并沉积于基材表面形成磷化膜的表面防护技术,最早起源于英国Charles Ross发布的磷化相关的

技术专利(B.P.No.3119)^[12],发展至今已有 150 余年的历史,磷化技术体系愈发丰富完善,相应的工艺条件愈发成熟先进,其成膜机理主要为磷酸及盐水解形成游离磷酸根,与槽液中的金属离子以及金属酸蚀生成的游离金属离子,反应沉积于金属基材表面,根据磷化液及磷化膜的主要成分,可将其分为锌系、锌钙系、锌锰系、锰系、铁系及非晶相铁系等六大类磷化体系^[13],磷化工艺既可以作为紧固件涂装前处理工艺,粗化基材表面以增加涂装涂层与基材的结合力,提升涂装质量,也可单独作为一项防护工艺,提高紧固件的绝缘、耐蚀、耐磨、润滑、装饰等特性。

随着科技发展及环保加严,磷化工艺技术也在朝着绿色、高效、节能方向发展,包括:(1)开发低温、室温磷化工艺,降低能耗;(2)开发多元金属离子磷化体系,如加入锡、镍等形成新型磷化膜;(3)优化添加剂的种类及用量,充分发挥协同促进作用,进一步提升膜层质量;(4)优化磷化工艺,改进磷化配方,降低磷化生产成本。

1.3 阳极氧化工艺

阳极氧化工艺主要用于有色金属(铝合金、钛合金、镁合金等)基材紧固件的表面防护,以紧固件做阳极浸于适当的电解液中在外加电场或特定条件下进行电解氧化,过程中膜层的生成-消解达到动态平衡时则膜厚趋于稳定^[14],最终形成一层具有装饰、绝缘、耐蚀等多种功能的多孔氧化膜。阳极氧化工艺根据电解液成分不同大致分为硫酸阳极化、铬酸阳极化、草酸阳极化、磷酸阳极化、混酸阳极化等主要体系^[15],根据电场作用方式又可分为恒流阳极氧化、脉冲阳极氧化、微弧氧化等主要体系^[16]。

该项工艺技术多用于铝合金紧固件表面处理,应用较为成熟的是硫酸阳极氧化工艺,该方法工艺简单、成本低廉、耐磨性较好,但制备的膜层大多为 n 型半导体绝缘性能较差,耐蚀性和机械性能相对较差^[17]。铬酸阳极氧化适用于精细表面的小尺寸螺纹紧固件加工,制备膜层相对较薄,致密性好、无需封闭、工艺简便、耐蚀性和附着力较好,但其电解液中的六价铬毒性较大,对环境和人体危害较大,这也是限制其推广应用的主要因素。草酸阳极氧化制备的膜层孔隙率低、耐磨、耐蚀、硬度较高,但由于草酸对于铝的溶解度较低,需施加较高的氧化电压,能耗较大^[18],且易出现烧蚀等表面缺陷,尚未大规模应用,仅在某些需要特殊绝缘防护的紧固件表面有较

多应用。磷酸阳极氧化在紧固件行业中应用较少,常用于含铜量较高的 2 系铝合金材料,制备膜层孔隙率较高,导电性较好,可作为电镀底层^[19]。单一酸体系在应用中存在局限性,通常通过添加有机酸,促进铝离子的沉积,形成缓冲层^[20],从而有效防止缺陷扩展,提升膜层的耐蚀性和质量稳定性,如硫酸体系中加入草酸可促进成膜降低孔隙率,杨培霞等^[21]研究发现在硫酸电解液中加入草酸可增加氧化电流密度,提升膜层质量,Bensalah W 等^[22]研究了不同工艺条件下的阳极化膜的组织结构,发现电解液中草酸的加入有助于提升膜层的防腐蚀性能和降低膜层的孔隙率。

2 表面合金化技术的应用现状

表面合金化技术主要是指采用化学、物理、电化学等手段在基材金属表面形成具有装饰、耐磨、耐蚀等功能的金属覆盖层^[23],在螺纹紧固件领域,其主要涵盖锌、铬、镍、镉、银以及复合金属镀层及渗层。

2.1 镀锌

镀锌技术是紧固件表面处理中最常见的应用技术,典型工艺主要有三种^[24]:热镀锌、电镀锌、冷镀锌等。

2.1.1 热镀锌

热镀锌工艺主要是将铁基紧固件浸渍于熔融锌中,经过足够时间的冶金反应,使其表面形成一层铁/锌合金层^[25],镀层具有平整均匀、结合力高、耐蚀性好等特点,是目前镀锌工艺中应用最广泛的技术手段。镀锌层的厚度及质量决定了其耐蚀性的好坏,往往是镀层最薄处最先开始腐蚀,同时还要兼顾镀层厚度对于紧固件装配公差的影响,因此一般要求紧固件的热镀锌层质量及厚度如下^[26]:

1) 直径 $> 9.52 \text{ mm}$ 的紧固件以及厚度为 4.76 mm 、 6.35 mm 的垫圈,表面镀锌层质量平均值 $\geq 381 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,最小值 $\geq 305 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,镀层平均厚度 $\geq 53 \text{ } \mu\text{m}$,最小厚度 $\geq 43 \text{ } \mu\text{m}$;

2) 直径 $\leq 9.52 \text{ mm}$ 的紧固件以及厚度小于 4.76 mm 的垫圈,表面镀锌层质量平均值 $\geq 305 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,最小值 $\geq 259 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,镀层平均厚度 $\geq 43 \text{ } \mu\text{m}$,最小厚度 $\geq 36 \text{ } \mu\text{m}$ 。

该项工艺技术不适用于高强度紧固件,主要是由于 $400 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温作业下高强度紧固件易产生回火软化,同时由于热浸镀锌层的厚度相对较

厚,一般多适用于M6及以上的螺栓^[27]。

2.1.2 电镀锌及锌镍合金

电镀锌是通过电化学手段以紧固件为阴极,置于含锌离子的电解液中,经过电场作用在其表面形成镀锌层^[28],是电镀工艺中最常见的技术手段,镀层均匀致密且耐蚀性较好,经钝化着色处理后可呈现出不同的颜色,具有一定的装饰性,锌层厚度可通过控制电镀工艺条件实现有效调控,但相比于热镀锌,电镀锌层厚度较薄,耐蚀防护效用有限,且电解产生的氢原子易引发氢脆,因此需进行彻底地去氢处理,避免氢脆导致紧固件机械性能下降。

纯镀锌层的腐蚀防护性能有限,无法满足严苛的腐蚀环境,因此采用耐蚀性能更好的锌基合金镀层代替纯锌镀层成为紧固件表面处理的主流趋势,其中电镀锌-镍合金是目前紧固件防腐应用较为成熟的电镀工艺,镀层中Ni含量低于20%,是一种阳极型保护层^[29],相比于纯锌层耐蚀性更佳,且膜层致密均匀,即使在严苛的海洋环境中依然表现出良好的耐蚀性。

2.1.3 机械镀锌

机械镀锌主要是锌粉通过化学修饰后的吸附沉积和机械碰撞过程中的冲击载荷两者共同作用在基材表面形成金属颗粒堆积层的表面处理工艺,该工艺在室温常压下即可进行,且无需外加电场辅助。机械镀锌工艺具有无氢脆、无回火软化、施镀过程无废烟和难处理的废液产生等明显优势。关于机械镀锌层的防腐作用机理,杨永伟等人^[30]通过对比机械镀锌、热浸锌、电镀锌的耐蚀性能,归纳总结了机械镀锌层的腐蚀行为规律,研究发现:镀层的耐蚀性能随着镀层的厚度增加而增强,机械镀锌层的腐蚀为非均匀腐蚀,腐蚀产物的产生阻止了腐蚀介质的侵入,延缓了腐蚀的深入。

为了进一步提升机械镀层的耐蚀性,通常通过引入其他金属或非金属材料构建复合镀层以期达到提升耐蚀防护的效果。李泽民等人^[31]以金属锌粉为主要成层物质,以氧化石墨烯(GO)水溶分散液为填料,在室温条件下,采用机械镀方法在钢质垫片表面制备锌-石墨烯复合镀层,经分析研究发现:GO的掺杂引入填充了镀层孔隙,提高了镀层致密性,可有效阻挡腐蚀介质的渗入,相比于纯锌层,复合镀层的腐蚀电位增加了59 mV,腐蚀电流密度减少了351 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻增加了 $1.006 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,镀层

的耐蚀性明显提高。

2.2 镀铬

镀铬工艺按照用途可分为装饰性镀铬和功能性镀铬,装饰性镀铬一般是作为多层电镀工艺的最外层,厚度较薄(0.25~0.5 μm),光亮鲜艳,耐化学介质性较好,主要起装饰、封闭、耐磨作用,功能镀铬工艺的镀层厚度在5~50 μm 左右,硬度可达到1000 HV以上^[32],主要应用于对表面硬度和耐磨损性能有一定要求的工件表面,提升螺纹紧固件的抗磨损能力,延长其使用寿命。刘晓强等人^[33]针对核电堆内构件紧固件的表面防护需求,要求镀铬层厚度为5~15 μm ,平均硬度在750 HV以上,并且纯度高于99.9%,研究了镀液的铬酸酐质量浓度、温度和电流密度对电镀锌层性能的影响,开发出适用于对核电堆内构件M12螺栓镀硬铬的最佳工艺为:CrO₃质量浓度230 g/L,温度55~60 $^{\circ}\text{C}$,电流密度25~35 A/dm²。

2.3 镀镍

镍镀层钝化效果显著,可在基材表面快速形成均匀致密的钝化层,由于镍的化学惰性,使得镍镀层可耐酸、碱以及各种腐蚀介质,具有良好的耐蚀性,同时镍镀层还具有较高的硬度,可提升紧固件的耐磨性。另外镍镀层具有较高的导电性能,因此可以镍镀层为基础开发多层电镀工艺,在紧固件表面处理中常作为镀铬的中间层。其镀液的类型主要有硫酸盐型、氯化物型、氨基磺酸盐型、柠檬酸盐型、氟硼酸盐型等^[34]。其中以硫酸盐型(低氯化物)镀镍液在工业上的应用最为普遍^[35]。除了镀纯镍以外,镍与其他金属的合金镀层因其独特的性能逐渐应用于紧固件表面防护中,电镀锌镍合金的工艺就是其中的研究热点之一,相比于纯镍镀层,其硬度更高,耐磨性更好,持续耐高温性能更好。刘学武等人^[36]采用高频脉冲电镀技术($\geq 20 \text{ kHz}$)研究了镍钴合金镀层耐磨性,发现镀层的耐磨性随脉冲频率升高或镀液中硫酸钴含量增大而显著增强。杨航城等人^[37]研究了工艺参数对镍钴合金镀层的性能影响,发现氨基磺酸钴浓度对镀层合金的择优取向有明显影响,且浓度升高金属晶粒更为细化,钴盐浓度提升还有利于提高镀层的显微硬度。

2.4 镀镉

与镀锌层化学性质相似,镉的金属电位相对于铁较低,还原态下可作为阴极性镀层保护铁基紧固件避免基材腐蚀破坏,氧化态下又可作为阳极性镀

层,其氧化层可起到良好的物理屏蔽作用,防止腐蚀介质进一步渗透,即使在严苛的海洋大气或海水环境中依然有较好的耐蚀性,因此常用作海洋环境下紧固件表面的耐蚀防护层,国内生产中应用较多的镀镉溶液类型有:氨酸络合物镀镉、酸性硫酸盐镀镉和氰化镀镉,此外,还有焦磷酸盐镀镉、碱性三乙醇胺镀镉和 HEDP 镀镉等^[38]。相比于电镀锌工艺,电镀锌工艺的氢脆倾向较小,因此可用作高强度紧固件的表面防护,但其在高温(232 °C 以上)易扩散渗透到基材中造成“镉脆”,同时镉离子和镉蒸汽毒性较大,对环境及人体健康危害较大,受到严格的环保限制,一般多采用镀锌或锌合金层替代镀镉层。

2.5 镀银

电镀锌工艺在航天紧固件中应用较为广泛,尤其是航空发动机等高温部件的紧密联接多采用镀银紧固件,主要是由于银镀层具有良好的化学惰性,高温抗氧化性能较好,同时银的晶体结构为面心立方,有 12 个滑移系,具有极佳的延展性,在摩擦工况中表现出良好的润滑减摩性能。银镀层还作为固体润滑层有效防止高温后螺纹粘连“咬死”。Chen J H 等^[39]制备了包覆聚苯胺润滑脂的纯银电镀层,研究发现该镀层具有良好的边界润滑性能,润滑脂和银镀层相互作用生成的边界膜可有效减缓摩擦表面的粘着磨损和氧化,并具有一定的摩擦抛光效果。邱星瀚等人^[40]研究了发动机燃烧室紧固件银镀层的失效机理,发现银镀层高温失效机理主要分为元素偏析失效、氧通道扩散失效、循环载荷作用失效和热膨胀失效,在沿海服役环境下,还存在氯离子所导致的应力腐蚀失效,电化学实验表明热处理会降低镀银试片的耐腐蚀性能。

2.6 粉末渗锌

粉末渗锌工艺主要采用以锌粉、活性剂等为主的粉末渗剂,与工件在高温状态(400 °C 左右)下经过气相沉积化学反应和空位扩散形成锌铁合金渗层的表面处理技术,渗层具有均匀平整、无氢脆风险、表面尺寸影响小、耐蚀性好、表面硬度较高、抗氧化性好等特性,可用于耐蚀要求较高的紧固件表面,也可与其他涂镀层复合应用于湿热、高盐、极压等特殊工况。渗层质量主要受渗锌温度、保温时间、渗剂成分等工艺参数影响,孙杰等^[41]研究了粉末渗锌工艺对螺纹紧固件渗锌速度及渗层均匀性的影响,发现渗剂填充量对仿牙渗锌层的厚度及螺纹牙顶、牙底

渗层差异性表现出显著影响,渗锌罐转速的增加有利于提高渗层分布的均匀性。朱孝培等人^[42]采用机械能助渗锌-低铬达克罗复合防护技术处理紧固件,复合防护涂层呈层片状结构,能有效阻止腐蚀介质扩散,耐硝酸铵腐蚀时间可达 7.8 h,结合强度为 5 级。

随着工业技术的不断发展,单一元素渗层难以完全满足金属材料的表面防护需求,因此开发出多元共渗技术,综合多种元素优势特性,进一步提升表面性能。Al 元素的添加可在渗锌层表面形成一层 Fe-Al 合金相,Fe-Al 相可形成结构致密的氧化膜,有效阻止 O 元素向渗层内部扩散,从而显著提高了渗层的抗氧化性能。Xue Q 等^[43]还发现,随着 Al 含量的增加,Zn-xAl(Al content 0%、10%、20%)合金渗层的耐蚀性呈先增大后降低趋势。Chaliampalias D 等^[44]研究表明,渗剂中加入 Cr 元素后,可改善涂层结构,在渗锌层表面形成一层 Fe-Zn-Cr 合金相,当 Zn-Cr 渗层暴露在大气环境中时,Fe-Zn-Cr 相可形成一层致密、稳定、保护性好的含铬氧化膜,使渗层表面处于钝态以防止氧扩散,增强渗层的抗氧化性并延长暴露时间。

3 涂层处理技术的应用现状

紧固件涂层处理技术主要是通过浸涂、喷涂等涂装方式将特定的涂层材料涂敷于紧固件表面,干燥固化后形成具有耐蚀、耐磨等特定功能覆盖层的表面技术,其中锌铝涂层是紧固件领域中最常见的涂层防护手段,除此外还有二硫化钼、有机氟涂层等。

3.1 锌铝涂层

锌铝涂层处理工艺称为 Dacrotize 和 Dacrocoat,是一种高耐蚀、高耐温、无氢脆、制备工艺简单的表面处理工艺,是紧固件最常见的表面处理方式之一,尤其适用于高强度钢质紧固件的腐蚀防护,主要是将铝粉、锌粉和铬酐为主要原料的涂料通过浸涂、喷涂等方式涂敷于工件表面,经高温(300~350 °C)烧结后形成一层均匀致密的无机涂层。早期的达克罗产品由于含有致癌的六价铬 Cr(VI),对人体和环境危害极大,已逐渐限制使用。目前,主要采用铬的同族或邻族酸盐代替铬酸盐,实现无铬化,并且随着研究地不断深入,绿色环保的水性无铬锌铝涂层耐蚀防腐性能已达到与溶剂型锌铝涂层相近的水平。但

该项涂层处理技术仍是国外品牌(德国德尔塔、德国锌美特、日本久美特、美国美佳力等)占据主导地位,国内相关技术研究起步较晚,自主品牌尚未形成规模。

3.2 铝涂层

钛合金紧固件由于质轻、高强、耐热等特点,在航空制造业得到广泛应用,为达到减重目的,机身结构大量采用铝合金,并以钛合金紧固件进行联接,而两者之间的电位差极易造成电偶腐蚀^[45],为消除电位差,通常需要对钛合金紧固件表面进行铝涂层工艺处理。

铝涂层主要是将含有成膜树脂、铬黄、铝粉、润滑填料为主要原料的涂铝液涂敷于工件表面经高温固化后形成,主要应用于与铝合金结构件装配的钛合金紧固件表面,可有效解决铝合金与钛合金之间的电位腐蚀问题,已广泛应用于航空制造业。涂铝液技术最早是由美国的Hi-Shear公司率先开发并推广应用的^[46],其研发的Hi-Kote系列涂料在飞机上应用效果良好,为此美国波音公司特地制定了相应的技术规范(BMS10-85),对该类涂料的厚度、粘结力、耐热、脆性、耐液压油、抗脱漆剂、防腐蚀、润滑等性能进行了要求,并规定了检测方法^[47]。而国内最早是由北京航空制造工程研究所开展相关研究并研制出HDL系列涂料,随后国内其他单位也开展了相关技术研究。曹文健等人^[48]研究了TC4钛合金紧固件表面铝涂层与2024铝合金的电偶腐蚀,发现TC4钛合金表面制备铝涂层后,自腐蚀电位从-267V升高到213V,表面电阻从771.6 Ω 升高到2.59 $\times 10^8\Omega$,与2024铝合金组成电偶对的电偶电流密度从80.51 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到0.45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,其电偶腐蚀等级为B。

3.3 二硫化钼涂层

二硫化钼涂层主要是以二硫化钼和粘接层为主要成分的微米级涂层,MoS₂独特的层状结构和滑移系统赋予其涂层优异的减摩润滑特性^[49],同时二硫化钼涂层还具有化学惰性、耐温、耐磨、低摩擦系数等特性,可应用于高负载联接工况,即使在中高温(约400 $^{\circ}\text{C}$)环境下,仍然具有良好的抗冲击、承载和润滑性能。一般采用浸涂、喷涂、刷涂、电泳等工艺将二硫化钼涂料涂敷于紧固件表面经固化干燥而成,因其分子结构中的S可自然吸附于铁基表面,故涂层与基材的界面附着较好^[50],成膜均匀致密,兼具

耐极压、防辐射、防腐蚀、耐候等功能。目前紧固件表面主要采用喷钼工艺,将二硫化钼涂料借助空气辅助喷涂到紧固件表面,该工艺虽能保证成膜质量,但在螺纹处仍易造成厚度不均。彭俊锋等^[51]将纳米二硫化钼粉末和阴离子或阳离子水性树脂以及功能助剂混合均匀,制备成泳镀液,采用电泳沉积工艺,在工件表面制备出致密光滑、平整均匀的二硫化钼涂层,厚度可控制在2~5 μm 之间,误差不超过2 μm ,可用于精密装配的螺纹表面防护。

3.4 有机氟涂层

有机氟涂料主要是指以氟树脂为成膜物的涂料体系,由于F元素的电负性较大,极化率较低,成键后键能较高,C-F的键能可达到485.6 kJ/mol,且共价半径为C-C键的一半^[52],可很好地保证C-C主链的结构稳定性,赋予涂层耐侯、耐温、低表面能、绝缘、耐化学介质等特性,目前已成为我国最具发展潜力的新型涂料品种之一,用于紧固件表面可发挥出良好的耐蚀、减摩、防咬死等功能。有机氟涂料最早起源于1938年杜邦公司开发的特氟龙,主要采用聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟丙烯(FEP)等共聚合物经高温液化后涂敷于基材表面^[53],可赋予表面“不粘”的特性,但较高的工艺温度限制了其应用推广,后经不断改性研究,陆续开发出烘烤型的聚偏氟乙烯(PVDF)和自干型的氟烯烃-乙烯基醚共聚物(FEVE)树脂体系^[54],使得氟树脂全面推广应用开来。并且随着环保法规的不断加严,水性化、粉末涂料、光固化、高固体分等氟树脂体系也陆续开发出来。

4 结语

紧固件作为结构联接的基础零件,应用覆盖机械制造业的各个领域,其表面状态对连接件的质量稳定有至关重要的影响,在工程应用中也往往需根据使用工况选择匹配的表面处理工艺,但随着科技不断发展,对于紧固件的表面状态要求也日趋繁杂,因此,除了各项表面处理工艺技术本身的迭代更新外,基于现有紧固件表面处理工艺,结合多种表面工艺进行复合表面处理也成为未来的发展方向之一。另外在我国“双碳”战略背景下,“绿色化”和“智能化”已然成为各项表面处理工艺的发展趋势,简化工艺,节能减排,实现自动化加工,限制重金属以及毒性化合物的应用,开发环境友好型表面处理工艺,已

成为紧固件表面处理行业发展的共同目标。

参考文献

- [1] 张九高. 轨道交通车辆紧固件的防松设计与表面处理[J]. 机电产品开发与创新, 2022, 35(1): 127-130.
- [2] 李九一. 螺纹连接结构参数化建模及扭转激励下响应模拟[D]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- [3] 张宇婷, 朱国强, 崔芙红. 表面处理技术的种类和发展[J]. 化工管理, 2019(31): 4-5, 21.
- [4] 周俊波. 剪切载荷下单/双螺栓连接结构的松动机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [5] Wiman P, Doungkaew K, Siripongsakul T. Hydrothermal blackening on AISI 4140 steel with and without hydrazine hydrate[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1163(1): 012031.
- [6] 蒋建辉, 唐娟, 何永川. 城轨车辆紧固件防腐技术浅析[J]. 技术与市场, 2017, 24(5): 68-70+73.
- [7] Robert W. Farrell, J. R. Black ending of ferrous metals[J]. Metal Finishing, 2009, 107(11): 456-462.
- [8] Zhu H L, Cao F H, Zuo D T, et al. A new hydrothermal blackening technology for Fe_3O_4 coatings of carbon steel[J]. Applied Surface Science, 2008(254): 5905-5909.
- [9] 刘世玉. 钢铁表面低温余热发黑剂的研发[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [10] 周游, 姚颖悟, 张新, 等. 钢铁黑色化学转化膜技术的现状及展望[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(12): 28-31.
- [11] 王泽斌, 杨国民. 石油化工钢制管法兰用螺栓发黑工艺改进[J]. 金属加工(热加工), 2022(5): 38-41.
- [12] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [13] 胡世豪. 碳钢二硫化钼复合磷化工艺及膜层性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [14] 王小亭, 常学义, 邱永福. 多孔阳极氧化铝膜制备方法的研究进展[J]. 东莞理工学院学报, 2019, 26(3): 46-52.
- [15] 陈晶, 成阳, 陈东琛, 等. 铝及铝合金阳极氧化的发展现状[J]. 江西化工, 2019(4): 44-46.
- [16] Guang J, Sen L, Chang S L. The anode oxidation techniques and the characteristics of the films of ZL101A Al-Si alloy[J]. Advanced Materials Research, 2014(893): 566-569.
- [17] 蒙春辉, 刘智敏, 陈晶, 等. 局部非硫酸阳极氧化类型零件的过程方法改进[J]. 江西化工, 2022, 38(1): 88-91.
- [18] 孙晓麟, 赵霞, 金祖权, 等. 草酸阳极氧化法制备铝合金氧化膜及其防腐性能[J]. 材料保护, 2018, 51(2): 5-8, 94.
- [19] 彭坚, 陈翠, 杨永忠, 等. 磷酸阳极化工艺在航空铝合金胶接领域应用进展[J]. 装备环境工程, 2020, 17(2): 49-55.
- [20] 梁广, 朱胜, 王文宇, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1429-1436.
- [21] 杨培霞, 安茂忠, 郑铁帅. 硫酸/草酸混酸电解液中阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝模板[J]. 无机化学学报, 2005(12): 142-146+9.
- [22] Bensalah W, Feki M, Wery H F. Ayedi. thick and dense anodic oxide layers formed on aluminum in sulphuric acid bath[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(2): 113-118.
- [23] 贾阳光, 陈曦, 韩方丁, 等. 装甲车辆的腐蚀防护体系化发展研究[J]. 新技术新工艺, 2021(11): 7-11.
- [24] 邓本金. 锌(铝)以及有机涂料对钢铁底材的双重防腐保护[J]. 涂层与防护, 2021, 42(7): 48-56.
- [25] Li Z W, Peng H P, Xie A J, et al. Effect of ball-milling pretreatment on microstructure and corrosion of hot-dip galvanized coating[J]. Materials Characterization, 2022 (192): 112-117.
- [26] Subcommittee A05.13 on Structural Shapes and Hardware Specification, ASTM A153/A153M-16 Standard Specification for Zinc Coating (Hot-Dip) on Iron and Steel Hardware[S]. United States: ASTM International, 2016.
- [27] 肖革, 杨晓波, 向可友, 等. 电镀锌及热浸镀锌钢板磷化工艺新进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(9): 31-38.
- [28] Tafreshi N, Alibakhshi E, Ramezanzadeh B, et al. The role of acetylacetone in alkaline surface modification bath of electro-galvanized steel to enhance protective functioning of a hybrid silane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2022(171): 107048.
- [29] 段兰兰, 唐绍富. 不同镀层结构钢的耐盐雾腐蚀性能比较[J]. 电镀与环保, 2020, 40(2): 57-59.
- [30] 杨永伟, 王胜民, 杨李锋, 等. 机械镀锌层耐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 8-14+38.
- [31] 李泽民, 王胜民, 张俊, 等. 氧化石墨烯掺杂对机械镀锌层腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 81-89.
- [32] Sun J C, Luo Y T, Ye J E, et al. Chromium distribution, leachability and speciation in a chrome plating site[J]. Processes, 2022, 10(1): 142.
- [33] 刘晓强, 孟凡江, 丁宗华, 等. 核电堆内构件紧固件镀铬工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(21): 1615-1618.
- [34] 任永跃. 电化学制备参数对纳米镍镀层微结构和力学性能调控机制研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [35] 张青芳, 方敏, 伍乔, 等. 对苯醌对硫酸盐体系电镀镍的

- 影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(11): 697-700.
- [36] 刘学武, 许韵华, 胡芑, 等. 高频脉冲电镀镍钴合金镀层的耐磨性[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(9): 18-22.
- [37] 杨航城, 田海燕. 工艺参数对电镀镍钴合金及其性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(4): 5-10.
- [38] 仇振安, 张尉, 靳冉, 等. 电镀零件绝缘工装应用研究[J]. 河南科技, 2021, 40(6): 53-55.
- [39] Chen J H, Xia Y Q, Hu Y C, et al. Tribological performance and conductive capacity of Ag coating under boundary lubrication[J]. Tribology International, 2017 (110): 161-172.
- [40] 邱星瀚, 陈亚军, 杨雅婷, 等. V2500 发动机燃烧室紧固件银镀层失效机理研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(7): 1-9.
- [41] 孙杰, 赵麦群, 陈雪婷, 等. 粉末渗锌工艺对螺纹紧固件渗锌速度及渗层均匀性的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 86-90.
- [42] 朱孝培, 赵麦群, 高辉, 等. 紧固件的机械能助渗锌 - 低铬达克罗复合防护技术[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(23): 1260-1264.
- [43] Xue Q, Sun C Y, Yu J Y, et al. Microstructure evolution of a Zn-Al coating co-deposited on low-carbon steel by pack cementation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 1012-1021.
- [44] Chaliampalias D, Pistofidis N, Pavlidou E, et al. Resistance of different Zn coatings at elevated temperature air environments[J]. Surface Engineering, 2016, 32(1): 53-60.
- [45] 李霞, 刘高峰, 王文智, 等. 民用航空紧固件铝涂层性能试验研究[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(10): 707-713.
- [46] 刘风雷, 殷跃军, 刘丹, 等. 钛合金紧固件涂铝技术[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 352-354.
- [47] 房昺, 张鹏飞, 原玲, 等. 钛合金紧固件用铝涂层的性能与应用[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 17-22.
- [48] 曹文健, 汤智慧, 原玲, 等. 钛合金紧固件用铝涂层抗电偶腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(1): 116-120+125.
- [49] 高雪, 吉利, 鞠鹏飞, 等. 纳米结构对二硫化钼摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 133-140, 158.
- [50] 刘鹏. 37CrMnMo 钢表面二硫化钼涂层制备方法及其性能研究[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2020.
- [51] 彭俊锋. 分子泳镀纳米二硫化钼润滑涂层工艺设计[J]. 上海化工, 2020, 45(6): 27-29.
- [52] 房亚楠, 秦立光, 赵文杰, 等. 氟碳涂料在防腐领域的研究现状和发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(2): 97-106.
- [53] 胡智超, 李慧, 张廷建, 等. 水性含氟涂料研究及应用进展[J]. 云南化工, 2021, 48(10): 21-26.
- [54] 于国玲, 赵万赛, 王学克. 氟碳涂料的最新研究进展[J]. 有机氟工业, 2021(1): 61-64.