

Глава 2.1. Технология антикоррозионной обработки и цинкования саморезов.



Сущность процесса коррозии.

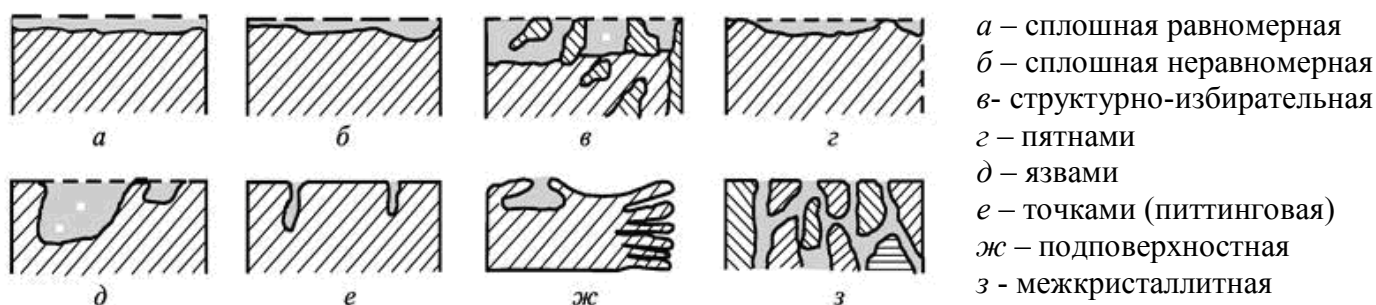
Коррозия металлов сводится к их разрушению под действием окружающей среды (окислению) и превращению в оксиды. «Коррозия» происходит от латинского «corrodere», что означает «разъедать». Например, коррозия железа описана следующим уравнением: $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = 2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{ H}_2 \text{ O}$

Полученный гидратированный оксид железа называют ржавчиной. Это рыхлый порошок светло-коричневого цвета. Экономические потери от коррозии в промышленно развитых странах достигают 3 - 5% национального дохода. Коррозия ежегодно «съедает» до 20% выплавляемого в мире металла. Саморезы, как и любой металл, также подвержены действию коррозии.



Виды коррозии.

Существует множество видов химического или электрохимического взаимодействия стали с окружающей средой. В нашем случае основной интерес представляет электрохимическая атмосферная коррозия со следующими типами повреждения металла:



Особенно опасны для саморезов: структурно-избирательная, язвенная, подповерхностная и межкристаллитная коррозия. Начавшись в виде точечной коррозии, эти процессы плавно перетекают один в другой и приводят к разрушению самореза изнутри.

Зачем саморезы оцинковывают?

На сегодня цинкование – наиболее распространенный способ защиты металлов от коррозии. В атмосферных условиях цинк образует на поверхности стали плотный слой, способный защитить поверхность самореза от атмосферной коррозии на длительное время. Почему выбран именно цинк?

Металл	Алюминий	Титан	Цинк	Хром	Железо
Электрохимический потенциал, Вольт	-1,66	-0,95	-0,76	-0,74	-0,41

Из таблицы видно, что цинк имеет значительно более отрицательный потенциал, чем железо. Менее благородный характер Zn относительно железа за счет разности потенциалов образует так называемую катодную защиту с эффектом “самовосстановления”. Эти свойства делают Zn идеальным партнером для защиты стали от коррозии по соотношению качество / цена покрытия.

Толщина цинкового покрытия саморезов.

Говоря о качестве саморезов, на сегодня мы вынуждены руководствоваться ГОСТ 10618-80. Четко прописанных нормативов толщины цинкового покрытия в нем нет. Поэтому толщина цинка у разных производителей варьируется в широком диапазоне: от 3 ÷ 12 мкм.

Разница в цене самореза при нанесении цинкового покрытия толщиной 12 и 3 мкм:

Какую экономию можно получить при нанесении минимального цинкового слоя “от 3 мкм”? Мы проанализировали цены 4-х тайваньских заводов вызывающих доверие за 12 лет сотрудничества. Получены средние арифметические цены на основную линейку саморезов: “металл-дерево” и “металл-металл”. Разница при цене покрытия “до 12” и “от 3 мкм” составляет от 5,3 ÷ 8,5 %.

Вывод: изготовление самореза “эконом-класса” за счет нанесения минимального Zn покрытия толщиной “от 3 мкм” позволяет уменьшить себестоимость изделия в среднем на 6,9%.

Как эта экономия влияет на коррозионную стойкость цинкового покрытия саморезов?

Зависимость срока службы цинкового покрытия от его толщины можно считать линейной.

Атмосфера эксплуатации:	Zn покрытие до 12 мкм	Zn покрытие 3 ÷ 5 мкм
Промышленная	10 ÷ 12 лет	3,5 ÷ 4 года
Морская	14 ÷ 16 лет	4,5 ÷ 5,5 лет
Сельская	18 ÷ 20 лет	6 ÷ 7 лет

Наблюдения подтверждают: саморезы с 3 мкм цинка “цветут” в среднем через 4÷6 лет эксплуатации.

Влияние географического фактора на коррозионную стойкость цинкового покрытия.

На цинке при окислении образуется тонкая и плотная пленка основного оксида цинка – ZnO, она не пропускает кислород вглубь металла, защищая не только покрытие, но и основной металл под ним. Максимальная устойчивость цинка и цинковых покрытий отмечается в интервале pH 9÷11.

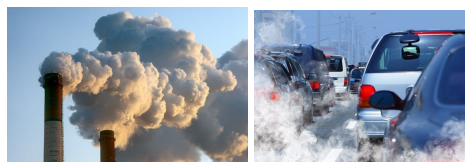
Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения цинкового покрытия зависят в основном от природы металла, влажности и степени загрязненности атмосферы (ГОСТ 16350-80).

Относительная влажность воздуха



Уровень атмосферной коррозии определяет вода. При относительной влажности воздуха до 60 % оксидные пленки эффективно тормозят развитие коррозии. При повышении влажности до 60÷70% на поверхности металла появляется адсорбционная пленка воды до 1 мкм и начинается электрохимическая атмосферная коррозия - начинается усиленное разрушение.

Промышленная атмосфера



В сильно загрязненной атмосфере крупных городов и промышленных центров коррозионный процесс значительно усиливается. Вредные примеси: SO₂, SO₃, HCl, H₂S, Cl₂, NH₃, частицы угля, оксиды металлов значительно увеличивают электропроводность пленки, облегчают капиллярную конденсацию влаги и тем самым увеличивают скорость атмосферной коррозии.

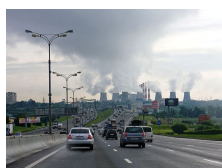
Географический фактор.

В различных регионах РФ влажность и уровень загрязнения атмосферы различаются. Установлено, что в регионах с постоянно повышенной влажностью и высоким содержанием вредных примесей в атмосфере коррозионные процессы протекают интенсивнее.

Точно определить скорость коррозии можно по картам коррозии или на основании местных данных мониторинга окружающей среды.



Коррозионная стойкость цинкового покрытия толщиной 12 мкм (до момента образования точечной коррозии) при относительной среднегодовой влажности воздуха: 72÷76% - характерной для ЦФО и 74÷80% - характерной для побережья Крыма.



Промышленная атмосфера с примесями: SO_2 , SO_3 , HCl , H_2S , Cl_2 , NH_3 , твердыми частицами: Na_2SO_4 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, различные соединения углерода и оксиды тяжелых металлов негативно влияют на коррозионную стойкость цинка. Срок службы цинкового покрытия в таких условиях ограничивается 10÷12 годами.



Морская атмосфера Достаточно высокой коррозионной стойкостью отличается цинк, находясь в морской атмосфере. Поверхность покрывается гидроксидом цинка и его основными углекислыми солями. Цинковое покрытие хорошо защищает поверхность изделия на протяжении 14÷16 лет.



Сельская атмосфера особого негативного влияния на коррозионную стойкость не оказывает. Минимальный срок службы цинкового покрытия в удалении от крупных городов и промышленных центров около 18÷20 лет.

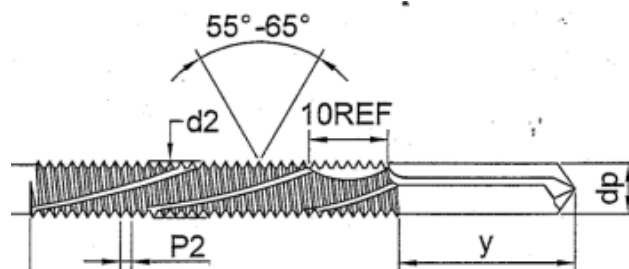
Примечание: приведенные сроки эксплуатации касаются коррозионной стойкости именно самого цинкового покрытия и носят оценочный характер. Очевидно, что с момента начала точечной, а далее проникающей коррозии, до момента разрушения стали самореза пройдет еще значительное время.

Существует две основные технологии цинкования углеродистой стали:

1 - Горячее цинкование.

Изделие помещается в расплав цинка при температуре $\approx 460^\circ\text{C}$. При этом образуется слой карбоната цинка, составляющий от 50÷80 мкм, обеспечивающий высокую степень защиты от коррозии. **НО!!!** В случае самореза, из-за капиллярного эффекта Zn будет чрезмерно накапливается в зоне резьбы.

Например, для частой резьбы самореза для монтажа сэндвич-панелей”: P2: 1,16÷0,96, d2: 5,48÷5,26 мм. Залейте эту резьбу слоем цинка 50 мкм... 50x2 = + 100 мкм на 1 виток резьбы (или 0,1 мм). При нанесении такого слоя Zn (а это + 10% от шага резьбы) – саморез может просто не закрутится в стальной швеллер. Также произойдет нарушение целостности цинкового покрытия, что негативно скажется на коррозионной стойкости самореза.



Зачем же мы говорим о горячем цинковании, если эта технология неприемлема для саморезов? Для того, чтобы услышав рассказ креативного маркетолога про слой цинка 50 и более мкм, Вы знали – это технически невозможно для саморезов, особенно с частой резьбой и увеличенным буром: № 4, 5.

Поэтому нанесение цинкового покрытия на саморезы осуществляется с применением технологии гальванического цинкования.

2. Гальваническое (или электролитическое) цинкование.

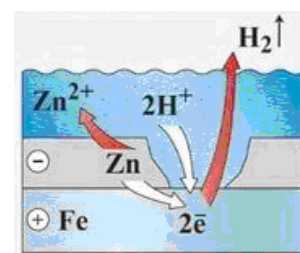
Способ нанесения цинкового покрытия путем электролиза (выделения металла из раствора его солей под действием электрического тока) наиболее распространен.



Основным достоинством гальванического цинкования является высокая степень защищенности поверхности материала от коррозии. Тонкий слой цинка увеличивает срок службы изделий в несколько раз, покрытие получается ровным, без потеков и капель, сохраняется форма и размер изделия даже самой сложной формы. Именно с использованием такой технологии получают саморезы с равномерным и блестящим антикоррозионным цинковым покрытием.

Процесс цинкования происходит в ванне с электролитом. В нее в специальных контейнерах опускаются саморезы, к которым подводится электрический ток (катод «минус»), и чистый цинк в виде шаров или пластин, уложенных в специальные сетчатые секции (анод «плюс»).

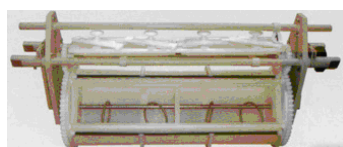
В процессе электрохимической реакции под воздействием тока плотностью от 1 до 5 А/дм² цинк растворяется в электролите, затем его ионы оседают на катоде (саморезе), образуя гальваническое покрытие толщиной 4÷25 мкм.



- Чем дольше длится процесс электролиза - тем толще слой цинка на саморезах.
- Для получения более равномерного покрытия на изделиях рекомендуется помещать несколько секций с цинком вокруг контейнеров с саморезами.

Технология гальванического цинкования позволяет наносить цинковое покрытие толщиной 4 ÷ 25 мкм (не более!!!). Рекомендованная для саморезов толщина цинкового покрытия 8 ÷ 13 мкм.

Оборудование и технологические этапы гальванического цинкования.



Современные линии гальванического цинкования – это полностью автоматизированные производства, на которых осуществляются все этапы нанесения покрытия, включая предварительную обработку поверхности изделий.

Линия гальванической обработки барабанного типа «I Machine Tools Corp», Тайвань приводится на фото. Контроль уровня pH, температуры, автоматическая подача химикатов и т.д. Линия специализирована для цинкования метизов. Специально разработанные удлиненные барабаны обеспечивают эффективное проникновения электролита и передачу тока при нанесении гальванического покрытия на саморезы большой длины (для монтажа сэндвич-панелей).

Технология гальванического цинкования состоит из трех основных технологических процессов, каждый из которых завершается промывкой водой в проточной ванне.

1. На первом этапе саморезы тщательно очищаются от остатков охлаждающей жидкости и обезжириваются последовательно в щелочных растворах и электролитически.
2. Затем саморезы протравливаются в водном растворе соляной кислоты. Поверхность окончательно очищается без нарушения поверхностного слоя и происходит ее активация.
3. Только потом производится нанесение цинкового покрытия.

Электролиты для цинкования

Для стальных деталей сложной конфигурации (саморезы) используется метод нанесения цинкового покрытия в слабокислых электролитах. Изделия из углеродистых сталей при этом виде цинкования меньше подвергаются возникновению водородной хрупкости. Для уменьшения степени наводороживания сталей при травлении, в травильную ванну вводятся ингибиторы коррозии, например диэтиланилин. А при гальваническом цинковании стали в подогретый электролит добавляют 10 г/л декстрина. Это существенно снижает водородную хрупкость стали.

В зависимости от назначения изделия применяют электролиты **простые и сложные комплексные**. **От вида электролита зависит скорость осаждения и главное – качество цинкового покрытия.**

1. Электролиты простые кислые, в которых цинк находится в виде простых гидратированных ионов. Цинкование проходит при большой плотности тока, с большей, чем при использовании сложных растворов, скоростью. Внешний вид изделий хороший, но **покрытие получается среднего качества и подходит только для изделий простой формы без нагрузок в процессе эксплуатации.**

2. Электролиты сложные комплексные кислые содержат Zn в комплексных ионах с “+” и “-” зарядом. Из комплексных электролитов цинк оседает на катоде при высоком рассеивании ионов. При увеличении плотности тока выход металла снижается и увеличивается выход водорода. Поэтому цинкование в сложных электролитах производится при малой плотности тока, а **покрытие получается очень качественное: мелкозернистое, равномерное с высокой устойчивостью к механическим повреждениям и динамическим нагрузкам.**

Технология с использованием сложных комплексных электролитов является более затратной по себестоимости подготовки самого электролита и низкой скорости цинкования, определяющей производительность линии. В данном случае уместно выражение “время – деньги”. Но именно такая технология дает высокое качество гальванического покрытия и обеспечивает долговечность и хорошие эксплуатационные характеристики саморезов.

Вывод: разница в цене Zn покрытия саморезов за счет качества оборудования и соблюдения технологии низкой скорости цинкования при малой плотности тока с применением сложных комплексных электролитов составляет по оценкам производителей от 3,2 ÷ 4,7 %.

В таблице приведены результаты испытаний толщины Zn покрытия (мкм) саморезов «Favor Fast®». Протокол испытаний № 168 СТ-09/2016 от 12.09.2016 г. ИЦ ООО “ЕВРОСТАН”.

Тип винтов	Размер d-L, мм	min	max	Среднее значение	Среднее арифм. значение	Норма	Стандарт завода FF
FF W1	4,8x29	8,34	17,46	12,90	12,56	3,0÷12,0	до 12,0
	4,8x35	9,73	13,18	11,46			
	4,8x50	8,22	20,26	14,24			
	4,8x70	8,57	14,69	11,63			
FF ST2	4,8x19	11,40	12,75	12,08	12,08	3,0÷12,0	до 12,0
FF ST3	5,5x19	11,14	12,81	11,98	12,13	3,0÷12,0	до 12,0
	5,5x25	9,79	14,38	12,09			
	5,5x32	11,35	12,68	12,02			
	5,5x38	10,48	13,94	12,21			
	5,5x51	11,30	13,37	12,34			
FF ST4	5,5x25	11,50	13,47	12,49	12,49	3,0÷12,0	до 12,0
FF ST5	5,5x32	10,50	18,49	14,50	13,09	3,0÷12,0	до 12,0
	5,5x38	10,95	13,75	12,35			
	5,5x51	9,49	15,36	12,43			
FF SP5	6,3/5,5x105	11,46	13,42	12,44	13,68	7,0÷12,0	до 12,0
	6,3/5,5x135	11,27	14,15	12,71			
	6,3/5,5x155	11,46	13,75	12,61			
	6,3/5,5x185	15,29	23,16	19,23			
	6,3/5,5x205	10,32	15,46	12,89			
	6,3/5,5x235	11,43	15,07	13,25			
	6,3/5,5x285	10,32	14,92	12,62			

Анализ данных показывает, что даже при использовании самого современного оборудования специализированного для гальванического цинкования именно метизов и точного соблюдения технологии, наблюдается заметный разброс в толщине цинкового покрытия. При норме до 12 мкм:

- саморез FF SP5 6,3/5,5x185 очевидно прошел 2 цикла при электролизе, застряв в барабане: толщина его покрытия 23,16 мкм Zn, это близко к предельно возможному значению при гальванизации.
- саморез FF W1 4,8x50 набрал 8,22 мкм Zn. До заданной нормы ему не хватило 3,78 мкм цинка.

Отклонения, в среднем от $8 \div 13$ мкм, допустимы в процессе цинкования миллионных партий изделий. Важно, что средние арифметические значения для образцов FF W1 - 12,56, FF ST2 - 12,08, FF ST3 - 12,13, FF ST4 - 12,49 соответствуют заявленному стандарту до 12 мкм. А толщина цинкового покрытия саморезов с усиленным буром FF ST5 - 13,09 мкм и саморезов для монтажа сэндвич-панелей FF SP5 - 13,68 мкм на $9 \div 14\%$ превышает заявленный стандарт.

Оценка устойчивости к атмосферной коррозии винтов самонарезающих «Favor Fast®».

Цель ускоренных коррозионных испытаний - оценка интенсивности коррозионного разрушения и определение срока службы крепежных элементов, применяющихся для монтажа ЛМК в условиях, имитирующих среду со среднеагрессивной степенью воздействия. Испытания на воздействие соляного тумана являются общепринятым и самым распространенным типом испытаний на коррозионную стойкость. Метод испытаний: ASTM B117 или отечественный ГОСТ 28207-89.

Исследовались образцы: винты самонарезающие «Favor Fast» :

- “металл-металл” для крепления профилированных листов к металлическим конструкциям типа FF ST4: 5,5 x 25 мм; типа FF ST5: 5,5 x 32, 38, 51 мм; типа FF ST3: 5,5 x 19, 25, 32, 38, 51 мм.
- “металл-дерево” для крепления проф. листов к деревянной обрешетке FF W1: 4,8 x 29, 35, 50, 70 мм.

На фото представлены поверхности изделий до и после испытаний:

FF ST5: 5,5 x 38 мм “металл-металл”, сверло № 5 сталь до 12,5 мм.

В результате воздействия агрессивной среды на поверхностях головок и резьбовой части винтов имеются незначительные коррозионные повреждения. Выявлено незначительное помутнение поверхностей, наблюдается характерный белый /серый налет, типичный для коррозионного повреждения цинкового покрытия в начальной стадии. Площадь налета - от 10 до 25% поверхности винтов. Повреждений основного материала стали винтов, проникающей язвенной коррозии на исследованных образцах не выявлено. Точки ржавчины на поверхности винтов также не выявлены. Существенным наблюдением является тот факт, что на всех видах исследованных образцов шестигранная головка винтов в меньшей степени пострадала от воздействия соляного тумана.

Обнаружен незначительный белый/серый налет продуктов коррозии на площади до 5-10% поверхности головок винтов.



FF ST3: 5,5 x 25 мм “металл-металл”, сверло № 3 сталь до 5,5 мм.



FF W1: 4,8 x 35 мм “металл-дерево”, сверло № 1 сталь до 2,5 мм.



Основные характеристики агрессивной среды - испытания проводились в камере соляного тумана с периодическим распылением 5%-ного раствора хлорида натрия (NaCl) при относительной влажности 98% и температуре 35 С в течение 1 суток. pH раствора: 6,5 ~ 7,2.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод: при соблюдении технологии гальванического цинкования и нанесении цинкового покрытия толщиной 12 мкм, срок службы винтов самонарезающих «Favor Fast®» в нормальных условиях эксплуатации составляет более 15 лет.



В заключение.

Данный анализ позволяет сделать нам следующие выводы:

- Разница в цене самореза за счет нанесения цинкового покрытия толщиной “до 12” и “от 3 мкм” составляет от 5,3 ÷ 8,5 %.
- Из них разница в цене самореза за счет качества оборудования и соблюдения технологии низкой скорости цинкования при малой плотности тока с применением сложных комплексных электролитов составляет по оценкам производителей от 3,2 ÷ 4,7 %.

Итого: изготовление самореза “эконом-класса” за счет нанесения минимального Zn покрытия толщиной “от 3 мкм” и не соблюдение рекомендованной технологии цинкования позволяет уменьшить себестоимость изделия в среднем на 6,9%.

Таким образом, качество и цена цинкового покрытия определяются не только толщиной цинкового слоя, а зависят в большей степени от технологии предварительной обработки поверхности и гальванического цинкования саморезов. **Технологическая составляющая цены самореза оценивается на уровне 55 ÷ 60 %.**

Описанная в настоящем исследовании технология дает высокое качество гальванического покрытия и обеспечивает долговечность и хорошие эксплуатационные характеристики саморезов. Осуществить описанную выше технологическую цепочку возможно только на современной линии гальванического цинкования (желательно специализированной для цинкования метизов). Кустарное, ручное и полуавтоматическое оборудование резко снижает качество цинкового покрытия, в частности адгезию и структуру цинкового слоя.

Несоблюдение режимов гальванического цинкования (увеличение плотности тока и скорости процесса для минимизации затрат) может привести к наполнению водородом основного металла, что приводит к хрупкости самореза и к нарушению качества покрытия.

Последствия:

- Высокая вероятность горения сверла и сворачиваемости головки самореза при монтаже (потери до 17 ÷ 25% изделий).
- Низкая коррозионная устойчивость, срок службы такого самореза порядка 3 ÷ 5 лет.

Вероятные финансовые потери:

- повышенный расход крепежа, в силу описанных выше факторов.
- возможные гарантийные и пост-гарантийные претензии вследствие частичного или полного разрушения зданий и сооружений.

Технология гальванического цинкования позволяет наносить цинковое покрытие толщиной $4 \div 25$ мкм (не более!!!). Рекомендованная для саморезов толщина цинкового покрытия $8 \div 13$ мкм.

Результаты испытаний толщины цинкового покрытия, а также ускоренные коррозионные испытания саморезов «Favor Fast®» показали:

- средние арифметические значения толщины Zn покрытия для образцов FF W1 - 12,56, FF ST2 – 12,08, FF ST3 – 12,13, FF ST4 – 12,49 мкм соответствуют заявленному стандарту до 12 мкм.
- толщина Zn покрытия саморезов с усиленным буром FF ST5 – 13,09 мкм и саморезов для монтажа сэндвич-панелей FF SP5 – 13,68 мкм на $9 \div 14\%$ превышает заявленный стандарт.
- при соблюдении технологии низкой скорости гальванического цинкования и нанесении цинкового покрытия толщиной 12 мкм, срок службы винтов самонарезающих «Favor Fast®» в нормальных условиях эксплуатации составляет более 15 лет.



FAVOR FAST®

Гарантия качества
Маркировка «FF» на головке самореза гарантирует высокое качество «Favor Fast»

Антикоррозионная защита
Закаленная высокоуглеродистая сталь C1022 обеспечивает высокие прочностные характеристики, цинковое покрытие 12 мкм надежно защищает от коррозии

Быстрый, удобный монтаж
Специальная конструкция сверла обеспечивает просверливание стали без лишних повреждений за максимально короткое время

Краски по каталогу RAL и RR
Полимерное покрытие **Jotun Powder Coatings** (Норвегия) 40 мкм: устойчиво к УФ-излучению, идеально соответствует цвету кровли, надежно защищает от коррозии

Герметичное соединение
Прокладка из самовулканизирующейся EPDM-резины надежно защищает место крепления от воздействия влаги. Сохраняет эластичные свойства в диапазоне температур от -50 C° до $+150\text{ C}^\circ$. Имеет высокую стойкость к УФ-излучению