

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.008

高强度零件镀锌镍合金的氢脆敏感性研究进展

向可友¹, 蓝玉良¹, 高荣龙¹, 刘慧丛^{2*}, 朱立群²

(1. 珠海市玛斯特五金塑胶制品有限公司, 广东珠海 519100; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 为了防止钢铁材料表面在大气环境中发生氧化锈蚀, 通常在钢铁零件表面镀锌或镀锌镍合金等防护层。但电镀过程可能会引起高强度材料的氢致开裂或氢脆延迟破坏, 因此, 探讨高强度材料电镀过程的氢脆敏感性至关重要。本文分析了电镀过程引起高强度零件氢脆故障的案例和学者们的实验研究结果, 探讨了电镀过程中氢的渗入过程, 归纳了氢原子在零件内部的存在状态, 对比了不同电镀溶液沉积过程中的氢脆敏感性, 分析了镀层微观形貌对于氢原子逃逸和氢脆敏感性的影响, 总结了热处理烘烤除氢工艺、材料氢脆敏感性评价方法等的研究现状。相关内容可为降低高强度材料电镀氢脆敏感性的风险打下技术基础, 更好的指导电镀高强度钢零件的应用。

关键词: 高强度钢; 电镀 Zn 及 Zn-Ni; 氢脆敏感性; 氢脆机理

中图分类号: TG172 文献标识码: A

Research progress of hydrogen embrittlement sensitivity in electroplated Zn-Ni alloy of high strength steel parts

Xiang Keyou¹, Lan Yuliang¹, Gao Ronglong¹, Liu Huicong^{2*}, Zhu Liqun²(1. Zhuhai Master Hardware Plastic products Co., LTD., Zhuhai 519100, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to prevent oxidative rust on the surface of steel materials in natural atmospheric environment, protective layers such as galvanized or galvanized nickel alloy are usually used on the surface of steel parts. Since the electroplating process may cause hydrogen embrittlement or hydrogen embrittlement delayed damage of high-strength materials, it is very important to investigate the hydrogen embrittlement sensitivity in electroplating of high-strength materials. In this paper, the hydrogen embrittlement failure cases of high-strength steel parts caused by electroplating process and the experimental research results of scholars were introduced, the infiltration of hydrogen during electroplating was discussed, the existence state of hydrogen atoms inside the parts was summarized, the hydrogen embrittlement sensitivity during deposition of different electroplating solutions was contrasted, the influence of coating microstructure on hydrogen atom escape and hydrogen embrittlement sensitivity were analyzed, the research status of hydrogen removal process by heat treatment and baking and evaluation methods of hydrogen embrittlement sensitivity of materials were summarized. The relevant content can lay a technical foundation for reducing the risk of electroplating hydrogen embrittlement sensitivity of high-strength steel materials, and better guide the application of

收稿日期: 2023-12-27

修回日期: 2024-02-01

作者简介: 向可友(1966—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为功能材料的表面处理, email: xiangkeyou@mstzh.com

*通信作者: 刘慧丛, email: liuhc18@163.com

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3408200)

electroplating high-strength steel parts.

Keywords: high strength steel; electroplated Zn and Zn-Ni; hydrogen embrittlement sensitivity; hydrogen embrittlement mechanism

为了防止钢铁材料表面在大气环境中发生腐蚀、氧化等现象,通常会在钢铁零件表面进行锌或锌镍合金等的电镀。镀锌或镀锌镍合金是在机械、交通、汽车、航空航天等领域广泛应用的表面防护处理技术^[1-3],但高强度钢零件的镀前处理、电镀等过程有可能引发材料的氢致断裂或氢脆延迟破坏,因为这些工序(如阴极除油、酸洗活化等)容易使零件表面产生氢原子吸附,并使氢原子扩散渗透进入材料内部,从而增加材料的氢脆敏感性。

一般情况下,材料氢脆受强度级别、受力状态、内部氢原子含量及其存在状态等的影响较大^[4-6]。钢铁材料的氢脆敏感性通常会随着材料强度级别的上升而增加。用于飞机起落架、汽车保险杠、防撞梁、座椅横梁和电池包框架等部位的零部件,多是抗拉强度超过 1.5 GPa 的高强度合金钢,还有用于板材冲压成形的高强度双相合金钢,这些材料进行电镀可有效提高表面防腐蚀能力,但是处理不当可能会带来氢脆敏感性增加的风险^[7-9]。新兴的氢能源燃料电池汽车也涉及到贮氢槽和注氢站用的高强度钢材料,由于氢和金属材料直接接触,同样有必要考虑这些结构零件的氢脆敏感性和氢损伤破坏的风险问题^[10-12]。

关于金属材料氢脆机制的分析和报道已有许多^[13-16],但氢脆破坏机制很复杂,到目前为止还没有统一的学术观点^[17-19]。上世纪 50 年代提出了高强度钢氢的脱附理论^[1]和氢增强局部塑性理论^[20],目前相关理论还在不断发展和完善中^[21-23]。归纳起来,发生氢脆的理论模型主要有:

(1)氢压理论^[24]:电镀过程中阴极表面析出的氢原子,一部分变成氢气析出,另一部分渗入金属基体并聚集成氢分子,增加氢内部压力,产生金属内部的微裂纹破坏。如钢中白点、焊接冷裂纹、通 H₂S 气体产生的裂纹等都可用氢压理论进行解释。

(2)塑性变形理论^[25-26]:电镀过程渗入材料内部的氢原子在受到拉应力时促进材料内部微裂纹的萌生,导致裂纹尖端塑性滑动和材料的局部塑性变形。而材料位错作为氢的载体携带着氢原子一起运

动,致使材料内部裂纹尖端区域集中大量位错和氢原子,引起强烈的局部塑性变形破坏。

(3)氢致脆化的氢原子吸附理论^[1, 27-28]:电镀中吸附在金属微裂纹处的氢原子可降低微裂纹的表面能,使微裂纹扩展时所需的形变功与临界应力下降,导致金属塑性、韧性下降和断裂。

(4)诱导孔隙理论^[29-30]:电镀过程中析出并吸附的氢原子,有助于材料内部塑性变形中的金属原子空位的生成与凝聚,使材料的延展性破坏变得容易。

利用上述氢脆机理模型可以很好地解释一些材料氢脆案例,但也有一些案例无法通过上述模型进行解释。因此,关于电镀过程中的氢脆机理及氢脆敏感性的研究还有很多工作有待开展^[1]。

本文通过分析电镀过程中引起的高强钢零件的氢脆故障案例,剖析学者们的实验研究结果^[31-33],探讨电镀过程中氢的渗入,归纳氢原子在零件内部的存在状态,对比不同电镀溶液沉积过程中的氢脆敏感性,总结热处理烘烤除氢工艺、氢脆敏感性评价方法、镀层微观结构对氢原子逃逸和氢脆敏感性的影响等方面的研究现状,为更好的指导高强度钢电镀零件的工程应用,降低高强度钢材料的电镀氢脆敏感性打下技术基础。

1 氢脆断裂案例及电镀过程中氢的存在状态分析

锌镍合金电镀虽然具有低氢脆、高耐腐蚀性的特点,但还是有发生氢脆断裂的可能性,这一点可以通过下面的案例得到证实。

1.1 电镀零件发生氢脆断裂的案例

图 1 是某公司汽车零部件厂电镀锌镍合金的高强度钢螺栓发生微裂纹断裂的照片。尽管高强度钢螺栓在电镀碱性锌镍合金之后进行了 200 °C、6 h 的热处理烘烤除氢,但其在电镀 1 个月后的使用过程中出现了氢脆断裂的故障。从断口的微观形貌看,表面有微裂纹以及沿晶断裂的特征。通过对材料成分、加工环节等进行排查,认为锌镍合金的电镀过程是引起高强度钢螺栓氢脆断裂的主要原因,说明低氢脆电镀锌镍合金并不能完全避免材料发生氢

脆断裂的风险。

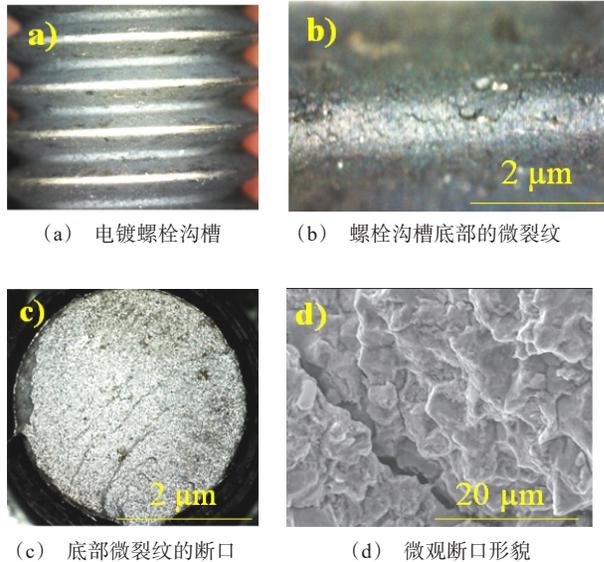


图1 电镀锌镍合金的高强螺栓发生氢脆断裂的照片
Fig.1 Photos of hydrogen embrittlement fracture of high-strength bolts made of galvanized nickel alloy

为了进一步明确氢脆发生的原因,需要对断裂后的材料中的氢含量进行检测。曾有电镀厂家在使用弱酸性镀锌镍合金的高强度钢螺栓(经过200℃热处理烘烤除氢时间6h)过程中发生了氢脆断裂,经检测其氢含量只有0.001‰~0.002‰,并没有达到通常认为发生氢脆断裂的临界氢含量(0.005‰~0.010‰)^[31-32]。氢含量不是造成材料氢脆断裂的唯一因素,因为氢原子要在敏感的应力集中区或材料缺陷区高度聚集,才会造成足够使材料断裂的应力条件,而且在检测材料内部的氢含量时,取样部位如果不在材料应力集中区或材料缺陷区,测试得到的氢含量就很难说明材料发生氢脆断裂的可能性。

此外,还有一些电镀高强螺栓发生氢脆断裂的故障^[34-36],虽然已经对高强度钢零件电镀过程引发的氢脆问题开展了大量研究,但氢脆问题仍然不可避免且不能忽视。

1.2 氢原子在金属内部的存在状态

材料发生氢脆断裂故障后,通常需排查材料可能产生氢原子的加工环节。在电镀过程中,表面析出的氢原子可能会复合成氢分子析出或发生吸附,从而进入金属晶格缺陷,被内部的杂质元素、沉淀物、夹杂物界面、内部空隙等捕获,留在钢铁材料内

部,氢原子的存在状态对于材料发生氢脆风险的影响非常重要。

对电镀材料氢脆断裂故障进行分析时,通常会测试电镀零件中的氢含量。零件的加工工艺不同,零件内部的氢含量差异较大,有ppm量级(10^{-6} ,微克级)和ppb量级(10^{-9} ,纳克级)。微量的氢原子也有可能适当环境和载荷作用下,增加电镀零件的氢脆敏感性,甚至发生氢脆断裂事故。

通过分析电镀高强钢零件的显微组织发现,电镀产生的氢原子的存在状态与构成氢陷阱的冶金特征(微裂纹、位错、析出相、夹杂物、晶界等)之间具有交互作用。氢陷阱分为强陷阱氢的不可逆陷阱(具有高结合能、释放氢原子的概率低)和弱陷阱氢的可逆陷阱(结合能较低、氢原子容易被释放)。显然进入材料内部的氢原子的释放逸出,对于降低电镀零件氢脆断裂的风险有利。有研究表明,通过热处理烘烤除氢的方式降低电镀零件的氢脆敏感性是一个好方法^[37-38]。

采用热解吸氢分析仪(TDA)可以测试材料内部吸附的氢原子的量及其存在状态^[1,39-40]。对充氢的钢铁材料进行TDA分析时,从室温到200℃左右从材料内部释放的氢原子常被称为弱陷阱氢,材料内部的氢原子可以通过热处理烘烤的方式扩散逃逸出来,从而降低高强钢材料发生氢脆断裂的风险。在200~450℃下进行热处理烘烤,从金属内部扩散释放出来的氢原子为非扩散性氢。一般是弱陷阱氢原子参与了材料的氢脆断裂,而200℃以上扩散释放的强陷阱非扩散性氢原子基本不参与金属材料的氢脆破坏^[18,41]。实际上,弱陷阱氢原子与强陷阱非扩散性氢原子在金属材料内部都可能存在,所以靠测试金属内部的氢原子含量,并不能完全判别是否会存在发生氢脆断裂的风险,在这方面还需要开展更加深入的实验研究。

2 材料氢脆的评价方法

2.1 缺口试样拉伸试验评价法

评价材料氢脆敏感性或者破坏的方法有很多种,包括恒应变法和恒载荷法^[31-33]等,这些方法使用的试样加工难度一般比较大,测试时间比较长,测试结果受加工试样的精度影响会有一定的偏差。在恒载荷拉伸过程中,有的缺口试样发生断裂,有的没有断裂,需要进行多次重复实验。根据实际经验,影响

电镀氢脆测试结果的因素主要有拉伸试样缺口加工(影响最大)、电镀工艺的稳定性以及电镀的氢脆敏感性等。

电镀高强度钢零部件的评价方法有专门的航空行业标准(HB5067),标准中评价氢脆性能的试样如图2所示。这种采用缺口试样来评价高强度钢零部件电镀过程的氢脆敏感性的方法及测试结果,是航空航天工业中判断是否会引起氢脆断裂的重要依据。凡是装配在飞机上的高强度钢电镀零件,都要通过这种缺口氢脆拉伸试验。实验是在试样上加载高强度钢材材料断裂载荷的75%,若能保持200 h不断,视为电镀氢脆敏感性合格。

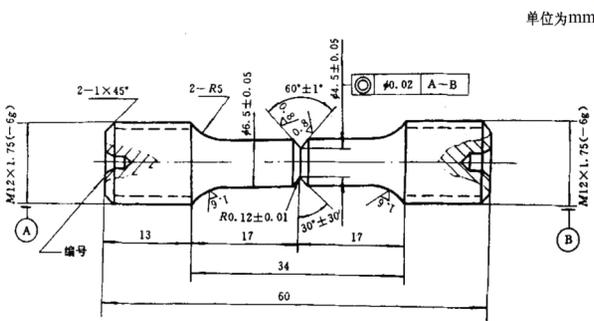


图2 评价电镀过程氢脆性能的拉伸试验用带缺口试样的尺寸图

Fig.2 Dimensional diagram of notched specimens used in tensile testing to evaluate hydrogen embrittlement performance during electroplating process

由于带缺口的高强度钢拉伸试棒的加工精度高、拉伸测试时间长,航空工业以外的电镀高强度钢零件,通常选择相对简便的氢脆评价方法,即将电镀的板状试片夹在虎钳中,以16 mm/min的低速弯曲,根据其弯曲部位出现微裂纹的距离,求出电镀的氢脆敏感性。除这种弯曲试验测试法外,也可以采用将带缺口试样以低应变速率进行拉伸,测定应变量和氢脆断裂载荷的低应变速率的拉伸试验(SSRT),这种方法可以缩短实验测试时间,得到电镀引起的材料氢脆敏感性。

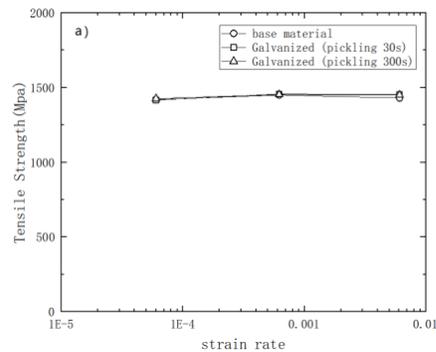
2.2 三点弯曲试验评价法

除拉伸试验方法外,用三点弯曲试验评价材料电镀氢脆敏感性也是一种简便、有效的方法^[41-42]。这种方法是对电镀高强度钢试样的中央部分施加载荷,测量直至断裂为止的负荷与位移量(应变速率)。实际上在评价电镀零件的氢脆敏感性中,低应

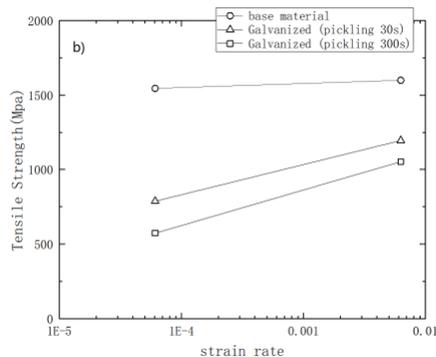
变速率比较重要,如设定三点弯曲试验中的位移速率为0.05 mm/min,再根据断裂负荷,求出试样的弯曲应力 $\sigma=M/Z$ (M :弯曲力矩, Z :断面系数),并以此作为评价电镀零件的氢脆敏感性的方法,计算公式如式(1)所示。

$$\text{氢脆敏感性} = 100 - \frac{\text{电镀后断裂应力}}{\text{基板断裂应力}} \times 100\% \quad (1)$$

图3是经过不同酸洗前处理的高强度钢镀锌零件,用三点弯曲试验测试出的其在电镀前后的应变速率与拉伸强度^[42]。



(a) 无缺口试样



(b) 有缺口试样

图3 高强度钢镀锌前后的拉伸强度与应变速率^[42]

Fig.3 Tensile strength and strain rate of high-strength steel before and after galvanizing^[42]

高强度钢镀锌试样分别用10 vol.%盐酸酸洗30 s或300 s,在锌酸盐镀液中电镀9 μm左右的锌层,再热处理烘烤除氢,测试其拉伸强度与应变速率的关系。无缺口的基体、不同酸洗时间的镀锌试样,随着应变速率变化,其拉伸强度都在1500 MPa左右。有缺口的基体、不同酸洗时间的镀锌试样,在同

样的应变速率范围,其试样的拉伸强度明显降低,且酸洗时间越长,试样的拉伸强度下降越明显。说明盐酸酸洗加速了高强度钢电镀锌的氢脆敏感性,且拉伸强度越低,应变速率也低,电镀零件的氢脆敏感性越大。由此方法评价高强度钢电镀零件的氢脆敏感性,一定要用带缺口、产生应力集中的高强度钢试样^[43],才能以低应变速率评价高强度钢电镀零件的氢脆敏感性。

3 电镀过程中高强度钢的氢脆敏感性

自然大气环境下的高强金属材料的表面易形成氧化膜,其氧化膜具有阻碍氢原子吸附与透过的功能。可以通过酸洗等预处理工序除去金属表面的氧化膜,但酸洗和电镀过程中产生的氢原子进入材料内部,会导致电镀材料氢脆敏感性增加。此外,研究发现不同的镀液体系、不同的电镀工艺对材料氢脆敏感性具也有不同的影响,表1归纳了高强度钢材料经过不同电镀工艺后的氢脆敏感性研究结果^[1]。

表1 不同电镀工艺的氢脆敏感性(氢脆脆化率%)^[1]

Tab.1 Hydrogen embrittlement sensitivity of different electroplating processes (hydrogen embrittlement rate/%)^[1]

镀种	镀液类型	氢脆脆化率/%
镀铬	电镀硬铬液	80.0
镀锌	锌酸盐镀锌液	70.0
	氰化镀锌液	54.0
	氯化锌-氯化铵镀锌液	45.0
镀铜	氰化镀铜液	48.0
	焦磷酸铜镀液	<1.0
镀镍	瓦特镍镀液	<3.0
	氨基磺酸镍镀液	<1.0
镀镉	光亮镀镉液	18.0
	松孔镀镉液	40.0
	镉-钛镀液	0
化学镀镍	高磷化学镀液	<1.5
电镀锌镍合金	氯化物镀液	<1.5

从表1可知,镀铬、镀锌、氰化镀铜、松孔镀镉的电镀氢脆敏感性都在40%以上,是氢脆敏感性比较高的镀种,即高强度钢零件上电镀此类镀层时,发生氢脆断裂的危险性较高,需要做好电镀零件的烘烤除氢工作。另一方面,焦磷酸镀铜、镀镍、电镀镉-钛、高磷化学镀Ni-P、电镀Zn-Ni合金等是低氢脆敏

感性镀种,其氢脆敏感性都在3%以下,说明这些高强度钢电镀发生氢脆断裂的风险较低。

但同样是电镀铜,镀液的类型不同,电镀后发生氢脆断裂的风险程度也不同(如氰化镀铜和焦磷酸镀铜),因此,对于高强度材料的电镀,氢脆敏感性不仅受金属材料种类的影响(强度不同),还会受到电镀溶液类型的影响(与镀层的微观组织结构、氢原子扩散逃逸系数有关)。

电镀锌的镀液体系有多种,其中锌酸盐镀液的氢脆敏感性高达70%^[1],氰化镀锌、氯化物镀锌也有45%以上,都属于高氢脆敏感性的电镀工艺,因此要给予足够的重视。在一些行业标准里就限制了高强度钢零件镀锌,因为即使镀锌后经过热处理烘烤除氢仍然会发生氢脆断裂事故。

一般来说,为了防止因电镀渗氢引起的高强钢氢脆问题,通常在电镀后进行除氢烘烤热处理。在一些国家或者行业标准中,对基体强度级别高的电镀钢件,要求必须在电镀后4 h内,在190~220 °C下进行烘烤处理,根据情况除氢时间为2~24 h,如:HB/Z 318—1998 镀覆前消除应力和镀覆后除氢处理规范,HB5067.1—2005 镀覆工艺氢脆试验第1部分:机械方法,ASTM F519—12 评定电镀/涂覆工艺机械氢脆和工作环境的标准试验方法,中国国家标准化管理委员会技术文件 GB/Z41117—2021/ISO/TR 20491:2019 紧固件钢制紧固件氢脆基本原理等。对于氢脆敏感的电镀锌紧固件(硬度大于390 HV),建议在190~220 °C温度下热处理烘烤至少8~12 h。然而,根据钢铁紧固件的尺寸和强度水平/硬度的不同,紧固件要求的烘烤时间可能会达24 h,才能充分减少氢脆的风险。实验表明,一般情况下对于硬度大于390 HV的电镀锌紧固件,190 °C烘烤4 h不足以去除材料中的氢以及氢致损伤,因为某些镀锌层的显微结构不利于氢的扩散逃逸。为了保证高强度钢电镀不发生氢脆断裂,需要更长的热处理烘烤除氢时间。烘烤除氢的时间通常由标准或者氢脆实验的结果确定,在烘烤除氢不充分的情况下,电镀零件基体内部往往会有残留的氢原子^[44-46],增加发生材料电镀氢脆的风险。

电镀之后最好马上进行烘烤除氢,时间间隔应尽可能短,目的是最大限度地去除零件中移动氢原子,否则一部分移动氢会被不可逆陷阱束缚,难以烘烤逸出,这种现象已被证明与硬度在500 HV及以上

的钢制电镀零件有关^[47]。通常电镀后4 h以内进行热处理的做法或者过程控制的办法,不应作为电镀紧固件除氢的可接收标准,也绝对不能作为确定允许电镀紧固件发生氢脆的依据。

各种除氢烘烤热处理的时间对高强度钢镀锌氢脆敏感性的影响结果见图4^[49]。可以看出,氰化物镀锌和锌酸盐镀锌即使进行热处理除氢,氢脆敏感性也几乎不会降低,相反,经过2~3 h的热处理烘烤,高强度材料的氢脆敏感性变大。这可能是由于在烘烤热处理的过程中,处于镀层与基材间以及镀层界面附近的氢原子不容易往外逃逸,反而向基材内部扩散,造成内部氢原子浓度提高。另外,氯化物溶液镀锌,氢脆敏感性虽然稍微低于氰化物和锌酸盐镀锌液,但也不属于低氢脆性的,因为不管镀锌溶液的种类如何,即使经过24 h的烘烤热处理都不能完全达到低的氢脆敏感性,因为氢原子不能完全被烘烤除去。对于氯化锌-氯化铵镀锌零件,通过热处理烘烤除氢,虽可降低氢脆敏感性,但降低效果甚微,其原因还需进一步深入研究。

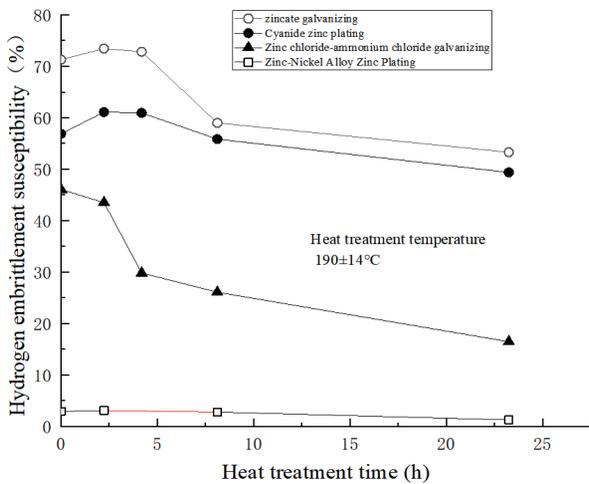


图4 不同镀锌的氢脆敏感性与烘烤除氢时间的关系^[49]

Fig.4 The relationship between hydrogen embrittlement sensitivity of different galvanizing and baking time of hydrogen removal^[49]

由图4还可以看出,高强度零件电镀Zn-Ni合金的氢脆敏感性一开始就很低,基本在3%以下。对电镀Zn-Ni合金进行一定时间的烘烤除氢,可否实现高强度钢零件低氢脆电镀的突破,还需要进行深入的研究,包括:设计开发不同溶液体系,如:氯化钾-氯化铵、碱性锌酸盐、锌镍合金复合镀等,研究其对于电镀高强度零件氢脆敏感性的影响,探讨不同

的锌镍合金镀层微观结构等对氢原子扩散逃逸的作用,以及明确镀层结构与氢原子烘烤逃逸的关系等^[48-49]。

4 低氢脆镀锌镍合金

4.1 Zn-Ni电镀的氢脆敏感性

如图4所示,在高强度钢上镀锌,无论是什么类型的镀液,镀层是否经过热处理烘烤,都不能完全防止高强材料发生氢脆的风险。一般说电镀Zn-Ni合金具有低氢脆敏感性,是由于电镀Zn-Ni合金是镍含量为8~15 wt.%的镀层,与普通镀锌相比,镀层厚度相同的情况下,耐腐蚀性能可提高一倍以上,即在保证镀层耐蚀性不变的前提下,电镀Zn-Ni合金可以降低镀层的厚度,而镀层厚度降低将有利于氢的扩散析出,从而减小氢脆风险。如果在镀锌镍溶液中再添加SiO₂纳米粒子,实现复合共沉积镀层,其耐腐蚀性可提高2~3倍^[1]。对于电镀Zn-Ni合金及Zn-Ni-SiO₂复合沉积,由于复合纳米粒子的镀层比不含纳米粒子的镀层的耐腐蚀性能更优异,所以可以在不降低耐蚀性的情况下降低复合镀层的厚度(如1/5或以下),既可以节约锌资源,还可以缩短电镀时间,实现节能环保的目标。

图5是厚10 μm的镀锌及锌镍合金三点弯曲试验测得的断裂应力及位移量与位移速度的关系图。

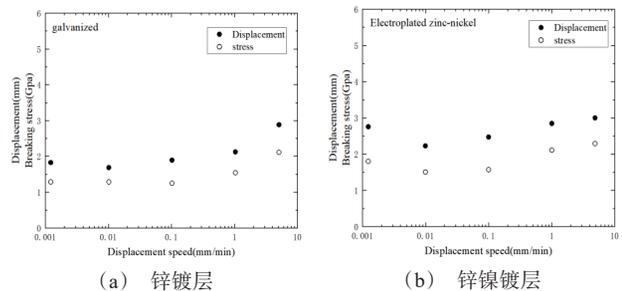


图5 镀锌及锌镍三点弯曲试验的断裂应力及位移量与位移速度的关系^[49]

Fig.5 Relationship between fracture stress, displacement and displacement speed of zinc plating and zinc nickel plating by three-point bending test^[49]

可以看出,随着位移速度的降低,两种材料的断裂应力有所降低。对于电镀Zn-Ni合金来说,试样的断裂应力、位移量与位移速度的变化与镀锌相比并不是很明显,这说明与镀锌一样,电镀Zn-Ni合金

引起氢脆敏感的可能性也存在。有人认为^[5,17]电镀 Zn-Ni 合金显示的低氢脆敏感性,主要是锌镍合金镀层析出初期是正则共沉积,在高强度钢材界面形成镍的富集层,而镍的富集有利于电镀过程产生的氢原子逸出,防止了电镀氢脆敏感性的升高。但是也有人认为^[38-39]这个镍富集层在锌沉积时,断裂强度降低,镀层的氢渗透性不利,成为发生电镀氢脆产生的一个重要因素。

4.2 热处理烘烤除氢

电镀锌、电镀 Zn-Ni 合金及纳米 SiO₂ 复合镀锌的高强度钢零件,在 200 °C 下进行不同时间的除氢热处理烘烤后,通过三点弯曲测试得到其断裂应力值,进而通过式(1)可计算得到电镀的氢脆敏感性,如图 6 所示。

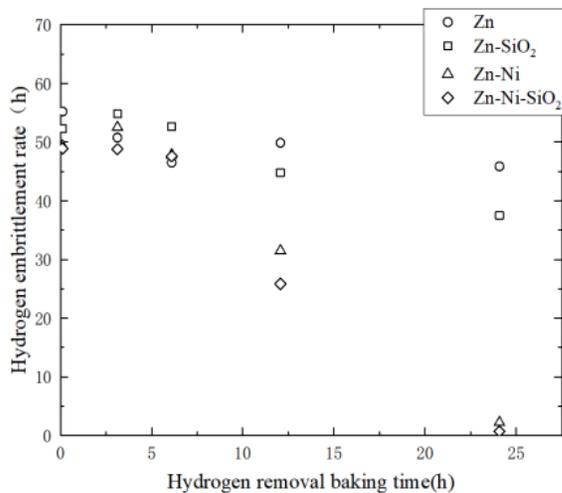


图 6 不同电镀锌工艺氢脆敏感性与除氢烘烤时间的关系^[1]

Fig.6 Relationship between hydrogen embrittlement sensitivity and dehydrogenation baking time of different electro-galvanizing processes^[1]

可以看出,镀锌、SiO₂复合镀锌的零件通过除氢烘烤,其氢脆敏感性有小幅度的降低,经过 24 h 的热处理除氢后,镀锌的氢脆敏感性仍然达 46%,说明热处理除氢的效果并不明显。在镀锌中复合 SiO₂ 纳米颗粒,经过 24 h 的热处理烘烤除氢,其氢脆敏感性也只能下降到 38%,这说明通过 SiO₂ 纳米微粒成为电镀锌材料内部氢原子逃逸扩散透过路径的效果并不明显。另一方面,电镀 Zn-Ni 合金及电镀锌镍二氧化硅复合镀层的零件,不进行烘烤除氢时的氢脆敏感性在 50% 左右,与镀锌的氢脆敏感性基本相似。而经过烘烤除氢之后,氢脆敏感性明显降低,特别是除氢时间达到 24 h 时,其氢脆敏感性可以低于

1.5%。说明电镀 Zn-Ni 及其复合镀零件的烘烤除氢对于降低其电镀氢脆敏感性是有利的,是一种优良的耐腐蚀和低氢脆电镀技术,可以在不同的工程领域取得更大的应用与发展。

对高强度零件电镀 Zn-Ni 合金经热处理降低氢脆敏感性的机理研究也越来越深入。实验发现^[37],高强度钢电镀锌、电镀锌镍合金的零件从室温到 200 °C 左右烘烤,都会有氢原子的扩散与释放,氢原子的扩散逃逸结果与图 6 各个电镀工艺零件的氢脆敏感性的规律大体一致。此外,电镀零件在 250 °C 除氢烘烤后,氢原子基本不再释放^[38-39],可以说这种热处理烘烤可以有效去除高强度钢材料电镀渗入、扩散进的氢原子。因此,电镀引起的材料氢脆敏感性大小,与在烘烤除氢过程中渗入基材中的氢原子的扩散程度有关。

对高强度钢电镀氢脆敏感性提出的氢空位簇观点认为^[23-25],在电镀阴极的析氢过程中,一部分氢原子复合成氢分子析出氢气,还有一部分氢原子被吸附进入材料内部,产生大量空穴,这种氢吸附空位团簇在金属材料中活动,形成纳米空隙,成为氢的延展性破坏源,并且以纳米空隙为起点一直扩展到材料发生氢致断裂。

对于镀锌和 Zn-SiO₂ 复合镀,尽管进行了热处理烘烤除氢,但是还有发生氢脆断裂的风险,因为这种电镀导致的氢扩散形成的空位簇,由于镀层的微观结构不同,不利于氢原子在烘烤除氢过程中逃逸。实验发现^[29-30],经过烘烤除氢的镀锌和 Zn-SiO₂ 零件,氢原子的释放量增加,但其中存在的氢空位团簇变成了纳米空隙,导致烘烤过程中氢原子不容易逃逸。而对于电镀 Zn-Ni 及 Zn-Ni-SiO₂ 零件,同样进行热处理烘烤除氢工序,氢原子的空位团簇在形成纳米空隙前,氢原子就从基材释放逃逸,从而使其与经过烘烤除氢的镀锌和 Zn-SiO₂ 零件相比,氢脆敏感性大幅度降低(见图 6)。

图 7 是电镀 Zn-Ni 合金表面的扫描电子显微镜照片^[1],可以看出,锌镍合金镀层表面有比较明显的微裂纹。这些表面微裂纹非常有利于氢原子在热处理烘烤除氢过程中逃逸,从而使得这种电镀工艺具有良好的抗氢脆敏感性。当然这种微裂纹对于耐腐蚀性能可能带来不良影响,在实际应用中,一般高强度钢电镀锌镍合金零件热处理烘烤除氢后再经过活化、钝化处理,就可以通过钝化溶液成分对这种微裂

纹起到填充作用,从而使镀层具有高的耐腐蚀性能。

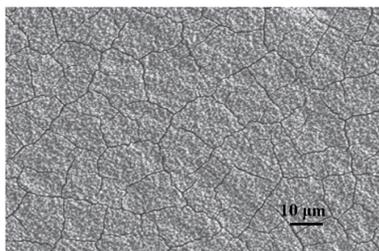


图7 Zn-Ni合金镀层的表面SEM图^[1]

Fig.7 SEM image of the surface of Zn-Ni alloy coating^[1]

5 结语

对于高强度钢电镀零件来说,析氢和氢原子吸附可能导致发生氢脆的敏感性增加,因此,研究高强度钢零件电镀导致的氢脆敏感性非常重要。

根据电镀过程引起高强度钢零件氢脆故障案例和国内外的实验研究结果,分析发现:材料内部存在的弱陷阱氢会参与材料的氢脆断裂;不同镀液的氢脆敏感性差别比较大,一般氨基磺酸镍镀液、镉-钛镀液高磷化学镀液、氯化物镀锌-镍溶液等具有较低的氢脆敏感性;镀层中的微裂纹有利于氢原子在热处理烘烤过程的逃逸从而降低氢脆敏感性。

热处理烘烤温度、时间与材料的氢脆敏感性有关。一些低氢脆电镀工艺,若热处理烘烤除氢的温度、时间等参数不合适,也有可能引发高强度钢铁零件的氢脆敏感性增加。另外,一些防腐蚀镀层的微观结构以及表面腐蚀产物对于环境氢原子渗入的影响等也是需要人们关注的一个重要研究方向。

当然,关于高强度钢铁材料电镀过程中引起的断裂机理,由于具体环境条件的影响,目前还没有统一的观点,还需要进一步的深入研究。在研究高强度钢电镀锌、锌镍合金的耐腐蚀性的同时,高强度钢材料电镀的氢脆敏感性更要引起人们的高度关注,确保高强度电镀零部件的使用安全。

参考文献

[1] 日野实,平松实,堀川敬太郎. Zn系めっきによる高強度鋼の水素脆性[J]. 表面技术, 2020, 71(5): 323-329.
 [2] 胡芳,代明江,侯惠君,等. 30CrMnSiNi2A钢紧固件磁控溅射铝膜的腐蚀和氢脆性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 41-48.
 [3] 马青华,付大海,郇智斌. 机械能助渗锌对高强钢组织

及其力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 74-77.

- [4] 郭爱民,马鸣图,徐佐,等. EVI与氢脆[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2018: 18-23.
 [5] 王亚伟,乔永莲,沙春鹏,等. 航空用30CrMnSiNi2A高强度电镀锌-镍合金层及其对氢脆性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 61-62, 9.
 [6] 商红武,安茂忠,杨培霞. 电镀过程中氢脆的产生及其抑制措施[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(12): 4-7.
 [7] 张振赟. 高强度紧固件镀锌中氢脆的产生环节及控制措施[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 62.
 [8] Rebeca F S, Covadonga B, Emilio M-P. Analysis of the influence of microstructural traps on hydrogen assisted fatigue[J]. Acta Materialia, 2020, 199: 253-263.
 [9] 屈少鹏,尹衍升. 深海极端环境服役材料的研究现状与研发趋势[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(1): 1-8.
 [10] 高荣龙,向可友,曹瑞,等. 氢燃料电池汽车零部件及其防腐蚀技术[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(7): 75-80, 85.
 [11] 张琦超. 核废料储罐腐蚀过程中的氢吸收和氢脆行为研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2020.
 [12] 屈少鹏,李超,董丽华,等. 静水压对X80表面钝化膜腐蚀行为的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 95-102.
 [13] Christian H, Marcel M, Christina S, et al. Influence of microstructure on hydrogen trapping and diffusion in a pre-deformed TRIP steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(12): 4906-4920.
 [14] Yaktiti A, Dreano A, Carton J F, et al. Hydrogen diffusion and trapping in a steel containing porosities[J]. Corrosion Science, 2022, 199: 110208.
 [15] Claeys L, De Graeve I, Depover T, et al. Hydrogen-assisted cracking in 2205 duplex stainless steel: Initiation, propagation and interaction with deformation-induced martensite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 140079.
 [16] Shabnam K, Iman T, Tarlan H, et al. Evaluation of the cementite morphology influence on the hydrogen induced crack nucleation and propagation path in carbon steels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(30): 14121-14129.
 [17] 张兴文,费敬银,周国华. 高强度航空结构钢电镀锌-Ni合金的氢脆性能[J]. 材料保护, 2014, 47(6): 5-9.
 [18] 郭莉华. 高强度钢低氢脆锌镍合金电镀工艺的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2003.
 [19] 惠百平,费敬银,辛文利,等. Zn-Ni合金电沉积过程中的渗氢行为[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(2): 10-13, 41.

- [20] Kim H J, Lee M G. Analysis of hydrogen trapping behavior in plastically deformed quenching and partitioning steel in relation to microstructure evolution by phase transformation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904: 164018.
- [21] Takashima K, Han R, Yokoyama K, et al. Hydrogen embrittlement induced by hydrogen charging during deformation of ultra-high strength steel sheet consisting of ferrite and nanometer-sized precipitates[J]. *ISIJ International*, 2019, 59(12): 2327-2333.
- [22] Wang Z, Liu J, Huang F, et al. Hydrogen diffusion and its effect on hydrogen embrittlement in DP steels with different martensite content[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 620000.
- [23] Venezuela J, Liu Q L, Zhang M X, et al. A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels[J]. *Corrosion Reviews*, 2016, 34(3): 153-186.
- [24] Koyama M, Tasan C C, Akiyama E, et al. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel[J]. *ACTA Materialia*, 2014, 70: 174-187.
- [25] Song J, Curtin W A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(2): 145-151.
- [26] Momotani Y, Shibata A, Terada D, et al. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(5): 3371-3379.
- [27] Rehr J, Mraczek K, Pichler A, et al. Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/ UHSS grades at high- and low strain rate tests[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 590: 360-367.
- [28] 黄平, 周本金, 陈端杰. 电镀过程中氢脆的控制[J]. *电镀与环保*, 2003, 23(1): 10-11.
- [29] Sunil B, Rajanna S. Evaluation of mechanical properties of ferrite-martensite DP steels produced through intermediate quenching technique[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(8): 1461.
- [30] Hu C C, Tsay C H, Bai A. Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(7): 907-918.
- [31] 朱立群. 评高强度钢电镀锌基合金的低氢脆性[J]. *材料保护*, 1991, 24(1): 4-7, 3.
- [32] 刘玉, 李焰, 李强. 阴极极化对 X80 管线钢在模拟深海条件下氢脆敏感性的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49(9): 1089-1097.
- [33] 周华生, 曹燕, 章小峰, 等. 多尺度实验测试评价高强钢氢脆的研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(10): 22110194.
- [34] 孙小炎. 螺栓氢脆问题研究[J]. *航天标准化*, 2007(2): 1-9.
- [35] 杨智清, 曹玲玲. 高强度紧固件电镀中的氢脆问题分析[J]. *汽车工程师*, 2018(10): 55-57.
- [36] 刘晨洋, 任英, 任强, 等. 电流密度对 DH980 高强钢氢扩散及氢脆行为的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2023, 35(11): 1394-1401.
- [37] 张璞. 浅谈氢脆与镀前消除应力和镀后除氢处理[J]. *电镀与环保*, 2005, 25(6): 11-12.
- [38] Robertson I M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, 68(6): 671-692.
- [39] 杨志业, 王进军, 胡遐林, 等. 槽液成分对碱性镀锌镍氢脆性能的影响研究[J]. *材料保护*, 2022, 55(10): 143-146.
- [40] 李博, 赵金航, 肖细军. 电镀锌-镍合金替代镀镉、镀镉-钛工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(3): 43-46.
- [41] 郭强, 白鹏英, 孟庆保, 等. 电镀锌镍合金与热渗锌涂层热带海洋大气环境腐蚀规律对比分析[J]. *装备环境工程*, 2023, 20(7): 127-134.
- [42] 日野実, 向井駿介, 島田丈寛, 等. 硫酸浴から各種亜鉛系めっきされた高強度鋼の水素脆性に及ぼすペーキングの効果[J]. *日本金属学会誌*, 2020, 84(3): 87-91.
- [43] 王荣, 王有智, 杨权刚. 应力环在氢脆控制试验中的应用[J]. *理化检验(物理分册)*, 2003, 39(12): 623-625.
- [44] 李金桂. 电镀氢脆故障及应对措施[J]. *材料保护*, 2006, 39(8): 51-53, 73.
- [45] 张昕, 孔德新, 刘宪伟. 对电镀中氢脆现象的研究与探讨[J]. *价值工程*, 2015, 34(25): 90-91.
- [46] 李博. 控制超高强度钢零件电镀渗氢, 预防氢脆发生的方法[J]. *新技术新工艺*, 2015(9): 100-102.
- [47] Aiello F, Beghini M, Belardini C M, et al. Proposal of a hydrogen embrittlement index for a martensitic advanced high-strength steel[J]. *Corrosion Science*, 2023, 222: 111357.
- [48] 日野実, 土居悠帆, 桑野亮一, 等. 無電解 Ni-P めっきによる高強度鋼の水素脆性に及ぼす P 含有量の影響[J]. *日本金属学会誌*, 2020, 81(3): 80-86.
- [49] 大村朋彦. めっきや腐食生成物による水素侵入抑制作用とその機構[J]. *表面技術*, 2020, 71(5): 24-30.