

高强度钢的 Zn-Ti 合金新镀层

北京航空航天大学 章葆澄 朱立群

本文研究了一种 Zn-Ti 合金新镀层,经盐水浸泡、中性盐雾和大气暴露试验结果证明,其耐蚀性明显超过镀 Zn 层,并与镀 Cd 层相近。用缺口持久拉伸试验检验氢脆性,拉伸持续时间超过 200h,达到原航空部部颁标准 (HB5067-85)。该镀层适用于高强度钢防护。

关键词: 高强度钢, 合金镀层, 耐蚀性, 氢脆性

A New Zn-Ti Alloys Coating of High-Strength Steel

Zhang Baocheng Zhu Liquan

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics)

A new Zn-Ti alloys coating was obtained. The data from salt solution immersion, neutral salt spray test and outdoor exposure test are reported. The results show that the corrosion resistance of the coating is evidently superior to that of Zn coating and has only slight differences with that of cd coating. Under the condition of 75% σ_{HT} , notched bars can endure for over 200h before fracture. The standard of hydrogen brittleness was satisfied. The new coating is applicable to the protection of high-strength steel.

Keywords: High-strength steel, alloys coating, corrosion resistance, hydrogen brittleness.

一、前言

在航空航天飞行器中,大量采用高强度钢作为结构材料以承受作用力,但这种材料容易吸氢,在一定腐蚀环境和受力条件下会发生氢脆,导致材料早期断裂,因此,在实际应用中,一些高强度钢零件需要进行电镀防止腐蚀,早先,主要是采用氰化镀铜,然后在 200℃ 下进行去氢处理。为了进一步提高镀层的耐蚀性和降低氢脆性,在 60 年代就有研究者提出在铜或锌镀层中加入少量钛的设想。后来铜-钛合金电镀果然在工业上得到应用,如美国波音及洛克希德航空公司都采用了氰化电镀铜-钛合金工艺,镀层含钛量为 0.1~0.7%,并且制定了工艺标准^[1]。我国于 70 年代后也有一些航空工厂采用了氰化或无氰电镀铜-钛合金工艺。但是金属铜和氰化物都是有害物质,严重污染环境和毒害人体,当前世界各国都在严格控制工业中铜的排放量,我国各工业部门也在严格限制电镀工艺的使用。

为了取代电镀工艺,近年民航北京维修基地与我校合作研究了无氰、无公害的锌钛合金电镀新工艺。镀层含钛量为 0.1~0.4%,经低铬钝化处理后呈光亮彩虹色外观,具有优良的耐蚀性和低氢脆性,适用于高强度钢。

二、镀液成分及工艺条件

在北京维修基地配制了 170 l 镀液进行中试生产,经一段时间观察,镀液澄清、水解产物很少,比较稳定。

镀液成分及工艺条件如下:

氢氧化钠 (NaOH)	120~150g/l
氧化锌 (ZnO)	12~15g/l
海绵钛 (以 TiO_2 形式加入)	3~5g/l
辅助络合剂 (EG)	50~60g/l
光亮剂 1	0.5g/l
光亮剂 2	10~12ml/l
电流密度 (D_k)	0.8~3A/dm ²
电流效率	75~80%
阳极材料	锌板 (电镀级)
阴阳极面积比	$S_{\text{阴}}:S_{\text{阳}}=1:2\sim3$
温度	室温

三、镀层的含钛量及组织状态

镀层的含钛量及组织状态决定于镀液成分和工艺条件。电流密度较低时,镀层中含钛量较低,当电流密度加大至 1A/dm² 时,钛含量有明显增加 (见表 1),但并非随电流密度的上升成比例的增多,在生产使用电流密度范围内,镀层中含钛量可达 0.3~0.4%。

钛在镀层中的存在形式用 X 射线衍射仪进行了分析,其结果见图 1 和表 2。衍射图中几个强峰的位置,即表达有单体锌,也包含有锌钛化合物的存在,由于钛的含量低,强度 (I) 较弱,很可能显示了强者。但几个明

显的弱峰值显示了有钛及其化合物：如 Zn_2Ti 、 $Zn_{15}Ti$ 、 $Zn_{12}Ti$ 、 Zn_2TiO_4 、 Zn_2TiO_3 等。总之，X 衍射分析证明了镀层中含有钛，而且以不同的组成形式存在于合金镀层中。

表 1 电流密度对镀层钛含量的影响

D_k (A/dm ²)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
含 Ti 量 (%)	0.12	0.33	0.34	0.39	0.36	0.42

表 2 锌-钛合金镀层衍射结果
(试样基体为铜)

2θ	成分
29.3°	Zn_2TiO_4
32.4°	$ZnTiO_3$
35.2°	Ti、 Zn_2Ti 、 Zn_2TiO_4 、 $ZnTiO_3$
39.2°	Zn、 Zn_2Ti
41.4°	Zn_2Ti 、 $Zn_{15}Ti$
42.1°	Zn_2Ti
43.4°	Zn、Cu
44.5°	Zn_2Ti 、 $Zn_{15}Ti$
50.6°	$Zn_{15}Ti$ 、Cu
70.8°	Zn、Ti、 $Zn_{15}Ti$ 、 $Zn_{12}Ti$
74.3°	Ti、 Zn_2Ti 、 $Zn_{15}Ti$ 、Cu

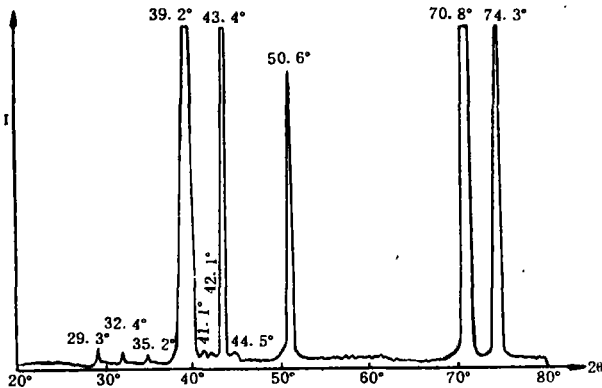


图 1 锌-钛合金镀层衍射谱

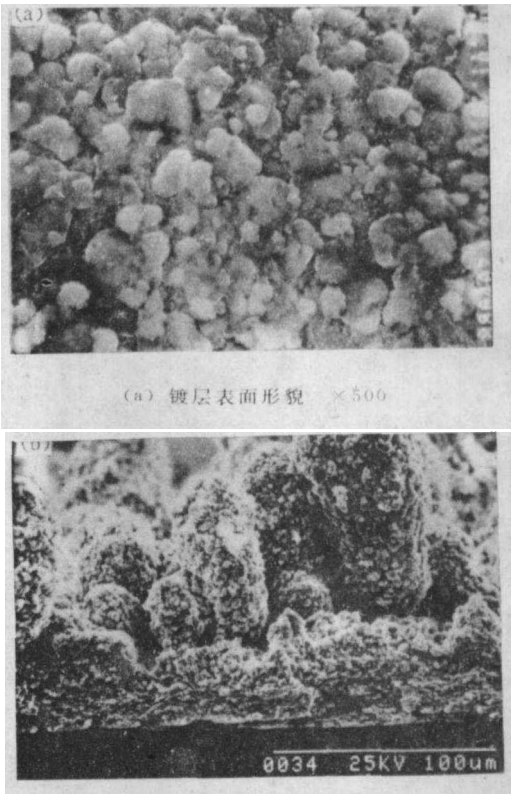
对镀层表面和断口用扫描电镜观察了结晶状态，可以看出镀层呈均匀的块状组织，晶粒较大、结构比较松散，显现出低氢脆性镀层组织的特点（见图 2）^[1]。

四、镀层的耐蚀性能

对锌-钛合金镀层的耐蚀性，在试验条件下进行了盐水浸泡试验和中性盐雾试验；在海南湿热地区进行了一年天然暴晒试验。

1. 静态盐水浸泡试验

采用 5% NaCl 溶液为腐蚀介质，锌-钛试样是在三种电流密度下镀取的，用氯化钾型镀锌试样做对比，镀层均进行低铬钝化处理，在室温下静态浸泡。从试验结果（见表 3）看出，镀锌试片首先出现腐蚀斑点，说明镀层受到腐蚀。所有锌-钛合金镀层试片出现腐蚀斑点的时间均比镀锌层长得多，说明耐蚀性优于锌层。



(a) 镀层表面形貌 ×500
(b) 镀层断口形貌 ×3000
图 2 镀层组织状态

表 3 盐水浸泡实验结果

镀层种类	D_k (A/dm ²)	厚度 (μ)	出现白色腐蚀时间 (h)
Zn	1.5 (共 3 片)	11~12	144~192
Zn-Ti	0.5、1.0、 1.5 (各 3 片)	9~11	312~360

2. 中性盐雾试验 (按 GB6458-86)

采用 5% NaCl 为腐蚀介质，温度为 $35 \pm 1^\circ C$ ，连续喷雾。试样上出现白锈点说明镀层开始腐蚀，出现红锈点是钢铁基体出现腐蚀。喷雾持续进行了 720h，凡未出现红锈点的就记录为大于 720h（见表 4）。从试样出现白锈和红锈的时间可以看出，各电流密度下的锌-钛合金镀层出现腐蚀的时间均长于锌层，可见其耐蚀性优于锌层。

3. 湿热地区大气暴露试验

将锌、锌-钛、镉、镉-钛四种镀层各 5 个试样在海南大气暴露场进行了暴露试验，一年（1991 年 8 月 15 日至 1992 年 8 月 15 日）中共观察记录了 5 次（检验周期为 1、2、3、6、12 个月），试样评级（评级标准由海南暴晒

场提供)及结果(见表5)如下:

- 光泽: 3级-良好, 80%以上面积有原光泽
2级-微暗, 80~20%面积有原光泽
1级-深暗, 20%以下面积有原光泽
- 腐蚀: 8级-表面无变化, 光泽良好
7级-轻微腐蚀, 小于10%面积腐蚀点
6级-明显腐蚀, 小于30%面积腐蚀点
5级-严重腐蚀, 大于30%面积腐蚀点
- 钝化膜变色: 3级-轻微退色, 20%
2级-明显退色, 50%
1级-严重退色, 大于50%

表4 中性盐雾试验结果

镀层种类	D_k (A/dm ²)	镀层厚度 (μ)	出现白锈 (h)	出现红锈 (h)
Zn (3片)	1.0	7.5~9.5	216~240	480~504
Zn-Ti (各 电流密 度3片)	0.5	7~8	240~336	600、>720
	1.0	6~9	288	600、>720
	1.5	8~11	288	672、>720
	2.0	7~9	288	>720
	2.5	6.5~9.5	288~312	>720
	3.0	7.5~8.5	312~360	600、>720

表5 锌-钛合金镀层大气暴露结果

项 目	Zn-Ti	Zn	Cd	Cd-Ti
光泽评级	3、3、 3、3、3	3、3、 3、2、2	3、3、 2、1、1	3、3、 2、1、1
腐蚀评级	8、8、 8、7、6	8、8、 6、5、5	8、8、 8、7、7	8、8、 7、7、7
	平均7.4	平均6.4	平均7.6	平均7.4
钝化膜 评级	3、3、3	3、3、2、2	3、2、1、1	3、2、2、1

从试验记录看出, 锌-钛镀层的光泽性最好, 钝化膜不易变色, 3个月后才出现轻微退色, 一年后仍能保持3级。耐蚀性也较好, 直到6个月开始在边沿出现小黑点(为7级), 一年后降为6级。镀锌层钝化膜的光泽2个月开始减退, 6个月后降为2级。锌层耐蚀性也较差, 3个月就出现腐蚀, 均布灰白色斑点(为6级), 半年后降至5级。镉与镉-钛镀层钝化膜的原始状态较差, 因此变色较快, 3个月已明显退色降至2级, 6个月至一年内为1级。但耐蚀性较好, 尤其是镉镀层, 经过一年暴露表面无明显腐蚀点, 镉-钛镀层在第12个月只出现了少量腐蚀黑斑。从以上四种镀层的腐蚀评级平均值(见表5)看出: 锌-钛合金镀层的耐蚀性(7.4)明显优于锌(6.4), 略低于镉(7.6)及镉-钛合金镀层(7.4), 这一结果与盐水浸泡和中性盐雾试验结果一致。

关于锌-钛合金镀层的耐蚀性国外资料略有报道, 如

资料[2]中指出: 在氰化物镀液中镀取的锌-钛合金(含Ti量为0.22%)试样, 经中性盐雾试验及热带海性气候条件下的腐蚀试验结果证明, 其防护能力优于镀锌, 有着与同样厚度镀层相近的耐蚀性。本试验结果与资料介绍相一致。但是对锌-钛合金镀层耐蚀机理的研究报道较少, 本文根据试验结果认为: 由于微量钛的存在形成了含钛化合物, 弥散分布在镀层中, 改变了镀层的晶体结构及电化学性质, 增加了抵抗Cl⁻的侵蚀作用, 提高了在海洋性环境中的耐蚀能力。同时也改变了在环境中存在的氢、氧、硫等腐蚀因素在镀层金属上的氧化还原电位, 从而提高了镀层的稳定性。

五、镀层的氢脆性能

镀层的氢脆性能是高强度钢防护层的一项重要指标, 本试验采用缺口持久拉伸试验和渗氢电流曲线的测量结果来进行评定。

1. 缺口持久拉伸试验

常温缺口持久拉伸试验是当前用来评定高强度钢氢脆性能的标准方法。本试验按照原航空部部颁标准(HB5067-85)进行, 基体材料为高强度钢30CrMnSiNi2A($\sigma_b=1700\text{MPa}$), 试样加工及拉伸由维修基地中心试验室进行。试样镀后在200℃下除氢6h, 低铬钝化后进行拉伸, 加载应力为75% σ_{BH} , 持续200h后不断, 氢脆性能即为合格, 从试验结果(表6)看出: 在不同电流密度下得到的镀层均能达到标准, 满足对氢脆性能的要求。

表6 缺口持久拉伸试验结果

电镀条件	试样编号	$\sigma_{BH}\%$	持续时间(h)
$D_k=1.5\text{A/dm}^2$ $t=40\text{min}$	01、02、03	75	>218
	04、05、06	75	>218
$D_k=2\text{A/dm}^2$ $t=25\text{min}$	11、12、13	75	>216
	14、15、16	75	>216
	17、18、19	75	>216

2. 渗氢电流曲线测量

在电镀过程中渗入到基体材料的氢原子, 在施加一定电位下会转化为离子流, 用X-Y记录仪可以测出电流-时间曲线, 即渗氢电流曲线。由于镀液及工艺条件不同, 渗氢情况也不相同, 因此可以通过曲线形状分析渗氢规律。图3是镀液中含钛和不含钛的渗氢曲线, 曲线1为镀液中不含钛, 渗氢电流很快上升, 随时间增加(即镀层厚度增加)出现峰值后显著下降至平稳状态, 曲线包含着较大的积分面积, 说明在电镀过程中氢原子的渗入量多, 离子化电量。曲线2为镀液中加入了钛, 所包含的积分面积远小于前者, 这是由于钛的沉积形成了合金镀层, 改变了氢原子的渗入行为, 使渗氢量减少。说明镀层的含氢量受镀层成分及组织结构的影响。

锌-钛合金镀层为什么有低氢脆性, 可以从两方面进

行分析:

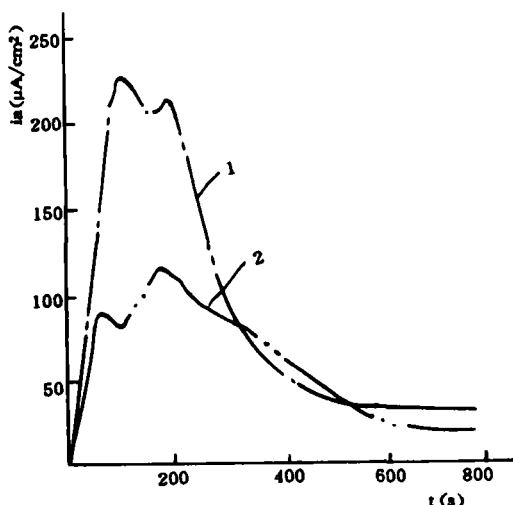
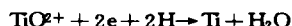
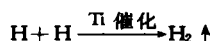


图3 渗氢电流-时间曲线
1-镀液中不含钛
2-镀液中含钛

第一, 钛的沉积可以减少向基体材料内部渗入的氢原子。从钛沉积的反应方程式看出:



钛离子在阴极还原时消耗氢原子, 因而减少了基体材料的渗氢量。另外, 沉积的钛与氢有较强的亲合力, 可以将氢原子束缚在镀层中, 限制了氢向基体内部扩散。同时初生的钛对氢原子的复合反应有催化作用:



这就加速了形成氢气的反应过程, 减少了吸附在金属表面的氢原子浓度, 所以镀层中含氢量减少了。

第二, 锌-钛合金镀层的结构有利于氢原子的排除。氢的排除速度与氢原子的扩散行径有关, 因此与镀层的组织结构有密切联系。从试验中看到, 锌-钛合金镀层的晶粒粗大, 组织比较疏松, 会减小氢的扩散阻力, 增加运动速度。所以不仅在电镀过程中的渗氢量小, 除氢时氢原子也能很快排除。这种镀层结构的特点与低氢脆性镉钛合金镀层相同。另外, 氢的排除速度也与镀层含钛量有关。资料[2]中介绍: 在氰化镀液中得到的锌钛镀层, 含钛为0.19%, 200℃保温16h, 可将大量氢除去, 但不能完全消除。若含钛0.5%, 保温6h就可以将氢完全消除。若不含钛, 即使保温100h也不能完全消除材料中的氢。在本试验中也发现, 当光亮剂添加过多时, 钛的析出受到抑制, 镀层含钛量很低时, 镀层的低氢脆性和耐蚀性明显下降。

六、结 论

1. 本课题研究的适用于高强度钢的碱性无氰无公害锌-钛合金镀层具有良好的耐蚀性, 明显优于锌镀层,

与镉镀层相近。

2. 锌-钛镀层的氢脆性达到并超过了部颁标准。有很少沉淀, 没有明显水解。

3. 镀液比较稳定, 镀液配制一年后, 溶液澄清, 但这一新工艺仍有待继续中试和试生产。

参考文献

1. 秦月文等,《航空材料》, 1980, No. 3, P12
2. 宋名泰,《电镀精饰》, 1984, No. 1, P44
3. 昭 57-33349
4. 昭 57-33350
5. 昭 60-128283

(上接第34页)

列于表6。为判断测定值的准确度, 以化学标样的成分为标准, 用U表示, 光谱测定结果用 X_0 表示, 其数学关系式为:

$$|X_0 - U| < 1.96\text{Sr}$$

式中1.96为置信度是95%时的正态分布位数, Sr为室内标准偏差, 如果各测定值符合 $|X_0 - U| < 1.96\text{Sr}$ 关系时, 其准确度是满意的。为此对Mg、Fe、Pb、Sn各测定值进行了考察, 认为各元素的准确度是满意的(见表7)。其准确度: Mg $\pm 4.4\%$, Fe $\pm 7.4\%$, Pb $\pm 2.7\%$, Sn $\pm 3.1\%$ (见表6), 现已用于生产分析。

表7 准确度计算情况

元素	准确度计算数据 $ X_0 - U < 1.96\text{Sr}$	准确度情况
Mg	$ 0.048 - 0.046 = 0.002$ $1.96 \times 0.0077 = 0.015$ $\therefore 0.002 < 0.015$	满意
Fe	$ 0.073 - 0.068 = 0.005$ $1.96 \times 0.0094 = 0.018$ $\therefore 0.005 < 0.018$	满意
Pb	$ 0.0038 - 0.0037 = 0.0001$ $1.96 \times 0.00047 = 0.0009$ $\therefore 0.0001 < 0.0009$	满意
Sn	$ 0.0033 - 0.0032 = 0.0001$ $1.96 \times 0.00057 = 0.0011$ $\therefore 0.0001 < 0.0011$	满意

参考文献(略)