



30CrMnSiA 镀锌掉膜的原因与固膜对策

中国三江航天集团江北机械厂 肖志红 陶元生 曾红姣
中南工业大学 李宗勇 韩庆波

文摘 针对生产中 30CrMnSiA 镀锌掉膜的现象,对影响 30CrMnSiA 表面镀锌掉膜的因素及固膜对策进行了研究。结合生产实际,提出了一系列切实可行的固膜措施,达到理想的固膜效果。

主题词 30CrMnSiA 镀锌 掉膜 固膜

1 引言

20 世纪 70 年代氯化钾(钠)镀锌工艺在我国问世,由于电镀成本低,镀液成分简单,沉积速度快,深镀能力强,镀层光亮,且具有一定的装饰性和电化学防护作用,抗蚀性能优良,因而在机械、电子、仪表、轻工及航空、航天业被广泛运用。

我厂需镀锌的零部件材料为 30CrMnSiA,在一段时间内,出现镀锌后掉膜现象,零件返修率达到 50%。不仅造成大量人力、物力、财力的浪费,更重要的是影响产品的质量和整体生产交付进度。为了解决 30CrMnSiA 镀锌掉膜的问题,我们对 30CrMnSiA 镀锌的工艺和生产过程进行了研究,摸索出 30CrMnSiA 镀锌掉膜的固膜对策,使一次交检合格率达到 99.5%,镀层的外观质量和耐蚀性能均符合 QJ481 标准。

2 影响镀锌掉膜的因素

镀锌工艺对镀锌层的质量具有至关重要的影响,镀锌工艺流程是否完善和每一道工序的严格执行与否都与产品质量紧密相关。

2.1 前处理的影响

基体金属的表面状态对电流分布有重大影响,对于不干净的电极表面(如有氧化物、锈蚀、

油渍或污物等),即使在最有利的电化学与几何条件下,金属的沉积也是不均匀的,而且结合力会显著降低。

30CrMnSiA 经机械加工和热处理后,零件表面的氧化、锈蚀、油渍和污物严重,若不很好地进行前处理,将会阻碍电解液与金属基体充分接触,不可能发生正常的电化学反应。因此,如果零件表面的油、锈、氧化物及污染物等去除不净,就会导致在该处漏镀或即使形成镀层,其结合力也弱,还会导致黑斑等一系列弊病。

2.2 产品清洗的影响

2.2.1 酸洗

首先,酸洗槽中的盐酸浓度应适当,浓度最佳范围为 15%~20%。盐酸的去锈能力,几乎与其浓度成正比,足够浓度的盐酸是保证酸洗质量的前提,若盐酸浓度太低,难以除尽氧化皮。在酸洗的过程中,酸液与钢件不断发生化学反应致使盐酸的浓度不断降低,当其浓度低于 15%时,要及时更换或补加。

其次,酸洗槽中的盐酸应“纯净”。当产品清洗时,油脂等污渍粘附于基体表面,就很容易带入镀锌的生产过程中。

2.2.2 工序间的清洗

各工序间的清洗是不可轻视的重要环节,要保证零件清洗的质量。否则,各种杂质粘附于基

体或镀层表面,将导致钝化膜层与基体结合力差。

2.3 镀层有机物的影响

由于添加剂的分解和油脂带入的积累,镀液中光亮剂多,镀层中夹杂有机物也多,在受热或保管过程中,不稳定的有机物会发生分解,从而破坏了钝化膜的完整性,导致钝化膜与镀层的结合力差,造成钝化膜的脱落和褪色。添加剂在使用过程中会产生分解产物,而导致镀层发脆发暗,某些情况下还会造成镀层起泡或结合不良。

由于所用的添加剂成分含有苯环、羰基或双键等有机物,通过化验分析其含量比较困难,一般只能凭经验、产量,或通过赫尔槽试验来控制补加量。所以,必须适时合理添加光亮剂。

2.4 工艺操作控制的影响

2.4.1 电流密度

镀锌有一个获得良好镀层的电流密度范围,当电流密度低于下限时,基体沉积不上镀层或沉积不上符合要求的镀层;当电流密度大于上限时,镀层就被烧黑或烧焦。在镀锌生产中,为了提高生产效率,缩短电镀时间,使用大电流密度生产,镀层内的有机杂质会随电流密度的增加而增多。当电流密度达到其允许的上限值时,镀层虽然没有烧焦,镀层尖角(凸处)也已经超过电流密度的上限值,所以在钝化后,钝化膜发雾,容易脱落。

2.4.2 镀锌层的孔隙

镀锌件经钝化后,钝化膜表面很漂亮,但在存放过程中,残留在锌层孔隙中的酸、碱等物质吸潮,由孔内向孔外扩散,致使钝化膜腐蚀变色、脱落。

2.5 工艺流程的影响

2.5.1 氢脆

30CrMnSiA 以其自身的优点广泛用于航天产品,它是典型的低合金,高强度钢,其含碳量较高,合金元素较多。

30CrMnSiA 对氢脆十分敏感,在阴极电解除油、酸洗和电镀过程中都可能在镀层和基体金属的晶格中渗氢,而产生氢脆,对航天飞行安全

形成威胁。所以在 30CrMnSiA 镀锌之后应及时进行有效的除氢处理。

2.5.2 稀碱水的清洗

工件从镀槽取出后应仔细清洗干净,有条件用热水洗最好。在镀锌之后,还需 45~55℃ 的稀碱水清洗,以清洗掉吸附于锌层表面的有机物。

2.5.3 除氢后、钝化前的处理

增加镀锌钝化前、除氢之后的活化、浸亮处理,一方面能进一步彻底清洗掉镀锌件表面上残留的有机物杂质;另一方面又能溶解掉镀锌层表面的微观凸起物,增强镀锌件表面的光泽性,降低镀锌件表面粗糙度,为提高钝化膜的结合力打下良好的基础;同时又可防止镀锌件上的有机杂质带进钝化液,污染并削弱钝化液的作用。

2.6 钝化

随着生产技术的不断进步,镀锌的彩色钝化已由传统的高铬钝化发展到今天的低铬钝化和超低铬钝化。镀锌层在低铬酸溶液中钝化,不仅由于化学作用产生一层光亮彩虹色钝化膜,而且这层钝化膜将提高镀锌层的抗蚀防护性能。

钝化液本身所含硝酸起化学抛光作用,但同时又加速膜层的溶解,破坏锌层与钝化液接触界面的平衡,降低膜层与镀锌层的结合力。硫酸主要起成膜作用,可使膜溶解速度减慢,若硫酸含量太低,钝化膜色泽淡且易掉膜。将镀件从钝化液中取出,在空气中搁置几秒至十几秒,有利于钝化膜的生成。若在空气中搁置时间太长,容易造成钝化膜老化而脱落。

钝化液随着使用时间的延长,钝化液的使用性能将逐渐下降。因而需要及时更换或补充新液以提高钝化液浓度。

3 固膜措施

3.1 加强零件镀锌前的处理

3.1.1 去掉零件表面的氧化皮、锈蚀

氯化钾(钠)镀锌对零件镀前处理的要求非常严格,在镀锌之前,对于表面氧化皮、锈蚀严

重的零件, 应进行吹砂, 提高零件表面的粗糙度, 以提高镀层的附着力。

3.1.2 去掉零件表面的油脂污渍

先用有机溶剂 (SH0114-92 航空洗涤汽油) 除油, 而后采用电化学除油进行补充除油处理。除油后的工件, 不应有油脂、乳油液等物, 其表面应能被水完全润湿, 若除油效果差时, 应延长除油时间和分析电化学除油槽各成分的含量是否在工艺规定的范围之内。

3.2 保证产品清洗干净

3.2.1 加强各工序间的清洗

电化学除油之后的热水洗温度不要低于 60℃, 洗去化学除油后工件表面粘附的污物, 使工件表面清洁。如果水温度较低, 将影响除油效果。另外, 水温高碱溶解度大, 洗去性较好。电化学除油效果, 在热水洗之后的冷水洗工步将得到验证。如果工件表面除油彻底, 其表面亲水性好, 能均匀地挂上一层水膜。否则, 还要再次进行电化学除油, 直至除尽为止。

3.2.2 严格控制酸洗槽盐酸的浓度

为了消除或降低氢脆, 在镀锌之前的酸洗时, 酸液浓度不能太高, 应稀释为 15%~20%, 酸洗时间不超过 0.5min。酸洗后的工件, 不应有肉眼可见的氧化物、锈及过腐现象, 其表面颜色应均匀。

3.3 减少镀层有机物夹杂

光亮剂的添加原则是少加、勤加。若镀液中光亮剂分解, 可用活性碳处理或加入双氧水以及电解处理。

武汉材料保护研究所电镀技术生产力促进中心研制的新一代氯化锌光亮剂 ZB-300A、ZB-300B 以卤代芳香醛为主光亮剂, 不含萘磺酸盐类化合物, 可以在 10~40℃ 的温度下, 在 0.1~0.4A/dm² 的电流密度范围内, 得到全光亮的镀层。镀液的电流效率在 95% 以上, 具有较好的深镀能力, 该光亮剂得到的镀层中没有夹杂物。

3.4 工艺操作的严格控制

3.4.1 控制电流密度在工艺范围内

电流密度的大小, 应根据阴阳极面积之比以及槽液温度高低来选择, 不能盲目追求生产效率, 而忽视电镀质量。

3.4.2 提高镀锌层厚度, 降低镀层孔隙率

一般规定镀锌厚度为 4μm, 膜层厚度过低, 在经过活化后, 导致膜层的不断消耗, 而导致镀层孔隙率增大。所以必须严格控制镀锌工艺条件, 获得较致密的镀层, 也可采用加厚镀层, 减少锌层的孔隙, 从而满足质量要求。

3.5 完善工艺流程, 增强镀后处理

生产初期的镀锌工艺流程示意图见图 1, 完善后镀锌工艺流程的示意图见图 2。

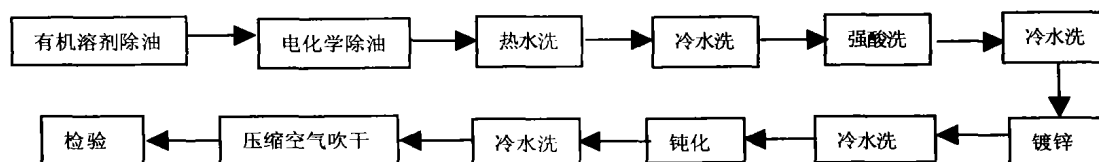


图 1 生产初期的镀锌工艺流程示意图

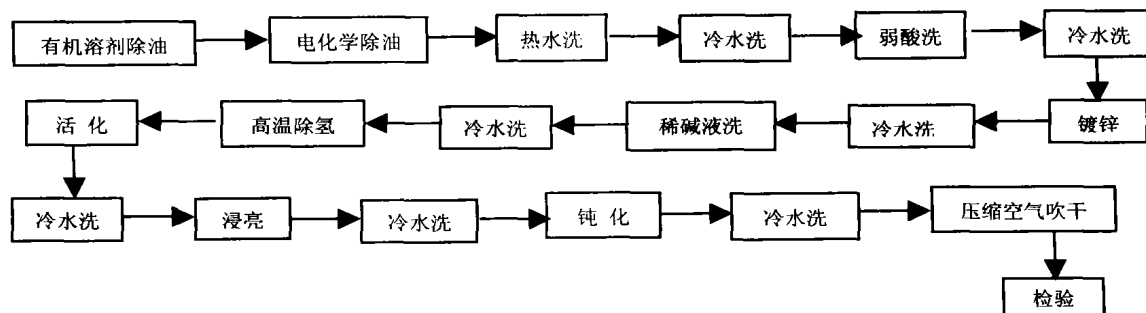


图 2 完善后的镀锌工艺流程示意图

3.5.1 增加稀碱水清洗,以清洗掉吸附于锌层表面的有机物。稀碱水清洗工艺参数见表 1。

表 1 稀碱水清洗工艺参数

NaOH/(g · L ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ /(g · L ⁻¹)	温度/℃	时间/s
2.5~3.5	1~2.5	45~55	30~60

3.5.2 增加除氢

为消除或减小因氢脆产生的不良影响,必须在镀锌后 4h 内开始进行高温除氢处理。氢从基体中逸出与烘烤温度和除氢时间有关,30CrMnSiA 高温除氢的工艺参数见表 2。

表 2 高温除氢的工艺参数

除氢温度/℃	经高温淬火后的 零件除氢时间/h	未经高温淬火的 零件除氢时间/h
190~210	≥2	8

除氢时间以温度升到 190℃时开始计时,除氢前镀件必须彻底清洗干净。对于不合格的镀锌产品,则需经过退锌和高温除氢后,方可再进行镀锌处理,为了保证零件的精密度,防止过腐蚀的发生,每个镀锌零件总共返工次数不超过 3 次。

3.5.3 增加钝化之前的活化

由于高温除氢后,镀层表面已产生薄薄一层不牢固的钝化膜。除氢后如果直接进行彩色钝化,钝化膜黑暗,没有光亮和彩膜,耐蚀性大大

降低,且容易掉膜。所以,在钝化之前,必须进行活化处理,活化工艺参数见表 3。

表 3 活化工艺参数

H ₂ SO ₄ /(g · L ⁻¹)	温度/℃	时间/s
10~30	室温	5~20

经过硫酸活化后,能溶解表面的钝化膜层,使表面活性增大。活化时间不宜过长,否则,容易溶解到镀锌层。

3.5.4 增加浸亮

在活化之后进行浸亮处理,工艺参数见表 4。经过浸亮后,膜层光亮,外观漂亮,且利于形成良好的钝化膜。

表 4 浸亮工艺参数

HNO ₃ /(g · L ⁻¹)	温度/℃	时间/s
10~30	室温	5~20

3.6 钝化

3.6.1 将硝酸含量降低到某一浓度,同时提高硫酸浓度来获得较厚的钝化膜。钝化液温度应控制在不超过 40℃。

3.6.2 严格控制钝化时间及钝化后搁置时间,钝化时间控制在 15s 左右,钝化后搁置时间控制在 5s 左右。

3.6.3 采用低铬酸钝化,其配方及工艺参数见表 5。

表 5 低铬酸钝化配方及工艺参数

CrO ₃ /(g · L ⁻¹)	HNO ₃ /(ml · L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ /(ml · L ⁻¹)	Zn /(g · L ⁻¹)	Hac /(ml · L ⁻¹)	温度 /℃	时间 /s	pH	钝化方式
5~7	4~6	0.5~0.7	0.1~0.2	3~8	5~40	10~20	1.5~2.0	手工晃动

配置镀液用水应是去离子水或蒸馏水,钝化液配好后,最好经过过滤后使用。钝化时表面一出现现金黄色即可,不可将色泽钝化得过深。使用一段时间后,若觉得钝化时间太长,可补充铬酐 0.5~1g/L,光泽度差时可适量补充硝酸。补加后效果仍差时,则可弃之另配新液。

4 结束语

前处理不良、镀层有机物夹杂、产品清洗不干净、未进行除氢处理、活化处理和浸亮处理、钝化液质量差及它们之间的协同效应是影响
(下转第 41 页)

从 DTA 分析曲线得出 T_m 为 1041.23°C 。

3.3 经分析该批次 1Cr18Ni9Ti 和 GH3030 材料的化学成分满足相应的技术条件要求

3.4 钎焊温度、保温时间及钎焊间隙对薄壁零件的钎透率和熔蚀性的影响

a. 钎焊间隙对钎透率的影响 (温度为 1050°C , 保温 40s), 见表 2。

表 2 钎焊间隙对钎透率的影响

零件 1、2 钎焊间隙/ μm	20	13	60	75
钎透率/%	72	34	76	58

b. 钎焊温度对钎透率和熔蚀性的影响 (钎焊间隙为 $35\mu\text{m}$, 保温时间 40s), 见表 3。

表 3 钎焊温度对钎透率和熔蚀性的影响

钎焊温度/ $^\circ\text{C}$	1020	1050	1070	1100	1120
钎透率/%	63	95	95	97	97
熔蚀性/ μm	5	10	23	28	41

根据这些试验, 确定了最佳的钎焊工艺参数: 真空钎焊炉型号为 HR-26 \times 36, 真空度为

$1\times 10^{-4}\text{mmHg}$, 温度为 800°C 以上时, 升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。零件 2 与零件 1 的间隙为 $25\sim 55\mu\text{m}$, 温度达到 $1045\pm 5^\circ\text{C}$ 后, 保温 40s。在这一参数范围内进行钎焊, 钎透率达到 95% 以上, 熔蚀率 $10\mu\text{m}$ 以下, 无钎料漫入薄壁管形零件的内孔, 4MPa 气密试验全部合格, 同时发现, 当温度超过 1100°C 以后, 钎料漫入薄壁管的内孔。

4 结论

通过改变钎焊间隙及调整钎焊规范, 解决了该钎焊零件钎透率不合格问题, 并将其改进纳入相应的设计文件和工艺文件中, 确保产品质量符合要求。

参考文献

- 1 (联邦德国) E. 罗格夏特, (中国) 庄鸿寿. 高温钎焊. 国防工业出版社, 1989, 4
- 2 上海交大. 金相分析. 国防工业出版社, 1979
- 3 美国焊接学会. 焊接手册第二卷焊接方法, 1978, 第 7 版
- 4 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册. 机械工业出版社, 1998, 11

(上接第 38 页)

30CrMnSiA 镀锌掉膜的主要因素。增加镀锌后除氢有利于提高 30CrMnSiA 制品的使用寿命, 防止因氢脆引起的镀层起泡和脱落; 增加镀锌后活化、浸亮工步有利于提高钝化膜的外观和质量, 能为形成结合力良好的钝化膜打下基础; 低铬钝化液中的硝酸含量会影响钝化膜的结合力, 降低钝化液中的硝酸含量至一定的浓度能大幅度提高钝化膜的结合力。钝化膜性能检测达到 QJ452 标准, 一次交检合格率 99.5%, 确保了零

部件表面处理的生产进度。

参考文献

- 1 熊刚, 蔡群英, 胡霞林, 陈忠意. 新型氯化钾镀锌光亮剂的研制. 材料保护, 2001, 34(12): 30
- 2 胡传祈等. 表面处理技术手册. 北京工业大学出版社, 1997
- 3 Gaedel TE. J. Electrochemical Soc, 1989, 132
- 4 张全, 鄂加强, 时章明, 等. 船舶用碳钢表面镀锌及其耐蚀性. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(6): 340