

65Mn 高弹性垫片的机械镀锌研究

刘允棠¹, 刘银庭², 王胜民³

(1.广东兴发铝业有限公司, 广东 佛山 528137; 2.佛山市嘉荣智能机械有限公司, 广东 佛山 528137;
3.昆明理工大学, 昆明 650093)

摘要:目的 克服 65Mn 高弹性垫片电镀锌产生的氢脆问题。方法 采用机械镀锌方法在 65Mn 高弹性垫片表面制备了镀锌层, 采用目测法观察镀层的外观及镀层完整情况, 采用硫酸铜试验分析镀层厚度的均匀性, 采用划格试验法测试镀层的结合强度, 采用铁试剂方法检测镀层的孔隙率, 通过预紧固检测分析了镀液 pH 值对镀后垫片氢脆的影响, 采用中性盐雾实验法检测了钝化对镀层耐蚀性能的影响。结果 制备的机械镀锌层表面平滑, 覆盖完整, 无起皮、漏镀等缺陷。镀层呈灰亮色, 厚度均匀, 具有足够的致密度。当镀液环境的 pH 值较低时 (1~2 和 2~3), 施镀过程造成一定程度的氢脆隐患; 镀液环境的 pH 值为 3~4 时, 机械镀锌垫片不会发生裂纹或断裂。结论 施镀时, 镀液环境的 pH 值调整为 3~4, 或垫片在镀锌后装配前自然放置 1~2 周, 采用机械镀锌的方法可消除 65Mn 高弹性垫片镀锌过程中的氢脆现象。钝化处理可推迟或防止 65Mn 高弹性垫片机械镀锌层白锈的产生。

关键词: 弹性垫片; 机械镀锌; 机械镀; 65Mn; 氢脆; 镀锌

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0235-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.037

Mechanical Galvanizing of 65Mn High Elastic Washer

LIU Yun-tang¹, LIU Yin-ting², WANG Sheng-min³

(1.Guangdong Xingfa Aluminum Co., Ltd, Foshan 528137, China; 2.Foshan Garon Intelligent Machinery Co., Ltd, Foshan 528137, China; 3.Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT: To solve the problem of hydrogen embrittlement of 65Mn high elastic washer. In this paper, Zinc coating was prepared on the surface of 65Mn high elastic washer by mechanical plating. The appearance/integrity, bonding strength and porosity of the coating were characterized by visual inspection, grid test and ferroxy test respectively. The uniformity of the coating thickness was analyzed by copper sulfate test. The effect of pH value of the plating solution on the hydrogen embrittlement of the plated washer was analyzed by means of pre-fastening test and the effect of passivation on corrosion resistance of the coating was investigated by neutral salt spray test. The surface of the prepared zinc coating is smooth, the cover is complete, and there are no defects such as peeling, leakage, and so on. The coating is light grayish tone, the thickness of the coating is uniform, and the coating has enough density. When the pH value of the plating solution is lower (1~2 and 2~3), the hydrogen embrittlement was caused in plating process. When the pH value of the plating solution is 3~4, no cracks or cracks has been found. The passivated mechanical plated zinc coating of high elastic washer

收稿日期: 2017-04-04; 修订日期: 2017-05-24

Received: 2017-04-04; Revised: 2017-05-24

作者简介: 刘允棠 (1968—), 男, 硕士, 高工, 从事有色金属深加工的研究。

Biography: LIU Yun-tang (1968—), Male, Master, Senior engineer, research focus: deep processing of non-ferrous metals.

通讯作者: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要从事金属表面工程方向的研究。

Corresponding author: WANG Sheng-min (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface engineering.

shows good corrosion resistance after 96 h of NSS test. when the pH value of the plating solution could be set to 3~4, or the mechanically deposited washers could be natural aged at least for 1 to 2 weeks, using the method of mechanical plating can effectively eliminate hydrogen embrittlement of 65Mn high elastic pad plating process. Passivation treatment could delay or prevent the formation of white rust in the surface of mechanical zinc coating.

KEY WORDS: high elastic washer; mechanical galvanizing; mechanical plating; 65Mn; hydrogen embrittlement; galvanizing

65Mn 垫片为高弹性垫片,其性能要求高弹性、表面镀锌防护,后续处理工艺不能影响材质的初始弹性,尤其是施镀过程不能产生氢脆。而氢脆是电镀过程不可避免的现象^[1],即使后续延长除氢时间,仍难以保证产品性能的稳定性。机械镀锌是室温下在发生物理、化学吸附的同时,借助于冲击介质的机械载荷冲击,使金属锌粉在工件表面形成金属锌镀层的一种表面处理工艺^[2-5]。典型的机械镀锌工艺是将经过脱脂除油、除锈等预处理的工件加入到机械转动的镀筒内,然后向镀筒内加入水和玻璃珠冲击介质,旋转的镀筒产生一个具有碰撞和搓碾作用的流态环境。根据预定的镀层厚度计算并加入一定量的金属锌粉和化学添加剂,在机械冲击和液体介质的耦合作用下于工件表面形成镀层^[6]。机械镀锌的形层过程不依靠金属离子的还原沉积成层,不产生电解效应^[7],故施镀过程不产生电沉积析氢,适合于高弹性、高强度五金件的镀锌防腐。如何明奕采用机械镀锌技术在水泥射钉表面制备了镀锌层^[8],成功避免了射钉的电镀氢脆。丁金城在建筑用 8.8 级以上高强度螺栓表面处理时采用机械镀锌技术,避免了电镀锌的氢脆和热浸镀锌的退火软化^[9]。65Mn 垫片因尺寸较小,厚度较薄,弹性要求较高,故本文尝试在传统机械镀锌工艺的基础上设置不同前处理工序,调整并控制镀液环境,在垫片表面制备了机械镀锌层,并分析了镀层的物化性能。

1 试样制备及试验方法

1.1 试样制备

试样基材采用材质 65Mn 的圆垫片,外径尺寸为 12 mm,内径尺寸为 6 mm,厚度为 0.5 mm。每次施镀质量为 5 kg(约 16 500 个),待镀垫片表面积约 2.6 m²。

镀锌工艺流程:超声波清洗→漂洗→装料(水、工件)→调整 pH 值→建立基层(加入锌粉和无机锡盐→加入保持性活化剂→镀层增厚(循环 2 次加入锌粉和沉积性活化剂))→强化→卸料→分离→钝化。

通过向镀筒内添加无机酸来调整 pH 值,使镀液的环境呈酸性,目的是在施镀过程中控制镀液 pH 值处于一定范围,传统机械镀锌的 pH 值为 1~2。pH 值的高低可能会对镀后垫片发生氢脆隐患产生影响,故施镀过程设置 pH 值为 1~2、2~3、3~4 三个范围,分析 pH 值对镀后垫片氢脆的影响。

钝化采用低铬钝化,钝化液组成:5 g/L CrO₃, 12 mL/L H₂SO₄, 36 mL/L HNO₃, 5 g/L NaF。温度为室温,钝化时间为 8 s,干燥方式为沸水烫干。

机械镀锌装置选用昆明理工大学自主研发的 JDX50- I 型专用机械镀主机。镀层的预镀厚度为 15 μm。机械镀锌时,镀筒内金属锌粉、添加剂、水等物料的添加量及添加方法如表 1 所示。

表 1 垫片机械镀锌时镀筒的物料
Tab.1 Material adding in mechanical galvanizing of washer

物料名称	特性	作用	加入量	加入方法
水	自来水	镀液的水溶液组成	约 5 L	一次加入
磷酸	工业磷酸	调整镀液的 pH 为 1~2	约 100 mL	一次加入
		调整镀液的 pH 为 2~3	约 40 mL	
		调整镀液的 pH 为 3~4	约 20 mL	
锌粉	超细粉(其中 40% 粒径为 2~4 μm)	形成镀层的主要材料	273 g	建立基层时加入 60 g, 镀层增厚阶段分 2 次加入, 每次加入量约 105 g
锡盐	硫酸亚锡	携带沉积作用	15 g	配制成 100 mL 水溶液加入, 建立基层时加入 80 mL, 镀层增厚 结束加入剩余 20 mL
保持性活化剂	含有表面活性物质	控制镀液中锌粉的团聚	210 mL	建立基层后一次加入
沉积性活化剂	含 Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 等 无机盐	镀层增厚阶段控制 锌粉的吸附、沉积	190 mL	镀层增厚阶段分 2 次加入, 在每次加 入锌粉后加入, 每次加入量约 95 mL

1.2 试样检测方法

采用目测法观察镀层的外观及镀层完整情况。采用硫酸铜试验分析镀层厚度的均匀性，硫酸铜试验溶液的配制参照 GB/T 2972—2016。试验结束，以垫片表面开始出现均匀分布的红色铜点为依据判定镀层厚度均匀性。

采用划格试验法定性测试镀层的结合强度，观察、统计线格间隔离的镀层是否发生翘起或剥离。采用铁试剂方法检测镀层的孔隙率，试液配制和孔隙率的统计按标准 GB/T 17721—1999 执行。采用扭力扳手在同一载荷下反复装夹拆卸 50 次，观察垫片是否发生裂纹或断裂。分析镀液 pH 值、镀后试样自然放置时间对试样氢脆的影响。

采用中性盐雾实验法评判镀层钝化前后的耐腐蚀性能，操作及试样分析按标准 ASTM B-117 执行。实验设备为无锡伯乐达产的 YWX/Q-750 型盐雾腐蚀试验箱，盐溶液为 5%NaCl 溶液，沉积量为 1.8 mL/(80 cm²·h)，盐雾箱内恒温 35 ℃，连续喷雾 24 h 为一个周期。

2 结果与分析

2.1 机械镀锌过程观察

施镀过程中，镀桶内玻璃珠介质和水溶液能够完全覆盖垫片，垫片在镀筒内分散均匀，没有发现垫片长时间粘附在一起。取样观察垫片表面不存在表面发黑、发绿的氧化现象。建立基层后，垫片表面已经覆盖一层锌-锡层。镀层增厚阶段，锌粉在垫片表面的吸附、沉积正常。镀层增厚结束后，镀液内没有锌粉漂浮。

2.2 镀层外观质量

镀层表面平滑，覆盖完整，无锌瘤、起皮、漏镀等缺陷，呈金属锌的灰亮色，如图 1 所示。三个 pH 值范围镀液中获得的镀层外观没有明显的区别。硫酸铜实验浸渍 2 次后，任选 10 件垫片的表面均出现了分布均匀的红色斑点，说明镀层的厚度均匀。



图 1 机械镀锌垫片外观
Fig.1 Surface of the washer deposited by mechanical plating

2.3 镀层的结合强度及孔隙率

划格实验后，垫片表面镀层在小方格直边、十字交叉位置处均未发生片状翘起、剥离脱落，说明镀层的结合强度良好。镀液酸性强的情况下（pH 值小时）镀层也未发生翘起、剥落。

孔隙率实验得出镀层的孔隙率为零。机械镀锌层的结构为超细锌粉颗粒的堆积体，孔隙率为零说明垫片表面的机械镀锌层具有足够的致密度，以至于镀层内部锌粉颗粒之间不能形成连通空隙或空隙尺寸非常微细，氯离子难以穿透。

2.4 垫片的氢脆

任选 40 个垫片反复环装夹、拆卸 50 次，垫片发生裂纹或断裂的情况如表 2 所示。可以发现，pH 值为 1~2 和 2~3 时，镀层立即进行预紧固检测，垫片发生一定比例的裂纹或断裂；pH 值为 3~4 时，未发现预紧固过程的裂纹或断裂。这说明镀液环境的 pH 值较低时（如 1~2 和 2~3），施镀过程的酸洗环境仍造成一定程度的氢脆隐患，而 pH 值较高时（如 3~4），施镀过程的酸洗镀液环境不会造成垫片的析氢。镀锌垫片自然放置 7 d 后，试样的氢脆隐患显著降低或消除，但 pH 值为 1~2 的镀液环境获得的垫片仍存在断裂隐患；自然放置 15 d 后，试样的氢脆隐患则完全消除。

表 2 试样发生裂纹或断裂的情况
Tab.2 The crack or fracture of the specimen

pH	放置时间/d	试样个数	裂纹或断裂个数	失效率/%
1~2	0	40	3	7.5
	7	40	1	2.5
	15	40	0	0
2~3	0	40	1	2.5
	7	40	0	0
	15	40	0	0
3~4	0	40	0	0
	7	40	0	0
	15	40	0	0

结合垫片机械镀锌的镀液环境分析，当镀液的 pH 值较低时，在施镀时间较短的情况下，施镀过程即使没有发生电镀过程的析氢副反应^[10]，但在镀桶内玻璃珠冲击介质和镀液的酸性条件作用下，垫片基体裸露出清洁的原子面，且一直受到冲击介质和镀液的机械化学活化^[11-15]，基体表面仍会发生轻微的析氢现象，导致所获得的镀锌垫片存在裂纹或断裂隐患。又因为这些轻微的析氢主要为溶解析氢，不是电化学反应析氢，故其仅仅发生在基体表面，随着放置时间的延长，基体表面的氢缓慢释放，镀锌垫片的氢脆隐患

则降低或消除。对于电镀锌的电沉积析氢, 后续除氢仅是减轻或降低材质中氢的聚集, 延长失效时间或提高临界应力水平, 难以做到真正的完全除氢^[16]。所以, pH 值较低时, 65Mn 垫片机械镀锌的轻微溶解析氢与电镀锌过程的电化析氢有着本质的区别。

2.5 镀层的耐腐蚀性能

对 pH 值为 3~4 时获得的镀锌垫片连续喷雾 96 h 后进行分析, 发现未钝化机械镀锌垫片表面有大量白色腐蚀产物出现, 且白色腐蚀产物在试样表面结合牢固 (见图 2a)。经钝化的机械镀锌垫片表面开始出现少量白色腐蚀产物, 腐蚀产物较薄, 轻轻擦拭容易去除 (见图 2b)。可见, pH 值较高时获得的镀锌垫片经钝化后可以推迟或防止白锈的产生。

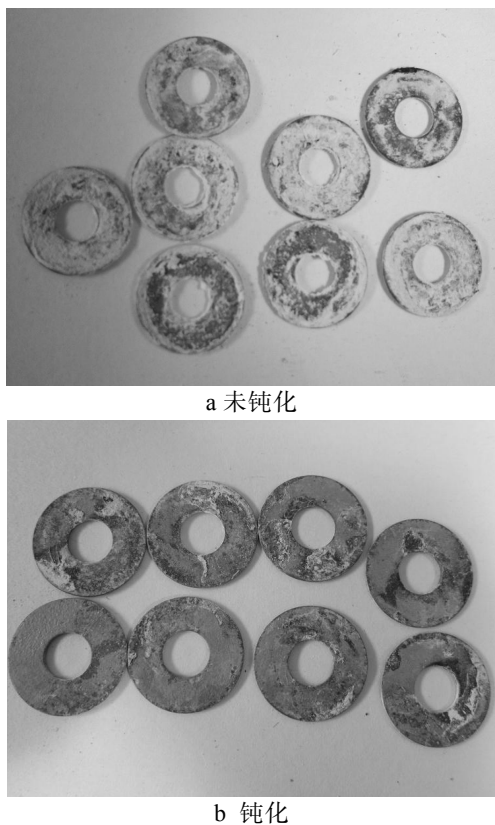


图 2 96 h 盐雾实验试样表面的白锈
Fig.2 White rust on surface of 96 h salt spray test sample: a) no-passivated sample, b) passivated sample

3 结论

1) 65Mn 高弹性垫片机械镀锌层表面平滑, 覆盖完整, 无起皮、漏镀等缺陷。镀层呈灰亮色, 厚度均匀, 具有足够的致密度。划格测试时, 镀层未发生翘起、剥离。

2) 镀液的酸洗环境影响 65Mn 高弹性垫片的氢脆。镀液环境的 pH 值较低时 (1~2 和 2~3), 施镀过程造成一定程度的氢脆隐患; 镀液环境的 pH 值

为 3~4 时, 机械镀锌垫片不会发生裂纹或断裂。建议机械镀锌加工时, 镀液环境的 pH 值调整为 3~4, 垫片镀锌后装配前至少自然放置 1~2 周。

3) 钝化处理的机械镀锌高弹性垫片可通过中性盐雾试验 96 h。

参考文献:

- [1] 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.
SHANG Hong-wu, AN Mao-zhong, YANG Pei-xia. Hydrogen Embrittlement and Its Suppression Methods during Electroplating[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(12): 4-7.
- [2] 刘丽, 何明奕. 机械镀锌快速活化工艺[J]. 金属热处理, 2000, 25(6): 21-23.
LIU Li, HE Ming-yi. Technology of Mechanical Activated Zinc Plating[J]. Heat Treatment of Metals, 2000, 25(6): 21-23.
- [3] BROOKS A. Mechanical Plating[J]. Metal Finishing, 1983, 81(8): 53-57.
- [4] MILTON W. People in Finishing—Mechanical Galvanizers[J]. Metal Finishing, 1993(3): 13-14.
- [5] 王胜民, 何明奕, 赵晓军, 等. 添加纳米 TiO₂ 对机械镀锌层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(11): 127-130.
WANG Sheng-min, HE Ming-yi, ZHAO Xiao-jun, et al. Influence of Nano TiO₂ Additions on the Structure and Properties of the Mechanically Deposited Zinc Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(11): 127-130.
- [6] GORDON M A. Mechanical Plating[J]. Metal Finishing Guidebook, 2001, 99 (1A): 399-408.
- [7] 何明奕, 刘丽, 王胜民, 等. 机械镀原理及应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 14-16.
HE Ming-yi, LIU Li, WANG Sheng-min, et al. Principle and Application of Mechanical Plating [M]. Beijing: China Machine Press, 2003: 14-16.
- [8] 何明奕, 刘丽. 射钉的机械镀锌[J]. 材料保护, 1999, 32(6): 8-9.
HE Ming-yi, LIU Li. Mechanical Zinc Plating of Nails [J]. Materials Protection, 1999, 32(6): 8-9.
- [9] 丁金城, 赵增典, 毕玉遂, 等. 机械镀锌在高强度螺栓生产中的应用[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 17-20.
DING Jin-cheng, ZHAO Zeng-dian, BI Yu-sui. Application of Mechanical Zinc Plating in High Strength Bolt Production[J]. Materials Protection, 2000, 33(9): 17-20.
- [10] OSTAPENKO G, KHRAMOVA Y. On Mechanism of

- Mechanical Zinc Plating on Steel[C]//207th Meeting of the Electrochemical Society. Quebec: Electrochemistry, 2005: 1284-1285.
- [11] 谢正伟, 何平, 王薇, 等. 电沉积析氢电极的研究现状及展望[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(7): 1-8.
XIE Zheng-wei, HE Ping, WANG Wei, et al. Status and Outlook of Electrodeposited Hydrogen Evolution Electrodes [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(7): 1-8.
- [12] 王胜民, 赵晓军, 何明奕. 机械镀技术的现状及发展[J]. 材料导报(A), 2017, 31(3): 117-122.
WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, HE Ming-yi. Research Status and Development of Mechanical Plating[J]. Materials Review(A), 2017, 31(3): 117-122.
- [13] 牛宗伟, 徐明玉. 湿法超声机械镀锌-铝层的结构分析[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(10): 5-8.
- NIU Zong-wei, XU Ming-yu. Structure Analysis of Ultrasonic-based Wet Mechanical Zn-Al Coating[J]. Plating & Finishing, 2014, 36(10): 5-8.
- [14] DU Y C, WANG S L. Energy Dissipation in Collision of Two Balls Covered by Fine Particles[J]. International Journal of Impact Engineering, 2010, 37(3): 309-316.
- [15] GONG L L, WANG Y H, CHENG X D, et al. A Novel Effective Medium Theory for Modelling the Thermal Conductivity of Porous Materials [J]. Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 68(1): 295-298.
- [16] 赵宏敏. 高强度螺栓的表面处理与机械镀锌[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(3): 32-34.
ZHAO Hong-min. High Strength Bolt Surface Treatment and Mechanical Zinc Plating[J]. Plating & Finishing, 2001, 23(3): 32-34.