

化学处理氢脆机理及控制研究

陈建红 李青霞 田敏 汪洋 曾皓

中国航发成都发动机有限公司 四川 成都 610503

【摘要】：防止氢脆的产生是化学处理过程中一个重要的控制环节。本文对氢脆产生的机理进行了一些理论上的阐述，并结合化学处理生产过程中氢脆产生的因素进行了分析，制定了氢脆的控制措施。

【关键词】：氢脆；抗拉强度；氢的来源；控制措施

DOI:10.12417/2705-0998.24.06.001

Research on the mechanism and control of hydrogen embrittlement by chemical treatment

Jianhong Chen, Qingxia Li, Min Tian, Yang Wang, Hao Zeng

CNAD Chengdu Engine Co., Ltd. Sichuan Chengdu 610503

Abstract: Preventing hydrogen embrittlement is an important control link in the chemical treatment process. In this paper, the mechanism of hydrogen embrittlement has made some theoretical elaboration, and analyzed the factors of hydrogen embrittlement in the production process of chemical treatment, and formulated the control measures of hydrogen embrittlement.

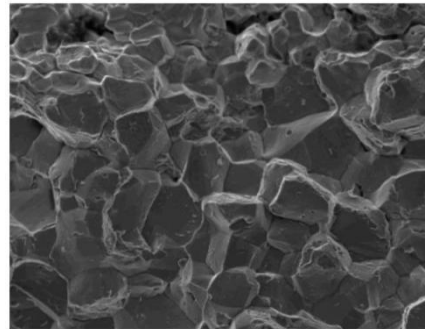
Keywords: Hydrogen embrittlement; Tensile strength; Sources of hydrogen; Control measures

1 引言

氢脆是溶于钢中的原子氢，聚合为氢分子，造成应力集中，超过了钢的强度极限，在钢内部形成细小的裂纹。钢中氢的来源，一般有三种途径：（1）在钢的冶炼、焊接和热处理过程中进入的氢；（2）在电镀、酸洗等表面处理过程中产生的氢；（3）在使用环境下氢的渗入。其中，化学处理是导致氢脆的最主要的氢来源。氢脆一旦产生，就消除不了。往往会导致零件的断裂，造成巨大的危害。尤其是在航空发动机上，零件一旦发生氢脆断裂，会造成非常严重的后果。因此，航空发动机零部件对氢脆的控制显得尤为重要，要求更加严格。

2 电镀氢脆机理

在化学处理工艺中，前处理工序中都要进行电解除油、酸洗，在电解除油过程中，工件作为阴极，会在工件上产生氢气；工件在酸洗时，在酸性条件下，与金属发生氧化还原反应，从而产生氢；在电镀等化学处理过程中，零件作为阴极，在金属基体上析出镀层的同时，也伴有氢的产生。氢渗入零件基体内部，向应力集中的部位扩散聚集，应力集中的金属缺陷较多，氢扩散到这些缺陷部位，氢原子变为氢分子，直径变大，产生巨大的压力，这个压力与材料内部的残留应力及其他力组成一个合力。当这个合力超过零件的屈服强度，就会导致断裂发生。下图是通过扫描电子显微镜（SEM）观察到硬化钢中因氢气而产生的裂纹。



氢脆既然与氢原子的扩散有关，扩散是需要时间的，扩散的速度与浓差梯度、温度和材料种类有关。因此，氢脆通常表现为延迟断裂。在各种材料类别中，对氢脆最敏感的是合金钢，其次是马氏体不锈钢，而奥氏体不锈钢则对氢脆不敏感。在合金钢中，碳含量越高，钢的抗拉强度也越高，从而对氢脆也越敏感。

3 化学处理过程中氢的来源

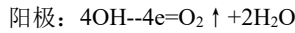
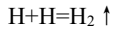
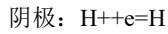
以电镀工艺为例，在电镀操作过程中，基本都伴随着化学反应和电化学反应，反应的产物中都有氢的产生。下面以镀银工艺为例，详细介绍电镀过程中氢的产生。

镀银工艺流程为：电解除油→热水洗→冷流水洗→活化（弱腐蚀）→冷水洗→预镀镍→冷水洗→预镀银→镀银→冷水洗→冷流水洗→钝化→冷流水洗→冷流水洗。在下列步骤中会产生氢，零件会吸氢，导致零件有氢脆的风险：

3.1 电解除油

电解除油，是将零件挂在碱性电解液的阴极或阳极上，由于电极的极化作用，降低了油-溶液界面的表面张力；电解时，

电极上所析出的氢或氧气泡，对油膜具有强烈的撕裂作用，能使油膜迅速转变为细小的油珠；气泡上升时的机械搅拌作用，进一步强化了除油的效果。在电解除油过程中，发生以下电化学反应：

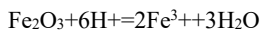


电解除油又分为阴极除油和阳极除油，当零件进行阴极除油挂在阴极上时，阴极会产生电化学反应生成氢气，会渗入零件基体。

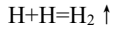
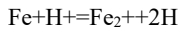
3.2 活化

活化又称为弱浸蚀，主要用途是溶液金属零件表面上的钝态薄膜，保证镀层与基体金属的牢固结合。活化一般采用盐酸或硫酸，在此操作步骤中，金属零件与溶液发生化学反应。

金属零件基体上的钝态薄膜一般为金属的氧化物，在活化溶液中产生以下反应：



当零件上的钝态薄膜与酸溶液反应完成后，接着就是零件金属与酸溶液发生以下反应：



氢气析出后，也会存在渗入零件基体的风险。

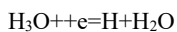
3.3 预镀镍、预镀银、镀银

零件在此三个操作步骤中，发生的是同一种反应，原理均是一致的。在任何的电镀溶液中，由于水分子的离解，总是或多或少的存在一定数量的氢离子。因此，当零件作为阴极在进行电镀时，伴随着镀层金属的生成，往往伴有氢气的析出。氢气析出过程如下：

溶液中的氢离子会以 H_3O^{+} （水化的氢离子）的形式存在，当电镀反应进行时， H_3O^{+} 到阴极还原为氢气进行了以下几个连续的步骤：

(1) H_3O^{+} 从溶液中转移到阴极表面附近；

(2) H_3O^{+} 在阴极上脱水还原，生成氢原子吸附在电极表面：



(3) 两个吸附的氢原子结合为氢分子



在反应过程中一部分氢聚合成小气泡，并逐渐长大，最后离开电极表面逸出，而一部分氢则以原子氢的状态渗入零件基体。

4 氢脆的控制措施

氢气的产生过程中，一部分以氢气的形式逸出，而一部分则会以原子的氢的状态渗入零件基体中去，从而存在氢脆的风险。因此，我们应该采用控制措施，减少氢渗入零件基体，降低氢脆的风险。

4.1 电解除油过程中氢的控制

电解除油分为阴极除油和阳极除油。

阴极除油时，有以下优点：（1）除油的速度快；（2）一般不会腐蚀零件；但也存在缺点，主要缺点是：阴极除油时阴极生成氢气，容易渗氢，有氢脆的风险。

阳极除油是，主要优点是：阳极除油时阳极生成的是氧气，基体没有氢脆的风险；但也存在缺点，主要有：（1）除油的速度比阴极除油低；（2）对尺寸有影响；（3）阳极除油时铝、锌、铜及其合金零件会遭受腐蚀，当溶液碱度低、温度低和电流密度高时，钢铁零件可能遭受斑点腐蚀。

因此，针对阴极除油和阳极除油的优缺点，根据材料的特性选择除油的方式，铜合金、精密零件一般不允许阳极除油。为避免氢脆风险，明确规定高强度钢零件、薄壁件和弹簧件不采用阴极除油。

4.2 活化过程中氢的控制

为尽量减少零件在活化工步的吸氢，降低氢脆风险，在活化的槽液中，一般要求添加缓蚀剂。溶液中加入缓蚀剂，能吸附在裸露的金属的活性表面上，提高了析氢的电压，同时对基体起保护作用，减少基体金属的溶解，从而减少氢气的产生，降低氢脆风险。

常用的缓蚀剂有若丁、六次甲基四胺。其中六次甲基四胺的效果比若丁的要好。因此，在某军品文件中有明确规定：对于高强度钢、带弹簧件、带渗层的零件，其活化工步必须在含六次甲基四胺的溶液中进行，其它材料的零件也可以在此溶液中进行活化处理。

4.3 电镀过程中氢的控制

4.3.1 零件的过电位

电镀过程中，提高析氢时的过电位，是减少氢气析出的有效措施。零件材料的不同，氢的过电位也不同，不同材料的零件在相同条件下电镀时，表面上放出的氢的含量是不同的。例如：因为铸铁中含有石墨，石墨的氢过电位较低，因此铸铁零件比低碳钢零件电镀时放出的氢要多。又如钢铁零件镀锌时，由于氢在锌上的过电位比钢的大，氢更容易在钢基体上析出，为避免开始时过多的析氢造成的不良影响，镀锌时一般需大电流冲击电镀，使零件在镀液中快速的镀上一层镀层。研究发现，钛、铂、铬等金属上的氢过电位较低，因此对于钛合金零件，不管是电镀还是化学处理，对氢含量都有非常严格的控制。

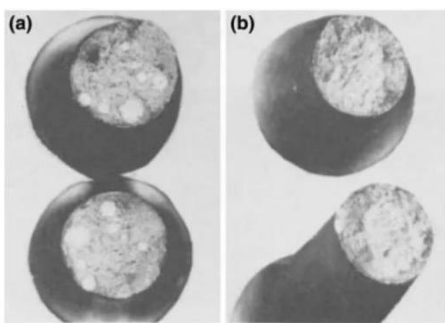
4.3.2 零件表面状态

一般来说,对于相同材料的零件,凡表面粗糙的吹砂零件,氢的过电位较低,更容易析氢。而表面经过抛光,光洁度、粗糙度更好的零件,氢的过电位高,析氢困难。因此,在电镀工艺,在满足设计要求的前提下,应该尽可能让零件光洁度、粗糙度更好。

4.4.除氢处理

即便在电镀过程中采取种种措施降低氢渗入零件,但是也完全避免不了零件的析氢。这就需要零件在电镀后进行除氢处理。常温下氢的扩散速度相当缓慢,所以需要加热去氢。除氢处理,就是为了避免电镀过程中渗入零件的氢造成氢脆,采用热处理的方式将氢从零件基体中排除的方法。

除氢处理是电镀或化学处理工艺中一个非常重要的工步,是避免零件产生氢脆的一个重要措施。如下图所示,工件除氢前后对比,a 图为除氢前,b 图为除氢后,两者对比:a 图中有白点;b 图中没有。



4.4.1 化学处理到除氢的时间间隔

化学处理后,氢原子一般富集在镀层或基体表面,随着时间的推移,氢原子逐渐向基体内部扩散,越往里扩散,除氢处理越不容易将氢排出,对零件的危害越大。因此,化学处理后一般要尽快的进行除氢处理,按 HB/Z318《镀覆前消除应力和镀覆后除氢处理规范》对于钢制零件的除氢时间间隔规定如下:零件在镀覆后应尽快除氢处理,镀覆至除氢之间的时间间隔,对抗拉强度大于 1300MPa 的钢制零件,不得超过 4 小时,等于或小于 1300MPa 的钢制零件不得超过 10 小时。而美国宇航标准 AMS2759/9《钢铁零件脆性消除》中要求更加严格,规定如下:电镀或其他化学处理完成到开始入炉烘烤的时间间隔不超过 4 小时。

参考文献:

- [1] 陈亚主编,现代适用电镀技术,国防工业出版社.
- [2] 张允诚,胡汝南,向荣主编,电镀手册,国防工业出版社.
- [3] 陆峰,汤智慧,孙志华,张晓云著,航空材料环境实验及表面防护技术,国防工业出版社.

4.4.2 除氢参数的制定

除氢参数一般指的是除氢时间和温度,而除氢参数与零件基体材料的抗拉强度、热处理状态有直接的关系。一般来说,零件材料的抗拉强度越高,其对氢脆的敏感性也越高,所以电镀后除氢的时间就越长;对于前工序有热处理(如低温回火、渗碳、渗氮、氰化等)的零件,其除氢的温度都不得超过该零件热处理的最低回火温度,否则可能会降低材料的强度(或硬度)。HB/Z318 对钢制零件镀覆后除氢处理的要求如下表所示:

表 1 镀覆后除氢处理要求

组别	材料	抗拉强度, Mpa	加工工艺	温度, °C	保温时间, h
1	所有零件	1050~1300	任何电镀和化学镀覆工艺	190±10	≥4h
2	所有零件	>1300 (除 4~7 组以外全部零件)	刷镀镉、锡、铅; 镀铬; 酸浸检查, 发蓝, 酸性溶液退镀后	190±10	≥8h
3	所有零件	>1300 (除 4~7 组以外全部零件)	低氢脆镀层(镉、铬、镍); 镀锌、镀银、镀铜、镀锡、镀铅-锡合金、化学镀镍	190±10	≥23h
4	渗碳、渗氮件		任何电镀和化学覆盖工艺, 酸洗溶液退镀后	140±10	≥4h
5	弹簧钢零件	弹簧回火	任何电镀和化学覆盖工艺, 酸洗溶液退镀后	190±10	≥4h
6	所有零件	≥1050	磷化	102±5	≥8h
7	高强度钢 30CrMnSi Ni2A GC-4 300M	≥1500 ≥1700 ≥1800	镀 Cd-Ti	190±10	≥12h
			低氢脆镀镉、镀镍、镀铬	190±10	≥23h
			酸浸检查	190±10	≥8h
			酸性溶液退镀后	190±10	≥8h

5 结语

化学处理氢脆的危害是不言而喻的,但氢脆是看不见摸不着的,只有在氢脆发生后才知道。所以,防止氢脆的发生,只能防患于未然。需要我们在编制技术文件时充分考虑氢脆的控制,制定参数严格按照标准的要求进行,操作上严格按工艺文件的要求执行。“过程控制”是化学处理工艺的基本要求,要严抓“过程控制”,这样才能避免氢脆的产生,保证产品的质量。