

钢制螺栓镀锌后断裂故障解析

Trouble Analysis of Brittle Fracture Defect of Galvanized Steel Bolts

贵航云马飞机制造厂 沈玲

[摘要] 从原材料、热处理工艺、表面处理工艺等方面,分析在装配使用过程中镀锌钢制螺栓发生脆性断裂的原因。着重分析了镀锌过程中的析氢渗氢现象对钢制螺栓脆性断裂的影响,从而在选材、制造工艺过程控制等方面采取必要的措施,使零件表面的氢吸附、渗透压力减少,降低其氢脆敏感性,有效预防镀锌钢制螺栓发生脆性断裂。

关键词: 钢制螺栓 镀锌 脆性断裂

[ABSTRACT] The causes for brittle fracture during the assembly and service of galvanized steel bolts are analyzed from materials, heat treatment process and surface treatment process. The effect of the hydrogen deposition and infiltration during galvanizing on the brittle fracture of steel bolts is emphatically analyzed in order to take necessary measures in the respects of selected materials, manufacturing process control and so on to reduce the hydrogen adsorption and osmotic pressure on parts surfaces, decrease their sensitivity to hydrogen embrittlement and effectively prevent the brittle fracture of galvanized steel bolts.

Keywords: Steel bolt Galvanizing Brittle fracture

航空制造领域要使用大量的钢制螺栓,为提高钢制螺栓零件的抗蚀性能,很多螺栓零件根据不同使用环境选择不同的表面处理工艺,如磷化、发蓝、镀锌、镀镉等,其中镀锌相对来说使用得较为普遍。但镀锌后在装配使用过程中会发生脆性断裂现象。脆性断裂是一种危险的突然事故,危害性很大,故需要认真分析研究并采取有效措施加以预防。引起螺栓零件镀锌后脆性断裂的原因很多,有材料性能的缺陷;有装配与使用因素以及热处理工艺的影响;也有镀锌工艺操作过程中因析氢、渗氢而产生的氢脆等。

1 产生断裂的原因分析

造成钢制螺栓断裂的原因有:

(1) 钢制螺栓零件材料表面存在缺陷(如轻微裂

纹、夹杂和超过允许深度范围的脱碳层)是诱发和导致其断裂的裂纹源。因此,材料表面质量必须予以保证,不合格材料绝不能投入生产。

(2) 热处理工艺对钢制螺栓零件镀锌后的脆性断裂也有较大的影响,热应力或组织应力集中、硬度偏高等因素均会诱发或导致脆性断裂。

(3) 在装配使用过程中,由于外加载荷突然变化,引起螺栓零件过载断裂。

(4) 在整个镀锌工艺过程中,析氢、渗氢不可避免,而钢制螺栓零件镀锌后的断裂与析氢产生的氢脆是分不开的。特别是高强度合金钢,因氢脆造成断裂的比例更高。

氢脆是指金属材料由于受一定量的氢的渗入,在低于屈服极限应力下产生的延迟破坏。在整个镀锌工艺过程中析出的氢能够渗入到锌镀层及基体金属内,造成锌镀层甚至基体金属的吸氢作用。若按析出氢的质量分数,锌的吸氢大约在总析氢量的0.001%~0.1%,铁族金属吸氢约在总析氢量的0.1%左右。氢会使金属晶格扭曲,产生很大的内应力,致使其机械性能降低。据资料报道,对氢脆敏感的SAE4340钢在其抗拉强度低于1240MPa时,吸收 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ (质量分数)的氢不会发生明显的氢脆,但经热处理后,强度达到1764~1920MPa时,仅吸收 $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.05 \times 10^{-6}$ (质量分数)的氢就会发生显著的氢脆。又据对氢脆敏感性的研究表明,与其他合金相比,低合金钢有更大的敏感性,而且加载应力越大,氢脆敏感性愈大(见图1)。析氢不仅对镀层性能产生不利影响,如会产生针孔、麻点等,而且会渗透到基体金属中使其韧性大大降低(见图2)。当材料有微观缺陷、应力集中等现象时,析氢甚至会导致零件脆断。

在镀锌工艺过程中,析氢的主要途径为:

(1) 阴极电解除油,氢在零件表面析出:



(2) 酸洗过程中氢的析出:



(3) 锌电解沉积过程中,氢在零件表面析出:



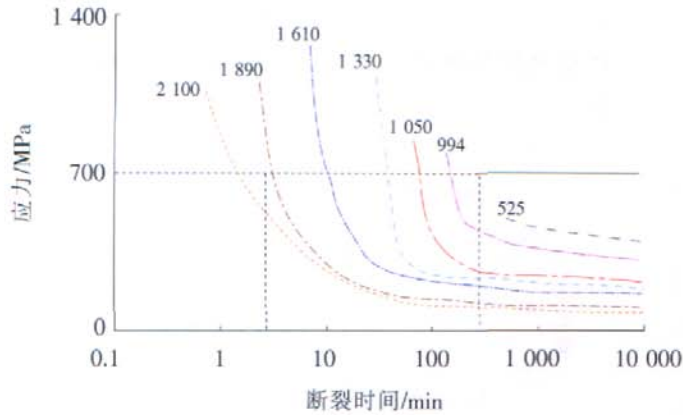


图1 SAE4340钢无缺口试样在标准条件下
阴极充氢时的应力-断裂特征

Fig.1 Stress-rupture characteristics of un-notched
samples of SAE4340 steel when hydrogen filled
by cathode under standard conditions

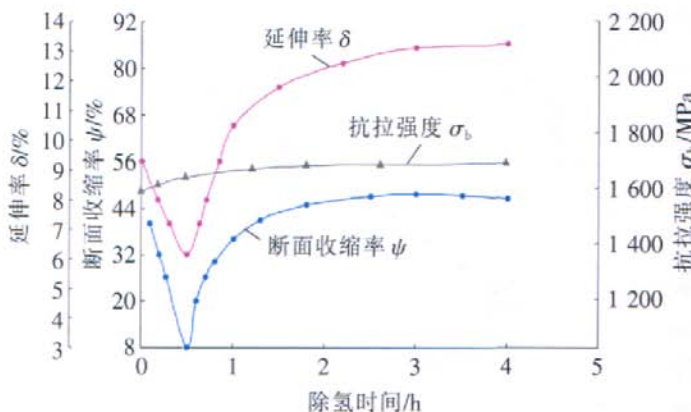


图2 除氢时间对抗拉强度、延伸率、断面收缩率的影响

Fig.2 Effects of dehydrogenation time on tensile
strength, elongation and reduction of area

电解镀锌的电流效率仅为70%左右, 锌在阴极电解沉积的同时, 氢也必然析出。

析出的氢部分结合为分子逸出液面, 部分滞留吸附于零件表面, 向镀层甚至基体渗入扩散, 致使晶格扭曲, 产生很大的内应力, 导致零件在低于屈服强度的拉应力作用下因氢脆而断裂。

由上述分析可知, 在电镀锌的工艺过程中, 氢的析出不可避免, 氢脆的危害是客观存在的。关键是采取必要的工艺措施, 使氢气的析出量减少到最小, 同时要使氢在零件表面的吸附滞留时间大大缩短, 从而使氢吸附、渗透压力减小。

2 预防、降低脆性断裂措施

为了有效预防和避免钢制螺栓零件镀锌后断裂, 可以采取以下措施:

2.1 选材

在选材方面, 应选取那些强度级别较高而氢脆敏感性较小的材料。如: 300M 钢是一种加入了1.6%的 Si 改良的 4340 合金, 它在非常高的强度水平 (1 930~2 067MPa) 仍有优良的断裂韧性。图3表明, 300M 钢比 4340 合金具有更高的抗氢脆性能。

2.2 热处理

(1) 热处理应采用那些表面不氧化、不脱碳、不增碳、不产生内应力、不变形和不吸氢的工艺, 如真空热处理及可控气氛热处理。

(2) 在确保热处理技术参数的前提下, 选择适宜的温度对螺栓予以充分回火, 最大限度地消除组织应力和热应力。在无连续热处理设备的情况下, 根据螺栓的产量选择合理的装载方式, 保证每一件螺栓回火充分。

(3) 淬火之前, 盐浴炉要认真地进行脱氧捞渣, 预防零件表面氧化脱碳。淬火后要仔细进行硬度检查, 严格注意表面层脱碳造成的硬度虚假现象, 硬度值控制在技术规定的中限值为好。

(4) 淬火前, 零件必须认真清洗, 洗净表面粘附的油污锈迹, 预防淬、回火后零件表面形成油垢、碳黑和氧化皮。淬火后也应认真清洗螺栓, 防止熔盐残留在螺栓上造成基体腐蚀。

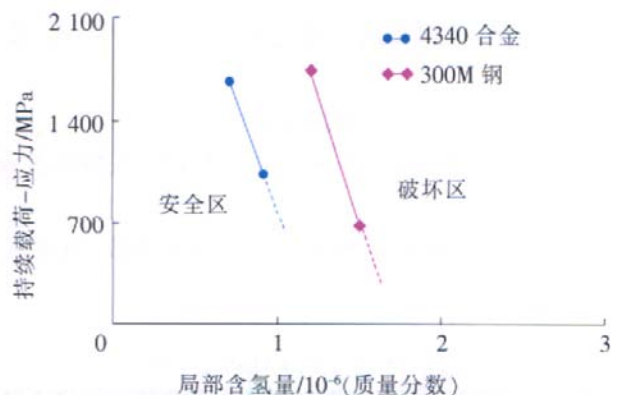


图3 300M 钢和 4340 合金持续
载荷-应力与临界氢含量关系曲线

Fig.3 Relation curve between sustained
load-stress and critical hydrogen content
of 300M steel and 4340 alloy

2.3 镀锌工艺

(1) 镀前消除应力和镀后除氢。

镀前消除零件表面的残余应力和镀后除氢,是为了减少钢制螺栓特别是高强度螺栓零件在机械加工、磨削、冷成形、冷矫正等工序产生的残余应力和电镀过程中镀层和基体的吸氢渗氢含量。

表 1 是前航空标准镀锌工艺中关于镀前消除应力和镀后除氢的规定,沿用了原苏联 50 年代的标准,镀前消除应力被忽视,镀后除氢时间一般都在 2~3h。由于这些规定远远满足不了高强度钢的防护要求,所以虽然镀后进行了除氢处理,但由氢脆引起的脆性断裂时有发生。

表 1 航空标准 HB/Z5068-78

最大抗拉强度 σ_b /MPa	镀前消除应力	镀后除氢
$\sigma_b < 882$	不要求	不要求
$\sigma_b \geq 882$	不要求	230~250, 2h

图 4 是各种镀锌层除氢处理时间对脆化率的影响。由此可见,镀锌后进行 2~3h 的除氢处理,脆化率反而比不除氢的还要高。而以前航标规定的除氢时间,基本上在这一危险区域之内。国际标准化组织电镀与精饰分委会经过 10 多年的探索,对国际标准进行了反复讨论和修改,增加了镀前消除零件表面残余应力的要求,并制定了新的镀后除氢规范(Committee Draft ISO/CD9587.1991),见表 2,并要求镀后的零件应尽快进行除氢处理。电镀完毕至开始除氢处理的间隔时间从不超过 4h 缩短到不超过 3h;提出了强度级别和除氢时间的关系曲线(见图 5),并对抗拉强度超过 1 800MPa 的钢提出了决定除氢时间的外推公式,即:

$$t = 0.02 \sigma_b - 12$$

式中: t 为最少除氢时间 (h); σ_b 为材料的实际抗拉强度 (MPa)。

随后,我国航空标准进行了两次修改,见表 3、4。

表 2 Committee Draft ISO/CD9587.1991 国际标准

抗拉强度 σ_b /MPa	镀前消除应力	镀后除氢
$\sigma_b < 1 050$	不要求	不要求
$1 050 < \sigma_b < 1 450$	190~230, 1h	190~230, 8h
$1 450 < \sigma_b < 1 800$	190~230, 18h	190~230, 8h
$\sigma_b > 1 800$	190~230, 24h	190~230, 24h

并要求镀后尽快除氢,见表 5。另外,要根据螺栓的产量选择合理的装载方式,保证每一件螺栓除氢彻底。

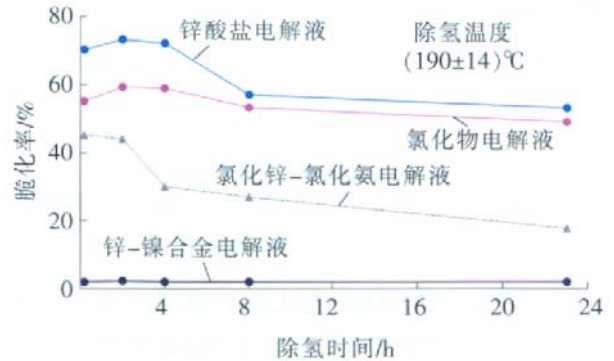


图 4 各种镀锌层除氢处理的效果

Fig.4 Results of dehydrogenation treatment of various galvanized coatings

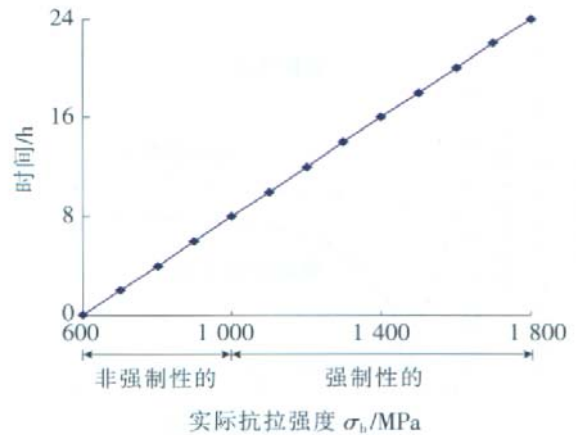


图 5 在 190~200°C 温度下除氢时间与材料抗拉强度的关系曲线

Fig.5 Relation curve between dehydrogenation time and tensile material strength under 190~200°C

表 3 航空标准 HB/Z5068-92

抗拉强度 σ_b /MPa	镀前消除应力	镀后除氢
渗碳件, 表面淬火件	(140 ± 0), 5h	(140 ± 0), 5h
$1 034 < \sigma_b < 1 450$	(190 ± 0), 3h	(190 ± 0), 3h

表 4 航空标准 HB/Z318-1998

最大抗拉强度 σ_b /MPa	镀前消除应力	镀后除氢
$\sigma_b < 1 050$	不要求	不要求
$\sigma_b < 1 050$, 螺纹件	(190 ± 0), 3h	(190 ± 0), 4h
$\sigma_b < 1 300$	(190 ± 0), 4h	(190 ± 0), 23h

表5 电镀至除氢处理之间的间隔时间规定

标准	最大抗拉强度 σ_b /MPa	电镀完毕至开始除氢 处理之间的间隔时间
HB/Z5068-78	不要求	不要求
HB/Z5068-92	>1 240 1 240	不超过 4h 不超过 10h

(2) 在镀锌过程中必须严格控制阴极电解除油时间,减少阴极电解除油过程中的析氢量。对高强度钢等不采取阴极电解除油,而采用阳极电解除油、化学除油或超声波除油。对于抗拉强度大于或等于1 050MPa的钢制螺栓零件,不允许采用强酸腐蚀,可以采用滚光、喷砂或喷丸处理达到净化活化表面的目

的。对于抗拉强度小于1 050MPa的钢制螺栓零件,可以采用酸洗活化处理,但以选用盐酸为佳,酸洗液中宜添加适量的缓蚀剂。缓蚀剂既要具有较强的缓蚀作用,又要有较好的抗氢渗透率(表6是几种缓蚀剂对碳钢在不同盐酸浓度、不同温度下腐蚀速率及氢脆的影响)。经综合考虑,工厂一般选用乌洛托品或若丁作为室温状态下酸洗液的缓蚀剂。酸洗时间不宜过长(每次控制在30~60s之间),多次短时间酸洗比一次长时间酸洗效果更好。同时,既要注意提高酸洗效果,又要防止过腐蚀。要确保镀锌前零件的除油酸洗质量,保持镀锌件表面无油污锈迹,达到净化活化状态,有利于保持镀覆表面的润湿性,以减少氢在镀件表面的吸附和滞留,降低吸附氢的渗透压。

表6 几种缓蚀剂对碳钢在不同盐酸浓度、不同温度下的腐蚀速率及氢脆的影响

缓蚀剂	6.3% HCl				12.6% HCl		20% HCl	
	25		50		30		30	
	腐蚀速度/ ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	折断钢丝平 均弯曲次数	腐蚀速度/ ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	折断钢丝平 均弯曲次数	腐蚀速度/ ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	折断钢丝平 均弯曲次数	腐蚀速度/ ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	折断钢丝平 均弯曲次数
无	2.26	4.5	18.2	4.0	23.4	4.0	72.5	4.0
6-5 (HCl的5%)	0.15	11.5	0.73	11.3	0.58	11.5	0.62	11.0
6-5(HCl的5%)+ As ³⁺ (HCl的0.075%)	0.08	11.4	0.41	11.2	0.22	11.0	0.48	10.8
乌洛托品 (HCl的5%)	0.18	11.7	1.18	10.7	10.7	11.3	1.40	11.3
乌洛托品(HCl的5%)+ As ³⁺ (HCl的0.075%)	0.09	11.7	0.62	10.9	0.17	11.5	0.47	10.6
若丁 (HCl的4%)	0.14	10.0	0.50	8.9	0.55	10.8	7.70	10.4

注: 6-5酸洗缓蚀剂是乌洛托品和苯胺的聚合物; 该数值为缓蚀剂占HCl溶液总质量的比例,下同; 乌洛托品是六次甲基四胺; 若丁是二磷甲苯基硫脲加食盐。

(3) 尽量选择氢脆性较小的镀锌电解液(除非有特殊规定),氯化物型镀锌电解液相对析氢少,产生氢脆的可能性小;而氰化物镀锌电解液析氢渗氢较多,产生氢脆的可能性也大。

(4) 定期分析镀锌溶液主要成分的含量,严格控制各成分的合理配比。以氰化镀锌电解液为例,如ZnO含量过低,NaCN含量过高,就会造成析氢剧烈,导致电流效率急剧降低,产生氢脆的可能性增大。若Na₂CO₃含量超标,镀液黏度增加,使氢吸附滞留时间延长,有利于渗氢的发生,所以控制Na₂CO₃含量是必要的。

(5) 注意镀锌溶液的净化,以达到降低镀锌电解液表面张力的目的,并且大大减少氢在镀锌层阴极表

面的吸附滞留,降低氢吸附渗透压,减少氢脆。

(6) 氢在不同电极材料析出的难易程度和速度差别很大。氢在钢铁表面的析出要比锌层上析出容易得多,且氢吸附在钢铁表面上比锌表面上更容易。因此,需要采用瞬间冲击电流,使零件表面瞬间镀覆锌层,然后恢复正常电流。

(7) 螺栓零件因镀覆缺陷需退镀重新镀覆时,退镀前应经除氢处理。若退镀过程中出现渗氢现象,退镀后仍需进行除氢处理。

归纳起来说,螺栓零件镀锌后在装配使用过程中发生的脆性断裂,与材料表面质量和相应的热处理工艺有关;也与镀锌过程中氢析出、氢的吸附和滞留以及吸附氢渗透压力有关。

(责编 侧卫)