



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101994140 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 201010518294.9

(22) 申请日 2010.10.22

(71) 申请人 国营红林机械厂

地址 432100 湖北省孝感市 1 号信箱

(72) 发明人 熊劲松 杨艳芹 储广峰

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

代理人 胡镇西 杨柳林

(51) Int. Cl.

C25D 5/36 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法

(57) 摘要

一种高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法，包括如下步骤：1) 将镀覆锌镍合金的高强度钢零件依次用水清洗和用酒精浸泡；2) 将经过清洗处理的零件置入真空炉中加热处理，使镀层表面氢原子溢出；3) 将经过除氢处理的零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化处理；4) 对经过镀层活化处理的零件再次进行锌镍合金电镀；5) 将经过复电镀处理的零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化处理；6) 将经过钝化处理的零件用清水洗净、吹干，即可获得符合要求的成品。利用该方法能有效去除电镀锌镍合金过程中渗入基体金属的氢，减少氢脆性的发生，而且可在合金镀层表面生成防护性能优良的钝化膜，同时，本发明工艺方法简单、生产成本低廉。

1. 一种高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,其特征在于:该方法包括如下步骤:

1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后的高强度钢零件用 10 ~ 45 的水清洗 1 ~ 2min,再将高强度钢零件浸泡在酒精中 3 ~ 5min;

2) 除氢:将经过清洗处理的高强度钢零件置入真空炉中加热,真空炉中压力控制在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、加热温度控制在 220 ± 10 ,加热时间控制在至少 8h 以上,使镀层表面氢原子溢出;

3) 镀层活化:将经过除氢处理的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 10 ~ 25s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 60 ~ 80g/l,硼酸的浓度控制在 20 ~ 40g/l;

4) 复电镀:对经过镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制在 4 ~ 6min;

5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 30 ~ 60s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 5 ~ 10g/l,氯化钠的浓度控制在 10 ~ 20g/l,温度控制在 50 ~ 55℃;

6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

2. 根据权利要求 1 所述的高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,其特征在于:所说的步骤 2) 中,对于抗拉强度在 1050 ~ 1450MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在至少 8h 以上;对于抗拉强度在 1450 ~ 1800MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在至少 18h 以上;对于抗拉强度在 1800MPa 以上的高强度钢零件,加热时间控制在至少 24h 以上。

3. 根据权利要求 2 所述的高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,其特征在于:所说的步骤 2) 中,对于抗拉强度在 1050 ~ 1450MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在 8 ~ 18h;对于抗拉强度在 1450 ~ 1800MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在 18 ~ 24h;对于抗拉强度在 1800MPa 以上的高强度钢零件,加热时间控制在 24 ~ 36h。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,其特征在于:所说的步骤 3) 中,柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 70g/l,硼酸的浓度控制在 30g/l。

高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属防护技术领域,具体是指一种高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法。

背景技术

[0002] 钢铁制零件在空气中很容易锈蚀,因此零件加工后都需要进行防护,通常采用电镀方式在钢铁制零件表面生成一薄层防护金属层,如锌层、镉层、锌镍合金层等。

[0003] 在电镀过程中,除油工序、酸洗工序及电镀工序都有氢原子生成,氢渗入到零件基体钢铁中造成晶格扭曲,易出现氢脆性断裂造成质量故障。氢原子对抗拉强度较低(1050Mpa 以下)的钢没有影响,但对抗拉强度大于 1240MPa 的钢影响明显,而且钢的强度值越高,对氢越敏感。为了减小电镀产生的氢对钢铁制零件的金属基体影响,现有技术中通常采取阳极除油、弱腐蚀、严格控制电镀过程参数等途径来减少渗氢量,同时在电镀防护金属层后采用高温烘烤也可以除去部分氢原子,如对镀覆锌镍合金零件采取在高温($220\pm 10^{\circ}\text{C}$)烘烤除去一部分氢。但是,现有技术在镀覆锌镍合金零件高温烘烤除氢操作中容易在镀层表面发生氧化变色,使镀层难于钝化、抗蚀性能降低,达不到防护要求,从而使电镀锌镍合金的应用受到了限制。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是要提供一种高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,利用该方法能够有效去除在电镀锌镍合金过程中渗入基体金属的氢,减少氢脆性的发生,并能在合金镀层表面生成防护性能优良的钝化膜。

[0005] 为实现上述目的,本发明所设计的高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法,主要包括如下步骤:

[0006] 1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后的高强度钢零件用 10 ~ 45 的水清洗 1 ~ 2min,再将高强度钢零件浸泡在酒精中 3 ~ 5min;

[0007] 2) 除氢:将经过清洗处理的高强度钢零件置入真空炉中加热,真空炉中压力控制在 $1\times 10^{-4} \sim 1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、加热温度控制在 220 ± 10 ,加热时间控制在不低于 8h,使镀层表面的氢原子溢出;

[0008] 3) 镀层活化:将经过除氢处理的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 10 ~ 25s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 60 ~ 80g/l,硼酸的浓度控制在 20 ~ 40g/l;

[0009] 4) 复电镀:对经过镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制在 4 ~ 6min;

[0010] 5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 30 ~ 60s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 5 ~ 10g/l,氯化钠的浓度控制在 10 ~ 20g/l,温度控制在 50 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$;

[0011] 6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

[0012] 进一步地,所说的步骤 2) 中,对于抗拉强度在 1050 ~ 1450MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在不低于 8h;对于抗拉强度在 1450 ~ 1800MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在不低于 18h;对于抗拉强度在 1800MPa 以上的高强度钢零件,加热时间控制在不低于 24h。由于抗拉强度越高的高强度钢对氢越敏感,本发明针对抗拉强度越高的高强度钢零件,采取的除氢时间越长,除氢效果相对越好。

[0013] 再一步地,所说的步骤 2) 中,对于抗拉强度在 1050 ~ 1450MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在 8 ~ 18h;对于抗拉强度在 1450 ~ 1800MPa 的高强度钢零件,加热时间控制在 18 ~ 24h;对于抗拉强度在 1800MPa 以上的高强度钢零件,加热时间控制在 24 ~ 36h。这样,除氢能达到理想的效果,而且还能节约能源,避免浪费。

[0014] 更进一步地,所说的步骤 3) 中,柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 70g/l,硼酸的浓度控制在 30g/l。选用这种浓度的混合水溶液对高强度钢进行活化处理后的镀层,更容易与复电镀产生的新镀层紧密结合,达到有利的保护效果。

[0015] 本发明除氢的方法在清洗步骤中将高强度钢零件浸泡在酒精中 3 ~ 5min,用于除去零件表面附着的有机物杂质,有利于进行除氢处理以及后续操作的顺利进行。除氢处理时,可以将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa 时开始加温,继续抽真空处理,当压力达到 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、温度达到 $220 \pm 10^\circ\text{C}$ 时开始计时。在此压力范围和 220°C 左右的温度下氢原子较易溢出,从而有效达到除氢目的。并且,在真空环境中加热,可以使镀层表面的氧化层大幅减少。同时,针对不同抗拉强度的钢产品,控制不同的除氢时间,当抗拉强度增大时,除氢时间相对延长,从而获得较佳的效果。镀层采用柠檬酸-硼酸混合水溶液活化处理 10 ~ 25s,可以加强复镀层与原镀层的结合力。零件经复电镀处理后,可在原镀层表面生成新的镍合金镀层,新的镍合金镀层的金属原子呈活化态,容易钝化。经钝化处理后,在合金镀层上可生成致密的钝化膜层,从而大幅增强镀层的抗蚀性能。

[0016] 本发明除氢的方法通过清洗、除氢、镀层活化、复电镀及钝化处理,能有效去除基体金属在电镀锌镍合金时所渗入的氢,减少氢脆性的发生,同时镀层未发生氧化变色,经钝化处理后可生成防护性能优良的钝化膜,实现对高强度钢零件的有效防护。同时,本发明工艺方法简单、生产成本低廉,可拓宽电镀锌镍合金的应用范围。

具体实施方式

[0017] 以下结合具体实施例对本发明的高强度钢电镀锌镍合金除氢的方法作详细说明。

[0018] 实施例 1

[0019] 采用抗拉强度为 1050MPa 的高强度钢制备零件,对其进行镀覆锌镍合金工艺处理,再按照如下步骤进行除氢操作:

[0020] 1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 45°C 水清洗 1 ~ 2min,将表面的残留液洗净,再将高强度钢零件浸泡酒精中 3min,用于除去表面附着的有机物杂质;

[0021] 2) 除氢:将清洗处理的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa,开始加温,继续抽真空处理,当

压力达到 1×10^{-3} Pa, 温度达到 210°C 时开始计时, 保持这一压力和温度 8h ;

[0022] 3) 镀层活化 : 将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸 - 硼酸混合水溶液中活化 25s, 所述柠檬酸 - 硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 60g/l, 硼酸的浓度控制在 20g/l ;

[0023] 4) 复电镀 : 对经镀层活化处理后的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀, 电镀时间控制为 4min。

[0024] 5) 钝化 : 将经过复电镀处理后的高强度钢零件置于铬酐 - 氯化钠混合水溶液中钝化 60s, 所述铬酐 - 氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 5g/l, 氯化钠的浓度控制在 10g/l, 温度控制在 50°C ;

[0025] 6) 干燥 : 将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干, 获得符合要求的成品。

[0026] 对经过上述步骤处理后的零件, 采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性, 加 75% δ bH, 试验件在 200h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验, 96h 后观察零件, 零件表面未出现白色的腐蚀产物。

[0027] 实施例 2

[0028] 采用抗拉强度为 1500MPa 的高强度钢制备零件, 对其进行镀覆锌镍合金工艺处理, 再按照如下步骤进行除氢操作 :

[0029] 1) 清洗 : 将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 10°C 水清洗 2min, 将表面的残留液洗净, 再将高强度钢零件浸泡酒精中 4min, 用于除去表面附着的有机物杂质 ;

[0030] 2) 除氢 : 将清洗处理后的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉, 密封炉门, 抽真空处理, 真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa, 开始加温, 继续抽真空处理, 当压力达到 1×10^{-4} Pa, 温度达到 220°C 时开始计时, 保持这一压力和温度 18h ;

[0031] 3) 镀层活化 : 将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸 - 硼酸混合水溶液中活化 20s, 所述柠檬酸 - 硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 70g/l, 硼酸的浓度控制在 30g/l ;

[0032] 4) 复电镀 : 对经镀层活化处理后的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀, 电镀时间控制为 5min。

[0033] 5) 钝化 : 将经过复电镀处理后的高强度钢零件置于铬酐 - 氯化钠混合水溶液中钝化 30s, 所述铬酐 - 氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 10g/l, 氯化钠的浓度控制在 20g/l, 温度控制在 55°C ;

[0034] 6) 干燥 : 将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干, 获得符合要求的成品。

[0035] 对经过上述步骤处理后的零件, 采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性, 加 75% δ bH, 试验件在 200h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验, 120h 后观察零件, 零件表面未出现白色的腐蚀产物。

[0036] 实施例 3

[0037] 采用抗拉强度为 1850MPa 的高强度钢制备零件, 对其进行镀覆锌镍合金工艺处理, 再按照如下步骤进行除氢操作 :

[0038] 1) 清洗 : 将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 40°C 水清洗 1min, 将表面的残留

液洗净,再将高强度钢零件浸泡酒精中 5min,用于除去表面附着的有机物杂质;

[0039] 2) 除氢:将清洗处理的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa,开始加温,继续抽真空处理,当压力达到 5×10^{-4} Pa,温度达到 230℃时开始计时,保持这一压力和温度 24h;

[0040] 3) 镀层活化:将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 10s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 80g/l,硼酸的浓度控制在 40g/l;

[0041] 4) 复电镀:对经镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制为 6min。

[0042] 5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 50s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 8g/l,氯化钠的浓度控制在 15g/l,温度控制在 50℃;

[0043] 6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

[0044] 对经过上述步骤处理后的零件,采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性,加 75% δ bH,试验件在 200h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验,96h 后观察零件,零件表面未出现白色的腐蚀产物。

[0045] 实施例 4

[0046] 采用抗拉强度为 1200MPa 的高强度钢制备零件,对其进行镀覆锌镍合金工艺处理,再按照如下步骤进行除氢操作:

[0047] 1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 30℃水清洗 2min,将表面的残留液洗净,再将高强度钢零件浸泡酒精中 3min,用于除去表面附着的有机物杂质;

[0048] 2) 除氢:将清洗处理的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa,开始加温,继续抽真空处理,当压力达到 5×10^{-4} Pa,温度达到 225℃时开始计时,保持这一压力和温度 18h;

[0049] 3) 镀层活化:将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 15s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 65g/l,硼酸的浓度控制在 35g/l;

[0050] 4) 复电镀:对经镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制为 5.5min。

[0051] 5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 40s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 8g/l,氯化钠的浓度控制在 15g/l,温度控制在 53℃;

[0052] 6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

[0053] 对经过上述步骤处理后的零件,采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性,加 75% δ bH,试验件在 180h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验,100h 后观察零件,零件表面未出现白色的腐蚀产物。

[0054] 实施例 5

[0055] 采用抗拉强度为 1650MPa 的高强度钢制备零件,对其进行镀覆锌镍合金工艺处理,再按照如下步骤进行除氢操作:

[0056] 1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 20℃水清洗 2min,将表面的残留液洗净,再将高强度钢零件浸泡酒精中 5min,用于除去表面附着的有机物杂质;

[0057] 2) 除氢:将清洗处理的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa,开始加温,继续抽真空处理,当压力达到 6×10^{-4} Pa,温度达到 215℃时开始计时,保持这一压力和温度 24h;

[0058] 3) 镀层活化:将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 20s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 65g/l,硼酸的浓度控制在 30g/l;

[0059] 4) 复电镀:对经镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制为 5min。

[0060] 5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 50s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 9g/l,氯化钠的浓度控制在 18g/l,温度控制在 53℃;

[0061] 6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

[0062] 对经过上述步骤处理后的零件,采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性,加 75% δ bH,试验件在 160h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验,110h 后观察零件,零件表面未出现白色的腐蚀产物。

[0063] 实施例 6

[0064] 采用抗拉强度为 1850MPa 的高强度钢制备零件,对其进行镀覆锌镍合金工艺处理,再按照如下步骤进行除氢操作:

[0065] 1) 清洗:将经过镀覆锌镍合金后高强度钢零件用 25℃水清洗 2min,将表面的残留液洗净,再将高强度钢零件浸泡酒精中 5min,用于除去表面附着的有机物杂质;

[0066] 2) 除氢:将清洗处理的高强度钢零件采用真空除氢处理。将干燥零件放入真空炉,密封炉门,抽真空处理,真空炉中的压力达到 1×10^{-2} Pa,开始加温,继续抽真空处理,当压力达到 5×10^{-4} Pa,温度达到 220℃时开始计时,保持这一压力和温度 36h;

[0067] 3) 镀层活化:将经除氢处理后的高强度钢零件置于柠檬酸-硼酸混合水溶液中活化 20s,所述柠檬酸-硼酸混合水溶液中柠檬酸的浓度控制在 75g/l,硼酸的浓度控制在 30g/l;

[0068] 4) 复电镀:对经镀层活化处理的高强度钢零件再次进行锌镍合金电镀,电镀时间控制为 5min。

[0069] 5) 钝化:将经过复电镀处理的高强度钢零件置于铬酐-氯化钠混合水溶液中钝化 50s,所述铬酐-氯化钠混合水溶液中铬酐的浓度控制在 8g/l,氯化钠的浓度控制在 15g/l,温度控制在 50℃;

[0070] 6) 干燥:将经过钝化处理的高强度钢零件用清水洗净、吹干,获得符合要求的成品。

[0071] 对经过上述步骤处理后的零件,采用 HB5067 标准方法进行检测氢脆性,加 75%

8 bH, 试验件在 160h 内未断裂。试验件按 GB/T10125 标准方法经中性盐雾试验, 120h 后观察零件, 零件表面未出现白色的腐蚀产物。