

高耐蚀性镀硬铬工艺研究

罗庆, 王利华, 普学仁, 肖海

(成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092)

[摘要] 针对空客生产的 A320 机型合金钢零件镀硬铬层高耐腐蚀性的要求, 研究了一种高耐蚀性镀硬铬工艺, 所获得的镀铬层硬度为 750~980HV, 并且通过了 750 h 的盐雾试验, 满足空客技术要求。研究还发现, 特殊的电镀硬铬工艺, 尤其是镀铬后的 HA 油除氢、磨削等是提高硬铬镀层耐腐蚀性能的关键。该工艺目前已在工厂的批量生产中获得应用。

[关键词] 合金钢; 镀硬铬; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153.1⁺¹

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0099-03

Research on High Anti-corrosion Hard Chromium Plating Process

LUO Qing, WANG Li-hua, PU Xue-ren, XIAO Hai

(Chengdu Aircraft Industry (Group) Company, Chengdu 610092, China)

[Abstract] Based on the requirement of high anti-corrosion of Airbus A320 alloy steel parts hard chrome plating, the hard chromium plating process for low alloy steels was investigated. This achieved chromium layer had high hardness (750~980HV), could pass 750 h salt spray test and meet the airbus technical requirement. It was also found that hydrogen relief with HA oil and grinding procedures were the key points to improve its corrosion resistance. This high anti-corrosion hard chromium plating process has already been applied on serial production of Airbus A320 model.

[Key words] alloy steel; hard chromium plating; anti-corrosion

合金钢材料被广泛应用于航空航天领域, 不过其本身耐蚀性和耐磨性较差, 常需进行镀硬铬处理^[1-2]。镀硬铬层存在着微裂纹等缺陷, 对基体材料的保护能力很差, 一般来说, 除非经过特殊的复合处理, 否则镀硬铬的合金钢零件很难通过上百小时的盐雾腐蚀试验^[3-5]。

笔者所在单位为空客法国公司生产的空中客车 A320 后登机门中, 就有合金钢零件需进行镀硬铬处理。空客法国公司仅提供工艺鉴定文件 ADET0027^[6], 不提供任何镀硬铬的工艺技术规范、资料和支持。按 ADET0027 规定, 镀硬铬层不仅要通过一些常规工艺鉴定测试项目(如氢脆、硬度、烧伤、附着力、裂纹等), 还要求通过苛刻的 750 h 中性盐雾试验。而目前大部分国际飞机公司的工艺规范(如波音 BAC5709^[7]和以色列 PS231200^[8]等)对镀硬铬工艺均无耐腐蚀性的要求, 因此没有相应的技术可以借鉴。

为了获得空客 A320 飞机合金钢零件镀硬铬的资格, 使镀硬铬零件由外购转为自制, 笔者所在项目组开展了合金钢高耐腐蚀镀硬铬工艺的研究, 成功地把高

耐腐蚀镀硬铬工艺应用在实际零件的批量生产中。

1 试验

1.1 镀硬铬工艺

所用合金钢试样材料牌号为 35NCD16 (R_m 1230/1380 MPa), 尺寸为 $\phi 25$ mm \times 100 mm。经过大量实验, 优选出如下镀硬铬的工艺流程: 溶剂清洗 \rightarrow 消除应力 \rightarrow 机械去污 \rightarrow 装挂 \rightarrow 碱清洗 \rightarrow 热水洗 \rightarrow 水洗 \rightarrow 阳极活化 \rightarrow 冲击镀 \rightarrow 镀硬铬 \rightarrow 冷水洗 \rightarrow 拆卸 \rightarrow 热水洗 \rightarrow 吹干 \rightarrow 除氢 \rightarrow 磨削 \rightarrow 消除应力。表 1 是镀硬铬过程中所用主要溶液的配方及其工艺条件。

1.2 性能测试

硬铬层厚度用千分尺测量, 按照要求, 磨削后的硬铬层厚度应在 75~100 μ m 之间; 粗糙度按 ISO4287^[9]测试, 应小于 0.8 μ m; 硬度按 ISO4516^[10]测试, 维氏硬度值应不低于 700HV; 脆性按 EN2832^[11]测试; 耐腐蚀性通过按 ISO9227^[12]进行盐雾试验来确定, 所用盐溶液为 5%(质量分数)的 NaCl 溶液, pH 值 6.5~7.2,

[收稿日期] 2012-05-03; **[修回日期]** 2012-06-17

[作者简介] 罗庆(1969—), 女, 四川人, 高级工程师, 主要研究方向为航空表面处理技术。

表 1 主要溶液成分及工艺条件

Tab.1 Main solution composition and work condition

溶液	组成	工作温度/℃	工作时间	电流密度 /(A·dm ⁻²)
碱清洗	Oakite90 60~75 g/L	71~82	10~20 min	
阳极活化	CrO ₃ 200~290 g/L	43~60	30~90 s	15.5~31.0
镀硬铬	CrO ₃ 200~270 g/L, H ₂ SO ₄ (ρ=1.84 g/L) 2.25~2.7 g/L, Cr ₂ O ₃ 5~10 g/L	30~55	>10 h	31~46.5

试片与垂直方向呈 15°, 经 750 h 的盐雾试验后, 每个试棒表面不允许超过 5 个腐蚀点, 一组 (3 个) 试棒总共不允许超过 15 个腐蚀点。

2 结果与讨论

2.1 电镀时间对硬铬层厚度的影响

单层铬镀层只有达到相当厚度时, 才具有较好的耐腐蚀性^[13]。不过, 当铬镀层厚度达到 65 μm 以上时, 再增加厚度并不会进一步改善其耐蚀性能^[14]。

一般来说, 电镀时间对硬铬层厚度的影响很大, 而电镀时间的选择, 取决于镀液主盐浓度、温度、电流等工艺条件。表 2 为 35NCD16 合金钢经不同时间电镀所得硬铬层的厚度测定结果。随着电镀时间的延长, 镀层厚度增加。为满足空客对于镀硬铬层磨削后的厚度在 75~100 μm 之间的要求, 通常要保证磨削前的厚度大于 120 μm, 即在文中涉及的条件电镀 10 h 以上。

表 2 电镀时间对硬铬层厚度的影响

Tab.2 Influence of plating time on the chromium plating layer

镀硬铬时间/h	9	10	11	12
镀硬铬层厚度/μm	106	120	132	141

在实际的电镀生产过程中, 为精确控制镀铬层厚度, 改善外圆镀铬零件的镀层均匀性, 常采用筒形电镀阳极, 并在电镀过程中定时对合金钢零件进行翻面和调换位置, 以保证获得的镀硬铬层均匀、细致。

2.2 温度和电流密度对硬铬层硬度的影响

镀硬铬层的耐磨性能与其硬度息息相关, 通常硬度越高, 耐磨性能越好^[15]。硬铬层的硬度与电镀时的温度、电流密度和溶液成分有关。当镀液中铬酐含量固定时, 硫酸根含量升高会使得镀层硬度下降^[16-17]。表 3 为在不同镀液温度、不同电流密度条件下, 所得镀硬铬层的硬度测定结果。可以看出: 镀液温度越高, 硬度越低; 电流密度越高, 硬度越高。由于高硬度和高应力 (脆性) 往往是相关的, 因而镀硬铬层的硬度不宜过高^[15]。笔者所在项目组将镀液温度控制在 35~55 ℃ 之间, 将电流密度控制在 30~50 A/dm² 之间, 可获得满足空客镀铬层硬度技术要求 (≥700HV) 的镀铬层。

表 3 温度和电流密度对镀硬铬层硬度的影响

Tab.3 Influence of temperature and current density on the hardness of chromium plating layer

电流密度/ (A·dm ⁻²)	镀硬铬层显微硬度值 (HV)				
	35 ℃	40 ℃	45 ℃	50 ℃	55 ℃
30	900	870	810	780	750
40	960	930	890	850	840
50	980	950	920	900	880

2.3 除氢工艺对镀硬铬层耐蚀性能的影响

镀硬铬时, 渗氢较为严重, 使得镀铬层因存在张应力而呈拉伸状态, 且孔隙率增大, 从而降低镀层的耐蚀性能, 高的内应力甚至还会降低镀层的疲劳强度及其与基体金属的结合强度^[15]。因此, 镀铬后通常需进行除氢等后处理工序, 以降低铬镀层的脆性和去除基体金属的氢脆敏感性, 尽量提高镀铬层的耐腐蚀性能及附着力^[18]。

表 4 是合金钢 35NCD16 试棒镀硬铬, 再经不同除氢工艺处理并磨削后的盐雾腐蚀试验结果。可以看出, 在空气环境中除氢处理的镀铬试棒, 只经过 50 h 的盐雾试验就发生了严重腐蚀; 先空气除氢、再 F35 防锈油除氢的镀铬试棒经过 100 h 盐雾试验, 表面也出现明显的腐蚀现象; 而经 HA 油除氢处理的电镀硬铬试棒, 耐腐蚀性能相比之下得到了大幅度提高, 经过 750 h 的盐雾试验也没有观察到腐蚀现象。这是由于电镀硬铬时的电流密度很大, 所得镀硬铬层的表面存在着大量微裂纹, 经过 HA 油除氢处理, 可以使微裂纹

表 4 镀硬铬层经不同除氢工艺处理后的盐雾试验结果

Tab.4 Salt spray test result of chromium plating layer after different de-hydrogen treatment

除氢工艺	除氢温度 /℃	除氢时间 /h	盐雾试验结果 /h
空气除氢	190±10	≥8	<50
空气除氢+ 室温浸 F35 防锈油	190±10	≥8	<100
HA 油除氢	190±10	≥8	>750

得以填充, 从而有效阻滞环境中的腐蚀介质渗入, 进而提高了硬铬层的抗盐雾腐蚀性能。空客要求镀硬铬层需通过 750 h 盐雾腐蚀试验, 可以认为, 采取 HA 油除氢处理完全可以使镀硬铬层满足该要求。

2.4 磨削工艺对镀硬铬层耐蚀性能的影响

对镀硬铬表面进行磨削是一种细致的操作,且价格昂贵,操作不当将影响合金钢基体的耐蚀性和疲劳强度,同时也会导致镀层的进一步开裂。笔者在实际生产中发现,磨削进给量对于镀硬铬的抗盐雾腐蚀性影响很大。表 5 列出了三种不同磨削处理的工艺参数,并给出了相应的盐雾试验结果。表 5 的数据表明,磨削进给量越小,镀硬铬层的耐腐蚀性能越好。这是由于磨削量越大,对铬层造成的伤害就越大,裂纹产生越明显^[19]。

表 5 不同磨削进给量的镀硬铬层盐雾试验结果

Tab.5 Salt spray test result of chromium plating layer with different grinding feed rates

序号	磨削进给量/mm	盐雾试验结果/h
1	0.010	560
2	0.005	680
3	0.002	>750

3 应用

采用上述研究确定的高耐腐蚀镀硬铬、HA 油除氢、磨削等工序处理 35NCD16 合金钢,试样经成飞公司理化试验室和法国 CENTECH 公司进行外观、厚度、粗糙度、硬度、脆性、裂纹、烧伤、耐腐蚀性等项目的测试,测试结果表明,所获得的镀硬铬层完全满足 ADET0027^[6]和 113.18.MUQ.1^[20]鉴定文件的技术要求,并且一次性通过了空客法国公司的工艺评审。

目前,该高耐腐蚀镀硬铬工艺已成功应用于空客项目零件的批量生产上,完全满足空客公司对镀铬层的质量要求^[21],已实现外购镀硬铬零件转为自制,取得了良好的经济效益。

[参 考 文 献]

[1] GIOVANARDI Roberto, ORLANDO Gianpaolo. Chromium Electrodeposition from Cr (III) Aqueous Solutions [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 3947—3955.

[2] YIN K-M, WANG C M. A Study on the Deposit Uniformity of Hard Chromium Plating on the Interior of Small-diameter Tubes [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 114: 213—223.

[3] SAGHI BEYRAGH M R, KHAMENEH ASL Sh, NO-ROUZI S. A Comparative Research on Corrosion Behavior of a Standard, Crack-free and Duplex Hard Chromium Coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 2605—2610.

[4] KIM D, KIM M, NAM K S, et al. Duplex Coating for Improvement of Corrosion Resistance in Chromium Deposit [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 650—654.

[5] BROOMAN E W. Corrosion Performance of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Chromium—Part I [J]. Metal Finishing, 2000, 98: 38—43.

[6] ADET0027, Hard-chromium Plating by Ground Electrolytic Deposit on Steel and Nickel Alloys Parts [S].

[7] BAC5709, Hard Chromium Plating [S].

[8] PS231200, Hard Chromium Plating [S].

[9] ISO4287, Geometrical Product Specification: Surface Texture: Profile Method [S].

[10] ISO4516, Vickers and Knoop Micro Hardness Test [S].

[11] EN2832, Hydrogen Embrittlement of Steels—Notched Specimen Test [S].

[12] ISO9227, Corrosion Test in Artificial Atmosphere, Salt Spray Tests [S].

[13] 张升达, 王如星. 镀铬层耐蚀性能的探讨 [J]. 材料保护, 2002, 35(7): 32—33.

[14] IWAI Y, OKADA T, FUJIEDA T, et al. Effects of Hard Chromium Plating on Cavitation Erosion [J]. Wear, 1988, 128(2): 189—200.

[15] 奚兵. 镀铬层的性能及影响因素 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(11): 502—504.

[16] 曾华梁. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.

[17] 张春晖. 超大型活塞杆镀铬方式选择 [J]. 表面技术, 2004, 33(2): 69.

[18] 金清肃, 王秀玲. 镀硬铬工艺中提高铬层附着力的方法 [J]. 表面技术, 2004, 33(3): 71—72.

[19] 王力强. 复杂零件内孔精确镀铬技术研究 [J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(6): 4.

[20] 113.18.MUQ.1, Qualification Test Program: Hard Chromium Plating [S].

[21] AIPS 02-04-004, Hard Chromium Plating of Steel [S].