

Ni-P 化学镀层对 304L 钢焊接接头 应力腐蚀的影响^{*}

关凯书^{**} 王晓燕 王志文 潘缉悌

(华东理工大学化工机械研究所 上海 200237)

摘要 用慢应变速率(SSRT)和恒载荷应力腐蚀试验方法研究了 Ni-P 化学镀层对 304L 钢焊接接头在 42% MgCl₂ 溶液和 5% HCl 溶液中的应力腐蚀(SCC)的影响,并对镀层的最佳磷含量进行了研究。在较低的应力下,特别是在镀层不开裂的情况下,镀层能起到抗 SCC 的作用;而当应力较高($\sigma > \sigma_0$)时或在 SSRT 下镀层破裂时,则裂纹首先在镀层破裂处产生,从而镀层失去保护作用。

关键词 Ni-P 化学镀,应力腐蚀,304L 钢,焊接接头

1 前言

对于奥氏体不锈钢在含氯离子环境中的应力腐蚀开裂及其防护措施已有大量的研究,但问题并未完全解决。Ni-P 化学镀层作为耐腐蚀防护镀层已大量应用。非晶态 Ni-P 镀层的高耐蚀性的原因一般可归结于三个方面:一是合金没有晶界、偏析、位错等晶体缺陷,从而使微电池腐蚀大大减少;二是非晶态合金的热力学稳定性高,其腐蚀电位随合金中磷含量的增加而提高^[1];三是 Ni-P 镀层在腐蚀介质中生成复杂而稳定的钝化膜^[2]。Ni-P 化学镀层在含氯离子环境中具有良好的耐均匀腐蚀和局部腐蚀性能^[3],有关其抗蚀性能及对不锈钢应力腐蚀的保护作用已有报导^[4,5],但镍磷镀层对不锈钢焊接接头应力腐蚀的影响尚未见报导。本工作拟采用 304L 钢焊接接头研究镍磷化学镀层对其应力腐蚀的影响。

2 实验方法

试样材料采用带有焊缝的 304L 钢,焊接接头采用 $\phi 89 \times 5.5$ mm 的钢管对焊而成。接点采用 65°单面 V 型坡口,焊丝为 304L,用全自动氩弧焊焊接,焊缝及母材成分见表 1。将焊接接头以焊缝为中心沿纵向加工成宽 20mm 的条状,然后精加工成图 1a 所示的试样,试样厚度 2mm,工作段标距尺寸 4×20 mm,焊缝宽度 5mm,焊后未经热处理便进行

^{*} 1998-12-30 收到 1999-07-05 收到修改稿

^{**} 关凯书 华东理工大学化工机械研究所 博士生 上海 200237

化学镀及应力腐蚀试验。

Table 1 Compositions of 304L steel and weld materials (wt%)

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
304L	0.030	1.46	0.44	0.009	0.023	18.14	9.67	
Weld materials	0.017	1.52	0.42	0.011	0.021	19.30	10.10	0.17

化学镀液由 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 ~ 30g/L, NaAc 16g/L, $\text{CH}_3(\text{OH})\text{COOH}$ (乳酸) 25g/L 组成, 镀液温度 85 ~ 90℃, pH 值 4.8 ~ 5.0, 采用机械搅拌方式, 镀层厚度 30 μm 。采用不同浓度的次磷酸钠以获得不同磷含量的镀层, 确定最佳的镀层成分。

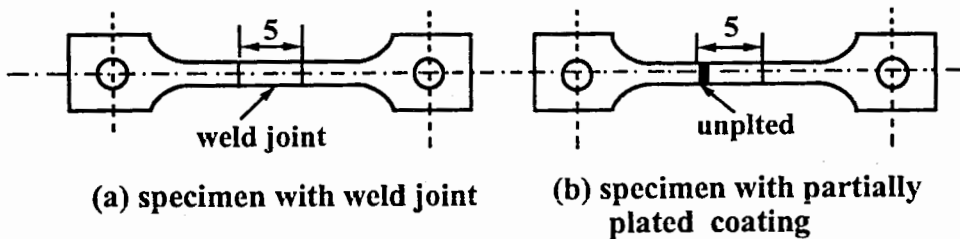


Fig.1 Schematic of specimens for SCC

由于镍磷镀层较薄, 大面积镀层本身可能存在缺陷, 另外, 在生产设备的安装和使用过程中, 镀层难免受到局部破坏和损伤。为此, 试样采用完整镀层和预留缺陷的镀层, 试样一面的焊缝与母材交界处留有 1mm 横向无镀层区(图 1b), 用以考察镀层存在缺陷情况下对试样应力腐蚀行为的影响。

磷含量在 EDAX 能量色散谱仪上测定, 电化学试验在 ZF-3 型恒电位仪上进行, 介质为 5% 的 HCl 溶液, 温度为室温, 参比电极为饱和甘汞电极。

应力腐蚀试验采用慢应变速率(SSRT)和恒载荷(CLE)两种方法。慢应变速率应力腐蚀试验采用日本东生慢应变速率应力腐蚀试验机, 腐蚀介质为 42% 的 MgCl_2 溶液, 温度为沸点 143℃, 应变速率为 $1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 。恒载荷应力腐蚀试验介质为 5% HCl 溶液, 施加载荷为 170MPa(0.9 σ_s), 温度为室温。所用试剂均采用分析纯试剂, 溶液用蒸馏水配制。

3 实验结果及讨论

3.1 镀层磷含量及腐蚀电位确定

镀层中磷含量与耐蚀性有密切关系, 选择磷含量的依据是: (1) 磷含量大于 8wt%, 主要是为形成非晶态结构^[1]; (2) 具有合适的腐蚀电位, 以减小镀层与基体间的电偶作用。磷含量主要是由镀液中还原剂次磷酸钠的浓度决定的, 实验中调整次磷酸钠的浓度, 获得不同磷含量的镀层, 然后进行电化学试验, 考察镀层及基体材料腐蚀电位的相互关系。镀层的磷含量及腐蚀电位见表 2。

Table 2 Phosphorus content in coating and corrosion potential

	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O in bath (g/L)	P content in coating (wt%)	Corrosion potential(mV)
1	20	7.1	-398
2	22	8.2	-385
3	24	9.6	-377
4	26	10.5	-371
5	28	11.0	-360
6	30	12.0	-355
7	304L Substrat		-396

从试验结果可以看出,在大多数情况下镀层的电位均正于基材的电位,镀层相对于基体为阴极,如形成电偶,基体将优先腐蚀。一般情况下,镀层自腐蚀电位越正,抗腐蚀性能越好,但同时相对于基体材料的腐蚀电位差也就越大,基体便越有可能优先腐蚀,应对镀层的腐蚀电位及抗腐蚀性能进行综合考虑。因此选定镀层的磷含量为 8.2wt%。

3.2 SSRT 试验结果

不同试样在沸腾的 42% MgCl₂ 溶液中的 SSRT 结果见表 3。从试验结果看,带有完整镀层的试样和镀层带有缺陷的试样抗应力腐蚀性能比 304L 的好一些,但对氯离子造成的应力腐蚀仍比较敏感。这主要是由于镀层比较脆,镀层的延伸率只有 2%,而基体的延伸率为 36.8%,试验过程中试样受连续变形作用,试验一开始镀层便产生裂纹,使基体直接暴露在腐蚀介质中,应力腐蚀裂纹便首先在镀层破裂处产生,导致镀层失去保护作用。所以带有镀层的试样抗应力腐蚀性能仍较差。

Table 3 Results of SSRT of 304L Welded specimens in boiling 42% MgCl₂ solution

Specimen	Environment	Maximum stress(MPa)	Yielding stress(MPa)	δ (%)	Time to fracture(h)	δ_{scc} (%)	σ_{scc} (%)
Without coating	air	396	190	36.8	12.88		
Without coating	42% MgCl ₂ solution	133	133	2.7	0.93	92.7	66.4
Wholly coated		197	191	5.3	1.87	85.6	50.2
Partially coated		195	187	4.9	1.70	86.7	50.8

断口分析进一步证实了上述观点。几种试样经 SSRT 试验后,其断口形貌相同,均呈穿晶断裂,羽毛状花样和准解理特征(图 2a)。其主要区别在于:不带镀层的试样,裂纹从试样两侧萌生(图 2b),向中心发展,韧断区在试样中部(图 2c);带有完整镀层的试样,裂纹起源于镀层最先破裂处(图 2d),向另一侧扩展,最后断裂区在试样边缘;预留镀层缺陷的试样,裂纹起源于镀层缺陷处,沿熔合线扩展,最后断裂区在试样边缘。

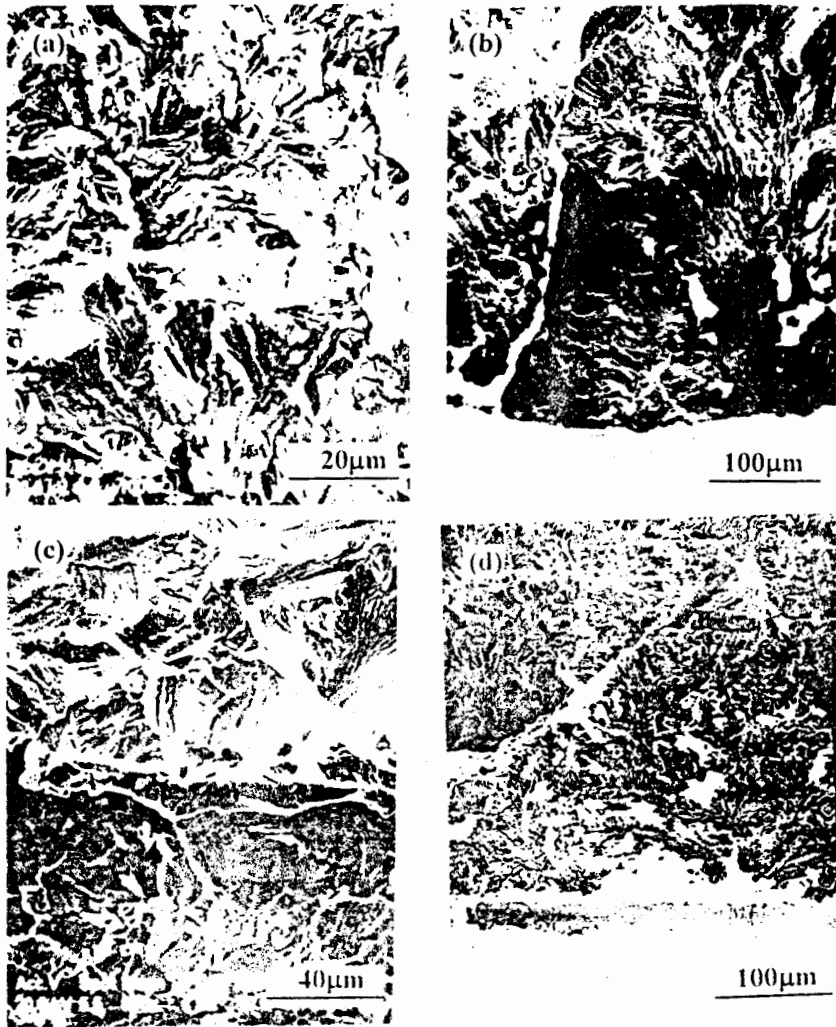


Fig.2 SEM fractographs of SSRT specimens in boiling 42% $MgCl_2$ solution, (a) transgranular fissuring of base material, (b) crack originating in base material, (c) ductile fracture of base material, (d) crack originating from coating.

根据以上分析, SCC 裂纹只有在无镀层部位或镀层破裂部位产生。可以认为,完整镀层的试样在较低的应力下,特别是在镀层不开裂的情况下,镀层能起到抗 SCC 的作用,而当应力较高($\sigma > \sigma_c$)时或在 SSRT 试验中镀层破裂时,则裂纹沿镀层破裂处产生,从而失去保护作用。

3.3 CLE 试验结果

在恒载荷应力腐蚀试验机上分别对表 4 中不同试样进行应力腐蚀试验,镀层带有缺陷的试样与 304L 试样的断裂时间基本相等,说明两者抗应力腐蚀性能基本相同。带有完整镀层的试样经 480 小时试验后仍未出现裂纹,说明镀层可以较好地抵抗盐酸造

成的应力腐蚀。

Table 4 Results of CLE test for 304L welded specimens in 5% HCl solution

Speciment	Time to fracture (h)
Without coating	115
Wholly coated	> 480
Partially coated	113

3.4 讨论

(1)机械隔离机制 应力腐蚀是材料、环境和应力共同作用的结果。由于镀层具有良好的耐均匀腐蚀及局部腐蚀能力,镀层组织致密,完整的镀层阻止了外界腐蚀介质与基体的接触,降低了应力腐蚀发生的可能性。可以认为是机械隔离作用抑制了应力腐蚀的发生。

(2)电偶作用 镀层腐蚀电位为 -385mV ,而基体金属的电位为 -396mV ,镀层相对于基体为阴极相。一般阴、阳极电位差大于 125mV 时镀层与基体之间的电偶作用较明显,当两者之间的电位差只有几十毫伏时基本上没有电偶作用。从应力腐蚀试验结果可以看到,带有缺陷的镀层试样和 304L 焊接接头试样两者抗应力腐蚀性能基本相同,镀层并不加速基体的腐蚀。

4 结论

(1)42% MgCl_2 溶液中 SSRT 试验结果表明,在较低的应力下,特别是在镀层不开裂的情况下, Ni-P 镀层能起到抗 SCC 的作用,而当应力较高 ($\sigma > \sigma_s$) 时或在 SSRT 下镀层破裂时,则裂纹首先在镀层破裂处产生,从而失去保护作用。

(2)5% HCl 溶液中 GLE 试验结果表明,完整镀层可以显著提高 304L 钢焊接接头的应力腐蚀性能,当镀层存在缺陷时,镀层同样对基体不具保护作用。

(3)Ni-P 镀层为阴极性镀层,具有保护作用。选择合适的镀层成分可以减小或避免电偶的作用。

参 考 文 献

- 1 王克武,罗邦荣.表面技术,1996,25(5):15
- 2 Hiroki Habazki, Shao-Qien Ding, Asahi Kawashima, et al. Corrosion Science, 1989, 29(11/12): 1319
- 3 孙冬柏,杨德钧.腐蚀科学与防护技术,1994,6(2):131
- 4 王正,张永生.金属学报,1991,27(2):B121
- 5 闻立昌,袁江南,沈汶灏.中国腐蚀与防护学报,1991,11(4):327

Anti-SCC BEHAVIOR OF Ni-P ELECTROLESS COATING ON 304L STEEL WELDING JOINT

GUAN Kai-shu WANG Xiao-yan WANG Zhi-wen PAN Ji-ti

(*East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

ABSTRACT

The Ni-P electroless coatings with different P contents were prepared by varying the compositions of electroless plating bath, and the P contents were determined using X-ray energy disperse spectrum. The effect of Ni-P coating on SCC of 304L steel welding joint in boiling 42% MgCl₂ solution and in 5% HCl solution at 25°C was investigated by means of slow strain rate tensile test and constant load tensile test. Results showed that a perfect Ni-P electroless coating could effectively prevent substrate material from SCC at low stress. Under higher stress ($\sigma > \sigma_s$) or in the presence of defects or cracks in the coating, SCC originated from defects or cracks in the base material under the coating. The coating did not provide electrochemical protection to the substrate because of the relative relationship of corrosion potentials for the coating and the substrate.

KEY WORDS Ni-P electroless coating, 304L steel, Welding joint, SCC