

冷喷涂镍涂层在不锈钢焊点腐蚀防护上的应用研究

刘润芳¹, 王奕霖², 孙彩云³, 丁星星³, 丛大龙³

(1.北京新风航天装备有限公司, 北京 100074; 2.北京计算机技术及应用研究所, 北京 100039;
3.西南技术工程研究所, 重庆 40039)

摘要: **目的** 研究冷喷涂镍涂层对不锈钢焊点腐蚀行为的影响, 为提高不锈钢焊接结构件的耐腐蚀性能提供依据。**方法** 采用冷喷涂技术在 316L 不锈钢电阻点焊结构件表面制备纯镍涂层, 在金相组织、酸性盐雾腐蚀性能等检测分析基础上, 研究不锈钢焊点在有涂层和无涂层条件下的腐蚀行为。**结果** 采用冷喷涂技术在不锈钢焊点表面制备出了孔隙率不大于 0.5% 的高致密纯镍涂层, 带有涂层的不锈钢点焊结构件经过 96 h 酸性盐雾试验后, 未发生腐蚀。**结论** 不锈钢表面钝化膜在点焊过程中发生破坏, 基体裸露在腐蚀介质中, 导致焊点区域发生腐蚀。在表面制备高致密镍涂层后, 通过高耐蚀涂层对焊点进行屏蔽防护, 有效提高其耐腐蚀性能, 满足了某装备不锈钢结构件在酸性盐雾条件下的使用要求。

关键词: 冷喷涂; 不锈钢; 点焊; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.12.012

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)12-0076-05

Application of Cold Sprayed Nickel Coating on Corrosion Prevention of Stainless Steel Solder Joint

LIU Run-fang¹, WANG Yi-lin², SUN Cai-yun³, DING Xing-xing³, CONG Da-long³

(1. Beijing Xinfeng Aerospace Equipment Co., Ltd., Beijing 100074, China;
2. Beijing Institute of Computer Technology and Application, Beijing 100039, China;
3. Southwest Technological Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of cold sprayed nickel coating on the corrosion behavior of stainless steel solder joints, and provide a basis for improving the corrosion resistance of stainless steel welded structural parts. Cold spraying technology was used to prepare pure nickel coating on the surface of 316L stainless steel spot welding structural parts. Based on the detection and analysis of metallographic structure and acid salt spray corrosion performance, the corrosion behavior of the stainless steel solder joints was studied under coated and uncoated conditions. A high-density pure nickel coating with a porosity of not more than 0.5% was prepared on the surface of stainless steel welding joints by cold spray technology. After 96 hours of acid salt spray test, the coated stainless steel spot welding structure had no corrosion. The passivation film on the surface of stainless steel is damaged during the spot welding process, and the substrate is exposed to the corrosive medium, which leads to

收稿日期: 2020-11-29; 修订日期: 2020-12-19

Received: 2020-11-29; Revised: 2020-12-19

作者简介: 刘润芳 (1993—), 女, 助理工程师, 主要研究方向为质量管理。

Biography: LIU Run-fang (1993—), Female, Assistant engineer, Research focus: quality management.

通讯作者: 丛大龙 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: CONG Da-long (1985—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface engineering.

corrosion in the solder joint area. After the high-density nickel coating is prepared on the surface, the solder joint is shielded and protected by a high corrosion-resistant coating, effectively improving its corrosion resistance, and meeting the requirements on the use of a certain equipment stainless steel structure under acid salt spray conditions.

KEY WORDS: cold spray; stainless steel; spot welding; corrosion

不锈钢具有耐腐蚀、强度高、可焊接性优异以及易加工和良好光泽性等特点，是一种重要的结构材料，广泛应用于汽车、电子、航空航天、武器装备等领域^[1-2]。电阻点焊是焊件装配成搭接接头，并压紧在正负电极之间，利用地阻热熔化焊件金属，形成焊点，从而实现连接的焊接方法，是不锈钢薄板构件连接的重要方法^[3-4]。

我国某岛礁装备的发动机舱构件采用不锈钢薄板材料制造，并通过电阻点焊工艺连接成形。该构件位于半封闭环境中，不直接暴露在海洋大气中，但受舱体密封性和尾气的影响，形成酸性盐雾气氛条件，导致不锈钢焊点区域发生腐蚀^[5-6]。因此，文中针对不锈钢薄板点焊构件在酸性盐雾条件下的腐蚀行为开展研究，并采用冷喷涂纯镍涂层对焊点进行防护，为提高不锈钢薄板点焊构件在岛礁装备上的使用寿命提供技术支撑。

1 实验

1.1 材料和设备

采用厚度为 0.2 mm 的压花不锈钢薄板为基体材料，裁剪成 40 mm × 40 mm 的正方形试板。采用粉末材料为纯镍粉，显微形貌如图 1 所示。电阻点焊设备为自主研发的专用薄板电阻点焊机。冷喷涂设备为低压冷喷涂系统，喷枪通过六轴机械手夹持，保证涂层的均匀性。

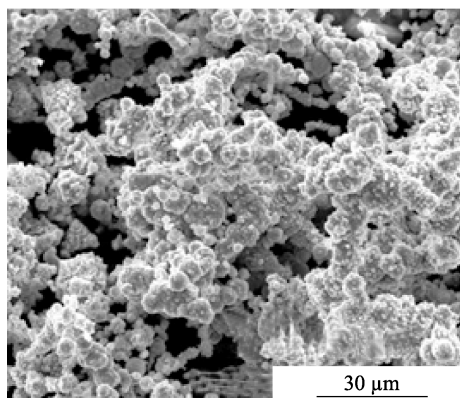


图 1 冷喷涂镍粉微观形貌

Fig.1 SEM morphology of cold sprayed nickel powder

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将不锈钢焊接试板上下重叠，并用工装压紧，保

证焊接区试板之间无间隙。采用小电流、短时间点焊工艺，防止焊接飞溅或焊点烧穿，每个焊接薄板通过 9 个焊点进行连接。采用冷喷涂工艺在点焊后的不锈钢薄板表面制备纯镍涂层，喷涂工艺参数：压力为 1.2 MPa，温度为 400 °C，距离为 12 mm，喷枪移动速度为 10 mm/s，相邻道次搭接量为 3 mm，涂层厚度为 20~30 μm，涂层应完全覆盖焊点区域。

1.2.2 实验过程

裁剪焊接后的不锈钢薄板焊点区域，并进行镶嵌，制备成焊点横截面金相试样。经研磨和抛光后，采用 Axio Observer.3m 型金相显微镜分析焊点区域横截面形貌。根据某装备的实际使用工况，采用酸性盐雾腐蚀试验考核无涂层和有涂层不锈钢焊点的腐蚀性能，具体实验条件为：温度 $t = (35 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ；相对湿度大于 85%；参照 GJB 150. 11A，试验溶液采用硫酸和硝酸混合 5%NaCl 溶液（每 4 L 溶液中添加 11.9 mg 95%~98%的硫酸和 8.8 mg 68%~71%的硝酸），pH 为 3.5 ± 0.5 ，溶液沉降率 $1.0 \sim 3.0 \text{ mL}/(80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h})$ ，单次循环周期为喷雾 2 h+贮存 7 d，循环次数为 4 次。

2 结果与讨论

2.1 金相分析

与其他金属及合金相比，不锈钢在各种环境中均具有良好的耐蚀性，主要是由于其表面生成的钝化膜。不锈钢的主要腐蚀包括点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等形式^[7-8]。

1) 点蚀。当存在含有氯离子的腐蚀性介质时，氯离子会优先吸附在不锈钢的缺陷部位，如夹杂物、贫铬区、晶界等，侵蚀其钝化膜，从而形成微电池，产生点蚀。

2) 晶间腐蚀。当加热温度和加热速度在不锈钢的敏化温度区域时，在其内部会形成贫铬区（晶界处的铬含量比其他地方要低），使电极电位下降。当不锈钢与含氯离子等的腐蚀介质接触时，会引起微电池腐蚀。随着腐蚀的深入，腐蚀会由晶粒表面逐渐扩展到内部，从而形成晶间腐蚀。

3) 应力腐蚀。在应力和腐蚀介质的联合作用下，材料表面会由开始的裂纹逐渐发展为裂缝，直至断裂。它是一种严重的局部腐蚀破坏。

不锈钢薄板点焊后的横截面形貌如图 2a 所示，点焊过程中电流由表面向内部传导，在两层不锈钢薄板间形成熔池，将焊接件连接在一起。可以看出，不

锈钢表面致密的钝化膜在点焊过程中遭到破坏,使不锈钢失去钝化膜的保护,暴露出新鲜的活性基体,与腐蚀介质直接接触。盐雾中含有的氯离子穿透金属表面,与内部金属发生电化学反应,引起腐蚀,所以在缺陷处容易产生点蚀,导致腐蚀速率加快,这是焊点区域耐腐蚀性能差的主要原因^[9-10]。

镍、铬等金属涂层以及有机涂层是海洋大气环境金属结构的有效防护措施^[11-12]。冷喷涂是通过高速固态颗粒流依次与固态基体碰撞后,经过适当的变形,牢固结合在基体表面而依次沉积形成沉积层的方法。相比于热喷涂,冷喷涂仅采用适当加热的高压气流(空气、氮气、氦气)来加速喷涂材料颗粒,使其达到沉积所需的速度,颗粒在碰撞基体前处于低温固态。因此,冷喷涂涂层具有致密度高、无氧化、结合强度高等优点,适合于制备铝、锌、镍、铜、钼等金属涂层^[13-15]。采用冷喷涂工艺在焊点表面制备的纯镍涂层横截面形貌如图2b所示。可以看出,涂层将焊点的裸露区完全覆盖,形成致密的屏蔽层,有效隔绝腐蚀介质通过焊点向基体内部扩散。从横截面金相照片可以看出,镍涂层十分致密。参照ISO-TR 26946—2011^[16],采用金相法检测了镍涂层的孔隙率,结果为0.3%~0.5%,存在的少量细小孔隙零星分散在涂层内部,未形成贯穿基体以及连续的孔隙,因此涂层能够有效隔绝腐蚀介质。

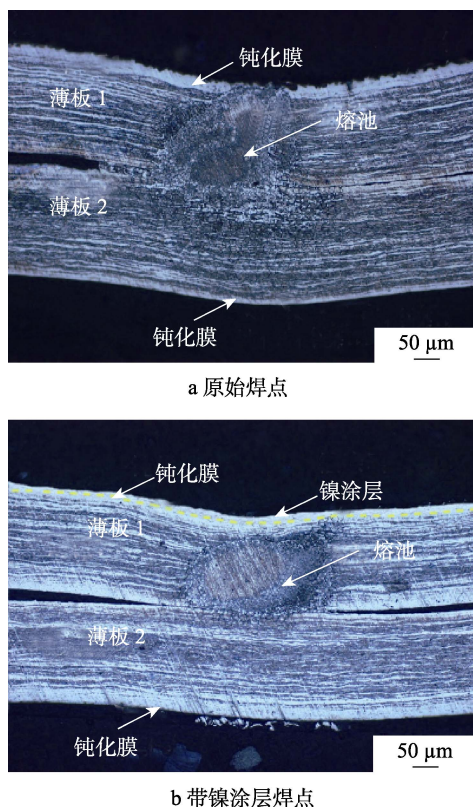


图2 不锈钢焊点横截面形貌
Fig.2 Cross-sectional morphology of stainless steel solder joints: a) original solder joints; b) nickel-coated solder joints

2.2 酸性盐雾腐蚀试验

无涂层焊点的宏观腐蚀形貌如图3a所示,从中可以看出,焊接件经过酸性盐雾喷雾2 h+贮存7 d,循环次数4次后,焊点区出现了腐蚀锈迹。这说明在较低pH值试验介质和试样表面液膜湿润状态频繁交替作用下,焊点区发生了较为严重的腐蚀。根据点缺陷模型^[17], Cl^- 在腐蚀产物膜表面吸附,随后与钝化膜中的氧离子空位反应,生成可溶性氯化物,从而导致从产物膜/溶液界面流向金属/产物膜界面方向的阳离子空位通量增加。当阳离子空位通量大于其在金属/产物膜界面的湮灭速率时,会造成沉积。当超过临界值时,腐蚀产物膜向金属内部生长过程受到阻碍,但是由于腐蚀产物膜溶解过程仍在继续,从而导致产物膜局部减薄,最终出现产物膜破裂,出现点蚀。如前文所述,这主要是焊点区钝化膜发生破坏,再生钝化膜不致密导致的。表面制备有纯镍涂层的焊点宏观腐蚀形貌如图3b所示,从中可以看出,焊接件表面没有出现腐蚀锈迹,表面涂层完整,有少量白色腐蚀产物存在,说明不锈钢焊点区域未发生腐蚀。研究表

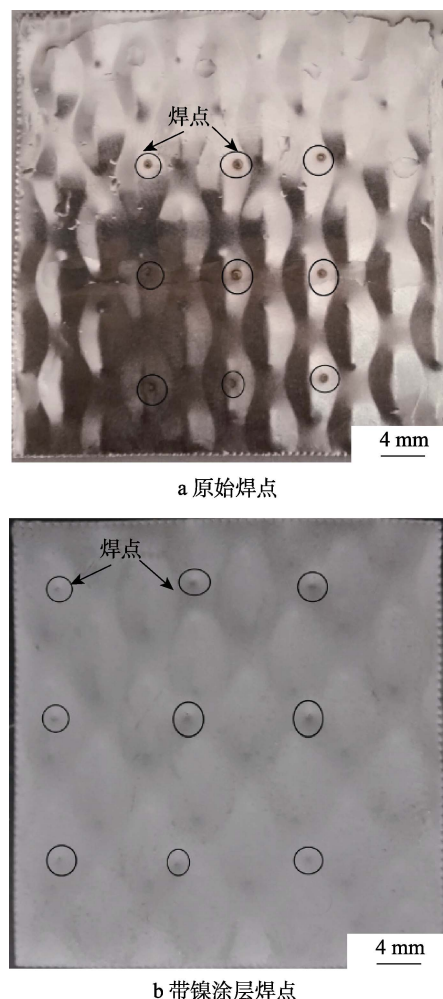


图3 不锈钢焊点腐蚀试验后表面形貌
Fig.3 Surface morphology of stainless steel solder joints after corrosion test: a) original solder joints; b) nickel-coated solder joints

明，镍及其合金在海水和低浓度氢氟酸、硫酸及碱性液体中能保持高强度和良好的耐腐蚀性能，广泛应用于耐腐蚀性的工业领域^[18-20]。从图 4a 中可以看出，冷喷涂纯镍涂层是由大量粉体颗粒堆积而成的，相邻颗粒间结合紧密。从图 4b 中可以看出，酸性盐雾腐蚀试验后，涂层表面变得平整。这主要是因为冷喷涂涂层的表面存在大量的附着粉体，结合力较差^[21]。在腐蚀过程中，腐蚀介质进入相邻颗粒缝隙之间，导致表层部分粉体颗粒间发生腐蚀形成剥离，次表层的颗粒由于结合紧密导致腐蚀介质无法浸入，保持了较为完整的形貌，说明涂层仍能为基体提供有效防护。

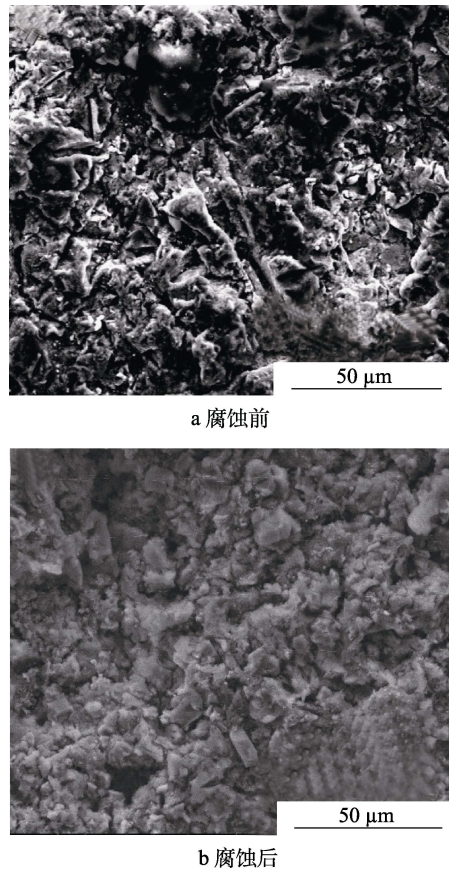


图 4 不锈钢焊点表面纯镍涂层腐蚀前后表面微观形貌
Fig.4 Surface micromorphology of the pure nickel coating on the surface of the stainless steel solder joint:
(a) before and (b) after corrosion

2.3 应用验证

针对某装备的舱内不锈钢薄板结构件，设计并制备了平板模拟件，尺寸为 400 mm×300 mm×10 mm。该结构件主要用于舱内高温设备的隔热防护，由不锈钢薄板金属外保护层包覆隔热复合材料构成。在制造过程中，不锈钢金属外保护层采用轧辊轧花工艺，外保护层边缘采用点焊工艺连接成形，具体结构如图 5 所示。按照文中所用的酸性盐雾腐蚀试验条件，进行了 4 个周期的腐蚀试验。试验后的焊接结构件表面形貌如图 6 所示，可以看出，无涂层的焊接结构件焊点

区域腐蚀严重，有涂层的焊接结构件焊点区域无明显腐蚀，满足的某装备对该隔热结构件腐蚀性能的要求。

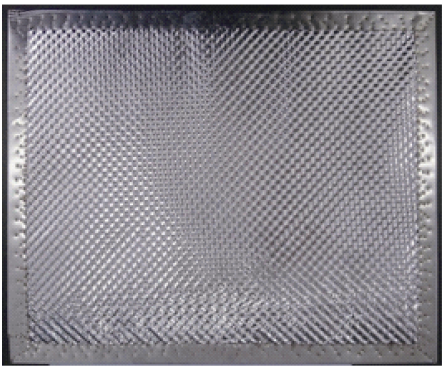
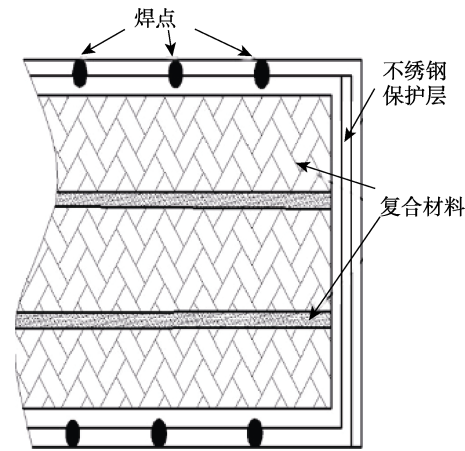


图 5 某装备舱内不锈钢薄板结构平板模拟件
Fig.5 Flat-plate simulation of stainless steel sheet structure in an equipment cabin



图 6 盐雾试验后焊接结构件宏观表面形貌
Fig.6 Surface morphology of welded structural parts after salt spray test

3 结论

不锈钢表面钝化膜在点焊过程中发生破坏，基体裸露在腐蚀介质中，导致焊点区域发生腐蚀。在表面制备高致密镍涂层后，通过高耐蚀涂层对焊点进行屏蔽防护，有效提高了其耐腐蚀性能，满足了某装备在酸性盐雾条件下喷雾 2 h+贮存 7 d，循环次数 4 次的使用要求。

参考文献:

- [1] 任朋立. 高品质不锈钢的应用现状[J]. 新材料产业, 2014(7): 20-22.
REN Peng-li. Application Status of High Quality Stainless Steel[J]. Advanced Materials Industry, 2014(7): 20-22.
- [2] 王心笛. 不锈钢不等厚板电阻点焊熔核形态及力学性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
WANG Xin-di. Study on Morphology and Mechanical Properties of Nugget in Resistance Spot Welding of Stainless Steel Unequal Thickness Plate[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [3] 赵嘉华, 姜以宏. 薄件点焊熔核凝固组织分析[J]. 焊接学报, 1994, 15(2): 89-93.
ZHAO Xi-hua, JIANG Yi-hong. Analysis of Nugget Solidification Structure in Spot Welding of Thin Pieces[J]. Journal of Welding, 1994, 15(2): 89-93.
- [4] 路林, 张文林. 电阻点焊质量无损检测技术的发展研究[J]. 焊接技术, 2018(12): 1-4.
LU Lin, ZHANG Wen-lin. Development of Nondestructive Testing Technology for Resistance Spot Welding Quality[J]. Welding Technology, 2018(12): 1-4.
- [5] 刘新佳, 郭迅. 舰载机载装备盐雾试验方法研究[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2020(2): 13-17.
LIU Xin-jia, GUO Xun. Research on Salt Spray Test Method for Shipboard Airborne Equipment[J]. Reliability and Environmental Test of Electronic Products, 2020(2): 13-17.
- [6] 朱金阳, 李明, 程丛高. 美海军舰载航空装备“盐雾-SO₂”试验方法发展历程及启示[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 33-38.
ZHU Jin-yang, LI Ming, CHENG Cong-gao. The Development History and Enlightenment of the "Salt Mist-SO₂" Test Method of the US Navy's Shipborne Aviation Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(3): 33-38.
- [7] 李劲, 邓博, 蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用[J]. 腐蚀与防护, 2009(9): 595-603.
LI Jin, DENG Bo, JIANG Yi-ming. Research and Application of Stainless Steel Corrosion Evaluation Technology[J]. Corrosion and Protection, 2009(9): 595-603.
- [8] 刘传森, 李壮壮, 陈长风. 不锈钢应力腐蚀开裂综述[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 1-13.
LIU Chuan-sen, LI Zhuang-zhuang, CHEN Chang-feng. Summary of Stainless Steel Stress Corrosion Cracking[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 1-13.
- [9] 谭力文, 王忠维, 邹竞翌, 等. 316 L 不锈钢在 1 M H₂SO₄ 溶液中不同电位下磨蚀后的表面形貌图[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2020(9): 174-184.
TAN Li-wen, WANG Zhong-wei, ZOU Jing-yi, et al. Surface Morphology of 316L Stainless Steel After Abrasion in 1 M H₂SO₄ Solution at Different Potentials[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2020(9): 174-184.
- [10] 石瑶, 黄子琳, 袁珂. 两种奥氏体不锈钢酸性盐雾腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(6): 51-57.
SHI Yao, HUANG Zi-lin, YUAN Ke. Study on Acid Salt Spray Corrosion Behavior of Two Austenitic Stainless Steels[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(6): 51-57.
- [11] 穆山, 李军念, 王玲, 张涛. 海洋大气环境金属防护涂层技术与工艺研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 81-84.
MU Shan, Li Jun-nian, WANG Ling, ZHANG Tao. Research on Metal Protective Coating Technology and Process in Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 81-84.
- [12] 李明朱, 金阳, 李刚, 等. 典型航空装备用金属材料在不同酸性盐雾环境下的腐蚀效应及机理[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 38-45.
LI Ming-zhu, JIN Yang, LI Gang, et al. Corrosion Effect and Mechanism of Metal Materials for Typical Aviation Equipment under Different Acidic Salt Spray Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 38-45.
- [13] ASSADI H, KREYE H, GARTNER F, et al. Cold Spraying-A Materials Perspective[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.
- [14] LUO Xiao-tao, LI Yu-juan, LI Cheng-xin, et al. Effect of Spray Conditions on Deposition Behavior and Microstructure of Cold Sprayed Ni Coatings Sprayed with a porous Electrolytic Ni Powder [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 289: 85-93.
- [15] HELI K, GIOVANNI B, LUCA L, et al. Corrosion Resistance of Cold-sprayed Ta Coatings in Very Aggressive Conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 1103-1107.
- [16] ISO-TR 26946—2011, Standard Method for Porosity Measurement of Thermally Sprayed Coatings[S].
- [17] MACDONALD D D. The Point Defect Model for the Passive State[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 12: 3434-3449.
- [18] 卢静, 王光华, 黄乐之, 等. 冷喷涂制备防腐涂层研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 88-94.
LU Jing, WANG Guang-hua, HUANG Le-zhi, et al. Research Status of Cold Spray Preparation of Anticorrosive Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(9): 88-94.
- [19] 苏欣, 邢路阔, 程旭东, 等. 热处理对冷喷涂锌镍涂层组织结构及电化学性能的影响[J]. 金属热处理, 2015(3): 96-99.
SU Xin, XING Lu-kuo, CHENG Xu-dong, et al. The Effect of Heat Treatment on the Structure and Electrochemical Properties of Cold Sprayed Zinc-Nickel Coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2015(3): 96-99.
- [20] 章华兵, 张俊宝, 梁永立, 等. 冷喷涂 Ni 涂层的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2008(8): 1421-1425.
ZHANG Hua-bing, ZHANG Jun-bao, LIANG Yong-li, et al. Microstructure of Cold Sprayed Ni Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008(8): 1421-1425.
- [21] SEVILLANO F, POZA P, MUNEZ C J, et al. Cold-Sprayed Ni-Al₂O₃ Coatings for Applications in Power Generation Industry[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(5): 772-782.