Vol. 34 No. 2 February 2013

异种不锈钢激光焊接相结构变化对腐蚀特性的影响

姚 星12, 段红平1, 李 光1, 夏 原

(1. 中国科学院力学研究所,北京 100190; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要: 为了研究异种材料焊缝的耐腐蚀性能,对 316L与 304 不锈钢进行了激光焊接。通过组织观察和 XRD 技术检测了母材及焊缝微区的组织结构,采用动电位极化的方法测试了 316L和 304 奥氏体不锈钢及其激光对接焊缝的耐腐蚀性能,并分析了焊缝耐腐蚀性提高的原因。结果表明,在室温 3.5% NaCl溶液中,焊缝及母材的腐蚀均以点腐蚀为主,且点蚀基本在晶界处萌生,焊缝的耐腐蚀性相对母材有了明显的提高;激光焊缝组织的晶粒尺寸较母材明显细化,相成分以奥氏体为主,有明显的择优生长取向,且奥氏体含量相对母材有所增加,这种相结构特征的变化是焊缝耐腐蚀性提高的主要原因。

关键词: 奥氏体不锈钢; 激光焊接; 异种焊缝; 电化学腐蚀

中图分类号: TG142.7 文献标志码: A 文章编号: 1009-6264(2013)02-0072-06

Effects of microstructure change on corrosion resistance of dissimilar stainless steel joint by laser welding

YAO Xing¹², DUAN Hong-ping¹, LI Guang¹, XIA Yuan¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to study the corrosion resistance of dissimilar material weld, butt weld joint of 316L and 304 austenitic stainless steel was prepared by laser welding. The microstructure and phases of the weld joint were investigated by optical microscope and X-ray diffraction. The electrochemical corrosion behavior of the dissimilar metal weld joint and two base materials was studied by potentio dynamic polarization test in 3.5% NaCl solution at room temperature. Results show that pitting mainly at grain boundary and the weld exhibits better corrosion resistance in 3.5% NaCl solution compared with base metals. At the same time, the weld has more refined grains, the amount of austenite is increased and the preferential growth of austenite is obvious in weld, which is the main reason for enhancing electrochemical corrosion resistance.

Key words: austenitic stainless steel; laser welding; dissimilar material weld; electrochemical corrosion

异种材料的焊接可以有效利用不同材料的优异性能,节约制造成本,因此在工程机械、石油化工、海洋工程等行业的关键零部件中得到了广泛应用[1],但由于不同材料的物理和化学性能差异,往往使焊接具有较大的难度^[2-3]。与传统焊接方法相比,激光焊接技术具有功率密度高、焊接速度快等优点,尤其对难焊的异种金属材料,激光焊接具有更明显的优势。因此,激光焊接技术在异种材料焊接领域已受到人们的广泛关注^[4-6]。

收稿日期: 2011-12-14; 修订日期: 2012-03-30 基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10832011)

作者简介:姚 星(1987—),男,主要从事激光焊接工艺与性能的研

究 ,电话: 010-82544266 ,E-mail: yaox05@163.com。

通讯作者: 夏 原(1963—),男,研究员,博士生导师,电话:010-

82543858 , E-mail: xia@ imech. ac. cn $_{\circ}$ 316L(0Cr17Ni14Mo2)与304(0Cr18Ni9)不锈钢广泛用于制造石油化工、海洋工程等设备中的重要耐蚀零件,这就要求焊缝具有良好的耐腐蚀性,特别是电化学腐蚀性能。目前国内外关于异种材料激光焊接的研究主要集中在焊接工艺及力学性能方面^[7-9],有一些学者对焊缝的耐腐蚀性进行了研究^[10-42],但仅限于传统焊接方法或同种材料,对异种材料激光焊接后焊缝耐腐蚀性的研究还鲜有报导。

本文采用激光焊接技术对 316L 和 304 两种不锈钢进行焊接,通过组织观察及 XRD 相结构分析等手段检测母材与焊缝区的显微结构及相成分,并采用测定动电位极化曲线的方法,研究 316L 和 304 不锈钢激光对接焊缝在 3.5% NaCl 盐溶液中的电化学腐蚀行为,结合腐蚀后组织结构,探讨母材及焊缝区的腐蚀机理,并从焊接工艺、微观组织结构的角度分析激光焊缝耐腐蚀性能提高的原因。

1 实验材料及方法

激光焊接的材料选用 316L 和 304 奥氏体不锈钢板 板材厚度为 2 mm ,接头形式为对接 ,如图 1 所示。焊接前对板材进行打磨处理 ,去除毛刺 ,并用丙酮清洗保持洁净 ,以保证板材可以紧密对接。焊接功率为 3.5 kW ,焊接速度为 3 m/min ,离焦量为 - 2mm ,对应的光斑直径为 0.136 mm。

母材及焊缝局部的电化学腐蚀试样尺寸为 10 mm×0.8 mm,为了宏观对比焊缝与母材的电化学腐蚀性能,还制备了同时含有母材及焊缝的焊区试样,尺寸为 10 mm×5 mm。将制备的试样作为工作电极进行电化学实验,测定动电位极化曲线。

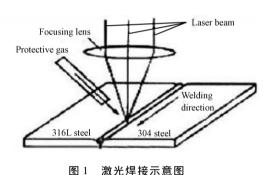


Fig. 1 Schematic diagram of laser butt welding

组织结构观察采用 XL30 S-FEG 扫描电镜。腐蚀形貌观察采用 XJP-6A 光学金相显微镜。XRD 分析采用 D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪 ,靶材料为铜靶。动电位极化曲线的测定采用传统的三电极体系 ,在 Zennium 电化学工作站上进行 ,工作电极为制备的试样 ,参比电极为饱和甘汞电极 ,辅助电极为铂电极 (面积为 3 cm²)。动电位极化的电位测试范围为 -1 ~ 1.5~V ,扫描速度为 10~mV/s ,腐蚀介质采用室温 3.5% NaCl 盐溶液。

2 实验结果及讨论

2.1 激光熔焊区组织形态

母材 316L 及 304 不锈钢组织形态如图 2 所示。 从图 2 中可以看出,两种母材的原始组织均以奥氏体(g-Fe)为主,在奥氏体基体上存在明显铁素体(a-Fe)析出相。

图 3 是焊缝两侧靠近母材及中心区域的显微组织。可以看到 焊缝的显微组织特征相对母材发生了明显的改变。从晶粒尺寸上看 ,由于激光焊接的能量输入非常集中 ,焊缝在很短的时间内完成凝固过程 ,

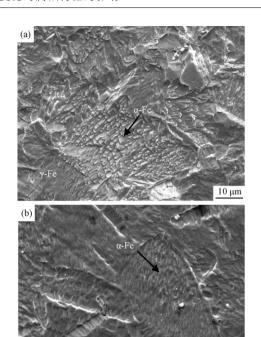


图 2 304 与 316L 焊接前显微组织 (a) 304; (b) 316L Fig. 2 Microstructure of 304 steel (a) and 316L steel (b)

焊缝组织的晶粒形核后不能充分的生长[13],尺寸仅为微米量级相对母材明显细化;从组织形态上看,由于冷却过程十分迅速,焊接熔池由外向内快速凝固形成焊缝,焊缝两侧的区域由于受母材的冷却作用,温度梯度很大[14],晶粒生长具有明显的方向性,存在明显的枝晶组织,而焊缝中心的温度梯度相对较小,易于生成等轴晶。

2.2 XRD 分析

为了进一步分析焊缝区的相结构及其特征,对母材及焊缝截面进行了 X 射线衍射实验。图 4 是母材及试样的 XRD 衍射图谱。从 316L 及 304 的衍射图谱中可以看出,两种母材的相成分均以奥氏体和铁素体为主,奥氏体晶向排布相对比较杂乱,铁素体则以(110)晶向为主,且 316L 中铁素体衍射峰强度相对于 304 较弱。而焊缝的 X 射线衍射图谱显示,焊缝组织仍由奥氏体和铁素体构成,但铁素体衍射峰强度明显减弱相成分以奥氏体为主,且奥氏体表现出极强的晶体取向性。通常情况下,304 和 316L 不锈钢将以奥氏体 + 铁素体的模式凝固[15],但激光焊接过程所具有的高冷却速率、高温度梯度使焊缝快速凝过程所具有的高冷却速率、高温度梯度使焊缝快速凝固,凝固组织偏离平衡相图,铁素体在焊缝中的含量明显减少甚至消失[16],而奥氏体晶粒则以与温度梯度方向最为接近的方向择优生长。

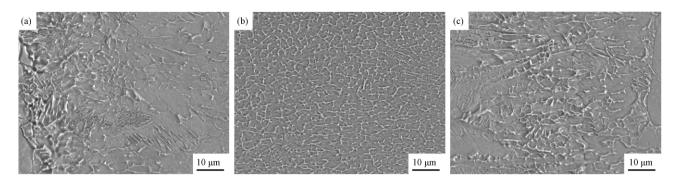


图 3 焊缝显微组织 (a) 316L侧;(b) 焊缝中心;(c) 304侧

Fig. 3 Microstructure of weld zone (a) 316L steel side; (b) weld center; (c) 304 steel side

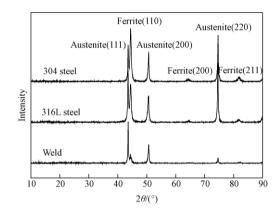


图 4 母材及焊缝纵截面的 X 射线衍射图谱 Fig. 4 XRD patterns of base metals and weld

2.3 熔焊区极化曲线分析

图 5 示出了 316L 与 304 母材及焊缝局部的动电位极化曲线。对极化曲线进行分析 ,得出母材及焊缝在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度 ,其结果详见表 1。

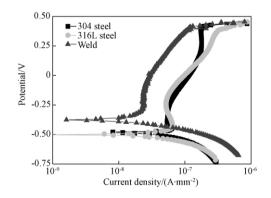


图 5 激光焊缝和两种母材的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of laser weld and two kinds of base metals

从表 1 的结果中可以看出 激光焊缝的自腐蚀电位高于母材 ,且自腐蚀电流密度小于母材 ,焊缝的极

表 1 激光焊缝和两种母材在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀参数
Table 1 Electrochemical corrosion parameters of laser
weld and base materials

Material	Corrosion potential	Corrosion current density
Materiai	E/mV	$J/(\mathbf{A} \cdot \mathbf{mm}^{-2})$
316L steel	- 501. 8	1. 42 × 10 ⁻⁸
304 steel	-479.5	3.74×10^{-8}
Weld	- 385. 0	2.73×10^{-9}

化曲线均位于母材的左上方(如图 5 所示)。自腐蚀电位反映的是材料形成局部腐蚀原电池的趋势,自腐蚀电位越高,趋势越弱;而自腐蚀电流密度反映材料发生腐蚀的速度,电流密度越小,发生电化学腐蚀的速度也就越慢[17]。

因此 ,电化学腐蚀实验结果表明 ,在 3.5% NaCl 的盐溶液中 ,316L-304 激光异种焊缝无论从发生腐蚀的趋势来看 ,还是从发生腐蚀的速度来看 ,耐腐蚀性与母材相比都有了明显的提高。

2.4 电化学腐蚀形貌观察

图 6 示出了在 3.5% NaCl 溶液中经过动电位极化测试后焊区(包括两种母材及焊缝)不同部位的腐蚀形貌。可以看到在经过电化学腐蚀后 304 母材区域(如图 6a) 出现大量的点蚀深坑 被明显腐蚀; 316L(如图 6b) 母材由于 Mo 元素的添加^[13] "腐蚀情况相对于 304 较轻;而焊缝区域(如图 6c)则只有一些很小的点蚀斑 ,并没有形成明显的点蚀深坑。从腐蚀形貌也可以看出 在 3.5% NaCl 盐溶液中激光焊缝的电化学腐蚀性能明显优于母材。

为进一步分析腐蚀点萌生的位置,分析激光熔焊的腐蚀机理,在电化学实验后,将母材及焊缝试样用HCl+HNO₃溶液进行了化学腐蚀,其组织结构如图7所示。可以看出,焊缝及母材的电化学点蚀萌生位置主要分布在晶界附近,这主要是因为晶界处化学成分差异较大,容易形成腐蚀微电池^[10],因而点蚀容易在

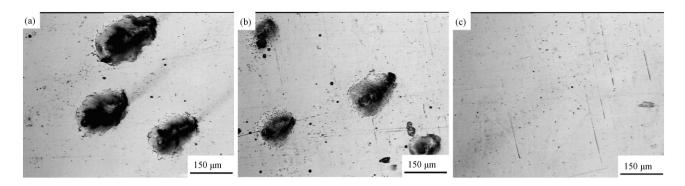


图 6 激光焊缝和两种母材动电位极化测试后组织形貌 (a) 304; (b) 316L; (c) weld Fig. 6 Surface morphology of laser weld and two kinds of base metals after potentiodynamic polarization test

(a) 304 steel; (b) 316L steel; (c) weld steel

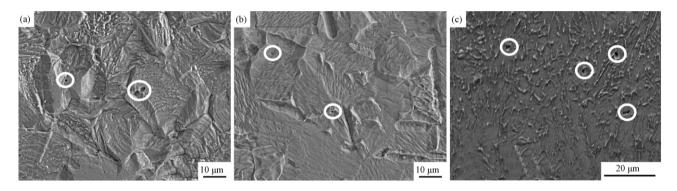


图 7 两种母材及激光异种焊缝点蚀萌生位置 (a)304; (b)316L; (c)weld

Fig. 7 The pitting locations of laser dissimilar metal weld and two kinds of base metals (a) 304 steel; (b) 316L steel; (c) weld

晶界处萌生并进一步扩展。

3 分析与讨论

在 3.5% NaCl 的中性介质中,激光焊缝表现出明显优于母材的电化学腐蚀性能,这是由激光焊缝特殊的组织结构所决定的。激光焊接热输入量小,功率密度大,冷却速度快,这种工艺特点决定了激光焊缝的微观组织为典型的非平衡凝固组织^[16]。由于凝固时间很短,XRD 的实验结果表明,大量高温奥氏体相被保留至常温,焊缝区的相成分相对局局,是人人,是具有明显的择优生长取向。由于凝固过程十分短暂,晶粒形核后不能顺利生长,足量的显微偏析程度降低,这样就有效地避免的化学成分均质化^[18]。实验结果观察到焊缝及母材的电化学腐蚀以点腐蚀为主,而点蚀主要在晶界处萌生,显微偏析程度的降低有效地降低了点蚀萌生

的趋势; 而且从腐蚀学的角度, 化学成分均质化可以降低材料形成局部微区原电池的倾向, 并可以减少参与焊缝表面腐蚀反应的活性点数目[17], 从而使材料的电化学腐蚀性能得到提高。

4 结论

- 1) 316L 与 304 奥氏体不锈钢激光焊缝的微观组织与母材相比,晶粒明显细化,焊缝区域的奥氏体含量增加,铁素体含量降低,相成分以奥氏体为主;
- 2) 点蚀基本在晶界处萌生; 电化学腐蚀后母材表面的点蚀现象严重,而焊缝由于激光焊接特殊的工艺过程,显微偏析程度降低,焊缝化学成分均质化,耐腐蚀性得到明显提高,表面没有出现明显的点蚀坑;
- 3) 在室温 3.5% NaCl 盐溶液中 316L 与 304 奥氏体不锈钢激光焊缝与母材相比具有更高的自腐蚀电位和更小的自腐蚀电流密度 激光焊缝的电化学腐蚀性能相对母材有了明显的提高。

参 考 文 献

- [1] 李亚江,王 娟,刘 鹏,异种难焊材料的焊接及应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] Mathieu A Shabadi R. Dissimilar material joining using laser[J]. Optics & Laser technology 2007 39:652 661.
- [3] Katayama S. Laser welding of aluminum alloys and dissimilar metals [J]. Weld Int 2004, 18(8):618-625.
- [4] Kreimeyer M ,Wagner F ,Vollertsen F. Laser processing of aluminum titanium tailored blanks[J]. Optics & and Lasers in Engineering 2005 A3(9): 1021-1035.
- [5] 樊湘芳,叶 江 蔣文凤. 激光熔凝对 1Cr18Ni9Ti 焊接接头组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报 2009 30(4):61-64.

 FAN Xiang-fang ,YE Jiang ,JIANG Wen-fengeng. Influence of laser melting on microstructure and properties of 1Cr18Ni9Ti welding joint [J].

 Transactions of Materials and Heat Treatment 2009 30(4):61-64.
- [6] Torkamany M , Tahamtan S , Sabbaghzadeh J. Dissimilar welding of carbon steel to 5754 aluminum alloy by Nd: YAG pulsed laser [J]. Materials & Design 2010 31:458 465.
- [7] Qi Xiaodong Song Gang. Interfacial structure of the joints between magnesium alloy and mild steel with nickel as interlayer by hybrid laser-TIG welding [J]. Materials & Design 2010 31:605 609.
- [8] 李长义 杨贤金 涨连云 等. 激光焊接齿科 CoCr-NiCr 异种合金组织结构研究[J]. 材料热处理学报 2007 28(1):22 25.

 LI Chang-yi , YANG Xian-jin ZHANG Lian-yun ,et al. Study of microstructure of laser welded dento-prosthetic CoCr-NiCr alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2007 28(1):22 25.
- [9] YAO Cheng-wu ,XU Bin-shi ,ZHANG Xian-cheng ,et al. Interface microstructure and mechanical properties of laser welding copper-steel dissimilar joint[J]. Optic & Laser in Engineering 2009 ,47:807 - 814.
- [10] Bala Srinivasan P Satish Kunmar M P. Microstructural and electrochemical characterization of a thin-section dissimilar stainless steel weld joint[J].

 Materials Chemistry & Physics 2009 ,115(1):179-184.
- [11] Corral J ,Trillo E A ,Ying L ,et al. Corrosion of friction-stir welded aluminum alloys 2024 and 2195 [J]. Journal of Materials Science Letters 2000 ,19: 2117 2122.
- [12] 龚利华 戚 霞. 焊接及热处理工艺对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性的影响 [J]. 金属热处理 2009 34(6):90-93.

 GONG Li-hua QI Xia. Influence of welding and heat treatment processes on corrosion resistance of 0Cr18Ni9Ti stainless steel [J]. Heat Treatment of Metals 2009 34(6):90-93.
- [13] 魏延鹏. 304 及 316L 不锈钢激光焊接件力学性能试验研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院 2010.
- [14] 陈玉华 柯黎明 徐世龙 ,等. 超薄不锈钢片微激光焊接的焊缝成形[J]. 金属热处理 2008 ,33(10):95 -98.

 CHEN Yu-hua ,KE Li-ming ,XU Shi-long ,et al. Weld shaping for ultrathin stainless sheet by micro laser welding[J]. Heat Treatment of Metals 2008 , 33(10):95 -98.
- [15] YAN Jun ,GAO Ming ZENG Xiao-yan. Study on microstructure and mechanical properties of 304 stainless steel joints by TIG , laser and laser-TIG hybrid welding [J]. Optics & Laser in Engineering 2010 48:512 517.
- [16] 林 鑫 杨海欧 陈 静 等. 激光快速成形过程中 316L 不锈钢显微组织的演变 [J]. 金属学报 2006 A2(4):361-368.

 Lin X , Yang H O , Chen J , et al. Microstructure evolution of 316L stainless steel during laser rapid forming [J]. Acta Metallurgica Sinica 2006 A2 (4):361-368.
- [17] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社 2008.
- [18] Taban E ,Deleu E ,Dhooge A ,et al. Laser welding of modified 12% Cr stainless steel: Strength ,fatigue ,toughness ,microstructure and corrosion properties [J]. Materials and Design 2009 30:1193 1200.