

高氮钢激光-电弧复合堆焊层的电学腐蚀性能

芮蔚¹ 白頔¹ 齐彤¹ 杜劭峰² 杨炎坤^{1,2} 刘凤德¹ 张宏¹

1. 长春理工大学机电工程学院, 长春, 130022

2. 内蒙古第一机械制造集团有限公司, 包头, 014032

摘要: 采用电化学腐蚀方法研究了不同焊接参数对堆焊表层腐蚀行为的影响。研究表明, 堆焊层耐蚀性随堆焊电流 I 、激光功率 P 、堆焊速度 v 的增大呈现先升高后降低的趋势; $I=220\text{ A}$, $P=3.2\text{ kW}$, $v=0.8\text{ m/min}$ 时, 焊缝氮含量较高, 试样表面钝化膜稳定性较好, 抗点蚀能力最强。观察试样腐蚀形貌发现, $I=260\text{ A}$ 或 $v=0.6\text{ m/min}$ 时, 焊缝表面点蚀坑大而密集, 并形成腐蚀沟, 焊缝中的树枝晶有连续生长并向外扩展的趋势; P 增至 3.2 kW 时, 焊缝中的粗大柱状树枝晶变为均匀细小的条状枝晶, 改善了耐蚀性。

关键词: 高氮钢; 电化学腐蚀; 堆焊; 点蚀; 树枝晶

中图分类号: TG457.11

DOI: 10.3969/j.issn.1004-132X.2021.12.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Electrochemical Corrosion Performance of Laser-arc Hybrid Surfacing Layers for High Nitrogen Steel

RUI Wei¹ BAI Di¹ QI Tong¹ DU Shaofeng² YANG Zhikun^{1,2} LIU Fengde¹ ZHANG Hong¹

1. College of Mechanical and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022

2. Inner Mongolia First Machinery Group Co., Ltd., Baotou, Inner Mongolia, 014032

Abstract: The effects of different welding parameters on surface corrosion behavior of surfacing weld were studied by electrochemical corrosion method. Research results show that corrosion resistance of surfacing layers increases firstly and then decreases with the increase of surfacing current I , laser power P , and surfacing speed v . Nitrogen content of welds is higher as $I=220\text{ A}$, $P=3.2\text{ kW}$, $v=0.8\text{ m/min}$, passive film on sample surfaces has better stability and the strongest pitting resistance. It is found from the corrosion morphology of the sample as $I=260\text{ A}$ or $v=0.6\text{ m/min}$, pitting pits on the weld surfaces are large and dense, and corrosion ditch is formed, the dendrites in the welds tend to grow continuously and expand outward. When power increases to 3.2 kW , coarse columnar dendrites in the welds transform into uniform and fine dendrites, which improves the corrosion resistance.

Key words: high nitrogen steel; electrochemical corrosion; surfacing; pitting corrosion; dendritic crystal

0 引言

堆焊是将具有一定性能的合金材料熔覆于母体材料表面, 使母材具有特殊性能或修复受损零件的焊接工艺^[1]。选择合适的堆焊方法及堆焊合

金能获得耐磨、耐高温及耐腐蚀等性能优良的可控堆焊层, 延长产品使用寿命, 达到节材与环保的目的。高氮钢以其优异的力学性能及耐蚀性早已在军事、化工、医疗及航空等领域得到应用, 其堆焊技术在增材制造、产品修理、零件表面强化等领域应用广泛, 已成为现代材料加工制造业不可缺少的技术手段^[2-5]。

收稿日期: 2020-09-02

基金项目: 吉林省教育厅科学技术研究项目(JJKH20190561KJ)

[17] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 3版. 北京: 中国纺织出版社, 2014.

SHEN Xinyuan. Principles of Polymer Material Processing[M]. 3rd Ed. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2014.

(编辑 张洋)

作者简介: 刘 奎, 男, 1993年生, 博士研究生。研究方向为微成形理论及高分子材料微挤出成形技术、模具技术。发表论文 7 篇。E-mail: 2280709149@qq.com。王敏杰(通信作者), 男, 1958 年生, 教授、博士研究生导师。研究方向为模具技术、高分子材料成形技术、切削加工技术。E-mail: mjwang@dlut.edu.cn.

传统电弧堆焊、激光堆焊都有应用局限性,前者存在热输入大、电弧稳定性差等缺陷,后者适用范围小且成本较高。闻章鲁等^[5]采用 TIG 堆焊技术制备了高氮钢直壁体结构件,发现焊接电流 178 A、焊接速度 0.28 m/min、送丝速度 1.9 m/min 时,堆焊层成形质量最佳,且堆焊层自下而上的晶粒尺寸不断减小,维氏硬度变化区间为 300~320 MPa,抗拉强度可达 1070 MPa,伸长率为 24.5%,堆焊层具有优良的强度与塑性等性能。叶约翰等^[6]研究了高氮钢多方式加工的电弧堆焊表面,发现高氮钢单道焊缝成形受线能量的影响较大,其表面气孔随送丝速度增大而减少,但多层多道堆焊时的表面气孔随送丝速度增大而增多。通过预测最佳焊道间距可获表面成形良好的增材结构件。近年来,激光-电弧复合焊接技术迅速发展,优质、高效、节能的特点使其成为工业生产的研究应用热点^[7-8]。孙硕等^[9]通过响应面法对高氮钢进行激光-电弧平板堆焊试验设计,采用逐步回归法筛选出对焊缝形貌影响显著的因子,建立回归模型并分析了各因子对焊缝形貌的影响规律。

高氮钢具有良好的耐蚀性,尤其是耐局部腐蚀性能^[10],目前,堆焊领域的研究主要集中在焊缝成形方面,有关堆焊层组织性能研究的报道较少,在堆焊层耐腐蚀性能方面的研究尤其不足。笔者采用激光-电弧复合焊接方法对高氮钢进行平板堆焊试验,研究了焊接工艺参数(激光功率 P 、堆焊电流 I 、堆焊速度 v)对堆焊层电化学腐蚀性能的影响,分析并总结其影响规律。

1 试验材料与方法

试验采用 TRUMPF 公司 HL4006D 型 Nd:YAG 固体激光器和 Panasonic 公司 YD-350AG2HGE 型 MIG/MAG 焊机组成的旁轴复合焊接系统进行焊接。试验堆焊基体为 8 mm×200 mm×50 mm 的高氮奥氏体不锈钢板,采用牌号 H09Cr21Ni9MnMo 的 ϕ 1.2 mm 奥氏体不锈钢焊丝作为填充材料,母材及焊丝的主要化学成分见表 1。

表 1 母材及焊丝主要化学成分(质量分数)

Tab.1 Mass fraction of main chemical constituents of base metal and welding wire %

| 元素 | 母材 | 焊丝 | 元素 | 母材 | 焊丝 |
|----|-------|-------|----|------|------|
| C | 0.148 | 0.09 | Mo | | 0.37 |
| Cr | 20.07 | 21.00 | Si | 0.49 | |
| Ni | 0.47 | 9.00 | N | 0.56 | |
| Mn | 16.00 | 1.60 | Fe | 余量 | 余量 |

焊前对钢板表面氧化膜、油污和水分等进行清理。沿焊接方向,采用电弧在前、激光在后的旁

轴复合形式进行焊接,如图 1 所示,焊枪与激光束夹角为 25°,电弧保护气体(体积比 95% 的氩气、体积比 5% 的 CO₂ 气)流量为 18 L/min。依次选取堆焊电流 I 、激光功率 P 及堆焊速度 v 为变量进行堆焊试验。堆焊参数如下:功率 $P=3.2$ kW,电流 $I=220$ A,电压 $U=24.8$ V,堆焊速度 $v=0.8$ m/min,热源间距 3 mm,激光束离焦量 -2 mm,焊丝伸出长度 12 mm。

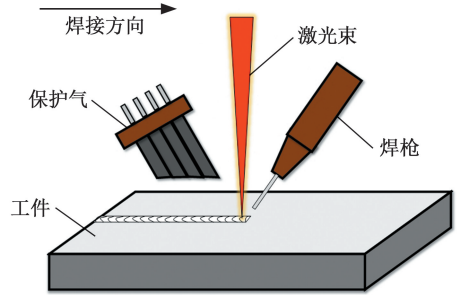


图 1 激光-电弧复合焊接示意图

Fig.1 Schematic diagram of laser-arc hybrid welding

堆焊完成后,从焊缝中心切取直径 14 mm、厚 3 mm 的圆片,对其上表面依次采用 240 目、400 目、800 目、1200 目、1500 目、2000 目砂纸进行研磨、抛光,再分别用酒精和蒸馏水进行超声清洗。用 5 mm 胶带遮盖被测焊缝表面,圆片其他表面涂绝缘漆,干燥后去除胶带,再将试样封装并只露出被测区域,等待测试。电化学腐蚀区域如图 2 所示。

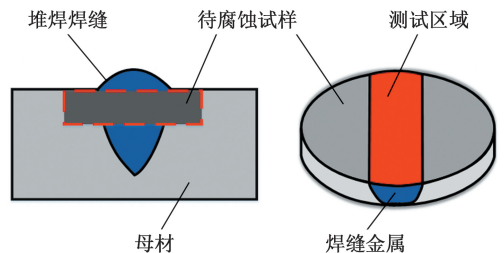


图 2 电化学区域选择示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrochemical region selection

电化学实验设备为德国 ZAHNER 电化学工作站,电极为设备自带的标准三电极体系:试样为工作电极,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极。腐蚀介质为质量分数 3.5% 的分析纯 NaCl 溶液,实验前对该盐溶液进行除氧处理。极化测试电位扫描区间为 -2.5~2.5 V,扫描速率为 5 mV/s。测试前,将试样放入溶液浸泡 30 min,使腐蚀液均匀、稳定地侵入被测表面,保证结果的准确性。

电化学腐蚀试验后,用丙酮和乙醇清洗试样,吹干后待用。采用 LEICA DFC450 金相显微镜

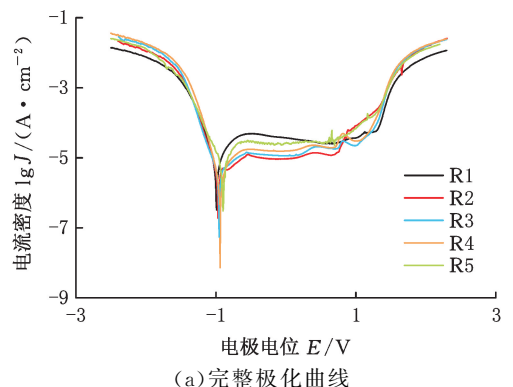
和 JSM-6541LA 扫描电子显微镜观察试样表面腐蚀形貌及微观组织,并用其自带的能谱仪进行元素成分分析。

2 试验结果与分析

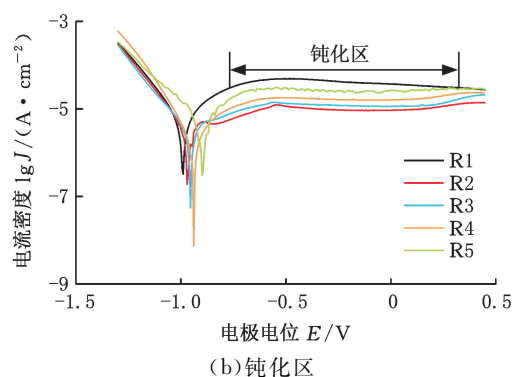
2.1 工艺参数对极化曲线的影响

2.1.1 堆焊电流对极化曲线的影响

图 3 所示为不同焊接电流堆焊层在 NaCl 溶液中测得的极化曲线,对应的电化学特征参数见表 2。由图 3 可以看出,各试样在钝化区间内的腐蚀电流密度 J_{corr} 保持平稳,这表明试样表面钝化膜阻滞侵蚀性 Cl^- 进入膜下参加活化反应,降低试样表面腐蚀速率。各试样的钝化电流密度 J_p 随焊接电流的增大呈现出先减小后增大的趋势,且 J_p 越小,材料耐均匀腐蚀性能越好。试样 R1、R2 与 R5 的钝化区间较窄,且 R5 的极化曲线



(a)完整极化曲线



(b)钝化区

图 3 不同焊接电流下的堆焊层动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of surfacing layer for different welding currents

表 2 不同焊接电流下的堆焊层极化曲线特征参数

Tab.2 Characteristic parameters of polarization curve of surfacing layer for different welding currents

| 试样 | 焊接电流 $I(\text{A})$ | 自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{V})$ | 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ | 击穿电位 $E_b(\text{V})$ |
|----|--------------------|-----------------------------------|---|----------------------|
| R1 | 180 | -0.9908 | 3.671 | 0.689 |
| R2 | 200 | -0.9677 | 2.426 | 0.708 |
| R3 | 220 | -0.9545 | 1.453 | 0.766 |
| R4 | 240 | -0.9383 | 1.729 | 0.725 |
| R5 | 260 | -0.8971 | 2.227 | 0.642 |

出现一定程度的波动,说明其钝化膜稳定性较差,容易被击破而发生点蚀。在 R3 和 R4 的钝化区间内,钝化膜发生了明显破坏再修复现象,钝化膜自我修复速率较快,这可能与堆焊层 N、Cr 元素作用有关。

根据表 2 中数据可以发现,随着焊接电流的增大,堆焊层试样的自腐蚀电位 E_{corr} 不断增大, J_{corr} 先减小后增大,击穿电位 E_b 由大到小试样依次为 R3、R4、R2、R1、R5。由此可见,适当增大焊接电流 I 有利于降低堆焊层腐蚀反应速率,提高表面钝化膜抗点蚀能力,但 $I > 220 \text{ A}$ 时,堆焊层耐蚀性反而下降。

不同焊接电流下堆焊层焊缝氮含量见表 3,随着焊接电流的增大,基体与堆焊层间的相互扩散作用增强,焊缝氮含量呈现先升高后降低的趋势, $I = 220 \text{ A}$ 时,氮含量最高。

表 3 不同焊接电流下的焊缝氮元素质量分数

Tab.3 Mass fraction of nitrogen content of weld seam under different welding currents

| | 焊接电流 $I(\text{A})$ | | | | |
|---------|--------------------|------|------|------|------|
| | 180 | 200 | 220 | 240 | 260 |
| 质量分数(%) | 0.29 | 0.31 | 0.36 | 0.35 | 0.32 |

焊缝氮含量增大可以降低不锈钢在含 Cl^- 溶液中的点蚀敏感性。由点蚀当量公式

$$p_{\text{REN}} = w(\text{Cr}) + 3.3(w(\text{Mo}) + 0.5w(\text{W})) + 30w(\text{N}) \quad (1)$$

式中, p_{REN} 为点蚀当量; $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{W})$ 、 $w(\text{N})$ 分别为 Cr、Mo、W、N 元素的质量分数。

可知,点蚀敏感性与 Cr、Mo、W、N 元素有关, p_{REN} 越大,材料点蚀倾向越小。

氮对减小点蚀倾向具有良好作用^[11],能提高钝化膜稳定性并影响试样表面再钝化能力。点蚀行为发生时,大量氮在合金表面与钝化膜之间聚集,通过抑制侵蚀性 Cl^- 的吸附,可迅速再钝化,从而抑制点蚀的稳定生长^[12-13]。氮的增多有助于钝化膜中铬的富集,特别是 Cr_2O_3 和 CrN 的富集,进一步提高钝化膜的保护能力^[14]。 $I = 260 \text{ A}$ 时,熔池过热,使氮元素以气体和氮化物的形式析出,造成堆焊层固溶氮的损失^[15]。因此,试样 R3 耐蚀性最好。

2.1.2 激光功率对极化曲线的影响

图 4 所示为不同激光功率堆焊层在 NaCl 溶液中的极化曲线测试结果,电化学特征参数见表 4。由图 4 可知,各试样的 J_{corr} 随激光功率的增大呈现先减小后增大的趋势,激光功率为 3.0 kW、3.2 kW 时,堆焊层试样表面更易发生钝化。试样 S1、S4 和 S5 的钝化区间较窄。试样 S5 极化曲线不平稳,整体波动较大,说明其表面形成的钝化膜稳定性较差,易被击破而发生点蚀。

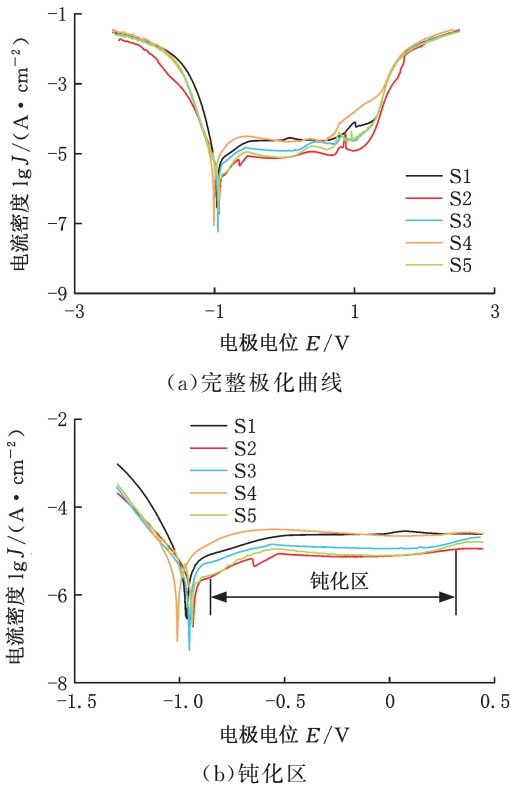


图 4 不同激光功率下的堆焊层动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curve of surfacing layer under different laser power

表 4 不同激光功率下的堆焊层极化曲线特征参数

Tab.4 Characteristic parameters of polarization curve of surfacing layer under different laser power

| 试样 | 激光功率 P (kW) | 自腐蚀电位 E_{corr} (V) | 腐蚀电流密度 J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 击穿电位 E_b (V) |
|----|------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| S1 | 2.8 | -0.9678 | 2.843 | 0.664 |
| S2 | 3.0 | -0.9386 | 1.603 | 0.718 |
| S3 | 3.2 | -0.9545 | 1.453 | 0.766 |
| S4 | 3.4 | -1.0104 | 2.452 | 0.565 |
| S5 | 3.6 | -0.9418 | 2.719 | 0.654 |

从表 4 中数据发现,随着激光功率的不断增大,堆焊层试样的 J_{corr} 先减小后增大, $P=3.2$ kW 时, E_b 有最大值。因此,适当增大激光功率有利于提高试样表面钝化膜稳定性, $P=3.2$ kW 时,堆焊层耐蚀性最好。复合热源平板堆焊过程中,适当增大激光功率,使穿过电弧到达工件表面的激光能量增大,有利于维持动态平衡下的匙孔稳定性,提高熔池流动能力,起到均匀元素分布的作用,进而影响试样表面钝化膜的形成。激光功率过大时,激光对电弧的牵引和压缩作用增强,熔池过热影响焊缝组织生长,耐蚀性随之降低。

2.1.3 堆焊速度对极化曲线的影响

图 5 所示为不同焊接速度堆焊层的极化曲线测试结果,其电化学特征参数见表 5,可以看出,各曲线在钝化区间内波动程度较小,位置相近,趋

于平稳,这表明各试样表面钝化膜稳定性较好,抗点蚀能力较强。试样 T3 与 T4 的钝化电流密度相对较低。由表 5 数据可以发现,随着堆焊速度的不断增大,各堆焊层试样的 E_{corr} 变化较小, J_{corr} 先减小后增大, E_b 呈现先增大后减小的趋势。 $v=0.8$ m/min 时,堆焊层腐蚀倾向最小,腐蚀反应速率也最低,耐蚀性最好。

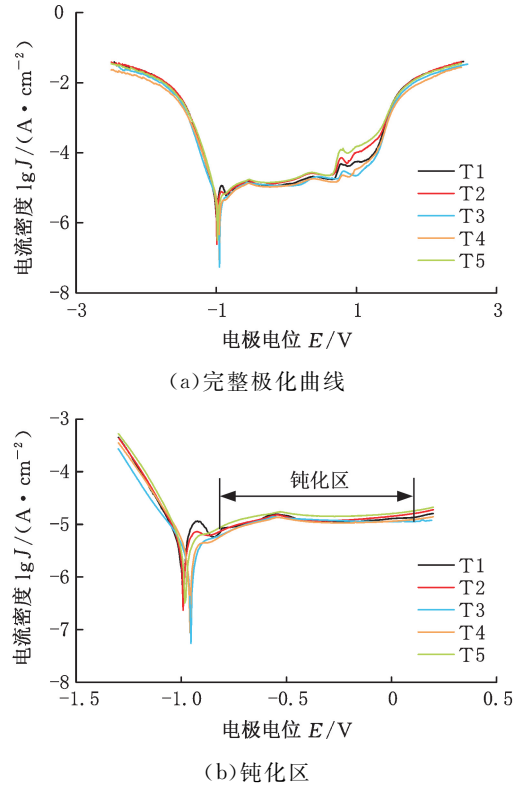


图 5 不同焊接速度下的堆焊层动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of surfacing layer under different welding speeds

表 5 不同焊接速度下的堆焊层极化曲线特征参数

Tab.5 Characteristic parameters of polarization curve of surfacing layer under different welding speeds

| 试样 | 焊接速度 v (m/min) | 自腐蚀电位 E_{corr} (V) | 腐蚀电流密度 J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | 击穿电位 E_b (V) |
|----|---------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| T1 | 0.6 | -0.9903 | 3.944 | 0.682 |
| T2 | 0.7 | -0.9901 | 3.615 | 0.674 |
| T3 | 0.8 | -0.9545 | 1.453 | 0.766 |
| T4 | 0.9 | -0.9591 | 2.380 | 0.723 |
| T5 | 1.0 | -0.9808 | 3.048 | 0.638 |

不同焊接速度下的堆焊层焊缝氮含量见表 6,随着焊接速度的增大,焊缝氮含量逐渐升高。 $v=0.6$ m/min 时,热输入较大,造成焊缝氮元素大量损失,因而耐蚀性较差。

试验所测试样表面为堆焊层中上部,热输入过大时,熔池结晶温度梯度 G 较小,堆焊层中上部冷却较慢,晶体生长速率 R 较大,易形成粗大树枝晶。适当增大焊接速度降低了焊缝热输入量,冷却加快,促使晶粒细化。晶粒细化可改善不

表 6 不同焊接速度下的焊缝氮元素质量分数

Tab.6 Mass fraction of nitrogen content of weld seam at different welding speeds

| 质量分数(%) | 焊接速度 v (m/min) | | | | |
|---------|------------------|------|------|------|------|
| | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| | 0.28 | 0.33 | 0.36 | 0.36 | 0.37 |

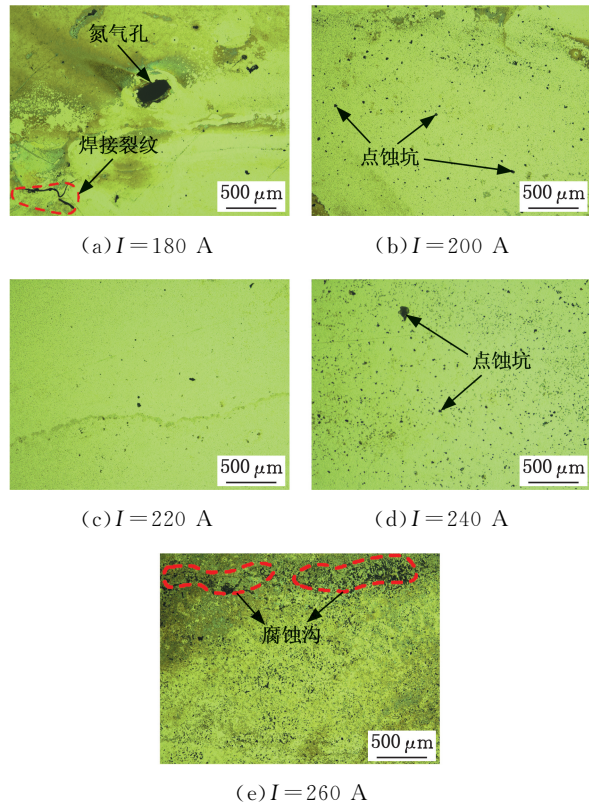
锈钢表面钝化膜的稳定性和致密性,提高不锈钢的抗点蚀能力^[16-17]。焊接速度过高使得电弧对工件的预热作用减弱,焊接熔池高温停留时间缩短,快速冷却造成结晶时各合金元素分布不均匀,在焊缝区形成显微偏析,耐蚀性降低。

2.2 电化学腐蚀形貌与点蚀分析

2.2.1 电化学腐蚀形貌

不同焊接工艺会导致堆焊层组织均匀程度不同、合金元素成分及分布不同,影响表面钝化膜的形成。动电位极化曲线测试后,各试样表面均发生了不同程度的点蚀现象。

如图 6 所示,试样 R1 表面(图 6a)的气孔和裂纹的存在降低了焊缝耐蚀性。随着焊接热输入的增加,试样 R3 表面(图 6c)几乎无点蚀,试样 R5 表面(图 6e)点蚀坑大而密集,且伴随明显的腐蚀沟,呈均匀腐蚀趋势,说明基体中氮元素向堆焊层扩散,但过大的热输入降低了焊缝氮含量,焊



缝抗点蚀能力也随之下降。

图 7 中,试样 S1(图 7a)、S4(图 7d)与 S5(图 7e)表面蚀坑大而密集,说明激光功率过高或过低都会降低焊缝组织均匀程度。功率为 3.0 kW、3.2 kW 时,试样表面钝化膜稳定性较好,点蚀现象不明显。结合试样 S3(图 7c)及图 8 可知, $v = 0.8, 0.9$ m/min 时,焊缝表面几乎无点蚀; $v = 1.0$ m/min 时,试样 T5(图 8d)表面存在片状点蚀区域,这是因为较快的焊接速度使该区域钝化膜变薄、更易遭受 Cl^- 的侵蚀。同样,较大的热输入导致 T1 和 R5 试样表面抗点蚀能力减弱,相邻且密集的点蚀坑之间相互作用以及蚀坑自身生长导致试样表面形成腐蚀沟。

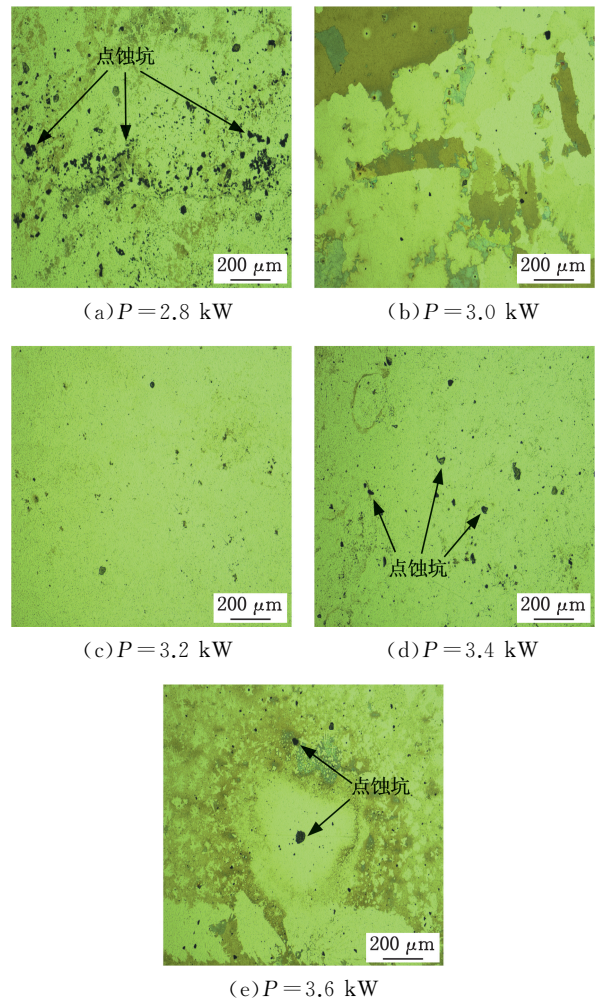


图 7 不同激光功率焊缝极化试验后的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphology of weld seam after polarization test under different laser power

对电化学腐蚀后堆焊层焊缝进行 SEM 形貌观察,焊缝中的 δ -铁素体以树枝晶或较小等轴晶的形式析出,如图 9 所示。图 9a 中,粗大柱状树枝晶及周围区域萌发大量点蚀坑,说明点蚀更易在此处形核。图 9b 中, δ -铁素体以均匀细小的枝晶或等轴晶形态存在,周围点蚀坑较少。焊缝中

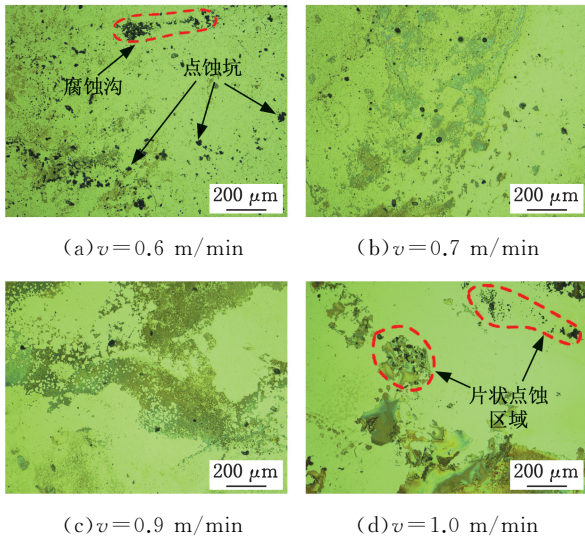


图 8 不同焊接速度焊缝极化试验后的腐蚀形貌
Fig.8 Corrosion morphology of weld seam after polarization test

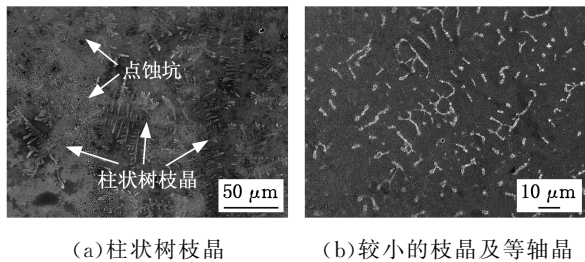


图 9 焊缝表面 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphology of weld surface

的 δ -铁素体相是引起腐蚀的重要原因^[18], δ -铁素体枝晶存在形态及分布是影响焊缝耐蚀性的主要原因。

图 10 所示为不同能量输入下的堆焊层焊缝铁素体枝晶腐蚀痕迹。由图 10a~图 10c 可以看出,随着激光功率的增大,焊缝中的粗大柱状树枝晶变为均匀细小条状枝晶,这是因为大功率的激光束增加了激光匙孔效应并促进焊接熔池流动,导致 δ -铁素体弥散分布、枝晶生长不连续,提高了焊缝的耐蚀性。图 10c~图 10e 所示为热输入 6792 J/cm 下的树枝晶腐蚀痕迹,铁素体二次枝晶臂间距变大,引发周围组织腐蚀程度加深。热输入过大延长了熔池再结晶过程,枝晶有连续生长及向外扩展的趋势,进而降低焊缝耐蚀性。

2.2.2 点蚀分析

点蚀是不锈钢腐蚀的主要形式之一,研究点蚀机理对掌握不锈钢腐蚀规律以及提高材料抗点蚀性能具有重要意义。图 11 所示为试样极化测试后表面出现的点蚀及其剥落形貌。试样表面点蚀较为密集易形成图 11a 所示的腐蚀剥落面。密集的蚀坑之间相互作用形成连续的腐蚀坑,最终

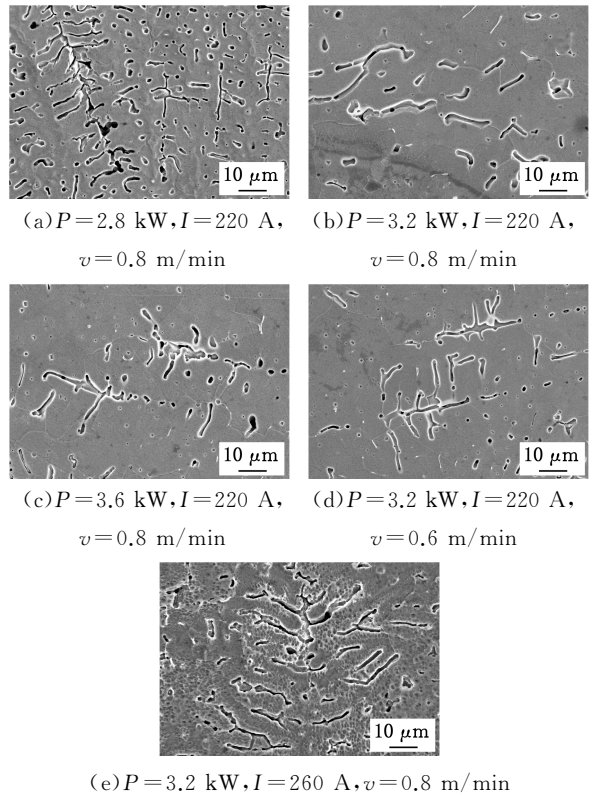


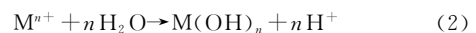
图 10 不同能量输入下的焊缝腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphology of welds under different energy input

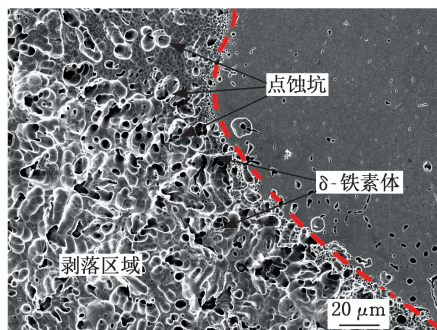
导致焊缝中相邻 δ -铁素体枝晶的接连脱落,腐蚀液通过剥落的组织进一步腐蚀蚀坑周围结构,使奥氏体相脱落并形成圆形剥离面。图 11b、图 11c 所示为两种不同的点蚀坑形貌,前者源于焊缝树枝晶中心,蚀坑较深,后者为钝化金属表面形成的浅坑。

点蚀的发生分为 2 个阶段:钝化金属表面蚀孔形核、蚀孔生长。蚀孔形核的原因有钝化膜穿透理论和吸附理论。前者认为侵蚀性 Cl^- 半径很小,穿透能力强,可以穿过钝化膜、破坏其致密性与完整性,点蚀的形核更倾向于在薄钝化膜内侧发生^[19]。后者认为点蚀的发生是 Cl^- 和氧竞争吸附造成的,可由图 12 所示吸附模型来表述,图中, M 代表金属,当其表面吸附的氧化物离子被氯的络合离子 ZX^- 取代后,钝化膜遭到破坏,点蚀发生^[20]。

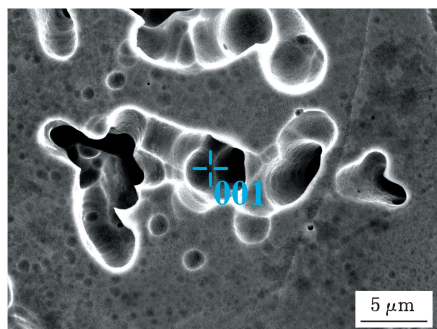
点蚀的生长被认为是蚀孔内发生的自催化过程。 Cl^- 与钝化膜中的阳离子结合、形成可溶性氯化物,氯化物水解使坑内 pH 值降低。水解反应如下:



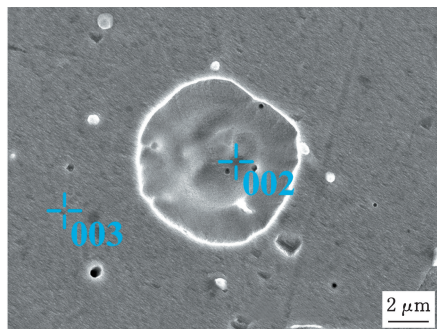
为了维持内部溶液的电中性,孔外部的 Cl^- 向内迁移,与孔内的 H^+ 形成 HCl 介质,从而造成闭塞腐蚀电池(coupled corrosion cell, OCC)内



(a) 剥落面



(b) 较深的蚀坑



(c) 浅坑

图 11 点蚀及其剥落形貌

Fig.11 Pitting and exfoliation morphology

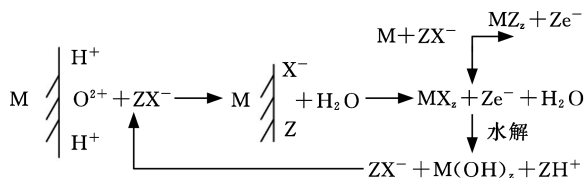


图 12 吸附模型示意图^[20]

Fig.12 Schematic diagram of the adsorption model^[20]

部活性增大,促使蚀孔内的金属继续溶解,腐蚀加剧。腐蚀程度不同造成点蚀坑深浅不一,这是因为金属表面的氮离子与蚀坑底部的 H⁺ 反应生成 NH₄⁺,减缓了 H⁺ 的聚集,使孔内 pH 值升高,抑制了阳极溶解^[21]。

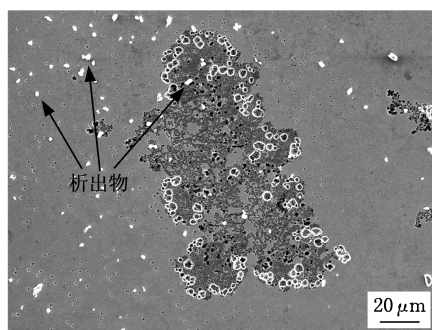
对图 11b、图 11c 所示的点蚀坑内及坑外表面进行 EDS 分析,结果见表 7。点蚀坑内 Cr 的含量高于坑外表面,Ni、Fe 含量相对降低,这是因为蚀坑内反应生成的铬化合物聚集在坑表面,Ni 和 Fe 的化合物溶解较多,导致 Cr 在坑表面富集。

表 7 点蚀坑内和外表面的元素质量分数 EDS 分析结果

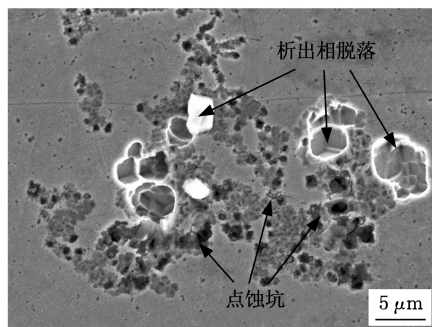
Tab.7 EDS analysis results for element mass fraction of pitting pit inner and outer surfaces %

| 序号 | w(Cr) | w(Mn) | w(Ni) | 余量 |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 001 | 25.84 | 13.90 | 2.65 | 57.61 |
| 002 | 23.70 | 14.32 | 3.73 | 58.25 |
| 003 | 20.37 | 12.95 | 5.18 | 61.50 |

对焊缝片状点蚀区域的微观形貌进行观察。由图 13a 可以看到点蚀区域周围存在大量白色块状及不规则状的析出相,形成原因是熔池凝固过程中,各合金元素在晶界处严重偏析^[22]。析出相破坏了钝化膜的致密与稳定,析出相杂质周围的组织被严重侵蚀,该区域内点蚀坑以及析出相脱落形成的浅坑如图 13b 所示。



(a) 片状点蚀区域



(b) 析出相脱落

图 13 片状点蚀区域微观形貌

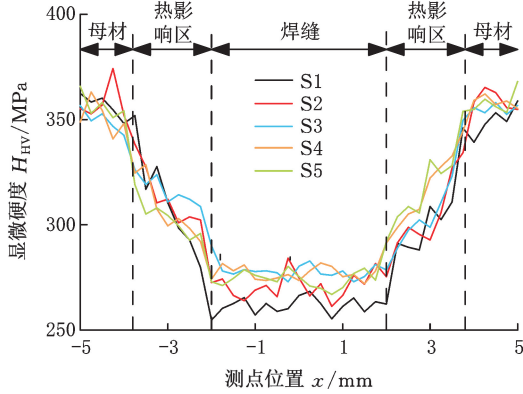
Fig.13 Microscopic morphology of flaky pitting area

2.3 堆焊接头硬度分析

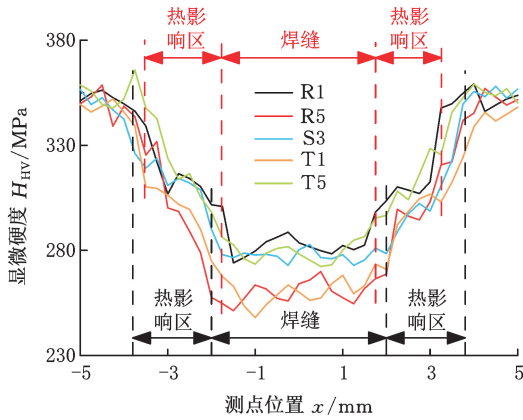
不同工艺参数下的堆焊层焊缝凝固模式及组织生长规律不同,从而造成焊缝硬度的差异。焊缝显微组织均匀性及晶粒细化程度是影响耐蚀性的重要因素,因此,通过对堆焊接头硬度的检测间接反映焊缝耐蚀性。

图 14 为各测试试样硬度分布曲线,各试样的焊缝硬度均明显低于其母材和热影响区硬度。图 14a 所示为不同激光功率下试样(S1~S5)的硬度分布,随着激光功率的增大,焊缝硬度显著增大,P=3.2 kW 时,焊缝硬度趋于稳定,这是由于高能量激光使焊缝组织更加均匀,晶粒细化作用更加明显。P=3.6 kW 时,熔池过热,导致焊缝晶粒粗化,

焊缝硬度有所下降。图 14b 所示为不同焊接电流及速度下的试样显微硬度分布,热输入较大($I=260\text{ A}$ 或 $v=0.6\text{ m/min}$)时,焊缝区与热影响区的宽度增大,晶粒粗化现象更为严重,焊缝显微硬度下降,因此,适当的热输入可以有效细化晶粒,提高焊缝耐蚀性。



(a) 不同激光功率



(b) 不同焊接电流及速度

图 14 堆焊接头的横向硬度分布

Fig.14 Hardness distribution of transverse surfacing welding joint

3 结论

(1) 随焊接电流的增大,堆焊层耐蚀性呈现先升高后降低的趋势。电流 $I=220\text{ A}$ 时,试样在质量分数 3.5% NaCl 溶液极化测试中的钝化区间最宽、腐蚀电流密度 J_{corr} 最小、击穿电位 E_b 最高、焊缝氮含量最高,这表明试样表面钝化膜稳定性较好,抗点蚀能力最强。 $I=260\text{ A}$ 时,焊缝氮含量降低,试样表面点蚀坑大而密集,且伴随腐蚀沟的形成。

(2) 激光功率 P 为 3.0、3.2 kW 时,试样极化曲线的钝化区间较宽,腐蚀电流密度较低,耐蚀性较好。 P 增至 3.2 kW 时,焊缝中腐蚀痕迹由粗大的柱状树枝晶转变为均匀细小条状枝晶,焊缝枝晶形态及分布发生改变,提高了耐蚀性。从硬度分析来

看,此时的焊缝组织更加均匀且晶粒细化程度较好,进一步验证了该参数下的焊缝具有较好的耐蚀性。

(3) 焊接速度 v 对堆焊层极化曲线影响程度较小,各曲线位置相近,趋于平稳。 v 为 0.8、0.9 m/min 时,焊缝表面几乎无点蚀; $v=1.0\text{ m/min}$ 时,焊缝表面存在片状点蚀区域,扫描电镜下观察发现蚀坑周围存在大量析出相,破坏了局部钝化膜的致密与稳定,促进腐蚀的发生。

参考文献:

- [1] 任艳艳,张国赏,魏世忠,等.我国堆焊技术的发展及展望[J]. 焊接技术,2012,41(6):1-4.
REN Yanyan, ZHANG Guoshang, WEI Shizhong, et al. Development and Prospects of Surfacing Technology in My Country[J]. Welding Technology, 2012, 41(6):1-4.
- [2] LANG Yuping, QU Huapeng, CHEN Haitao, et al. Research Progress and Development Tendency of Nitrogen-alloyed Austenitic Stainless Steels[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015,22(2):91-98.
- [3] 王力锋,刘凤德,刘双宇,等.高氮钢复合焊接接头组织与力学性能研究[J]. 中国机械工程,2016,27(24):3382-3388.
WANG Lifeng, LIU Fengde, LIU Shuangyu, et al. Study on Welded Joint Microstructure and Mechanics Properties of High Nitrogen Steels for Laser-arc Hybrid Welding[J]. China Mechanical Engineering, 2016, 27(24):3382-3388.
- [4] 何实,李家宇,赵昆.我国堆焊技术发展历程回顾与展望[J]. 金属加工,2009,60(22):32-34.
HE Shi, LI Jiayu, ZHAO Kun. Review and Prospect of the Development Process of Surfacing Technology in My Country[J]. Metal Processing, 2009, 60(22):32-34.
- [5] 闻章鲁,周琦,余进.高氮钢电弧增材制造工艺及组织性能研究[J]. 热加工工艺,2017(23):235-238.
WEN Zhanglu, ZHOU Qi, YU Jin. Research on Arc Additive Manufacturing Process and Microstructure and Properties of High Nitrogen Steel[J]. Hot Working Technology, 2017(23):235-238.
- [6] 叶约翰,周琦,秦伟铭,等.高氮钢-不锈钢电弧增材制造表面形貌研究[J]. 机械制造与自动化,2019,48(3):42-45.
YE Yuehan, Zhou Qi, QIN Weiming, et al. Study of Surface Morphology of High Nitrogen Steel-stainless Steel Arc Additive[J]. Machine Building & Automation, 2019, 48(3):42-45.

- [7] 赵耀邦, 成群林, 徐爱杰, 等. 激光-电弧复合焊接技术的研究进展及应用现状[J]. 航天制造技术, 2014, 8(4):11-14.
ZHAO Yaobang, CHENG Qunlin, XU Aijie, et al. Research Progress and Application Status of Laser-arc Hybrid Welding Technology[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2014, 8(4):11-14.
- [8] 刘黎明, 陈亮, 宋刚. 高强钢低功率脉冲激光诱导熔极活性气体保护电弧仰焊成形[J]. 中国机械工程, 2020, 31(17):2137-2141.
LIU Liming, CHEN Liang, SONG Gang. Weld Formation of High Strength Steels by Low-power Pulsed Laser Induced Metal Active Gas Hybrid Welding in Overhead Positions[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(17):2137-2141.
- [9] 孙硕, 刘双宇, 贾冬生, 等. 高氮钢激光-电弧复合焊接缝成形多元非线性回归模型[J]. 机械工程学报, 2015, 51(8):67-75.
SUN Shuo, LIU Shuangyu, JIA Dongsheng, et al. Multivariate Nonlinear Regression Model for Weld Formation of High Nitrogen Steel Laser-arc Hybrid Welding[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(8):67-75.
- [10] 刘丽霞, 乔岩欣. pH 值对高氮钢在 NaCl 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2):132-136.
LIU Lixia, QIAO Yanxin. Effect of pH Value on Electrochemical Behavior of High Nitrogen Stainless Steel in NaCl Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(2):132-136.
- [11] MORI G, BAUERNFEIND D. Pitting and Crevice Corrosion of Superaustenitic Stainless Steels[J]. Materials & Corrosion, 2015, 55(3):164-173.
- [12] OLEFJORD I, WEGRELIUS L. The Influence of Nitrogen on the Passivation of Stainless Steels[J]. Corrosion Science, 1996, 38(7):1203-1220.
- [13] 吴欣强, 付尧, 柯伟, 等. 高氮奥氏体不锈钢的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(3):197-204.
WU Xinqiang, FU Yao, KE Wei, et al. Research on Corrosion Behavior of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(3):197-204.
- [14] FENG H, JIANG Z, LI H, et al. Influence of Nitrogen on Corrosion Behaviour of High Nitrogen Martensitic Stainless Steels Manufactured by Pressurized Metallurgy[J]. Corrosion Science, 2018, 144(11):288-300.
- [15] 赵琳, 田志凌, 彭云, 等. 1Cr22Mn16N 高氮钢激光焊接[焊接保护气体组成和热输入对焊缝氮含量及气孔性的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(8):89-91.
ZHAO Lin, TIAN Zhiling, PENG Yun, et al. Laser Welding of High Nitrogen Steel 1Cr22Mn16N I. Influence of Welding Shielding Gas Composition and Heat Input on Weld Nitrogen Content and Porosity[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(8):89-91.
- [16] PAN C, LIU L, LI Y, et al. The Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline 304 Stainless Steel Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(11):C453-C460.
- [17] RALSTON K D, BIRBILIS N, DAVIES C H J. Revealing the Relationship between Grain Size and Corrosion Rate of Metals[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(12):1201-1204.
- [18] GARCIA C, MARTIN F, TIEDRA P D, et al. Pitting Corrosion of Welded Joints of Austenitic Stainless Steels Studied by Using an Electrochemical Minicell[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4):1184-1194.
- [19] 石林, 郑志军, 高岩. 不锈钢的点蚀机理及研究方法[J]. 材料导报, 2015, 29(23):79-85.
SHI Lin, ZHENG Zhijun, GAO Yan. Pitting Corrosion Mechanism and Research Methods of Stainless Steel[J]. Materials Reports, 2015, 29(23):79-85.
- [20] 潘莹, 张三平, 周建龙, 等. 金属材料点蚀形核过程研究进展[J]. 装备环境工程, 2010(4):67-70.
PAN Ying, ZHANG Sanping, ZHOU Jianlong, et al. Research Progress on Pitting Nucleation Process of Metallic Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010(4):67-70.
- [21] LI H B, JIANG Z H, YANG Y, et al. Pitting Corrosion and Crevice Corrosion Behaviors of High Nitrogen Austenitic Stainless Steels[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2009, 16(5):517-524.
- [22] 郭龙龙, 郑华林, 李悦钦, 等. 热丝脉冲 TIG 堆焊 Inconel625 的组织及性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2):77-84.
GUO Longlong, ZHENG Hualin, LI Yueqin, et al. Microstructure and Properties of Inconel625 in Hot Wire Pulse TIG Surfacing [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2):77-84.

(编辑 张 洋)

作者简介: 芮蔚, 男, 1995 年生, 硕士研究生。研究方向为激光加工技术, 发表论文 1 篇。E-mail: ruiwei0727@163.com。刘凤德(通信作者), 男, 1978 年生, 副教授、博士研究生导师。研究方向为激光加工技术。发表论文 36 篇。E-mail: lfd@cust.edu.cn。