

氮气辅助 316L 不锈钢激光-MIG 复合焊接组织与耐蚀性能

仲杨¹, 郑志镇¹, 李建军¹, 张华²

(1. 华中科技大学, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉, 430074;
2. 艾森威尔(武汉)工业技术有限公司, 武汉, 430000)

摘要: 为了提高纯氩气下 MIG 焊接 316L 不锈钢的稳定性、改善焊缝组织以及强化耐腐蚀性能, 引入 1 200 W 小功率激光对 MIG 电弧进行诱导压缩, 同时在氩气中混入氮气, 探索不同流量比的 Ar-N₂ 混合气体对焊缝微观组织及其耐腐蚀性能的影响。结果表明, 激光的诱导作用能够收缩并稳定 MIG 电弧, 随着氮气流量的增加, 焊缝的熔合线逐渐平缓, 内部气孔缺陷明显降低; XRD 测试和显微组织分析发现, 渗氮后的焊缝内部 γ 相含量明显增多, 中下部区域均为细小均匀的 γ 胞状晶, 中上部区域为 γ 树枝晶, 并且一次枝晶间距逐渐减小。当氮气流量增加到 5 L/min, 焊缝的显微硬度可综合提升 20 HV; 电化学极化测试发现, 渗氮之后的焊缝表现出更强的耐腐蚀性能。试验证实, 氮气辅助激光-MIG 复合焊接工艺能够改善 316L 不锈钢焊缝的显微组织和耐腐蚀性能, 当 Ar:N₂ 气体流量比为 20:5 时, γ 相的强化效果最显著, 综合耐腐蚀性能最好。

创新点: (1) 揭示了氮气辅助激光-MIG 复合焊接不锈钢的作用机理。

(2) 证实氮气辅助激光-MIG 复合焊接不锈钢工艺, 能够增加焊缝 γ 相, 减少 δ 相, 提高综合耐腐蚀性能。

关键词: 激光诱导电弧复合焊接; 316L 不锈钢; 氮气; 耐腐蚀性能; 微观组织

中图分类号: TG 456.7

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20210421005

0 序言

在核电管道以及压力容器等不锈钢焊接领域中, 为了避免焊缝及热影响区发生应力腐蚀开裂, 降低焊缝处的裂纹扩展速率, 规定在纯氩气或者非氧化性气氛下进行焊接。目前对于核电管道、压力容器等重要领域的不锈钢焊接仍然采用 TIG 焊(tungsten inert gas welding, TIG), 然而将其工艺应用在大尺寸不锈钢构件的增材制造中, 其较低的熔敷效率势必会大幅增加构件的生产周期和成本。在纯氩气下采用 MIG 焊(melt inert gas welding, MIG)熔丝增材制造大尺寸不锈钢结构件时, 不锈钢表面会因为阴极斑点来回飘移而影响电弧稳定性, 同时熔池粘滞, 流动性不高, 导致焊缝内部气孔残留^[1]。因此有学者在纯氩气里混入低电离能的氧化性气体(如 O₂ 和 CO₂), 开展不锈钢 MAG 焊(melt active

gas welding, MAG)^[2]。虽然氧化性气体的混入促进了电弧电离, 增强了电弧稳定性, 但是这些气体在高温弧柱区分解, 致使焊缝内部存在大量微气孔, 并增加焊缝中 Mn 和 Si 等难熔氧化物析出倾向, 同时导致内部含氧量大幅升高, 这样构件后期服役在核电压力容器里硼酸水环境中, 发生应力腐蚀开裂倾向会大大增加。目前有学者为了提升 MIG 焊接不锈钢的稳定性, 引入小功率激光开展激光-MIG 复合焊接^[3]。陈志伟等人^[4]基于激光-MIG 复合焊接工艺开展 316L 不锈钢中厚板对接焊, 发现焊层中心存在胞状晶, 而纯 MIG 焊缝几乎全是柱状晶, 并且复合焊的拉伸强度、断裂韧性、显微硬度都高于 MIG 焊。李旭文等人^[5]发现小功率激光, 能对电弧产生诱导和压缩作用, 并且可以细化焊缝晶粒, 提升 12.5% 的抗拉强度。

近年来, N 元素因其显著的力学性能和耐蚀性能的强化作用, 已成为 Cr-Ni 奥氏体不锈钢的重要合金元素^[6-7]。Li 等人^[8]采用 Ar + He + N₂ 混合气体开展奥氏体不锈钢的 MIG 焊接, 发现增加氮气比

例,能够一定程度上改善焊接接头的拉伸性能和冲击韧性,当含量超过 8%时会有大量微气孔的产生。Reyes-Hernández 等人^[9]基于 GTAW 焊(gas tungsten arc welding, GTAW)2205 双相不锈钢,向氩气中混入 2%~5% 的氮气,有利于熔池凝固过程中铁素体向奥氏体的充分转变。此外 Feng 等人^[10]发现氮的合金化作用能够提高钢的耐晶间腐蚀和耐缝隙腐蚀性能。Fu 等人^[11]采用动电位极化测试、EIS 电化学阻抗测试以及 XPS 光谱分析,研究 N 元素对高氮不锈钢的钝化行为,发现掺氮有助于增加不锈钢表面的溶解阻力,加快表面钝化并生成更稳定的钝化膜,提升耐点蚀性能。Metikoš-Huković 等人^[12]基于不锈钢表面钝化膜的介电结构,提出 N 原子诱导的短程有序结构能够降低钝化膜中缺陷密度以及转移电荷的浓度,以此提升钝化膜的腐蚀防护性能。

综合以上学者针对 MIG, MAG 和激光-MIG 复合焊接不锈钢以及渗氮工艺的研究,文中利用 N₂ 辅助激光诱导 MIG 复合焊接不锈钢,研究 Ar-N₂ 气体流量比对焊缝显微组织以及耐腐蚀性能的影响。采用小功率激光诱导 MIG 焊接 316L 不锈钢,利用激光照射到工件表面产生的金属蒸气,促进电弧电离,起到稳弧的效果^[13]。同时在氩气中混入不同比例的氮气,利用 N₂ 较高的热导率以及较低的电离电压辅助激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢,期望减少焊缝内部的微气孔率,同时让 N 元素参与熔池合金化反应,扩大 γ 相凝固区间,加速熔池凝固过程中 $\delta \rightarrow \gamma$ 转变,以达到降低焊缝铁素体含量、提升耐腐蚀性能的目的。工程上统计,不锈钢焊件因焊接质量和腐蚀等问题引起的故障高达 50%,其中晶间腐蚀、应力腐蚀占很大部分。因此提高奥氏体不锈钢焊件的力学性能和耐腐蚀性能,推

进氮气辅助激光-MIG 复合增材不锈钢构件在核电领域、医疗设备领域、船舶海洋领域、防护建筑领域的应用具有重要意义。

1 试验方法

采用最大输出功率为 4 000 W 的 RFL-C4000X 连续光纤激光器、YASKAWA 六轴机器人、Fronius TPS 4000 CMT 数字化焊接电源进行试验,其中焊枪和激光源随机器手臂同步行走, MIG 焊枪倾角为 45°, 平均功率 1 200 W 激光束垂直射入 316LN 基板, 激光离焦量为 0 mm, 光丝间距为 0 mm, 焊丝伸出长度为 10 mm, 激光在前, 激光诱导电弧在后, 焊接过程示意见图 1。试验选用直径 1.2 mm 的 Bohler 316L 实芯焊丝, 化学成分如表 1 所示。选用基板为 316LN 奥氏体不锈钢, 尺寸为 250 mm × 150 mm × 20 mm。试验前用钢丝刷打磨基板, 并用无水乙醇和丙酮清洗, 以去除表面的杂质和油污。文中的变量是 Ar-N₂ 气体流量比, 分别用 24:1, 22.5:2.5, 20:5, 17.3:7.7 4 种 Ar-N₂ 混合气体, 混合气体总流量为 25 L/min, 其它工艺参数为送丝速度 7.1 m/min, 扫描速度 40 cm/min, 焊接电流 188 A, 电弧电压 14 V。

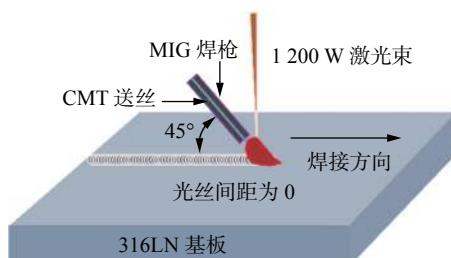


图 1 激光-MIG 复合焊接工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser-MIG hybrid welding technology

表 1 Bohler 316L 不锈钢焊丝的化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of Bohler 316L stainless steel solid wire

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	Fe
0.015	0.45	1.6	18.5	12.0	2.6	0.017	0.007	0.04	余量

将各个焊道的横向、纵向试样依次使用 400 号、800 号、1200 号、1500 号和 2000 号的砂纸进行研磨抛光,然后通过 XRD 对纵向焊缝组织进行定性分析,再使用 10% 的草酸溶液进行电解刻蚀,设置电解电压为 3 V, 电解时间为 40 s, 采用超景深三维显微镜 VHX-1000C 观察横向、纵向焊道

的显微组织。根据国家标准 GB/T 17899—1999《不锈钢点蚀电位测量方法》,采用电化学工作站 CS310H 和配套的单层平板腐蚀池测量得到纵向焊道的开路电位曲线、阻抗频率谱和动电位循环极化曲线。参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂电极,工作电极为待测的试样。将试样的焊缝部位对

准单层平板腐蚀池的圆孔放置, 圆孔面积为 1 cm^2 , 保证了参与腐蚀反应的试样面积为 1 cm^2 . 工作电极都位于纵向焊缝区域, 选取位置如图 2 所示. 将工作电极浸在 3.5% NaCl 溶液中, 施加 -1.0 V 的恒电位 3 min, 以去除表面氧化膜. 接着测量开路电位曲线, 设置采样频率 5 Hz, 测量时间 600 s, 扫描速度 5 mV/s. 测量阻抗频率谱, 设置直流电压为 0.815 V (相对于 Ag/AgCl 电极), 交流幅值 10 mV, 初始频率 100 000 Hz, 终止频率 1 Hz. 测量动电位循环极化曲线, 设置初始电位 -0.3 V , 终止电位 0.3 V , 扫描速率 0.167 mV/s , 或当电流密度达到 $1 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 开始反方向扫描, 直到反向扫描的曲线与阳极极化曲线相交, 扫描结束. 以上开路电位、阻抗频率以及动电位极化测试, 重复测量 3 遍, 以得到稳定的电化学曲线和相关参数. 采用 TMVS-1 数显维氏硬度计测量纵向焊道的硬度, 从顶部往下每隔 0.25 mm 测量一个点, 测量范围为焊道顶部往下 7 mm , 施加载荷为 4.9 kN , 加载时间为 10 s.

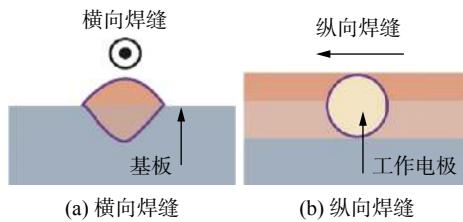


图 2 用于电化学测试的纵向焊道工作电极选区示意图

Fig. 2 Schematic diagram of welded zone selected as working electrode for electrochemical tests. (a) cross welding; (b) longitudinal welding

2 试验结果

2.1 焊道形貌及焊缝显微组织

引入 1200 W 小功率激光, 分别在 Ar-N₂ 混合气体流量比为 24:1, 22.5:2.5, 20:5 和 17.3:7.7 下开展激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢试验, 经过观察发现, 随着氮气流量增加, 焊接飞溅量明显减少, 铺展性良好, 无驼峰、褶皱等缺陷, 焊道形貌如图 3 所示, 各焊道的熔宽、余高以及熔深的尺寸如表 2 所列. 随着氮气流量的增加, 焊道的宽度由原来的 7.93 mm 逐渐降到 7.49 mm , 而其熔深和余高变化不明显, 分别降低 0.12 和 0.21 mm . 图 4 显示不同 Ar-N₂ 气体流量下激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢焊道横截面的显微组织, 对比后发现, 随着氮气流量比的增加, 焊缝顶部气孔数量减少, 底部熔合线轮廓逐渐变宽, 当 Ar:N₂ 为 20:5 时, 焊缝熔合

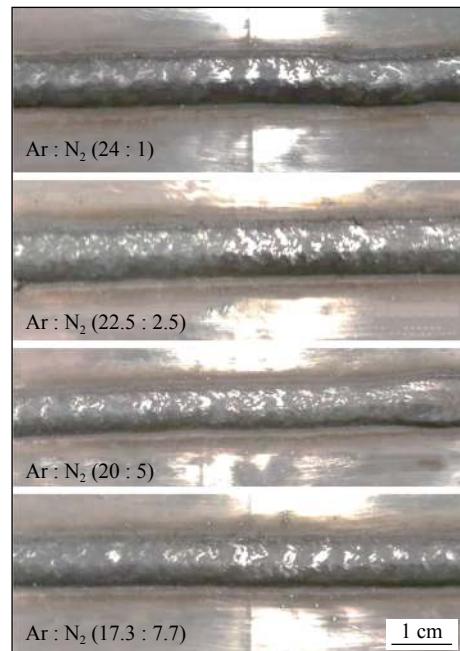


图 3 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢焊道的表面形貌

Fig. 3 Macroscopic of 316L stainless steel welding bead formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

表 2 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢焊道尺寸

Table 2 Dimensions of 316L stainless steel welding bead formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

Ar:N ₂ 气体流量比	熔宽 <i>W/mm</i>	熔深 <i>H/mm</i>	余高 <i>h/mm</i>
24:1	7.93	3.78	2.80
22.5:2.5	7.85	3.67	2.59
20:5	7.61	3.70	2.66
17.3:7.7	7.49	3.66	2.78

线平滑几近于抛物线. 此外由 1200 W 小功率激光引起的熔池底部“匙孔效应”, 也随着氮气流量的增加而减弱. 在 Ar:N₂ 为 20:5 时, 熔池底部无气孔缺陷. 对比不同 Ar-N₂ 气体流量比下的横向焊缝, 发现随着氮气流量增加, 焊缝中下部区域的奥氏体胞状晶的平均晶粒尺寸变小. 对于同种 Ar:N₂ 的横向焊缝, 焊缝中下部区域的胞状奥氏体晶粒比中上部区域更加细小均匀, 这是因为在激光-MIG 复合焊接过程中, 焊缝中下部区域的冷却速度更快, 热传导作用更显著.

图 5 为 MAG 工艺下 (80%Ar-20%CO₂) 的 316L 不锈钢的横向焊缝组织形貌. 可以发现, 纯 MAG

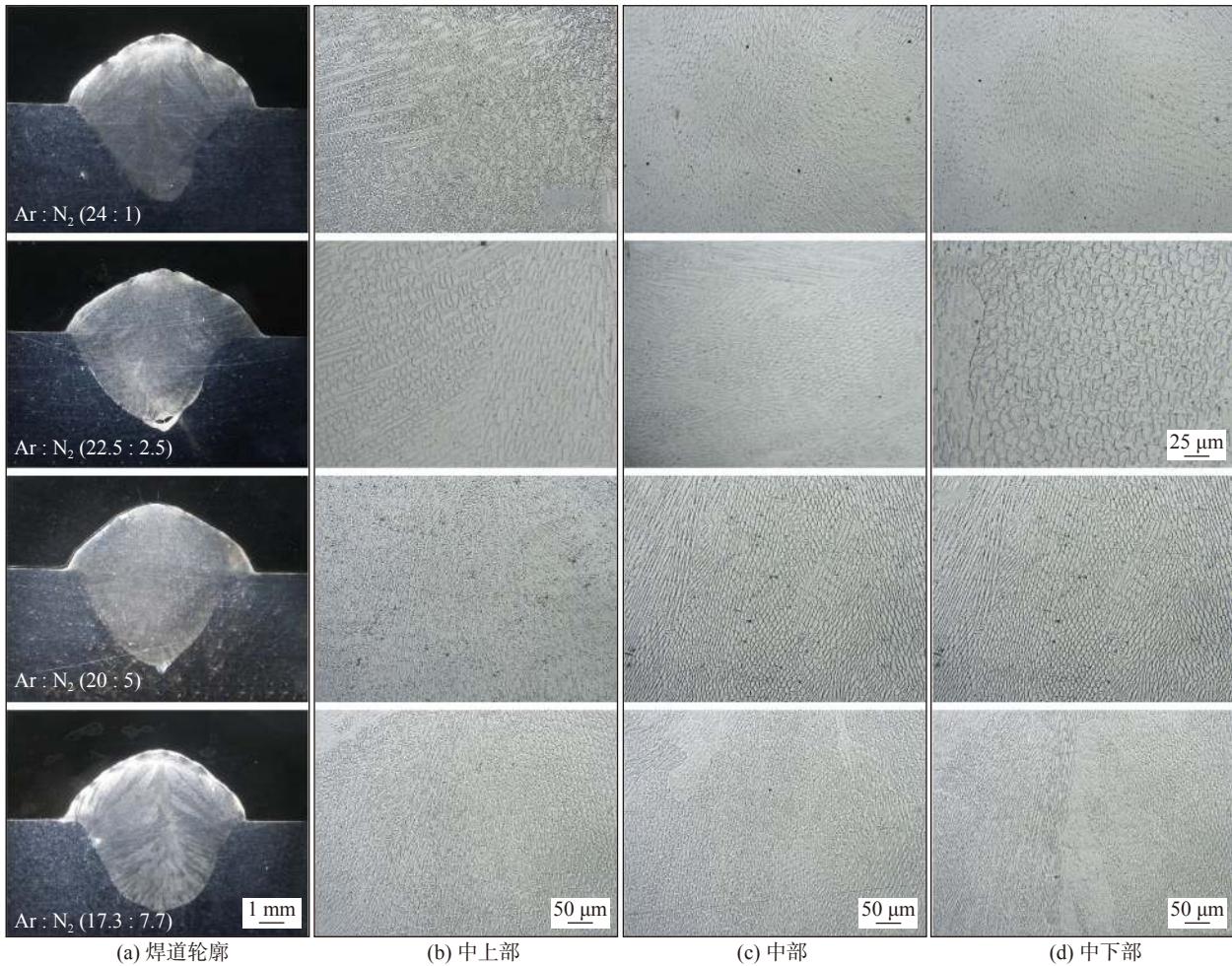


图 4 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢横向焊缝组织形貌

Fig. 4 Microstructure of 316L transverse welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas. (a) cross section; (b) upper middle region; (c) middle region; (d) lower middle region

焊接 316L 不锈钢, 熔池底部仅分布少量的胞状亚晶奥氏体, 熔池中部及中下部区域的组织主要为柱状和树枝状的铁素体, 熔池中上部主要为骨骼状的

铁素体^[14-15]. 相比于纯 MAG 焊接工艺, 激光-MIG 复合焊接工艺具有更显著的晶粒细化效果^[16], 而且 MIG 熔池里的铁素体含量明显低于 MAG 熔池^[17].

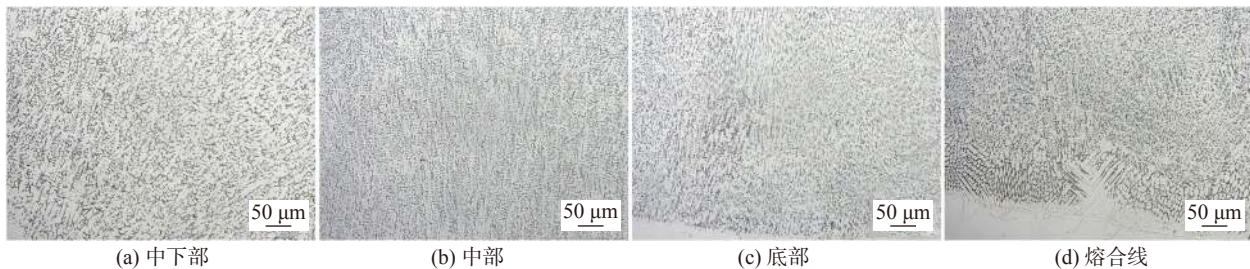


图 5 MAG 焊 (80%Ar-20%CO₂)316L 不锈钢横向焊缝组织形貌

Fig. 5 Microstructure of 316L transverse welding seam formed by MAG welding under the 80%Ar-20%CO₂ shielding gas. (a) lower middle region; (b) middle region; (c) bottom region; (d) fusion line

图 6 显示不同 Ar-N₂ 气体流量下激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢的纵向焊缝显微组织, 发现纵向焊缝顶部主要为树枝晶, 中部及中下部区域主要为胞状晶. 随着 Ar : N₂ 气体流量比的增大, 纵向焊

缝顶部树枝晶的一次枝晶间距显著减小. 由表 3 可知, 当 Ar : N₂ 为 24 : 1 时, 纵向焊缝顶部的一次枝晶间距为 21.38 μm, 当 Ar : N₂ 为 22.5 : 2.5, 20 : 5 和 17.3 : 7.7, 对应焊缝的一次枝晶间距分别为

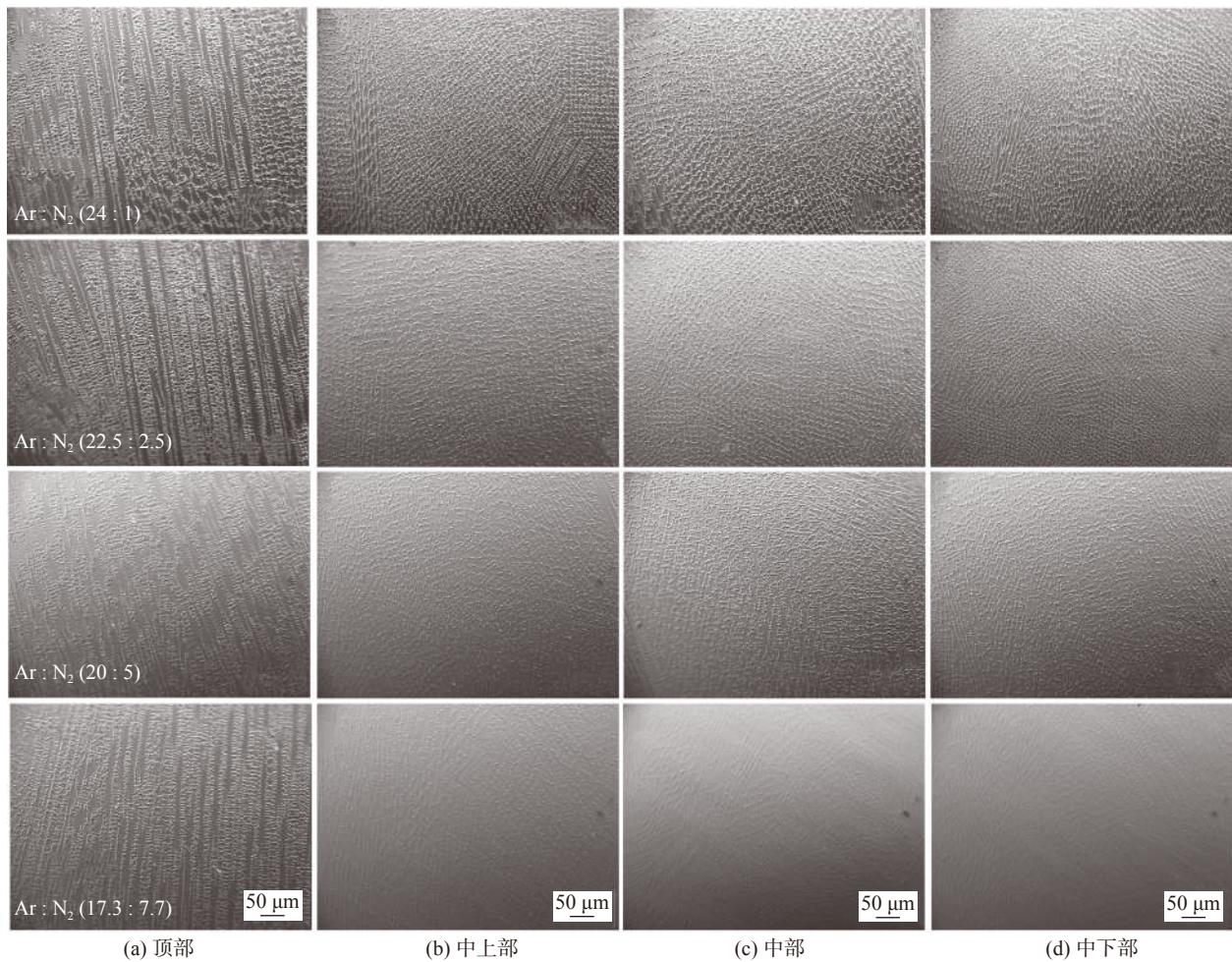
图 6 不同 Ar-N₂ 气流量比下的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝组织图

Fig. 6 Microstructure of 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas. (a) top region; (b) upper middle region; (c) middle region; (d) lower middle region

表 3 不同 Ar-N₂ 气体流量比的纵向焊缝顶部区域树枝状晶的一次枝晶间距和二次枝晶间距

Table 3 Primary dendrite spacing and secondary dendrite spacing of dendritic crystals in the top region of the longitudinal welding seam formed under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

Ar : N ₂ 气体流量比	一次枝晶间距 $S_1 / \mu\text{m}$	二次枝晶间距 $S_2 / \mu\text{m}$
24 : 1	21.38	7.46
22.5 : 2.5	18.30	7.74
20 : 5	16.62	6.96
17.3 : 7.7	12.08	7.32

18.30, 16.62 和 12.08 μm , 二次枝晶间距基本稳定, 变化幅值为 0.78 μm .

2.2 纵向焊缝的显微组织及相含量

根据图 7 的 X 射线衍射图可知, 氮气辅助下激

光-MIG 成形的焊缝内部组织主要为 γ 奥氏体, δ 铁素体对应的峰不明显, 而纯 MIG 和 MAG 电弧焊接不锈钢焊缝则呈现典型的 FA 凝固模式^[2,15,18]. 随

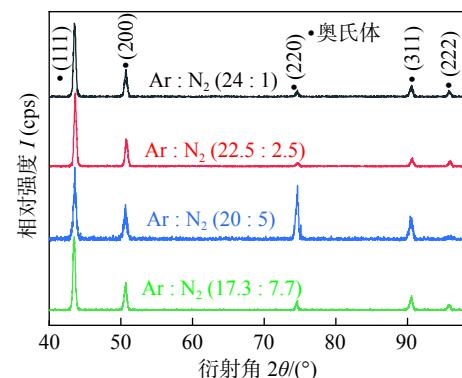


图 7 不同 Ar-N₂ 气流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝 X 射线衍射图

Fig. 7 XRD patterns of 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

着 Ar-N₂ 气体流量比例增大, (200), (220), (311) 对应的奥氏体衍射峰增强, 其中在 Ar:N₂ 为 20:5 时, (220) γ 峰的增强效果最显著。表明 316L 不锈钢焊缝中的奥氏体含量得到了增加, 当 Ar:N₂ 为 20:5 时, 焊缝中的奥氏体相含量最多。

2.3 纵向焊缝显微硬度分布

纵向焊缝的维氏显微硬度分布如图 8 所示。随着 Ar:N₂ 增大, 焊缝的显微硬度整体上呈现增大的趋势, 当氮气流量为 5 和 7.7 L/min 时, 焊缝的维氏显微硬度相比于 1 L/min 可增加 20 HV, 表明 N 原子起到了一定的间隙固溶强化作用。对于相同 Ar-N₂ 气体流量比例的纵向焊缝, 显微硬度从焊缝顶部往下逐渐增加, 平均变化 50 HV。

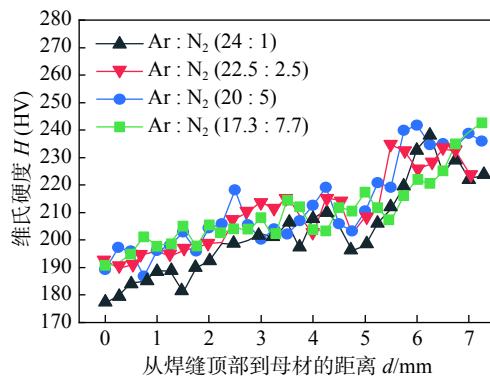


图 8 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝的显微硬度

Fig. 8 Vickers hardness of 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

2.4 纵向焊缝耐腐蚀性能测试

2.4.1 开路电位测试

开路电位与不锈钢表面钝化膜的致密度有着紧密的联系。开路电位越高, 表明金属表面在钝化状态下生成的钝化膜愈加完整而致密, 耐蚀性越好。

图 9 记录了不同 Ar-N₂ 气体流量比激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝开路电位曲线。随着 Ar-N₂ 气体流量比增加, 对应焊缝的开路电位曲线在初期的斜率明显增大, 表明焊缝表面钝化膜的生长速率明显提升, 并且平衡态的开路电位可由起初 -0.281 V 提升到 -0.161 V。综合来看, 当 Ar:N₂ 比为 17.3:7.7 时, 焊缝表面钝化膜的生长速率最快, 而且致密度也相对较高, 与 Ar:N₂ (22.5:2.5) 情况下的焊缝开路电位相当。

2.4.2 阻抗-频率测试

为了表征焊缝表面的钝化膜特性, 对不同

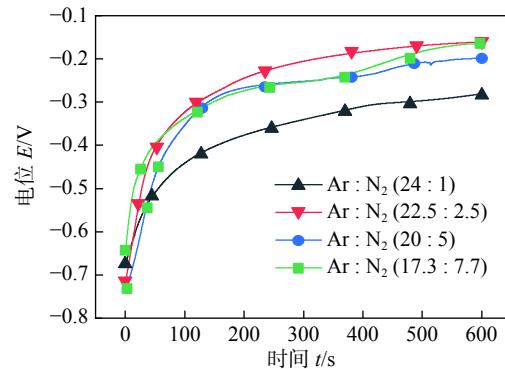
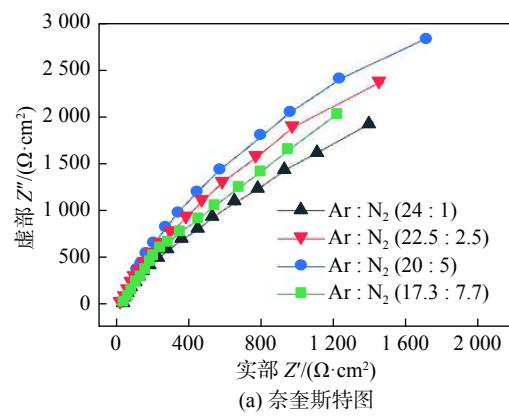


图 9 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝的开路电位曲线

Fig. 9 Open circuit curves of 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

Ar:N₂ 气体流量比例激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢的纵向焊道开展了电化学阻抗谱测试, 如图 10 所示。各个焊缝在测试频率范围内的阻抗谱曲线都呈现为单一的容抗弧特征, 容抗弧半径越大, 阻抗值也越大, 耐腐蚀性能越强^[19]。为了分析阻抗谱, 采用 CS Studio5 软件并根据图 11 的电路图进行拟



(a) 奈奎斯特图

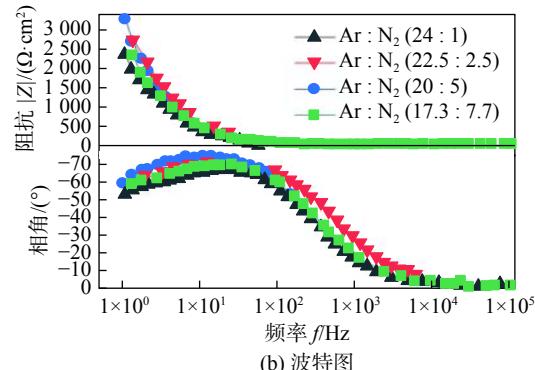


图 10 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢的纵向焊缝电化学阻抗图

Fig. 10 Electrochemical impedance spectroscopy of the 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas. (a) Nyquist; (b) Bode plot

合, 得到的电容和电阻值可以反映 316L 焊缝与 3.5% NaCl 溶液界面的半导体特性。

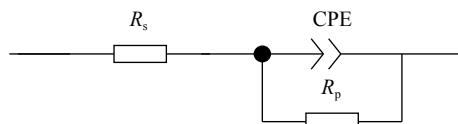


图 11 316L 纵向焊缝在 3.5% NaCl 溶液中的等效电路
Fig. 11 Simplified equivalent circuit of 316L longitudinal welding seam in 3.5% NaCl solution

在图 11 的等效电路中, R_s 为工作电极与比电极间的溶液电阻, R_p 为电荷转移电阻, 代表电化学反应的难易程度, CPE 为常相元件, 在阻抗分析中用电容元件代替, 用来表征电极与溶液界面间的双电层, 因此 CPE 的阻抗值可定义为

$$Z_{\text{CPE}} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

式中: Y_0 为 CPE 阻抗值的比例系数; j 为虚部单位 ($j^2 = -1$); ω 为角频率; n 为拟合所得的经验系数。从表 4 的拟合结果来看, 采用不同气体流量的氮气辅助激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢, 其纵向焊道

的 n 值都介于 0.84 ~ 0.89, 表明 CPE 常相元件类似于电容元件, 因此电极/溶液界面的双电层电容可以用如下的布拉格方程计算, 即

$$C_{\text{dl}} = Y_0^{1/n} (R_s^{-1} + R_p^{-1})^{(n-1)/n} \quad (2)$$

式中: R_s , R_p , Y_0 , n 和 C_{dl} 值可由 CS Studio5 软件拟合计算得到, 如表 4 所示。 R_p 值与钝化膜的厚薄相关, 可以反映出各个试样耐腐蚀性能的差异。 R_p 值越低, 反映电化学腐蚀速率越高^[20]。可以发现随着 Ar-N₂ 保护气体中氮气流量从 1 L/min 增加到 5 L/min, R_p 从 5.07 kΩ·cm² 提升到 8.44 kΩ·cm², 表明增加氮气流量提升了焊缝的耐腐蚀性能。当氮气流量继续增加到 7.7 L/min, R_p 值降低到 6.3 kΩ·cm², 表明过量的氮气在熔池中饱和, 会降低焊缝耐腐蚀性能。此外 C_{dl} 值的变化规律与 R_p 值的变化一致, 即在氮气流量为 5 L/min 时, 达到最大值 21.36 μF·cm⁻²。结果表明, 当 Ar-N₂ 混合气体总流量为 25 L/min, 且 Ar:N₂ 为 20:4 时, 焊缝表面在电化学腐蚀过程中生成的钝化膜最稳定, 呈现出最优耐腐蚀性能。

表 4 不同 Ar-N₂ 气流量比下的激光-MIG 复合焊接 316L 纵向焊缝的电化学阻抗谱参数

Table 4 Electrochemical impedance spectroscopy parameters of 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

Ar : N ₂ 气体流量比	溶液电阻 $R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	电荷转移电阻 $R_p / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	比例系数 $Y_0 / 10^{-6} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	经验系数 n	双电层电容 $C_{\text{dl}} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
24 : 1	25.23	5.07	64.81	0.84	19.08
22.5 : 2.5	18.11	7.25	45.15	0.87	15.60
20 : 5	24.26	8.44	49.10	0.89	21.36
17.3 : 7.7	25.49	6.30	58.04	0.85	18.37

2.4.3 动电位极化测试

通过动电位极化测试, 可以获得不同 Ar:N₂ 的混合气体辅助激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢焊缝的电化学参数, 如图 12 所示。评价不锈钢这类钝性材料的耐腐蚀性能时, 首先是观察钝化区的性能, 其次是比较自腐蚀电流 (I_{corr}) 和自腐蚀电位 (E_{corr})。点蚀电位的高低和钝化区间的长短则取决于焊缝内部组织结构、微缺陷数量以及元素偏析程度^[21]。

表 5 显示, 随着 Ar-N₂ 气体流量比从 24:1 增加到 17.3:7.7, 对应的激光-MIG 复合焊接纵向焊缝的点蚀电位以及钝化区间都呈现先增大后减小的趋势, Ar:N₂ 为 20:5 时, 点蚀电位达到最大值 1.203 V, 钝化区间也达到最大值 1.362 V, 并且再

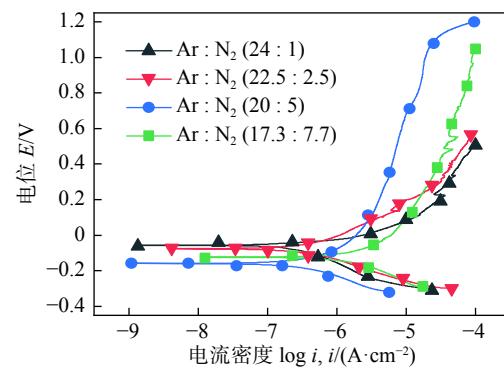


图 12 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝的动电位极化曲线

Fig. 12 Dynamic cycle polarization curves of 316L stainless steel longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

表 5 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 电弧复合焊接 316L 不锈钢纵向焊道的动电位循环极化曲线

Table 5 Dynamic cycle polarization curves of the welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

Ar:N ₂ 气流量比	自腐蚀电位 E_{corr}/V	自腐蚀电流 $I_{corr}/(10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	点蚀电位 E_{pit}/V	再钝化电位 E_{rep}/V	电位误差 ($E_{pit}-E_{corr}$)/V	电位误差 ($E_{rep}-E_{corr}$)/V
24:1	-0.057	5.31	0.516	-0.098 8	0.573	-0.041 8
22.5:2.5	-0.076	4.55	0.575	-0.138 6	0.651	-0.062 6
20:5	-0.159	7.43	1.203	-0.091 7	1.362	0.067 3
17.3:7.7	-0.123	0.535	1.047	-0.1011	1.170	0.021 9

钝化电位 E_{rep} 远高于自腐蚀电位 E_{corr} , 说明 316L 不锈钢焊缝在 E_{pit} 处发生点蚀之后, 如果外界环境中电位下降, 那么不锈钢焊缝能够自主修复点蚀孔, 使表面重新产生钝化膜发生再钝化^[22]. 据图 13 显示, 在 Ar:N₂ 气体流量比例为 24:1 和 22.5:2.5 成形的焊缝, 再钝化电位 E_{rep} 均低于自腐蚀电位 E_{corr} , 这表明当焊缝表面局部发生点蚀破坏后, 在蚀坑处无法重新生成新的钝化膜以延缓点蚀反应的进行. 综上试验结果表明, 随着氮气流量增加, 对应焊缝的点蚀电位以及钝化区间均明显增大, 耐腐蚀性能得到明显提升. 在点蚀发生后, Ar:N₂ 为 20:5 形成的焊缝表面能够有效抑制点蚀反应的继续进行, 表现出最佳的耐腐蚀性能, 这与阻抗频率谱图的测量结果相一致. 在激光-MIG 复合焊接过程中, 快速凝固速率也有利于减小 Mn, S, Cr 和 C 等元素扩散时间, 从而抑制 MnS, Cr₂₃C₆ 等第二相的析出, 避免这些析出相因附近元素偏析而发生选择性点腐蚀现象^[23-26].

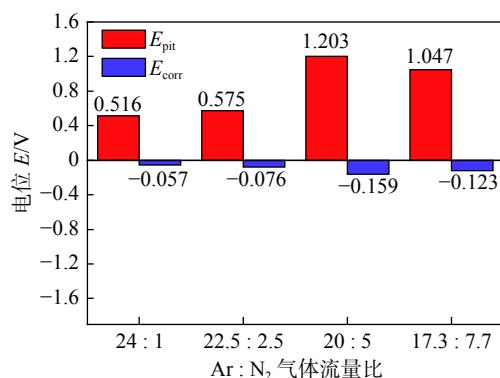


图 13 不同 Ar-N₂ 气体流量比的激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢纵向焊缝点蚀电位与自腐蚀电位

Fig. 13 E_{pit} and E_{corr} of the 316L longitudinal welding seam formed by laser-MIG hybrid welding technology under the different flow rate ratios of Ar-N₂ shielding gas

3 分析讨论

3.1 氮气辅助激光-MIG 复合焊接 316L 熔池的吸氮和脱氮过程

试验发现, 将 1 200 W 激光引入到 MIG 电弧中, 相比于纯 MIG 焊接不锈钢, 激光-MIG 电弧的稳定性以及飞溅量都得到了明显的改善. 实际上, 激光-MIG 复合焊接过程涉及到激光光致等离子体与 MIG 电弧的耦合, 其中光致等离子体为 MIG 电弧提供了非常稳定的阴极斑点, 进而引导 MIG 电弧偏向该点, 其中阴极斑点的稳定是通过大量金属蒸气的引入促进离子弧的电离, 降低阴极与阳极之间的电阻而实现的. 因此如果 MIG 电弧接近激光产生的等离子体, 那么等离子体将会提供一条电阻最小, 电位降最低的通道, 在熔池表面形成热点, 而电弧前端的电子将会优先向激光产生的这些热点涌入, 从而提高电弧的稳定性^[16].

随着氮气流量的增加, 观察发现 MIG 电弧愈加稳定, 飞溅量显著减小. 相比于 Ar, N₂ 具有略低的电离电压 (N₂ 15.5 V/Ar 15.7 V)、较高的热导率 (高约 40%) 和较高的摩尔热容 (高约 50%). 因此 MIG 电弧与熔池在 Ar-N₂ 气氛中能够形成更高效的热对流传热模式^[24], 从而加快熔池的冷却速率^[25], 使得纵向焊缝顶部生长的树枝晶的一次枝晶间距随氮气流量的增加而减小.

氮气在激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢熔池中的溶解方式有 4 种: N₂ 分子向熔池界面运动; N₂ 分子被熔池表面吸附; N₂ 分子在熔池表面上分解为 N 原子; N 原子穿过熔池表面层, 并向熔池深处扩散. 在已凝固的 316L 焊缝金属中的 N 浓度反映了 MIG 焊接过程中氮气泡、N 原子和 N⁺ 离子之间的转换与平衡^[15], 图 14 为激光-MIG 复合焊接

316L 不锈钢过程中的吸氮与脱氮示意图, 在高温 MIG 电弧气氛下的氮气, 一部分逃逸到空气中, 一部分受激分解生成 N 原子和 N⁺离子, 而受激后的 N 和 N⁺在液态熔池中的溶解速度比没有受激的 N₂ 分子要快得多, 同时焊缝中多余的 N 也会以氮气泡形式往上浮出。实际上, 在激光-MIG 复合焊接过程中 N₂ 的溶解过程要比平衡状态下溶解复杂, 因为熔化金属过热度大, 电弧气氛中有受激的 N₂ 分子、N 原子和 N⁺离子, 这增加了 N₂ 活性, 因此激光-MIG 复合焊接时熔池吸收的 N 元素含量远超过它的平衡浓度。根据 Sievert 定律, 在 0.5 ~ 0.6 atm^{1/2} 标准大气压下, N₂ 最高分压 (3 ~ 4) × 10⁻³。在该压力下, 氮浓度为 0.06 %, 大约为非电弧平衡熔化状态下的 20 倍。

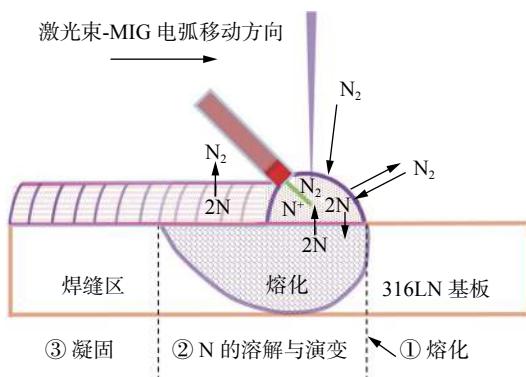


图 14 激光-MIG 复合焊接 316L 钢熔池的吸氮与脱氮
Fig. 14 Schematic of nitrogen absorption and desorption during the 316L laser-MIG hybrid welding process.

3.2 氮气辅助激光-MIG 复合焊接对 316L 焊缝组织和显微硬度的影响

随着 Ar:N₂ 气体流量比增加, 316L 奥氏体不锈钢焊缝中 N 元素含量升高。基于 N 原子的间隙固溶强化作用, 焊缝的显微硬度随着氮气流量的增加而增大, 在氮气流量为 5 和 7.7 L/min 时, 焊缝的维氏硬度平均增加 20 HV。通过 XRD 测试和显微组织分析: 纵向焊缝的内部组织主要为 γ 奥氏体 (未检测到 δ 铁素体峰), 说明氮气辅助 1 200 W 小功率激光-MIG 复合焊接不锈钢工艺, 改善了焊缝内部组织结构和奥氏体相的含量。因为纯 MIG 焊接不锈钢时, 液态熔池首先析出初始相 δ 铁素体, 随后发生包晶反应和共晶反应, 部分 δ 铁素体转变成 γ 奥氏体^[1,17]。随着氮气流量的增加, 焊缝中下部的胞状晶粒变得细小均匀, 并且 (220) 对应的 γ 衍射峰明显增强。据表 2 统计, 当氮气流量从 1 L/min

增加到 7.7 L/min 时, 纵向焊缝顶部及中上部区域的一次枝晶间距从 21.38 μm 逐渐减小到 12.08 μm, 表明氮气凭借其较高的热导率和摩尔热容, 促进了熔池的热辐射以及热传导, 加快了熔池的冷却。

文中将氮气作为焊接保护气体, 使 N 元素被熔池吸收。根据 Fe-Cr-N 三元相图^[26] 可知, 随着熔池中渗入的 N 元素含量增加, Ni_{eq} 变大 (式 (3) 中 N 对 Ni_{eq} 的作用系数 30), 而增大后的 Ni_{eq} 能够扩大 γ 奥氏体的凝固相区, 同时加快 γ 奥氏体在熔池凝固过程中的析出速率^[27], 进而有利于减少不锈钢焊缝中残余铁素体的含量^[15]。根据 WRC-1992 焊缝组织图, 增加 Ni_{eq} 还能够避免 σ 脆性相的析出和热裂纹的产生^[28]。因此为了降低不锈钢焊缝 δ 铁素体含量, 增加焊缝中 γ 奥氏体含量, 以及改善熔池流动性和电弧稳定性, 采用氮气辅助激光-MIG 复合焊接 316L 奥氏体钢是一种经济而有效的办法。

$$\begin{aligned} Ni_{eq} = & Ni + 30C + 0.87Mn + 30(N - 0.045) + \\ & 0.33Cu (\%) \end{aligned} \quad (3)$$

3.3 氮气辅助激光-MIG 复合焊接对 316L 焊缝耐腐蚀性能的影响

采用电化学极化测试的方法, 评价不同比例的 Ar:N₂ 气体流量辅助激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢焊缝的耐腐蚀性能。研究发现, 随着 Ar:N₂ 气体流量比的增加, 纵向焊缝的开路电位、点蚀电位、自腐蚀电位、钝化区间以及钝化膜的防腐性能均得到了提升, 表明氮气辅助的激光-MIG 复合成形的焊缝, 其综合耐腐蚀性能得到了强化。当 Ar:N₂ 为 20:5 时, 焊缝的综合耐腐蚀性能强化效果最显著。

根据点蚀当量值 $P_{REN} = 1 [\%Cr] + 3.3 [\%Mo] + (16-30) [\%N]$ 可知, N 元素对 P_{REN} 的提升效果比较显著, 一般希望 $P_{REN} > 35 \sim 40$, 表明耐点蚀性能较好^[29]。文中采用 N₂ 辅助激光-MIG 复合焊接 316L 不锈钢, 通过渗入 N 元素到熔池内部以提高熔池中 [N] 含量, 增加焊缝的 P_{REN} 值。电化学腐蚀测试中阻抗-频率扫描测试表明, 氮气辅助激光-MIG 焊接下的纵向焊缝, 点蚀坑处钝化膜的再钝化能力增强^[13]。此外 N 元素渗入熔池有助于加快 γ 奥氏体在凝固过程中的析出, 减少不锈钢焊缝中残余铁素体含量, 这样有利于抑制 Cr, Mo 元素在 δ-γ 两相界面间的偏析, 而避免钝化膜被提前破坏^[19]。因此 N 元素对纵向焊缝点蚀电位、钝化区间以及钝化能力的提升, 除了因为 [N] 对 P_{REN} 的提升之外, 还与 N 元素增加焊缝中 γ 奥氏体含量、减

小 δ 铁素体含量、抑制 Cr 和 Mo 元素在晶界偏析有关。

文中研究成果为后续开展 Ar-N₂ 辅助激光-MIG 熔丝增材制造不锈钢核电管嘴试验件提供了可靠的工艺探索, 后续将研究 Ar-N₂ 气体流量比对激光-MIG 电弧复合增材制造核电管嘴的微观组织、力学性能以及耐晶间腐蚀性能的影响。

4 结论

(1) 随着氮气流量的增加, MIG 电弧变得稳定, 焊接飞溅量明显减小。表明氮气的混入通过减小 Ar-N₂ 混合气体的电离能, 降低离子弧阻抗的方式, 提升了电弧稳定性。此外氮气的混入能够改善熔池中液态金属的流动性, 促进焊道铺展。

(2) 随着氮气流量的增加, 横向焊缝的熔合线逐渐平缓, 熔池底部的匙孔效应也逐渐减弱。纵向焊缝的顶部区域为树枝状晶, 并且一次枝晶间距从 21.38 μm 逐渐减小至 12.08 μm, 表明混入氮气促进了熔池的热辐射和热传导作用, 加快了熔池的冷却。区别于纯 MAG 电弧焊接 316L 不锈钢, 激光-MIG 复合焊接的熔池中部及下部区域均为细小均匀的胞状晶, 表明激光-MIG 复合焊通过改变熔池的热输入和冷却凝固方式, 达到了细化晶粒的效果。

(3) 随着氮气流量的增加, 焊缝内部主要为 γ 奥氏体, 没有检测到 δ 铁素体。其中 Ar-N₂ 气体流量比为 20:5 时, (220) 和 (311) 对应的 γ 衍射峰增强最明显, 表明渗氮工艺在激光-MIG 电弧复合焊接中起到了增加奥氏体, 减小铁素体的效果。

(4) 随着氮气流量的增加, 焊缝显微硬度整体增加 20 HV。经过分析发现, 焊缝中 N 原子的间隙固溶作用以及焊缝内部细小均匀的胞状晶结构的产生, 综合引起了焊缝显微硬度的增加。

(5) 开路电位曲线测试、阻抗频率测试、动电位极化曲线测试表明, 随着氮气流量的增加, 焊缝的点蚀电位、自腐蚀电位、钝化区间以及钝化膜的稳定性都得到了提升, 其中 Ar-N₂ 气体流量比为 20:5 时, 焊缝的综合耐腐蚀性能最优。

参考文献

[1] Bajaj P, Hariharan A, Kini A, et al. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties[J]. Materials

Science and Engineering:A, 2020, 772: 138633.

- [2] Chen X, Li J, Cheng X, et al. Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering:A, 2017, 703: 567 – 577.
- [3] Zhu Zhengwu, Ma Xiuquan, Wang Chunming, et al. Grain refinement and orientation alternation of 10 mm 316L welds prepared by magnetic field assisted narrow gap laser-MIG hybrid welding[J]. Materials Characterization, 2020, 164: 110311.
- [4] 陈志伟, 马程远, 陈波, 等. 激光-MIG 复合焊接中厚度不锈钢组织及性能研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 213 – 220.
Chen Zhiwei, Ma Chengyuan, Chen Bo, et al. Study on microstructure and properties of medium-thick stainless steel by laser-MIG hybrid welding[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 213 – 220.
- [5] 李旭文, 宋刚, 张兆栋, 等. 激光诱导电弧复合增材制造 316L 不锈钢的组织和性能 [J]. 中国激光, 2019, 46(12): 101 – 109.
Li Xuwen, Song Gang, Zhang Zhaodong, et al. Microstructure and properties of 316L stainless steel produced by laser-induced arc hybrid additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 101 – 109.
- [6] Hänninen H, Romu J, Ilola R, et al. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 424 – 430.
- [7] Ming Zhu, Wang Kehong, Liu Zeng. Effect of the cooling rate on the microstructure and mechanical properties of high nitrogen stainless steel weld metals[J]. China Welding, 2020, 29(2): 48 – 52.
- [8] Li D, Yang D, Zhang G, et al. Microstructure and mechanical properties of welding metal with high Cr-Ni austenite wire through Ar-He-N₂ gas metal arc welding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 35: 190 – 196.
- [9] Reyes-Hernández D, Manzano-Ramírez A, Encinas A, et al. Addition of nitrogen to GTAW welding duplex steel 2205 and its effect on fatigue strength and corrosion[J]. Fuel, 2017, 198: 165 – 169.
- [10] Feng H, Li H, Wu X, et al. Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen medium-entropy alloy CrCoNiN manufactured by pressurized metallurgy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(10): 1781 – 1790.
- [11] Fu Y, Wu X, Han E H, et al. Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(16): 4005 – 4014.
- [12] Metikoš-Huković M, Babić R, Grubač Z, et al. High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(6): 2176 – 2183.

- [13] Ribic B, Palmer T A, DebRoy T. Problems and issues in laser-arc hybrid welding[J]. International Materials Reviews, 2009, 54(4): 223 – 244.
- [14] Wang C, Liu T G, Zhu P, et al. Study on microstructure and tensile properties of 316L stainless steel fabricated by CMT wire and arc additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering:A, 2020, 796: 140006.
- [15] Wu W, Xue J, Wang L, et al. Forming process, microstructure, and mechanical properties of thin-walled 316L stainless steel using speed-cold-welding additive manufacturing[J]. Metals, 2019, 9(1): 109.
- [16] 鲍亮亮, 王勇, 张洪杰, 等. EQ70 钢激光电弧复合焊焊接热循环及其对热影响区组织演变的影响 [J]. 焊接学报, 2021, 42(3): 26-33.
Bao Liangliang, Wang Yong, Zhang Hongjie, et al. Welding thermal cycle of the laser-arc hybrid welding of the EQ70 steel and its effects on the microstructure evolution of the heat affected zone[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(3): 26-33.
- [17] 王子然, 左善超, 张善保, 等. 硅对 304 不锈钢 GMAW 高速焊头组织性能的影响 [J]. 焊接学报, 2020, 41(2): 18 – 23.
Wang Ziran, Zuo Shanchao, Zhang Shanbao, et al. Effect of silicon on microstructure and properties of highspeed GMAW welded joint of 304 stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(2): 18 – 23.
- [18] Wu C, Li S, Zhang C, et al. Microstructural evolution in 316LN austenitic stainless steel during solidification process under different cooling rates[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(5): 2529 – 2539.
- [19] Kong D, Dong C, Ni X, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel after different heat treatment processes[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(7): 1499 – 1507.
- [20] Chen L, Liu W, Dong B, et al. Insight into electrochemical passivation behavior and surface chemistry of 2205 duplex stainless steel: effect of tensile elastic stress[J]. Corrosion Science, 2021, 193: 109903.
- [21] Lodhi M J K, Deen K M, Haider W. Corrosion behavior of additively manufactured 316L stainless steel in acidic media[J]. Materialia, 2018, 2: 111 – 121.
- [22] Zhang Y, Song B, Ming J, et al. Corrosion mechanism of amorphous alloy strengthened stainless steel composite fabricated by selective laser melting[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108241.
- [23] Jiang Z, Feng H, Li H, et al. Relationship between microstructure and corrosion behavior of martensitic high nitrogen stainless steel 30Cr15Mo1N at different austenitizing temperatures[J]. Materials, 2017, 10(8): 861.
- [24] Fellman A, Kujanpää V. The effect of shielding gas composition on welding performance and weld properties in hybrid CO₂-laser-gas metal arc welding of carbon manganese steel[J]. Journal of Laser Applications, 2006, 18(1): 12 – 20.
- [25] Mu Z, Chen X, Zheng Z, et al. Laser cooling arc plasma effect in laser-arc hybrid welding of 316L stainless steel[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 132: 861 – 870.
- [26] Hertzman S, Jarl M. A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18(10): 1745 – 1752.
- [27] Kah P, Martikainen J. Influence of shielding gases in the welding of metals[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 64(9-12): 1411 – 1421.
- [28] Suutala N, Takalo T, Moisio T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds[J]. Metallurgical Transactions A, 1980, 11(5): 717 – 725.
- [29] Li H, Jiang Z, Yang Y, et al. Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(5): 517 – 524.

第一作者: 仲杨, 博士; 主要从事激光-电弧复合焊接方面的科研工作; Email: d201980305@hust.edu.cn.

通信作者: 郑志镇, 教授; Email: zzz@mail.hust.edu.cn.

(编辑: 郑红)