

UNS S32750 超级双相不锈钢激光焊接头 微观组织与耐蚀性能

张志强¹, 张宇航¹, 张宏伟¹, 马强², 楚昊然¹, 张永春³

(1. 中国民航大学, 天津, 300300; 2. 天津市金桥焊材集团股份有限公司, 天津, 300300;
3. 艾博澳碳素(天津)有限公司, 天津, 300350)

摘要: 以 UNS S32750 超级双相不锈钢为研究对象, 采用光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子探针显微分析仪对激光焊接头微观组织和元素分布进行表征, 采用临界点蚀温度测试方法研究激光功率对激光焊接头点蚀行为的影响规律。结果表明, 提高激光功率可显著增加焊缝中奥氏体含量, 并且在一定程度上抑制 Cr_2N 析出。此外, 激光焊缝具有比母材更低的耐点蚀性能。但随着激光功率的增加, 焊缝中耐蚀的奥氏体含量增加, 同时降低了 Cr_2N 析出倾向, 因此其耐点蚀性能也逐渐增强。与双相钢母材相比, 激光焊缝中 Cr, Ni, Mo 等合金元素在铁素体与奥氏体中的分配差异性显著减小, 而 N 原子的分配差异性增加, 因此焊缝中铁素体具有比奥氏体更低的耐点蚀指数, 进而优先被选择性腐蚀。对于双相钢母材, 点蚀主要发生在 δ/γ 相界和夹杂处, 而激光焊缝的点蚀主要以铁素体内大量析出的 Cr_2N 作为点蚀萌生位置, 并向弱相铁素体内快速发展。

创新点: (1) 阐明了激光功率对超级双相不锈钢焊缝微观组织的影响规律。
(2) 揭示了超级双相不锈钢激光焊缝的点蚀演化行为。

关键词: 激光焊; 超级双相不锈钢; 微观组织; 耐点蚀性能

中图分类号: TG 456.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20220510003

0 序言

铁素体 (δ)/奥氏体 (γ) 双相不锈钢独特的组织结构使其具有较高耐蚀性能的同时还具备良好的力学性能, 已被广泛应用于油气管道、核电、压力容器等重要领域^[1-2]。焊接是双相不锈钢实际应用不可或缺的加工制造环节。针对大壁厚双相不锈钢部件, 目前主要采用钨极氩弧焊、药芯焊丝电弧焊等低能量密度熔化焊方法进行多层多道填充焊接, 其较低的焊接效率、较长的生产周期是目前存在的主要技术与科学难题。

大功率、高能量密度激光焊是近几年快速发展起来的一种高效连接技术, 兼具一次焊接成形、无需填充焊接材料、热影响区窄、焊接速度快、生产效

率高、焊接变形小、残余应力低等优点, 在双相不锈钢焊接应用中具有广阔的应用前景。

国内外学者针对小壁厚双相不锈钢 (6 mm 以下) 激光焊接头组织、力学性能以及耐蚀性能进行大量研究^[3-7], 发现双相钢薄板激光焊过程中, 极快的加热速率和冷却速率导致的过量铁素体形成和大量氮化物析出是恶化焊接接头低温韧性及耐局部腐蚀性能的主要原因。然而, 目前针对大壁厚 (6 mm 以上) 双相不锈钢激光焊接头微观组织对局部腐蚀行为的影响机制仍不清晰。

以 8 mm 厚超级双相不锈钢激光焊接头为研究对象, 运用光学显微镜 (optical microscopy, OM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、电子探针显微分析仪 (electron probe microanalyzer, EPMA)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 等测试与分析技术, 研究激光功率对焊接头微观组织的影响规律。采用临界点蚀温度测试方法

收稿日期: 2022-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51905536); 天津市自然科学基金资助项目 (22JCJYJC01280); 航空科学基金资助项目 (2020Z049067002); 中国民航大学实验技术创新基金资助项目 (2021CXJJ84)。

探究激光焊接头微观组织对点蚀行为的影响机理, 旨在为双相不锈钢激光焊接头组织控制、性能优化等方面提供科学依据与理论支撑。

1 试验方法

试验材料选用 8 mm 厚 UNS S32750 超级双相

不锈钢板, 化学成分如表 1 所示。
采用 IPG YLS-10000 型连续光纤激光器制备双相不锈钢焊接接头, 激光功率选择 7, 7.5 kW 和 8 kW, 其余工艺参数恒定: 焊接速度为 20 mm/s、离焦量为 0 mm。3 种激光工艺均成功实现了焊板的一次焊接双面成形, 且焊缝成形质量良好、无明显的焊接缺陷。

表 1 UNS S32750 超级双相不锈钢的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of UNS S32750 super duplex stainless steel

C	Ni	N	Cr	Mo	Mn	Fe
0.02	7.09	0.259	25.58	3.85	0.51	余量

切取激光焊接头截面试样, 经研磨抛光后, 利用 Beraha 试剂进行金相腐蚀。借助 OLYMPUSPM-CP-3 型金相显微镜和 HitachiS-3000N 型扫描电子显微镜对焊接接头的微观组织进行表征。采用 Image-Pro 软件对铁素体/奥氏体两相比例进行统计。运用 FEI-Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜对细小的二次相进行深入分析。采用 BRUKER-D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对物相类型进行表征。借助 JXA-8530F 型电子探针波谱仪进行化学成分分析。

基于 CHI604E 电化学工作站、三电极腐蚀池以及自主研发的腐蚀温控系统, 采用临界点蚀温度测试方法研究焊缝和母材的耐点蚀性能。测试溶液为 1 mol/L NaCl, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为待测试样 (暴露面积为 0.25 cm²)。当开路电位相对稳定时, 施加 0.75 V_{SCE} 恒电位进行阳极极化, 同时溶液以约 1 °C/min 的速度匀速升温并实时记录腐蚀电流密度与腐蚀液温

度。当腐蚀电流密度达到 100 μA/cm² 并持续上升至少 1 min 后停止试验。腐蚀电流密度为 100 μA/cm² 时对应的的腐蚀液温度为 CPT 值。通常, CPT 值越高, 材料的耐点蚀性能越好。测试结束后, 采用 SEM 观察点蚀形貌。

2 试验结果与分析

2.1 微观组织

2.1.1 两相形貌

图 1 为不同激光功率下超级双相不锈钢焊接接头微观组织形貌。母材 (base metal, BM) 由铁素体和奥氏体两相组成, 两相沿轧制方向呈条带状均匀分布。焊缝 (weld metal, WM) 的微观组织与母材存在较大差异。由于高能激光束辐照引起的熔池过热以及晶粒沿熔合线开始的外延生长导致焊缝中形成了粗大的柱状铁素体晶粒。焊缝中奥氏体通过固态相变的方式在铁素体晶粒内和晶粒边界形核

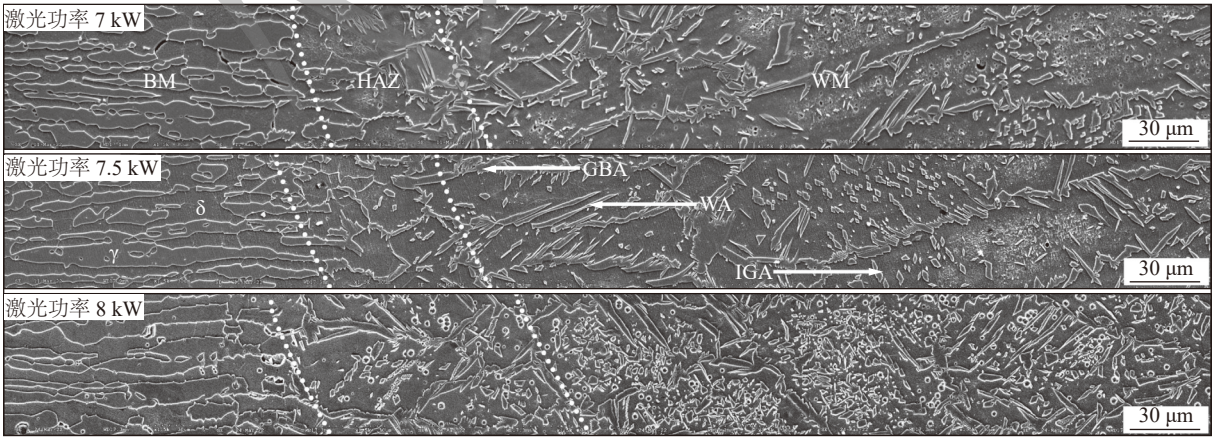


图 1 不同激光功率下双相不锈钢焊接接头组织形貌
Fig. 1 Microstructure morphology of duplex stainless steel welded joints with different laser powers

与生长.根据奥氏体形貌与析出位置可将其分为 3 类:因晶界处高自由能而优先析出的晶粒边界奥氏体 (grain boundary austenite, GBA)、从铁素体晶粒边界或铁素体与晶粒边界奥氏体的相界向铁素体内部生长其形态以针状为主的魏氏奥氏体 (widmanstätten austenite, WA), 以及所需过冷度较大在铁素体晶粒内部最后析出的晶粒内奥氏体 (intragranular austenite, IGA). 热影响区 (heat affected zone, HAZ) 为 60 ~ 90 μm 宽的狭窄区域, 其宽度随激光功率的增加而增长. 由于峰值温度、持续时间、加热速率和冷却速率等热循环参数的不同, HAZ 呈现出与焊缝显著不同的微观结构. 其中, 热影响区中铁素体以等轴晶形态存在, 奥氏体包括 GBA, WA 和 IGA, 但 GBA 析出倾向明显超过其它类型奥氏体. HAZ 极快的冷却速率, 使得 δ 向 γ 转变不充分, 奥氏体含量整体偏低.

2.1.2 铁素体/奥氏体两相比比例

双相不锈钢优异的力学性能和耐蚀性能取决于其平衡的 δ/γ 两相比比例, 在石油与天然气行业中通常限定铁素体或奥氏体含量保持在 30% ~ 70% 之间^[8]. 研究表明, 过低的热输入以及焊接过程中熔池内合金元素 N 的烧损是奥氏体形成不足的主要原因. 图 2 为 3 种激光功率下双相不锈钢焊缝中奥氏体含量和氮含量. 随着激光功率的增加, 奥氏体含量显著增加, 但焊缝中 N 元素含量没有显著变化 (0.21% ~ 0.22%). 也就是说, 更大激光焊接功率致使的更高热输入对促使焊缝中更多奥氏体形成起主要作用.

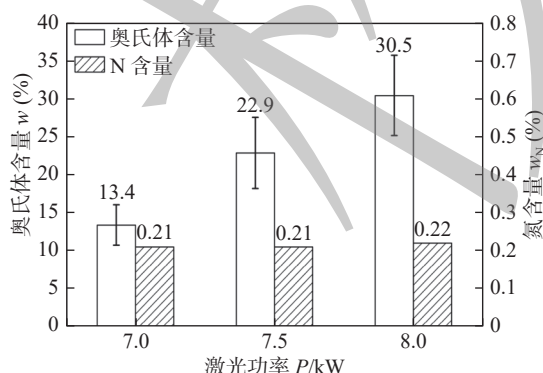


图 2 不同激光功率下焊缝奥氏体和氮含量

Fig. 2 Austenite and nitrogen content of weld under different laser powers

激光功率的增加提高了峰值温度, 延长了熔池高温停留时间, 降低了焊后冷却速率, 促使更多铁素体通过固态相变的方式转变为奥氏体, 进而增加

了奥氏体含量. 3 种类型奥氏体中以晶粒内奥氏体增长最为显著, 如图 1 所示. 当激光功率为 7 kW 时, 焊缝中奥氏体以晶粒边界奥氏体为主, 晶粒内奥氏体极少. 随着激光功率增加, 晶粒内奥氏体析出量逐渐增加. 当激光功率为 8 kW 时, 焊缝中观察到一些呈针状、菱形的细小奥氏体在铁素体晶粒内析出. 焊缝内奥氏体含量达到最大值 30.5%, 满足了双相不锈钢的两相比比例要求.

2.1.3 二次相析出

热影响区和焊缝中发现大量的短棍状析出物, 如图 3 所示. TEM 分析表明, 这些氮化物为 Cr_2N (图 4). 从 SEM 图观察发现, 氮化物主要分布于铁素体晶粒内部. N 元素作为奥氏体的主要形成元素, 其在铁素体中的固溶度远小于其在奥氏体中的固溶度. 激光焊接头中过高的铁素体含量决定了铁素体内含有大量过饱和 N 原子, 在氮化物析出温度范围内 (700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$) 极易与 Cr 原子结合形成 Cr_2N , 并在铁素体晶粒内部大量析出. Kim 和 Zhang

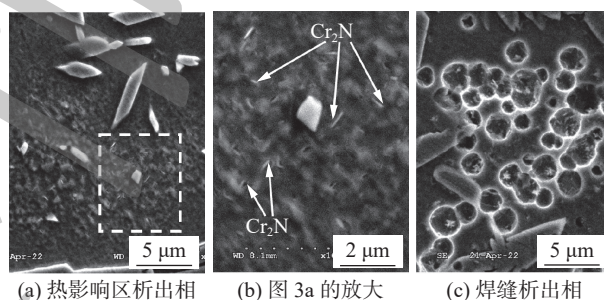


图 3 激光焊接头各区域析出相

Fig. 3 Precipitates in each area of laser welded joint. (a) precipitates in the HAZ; (b) enlarged picture of Fig.3a; (c) precipitates in the WM

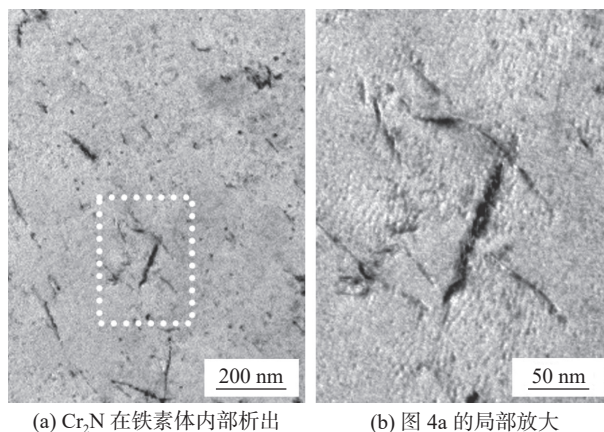


图 4 透射电镜下氮化物表征

Fig. 4 Characterization of nitrides under transmission electron microscope. (a) Cr_2N precipitates inside the ferrite; (b) enlarged picture of Fig.4a

等人^[9-10]研究表明 Cr_2N 析出产生的贫 Cr 区具有较高的点蚀敏感性, 从而会降低接头的耐点蚀性能。

图 5 为母材和 3 种激光焊焊缝中心组织形

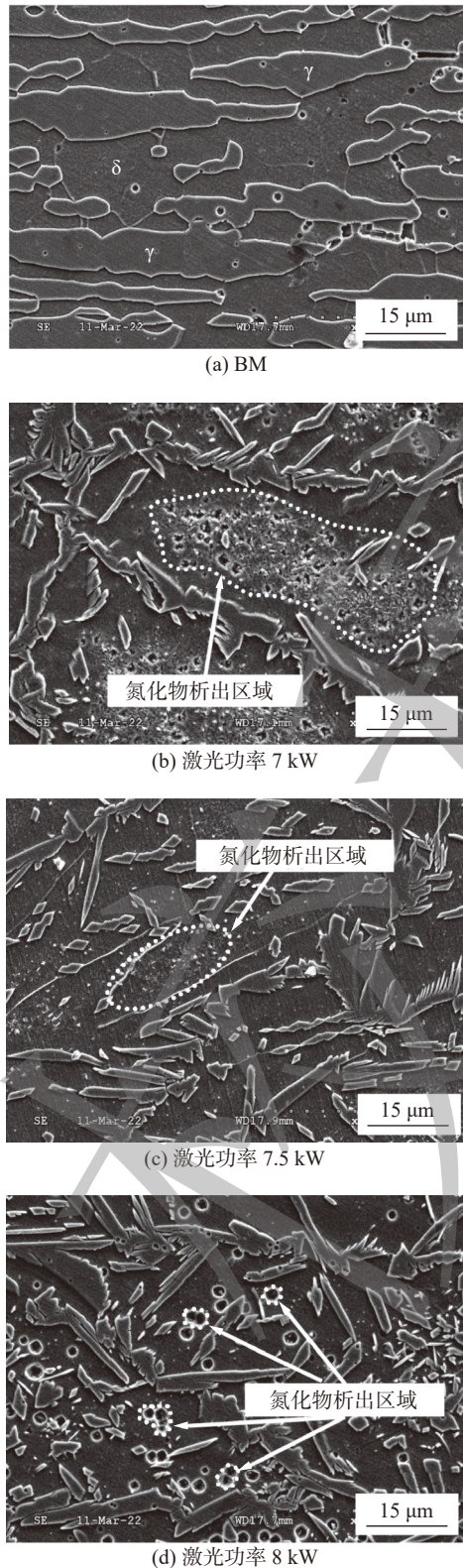


图 5 母材和不同激光功率下焊缝中心组织形貌

Fig. 5 Microstructure of the base metal and the weld center of different laser powers. (a) BM; (b) laser power 7 kW; (c) laser power 7.5 kW; (d) laser power 8 kW

貌. 由于氮在奥氏体中较高的固溶度, 焊缝中奥氏体含量的增加减小了铁素体中的氮含量, 进而抑制了氮化物在铁素体晶粒内部析出. 从图 5 可明显观察到, 随着激光功率的增加, 铁素体晶粒内部氮化物析出量明显变少.

2.1.4 XRD 衍射图谱

图 6 为母材和不同激光功率下焊缝的 XRD 图谱. 双相不锈钢母材与 3 组焊缝的物相主要由铁素体与奥氏体组成.

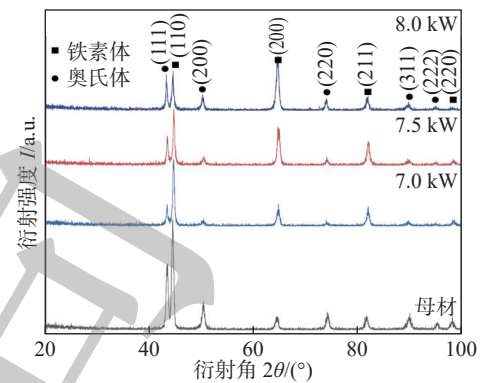


图 6 母材和不同激光功率下焊缝的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of base metal and different laser powers for the weld

3 组焊缝中 $(111)\gamma$, $(200)\gamma$, $(220)\gamma$ 等奥氏体衍射峰随激光功率的增加出现不同程度的增强, 以 $(111)\gamma$ 衍射峰增强效果最为显著. 铁素体的峰值衍射强度明显高于奥氏体的峰值衍射强度, 间接说明铁素体的含量明显高于奥氏体, 这与奥氏体含量的金相测试结果一致. 此外, 焊缝中未发现明显的 Cr_2N 衍射峰, 归因其尺寸较小和含量较低, 超出了 XRD 的检测下限.

2.2 耐腐蚀性能测试

图 7 为母材和 3 种激光功率焊接的双相不锈钢焊缝的电流密度—温度曲线. 双相不锈钢母材的 CPT 高达 91.5°C , 表现出优异的耐点蚀性能, 主要归因于母材中平衡的铁素体/奥氏体两相比比例、无有害的二次相析出. 与母材相比, 焊缝具有较低的 CPT (7 kW 时 51.9°C , 7.5 kW 时 60.1°C , 8 kW 时 63.1°C), 呈现出较差的耐点蚀性能. 其中 7 kW 激光功率下焊缝的耐点蚀性能最差, 主要因为其最低的奥氏体含量和最多的氮化物析出量. 随着激光功率的增加, 焊缝中奥氏体含量增加, 同时氮化物析出得到抑制, 耐点蚀性能逐渐增强.

双相不锈钢优异的耐蚀性能与其表面钝化膜

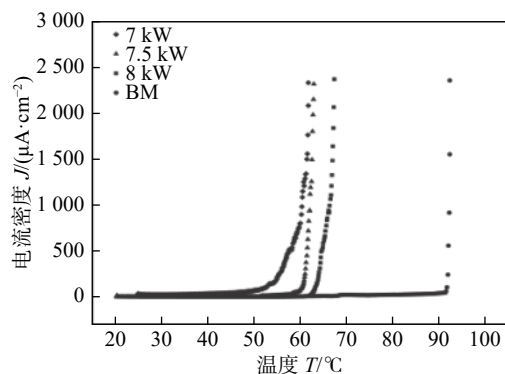


图7 母材与焊缝的电流密度—温度曲线

Fig. 7 Current density — temperature curves of base metal and weld

特性紧密相关.图8为30~50℃温度区间内3种激光功率下焊缝的钝化电流密度随温度的变化曲线.随着腐蚀液温度升高,当激光功率为7 kW时,焊缝的钝化电流密度持续增加,说明其钝化膜保护特性逐渐减弱,易被击穿进而发生点蚀;当激光功率为7.5,8 kW时,随溶液温度的增加,焊缝的钝化电流密度增长并不显著,始终处于较低的水平,说明钝化膜较激光功率7 kW时焊缝具有较优的保护特性.

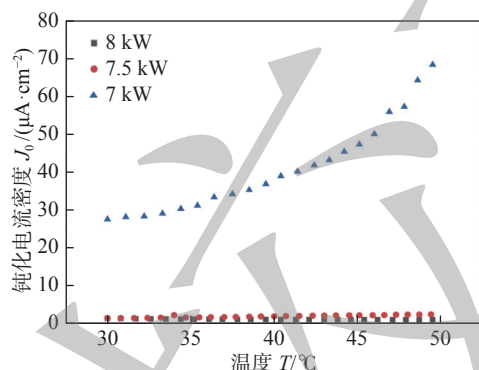
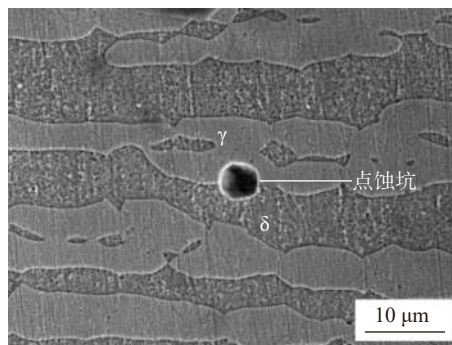
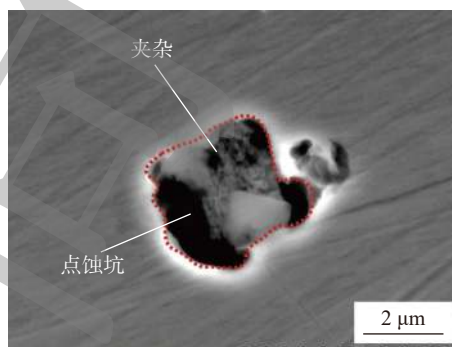


图8 焊缝钝化电流密度—温度曲线

Fig. 8 Passivation current density — temperature curve of weld

图9为母材的腐蚀表面形貌.点蚀优先萌生于 δ/γ 相交界处,并且同时向铁素体和奥氏体侧扩展,如图9a所示.相界作为一种面缺陷,原子排列紊乱、位错密度较高,易于促成点蚀的萌生.另外,铁素体与奥氏体的合金元素含量在相界处发生显著突变,相界两侧的电极电位呈现较大差异,因此相界处由于电偶腐蚀作用而加速点蚀坑的萌生.此外,母材中夹杂物可充当点蚀的优先萌生位置,进而加速点蚀的萌生,如图9b所示.夹杂与周围金属基体的晶体结构、化学成分、边界特征具有显著的差异,因此夹杂的存在破坏了钝化膜的连续性,容易引发局部

腐蚀.夹杂本身不会致使周围铁素体或奥氏体形成贫Cr/Mo区.也就是说,夹杂能作为点蚀的优先萌生位置,但不会促使点蚀向周围铁素体或奥氏体内扩展.

(a) δ/γ 界面处

(b) 夹杂致点蚀

图9 母材的点蚀形貌

Fig. 9 Pitting morphology of base metal. (a) δ/γ interface; (b) inclusion-induced pitting

图10为不同激光功率下焊缝的点蚀形貌.与母材相比,焊缝的腐蚀程度更为严重,且呈现明显的铁素体优先被选择性腐蚀的特征.

点蚀的发生与Cr, Mo, N等耐蚀性元素在铁素体与奥氏体中的含量密切相关.母材和激光功率7.5 kW下焊缝中铁素体和奥氏体的主要合金元素含量与耐点蚀指数($P_{REN} = w_{Cr} + 3.3w_{Mo} + 16w_N$)如表2所示.由于铁素体中氮含量较低,同时考虑EPMA对N原子检出限的限制,铁素体中的氮含量取其饱和值0.05%(质量分数)^[11].母材中Cr, Mo作为铁素体稳定化元素优先富集在铁素体, Ni, N作为奥氏体稳定化元素优先富集于奥氏体.与母材相比,焊缝中铁素体和奥氏体合金元素含量发生显著变化.除N元素外,焊缝中Cr, Ni, Mo元素在两相中分配差异性显著减小,而N原子的分配差异性变大.这主要是由于在激光焊接过程中极快的加热和冷却致使焊缝中合金元素扩散不充分所导致.相较于Cr, Ni, Mo 3种大尺寸置换原子, N作为小尺寸

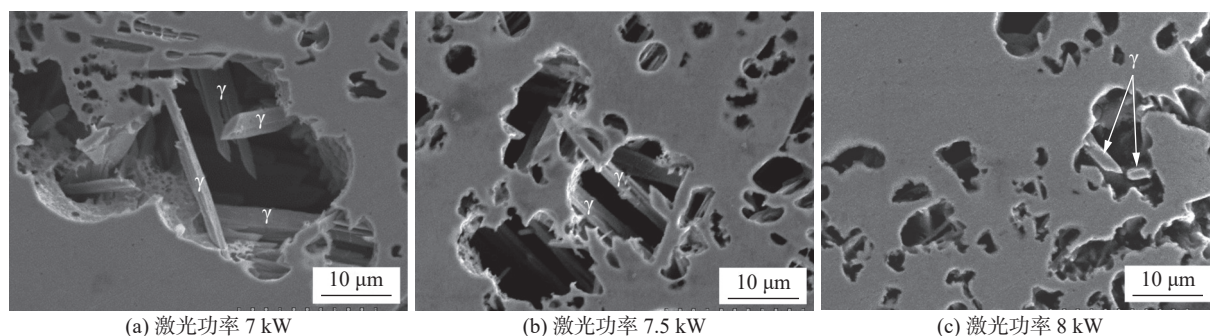


图 10 焊缝的腐蚀形貌

Fig. 10 Corrosion morphology of weld. (a) laser power 7 kW; (b) laser power 7.5 kW; (c) laser power 8 kW

表 2 母材与焊缝元素含量 (质量分数, %)

Table 2 Element contents of base metal and weld

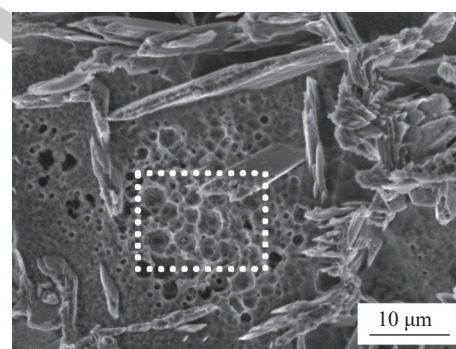
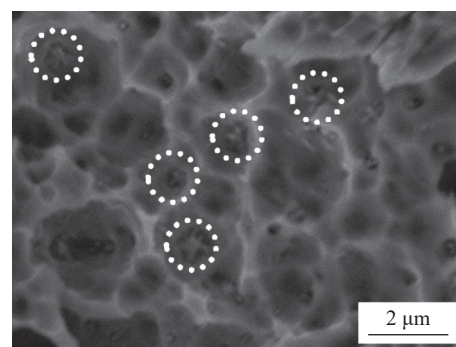
材料	相	Cr	Ni	Mo	N	耐点蚀指数 P_{REN}
BM	δ	27.09	5.34	4.86	0.05	43.9
	γ	23.90	8.12	3.12	0.39	40.4
焊缝	δ	25.52	6.75	3.92	0.05	39.3
	GBA	24.88	6.97	3.95	0.46	45.3
	WA	24.46	6.97	3.87	0.47	44.8
	IGA	25.18	7.00	3.85	0.48	45.6

间隙原子, 扩散速度较快, 受冷却速度影响较小, 故而优先固溶于奥氏体内. 在激光作用下, 合金元素在两相中的含量变化导致焊缝中铁素体的 P_{REN} 显著低于奥氏体, 因此作为弱相优先发生选择性腐蚀而呈现图 10 所示的点蚀特征.

激光焊接焊缝的部分点蚀坑内分布有大量的短棍状 Cr_2N , 如图 11 所示, 这一现象表明铁素体内析出的 Cr_2N 对点蚀的产生具有明显的促进作用. 前期研究也发现 Cr_2N 析出致使相邻铁素体形成 Cr 元素贫化区, 贫铬区的 P_{REN} 较低, 因此 Cr_2N 析出导致的贫铬区容易发生点蚀.

基于组织表征、化学成分分析、CPT 测试以及腐蚀形貌观察阐明了激光焊接超级双相不锈钢的点蚀演化行为, 如图 12 所示. 点蚀演化过程主要包括点蚀萌生和扩展两个阶段. 点蚀萌生阶段: 夹杂、铁素体/奥氏体相界、 Cr_2N 析出导致的贫铬区, 以及其它弱相作为点蚀的优先萌生位置, 以上位置钝化膜保护特性被破坏甚至被击穿, 进而促使亚稳态点蚀的产生; 点蚀扩展阶段: 亚稳态点蚀坑萌生后, 在自催化作用下加速进行, 蚀孔内表面处于活性溶解状态 (阳极), 而蚀孔外表面处于钝化状态 (阴极), 蚀孔内、外构成了小阳极、大阴极的电偶腐蚀电池,

阳极溶解速度加快, 蚀孔向深处发展, 为了维持蚀

(a) Cr_2N 析出致点蚀

(b) 图 11a 的放大

图 11 氮化物诱发点蚀萌生

Fig. 11 Pitting initiation induced by nitrides. (a) pitting corrosion caused by Cr_2N precipitation; (b) enlarged picture of Fig. 11a

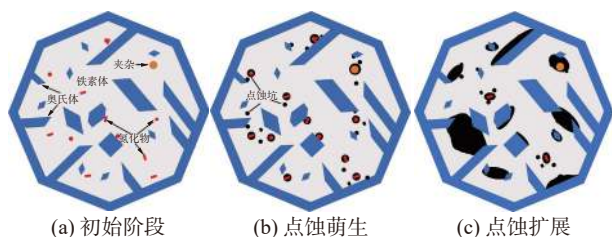


图 12 超级双相不锈钢焊缝的点蚀演化行为

Fig. 12 Pitting evolution behavior of super duplex stainless steel weld. (a) initial stage; (b) pitting initiation; (c) pitting expansion

孔内电中性,更多的 Cl^- 迁入蚀孔内促使水解生成不溶性氢氧化物和自由酸,蚀孔底部酸化将进一步加速阳极溶解,促使点蚀坑向蚀孔深处加速发展,亚稳态点蚀转变为稳态点蚀。此外,在点蚀的快速发展阶段,相邻的蚀坑互相连接形成更大的蚀坑,加速腐蚀的发展。

3 结论

(1) 激光功率对双相不锈钢激光焊缝的微观组织具有显著影响。提高激光功率可显著增加奥氏体含量,并且在一定程度上抑制 Cr_2N 析出。随着激光功率的增加,焊缝中氮含量没有显著变化。因此,增加激光功率致使更高的热输入是促使焊缝中更多奥氏体形成主要原因。

(2) 与双相不锈钢母材相比,激光焊焊缝具有较差的耐点蚀性能。随着激光功率的增加,激光焊焊缝的耐点蚀性能逐渐增强。

(3) 与双相钢母材相比,激光焊焊缝中Cr, Ni, Mo等合金元素在铁素体与奥氏体中的分配差异性显著减小,而N原子的分配差异性增加。因此,焊缝中铁素体具有比奥氏体更低的耐点蚀指数,进而优先被选择性腐蚀。

(4) 双相钢母材的点蚀主要发生在 δ/γ 相界和夹杂处,而激光焊焊缝的点蚀主要以铁素体内大量析出的 Cr_2N 作为点蚀萌生位置,并向铁素体内快速发展。

参考文献

[1] 张志强,荆洪阳,徐连勇,等. 双相不锈钢多层多道焊接接头微观组织表征[J]. 焊接学报, 2017, 38(5): 79–82.

Zhang Zhiqiang, Jing Hongyang, Xu Lianyong, *et al.* Microstructure characterization of duplex stainless steel multi-pass welded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(5): 79–82.

[2] 高站起,荆洪阳,徐连勇. 超级双相不锈钢多层多道焊接接头组织及腐蚀性能[J]. 焊接学报, 2019, 40(7): 143–148.

Gao Zhanqi, Jing Hongyang, Xu Lianyong. Research on microstructure and corrosion behavior of multi-pass welded joints of hyper duplex stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(7): 143–148.

[3] Saravanan S, Raghukandan K, Sivagurumanikandan N. Pulsed Nd: YAG laser welding and subsequent post-weld heat treatment on super duplex stainless steel[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2017, 25: 284–289.

[4] Sivakumar G, Saravanan S, Raghukandan K. Investigation of microstructure and mechanical properties of Nd: YAG laser welded lean duplex stainless steel joints[J]. Optik, 2017, 131: 1–10.

[5] Muthupandi V, Bala Srinivasan P, Shankar V, *et al.* Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals[J]. Materials Letters, 2005, 59(18): 2305–2309.

[6] Mourad A I, Khourshid A, Sharef T. Gas tungsten arc and laser beam welding processes effects on duplex stainless steel 2205 properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 549: 105–113.

[7] Bolut M, Kong C Y, Blackburn J, *et al.* Yb-fibre laser welding of 6 mm duplex stainless steel 2205[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 417–425.

[8] Zhang Z, Jing H, Xu L, *et al.* Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods[J]. Materials & Design, 2016, 109: 670–685.

[9] Kim S T, Jang S H, Lee I S, *et al.* Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1939–1947.

[10] Zhang Z, Jing H, Xu L, *et al.* Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion resistance of electron beam-welded duplex stainless steel[J]. Corrosion Science, 2018, 141: 30–45.

[11] Yang Y, Wang Z, Tan H, *et al.* Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 472–480.

第一作者:张志强,博士,副教授;主要研究方向为双相钢焊接与腐蚀;Email: zqzhang@cauc.edu.cn.

通信作者:张宏伟,硕士,副教授;Email: hwzhang@cauc.edu.cn.

(编辑: 戴红)