

激光偏移量对 Hastelloy C-276/316L 焊缝腐蚀性能的影响

吴东江, 范 聪, 刘士博, 马广义, 郭玉泉, 牛方勇, 郭东明

(大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 使用 Nd:YAG 连续激光对 Hastelloy C-276/316L 薄板进行异质焊接实验, 分析不同激光偏移量下焊缝元素含量变化规律, 借助极化曲线、电化学阻抗谱研究不同激光偏移量下焊缝在盐酸溶液中的抗蚀性能。结果表明: 调节激光偏移量 Fe、Ni 和 Mo 含量变化明显, 而 Cr 含量无明显变化; 当激光向 Hastelloy C-276 偏移 0.1~0.3 mm 时, 焊缝中主要元素含量变化较小, 腐蚀电压、电荷转移电阻最大, 腐蚀电流密度最小, 焊缝腐蚀趋势、腐蚀速率最小, 焊缝抗蚀性能较好; 当激光向 316L 偏移 0 至 0.2 mm 时, 焊缝中 Fe 元素逐渐增加, Ni、Mo 元素含量逐渐下降, 焊缝的腐蚀电压、电荷转移电阻递减, 腐蚀电流密度递增, 焊缝的腐蚀趋势、腐蚀速率逐渐增大, 焊缝抗蚀性逐渐减弱。

关键词: Hastelloy C-276/316L; 激光异质焊接; 电化学腐蚀

中图分类号: TG4251

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0498-05

Hastelloy C-276(C-276)为 Ni-Cr-Mo 超级合金, 316L 为奥氏体不锈钢, 两者以优秀的耐蚀性能广泛应用于化工、海洋及核能工程等领域^[1,2]。在工业应用中, 需对这 2 种材料进行异质焊接成形, 激光焊接作为一种先进的焊接方法, 有减缓焊缝中脆性相形成趋势、细化晶粒等优势^[3,4], 从而提高焊缝的抗蚀性能。

在激光异质焊接中, 调节激光光斑中心相对于对接缝的位置, 可以对焊缝的成分、组织产生相应的影响, 从而改善焊缝的力学、抗腐蚀等性能。P. S. Liu^[5]在对 Ti-6Al-4V 和 Beta-CTM 激光异质焊接研究中, 通过采用不同的激光偏移量控制焊缝融合区的化学成分, 并研究了不同偏移量对焊缝机械性能的影响。庞铭^[6]在研究 K418 与 42CrMo 异种金属激光深熔焊接时, 使激光光斑偏向 42CrMo 侧改变了熔池形貌, 有效解决了居中焊接时 42CrMo 侧出现的未熔合现象。在进行钢板的激光拼焊时, 激光偏移焊接较居中焊接能减少成形极限应变^[7]。Li Liqun 在^[8]对 AZ31B 镁合金和双相钢激光异质焊接的研究中发现, 当激光偏向双相钢 0.5~1.0 mm 时, 提高了焊缝的强度。在进行 Ti/Al 合金激光异质焊时调节激光相对于对接缝的位置, 可以改善异质焊缝的熔池形貌、显微组织并提高焊缝的力学性能^[9-11]。国内外关于异质焊缝的研究多集中在显微组织、机械性能方面, 很少有关于异质焊

缝抗蚀性能的研究, 而焊缝抗蚀性是评价异质材料焊接质量的重要方面。

在工业上 C-276、316L 常常被用于酸性环境中, 而且各自在酸性环境中的腐蚀性也已有报道^[12-14], 但目前国内外关于 C-276/316L 异质焊缝方面的公开文献较少。本课题组对 C-276/316L 激光异质焊接焊缝微观组织已进行了研究, 证实了 C-276/316L 激光异质焊接的可行性。本实验在以往研究的基础上, 借助 X 射线能量色散谱 (EDS) 探讨不同激光偏移量下焊缝融合区的元素差异, 并利用电化学阻抗、极化曲线电化学方法研究不同偏移量对焊缝在盐酸溶液中抗蚀性的影响, 结合元素的差异对腐蚀性的变化进行分析, 为工业应用提供理论指导。

1 实 验

实验所用材料为 0.4 mm 厚的 C-276 和 316L 薄板, 成分见表 1。焊接方式为平板对焊, 焊前用丙酮、无水乙醇及去离子水清洁被焊表面。焊接设备采用 Nd:YAG 连续激光器, 激光焊接参数设置: 焊接功率 270 W, 焊接速度为 350 mm/min, 氩气侧吹保护, 流量为 10 L/min, 激光光斑直径为 1 mm。调节激光光斑中心相对于对接缝的位置, 如图 1 所示, 以激光焦点偏向 C-276 为正。

收稿日期: 2014-01-02

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2009CB724307); 国家自然科学基金 (51175061)

作者简介: 吴东江, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 大连理工大学精密与特种加工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84707625, E-mail: djwudut@dlut.edu.cn

表 1 C-276 和 316L 的化学成分
Table 1 Chemical composition of C-276 and 316L (wt%)

	Ni	Fe	Cr	Mo	W	Co	Mn	C	Si	P	S	V
C-276	51.0~63.5	4.0~7.0	14.5~16.5	15.0~17.0	3.0~4.5	≤2.5	≤1.0	≤0.01	≤0.08	≤0.04	≤0.03	≤0.035
316L	10.0~14.0	63.0~72.0	16.0~18.0	2.0~3.0	-	-	≤2.0	≤0.03	≤1.00	≤0.035	≤0.03	-

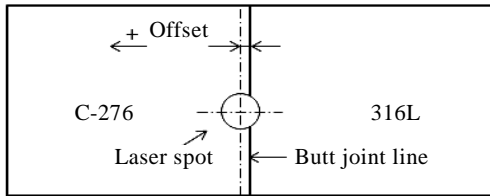


图 1 激光偏移量示意图
Fig.1 Schematic diagram of laser offset

从 316L 基材侧开始用 400#、600#、800#、1000#、1200#、1500#、2000# 金相砂纸磨削，得到焊缝腐蚀截面 S，使腐蚀面大概处于焊缝中心位置，如图 2 所示，加工样件尺寸为 30 mm×20 mm×0.4 mm。利用 EDS 检测不同偏移量下焊缝截面 S 主要元素。

实验溶液为 1 mol/L 的盐酸溶液，实验温度为室温。采用 PARSTAT 2273 型电化学测试仪测量极化曲线和电化学阻抗，利用三电极体系，待测工件作为工作电极，饱和甘汞作为参比电极，铂片作为辅助电极。极化曲线扫描电位范围为-0.5 V 至+1.5 V，扫描速率设定为 5 mV/s；电化学阻抗测试于开路电位稳定时进行，施加的正弦电位幅值为 10 mV，扫描频率范围为

100 kHz~10 mHz，使用 Zsimpwin 软件解析阻抗数据。

2 结果与分析

2.1 焊缝形貌及元素检测结果分析

实验表明，当激光偏移量增大到 0.4 mm、-0.3 mm 时，未实现 C-276/316L 的有效连接。综合激光光斑直径 1 mm 考虑，本实验设置偏移量为-0.2 mm 至 0.3 mm。图 3 为此偏移量下的焊缝形貌图，可以看出在此偏移量下形成的焊缝形貌良好，而且焊缝上下表面的宽度无明显差别，约为 1 mm。

利用 EDS 对图 2 中焊缝截面 S 的主要元素进行检测，结果如表 2 所示。当偏移量从-0.2 mm 至 0.3 mm

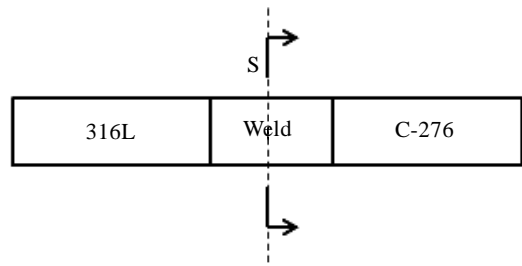


图 2 元素检测截面示意图
Fig.2 Schematic diagram of elements detection

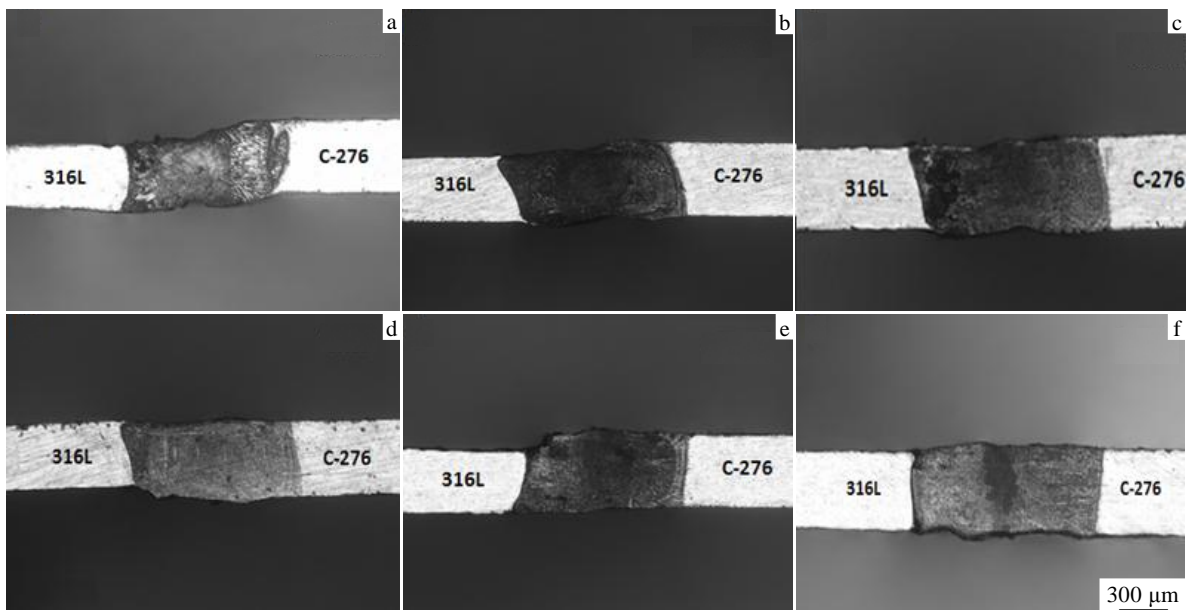


图 3 不同偏移量下的焊缝形貌

Fig.3 Weld morphology under different offsets: (a) -0.2 mm, (b) -0.1 mm, (c) 0, (d) 0.1 mm, (e) 0.2 mm, and (f) 0.3 mm

表 2 不同偏移量下焊缝主要元素质量分数
Table 2 Quality of main elements in the weld under different offsets ($\omega\%$)

Offset/mm	Fe	Ni	Cr	Mo
0.3	18.00	42.47	16.71	22.82
0.2	18.77	42.73	16.89	21.61
0.1	16.27	43.95	16.56	23.22
0	23.95	38.76	16.86	20.43
-0.1	26.09	37.68	16.88	19.35
-0.2	36.54	30.94	16.94	15.58

之间变化时, 可以实现 Fe 元素在 36%~18%、Ni 元素在 30%~42%、Mo 元素在 15%~22% 范围之间的变化, 而 Cr 元素含量始终保持在 16% 左右。当激光偏移量为 0.1, 0.2 和 0.3 mm 时, 焊缝中的主要元素含量差别并不大, Ni 元素的质量分数最多, 为 42% 左右, Mo 元素次之为 22% 左右。而当激光光斑从对接缝位置逐渐向 316L 偏移时, 铁基合金 316L 的熔合比逐渐增大, 所以 Fe 元素的质量分数逐渐增加, Ni、Mo 元素含量逐渐减少。

2.2 电化学腐蚀试验结果分析

2.2.1 极化曲线结果分析

图 4 为不同偏移量下焊缝在 1 mol/L 的盐酸溶液中的极化曲线, 由图中看出, 不同偏移量下焊缝的极化曲线趋势相似, 随电位正移, 电流开始下降, 到最小值后, 进入阳极溶解, 此时腐蚀速度较快。0~0.8 V 之间为焊缝的稳定钝化区, 此区域电流密度维持在一个较小的数值, 腐蚀速率相对较小, 不同参数下的异质焊缝均表现出良好的钝化性能。随着电位继续增大, 在 1 V 左右钝化膜被破坏, 焊缝进入过钝化区。

从极化曲线测得的腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 3 所示, 通常认为腐蚀电压 (E_{corr}) 越大则腐蚀趋势越小, 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 越大则腐蚀速率越快。从表 3 中的电化学数据可以看出, 当激光焦点向 C-276 偏移时, 其腐蚀电压在 -220 mV 左右, 腐蚀电流密度同在一个数量级 (10^{-7} A/cm²), 表明在偏移量 0.1~0.3 mm 之间得到的焊缝腐蚀趋势和腐蚀速率相似。而当激光焦点逐渐向 316L 侧偏移时, 腐蚀电压逐渐减小, 而腐蚀电流密度逐渐增大, 此时焊缝的腐蚀趋势、腐蚀速率逐渐增大。从以上分析可以看出, 当激光焦点向 C-276 侧偏移能得到抗腐蚀性较好的焊缝, 而向 C-276 偏移量的大小对抗腐蚀性能的影响较小。

表 3 不同偏移量下焊缝电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of the weld under different offsets

Offset/mm	0.3	0.2	0.1	0	-0.1	-0.2
-----------	-----	-----	-----	---	------	------

Ni 元素在 25 °C 时的标准电极电位比铁的要高^[15], 说明 Ni 元素的腐蚀趋势相对铁来说要小。从表 2 的数据中可以看出当激光偏移量为 0.1, 0.2, 0.3 mm 时, 焊缝中的 Ni 元素含量无明显差别, 这就解释了激光焦点向 C-276 偏移时焊缝在盐酸中的腐蚀趋势差别不大; 而当激光从对接缝逐渐向 316L 偏移时 Ni 含量逐渐降低, Fe 元素质量分数逐渐增加, 因此在此偏移量下的焊缝腐蚀趋势逐渐增大, 抗蚀性能逐渐减弱。

2.2.2 电化学阻抗谱分析

图 5 是不同偏移量下焊缝在腐蚀电位下测得的 Nyquist 图。从图中看出, 不同参数下焊缝的阻抗谱形状相似: 在高频部分 Nyquist 图中表现为单一的容抗弧, 而在低频部分出现一直线段, 表明整个电极过程的控制步骤从电化学电荷传递过程转变为物质的传质过程。在腐蚀过程中, 由于腐蚀产物扩散的作用, 导致电极和电解质溶液两相之间原来的比较畅通的传输通道发生堵塞从而阻碍了腐蚀产物等离子的扩散, 同时被阻挡的腐蚀产物在电极表面发生沉积, 将导致电极阻抗增加, 此种结果能够减缓电解质的渗透, 有利于提高电极的耐蚀性能。

采用如图 6 所示的等效电路^[16,17]对 Nyquist 图进行拟合。其中 R_s 为溶液电阻, R_L 为电荷转移电阻, W 表示与扩散过程有关的元件(Warburg 阻抗)。由于弥散效应的原因, 在模拟等效电路中采用 CPE 恒相角元件代替纯电容元件 C。CPE 的阻抗 (Z_Q) 可以由以下方程表述:

$$Z_Q = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad (1)$$

式(1)中, Y_0 和 n 为 CPE 常数, n 的取值范围为 $0 < n < 1$,

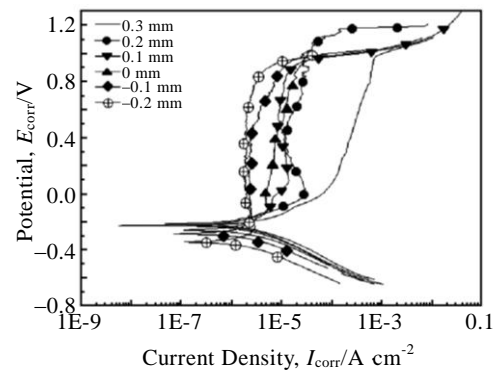


图 4 不同偏移量下焊缝的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of weld under different offsets

E_{corr}/mV	-217.63	-226.22	-213.24	-246.18	-283.90	-341.39
$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	9.48×10^{-7}	8.55×10^{-7}	9.90×10^{-7}	1.32×10^{-6}	2.66×10^{-6}	4.01×10^{-6}

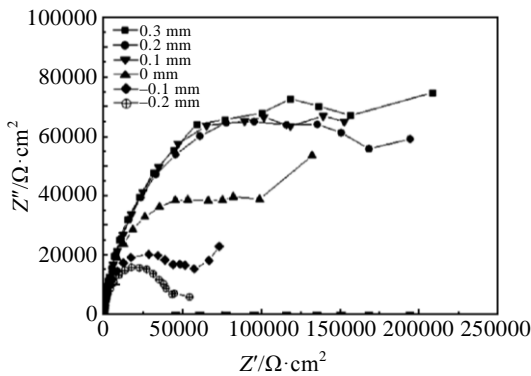


图 5 不同偏移量下焊缝的阻抗 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist diagram of the weld under different offsets

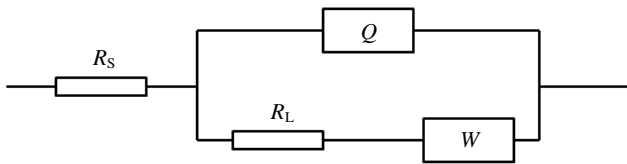


图 6 等效电路

Fig.6 Equivalent circuit

表示弥散效应的程度。等效电路对阻抗谱图进行拟合，

得到表 4 所示的各对应元件数值。电荷转移电阻 R_L 表示电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的难易程度， R_L 越大，电极腐蚀速率越小^[18]。当偏移量为 0.1, 0.2, 0.3 mm 时焊缝 R_L 值相似且最大，电荷转移过程较难进行；随着激光逐渐偏向 316L 侧， R_L 值逐渐变小，说明随着激光焦点向 316L 偏移，电荷穿过电极和电解质溶液两相界面愈来愈容易，腐蚀速率较快。

研究表明 Cr 元素是提高合金抗蚀性能的有效元素，能以 Cr_2O_3 、 $CrOOH$ 、 $Cr(OH)_3$ ^[19,20]等多种形态组成钝化膜的主要成分；而在 pH 很低的溶液中，Mo 的主要作用并不是直接生成钝化物，而是靠对钝化物质强吸附作用促进其它钝化物的生成^[21]。当激光偏移量从 0.3 mm 至 0.1 mm 之间变化时，Cr 元素含量没有太大变化，Mo 含量在 22% 左右；当激光逐渐向 316L 偏移时，虽然 Cr 元素含量仍没有明显变化，但是 Mo 元素逐渐减少，认为此时得到的焊缝钝化性能较弱，所以电荷转移的速率较快。

综上所述，将激光光斑向 C-276 偏移 0.1~0.3 mm 能得到焊缝腐蚀趋势、腐蚀速率较小的焊缝，而随着激光向 316L 侧偏移焊缝抗蚀性逐渐减弱。

表 4 电化学阻抗拟合值

Table 4 Electrochemical impedance matching values

Offset/mm	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$Y_0/S\ cm^{-2}\ s^{-n}$	n	$R_L/\Omega \cdot cm^2$	$W/\Omega \cdot cm^2$
0.3	3.215	1.251×10^{-5}	0.8877	1.612×10^5	1.406×10^4
0.2	4.325	1.205×10^{-5}	0.8818	1.560×10^5	1.136×10^4
0.1	4.013	1.487×10^{-5}	0.8647	1.543×10^5	9.872×10^3
0	3.209	1.151×10^{-5}	0.8962	8.608×10^4	1.410×10^4
-0.1	3.427	9.797×10^{-6}	0.8996	5.067×10^4	9.372×10^3
-0.2	3.159	1.357×10^{-5}	0.8851	4.165×10^4	1.960×10^3

3 结 论

1) 偏移量在 -0.2 mm 至 0.3 mm 之间，均可得到焊缝形貌良好的焊缝，焊缝上下表面的宽度约为 1 mm；当激光偏移量在 0.1~0.3 mm 之间时元素变化较小，而当偏移量在 0 至 -0.2 mm 变化时，Fe 元素含量逐渐增加，Ni、Mo 元素逐渐减少，而 Cr 元素含量始终无明显变化。

2) 当激光向 C-276 偏移 0.1~0.3 mm 时，焊缝的腐蚀电压在 -220 mV 左右，腐蚀电流密度同在 1 个数级 ($10^{-7}\ A/cm^2$)，得到的焊缝抗蚀性能相似；激光逐渐向 316L 侧偏移时，腐蚀电压逐渐减小，腐蚀电流密度逐渐增大，此时焊缝的腐蚀趋势、腐蚀速率逐渐增大，抗蚀性逐渐减弱。

3) 电化学阻抗实验表明电极过程的控制步骤从电化学电荷传递过程转变为物质的传质过程；激光向 C-276 偏移 0.1~0.3 mm 时焊缝电荷转移电阻值相似且为最大，而当偏移量在 0 至 -0.2 mm 变化时，电荷转移电阻逐渐减小，腐蚀速率逐渐变大，焊缝在盐酸中的抗蚀性能逐渐变弱。

参考文献 References

[1] Ma Guangyi(马广义), Wu Dongjiang(吴东江), Guo Yuquan(郭玉泉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1241

[2] Fang Xinxian(方信贤), Xu Yanyan(徐艳艳), Zhen Rui(甄睿) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 505

- [3] Liu Jun(刘 军), Dong Junhui(董俊慧), Shinozaki K. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 2002
- [4] Cheng Donghai(程东海), Huang Jihua(黄继华), Chen Yiping(陈益平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 368
- [5] Liu P S, Baeslack III, Hurley J. *Welding Journal*[J], 1994, 73(7): 175s
- [6] Pang Ming(庞 铭), Zheng Caiyun(郑彩云), Liu Xiubo(刘秀波) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2007, 28(9): 83
- [7] Narayanan R Ganesh, Narasimhan K. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*[J], 2008, 43(4): 217
- [8] Li Liqun, Tan Caiwang, Chen Yanbin *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(3): 361
- [9] Majumdar B, Galun R, Weisheit A *et al. Journal of Material Science*[J], 1997, 32(23): 6191
- [10] Michael Kreimeyer, Florian Wagner, Frank Vollertsen. *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2005, 43(9): 1021
- [11] Song Zhihua(宋志华), Wu Aiping(吴爱萍), Yao Wei(姚 为) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2013, 34(1): 105
- [12] Singh V B, Gupta A. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(6): 1433
- [13] Han Liqing(韩丽青), Lin Guobiao(林国标), Wang Zidong(王自东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 393
- [14] De Micheli L, Barbosa C A, Rade A H P. *British Corrosion Journal*[J], 2000, 35(4): 297
- [15] Lin Yuzhen(林玉珍), Yang Dejun(杨德钧). *Corrosion and Corrosion Control Principle*(腐蚀和腐蚀控制原理)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 21
- [16] Lin Yuhua(林玉华), Du Ronggui(杜荣归), Hu Ronggang(胡融刚) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2005, 21(7): 740
- [17] Li M C, Zeng C L, Luo S Z *et al. Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(12): 1735
- [18] Udhayan R, Devendra Praksh Bhatt. *Journal of Power Sources*[J], 1996, 53: 103
- [19] Yang W P, Costa D, Marcus P *et al. Electrochem Soc*[J], 1994, 141(10): 2669
- [20] Olsson C O A, Landolt D. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(9): 1093
- [21] JargeIus Pettersson R F A, Pound B G. *The Electrochemical Society*[J], 1998, 145(5): 1462

Effects of Laser Offset on the Corrosion Performance of Hastelloy C-276/316L Weld

Wu Dongjiang, Fan Cong, Liu Shibo, Ma Guangyi, Guo Yuquan, Niu Fangyong, Guo Dongming

(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Dissimilar welding experiments of Hastelloy C-276/316L thin sheet was performed by Nd:YAG continuous laser. The element content changes of the weld under different laser offsets were studied and the effects of laser offset on the corrosion performance of Hastelloy C-276/316L weld in HCL solution were also investigated by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that Ni, Fe and Mo contents change significantly with adjusting the laser offset, while Cr element content has no obvious change. When the laser offset is between 0.1~0.3 mm, the main element contents in the weld change slightly, the corrosion voltage and the charge transfer resistance are the largest and the corrosion current density is minimal. At this time the corrosion trend and the corrosion rate of the weld is minimum. Therefore, the corrosion resistance of the weld is the best under this parameter. When the laser offset changes from 0 to -0.2 mm, the content of Fe in the weld increases gradually, but the contents of Ni and Mo decrease. It is the main cause of the decrement of corrosion voltage and the charge transfer resistance. Corrosion current density increases and the corrosion trend as well as the corrosion rate of the weld increase gradually. As a result, the corrosion resistance of weld shows a trend of weakening under this parameter.

Key words: Hastelloy C-276/316L; laser dissimilar welding; electrochemical corrosion

Corresponding author: Wu Dongjiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84707625, E-mail: djwudut@dlut.edu.cn