



DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2025.03.06

不同活化剂对超薄板脉冲激光焊焊接接头组织及性能的影响

侯东旭¹, 殷子强^{1*}, 陈培敦², 夏佃秀¹, 王守仁¹

1. 济南大学 机械工程学院, 山东 济南 250022
2. 山东泰山钢铁集团有限公司, 山东 济南 250013

摘要: 446铁素体不锈钢因其良好的耐腐蚀性和低廉的成本,在燃料电池双极板等领域具有广阔的应用前景。然而,超薄板在焊接过程中易出现晶粒粗化和焊后变形等问题,限制了其应用。本研究旨在通过在脉冲激光焊接过程中加入 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 四种活化剂,探究其对0.1 mm厚446铁素体不锈钢焊接接头微观组织、电化学腐蚀性能、力学性能和焊后变形量的影响。研究发现,活化剂的加入使晶粒粗化现象得到了明显改善,其中 TiO_2 效果最佳, CeO_2 、 Y_2O_3 次之, SiO_2 效果最弱; Y_2O_3 的加入导致针状铁素体组织形成。活化剂提升了焊接接头的电化学腐蚀性能, TiO_2 效果最佳, CeO_2 、 Y_2O_3 次之, SiO_2 效果最弱;活化剂促进了钝化膜的形成,并抑制了晶界处的碳化物析出,提高了材料的耐腐蚀性。活化剂降低了焊接接头的显微硬度,其中 TiO_2 效果最显著, CeO_2 、 SiO_2 次之, Y_2O_3 由于针状铁素体的形成导致硬度增加;活化剂细化晶粒,降低了接头的硬化现象电化学腐蚀性能以及力学性能增强,焊后变形量减小。活化剂减小了焊接接头的焊后变形量,这主要归因于活化剂提高了材料对激光能量的吸收效率,降低了焊接过程中的热输入,从而减少了因加热不均匀导致的变形。本研究为446铁素体不锈钢焊接接头的晶粒细化及性能提升提供了理论依据与工程化应用方案。

关键词: 脉冲激光焊接; 446铁素体不锈钢; 超薄板; 活化剂; 晶粒细化

中图分类号: TG456.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2025)03-0048-10

Effects of Different Activators on Microstructure and Properties of Pulsed Laser Welded Joints of Extremely Thin Plates

HOU Dongxu¹, YIN Ziqiang^{1*}, CHEN Peidun², XIA Dianxiu¹, WANG Shouren¹

1. School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Ji'nan 250022, China
2. Shandong Taishan Iron and Steel Group Co., Ltd., Ji'nan 250013, China

Abstract: Ferritic stainless steel 446, due to its good corrosion resistance and low cost, has broad application prospects in fields such as fuel cell bipolar plates. However, extremely thin plates are prone to grain coarsening and post-welding deformation during the welding process, limiting their application. This study aims to explore the effects of adding four activators - CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 - during the pulsed laser welding process on the microstructure, electrochemical corrosion performance, mechanical properties, and post-welding deformation of 0.1 mm thick ferritic stainless steel 446 welding joints. The

收稿日期: 2025-01-02 修回日期: 2025-01-17

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020ME150); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2024TSG0130、2024TSG0111、2022TSGC1130); 济南市揭榜挂帅项目(高耐蚀抗磨损轨道交通车辆用不锈钢产品开发及制备关键技术)

作者简介: 侯东旭(2000—),男,硕士研究生,主要从事先进装备制造技术研究。

通讯作者: 殷子强(1982—),男,副教授,主要从事先进装备制造技术研究。E-mail: 18660291362@126.com。

research found that the addition of activators significantly improved the phenomenon of grain coarsening, among which TiO_2 had the best effect, followed by CeO_2 and Y_2O_3 , with SiO_2 having the weakest effect; the addition of Y_2O_3 led to the formation of acicular ferrite structure. Activators enhanced the electrochemical corrosion performance of the welding joints, with TiO_2 having the best effect, followed by CeO_2 and Y_2O_3 , and SiO_2 having the weakest effect; activators promoted the formation of passivation films and inhibited the precipitation of carbides at the grain boundaries, improving the material's corrosion resistance. Activators reduced the microhardness of the welding joints, among which TiO_2 had the most significant effect, followed by CeO_2 and SiO_2 , while Y_2O_3 increased hardness due to the formation of acicular ferrite; activators refined the grains, reducing the hardening phenomenon, enhancing electrochemical corrosion performance and mechanical properties, and decreasing post-welding deformation. Activators reduced the post-welding deformation of the welding joints, mainly attributed to the fact that activators improved the material's absorption efficiency of laser energy, reducing the heat input during welding, thereby reducing deformation caused by uneven heating. This study provides a theoretical basis and engineering application scheme for grain refinement and performance improvement of ferritic stainless steel 446 welding joints.

Keywords: pulsed laser welding; 446 ferritic stainless steel; ultrathin plate; activating agent; grain refinement

引用格式:侯东旭,殷子强,陈培敦,等. 不同活化剂对超薄板脉冲激光焊焊接接头组织及性能的影响[J]. 电焊机, 2025, 55(3): 48–57.

Citation: HOU Dongxu, YIN Ziqiang, CHEN Peidun, et al. Effects of Different Activators on Microstructure and Properties of Pulsed Laser Welded Joints of Extremely Thin Plates[J]. Electric Welding Machine, 2025, 55(3): 48–57.

0 引言

双极板是燃料电池的关键组件之一,它位于燃料电池的阳极和阴极之间,起到分隔、导流和支撑的作用。双极板通常由导电材料制成,如石墨、金属或复合材料,其表面通常涂有特殊的涂层以提高耐腐蚀性和电导率。因为双极板工作环境恶劣,在电化学腐蚀以及水冷压强的剪切力作用下会使双极板受损,所以金属双极板生产材料的抗腐蚀性能以及力学性能要足够优秀。虽然铁素体不锈钢元素组成中几乎不含有Ni元素,但其价格低廉稳定,并且随着科技发展炼钢技术水平也逐渐上升,不锈钢产品的纯度不断提高,其耐腐蚀性和力学性能也相应不断提高,是双极板生产材料的选择之一^[1]。

目前铁素体不锈钢超薄板在焊接时主要面临两个问题:一是作为超薄板,其对热输入十分敏感,会无法避免地出现焊后变形;二是铁素体不锈钢在焊接后,其接头会出现晶粒粗化现象,这会导致接头的力学性能以及耐腐蚀性能下降。Sun等人^[2]使用间断脉冲弧焊对0.3 mm厚AISI 430铁素体不锈钢薄板进行焊接,发现在长间断时间和高焊接速度的接头晶粒更下且具有更好的力学性能,其焊后变形得到改善。Zhang^[3]等人采用光纤激光焊接和振荡光纤激光焊接对1.2 mm厚的X2CrTiNb18铁素体

不锈钢进行焊接,发现光束振荡提高了接头性能,并改变了焊缝的形态和微观结构。上述研究本质上均是以减小热输入的方法来改善铁素体超薄板焊接时的晶粒粗化和焊后变形现象。

为解决上述难题,本研究引入了 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 四种活化剂,通过表面改性技术来细化焊接接头晶粒,提升接头的力学性能和耐腐蚀性能,进而降低生产成本,提高446铁素体不锈钢在新能源领域的竞争力。

1 试验材料与方法

1.1 材料与试样

采用上海宝钢集团生产的0.1 mm厚446铁素体不锈钢板进行试验研究,试样尺寸60 mm×60 mm×0.1 mm。脉冲激光焊接示意如图1所示。表1为446铁素体不锈钢板的化学成分,将试样超声波清洗后烘干备用。

1.2 焊接工艺参数及设备

本试验采用的脉冲激光焊接参数是基于前期预试验结果和相关文献调研确定的。考虑到446铁素体不锈钢的超薄板特性,选择了高焊速、低功率、长间断时间以减少热输入,尽可能避免热输入过大而导致的晶粒粗化。具体参数如下:激光功率60 W,

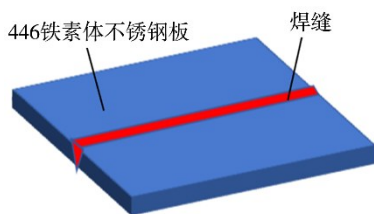


图1 脉冲激光焊接

Fig. 1 Pulse laser welding

表1 446铁素体不锈钢化学元素成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical Composition of 446 Ferritic Stainless Steel (wt. %)							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.180	1.00	1.50	0.04	0.03	23	0.75	Bal.

焊接速度 60 mm/s, 离焦量 0 mm, 占空比 30%。试验设备采用 QYWL-FC2000 脉冲激光器, 设备如图 2 所示。焊接前先用夹具将试样装夹好, 设置好焊接路线后让激光头移动确保焊接时没有干涉。



图2 激光焊接设备

Fig. 2 Laser welding equipment

1.3 活化剂制备

使用分析天平分别准确称量 0.5 g 的 CeO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 粉末, 将称量好的 4 种溶质分别放入烧杯中, 加入适量的酒精, 搅拌使其完全溶解。将溶解好的溶液转移至容量瓶中, 向容量瓶中继续加入酒精, 直到液面达到刻度线, 盖上瓶塞, 反复颠倒容量瓶。将制备好的活化剂倒入试样表面, 使用刮涂棒制备膜厚为 30 μm 的活化膜, 随后将试样放入烘干箱, 设置温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 180 min。

1.4 力学性能测试

力学性能试验采用 EMT 系列电子万能试验机, 如图 3 所示。为防止焊接初始阶段功率不稳定, 重叠区域宽度加工为 30 mm (见图 4a), 焊接完成后将多余部分使用线切割去除再进行拉伸试验, 拉伸试验尺寸如图 4b 所示。执行标准为 GB 5027(5028)



图3 EMT 电子万能试验机

Fig. 3 EMT electronic universal testing machinet

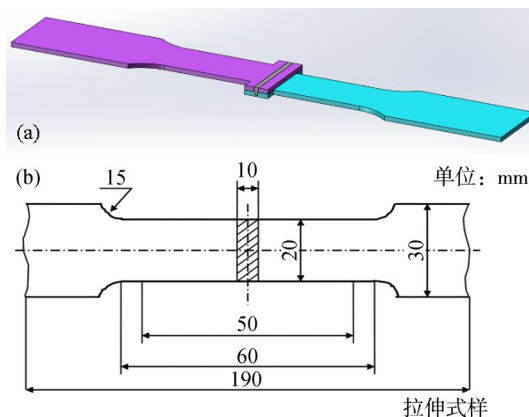


图4 拉伸试样示意

Fig. 4 Schematic diagram of a tensile specimen

-99, 引伸计标距为 50 mm, 试验速度为 50 mm/s。

1.5 测量与表征

使用 MSD395 金相显微镜观察焊接接头, 分析焊接接头组织的均匀性以及晶粒大小。采用 JSM-7610F 型扫描电子显微镜及其自带的能谱仪检测焊缝区的元素成分。在试样焊接完成后, 使用 KC-X1000 激光光谱共聚焦显微镜观察焊后变形, 将焊接试样置于其测量平台上, 选用 KC-H040 镜头进行测量, 将扫描范围设置为 60 mm×60 mm (试样尺寸为 60 mm×60 mm×0.2 mm), 采样频率为 3 kHz, 扫描速度设置为 30 mm/s, 采用快速扫描方式得出点云图。

1.6 电化学腐蚀性能

通过 CHI-604E 型电化学工作站进行电化学腐蚀试验, 测试了最优参数焊接接头的耐腐蚀性能。为模拟质子交换膜燃料电池阴极工作环境, 电解液

组成如表2所示。使用常见的三电极系统、辅助电极为铂电极、工作电极试样表面、参比电极为饱和甘汞电极。试验方案如下:先测量被测面的开路电位,将测量时间设置为60 s,待开路电位稳定后(跳动在10 mV之内),在-1.0~2.0 V的电压范围内设定扫描速度为0.5 mV/s,将工作站灵敏度设置为 1e^{-2} ,进行动电位极化曲线的测量。

表2 电解质成分(mol/L, pH=3.5)
Table 2 Electrolyte composition (mol/L, pH=3.5)

F^-	Ca^{2+}	Na^+	Br^-	Cl^-	SO_4^{2-}
5.7×10^{-4}	1.26×10^{-5}	2.1×10^{-5}	8.1×10^{-5}	2.7×10^{-6}	1.3×10^{-6}

2 结果与分析

2.1 微观组织表征

按预设工艺参数成功制备了5组焊接试样,其宏观形貌如图5所示,所有试样均能成功焊接且外观无飞溅、烧穿、虚焊等明显缺陷,焊缝在红色线框中。焊接试样尺寸为60 mm×60 mm×0.2 mm,焊后变形量测量完成后,将每个焊接试样截取成4段10 mm×10 mm的试样分别用于进行微观组织及焊后元素增加流失分析、电化学腐蚀试验、硬度试验、拉伸试验。

5种焊接试样的微观组织如图6所示。由图6a可以看出,未添加活性剂的焊接接头呈现未熔透状态,熔深0.16 mm,熔宽0.39 mm。焊缝区组织为单一铁素体组织,与母材相比,晶粒粗化现象明显。根据晶体生长理论,熔池金属开始结晶时,总是从靠近熔合线处的母材上联生长大,当晶体最易长大方向与散热最快方向相一致时,最利于晶粒长大;焊缝金属的结晶,是从熔池边缘沿温度梯度反方向向熔池中心生长,并形成与这个边缘垂直的柱状晶,同时,铁素体不锈钢在冷却过程中不发生相变,焊缝金属必然会发生再结晶,在激光焊接时由于快速加热,再结晶温度上升到约1 000 °C,由于 $\alpha\text{-Fe}$ 中Fe的自扩散系数较高,因此铁素体焊缝金属更容易发生再结晶,晶粒更粗大^[4]。使用ImageJ软件进行晶粒平均尺寸计算,未添加活化剂的焊接接头焊缝区域晶粒平均尺寸为34 μm ,母材区域晶粒平均尺寸为6 μm 。

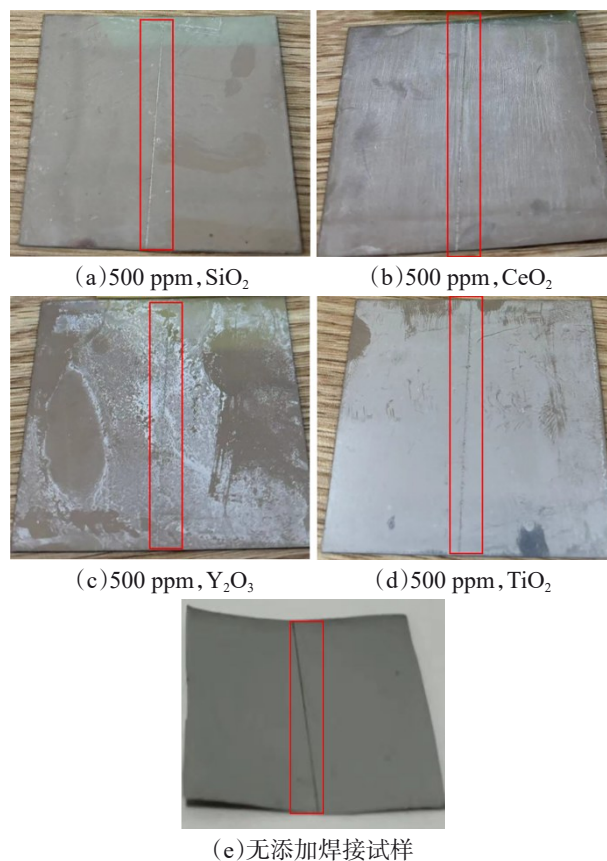


图5 焊接试样宏观形貌

Fig. 5 Macroscopic morphology of welding specimen

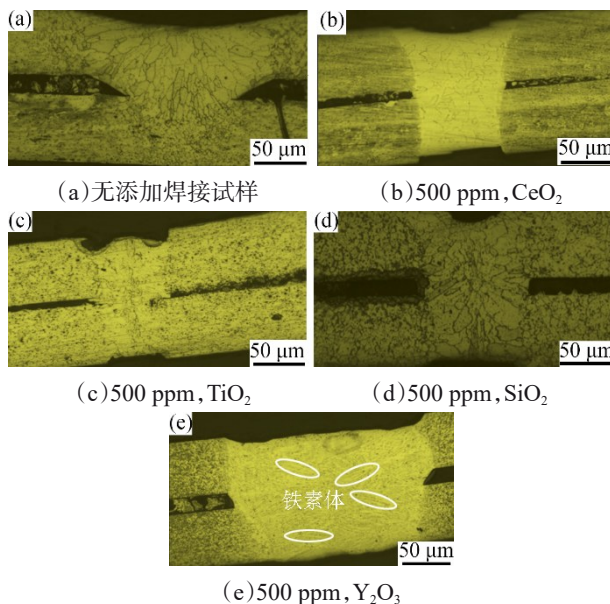


图6 焊接试样微观组织

Fig. 6 Microstructure of welding samples

如图6b、6c、6d、6e所示,在激光焊接的基础上分别加入了500 ppm的 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 活化

剂,焊缝由未熔透状态转变为全熔透状态,且熔宽减少。 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 焊接接头的熔宽如表3所示,分别为0.23 mm、0.18 mm、0.21 mm、0.35 mm。对于金属双极板来说,为了满足燃料电池的性能和密封性要求,焊缝宽度通常越小越好。Parshin^[5]等人研究发现使用氧化物活化剂在不锈钢激光焊接中可以改善焊缝质量,减少焊缝宽度并增加熔深,且激光焊接的生产率提高了7%~45%。焊缝宽度的减少与下述三个方面有关。第一方面是由于氧化物活化剂与激光束相互作用,能够改变光放电边界区域的特性。具体来说,氧化物活化剂可以降低周围气体混合物的有效电离势,从而增加激光辐射的吸收系数。这种变化使得激光束在焊接区域的聚焦更加有效,能量更集中地作用在焊缝上,这会使焊缝宽度减小,焊缝深度增加。第二方面是由于氧化物活化剂与焊接区域中的杂质(如氢、氧等)发生冶金反应,可以有效地去除这些杂质。杂质的存在往往会干扰焊接过程,影响焊缝的形成和质量。通过去除杂质,焊接过程更加稳定,焊缝的形成更加精确和集中,从而减小了焊缝宽度。第三方面是因为氧化物活化剂的使用可以影响焊接过程中的热输入和热流分布。通过与激光束的相互作用,氧化物活化剂能够更好地控制焊接区域的热分布,使得热量更集中地作用在焊缝上,而不是扩散到周围的材料中。这种集中的热输入有助于形成更窄的焊缝。如表3所示,不同活化剂对减少焊缝宽度的作用不同,其中 TiO_2 活化剂效果最强, Y_2O_3 活化剂效果最弱。

表3 不同焊接接头的熔深和熔宽

活化剂	焊缝宽度/mm	焊缝深度/mm
未添加	0.39	0.16
500 ppm, CeO_2	0.23	0.2
500 ppm, TiO_2	0.18	0.2
500 ppm, SiO_2	0.21	0.2
500 ppm, Y_2O_3	0.35	0.2

图6b为加入 CeO_2 活化剂后的微观组织,可以看出,焊缝区域晶粒虽然也有粗化现象,但是Ce元素的加入与未加活化剂的焊接接头相比,其晶粒更加均匀,晶粒尺寸也得到细化。使用ImageJ软件进行晶粒平均尺寸计算,焊缝区域晶粒平均尺寸为

18.7 μm 。这种现象可以归因于Ce元素在晶界处的优先偏聚,抑制了晶界迁移,从而阻止了晶粒在再结晶过程中的生长。此外,Ce还能促进晶界处的异质形核,进一步细化晶粒尺寸,使材料的微观组织更加均匀细小^[6]。对 CeO_2 焊接接头进行EDS分析,选定焊缝区域进行面扫描(选取元素为Fe、C、Ce、Si、Ti、Y),焊接后接头中的Ce元素质量分数由0%增加到了0.11%。图6c为加入 TiO_2 活化剂后的微观组织,该接头焊缝区域晶粒平均尺寸为11.3 μm 。Ti元素的增加对晶粒起着细化作用,且效果十分明显。张勇^[7]等人研究了焊接时添加Ti对铁素体不锈钢焊接接头微观组织的影响,Ti元素可以与C、N等元素形成稳定的TiC、TiN等碳化物和氮化物,这些化合物在高温下具有较高的稳定性,能够在晶界处析出并钉扎晶界,从而抑制晶粒的长大。对该焊接接头进行EDS分析,其中Ti元素的质量分数为0.26%,TiN颗粒的析出有效地抑制了铁素体晶粒边界的扩展,使得焊缝区域晶粒尺寸比不添加活化剂的焊接接头更小,晶粒长大不明显。在激光焊接过程中,熔池中的TiN颗粒可以作为铁素体晶粒形成的形核核心,降低形核自由能,促进更多细小晶粒的生成,进一步细化铁素体晶粒的尺寸。图6d为加入 SiO_2 活化剂后接头的金相组织,焊缝区域晶粒平均大小为24.1 μm ,越靠近焊缝中心的位置晶粒尺寸越小,朱嘉文^[8]等人在焊接430铁素体不锈钢时发现加入 SiO_2 活化剂不仅提高了焊缝的熔深,还减少了熔宽,并且细化了焊缝区域晶粒。如图6e所示, Y_2O_3 的加入使铁素体不锈钢焊接接头出现了针状铁素体晶粒。影响针状铁素体形成的因素主要有原奥氏体晶粒大小、合金元素含量、钢的冷却速率和夹杂物特征(夹杂物种类、尺寸分布和体积分数),夹杂物的特征被认为是主要因素^[9]。邓小旋^[10]等人研究发现 Y_2O_3 与铁素体的晶格错配度较低,能够降低针状铁素体在夹杂物表面形核的能量障碍,从而促进针状铁素体的形核, Y_2O_3 与铁素体的错配度仅为1.9%,这使得针状铁素体更容易形核。加入 Y_2O_3 活化剂的接头晶粒平均尺寸为19.4 μm 。

四种活化剂均对焊缝区晶粒起到了细化作用。其中 TiO_2 活化剂晶粒细化作用最强, SiO_2 活化剂晶粒细化作用最弱, Y_2O_3 活化剂的添加会使焊接接头

产生针状铁素体组织。为明晰不同焊接接头的元素组成与分布特征,进而深入探究其性能差异,本研究采用能量色散X射线光谱(EDS)技术对各焊接

接头开展系统性检测。经EDS分析,各焊接接头的元素分布情况如图7所示,而具体的元素含量数据如表4所示。

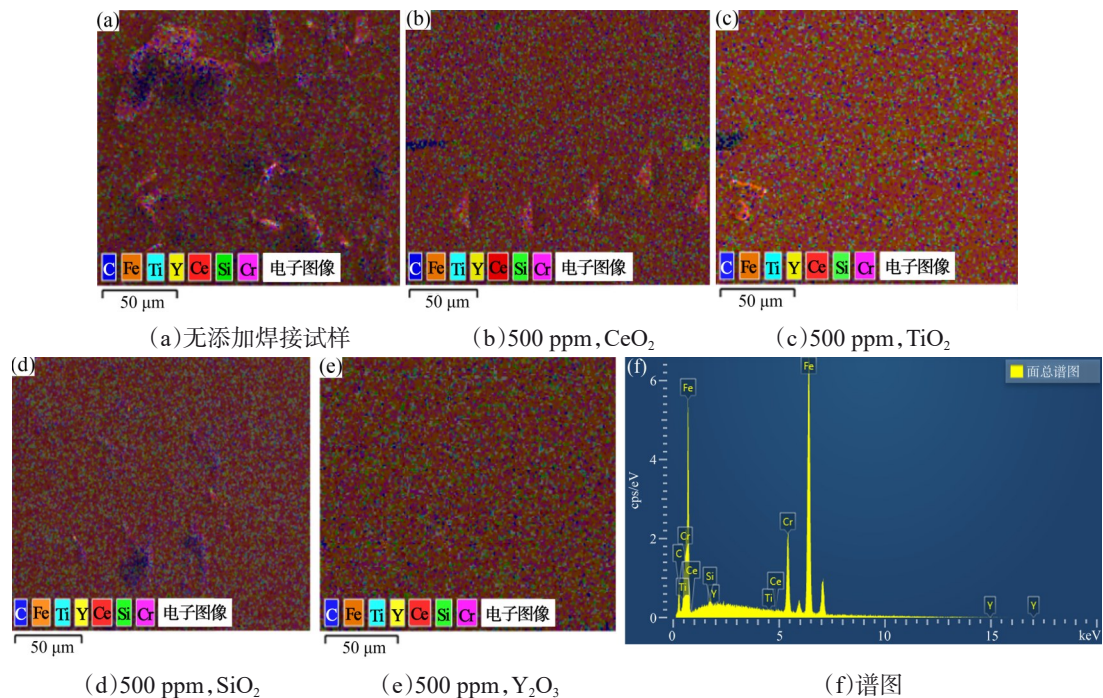


图7 EDS分层图像

Fig. 7 EDS layered image

表 4 EDS 面扫描元素含量(质量分数, %)

Table 4 EDS surface scanning element (wt. %)

元素	Fe	Cr	Ce	Ti	Si	Y
未添加活化剂	80.20	19.42	0	0	0.38	0
500 ppm, CeO ₂	78.96	20.37	0.11	0	0.44	0
500 ppm, TiO ₂	77.22	20.96	0	0.26	0.46	0
500 ppm, SiO ₂	79.14	20.17	0	0	0.69	0
500 ppm, Y ₂ O ₃	78.71	20.21	0	0	0.45	0.18

2.2 电化学腐蚀性能分析

双极板工作环境恶劣,容易受到电化学腐蚀,为测试活化剂对焊接接头电化学腐蚀性能的影响,模拟双极板工况,进行了电化学腐蚀试验。

图8为不同焊接接头的动电位极化曲线,图中红色虚线为双极板工作时所对应的工作电位,所有焊接接头在此电位下均处于钝化阶段,但在此阶段的稳定程度不同,钝化阶段的开始电位和结束电位也有所不同。未添加活化剂的焊接接头在钝化阶段最不稳定,钝化区域也最短。而加入活化剂后的焊接接头在钝化阶段均比较稳定,其中TiO₂活化剂焊接接头的钝化阶段最稳定且钝化区域最长,为

0.185~0.959 V。因为Cr元素的存在,在电化学腐蚀时可以形成一种以Cr₂O₃为主的稳定钝化膜,随着电位的升高,铁素体不锈钢的腐蚀速度与钝化膜的形成速度达到了一种平衡,从而出现了钝化现象。开路电位和自腐蚀电流密度的高低代表着焊接接头耐电化学腐蚀性能的好坏,开路电位越高,自腐蚀电流密度越小,材料耐电化学腐蚀性能越好。如表

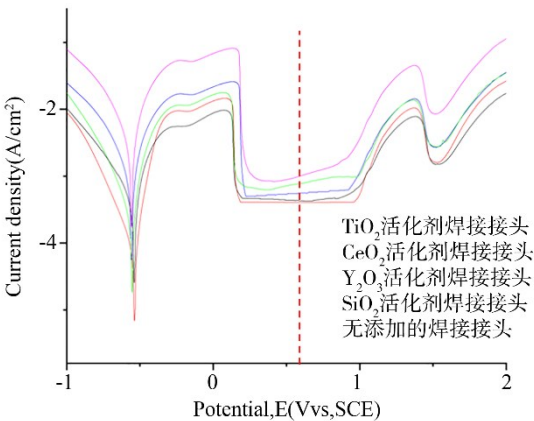


图8 不同焊接接头的动电位极化曲线

Fig. 8 potentiodynamic polarization curves of different welded joints

5所示, TiO_2 活化剂焊接接头开路电位最高, 自腐蚀电流密度最小, 抗电化学腐蚀性能最强。这是因为: 首先 TiO_2 活化剂焊接接头中不仅 Cr 元素可以形成钝化膜, Ti 元素也可以与氧、氮等元素结合, 在铁素体不锈钢表面形成致密的钝化膜。这种钝化膜能够有效阻挡腐蚀介质的渗透, 提高铁素体不锈钢焊接接头的耐蚀性。在腐蚀过程中, 钝化膜可能会出现缺陷或破损, Ti 元素的存在有助于钝化膜的自我修复, 通过与腐蚀介质中的氧、氮等元素反应, 填补钝化膜中的缺陷, 维持其完整性^[11]。其次 Ti 元素能够与碳形成稳定的 TiC 碳化物, 从而减少碳在晶界处的析出, 碳化物的析出会导致晶界处贫铬, 形成贫铬区, 降低铁素体不锈钢的耐蚀性, 通过 Ti 元素的加入, 可以有效抑制碳化物的析出, 保持晶界处的铬含量, 提高耐蚀性^[12]。如图 6c 所示, 加入 500 ppm TiO_2 活化剂可以起到细化晶粒的作用, 也使晶粒更加均匀, 由晶粒尺寸的大小对金属材料耐腐蚀性能影响规律可知, 晶粒尺寸越小, 组织越均匀, 在电化学腐蚀过程中材料表面越容易形成保护性钝化膜, 阻止腐蚀介质中离子侵入材料内部。

表 5 不同焊接接头的动电位极化参数

试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$I_{0.6\text{V}}/(10^{-5}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
TiO_2 焊接接头	-0.526	1.481	-3.593
CeO_2 焊接接头	-0.541	1.493	-3.529
Y_2O_3 焊接接头	-0.564	1.512	-3.267
SiO_2 焊接接头	-0.569	1.519	-3.139
无添加的焊接接头	-0.613	1.866	-3.021

CeO_2 活化剂焊接接头开路电位为 -0.541 V, 自腐蚀电流密度为 $1.493 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。 CeO_2 活化剂焊接接头的抗电化学腐蚀性能略弱于 TiO_2 活化剂焊接接头, 高于其他三种焊接接头。 Ce 元素可作为稀土元素添加到铁素体不锈钢中, 其加入后可能会与钢中的氧、硫等杂质元素发生反应, 形成稳定的化合物, 从而减少这些杂质元素对钝化膜的破坏作用, 使钝化膜更加致密、完整, 增强其抗腐蚀能力, 并且 Ce 元素能够有效减少不锈钢在腐蚀介质中的活性溶解, 降低腐蚀反应的速率, 同时减少钝化膜的溶解速率, 使钝化膜更加稳定^[6]。 Ce 元素的加入同样使焊接接头得到了细化, 且组织十分均匀, 这也是其抗

电化学腐蚀性能提高的原因之一。

如表 5 所示, Y_2O_3 活化剂焊接接头开路电位为 -0.564 V, 自腐蚀电流密度为 $1.512 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。 Y 元素同样为稀土元素, 其可以净化晶界减少 S、P 等有害元素在晶界的偏聚。 赵莉萍等人^[13]研究发现 Y 元素的加入可以促使铁素体不锈钢表面形成一层致密的钝化膜, 这层钝化膜能够有效阻止腐蚀介质与钢基体的接触, 从而提高不锈钢的耐腐蚀性能。 观察图 6e, Y 元素的加入使焊接接头中产生了细长的针状铁素体。 针状铁素体组织晶界的电极电位较高, 在腐蚀过程中针状铁素体能作为阴极, 降低焊缝的腐蚀速率^[14]。

SiO_2 活化剂对焊接接头抗电化学腐蚀性能提升的效果最弱, 其开路电位为 -0.569 V, 自腐蚀电流密度为 $1.519 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。 加入 Si 元素使焊接接头的晶粒平均尺寸由 $34 \mu\text{m}$ 变为 $24.1 \mu\text{m}$ 。 细小的晶粒结构能够减少局部电化学活性差异, 形成更加均匀的钝化膜, 提高整个材料的耐电化学腐蚀性能, 这是 SiO_2 活化剂焊接接头抗电化学腐蚀性能提高的主要原因。

2.3 力学性能分析

测量 5 种焊接接头的焊缝区、热影响区、母材区的显微硬度。 选定本试验加载载荷为 500 g, 载荷持续时间为 15 s, 测试点的选择从焊缝中心到母材右侧每隔 $30 \mu\text{m}$ 测定一个显微硬度值。 接头硬度值如图 9 所示。 铁素体不锈钢在焊接过程中由于受到热循环的影响不会发生相变从而导致晶粒粗化现象, 进而出现接头硬化, 其塑性韧性也随之变差。 从图 9 中可以看出, TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 活化剂焊接接头的

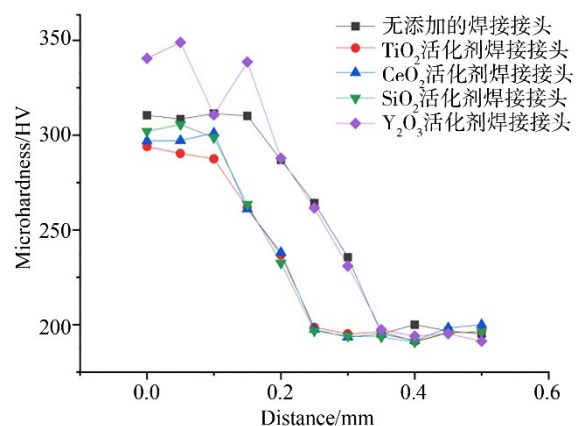


图 9 不同焊接接头的显微硬度值

Fig. 9 Microhardness values of different welded joints

显微硬度值均有不同程度的减少,其中 TiO_2 活化剂焊接接头< CeO_2 活化剂焊接接头< SiO_2 活化剂焊接接头<无添加焊接接头。这是因为不同活化剂对晶粒的细化作用不同,晶粒平均尺寸越小,其晶粒细化效果越明显,显微硬度值越小。而 Y_2O_3 活化剂焊接接头的显微硬度值得到了增加,且增加程度较高,虽然Y元素增加也有细化晶粒的作用,但是由于针状铁素体的产生,针状铁素体的显微硬度通常高于多边形铁素体,从而导致接头显微硬度增加。

为进一步研究5种焊接接头的力学性能,进行了拉伸试验,测量不同接头的抗剪强度。如图10所示,5种焊接接头的拉伸断裂位置均处于焊缝的热影响区,虽然活化剂的加入对晶粒细化产生了一定作用,但焊缝区域晶粒平均尺寸依旧大于母材区域的晶粒平均尺寸,焊接接头依旧出现了硬化现象。铁素体不锈钢在焊接过程中,焊缝区域和热影响区

(HAZ)通常会存在硬度差,这主要是由于焊接热循环导致的晶粒粗化和组织变化,这种硬度差会导致拉伸断裂位置倾向于出现在热影响区附近,导致脆断。表6为不同焊接试样的剪切强度,焊缝区域和热影响区域硬度差越大,材料的抗剪切性能越差, Y_2O_3 焊接接头的剪切强度最小,这是因为针状铁素体组织的存在,针状铁素体的形成正常来说可以显著提高焊接接头的韧性和硬度,且针状铁素体的形态和分布有助于吸收冲击能量,防止裂纹的扩展。但是对于铁素体不锈钢来说,在焊接时针状铁素体可能会发生脆化。彭云^[15]等人研究发现475℃脆化现象是铁素体不锈钢在高温运行时常见的问题,针状铁素体在高温下可能会失去韧性,导致脆化。

表6 不同焊接接头的剪切强度

Table 6 Shear strength of different welded joints

试样	剪切强度/MPa
TiO_2 焊接接头	432
CeO_2 焊接接头	418
SiO_2 焊接接头	412
无添加的焊接接头	401
Y_2O_3 焊接接头	382

2.4 焊后变形

焊后变形是薄板焊接所面临的主要问题之一,特别是对于0.1 mm厚度的超薄板,其对热输入十分敏感。双极板(双极板焊接所用材料为超薄板)在完成焊接之后,其中间部分拱起,在电堆被螺栓夹紧后,夹紧力集中在气体扩散层中间部分,而其他部分的压力很小甚至没有,这样会增加电阻从而降低电池性能^[16]。

图11为不同焊接试样的焊后变形点云图。图11a为未加入活化剂试样的焊后变形量,其最大变形量为216 μm 。这可能是由于焊接热输入小,整体变形量不大,在焊接过程中热输入会不断积累,且在焊缝末尾区域积累较多,从而导致末尾两侧变形量较大。激光焊接属于局部加热方式,热源加载到焊道上后,加载位置处的材料迅速升温熔化,又迅速冷却凝固,形成横向收缩力。在焊接夹具的作用下,试样受到的载荷是不变的,当翘曲力小于载荷力时,材料就不会发生向上的位移变形;而试样焊道附近的材料由于受到的翘曲力大于载荷力,此处的材料便会产生翘曲变形^[17]。在加入活化剂后,试



图10 不同焊接接头的拉伸断裂宏观形貌

Fig. 10 Macroscopic morphology of tensile fracture of different welded joints

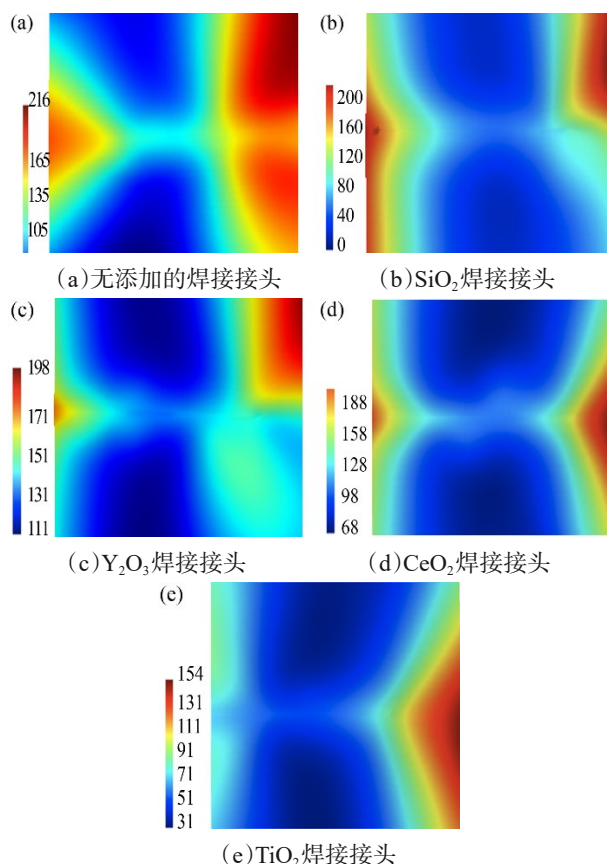


图 11 不同焊接试样的焊后变形量

Fig. 11 Post-weld deformation of different welded specimens

样的焊后变形量有所减小,变形严重区域均出现在焊缝的起点和末端。活化剂影响激光与材料的相互作用,提高材料对激光能量的吸收效率,使热量更集中地作用于焊接区域。罗怡^[18]等人研究发现TiO₂活化剂增强了材料对激光能量的吸收,增强了等离子体能量及其对材料的传热,从而影响焊接过程的传热效应。值得注意的是,由图6可以发现,使用活化剂可以增加焊缝的熔深,这就意味着在焊接时可以采用更小的热输入。热输入的降低,意味着焊接过程中对工件的整体加热程度减小,从而减少了因加热不均匀导致的焊后变形量。

3 结论

本文针对0.1 mm厚的446铁素体不锈钢超薄板进行脉冲激光焊接试验,为改善焊接接头的组织与性能,在焊接前加入CeO₂、TiO₂、SiO₂、Y₂O₃四种活化剂,研究了活化剂对焊接接头微观组织、电化学

腐蚀性能、力学性能以及变形量的影响。该研究在以446铁素体不锈钢作为双极板材料的应用较为创新,特别是在质子交换膜燃料电池(PEMFC)领域,活化剂的加入可以改善晶粒粗化现象并提高焊接接头性能,这种添加活化剂的超薄板作为双极板材料使用可以显著降低成本并提高电池性能。

(1)四种活化剂均可以使脉冲激光焊接接头的晶粒得到细化,其中TiO₂活化剂效果最为明显,CeO₂、Y₂O₃活化剂次之,SiO₂细化效果最弱,Y₂O₃活化剂的添加可使焊接接头产生针状铁素体。

(2)CeO₂、TiO₂、SiO₂、Y₂O₃以及未添加活化剂的焊接接头晶粒平均大小和化学成分不同,其抗腐蚀性能也不同。焊接接头的电化学抗腐蚀能力为:TiO₂焊接接头>CeO₂焊接接头>Y₂O₃焊接接头>SiO₂焊接接头>无添加焊接接头。

(3)446铁素体不锈钢在焊接时会出现接头硬化现象,焊缝区域显微硬度值为:TiO₂焊接接头<CeO₂焊接接头<SiO₂焊接接头<无添加焊接接头<Y₂O₃焊接接头。焊接试样在拉伸试验时断裂位置均处于接头热影响区域,这是接头硬化所导致的脆断,接头剪切强度为TiO₂焊接接头>CeO₂焊接接头>SiO₂焊接接头>无添加焊接接头>Y₂O₃焊接接头,Y₂O₃焊接接头虽有针状铁素体的产生,但由于475℃脆化现象导致其失去韧性,因此Y₂O₃焊接接头抗剪切能力最弱。

(4)活化剂可以提高材料对激光能量的吸收效率,使热量更集中地作用于焊接区域,从而减小焊后变形量。

参考文献:

- [1] Carmezim M J, Simoes A M, Montemor M F, et al. Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel [J]. Corrosion Science, 2005, 47 (3): 581-591.
- [2] Sun M, Liu S, Cheng Y, et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of the thin-plate AISI 430 ferritic stainless steel joints by interrupted pulsed arc welding [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 4500-4511.
- [3] Zhang Q, Liu J, Chi H, et al. Effect of beam oscillation on the mechanical properties of fiber-laser-welded thin-plate X2CrTiNb18 ferritic stainless-steel joints [J]. Op-

- tics & Laser Technology, 2022, 156:108481.
- [4] 张红霞,裴飞飞,王志斌,等. 热输入对超薄443铁素体不锈钢组织性能的影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(04):15-18+34.
- ZHANG H X, PEI F F, WANG Z B, et al. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of ultra-thin 443 ferritic stainless steel[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2013, 34(04):15-18+34.
- [5] Parshin S G, Parshin S S, Burkner G, et al. Effect of ultrafine particles of activating fluxes on the laser welding process[J]. Welding international, 2011, 25(7):545-549.
- [6] Ma M, He C, Chen L, et al. Effect of W and Ce additions on the electrochemical corrosion behaviour of 444-type ferritic stainless steel[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2018, 53(3):199-205.
- [7] 张勇,覃作祥,许鸿吉,等. 经济型铁素体不锈钢焊接接头组织与耐蚀性能[J]. 焊接学报, 2012, 33(12):18-22.
- ZHANG Y, QIN Z X, XU H J, et al. Microstructure and corrosion resistance of welding joints of economic ferritic stainless steel[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2012, 33(12):18-22.
- [8] 朱嘉文,李佳,杨成刚,等. 活性剂对铁素体不锈钢A-TIG接头熔深及组织性能研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(10):105-112.
- ZHU J W, LI J, YANG C G, et al. Study on Penetration Depth and Microstructure Properties of Ferritic Stainless Steel A-TIG Welding Joint[J]. Journal of Net-shape Forming Engineering, 2022, 14(10):105-112.
- [9] Barbaro F J, Krauklis P, Easterling K E. Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels[J]. Mater Sci Technol, 1989, 5(11):1057.
- [10] 邓小旋,王新华,姜敏,等. 稀土处理钢中夹杂物对晶内针状铁素体形成的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(05):535-540.
- DENG X X, WANG X H, JIANG M, et al. Effect of inclusions on the formation of intra-granular acicular ferrite in steels containing rare earth elements[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(05):535-540.
- [11] 包晔峰,武竹雨,陈哲,等. 敏化处理对00Cr21NiMn5Mo2N节镍型双相不锈钢堆焊层耐腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(06):1027-1033.
- BAO Y F, WU Z Y, CHEN Z, et al. Effect of Sensitization Treatment on Electrochemical Corrosion and Pitting Corrosion of 00Cr21NiMn5Mo2N Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection, 2022, 42(06):1027-1033.
- [12] 孙京丽,邹丹,金晶,等. 三种常用不锈钢的耐局部腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(09):665-671.
- SUN J L, ZOU D, JIN J, et al. Localized Corrosion Resistance of Three Commonly-used Stainless Steels[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(09):665-671.
- [13] 赵莉萍,王锦飞,麻永林,等. 稀土元素Y对0Cr13不锈钢组织及腐蚀性能的影响[J]. 钢铁, 2010, 45(04):65-67+79.
- ZHAO L L, WANG J F, MA Y L, et al. Effect of Rare Earth Y on Microstructure and Corrosion Property of 0Cr13 Stainless Steel[J]. Iron and Steel, 2010, 45(04):65-67+79.
- [14] 曾道平,安同邦,郑韶先,等. 热输入对船用440 MPa级低合金高强度钢焊缝组织及性能的影响[J]. 焊接学报, 2023, 44(08):74-82.
- ZENG D P, AN T B, ZHENG S X, et al. Effect of heat input on microstructure and properties of weld seam of marine 440 MPa grade HSLA steel[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2023, 44(08):74-82.
- [15] 彭云,宋亮,赵琳,等. 先进钢铁材料焊接性研究进展[J]. 金属学报, 2020, 56(04):601-618.
- PENG Y, SONG L, ZHAO L, et al. Research Status of Weldability of Advanced Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(04):601-618.
- [16] Yi P, Du X, Kan Y, et al. Modeling and experimental study of laser welding distortion of thin metallic bipolar plates for PEM fuel cells[J]. international journal of hydrogen energy, 2015, 40(14):4850-4860.
- [17] 肖朝阳. 燃料电池不锈钢超薄双极板的激光叠焊工艺研究[D]. 湖南:湖南理工学院, 2021.
- XIAO C Y. Research on the laser folding welding process of the fuel cell stainless steel ultra-thin bipolar plate[J]. Hunan: Hunan Institute of Science and Technology, 2021.
- [18] 罗怡,谢小健,韩静韬,等. TiO_2 活性剂对不锈钢激光焊接等离子体声发射效应的影响[J]. 焊接学报, 2016, 37(10):109-112.
- LUO Y, XIE X J, HAN J T, et al. Influence of TiO_2 activating flux on acoustic emission effect in pulsed laser beam welding of stainless steel[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2016, 37(10):109-112.