

不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 及环保型焊材的研究进展

栗卓新, 高丽脂, 李国栋

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)



栗卓新

摘要: 不锈钢焊材药芯所产生的烟尘中含有毒性很大的 Cr(VI), 为了保证焊接人员的健康, 必须将 Cr(VI) 降低到 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准以下。综述了国内外不锈钢焊接烟尘中低 Cr(VI) 及环境友好型不锈钢焊材的最新研究进展, 研究表明: 降低奥氏体不锈钢焊材中 Na 和 K 含量, 降低焊接热输入和选择最佳的工艺参数; 在保护气体中添加 30% 四乙基硅烷 (TEOS), 均可降低不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 含量。另外, 用氮或锰代替镍的节镍型奥氏体不锈钢焊材, 不仅具有稳定单一的奥氏体组织, 而且熔敷金属抗拉强度提高了约 150 MPa, -40°C 下, V 型冲击吸收功提高 30 J 以上。

关键词: 奥氏体不锈钢; 焊接烟尘; 低 Cr^{6+} ; 节 Ni

中图分类号: TG457.1; TG42 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2013)04-0249-05

Progress on Stainless Steel Welding of Hexavalent Chromium and Environmental Friendly Welding Consumables

LI Zhuoxin, GAO Lizhi, LI Guodong

(The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The welding fume generated by stainless steel welding consumables contains toxic Cr(VI), in order to guarantee the health of welding personnel, the Cr(VI) must be reduced to $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ standard. The paper reviews the latest worldwide research progress on environment-friendly austenitic stainless steel welding consumables and its welding fumes Cr(VI) in recent years. Reducing the Na and K content of the austenitic stainless steel welding consumables, using electrode covering without containing Na and K composition, applying low welding heat input and appropriate technology parameters, adding 30% tetraethoxysilane (TEOS) in the protection gas, all of these can reduce the stainless steel welding fume Cr(VI) content. In addition, containing nitrogen or manganese instead of nickel, austenite stainless steel welding consumables not only have the stable single austenite structure, but also its tensile strength increases by about 150 MPa, and below -40°C , V type shock absorption power increases over 30 J.

Key words: austenitic stainless steel; welding fumes; lower hexavalent chromium; lower nickel

1 前言

由于奥氏体不锈钢及其焊材具有优异的耐腐蚀性能所以受到日益广泛的关注。然而, 据统计, 每焊接 1t 不锈钢焊材大约可产生 18~33 kg 烟尘^[1], 其中含有大量铬、铅等重金属元素。铬主要以金属铬、二价、三价和六价的形式存在。金属铬和二价铬 (Cr(II)) 的毒性很小, 适量的三价铬 (Cr(III)) 是维持人体新陈代谢所必需的营养元素; 而六价铬 (Cr(VI)) 有剧毒, 不仅对人体消化道和皮肤有刺激性, 且易在肝、胃及内分泌腺中聚集, 有致癌危险^[2]。图 1 是 308L 型不锈钢药芯焊丝

所产生的焊接烟尘的成分分布图, 可以看出: 烟尘中含有 10%~20% 铬的氧化物 (Cr_2O_3), 大部分 Cr(III) 易被氧化成毒性很大的 Cr(VI)。因此, 为了保证焊接人员的健康, 2006 年美国职业安全与健康管理局 (OSHA) 新颁布了焊接烟尘中 Cr(VI) 的允许暴露极限值 (PEL), 由原来的 $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降低到 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[3], 这就对环境友好型不锈钢焊材的研制提出了更高的要求。

目前国际上镍的价格在不断提高, 我国 2009 年镍价格为 12.85 万 ¥/t, 2010 年为 17.10 万 ¥/t, 2011 年为 21.10 万 ¥/t, 此外, 由于不锈钢中金属镍的价格约占总成本的 40%~50%^[4], 所以使得焊材成本大幅升高。为了有效降低奥氏体不锈钢焊材成本, 可以用氮和锰代替镍, 获得稳定的单一奥氏体组织, 其综合性能得到进一步提高, 并且可以解决镍含量较高的不锈钢对人体造成的镍过敏问题。因此, 如何在降镍的同时又能满

收稿日期: 2012-06-06

第一作者及通信作者: 栗卓新, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.04.08

足对不锈钢焊材各项性能的要求对奥氏体不锈钢焊材的研发自然成了关注的热点。

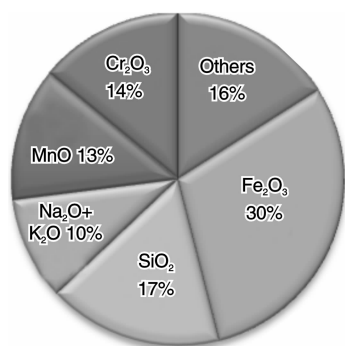


图 1 308L 型药芯焊丝焊接烟尘的成分分布

Fig. 1 The typical chemical composition of welding fumes generated by a conventional 308L-type FCW

2 奥氏体不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 的研究现状

减低焊接烟尘中 Cr(VI) 对人和环境可能造成的危害，已经成为焊接技术能否实现可持续发展的关键。为了保护劳动者的身体健康，促进焊接技术的进步，人们已经对焊接的物理危害和化学危害，特别是对焊接烟尘

中 Cr(VI) 的产生机理、影响因素进行了较深入研究。

2.1 不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 的形成机理

在焊接电弧的高温作用下，焊材端部的铬或其他液态金属和熔渣激烈蒸发，产生的高温蒸气从电弧区被吹出后迅速被氧化和冷凝，变成细小的固态粒子，其中铬与氧的结合能力强，优先氧化为 Cr(III) 和 Cr(VI)，而 Cr(III) 在空气中会进一步被氧化成 Cr(VI)。这些微小的颗粒分散悬浮在空气中，弥散于电弧周围，形成焊接烟尘^[5]。其中 Cr 和 Cr(VI) 化合物的重要性能见表 1 所示^[6]。

在不锈钢焊接中，如进行手工电弧焊(SMAW)和药芯焊丝电弧焊(FCAW)时，焊材中的 Na 和 K 在低温条件下能提高电弧稳定性^[7]，但是 Cr 易与 Na 和 K 以 Na₂CrO₄，K₂CrO₄，NaK₃(CrO₄)₂，K₂NaCrF₆ 等形式形成 Cr(VI)^[8]，见反应式(1)~(4)。因此，降低不锈钢焊材中的 Na 和 K 的含量，能使焊接烟尘中 Cr(VI) 的含量显著降低。

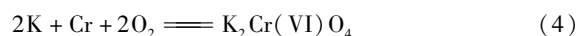
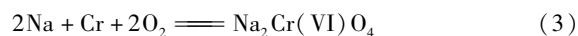


表 1 Cr 与相关 Cr(VI) 化合物物理性质

Table 1 Physical properties of Chromium and relevant Cr(VI) compounds

Name	Chemical Formula	Valence state	Molecular Mass	Color	Density/g · cm ⁻³	Water Solubility
Chromium	Cr	0	51.996	Gray	7.2	Insoluble
Chromium oxide	Cr ₂ O ₃	+3	151.99	Brown-black	5.21	Insoluble
Chromium trioxide	CrO ₃	+6	99.99	Red	2.7	Soluble
Potassium chromate	K ₂ CrO ₄	+6	194.2	Yellow	2.732	Soluble
Sodium chromate	Na ₂ CrO ₄	+6	161.97	Yellow	2.71 ~ 2.736	Soluble

2.2 不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 的影响因素

影响焊接烟尘中 Cr(VI) 的因素很多，主要包括焊接材料和焊接工艺两个方面。焊接材料是指焊条药皮的成分、焊丝钢带、药粉的化学组成，以及保护气体成分等。焊接工艺是指焊接方法的选择，焊接热输入及工艺参数的设定^[9]。

焊接材料的成分直接影响焊接烟尘的发生量和 Cr(VI) 的含量。Dennis 等人在含有 10% Cr 的金属芯焊丝中加入活泼金属，发现加入 1% Zn 比加入 1% Mg 和 1% Al 的焊接烟尘中 Cr(VI) 的含量低，尤其加入 1% Zn 时，电压为 18 V 可以大幅度地减少焊接烟尘总量和 Cr(VI) 含量^[10]。

Dennis^[11] 用双层气体保护法对不锈钢熔化极电弧焊过程中六价铬和臭氧控制的研究中指出，与单一气体保护焊相比，双层气体保护使用不锈钢实芯焊丝焊接时，

臭氧浓度降低、但焊接烟尘中 Cr(VI) 的浓度未见降低。主要原因为保护气体组分影响焊接烟尘中 Cr(VI) 的浓度及近电弧区域的臭氧浓度。Castner 等人^[10-12] 对船厂焊接烟尘进行的研究指出，在对不锈钢、高铬-镍合金及某些低合金钢等含铬或铬化合物的材料进行焊接或切割时，均可测得 Cr(VI) 的存在，其中 SMAW 焊接时，Cr(VI) 的 8 h 时间权重平均值可达 1~2 μg/m³。

不同焊接方法产生的烟尘量不同。文献[6]研究了不同焊接方法(SMAW, GMAW, FCAW 和 P-GMAW)的焊接烟尘中 Cr(VI) 排放率，如表 2 所示。与其他焊接方法相比，SMAW 焊接时烟尘排放量最大。JaneBlunt 等人^[13] 研究了几种焊接方法的发生量，由多到少排列为：焊条电弧焊(SMAW) > 惰性气体/活性气体保护焊(MIG/MAG) > 钨极惰性气体保护焊(TIG)/氧乙炔焊 > 埋弧焊(SAW)。通过选择不同焊接方法降低烟尘量具

有一定的局限性,例如在 MIG/MAG 焊接时,发尘量随电弧长度的增加而增多;脉冲过渡比短路过渡的发生量多;而喷射过渡的发生量最大。另外,不同焊接方法焊接不锈钢产生的有毒物质也不同,如 MIG,大多数 Cr 以毒性较小的 Cr(III) 的形式存在,易氧化成 Cr(VI);而焊条电弧焊焊接不锈钢,铬则以四价铬(Cr(IV))的形式存在。因此,选择合适的焊接方法,对减少发尘量及 Cr(VI) 含量有一定的作用。

表2 不同焊接方法下焊接不锈钢的烟尘量

Table 2 Fume emission for several different stainless steel welding method

Welding Method	Consumable	Grams Cr(VI)/kg Electrode
SMAW	E316L-16	0.179
GMAW	E316L-Si(0.035 in.)	0.0086
	E316L-Si(0.045 in.)	0.025
FCAW	E309LT-1	0.015
P-GMAW	E316L-Si(0.035 in.)	0.012
	Mil 308L(0.045 in.)	0.027

Yoon^[14]对不锈钢药芯焊丝 CO₂ 气体保护焊时的发尘率,以及 Cr 总量和 Cr(VI) 的浓度进行研究时发现,烟尘总量与焊接热输入有直接关系。在较低、适中和较高的能量输入时,烟尘产生率、Cr 生成率、Cr(VI) 生成率如表 3 所示。烟尘发生率随热输入的增加呈 1.19 的指数增长;随电流增加以 1.75 的指数增长;随热输入的增加,烟尘中 Cr 的浓度从 1.57% ~ 2.65% 增加到 5.45% ~ 8.13%;Cr(VI) 的浓度从 0.15% 增加到 1.08%。通过 FCAW 产生的可溶性 Cr(VI) 部分相当于总 Cr(VI) 的 80% ~ 90%。Sowards^[6]研究了 Ni-10Cu-1Pd 和 Ni-7.5Cu-1Ru-4Ti-0.5Al-0.02C 低铬奥氏体不锈钢实芯焊丝。在相同热输入(1.1 ~ 1.4 KJ/mm)条件下,其焊接烟尘发尘率均高于 E308-16 实芯焊丝,但低于 E308L-T1 药芯焊丝。与 E308-16 相比,这两种焊接烟尘中 Cr(VI) 含量降低 2 个数量级,占 0.057 ~ 0.097% (质量分数),完全消除了由不锈钢母材中一些 Cr 元素蒸发所生成的铬酸盐^[15-16]。

表3 不同焊接热输入条件下的焊接烟尘总量及 Cr(VI) 含量

Table 3 The total welding fume and Cr(VI) content for different welding heat input conditions

Welding heat input	Lower	Medium	Higher
Generation rate of fume/ mg · min ⁻¹	189 ~ 344	389 ~ 698	682 ~ 1157
Cr generation rate/mg · min ⁻¹	3.83 ~ 8.27	12.75 ~ 37.25	38.79 ~ 76.46
Cr(VI) generation rate/mg · min ⁻¹	0.46 ~ 2.89	0.76 ~ 6.28	1.70 ~ 11.21

目前,有关降低奥氏体不锈钢焊接烟尘中 Cr(VI) 排放率的研究还有很多有待解决的问题,主要因为受焊接工艺及焊缝金属合金元素等诸多复杂因素的影响,如何降低烟尘中 Cr(VI) 含量并获得优异的耐腐蚀性是不锈钢焊材今后研究工作的重点及难点。

3 环境友好型不锈钢焊材的研究进展

不锈钢焊材存在的最严重的问题就是在焊接过程中烟尘量较大,危害职工健康,恶化生态环境,已引起国内外的强烈重视。研制低毒、低尘、低 Cr(VI) 环保型不锈钢焊材已成为不锈钢焊材的发展趋势。国内外对此进行了大量的研究,文献[17]中 Odonnell 研究出一种能降低 Cr(VI) 含量和改善电弧稳定性的不锈钢焊条,药皮主要成分为 0.5% ~ 12.5% CeF₂ (质量分数,下同) 和 2% ~ 25% CeO₂ + ZrO₂。与其他焊条相比,这种不锈钢焊条具有低 Cr(VI) 焊接烟尘,良好的电弧稳定性和优异的脱渣性。文献[18]研制出一种新型 FV520(B) 低氢碱性不锈钢焊条,稳弧性能良好,熔池流动性好,飞溅和烟尘较少,焊渣覆盖均匀且脱渣容易,焊缝成型细致美观。文献[19]研制了一种新渣系环保型低烟尘焊条,用大理石与碳酸钡替代菱苦土,避免了菱苦土发尘量大的缺点。由于提高了药皮中硅酸盐的含量,该新型焊条不仅可以减少焊接烟尘,同时还能降低烟尘的毒性,对环境污染较小,绿色环保。

文献[20]提出一种钨极惰性气体保护焊降低烟尘中 Cr(VI) 含量的新技术。在 GTAW 焊接过程中,在保护气体中添加一种硅石前驱体化合物—四乙基硅烷(TEOS),能有效抑制焊接烟尘中铬元素的氧化,从而降低焊接烟尘中 Cr(VI) 含量。在高温下,硅石前驱体化合物会热分解形成无定形氧化硅(SiO₂),浓缩在现有的金属气溶胶中,可防止铬气溶胶进一步氧化形成 Cr(VI)。当保护气体中添加 3.0% TEOS 时,能降低焊接烟尘中 45% 的 Cr(VI),同时硝酸盐浓度减少 53%,活性氧也得到降低,综合效果使焊接烟尘中 Cr(VI) 含量显著降低。文献[21]研制出一种低烟尘和低 Cr(VI) 不锈钢焊条,焊芯为碳钢或不锈钢,药皮为不含钠或钾的含锂化合物。与传统不锈钢焊条相比,此焊条的烟尘率降低 25% ~ 98%,Cr(VI) 含量降低 40% ~ 50%,见表 4。

为了解决低氢型焊条焊接时产生大量有毒烟尘问题,谢清莲^[22]研究指出:由于 Na, K 的氟化物沸点低(NAF 1700 °C, KF 1500 °C),碱性焊条的发尘量几乎为酸性焊条的 2 倍,并且 K, Na 的氟化物又都溶于水,能通过血管进入全身器官,具有致毒性,因此在降低药皮中萤石含量的基础上,可以加入适量的 BaCO₃ 和

SrCO_3 , 这样一种即能满足原有工艺性能条件, 又能满足降尘、降毒的新型低尘、低毒碱性焊条具有重要的实际意义。

表 4 环境友好型焊条与传统焊条烟尘率及 Cr(VI) 含量对比
Table 4 Environmental friendly electrode and the traditional welding fume rate and Cr(VI) content contrast

	Rate of fume emission/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	Cr(VI) content in the welding fume/%	Rate of Cr(VI) emission in the welding fume/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
"Conventional" nonenvironmentally friendly electrodes formulated from Na and K	0.15 to 0.19	2.2 to 3.2	0.30 to 0.60
Environmentally friendly electrodes formulated from Li	0.10 to 0.11	0.5 to 0.6	0.05 to 0.07

据报道, 目前已成功研制出 2 种新型奥氏体不锈钢药芯焊丝, 与传统 308L 焊丝相比, 其焊接烟尘中 Cr(VI) 排放率可降低到焊接烟尘总排放量的 1/5 或 1/10, 如图 2 所示。

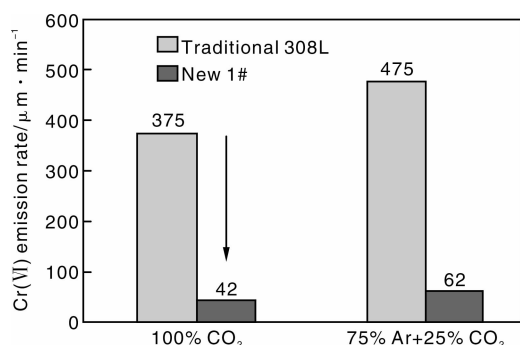


图 2 新型 1# 与传统 308L 奥氏体不锈钢药芯焊丝中焊接烟尘 Cr(VI) 排放率对比

Fig. 2 New type 1# and traditional 308L austenitic stainless steel flux-cored wire welding fumes of Cr(VI) emissions contrast

4 资源节约型不锈钢焊材

目前, 镍资源供应已成为我国发展不锈钢焊材生产的重要限制因素。用廉价的锰、氮替换昂贵的镍, 在保证焊材组织和基本性能不变的基础上, 开发低镍奥氏体不锈钢焊材, 并逐步取代目前广泛应用, 价格较高的 304 奥氏体不锈钢焊材具有重要意义。因此, 低镍奥氏体不锈钢焊材不仅能有效降低奥氏体不锈钢焊材的用镍量, 节约镍资源, 而且能降低生产成本。

李敬霞^[23]对低镍 (Cr15Mn9Ni1N) 奥氏体不锈钢焊接接头的力学性能及组织特性进行了研究, 其接头组织

为 $\gamma + \delta$, 从熔合线到焊缝中心, 奥氏体基体分布的残留 δ 铁素体形态, 依次为侧板条形、蠕虫状和骨架形。奥氏体形成元素 Ni, Mn 含量明显降低, 增加了 δ 铁素体的含量, 从而促使侧板条状组织的增加。另外, 焊接接头硬度从母材至热影响区至焊缝中心逐渐降低, 在焊缝中心处硬度值最低。手工电弧焊在大线能量下焊接 E309L-16 型焊条的焊接接头的屈服强度最大, 达到 384.34 MPa, 抗拉强度达到 864.85 MPa。而 TIG 焊接的焊接接头延伸率均大于使用焊条焊接的焊接接头, 最大为 52.8%, 最小为 21.0%。

文献[24]提出一种节镍型奥氏体不锈钢焊丝, 焊丝镍含量为 7.0% ~ 8.9%, 与传统奥氏体不锈钢焊材相比, 镍含量降低了 2%, 其熔敷金属抗拉强度提高约 150 MPa, -40°C 下 V 型冲击功提高 30 J 以上。陈坤等人^[25]对低镍奥氏体不锈钢焊管开裂原因进行了研究, 镍含量为 1.0% ~ 1.5% 的焊管开裂试样由于处于严重敏化状态, 即晶界、基体上析出大量 Cr 的碳化物, 加上形变诱发大量马氏体, 导致材料的塑性降低, 在焊管残余应力作用下, 使焊管沿管口位置轴向延伸开裂。通过控制终轧温度 (800°C), 轧后快冷到 700°C 以下, 再进行退火酸洗固溶处理, 可避免碳化物的大量析出^[26-29]。

5 结 语

(1) 降低奥氏体不锈钢焊材中 Na 和 K 含量, 能抑制焊接烟尘中 $\text{Na}_2\text{Cr(VI)O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr(VI)O}_4$, $\text{NaK}_3(\text{Cr(VI)O}_4)_2$, $\text{K}_2\text{NaCr(VI)F}_6$ 的生成, 从而进一步抑制 Cr(VI) 形成。同时, 选择不同焊接方法, 调节焊接热输入和工艺参数, 可将奥氏体不锈钢焊材中 Cr(VI) 降低到焊接烟尘总排放量的 1/5 或 1/10。

(2) 在保护气体中加 30% TEOS, 不仅能抑制焊接烟尘中铬元素被氧化, 而且可降低焊接烟尘中 45% Cr(VI) 含量。低烟尘低 Cr(VI) 不锈钢焊条中, 通过添加 0.5% ~ 12.5% CeF_2 和 2% ~ 25% $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ 或焊条药皮不包含钠或钾的化合物, 可降低烟尘中 Cr(VI) 含量的 40% ~ 50%。

(3) 用氮或锰代替镍的节镍型奥氏体不锈钢焊材, 可获得稳定的单一奥氏体组织, 熔敷金属抗拉强度提高了约 150 MPa, -40°C 下 V 型冲击吸收功提高 30 J 以上。

参考文献 References

- [1] Ma G. Cr(VI)-Containing Electric Furnace Dust and Filter Cake: Characteristics, Formation Mechanisms, Leachability and Stabilization [D]. Pretoria, South Africa: University of Pretoria,

2005. 25-98.
- [2] International Chromium Development Association (ICDA). *Health Safety and Environment Guidelines for Chromium (Revision 4)*, ICDA Chromium Industry Guidelines [R]. Pairs: ICDA. 2007. 22-28.
- [3] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Department of Labor. 1910; 1915; 1917; 1918; 1926 *Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule* [S]. Washington, DC: Federal Register, 2006.
- [4] 大崎贵之, 羽根康裕, 黑田光太郎. オーステナイト系ステンレス鋼の省ニッケル化 [J]. 鉄と鋼, 2006, 92(4): 5-6.
- [5] Liu Xin(刘歆), Bao Hongchun(鲍鸿春). 焊接烟尘的危害与处理 [J]. *Science & Technology Information* (科技资讯), 2010 (11): 156-156.
- [6] Sowards J W. *Development of a Chromium-Free Consumable for Joining Stainless Steels* [D]. Columbus OH: The Ohio State University, 2009.
- [7] Albright C E. *WE600 Course Notes; Physical Principles in Welding Engineering* [D]. Columbus OH: The Ohio State University, 2002.
- [8] Kimura S. Investigations on chromium in stainless-steel welding fumes [J]. *Welding Journal*, 1979, 58(7): 195-204.
- [9] Dennis J H. Control of Occupational Exposure to Hexavalent Chromium and Ozone in Tubular Wire Arc-Welding Processes by Replacement of Potassium by Lithium or by Addition of Zinc [J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2002, 46(1): 33-42.
- [10] Xu Furong(许芙蓉). *The Effect of GMA Welding Process Parameters on Generation of Welding Fumes* (GMA 焊接工艺参数对焊接烟尘产生影响的研究) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [11] Dennis J H. *Control of Exposure to Hexavalent Chromium and Ozone in Gas Metal Arc Welding of Stainless Steels by Use of a Secondary Shield Gas* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- [12] Wei Kang(魏康), He Li(何立). 焊接健康与安全的最新研究动态 [J]. *Electric Welding Machine* (电焊机), 2005, 35(3): 26-28.
- [13] Li Hong(李红). *Occupational Health and Safety in Welding Environment* (焊接环境中的职业健康与安全) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2011.
- [14] Yoon C S, Kim J H. Fume Generation and Content of Total Chromium and Hexavalent Chromium in Flux-Cored Arc Welding [J]. *Ann Occup Hyg*, 2003, 47(08): 671-680.
- [15] Dickinson D W, Lippold J C. *Analysis of Welding Fume from E6010 and E308-16 Electrodes* [R]. Columbus, Ohio: D&L Welding Fume Analysis LLC, 2004.
- [16] Jenkins N T, Eagar T W. Chemical Analysis of Welding Fume Particles [J]. *Welding Journal*, 2005, 84(6): 87-93.
- [17] Odonnell D B, Bishel R A. *Stainless Steel Welding Electrode-Providing Reduced Hexavalent Chromium Fuming and Improved Arc Stability* [D]. Paris: Jouve, 18, rue Aint-Denis, 75001 Paris, 1991.
- [18] Zhang Min(张敏). *Alkaline Welding Rod of FV520(B) Stainless Steel Welded with Low Hydrogen* (FV520(B) 不锈钢焊接用低氢碱性焊条): China, CN101905395A [P]. 2010-12-08.
- [19] MengGongge(孟工戈). *New Slag System of Environmental Protection Welding Rod with Low Smoke Dust* (新渣系环保型低烟尘焊条): China, CN101108451 [P]. 2008-01-23.
- [20] Nate Topham, Mark Kalivoda. Reducing Cr^{6+} Emissions from Gas Tungsten Arc Welding Using a Silica Precursor [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, 41: 326-330.
- [21] Emmanuel Baune. *Coated Electrode with Low Fume Emission and Low Hexavalent Chromium for Welding Stainless Steels; United States, Patent Application Publication Baune*. Pub. No.: US 2005/0189337 A1 [P]. Pub Date: Sep. 1, 2005.
- [22] Xie Qinglian(谢清莲). 低尘低毒碱性焊条的试制 [J]. *Tianjin Vocational Institutes* (天津职业院校联合学报), 2010, 12(2): 27-31.
- [23] LiJingxia(李敬霞). *Cr15Mn9Ni1N Austenitic Stainless Steel Welding and Joint Performance* (Cr15Mn9Ni1N 奥氏体不锈钢的焊接及接头性能) [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009.
- [24] Zhang Xiaomu(张晓牧). *A Savings Nickel Austenitic Stainless Steel Wire* (一种节镍型奥氏体不锈钢焊丝): China, CN101125397 [P]. 2008, 02, 20.
- [25] Chen Kun(陈坤), Chen Peidun(陈培敦), Wang Junhai(王俊海). 低镍奥氏体不锈钢焊管开裂原因分析 [J]. *Shandong Metallurgical* (山东冶金), 2011, 33(4): 30-32.
- [26] Li Yan(李岩), Zhang Youyu(张有余), Zhu Liang(朱亮). 低镍奥氏体不锈钢热变形性能及氮的影响 [J]. *Rolling* (轧钢), 2008, 25(3): 11-15.
- [27] Yang Zhuoyue(杨卓越), Wang Jian(王建), Chen Jia(陈家). 304 奥氏体不锈钢热诱发马氏体相变研究 [J]. *Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报), 2008, 29(1): 98-101.
- [28] Li Jun(李钧). *Alloying of YGA201 Stainless Steel* (YGA201 不锈钢的合金化研究) [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009.