

TIG 焊对工业纯锆 R60702 接头 腐蚀性能的影响

凌 堃, 王正东

华东理工大学机械与动力工程学院, 上海, 200237

摘要: 通过对工业纯锆 (R60702) 钨极惰性气体保护焊 (TIG) 保护效果和不平衡条件结晶的运用, 制备焊接接头的显微组织试样及其焊接接头的腐蚀电位测定试样。观察接头在高倍金相显微镜下的显微组织特征, 测定焊接接头极化曲线, 研究 R60702 的显微第二相的分布及对接头组织腐蚀性能的影响。研究表明热影响区的耐腐蚀效果最差。

关键词: 工业纯锆 R60702; TIG; 焊接接头; 腐蚀性能

中图分类号: TL341; TQ9 **文献标志码:** A

1 引言

锆 (Zr) 属于高熔点的稀有金属, 在大多数有机酸、无机酸、强碱中均有良好的抗腐蚀性能。工业纯锆 (R60702) 在室温下是密排六方晶体结构, 称 α -Zr。 α -Zr 被加热到 865℃ 时发生同素异晶, 转变为体心立方晶体结构 β -Zr。 β -Zr 在高温下快速冷却发生马氏体相变, 得到板条状的 β -Zr^[1]。锆合金在不平衡条件下结晶时, 合金将存在复杂的金属间化合物; 加热到 870℃ 前急冷时, 金属间化合物将分布在晶粒边界^[1]; 加热到 870℃ 急冷时, 组织中没有金属间化合物析出, 这是因为 Zr-Ni、Zr-Fe、Zr-Cr 金属间化合物在 870℃ 时发生共析转变, 在 870℃ 时已完全固溶于基体中, 急冷时来不及析出; 加热到 950℃ 急冷时, 组织为 $\alpha+\beta$; 加热到 980℃ 以上急冷时, 具有 β 组织^[2]。焊接时在焊缝、热影响区会出现上述各种组织转变区。金相研究表明, 在近缝中温度超过 $\alpha\rightarrow\beta$ 转变点以上的加热部分, 其组织与母材或焊缝均有明显区别。近年来, 国内外制造工艺对锆合金性能, 特别是对锆焊接接头腐蚀性能影响的研究方兴未艾^[3~7], 本课题以 R60702 为研究对象, 研究其通过钨极惰性气体保护焊 (TIG) 焊接热循环, 在不平衡条件下结晶的显微组织和极化曲线, 探讨其析出的第二相的分布及接头组织与耐腐蚀性能的关系。

2 试验

2.1 试样制备

采用氩弧焊焊接试验用母材。焊接方法为钨极氩弧焊 (露点低于 -40℃ 的高纯氩纯度大于 99.99%)。

R60702 TIG 焊焊接采用多层多道焊技术, 利用上层焊道对下层焊道的热处理方式, 调节和控制下层焊道的晶粒、沉淀相大小和分布。在多层焊接过程中, 中间焊道采用小电流、大焊接熔覆、慢焊速, 同时加大保护气体流量, 增大冷却速度。试验用母材和焊丝的化学成分和力学性能见表 1。

2.1.1 坡口形式的设计 试件长宽为 300 mm × 600 mm, 厚度 δ 为 12 mm, 采用 V 型坡口 (图 1)。

为减少填充金属, 避免焊缝区产生过高的温区, 保证焊透和良好成型的坡口尺寸, 坡口角度 $\alpha\geq 65^\circ\sim 70^\circ$; 钝边 $P=1\sim 1.5$ mm; 装配间隙 $b\geq 1$ mm。

2.1.2 试样焊接 焊前清除坡口及两侧边缘 80 mm 范围内的氧化物、油污等杂物。焊丝使用前用丙酮或酒精去除表面的油脂等杂物。

坡口为单面 V 型, 采用双面焊成型技术, 焊缝及其两侧热影响区保护主要依靠焊枪保护气体及其附在焊枪后面弹尾部拖罩实现, 焊缝背面也用拖罩保护 (300℃ 以上严格保护)。拖罩保护装置附加多层铜丝网, 保护气体保持稳定的层流状

表1 R60702锆板和ERZr2焊丝的化学成分及力学性能

Table 1 Mechanical Properties and Mechanical Properties of Zr R60702 and ERZr2 Filler Metal

参数		质量分数/%							R_m /MPa	R_b /MPa
		Zr+Hf	Hf	Fe+Cr	H	N	O	C		
R60702 锆板	ASTM 标准	≥99.2	≤4.5	≤0.2	≤0.005	≤0.025	≤0.10	≤0.05	≥207	≥379
	实测值	99.25	0.8	0.05+0.05	0.002	<0.01	0.13	0.015	395	465
ERZr2 焊丝	AWS ^① 类别	≥99.01	≤4.5	0.20	0.005	0.025	0.016	0.050	—	—

注：①AWS——美国焊接协会； R_m ——屈服强度； R_b ——抗拉强度

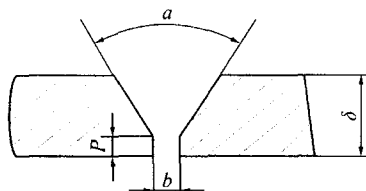


图1 V型焊接坡口

Fig. 1 V Groove

态，防止产生紊流，保证气体分布均匀。焊接工艺参数见表2。

2.2 试验设备及金相试样的制备

在 $V(\text{HNO}_3): V(\text{HF}): V(\text{H}_2\text{O})=45: 5: 50$ 的溶液中对试样进行化学抛光。显微组织分析采用 XJP-6A 型金相显微镜，另外采用 INCA PentaFETx3 X 射线能谱仪分析微区成分。极化试验工作在电化学工作站 CHI660B 上进行，用饱和甘汞电极作为参比电极，用铂金片作为辅助电极，试验中无气体导入。硝酸溶液的配制为：用分析纯浓硝酸加去离子水配制成浓度为 10% HNO_3 的溶液。

3 试验结果与讨论

3.1 试验样品的显微组织

在金相显微镜下，观察母材区的组织如图2所示，可看到明显的等轴 α -Zr 晶粒和位于 α -Zr 晶界、晶内弥散分布的 $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ 沉淀相^[1,8]， α -Zr 晶粒形态明显，晶界清晰，晶粒形状为多边形。典型的热影响区相变以上的组织如图3所示，晶界明显；晶粒内部的细小的、具有方向性的片状组织明显；临近的晶粒取向不同，可根据取向性来判别不同的晶粒及晶界的位置。可见到沉淀相 $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ 向晶界析出、集中成非均匀连续分布。焊缝区组织为树枝晶（ β -Zr 片状）组织为 $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ 沉淀相在晶界处集中（图4），试验中采用了多层多道焊，从金相中可看出，层与层分界明显，上层焊道对下层焊道热循环作用影响明显，下层焊道晶粒为针状组织，且晶界、晶内沉淀相

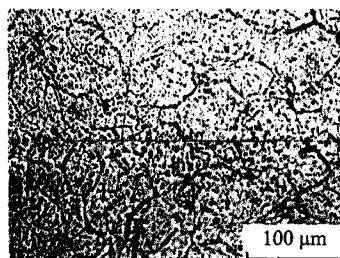


图2 母材区的组织

Fig. 2 Microstructures of Base Metal

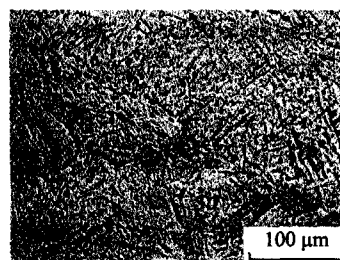


图3 热影响区的组织

Fig. 3 Microstructures of Heat-Affected Zone

$\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ 呈均匀化的分布。采用多层焊，在层与层的结合处，晶粒内部取向显著不同，粗大的树枝晶出现，由于树枝晶在长大的过程中出现偏析，导致了周边化学成分的不一致（图4、图5）。

3.2 极化试验结果

室温下在硝酸溶液中分别对纯锆的基体、焊缝、热影响区电极进行阳极极化曲线测定。

测定方法为：把金属样品放入溶液中，给定电位值范围为-2V~+2V，测量在各个电位值下的相应电流值。从图6可以看出：母材区的腐蚀电位为-0.350 V；焊缝区的腐蚀电位为-0.364 V；热影响区的腐蚀电位为-0.368 V。热影响区腐蚀最严重，母材次之，焊缝区腐蚀最小。

3.3 能谱分析结果

对比母材区、热影响区和焊缝区的能谱分析结果（表3），热影响区 Hf 与氧的含量比母材区略有增加，Hf 含量的增高可能是采用的焊丝中 Hf 的含量比母材略高所致，氧含量的增高可能是

表2 R60702焊接工艺参数

Table 2 Main Welding Conditions of R60702 Welding Experiment

焊接极性	焊接材料		焊接电流/A	电弧电压/V	焊接速度/mm·min ⁻¹	氩气流量/L·min ⁻¹		
	牌号	直径/mm				焊枪	正面拖罩	背面拖罩
直流正接	ERZr2	Φ2.4	130~150	12~14	12~16	5~15	15~20	20~25

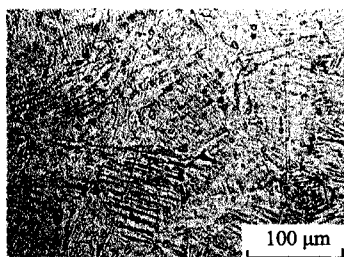


图4 焊缝区的组织

Fig. 4 Microstructures of Welds

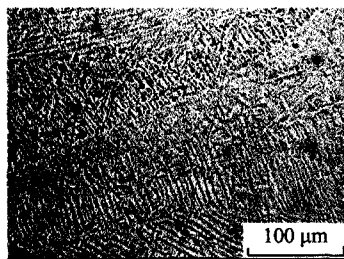


图5 焊缝区各层焊道的组织

Fig. 5 Microstructures of Weld Bead of Welds

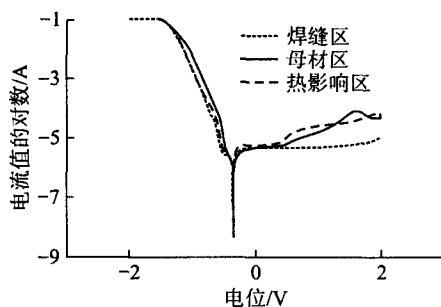


图6 极化曲线图

Fig. 6 Polarization Curves

表3 能谱分析结果 %

Table 3 Energy Spectrum Analysis %

元素	焊缝区	热影响区	母材区
O	0.00	2.99	2.21
Zr	98.84	95.85	96.78
Hf	1.16	1.16	1.01
总量	100.00	100.00	100.00

焊接过程中吸收了微量的氧；焊缝区中没有测出氧元素的存在，原因可能与所选取的分析区域有关，焊缝区是粗大的树枝晶，由于树枝晶在长大的过程中出现偏析，周边化学成分偏析，导致枝

晶前端和两侧非金属元素含量偏高，氧元素含量较少。由于本次选取的区域是部分树枝晶，如选取较大的分析区域，可能会得到更理想的结果。

3.4 析出的第二相分布对锆耐腐蚀性能的影响

通过比较母材、热影响和焊缝区的微观金相，分析沉淀相 $Zr(CrFe)_2$ 分布状态对锆的腐蚀影响。由图 2~图 4 可以看到：①母材晶内弥散分布的 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相；②热影响区的 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相向晶界析出，且成连续分布；③焊缝区由于采用了多层焊，晶界上 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相呈均匀化、不连续分布。

比较极化试验测得的腐蚀电位（图 6），可以看出 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相的不同分布状态对 Zr 的腐蚀电位有影响，Zr 的腐蚀电位越高越难被腐蚀。 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相分布于晶界时，锆的腐蚀电位相差不是很大；而沉淀相 $Zr(CrFe)_2$ 均匀弥散分布于晶内时，腐蚀电位更高。在腐蚀深度一定的范围内，晶界与晶粒之间存在的电位差，晶界作为阳极相被优先腐蚀^[8]，阴阳极之间的电位差大，即反应发生的热力学趋势大，表明一定 CrFe 含量的锆的第二相均匀弥散分布于晶内耐腐蚀性能比沉淀于晶界好。焊缝区和热影响区的 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相均主要分布于晶界，腐蚀电位相差不是很大，但耐蚀性却相差很大，是因为在腐蚀环境中，腐蚀性能取决于对腐蚀速率起主要作用的锆表面锈层的保护性能和溶液中氧到达阴极表面的难易程度。晶界与晶粒之间存在电位差，晶界作为阳极忽略其阴极电流，晶粒作为阴极忽略其阳极电流，腐蚀电流密度越大，材料的腐蚀速率就越大。从能谱分析结果中焊接接头的化学成分可以看出，焊缝区锆的含量比热影响区的含量高，焊缝的保护效果比热影响区好，虽然焊缝区的 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相主要分布于晶界，由于焊缝区采用了多层焊，晶界上 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相呈均匀化分布，腐蚀电流密度增大。焊缝热影响区晶界与晶粒之间存在电位差，在阴极氧的极限扩散电流密度及晶界-晶粒之间存在电位差的情况下，晶界上沉淀相

$Zr(CrFe)_2$ 呈集中非均匀连续分布, 腐蚀电流密度却较小。分析结果显示, 同是第二相沉淀于晶界, 腐蚀性能却出现分化, 说明开始时的锆腐蚀电位越高其耐腐蚀性越好。

3.5 焊接接头腐蚀性能的极化曲线分析

从图 6 可以看出, 母材区的腐蚀电流密度最大, 焊缝区的腐蚀电流密度次之, 热影响区的腐蚀电流密度最小。说明 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相分布状态对腐蚀电流密度有影响: 均匀分布腐蚀电流密度大, 材料的腐蚀速率就大。由图 2 可知, 在锆的母材区, $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相在晶粒中呈弥散均匀分布, 被优先腐蚀的沉淀相均匀分布使母材区腐蚀速度较大。

由图 3 可知, 在锆的热影响区, $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相向晶界析出, 成非均匀连续分布, 腐蚀电流密度较小, 腐蚀速度较小。

由图 4 和图 5 可知, 锆的焊缝区成分、结构复杂, 使相应的极化曲线拐点不明显且走势平缓, 与普通金属的极化曲线有很大的不同。

由于焊缝区采用了 TIG 多层焊, 晶界上 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相呈均匀化分布, 使焊缝区腐蚀电流密度增大, 腐蚀速度增大。但在腐蚀环境中, 焊缝区组织为树状晶组织, 上层焊道对下层焊道热循环作用, 下层焊道晶粒为针状细小组织, 相对于晶粒尺寸较大的试样而言, 晶粒越细小其腐蚀均匀性越好, 形成较深裂纹和空洞的几率较小, 这就大大提高了锈层的致密性^[8], 使锆焊缝区形成高度保护性钝化膜, 焊缝区腐蚀钝化电流密度宽度增大, 使锆焊缝区晶界沉淀相腐蚀得到一定的保护; 而热影响区的组织是片状的 α 晶粒, 腐蚀介质往往沿着热影响区的原 β 晶界和 α 晶粒间浸入, 使分布在晶界和片间的 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀物优先发生腐蚀, 并导致锆晶粒的剥落^[9], 作为被优先腐蚀的阳极晶界沉淀相腐蚀趋于严重, 使热影响区腐蚀钝化电流密度宽度变小; 母材区由于是等轴晶粒结构, 参与腐蚀反应的是整个晶粒, 晶粒尺寸增加的同时导致参与腐蚀反应的晶粒面积与腐蚀区域的总面积比有所增加, 也使母材区腐蚀钝化电流密度宽度增大。

从图 6 可知, 母材区的钝化电流密度范围为

5.4~8.3 A/dm², 焊缝区的钝化电流密度范围为 5.4~7.3 A/dm², 热影响区的钝化电流密度范围为 5.4~6.5 A/dm²。母材区的钝化宽度最宽, 焊缝区的钝化宽度次之, 热影响区的钝化宽度最小。显然, 热影响区的耐腐蚀效果最差。

4 结 论

比较 R60702 TIG 焊焊接接头母材、热影响区和焊缝的微观金相以及电化学腐蚀极化曲线可以看出, $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相不同的分布状态对锆的腐蚀影响很大, 一定 CrFe 含量锆的第二相均匀弥散分布于晶内比第二相连续分布或不连续分布于晶界的腐蚀电位高, 锆的开始腐蚀电位越高则耐蚀性越好。在腐蚀环境中, 第二相均匀分布于晶界的腐蚀电流密度大于非均匀连续或不连续分布于晶界的腐蚀电流密度, 第二相均匀分布的腐蚀速率大于非均匀连续或不连续分布的腐蚀速率。所以, 焊缝区耐腐蚀性较好, 热影响区的耐腐蚀效果最差。

参考文献:

- [1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 顾曾迪. 有色金属焊接[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995.
- [3] 丁长安, 朱梅生, 宫本海. 锆-2压力管组件的焊接及性能[J]. 焊接学报, 1999, 20(4): 272-277.
- [4] Arthur T. Motta, Aylin Yilmazbayhan, Marcelo J. Gomes da Silva, et al. Zirconium Alloys for Supercritical Water Reactor Applications Challenges and Possibilities [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371: 61-75.
- [5] Jeong-Yong Park, Byung-Kwon Choi, Seung Jo Yoo, et al. Corrosion Behavior and Oxide Properties of Zr-1.1 wt%Nb-0.05 wt%Cu alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 359: 59-68.
- [6] Li Y, Wang F, Liu G. Grain Size Effect on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low-carbon Steel I[J]. Corrosion, 2004, 60(10): 891-896.
- [7] Li T F. The Role of Metallic Grain Boundary in High Temperature oxidation[J]. Chin. Sec. Corros. Prot, 2002, 22(3): 8-18.
- [8] 汪兵. 晶粒尺寸对普碳钢耐工业环境下大气腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 4(27): 193-196.
- [9] 周邦新. 改善锆合金耐腐蚀性能的概述[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(3): 8-15.

Effect of TIG Welding on Corrosion Resistance of Zirconium R60702

LING Kun, WANG Zheng-dong

Science and Technology School of Mechanical Engineering, East China University, Shanghai, 200237, China

Abstract: Protection and the nonequilibrium crystallization of TIG welding on Zr R60702 were applied to prepare the specimens of welded joints for metallographic observation and corrosion potential determination. Microstructures of the specimens were analyzed with a high power metallographic microscope. Polarization curves of the specimens were measured for evaluation of the corrosion properties. The microstructure and second phase distribution of Zr R60702 were studied on their influence to the corrosion properties. The results indicate that the corrosion resistance properties of the HAZ is lower.

Key words: Zr R60702, TIG welding, Welded joints, Corrosion properties

作者简介:

凌 堃 (1965—), 男, 高级工程师。1989 年毕业于大连交通大学焊接工艺及设备专业。现从事压力容器焊接工艺及焊接接头断裂研究。

王正东 (1950—), 男, 教授, 博士生导师。1994 年毕业于比利时列日大学, 博士后。现从事石油化工临氢装置的损伤分析、安全评估及延寿技术的研究及高温结构完整性评价的工程方法研究。

(责任编辑: 孙 凯)