

Zr-702 锆板 TIG 焊接接头硫酸环境耐蚀性研究

李 宁^{1,2}, 张 敏¹, 牛 靖³, 叶建林²

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西安优耐特容器制造有限公司, 陕西 西安 710201)

(3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要: 采用 99.999% 高纯 Ar 作为保护气体对 Zr-702 锆板进行钨极氩弧焊 (TIG) 试验, 并采用静态等温失重法研究了 Zr-702 焊接接头在 250 °C, 15% (质量分数) 硫酸介质中浸泡时长为 2 和 180 d 时耐腐蚀性。结果表明: 在不同时长的浸泡试验中, 焊接接头的腐蚀速率均大于母材的腐蚀速率。当浸泡时长为 2 d 时, 焊接接头与母材均具有良好的耐腐蚀性; 当浸泡时长延长至 180 d 时, 焊接接头的耐腐蚀性能恶化, 浸泡时长对焊接接头的腐蚀速率影响较大。进一步分析表明, 母材在硫酸介质中的腐蚀主要为均匀腐蚀; 对于焊接接头而言, 焊缝区和热影响区均析出大量氢化锆, 表现出了氢腐蚀特征; 同时焊接接头呈现出显著的梯度组织而存在电位差, 故其腐蚀为电偶腐蚀和氢腐蚀联合作用的局部腐蚀。

关键词: 氩弧焊; 锆; 氢脆; 腐蚀性能; 硫酸

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4618-06

Zr-702 合金具有低的热中子吸收截面、优异的耐腐蚀性能、良好的力学性能和加工性能, 在化工或精细化工行业中的应用日益增多, 特别是在各种高腐蚀性酸性介质环境条件下应用于换热器、塔器、反应釜以及传输腐蚀性介质的管路系统^[1-4]。

Zr-702 设备在服役前不可避免地要经过焊接加工, 且 Zr-702 设备的焊接主要以钨极氩弧焊 (TIG) 为主。由于焊接接头直接决定了产品制造和服役质量, 因此研究该类合金 TIG 焊接头的组织性能至关重要。Zr-702 作为一种高活性稀有难熔合金, 在焊接过程中极易与大气中的氮、氢、氧等气体发生化学反应, 在接头区域生成脆性化合物, 会导致焊接接头的塑性显著降低, 同时会影响焊接接头各区域的耐腐蚀性能^[5]。目前, 多数研究都集中于采用电化学和若干小时的静态等温失重试验来研究母材或焊接接头的耐腐蚀性能, 但采用接近实际工况下长时间静态等温失重试验来探究焊接接头腐蚀行为的研究较少。本研究首先分析了 TIG 焊接接头腐蚀前显微组织, 然后采用静态等温失重法对 Zr-702 焊接接头与母材在 250 °C、15% (质量分数, 下同) 硫酸介质中进行不同浸泡时长的腐蚀试验。采用金相显微镜、X 射线衍射、氢含量分析、扫描电镜等表征手段对腐蚀试样的微观组织及析出物进行定性和定量分析, 并采用显微硬度分析进行佐证,

最后综合分析以上试验结果形成锆焊接接头在硫酸环境中的腐蚀机制, 为 Zr-702 在工程应用中提供必要的支撑。

1 实 验

本次实验选用厚度为 3 mm 的 Zr-702 工业纯锆板材, 尺寸为 200 mm×200 mm, 供货态为再结晶退火, 其中板材焊接坡口型式与接头截面显微硬度测量布点位置见图 1 与图 2, 锆板材与锆焊丝 ($\Phi 2.4$ mm) 的化学成分见表 1 与表 2。

试样采用 TIG 焊接 (单面焊双面成型), 焊接 V 型坡口角度为 70°, 焊道层数为 2 层, 焊接设备型号为 WX4-500, 焊接电流 100~110 A, 焊接电压 11~12 V, 焊接速度 100 mm/min, 保护气体 (99.999% 高纯 Ar) 流量 15 L/min。

根据 YS/T 1308-2019 标准, 截取尺寸为 30 mm×10 mm×3 mm 的 Zr-702 焊接接头和母材试样。将其表面采用不同型号砂纸 (80#、320#、600# 和 800#) 依次打磨, 经无水乙醇清洗和脱水, 干燥后称重 (精度 0.0001 g), 并用游标卡尺测量试样尺寸 (精度 0.01 mm), 在高温磁力驱动反应釜中进行腐蚀失重试验。试验前, 彻底清洁反应釜, 将试样固定并浸入腐蚀溶液中。实验结束后, 取出试样, 先用纯化水冲洗, 再用软毛刷

收稿日期: 2022-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51974243); 西安市科技计划项目(21XJZZ0057)

作者简介: 李 宁, 男, 1986 年生, 博士生, 高级工程师, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: klws_126@163.com

去除腐蚀产物, 并采用超声清洗机彻底去除腐蚀产物, 然后用滤纸吸干水分, 经无水乙醇脱水 5 min, 冷风吹干后在干燥皿中放置 0.5 h, 最后用电子天平称重。

利用 ASIO-VERT200MAT 金相显微镜(OM)进行腐蚀前后组织观察; 利用 TJ-HV-10Z 自动转塔维氏硬度计对腐蚀前后试样横截面显微硬度进行测量, 选取经过腐蚀与未经过腐蚀的尺寸 30 mm×10 mm×3 mm 试样进行横截面硬度趋势变化测试。选用载荷 1000 g, 加载时间 15 s; 应用 Bruker D8 Advance X 射线衍射和美国 LecoTCH-600 氢氧氮分析仪对腐蚀试样表面析出相和氢元素含量进行定性与定量分析; 采用 JSM-6460 扫描电子显微镜对试样腐蚀形貌进行观察。

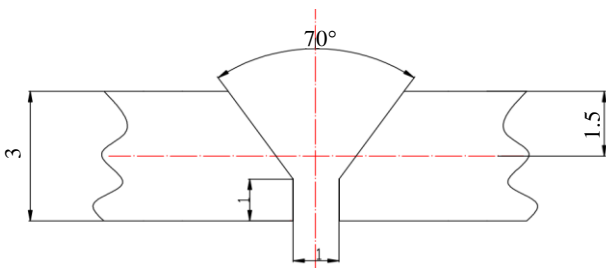


图 1 焊接坡口形状与尺寸
Fig.1 Shape and size of weld groove

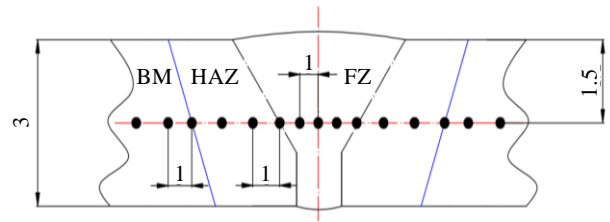


图 2 焊接接头横截面显微硬度布点图
Fig.2 Microhardness measured points distribution diagram of cross section of welded joint

2 结果与讨论

2.1 焊接接头组织分析

图 3a~3c 分别为母材区(BM)、热影响区(HAZ)和焊缝区(FZ)显微组织形貌。从图 3a 可以看出, Zr-702 的母材区为细小的 α 等轴晶粒, 晶粒较细尺寸约为 26 μm , 晶界清晰可见。热影响区组织由板条 α 相及残留在 α 相界的 β 相组成, 且相邻晶粒间的取向不一致, 同样能够看到明显的晶界, 见图 3b。焊缝区属于高温熔化区, 经过 TIG 焊接后该区域的温度远高于 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变温度, 在后续冷却过程中形成了粗大的魏氏体集束及少量的马氏体板条, 见图 3c。

表 1 Zr-702 母材化学成分

Element	Zr	Hf	Fe+Cr	H	N	C	O
ASME SB551	-	≤ 4.500	≤ 0.200	≤ 0.005	≤ 0.200	≤ 0.050	≤ 0.150
Measured value	Bal.	2.30	0.054	0.001	0.002	0.006	0.12

表 2 焊丝 ERZr2 化学成分

Welding wire	Zr	Hf	Fe+Cr	H	N	C	O
ERZr2	Bal.	1.90	0.04	0.002	0.003	0.005	0.12

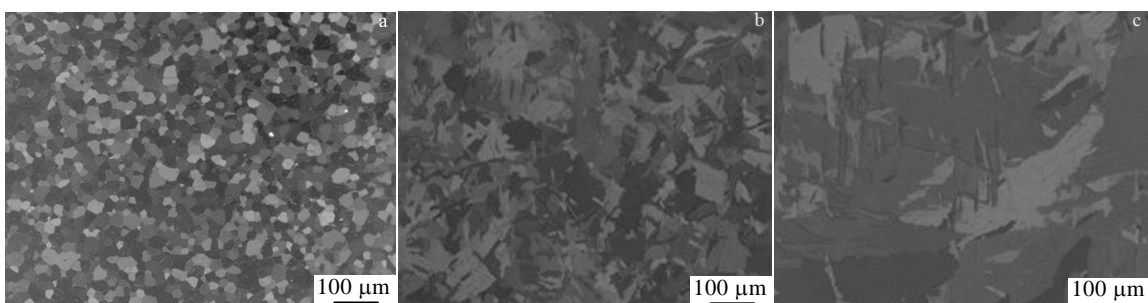


图 3 TIG 焊接接头各区域显微组织形貌
Fig.3 Microstructures of TIG welded joint: (a) base metal zone, (b) heat affected zone, and (c) fusion zone

2.2 硫酸介质中的耐腐蚀性能

图 4 为试样经不同天数硫酸浸泡后的表面低倍组织。通过对比观察图 4a 与图 4b 试样表面宏观腐蚀形貌可以看出，在 250 °C，15% 硫酸介质环境中，经过腐蚀 2、180 d 后，试样表面均失去金属光泽，且随着腐蚀时间延长，试样表面由均匀腐蚀向局部腐蚀转变，焊接接头呈现热影响区优先腐蚀现象。

焊接接头与母材在不同腐蚀时长下 250 °C，15% 硫酸介质环境中的腐蚀速率计算结果见表 3。在腐蚀时长为 2 d 时，接头的腐蚀速率较母材腐蚀速率增大 1.5 倍，表明 TIG 焊后会使得试样的耐蚀性降低，但在该浓度短时间条件下腐蚀均很轻微，耐蚀性良好。当将腐蚀时长设定为 180 d 时，焊接接头的腐蚀速率则有明显的增大，浸泡时长为 180 d 的腐蚀速率与浸泡 2 d 相比平均腐蚀速率增大 1.9 倍，说明随着时间延长，

表 3 不同浸泡时长下 Zr-702 在 250 °C，15% 硫酸溶液中的腐蚀速率

Table 3 Corrosion rate of Zr-702 in 15% sulfuric acid solution at 250 °C for different immersion time

Corrosion time/d	Sample	Corrosion rate/mm a ⁻¹
2	Base material	0.05147
2	Joint	0.07774
180	Base material	0.06864
180	Joint	0.151155

焊接接头的腐蚀发生一定程度的加速现象。结合腐蚀形貌的宏观观察可知，腐蚀速率的显著增加主要与热影响区的局部腐蚀有关。

2.3 腐蚀后焊接接头显微组织特征

图 5 为焊接接头各区域在 250 °C，15% 浓度硫酸介质环境中腐蚀 180 d 后的显微组织。从图 5a 可以看出母材区经过腐蚀以后试样表面有黑色相择优沿晶界析出。图 5b 热影响区腐蚀主要沿着晶内板条 α 相界面或不规则组织界面发生，有大量类似微裂纹出现，与母材区和焊缝区相比，其腐蚀较为严重。图 5c 焊缝区腐蚀主要沿晶内马氏体板条组织间或界面发生，腐蚀程度较热影响区缓慢，但耐蚀性仍低于母材区，这可能与焊缝区中第二相粒子分布和魏氏体组织形态相关^[6-9]。

为进一步探究腐蚀析出物的种类以及相组成，对浸泡 180 d 后的腐蚀试样外表面进行了 XRD 分析，结果见图 6。从图 6 中可看出，试样表面存在脆性氢化物 ZrH，其中焊缝区 (FZ) 与热影响区 (HAZ) 中 ZrH 相对于母材区 (BM) 强度较高。根据实际试验条件可知，ZrH 可能来源于两方面，其一是试样进行 TIG 焊接时，由于过高的焊接温度，使得试样在 800 °C 以上时少量吸氢^[10]；其二试样在硫酸介质中经过长时间浸泡，氢离子会吸附到试样表面，形成氢原子，再通过扩散的形式进入晶体内部，开始形成固溶体，随着氢原子数量增多，当金属锆的吸氢量超过 $\times 10^{-6}$ 时会产生针状 ZrH 沉淀^[11]。为了分析焊接接头试样各区域吸

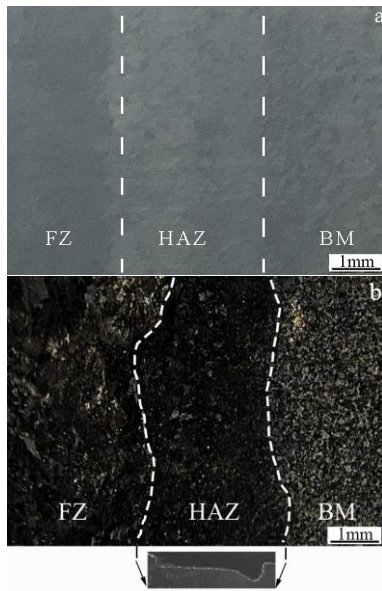


图 4 试样经不同天数硫酸浸泡后表面低倍组织

Fig.4 Surface macrostructures of the sample after soaking in sulfuric acid for 2 d (a) and 180 d (b)

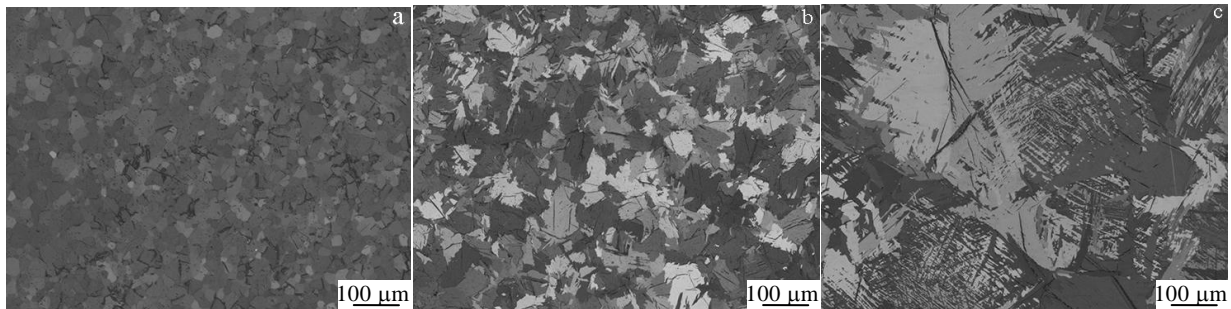


图 5 TIG 焊接接头腐蚀 180 d 后各区域显微组织形貌

Fig.5 Microstructures of TIG welded joint after corrosion in sulfuric acid for 180 d: (a) base metal zone, (b) heat affected zone, and (c) fusion zone

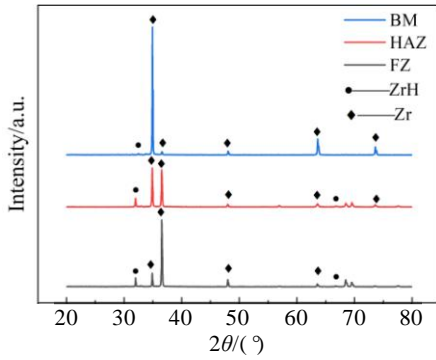


图 6 硫酸介质浸泡 180 d 试样表面 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of sample surface soaked in sulfuric acid medium for 180 d

氢量大小, 通过氮氢氧分析仪测定腐蚀后样品在焊缝区、热影响区、母材区三区的氢含量, H 含量的测定结果分别为焊缝区 0.060%、热影响区 0.098%、母材区 0.051%, 远高于氢在金属锆中的极限固溶度(10^{-6})。结合 X 射线衍射分析结果可知, 热影响区 ZrH 含量最高, 其次是焊缝区, 母材区 ZrH 含量最低。

2.4 腐蚀前后焊接接头显微硬度变化

按照图 2 所示测试线位置进行测试, 以焊缝中心为起始点, 点 a 为焊缝区与热影响区的交界线, 点 b 为热影响区与母材区交界线, 测试结果见图 7。

图 7 中折线变化幅度较为明显, 对于未经腐蚀处理的焊接接头组织, 硬度最高的位置为焊缝的中心位置, 硬度 (HV_{1000g}) 值达到 1818.88 MPa; 硬度由焊缝中心到母材的变化趋势基本呈现为逐渐降低趋势; 对于经过硫酸腐蚀的焊接接头组织试样, 硬度最高的位置同样在焊缝中心处, 硬度 (HV_{1000g}) 值达到 1935.5 MPa; 硬度由焊缝中心到母材的变化趋势同样为逐渐降低趋势, 但整体的硬度值较未腐蚀试样高。在显微硬度仪测量的过程中, 测量的位置可能在材料的亚晶界、晶界与晶粒内部等不同位置处, 且试样横截面处可能有分布不均匀的软点与硬点, 同样也会使相邻两点的波动幅度较大。

焊接接头试样上母材区的晶体结构为 α 等轴晶粒, 焊缝区与热影响区由于冷却速度的不同会产生马氏体组织或魏氏体组织, 这是由于该区域中马氏体与魏氏体组织硬而脆的特点造成的^[12], 尤其焊缝区内局部位置存在交错的篮网状魏氏体组织 (见图 5c), 晶界数量增多, 故, 显微硬度较焊接接头其它区域提高。经过硫酸腐蚀的焊接接头试样横截面显微硬度普遍高于未经腐蚀的试样, 可能是腐蚀后接头表面析出了大量 ZrH 脆性氢化物, 提高了腐蚀试样表面整体硬度。

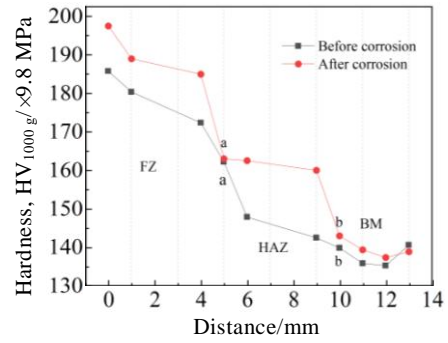


图 7 焊接接头硬度随距离的变化

Fig.7 Variations trend of hardness with distance of welded joint

2.5 腐蚀形貌及腐蚀机制分析

图 8 为焊接接头试样经 180 d 硫酸介质腐蚀后各区 SEM 微观形貌。在腐蚀介质浓度为 15%, 温度为 250 °C, 腐蚀时长为 180 d 的静态等温失重试验中, 腐蚀失重较为明显, 接头的腐蚀形貌具有一定程度的不均匀性, 接头各区上以氢腐蚀为主, 接头的腐蚀布满整个试样表面。图 8a 母材区表面氢化物分布呈现团聚现象, 点状或棒状特征的氢化物首先会沿着晶界析出。图 8b 和图 8c 分别为接头热影响区和焊缝区, 均可看到有点状、棒状或蠕虫状特征的氢化物, 结合图 5b 和图 5c 可以看出氢化物均在晶内析出, 体积较母材区氢化物明显增大。

图 9 为经 250 °C、15%硫酸介质环境中浸泡 180 d 的 Zr-702 焊接接头横截面的腐蚀机制模型。焊缝区、热影响区和母材区由于组织形态不一致, 组织梯度大, 各区域之间存在电位差 (该电位差数据在文献[13]中实测得到母材区、焊接热影响区和焊缝区自腐蚀电位分别为-525、-625 和-587 mV), 有电偶腐蚀倾向, 会加速电位较负材料的腐蚀^[13,14]。热影响区腐蚀电位最低, 其在腐蚀环境中作为焊缝区-热影响区和热影响区-母材区双偶对中的阳极更容易被优先加速腐蚀, 根据偶对电位差异程度的不同呈现“烟斗型”腐蚀形态, 而母材腐蚀电位最高, 其作为阴极则更容易受到保护。另一方面由于试样各区域间表面氧化膜存在缺陷数量不一, 氢可以通过局部氧化膜中的裂纹或者空隙进行扩散, 可能导致试样各区域吸氢程度不同^[15]。焊接试样中热影响区吸氢最为严重, 其次是焊缝区, 母材区吸氢量最低。氢主要以氢化锆的方式存在于焊接接头的内部。在试样进行腐蚀试验测试过程中, 氢离子会从腐蚀介质中电离出来, 当锆基体表面钝化膜电子被氢离子捕获时, 会形成氢原子, 一定数量氢原子会通过钝化膜与金属间的界面而扩散到金属中, 形成大量氢化物, 产生很大的相变应力, 加速氢腐蚀的发生,

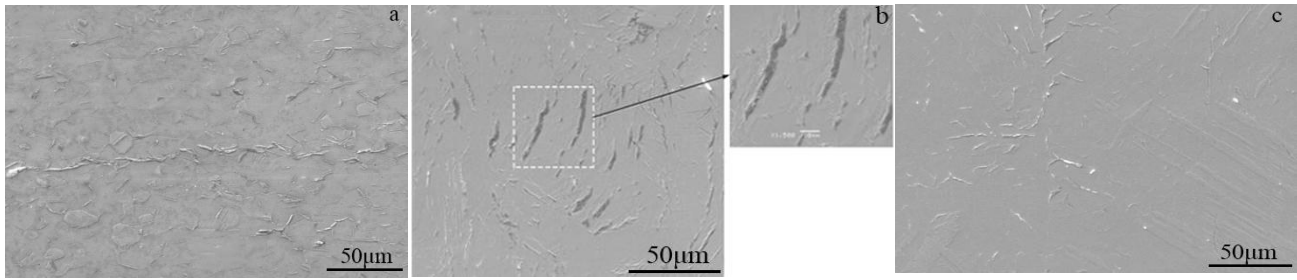


图 8 硫酸介质中浸泡 180 d 的接头各区 SEM 腐蚀形貌

Fig.8 SEM corrosion morphologies of joints after soaking in sulfuric acid medium for 180 d: (a) base metal zone, (b) heat affected zone, and (c) fusion zone

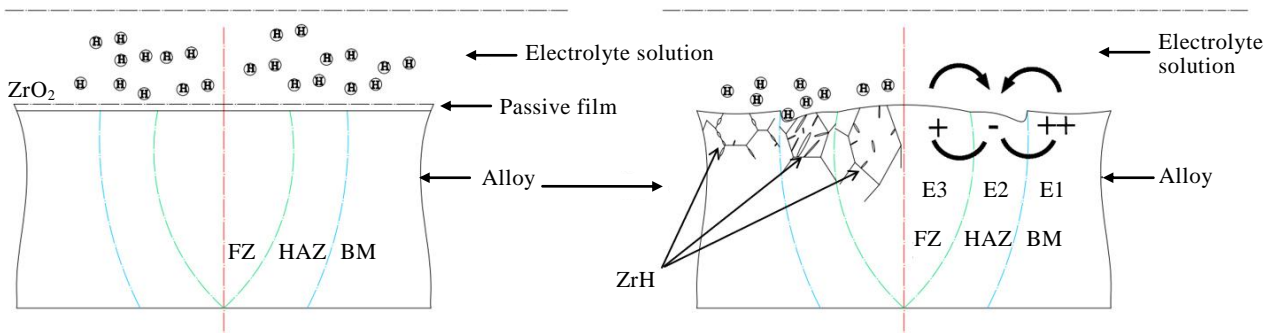


图 9 金属表面腐蚀机制模型

Fig.9 Corrosion mechanism model of metal surface

导致与钎界面不断产生表面微裂纹，随着各区域吸氢含量的增加，最终发生试样整体脆化^[16]。同时存在于金属基体与钝化膜之间的第二相粒子同样也可以作为氢的吸收路径^[17-20]。

3 结 论

1) 在硫酸介质中，焊接接头的腐蚀速率均大于母材，说明采用 TIG 焊接后的接头耐蚀性能降低，浸泡时长对焊接接头的腐蚀速率影响显著，可导致其平均腐蚀速率呈现明显的加速现象，向局部腐蚀转变。

2) 焊接接头在硫酸介质中浸泡 180 d，表面会吸氢且过饱和后形成 ZrH 析出相，焊缝区和热影响区 ZrH 主要分布在晶内，母材区以晶界分布为主，其中热影响区氢腐蚀最严重，其次是焊缝区，母材区最轻微。焊接接头各区域腐蚀程度与组织形态、氢化物分布及相变应力密切相关，焊接接头各区腐蚀后硬度值较腐蚀前整体上升。

3) Zr-702 母材在硫酸介质中的腐蚀方式主要为均匀腐蚀；焊接接头因各区存在明显组织梯度，故存在电位差，其腐蚀方式以电偶腐蚀和氢腐蚀联合作用的局部腐蚀为主。

参考文献 References

[1] Feng Zhihao(冯志浩), Xia Chaoqun(夏超群), Zhang Xinyu(张新宇) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2018, 26(2): 1

[2] Wang Peng(王 鹏), Zhang Weigang(张卫刚), Sun Xudong(孙旭东). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(S1): 385

[3] Hu R M, Ling X. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2009, 86(12): 813

[4] Renčiuková V, Macák J, Sajdl P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 510: 312

[5] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 3

[6] Luan Baifeng(栾佰峰), Xue Jiaojiao(薛姣姣), Chai Linjiang(柴林江) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2636

[7] Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(6): 641

[8] Ling Kun(凌 堃), Wang Zhengdong(王正东). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2013, 34(3): 37

[9] Annand K, Nord M, Maclaren I *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 128: 213

- [10] Li X G, Gong B M, Deng C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 149: 1
- [11] Kearns J J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1967, 22(3): 292
- [12] Hu Xiaodong(胡效东), Jiang Di(姜 迪), Li Yajiang(李亚江). *Journal of Southwest Jiaotong University*(西南交通大学学报)[J], 2014, 49(5): 862
- [13] Li Ning(李 宁), Zhang Min(张 敏), Luo Sheji(雒设计) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2100
- [14] Zhang Wenyu(张文毓). *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2018, 32(12): 51
- [15] Long Y, Song W W, Fu A Q *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 194: 109 926
- [16] Su Yanqing(苏彦庆), Yan Hui(颜 卉), Wang Liang(王 亮) *et al. Chinese Journal of Nature*(自然杂志)[J], 2018, 40(5): 323
- [17] Komeili M, Arabi H, Yusupov R V *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(36): 19 060
- [18] Wang Jinhong(王锦红), Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1084
- [19] Zhang Yin(张 寅), Zhang Cheng(张 诚), Yuan Gaihan(袁改焕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2507
- [20] Chen Liang(陈 亮), Yang Zhongbo(杨忠波), Miao Zhi(苗志) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2012(S2): 4

Study on Corrosion Resistance of Zr-702 Zirconium Plate TIG Welded Joint in Sulfuric Acid Environment

Li Ning^{1,2}, Zhang Min¹, Niu Jing³, Ye Jianlin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Xi'an United Pressure Vessel Co., Ltd, Xi'an 710201, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Tungsten-argon arc welding (TIG) of Zr-702 zirconium plate was carried out with 99.999% high purity Ar as shielding gas and the corrosion resistance of Zr-702 welded joint immersed in 15wt% sulfuric acid at 250 °C for 2 and 180 d was studied by static isothermal mass loss method. The results show that the corrosion rate of the welded joint is higher than that of the base metal in the immersion test for different time. When soaking for 2 d, both the welding joint and the base metal have good corrosion resistance. The corrosion resistance of welded joints deteriorates when the soaking time is extended to 180 d, and the corrosion rate of welded joints is greatly affected by the soaking time. Further analysis results show that the corrosion of base metal in sulfuric acid medium is mainly uniform. For welded joints, a large amount of zirconium hydride is precipitated in the weld zone and heat-affected zone, showing the characteristics of hydrogen corrosion. At the same time, the welded joint exhibits remarkable gradient structure and potential difference, so its corrosion is local corrosion combined with galvanic corrosion and hydrogen corrosion.

Key words: argon arc welding; zirconium; hydrogen brittleness; corrosive properties; sulfuric acid

Corresponding author: Zhang Min, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: zhmmn@xaut.edu.cn