

高能喷丸对 R60702 焊接接头组织性能的影响

李 宁^{1,2}, 张 敏¹, 雒设计³, 叶建林², 李丰博², 郑 敏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. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用表面高能喷丸工艺 (HESP) 对工业纯锆 (R60702) 焊接接头进行处理, 利用金相显微镜 (OM)、X 射线衍射 (XRD) 和背散射电子衍射 (EBSD) 方法表征微观组织、表层晶粒尺寸、微观畸变、梯度结构和晶体取向, 利用表面粗糙度测量仪测量评定表面粗糙度, 利用电化学工作站研究了 R60702 焊接接头耐腐蚀性能。结果表明, 工业纯锆焊接接头经 HESP 处理后, 试样表层形成厚约 110 μm 的梯度结构, 最表层晶粒达到纳米量级; 在表面纳米化过程中, 孪晶和位错滑移是主要的变形方式; HESP 处理后, R60702 焊接接头自腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度降低; HESP 处理使焊接接头 3 个区域的表层组织均一化, 自腐蚀电位基本趋于一致, 有利于抑制电偶腐蚀。

关键词: 高能喷丸; 工业纯锆; 组织性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2100-06

锆材具有耐蚀性良好、热中子吸收截面小等优点, 近些年被广泛应用于核工业、石油化工、压力容器等领域的关键设备中^[1-4]。焊接作为大型锆设备加工中的关键技术备受关注。但锆作为一种化学性质活泼的金属, 在焊接成型中易与空气中的氮、氧等形成化合物, 极大地降低了锆材的整体服役性能^[5]。且由于焊接过程中温度分布不均匀, 导致焊接接头处组织差异性大, 在苛刻工况条件下容易出现电偶腐蚀^[6]。因此, 防止锆材关键设备中焊接接头的失效已成为制约锆材应用的重要问题。

材料的失效多源于其表面, 因而可以通过表面改性的途径提高材料的整体服役性能^[7-9]。喷丸作为一种高效的表面处理方法, 被广泛应用于很多工程领域, 研究表明通过喷丸处理可以提高材料的疲劳性能^[10-12]、抗应力腐蚀性能^[13-15]、盐雾腐蚀性能^[16, 17]等。目前, 对锆材焊接接头腐蚀行为的研究还比较少, 针对上述锆材焊接接头在服役中出现的问题, 本研究拟通过喷丸处理解决以上问题。

1 实 验

本研究对工业纯锆 R60702 进行钨极氩弧焊, 选取陶瓷丸对焊接接头表面进行 30 min 高能喷丸 (HESP) 处理。通过对 HESP 处理前后的焊接接头进

行电化学腐蚀试验, 分析显微组织、表面粗糙度等因素对工业纯锆焊接接头组织性能的影响。

实验材料为退火态工业纯锆 R60702 板材, 其化学成分(质量分数, %)为: 4.5 Hf、0.2 (Fe+Cr)、0.005 H、0.025 N、0.1 O、0.05 C。采用高纯氩气 (99.999%) 作为保护气体的钨极氩弧焊连接工业纯锆 R60702, 焊接电流、电压和速度分别为 130~150 A、12~15 V 和 100~120 mm/min。HESP 用陶瓷丸直径为 0.25 mm, 本试验采用单面喷丸, 喷丸压力为 0.4 MPa, 覆盖率 200%, 喷丸时间 30 min。

采用 OLYMPUS GX51 显微镜进行金相观察; 采用场发射扫描电镜 (GeminiSEM 300) 附带的 EBSD(Aztec) 系统对试样进行微观组织表征; 采用 BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射仪对试样表层 XRD 图谱进行分析; 采用德国马尔 MarSurf PS10 表面粗糙度测量仪对试样表层的粗糙度 R_a 进行测量。

电化学实验试样选取表面喷陶瓷丸和原始表面 2 种状态, 通过金相对焊接接头 3 个区域进行标定再采用线切割取样, 丙酮清洗后干燥, 试样背面焊接铜导线, 密封所有非测试面, 再依次用丙酮、乙醇清洗。电化学测试系统为美国普林斯顿 PARSTAT2273 电化学工作站, 采用三电极体系, 试样为工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。动电位极

收稿日期: 2020-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51974243)

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

化曲线的测试区间为 $-1.1\sim 1.6\text{ V}$,扫描速率为 0.5 mV/s 。试验所用的腐蚀介质为 15% 硫酸溶液,由分析纯化学试剂和蒸馏水配置而成,试验温度为室温。

在控电位的电化学极化过程中,电极的极化电位和极化电流密度的关系符合 Butler-Volmer 方程^[18]:

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E_{\text{corr}} - E)}{b_c} \right] \right\} \quad (1)$$

式中, E 为极化电位, i 为极化时的电流密度, E_{corr} 为自腐蚀电位, i_{corr} 为自腐蚀电流密度, b_a 为阳极 Tafel 常数, b_c 为阴极 Tafel 常数。

在弱极化区超电位范围内 ($\eta = |E - E_{\text{corr}}| < 50\text{ mV}$),根据式(1)对试验数据进行解析,可获得 b_a 、 b_c 和 i_{corr} 。

2 结果与分析

2.1 微观组织表征

图 1 为工业纯铝焊接接头 HESP 处理后各区表层的金相组织照片,从左到右依次为焊缝区(WM)、热影响区(HAZ)、母材区(BM)。母材为退火态,由大量的 α 等轴晶组成,晶粒较细,晶粒大小 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右,晶界清晰。热影响区由片层 α 晶粒组成,这是因为在焊接过程中焊接温度高于 R60702 的相变点,在后续的冷却过程中等轴的 β 晶粒中析出了片层状的 α 晶粒。焊缝区可以观察到粗大的 β 晶粒,有明显的晶界,为典型的魏氏组织。焊接过程由于受热不同,导致焊接接头 3 个区域的组织差异性很大。HESP 处理后材料表面发生大的塑性变形从而细化晶粒,表层晶界变得模糊不清,变形层(DL)厚度约为 $110\text{ }\mu\text{m}$ 。在一定程度上使焊接接头 3 个区域的表面状态趋于一致。

图 2 是经 HESP 处理后试样母材区横截面的反极图分布图。可以看到晶粒大小从表层到基体呈梯度分布。在距表层较远处为粗晶区,晶粒未发生变形,晶粒内部颜色分布均匀,每个晶粒内部颜色代表每个晶

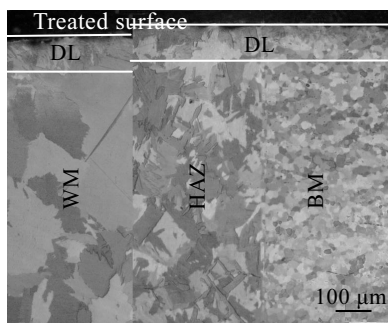


图 1 R60702 焊接接头 HESP 处理后各区金相组织

Fig.1 OM image of R60702 welded joint after HESP treatment

粒的晶体取向,其组织为晶粒大小均匀分布的等轴组织。在变形层出现了大量的条带状的孪晶组织,由于铝是密排六方结构,层错能高,对称性差,孪晶在晶粒细化过程中是非常重要的变形模式;并且在变形层晶粒内部颜色不均匀,表明在变形层发生了位错滑移。材料最表层细小的纳米晶组织不能够被清楚地识别出来,为了更好地研究梯度结构微观组织特征,主要对变形层梯度组织进行表征。

图 3a 为变形层 IPF 分布图,靠近纳米层,组织细小,完整的孪晶界面较少,靠近基体,孪晶片层较厚。条带状孪晶组织与粗晶基体颜色差别较大,是由于形成孪晶过程中晶体转动角度较大,导致条带状孪晶组织与粗晶基体形成较大取向差。图 3b 为变形层晶界分布图,灰色晶界代表小角度晶界(LAGB),黑色晶界代表大角度晶界(HAGB),红色晶界代表 $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$ 孪晶界,蓝色晶界代表 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶界。靠近纳米层,晶粒内部存在大量的小角度晶界;靠近基体,晶粒内部小角度晶界含量较低。小角度晶界由位错滑移产生,表明位错滑移是表面纳米化过程中一种重要的协调变形方式。在变形层存在大量的 $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$ 孪晶和少量的 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶。 $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$ 孪晶在晶粒内部平行或相互交割,将初始的等轴组织细分为更小尺寸的微观组织。图 3c 为变形层局域取向差(KAM)分布图。靠近纳米层,应变较大;靠近基体,应变较小,其应变呈梯度分布。由于在表面纳米化过程中,孪晶和位错滑移是主要的变形方式,孪晶和位错滑移相互交割,变形产生的组织沿厚度分布方向也呈现出梯度变化。

2.2 XRD 表征

为进一步分析 HESP 处理对表层晶粒的影响,对喷丸前后的试样进行 XRD 分析。图 4a 为原始试样焊

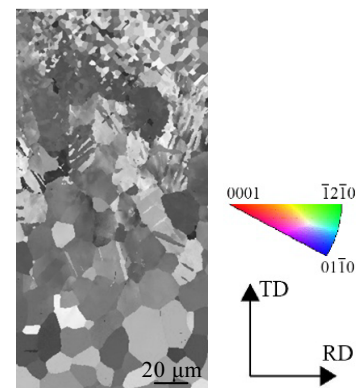


图 2 HESP 处理后试样母材区横截面的 IPF 图

Fig.2 Cross section IPF diagram of the base material area of the sample after HESP treatment

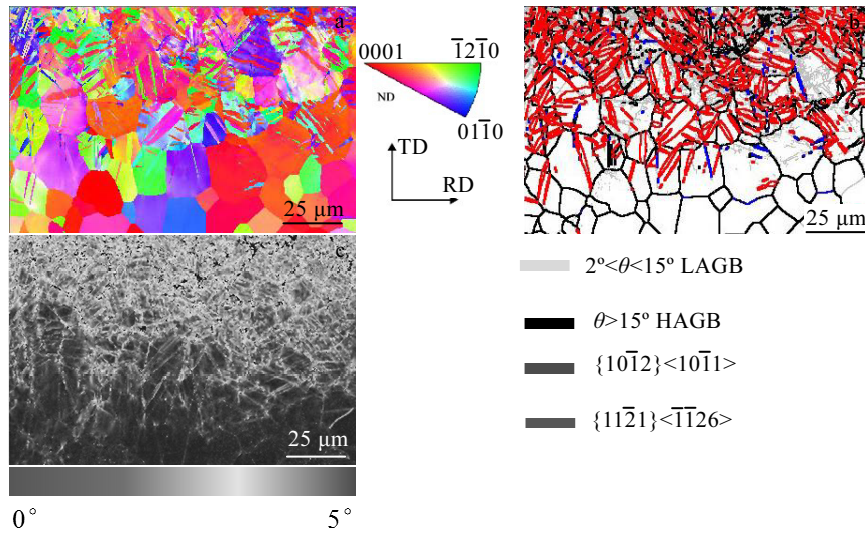


图 3 变形层的 IPF 分布图、晶界分布图及局域取向差分布图

Fig.3 IPF distribution map (a), grain boundary distribution map (b), and local misorientation distribution map (c) of the deformed layer

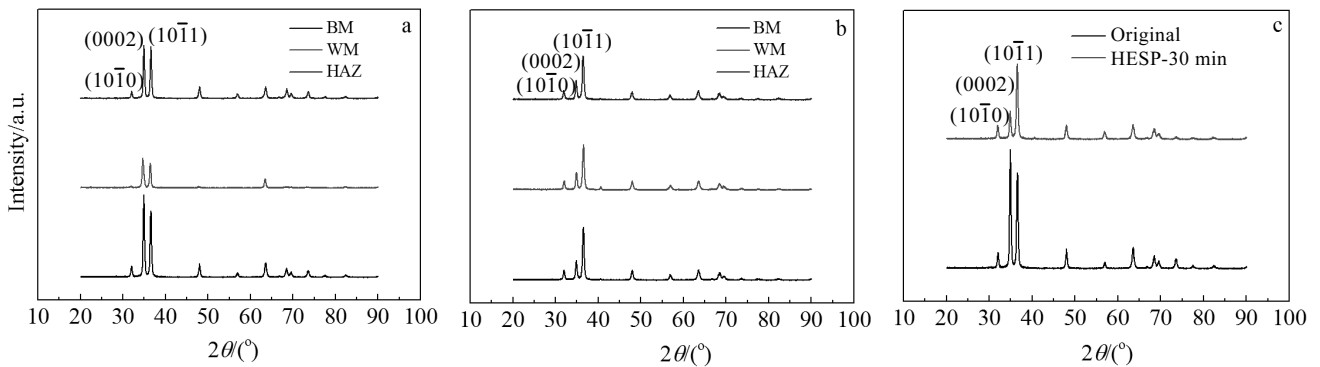


图 4 HESP 处理前后试样 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of sample before and after HESP treatment: (a) original, (b) HESP, and (c) base metal

缝 3 个区域的 XRD 图谱。可以看出其各区域的射线衍射峰强度区别很大，说明 3 个区域的组织状态以及晶粒取向差异很大。图 4b 为焊缝表面 HESP 处理后的 XRD 图谱。可以看出 3 个区域的衍射峰基本一致，表明其 3 个区域表层的组织状态基本一致，这与金相组织的结果一致。

由于 HESP 处理过程中晶粒的取向以及晶粒尺寸发生变化，因此处理后试样的衍射峰强度以及宽度将发生变化。图 4c 为 HESP 处理前后 2 种状态下母材的 XRD 图谱，HESP 处理后各个晶面的衍射峰均出现不同程度的变化，其中(0002)、(10 $\bar{1}$ 0)晶面衍射峰明显减弱。表 1 中列出了(10 $\bar{1}$ 0)晶面喷丸前后的衍射峰半高宽。可以看出 HESP 处理 30 min 后衍射峰发生了宽

化。晶体的 X 射线衍射峰的宽化是由晶粒细化、微观应力和仪器宽化引起的。所有试样都在同一个衍射仪上测试，因此各试样衍射峰的仪器宽化都是相同的，不同的宽化是由晶粒细化和微观应变引起的。一般采用 Williamson-Hall 作图法^[19]，再用最小二乘法做直线拟合，可以计算平均晶粒尺寸和微观应变。用此方法对喷丸后的母材 XRD 图谱进行拟合，得到其晶粒尺寸以及微观应变如表 1 所示，计算结果表明 HESP 处理后表面晶粒达到纳米级，且有一定的微观应变产生。

2.3 粗糙度表征

对 HESP 处理前后 R60702 焊接接头区域的表面粗糙度进行测量。图 5 为表面粗糙度测量曲线，本研究用轮廓算数平均偏差 R_a 来评定轮廓表面的粗糙度。

表 1 XRD 分析结果

Table 1 Analysis results of XRD

Projectile material	Grain size/nm	Microstrain/%	FWHM/(°)
Untreated	-	-	0.367
HESP-30 min	32	0.209±0.0196	0.455

从图 5 可以看出, $R_a(\text{原始})=1.236 \mu\text{m} < R_a(\text{HESP})=1.544 \mu\text{m}$ 。由于 HESP 处理后材料表面会留下具有一定起伏形态的均匀凹坑, 但未明显影响材料表面状态, 且 HESP 处理后, 表面加工硬化, 硬度提高^[20]。

2.4 耐腐蚀性表征

本研究对未处理铝焊接接头试样和 HESP 处理铝焊接接头试样进行电化学腐蚀试验, 探究 2 种表面状态对工业纯铝焊接接头耐腐蚀性能的影响。

如图 6 所示, 经过 HESP 处理后铝焊接接头 3 个区域的自腐蚀电位均向正向移动, 其中 HESP 处理的焊接接头试样各区自腐蚀电位均有所提高, 表明其腐蚀倾向性降低。通过外推法得到自腐蚀电流密度和腐蚀电位, 如表 2 所示, 可知焊接接头 3 个区域均为 $i_{\text{Untreated}} > i_{\text{HESP}}$, $E_{\text{Untreated}} < E_{\text{HESP}}$ 。这是因为材料经纳米化后, 晶界体积分数增加, 而晶界中存在更多的活性原

子, 这在反应初期更易形成氧化膜。同时, 纳米化后铝合金氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变的速率减小, 氧化膜的稳定性和致密度随 $t\text{-ZrO}_2$ 体积分数的增大而提高^[21]。HESP 后在表面粗糙度未发生明显提高的条件下, 表面纳米化层是提高耐腐蚀性的关键因素。

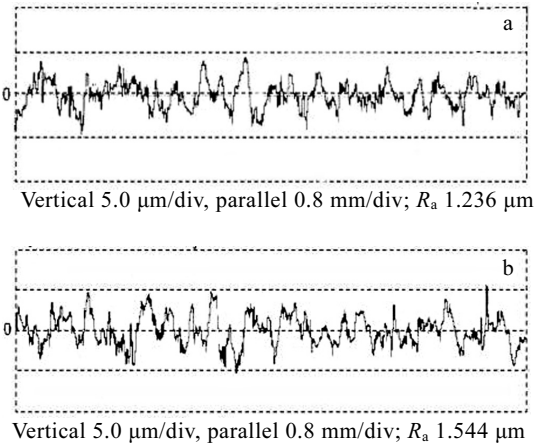


图 5 HESP 处理前后 R60702 焊接接头的表面粗糙度

Fig.5 Surface roughness of R60702 welded joint: (a) original and (b) HESP

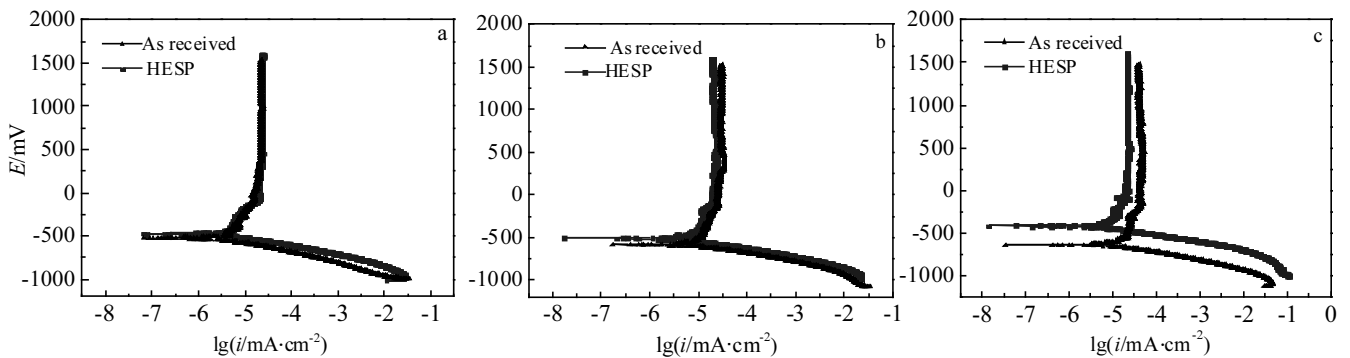


图 6 HESP 处理前后铝焊接接头的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of R60702 welded joint before and after HESP treatment: (a) weld metal area, (b) base metal, and (c) heat affected area

图 7 为未处理和经 HESP 处理后焊接接头 3 个区域极化曲线。可见, 未处理焊接接头母材区的自腐蚀电位正于焊缝和热影响区, 其母材和热影响区的电位差最大, 腐蚀电位差为 100 mV; HESP 处理后焊接接头的 3 个区域的自腐蚀电位趋于一致, 母材和热影响区的电位差为 60 mV, HESP 处理可有效抑制电偶腐蚀。其原因是 HESP 方法可使焊接接头的 3 个区域表层组织的均一化, 提高了焊接接头的耐蚀性, 如图 1 所示。

表 2 自腐蚀电流密度和腐蚀电位

Table 2 Self corrosion current density and corrosion potential

Area	$i/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		E/mV	
	Untreated	HESP	Untreated	HESP
BM	1.963	1.766	-525	-475
WM	3.726	2.542	-587	-506
HAZ	5.532	3.225	-625	-415

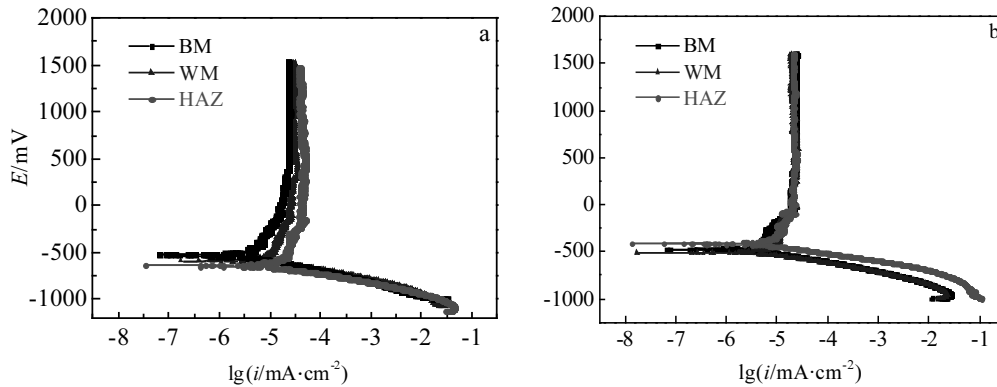


图 7 未处理和经 HESP 处理后焊接接头 3 个区域极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of welded joint: (a) as-received and (b) HESPed

3 结 论

1) 通过 HESP 处理在工业纯铝焊接接头表面形成了具有梯度结构的强化层, 强化层厚度达到 110 μm , 表层晶粒达到纳米级。

2) 通过 HESP 处理使焊接接头 3 个区域的组织均一化, 孪晶和位错滑移是纳米化过程中的主要变形方式。

3) HESP 处理后焊接接头 3 个区域的自腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度减小, 自腐蚀电位基本趋于一致, 有利于抑制电偶腐蚀。

参考文献 References

- [1] Ronald B A, Christopher E C, Malcolm G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 521: 167
- [2] Lee C M, Mok Y K, Sohn D S. *Transactions of the American Nuclear Society*[J], 2018, 118: 1428
- [3] Veronika R, Jan M, Petr S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 510: 312
- [4] Xiang Maoqiao(向茂乔), Zhang Yingchun(张迎春), Jiang Fan(江 凡) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 40(6): 620
- [5] Li Weiwei(李为卫), Liu Yaxu(刘亚旭), Ai Jianling(艾建玲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1275
- [6] Wint N, Leung J, Sullivan J H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 366
- [7] Singh S, Pandey K K, Bose S K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 396: 125 964
- [8] Zhou L, Long C, He W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 156
- [9] Nouri M, Li D Y. *Tribology International*[J], 2017, 111: 211
- [10] Li J, Zhou J, Feng A *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2019, 118: 183
- [11] Yang S, Zeng W, Yang J. *International Journal of Fatigue*[J], 2020, 137: 105 621
- [12] Zhao X, Zhou H, Liu Y. *Results in Physics*[J], 2018, 11: 452
- [13] Zhang Conghui(张聪慧), Rong Hua(荣 花), Song Guodong(宋国栋) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(10): 1282
- [14] Lisenko N, Evans C D, Yao Y L. *Manufacturing Letters*[J], 2020, 23: 5
- [15] Zhiming L, Laimin S, Shenjin Z *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 637(18): 170
- [16] Nasilowska B, Bogdanowicz Z, Wojucki M. *Journal of Constructional Steel Research*[J], 2015, 115: 276
- [17] Andrea C, Silvia B, Peral M L *et al.* *Materials*[J], 2018, 11(6): 1038
- [18] Song Hui(宋 辉), Li Fen(李 芬), Xu Xianzhi(徐献芝). *Applied Mathematics and Mechanics*(应用数学和力学)[J], 2013, 34(4): 373
- [19] Zak A K, Majid W H A, Abrishami M E *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2011, 13(1): 251
- [20] Zhang Conghui(张聪慧), Yu Fei(于 飞), Wang Yaomian(王耀勉) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 37(1): 1
- [21] Zhang Xiyun(张喜燕), Li Cong(李 聪), Liu Nianfu(刘年富) *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2007, 28(6): 71

Effect of High Energy Shot Peening on Microstructure and Properties of R60702 Welded Joints

Li Ning^{1,2}, Zhang Min¹, Luo Sheji³, Ye Jianlin², Li Fengbo², Zheng Min²

(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 Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The welded joint of industrial pure zirconium (R60702) was treated by surface high energy shot peening (HESP). The microstructure, surface grain size, micro distortion, gradient structure and crystal orientation were characterized by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD) and electron back scattered diffraction (EBSD). A surface roughness measuring instrument was used to measure and evaluate the surface roughness, and an electrochemical workstation was used to study the corrosion resistance of R60702 welded joints. The results show that after HESP treatment, a gradient structure is formed on the surface layer of the industrial pure zirconium welded joints with a thickness of about 110 μm , and the grains of top layer reach the nanometer level. In the process of surface nanocrystallization, twins and dislocation slip are the main deforming mechanism. After HESP treatment, the self-corrosion potential of R60702 welded joints is positively shifted, and the corrosion current density is reduced. HESP treatment makes the surface structure of the three areas of the welded joints uniform, and the self-corrosion potential tends to be uniform, which effectively inhibits galvanic corrosion.

Key words: high energy shot peening; commercial pure zirconium; structure and property; corrosion resistance

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