亚共析铀铌合金激光焊接微观结构及电化学行为

李玉斌,王向东,王 巍,蒲 朕,张彤艳,王勤国

(中国工程物理研究院,四川 绵阳 621907)

摘 要:采用光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪和电化学综合测试仪对亚共析珠光体铀铌合金激光焊接接头的微 观结构和电化学行为开展了研究,结果显示:亚共析珠光体铀铌合金焊缝晶粒尺寸约 50 μm,焊缝相结构为单相正交结 构 α[`]马氏体;在 50 μg/g Cl[·]的 NaCl 溶液中,焊缝金属腐蚀电位比基材低约 400 mV,构成了电偶腐蚀对,在电偶腐蚀 和自腐蚀共同作用下,焊接接头的腐蚀电流比焊缝金属和基材分别高约 3 至 10 倍,接头整体抗腐蚀性能低于基材,腐 蚀形式表现为均匀腐蚀。

关键词:亚共析铀铌合金;激光焊接;微观结构;电化学腐蚀;电偶腐蚀 中图法分类号:TG146.4⁺16 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2015)02-0391-06

铀因其军事和能源用途以及独特的物理化学性质 而备受关注,但铀的室温相为抗腐蚀性能较差、强度 较低、具有各向异性的 α-U^[1],因此人们希望借助合 金化的方法来改善铀的性能。众多研究显示 U-Nb 合 金是唯一室温时不形成金属间化合物,高温能形成无 限固溶的二元合金体系^[2],并且亚共析铀铌合金通过 热处理调节可以获得较佳强度-塑性配合的 α-U+γ-U 珠光体组织^[3-5],由此,亚共析铀铌合金在核部件制备 中具有广阔的应用前景。作为一种工程材料,亚共析 铀铌合金经历焊接加工不可回避,然而焊接热循环(如 激光焊接)与珠光体铀铌合金制备热处理工艺差异很 大,这有可能导致焊接接头出现焊缝和基体由不同组 织构成的现象,包括抗腐蚀性能在内的众多焊接接头 性能趋于复杂化。

近 10 年来,不少学者围绕焊接接头的腐蚀问题开 展了大量的研究,研究对象主要集中在易发生腐蚀的 合金钢、铝合金、镁合金焊接接头,他们的研究结果 反映出上述几类材料的焊接接头各区域间不仅在腐蚀 速率上存在差异,而且腐蚀机理也发生了变化,接头 的耐腐蚀性除了受到自身的耐腐蚀性影响外,还加入 了接头各区域间的电偶腐蚀^[6-10]。值得关注的是,虽 然腐蚀方式增加了,但上述文献对接头整体的抗蚀性 能评价却没有取得一致的结论,这应该与相关作者研 究的材料不同有关,另一方面讲,在讨论焊接接头的 抗蚀性能变化规律时,必须以被焊材料为前提。

本实验主要研究亚共析珠光体铀铌合金在激光焊 接条件下的微观结构变化及其微观结构改变引起的焊 接接头电化学腐蚀行为与基材的差异。该研究对评价 亚共析铀铌合金焊接接头的可靠性以及指导焊接接头 防护技术的选择都有重要的意义。

1 实 验

实验材料为一种亚共析珠光体结构铀铌合金。焊 接接头形式为板状对接。为比较焊接接头组织差异对 接头抗腐蚀性能的影响,设计了3种电化学分析试样, 分别为焊缝金属试样、焊接接头试样和基材试样(见图 1),其中焊缝金属试样仅暴露焊缝金属,接头其余部 分用环氧树脂覆盖,目的是获得焊缝金属在腐蚀液中 的电化学行为。

焊接工艺试验采用三因素、三水平正交实验方法, 激光器输出功率分别为 1200, 1500, 1800 W, 焊前预 热温度分别为室温、100 ℃, 150 ℃, 焊接线速度分别 为 600, 800, 1000 mm/min。

采用金相显微镜(OM, 型号: GX71、OLS-4000)



图 1 电化学分析试样示意图



收稿日期: 2014-01-18

作者简介:李玉斌,男,1972年生,博士,高级工程师,中国工程物理研究院919信箱71分箱,四川 绵阳 621907, E-mail: zaoxiao496@sohu.com

和扫描电镜(SEM,型号: KYKY-1010B)表征焊接接头 各区域微观组织形态和腐蚀形貌; X 射线衍射仪 (XRD,型号: X 'Pert pro')标定焊缝、基材和试样 腐蚀产物的相结构。

电化学腐蚀实验采用 PARSTAT2263 DC+AC 电化 学测试仪对抛光态试样进行电化学测试。实验中,试 样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,高纯 石墨棒为辅助电极,测试面积为1 mm²,腐蚀介质为 含 50 μg/g Cl离子的 NaCl 溶液,测试温度为室温。采 用系统自带软件计算腐蚀电流和腐蚀电位,SEM 观察 腐蚀形貌。

2 结果及分析

2.1 亚共析珠光体铀铌合金激光焊接接头微观结构

本研究所开展的所有正交试验下的亚共析珠光体 铀铌合金激光焊接焊缝皆呈"扁平"状(如图 2),是典 型的激光热导焊接头形貌。

金相观察结果显示,大幅度增加激光焊接线能量 和焊前预热温度并未能促使亚共析铀铌合金激光焊接 模式由"热导焊"向"深熔焊"转变,该现象与 Gleen L^[11]的研究结论:铀合金焊接难以形成大的焊缝"深 宽比"结论相一致,究其原因,可能与铀的高质量密 度和铀铌合金激光焊接过程中的"等离子"现象严重 有关。接头宏观形貌的另一特征是焊缝内有多条平行 于熔合线的"带状"条纹,这为焊缝组织在凝固结晶 过程中,释放结晶潜热导致结晶多次停滞而产生的"层 状偏析"。

图 3 是亚共析铀铌合金基材和焊缝金属的高倍 OM 像和二者的 X 射线衍射图谱。金相照片显示焊缝 的微观形貌显著不同于基材,一是焊缝晶粒尺寸约为 50 μm,比基材的 100 μm 小;二是这 2 种晶粒内存在 不同的亚结构,基材晶粒内的片层亚结构(如图 3a)与 "片状珠光体"组织形貌相吻合,而图 3b 显示焊缝晶粒 的亚结构为晶粒内有较多"小坑",援用 Eckelmeyer^[12] 的观点,这种"小坑"可能是焊缝组织在固态相变过 程中由于冷却速度变化而形成的位错蚀坑。X 射线衍 射分析(见图 3c)则证实焊接接头基材为α-U+γ-U相结 构,而焊缝金属为单相α'-U,这表明焊接熔池在凝固 后发生的固-固相变与基材不一致,接头各区域存在相 结构差异。

2.2 亚共析珠光体铀铌合金激光焊接接头电化学 行为

2.2.1 自腐蚀电位与极化电阻

亚共析珠光体基材试样、焊缝金属试样、焊接接 头试样在 50 μg/g Cl 的 NaCl 溶液中 1,24,48 h 的线 性极化曲线拟合结果如表 1。从自腐蚀电位看,基材 试样的腐蚀电位比焊缝金属试样的腐蚀电位始终低约 400 mV,这一方面说明基材比焊缝活泼,更容易遭受 腐蚀,同时也表明基材、焊缝能够形成腐蚀电偶对而 发生电偶腐蚀,在它们组成的电偶对中,基材应该是 阳极,焊缝是阴极,且不会发生电极逆转。从极化电 阻拟合结果看,基材试样的极化电阻最小,电极反应 最容易进行,因而它最容易腐蚀;焊缝金属试样的极 化电阻最大,最不易腐蚀;由此,基于腐蚀热力学角 度,焊缝的抗蚀性比基材好。



图 2 激光焊接接头宏观形貌 Fig.2 Macrostructure of laser welded joint





图 3 激光焊接接头微观结构及焊缝金属 X 射线衍射图谱

Fig.3 Microstructure of laser welded joint: (a) substrate, (b) weld metal, and (c) XRD patterns of substrate and weld metal

表 1 线性极化拟合结果									
Table 1 Fitted results of linear polarization									
Time/h	U-Nb alloy $(\alpha$ -U+ γ -U)			Weld metal (α' -U)			Welded joint $(\alpha$ -U + γ -U/ α '-U/ α -U + γ -U)		
	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$R_{\rm P}/\Omega.{ m cm}^2$	$I_{\rm corr}/\mu A$	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$R_{\rm P}/\Omega.{\rm cm}^2$	$I_{\rm corr}/\mu A$	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$R_{\rm P}/\Omega.{ m cm}^2$	$I_{\rm corr}/\mu A$
1	-542	13907	4.36	-187	46395	1.09	-525	37660	9.8
24	-674	5954	5.28	-323	9450	3.71	-647	1809	17.8
48	-812	4936	6.07	-351	13224	2	-700	1358	20.6

焊接接头试样的电化学线性拟合结果说明无论从 腐蚀热力学角度还是腐蚀动力学角度,焊接接头在 NaCl溶液中的耐蚀性能都是最差的,焊接接头的极化 电阻和腐蚀电流比焊缝金属和基材分别高3至10倍。 鉴于3类试样的微观结构特征和电化学特性,本研究 认为构成焊接接头试样的基材和焊缝存在较大腐蚀电 位差,促使焊接接头发生了电偶腐蚀;而腐蚀电流数 值数倍于基材和焊缝则说明电偶腐蚀主导了整个接头 电化学腐蚀过程,最终导致焊接接头的耐蚀能力比焊 缝和基材差。

2.2.2 动电位极化曲线

图 4 是亚共析珠光体铀铌合金基材试样、焊缝金 属试样、激光焊接接头试样在 50 μg/g Cl⁻的 NaCl 溶液 中浸泡 1, 24, 48 h 的动电位极化曲线。

3种试样在溶液中浸泡1h后的动极化曲线显示: 焊缝金属试样在腐蚀电位附近的极化电流都随极化过 电位的增大而快速增加,试样电极过程受电子转移的 电化学活化控制。焊缝试样的极化过程进入弱阳极化 区后,电流随极化电位的升高继续增大,但电极过程 的阻力越来越大,电子在试样与离子导体之间的转移 越来越困难,焊缝出现了伪钝化现象^[13,14];基材试样 在弱阳极极化区,因试样表面被氧化膜覆盖,出现了 "钝化"现象,当极化电位进一步升高,极化电流再 次快速增加,出现了"点蚀",由于点蚀破坏了氧化膜 的完整性,使得金属基体重新与离子导体接触,致使 极化电流快速上升;焊接接头试样在弱极化区也出现 了钝化行为,随极化电位继续升高,极化曲线出现拐 点,拐点以上极化电流急剧增加。

3 种试样腐蚀 24 h 的动电位极化曲线分别与它们 腐蚀 1 h 的相比,有 2 个相同变化趋势:腐蚀平衡电 位向负方向移动;腐蚀电流增加。不同的是焊缝金属 试样极化电位与腐蚀电流关系未发生明显改变,而基 材变化较明显,在阳极极化部分,基材未出现"点蚀", 腐蚀仅表现出受电化学活性控制的特征,说明此时基 材表面形成了保护性的钝化膜。

腐蚀 48 h 后,焊缝金属、焊接接头的动电位极化 曲线与 24 h 时的相比变化不大,基材的动电位极化曲 线与 24 h 的相比存在明显差异,主要是再次出现"点 蚀"特征,说明随着腐蚀时间的延长,基材表面状态 进一步变化,钝化膜受到阳极极化而破裂,Cl 又表现 出加速基材腐蚀的特性。

2.2.3 腐蚀表面形貌及腐蚀产物分析

亚共析珠光体基材试样、焊缝试样和焊接接头试 样在 50 μg/g Cl 的 NaCl 溶液浸泡 48 h 后的腐蚀表面 形貌 SEM 照片及腐蚀产物 EDS、XRD 分析结果如图 5 所示。

图 5a 看出基材发生了较为严重的电化学腐蚀,由 于基材双相间腐蚀速率差异,腐蚀外观与基材的微观 形貌相似,产生了较明显的氧化物"浮凹"现象,并 在局部有疱状突起,EDS 图谱显示疱状物为铀的氯化



图 4 基材、焊缝金属、焊接接头试样腐蚀后的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of substrate, weld metal and welded joint immersed in 3.5% NaCl solution: (a) 1 h, (b) 24 h, and (c) 48 h



图 5 基材、焊缝金属、焊接接头试样 48 h 腐蚀形貌及产物

Fig.5 Surface morphology and resultants of substrate, weld metal and welded joint immersed in 3.5% NaCl solution after 48 h: (a) substrate, (b) weld meal, (c) welded joint, (d) fusion zone of welded joint, (e) substrate of welded joint, and (f) XRD patterns

物。焊缝(图 5b)则表现出较为均匀腐蚀的特征,铀的 氧化物腐蚀产物类似"牛皮癣状"附着在焊缝表面, 局部有皲裂。

焊接接头热影响区和基材的腐蚀程度比焊缝严重 (图 5c)。将焊接接头的焊缝区(图 5d)和基材腐蚀表面 形貌(图 5e)与焊缝金属(图 5a)和基材(图 5b)腐蚀形貌 对比可发现,焊接接头焊缝的腐蚀程度比焊缝金属轻, 而焊接接头其余区域的腐蚀比基材的腐蚀程度严重得 多,且以均匀腐蚀为主,这一现象和焊缝与焊接接头 其余部分构成了电偶腐蚀的理论"部分吻合"。但是, 根据电偶腐蚀原理,焊缝作为宏观原电池的阴极应无 腐蚀现象,然而从腐蚀形貌观察,发现焊接接头焊缝 也受到电化学的侵蚀作用,这说明焊接接头的腐蚀是 电偶腐蚀和自腐蚀共同作用的结果。采用 XRD 对腐 蚀表面产物表征,衍射图谱证实(见图 5f) 3 种试样的 腐蚀产物相同,都为 UO₂。至于在基材试样腐蚀表面 观察到的氯化物,或许是因为其含量较少而未能在衍 射谱中出现。

2.2.4 腐蚀机理探讨

铀铌合金腐蚀产物 XRD 分析表明铀铌合金的腐 蚀主要是铀的腐蚀^[15-18],因此本研究以铀的腐蚀为基 础来讨论亚共析珠光体铀铌合金激光焊缝、基材和焊 接接头的腐蚀机理。

基于腐蚀产物表征结果并结合铀的电位 *E*-pH 图 (见图 6),焊缝金属的阳极反应过程可描述如下^[19]:

 $\mathbf{U} \rightarrow \mathbf{U}^{4+} + 4e \tag{1}$

$$U^{4+}+2H_2O \rightarrow UO_2+4H^+$$
 (2)

焊缝金属的阴极化过程不存在氧浓差极化现象, 但在含 CI离子水溶液中,阴极反应以吸氧反应为主, 仅当溶液中氧消耗殆尽,才倾向于氢去极化。因此焊 缝金属的阳极反应为:

焊缝金属表面发生如上电化学反应后, α'-U 表面 形成一层 UO₂氧化膜,由于 UO₂密度低于铀铌合金,





Fig.6 Potential E-pH relationship of uranium

氧化膜-基体界面处形成拉应力,氧化膜表面形成压应 力。氧化膜生长到一定厚度后,应力导致氧化膜产生 破裂,进而与基体发生脱离,未参加腐蚀反应的新鲜 表面与溶液接触,开始新一轮的电化学反应,上述反 应机理体现在腐蚀形貌上就如图7所示:"焊缝金属均 匀腐蚀,腐蚀产物层状剥离"。

基材为 *a*-U+*y*-U 双相珠光体结构,杨江荣^[19,20]等 采用双层结构模型已较好地解释了该微观组织在湿热 条件下的电化学腐蚀行为。虽然本研究的腐蚀条件比 湿热苛刻,腐蚀介质对基材组织的侵蚀比其在湿热环 境中更严重,但基材在 50 µg/g Cl⁻的 NaCl 溶液中的腐 蚀原理也可引用双层结构模型来解释:首先,基材珠 光体组织的 *a*-U 和 *y*-U 均作为阳极被氧化,但 *a*-U 比 *y*-U 更容易受到电化学腐蚀^[21],因此,相比较有更多 的 *a*-U 进入溶液,使 *a*-U 和相邻的两片 *y* 相间产生高 低差,从而构成"蚀孔",蚀孔结构又逐渐演变为"闭 塞电池",活化-钝化闭塞电池的"自催化"作用加快 了蚀孔内腐蚀速率,为保持蚀孔内的电中性,Cl⁻离子 "上坡扩散"进入蚀孔,致使蚀孔内 Cl⁻离子浓度是溶 液平均浓度的 3~10 倍,最终,蚀孔内 Cl⁻与 U⁴⁺化合 生成铀的氯化物^[22]以疱状堆于蚀孔口部(如图 5a)。

U⁴⁺+2H₂O+2CI→U(OH)₂Cl₂+2H (5) 这里需要指出的是"蚀孔内"的氯化过程并不排斥"蚀 孔外"按式(1),式(2)发生铀氧化过程。基材的阴极去 极化过程与焊缝金属相同,只是从极化曲线看,基材 阴极去极化前期出现了氧浓差效应,反映阴极发生了 吸氧去极化反应。

根据腐蚀形貌观察、腐蚀产物的标定和相关的电 化学性能测试结果,亚共析珠光体铀铌合金激光焊接 接头的腐蚀机理分为两部分:一是焊接接头各区域的 自腐蚀;一是接头各区域间的电偶腐蚀。焊接接头的 自腐蚀行为取决于各区域的微观结构,因此,接头焊 缝区和基材区的腐蚀机理分别与焊缝金属和基材的腐 蚀机理一致。电偶腐蚀中焊缝金属为阴极,焊接接头其 余区域为阳极,其腐蚀电流大小主要与阳极的距离相



图 7 焊缝试样腐蚀表面

Fig.7 Corrosion morphologies of metal

关,腐蚀形式为均匀腐蚀。从腐蚀产物看,电偶腐蚀阳极反应和焊缝金属在 NaCl 溶液中的阳极反应相同。

3 结 论

 亚共析珠光体铀铌合金激光焊接焊缝"深宽 比"较小,难以形成深熔焊,焊缝中心为等轴晶,晶 粒尺寸约 50 μm,焊缝相结构为单相正交结构 α'-U 马 氏体。

 在 50 μL/L 的 NaCl 水溶液中, 亚共析珠光体铀 铌合金激光焊接接头焊缝区金属自腐蚀电压始终比基 材自腐蚀电位高约 400 mV, 二者构成了电偶腐蚀对。

3) 接头焊缝金属腐蚀表面形貌特征为均匀腐蚀, 腐蚀产物层状剥离;基材腐蚀外观与α-U+γ-U 双相的 珠光体结构组织形貌相吻合。

4) 亚共析珠光体铀铌合金激光焊接接头电化学行为是接头各区域电偶腐蚀和自腐蚀共同作用,并且电偶腐蚀居主导作用,接头整体的抗腐蚀性能低于基材。
致谢:本研究内容受中国工程物理研究院发展基金支持,姜云波、李盛和、何建军协助完成激光焊接工艺实验,在此一并表示感谢。

参考文献 References

- Wilkinson W D. Uranium Metal. Uranium Corrosion and Alloys[M]. New York: Interscience Publisher, 1962
- [2] Koike J, Kassner M E, Tate R E et al. Journal of Phase Equilibria[J], 1998, 19(3): 253
- [3] Burke J J, Colling D A, Gorum A E et al. Physical Metallurgy of Uranium Alloys[M]. New York: Brook Hill Publishing Company, 1976
- [4] Jackson R J. Mechanical Properties of Continuously Cooled Uranium-2.4 Weight Percent Niobium Alloy, RFP-3040[R].
 USA: Rockwell International Corp, 1981
- [5] Zehr S W. Mechanical Properties of U-2.3 wt% Nb Heat Treated to Produce Various Two-phase Structures, SCL-TM-720266[R]. 1972

- [6] Chan C W, Man H C, Yue T M. Corrosion Science[J], 2012, 57: 260
- [7] Zheng D Q, Hyung L J. Corrosion Science[J], 2009, 51: 1399
- [8] Fonda R W, Pao P S, Jones H N et al. Materials Science and Engineering [J], 2009, 519: 1
- [9] Tan Wei(谭伟), Xu Binshi(徐滨士), Han Wen(韩文). Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2004, 40: 197
- [10] Kwok C T, Fong S L, Cheng F T. Journal of Materials Processing Technology [J], 2006, 176: 168
- [11] Gleen L. Welding of Uranium and Uranium Alloy, New Mexico, USA: UCRL-87469[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1982
- [12] Eckelmeyer K H. Metallurgical Transactions A [J], 1984, 15A: 1319
- [13] Tait W S. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists[M]. Racine: PairODocs Publications, 1994: 72
- [14] Wang Qingfu(王庆富), Liu Qinghe(刘清和), Chen Lin(陈林) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2012, 41(2): 494
- [15] Kell D N, Lillard J A, Manner W L et al. Surface Characteri-

zation of Oxidative Corrosion of U-Nb Alloy, LA-UR-00-4808 [R]. New Mexico USA: Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 2000

- [16] Manner W L, Lloyd J A, Hanraman R J et al. Applied Surface Science[J], 1999, 150: 73
- [17] Zhang Xinjian(张新建), Wang Xiaolin(汪小琳), Luo Chao (罗超) et al. Atomic Energy Science and Technology(原子 能科学技术)[J], 2009, 43: 577
- [18] Fu Xiaoguo(伏晓国), Xang Xiaolin(汪小琳), Bai Chaomao (栢朝茂) et al. Ordnance Material Science and Engineering (兵器材料科学与工程) [J], 2001, 24: 13
- [19] Yang Jiangrong. The Study on Oxidation Behavior and Effect of Oxidation of the Mechanical Properties for U-2.5%Nb Alloy[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2007
- [20] Cathcar J V, Liu C T. Oxid Metals [J], 1973, 6: 123
- [21] Mcgllivray G W, Geeson D A, Greenwood R C. Nucl Mater[J], 1994, 208: 81
- [22] Lü Xuechao(吕学超), Wang Xiaolin(汪小琳), Xian Xiaobin (鲜晓斌) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有 金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 586

Microstructure and Corrosion Behavior of the Laser Welded Joint for Hypoeutectoid U-Nb Alloy

Li Yubin, Wang Xiangdong, Wang Wei, Pu Zheng, Zhang Tongyan, Wang Qinguo (China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: The microstructures and corrosion behavior of the hypoeutectoid U-Nb alloy laser welded joint were investigated by OM, SEM, XRD and electrochemical analysis. The results indicate that the grain size of the weld zone of the hypoeutectoid pearlite U-Nb alloy is about 50 μ m and the weld zone is only composed of α' martensite with orthogonal crystal structure. After immersion in 3.5%NaCl solution, the corrosion potential of weld metal is ~400 mV lower than the substrate's, and the corrosion couple forms between weld metal and the rest of the welded. The results of surface morphology and linear polarization show that the corrosion process of the welded joint includes galvanic corrosion and self-corrosion while galvanic corrosion behavior is the dominated. The corrosion current of welded joint is about 3 times higher than that of the substrate and 10 times higher than that of the weld metal. The overall anti-corrosion property of welded joint is depressed. The corrosion is uniform.

Key words: hypoeutectoid U-Nb alloy; laser welding; microstructure; electrochemical corrosion; galvanic corrosion

Corresponding author: Li Yubin, Ph. D., Senior Engineer, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626940, E-mail: zaoxiao496@sohu.com