

焊缝为镍基合金的管线钢焊接接头应力腐蚀性能

李杰祥¹, 李云涛¹, 韩永典², 赵迎新¹

(1. 天津理工大学 材料科学与工程学院,天津 300384; 2. 天津大学 材料科学与工程学院,天津 300072)

摘 要: 用镍基合金 Arc625 焊材,采用钨极惰性气体保护焊(tungsten inert gas welding, TIG)方法焊接 X65 管线钢. 针对该类焊接接头,通过显微组织观察、电化学测试、氢渗透试验、四点弯曲以及能谱分析研究其 H₂S 应力腐蚀开裂(sulfide stress corrosion cracking, SSCC)行为. 结果表明,该类焊接接头熔合线处有硬脆碳化物聚集,焊缝与热影响区间电化学腐蚀性能差异较大,焊缝的自腐蚀电流密度比热影响区小一个数量级,该类焊接接头整体抗氢渗透能力较强,SSCC 试验后试样在熔合线处出现了裂纹,该裂纹由阳极溶解和氢渗透的双重作用所致. 熔合线处 C 元素的聚集和 Ni,Cr 元素的偏析对焊接接头 SSCC 性能影响较大.

关键词: 镍基合金焊材; 管线钢焊接接头; H₂S 应力腐蚀; 开裂

中图分类号: TG 174.3 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20150917002

0 序 言

在高温、高压且含高浓度 H₂S 等腐蚀介质的场合,为了保证石油天然气的安全生产、输送,管线钢及其焊接接头必须具备更加优异的力学性能和耐腐蚀性能. 为了增强焊接接头硫化物应力腐蚀开裂的能力,焊材的发展趋向于低硫、低碳、纯净化,S 元素含量一般在 0.005% 以下,而 C 元素含量也在 0.03% 以下. 目前,应用于管线钢焊接接头的焊材主要为低合金钢,而这种接头力学性能、耐蚀性能较差,所以科研人员一直在探索采用新型焊接材料以提高接头抗 SSCC 性能^[1].

近几年,镍基高温合金因其优良的力学性能和抗腐蚀性能而被应用于管线钢焊接,但对此类管线

钢焊接接头的研究还很少^[2].

文中针对采用镍基合金焊材焊接得到的管线钢焊接接头的 SSCC 性能,借助于显微组织观察、电化学测试、氢渗透试验、四点弯曲试验以及能谱分析进行研究,为镍基合金焊材在管线钢焊接中的实际应用提供了有力的理论依据和工程参考.

1 试验方法

1.1 试验方法

试验用材料为壁厚 18 mm 的 X65 无缝钢管,焊丝为 Arc625 镍基合金,其化学成分如表 1 所示. 焊接工艺参数见表 2,采用钨极惰性气体保护焊进行焊接.

表 1 母材与镍基合金的化学成分(质量分数,%)
Table 1 Chemical compositions of base metal and Arc 625

材料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Fe	Al	Ti	Nb + Ta	Ni
X65	0.03	0.17	1.51	0.024	0.005	—	0.2	—	余量	0.02	0.01	0.06	0.17
Arc625	0.02	0.35	0.27	0.005	0.001	21.26	8.9	0.37	3.44	0.19	0.28	3.66	余量

1.2 显微组织分析

镍基合金管线钢焊接接头试样从管段上截取,对试样进行打磨、抛光、腐蚀. 由于镍基合金耐蚀性较强,试样抛光后,先用 4% 的硝酸酒精腐蚀,然后采用光学电子显微镜对熔合线附近区域的组织进行

表 2 焊接工艺参数
Table 2 Welding parameters

焊层	直径 D/mm	电流 I/A	电压 U/V	焊接速度 v/(cm·min ⁻¹)	热输入 E/(kJ·min ⁻¹)
根焊	2.0	120 ~ 140	21 ~ 24	100 ~ 120	1.6 ~ 2.0
热焊	2.0	110 ~ 130	21 ~ 24	100 ~ 120	1.2 ~ 1.6
填充	2.0	110 ~ 130	21 ~ 24	100 ~ 120	1.2 ~ 1.6
盖面	2.0	110 ~ 130	21 ~ 24	100 ~ 120	1.2 ~ 1.6

观察,然后重新抛光试样,用王水对焊缝进行腐蚀,腐蚀后再对焊缝组织进行观察.

1.3 电化学测试

参照美国腐蚀工程师协会标准 (NACE) TM—0177《含 H₂S 环境中金属材料抗硫化物应力开裂实验室试验》^[3]. 试验在 25 ℃ 下的大气压中进行,试样作为工作电极与铂电极分别处于玻璃器皿中并与电化学工作站相连,参比汞电极与工作电极相隔 2 mm. 电化学试验溶液为 300 mL 蒸馏水中加入 3 g NaCl,5 mL 冰乙酸和 0.12 g Na₂S · 9H₂O. 分别取焊缝、热影响区及母材试样进行试验,试样尺寸均为 10 mm × 10 mm × 3 mm,极化扫描电压速度为 0.17 mV/s,扫描范围为 -0.3 ~ 0.5 V.

1.4 氢渗透试验

参照美国材料实验协会标准 ASTM G 148—97 (2011)《用电化学技术评价金属中氢吸取、渗透和转移惯例》^[4],进行氢渗透试验,采用双电解池系统,试样作为工作电极将两电解池分开. 试样尺寸为 15 mm × 15 mm × 1 mm 的薄片,依次用 400 号、600 号、800 号砂纸进行打磨、抛光,使用丙酮擦拭后在一侧镀镍. 双电解池系统中,析氢电解池内含有 1 mol/L 氢氧化钠溶液与工作电极的整个表面接触,充氢电解池溶液为 300 mL 蒸馏水中加入 3 g NaCl,5 mL 冰乙酸和 0.12 g Na₂S · 9H₂O.

1.5 H₂S 应力腐蚀开裂试验

SSCC 试样根据美国材料实验协会标准 ASTM G 39—1999《弯梁应力腐蚀试样制备与使用规程》^[5]制得,焊接接头位于试样的正中间. 采用四点弯曲方法对试样施加恒载荷,大小为母材屈服强度的 80%,腐蚀溶液为 0.5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 的混合溶液,并通入 H₂S 气体构成饱和 H₂S 溶液,取样位置垂直于筒体的环形焊缝处,试样尺寸为 115 mm × 15 mm × 5 mm,试验在常温常压下进行.

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

熔合线附近及焊缝位置是发生 SSCC 开裂的高危区域,文中重点对该区域的组织进行了分析研究,其结果见图 1 和图 2,由图 1 可以看出,熔合线及附近区域出现了明显沿晶界分布的碳聚集,由于该区域在焊接过程中碳原子的扩散速度较其它原子快,扩散聚集的碳原子,形成分布于晶界的脆硬碳化物,在应力作用下很容易产生微裂纹^[6]. 图 2 为焊缝金属,焊缝金属为奥氏体不锈钢,由图 2 可以看出,由大量枝晶结构组成,胞状树枝晶与柱状晶交叉生长

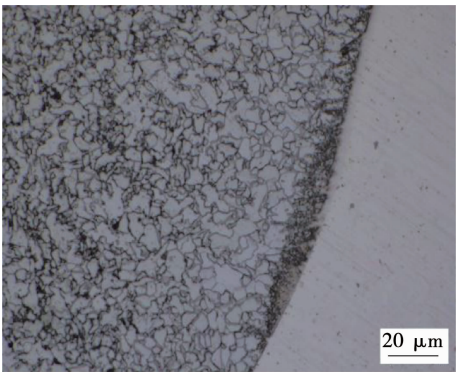


图 1 熔合线附近区域组织

Fig. 1 Microstructure near fusion line

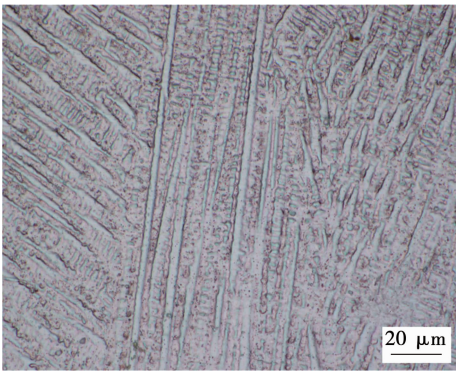


图 2 焊缝组织形貌

Fig. 2 Microstructure of welded metal

避免了柱状晶的单一方向生长,提高了焊缝的力学性能^[2].

2.2 电化学测试

自腐蚀电流密度和腐蚀速率见表 3. 由表 3 可见,焊缝的腐蚀速率最小,说明焊缝的耐蚀性较好. 母材、热影响区及焊缝试样的极化曲线测试结果见图 3. 由图 3 可见,镍基合金管线钢焊缝的极化曲线位于母材、热影响区极化曲线的左上方,焊缝的自腐蚀电流密度最小,比热影响区和母材小一个数量级. 热影响区与母材的极化曲线几乎重合,腐蚀电流密度接近,表明该焊接工艺对热影响区的电化学行为影响较小.

表 3 焊接接头不同区域腐蚀电流密度及腐蚀速率
Table 3 Corrosion current density and rate in different regions of weld joints

腐蚀区域	腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	腐蚀速率 $K / (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
焊缝	0.001 1	0.012 5
热影响区	0.039 5	0.463 4
母材	0.042 5	0.498 9

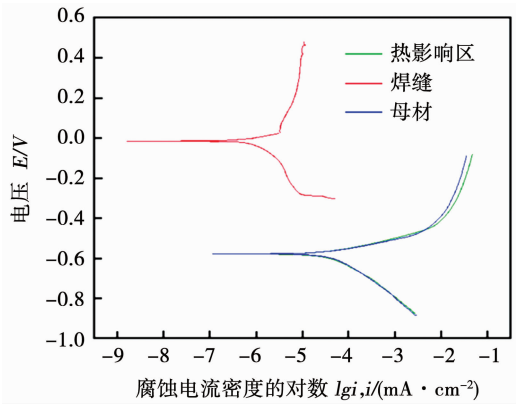


图 3 焊接接头各区域极化曲线

Fig. 3 Polarization cures of the welded joint

表 4 母材与焊接接头的氢渗透试验数据

Table 4 Hydrogen permeation data of base metal and welded joint

试样	稳态电流 $I_{\infty}/10^{-4}\text{ A}$	弛豫时间 T_L/s	渗透性 $J_{\infty} L$ $(10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	氢扩散系数 $D_{\text{app}}/(10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	氢溶解度 $c_{\text{app}}/(10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3})$	每体积中氢俘获点 的数目 $N_T/10^{22}\text{ cm}^{-3}$
母材	1.80	106 837	1.87	2.56	7.30	12.2
接头	0.194	32 400	2.01	5.14	3.91	3.25

2.4 H₂S 应力腐蚀开裂试验

经过 720 h SSCC 试验后,将试样取出后进行无损检测,发现熔合线附近出现了裂纹(图 4)。进一步采用扫描电镜观察,观察结果见图 5~图 7。

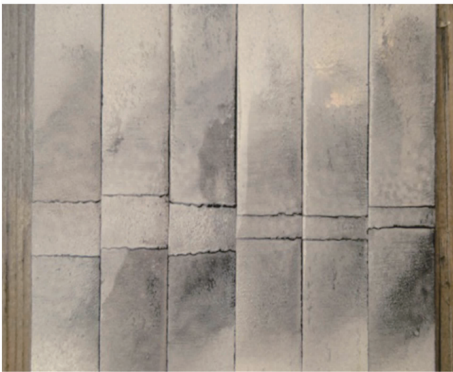


图 4 试样经 SSCC 试验后的宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology after SSCC test

由图 5 和图 6 可以看出,熔合线区域出现深度为 1~2 mm 的裂纹,沿焊缝纵向贯穿整个试样。主要以穿晶为主,裂纹呈直线状,裂纹内部相对平整没有缝隙,且没有二次裂纹,这是阳极溶解型开裂的典型形貌。由图 7 可以看出,裂纹内部形貌中含有大量缝隙,这种形貌是由氢的作用导致^[8]。即该类焊接接头在 SSCC 过程中经历了阳极溶解与氢致开裂的联合作用。

2.3 氢渗透试验

母材与焊接接头的氢渗透试验数据见表 4。相对于母材试样,镍基合金的焊接接头试样的 $J_{\infty} L$, D_{app} 值较大,而 C_{app} , N_T 值较小。这表明镍基合金焊接接头整体抗氢渗透能力较强,主要原因是镍基合金焊缝为奥氏体不锈钢,具有极低的氢扩散系数,优异的抗氢渗透能力。虽然镍基合金焊缝的管线钢焊接接头整体抗氢能力优异,实际服役的管道焊接接头需要各区域的抗 SSCC 都比较好,任何薄弱区域的出现都会增加发生 SSCC 风险^[7]。SSCC 过程中氢渗透的数量对其有较大影响,而氢渗透进试样的数量还与施加应力大小有关,其存在一个临界应力值。

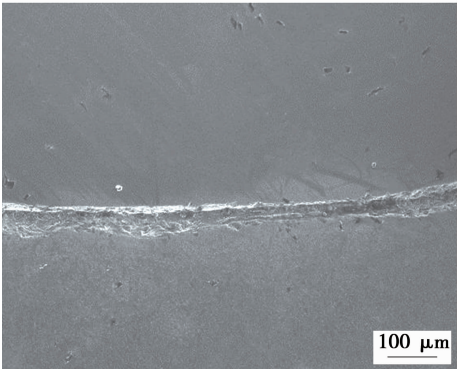


图 5 裂纹在扫描电镜下的形貌

Fig. 5 Morphology of crack by SEM

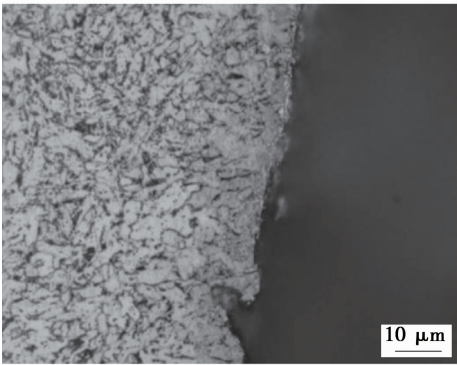


图 6 裂纹边缘热影响区一侧组织形貌

Fig. 6 Enlarged image of crack by SEM

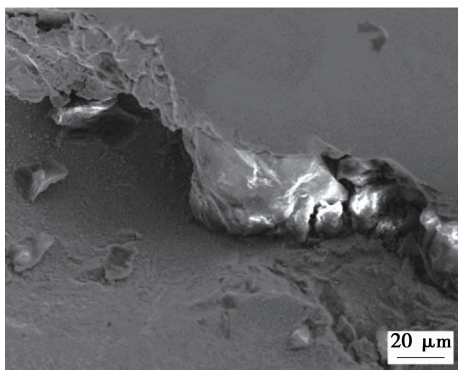


图 7 裂纹侧面扫描放大形貌

Fig. 7 Enlarged image of crack by SEM

为探究元素分布对 SSCC 性能的影响,对断口的部分元素含量进行了线扫描能谱分析,其结果见图 8。由图 8 可以看出,熔合线靠近焊缝一侧的开裂部位中铬、镍含量较母材和焊缝少,局部的贫铬,导致焊接接头发生晶间腐蚀,进而降低焊接接头的耐腐蚀性。而靠近熔合线母材一侧 C 元素发生了偏聚,这是由于焊接接头在焊接完成后冷却至 450 ~ 850 ℃ 时, C 原子的扩散速度明显大于 Cr 原子的扩散速度,且由于奥氏体晶界部位不完整, C 原子易向晶界处扩散,与其它合金元素形成 $M_{23}C_6$ 等有害相,若 δ 铁素体大量存在,会促进形成 σ 相。因此这种碳的聚集对 SSCC 性能的影响较大。

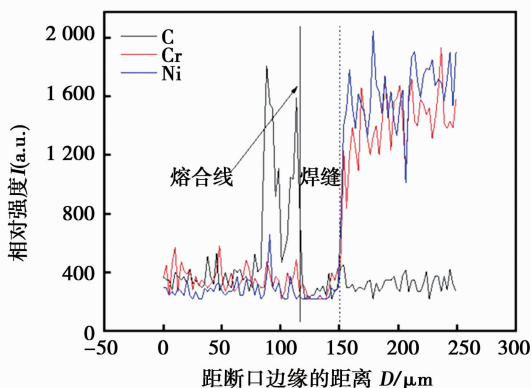


图 8 焊接接头 WM-CS 界面处部分元素线扫描

Fig. 8 Element line scan results of welded joint

3 结 论

(1) 镍基合金的管线钢焊接接头的熔合线附近有硬脆的碳化物聚集,在应力作用下很容易产生微裂纹。

(2) 电化学试验表明镍基合金管线钢焊接接头焊缝的自腐蚀电流密度最小,比热影响区和母材小

一个数量级,这说明焊缝的腐蚀速率极小,耐腐蚀性较好。

(3) 氢渗透测试结果可知,焊缝为镍基合金的焊接接头试样的 $J_{\infty} L$, D_{app} 值较母材小, c_{app} , N_T 值较大,表明焊缝为镍基合金的焊接接头整体抗氢渗透能力强,进而降低了 SSCC 敏感性。

(4) SSCC 及能谱分析试验表明,该类焊接接头在 SSCC 过程中经历了阳极溶解与氢致开裂的联合作用。熔合线附近区域靠近焊缝侧出现局部贫铬,靠近母材一侧 C 元素发生了偏聚,增加了发生 SSCC 的风险。

参考文献:

- [1] 徐连勇,荆洪阳,曹 军,等. 管线钢焊接接头 H_2S 应力腐蚀试验分析[J]. 焊接学报, 2010, 31(1): 12-16
Xu Lianyong, Jing Hongyang, Cao Jun, *et al.* H_2S stress corrosion investigation of pipeline steel welded joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(1): 12-16.
- [2] 刘瑞瑞,赵志龙,艾昌辉,等. 镍基高温合金 K4169 熔敷金属间化合物 $CrFeNb$ 熔合区微观组织结构[J]. 焊接学报, 2015, 36(2): 71-74.
Liu Ruihui, Zhao Zhilong, Ai Changhui, *et al.* Microstructure of fusion zone deposited intermetallics $CrFeNb$ on Nickel-base superalloy K4169[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(2): 71-74.
- [3] Nation Association and Cross ion Engineer. NACE TM0177 - 2005, Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H_2S environments[S]. America: NACE, 2005.
- [4] American Society for Testing and Materials. ASTM G 148 - 97 (2003). Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique [S]. America: ASTM, 2003.
- [5] American Society for Testing and Materials. ASTM G39 - 1999 (2011). Standard practice for preparation and use of bent-beam stress-corrosion test specimens[S]. America: ASTM, 2011.
- [6] 俞 峰,许 达,罗 迪. 高速钢中的碳化物缺陷[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(6): 1-6.
Yu Feng, Xu Da, Luo Di. Carbide defect in high speed steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 20(6): 1-6.
- [7] Huang F, Liu S, Liu J, *et al.* Sulfide stress cracking resistance of the weld WDL690D HSLA steel in H_2S environment[J]. Material Science & Engineering A, 2014, 591: 159-166.
- [8] 左景伊. 应力腐蚀破裂[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1985.

作者简介: 李杰祥,男,1990 年出生,硕士研究生. 主要从事焊接成形等方面的研究工作. 发表论文 1 篇. Email: 1140116270@qq.com

通讯作者: 李云涛,女,硕士研究生导师. Email: yuntao_vip@163.com