

7021马氏体时效钢(18Ni) 焊接接头的应力腐蚀

于尔靖 王玉兰 钱百年 杜金山 刘权*

(中国科学院金属研究所)

摘要

本文研究了国产7021马氏体时效钢(18Ni)焊接接头在3.5%NaCl水溶液中的应力腐蚀行为。结果表明，在峰值温度为1280℃左右的热影响区中焊接热循环并不影响断裂韧性，但严重降低对应力腐蚀的抗力，使该区成为焊接接头的薄弱环节。其原因可能与焊接过程钛、钼等合金元素在晶界的偏聚和晶粒长大有关。焊后经820℃×1h固溶处理，临界应力腐蚀强度因子 K_{ISCC} 得到一定提高，双重固溶处理可进一步改善，而三次900℃×20min水冷处理效果最显著，晶粒明显细化，应力腐蚀裂纹由沿晶破坏转变为穿晶塑性破坏。但上述固溶处理对焊缝的作用与热影响区不同。一次或二次固溶有使焊缝 K_{ISCC} 降低的趋势，只有多次固溶可保持较好的水平并能与热影响区性能相匹配。

一、前言

应力腐蚀开裂是金属在应力和化学介质的联合作用下产生的一种破坏，常常使金属结构在使用和存放过程中发生延迟破坏，造成灾难性的事故。超高强钢在水溶液和含水气氛中，特别是在含氯离子的环境中，对应力腐蚀较敏感，并且敏感性随屈服强度增加而增加。因此对超高强钢应力腐蚀性能进行了大量的试验研究，努力提高其抗应力腐蚀性能。由于这些钢大都用于焊接结构，而焊接接头往往成为产生应力腐蚀的薄弱环节，因此研究应力腐蚀行为和改善措施便有着重要的实际意义。

7021马氏体时效钢(18Ni)是一种强度达到180公斤级的超高强钢，基体为低碳马氏体，通过析出沉淀相获得高的强度。在超高强钢中，18Ni钢比同等强度水平的中碳低合金钢有较高的断裂韧性和抗应力腐蚀性能。

*参加试验工作的还有毛祖涛、张玉琴、邹有圣、王红卫。

对 18Ni 钢焊接接头应力腐蚀性能的研究目前主要是针对焊缝金属。文献〔1〕测试了 18Ni 马氏体时效钢焊接接头各区在 NaCl 水溶液中引起应力腐蚀的临界应力强度因子 K_{QSCC} 。结果表明，热影响区的 K_{QSCC} 高于焊缝，但无预裂纹带焊缝加强高的弯曲应力腐蚀试件并不断在焊缝，而是断在热影响区。这样便产生了矛盾。其原因是由于焊趾处的应力集中，产生易于引起应力腐蚀开裂的蚀坑。如果是由焊缝加强高决定开裂的位置，则平滑的焊缝对情况应有所改变。但实际不填丝 TIG 堆焊焊接接头无预裂纹应力腐蚀试件仍断在热影响区^{〔2〕}。在过去的工作中，曾遇到沿熔合线外侧扩展的应力腐蚀裂纹使容器低压爆破的情况。因此，有理由认为在焊接热影响区存在一个易于应力腐蚀开裂的薄弱区，需进行深入研究。焊接过程中，热影响区受到高温的热作用并伴随某些相变和热应力。关于 18Ni 钢经高温加热引起的脆性即热脆性，有很多文献报道过。高温加热后缓冷引起的脆性是由于晶界上析出羽毛状碳化钛造成的，与含碳量有关，当 $C < 0.002\%$ 时就不存在了^{〔3〕}。高温加热后急冷也会产生脆性，称为固溶脆性，与马氏体亚结构和位错形态有关，这时晶界上没有碳化钛析出^{〔3〕}。由于这种脆性的存在使得塑性和韧性降低，同时对应力腐蚀也极为敏感^{〔2〕}。文献〔4、5〕中采用热模拟方法系统地研究了 18Ni 钢热循环后的断裂韧性。结果表明，一般焊接热作用不会产生上述高温热处理那样的脆化现象，而是相反，随加热峰值温度（1000~1400℃）增高， K_{Ic} 增加。文献〔6〕报道了经 1316℃ 热模拟试件的 K_{Iscc} 比焊缝高，但低于母材。1316℃ 相当于 TiS 开始组分液化的温度^{〔7〕}。本文的目的就是针对上述矛盾，研究焊接热影响区可能出现的使应力腐蚀敏感性增加的脆性和它的影响因素，以便找出改善的措施。

二、试验材料和试验方法

试验用母材与焊丝的化学成分见表 1。母材为 3.8mm 厚冷轧钢板，焊丝直径 $\phi 1.6\text{mm}$ ，均采用双真空冶炼。

表 1 母材与焊丝的化学成分 (%)

类别	编 号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al
母 材	140	0.02	0.05	<0.10	0.005	0.01	17.85	7.85	5.00	0.44	0.14
	667	0.015	0.08	—	0.005	0.009	17.6	7.94	4.92	0.46	0.07
焊 丝	75-5	0.01	0.05	0.05	0.005	0.006	17.04	8.06	4.50	0.30	0.11
	75-6	0.02	0.05	0.05	0.005	0.005	17.73	8.19	4.60	0.12	0.16

试验采用自动钨极氩弧焊, V形坡口, 四层焊(图1)。焊缝第一道, 电流120A, 填充75-6焊丝, 送丝速度为630mm/min。其余第2~4层, 电流125A, 用75-5焊丝, 第2、3层送丝速度为330mm/min, 第4层为260mm/min。焊接接头机械性能见表2。

表2 焊接接头机械性能

接头强度		焊缝冲击韧性 (kgf·m/cm ²)		焊缝断裂韧性K _{IE} (kgf·mm ^{-3/2})
σ_b (kgf/mm ²)	断裂位置	室温	-40°C	
190.4~194.1 191.9	母材	7.6~9.9 9.3	9.5~9.9 9.7	338.5~381.5 356.5

注: (1) 非标准梅氏缺口试件 3.8×10×55mm

(2) 焊后经820°C×1h固溶处理 + 520°C×3h时效

(3) 表面裂纹试件, 截面 3.8×30mm

焊接热影响区试件主要采用热模拟方法制备, 热循环曲线见图2。除注明外, 均采用2—Ⅰ正常加热及冷却曲线进行试验, 晶粒度为4~5级。曲线1—Ⅲ为快速加热, 晶粒变细, 为5~6级。曲线4—Ⅰ为慢速加热, 晶粒严重长大, 大于1级。2—Ⅰ和3—Ⅰ为快冷及水冷曲线, 晶粒度为4~5级。

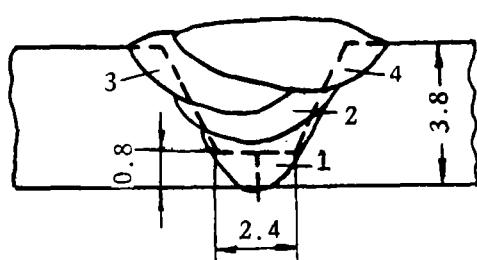
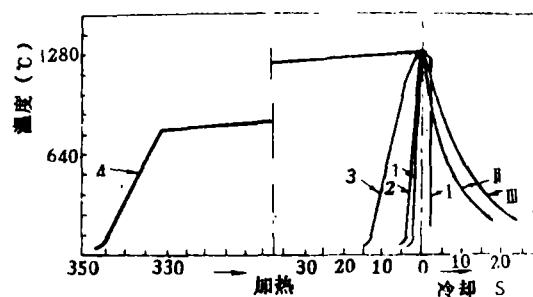


图1 焊接坡口及层次

图2 模拟热循环曲线(共组成5组曲线)
1—Ⅲ、2—Ⅰ、2—Ⅰ、3—Ⅰ、4—Ⅰ

应力腐蚀试验采用二种试件: 无预裂纹弯曲试件和带预裂纹的单边缺口试件。前者由于未预先限定破坏位置, 可以找出焊接接头易于应力腐蚀开裂的薄弱区域。后者用于测试焊接接头各区引起应力腐蚀的临界应力强度因子K_{Iscc}。无预裂纹试件尺寸为3.8×20×100mm, 带焊缝加强高的试件同母材厚度。采用四点弯曲恒应力加载方式(图3a)。当要求表面应力达到屈服点时, 用应力—应变曲线进行计算。低于屈服点, 按一般材料力学计算公式。

预裂纹应力腐蚀试验采用三点弯曲恒应力加载方式(图3b) 裂纹用2吨疲劳试验机制备。初始应力强度因子K_{II}用下式计算:

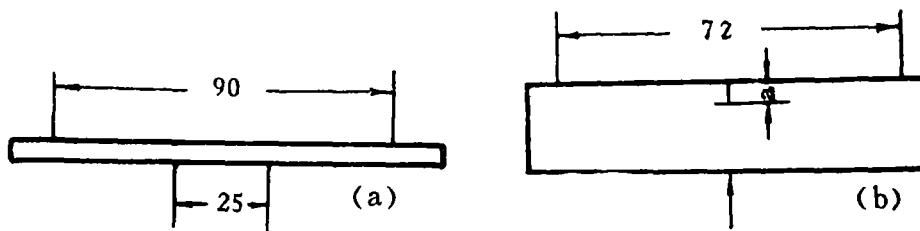


图3 加载方式

a 四点弯曲

b 三点弯曲

$$K_{I,i} = \frac{PY}{B\sqrt{W}}$$

式中

$$Y = f\left(\frac{a}{W}\right), \text{ 可查表}$$

a——预裂纹长度 (mm)

W——试件宽度, 取18mm

P——载荷 (kgf)

B——试件厚度, 试验用3.8mm

以不同的 $K_{I,i}$ 进行试验, 求出加载1000小时后不产生应力腐蚀的临界值, 定为临界应力腐蚀强度因子 K_{Iscc} (试验数据都满足平面应变条件), 有的试验未进行到底, 这时用估算的 K_{Iscc} 说明。

试验介质主要用3.5% NaCl水溶液。为缩短试验周期, 部分无预裂纹试件用0.16% AlCl₃水溶液。AlCl₃是一种缓冲剂, 水溶液PH值为4^[8]。温度控制在28±3℃。

应力腐蚀试验装置采用杠杆砝码加载, 配备电子差动仪, 测量杠杆在试验过程的位移, 从而可以监测反应裂纹扩展的试件挠度变化。在水溶液中的支撑和拉杆用18Ni钢制做。

三、试验结果及讨论

1. 焊接接头最易应力腐蚀的部位

焊接接头无预裂纹弯曲试件在3.5% NaCl水溶液中的部分试验结果见表3。由表可知, 520℃时效试件在6000小时的试验周期内未产生破坏, 所以下面只讨论480℃时效试件的结果。带焊缝加强高的试件破坏时间波动较大, 可能受焊缝形状的影响。不带加强高的试件, 破坏时间都在3000小时以上。但无论有无加强高, 应力腐蚀裂纹都在热影响区产生。

在AlCl₃介质中的破坏部位与NaCl相同, 时间大约缩短30~40倍。在NaCl水溶液中一般只产生一条裂纹, 并由它引起断裂。在AlCl₃溶液中常常同时出现多条裂纹, 且都在热影响区并是沿晶的。不同应力水平(由90~183kgf/mm²)的结果都差不多。

表3 3.5%NaCl水溶液中四点弯曲试验结果

试件号	焊后热处理	表面应力 kgf/mm ²	断裂时间 h	断裂位置	备注
4-7	820℃×1h+480℃×3h	183	1000	热影响区	带加强高
8-4	820℃×1h+480℃×3h	183	2780	热影响区	带加强高
8-3	820℃×1h+480℃×3h	170	>3280	热影响区	去掉加强高
6-7	820℃×1h+480℃×3h	170	>3260	热影响区	去掉加强高
1-4*	820℃×1h+480℃×3h	183	>2610	热影响区	去掉加强高
7-1	820℃×1h+520℃×3h	170	>6000	未断	去掉加强高
7-2	820℃×1h+520℃×3h	170	>6000	未断	带加强高

* 应力平行焊缝，其余应力垂直焊缝

应力腐蚀裂纹大都垂直于拉应力方向。横向试件裂纹很少扩展到焊缝，见图4(a) (图版11)。当焊缝与应力方向平行时，裂纹也在热影响区产生，但有的裂纹沿柱状晶界进入焊缝，见图4(b) (图版11)。

在某些不利电位和热处理条件下，如带热处理氧化皮(相当于阳极保护)和低的时效温度，可在很短时间内由于应力腐蚀裂纹而断裂，破坏部位也在热影响区。图5(图版11)为典型的应力腐蚀裂纹形态。

由以上结果可以说明，在不同介质、电极电位和应力水平条件下，焊接热影响区是产生应力腐蚀裂纹的最薄弱区域。因为不带加强高的试件也断在热影响区，所以文献[1]提出的，热影响区破坏的原因是焊趾处的应力集中的说法是不能成立的。我们认为，这与焊接过程引起的组织结构变化有关。

2. 焊接接头各区的 K_{ISCC}

为测试焊接接头各区的 K_{ISCC} ，采用预裂纹试件。由于受焊缝形状的影响(图5a)

(图版11)，开在热影响区的预裂纹穿过不同的受热区。图6给出预裂纹位置及试验结果。

由图可知，部分或全部穿过热影响区的试件抗应力腐蚀性能显著高于焊缝，接近母材的水平。这样便产生了与文献[1]同样的矛盾，即无预裂纹试件断在 K_{ISCC} 高的热影响区，而不断在焊缝。为解决这个矛盾，下面采用热模拟方法制备试件，分别测试不同峰值温度模拟热影响区的 K_{ISCC} 。

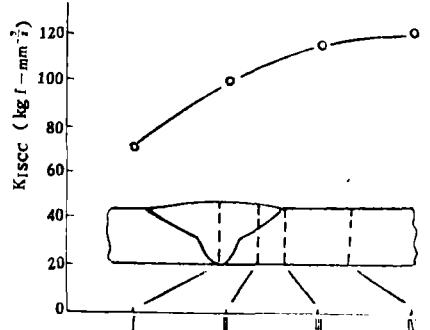


图6 焊接接头各区 K_{ISCC}
I 焊缝 II 热影响区 IV 母材

3. 模拟热影响区的 K_{ISCC}

模拟热影响区以及焊缝和母材(编号140)的 K_{ISCC} 见图7。焊后热处理为 $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 固溶、空冷 + $520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 时效。图中还给出不经应力腐蚀在空气中压断时按原始裂纹长度和最大断裂力所计算的断裂韧性 K_Q 。

由图7可以清楚地看出, 在 1280°C 附近出现一个应力腐蚀敏感区, 其温度范围可能由 1180 到 1380°C 或钢的熔点。在这个区内应力腐蚀裂纹扩展很快, K_{ISCC} 显著低于母材并且也低于焊缝。但这个区的 K_Q 值, 除广泛晶界液化的 1380°C 外, 显著高于焊缝并接近母材水平。这样, 通过热模拟方法很方便地证实, 在焊接热影响区存在一个使应力腐蚀敏感性增加的温度区。

由于热影响区 K_{ISCC} 比母材降低的较多, 试图通过焊后热处理找出可能的改善措施。

4. 焊后热处理对 K_{ISCC} 的影响

选择敏感区中 K_{ISCC} 降低最大的 1285°C 热模拟试件进行试验。图8为热模拟后各种不同固溶处理对 1285°C 模拟热影响区和焊缝 K_{ISCC} 的影响。由图可知, 采用的 $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 空冷固溶处理仅使热影响区的抗应力腐蚀性能略有提高, 所以 K_{ISCC} 仍很低。

扫描电镜观察表明, 热影响区应力腐蚀断口都是沿晶的, 晶粒严重长大(图9a) (图版12)。为改善抗应力腐蚀性能, 采取两个措施: $900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 空冷 + $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 空冷双重固溶处理和三次 $900^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ 水冷 + 正常固溶和时效(图9b)(图版12)。由于应变诱导的相变, 多次固溶处理可以细化晶粒^[3, 9]。选择 900°C 做为固溶温度是有意避免能产生热脆性的晶界偏析^[10]。由图8可知, 所采取的两个措施效果很明显, 其中三次 900°C 水冷处理结果最好。

图10为用电子差动仪测量的焊缝和模拟热影响区应力腐蚀试件挠度随时间变化曲线。试件挠度变化可以表明裂纹扩展过程。由图可知, 不同热处理的差别很大。不固溶的试件(619号)裂纹扩展最快。900℃三次水冷试件经1000小时试验挠度基本没有变化, 因之未画入图中。

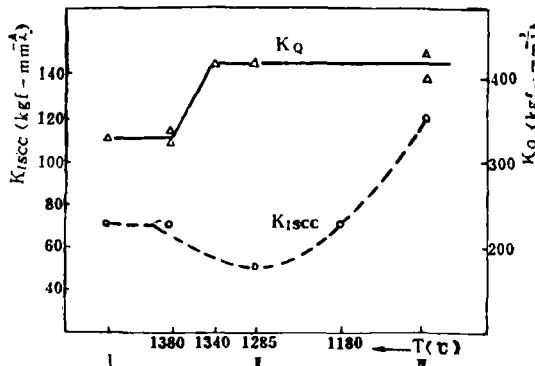


图7 焊接接头各区 K_{ISCC} 和 K_Q

焊后经 $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 固溶 + $520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 时效处理

I 焊缝 II 模拟热影响区 III 母材

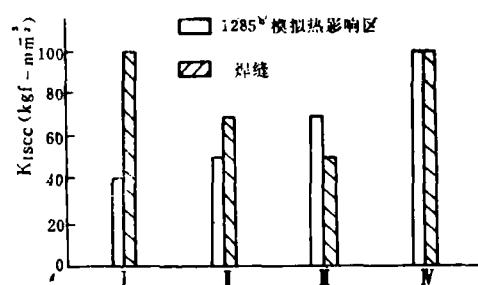


图8 固溶处理对 K_{ISCC} 的影响

I $520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ II $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} + 520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$

III $900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} + 820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} + 520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$

IV $900^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ 水淬三次 + $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} + 520^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$

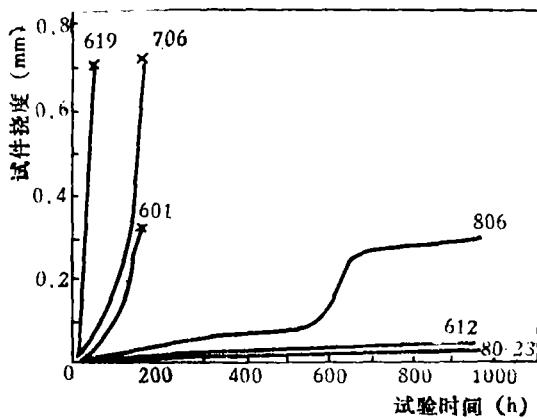


图10 试件挠度在应力腐蚀过程的变化

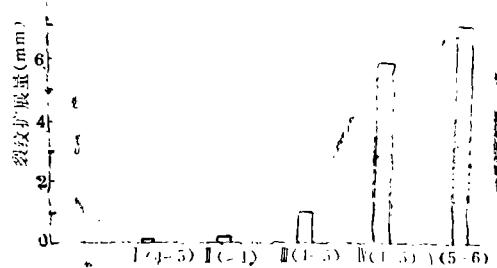


图12 不同热循环和晶粒度对裂纹扩展的影响

$K_{Ic} = 100 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$, 3.5% NaCl水溶液, \times 表示试件断。图中试件编号: 80—23号焊缝, 820+530℃; 其余为 1285℃ 模拟件, 617号, 520℃ × 3h; 601号, 820+520℃; 612号 900℃ + 820+520℃; 706号 快速加热 (1—I) 820+520℃; 806号 慢速加热 (4—I) 820+520℃

$K_{Ic} = 70 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$, 试验周期1000h, 括弧中数字为晶粒度, I 正常加热及冷却热循环 (2—I), II 快冷 (2—I), III 慢加热 (4—I), IV 水冷 (3—I), V 快加热 (1—I)

图11(图版12)为各种不同热处理状态下的晶粒度。多次固溶使晶粒显著细化, 同时也使应力腐蚀断口发生本质的变化。一次固溶为沿晶脆性断口(图9a), 双重固溶为沿晶塑性断口, 而多次固溶为塑性断口(图9b)。

焊后固溶处理对焊缝 K_{Iscc} 的影响与热影响区不同, 一次及双重固溶使 K_{Iscc} 降低, 仅三次900℃水淬处理可保持焊缝的 K_{Iscc} 并与热影响区相匹配。金相观察表明, 焊后热处理对焊缝的铸造组织没有发生像热影响区那样的明显变化。所以对 K_{Iscc} 影响的原因可能很复杂, 有待进一步试验研究。

5. 热影响区应力腐蚀敏感原因的讨论

文献[5]在讨论高温热处理对18Ni钢应力腐蚀性能影响时提出, 抗应力腐蚀性好的关键是细小的晶粒尺寸, 晶界无有害的沉淀(TiC)和原奥氏体晶界不存在成分梯度。

关于晶粒度的影响, 由前面的试验结果可以看出, 焊接过程热影响区的晶粒度由母材的8级长大至4~5级, 这样对应力腐蚀很敏感。当重新细化到8级时, 则显著改善。为试验更粗大晶粒的影响, 采用慢速加热的热循环曲线(图2, 4—I), 晶粒度超过1级(图11之5)。为了对比明显, 采用 $K_{Ic} = 70 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$ 加载1000小时的裂纹扩展量做为对比值, 结果见图12。图中结果不能说明晶粒度是主要控制因素, 只能是一个影响因素。

18Ni钢的沉淀相, 除强化相外, 一般只有 TiC 或 $Ti(C, N)$ 。 TiC 在高温溶解、冷却过程以网状在晶界析出, 产生脆性。但急冷没有 TiC 析出。为考察 TiC 的作用, 试验了加热后水冷的影响(曲线3—I)。如果 TiC 的析出是主要因素, 则应当对应力腐蚀

不敏感。但由图12可知，结果却相反，所以否定了TiC的作用。

图13（图版12）为焊接热影响区的金相组织（焊接规范较大），可以清楚地看到晶界变宽并易腐蚀，这说明晶界含杂质较多。我们用电子探针做了模拟热影响区的扫描，发现局部晶界钛钼偏高，并有成块状分布的钛。文献〔4〕指出，TiC或Ti(C、N)在1400℃产生组分液化。在低于1400℃也会产生合金元素的重新分布，并恢复奥氏体。所以在热影响区的广泛区域内产生合金元素在晶界上的偏聚。可能正是这种偏聚所形成的成分梯度使晶界应力腐蚀敏感性增加。由于偏聚是在高温形成的，一般常用的820℃固溶处理只能减弱而不能完全消除。只有多次固溶，碎化了粗大晶粒，才能使性能恢复。

对比文献〔6〕的数据可以看出，试验钢经焊接热循环后对应力腐蚀更为敏感。其原因也有待进一步试验研究。

四、结语

1. 对试验用18Ni马氏体时效钢，在峰值温度为1280℃左右的热影响区中，焊接热循环并不影响断裂韧性，但严重降低对应力腐蚀的抗力，使该区成为焊接接头最易于应力腐蚀开裂的薄弱环节。其原因可能与焊接过程钛钼等合金元素在晶界的偏聚以及晶粒长大有关。

2. 焊后820℃×1h空冷固溶处理仅使热影响区的抗应力腐蚀性能略有提高，这时 K_{Iscc} 仍很低。双重固溶处理可进一步改善，三次900℃水冷处理使晶粒细化并显著提高了 K_{Iscc} 。

3. 一次或双重固溶处理对焊缝抗应力腐蚀性能不利。多次固溶可保持焊缝的 K_{Iscc} ，并能与热影响区相匹配。可根据实际使用要求选择焊后热处理制度。

（1982年2月26日收到）

参 考 文 献

- (1) T. G. Gooch et al., Welding Journal, (1974), №7, 287-S.
- (2) S. W. Doan, Corrosion, 21 (1965), №3 P95.
- (3) 波户浩, 铁と鋼, 59 (1973), №11 P247~248。
- (4) M. C. Coleman et al., Metals Technology, (1974), №1, P24.
- (5) A. Rubin, (1964), DMIC Memorandum 196.
- (6) 上海钢铁研究所主编, 国外海洋金属材料, 上海科学技术情报所出版, (1975)。
- (7) J. J. Pepe et al., Welding Journal, (1970), №12, 545-S.
- (8) H. R. Baker at al., Corrosion, (1972), №9, P340.
- (9) G. Saul et al., Met. Trans., 1 (1970), №2, P383.
- (10) M. T. Wang, AD-75/544.

THE STRESS CORROSION CRACKING OF 7021 MARAGING STEEL (18Ni) WELDED JOINT

*Yu Erjing, Wang Yulan, Qian Bainian,
Du Jinshan, Liu Quan*

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

Abstract

The stress corrosion behavior of 7021 maraging steel (18Ni) welded joint in 3.5% NaCl aqueous solution has been studied by means of specimens of TIG welded joint and synthetic heat affected zone. The results show that welding heat does not affect the fracture toughness but sharply weakens the resistance to SCC of the steel, when the peak temperature is about 1280°C. This phenomenon is thought to be caused by the segregation of alloying elements at grain boundaries and the grain growth during welding. The resistance to SCC can be increased by post-weld solid solution at 820°C, 1 h, and improved further by double solid solution treatment. And yet the triple water quench treatment at 900°C gives the best results, creates a very fine grain size and changes SCC fracture mode from intergranular to ductile transgranular. However, the effect of post-weld treatment on K_{Iscc} of weld metal is different to that of HAZ. Single or double solid solution treatment decreases the K_{Iscc} of weld metal; only triple water quench treatment can get higher K_{Iscc} matching that of HAZ.