

不锈钢堆焊层剥离断裂的金属学本质

徐颖 车晓舟 吴建生 王家敏 张澜庭

(上海交通大学)

王正东 吴东棣

(上海 华东理工大学)

摘 要 通过电解充氢试验研究了不锈钢堆焊层剥离断裂的影响因素,并着重分析了这一断裂问题的金属学本质。结果显示,经过焊后热处理,堆焊过渡区碳、铬元素均有迁移。在氢致剥离裂纹产生的区域,碳和合金元素分布有突变。研究也表明,碳化物沉淀、相变产物的存在及其与空位、位错等微观缺陷、应力、进入金属内部的氢的交互作用,是剥离断裂产生和发展的主要原因。

关键词: 堆焊过渡区 剥离断裂 电解充氢

0 序 言

发生在用于石油炼制的加氢反应器不锈钢堆焊层与 2-1/4Cr-1Mo 母材焊接熔合区的剥离断裂(Disbonding cracking),由于其在理论和工程两方面的重要价值,已得到越来越多研究者的注意。已公布的报告表明,这一课题的研究已取得很大进展,并基本弄清,剥离裂纹产生的主要原因是熔合区氢的集聚、该区域淬硬组织的存在及焊接残余应力的共同作用所造成的。

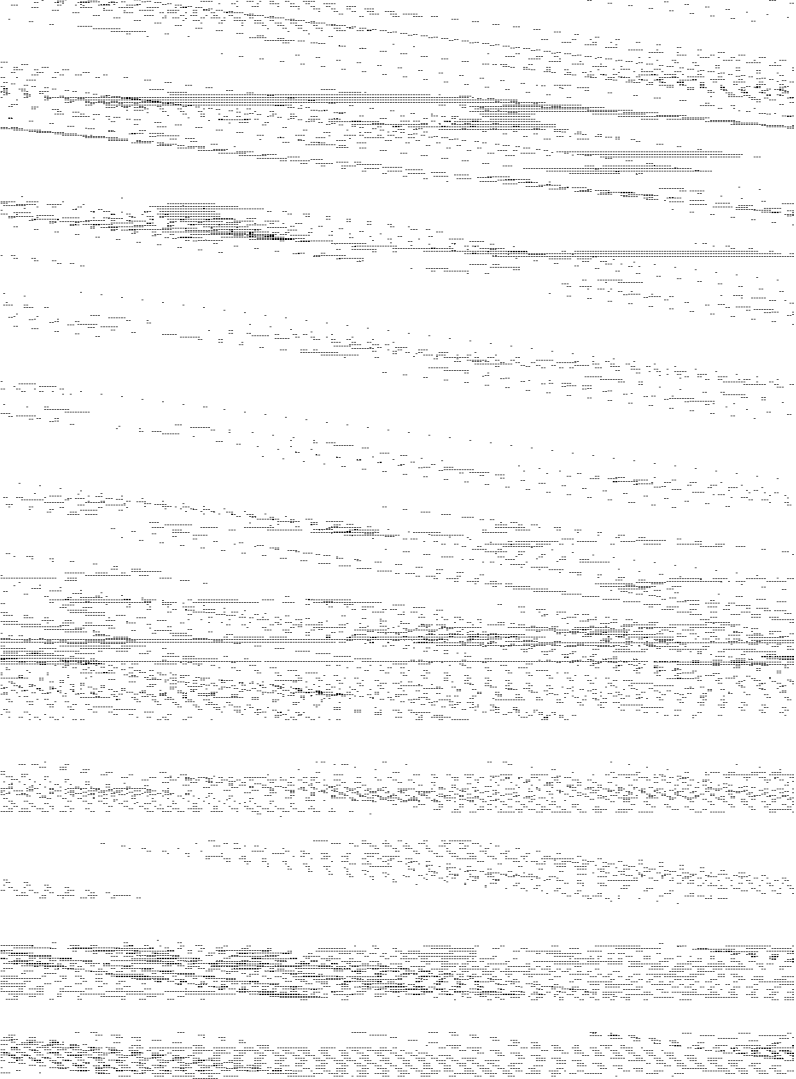
1 试验过程与结果

1.1 试验过程

试验所用的各部分材料的化学成分列于表 1 中,试验所用试板采用带极堆焊,表 2 列出了试板的堆焊层数及堆焊工艺。

表 1 试验材料的化学成分 (%)
Table 1 Chemical compositions of materials used (%)

Material	Element									
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Nb	Ni	Cu
Base metal	0.14	0.435	0.03	0.013	0.0065	2.45	1.05	—	0.051	0.026
309L	0.01	1.93	0.42	0.001	0.025	21.70	0.07	—	11.15	0.04
347L	0.02	1.68	0.35	0.002	0.022	19.50	0.13	0.58	10.0	0.10





得到改善。而焊后热处理的影响是十分复杂的。焊后热处理在降低晶粒尺寸(提高晶粒度等级)、改善内应力的同时,又使其它的组织结构参量发生改变— $M_{23}C_6$ 的产生就主要是焊后热处理作用的结果。

至此,已从热力学、动力学、结构学角度讨论了堆焊熔合区附近 $M_{23}C_6$ 沉淀的形成,并讨论了影响这一沉淀形成的诸多因素。 $M_{23}C_6$ 为复杂立方结构,单位晶胞含有92个金属原子及24个碳原子。 M 主要是Cr(可能有部分Fe及Mo)。这一沉淀将为剥离裂纹的萌生和扩展创造条件。

碳化物与基体热膨胀系数的差异可能影响裂纹的萌生。这一差异将使 $M_{23}C_6$ 在降温过程中(如实际反应器的停车),受到一压缩残余内应力。这一内应力的存在使碳化物与基体的界面或碳化物本身所受应力明显恶化。

在以前完成的其它试验中发现,影响剥离倾向的不仅有增碳层宽度,还包括 $M_{23}C_6$ 沉淀的形貌。增碳层宽度的增加可能导致熔合区缺陷密度的增大,为氢在该区域的局部偏聚制造更多的陷阱。增碳层碳化物的数量和形貌又将严重影响奥氏体晶粒间界的结合力,从而影响了熔合区的断裂韧性。

2.2 相变产物对剥离断裂的作用

熔合区马氏体实际上是一种混合物,故一般称为类马氏体组织(martensite-like structure)。

马氏体转变的存在,可使金属材料的氢脆敏感性大大提高。这已为大量试验结果所证实。

早期的报告已表明,在马氏体转变温度 M_s 点以上的温度,不锈钢的奥氏体可以由于氢的作用而转变为具有铁磁性的体心立方马氏体(α')^[1]。

至于 α' 马氏体是否在不锈堆焊层与母材的熔合区存在,目前尚未有较明确的报道(仅观察到板条状马氏体)。经堆焊后,熔合区晶粒本身包括:一部分在焊接金属侧具 γ 晶格,一部分在母材侧具 α 晶格,熔合区成为从 α 晶格到 γ 晶格的过渡区。在这一生长过程中,可能有一部分稳定奥氏体晶粒呈现亚稳的特征。焊后经过消除应力处理(PWHT),C和Cr变成 $Cr_{23}C_6$ 沿晶界析出,故晶界附近奥氏体中C、Cr含量急剧下降,这也为 α' 马氏体生成创造了条件。在实际操作工况下(或试验室)氢进入熔合区,而氢会降低奥氏体不锈钢的层错能,从而使hcp ϵ 马氏体易于形成。近二十年的研究结果已证实: ϵ 是 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的中间过渡相,只是相变的一种途径,在 ϵ 相的相交处, α' 易于形核^[1]。

本试验未能测出 σ 相的存在,但已有研究者报道了这一相变产物的析出^[1]。除了上面所提到的一些原因,焊带309L与同类奥氏体不锈钢比较,它的Cr含量偏上限,而C、Ni含量偏下限,也会导致焊接熔合区出现 σ 相^[1]。 σ 相是一种Fe-Cr的金属间化合物,可以由两种转变获得: $\delta-Fe \rightarrow \sigma$, $\gamma \rightarrow \sigma$;前一种转变更容易发生。凡是铁素体形成元素如Cr、Ni等均促使 σ 相产生^[1]。 σ 相主要是沿晶界沉淀的,局部的晶界沉淀 σ 相对金属性能的影响远远超过了晶内沉淀相,而且它将随着温度和时间的增加而增多。这种脆性相HRC>68^[1],使晶界严重脆化。

综上,可能存在的相变产物 α' 马氏体和 σ 相,将是剥离裂纹萌生和传播的又一诱因。

2.3 各种微观缺陷对剥离断裂的作用

焊接熔合区存在缺陷(点、线和面缺陷)的讨论以及缺陷对该区域内氢致损伤的贡献正式

的报道极少。显然,这与缺陷本身在熔合区发生的各种断裂过程中的作用是不相称的。

本小节在对上述试验结果进一步分析的基础上,考察缺陷及其在剥离断裂中的贡献。由于焊接熔合区均具有相似的特征,因而这一分析对于其它焊接熔合区断裂问题也是有意义的。

2.3.1 空位

在堆焊过程中,近熔合线处在不平衡加热时会出现空位和位错的聚集或重新分布。这是因为在高温加热时,原子的热振动加强,有利于激发原子离开静态平衡位置,而削弱原子间的键合力。另外,塑性变形也能促使形成空位。

温度对空位数量的影响如下式所示^[9]:

$$n = N \exp(-E_f / K \cdot T_{\max}) \quad (2)$$

式中, n 是空位数量, N 是系统中原子数, E_f 是产生一个空位所需的能量, T_{\max} 是空位数目达到平衡时的温度, K 为常数。

由式(2)可知,空位的平衡浓度与温度成比例。在堆焊完成的冷却过程中,空位的平衡浓度显然要下降,在不平衡冷却时,空位将处于过饱和状态。超过平衡浓度的空位则要向高温部位发生运动,而熔合线附近本身就易于形成较多空位,因此熔合线附近将是空位密度最大的区域。

塑性变形对空位的影响,在温度不太高时,有下述关系^[10]:

$$n = AN\varepsilon^m \quad (3)$$

式中, A 为常数,取值 $10^{19} \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$; m 也是常数,取值 $1 \sim 2$; ε 是塑性变形量。由此式:塑性变形越大,越易于形成空位。堆焊层与母材线胀系数存在差异,这一差异也会引起塑变,从而促进空位在这一区域大量形成。而且空位往往趋于向应力集中部位扩散运动。

这种空位的聚集,以及空位连接形成位错,亦为这一区域剥离裂纹的产生创造了条件。

2.3.2 位错

从前面的试验得知,母材是珠光体耐热钢,堆焊焊带 309L 为奥氏体不锈钢。两者含碳量比值为 13: 1,而铬含量比值为 1: 9,所以两种材料界面存在着较大的浓度梯度。显然,熔合区内高密度的位错也将实际存在。这一高密度位错及其与脆性相(前面已讨论到的 $M_{23}C_6$ 、 α' 马氏体和 σ 相)的交互作用可能促使剥离裂纹在这一区域形核和生长。

2.3.3 晶界、相界和堆焊层错

对于晶界、相界和堆焊层错在氢致剥离开裂中的作用,还很难进行定量的分析。界面在这里主要包括不同取向的两个晶粒的边界和化学性质或结构本质不同的两个晶体的边界。堆焊层错则可能由外延生长而产生。

前面的试验结果及讨论已分析了脆性相的存在及其对裂纹萌生和传播的影响。从结构上来看,晶界是一个排列疏松的区域, $M_{23}C_6$ 沉淀的形核将易于进行;从弹性应变能来分析,这种形核和长大将会使体系的能量降低,达到亚稳状态。界面能的降低,也使裂纹易于在界面形核和长大。

由于晶界两边的晶粒取向不同,因而晶界是原子排列紊乱的区域,其位错结构比较复杂。当变形由一个晶粒横过晶界达到邻近晶粒时,穿过复杂位错结构的晶界比较困难,而穿过后,滑移方向要改变,这种形变过程要消耗较大的能量,因而晶界起了强化和韧化的作用。晶粒愈小,则晶界面积愈大,这种强化和韧化作用也愈大。由于熔合线附近粗大奥氏体晶粒的存在,使裂纹沿晶界扩展的阻力减小。仅从这个意义上,焊后热处理通过细化晶粒,可以改善晶界的强韧性。

碳化物 $M_{23}C_6$ 的沉淀同样使 α/γ 相界面的状况严重恶化。不仅如此,可能的相变产物 (α'

马氏体、 σ 相)与基体的界面同样为裂纹的萌生和传播提供了合适的区域和低能量的途径。

由于外延生长而产生的一系列堆垛层错(这一外延生长位错是堆焊过程中必然伴随晶体生长而产生的),也将对剥离裂纹的产生作出贡献。这种外延生长平面上的堆垛层错和柱状 γ 晶粒晶界侧面的位错一起,构成了熔合区堆焊层侧高密度的位错区域。这种形式的位错可能使滑移带难以穿过而造成应力集中。

上面主要讨论了缺陷对氢致剥离开裂的贡献。这些缺陷(点、线和面缺陷)有些是在材料中本来就存在的。有些是由于加工过程中(堆焊、焊后热处理等)引入或重新分布的。氢和应力对这些缺陷存在很大的影响,讨论这一影响和它们之间的交互作用对我们认识剥离开裂的本质是极有益的。但这已不是本文讨论的范围了。

3 结 论

本文采用自行设计的电解充氢试验装置,完成了不锈钢堆焊层充氢试验,并着重分析了各影响因素对不锈钢堆焊层剥离断裂的影响及其本质,得到如下结论:

(1)金相分析显示:焊后热处理对熔合区合金元素分布影响较大,其中铬的迁移较大。碳的扩散也较显著。

(2)碳化物沉淀 $M_{23}C_6$ 的形成及其在焊接熔合区的聚集,相变产物和微观缺陷的存在及其与应力、氢的交互作用是剥离裂纹产生的主要原因。

(1995-6-24 收到初稿, 1995-10-4 收到修改稿)

参 考 文 献

- 1 徐颖: 电解充氢试验方法及堆焊层氢致剥离机理的研究(学位论文). 上海: 华东理工大学, 1992.
- 2 肖纪美, 袁弘鸣, 侯声宏. 全国腐蚀和防护科学技术会议报告集. 北京: 科学出版社, 1964, 243
- 3 徐颖, 王正东, 吴东棣. 电解充氢试验条件对堆焊层剥离的影响. 压力容器, 1993, 10(6): 7
- 4 徐颖, 姚寿山, 王正东等. 用于堆焊层氢致剥离研究的一种有效方法. 上海交通大学学报, 1994, 28(4): 95

Metallographic Essence of Hydrogen-induced Disbonding of Stainless Weld Overlay

Xu Ying, Che Xiaozhou, Wu Jiansheng, Wang Jiamin, Zhang Lanting

(Shanghai Jiao Tong University)

Wang Zhengdong, Wu Dongdi

(East China University of Science and Technology)

Abstract The factors influencing hydrogen-induced disbonding were studied through a series of electrolytic hydrogen charging tests. The essence of metallography concerning the cracking was analyzed thoroughly. The results showed that there is a migration of carbon and chromium after PWHT. There are abrupt changes in the distribution of carbon and alloy elements in the region of initiation of hydrogen-induced disbonding. The studies showed that the initiation and growth of cracks might be caused primarily by the deposited carbide and transformation production as well as the action between these and dislocations, stress and hydrogen in the material.

Key words transition zone of weld overlay, disbonding, electrolytic hydrogen charging