

A516碳鋼銲道在 含 H₂S 環境中之腐蝕破裂研究

林祺逢·蔡文達·李汝桐* 著

Corrosion Cracking Behavior of A516 Steel Weld in Wet Hydrogen Sulfide Environment

*Chi-Fung Lin, Wen-Ta Tasi and Ju-Tung Lee**

摘 要

本研究旨在探討 A516 碳鋼經潛弧銲後，銲道金屬在潮濕硫化氫環境中之腐蝕破裂性質。實驗包括金相組織觀察、硬度測試、及慢應變速率拉伸試驗。

A516 碳鋼分別進行 15, 30, 45, 60 KJ/cm 四組不同入熱量之潛弧銲接。在空氣中進行機械性質測試的結果顯示，銲道金屬之抗拉強度隨著入熱量的增加有下降的趨勢，且上層試片之強度有高於中、下層之傾向；而均勻延伸率的變化則較不規則。

在含飽合硫化氫之 NACE 溶夜中進行慢應變速率拉伸試驗中發現，若以延伸率比值來評估腐蝕破裂裂敏感性時，上層試片常具有最高之腐蝕破裂敏感性。試片破斷面呈脆性劈裂的型態，顯示氫脆的特徵。而橫截面金相則顯示上層銲道柱狀晶組織中的晶粒界肥粒鐵是發生硫化物應力腐蝕破裂 (SSCC) 之敏感區域。

ABSTRACT

The corrosion cracking behavior of A516 carbon steel weld, by submerged arc welding, in hydrogen sulfide containing NACE solution was investigated. Submerged arc welding with heat inputs of 15, 30, 45 and 60 KJ/cm were applied. The slow strain rate testing (SSRT) technique was used to evaluate the corrosion cracking susceptibility. The strength of the weld in air was found to vary inversely proportional to the welding heat input.

A significant reduction of the ductility, based on the elongation ration, was observed for all the specimens tested in hydrogen sulfide containing solutions. The

*國立成功大學材料工程系

Department of Materials Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R. O. C.

results also indicated that the specimens made from the top of welds were most susceptible to corrosion cracking as compared to those prepared from the middle and the bottom of the welds. Cleavage type of fracture was observed, revealing the embrittlement effect of hydrogen. Primary or secondary cracks were also observed in the welds propagating along the grain boundary ferrite indicating the relative high resistance of the acicular ferrite to sulfide stress corrosion cracking (SSCC).

一、前 言

對於在潮濕硫化氫環境中操作之壓力容器，常會產生兩種型態的裂縫，這些裂縫歸類為硫化物應力腐蝕裂縫（Sulfide Stress Corrosion Cracks, SSCC），氫誘發破裂（Hydrogen-Induced Cracks, HIC）及階梯狀裂縫（Step-wise Cracks, SWC）等。

過去的經驗已陸續顯示 SSCC 與銲接有關，且銲後熱處理（PWHT）大致有改善銲道附近 SSCC 之敏感性。Mahmoud⁽¹⁾等人則根據調查結果指出 HIC 大部份發生在壓力容器之碳鋼母材，在銲道及熱影響區（HAZ）之 HIC 則較少。工業界對實際所發現壓力容器或其它管件材料之 SSCC 或 HIC 之事故鑑定已頗有經驗，但是對於發生這些破裂之原因則並未完全了解，故美、日各國對壓力容器在含硫化氫環境下之破裂問題，近來積極投入研究⁽²⁻⁵⁾。本研究室近兩年來對銲接與 SSCC 之關係也開始加以探討，主要結果⁽⁶⁻⁷⁾如下：(一)潛弧銲接入熱量（20-45KJ/cm）與 A516 碳鋼之 SSCC 敏感性幾乎成正比關係；(二)取自銲件中心部位之試件，慢速率拉伸試驗（Slow Strain Rate Testing, SSRT）後試片之 SSCC 發生位置並非一定在 HAZ，而與銲接入熱量有密切關係。(三)銲後熱處理對於 A516 碳鋼銲

件在含硫化氫水溶液及空氣之抗拉強度比值略有增加，但是延伸比值則無改善。

上述結果雖然可以提供最佳銲接入熱量之參考數據，但是與實際經驗顯然略有出入，其可能原因如下：(一)銲件表面與銲件中心對 SSCC 之敏感性不同；(二)銲接入熱量大小會影響銲道之微觀組織並進而改變其對 SSCC 之敏感性。因此本研究乃以相同的材料進行入熱量為 15, 30, 45, 及 60KJ/cm 之潛弧銲接，但是僅針對銲道金屬進行分析在含硫化氫之潮濕溶液中之應力腐蝕破裂敏感性之差異；並嘗試了解不同入熱量引起顯微組織的變化對其敏感性之影響。此外，在多層道銲接試驗時，接近底部的銲道金屬因受後繼銲接影響而有重覆回火的效應，無論是顯微組織、強度或應力狀態都與較頂端的銲道金屬不同；本實驗將分別於底層及頂層取板狀試片、中層部位取圓柱狀試棒來評估其腐蝕破裂敏感性之異同。

二、實驗方法

(一)材料

實驗材料為 30 mm 厚之 ASTM-A516 grade 70 之底碳鋼板(原材)，其化學組成如表 1 所示。此種鋼板經熱壓成型後在空氣中冷卻，其組織含沿壓延方向形成的肥粒鐵一波來鐵帶狀組織(Band structure)。

A516 碳鋼 焊道在含 H₂S 環境中之腐蝕破裂研究

表 1 A516 碳鋼 EM-12K 銲線之化學組成(wt%)

Table 1 Chemical compositions (wt%) of A516 steel and EM-12K welding electrode used

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Fe
A516	0.24	0.20	1.07	0.019	0.004	0.008	0.031	Bal.
EM-12K	0.08	0.21	1.00	0.010	0.010	—	—	Bal.

(二) 銲接試驗

銲件開槽設計與組合參照 AWS 規格，如圖 1 所示。本實驗採用直流潛弧銲接機進行銲接試驗。銲線採用 AWS 規格 $\phi 4.8$ mm 之 EM-12K 裸狀銲線(成分如表 1)，銲藥則使用 Oerlikon-301(中鋼銲材公司編號為 A 78⁽²⁾)燒結型銲藥，其主要成分如表 2 所示，在銲接前皆經 200°C/1hr 之乾燥。銲接時採用一層兩道 (Two passes per layer) 的多層道銲接方式，其層間溫度 (Interpass temperature) 控制在 150±5°C。藉著改變電壓、電流及銲接速度以得到不同的銲接入熱量 (15、30、45 及 60 KJ/cm)，如表 3 所示。

(三) 銲道化學組成分析及金相組織觀察

銲接後，分別取銲道厚度方向四個不同位置(如圖 2 所示)以分光分析儀進行化學成份分析。以了解多層銲接對化學成份之影響。試片表面經研磨、拋光及 2% Nital 浸蝕

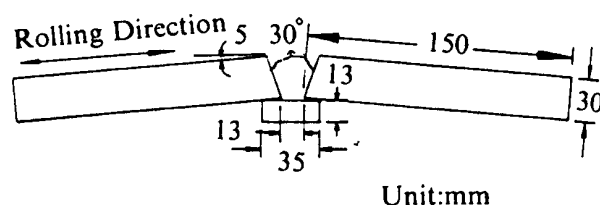


圖 1 銲件開槽設計與組合

Fig. 1 Design and dimensions of weldment

表 2 A78 銲藥之成份(wt%)

Table 2 Chemical compositions (wt%) of A78 flux used

組成	SiO ₂ + TiO ₂	CaO + MgO	Al ₂ O ₃ + MnO	CaF ₂
含量	40	25	25	10

(Etching)後，分別以光學顯微鏡 (OM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM) 進行銲件之

表 3 銲接條件

Table 3 Welding parameters applied

Code	Heat Input (KJ/cm)	Current (A)	Voltage (V)	Travel Speed (cm/min)	Weld Pass (pass)
Q1	15	450	27	48.6	21
Q2	30	600	29	34.8	12
Q3	45	700	32	30.0	10
Q4	60	900	33	29.7	8

Heat input (KJ/cm) Sits	15	30	45	60
A	A15	A30	A45	A60
B	B15	B30	B45	B60
C	C15	C30	C45	C60
D	D15	D30	D45	D60

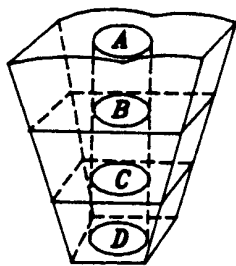


圖2 鐸道金屬化學組成分析位置示意圖

Fig. 2 Locations in weld metal for chemical composition analysis

微觀組織之觀察與分析，了解不同入熱量以及鐸後熱處理對其微觀組織之影響。

(四) 硬度分析

為得到鐸件整體硬度分佈，本研究之研度量測採用洛氏硬度試驗機，由鐸道縱方向由上而下每隔 4.0 ± 0.5 mm量測其硬度值(HRB)分佈。

(五) 慢應變速率拉伸試驗

拉伸試棒之取樣方向為沿縱方向(鐸道金屬)分別自上及下表面取樣製作板狀試片、中層部份則取樣製作圓柱狀試棒。試棒(片)之製作規格則如圖3所示，試驗前試棒表面順縱向以SiC砂紙磨至#600後。將其安裝於含5%NaCl+0.5%CH₃COOH溶液(NACE溶液)的密閉器(cell)中，先

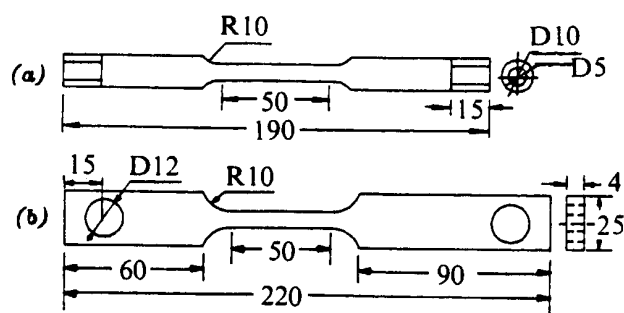


圖3 拉伸試棒(片)之製作規格

Fig. 3 Geometry and dimensions of tensile specimens

通以氮氣除氧1小時，關閉氮氣，然後通以每分鐘200毫升以上之硫化氫使溶液達到飽和並持續20分鐘。隨後以每分鐘10毫升以上之硫化氫流量維持飽和，始做慢速拉伸試驗，拉伸應變速率為 $2 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 。試驗後並記錄其抗拉強度(UTS)、均勻延伸率(uniform elongation)，作為抗硫化物應力腐蝕破裂(SSCC)的指標。另外，分別以電子顯微鏡與光學顯微鏡觀察其拉伸破斷面及試棒內部的裂縫型態。

三、結果與討論

(一) 鐸道金屬化學成份之分析

以不同鐸接條件針對30 mm厚的A516鋼板進行潛弧鐸接，鐸接條件如表3所示。表4則顯示各種不同條件的鐸道在不同位置之化學成份分析結果。由於燒結型鐸藥(A78)在鐸接過程中有添加合金成份的效應，因此隨著融填道數之增加而使合金成份(主要為錳、矽兩元素)有增加之趨勢，由於低入熱量須經更多次的融填，因此其上表面合金添加的效果比較明顯。在碳含量方面，由於高入熱量伴隨著較大的母材稀釋量，使得平均的碳含量隨著入熱量之增加而增加。

(二) 鐸道金相組織之觀察與分析

不同入熱量之鐸接試片其鐸道組織會隨之改變，以柱狀晶區域為例，圖4(a)(b)(c)(d)分別為入熱量15、30、45及60 KJ/cm之鐸道柱狀晶金相組織圖。可以看出隨著入熱量的增加，針狀肥粒鐵有減少且粗大之趨勢；費德曼肥粒鐵與晶界肥粒鐵則因粗大而顯得有增加的傾向。而冷卻速率較慢的入熱量60 KJ/cm之鐸件，其晶界肥粒鐵的旁邊已經有塊狀之波來鐵組織的形成。

(三) 硬度分析

表 4 入熱量為 15, 30, 45, 60 KJ/cm 之銲道金屬化學成份(wt%)

Table 4 Chemical compositions (wt%) of weld metal with various heat inputs: 15, 30, 45 and 60 KJ/cm

元素 位置	碳 C	矽 Si	錳 Mn	磷 P	硫 S	銅 Cu	鎳 Ni	鉻 Cr	鐵 Fe
A15	0.079	0.98	2.21	0.035	0.013	0.047	0.028	0.038	Bal.
B15	0.063	1.06	2.30	0.028	0.011	0.045	0.020	0.038	Bal.
C15	0.077	1.02	2.25	0.026	0.011	0.056	0.018	0.038	Bal.
D15	0.093	0.66	1.63	0.020	0.010	0.030	0.022	0.027	Bal.
A30	0.070	0.81	1.89	0.027	0.011	0.044	0.023	0.033	Bal.
B30	0.092	0.69	1.72	0.018	0.008	0.036	0.017	0.032	Bal.
C30	0.089	0.60	1.57	0.023	0.009	0.034	0.022	0.030	Bal.
D30	0.110	0.49	1.44	0.020	0.009	0.029	0.024	0.030	Bal.
A45	0.078	0.91	2.06	0.027	0.016	0.048	0.022	0.048	Bal.
B45	0.084	0.78	1.87	0.028	0.015	0.044	0.038	0.042	Bal.
C45	0.100	0.72	1.82	0.029	0.014	0.044	0.032	0.041	Bal.
D45	0.094	0.56	1.64	0.029	0.010	0.097	0.080	0.040	Bal.
A60	0.100	0.60	1.71	0.026	0.010	0.040	0.024	0.041	Bal.
B60	0.110	0.58	1.66	0.026	0.009	0.038	0.023	0.040	Bal.
C60	0.110	0.53	1.62	0.027	0.008	0.035	0.023	0.040	Bal.
D60	0.110	0.51	1.52	0.019	0.008	0.035	0.020	0.036	Bal.

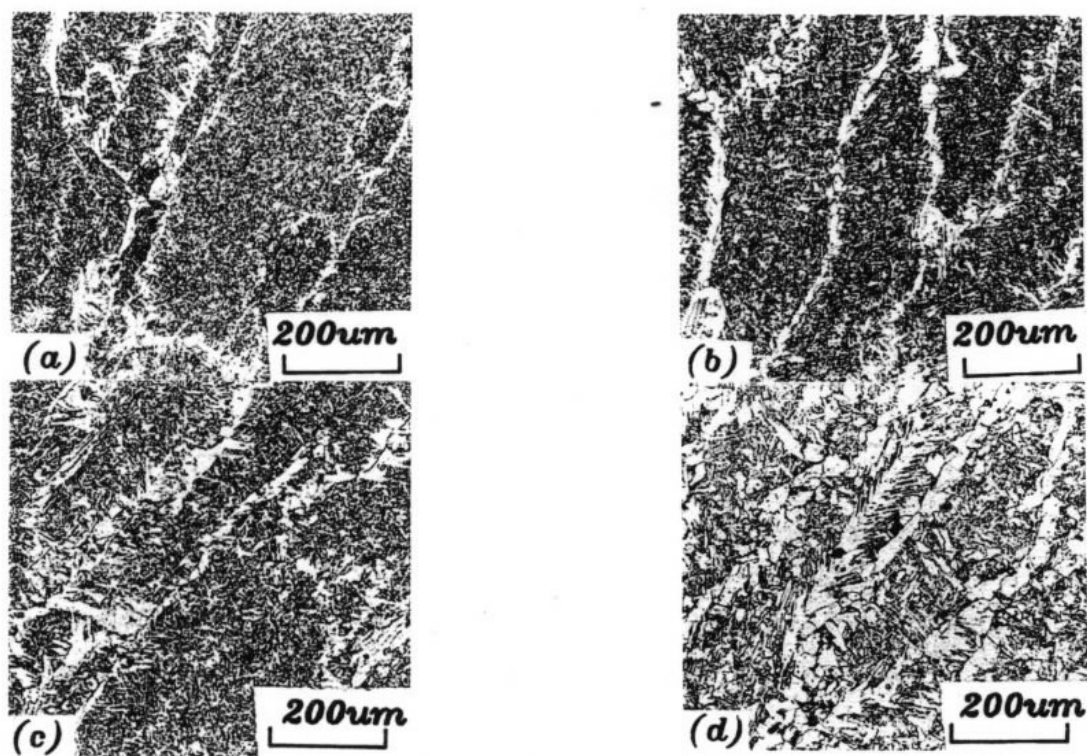


圖 4 銲接入熱量(a)15(b)30(c)45(d)60KJ/cm 之銲道柱狀晶金相組織圖

Fig. 4 Microstructures of column grain in weld metal with various heat inputs, (a) 15 (2) 30 (3) 45 (4) 60 KJ/cm

圖 5 為四種入熱量之鉚件其鉚道縱硬度分佈圖；可以觀察到隨著入熱量的提高，整體硬度有降低的傾向，這是因為入熱量之提高造成冷卻速率緩慢，致使硬度降低。

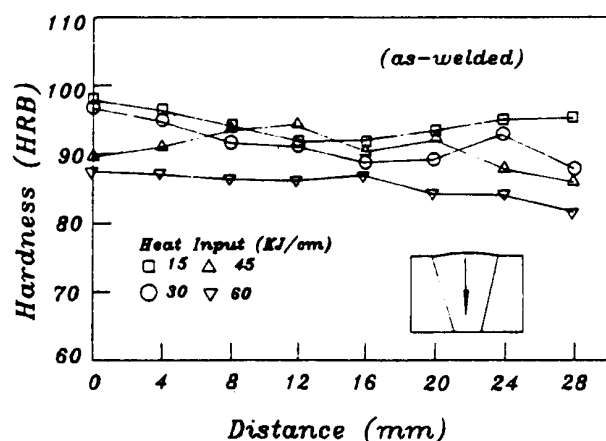


圖 5 鉚接入熱量與鉚道 (as-welded) 縱向硬度 (HRB) 分佈關係圖

Fig. 5 Microhardness of as-welded metal, traverse along the vertical center line, as a function of heat input

(四)慢應變速率拉伸試驗

表 5 是經不同入熱量之鉚接處理後，鉚道金屬試片（上中下三層）的抗拉強度及均勻延伸率結果，測試環境分空氣中及溶液中兩種。

(1)在空氣中之機械性質

由表 5 中入熱量與鉚道金屬試片在空氣中之抗拉強度的關係，可觀察到兩個現象，第一是隨著入熱之提高，不論試片的位置為何，其抗拉強度有減少的趨勢；至於上中下不同位置試片的抗拉強是上層 > 中間 > 下層，這個結果顯示鉚件在經過多層道鉚接後，較底層的鉚道金屬有被回火軟化的效果，而鉚道金屬試片在空氣中之均勻延伸率與入熱量的關係，亦可由表 5 中看出延伸率

表 5 鉚道金屬試片在空氣及溶液中之拉伸試驗結果

Table 5 SSRT results of weld metal in air and in H₂S containing solutions

入 熱 量 (KJ/cm)	條 件 位 置	空 氣 中		NACE 溶液 + 飽和硫化氫	
		UTS (MPa)	UEL (%)	UTS (MPa)	UEL (%)
15	上	593	13.6	530	0.92
	中	566	10.5	535	1.29
	下	566	14.5	506	1.39
30	上	572	15.3	490	0.50
	中	586	16.9	490	1.80
	下	516	13.8	470	2.40
45	上	563	13.2	478	0.22
	中	553	13.8	537	3.75
	下	509	15.9	447	1.80
60	上	529	14.0	438	0.30
	中	479	14.3	478	3.31
	下	488	13.0	439	1.52

之分佈除了入熱量為 15KJ/cm 中間試棒較低 (10.5%) 及入熱量為 30KJ/cm 中間試棒較高 (16.9%) 外，其餘各種試片之延伸率皆在 13.0% 到 16% 之範圍內。

(2)鉚道金屬腐蝕破裂性質

圖 6 是鉚道金屬均勻延伸率比值與入熱量的關係圖，均勻延伸率比值乃是試棒在含硫化氫之 NACE 溶液中及空氣中其均勻延伸率之比值，可以顯示出在該種條件之鉚接程序下，鉚道金屬其拉伸性質受環境的影響。

由圖中可以明顯的看出上層試片其延伸率比值較其他位置有明顯偏低的情形，造成的原因可能是：由於試片橫截面有部份是未

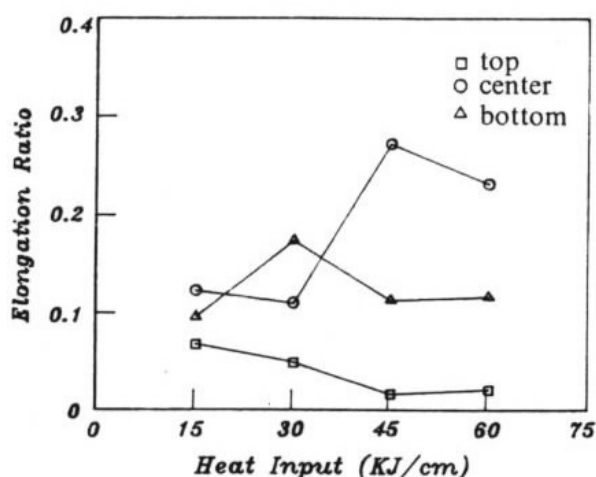


圖 6 鐸接入熱量對鐸道金屬試片進行 SSRT 之均勻延伸率比值的影響關係圖 (H₂S+NACE 溶液, 2×10^{-6} sec⁻¹)

Fig. 6 Uniform elongation ratio as a function of heat input of weld metal (H₂S + NACE solutions, speed: 2×10^{-6} sec⁻¹)

經回火之最上層 (top bead) 鐸道, 其硬度相當高, 因此, 使得其腐蝕破裂敏感度較高; 而中層、下層試片在鐸接過程中已有回火效應, 亦即對殘留應力有消除作用; 相對的, 在上層試片可能因為其存在殘留應力而使腐蝕破裂敏感性增加。其次, 中、下層鐸道在上述熱影響下, 其組織結構的變化, 使其破裂敏感性稍為降低。而隨入熱量的增加, 其延伸率比值有降低之趨勢, 其原因可能是入熱量的增加導致晶界肥粒鐵的粗大, 能提供裂縫成長更佳的路徑, 因此在高入熱量條件下, 試片的均勻延伸率比值有降低的趨勢。

(3) 破斷面及剖面金相觀察

在空氣中之拉伸破斷面, 屬於典型的延性破斷, 圖 7 (a) 是入熱量為 30 KJ/cm 中間試棒的拉伸破斷面, 可看出有頸縮現象, 在其破斷面放大金相中可看出以韌窩 (dimple)

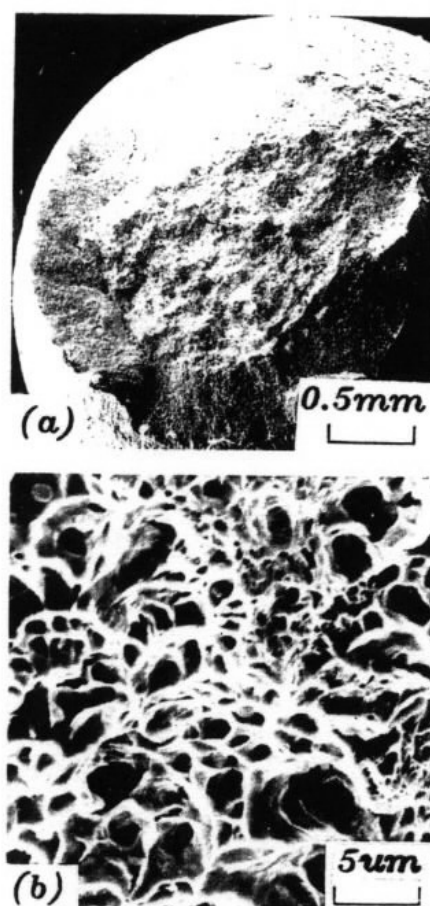


圖 7 空氣中之拉伸破斷面金相照片 (a) 入熱量 30 KJ/cm 之鐸道金屬中間試棒, (b) 為 (a) 之局部放大

Fig. 7 Fracture morphology of weld metal (30 KJ/cm heat input) after SSRT in air (a) overview, (b) dimple feature at high magnification.

狀之破斷型態, 如圖 7 (b) 所示。

在含硫化氫之 NACE 溶液中的拉伸破斷面, 基本上皆是韌脆混合型態的破裂, 圖 8 (a) 是入熱量為 15 KJ/cm 下層試片之破斷金相圖, 可以看出以劈裂為主之區域 (不只一處) 大致上與試片垂直, 這些裂縫在經過某些程度之成長後, 剩餘之有效面積無法承受當時的應力, 即產生以撕裂為主之裂縫沿著最大剪應力方向成長並結合先前產生之裂縫

而使試片發生破斷。圖 8 (b)則是破斷面從表面至內部其破裂型態由劈裂轉換成撕裂之局部放大金相圖。從劈裂區的特徵，我們認為

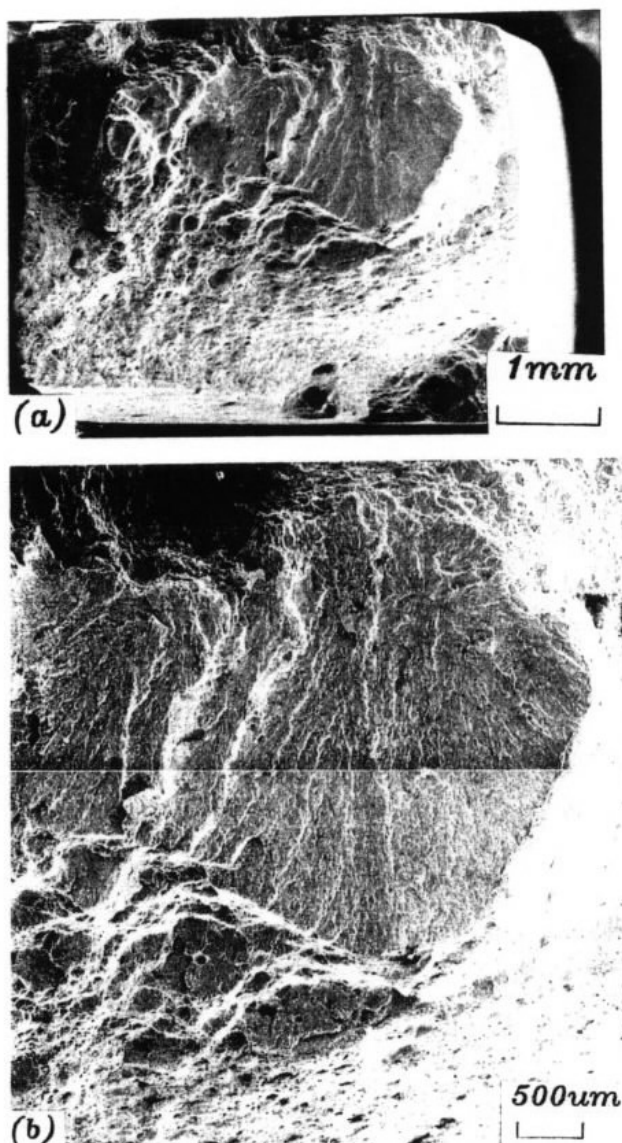


圖 8 下層鐸道金屬試片之拉伸破斷面，(a) 劈裂與撕裂的混合破裂型態，(b)為(a)之局部放大，劈裂與撕裂交界處；(15KJ/cm, H_2S +NACE 溶液, $2 \times 10^{-6} \text{ scc}^{-1}$)

Fig. 8 Fracture morphology of the lower weld metal after SSRT (a) mixed feature of cleavage and tearing, (b) high magnification at cleavage (H_2S + NACE solutions, speed: $2 \times 10^{-6} \text{ scc}^{-1}$, heat input 15 KJ/cm)

一方面是由於介在物之週圍的氫氣壓極大，另一方面則是附近金屬內氫原子之含量亦很高，所以才造成劈裂的發生。

在含硫化氫之NACE溶液中進行SSRT的破斷試棒剖面金相觀察中，以入熱量為60 KJ/cm之鐸道金屬上層試片為例，如圖 9 所示，若有裂縫形成於柱狀晶區，則粒狀晶中之晶界肥粒鐵是裂縫傳遞的最佳途徑，相同之情況在入熱量為45KJ/cm縱向上層試片中亦可觀察到（如圖10所示）。這種現象

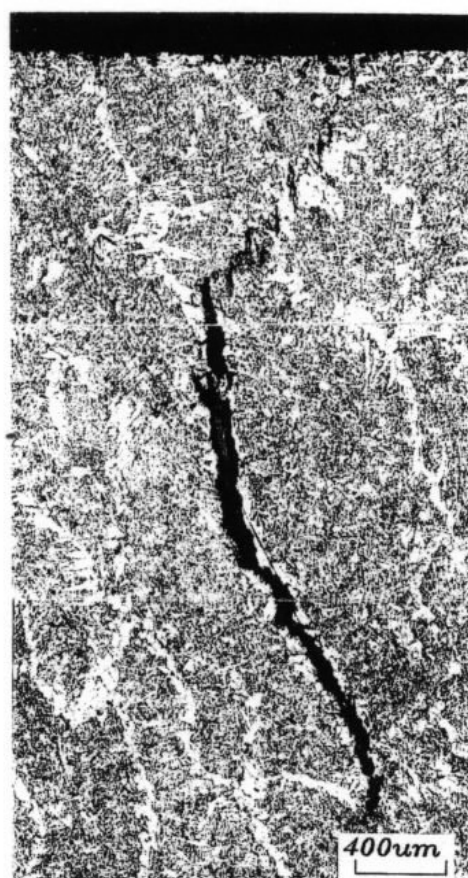


圖 9 上層鐸道金屬試片之拉伸破斷剖面裂縫沿著晶界肥粒鐵成長；(60KJ/cm, H_2S +NACE 溶液, $2 \times 10^{-6} \text{ scc}^{-1}$)

Fig. 9 Cross-section micrograph showing cracks along grain boundary ferrite of upper weld metal (60 KJ/cm) after SSRT ($2 \times 10^{-6} \text{ scc}^{-1}$) in H_2S + NACE solutions

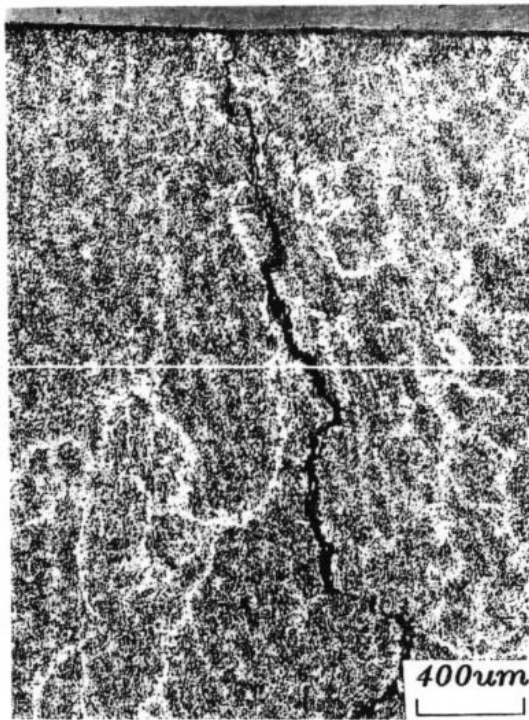


圖 10 上層銲道金屬試片之拉伸破斷剖面
裂縫沿著晶界肥粒鐵成長；(45KJ/cm, H_2S
+ NACE 溶液, $2 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$)

Fig. 10 Cross-section micrograph showing
cracks along grain boundary ferrite
of upper weld metal (45 KJ/cm)
after SSRT ($2 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$) in H_2S
+ NACE solutions

說明位於銲道最上層之柱狀晶組織，雖然其合金成份較高而強度較強；但是其組織沒有經過後續銲接的回火作用，且其晶界肥粒鐵是傳遞裂縫之最佳途徑，因此在含硫化氫之 NACE 溶液的腐蝕破裂敏感性較高。

四、結 論

1. A516 碳鋼在經過多層道銲接後，隨著入熱量之提高，柱狀晶區之針狀肥粒鐵變的較粗化而比例減少，相對地；晶界肥粒鐵及費德曼肥粒鐵則變得粗大且比例增加。
2. 在多層道銲接的銲道中，其硬度由上至下有降低的趨勢；隨著入熱量之提高，銲道

整體的硬度有下降的趨勢。

3. 銲道金屬之抗拉強度隨著入熱量之提高而有降低的傾向，而較上層的試片常顯示有較高的抗拉強度，延伸率的變化則大致在 13-16% 之範圍內變化。
4. 銲道金屬試片在含硫化氫之 NACE 溶液中拉伸結果顯示，上層試片常具較低之延伸率比值，亦即其在溶液中之腐蝕破裂敏感性最高。
5. 在含硫化氫之 NACE 溶液中拉伸破斷試棒剖面金相觀察中顯示，晶粒界肥粒鐵是裂縫成長之最佳途徑，亦顯現出針狀肥粒鐵對硫化物應力腐蝕破裂的抵抗性較晶粒界肥粒鐵為佳。

致 謝

本研究承蒙國科會給與經費上的支持，而實驗期間中國鋼鐵公司對於材料的支援以及中鋼銲材公司在銲接製程上的協助，在此一併誌謝。

參考資料

- (1) S. E. Mahmoud, C. W. Petersen and R. J. Franco, CORROSION/91, Paper #10, NACE Cincinnati, OH, March 11-15, 1991.
- (2) M. C. Place, P. R. Rhodes and R. D. Mack, CORROSION/91, Paper #1, NACE, Cincinnati, OH, March 11-15, 1991.
- (3) M. Ueda and T. Kudo, CORROSION/91, Paper #2, NACE, Cincinnati, OH, March 11-15, 1991.
- (4) D. L. Sponseller, CORROSION/91, Paper #3, NACE, Cincinnati, OH, March 11-15, 1991.
- (5) B. D. Craig and R. B. Setterlund, CORROSION/91, Paper #317, NACE, Cincinnati, OH, March 11-15, 1991.
- (6) 蔡文達、李汝桐、洪慶昌、吳一誠及林祺逢，

國科會防災科技研究報告，中華民國 79
年 7 月。

(7)蔡文達、李汝桐、洪慶昌、黃何雄、林祺逢及

吳一誠，國科會防災科技研究報告，中華民國
80年 7 月。