

鐸後熱處理對爐管鐸件氫脆性質之影響研究

陳立業 陳 鈞 劉冠君

Effect of PWHT on the Hydrogen Embrittlement Properties of Welded Furnace Tubes

S.L.I Chan C. Chen G.J. Liu

摘 要

本研究利用A335-P11之鉻鉬爐管鋼進行鐸接，測試鐸件之氫脆行為；探討鐸後熱處理，對於改善鐸件抗氫脆能力之影響。鐸道經過鐸後熱處理後，能夠降低充氫後之氫含量。在空氣中的拉伸測試，發現試片具有延性破斷的現象，明顯的有頸縮產生，而破斷面皆是空渦狀的延生破斷型態。然而，在硫化氫溶液中進行拉伸時，試片的破斷面則轉變為準劈裂的脆性破壞。鐸件如經過鐸後熱處理，在空氣中或充氫環境下進行拉伸試驗，其延性都有增加的現象。在定負荷拉伸測試方面，鐸後熱處理降低了殘留張應力，使鐸道位置產生破斷的機會降低，並且增加破斷時間，顯示出鐸後熱處理可以增加鐸件之抗氫脆能力。

關鍵詞彙：爐管鐸件、氫脆、脆性破壞。

一、前言

在石化工業中，因氫氣所引起的材料破壞，特別是爐管鋼鐸件的氫脆現象，是一個常常出現的問題。氫經由下列不同的途徑進入鋼鐵的內部⁽¹⁾：(1)冶煉時，氫進入鑄錠內，造成合金鋼中出現微裂縫(Fissure)缺陷的主要原因。(2)進行酸洗、電鍍和應力腐蝕的過程中，陰極反應產生氫，能直接進入鋼鐵中。(3)在含有H₂或H₂S氣體的環境中使用時，氫會進入構件內。一般在石油及天然氣中，均含有不同濃度的硫化氫，當其與H₂O、CO₂或SO₂等混合後，形成酸氣(Sour gas)，會與鋼鐵表面反應生成硫化鐵，造成嚴重的腐蝕；另外反應所生成的氫原子進入材料內部

後，亦將造成材料的破壞。而引起破裂型態常見的有兩種：分別為硫化物應力腐蝕裂縫(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC)與氫誘發裂縫(Hydrogen Induced Cracking, HIC)。圖 1 為硫化物應力破壞與氫誘發裂縫型式。

一般鋼鐵材料的氫損傷主要分成兩類：在室溫下，氫的侵入會造成材料的延性降低，甚至產生泡腫(blistering)及氫誘發裂紋等永久破壞，這些現象稱為氫脆(Hydrogen Embrittlement, HE)⁽³⁾。在高溫及高氫壓時，氫會和鋼材中的碳結合，形成甲烷氣泡，在晶界處成核及成長，並同時造成鋼材脫碳，甲烷所形成的壓力及內部脫碳會使得鋼材的延性及強度降低，這種氫損傷稱之為氫攻擊(Hydrogen Attack)⁽⁴⁾。

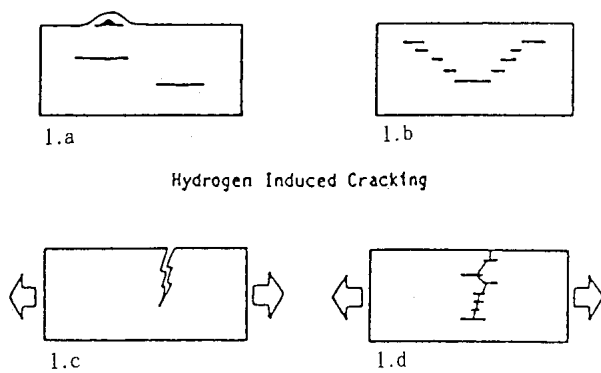


圖 1 氫誘發裂紋與硫化物應力破壞形式⁽²⁾。

- (a)表面起泡與平直裂紋。
- (b)階梯狀裂紋。
- (c)外加應力作用下，高強度鋼材發生之硫化物應力腐蝕裂紋。
- (d)發生在中、低強度鋼材的硫化物應力腐蝕裂紋。

銲接所產生的殘留應力，是因為在銲接過程不均勻的溫度變化所引起的。當熔填金屬凝固時，對週圍的熱影響區域母材施予收縮應力，而銲道則承受拉伸應力。另外，銲接時所大加的外在拘束力也會產生殘留應力。而銲造區域的殘留應力，使該部位裂縫成核所需應力降低，易產生硫化物應力腐蝕破裂⁽⁵⁾。有效降低殘留應力方式力(1)銲後熱處理消除殘留應力，(2)預熱方式減少溫度梯度降低熱應力。

銲後熱處理大多採用550~700°C，可以有效的降低殘留應力。若溫度於600°C以上，時間起過一小時，殘留應力去除可達90%以上⁽⁶⁾。本研究主要目的，乃在探討銲件之抗氫能力，並在不同的施力條件下，了解銲後熱處理對銲件氫脆程度之影響。

二、實驗方法

銲接試片從ASTM A335-P11之爐管取得銲接平板，其成分如表1，銲條選用為Alloy Rods Corporation所生產之E-8018系列之銲條，其成分如表2，銲接前銲條須經烘烤250°C、一小時，用以去除銲條之水氣。實驗銲接設計採用單一V型槽對接方式，銲接方法採用遮蔽金屬電弧熔接法以手工銲作業完成銲接。銲接過程每組試片均以三道施銲完成，銲接之熱輸入量儘可能保持相同，以減少實驗變數。銲接後，其中一組試片經過熱處理，條件為溫度695°C，時間一小時。

2.1 金相觀察與微硬度測試

試片經迴切割、鑲埋固定後，進行研磨、拋光步驟，利用3% Nital溶液進行浸蝕。金相觀察時，除了注意組織變化外，同時檢查有無缺陷存在。微硬度測試以負荷300g，時間(duration time)15秒，測量位置從銲道由下往上，每隔0.3~1.0mm量測一次，再將實驗數據製成圖表。

2.2 充氫與定氫試驗

A. 充氫試驗：

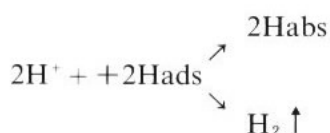
對於氫脆現象之研究中，關於氫含量的測試，其所使用的充氫方法為硫化氫充氫。對鋼鐵而言，硫化氫充氫法之再現性好⁽⁷⁾，而且較接近在石化工業中常見的硫化氫環境。硫化氫和鋼鐵會產生下列反應⁽⁸⁾：

表 1 母材成分之重量百分比

元素	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	Cu	Fe
wt%	0.097	0.5	0.43	1.19	0.36	0.079	0.006	0.011	0.028	Bal.

表 2 ATOM ARC 8018-B2L銲條成分之重量百分比

元素	C	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
wt%	0.025	0.66	0.49	1.36	0.56	Bal.



Hads為吸附在試片表面的氫原子

Habs為吸入試片的氫原子

B. 定氫試驗

定氫採用真空熱萃取法。將充氫後的試片從液態氮中取出，立即將試片表面之腐蝕生成物洗淨並吹乾，在45秒內即刻進行定氫，以防止氫之逸失。熱萃取之溫度為650°C、維持20分鐘，使試片內的氫充分擴散出來，以利定氫。

2.3 定速率拉伸試驗

本實驗利用慢速率拉伸試驗來評估氫對材料性能的影響。試片之延性損件可用來評估材料對氫脆敏感性，延性損失之百分率(% ductility loss)以下式來表示：

$$\% \text{ ductility loss} = \frac{\text{ductility}(u.c.) - \text{ductility}(H)}{\text{ductility}(c.c.)} \times 100\%$$

延展性是以試片之延伸率(elongation)，截面積收縮率(reduction of area)來表示。ductility (u.c.)=沒有充氫試片之延伸率；ductility (H)=充氫試片之延伸率。

2.4 定負荷拉伸試驗

將試片浸入NACE TM-01-77[®]溶液中，以固定應力，來測試在飽和硫化氫下的抵抗氫脆化

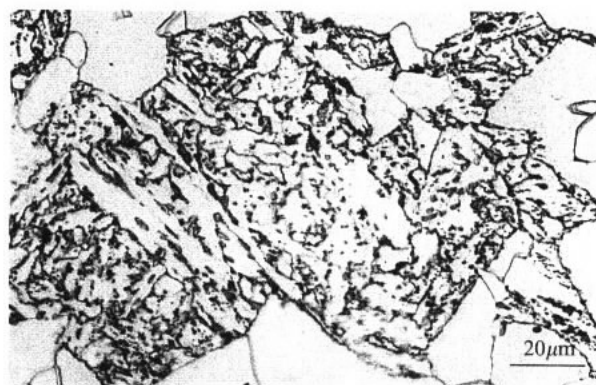


圖 2.a SA之母材顯微組織。



圖 2.b SR之母材顯微組織。

能力，抗氫脆能力是以破斷時間(Time to failure, TTF)來衡量。TTF愈長，表示抗氫脆化能力愈強。

三、結果與討論

3.1 金相觀察及微硬度測試結果

A. 金相觀察

原材料之微觀組織見圖2.a，而圖2.b是原材料經過銲後熱處理(650°C, 1hr)之顯微組織。從圖2.a中可看出兩種不同的組織，白色的部份為肥粒鐵，另一相為回火變韌鐵，其內散佈許多碳化物。原材經過銲後熱處理的程序，並沒有改變顯微組織，形狀上則有某些變化，因為高溫回火時原材之變韌鐵需要降低表面能，而有球化的傾向，然而在金相圖中並無法明顯地分辨出來。



圖 3.a SA之鐸道顯微組織。

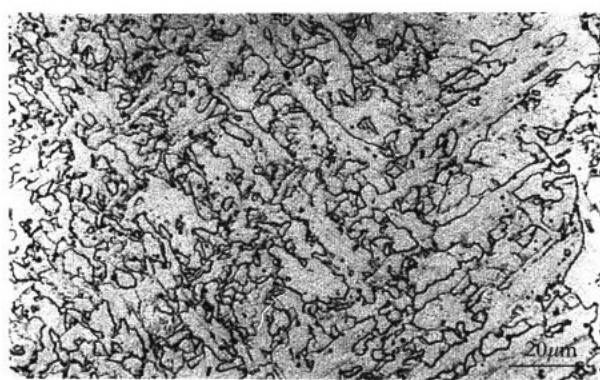


圖 3.b SR之鐸道顯微組織。

鐸道組織基本上是由晶界肥粒鐵、針狀肥粒鐵及費得曼肥鐵等型態所組成，如圖3.a所。圖3.b為鐸道經過鐸後熱處理的顯微組織；鐸道經過後熱處理會有許多細小的相析出，相同的情況在多道鐸接時，先前的鐸道金屬組織可能會因為回火效應而改變，此回火作用對微觀組織的影響與鐸後熱處理的影響類似。

B. 硬度分析

圖4為鐸道之硬度分佈圖，由於鐸道是經由3道鐸接過程所完成，故在第二道鐸接時會對第一道鐸道產生回火作用而軟化。同樣的，第二道鐸接時也會對第二道鐸道產生回火作用。由圖中可以得知，鐸後熱處理（消除殘留應力），可以大幅度地降低鐸道的硬度。

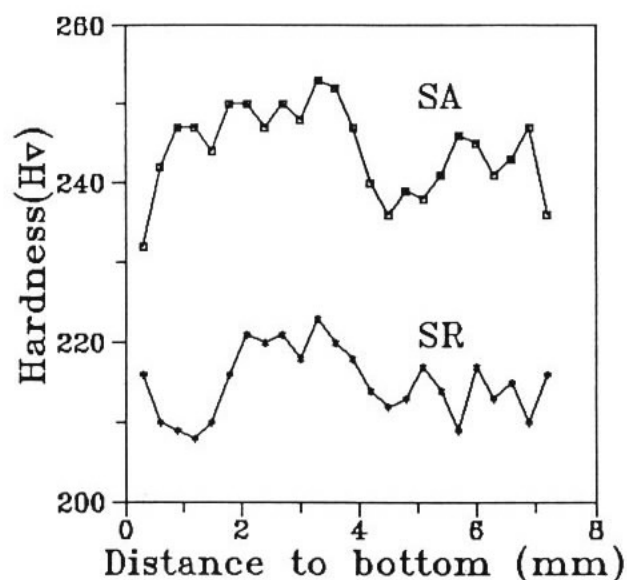


圖 4 鐸道由上而上之硬度分佈圖。

表 3 鐸道之氫含量隨充氫時間變化情形

Symbol Time(hr)	SA	SR
2	2.75	1.10
8	4.50	4.23
16	6.86	5.27

unit: cc/100g

3.2 鐸道充氫與定氫實驗

將鐸接後之鐸道金屬與經過鐸後熱處理之鐸道金屬同時進行充氫試驗，其結果列於表3。從結果中可以得知，鐸道金屬經過鐸後熱處理氫含量會降低，這是因為鐸接後在鐸道會產生殘留張應力或有利氫捕集位置的產生，經過高溫回火後，晶格缺陷密度會降低、碳化物粗化導致氫捕集位置的降低及消除殘留張應力，使得鐸道經鐸後熱處理之氫含量降低。

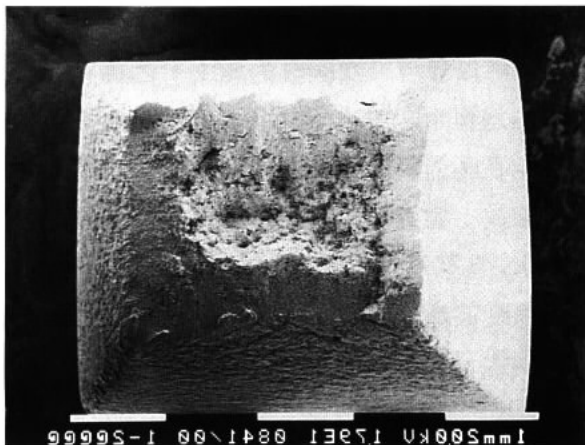
3.3 慢速率拉伸試驗

慢速率拉伸試驗的結果，列於表4，兩組試片在空氣中拉伸皆為延性破壞，並且有頸縮的現

表 4 不同條件下之慢速率拉伸結果

Symbol	Y.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	Ave. Elong.(%)	Elong. Loss(%)	F.P.
SA in air	347±3	496±3	19.55	—	B.M.
SR in air	349±3	472±8	22.85	—	B.M.
SA in H ₂ S	356±6	490±14	8.85	54.7	B.M.
SR in H ₂ S	350	477±14	9.19	59.8	B.M.

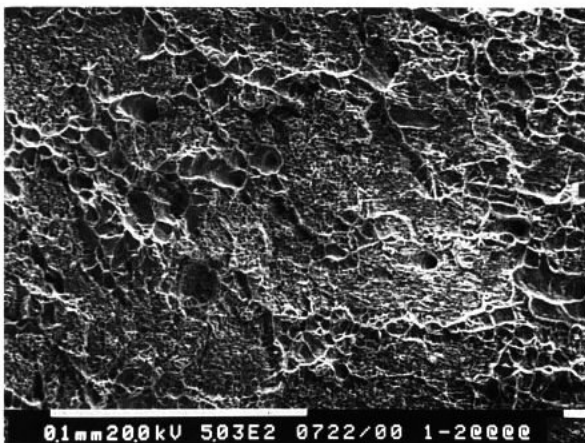
B.M.: Base Metal



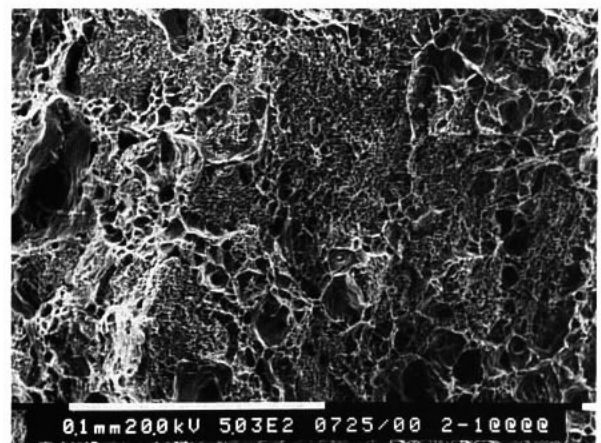
(a)



(a)



(b)



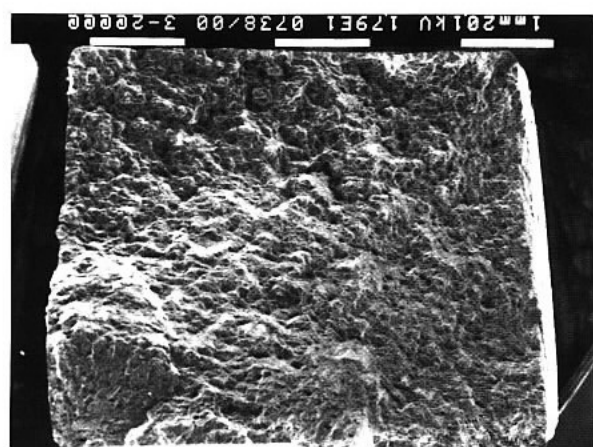
(b)

圖 5 SA試片在空氣中的拉伸破斷面SEM照片
(a)巨觀形態。(b)不等軸空渦。

圖 6 SR試片在空氣中的拉伸破斷面SEM照片
(a)巨觀形態。(b)不等軸空渦。

象產生，如圖5.a及6.a兩巨觀圖所示。試片經過銲後熱處理後延性得以增加，最大抗拉強度降低；但是對於降伏強度並沒有改變。若再從

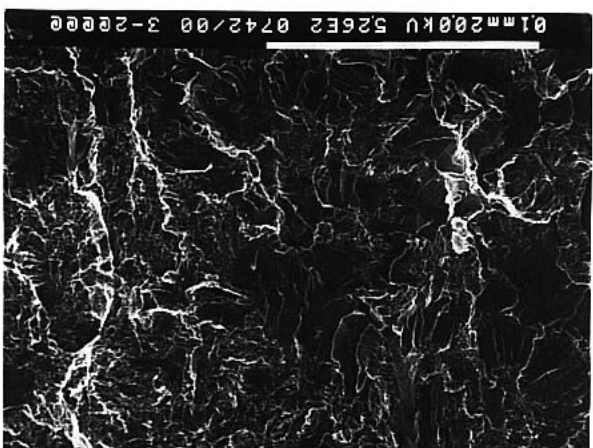
SEM破斷面之微觀組織可發現，圖5.b、圖6.b破斷面之空渦並非等軸，而是由微小的空渦與大的空渦所組成，其原因乃是破斷位置為母材部位，



(a)



(b)



(c)

圖 7 SA在 H_2S 中的拉伸破斷面SEM照片

(a)巨觀形態。(b)二次裂紋。

(c)靠近試片四周位置之破斷形貌。

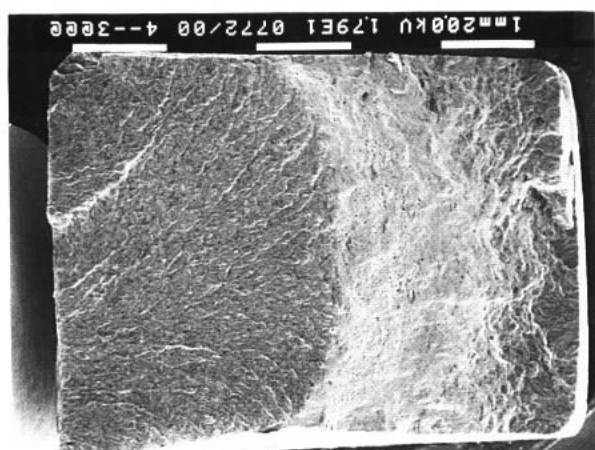
而母材之組織為肥粒鐵與變韌鐵所組合而成，細小的空渦，推測是高變韌鐵內碳化物和基地界面處孔隙成核並擴展的結果，大的空渦則為肥粒鐵變形所產生。

原材銲接後(SA)及銲接後熱處理(SR)兩組試片在充氫後的外觀，幾乎沒有頸縮，且斷面與拉力軸約成 $35^\circ \sim 45^\circ$ ，屬於脆性破壞的特徵，如圖7.a與8.a所示；充氫後的試片破斷時間縮短，並且延性大為降低，明顯的脆性現象產生。從圖7.b、8.b可以發現二次裂紋的產生；因為在硫化氫充氫的過程中，差排對氫氣氛圍的拖曳力小，氫易集中在各捕集處，會造成很大的應力集中，而產生裂紋；當裂紋擴大時很快就會產生破斷。圖7.c、8.c為試片四週之脆性破斷微觀圖，此為典型的脆性破斷現象，當遠離充氫面時，劈裂面則較不明顯，愈靠近試片中心，塑性變形比例就愈大。

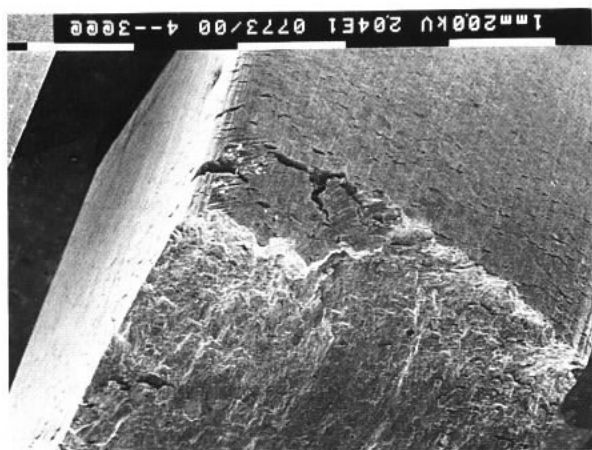
銲後熱處理之試片在充氫環境下與沒有經過銲後熱處理試片之比較，若以延性損失率來評估氫脆敏感性，銲後熱處理之試片有較大的延性損失率，因為在空氣中，SR試片延性的增加相對於SA的試片大很多。如比較延性的絕對值，經過銲後熱處理之試片，無論在空氣中或充氫環境下，其延性都比沒有經過銲後熱處理之試片較好，顯示進行銲後熱處理，還是比較有利。

3.4 定負荷拉伸試驗

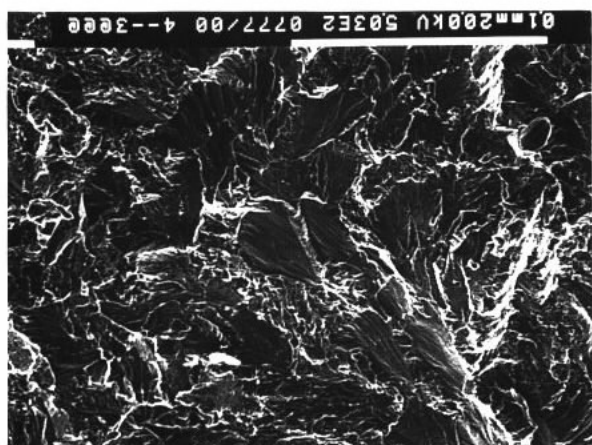
以固定負荷之拉伸試驗，比較銲接試片的破斷時間(TTF)與破斷位置，結果如表5。從結果中可以得知，銲後熱處理可以增長TTF，亦即降低氫脆敏感性；當應力超過降伏強度時（應力為100 Y.S.），銲件破斷位置發生在銲道位置或熱影響區。這是因為銲接時在銲道位置所產生之殘留張應力加上外加應力，使銲件更容易受到氫脆化。另外，破斷位置也可能產生在熱影響區，因為銲接的過程，經過熔融後之冷卻過程中，冷卻



(a)



(b)



(c)

圖 8 SR在 H_2S 中的拉伸破斷面SEM照片
(a)巨觀形態。(b)二次裂紋。
(c)靠近試片四周位置之破斷形貌。

表 5 定負荷拉伸試驗之外加應力和破斷時間、位置的關係

Symbol	Stress	TTF(hr)	F.P.
SA	110%Y.S.	14.7	W.M. or HAZ
SR		31.7	HAZ
SA	90%Y.S.	>250	—
SR		>250	—

F.P. : Failure Position

W.M. : Welded Metal

HAZ : Heat Affected Zone

速率太快而產生對氫脆敏感的組織，如麻田散鐵等，造成破斷在此區域產生。當銲件經過銲後熱處理，降低了殘留應力，並且使得熱影響區之氫脆敏感組織改變了顯微組織形態，或析出碳化物等，因而增加破斷時間。當外加應力為90%Y.S.時，測試時間超過250hr，發現銲件皆沒有破斷產生。這是因為外加應力的作用及殘留應力或氫氣壓力的產生，並未超過材料的晶格強度，以致於並未使材料產生破壞的現象。

四、討論

1. 從金相顯微組織，可以知道銲件經過銲後熱處理會改變顯微組織的形態，並且有碳化物析出。在硬度方面，銲件經過熱處理可以降低銲道之硬度。
2. 從定氫測試結果，可知銲後熱處理可以降低氫含量，因為銲件經過高溫回火，可以降低殘留應力、改變組織形態等因素造成。
3. 銲後熱處理對於改善銲件的氫脆敏感性，從慢速率拉伸測試結果，來評估其對延性損失率的影響，發現銲件經過銲後熱處理，其延性損失率較大。但在空氣中和充氫下的拉伸結果可知，銲件經過銲後熱處理，延性都有增加，顯示進行銲後熱處理，還是比較有利。
4. 從定負荷試驗可知，銲件經過銲後熱處理，可以增加試片的破斷時間，降低氫脆敏感生。

參考文獻

1. W.Y. Chu, Journal of Chinese Corrosion Engineering, **6**, No.2 (1992)17.
2. M. Kimura etc., Corrosion, **45**, (1989)340.
3. J.P. Hirth and H.H. Johnson, Corrosion, **32**, (1976)3.
4. M. Mckimpson and P.G. Shewmon, Metall. Trans., **12A**, (1981)825.
5. S. Kou, "Welding Metallurgy", (1987).
6. Welding Handbook 8th ed. **1**, AWS(1987)263.
7. S.L.I. Chan, M. Martinez-Madrid and J.A. Charles, Metals Technology, **10**, (1983)464.
8. J.K. Stanley, Trans. ASM, **44**(1952)1097.
9. G.A. Nelson, Proc. Am. Petroleum Inst., **29M**(1949)163.