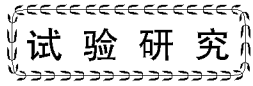


doi:10.3969/j.issn.1001-4837.2021.03.004



# 堆焊工艺对镍基276带极堆焊晶间腐蚀的影响规律

冯伟<sup>1,2</sup>, 邹力维<sup>1,2</sup>, 韩宇<sup>1,2</sup>, 陈波<sup>1,2</sup>, 徐锴<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨威尔焊接有限责任公司, 哈尔滨 150028; 2. 哈尔滨焊接研究院有限公司, 哈尔滨 150028)

**摘要:**采用带极电渣堆焊的方法在SA-516Gr70表面堆焊镍基合金,研究在热处理条件下不同的堆焊工艺对化学成分、显微组织和晶间腐蚀性能的影响规律。结果表明,采用625过渡层+276的耐蚀层带极堆焊,晶间腐蚀率为4.46 mm/a,而采用双层276带极堆焊层,晶间腐蚀率为13.6 mm/a。通过SEM和能谱分析,采用625过渡层的Cr、Mo含量较高,Fe、O含量较低。采用不同的堆焊工艺熔合区析出马氏体带,尺寸为1 μm左右,不会对弯曲性能产生影响。为此在满足工程的使用条件下,建议采用625合金堆焊过渡层工艺,以提高抗晶间腐蚀性能。本研究为容器内壁的堆焊提供工艺依据和晶间腐蚀数据参考。

**关键词:**镍基276;带极堆焊;晶间腐蚀

**中图分类号:**TH49;TG44;TG17

**文献标志码:**A

## Influence rules of surfacing process on intergranular corrosion properties of nickel-based 276 strip surfacing

FENG Wei<sup>1,2</sup>, ZOU Liwei<sup>1,2</sup>, HAN Yu<sup>1,2</sup>, CHEN Bo<sup>1,2</sup>, XU Kai<sup>2</sup>

(1. Harbin Well Welding Co., Ltd., Harbin 150028, China; 2. Harbin Welding Institute, Harbin 150028, China)

**Abstract:** Nickel base alloy was surfaced on the surface of SA-516Gr70 by strip electrode electroslag surfacing, and the influence rules of surfacing process on the composition, microstructure and intergranular corrosion properties were researched. The results reveal that with 625 transition layer + 276 corrosion resistant layer strip electrode surfacing, the intergranular corrosion rate was 4.46 mm/a, and with double layer 276 strip electrode surfacing layer, the intergranular corrosion rate was 13.6 mm/a. By SEM and energy spectrum analysis, the Cr and Mo content of 625 transition layer is higher, and Fe and O content is lower. The size of the precipitated martensite band in the fusion zone with different surfacing process was about 1 μm, which will not affect the bending property. To this end, under the conditions of meeting the project use, it is suggested to use 625 alloy surfacing transition layer to improve intergranular corrosion resistance. This research provides the technical basis for inner wall surfacing of vessels and reference for the intergranular corrosion data.

**Key words:** nickel-based 276; strip electrode surfacing; intergranular corrosion

## 0 引言

石油化工、煤化工等领域中,在高温、高压、临氢条件下运行的压力容器设备,为了避免由于脱硫反应产生的大量硫化氢气体对反应器内壁腐蚀,一般在反应器内壁堆焊不锈钢耐蚀材料。但

在很多环境苛刻的装置中,不锈钢耐蚀材料不能满足常温和高温的腐蚀性能,一般要堆焊镍基材料,如镍基625、276等合金。镍基材料具有良好的耐蚀性和抗氧化性,特别能在高温600℃以上服役不失效,与普通不锈钢相比,具有抵抗不同类型的腐蚀破坏能力<sup>[1-4]</sup>。镍基276合金是典型的

收稿日期:2020-09-21 修稿日期:2021-01-12

基金项目:国家科技重大专项(2018ZX06004001)

Ni-Cr-Mo 系固溶强化型镍基耐蚀合金,具有单相面心立方结构,即奥氏体组织结构。合金所含元素种类多,通过严格控制 C, Si 等有害杂质元素含量,得到良好的力学性能,目前广泛用于石油化工、烟气脱硫、造纸、海洋等苛刻的腐蚀环境<sup>[5-6]</sup>。

近几年,对容器内壁堆焊 276 合金的要求有所增加,但有关带极堆焊 276 合金的研究报道较少。容器内壁堆焊镍基 276 合金,一般采用带极电渣堆焊方法,其主要优势在于具有熔敷效率高、稀释率低、摊开性好、焊道成形美观等特点。本文通过采用不同的组合电渣堆焊工艺,研究堆焊金

属的成分、硬度、弯曲性能、微观组织和晶间腐蚀性能,为实际工程应用提供数据参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

镍基焊带采用 H625 (型号 EQNiCrMo-3)、H276 (型号 EQNiCrMo-4),焊带规格 0.5 mm × 60 mm,配合电渣型焊剂 SJ86B 和 SJ82B 进行组合堆焊。试验母材为 SA-516Gr70 板材,尺寸为 300 mm × 300 mm × 40 mm,母材及焊带化学成分如表 1 所示。

表 1 母材及焊带化学成分

Tab. 1 Chemical composition of base metal and welding strip

项目	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Nb	W	Fe
母材	0.160	0.28	1.22	0.008	0.010	—	—	—	—	—	—
H625	0.010	0.10	0.20	0.002	0.003	21.56	64.9	8.55	3.45	—	1.21
H276	0.012	0.04	0.62	0.002	0.004	15.62	59.72	15.42	—	3.71	4.20

### 1.2 试验方法

热处理工艺采用 620 °C × 5 h,依据 GB/T 15260—2016《金属和合金的腐蚀 镍合金晶间腐蚀试验方法》A 法 硫酸铁-硫酸试验进行。焊接方法采用带极电渣堆焊,堆焊工艺参数如表 2 所示,堆焊工艺方案如表 3 所示。

表 2 焊接工艺参数

Tab. 2 Welding process parameters

参数	焊接电流 I/A	焊接电压 U/V	焊接速度 V/(mm·min <sup>-1</sup> )	层间温度 T/°C
数值	950~1100	25~27	180~200	≤100

表 3 堆焊工艺方案

Tab. 3 Surfacing process scheme

工艺方案	过渡层	耐蚀层	堆焊厚度/mm
方案 1	H625 一层	H276 一层	7
方案 2	H625 一层	H276 二层	10
方案 3	H276 一层	H276 一层	7

## 2 试验结果及分析

### 2.1 堆焊金属化学成分

堆焊金属化学成分取自表面以下 2 mm 位置。分析结果如表 4 所示。

表 4 堆焊金属化学成分

Tab. 4 Chemical composition of surfacing metal

工艺方案	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	W
方案 1	0.023	0.23	0.14	16.53	57.85	14.20	7.44	3.02
方案 2	0.024	0.26	0.13	15.97	58.20	15.40	5.18	3.51
方案 3	0.021	0.27	0.13	15.37	56.90	15.84	7.67	3.73

### 2.2 堆焊金属弯曲性能

由于带极电渣堆焊方法具有较高的热输入,镍基合金热裂纹敏感性高,针对不同的堆焊工艺

方案进行弯曲测试,在热处理条件下研究裂纹的敏感性,其结果如表 5 所示。

表 5 弯曲试验数据

Tab. 5 Bend test data

工艺方案	取样方向	试样热处理状态/(°C × h)	温度/°C	侧弯 (不得有超过 1.5 mm 的开口缺陷)
方案 1	横向	620 × 5	室温	无裂纹
方案 2	横向	620 × 5	室温	无裂纹
方案 3	横向	620 × 5	室温	无裂纹

### 2.3 堆焊金属晶间腐蚀性能

研究不同组合堆焊工艺对晶间腐蚀性能的影响规律。晶间腐蚀试验采用 GB/T 15260—2016

中 A 法,取样如图 1 所示,腐蚀试样如图 2 所示,腐蚀结果示于表 6。

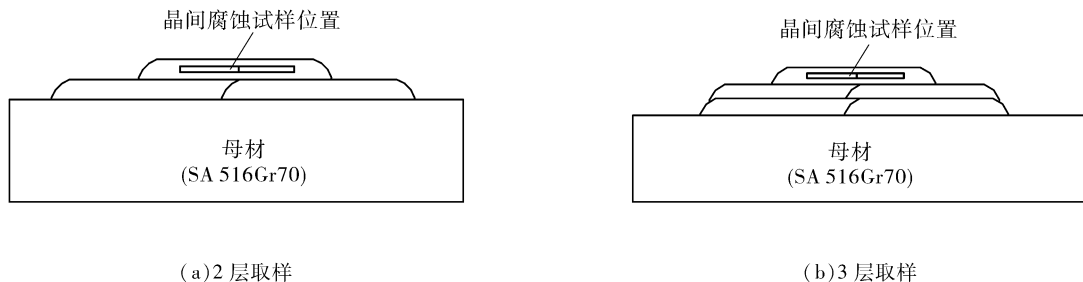


图 1 晶间腐蚀取样示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling for intergranular corrosion

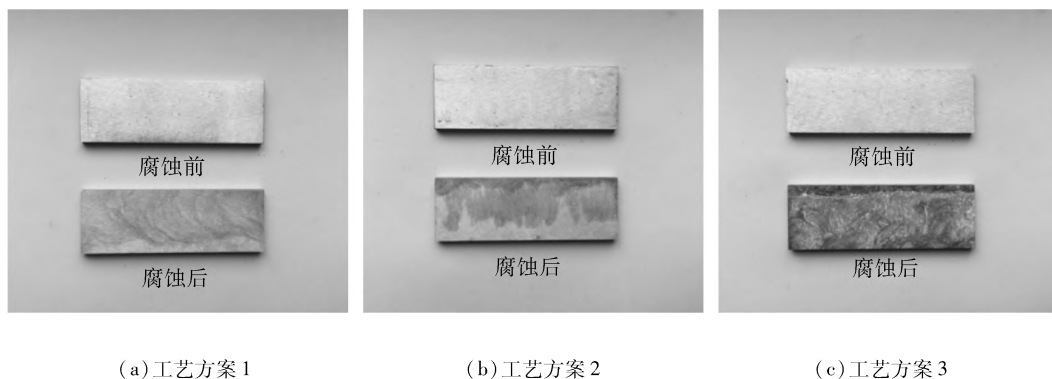


图 2 不同工艺方案的晶间腐蚀试验结果

Fig. 2 Intergranular corrosion test results of different process schemes

表 6 晶间腐蚀数据

Tab. 6 Data of intergranular corrosion

工艺方案	项目	试样热处理状态/ ( $^{\circ}\text{C} \times \text{h}$ )	腐蚀结果/ ( $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ )
方案 1	堆焊金属	620 × 5	4.46, 4.65, 4.75
方案 2	堆焊金属	620 × 5	7.95, 8.58, 8.65
方案 3	堆焊金属	620 × 5	13.6, 15.3, 14.2

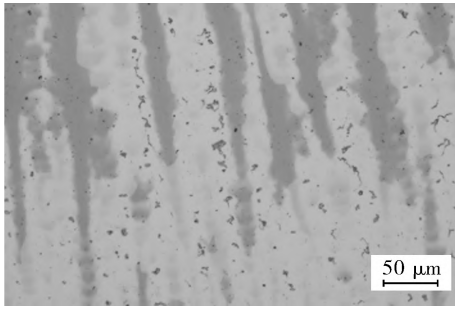
### 2.4 不同腐蚀速率差别的特征分析

晶间腐蚀是局部腐蚀的一种,“贫铬理论”以碳化铬在晶界沉淀较普遍认同,Cr 是提高镍基合金耐蚀性的主要元素,其中 C 与 Cr 易形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  沉淀于晶界,由于 Cr 原子的半径较大,在晶粒内部的扩散速度较慢,来不及向晶界扩散,晶界发生贫 Cr 现象,致使靠近晶界的晶粒表面一个薄层严重缺 Cr,当有腐蚀介质的作用时,这一区域将产生明显的腐蚀。对于镍基合金 Ni - Cr - Mo 合金,由于从高温冷却经敏化区时,同时会在晶界析出  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  等碳化物,这些高 Cr 相、高 Mo 相的析出,进一步产生贫 Cr 和贫 Mo 区域,增

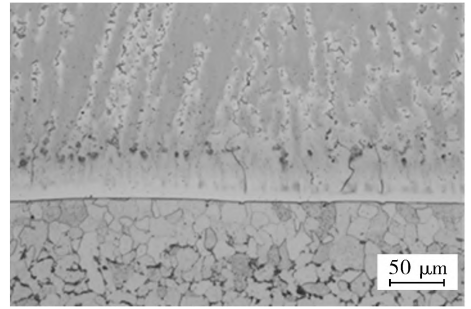
加腐蚀倾向<sup>[7-9]</sup>。碳化铬和碳化钼的析出是产生贫铬区和贫钼区的主要原因,对于 Cr 元素的影响,在耐腐蚀镍基合金中的作用与不锈钢相同,在有氧存在的情况下,它会促进钝化膜的生成,这层钝化膜阻止腐蚀的进程;同时 Mo 元素与铬类似,对耐蚀性起到有利作用,但作用不如 Cr 明显;镍基合金如加入 Fe,也会对钝化膜的生成产生影响<sup>[10-14]</sup>;同时降低 C 含量也是解决晶间腐蚀的基本方法,镍基合金采用真空 + 电渣重熔冶炼技术,C 含量控制较低,堆焊层受到板材稀释的作用,C 含量也属于超低碳级别 ( $\text{C} \leq 0.03\%$ )。根据 ASME SFA5.14《镍和镍合金光填充丝和焊丝》标准要求 EQNiCrMo - 3 焊带的 Cr 含量为 20.0% ~ 23.0%,EQNiCrMo - 4 焊带的 Cr 含量为 14.5% ~ 16.5%,为此通过采用堆焊方案 1 和方案 3 的对比分析,且通过 625 合金的稀释作用,可提高堆焊层金属的 Cr 含量 7.5% 左右,从而提高了抗晶间腐蚀性能。

#### 2.4.1 金相组织分析

对于不同堆焊工艺方案的堆焊金属微观组织特征(见图 3,4)分析如下。



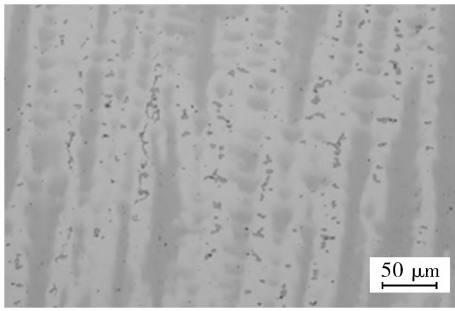
(a) 堆焊金属



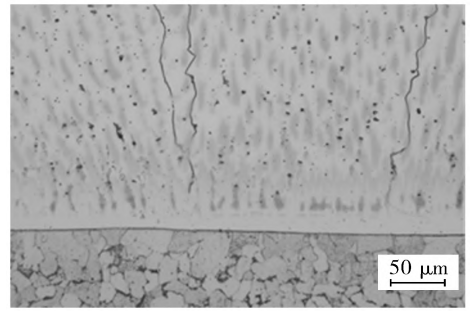
(b) 熔合区

图 3 方案 1 金相组织

Fig. 3 Metallographic structure of scheme 1



(a) 堆焊金属



(b) 熔合区

图 4 方案 3 金相组织

Fig. 4 Metallographic structure of scheme 3

(1) 采用第 1 层 625 和第 2 层 276 组合堆焊方案(方案 1), 试样堆焊金属金相形貌见图 3(a), 组织为  $\gamma$  固溶体 + 析出物, 呈枝晶特征, 析出物存在于枝晶偏析处; 熔合区金相形貌见图 3(b), 过热区组织为铁素体 + 碳化物, 熔合线附近存在不连续马氏体带, 平均厚度约  $1.1 \mu\text{m}$ 。

(2) 采用第 1 层 276 和第 2 层 276 组合堆焊方案(方案 3), 试样焊缝金相形貌见图 4(a), 组织为  $\gamma$  固溶体 + 析出物, 呈枝晶特征, 析出物存在于枝晶偏析处; 熔合区金相形貌见图 4(b), 过热区组织为铁素体 + 碳化物, 焊缝侧组织为  $\gamma$  固溶体 + 析出物, 熔合线附近存在不连续马氏体带, 平均厚度约为  $1.0 \mu\text{m}$ 。

#### 2.4.2 腐蚀形貌观察

使用 SEM 显微镜对腐蚀之后材料的腐蚀形貌进行分析观察, 并利用 EDS 能谱仪对腐蚀之后的残余相进行成分分析, 其中采用 625 过渡层的堆焊工艺, 腐蚀表面凸起, 凹陷较少, 腐蚀程度较轻, 如图 5 ~ 7 所示。

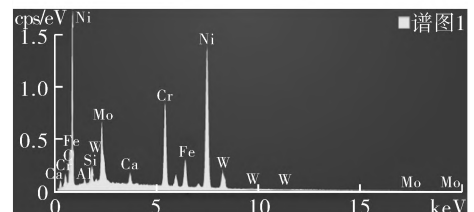
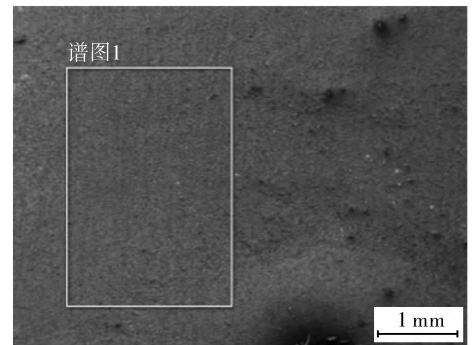


图 5 方案 1 腐蚀试样 SEM 及能谱分析

Fig. 5 SEM and energy spectrum analysis of scheme 1 corrosion test specimen

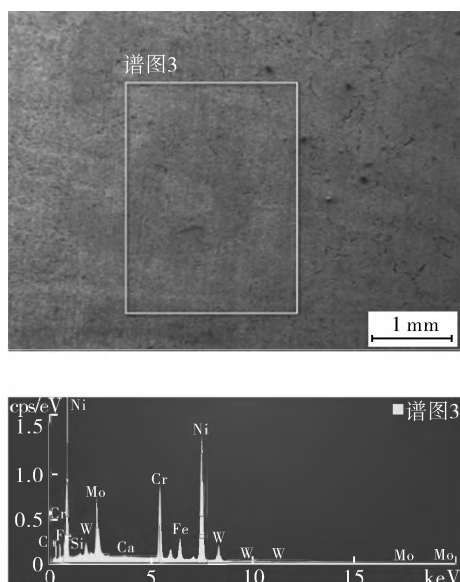


图6 方案2堆焊腐蚀试样SEM及能谱分析

Fig.6 SEM and energy spectrum analysis of scheme 2 surfacing corrosion test specimen

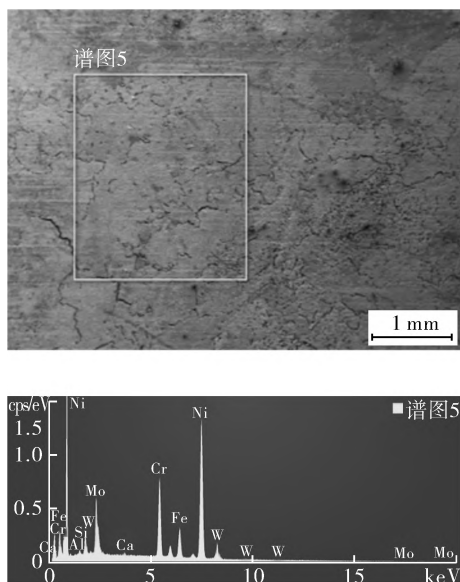


图7 方案3堆焊腐蚀试样SEM及能谱分析

Fig.7 SEM and energy spectrum analysis of scheme 3 surfacing corrosion test specimen

能谱分析结果如表7所示,通过对比主要表面成分的差别,主要是Cr, Ni, Mo合金,采用625过渡层的成分Cr, Mo含量较高, Fe, O含量较低。高Cr, Mo对晶间腐蚀性能有利,其中单独的Mo元素,没有Cr元素对晶间腐蚀作用明显,方案2的腐蚀结果要低于方案1的腐蚀结果。因此,对

于带极堆焊镍基276材料,为了达到更好的腐蚀效果,采用镍基625合金作为过渡层,面层堆焊一层镍基276合金。

表7 3种堆焊工艺的能谱分析结果

Tab.7 Energy spectrum analysis results of the three surfacing processes

项目	原子百分比(%)		
	方案1	方案2	方案3
O	4.10	4.3	9.35
Na	1.85	1.88	2.36
Si	0.45	0.78	0.82
Cl	0.41	0.40	0.45
Ca	1.78	0.31	0.56
Cr	19.57	19.14	16.37
Fe	7.72	7.52	8.34
Ni	59.42	62.97	54.18
Mo	6.15	7.12	5.41
W	0.95	1.04	1.23

### 3 结论

(1)通过对镍基276合金带极堆焊材料的研究,不同的堆焊组合工艺,对晶间腐蚀的性能影响较大,堆焊金属成分的变化是导致晶间腐蚀性能差别的主要原因。采用镍基625带极堆焊过渡层,可提高耐蚀层镍基276晶间腐蚀性能。通过SEM和能谱分析,腐蚀表面凸起,凹陷较少,腐蚀程度较轻,对比主要表面成分的差别,主要是Cr, Ni, Mo合金,采用625过渡层的成分Cr, Mo含量较高, Fe, O含量较低,其中高Cr, Mo对晶间腐蚀性能有利。

(2)采用不同的堆焊工艺熔合区析出马氏体带尺寸均较小,为1.0 μm左右,不会对弯曲性能产生影响,过热区组织为铁素体+碳化物,焊缝侧组织为γ固溶体+析出物。

### 参考文献:

- [1] 施爱娟. 镍基耐蚀合金C-276组织行为研究[D]. 北京:北京科技大学,2008.  
SHI Aijuan. Microstructure and behavior of nickel-based corrosion resistant alloy C-276[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2008.
- [2] 邢卓. Hastelloy C系列合金综述[J]. 化工设备与管道,2007,44(2):51-58.  
XING Zhuo. Summary of Hastelloy C series alloys[J].

- Process Equipment & Piping, 2007, 44(2): 51-58.
- [3] 杨瑞成, 王晖, 郑丽平, 等. 高性能镍基耐蚀合金的特性与研究动向[J]. 材料导报, 2001, 15(11): 21-23.  
YANG Ruicheng, WANG Hui, ZHENG Liping, et al. Characteristics and research trend of high performance nickel-based corrosion resistant alloys [J]. Materials Reports, 2001, 15(11): 21-23.
- [4] 万自永, 闫飞昊, 张云浩, 等. 不同加热制度对哈氏合金 C276 耐晶间腐蚀性能影响[J]. 材料开发与应用, 2015, 49(3): 49-51.  
WAN Ziyong, YAN Feihao, ZHANG Yunhao, et al. Effect of different heating regime on properties of intercrystalline corrosion tolerance for Hastelloy C276 [J]. Development and Application of Materials, 2015, 49(3): 49-51.
- [5] 朱冠妮. 镍基耐蚀合金 C-276 组织性能及热变形行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2009.  
ZHU Guanni. Microstructure, properties and thermal deformation behavior of nickel base corrosion resistant alloy C-276 [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009.
- [6] 林黎颖. Hastelloy 系耐蚀合金的性能及其应用[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(5): 20-23.  
LIN Liying. Performance and application of corrosion resistant alloy Hastelloy [J]. Corrosion & Protection, 1997, 18(5): 20-23.
- [7] AKHTER J I, SHAIKH M A, AHMAD M, et al. Effect of aging on the hardness and impact properties of Hastelloy C-276 [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(4): 333-335.
- [8] 杨亮, 朱冠妮, 董建新, 等. 镍基耐蚀合金 C-276 时效过程相析出规律研究[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(增刊2): 309-312.  
YANG Liang, ZHU Guanni, DONG Jianxin, et al. Study on phase precipitation law of nickel-based corrosion resistant alloy C-276 during aging [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(S2): 309-312.
- [9] 焦少阳, 朱冠妮, 董建新, 等. Hastelloy-C-276 中碳化物析出及晶界贫 Mo 规律研究[J]. 材料工程, 2011(1): 47-51.  
JIAO Shaoyang, ZHU Guanni, DONG Jianxin, et al. Study on the precipitation of carbides in Hastelloy-C-276 and the law of poor Mo at grain boundaries [J]. Materials Engineering, 2011(1): 47-51.
- [10] 王小莉, 梁玉国, 张骥. 镍基合金材料耐晶间腐蚀试验各种判定方法的探讨[J]. 理化检验-物理分册, 2006, 42(12): 617-620.  
WANG Xiaoli, LIANG Yuguo, ZHANG Ji. Discussion on various determination methods of intergranular corrosion resistance test of nickel-based alloy materials [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2006, 42(12): 617-620.
- [11] 柳昱, 包晔峰, 宋宁宇, 等. 敏化处理对 2209 双相不锈钢堆焊层点蚀行为的影响[J]. 焊接学报, 2020, 41(9): 33-38.  
LIU Yu, BAO Yefeng, SONG Qining, et al. Influence of sensitization on pitting corrosion in surfacing layer of 2209 duplex stainless steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(9): 33-38.
- [12] 田春英, 王军, 李慕勤, 等. 耦合电弧热丝 GTAW 堆焊 Inconel 625 组织和耐蚀性[J]. 焊接, 2019(11): 20-23.  
TIAN Chunying, Wang Jun, Li Muqin, et al. Microstructure and corrosion resistance of Inconel 625 surfaced by arcing wire GTAW [J]. Welding & Joining, 2019(11): 20-23.
- [13] 苏允海, 邓越, 窦丽杰, 等. Mo 元素含量对 FeAlCu-CrNiMox 系高熵合金组织结构及性能的影响[J]. 焊接学报, 2019, 40(9): 111-115.  
SU Yunhai, DENG Yue, DOU Lijie, et al. Effect of Mo content on microstructure and properties of FeAlCu-CrNiMox alloy [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(9): 111-115.
- [14] 张敏. 焊接工艺对镍基堆焊层组织及性能的影响[J]. 压力容器, 2018, 35(12): 69-73.  
ZHANG Min. Effect of welding process on the microstructure and properties of Nickel-based welding overlay [J]. Pressure Vessel Technology, 2018, 35(12): 69-73.

---

作者简介: 冯伟(1981), 男, 高级工程师, 主要从事焊接材料研发及工程应用推广工作, 通信地址: 150028 黑龙江省哈尔滨市松北区科技创新城创新路 2077 号, E-mail: fengwei323412@163.com.

#### 本文引用格式:

冯伟, 邹力维, 韩宇, 等. 堆焊工艺对镍基 276 带极堆焊晶间腐蚀的影响规律[J]. 压力容器, 2021, 38(3): 25-30.

FENG Wei, ZOU Liwei, HAN Yu, et al. Influence rules of surfacing process on intergranular corrosion properties of nickel-based 276 strip surfacing [J]. Pressure Vessel Technology, 2021, 38(3): 25-30.