

## 金属物理分析在球罐修复中的应用<sup>1)</sup>

赵 坚 宋 玉 珩

(冶金部钢铁研究总院)

### 一、问题的提出

球罐是一种用来贮存受压气体或液体的压力容器。它具有用材少、占地面积小、结构简单,易于大型化等优点,国内外使用相当广泛。球罐一般由 A3 R, 16 Mn, 16 MnR, 15 MnV, 20G 等钢板焊接而成。制造工序是:球壳板经热压成型,在工厂用埋弧自动焊或手工焊焊成带或环,运往现场组装,或将压好的球皮直接运往现场,用手工焊拼焊组装成球。球罐一般用于盛装易燃易爆气体或液体,诸如:液化石油气、丙烯、丁烯、丙烷、碳五、液氨、氧气等。

在我国现在使用的球罐中,有一部分是在十年动乱期间建造的,其中绝大部分在不同程度上含有各种超标缺陷,给安全生产带来严重威胁。针对这种情况,国家有关部门极为重视,要求限期对在用球罐进行开罐检查,并根据检查结果,采取相应措施。

可以想象,将一大批带有超标缺陷或严重超标缺陷的球罐报废不用是不大可能的,这不仅会严重影响工业生产的正常进行,使国民经济受到重大损失,而且制造新球罐,将需要大量的人力、财力和物力。

为解决这一问题,我院组织了包括焊接、金属物理、金相等专业研究人员在内的球罐修复技术服务小组,与生产厂密切合作,从1981年3月份开始,先后对一大批球罐进行了缺陷分析和修复工作,消除了隐患,使这些球罐重新投入使用;解决了这些单位的生产急需,对我国经济建设和人民生活起了一定的作用。

本文概括地介绍金属物理分析在开罐检查和制订修复方案中所起的作用。

### 二、开罐检查情况

球罐质量主要决定于焊缝质量。开罐检查结果表明,各球罐焊缝中均含有大量超标缺陷。对于这种情况,如按常规标准进行修复和验收,则几乎全部或大部焊缝都要挖掉,重新补焊。这不仅在时间上和经费上都是不允许的,而且随着返修部位的增多,还会带来一些新的焊缝质量问题,这在实际上几乎是不可行的。

为正确处理这些超标缺陷比例数很高的球罐,我们通过取样,采用对球罐焊缝缺陷进行可靠的综合分析,再利用断裂力学理论来计算球罐的安全度和可允许存在的缺陷尺寸,对那些从断裂力学角度上看并不构成危险的缺陷予以保留,这样做既可保证其安全使用,又可把可修复的球罐尽快修好,使之不致于对生产建设和人民生活造成很大影响。

### 三、焊缝缺陷鉴定方法

到目前为止,检查焊缝缺陷的主要手段是无损探伤,包括表面磁粉探伤、着色检验,超声波探伤和X射线探伤。然而,所有这些方法均有一定局限性,难以全面直观地反映出实际情况。

我们在探伤的基础上,直接从球罐上取样,

1) 参加此项工作的还有李敏之、叶常芸等同志。

进行金相和扫描电镜分析,必要时再配合以 X 射线能谱分析和 X 射线结构分析,以及力学性能检验,对缺陷的性质及其危害性作出全面鉴定。

金属物理分析方法的应用,为焊缝缺陷的鉴定提供了极为有效的手段。例如,利用扫描电镜分辨率高,景深大,放大倍数变化范围广等优点<sup>[1]</sup>,可对各种裂纹断口形貌及其形成原因作出准确的判断;利用 X 射线能谱可以同时快速分析多种元素,由于它对试样位置要求不严<sup>[2]</sup>,因而可在断口表面上或直接从夹杂物上定出其化学成分,为准确判断其来源提供依据。

根据断裂力学对裂缝周围应力和裂缝扩散速率的分析,可以较准确地计算出球罐的实际可能使用寿命,评价其安全性<sup>[3]</sup>。

在球罐上取样是一件很细致和很费劲的工作,既要把由探伤所确定下来的缺陷取下来,又不能为以后的修复补焊工作带来困难或新的隐患。为此,我们采用单面取样法,深度不超过球皮厚度的 2/3。

取下来的试样(一般为截面近似于等边三角形的长条),用手锯或线切割机切成若干段,找到缺陷。将带有缺陷的样段磨制成金相试片,用作缺陷剖面分析。利用这种方法可准确地定出气孔、夹渣、未熔合和未焊透、深埋裂纹等缺陷的部位及其尺寸。显然,通过这种分析反过来可验证探伤的精确度及可靠性。

对于含有裂纹的试样,在金相分析之后,再沿裂纹打开,取得断口。利用扫描电镜分析断口形态及其表面上的残留物,由此可确定裂纹的性质及其形成原因。

根据金相和扫描电镜分析所确定的缺陷的性质,特别是它们在球罐使用过程中是否有所发展的情况,再利用断裂力学分析评定球罐的安全性,并制订修复焊接方案。

#### 四、典型缺陷分析

##### 1. 裂纹

不言而喻,裂纹是最危险的缺陷。焊缝裂

物理

纹,根据其不同形成原因,可分为若干种,主要有冷裂纹、氢致延迟裂纹、热裂纹、热应力裂纹和应力腐蚀裂纹等。

##### (1) 冷裂纹和氢致延迟裂纹

冷裂纹在焊缝上多为横向裂纹和热影响区纵向裂纹,是所有裂纹缺陷中最的一种。

实验结果表明,冷裂纹是在球罐组焊过程中或在焊后投产前期间内产生的。裂纹一般在马氏体区内形成,该区硬度很高, $H_v$ 一般在 300—400 $\text{kgf}/\text{mm}^2$  之间。在焊后结构应力,残余应力和组织应力的作用下,很容易在高硬度区产生裂纹。主裂纹旁有时有一些二次裂纹,既有穿晶的,也有沿晶的,其中也可能有氢致延迟裂纹伴生。

沿主裂纹打开后,断口表面上一般覆盖着一层腐蚀产物。经 X 射线能谱分析,除铁以外主要含硫。硫化物的形成是受介质长期浸泡的结果,因为在液态烃中含有硫化氢。断口经用 1% 左右的盐酸酒精溶液清洗后,在扫描电镜上观察,一般冷裂纹为穿晶韧性断裂(图 1)。图 2 为断口表面上腐蚀产物的 X 射线能谱曲线。

氢致延迟裂纹多出现在盖面焊道焊趾处和焊道与母材的咬边处,有时呈网状分布,见图 3。当热影响区为粗晶马氏体时,因受焊接时过饱和氢的作用以及焊接热应力、拘束应力和组织应力的共同作用也会形成氢致延迟裂纹。

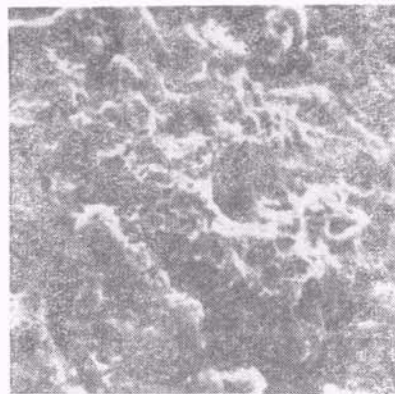


图 1 冷裂纹断口的微观形态( $\times 1000$ )

氢致延迟裂纹多为穿晶断裂,典型的氢致裂纹断口特征是解理或准解理,裂纹一般沿热影响区扩展,终止在塑性较好、硬度较低的细晶



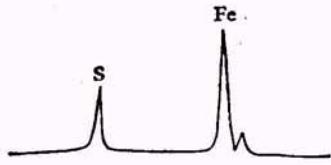


图2 断口表面上腐蚀物的 X 射线能谱曲线

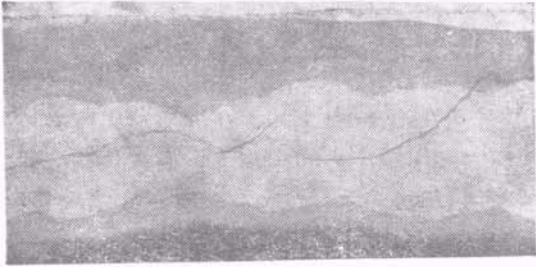


图3 氢致延迟裂纹的宏观形貌 (×3)

区或焊缝金属处。

这种裂纹亦可表现为横裂纹或斜裂纹，甚至是焊缝金属龟裂，后者可归属于“焊缝金属人字裂纹”之列<sup>[4]</sup>。

产生氢致延迟裂纹的必要条件是存在马氏体组织，较高的扩散氢含量和拉应力。裂纹走向与应力分布状态相关。

图4为氢致延迟裂纹断口的扫描电镜微观形态。

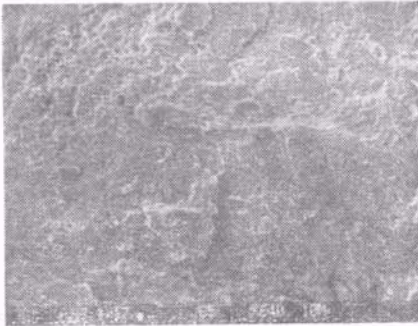


图4 氢致延迟裂纹断口的扫描电镜照片 (×640)

### (2) 热裂纹

热裂纹多为沿焊缝发展的纵裂纹，按其形成机制不同又可分为结晶裂纹和液化裂纹等几种类型。结晶裂纹存在于焊缝柱状晶交接处，沿晶发展。在断口上可见有最后凝固时残留的夹杂物(图5)。这是在高温下由于收缩应力作

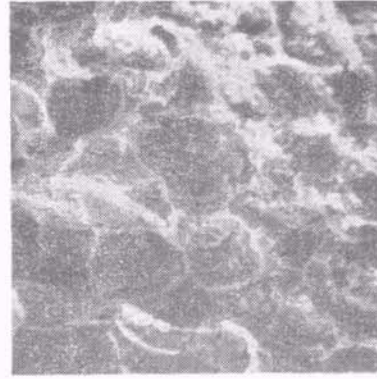


图5 结晶裂纹断口的扫描电镜照片(×1000)

用而发生的断裂，裂纹走向弯弯曲曲，末端圆钝。

液化裂纹存在于焊道层间，沿晶界先共析铁素体扩展。裂纹很宽，内有夹渣，经 X 射线能谱分析，含有 Fe, Si, Ca, Mn 等元素。在断口上有圆滑的夹渣颗粒，并有熔化特征(图6)。这种裂纹的产生是在焊后一层的时候，将前一层柱晶间的低熔点物质又熔化了并沿晶界渗透，展铺成为薄膜，在随后冷却时，受收缩应力作用而发生的沿奥氏体晶界开裂。

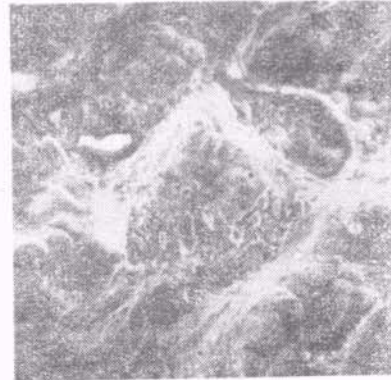


图6 液化裂纹断口的扫描电镜照片 (×500)

### (3) 热应力裂纹

热应力裂纹横过整个焊缝，终止在热影响区，深约6—7mm。裂缝开口很大，末端圆钝，边缘平滑，无枝叉，呈直通发展(图7)。裂缝中充满渣物，经 X 射线能谱分析，含有 S, Mn, Ca 等元素，并混有球形结晶液滴，经分析为纯铁，看来，它们是在焊接过程中溅入的。沿裂缝打



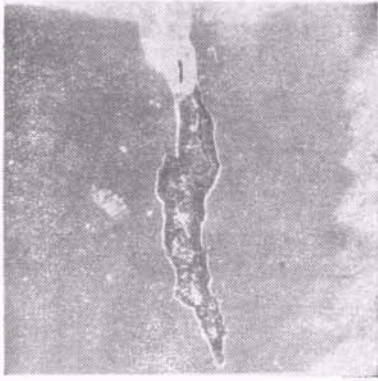


图7 热应力裂纹放大照片(×20)

开后,断口上明显可见有枝晶突起特征。

热应力裂纹是在焊缝冷却过程中所受热应力和拘束应力之和超过材料的塑性变形能力时形成的。

#### (4) 应力腐蚀裂纹

在我们所检查的这批球罐中,发现有应力腐蚀裂纹的甚少,这和国外情况不同。据报道,在国外球罐中应力腐蚀开裂现象较为普遍<sup>[9]</sup>。

应力腐蚀开裂多发生在环焊缝的热影响区内。该区组织为粗晶马氏体,硬度  $H_v$  为  $400\text{kgf/mm}^2$  左右。裂纹的特征是沿垂直于表面方向发展,终止在正火区(细晶粒区)。裂纹曲折,一般是在马氏体区内为沿晶,在正火区穿晶发展。断口呈脆性特征,一般上面覆盖有一层锈,经 X 射线能谱分析判定为  $\text{FeS}$  和氧化铁。

有时在断口上明显可见分为两部分,靠近球罐内表面部分为冷裂纹,往里是应力腐蚀开裂部分,即先有冷裂纹,在此基础上发展应力腐蚀开裂。应力腐蚀裂纹断口形态特征一般为明显的沿晶开裂。

应力腐蚀开裂的发生需要有一定的条件,主要是应力和介质,其次与钢材的组织、状态及强度级别有关系。我国球罐应力腐蚀开裂很少,其原因是多方面的。首先,我国球罐所用钢材的强度级别比较低,加之偏安全、偏保守的设计,所以球罐实际承受的压力不高,应力不大,不易达到产生应力腐蚀开裂所必需的临界应力值。其次,我国使用的球罐体积一般比国外小一些。对于贮存介质中所含的腐蚀成分一般能

物理

控制在标准规定以下,所以我国球罐应力腐蚀开裂比国外少。

## 2. 其它缺陷

在开罐检查的这批球罐中,所遇到的焊缝内部缺陷,绝大部分为气孔和夹渣,还有未熔合和未焊透,这些缺陷之和约占超标缺陷总量的 80—90%。

### 气孔

气孔形状、尺寸大小不一。有圆孔,椭圆孔,长条状孔,蚯蚓状孔等等,多为单个的,但也有串联在一起的和密集成堆的。图 8 为气孔剖面的扫描电镜放大照片。宏观下气孔一般看来内壁发亮,似很光滑。高倍下,多数气孔内壁有枝晶突起特征存在。

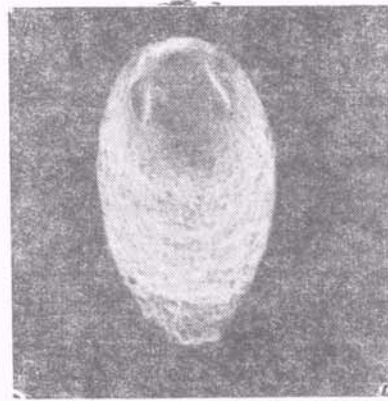


图8 气孔剖面的扫描电镜照片(×20)

取样分析表明,这些气孔本身在球罐使用过程中均无变化,没有发展成裂纹的迹象。但曾见到过呈链状分布的气孔之间有夹渣夹在其间时形成微小裂纹的情况,显然为冷应力裂纹。由于其尺寸一般很小,只在高倍下才可见,而且是在焊缝金属之中,因此,并不构成实际危险。

还应指出,在一些气孔中常有夹渣残留存在。这是由于在焊后冷却过程中气体易于向夹渣和基体交界处扩散,并在那里形成气孔的结果。

气孔的产生原因是由于焊接工艺不当,或在潮湿环境下施焊,焊条未烘烤或烘烤不够所致。

### 夹渣



夹渣也是球罐焊缝中较为普遍存在的一种缺陷,其形状不一,一般呈不规则状,多分布在焊层之间,长短都有,从几毫米到几十毫米,甚至断断续续长数百毫米.图9为夹渣局部放大照片及其X射线能谱分析曲线.夹渣中含有Ca, Si, Mn, Al, Ti等元素.由金相显微观察判定一般为共晶混合物.X射线结构分析鉴定夹渣中一般含有CaF<sub>2</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>等,说明夹渣是未清除干净而残留在焊缝中的焊渣.

在一般情况下,夹渣危害性不象裂纹那么严重,但某些呈链状分布,并具有尖角的夹渣也容易造成应力集中,应把它们当作裂纹同等看待,在修复时予以处理.

#### 未熔合

焊缝金属与母材之间或焊缝金属之间彼此没有完全熔合在一起的现象称为未熔合.未熔合常和夹渣共存,即在未熔合处同时含有夹渣.未熔合外形不规则,有时和气孔相连,其内壁亦有枝晶突起特征.

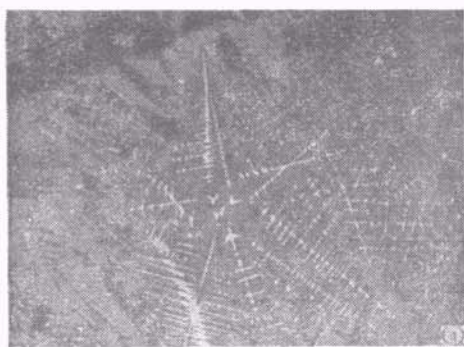


图9 夹渣的金相照片及其X射线能谱曲线  
(a) 夹渣金相照片( $\times 200$ ); (b) 能谱曲线

取样分析未发现未熔合有扩展成裂纹的情况.未熔合是由于焊工操作不当和清根不彻底所致.

#### 未焊透

焊缝金属和母材之间未被电弧熔化而留下的空隙称为未焊透.未焊透多发生在双面焊焊根未清理或清理不够的地方,即多处处在焊缝厚度的中心.因此,一般取样较为困难.

综上所述,焊缝缺陷主要分两类,一是表面裂纹,二是深埋缺陷,包括气孔、夹渣、未熔合、未焊透等,绝大部分为焊接工艺缺陷.焊接工艺不当,如焊前不预热,焊条不烘烤,无焊后热处理,线能量不当等均可能导致缺陷的形成.

## 五、安全分析

根据金相和断口分析结果所确定的缺陷性质,利用断裂力学方法进行安全分析.关于球罐的安全分析方法详见文献[6].

分析时,一方面根据石油部、化工部和机械工业部联合颁发的《钢制石油化工压力容器设计规定》<sup>[7]</sup>进行核算,首先作强度分析,计算壁厚,并与实际测量值相比较,看是否有裕量,以决定是否要降压使用和确定其最高使用压力.

应力计算,首先算出内应力,再根据从球罐上实测得来的最大错边及角变形处的应力集中值,加上残余应力,得总应力.并根据所测得的焊缝的断裂韧性,取其最低值进行计算,以获得最大的安全性.

然后再按国际焊接学会的《按脆断破坏观点建议的缺陷评定方法》(简称IIW方法)<sup>[8]</sup>和日本工程焊接学会的《按脆断评定的焊接缺陷验收标准》(JWES-2085K)<sup>[9]</sup>进行计算,求出可允许的临界裂纹尺寸.

应该指出,在确定应变时,我们采用的是JWES-2085K中所规定的方法,而在确定允许裂纹尺寸时是按IIW方法中偏保守的Burdekin曲线计算的.我们认为按这一程序计算所得结果是偏保守的,因而是可靠的.

由于目前我们对低强钢的应力腐蚀裂纹扩展方面还缺乏足够的的数据,因此,在制订修复方案时,建议采用工程处理的办法,即将与介质直接接触的表面裂纹一律予以清除(需要时可补焊修复).而对深埋缺陷则按计算结果进行处

理。这样做既可保证修复后的球罐可安全使用,又大大减少了修复工作量,加快了修复速度。

在上述分析和计算的基础上,制订合理的修复焊接方案,并监督其严格执行。实践证明,按上述修复焊接方案施工,基本上都是一次成功。

## 六、结束语

经我们按上述方法检查和修复的30余台球罐已先后陆续重新投入使用,至今有的球罐已投产一年多了,未发现有异常情况。这样,既保证了当前生产和人民生活的急需,又为国家节约了大量投资,表明此方法是行之有效的。

参加球罐修复技术服务的还包括其它专业的许多同志,在完成上述工作中得到他们的支持和帮助,在此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- [1] O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill Book Company, (1974), 108.
- [2] R. Woldeth, *X-Ray Energy Spectrometry*, Kevex Corporation, Burlingame, California, (1973) 4.1.
- [3] H. J. Schüller et al., *国外焊接*, 4(1981), 7-15.
- [4] Motd et al., *Welding Journal*, 61-7 (1982), 222
- [5] 向井喜彦, *溶接学会志*, 3(1979), 9-12.
- [6] 荆树峰等译, *国外压力容器缺陷评定标准*, 劳动出版社, (1982).
- [7] 中华人民共和国石油工业部等, *钢制石油化工压力容器设计规定*, (1982) 化学工业出版社, 1983.
- [8] 同[6], p. 89.
- [9] 同[6], p. 119.

## II 型金刚石在电子工业中的应用

庄 恩 有

(中国科学院半导体研究所)

金刚石按其光学性质可分为I型和II型两类。它们的差别主要是由于金刚石中所含杂质的种类和数量的不同而造成的。I型金刚石含有较多的杂质,II型金刚石是比较纯的,也有人把性质介于两类之间的金刚石称为过渡型或III型金刚石。天然金刚石绝大多数是I型金刚石,II型金刚石所占比例很小。I型金刚石主要用作磨料、刀具、拉丝模、压砧等。主要是利用金刚石的高强度、耐磨、耐高温等特性。常常把I型金刚石叫做普通金刚石,而把稀有的II型金刚石叫特种金刚石。目前,金刚石在冶金、煤炭、石油、机械和地质部门已得到广泛的应用。本文主要是介绍II型金刚石的特殊应用。II型金刚石在光学仪器、电子工业和空间技术等各个领域起到了其他材料所起不到的特殊作用。

根据电学性质的不同,II型金刚石又可分为IIa和IIb两个亚型。IIa型金刚石纯度高,是绝缘体,又是良好的光学材料和导热材料。IIb型金刚石是特殊的半导体材料。根据这些特性,II型金刚石在以下五个方面得到研究和应用:

- (1) 特殊部门和空间技术的光学窗口材料;
- (2) 固体功率器件的热导材料;
- (3) 制作大功率半导体器件;
- (4) 灵敏温度计;
- (5) 计数器和辐射探测器。

II型金刚石的性质和应用是当前科学技术部门正在开展的研究课题。随着研究工作的不断深入和发展,还会有更美好的应用前景展现在人们面前。现将有关的研究和应用情况介绍