新型镍基焊条 CHNiCrMo-3 的研制

四川大西洋焊接材料股份有限公司 （自贡 643010） 陈维富 张克静 黄义芳

【摘要】为了能够与9Ni钢很好的进行焊接，专门研制了一种适宜超低温条件下的9Ni钢专用焊条。通过对焊芯的设计、焊条药皮的合理配比、超低温（-196℃）条件下冲击韧性的研究，成功研制出了一种适宜工作在超低温条件下的镍基焊条。焊条在超低温条件下具有优良的塑性、韧性和抗裂性能。在540℃条件下依然具有较高的强度和很强的耐蚀性能。

1. 概述

随着世界经济与工业生产的飞速发展，人们对能源的需求越来越大，改善能源结构，保护环境，提高能源利用率已迫在眉睫，天然气作为绿色能源正逐步替代煤炭和石油，将是未来发展的必然趋势。液化天然气的需求越来越大。然而，液化天然气的广泛应用需要建设大型的低温储罐，大型LNG储罐设备的制造，离不开相应的低温深冷设备专用材料9Ni钢，与9Ni钢相配套的焊接材料也是必不可少的。

针对现在大多数9Ni钢焊接材料都是依赖进口（主要从法国、瑞典、英国、美国、德国等国家进口），我国LNG石油储罐建设受国外焊接材料的限制非常大，为此，针对9Ni钢材料准备研发CHNiCrMo-3焊条，解决我国LNG石油储罐建设受国外焊材制约的问题。这类产品附加值非常高，相信经济效益和社会效益都是很明显的。

2. 技术关键

首先，要求熔敷金属在使用温度下具有足够的抗脆性启裂的能力。其次，从安全角度考虑，低温钢的屈强比不能太高，屈强比过高，表明塑性变形的储备能力越小，在应力集中部位的应力再分配能力也越低，从而易于促使焊缝脆性断裂。镍基合金在焊接过程中很容易出现热裂纹，如何控制和减少热裂纹也是必须要解决的问题。

3. 配方的调整

该焊条超低温冲击韧性是一个重要的考核指标，焊缝必须具有优异的抗裂性能，而焊条想提高冲击韧性，最直接有效的办法就是采用碱性药皮渣系，但是通过初期摸索试验，现在的 $CaCO_3$-CaF_2 渣系无法获得较好工艺性能。通过一系列的配方调试，最后选定为 $CaCO_3$-CaF_2-$BaCO_3$-TiO_2 型渣系，这种渣系与现有的 $CaCO_3$-CaF_2 渣系相比，在熔滴过渡方式上有了很大的改进，由原本的短路过渡类型转变为细熔滴过渡，对稳定电弧和减少熔滴的短路过渡所造成的激烈电爆炸飞溅有利。

在碱性渣系的基础上添加少量酸性氧化物 TiO_2，对于提高电弧稳定性能是有益的。虽然酸性氧化物的加入，会使得药皮渣系的碱度降低，但是将碱度很高的渣系压制成焊条与新渣系对比，发现两者在收弧端的弧坑部位出现2~3mm的裂纹。多次试验验证，结果都显示两者的开裂情况一致，所以适当加入少量酸性氧化物，对焊条的抗裂性能影响不是很大。

4. 热裂纹的处理

镍基焊条具有很高的焊接热裂纹敏感性，容易在弧坑产生火口裂纹。晶间液膜是引发镍基单相奥氏体焊缝凝固裂纹的最主要的冶金因素。要减少晶间液膜的产生，焊缝中含硅量是必须严格控制的，要减少焊缝金属中硅的含量，采用提高锰含量的方法。锰元素的加入，不仅能够降低焊缝中硅的含量，也能扩大硫、磷等有害元素的溶解度极限，在一定程度上降低焊接热裂纹的产生。

镍基单相奥氏体焊缝多边化晶界的形成和发展过

程比较顺利，常常出现多边化晶界和多边化裂纹。为了降低单相奥氏体焊缝多边化的发生与发展，通过添加一定量的大原子半径的固溶强化元素（如 Mo、Mn、Cr 及 Nb 等），能够显著提高焊缝的抗热裂纹性能。

通过以上途径，研制的 CHNiCrMo－3 焊条经过裂纹试验，裂纹率为 0%，成功地解决了焊条在焊接过程中的热裂纹问题。

5. 试验结果及分析

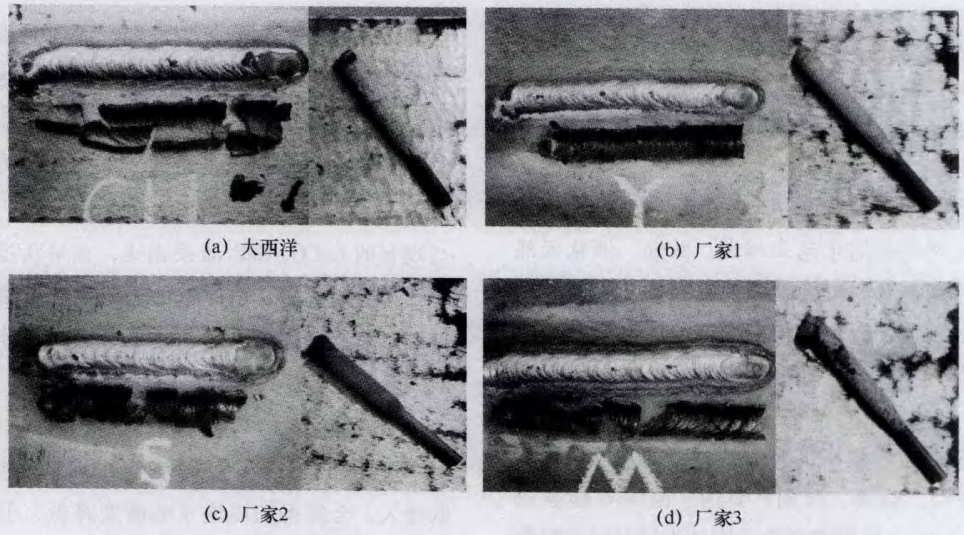
（1）工艺性能　经试验检测和用户使用，研制的 CHNiCrMo－3 焊条工艺性能好、电弧稳定、飞溅小、焊缝成形美观及质量稳定，获得用户的好评。

将研制的 CHNiCrMo－3 与一些国外优质镍基焊条进行了工艺对比，对比结果如表 1 和图 1 所示（ϕ4.0mm，DC＋I＝130A）。

表 1　CHNiCrMo－3 与一些国外优质焊条工艺对照

焊条厂商	电弧稳定性	飞溅大小	脱渣性能	熔池情况	焊缝成形	立焊熔渣	药皮抗发热	药皮套筒
大西洋	A	A	A	A	B	A	A	A
厂家 1	B	A	B	A	C	B	A	B
厂家 2	A	A	B	A	A	A	A	B
厂家 3	B	A	B	A	A	B	A	C

注：A 为优，B 为良，C 为中。

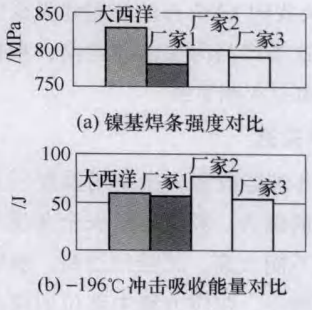


(a) 大西洋　(b) 厂家1　(c) 厂家2　(d) 厂家3

图 1　ENiCrMo－3 焊条工艺对比照片

通过工艺的对比，可以看出，CHNiCrMo－3 焊条在工艺性能的某些方面已经超过了一些国外优质焊条。尤其是在套筒和脱渣方面，随着这两个方面的提升，全位置操作性能优于国外同类焊条。

（2）力学性能　将 CHNiCrMo－3 与国外优质焊条在同等条件下进行焊接，然后进行力学性能试验，对比结果如图 2 所示。



(a) 镍基焊条强度对比

(b) −196℃ 冲击吸收能量对比

图 2　力学性能对比

（3）超低温冲击韧性的提高　衡量低温钢性能的主要指标是低温韧性，即低温冲击韧性值和韧性脆转变温度。低温冲击韧性值越高及韧脆转变温度越低，材料的低温性能越好。原始热轧状态的 9Ni 钢采用适当工艺参数热处理后，在－196℃条件下依然具有较高的冲击韧性和强度。因此，研制的与之相配套的焊条也应该具有超低温冲击韧性较高的特点。

分析影响材料的低温韧性主要有以下几个因素：

首先，杂质及第二相。钢中的夹杂物，如硫化物、氧化物等往往偏析于晶界，导致晶界弱化，增

大沿晶断裂的倾向性，而在晶内分布的夹杂物则常常起着缺陷源的作用，往往是裂纹萌生的地方。从这里也可以很好的解释为什么单相奥氏体组织具有较高的热裂纹敏感性。

其次，晶粒大小。晶粒越细，晶界越多；晶界的阻力就越大，因而穿过晶界困难。同时穿过晶界后滑移方向也需要改变，因此和晶内的变形相比，这种穿过晶界而又改变方向的变形需要消耗更大的能量。塑性变形能是裂纹扩展阻力的主要部分，裂纹扩展阻力增大，则韧性提高。

晶粒越细，晶界面积越大，所以在一定区域内发生形变进而裂纹失稳扩展所消耗的能量增大，继而提高韧性。此外，晶粒变细，单位体积内晶界总面积增大，在材料中杂质浓度一定的条件下，杂质在晶界上偏析的浓度就会降低，以减轻沿晶界脆断的倾向，提高低温韧性。

第三，回转奥氏体。稳定的回转奥氏体弥散、均匀分布在焊缝中，其提高低温韧性的机理概括为：裂纹扩展遇到韧性相回转奥氏体时，裂纹尖端钝化，并且回转奥氏体发生塑性变形消耗能量，使裂纹扩展受阻；韧性相回转奥氏体使裂纹改变方向或分叉，从而松弛了能量，提高韧性；裂纹尖端的应力使韧性相回转奥氏体切变形成马氏体，消耗能量提高低温韧性。

通过对纯奥氏体组织超低温塑韧性机理的分析，调整配方中原（辅）材料的使用，严格控制其他元素或杂质的含量，最大限度地降低钢中的有害杂质元素，如硫、磷、氧、氢和氮等的含量，增加有利于回转奥氏体稳定性的元素，以这样的方法使得熔敷金属在超低温条件下具有较好的塑韧性。

（4）晶间腐蚀试验　镍基焊条主要应用于低温石油设备制造，工作的环境比较恶劣，对于焊缝金属的抗晶间腐蚀性能有很高的要求。CHNiCrMo－3焊条经中石油天然气第一建设公司石油化工设备厂使用，委托合肥通用机械研究所压力容器检验站按ASTM A262中C法进行了抗晶间腐蚀性能试验。

试验方法：试验按照ASTM A262方法C进行。腐蚀试验分5个周期进行，每个周期48h，每个周期结束后测量焊缝金属的重量，最后得出焊缝抗晶间腐蚀的耐蚀率。

试验过程：将600ml 65%的硝酸溶液倒入锥形瓶，试样置入溶液中。通冷却水，加热试验溶液使之沸腾，整个试验期间溶液保持微沸状态。每次试验结束，清洗、干燥试样并称重。试验进行5个周期，每个周期48h，每一周期采用新的试验溶液。

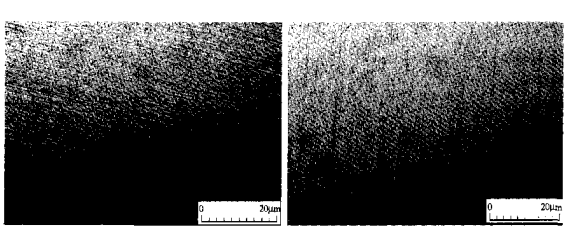
试验结果：经过腐蚀后的试样，测量结果如表2所示。

CHNiCrMo－3焊条经合肥通用机械研究所压力容器检验站检测，CHNiCrMo－3焊条的抗晶间腐蚀性能符合要求。

表2　CHNiCrMo－3焊条抗晶间腐蚀性能试验结果

第1周期		第2周期		第3周期		第4周期		第5周期		平均月腐蚀速率/m
重量损失/g	月腐蚀速率/mm	重量损失/g	月腐蚀速率/mm	重量损失/g	月腐蚀速率/mm	重量损失/g	月腐蚀速率/mm	重量损失/g	月腐蚀速率/mm	
0.0746	0.048	0.0949	0.061	0.1067	0.069	0.1423	0.092	0.1334	0.086	0.071

（5）金相试验　采用相同的方法将大西洋CHNiCrMo－3焊条与厂家2的焊条（工艺、性能较好）一起堆焊取样，在金相显微镜下放大200倍观察，如图3所示。



(a) CHNiCrMo–3焊条　(b) 厂家2焊条

图 3

通过金相对比可以看出，新研制的镍基焊条焊条晶粒度与厂家2焊条的相当，也就说明新研制的镍基焊条也同样具有达到国外厂家优质焊条的水平。

6. 结语

（1）CHNiCrMo－3镍基焊条渣系采用碱性略带酸性的渣系能够保证焊缝抗裂性能的同时具有较好的工艺性能。

（2）CHNiCrMo－3镍基焊条工艺性能、力学性能与国外同类优质焊条相当。

（3）CHNiCrMo－3镍基焊条抗晶间腐蚀性能良好。**MW**　（20120123）