

压力容器材料选择与腐蚀防护策略研究

巩浩林

河南开封平煤神马兴化精细化工有限公司 河南 开封 475000

摘要: 压力容器是石油化工、能源动力以及核工业等行业的重要设备,而所用材料的选择及防腐措施直接影响到压力容器的安全性、可靠性和使用寿命。文章对常见压力容器用材及应用场合进行了总结归纳,详细介绍了均匀腐蚀、局部腐蚀(点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀)、应力腐蚀开裂等不同类型的腐蚀发生原因及其特点。在此基础上提出了基于材料改进、表面处理、环境控制以及结构设计四个方面相结合的压力容器整体防腐方案。即应改变以往只注重事后的检修维护的思想,而是应当在整个设计、制造、使用过程中都做到防患于未然,从而达到安全经济的目的。

关键词: 压力容器;材料选用;防腐蚀;应力腐蚀开裂;全生命周期管理

引言

压力容器广泛应用于工业生产中,它的工作条件一般为高温、高压、强腐蚀性介质以及交变载荷等苛刻工况。当其发生腐蚀破坏时,会带来设备损坏和经济损失,甚至会造成严重的泄漏事故或者爆炸事件。而材料的选择是压力容器的设计基础,合理的材料匹配可以从根本上减少腐蚀的发生。但是在实际应用过程中,往往由于重视强度的要求以及价格的因素,在腐蚀环境的匹配上考虑较少,从而导致在役期间出现意想不到的腐蚀问题。而且近年来随着腐蚀防护技术的发展,从传统的耐蚀材料的应用、涂层防护到电化学保护和缓蚀剂的应用,再到基于大数据和智能传感的腐蚀监测与预警方法,防护思路已经从被动防护转变为积极预防。但是每一种方法都有它的优点和缺点,在不同的介质条件下、操作条件以及经济条件下的最佳选择是什么依然是一个现实问题。

1 压力容器常用材料体系

1.1 碳钢与低合金钢

碳钢是压力容器使用最多的原材料,主要有Q345R、Q370R等,它工艺简单、价格便宜、焊接性好。它的耐蚀性主要是由于其表面形成一层氧化膜或者腐蚀产物,在中性和弱碱性溶液中有一定耐蚀性。但是碳钢对于溶解氧、氯离子以及酸性介质很敏感,在含有硫化氢潮湿环境下容易发生氢致开裂以及硫化物应力开裂。为了增强整体性能,低合金钢是在碳钢基础上添加一些Cr、Mo、V等元素,例如15CrMoR、14Cr1MoR等,大大提高了该类钢材的高温强度以及抗氢蚀能力,被大量应用于加氢反应器及高温换热器等工作条件苛刻

场合。但是由于合金元素的存在并没有根本上消除铁素体-珠光体基体电化学活性,在强腐蚀环境当中还需进行涂覆或者阴极保护。

1.2 不锈钢系列

不锈钢是以铬为主要合金元素,利用其表面形成一层致密的富铬氧化物薄膜而具有良好的抗腐蚀性能。根据不同的微观结构可分为奥氏体型不锈钢(例如:S30408、S31608)、铁素体型不锈钢、双相不锈钢以及沉淀硬化型不锈钢。由于良好的塑性和可焊性奥氏体型不锈钢广泛应用于压力容器上,尤其是在硝酸、大多数有机酸以及中性盐水中能够很好的工作。含有较高量钼的S31608比S30408有更好的抗点蚀及缝隙腐蚀能力^[1]。而双相不锈钢(例如:S22253、S25073)是同时包含有奥氏体和铁素体两种不同类型的组织,强度大约是奥氏体型不锈钢的一半,但是对由应力引起的开裂有较好的抵抗力,在含有氯离子的环境中表现优异。但是并不是所有的不锈钢都是“不锈”,当温度较高或者有大量氯离子存在时,甚至是在还原性的酸性介质下,不锈钢表面的氧化膜可能会遭到破坏从而产生点蚀或者是应力腐蚀断裂。另外,不锈钢晶间腐蚀的发生与碳化物在晶界处析出有关,需要进行稳定化处理或使用超低碳钢来防止。

1.3 镍基合金与钛合金

当腐蚀环境超过不锈钢所能承受程度时,则需要使用镍基合金或钛合金。镍基合金(例如Inconel625、HastelloyC-276)是以镍为基础加入铬、钼、钨等多种元素,能够在高温下以及强酸强碱或者含有氯离子和氟离子环境中具有良好综合抗腐蚀能力尤其是对于氧化-还原

型酸尤为突出,而且由于它们具有面心立方晶格所以具有很好力学性能和可加工性。钛合金(例如 TA2、TC4)因为它们拥有非常薄而致密并且非常稳定的 TiO₂ 钝化膜所以在海水中以及潮湿氯气以及大多数氧化性酸中都不会被腐蚀而且它的密度只有钢材的一半左右从而可以有效降低设备质量。但是由于镍基合金以及钛合金价格远远高于普通钢材所以一般只用作衬里或者覆层或者是重要部位而不是全部。在选择这些贵重材料之前需要仔细考虑是否值得花费大量资金去购买它们。

2 腐蚀类型及其机理

2.1 均匀腐蚀

均匀腐蚀是整个金属表面被蚀掉一部分,一般发生在碳钢和低合金钢与强酸、碱溶液或者高温水蒸气接触的情况下,腐蚀速度用 mm/a 表示,在实验室可以通过挂片实验或者电化学极化曲线测得,它会使壁厚变薄从而影响设备承压能力,在设计时会适当考虑腐蚀裕度,但是对于使用寿命较长或者腐蚀速率变化较大的容器,这种方法可能会造成浪费或者裕度过大。它是通过分子扩散以及电子转移进行的,在温度每上升 10℃,腐蚀速度大约增加 1 到 3 倍,在高温条件下需要使用耐蚀合金或者是良好的隔绝措施来防止腐蚀。

2.2 局部腐蚀

局部腐蚀隐蔽性高、危害严重。点蚀由于 Cl⁻ 穿透钝化膜薄弱部位而产生,在蚀孔中由于金属离子水解使 pH 降低从而引起自催化作用而进一步发展。缝隙腐蚀发生在法兰连接处、垫片接触处等狭小空间内,原理相同但是由于传质受限而导致更严重的酸化。晶间腐蚀沿着晶界方向发展,在奥氏体不锈钢敏化状态下会发生碳化铬析出造成贫铬区域,失去钝化性能^[2]。局部腐蚀不易被一般壁厚测量所察觉,容易突然出现穿孔或者破裂,因此是定期检查的重点对象。

2.3 应力腐蚀开裂

SCC 为拉伸应力以及腐蚀环境共同作用下脆性破裂,在远低于屈服强度应力条件下可发生,需存在易感材质、相应腐蚀介质及足够大拉伸应力这 3 个条件。奥氏体不锈钢在含 Cl⁻ 高温水中有氯致 SCC,碳钢在潮湿 H₂S 中有硫酸盐应力腐蚀开裂,其本质为局部阳极溶解和氢致开裂,防止方法主要是减少残余应力(如消除焊接残余应力进行热处理)以及避免腐蚀介质富集等措施。

2.4 高温氧化与氢腐蚀

高温下氧化速率呈抛物线变化,氧化膜破坏后新表面出现,氧化加快。铬钼钢在大于 450℃蒸汽中氧化皮脱

落使管壁变薄,脱落物可造成管道堵塞或者冲蚀阀件。氢腐蚀时,氢原子进入钢材并与碳化物作用生成 CH₄,在晶界处富集成高内压气泡而发生去碳以及裂缝,其危害程度与温度高低、氢分压大小以及该钢材对氢的敏感性有关,Nelson 曲线可用于评估风险程度。为避免氢腐蚀应采用含有 Mo、V 等能形成稳定碳化物元素的抗氢钢并限制工作温度在一定范围内。

3 腐蚀防护策略

3.1 材料优选与改性

在选择材料时要根据所接触介质成分、温度、流速、杂质含量及其变化等因素来考虑,而不能单纯依靠手册上给出的静态腐蚀速率。对于强还原性的酸类介质中,采用镍基合金或者铜基合金;而在氧化性酸类介质中,则应采用高硅不锈钢或者钛材;而在氧化—还原交替环境中,Hastelloy C 系列表现出良好的应用前景。此外,还可以通过改变材料本身性能来进行防护,例如表面合金化(如渗铝、渗铬)可使碳钢表面形成富含铝或者铬的富集区从而起到防腐的作用同时又具备良好的抗氧化性能;微合金化及稀土处理可改善晶界质量并使晶粒变细以增强其抗晶间腐蚀的能力;近年来基于计算材料学以及热力学数据库的高通量筛选技术也使得人们可以迅速判断出某种材料是否适用于某一种特定环境下的腐蚀防护。

3.2 表面防护涂层

有机涂层(环氧树脂、聚氨酯等)利用物理遮挡的方式隔绝腐蚀介质的作用,适合于空气中的腐蚀以及一些温度较低且腐蚀较弱的情况,在较高的温度或者较强的溶剂下容易老化失效。金属覆层(热喷涂铝、锌、不锈钢等)可以通过阴极保护或者是形成一层致密氧化膜起到防护的效果,在高温含有大量硫的情况下,热喷涂铝涂层对于硫化物的抵抗效果良好,应用于加热炉管以及反应器内壁上有着很好的应用效果^[3]。搪玻璃及衬里的方法(橡胶、石墨、聚四氟乙烯等)是通过一层整体隔离来达到对金属基材的保护,对于强酸、强碱、强氧化性的介质都有一定的适用范围,特别是衬聚四氟乙烯能够承受超过 200℃的温度。此外还有最近几年比较热门的纳米复合涂层以及自修复涂层,前者是利用纳米颗粒填充以增加涂层致密度以及与基材之间结合力,后者则是在涂层受到轻微损伤之后会释放出缓蚀剂从而实现自我修复的目的,这对于延长涂层使用寿命具有重要意义。

3.3 电化学保护

阴极保护是利用外加电流或者牺牲阳极使被保护金属电位降低到腐蚀区域以外,一般用于碳钢和低合金钢在土壤、海水以及电解液中的防腐蚀。压力容器的阴极保护主要是在储罐底部外壁、换热器管束以及循环水系统上使用,而牺牲阳极材料主要是镁、锌、铝及其合金等,在一些需要长时间、大范围进行阴极保护场合下,则可以采用外加电流法。阴极保护的优点是保护效果可靠,但是需要注意的是要防止过度阴极保护导致的析氢以及氢脆问题;而阳极保护则是对于能够形成钝化的金属(如不锈钢、钛),通过恒电位仪将其维持在钝化的范围内,从而使金属表面一直保持在钝态,阳极保护已经在浓硫酸储罐以及化肥行业的不锈钢设备上得到广泛应用,但是它对于所处环境的要求较高,因此它的应用范围较窄。不管哪种电化学保护都需要配备相应的电位检测装置来监控其工作情况并及时做出调整。

3.4 环境调控与缓蚀剂

从环境方面减少腐蚀性是经济有效可行的方法,环境控制包括去除介质中的溶解氧、调节 pH 值、减少 Cl⁻ 含量以及除去 H₂S 等。如锅炉给水采用热力除氧及化学除氧使水中含氧量降到 ppb 级以下,从源头上杜绝了氧腐蚀发生的可能性。缓蚀剂也是环境控制的一种手段,在很小的用量下就可以大大减慢腐蚀速度。按其作用机理可以分为阳极型、阴极型和混合型;而按其成分又可分为无机缓蚀剂(如硝酸盐、铬酸盐、磷酸盐)和有机缓蚀剂(如胺类、咪唑啉类、季铵盐类)。缓蚀剂的选择有针对性,在不同的介质中同一种缓蚀剂的效果是不一样的^[4]。而在工业生产中,缓蚀剂主要用作开停车期间短期防腐以及循环冷却水系统长期防腐。但需要注意的是缓蚀剂的使用量以及与其它物质配合使用情况,以免由于用量不足而导致局部腐蚀加剧。

3.5 结构设计与残余应力控制

腐蚀防护不仅是依靠所用材料以及对环境进行处理,合理的结构设计也很重要,在结构设计中应注意以下几点:避免缝隙与死角,避免积水与介质残留;保证

焊接部位圆滑过度,避免应力集中;有足够的泄放孔及清洁孔以便清洁与维修;适当安排不同种类金属接触点位置,以避免电偶腐蚀。残余应力是造成 SCC 的原因之一,焊接残余应力最大值可达到甚至超过基体金属屈服强度,需采用焊后热处理(例如去应力退火)将其去除。对于大型厚壁容器,热处理温度和保温时间要求严格,以保证残余应力降至可接受的程度以下。另外,表面强化方法(如喷丸、滚压)可以在表面产生有利的压应力层来对抗一部分拉应力从而有助于改善抗 SCC 性能。在设计上还需考虑腐蚀检测接口和在线监测途径以便后期跟踪检查。

4 结语

压力容器腐蚀防护要应对各种复杂的服役条件,单靠一种方法是达不到效果的。本文提出:一是选材从“以强度为主”转变为以适用环境为中心考虑,同时也要考虑到工艺性和经济性;二是对不同的腐蚀类型(如应力腐蚀、点蚀等)要明确主要的影响因素,采取相应的措施;三是要贯穿整个寿命期,在设计上避免结构及材料的问题,在生产中严格控制焊接及热处理,在使用过程中进行监控并控制介质,在检修时及时修补并且调整相关参数。目前腐蚀防护已经朝着智能化发展,比如基于在线监测腐蚀速率预测以及智能缓蚀剂已经在试验室进行研究,可以提高管理和反应的速度。而本文建立的一个整体性的防护思路,对实际工作具有一定的借鉴意义并且也为今后的研究打下一定的基础。

参考文献

- [1] 钟群鹏, 骆红云, 张峰. 压力容器失效分析与预防策略 [J]. 压力容器, 2021, 38(12): 1-10.
- [2] 陈国浩, 刘智勇, 杜翠薇. 双相不锈钢应力腐蚀开裂研究进展 [J]. 金属学报, 2024, 60(2): 145-156.
- [3] 张晓兵, 王福会, 朱圣龙. 高温氧化防护涂层研究现状与趋势 [J]. 表面技术, 2022, 51(10): 1-12.
- [4] 吴建华, 许立坤, 王均涛. 阴极保护电位控制技术及其工程应用 [J]. 材料保护, 2023, 56(8): 75-82.