

不锈钢在压力容器中的应用及焊接技术(一)

李平瑾¹,王观东²,胡积胜¹,崔军¹

(1. 合肥通用机械研究所,安徽合肥 230031 2. 巴陵石化有限责任公司环氧树脂厂,湖南岳阳 414014)

摘要 通过对我国 20 世纪尿素不锈钢的焊接、腐蚀性能的研究及大型尿素设备、双相钢设备和高级不锈钢设备及管道的制造与焊接技术的回顾,介绍不锈钢在一些典型压力容器中的应用并展望其扩大应用的前景。

关键词 尿素级不锈钢;双相不锈钢;高级不锈钢;应用与焊接

中图分类号: TG142.71; TH49 文献标识码: A 文章编号: 1001-4837(2003)07-0039-04

Application of Stainless Steels in Pressure Vessels and Its Welding Technique(1)

LI Ping-jin¹, WANG Guan-dong², HU Ji-sheng¹, CUI Jun¹

(1. Hefei General Machinery Research Institute, Hefei 230031, China 2. Epoxy Resin Factory of Baling Petrochemical Co., Ltd., Yueyang 414014, China)

Abstract Through looking back on the welding of stainless steels applied in urea equipment, the research on corrosion resistance, the fabrication and welding technology for urea equipment, duplex stainless steel equipment, high-class stainless steel equipment, and stainless steel pipes last century, this article referred to the application of stainless steel in some typical pressure vessels and had a vista of its prospect for extensive application.

Key words urea stainless steels; duplex stainless steel; high-class stainless steel; application and welding

不锈钢是 20 世纪世界冶金史的重大发明,也是 20 世纪唯一产量和需求持续增长的金属材料。在钢铁产量停滞不前的状况下,近 10 多年,世界不锈钢的需求仍以 4%~5% 的速率增长。在不锈钢中,铬镍不锈钢以其优良的耐蚀性、低温韧性及高温抗氧化性和耐磨性,最广泛的应用于石化、能源、冶金等各种领域。

1 尿素高压设备不锈钢的腐蚀及焊接

1.1 不锈钢及其焊接接头耐尿素腐蚀性能的研究

尿素作为高效氮肥是我国大型化肥生产发展的

重点产品。但 CO_2 和 NH_3 合成尿素过程的中间产物(氨基甲酸铵、氰尿酸铵等)具有很强的腐蚀性。为解决设备用材,国际上几乎花了半个世纪,直到 1953 年荷兰 STamiCarbon 公司提出在 CO_2 中通氧气以形成钝化膜,从而使 18-12Mo 能用于尿素设备。但随着设备大型化,介质温度和压力的提高,对钢材及焊接接头的耐蚀性要求更加苛刻。

20 世纪 60 年代末,合肥通用机械研究所就开始了“尿素用钢耐腐蚀性能的研究”。20 世纪 70 年代和 20 世纪 80 年代初,分别与兰石厂和泸天化等单位对尿素合成塔不锈钢衬里和内件的腐蚀跟踪检查的同时,进行多次挂片试验。此外,采用 10 种不

锈钢焊条制成的接头试样以及堆焊的全熔质焊缝试样(部分试样进行了九种规范的焊后热处理)分别置于泸天化 48 万 t/a CO₂ 汽提法的尿素合成塔顶部的液相和 16 万 t/a 水溶液全循环法的第二反应器的液相中。

采用大量的多组平行试样在高温、高压甲铵尿液中经三年左右的挂片,其腐蚀情况和规律基本一致,综合有关资料^{1~3}的试验结果表明:

(1) 不锈钢焊缝出现三种类型的腐蚀:均匀腐蚀、晶间腐蚀和铁素体选择性腐蚀。其中晶间腐蚀和铁素体选择性腐蚀产生的主要原因与 Cr₂₃C₆ 析出造成的贫铬有关。

(2) 用西德的 Thermanit 19/15H 焊条(20 世纪 70 年代引进的尿素装置中,多数高压设备用此焊条)施焊的试样耐均匀腐蚀性能尚可,但焊缝上有热裂纹;有较轻的晶间腐蚀,熔合区的铁素体带有选择性腐蚀。

(3) 采用与 316L 母材相同成分的焊材(例如 316ELC 等)堆焊的试样经硝酸法检验出现严重的选择性腐蚀,挂片试验焊道间局部腐蚀严重。而采用含 Cr、Ni 量较高的 310Mo-L 就具有较好的耐蚀性。

(4) 我国仿制的 3RS61(配瑞典 3RE60 钢的焊条)焊缝属超低碳双相组织。其铁素体含量虽多,但未发现选择性腐蚀。由此推测:选择性腐蚀主要发生在以奥氏体为基体,只含少量铁素体的焊缝中。

(5) 我国 A502 焊条,虽 Ni、Mo 含量高(Cr16Ni25Mo6),但因含碳量高(C≤0.12%),堆焊金属耐均匀腐蚀(特别是抗晶间腐蚀)性能差;而超低碳的 Cr25Ni22Mo2 型(荷兰 Jungo 4465 和我国 00Cr25Ni22Mn4Mo2N)焊材的耐蚀性能优良,其均匀腐蚀率仅为 0.012~0.017mm/a,所有试样均未发现晶间腐蚀和铁素体选择性腐蚀。

上述结论对我国随后的尿素设备的制造和焊接修复起到指导作用。20 世纪 80 年代中期我国大型尿素设备国产化已采用尿素级不锈钢,其配套焊材选用 310Mo-L 和 25-22-2 型。不锈钢的焊接技术也日益成熟,以致建造高难度的尿素不锈钢四大关键设备(合成塔、汽提塔、高压冷凝器和高压洗涤器)均实现了建造国产化。

1.2 尿素级不锈钢高压设备的焊接技术

尿素级不锈钢比普通不锈钢的耐尿素腐蚀性更好,其成分控制、金相组织等要求比较严格。以 316L 和 25-22-2 为例,其区别为:

(1) 尿素级不锈钢的 Cr、Ni、Mo 的下限提高(普通级的下限 Cr 为 16%、Ni 为 10%、Mo 为 2%;尿素级的 Cr≥17%、Ni≥13%、Mo≥2.2%;25-22-2 级的 Cr 为 24.5%~25.5%、Ni 为 21.5%~22.5%、Mo 为 1.9%~2.3%)且允许加入低于 0.2%N;

(2) 尿素级的金相组织不允许出现有害的碳化物及 σ 相,且铁素体含量≤0.6%;

(3) 尿素级的经硝酸法(休氏)晶间腐蚀检验,五个周期平均腐蚀速率:316L 的应≤3.3μm/48h(0.6mm/a),25-22-2 型的应≤1.5μm/48h;

(4) 尿素级的经选择性腐蚀检验,最大腐蚀深度:垂直于钢材轧向的应≤70μm;平行于钢材轧向的应≤200μm。

上述要求也适用于焊缝金属,有些设备制造技术条件对接头的要求比母材更严。

以 20 世纪 80 年代中期新建的 52 万 t/a 尿素装置 CO₂ 汽提塔(钢管 2800 根,材质为 25-22-2LMn)⁴和 20 世纪 90 年代底建造的高压洗涤器⁵为例,其结构复杂、材料和工艺多样化、设备的制造难度极大,其焊接关键技术有:

(1) 球形封头内壁、管板耐腐蚀层带极埋弧堆焊。

球形封头基层一般为 C-Mn 钢板(19Mn6 等),管板为 20MnMo 锻件,其上均需堆焊两层 25-22-2LMn(或 310Mo-L)。堆焊时过渡层与面层的焊接方向、焊道排列应一致(过渡层焊道若是同心圆,面层也应为同心圆)。过渡层与面层的熔合线要错开,焊道间搭接需均匀,堆焊层总厚度≥8mm。

带极堆焊的熔池大,应严格控制焊接线能量和焊剂堆高,以保证焊道表面平整、光滑。过渡层堆焊前,基层需预热 120~150℃,焊后立即进行消除应力(SR)热处理,以防基层开裂,而面层堆焊后为保其耐蚀性不需再作 SR 处理。

堆焊金属休氏试验、选择性腐蚀及铁素体含量限制与尿素级母材的要求基本相同,但堆焊金属沿任何方向的选择性腐蚀深度≤100μm,这比母材(轧向≤200μm)严格。

(2) 不锈钢衬里和内件的焊接

衬里和内件的材质为尿素级 316L,一般要求全焊透,应尽量采用双面焊(焊材为 310Mo-L)或背面有氩气保护单面焊双面成形的氩弧焊。

施焊时不要在坡口外引弧;不允许用碳弧气刨,砂轮打磨时不能局部过热发红;衬里时不允许用钢

锤或铜锤敲打。

(3) 圆弧过渡区的不锈钢手工堆焊

管板或球形封头与管箱之间、人孔凸缘与封头壳体之间等圆弧段需采用手工堆焊,首层用 P5 焊条 2~4 层用 310Mo-L 焊条。逐层堆焊时焊道间搭接 50% 以上,每焊完一层要砂轮清理表面并测定铁素体含量。手工堆焊的各项检验要求与带极埋弧焊相同。

(4) 不锈钢管子—管板的钨极氩弧焊

数千根材质为 25-22-2LMn、 $\phi 31 \times 3\text{mm}$ 或 $\phi 25 \times 2.5\text{mm}$ 的管子与有堆焊层管板的焊接质量是保证设备长周期运行最关键的工序。其要求有:

1) 焊工必须熟练掌握氩弧焊的操作要领。

2) 采用 25-22-2LMn 的焊丝,管板垂直放置,管子内壁要充氩保护,一方面使内壁不变黑,另一方面保证管子的 HAZ 不析出网状碳化物。每个接头焊两层(每圈分三段,每段约 120°C),焊速为中等(太快易未熔合,太慢易烧穿)。

3) 首层焊完作 100% PT 检测和气密性试验,焊完第二层后作外观和 100% PT 检测。

为减少应力腐蚀,某些工程标准要求强度焊,连轻微的胀接都不允许。管头内壁不允许焊塌、烧穿,熔深要均匀且不得超过管壁的 $2/3$,焊趾不允许有咬边和未熔合。

4) 焊接接头经休氏试验五个周期平均腐蚀率 $\leq 1.5\mu\text{m}/48\text{h}$;选择性腐蚀在任意方向上的深度 $\leq 100\mu\text{m}$,铁素体含量 $\leq 0.6\%$ 。

2 双相不锈钢在压力容器中的应用及焊接

2.1 双相不锈钢的应用

双相不锈钢在室温下固溶体中奥氏体和铁素体约各占半且兼有两相组织特征。它保留了铁素体不锈钢导热系数大、线膨胀系数小、耐点蚀、缝蚀及氯化物应力腐蚀性能的特点(当然也存在 475°C 和 σ 相等析出的脆性及加工硬化倾向大的缺点);又具备奥氏体钢韧性好、脆性转变温度较低、抗晶间腐蚀、力学性能和焊接性能好的优点。

目前双相不锈钢的产量不高(约占世界不锈钢产量的 1%),但其增长率很快,自 1990 年起,每年以 17% 的速率递增。欧洲生产和应用的较普遍,日本也在生产。据 2000 年的统计,国外双相钢的应用集中在三大领域(海上和陆地油气、化工压力容器、纸浆和造纸等),北欧纸浆和造纸厂的压力容器几乎都

用双相钢(芬兰制造的最大蒸煮锅容积为 400mm^3 ;近年来,海上化学品运输船发展迅速,成为双相钢的最大用户(占热轧板的 50%)^[6]。20 世纪 90 年代开始双相钢在建筑领域得到推广应用,如香港会展中心的双相不锈钢屋顶;美国新泽西州的过街天桥采用双相钢筋混凝土结构;西班牙和英国采用双相建造全不锈钢桥(确定寿命为 125 年)^[7]。

我国 20 世纪 70 年代开始发展双相不锈钢,现有 5 个钢号,产量都不大,其中 Cr18 型(虽然国外已趋于淘汰)纳入 GB4237—92《不锈钢热轧钢板》。冶金部门拟将 Cr22、Cr25 型纳入正在修订的国标。

(1) Cr18 型的双相不锈钢

瑞典的 3RE60 属 Cr18 类的钢是第一代双相钢的代表钢种(我国 20 世纪 70 年代初,在此钢基础上添加 0.06%~0.10% N,研制出 00Cr18Ni5Mo3Si2N),它在氯化物中抗孔蚀与 317L 相当,耐腐蚀疲劳优于 316L。合肥通用所首先将其用于中小型氮肥厂的甲铵泵的泵体,1993 年 5 月用于上海“三联供”城市煤气工程中与腐蚀介质接触的 8 台水洗塔、洗涤器等设备。其中洗涤器(设计压力 0.15MPa,设计温度: 250°C)采用这类钢的复合钢板作壳体,单台设备净重约为 21 吨的筛板式水洗塔($\phi 2200 \times 10 \times 23500\text{mm}$)内有 21 层塔盘、内件、接管、人孔锻件及除沫器等用了近 4 吨(约占设备总重的 $1/5$)的这类钢,取得较好的效果。

(2) Cr22 型的双相钢

这类钢是在 3RE60 的基础上,提高 Cr、降 Si 并添加 N。作为强烈奥氏体形成元素的氮加入到双相钢中,它既提高奥氏体不锈钢的强度,又不显著损伤钢的塑韧性,还稳定奥氏体,避免马氏体转变,甚至抑制碳化物析出和延缓 σ 相形成,又提高钢材的耐蚀性(特别是抗点蚀和氯化物应力腐蚀)。

瑞典的 SAF2205 属 Cr22 型第二代双相钢(我国钢号为 00Cr25Ni5Mo3N),其世界产量或市场占有率为双相钢的 80%。我国工程上应用得也较多。

1) 甲醇合成塔

该塔是甲醇成套装置中的关键设备。在“八五”攻关项目中,上海焦化总厂“三联供”20 万 t/a 煤气工程的甲醇合成塔为列管式结构。两个管板之间穿插 6713 根 $\phi 38 \times 2\text{mm}$,长度为 6m 的 SAF2205 管子^[8]。随着我国天然气的利用,20 世纪 90 年代后期建造以天然气为原料的 10 万 t/a 年的甲醇合成塔(见表 1 和图 1、2)。

表1 10万t/a甲醇合成塔的技术参数

| 技术参数 | 青海格尔木甲醇厂 | | 陕西长庆、四川江油甲醇厂 | |
|-----------|----------|-------------|--------------|-------------|
| | 壳程 | 管程 | 壳程 | 管程 |
| 设计压力(MPa) | 5.0 | 7.5 | 5.1 | 5.8 |
| 设计温度(℃) | 265 | 275 | 265 | 275 |
| 直径×壁厚(mm) | ∅2800×44 | 封头 ∅2800×40 | ∅3400×62 | 封头 ∅3400×60 |
| 管子规格(mm) | 64(加强段) | 管子 ∅44.5×2 | 8(加强段) | 管子 ∅38×2 |
| 管子数量(根) | — | 2096 | — | 4803 |

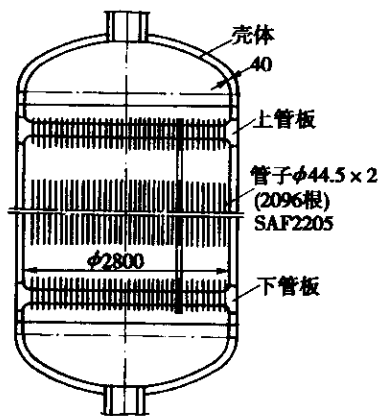


图1 格尔木甲醇厂的合成塔
(上、下管板采用H型锻件)

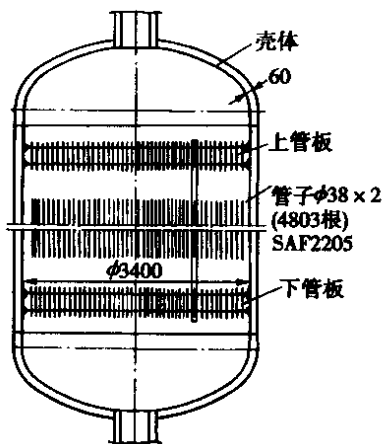


图2 长庆、江油甲醇厂的合成塔
(上、下管板采用平板型锻件)

甲醇合成过程是在两端被固定于上、下管板、管内装催化剂的6米长的数千根管子中进行。合成气含 H₂、CO₂、N₂、CO、CH₃OH,所以封头选用 Cr-Mo 钢,管子为 SAF2205,一方面因其强度高(屈服点为 18-8 钢的两倍),设计时管壁可减薄;另一方面双相钢与奥氏体不锈钢相比,其导热系数大、线膨胀系数小,而与壳体或管板用的钢(20MnMoNi55)接近,这样在高温运行中的数千根钢管既能抗氢,又与管板和壳体的变形协调一致,不会因线膨胀系数差异造成较大的附加内应力。

2) 氯化反应器

氯化反应器是聚氯乙烯先进的制造工艺装置中的关键设备。原 20 万 t/a 聚氯乙烯装置中的反应器均为引进设备。考虑到催化剂 CuCl₂ 遇到铁离子会降低活性,反应器壳体选用 304,冷却蛇形管为 304L。其主要技术参数见表 2。

表2 氯化反应器技术参数

| 技术参数 | | 壳体 | 管束 |
|-----------|-----|------------------------------|---------------------|
| 设计压力(MPa) | | 0.4 | 2.1 |
| 工作压力(MPa) | | 0.2 | 0.3 |
| 设计温度(℃) | | 300 | 300 |
| 工作温度(℃) | | 230 | 200 |
| 物料 | | 乙烯、二氯乙烯、HCl、H ₂ O | 蒸汽、H ₂ O |
| 材质 | 原采用 | 304 | 304L |
| | 现采用 | 316L | SAF205 |

反应器中的冷却管束是设备的“心脏”部件,结构十分复杂。该管束为 ∅4770mm、高 5170mm、净重 50t 的圆柱形束状结构。管束由 33 块多孔挡板通过 35 根拉杆、定距管及吊架组成柱状骨架,33 层挡板之间穿着 58 组错综复杂、走向各异的蛇形管,这 58 组蛇形管共用 688 根 ∅89×5.5mm 的不锈钢管与上、下 U 形弯头焊接而成。

引进设备 1988 年投用不到二年就发生泄漏,运行 9 年之中因泄漏停车 13 次。开裂部位主要集中在蛇形管靠下弯头约 1.5m 的直管段及其与下弯头的焊缝热影响区,有严重的点蚀穿孔、凹槽和应力腐蚀开裂。

分析原因:正常操作条件下反应物为气态,304L 耐腐蚀。但由于结构原因,使某些部位物料流速下降,局部温度低于介质露点,结露后形成盐酸^[9],加上催化剂微粒的冲蚀及弯头焊缝的焊接残余应力,使之成为重点腐蚀部位。

1998 年齐鲁石化建设公司选用 SAF2205 和 316L 分别制作管束和壳体,完成大型氯化反应器制造国产化^[10],投用至今运行良好。

3) 耐海水介质的换热设备 (下转第 47 页)

79 309 - 340.

[4] Z. L. Zhang. A complete Gurson Model Approach for Ductile Fracture[J]. Engineering Fracture Mechanics , 2000 , 67 :155 - 168.

[5] 荆洪阳 , 霍立兴 , 等. 非均质焊接接头断裂行为预测研究 [J]. 机械工程学报 , 2000 , 36(9) :48 - 50.

[6] 荆洪阳 , 刘秀国 , 等. 动载下焊接接头断裂行为的预测 [J]. 焊接学报 , 2001 , 22(6) :7 - 10.

[7] Proceedings of the 1996 1st European Mechanics of Material is Conference on Local Approach to Fracture , EUROMECH - MECAMAT '96.

[8] 12th Biennial Conference on Fracture of the European - structural - Integrity - Society (ECF12) SHEFFIELD , ENGLAND , SEP , 14 - 18 , 1998.

[9] R6 Assessment of the Integrity of Structures Containing Defects[S]. Procedure R6 , Revision 3. British Energy Generation Ltd , Gloucester , UK , 1997.

[10] H. G. Pisarski , K. Wallin. The SINTAP Fracture Toughness Estimation Procedure [J]. Engineering Fracture Mechanics , 2000 , 67 :613 - 624.

[11] ESIS P6 - 98 , Procedure to Measure and Calculate Local

Approach Criteria Using Notched Tensile Specimens , ESIS Document , European Structural Integrity Society , March 1998.

[12] E1921 - 97 , Standard Test Method for Determination of Reference Temperature , to , for Ferric Steels in the Transition Range , ASTM , Annual Book of ASTM Standards , Vol 03. 01. 2001 , 1119 - 1135.

[13] Beremin FM. A Local Criterion for Cleavage Fracture of Nuclear Pressure Vessel Steels [J]. Met Trans , 1983 , 14A : 2277 - 87.

[14] Beremin. FM. Experimental and Numerical Study of Different Stages in Ductile Rupture :Application to Crack Initiation and Stable Crack Growth [J]. Three - Dimensional Constitutive Relations and Ductile Fracture . 1981 :185 - 205.

[15] Roussellier G. Ductile Fracture Models and Their Potential in Local Approach of Fracture[J]. Nuclear Engineering Design , 1987 , 105 :97 - 111.

收稿日期 2003 - 03 - 27 修稿日期 2003 - 05 - 19
 作者简介 张国尚(1977 -) , 男 , 天津大学硕士生 , 研究方向为焊接结构强度及断裂。

(上接第 42 页)

近年来合肥通用所为大连石化更换的几台与海水接触的设备(见表 3)^[11] , 进行设计和监造。

表 3 设备的主要技术参数

| 设备名称 | 设计条件 | | 工作条件 | | | | 介质 | |
|-----------|------------|-----------|------------|------|-----------|-----|----|------|
| | 压力 (MPa) | 温度 (°C) | 压力 (MPa) | | 温度 (°C) | | 管程 | 壳程 |
| 分液罐后冷却器 | 1.57 | 200 | 0.3 | 0.18 | 33 | 129 | 海水 | 碱性水 |
| 原料水冷却器 | 2.45 | 200 | 0.3 | 0.3 | 33 | 42 | 海水 | 原料水 |
| 胺液再生塔底重沸器 | 1.57 | 200 | 0.6 | 0.6 | 164 | 120 | 蒸汽 | 二乙醇胺 |

注 : 原料水中含 NH₃、H₂S 和 Cl⁻。

这三台设备曾分别采用碳钢和 18 - 8 不锈钢制造 , 使用半年到二年左右就泄漏。重新选用的钢板 (厚度为 46、74 和 80mm) 和管材 (Ø25 × 2 和 Ø19 × 2mm) 均采用 UNS S31803(相当于 SAF2205) 的双相钢制造 , 投用至今运行情况良好。

4) 在尿素装置上的应用

以往欧洲国家不主张尿素设备用双相不锈钢 , 而日本用过 NTKR4(Cr25 - Ni5 - Mo2) 我国用过 Cr - Mn - N 钢和 00Cr18Ni5Mo3Si2N。1987 年 4 月瑞典 Sandvik 公司来华参展之际 , 与我方交流尿素用钢时 , 除推荐 3R69 和 2RE69(00Cr25Ni22Mo2Mn) 等钢

外 , 还推荐 SAF2205 和 SAF2304 用于制造换热器以及等压双循环过程的高压管道。

(3) Cr25 型超级双相不锈钢

20 世纪 80 年代后期瑞典开发的 SAF2507 属第三代双相钢 , 也是耐氯化物应力腐蚀、点腐蚀等的最好钢种 , 广泛应用于含 H₂S 或 Cl⁻(特别是海水) 的设备。

表 4 设备的主要技术参数

| 技术参数 | 第一级分离罐 | 第二级分离罐 | 第三级分离罐 |
|--------------|---|---------|---------|
| 设计压力 (MPa) | 2.94 | 6.17 | 11.38 |
| 设计温度 (°C) | 70 | 150 | 150 |
| 壳体壁厚 (mm) | 10 ~ 12 | 19 ~ 21 | 34 ~ 37 |
| 介质 | HC 气体 (含较高的 H ₂ S 和 Cl ⁻) | | |
| 容积 | 1.85 | | |
| 材质 | UNS S32760(相当于 SAF2507) | | |

1998 年南化公司化机厂用该钢为印度 ONGC 公司制作三项 6 台海上平台的压缩机分离罐(见表 4)^[11]。经反复试验、精心加工和严格的焊接质量控制 , 各项性能达到要求。

(待续)

收稿日期 2003 - 06 - 02
 作者简介 李平瑾 (1938 -) , 女 , 1962 年毕业于西安交通大学焊接专业 , 教授级高工。通讯地址 : 安徽省合肥市长江西路 888 号。