

# **第三章**

## **压力容器用材以及环境和时间 对其材料性能的影响**

**MATERIALS FOR PRESSURE VESSELS  
AND INFLUENCES OF ENVIRONMENT AND  
TIME ON PROPERTIES OF THESE MATERIALS**

### **第三节 环境对压力容器 用钢性能的影响**

## 3.3 环境对压力容器用钢性能的影响

3.3.1 温度

3.3.2 介质

3.3.3 加载速率

## 3.3 环境对压力容器用钢性能的影响

**教学重点：**


温度对钢材性能的影响。

**教学难点：**


高温下钢材的性能和性能劣化。

## 3.3.1 温度

不同用途压力容器的工作温度不同。

钢材在  低温  
中温  
高温 下，性能不同

高温下，钢材性能往往与作用时间有关

介绍几种情况的影响 

- 一、短期静载下温度对钢材力学性能的影响
- 二、高温、长期静载下钢材力学性能
- 三、高温下材料性能的劣化

## 一、短期静载下温度对钢材力学性能的影响

### 1. 高温下

温度较高时，仅仅根据常温下材料抗拉强度和屈服点决定许用应力是不够的，一般还应考虑设计温度下材料的屈服点。

随着温度升高，抗拉强度和屈服强度降低，断后伸长长的率降低而后提高。

在高温下，超高压容器用钢 34CrNi3MoVA 的应力-应变关系曲线如图3-4（a）所示。

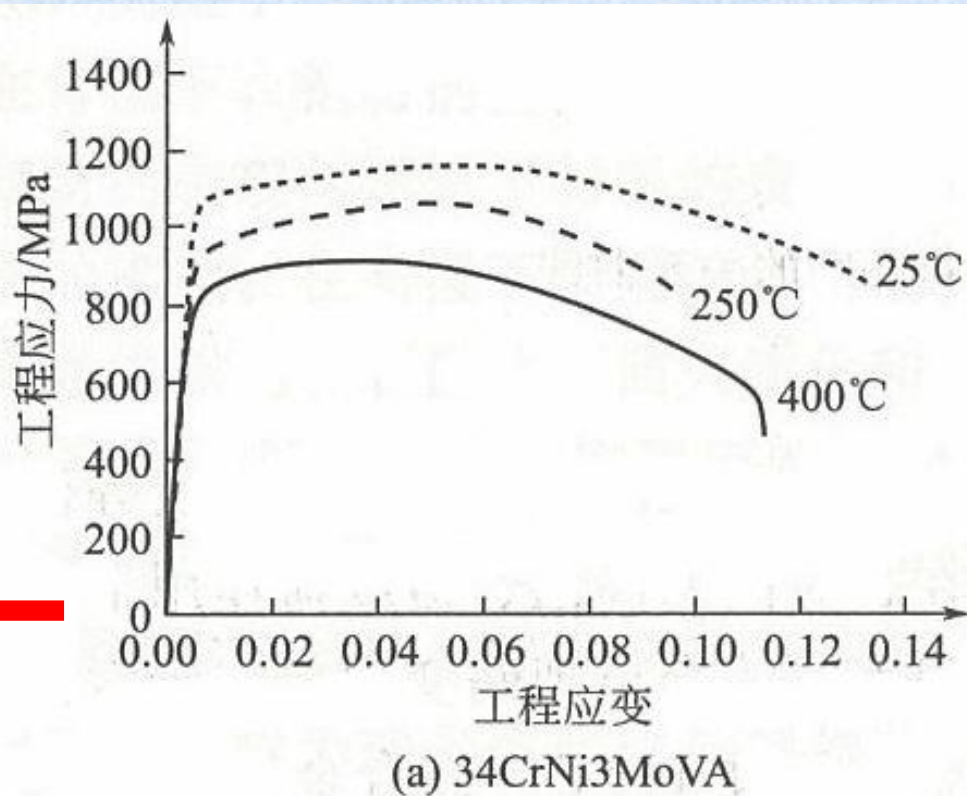


图3-4 温度对钢材力学性能的影响



### 3.3.1 温度

## 2. 低温下

随着温度降低，碳素钢和低合金钢的**强度**提高，而**韧性**降低。奥氏体不锈钢在强度提高的同时仍有良好的韧性，如图3-4（b）所示。

考虑到低温下钢材强度会提高，当温度低于20℃时，钢材可采用20℃时的许用应力。

温度：20℃下降到-196℃

标准抗拉强度：520MPa提高到1521Mpa。

降低温度可显著提高奥氏体不锈钢的强度，许用应力可取更高。

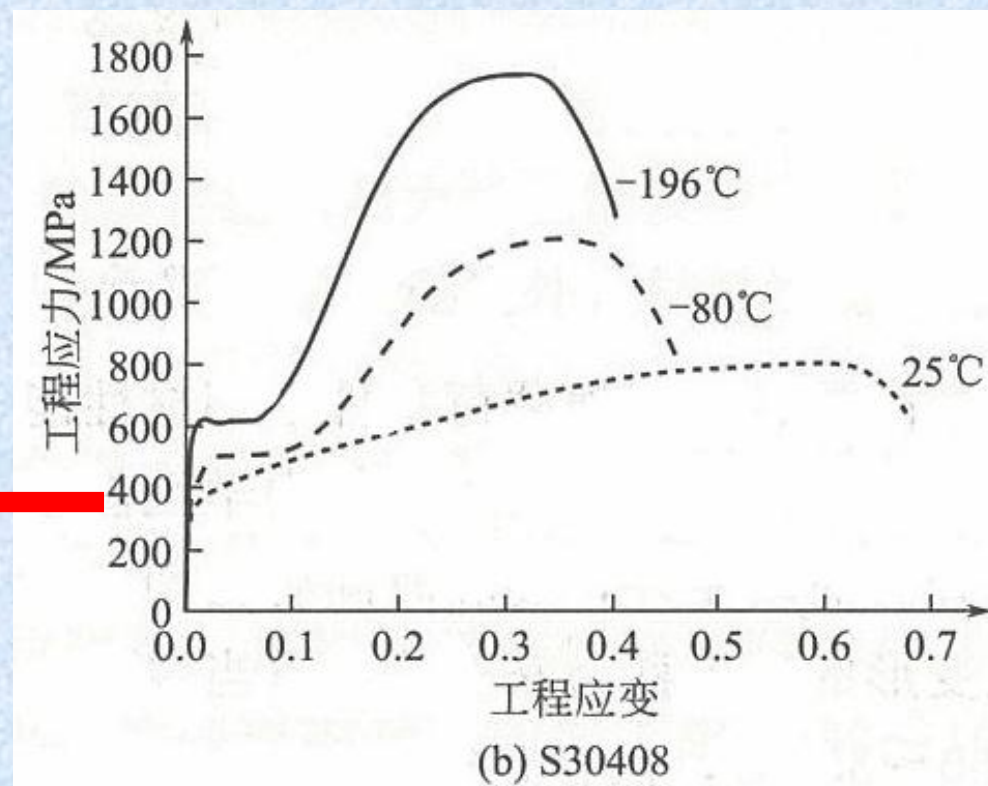


图3-4 温度对钢材力学性能的影响

## 3.3.1 温度

## 概念

## 2. 低温下（续）

当温度低于某一界限时，钢的冲击吸收功大幅度地下降，从韧性状态变为脆性状态。这一温度常被称为**韧脆性转变温度**或**脆性转变温度**。

碳素钢和低合金钢的冲击吸收能量随温度下降的变化曲线，其形状呈S形。

下平台区  
韧脆转变区  
上平台区

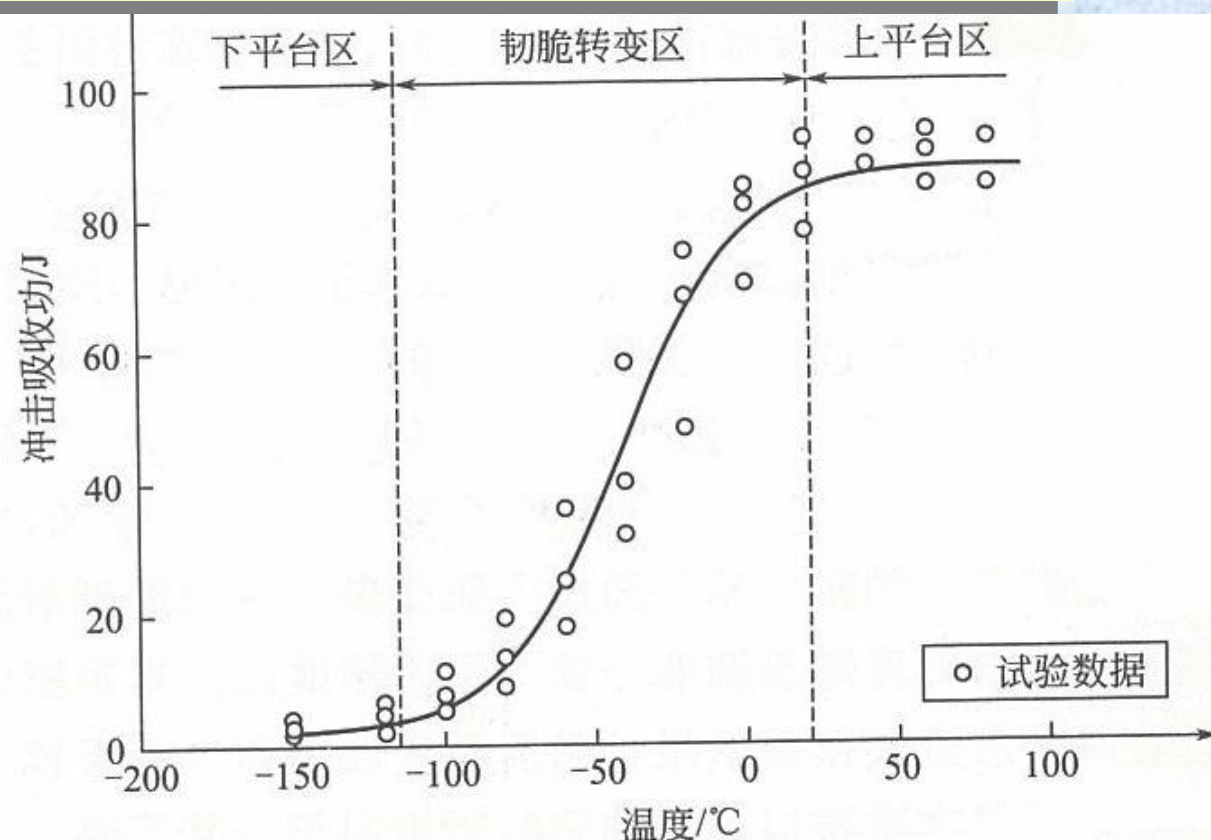
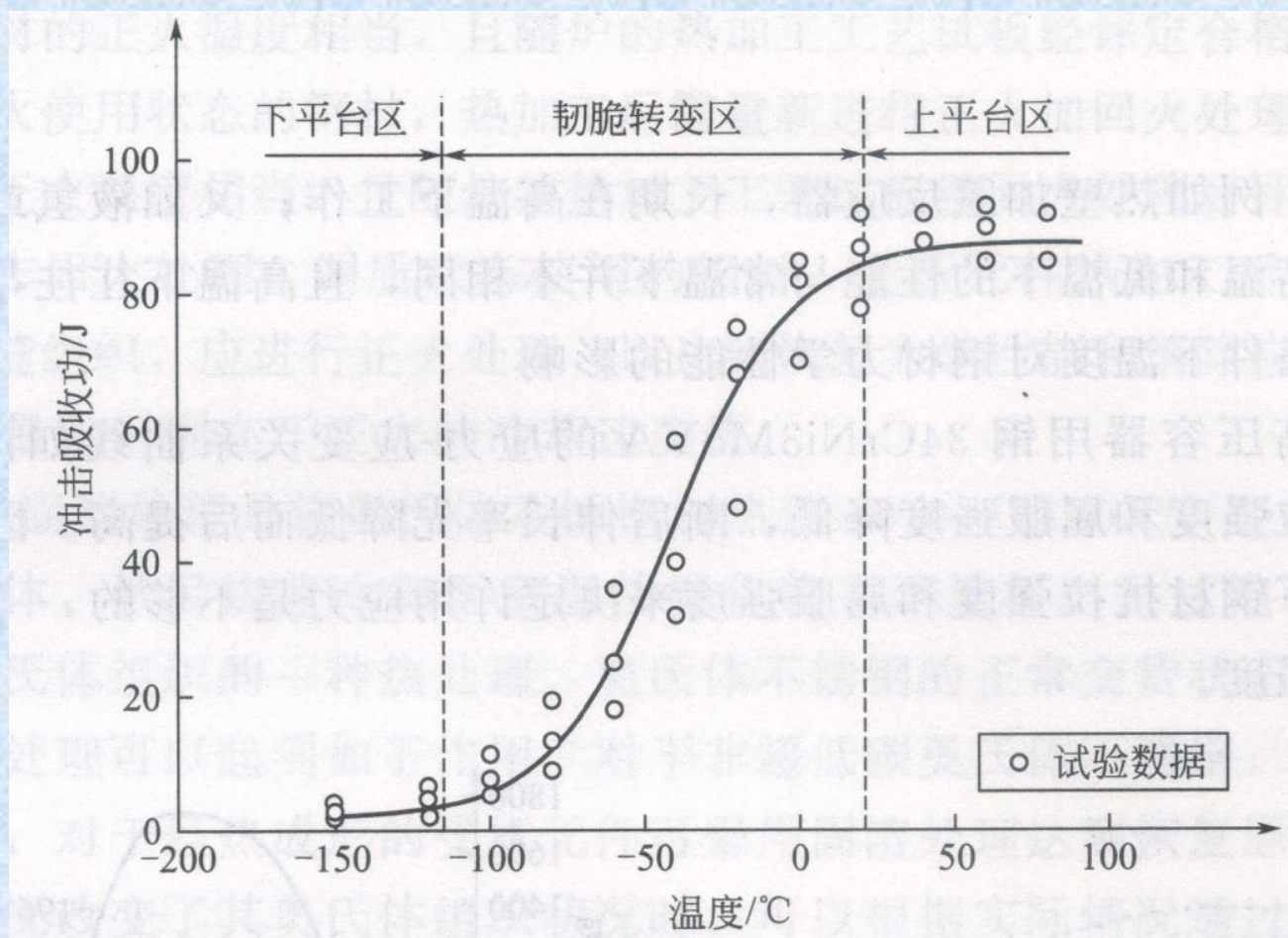


图3-5 Q345R冲击吸收能量和温度的关系曲线

### 3.3.1 温度



曲线的形状和试验结果的分散程度依赖于材料、试样形状和冲击速度等因素。

图3-5 Q345R冲击吸收能量和温度的关系曲线

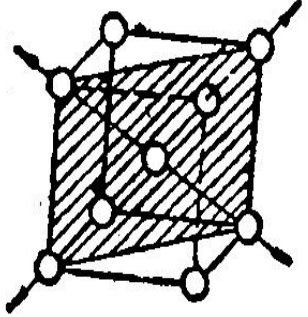
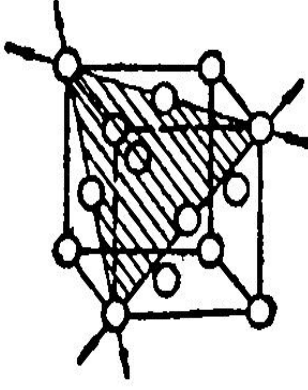
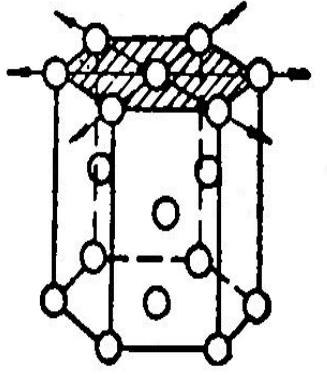


### 3.3.1 温度

低温变脆的金属： 具有体心立方晶格的金属  
如，碳素钢和低合金钢

低温仍有很高韧性的金属： 面心立方晶格材料  
如，铜、铝和奥氏体不锈钢，  
冲击吸收功随温度的变化很小，在很低的温度下仍具有高的韧性。

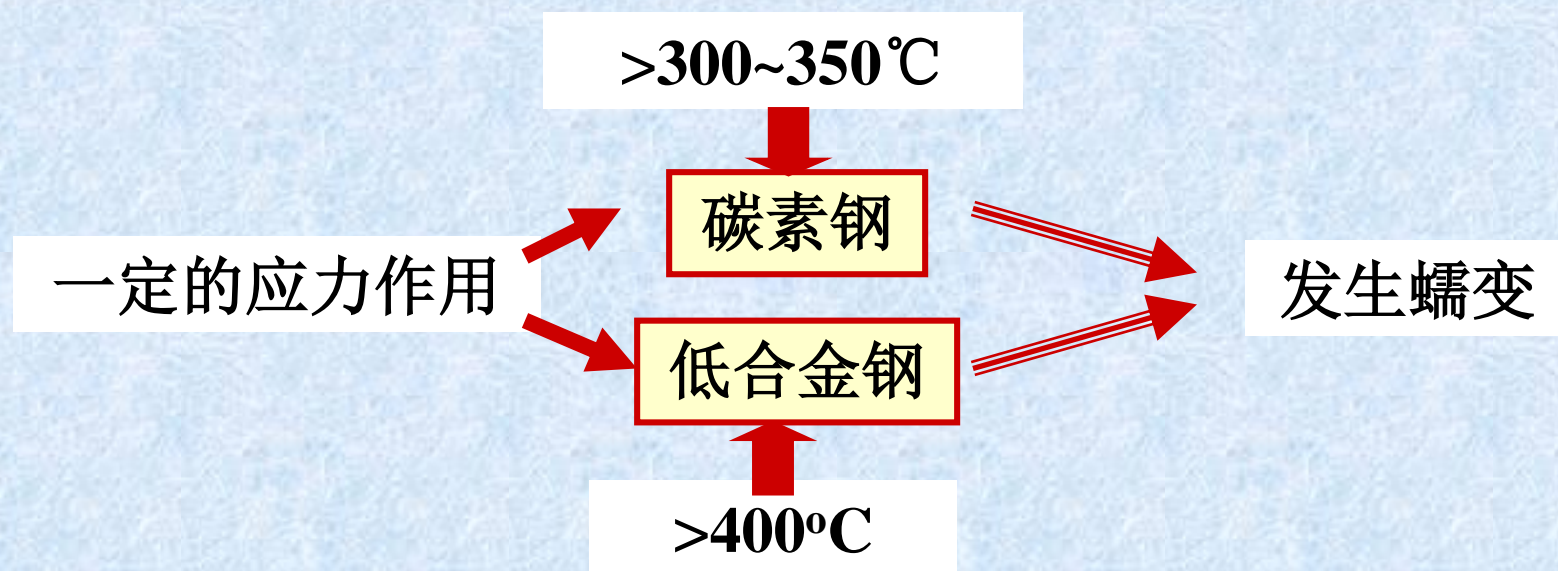
## 3.3.1 温度

晶体结构	体心立方结构	面心立方结构	密排六方结构
滑移面及方向			
滑移系数目	$6 \times 2 = 12$	$4 \times 3 = 12$	$1 \times 3 = 3$

## 二、高温、长期静载下钢材性能

### 蠕变现象

在高温和恒定载荷作用下，金属材料会产生随时间而发展的塑性变形，这种现象被称为蠕变现象。



### 蠕变的危害

蠕变的结果是使压力容器材料产生蠕变脆化、应力松弛、蠕变变形和蠕变断裂。

因此，高温压力容器设计时应采取措施防止蠕变破坏发生。

## 3.3.1 温度

## 1. 蠕变曲线

## 蠕变曲线三阶段

一、减速蠕变

二、恒速蠕变

三、加速蠕变

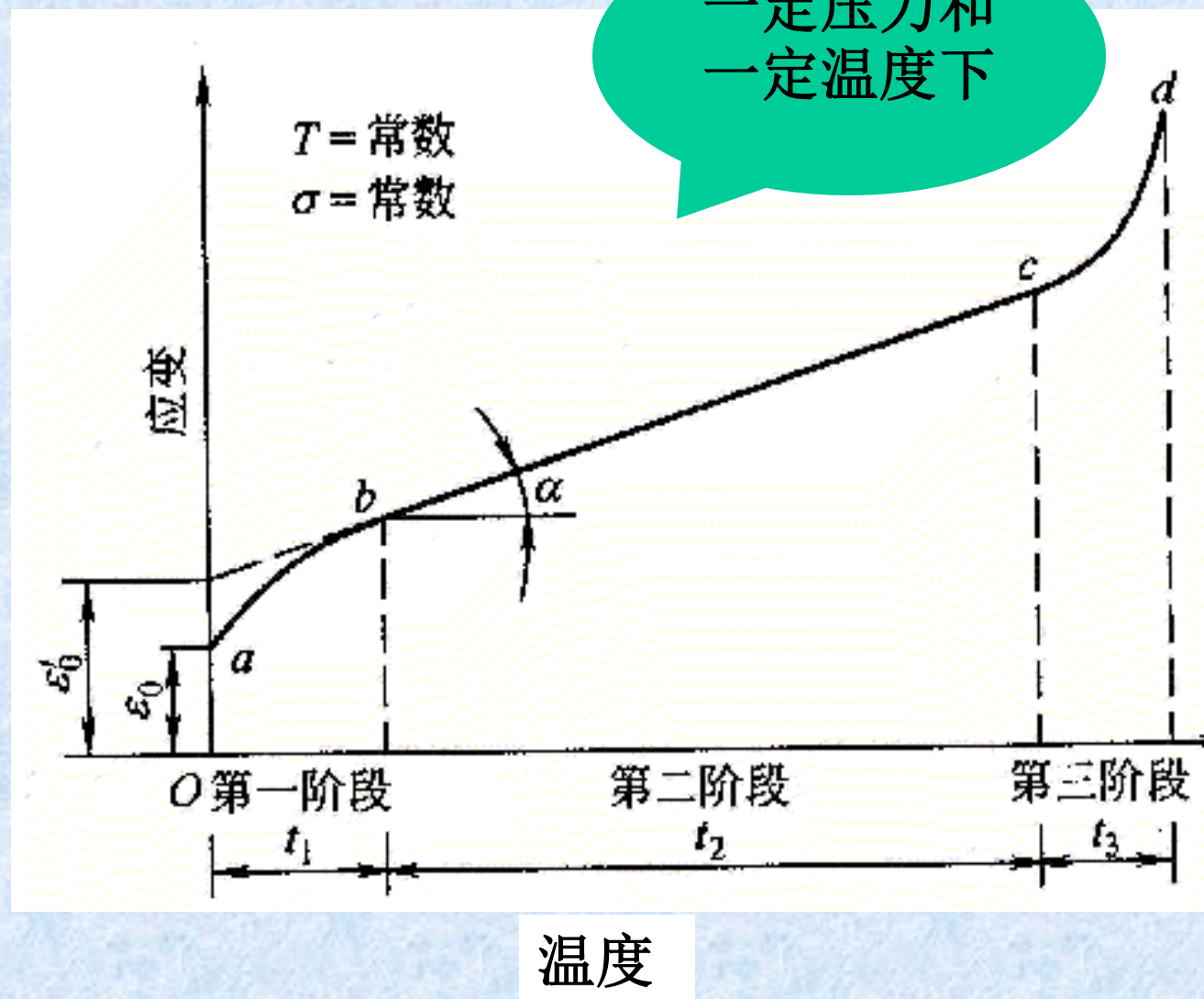


图3-6 蠕变应变与时间的关系



### 3.3.1 温度

**oa线段——试样加载后的瞬时应变。**

**a点以后的线段——从a点开始随时间增长而产生的应变才属于蠕变。蠕变曲线上任一点的斜率表示该点的蠕变速率。**

**ab为蠕变的第一阶段**

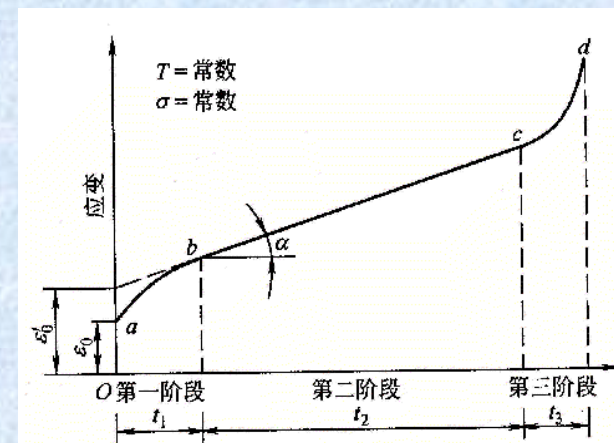
蠕变的不稳定阶段，蠕变速率随时间的增长而逐渐降低，因此也称为蠕变的减速阶段。

**bc为蠕变的第二阶段**

在此阶段，材料以接近恒定蠕变速率进行变形，故也称为蠕变的恒速阶段。

**cd为蠕变的第三阶段**

在这阶段里蠕变速度不断增加，直至断裂。



### 3.3.1 温度

对于同一材料，给定温度改变应力或给定应力改变温度时，蠕变曲线形状不同。

▲当应力较小或温度很低时，第二阶段的持续时间长，甚至无第三阶段；

相反，当应力较大或温度较高时，第二阶段持续时间短，甚至完全消失。

### 3.3.1 温度

## 2. 蠕变极限与持久强度

### a. 蠕变极限——高温长期载荷作用下，材料对变形的抗力

#### 蠕变极限表示法

- ★在给定温度下，使试样产生规定的第二阶段蠕变速率的应力值
- ★在给定温度和规定时间内，使试样产生一定量的蠕变总伸长率的应力值（常用）

### b. 持久强度——在给定的温度下，经过一定时间后发生断裂时构件所能承受的最大应力。

### 3.3.1 温度

◇考虑蠕变极限和持久强度的场合：

蠕变极限适用于在高温运行中要严格控制变形的零件的设计，如，涡轮叶片

高温压力容器设计中，不仅要防止过大的变形，而且要确保在规定条件下不会蠕变断裂，往往同时用蠕变极限和持久强度来确定许用应力。（蠕变极限常用第二种表示法，且一般规定时间为 $10^5\text{h}$ ，总伸长率为1%；确定持久强度的时间为 $10^5\text{h}$ 。）

温度和应力对蠕变断裂形式有显著的影响

- ◎在高应力、较低的温度时，断裂前有大量的塑性变形，断裂后伸长率较高，断口呈韧性形态；
- ◎在应力低、温度高时，断裂前塑性变形小，断裂呈脆性，断裂后伸长率较低，缩颈很小，在晶体内部常发现大量的细小裂纹。



### 3.3.1 温度

#### 松弛


在常温下工作的零件，在发生弹性变形后，如果变形总量保持不变，则零件内的应力将保持不变。但在高温和应力作用下，随着时间的增长，如果变形总量保持不变，因蠕变而逐渐增加的塑性变形将逐步代替原来的弹性变形，从而使零件内的应力逐渐降低，这种现象称为应力松弛。

如，高温压力容器中的连接螺栓，可能因松弛而引起容器泄漏。

### 3.3.1 温度

## 三、高温下材料性能的劣化

在高温下长期工作的钢材性能的劣化主要有：

- 
- 蠕变脆化（前面已经讲了）
  - 珠光体球化
  - 石墨化
  - 高温回火脆化
  - 氢脆

### 3.3.1 温度

#### a. 珠光体球化

##### 危害:

使材料的屈服点、抗拉强度、冲击韧性、蠕变极限和持久极限下降

例如: 16Mn钢的 $\phi 245 \times 26$ 蒸汽管道在9.8MPa、510°C条件下, 运行约八万小时后, 珠光体严重球化, 碳化物积聚在晶界上, 使其力学性能明显下降。

补救: 已发生球化的钢材可采用热处理的方法使之恢复原来的组织。如将上述管道加热至920°C, 停留1小时, 然后打开炉门冷却, 力学性能则有所提高。

### 3.3.1 温度

#### b. 石墨化

钢在高温长期作用下，珠光体内渗碳体自行分解出石墨的现象，称为石墨化

##### 危害：

使金属发生脆化，强度和塑性降低，冲击值降低得更多。

##### 产生环境：

石墨化现象只出现在高温下。对碳素钢和碳锰钢，当在温度425°C以上长期工作时都有可能发生石墨化。温度升高，使石墨化加剧，但温度过高，非但不出现石墨化现象，反而使已生成的石墨与铁化合成渗碳体

##### 预防：

要阻止石墨化现象，可在钢中加入与碳结合能力强的合金元素，如铬、钛、钒等；但硅、铝、镍等却起促进石墨化的作用。



### 3.3.1 温度

#### c. 回火脆化

2.25Cr-1Mo等铬钼钢，这是高温压力容器的常用材料，长期在300-600°C下使用，或者从此温度范围缓慢冷却，脆性转变温度会升高，冲击韧性降低，这种现象称为回火脆化。

#### 研究表明：

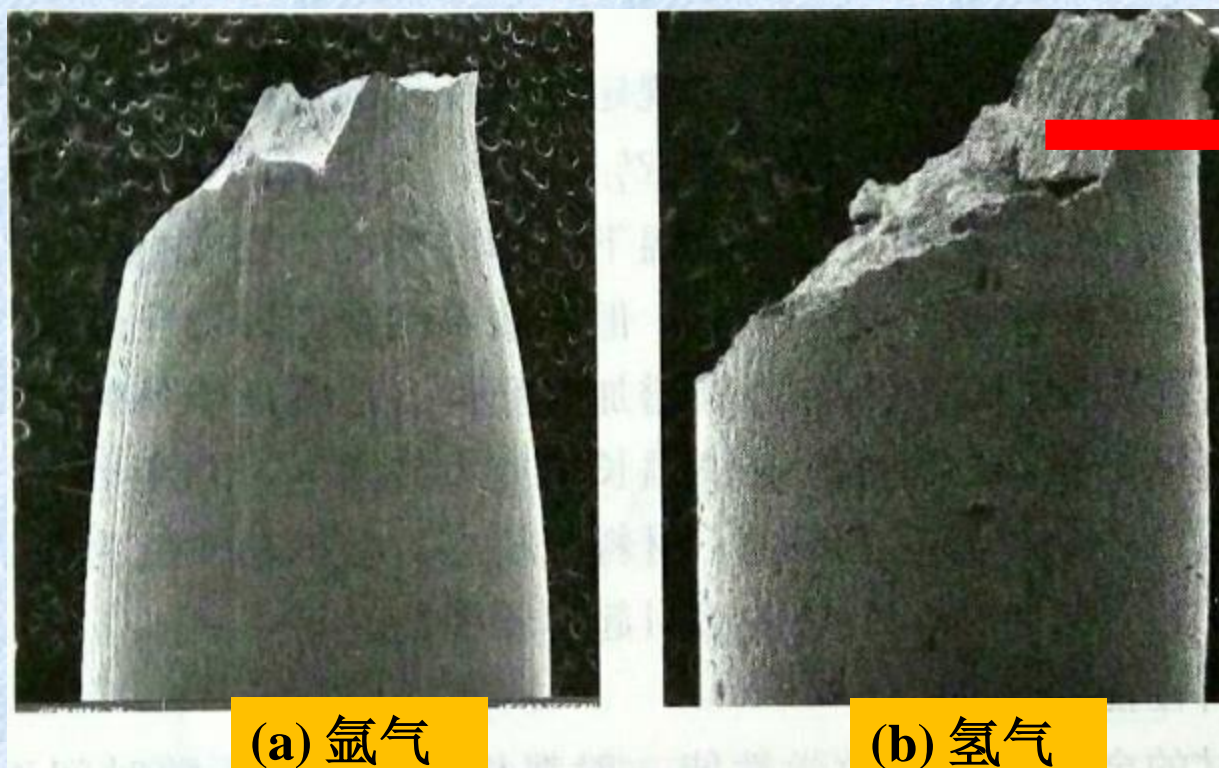
影响Cr-Mo钢回火脆化的主要因素为化学成分和热处理条件。P、Sb、Sn、As等微量杂质元素的含量越多，奥氏体化温度越高，Cr-Mo钢对回火脆化越敏感。

### 3.3.1 温度

#### d. 氢脆

氢侵入和扩散造成金属性能劣化现象称为氢脆。

如氢鼓泡、高温氢蚀、氢致塑性损减、氢压裂纹、氢致滞后断裂等



高压氢气  
使韧性材  
料表现出  
明显的脆  
性特征。

(a) 氩气

(b) 氢气

图3-7 高压（87.5MPa）气体环境中S30408拉伸试样断口形貌

### 3.3.1 温度

#### d. 氢脆

##### 氢来源

◆ 内部氢

在冶炼和焊接、酸洗等制造过程中进入的氢

◆ 外部氢

在含硫化氢或者氢气服役环境中所吸收的氢

##### 氢在金属中的存在形式

◆ 原子氢

◆ 第二相（氢气、甲烷和金属氢化物）

◆ 原子氢既可以遍布金属，也可以在裂纹尖端附近富集。

◆ 当金属中有气孔、夹杂、微裂纹等空腔存在时，固溶在金属中的氢原子将通过扩散、脱附过程在空腔处析出并结合成氢气。

### 3.3.1 温度

#### 1. 原子氢

◆1. 原子氢既可以遍布金属，也可以在裂纹尖端附近富集。

金属内的原子氢通过应力诱导扩散、富集达到临界值后，会导致裂纹过早地形核和扩展，直至氢致滞后断裂。

滞后是指氢扩散富集到临界值需要经过一段时间，故加载后要经过一定时间后氢致裂纹才会形核和扩展。一旦原子氢除去，氢致裂纹就不再形核。

这种由原子扩散、富集引起的氢脆称为**可逆氢脆**。



### 3.3.1 温度

#### 1. 原子氢（续）

到目前为止，还没有一种理论可以解释所有的氢脆现象。

##### 氢致键合力降低理论

氢的侵入倾向于降低原子键之间的合力，从而促进裂纹的形核和扩展；裂纹尖端附近氢含量、压力及氢陷阱等均会影响裂纹扩展过程。

##### 氢致局部塑性变形理论

氢促进位错的发射和运动，促进局部塑性变形而导致低应力下的氢致开裂。

### 3.3.1 温度

#### 提高抗氢脆能力的措施

- 选择与高压氢气相容性优良的材料，如铝合金6061-T6、奥氏体不锈钢S31603等；
- 根据高压氢气环境下原位测量获得的力学性能数据，进行基于失效模式的设计。

### 3.3.1 温度

## 2. 第二相（氢气、甲烷和金属氢化物）

◆当金属中有气孔、夹杂、微裂纹等空腔存在时，固溶在金属中的氢原子将通过扩散、脱附过程在空腔处析出并结合成氢气。

在高压高温氢气环境下使用较长时间后，氢渗透到钢内部，与钢中的碳（来源于 $\text{Fe}_3\text{C}$ 或其他碳化物）反应生成甲烷。生成的甲烷分子，聚集在晶界或夹杂界面的缝隙，形成压力很高的气泡，从而导致钢材脱碳和微裂纹的形成。

在高温高压氢气环境中通过形成甲烷而引起的氢脆称为**高温氢蚀**。

### 影响高温氢蚀 主要因素

温度  
氢分压  
时间  
合金成分  
应力等

●一般情况下，碳素钢在 $250^{\circ}\text{C}$ 以上的高压氢气环境中才会发生高温氢蚀。钢中加入铬、钒、钛、钨等能形成稳定碳化物的元素，可提高钢抗氢腐蚀的能力。奥氏体不锈钢没有碳化物，不存在高温氢蚀。

●目前，一般按照Nelson曲线选择钢材。根据该曲线，碳素钢在氢分压小于 $3.45\text{MPa}$ 时，允许的使用温度约为 $250^{\circ}\text{C}$ ； $1.25\text{Cr}-0.5\text{Mo}$ 钢在氢分压小于 $6.9\text{MPa}$ 时的允许使用温度大约为 $520^{\circ}\text{C}$ 。



### 3.3.1 温度

制造时通过采用低氢型焊材、焊后热处理等措施来控制“内部氢”含量

在高温、高氢分压环境下工作的压力容器，在停车时，应先降压，保温消氢（200℃以上）后，再降至常温。切不可先降温后降压。

为什么不能先降温再降压？

### 3.3.1 温度

除以上4种劣化外，还要注意：


- ◆ 钢材长时间在高温下，还会发生合金元素在固溶体和碳化物相之间的重新分配，那些对固溶体起强化作用的合金元素，如铬、钼、锰等，都会不断脱溶，从而使材料高温强度下降。
- ◆ 在设计阶段，预测材料性能是否会在使用中劣化，并采取有效的防范措施，对提高压力容器的安全性具有重要意义。

## 3.3.2 介质

### 一、腐蚀概述

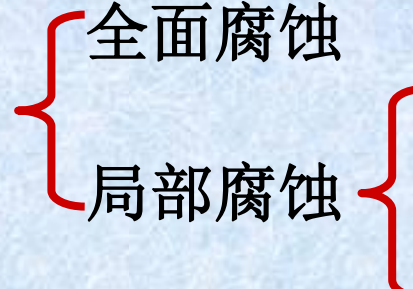
#### 金属腐蚀分类：

##### 1. 按腐蚀的机理来分



- 电化学腐蚀
- 化学腐蚀
- 应力腐蚀

##### 2. 按金属腐蚀的形势来分



- 全面腐蚀
- 局部腐蚀
  - 晶间腐蚀
  - 小孔腐蚀
  - 缝隙腐蚀

## 二、应力腐蚀开裂 SCC (stress corrosion cracking)

### 1、应力腐蚀的特征

三个阶段

孕育阶段——是逐步形成应力腐蚀裂纹时期；

裂纹稳定扩展阶段——在应力和腐蚀介质作用下，裂纹缓慢扩展；

裂纹失稳阶段——最终发生的突然断裂。

断裂前往往没有明显塑性变形，是突发性的，因而很难预防，是一种危险性很大的破坏形式。

◆ 值得注意的是第三阶段不一定总会发生，因为在第二阶段形成的裂纹有可能使压力容器泄漏，导致压力（应力）下降，而不出现第三阶段，即发生未爆先漏（Leak Before Break）。



### 3.3.2 介质

应力腐蚀开裂的特征：

- a. 拉伸应力
- b. 特定合金和介质的组合
- c. 一般为延迟脆性断裂

### 3.3.2 介质

## 2. 常见的应力腐蚀

- a. 碱溶液（碱脆）
- b. 湿硫化氢（硫裂）
- c. 液氨（氨脆）
- d. 氯化物溶液（氯脆）

### 3.3.2 介质

#### 3. 应力腐蚀的预防措施

一般从选材、设计、改善介质条件和防护等几个方面采取措施，预防应力腐蚀引起的压力容器失效。

a. 合理选择材料

b. 减少或消除残余拉应力

c. 改善介质条件

d. 涂层保护

e. 合理设计

### 3.3.2 介质

## 三、流动腐蚀

### a. 流动腐蚀的特征

流动腐蚀即腐蚀与流动的耦合作用，需考虑化学腐蚀与流体动力学行为的相互影响，要综合分析过程工艺、运行工况、流动过程及多相流中的腐蚀性介质在设备或管道的壁面对材质发生的化学或电化学腐蚀。



### 3.3.2 介质

#### b. 流动腐蚀的类型

腐蚀性多相流引发的流动腐蚀可分为快速流动腐蚀和慢速流动腐蚀。快速流动腐蚀一般分为多相流冲蚀、磨损、气蚀三种类型；慢速流动腐蚀一般因过程结露、结晶及沉积引起，可分为多相流沉积垢下腐蚀和露点腐蚀等。

### 3.3.2 介质

#### c. 流动腐蚀的预防措施

实际中的流动腐蚀预防是涉及设计制造、结构材料、腐蚀特性、操作控制、化验分析等方面的一个系统性问题。流动腐蚀的预防必须坚持工艺防腐与设备防腐的紧密结合，要进行机理分析和合理选材，关键要对工艺、流动及其耦合过程进行数理建模与仿真计算，通过模拟试验验证与修正确定流动腐蚀的临界特性、预测方法，在明确流动腐蚀的影响因素与规律的基础上，有针对性地制订防护措施。

### 3.3.2 介质

#### 四、辐照损伤

材料的物理化学性质因受电离辐射的照射而引起的有害变化称为辐照损伤，工程中最重要的是中子的辐照损伤。影响钢材辐照损伤的因素有中子通量、辐照温度、应力状态、材料成分等。

### 3.3.3 加载速率

加载速率的表示——应力速率（Pa/s）或应变速率（1/s）

- ◇通常，应变速率在 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{s}^{-1}$ 范围内，金属材料的力学性能没有明显变化。
- ◇当应变速率在 $10^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上时，它对钢材力学性能有显著的影响。



### 3.3.3 加载速率

加载速率较高时，材料没有充分的时间产生正常的滑移变形，从而使材料继续处于一种弹性状态，使屈服点随应变速率的增大而增大，但一般塑性材料的塑性及韧性下降，即脆性断裂的倾向增加。如果材料中有缺口或裂纹等缺陷，还会加速这种脆性断裂的发生。

◇加载速率对钢的韧性影响还与钢的强度水平有关。

通常，在一定的加载速率范围内，随着钢材强度水平的提高，韧性的降低减弱。也就是说，在一定的加载速率范围内，加载速率的大小对某些高强度钢和超高强度钢的韧性影响是很小的，但对中、低强度钢的韧性影响则很明显。