

高压储氢容器及输送管道选材与设计标准综述

王雅熙¹ 陈宇² 李天雷¹ 绍鹏³ 沈全锋²

1. 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041;
2. 中国石油工程建设有限公司工程技术研发中心, 北京 100120;
3. 中国石油集团长城钻探工程有限公司四川页岩气项目部, 四川 成都 610051

摘要:氢脆是接触高压氢气的金属材料发生材料力学性能劣化的现象,是高压氢气压力容器和压力管道运行中的高危失效因素,而材料的选择和设计是控制氢气容器及管道氢脆风险的主要措施。为总结提炼现行工程规范对高压储氢容器及管道选材和设计的特殊考虑,调研了多项国内外涉及高压氢气容器和管道的标准,重点归纳了适用范围、选材及关键设计要点;通过国内外相关标准的对比分析,指出国内尚缺乏系统性的标准体系,建议现阶段高压氢气压力容器和压力管道设计按美国机械工程师协会(American Society of Mechanical Engineers, ASME)相关标准开展选材和设计,并进一步开展基于性能的设计及相应的材料测试方法研究。

关键词:储氢容器;氢气管道;氢脆;材料选择

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2023.04.001

A review on material selection and design standards for high pressure hydrogen storage vessel and transmission pipeline

WANG Yaxi¹, CHEN Yu², LI Tianlei¹, SHAO Peng³, SHEN Quanfeng²

1. CPECC Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China;
2. Engineering Technology Research and Development Center of China Petroleum Engineering and Construction Co., Ltd., Beijing, 100120, China;
3. Sichuan Shale Gas Project Department of CNPC Great Wall Drilling Engineering Co., Ltd., Chengdu, Sichuan, 610051, China

Abstract: Hydrogen embrittlement is a degradation of the mechanical properties of metallic materials exposed to high-pressure hydrogen, which is a high-risk failure factor in the operation of high-pressure hydrogen vessel and piping. Material selection and design are the major measures to control the risk of hydrogen embrittlement. In order to summarize the special considerations for the material selection and design of high-pressure hydrogen storage vessels and pipes in the current technical specifications, a number of national and international standards related to high-pressure hydrogen vessels and pipes were studied, focusing on the scope of application, material selection and key design points. Through the comparative

收稿日期:2023-03-20

基金项目:国家重点研发计划氢能技术重点专项“纯氢与天然气掺氢长输管道输送及应用关键技术”(2022YFB4003400)

作者简介:王雅熙(1995-),男,重庆人,工程师,硕士,主要从事油气田材料选择和腐蚀控制研究工作。E-mail:wangyaxi_sw@cnpc.com.cn

analysis of relevant national and international standards, it is pointed out that there is still a lack of systematic standard system in China, and it is recommended that high-pressure hydrogen pressure vessels and pipes be designed in accordance to ASME (American Society of Mechanical Engineers) at this moment. It is also suggested to start developing a performance-based design procedure and corresponding material test methods.

Keywords: Hydrogen storage vessels; Hydrogen pipes; Hydrogen embrittlement; Material selection

0 前言

金属材料与高压氢气的相容性是在接触氢气的容器、管道设计中必须考虑的问题。许多研究和案例都表明,氢原子在金属晶格中的渗透和扩散会引起材料性能的退化、局部脱碳,甚至是鼓泡、开裂,统称为氢损伤。

对特定的金属材料和氢气压力,氢损伤的程度主要受温度影响。温度越高,金属材料出现鼓泡或氢致裂纹可能性越高。高温临氢工况常见于石油炼化行业中的设备、管道。数十年来,石油炼化行业积累了高温临氢设备及管道的大量案例,已经形成了受到广泛认可和采纳的国际标准 API RP 941 *Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants*^[1] (以下简称 API RP 941)。API RP 941 对工作温度 $> 204\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的临氢设备及管道提出了以 Nelson 曲线为基础的选材导则; GB/T 20801—2020《压力管道规范 工业管道》^[2] (以下简称 GB/T 20801) 指出,温度 $> 177\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且氢分压 $> 0.35\text{ MPa}$ 应考虑高温氢蚀并参照 Nelson 曲线选材。高温临氢工况的选材思路是基于应用经验建立碳钢及多种 Cr-Mo 低合金钢应用的边界条件,核心是通过提高材料本身的合金成分,提升固碳能力,获得对应工况下足够的抗氢损伤能力。

常温或低温下,氢在钢材中的渗透率以及和碳元素反应的速率都大幅下降,一般认为常用碳钢材料没有鼓泡或者开裂的风险。尽管如此,高压状态的氢在金属中的扩散仍可以导致钢材力学性能,尤其是塑性和韧性的下降,即氢脆^[3]。和石油炼化行业高温临氢设备及管道不同的是,常温高压临氢设备和输送管道还没有形成统一的设计和选材标准。主要原因是过去常温纯氢设备和管道的工程建设需求是以氢气为化工原料的工厂以及终端燃气用户为主,总体压力较低,几乎不存在选材的问题;直到近年来各国逐步布局氢能储运,提出了 10 MPa 以上的纯氢、掺氢长距离输送管道和站场,70 MPa 等高压甚至超高压加氢站储氢容器的应用场景^[4-6],对材料选择和设计提出了挑战。一方面,常温高压氢气对

常用碳钢和低合金钢的影响机制、氢影响门槛压力值还没有完全明确;另一方面,储氢容器和输送管道,根据应用场景不同,其设计压力范围可从微压至上百兆帕,对于高频次充放的储氢容器还需要考虑疲劳等问题,不同应用场景下选材的原则和思路不同。中国氢能开发和建设起步较晚,相关标准规范尚不完善,有必要对国内外氢能储运容器和管道选材标准开展梳理,并识别储氢容器及输氢管道选材的核心要点。

1 国际标准

1.1 美国机械工程师学会氢气管道和管线标准

ASME B31.12—2019 *Hydrogen piping and pipelines*^[7] (以下简称 ASME B31.12) 是目前氢气工艺管道和长输管道最全面、国际上广泛采用的设计标准。该标准适用范围是氢气工艺管道和氢气长输管道,不包括压力容器。该标准主要分为总体要求、工艺管道和长输管道三部分,其中氢气工艺管道部分指出公称压力 $> 41\text{ MPa}$ 时应优先执行 ASME B31.3 *Process piping* (以下简称 ASME B31.3),但并未对本标准条款可使用的压力上限值做出限制;氢气长输管道部分适用范围为压力 $\leq 21\text{ MPa}$,设计温度 $-62\sim 232\text{ }^{\circ}\text{C}$,氢气含量 $\geq 10\%$ 。

1.1.1 选材

该标准在总体部及分第二章分别给出了适用于工艺管道和长输管道的材料标准,本文根据材料类型及材料标准,对可选的常见承压材料类型及限制条件分类列举,见表 1~2。

在需要考虑氢脆影响时,ASME B31.12 推荐使用低强度碳钢,例如 API SPEC 5L PSL2 X42 和 X52,并选择合适的压力和管道口径使得其应力水平处于 30%~50% 名义最小屈服强度。另外,需慎重使用高温临氢环境常用的 Cr-Mo 钢,原因是 Cr-Mo 合金钢材料的韧性和焊接性较差。此外,奥氏体合金钢是可用在高压氢气管道和压力容器的材料,原因在于面心立方晶格较低的氢渗透率。相应的,高压氢气状态下不建议使用铁素体不锈钢和马氏体不锈钢。

表 1 ASME B31. 12 列出的可选工艺管道材料类型及限制条件表

Tab. 1 Types and limitations of available piping materials listed in the ASME B31. 12

材料类型	适用材料标准	限制条件
碳钢	A216	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 103. 4 MPa
碳钢	API 5L、A53、A105、A106、A135、A139、A179、A181、A234、A299、A333、A334、A350、A420、A524、A671、A672、A691	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 41 MPa; A333 和 A334 只接受 Ni 含量不大于 0. 5% 的牌号
碳钢	A516、A537	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 31 MPa
低合金钢	A182、A204、A234、A302 (Mo 钢)、A335、A420、A691	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 41 MPa
低合金钢	A387(Cr-Mo)	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 31 MPa
不锈钢	A213、A240、A249、A269、A358、A403、A409、A451、A479	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 103. 4 MPa; A240、A479 只接受奥氏体不锈钢牌号
不锈钢	A312、A182	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 41 MPa
铜及铜合金	B21、B42、B43、B61、B62、B68、B75、B96、B98、B133、B152、B171、B187、B280、B283、B466、B467	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 103. 4 MPa
铝及铝合金	B26、B148、B150、B169、B209、B210、B211、B221、B241、B247、B345、B361、B491、B547	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 103. 4 MPa
镍铜合金	B127、B165	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 103. 4 MPa

表 2 ASME B31. 12 列出的可选长输管道材料类型及限制条件表

Tab. 2 Types and limitations of available pipeline materials listed in the ASME B31. 12

标准协会	适用材料标准 /等级	限制条件
美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)	A53: A、B A106: A、B、C A135: A、B A139: A、B、C、D、E A333: 1、6、10 A381: Y35 ~ Y60(双面埋弧焊)	未经氢环境下材料适应性评定,最高操作压力不得超过 21 MPa(左侧栏第 1 ~ 6 行)
	A381: Y65(双面埋弧焊)	未经氢环境下材料适应性评定,最高操作压力不得超过 10. 3 MPa
美国石油学会(American Petroleum Institute, API)	API SPEC 5L: A(电阻焊、双面埋弧焊)	未经氢环境下材料适应性评定,设计压力不得超过 21 MPa(左侧栏第 1 ~ 2 行)
	API SPEC 5L: B ~ X60(无缝、电阻焊、双面埋弧焊) API SPEC 5L: X65 ~ X80(无缝、电阻焊、双面埋弧焊)	未经氢环境下材料适应性评定,最高操作压力不得超过 10. 3 MPa

注:不得使用 Ni 含量超过 0. 5% 的牌号。

1. 1. 2 设计上的考虑

除材料本身的特性,氢脆风险还与材料服役时的应力水平有关。ASME B31. 12 在强度设计上引入了氢影响系数项 M_f (氢气工艺管道)和 H_f (氢气长输管道),在壁厚计算时对许用应力或名义最小屈服强度按系数折减,即氢气管道的壁厚会高于相同设计条件下常规工艺管道或长距离输气管道。ASME B31. 12 在强制性附录 IX-5 给出了 M_f 和 H_f 的使用方法,其中体现的关键信息如下。

1) M_f 和 H_f 适用的设计温度范围是材料受氢脆影响

的区间。该标准推荐的适用范围在材料最低可用温度至 150 ℃,超出该温度范围可不再考虑 M_f 和 H_f 。

2) 工艺管道方面,给出了屈服强度等级 ≤ 550 MPa 的碳钢和屈服强度等级 ≤ 450 MPa 的中低合金钢,在设计压力 ≤ 41 MPa 条件下 M_f 的取值。对于工艺管道用碳钢,屈服强度在 X52 及以下、设计压力 $\leq 6. 9$ MPa 时, M_f 取值为 1,强度设计方面可不考虑氢脆的影响;对于工艺管道用中低合金钢,任何条件下 M_f 取值均 < 1 ;相同强度等级和设计压力条件下,中低合金钢 M_f 值总是 $<$ 碳钢 M_f 值,说明中低合金钢更易受氢脆的影响,相应的计

算壁厚更高。对于其他未列出的材料,包括奥氏体不锈钢、铝和铝合金、铜和铜合金等,则应直接使用 ASME B31.12 列出的许用应力,不再需要考虑许用应力折减。

3)长输管道方面,只给出了屈服强度等级 ≤ 550 MPa 的碳钢材料 H_f 值,对于未列出的材料,应直接使用 ASME B31.12 强制性附录 IX-1 所列出的许用应力代入壁厚计算。由于许用应力通常远小于材料的名义最小屈服强度,对于此处未列出的材料,大多数情况下计算壁厚将不具备经济性和实际意义。此外, H_f 表格适用的最大设计压力范围 ≤ 21 MPa,与 ASME B31.12 氢气长输管适用最大压力一致。

针对长输管道启裂和止裂控制,ASME B31.12 还提供了两种设计方法:基于规范的设计和基于性能的设计。基于规范的设计是在壁厚计算中引入上述氢脆影响系数项 H_f ,控制脆性断裂和延性断裂的方法与 ASME B31.8 类似,即以夏比冲击功和撕裂面积进行脆性断裂和延性断裂的控制,但 ASME B31.12 相比 ASME B31.8 *Gas transmission and distribution piping system* 控制指标更加严格。此外,基于规范的设计还限制了材料的最小名义屈服强度 ≤ 485 MPa,最大抗拉强度 ≤ 689 MPa。

基于性能的设计则不需考虑 H_f ,即取 $H_f = 1$,但需要通过性能评定试验确认材料与氢气的相容性,且材料本身具有抗启裂和延性裂纹扩展的能力。性能评定试验和附加要求包括以下方面。

1)材料基础性能方面,材料 P 元素质量含量 $\leq 0.015\%$;钢管需满足 API 5 L PSL2 等级所有要求;最小名义屈服强度不得超过 552 MPa,焊缝及管材最大抗拉强度不得超过 758 MPa;此外,还需满足基于规范设计中对于材料抗脆性断裂和延性断裂的要求。

2)材料需要参照高压氢气容器的设计标准,对管道开展基于疲劳寿命和断裂力学的设计及评定;需在最高设计压力和常温条件下测得材料在氢气环境下的裂纹失稳扩展临界应力强度因子 K_{III} ,并按照疲劳设计准则确定的临界裂纹尺寸计算在最高设计压力下的外加应力强度因子 K_{IA} ,需满足 $K_{III} \geq K_{IA}$,且 K_{III} 在任何情况下不低于 $55 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^{1/2}$ 。

1.2 美国机械工程师学会锅炉和压力容器规范

ASME BPVC. VIII. 3—2021 *Alternative rules for construction of high pressure vessels*^[8] (以下简称 ASME BPVC. VIII. 3)是以疲劳分析和断裂力学分析为基础的高压压力容器建造标准,一般用于高压容器(> 70 MPa)。ASME BPVC. VIII. 3 在第 KD-10 章节提出了氢环境下的材料及设计要求,及需强制性执行的范围。

1)运行温度不超过 95 °C 的非焊接压力容器,满足:氢分压 > 41 MPa;氢分压 > 5.2 MPa,且材料实际抗拉强

度 > 945 MPa。

2)运行温度 ≤ 95 °C 的焊接压力容器,满足:氢分压 > 17 MPa;氢分压 > 5.2 MPa,且材料实际抗拉强度 > 620 MPa。

从强制性执行的适用范围看,高压氢气环境下影响材料性能的有温度、氢分压和焊接接头和实际抗拉强度等因素。

ASME BPVC. VIII. 3 同时列出了适用的材料标准及牌号,压力容器用板材和锻件主要材料见表 3。

表 3 ASME BPVC. VIII. 3 列出的高压氢气容器可用承压板材及锻件牌号表

Tab.3 Available pressure containing plates and forgings grades for high-pressure hydrogen vessels listed in ASME BPVC. VIII. 3

材料类型	材料标准	牌号等级
碳钢	A105(锻件)	—
	A350(锻件)	—
	A765(锻件)	IV
	A516(钢板)	60、65、70
	A738(钢板)	B
	A724(钢板)	A、B、C
	A841(钢板)	A、B
低合金钢	A372(锻件)	E(30CrMo)、F(35CrMo)、J(42CrMo)
	A336、A508(锻件)	22(2 ^{1/4} Cr-1 Mo)
	A517(钢板)	A、B、E
	A387(钢板)	22(2 ^{1/4} Cr-1 Mo)
	A542(钢板)	D(2 ^{1/4} Cr-1 Mo-V)
	A832(钢板)	22 V(2 ^{1/4} Cr-1 Mo-V)
高合金钢	A240(板材)	304、304L
	A182(锻件)	304、304L
	A965(锻件)	316
	A705(锻件)	630、XM-12、XM-13、XM-25(名义最小屈服强度 ≤ 793 MPa)
铝合金	SB-209、SB-308	T6

从表 3 可看出,ASME BPVC. VIII. 3 不建议在高压氢气条件下选用高强度(名义屈服强度 ≥ 793 MPa)材料;推荐选用材料中,低合金钢以 Cr-Mo 系钢为主,高合金钢则以 304、316 等奥氏体不锈钢为主。此外,该标准指出铝合金 6061-T6 不需要进行氢环境下的疲劳和断裂韧性测试,说明 T6 铝合金抗氢性能非常突出。

除了选材,ASME BPVC. VIII. 3 还提供了针对高压氢气压力容器的特殊设计方法,该方法以同标准 KD-4 章节断裂力学评价方法为基础,以临界裂纹尺寸和材料

的损伤容限为判据,还需要计算最大允许的疲劳循环次数。在高压氢气环境下的设计,与常规断裂力学评价方法有以下两方面区别。

1) 临界裂纹尺寸是在设计压力条件下,依据平面断裂韧性 K_{IC} 和 K_{III} 分别计算临界裂纹尺寸的最小值。其中, K_{IC} 是材料的固有韧性属性,通常采用准静态方法测定; K_{III} 是在长时间暴露高压氢气环境下,通过静态方式(系列静态载荷)测得的裂纹失稳扩展门槛应力强度因子,反映的是氢气环境下材料的抗裂纹扩展能力。

2) 疲劳寿命计算中,需要通过氢气环境下裂纹扩展速率试验测定裂纹扩展速率公式 $da/dn = c(\Delta K)^m$ 因子,而不能直接采用已经确定的不同材料的经验值系数。

ASME BPVC. VIII. 3 提出的氢气环境下高压容器在材料抗氢性能,尤其是在临界裂纹尺寸和疲劳裂纹扩展速率方面提出了更严格的要求,部分设计参数需要通过试验获得。该标准在国内应用上可能存在以下三方面问题:第一,该设计方法综合性较强,对设计人员的能力要求较高;第二,氢气环境下的材料评价试验方法目前不是工程行业普遍采用的试验方法,国内可开展高压超高压氢气试验的单位极少;第三,断裂韧性测试和疲劳裂纹扩展速率测试数据(尤其是焊缝和热影响区部分)的可重复性和可再现性还有待验证。

1.3 美国航空航天协会氢气和氢气系统安全指南

AIAA G-095A—2017 *Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems*^[9](以下简称 AIAA G-095) 是美国航空航天协会主导编制,由美国国家标准协会发布的氢气和氢气系统安全规范。AIAA G-095 范围较广泛,适用于所有状态(气氢、液氢、固态氢和浆氢)的一般氢气系统,且未规定氢气温度、压力、含量等使用限制,通用性较强。需要注意的是,AIAA G-095 明确指出不适用于已有特别标准规定的应用场景,例如氢燃料电池、加氢站、氢气发生系统等。

AIAA G-095 给出了氢气环境下总体适用的常用金属材料,包括铝及铝合金、镍含量 > 7% 的镍铬奥氏体不锈钢(例如 304、316、321、347 等)、碳钢、低合金钢、铜及铜合金等;此外,还指出钛及钛合金、镍钢(例如 2.25Ni、3.5Ni、9Ni 等)、铸铁、延性铁等不可用于氢气环境。总体而言,该标准在选材方面与 ASME B31.12 基本相同,但个别材料类型有一些区别。例如 ASME B31.12 和 ASME BPVC. VIII. 3 均指出不得使用镍及镍基合金,但 AIAA G-095 允许镍及镍基合金 Inconel 和 Monel 系列用于氢气环境,条件是执行 ASTM B849-02 (2019) *Standard specification for pre-treatments of iron or steel for reducing risk of hydrogen embrittlements*^[10](以下简称 ASTM B849)。ASTM B849 适用范围是拉伸性能 > 1 000

MPa 的高强度金属材料在电镀、搪瓷或其他可能导致充氢的电化学过程前的预处理,实际上并不适用于常用压力容器和压力管道的设计和施工。因此,在缺乏足够的镍及镍基合金在高压氢气环境应用经验的条件下,建议压力容器和压力管道材料选择仍按 ASME B31.12 和 ASME BPVC. VIII. 3 执行。

AIAA G-095 为指南性文件,虽然未提出具体的设计方法,但给出了设计中应考虑的几个关键因素。

1) 材料因素。材料应具有与工况相适应的性能。高压氢气环境下推荐选用中低强度的承压材料,通过增加壁厚、表面处理及焊接工艺等方式控制氢脆风险。其他有效的措施还包括内涂层、消除应力集中、减少非金属夹杂物等。

2) 氢气环境因素。降低氢气的压力和纯度可以降低氢气向金属扩散的速率;操作温度也对氢脆风险有较大影响。一般认为室温以下不会发生脱碳、鼓泡、开裂等永久性材料损伤,但 -73 ~ 25 °C 是氢脆最敏感的温度范围,材料的强度、韧性、疲劳性能可能降低。此外,在未形成微裂纹时可以进行消氢处理以降低氢脆风险。

3) 应力因素。对大多数材料而言,降低外部应力水平和残余应力是最有效的控制氢脆风险手段。此外,设计者可进行断裂力学分析。几乎所有的金属或合金材料,在氢气环境的交变应力作用下抗疲劳性能会降低,在缺乏数据支撑的前提下,建议设计者在疲劳设计上考虑 5 倍的安全系数。

1.4 压缩气体协会氢气管道及管线系统标准

压缩气体协会(Compressed Gas Association, CGA)出版的 G-5 系列是为氢气及氢气相关系统的制造、使用、输送等相关人员提供基础信息的标准。CGA G-5.4—2019 *Standard for hydrogen piping systems at consumer locations*^[11](以下简称 CGA G-5.4) 和 CGA G-5.6—2005 (R2013) *Hydrogen pipeline systems*^[12](以下简称 CGA G-5.6) 中涉及到了氢气系统材料选择。其中,CGA G-5.6 适用范围是纯氢及含氢混合物(氢气含量 10% 以上)的长输金属管道系统,温度范围是 -40 ~ 175 °C,压力范围是 1 ~ 21 MPa(不锈钢管道不限制氢分压上限),该范围基本与 ASME B31.12 长输管道部分一致,但额外规定 $CO \leq 200$ ppm (1 ppm = 10^{-6}),否则按合成气考虑。CGA G-5.4 则适用于用户门站的氢气分配系统,其划分以氢气储存容器和用户使用点为界面,并定义 21 MPa 以上为高压氢气系统。CGA G-5.4 关于选材与设计的内容较少,选材的考虑和设计方法引用了 ASME B31.12 和 CGA G-5.6。因此,以 CGA G-5.6 为分析对象。

CGA G-5.6 提出了几种可选用的材料类型,主要包括碳钢(API 5 L X52 及以下等级,ASTM A106 Grade B

等)、微合金钢、Cr-Mo 低合金钢、不锈钢、镍基合金、铜及铜合金等。特别地,对于铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、镍基合金等氢脆敏感性较高的材料推荐不优先使用或仅在低应力条件下使用。CGA G-5.6 从四方面对应用在氢气环境的材料提出了以下附加要求。

1) 使用细晶粒的材料和正确的热处理状态。例如微合金钢晶粒度至少为 8 级;高压环境下使用的碳钢推荐进行正火处理,焊缝则必须进行正火处理。

2) 避免使用高硬度、高强度的材料,所有材料及焊缝硬度不超过 22 HRC 或 250 HB,对应实际最大拉伸强度 800 MPa;采用微合金钢时,X52 管线钢实际强度不得超过最小名义屈服强度 165 MPa。

3) 推荐使用高洁净度的材料,并控制材料 P、S 非金属夹杂和碳当量。例如 P 含量 $\leq 0.015\%$, S 含量 $\leq 0.01\%$;碳钢碳当量 ≤ 0.43 ,微合金钢碳当量 ≤ 0.35 。

4) 材料不应有显著的表面和内部缺陷。

需要指出的是,CGA G-5.6 未对执行上述附加要求的氢气压力范围做出限定,具体工程项目中上述要求的执行程度需要使用者根据实际情况自行考虑。当以上四方面之一不能满足时,CGA G-5.6 建议在 30% 名义屈服强度或 20% 名义拉伸强度两者中较低值的应力水平下使用。

2 国内标准

目前暂无专用于氢气压力管道或压力容器的设计国家标准。GB/T 20801 指出碳钢和低合金钢是氢脆的敏感金属,从材料方面可以控制材料强度、硬度、冷变形、焊后热处理、含硫量,从应力侧降低内应力和残余应力来控制氢脆风险。但该部分内容只作为资料性附录,在材料性能要求与强度设计中并未考虑氢脆的影响。GB 50251—2015《输气管道工程设计规范》^[13](以下简称 GB 50251)主要适用范围为天然气、煤制天然气和煤层气,并未明确是否包含掺氢天然气或纯氢气的输送,且该标准并未考虑氢脆的影响,无法直接用于氢气长输管道的设计。GB/T 150—2011《压力容器》^[14]中未提及介质为氢气时应考虑的选材和设计要点,且该标准不适用于 35 MPa 以上的压力容器。JB 4732—1995《钢制压力容器——分析设计标准》^[15](以下简称 JB 4732)适用于 100 MPa 以内的压力容器,但未包含氢气压力容器的特殊设计方法。

其他国家标准规范中对氢气环境下的选材做出了零星说明。GB 50177—2005《氢气站设计规范》^[16](以下简称 GB 50177)第 12 章《氢气管道》规定管材只允许采用无缝钢管,设计压力在 2.5 MPa 以下时,阀杆、密封面允许采用碳钢,阀体允许采用铸钢;但设计压力高于

2.5 MPa 时,所有阀门承压部件应采用不锈钢。GB 4962—2008《氢气使用安全技术规程》^[17]中规定氢气管道应采用无缝管道,且禁止使用铸铁材料,阀门选材则参考 GB 50177;此外,氢气瓶集装装置汇流总管推荐采用优质紫铜管或不锈钢管。可以发现,现行国家标准在选材上相对国际标准较保守,一方面是限制了焊管的使用,对大口径氢气管道适用性较差;另一方面在 2.5 MPa 以上的阀门只允许使用不锈钢,其他国际标准中并未特别限制阀门的选材;此外,对氢气环境下可使用的碳钢材料强度、性能并没有做进一步规定。

某些特定种类和应用场景的储氢容器已经形成了国家标准或团体标准。

GB/T 26466—2011《固定式高压储氢用钢带错绕式容器》^[18](以下简称 GB/T 26466)适用于 10~100 MPa,设计温度 -40~80 °C 的储氢压力容器,但该标准基于压力限制了容器的尺寸,要求设计压力(MPa)与内直径的尺寸(mm)乘积数值 $\leq 75\,000$ 。GB/T 26466 所涉及的内筒+钢带错绕的结构形式是中国首创,已具备较丰富的设计、制造和工程应用经验。该标准设计方法采用 JB 4732,对压力容器内筒及缠绕钢带材料做出附加规定,例如限制了内筒、封头钢板的最高强度水平,其常温标准抗拉强度下限值不超过 540 MPa;缠绕钢带材料规定选用 Q345R、16MnDR 和 HP345 之一。GB/T 26466 分析设计方法中并未考虑高压氢气对疲劳性能的影响。

团体标准 T/CATSI 05003—2020《加氢站储氢压力容器专项技术要求》^[19](以下简称 T/CATSI 05003)适用于设计压力 >41 MPa,设计温度 -40~85 °C,介质为车用氢气燃料的非焊接储氢容器。T/CATSI 05003 允许采用的材料为铬钼钢(30CrMo、4130X)和奥氏体不锈钢(S31603)。该标准对接触氢气介质的铬钼钢做出成分、性能要求,例如 C、P 和 S 含量分别不超过 0.35、0.025 和 0.008,实测拉伸强度不超过 880 MPa,氢气和空气中力学性能(抗拉强度、总延伸率)不超过 0.9。T/CATSI 05003 采用了 GB/T 34019—2017《超高压容器》^[20]作为设计方法,并且在疲劳失效评定中考虑氢的影响,例如需采用氢气环境下的疲劳设计曲线或依据材料在氢气环境下的疲劳裂纹扩展速率开展设计分析。

此外,已有国家标准规定了在氢气环境用金属材料测试评价方法。GB/T 34542.2—2018《氢气储存输送系统 第 2 部分:金属材料与氢环境相容性试验方法》^[21]提出了氢气环境下的慢应变速率拉伸、疲劳寿命试验、准静态断裂韧性、疲劳裂纹扩展速率试验,可用于氢气环境下材料性能评价、断裂力学分析和疲劳失效评定;GB/T 34542.3—2018《氢气储存输送系统 第 3 部分:金属材料氢脆敏感度试验方法》^[22]提出氢/氢环境下圆

盘爆破试验方法,可以评价金属材料的氢脆敏感度。

3 分析与讨论

氢气环境承压系统根据类型,可划分为长输管道、工艺管道和压力容器。在选材方面,标准规范都具有类似的考虑。例如,不同材料具有不同的抗氢性能,奥氏体不锈钢、铝和铜都具有极佳的耐氢性能,而镍基合金则对氢脆较为敏感。氢脆的敏感性主要受材料本身的强度、组织、氢气压力、温度、应力水平等影响,多数标准认为碳钢是氢气环境下可用的材料,在设计中推荐“限制材料强度、降低应力使用”这一原则。

氢气长输管道国际标准中,压力 ≤ 21 MPa,当氢气含量 $> 10\%$ 可以执行 ASME B31.12 或 CGA G-5.6,常用材料以低强度碳钢(API 5 L X52 及以下)为主。ASME B31.12 给出了强度设计细则,并给出了强度系数折减或基于性能的评定两种设计方法。基于性能的设计允许不进行强度折减,但对材料制造提出了更高的要求以及必须开展性能评定试验,选用高强度材料时采用该设计方法可能具有较好的经济性。CGA G-5.6 则主要是从材料的热处理状态、组织成分、强度等方面提出了具体要求,当材料性能不能满足要求时,只能在 30% 屈服强度或 20% 抗拉强度下使用,强度折减较大。国内标准并未对氢气长输管道进行定义或划分。GB 50251 对进入适用长距离输气管道的介质定义中并没有包括掺氢(3%以上)或纯氢管道,因此氢气长输管道尚没有国内标准规范可以依据。

工业管道国际标准中,ASME B31.12 给出了氢气工艺管道的选材和强度设计细则,且针对不同类型、强度等级的材料给出了不同的最高操作压力。强度设计方面,ASME B31.12 与常规工艺管道大致相同,主要区别是考虑了强度较高的碳钢、低合金钢在不同氢气压力水平下的许用应力折减系数,耐氢性能较好的奥氏体不锈钢则不需要进行折减。GB/T 20801 并未禁止氢气作为管道介质,但标准正文中没有关于氢气管道选材和强度设计的内容。

压力容器国际标准中,ASME BPVC. VIII.3 给出了高压、超高压氢气压力容器分析设计方法,要求在氢气环境下开展断裂韧性和疲劳性能试验作为分析设计的基础。国内的主要压力容器设计标准均暂未考虑材料在高压氢气中的劣化;个别特殊类型的压力容器标准,如 GB/T 26466、T/CATSI 05003 等,在选材和分析设计方法上进行了特殊要求,但相对来说选材比较保守,标准的应用场景、范围也有限。

4 结论与建议

1) 高压储氢容器和管道的选材及设计紧密相连。

氢脆风险受多方面因素影响,选材中应考虑组织、化学成分、热处理状态和实际力学性能;设计中应考虑降低材料的应力水平,必要时应进行断裂力学和疲劳性能的评定。选材和设计必须充分结合、相互适应才能达到经济、安全的效果。高压储氢容器和管道对设计方和制造方均提出了更高的要求。

2) 建议完善国内氢气压力管道和压力容器相关标准。目前国内氢气容器和管道的常规设计标准均未考虑高压氢气的影响,尤其是含量超过 3% 的氢气长输管道缺乏设计的依据。建议现阶段氢气压力管道参照 ASME B31.12 提出的强度折减法开展设计,高压氢气压力容器参照 ASME BPVC. VIII.3 开展分析设计。

3) 基于性能的管道设计和容器分析设计法是充分挖掘材料潜力的轻量化和高经济性的设计方法。尽管国内已经建立了材料原位氢气试验评定相关的试验标准,但现阶段国内能开展类似试验的单位较少,缺乏大量的试验数据作为支撑。建议加快氢气材料试验室的建设,开展常用工程材料氢环境相容性和敏感性的试验评定工作并建立材料抗氢性能数据库。

参考文献:

- [1] American Petroleum Institute. Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants: API RP 941 [S]. Washington D. C.: American Petroleum Institute, 2016.
- [2] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会. 压力管道规范 工业管道: GB/T 20801—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
National Technical Committee for Boiler and Pressure Vessel Standardization. Pressure piping code—industrial piping: GB/T 20801—2020 [S]. Beijing: China Standards Press, 2020.
- [3] 郑津洋, 马凯, 叶盛, 等. 我国氢能高压储运设备发展现状及挑战[J]. 压力容器, 2022, 39(3): 1-8.
ZHENG Jinyang, MA Kai, YE Sheng, et al. Development status and challenges of equipment for storage and transportation of high-pressure gaseous hydrogen in China [J]. Pressure Vessel Technology, 2022, 39 (3): 1-8.
- [4] 刘贵洲, 窦立荣, 黄永章, 等. 氢能利用的瓶颈分析与前景展望[J]. 天然气与石油, 2021, 39(3): 1-9.
LIU Guizhou, DOU Lirong, HUANG Yongzhang, et al. Analysis on hydrogen energy utilization bottlenecks and future prospect [J]. Natural Gas and Oil, 2021, 39 (3): 1-9.
- [5] 高慧, 杨艳, 赵旭, 等. 国内外氢能产业发展现状与思考[J]. 国际石油经济, 2019, 27(4): 9-17.
GAO Hui, YANG Yan, ZHAO Xu, et al. The hydrogen

- industry at home and abroad [J]. International Petroleum Economics, 2019, 27 (4): 9-17.
- [6] 陈石义,龙海洋,李天雷,等.天然气管道掺氢探讨[J].天然气与石油,2020,38(6):22-26.
CHEN Shiyi, LONG Haiyang, LI Tianlei, et al. Discussion on blending hydrogen into natural gas pipeline networks [J]. Natural Gas and Oil, 2020, 38 (6): 22-26.
- [7] The American Society of Mechanical Engineers. Hydrogen piping and pipelines: ASME B31.12—2019 [S]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2019.
- [8] The American Society of Mechanical Engineers. Alternative rules for construction of high pressure vessels: ASME BPVC. VIII. 3—2021 [S]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2021.
- [9] American Institute of Aeronautics and Astronautics. Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems: AIAA G-095A—2017 [S]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2017.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard specification for pre-treatments of iron or steel for reducing risk of hydrogen embrittlements: ASTM B849-02 (2019) [S]. Philadelphia: ASTM International, 2019.
- [11] Compressed Gas Association. Standard for hydrogen piping systems at user locations: CGA G-5.4—2019 [S]. McLean: Compressed Gas Association, 2019.
- [12] Compressed Gas Association. Hydrogen pipeline systems: CGA G-5.6 —2005 (R2013) [S]. McLean: Compressed Gas Association, 2013.
- [13] 石油工程建设专业标准化委员会.输气管道工程设计规范:GB 50251—2015[S].北京:中国计划出版社,2015.
Petroleum Engineering Construction Standardization Committee. Code for design of gas transmission pipeline engineering: GB 50251—2015 [S]. Beijing: China Planning Press, 2015.
- [14] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会.压力容器:GB/T 150—2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
National Technical Committee for Boiler and Pressure Vessel Standardization. Pressure vessel: GB/T 150—2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [15] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会.钢制压力容器——分析设计标准:JB 4732—1995[S].北京:新华出版社,2005.
National Boiler and Pressure Vessel Standardization Committee. Steel pressure vessels—design by analysis: JB 4732—1995 [S]. Beijing: Xinhua Publishing House, 2005.
- [16] 中华人民共和国建设部.氢气站设计规范:GB 50177—2005[S].北京:中国计划出版社,2005.
Ministry of Construction of the People's Republic of China. Design code for hydrogen station: GB 50177—2005 [S]. Beijing: China Planning Press, 2005.
- [17] 全国安全生产标准化技术委员会化学品安全标准化分技术委员会.氢气使用安全技术规程:GB 4962—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
SAC/TC 288/SC 3. Technical safety regulation for gaseous hydrogen use: GB 4962—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [18] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会.固定式高压储氢用钢带错绕式容器:GB/T 26466—2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
National Technical Committee for Boiler and Pressure Vessel Standardization. Stationary flat steel ribbon wound vessels for storage of high pressure hydrogen: GB/T 26466—2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [19] 中国技术监督情报协会.加氢站储氢压力容器专项技术要求:T/CATSI 05003—2020[S].出版地不详:出版者不详,2020.
China Association for Technical Supervision and Information. Special technical requirements for hydrogen storage pressure vessel used in hydrogen refueling station: T/CATSI 05003—2020 [S]. [S. l.]: [s. n.], 2020.
- [20] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会.超高压容器:GB/T 34019—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
National Technical Committee for Boiler and Pressure Vessel Standardization. Ultra-high pressure vessels: GB/T 34019—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [21] 全国氢能标准化技术委员会.氢气储存输送系统 第2部分:金属材料与氢环境相容性试验方法:GB/T 34542.2—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
National Technical Committee for Hydrogen Energy Standardization Hydrogen. Storage and transportation systems for gaseous hydrogen—part 2: Test methods for evaluating metallic material compatibility in hydrogen atmosphere: GB/T 34542.2—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [22] 全国氢能标准化技术委员会.氢气储存输送系统 第3部分:金属材料氢脆敏感度试验方法:GB/T 34542.3—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
National Technical Committee for Hydrogen Energy Standardization Hydrogen. Storage and transportation systems for gaseous hydrogen—part 3: Test method for determination of the susceptibility of metallic materials to hydrogen gas embrittlement (HGE): GB/T 34542.3—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.