

大型火电机组用 新型耐热钢

李益民 范长信 杨百勋 史志刚 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

大型火电机组用 新型耐热钢

李益民 范长信 杨百勋 史志刚 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书以国内外超(超)临界机组用新型耐热钢的研究为基础,重点介绍了超(超)临界机组蒸汽管道及锅炉高温部件,汽轮机用新型耐热钢的成分、热处理、冷热加工性能、理化性能、力学性能、焊接特性及抗氧化腐蚀性能,特别是高温强度。同时,简要介绍了火电机组锅炉高温部件,汽轮机、发电机用钢的合金化;火电机组用钢的冶金、热加工、热处理常见缺陷;火电机组高温部件用钢服役后的微观组织老化损伤,特别是9%~12%Cr马氏体耐热钢和奥氏体耐热钢长期运行中的组织老化和性能劣化等问题。

本书可供从事电站金属材料研究和监督的技术人员参考,也可供从事金属材料、冶金、高温部件设计和电站相关专业的工程技术人员、研究人员以及高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

大型火电机组用新型耐热钢/李益民等编著. —北京:中国电力出版社, 2013. 12

ISBN 978-7-5123-4237-8

I. ①大… II. ①李… III. ①火力发电-发电机组-设备-耐热钢-研究 IV. ①TM621.3②TG142.73

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第060517号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2013年12月第一版 2013年12月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 19.25印张 522千字

印数0001—3000册 定价63.00元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前 言

近年来,随着我国电力工业的飞速发展,大量超(超)临界机组相继投运,诸多新型耐热钢用于制造锅炉、汽轮机的高温部件。相对于亚临界及以下参数的机组,超(超)临界机组的蒸汽温度/压力大大提高。目前,我国的超临界机组蒸汽参数主要为 24MPa/538℃/566℃和 24MPa/566℃/566℃,超超临界机组蒸汽参数为 25~28MPa/600℃/600℃。随着节能减排要求的提高,国内已开始建造 29MPa/605℃/623℃超超临界机组,启动了 700℃先进的超超临界机组(A-USC-Advanced Ultra Supercritical)的研发。随着机组蒸汽参数的提高,对机组高温部件用钢提出了更高、更新的要求,尤其是材料的高温强度、高温抗腐蚀、抗氧化能力以及冷/热加工性能等,因此高温部件用钢及其制造技术成为发展超(超)临界机组的技术核心。

国内外金属材料工作者对火电机组高温部件新型耐热钢的性能及制造技术进行了广泛深入的研究,取得了大量研究成果,对我国超(超)临界机组的发展、提高超(超)临界机组的金属监督技术水平、保障机组的安全运行提供了强有力的技术支持。

本书涉及锅炉高温部件和汽轮机、发电机用钢的合金化;火电机组用钢的冶金、铸造、锻压、轧制和热处理常见缺陷;火电机组用钢微观组织的老化损伤,特别是 9%~12%Cr 马氏体耐热钢和奥氏体耐热钢长期运行中的组织老化和性能劣化。重点介绍了超(超)临界机组蒸汽管道及锅炉高温部件用新型耐热钢、超(超)临界汽轮机用新型耐热钢的成分和热处理、冷热加工性能和理化性能,特别是高温强度。目的在于使电站金属材料工作者提高对电站金属材料的认识,使金属材料理论与火电机组用钢的实践有机结合,提高火电机组金属材料研究和技术监督的水平。

本书绪论由范长信研究员编写,第一章由李益民研究员编写,第二章由杨百勋研究员编写,第三~五章由李益民研究员和史志刚高级工程师编写,全书由李益民研究员统稿和审阅。在本书编写过程中,得到西安热工研究院电站材料技术部和电站建设技术部同仁的大力

支持和帮助，提供了大量技术资料和信息，在此表示诚挚的谢意。书中尽可能搜集国内外有关超（超）临界机组用新型耐热钢的研究资料，但随着超（超）临界机组蒸汽参数的不断提高和新型耐热钢的深入研究，总会不断地出现一些新的耐热钢和合金，出现一些新的研究成果。

鉴于对一些新的研究成果没能及时了解掌握及编者的局限，本书在内容及观点上可能存在疏漏和不足，恳请读者批评指正。

编 者

2013年7月

目 录

前言

绪论	1
第一章 火电机组用钢的合金化	6
第一节 合金元素在钢中的存在状态及作用	6
第二节 钢的强化与韧化	10
第三节 锅炉高温部件用钢的合金化	12
第四节 汽轮机、发电机用钢的合金化	16
第二章 火电机组用钢的制造缺陷	18
第一节 钢的冶炼、浇注缺陷	18
第二节 铸钢件的冶金质量及质量控制	30
第三节 钢的轧制及锻造缺陷	33
第四节 钢的热处理缺陷	37
第五节 汽轮机转子的残余应力和裂纹	41
第三章 火电机组用钢微观组织的老化和性能劣化	44
第一节 火电机组用钢的相与组织	44
第二节 低合金耐热钢微观组织的老化损伤	51
第三节 9%~12%Cr 马氏体耐热钢长期运行的组织老化和性能劣化	59
第四节 奥氏体耐热钢长期运行后的组织老化和性能劣化	65
第四章 超(超)临界锅炉(含管道)用耐热钢	76
第一节 锅炉用耐热钢的发展	76
第二节 T23/P23、T24 钢简介及性能	82
第三节 T91/P91 钢简介及性能	97
第四节 T92/P92 钢简介及性能	125

第五节	E911 钢简介及性能	150
第六节	T122/P122 钢简介及性能	164
第七节	WB36 钢简介及性能	178
第八节	HCM9M 钢简介及性能	194
第九节	Super304H 钢简介及性能	199
第十节	TP347HFG 钢简介及性能	215
第十一节	HR3C 钢简介及性能	222
第十二节	NF709 钢简介及性能	234
第十三节	Inconel 740 合金简介及性能	239
第十四节	Sanicro 25 钢简介及性能	247
第十五节	HR6W 钢简介及性能	250
第五章	超(超)临界汽轮机用耐热钢	255
第一节	汽轮机用耐热钢的发展及目前应用状态	255
第二节	超(超)临界汽轮机高中压转子用钢	260
第三节	超(超)临界汽轮机叶片用钢	272
第四节	超(超)临界汽轮机高温铸件用钢	277
第五节	超(超)临界汽轮机高温螺栓用钢	286
第六节	600℃以上超超临界汽轮机用钢简介	287
参考文献	300

绪 论

随着我国超（超）临界火电机组的飞速发展，大量新型耐热钢的采用，对火电机组的安全运行和金属监督提出了更高的要求。火电机组多数设备长期在高温、高压或高温、高速旋转及各种氧化腐蚀环境下运行，服役条件苛刻，因此，对火电机组用钢的性能要求更高。为了进一步提高火电机组设计、制造、安装、运行和检修等各个环节的全过程金属监督技术水平，为火电机组的安全运行提供技术支持，熟悉和掌握大型火电机组用钢的特点、老化规律、金属监督技术以及超（超）临界机组用耐热钢的性能特点具有重要的技术意义和工程应用价值。

一、火电机组用钢的特点

鉴于火电机组多数设备长期在高温高压、高速旋转、氧化腐蚀等环境下运行，故相对于在室温下服役的机械设备，火电机组用钢具有以下两个重要的特点：

1. 微观组织的老化和性能的劣化

不同于在室温下服役的机械设备，在高温下长期服役的金属部件会发生微观组织的老化。例如，碳钢部件在高温下长期服役会发生珠光体的分散、珠光体中碳化物的球化和石墨化。低合金钢部件，在高于 500°C 下长期运行，一方面会发生珠光体分散，珠光体中碳化物发生球化、长大；另一方面固溶于基体中的碳会脱溶，与基体中固溶的Cr、Mo、V等合金元素形成碳化物，并逐步球化长大，向晶界偏聚。马氏体高合金钢部件，在高温下长期运行，一方面会出现马氏体分解，位错密度的下降，形成碳化物并球化长大，向晶界偏聚；另一方面还会析出金属间化合物，如 $9\% \sim 12\% \text{Cr}$ 钢中的Laves相、Z相。奥氏体耐热钢制部件在高温下长期运行，则会出现孪晶的消失，晶界碳化物的聚集，还会析出 σ 相。微观组织的老化会导致钢的强度下降、脆性增加，例如屈服强度、抗拉强度、持久强度、蠕变强度的下降，冲击韧度的下降及脆性形貌转变温度的上升。

2. 碳含量

火电机组锅炉用钢的碳含量一般不超过 0.25% ，汽轮机、发电机转子的碳含量略高，一般不超过 0.35% 。若钢中碳含量过高，则会进一步增加在高温下析出的碳化物数量，所以在高温下服役的金属部件材料中的碳含量不宜过高。

二、火电机组用钢的性能要求

火电机组锅炉大多数金属部件（例如高温过热器管、高温再热器管、高温联箱等）长期在高温、高压下服役，同时还要经受烟气腐蚀、飞灰磨损、蒸汽氧化等损伤。这些长期在高温、高压

下服役的部件主要承受蠕变损伤。一方面部件材料的微观组织和结构会随着服役时间的延长而老化，另一方面伴随着金属组织的老化会引起材料性能的劣化，同时伴随着机组的启停和机组负荷较大的波动还会产生疲劳损伤。烟气腐蚀和飞灰磨损均会使管子的向火侧管壁减薄及产生沿晶微裂纹，蒸汽氧化会使管子内表面氧化层增厚，导致传热恶化、管壁温度升高，加大氧化层剥落风险。

对于汽轮机低压转子和发电机转子，主要承受高速旋转产生的离心力和启停过程中大的扭矩，特别在发电机短路或机组甩负荷工况下，转子承受的扭矩可达机组正常运行工况下的6~7倍。而高（中）压转子除承受上述机械载荷的作用外，在转子的调节级及前三压力级的变截面处及附近的弹性槽部位，由于机组启停过程中的瞬态温度变化会产生大的热应力，同时还存在应力、应变的集中，产生疲劳损伤，特别对调峰机组来说更为严重；另外，机组在稳态运行工况下的离心力还会使汽轮机高（中）压转子在高温下产生蠕变损伤。

在如此苛刻的服役条件下，对火电机组用钢不但要有高的室温强度，同时要求具有良好的韧性和塑性。更重要的要有优异的高温强度（包括高温拉伸强度、蠕变强度、持久强度等）、良好的组织稳定性、优异的抗蒸汽氧化能力和抗烟气腐蚀能力。

从工艺性能考虑，火电机组用钢还需具备良好的冶金、铸造和冷、热加工（冷拔、锻造、轧制、热处理等）性能及焊接性能，以使钢材和制作产品获得良好的制造质量。

金属材料的性能和质量对火电机组的设备制造质量和运行安全具有极其重要的作用。金属材料的性能包括理化性能、力学性能、工艺性能和使用性能。使用性能指金属材料制成的部件是否能满足设备正常运行并保持一定服役寿命所必需的性能，材料的使用性能决定于其理化性能、力学性能和工艺性能，对于高温下长期服役的部件还需考虑组织稳定性。

材料的理化性能包括物理性能和化学性能。物理性能包括密度、线膨胀系数、比热容、热导率以及磁学、电学性能等，化学性能主要为抗腐蚀性和抗氧化性能等。

材料的力学性能包括强度、塑性、韧性、疲劳性能、断裂力学性能、硬度、耐磨性等，详细的力学性能见表0-1。

表0-1 材料的力学性能

项 目	性 能
强度	拉伸强度、扭转强度、抗压强度、剪切强度、抗弯强度、蠕变强度、持久强度、硬度等
塑性	断后延伸率、断面收缩率、持久塑性等
韧性	冲击吸收能量（冲击功）、冲击韧度、无塑性转变温度 NDT、韧脆形貌转变温度 FATT 等
疲劳性能	高周疲劳、低周疲劳、热疲劳、热机械疲劳、冲击疲劳、腐蚀疲劳等
断裂力学性能	断裂韧度、蠕变断裂韧度、疲劳裂纹扩展速率、蠕变裂纹扩展速率等
耐磨性	磨料磨损、黏着磨损、腐蚀磨损、氧化磨损、疲劳磨损等

材料的理化性能、力学性能是材料研制、选用和对使用性能评价的重要依据。

工艺性能指金属材料的冷、热加工成型性能。包括材料的冶炼、铸造、焊接、热处理、切削和冷/热压力加工性能等。工艺性能决定材料是否易于制作及制作质量，对提高生产效率和产品质量，降低消耗和生产成本有着直接的关系，并且往往成为一种材料是否具有工业应用价值的关键因素。

组织稳定性指金属在高温下长期服役抵抗微观组织和结构老化的能力。

三、火电机组用钢的现状与发展

火电机组用钢与机组的蒸汽参数（温度、压力）有着直接的关系，主要考虑温度的效应。早



期的中温/中压机组蒸汽温度在 400℃左右, 高温部件材料采用 Mo 钢或 Cr-Mo 钢, 例如, 15Mo、12CrMo、15CrMo; 蒸汽温度在 540℃左右的高温/高压机组、超高压机组及一些亚临界机组, 高温部件材料多采用 Cr-Mo-V 系列或 2.25% Cr 含量的 Cr-Mo 钢, 例如, 12Cr1MoVG 和 12Cr2MoG (10CrMo910、P22); 蒸汽温度为 565℃和 605℃的超(超)临界机组, 高温部件材料多采用 9%~12%Cr 的马氏体耐热钢, 例如, T91/P91、T92/P92 等; 对于蒸汽温度在 700℃左右的未来机组, 高温部件材料则会采用镍基合金。

1. 高温、高压机组及亚临界机组用钢

因为高温、高压机组及亚临界机组锅炉过热蒸汽出口温度一般在 540℃左右, 主蒸汽管道、高温再热蒸汽管道、高温联箱、高温过热器、高温再热器等高温部件的最高壁温一般不超过 580℃, 所以多数高温部件主要采用 Cr-Mo 和 Cr-Mo-V 系列低合金耐热钢, 例如 12CrMoG、15CrMoG、12Cr1MoVG 和 12Cr2MoG (10CrMo910) 等; 有的锅炉高温过热器、高温再热器也采用奥氏体耐热钢 (TP304H、TP347H)。对于汽包、水冷壁联箱和水冷壁管等在 350℃左右服役的锅炉部件, 水冷壁联箱和水冷壁管采用 20G 或 12CrMo、15CrMo 等, 汽包则采用 C-Mn 系列钢和低合金高强度钢, C-Mn 系列钢主要为 SA299 和 SB49, 低合金高强度钢中以 19Mn5、BHW35、DIWA353 (13MnNiMo54) 为主, 国产钢板则为 18MnMoNb 等; 对于温度较高的汽轮机高压转子, 主要采用 Cr-Mo-V 合金结构钢, 例如 30Cr2MoV、30Cr1Mo1V 等; 而对于温度较低的汽轮机低压转子和发电机转子, 则主要采用 Cr-Ni-Mo-V 合金结构钢, 例如 34CrNi3Mo、26Cr2Ni4MoV 等; 汽轮机的高温叶片, 主要采用 12Cr-Mo-W-V 类马氏体不锈钢, 例如 1Cr11MoV、1Cr12WMoV、2Cr12NiMoWV 等, 低温叶片(低压转子末三级)则选用 12Cr-Ni-Mo-W-V 类马氏体不锈钢, 例如 2Cr12Ni2W1Mo1V、1Cr17Ni2、0Cr17Ni4Cu4Nb 等; 高温紧固件主要采用 Cr-Mo-V 系列添加 Nb、Ti 或 B 的合金结构钢, 例如 25Cr2Mo1V、20Cr1Mo1V1、20Cr1Mo1VNbTiB、20Cr12WMoVNbB、2Cr12NiMoWV 等。汽轮机高压汽缸、高压阀门的阀壳等则采用 Cr-Mo 和 Cr-Mo-V 系列铸钢, 例如 ZG20CrMo、ZG20CrMoV、ZG15Cr1Mo1V、ZG15Cr2Mo1 等。对于一些辅机部件, 还采用一些有色合金, 例如铜、铝、钛及其合金, 锡基和铅基合金等。

2. 超(超)临界机组用钢

国外于 20 世纪五六十年代曾投运了几台超超临界机组, 包括美国 Philo 6 号 (125MW/31MPa/621℃/565℃/538℃)、Eddystone 1 号 (325MW/34.5MPa/649℃/566℃/566℃)、英国 Drakelow 12 号 (375MW/24MPa/593℃)、联邦德国 H ÜLS 化工厂的自备电厂 1 号机 (85MW/29.4MPa/600℃/560℃/650℃) 等。但由于蒸汽温度超过了当时的材料技术水平, 在很大程度上影响了超超临界机组的安全可靠性。其后二十余年的服役中, 蒸汽参数被降至 24.1MPa/538℃/566℃的超临界水平。

20 世纪 80 年代以来, 世界工业发达国家再次开展了超超临界机组的研究, 而新材料的研究开发是发展超超临界机组的关键。超超临界机组对高温部件材料的高温强度、组织稳定性和抗氧化性提出了更高的要求。欧盟、日本和美国先后启动了一些新材料的研发计划。欧洲的 COST 501 (Cooperation in Science & Technology) 计划 (1983~1997) 的目标是建立 29.4MPa/600℃/600℃和 29.4MPa/600℃/620℃机组, 开发用于锅炉管、高温蒸汽管道和汽轮机高中压转子、高温铸件用的 10%Cr 系列钢; 欧洲 COST522 计划 (1998~2002) 的目标是建立 29.4MPa/620℃/650℃的超超临界机组, 开发用于汽轮机高中压转子的 9Cr-1Mo-1Co-B-Nd 的 FB2 钢及高温铸件用钢 CB2。日本 1981~2000 年在通产省的支持下实施了新型耐热钢和奥氏体钢的研究计划, 第一阶段将汽轮机的进汽参数提高到 31.1MPa/593℃/593℃/593℃和 34.3MPa/649℃/593℃/

593℃，第二阶段将汽轮机进汽参数提高到 30MPa/630℃/630℃。

超超临界机组锅炉与汽轮机高温部件主要采用 9%~12%Cr 系列马氏体耐热钢。例如，锅炉受热面管和蒸汽管道常用的 T91/P91、T92/P92、T122/P122、E911 等，有的汽水分离器也采用 P91，汽轮机高/中压转子、汽缸、阀门、高温叶片、螺栓等采用的 X12CrMoWVNbN10-1-1、Cr10.5Mo1.5NiVNBn、1Cr10Mo1NiWVNbN、GX12CrMoVNBn9-1 等。与此同时，还研发出用于超超临界锅炉受热面的新型奥氏体耐热钢 S30432 (Super304H)、TP347HFG 和 HR3C。

超超临界机组的发展，将会促进新型耐热钢的进一步研发与应用。

3. 700℃超(超)临界机组发展及所用材料

火电机组的发展主要要解决两方面的问题：一方面要提高效率，降低发电成本；另一方面要降低 SO_x、NO_x、CO₂ 等污染物的排放，满足严格的环保要求。因此世界工业发达国家均在研究将蒸汽温度提高至 700℃左右的机组。

在欧盟启动的最新一轮的研发计划——运行温度为 700℃的先进超超临界燃煤电厂技术《Thermie AD700 PF Power Plant》(简称 AD700) 中，研究的内容涉及新材料的研发、改进设计和提高机组的经济性。在今后 20 年计划将机组的蒸汽参数提高至 37.5MPa/700℃，效率将达到 55%。AD700 计划由 40 多个欧洲公司资助，其中关键部件将采用 Ni 基高温合金，材料研究集中于高温长期服役部件的蠕变性能、烟气腐蚀、蒸汽氧化、热疲劳性能和厚壁部件的生产、焊接等。例如该计划拟用改良的 Inconel 617 (54Ni-22Cr-1.2Co-9Mo-1Al-0.3Ti) 制造用于锅炉高温出口部件的大口径管，过热器管材料的 750℃/10⁵h 持久强度要达到 100MPa。

欧盟通过前期的 COST 501 和 COST 522 计划开发出了一系列的 9%~12%Cr 钢，COST 536 计划(即环境友好电厂的关键部件合金的开发)与 COST 501 和 COST 522 相比，主要从三个层次集中于一些新的技术领域：在纳米尺度(合金开发和组织稳定性)的计算机辅助合金设计和模拟；在介观尺度(力学和氧化性能测试)解决同时获得高温强度与抗氧化性能所面临的挑战，需要开发涂层材料；在宏观尺度(部件制造和测试)解决实际部件与实验室试制材料之间的性能差异，以及常规无损检测技术在新材料应用中的局限性。

美国能源部 1999 年提出了火力发电新技术发展的 Vision 计划，计划开发蒸汽参数为 35MPa/760℃的大功率超超临界火电机组，热效率将高达 55% (比蒸汽温度 600℃的超超临界机组热效率提高 8%~10%)，CO₂ 和其他污染物的排放量约减少 30%。

日本于 2000 年开始 700℃超超临界发电技术可行性研究，2008 年正式启动 A-USC 研究，已确定机组参数先实现 35MPa/700℃/720℃，最终将再热蒸汽温度提高到 750℃。

除此之外，欧洲一些国家还有自己的耐热材料研究项目，如德国的 MARKCO 和 VGB158、英国洁净煤技术项目等。

在 700℃温度下，锅炉管烟气侧的腐蚀仍然非常严重。烟气侧的腐蚀与煤的特性密切相关，大量的实验室研究表明液态碱金属硫酸铁引起烟气侧腐蚀的温度与合金有一定关系，高耐蚀合金(>25%Cr) 为 600~650℃，低耐蚀合金(<20%Cr) 为 650~700℃。但所有实验室研究都证实：在 750℃或以上烟气侧的腐蚀绝大多数都消失了。研究表明，最严重的腐蚀出现在 600~675℃，在 725℃以上腐蚀程度大幅度降低。从抗烟气侧腐蚀性能的角度来看，760℃的设计目标是比较合适的。

对于 700℃及以上的先进超超临界火电机组高温部件只能采用高温合金，包括定向凝固和单晶合金在内的 Ni 基合金，对这些合金正在进行评估以应用在汽轮机叶片中。通常认为蒸汽温度在 700℃左右的锅炉设计中联箱和主蒸汽管道温度按 750℃考虑，这远远超出了 9%~12%Cr 钢的能力，而奥氏体钢的热疲劳问题也使得它们用于此类厚壁部件的可能性不大。尽管 Ni 基高温



合金有较高的蠕变强度，但其焊接性能、成形性能和抗腐蚀性能不易满足要求。在美国和欧洲的最新研发计划中都在对高温合金的工艺性能、力学性能进行评估。

我国火力发电领域的金属工作者在高温、高压和亚临界机组常用的低合金耐热钢的金属监督技术、老化损伤规律研究与评价、无损检测、部件寿命评估与寿命管理方面已取得了许多研究成果，积累了丰富的经验，为机组的安全运行提供了必要的技术支持。随着超（超）临界机组的发展，国内外对一些 9%~12%Cr 马氏体耐热钢和奥氏体耐热钢的理化性能、焊接性能、组织性能老化规律已进行了大量的研究。随着 9%~12%Cr 新型马氏体耐热钢 T91/P91、P92、X12CrMoWVNbN10-1-1 以及新型奥氏体耐热钢 Super304H、TP347HFG 和 HR3C 的国产化，火电机组金属工作者一方面要对国外生产的新材料的理化性能和组织老化规律进行研究，另一方面要开展新型耐热钢国产化的研究，提高国产新型耐热钢的质量，研究其理化性能、组织性能老化规律及运行监督措施。面临 700℃ 超超临界机组的发展，国内也开展了 700℃ 机组新型材料的研究与开发。

第一章

火电机组用钢的合金化

金属材料的合金化是指向金属基体（铁基、镍基、铜基、铝基等）中加入不同于基体金属的合金元素，从而改善金属的组织结构、力学性能、物理性能、化学性能、工艺性能，满足使用性能。本章简要介绍合金元素在钢中的存在状态及作用、钢的强化与韧化、锅炉高温用钢、汽轮机和发电机主要部件用钢的合金化。

第一节 合金元素在钢中的存在状态及作用

合金元素在钢中以五种状态存在：①与铁形成固溶体（间隙固溶体或置换固溶体），例如铁素体、奥氏体等。②形成碳化物、氮化物和硼化物，如 Fe_3C 、 TiC 、 VC 、 Cr_{23}C_6 等。③形成金属间化合物，如 Fe_2W 、 Fe_2Mo 、 Fe_2Nb 、 FeCr 等。④形成非金属夹杂，如 MnS 、 FeS 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 FeO 等氧化物、硫化物，不同的氧化物还会相互结合形成复合氧化物，如 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ，不锈钢表面形成的致密而牢固的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 及 SiO_2 薄膜，使钢具有抗蚀性。⑤以游离状态存在。这类合金元素非常少，例如铅、铜等既难溶于铁，也不易形成化合物。铅或超过 0.8% 的铜可在钢中形成游离态，在火电机组用钢中铅或铜一般以杂质元素的形式存在。当铜作为合金元素时在低合金钢中一般在 0.8% 以下，例如 WB36 钢的铜含量为 0.50%~0.80%，但在奥氏体耐热钢中 Cu 含量可达 3% 左右，在钢中形成富铜的 ϵ 相。铜可增加钢的抗蚀性并引起时效强化。

表 1-1 列出了合金元素在退火钢中的分布倾向。合金元素形成碳化物的强弱程度依次为 Ta、Ti、Nb、Zr、V、W、Mo、Cr、Mn 和 Fe。

表 1-1 合金元素在退火钢中的分布倾向

元 素	溶于铁素体	形成碳化物	形成非金属夹杂	形成金属间化合物	游离状态
Al	Al	—	Al_2O_3 , AlO, AlN	Fe_xAl	—
B	B	—	—	Fe_xB	—
Ni	Ni	—	—	Ni_3Ti , Ni_3Al	—
Co	Co	—	—	(FeCo)	—
Si	Si	—	$\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$	FeSi	—
Mn	$\text{Mn} \ll \ll \ll \text{Mn}$	—	MnS , MnO	—	—

续表

元 素	溶于铁素体	形成碳化物	形成非金属夹杂	形成金属间化合物	游离状态
Cr	$Cr \lll \text{---} \gg Cr$		Cr_xO_y, Cr_2O_3	FeCr (σ 相)	—
Mo	$Mo \lll \text{---} \gg Mo$		—	—	—
W	$W \lll \text{---} \gg W$		—	Fe_2W	—
Ta	$Ta \lll \text{---} \gg Ta$		TaN	—	—
V	$V \lll \text{---} \gg V$		V_xO_y, V_xN_y	—	—
Nb	$Nb \lll \text{---} \gg Nb$		NbN	—	—
Zr	$Zr \lll \text{---} \gg Zr$		ZrO_2, Zr_xN_y	—	—
Ti	$Ti \lll \text{---} \gg Ti$			—	—
P	P	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—
Cu	Cu	—	—	—	>0.8%
Pb	—	—	—	—	Pb

注 >表示倾向性和亲和力的大小。

合金元素在钢中除上述五种存在状态之外，有时也存在于晶体的缺陷部位（空位、位错、晶界），这时则会出现空位与溶质金属形成的亚稳团，碳原子与位错结合的柯氏气团以及溶质原子在晶界的偏聚产生的所谓晶界吸附现象。

合金元素加入钢中主要通过与 Fe、C 的相互作用形成固溶体、碳化物、金属间化合物等，改变钢中铁素体、奥氏体和碳化物的性质和数量。另外，合金化也改善了钢的淬火、回火特性。下面简要介绍钢中常见合金元素的主要作用。

(1) 碳 (C)。C 在钢中的主要作用是提高钢的强度。随着钢中 C 量的增加，钢的强度、硬度提高，塑性、韧性下降，焊接性能劣化，在焊缝金属和热影响区易产生淬硬组织，同时钢的冷变形性能变差。

对于火电机组用钢来说，在高温下服役的部件中合金元素与 C 会形成碳化物，产生组织老化，降低钢的强度。所以，对于锅炉高温部件，一般 C 含量低于 0.25%，汽轮发电机部件温度稍低，C 含量一般低于 0.35%。

(2) 铬 (Cr)。Cr 在合金耐热钢中主要在于提高钢的抗氧化能力和耐腐蚀性。Cr 与氧在钢的表面结合，形成 Cr_2O_3 薄膜，有效地阻碍氧向钢中进一步扩散，而且 Cr_2O_3 的密度接近于氧化铁的密度，因此， Cr_2O_3 可牢固地附着于钢的表面，起着保护膜的作用。当钢中 Cr 含量超过 13% 后，可大大提高铁的电极电位，从而提高钢的抗电化学腐蚀能力。

在 Cr-Mo-V-Nb、Cr-Mo-W-V-Nb 钢中，若铬含量超过 11%，易出现 δ 铁素体，如日本早期研究的 T122/P122，由于铬含量高，出现大量的 δ 铁素体，称之为双相钢。高铬钢中易出现脆性的 σ 相，9%~12%Cr 耐热钢在高温、高压下长期运行后还会出现 Laves 相、Z 相。含铬钢具有回火脆性倾向，在长期高温应力作用下，铬是引起钢热脆性的主要元素之一。此外，高铬不锈钢还易产生晶间腐蚀。

(3) 钼 (Mo)。Mo 在钢中既可固溶于铁素体中，也可形成 Mo 的碳化物，两者的倾向相当，故 Mo 在耐热钢中可起到固溶强化的作用，提高钢的室温、中温强度和蠕变、持久强度，同时可抑制钢的热脆性和回火脆性。

在 Cr-Mo 钢中，Mo 含量从 1% 增加到 2%，钢的热强性明显提高。同时 Mo 是难熔金属，能

抑制铁的自扩散和其他元素的扩散速度，提高钢的再结晶温度；在 450~600℃ 范围内，能有效地抑制渗碳体的聚集，并促进弥散的特殊碳化物的析出。所有这些因素，均有利于提高钢的热强性。

含 Mo 的耐热钢在高温、高压下长期服役后，Mo 从铁素体中向碳化物中转移，另外，还有石墨化倾向，这些均使钢的热强性下降。

(4) 钒 (V)。V 是强碳化物形成元素，也可少量溶于钢基体中。V 在钢中形成稳定的 V_4C_3 或 VC，并在钢基体中呈细小弥散分布，起到沉淀强化的作用；另外，V 将碳固定后，促使钢中的 Cr、Mo、W 溶于 α 固溶体，使钢基体得以强化，所以 V 在钢中起着直接和间接的强化作用。故 V 加入钢中可提高钢的室温、中温强度以及蠕变、持久强度。

(5) 钨 (W)。W 在钢中既可固溶于铁素体，也可形成 W 的碳化物，提高钢的强度；W 与 Mo 复合加入钢中比单独加入 W 或 Mo 可明显提高钢的热强性。例如 P91 钢中的 Mo 含量为 0.85%~1.05%，但不含 W；P92 钢中的 Mo 含量为 0.30%~0.60%、W 含量为 1.50%~2.50%。两种钢其余元素的含量相当，但是 P92 钢的强度明显高于 P91 钢的强度。

W、Mo 元素在钢的合金化配比中可相互替代，在含 V、Nb、N 的 9%~12%Cr 钢中，相同的 Mo 当量 (Mo 百分数+1/2W 百分数) 下，W 量多于 Mo 量，具有更高的强度。

(6) 镍 (Ni)。奥氏体耐热钢中必须有充分的 Ni 含量 ($\geq 9\%$) 以保证获得奥氏体组织。较多的 Ni 可增加奥氏体耐热钢的组织稳定性，提高钢的蠕变抗力。

Ni 可提高钢的淬透性，保证大截面工件得到均匀的组织 and 性能，例如，发电机转子和汽轮机低压转子中均含有 4% 左右的 Ni；均匀的组织 and 性能有利于提高钢的抗疲劳能力，有效地降低钢的时效敏感性。

Ni 可细化晶粒，在强度相同的条件下，可提高钢的塑性和韧性，特别是提高钢的室温韧性，降低钢的脆性转变温度。

Ni 可提高钢的抗腐蚀性，不仅耐酸，而且能抗碱腐蚀和大气腐蚀。

(7) 锰 (Mn)。Mn 大部分是在炼钢时用锰铁脱氧而残留在钢中的元素。普通碳钢中的 Mn 含量一般为 0.25%~1.0%；锅炉用含锰低合金钢中，一般控制在 1.0%~1.6% 之间。

Mn 可提高钢的室温、中温强度，还可降低钢的脆性转变温度，提高钢的室温韧性。

在炼钢过程中 Mn 是良好的脱硫剂。Mn 优先与 S 结合形成高熔点 (1620℃) 的 MnS，可防止形成低熔点共晶产物 FeS，大大地降低了 S 的危害，减弱了钢在热加工时的热脆性。

低合金钢中当 Mn 含量高时，使钢的冲击韧性下降，并有明显的回火脆性倾向，对过热较敏感，晶粒易粗化，焊接性能变差。

(8) 铌 (Nb) 和钛 (Ti)。Nb、Ti 均是强碳、氮化物形成元素，也可少量溶于钢的基体中。Nb、Ti 在钢中形成稳定的碳化物、氮化物，并在基体中呈细小弥散分布，起到沉淀强化的作用；故 Nb、Ti 加入钢中可提高钢的室温、中温强度及蠕变、持久强度，但塑性和韧性有所下降。

在奥氏体耐热钢中添加的 Nb、Ti 优先与 C、N 结合形成碳化物、氮化物，使 $Cr_{23}C_6$ 碳化物数量减少，加上 Nb、Ti 的碳化物、氮化物在高温下极为稳定，故使奥氏体耐热钢基体中溶入更多的 Cr 元素，提高了奥氏体耐热钢的抗晶间耐蚀和抗氧化能力，这种效应通过稳定化处理更为有效。

Nb、Ti 对钢的蠕变、持久强度的影响与 Nb/C、Ti/C 比有关。当 Nb/C \approx 8 时，钢的热强性最高，在 TP347H 和 TP347HFG 奥氏体耐热钢中，Nb 的含量为钢中 C 含量的 8 倍至 1.1%；当 Ti/C \approx 2~4 时，钢的热强性最高。在 TP321 和 TP321H 奥氏体耐热钢中，Ti 的含量为钢中 C、N 含量的 4~5 倍至 0.70%。

(9) 铝 (Al) 和硅 (Si)。Al 和 Si 在钢中不形成碳化物，促进钢的石墨化。Al、Si 比 Fe 更

易氧化,可生成稳定致密的 Al_2O_3 和 SiO_2 氧化膜,因此可提高钢的抗氧化性能。

Si 可固溶于铁素体中以提高钢的强度,但含量过高时会降低耐热钢的高温持久强度和钢的韧性,并使焊接性能变差。对于在高温下运行的超超临界汽轮机转子 X12CrMoWVNb10-1-1 钢,其 Si 含量规定小于或等于 0.12%。

Al 可细化晶粒,在低碳钢中加入微量 Al,能起到脱氧定氮的作用,从而抑制钢的时效应变脆化倾向,降低脆性转变温度。

在低合金钢中加入少量的 Al 对钢的热强性影响不大,但当含量较高时,将会降低钢的持久强度和韧性。

对于 9%~12%Cr 马氏体耐热钢来说,对 Al 的含量有严格的要求。在 ASME SA335 《高温用铁素体合金无缝钢管技术条件》(Specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high-temperature service) 中 P91、P92 中的全铝 Al_t 含量由 2006 年的小于或等于 0.040% 降为 2008 年的小于或等于 0.020%,汽轮机高(中)压转子 X12CrMoWVNb10-1-1 钢,其 Al_t 含量规定小于或等于 0.010%。因为 Al 与钢中的 N 优先结合成 AlN 夹杂,同时减少了 (Nb、V)、(C、N) 的析出量,引起持久强度的下降;另外,沿晶分布的 AlN 往往成为蠕变孔洞的形核核心,它还促进在晶界上形核的 M_{23}C_6 开裂形成孔洞,故促进了钢的蠕变脆性。不同 Al 含量对 T91 钢持久强度和持久塑性有大的影响^[1]如图 1-1 所示。

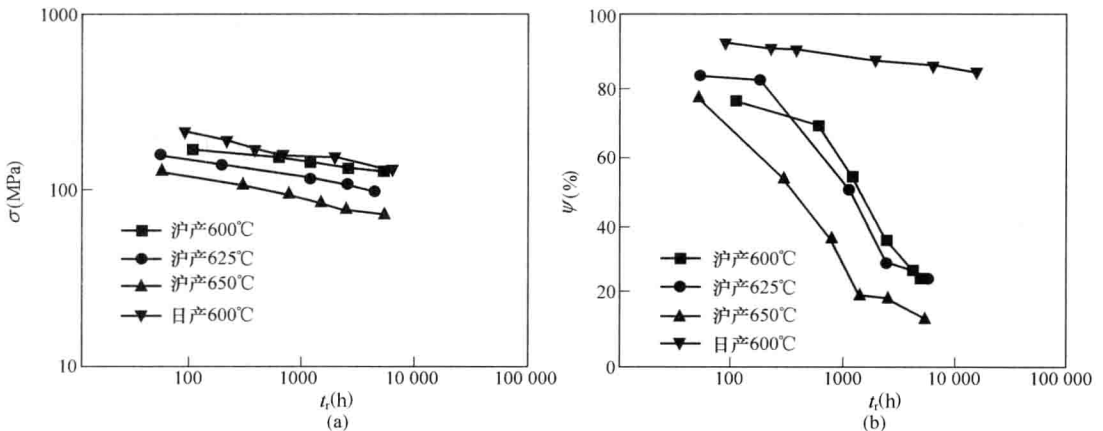


图 1-1 Al 含量对 T91 钢持久强度和持久塑性的影响
(沪产、日产 T91 的 Al 含量分别为 0.038% 和 0.010%)
(a) Al 含量对持久强度的影响; (b) Al 含量对持久塑性的影响

钢中的铝分酸溶铝 Al_s 和酸不溶铝 Al_o , 游离铝能够被酸溶解,称为酸溶铝,一般要求酸溶铝 Al_s 与 Al_t 的比值大于 90%。 Al_s 、 Al_t 含量相差越大,夹杂物越多, $\text{Al}_t = \text{Al}_s + \text{Al}_o$ 。

对 Al 在 T122 钢中的作用研究表明:Al、Ti 与 N 等元素结合形成的复合夹杂物呈粗大的块状存在于晶界处(见图 1-2),且 Al 还与 Fe、C 等元素形成细小夹杂存在于晶界,同时较高的 Al 含量会促使 T122 钢中 δ 铁素体量的增加,使持久强度下降^[2]。

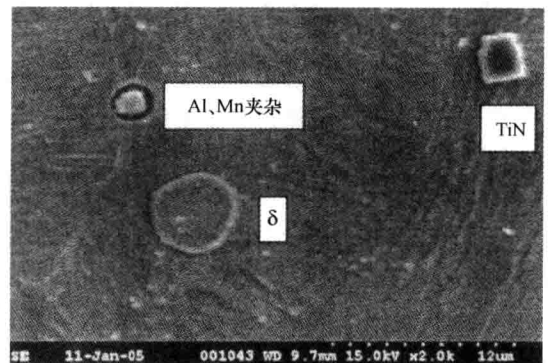


图 1-2 T122 钢中 δ 相及 Al 和 Ti 夹杂物

(10) 硼 (B)。B 可提高钢的室温强度和热强性。在低合金 Cr-Mo-V 钢中加入 0.005%~0.01% 的 B 可显著提高钢的持久强度, 特别是 Nb-B、Ti-B、Zr-B 的复合加入能显著提高钢的热强性, 并能改善持久塑性, 降低钢的持久缺口敏感性。

B 主要通过强化晶界使钢得以强化。B 与钢中的空位结合, 对空位起一定的固锁作用, 抑制了孔洞的产生和晶界裂纹的萌生; B 在晶界及附近偏聚, 改变了晶界的滑移速度和晶界与基体的相对强度。另外, B 有利于 W、Mo 等更多地进入固溶体, 在一定程度上起着间接地改善固溶强化的效果。由于 B 参与碳化物反应, 从而对碳化物的成分、数量、大小及其稳定性均会产生有利的作用。

钢中的 B 含量过高使钢的焊接性和锻造性能劣化, 这主要是由于在高温下会产生低熔点的 Fe-V-B 共晶组织。

(11) 钢中的有害元素。如果不作为添加元素, 钢中的 S、P、Sn、Sb、As、Bi、Pb、N、H、O 均为钢中的有害元素。关于有害元素对钢性能的影响见第二章火电机组用钢的制造缺陷。

第二节 钢的强化与韧化

火电机组用钢合金化的主要目的在于提高钢的强度和韧性。对于火电机组用钢来说, 除要有良好的室温强度外, 还要有优异的高温强度。在提高金属强度的同时也应改善韧性, 或者至少应保持一定的韧性。

一、钢的强化

钢的强化主要是通过添加元素的固溶、第二相的沉淀、净化晶界、改善冶金和热处理工艺、形变等途径来提高钢的强度。工程中金属的强化往往采用上述强化方法中的两种或两种以上进行综合强化。

(1) 固溶强化。向钢或合金中加入合金元素使之溶入基体形成间隙固溶体或置换固溶体, 添加的合金元素增大了金属基体的晶格畸变和固溶体原子键引力, 提高了固溶体再结晶温度和稳定性, 对位错起锁缚作用, 从而提高了钢的强度。钢的固溶强化效应取决于固溶体原子键引力的大小、晶格畸变的程度、固溶体再结晶温度的高低、扩散激活能及固溶体的稳定性等因素。

(2) 沉淀强化。第二相的沉淀强化是耐热钢和高温合金另一个重要的强化机制。在耐热钢中加入能形成稳定碳化物的合金元素, 在一定的条件下, 使之从固溶体中析出细小的第二相, 弥散地分布在基体上。这些细小弥散的颗粒(质点)一方面, 与位错发生交互作用, 阻碍位错的移动, 提高了钢的强度, 例如, 耐热钢中碳化物、氮化物, 镍基高温合金中的 γ' 相; 另一方面, 细小弥散的第二相可细化晶粒又在一定程度上改善了钢的韧性。在 9%~12%Cr 马氏体耐热钢中, 由于钢中含 V、Nb 等元素形成稳定的碳化物, 形成沉淀强化。低合金耐热钢中的碳化物以 V_4C_3 、VC、NbC 和 TiC 最为稳定, $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_7C_3 等碳化物在 540℃ 左右已不稳定, Mo_2C 在小于或等于 520℃ 时还能起到沉淀强化的作用, Fe_3C 的稳定性更差, 钢中出现 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 型碳化物会使钢的热强性降低。

钢的沉淀强化效应主要取决于沉淀相的类型、颗粒大小、数量、形状、弥散度、分布和其稳定性。通常球状碳化物比片状碳化物更能有效地强化基体, 因为片状碳化物对与其平行的原子面上的位错运动的阻碍作用较小, 而球状碳化物则对任何原子面上的位错都有相同的阻力。当碳化物以极其弥散的小颗粒均匀地分布在基体上时, 其沉淀强化效应最显著。当碳化物发生聚集长大时, 数量变少, 沉淀强化的效果逐渐减弱。碳化物的稳定性越高, 其强化效应越强。

(3) 晶界强化。为了减少晶界在高温下的弱化, 除了采用先进的冶炼工艺以提高钢的纯度