



马氏体耐热钢 的应用研究与评价

胡正飞 著

MASHITI NAIREGANG
DE YINGYONG YANJIU YU PINGJIA



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

马氏体耐热钢的应用研究与评价

胡正飞 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

马氏体耐热钢具有突出的高温性能和良好的加工性能,是能源动力领域高温高压设备中应用最为广泛的特种钢,也是高温高压设备更新换代的主选材料。马氏体耐热钢具有相似的组织结构,其特殊的板条马氏体组织和二次沉淀强化对材料的高温性能有显著贡献。马氏体耐热钢设备在高温高压条件下长期服役会造成材料性能减退和失效,因此马氏体耐热钢设备寿命评价是设备运行安全和管理重点关注的议题。本书不仅介绍了马氏体耐热钢的一般服役行为和损伤规律,也叙述了国际上有关马氏体耐热钢寿命评价的一般方法、相关寿命理论及其最新进展。

本书注重从材料基础理论和工程应用角度阐述马氏体耐热钢的服役行为。可为耐热钢领域有关材料开发及应用的学者和工程技术人员提供参考,也可作为高年级本科生、研究生从事相关领域的学习和研究提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

马氏体耐热钢的应用研究与评价 / 胡正飞著. —北京: 科学出版社, 2018.8

ISBN 978-7-03-057477-0

I. ①马… II. ①胡… III. ①耐热钢-研究 IV. ①TG142.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 103681 号

责任编辑: 许 健

责任印制: 黄晓鸣 / 封面设计: 殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

江苏凤凰数码印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 8 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2018 年 8 月第一次印刷 印张: 18 3/4

字数: 331 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

在电力、石化、冶金等国民经济基础产业部门，高温高压设备的应用非常普遍，而这些设备的基体材料大多采用耐热合金钢或耐热钢。耐热合金钢或耐热钢是随着社会生产的发展和科技进步的需要而发展起来的一个合金钢领域。随着现代化的热电厂和核电厂的建立，自 20 世纪 90 年代以来，以提高热电厂效率和节能减排为目标的 9-12Cr 马氏体耐热钢的开发相继取得了突破性成果，并已经广泛应用到现代热电厂的关键设备中，取得了显著的经济效益和社会效益。

马氏体耐热钢是在含铬量高的合金钢基础上发展起来的耐热钢种。通过合金成分的改善，使材料的高温性能、抗蠕变性能和使用性能等明显提高，满足了电力行业通过提高蒸汽温度和压力来提高热效率这一趋势要求。铬含量高的马氏体耐热钢通过第二相沉淀强化基体，稳定的合金碳化物在晶界沉淀起到强化和稳定晶界的作用。该类马氏体耐热钢使用温度较高，一般可在 600℃左右条件下使用，弥补了低合金耐热钢和奥氏体耐热钢使用温度之间的空白，被广泛应用于火电厂蒸汽管道、过热器，以及核电反应堆部件等。9-12Cr 马氏体耐热钢已经广泛应用于热电厂主要的承压设备或部件，这对保证现代化热电厂运行的高效率、可靠性和灵活性提供了可靠保障。在大幅提高效率的同时，节省了燃料和降低了 CO₂ 的排放量。

长期在高温环境下工作是耐热钢的基本要求，耐热钢长期服役在高温环境下，在高温和应力的作用下，材料必然要发生性能和组织退化、产生形变。本书根据马氏体耐热钢的发展历程、材料的性能和组织结构、工程应用和评价等方面，叙述了常见马氏体耐热钢钢种的性能和组织结构特点，介绍了不同马氏体耐热钢钢种的异同以及产生差异的组织结构原因。详细探讨了马氏体耐热钢的蠕变、疲劳和氧化腐蚀等损伤现象及其相关组织结构演变行为。从马氏体耐热钢长期高温高压服役条件下性能和组织结构损伤及失效行为，深入探讨了引起马氏体耐热钢失效机理及其微观结构规律性。通过组织结构和亚结构精细分析，给出了马氏体耐热钢服役寿命与微观结构演变的定量或半定量关系，为马氏体耐热钢的寿命评估提出新的途径。本书特别关注实际工程应用背景下马氏体耐热钢的寿命评价方法和理论，根据实例分析实际工程服役状态下马氏体组织结构演变，包括马氏体分解、合金碳化物粗化及其合金成分、损伤形态等动力学变化规律。结合国际上不同的马氏体耐热钢的寿命评价方法，论述了马氏

体耐热钢服役失效行为的影响因素，并从组织结构角度说明了马氏体耐热钢寿命评价的特殊性。

我国电力工业经历了数十年的快速发展，形成了世界上最庞大的装机容量和机组数量。随着设备服役时间的延长，关于设备运行安全、设备寿命和失效问题，特别是对机组运行完整性和安全构成主要威胁的服役损伤行为越来越受到人们的关注。因此，深入研究材料服役行为及其物理机制和规律，发展特殊条件下的马氏体耐热钢失效理论和寿命评价方法，对马氏体耐热钢的工程应用及确保设备安全运行和寿命延长等具有重要意义。本书通过大量文献和关联研究，明晰了马氏体耐热钢在服役条件下的失效规律以及服役失效的影响因素，发展了马氏体耐热钢在极端条件下的失效理论和评价方法，为马氏体耐热钢材料的工程应用、设备安全运行与管理提供物理基础和数据依据。

本书根据本人多年的研究和积累，系统介绍马氏体耐热钢的研究和工程应用实践。本书结构上以马氏体耐热钢组织结构演变与高温性能及其损伤关系为主线，理论上以金属物理、断裂力学等经典理论为基础，阐述马氏体耐热钢的服役行为和组织结构演变之间的关系。内容上结合本领域多年的研究和最新研究进展，理论结合实际，具有实用性。可为从事相关材料领域的开发及应用的科研工作者、工程技术人员提供参考。

感谢国家自然科学基金资助项目(50871076, 50771073)和上海市科学技术委员会相关项目的支持，感谢国家科学技术学术著作出版基金对本书的资助。感谢十多年来课题组研究生们的辛勤工作，特别是张振博士贡献了第6章初稿，以及科学出版社王威编辑在组稿和编辑此书中所付出的努力。

由于个人学识有限，书中难免存在疏漏和不足，欢迎大家批评指正。

胡正飞

2018年2月

目 录

前言

第 1 章 耐热合金钢与马氏体耐热钢	1
1.1 火力发电技术的发展及其对材料的要求	1
1.2 耐热合金钢及其应用	4
1.2.1 概述	4
1.2.2 低合金(含 1%~3%Cr)耐热钢	5
1.2.3 马氏体耐热钢	7
1.2.4 奥氏体耐热钢	10
1.2.5 其他耐热材料	13
1.3 12Cr 马氏体耐热钢	14
1.4 9Cr 马氏体耐热钢	14
1.4.1 T/P91	15
1.4.2 T/P92	16
1.5 马氏体耐热钢的发展与未来	17
1.5.1 铁素体耐热钢的发展进程	17
1.5.2 马氏体耐热钢的发展	23
参考文献	27
第 2 章 马氏体耐热钢的冶金物理基础	33
2.1 马氏体耐热钢的发展背景	33
2.2 合金元素及其作用	34
2.3 马氏体耐热钢的强韧化机理	41
2.4 合金碳化物与析出强化	46
2.4.1 常见的合金碳化物	48
2.4.2 时效处理与析出强化	51
2.4.3 马氏体耐热合金钢强韧化的其他途径	52
2.5 总结	56
参考文献	57
第 3 章 马氏体耐热钢的性能与应用规范	65
3.1 X20CrMoV12-1 马氏体耐热钢	65
3.1.1 X20 马氏体耐热钢相关的标准规范	65

3.1.2	X20 的力学性能	68
3.1.3	X20 的蠕变性能	69
3.1.4	X20 的疲劳行为	73
3.1.5	X20 的物理性能	74
3.2	T/P91 耐热钢	75
3.2.1	T/P91 相关的标准规范	76
3.2.2	T/P91 的力学性能	78
3.2.3	T/P91 的物理性能	78
3.2.4	T/P91 的蠕变性能与应用性能	78
3.2.5	T/P91 和 X20 等比较	81
3.2.6	T/P91 钢的应用	83
3.3	T/P92 耐热钢	83
3.3.1	T/P92 相关的标准规范及性能要求	84
3.3.2	T/P92 的力学性能	85
3.4	其他马氏体耐热钢	87
	参考文献	94
第 4 章	马氏体耐热钢的组织结构与亚结构	96
4.1	引言	96
4.2	马氏体耐热钢组织结构和亚结构	96
4.2.1	马氏体耐热钢的晶粒度	98
4.2.2	马氏体板条组织	100
4.3	马氏体耐热钢中的第二相及其结构	101
4.4	马氏体耐热钢中的碳化物 $M_{23}C_6$	102
4.5	马氏体耐热钢中的碳氮化合物 MX	104
4.5.1	马氏体耐热钢中的碳氮化合物 MX 及其成分和形态	104
4.5.2	MX 的析出行为	106
4.6	Laves 相	107
4.6.1	概述	107
4.6.2	Laves 相析出和蠕变性能相关性	108
4.6.3	化学成分影响	111
4.7	Z 相	113
4.7.1	Z 相概述	113
4.7.2	化学成分对析出的影响	114
4.7.3	热处理的影响	115
4.7.4	蠕变对 Z 相析出的影响	116

4.7.5 热力学计算结果	117
4.8 δ -铁素体	121
4.8.1 马氏体耐热钢中 δ -Fe 相的产生及其影响	121
4.8.2 化学成分对 δ -Fe 相体积分数的影响	123
4.8.3 加工温度对 δ -Fe 相体积分数的影响	124
4.9 钢中 C 含量对碳化物析出行为的影响	125
参考文献	129
第 5 章 马氏体耐热钢的长期蠕变性能与服役行为	136
5.1 引言	136
5.2 蠕变规律和蠕变断裂理论	137
5.2.1 蠕变一般规律	137
5.2.2 蠕变断裂机制	139
5.3 蠕变特性和微观结构关系	144
5.3.1 马氏体耐热钢的组织结构状态和蠕变特性	144
5.3.2 蠕变和微观结构演变	149
5.3.3 蠕变损伤和蠕变断裂	156
5.3.4 组织结构演变的模型化	158
5.4 实际服役条件下 X20 耐热钢的性能和组织结构演变	162
5.4.1 长期服役 X20 主蒸汽管道的性能和组织结构	162
5.4.2 长期服役 X20 炉管的损伤行为与环境相关	175
5.5 9Cr 马氏体耐热钢长期服役条件下的损伤行为	182
5.6 工程实际服役条件下蠕变行为的特殊性	183
参考文献	185
第 6 章 马氏体耐热钢的疲劳和蠕变-疲劳行为	189
6.1 引言	189
6.2 马氏体耐热钢的疲劳与蠕变交互作用	190
6.2.1 蠕变-疲劳的研究方法	190
6.2.2 蠕变-疲劳交互作用的主要影响因素	194
6.3 蠕变-疲劳交互作用的组织结构演变和断裂特征	202
6.3.1 蠕变-疲劳组织结构演变	202
6.3.2 蠕变-疲劳断裂物理特征	205
6.3.3 蠕变-疲劳裂纹扩展断裂力学模型	207
6.4 蠕变-疲劳寿命预测	212
6.4.1 寿命分数模型	212
6.4.2 延性损耗模型	213

6.4.3 断裂力学模型	215
参考文献	217
第 7 章 马氏体耐热钢长期服役组织结构演变与寿命相关性	223
7.1 铁素体耐热钢组织结构演变与分级物理基础	223
7.1.1 铁素体耐热钢的微观组织演变分级	224
7.1.2 碳化物粗化和粗化系数	225
7.1.3 晶界孔洞形成与分级	226
7.1.4 蠕变孔洞晶界比例 A 参数	229
7.2 微观组织演变损伤图谱与 Neubauer 分级	231
7.3 性能减损和结构演变与寿命相关性	233
7.3.1 关于马氏体耐热钢材料寿命问题的研究	233
7.3.2 硬度变化和寿命关系	234
7.3.3 晶格常数	236
7.3.4 碳化物演变与寿命相关性	240
参考文献	244
第 8 章 马氏体耐热钢的寿命评价与失效	247
8.1 高温蠕变寿命及一些预测理论	247
8.1.1 持久强度计算及其可靠性问题	252
8.1.2 Larson-Miller 参数	255
8.1.3 Z 参数	256
8.2 电站设备运行安全和寿命评估过程分析	257
8.2.1 电站运行安全与评价方法	257
8.2.2 设备寿命评价准则和方法比较	260
8.2.3 寿命评价案例	263
8.3 马氏体耐热钢异常服役行为和失效现象	267
8.3.1 焊接区失效	267
8.3.2 高温氧化	269
8.3.3 氢脆	278
8.3.4 异常服役行为及其破坏性	280
参考文献	284

第 1 章 耐热合金钢与马氏体耐热钢

能够在高温下工作的钢质材料即为耐热合金钢或耐热钢。根据使用的温度和承受的应力不同以及服役环境的差异，所采用的耐热钢的种类也不同。当然高温是个相对的概念，例如，最早的锅炉及加热炉制造使用的材料是低碳钢，使用温度一般在 200°C 左右，压力仅为 8 个标准大气压 (atm , $1\text{atm}=101325\text{Pa}$)。后来发展了锅炉钢，如 20G 钢，使用温度一般不超过 450°C ，工作压力不超过 60 个标准大气压。自 20 世纪中叶，随着科技进步和社会发展，各类动力装置的使用温度不断提高，工作压力迅速增加。现代耐热钢的使用温度已高达 700°C ，使用环境也变得更加复杂苛刻。由此可见，耐热钢的使用温度范围从 $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，工作压力从几十个到数百个标准大气压，工作环境从单纯的氧化气氛，发展到硫化气氛、混合气氛、熔盐以及液态金属等更为复杂的环境。为了满足上述严苛服役环境的要求，耐热钢得到不断发展，从早期的低碳钢、低合金钢发展到目前的多元合金化、多品种的高合金耐热钢，满足了现代动力工业不断发展的需要。

本章主要叙述当前和未来电力工业有关耐热钢材料应用现状及其发展前景，总结近年来相关研究成果。目的是通过比较不同材料的优点和不足，了解高温材料工程应用限制性因素和发展趋势。由于资料来源广泛，尽管有些参数和图表是对针具体研究对象给出的研究结果和结论，但这些资料对了解不同类型材料的发展现状与应用仍具有参考意义。

1.1 火力发电技术的发展及其对材料的要求

回顾半个世纪以来电力工业的发展，采用大容量、高参数是提高火力发电机组效率最直接、最有效的途径。欧美一些主要工业国家对以化石能源为原料的火力发电技术的研究处于领先地位，对超临界和超超临界发电技术的研究和开发仍在有序地进行。所谓超临界(SC)，是指根据热力学定义，水的状态参数达到或超过 (22.12MPa , 374.5°C) 这一临界状态时，在饱和水和饱和水蒸气之间不再有水、汽共存的两相区，不再有有不同的饱和水焓和饱和蒸汽焓，水、汽之间没有相应的汽化潜热。当水蒸气的压力和温度大于上述临界状态时称之为超临界状态。而超超临界(USC)是一种商业性称谓，表示发电汽轮机组具有更

高的压力和温度。而且世界上不同国家不同公司对超超临界参数的定义也不尽相同。我国应用的超超临界参数定义为压力大于 27MPa, 温度高于 580℃。世界超临界技术的发展可分为三个阶段。

(1) 以美国和德国为代表, 早在 20 世纪 50 年代起步就以超超临界参数运行。如世界上运行时间最长的超超临界机组, Eddystone 电厂的 1 号机组, 由西屋公司生产的汽轮机, GE 公司制造的锅炉, 机组的容量为 325MW。当今运行参数仍为蒸汽压 33MPa, 温度为 607℃/566℃/566℃, 两次中间再热机组。由于蒸汽参数超过当时材料技术水平, 机组运行的可靠性差, 因此美国大规模发展的超临界发电机组运行参数均调整到常规超临界参数 (24.1MPa, 538℃)。直到 20 世纪 80 年代, 这一时期所建立的发电机组一直稳定在这一参数。

(2) 随着材料技术的发展和在水化学认识的不断深入, 早期超临界机组所遇到的材料技术和运行可靠性方面的问题得到了很好地解决。在 20 世纪 80 年代美国开展对超临界机组优化改造及新技术应用, 形成了一批经过验证的设计新方法、新结构, 大大地提高了机组的经济性、可靠性和灵活性, 使超临界机组的运行可靠性达到亚临界相同水平。同时美国的超临界技术开始向日本和欧洲转让, 通过联合开发设计, 拥有超临界技术的电厂中出现了一批性能更好的新超临界机组。

在此期间, 苏联的超临界技术稳定在 (24MPa, 540~565℃) 参数, 并形成了 300MW、500MW 和 800MW 不同容量等级的机组。

(3) 20 世纪 90 年代开始, 发电机组进入了 600℃ 超超临界参数发展阶段。国际上对环境保护和全球气候变暖问题的日益关注以及常规超临界技术的成熟和铁素体高温合金钢材料的开发并成功应用, 成为了该阶段发电机组发展的基础和驱动力。在保证机组可靠性、高可用率的前提下, 西门子、三菱、东芝等发电机组技术公司普遍采用更高的温度。高温高强度材料的成功开发和实际应用使温度参数按 50°F 一档, 以 538℃ (1000°F), 566℃ (1050°F), 593℃ (1100°F) 递进, 温度稳步提高, 目前实际应用的最高温度达到主蒸汽 600℃, 再蒸汽 610℃ 水平。无论功率大小, 欧洲和日本建设的新机组进汽温度均提高到 580~600℃。德国和日本的超超临界技术发展始于 1993 年, 以西门子为代表的百万千瓦级超超临界机组起步于 1997 年。超超临界机组因其高温高压结构特点, 在更高压力、更大单机容量方面具有突出的优势。超超临界技术的发展动力来源于节约一次性能源和环境保护两方面, 其中经济性突出地放在首位, 热电厂的建设、运行和改造等所采取的措施都是以提高经济效益为主要目标。其次是通过经济杠杆实现环境保护的目的。依据电力企业的经济性评估, 通过政府的能源与经济发展规划与政策实现。

经过多年的开发和应用研究, 国外已经形成了应用于 566℃ 以下的 CrMoV 钢、566℃ 等级的含 2.25%Cr 钢、600℃ 等级的含 9%~12%Cr 钢等系列标准材

料。所有新材料经较低的 538℃开始应用，逐步提高使用温度，目前大部分材料已经应用到 600℃参数的机组中。通过材料应用研究和经验的逐步积累，虽然到 2000 年 600℃参数机组才开始投入运行，但这些材料的应用历史已经超过十年。

我国电力生产能力到 2020 年装机容量将超过 13 亿千瓦，其中火电装机仍然约占 70%。根据 1992 年 5 月联合国总部通过的《联合国气候变化框架公约》和 1997 年 12 月通过的旨在限制发达国家温室气体排放来抑制全球变暖的《京都议定书》，显示出人类对全球气候变化的共同关注。作为发展中大国，我国必须认真对待经济和能源发展可能导致的未来气候变化。我国电力行业燃料以煤为主，而二氧化碳排放量的限制直接影响到电力行业的发展方向。从目前世界火力发电技术水平来看，提高发电机组蒸汽参数，即提高蒸汽的压力和温度是提高火力发电厂效率和降低排放的主要途径。火力发电厂建设将主要是发展高效率高参数的超临界和超超临界火电机组^[1,2]。提高蒸汽压力和温度对于提高火力发电厂效率的作用是十分明显的。表 1-1 给出了蒸汽参数与火力发电厂效率、供电煤耗关系^[3,4]。可以看出，随着蒸汽压力和温度的提高，电厂的效率在大幅度提高，煤耗大幅度下降，而提高蒸汽参数遇到的主要技术难题是如何解决金属材料的耐高温、抗高压问题。

表 1-1 蒸汽参数与火力发电厂效率、供电煤耗的关系^[4]

机组类型	蒸汽压力/MPa	蒸汽温度/℃	电厂效率/%	供电煤耗*/(g/kW·h)
中压机组	3.5	435	27	460
高压机组	9.0	510	33	390
超高压机组	13.0	535/535	35	360
亚临界机组	17.0	540/540	38	324
超临界机组	25.5	567/567	41	300
高温超临界机组	25.0	600/600	44	278
超超临界机组	30.0	600/600/600	48	256
高温超超临界机组	30.0	700	57	215
超 700℃机组	—	>700	60	205

* 供电煤耗用标煤量统计，标煤量是一个统计折算标准，1kg 标煤的发热量为 29307.6kJ。

总之，经济发展对能源的增量要求电力行业建立大型现代化电厂，为提高电厂的热效率和满足环境保护的需要，电力行业一直试图进一步提高发电设备的运行参数。在不增加设备壁厚的前提下，对应用于电站关键设备材料的性能

要求也就越来越高,要求所选用的质材具有更高的高温强度、更高的抗蠕变性能、良好的抗氧化性以及良好的加工性能等。所以,为满足电力工业发展的需要,开发新型的耐热钢成为冶金行业面临的任务之一。

1.2 耐热合金钢及其应用

1.2.1 概述

耐热合金钢或耐热钢是合金钢按用途不同的特点进行分类的一个钢种。所谓合金钢是在碳钢的基础上加入一种或多种合金元素的铁基合金,从而改善材料的使用性能或工艺性能。不同的合金元素及其加入量会显著影响钢的性能。高温条件下使用的耐热钢,长期在高温和应力作用下,材料必然发生组织结构演变和形变,所以耐热钢的基本要求就是在高温下有足够高的强度。其次是由于耐热钢的表面和空气、蒸汽及其他高温介质接触,要求材料具有很好的抗氧化性和耐腐蚀性。因此,材料研究重点常常关注耐热钢的高温强度(包括持久强度和疲劳强度)、合金元素对晶界的强化作用以及高温条件下材料的化学稳定性。

在电力、石化、冶金等国民经济基础产业部门,高温高压设备应用非常普遍,这些设备的基体材料大多是耐热合金钢材料。众所周知,长期在高温和一定的应力作用条件下服役,材料的性能和组织结构会发生变化,最终会影响到设备的使用安全和寿命。因此,为确保高温高压设备的安全运行,必须保证使用的材料具有足够的高温持久强度、良好的抗蠕变性和抗疲劳特性、抗高温氧化能力以及良好的加工性能。

耐热钢根据化学成分、组织结构、使用目的等多种分类方法。按钢中合金元素含量的多少可分为:①低合金耐热钢,在该类耐热钢中含有多种合金元素,但含量都不高,钢中所含合金元素的总量一般不超过 5%,碳含量不超过 0.2%,如低合金镍钢、铬镍钼钢等;②高合金耐热钢,这是一类高合金化的耐热钢,钢中合金元素的总含量可高达 30%以上,铬镍奥氏体耐热钢、高铬铁素体耐热钢是具有代表性的高合金耐热钢,在这类耐热钢中碳含量一般较低。

耐热钢在使用状态下由于化学成分及热处理制度的不同,钢的组织结构也明显不同,可分为 α -Fe 耐热钢、 γ -Fe 耐热钢、镍基耐热钢及其他耐热钢材料。其中在电力、石化等工业部门使用最广泛的是 α -Fe 耐热钢,一般使用温度在 550℃ 以下。 α -Fe 耐热钢按组织结构又可分为铁素体耐热钢、珠光体耐热钢和马氏体耐热钢。该类耐热钢具有相对合金含量低、价格低廉、加工性能好、线膨胀系数小及良好的减震性能等特点。在 600℃ 以上,一般 α -Fe 耐热钢会失去强化状态,常常用 γ -Fe 奥氏体耐热钢代替。奥氏体耐热钢以 Ni、Cr、Mn、N 等扩大奥

氏体相区，稳定奥氏体组织。在钢中还添加其他合金元素起到固溶强化并提高抗氧化和抗腐蚀能力。通过合金碳化物或金属间化合物沉淀强化，奥氏体耐热钢工作温度在 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围，根据合金化程度和使用温度可进一步分类。镍基耐热钢是镍基固溶体，其通过金属间化合物强化，因此镍基耐热钢比奥氏体耐热钢具有更高的高温强度。

1.2.2 低合金(含 $1\%\sim 3\%\text{Cr}$)耐热钢

在室温和工作温度下这类耐热钢的组织是珠光体或珠光体和少量的铁素体。低合金铬钼钢、铬硅钢、铬镍钼钢是这类耐热钢的代表钢种，在蒸汽轮机和锅炉制造中应用极为广泛。

珠光体耐热钢其合金元素总量一般不超过 5% ，如 Cr-Mo 钢和 Cr-Mo-V 钢，在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 具有良好的耐热性、工艺性好、价格低廉，是高温条件下应用最为广泛的结构材料。钢中的 Cr 和 Mo 含量是决定钢的抗氧化能力和热强性的主要因素，因为 Cr 和 Mo 既能固溶强化铁素体，Cr 又对氧的亲合力较大，高温时可在金属表面形成致密的金属氧化物，防止金属连续氧化。Al、Si 等合金元素对抗高温氧化也是有效的，因为它们也能在高温下在金属表面形成 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化膜。钢中的碳和铬有很大的亲合力，能形成铬的碳化物，因而会降低固溶体中铬的有效浓度，降低高温抗氧化性能，所以应限制钢中的含碳量。如钢中同时含有 V、W、Nb、Ti 等合金元素时，因为它们都能与碳形成稳定的碳化物而起沉淀强化作用，从而提高耐热钢的高温强度，在这种情况下，提高耐热钢的含碳量又是有利的。此外，加入微量元素(如 Re、B、Ti+B 等)，能吸附于晶界，延缓合金元素沿晶界扩散，从而强化晶界，增加钢的热强性能。珠光体耐热钢的基本合金体系有：Cr-Mo 系、Cr-Mo-V 系、Cr-Mo-W-V 系、Cr-Mo-W-V-B 系和 Cr-Mo-V-Ti-B 系等。

低合金耐热钢广泛应用于锅炉和蒸汽发生器部件。特别是温度相对偏低的部件，如过热器和再热器以及水冷壁等，这些地方金属部件服役温度低，受到的蠕变效应相对较小，对金属材料的要求也相对偏低。这类合金钢也应用于蒸汽管道、集管、联箱等厚壁部件。这些部件对材料要求的关键性能有：①在 450°C 上具有良好的抗拉强度；②在 550°C 上具有很好的蠕变强度；③良好的焊接性能，而且不需要焊前预热；④抗高温蒸汽氧化能力；⑤经表面处理和表面喷涂，具有抗低浓度氮氧化物(NO_x)腐蚀的能力。

在典型的操作压力和温度下，使用具有更高强度的钢可减小结构的壁厚，因此减轻设备的重量和减少投资。通过提高抗氧化能力和加强热传导来提高耐热钢的使用温度。循环操作的热电厂中材料的疲劳性能也越来越引起人们的重视。常见的合金钢化学组分和力学性能如表 1-2 和表 1-3 所示。

表 1-2 低合金(含 1%~3%Cr)耐热钢的化学成分(质量分数) (单位: %)

合金元素 钢级		C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	V	N	Nb	W	B	Al	Ti
G11	最小值	0.05	0.3	—	—	0.5	1.0	0.44	—	—	—	—	—	—	—
	最大值	0.15	0.6	0.025	0.025	1.0	1.5	0.65	—	—	—	—	—	—	—
G22	最小值	0.05	0.3	—	—	—	1.9	0.05	—	—	—	—	—	—	—
	最大值	0.15	0.6	0.025	0.025	0.5	2.6	1.13	—	—	—	—	—	—	—
G23	最小值	0.04	0.1	—	—	—	1.9	0.05	0.2	—	0.02	1.45	5×10 ⁻⁴	—	—
	最大值	0.1	0.6	0.03	0.01	0.5	2.6	0.3	0.3	0.03	0.08	1.75	6×10 ⁻⁴	0.03	—
G24	最小值	0.05	0.3	—	—	0.15	2.2	0.9	0.2	—	—	—	15×10 ⁻⁴	—	0.05
	最大值	0.10	0.7	0.02	0.01	0.45	2.6	1.10	0.3	0.012	—	—	70×10 ⁻⁴	0.02	0.10
1CrMoV	—	0.25	0.8	0.01	0.02	0.2	1.0	1.0	0.3	0.004	—	—	—	0.01	—

表 1-3 低合金含(含 1%~3%Cr)耐热钢的力学性能

钢级	力学性能			对应钢号
	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	
G11	205	415	30	P11/T11/13CrMo44
G22	205	415	30	P22/T22/10CrMo910
G23	400	510	20	P23/T23/HCM2S
G24	580	670	20	T24/7CrMoVTiB10-10

这类应用于大件设备(如水冷壁、锅炉过热器和厚壁部件)制造的耐热合金钢被分级为 G11 钢和 G22 钢,而 1CrMoV 钢一般用作转子材料,通过 Cr 的碳化物来提高材料抗蠕变性能。多年来,此类合金钢的性能几乎没有什么提高,直到 G23 钢或其改进型 2Cr1Mo 钢开发出来,该钢焊接无需焊前热处理。这一应用性能的提高是通过添加 W 和 B 合金元素、减少 C 含量实现的。近年来开发的 G24 钢的组织因含有 V、Ni、Ti、B、W、Mo 等元素进一步细化,该钢具有更突出的抗蠕变性能,在 500℃条件下超过 G23 钢,而 550℃条件下和 G23 钢相当。600℃温度下的蠕变强度介于 G22 钢和 G23 钢之间^[5]。

Masuyama 等^[6]对 G22 钢和 G23 钢在 500~650℃的蠕变强度研究显示, G23

钢相对于 G22 钢有 50℃ 优势, 如图 1-1 所示。常温下 G23 钢的屈服强度是 G22 钢的 1.8 倍。Nava-Paz 和 Knoedler^[7] 对它们的抗氧化性研究表明, 在 (101325Pa, 600℃) 条件下氧化动力学均为典型的抛物线形态, 氧化速度相当, 常数为 $5.2 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。低合金耐热钢的腐蚀问题受到广泛关注, 特别是用于朝向烟气的水冷壁材料, 尤其是烟气中因含有低浓度 NO_x 气体而影响明显。而且腐蚀会因为燃气中硫化物、氯化物的形成以及未燃烧碳颗粒沉积在表面而加速^[8,9], 腐蚀速度可高达每年 2mm。如果表面能覆盖高 Cr 合金层则能很好地解决这样的高温腐蚀问题^[10]。降低影响低合金耐热钢设备寿命的主要方法包括减少高温氧化、减少高温气氛中的 S 和 Cl 含量以及降低热胀落效应, 其中降低热胀落效应表现的关键因素是在 Cl 含量 (质量分数) 达到 0.05% 水平以下^[11]。

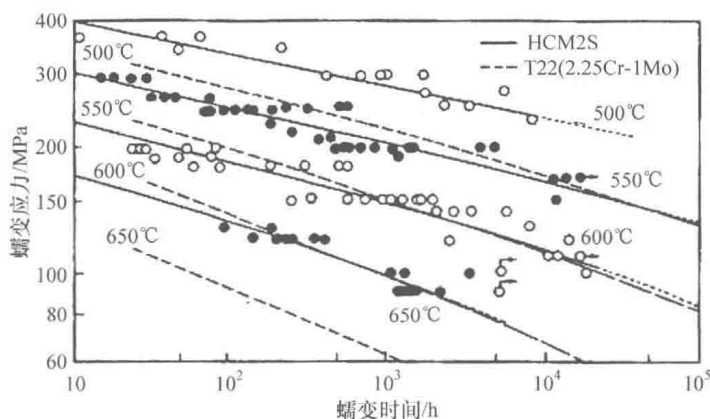


图 1-1 G22 和 G23 低合金铁素体耐热钢蠕变性能比较^[6]

为达到燃煤锅炉的高效率和低成本, 在超临界电厂中锅炉水冷壁要求使用高强度钢以防止蠕变带来的风险。如能开发出强度更高且使用中无需焊前热处理的材料, 这样的材料将具有广阔的应用前景。

1.2.3 马氏体耐热钢

随着西方国家工业化进程和社会发展, 为满足火力发电厂提高热效率目的, 满足其高温和高压运行的需要, 耐热钢得到了长足进步。到 20 世纪中叶, 随着超临界 (25MPa, 563℃) 技术的广泛应用, 热电机组高温服役材料发展迅猛。其中铁素体耐热钢主要有低合金耐热钢 2.25Cr-1Mo, 由 T/P21 到新型 T/P22。奥氏体耐热钢主要有 TP304H、TP347H 等。这些材料在过去全球大容量热电厂建设中起到了至关重要的作用, 而且至今仍然广泛应用于电力、石化及高温机械行业。这些耐热钢在工程上得到普遍应用, 并随着冶金技术的进步, 材料性能和组织结构的稳定性也在不断提高, 并实现了材料技术的标准化, 很

好地满足了当时电力工业发展需要。此后, 机组运行参数不断提高和单机容量扩大, 进一步促进了更高高温强度耐热钢的发展。在 20 世纪 60 年代的初期, 欧洲开发了两种蠕变断裂强度较高的钢种, 分别是法国和比利时的 EM12、德国的 X20CrMoV12-1。其中 EM12 含 9Cr-2Mo, 并加入少量 V 和 Nb, 因 EM12 冲击韧性不够高, 专门用于小规格钢管制造。而加入 V 的 12Cr1-1Mo 钢、X20CrMoV12-1 则被同时应用于欧洲和世界上许多国家的各类耐热钢管制造。为了满足进一步提高热电机组热效率对耐热钢材料的需要, 欧美和日本重新开始对高参数钢的开发研究, 重点发展导热系数大、热膨胀系数小的铁素体型马氏体耐热钢。尤其是对含 9%~12%Cr 马氏体耐热钢进行了深入研究, 以期替代奥氏体耐热钢, 解决奥氏体厚壁钢管导热系数低、热膨胀系数高、易造成热疲劳开裂等问题。

马氏体耐热钢的发展可分以下几个阶段: 在 20 世纪 60~70 年代, 发展了 EM12、X20、HT91、HCM9M 等钢种, 对亚临界和超临界技术在热电机组中的运用做出了重要贡献; 而 20 世纪 70 年代开发的 T/P91 钢, 明显提高了材料的持久强度和可焊性, 确保了超临界机组($\leq 600^{\circ}\text{C}$)的可靠运行和超超临界机组的试验建造; 20 世纪 80 年代以后研制的 T92 (NF616)、E911、HCM12A (T/P122) 耐热钢, 650°C 持久强度保持在较高水平, 保证了超超临界机组的安全运行; 进入 21 世纪以来, 为进一步发挥铁素体耐热钢导热性好、热膨胀系数小、抗热疲劳性能突出和可剪性强及低成本优势, 许多发达国家都在为 $620\sim 650^{\circ}\text{C}$ 蒸汽参数机组的锅炉耐热钢进行探索研究, 在上述钢种的基础上进一步提高 W 含量并添加 Co, 发展了 NF12, SAVE12 等新型钢种。

含铬为 9%~12% 的高铬马氏体钢是马氏体耐热钢的代表, 在室温下, 含 9%~12%Cr (9-12Cr) 耐热钢的组织结构为马氏体。这类钢具有较明显的淬硬性倾向, 加工性能和焊接性能相对较差。但 600°C 左右具有较好的热强性, 即使达到 650°C , 这类钢也具有较好的抗氧化性能, 因此该类耐热钢广泛地应用于热电厂的发电机组制造。自 20 世纪 90 年代以来, 该类合金钢无论在力学性能和使用性能方面均取得了长足进步, 促进了电力工业的发展。

9-12Cr 马氏体耐热钢一般应用于锅炉和汽轮机等部件, 包括管道、联箱、转子和汽包箱等, 目前实际应用的最高操作温度大约为 620°C 。一般来说, 该类合金钢相对于奥氏体耐热钢而言, 具有低热胀系数和高热传导系数, 所以具有更好的抗热循环性能。这类合金钢一般应用于运行温度在 620°C 左右锅炉中的过热器和再热器管道系统以及联箱、蒸汽管道等厚壁部件, 对材料的关键要求有: ①在工作温度下良好的蠕变强度和长期组织结构稳定性; ② A_{c1} 温度和相应的回火温度一致; ③良好的焊接性能, 较低的 IV 开裂敏感性; ④抗蒸汽氧化能力; ⑤相对于奥氏体价格成本明显偏低; ⑥在周期性和可变负载条件下性能良好。