

# 超超临界火电机组用铁素体耐热钢的研究现状

闫超鹏, 孙 锋, 单爱党, 吴建生  
(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘 要:** 高铬铁素体耐热钢是超超临界火力发电机组用的关键材料, 对其近年来的技术发展进行了综述, 着重介绍了钢中合金元素钨、钴强化作用的研究成果, 并指出了今后的发展方向。  
**关键词:** 铁素体耐热钢; 超超临界机组; 强化机理  
**中图分类号:** TG142. 2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-3738(2008)12-0001-04

## Research Progress of Ferritic Heat-resistant Steels Used for Ultra-super Critical Steam Turbine Units

YAN Chao-peng, SUN Feng, SHAN Ai-dang, WU Jian-sheng  
(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** High chromium ferritic heat-resistant steels are the primary materials for the USC (ultra-super critical) steam turbine units. The progress on the research of such steels was reviewed, then the research results and major problems of strengthening mechanisms with tungsten and cobalt were emphasized. Development directions of the steels were put forward.  
**Key words:** ferritic heat-resistant steel; USC (ultra-super critical) units; strengthening mechanism

### 0 引 言

保护环境和节约能源已被公认为是全世界的重要课题。通过发展超(超)临界火电机组从而提高燃煤利用率、降低能源消耗和减少 CO<sub>2</sub> 排放量是现代热电厂的发展方向。含铬量为 9%~12%(质量分数,下同)的高铬铁素体耐热钢能较好地满足现代热电厂的使用要求,已得到了广泛的研究和应用。该系列钢具有良好的强韧性、抗氧化性和抗腐蚀性,有较高的持久强度、足够好的淬透性和焊接性以及低的膨胀性能,逐渐成为热电厂中主要设备用材的主选或更新换代材料<sup>[1]</sup>。华能玉环电厂就是以此类先进材料建成的国内第一座百万千瓦级超超临界机组的热电厂<sup>[2]</sup>,很多设备使用了此类钢,为了今后更好地研究、使用此系列钢,作者对高铬铁素体耐热钢的研究与应用概况、强化机制和钨、钴合金化的研究成果进行了综述。

### 1 高铬铁素体耐热钢的发展历史

高铬耐热钢的发展起初是为了满足喷气发动机

和蒸汽轮机叶片的需求,当时主要是奥氏体钢种。20 世纪 50 年代末至 70 年代,国外相继开发出了各种铁素体耐热钢。但一方面由于该时期热电厂多为超高压与亚临界机组<sup>[3]</sup>,能源危机意识不高,热效率要求也较低,另一方面由于其许用温度和强度的限制,铁素体耐热钢主要被用于电厂蒸汽管道上。该时期美国和前苏联都曾推出过超超临界机组,但是由于采用了奥氏体耐热钢,受到高温热应力引发疲劳断裂的影响,都不得不降低参数运行。由此开启了发展铁素体耐热钢代替奥氏体耐热钢的研究。20 世纪 70 年代中期由于能源危机的影响,各国都对热电厂提出了提高能源利用率的要求,其主要手段就是发展高蒸汽入口温度和压力的超临界或超超临界机组替换传统机组。表 1 为热电厂机组的典型参数,可见提高蒸汽入口温度和压力可以大幅提高热效率及降低煤耗。然而更高的温度和压力就对机组使用材料性能提出了更高的要求。尽管奥氏体耐热钢许用温度更高,但其热膨胀系数大,对温度变化敏感,容易因热应力引发疲劳开裂,制造大型的奥氏体钢构件目前仍是难题。此外由于使用了大量昂贵的镍元素,其成本也较高。与之相比,铁素体耐热钢具有两方面的优势,一是成本低,二是热膨胀

收稿日期:2007-12-04;修订日期:2008-04-23  
作者简介:闫超鹏(1984—),男,江苏连云港人,硕士研究生。  
导师:单爱党教授

系数小,因此对热应力疲劳不敏感,使用风险降低。因为铁素体耐热钢有着良好的前期研究基础,进一步研究开发达到超临界和超超临界机组参数对材料性能的要求相对较容易。

表 1 热电厂机组参数  
Tab. 1 Parameters of power plant set

机组类型	蒸汽压力 /MPa	蒸汽温度 /℃	热效率 /%	供电煤耗(标准) /g·(kW·h) <sup>-1</sup>
超高压	13	535/535	35	360
亚临界	17	540/540	38	324
超临界	25.5	567/567	41	300
高温超临界	25	600/600	44	278
超超临界	30	600/600	48	256
高温超超临界	30	700	57	214

美、日、欧等发达国家相继推出了研究计划,如美国的 EPRI、日本的 EPDC、西欧的 COST501 和 522 研究计划,并开发出了 P/T91、P/T92、E911、T122 等高铬铁素体耐热钢。这些钢陆续被纳入了使用标准,并投入到电厂的实际应用当中,多数使用参数为 24.1 MPa/593℃/593℃,接近超超临界参数。为了真正达到超超临界参数的要求,甚至超越超超临界参数,接近铁素体耐热钢的极限使用温度(650℃),近几年来,各国研究者在以往研究及使用基础上都在尝试进行钨和钴合金化以进一步提高材料的高温持久性能。我国“863”计划中的“超超临界燃煤发电技术”课题也是以含钨和钴的新一代材料作为研究重点。

2 铁素体耐热钢中钨、钴合金化研究进展

2.1 铁素体耐热钢的强化机制

2.1.1 固溶强化

对于高铬铁素体耐热钢,固溶强化主要是指由钨、钼等原子置换铁原子后引起晶格畸变造成的强化。同时,耐热钢中存在的碳、氮等间隙原子与置换原子间的化学亲和力即交互强化作用,也能显著提高强化效果。然而固溶强化作用不是一成不变的,随着蠕变的进行部分固溶原子会以碳化物、Laves 相等形式析出,从而降低固溶强化作用,造成材料蠕变性能的下降<sup>[4,5]</sup>。

2.1.2 析出强化

高铬铁素体耐热钢的热处理工艺为淬火加高温回火,得到的典型组织为细小板条马氏体加弥散分布的析出相。析出相主要有两种类型,一种是M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(M 为铬、铁、钼等金属元素);另一种是 MX(M 为铌、钒、

铈等金属元素,X 为碳、氮等非金属元素)。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 尺寸一般在 100~600 nm,主要在板条界和晶界上析出,从而稳定界面。MX 尺寸一般在 20~80 nm,主要分布在板条内部,对位错起到强的钉扎作用,阻碍位错滑移,从而降低基体的回复速率。

随着蠕变的进行,还会有依附 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 形成的 Laves 相如 Fe<sub>2</sub>(W,Mo),以及依附 MX 形成的 Z 相(主要含铌、钒)等的析出。这些析出相初期具有一定的强化作用,但是随着蠕变的进行,其长大速度较 MX 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 析出相大得多,使强化作用显著弱化。同时这些相的析出也损耗了 MX 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 的数量,从而最终影响到碳化物的整体强化效果<sup>[6,7]</sup>。

2.1.3 亚晶强化

马氏体板条间的界面主要是亚晶界,在加工过程中板条内部也会形成新的亚晶界。这些亚晶界对位错运动有很强的阻碍作用,可以起到类似细晶强化的效果<sup>[5]</sup>。

综上所述,铁素体耐热钢的强化机制主要是上述三种强化作用的综合。在蠕变过程中上述强化作用能否保持取决于材料组织的稳定性。而材料组织的稳定性实际上又主要取决于析出相的稳定性。后者的稳定性受材料内部溶质扩散所控制。因此降低材料的扩散系数,减缓各种原子间的团聚,从而降低析出相的长大速度,是目前提高铁素体耐热钢高温性能的研究重点。

2.2 钨的作用

钨在耐热钢中的应用可以追溯至 20 世纪 90 年代 T/P92、E911 钢的开发,这两种钢都是在 T91 钢的基础上添加钨元素,以达到超临界机组的使用要求。其中以 T/P92 最为典型,加入了 1.50%~2.00%的钨,同时将钼含量降至 0.3%~0.6%,以避免或减少 σ 相的生成,从而形成了以钨为主的钨-钼复合固溶强化。在提高使用温度的同时,T/P92 钢基本维持了 T91 钢的良好综合性能。其使用温度最高可达 630℃,可在电站锅炉中的高温过热器、再热器中部分代替奥氏体基的 TP304H 和 TP347H 钢,对改善钢管运行性能、避免或减少异种钢接头具有较大的实际意义,但长期运行会有蠕变脆性倾向。

钼和钨对钢都有很强的固溶强化作用,有研究指出,在钢中单独加入钼或钨,在保持相同的钼当量 [ $\omega(\text{Mo})+1/2\omega(\text{W})$ ] 情况下,只加钨的钢蠕变性能更好。这是因为两种元素在基体中的分布方式存在

差异,钼更加倾向于以团簇方式聚集。随着蠕变的进行,基体中固溶的钼和钨都会降低,但钼因为团聚而造成的不均匀分布更为严重,钼低含量的局部区域就成为蠕变集中的地方,从而降低了材料的蠕变激活能<sup>[8]</sup>。但是,也正因为钼的团聚,其本身又具有很好的稳定晶界的作用。因此,可以用钨作为主要的固溶强化元素,用少量的钼作为晶界稳定元素,从而综合发挥各元素的强化作用。研究发现,添加钨取代部分钼并保持钼当量在 1.5% 左右时,不仅能保持钼和钨的固溶强化作用,而且不至于形成过多残余  $\delta$ -铁素体。

钨除具有固溶强化作用外,还可通过析出强化的方式影响蠕变性能。钨可参与形成  $M_{23}C_6$  型碳化物,提高其稳定性并降低其长大速度。研究<sup>[9,10]</sup>还发现钨能改变 MN(M 为铌、钒)型化合物中铌的比例,从而增大 MN 的晶格常数,提高错配度,从而增大其对位错的钉扎作用。此外,含钨、钼的钢在长时间地蠕变过程中会形成  $(Fe, Cr)(W, Mo)_2$  类型的 Laves 相,该相的析出对蠕变性能的影响仍存在争议。Yukata 等<sup>[11]</sup>指出 Laves 相会在  $M_{23}C_6$  周围出现,而且同样是位于晶界和亚晶界上,因此可增加蠕变强度,改善材料的蠕变性能。Abe 等<sup>[5,9,12]</sup>则指出,过高的钨含量会导致蠕变过程中生成的 Laves 相,不仅不能增加蠕变强度,反而会损害材料的长期蠕变性能。理由之一是因为 Laves 相极易长大,从而失去对位错的钉扎作用,文献<sup>[13]</sup>曾指出,Laves 相在 600 °C 下蠕变 1 000 h 后析出,初始尺寸为 100 nm 左右,其后迅速长大到 300~500 nm,较  $M_{23}C_6$  型碳化物大 3~6 倍;理由之二是随着 Laves 相的析出,基体中的钨含量降低约 2/3,从而严重削弱了钨对基体的固溶强化作用<sup>[14]</sup>。

### 2.3 钴的作用

新一代耐热钢中大都添加了钴,但对其作用机制及影响仍未达成共识,因而钴的强化作用已成为近期高铬铁素体耐热钢研究的最大热点之一<sup>[15]</sup>。

早在 20 世纪 60 年代,Fujita<sup>[16]</sup>就曾指出钴能抑制高铬铁素体钢在高温淬火下  $\delta$ -铁素体的生成,这对目前高钨钢种的发展尤为重要。随着钨部分取代钼进行强化,高温淬火下  $\delta$ -铁素体的形成也越来越不可避免。而  $\delta$ -铁素体的形成将减少板条马氏体的数量,降低组织内部位错密度;而且一部分 MX 型碳化物也会在  $\delta$ -铁素体内部析出,从而减少了板条内部 MX 型碳化物的数量,弱化了 MX 型碳化物

的沉淀强化作用,最终降低其长期蠕变性能<sup>[17]</sup>。

另一种较为普遍的看法是钴的强化作用是通过降低钢中溶质的扩散能力实现的。钢的铁磁顺磁转变对其本身的扩散性能有很大影响,据计算<sup>[18]</sup>,钢在居里温度下的扩散激活能是顺磁状态下的两倍。而钴元素是已知唯一一种能提高钢的居里温度的元素,高的居里温度有利于钢保持其自身的铁磁性,从而保持高的扩散能垒。

李培杰等<sup>[19]</sup>从电子结构角度对钴的作用机制进行了研究。其对铁-铬-钴系高合金钢的价电子结构计算表明,Fe—Fe 键合部分被 Co—Fe 和 Co—Co 等更强的键合取代,而 Fe—Fe 键本身的结合力也有部分增强,从而提高了  $\alpha$ -Fe 基体晶格的原子结合力。另外,钴元素改变了碳及合金元素形成的各个偏聚单元的价电子结构,使各个含 C-M 偏聚单元的价电子对数大幅度提高,从而增强了碳化物的稳定性,并有可能改变回火时碳化物等强化相的析出机制。

TODA 等<sup>[20-22]</sup>对含钴的完全退火态 15Cr 铁素体耐热钢进行了系统的研究,发现钴能降低短期蠕变速率,即增加短期蠕变强度。钴的存在还影响  $M_{23}C_6$  碳化物的数量及其分布,原本其主要分布在晶界处,加入钴后在板条内部也能发现其分布。而钴对 Laves 相等中间化合物的影响很小。

近期 Yamada 等<sup>[17]</sup>对加入 3%Co 和无钴的 9Cr 钢的显微组织进行了较为系统的研究,该工作对含钴耐热钢的研究有较大的意义。其不仅证实了钴对  $\delta$ -铁素体形成的抑制作用以及对短期蠕变性能的有利影响,还细致分析了钴对 MX、 $M_{23}C_6$  等强化相析出行为的影响。研究发现:钴的加入能增加含铁、铬、钨化合物的析出数量,降低 MX 型碳化物的数量,特别是含铌、钒、铬的 MX 型碳化物的数量。虽然无钴的耐热钢中 MX 数量较多,但因其大部分形成于  $\delta$ -铁素体内,对蠕变性能影响不大。

尽管一些研究者<sup>[23]</sup>发现,钴能显著提高耐热钢的短期蠕变性能,但对长期蠕变性能却没有改善,甚至反而降低,最近关于高铬铁素体耐热钢的会议<sup>[24]</sup>仍将钴列为下一代提升耐热钢性能的主要合金元素。而且计算模拟表明<sup>[17]</sup>,含钴钢的蠕变性能还有很大提升空间。所以有必要加大对含钴耐热钢强化机制和长期蠕变性能的研究,以确定钴的具体作用从而优化成分和工艺,满足新一代电厂用钢的要求。

### 3 结束语

我国经济正在稳定快速发展,预计到 2020 年全

国电厂装机容量将达到 10 亿 kW,其中火电占 70% 以上,发展超超临界机组将是我国火力发电提高效率、节约能源、改善环境、降低成本的必然趋势。而其中的关键技术是锅炉蒸汽压力及温度参数提高后所需使用的新型耐热钢的开发与选用。目前我国在新型耐热钢的研究、开发方面与国外相比还存在较大的差距,基本停留在引进仿制的阶段。因此消化吸收国外先进技术,开发具有自主知识产权的钢种将是个长期的任务。

随着现代化热电厂的发展和技术的更新,为追求热效率有不断提高蒸汽温度和压力的趋势,高铬(9%~12%)铁素体耐热钢已成为现阶段超(超)临界电厂的主要用钢,其应用范围也将越来越广泛。随着研究的深入及使用经验的积累,新一代高等级钢种也在持续开发进行中。目前国际上的研究热点主要是钨和钴的合金化,通过添加钨元素提高材料的蠕变强度,添加钴元素降低自扩散、稳定碳化物。但在此方面尚未有成熟的钢种应用,国内的研究者应把握住这个机会进行深入研究,为我国新材料产业及电力行业的发展作出贡献。

#### 参考文献:

- [1] 太田定雄. 铁素体系耐热钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003:1—15.
- [2] 陈胜军,金迪,柯文石. 华能玉环电厂 1000MW 超超临界汽轮机技术特点[J]. 浙江电力,2006(2):32—35.
- [3] 李君,吴少华,李振中. 超超临界燃煤发电技术是我国目前发展洁净煤电技术的优先选择[J]. 中国电力,2004,37(9):13—17.
- [4] Abe Fujio. Creep rates and strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9Cr steels[J]. Materials Science and Engineering,2001,A319/321:770—773.
- [5] 朱丽慧,赵钦新,顾海澄,等. 10Cr9Mo1VNbN 耐热钢强化机理研究[J]. 机械工程材料,1999,23(1):6—8.
- [6] MARUYAMA Kouichi, SAWADA Kota, KOIKE Jun-ichi. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ International,2001,41(6):641—653.
- [7] FOLDYNA Vaclav, PURMENSKY Jaroslav, KUBON Zdenek. Development of advanced chromium steels with respect to microstructure and structural stability[J]. ISIJ International, 2001,41(Supplement):S81—S85.
- [8] HASEGAWA Toshiei, ABE Yoshio R, TOMITA Yukio, *et al.* Microstructural evolution during creep test in 9Cr-2W-V-Ta steels and 9Cr-1Mo-V-Nb steels[J]. ISIJ International, 2001,41(8):922—929.
- [9] Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels[J]. Materials Science and Engineering,2004,A387/389:565—569.

- [10] Hong S G, Lee W B, Park C G. The effects of tungsten addition on the microstructural stability of 9Cr-Mo steels [J]. Journal of Nuclear Materials,2001,228:202—207.
- [11] TSUCHIDA Yutaka, OKAMOTO Kentaro, TOKUNAGA Yoshikuni. Improvement of creep rupture strength of high Cr ferritic steel by addition of W[J]. ISIJ International,1995,35(3):317—323.
- [12] Abe Fujio. Evolution of microstructure and acceleration of creep rate in tempered martensitic 9Cr-W steels[J]. Materials Science and Engineering,1997,A234/236:1045—1048.
- [13] CERJAK Horst, HOFER Peter, SCHAFFER Bernhard. The influence of advanced of microstructural aspects on the service behavior power plant steels[J]. ISIJ International, 1999,39(9):874—888.
- [14] Hald J. Metallurgy and creep properties of new 9—12%Cr steels[J]. Steel Research,1996,67:369—371.
- [15] Masuyama F. New Developments in Steels for Power Generation Boilers[C]//Viswanathan R, Nutting J. Proc of Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. Cambridge: IOM Communication Ltd,1999:33—37.
- [16] Fujita T. Effect of Co addition on microstructure in high Cr ferritic steels[J]. Tetsu-to-Hagané,1963,49:1561—1563.
- [17] YAMADA Katsumi, IGARASHI Masaaki, MUNEKI Seichi, *et al.* Effect of Co addition on microstructure in high Cr ferritic steels[J]. ISIJ International, 2003, 43(9): 1438—1443.
- [18] GUSTAFSON Åsa, ÅGREN John. Possible effect of Co on coarsening of  $M_{23}C_6$  carbide and orowan stress in a 9% Cr steel[J]. ISIJ International,2001,41(4):356—360.
- [19] 李培杰,刘树勋,熊玉华,等. Co 在 Fe-Co-Cr 系高合金钢中作用机制的电子理论[J]. 科学通报,2002,11:1690—1692.
- [20] TODA Yoshiaki, SEKI Kazuhiro, KIMURA Kazuhiro, *et al.* Effects of W and Co on long-term creep strength of precipitation strengthened 15Cr ferritic heat resistant steels[J]. ISIJ International,2003,43(1):112—118.
- [21] KIMURA Kazuhiro, SEKI Kazuhiro, TODA Yoshiaki, *et al.* Development of high strength 15Cr ferritic creep resistant steel with addition of tungsten and cobalt[J]. ISIJ International,2001,41(Supplement):S121—S125.
- [22] TODA Yoshiaki, SEKI Kazuhiro, KIMURA Kazuhiro, *et al.* Effects of W and Co on the microstructure and creep strength of the precipitation strengthened 15Cr ferritic steels [J]. JSME International Journal Series A,2002,45(1):25—29.
- [23] Ryu S H, Yu J, Ku B.S. Effects of Alloying Elements on the Creep Rupture Strength of 9—12% Cr Steels[C]//Strang A, Banks WM. Proc. of the 5th Int. Charles Parsons Turbine Conference. Cambridge: IOM Communication Ltd,2000:472—474.
- [24] Klueh R L. Evolution of Ferritic/Martensitic Steels for Elevated-temperature Service[C]//US Fusion Materials Science Program Strategic Planning Meeting. California: University of California at Santa Barbara,2002.