

新型耐热钢 NF709 的研究进展

李兆祥

(华能罗源发电有限责任公司,福建 福州 350000)

摘要:随着锅炉蒸汽参数的提高,对受热面管材的要求愈发苛刻,新型奥氏体耐热钢以其高蠕变强度、优良的抗腐蚀和氧化性能逐步取代马氏体耐热钢应用到高参数机组的过热器和再热器,但其导热性差、膨胀系数大、合金元素含量高等问题,易导致焊接缺陷。此外,奥氏体耐热钢在长期服役过程中有可能析出 σ 和 Cr₂N 等有害相,降低材料的高温性能。因此,增加奥氏体耐热钢中 Cr 和 Ni 含量,通过多元合金化,以 Z 相、MX 相和 M₂₃C₆ 相共同复合强化,并借助合理的冷热成型加工工艺,获得适宜的晶粒尺寸和表面质量,进一步提高组织稳定性及高温性能,以满足更高蒸汽参数超超临界锅炉的过热器和再热器使用要求。

关键词:NF709 钢;奥氏体耐热钢;组织;性能

中图分类号:TG142.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2018)01-0001-05

随着环保意识和可持续发展理念的增强,建设高参数、大容量的高效节能超超临界机组已成为火力发电的趋势^[1-2]。目前,国内投入商业运行的机组主蒸汽温度已达 605 ℃,主蒸汽压力达 31 MPa,其过热器和再热器管材普遍选用 Super304H、HR3C 奥氏体耐热钢,发电效率偏低(只有 45% 左右),能源浪费相当严重,亟需开发效率更高的电站技术。杨富等^[3]研究指出主汽温度每提高 1 ℃,热效率可提高 0.029%;主汽压力每提高 1 MPa,热效率可提高 0.2%。基于此,国内外正在规划建设 650 ℃/35 MPa 等级的超超临界机组,因管壁温度一般比蒸汽温度高 50 ℃甚至 80 ℃^[4],故锅炉受热面管材工作温度可达 700 ℃以上,而常用的 Super304H、HR3C 钢的使用温度均被限制在 700 ℃以下,所以需要选用高温性能更好的耐热钢。日本新日铁公司开发的 NF709 奥氏体耐热钢,许用温度可达 730 ℃,已在国外高参数电站锅炉中试用,并于 2008 年正式纳入 ASTM A213 中,可作为 650 ℃等级的超超临界机组锅炉过热器和再热器的备选钢种^[5-6]。

1 NF709 钢的显微组织研究

奥氏体耐热钢是利用固溶处理将钢中析出相

重溶于基体中,使其在后续的高温服役过程中析出,达到强化的效果^[7]。在奥氏体耐热钢制造过程中,发现晶粒粗大、混晶等问题与固溶处理温度密切相关;另外,奥氏体耐热钢在高温高压服役过程中,伴随着第二相析出,其微观组织、形貌将发生改变,从而对材料的高温性能产生影响。因此,认识 NF709 耐热钢热处理过程中的组织演化、析出相形貌变化,对其在工程中应用具有非常重要的意义。

1.1 供货态 NF709 钢的显微组织

NF709 钢是在 20Cr-25Ni 钢的基础上,添加适量的 Mo、Nb、Ti、N 和 B 等合金元素,并通过多元复合强化而研发出来的,其成分构成如表 1 所示。该钢供货时的最终热处理为固溶处理,显微组织为单相奥氏体,在晶内和晶界分布着少量的析出相。王斌等^[8]研究了不同固溶温度下 NF709 钢的组织,发现:温度为 1 100 ℃时,NF709 钢组织仍保持锻造时的混晶态,组织中有少量孪晶,晶内和晶界存在大量颗粒状析出相,主要为 Z 相和 MX 相;随固溶温度的升高,析出相逐渐溶解到基体中,固溶效果显著;固溶温度升至 1 250 ℃时,析出相数量明显减少、尺寸明显减小,晶粒粗化。

可见,固溶温度对 NF709 钢显微组织的影响是显著的。王敬忠等^[9]研究指出:固溶温度太低,大量的碳化物没有被溶解,钢塑性和韧性达不到使用要求;固溶温度太高,则晶粒粗大,强度明显不足。ASTM 标准对供货态 NF709 钢的力学性能有严格规定,要求其抗拉强度应大于 640 MPa、屈服强度应大于 270 MPa、延伸率需达到 30% 以上。因此,ASTM 标准规定 NF709 钢的固溶处理温度不低于 1 150 ℃,且晶粒度需达到 7 级。

表 1 NF709 钢化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of NF709

steel (mass fraction)		%
成分	质量分数	
C	≤0.10	
Si	≤1.00	
Mn	≤1.50	
P	≤0.03	
S	≤0.03	
Ni	23 ~ 26	
Cr	19.5 ~ 23	
Mo	1.0 ~ 2.0	
Nb	0.10 ~ 0.40	
B	0.002 ~ 0.010	
N	0.10 ~ 0.25	
Ti	≤0.20	
Fe	余	

1.2 时效态 NF709 钢的显微组织

奥氏体耐热钢在高温高应力条件下服役后,基体中会析出 Z 相、MX 相和 M₂₃C₆ 相,这些细小的析出相起到良好的强化作用,使其在高温下仍保持较高的蠕变强度;但长时间服役或者局部高温过热情况下,在晶界处有可能析出脆性 σ 相,材料性能将恶化^[10]。NF709 作为 650 ℃ 等级锅炉受热面用钢,其工作温度可达 700 ℃ 且合金含量高,服役过程中会发生复杂的时效析出行为。王斌等^[11]研究了 NF709 钢经 700 ℃ 时效处理后的组织变化,发现时效初期(≤1 000 h)析出相以晶界处 M₂₃C₆ 相为主,晶内 MX 相和 Z 相数量较少;时效时间增至 3 400 h,晶内开始大量析出细小的 Z 相和 MX 相,M₂₃C₆ 相聚集长大成链状;进一步延长至 6 000 h,晶内析出 Z 相和 MX 相的数量和尺寸都变化不大,而晶界处 M₂₃C₆ 相出现疏松并有碎化倾向;时效后期(约 10 000 h),析出相数量和尺寸仍较稳定,疏松扩展也非常缓慢。在

整个时效过程中未发现 σ 相析出,且力学性能均满足要求,NF709 钢表现出良好的组织稳定性,这得益于奥氏体稳定元素 Ni、N 含量的提高并严格限制了 Si、Mn 含量,使其在成分设计上就有效抑制了 σ 相的析出倾向。

2 NF709 钢的性能研究

奥氏体耐热钢长期处于高温高压的运行环境下,其显微组织会发生改变,力学性能也会发生明显变化,同时还会出现蠕变、松弛等现象。这就要求奥氏体耐热钢应具有良好的高温性能,如蠕变强度、抗烟气腐蚀以及耐蒸汽氧化等;另外,受热面管材需要在现场进行焊接安装,奥氏体耐热钢还应具有良好的可焊接性。尽管 NF709 钢在高参数机组上的应用报道还较少,但国内外学者已对其性能展开较为深入的研究,并取得了丰富的研究成果。

2.1 高温性能

2.1.1 蠕变强度

锅炉受热面管子在高温、高应力长期作用下会发生变形,而锅炉使用寿命需达到 30 ~ 40 a,这就要求锅炉受热面管材应满足一定的蠕变强度。图 1 给出了 NF709、HR3C 和 Super304H 钢在不同温度下(650 ℃、675 ℃和 700 ℃)10⁵ h 的蠕变强度值。从图 1 可知:三种温度下 NF709 钢 10⁵ h 的蠕变强度值最大,Super304H 次之,HR3C 最小;温度为 700 ℃时,NF709 钢 10⁵ h 的蠕变强度值(88 MPa)比 HR3C(62 MPa)和 Super304H 钢(71 MPa)高 20% 以上。文献[12]指出 650 ℃ 等级超超临界机组受热面管材 10⁵ h 蠕变强度需达到 80 MPa 以上。由此可知,HR3C 和 Super304H 钢均无法满足过热器和再热器在 700 ℃ 下长期服役的要求。NF709 钢在 700 ℃ 时仍保持较高的蠕变强度,一方面是因为 Cr、Ni 含量提高,组织的稳定性和抗腐蚀性得到提高;另一方面通过优化 Mo、Nb、Ti 和 N 等元素含量并严格控制杂质,有害相析出几率减小,基体强化效果更加显著,其高温蠕变强度也随之提高。

2.1.2 耐烟气腐蚀性能

过热器、再热器在高温、应力和腐蚀介质下长期工作,管子外壁受高温烟气的冲刷产生腐蚀,管壁变薄、老化,易造成受热面失效。谢刚等^[13]研究表明烟气腐蚀是一个复杂的物理化学过程,且主要是低熔点硫酸盐型腐蚀,多发生在 550 ~ 710

℃,且在 650~700℃时腐蚀最严重。任善平^[14]对比了 NF709 和 Super304H 等耐热钢在 700℃下模拟高硫烟气和煤灰环境中的腐蚀行为,发现 NF709 钢的腐蚀失重和氧化层厚度均明显小于 Super304H 钢,表现出优异的抗烟气和煤灰腐蚀能力。这是由于 NF709 钢中 Cr 含量较高,而较高 Cr 含量的合金,在腐蚀初期表面会优先形成一层致密的 Cr₂O₃ 保护膜,阻碍了氧化、硫酸盐腐蚀的进一步扩展,显著提高了 NF709 钢的抗烟气腐蚀性;而 Super304H 钢在腐蚀初期未能形成保护性 Cr₂O₃ 膜,原因是合金中 Cr 含量不足,Cr、Fe 等元素同时发生氧化且 Fe₂O₃ 的生长速率快于 Cr₂O₃,最终造成 Super304H 钢腐蚀严重^[15-16]。张朝生^[17]对比了几种耐热钢(NF709、TP347H、17-14Cu-Mo 和 TP310S)在合成煤灰(K₂SO₄+Na₂SO₄+Fe₂(SO₄)₃)中的耐高温腐蚀性能,结果如图 2 所示。由图 2 可知:在 700℃的高温环境下耐热 100 h 后,NF709 钢 20Cr-25Ni 的耐高温煤灰腐蚀性能明显优于 TP347H 和 17-14Cu-Mo,与 TP310S 的 0Cr25Ni20 相当。可见,NF709 钢在高温煤灰工况下具有良好的耐烟气腐蚀性能,可用于高参数的燃煤锅炉。

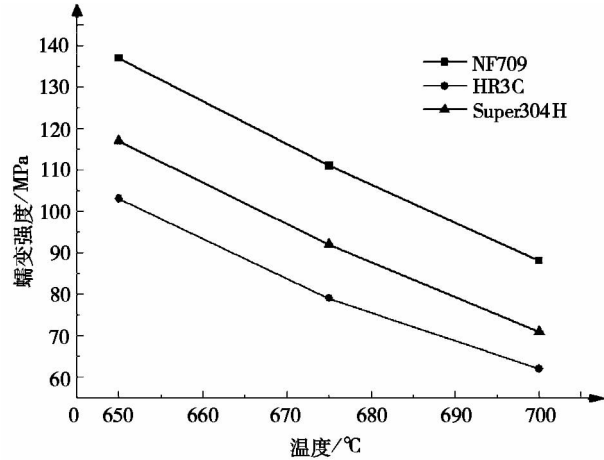


图 1 不同温度下三种奥氏体钢 10⁵ h 的蠕变强度
Fig. 1 Creep strength values of three kinds of austenitic steels at different temperatures for 10⁵ h

2.1.3 抗蒸汽氧化能力

过热器、再热器内壁在高温蒸汽的作用下,剥落的氧化皮阻塞蒸汽通道造成超温爆管,已经成为锅炉炉管失效的重要因素^[18]。内壁氧化皮是高温高压蒸汽分解产生的离子向基体内扩散与金属元素结合形成的,杨珍等^[19]研究表明氧化层是在内壁界面基础上形成的双层结构,是由铁、氧离

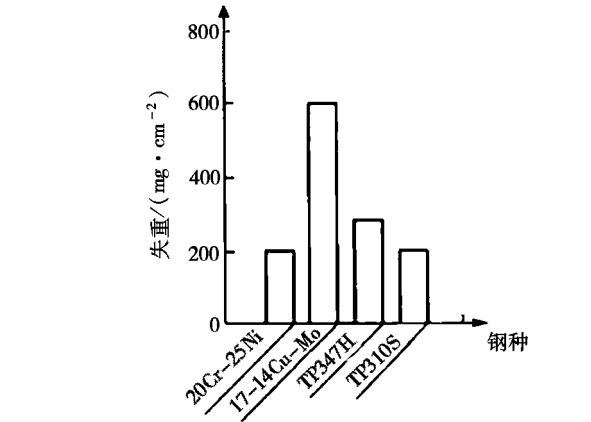


图 2 几种奥氏体钢在合成灰中的高温腐蚀失重 (700℃×10 h)
Fig. 2 Corrosion loss of several kinds of austenitic steels in synthetic ash

子不断向内外侧生长的结果,即外侧氧化层是铁离子向外扩散的结果,内侧氧化层是氧离子向基体内扩散的结果。这与王斌等研究结果一致。王斌等^[20]对 NF709 钢经 700℃蒸汽氧化后,发现其氧化层分为内、外两层,其中外层为疏松多孔的富铁氧化物 Fe₃O₄,内层为致密的尖晶石结构的富铬氧化物 (FeCr)₃O₄;内层致密的富铬氧化物有效阻止了铁和氧分别向外层和基体内的扩散,使蒸汽氧化速率减慢,从而使得该钢具有良好的抗蒸汽氧化能力。马云海等^[21]通过 TP347H 钢蒸汽氧化行为的研究,发现其氧化增重速率和氧化层厚度远大于 NF709 钢,但未出现氧化层剥落的现象。张朝生^[17]对比了 3 种钢(NF709、TP347H 和 17-14Cu-Mo)在不同蒸汽条件下的氧化失重情况,结果如图 3 所示。由图 3 可知:蒸汽温度为 650℃时,NF709 钢 20Cr-25Ni 的氧化失重低于 17-14Cu-Mo 和 TP347H 钢;温度为 700℃时,NF709 钢 20Cr-25Ni 的抗蒸汽氧化优势更加显著。上述结果表明,NF709 钢具有良好的抗蒸汽氧化能力,是锅炉过热器、再热器的优良材料。

2.2 焊接性能

因受热面的供货一般都是散管,需要在现场进行焊接组装,这就要求散管钢具有良好的焊接性能。易慧等^[22]研究表明,采用氩弧焊打底、电弧焊填充盖面所获得的 NF709 接头无缺陷,接头的常温力学性能、高温瞬时拉伸性能及高温持久性能均满足 ASME 标准要求;但手工电弧焊工艺性较差,焊接过程中易出现夹渣缺陷,而氩弧焊焊接效果较好。章应霖^[23]研究发现,NF709 钢比传

统 18Cr 型奥氏体耐热钢焊接难度大些;为防止焊接裂纹,应采用低层间温度的氩弧焊且保证填充金属的洁净度。张朝生^[17]对 NF709、TP310S 和 TP347HG 钢焊接接头施加 1% 和 2% 的变形,发

现 NF709 钢的焊缝裂纹长度与 TP310S 基本相同,而 TP347HG 钢情况略好,但三种钢焊缝均存在热裂倾向;通过控制焊接工艺, NF709 钢焊接接头性能能够满足使用要求。

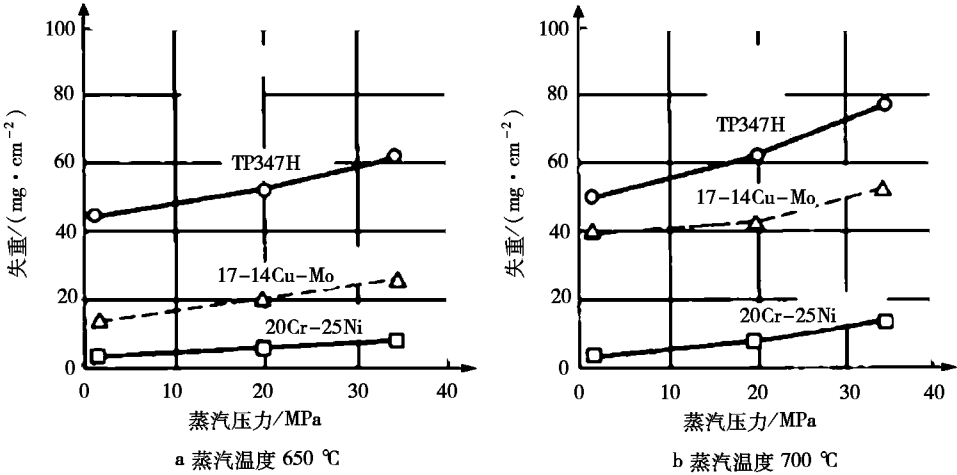


图 3 三种奥氏体钢在不同蒸汽参数下的氧化失重

Fig. 3 Corrosion loss of three kinds of austenitic steels under different steam parameters

3 结语

为节约能源、改善环境,发展高参机组是火力发电的必然趋势,而高温材料是制约其发展的一个重要因素。目前广泛应用于超超临界机组受热面的 T91/T92 马氏体耐热钢,使用上限温度为 650 °C,随蒸汽参数进一步提高,已不能满足机组长期安全运行要求。奥氏体耐热钢以其高蠕变强度、优良的抗腐蚀和氧化性能逐步取代马氏体耐热钢应用到高参数机组的过热器和再热器,但其应用时间较短,对组织老化、性能恶化以及氧化皮

形成机理等尚不清楚,且奥氏体钢存在导热性差、膨胀系数大、合金元素含量高等问题,易出现焊接缺陷。此外,奥氏体耐热钢在长期服役过程中有可能析出 σ 和 Cr_2N 等有害相,降低材料的高温性能。因此,有必要增加奥氏体耐热钢中 Cr 和 Ni 含量,通过多元合金化,以 Z 相、MX 相和 M_{23}C_6 相共同复合强化,并借助合理的冷热成型及加工工艺,获得适宜的晶粒尺寸和表面质量,进一步提高组织稳定性及高温性能,以满足更高蒸汽参数超超临界锅炉的过热器和再热器使用要求。

参考文献:

[1] VISWANATHAN R, SARVER J, TANZOSH J M. Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants-steamside oxidation[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006,15(3):255-274.

[2] PENG B C, ZHANG H X, HONG J, et al. The evolution of precipitates of 22Cr-25Ni-Mo-Nb-N heat-resistant austenitic steel in long-term creep[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010,527(16/17):4424-4430.

[3] 杨富,章应霖,任永宁,等. 新型耐热钢焊接[M]. 北京:中国电力出版社,2006.

[4] 于鸿垚,董建新,谢锡善. 新型奥氏体耐热钢 HR3C 的研究进展[J]. 世界钢铁,2010,10(2):42-49.

[5] TAKAHASHI T, SSKAIBARA M, KIKUCHI M, et al. Development of high-strength 20Cr-25Ni (NF 709) steel for USC boiler tubes[J]. Nippon Steel Technical Report Overseas, 1988.

[6] MIMURA H, ISHISUKA T. Properties of 20Cr-25Ni-Mo-Nb-N steel tubes exposed in eddytone unit No. 1 Boiler for 75,000 Hours[C]. ASME 2007 Pressure Vessels and Piping Conference Volume 9: Eighth International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures San Antonio, Texas, USA,2007:22-26.

[7] 陈国宏,潘家栋,王大庆,等. 650 ℃时效 HR3C 耐热钢的显微组织与高温拉伸性能[J]. 材料热处理学报,2014,35(2):104-109.

[8] 王斌,刘正东,程世长,等. 固溶温度对 NF709 奥氏体耐热钢微观组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理,2013,38(3):77-81.

[9] 王敬忠,刘正东,程世长,等. 固溶温度对 S31042 耐热钢微观组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理,2011,36(2):79-83.

[10] SOURMAIL T, BHADESHIA H K D H. Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005,36(1):23-34.

[11] 王斌,刘正东,程世长,等. NF709 奥氏体耐热钢 700 ℃的蒸汽氧化行为[J]. 腐蚀与防护,2013,34(4):279-282.

[12] ABE F. Research and development of heat-resistant materials for advanced USC power plants with steam temperature of 700℃ and above[J]. Engineering, 2015,1(2):211-224.

[13] 谢刚. 熔盐理论与应用[M]. 北京:冶金工业出版社出版,1998.

[14] 任善平. 三种奥氏体钢在模拟气氛/煤灰环境中的腐蚀行为研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2016.

[15] 李琰,鲁金涛,杨珍,等. 锅炉奥氏体不锈钢在模拟煤灰和高硫烟气环境中腐蚀行为的研究[J]. 动力工程学报,2017,37(2):156-162.

[16] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.

[17] 张朝生. 新日铁公司超超临界压力锅炉钢管的开发[J]. 钢管,1994,23(2):47-51.

[18] VISWANATHAN R, SARVER J, TANZOSH J M. Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants-steamside oxidation[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006,15(3):255-274.

[19] 杨珍,鲁金涛,赵新宝,等. HR3C 在 750 ℃空气和水蒸气中的高温氧化行为研究[J]. 动力工程学报,2015,35(10):859-864.

[20] 王斌,刘正东,程世长,等. NF709 奥氏体耐热钢 700 ℃的蒸汽氧化行为[J]. 腐蚀与防护,2013,34(4):279-282.

[21] 马云海,郑开云. 四种锅炉管材料 650 ℃/26 MPa 的蒸汽氧化研究[J]. 动力工程学报,2015,35(6):509-516.

[22] 易慧,卢征然,齐双成. NF709 钢焊接工艺试验研究[J]. 锅炉技术,2014,45(6):60-62.

[23] 章应霖. 火电锅炉新型耐热钢的焊接性[C] //2005 能源工程焊接国际论坛论文集,2005:99-113.

Research Progress of a New Type of Heat-resistant Steel NF709

LI Zhaoxiang

(Huaneng Luoyuan Power Generation Co., Ltd, Fuzhou Fujian 350000, China)

Abstract: With the improvement of the boiler steam parameters, the requirements for the tube of the heated surface are becoming more and more severe. New austenitic heat-resistant steels gradually replace martensitic heat-resistant steels for high-parameter unit superheaters and reheaters due to their high creep strength, excellent corrosion resistance and oxidation resistance. However, the problems of poor thermal conductivity, large expansion coefficient and high content of alloy elements are easy to cause welding defects. In addition, the austenitic heat-resistant steel may precipitate the harmful phase such as sigma and Cr₂N during the long term service, reducing the high temperature properties of the material. Therefore, the content of Cr and Ni in the austenitic heat-resistant steel is increased, and through multi – alloying, the Z-phase, MX-phase, and M₂₃C₆-phase are jointly compounded. The suitable grain size and surface quality are obtained with the help of a reasonable cold and heat forming process. Further the stability of the tissue and the high temperature performance is improved to meet the requirements of the superheater and reheater for the ultra supercritical boiler with higher steam parameters.

Keywords: NF709 steel; austenitic heat-resistant steel; microstructure; property

(责任编辑:李华云)