

# 超(超)临界发电机组用 Super304H 钢管关键制造工艺的分析

彭芳芳<sup>1</sup> 朱国良<sup>2</sup> 宋建新<sup>2</sup>

(1 东方锅炉(集团)股份有限公司材料研究所, 自贡 643001; 2 江苏武进不锈钢管厂集团有限公司, 常州 213111)

**摘要** 通过对国内外制造的 600 MW 以上的超(超)临界发电机组用 Super304H 钢(%.0.07~0.13C、17.0~19.0Cr、7.5~10.5Ni、0.001~0.010B、0.3~0.6Nb、2.5~3.5Cu、0.05~0.12N)管材的制造工艺和质量分析, 得出为获得较好的高温力学性能和耐腐蚀性, 最佳的成分控制为:  $\leq 0.08\% C$ 、 $\leq 3.0\% Cu$ 、 $0.0002\% S$ 、 $Nb/C \geq 5$ 、 $Nb/(C+N) \geq 2$ 。文中叙述了 Super304H 钢管的热处理, 冷加工变形量, 喷丸等关键工艺。

**关键词** 超(超)临界机组 Super304H 钢管 成分 工艺

## Analysis on Key Producing Process of Super304H Steel Tube for Ultra-Supercritical Electric Power Unit

Peng Fangfang<sup>1</sup>, Zhu Guoliang<sup>2</sup> and Song Jianxin<sup>2</sup>

(1 Material Institute, Dongfang boiler (Group) Co Ltd, Zigong 643001;  
2 Jiangsu Wujin Stainless Steel Pipe Plant Co Ltd, Changzhou 213111)

**Abstract** With analysis on producing process and quality of Super304H (0.07~0.13C, 17.0~19.0Cr, 7.5~10.5Ni, 0.001~0.010B, 0.3~0.6Nb, 2.5~3.5Cu, 0.05~0.12N) steel tube for more than 600 MW ultra-supercritical electric power unit made at home and abroad, it is obtained that in order to get better high temperature mechanical properties and corrosion resistance, the optimum chemical composition control is  $\leq 0.08\% C$ ,  $\leq 3.0\% Cu$ ,  $0.0002\% S$ ,  $Nb/C \geq 5$ ,  $Nb/(C+N) \geq 2$ . The key processes such as heat treatment, cold working deformation and shot peening for Super304H steel tube are presented in this article.

**Material Index** Ultra-Supercritical Electric Power Unit, Super304H Steel Tube, Composition, Process

### 1 管坯成分设计和冶炼工艺

ASME code case 2328-1 的 Super304H 钢化学成分见表 1。通过对住友及欧洲 DMV 实物的成分跟踪, 发现 Super304H 钢在标准规定的成分之外, 还存在 0.30% 左右的 Mo, 且含有微量 Co、V、W 等强化元素。ASME code case 2328-1 中未列出 Mo 元素的含量范围。在对大量国外 Super304H 钢实物的成分

进行检测、统计分析后表明, 其成分特点如下: Cu 含量  $\leq 3.0\%$ ; Cr、Ni 含量与 TP304 相当; C 含量  $\leq 0.08\%$ , 接近规定的下限; Nb/C 略大于 5; Nb/(C+N) 略大于 2。国内在研制 Super304H 钢的成分设计时, 应注意 Nb、N、C 含量的合理配比, 充分利用 Nb、N、C 元素的复合强化效应。

在 Super304H 钢成分设计时, 为了提高钢的抗

表 1 Super304H 钢的化学成分/% Table 1 Chemical composition of Super304H steel /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B	Nb	Al	Cu	N
0.07~0.13	$\leq 0.30$	$\leq 1.00$	$\leq 0.040$	$\leq 0.010$	17.00~19.00	7.50~10.50	0.001~0.010	0.30~0.60	0.003~0.030	2.50~3.50	0.05~0.12

晶间腐蚀性能, 其 C 含量应尽可能的低, 即接近下限。由于加入了适量的 N 能抑制晶界  $M_{23}C_6$  的析出, 因此 N 应向上限靠近, 达到 0.10% 左右, 使其具有最佳的 C、N 组含量。B、Mo 能降低 C 的活度, 增加 Mo 量, 可减小晶间腐蚀的趋势<sup>[1]</sup>。从进口 Super304H 钢实物中 Mo 含量的分析可知, 应属添加元素。Cu 以细小单质“Cu 相”分布在基体中, 起到共析析出强化作用。

Super304H 钢的强化手段之一是添加固溶了一

定量 N, 取代部分 C, 应用 Nb、N 复合强化机制, 在晶内形成弥散的 NbCrN 和 Nb(C, N) 沉淀强化相, 强化相成为后续  $M_{23}C_6$  的析出核心, 避免了  $M_{23}C_6$  在晶界析出和晶界相对贫 Cr 现象的出现, 改善了抗晶间腐蚀性能。

该钢冶炼采用电弧炉或转炉炼钢加二次精炼, 由于 Super304H 钢含有一定量的 N, 采用氩氧脱碳(AOD)的精炼方式比采用真空吹氧脱碳(VOD)更为经济适用, 欧洲目前多采用 AOD 方式。从对实物

的分析中,关注到国外的 P 含量均在 0.03% 左右,高于国内水平 1 倍,而 S 含量为 0.000 2%,仅为国内水平的 1/5 以下。

## 2 制管的关键工艺分析

### 2.1 固溶处理工艺

从热力学角度分析,在高温软化处理后,固溶温度高,析出相的过饱和度小,析出量则减少;固溶温度低,过饱和度大,析出量则增加;固溶温度过低将导致析出相聚集长大,使弥散析出的强化作用减弱<sup>[2]</sup>。

晶间腐蚀的机理是由于晶界上析出  $M_{23}C_6$ , 致使其紧邻的晶间区贫铬,产生腐蚀。而在晶内大量弥散析出的强化相则有利于  $M_{23}C_6$  的生成,在加热和冷却及运行服役中形成的  $M_{23}C_6$  依附于晶内的强化相生成,将可能沿晶间析出的  $M_{23}C_6$  由晶界转移到晶内,因而阻止了晶界贫 Cr 的发生,提高了抗晶间腐蚀的能力<sup>[3]</sup>。

### 2.2 变形与热处理工艺的综合应用

制造细晶粒耐高温蒸气腐蚀的耐热不锈钢,基本是采用双固溶法,即  $\geq 1\ 230\ ^\circ\text{C}$  高温固溶软化,快冷处理和冷轧变形后  $\geq 1\ 150\ ^\circ\text{C}$ ,快冷的固溶处理<sup>[1]</sup>。利用溶度积原理,将温度控制与 Nb(C,N) 溶度积相匹配,成品前(最终变形前)在高温下进行固溶软化处理(一般在  $1\ 230\ \sim\ 1\ 280\ ^\circ\text{C}$ ),使合金元素充分固溶到基体中。随后控制冷轧,采用大变形量的工艺制管,变形比应  $\geq 2.5$ ,使其晶粒发生大的畸变,再进行正常的固溶处理,其温度应低于前期固溶软化温度  $60\ ^\circ\text{C}$  以上,此时,得到较细的奥氏体晶粒及大量晶内弥散分布的未溶 NbCrN、Nb(C,N) 析出相。采用这种“HFG”方法处理<sup>[1]</sup>,与通常的热处理方法相比,对细化晶粒、提高强度和抗晶间腐蚀具有明显效果。

表 2 和表 3 分别列出了未经高温软化的固溶处

表 2 未经高温软化的固溶处理工艺对 Super304H 钢管晶粒度及晶间腐蚀的影响

Table 2 Effect of solid solution process on grain size and corrosion resistance of Super304H steel tube, without high temperature softening treatment

热处理温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/min	晶粒度/级	晶间腐蚀
1 060	25 ~ 30	7.5 ~ 8.0	不合格
1 080	25 ~ 30	7.0 ~ 7.5	不合格
1 100	25 ~ 30	7.0 ~ 7.5	不合格
1 120	25 ~ 30	6.5 ~ 7.0	不合格
1 140	20 ~ 25	5.0 ~ 6.0	轻微
1 150	20 ~ 25	5.0 ~ 5.5	合格
1 160	20	4.5 ~ 5.5	合格
1 180	20	4.0 ~ 5.0	合格

表 3  $\geq 1\ 230\ ^\circ\text{C}$  高温软化、冷加工变形和固溶处理工艺对 Super304H 钢管晶粒度及晶间腐蚀的影响

Table 3 Effect of cold working and solid solution process on grain size and corrosion resistance of Super304H steel tube, with  $\geq 1\ 230\ ^\circ\text{C}$  high temperature softening treatment

热处理温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/min	晶粒度/级	晶间腐蚀
1 140	20 ~ 25	9.0	轻微
1 150	20 ~ 25	8.5	合格
1 160	20	7.5	合格
1 180	20	7.0	合格

理与经过  $\geq 1\ 230\ ^\circ\text{C}$  高温软化、冷加工变形和固溶处理后钢管的晶粒度和晶间腐蚀结果。

## 3 内壁喷丸工艺

为提高抗高温蒸气氧化性能,部分超(超)临界机组要求 Super304H 钢内壁喷丸。内壁喷丸的结果是在管内表面形成一个应变层,其表面的最高硬度达到 300 HV 以上。高速粒子的冲击作用使内表层的晶粒变形(深度  $40\ \sim\ 70\ \mu\text{m}$ ),造成位错堆积、亚晶界等缺陷密度增加,为 Cr 原子的短程扩散提供了路径,有助于 Cr 原子在服役过程中,由基体向表面氧化层的扩散,使其内表面形成富 Cr 层,氧化后形成与基体结合紧密的致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜,阻止高温氧化皮的生长,提高抗氧化性能。

喷射的粒子材质为 TP304 钢的丸粒,喷头的喷射压力  $\leq 0.7\ \text{MPa}$ 。由于喷丸变形层是靠粒子的动量(或冲量)产生的,粒子的轨迹及速度取决于喷头的结构设计,国内已有企业研制成功,且开始小批量试生产。

细晶粒有利于 Cr 原子的扩散,也能使服役时内表面形成富 Cr 层,生成致密的氧化膜,不进行内喷丸,只要确保管材的晶粒足够细和均匀,同样达到抗蒸气氧化的目的。

## 4 结语

几年来,通过锅炉、冶金、制管等行业的共同努力,Super304H 管的国产化进程已取得可喜成绩,但要完全掌握其关键工艺的特性和原理,实现大批量生产和使用,还需要做更加深入的研究工作。

### 参考文献

- 1 孟繁茂,付俊岩.现代含铌不锈钢.北京:冶金工业出版社,2004
- 2 付俊岩.铌科学与技术.北京:冶金工业出版社,2006
- 3 肖纪美.不锈钢的金属学问题(第2版).北京:冶金工业出版社,2006

彭芳芳(1957-),女,高级工程师,所长,1982年西安理工大学毕业,锅炉材料研究。

收稿日期:2007-11-10