

TP310HCbN 耐热钢 $\Phi 47$ mm \times 8 mm 管材 700 °C 持久试验析出行为

方旭东^{1,2,3} 王岩^{1,2} 范光伟² 夏焱^{1,2} 王志斌^{1,2} 韩培德³

(太原钢铁(集团)有限公司 1 先进不锈钢材料国家重点实验室; 2 技术中心, 太原 030003;

3 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030003)

摘要 通过扫描电镜、透射电镜、能谱分析和硬度试验等方法分析了 TP310HCbN 耐热钢(/% : 0.07C, 0.39Si, 1.20Mn, 25.05Cr, 20.40Ni, 0.42Nb, 0.266N) $\Phi 47$ mm \times 8 mm 冷轧管经 1 120 ~ 1 160 °C 固溶处理后在 700 °C 0 ~ 19 570 h 持久试验时的析出相。结果表明, TP310HCbN 耐热钢 700 °C 95 ~ 220 MPa 持久试验时间在 0 ~ 1 000 h 时, 随时间增加, 硬度 HV 值由 237 增至 255, 当持久时间超过 1 000 h, 硬度趋于平稳; 随着持久时间增加, 该钢晶内析出物由颗粒状转变为棒状, 并存在大量与位错相互作用的蠕虫状 NbCrN 析出物; 生产的 TP310HCbN 耐热钢 700 °C -100 000 h 外推持久强度为 63.65 MPa 满足标准要求。

关键词 TP310HCbN 耐热钢 $\Phi 47$ mm \times 8 mm 管 析出相 持久强度

Behavior of Precipitation in $\Phi 47$ mm \times 8 mm Tube of Heat Resistant Steel TP310HCbN during Rupture Test at 700 °C

Fang Xudong^{1,2,3}, Wang Yan^{1,2}, Fan Guangwei², Xia Yan^{1,2}, Wang Zhibin^{1,2} and Han Peide³

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials,

2 Technology Center, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;

3 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030003)

Abstract The precipitated phases in $\Phi 47$ mm \times 8 mm cold rolled tube of heat resistant steel TP310HCbN (/% : 0.07C, 0.39Si, 1.20Mn, 25.05Cr, 20.40Ni, 0.42Nb, 0.266N) solid-solution-treated at 1 120 ~ 1 160 °C then rupture test at 700 °C for 0 ~ 19 570 h are analyzed by the test method including SEM, TEM, energy spectrum analysis and hardness test. Results show that as the heat resistant steel TP310HCbN rupture test with 95 ~ 220 MPa at 700 °C for 0 ~ 1 000 h, with increasing test time, the hardness HV value increases from 237 to 255, as that for more than 1 000 h, the hardness value is no change; with increasing test time, the intragranular precipitates in steel change from granular type to rod type, and there is a lot of wormlike NbCrN precipitates which interacts with dislocation; the extrapolated rupture strength of produced test heat resistant steel TP310HCbN at 700 °C for 100 000 h is 63.65 MPa to meet the requirement of standard.

Material Index Heat Resistant Steel TP310HCbN, $\Phi 47$ mm \times 8 mm Tube, Precipitated Phase, Rupture Strength

为应对全球温室气体剧增、能源危机及水资源枯竭, 大力发展高效、清洁、环保的高参数超超临界电站锅炉, 不断提高热效率, 是节能减排的有效途径^[1-3]。目前, 超超临界火电机组是世界上比较成熟先进的发电技术, 在经济发达国家广泛应用, 并取得了显著的节能减排效果, 而我国超超临界电站锅炉正处于蓬勃发展时期^[4]。而有较高 Ni、Cr 及 N 含量的 TP310HCbN 耐热钢因其具有优良的抗蠕变性能及抗腐蚀能力, 被广泛应用于制造超超临界锅炉过热器及再热器高温段管材。由于合金元素含量高, TP310HCbN 在高温长期服役条件下其微观组织、性能、析出相等均会发生变化, 深入研究其在 700 °C 持久条件下析出相的析出行为, 对进一步优化合金成分、改型、提升使用温度有重要的现实意义。

1 实验材料及方法

实验用材料为太钢生产的 $\Phi 47$ mm \times 8 mm 的

TP310HCbN 管材, 主要工艺流程为: 原料 \rightarrow 90 t 电弧炉冶炼 \rightarrow AOD 精炼 \rightarrow LF 处理 \rightarrow 模注 \rightarrow 锻造 \rightarrow 热挤压 \rightarrow 冷轧 \rightarrow 热处理 \rightarrow 水冷 \rightarrow 检验。固溶处理温度为 1 120 ~ 1 160 °C, 其主要化学成分(%)为: 0.07C, 0.39Si, 1.20Mn, 25.05Cr, 20.40Ni, 0.42Nb, 0.2664N。

管材上取样后, 进行 700 °C, 95 ~ 220 MPa 19 570 h 的持久试验。将供货态试样和持久试样采用 100 g/L 的草酸溶液进行电解侵蚀, 在 ZEISS AX10 光学显微镜(OM)进行金相组织观察, 采用维氏硬度计进行显微硬度测量, 用 X 射线衍射仪对原始态及持久 3 977 h 试样萃取粉末进行 XRD 物相分析, 并用 LEO434 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、JEM-2010F 型透射电子显微镜(TEM)及能谱分析(EDS)对析出相进行分析研究。

2 实验结果及分析

2.1 700 °C 持久硬度变化

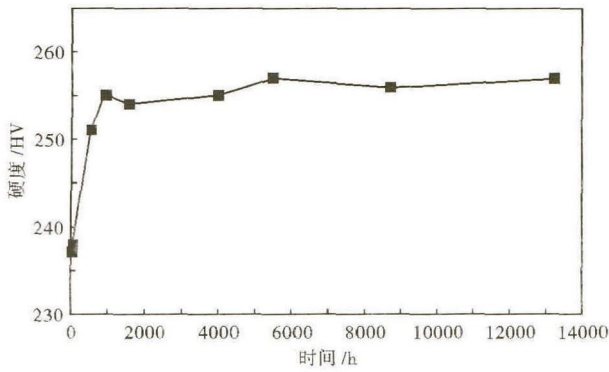


图 1 TP310HCbN 钢 95 ~ 200 MPa 700 °C 持久试验显微硬度 HV 值曲线

Fig. 1 Micro-hardness HV value curve of steel TP310HCbN rupture-tested with 95 ~ 200 MPa at 700 °C

图 1 为 700 °C 95 ~ 200 MPa 不同持久时间试样显微硬度变化曲线。从图 1 中可以看出,持久时间在 1 000 h 之内时,硬度提升明显;当持久时间超过 1 000 h 时, HV 硬度值趋于平稳,持久断裂试样硬度均高于初始态。

已有研究结果表明^[5],当持久时间在 0 ~ 1 000 h 时,随着时间延长, $M_{23}C_6$ 以及 Nb 析出物体积分数显著增加,因此导致硬度上升明显。而当持久时间进一步延长时,由于析出相体积分数逐步趋于平稳,只是析出相分布发生变化,因此随着持久时间的增

加,试样硬度基本处于水平变化状态。

2.2 不同持久时间显微组织变化

利用扫描电镜观察 TP310HCbN 钢的组织形貌,图 2(a) 为初始态试样显微组织,即奥氏体,晶粒内部存在部分孪晶,晶界及晶内存在少量的析出相。随着高温持久时间的延长,由于受界面能的影响,析出相首先在奥氏体晶界及孪晶界析出。从图 2(b) 可以看出,持久时间为 914 h 时(载荷 200 MPa),奥氏体晶界基本被析出相所占据,孪晶界析出相呈断续分布;晶内析出也开始增多,呈弥散分布,形貌多为颗粒状。当持久时间达到 5 488 h(图 2c, 载荷 130 MPa),与 914 h 相比,晶界析出物无明显区别,但是孪晶界基本全部被析出物占据,同时晶内析出物存在聚集长大趋势。当持久时间达到 19 570 h(图 2d, 载荷 95 MPa)时,晶界及孪晶界析出物明显粗化,晶内析出物由颗粒状转变为短棒状。由 EDS 分析可知,晶界及孪晶界析出物基本为 $M_{23}C_6$ 。

$M_{23}C_6$ 在晶界的析出形貌和生长方式各有差异,部分 $M_{23}C_6$ 沿着晶界析出和生长,呈颗粒连接成的链状结构。随着持久时间的增加, $M_{23}C_6$ 不断沿着不同的晶界析出,并且一些已经析出的 $M_{23}C_6$ 继续向着晶内生长而变大变厚,因此导致了时效时间越长 $M_{23}C_6$ 越多且平均尺寸越大^[6]。但对比可知,其生长和变

厚的速度较缓。 $M_{23}C_6$ 在晶界析出对材料的力学性能有着复杂的影响, $M_{23}C_6$ 在晶界分布对持久强度产生明显的影响,它可以抑制晶界滑移。然而,最终断裂往往是以 $M_{23}C_6$ 粒子造成的晶界开裂为起始,或由 $M_{23}C_6$ 界面的减聚力而起始。因此,如何有效控制 $M_{23}C_6$ 在晶界析出形态及数量,是提升 TP310HCbN 钢安全服役的一个重要研究方向。

2.3 不同持久时间析出相变化

为了更加深入地研究 TP310HCbN 持久时析出物变化,对持久试样进行透射电镜观察。图 3(a) 为持久时间 516 h(载荷 220 MPa) 试样中晶内存在的典型析出物。从图 3(a) 可以看出,试样中存在明显的位错线,在位错线上存在

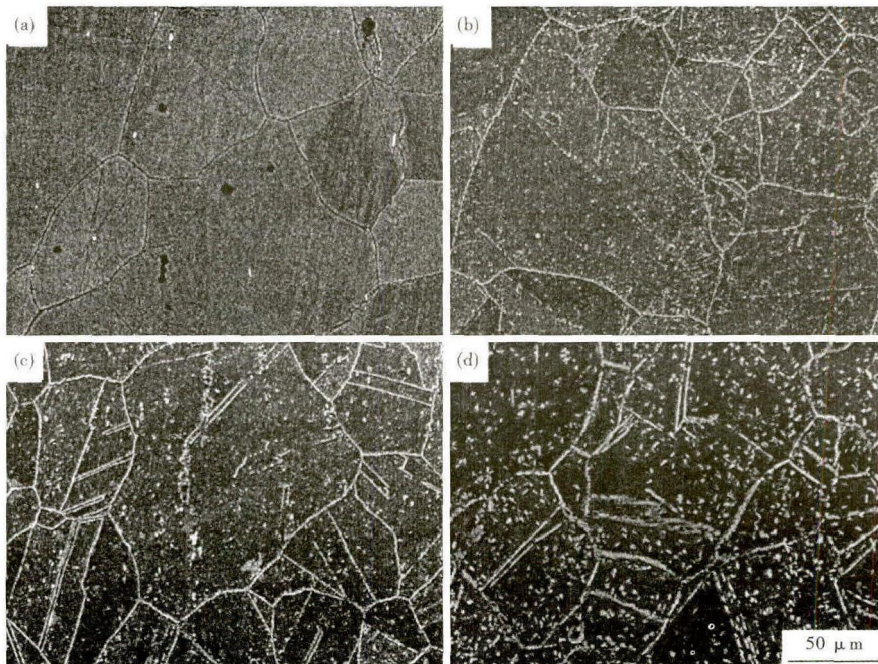


图 2 TP310HCbN 钢的组织形貌,扫描电镜:(a) 1 120 ~ 1 160 °C 水冷;(b) 700 °C 200 MPa 914 h;(c) 700 °C 130 MPa 5 488 h;(d) 700 °C 95 MPa 19 570 h

Fig. 2 Morphology of structure of steel TP310HCbN, SEM: (a) 1 120 ~ 1 160 °C, water cooling; (b) 200 MPa at 700 °C for 914 h; (c) 130 MPa at 700 °C for 5 488 h; (d) 95 MPa at 700 °C for 19 570 h

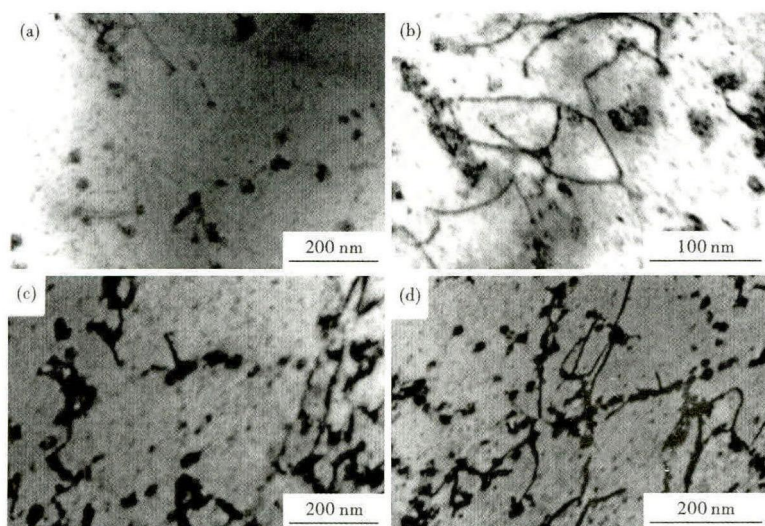


图3 TP310HCbN 钢 Z 相-NbCrN 的析出形貌,透射电镜:(a)700 °C 200 MPa 516 h;(b)700 °C 130 MP 3 977 h;(c)700 °C 100 MPa 13 251 h;(d)700 °C 95 MPa 19 570 h

Fig. 3 Morphology of precipitated Z-phase NbCrN in steel TP310HCbN, TEM; (a) 200 MPa at 700 °C for 516 h; (b) 130 MPa at 700 °C for 3 977 h; (c) 100 MPa at 700 °C for 13 251 h; (d) 95 MPa at 700 °C for 19 570 h

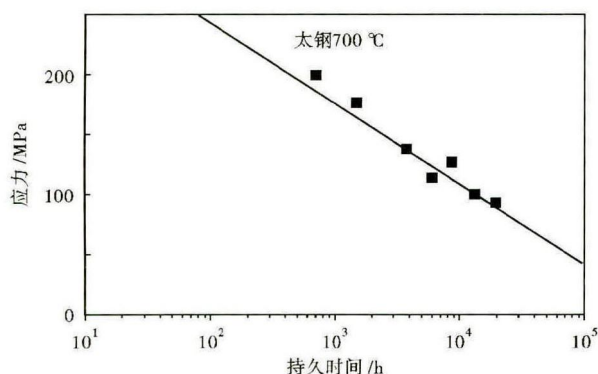


图4 TP310HCbN 钢 $\Phi 47$ mm \times 8 mm 管的持久曲线

Fig. 4 Rupture curve of $\Phi 47$ mm \times 8 mm tube of steel TP310HCbN

颗粒状析出物,尺寸为 20 ~ 30 nm。经能谱分析,此类析出物为 NbCrN(即 Z 相)。当持久时间继续增加时(图 3b,3 977 h,载荷 150 MPa),在位错线上分布的析出物有存在链状分布的趋势,呈蠕虫状,尺寸变化不大。当持久时间继续增加至 13 251 h 时(图 3c,载荷 100 MPa),在位错线上分布的析出物链状分布更加明显,当达到 19 570 h 时(图 3d,载荷 95 MPa),析出相在位错线上基本均成条链状分布。

经长期时效后的 TP310HCbN 晶内广泛分布着一种触须状的第二相,其尺寸极其微细,长度从 100 nm 至 1 μ m 不等,而宽度仅在 20 nm 左右。在时效过程中析出的 NbCrN 氮化物没有随着时效时间的增加而粗化,该氮化物在 HR3C 钢中具有很高的稳

定性。触须状 NbCrN 出现的区域周围分布着明显的位错,它将起着硬化和延迟再结晶的作用,微细的颗粒状 NbCrN 能在一定程度上提高钢的蠕变性能^[7]。

2.4 持久性能

采用 L-M 法对持久数据进行外推,结果表明,太钢 TP310HCbN 在 700 °C 外推 100 000 持久强度 63.65 MPa,高于 ASME(61.34 MPa)及 GB5310-2008(62 MPa)的要求。

3 结论

(1) TP310HCbN 耐热钢持久时间在 1 000 h 之内时,硬度显著增加,而后随着持久时间延长,硬度趋于平稳。

(2) 随着持久时间延长,TP310HCbN 耐热钢晶内析出物由颗粒状转变为棒状,并存在大量与位错相互作用的蠕虫状 NbCrN 析出物。

(3) 太钢生产的 TP310HCbN 耐热钢 700 °C - 100 000 外推持久强度满足标准要求。

山西省科技重大专项项目(20111101053),山西省技术创新项目(2007-046)

参考文献

- [1] Rae C. Alloys by Design: Modelling Next Generation Superalloys [J]. Materials Science and Technology, 2009, 25(4): 479-487.
- [2] Cowen C J, Danielson P E, Jablonski P D. The Microstructural Evolution of Inconel Alloy 740 During Solution Treatment, Aging, and Exposure at 760 °C [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011, 20(6): 1078-1083.
- [3] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. Materials for Ultra-supercritical Coal-fired Power Plant Boilers [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2006, 83(11-12): 778-783.
- [4] 谢锡善,赵双群,董建新,等. 超超临界电站用 Inconel740 镍基合金的组织稳定性及其改型研究 [J]. 动力工程学报, 2011, 31(8): 638-643.
- [5] 杨素宝,刘正东,程世长. 超超临界火电机组用关键锅炉钢性能分析 [J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(1): 37-42.
- [6] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. 高温合金 [M]. 赵杰,译. 大连:大连理工大学出版社, 1992.
- [7] 方园园,赵杰,李晓娜. HR3C 钢高温时效过程中的析出相 [J]. 金属学报, 2010, 46(7): 844-849.

方旭东(1975-),男,硕士(太原理工大学),高级工程师,1997 年天津理工学院(本科)毕业,不锈钢材料研究。

收稿日期:2014-12-29