

进口和国产汽轮机转子用钢 X12CrMoWVNbNiO-1-1 物理性能的对比分析

崔慧然, 陈瑞钢, 李湘军, 齐向华

(无锡透平叶片有限公司, 无锡 214174)

摘要: 对进口和国产的超超临界汽轮机转子用 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的化学成分和物理性能(密度、线膨胀系数、热扩散率、比热、热导率)以及钢的临界点和连续冷却转变(CCT)曲线进行了测试和对比分析, 结果表明: 进口 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的成分控制得较好, 综合性能较优。

关键词: X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢; 化学成分; 物理性能; 临界点; CCT 曲线

分类号: TK265

文献标识码: A

文章编号: 1001-5884(2011)05-0397-04

Contrastive Analysis of Imported and Domestic X12CrMoWVNbNiO-1-1 Steel for USC Steam Turbine Rotor

CUI Hui-ran, CHEN Rui-gang, LI Xiang-jun, QI Xiang-hua

(Wuxi Turbine Blade Company Limited, Wuxi 214174, China)

Abstract: Chemical composition, physical properties including density, thermal expansion coefficient, thermal diffusion coefficient, specific heat and thermal conductivity, critical temperatures and CCT curves of Imported and Domestic X12CrMoWVNbNiO-1-1 steel for USC Steam Turbine Rotor were tested and then contrastively analyzed. The results show that composition control and comprehensive properties of Imported X12CrMoWVNbNiO-1-1 steel is better, as compared with those of Domestic steel.

Key words: X12CrMoWVNbNiO-1-1 steel; composition; physical properties; critical temperature; CCT curve

0 前言

发展高效清洁发电装备是我国振兴装备制造业的重大举措,列在国家振兴规划的十大重点领域之首。这些装备正向大容量、高效率、低排放、高运行可靠性方向发展,超超临界火电机组和大型核电机组已成为发展的主流产品。材料是发展高效清洁发电装备的基础。发电装备发展的经验和教训表明,适应于机组高运行参数的一系列专用材料的研发及其制造技术必须先行。近年来,国内广泛开展了9%~12%Cr铁素体耐热钢,新型奥氏体不锈钢、镍基高温合金等众多高性能电站材料和超超临界机组、核电机组用大型铸锻件的研制,并取得重大进展。但是,我国仍面临发电装备材料生产和研发落后,国产材料数量不足、材料基础数据缺乏、关键制造技术薄弱等问题。为加速实现我国发电设备材料国产化,宜采取利用国外研究成果和自我开发研制并举措施。对于蒸汽温度在580℃~620℃范围的超超临界机组材料,国外已研制成功,我国可通过比较分析确定适用钢种,利用国外研究成果进行国产化试制。对于更高参数的材料,应根据我国的火电发展计划,积极开展自我开发研制工作,缩小差距,迎头赶上^[1]。

X12CrMoWVNbNiO-1-1钢主要应用于制造超超临界

发电机组关键部件,如汽轮机组的高中压大型转子和中低压内外缸体等大型铸锻件部件。本文对从某国进口和我国国产的用于超超临界汽轮机转子的 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的化学成分和物理性能进行了测试和分析,以期为该钢的国产化试制提供理论支持,并为制定合理的工艺提供理论上的依据,从而保证国产化产品的质量。

1 试验材料

试验材料分别取自进口和国产的 X12CrMoWVNbNiO-1-1 汽轮机转子锻件上,进口 X12 的性能热处理工艺参数: 淬火温度为: 1 050℃; 第一次回火温度为: 570℃; 第二次回火温度为 690℃。国产 X12 的性能热处理工艺: 淬火温度为: 1 075℃~1 085℃; 第一次回火温度为: 565℃~575℃; 第二次回火温度为 700℃~705℃。典型的显微组织为回火板条马氏体。

2 试验方法

2.1 成分测定

按国家标准方法进行(GB/T 20123-2006、GB/T 15337-2008、GB/T 11170-2008、GB/T 223.82-2007、GB/T

收稿日期: 2011-01-21

作者简介: 崔慧然(1979-),女,博士,研究领域: 从事耐热钢及高温合金材料的研究。

11261-2006、GB/T 20124-2006)。

2.2 物理性能测定

2.2.1 密度

根据阿基米德原理,用流体静力学方法测定。

2.2.2 线膨胀系数

测试装置: DIL805A 热膨胀快速相变仪,测试依据: GB5058-85,测得室温至以下各温度钢的平均线膨胀系数(室温 T_0 为 20℃)。

2.2.3 热扩散系数

测试装置: 激光导热仪,测试依据: GJB 1201.1-91。

计算公式如下:

$$D = \frac{W_{1/2} L^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

式中, D 为热扩散率(m^2/s); $W_{1/2} = 1.37$, 当不满足绝热边界条件时,需进行在线修正; L 为试样厚度, m 。

2.2.4 比热

测试装置: PE DSC-2C, 测试依据: ASTM E1269-05, 500℃~650℃ 区间数据是在实测数据基础上根据 TPRC 手册推荐值由加和原理推延得出。

计算公式:

$$\Delta H = A \cdot \frac{\Delta t}{m}$$

$$C_p = A \cdot \frac{\Delta t}{m} \cdot (T_1 - T_0)$$

式中, H 为试样的热焓; A 为量热计热值; Δt 为量热计温升; T 为试样加热温度,℃; m 为试样的质量; C_p 为定压平均比热。

2.2.5 热导率

测量方法: 非稳态法。

计算公式:

$$K = D \cdot C_p \cdot \rho$$

式中, K 为热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; D 为热扩散率, $\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$; C_p 为定压比热, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; ρ 为试样的室温密度, kg/m^3 。

2.2.6 钢的临界点(℃)

测试装置: 高温差示扫描量热仪 DSC, 采用 NETZSCH DIL 402E/8/E-PY 测试系统, 升温速率: 10℃/min; 保护气氛: 高纯氩气 $\geq 99.999\%$ 。按 ASTM E 831-93 标准测试。

两种试样分别选两个样品进行重复测试, 测试温度范围 200℃~1 500℃。

2.2.7 过冷奥氏体连续冷却转变曲线

测试装置: Bahr Thermo analysis 热膨胀快速相变仪; IEICA MEF 4M 金相显微镜; HVI-10A 型低负荷维氏硬度计。试验依据: GB5058-85。

试验条件: 奥氏体化温度: 1 140℃, 保温时间: 5min。以 200℃/h 升降温测 A_{c1} 、 A_{c3} 通以 $3 \text{kg}/\text{cm}^2$ He 快速冷却测定 M_s 、 M_f 。选定 8 种冷却速度进行测试。

3 试验结果及讨论

X12CrMoWVNbNi0-1-1 钢的成分要求、进口 X12CrMoWVNbNi0-1-1(I) 和国产 X12CrMoWVNbNi0-1-1(D) 的实测成分以及 H、O 元素的测试结果见表 1。进口和国产材料的成分偏差不大, 但相比较来说, 进口材料的成分基本都在该合金的成分要求范围之内, 即成分控制得较好。而国产材料的合金元素 W 超标 17.1%, Nb 超标 3.5%, Al 超标 2%, Sb 超标 433%, P 的含量较进口材料高了约 1 倍。如果铝含量相对较高, 它优先与氮结合, 影响了析出强化作用的(Nb, V)(C, N) 析出数量, 是引起持久强度降低的原因之一, 沿晶界分布的 AlN 是蠕变空洞的形核核心, 它还促进在其上形核的 $M_{23}C_6$ 开裂形成空洞, 对钢的蠕变脆性的产生有重要影响^[2]。P、As、Sn、Sb 等有害元素在晶界上偏析易导致晶界弱化^[3]。钢中氢含量较高能造成氢脆、白点等缺陷; 氧含量较高容易生成非金属夹杂物, 所以在炼钢时要严格控制氢、氧含量, 对比进口和国产 X12, 它们的氢含量满足要求, 后者的氧含量较要求的高约 1 倍, 所以, 就成分测量结果本身而言, 国产 X12 较进口 X12 成分控制较差, 含有较多的有害元素, 这可能引起其早期失效。

表 2 是进口 X12(I) 和国产 X12(D) 在 20℃~650℃ 温度区间部分物理性能测定结果, 其中的物理量包括密度 ρ 、线膨胀系数 α 、热扩散率 D 、比热 C_p 和热导率 K 。由表可以看出: (1) 进口 X12 的密度大于国产合金; (2) 两者的线膨胀系数都随温度的升高而增大, 其数值基本相当, 国产材料在低温时略低一些, 温度高于 300℃ 比进口材料略高一些; (3) 进口 X12 和国产材料的热扩散率都随温度的升高而减小, 前者高于后者, 表明进口材料的导温性能要高于国产材料; (4) 两转子的比热都随温度升高而降低, 对比两者比热数据, 可以看

表 1

合金化学成分测定结果

wt%

元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb
要求	0.11~0.13	≤0.12	0.40~0.50	10.20~10.60	0.70~0.80	1.00~1.10	0.95~1.05	0.15~0.25	0.04~0.06
I	0.12	0.10	0.40	10.71	0.81	1.11	0.99	0.24	0.063
D	0.12	0.081	0.39	10.43	0.82	1.08	1.23	0.27	0.081

元素	Al	Cu	N	P	S	As	Sb	Sn	H	O
要求	≤0.010	≤0.12	0.045~0.060	≤0.012	≤0.005	≤0.020	≤0.0015	≤0.010	≤1ppm	≤35ppm
I	<0.005	0.050	0.046	0.006	<0.005	<0.005	0.006	<0.005	0.5ppm	24ppm
D	0.014	0.093	0.060	0.011	<0.005	<0.005	0.008	0.006	0.5ppm	66ppm

表 2 进口和国产 X12 的部分物理性能测定结果

	$\rho, \times 10^3 \text{ kg/m}^3$		$\alpha, \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$		$D, \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$		$C_p, \text{ J}/(\text{ kg} \cdot \text{ K})$		$K, \text{ W}/(\text{ m} \cdot \text{ K})$	
	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D
20℃	7.79 ± 0.01	7.76 ± 0.02	—	—	7.13	7.19	464	439	25.8	24.5
100℃			10.19	10.27	6.77	6.67	475	477	25.9	24.7
200℃			11.00	11.04	6.40	6.34	510	504	26.3	24.8
300℃			11.44	11.45	5.93	5.92	546	542	26.1	24.9
400℃			11.81	11.79	5.61	5.57	584	590	26.3	25.5
500℃			12.14	12.08	5.11	5.10	623	637	26.0	25.2
600℃			12.45	12.33	4.53	4.56	681	701	25.3	24.8
650℃			12.58	12.44	4.11	4.08	718	776	25.8	24.6

出,在温度低于 400℃,进口材料的定压比热要高于国产材料,而在温度高于 400℃以后,国产 X12 的比热要高于进口 X12,并且随着温度的上升,两者的比热差距越来越大。前面在试验方法介绍,在测比热时,500℃~650℃区间数据是在实测数据基础上根据 TPRC 手册推荐值由加和原理推延得出。一方面可能是数据处理的原因,另一方面,可能与碳化物或碳氮化物的沉淀、析出行为有关。对 9%~12% Cr 铁素体耐热钢,强碳化物形成元素,例如, Cr 因其在铁素体中的扩散激活能较高,要在 400℃以上才具有足够的扩散能力,也就是说,在较低温度时,从马氏体中沉淀、析出碳(氮)化物的过程几乎不受合金元素的影响,只有在较高温度,合金元素(特别是强碳化物形成元素)才会显著地参与或彻底地改变从马氏体中沉淀、析出碳(氮)化物的性质、状态^[4]; (5) 两者的热导率随温度的升高变化不大,进口 X12 的热导率明显高于国产材料。

从汽轮机转子运行过程中的受力来看,主要有启动-停机过程中的热应力、负荷变动过程中的附加热应力、转子旋转造成的离心力、蒸汽压力对转子产生的压应力、传递扭矩引起的剪应力以及转子自重引起的交变拉压应力等^[5,6]。这些应力会随着运行工况的变化而发生大小和方向的变化。其中,启动和停机的过程中产生的热应力变化是造成汽轮机转子疲劳损伤的重要因素^[7-9]。因此,这就需要材料具有低的线膨胀系数,高的热导率,以及良好的抗应力腐蚀和抗晶间腐蚀能力^[10]。所以,对比进口 X12 和国产 X12 的线膨胀系数和热导率,进口 X12 汽轮机转子预期将有较好的热加工性能和抗蠕变疲劳性能。

图 1(a) 和图 1(b) 分别为进口和国产 X12 样品进行差热分析得到的 DSC 曲线,其图上显示的是同种样品的两个重复试验的结果。由图 1(a) 和图 1(b) 上可以看出两种材料的 DSC 结果的重复性较好,在升温区间 200℃~1 500℃之间发生了两次相变。由图 1(a) 可以看出:进口 X12 在 709.8℃~744.3℃发生了铁素体铁磁顺磁转变,其属于二级相变,其相变潜热是 6.2 J/g; 在 835.5℃~873.8℃之间发生了铁素体向奥氏体转变,其相变潜热为 6.4 J/g,故奥氏体转变开始点 A_1 为 835.5℃,奥氏体转变结束点 A_3 为 873.8℃。国产 X12 铁素体铁磁顺磁转变温度区间为: 712℃~738.9℃,相变潜热

约为 2.4 J/g; 铁素体向奥氏体转变的温度区间为: 829.3℃~858.1℃,其相变潜热约为 6.8 J/g,故其相变点 A_1 为 829.3℃, A_3 为 858.1℃(见图 1(b))。图 2(a) 和图 2(b) 分别为进口和国产 X12 在以 200℃/h 升降温 1 000℃,然后通以 3 kg/cm² He 快速冷却条件下测得的合金的膨胀曲线,可以看出,两者的奥氏体开始转变温度 A_{c1} 相同,即都为 808℃。国产 X12 的奥氏体转变终止温度 A_{c3} 为 910℃,较进口材料高约 18℃。进口 X12 的 M_s 点温度为 355.7℃,较国产高约 10℃。

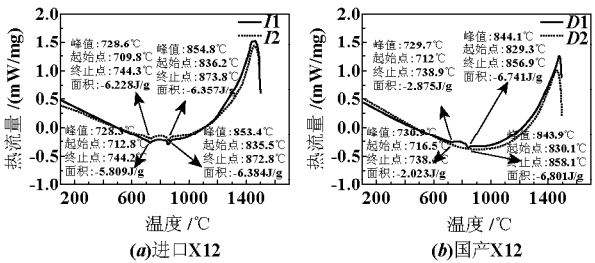


图 1 合金的 DSC 曲线

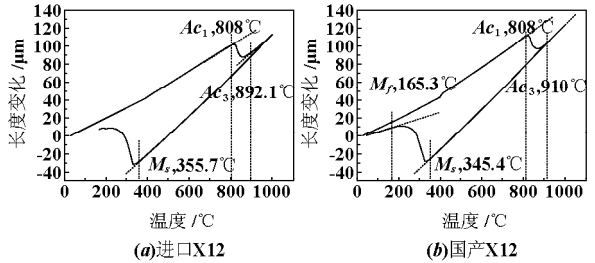


图 2 合金的膨胀曲线

通过 JMatPro 模拟软件对本试验中两钢的实测化学成分进行热力学相平衡转变的计算。模拟计算结果中,进口和国产 X12 的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 平衡转变开始温度 A_1 分别为 783.5℃和 779.6℃,转变结束温度 A_3 分别为 887.6℃和 885.6℃,比本试验的两种方法得到的 A_{c1} 和 A_{c3} 温度都低,过冷奥氏体转变温度总是高于平衡转变温度^[11], DSC 方法测得钢的临界点的结果与模拟计算结果的变化趋势是一致的。而用切线法求得的钢的临界点有偏差,是由于切线法是根据膨胀曲线上偏离正常热膨胀的开始点(即切离点)来确定,其切离点不易找准,常会出现数据处理偏差^[12]。

在设计 9%~12% Cr 铁素体耐热钢时控制合金元素的添

加,目的是保证高的 A_{c1} 温度来获得一个较高铁素体回火温度的上限以及足够高的 M_s 来进行完全的马氏体转变^[13,14]。所以,对比进口和国产 X12 的 A_{c1} 和 M_s 点,进口 X12 的 A_{c1} 和 M_s 温度较高,其成分控制得更好,使其具有高的回火温度上限和高的马氏体开始转变温度。

进口和国产 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的 CCT 曲线如图 3 和图 4 所示。两转子钢在 8 种冷却速度下都获得了完全马氏体组织,说明两钢的淬透性好。进口和国产 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢获得马氏体的显微硬度在 356MPa~511MPa 范围内,满足硬度要求。进口材料在相同冷速下得到的马氏体的显微硬度略低于国产材料。

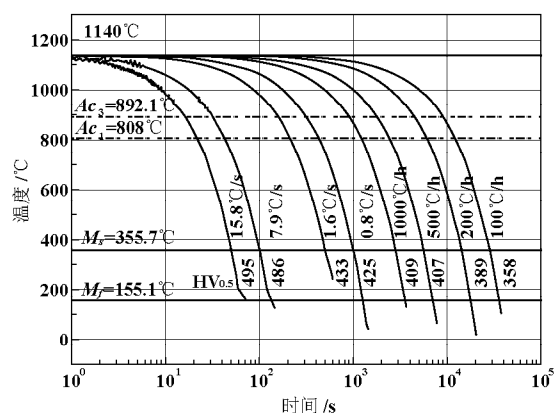


图3 进口 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的 CCT 曲线

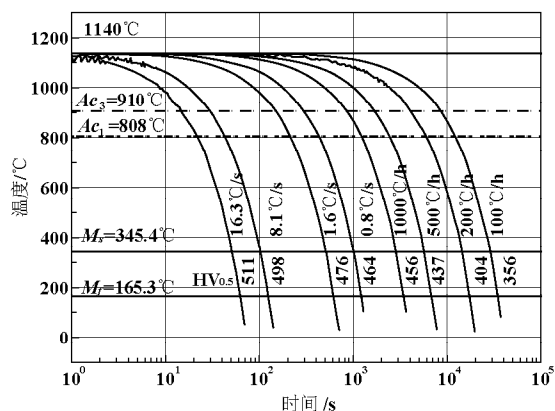


图4 国产 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的 CCT 曲线

4 结 论

(1) 对比进口 X12 和国产 X12 的成分测定结果表明:进口 X12 的成分控制较优,基本满足合金设计要求,国产 X12 成分控制相对较差,有害元素的含量偏高。

(2) 进口 X12 和国产 X12 的物理性能测定结果如下:进口 X12 的密度大于国产合金;进口材料的导热性能要高于国产材料因其热扩散率较高;两转子的比热都随温度升高而降低,对比两者比热数据,在温度低于 400℃,进口材料的比热要高于国产材料,而在温度高于 400℃ 以后,国产 X12 的比热

要高于进口 X12,并且随着温度的上升,两者的比热差距越来越大。一方面是数据处理的原因,另一方面与与碳化物或碳氮化物的沉淀、析出行为有关;进口 X12 具有低的线膨胀系数和高的热导率,故其较国产汽轮机转子预期有较好热加工性能和抗蠕变疲劳性能。

(3) DSC 方法测得钢的临界点的结果与模拟计算结果的变化趋势是一致的。而用切线法求得的钢的临界点稍有偏差,是数据处理的原因。进口 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的临界点 A_{c1} 和 M_s 温度较国产材料高,其具有高的回火温度上限和高的马氏体开始转变温度。

(4) 进口和国产 X12CrMoWVNbNiO-1-1 钢的 CCT 曲线在 8 种冷却速度下都获得了完全马氏体组织,两钢的淬透性好,满足硬度要求。

参 考 文 献

- [1] 林富生. 超超临界参数机组材料国产化对策[J]. 动力工程, 2004, 24(3): 311-316.
- [2] 朱丽慧, 等. Al 对 T91 耐热钢蠕变性能的影响[J]. 钢铁, 2002, 37(5): 50-54.
- [3] 赵钦新, 朱丽慧, 顾海澄, 等. 国产 T91/P91 的深化研究[J]. 锅炉技术, 1999, 30(8): 17-25.
- [4] 束国刚, 等. 超临界锅炉用 T/P91 钢的组织性能与工程应用[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2006. 45.
- [5] 史进渊, 胡先约. 汽轮机强度研究某些新进展的概述[J]. 上海汽轮机, 2000, (1): 1-6.
- [6] Viswanathan, Damage mechanisms and Life assessment of high temperature components[C]. ASM International, 1995.
- [7] Masuyama F. History of power plants and progress in heat resistant steel[J]. ISIJ International, 2001, 41(6): 612-625.
- [8] MARUYAMA K, SAWADA K, KOIKE J-I. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ International, 2001, 41(6): 641-653.
- [9] YAMADA K, Igarashi M, Muneki S. and Abe F. Effect of co addition on microstructure in high cr ferritic steels[J]. ISIJ International, 2003, 43(9): 1438-1443.
- [10] 张保衡. 大容量火电机组寿命管理与调峰运行[M]. 北京: 华北电力大学, 1998.
- [11] 石德珂. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. 319.
- [12] 周 玉. 材料分析方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 203.
- [13] V. Knežević et al. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650℃ with supporting thermodynamic modeling[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 477(1-2): 334-343.
- [14] Helisa L., Todaa Y. and Hara T. Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 510-511: 88-94.