

# 620°C超超临界二次再热机组用 S31042 钢

## 力学性能及微观组织演变

李江, 唐丽英, 李季, 侯淑芳, 王博涵, 周荣灿  
西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032

### Mechanical Properties and Microstructure Evolution on S31042 steel used for a 620°C double-reheat ultra-supercritical unit

LI Jiang, TANG Liying, LI Ji, HOU Shufang, WANG Bohan, ZHOU Rongcan,  
Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710032, China

**摘要:** 以 600°C/620°C/620°C 超超临界二次再热火电机组高压高再 S31042 钢为研究对象, 采用透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS)、金相 (OM) 和力学性能试验等手段研究了服役不同时间 (0、3200、6219、14167、17367 h) 后 S31042 钢的力学性能和微观组织演变。结果表明: 服役后 S31042 钢力学性能良好, 且随服役时间延长, 室温屈服强度、室温抗拉强度、高温屈服强度、布氏硬度均呈上升趋势, 冲击韧性在服役初期迅速下降, 之后趋于稳定。服役后显微组织未表现出明显老化, 服役后主要析出相为  $M_{23}C_6$  和 Z 相 (NbCrN), 并未发现  $\sigma$  相析出。并且讨论了微观组织演变对力学性能变化的影响。

**关键词:** 620°C 超超临界; 二次再热; S31042 钢; 力学性能; 微观组织

**ABSTRACT:** The mechanical properties and microstructure evolution of the S31042 steel after serving different time (0,3200,6219,14167,17367h) in 600°C/620°C/620°C ultra-supercritical (USC) double-reheat unit were investigated by TEM, SEM, EDS, OM and mechanical performance test. The results indicated that the mechanical properties of S31042 steel were excellent after service. The yield strength and tensile strength at room temperature, the yield strength at high temperature and the Brinell hardness of the S31042 steel all increased with the extension of the service time. The impact toughness decreased rapidly at the beginning of the service, it tended to be stable after that. No obvious aging was observed in the microstructures after service. The main precipitates were  $M_{23}C_6$  and Z phases (NbCrN) after service. No  $\sigma$  phase has been found. The relationship between the microstructure evolution and mechanical properties was also discussed.

**KEY WORDS:** 620°C USC; double reheat; S31042 steel; mechanical properties; microstructures

## 1 前言

目前 600°C/600°C 等级超超临界发电技术已基本成熟, 而提高火电机组蒸汽参数 (温度、压力) 及增加再热级数均可有效提高机组发电效率、降低煤炭消耗<sup>[1,2]</sup>, 为此国内外先后启动了更高参数级别的二次再热燃煤发电技术研究。中国华能集团公司于 2015 年 6 建成投运了国内首台 660 MW 二次再热超超临界机组 (华能安源电厂 1 号机组), 蒸汽参数可达 28MPa/600°C/620°C/620°C。

S31042 钢 (ASME SA-213 中对应牌号为 TP310HCbN) 是在 TP310 基础上添加一定比例

N、Nb 而开发的新型奥氏体耐热钢, 具有较好的热强性能 (主要强化相为  $M_{23}C_6$  相、Z 相和 MX 相)<sup>[3]</sup>; 较高 Cr 含量使其相对于其它 18Cr-8Ni 型奥氏体耐热钢具有更优良的抗氧化及腐蚀的能力<sup>[4]</sup>, 因而应用于 620°C 超超临界二次再热机组末级过热器、高压高再、低压高再的高温段。

蒸汽温度参数的提高, 使得 S31042 管壁温度更加接近材料的使用温度上限, 即材料安全使用裕度被减小, 如果出现燃料变化或运行水平较差的情况, 管屏温度偏差增加, 实际温度有可能更高, 高温会加速材料组织老化和力学性能劣化。而目前在 S31042 钢的组织老化和力学性能

劣化研究方面, Bai 等<sup>[5]</sup>研究表明 S31042 钢在 650℃时效 3000 h 过程中, 晶界碳化物持续析出 ( $M_{23}C_6$  和 MX), 导致力学性能劣化, 室温拉伸和室温冲击断裂机制由穿晶断裂转变为沿晶断裂。Peng 等<sup>[6]</sup>研究表明 S31042 钢在 700℃蠕变过程中, 短时蠕变试样中主要析出相为  $M_{23}C_6$  和 MX, 长时蠕变试样中发现  $Cr_3Ni_2Si_x$  和  $\sigma$  相在基体中析出。方园园等<sup>[7]</sup>研究了 S31042 钢在 750℃×500 h 时效前后的微观组织演变, 发现  $M_{23}C_6$  相在晶界和晶内均有析出, 且部分晶界处的  $M_{23}C_6$  转化为高 Cr 的  $\sigma$  相, NbCrN 相主要在晶内析出。

虽然, 目前针对 S31042 的组织老化和力学性能劣化已有一些研究, 但目前的研究以实验室模拟老化时效或蠕变为主, 且很多试验的温度均高于材料实际服役温度, 其结果尽管有借鉴意义, 但仍有一定的局限性。因此, 本文以实际服役于 600℃/620℃/620℃超超临界二次再热机组高压高再的 S31042 管材为研究对象, 分析研究其力学性能及微观组织演变。

## 2 试验材料与方法

试验管材取自华能安源电厂 600℃/620℃/620℃等级超超临界机组高压高再, 蒸汽出口压力为 11.34MPa, 蒸汽出口平均温度为 618.5℃, 管材规格为  $\Phi 51.0 \text{ mm} \times 7.0 \text{ mm}$ 。取样时间分别为: 0、3 200、6 219、14 167、17 367 h。服役后管样 (6219 h) 实测化学成分见表 1, 所有元素均满足 ASME SA-213 2015 和 GB/T 5310-2017 对新管的要求。

表 1 S31042 钢的化学成分 (质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of S31042 steels (mass fraction, %)

元素	实测值	ASME SA-213	GB/T 5310
C	0.060	0.04~0.10	0.04~0.10
Cr	24.49	24.00~26.00	24.00~26.00
Ni	21.14	19.00~22.00	19.00~22.00
Nb	0.43	0.20~0.60	0.20~0.60
Mn	1.22	≤2.00	≤2.00
S	0.0007	≤0.030	≤0.015
N	0.25	0.15~0.35	0.15~0.35

P	0.021	≤0.045	≤0.030
Si	0.47	≤1.00	≤0.75

拉伸试验在室温和 650℃条件下进行, 试样取标距段为 10 cm 长的全壁厚拉伸试样, 冲击试样采用 10×5×55 mm 的夏比 V 型冲击试样, 布氏硬度采用厚度为 15 mm 的金属环样。

沿垂直于管样轴线方向线切割制备金相试样, 试样经过 SiC 砂纸打磨、抛光之后采用王水擦蚀, 利用 ZEISS LSM 700 型金相显微镜和 FEI Quanta-400HV 型扫描电镜 (SEM) 观察显微组织形貌。借助牛津 INCA 型 X 射线能谱分析仪 (EDS) 进行成分分析, 利用 JEM-3010 型透射电子显微镜 (TEM) 对金属的析出相种类进行表征。

## 3 试验结果

### 3.1 冲击试验

图 1 为 S31042 钢冲击韧性随服役时间的变化曲线, 由图可知, 备品管 (0 h) 的冲击韧性较好, 为 186.7 J, 服役 3200 h 后, 冲击韧性迅速下降至 22 J, 下降幅度约为 88.2%, 之后随服役时间的延长, 冲击韧性略有降低, 但趋势平缓, 服役 17 367 h 后, 冲击韧性为 16 J。

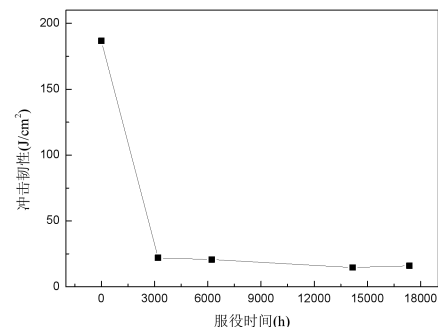


图 1 S31042 钢室温冲击试验结果

Fig.1 Comparison of impact toughness of the S31042 steel at room temperature

在扫描电镜下对备品管 (0 h) 和服役 3200 h、17367 h 的冲击试样断口进行观察分析, 断口扩展区形貌如图 2 所示, 备品管断口扩展区有大量深度不同的韧窝, 韧窝大小不等, 无平直晶界出现, 断口为典型韧性断裂 (图 2(a) 和图 2(b)), 表明此时材料冲击韧性较好; 服役 3200 h 后, 断口呈冰糖块状, 显示为沿晶断裂特征 (图 2(c) 和 (d)), 服役 17367 h 后断口形貌与 3200 h 类似, 均为典

型沿晶断裂特征(图2(e)和(f)),且有明显的沿晶二次裂纹,可见室温冲击断裂机制由穿晶断裂转变为沿晶断裂。

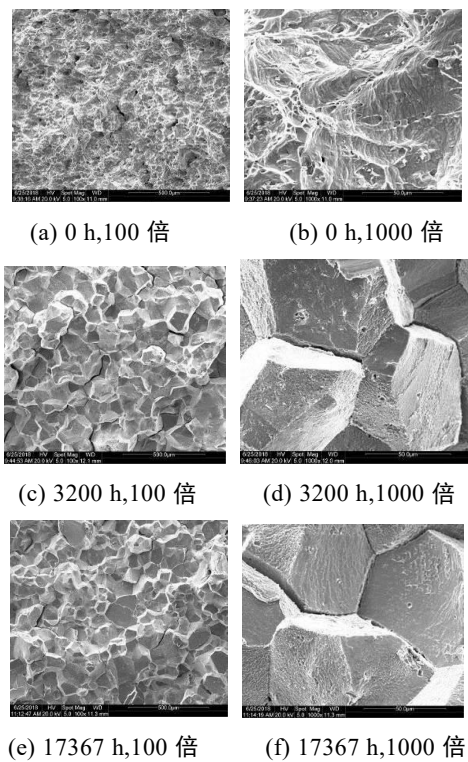


图2 S31042 钢冲击断口扩展区形貌

Fig.2 Morphology of impact fracture expansion zone of S31042 steel

### 3.2 拉伸试验

图3为S31042钢室温拉伸性能对比。由图可知,所检服役后管样室温拉伸性能良好,屈服强度 $R_{p0.2}$ 和抗拉强度 $R_m$ 均满足GB/T 5310-2017和ASME SA213-2015中对新管的要求,且 $R_{p0.2}$ 和 $R_m$ 均呈上升趋势,服役17367h后, $R_{p0.2}$ 和 $R_m$ 较备品管(0h)分别上升了25.5%和6%。断后伸长率呈下降趋势,服役17367h后,断后伸长率较备品管(0h)下降了54.0%,表明服役后S31042塑性下降。

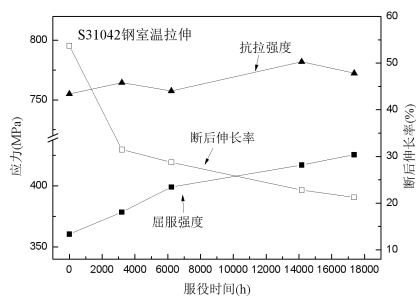


图3 S31042 钢室温拉伸性能对比

Fig.3 Comparison of tensile properties of the S31042 steel at room temperature

图4为S31042钢650℃高温拉伸性能对比。由图可知,所检服役后管样650℃高温拉伸性能均满足GB/T 5310-2008外推的650℃高温条件下 $R_m \geq 371\text{MPa}$ 的要求。且 $R_{p0.2}$ 呈上升趋势,服役17367h后, $R_{p0.2}$ 较备品管(0h)上升了46.3%,而 $R_m$ 呈下降趋势,服役17367h后, $R_m$ 较备品管(0h)下降了约4.5%,下降幅度较小。断后伸长率随服役时间延长也呈下降趋势,服役17367h后,断后伸长率较备品管(0h)下降了41.3%,表明服役后S31042塑性下降。

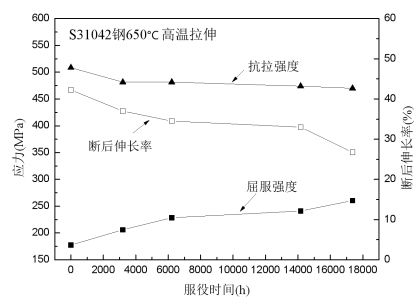
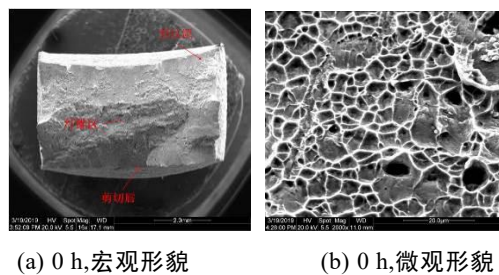


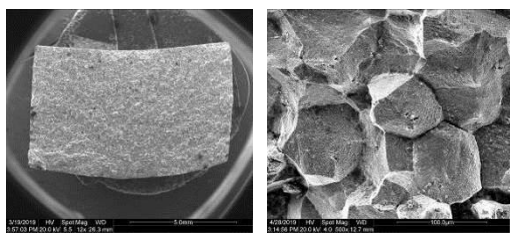
图4 S31042 钢650℃高温拉伸性能对比

Fig.4 Comparison of tensile properties of the S31042 steel at 650°C

选择服役时间分别为0、3200、17367h三个具有代表性的样品,在扫描电镜下对其室温拉伸试样断口的宏观、微观形貌进行观察,如图5所示。由图可知,备品管(0h)断口凹凸不平,断口由裂纹源、纤维区、剪切唇构成(图5(a)),其中纤维区存在大量韧窝(图5(b));服役3200h后,断口平整,断面总体与拉伸方向呈90°,断口以沿晶断裂为主,呈现冰糖块状沿晶断裂(图5(c)和(d)),服役17367h后断口形貌与3200h类似,也呈典型沿晶断裂形貌。可见室温拉伸断裂机制由穿晶断裂转变为沿晶断裂。

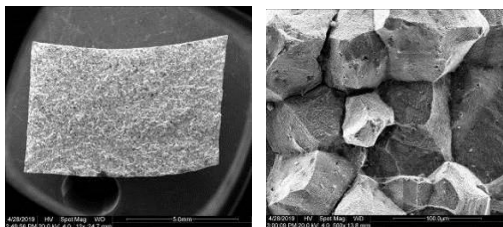






(c) 3200 h,宏观形貌

(d) 3200 h,微观形貌



(e) 17367 h,宏观形貌

(f) 17367 h,微观形貌

图5 S31042 钢室温拉伸断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of S31042 steel after room temperature tension test

### 3.3 布氏硬度

图6为S31042钢布氏硬度值随服役时间变化的曲线。由图可见,随着服役时间的延长,布氏硬度也呈上升趋势,这与室温拉伸 $R_{p0.2}$ 和 $R_m$ 变化规律类似。服役17367h后的布氏硬度较备品管(0h)上升了约20.46%。且除了备品管略低于标准要求,其余管样均满足GB/T5310-2017中规定的175~256HB的要求。

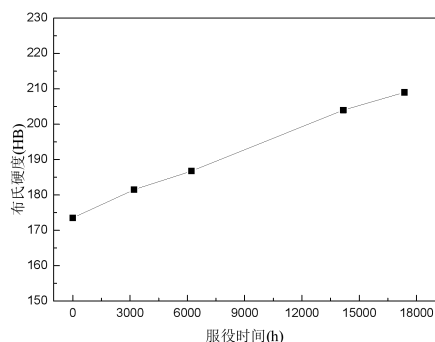


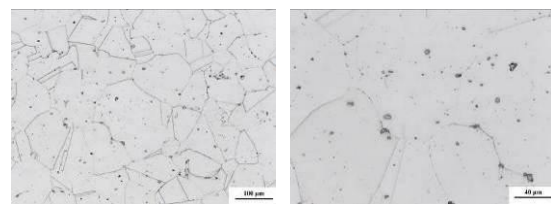
图6 S31042 布氏硬度结果对比

Fig.6 Comparison of the Brinell hardness of S31042

### 3.4 组织演变

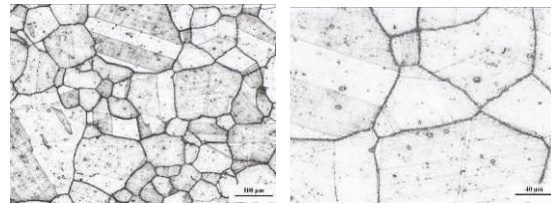
选择服役时间分别为0、3200、17367h三个具有代表性的样品,进行金相组织观察,如图7所示。由图可见,备品管(0h)为典型奥氏体组织,晶内有一些颗粒状析出相,且有少量孪晶;服役3200h后,晶界已经析出连续分布的析出相(图7(c)和(d)),之后随着服役时间的延长,

晶界处析出相的数量显著增多,宽度显著增加(图7(e)和(f)),服役后组织并未出现明显老化。



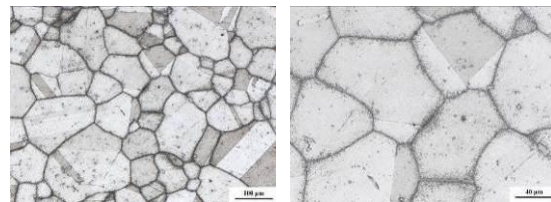
(a) 0 h,200 倍

(b) 0 h,500 倍



(c) 3200 h,200 倍

(d) 3200 h,500 倍



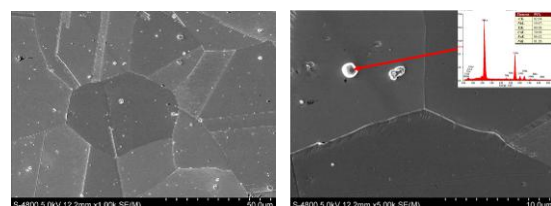
(e) 17367 h,200 倍

(f) 17367 h,500 倍

图7 S31042 钢的金相组织

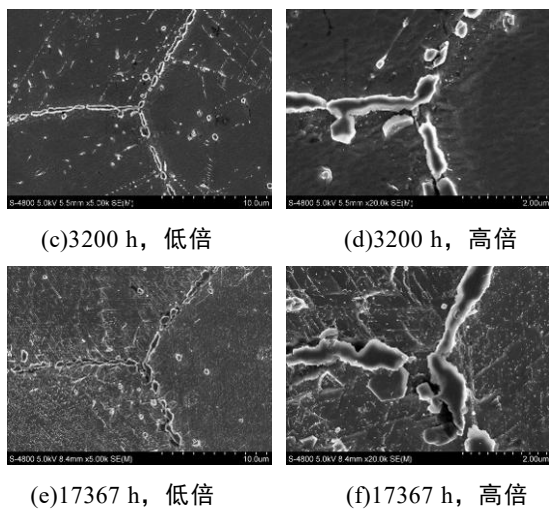
Fig.7 Metallographic organization of the S31042 steel

三个典型样品组织的SEM形貌及EDS分析见图8,由图可知,备品管晶内有一些颗粒状的析出相,尺寸约为1~2 $\mu\text{m}$ ,EDS分析表明其为未固溶的一次Z(NbCrN)相,备品管晶界平直,且基本无析出相(图8(a)和(b))。服役3200h后,晶界上有大量析出相,且局部呈连续分布,宽度约为150nm左右,在晶界附近的晶内也有一定数量的颗粒状析出相(图8(c)和(d));服役17367h后,晶界析出相呈大颗粒状分布,尺寸约为200nm左右,与此同时,晶界附近晶内的颗粒状析出相数量进一步增多,且颗粒体积略有增大(图8(e)和(f))。



(a) 0 h,低倍

(b) 0 h,高倍



(c)3200 h, 低倍

(d)3200 h, 高倍

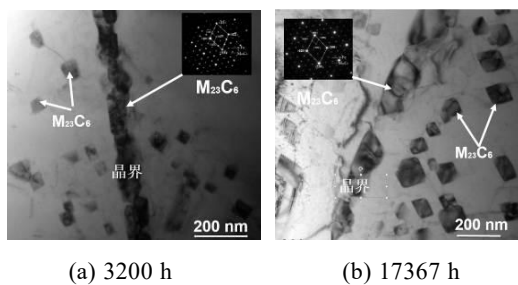
(e)17367 h, 低倍

(f)17367 h, 高倍

图 8 S31042 钢的 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.8 SEM and EDS of the S31042 steel

为了进一步确定晶界析出相的结构类型,对服役 3200 h 和 17367 h 后的 S31042 钢进行了 TEM 电子衍射分析,图 9 为晶界附近析出相 TEM 明场相照片及选区电子衍射图谱。由图可知,服役 3200 h 后晶界上有连续分布的析出相,尺寸约为 150 nm,由衍射花样判定,晶界上的析出相为  $M_{23}C_6$  相,其晶格常数为基体的 3 倍,故其衍射斑点为基体的 1/3,在晶界附近的晶内也有一定数量块状的  $M_{23}C_6$ 。服役 17367 h,晶界析出相的  $M_{23}C_6$  以不连续的大颗粒状分布,宽度较 3200 h 略有增大,约为 180 nm~200 nm,晶界附近晶内块状  $M_{23}C_6$  尺寸也略有增大。

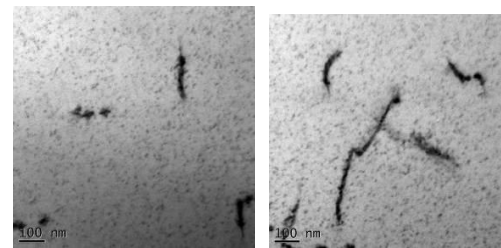


(a) 3200 h

(b) 17367 h

图 9 S31042 钢的  $M_{23}C_6$  形貌及衍射斑分析Fig.9 TEM images and diffraction pattern analysis of the  $M_{23}C_6$  in S31042 steel

图 10 为服役不同时间后晶内细小析出相 TEM 明场相照片,结合文献报告<sup>[8,9]</sup>,判断其为二次 Z 相,与固溶时晶内粗大的一次 Z 相比较,服役后新析出的 Z 相尺寸小,其均匀分布于晶内,起到稳定的强化作用。并未发现  $\sigma$  相析出。图 11 为一次 Z 相的 TEM 明场相照片。

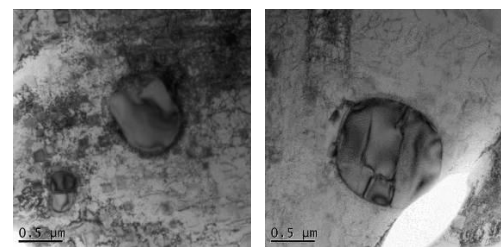


(a) 3200 h

(b) 17367 h

图 10 S31042 钢的晶内细小二次 Z 相 TEM 形貌

Fig.10 TEM images the tiny secondary Z phase in S31042 steel



(a) 3200 h

(b) 17367 h

图 11 S31042 钢的晶内一次 Z 相 TEM 形貌

Fig.11 TEM images the primary Z phase in S31042 steel

#### 4 讨论

本文结果表明 S31042 钢在 620℃ 二次再热超超临界机组中服役 17367 h 过程中,具有良好的力学性能。与备品管相比,运行管的室温屈服强度、抗拉强度、高温屈服强度、布氏硬度随着服役时间延长,均呈上升趋势(见图 3、图 4 和图 6),究其原因,与基体组织中析出相的尺寸和分布密切相关:S31042 钢中的主要析出相为  $M_{23}C_6$  和二次细小 Z 相。 $M_{23}C_6$  主要分布在晶界处,少量在孪晶和晶内析出(见图 8 和图 9),二次 Z 相主要在晶内析出,通常其周围伴有位错线,其尺寸较小,Z 相析出时间较早,其为 S31042 重要的强化相,且在服役过程中,其尺寸大小基本不变(见图 10)。根据第二相强化的增量公式<sup>[10]</sup>,第二相强化引起的强度增量是由  $f$  (第二相体积分数)和  $d$  (第二相平均直径)共同决定的,由组织分析结果可知,服役过程中晶界及晶内的  $M_{23}C_6$  的  $f$  (第二相体积分数)和  $d$  (第二相平均直径)均增大,使强度及硬度升高,而 Z 相虽然体变化不大,但其数量增多,也促进强度及硬度升高。

然而,值得注意的是 S31042 钢服役后冲击

韧性显著降低,服役 3200 h 后,冲击韧性迅速下降至 22 J,下降幅度约为 88.2% (见图 1)。服役 17367 h 后,室温和高温拉伸断后伸长率较备品管也分别下降了 54.0%和 41.3% (见图 3 和图 4)。服役后材料呈现明显脆化现象,冲击断口和拉伸断口均呈沿晶断裂 (图 2 和图 5),究其原因,与晶界析出大量的  $M_{23}C_6$  相有关<sup>[11,12]</sup> (见图 8 和图 9)。备品管晶界碳化物数量非常少,晶界结合强度较高,服役后晶界析出的粗大的  $M_{23}C_6$  相显著降低了晶界的断裂能<sup>[11]</sup>,从而降低了晶粒之间的协同变形能力,在受到载荷作用时晶界的  $M_{23}C_6$  阻碍奥氏体基体的变形,在析出相和基体之间会出现裂纹,晶界析出相所在的位置就成为裂纹源<sup>[13]</sup>。与此同时,晶界  $M_{23}C_6$  相的粗化和晶界附近游离的颗粒状的  $M_{23}C_6$  析出会造成晶界附近元素的贫化,大大降低晶界的强度<sup>[11]</sup>。上述因素共同作用,导致服役后 S31042 钢冲击韧度和塑性降低,发生脆性断裂。因此但为了机组安全运行,建议后加强运行管的冲击韧性、塑性变化的监督工作。

## 5 结论

1) 在 620℃二次再热超超临界机组中服役后的 S31042 钢力学性能良好,力学性能满足相关标准要求。

2) 随着服役时间延长, S31042 钢室温屈服强度、室温抗拉强度、高温屈服强度、布氏硬度均呈上升趋势,室温和高温拉伸断后伸长率均呈下降趋势。在服役初期冲击吸收能量迅速下降,之后趋于稳定。

3) S31042 钢在高温服役过程中显微组织未表现出明显老化。服役后主要析出相为  $M_{23}C_6$ 、二次 Z 相,并未发现  $\sigma$  相析出。

4) S31042 锅炉管能够满足 620℃二次再热

超超临界锅炉高压高再的相关要求,建议后加强运行管的冲击韧性、塑性变化的监督工作。

## 致谢

感谢中国华能集团公司科学技术项目 HNKJ15-H03 的资助。

## 参 考 文 献

- [1]周荣灿,范长信. 超超临界火电机组材料研究及选材分析[J]. 中国电力, 2005, 38(8):41-47.
- [2]王红娟,屠珊,鲁敬妮, et al. 二次再热机组热经济性分析[J]. 热力发电, 2017(1).
- [3]彭志方,任文,杨超, et al. HR3C 钢运行过热器管的脆化与晶界  $M_{23}C_6$  相参量演化的关系[J]. 金属学报, 2015, 51(11):1325-1332.
- [4]黄丽琴,刘光明,张民强,等. Super 304H 和 HR3C 奥氏体钢在模拟锅炉高硫气氛中的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(9):155-161.
- [5]Bai X, Pan J, Chen G, et al. Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of HR3C heat resistant steel[J]. Materials Science and Technology, 2014, 30(2):205-210.
- [6]Peng B, Zhang H, 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 & Engineering A, 2010, 527(16-17): 4424-4430.
- [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.
- [8]Wang J Z, Liu Z D, Bao H S, et al. Effect of Ageing at 700 °C on Microstructure and Mechanical Properties of S31042 Heat Resistant Steel[J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2013, 20(4):54-58
- [9]Yan J, Gu Y, Sun F, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of a 25Cr-20Ni heat resistant alloy after long-term service [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 675:289-298.
- [10]Sawada J, Koike K. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel [J]. ISIJ International, 2001, 4(6): 641-653.
- [11]亨利 G,豪斯特曼 D.宏观断口学及微观断口学[M].北京:机械工业出版社, 1990.
- [12]余永宁.金属学原理[M].北京:冶金工业出版社, 2000.
- [13]Iseda A, Okada H, Semba H, et al. Long term creep properties and microstructure of SUPER304H, TP347HFG and HR3C for A-USC boilers[J]. Energy Materials, 2007, 2(4):199-206.