

# 超超临界火电站用 COST-FB2 转子钢 控氮工艺研究

彭雷朕, 姜周华, 耿鑫, 李晓凯  
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 利用 30 kg 真空感应炉进行不同氮分压和渗氮时间条件下的气相渗氮实验和热力学计算, 研究 COST-FB2 钢的气相渗氮工艺. 使用 ARL4460 直读光谱仪、TC-500 气体分析仪、HIR-944B 红外分析仪等对冶炼铸锭中部成分进行分析. 结果表明: 渗氮压力  $\leq 20$  kPa 时, 计算值和实验值吻合较好; 气相渗氮是一级反应, 渗氮时间为 15 min 时, 钢中氮含量达到平衡值; 氮分压为 1.5 ~ 6 kPa 时, COST-FB2 钢中氮的质量分数可控制在 0.015% ~ 0.03%; 为了避免浇铸过程中铸锭内部形成气孔缺陷, 宜采用加压浇铸, 压力至少为 20 kPa; 为避免钢中大颗粒 BN 的形成, 钢中氮的质量分数应控制在 0.015% ~ 0.02%, 冶炼时, 氮分压应控制为 1.5 ~ 3 kPa.

**关 键 词:** COST-FB2; 氮的合金化; 氮分压; Factsage 方法; 氮化硼(BN)

**中图分类号:** TF 02      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-3026(2020)04-0505-06

## Nitrogen Control Process of COST-FB2 Rotor Steel for Ultra-supercritical Thermal Power Station

PENG Lei-zhen, JIANG Zhou-hua, GENG Xin, LI Xiao-kai

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Zhou-hua, E-mail: jiangzh63@163.com)

**Abstract:** The gas phase nitriding process of COST-FB2 steel was studied by conducting the gas phase nitriding experiment and thermodynamic calculation under different nitrogen partial pressure and nitriding time in a 30 kg vacuum induction furnace. The optical emission spectrometer ARL 4460, gas analyzer of TC-500 and infrared analyzer HIR-944B were used to analyze the content in the middle part of ingot sample. The results showed that the calculated data is in a good agreement with the experimental one when the nitriding pressure is  $\leq 20$  kPa. Since gas phase nitriding is a first-order reaction, the nitrogen content in the tested steel can reach the equilibrium value with the nitriding time of 15 min. When the partial pressure of nitrogen is 1.5 ~ 6 kPa, the mass fraction of nitrogen in COST-FB2 steel can be controlled between 0.015% ~ 0.03%. In order to avoid the formation of porosity defects inside the ingot during casting, pressure casting should be preferred to use with a pressure of at least 20 kPa. Moreover, the mass fraction of nitrogen in steel should be controlled between 0.015% ~ 0.02% and the nitrogen partial pressure should be 1.5 ~ 3 kPa during smelting so that the formation of large particle BN in the tested steel can be avoided.

**Key words:** COST-FB2; nitrogen alloying; partial pressure of  $N_2$ ; Factsage method; boron nitride(BN)

随着人们环保意识的增强和对美好生活的追求, 高能耗高排放的火电行业面临巨大压力<sup>[1-2]</sup>. 因此大力发展超超临界火电机组, 已是目前各国

减少  $CO_2$  排放和提高火力发电效率的一个重要且行之有效的措施, 是优化煤电结构的主要方向<sup>[3-4]</sup>. 9Cr 系耐热钢已成为超超临界火力发电

机组广泛使用的钢种<sup>[5]</sup>,大幅提高了火电站工作的蒸汽温度和蒸汽压力<sup>[6-7]</sup>. 欧洲 COST 项目组在 20 世纪初开发的超超临界转子用 COST - FB2 钢,适用于蒸汽温度 625 ℃及蒸汽压力 32 MPa 的超超临界条件<sup>[8-9]</sup>,能够使火力发电机组效率提高约 5%,CO<sub>2</sub> 的排放减少约 10%<sup>[10-11]</sup>,是目前超超临界火电机组转子用钢的重要候选材料.

COST - FB2 钢主要通过析出强化和固溶强化提高其高温蠕变性能,MX 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 是主要析出强化相. B 主要固溶在 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 中,起阻碍 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 长大粗化作用. Kim 等<sup>[12]</sup>和 Abe 等<sup>[13]</sup>研究指出,大量均匀弥散分布的 MX 相能显著提高初期的蠕变性能,但随 N 含量的增加,钢中主要强化元素 B 易和 N 形成粗大的 BN,从而使钢的蠕变性能恶化. 因此在生产 COST - FB2 时,精确控制钢中 N 含量才能达到预期的性能要求. 为了控制 N 含量,采用氮化合金渗氮时,存在带入杂质和成本高等缺点. 用氮气渗氮则可避免上述问题,但气相渗氮时,渗氮量不仅与渗氮压力有关还与渗氮时间等有关. 因此本文着重研究 FB2 冶炼的气体渗氮工艺,以得到能够精确控制钢中氮含量的气相渗氮工艺参数.

# 1 实 验

实验用设备为东北大学电冶金实验室 30 kg 真空感应炉,如图 1 所示. 极限真空度为 0.02 Pa,室温压升率≤3 Pa/h. 实验坩埚为镁铝尖晶石坩埚,坩埚内径为 140 mm,内深为 300 mm. 实验采用双铂铑 B 型热电偶测温. 在实验过程中,氮气质量分数为 99.999%,氩气质量分数为 99.999%.

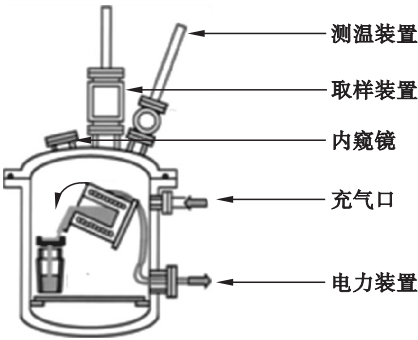


图 1 真空感应炉示意图  
Fig. 1 Schematic of vacuum induction furnace

实验过程中 Cr,Mo,Co,Ni 等合金元素随炉加入,Si,V,Nb,B 和 Mn 等易氧化和易挥发元素则在精炼期后加入. 根据转子冶炼要求,采用 C

脱 O 工艺. 加入顺序为 C 深脱 O 后,加入 Si,稳定后,加入 V 和 Nb,随后加入 B. 为了提高 Mn 的收得率,Mn 在浇铸前加入.

N<sub>2</sub> 渗氮时,钢液中的 O,S 等表面活性元素会降低渗氮速率,因此气相渗氮在精炼期后进行.

## 1.1 渗氮温度

用 Thermo - Calc 6.4(database TCFE7) 计算 COST - FB2 钢的液相线温度为 1 492 ℃. Semba 等<sup>[14]</sup>研究了 Fe - Cr 合金中 N 溶解度随温度的变化规律:9Cr 钢熔化状态下,N 溶解度随温度升高而降低. 因此在气相渗氮时,钢液温度不能过高. COST - FB2 钢的具体成分见表 1.

表 1 COST - FB2 钢的成分(质量分数)  
Table 1 COST-FB2 steel composition( mass fraction)  
%

变量	C	Si	Mn	Cr	Mo
下限	0.11	—	0.28	9.05	1.40
上限	0.15	0.10	0.42	9.60	1.60
目标	0.12	0.05	0.35	9.35	1.50

变量	B	N	O	V	Ni	Nb
下限	0.008	0.015	—	0.18	0.10	0.04
上限	0.011	0.030	0.003 5	0.22	0.25	0.07
目标	0.010	0.020	—	0.20	0.15	0.06

Factsage 计算 w<sub>N</sub> 随温度和氮分压的变化如图 2 所示. 从图 2 可以看出:w<sub>N</sub> 随氮分压增加而增加,随温度升高而降低.

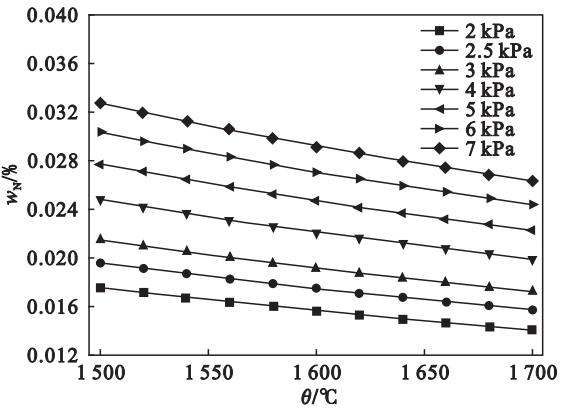


图 2 氮的质量分数随氮分压和温度的变化  
Fig. 2 Nitrogen mass fraction varies with nitrogen partial pressure and temperature

在渗氮前,进行 C 深脱 O 工艺,而在冶炼时,温度对 C 脱 O 的影响远小于温度对坩埚分解供氧的影响<sup>[15]</sup>. 根据式(1)可知,当 1 550 ℃真空度≤6.2 Pa 时,O 含量可控制在目标范围内. 1 550 ℃镁铝坩埚开始分解的真空度≤2.6 Pa. 结合 COST - FB2 钢的液相线温度,钢液温度控制

在 1 550 ℃是合适的。

$$K=\frac{p_{\text{CO}}/p^{\ominus}}{f_{\text{C}}(w_{[\text{C}]} / w^{\ominus}) f_{\text{O}}(w_{[\text{O}]} / w^{\ominus})}.$$

(1)

式中: $K$  为碳脱氧平衡常数; $p_{\text{CO}}$  为  $\text{CO}$  的分压,即炉内真空度; $f_i$  为  $i$  的亨利活度系数; $w_{[i]}$  为钢液中  $i$  的质量分数; $p^{\ominus}$  为标准大气压,  $\text{Pa}$ ;  $w^{\ominus}$  为 Henry 定律 1% 溶液假想态。

1.2 渗氮时间

由文献[16 - 18]可知,在低 O, S 条件下,气相渗氮是一级反应,其表达式为

$$\frac{\text{d}w_{\text{N}_t}}{\text{d}t}=k_r\times\frac{a}{V}\times(w_{\text{N}_{\text{eq}}}-w_{\text{N}_t}),$$

(2)

$$\ln\frac{w_{\text{N}_{\text{eq}}}-w_{\text{N}_0}}{w_{\text{N}_{\text{eq}}}-w_{\text{N}_t}}=k_r\times\frac{F}{V}t.$$

(3)

式中: $w_{\text{N}_t}$  为  $t$  时刻钢液中 N 的质量分数, % ;  $t$  为时间, s ;  $a$  为钢液的表面积,  $\text{mm}^2$  ;  $V$  为钢液体积,  $\text{mm}^3$  ;  $w_{\text{N}_{\text{eq}}}$  为平衡氮 N 的质量分数;  $k_r$  为界面处化学反应速率,  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

由文献[19 - 20]可知,在 30 kg 真空感应炉中冶炼 Fe - Cr - V 系合金并采用气体渗氮, 15 min 时钢液中氮含量已平衡. Kadoguchi<sup>[18]</sup> 研究气相渗氮得出:气体分压对钢液中 N 的传质无影响;采用纯氮气进行渗氮时,气相中 N 的扩散阻力可以忽略. 根据上述研究,30 kg 炉子气相渗氮时间设定为 15 min.

1.3 渗氮压力

气体渗氮时,渗氮过程分为三个步骤: $\text{N}_2$  扩散到气液界面;在气液界面发生化学反应;N 在钢液中扩散. 气相渗氮时,气液界面的化学反应是限制性步骤,气液界面主要发生式(4)的反应<sup>[18 - 19]</sup>. 相互作用系数见表 2.

$$\frac{1}{2}\text{N}_2=[\text{N}],\quad\lg K=-\frac{518}{\theta}-1.063;$$

(4)

$$\lg w_{[\text{N}]}=\frac{1}{2}\lg p_{\text{N}_2}-\frac{518}{\theta}-1.063-(\frac{3\,280}{\theta}-0.75)\times$$

$$\sum(e_{\text{N}}^i(w_{\text{N}}/w^{\ominus})+f_{\text{N}}^i(w_{\text{N}}/w^{\ominus})^2).$$

(5)

表 2 钢液中 1 550 ℃合金与 N 的相互作用系数

Table 2 Interaction coefficient of alloy with N at 1 550 ℃ in molten steel

变量	Mo	Mn	N	V	Nb
$e_{\text{N}}^j$	-0.010	-0.023	0.051	-0.093	-0.061
$f_{\text{N}}^j$	$7.9\times10^{-5}$	$3.2\times10^{-5}$	-0.003 4	—	—

变量	Ni	P	O	B	S
$e_{\text{N}}^j$	0.01	0.045	0.05	0.097	0.007
$f_{\text{N}}^j$	$3.5\times10^{-5}$	—	—	—	—

渗氮温度为 1 550 ℃时,平衡渗氮量与渗氮压力的关系如图 3 所示. 由从图 3 可知:经验公式和 Factsage 计算值之间比较吻合. 在 COST - FB2 钢中,  $w_{\text{N}}$  为 0.015% ~ 0.03% ,此时平衡渗氮压力为 1.5 ~ 6 kPa.

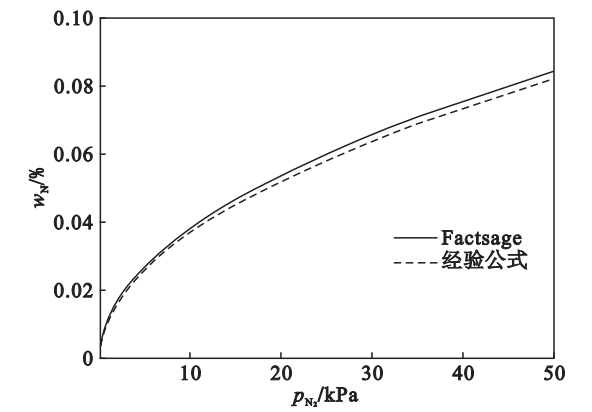


图 3 氮分压与氮质量分数的关系  
Fig. 3 Relationship between nitrogen partial pressure and mass fraction of nitrogen

为验证上述计算结果,在碳深脱氧后进行不同气相渗氮工艺实验. 渗氮压力设定为 2, 4, 6, 20, 50 kPa, 渗氮时间为 15 min 时,研究渗氮压力对渗氮量的影响,如图 4 所示. 在 6 kPa 压力下,进行不同渗氮时间的实验,研究渗氮时间对渗氮量的影响,如图 5 所示. 将实验结果与经验公式及 Factsage 计算结果比较,验证计算结果的可靠性.

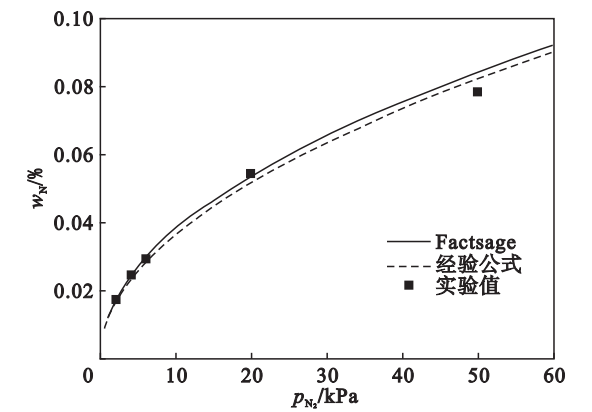


图 4 实验结果与经验公式和 Factsage 计算结果的比较  
Fig. 4 Comparison of experimental results with empirical formulas and Factsage calculated data

对冶炼铸锭,在中部取样分析. N, O 采用 TC - 500 气体分析仪进行测定,主要合金元素采用 ARL4460 分析, C, S 使用 HIR - 944B 检测.

2 结果及分析

2.1 实验结果

冶炼铸锭具体成分见表 3. 其中 Nb, V, Si 和

B 等元素含量波动较小,收得率高. O,S 等杂质元素也控制在目标范围内.

表 3 COST – FB2 钢的成分(质量分数)  
Table 3 COST-FB2 steel composition( mass fraction) %

Si	Mn	B	V	Nb	Ni	C	O	S
0.049	0.35	0.098	0.2	0.058	0.15	0.138	0.002 8	0.001 2

2.2 N 控制分析

实验结果与经验公式及 Factsage 计算值比较如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 压力  $\leq 20$  kPa 时, 经验公式、Factsage 计算值及实验值吻合较好, 气相渗氮 15 min 后, 渗氮量达到平衡; 压力  $> 20$  kPa 时, 实验值、经验公式和 Factsage 计算值有偏差. 其原因可能是 N 和 O,S 一样, 在气液界面是一种活性元素, 能降低气液界面渗氮的化学反应速率<sup>[16]</sup>. 氮分压高时, 渗氮反应速率随钢液中氮质量分数的增加而显著降低, 15 min 时, 钢中 N 的质量分数尚未达到平衡, 因此实验值比理论计算值偏低; 为控制 COST – FB2 钢中 N 的质量分数在目标范围内, 渗氮压力应控制为 1.5 ~ 6 kPa.

压力为 6 kPa 时, 不同渗氮时间(12, 14, 15, 16, 18 min) 下氮含量与渗氮时间的关系如图 5 所示.

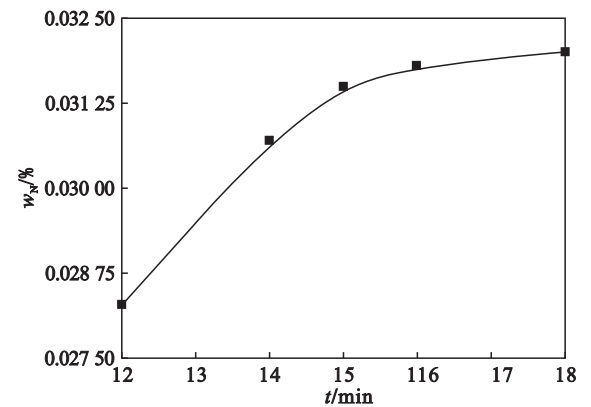


图 5 渗氮量与渗氮时间的关系

Fig. 5 Relationship between nitriding amount and nitriding time

图 5 可知: 渗氮量随时间增加而增加; 渗氮 15 min 时, 氮含量近乎稳定, 气相渗氮达到平衡.

渗氮压力为 6 kPa 时, 将不同渗氮时间的  $w_N$  ( $w_{N_0} = 0.004\%$ ) 代入式(3). 以式(3)左侧为纵坐标, 右侧  $a/V \times t$  为横坐标做图, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出: 实验点呈现出良好的线性关系,  $R^2 = 0.968$ ; 实验条件下, 气相渗氮反应是一级反应. 因此, 在冶炼使用不同坩埚尺寸时, 可根据式(3)计算得到不同的渗氮工艺参数.

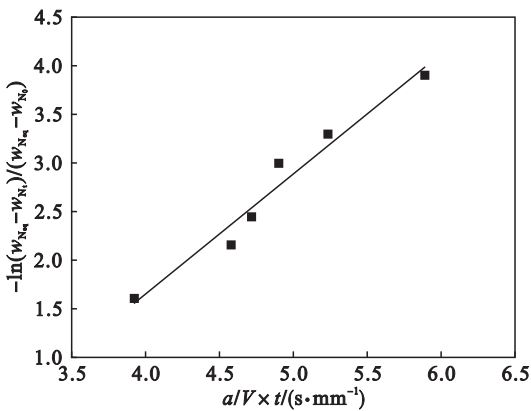


图 6 气相渗氮一级反应验证

Fig. 6 Verification of the first-order reaction of gas nitriding

2.3 浇铸工艺优化

气相渗氮时, 钢中  $w_N$  为氮分压下的平衡 N 含量. 在钢液凝固过程中, N 的溶解度降低而产生气孔等缺陷. 为避免铸锭中气孔缺陷, 浇铸时应采用加压浇铸.

使用 Thermo – Calc 6. 4 ( database TCFE7) 计算 9. 3Cr – 0. 2V – 0. 06Nb – 0. 35Mn – 1. 5Mo – 1. 3Co – 0. 13C – 0. 15Ni – Fe 余量, 压力为 7 kPa 时,  $w_N$  对析出相的影响如图 7 所示. 从图 7 可以看出: 在 COST – FB2 钢目标氮含量(图 7 中虚线)平衡凝固过程中, 随 BCC 相析出, 均会有气相, 气体的析出会造成铸锭内部气孔缺陷.

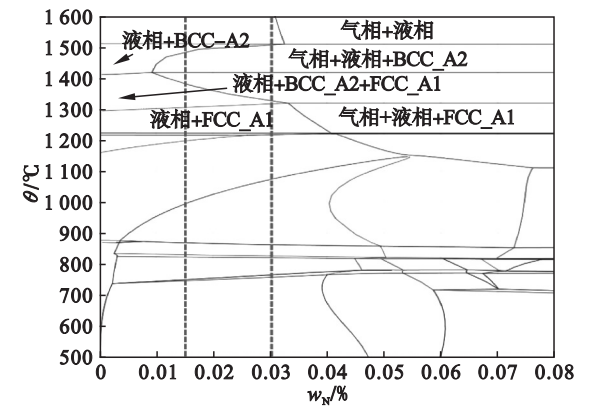


图 7 Thermo – Calc 6. 4 计算 7 kPa 下平衡相图

Fig. 7 Equilibrium phase diagram calculated at 7 kPa by Thermo-Calc 6. 4 software

使用 Thermo – Calc 6. 4 ( database TCFE7) 计



算气相生成量随温度和压力的变化,如图 8 所示。从图 8 可以看出:气相生成量随压力增加而逐渐减少;压力为 20 kPa 时,平衡气相生成量已很少。在实际浇铸中,快速凝固可避免少量气相的生成,因此在浇铸前应保持氮分压不变,充入高纯氩气至压力为 20 kPa,能够保证铸锭内部无气孔缺陷。

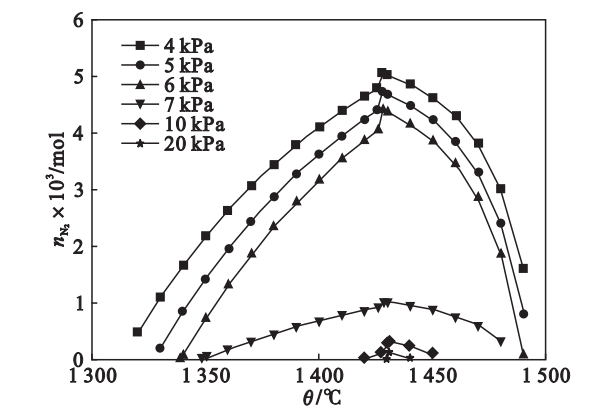


图 8 气相量随温度和压力的变化  
Fig. 8 Gas volume changes with temperature and pressure

## 2.4 氮含量优化

Abe 等<sup>[13]</sup>研究 P92 和 P122 耐热钢中 BN 夹杂的析出行为,认为在低铝耐热钢中,B,N 易形成 BN 夹杂,其形成对钢的蠕变性能有害,且使主要强化元素 B,N 含量减小,降低了强化效果。因此在冶炼过程中,钢中 B,N 含量需严格控制。文献<sup>[13]</sup>研究得出 9Cr 耐热钢中 BN 析出的 B,N 平衡关系如图 9 所示。

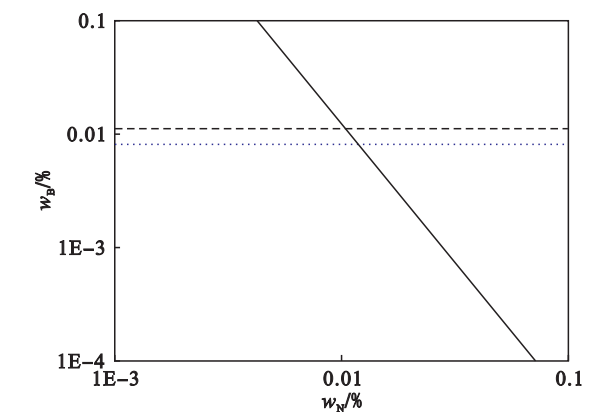


图 9 耐热钢中 B 和 N 的平衡关系  
Fig. 9 Balance relationship between B and N elements in the heat-resistant steel

从图 9 可以看出:COST - FB2 钢中 B 的上下限对应的平衡 N 含量随 B 含量增加而降低,相应的平衡氮含量为 0.01%~0.012%;为避免大颗粒 BN 析出, $w_{[N]}$ 宜在 BN 形成平衡线下方;而 N 作为主要析出强化元素,为提高 COST - FB2 钢

综合性能,N 加入量一般较理论平衡值高,析出的 BN 通过热处理工艺进行消除或控制 BN 合理的尺寸<sup>[14]</sup>,以减轻其对钢性能的不利影响。COST - FB2 钢中 BN 的析出量随温度和 N 含量的变化如图 10 所示, $w_{[N]}=0.025$  和  $w_{[N]}=0.03$  时,两者的 BN 析出线重合。

温度和钢中  $w_{[N]}$  对 BN 析出量的影响如图 10 所示。

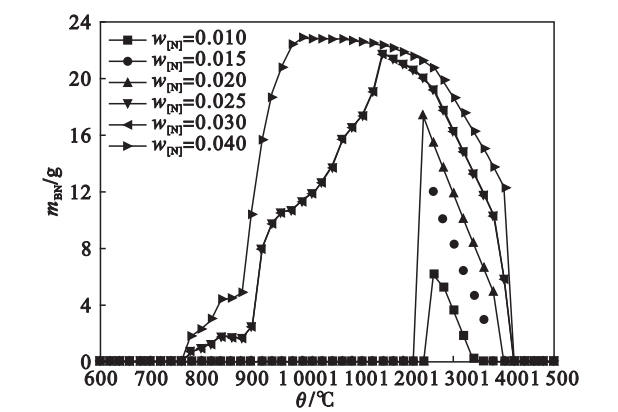


图 10 温度和  $w_{[N]}$  对 BN 析出量的影响  
Fig. 10 Effects of temperature and N content in the tested steel on the precipitations of BN

从图 10 可以看出:随  $w_{[N]}$  增加,BN 开始析出温度增加;为减少 BN 的析出,铸锭应快速冷却凝固成型; $w_N \geq 0.025$  时,BN 的析出温度区间明显扩大,通过快速冷却凝固成型仍无法避免 BN 的析出。因此,COST - FB2 冶炼过程中  $w_{[N]}$  应控制在 0.015%~0.02%。

通过上述分析可知,COST - FB2 钢中  $w_{[N]}$  应控制在 0.015%~0.02%,采用气体渗氮时,氮分压应控制在 1.5~3 kPa。由于氮分压不影响气相渗氮速率,因此,采用 30 kg 真空感应炉冶炼时,渗氮时间应控制为 15 min。

## 3 结 论

- 1) 渗氮压力  $\leq 20$  kPa 时,计算值与实验值吻合较好。渗氮压力  $> 20$  kPa 时,随渗氮时间的增加,钢液中 N 作为表面活性元素,降低气相渗氮速率,导致计算值与实验值存在偏差。
- 2) 渗氮压力  $\leq 20$  kPa 时,气相渗氮 15 min 后,钢液中的氮含量达到平衡,且在该渗氮压力下,气相渗氮是一级反应。
- 3) 为避免浇铸过程中产生气孔缺陷,宜用加压浇铸,浇铸压力至少为 20 kPa。
- 4) 为了避免 COST - FB2 钢中 BN 析出,钢