● 材料失效分析 Material Failure Analysis ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.06.019

高温蒸汽管道用 P91 钢服役过程不均匀软化及形成机制研究

王金海[1],王艳松[2],刘福广[2],刘立营[2],李 刚[1],韩天鹏[2]
(1. 华能国际电力股份有限公司 德州电厂, 山东 德州 253024; 2. 西安热工研究院有限公司,陕西 西安 710054)

摘 要:使用碳硫分析仪、氧氮氢测定仪、光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、硬度计、万能实验机等对 P91 原始钢和长期服役钢的化学成分、显微组织、力学性能等进行了分析。结果表明,服役后的 P91 钢所有元素均在标准之内,符合标准要求,其中低硬度区域的力学性能不满足使用条件;P91 钢内部组织发生变化,部分马氏体转变为块状铁素体,晶内与晶界存在大量的析出物(主要为 $M_{23}C_6$ 相),且部分析出相在晶界处聚集形成短链状。组织的粗化和碳化物的聚集长大是导致 P91 钢长期服役后硬度与强度降低的主要原因。

关键词:P91 钢;力学性能;显微组织;硬度
中图分类号: TG142.41 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)06-0517-05

Study on Non-uniform Softening and Formation Mechanism of P91 Steel for High Temperature Steam Pipeline during Service

WANG Jinhai[1], WANG Yansong[2], LIU Fuguang[2], LIU Liying[2], LI Gang[1], HAN Tianpeng[2]
(1. Huaneng International Power Co., Ltd., Dezhou Power Plant, Shandong 253024, China; 2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: The chemical composition, microstructure and mechanical properties of P91 original steel and long-service steel were analyzed by means of carbon and sulfur analyzer, oxygen, nitrogen and hydrogen tester, optical microscope, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), hardness tester and universal tester. The results show that all elements of P91 steel after service are within the standard and meet the requirements of the standard, among which the mechanical properties of the low hardness area do not meet the service conditions. The microstructure of P91 steel is changed, part of martensite is transformed into massive ferrite, there are a lot of precipitates (mainly $M_{23}C_6$ phase) in grain and grain boundary, and part of precipitates gather at grain boundary and form short chains. The coarsening of microstructure and the accumulation and growth of carbide are the main reasons for the decrease of hardness and strength of P91 steel after long-term service.

Key words: P91 steel; mechanical properties; microstructure; hardness

P91 钢是一种综合性能优良的新型耐热钢,是在 T9(9Cr1Mo)钢的基础上形成的一种新型马氏体热强钢。P91 钢凭借其优良的高温持久强度、导热性、焊接性记忆冲击韧性、抗氧化性、低的热膨胀系数[1-6],被广泛应用于世界各国的超临界火电机组中,已成为目前电站高温蒸汽管道系统中的主导材料。P91 钢在服役过程中,由于长期处于高温、高压的环境条件下,会出现显微结构的改变。P91 钢中内部具有较多的合金元素,使得其在服役过程中沿着马氏体板条边界和晶界处析出大量的 $M_{23}C_6$[7]。显微组织的改变往往带来材料力学性能的变化。对 P91 钢服役后的母材进行检测,发现存在较多的硬度偏低区域[8]。由于硬度在一定程度上反应了材料的综合性能情况,而微观组织结构与力学性能之间存在着一定的依存关系,因此可以通过检测硬度数据来达到间接评价管道安全性能的目的。本文针对某电厂运行服役 10 万小时后的 P91 钢存在较多低硬度区域的问题,通过对原始 P91 钢、服役过后以及高温时效后的 P91 钢进行化学成分测试、显微组织观察、力学性能测试,探究其显微组织和性能的变化规律,从而为超临界机组运行监督积累数据和提供技术支撑。

1 试验材料与方法

试验所用钢管为购买的新 P91 钢和某电厂运行 10 万小时的 P91 钢。对服役过后的 P91 钢进行硬度

收稿日期:2021-03-17
作者简介:王金海(1964—),山东德州人,高级工程师.主要从事火力发电厂金属监督管理方面的工作.
电话:0534-2432218,Email:18953492218@163.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

测试,发现存在高硬度区域与低硬度区域。通过对低硬度部位进行化学元素分析、力学性能测试以及显微组织分析,从而获得低硬度区域失效的具体原因。

硬度试验按照 GB/T 231.1-2002《金属布氏硬度试验方法》标准要求,进行布氏硬度试验,硬度试验在 DHB-3000 电子布氏硬度计上进行。室温拉伸试验在 ETM105D 微机控制电子万能试验机上进行,拉伸试样按照《GB/T 228.1-2010 金属材料 拉伸试验 第 1 部分:室温试验方法》标准要求,沿着取样管段纵向外层和内层制备 ϕ45×455 mm 的光滑试样。高温拉伸试验按照《GB/T 228.2-2015 金属材料拉伸试验第 2 部分:高温试验方法》进行拉伸试验,沿着取样管段纵向外层和内层制备 ϕ45×455 mm 的光滑试样,高温拉伸试验在 ETM105D 微机控制电子万能试验机上进行,试验时所设定的拉伸温度为 540 ℃。冲击试验按照 GB/T 229-2007《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》标准要求进行冲击试验,沿取样管纵向、横向的外层和内层分别制备冲击试样,规格为 10 mm×10 mm×55 mm,冲击试验在 PIT452D-2 双立柱金属摆锤冲击试验机上进行。室温拉伸、高温拉伸及冲击试验每组制备 3 个平行试样。金相组织分析按照 DL/T 884-2004《火电厂金相检验与评定技术导则》要求进行打磨、抛光,采用 $FeCl_3$+HCl+H_2O 腐蚀液进行腐蚀,利用 Axio Vert A1 光学金相显微镜、Merlin Compact 扫描电子显微镜、Tecnai G2 F30 S-TWIN 透射电子显微镜对显微组织、化学成分和析出相进行表征和分析。

2 试验结果及讨论

2.1 化学元素分析

使用碳硫分析仪、氧氮氢测定仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪对服役后的 P91 钢化学成分进行精确检测,结果如表 1 所示。从检测结果可知,P91 母材所有成分均处在 SA-335/SA-335M 标准规定范围内,符合 SA-335/SA-335M 标准要求,P91 管段母材材质合格。

2.2 力学性能分析

图 1 为 P91 钢高温蒸汽管道取样管段径向等分及轴向硬度点分布示意图,将典型取样管段从径向等分为 8 个截面进行表面布氏硬度检验,每个方向沿轴向分别平均检测 6 个硬度点,获得整段取样管硬度分布情况。

表 1 P91 钢服役后炉管的化学成分
Tab.1 Chemical composition of P91 steam pipeline after service

服役钢	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	N
元素含量	0.11	0.28	0.41	0.012	0.005 9	8.66	0.27	0.95	0.20	0.048
SA-335/SA-335M 标准要求	0.08~0.12	0.20~0.50	0.30~0.60	≤0.02	≤0.01	8.00~9.50	≤0.40	0.85~1.05	0.18~0.25	0.03~0.07

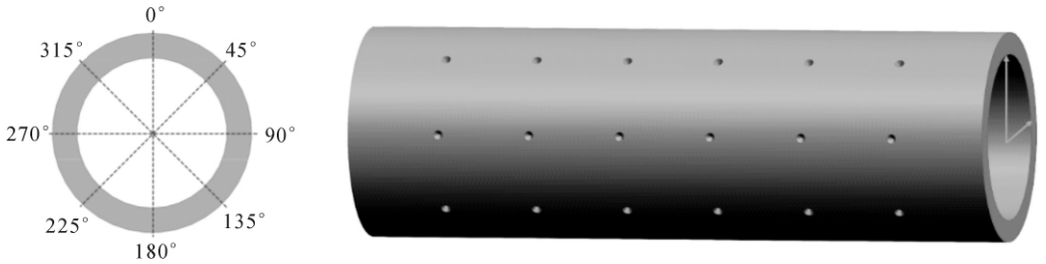


图 1 管段径向等分及轴向硬度点分布示意图
Fig.1 Schematic hardness sampling points along radial equally divided and axial of pipe section

P91 钢管道沿圆周方向的硬度分布如图 2 所示,最高硬度区处于管段 135°~270°(标记为硬区域),最低硬度区处于管段 0~90°(标记为软区域),同一管段圆周上硬度差异较明显。根据 SA-335/SA-335M 和 DL/T438-2016《火力发电厂金属技术监督规程》标准规定,R_m≥585 MPa,$R_{p0.2}$≥415 MPa,A ≥20%(纵向),A ≥13%(横向),HB ≥180。结合图 2 的测试结果,管子局部区域存在硬度不符合标准规定的情况。长期服役后 P91 管道上存在硬度不均匀的现象,推测可能是服役过程中管道内运送介质温度分布不均匀所致。

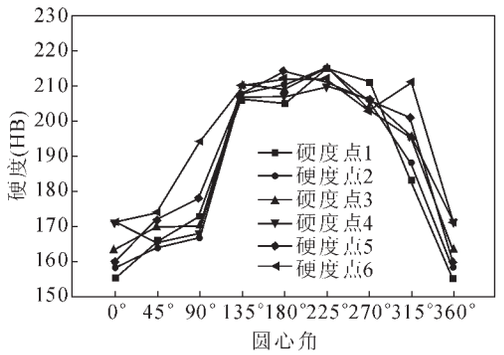


图 2 服役后 P91 钢管道圆周方向硬度分布
Fig.2 Circumferential hardness distribution of P91 steel pipe after service

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用室温拉伸、高温拉伸和室温冲击试验对未服役 P91 钢（1 号）、服役后的 P91 钢硬区域（2 号）和软区域（3 号）分别进行测试，测试结果如表 2 所示。1 号试样和 2 号试样各项检测均相关满足要求；3 号试样的室温抗拉强度略低于标准要求下限（585 MPa），室温和高温屈服强度均严重低于标准要求（室温 $R_{p0.2}$>415 MPa；高温 $R_{p0.2}$>269.2 MPa），但断后伸长率和断面收缩率均满足要求。

2.3 组织分析

2.3.1 显微组织分析

为了分析服役后软区域与其他试样力学性能差异的原因，对软区域进行了光学显微组织分析。原始 P91 钢正常组织为均匀的回火马氏体[9]，服役过后的金相组织如图 3 所示。由图 3 可知，硬区域组织为马氏体+少量的铁素体+析出物，马氏体板条束位向清晰，但板条束不够明显，且在晶界和晶内存在大量弥散分布的析出物。软区域的组织为大块状铁素体+少量的马氏体+析出物，组织出现明显的粗化现象，析出相的含量与硬区域相比明显增加。

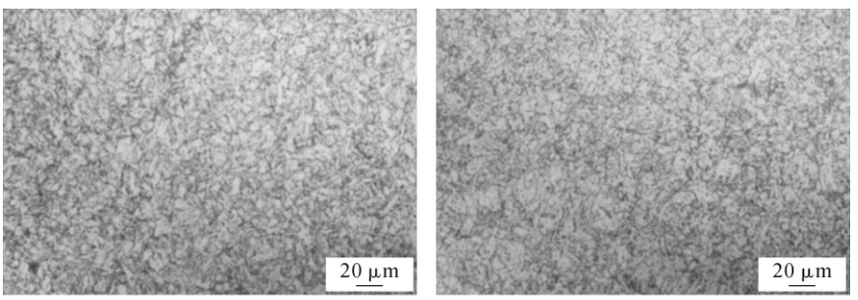
2.3.2 物相分析

为进一步了解 P91 钢软区域的微观组织结构，对服役后软区域进行了扫描电镜观察。样品的 SEM 照片及不同区域 EDS 谱图，如图 4 所示。由图 4 可知，软区域存在大量的第二相颗粒，在晶内和晶界处均有分布，晶界处的第二相颗粒明显多于晶内，且部分析出相聚集形成短链状。为进一步确定白色第二相的元素组成，对基体及白色析出相进行了 EDS 分析，分析结果如图 4 所示。由图 4 数据可知，与基体相比，第二相颗粒所有合金元素的含量都有所增高，其中 Cr 和 Mo 的含量明显增高，且部分晶界处的析出相已发生碳化物的粗化。经过分析可知，主要析出相为富含 Cr 和 Mo 的 $M_{23}C_6$[10-12]。

2.3.3 TEM 分析

为了进一步研究长期 P91 钢母材的显微组织演化，采用 TEM 对长期服役后的 P91 主蒸汽管母材软区域进行了亚结构形态观察和第二相能谱成分分析。图 5 为长期服役后 P91 母材 TEM 明场像，主要组织为回火马氏体。可以看到马氏体板条已经粗化，且位错密度较低。在某些区域，马氏体已经退化成等轴状的铁素体。同时发现一些近球形的黑色第二相颗粒分布于马氏体板条界面处和铁素体晶界处，晶界分布的析出物明显多于晶内。图 6 中 EDS 分析结果表明，在析出相中 Cr 的含量远高于基体中的 Cr 含量。结合 EDS 谱图和选区电子衍射花样（图 7）分析可知，在晶界和晶内的析出相主要为富含 Cr 的 $M_{23}C_6$。

P91 管道在长期服役过程中，原马氏体的富 Cr 区域将出现碳化物的偏析，从而导致析出大量的碳化物。少量的碳化物析出对位错具有钉扎作用，在运行过程中将阻碍位错的运动，从而可以起到提高



(a)硬区域　　(b)软区域

图 3 服役后 P91 钢的显微组织

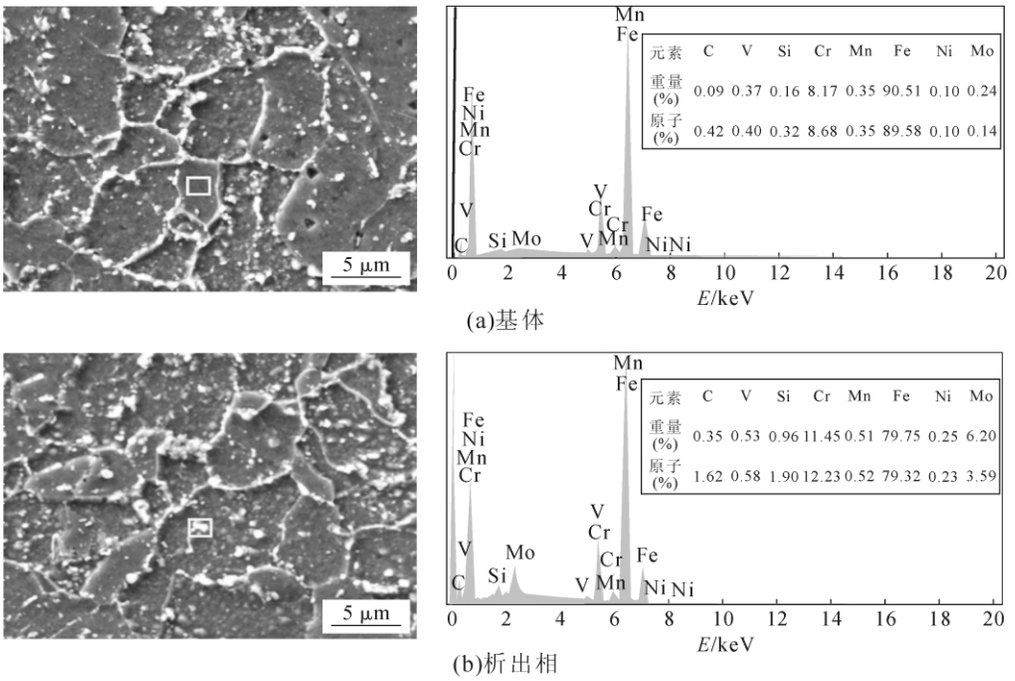
Fig.3 Microstructure of P91 steel after service

表 2 力学性能试验结果

Tab.2 Mechanical properties of test results

试样		室温拉伸试验				高温拉伸试验				冲击试验	
		R_m/MPa	$R_{p0.2}$/MPa	A(%)	Z(%)	R_m/MPa	$R_{p0.2}$/MPa	A(%)	Z(%)	纵	横
1	外侧 内侧	≥585	≥415	≥20	/	/	/	/	/	/	/
2	外侧	676	504	26.0	67	393	356	26.2	77	137.3	124
	内侧	679	303	26.2	67	397	357	26.5	77	130.7	118.2
3	外侧	566	293	32.7	73	293	185	37.5	81	140.0	132.0
	内侧	576	305	32.7	73	298	190	37.7	81	145.5	124.5
标准		585	415	20	13	/	269.2	/	/	40	27
备注		1 号：未服役钢　2 号：服役钢硬区域　3 号：服役钢软区域									

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



元素	C	V	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
重量(%)	0.09	0.37	0.16	8.17	0.35	90.51	0.10	0.24
原子(%)	0.42	0.40	0.32	8.68	0.35	89.58	0.10	0.14

元素	C	V	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
重量(%)	0.35	0.53	0.96	11.45	0.51	79.75	0.25	6.20
原子(%)	1.62	0.58	1.90	12.23	0.52	79.32	0.23	3.59

图 4 服役钢软区二次电子衍射 SEM 照片及相应区域 EDS 谱图

Fig.4 SEM images and their EDS spectrum of soft area of P91 steel after service

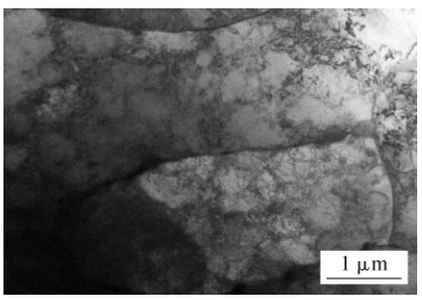


图 5 长期服役后 P91 母材 TEM 明场像

Fig.5 TEM bright field image of P91 base metal after long-term service

P91 钢管道强度的效果。但是，当碳化物大量析出，尤其是聚集在晶界并形成短链状时，将降低晶界的结合强度，导致其强度降低。本文所研究的 P91 钢，经过 10 万小时的长期服役，其内部组织分布不均匀，有些区域组织主要由马氏体+少量的铁素体+析出物组成，而有些区域主要由大块状铁素体+少量的马氏体+析出物组成。组织的粗化（马氏体转变为块状铁素体）及碳化物的大量析出，导致其强度和硬度的降低。

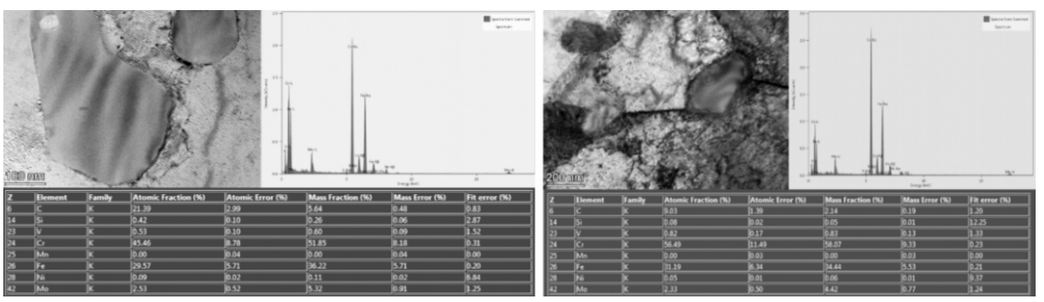


图 6 析出相微观组织与能谱分析图

Fig.6 Microstructure and EDS spectrum analysis diagram of precipitated phase

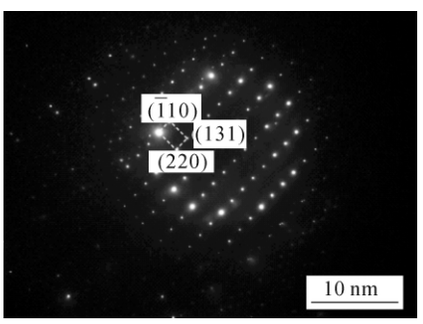


图 7 析出相选区电子衍射图谱

Fig.7 Selective electron diffraction pattern of precipitated phase

3 结论

（1）对服役后的 P91 钢进行化学成分分析，所有元素均在标准之内，服役后的 P91 钢管符合标准要求，未发生明显变化。

（2）服役后的 P91 钢布氏硬度测试显示存在明显的硬区域和软区域。硬区域的室温拉伸、高温拉伸和室温冲击测试结果均满足相关标准要求；软区域

（下转第 526 页）

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[25] 耿汝伟,杜军,魏正英. 电弧增材制造成形规律、组织演变及残余应力的研究现状[J]. 机械工程材料,2020,44(12):11-17.

[26] 杜畅,张津,连勇,等. 激光增材制造残余应力研究现状[J]. 表面技术,2019,48(1):200-207.

[27] LU X, ZHOU Y F, XING X L, et al. Open-source wire and arc additive manufacturing system: formability, microstructures, and mechanical properties [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 93(5-8):2145-2154.

[28] CUNNINGHAM C R, FLYNN J M, SHOKRANI A, et al. Invited review article: Strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 672-686.

[29] YANG D, WANG G, ZHANG G. Thermal analysis for single-pass multi-layer GMAW based additive manufacturing using infrared thermography [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 244:215-224.

[30] XIONG J, LEI Y, LI R. Finite element analysis and experimental validation of thermal behavior for thin-walled parts in GMAW-based additive manufacturing with various substrate preheating temperatures [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 126:43-52.

[31] LEI Y, XIONG J, LI R. Effect of inter layer idle time on thermal behavior for multi-layer single-pass thin-walled parts in GMAW-based additive manufacturing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96 (1): 1355-1365.

[32] MONTEVECCHI F, VENTURINI G, GROSSI N, et al. Idle time selection for wire-arc additive manufacturing: A finite element-based technique [J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 479-486.

[33] DING J, COLEGROVE P, MEHNEN J, et al. Thermo-mechanical analysis of Wire and Arc Additive Layer Manufacturing process on large multi-layer parts[J]. Computational Materials Science, 2011, 50 (12). Computational Materials Science, 2011, 50 (12): 3315-3322.

[34] DING J, COLEGROVE P, MEHNEN J, et al. A computationally efficient finite element model of wire and arc additive manufacture [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 70(1-4):227-236.

[35] DING D, PAN Z, CUIURI D, et al. A multi-bead overlapping model for robotic wire and arc additive manufacturing (WAAM) [J]. Robotics and Computer Integrated Manufacturing, 2015, 31: 101-110.

[36] FILIPPO M, GIUSEPPE V, NICCOLÒ G, et al. Heat accumulation prevention in Wire-Arc-Additive-Manufacturing using air jet impingement[J]. Manufacturing Letters, 2018, 17:14-18.

[37] GUO Y, PAN H, REN L, et al. Microstructure and mechanical properties of wire arc additively manufactured AZ80M magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2019, 247:4-6.

[38] HAN S, ZIELEWSKI M, HOLGUIN D M, et al. Optimization of AZ91D Process and Corrosion Resistance Using Wire Arc Additive Manufacturing[J]. Applied Sciences, 2018, 8(8):847-859.

[39] GNEIGER S, ÖSTERREICHER J A, ARNOLDT A R, et al. Development of a High Strength Magnesium Alloy for Wire Arc Additive Manufacturing[J]. Metals, 2020, 10(6):778-792.

(上接第 520 页)

的力学性能除断后伸长率和断面收缩率合格，其余力学性能均不合格,不满足使用条件。

(3)服役后 P91 钢显微组织观察显示,硬区域主要由马氏体+少量的铁素体+析出物组成,软区域主要由大块状铁素体+少量的马氏体+析出物组成。软区域中 $M_{23}C_6$ 碳化物的析出及在晶界处的大量聚集、大块状铁素体的形成是导致其强度和硬度降低的主要原因。

参考文献:

[1] 郑准备,张兵,王小迎. P91 钢的性能与组织结构研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(24): 57-58.

[2] 张冰,王国亮,肖功业,等. 长期时效 P91 钢的组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(4): 123-127.

[3] 翁立奎,陈飞,张悦,等. T/P91 高温炉管服役后的组织与力学性能分析[J]. 热加工工艺, 2020, 49(16): 133-135,139.

[4] 严泽生, 刘永长. 高 Cr 铁素体耐热钢相变过程及强化[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

[5] 陈军. P91 钢管道硬度低的分析及处理 [J]. 价值工程, 2015, 34 (14): 134-135.

[6] 赵永峰,蔡红生,耿进锋,等. P91 导汽管焊后热处理对母材组织与性能影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(7): 54-56,60.

[7] 范德良,王志武,句光宇. P91 钢管道异常低硬度部位的组织和性能[J]. 金属热处理, 2020, 45(3): 1-6.

[8] 高立新,李炜丽,侯小龙,等. P91 钢高温蒸汽管道低硬度对其理化性能的影响[J]. 华北电力技术,2015(7):37-43,66.

[9] 王宝臣,田旭海,梁军,等. P91 钢管硬度低的原因分析及对性能的影响[J]. 神华科技,2012,10(3): 48-52.

[10] 钟万里,李文胜,王伟,等. P91 钢管长时间服役后的组织与力学性能[J]. 金属热处理, 2015, 40(6):54-60.

[11] GRYBENAS A, MAKAREVICIU V, BALTUSNIKAS A, et al. Correlation between structural changes of $M_{23}C_6$ carbide and mechanical behaviour of P91 steel after thermal aging [J]. Materials Science and Engineering A, 2017(696): 453-460.

[12] PAUL V T, SAROJA S, VIJAYALAKSHMI M. Microstructural stability of modified 9Cr1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 378 (3): 273-281.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net