

Research

Advanced Materials and Materials Genome—Review

700 °C 及以上蒸汽温度下先进 USC 发电厂用耐热材料的研究和开发

Fujio Abe

摘要: 欧洲、美国、日本已开展蒸汽温度为 700 °C 及以上的先进超超临界 (A-USC) 发电厂用材料开发项目, 以实现更高能效和更低二氧化碳排放量。近年来中国、印度等也开展了上述项目的开发和研究。这些项目涉及采用镍基合金更换马氏体 9 %~12 %Cr 钢以用于最高温度的锅炉和涡轮部件, 从而在 700 °C 及以上温度下提供充足的蠕变强度。为尽量减少对昂贵的镍基合金的需求, 马氏体 9 %~12 %Cr 钢可用于 A-USC 电厂中的次高温部件 (最高温度不超过 650 °C)。本文综述了 A-USC 电厂厚型材锅炉和涡轮部件用镍基合金和马氏体 9 %~12 %Cr 钢的研究和开发, 主要关注高温下基底金属和焊缝的长期蠕变断裂强度、焊缝强度损失、蠕变疲劳性质和显微结构演化。

关键词: 镍基合金, 9 %~12 % Cr 钢, 蠕变强度, 蠕变疲劳性质, 焊缝, 晶界, 显微结构, γ' , $M_{23}C_6$ 碳化物

1 引言

能源安全与更低的二氧化碳排放量对 21 世纪的全球环境保护来说越来越有必要。煤炭为我们提供了充足的低成本发电能源。然而, 与其他发电选项 (如核电厂、联合循环燃气轮机等) 相比, 传统的燃煤发电厂一直不断排放大量污染环境的气体, 如 CO_2 、 NO_x 和 SO_x 等。采用改进蒸汽参数的超超临界 (USC) 电厂减少了燃料消耗量和环境污染气体的排放量, 从而让效率大幅提高。当前蒸汽温度为 600 °C 左右的 USC 电厂

将马氏体 9 %~12 % Cr 钢用于厚型材部件 (如锅炉中的主蒸汽管和集管)、涡轮转子和过热管的高强度奥氏体钢 [1]。马氏体 9 %~12 % Cr 钢, 如 ASME Gr. 91 (9Cr-1Mo-0.2V-0.05Nb)、Gr. 92 (9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb) 和 Gr. 122 (11Cr-0.4Mo-2W-1CuVNb), 可提供最大潜能以符合 USC 电厂所需的柔韧性, 因为与奥氏体钢和镍基合金相比, 其热膨胀更小, 热导率更大。

欧洲 (1998 年启动的 AD 700 项目 [2]、COMTES700 项目 [3, 4]、GKM HWT II 项目 [5] 和 ENCIO 项目 [6] 等)、美国 (2001 年启动的 US DOE/OCDO A-USC 项目 [7-9])、日本 (2008 年启动的 A-USC“先进的超超临界压力发电”项目 [10]) 以及中国 (2011 年启动的“国家 700 °C 超超临界发电关键技术研究” [11, 12]) 和印度 (2012 年启动的国家 A-USC 技术开发计划 [13]) 等已开展 700 °C 及以上蒸汽温度下先进超超临界 (A-USC) 发电厂用材料开发项目, 以实现更高能效。A-USC 项目的全称如下: US DOE/OCDO: 美国能源部和俄亥俄州煤炭开发办公室; AD700: 先进超临界 700 °C 粉煤火电厂; COMTES700: 700 °C 电厂部件试验装置; GKM HWT: Grosskraftwerk Mannheim Hochtemperature Werkstoff Teststrecke; ENCIO: 欧洲元件集成和优化网络。

美国 DOE/OCDO A-USC 项目针对 760 °C (1400 °F) 蒸汽温度和 35 MPa 蒸汽压力, 而欧洲、日本、中国和其他项目则仅研究 700 °C 蒸汽温度。上述项目均涉

National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan
E-mail: ABE.Fujio@nims.go.jp
Received 13 April 2015; received in revised form 26 June 2015; accepted 30 June 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)
英文原文: Engineering 2015, 1(2): 211-224
引用本文: Fujio Abe. Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above. Engineering, DOI 10.15302/J-ENG-2015031

及采用镍基合金替代马氏体 9%~12% Cr 钢用于最高温锅炉和涡轮部件,从而保证足够的蠕变强度。还应注意,镍基合金的价格远超铁素体/马氏体钢。为尽量减少对昂贵的镍基合金的需求,可将马氏体 9%~12% Cr 钢用于 A-USC 电厂的次高温部件。因此,人们非常希望能开发出从当前 610~620 °C 温度范围提升至 650 °C 的马氏体 9%~12% Cr 钢。

本文全面描述了 A-USC 电厂厚型材锅炉和涡轮部件用镍基合金和马氏体 9%~12% Cr 钢的研发情况,与 A-USC 电厂高温厚型材中镍基合金使用相关的技术问题将受到更多关注。

2 发电厂用钢材和合金的规定蠕变强度

高温部件(如电厂锅炉)采用蠕变条件下的容许应力进行设计。容许应力通常基于工作温度下 100 000 h 蠕变断裂强度,有时由 200 000~500 000 h 的蠕变断裂强度确定[14]。例如,100 000 h 蠕变断裂强度的定义为 100 000 h 时出现的蠕变断裂下的应力。在高温蠕变区,例如,ASME 规范第二卷(即《美国机械工程师学会锅炉和压力容器规范 第二卷》)中的容许应力通过数个因子确定,如可产生 0.01%/1000 h ($= 10^{-5} \%$ ·h⁻¹)的蠕变速度的 100% 平均应力、67% 平均应力(低于 815 °C)以及造成 100 000 h 结束时出现断裂的最小应力的 80%[15]。使用日本国立材料科学研究所(NIMS)蠕变数据表中的长期蠕变和蠕变断裂数据对大量铁素体和奥氏体钢以及镍基和钴基合金的产生 $10^{-5} \%$ ·h⁻¹ 最小蠕变速度所需的应力和 100 000 h 结束时导致出现断裂的应力进行评估的结果显示,ASME 容许应力由蠕变断裂数据而非蠕变应变速率数据确定[16]。因此,电厂钢材和合金抗蠕变性的决定性标准通常为工作温度下 100 000 h 的蠕变断裂强度。基底金属的 100 000 h 蠕变断裂强度的目标应力值在工作温度下通常为 100 MPa。

蒸汽中的抗氧化性以及基底金属和焊缝的长期蠕变断裂强度是 A-USC 发电厂用候选镍基合金和马氏体 9%~12% Cr 钢的长期安全使用的关键问题。强度损伤的耐受性,如焊缝中的第四类断裂,对于焊接的厚型材锅炉以及焊接的涡轮转子均是严重问题。而且,A-USC 发电厂中厚型材部件的热循环能力将受到蠕变疲劳损伤的严重限制。A-USC 发电厂中的不连续或灵活运行模式,包括早晨的每日启动和夜晚的停机,均需要厚型材部件具有良好的热伸缩性,即低热膨胀性、高热导电率以及足够的蠕变疲劳损伤耐受性。从减少 CO₂ 排放的角度来看,越来越多的依赖可再生能源、燃气涡轮和核能的发电站需要 A-USC 电站这样非连续或者灵活的操作模式,

如每日早晨启动和夜晚的停机。

通常,相对于铁素体和奥氏体钢蠕变强度更高的镍基合金的研发已经完成,主要应用于燃气轮机部件。目前,某些燃气轮机合金是 700 °C 及以上最高蒸汽温度下 A-USC 发电厂用锅炉和涡轮的最高温部件的备选项。用于锅炉中主蒸汽管道和涡轮转子的镍基合金为锻材而非铸材。对于锻材,需要足够的蠕变强度和出色的热加工性和可焊接性。普通镍基合金的主要强化机制为 Ni₃(Al, Ti)γ' 阶段造成的析出硬化。

图 1 显示了传统马氏体 9%~12% Cr 钢、奥氏体钢和镍基合金的 100 000 h 蠕变断裂强度与温度的关系[8, 9]。A-USC 发电厂所使用的某些镍基合金的标称化学成分如表 1 所示[9]。在图 1 中,部分镍基合金(如合金 740、282、617 和 230)满足 700 °C 下 100 MPa 压力的 100 000 h 蠕变断裂强度,而无马氏体 9%~12% Cr 钢满足 650 °C 下 100 MPa 压力的 100 000 h 蠕变断裂强度。镍基合金的蠕变强度与合金中的 γ' 析出物 Ni₃(Al, Ti) 数量相关。γ' 的数量越多,蠕变强度越大。图 2 显示了 Thermo-Calc 软件估算出的合金 740 与合金 617[17] 中的 γ' 析出物数量。700 °C 下合金 740 中 γ' 数量为合金 617 中 γ' 数量的三倍,导致合金 740 中蠕变强度远大于合金 617 中的蠕变强度,如图 1 所示。合金 740 和合金 282 由大量 γ' 析出物强化硬化,预计具有高含量铝和钛。另一方面,当析出物数量增加时很难进行热加工。

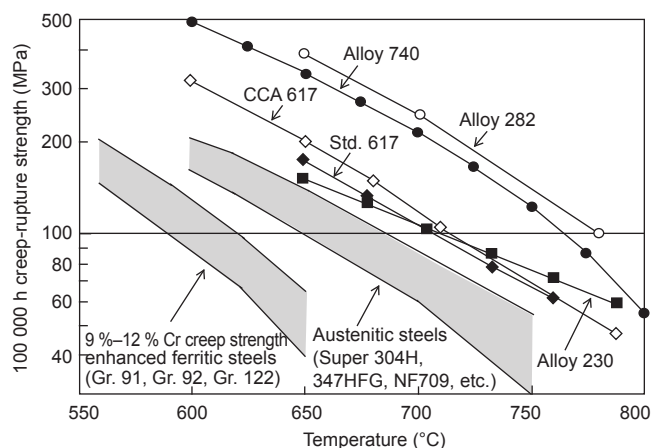


图 1. 部分镍基超级合金以及 9%~12% Cr 蠕变强度强化的铁素体钢和奥氏体钢的 100 000 h 蠕变断裂强度,以温度为函数。

3 A-USC 发电厂最高温部件用镍基合金

3.1 美国的备选镍基合金

表 2 汇总了美国 DOE/OCDO A-USC 项目中评估的主要镍基合金,以及对其应用性和限制条件的部分意见[9]。美国 DOE/OCDO A-USC 项目中的预期最大蒸汽温度为

表 1. A-USC 发电厂部分镍基合金的标称成分

Alloy	C	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Mn	Si	Ni	Others
617	0.10*	22	9.0	12	1.2	0.3	1.0*	1.0*	Bal	Fe: 3.0*; B: 0.006*
625	0.10*	21	9.0	1*	0.4*	0.4*	0.1*	0.5*	Bal	Fe: 5; Nb: 3.7
740	0.03	25	0.5	20	0.9	1.8	0.3	0.5	Bal	Fe: 0.7; Nb: 2.0
740H	0.03	25	0.5	20	1.35	1.35	0.3	0.15	Bal	Fe: 0.7; Nb: 1.5
230	0.10	22	2.0	5*	0.3	—	0.5	0.4	Bal	W: 14; Fe: 3*; La: 0.02; B: 0.015*
263	0.06	20	6.0	20	0.6*	2.4*	0.6*	0.4*	Bal	Fe: 0.7*; Cu: 0.2*
282	0.06	20	8.0	10	1.5	2.1	0.3*	0.15*	Bal	Fe: 1.5*; B: 0.005
105	0.17*	15	5.0	20	4.7	1.2	1.0*	1.0*	Bal	Fe: 1.0*; B: 0.007
Waspalloy	0.02–0.10	18–21	3.5–5.0	12.0–15.0	1.2–1.6	2.75–3.50	0.1*	0.1*	Bal	Fe: 2.0*; B: 0.003–0.010

Note: *maximum.

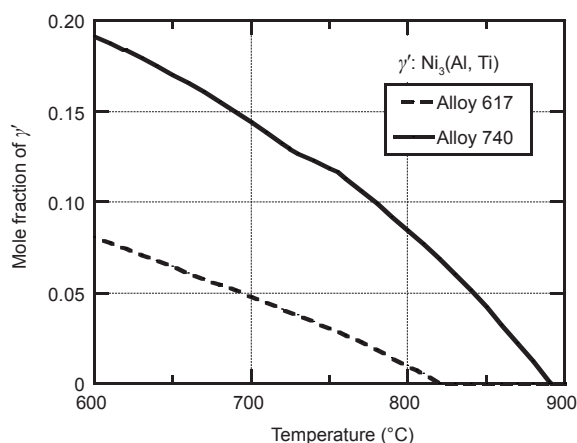


图 2. 合金 617 和合金 740 中 γ' 析出物的摩尔分数，作为温度函数。

760 °C，温度高于全球其他关注于 700 °C 下 A-USC 的项目。对最高蒸汽温度的更高期望引发了对合金 740 与合金 282 的广泛研究。在改进材料技术以便启用 760 °C A-USC 发电厂方面取得了大量进展，如展示 A-USC 发电厂镍基合金焊接和制造，评估蠕变断裂强度、缺口敏感性、显微组织稳定性、蒸汽氧化和炉边防腐蚀性，开发

具有高 Ti 和 Al 含量的 γ' 析出物硬化镍基合金的铸造技术等。美国 DOE/OCDO A-USC 项目联合体已发现，合金 740/740H 适用于主蒸汽管道以及过热器和回热器管道在 A-USC 条件下的长期运行，而合金 282 在涡轮转子和圆盘方面具有良好的应用前景。

合金 740 是一种 γ' (Ni_3Al) 析出物硬化镍基合金，开发用作 A-USC 发电厂中的过热器和回热器管。由于其出色的蠕变断裂强度和耐腐蚀性，联合体还对其用于厚型材部件 (如锅炉管道和集管) 进行了评估 [9]。然而，当合金 740 成为预计将用于美国 DOE/OCDO A-USC 项目中 760 °C 工况下重型材部件的主要备选材料时，很明显需要对初始化学成分进行一些调整。尽管在厚壁管焊缝中未发现热影响区 (HAZ) 中存在微裂纹或微裂缝，但是评估厚型材焊件的初始化学成分能力中所完成的工作显示，合金 740 具有在热影响区中形成微裂纹或微裂缝的趋势。还应注意暴露于 700~850 °C 下显微组织的稳定性。进行合金 740 全面金相分析的 Xie 等 [17] 和 Zhao 等 [18] 在 700~850 °C 范围内将其老化最长 5000 h。他们的工作显示，当暴露在 725 °C 及以上温度下时，针状 η 相 (Ni_3Ti)

表 2. 美国 DOE/OCDO A-USC 项目中评估的镍基合金

Alloy	Component	Comments
230	SH/RH, pipe	Successful welding trials, maximum size limitations for pipe may limit applicability
CCA 617	SH/RH, pipe	Higher strength than 617 but not enough data to change ASME code stress values, not suitable for high sulfur coals, only successful SMAW welds in Ni-base alloys, strain-age cracking concerns, low strength limits applicability for turbine rotor
263	Castings, rotor	Back-up cast alloy to 282, good castability and weldability, lower strength but good ductility
740/740H	SH/RH, pipe	Highest strength alloy in ASME B&PV Code to enable A-USC up to 760 °C (1400 °F), excellent fireside corrosion resistance, successful fabrication and welding, prime candidate for boiler components, cannot be air cast for valves and shells
282	Castings, rotor	Higher creep strength than 740, relatively insensitive to starting microstructural condition, good forging “window” for rotor, can be cast for valves and casings
Waspalloy	Rotor, bolts, blades	Back-up alloy with good turbine history, cannot be welded reliably, poor ductility
105	Bolts, blades	Highest creep strength alloy, only considered for bolting and blading (non-welded components)

Notes: SMAW—shielded metal arc welding; B&PV—boiler and pressure vessel.

颗粒在消耗 γ' 析出物的同时在晶界成核并在晶粒中发育。已探索的对化学成分的特定调整包括：稍微增加 Al/Ti 浓度比以提高暴露在高温下时 γ' 的稳定性，减少 Ti 浓度以阻碍形成不需要的颗粒，并限制硅以阻止形成 G 相，如表 1 所示。在 1149 °C (2100 °F) 下进行固溶退火 30 min 后，建议在 760~800 °C 下进行 4~16 h 的老化热处理，从而让合金 740/740H 形成 γ' 相细颗粒。

合金 282 最初开发应用于燃汽轮机。由于其高温蠕变强度，显微组织稳定性和可塑性出色，很合适应用于 A-USC 发电厂。在 1107~1149 °C (2025~2100 °F) 下进行固溶退火后，建议进行由 1010 °C/2 h/ 空气冷却 (AC) 和 788 °C/8 h/AC 组成的双级时效热处理，从而让合金 282 形成 γ' 相细颗粒 [19]。

3.2 欧洲的备选镍基合金

图 3 汇总了欧洲 A-USC 项目中使用的主要镍基合金。合金 617 已被广泛用于航空和陆基燃气轮机，通常用于 800 °C 以上温度，合金 617 同时还是 A-USC 发电厂中锅炉和涡轮部件的备选镍基合金之一，因为其具有对高蠕变和氧化的耐受性。 γ' 析出物在 700 °C 左右合金 617 晶粒硬化过程中发挥着重要作用，与合金 740 和合金 282 中的硬化过程相似。然而，合金 617 中的析出硬化远小于合金 740 与合金 282，如图 2 和表 1 所示。在 COMTES700 项目中，采用合金 617B 制成的大型部件的试验装置在位于 Scholven 的 E.ON 电厂投入运行 [3, 4]，因此证明制造此类部件是可行的。COMTES700 项目积累的经验传递给后续项目，预计 HWT II 和 ENCIO 项目将成为实现首座 700 °C 示范发电厂运行的最后一步。

3.3 日本的备选镍基合金

表 3 提供了日本 A-USC 项目用主蒸汽管和涡轮转子的备选镍基合金 [10]。除普通镍基合金 (如合金 263、合金 740 和合金 617) 外，日本的材料和制造公司还开发了一系列新式镍基合金用于 A-USC 发电厂。

HR6W 最初开发以应用于过热器管。由于其出色的蠕变和蠕变疲劳性质和可塑性，人们还发现 HR6W 适用于厚型材锅炉部件，如 A-USC 电厂中使用的主蒸汽管和集管 [20, 21]。首先，根据分类 HR6W 被划入奥氏体钢，但事实上它是一种镍基合金，因为 HR6W 中的 Ni 含量尽管低于普通镍基合金中 Ni 含量，却高于铁 (Fe) 含量。HR6W 的强化机制来自自由钨 (W) 造成的固溶强化以及细 $M_{23}C_6$ 碳化物、细 MX 碳氮化物和细 Fe_2W 拉夫斯相造成的析出硬化的组合，与大部分普通镍基合金的主要强化机制完全不同，实际上是细 γ' 造成的析出硬化。HR6W 的

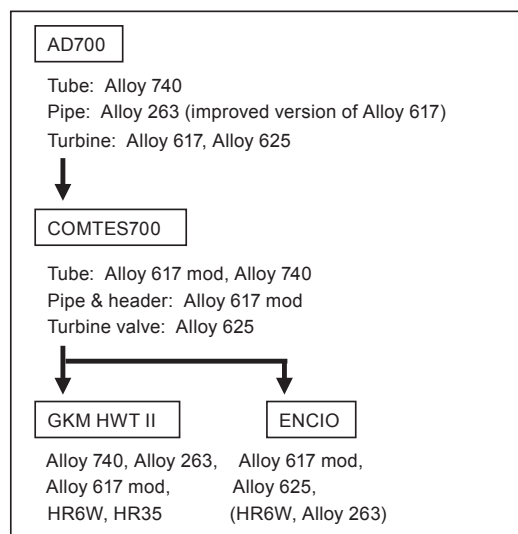


图 3. 欧洲 A-USC 项目的备选镍基合金。

表 3. 日本 A-USC 项目厚型材锅炉和涡轮部件用备选镍基合金

Temperature	Component	Alloy	Chemical compositions
700 °C	Main steam pipe	USC141*	Ni-20Cr-10Mo-1.2Al-1.6Ti
		Alloy 263	Ni-20Cr-20Co-6Mo-0.6Al-2.4Ti
		Alloy 740	Ni-25Cr-20Co-0.5Mo-0.9Al-1.8Ti-2Nb
		Alloy 617	Ni-22Cr-12Co-9Mo-1.2Al-0.3Ti
		HR35*	50Ni-30Cr-4W-Ti
		HR6W*	Ni-23Cr-22Fe-7W
700 °C	Turbine rotor	LTES700R*	Ni-12Cr-6Mo-7W-1.6Al-0.7Ti
		FENIX700*	Ni-16Cr-36Fe-1.3Al-1.5Ti-2Nb
		TOS1X-2*	Ni-18Cr-9Mo-12.5Co-1.25Al-1.35Ti-TaNb

Note: *Developed in Japan.

热处理仅包括固溶退火，在固溶退火后以及在电厂运行前无老化处理，这与普通镍基合金处理差异很大。

日本开发的用于 A-USC 发电厂的新式镍基合金，如 LTES700R、USC141、FENIX700 和 TOS1X-2 均为传统镍基合金的改型 [1]。表 4 提供了传统镍基合金改型的合金设计原理。LTES700R (700 °C 低热膨胀超级合金) 为设计用于生成具有低热膨胀系数的新式镍基合金的合金，与 12 % Cr 铁素体钢相似；LTES700R 在 100 MPa 及其以下压力下 700 °C 和 100 000 h 条件下具有高蠕变断裂强度，与 Refractaloy 26 [22, 23] 的情况相似。USC141 的合金设计原理与 LTES700R 相同：低热膨胀和高蠕变强度 [24]。FENIX700 (700 °C 下 Fe-Ni-X 超级合金) 为合金 706 的改型，在高于 650 °C 温度下具有更高的蠕变强度，在大合金锭中凝固缺陷更少 [25]。FENIX700 比其他镍基合金价格低，因为其 Fe 含量更高，Ni 含量更低。TOS1X-2 是合金 617 的改型，通过提高 Al 含量并添加钽 (Ta) 和铌 (Nb) 以改进 γ'

表 4. 日本开发的用于 700 °C 先进 USC 发电厂的新式镍基合金以及原始镍基合金修改的合金设计原理

New Ni-base alloy	Original alloy for modification	Alloy design philosophy for the modification of original Ni-base alloy
USC141	Alloy 252 (Ni-9.7Mo-18Cr-10Co-1.1Al-2.7Ti)	Elimination of expensive Co, optimization of Al and Ti content for low thermal expansion and high strength
LTES700R	Refractaloy 26 (Fe-38Ni-18Cr-3Mo-0.2Al-2.6Ti-20Co)	Increase in Mo for low thermal expansion and high strength, increase in Al for γ' strengthening
FENIX700	Alloy 706 (Ni-36Fe-16Cr-3Nb-1.7Ti-0.3Al)	Decrease in Nb for minimum segregation and improved hot workability, increase in Al for γ' strengthening
TOSIX-2	Alloy 617 (Ni-22Cr-12Co-9Mo-1.2Al-Ti)	Increase in Al and addition of Ta and Nb for γ' strengthening

造成的析出硬化制成 [26]。添加 Ta 和 Nb 会增加 γ' 析出物数量并阻碍不需要的 σ 析出。

3.4 中国和印度项目中使用的备选镍基合金

图 4 显示了中国的 A-USC 项目的备选镍基合金，以及管道和管子 [12] 用铁素体和奥氏体钢。合金 617 和合金 740H 分别是最高温管道和管子部件的备选材料。合金 2984G 是一种新式镍铁基合金的改型，GH2984 (0.06C-19Cr-2Mo-1Nb-0.4Al-1Ti-33Fe-43Ni) 由中国科学院金属研究所研发，用于高于 650 °C 温度下的管子应用。

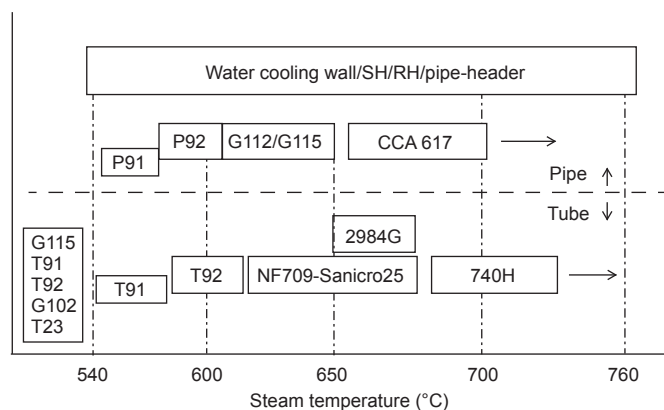


图 4. 中国 A-USC 项目管道和管子用备选铁素体和奥氏体钢和镍基合金。

在印度的 A-USC 技术开发国家计划中，选中的用于 710 °C/720 °C 和 310 kg·cm⁻² 工况下蒸汽循环中锅炉高温区的材料为合金 617 改型和超级 304H 不锈钢 [13]。合金 617 改型管子通过在适用于合金 617 的 ASME 规范范围内妥当修改金属成分的方式制备。涡轮转子应具有高压/中压 (HP/IP) 转子高温部分的合金 617 改型铸件，合金 617 改型和马氏体 10 % Cr 钢制成的筒体锻件之间焊缝不同。计划目标包括开发先进高温材料、制造技术和设备设计。

3.5 备选镍基合金的机械性质和显微结构

3.5.1 γ' 析出物强化的镍基合金：合金 740/740H、合金 282 和合金 617

图 5 显示了合金 740 基底金属和焊缝的蠕变断裂数

据，作为拉森-米勒参数的函数 [27]。表 5 给出了合金 740 基底的不同合金炉次的不同化学成分和粒度的蠕变断裂试验。基底金属材料在固溶处理后按照 ASME 规范案例进行 760~816 °C 标准老化处理，时长为 4~16 h。采用钨极气体保护电弧焊 (GTAW)、熔化极气体保护焊 (GMAW) 和热丝窄槽 GTAW (热丝 TIG) 处理焊缝。表 6 提供了相关焊接细节和焊缝进行的焊后热处理 [27]。对于合金 740 基底金属来说，根据采用常数 C 为 19.392 的拉森-米勒参数方法进行的评估结果，100 000 h 蠕变断裂强度在 700 °C、750 °C 和 800 °C 下分别为 214.1 MPa、123.7 MPa 和 84.8 MPa。基底金属蠕变断裂数据的较低分散频带被粒度更小的炉次占据，而稍粗粒径会产生平均强度或高于平均水平的强度。Tortorelli 等 [28] 报告，尽管在蠕变断裂试验期间观察到合金 740H 对有害 η 相形成的耐受性稍强，但是合金 740 和合金 740H 的蠕变断裂结果之间的差异很小。

在图 5(b) 中，具有一系列焊缝金属和热处理条件的焊缝的蠕变断裂数据介于基底金属平均强度线 (实线) 和基底金属 -30 % 强度线 (虚线) 之间。应力减少 30 % 相当于焊接强度因子 (WSF) 为 0.70。740GMAW 和 740GTAW 试样显示 WSF 稍大于 0.70，但是焊接后和老化前进行固溶退火热处理会将 WSF 提高至 0.90。使用替代填充金属 (合金 263 和合金 282) 会将 WSF 分别提升至 0.82 和 0.85。

对于可时效硬化合金 (如合金 740) 来说，通常认为冷加工对高温下蠕变断裂强度和蠕变断裂延展性 [29, 30] 有害。图 6 显示预应变镍基合金的蠕变断裂寿命与无预应变样本的蠕变断裂寿命的比例，作为预应变函数 [31]。合金在室温下承受 5 %~15 % 预应变。进行蠕变断裂试验时，合金 740/740H 和合金 263 在 750 °C 和 225 MPa 条件下进行，合金 617 在 180 MPa 压力下进行，HR6W 在 100 MPa 压力下进行，HR35 在 160 MPa 压力下进行。在最大 5 % 预应变条件下，合金 740/740H 受预应变的影响极小或几乎不受影响；而其在 7.5 % 及更高预应变条件下，蠕变断裂寿命下降至 0.5 及以下。蠕变断裂试验后的扫描电子显微镜 (SEM) 观察结果显示，

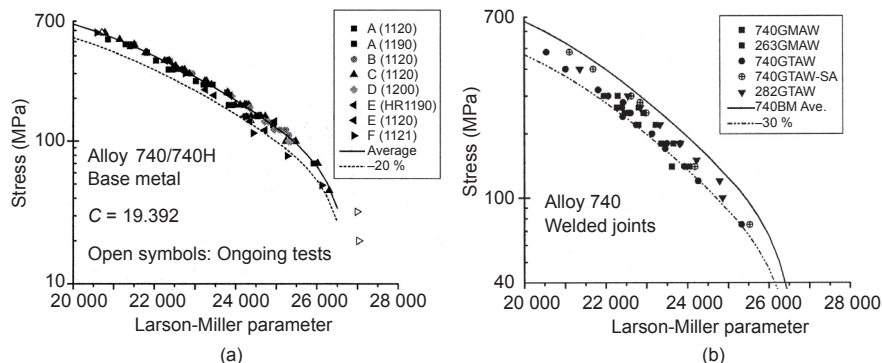


图 5. 合金 740 (a) 基底金属与 (b) 焊缝的蠕变断裂数据，作为拉森 - 米勒参数的函数。

无预应变合金 740/740H 试样中的晶界 (GBs) 几乎完全被铬 (Cr) 和 Nb 碳化析出物覆盖。而另一方面，假设晶界析出物硬化减少，在合金 740/740H 预应变试样中沿晶界还观察到许多无析出物区域。最大 15 % 预应变时 750 °C 下，未观察到合金 263 的蠕变寿命受预应变的影响。

700 °C 下合金 740H 的疲劳数据如图 7 所示，与合金 617 和合金

表 5. 合金 740 焊缝参数

Heat (SA temperature, °C)	Grain size (µm)	Composition (wt.%) (Ni balance)												
		C	Mn	Fe	S	Si	Cr	Al	Ti	Co	Mo	Nb	P	B
A (1120)	82.4	0.03	0.28	0.42	0.0010	0.54	24.43	0.94	1.81	20.00	0.55	1.98	0.005	0.0030
A (1190)	165													
B (1120)	188	0.03	0.26	0.46	0.0010	0.53	24.38	0.98	1.77	19.90	0.50	1.97	0.005	0.0043
C (1120)	127	0.03	0.26	0.46	0.0010	0.54	24.34	0.97	1.78	19.80	0.50	1.99	0.005	0.0037
D (1200)	169	0.03	0.27	1.02	0.0002	0.45	24.31	0.75	1.58	19.63	0.52	1.83	0.003	0.0006
E* (1190)	89.6	0.06	0.30	0.69	0.0060	0.48	24.86	1.20	1.41	19.90	0.53	2.05	0.004	0.0010
E (1120)	113**													
F (1121)	—	0.04	0.31	1.05	0.0100	0.30	24.28	1.30	1.50	19.88	0.53	1.57	0.002	0.0007
G	—	—	0.30	1.07	—	0.20	24.35	1.28	1.45	20.08	0.53	1.53	0.002	—

Notes: *material furnished in hot-rolled condition; **bimodal grain size distribution, average grain size reported (center region grain size = 92.4 µm and outer sample region grain size = 145.1 µm); SA—solution annealed.

表 6. 合金 740 焊接节点参数

ID	Base metal	Product form	Welding process	Filler metal	Post-weld heat treatment
740GMAW	Alloy 740, heat B	15.9 mm plate	GMA	Alloy 740	800 °C, 4 h
263GMAW	Alloy 740, heat B	15.9 mm plate	GMA	Alloy 263	800 °C, 4 h
740GTAW	Alloy 740, heat A (1120 °C)	50.8 mm OD, 10 mm WT tube	GMA	Alloy 740	800 °C, 4 h
740GTAW-SA					1120 °C, 1 h CA
282GTAW	Alloy 740, heat G	38.1 mm plate	Hot-wire TIG (GTA)	Alloy 282	800 °C, 4 h

Notes: GMAW—gas metal arc welding; GTAW—gas tungsten arc welding; OD—outer diameter; WT—wall thickness.

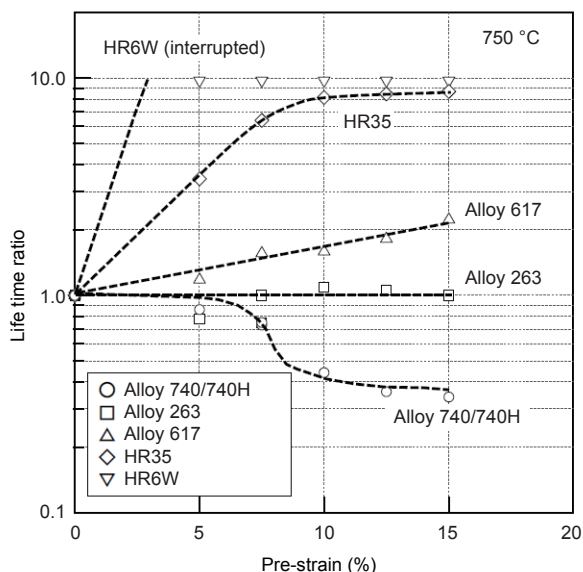


图 6. 预应变对镍基合金蠕变断裂寿命的影响。

263 进行比较 [32]。合金 740 的疲劳强度大于合金 617 和合金 263，在低应变范围内更是如此。根据估算，合金 740 的疲劳极限约为极限拉伸强度的一半。

美国 DOE/OCDO A-USC 项目联合体已认识到合金 282 的拉伸和疲劳性能对于 760 °C 下的转子应用已足够。目前正在考虑的 HP 和 IP A-USC 涡轮设计需要螺栓转子，与工业燃气轮机相似。在该设计中，最高温部件为锻造圆盘。通过三重熔融 VIM/ESR/VAR 生产合金 282 试验锭，并计划将其锻造入转盘进行全属性评估 [19]。VIM、ESR 和 VAR 分别是真空感应熔化、电渣重熔和真空电弧重熔的缩写词。由于固溶退火后合金 282 的双级时效处理会造成困难，对于在发电厂中制造大型部件来说更是如此，相关人员已付出相当大的努力以描述单级时效热处理的特征。图 8 显示合金 282 在蠕变断裂强度的蠕变

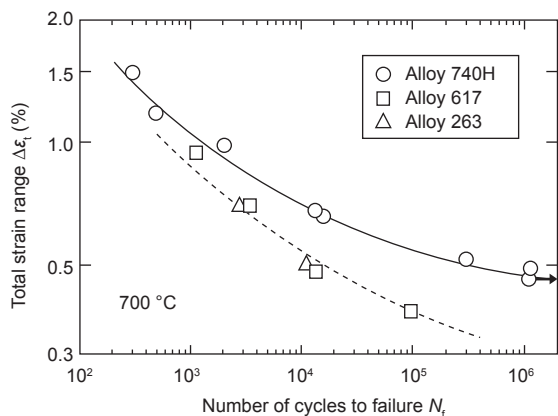


图 7. 合金 740H、合金 617 与合金 263 在 700 °C 下的总应变范围对比疲劳损坏周期数。

试验前进行的不同时效硬化处理的效果，以及合金 263 的数据 [19]。蠕变断裂试验在 649~816 °C (1200~1500 °F) 温度范围内进行。与涉及 1010 °C/2 h/AC 和 788 °C/8 h/AC 的双极时效处理相比，800 °C/8 h/AC 的单级时效处理会导致蠕变断裂强度连续但幅度极小地减少。蠕变断裂强度减少的原因在于 γ' 析出物颗粒轻微粗化。合金 282 的显微结构观察结果显示双极时效处理会导致沿晶界出现不连续且不均质的碳化物 (假设为 $M_{23}C_6$) 聚集态结构，尺寸为 21~33 μm 的 γ' 颗粒在基体中精细分布。单级时效热处理导致沿晶界出现几乎连续的碳化物网状结构，脊状物向晶粒内部凸起，尺寸为 38~71 μm 的 γ' 颗粒在基体中出现。还应注意，合金 282 的蠕变断裂强度远高于合金 263。

欧洲蠕变委员会 (ECCC) 的 3C 镍合金工作小组使用 Krupp、JRC Petten 和 Special Metals 提供的数据 [33]，对 600~1000 °C 之间及 1000 °C 以上温度范围内合金 617 的多炉次蠕变断裂数据集进行了评估。选择具有应力记录 (应力) 和 $1/T$ 术语 (也称为 SLST) 的简单模型进行评估。

图 9 显示合金 617 的蠕变断裂数据为 SLST 参数的函数。SLST 模型如下：

$$\ln(t_u^*) = -23.23283 - 0.018240476 \sigma_0 - 8.494174 \log(\sigma_0) + 52751.5156/T \quad (1)$$

式 (1) 中， t_u^* 为预测断裂时间 (h)； σ_0 为应力 (MPa)； T 为温度 (K) [33]。根据评估，100 000 h 蠕变断裂强度在 650 °C、700 °C 和 750 °C 下应分别为 179 MPa、112 MPa 和 68 MPa。然而，SLST 模型未通过各部分 ECCC 后评价测试，这表示该模型不适合采用蠕变断裂数据，部分原因在于蠕变断裂数据相当分散。ECCC 工作组

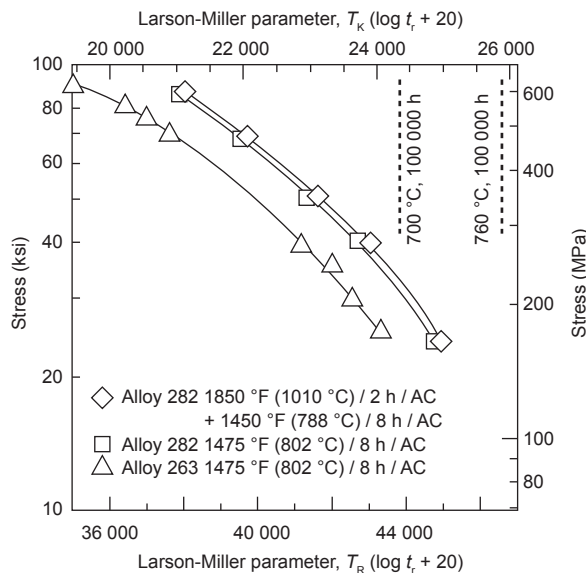


图 8. 合金 282 与合金 263 的蠕变断裂数据，作为拉森 - 米勒参数 ($C=20$) 的函数。

3C 报告，改进合金 617 断裂评估可靠性的唯一方式为改进蠕变断裂数据集的区间，尤其是长期数据区间。因此，建议对合金 617 蠕变断裂强度的所有未来评估应基于在大应力和温度范围内测试更多炉次。

在 COMTES700 操作期间，厚壁合金 617B 部件出现一些问题，如在高压旁通阀和壁厚为 50 mm 的厚壁蒸汽管补焊 HAZ 中形成裂缝 [4, 34]。在补焊 HAZ 中沿晶界出现小裂缝。

在 700 °C 下进行三点弯曲松弛试验以便理解暴露在 COMTES700 中的合金 617B 部件中的松弛开裂特性。三点弯曲松弛试验期间，经过固溶退火合金 617B 的纯料出现塑性变形但无开裂，如图 10(a) 所示 [4]。另一方面，在 COMTES 中使用的合金 617B 中，在 700 °C 下连续运

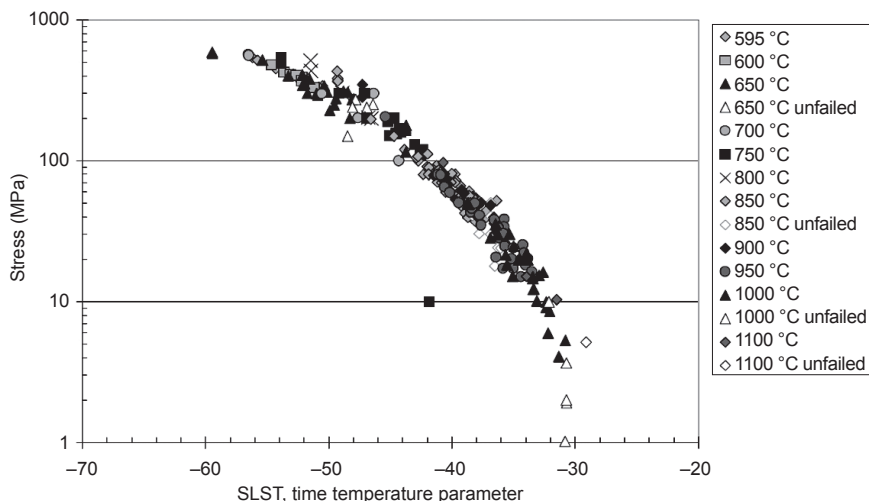


图 9. 合金 617 的蠕变断裂数据，作为 SLST 参数的函数。

行三年后,在三点弯曲松弛试验后形成裂缝,如图 10(b)所示 [4]。显微结构观察结果显示沿晶界主要为一系列 Cr 碳化物且在晶粒内部存在高密度细小 γ' 析出物,导致晶粒内部出现大量硬化和延展性损失。在 980 °C 下热处理 3 h 可让 γ' 析出物溶解。这一热处理会减少合金 617B 中对松弛开裂的敏感性,导致基底金属或使用中合金 617B 补焊中无裂缝。然而,无热处理厚焊缝在 700 °C 下进行弯曲松弛试验时会开裂。

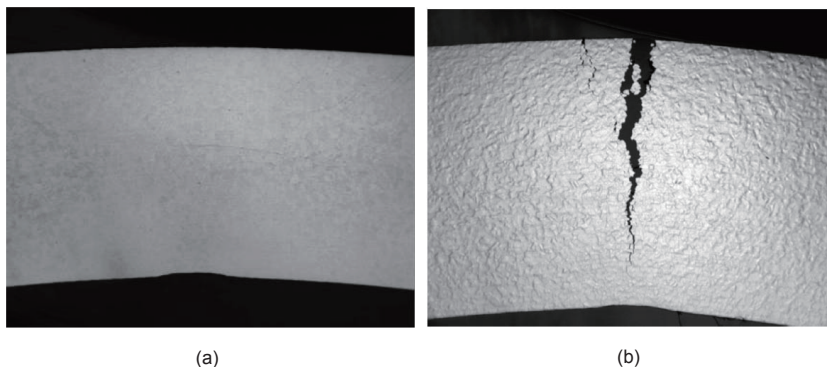


图 10. 使用中合金 617B 样本三点松弛弯曲试验结果。(a) 固溶退火; (b) 在 COMTES 中 700 °C 连续三年使用合金 617B。

日本对蠕变强度和 γ' 析出硬化新式镍基合金的最新研究成果(如表 3 所示)在参考文献中被引用,参考文献 [35] 用于 USC141,参考文献 [36] 用于 LTES700R,参考文献 [37] 用于 FENIX700,参考文献 [38] 用于 TOSIX-2。

3.5.2 无 γ' 的镍基合金: HR6W

图 11 显示 650~800 °C 下 HR6W 的蠕变断裂数据,表示长时间下稳定的蠕变强度 [21, 22]。根据拉森-米勒参数法,预计 100 000 h 蠕变断裂强度在 700 °C、750 °C 和 800 °C 下分别为 88 MPa、64 MPa 和 46 MPa。与其他 γ' 强化的镍基合金(如合金 617)相比,HR6W 中的蠕变断裂强度更低且断裂长度更大。透射式电子显微镜 (TEM) 观察结果显示,HR6W 中的细析出物 $M_{23}C_6$ 、MX 和 Fe_2W 莱夫斯相为有效的位错壁垒。

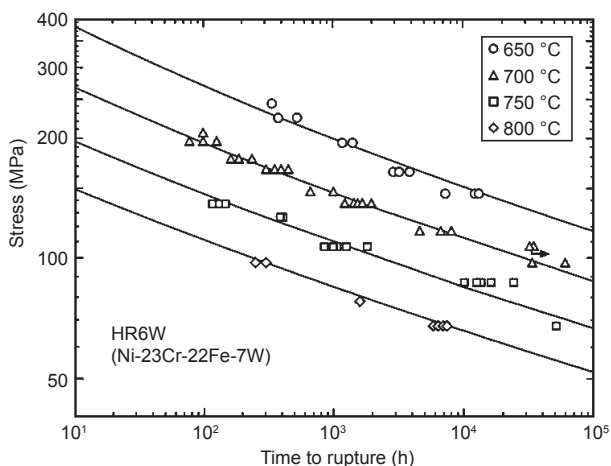


图 11. 650~800 °C 下 HR6W 的蠕变断裂数据。

已在 700 °C 下研究过 HR6W 的蠕变疲劳性质,并与合金 617 的蠕变疲劳性质进行了对比 [39]。在 700 °C 应变受控条件下分别使用应变速度为 $0.8 \% \cdot s^{-1}$ 和

$0.01 \% \cdot s^{-1}$ 的快-快 (PP) 和慢-快 (CP) 波形进行蠕变疲劳试验,结果如图 12 所示。在 PP 试验条件下,HR6W 和合金 617 的疲劳寿命几乎相同;然而,CP 试验条件下,HR6W 的疲劳寿命远大于合金 617。CP 试验后,裂缝表面的 SEM 观察结果显示合金 617 中主要为晶间开裂,而 HR6W 部分观察到穿晶开裂。合金 617 中的晶间开裂由细 γ' 颗粒形成的晶体内部的析出硬化产生。

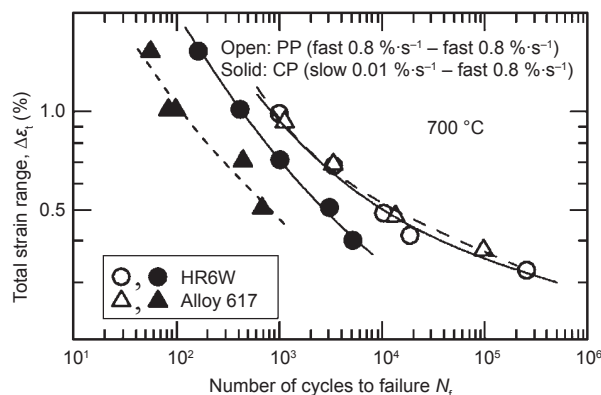


图 12. HR6W 与合金 617 在 700 °C 下的总应变范围对比疲劳损坏周期数。

为研究对松弛开裂的敏感性,在 $1 \times 10^{-6} s^{-1}$ 应变速度和 700 °C 温度下对 HR6W 进行慢应变速度拉伸试验 (SSRT),并与合金 617 的结果进行对比 [40]。HR6W 在高应变速度试验条件下保持充足的延展性,而合金 617 的延展性出现显著下降。研究结果与合金 617 中的晶间开裂相关,而 HR6W 中主要为穿晶开裂。

至于 HR6W 对 A-USC 发电厂的适用性,以上结果显示 HR6W 在蠕变疲劳性质和松弛开裂耐受性方面具有优势,而其在 700 °C 下的蠕变断裂强度稍低于合金 617。

4 A-USC 发电厂低温部件用新式马氏体 9% Cr 钢

4.1 备选马氏体 9% Cr 钢

图 13 显示了日本的马氏体锅炉和涡轮用钢的开发进展情况。马氏体 9%~12% Cr 钢中蠕变强度提高已通过采用钨 (W) 替代部分或全部钼 (Mo) 以及添加钴 (Co)、氮 (N)、铌 (Nb) 和硼 (B) 实现。合金元素的总含量逐步增加以提高蠕变强度。铁素体形成元素钨 (W) 的增加需要更高的奥氏体稳定元素钴 (Co) 含量, 从而清除 δ 铁素体。三种高强度 9% Cr 钢, MARBN (9Cr-3W-3Co-VNbNB)、Low-C 9Cr (9Cr-2.4W-1.8Co-VNb) 和 SAVE12AD (9Cr-2.9W-CoVNbTaNdN) 为厚型材锅炉部件 (如在最高温度为 650 °C 下运行的主蒸汽管道) 的备选用钢 [10]。MARBN 是采用 B 和 MX 氮化物强化的马氏体 9% Cr 钢, 这是一种基于原奥氏体晶界 (PAGBs) 周围马氏体显微结构稳定性进行设计的合金 [41]。低碳 9% Cr 钢为设计用于在高温下通过将 Ni 和 Al 杂质减至最少来稳定马氏体显微结构的合金 [42]。这种钢的碳含量减至 0.035%, 从而改进可焊接性。SAVE12AD 中 B 含量高但 N 含量低, 与 MARBN 相似 [43]。原始 SAVE12 具有较高 Cr 含量 (12%), 但在 SAVE12AD 中, Cr 含量减少至 9%, 以实现马氏体显微结构的长期稳定 [44]。

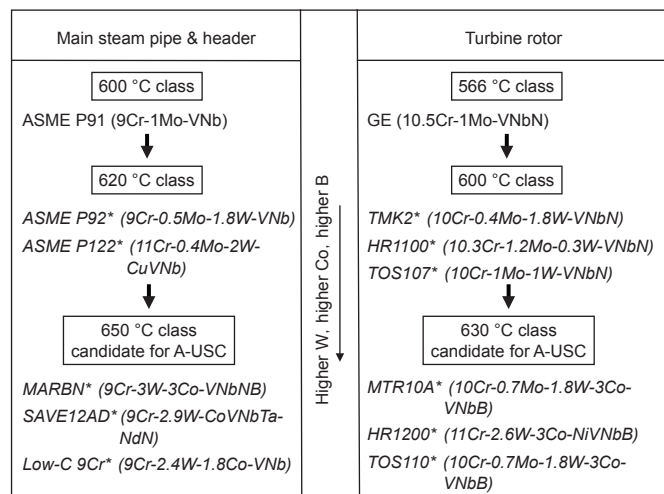


图 13. 日本马氏体锅炉和涡轮用钢的开发进度。日本开发的钢材采用带星号的斜体字表示。

MTR10A (10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB)、HR1200 (11Cr-2.6W-3Co-NiVNbB) 和 TOS110 (10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB) (图 13) 由日本生产企业于 20 世纪晚期在 A-USC 项目启动前开发, 用于蒸汽温度为 630 °C 的涡轮转子 [45]。这些转子钢最初计划用于 650 °C 等级 USC 发电厂中。然而现在, 日本无 650 °C 等级 USC 发电厂。因

此, 转子用钢已可用于建造 A-USC 发电厂。MTR10A、HR1200 和 TOS110 为马氏体 10%~11% Cr 钢, 具有高 W、Co 和 B 含量, 分别是 TMK2、HR1100 和 TOS107 的升级版。

在欧洲, 人们在欧洲科学与技术 (COST) 计划的合作框架内不断进行 USC 发电厂锅炉和涡轮用马氏体 9%~12% Cr 钢的开发和评价工作: COST 501 (1986—1997)、COST 522 (1998—2003) 和 COST 536 (2004—2009) [2, 46]。待开发钢材的目标温度在 COST 501、COST 522 和 COST 536 计划中分别为 600 °C、620 °C 和 650 °C。COST 522 计划的成果证明了 FB2 钢 (9Cr-1Mo-1Co-0.2V-0.07Nb-0.01B-0.02N) 中大型转子锻件的可制造性, FB2 钢是最有可能用于 620 °C 应用的合金。在 COST 536 计划中, 基于 FB2 的预期成分, 使用具有较高硅 (Si) 含量的试验熔化 FB2-3Ta (8.9Cr-1.49Mo-1.0Co-0.2V-0.003Nb-0.013B-0.009N-0.08Ta) 研究了 Nb 和 Ta 对长期蠕变稳定性的作用, 以确定蒸汽氧化耐受性、改变 B/N 比例、最低 Ni 含量以及采用 Ta 替换 Nb 等 [46]。650 °C 下对试验熔化 FB2-3Ta 的蠕变断裂试验的结果显示, 在 FB2 中选定含量 Ta 未必比 Nb 更加有效。

在欧洲其他策略包括塑造具有与 MARBN 相同化学成分的马氏体 9Cr 钢以及 MARBN 的进一步优化, 已在数个项目中进行: 英国影响项目 [47]、MACPLUS 项目 [49]、能源材料工作小组 (WG2) 以及 EMEP (改进的长期高温材料性能工程显微结构和纳米结构) [49, 50]。这些项目旨在开发能在 650 °C 下长期安全使用的先进 MARBN。

如图 4 所示, G115 是一种马氏体 9Cr 钢, 在中国开发用于 650 °C 及以下温度的管道应用, 目前是中国 A-USC 项目的备选用钢 [12, 51]。G115 的化学成分为含有 150 ppm B 和 140 ppm N 的 9Cr-3W-3Co-1CuVNbB 钢, 与 MARBN 类似, 但添加了 1% 的铜 (Cu)。

4.2 一种新式马氏体 9%Cr 钢: MARBN 的蠕变强度和显微结构

图 14 显示了 MARBN (含 120~150 ppm B 和 60~90 ppm N) 基底金属和焊缝的蠕变断裂数据, 以及 P92 和 P122 [52, 53] 的数据。MARBN 的基底金属蠕变断裂强度远高于 P92 和 P122, 与基底金属相比, 焊缝蠕变断裂强度基本未减少, 表示无类型四裂缝。MARBN/合金 617 与 MARBN/合金 263 的焊缝不同, 表示与 MARBN 基底金属相比, 其蠕变断裂强度未减少 [54]。

正火期间添加硼和氮而未形成任何硼氮化物 (BN) 会显著提高蠕变强度。然而, 添加过量 B 和 N 会导致在正火热处理期间形成 BN; 形成 BN 会消耗可溶解 B 和 N,

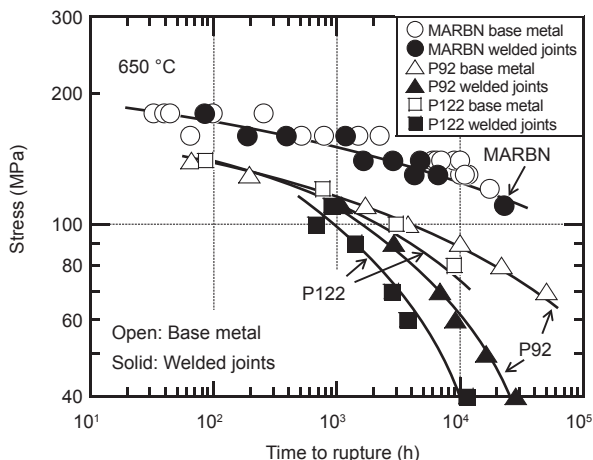


图 14. 650 °C 下 MARBN、P92 和 P122 的蠕变断裂数据。

从而降低蠕变强度。正火热处理期间形成 BN 还会降低蠕变断裂延展性，如图 15 所示 [52, 53]。添加 300 ppm 或 650 ppm 的 N 和 140 ppm 的 B 会大幅降低 9Cr 钢断面缩率，因为正火期间钢材中会产生大量 BN。另一方面，9Cr 钢中 N 含量小于 100 ppm 表示断面缩率足够，稍大于 T91 或与其相同。断面缩率足够对蠕变疲劳寿命有利，因为蠕变断裂试验中，蠕变疲劳寿命与蠕变延展性成正比。Gu 等 [55] 分析了蠕变暴露后 P92 钢中形成的蠕变孔洞。他们的上述分析显示大部分蠕变孔洞与硬质点夹杂相关。上述夹杂的化学分析显示，尽管还观察到一些 Al_2O_3 和 MnS 颗粒，但绝大部分为 BN。

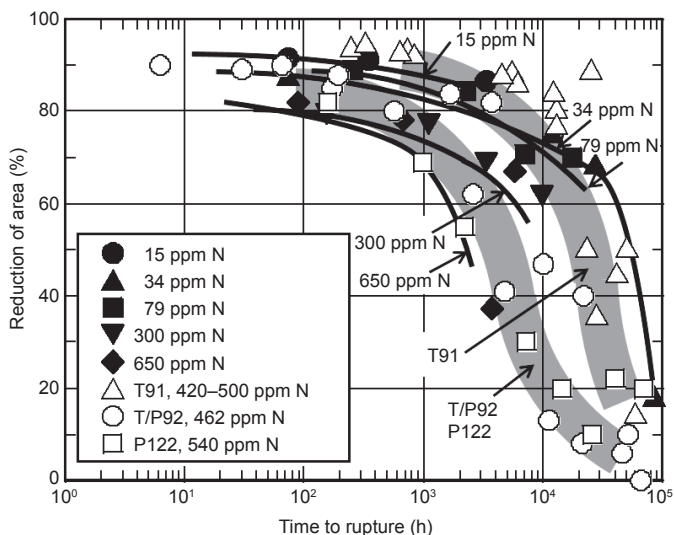


图 15. 氮浓度对 650 °C 下含有 140 ppm 硼的 9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb 钢的断面缩率的影响，以及 T91、T/P92 和 P122 的数据。

1050~1150 °C 正火温度下 9%~12% Cr 钢中 BN 溶度积根据以下公式计算：

$$\log[\%B] = -2.45\log[\%N] - 6.81 \quad (2)$$

式 (2) 中，[%B] 和 [%N] 分别为可溶 B 与可溶 N 浓度的

质量分数，如图 16 所示 [56]。当 B 浓度为 140 ppm 时，仅有 95 ppm N 可溶解在基质中，在正火温度下不会形成任何 BN。

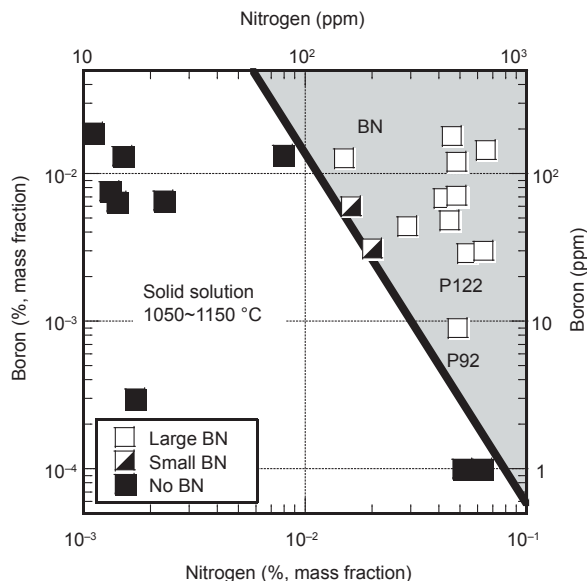


图 16. 1050~1150 °C 正火温度下 9%~12% Cr 钢中硼和氮的组成。

在 PAGBs 附近，可溶 B 通过偏析富集对于减少 PAGBs 附近的 M_{23}C_6 碳化物粗化速度至关重要。该富集稳定了 PAGBs 处和附近的 M_{23}C_6 碳化物的精细分布，并提高了长时间 GB 析出硬化 [57]。

在焊缝处，正火期间添加 B 和 N 而不形成 BN 会导致无晶粒细化，且 MARBN 的 HAZ 中无类型四裂缝。焊接加热期间扩散 α/γ 相变在 Gr. 92 中出现，而 9Cr-B 钢中出现马氏体 α/γ 相变。当峰值温度不太高时， γ 相成核和发育产生的扩散相变会在 HAZ 中生成细粒显微结构。该细粒显微结构表示生成了新晶界。加热期间碳化物 (如 M_{23}C_6) 开始溶解，但当峰值温度不太高时不能完全再溶解。焊后热处理 (PWHT) 后，HAZ 中 Gr. 92 的合成显微结构显示沿 PAGBs 形成的析出物极少，基本无板条块子结构。生成新晶界和 M_{23}C_6 碳化物的不完全溶解会在细粒显微结构中沿晶界形成极少析出物。沿 PAGBs 出现极少 M_{23}C_6 碳化物，这表示 GB 析出硬化减少。Gr. 92 焊缝蠕变强度降低并非由 HAZ 中晶粒细化导致，而是由 GB 析出硬化减少导致。另一方面，硼的晶界偏析会阻碍加热期间扩散 α/γ 相变，因为硼的晶界偏析会减少 GB 能量并使 GB 不如 γ 相的异相成核位置高效 [57]。PWHT 后的 HAZ 合成显微结构与原始显微结构基本相同，沿晶界分布粗晶粒和足够的 M_{23}C_6 碳化物。可溶硼对加热期间相变行为改变至关重要，会导致无晶粒细化且无类型四裂缝。

通过氩气中预氧化处理在 MARBN 表面形成保护性

富含 Cr_2O_3 的结垢。该处理大幅提高了 650 °C 下蒸汽中 MARBN 的抗氧化性 [58]。

9Cr 钢 G115 的蠕变强度和显微结构可参阅 Liu 等 [12] 和 Yan 等 [51] 报告的文獻。

5 结语

对镍基合金和马氏体 9%~12% Cr 钢技术的开发取得了诸多进展,使 700 °C 及以上最高蒸汽温度的 A-USC 发电厂成为可能。美国 DOE/OCDO A-USC 项目对合金 740/740H 与合金 282 开展了大量研究,合金 740/740H 与合金 282 通过大量细 γ' 颗粒进行强化析出硬化。项目联合体已了解合金 740/740H 适用于在具有 760 °C 最高蒸汽温度的 A-USC 发电厂中长期运行的主蒸汽管道以及过热器和再热器管,而合金 282 在涡轮转子和圆盘中应用前景不错。在 COMTES700 项目中,在 700 °C 下暴露三年后,厚壁合金 617B 部件在 700 °C 下三点弯曲松弛试验期间表现出相对于松弛开裂的高敏感性。松弛开裂是由晶粒内细 γ' 颗粒的析出硬化导致的。暴露在 980 °C 下热处理 3 h 可再次溶解 γ' 析出物,导致基底金属或使用中合金 617B 的补焊中无裂缝。日本已开发出许多不同种类的新式镍基合金用于 A-USC 发电厂。无 γ' 相的 HR6W 具有出色的蠕变疲劳性质和耐松弛开裂性,而其 700 °C 下的蠕变断裂强度稍低于合金 617。日本和中国开发出新式马氏体 9%~12% Cr 钢(如 MARBN、低碳 9Cr、SAVE12AD 和 G115),用于 650 °C 及以下厚型材锅炉部件应用。MARBN 的基底金属蠕变断裂强度高于 P92 和 P122,并且与 650 °C 下基底金属相比,其焊缝蠕变断裂强度基本未降低,表示无类型四裂缝。

6 未来趋势

具有较高显微组织稳定性的耐热钢和合金具有更高的长期蠕变强度。杂质偏析和有害相形成导致的 GB 脆化会降低镍基合金的蠕变疲劳性质和蠕变强度。晶粒内部由大量细 γ' 颗粒形成的广泛析出硬化会导致 GB 之间和晶粒内部出现强度错配,加速镍基合金内的松弛开裂和蠕变疲劳开裂。因此,应付出更多精力检查镍基合金,从而明确晶界处和周围的显微结构演变机制。确定一种使用计算材料科学和现代显微结构表征技术预测高温下 GB 显微结构演变的方法至关重要,同时还应致力于确定具有最佳 GB 处和晶粒内部显微结构组合的镍基合金。

镍基合金与马氏体 9%~12% Cr 钢之间的焊缝不同,在 A-USC 发电厂的锅炉和涡轮部件中不可避免地存在这

一现象。关键在于熔合边界附近和 HAZ 中的显微结构表征以及不同焊缝的长期蠕变强度评价。

可靠的长期蠕变寿命预测是镍基合金与马氏体 9%~12% Cr 钢均需研究的问题。应更加关注结合对长期蠕变中蠕变变形行为和显微结构演变的研究结果,同时考虑通过短期蠕变断裂数据推断做出的预测,还应致力于提高新式镍基合金和新式马氏体 9%~12% Cr 钢在 A-USC 发电厂中更高温度和更长运行周期条件下的可靠性。

最后,在应用于商用发电厂之前,需要按比例增加备选镍基合金锭,生产全尺寸原型或模型部件,以及进行后续部件测试。

References

1. F. Abe. Development of creep-resistant steels and alloys for use in power plants. In: A. Shirzadi, S. Jackson, eds. *Structural Alloys in Power Plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2014: 250–293
2. R. Blum, R. W. Vanstone. Materials development for boilers and steam turbines operating at 700 °C. In: *Proceedings of the 6th International Charles Parsons Turbine Conference*. Dublin, Ireland, 2003: 498–510
3. H. Tschaffon. The European way to 700 °C coal fired power plant. In: *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2006*. Liege, Belgium, 2006: 61–67
4. G. Gierschner, C. Ulrich, H. Tschaffon, F. Hansknecht. Latest developments for the flexible high efficient power plant of the future. In: *Proceedings of the 38th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2012: 353–373
5. K. Metzger, K. H. Czysch, K. Maile, A. Klenk, A. Helmrich, Q. Chen. GKM test rig: Investigation of the long term operation behavior of tubes and forgings made of alloys for future high efficient power plants. In: D. Gandy, J. Shingledecker, R. Viswanathan, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Sixth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 86–95
6. A. Di Gianfrancesco, A. Tizzanini, M. Jedamzik, C. Stolzenberger. ENCIO project: An European approach to 700 °C power plant. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 9–23
7. R. Viswanathan, J. F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis. U.S. program on materials technology for USC power plants. In: R. Viswanathan, D. Gandy, K. Coleman, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fourth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2005: 3–19
8. R. Viswanathan, J. Shingledecker, J. Hawk, S. Goodstein. Effect of creep in advanced materials for use in ultrasupercritical coal power plants. In: I. A. Shibli, S. R. Holdsworth, eds. *Creep & Fracture in High Temperature Components—Design & Life Assessment Issues: Proceedings of the 2nd ECCC Creep Conference*. Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc., 2009: 31–43
9. J. Shingledecker, R. Purgert, P. Rawls. Current status of the U.S. DOE/OCDO A-USC materials technology research and development program. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM

- International, 2013: 41–52
10. M. Fukuda, et al. Advanced USC technology development in Japan. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 24–40
 11. R. Sun, Z. Cui, Y. Tao. Progress of China 700 °C USC development program. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 1–8
 12. Z. Liu, H. Bao, G. Yang, S. Xu, Q. Wang, Y. Yang. Material advancement used for 700 °C A-USC-PP in China. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 171–179
 13. A. Mathur, O. P. Bhutani, T. Jayakumar, D. K. Dubey, S. C. Chetal. India's national A-USC mission—Plan and progress. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 53–59
 14. F. Abe. Grade 91 heat-resistant martensitic steel. In: A. Shibli, ed. *Coal Power Plant Materials and Life Assessment: Developments and Applications*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2014: 3–51
 15. American Society of Mechanical Engineers. *ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II—Materials, Part D—Properties (Metric)*. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2013
 16. F. Abe. Stress to produce minimum creep rate of $10^{-5}\%$ /h and stress to cause rupture at 10^5 h for ferritic and austenitic steels and superalloys. *Int. J. Pres. Ves. Pip.*, 2008, 85(1–2): 99–107
 17. X. Xie, S. Zhao, J. Dong, G. D. Smith, B. A. Baker, S. L. Patel. A new improvement of Inconel Alloy 740 for USC power plants. In: R. Viswanathan, D. Gandy, K. Coleman, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fifth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2007: 220–230
 18. S. Zhao, F. Lin, R. Fu, C. Chi, X. Xie. Microstructure evolution and precipitates stability in Inconel Alloy 740H during creep. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 265–275
 19. S. K. Srivastava, J. L. Caron, L. M. Pike. Recent developments in the characteristics of Haynes 282 alloy for use in A-USC applications. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 120–130
 20. M. Igarashi. Alloy design philosophy of creep-resistant steels. In: F. Abe, T. U. Kern, R. Viswanathan, eds. *Creep-Resistant Steels*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2008: 539–572
 21. H. Semba, H. Okada, M. Yonemura, M. Igarashi. Creep strength and microstructure in 23Cr-43Ni-7W alloy (HR6W) and Ni-base superalloys for advanced USC boilers. In: *Proceedings of the 34th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2008: 14.1–14.18
 22. R. Yamamoto, et al. Development of Ni-based superalloy for advanced 700 °C-class steam turbines. In: R. Viswanathan, D. Gandy, K. Coleman, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fifth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2007: 434–446
 23. R. Yamamoto, et al. Alloy design and material properties of Ni-based superalloy with low thermal expansion for steam turbine. *Tetsu-to-Hagane*, 2004, 90(1): 37–42
 24. T. Ohno, et al. Development of low thermal expansion Ni base superalloy for steam turbine applications. In: R. Viswanathan, D. Gandy, K. Coleman, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fifth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2007: 377–390
 25. S. Imano, J. Sato, K. Kajikawa, T. Takahashi. Mechanical properties and manufacturability of Ni-Fe base superalloy (FENIX-700) for A-USC steam turbine rotor large forgings. In: R. Viswanathan, D. Gandy, K. Coleman, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fifth International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2007: 424–433
 26. S. Miyashita, M. Yamada, T. Suga, K. Imai, K. Nemoto, Y. Yoshioka. Development of a rotor alloy for advanced ultra super critical turbine power generation system. In: *Proceedings of the 34th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2008: 15.1–15.12
 27. J. P. Shingledecker. Creep-rupture performance of Inconel Alloy 740 and welds. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 230–241
 28. P. F. Tortorelli, K. A. Unocic, H. Wang, M. L. Santella, J. P. Shingledecker. Creep-rupture behavior of precipitation-strengthened Ni-based alloys under advanced ultrasupercritical steam conditions. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 131–142
 29. J. P. Shingledecker, G. M. Pharr. Testing and analysis of full-scale creep-rupture experiments on Inconel Alloy 740 cold-formed tubing. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2013, 22(2): 454–462
 30. J. Shingledecker. Creep-rupture behavior of Ni-based alloy tube bends for A-USC boilers. In: *The Chinese Society for Metals (CSM) and the Minerals, Metals & Materials Society (TMS): Proceedings of Energy Materials 2014*. Xi'an, China, 2014: 161–168
 31. K. Kubushiro, K. Nomura, H. Nakagawa. Effect of cold work on creep strength of nickel base alloys. In: J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn, eds. *Proceedings of 10th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2014*. Liege, Belgium, 2014: 754–756
 32. S. Zhang, Y. Takahashi. Evaluation of high temperature strength of a Ni-base Alloy 740H for advanced ultra-supercritical power plant. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 242–253
 33. S. Chandra, R. Cotgrove, S. R. Holdsworth, M. Schwienheer, M. W. Spindler. Creep rupture data assessment of Alloy 617. In: *Proceedings of ECCC Creep Conference: Creep and Fracture in High Temperature Components—Design and Life Assessment Issues*. London, UK, 2005: 178–188
 34. M. Speicher, A. Klenk, K. Maile, E. Roos. Investigations on advanced materials for 700 °C steam power plant components. In: *Proceedings of the 3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants 2009*. Tsukuba, Japan, 2009
 35. T. Uehara, C. Aoki, T. Ohno, P. Schraven, H. Kamoshida, S. Imano. Creep rupture properties of Ni-base superalloy USC141 as solution treated for 700 °C class A-USC boiler. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 1407–1416
 36. R. Yamamoto, et al. Development and trial manufacturing of Ni-based superalloy “LTES700R” for advanced 700 °C class steam turbines. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 468–481
 37. K. Takasawa, T. Takahashi, R. Tanaka, T. Kure, S. Imano, E. Saito. Trial production and evaluation of 10-ton class A-USC turbine rotor of Ni-Fe base superalloy FENIX-700. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 1283–1291
 38. S. Miyashita, Y. Yoshioka, T. Kubo. Development and evaluation of large-scale rotor forging for over 700 °C-class A-USC steam turbine. In: D. Gandy, J. Shingledecker,

- eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 436–447
39. Y. Noguchi, M. Miyahara, H. Okada, M. Igarashi, K. Ogawa. Creep-fatigue properties of Fe-Ni base 0.08C-23Cr-45Ni-7W alloy for piping in 700 °C A-USC power plants. In: *Proceedings of the Eighth International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures*. San Antonio, TX, USA, 2007: 261–266
 40. H. Okada, T. Hamaguchi, H. Hirata, M. Yoshizawa. Development of HR6W and its applicability for thick-wall component for advanced USC boilers. In: *Proceedings of the 40th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2014: 137–146
 41. F. Abe. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plant. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, 9(1): 013002
 42. T. Sato, K. Tamura, Y. Fukuda, K. Asakura, T. Fujita. Development of low-C 9Cr steel for USC boilers. *CAMP-ISIJ*, 2006, 19: 565 (in Japanese)
 43. K. Metzger, K. H. Czysch, E. Roos, K. Maile. Testing for the investigation of the damage mechanism of high-temperature for the 700 °C power plant. In: *Proceedings of the 34th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2008: 48.1-48.12
 44. M. Igarashi, Y. Sawaragi. Development of 0.1C-11Cr-3W-3Co-V-Nb-Ta-Nd-N ferritic steel for USC boilers. In: *Proceedings of International Conference on Power Engineering-97 (ICOPE-97)*. Tokyo, Japan, 1997: 107–112
 45. K. H. Mayer, F. Masuyama. The development of creep-resistant steels. In: F. Abe, T. U. Kern, R. Viswanathan, eds. *Creep-Resistant Steels*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2008: 15–77
 46. T. U. Kern, K. H. Mayer, B. Donth, G. Zeiler, A. Di Gianfrancesco. The European efforts in development of new high temperature rotor materials COST536. In: J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck, B. Kuhn, eds. *Proceedings of 9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2010*. Liege, Belgium, 2010: 27–36
 47. P. Barnard, et al. A new MarBN alloy for USC power plant. In: *Proceedings of 5th Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC/A-USC Power Plants 2013*. Seoul, Korea, 2013: 31
 48. E. Zanin, et al. Component performance-driven solutions for long-term efficiency increase in ultra supercritical power plants Macplus Project. In: J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn, eds. *Proceedings of 10th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2014*. Liege, Belgium, 2014: 803–819
 49. C. Sommitsch, et al. Co-ordination of European research in structural materials for power generation equipment. In: J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn, eds. *Proceedings of 10th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2014*. Liege, Belgium, 2014: 3–18
 50. E. Plesiutschunig, C. Beal, S. Paul, G. Zeiler, S. Mitsche, C. Sommitsch. Microstructure for an optimized creep rupture strength of high Cr steels. In: J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn, eds. *Proceedings of 10th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2014*. Liege, Belgium, 2014: 180–188
 51. P. Yan, Z. Liu, Y. Weng. Effect of preferential heat treatment on microstructure of new martensitic heat resistant steel G115. In: *The Chinese Society for Metals (CSM) and the Minerals, Metals & Materials Society (TMS): Proceedings of Energy Materials 2014*. Xi'an, China, 2014: 137–144
 52. F. Abe. Effect of boron on long-term stability of 9Cr steel for 650 °C boilers. In: *Proceedings of the 38th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2012: 305–314
 53. F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto. Alloy design of martensitic 9Cr-Boron steel for A-USC boiler at 650 °C—Beyond Grades 91, 92 and 122. In: *The Chinese Society for Metals (CSM) and the Minerals, Metals & Materials Society (TMS): Proceedings of Energy Materials 2014*. Xi'an, China, 2014: 129–136
 54. M. Tabuchi, H. Hongo, F. Abe. Creep strength of dissimilar welded joints using high B-9Cr steel for advanced USC boiler. *Metall. Mater. Trans. A*, 2014, 45(11): 5068–5075
 55. Y. Gu, G. D. West, R. C. Thomson, J. Parker. Investigation of creep damage and cavitation mechanisms in P92 steels. In: D. Gandy, J. Shingledecker, eds. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*. Materials Park, OH: ASM International, 2013: 596–606
 56. K. Sakuraya, H. Okada, F. Abe. BN type inclusions formed in high Cr ferritic heat resistant steel. *Energy Materials*, 2006, 1(3): 158–166
 57. F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto. Mechanisms for Boron effect on microstructure and creep strength of ferritic power plant steels. *Energy Materials*, 2009, 4(4): 166–174
 58. H. Okubo, S. Muneki, T. Hara, H. Kutsumi, F. Abe. Improvement of oxidation resistance of 9% Cr steel for A-USC by pre-oxidation treatment. In: *Proceedings of the 34th MPA Seminar*. Stuttgart, Germany, 2008: 42.1–42.11