

高温合金

冶金学和生产

GAOWENHETIN

yejinxun
he
shengchan

上海科学技术文献出版社

高温合金(冶金学和生产)
《高温合金(冶金学和生产)》编辑组编

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 21.25 字数: 540,000

1980年6月第1版 1980年6月第1次印刷

印数: 1—4,000

书号: 15192·81 定价: 2.60 元

《科技新书目》158-92

前 言

高温合金是制造飞机、舰船、工业和车辆用燃气轮机高温部件的重要材料，它还在宇航飞行器、火箭发动机、核反应堆和化学工业等部门被广泛应用。高温合金目前几乎占航空涡轮发动机总重量的 40%。在有些较新式的军用发动机，例如 GEF101 和 PZWF401 中，高温合金已占发动机总重量的 50~60%。高温合金的发展是以上各种工业及技术发展的重要条件，它的研究工作很受人们重视。自 1968 年以来，已经开过三次国际高温合金会议。第一次会议于 1968 年召开，会议主题是“高温合金相结构稳定性”；第二次会议于 1972 年召开，会议主题是“高温合金——加工工艺”；第三次会议于 1976 年召开，会议主题是“高温合金——冶金学与生产”。

本译文集是第三次高温合金讨论会上宣读的四十四篇论文。这些论文涉及高温合金的目前需要和应用，微量元素的影响，物理冶金，发展新材料以及生产工艺的新趋势等当前高温合金科学技术中最紧迫的问题。

本译文集经上海交通大学陈舜揆副教授审校，在此谨表谢意。

限于水平，编译工作中缺点和错误在所难免，望读者批评指正。另外，译文中参考文献从略。

目 录

目前需要和应用

1. 高温合金在先进能源系统中的使用和要求	1
2. 高温合金涡轮盘大锻件的性能和显微组织	17
3. 高温合金传感器	24
4. 高温合金的快速凝固	29
5. 电渣重熔生产高温合金空心锭	34
6. 用于高温氮冷反应堆的无 Co 镍基高温合金的研制	42
7. 热等静压生产的接近成品形状部件的无损检验	49

微量元素的影响

8. 金属的可获性和可代性	54
9. 游离钙和镁对镍合金可加工性的影响	58
10. 添加稀土元素对 Unitemp 901 的影响	68
11. 二种微量元素对真空熔炼钴基高温合金蠕变持久性能和显微组织的影响	74
12. 俄歇电子能谱分析镍基高温合金断口表面特征	78
13. 硼和锆作为溶质元素对于显微疏松的影响	85
14. 微差热分析和微量添加元素对高温合金性能变化机理的影响	92
15. 稀土元素和钙对高硅奥氏体耐热合金高温氧化性能的影响	99
16. Hf 对于 Mar-M200 湿润性能的影响	107

物理冶金

17. 设计抗裂纹生长的高温合金的基本观点	113
18. 显微组织对实验的镍基合金初期蠕变变形的影响	125
19. 高性能固溶强化合金的热稳定性	133
20. D-979 的长期蠕变断裂性能和高温稳定性	142
21. Hastelloy C-276 合金的高温变形	148
22. 耐热合金的曲折晶界与强度	153
23. B-1950 合金的组织 and 性能	161
24. 离心浇注 HK40 钢管的强化	169
25. 用碳化物二次沉淀强化的钴基合金	175
26. 控制普通铸造及定向凝固涡轮合金的热疲劳性能的参数	184

先进材料

27. 先进高温材料工艺的进展	192
-----------------	-----

28. 第二代延性/延性 $\gamma/\gamma'-\alpha$ 共晶合金的发展	205
29. 用于涡轮叶片的工业定向凝固碳化物增强复合材料的发展和评价	212
30. 含 VI A 族难熔元素 Cr、Mo 和 W 的高温合金共晶复材料	220
31. 燃气轮机用试验性镍基铸造高温合金和 γ' 合金	226
32. 弥散强化 Fe-Cr-Al 合金(Incoloy MA956E)的组织性能	232
33. 采用片状粉末加工的弥散强化 FeCrAlY 合金	238
34. 一种具有优异高温强度的氧化物弥散强化 Ni-W-Al 合金	246
35. 650°C 使用的高强度粉末冶金钴基合金	252

生产工艺的新趋势

36. 计算机在定向凝固工艺中的应用	259
37. 耐蚀薄板包层与 IN-738 的扩散结合	271
38. 用激光表皮熔化对高温合金进行表面处理	279
39. 铸件的热等静压致密化	291
40. Mar-M200 高温合金压件的热加工行为	298
41. T/P 加工——一种先进的粉末冶金高温合金技术	213
42. 高温部件用粉末冶金高温合金	306
43. 热等静压粉末冶金 RENE'95 涡轮部件的发展	320
44. 近精确形状涡轮盘的热等静压	331

高温合金在先进能源系统中的使用和要求

Chester T. Sims (美国)

〔摘要〕 本文探讨了高温合金在大型先进能源系统中可能起的作用。作为探讨的背景,对预期要使用高温合金的七种主要能源系统的特点进行了讨论。提出了系统中存在的问题,并且预估了高温合金应用于这些系统中应该具备的性能。

引言

最近几年来,人们日益清楚地认识到需要对现有的能源系统作巨大的改进,以合理的成本提供更多的能量。但是,对于这个问题至今却研究得甚少。现在,正通过实施大规模的能量转换计划着手解决这种需要。在这些计划中,不管作为能量转换的热机系统的原定用途和类型如何,其基本原理都是卡诺循环。因而,要获得最高的效率,系统的热端温度应该尽可能地高,排出热量的温度应该尽可能地低。发明和研究的发展方向是高温工作的能源系统和辅助系统。这就意味着,在金属构件温度要求达到 1400°C (2250°F) 的地方,高温合金将具有越来越重要的作用。

本作者为阐明这些系统中需要使用高温合金的地方以及要求这类材料应具备怎样的性能,重点选择和讨论了若干重要的大型能量转换系统,特别是(但不完全是)发电系统。因此,本文讨论的是矿物燃料和核资源转换成电能的先进方法。

研究方法大致如下:

首先对未来可能使用高温合金的那些主要发电系统进行了一般性的介绍。接着,是一个全面总结,以确定未来需要使用高温合金的最主要的一些领域,同时,提出可能存在问题的方面。

根据作者的意见,供本文讨论所选择的那些系统是大量需要高温合金的系统。当然,也有许多动力系统是不需要高温合金的。目前,水冷反应堆,闭合循环磁流体动力学系统,聚变反应堆,超临界 CO₂ 循环系统,太阳和地热能源系统以及蒸汽轮机(单独考虑时)可能都属于后一种情况。

表 1 某些高温能源系统的燃料和工作流体

燃料或流体	主要的利用设备*	物理形态	“有用”成份	“有害”成份	其 他
氢	化学系统	气体	全部	H ₂ O	21 世纪
氦	高温反应堆 燃气轮机 热交换器	气体	He	CO, CO ₂ , H ₂ H ₂ O, H ₂	主要生产热能 最早的应用
天然气	燃气轮机	气体	H ₂ , CO	Na, S	问题不多
蒸馏油	锅炉 燃气轮机	液体	碳氢化合物	Na, S	通常不发生严重问题
废油和原油	锅炉 燃气轮机	液体	碳氢化合物	Na, S, V, Pb	总是有变化, 常常遇到困难
煤	直接燃烧 锅炉 流化床锅炉 气化器 磁流体动力学系统	固体	碳	Na, K, S, V, Pb	流化床燃烧最重要
煤油	锅炉 燃气轮机	液体	碳氢化合物	Na, K, S, V, Pb	还不太清楚
煤气	燃气轮机	气体	碳氢化合物	Na, K, S	不太清楚, 能被清除
K 蒸汽	燃气轮机	气体	钾	几乎没有	闭合循环
氦	激光熔化	液-气			

* 包括利用燃料和利用燃烧产物的装置

文章最后提出了评定高温合金未来应用范围的基本原则。在这些巨大的能源系统中,显然存在着两大要素,即用来工作的巨大机器设备和能使机器设备运转的“材料”,这种“材料”就是既重要而又普通的燃料和工作流体。为了对这种“材料”有一个大致的了解,表1总结了高温合金所遇到的最重要的燃料和流体。当然,这只是肤浅的认识。

一、燃气轮机和蒸汽轮机相结合的联合循环系统

系统概述

燃气轮机和蒸汽轮机相结合的联合循环系统是众所周知的发电装置。这种联合系统简单说来,是由一台蒸汽轮机和一台燃气轮机联合而成。该系统的主要特点是用燃气轮机作为蒸汽轮机系统的高温循环系统,极大地提高上部联合循环系统高温热源的温度。非常重要的一点是工作于联合循环系统中的蒸汽/燃气轮机一起构成旋转发电机中的主要设备。它们可以用比较先进的和未来的热源,如煤气化、液化床燃烧、某些类型反应堆以及普通的锅炉和燃料作为动力。所以,这里把蒸汽/燃气联合循环作为一个独立系统进行单独讨论,以后会看到它同许多其他系统是密不可分的。为了简单起见,这儿将就燃气轮机为了极大地提高工作温度而使用高温合金的问题进行讨论。

由于目前燃料成本上升,对每年工作2000~5000小时(中等范围)的应用而言,联合循环系统显得更加适宜。在这些系统中,一台现代工业燃气轮机与余热回收蒸汽系统组成联合循环系统,其中蒸汽系统采用廉价的不需重新加热的蒸汽,如50磅/英寸²/900°F的蒸汽,这种系统的总的机组热效率大约可达42%。后继蒸汽系统所得到的增益大约为燃气轮机的一半,它不需要消耗额外的燃料。与热效率约为38%的最先进的重热式汽轮

机相比,该系统的热效率是高的。由于热效率高,再加上联合循环机组生产的电能成本比较低(约225美元/千瓦),这就使联合循环系统对地面使用具有极大的吸引力。另外,燃气轮机的余热不是排入大气,而是用来提高蒸汽的温度,增加蒸汽轮机的驱动力。从效果上看,燃气轮机的这种应用显著提高了有效效率。事实上,联合循环系统的燃料消耗是相当经济的,为28毫升/度,远远低于现代蒸汽机组的39毫升/度。这对地面应用同样具有吸引力^[1]。在1600°C(2900°F)工作温度下,燃料消耗可能会节约25%。

当然,联合循环机组可以若干不同的方式相互配合而成,例如,燃气轮机和蒸汽轮机可以相互并排共同驱动一台发电机,更复杂一点的是用几台燃气轮机带动几台发电机,而蒸汽轮机则带动一台发电机。

图1示出了由一台蒸汽轮机和一台燃气轮机组成的典型联合循环系统。目前,世界上已有几十台联合循环发电机组投入运转。随着作为决定性因素的燃气轮机的发展,预计到1980年左右,机组的净效率可以达44%。机组的能力可能高达600兆瓦。

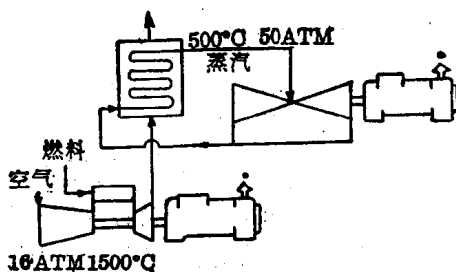


图1 燃气轮机-蒸汽轮机联合循环机组
存在问题

但从本文看来,文章中所描述的联合循环系统还不是“先进”的。为要建立净效率为50~55%的联合循环发电机组,燃气流必须达到或超过1600°C(2900°F)。然而,现代燃气轮机不可能长期地在这样的条件下工作,更经受不了100000小时或更长的时间的运行。另外,在作一般性预计时,常常假定使用

的燃料是天然气或干净的油,而目前用来产生燃气轮机燃气流的燃料常常是重油、严重污染的原油、或者是煤的燃烧或转变产物。关于对材料的影响或烧煤造成的污染性煤气将专门在 900~1200°C(1650~2000°F)温度的液化床燃烧这一节中加以讨论。下面我们试图讨论一下极高温度下工作所需要解决的问题。

为了满足燃气轮机较高温度的需要,显然可以采用下列三种技术:空冷;水冷;超高温材料,如陶瓷或难熔金属。根据高温合金的要求,对这三种工艺技术依次讨论如下。

空冷 空冷是一项相当先进的技术。通过压气机将压缩空气送入涡轮部分来冷却金属,使高温合金能够承受比它通常工作的温度要高得多的燃气流。对工业燃气流的温度而言,这一技术受到某些实际情况的限制。例如,随着温度的提高,需要增加冷空气的量,最后,即使温度和输出不断地上升,但因需要如此大量的冷空气,使整个燃气轮机的效率下降。实际上,这种情况下的温度波动在 1400°C(2550°F)左右。

这些先进冷却系统中的高温合金与我们现在所知道的那些合金相似,虽然合金已在 80~90% 的熔点温度下工作,但是,还需要进一步提高强度,改进氧化和腐蚀抗力(改进成分、定向凝固和共晶合金能使这方面取得某些进展),但是,由于工业燃气轮机部件的尺寸是如此之大,使后者的使用受到了很大限制。单晶体根本不能用。因此,从某种意义上,经某些改进的高温合金将被用于该系统中,其温度极限为 1400°C(2550°F)左右。

水冷 水冷是又一种可能采用的技术^[5]。它可使设计考虑直接达到约 1600°C(2900°F)的温度。同时,能经济地冷却“灼热”燃气轮机喷嘴和隔板,可使其在相当适宜的温度[如 600°C(1100°F)左右]下工作。若是这样,除非考虑下列几种情况,似乎不一定要求使用高温合金。

1. 表面稳定性 产生高温燃气流的燃料很可能具有相当高的腐蚀性,因此,在 600°C 温度下工作的材料要求有极好的抗腐蚀能力。不锈钢和某些含高铬的高温合金具有这种腐蚀抗力。在需要强度的地方,高温合金仍然占主导地位。

2. 支承构件 虽然可以用水来冷却最灼热的部件,但象隔板、支柱、排气结构件和燃烧系统等部件,最好仍使用高温合金。

超高温材料 超高温材料正处于深入广泛的研究之中。众所周知,目前正在努力将陶瓷用在燃气轮机的高热部位。某些超高温材料在高达 1600°C 的工作温度下显然具有一定的强度和持久性——虽然,成功的设计和合格的材料要经过好长时间才可能得到证明。

这种方法与水冷全然不同,材料正好位于高温区,并且经受着高温的侵袭。设计者如果解决不了支承陶瓷的材料问题,就不能突破 1600°C 的灼热燃气流。

第一位的支承材料可能还是陶瓷,第二位的,在相当低的温度下,支承材料是金属。就对付燃气而言,尽管高温合金不享有第一位的荣誉,但是,高温合金的特有强度和表面稳定性仍然是需要的。在这种应用中,高温合金与陶瓷接触必然显示化学稳定性,而且应低成本、可制作和可焊接的。

联合循环发电机组对高温合金的要求
主要设备类型和高温合金部件的形式/类型

燃气轮机部件:叶片、喷嘴、燃烧衬套、过渡级、支承件。

锻件,板和薄板,铸件。

预估的最高或临界应用温度

燃气流: 1600°C(2900°F)。

金属温度: 1300°C(2375°F)。

表面稳定性要求

在中温和较高温度下具有抗氧化和抗腐蚀能力。与陶瓷不发生反应。

主要的机械性能要求

良好的持久强度和塑性；达到设计寿命时的蠕变应 $\leq 0.5\%$ 。良好的低周疲劳抗力。特殊要求或考虑

要求具有抗由大温度梯度引起的热疲劳能力和低周疲劳能力。

二、煤的转换法

就本文的目的而言，可将与使用煤作为能源有关的一组主要的方法分为“煤的转换法”和“煤的燃烧法”。前一种方法，仅是指将煤转换成以其他物理形式(显然是煤气或油)而使用的燃料；后一种方法，是使煤燃烧(基本上是完全燃烧)产生的“烟气”直接用于发电。当然，这种方法并非为燃烧煤法所特有，例如，在 Consol 和 BMI/UC 煤转换法中也可以使用一部分煤气来膨胀涡轮机以“回收能量”。

就煤的转换而言，很显然有两种工艺，即煤的气化和煤的液化。

表 2 列出了基本上代表目前技术现状的许多方法^[5]。可以预料，随着新方法的发展，还将有许多变化；目前的这许多方法还都没有达到理想标准。在煤的这两种型式的转换

中，显然煤的气化比液化获得更多的支持，但是，现在还没有一种方法处于领先地位。

煤的气化

系统概述 用这种或那种方法将煤加热使其气化和/或者转换成有用的综合煤气，这种煤气可以输入管道，或者直接送到邻近的加工厂作为天然气或油的代用品。气化系统可以生产低发热值或高发热值煤气。低发热值气化系统(如成熟的 Lurgi)生产的煤气发热值为 $110\sim 150\text{BTU/英尺}^3$ (BTU 为英国热量单位)。图 2 简略地示出了该系统和联合循环系统。这种系统采用煤和煤气的反向流动，联锁漏斗来控制煤的进料和去除灰分。灰

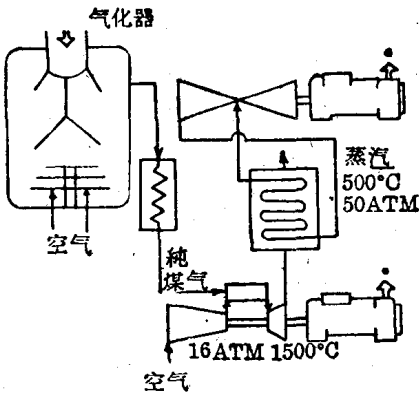


图 2 煤的气化和联合循环系统

表 2 选择的煤的转换法

方 法 名 称	发明者/所有者	气化	液化	现状/备注
Bi-气体	烟煤产业公司	•		筹建中的工厂为 120 吨/天
CO ₂ 接受器	联合煤公司	•		正在运转的试验厂为 40 吨/天
Gegas	通用电气和 Babcock 和 Wilson	•		试验厂正在运转中
Koppers-Totzek	Heinrich Koppers	•		15 个厂投产
Lurgi	Lurgi Minrealöl Technik	•		14 个厂(全世界)
Synthane	美国矿物局	•		试验厂投产
Coalcon	联合碳素/Chem. Constr.公司	•	•	试验厂已投产
Cogas	Consortium	•	•	合成原油
Fischer-Tropsch	M. W. Kellog 等人	•	•	煤气、汽油和其他产物
Garrett	Garrett R 和 D 公司	•	•	煤气和液体
Hygas	煤气技术学会	•	•	已投产的试验厂为 75 吨/天
Toscoal	油页岩公司	•	•	投产试验厂: 25 吨/天
Coed	FMG 公司	•	•	合成原油
H-煤	碳氢化合物研究公司	•	•	合成原油
SRC	匹兹堡中间煤公司	•	•	合成燃油

尘、硫和碱是在低温下被去除。当然,还有其他形式的气化器,例如,通用电气/Babcock和 Wilcox 发明的系统,使用同向流流动,煤的挤压过程可以使煤变得非常细小,并且能比较好地搅拌^[6]。这种系统对使用美国东部的烟煤具有重要意义。大多数低发热值煤气生产系统的主要特点是,气化之后,煤气被冷却和清洗,因此,输出的煤气腐蚀性相当小。

高燃烧值煤气系统(200BTU/英尺³或更高)更为流行。目前,ERDA 和 AGA 共同制定了一项生产管道优质煤气的大型计划。目前,已经受到支持的方法有 IGT 的 Hygas 法,Consol 的 CO₂ 接受器法,BCR 的 Bigas 法,和矿业局的 Synthane 法。高燃烧值系统产生的煤气更容易燃烧而达到高温,因此,尽管这种煤气可能有较大的腐蚀性,但仍然可以将它直接通入效率比较高的燃气轮机。

煤的气化法也有很大差异,如床的形式

差别就非常大: Lurgi 和 GE 气化系统采用固定床,西屋和 IGT 采用流化床, Koppers-Totzek 和 Pittsbury-Midway 系统是吊床, Fischer-Tropsch 系统是熔化床。然而这些系统中的简单固定床式气化器作为工业性设备已经有 150 年的历史了。

存在问题 煤的气化技术涉及到许多研究领域,因此,要准确地确定有关材料问题是困难的^[8]。但是,借助于 MCNab^[7]文章,图 3 尝试着将不同的煤气化系统整理归纳成一系列主要的工序,作为考虑材料的应用和需要的指导线索。

整个生产流程图可分为三个主要部分。最顶部,“煤的预处理”包括在适当环境下所进行的许多过程;估计这些过程中的主要问题是侵蚀和磨蚀。最底部,即“热回收”以下的工序,是现代化学加工工业所熟知的。尽管部件尺寸大可能是一个问题,但是,所需要

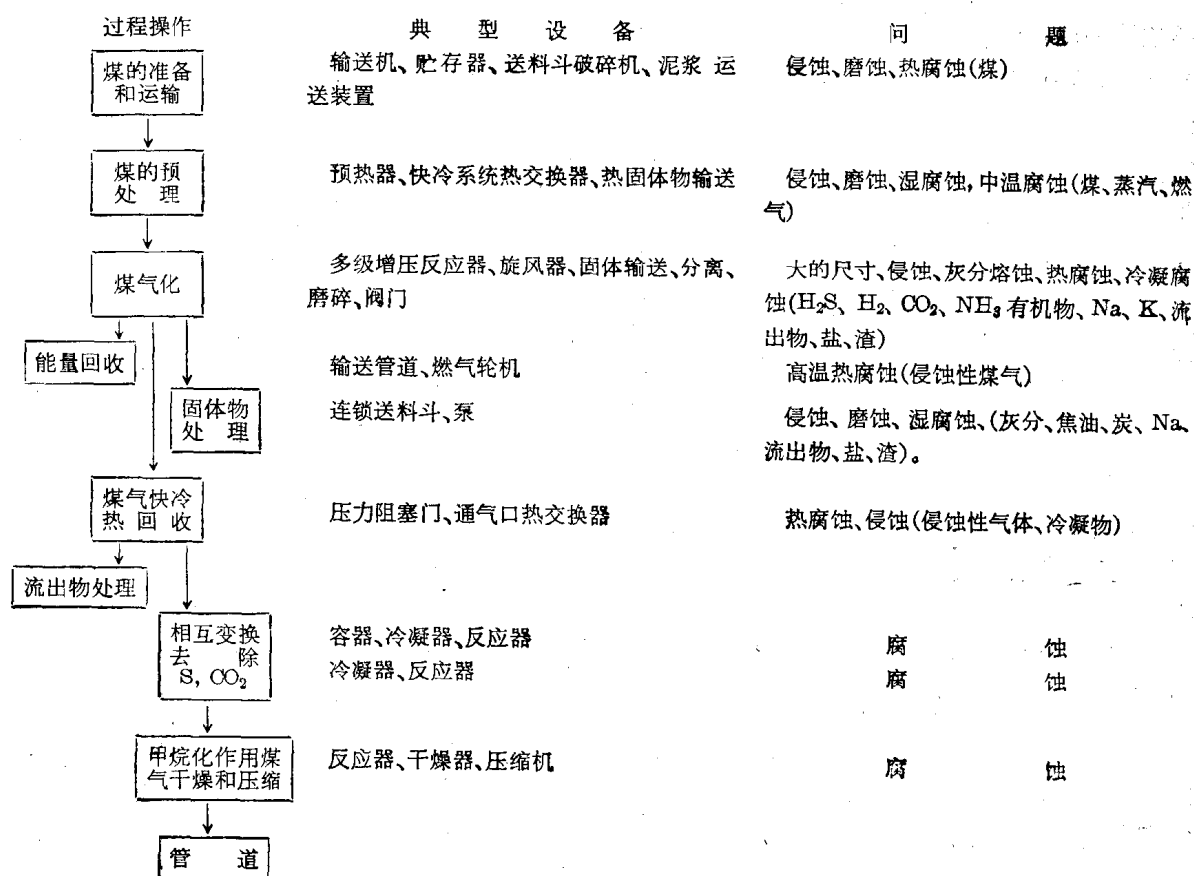


图 3 煤气化过程的设备和材料问题的特点

的非高温合金材料可以用目前的生产方法提供。在“煤的预处理”、“煤的气化”、“煤气快冷”和它们的辅助工序中,巨大煤气流的侵蚀极其严重,且不可避免。用在这些工序中的部件需要高温合金那样的性能。

在“煤的预处理”过程中,将会遇到进料煤的热侵蚀和磨蚀,以及气化后产物和高温的腐蚀等问题。为简单起见,这儿不作详细讨论,但是,从腐蚀角度来看,这些问题可能与下面讨论的“煤气快冷”中的那些问题相似。

根据有关工艺的要求,“煤的气化”将在 1200°C (2000°F) 以上和 100 个大气压下进行。一般情况下,气化器是一只极大的容器或容器组,煤流入其中,以这样或那样的方式参加反应而产生出煤气。

首先,装入的固体煤以及最终生成的固体灰分都具有显著的腐蚀作用,部件必须经得住这种腐蚀。但是,最大的问题是来自煤气产物。除产生具有高燃烧内能的含氢和碳的重要气体之外,煤气还含有许多不需要的物质,即硫化物,亚硫酸盐,硫酸盐, CO_2 , 氨, 氰化物, $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 化合物,挥发性油,苯酚以及有害微量元素钾、钠、钒和铅。显而易见存在巨大的腐蚀潜力。另外,在系统的较冷部件上,存在具有高腐蚀潜在能力的液体凝集。飞出的灰分,除具有侵蚀性之外,还含有氧化物,硫酸盐,其它无机物和有机物以及碱金属浓缩物。因此指出系统可能是还原性或氧化性的,或在不同的地方可能两种气氛都有,不能说是言过其词。高压使这些问题变得复杂化。

图 3 给出了一些预估成分的具体实例,但是,仍然没有把所有腐蚀潜在源都列举出来。例如,没有指出钠、钾或铅,但是这些元素是存在的。根据烧原油的燃气轮机的试验,它们是高温材料中产生热腐蚀的最重要的元素。

预计另一个问题是部件的巨大尺寸。气

化器的容器或外壳的高度在 200 呎以上,它们必须符合 ASME 压力容器标准的第 VII 部分的要求。显然,这些系统如此之大,昂贵的高温合金是不能用的,而采用陶瓷内衬代替的办法。但气体腐蚀剂仍将能渗透,并且腐蚀金属支承件。另一种控制腐蚀的方法是将容器裹上水套,使之形成一座“冷墙”系统。后一种方法虽然能避免高温腐蚀,但是,由于腐蚀物质在墙上冷凝又带来了低温腐蚀。

根据石油工业大量经验和煤加工产品将会受到的严重污染, Cuiffreda 和 Krystowe 在俄亥俄州讨论会^[8]上将所能估计到的腐蚀和侵蚀类型作了如下分类:

1. 氧化和腐蚀
2. 氢的侵蚀
3. 亚硫酸盐应力开裂
4. 碳化/金属成粉
5. 氢气白点
6. 氯化物应力腐蚀开裂
7. 回火脆性。

对此,我们将进一步鉴定酸性凝聚物腐蚀,有机侵蚀(由苯酚、多硫酸等引起), Na-和 K-催化性热腐蚀和 Pb-或 V-诱发性侵蚀。

只要有几个 ppm 的元素,如 Na、K、V 或 Pb,就能引起剧烈的反应,了解这一点是非常重要的。目前,供燃气轮机烧的重油(和诸如此类的东西)的标准规定, $\text{Na} + \text{K}$ 的极限含量约为 1.0ppm。

尽管这些巨大的反应堆容器可以由强固的可加工低合金材料制作,并采用陶瓷内衬或水冷来防止腐蚀。然而不可避免的是,系统中的其他部件必然在没有防护的情况下经受腐蚀性介质的全面侵袭。固体物旋风分离器,浸入支脚,固体物输送管,阀门,仪表指针,耐火墙的铰钉和搅拌机构全都要求材料有高的强度和可制作性,并且要耐高温,抗腐蚀。正是在这些地方需要用高温合金。但气化系统中应研究克服热腐蚀。

除煤的气化操作外,估计在“煤气快冷和热能回收”的部件中还存在腐蚀问题。在 Battelle 和 Consol 方法中,燃气轮机的动力是由 750°C (1500°F) 和 1500 磅/英寸² 的燃气所产生的。除气化所产生的腐蚀性物质外,还存在一定量的 SO₂。如有钠和钾存在,将生成典型的侵蚀性硫酸盐。同时,人们也不能忽略输送管道分离器、阀门、燃气轮机部件等被腐蚀和沾污的极大可能性(关于腐蚀、浸蚀和沾污现象方面的详细情况,见下面的增压流化床法的讨论)。

在灼热燃气直接被回收的地方,热交换器的“气化煤气侧”也将遇到所有这些腐蚀问题。温度能够达到 1000°C (1800°F),压力能达 70 大气压。热交换器很大,管子必须是坚固的抗腐蚀合金,合金的可制作性和可焊接性显然也是非常重要的。“低牌号”的高温合金可以用作这种热交换器管。

在许多气化系统中,煤气被水冷,使之去除硫和其他腐蚀沾污物。当然,在冷却过程中各种液体将凝集,因此,仍然存在产生严重腐蚀的可能性。而在高温和高应力同时存在时,仍然需要使用高温合金。

煤的气化系统对高温合金的要求
主要设备的类型和高温合金部件的形式/类型

热交换器	阀	门
气体管道	旋风分离器	
燃气轮机高热部位 (能量回收部分)	仪	表
管子	小型锻件	
可制作的薄板	精密铸件	

最高临界使用温度
1200°C (2000°F)

表面稳定性要求

具有抗所有型式高温氧化(热腐蚀)的能力

抗碳化
主要机械性能要求

薄板和管子经 100000 小时之后蠕变应小于 0.2%

精密铸件应具有典型的燃气轮机高热部位性能

煤液化

系统概述 煤是由氢/碳比约为 0.8 的高分子量含碳化合物组成。如果氢/碳比能增加到 1.5 左右,则最后可得从熔点为 300~400°C (550~750°F) 的低硫无灰分材料到相当于燃油,石油馏出物和汽油的液体产品。早在 19 世纪 50 年代贫油的欧洲就发展了这种转换方法。最著名的是 Fischer-Tropsch 法,当然,还有许多其他方法(见表 2)。在 19 世纪 50 年代,OCR 和 USBM 也开始了研究。当然,这种研究现正在增加^[9]。事实上,在煤转换的商业应用中,煤的液化显然在经济上和时间上更为有利。

煤液化大体可分以下五种类型,1) 高温分解:在还原条件和时常是高压的情况下,将煤加热(如在流化床中)到使之发生转换的状态;2) 溶解提取:必需使用一种溶剂将氢原子传递到煤的含碳化合物中去;3) 无催化氢化:煤也是在一种液体中进行处理,但是,要通入氢气使之与煤发生反应;4) 直接催化氢化:为了产生氢化作用,仍然要使用一种含催化剂和氢气的浆或溶剂型基体;5) 直接液化:煤在高温和压力下与过热蒸汽进行反应,根据反应进行的情况,将生成各种各样的液体,如汽油、或甲醇。带动联合循环系统的氢-煤液态煤燃料生产过程示于图 4。实际上比图中所示的要复杂得多,这与所产生的各种产物有关。

存在问题 上述几种煤液化法中,高温分解法和直接液化法是在一定的温度和压力下进行的,故对腐蚀和强度有一定的要求,而高温合金可以满足机组结构的需要。其他方法是在 600°C (1100°F) 以下进行。

和煤的气化一样,作为一种工业生产方法,煤的液化必须在巨大容器和反应器中进行

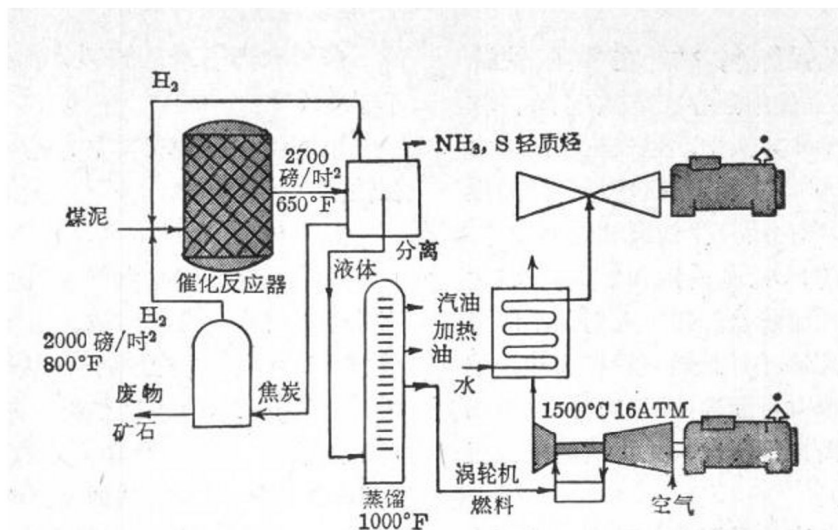


图4 煤的液化和蒸汽/燃气轮机循环系统

行。因此,在所有情况下,对冶金学而言,部件的尺寸是非常重要的。在可能使用高温合金的地方,时常需要大型部件。另外,当煤进入加工容器时,其浸蚀、磨蚀和各种腐蚀作用与煤的气化相似,含碎煤粉液体的浸蚀也许是最严重的问题。

在直接液化过程中,煤必须在 900°C (1475°F)以上的温度和适当的压力下,与过热蒸汽反应生成 CO 和氢气。如果有更多的水,生成 CO 的反应会向 CO_2 方向移动。这些反应都是在还原状态下进行的,根据所需要的特定产物,反应压力可以达到2000磅/英寸²。因此,对于合金结构件的强度和腐蚀要求基本上与煤气化情况下的相同或相似,液化和汽化的明显区别是,它的主要产品不是气体而是液体。象气化一样,液化的其他产物是重油、液体、炭和腐蚀性的渣灰。

三、煤燃烧法流化床燃烧

系统概述

美国煤研究办公室(现在是 ERDA 的一部分)指出利用煤的最有效方法是煤的直接燃烧。在流化床锅炉中燃烧的方法具有极大的经济潜力^[10]。流化床燃烧器就是这种潜在的重要能量转换方法的一个代表。在流化床

燃烧系统中,煤在流化床中燃烧,通常在一定的压力下产生灼热燃气,这种气体可以直接驱动燃气轮机,锅炉管道盘绕在流化床内及其上方以产生蒸汽。这种系统就是蒸汽/燃气联合循环发电装置。与煤气化相比流化床燃烧具有灼热的高压煤气、不需要冷却、可直接带动燃气轮机,因此,不发生显著的热损失。图5为一种压力流床燃烧器的简易流程图。

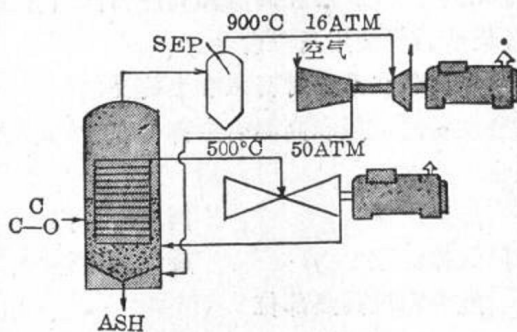


图5 带有燃气和蒸汽轮机联合循环的增压流化床燃烧发电机组

据认为,目前正在研究和发展的压力流化床燃烧器工作的床温高达 950°C (1700°F)左右,采用煤与白云石相混向流化床供料以控制硫含量。流化床中燃烧在10~15个大气压左右下发生,系统的设计寿命约为200000小时。但是,为了避免煤气清洗冷却或避免使用中间热交换器,灼热的燃气必须从燃烧区通过几级热过滤后,再进入燃气轮机。

流化床具有高的垂直向热传导率,因此,液态煤珠发生的燃烧相当均匀,与常规锅炉十分类似。煤释放出的气体也发生充分燃烧,“管道”气体的这些气泡有利于流床中的混合。其次,流床中白云石(或石灰石)与煤中硫发生反应生成 SO_2 和废灰。 NO_x 的散发相当低。设计必须考虑将漏出的管道气体遗留下的粒子量减至最小,整个流床中蒸汽锅炉管的几何形状对此有极大的影响。

此外,已发现流化床中的蒸汽管结构合金覆有一薄层搪瓷状氧化物能防止严重的腐蚀侵袭。发生燃烧的温度低于灰分的熔点(见后面),有利于灰分的形成。

尽管压力流化床系统从能量角度看来极有希望,但是,作者认为就目前所知,流化床燃烧器的燃气流,与任一其他工作在 1200°C (2000°F) 以下的氧化性条件下的能源系统相比,对结构材料的破坏性可能更为严重。详细情况讨论如下。

存在问题

流化床产生的气氛可能浸蚀、腐蚀和沾污锅炉管、输气管、过滤系统。燃气轮机问题最大;燃气轮机高热部位部件对此特别敏感。燃气含有灰分/粉末粒子以及各种各样挥发性的浸蚀性化学物质。这些粒子冲击着或凝集在合金灼热气体管材料以及重要的燃气轮机热部件上,引起热腐蚀,浸蚀和沾污。这些问题在直接燃烧煤粉和燃烧渣油产生燃气的研究中,都已不同程度地看到过^[11,12]。

工业燃气轮机企业界的经验指出,根据空气/燃料之比,如果燃油中的Na和K(通常发现的最富浸蚀性的沾污物)大约不超过1.0ppm(燃气流中大约为0.2ppm),可以将热腐蚀控制在合理的水平上。但是,Leatherhead压力流化床燃气流的分析表明,Na加K的含量是上述值的100多倍^[12]。因此,这类系统中,Na加K的含量比产生热腐蚀所需要的最小量不知要高多少;另外,认为K对钴合金的浸蚀要比相同量的Na厉害。以具

有相同沾污水平的各种液体燃料进行的大量试验证实,流化床燃烧产生的燃气中存在着非常严重的热腐蚀问题,除非:

1. 燃烧产物中Na+K(至少)沾污物减少2个以上的数量级。
2. 采用比目前使用的材料更具有抗热腐蚀能力的材料。

控制热腐蚀很可能是任一流化床燃烧器系统中材料问题的关键

腐蚀 腐蚀作用也是可怕的。在煤的流化床燃烧器中,燃气流一开始就含有大量的来自燃烧煤的颗粒状物质(灰分和无机物)。这些物质能引起管道、旋风分离器、其他分离器和有燃气流过的燃气轮机热部件表面的损耗。

例如,BCR公司的机车发展委员会在1949~1959年研究了一种直接烧煤的燃气轮机。在 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ ($2500\sim 3000^\circ\text{F}$) 温度下,尾缘和转子叶片的根部发生了极其严重的腐蚀^[11]。因此,后来改变叶片的形状和排列,使灰分直接进入机匣,而不是进入转子叶片的根部。在关键性部位安装了钛碳化物磨损带。这些改变使腐蚀明显地减小,但是,对于长期运转的发电应用来说,这仍然远不能令人满意。

为了使煤直接燃烧的腐蚀问题减至最小,必须对部件设计,材料持久性和过滤等进行全面探讨。从设计的观点出发,这包括:

1. 气体速度的控制
2. 避免粒子流集中的设计
3. 使用高效率过滤系统。

材料的研究必须考虑:

4. 控制流化床使放出物减至最少
5. 对材料进行抗侵蚀的试验和评定
6. 材料防护技术的应用,如包套,涂层和表面硬化。

但是,实践表明,流化床燃烧是比较有前途的^[12]。高温合金部件在Leatherhead流化床燃烧锅炉试验产生的燃气流中经历200小时之后,只发现轻微的与腐蚀有关的侵蚀现

象。导向叶片横剖面的评定表明,虽然大部分铝涂层已脱落,但因腐蚀性粒子引起的金属损耗不明显。此外,位于叶片向下气流处的1/8英寸镍基销钉,其原来的圆柱体形状无明显变化。

采用电子扫描显微镜对管道灰尘粒子进行了研究,并且与直接燃烧煤的机车试验中的飞灰进行了比较。从图6中可以清楚地看到它们的对比。在1400~1700°C (2500~3000°F)范围内,煤的“常规”燃烧产生的管道灰尘粒子被熔化,并且熔结成圆而硬的,外貌象玻璃的颗粒;显然,这些颗粒与金属结构件相碰撞时,能引起严重的腐蚀损坏。

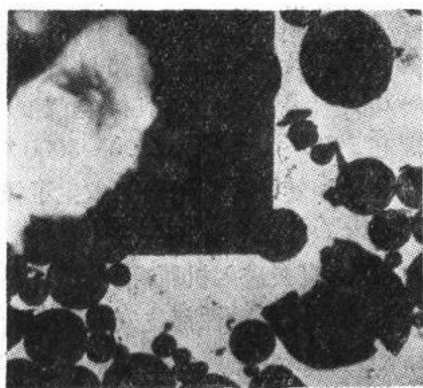


图6 飞灰的扫描电子显微照片 ×10000

背景: 煤的直接燃烧
上左: 流化床燃烧气流

但是,在流化床燃烧中,流床温度保持在900°C(1700°F)以下。飞灰不形成硬而圆的颗粒,显然是形成非常脆的低密度块状粒子。碰撞时,粒子本身可能破裂,这就极大地减少了被碰撞构件的损坏。气轮机构件和其他构件腐蚀损坏的可能性似乎大大地减少,这也许是无足轻重的。但是,为了防止沾污和热腐蚀,仍然需要非常有效的过滤系统,这样就可以使腐蚀情况有更进一步的改善。

沾污 另一个存在的问题是沾污。含大量灰分的液体燃料燃烧产生的废液体,在底部部件上形成沉积物,在除铝处理过程中特别如此。燃气轮机喷嘴通道被堵塞,叶片变形,气轮机的输出和效率降低,可能导致压气

机跳动。这些沉积物非常难于去除。煤是这种灰分的特别丰富的来源。这种不能控制的沾污预计在很短的时间内就会发生。

在Leatherhead计划^[12]中,在喷嘴级上不到50小时就发生了严重沾污,在其他的流化床研究中也发现相似的影响。气轮机输出和效率降低,因而,必须发展清除技术。除去对其他燃气沾污和处理部件的可能影响之外,到目前为止沾污的主要影响和结果总结如下:

1. 和热腐蚀一样,Na和K的含量显然是沉积物形成的必要条件,煤灰分中的Al和Ca能提高沉积物聚集的速率。

2. 沉积物常常给许多材料带来腐蚀。

3. 采用水洗、热冲击和喷丸能有效地清除高热部件上的沉积物。

4. 到目前为止,还没有资料证明合金的类型是否会显著地影响到材料本身的沾污过程。

在流化床燃烧器中燃烧煤产生的燃气中必然含有粒状物质,即使在900°C(1700°F)以下,这些粒状物质也将引起严重的气轮机沾污。因此,必须发展去除沉积物的清除技术。

流化床燃烧系统对高温合金的要求

主要的设备类型和高温合金部件的形式/类型

燃气轮机	阀门
分离器/旋风器	管道 弯管
管子	精密铸件 大型锻件
薄板和板	外壳和包套

预估的最高或临界应用温度

1000°C(1800°F)

表面稳定性要求

热腐蚀抗力 ≥ IN-617 或 HS-188

腐蚀抗力 ≥ TiC。

主要机械性能要求

制作的部件经100000小时后的蠕变 ≤ 2.0%。

燃气轮机铸件经 50000 小时后的蠕变 $\leq 0.5\%$ 。

四、高温气冷反应堆

系统概述

高温气冷反应堆(在欧洲称 HTGR 或 HTR)指的是包含有石墨材料核芯的系统。其中石墨通过装在它里面的铀和钍的化合物产生放射性,用来加热工作液(通常是 He)的系统。高温气冷反应堆的热量可以用于发电和工业生产(图 7, 8)。反应堆分为“棱镜”型和“卵石床”型两大类。

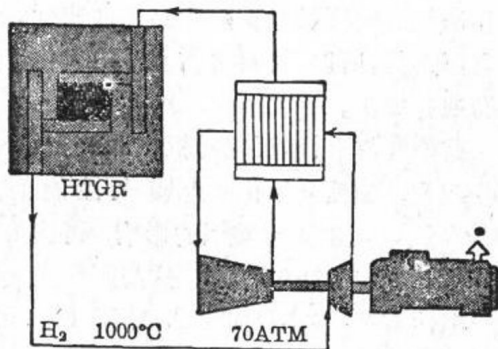


图 7 高温气冷反应堆燃气轮机发电机组

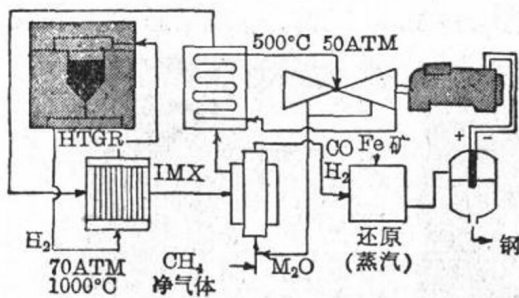


图 8 炼钢用的生产热能的高温气冷反应堆

现有的几座原型或实验性反应堆是用来提高发电用的蒸汽温度,显然,这是实施该方案中的第一步。这些反应堆有费城电力公司的 40 兆瓦的 Peach Bottom 反应堆和科罗拉多公用事业处的 300 兆瓦的 Ft. St. Vrain 反应堆。这两座反应堆的特点是,都有原子能总公司设计的正六方“棱镜”型反应堆石墨芯,

石墨块含有丸形可裂变的 UO_2 , 高压 He 在管道中被加热,然后流出,通过热交换器产生蒸汽。

另一种约 8 兆瓦的“卵石床”型试验性高温反应堆已经在德国的 Jülich 运转,“卵石床”型反应堆主要是一只大型贮存器,里面装着含 UO_2 粒子燃料的 6 厘米的石墨球。冷却剂 He 通过卵石床的空隙。“卵石床”型反应堆特别适合于用来生产热能。Jülich AV 反应堆的工作温度几乎达 $1000^{\circ}C$ ($1800^{\circ}F$)。

目前高温气冷反应堆蒸气机组的工作温度大约为 $700^{\circ}C$ ($1300^{\circ}F$)。虽然这些反应堆中存在着有关材料问题,但如应用高温合金,那还是可行的。象气轮机型的 He 循环器使用不锈钢或者中温铁-镍基合金。但是,高温气冷反应堆能产生 $1000\sim 1200^{\circ}C$ 的氦气温度,这一点很重要,这就产生了直接循环的设想——在该系统中,70 个大气压的 He 气,就可以带动作为发电机而直接装在系统中的燃气轮机。高温气冷反应堆的另一种形式是使用高的 He 温度进行化学反应,如改变气体反应或还原铁矿石,提供炼钢的热量,将褐煤气化成甲烷或人造气体,或最后分解水产生氢气。

高温气冷反应堆的主要技术正在发展中,正在筹建的主要有以下三种类型:

1. 提高汽轮发电机的蒸汽温度,
2. 直接带动发电系统的燃气轮机,
3. 进行高温化学或冶金过程,通常通过中间热交换器系统。

为了使系统更加经济,上述系统中的后两种的工作温度必须达到 $900^{\circ}C$ 或更高的温度。因此,这两种系统中需要高温合金的性能。高温合金材料成功地应用于灼热气体管道,热交换器和主要的燃气轮机部件,这对确保这类系统获得最后成功极为重要。

与通常的氧化性燃气流相反,He 是惰性气体,这对部件的设计似乎是好事,然而,早已发现,He 中的杂质能引起构件材料表面的

相互反应,实践证明,这已经成为一个严重的问题。这就需要工程师,冶金学家和科学家们研制出一种抗腐蚀材料。

存在问题

虽然 He 本身是完全非活性的,但 He 气氦(时常叫做 HTR-He) 含有各种沾污物。这些沾污物的典型数值如下:

反 应 堆	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Dragon ^a	10	1	8	0.5	1	12
Peach Bottom	200	1	11	1	22	15
直接循环燃气轮机 ^b	200	0.5	20	1	20	5~10
生产热量 ^{b,c}	100	0.5	20	1	15	5~10

a. O. E. C. D. Project Dragon 的 8 兆瓦试验性反应堆。

b. 稳定期的估计值。

c. 带有中间热交换器。

在高压和高温下,这些沾污物对钢、不锈钢、奥氏体高温合金可能至少有两种有害影响,这是在材料的选择、发展和防护中必须考虑的。这些影响是:

- 与合金中某些元素产生局部性表面反应,导致薄的或补钉状表面氧化、内部氧化、最后产生表面裂纹。
- 合金中的活泼性组分内部碳化,通常全面地向合金内部推进。

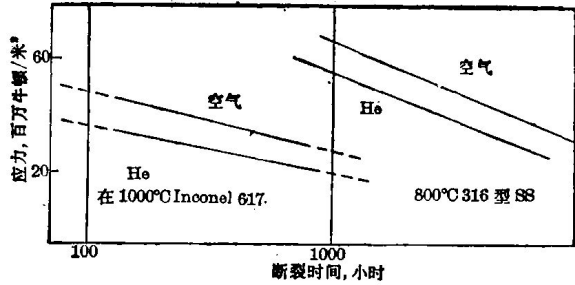
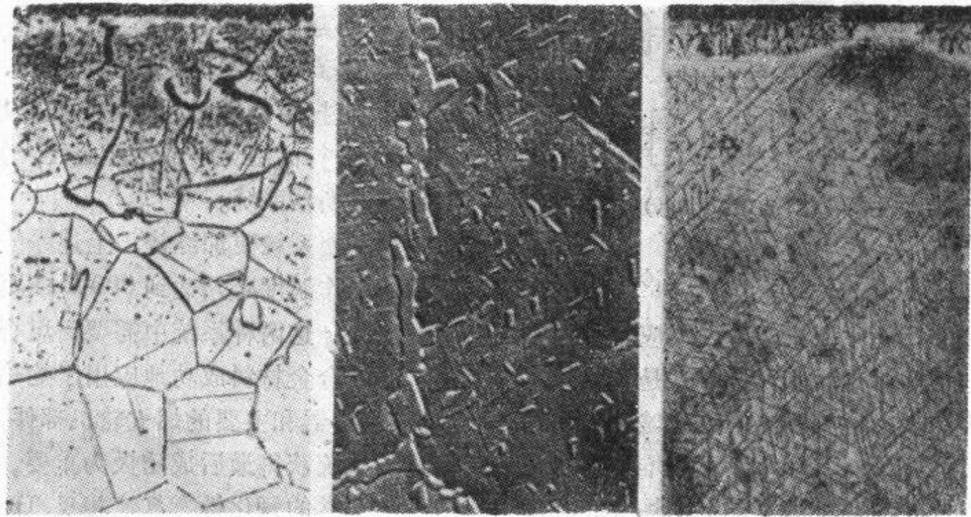


图 9 不纯的 He 对持久性能的影响。
参考 Wood (316SS) 和 Tanino (IN-617)

在通常的高温氧化使用中, 这些影响或与此相似的影响是相当多的。但 He 中的重要因素是 PO₂ 相当低, 金属表面生成不足(如果有的话)的保护性氧化膜, 因此, 使内部氧化和碳化反应可以以扩散所允许的速度向合金内部进行。所以, 材料比在通常的氧化使用中腐蚀得更快。

这些气体/金属反应对机械性能的影响十分严重。如图 9 示出了对持久性能的影响^[14, 15], 蠕变也受到类似的影响, 可使某些合金的应变能力降低 25%。这与所研究气氛的严酷性有关; 在 N-80A, N-115, IN-102, Hastelloy X, IN-625 和 Incoloy 800 合金中, 发现强度下降。温度大约在 700~900°C (1300~1650°F) 时, 情况最恶劣。在使用



a. 750C×5000 小时后的 Incoloy 800250X b. 5 千磅/英寸², 750°C×5000 小时后的 Hastelloy X c. 暴露于高温反应堆-He 气氛中的 Nimonic115

图 10 高温反应堆气氛暴露对高温合金不同组织的冶金等影响