

制造燃气轮机用的 耐热材料

呂培璋編譯

水利电力出版社

目 录

(一)耐热材料发展簡史.....	2
(二)对燃气輪机用材料提出的要求及推荐用的鋼种 和合金.....	10
(三)耐热材料合金化原理.....	16
(四)耐热合金的冶金生产問題.....	19
(五)耐热合金的发展远景.....	22
参考資料.....	26

(一) 耐热材料发展簡史

如所周知，动力机械的效率，根据目前的情况，还是可以通过提升工作温度的方法来进一步提高的。然而，这需要首先解决材料問題，材料問題解决了才有可能达到目的。虽然近几十年来，在耐热材料的发展工作方面，已經取得了很多巨大的成就；但現在在材料上，还存在着許多問題需要解决。因此，稍微回顧一下耐热材料发展的过程，对于所存在問題的解决是很有意义的。

可拉可(clark)用图 1 示出了各种不同类型的高温鋼的发展过程示意图，并曾指出，取决于高温材料研究工作成果的蒸汽工作温度，在1905~1950年的期間，平均每年增加 7°C ，預計到1960年，蒸汽的温度参数可能达到 620°C [見参考資料 3]。

根据二十年来使用耐热材料的經驗得知，当温度超过 600°C 时，用奥氏体鋼及合金，会得到令人滿意的持久强度和蠕变极限。显然这是由于面心点阵固溶体的再結晶温度較高，和因它的結晶点紧密而使其中的原子不易扩散所致。

板卡尔德把奥氏体鋼和合金的发展过程分为 4 个阶段，即从簡單的鉻鎳鋼，經鉻-鎳-鈷-鉄基合金，鎳基合金，进展至鈷基合金。使用温度从 600°C 提高至 850°C 。4 个級別鋼及合金的化学成分范围，列举于表 1 中 [見参考資料 1]。

板卡尔德在上述 4 級鋼中，选择世界各国发展得最完美的常用鋼种和合金，进行了 1,000 小时的持久强度比較試驗。試驗結果以图 2 的曲綫 A6 表示。

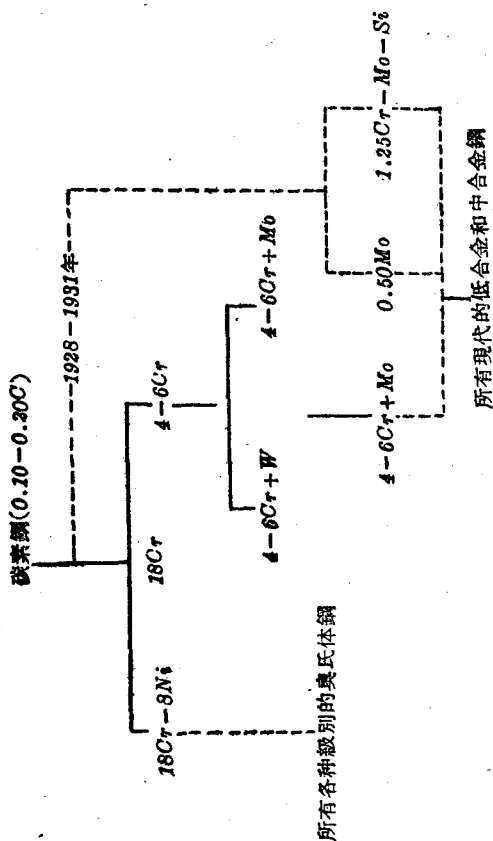


图 1 高温钢的发展过程示意图

245 中的鋼A1和A2，是德国战后在650°C工作温度下的常用鋼种。它們系由不銹鋼发展而来。分別將鎳含量提高至13%和16%，是为了提高在工作温度下奥氏体鋼稳定性的緣故，用含硼的鋼A3和含鈳与氮的鉻-鉬-鎳鋼 A4 制造短期使用零件，远不如制造在650°C温度下长期工作的零件在經濟上来得合算。

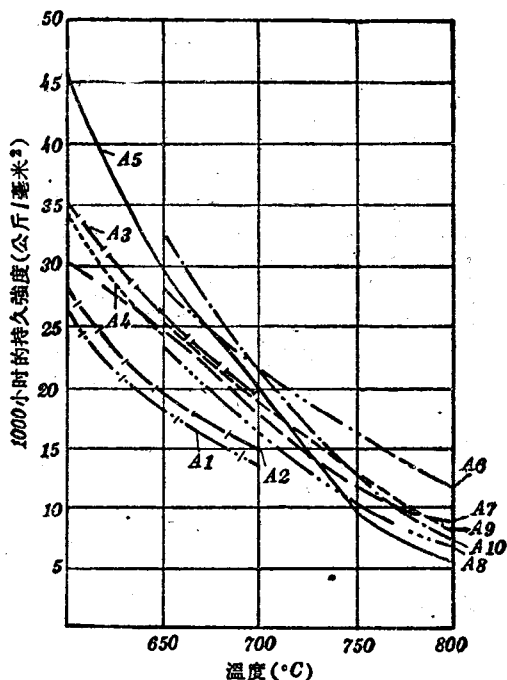


图2 奥氏体钢1,000小时的持久强度

名称	C %	Cr %	Ni %	Mo %	V %	W %	Nb %	Ti %	其他
A1	0.08	16	13	—	—	—	0.8	—	—
A2	0.08	16	16	2	—	—	0.8	—	—
A3	0.08	16	16	2	—	—	0.8	—	0.05%B
A4	0.08	16	13	1.5	0.7	—	0.8	—	0.45%N
A5	0.1	15	30	—	—	—	—	1.7	+Al
A6	0.2	17	17	3	—	—	—	0.8	7%CO, 3%Cu
A7	0.4	13	13	2	—	2.5	3	—	10%CO
A8	0.1	16	26	6	—	—	—	—	0.15%N
A9	0.4	14	20	4	—	4	4	—	—
A10	0.08	15	26	1	0.3	—	—	2	0.2%Al

表 1

耐热鋼与合金的成分范围

	铬 镍 鋼	铬-鈷-镍-鉄 基 合 金	镍 合 金 基	鈷 合 金 基
C, %	約在0.5以下	約<0.45	約<0.15	約<0.7
Cr, %	12至20	15至25	約<20	20至28
Co, %	約在10以下	20至45	約<20	50至66
Ni, %	8至35	10至45	55至80	約<16
Fe, %	>50	<50	其 余	其 余
Al, %	約<1.5	約<0.75	約<2.7(6.0)	—
B, %	約<0.15	約<0.25	約<0.3	約<0.05
Cu, %	約<4	約<—	—	—
Mo, %	約<6	約<5	約<30	約<6
Mn, %	約<2	約<2	約<1	約<1.5
N, %	約<0.2	約<0.2	—	—
Nb/Ta, %	約<4	約<5	約<1	約<2
Si, %	約<1	約<1	約<1	約<1
Ti, %	約<2	約<2.8	約<2.8	—
V, %	約<1	約<3	—	—
W, %	約<4	約<12	約<5	約<10

鋼45相当于二次世界大战前的針鋼。美国在此鋼中添加了强化元素鉬和钒，从而发展成为变体鋼410。英国发展出的含鈷的鋼46和47，特別受人重視。前者因含鋼量較高，故可以收沉淀硬化之效；后者在电站用蒸汽与燃气輪机的大型鍛件制造中，得到了广泛的使用。鋼48和49是美国发展出来的鋼种。其中的49和英国的47，都是因强化元素含量較高而将炭量也作了相应的提高。

图3示出持久强度随使用时间延长而降低的变化关系。同时指出，当工作时间超过100小时后，含鈷鋼的持久强度就会很快的降低。

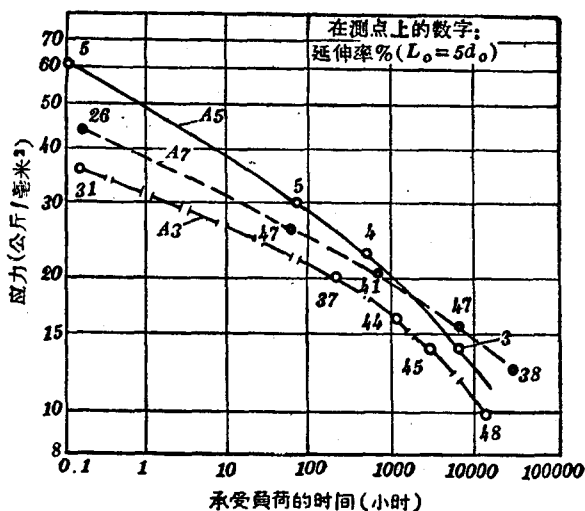


图3 各种鋼在700°小时的持久强度

名称	C %	Cr %	Ni %	Mo %	W %	Nb %	Ti %	其 他
A3	0.08	16	16	2	—	0.8	—	0.05%B
A5	0.1	15	30	—	—	—	1.1	+Al
A7	0.4	13	13	2	2.5	3	—	10%CO

作为制造燃气轮机用的材料，铬-钴-镍-铁基合金，在不同温度下1,000小时的持久强度如图4所示。试验结果指出，合金B6在800°以下表现出最好的强度指标。然而，合金B3和B5却是制造燃气轮机叶片最常用的材料。

镍基合金是燃气轮机锻件使用得最多的耐热材料。图5示出它们在不同温度下1,000小时的持久强度。如将目前应用最广

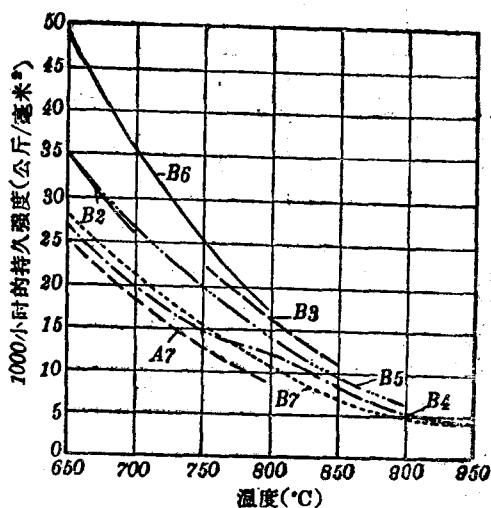


图4 钴-镍-铁基合金1,000小时的持久强度

名称	C %	Cr %	Ni %	Co %	Mo %	W %	Nb %	Ti %	其 他
B1	<0.1	16	20	20	2.5	2.0	0.8	—	0.7%V, 0.15%N
B2	<0.1	16	35	23	4.5	4.5	—	1.7米	—
B3	0.3	19	10	46	2	—	—	—	3%V, 1.5%Nb
B4	0.4	20	20	20	4	4	4	—	—
B5	0.4	20	20	45	4	4	4	—	—
B6	<0.1	20	25	36	—	12	1.5	—	2%Ti, 0.8%Al
A7	0.4	13	13	10	2	2.5	3	—	—

的镍基合金C1和C2进行热强度性能比较,可以得出下列结论:将部分镍用钴代替时,还可以进一步提高持久强度。当把镍基合金和合金B5进行比较时,可以看出,在特别高的温度下,B5的性能较好。

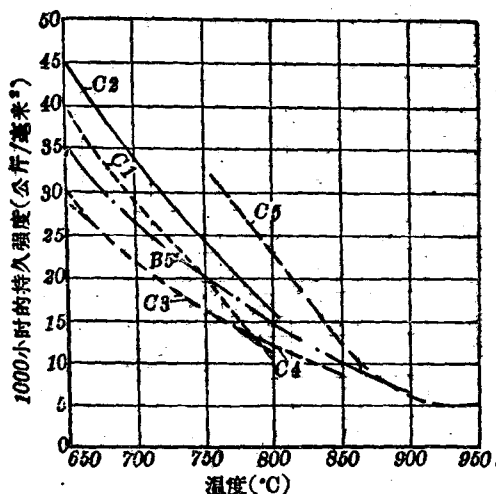


图5 镍基合金1,000小时的持久强度

名称	C %	Cr %	Ni %	Co %	Mo %	W %	Ti %	Al %	其 他
C1	<0.1	20	76	—	—	—	2.3	1	—
C2	<0.1	20	58	16	—	—	2.5	1.6	—
C3	0.1	—	65	—	28	—	—	—	—
C4	0.1	16	57	—	17	5	—	—	{ 6%Al, 2%Nb 0.3%B
C5	0.1	10	70	—	—	—	—	—	
B5	0.4	20	20	45	4	4	—	—	4%Nb

钴基合金是冶炼出的耐热材料的最高级产品。由于这种类型合金的含碳量较高，因而对它们进行热加工和冷加工都不容易。因此钴基合金多以铸态出现于燃气轮机零件制造中。

图6 示出钴基合金1,000小时持久强度和温度的变化关系。

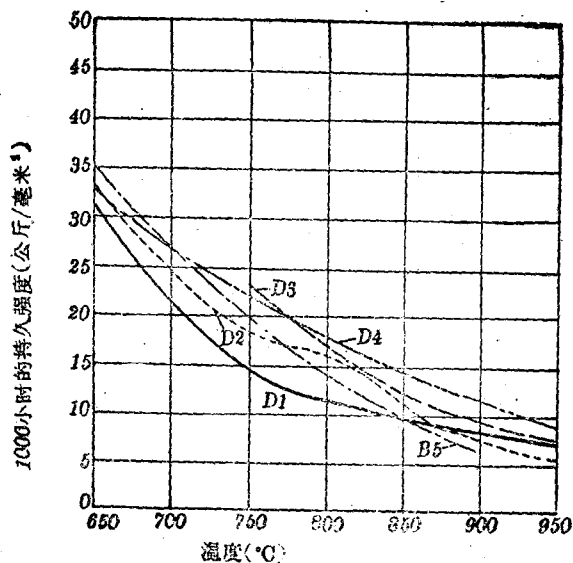


图6 钴基合金1,000小时的持久强度和温度的变化关系图

名 称	C %	Cr %	Ni %	Co %	Mo %	W %	Nb %
D1	0.25	27	3	62	5	—	—
D2	0.4	24	2	66	—	6	—
D3	0.4	24	16	51	6	—	—
D4	0.5	25	10	55	—	8	—
B5	0.4	20	20	45	4	4	4

在目前所有冶炼出的耐热合金中，这种类型合金具有最高的持久强度。

耐热合金的发展方向，在过去是两个彼此平行的方向，即短时使用和长期使用材料的两个发展方向。因为持久强度、蠕变极限、热脆性和腐蚀速度等都受工作时间的影晌。因此，在

短时航空用材料的研究工作中，就可以不考虑或少考虑长时间的影响因素；但在研究制造电站燃气輪机的材料时，時間的因素是考虑問題时的一项主要依据。

(二)对燃气輪机用材料提出的要求 及推荐用的鋼种和合金*

对制造燃气輪机用的耐热材料的要求，随燃气輪机装置的用途和零件的工作条件而变。航空和运输用燃气輪机的金属工作条件，无论就工作温度和工作時間来说，或就燃气介质的特性来说，都和电站用燃气輪机的大不相同。

因此，从冶金的观点出发，根据一般航空用燃气輪机的工作時間(100~300小时)，和根据一般电站用燃气輪机的工作時間(100,000小时)进行强度計算，就不能沒有很大的差别。

常有这样的情况：找寻适合在 800°C 温度下工作数百小时的合金，比找寻适合在 700°C 温度下，应力相同但工作時間为 100,000 小时的合金来得容易。在给定的工作温度和应力下，燃料的清淨与否，对金属工作的可靠性影响很大。当用污染的燃料进行工作且有可能发生严重的腐蚀时，則金属的工作寿命就会决定于化学因素。

現代燃气輪机制造的特点是：繼續不断地提高压气机、燃燒室和燃气进口处的工作温度。表 2 举出最近十几年来航空燃气輪机发动机中，工作温度和牵引力的提高情况。

力求最大限度地提高燃气进口温度，是因为燃气进口温度和燃料耗量中間存在着一种关系。正如图 7 所示，根据开式循

* 見參考資料 1。

环燃气轮机的工作情况，燃料单位耗用量是随着燃气进口温度的提高而降低。而且在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下的温度范围内，这一降低表现得特别突出。

从空气耗量的观点出发，将循环的温度提至最高，也会有利可图。图7所示的曲线指出，随着燃气进口温度的升高，空气耗量则大大地降低。对大多数燃气轮机来说，这意味着机座尺寸和重量可以大大减少，从而得到很大的节约。

然而，金属的热强度性能（蠕变极限、持久强度、抗松弛性等）和热稳定性能（抗氧化、抗硫酸腐蚀，抗钎腐蚀等）都是随着温度的升高而降低，而且有的还是随着时间的延长而降低

表2 近十几年来，燃气轮机发动机燃气温度的提高情况

年 份	工作物的温度, $^{\circ}\text{C}$			牵 引 力
	压 气 机 中	燃气轮机进口处	燃气轮机出口处	
1946	200	760	540~600	2250
1950	350	830	540~640	3400
1955	至450	830~950	540~650	4500

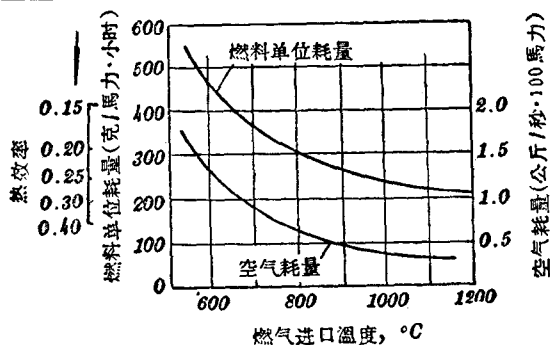


图7 在无交流换热器的开式循环燃气轮机中，燃料耗用量和空气耗用量同燃气进口温度的关系

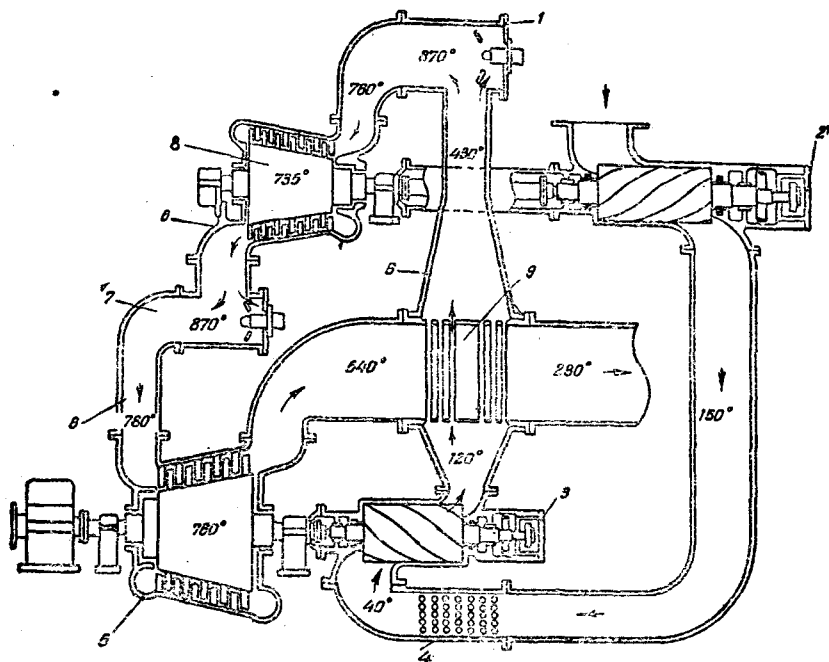


图8 功率为2500馬力船用燃气轮机装置的温度分布
和材料使用情况示意图

1—高压燃烧室；火焰喷嘴用鋼X25H20制造（温度980°），外壳和衬垫用鋼19—9WM0制造；2—低压压气机；3—高压压气机；4—中间冷却器；5—低压燃气轮机，燃气轮机叶片，叶轮和螺钉用合金S-590制造，静叶片用合金N-155制造，气缸壳用鋼X25H12制造；6—管道，用鋼19—9WM0制造；7—低压燃烧室；材料见高压燃烧室；8—高压燃气轮机，叶片用合金S-590和N-155制造，叶轮和螺钉用鋼19—9DL制造；9—交流换热器由因康镍合金（镍镍铁耐热合金，含Ni80%，Cr14%，Fe6%——譯者）管构成。

在现代不进行冷却的燃气轮机结构中，工作叶轮轮缘的金属温度，达到 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，叶片金属的温度达到 800°C 或更高。这就迫使我们不得不使用在这样高的温度条件下能胜任工作的昂贵高级合金。作为一个例子，图8示出埃利奥特公司制造的船用燃气轮机内的温度分布和材料采用情况。

但是，在各种用途的发动机中，广泛使用空气冷却转子和叶轮的措施，确是现代燃气轮机制造实践中的巨大成就。下述实践数据，可以说明这一措施用于电站用燃气轮机制造中所得到的实际效果：当燃气起始温度为 650°C 时，吹风可以使转子上紧固第一级叶片处温度降至 520°C ；使应力最大的叶轮的中心部分温度降至 400°C 。在另一个英国制造的现代电站型燃气轮机中，燃气进口温度为 777°C ，由于冷却系统的有效冷却作用，第一级喷嘴叶片根部的温度降至 520°C ；第一级动叶锁金处降至 500°C ；叶轮端面降至 450°C 。

由此可见，在现代冷却式的发动机中，转子外缘的温度，有可能降至允许使用廉价珠光体钢的数值。不过，即使对于上述结构，冷却叶片的问题，还是没有彻底的解决，因此仍有必要找寻耐高热的叶片材料。

根据上述情况，可以不难理解，对燃气轮机材料的要求，应该根据具体情况的不同而作出不同的决定，不能一概而论，一般来说，也具有以下几点要求：

(1) 选择材料时，不应该只考虑材料的热强性能，还应该考虑燃气介质成分对这种材料的化学稳定性的影响。

已经证实，当用理论上足够的空气进行燃烧时，燃烧产物（约 $74\%\text{N}_2$ ， $24\%\text{CO}_2$ 和 $2\%\text{H}_2\text{O}$ ）对氧化作用的影响比空气轻微。当用过剩的空气进行燃烧时，随着燃烧产物中氧量的增高，燃烧产物的氧化作用也相应地加强。然而，当自由氧的浓度增

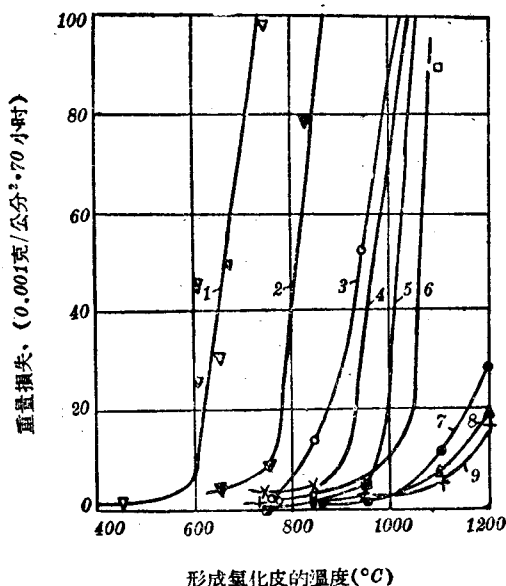


图9 英国钢和合金的抗氧化性数据图

1—钢H.40; 2—钢H.46; 3—钢G.18B; 4—合金G.32; 5—钢R.20;
6—钢G.19; 7—钢R.22; 8—钢R.23; 9—合金G.39。

至3~4%时, 氧化作用便达到了很大的数值, 以后, 氧量提高并不增加氧化速度。

因此, 在空气中的抗氧化性, 便成为判断燃气轮机用材料热稳定性的主要依据。图9示出一些英国钢与合金的抗氧化性数据, 这些钢的化学成分列举于表3中。

由此可以得出结论: 在富镍, 钴和铬的合金中, 追加铝, 钨, 铌和钛, 在900°C时并不恶化合金的抗氧化性。在镍基和镍铬合金中, 添加铝和钨甚至有助于抗氧化性。

燃气中的硫, 是仅次于氧的第二个影响耐热材料腐蚀性的

表 3

合 金 牌 号	含 量 (%)									
	炭	硅	镍	钴	铬	钨	钼	钒	铌	钽
H.31	0.38	0.3	—	—	1.10	—	0.75	—	—	—
H.40	0.22	0.4	0.3	—	2.7	0.5	0.5	0.75	—	—
H.46	0.15	0.4	—	—	11.5	—	0.45	0.3	0.25	—
G.18B	0.4	1.0	13	10	13	2.5	1.8	—	3.0	—
G.19	0.4	1.0	13	10	20	2.5	1.8	—	3.0	—
G.32	0.3	0.3	12	45	19	—	2.0	2.8	1.2	—
G.34	0.8	0.3	12	45	19	—	2.0	2.8	1.2	—
G.39	0.6	1.0	65	—	20	3.0	3.0	—	1.5	1.5
R.20	0.1	0.3	14	—	19	—	—	—	1.7	—
R.22	0.3	1.4	14	—	25	3.0	—	—	—	—
R.23	0.12	1.8	22	—	25	—	—	—	—	—

表 4 船用和电站用燃气轮机制造用材料

零 件	使 用 材 料 牌 号	
	奥 氏 体 积 的	珠 光 体 和 马氏体级的
转子, 叶轮	G.18B(ЭИ434), S-590, F、C、B、(T)(ЭИ402), R.20(ЭИ724), 16-13-3(ЭИ400), 19-90L (ЭИ572)	H.46
工作叶片与 导向叶片	16-13-2-1(ЭИ405), перек326 G.18B, НИМОНК90, S-590, N-155 Рефрактадой, S-816	Перек448, H.46
气 缸	18-12-1(Cr-Ni-Nb)	
气缸冷却套	25-12, 19-9WMO, 1×18H9T	

因素。硫对奥氏体型耐热合金腐蚀性的影响, 在很大的程度上取决于它在燃气中以化合物存在时的分子式。硫化氢的腐蚀作用比二氧化硫厉害。其原因是: 当燃气中有硫化氢存在时, 若燃气中无氧, 则不能在金属表面形成氧化物薄膜。

由于镍能够和硫形成在 624°C 全熔的低熔点共晶体,因此,对含硫的燃气来说,它是降低抗腐蚀性的元素(钼同样)。但是另一方面,也有一些元素(特别是铬)能够形成高熔点硫化物,这就使得由于它们的存在,可以减少材料对硫的腐蚀性的敏感性。因此,在高温含硫的燃气介质中工作时,高镍合金不被推荐用。

在还原气氛的燃气中,含一氧化碳较多时,也可能由于表面的增炭而导致抗腐蚀性的降低。

此外,还必须考虑高钒燃料对燃气轮机叶片工作的影响。煤灰中五氧化二钒 V_2O_5 对耐热钢的腐蚀很强烈,其原因在于,这种氧化物的易溶性很强,它非常容易溶解于煤灰中的化合物中和金属表面的氧化物中。

(2)在冶炼、加工和焊接此种合金的一系列生产工艺过程中,要简易可行,至少是有实现的可能性。

(3)取决于金属的有无,生产工艺的简易,价值的适中,和没有或少含稀有元素的经济性,必须是平易近人和有利可图。

目前在燃气轮机制造中,能全部或部分地满足上述条件,在世界各国广泛使用的钢和合金列于表4中,其化学成分及主要性能数据〔见参考资料2〕。

(三)耐热材料合金化原理

根据燃气轮机零件的工作条件而提出的要求,可以总结为下述性能要求。因此,在设计或选择新的耐热材料时,必须根据燃气轮机的具体工况,以下述性能指标为依据来考虑〔见参考资料3〕。