

涡轮叶片用渗 Al 涂层高温氧化行为

王永贵¹, 邱尔妮¹, 杨立发¹, 明惠²

(1. 中国船舶重工集团公司第七〇三研究所 涡轮机设计室, 黑龙江 哈尔滨 150036;

2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:采用料浆法在涡轮叶片材料 K4104 镍基高温合金表面制备渗 Al 涂层, 利用静态高温氧化以及多种物理测试方法研究了渗 Al 涂层的防护性能。对试验过程中氧化动力学特征及氧化膜形貌的变化进行了深入的分析。试验结果表明: 渗 Al 涂层改善了合金的抗氧化性能; 长时间的高温氧化使渗 Al 涂层/基体间出现空洞, 导致氧化膜剥落, 涂层的抗氧化性能有一定程度减弱。

关 键 词: 涡轮叶片; 渗 Al 涂层; 氧化动力学; 氧化膜形貌; 短路通道

中图分类号: TK474. 8 文献标识码: A

引 言

众所周知, 扩散型铝化物涂层因其制备方法简单、成本低、抗氧化性能优良等特点, 已被广泛应用于燃气涡轮发动机热端部件的防护。K4104 合金是新近研制, 用于涡轮叶片(静叶)的材料, 由于其实际工作温度和使用寿命的要求, 必须对其加防护涂层。为评定涂层的抗氧化性能, 对渗 Al 涂层试样和无渗 Al 涂层试样进行了高温氧化试验对比分析和测试分析。鉴于目前有关铝化物涂层在 200 h 内产生失稳氧化的报道较少, 本文对单一铝化物涂层的氧化动力学特征及氧化膜形貌变化与抗氧化性能间的关系进行了研究, 其研究结果为镍基合金的工程应用和性能改进提供试验和理论依据。

1 试验材料及试验方法

基体材料为 K4104 镍基高温合金, 成分分析如表 1 所示。试样尺寸 $\phi 22 \text{ mm} \times 2.9 \text{ mm}$ 。料浆成分由金属渗剂(Al 粉)和粘结剂(H_2O 、 H_3PO_4 、 MgO 、 Cr_2O_3)组成。渗 Al 涂层工艺: 按一定的比例及顺序配制粘结剂, 然后适量加入 Al 粉配制成料浆, 经充分搅拌后, 以 $10 \sim 20 \text{ mg/mm}^2$ 的量均匀喷到试样表

面, 共喷 3 次, 每次喷完后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。第三次喷完烘干后进行 $350 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 涂层固化处理。最后在 $1050 \text{ }^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 真空高温扩散处理, 得到渗 Al 涂层, 将其定为 1 号试样。为了研究涂层的高温抗氧化性能, 将未制备涂层的合金试样同炉进行高温氧化, 其编号为 0 号试样。

表 1 镍基高温合金 K4104 化学成分 (%)

元素	含量	元素	含量
C	0.07~0.14	Al	2.1~2.9
Cr	20.0~21.8	Ti	3.1~3.9
Co	10.3~12.0	Nb	0.15~0.35
W	3.0~4.0	Ni	余量
Mo	0.3~0.9		

依据 GB/T13303—91《钢的抗氧化性能测定方法》及参考 HB5258—2000《钢及高温合金抗氧化性测定试验方法》标准进行高温静态氧化试验, 按叶片实际工作条件, 确定试验温度为 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间分别为 5、25、50、100、150、200 h, 每个位置放置 3 个平行试样, 氧化增重取平均值。试验在箱式电阻炉 RJX—8—13 中进行, 温度误差 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。待炉温升至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 将安装了定位架的试样放入坩埚内, 坩埚盖上盖子放置在特制耐火砖上, 一同送入高温炉, 开始计时。试样冷却后在 FA1004(感量 0.1 mg) 电子分析天平上称重。

2 试验结果与分析

2.1 氧化动力学

图 1 为根据表 2(氧化不同时间的单位面积增重)绘制的试样氧化动力学曲线。从图中可以看出, 在前 150 h 氧化时间内, 制备了渗 Al 涂层的 1 号试样氧化动力学曲线始终低于无渗 Al 涂层的 0 号试

样氧化动力学曲线。

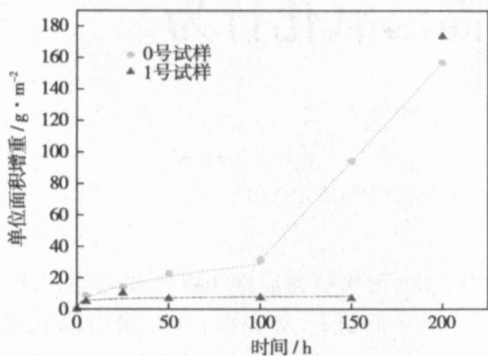
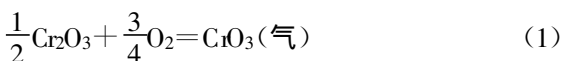


图 1 不同表面状态试样氧化动力学曲线

表 2 试样氧化不同时间的单位面积增重

时间/h	0号试样	1号试样
5	8.794 2	4.968 2
25	14.376 1	10.369 9
50	22.588 8	6.834 6
100	31.554 6	7.497 1
150	97.177 5	6.923 7
200	159.89 4	173.657 7



根据表 2 氧化不同时间的单位面积增重及图 1 的氧化动力学曲线形态,以 $(\Delta v)^n = K \cdot t$ (其中: Δv —单位面积增重; K —氧化速度常数; t —氧化时间)为数学模型对 0 号试样(5~100 h)和 1 号试样(5~150 h)的氧化动力学曲线进行非线性拟合^[3],得到 0 号试样和 1 号试样的氧化动力学方程:

$$0 \text{ 号试样 } (\Delta v)^{2.3441} = 28.4854t \quad (5 \sim 100 \text{ h}) \quad (2)$$

$$1 \text{ 号试样 } (\Delta v)^{4.2322} = 650.60t \quad (5 \sim 150 \text{ h}) \quad (3)$$

由上述氧化动力学方程可以看出,式(2)近似符合抛物线规律,式(3)近似符合 4 次方规律。

根据文献[3], $\xi^n = kt$ (ξ —氧化膜厚度, t —氧化时间), $n > 2$ 表示试样表面生成了致密的氧化膜, n 值越大生成的氧化膜越致密,离子通过氧化膜的扩散速度越小,氧化膜的生长速度越缓慢。

对式(2)和(3)微分,得到 0 号试样和 1 号试样氧化速率方程分别为 $v = 1.7806t^{-0.5734}$, $v = 1.0919t^{-0.7637}$ 。由上述氧化速率方程可以看出:随氧化时间延长,1 号试样氧化速度降低较快,说明在 1 000 °C 其抗氧化性良好。而对 0 号试样虽然随时

间延长,氧化速率降低,但由于氧化膜在此温度下,存在分解挥发现象^[3],不适合方程外推。根据 HB5258—2000 标准,1 号试样在 50~100 h 内平均氧化速度为 0.013 25 g/(m²·h),属完全抗氧化等级。0 号试样的 50~100 h 内平均氧化速度为 0.179 3 g/(m²·h),属抗氧化等级。

0 号试样氧化动力学曲线前 100 h 基本符合抛物线规律,100~200 h 遵循直线规律,说明 0 号试样氧化初期形成的保护膜 100 h 后失效,失去防护作用。这是因为保温 100 h 后,由于有挥发性物质 CrO₃ 不断逸出,见文献[3]中化学反应式(1),0 号试样的 Cr 含量逐渐降低到临界值 10%(原子分数)以下^[4],不足以形成保护性膜,导致氧化膜发生灾难性破坏。1 号试样氧化前 5 h 内的增重较快,氧化 5 h 后氧化动力学曲线趋于平缓,氧化增重速率降低,表明渗 Al 涂层在氧化初期快速形成了均匀连续的保护性氧化膜,在 150 h 内具有良好的防护性能。这些现象表明渗 Al 涂层改善了合金的抗氧化性能。

2.2 氧化膜形貌

在光学显微镜下观察 1 号试样在 150 h 内氧化膜基本完好,无明显裂纹。坩埚内比较干净。1 号试样氧化到 200 h 时,观察到坩埚内有黑色粉末,光学显微镜下可以观察到氧化膜剥落严重,涂层防护能力急剧下降,这与氧化动力学曲线分析结果一致;0 号试样在 100 h 内的氧化膜基本完好,没有裂纹,坩埚内比较干净,氧化 150、200 h 后坩埚里有许多黑色粉末,说明此时该试样表面生成的氧化膜已经脱落或开裂,失去抗氧化性能,氧化动力学曲线形态呈现抛物线—直线规律,如图 1 所示。研究表明,氧化动力学曲线出现抛物线—直线形态,第一个可能原因就是膜在恒温中形成短路通道^[5]。

用 SEM 观察氧化不同时间后的氧化膜表面形貌。图 2(a)为 1 号试样氧化 5 h 后的表面形貌,此时涂层表面已经生成连续致密的氧化膜,氧化增重速率减缓。图 2(b)为 1 号试样氧化 150 h 后的表面形貌。从图 2(b)可以看到,经过 150 h 氧化后涂层表面氧化膜变得疏松,出现微裂纹和针孔现象。

1 号试样氧化 150 h 后,氧化动力学曲线形态背离原来的四次方规律,但 200 h 内氧化膜失稳现象无文献报道,观察 1 号试样氧化 200 h 后的截面金相照片,如图 3 所示。我们发现:涂层与基体之间存在膜开裂现象,甚至有微观通道产生。有研究指出 β -NiAl 相涂层一个显著特征是在氧化膜/基体合金界面容易形成大量的空洞^[6],甚至有空洞贯穿涂

层形成短路通道的可能。大量试验研究表明: β -NiAl 相涂层快速氧化时, 导致氧化膜/涂层内界面处

贫 Al, 引发 Ni 同时向涂层内部扩散, 使得相应的阳

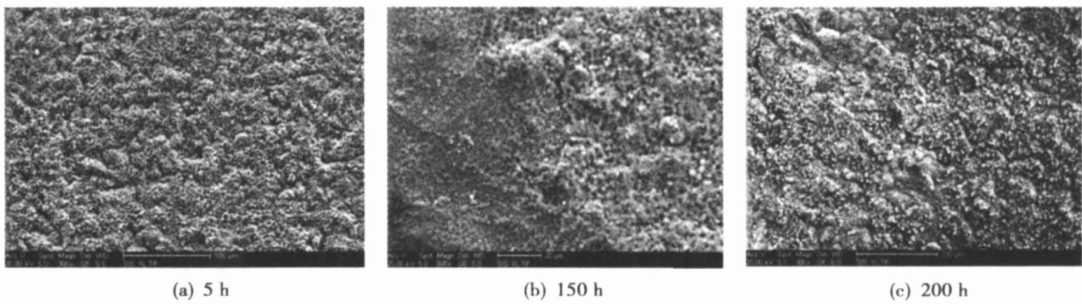


图 2 1 号试样氧化不同时间表面 SEM 形貌

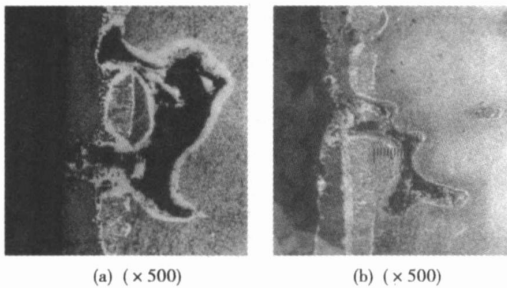


图 3 1 号试样氧化 200 h 截面金相照片

离子空位 (Kirkendall 空位) 向界面及其附近扩散, 从而在氧化膜/基体合金界面处形成空洞。由于空洞处氧分压非常低, 空洞上方的氧化物发生分解。分解出的氧通过空洞扩散到金属表面, 并在该处形成氧化物, 而释放出的金属由晶界向外运输。这一过程不断发展, 最终使晶界张开形成一个穿透氧化膜的通道。另外, 在从亚稳态相 θ - Al_2O_3 向稳态相 α - Al_2O_3 氧化膜转变过程中, 伴随体积收缩 13% ~ 14.3%, 如果不考虑氧化膜的弹性变性, 这些体积收缩将在氧化膜中产生 1.5 GPa 的张应力, 超过 Al_2O_3 氧化膜的抗拉强度而产生裂纹, 并引起氧化膜剥落。所有导致失 Al 的因素, 最终使得涂层中 Al 含量降低到临界值 (质量分数 5%) 以下^[4], 不再具有良好的“自愈力”。当贯穿氧化膜的微观通道形成后, 外界的氧通过微通道直接进入基体合金, 使得氧化机制发生本质转变: 由膜内的扩散转变成氧直接沿这些通道进入合金内部, 加速了氧化增重速率, 涂层失去良好的防护作用。渗 Al 涂层 200 h 内出现失稳氧化, 还可能与涂层制备工艺有关, 文献^[7]指出, 料浆法制备的涂层均匀性较差, 厚度不易控制。在涂层厚度较薄的地方, Al 含量较早地降低到临界值以下, 失去良好的“自愈力”; 而且由于涂层的不均匀,

不同部位膨胀系数存在差异, 容易产生应力集中, 易使氧化膜剥落, 导致短路通道的过早出现。0 号试样在 100 h 内的氧化膜基本完好, 100 h 后氧化膜已有破坏, 150 h 后大面积剥落, 如图 4 所示。由于 Cr_2O_3 氧化膜的自扩散系数 (3×10^{-14}) 远大于 α - Al_2O_3 氧化膜的自扩散系数 (3×10^{-17}), 因此无渗 Al 涂层的 0 号试样在 100 h 内氧化增重速率明显高于 1 号试样的氧化增重速率。

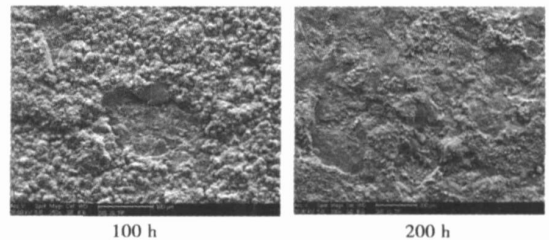


图 4 0 号试样氧化不同时间 SEM 照片

3 结 论

(1) 5 ~ 150 h 内渗 Al 涂层的试样平均氧化速度为 $0.01325 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 属完全抗氧化等级。未制备渗 Al 涂层的试样的 5 ~ 100 h 内平均氧化速度为 $0.1793 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 属抗氧化等级, 渗 Al 涂层改善了合金抗高温氧化性能。

(2) 渗 Al 涂层经高温氧化 150 h 后, 涂层/基体合金形成短路通道, 此通道使氧化机制发生本质转变, 减弱了渗 Al 涂层的抗氧化性能。

(3) 料浆法制备的涂层厚度均匀性不易控制。建议使用工艺较易控制的固体粉末包埋法制备渗 Al 涂层^[8], 通过改善涂层厚度的均匀性, 较长时间维持涂层中 Al 含量在临界值以上, 达到提高抗高温

氧化性能的目的。

(4) 渗 Al 涂层因涂层与基体合金间的互扩散表现为 Al 含量降低较快。为减小涂层与基体合金的互扩散, 增强氧化膜与基体的粘附性, 可在涂层与基体间加扩散障层, 如 TiN, Ta, Nb Ni₃Al 等^[9]。

致谢: 哈尔滨工程大学 腐蚀与防护教研室的杨世伟教授在本工作中给予了极大的帮助, 谨致谢忱。

参考文献:

- [1] SMIALEK J L, MEIER G H. In superalloys II [M]. New York: John Wiley and Sons 1987.
- [2] WU W T, RAHMEL A, SCHORR M. Role of platinum in the Na₂SO₄-

induced hot corrosion resistance of aluminum diffusion coatings[J]. Oxidation of Metals, 1984, 22(1/2): 59-81.

- [3] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [5] 朱日彰. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 冶金工业出版社, 2001.
- [6] 杨松岚, 王福会. NiAl 金属间化合物高温氧化的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 109-112.
- [7] 陈国良. 高温合金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [8] 郭殿品. 耐热扩散涂层在燃气轮机上的应用现状及趋势[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(1): 59-60.
- [9] 楼翰一. 高温合金涂层基体界面上的互扩散[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17: 464-469.

(编辑 渠 源)

《热能动力工程》投稿须知

《热能动力工程》是学术性与技术性相结合的科技期刊, 双月刊, 国内外公开发行。

《热能动力工程》为国家核心期刊, 已被 EI、CJ、CA 等著名国际检索系统收录。本刊为 2003 年第二届国家期刊奖“百种重点期刊”。

《热能动力工程》设置的栏目: 专题综述; 热力涡轮机械; 热力循环; 热力工程; 新能源动力技术; 技术信息。主要报道陆用/船用燃气轮机、汽轮机、锅炉等领域科研成果; 传动元件技术、新能源等实用性强且具有推广价值的先进技术经验。

1 投稿简约

1.1 来稿应具有创新性、科学性、准确性。

凡属国家、省部级各类科学研究基金资助项目的学术论文, 本刊将优先发表。

1.2 纸质来稿可直接寄本刊编辑部(150036 哈尔滨市香坊区公滨路 452 号); 电子稿件可发送到 rndlgch703@163.com 信箱。

1.3 来稿请勿一稿二投。投稿三个月内, 可查询审阅结果(电话: 0451-55654932), 三个月后稿件可自行处理。来稿不退, 请自留底稿。

1.4 来稿文责自负(学术、保密、署名), 编辑部有权对拟用稿件做必要的修改、删节, 但实质性内容修改要征得作者同意。

1.5 本刊已入《中国学术期刊(光盘)》、《万方数据——数字化期刊群》、《中文科技期刊数据库》, 作者如不同意将文章编入该数据库, 来稿时请声明。

1.6 本刊对录用稿件收取一定的发表费。论文发表后, 按其学术水平、质量、字数付给作者稿酬, 赠杂志 2 本。

2 要求和注意事项

2.1 稿件论点明确、逻辑严密、数据可靠、文字精炼、图表清晰, 并作解密处理。

综述性论文以 6000 字为宜。 研究性论文以 5000 字为宜。

2.2 题目: 不宜超过 20 字; 作者署名: 最多为 4 人, 其他作者可在文后标注或致谢。第一作者应有自然简介: 姓名、出生年月、性别、民族、籍贯(市(县)人)、职称。单位标至二级部门、省市、邮编。

中文摘要: 具体、清楚、全面的将论文主要内容反映出来, 并将研究目的、试验方法、结果和结论介绍给读者。200 字为宜。对背景材料、评论性语言和公式不宜写入摘要中。必须将中文摘要译成英文。摘要中的英文缩略语在第一次出现时, 应标注全称。

关键词: 所选的关键词应反映文章主题内容(3~8 个为宜)。

中图分类号: 请按“中国图书分类法”第 4 版要求标注。

2.3 文、图、表中的物理计量单位必须符合国家标准。物理量符号一律斜体, 包括上、下角标。

易混各种符号、希文、拉丁字母、大小写、正斜体、上、下角标应用铅笔标注。

2.4 图表随文排版, 全文统一编号。坐标轴要有名称和单位。每篇文章插图 5 幅为宜。表格用三线表(表中无斜、竖线)。

2.5 参考文献必须是公开出版物, 采用顺序编码制著录。外文作者采用姓前名后格式, 名用缩写, 不加缩写点。

几种参考文献的书写格式(其中空格、标点符号、字母照写):

连续出版物: [标引序号] 作者. 文题[J]. 刊名, 年, 卷(期): 起始页码—终止页码。

专 著: [标引序号] 作者. 书名[M]. 出版地: 出版者, 出版年。

译 著: [标引序号] 作者. 书名[M]. 译者. 出版地: 出版者, 出版年。

论 文 集: [标引序号] 作者. 文题// 编者. 文集[C]. 出版地: 出版者, 出版年, 起始—终止页码。

学 位 论 文: [标引序号] 作者. 文题[D]. 所在城市: 保存单位, 年份。

专 利: [标引序号] 申请者. 专利名[P]. 国名: 专利号, 发布日期。

技 术 标 准: [标引序号] 技术标准代号, 技术标准名称[S].

技 术 报 告: [标引序号] 作者. 文题[R]. 报告代码及编号, 地名: 责任单位, 年份。

nular turbine cascade by using LDV method to study the impact of hole jet flow on the flow field in an annular turbine cascade. The test results show that due to the influence of hole jet flow a return flow zone will be formed downstream of the hole near the blade surface. The speed in the return flow zone will be gradually lowered with an increase of the distance away from the hole at the downstream. Meanwhile the jet flow will produce a reverse vortex pair during its mingling and dilution with the main flow. At the blade suction and pressure surface due to the difference in wall surface curvature, incoming-flow boundary layer status and pressure gradient, the mingling and dilution of the jet flow with the main flow as well as the structure of flow field will also be somehow different. At the pressure side, the reverse vortex pair formed by the mingling and dilution of the jet flow and the main flow is relatively evident and the range of area influenced by the wake of the jet flow is also much larger than that at the suction side. **Key words:** LDV (laser-Doppler velocimetry)-based measurement, annular turbine cascade, hole jet flow, three-dimensional average velocity

涡轮叶片用渗 Al 涂层高温氧化行为 = **High-temperature Oxidation Behavior of Aluminized Coatings on Turbine Blades** [刊, 汉] / WANG Yong-gui, QIU Er-ni, YANG Li-fa (Gas Turbine Design Department, CSIC No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036), DING Ming-hui (College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 601 ~ 604

By adopting a slurry process an aluminized coating is formed on the high-temperature nickel-base alloy surface of blade material K4104. By making use of static-state high-temperature oxidation and various physical testing methods, studied was the protective performance of the aluminized coating. An in-depth analysis was performed of the oxidation dynamic characteristics and the morphological change of an oxide film during the test process. The test results show that the aluminized coating has improved the oxidation-resistance performance of the alloy. A long-duration high-temperature oxidation can lead to the emergence of cavities between the aluminized coating and basal body, resulting in the peeling-off of the oxide film and the weakening of the oxidation-resistance performance of the coating to a certain extent. **Key words:** turbine blade, aluminized coating, oxidation dynamics, oxide film morphology, short-circuit passage

基于叶片弯掠技术的优化设计 = **Optimized Design Based on Skewed and Swept Blade Technology** [刊, 汉] / LI Yang (College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, China, Post Code: 266061), OUANG Hua, DU Zhao-hui (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 605 ~ 609

By utilizing a BP (back propagation) neural network and genetic algorithm on a program platform for the numerical calculation of three-dimensional viscous flow fields, the circumferential bending angle of rotor blades in an axial compressor was optimized through the use of skewed and swept blade technology to further improve the aerodynamic performance of the fan. It has been found through a comparison of the blade wheels before and after the optimization that the blades thus optimized exhibit obvious characteristics of being circumferentially forward-skewed. The testing results show that the total pressure and aerodynamic efficiency have increased by 3.56% and 1.27% respectively with the stall margin being significantly extended by over 36% and the losses at both the upper and lower end further reduced. **Key words:** circumferential forward-skewed blade, artificial neural network (ANN), genetic algorithm (GA), optimized design

单级轴流氦气压气机空气模拟气动性能数值分析 = **Numerical Simulation Analysis of the Aerodynamic Performance of a Single-stage Axial Helium Compressor with Air Serving as the Working Medium** [刊, 汉] / ZHU Rong-kai, ZHENG Qun (College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001), JI Guang (Naval Representative Office Resident at CSIC No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036), ZOU Ji-guo (CSIC No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 610 ~ 614

Being the fourth generation of an advanced reactor type, HTGR-10 (modular high-temperature gas cooled reactor) features a simple system, safe and reliable operation as well as high cost-effectiveness etc. Furthermore, the performance of the he-