

燃气涡轮叶片铂铝涂层防护性能研究

北京航空材料研究所 熊季远

本文介绍了 Pt-Al 涂层在燃气涡轮叶片合金上的防护性能。通过对涂层的试验评定表明,在涂层中添加贵金属铂时,涂层性能得到显著提高。

Study of the Protective Properties of Pt-Al Coating for the Gas Turbine Blades of Superalloy

Xiong Jiyan

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

In this paper the protective properties of Pt-Al coating on gas turbine blades of nickel based superalloy are described. The test evaluation of the coating shows that when the platinum is added in the layers, the coating performance will be improved greatly. This paper describes the results obtained by the author in recent years.

一、前言

燃气涡轮发动机中的热端部件,在高温下受到燃料残渣和海盐的污染,对许多镍基合金会产生热腐蚀,结果使一些价昂的涡轮部件因热腐蚀而过早地报废。渗铝涂层用于改善镍基合金涡轮部件的高温氧化性能,但是在较恶劣的环境下和长期使用时,也将产生热腐蚀。因此,改善一般铝化物涂层的耐热腐蚀性能就成为一个重要的课题。有一段时期主要是在渗铝涂层中添加铬、硅、钼、钇等元素,这在一定程度上都能提高渗铝涂层的耐热腐蚀性能,近几年一些国外发动机和涂层公司研究在涂层中添加贵金属,并报道添加铂的铝化物涂层特别适宜于海洋上的燃气涡轮动力装置。MCrAlY 涂层为了提高耐热腐蚀性能,也采用铂层打底。铂铝涂层工艺主要是镀铂和在铂层上渗铝的技术,其关键是结合力的问题,不需要复杂设备。一般,一个叶片消耗铂 0.5 克左右(指镀在叶片上的铂),这比过早地报废一个价昂的涡轮叶片还是经济的。几年来我所开展了铂铝涂层的研究。试验结果表明,在一些镍基合金上铂铝涂层具有很好的防护能力。由于铂铝涂层不需要很高的铝浓度,铂向基体扩散缓慢,故未发现涂层对合金力学性能的影响。

二、试验过程及方法

1. 合金及试样规格

试样合金牌号为: K3、DD-3、DZ-3、K5、M38 及 JK4 等镍基及钴基合金。

材料工程

试样规格为: 喷盐热腐蚀试片 $30 \times 10 \times 1.5\text{mm}$ 或 $15 \times 10 \times 1.5\text{mm}$; 燃气热腐蚀试棒 $60 \times \Phi 5\text{mm}$; 高温机械疲劳试棒 $50 \times \Phi 4\text{mm}$; 高温持久试棒 $65 \times \Phi 5\text{mm}$ 。

2. 设备及仪器

电镀铂恒温水浴装置,采用 702 型硅可控装置的渗铝井式炉,渗铝罐氩气保护装置。

电镀槽液的分析可用重量法及原子吸收法(GFU-201 原子吸收分光光度计)测定铂盐含量,采用 MIM-8M 金相显微镜测量铂铝涂层的厚度并分析其组织,使用 Ru200 旋转阳极 X 射线衍射仪进行结构分析, JXA-3A 型及 733 型电子探针仪进行成分分析。

三、试验结果与讨论

1. 抗氧化性能

从表 1 看出,尽管氧化温度很高,铂铝涂层仍然可以改善合金的抗氧化性能。更可贵的是,即使铂铝涂层厚度不大($30\mu\text{m}$ 左右),在高温下仍是稳定的。

2. 涂盐热腐蚀性能

从表 2 及表 3 看出,铂铝涂层在刷涂很厚的各种盐(腐蚀介质)的情况下都是比较耐蚀的,单铝涂层在有些介质中很容易破坏,铝硅涂层在 NaCl 的介质中也不够耐蚀。燃气涡轮在使用低劣燃料或处在海洋环境下时,腐蚀介质会程度不同地存在于燃烧产物之中,并有各种热腐蚀现象出现。在此情况下,铂铝涂

层也是比较稳定的。

表 1 合金及铂铝涂层在 1100℃ 静态抗氧化中的增重值

合金及涂层	K3		DD-3	
	空白	涂层	空白	涂层
100h 后 g/m ²	124	5.9~14.7	25~39	7.9~10.0

表 2 刷涂各种盐的涂层在 900℃ 下的重量变化值(mg/cm²)^{*}

涂 层 腐 蚀 介 质	渗铝涂层		铂铝涂层	
	增重值	外 观	增重值	外 观
85%V ₂ O ₅ +15%Na ₂ SO ₄	36	绿色起皮	2.5	暗绿褐色
纯 NaCl	11	绿色起皮	1.0	完好
90%Na ₂ SO ₄ +10%NaCl	0.7	完好	0.7	完好

* 表中的数据为20小时后的结果；合金为DD-3。

表 3 喷涂各种盐的涂层在 950℃ 下的重量变化值(mg/cm²)

涂 层 腐 蚀 介 质	渗铝涂层	铝硅涂层	铂铝涂层
85%V ₂ O ₅ +15%Na ₂ SO ₄	已坏	-1	+31.9
纯 NaCl	-40.3	-45.8	-0.8
90%Na ₂ SO ₄ +10%NaCl	-3.5	-10.6	+8.6

注：1. 渗铝涂层及铝硅涂层为85小时的结果。

2. 铂铝涂层为147小时的结果。

3. 燃气热腐蚀性能

从表 4 看出，在燃气热腐蚀条件下，K3 合金类型很容易遭到破坏，单铝涂层和一般铝硅涂层（即硅含量较低的）也不能很好地保护 K3 合金，而铂铝涂层是比较耐蚀的。这里应特别指出的是，在 DD-3

表 4 涂层在燃气热腐蚀试验中的减重值(mg/cm²)

合 金	DD-3					K3					
涂 层	P-1	P-2	P-3	渗铝	空白	P-1	P-2	P-3	JA1-Si	渗铝	空白
900℃ 50ppm 海盐， 200h 后	2.4	1.8	2.1	386	525	2.9	5.1	5.8	230	407	318
		~ 2.6	~ 25.8								(125h)

注：1. P-1(Pt3~4μm)；P-2(Pt6~8μm)；P-3(Pt8~12μm)。

2. JA1-Si 为美国 SermolyJ 涂层。

表 5 合金及涂层在 680℃ 下的低温热腐蚀减重值(mg/cm²)

合金+涂层	DZ-3 镍基合金	K5+渗铝涂层	JIK-4 钴基合金	DZ-3+铂铝涂层
720h 后	-30.2	-19.7	-105.3	-3.8

注：1. 喷涂 Na₂SO₄+NiSO₄+CoSO₄ 盐；2. DZ-3, K5 为镍基合金。

或 K3 合金上，只要镀上 3~4μm 的铂层，就能大大提高合金的耐腐蚀性。至于镀较厚的铂层，因结合力要求更高，需要特殊的工艺。不过，镀 3~4μm 铂层的铂铝涂层已经具有防护价值了。

4. 低温热腐蚀性能

合金及涂层的低温热腐蚀情况见表 5。

从表 5 看出，K3 类型的 DZ-3, K5 镍基合金和 JIK-4 钴基合金，在热腐蚀作用下都有较大的减重值，铂铝涂层在低温热腐蚀中对 DZ-3 合金有较好的防护效果。有关这方面的问题还正在研究。

5. 涂层对 M38 合金性能的影响

从表 6 看出，铂铝涂层对 M38 合金的机械疲劳性能没有不良影响，对合金的持久性能影响也不明显，而它的耐蚀性比单铝涂层明显优越。这里需要指出的是，铂铝涂层防护的合金试样的材质很差，有明显疏松状态。M38 合金是国内仿制的，同国外 IN-738 合金一样，大量用于地面燃气涡轮叶片上。这类合金在很恶劣环境下使用时，国外采用铂铝涂层防护。

6. 涂层对 K3 合金力学性能的影响

涂层对 K3 合金力学性能的影响见表 7, 8。

从表 7 看出，铂铝涂层在一系列的温度扩散处理后，高温持久强度测定值都大于 K3 合金的技术条件规定（即 ≥40 小时），同炉批的空白和涂层试样数据也不相上下。从表 8 看出，在第一批机械疲劳数据中，涂层在不同温度下扩散影响不明显；在第二批数据中，铂铝涂层和单铝涂层，空白试样数据不相上下；第三批数据中，铂铝涂层中铝含量低的优于铝含量高的，也优于单铝涂层。总之，未发现铂铝涂层对降低 K3 合金力学性能有何影响。

表 6 涂层对 M38 合金的影响

合 金 及涂层	0 [#] 轻柴油, 5ppm 海 盐在 900℃下热腐蚀 破坏时间(h)	422MPa 815℃下的持久 寿命(h)	$\sigma_{-1}=353\text{MPa}$, 850℃下 的机械疲劳寿命 (循环次数)
空 白	—	54h55min 62h55min	8.91×10^5 5.07×10^6
参铝涂层	75	50h20min 73h45min	$6.57 \times 10^6, 5.3 \times 10^6$ $1.70 \times 10^6, > 1.14 \times 10^7$
铂铝涂层	175~200	48h26min 54h12min	$> 1.09 \times 10^7, > 1.00 \times 10^7$ $> 1.06 \times 10^7, > 1.04 \times 10^7, > 1.09 \times 10^7$

表 7 涂层对 K3 合金高温持久性能的影响

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8
涂层扩散 温度(℃)	空白 合金	900 渗铝	900 Pt-Al	920 Pt-Al	950 Pt-Al	980 Pt-Al	1020 Pt-Al	1040 Pt-Al
970℃下, $\sigma=$ 196MPa 持久时间(h)	64h45min 83h30min	63h45min 75h40min	62h30min 82h30min	50h45min 67h30min	70h00min 76h30min	55h45min 76h05min	63h00min 78h15min	52h10min 70h45min

注: 1. 1, 2, 3, 4, 5, 7 为一个炉号合金; 4, 6, 8 为另一个炉号合金。

2. K3 的技术条件为 975℃, $\sigma=196\text{MPa}>40\text{h}$ 。

表 8 涂层对 K3 合金机械疲劳性能的影响

序 号	温 度	920℃	980℃	1040℃	
1	涂层状态	Pt-Al	Pt-Al	Pt-Al	
	循环次数	4.5×10^6 , 1.3×10^6 , 2.3×10^6	4.5×10^6 , 8.6×10^6 , $> 1.02 \times 10^7$	3.0×10^5 , 1.95×10^6 , 3.27×10^6	
2	涂层状态		Pt-Al 涂层	渗铝涂层	空白
	循环次数		$> 1.02 \times 10^7$, $> 1.1 \times 10^7$, 2.9×10^6	1.28×10^6 , $> 1.1 \times 10^7$, 5.2×10^6 , 5.4×10^5	2.8×10^6 , 4.6×10^6 , $> 1.1 \times 10^7$
3	涂层状态	低活性渗剂 Pt-Al	中活性渗剂 Pt-Al	高活性渗剂 Pt-Al	渗铝涂层
	循环次数	$> 1.0 \times 10^7$, $> 1.0 \times 10^7$, $> 1.0 \times 10^7$	$4.3 \times 10^6, 4.7 \times 10^6$, $1.9 \times 10^6, 6.9 \times 10^6$, $> 1.0 \times 10^7, > 1.0 \times 10^7$	8.1×10^6 , 1.2×10^5 , 5.6×10^6	3.2×10^6 , 7.5×10^4 , 9.0×10^5

7. 铂铝涂层的组织和结构

图 1 为几种镍基合金上的铂铝涂层组织。图 2 是 X-结构分析衍射谱, 和国外铂铝涂层一样, 证实有铂铝化物相存在。图 3 和图 4 是元素面分布情况。铂铝化物组成的铂铝涂层, 外层富集铂, 铝贯穿内外层, 和国外铂铝涂层对比, 基本形貌一致。图 5 是燃气热腐蚀试验后的试样外观, 空白和渗铝试样遭受严重热腐蚀, 铂铝涂层试样中只有一根局部有些脱落。

四、结 论

1. 对 K3 等镍基合金上铂铝涂层的高温耐蚀性

评定表明, 铂铝涂层在各种腐蚀介质中(如 V_2O_5 、 NaCl 、 Na_2SO_4 等)都具有较好的耐蚀性; 在燃气热腐蚀条件下, 镀有 3~4 μm 铂层的铂铝涂层, 对 K3 等合金就有明显的防护作用。

2. 铂铝涂层工艺为电镀铂层 3~6 μm , 尔后采用铝粉氧化铝渗剂扩散渗铝, 获得以铂铝化物相为主的铂铝涂层。

3. 在 K3 及 M38 等镍基合金上施加铂铝涂层, 未发现降低基材的力学性能。铂铝涂层工艺可在这些合金上获得应用。

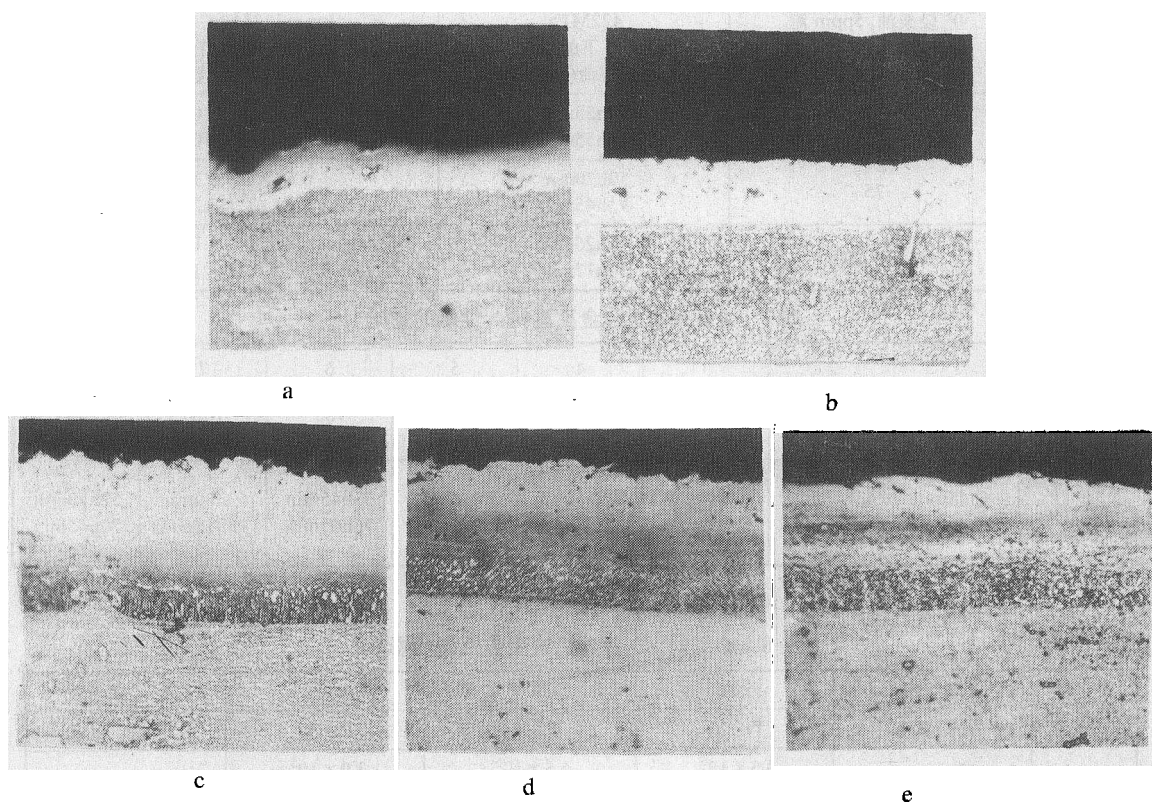


图1 镍基合金上铂铝涂层的金相组织 $\times 500$
a—M38, b—K3, c—K5, d—DZ-3, e—DD-3

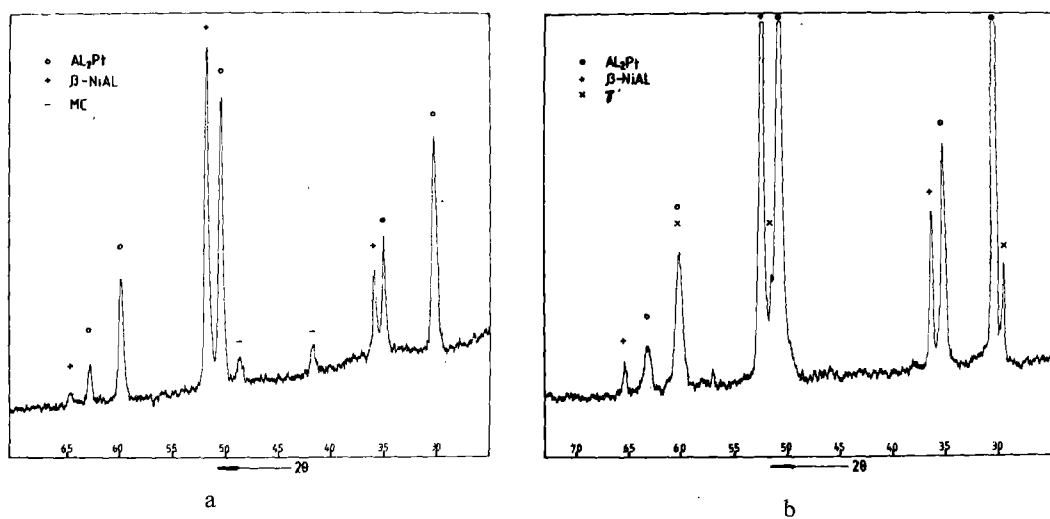


图2 镍基合金上铂铝涂层表层X-结构分析衍射谱
a—M38, b—IN-738

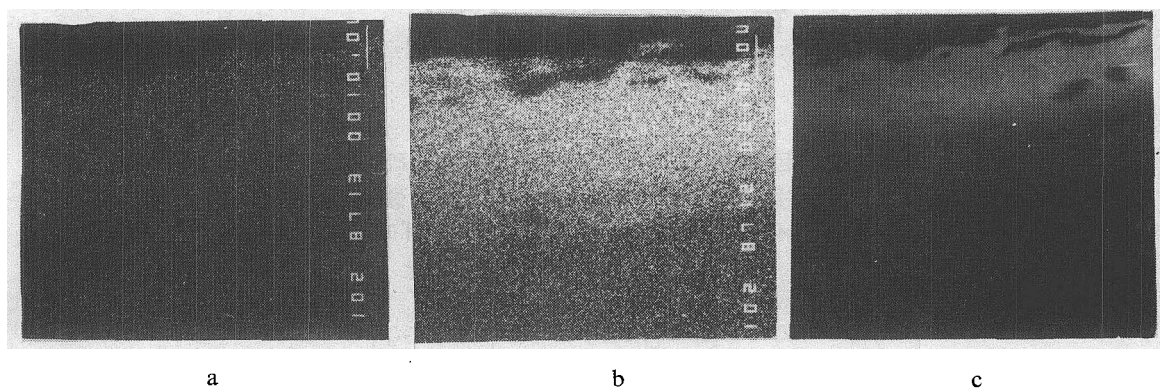


图3 DD-3合金上铂铝涂层背散射电子图象及面分布
a—Pt分布, b—Al分布, c—背散射电子图象

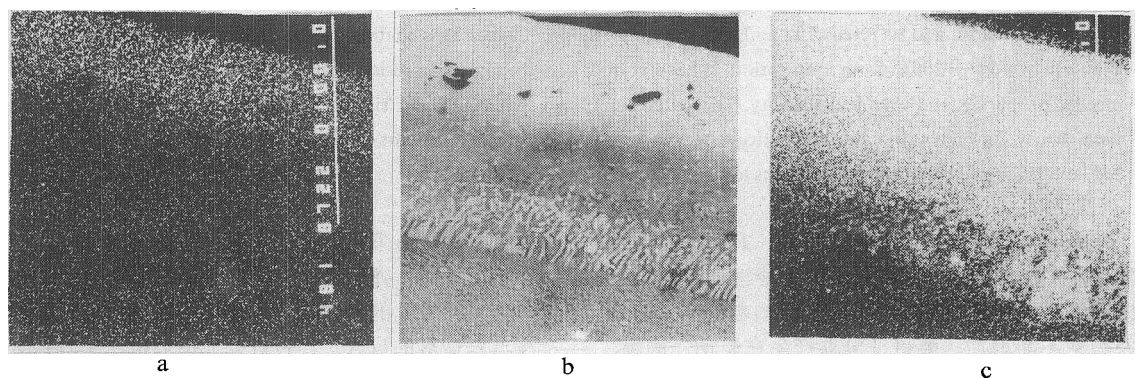


图4 IN-738合金上铂铝涂层背散射电子图象及面分布
a—Pt分布, b—Al分布, c—背散射电子图象

注: 美国海军研究生院提供的试样

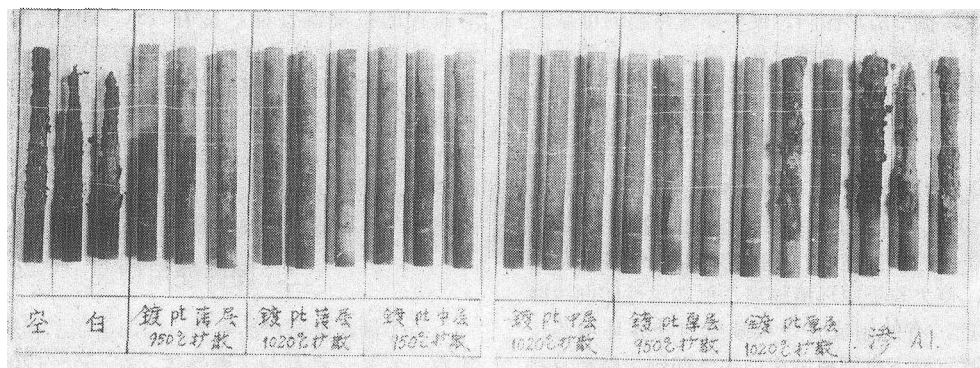


图5 DD-3合金及涂层经燃气热腐蚀试验后的外观(50ppm海盐, 900℃, 200h)