

燃油硫含量对 K3 合金热腐蚀的影响

Effect of Sulphur in Fuel on Hot Corrosion of K3 Alloy

张建苏 (北京航空材料研究院)

Zhang Jiansu (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 用燃气热腐蚀试验方法, 分析了燃油硫含量变化在 K3 合金产生的腐蚀现象, 结果表明, 硫含量增加会降低合金的保护性能, 导致灾难性破坏。

关键词 K3 合金 热腐蚀

[Abstract] The effect of S content in fuel on hot corrosion of K3 alloy has been analysed by hot corrosion testing in gas. It was found that the increase of S (sulphur) content in fuel oil will strengthen acid solution and weaken alkalic solution of oxide films. S also increases sulfide and consumes protective element Cr, then results in the failure of K3.

Keywords K3 alloy hot corrosion

1 前言

镍基高温合金是航空发动机热端部件所采用的主要材料。实际应用中, 容易出现严重的氧化及热腐蚀问题。高温热腐蚀是镍基合金在 750~900 工作时的一种重要破坏形式, 这种腐蚀形式与在高温部件上形成的富硫酸钠腐蚀性沉积物有关^[1], 是在高温下呈熔融状态的硫酸钠对合金表面保护膜的作用所致。

大气中硫量很少, 不足以使镍基合金出现严重热腐蚀; 发动机气氛中的硫, 主要由燃油的硫含量决定。燃油的硫含量对镍基合金的热腐蚀产生重要影响。本工作以 K3 合金为例, 研究了燃油的硫含量对镍基合金热腐蚀行为的作用。

2 试验方法

试验材料: K3 合金。
试验装置: 如图 1 所示。

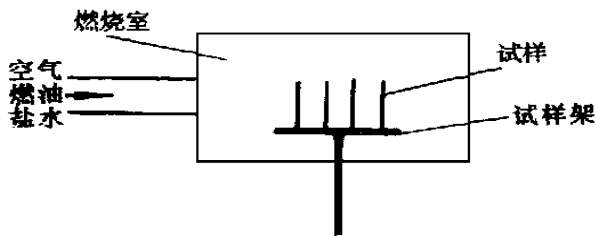


图 1 燃气热腐蚀试验装置示意图
Fig. 1 Test installation sketch of hot corrosion

试验控制参数:
空气: $5.8\text{m}^3/\text{h}$;
盐水: 0.2l/h , NaCl 的质量分数为 20×10^{-6} ;
燃油: 0.2l/h , S 的质量分数分别为 2×10^{-6} 、 10×10^{-4} 、 27×10^{-4} ;
试验温度: 900
试验周期: 55min 加热、 5min 吹气冷却为一周期, 每 5 周期称重一次。

3 试验结果与分析

试验表明, 随着燃油中硫含量增加, K3 合金的腐蚀失重值大幅度增加, 随着时间的推移, 这种增加趋势更明显。试验装置中气体各组分的分压与成分之间的关系列于表 1。燃油进入燃烧室后, 在高温下会发生如下反应:

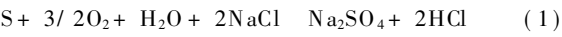
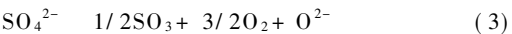


表 1 NaCl 及 S 含量与分压的关系
Table 1 Content and partial pressure of NaCl and S

含量	S			NaCl
	2×10^{-6}	10×10^{-4}	27×10^{-4}	20×10^{-6}
分压	1.3×10^{-7}	6.7×10^{-5}	1.81×10^{-4}	9.54×10^{-6}

900 时, Na_2SO_4 呈熔融态, 在合金表面形成 Na_2SO_4 液膜。

从 (1) 式可以看出, 当燃油中硫的质量分数为 2×10^{-6} 时, Na_2SO_4 的生成量极少, 不会在合金中产生严重的热腐蚀, 以氧化为主, 而当燃油中硫的质量分数达到 10×10^{-4} 和 27×10^{-4} 时, 其分压值已超过了 NaCl 的分压值, 它们的变化不影响 Na_2SO_4 的生成量。除一部分参与反应外, 其余部分氧化成 SO_2/SO_3 , 它们的存在影响着 SO_4^{2-} 的解离反应

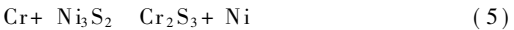


当 SO_3 分压值升高时, 反应 (2) 容易向左进行, 使 O^{2-} 的活度降低, 氧化膜不易发生碱性溶解: $\text{NiO} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiO}_2^{2-}$, 而容易发生酸性溶解: $\text{NiO} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{NiSO}_4^{[2]}$ 。反应 (2) 向左进行使 SO_4^{2-} 的活度增加, 反应 (3) 容易在氧化膜表面进行, 由此生成的 S_2 、 O_2 可以通过氧化膜向氧化膜-合金界面扩散, 由于硫在氧化物中的扩散速

度远大于氧^[3], 使到达界面的硫分压有可能大大高于氧分压, 从而在界面上优先发生硫化反应



由于氧化物的生长依靠阳离子和氧、硫的反向扩散, 在扩散过程中 Cr 将会与 Ni_3S_2 相接触, 因 Cr_2S_3 具有比 Ni_3S_2 高的热力学稳定性, 可发生元素的置换反应



形成的这种 Cr_2S_3 在因氧化膜生成而出现的贫化区内沉淀。电子探针扫描分析也证实了 Cr 的硫化物在贫化区的存在。

燃油中硫含量的增加, 使燃烧室气氛中的硫势升高, 它一方面加强了氧化膜的酸性溶解过程, 另一方面又使扩散进入界面的硫也随之增加, 由此而造成的硫化物量的增加, 使更多的 Cr 硫化, 见图 2。 Cr 在合金中可生成保护性氧化膜, 防止合金出现腐蚀破坏, 而当氧化

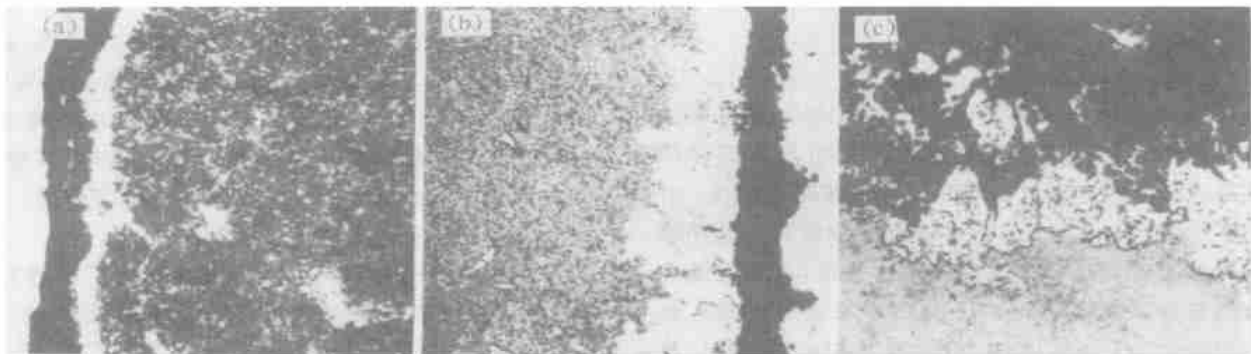


图 2 含硫时合金腐蚀金相照片

(a) 含硫 2×10^{-6} ; (b) 含硫 10×10^{-4} ; (c) 含硫 27×10^{-4}

Fig. 2 Metallographs of K3 alloy corroded in fuel with different S content

(a) with S 2×10^{-6} ; (b) with S 10×10^{-4} ; (c) with S 27×10^{-4}

膜遭受破坏时, Cr 能及时地氧化以形成新的氧化膜, 防止合金的进一步破坏。硫化消耗了合金中的 Cr , 降低了合金的保护性能和对保护性氧化膜的修复能力, 使合金在腐蚀出现时很快就造成严重破坏。

4 结论

(1) 燃油中硫含量的增加, 会使合金氧化膜的碱性溶解作用削弱, 酸性溶解作用加强。

(2) 随着燃油的硫含量增加, 会加强合金内硫化现象, 迅速消耗在合金中起保护作用的 Cr , 促使合金出现严重的破坏。

参考文献

- 1 J. Stringer. Ann. Rev. Mater. Sci., 1977, 477
- 2 J. A. Goebel, et al. Met. Trans., 1973, 4 (1): 261
- 3 R. Freer. Journal of Materials Science, 1980, 15 (4): 804

本刊启事

编辑部尚存有少量 1995, 1996 年的《材料工程》合订本, 每本定价 60 元 (含邮费), 需要的读者请直接与本刊编辑部联系。