

# 空心叶片内腔化学气相沉积设备及抗氧化涂层研究

Study of CVD Equipment and  
Protective Coatings for the Surface of  
Internal Cooling Channels in Turbine Blades

李建平, 陆 峰, 蔡 妍, 李伟光

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

LI Jian-ping, LU Feng, CAI Yan, LI Wei-guang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 由于高效气冷空心叶片内腔的结构越来越复杂, 采用物理气相沉积 (PVD) 和等离子喷涂 (PS) 技术不能进行空心叶片内腔冷却通道的涂层防护, 化学气相沉积可以进行冷却通道内表面抗氧化涂层的防护。通过 CVD 涂层设备的研制、涂层沉积工艺、高温涂层性能等研究, 对内腔涂层的涂覆机理、工艺方法和内腔涂层的应用进行了讨论。结果表明: 研制的 CVD 设备可靠、工艺参数稳定、内腔表面涂层涂覆达到 100%, 所研究的化学气相沉积涂层具有优良的高温抗氧化性能, 其在先进航空发动机高效气冷空心叶片内腔表面有很好的工程应用前景。

**关键词:** 内腔涂层; 涡轮叶片; CVD 设备

中图分类号: TQ 174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)10-0038-04

**Abstract:** With the development of more sophisticated cooling schemes, the structure of internal channels of blades becomes more complicated, which led to the difficulty in coating those sections. Due to the limitation of techniques, physical vapor deposition (PVD) and plasma spraying (PS) could not carry out to coat internal channels. But chemical vapor deposition (CVD) techniques can meet the demand of coating internal channels. Advanced CVD equipment, internal coating technique, performance of coating for internal channels of blades has been discussed. The result showed that the CVD equipment for internal coating was reliable and vapor aluminide coatings had good oxidation resistance, the parameter and process were stable and 100% internal surface were covered. The CVD protective coatings for the surface of internal cooling channels could be used in advanced aircraft engine blades.

**Key words:** internal coating; turbine blade; CVD equipment

空心叶片自 20 世纪 60 年代中期出现以来, 经历了对流冷却、冲击冷却、气膜冷却以及综合冷却的发展历程, 使进气口温度高出叶片材料约 300~500℃, 内腔的结构走向复杂化和细致化。大量发动机空心叶片长期使用的结果表明, 虽然空心叶片的冷却内腔同叶片外表相比, 经受较低的工作温度、气流冲刷、热腐蚀、高温氧化和热循环作用, 但由叶片内腔通道首先引起的腐蚀是限制涂层叶片寿命的一个显著特征。因此, 对内腔部位进行有效的防护必须给予足够的重视, 方可有效的保证具有大功率输出和高效率的发动机的使用寿命和可靠性。而且高度复杂化和细致化结构的空心叶片的发展, 也为其内腔的高温防护提出

了新的挑战<sup>[1-4]</sup>。

空心叶片内腔高温氧化腐蚀的增加主要是以下原因所致:

(1) 广泛用于转子叶片的镍基高温合金中铬含量少, 强化相增多。

(2) 叶片冷却通道形状变化、壁厚变薄、几何形状更复杂。

(3) 对采用先进高温合金生产的风冷叶片, 有时内腔腐蚀与裂纹的产生是不可预见的。

在过去 40 年中高温防护涂层体系、性能和工艺的研究开发, 美国等发达国家已能做到不管叶片内腔形状如何复杂, 都能保证对冷却通道进行有效防护,

不会因氧化和热腐蚀产生内部裂纹及失效。

本工作主要通过研究建立 CVD 内腔涂层涂覆设备, 初步研究了内腔涂层涂覆的工艺、CVD 涂层涂覆机理, 并对相关的影响因素进行了探讨, 对内腔涂层在空心叶片上的使用具有较好的指导作用。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与试样

本研究所用的 K406 是具有中等强度的镍基铸造高温合金, 合金成分较简单, 不含稀缺贵重元素, 成本较低, 由于铬含量较高, 因而具有较好的抗氧化和耐腐蚀性能<sup>[5]</sup>。

采用九小孔叶片试件进行内腔表面涂层涂覆实验, 装卡时确保反应气体通过试样内孔。

采用氟化氢(HF)活化的铝铁块作为涂层涂覆渗料, 氩气作为载体。

### 1.2 实验装置及内腔涂层涂覆工艺

采用所研制的 CVD 内腔表面涂层涂覆设备。

开展内腔涂层 CVD 涂渗工艺研究, 进行气相渗铝气氛浓度、载体(氩气)流量、温度和时间的选择, 通过涂渗工艺实验, 达到在内腔表面 100% 的涂覆并形成大于 10 μm 的铝化物涂层。工艺过程包括试样前处理 试样装挂 抽真空 充氩气 加热、保温 冷却。

对所涂覆的涂层进行抗氧化性能实验。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 CVD 内腔涂层设备的研究

高温合金表面渗铝, 防止高温氧化和热腐蚀是传统的高温防护方法之一, 尽管目前已经使用可调整成分、包覆型的 MCrAlY 等高性能抗氧化涂层体系, 但由于空心叶片内腔结构对涂层工艺的限制, 内腔涂层的应用仍处在扩散层及其改性涂层的范畴内。CVD 内腔涂层设备研制的关键技术是实现惰性气流载以金属卤化物或有机金属化合物进行化学气相沉积的气渗方法, 在本研究工作的初期, 主要是采用 CVD 化学气相沉积的气相循环渗实现内腔表面单一渗铝。研制了以 CVD 内腔渗为主的小型反应罐, CVD 内腔涂层设备的简单结构如图 1 所示。

通过加热反应室, 使经过活化的铝铁块反应, 通过惰性气体氩气的载流, 强制反应气体流过空心叶片冷却通道表面, 使其内表面形成单一铝化物涂层。

CVD 内腔涂层涂渗设备反应室为一密闭的容器, 在活化铝铁块加温反应之前, 先将反应室抽真空,

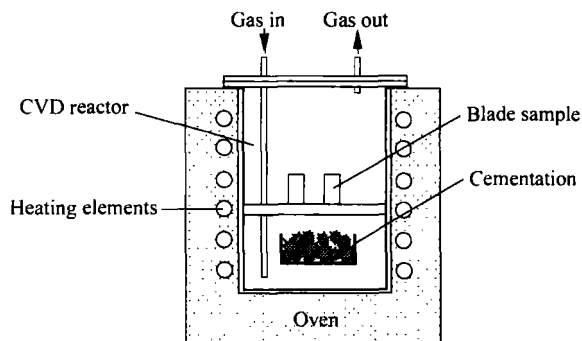


图 1 气相循环内腔 CVD 设备示意图

Fig 1 Schematic diagram of CVD equipment for internal coating

排出容器中的空气, 然后连续充入惰性气体氩气, 升温至 200℃ 后, 使潮湿的吸湿剂完全干燥, 继续升温至 950℃, 保温一定时间, 由于温度的提高使反应室内的活化铝铁块反应, 产生活性反应气体, 通过氩气的载流, 使其强制流过冷却通道表面。

CVD 内腔涂层涂渗设备主要控制的工艺参数为反应气体流量、反应温度、反应时间和渗剂种类。渗剂主要是经活化的铝铁块, 采用高活度氟化氢胺或氯化氢胺等进行活化, 本研究介绍的是采用氟化氢胺活化的铝铁块进行涂层的制备。

### 2.2 内表面及外表面涂层组织形貌

通过对实际的含小孔的叶片进行内表面和高温合金试样外表面的涂渗实验, 可以看出两种实验件均在被涂覆表面形成了单一渗铝涂层, 且涂层具有典型的铝化物涂层特征(见图 2)。由图 2 可见, 内表面和外表面所形成的涂层组织结构基本一致, 涂层由外层(富铝层)和内层(扩散层)组成, 外层主要是 -NiAl 相, 内层主要由 -NiAl 相、-Ni<sub>3</sub>Al 相及碳化物相组成。对于内表面涂层, 沿叶片进气孔至排气孔, 在不同的截面检查涂层涂覆的覆盖率, 可以发现, 涂层完全覆盖冷却通道, 涂层厚度均匀。图 2b 是典型叶片截面的 CVD 单一渗铝内表面涂层金相, 从图 2b 可以看到, 冷却通道内表面形成了比较完整的铝化物涂层, 在铝化物涂层与高温合金基体之间存在明显的扩散层。

### 2.3 高温抗氧化实验

图 3 给出的是 K406 合金及其气相渗铝后氧化实验动力学曲线。试样置于马弗炉中进行等温氧化, 实验温度是 950℃, 实验过程中氧化皮任其自由脱落, 试样定期出炉, 称量重量变化, 检查外观状态。试样的状态包括无涂层合金、气相渗铝涂层(厚度不大于 5 μm 和 25 μm) 及存在缺陷的气相渗铝涂层(25 μm)。实验结果表明: 未加涂层的 K406 合金在 950℃ 氧化条件下, 试样重量变化随时间增重值不断增加, 400h

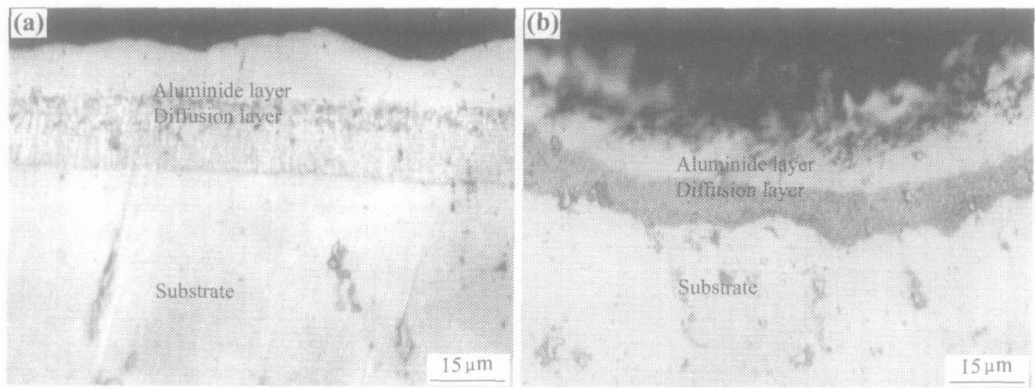


图 2 CVD 气相沉积涂层金相 (a) 外表面; (b) 内表面  
Fig 2 The morphology of CVD coating (a) outer surface; (b) internal surface

增重达到最大值  $37.4 \text{ g/m}^2$ , 600h 增重值开始迅速下降, 900h 左右试样减重, 寿命终止, 外观出现灾难性氧化, 氧化皮大量脱落; K406 合金气相渗铝后, 涂层厚度小于  $5 \text{ m}$  时, 500h 氧化增重达到最大值  $21.5 \text{ g/m}^2$ , 此后增重值逐步下降, 1400h 后, 试样才开始减重, 氧化寿命比无涂层合金延长了 500h, 说明较薄涂层已经对基体合金起到了一定的保护作用; K406 合金气相渗铝后, 涂层厚度为  $25 \text{ m}$  时, 从动力学曲线可以看出, 试样的增重值随时间延长缓慢增加, 实验 1500~ 3500h 期间重量变化更加平缓, 最大氧化增重值为  $35.1 \text{ g/m}^2$ , 此后试样增重值开始缓慢下降, 到 4200h 仍达到了增重  $30.7 \text{ g/m}^2$ , 距实验的终止时间仍具有相当长的时间, 可见, 在该实验条件下, 涂层明显改善了对基体合金的抗氧化性能; K406 合金气相渗铝涂层(含  $\text{AlF}_3$  结晶), 涂层厚度为  $25 \text{ m}$ , 只是在制备过程中涂层在试样表面存在散落的  $\text{AlF}_3$  晶体颗粒, 显微观察表明, 结晶已经造成了与原始涂层表面接触点缺陷, 从氧化对比实验结果看, 涂层仍具有较高的抗氧化性能, 实验寿命达到了 3000h 左右。

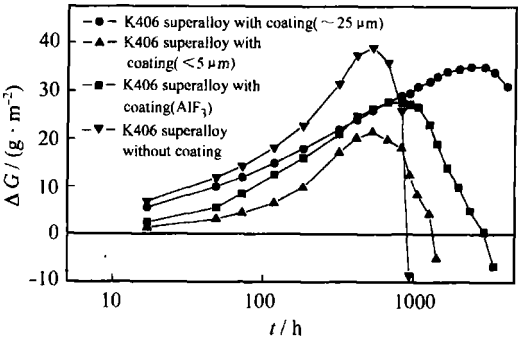


图 3 K406 合金及气相渗铝 950 °C 氧化动力学曲线  
Fig 3 Dynamic curves for K406 superalloy at 950 °C with or without coating

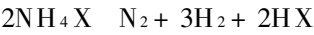
2.4 内腔涂覆高温涂层的方法与机理讨论

考虑到复杂内腔空心叶片的特点, 物理气相沉积

涂覆涂层的方法不适用于叶片内腔, 内腔涂覆高温氧化防护涂层, 主要由 CVD 化学气相沉积法来制备。CVD 方法具有如下优点: 提高了涂层的纯度; 改善了防护涂层厚度的均匀性; 沉积与热处理同时进行, 实现自动控制; 可以对任何复杂内腔结构进行涂覆, 因而使用 CVD 方法无疑是内腔高温防护涂层的有效工艺。

CVD 气相渗铝是使渗剂中铝的卤素化合物, 经分解、或还原、或置换而产生活性大的新生态铝原子, 在高温下渗入高温合金的表面层。CVD 铝化物涂层的形成主要有两个过程, 即铝沉积到高温合金表面及铝与基体合金的反应扩散过程。本研究采用铝的卤化物活化的铝铁块, 当温度升高时, 会发生下列化学反应<sup>[6, 7]</sup>:

铵盐分解:



HX 与 Al 反应形成铝的卤化物:

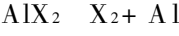


铝的卤化物主要通过还原反应或热分解反应把铝沉积到高温合金表面上。

还原反应为:



热分解反应为:



当铝原子沉积到合金表面上时, 发生铝与基体合金的固态扩散, 形成铝-基体合金扩散, 出现镍铝及相关的化合物相。整个反应历程十分复杂, 气相反应过程中, 应控制外部条件, 促进化学气相沉积反应进行。

CVD 气相沉积铝化物涂层工艺过程中, 反应压力对涂层质量有一定的影响, 但对渗铝速率无明显影

响, 涂层厚度与反应温度的关系服从扩散规律, 并随时间的延长而增加, 反应渗剂的种类不同, 其活性也不同, 渗铝的反应速率也受影响。

3 结论

- (1) 研制的实验室小型 CVD 内腔涂层涂覆设备, 结构简单, 涂覆工艺可靠, 可以在复杂内腔空心叶片内表面沉积铝化物高温防护涂层。
- (2) 所研究的铝化物涂层均匀、致密, 在叶片内腔表面可以达到 100% 的涂覆。
- (3) 高温抗氧化实验结果表明, 未涂覆涂层的 K406 高温合金, 在 950 , 900h 左右即严重破坏, 而 CVD 气相沉积的铝化物涂层, 则有良好的防护效果。

参考文献

[ 1 ] SMITH A B, KEMPSTER A, SMITH J Vapor aluminide coat-

[ 11 ] CHIKUMOTO N, KONCZKOWSKI M, KIMURA T, et al First-order interaction force between a dislocation loop and flux line lattice in a type-II superconductor [J] Physica C, 1994, 235( 5): 2867-2869

[ 12 ] VAN DER BEEK C J, KNOCZYKOWSKI M, VINOKUR V M, et al Role of the step density in reflection high-energy electron diffraction: questioning the step density model[J] Phys Rev lett, 1995, 74( 3): 1214- 1217

[ 13 ] DOU S X, LIU H K, EASTERLING K E Enhancement of transport critical current densities in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes by fission tracks [J] Supercond Sci Technol, 1989, 2( 6): 306-313

[ 14 ] YANG P, LEIBER C M Morphological model of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during

ing of internal cooling channels in turbine blades and vanes [J] Surface and Coatings Technology, 1999, 120- 121: 112- 117

[ 2 ] 杨志林, 胡立明. 空心叶片孔道防护工艺研究[ J] 材料工程, 1996, ( 12): 39- 44

[ 3 ] SCHWEITZER P A Corrosion Engineering Handbook[ M] New York: Marcel Dekker Inc, 1996

[ 4 ] SMITH A B Aluminide diffusion coating on the Ni-base superalloy[J] Trans IMF, 1996, 74( 2): 64- 65

[ 5 ] 中国航空材料手册编辑委员会 中国航空材料手册第 2 卷变形高温合金, 铸造高温合金[ M] 北京: 中国标准出版社, 2002

[ 6 ] 李金桂, 赵闰彦 腐蚀和腐蚀控制手册[ M] 北京: 国防工业出版社, 1988

[ 7 ] 柳祥训 化学热处理问答[ M] 北京: 国防工业出版社, 1991

收稿日期: 2004-12-10; 修订日期: 2005-04-01

作者简介: 李建平( 1959- ), 男, 高级工程师, 从事金属高温腐蚀与防护研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱( 100095)。

( 上接第 16 页)

epitaxial growth on GaAs( 001) [J] Science , 1996, 273( 4): 1836- 1842

[ 15 ] HU Q Y, LIU H K, DOU S X, Design of a film surface roughness-minimizing molecular beam epitaxy process by reduced order modeling of epitaxial growth[ J] Physica C , 1997, 274( 4): 384- 387

[ 16 ] DOU S X, WANG X L, GOU Y C, et al Role of As<sub>4</sub> in Ga diffusion on the GaAs( 001)-( 2 4) surface: a molecular beam epitaxy-scanning tunneling microscopy study [J] Supercond Sci Technol, 1997, 10( 1): 1- 7

收稿日期: 2004-07-16; 修订日期: 2005- 04- 11

作者简介: 姚 ( 1956- ), 男, 教授, 研究方向为纳米显微分析技术, 联系地址: 天津大学分析测试中心( 300072)。

第一届新三思试验机与试验技术论坛正式开幕

于 2005 年 8 月在湖南省张家界, 第一届新三思试验机与试验技术论坛正式开幕。来自全国各地的近百名试验行业的嘉宾参加了 第一届新三思试验机与试验技术论坛 。中国科学院、中国工程院两院资深院士师昌绪先生出席了开幕式, 并进行了演讲。师昌绪先生发表了《发展我国仪器、仪表工业必须走自主创新的道路》的专题演讲, 师昌绪先生给第一届新三思试验机与试验技术论坛题词: 祝贺第一届新三思试验机与试验技术论坛胜利召开! 立足创新, 发展

材料试验机产业; 与时俱进, 打造海内外领先品牌!

本次会议共征集了关于试验机与试验技术的论文 38 篇, 在论坛演讲中, 共有 15 位专家登台宣讲了论文。新三思公司总经理雷庆安作了《威士控制器 新一代嵌入式试验控制器》的专题演讲, 正式推出了新三思公司研制成功的嵌入式控制器。会议期间, 代表们利用休息时间参观了新三思最新推出的新一代嵌入式试验控制器。