汽轮机超音速火焰喷涂 NiCr-Cr_3C_2 涂层

袁涛[1]，屈轶[1]，史萌[1]，罗洪军[1]，于继平[2]

（1. 北京金轮坤天特种机械有限公司，北京 100083；2. 西安航空发动机（集团）有限公司，西安 710021）

摘 要：目的 通过热喷涂涂层，解决 350 MW 超临界机组再热第一级静叶栅的高温冲蚀问题。**方法** 采用超音速火焰喷涂制备了 NiCr-Cr_3C_2 涂层，测试了涂层的显微组织、孔隙率、显微硬度、结合强度及高温冲蚀性能，并对涂层在冲蚀条件下的失效机理进行分析。**结果** 实验室条件下，NiCr-Cr_3C_2 涂层孔隙率为 0.98%，显微硬度达到 1061.2HV0.3，结合强度约为 80 MPa。装机试车时，0.22 mm 厚的 NiCr-Cr_3C_2 涂层可使再热第一级静叶的寿命延长 3 倍左右。**结论** 采用 NiCr-Cr_3C_2 涂层可显著延长静叶寿命，小角度粒子犁削冲蚀是涂层加速失效的主要原因。

关键词： 超音速火焰喷涂；NiCr-Cr_3C_2 涂层；耐冲蚀；汽轮机

中图分类号： TG174.442 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2013)06-0063-03

High Velocity Oxygen Fuel Spraying NiCr-Cr_3C_2 Coating on Steam Turbine

YUAN Tao[1], *QU Yi*[1], *SHI Meng*[1], *LUO Hong-jun*[1], *YU Ji-ping*[2]

(1. Beijing Jinlunkuntian Special Machine Co., Ltd, Beijing 100083, China;
2. AVIC Xi'an Aero-engine (Group) Co., Ltd, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: Objective To solve the problem of high temperature erosion, thermal spray coating was prepared and studied on 350 MW supercritical unit reheated level stator cascade. **Methods** High velocity oxygen fuel spraying (HVOF) was used to prepare NiCr-Cr_3C_2 coating. A series of coating performance were tested, such as microstructure, porosity, micro-hardness, adhesion strength and high temperature erosion performance. And then the failure mechanism of coating in the erosion conditions was analyzed. **Results** Under the laboratory conditions, the coating porosity was 0.98%, the value of micro-hardness HV0.3 was 1061.2, and the bonding strength was about 80 MPa. Under the working conditions of the stream turbine, when the thickness of coating was 0.22 mm, the service life of the first reheated level stator cascade was 3 times longer than the original. **Conclusion** The service life of stator cascade can be prolonged after using NiCr-Cr_3C_2 coating. The main reason for the accelerated failure of the coating is plough erosion of small angle particles.

KEY WORDS: high velocity oxygen fuel spraying; NiCr-Cr_3C_2 coating; erosion resistance; stream turbine

随着汽轮机组向超临界、超超临界机组的发展，汽轮机单机功率及主蒸汽参数进一步提高，导致其喷嘴和叶片受固体颗粒冲蚀的问题也日益突出。国内外对汽轮机热端部件的冲蚀问题进行了大量研究，除了从结构设计上进行改善外，最有效的办法是改善通流部分表面的冲蚀特性[1—2]，喷涂硬质耐冲蚀涂层就是一种行之有效的方法。NiCr-Cr_3C_2 粉末作为高温耐磨复合粉末，具有良好的耐热、耐蚀、耐磨性，其制备的涂层可耐高温冲蚀磨损，已广泛应用于电力、能源、航空航天等领域[3—4]。

收稿日期： 2013-06-14；**修订日期：** 2013-08-10

Received：2013-06-14；**Revised**：2013-08-10

作者简介： 袁涛（1981—），男，山东人，硕士，工程师，主要从事热喷涂工艺研究。

Biography: YUAN Tao (1981—), Male, from Shandong, Master, Engineer, Research focus: thermal spray technology.

针对汽轮机通流部件的冲蚀问题，笔者采用超音速火焰喷涂工艺，对 350 MW 超临界机组叶栅出汽侧背弧部分喷涂 NiCr-Cr_3C_2，拟为国内解决固体颗粒对汽轮机通流部件的冲蚀问题提供借鉴。

1　实验

1.1　涂层制备

基材为 1Cr12W1MoV，冲蚀试样尺寸 70 mm×60 mm×6 mm。喷涂前，试样先经无水丙酮清洗除油，再用 24 目白刚玉进行喷砂处理。喷涂材料为 H. C. Starck 公司生产的团聚烧结型 25% NiCr-Cr_3C_2 粉末（25% 为质量分数），如图 1 所示，粉末粒度为 15 ~ 45 μm。

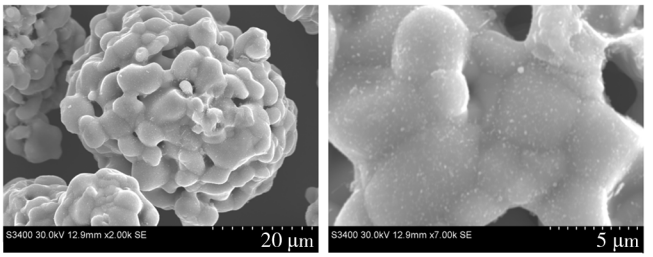


图 1　25% NiCr-Cr_3C_2 粉末微观形貌

Fig. 1 Microstructure of 25% NiCr-Cr_3C_2 powder

喷涂设备采用 JP5000 超音速火焰喷涂系统，使用长度为 200 mm 的枪管，喷涂工艺参数如下：O_2 流量 35 m^3/h，煤油流量 20 L/h，送粉气流量 1.0 m^3/h，送粉量 50 g/min，喷涂距离 360 mm，走枪速度 400 mm/s。

1.2　涂层检测

试样剖面经镶样、抛光后，用于金相观察和显微硬度测量。

采用日立 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜（SEM）分析涂层断面显微组织，通过断面金相法测试涂层的孔隙率。采用 HVS-1000 型维氏显微硬度计测量硬度。采用 instron 1255 伺服万能材料试验机，按照 ASTM C 633 标准测试涂层的拉伸结合强度，试样尺寸 ϕ25.4 mm×6 mm，以 FM-1000 固体薄膜胶作为粘结剂。采用 ACT-JP 型冲蚀试验机测试涂层的耐高温冲蚀性能。采用日本理学公司生产的 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪分析涂层的物相。

2　结果及分析

2.1　显微组织分析

超音速火焰喷涂 25% NiCr-Cr_3C_2 涂层的显微组织如图 2 所示，可见涂层与基材的结合较为致密，界面污染物少，无明显孔隙和裂纹等缺陷。涂层显微组织由 NiCr 合金粘结相包裹 Cr_3C_2 硬质相构成，灰白色为 NiCr 合金相，灰黑色为 Cr_3C_2，硬质相粒子尺寸为 2 ~ 6 μm，四周被合金相润湿良好，基本上保持了原始粉末中的状态，在喷涂过程中没有产生脱碳现象。超音速焰流的高速度特点决定了粒子在焰流中的停留时间短，团聚型 NiCr-Cr_3C_2 在进入超音速火焰中后，粉末颗粒中的 NiCr 合金富集区迅速熔化并润湿周围的 Cr_3C_2 不规则颗粒，并在超音速焰流中加速撞击基材形成涂层。涂层中有少量孤立的孔隙，且分布较均匀，未见连接成片的孔隙，经测试，整个断面的涂层孔隙率约为 0.98%。

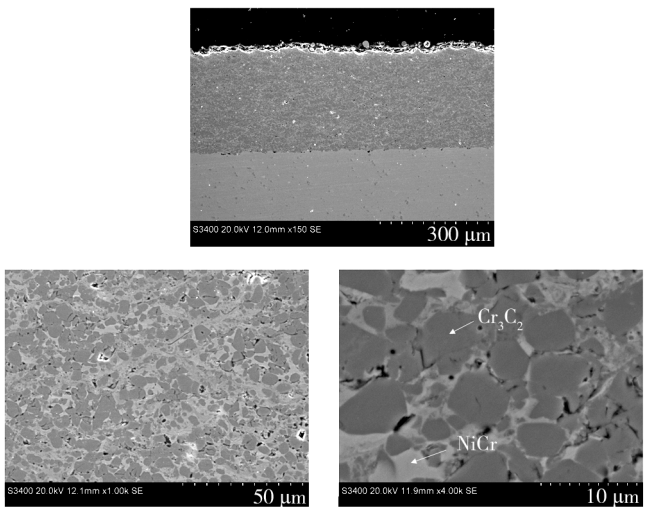


图 2　NiCr-Cr_3C_2 涂层断面 SEM 照片

Fig. 2 Cross section morphology of NiCr-Cr_3C_2 coating

2.2　显微硬度

硬度是耐磨涂层重要的力学性能指标。NiCr-Cr_3C_2 涂层的显微硬度测试结果见表 1，从表 1 数据可知，该涂层具有极高的显微硬度。超音速火焰喷涂时，焰流的高速和相对低温的特点不但保证了粒子在飞行过程中的氧化和碳化更少，而且粒子撞击基材后变形充分，粒子与粒子之间的结合更牢固，从而保证了涂层的高硬度和高致密度，这是 NiCr-Cr_3C_2 涂层能够作为高温冲蚀涂层的主要原因。

表 1　显微硬度测试结果

Tab. 1 Test results of micro-hardness

涂层	测试值（HV0.3）					平均值
	1	2	3	4	5	（HV0.3）
NiCr-Cr_3C_2	1037	1066	1163	1041	999	1061.2

2.3　结合强度

结合强度测试结果见表 2。实验中发现，涂层断裂面均为胶断，可见涂层与基材的结合强度以及涂层本身的内聚强度都要大于胶本身的抗拉强度。

表 2　$NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层的结合强度

Tab. 2 Test results of bond strength

序号	拉伸载荷/kN	结合强度/MPa	平均结合强度/MPa
1	39.0	76.98	80.08
2	42.9	84.66	
3	40.6	80.13	
4	39.8	78.54	

2.4　高温冲蚀试验

对基材和强化涂层在 530 ℃分别进行了不同角度、不同颗粒冲蚀速度下的冲蚀试验，结果表明，涂层具有良好的抗冲蚀性能，特别是当飞行粒子以小角度、大速度撞击叶栅表面时，涂层的耐冲蚀性能最为明显。不过，随着冲蚀角度的减小，涂层的抗冲蚀性能下降很快，如图 3 所示。相同的试验条件下，基材在 45°角时的冲蚀速率约为涂层的 8 倍。在装机试车考核中，实际工况条件比实验室模拟条件更复杂，超音速火焰喷涂 0.22 mm 厚度的 $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层能使再热第一级静叶的整体寿命延长 3 倍左右。

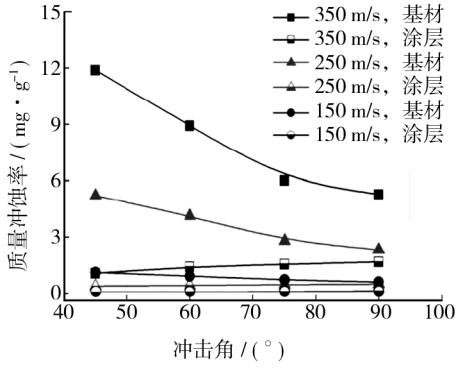
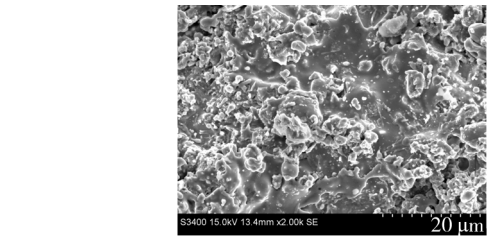


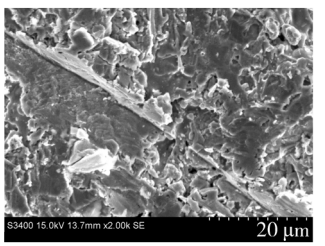
图 3　涂层与基材在不同冲蚀条件下的冲蚀曲线

Fig. 3 The erosion curve under different test conditions

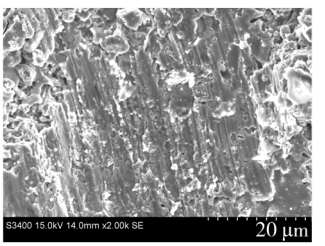
汽轮机中压第一级静叶栅材料为 1Cr12W1MoV，基材虽具有很好的抗高温氧化性能，但由于硬度较低，特别是高温硬度更低，冲蚀颗粒在其表面划犁出较深的沟槽，致使基材表面体积损失很大，抗颗粒冲蚀性能明显不足，在高温状态下表现为塑性材料的抗固体颗粒冲蚀特性。喷涂 $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层后，在高温状态下主要呈现脆性材料的抗固体颗粒冲蚀磨损特性[5]，表现出良好的抗微粒冲蚀性能。不同的冲蚀角度下，涂层的耐冲蚀效果不同，冲蚀后的外观形貌也各不相同（见图 4）。颗粒对涂层表面的冲蚀主要表现为锤击和犁削两种作用。90°冲击角时，涂层的质量冲蚀率较低，颗粒对涂层的冲蚀以锤击作用为主，涂层中产生疲劳应力，导致微孔四周的裂纹萌生和扩展，从而导致硬质相 Cr_3C_2 颗粒剥落。45°冲击角时，涂层的质量冲蚀率较大，颗粒对涂层的冲蚀以微切削为主，涂层表面表现为明显的犁沟状，颗粒的切向速度将涂层表面的粘结相削去，同时犁削掉粘结相四周的硬质相，导致涂层失效。小角度粒子的冲蚀成为涂层加速失效的主要原因。



a　喷涂态涂层



b　涂层90° 角冲蚀后



c　涂层45° 角冲蚀后

图 4　$NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层冲蚀前后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of as-sprayed and tested $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ coating

3　汽轮机叶栅实际工况及涂层设计

汽轮机中的固体颗粒主要来源于锅炉过热器、再热器、蒸汽联箱和主蒸汽管道等金属部件表面剥落的高温氧化物。随着时间的延长，致密高温氧化物 Fe_3O_4 层不断增厚，当氧化物与基材金属的膨胀系数差异增大到一定程度时，氧化物就会从金属表面呈层状剥落[6]。机组启动后，随着机组升速、带负荷，流量不断增大的蒸汽带动氧化物颗粒运动进入汽轮机。固体颗粒集中撞击到动叶进口边的背弧区，进入动叶流道内的固体颗粒撞击到动叶进口端的固体颗粒，其中尺寸大于 25 mm 的粒子以接近于动叶切向速度的撞击速度（叶轮轮周速度的 60% ~100%）反弹回静叶栅出气边背弧面，就对该区域造成严重的冲蚀。基于上述工况，在该区域设计喷涂 $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层，以延长叶栅的使用寿命。

实际工件喷涂后的外观如图 5 所示。经过大量的



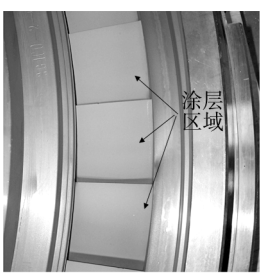


图 5　喷涂 $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 涂层的静叶栅外观

Fig. 5 The appearance of stator cascade after spray

（下转第 77 页）

Barrier Properties of AlMoNbSiTaTiVZr High-entropy Alloy Layer between Copper and Silicon[J]. Thin Solid Films 2008,516:5527—5530.

[28] LAI Chia-han, LIN Su-jien, YEH Jien-wei, et al. Effect of Substrate Bias on the Structure and Properties of Multi-element (AlCrTaTiZr)N Coatings[J]. J Phys D: Appl Phys, 2006,39:4628—4633.

[29] LAI Chia-han ,TSAI Ming-hung, LIN Su-jien, et al. Influence of Substrate Temperature on Structure and Mechanical, Properties of Multi-element (AlCrTaTiZr)N Coatings[J]. Surf Coat Technol,2007,201:6993—6998.

[30] LIN C H, DUH J G, YEH J W. Multi-component Nitride Coatings Derived from Ti-Al-Cr-Si-V Target in RF Magnetron Sputter[J]. Surface & Coatings Technology,2007,201: 6304—6308.

[31] CHANG Hui-wen, HUANG Ping-kang, ANDREW Davison, et al. Nitride Films Deposited from an Equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films,2008,516:6402—6408.

[32] CHANG Hui-wen, HUANG Ping-kang, YEH Jien-wei, et al. Influence of Substrate Bias, Deposition Temperature and Post-deposition Annealing on the Structure and Properties of Multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology,2008,202:3360—3366.

[33] TSAI Ming-hung, LAI Chia-han, YEH Jien-wei, et al. Effects of Nitrogen Flow Ratio on the Structure and Properties of Reactively Sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)N_x Coatings[J]. Journal of physics D-applied physics,2008,41:235—402.

[34] TSAI M H, WANG C W, LAI C H, et al. Thermally Stable Amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)(50)N(50) Nitride Film as Diffusion Barrier in Copper Metallization[J]. Appl Phys Lett,2008,92:52—109.

[35] HUANG Ping-kang, YEH Jien-wei. Effects of Substrate Temperature and Post-annealing on Microstructure and Properties of (AlCrNbSiTiV)N Coatings[J]. Thin Solid Films,2009, 518:180—184.

[36] CHENG Keng-hao, LAI Chia-han. Structural and Mechanical Properties of Multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x Coatings by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films 2011, 519:3185—3190.

[37] CHEN T K, WONG M S. Structure and Properties of Reactively-sputtered Al_xCoCrCuFeNi Oxide Films[J]. Thin Solid Films,2007,516:141—146.

[38] LIN Miao-i, TSAI Ming-hung, SHEN Wan-jui. Evolution of Structure and Properties of Multi-component (AlCrTaTiZr)O_x Films[J]. Thin Solid Films,2010,518:2732—2737.

[39] CHENG Keng-hao, TSAI Che-wei, LIN Su-jien, et al. Effects of Silicon Content on the Structure and Mechanical Properties of (AlCrTaTiZr)-Si_x-N Coatings by Reactive RF Magnetron Sputtering[J]. J Phys D: Appl Phys,2011,44:205—405.

[40] CHANG Shou-yi, LIN Shao-yi, HUANG Yi-chung. Microstructures and Mechanical Properties of Multi-component (AlCrTaTiZr)N_xC_y Nanocomposite Coatings[J]. Thin Solid Films,2011,519:4865—4868.

(上接第 65 页)

实践摸索,涂层受焊接飞溅及热应力的影响较大,容易造成涂层局部崩裂,应在隔板组焊并精加工、喷丸后,进行喷涂处理。

4 结论

1) 超音速火焰喷涂 NiCr-Cr_3C_2 涂层微观上由 NiCr 粘结相和 Cr_3C_2 硬质相构成。涂层孔隙率低,显微硬度高,结合强度大。

2) 涂层的失效主要表现为锤击和犁削两种作用,小角度粒子犁削冲蚀是涂层加速失效的主要原因。

参考文献

[1] HOOP P J, ALLEN C. The High Temperature Erosion of Commercial Thermally Sprayed Metallic and Cermet Coatings by Solid Particles[J]. Wear,1999,12:334—341.

[2] 高丽华. 汽轮机部件固体颗粒侵蚀的原因分析与防止对策[J]. 中国电力,2003,36(6):45—47.
GAO Li-hua. Causes Analysis of Solid Particle Erosion on Components of Steam Turbine and Its Preventive Countermeasures[J]. Electric Power,2003,36(6):45—47.

[3] MATTHEWS S, HYLAND M, JAMES B. Micro-hardness Variation in Relation to Carbide Development in Heat Treated Cr_3C_2-NiCr Thermal Spray Coatings[J]. Acta Materialia, 2003,51(14):4267—4277.

[4] JI G C, LI C J, WANG Y Y, et al. Microstructural Characterization and Abrasive Wear Performance of HVOF Sprayed Cr_3C_2-NiCr Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006,200 (24):6749—6757.

[5] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. High Temperature Erosion of Cr_3C_2-NiCr Thermal Spray Coatings—The Role of Phase Microstructure[J]. Surface and Coatings Technology, 2009,203(9):1144—1150.

[6] KAWAGISHI H, KAWASAKI S, IKEDA K, et al. Protective Design and Boride Coating Against Solid Particle Erosion of First-stage Turbine Nozzles[C]//Proceedings of the ASME/IEEE Joint Power Generation Conference. Boston: ASME, 1990:23—29.