表面钝化对超临界航空煤油静态结焦特性影响

朱 锟 邓宏武 徐国强 张春本

(北京航空航天大学 航空发动机气动热力重点实验室, 北京 100191)

摘 要: 通过静态装置,研究了不锈钢经表面磷化、酸洗钝化以及电解钝化后对超临界压力下航空煤油 RP-3 热氧化结焦的抑制效果,并对表面钝化层的耐久性做出评估. 研究发现,不锈钢的钝化膜层有效地降低不锈钢表面催化活性,按结焦抑制效果排序为:电解钝化 > 酸洗钝化 > 磷化;化学稳定性好、耐蚀性强的钝化膜层会延长材料的使用寿命,按钝化膜耐蚀性排序为:电解钝化 > 酸洗钝化 > 磷化;综合结焦抑制效果及化学稳定性两个因素考虑,电解钝化为最佳表面钝化方案,但其在高温高腐蚀的煤油环境下长时间实验时易失去钝化效用.

关 键 词: 超临界压力; 表面钝化; 不锈钢; RP-3; 热氧化结焦

中图分类号: V 312$^+$.1

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2012)06-0745-05

Surface passivation effect on the static coke deposition of kerosene at supercritical pressure

Zhu Kun Deng Hongwu Xu Guoqiang Zhang Chunben

(National Key Laboratory on Aero-Engines, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Experiments were performed to investigate surface passivations' effect on coking reaction of aviation kerosene RP-3 fuel, and to evaluate the chemical durability of passivating films via the static experiment system at the supercritical pressure. The results reveal that: surface passivation technology on stainless steel can effectively suppress RP-3 coke deposition, the sequence of inhibitory effects of coke deposition from the highest to the lowest is below: electrolytic passivation > acid cleaning passivation > phosphating; The work life of materials depends on chemical durability of passivating films, the sequence of chemical durability of passivating films from the highest to the lowest is below: electrolytic passivation > acid cleaning passivation > phosphating; Based on an overall consideration of various factors, electrolytic passivation is the best option, but out of action at high temperature and high corrosive environment for the long time experiment.

Key words: supercritical pressure; surface passivation; stainless steel; RP-3; thermal oxidation deposition

现代高性能航空发动机要求更高的推重比、稳定性以及更低的耗油率,从热力学角度上主要通过提升涡轮前温度以及在此基础上提高进气压缩比来实现. 然而涡轮前温度的升高大大增加了涡轮叶片等高温部件的热负荷,同时压气机增压比的升高将导致冷却空气冷却品质的下降. 由于传统冷却方式已很难解决未来发动机高温部件冷却问题,因此探寻提高冷却空气冷却品质的新方法是极为必要的. CCA(Cooled Cooling Air)技术[1]即是在此背景下提出的一种新型冷却方法,它在航空发动机上安装换热器,使用机载煤油作为冷源与冷却气体换热,从而达到提高冷却空气冷却品质的目的. 但是,航空煤油 RP-3 的临界温度和压力分别为 372.35 ℃ 和 2.390 MPa[2],而航

收稿日期: 2011-03-11; **网络出版时间**: 2012-06-15 15:43

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20120615.1543.021.html

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50676005)

作者简介: 朱 锟(1985 -),男,新疆乌鲁木齐人,博士生,zk_buaa@163.com.

空发动机燃油系统压力为 3.45 ~ 6.89 MPa[3]，高于航空煤油 RP-3 的临界压力，因此使用煤油作为冷源，将面临着超临界压力下碳氢燃料结焦这个急需解决的问题. 碳氢燃料升高到 150 ℃后会生成结焦，而这将会带来一系列问题：燃料控制阀的粘滞；喷嘴的堵塞；覆盖于油路的结焦会导致热阻增大，降低传热效果，甚至烧坏管路[4].

高温下燃料主要存在两种结焦反应机理：燃料温度介于 150 ~ 450 ℃时按自由基链式反应与其中溶解氧发生反应生成热氧化结焦[5]；当燃料温度超过 450 ℃时发生热裂解和催化裂解反应产生裂解结焦[6]. 根据发动机实际需要，本文重点研究温度低于 430 ℃时燃料的热氧化结焦反应.

影响燃料热氧化结焦的因素可分为物理和化学因素两大类. 前者包括温度、压力、质量流速、热流密度、表面粗糙度和溶解氧浓度等；后者通过改变化学反应进程对结焦产生影响，包括煤油中复杂原子化合物、金属表面化学性质等. 结合热氧化结焦反应原理及影响结焦反应的几大因素，抑制清除结焦的措施可分为：燃料精制、燃料脱氧、加入添加剂和系统表面改性[7].

由于金属在热氧化结焦及热裂解结焦反应中都起到了重要的催化作用[8]，因此，近些年通过燃料系统和换热器表面材料改性抑制煤油高温结焦的研究思路日益受到重视，通过材料表面改性抑制金属表面催化活性被认为是今后缓解煤油结焦最有希望的手段之一[9]. 本文着眼于不锈钢的表面钝化处理，通过静态和动态实验，研究了不锈钢经表面磷化、酸洗钝化，以及电解钝化后对超临界压力下航空煤油 RP-3 热氧化结焦的抑制效果，并对表面钝化层的耐久性做出评估.

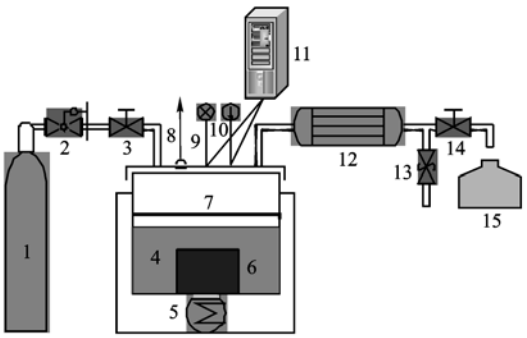
1 实验部分

1.1 实验装置及方案

图 1 为超临界煤油静态结焦测试装置示意图，实验系统由反应釜、加热炉、控制仪及定压系统 4 部分组成.

实验前，将 5 cm × 50 cm 的金属带卷曲成螺旋形，经超声波清洗仪洗净表面并烘干后放于反应釜底部，注入 RP-3 航空煤油 600 mL，组装反应釜，加入 99.999% 的高纯氮气至实验压力(5 MPa)后，打开温控仪开始加热.

由于 140 ~ 150 ℃煤油开始热氧化结焦反应，故预热至 145 ℃后开始正式加热阶段. 为保证实验温升过程的一致性，将温控仪输出电压设置为 180 V，加热 60 min，油温至 400 ℃后结束加热过程. 加热过程中调节限压阀开度，使其排气速率等同于反应釜内气体膨胀速率，维持系统压力稳定. 加热过程结束后将反应釜从加热炉中取出，在大气环境中风冷至常温(约 50 min). 每次实验均严格按此过程进行，以保证实验条件的重复性.



1—氮气瓶；2—氮气减压器；3—阀门；4—釜体；5—加热炉；6—测焦挂片；7—挡板；8—防暴阀；9—压力传感器；10—温度传感器；11—控制箱；12—冷却器；13—限压阀；14—阀门；15—收集箱.

图 1 实验系统示意图

1.2 实验原料

本实验使用的燃料是国产 RP-3 航空煤油，是由不同馏分的烃类化合物为主要成分经必要的添加剂调和而成的一种透明液体[2]. 实验前先在煤油中通足够时间的空气，保证当中的溶解氧饱和，以减少因煤油溶解氧浓度不同对实验结果造成的误差. 实验中所用金属材料均为航空发动机中常见材料，挂片材料为 304 号不锈钢(0Cr18Ni9).

1.3 测焦方法

本实验采用称重法测量结焦，称量仪器为 BT224S 电子天平(量程 220 g，精度 0.1 mg)；清洗仪器为超声波清洗机，其中放有碱性清洗剂. 经大量实验验证，本文中两组实验设备结焦量误差均在 ±1 mg 以内，重复性良好，可以很好的描述材料表面处理对 RP-3 结焦反应的催化规律.

首先，实验后将带焦挂片放入电加热炉内在 120℃的环境下烘干 1 h，待其表面无残留煤油后称取质量，是为实验后挂片质量. 而后将带焦挂片放入超声波清洗机内进行清洗 9 h，表面结焦洗净后用酒精擦拭挂片外壁后再次烘干并称取质量，是为清洗后挂片质量. 定义清洗前后挂片减重为结焦量. 为避免随机误差，同一方案进行两至三次重复性实验，取其均值作为该实验的最终结果.

2 实验结果与讨论

本节研究了磷化、酸洗、电解 3 种表面钝化处理对 RP-3 热氧化结焦反应的影响.

2.1　不锈钢表面磷化处理

不锈钢表面经磷化处理后表面形成一层闪烁有光、均匀细致、灰色多孔且附着力强的膜层,此膜层化学成分大部分为磷酸锌,小部分为磷酸氢铁[10].

本文选取由廊坊天龙化工有限公司提供的除油、除锈、磷化、钝化四合一综合磷化液对 304 不锈钢挂片进行表面磷化处理. 处理方法为将 304 不锈钢挂片放置于磷化液与水比例为 1 比 1 的混合液中,在常温下浸渍 2 h 后取出风干. 磷化前后不锈钢表面均呈光亮的银白色.

从静态结焦实验结果看(如图 2 所示),经过磷化处理后,304 不锈钢挂片表面结焦量由 16.7 mg减少至 9.6 mg,抑制效果为 43%. 从实验现象上看,实验后未经过磷化的 304 不锈钢表面均匀附着了一层焦体,整体表面呈炭黑色,经超声波清洗仪洗净结焦后,不锈钢表面绝大部分面积呈灰黑色;而磷化挂片实验后大部分表面呈暗黄色,经超声波清洗仪洗净结焦后部分表面仍呈光亮金属色. 这说明未处理的 304 不锈钢挂片实验中整体表面发生了表面渗碳现象,而经磷化处理后的实验件部分表面由于磷酸盐膜层的保护作用使其内部金属未被结焦侵蚀.

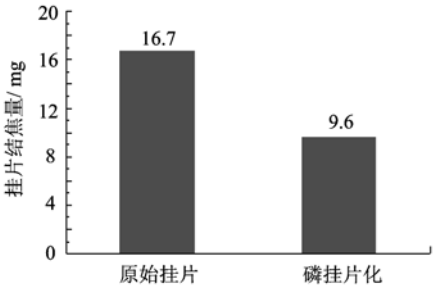


图 2　磷化不锈钢实验(1 h)结焦对比柱状图

2.2　不锈钢表面酸洗钝化处理

不锈钢工件放置空气中形成的氧化膜,其化学稳定性不够完善. 通过将不锈钢浸入强氧化性酸中进行酸洗处理,可在其表面形成一层富铬氧化层,大幅提高工件表面的化学稳定性[11]. 王新喜等[12]介绍了不锈钢酸洗钝化通常采用的工艺. 本文采用的酸洗钝化处理在北京东庆表面处理有限公司进行,具体配方未提供,酸洗前后不锈钢表面均呈光亮的银白色.

从静态实验现象上看,与经磷化处理挂片实验后表面的深黄色相比,经酸洗钝化处理的实验后带焦挂片表面呈淡黄色. 经超声波清洗仪洗净表面结焦后,局部表面偶见淡黄色条带(渗碳),绝大部分面积可见光亮银白色金属基体,与实验前挂片无明显差别. 从钝化膜的质量上讲,尽管经酸洗钝化处理的不锈钢挂片在实验中仍发生了渗碳现象,但相比磷化已有了很大改善,因此酸洗钝化膜化学稳定性高于磷酸盐钝化膜. 另外,酸洗不锈钢挂片表面结焦量由 16.7 mg 减少至 6.1 mg,抑制效果为 63%,效果优于表面磷化(见图 3).

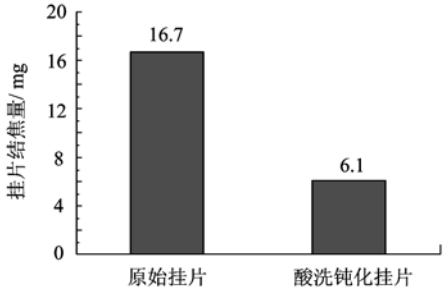


图 3　酸洗钝化不锈钢实验(1 h)结焦对比柱状图

结合实验现象与结果分析,不锈钢表面酸洗钝化处理抑制结焦的机理为:酸洗钝化膜阻隔了高温煤油与金属基体的直接接触,保护了金属基体不被高温弱酸性煤油所腐蚀,从而抑制了不锈钢表面对超临界航空煤油的催化活性.

2.3　不锈钢表面电解钝化处理

所谓电解钝化即先对不锈钢表面进行电解抛光预处理,然后再使用酸洗钝化. 不锈钢经电解抛光后生成了具有高耐蚀性和反射率的金属氧化物层,同时也降低了表面应力和摩擦系数,具有更好的耐蚀性和光洁度[11]. 本文中 304 不锈钢挂片以及 321 不锈钢管的电解钝化均由北京东庆表面处理有限公司提供的,鉴于技术保密的原因,未提供电解抛光液具体配方及工艺.

2.3.1　短时间静态实验

处理后的不锈钢挂片呈银白色,其表面相对仅酸洗钝化挂片具有更好的光洁度,可成像. 通过标准工况、加热时长为 1 h 的静态实验对 304 不锈钢酸洗钝化的结焦抑制作用进行评估.

从实验现象看,经电解钝化处理的实验后挂片表面局部有可擦除的淡黄色条带状结焦,经超声波清洗机洗净表面结焦后,其表面整体仍呈光亮银白色,与实验前无任何差别,说明不锈钢基体并未发生碳化现象,由此可知其钝化膜可有效抵抗高温煤油的侵蚀,保护了内部金属基体,而且电解钝化形成的钝化膜质量远高于其他 3 种处理方法. 从实验结果看(见图 4),电解不锈钢挂片表面结焦量由 16.7 mg 减少至 3.9 mg,抑制效果为 77%,效果为 3 种钝化处理中最佳.

2.3.2　长时间静态实验

为研究电解钝化膜的耐蚀性,将电解 304 不

锈钢挂片进行一组实验之后不进行清洗、称量,放入新的 RP-3 煤油中继续进行实验. 通过观察经过一组和两组、三组、四组连续标准工况实验的不锈钢挂片表面性态并对比结焦量,研究表面电解钝化膜的耐久特性,实验结果见图 5.

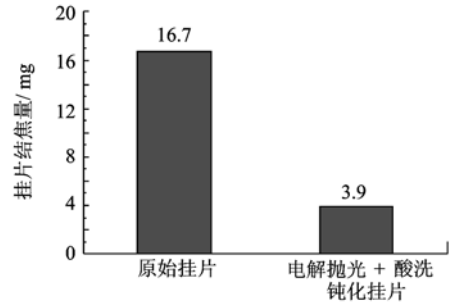


图 4 电解钝化不锈钢实验(1 h)结焦对比柱状图

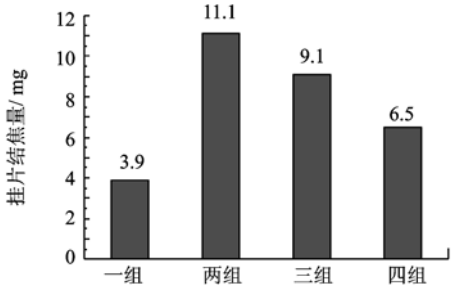


图 5 电解钝化不锈钢实验(5 h)结焦对比柱状图

从实验现象上看,连续实验后的电解不锈钢挂片清洗后表面仍十分光泽(无渗碳),即使是连续实验 4 次的实验件,表面的结焦依旧很容易用脱脂棉擦除. 这说明不锈钢经表面电解处理后所形成的钝化层化学稳定性极佳,连续 4 次实验(4 h加热)也未对其表面造成损害.

从实验结果上看,经过一次实验的挂片结焦量最低,连续两次实验的实验件结焦最多,而连续三组、四组的实验结焦量依次降低. 导致这种现象发生的原因可以从结焦速率角度加以解释. 影响静态实验挂片表面结焦沉积速率的因素有以下几个:首先,不锈钢表面催化活性加速了结焦的生成;其次,由于挂片表面积累的结焦隔离了外部煤油与活性金属的直接接触,降低了结焦反应速率[13];最后,处于超临界态的煤油萃取能力强,可溶解金属表面结焦,这也降低了不锈钢表面结焦沉积的速率[14]. 实验初始,不锈钢表面直接与高温煤油接触,结焦速率较高. 随着实验的进行,不锈钢表面结焦逐渐增多,表面结焦的覆盖会降低不锈钢表面的催化作用,结焦速率逐渐下降. 此外,在实验过程中,超临界煤油对金属表面沉积的结焦进行溶解. 因此,起初结焦量会随着反应的进行而增加;随着实验的进行,后两个因素逐渐发挥作用,结焦速率逐渐降低甚至降为负值;最终,当这 3 种因素达到动态平衡时,不锈钢表面的结焦量逐渐达到稳定.

结合实验现象与结果分析,电解钝化较之酸洗钝化有以下改进:首先,电解钝化降低了不锈钢表面微观粗糙度[11],减少了壁面与燃料的接触面积;其次,电解钝化改善了不锈钢表面微观晶体结构,降低了金属晶间腐蚀的程度,从而阻止了材料表面金属离子的逸出并降低了金属的催化活性[15].

3 结 论

本文通过静态实验研究了磷化、酸洗钝化以及电解钝化 3 种表面处理方法对超临界压力下航空煤油 RP-3 热氧化静态结焦特性的影响. 在本实验研究范围内,结论如下:

1) 不锈钢经表面处理后表面会形成一层钝化膜层,钝化膜层对煤油结焦反应的抑制效果是工程应用的前提条件. 本文所述几种钝化方案按结焦抑制效果排序为:电解钝化 > 酸洗钝化 > 磷化.

2) 不锈钢经各种处理后表面形成钝化膜的化学稳定性是工程应用的又一前提条件. 本文所述的几种钝化方案按钝化膜的耐蚀性排序为:电解钝化 > 酸洗钝化 > 磷化.

3) 综合结焦抑制效果及化学稳定性两个因素考虑,电解钝化为 3 种钝化方法中的最佳方案.

4) 磷化、酸洗及电解钝化在短时间内均可有效地抑制超临界 RP-3 结焦,但其在弱酸环境下容易被腐蚀,在长时间实验中易失去钝化效用.

参考文献 (References)

[1] Bruening G B, Chang W S. Cooled cooling air systems for turbine thermal management [R]. ASME Paper-99-GT-14, 1999

[2] 孙青梅,米镇涛,张香文. 吸热型碳氢燃料 RP-3 仿 JP-7 临界性质(t_c,p_c)的测定[J]. 燃料化学学报,2006,34(4):466 - 470
Sun Qingmei, Mi Zhentao, Zhang Xiangwen. Determination of critical properties (t_c, p_c) of endothermic hydrocarbon fuels RP-3 and simulated JP-7 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 466 - 470(in Chinese)

[3] Edwards T, Zabarbick S. Supercritical fuel deposition mechanisms [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32: 3117 - 3122

[4] Hazllet R N. Thermal oxidation stability of aviation turbine fuels [M]. ASTM Monograph 1, Philadelphia PA: American Society for Testing and Materials, 1991

[5] Edwards T, Harrison B, Zabarnick S, et al. Update on the devel-

opment of JP－8＋100 [R]. AIAA2004-3886,2004

[6] Spadaccini L J, Sobel D R, Huang H. Deposit formation and mitigation in aircraft fuels [J]. ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2001, 123: 741－746

[7] 范启明,米镇涛,张香文,等. 提高航空燃料热安定性的研究进展[J]. 石油技术与应用,2002,20(4):261－263
Fan Qiming, Mi Zhentao, Zhang Xiangwen. Progress in research of improving thermal stability of aviation fuels[J]. Petrochemical Technology & Application, 2002, 20(4): 261－263(in Chinese)

[8] Chin J S, Lefebvre A H. Influence of flow condition on deposits from heated hydrocarbon fuels [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1993, 115: 433－438

[9] Roan M A, Boehman A L. The effect of fuel composition and dissolved oxygen on deposit formation from potential JP-900 base stocks [J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 835－843

[10] 金海波. 现代表面处理新工艺、新技术与新标准[M]. 北京:当代中国音像出版社,2004:79－83
Jin Haibo. New technology and standard of modern superficial treatment [M]. Beijing: Contemporary China Audio & Video Publishing House, 2004: 79－83(in Chinese)

[11] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004
Chen Tianyu. Stainless steel superficial treatment technology [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2004(in Chinese)

[12] 王新喜,邢福祥,杨庆平. 不锈钢设备的酸洗钝化技术[J]. 舰船科学技术,2008,30(6):192－195
Wang Xinxi, Xing Fuxiang, Yang Qingping. The pickling and passivating technique of stainless steel equipment [J]. Ship Science and Technology, 2008, 30(6): 192－195(in Chinese)

[13] Clark R H, Thomas L. An investigation of the physical and chemical factors affecting the performance of fuels in the JFTOT [C]//Paper 881533, SAE Meeting, Anaheim, CA. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers Warrendale, PA, 1988

[14] 李子木. 碳氢燃料氧化积炭与裂解积炭的初步研究[D]. 天津:天津大学化工学院,2007
Li Zimu. Preliminary study on deposition of thermal oxidation and thermal cracking of hydrocarbon fuel[D]. Tianjing: School of Chemical Engineering and Technology, Tianjing University, 2007(in Chinese)

[15] Altin A, Eser S. Characterization of carbon deposits from jet fuel on Inconel 600 and Inconel X surfaces[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(3): 642－645

(编　辑:张　嵘)

(上接第 744 页)

[2] GJB2238A—2004 遥测数据处理[S]
GJB2238A—2004 Telemetry data processing[S] (in Chinese)

[3] Chaparro L F, Akan A. Special issue on time-frequency signal analysis and its applications[J]. Journal of the Franklin Institute, 2000, 337(4): 287－289

[4] Samantaray L, Dash M, Panda R. A review on time-frequency, time-scale and scale-frequency domain signal analysis[J]. IETE Journal of Research, 2005, 51(4): 287－293

[5] Stankovic S. Time-frequency analysis and its application in digital watermarking[J]. EURASIP Journal on Advances in Signal Processing, 2010(2): 1－20

[6] Sejdic E, Djurovic I, Jiang J. Time-frequency feature representation using energy concentration: an overview of recent advances [J]. Digital Signal Processing, 2009, 19(1): 153－183

[7] Ristic B, Boashash B. Kernel design for time-frequency signal analysis using the Radon transform[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 1993, 41(5): 1996－2008

[8] Barkat B, Boashash B. A high-resolution quadratic time-frequency distribution for multicomponent signals analysis [J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2001, 49(10): 2232－2239

[9] Shafi, I, Ahmad J, Shah, S I, et al. Techniques to obtain good resolution and concentrated time-frequency distributions: a review [J]. EURASIP Journal on Advances in Signal Processing, 2009 (2): 1－43

[10] Hlawatsch F, Boudreaux-Bartels G F. Linear andquadratic time-frequency signal representations[J]. IEEE Signal Processing, 1992, 9(2): 21－67

[11] Jeffrey C, Patrick F. Virtues and vices of quadratic time-frequency distributions[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2000, 48(9): 2641－2650

[12] Cohen L. Time-frequency distributions-a review[J]. Proceedings of the IEEE, 1989, 77(7): 941－981

[13] Boashash B, Black P J. An efficient real-time implementation of the Wigner-Ville distribution[J]. IEEE Transactions on Acoustics Speech and Signal Processing, 1987, 35(11): 1611－1618

[14] Xu Y N, Zhao Y, Jin C F, et al. Salient target detection based on pseudo-Wigner-Ville distribution and Renyi entropy[J]. Optics Letters, 2010, 35(4): 475－477

[15] Climente-Alarcon V, Antonino-Daviu J A, Riera M, et al. Wigner-Ville distribution for the detection of high-order harmonics due to rotor asymmetries[C]//IEEE International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives. [s. l.]: IEEE, 2009: 119－124

(编　辑:李　晶)