

3Π220涡轮叶片涂层分析

沈德官 张俊儒

镍基合金零部件在高温和腐蚀环境中长期使用,其抗氧化性能及抗热腐蚀性能总是不能满足要求。所以近20年来,较为广泛地采用了涂层防护工艺,以便合金在使用状态下具有良好的表面化学稳定性。本文分析了3Π220涡轮叶片的涂层防护工艺,并对叶片表面层的化学成分及组织结构作了试验测定及分析。

一、试样的制备及实验方法

试样是从比较平整的叶片叶尖排气边上截取下来的,其尺寸约为10×8毫米。叶片曾在900℃左右经过40小时试车使用。

该合金的成分见表1。

表1 3Π220合金的成分

元素	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	C	V	B	Ni
含量 %	15	9.5	5.5	5.5	4.5	2.3	0.04	0.3	0.01	余

X射线照相法采用Co-k α 辐射线,对涂层表面作了相结构分析。衍射仪法是在Ru-200旋转阳极X射线衍射仪上进行的。

试样的表面层拍照和衍射记录完毕后,将试样在细砂纸上打磨,每次磨去的厚度大约为5微米,并在每次去层后进行衍射或拍照,以便获得每一层的相结构,直至达到基体为止。当采用掠射照相方法时,为了获得全部衍射线条,采用了二次照相法。试样和入射线束的夹角有两种:低角度掠射, $\alpha \approx 22^\circ$;高角度掠射, $\alpha \approx 50^\circ$ 。

涂层的元素浓度分布及试样的微区域化学分析是在JXA-3A型X射线微区域分析仪上进行的。此外,对涂层作了显微硬度测量,从表层开始,每隔10微米测一点,直至基体为止。

二、试验结果及讨论

整个渗层大致可以分为二个区域:外涂层和扩散层。外涂层大约有40~50微米厚。在外涂层和基体金属之间有一层厚度大约为10~15微米的扩散层。这可以从微区域分析的浓度分布曲线及显微硬度的变化曲线上得到进一步的验证(见图1)。

应该指出,涂层的厚度对改善零件的抗疲劳性能是有一定关系的。文献^[1]指出,如果涂层比任何第二相颗粒或在表面部位的夹杂厚得多,对提高材料的抗疲劳性能是有益的。作者以出现在扩散层金属表面的夹杂物为例来说明涂层厚度的重要作用(见图2)。由于3Π220材料含有颗粒较大的氮、碳化合物夹杂(见图3)。所以有足够厚的渗层对于该叶片的抗疲劳性能的改善是有重要意义的。

图4是电子探针的分析结果,从该结果可以看出,在紧靠叶片表面的部位有一层厚度约为20~30微米的富铝区,其含量约为24~28%。

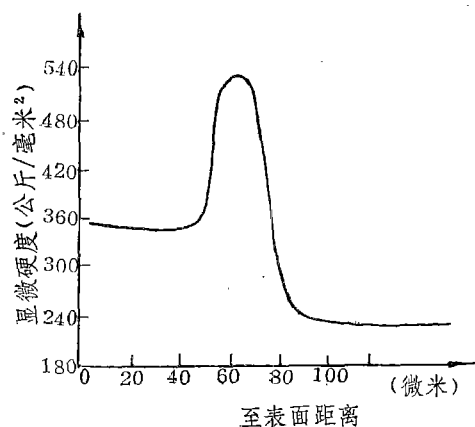


图1 涂层不同区域的显微硬度变化

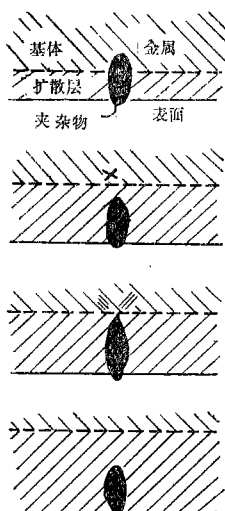


图 2 关于涂层金属表面附近的夹杂物的示意图

- (A) 金属处于拉应力作用下,在夹杂物处往往应力集中。薄的涂层(A),不影响应力集中的范围:比夹杂物稍厚的涂层B和C,仍然会在应力集中的过程中,在基体“×”处(C)屈服而造成涂层破裂(C);如果涂层比夹杂物厚得多(D),那么将由涂层承担整个拉应力区而不会产生屈服。

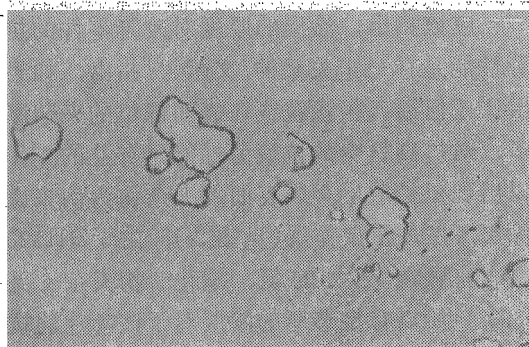


图 3 3Π220涡轮叶片中的夹杂物 (TiN)

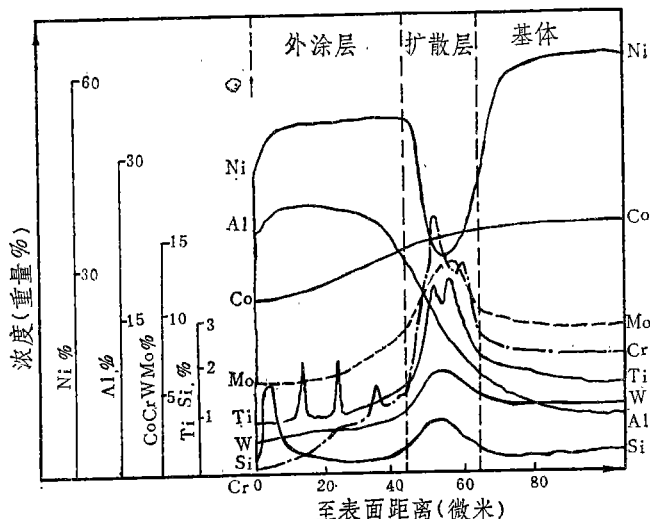


图 4 各元素的浓度-深度分布的电子探针分析结果

进入扩散层后,铝的含量下降到10~15%,而在扩散层和基体的交界面处下降到基体中铝含量的水平。镍在富铝区内的含量约为50%,只是到了扩散层,镍的含量才急剧下降至29%左右。

根据电子探针的测定结果,涂层的不同深度上各元素的大致含量列于表 2。

表 2 一些主要元素在涂层不同区域的含量 (Wt%)

部 位	元 素							
	Ni	Al	Ti	Cr	W	Mo	Co	Si
外涂层	50.5	25	1.0	1.7	3.0	4.9	11	—
扩散层	30.3	11.0	2.9	12.9	5.4	11.3	13.3	少
基 体	60.4	4.2	2.5	8.1	4.8	8.8	15.3	微

从Ni、Cr、Ti、W、Mo的浓度分布曲线上明显地看出,当镍的含量在扩散层急剧下降时,Cr、Ti、W和Mo元素的含量却在该区迅速增加。这说明在扩散层内有Ti、Cr、W、Mo等元素存在的化合物相。后面X射线相分析表明,它们均以碳化物的形式存在于此层内。

从3Π220叶片的显微组织照片可以看出,涂层分为两个区域(图5a)。用逐次去层法对这些区域作进一步的研究时发现,外涂层是以β-NiAl相为基,其中密集地分布着大量的微小沉淀相(图5b)。

X射线衍射的结果证实,沉淀相是难熔金属颗粒α-W(Mo)(图5c)。Goward认为^[2],这是由于铝自表面向内扩散和由基体向外扩散的镍生成NiAl化合物的过程中,原先溶解在γ固溶体中的W、Mo、Cr等难熔金属元素,它们在β-NiAl相中溶解度很低,所以在随后的冷却过程中以微粒状态沉淀析出。这些难熔金属元素在β-NiAl相中的溶解度还随铝含量发生变化。文献^[2,3]指出,随着β-NiAl相中铝含量的降低,W、Mo、Cr等元素在β-NiAl相中的溶解度将逐渐增高。这就是为什么在接近铝含量逐渐下降的

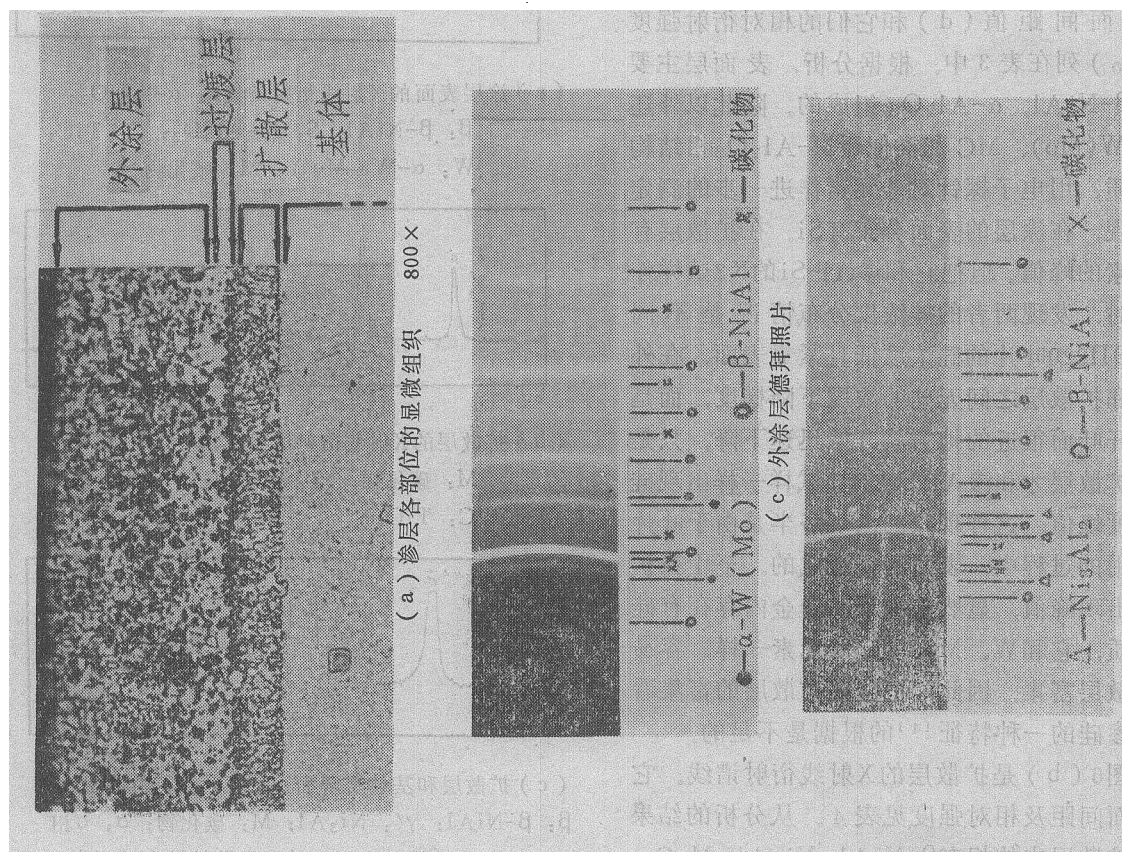


图 5 试样剖面的显微组织及渗层不同深度上的 X 射线德拜照片

扩散层时, α -W(Mo)等微粒沉淀相逐渐减少的原因。所以如果严格地划分, 在外涂层和扩散层之间尚存在一个“过渡层”(图5d)。

当进入扩散层后, α -W(Mo)等微粒沉淀相基本消失, 而出现分布较为密集的碳化物相(图5f)。从X射线衍射分析结果可以看出, 在扩散层已由 β -NiAl 相为基的相结构转变成成为以 β -NiAl 相加 Ni_3Al 相为基的相结构。另外从衍射谱线中还可发现, 在扩散层中还存在有 σ 相。它的出现, 显然是由于W、Mo、Ti、Cr等元素在该区过于富集所致。经电子探针分析, 在该试样涂层的扩散层中, 这些元素的总量约为37%, 较基体中这些元素的含量高16%。所以它们除形成碳化物和部分溶解于 β -NiAl 和 γ' 相中外, 还由于基体中碳的供应不足而以 σ 相的形式在扩散层析出。

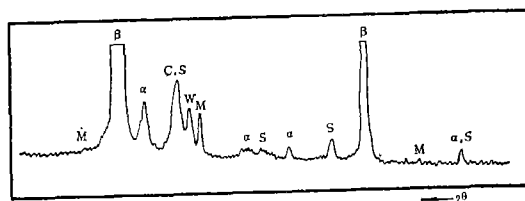
图6(a)是表面层的X射线衍射谱线。各相的面间距值(d)和它们的相对衍射强度(I/I_0)列在表3中。根据分析, 表面层主要是由 β -NiAl, α - Al_2O_3 组成的。除此以外还有 α -W(Mo)、MC 和类似于 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相结构的物质, 用电子探针对硅元素作进一步的测定时发现, 在涂层的表面分布有Si。在扩散层有硅元素的峰值。但把它和渗Al-Si的K3试样作比较时, 发现两者的硅浓度分布情况是不同的。 $\Theta\Pi220$ 叶片的硅浓度低且紧靠表面, 在外涂层和扩散层之间无硅的浓度下降梯度, 而是在离开叶面很远的地方就开始迅速下降, 只是到了扩散层才和渗Al-Si的K3试样一样出现硅的浓度峰值。这种现象的出现多半是由于叶片在使用的过程中, 表面污染造成的。至于在扩散层出现峰值, 显然是由于在合金内存在有硅的杂质, 它和W、Mo、Cr等元素一样, 容易在扩散层富集。因此, 把硅在扩散层的富集看作是渗硅的一种特征^[4]的根据是不够的。

图6(b)是扩散层的X射线衍射谱线。它们的面间距及相对强度见表4。从分析的结果看, 扩散层中的相有 β -NiAl、 Ni_3Al 、 M_6C 、TiC等, 并出现少量的 σ 相。但从线条的相对强

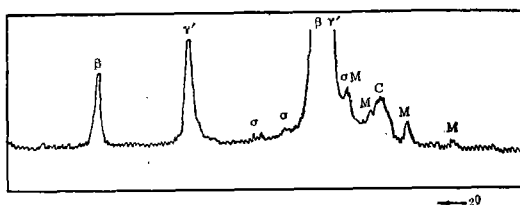
度看, β -NiAl 相的含量已有所下降。 β -NiAl 相的量随深度的增加而减小。

当平磨到扩散层和基体金属之间的交界面时, X射线的衍射谱线分布表明(图6c), 在该区以 Ni_3Al 和 γ 基体为主。 β -NiAl 相的含量已显著下降。但从谱线的强度上看, σ 相在交界面上的含量有所增加。

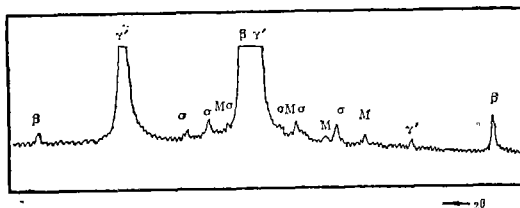
从上述的相分析结果可以看出, 该涂层自表面开始直至和基体金属的交界面, 均以 β -NiAl 相为主。一般认为它具有较强的抗氧化性能和抗热腐蚀性能。涂层的表面由于形成了 Al_2O_3 膜, 由此可以改善叶片的表面化学稳定性, 无疑对提高叶片的使用寿命是有益的^[1]。



(a) 涂层表面的X射线衍射谱线: α : α - Al_2O_3 ; β : β -NiAl; S: $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$; C: TiC; W: α -W(Mo); M: 碳化物



(b) 扩散层的X射线衍射谱线: β : β -NiAl; M: 碳化物; γ' : Ni_3Al ; σ : σ 相; C: TiC;



(c) 扩散层和基体交界面上的X射线衍射谱线: β : β -NiAl; γ' : Ni_3Al ; M: 碳化物; σ : σ 相

图6 涂层的表层、扩散层及扩散层和基体交界面上的相结构

表3 涂层表面层的 X射线相分析结果

实 测 数 据				ASTM 卡 片 数 据									
				β -NiAl		α -Al ₂ O ₃		M-Al ₂ O ₃		α -W (Mo)		TiC	
序号	θ	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀
1	14.89	3.48	m			3.48	74	3.47	100				
2	16.28	3.19	W										
3	16.71	3.11	W										
4	18.20	2.89	S	9.86	40			2.92	20				
5	19.12	2.73	m					2.72	80				
6	20.53	2.55	m			2.25	92	2.59	80			2.51	80
7	20.87	2.51	W										
8	21.23	2.47	W					2.46	5				
9	21.98	2.39	W			2.38	42	2.34	80				
10	23.42	2.25	m					2.24	80				
11	23.76	2.22	m							2.23	100		
12	24.10	2.19	m					2.15	40			2.18	100
13	25.21	2.10	m			2.09	100						
14	26.00	2.04	V.S	2.02	100								
15	27.15	1.96	W					1.99	5				
16	29.08	1.84	W					1.88	20				
17	30.93	1.74	W			1.74	43	1.73	40				
18	32.59	1.66	S	1.66	20								
19	34.00	1.60	W			1.60	81	1.61	20				
20	34.73	1.57	W					1.55	60	1.57	21		
21	35.51	1.54	m			1.55	3					1.54	50
22	36.89	1.49	W			1.51	7	1.49	10				
23	38.08	1.45	S	1.43	20			1.46	10				
24	39.03	1.42	W										
25	39.40	1.41	m			1.404	32	1.41	5				
26	40.76	1.37	W			1.374	48						
27	41.16	1.36	W					1.35	10				
28	43.89	1.29	m	1.29	10			1.29	60	1.29	39	1.31	30
29	45.23	1.26	W			1.24	16					1.26	10
30	47.66	1.21	W			1.19	6					1.21	10
31	49.86	1.17	S	1.17	70								

在扩散层出现的 σ 相, 虽然M.Gell等人^[5]在具有铝涂层的U-700材料的低周疲劳试验中观察到裂纹首先沿着 σ 相的周围扩散, 但并没有在 σ 相的周围明显地观察到裂纹的起始位置。

他们认为涂层内表面的不平整性将导致在低注处产生裂纹起始源, 因而在渗前保证基体金属表面有足够的光洁度是很重要的。

表 4 扩散层的X射线相分析结果

实 测 数 据				ASTM 卡 片 数 据									
				β -NiAl		Ni ₃ Al		TiC		M ₆ C		σ 相	
序号	θ	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀	d, Å	1/l ₀
1	16.23	3.20	W							3.18	V.W		
2	18.04	2.89	S	2.86	40					2.75	W		
3	21.05	2.49	W			2.25	W	2.508	80	2.52	M		
4	22.09	2.38	W									2.42	VW
5	23.44	2.25	M							2.25	S	2.25	M
6	23.76	2.22	M									2.21	VS
7	24.22	2.18	M					2.18	100				
8	24.46	2.16	M									2.14	M
9	25.21	2.10	M							2.12	V.S	2.12	VW
10	25.60	2.07	M			2.08	S						
11	26.00	2.04	VW	2.02	100							2.02	M
12	27.00	1.97	W									1.97	S
13	27.61	1.93	W							1.95	M	1.93	M
14	29.79	1.80	M			1.805	M.S			1.85	W	1.84	W
15	33.05	1.64	M	1.66	20					1.66	M	1.66	VW
16	34.00	1.60	W			1.61	V.W			1.58	VW	1.58	VW
17	35.24	1.55	W					1.54	50				
18	35.77	1.53	VW							1.54	VW		
19	37.18	1.48	W			1.47	V.W						
20	38.40	1.44	S	1.43	20					1.43	W		
21	43.48	1.30	W					1.31	30	1.30	W		
22	43.89	1.29	W	1.29	10	1.28	M.S					1.28	M
23	45.23	1.26	W					1.26	10			1.26	W
24	45.69	1.25	W									1.25	M
25	47.66	1.21	W			1.20	V.W					1.20	W
26	49.29	1.18	S	1.17	70	1.15	V.W						

三、结 论

ЭП220叶片的涂层是以铝向内扩散为主的涂层。涂层的总厚度大约为50~60微米。大致可以分为外涂层和扩散层二个部分。外涂层的相主要有 β -NiAl, α -Al₂O₃, α -W(Mo), MC等。扩散层的相主要有 β -NiAl, Ni₃Al, 碳化物及 σ 相。

参 考 文 献

- [1] D. K. Benson, Surface treatments for fatigue strengthening, Achievement

of high fatigue resistance in metals and alloys, 1970.

- [2] G.W. Goward等, Oxidation of metals, 1971. Vol.3,5.
 [3] T.K.Redden, Transactions of the metallurgical Society of AIME, Vol. 249, No.5-8, May-Aug., 1968.
 [4] K3 合金铝化物防护, 上海交大、六二一所, 1977, 11.
 [5] M.Gell, G.R.Leverant and C.H.Weus, The fatigue Strength of Nickel-Base Superalloys, Achievement of high fatigue resistance in metals and alloys, 1970.