

AZ-2涂层组织结构

杨 树 梅

一、前 言

AZ-2涂层是采用真空蒸镀-扩散渗铝新工艺得到的铝化物涂层,作为发动机一级涡轮叶片的保护层已经投入生产应用,这在国内是首创,在国外尚未见报道。本文介绍AZ-2涂层渗态时的组织结构及其区别于一般铝化物涂层的某些特点以及涂层组织结构在氧化过程中的变化。

二、试验用材料及试验方法

1. 基体材料

采用GH118合金,其主要成分及含量见表1。

2. 涂层的涂复工艺

在磨光的试样上,真空蒸发沉积一定厚度的纯度较高的铝膜层,经过扩散处理而获得AZ-2涂层。

3. 试验方法

(1)将带有涂层的试样直接放在RU-200旋转阳极X射线衍射仪上进行衍射,首先测定涂层的表层结构,然后逐层平磨,测定各层结构;

(2)用电子探针分析测定不同状态下涂层截面的主要元素分布曲线和各区域组织的定量成分;

(3)用光学金相显微镜观察渗态及氧化后的涂层截面各区域和各层的组织状态;

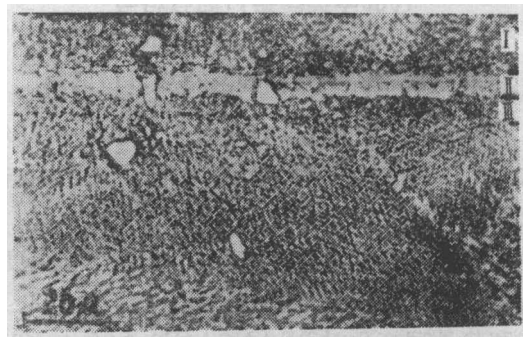
(4)用扫描电镜观察涂层组织中第二相质

点的微细形貌。

三、试验结果与分析

1. 涂层渗态组织

AZ-2涂层由三个不同结构的区域组成。各层金相组织及相结构如图1所示。第I层(外层)在富铝的 β (NiAl)相基体上弥散分布着有细粒状的 γ' (NiAl)相和一种其X射线衍射谱线接近于 σ 相的细小颗粒(以下称之为准 σ 相)。基体合金中原有的大块MC相也存在于涂层中。第II层(中间层)基本上是单一的 β 相组成。在渗层与基体交界区为第III层(扩散层),主要为富镍的 β 相、 γ' 相、MC、 $M_{23}C_6$ 等碳化物及细小的 β 相。从图1可以看出,AZ-2涂层渗态组织与其他铝化物涂层有所不同,它不仅没有 $\alpha-Cr$ 、 $\alpha-Mo$ 等质点,而且在涂层外层出



×500

图1 AZ-2涂层渗态时的组织与结构

第I层: β (NiAl)、MC、 γ' 、准 σ 相;

第II层: β (NiAl)、MC;

第III层: β (NiAl)、MC、 $M_{23}C_6$ 、 γ' 、 σ 相。

表1 GH118合金主要成分及含量

成分	C	Cr	Ti	Co	Al	Mo	Ni
含量, %	≤0.2	14~16	3.5~4.5	13.5~15.5	4.5~5.5	3.0~5.0	余量

现颗粒状的 γ' (Ni₃Al)相和一种新的结构相—准 σ 相, 若将涂层经少许时间氧化, 则衍射线完全与 σ 相重合, 在扫描电镜拍照的图象中, 可以清楚地看到准 σ 相呈颗粒状分布在涂层表面(图2)。而且 γ' (Ni₃Al)相也呈颗粒状在涂层外层分布(图3)。

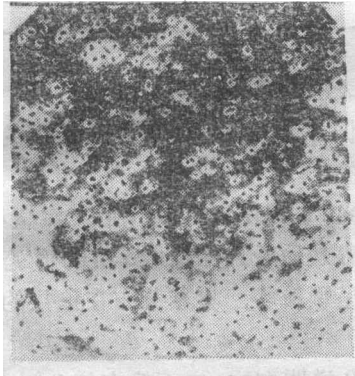


图2 准 σ 相扫描电镜照片

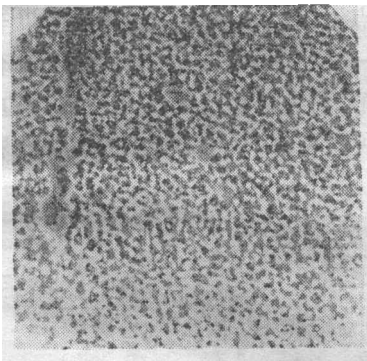


图3 γ' 相扫描电镜照片

用电子探针扫描分析涂层中各主要元素分布(图4), 其结果与X射线衍射分析确定的涂层相结构是相对应的。

AZ-2涂层工艺参数影响涂层显微硬度, 当温度和时间一定时, 随着铝膜厚度的增加, 涂层外层硬度呈线性增加, 而扩散层硬度呈阶段性增加; 当铝膜厚度和温度一定时, 随着扩散时间的增加, 扩散层硬度增加, 而外层硬度趋于一定值, 见图5、图6。

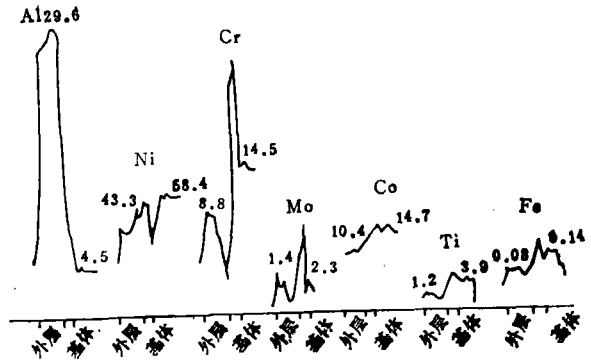


图4 涂层中各种元素的分布及电子探针定量分析结果

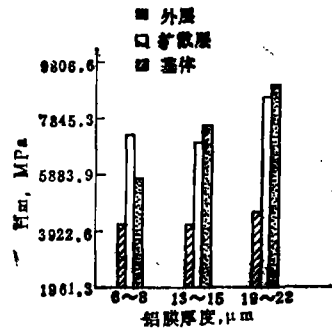


图5 铝膜厚度对显微硬度的影响

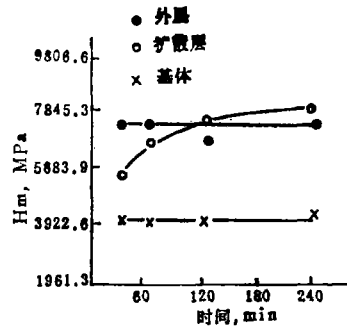


图6 扩散时间对显微硬度的影响

涂层外层的硬度基本反映了 β (NiAl)相的硬度, 随着铝膜厚度增大, β (NiAl)中的铝浓度增大, 硬度增大; 表2说明: NiAl系中铝浓度在50%以下时, 硬度随着铝含量的增高而增加, 铝浓度超过50%形成NiAl₃之后则硬度下降, 这一结论在试验中得到证实。扩散层的硬

表 2 Ni-Al系铝化物的特性

化学计量的化合物	Ni-Al系中的 Al含量, %	熔点, °C	生成热 kcal/mol	硬 度 MPa
NiAl ₃ e—相	57.97	854	-38.0	5982.0~7551.1
Ni ₂ Al ₃ σ—相	40.81	1132	-57.0	8906.6~10983.4
NiAl β—相	31.40	1638	-59.2	5393.6~6864.6
Ni ₃ Al γ'—相	13.20	1380	-39.0	4511.0~5491.7

度主要受碳化物相的影响,随着扩散时间的延长,碳化物相增多,硬度增大。我们最后选定的工艺使涂层外层的显微硬度值保持为7609.9 MPa左右,从而保证了良好的抗撞击性能。

2. 静态氧化后的涂层结构及其变化

AZ-2涂层在750°C、850°C、950°C、1000°C温度下经100、400、1000h氧化后,可观察到涂层组织变化的某些特性。

1000°C/100h氧化后的金相组织和X射线衍射结果(图7)表明,AZ-2涂层三个区域组织结构有了明显的变化。由于高温下进一步热扩散及氧化作用,表层出现 α -Al₂O₃氧化物相;原渗态时存在的 γ' (Ni₃Al)相在氧化过程中有一定程度的长大,而后稀疏,一定时间后

消失;表层的准 σ 相转变为 σ 相,尺寸有所增大,但仍为颗粒状;毗邻于扩散层的基体中出现针状的 σ 相。

经950°C或1000°C氧化后,在金相显微镜下可以清楚地看到涂层中 σ 相的形态(图8),其形态呈颗粒状,集聚分布在涂层的外表层晶内。

图9说明在950°C下静态氧化过程中,涂层中 σ 相、 γ' (Ni₃Al)相的变化情况。随着氧化时间的延续,, σ 相、渗态原生的 γ' 相等第二相质点逐渐由小到大,然后溶解以至最终消失。到一定时间后,涂层中铝浓度降低, β 相开始分解,沿晶界析出新的条状或多边形的 γ' 相,这种现象在950°C/700h方可明显看到,而

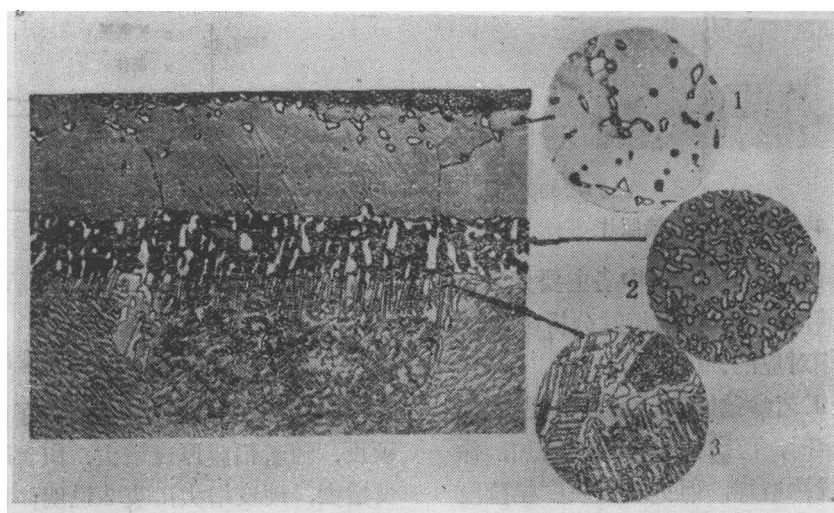
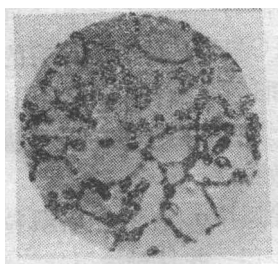


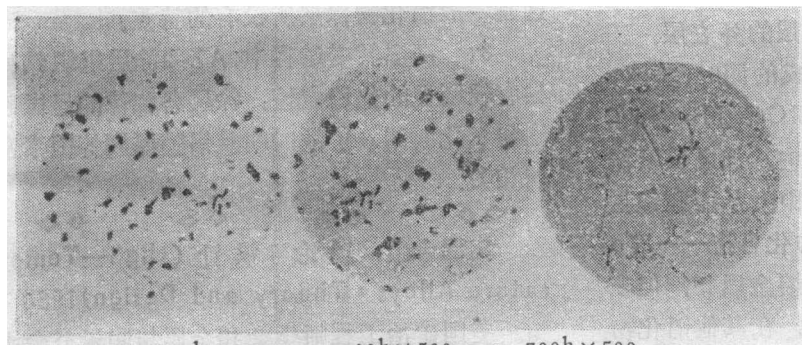
图 7 1000°C/100h氧化后的金相组织结构

1— β (NiAl)、MC、 γ' 、 σ 相; 2— β (NiAl)、 γ' (Ni₃Al)、MC、M₂₃C₆、 σ 相; 3— γ' 、 γ 、MC、M₂₃C₆、 β (NiAl)相。



×650

图8 AZ-2涂层中 σ 相的形貌



100h × 650 400h × 500 700h × 500

图9 950°C氧化后涂层中 α 相、 γ' 相的变化

γ'_1 —原渗态 γ' 相； γ'_2 —涂层分解后析出的 γ' 相。

温度升至1000°C时，在400h即可看到新的条状 γ' 相沿晶界析出，但在晶粒中尚有少量的原生 γ' 相(图10)。这说明随着温度的升高，加速了原生 γ' 相的形态转变和溶解，也加速了 β 相的分解。在750°C或850°C下氧化1000h，均没有发生 β 相的明显分解和第二相质点组织的变化。这证实了涂层组织变化过程中的温度效应和 β 相的热稳定性。



×500

图10 1000°C/400h氧化后新 γ' 相的析出

涂层经1000°C静态氧化后，其显微硬度随着氧化时间的延长而降低(图11)，与涂层外层比较，扩散层显微硬度下降的趋势较为缓

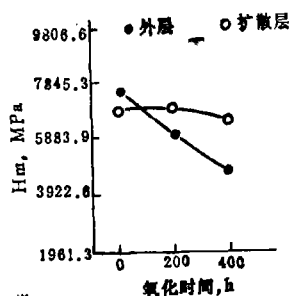


图11 涂层显微硬度与氧化时间的关系(氧化温度1000°C)

慢，其原因在于随着氧化时间的延续，外表层氧化物增加，使其铝浓度降低的速率加快，这样对涂层外层显微硬度的影响较为显著。

四、讨 论

1. 涂层形成过程

通过电子探针、X射线衍射及金相分析渗态涂层的结果说明，AZ-2涂层的形成基于高温下的扩散过程，其机理符合扩散通量与浓度梯度成正比的原理，即：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x})$$

式中 D ——扩散系数 (cm^2/s)；

C ——元素在物体中的浓度(是位置 X 的函数)。

铝沉积后以扩散为主，则使基体中原有的MC碳化相如同扩散标记保留分布在涂层的内、外层及基体界面上。铝向基体金属扩散，固溶形成富铝的 $\beta(\text{NiAl})$ 相层——外层，由于外层的铝继续向内扩散，而迁移速度又远远低于初始扩散速度，此时基体中的镍向外迁移占优势，从而在基体与涂层交界面形成一个富镍的 β 相区；由于 β 相对合金中的难熔金属元素的溶解度很低，导致原来已溶解于 γ 、 γ' 相中的高熔点金属又沉淀出来，形成各种类型的碳化物分布在此区域，最终形成一个新的合金区—

扩散层。

2. γ' 相、准 σ 相形成机理

扩散处理时, 由于涂层各区域组织存在着较高的浓度梯度, 产生各成分扩散和固溶速度的较大差异, 由此造成各部位组织结构上的各异性。在表层大量铝的扩散、固溶过程中, 基体中的 γ' 相不断转变为富铝的 β 相, 但是铝的扩散速度 ($a_{Al}=1$) 大大超过其固溶形成 β (NiAl)的速度, 致使合金中近50%的 γ' 相来不及完全反应形成新相而保留在涂层的外表层。

在富铝 β (NiAl)相不断形成的同时, 基体 γ 相中的大量高熔点金属元素(如Cr、Mo等)在较低温度下和较短的扩散时间内, 加之其溶解度很小, 不可能完全固溶于 β 相中, 从而在涂层外表层呈区域性富集, 形成新的化合物——准 σ 相。这个相类似于常见的富难熔金属相, 但在渗态涂层中以弥散的形式分布, 在其他铝化物涂层中是少见的。关于 σ 相和 γ' 相的形成机理有必要进一步研究。

3. 原生 γ' 相消失和新生 γ' 相形成

在高温下(如950℃、1000℃)经过一段时间氧化, 原生 γ' 相在晶内逐渐减少, 最终消失。沿晶界明显析出多边形或条状新的 γ' 相, 其原因在于:

高温扩散过程中, 晶内 γ' 不断与富铝的 β 相作用形成 β 相, 同时自身不断集聚, 数量减少而粒度增大, 最终随着时间的延续而完全消失, 形成 β 相。

氧化过程中, 涂层中的铝向内、外扩散使某些相发生改变, 表层的铝与空气中的氧反应生成 σ - Al_2O_3 膜层。铝、镍不断迁移, 涂层随之不断增厚, 使得富铝 β 相转变成 β 相, 局部出现富镍的 β 相。在涂层的晶粒边界, 由于与晶内比较, 铝的扩散更容易, 造成晶界出现贫铝富镍现象, 致使新生 γ' 相重新析出, 当然, 这时的新生 γ' 相有别于晶内颗粒状 γ' 相。

五、结 论

1. AZ-2涂层为一种典型的熔烧型涂

层。它与其他铝化物涂层结构不同, 涂层外层存在 γ' 相、MC相等基体合金原有的相组织, 甚至在结构方面还存在着基体合金组织的某些特征。说明熔烧型渗铝工艺的性质决定了AZ-2涂层为内扩散涂层。

2. 涂层中 σ 相、 γ' 相以颗粒状弥散分布在涂层最表层, 并且对涂层性能没有任何不良影响, 在某种条件下可改善涂层的力学性能, 这是一般铝化物涂层所没有的特点。

3. 高温转变过程中, AZ-2涂层组织结构具有较明显的热稳定性; 涂层各部位的显微硬度与氧化时间、扩散时间及铝膜厚度等因素密切相关。

◆◆ ◆◆ ◆◆ ◆◆ 高温合金: 理论与设计 (High-Temperature Alloys: Theory and Design)1984

美国矿冶工程师学会和金属与陶瓷分会于1984年4月9~11日在美国贝塞斯达举行高温合金会议。会议共收到29篇论文, 主要内容如下:

第1部分: 述评(3篇)

1. 高温合金发展的趋势和要求; 2. 合金设计的某些设想; 3. U.V. 光电光谱分辨角在合金研究中的应用。

第2部分: 动力学和相图(7篇)

1. 二元化合物的结构稳定性; 2. 原始排列次序相图; 3. 高温合金的硫蚀和渗碳腐蚀的计算机模拟。

第3部分: 合金的电子结构(10篇)

1. 合金的电阻率; 2. 金属在一定温度时的铁磁性; 3. 液态金属合金的电子结构。

第4部分: 合金设计(9篇)

1. 有序中间合金的设计在高温结构中的应用; 2. 工具钢和白口铁: 合金设计中粉末工艺的应用; 3. Ni-Cr-W三元素相平衡和金相组织; 4. 钼和碳对单晶镍基高温合金结构/蠕变断裂性能的影响; 5. 氧化弥散强化高温合金的设计; 6. 快速凝固工艺在高温合金设计中的应用; 7. 一种新高铝奥氏体不锈钢。

(张怀良)