

K403 镍基合金 Al-Cr 涂层组织转变及取向与应力的影响

Structural Transformation of Al-Cr Coating on K403
Nickel-base Alloy and Effect of Orientation and Stress

郑运荣¹, 蔡玉林²

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 中国科技导报社, 北京 100081)

ZHENG Yun-rong¹, CAI Yu-lin²

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 Science and Technology Review Press, Beijing 100081, China)

摘要: 用物理冶金常用的分析手段对不同取向的 K403 单晶和多晶材料渗态和高温长时热暴露条件下 Al-Cr 涂层的组织转变进行分析, 研究应力对涂层组织的影响。结果表明, 在 900℃ 下, Al-Cr 涂层组织稳定性极佳, 可经受 5000h 热暴露。晶体取向对涂层的形成与转变无明显影响, 但对 σ 相的排列与取向有明显作用。此外, 应力加速了涂层的增厚和析出相的沉淀与粗化。在 1050℃ 以上, 涂层的 $\beta \rightarrow \gamma$ 转变在 1000h 内可完成, 包括 σ 、 M_6C 相在内的析出相明显粗化, 造成涂层组织严重损伤。

关键词: 单晶高温合金; Al-Cr 涂层; 晶体取向; K403; σ 相

中图分类号: TG132.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0055-06

Abstract: The microstructural transformations of Al-Cr coating on as-cast nickel base superalloy K403 with equiaxed grain or single crystal structure at high temperature for long term thermal exposure were analyzed by physical metallurgy methods. The effect of stress on degradation of coating was also investigated. The results indicate that the Al-Cr coating exhibits superior stability and can bear long term thermal exposure for 5000h bellow 900℃. The crystal orientation does not influence the formation or transformation of coating obviously, but can significantly vary the arrangement of σ phase. Stress promotes the thickness of coating, also the precipitation and coarsening of phases. Above 1050℃, the transformation of $\beta \rightarrow \gamma$ in coating completes for 1000h. Moreover, precipitates including σ phase and M_6C carbide are coarsened very quickly and these cause the serious damage of coating structure.

Key words: single crystal superalloy; Al-Cr coating; crystal orientation; K403; σ phase

当前, 不断提高燃气涡轮进口温度是提高发动机性能和效率的重要措施。20 世纪 70 年代以来, 燃气涡轮进口温度大约提高了 370℃, 而涡轮叶片高温合金承温能力的提高仅 180℃^[1]。显然, 提高涡轮进口温度光靠材料本身的承温能力的提高是不够的, 190℃ 进口温度的提高有赖于气冷技术和涂层技术^[2,3]。就高温合金而言, 主要分成两大类: 一类是高温环境抗力优异而高温强度要求不高, 含 Cr 量高达 35% (质量分数, 下同) 的合金用于燃烧系统静止零部件^[4,5], 这类合金通常是不需要加涂层的; 另一类是高温强度优异的涡轮叶片合金, 这类合金含 Cr 量常常低于 10%, 其高温环境抗力较差, 大多需要各种涂层加以防护^[6]。

其中以 Al 化物涂层应用最为广泛, 由早期的单一渗 Al 涂层发展为 Al-Si, Al-Cr, Pt-Al 二元以及 MCrAlY 多元涂层体系, 并就涂层与薄壁气冷涡轮叶片的适应性进行了实验^[7-10]。且特别重视涂层在使用环境下的退化过程的研究^[11-15]。尽管有各种涂层可供选用, 但经过筛选评估, Al-Cr 涂层仍然是一种应用广泛的涂层^[7,8], 特别是俄罗斯, Al-Cr 涂层用于单晶空心涡轮工作叶片表面、内腔和冷却孔涂层^[16], 但有关该类涂层在长时使用条件下涂层组织变化的系统研究工作并不多, 特别是单晶取向对 Al-Cr 涂层影响方面的研究工作很少报导。本工作研究了 Al-Cr 涂层的组织转变及取向与应力的影响。

1 实验方法

实验用材料为 K403 铸造镍基高温合金,成分(质量分数/%,下同)为 Ni10.40 Cr4.52 Co5.10 W3.62 Mo5.60 Al2.50 Ti0.14 G0.08 Zr。合金在真空中铸成工作部分为 $\phi 5\text{mm}$ 成形试样,供持久试验用。静态抗氧化试样从 $\phi 20\text{mm}$ 等轴晶试棒上加工成 $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 试片。K403 合金单晶用背射劳厄法确定其取向,然后在晶体中切取表面为 (100), (110) 和 (111) 的晶片供渗层用。所有铸态的 K403 合金试棒和试片表面都进行渗 Al+Cr 涂层处理,采用料浆渗涂工艺。渗涂介质为 1:3 的 Al 和 Cr 混合粉 3 份添加 7 份 Al_2O_3 制成的浆料涂覆于试样表面,然后经 $1050^\circ\text{C}/6\text{h}$ 扩散处理。静态抗氧化试验时,把带涂层的试片放在瓷舟中分别于 800, 900, 1050°C 和 1100°C 下保温,最长达 5000h。带涂层的 $\phi 5\text{mm}$ 标准试样在 $900^\circ\text{C}/176\text{MPa}$ 下作持久试验。用光学金相、电子探针、X 射线

衍射和化学相分析对涂层的显微组织进行分析。化学相分析时,用体积分数为 10% 的盐酸-甲醇电解液电解,溶解渗态试样 $\beta\text{-NiAl}$ 层并收集沉淀相,随后分析溶液和沉淀的成分。对各种状态的涂层平板试样逐层剥离并进行 X 射线衍射以确定各层的相结构。用定量金相技术测定涂层中 β 相和 γ' 相的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 渗态组织

Al+Cr 涂层的渗态组织如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出,涂层平均总厚度为 $39\mu\text{m}$,其中外层厚 $22\mu\text{m}$,很少沉淀相,内层则有大量密集的沉淀相,X 射线衍射证明,外层主要是 $\beta\text{-NiAl}$ 相,内层则是在 β 基体上分布着 σ 相沉淀。沿涂层内层平行于表面(见图 1(a), A-A 面)切取金相磨面,可见大量 σ 相(见图 1(b)),最大尺寸达 $3\mu\text{m}$,呈规则的几何形状。

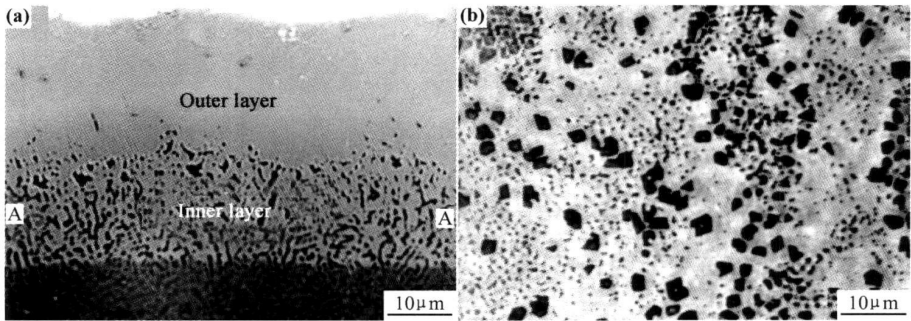


图 1 Al+Cr 涂层的渗态组织 (a)横切面;(b)涂层内层平行于表面的 A-A 磨面
Fig. 1 A+Cr coated microstructure of Al+Cr coating (a) cross section; (b) A-A section in fig. 1(a), located the inner layer of coating and parallel to surface

用电子探针和化学相分析方法对涂层外层的成分作了分析,结果综合与表 1 中。表 1 中 a, b 分析方法是化学相分析方法分别测得的涂层外层总成分和 β 相成分, c 分析方法是用电探针测得外层 β 相成分。从图 1 和表 1 可以看出,外层不存在铸态合金中的 MC 碳化物,表明外层主要靠基体 Ni 向外扩散与内渗的 Al 形成 β 层。属于外扩散型涂层。新形成的 β 外层由于不是在原来合金基体上形成,贫乏合金中的 Cr, Mo, W, Ti 等元素。这些元素在 β 中溶解度很低,

最终在 β 外层沉淀相很少。涂层外层存在约 4% 的含 Cr 量靠渗涂时增加的 Cr 量,其中有一半的 Cr 以沉淀形式存在, β 相中的 Cr 含量约为 2%, Al 含量约 27%。俄罗斯在 $\gamma\text{-TiAl}$ 单晶上所用的 $\gamma\text{-TiAl}$ 型 Al+Cr 涂层外层含 21% Al, 2.6% Cr^[16], 国内的涂层 Al 量偏低而 Cr 量偏高。涂层的内层在原合金基体范围内, Cr + W + Mo 难熔元素总量高达 19%, 形成 β 相后,能固溶进 β 中的难熔元素总量不到 2% (见表 1), 大量的难熔元素最终以 σ 相的形式在内涂层中析出。

表 1 Al+Cr 涂层外层的成分(质量分数/%)

Table 1 Composition of outer layer for Al+Cr coating (mass fraction/%)

Analysis method	Ni	Co	Cr	Al	Ti	W	Mo	Phase
a	64.23	3.18	4.23	27.09	0.55		0.74	β + precipitates
b	67.19	3.32	2.14	26.99	0.37			β
c	62.79	3.33	0.76	28.25	0.13	0.08		β

2.2 热暴露时涂层组织的转变

涂层在 800~ 1100℃温度范围长时热暴露的显微组织示于图 2。经 800℃/5000h 热暴露后的组织与渗态时变化不大, 涂层内层外侧的 σ 相明显长大, 内层下面的合金基体产生一过渡层, 析出大量粒状和片状相, 主要是 Cr_{23}C_6 碳化物和 σ 相(见图 2(a))。900℃/5000h 热暴露后, 外层 β 相中出现少量的 γ' 相, 内层除

析出大块状 σ 相外, 还析出 Cr_{23}C_6 和 M_6C 碳化物, 过渡层析出大量长片状 σ 相(见图 2(b))。1050℃/1000h 后, 内层明显变宽, 且界面不清, 析出相较稀疏, 但更粗大, 900℃内层存在的 M_{23}C_6 碳化物消失, 仅存 σ 和 M_6C (见图 2(c))。1100℃/100h 暴露时的组织如图 2(d) 所示, 内层的 M_6C 明显增多, 过渡层中仍存在短片状的 σ 相。

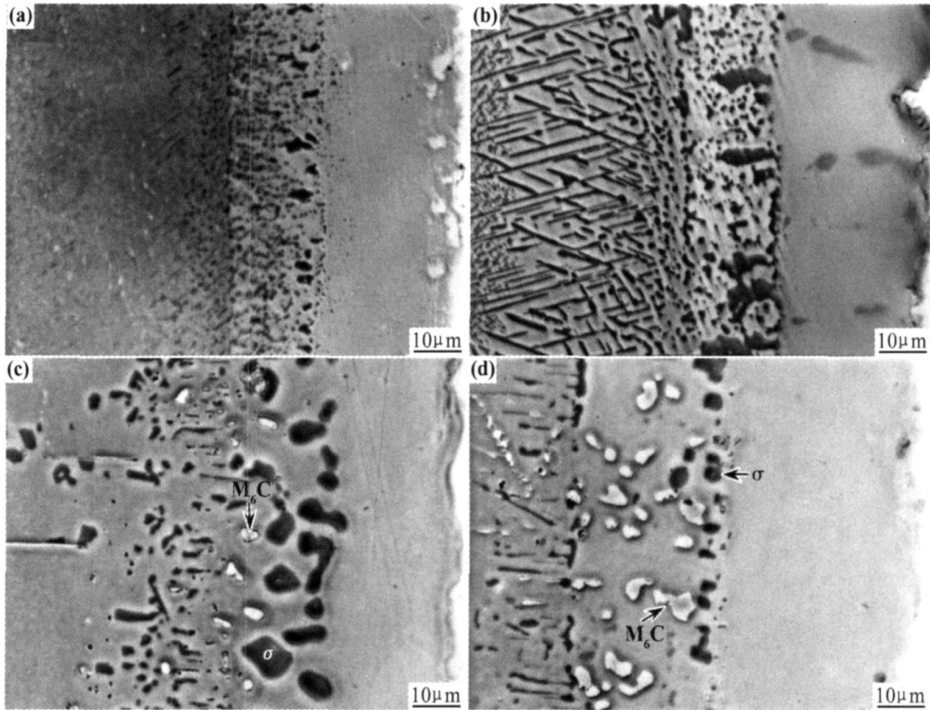


图 2 A1-Cr 涂层在不同温度下热暴露不同时间的显微组织

(a) 800℃/5000h; (b) 900℃/5000h; (c) 1050℃/1000h; (d) 1100℃/100h

Fig. 2 Microstructure of A1-Cr coating after thermal exposure at different temperatures and time

(a) 800℃/5000h; (b) 900℃/5000h; (c) 1050℃/1000h; (d) 1100℃/100h

对 900℃和 1050℃热暴露的涂层逐层作了 X 射线衍射分析, 结果如表 2 所示。由图 2 和表 2 可知, 涂层的析出相中, σ 相是更稳定的相, 它在各种热暴露状态下都存在。电子探针测定 1050℃/500h 形成的 σ 相成分为 21.9 Ni-57.4 Cr-1.7 Co-9.3 W-7.3 Mo-0.6 Ti-1.3 Al。 M_{23}C_6 碳化物在高于 1050℃温度下是不稳定的, 它或者由于高温下失去碳直接转变成 σ 相, 或者被高温下更稳定的 M_6C 所替代。由于这两种相尺寸较小, 难于精确测定其成分。

表 2 A1-Cr 涂层经 900℃和 1050℃热暴露 1000h 的析出相

Table 2 Precipitated phases in A1-Cr coating after thermal exposure at 900℃ and 1050℃ for 1000h

Temperature/℃	Outer layer	Inner layer	Transitional layer
900	β	β , σ , M_{23}C_6 , M_6C	γ' , γ , σ , M_{23}C_6 ,
1050	β , γ'	γ' , σ , M_6C	γ' , γ , σ , M_6C

涂层外层 β 相的厚度和 Al 浓度对涂层的防护能力是很重要的参数, 它们对涂层的相转变有重要的影响。表 3 列出了涂层在 900℃和 1050℃热暴露不同时间后涂层外层厚度, Al 含量以及组成相的相对含量。从表 3 可以看出, 900℃热暴露时, 涂层厚度稍有增加, 在 4000h 以内涂层厚度保持在 25 μm 左右, 与渗态相比, 增厚约 12%。 β 层的 Al 含量由渗态的 28% 下降至大约 19%, 下降了约 32%。在 2000h 内 β 组织是稳定的, 到 5000h 也只有不到 10% 的 β 转变成了 γ' 相。上述情况表明, A1-Cr 涂层特别适合于 900℃左右工作涡轮叶片的表面涂层或更高温度下使用的空心叶片内腔或冷却孔表面涂层。

在 1050℃下, 涂层的增厚加速, 在 500h 内增厚大约 22%, 这时 β 的 Al 含量下降了 41%, 仅保持了 17% 这一 β 相最低 Al 含量的水平, 此时已有近一半的 β 相分解成为 γ' , 显微组织分析此时已是该涂层的使用极

表 3 Al-Cr 涂层外层热暴露厚度、Al 含量和相含量的变化

Table 3 Variation of thickness, Al content and phase volume fraction in outer layer of Al-Cr coating after thermal exposure

Temperature/℃	Time/h	Thickness/ μm	Mass fraction of Al/%	Volume fraction of phase/%		
				β	γ'	γ
Room temperature (as-coated)	0	22.5	28.3	100	0	0
	500		21.5	100	0	0
	1000	25.0	19.4	100	0	0
	2000	24.5		100	0	0
	3000	26.0	18.6	97	3	0
	4000	25.6		95	5	0
900	5000	29.5	19.2	91	9	0
	100	26.0	16.8	82	18	0
	500	29.0	16.7	58	42	0
	1000	29.2	8.8	5	95	0
	2000	30.5		0	80	20
	3000		7.0	0	56	44
1050	5000		4.6	0	62	38

限。因为 1000h 时,涂层的 β 相几乎完全分解,3000h 后,电子探针测到的外层含 7% Al 的 γ' 为主,5000h 后,测得的是 4.6% Al 的 γ 相为主,因此合金完成 $\beta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ 转变所需时间大约 1000h 和 5000h。这表明 Al-Cr 涂层在 1050℃ 时只适用于短时防护。

2.3 晶体取向的影响

对表面分别为(100),(110)和(111)的晶片渗 Al-Cr 涂层后,分别在(100),(110)和(111)垂直方向截取金相磨面,得到涂层横截面组织,如图 3 所示。由图 3 可知,不同晶面的渗层无明显的差别,涂层的总厚度

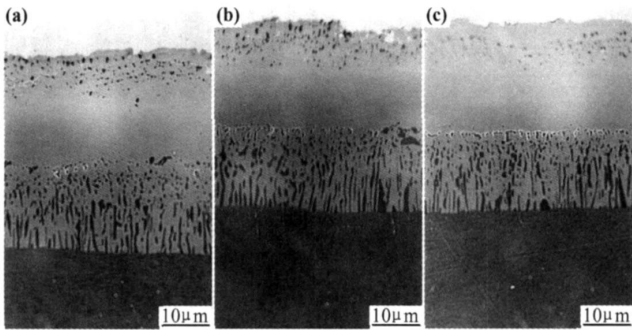


图 3 K403 合金单晶不同晶面 Al-Cr 涂层渗态组织

(a) (100) 晶面, [001] 方向观察; (b) (110) 晶面, [001] 方向观察; (c) (111) 晶面, [110] 方向观察

Fig. 3 As-coated microstructure of Al-Cr coating at different crystallographic planes for single crystal K403 superalloy

(a) (100) plane, observation of [001] orientation; (b) (110) plane, observation of [001] orientation; (c) (111) plane, observation of [110] orientation

约为 55 μm ,其中外层厚约 30 μm ,内层厚约 25 μm ,内外层界限分明,在外层表面附近有沉淀相,内层靠基体一侧 σ 相呈柱状生长。
上述三种取向晶片的涂层经 900℃/3000h 长时热暴露后的组织示于图 4。不同晶面涂层总厚度在 45~50 μm 左右,比渗态略有减小,涂层的相结构与多晶合金涂层相同,外层为 β 加少量 γ' 相,内层为 $\beta + \gamma' + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{M}_6\text{C}$,过渡层为 $\gamma + \gamma' + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 。热暴露后组织变化最大的是内层下面的过渡层产生了大量片状

σ 相,深入至基体 30 μm 以上。取向不同对 σ 相的排列产生明显的影响:垂直于(100)涂层面的磨面上,有两组彼此成 90°角并分别与涂层界面成约 40°或 50°的 σ 片(见图 4(a));垂直于(110)渗层面上,只有一组垂直于涂层界面的 σ 相(见图(4b));平行于(111)磨面的过渡层可观察到三组彼此成 60°角或 120°角的 σ 相(见图 4(c))。从上述实验结果看,K403 单晶母材的取向对 Al-Cr 涂层析出相类型、涂层厚度及涂层退化过程的影响不明显,仅对 σ 相的排列取向有明显的影

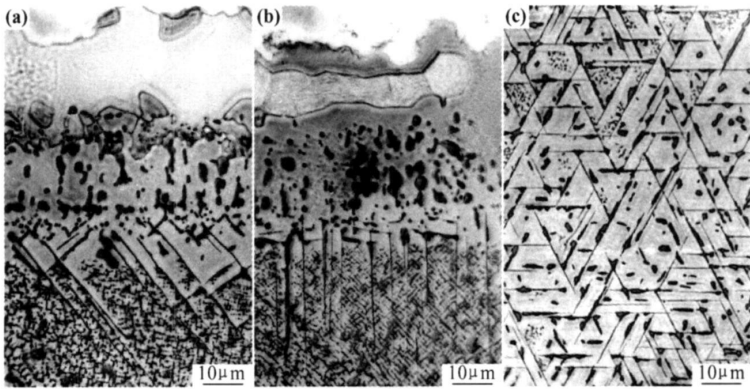


图 4 K403 合金单晶不同晶面 Al-Cr 涂层 900℃/3000h 热暴露组织

(a) (100) 晶面, [001] 方向观察; (b) (110) 晶面, [001] 方向观察; (c) (111) 晶面, [111] 方向观察

Fig. 4 Thermally exposed microstructure of Al-Cr coating at different crystallographic planes for single crystal K403 superalloy

(a) (100) plane, observation of [001] orientation; (b) (110) plane, observation of [001] orientation;

(c) (111) plane, observation of [111] orientation

2.4 应力的影响

带 Al-Cr 涂层的 K403 等轴晶试样在 900℃/176MPa 应力下持久试验 1575h 断裂, 取其横切面的金相照片(见图 5(a))。与不带应力 1500h 热暴露试验后涂层的组织(见图 5(b)) 相比, 可看出应力使涂层各层的

厚度明显增加, 外层、内层、过渡层的厚度分别增加 1.8, 1.3 和 1.5 倍, 各层的析出相明显粗化, 特别是外层, 不加应力时无沉淀相析出, 加应力后整个外层都析出了粒状沉淀相, 但并未形成 γ' 相。由此可知, 应力加速了涂层内各元素的扩散, 因而加速了相的析出与长大。

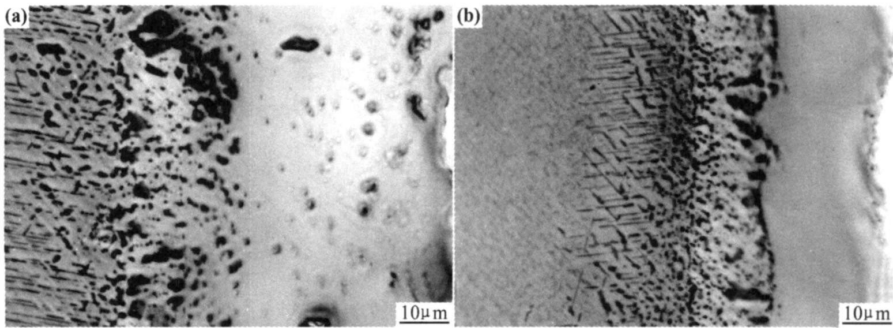


图 5 应力对 Al-Cr 涂层组织的作用 (a) 900℃/176MPa, 1575h 断裂; (b) 900℃, 无应力, 1500h 热暴露

Fig. 5 Effect of stress on Al-Cr coating structure (a) stress rupture at 900℃/176MPa for 1575h;

(b) no stress, exposure at 900℃ for 1500h

3 结论

(1) K403 合金料浆渗 Al-Cr 涂层属于外扩散型涂层, 渗态组织分为内、外两层, 外层很少有沉淀相析出, 是 Al 含量约 27% 的 β -NiAl 层, 该层难熔元素 Cr, Mo, W 的溶解度极低, 总量不超过 2%。内层是 β 基体上密集析出大量 σ 相。

(2) 在 900℃ 长时热暴露时, 涂层组织很稳定。表现在涂层增厚不明显, 直到 5000h 外涂层仍能保持 90% (体积分数) 以上的 β 相, β 相的含 Al 量仍能保持 17%

的水平。涂层内层是在 β 相基体上析出 γ' , σ , $M_{23}C_6$ 和 M_6C 相, 过渡层则是在 $\gamma + \gamma'$ 基体上析出 $M_{23}C_6$ 和片状 σ 相。在 1050℃ 温度下, 涂层组织稳定性较差, 表现为增厚较快。在 1000h 左右 β 相完全转变成 γ' 相, 外层的 Al 量已降到 9%。在该温度下 $M_{23}C_6$ 不稳定, 或直接转变成 σ 相或被更稳定的 M_6C 所代替。

(3) 单晶 K403 合金的晶体取向对涂层的厚度及其退化过程没有明显影响。

(4) 900℃ 带应力的长时热暴露明显促进渗层增厚和析出相沉淀与粗化。

参考文献

- [1] GOULETTE M J. The future costs less-high temperature materials from an aero-engine perspective [A]. KISSINGER R D, DEY D J, ANTON D L, et al. Superalloys 1996 [C]. Warrendale: TMS, 1996. 3- 8.
- [2] SETH B B. Superalloys- the utility gas turbine perspective [A]. POLLOCK T M, KISSINGER P D, GREEN K A, et al. Superalloys 2000 [C]. Warrendale: TMS, 2000. 3- 16.
- [3] WALSTON W S. Coating and surface technologies for turbine airfoils [A]. GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, et al. Superalloys 2004 [C]. Warrendale: TMS, 2004. 579- 588.
- [4] 郑亮, 肖程波, 唐定中, 等. 高 Cr 铸造 Ni 基高温合金 K4648 的显微组织 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 662- 669.
- [5] 郑亮, 肖程波, 唐定中, 等. 高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 凝固行为的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1539- 1544.
- [6] LOVELL C E, LEVINE S R, GRISAFFE S J. Environmental effects and surface protection of high temperature alloy: a review NASA- Lewis programs [A]. Proceedings of the 1974 Gas Turbine Materials in the Marine Environment Conference [C]. Maine: ASM, 1974. 35- 55.
- [7] KAUFMAN M. Examination of the influence of coatings on thin superalloy sections [R]. NASACR- 121115, 1972.
- [8] CLELLAND J, TAYLOR A F, WORTLEY L. Material and coating developments in support of future marine aero gas turbine for the Royal Navy [A]. Proceedings of the 1974 Gas Turbine Materials in the Marine Environment Conference [C]. Maine: ASM, 1974. 397- 432.
- [9] HAN Y F, XING Z P, CHATURVEDI M C, et al. Oxidation resistance and microstructure of Ni-Cr-Al-Y coating on Ni₃Al based alloy [J]. Mater Sci & Eng, 1997, A239- 240: 871- 876.
- [10] GOWARD G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surf Coating Techn, 1998, 108- 109: 73- 79.
- [11] LEVINE S R. Cyclic furnace and high-velocity oxidation of an aluminide-coated high strength nickel alloy B-1900 [R]. NASA TM X-2370, 1971.
- [12] GOWARD G W, BOONE D H, GIGGINS C S. Formation and degradation mechanisms of aluminide coating on nickel-base superalloy [J]. Trans ASM, 1967, 60 (2): 228- 241.
- [13] REDDEN T K. Ni-Al coating-base metal interactions in several nickel-base alloys [J]. Trans AIME, 1968, 242 (8): 1695 - 1702.
- [14] ZHENG Y, CAI Y, MO L, et al. Formation of Si-containing barrier in Al-Si coatings and its effect on protective capability of superalloy [J]. Journal of Mater Eng, 1991, (1): 39- 46.
- [15] 张春晓, 李树索, 韩雅芳. 防护涂层对 Ni₃Al 基合金 IC6AE 微观组织和抗腐蚀性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 41- 46.
- [16] , , . 32 , [M]. : , 2006. 87- 89.
- 收稿日期: 2010-01-12; 修订日期: 2010-09-10
- 作者简介: 郑运荣 (1941-), 男, 研究员, 主要从事高温材料显微组织方面的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 54 分箱 (100095), E-mail: yunrongzheng@126.com
- (上接第 50 页)
- [4] 张国栋, 刘绍伦, 何玉怀, 等. 相位角对定向合金 DZ125 热/机械疲劳行为与寿命影响的实验研究 [J]. 航空动力学报, 2003, 18(3): 383- 387.
- [5] 张国栋, 刘绍伦, 何玉怀, 等. 定向合金 DZ125 热/机械疲劳寿命预测模型评估 [J]. 航空动力学报, 2004, 19(1): 17- 22.
- [6] 张国栋, 于慧臣, 何玉怀, 等. 试样尺寸对定向合金 DZ125 热机械疲劳寿命的影响 [J]. 材料工程, 2007, (5): 28- 35.
- [7] 周天朋, 杨晓光, 候贵仓, 等. DZ125 带小孔构件低循环/保载疲劳试验与分析 [J]. 航空动力学报, 2007, 22(9): 1527- 1531.
- [8] 周天朋, 杨晓光, 石多奇, 等. DZ125 光滑试样与小孔构件低循环/保载疲劳寿命建模 [J]. 航空动力学报, 2008, 23(2): 276- 280.
- [9] 张克实, 杨士杰, 周柏卓. 定向凝固涡轮叶片的晶体热粘塑性变形与损伤分析 [J]. 航空动力学报, 2004, 19(6): 762- 770.
- [10] 石多奇, 杨晓光, 于慧臣. 一种镍基单晶和定向结晶合金的疲劳寿命模型 [J]. 航空动力学报, 2010, 25(8): 1871- 1875.
- [11] 北京航空材料研究院. 航空发动机设计用材料数据手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- [12] CHU Z, JINJIANG Y, XIAOFENG S, et al. High temperature low cycle fatigue behavior of a directionally solidified Ni-base superalloy DZ951 [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 488(1- 2): 389- 397.
- 收稿日期: 2009-10-16; 修订日期: 2010-06-08
- 作者简介: 刘金龙 (1982-), 男, 博士生, 从事航空发动机热端部件高温合金结构疲劳强度分析, 联系地址: 北京航空航天大学动力学院航空推进系 (100191), E-mail: ljl@sjp.buaa.edu.cn