doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.04.011

镍基高温合金 Al-Si 渗层高温氧化表面形貌分析

张凡云,张尊礼,牛 静,王 蔓,施国梅,王 蕊

(沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司技术中心冶金所,沈阳 110043)

摘 要:采用无机盐料浆法在镍基高温合金表面制备了 Al-Si 渗层。依据 GB/T13303-91《钢的抗高温氧化性能测定 方法》标准,用静态增重的试验方法,对制备了 Al-Si 渗层和未制备渗层的镍基高温合金进行了 1000 ℃恒温抗氧化性 能试验。利用带能谱分析的扫描电镜 (SEM/EDX)进行了渗层表面形貌观察和成分测试并用 XRD-6000 对氧化后的渗 层进行相组成分析。研究结果表明:制备了 Al-Si 渗层的镍基高温合金在高温氧化过程中,渗层表面已转变成致密完 整的 α-Al₂O₃氧化膜,且渗层与基体合金的附着性良好,其抗高温氧化性能明显优于未制备渗层的镍基高温合金。 关键词:镍基高温合金; Al-Si 渗层; 高温氧化; 表面形貌 中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)04-0048-04

High Temperature Oxidation Surface Morphology of Al–Si Coating on Nickel–base Superalloy

ZHANG Fan-yun, ZHANG Zun-li, NIU Jing, WANG Man, SHI Guo-mei, WANG Rui

(Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation Technical Center Institute of Metallurgyical, Liaoning 110043)

Abstract: Al–Si coating was formed on Nickel–base superalloy by slurry process. According to GB/T13303–91, the high temperature oxidation resistance at 1000 °C of specimens with coating and without coating was tested by static mass gain. Morphology and content of the coating were studied by SEM/EDX, and XRD–6000 was used to detect coating's phase structure after oxidation, so the oxidation resistance can be analysized. Investigation indicated that: in the high temperature oxidation process, the coating on Nickel–based superalloy transferred into dense and integrity α –Al₂O₃ and the coating adhered to base well. Nickel–base superalloy with Al–Si coating had better high temperature oxidation resistance than those without coating. **Key words:** Nickel–base superalloy; Al–Si coating; high temperature oxidation; surface morphology

0 引 言

随着航空航天工业的不断发展进步,应用于航 空发动机热端部件的高温合金材料服役环境愈来 愈苛刻,为了提高合金使用寿命,在合金表面采用 防护涂层技术^[1],以提高其抗高温氧化性能。目前, 铝化物渗层广泛应用于镍基高温合金的表面防护, 该类渗层包括简单铝化物渗层和改进型铝化物渗 层两种。前者是在高温合金基体上单一渗Al的渗 层,它具有优良的抗氧化性能,但其抗热腐蚀能力 欠佳。改进型铝化物渗层是在简单铝化物渗层中加 入少量Si、Cr、Ti、Pt等元素,可明显地提高渗层 的抗热腐蚀性能^[2]。在实际工程中,Al-Si渗层得到 广泛应用。美国Sermetel公司于上世纪70年代就研

收稿日期:2010-03-24;修回日期:2010-06-30 作者简介:张凡云(1975---),男(汉),湖南省邵东县人,工程师,学士。 制出了一种高温无机盐料浆Al-Si渗层,代号为 Sermaloy J,后来,Sermetel公司又和Roll-Royce公 司联合研制出一种新型的Al-Si渗层,代号为 Sermaloy1515,它比Sermaloy渗层韧性更好,其抗 高温腐蚀的能力也有所也有所改善。我国于上世纪 80年代研制出两种高温无机盐料浆Al-Si渗层,代 号为WL-1和ASL-4。ASL-4渗层可显著提高基材 的抗高温氧化和抗热腐蚀性能,尤其是抗热腐蚀性 能,可提高几倍乃至几十倍,从而大大延长了零件 的使用寿命。后来,在ASL-4渗层的基础上,又开 发出一种代号为ASL-5的水溶性扩散型料浆Al-Si 渗层,现已成功用于定向凝固涡轮叶片的表面防 护。文中采用无机盐料浆法,在镍基高温合金表面 制备Al-Si涂层,并进行了恒温抗氧化性能试验, 对渗层的高温氧化表面形貌进行了分析与研究。

1 试验部分

试验材料选用K4104镍基高温合金,其名义成 分如表 1 所示,试样尺寸为Φ22 mm×2.9 mm。涂 层料浆成分由金属渗剂(Al粉和Si粉)和粘结剂 (H₂O、H₃PO₄、MgO和CrO₃)组成。渗层制备工 艺路线为: 先将50 g粘结剂和50 g金属粉末均匀混 合搅拌成料浆,再以10~20 mg/mm²的量均匀喷到 已处理的试样表面,共喷3次,每次喷完在100 ℃ 烘箱中烘干,第3次喷完烘干后进行300 ℃×1 h固 化处理,最后在1050 ℃×2 h下进行真空高温扩散

表 1 K4104 高温合金的化学成分(质量分数 %) Table 1 Chemical composition of K4104 superalloy (w / %)

元 素	С	Cr	Co	W	Мо	Al	Ti	Nb	Ni
含量	0.07~0.14	20.0~21.8	10.3~12	3.0~4.0	0.3~0.9	2.1~2.9	3.1~3.9	0.15~0.35	余量

处理,渗层制备完毕,经检验后备用。

恒温抗氧化性能试验采用静态增重法,依据 GB/T13303-91《钢的抗氧化性能的测定方法》标 准在RJX-8-13高温箱式加热电阻炉内进行。将试 样置于预先烧至恒重的Al₂O₃坩埚中,试样与坩埚 保持线(点)接触,试验温度根据工程需要确定 为1000 ℃,氧化保温时间分别为5 h, 25 h, 50 h, 100 h, 150 h和200 h。试样在FA1004电子分析天平 (感量为0.1 mg)上称重。为观察试样表面的氧化 形貌、氧化膜是否开裂和剥落,利用带能谱分析的 SiRion扫描电子显微镜对氧化膜的表面形貌进行观 察和成分测定,用XRD-6000进行渗层氧化后的相 组成分析。为对比分析高温氧化性能,对未制备渗 层的镍基高温合金在同样条件下进行试验。

2 结果与讨论

制备渗层与未制备渗层试样的氧化动力学曲 线如图 1 所示。由图 1 可知,两种试样的氧化生 长速率存在明显差距。制备Al-Si渗层的试样的氧 化增重速率明显低于未制备渗层的试样。

制备Al-Si渗层的试样在1000 ℃高温氧化过 程中表面由θ-Al₂O₃转变成完整致密的α-Al₂O₃氧化 层。当氧化保温时间小于50 h时,氧化增重速率较



Fig.1 Oxidation kinetics of different samples

快,这是由于氧化初期表面快速生成针状或片状的 θ -Al₂O₃氧化膜(图2(a))。Doychar^[3]利用透射电镜观 察发现 θ -Al₂O₃具有层错结构,层错界面为Al³⁺快速 扩散提供了短路通道,Schumann^[4]则认为 θ -Al₂O₃ 具有孪晶结构,孪晶界面是离子快速扩散的通道。 Doychar和Schumann尽管存在分歧,但都支持同一 观点: θ -Al₂O₃内存在大量的面缺陷为离子的快速扩 散提供了短路扩散通道,使氧化物沿某一晶面快速 生长。当氧化保温时间大于50 h时氧化增重速率极 其缓慢平稳,这是由于Al-Si渗层表面经氧化初期



图2 不同氧化时间Al-Si渗层表面SEM形貌 (a) 1000 ℃ 25 h (b) 1000 ℃ 150 h

Fig.2 SEM morphologies of Al–Si coating surface for different times (a) $1000 \degree C 25h$ (b) $1000 \degree C 150h$

形成的θ-Al₂O₃已完全转变成完整致密的α-Al₂O₃氧 化膜(图2(b)),通过分析经200h氧化后渗层的相结 构,如图3所示,氧化层中并没有θ-Al₂O₃存在。 α-Al₂O₃氧化膜阻碍了外界的氧向基体中扩散,抑 制了氧与基体元素的反应,从而使氧化增重速率明 显降低,这与氧化动力学曲线结果一致。



图 3 Al-Si 渗层试样经 1000 ℃及 200 h 氧化后 X 射线衍 射图谱

Fig.3 X–ray diffraction patterns of Al–Si coating specimen after oxidation for 200 h at 1000 $^\circ \!\! C$

未制备渗层的镍基高温合金,高温氧化初期氧 化增重规律与制备涂层的试样相似,但增重速率比 制备渗层的试样大,对其表面进行能谱分析表明, 表面主要形成的是Cr和Ti的氧化物,如图4和表2能 谱分析所示。研究表明^[5, 6],高温合金中加入15% 的铬能形成以Cr₂O₃为主,NiCr₂O₄、TiO₂等复合氧 化膜,此时的氧化膜基本完好,由于氧和金属离子 在Cr₂O₃氧化膜中的扩散系数比在Al₂O₃氧化膜中的 大,致使试样氧化保温在100h内的氧化增重速率明 显高于制备Al-Si渗层的试样。氧化初期形成的氧 化膜宏观上是平滑的,与金属表面平行,但在显微 镜下观察,氧化膜由大量的皱折组成(图5(a))。铬 氧化有两个显著特征,即在恒温下氧化膜容易发生



图 4 镍基高温合金试样 1000 ℃, 100 h 表面形貌 Fig.4 Surface morphology of Nickle–base alloy sample for oxidation for 100 h at 1000 ℃

表 2	试样表面的能谱分析结果
-----	-------------

Table 2 EDX analysis result of specimen surface

	,	1
元 素	质量百分比	原子百分比
0	38.41	65.86
Al	01.29	01.31
Ti	25.93	14.85
Cr	31.91	16.83
Ni	02.46	01.15



图 5 两种试样不同氧化时间表面 SEM 形貌 (a) 未制备 渗层试样 1000 ℃, 25 h (b) 未制备渗层试样 1000 ℃, 100 h (c) 制备渗层试样 1000 ℃, 200 h

Fig.5 SEM morphologies of two kinds of samples for different times: (a) bare superalloy 1000 $^{\circ}$ C, 25 h (b) bare superalloy 1000 $^{\circ}$ C, 25 h (c) sample with coating 1000 $^{\circ}$ C, 200 h

皱折和开裂。Cr₂O₃膜发生起皱是由于生长应力作 用下膜发生弯曲变形,当应力很高又不能通过塑性 变形释放时就会发生氧化膜的开裂^[7]。当氧化保温 时间大于100 h后氧化增重速率急剧增加,缘于氧化 保温100 h后,氧化膜发生开裂和剥落,氧沿着裂纹 处快速扩散到基体(图5(b))。试验中发现,氧化时 间为150 h和200 h的坩埚里存在大量脱落的黑色粉 末,证明了氧化增重速率的急剧增加。而对于制备 Al-Si渗层的镍基高温合金经过1 000 ℃长时间氧 化,表面形成了致密的α-Al₂O₃氧化层,随着氧化 时间延长,渗层表面有轻微局部脱落现象(图5(c)), 在随后的继续氧化保温过程中,脱剥处将形成新的 α-Al₂O₃氧化膜,说明制备了Al-Si渗层的试样表面 具有很强的自修复能力,该氧化膜仍对基体有优良 的保护作用。

3 结 论

(1)用无机盐料浆法制备了 Al-Si 渗层的镍基高温合金氧化增重速率明显低于未制备渗层的镍基高温合金,说明在镍基高温合金表面制备的 Al-Si 涂层具有优良的抗高温氧化性能。

(2)制备了 Al-Si 渗层的镍基高温合金在长时 间高温氧化过程中形成了完整致密的 α-Al₂O₃氧化 膜,该膜层能有效的阻止氧的渗入,降低了渗层的 退化速度,提高了渗层的抗高温氧化性能。

(3)未制备渗层的镍基高温合金在长时间高温氧 化过程中形成Cr和Ti的氧化膜,该膜层表面存在大 量的皱折,随着时间的延长,膜层增厚,膜层中存 在较大的生长应力,导致氧化膜的开裂和剥落。

参考文献:

- 楼翰一. 高温合金涂层与基体界面上的互扩散 [J].中 国腐蚀与防护学报, 1997, 17(增刊): 464-469.
- [2] 刘培生. 铝化物高温防护涂层的现状 [J]. 稀有金属 材料与工程, 2003, 32(9): 681-685.
- [3] Doychak J, Smialek J L, Mitchell T E. Transient oxidation of single–crystal β–NiAl [J]. Metall. Trans. A, 1989, 20A: 99-518.
- [4] Schumann E. Effect of Y–ion implantation on the oxidation of β–NiAl [J]. Oxidation of Metals, 1995, 43: 157-172.
- [5] Ledjeff K, Rahmel A, Schorr M. Inflence of metal grain growth on the oxidation behavior of a 25–Cr–20–Ni

steel [J]. Oxidation of Metal, 1981, 15: 485-493.

- [6] 李云等. 铸造镍基高温合金 K35 的氧化动力学 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 1: 75-78.
- [7] 李美栓. 金属的高温腐蚀 [M]. 北京:冶金工业出版 社, 2001: 143.

中国机械工程学会再制造工程分会成立

为了配合国家推进我国再制造产业发展的布署,中 国机械工程学会理事会于2009年12月决定成立中国机械 工程学会再制造工程分会。

在中国机械工程学会的指导下,经过徐滨士院士、 高金吉院士和周克崧院士的精心策划以及从事再制造工 程教学、研究和生产的诸多单位的鼎力支持,中国机械 工程学会再制造工程分会成立大会于2010年6月19日在 济南召开。高金吉、周克崧、胡伯康、刘世参、朱胜等 50余位代表出席会议。中国机械工程学会张彦敏秘书长、 王瑞刚副秘书长与会指导。会议选举产生了再制造工程 分会的名誉主任、主任委员、副主任委员和总干事,审 议通过了再制造工程分会工作章程和秘书处工作细则, 并对今后的工作开展了热烈讨论。在成立会上,高金吉、 朱胜、姜在先分别做了学术报告。全体代表还参观了国 家循环经济发动机再制造试点企业济南复强动力有限公 司,出席了中国机械工程学会与山东省政府组织的创新 论坛之"走进山东",聆听了路雨祥理事长等多位学者的 精彩报告。

中国机械工程学会再制造工程分会组成如下: 名誉主任:徐滨士 主任委员:高金吉 副主任委员:朱胜 周克崧 胡伯康 专家委员:关桥 薛群基 刘世参 马世宁 邢 忠 总干事:朱胜 副总干事:张伟 邓意超 委员:(按姓氏笔划排序) 丁明跃 于月光 马世宁 马 冰 王德前 邓意超 关 桥 刘世参 刘志峰 向 巧 朱子新 朱 胜 朱振旗 邢 忠 宋铁军 张广军 张之敬 张永康 张 伟 李方义 陈 江

陈 铭 周克崧 单忠德 明世威 林俊明 罗健夫 郑乃金 胡伯康 段广洪 徐滨士 晏一平 栗 琳 聂祚仁 高金吉 顾卡丽 曹华军 黄卫东 黄学文 彭兴礼 董汉山 雷明凯 薛群基

秘书处秘书: 史佩京 陈 茜 刘晓亭

(陈茜 供稿)