

铝化物涂层对 高温合金基体的影响

上海科学技术文献出版社

铝化物涂层对高温合金基体的影响

上海科学技术情报研究所 编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 8.5 字数 212,000

1979年12月第1版 1979年12月第1次印刷

印数: 1—2,400

书号: 15192·69 定价: 1.05 元

《科技新书目》148-99

前 言

近来,航空发动机不断提高推力和使用寿命(达 10,000 小时以上),因此要求提高涡轮进口温度。高温合金也相应地要增加组份中的铝、钛含量,减少铬含量来提高合金的高温强度。由于合金中铬含量减少,影响了合金的抗氧化和耐腐蚀性能。要解决这个问题,必须将高温高强度合金与保护涂层结合使用,才能有效地改善表面抗氧化、抗热腐蚀及热疲劳性能。目前已研制出许多铝化物涂层和各种多元涂层。然而由于涂层和基体合金是扩散连接的,高温使用时,涂层元素向内扩散进入合金中会影响合金的拉伸和蠕变性能,合金中的元素向外扩散进入涂层会影响它的抗环境腐蚀性能。国外对此进行了大量的理论研究和实验。本书翻译了有关文章共十篇,着重介绍铝化物涂层与镍基合金基体的相互作用以及对合金性能的影响等问题。

在本书的选题和译校工作中,得到上海交通大学、西北工业大学等单位的大力协助,谨在此表示衷心的感谢。由于水平有限,错误和不妥之处在所难免,望读者批评指正。

编 者
1978年6月

目 录

涂层对薄的高温合金截面影响的研究	1
概述	1
引言	5
材料和试件	9
曝露和试验方法	15
试验结果	19
冶金分析	49
结果讨论	75
结论	82
附言	84
扩散型铝化物涂层在镍基高温合金上的生成机理	85
高温合金的熔烧富硅涂层	98
ЖС6-К 合金表面复合渗铝和钼、铝和铌	110
扩散防护涂层对耐热材料试样抗热疲劳性能的影响	114
关于渗铝层中最佳铝含量问题	119
镍基合金耐热涂层组织中——铝化镍的分解的研究	122
防护涂层的破坏及其对耐热合金性能的影响	124
稀土金属和镁对扩散涂层防护性能的影响	127
高温防护涂层对镍基合金高温强度、蠕变性能和 疲劳性能的影响	132

涂层对薄的高温合金截面影响的研究

概 述

这项计划研究了用于高强度镍基合金 Rene 80 的两种涂层的影响, 一种是铝化物型 Codep B-1 涂层, 另一种是气相沉积 CoCrAlY 涂层。截面厚度 0.075~0.15 厘米的扁平铸件在用循环空气冷却的喷射燃料燃烧产物中进行曝露, 以模拟发动机长期运行, 在 982°C 时曝露时间为 1000 小时, 在 1093°C 时达 500 小时。研究的性能为拉伸、应力断裂、机械疲劳、弹道冲击和耐热腐蚀性。所有试件都同时经过 Rene 80 的热处理。

无涂层和涂层的扁平试件, 在燃烧器平台曝露(982°C 和 1093°C)前后, 都做了室温、760°C、982°C 和 1093°C 的拉伸试验。如直径为 0.635 厘米的标准试棒为基准的 0.2% 屈服强度的变化表明, 无涂层和涂层试件在 982°C 时由于横截面尺寸减小和试验温度升高屈服强度有一损耗, 百分比的变化大约从室温时 6% 改变到 1093°C 时的 20%。无涂层和涂层的试件之间的屈服强度损失没有多大差别, 对于各个试件条件和试验温度下的数据都落在分散带范围内。在 982°C 和 1093°C 更长时间的曝露后, 如表 A 所示, 各种尺寸的 Codep B-1 试件因曝露而退化, 所以强度比无涂层试件要小。

如表 B 所示, 在室温中极限强度的大体情况与屈服强度的结果相似, 只有更薄的截面例外, 它的室温(未经曝露时)极限强度更高。薄截面在曝露前后的拉伸延伸率比标准试棒的拉伸延伸率好, 如表 C 所示。

在 982°C 曝露时, 应力的作用在于使无涂层和 CoCrAlY 涂层的 Rene 80 比未受应力的材料强度损失多 5~20%, 但延伸率不变。Codep B-1 渗涂的材料在这两种情况下没有显示出重大的差别。

A. 与 0.635 厘米标准试棒相比的 0.2% 屈服强度的平均百分比变化

试验温度 (°C)	试验厚度 (厘米)	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 754 小时 982°C	Codep B-1 989 小时 982°C	无 涂 层 168 小时 1093°C	Codep B-1 487 小时 1093°C
室 温	0.075	-7	-6	-28	-17	-20	+5
	0.11	-5	-3	-26	-17	-8	+4
	0.15	-6	-7	-19	-17	-6	+2
760	0.075	-9	-8	-19	+1	-11	+28
	0.15	-9	-9	-5	-2	—	+14
982	0.075	-24	-17	-20	-19	-10	+43
	0.11	-12	-11	-19	0	+5	+12
	0.15	-9	-12	-12	-2	+9	+41
1093	0.075	-17	-20	-9	+4	-30	-17
	0.15	-22	-30	+29	+25	-51	-3

B. 极限拉伸强度的平均百分比变化

试验温度 (°C)	试件厚度 (厘 米)	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 754 小 时 982°C	Codep B-1 989 小 时 982°C	无 涂 层 168 小 时 1093°C	Codep B-1 487 小 时 1093°C
室 温	0.075	+10	+9	-31	-20	-7	+5
	0.11	+7	+14	-30	-18	+5	+10
	0.15	-4	-5	-20	-14	+4	-2
760	0.075	-17	-15	-46	-23	-47	-9
	0.15	-13	-15	-42	-24	-41	-19
982	0.075	-23	-7	-24	-21	-33	+10
	0.11	-11	-11	-21	-13	-17	-2
	0.15	-10	-6	-16	-9	-16	+14
1093	0.075	-17	-8	-17	-12	-28	-9
	0.15	-9	-7	+3	+3	-23	-13

C. 拉伸延伸率, 百分比

试验温度 (°C)	试件厚度 (厘 米)	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 754 小 时 982°C	Codep B-1 989 小 时 982°C	无 涂 层 168 小 时 1093°C	Codep B-1 487 小 时 1093°C
室 温	0.075	8.5*	8.0	1.3*	8.4	9.9*	4.2*
	0.11	7.3*	8.9*	2.0	3.8	11.7	5.0
	0.15	3.9*	4.2*	1.8	6.5	9.6	4.9
	标准试棒	3.5*					
760	0.075	11.4	3.9	0.3*	1.8	0.9	3.0*
	0.15	4.9	5.2	1.8	3.8*	1.1	3.5*
	标准试棒	8.0*					
982	0.075	20.5	13.9	4.6	4.3*	2.5*	8.9
	0.11	16.4	16.5	8.2	5.5	3.3*	8.8
	0.15	20.0	14.0	7.3	16.5	5.0*	8.5
	标准试棒	16.3					
1093	0.075	10.2	15.0	9.4	14.0*	12.4	15.0*
	0.15	12.5	9.1	17.0	19.8	13.0	22.5
	标准试棒	16.2					

* 试件断在标准长度记号处或以外。在原先金属厚度(涂层前)基础上涂层试件的强度

无涂层和涂层的试件在燃烧器平台曝露 (982°C 和 1093°C) 前后, 在 760°C、982°C 和 1093°C 进行了应力断裂试验。使用的载荷相当于在直径 0.635 厘米标准试棒上大约 100~300 小时引起破损的应力。在薄截面铸件上的试验导致异常短的断裂寿命。在某种程度上是因为试验技术问题, 然而即使这个问题解决, 薄试件的寿命仍较短。这已在表 D 的无涂层和 Codep B-1 涂层栏里反映出来。表 D 集中了一些较重要的试验结果趋势, 从中可以注意到, 在三种温度下, 不管其有无涂层, 曝露与否, 铸造试件越厚它的断裂寿命就越长。例如, 在 982°C 下, 厚度 0.15 厘米的带涂层 Rene 80 的断裂寿命是 0.075 厘米厚的试件的两倍。尽管涂层稍微影响到未经曝露的应力-断裂寿命(可能在 760°C 时较低, 1093°C 时较高), 它在 1093°C 曝露时提供相当大的保护。例如, 经在 1093°C 下曝露 487 小时后, Codep B-1 涂层的 0.11 厘米试件在 982°C 试验的寿命平均为标准试棒的 33.3%, 而仅经过 168 小时曝露

D. 与直径 0.635 厘米标准试棒寿命比较的应力断裂[†]寿命%

试验温度 (°C)	试件厚度 (厘米)	无涂层	Codep B-1 涂层	无涂层 754 小时 982°C	Codep B-1 988 小时 982°C	无涂层 168 小时 1093°C	Codep B-1 487 小时 1093°C
760	0.075	7.4*	2.4*	6.6	0.5	**	1.6
	0.15	13.3*	2.9*	1.2	36.8	**	0.5
982	0.075	17.3*	8.9*	21.0	1.7	1.0	6.7
	0.11	14.7*	16.3*	18.4	5.2	4.7	33.3
	0.15	45.3*	16.7*	25.3	22.0	7.3	32.0
1093	0.075	33.7	44.8	28.5	27.9	6.0	44.8
	0.15	45.6*	46.5	62.8	79.7	31.7	70.9

* 试件试验时夹得较差

** 在断裂时试件负荷

† 在原先金属厚度(涂层前)基础上涂层试件的应力

的无涂层试件为标准试棒的 47%。

考虑到表 D 得到的结果是由于试验技术而使寿命损失, 下面表 E 是薄截面无涂层或有涂层试件所预计的实际寿命水平的估计数。

E. 所提议的应力断裂寿命, 标准试棒的百分比

试验温度 (°C)	试件厚度 (厘米)	无涂层	涂层
760	0.075	20	15
	0.15	40	35
982	0.075	40	40
	0.15	60	60
1093	0.075	50	60
	0.15	60	60

在原先金属厚度基础上涂层材料的应力

Codep B-1 涂层稍稍降低室温弯曲机械疲劳性能, 如表 F 所列, 即使室温时其表面层硬而脆。两种涂层受曝露的影响很小, 而无涂层材料因 1093°C 曝露而大大变弱。无涂层材料经 982°C 曝露后得到异常高的疲劳结果。这些都将在其后的计划中复查。

F. 在 10⁷ 次循环时的室温弯曲疲劳强度

	无涂层	Codep B-1 涂层	无涂层 754 小时 982°C	Codep B-1 988 小时 982°C	无涂层 168 小时 1093°C	Codep B-1 487 小时 1093°C
强度 (百万牛顿/米 ²)	372	359	551?	331	221	283

温度范围为 1093°C 到低于 204°C 的热疲劳试验表明, Codep B-1 涂层至少提高了 Rene 80 的抗裂纹性 2~3 倍, 倍数视曝露而定, 见表 G。CoCrAlY 涂层的改进稍小。

尽管一些涂层有细微裂纹, 但通过 Rene 80 产生裂纹所需能量的测定, 所得到的弹道冲击强度(见表 H)还是被涂层改善了。CoCrAlY 涂层在这项试验中稍微优越。

G. 热疲劳试验结果平均数

	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 761 小时 982°C	Codep B-1 975 小时 982°C	无 涂 层 180 小时 1093°C	Codep B-1 483 小时 1093°C
第一 条 裂 纹 时	2218	直到 4000 次	1300	直到 4000 次	1300	直到 4000 次
0.5~1.0 厘米 裂 纹 时	2450	仍无裂 纹	1450	仍无裂 纹	1550	仍无裂 纹
1.0 厘米 以 上 裂 纹 时	2900		1850		1850	

H 平均弹道冲击强度

试 验 温 度	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 761 小时 982°C	Codep B-1 975 小时 982°C	无 涂 层 180 小时 1093°C	Codep B-1 483 小时 1093°C
室 温	1.45	2.64	<0.16	0.16	<0.16	2.03
982°C	0.34	>0.68	<0.33	0.50	0.35	0.68

冲击强度单位是牛顿-米(N-m)

I. 在 927°C, 5 ppm 海盐的热腐蚀试验结果

	无 涂 层	Codep B-1 涂 层	无 涂 层 758 小时 982°C	Codep B-1 962 小时 982°C	无 涂 层 229 小时 1093°C	Codep B-1 532 小时 1093°C
试 验 时 间 (小时)	473.5	435	346	328	61	61
外部金属损失(厘米)	0.0079	0.0054*	0.0223	0.0012	0.0190	0.0053
最大附加渗透(厘米)	0.0040	0.0055*	0.0152	0	0.0127	0

* 这些地方的涂层脱落。涂层完好的地方无腐蚀

两种涂层在曝露期间都有很大的抗氧化性和抗热腐蚀性。表 I 列出典型的腐蚀侵蚀值。

热腐蚀试验前的高温曝露使涂层性能退化，特别是在 1093°C 曝露下的 Codep B-1 涂层：

涂 层	曝 露	第一次破损出现时的时间(小时)
Codep B-1	未曝露	202~271
Codep B-1	982°C, 962 小时	146~165
Codep B-1	982°C, 1000 小时, 应力	61~127
Codep B-1	1093°C, 532 小时	42~61
CoCrAlY	未曝露	>473.5
CoCrAlY	982°C, 962 小时	146~165
CoCrAlY	982°C, 1000 小时, 应力	61~127
CoCrAlY	1093°C, 532 小时	146~165

曝露改变了涂层的成分和硬度。982°C 和 1093°C 曝露把 Codep B-1 涂层的铝含量从 ~31% 分别降低到 ~18% 和 ~6%。同样的曝露使 CoCrAlY 涂层的铝含量从 ~12% 分别降低到平均 ~10% 和 ~3%。涂层扩散区和添加层的显微硬度因曝露而降低，如下表所示：

曝露对涂层平均显微硬度的影响

涂 层	曝 露	维 氏 硬 度		
		Rene 80 底材	在涂层/底材交界面的扩散区	外 部 涂 层
Codep B-1	未曝露	473	918	571
	982°C, 989 小时	409	736	496
	1093°C, 487 小时	449	591	422
CoCrAlY	未曝露	439	535	693
	982°C, 990 小时	374	—	417
	1093°C, 375 小时	444	—	333

引 言

这项计划的目标是研究两种涂层和高温曝露(单个和两者结合)对薄截面的铸造高温合金一些主要性能的影响,以及研究与标准尺寸试棒相比的薄截面强度。本资料指出的因薄型件、涂层和曝露而预计的性能变化,为设计有关高温合金薄铸件的适当的长寿命涡轮叶片作指导。这项计划的目的是为了得到定量设计的足够数据,只是探讨那些最有关的领域,如此需要做进一步的工作。幸亏大部分高强度镍基铸造合金的性能相似,而它们所用的大部分铝化物型保护涂层的性能也相似,使得在专门的合金和选用的涂层上得到的结果对于其它广泛的合金/涂层结合体具有指导性。选择的合金是 Rene 80; 涂层是 Codep B-1 和 CoCrAlY。它们的选择情况随后讨论。

试件厚度选择 0.15、0.11 和 0.075 厘米。试件的加工都在目前铸造技术范围内。选择的铸件设计、铸件参数和试件处理尽可能接近用于涡轮叶片的那些条件。0.075 厘米试件尽管没有达到实际使用的最薄的截面,却代表了目前的许多应用实例。厚度范围(加上标准尺寸试棒)确实允许性能与截面尺寸有一些相互关联。

模拟发动机曝露的最大可能条件选择:在燃料燃烧产物气氛中,并频繁地周期快速冷却到接近室温的条件下,在 982°C 进行 1000 小时,在 1093°C 进行 500 小时。也研究 982°C 静态空气曝露时应力的影响。

检查的性能是:

- ① 室温、760°C、982°C 和 1093°C 时的屈服强度、极限拉伸强度和延伸率。
- ② 760°C、982°C 和 1093°C 时的应力断裂寿命和延伸率。
- ③ 室温机械疲劳(弯曲)。
- ④ 最高温度为 1093°C,最低温度小于 204°C 的热疲劳。
- ⑤ 室温和 982°C 的弹道冲击。
- ⑥ 在 927°C、5 ppm 海盐条件下,用 JP-5 燃料的燃烧器平台的抗热腐蚀性。

不是每种厚度的试件都在上列各种条件下试验。氧化性能是在高温循环曝露时获得的。

航空燃气涡轮铸造叶片设计所用的机械性能数据,一般是由标准尺寸铸造试棒的试验得到的(直径约为 0.64 厘米),或用部分大发动机叶片加工成相似的试棒来测定性能。但是,小发动机叶片和大发动机叶片的空心 and 空气冷却部分的厚度和形状与普通试棒大不相同。

例如, 实心小涡轮叶片的最大翼型厚度为 ~ 0.15 厘米, 逐渐减少到低于 0.05 厘米。空心叶片铸成小于 0.075 厘米的壁厚度, 接近冷却道的壁厚度低达 0.04 厘米。实心和空心叶片基本上是薄板承载形, 而不是普通铸造试棒的圆形。

截面尺寸和形状会影响冶金上完全相同的试件的性能, 这已被公认多年了(例如[1])。为此, 许多材料说明书就不同尺寸产品订出不同的强度要求。美国材料协会(AMS)说明书 5545 规定, 对于镍基高温合金 Rene 41 薄板来说, 当其厚度与超过 0.061 厘米的薄板相比, 低于 0.046 厘米时允许在 760°C 有 69 百万牛顿/米² 较低的极限拉伸强度。可是, 几何变量与拉伸、疲劳、蠕变-断裂强度等联系起来的机理的复杂性阻碍了可行的预测方法的发展, 而必须进行经验试验以提供所需的数据。图 1 所示为通用电气公司在截面厚度对锻造镍基高温合金 U700 的应力断裂寿命的影响方面的工作。在空气中 982°C , 138 百万牛顿/米² 的应力下, 以断裂寿命作为薄板型试件厚度或锻造棒料加工成的圆试件的直径的函数作图, 并与用同样棒料加工的 0.64 厘米标准尺寸试棒的寿命作了比较。尺寸相似的圆试件和扁平试件之间没有多大差别, 但薄试件的应力断裂寿命显著降低。预计截面尺寸影响对于铸造高温合金也会和锻造合金一样。

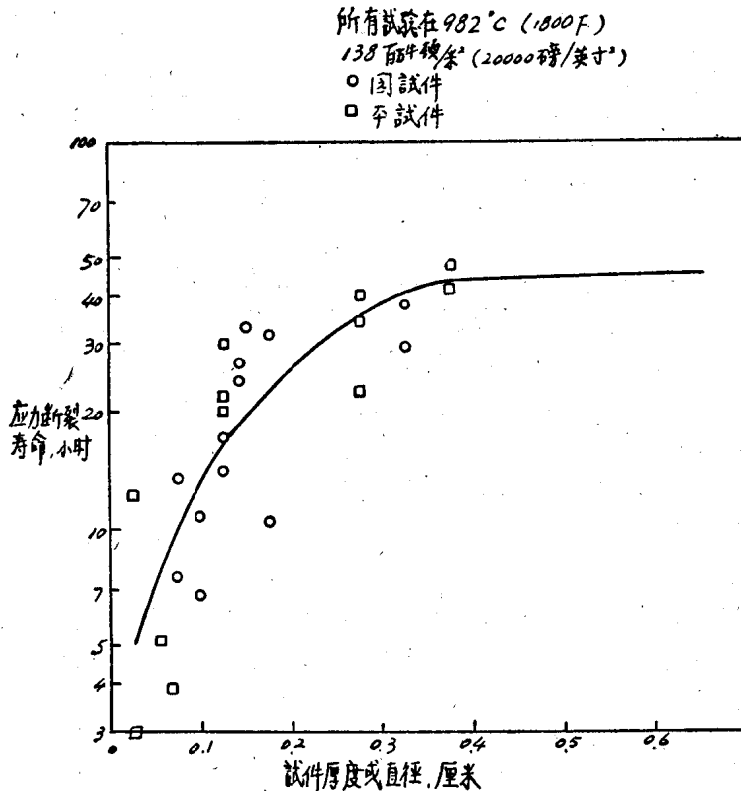


图 1 截面尺寸对锻造 U700 应力断裂寿命的影响

除了纯几何尺寸影响外, 铸造高温合金的性能要视受铸造变量、成分、热处理等控制的许多冶金结构因素而定。象晶粒尺寸, 晶粒形状和位向, 截面晶粒数和化学偏析这些特点都关系到性能结果。在薄铸件中, 相对体积的表面积比率较大, 引起快速冷却, 从浇注时金属浇满模具和凝固收缩(以避免缩孔)时金属补给的观点来看, 出现了困难。因而, 浇注薄铸件要比厚铸件使用更高的金属过热温度。热状态可使薄铸件显著地保持柱状晶, 而厚铸件呈

现了更大百分比的等轴晶粒。

除了较明显的晶粒尺寸、形状和位向图形外,高温合金凝固还出现导致化学偏析的树枝状化。因此,尽管平均成分可能是理想的,但局部成分可能大不相同,从而引起不理想的相形成。薄铸件较细的树枝结构是影响机械性能的另一个因素。

研究了上述两个独立的因素对铸造高温合金机械性能的影响,其结果如下:

① 晶粒位向 在 $\langle 100 \rangle$ 方向的热疲劳,应力断裂强度和展延性比 $\langle 110 \rangle$ 方向或任意位向的高^[2]。

② 晶粒尺寸 晶粒尺寸对性能的影响与等强温度有关。一般说来,粗晶粒高于这个温度而细晶粒则低于这个温度,有较高的强度。许多高温合金的等强温度在 760°C 到 982°C 范围内,视合金和应变速率而定。

各种因素的综合影响在实际薄铸件试验中集中反映出来。许多实验室开始实行各种组织和性能间相互关系的研究计划。Hessler 和 Ewing 报告了高温合金 M3608F 薄铸件在 927°C 时应力断裂寿命降低^[3]。在通用电气公司的一个初步计划中,确定了铸造截面尺寸对 Rene 80 的应力断裂,拉伸和疲劳性能的影响。发现 982°C 应力断裂寿命的降低比图 1 的还大,并且 871°C 拉伸强度和 649°C 和 871°C 低周疲劳强度也降低。对铸造试件进行表面加工一般能改进性能。在一项旨在获得改进的薄截面铸造合金的计划中也得到相似的结果^[4]。

仅以前的工作就表明,薄铸造截面需要专门的设计数据。但是,最重要的是在发动机工作中保证机械性能。一级涡轮叶片在会引起冶金和结构变化而影响性能的温度中被长期暴露。这个领域促进了许多工作,国际座谈会^[5]的文件提供了关于高温合金稳定性的冶金和机械性能方面的许多资料。有关镍基高温合金的许多研究指出了冶金不稳定性的三个主要领域:

① 复杂的金属间化合相如 σ , μ , Laves 等的沉淀。这些化合物在低温到中温时趋向于脆化,通常在较高温度时弱化。

② 如 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 碳化物沉淀。虽然两种碳化物如果合理分布的话都会起蠕变抑制剂作用,但 $M_{23}C_6$ 碳化物在晶界不断形成,会降低延性,而 M_6C 通常对机械性能影响很小。

③ $Ni_3(Al, Ti, Cb)$, γ' 聚集和溶解。由于 γ' 是主要强化相,它的尺寸和分布的任何变化都将影响性能。

在高温合金发展过程中已经做了努力以避免成最大限度地缩小上述各种问题的有害影响。从 Boesch 和 Sleney^[6] 以及 Woodyatt, Sims 和 Beattie^[7] 的研究中发展的相计算技术介绍了一种防止在特定高温合金基体形成 σ 相的方法。碳化物问题在大部分现代高温合金里受到非难,因为这些合金含有如 Ta, Cb, W 和 Hf 等元素,这些元素趋于稳定初生的 MC 碳化物,如果可能的话,其数量有利于 M_6C 而不利于 $M_{23}C_6$ 的形成(例如: B1900 有 4% 的 Ta; Mar-M 246 有 1.5% Ta 和 10% W; NASA-TRW VIA 有 5.5% W; 8.5% Ta+Cb 和 0.5% Hf),可喜的是,上述元素(加上适当比例的 Al, Ti, Cr, Co 等)有助于稳定 γ' 。

尽管合金设计方面取得了进展,镍基合金在涡轮叶片工作温度范围内暴露时仍出现性能变化。不仅仅冶金变化是重要的,表面氧化和(或)腐蚀侵袭也会减少金属截面积,造成应力集中问题,并受到氧和氮污染。加工掉受影响的表面能最大限度地缩小许多影响。但由于涡轮叶片必须长期工作并无这种清除机会,所以必须取得从暴露到试验其表面未动过的

试件的数据。当然,保护涂层的目的之一是降低或消除表面腐蚀。对应力断裂寿命的影响(有意义并且重要),通常结合进设计数据,其方式是包括整个工作温度范围的长时间断裂试验。但是,象拉伸强度(抗突然超速条件),冲击强度(抗外来物损伤),疲劳、抗热冲击等性能只有在试件上适当地进行必需的长时间/温度暴露试验才能确定。多年来,高温合金使用者和研制者对目前涡轮叶片用的每种合金进行了这种试验。如果用标准尺寸试棒试验,试验的合金就显示出低温时拉伸强度和延性因暴露而损失,高温时拉伸强度损失,延性增加(交换温度因合金而变化)。看来暴露对应力断裂寿命没有重大影响,虽然一些合金出现少量损失(寿命下降50%仅代表5~10%的强度损失)。大部分高温合金的室温冲击强度因暴露而降低。

虽然数据表明了关于暴露对性能影响的某些原因,但应当记住,在薄截面上,因表面侵蚀的影响扩大,可导致性能损失更大。迄今为止,还没有论述已暴露的高温合金薄截面试验的报告。

随着现代发动机涡轮叶片所承受的温度增加,并且寿命更长,对性能退化和环境侵蚀(在大约直到1000°C的热腐蚀[硫化]和1100°C的氧化)的抵抗力必须更加大。较新的高强度镍基合金含铬量比老合金低,即使其抗氧化性尚好,对苛刻的热腐蚀侵袭特别敏感。参考文献8包括关于这个问题的许多论文。于是研制了保护涂层,并在发动机使用中证明令人满意。关于铝化物型涂层有大量的经验。较新的CrAlY金属涂层看来抗热腐蚀性更好,但通常涂层较厚。两种类型的涂层都需要加热零件(而这可能改变性能),并且都产生一层性能与基体合金不同的表面材料层。通常厚度范围为0.005~0.013厘米,很明显,这相当于薄零件横截面的较大部分。因此,确定涂层对薄截面机械性能的影响以进行正确的设计也就相应地变得更加重要了。

工作表明,如果应力是按母体金属厚度算的话,标准尺寸试棒的涂层既不影响许多高温合金(包括SEL, Rene77, Rene100等)的应力断裂寿命,也不影响拉伸强度。低温冲击强度和疲劳强度可能降低,而热疲劳通常是改进了。锻造合金U700(与图1的材料相同)的铝化物涂层薄截面的应力断裂试验表明,与同样厚度的无涂层截面相比没有有害的影响。在薄铸件上评价了范围广泛的高温合金/涂层结合体^[9]。仅一种厚度做了试验:带圆棱矩形横截面的壁厚为~0.08厘米的空心试件。内表面没有涂层,破损往往是从这无涂层的表面开始的,问题的起因是由于试件各边有时壁厚度不均匀和铸造缺陷。并不包括用作薄壁铸件的同炉材料的无涂层试件和标准尺寸试棒。但是在这些限度内,薄壁铸件的相对应力断裂寿命看来比以标准试棒预计的低得多。还测定了拉伸、疲劳(机械疲劳和热疲劳),弹道冲击和腐蚀/氧化性能。这项工作清楚地表明,需要进一步研究涂层和截面尺寸对高温合金性能的影响。

分别讨论了涂层和暴露对镍基高温合金性能的影响。可以预料,暴露对涂层的高温合金的影响由于其表面保护会比无涂层的小。但是,另外有个冶金因素要考虑,在高温暴露时出现基体合金和涂层的进一步扩散。在暴露时由于扩散,一个典型涂层的整个厚度增加。受影响的横截面的增加,会造成更大范围的因金属间化合物相的形成而脆化或因 γ' 变化而强度降低的区域。涂层本身性能也对应地随暴露时其成分的转换而变化。

高温暴露对带各种铝化物涂层的铸造高温合金标准试棒的影响表明,涂层的合金对暴露的反应方式与无涂层的合金相似。尽管趋势相同(拉伸和冲击强度降低;稍微影响断裂和

疲劳寿命), 涂层的合金随暴露而变化的趋势比无涂层合金小。扩散影响在标准试棒横截面上占的百分比并不足以使人感到它的存在。有关暴露对 MCrAlY 型涂层的高温合金的机械性能影响的数据没有发表。涂层和暴露对铸造高温合金薄截面的联合影响的研究还没有进行。

材 料 和 试 件

合金和涂层选择

一些高强度铸造镍基合金, 如 B1900, IN100, Mar-M246, Rene 80, Rene100, NASA-TRW VIA 等已用于现代发动机或考虑用于先进发动机。在断裂-强度与重量之比的基础上, 几乎无可选择。当考虑到其它因素包括延性、抗腐蚀性、渗涂能力(铝化物渗涂, 以及剥落和重涂能力)等, 以及有用的基本数据的数量时, 选择了 Rene 80 合金用于这项计划。Rene 80 已在许多现代的和先进的发动机上应用, 并且大部分是薄壁铸造涡轮叶片。

每个真空铸造高温合金涡轮叶片的主要供应商都成功地生产了 Rene 80。熔炼了一百多炉次, 450,000 多公斤。可铸性同老的镍基合金相似, 没出现新问题。

不管是否需要涂层, Rene 80 的技术条件包括真空高温固溶热处理, 以及作为整个热处理的一部分的有一个涂层热循环。后一处理消除与其它合金相碰引起的(存在或不存在涂层热循环的)变化。为了保证可靠性和重制稳定性, 合金成分是用相计算控制。

镍基合金两种突出的保护涂层是铝化物型和 MCrAlY 型。所有发动机制造商实际上都使用铝化物涂层, 而 MCrAlY 较新, 用的较少。实验室试验表明, MCrAlY 涂层比铝化物涂层厚 ~50%, 寿命是它的 3~10 倍^[10], 但目前缺点是应用成本高大约 10 倍。铝化物涂层应用较广和 MCrAlY 型更有发展前途, 对这两种涂层都有必要进行研究。

许多商业铝化物涂层都可得到。尽管它们都靠化合物 NiAl(或 Ni₂Al₃)以及其它溶解的元素(Cr, Ti 等)起作用, 但加工方法, 工艺控制, 热循环和最后成分平衡各不相同。毫不奇怪, 没有一种涂层能证明在所有试验条件下对任何合金都是最好的。通用电气公司的发动机经验表明 Codep B-1 涂层在包括 Rene 80 在内的较多种类的高强度镍基合金中优越于其它铝化物涂层, 在目前的发动机应用中它事实上代替了其它一些涂层。

MCrAlY 涂层的应用不如铝化物涂层那么广泛, 因为它是新近发展起来的。CoCrAlY 涂层获得良好的经验, 其名义成分大约为 25%Cr, 12%Al, 0.5%Y 其余为 Co^[10]。这个涂层在氧化和热腐蚀试验中用渗涂的小试棒和小薄片在 760~1025°C 温度范围试验达 2000 小时; 对 Rene 80, Rene 77, U 500, X-40 和 TDNiCr 特别是对 Rene 77 和 Rene 80 的薄壁铸件进行了评价。在这些试验中涂层的性能良好。因而, 这种涂层选入这项计划。

为了尽可能地提供与预期的涡轮叶片薄壁性能相关的性能, 用作试件的铸件尽可能地模拟叶片尺寸、形状、受热史等。对各种铸造试件形状的经验经过研究后, 选择了一种稍微修改过的早期的薄壁铸造试件, 见图 2。它的尺寸和壁厚代表了一些空冷涡轮叶片。虽然大部分叶片的内腔有肋、增强条等, 但这妨碍取试件。圆边模拟叶片前缘, 并为热疲劳试验(涡轮叶片前缘是最易热疲劳的部位)提供试样。各个平板可作为适合于做拉伸, 断裂和疲劳试验的短薄板型试件。

图 3 是由铸件平边加工成的机械性能试件。最要紧的尺寸是那些专门说明的轴向标准

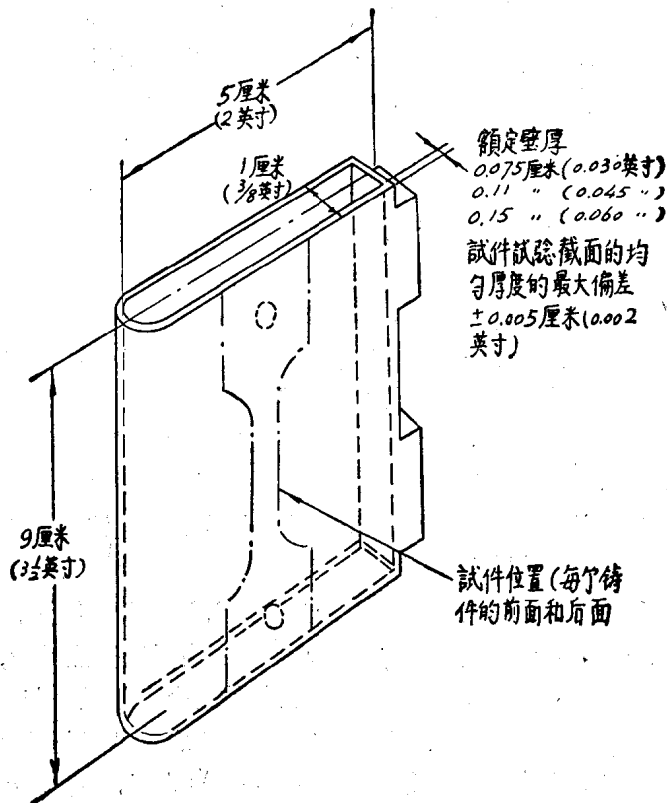
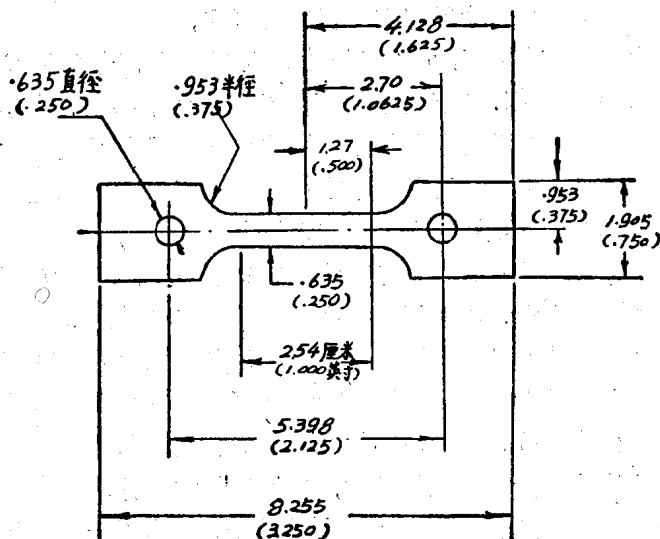


图2 铸造高温合金薄壁试件

长度,标准截面宽度和试件的弯度。虽然草图中没有标明弯度,在试件整个长度上弯度的最



- 注: ① 半径和标准截面吻合圆滑无切口
② 去除尽最大半径为 0.0481 厘米的毛刺和尖缘
③ 标准截面与销孔中心线的同心度在 0.0051 厘米以内
④ 标准截面宽度公差 ± 0.0025 厘米

图3 机械性能试件

大限度为 0.035 厘米, 偏差超过允许值, 将使试件增加过多的额外弯曲应力。在拉伸载荷下, 若偏心 0.0025 厘米, 在中央标准截面的边缘造成初始应力增加 2.4% (应力松弛出现以前)。弯曲引起的应力更难计算, 因为轴向负载造成矫直, 但是数值较小。

从前面边“缘部”位起绕铸件的前缘”加工到 0.762 厘米的深度, 它既作为热疲劳试件又作为弹道冲击试件。

使用的材料和试件

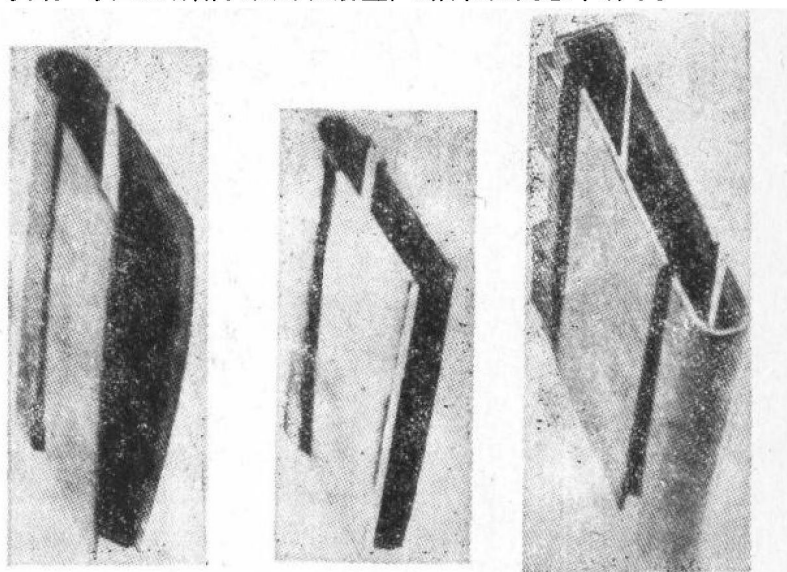
由于所用的母合金是由 Special Metals 一次熔炼制造的, 所有在计划中使用的试件都是 Jetshapes, Inc. 铸造的一个炉号

的 Rene 80(No. BV231)。发明者提供的铸造工艺的详细说明如下:

用带三个不同厚度型芯的空腔模制造所需的三种不同的壁厚度。模子接上浇口。压射和修整后,每个直浇口挂 16 片(每个浇道 4 片)。用一个标准的壳型系统制模。所有试件采用的浇注温度是 $1454\sim 1482^{\circ}\text{C}$,模温为 1093°C 。浇注后,去除陶瓷型壳,把试件从浇注系统割下,喷砂清洗并去除型芯,标上鉴别号,从铸件上纵切出平板,检验(采用目检,标准荧光渗透和 X-射线摄影法等空心叶片规范所需的方法)。

虽然生产量并不高,但有足够的试件供计划用。鉴别号印盖在各个试件的扁平面和前缘上,这对整个计划中鉴别试件是有用的,需要时即可以找出。可是记录里并不记有哪个系列的数目来自哪个模子,因此,这些数目仅代表近似的按年月顺序排列的铸件次序。

重新拼起来的各种厚度铸件的照相见图 4。图 4a 清楚地表明,最薄的试件从铸件切边后出现了一些弯曲。弯曲没有用机械方法矫直;以后在热处理中矫平。



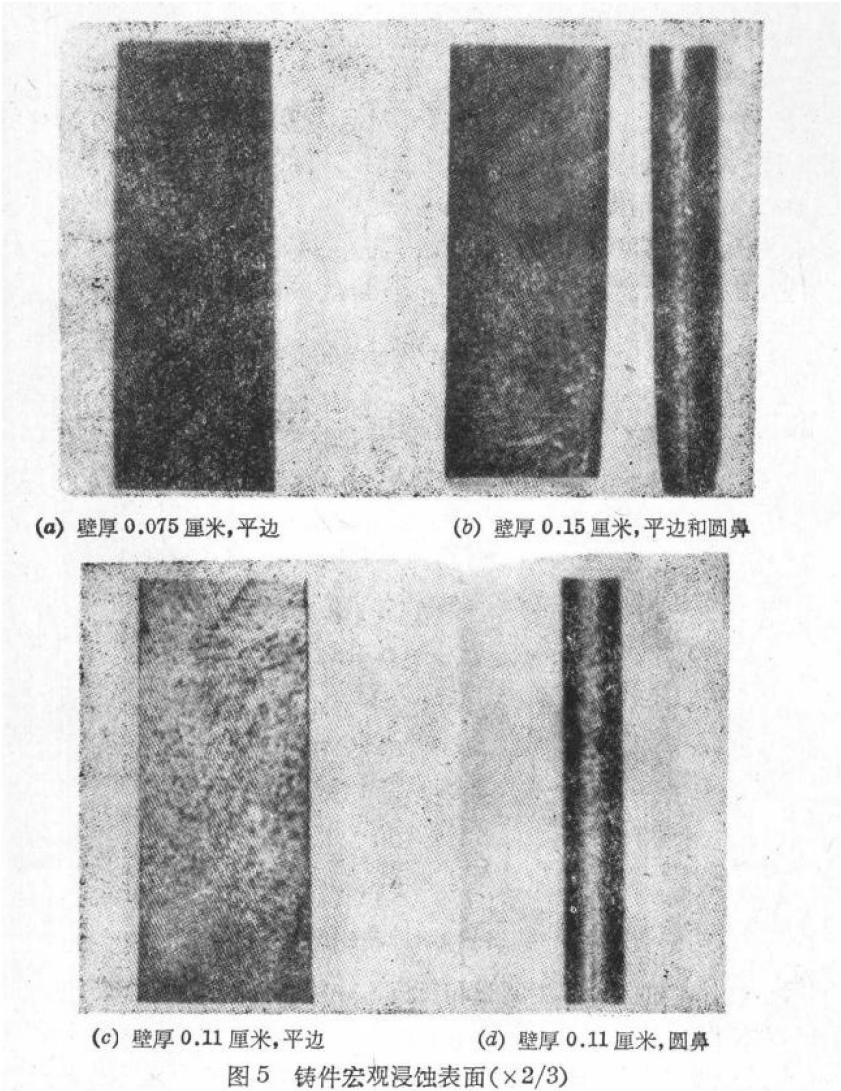
(a) 壁厚 0.075 厘米 (b) 壁厚 0.15 厘米 (c) 壁厚 0.11 厘米,带浇口部分

图 4 由试样重新拼成的铸件($\times 2/3$)

得到的每个试件都进行了厚度测量和目检。一些试件因厚度变化超过 ± 0.005 厘米而报废。代表各种厚度以及扁平的和前缘部分的一套样品 19 个试件通过 X-射线和荧光渗透进行了检验。其结果与卖主提供的资料相同,在指定成为试件标准截面的范围内没发现机械缺陷。接近浇口的地方发现一些表面缺陷(“麻点”)。这些试件的每个表面都在 100 毫升 HCl, 50 毫升 H_2O_2 和 100 毫升 H_2O 溶液中宏观浸蚀 30 秒钟,以确定晶粒尺寸(技术条件要求表面晶粒尺寸在 0.04 厘米 $\sim$ 0.16* 厘米之间)。图 5 示出代表性的外观。0.075 厘米试件(图 5a)中间的表面晶粒尺寸为 0.04 厘米,接近浇口的地方晶粒稍微大点为 0.08 厘米。前缘部分都是均匀的 0.04 厘米晶粒。较厚的试件(图 5b-d)接近中心的地方和在前缘部位有 0.08 $\sim$ 0.16 厘米的表面晶粒,一些较粗的柱状晶从浇口处发散开来。只要这些晶粒没有伸到试件的标准截面处,这种状态还是可接受的。接受的各个试件的 X-射线照相检验(卖主提供的)反映出晶粒尺寸和形状清晰可见,一些较厚的扁片中心有柱状晶对穿。这些试片全报废了,没用于这项计划。上述各个试样在一些纵、横截面处剖开检验内部缺陷。除了在

* 原文为 0.016 厘米,似有误——译者注。

一个 0.15 厘米的试件上发现一个孤立的 0.008 厘米的洞(可能是抛光扩大的)以外,只有少量的厚度 2% 以下的显微收缩或显微疏松。Rene80 的显微组织正常,这将在后面部分说明。



涡轮叶片铸件表面光洁度正常。Brush “Surfindicator”, BL110 型的读数得到下列值(RMS 微英寸):

位 置	方 向	试 件 厚 度 和 鉴 别 号 No.								
		0.075 厘 米			0.11 厘 米			0.15 厘 米		
		33	29	86	K	L	V	4	17	96
外 面	平 行 于 长 度	70	60	80	85	85	75	70	55	55
	垂 直 于 长 度	70	65	80	90	80	80	45	70	90
芯 内	平 行 于 长 度	70	75	80	85	80	80	70	60	55
	垂 直 于 长 度	70	85	80	90	75	80	50	75	75

平行于其长度的 0.075 厘米圆鼻截面 #0 读出 75-80。根据卖主规定, 正常涡轮叶片表面光洁度大约为 70, 因此试件理所当然相似。0.15 厘米试件的偏差比其它试件还大, 可能因为卖方为了去除表面凸出物, 有时对这些试件喷砂而出现“修整”带。

卖方对一个试件进行了化学分析, 通用电气公司对代表各种厚度的 11 个试件进行了化学分析。结果以及技术条件要求都列于表 1 供比较。 $\bar{N}_{v3}$ 是类似与参考文献 7 说明的专门计算基础上的相计算控制数。可能是, $\bar{N}_{v3}$ 低于 2.32 的 Rene 80 材料在提高温度曝露时将不会形成 σ 相。各种分析中无任何重大的差异, 都在规范限度范围内。

表 1 Rene80 试件化学分析

试 件	试件号	成 分 (%), 重 量 (百 分 数)														
		Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Mo+W	Mn	Si	Fe	S	B	Zr	C	$\bar{N}_{v3}$
卖方分析	—	3.11	5.10	13.88	9.70	3.90	3.89	7.79	0.05	0.10	0.17	0.005	0.017	0.03	0.15	2.298
浇口材料 0.11厘米	15	3.10	5.10	13.70	9.50	4.00	3.97	7.97	0.10	0.11	0.11	0.004	0.016	0.03	0.16	2.28
0.075 厘 米	0*	3.20	5.03	14.00	9.50	3.95	3.91	7.85	0.11	0.14	0.13	0.002	0.016	0.045	0.166	
	29	3.10	4.95	14.20	9.45	4.00	3.85	7.85	0.10	0.105	0.14	0.003	0.015	0.03	0.162	
	33	3.18	5.05	13.90	9.45	4.00	3.97	7.97	0.10	0.14	0.14	0.002	0.015	0.035	0.168	
	86	3.10	4.95	14.00	9.47	3.95	3.98	7.93	0.10	0.14	0.14	0.002	0.015	0.03	0.158	
0.11 厘米	K	3.10	5.00	14.20	9.45	4.00	3.96	7.96	0.10	0.12	0.14	0.002	0.015	0.033	0.168	
	L	3.10	5.00	14.00	9.45	4.00	3.88	7.88	0.10	0.105	0.14	0.003	0.015	0.03	0.164	
	V	3.10	4.95	14.09	9.45	3.95	3.95	7.90	0.10	0.10	0.14	0.004	0.015	0.033	0.156	
0.15 厘米	4	3.15	5.00	14.05	9.47	4.00	3.85	7.85	0.09	0.12	0.13	0.003	0.016	0.035	0.160	
	17	3.05	4.90	14.05	9.47	4.00	3.80	7.80	0.10	0.12	0.14	0.003	0.017	0.033	0.164	
	96	3.15	4.95	13.85	9.50	3.95	3.80	7.75	0.10	0.12	0.13	0.003	0.017	0.04	0.166	
C50TF28 规格要求		2.80/ 3.20	4.80/ 5.20	13.70/ 14.30	9.00/ 10.00	3.70/ 4.30	3.70/ 4.30	7.70 最小	0.20 最大	0.20 最大	0.20 最大	0.015 最大	0.010/ 0.020	0.02/ 0.10	0.15/ 0.19	2.32 最大

所有试件都是铸态的

* 圆“前缘”试件。这以下的其它试件取自铸件扁平边中部

表 2 拉伸和持久试验, Rene80, 炉号 BV231, 卖方数据, 标准尺寸试棒

拉 伸 试 验

	试 验 温 度 (°C)	0.2% 屈服强度 (百万牛顿/米 ²)	极限拉伸强度 (百万牛顿/米 ²)	延 伸 率 (%)	面 缩 (%)
试 验 1	871	607	820	12	13.8
试 验 2	871	659	811	11	16.9
试 验 3	871	605	789	11 $\frac{1}{2}$	17.6
C50TF28 最低要求	871	482	620	—	15.0

持 久 试 验

	试 验 温 度 (°C)	试 验 应 力 (百万牛顿/米 ²)	寿 命 (小 时)	延 伸 率 (%)	面 缩 (%)
试 验 1	982	189.5	38.5	9	12.4
试 验 2	982	189.5	47.5	9	16.1
C50TF28 最低要求	982	189.5	23	—	5.0