

K403 高温合金缺损叶片的粉末冶金法修复

张 杰^{1,2}, 翟玉春¹, 王茂才²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 中国科学院金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用粉末冶金修复工艺(China Powder Metallurgy, CPM), 利用 2 种分别混有微量硼合金和纳米镍粉的镍基高温合金粉末对 K403 缺损叶片进行修复再制造。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜 (SEM)、EDX 能谱和电子探针(EPMA)对叶片修复区的相组成、宏观形貌及微观组织进行分析; 同时对修复区致密化和界面连接机理进行初步探讨。结果表明, 选用合适的修复粉末, 用 CPM 方法能够将缺损的叶片再制造成原有形状与尺寸; 混合硼合金的修复粉末对 K403 合金的修复效果较好; 硼元素的扩散对修复区致密化和界面连接起重要作用, 期间发生的反应为 $Ni_mB_n+(Cr, W) \rightarrow \gamma+(Cr_2,W)B_2$; 经计算, 在 CPM 工艺条件下, 界面区的硼浓度可以降低至共晶浓度以下。

关键词: 粉末冶金; 修复工艺; K403 高温合金; 叶片

中图分类号: TG132.3²; TF12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2222-06

某电力燃机叶片采用 K403 铸造高温合金制成, 因其工作环境恶劣, 经常在叶身和叶形面上, 进气边与排气边等处产生各种腐蚀与缺损^[1]。直接更换叶片成本高, 经济负担大, 因此修复再制造是较好的选择。

K403 合金因其组织枝晶粗大, 枝晶间存在碳化物、硼化物及低熔点共晶物, 合金的热裂纹敏感性很强。目前常用的修复方法有钎焊、激光熔覆等。钎焊只能修复表面早期出现的细小裂纹, 并且在钎焊前需要对裂纹内的腐蚀产物和杂质进行清理^[2-4]。钎焊方法工艺繁琐, 一旦工件表面或裂纹清理不干净, 就会造成不完全连接。激光熔覆易在热影响区引起晶界液化, 凝固时应力集中, 引起裂纹萌生与扩展^[5]。为了消除熔覆裂纹, 研究工作者做了大量工作^[6-8], 通过采取调整工艺、增加预置层、添加稀土或含有活性物质的变质剂的方法在 K403 等铸造高温合金基体上熔覆含 B、Si 的 Co 基、Ni 基合金粉末, 可以减少或消除裂纹。但是, 由于 B、Si 元素尤其是 Si 元素含量较高对高温合金的塑性和韧性有不利影响, 采用这类合金粉末将导致覆层与高温合金基体结合区性能较差, 覆层高温性能也不易保证。李晓莉等^[9]发现在 K403 合金基体上熔覆无 B、Si 元素合金更易于消除熔覆层裂纹, 但需要严格控制工艺参数。

粉末冶金修复(LPM)是国外专业航空发动机和地

面燃气轮机热端部件修理公司, 针对高温镍钴基铸造合金、定向结晶合金和单晶合金叶片开发的再制造技术。它不但具有常规粉末冶金工艺工序少、无切削或少切削、经济效益高等优点, 而且还是可以修复大面积、宽间隙缺损可获得高的修复性能的方法^[10,11]。近年来, 中国科学院金属研究所致力于研究开发我国自主知识产权的粉末冶金修复方法, 称为 CPM^[12]。经研究发现, 选取合适的修复粉末可以在真空中无压烧结连接修复 IN738 高温合金缺陷^[13], 粉末冶金修复也可用于不锈钢模具表面耐磨涂层的制备^[14]。如果将粉末冶金修复方法应用到 K403 缺损叶片的修复, 不仅提高了修复叶片的质量, 而且对提高生产效率, 节省能源等都有重要意义。

从理论上来说, 为了获得组织性能尽可能与母材一致的修复区和界面接头, 选用与母材成分一致的高熔点高温合金粉作为修复材料最为合适。本实验采用 CPM 方法, 并配以 2 种自制的修复粉末对 K403 缺损叶片进行修复再制造, 研究了在高熔点高温合金粉末中添加不同低熔点成分对修复效果的影响, 分析了界面连接区组织及元素分布情况, 并评价了修复区和界面接头的综合性能。最后对修复区致密化过程及界面连接机理进行了初步探讨。

1 实 验

收稿日期: 2014-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(50671116)

作者简介: 张 杰, 女, 1981 年生, 博士生, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83687731, E-mail: xinlinghudie@163.com

以工作一段时间后出现腐蚀缺损的某型电力燃机一级导向叶片为被修复基材,此叶片材质为铸造 K403 高温合金。采用自制的的高温合金粉末(粒度 10~50 μm)分别混合微量硼合金(粒度 10~50 μm)(称作+A 粉)和混合微量纳米镍粉末(称作+B 粉)作为修复材料,修复时分别混合一定比例的粘结剂制成可塑粉末体对叶片表面进行涂覆。

首先将试样表面打磨,去除氧化皮和表面涂层,并在丙酮中超声清洗油污,烘箱 75 °C 烘干。将可塑粉末修复材料涂覆于清洁后的叶片缺损处并成型。采用真空热处理炉对涂覆好修复材料的叶片进行脱脂、烧结和热处理,实验工序如图 1 所示。烧结机制为 1200 °C 保温 2 h 之后降温至 1080 °C 保温 2 h,随炉冷至 150 °C,出炉空冷。采用线切割方法切取部分叶片作为分析对象。采用 X 射线衍射对样片 CPM 修复区进行物相分析。对样片剖面进行打磨、抛光、腐蚀之后,采用飞利浦 XL400-FEG 扫描电子显微镜 (SEM) 对叶片修复区宏观形貌及微观组织进行分析,对其间的典型相进行 EDX 能谱成分分析;采用 EPMA-1610 电子探针(EPMA)对修复区/基体界面进行电子探针成分线扫描分析,考察界面区 Ni、Cr、B、W 元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 K403 叶片 CPM 修复后宏观形貌

K403 叶片修复前后形貌及修复区 XRD 图谱如图 2 所示。图 2a 为修复前叶片形貌。从图中可以观察到,损坏的叶片表面存在大量腐蚀产物,在进气边和出气边出现大面积缺损减尺。这是由于叶片工作环境所致,具体可参见参考文献[1]。采用 2 种不同修复粉末修复后的叶片,如图 2b, 2c 所示。缺损部位均已恢复为原有形状与尺寸,表面无宏观裂纹和孔洞,但采用+A 粉末修复区(图 2b)表面光亮,采用+B 粉末修复区(图 2c)为灰白色,无金属光泽。

图 2b 修复区①位置和图 2c 修复区②位置的 X 射线衍射分析结果如图 2d 所示。由图可知,分别添加+A,

+B 修复粉末,修复区相组成无明显差异,主要为 γ-Ni 固溶体,而且最强衍射峰为(111)。这说明+A, +B 粉末的添加对主合金相组成影响不大。

2.2 修复区与基体界面显微分析

图 3 为采用不同修复粉末修复后叶片修复区/基体界面连接区剖面 SEM 照片。由图 3a 可知,采用+A 粉末修复的叶片,修复区内无明显大孔洞和裂纹,修复层厚度约 0.3~0.5 mm, +A 粉末修复区与叶片基体均为灰白色 γ 镍固溶体,中间为灰色界面结合带;图 3b 为放大后的界面区。观察可知,界面为冶金结合,K403 基体上沿晶界生长着晶界强化相^[15]。在界面区存在少量的白色点块相 X,经 EDX 成分分析,X 主要为 Cr、B、W、Mo 元素;而图 3c 为+A 粉修复区内部形貌图。由图可知,修复区内 γ 固溶体上分布着大量细小的弥散 γ' 沉淀相,其间沿晶界分布有少量灰色颗粒状晶界间隙相 Y,其主要成分与 X 成分相近。根据各元素原子含量比判断此类相应为(M₁M₂)B₂(M₁为 W 或 Mo 元素, M₂为 Ni、Co、Cr 元素)。这是因为+A 粉末中含有少量 B 元素,在修复过程中与合金中的 Cr、W 等原子形成了硼化物相。采用+B 粉末修复的叶片修复区/基体界面如图 3d、3e、3f 所示。观察图 3d、3e 可知,修复区内有明显的孔洞,但连接界面附近并无大的孔洞和缺陷。这是因为+B 粉混有纳米 Ni 颗粒,纳米粒

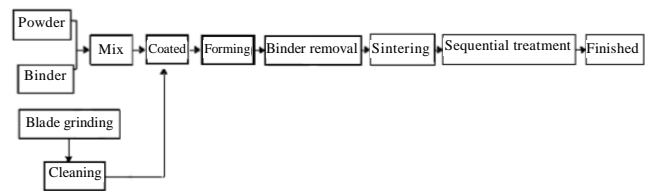


图 1 粉末冶金修复工序流程图

Fig.1 Steps in powder metallurgy repair process

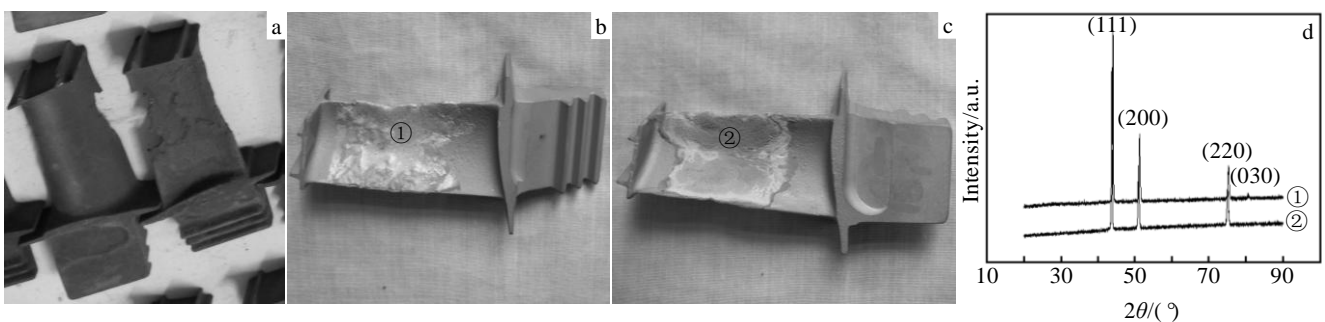


图 2 K403 损伤叶片修复前后形貌及修复区 XRD 图谱

Fig.2 Morphologies (a-c) of the K403 blades before and after repairing and XRD patterns of repaired areas (d); (a) damaged blades, (b) repaired with +A powder, and (c) repaired with +B powder

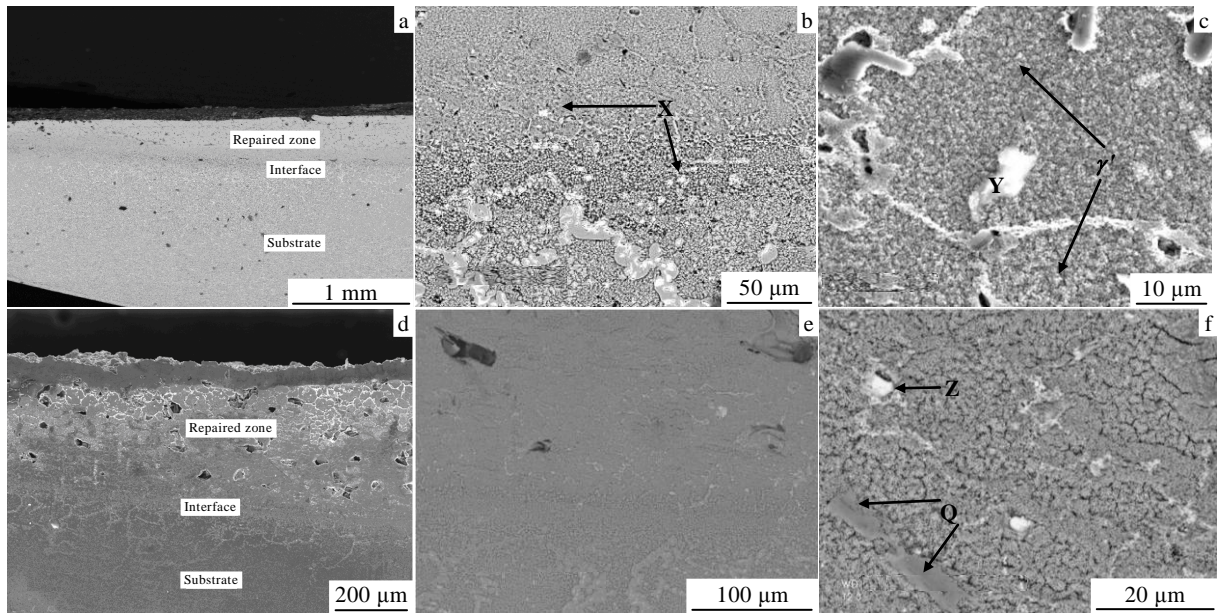


图 3 CPM 修复叶片的显微组织

Fig.3 Microstructures of blades after CPM repairing: (a, d) macroscopic images of repairing with +A and +B powder; (b, e) microstructures of interface; (c, f) microstructures of CPM areas

子由于高的表面能，极易团聚，烧结过程中虽对高温合金粉有降低熔点作用^[16]，但随着元素扩散均匀化而提高了合金固相线温度，粉末颗粒间孔洞还未填充充分，便进入等温凝固阶段，致使修复区出现大量烧结孔洞；因修复粉末中并未添加硼元素，而界面连接区却出现硼化物，推测为 K403 基体中的硼原子向界面区扩散所致。这也就解释了修复区出现许多烧结孔洞而界面区结合较好且无孔洞的原因。

图 3f 为 +B 粉末修复区形貌。由图可知，修复区 γ 固溶体上有少量灰色和白色块状的晶界间隙相 Q 和 Z。经 EDS 成分分析，Q 主要成分为 Cr、Ni、B，Z 为 Cr、W、B，经原子比推知，Q 为 M_3B_2 (M_3 为 Cr、Ni)，Z 为 WB 和 CrB。白色相 X、灰色相 Y 以及 Q、Z 相主要成分列于表 1。

图 4 给出了由左向右沿基体向修复区延伸的 Ni、Cr、B 和 W 元素 EPMA 线分布曲线。由图 4a 可知，采用 +A 粉末修复后，在连接界面区出现富 Cr、B、W 峰，而对应位置为贫 Ni 峰。B 原子与 Cr、W 原子的结合能力大于 Ni^[16]，且与上文中所述结果的相应位置界面白色块状相成分对应，因此可确认界面区形成了铬硼相和钨硼相。而修复区内 Cr、B、W 元素分布较均匀，无明显富集峰。采用 +B 粉末修复后(图 4b)，界

面区沿线各元素均匀分布，而界面靠近基体处出现富 Cr、B、W 峰，相应位置为贫镍峰。因此可以判断，此位置形成了铬和钨的硼化物相，这也与前文所述该

表 1 图 3 中 X, Y, Z, Q 区的 EDX 化学成分

Table 1 EDX chemical composition of X, Y, Z, Q zone in Fig.3 (at%)

Element	Zone X	Zone Y	Zone Z	Zone Q
B K	78.11	65.83	48.65	57.05
Cr K	14.48	28.75	13.42	24.04
Co K	0.55	0.86	3.45	0.68
Ni K	1.40	0.44	7.41	9.62
Mo L	3.07	2.02	-	-
W L	2.39	0.38	25.24	0.63

位置相组成结果相符。

2.3 界面连接机理讨论

K403 叶片损伤修复面大，不仅局限于间隙填补，还包括三维空间损伤重建，界面连接更为复杂。结合粉末冶金烧结过程^[17]，并根据 K403 损伤叶片表面缺陷形状及粉末修复情况，本研究将整个烧结致密化及界面连接过程大致分 4 个阶段，具体过程如图 5 所示。

首先，在烧结初期(图 5a)，温度较低，粉末颗粒间和粉末颗粒与基体表面均存在空隙，此时粉末颗粒与合金基体为物理接触，界面区各种修复粉末仍处于

能量激发状态; 当温度升高到一定程度后, 含硼合金粉末开始熔化(图 5b), 并填充粉末间和粉末与基体界面间空隙, 大的高温合金粉末开始重新堆积排列, 粉

末颗粒变得紧密; 当烧结进入高温保温阶段时, 大的高温合金粉末相互接触并形成烧结颈(图 5c), 同时, 由于浓度梯度, 含硼液相中的 B 原子同时向周围高温

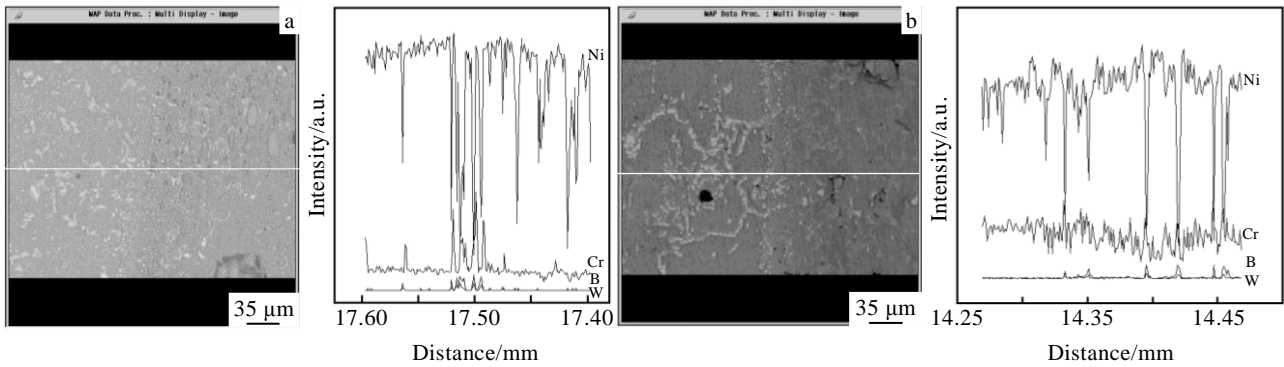


图 4 连接界面元素线分布曲线

Fig.4 Curves of element line distribution on the repairing interface areas: (a) with +A powder and (b) with +B powder

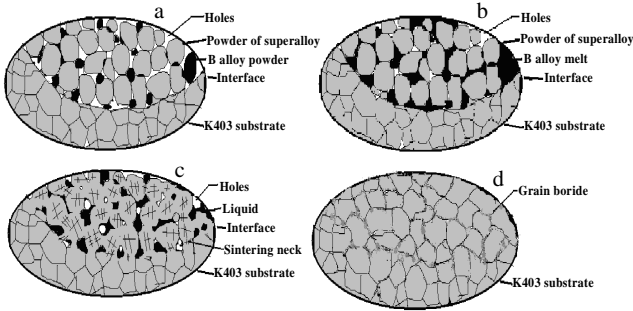


图 5 界面连接过程模拟图

Fig.5 Simulation model of interface bonding

合金粉末颗粒和 K403 母材扩散。由前述分析可知, 硼原子与扩散路径中 Cr, W 等原子相遇形成新相, 此时含硼液相由于硼浓度的降低, 提高了共晶温度而等温凝固, 这时液相逐渐变少, 孔洞开始收缩; 该过程可用反应式表示为:



最后经过长时间保温扩散热处理, 界面区各处元素浓度变得均匀(图 5d), 同时, 修复区烧结致密。

高温合金的一般凝固特性在一定程度上可用单相合金结晶体系的模式来描述^[18]。W. F. Gale 等^[19]认为, 可以将基体合金与界面液相看做连续介质, 同时考虑到本研究中+A 混合高温合金粉中除硼元素外, 其他元素与母材含量大体相当, 且刚开始烧结时, 富集 B 元素的空隙区域一侧包围着大量高温合金粉末颗粒, 另一侧为基体表面, 该区域与整个被修复试样比较来说相对要小得多, 因此可以将界面连接扩散问题看作为扩散物质集中于宽度为空隙直径 $d=H_0$ 的无限系统中

的扩散问题来处理, 如图 6 所示。

设扩散物质在初始宽度 $d=H_0$ 范围内的浓度为 C_0 , 其他区域的浓度为零, 坐标原点设在空隙的中央, 故

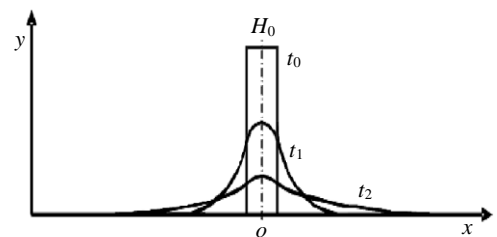


图 6 扩散物质集中在宽度为 $d=H_0$ 区域内无限系统中的扩散
Fig.6 Diffusion of the diffusate within a H_0 -width in an infinite system

其初始条件为:

$$C=0, \quad x < -d/2, \quad x > d/2, \quad t=0$$

$$C=C_0, \quad -d/2 < x < d/2, \quad t=0$$

由此可求得在某一温度恒温扩散一段时间后, 扩散物质在该系统中的浓度分布。利用误差函数求得的解为:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+d/2}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-d/2}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

其中 $C(x, t)$ 是距离空隙中央距离 x 和时间 t 的函数, D 是降熔元素在固相基材中的扩散系数。由式(2)可求得等温凝固扩散结束需要的时间 t_{eis} , 即在 $x=0$ 处, 含 B 合金中 B 元素浓度降至固相线浓度 C_s 时的时间。

$$C_s = C_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{d/2}{2\sqrt{Dt_{eis}}} \right) \right] \quad (3)$$

根据 K403-B 模拟相图(图 7), 假设固相线近似为

直线，共晶温度时硼元素在镍中的极限溶解度为 0.028% (质量分数，%)^[20]，对应原子分数为 0.15%，则可知：

$$C_s = -1.14 \times 10^{-4} T + 0.1529 \quad (4)$$

计算得 1200 °C 时硼在 K403 中的固相线浓度 $C_{s1200\text{ °C}} = 0.0161\%$

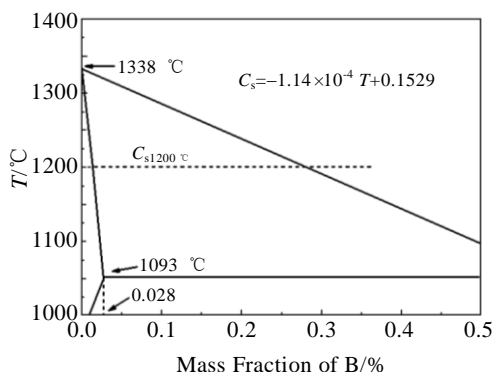


图 7 K403-B 模拟相图

Fig.7 Simulated phase diagram of K403-B system

文献[21,22]研究表明，B 的扩散激活能 $Q=248\sim 266$ kJ/mol，由：

$$D = D_0 \exp^{-Q/RT} \quad (5)$$

可以得到在不同温度下 B 在镍中的扩散系数 D ，其中 $D_0=0.81$ m²/s^[23]， $Q=248$ kJ/mol^[24]，本研究中 CPM 工艺温度为 1200 °C，因此计算得 1200 °C 硼在 K403 中的扩散系数 $D_{1200\text{ °C}}$ ：

$$D_{1200\text{ °C}} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

根据式(3)， C_0 为活化烧结粉末中原始 B 浓度 9.96%， d 为空隙直径 40 μm，计算出界面连接过程中等温凝固过程结束在 1200 °C 温度下所需时间为 $t=1.55$ h。因此可知，本实验添加的硼含量在 CPM 工艺温度及保温时间内足以降低至共晶浓度以下。

3 结 论

1) CPM 方法可用于 K403 高温合金缺损叶片的求原修复。

2) 自制的混有微量硼合金的镍基高温合金粉末可用作 K403 叶片修复材料。

3) 元素 B 的扩散对修复区致密化和界面连接起重要作用，期间发生的反应为 $Ni_m B_n + (Cr, W) \rightarrow \gamma + (Cr_2, W)B_2$ 。

4) 计算出在 1200 °C 下界面连接过程中等温凝固过程结束所需时间为 1.55 h，CPM 工艺条件下，界面区的硼浓度可以降至共晶浓度以下。

参考文献 References

[1] Zhong Zugui(钟祖桂), Shi Changjin(史常瑾). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 1985, 9(2): 15

[2] Keller D, Resor D. *USA Patent*, USA4098450[P], 1978

[3] Zhou Zhuohua(周卓华), Zhu Peidi(朱蓓蒂). *Journal of Materials and Engineering*(材料工程)[J], 1996(1): 32

[4] Zhuang Hongshou(庄鸿寿), Li Xiaohong(李晓红), Zou Xi(邹僖). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 1990, 11(2): 99

[5] Idowu O A, Ojo O A, Chaturvedi M C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 389

[6] Ding R G, Ojo O A, Chaturvedi M C. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(5): 859

[7] Pang Ming, Yu Gang, Wang Henghai *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 207(1): 271

[8] Chiang M F, Chen C. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 114(1): 415

[9] Li Xiaoli(李晓莉), Liu Wenjin(刘文今), Zhong Minlin(钟敏霖). *Applied Laser*(应用激光)[J], 2002, 22(3): 283

[10] Liburdi J, Lowden P, Ellison K. *USA Patent*, USA 5156321 [P], 1992

[11] Rob Sarling, Joseph Liburdi. *ASME Turbo Expo 2002*[C], Amsterdam: American Society of Mechanical Engineers, 2002

[12] Wang Maocai(王茂才), Zhang Jie(张杰). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2010, 23(1): 80

[13] Zhang Jie(张杰), Wang Maocai(王茂才), Zhai Yuchun(翟玉春) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J] 2009, 38(7): 1

[14] Zhang Jie, Wang Maocai, Zhai Yuchun. *Procedia Engineering* [J], 2012, 27: 1774

[15] Li Yuqing(李玉清), Liu Jinyan(刘锦岩). *Interstitial Phase of Superalloy*(高温合金晶界间隙相)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 191

[16] Gao Chunhua(高春华). *Journal of Jiangsu University of Science and Technology, Natural Science*(江苏理工大学学报, 自然科学版)[J], 2001, 22(6): 45

[17] Guo Gengchen(郭庚辰). *Liquid Phase Sintering Powder Metallurgy Materials*(液相烧结粉末冶金材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 7

[18] Xia Lifang(夏立芳), Zhang Zhenxin(张振信). *Diffusion in Metals*(金属中的扩散)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1989: 20

[19] Gale W F, Wallach E R. *Materials and Technology*[J], 1990,

- 6(2): 170
- [20] Huang Qian Yao(黄乾尧), Li Han Kang(李汉康). *Superalloy* (高温合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 18
- [21] Li Xiao Hong(李晓红), Zhong Qun Peng(钟群鹏), Cao Chun-xiao(曹春晓). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2003, 23(4): 14
- [22] Nishimoto K, Saida K, Kim D. *ISIJ International*[J], 1995, 35(10): 1298
- [23] Nishimoto K, Saida K, Kim D *et al.* *Welding in the World*[J], 1998, 41(2):12
- [24] Zhang Xinping(张新平), Shi Yaowu(史耀武), Ren Yaowen(任耀文). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 1996, 16(3): 50

Repair of K403 Superalloy Damaged Blades by a Powder Metallurgy Method

Zhang Jie^{1,2}, Zhai Yuchun¹, Wang Maocai²

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The damaged K403 superalloy blades were repaired and remanufactured by a powder metallurgy repairing process (china powder metallurgy, CPM), using nickel-based superalloy powder containing a small amount of B alloy and nano-Ni powder separately. X-ray diffraction, scanning electronic microscope (SEM), EDX, and EPMA electro-probe were employed to investigate the phase composition, morphology and microstructure of the repaired areas. Meanwhile, performances of repairing areas and interface bonding were evaluated. Finally, the mechanism on the densification of repairing areas and the bonding of interface were also examined. The results show that the damaged blades could be restored to the original shape and size by CPM process, using appropriate repairing powder. In addition, it shows better properties using B alloy powder addition for K403 repairing. The diffusion of element B plays a key role in the densification of repairing areas and bonding of interface, in which the reaction equation could be expressed as $Ni_mB_n+(Cr, W) \rightarrow \gamma+(Cr_2, W)B_2$. According to calculation, in the CPM process, the concentration of element B in the interface could be decreased to below the eutectic concentration.

Key words: powder metallurgy; repairing process; K403 superalloy; blade

Corresponding author: Zhai Yuchun, Ph. D., Professor, Material and Metallurgy College, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83687731, E-mail: zhaiyc@smm.neu.edu.cn