

文章编号: 1004-0609(2003)03-0554-06

等离子旋转电极雾化 FGH95 高温合金粉末的预热处理^①

陈焕铭^{1, 2}, 胡本英¹, 李慧英¹, 宋 锋¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 宁夏大学 物理与电气信息工程学院, 银川 750021)

摘要: 在不同热处理制度下对等离子旋转电极雾化(PREP)FGH95 高温合金粉末颗粒进行预热处理, 并对热处理粉末颗粒微观组织、碳化物析出相及 γ' 相的变化规律进行研究。结果表明: 随着预热处理温度升高, 树枝晶组织逐渐消失, γ' 相由圆形逐渐转变为方形, 粉末颗粒中的 MC' 型亚稳碳化物发生分解和转变, 析出稳定的 MC, M₂₃C₆ 及 M₆C 型碳化物。M₂₃C₆ 碳化物的析出温度为 950 °C, M₂₃C₆ 与 M₆C 碳化物的相互转变温度为 1 000~1 050 °C, M₂₃C₆ 和 M₆C 的溶解温度为 1 100 °C。

关键词: 等离子旋转电极雾化; FGH95 高温合金粉末; 预热处理; 微观组织; 析出相

中图分类号: TF 125.212

文献标识码: A

同制备 Rene95 预合金粉末的氩气雾化(AA)工艺相比, 等离子旋转电极雾化(PREP)工艺由于避免了陶瓷坩埚的使用, 大大减少了异相陶瓷夹杂的污染, 同时成本相对降低, 因此应用范围逐渐扩大^[1-5]。但粉末颗粒不可避免地存在着凝固偏析, 使得在热等静压(HIP)致密化成型过程中由于扩散作用极易导致由碳氧化合物组成的原始颗粒边界(PPB)析出。同时, 粉末颗粒内一些元素富集和贫化及枝晶偏析的存在等, 使得合金显微组织不均匀, 从而最终影响合金性能的稳定性^[6, 7]。本文作者对用等离子旋转电极雾化法制备的 FGH95 粉末颗粒在不同热处理制度下的组织变化及 γ' 相与碳化物析出相的分布、形态等变化规律进行研究, 对随后热等静压工艺的选择及消除原颗粒边界, 提高合金性能等都具有现实意义。

1 实验

按文献[8]所述制粉工艺参数制粉并选取粒度级为 74~80 μm 的等离子旋转电极雾化 FGH95 合金粉末颗粒作为研究对象, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.073, Cr 12.24, Co 8.47, Mo 3.61, W 3.42, Nb 3.40, Al 3.51, Ti 2.55, B 0.009, Zr 0.046, O < 0.01, N < 0.005。其余为 Ni。将粉末装在石英管内抽真空至 10^{-3} Pa 量级, 然后封焊石英管并在箱

式电阻炉中进行热处理。热处理制度分别为 950 °C, 4.5 h, 水淬; 1 000 °C, 4.5 h, 水淬; 1 050 °C, 4.5 h, 水淬; 1 100 °C, 4.5 h, 水淬; 1 120 °C, 3 h, 炉冷; 1 050 °C, 4.5 h + 1 120 °C, 3 h, 水淬。扫描电镜(型号为 S-250MK3)试样制备采用化学沉积镍固定粉末的方法将粉末镶嵌在铜板上, 然后用砂纸打磨并抛光, 浸蚀剂溶液成分为 CuCl₂(5 g) + HCl(100 mL) + 酒精(100 mL), 浸蚀 2 min。用于透射电镜(型号为 H-800)观察的试样采用一级碳萃取复型技术。

2 实验结果

2.1 热处理对粉末表面组织及碳化物的影响

如图 1 所示: 经不同温度热处理后粉末颗粒表面组织发生了明显的变化, 随着热处理温度升高, 粉末颗粒表面的树枝晶轮廓逐渐变得模糊, 到 1 100 °C 粉末颗粒表面树枝晶完全消失, 组织趋于均匀化; 粉末颗粒表面碳化物也随着热处理温度升高发生很大变化, 经 950 °C, 4.5 h 热处理, 粉末颗粒表面亚稳的 MC' 碳化物发生分解, 通过合金元素的扩散向 MC 型碳化物转化, 形态变为相当细小的颗粒状且分布于枝晶间; 1 000 °C, 4.5 h 热处理, 粉末颗粒表面 MC' 碳化物的分解与所形成的 MC 型碳化物的长大同时进行, 碳化物仍呈颗粒状分布于

① 基金项目: 国家“九五”攻关项目(95-YJ-20) 收稿日期: 2002-06-25; 修订日期: 2002-12-15

作者简介: 陈焕铭(1969-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯联系人: 陈焕铭; 电话: 010-62349456; E-mail: chm9635@sina.com

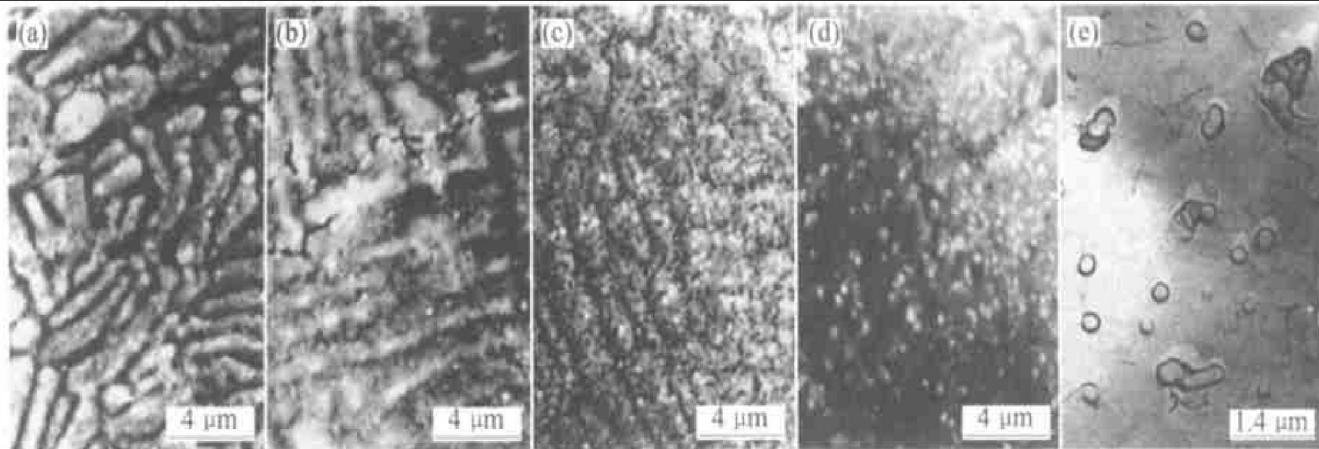


图 1 不同温度热处理后粉末表面组织变化

Fig. 1 Microstructures of FGH95 powders surface after heat treatment at different temperatures(a) $-950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h; (b) $-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h; (c) $-1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h; (d) $-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h; (e) $-1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (extraction replica)

枝晶间, 尺寸略有增加; $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理, 除发生上述变化外, 在枝晶轴上析出 MC 型碳化物, 通过二级碳复型试样的观察(图 1(e)), 可以清楚地看到 MC 型碳化物呈颗粒状且分布比较均匀; $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理, 碳化物呈分布比较均匀的大块状。

2.2 热处理对粉末颗粒内部组织的影响

图 2 所示为粉末颗粒经不同温度热处理后内部组织的变化: 随着热处理温度升高, 树枝晶组织开始变圆变钝, 到 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现明显的晶粒形态, 晶界呈弯曲状, 但有些晶粒中仍可见到树枝晶组织, 经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h + $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 热处理, 树枝晶和胞状晶基本消失, 晶界呈较平直状态, 组织开始均匀化。

2.3 热处理对粉末颗粒内部碳化物的影响

通过 TEM 观察及衍射斑点标定, 发现原始粉末颗粒在凝固过程中碳化物析出相为 MC' 型(含有较多非碳化物形成元素的 MC 型碳化物), 形态有块状、条状、草书状及花朵状等, 主要分布于枝晶间或胞晶间。图 3 所示为不同制度热处理后粉末颗粒中碳化物析出相形态与分布, 可以看出: 随着热处理温度升高, 碳化物尺寸逐渐增大, 形貌由颗粒状、条状、花朵状为主逐渐转变为以较规则块状为主, 经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h + $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 热处理, 花朵状碳化物基本消失, 较规则块状碳化物基本上呈均匀分布。

通过能谱分析及衍射斑点标定, 进一步对不同制度热处理后各种形貌的碳化物进行研究, 结果表明: 经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理, 粉末颗粒中出现由亚稳

的 MC' 型碳化物发生分解转变而成的颗粒状、条状、块状 MC 型碳化物, 同时在大块状 MC 型碳化物边缘析出小颗粒状 M_{23}C_6 型碳化物(图 4(a)箭头所示), 其成分中 Cr 含量较高, 点阵常数为 1.086 6 nm ; $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理后, 粉末颗粒出现条状 M_6C 型碳化物(图 4(b)), 其成分中 W, Mo 和 Co 含量较高, 含有一定量的 Cr 和 Ni, 其它元素含量较少, 点阵常数为 1.120 6 nm ; 经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理, 除了枝晶间(晶轴上有少量块状析出)的颗粒状、块状、条状、花朵状 MC 型碳化物外, 同时也发现了少量在大块 MC 型碳化物旁析出的小颗粒状 M_6C 型碳化物(图 4(c))和条状的 M_{23}C_6 型碳化物(图 4(d)), 点阵常数分别为 1.119 8 nm 和 1.084 8 nm , 说明 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 M_6C 和 M_{23}C_6 型碳化物共存温度; 原始粉末颗粒经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h 热处理后, MC' 型碳化物已经转变为富含 Nb 和 Ti 的 MC 型碳化物, 主要呈块状、条状、花朵状, 分布在枝晶间及晶轴上, 没有发现 M_{23}C_6 和 M_6C 型碳化物, 可以认为 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是 M_{23}C_6 和 M_6C 型碳化物的溶解温度; $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 热处理后, 粉末颗粒中碳化物主要呈较均匀分布的块状, 且晶界上析出大块状 MC 碳化物, 花朵状 MC 碳化物的分叉减少, 形态有了较大的变化, 但成分仍然较复杂; $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.5 h + $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 热处理是模拟粉末颗粒预热处理加 HIP, 经此工艺热处理, MC 碳化物多呈较规则的块状, 基本上均匀分布, 大小为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 花朵状碳化物基本消失。值得注意的是, 粉末颗粒中花朵状析出相, 如表 1 所示, 其成分中强碳化物形成元素 Nb+ Ti 含量较低, 而弱碳化物形成元素 Cr+ W+ Mo 及非碳化物形成元素 Co+ Ni 较高, 且在热处理过程中, 其形态和成分不如其它形

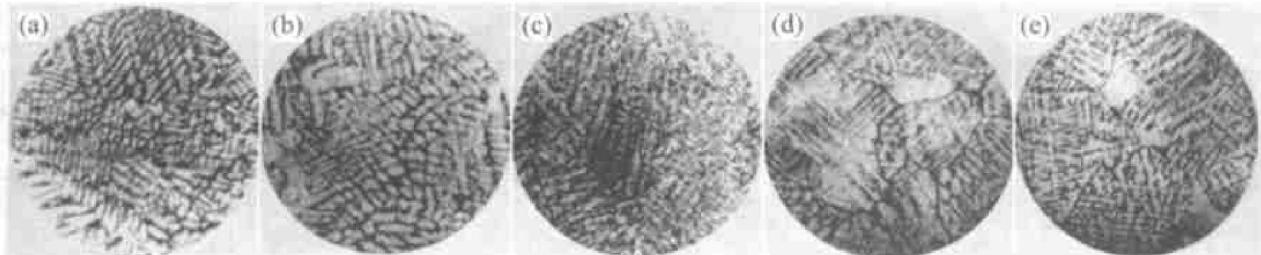


图2 不同温度热处理后粉末组织变化

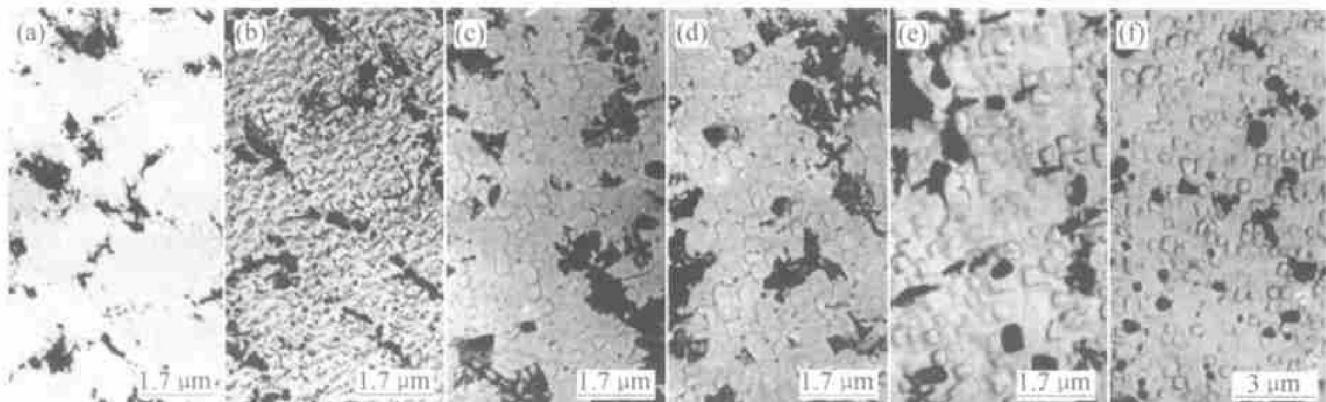
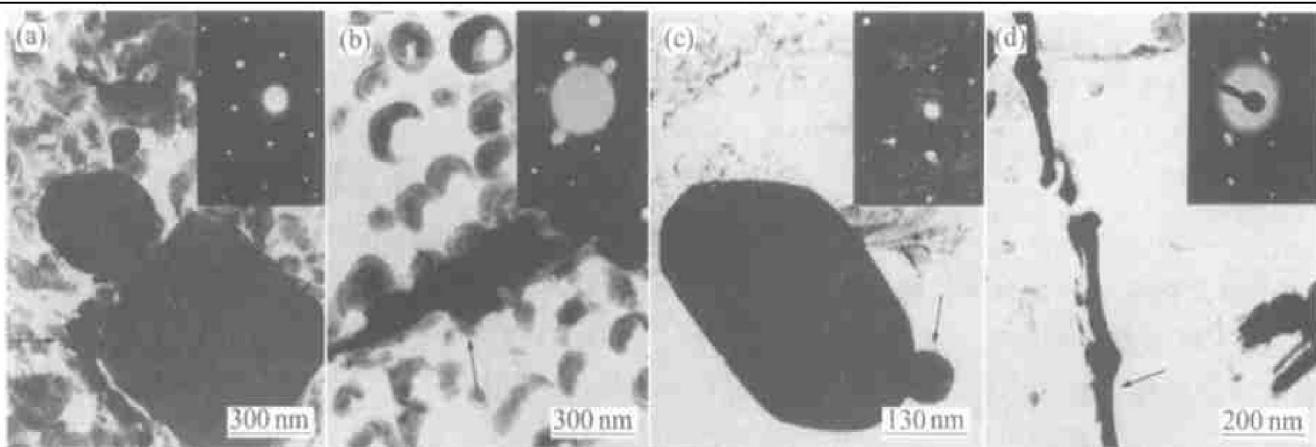
Fig. 2 Microstructures of FGH95 powders after heat treatment at different temperatures(a) $-950\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h} + 1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}$ 

图3 不同温度热处理后粉末中碳化物形态

Fig. 3 Carbide morphologies of FGH95 powders after heat treatment at different temperatures(a) $-950\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$; (b) $-1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$; (c) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$
(d) $-1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$; (e) $-1\ 120\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$; (f) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h} + 1\ 120\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}$ 图4 热处理后粉末中 M_{23}C_6 、 M_6C 型碳化物形态及衍射斑点**Fig. 4** Morphologies of M_{23}C_6 and M_6C and

their diffraction patterns after heat treatment at different temperatures

(a) $-950\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$, M_{23}C_6 ; (b) $-1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$, M_6C ; (c) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$, M_6C ; (d) $-1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$, M_{23}C_6

态碳化物变化显著，说明花朵状 MC 型碳化物与其它形态的 MC 型碳化物有所不同。

2.4 热处理过程中 γ' 相的形成与长大

在原始 FGH95 粉末颗粒中没有发现 γ' 相，说明基体基本上是过饱和固溶体，在热处理过程中，

γ' 相形成并长大。 γ' 相形态示于图 3(a)和(f)，可以看出， $950\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$ 及 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$ 热处理时， γ' 相基本上呈圆形， $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$ 及 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}, 4.5\text{ h}$ 热处理时 γ' 相开始向方形转变， $1\ 120\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}$ 热处理时 γ' 相基本上呈方形。因此，随着热处理温度升高， γ' 相逐渐由圆形转变为方形，而且分布比较

表 1 不同温度热处理后花朵状碳化物的化学成分(质量分数, %)及点阵常数

Table 1 Chemical compositions of cobweb-like carbide (mass fraction, %) and lattice parameters

Condition	Al	Ti	Cr	Co	W	Zr	Nb+ Ti	Cr+ W+ Mo	Co+ Ni	Parameter / nm
Original powder	6.75	15.05	9.64	5.03	13.43	0.00	46.85	32.19	14.21	0.3365
950 °C, 4.5 h	2.46	13.26	8.30	1.98	13.63	1.33	54.48	33.08	8.64	0.3390
1 000 °C, 4.5 h	2.23	14.32	7.24	1.55	13.58	1.32	56.55	31.51	8.39	0.4377
1 100 °C, 4.5 h	1.70	15.68	5.39	2.04	13.90	1.36	58.97	27.91	10.07	0.4402
1 120 °C, 4.5 h	4.93	15.88	3.47	6.15	12.31	1.02	57.11	23.88	13.08	0.4412

均匀, 只是在晶界上有较大块状 γ' 相析出(图 5), 并且 γ' 相尺寸随热处理温度升高逐渐增大。

图 5 1 200 °C, 3 h 热处理后 γ' 相形态Fig. 5 Morphology of γ' phase after heat treatment (1 200 °C, 3 h)

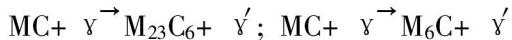
3 讨论

由实验结果可以看出: 随着热处理温度升高, γ' 相逐渐由圆形转变为方形, 而且分布比较均匀, 并且 γ' 相尺寸随热处理温度的增加逐渐增大。Loomis 等^[9]发现: 随着 γ/γ' 错配度增加, γ' 形态发生由椭圆—圆—似正方形变化。 γ/γ' 错配度取决于 γ 和 γ' 的点阵常数, FGH95 属于正错配度合金, 一切使 γ' 点阵常数和 γ 点阵常数升高的因素都有利于 γ/γ' 错配度的下降, 而 γ' 和 γ 点阵常数的大小取决于 γ' 和 γ 的成分、在较低温度(950~1 000 °C)热处理过程中, 由于合金元素扩散速度较慢, 原子尺寸较大的 Ti 和 Nb 等元素进入 γ' 相的量较少, 使 γ' 相的点阵常数较小, γ/γ' 的错配度也较小, γ' 呈圆形; 而较高温度(1 050 °C以上)热处理中, 由于合金元素扩散速度增大, 原子尺寸较大的 Ti 和 Nb 等元素进入 γ' 相的量较多, 使 γ' 相的点阵常数增加。

在热处理过程中 MC' 型碳化物形态与成分也发生很大变化: 经 950 °C, 4.5 h 热处理, MC' 型碳化物发生分解, 碳化物形成元素 Ti 和 Nb 通过基体扩散补充, 非碳化物形成元素 Co 和 Ni 及弱碳化物形成元素 Cr, W 和 Mo 通过基体扩散离去, 使 MC' 型

碳化物向 MC 型碳化物转变, 其形态多呈颗粒状, 同时由于 Cr, W 和 Mo 等元素向基体扩散, 使 MC 型碳化物旁 Cr, W 和 Mo 等元素含量升高, 造成了有利于富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 析出的条件, 因此在 MC 型碳化物旁析出细小的 $M_{23}C_6$ 型碳化物; 经 1 000 °C 热处理, 合金元素的扩散速度增加, 非 MC 型碳化物形成元素向基体中扩散形成 MC 型碳化物与 MC 型碳化物形成元素通过基体向 MC 型碳化物扩散同时进行, 而后者占主要地位, 所以 MC 型碳化物与 950 °C, 4.5 h 热处理相比略有长大, 同时由于扩散速度增加, 造成 M_6C 碳化物形核的条件, 使 M_6C 碳化物析出; 经 1 050 °C, 4.5 h 热处理, MC' 型碳化物向 MC 型碳化物转化更完全, 并且 MC 型碳化物继续长大, 同时在基体中析出 M_6C 及 $M_{23}C_6$ 型碳化物; 经 1 100 °C, 4.5 h 热处理, 在基体中有少量 MC 型碳化物析出, 并且 MC' 型碳化物转变为 MC 型碳化物, MC 型碳化物进一步长大, 且 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物开始溶解; 经 1 120 °C, 3 h 热处理, 在基体中析出的 MC 型碳化物较多, 并且部分 MC' 型碳化物已经完全转变为 MC 型碳化物, 形态向规则方块状转变。

Larson^[10]指出: $M_{23}C_6$ 存在的温度范围是 760~1 100 °C, 一般在 870~980 °C 析出量最多; M_6C 存在的温度范围是 760~1 150 °C, 在 870~1 100 °C 析出量最多。生成 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 碳化物的反应为:



MC 型碳化物转变为 $M_{23}C_6$ 还是 M_6C , 取决于 Cr 与 Mo+ W 的含量, 即碳化物的类型是(Mo+ 0.4W, Cr)的函数。对于 FGH95 高温合金粉末, Cr 和 Mo+ 0.4W 含量(摩尔分数)分别为 13.61% 和 2.61%, 落在 $M_{23}C_6$ 优先形成区域, 但 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 还可相互转化, 其反应式为^[11]:



因此, 对 PREP FGH95 粉末颗粒进行 950~1 050 °C 热处理时, 发现少量 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

粉末颗粒中的花朵状析出相, 含有较多的非碳化物形成元素, 并且在热处理过程中, 其形态和成

分不如其它形态碳化物变化显著，很可能是MC碳化物与 γ' 相形成的共晶。Sun等^[12]在研究定向凝固镍基高温合金中的碳化物析出相时，也指出复杂形貌的碳化物是在凝固过程中通过(MC+ γ')共晶反应机制形成的。由于共晶相中包含 γ' 相，所以其成分比较复杂，又由于其共晶温度较高，在1280~1300℃之间，因而在小于1120℃热处理过程中的形态与成分变化不大。

4 结论

- 1) 经不同温度预热处理后，原始粉末颗粒微观组织随着温度的升高逐渐均匀化，到1100℃时颗粒表面树枝晶组织完全消失，颗粒内部出现明显的晶粒形态，经1050℃，4.5 h+1120℃，3 h热处理，颗粒内部树枝晶和胞状晶基本消失， γ' 相也逐渐由圆形转变为方形，且尺寸随热处理温度升高逐渐增大。
- 2) 预热处理粉末颗粒内部主要析出相为MC型碳化物，出现少量M₂₃C₆和M₆C型碳化物，950℃为M₂₃C₆碳化物析出温度，1000~1050℃为M₂₃C₆与M₆C碳化物相互转变温度，1100℃为M₂₃C₆和M₆C溶解温度。
- 3) 随预热处理温度升高，MC型碳化物逐渐由颗粒状、条状、花朵状为主转变为以规则块状为主，尺寸逐渐增大，其中花朵状析出相在950~1100℃热处理时形态、分布变化不大，经过1120℃热处理花朵状析出相分叉减少，经1050℃，4.5 h+1120℃，3 h热处理花朵状相基本消失。

REFERENCES

- [1] 张莹，李世魁，陈生大. 用等离子旋转电极法制取镍基高温合金粉末[J]. 粉末冶金工业, 1998, 8(6): 17~22.
ZHANG Ying, LI Shikui, CHEN Shengda. Production of nickel-based superalloy powder by the plasma electrode process [J]. Powder Metallurgy Industry, 1998, 8(6): 17~22.
- [2] HU Beifu, ZHANG Shouhua. Carbide phases in Ni-based P/M superalloy [J]. Journal of University of Science & Technology Beijing, 1994, 1(1): 1~7.
- [3] 何承群，胡本英，国为民，等. 等离子体旋转自耗电极端部熔池中的流场分析[J]. 金属学报, 2000, 36(2): 187~190.
HE Chengqun, HU Beifu, GUO Weimin, et al. Analysis on fluid field in the end of plasma rotating electrode [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(2): 187~190.
- [4] Youdelis W V, Kwon O. Carbide phases in nickel base superalloy nucleation properties of MC type Carbide [J]. Metal Science, 1983, 17(8): 385~388.
- [5] 陈焕铭，胡本英，余泉茂，等. FGH95粉末枝晶间合金元素偏析的研究[J]. 材料工程, 2002(3): 32~35.
CHEN Huaiming, HU Beifu, YU Quanmao, et al. A study of dendrite microsegregations on PREP FGH95 powders [J]. Journal of Materials Engineering, 2002(3): 32~35.
- [6] 张义文. 俄罗斯粉末冶金高温合金[J]. 钢铁研究学报, 1998, 10(3): 74~76.
ZHANG Yiwu. Powder metallurgy in Russia [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1998, 10(3): 74~76.
- [7] Waters R E, Charles J A, Lea C. Prior particle boundaries in hot isostatically pressed nickel-based superalloy, studied by Auger electron spectroscopy [J]. Metal Technology, 1981, 5: 194~200.
- [8] 陈焕铭，胡本英，余泉茂，等. 等离子旋转电极雾化熔滴的热量传输与凝固行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 884~890.
CHEN Huaiming, HU Beifu, YU Quanmao, et al. Heat transfer and solidification behavior of droplets during plasma rotating electrode processing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 884~890.
- [9] Loomis W T, Freeman J W, Sponseller D L. The influence of molybdenum on the γ' phase in experimental nickel-base superalloys[J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3: 989~1000.
- [10] Larson J M. Modern development in powder metallurgy [J]. Metal Transactions, 1974, 8: 537~566.
- [11] Sims C T, Hagel W C. The Superalloys [M]. New York: John Wiley & Sons, 1972.
- [12] Sun W R, Lee J H, Seo S M, et al. The eutectic characteristic of MC-type carbide precipitation in a DS nickel-base superalloy [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271: 143~149.

Pre-heat treatment of PREP FGH95 superalloy powders

CHEN Huanming^{1, 2}, HU Benfu¹, LI Huixing¹, SONG Duo¹

(1. School of Materials Science and Engineering,
University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Physics and Electrical Information Engineering,
Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to investigate the relation between the microstructure of superalloy powders and the heat treatments, the microstructures and the transformations of precipitates in FGH95 superalloy powders prepared through plasma rotating electrode processing (PREP) under different pre-heat treatment temperatures were studied. The results show that with increasing the pre-heat treatment temperature, the dendritic microstructure disappears gradually and the morphology of γ' phase changes into rectangular from circular. The MC' type non equilibrium carbide can be transformed into stable carbides such as MC, M₂₃C₆ and M₆C type carbides during pre-heat treatment. It is also shown that the precipitating temperature and the dissolution temperature of M₂₃C₆ and M₆C type carbides are near 950 °C and 1 100 °C respectively. And the transformation temperature between M₂₃C₆ and M₆C type carbide is in the range from 1 000 °C to 1 050 °C.

Key words: PREP; FGH95 superalloy powder; pre-heat treatment; microstructure; precipitates

(编辑 彭超群)