

氩气雾化喷射成形的镍基高温合金^①

张国庆 米国发 李 周 刘仲武 张智慧 田世藩 赵先国

(北京航空材料研究院 北京 100095)

摘 要 利用氩气雾化喷射沉积技术制备了镍基高温合金沉积坯,沉积坯整体致密、组织均匀、无宏观偏析、含气量低。从雾化颗粒特性、沉积坯的孔隙度、晶粒度、微观组织等方面评价了沉积坯质量,并进行了工艺优化,初步研究了沉积坯孔隙度的形成和影响机制。另外,还研究了热等静压对沉积坯孔隙度和微观组织的影响。

关键词 喷射成形 高温合金 孔隙度 微观组织 热等静压

中图法分类号 TG14 TG249.7

喷射成形(Spray Forming),是于近30年发展起来的利用快速凝固方法直接制备金属材料坯料或半成品的一种先进技术。它把液态金属的雾化(快速凝固)和雾化熔滴的沉积(熔滴动态致密化)自然地结合起来,在一步冶金操作中完成,以最少的工序,直接制备整体致密的块状金属材料或坯件。喷射成形高温合金是随着喷射成形技术的应用而发展起来的^[1-3],沉积态高温合金具有快速凝固的组织特征,热加工塑性和力学性能显著改善,为制备高性能涡轮盘创造了条件。用喷射成形制备高温合金的技术是一种材料-工艺-零件密切结合的先进材料制造技术,其生产效率高、经济性好,因而有广泛的应用前景。

高温合金喷射成形雾化气体可采用氮气或氩气,氮气是高温合金喷射成形中常用的雾化气体。然而,氮气雾化沉积的高温合金中通常会有 200×10^{-6} 到 600×10^{-6} 的氮含量增量^[4-6],这给喷余粉和返回料的利用带来很大困难,而且氮含量增量过大也会严重影响材料的使用性能。为解决这一问题,可用氩气作为高温合金喷射成形的雾化气体,但氩气雾化沉积高温合金坯中的孔隙问题是用喷射成形工艺

制备涡轮盘类航空结构件要解决的又一个重要问题^[7]。本研究的主要目的是利用喷射成形这一先进制坯工艺获得优质的材料、探索材料制备的新方法,通过喷射成形工艺参数的调整、最大限度地直接减少氩气喷射成形镍基高温合金坯料中的孔隙度;同时研究高温合金坯料的孔隙度和微观组织在后续热工艺中的变化规律。

1 实验过程与方法

1.1 喷射成形试验

喷射成形试验在北京航空材料研究院自行研制的喷射雾化沉积炉上进行^[6,7]。试验用合金材料为一种典型的高合金化Ni基高温合金,真空感应熔炼的母合金再经真空中频感应炉重熔,液体金属浇注的过热度为100~180℃,雾化气体使用高纯Ar,雾化压力为1.5~2.5 MPa。金属(合金)熔化后,过热金属熔体经中间漏斗从导流管中流出,这时在喷嘴出口处高速惰性气流的强烈作用下,金属液流被雾化为按一定分布的细小的固态、半固态或液态熔滴射流,形成的熔滴射流随后直接沉积到放置于

① 航空基础科学基金资助项目 98G21014 收稿日期: 1999-01-15

张国庆,男,37岁,研究员,博士

喷嘴下方的沉积器上, 熔滴在沉积器表面附着、堆积、铺展、融合、固结; 通过改变沉积器的初始位置和运动方式, 则沉积坯件的形状和质量亦可控制。经过雾化沉积过程计算机模拟、试验研究和工艺参数调整能够得到不同形状和质量的沉积坯^[8]。

1.2 热等静压(HIP)

试验利用热等静压作为材料的进一步热加工和致密化工艺。根据材料特点, HIP 工艺参数选定为: 压力 150~ 200 MPa, 温度 1 050~ 1 150 ℃, 保温时间 2.5 h。HIP 处理在 QIH- 6 型热等静压机上进行。

1.3 材料热处理(HT)

参照其它同类材料的工艺, 该材料热处理为固溶+ 时效处理, 而且固溶温度选定在强化相的完全固溶温度以上。研究表明, 该材料的强化相完全固溶温度约为 1 100 ℃。材料热处理工艺选为: 固溶 1 130 ℃, 1 h, 油冷; 时效 800 ℃, 8 h, 空冷。

1.4 致密度测量, 组织试验

用排水法根据阿基米德定律测量沉积坯不同部位试样 HIP 前后的致密度。显微组织试样采用常规方法制备, 化学侵蚀后的显微组织试样用 NEOPHOT- 21 光学显微镜观察晶粒和疏松、电解侵蚀后的显微组织试样用 JSM 6400 扫描电镜(SEM) 观察细微组织。

2 实验结果与分析

2.1 雾化沉积工艺优化

喷射雾化沉积是一种多因素控制的复杂过程, 涉及气体动力学、传热和凝固等多个学科, 技术集成度很高, 影响沉积坯最终形状与质量的因素(包括需预先设定和在线可调的因素) 有多个。喷射沉积过程中, 为获得整体致密的沉积坯, 氩气雾化比氮气雾化难度更大, 主要表现为: 一方面, 氩的导热率和热容都比氮低, 冷却效果差, 使得坯件组织与氮气雾化的坯件组织存在一定差异; 另一方面由于氩不溶于镍基合金面心立方奥氏体基体, 也不与合

金中的任一组份发生化学反应, 进入沉积坯的氩以气孔形式存在, 导致材料致密度降低。因而, 氩气雾化沉积坯的孔隙度通常大大高于氮气雾化沉积坯。为减低氩气雾化沉积坯的孔隙度, 对雾化喷射沉积过程进行了优化。整体致密沉积坯的优化过程如下: 通过模拟计算, 先调整沉积器的位置, 在满足一定最终形状要求的前提下使得沉积坯的生长过程尽量平缓, 然后根据模拟的沉积坯高度调整沉降速度, 保持沉积过程中沉积距离不变; 再根据雾化熔滴质量空间分布和散热速度, 选定合适的雾化参数(金属过热度、雾化气压、气/ 液比、初始沉积距离等), 使得喷射熔滴到达沉积表面时具有适当的液相率和较好的散热条件, 从而获得致密的沉积坯^[8- 10]。常规氩气雾化沉积坯中存在明显的圆形气孔, 优化后沉积坯的低倍组织均匀、整体致密、无宏观孔隙和偏析。

2.2 气体含量

在沉积坯内取圆柱状试样分析氮、氢、氧气体含量, 典型结果如表 1 所示。总的来说, 氩气雾化高温合金沉积坯中气体含量很低, 几乎不含氢, 与母合金相比, 氮、氧的增量均非常小, 大大减少了材料中氧化物夹杂的含量, 同时也比氮气雾化喷射沉积坯含有更少量的氮化物。这说明, 合金重熔和雾化沉积过程的控制适当, 设备真空度高。特别与氮气雾化不同的是由于沉积坯氮含量水平很低, 沉积坯返回料及喷余粉可循环使用。

表 1 氩气雾化沉积坯气体含量分析结果

Table 1 Gas contents of argon spray atomized preforms(%)

Specimen	N ₂	H ₂	O ₂
Mother alloy	0. 000 7	< 0. 000 1	0. 001 2
Preform	0. 001 0~ 0. 001 4	< 0. 000 1	0. 001 6~ 0. 002 0

2.3 致密度

沿沉积坯中心纵截面取试样测试密度, 由测量值/ 标准密度值算得相对密度值, 并作成图 1。由图 1 可知, 工艺参数经过优化后, 沉积坯的致密度可达 98% 以上; 沉积坯底部和外部

的密度较高,中心部位的密度略低,这与中心部位存在气孔有关。

2.4 喷射沉积材料的显微组织

图 2 为喷射雾化沉积坯不同部位沉积态的光学显微组织。喷射成形镍基高温合金的晶粒为细小、等轴晶,平均晶粒尺寸约为 30~ 50 μm,与氮气雾化相比,晶粒尺寸略大。晶粒大小与在沉积坯的部位有关,靠近沉积坯底部(沉积器表面)及沉积坯边缘的晶粒明显细于沉积坯其它部位的晶粒。沉积坯边部晶粒细化是

因为金属熔滴或颗粒开始沉积到沉积器表面时,金属熔滴与冷态沉积器的热交换速度很快,快速冷凝下来的沉积组织细化;随着沉积的继续,温度升高,逐步达到热交换动态平衡而使得沉积坯内部的晶粒较外部粗、但比较均匀;沉积结束后,由于沉积外表面与周围气氛的热交换仍在进行,沉积坯外部的散热、冷却明显比内部要快,导致外部的晶粒细小。显微组织观察还表明,雾化沉积高温合金还明显消除了铸造合金中易出现的共晶和粉末高温合金

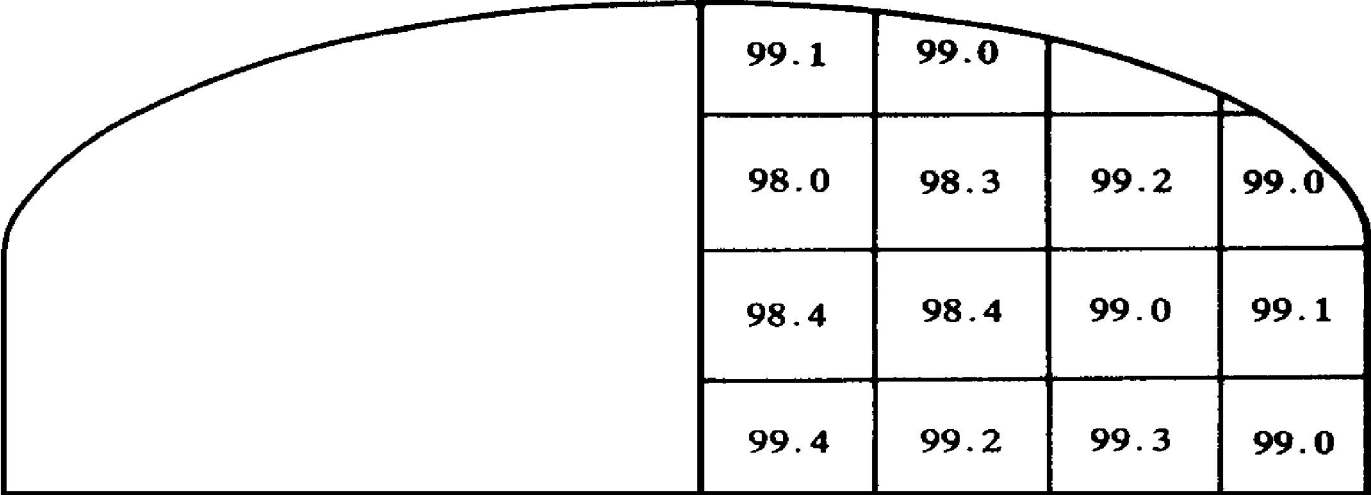


图 1 氩气雾化典型沉积坯纵截面的相对密度(%) 分布

Fig. 1 Density distributions on cross-section of an argon spray formed preform

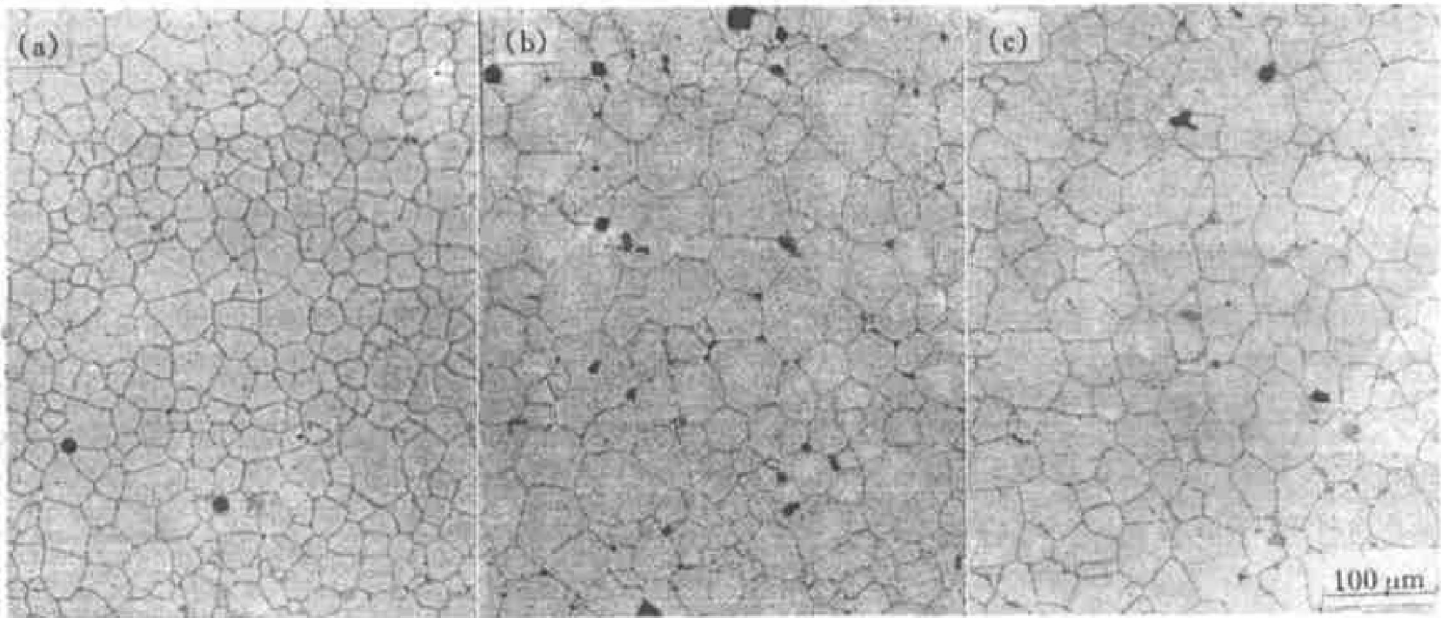


图 2 氩气雾化沉积坯纵截面不同部位的微观组织

Fig. 2 Microstructures of an argon spray formed preform at various locations of cross-section
(a) —Near the bottom or edge; (b) —In the center and (c) —At 1/2 radius

中易出现的粉末原始颗粒边界。显微组织观察发现, 沉积坯中存在三种主要的疏松或孔隙, 即凝固收缩疏松、气体陷入疏松和间隙疏松, 这也是导致沉积坯致密度下降的原因。凝固收缩疏松只在液相过多、温度过高时产生, 主要位于雾化锥的中心部位; 而气体陷入疏松直接受雾化气体的影响也与液/固相比及散热条件有关, 由于氩不溶于镍基合金面心立方奥氏体基体, 也不与合金中的任一组份发生化学反应, 进入沉积坯的氩只能以气孔形式存在, 导致材料致密度降低。结果表明, 液/固相比愈大、熔滴温度愈高、冷却条件愈差, 则气孔愈多。氩气气孔主要在雾化和沉积两个阶段形成, 对喷余粉和雾化全粉的分析证实了空心粉的存在, 特别是在比较粗大的颗粒中, 详细的分析和统计结果表明粉末孔隙度远低于沉积坯, 这说明较大比例的疏松在沉积过程产生(尤其是当雾化沉积参数的控制不当时)。雾化沉积工艺参数优化后, 可消除宏观的凝固收缩疏松、大大减少气体陷入疏松(宏观可见的气孔也可消除), 但仍存在微观的间隙疏松。间隙疏松通常是非规则形的、主要位于晶粒边界和三叉晶界处(图 2(b), (c)), 间隙疏松的形成也与沉积时液/固比及沉积距离等参数有关。

2.5 热等静压的影响

从氩气雾化参数优化后的沉积坯上、中、下三个部位取样进行热等静压试验, 热等静压前后的密度测量结果如表 2 所示。经 1100~1150 ℃ HIP 处理后, 致密度达 99.8% 以上。但 1050 ℃ 的 HIP 处理不足以使试样密实。

图 3 为热等静压前后氩气雾化沉积高温合

金坯料的显微组织。经 1150 ℃ 的 HIP 处理后, 由于高温高压下扩散蠕变的作用, 显微疏松明显消除, 但由于 HIP 温度高于 γ' 相的固溶温度, 而且氩气雾化沉积高温合金中氮、氧化物很少, 晶粒产生不均匀长大。低于 γ' 相的固溶温度的 HIP 处理, 沉积材料的晶粒不发生明显的长大, 但过低的 HIP 温度($\leq 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) 难以使沉积材料中的显微疏松消除。对 HIP 后、完全密实的沉积材料继续进行热处理, 经 HIP 密实的显微、间隙疏松没有明显增多(图 3e), 但残留的气孔会进一步长大, 因此要在喷射成形过程中尽可能地减少气孔, 严格控制气孔的数量、大小和分布。

高温合金中 γ' 相的大小和分布主要与加热温度、保温时间和冷却速度有关。氩气雾化高温合金沉积态中的 γ' 相主要包括高温析出的粗 γ' (约 $0.4\text{ }\mu\text{m}$) 和较低温度析出的细 γ' ($< 0.05\text{ }\mu\text{m}$)。HIP 后的微观组织中仍含有均匀、细密的 γ' 相, 尺寸约 $0.2\text{ }\mu\text{m}$, 与沉积态相似, 也没有发现有害相的析出。

3 结论

- (1) 在自行研制的雾化沉积装置上用氩气雾化喷射沉积技术制备镍基高温合金坯料在技术上是可行的, 但为了减少疏松和气孔的产生, 应精确控制雾化沉积参数和工艺过程。
- (2) 氩气雾化喷射成形镍基高温合金具有雾化沉积材料共有的一些冶金优点, 包括均匀细小的等轴晶粒、无宏观偏析、无共晶相、没有粉末高温合金中容易出现的粉末原始颗粒边界。
- (3) 氩气雾化高温合金沉积坯中存在三种主要的疏松或孔隙, 即凝固收缩疏松、气体陷入疏松和间隙疏松, 工艺参数优化可消除宏观孔隙, 获得高致密度、低氧氮含量的优质沉积坯。
- (4) 热等静压可以提高沉积坯的致密度, 热等静压温度过高($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 会导致明显的晶粒长大, 温度太低($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) 则不能使沉积坯

表 2 HIP 对雾化沉积材料的致密度
(相对密度, %) 的影响

Table 2 Effect of HIP condition on
density of spray formed materials

Site	As deposited	HIP1 (1050 ℃)	HIP2 (1100 ℃)	HIP3 (1150 ℃)
Upon	99.22	99.76	99.92	99.96
Middle	98.52	99.07	99.86	99.89
Low	99.13	-	99.83	-

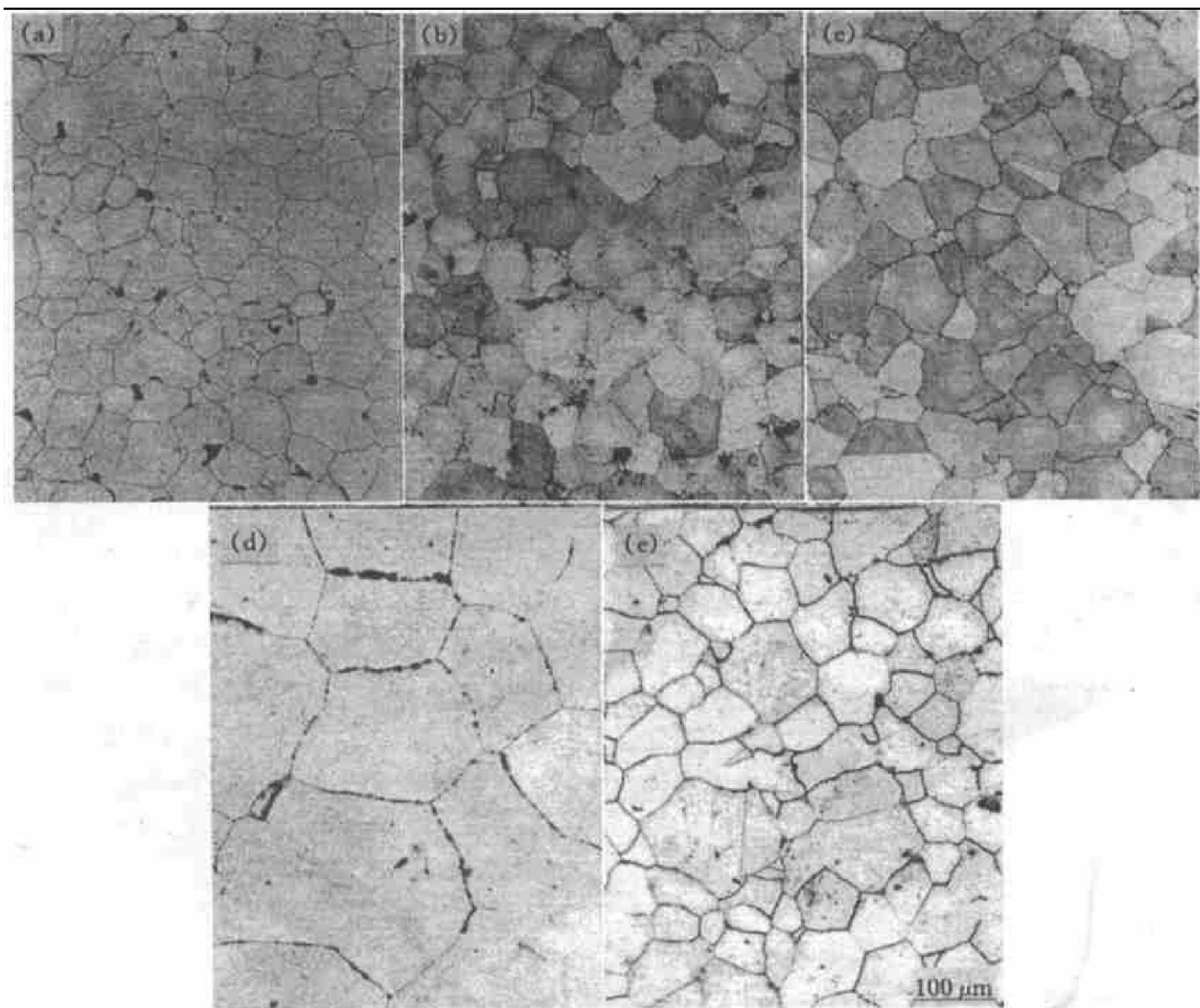


图3 氩气雾化沉积坯热等静压及热处理前后的显微组织

Fig. 3 Optical microstructures of (a) as-deposited preform and after heat treatments at (b) HIP1(1050 °C), (c) HIP2(1100 °C), (d) HIP3(1150 °C) and (e) HIP2+ HT

密实, 合适的热等静压温度应为 1100 °C 左右。

REFERENCES

- 1 Bricknell R H. Metall Trans A, 1986, 17A: 583.
- 2 Fiedler H C, Sawyer T F, Kopp R W *et al.* JOM, 1987, 39 (8): 28.
- 3 Chang K M and Fiedler H C. In: Reichman S *et al* eds. Superalloys 1988, Warrendale, PA: TMS, 1988: 485– 493.
- 4 Prichard P D and Dalal R P. In: Antolovich S D *et al* eds. Superalloys 1992, Warrendale, PA: TMS, 1992: 205– 214.
- 5 Benz M G, Sawyer T F, Carter W T *et al.* Powder Metallurgy, 1994, 37 (3): 213.
- 6 Tian S F, Li Z, Zhao X *et al.* In: Proceedings of the Third International Conference on Spray Forming, UK: Paul Ellerington Printers, 1996: 61– 69.
- 7 Zhang Guoqing, Mi Guofa, Liu Zhongwu *et al.* In: Imam M A *et al* eds. Advanced Materials and Processing (PRICM3), Vol II. Warrendale, PA: TMS, 1998: 1687– 1692.
- 8 Li Zhou(李 周), Zhang Zhihui(张智慧) *et al.* The Chinese J Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl 1): 96– 99.

9 Li Zhou(李 周), Mi Guofa(米国发), Zhang Guoqing(张国庆) *et al.* J Aeronautical Materials(航空材料学报), 1998, 18(2): 31.

10 Liu Zhongwu(刘仲武), Mi guofa(米国发), Tian Shifan(田世藩) *et al.* The Chinese J Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl 1): 100.

SPRAY FORMED NICKEL BASED SUPERALLOYS USING ARGON AS ATOMIZATION GAS

Zhang Guoqing, Mi Guofa, Liu Zhongwu, Zhang Zhihui, Li Zhou,
Tian Shifan and Zhao Xianguo

Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China

ABSTRACT In order to reduce the porosity in argon spray formed superalloy preforms, the spray atomization and deposition variables were optimized. High-quality preforms with high-density, homogenous microstructures, segregation-free macrostructure and low gas contents were spray formed using argon as atomization gas. The deposited preforms were evaluated and the formation mechanisms of preform porosity were preliminarily investigated. The effects of hot isostatic pressing on the density and microstructure of argon spray formed Ni-base superalloy preforms were also studied.

Key words spray forming superalloys porosity microstructure hot isostatic pressing

(编辑 何学锋)