

氮气雾化喷射沉积变形镍基高温合金^①

刘仲武 米国发 田世藩 李 周 张智慧 张国庆

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要 利用氮气雾化喷射沉积技术成功地获得了宇航用变形镍基高温合金柱形坯。沉积坯整体致密、含气量低、成分均匀、组织细化。研究了温度和应变速率对沉积材料的高温变形抗力、工艺塑性的影响以及热加工和经5种不同热处理后材料的显微组织特征。材料的最终力学性能达到或超过同成分的铸锻材料的标准要求。

关键词 喷射雾化沉积 变形高温合金 显微组织 力学性能

中图分类号 TG14 TG249.7

喷射雾化沉积或喷射成形, 作为一项近年来在材料领域内出现的高新技术, 由于其近终成形能力和所得材料的一系列优点, 越来越受到人们的重视^[1]。北京航空材料研究院自1988年以来, 密切跟踪这一国际先进技术, 致力于宇航高温合金材料的研究, 为喷射沉积材料在国内航空部件上应用打下了坚实的基础^[2, 3]。

试验材料为一种最新的宇航用变形镍基高温合金, 可用于制造在700℃以上温度和高应力条件下工作的宇航发动机涡轮盘、压气机盘、轴和其它承力零件。用喷射雾化沉积工艺的目的是获得晶粒细小、组织均匀、无偏析、变形性能改善的坯件, 以便通过热加工和热处理来获得更优异的性能。本文将深入研究该合金的喷射沉积工艺及沉积材料在成分、组织、高温特性和最终力学性能方面的特点。

1 实验研究方法

1.1 喷射雾化沉积实验

北京航空材料研究院的喷射雾化沉积装置由真空、供气、冷却、熔化、保温、雾化、沉积、粉末收集、除尘及控制等十大系统组成,

图1为过程示意图。经真空熔炼的母合金棒材在熔炼室的感应熔炼坩埚内熔化到一定温度后, 经净化处理从中间保温漏斗底部金属导流管内流出, 被雾化喷嘴出口高速气流雾化成细小的熔滴, 形成的熔滴射流在沉积室内水冷沉积器上凝结, 通过控制沉积器的位置和运动方式获得柱形沉积坯^[4]。

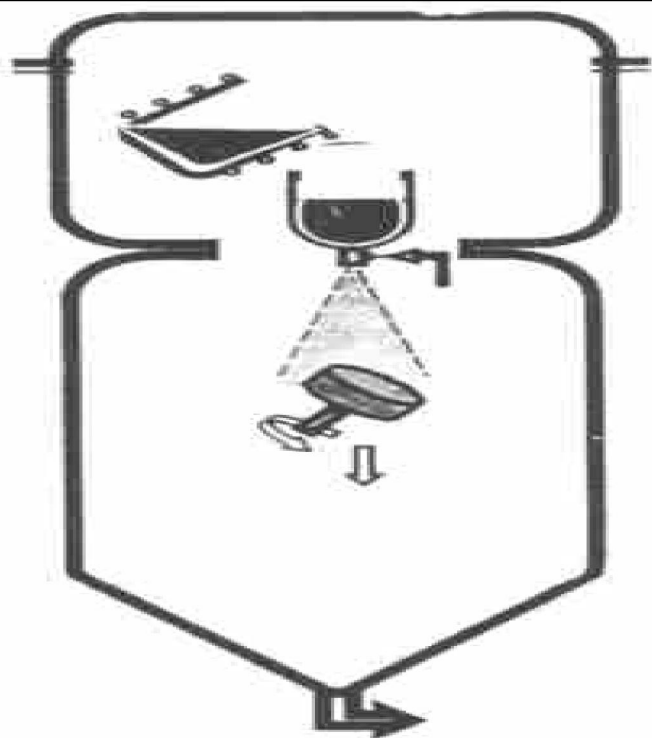


图1 喷射雾化沉积过程示意图

Fig. 1 Schematic of spray deposition process

① 收稿日期: 1999-01-15 刘仲武, 男, 27岁, 硕士, 工程师

1.2 沉积坯的热加工及高温变形特性研究

热等静压(HIP) 和热锻(HF) 被选择作为两种主要的热加工和致密化工艺:

HIP: 1 150 ℃, 150 MPa, 3 h

HF: 900 ℃, 2 h+ 1 100 ℃, 4 h, 50% 压下率

沉积坯高温变形特性研究是采用 $d\ 8\ \text{mm}\times 12\ \text{mm}$ 的圆柱试样在 FTMP-6 型热加工模拟试验机上进行。

1.3 试验材料热处理

该材料的热处理工艺有许多种, 通过不同的热处理制度可以获得不同的组织和性能。试验主要研究了以下 5 种热处理(其中 AC 表示空冷):

HT1: 一次固溶, 1 050 ℃, 4 h, AC

HT2: 一次固溶+ 一次时效, 1 080 ℃, 8 h, AC+ 780 ℃, 16 h, AC

HT3: 一次固溶+ 二次时效, 1 110 ℃, 8 h, AC+ 850 ℃, 6 h, AC+ 780 ℃, AC

HT4: 二次固溶, 1 140 ℃, 8 h 缓冷(即 1.5 ℃/min)至 1 050 ℃, 4 h, AC

HT5: 二次固溶+ 一次时效, 1 140 ℃, 8 h 缓冷(即 1.5 ℃/min)至 1 050 ℃, 4 h, AC+ 850 ℃, AC

1.4 组织分析和力学性能试验

各种状态材料的显微组织在 NEOPHOT-21 型光学显微镜和 S4200 扫描电镜下观察。材料力学性能试验包括硬度、室温拉伸、高温拉伸、持久性能和冲击韧性。

2 实验结果分析

2.1 喷射沉积柱形沉积坯

雾化喷射沉积是一种多因素控制的复杂过程, 涉及气体动力学、传热、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)很多, 试验过程中需要不断地进行参数调整和工艺优化^[5]。试验确定了喷射沉积最佳工艺条件和工艺参数, 包括雾化喷嘴类型、雾化压力、背景压力、气液比、浇铸温度以及沉积器的位置和运动方式等。

图 2 为用这种工艺制备的典型形状的小型雾化沉积坯。大量的试验都表明, 试验用工艺条件和参数对于制备一定尺寸的柱形坯在技术上是完全可行的。



图 2 典型形状的雾化沉积坯

Fig. 2 Typical spray deposited preform

2.2 沉积坯的化学成分和气体含量

表 1 为沉积坯材料的化学成分和气体含量。研究表明, 雾化沉积过程中元素的烧损和变化很小, 可以精确控制最终材料的化学成分。另一方面, 母合金中气体含量很低, 沉积时由于雾化时合金处于液态的时间极为短暂(约 $10^{-3}\ \text{s}$)^[6], 且有高纯惰性气体保护, 所以氧含量很低, 几乎不含氢。如此低的氧含量对

表 1 沉积坯化学成分和气体含量

Table 1 Chemical compositions and gas contents of deposited preform(%)

Elements	C	Co	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	H	O	N
Mother alloy	0.059	9.95	14.71	5.11	2.87	2.66	2.65	0.011	0.000 4	0.001 2	0.000 7
Depostied preform 1	0.052	10.11	14.17	5.02	2.66	2.61	2.56	0.010	0.000 2	0.001 1	0.061 0
Depostied preform 2	0.052	9.76	14.43	5.16	2.77	2.62	2.69	0.011	—	0.001 5	0.032 0

应用于航空高温部件的镍基高温合金具有特别重要的意义。由于试验用氮气作为雾化气体,沉积坯中氮含量普遍较高,其含量多少主要受合金中某些元素如Cr、Ti、Nb等的影响。但有研究表明,氮在合金中主要以弥散分布的亚微米尺寸的氮化物、碳氮化物颗粒形式存在,对合金性能无负面影响^[7]。

2.3 高温变形特性

为得到温度和应变速率对雾化沉积合金变形抗力、工艺塑性和组织变化的影响,在变形工艺范围内选择了4种变形温度(1120, 1100, 1080和1020℃)和3种恒应变速率(3.2×10^{-4} , 3.2×10^{-3} 和 3.2×10^{-2})进行高温变形特性试验。结果表明,该材料沉积态具有良好的热加工性能。在一次变形量大于60%的情况下,没有出现任何裂纹,同铸锻材料相比具有明显的优势。此外,该合金沉积坯具有极好的变形特性。当变形速率比较小时($\dot{\epsilon} = 3.2 \times 10^{-4}$),该合金沉积坯在4种温度下变形一开始便出现加工硬化,达到某一峰值后再逐渐应变软化,随后较稳定或稍有上升。另外,随着应变速率加快,应变抗力明显增加,在某些温度下甚至看不到软化现象。此外,合金在1020℃时变形抗力明显增加。

关系式(1)是用试验数据拟合应力和温度、应变速率关系的数学模型,该模型可对合金最

大变形抗力的计算提供依据,其中, σ 为应力, T 为变形温度, $\dot{\epsilon}$ 为变形速率,且

$$\sigma = 6.67 \times 10^{-10} \exp(3.7153 \times 10^4 / T) \cdot \dot{\epsilon}^{0.25} \quad (1)$$

2.4 显微组织分析

图3(a), (b)为喷射沉积材料沉积显微组织, (c)为同类材料铸态组织。结果表明,沉积态材料组织细小均匀,晶粒尺寸在20~40 μm范围内,局部区域有少量显微疏松。沉积态显微疏松主要有两种形式,一种是由于凝固过程液相补充不足导致的凝固收缩疏松,形状不规则,多存在晶界交接处,尺寸约10 μm;另一种称之为气体陷入疏松(gas entrapped pore),它的形成主要有两种可能:1)沉积过程中不同状态熔滴先后抵达沉积表面相互覆盖所形成的空隙;2)雾化时生成的部分空心粉在沉积坯中沉积。由于都与沉积空间相连通,不可避免地使气体卷入。在雾化沉积工艺适当的情况下,气体陷入疏松也以微观疏松形式分散分布于沉积坯中,其尺寸在10 μm左右。

另外,由图3(b), (c)可见,由于冷却速度较快,沉积态材料中的强化相 γ' 大大细化,为正方形块状,尺寸仅为铸态材料的二分之一,没有出现共晶和偏析;同时第二相也得到细化,氮、碳化物主要在晶界析出,完全消除了铸态材料中粗大的针状和块状第二相(图3

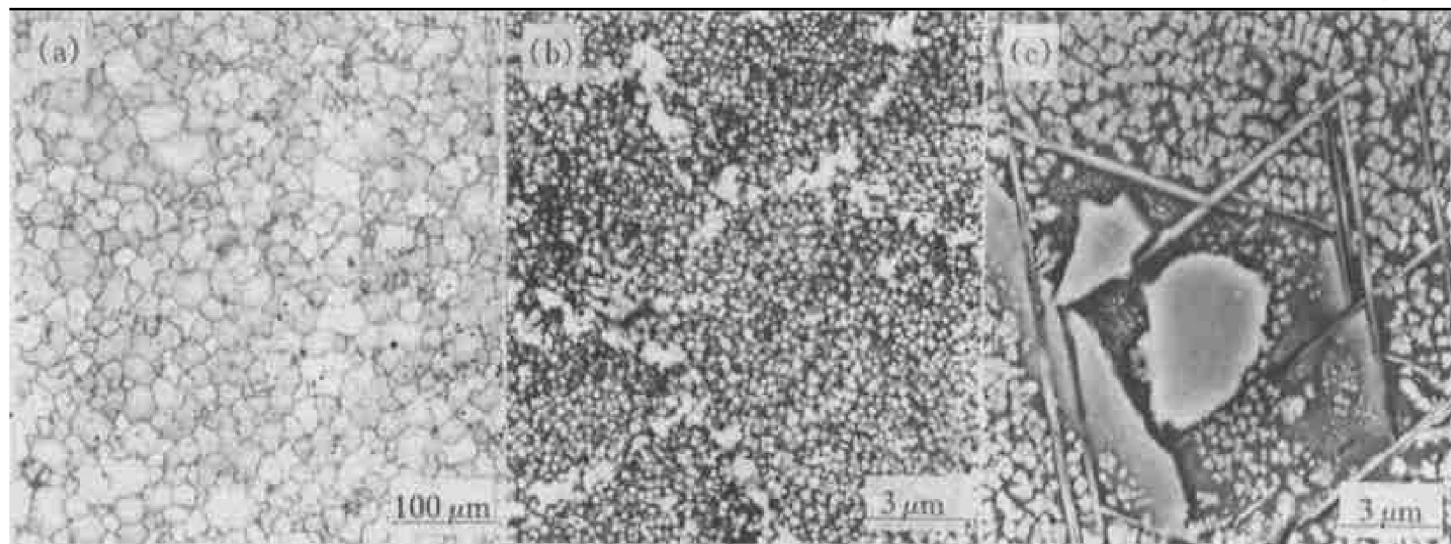


图3 沉积态光学(a)与SEM(b)组织以及铸态材料SEM(c)组织

Fig. 3 Microstructures of experimental materials

(a) —As SF (optical); (b) —As SF (SEM); (c) —As cast (SEM)

(c)), 这些显然都对材料最终性能有利。

图4为HIP和HF后材料的显微组织, 由此可以看到: (1) 沉积态材料经HIP后, 在高温高压下, 通过扩散蠕变, 原残留的孔洞绝大部分已经闭合并产生了冶金结合, 因此疏松明显消除。在此过程中, 气体陷入疏松中的气体(主要为氮气)在温度和压力作用下溶入基体或与金属形成亚微米级的氮化物或碳氮化物, 对性能影响不大。(2) HIP时, 在高温下材料发生了再结晶, 晶粒稍微长大(40~60 μm)。(3) HIP加热时, 沉积态中的 γ' 相一部分固溶, 另一部分长大, 形成粗 γ' 相, 冷却过程中也出现两种尺寸的 γ' , 即晶界0.8~1 μm 和晶内0.5 μm 的粗 γ' 以及晶界附近少量尺寸仅0.1 μm 的细球形 γ' 。HIP后合金中的第二相类型与沉积态相似, 为MC与 M_6C 相及氮化物, 都在晶界析出, 没有发现新的有害相。(4) HF后晶粒比沉积态和HIP态更细。试样中看不到疏松, 达到完全致密, 少量第二相主要沿晶界析出多为TIN, MC和 M_6C 。

图5为HF和不同热处理后高倍组织, 图中白色球形或方形相为 γ' 相。高温合金中作为主要强化相的 γ' 通常有三种类型: 固溶过程中析出的一次 γ' , 固溶冷却过程中析出的二次 γ' , 时效过程中析出的三次 γ' ^[8]。经不同热处理的试样中可以看到不同类型的 γ' , 如图5

(a), 锻后冷却均匀析出细小的 γ' 相, 尺寸约0.2 μm , 球形, 数量比HIP态多; 还发现少量的Ni, La化合物, 没有发现其它的有害相或初熔相^[9]。图5(b)中大部分 γ' 为1050 $^{\circ}\text{C}$ 固溶时析出的一次 γ' , 二次 γ' 较少。图5(c)主要为固溶析出的一次 γ' 和固溶冷却析出的二次 γ' , 时效析出的三次 γ' 很少, 也很细。图5(d)中由于固溶温度高于 γ' 相的完全溶解温度, 所以没有一次 γ' , 只有二次 γ' 和三次 γ' , 尺寸均匀, 数量极多。图5(e)中为较高温度下析出的大尺寸一次和二次 γ' 。图5(f)为典型的一次 γ' , 二次 γ' 和三次 γ' 。由此可见, 热处理过程影响 γ' 析出序列, 不同的热处理可以获得类别、数量、尺寸、分布都不相同的 γ' 组成, 而不同的 γ' 组成可以获得不同的最终性能。通常 γ' 数量增加, 材料强度提高, 塑性和冲击韧性下降; 而 γ' 尺寸长大, 塑性和冲击韧性提高, 例如二次固溶+二次时效后形成的组织可以使材料具有很好的塑性和强度配合。因此通过固溶时效制度的调整可以获得所需材料性能。

2.5 力学性能实验

表2, 表3为不同状态材料的力学性能。尽管经不同热处理后材料的性能有一定的差异, 但绝大部分性能指标都远远高于铸锻材料的标准要求。特别是材料在室温强度、塑性和冲击韧性方面具有明显的优越性充分体现了喷

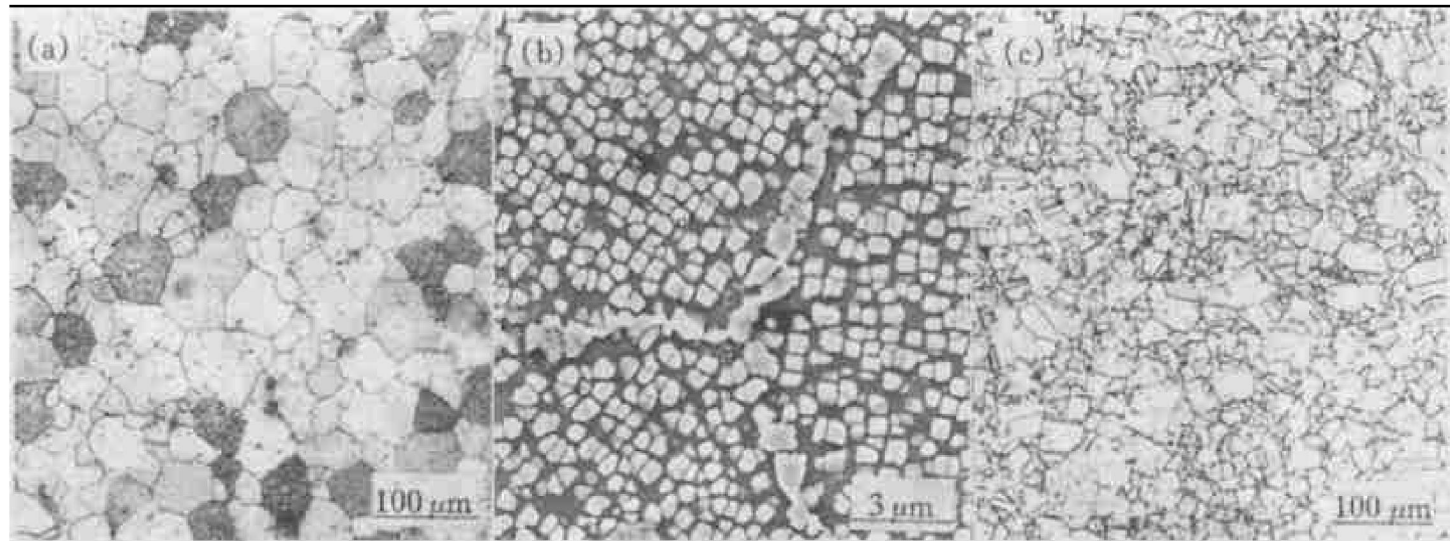


图4 HIP态光学(a)和SEM(b)组织以及HF态光学组织(c)

Fig. 4 Microstructures of different materials

(a) —After HIP (optical); (b) —After HIP (SEM); (c) —After HF (optical)

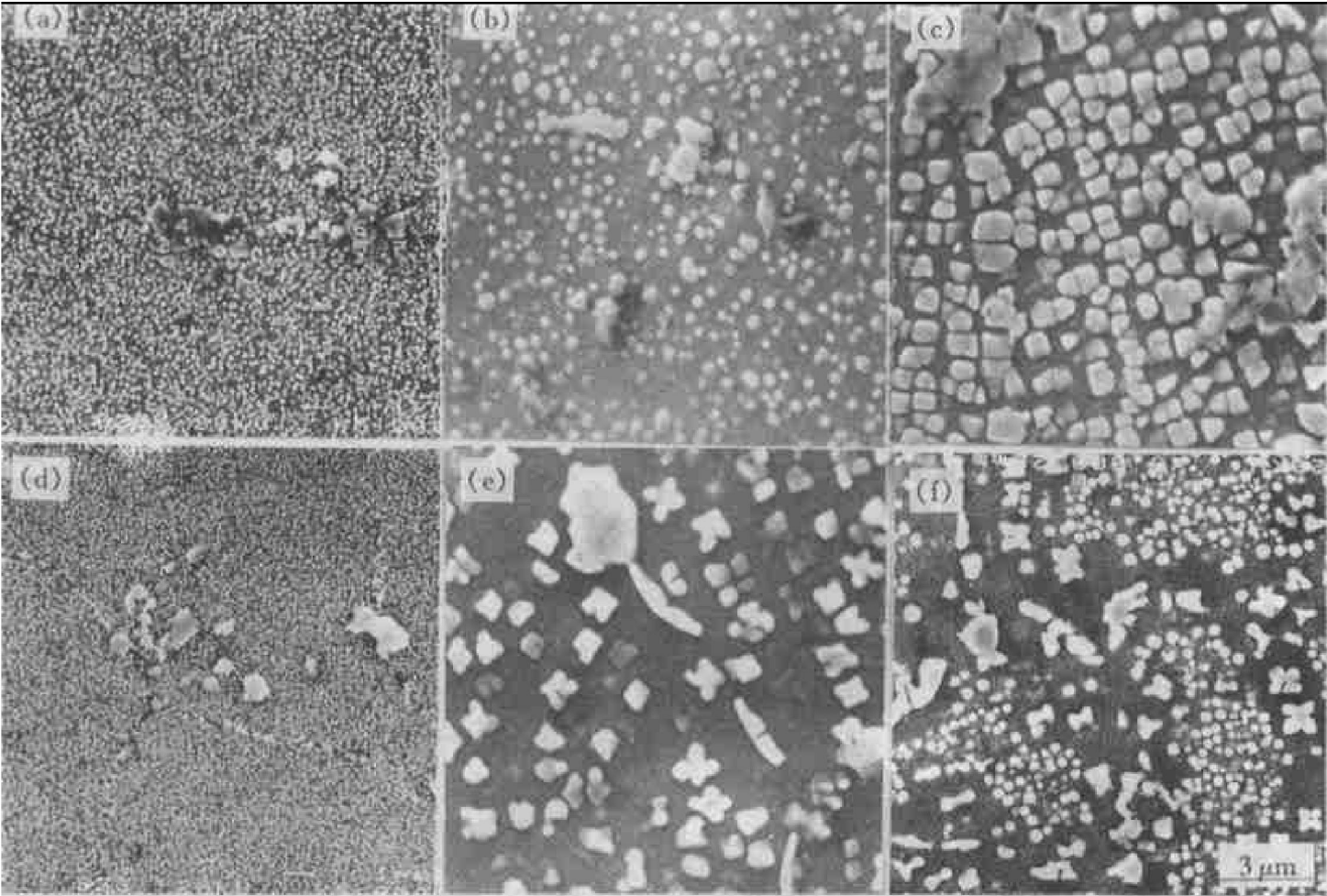


图 5 不同状态材料显微组织

Fig. 5 Microstructures of materials after HF and different heat treatments
(a) -HF; (b) -HT1; (c) -HT2; (d) -HT3; (e) -HT4; (f) -HT5

射沉积工艺的优点。同时，与铸锻材料一样，通过选择不同的热处理可以调整材料的最终性能，以满足不同的使用要求。

3 结论

(1) 在自行研制的 50 kg 雾化沉积装置上，

利用氮气雾化喷射沉积技术成功地制备了变形镍基高温合金沉积坯，沉积材料含氧量低，成分均匀，组织细化。适当工艺的热等静压和热锻可以有效地消除沉积坯中的显微疏松，使合金达到完全致密，并能得到优异的显微组织；

(2) 喷射沉积变形高温合金与同成分的铸锻合金相比，其热变形性能大大改善；而且由

表 2 喷射沉积高温合金室温拉伸性能、硬度及冲击韧性

Table 2 Mechanical properties of spray formed superalloys

State	Heat treatment	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	σ_s /%	φ /%	Hardness /HB	Dash toughness / (kJ·m ⁻²)
SD+ HIP	HT3	985	1 413	23.2	26.0	385	43.9
	HT2	953	1 396	25.3	32.8	405	62.7
SD+ HF	HT3	1 017	1 444	18.0	17.7	400	52.5
	HT5	1 067	1 470	22.8	22.4	376	55.8
SD+ HIP+ HF	HT2	1 077	1 462	20.8	28.5	400	49.8
	HT3	1 082	1 457	20.6	32.7	402	49.5
Ref. [9]		> 755	> 1 205	> 13.0	> 14.0	—	> 24.0

表 3 喷射沉积高温合金持久性能

Table 3 Stress rupture properties of spray formed superalloys

State	Heat treatment	Temperature / °C	σ /MPa	τ /h: m	δ / %	φ / %
SD+ HIP		750	539	62: 45	11. 20	15. 53
		650	834	100	8. 40	7. 44
SD+ HF	HT2	650	834	144: 30	2. 80	2. 58
	HT3	650	834	134	10. 88	15. 36
	HT5	750	539	45: 50	11. 04	10. 35
SD+ HIP+ HF		750	539	64: 50	4. 40	8. 20
		650	834	208: 50	2. 00	4. 70
	HT3	650	834	46: 15	2. 80	4. 30
Ref. [9]		750	539	> 50	—	—
		650	834	> 50	—	—

于显微组织的优越性, 喷射沉积变形高温合金的各项力学性能指标较同成分的铸锻合金有明显的提高;

(3) 热处理制度影响材料组织和 γ' 相的析出序列, 喷射沉积变形高温合金的组织 and 性能可以通过热变形及随后的热处理进行调整, 从而满足不同的使用要求。

REFERENCES

1 Mathur P *et al.* Acta Metall, 1989, 37(2): 429.

2 Tian Shifan *et al.* In: Proceedings of the 3rd ICSF, 1996: 61– 69.

3 Li Z *et al.* Acta Metallurgica Sinica, 1996, 9(6): 523.

4 Liu Zhongwu(刘仲武) *et al.* Materials Engineering (材料工程), 1997, (Suppl): 149– 152.

5 Tian Shifan *et al.* Superalloys, 1996: 729– 735.

6 Liang X *et al.* In: Proceeding of the First International Conference on Advanced Synthesis of Engineered Materials, 1992: 227– 235.

7 Benz M G *et al.* Powder Metallurgy, 1994, 37(3): 213– 218.

8 Wlodek S T *et al.* Superalloys, 1996: 129– 136.

9 К лшѐв А С идр. МИТО М, 1985, 1: 26– 29.

A NITROGEN SPRAY ATOMIZED AND DEPOSITED Ni-BASE SUPERALLOY

Liu Zhongwu, Mi Guofa, Tian Shifan, Li Zhou, Zhang Zhihui and Zhang Guoqing
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China

ABSTRACT A Ni-base superalloy columnar preform were produced through nitrogen spray atomization and deposition. The deposited material exhibits high density, low gas content, homogenous composition and fine structure. The high temperature deformation characteristics and microstructures after several heat treatments were studied. The results showed that the mechanical properties of the spray formed materials are better than those of the cast & wrought materials of similar chemical compositions.

Key words spray atomization and deposition superalloy microstructure mechanical properties

(编辑 何学锋)