高温合金喷射成形过喷粉末的凝固组织特征①

孙剑飞 沈 军 贾 均 李庆春
(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了高温合金喷射成形过喷粉末凝固组织特征。结果表明: 粉末呈相当圆整的球形, 内部组织随颗粒粒度的不同呈现多晶核与单晶核生长及发达与欠发达枝晶形态, 粉末粒度在 10~ 200 μm 之间, 冷却速度在 10^3~ 10^6 K/s 之间。并从热传输和凝固过程上简要分析了过喷粉末快速凝固组织的形成机制。

关键词 高温合金 合金粉末 显微组织
中图法分类号 TG146.2

高温合金快速凝固喷射成形工艺研究中, 粉末的凝固组织及其特征是一项十分重要的内容。对喷射成形过喷粉末形貌与凝固组织的研究, 有助于深入地分析沉积锭的凝固过程及其形成机制[1- 4]。同时, 粉末的外观形貌及所存在的少量未全熔颗粒和原始颗粒边界还会对材料的后续加工过程产生一定程度的影响。本文对喷射成形镍基高温合金过喷粉末的凝固组织特征进行了初步分析。

1 实验方法

采用多功能雾化喷射成形装置制备快速凝固镍基高温合金材料, 氩气保护熔炼, 高纯氮气雾化。除得到沉积锭外还得到一定量的过喷粉末, 将其用 8411 型标准震动筛进行筛分。

采用带能谱的 S-570 型扫描电镜(SEM)进行粉末凝固组织和外观形貌观察。所用腐蚀剂为: 4.5g $CuSO_4$+ 20ml HCl+ 20ml H_2O, 腐蚀时间随粉末粒度的增大而延长, 在 5 到 60s 之间。

2 实验结果与讨论

喷射成形过程中熔滴的大部分热量散失是在雾化和飞行过程中完成的, 过喷粉末的组织特征与其尺寸分布有直接关系。对于同一成分的合金, 不同粒度的粉末因冷却速度的差异引起微观组织的不同[1, 5]。在本文工艺条件下粉末颗粒在 10~ 200 μm 之间, 图 1 为粉末粒度(d) —累积质量($F(d)$) 图, 累积质量为 50% 的颗粒直径约为 70 μm。由图 2 可见粉末粒度呈典型的正态分布, 54~ 97 μm 之间的约占 60%。

图 3(a) 是 38 μm 以下粉末的外观形态照片, 可见镍基合金粉末呈相当圆整的球形。一般认为雾化粉末的球化程度与合金液的粘度、表面张力及熔滴的飞行速度等因素有关[3], 所以可能的原因是合金液的粘度较小而表面张力和飞行速度较大。同时颗粒越细小圆整度越好, 这也是气体雾化粉末的一个共同特征。图 3(b), 3(c) 和 3(d) 为未经腐蚀的粉末颗粒表面的枝晶形貌, 其枝晶清晰可见, 并可观察到沿

① 收稿日期: 1999- 01- 15 孙剑飞, 男, 36 岁, 博士研究生

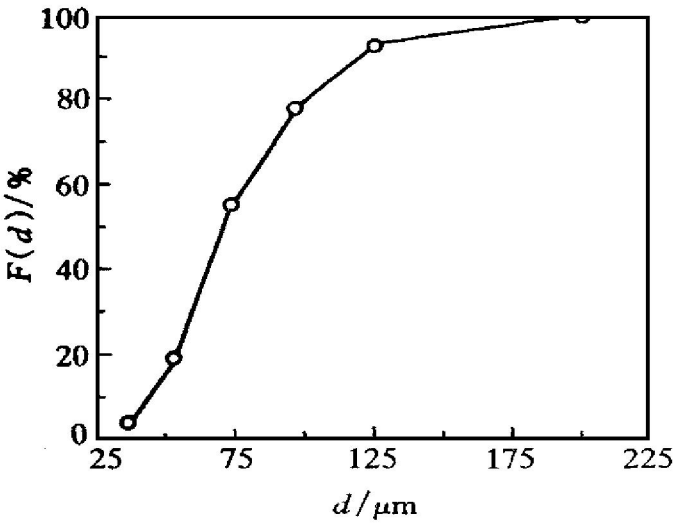

图 1　高温合金过喷粉末累积质量分布

Fig. 1　Accumulative mass distribution of over-sprayed superalloy powders

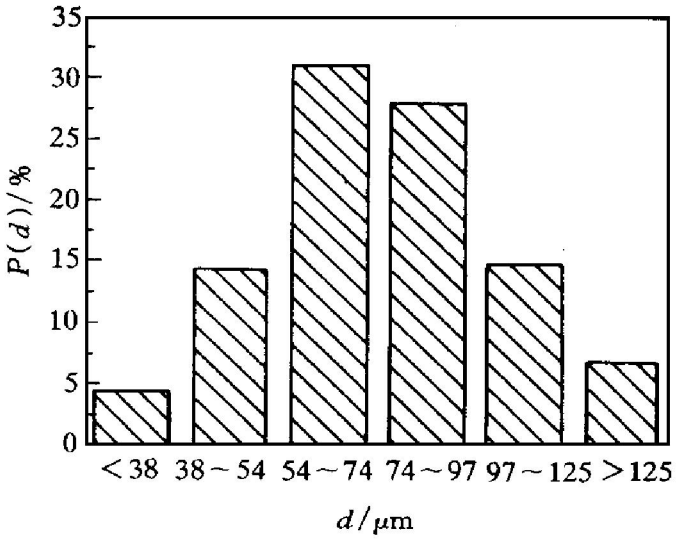

图 2　高温合金过喷粉末粒度分布

Fig. 2　Size distribution of over-sprayed superalloy powders

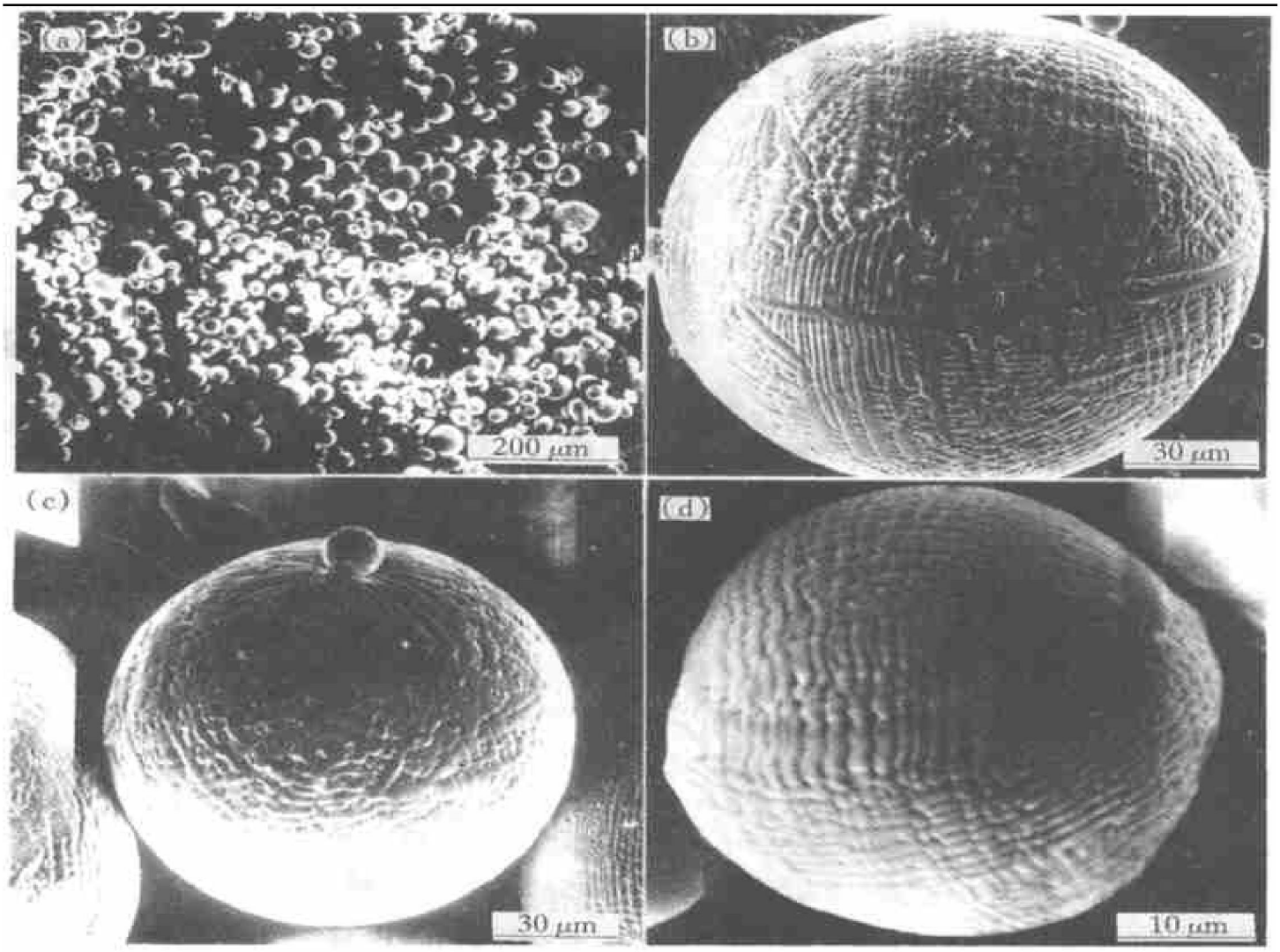

图 3　喷射成形高温合金过喷粉末外观及表面枝晶形态

Fig. 3　Surface and dendrites morphologies of over-sprayed superalloy powder

(a) —Surface morphology(38 μm); (b) —Larger particles(130 μm);

(c) —Nucleation and growth; (d) —Smaller powder (40 μm)

颗粒表面结晶核心呈放射状生长的现象。过喷　　粉末呈现出既有单晶核凝固、也有多晶核凝固

和以卫星颗粒为核心凝固的几种生长情况。

粉末颗粒的内部组织既反映了合金凝固的最终形态，也反映了合金在凝固过程中的生核和生长状况[3, 6, 7]。图 4 是高温合金喷射成形过喷粉末的内部组织形态。对于尺寸较大的颗粒，是以多个晶核为结晶核心的树枝状生长。而直径在 20 μm 左右的颗粒，则是典型的单晶核凝固方式，在组织上可以容易地找到其生长方向及初始生核位置。尺寸更小的颗粒，枝晶的二次枝晶臂已不明显，是欠发达枝晶组织，与粒度较大粉末的枝晶形态有很大区别。值得注意的是，观察到的结晶核心普遍出现在颗粒表面。

镍基合金粉末以枝状晶为主要组织特征，这种快速凝固组织的形成过程可分析如下：

首先，对于较大粒度的颗粒($d > 50$ μm)，其起始冷却速度和过冷度相对较低，凝固时所释放的结晶潜热有很大一部分不能及时从颗粒表面传出，使得熔体温度回升，已凝固枝晶发生部分重熔及熔断而形成新的晶核；另一方面，由于存在溶质再分配和成分过冷使大颗粒的初始结晶核心有可能是多个。上述两方面均使得粉末颗粒中普遍存在着多晶核凝固现象，此多个晶核在不同部位呈放射状枝晶生长，当相互接触时即完成凝固过程。而且由于散热相对缓慢，结晶组织可生长成较发达枝晶，特别

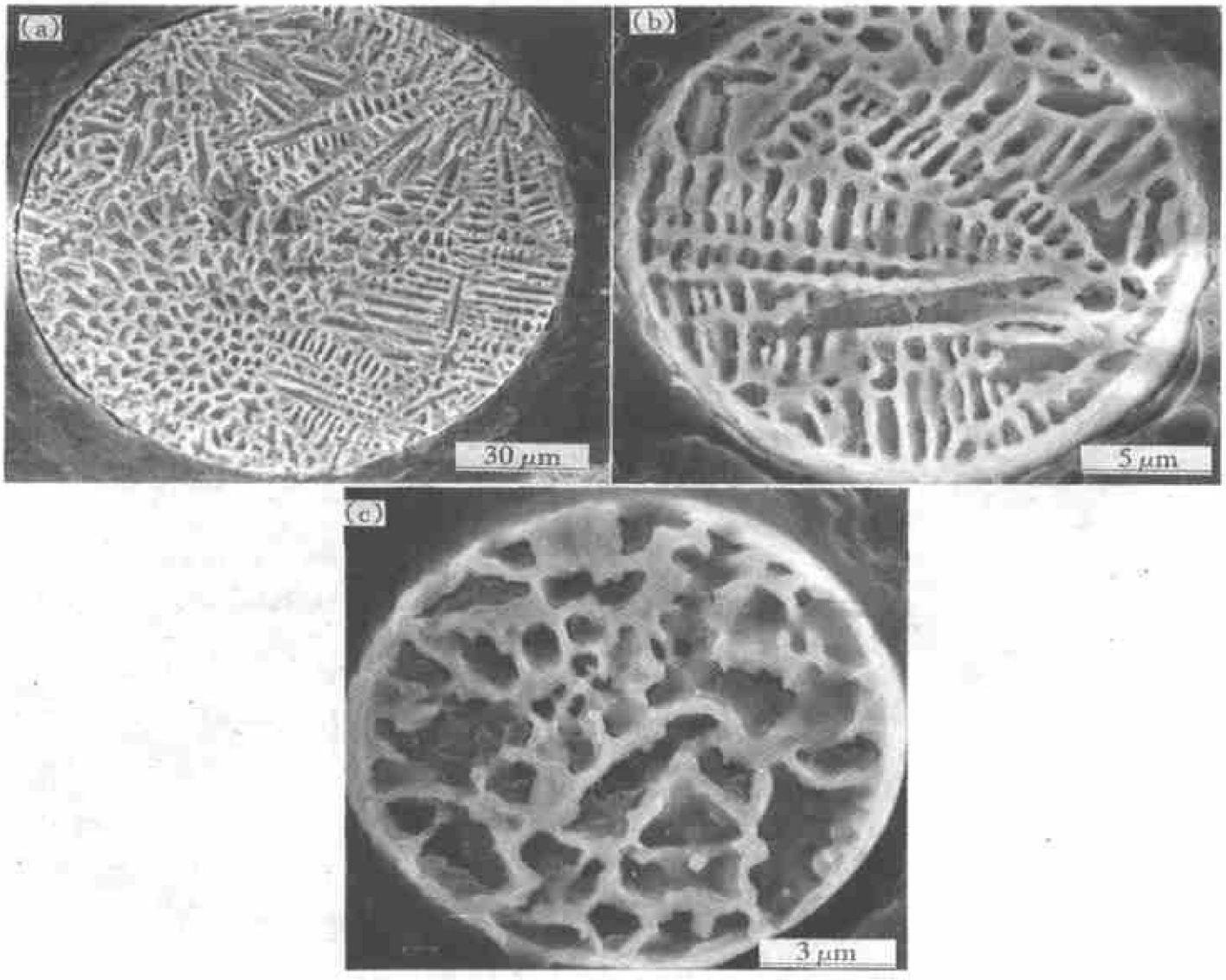

图 4 喷射成形高温合金过喷粉末的内部组织

Fig. 4 Microstructures of cross-sections of over-sprayed superalloy powders

(a) —Multi nucleation; (b) —Single nucleation; (c) —Small particle (10 μm)

大的粉末颗粒呈现出类似等轴树枝晶的组织形态。

其次，尺寸较小的颗粒($d \approx 20\,\mu m$)，对应着较高的冷却速度和过冷度，结晶时释放出的结晶潜热多数可以从颗粒表面传出，即过冷熔体吸收的结晶潜热较少，尚不至于造成枝晶重熔和熔断而成为新的结晶核心。加之凝固驱动力很大使凝固速度很快，一旦生核就快速生长，从而形成了单晶核凝固组织，且可以容易地沿其生长方向而判断出其初始生核位置。

对于尺寸更小的颗粒($d \leqslant 10\,\mu m$)，其冷却速度和过冷程度更高，凝固界面的推移速度更快，甚至使得二次枝晶来不及充分发展，即材料的一次枝晶仍依稀可见，而二次枝晶不明显，形成了欠发达的枝晶组织形态。

上述合金显微组织随粉末粒度的改变与其冷却速度密切相关。粉末颗粒越小，其冷却速度越大，粉末显微组织越细小。通常可用二次枝晶间距来表征组织的细化程度[1, 8]。为了计算不同粒度粉末的冷却速度，首先应该建立二次枝晶间距 S (SDAS) 和粉末直径 (d) 的关系，见图 5。经回归处理可得二者之间的数学表达式为

$$S(\mathrm{SDAS}) = 0.058 \cdot d^{0.75} \qquad (1)$$

以往研究表明[3]，合金的二次枝晶间距也

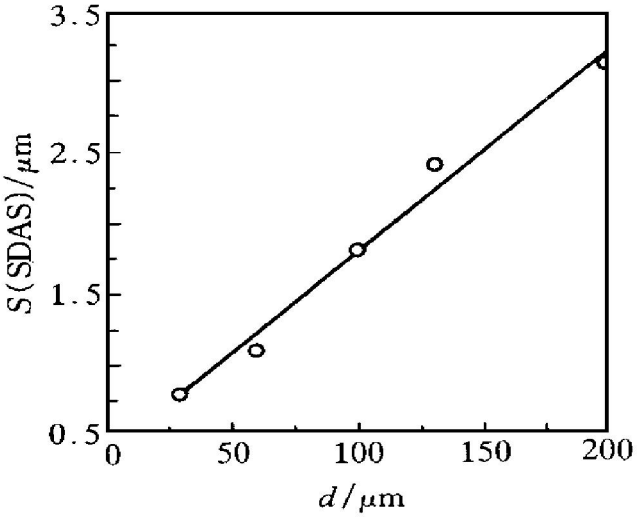

图 5　二次枝晶间距与粉末粒度的关系

Fig. 5　Relation of secondary dendrite arm space with particle size of powders

与合金的冷却速度(T)有关，且此关系并不因工艺方法的变化而改变。对于镍基高温合金二者关系为

$$S(\mathrm{SDAS}) = 39.8T^{-0.3} \qquad (2)$$

由上述二式则可得到冷却速度与粉末粒度的关系为

$$T = 3.6 \times 10^9 \cdot d^{-0.25} \qquad (3)$$

据式(3)得 T-d 关系图如图 6。由图 6 不难得出，在本文工艺条件下，镍基合金过喷粉末的冷却速度在 10^3~ 10^6 K/s 之间。

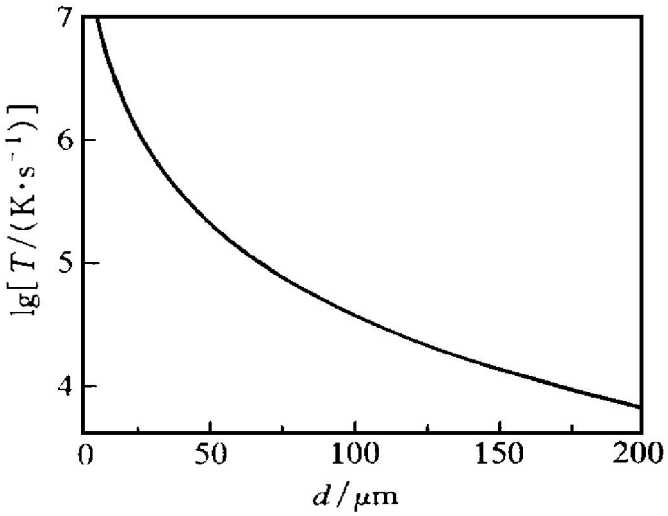

图 6　冷却速度与粉末粒度的关系

Fig. 6　Relation of cooling rate with particle size of powders

3　结论

(1) 镍基合金过喷粉末为圆整的球形，颗粒表面显示出了树枝状组织的凝固特征，颗粒尺寸在 10~ 200 μm 之间。

(2) 粉末的凝固特征与其颗粒直径有关。大尺寸颗粒为多晶核的枝晶组织；较小的颗粒具有单晶核凝固现象，其枝晶发达，并可容易地判断出初始生核位置；随粉末尺寸的进一步变小，二次枝晶已不明显，是欠发达的一次枝晶形貌。

(3) 合金粉末凝固冷却速度和过冷度较大，随粉末粒度的不同，冷却速度在 10^3~ 10^6 K/s 之间变化。

REFERENCES

1 Liang X, Earthman J C and Lavernia E J. Acta Metall Mater, 1992, 40 (11): 3003- 3016.

2 Yin Zhimin(尹志民) *et al*. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1992, 4 (1): 67- 73.

3 Lavernia E J, Ayers J D and Srivatsan S. International Materials Reviews, 1992, 37(1): 1- 40.

4 Liang X, Earthman J C and Lavernia E J. Mater Sci Eng, 1993, A161: 221- 235.

5 Yuan Xiaoguang(袁晓光). PhD Thesis, (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology, 1997.

6 Li Yuezhu(李月珠). Rapid Solidification Technology and Materials. Beijing: National Defense Industry Press, 1991: 61- 89.

7 Mi Guofa(米国发). PhD Thesis, (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology, 1995.

8 Cosandey F, Kissinger R D and Tien J K. In: Kear B H, Giessen B C and Cohen M eds. Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, MRS, Vol 8: 173 - 178.

MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF OVER-SPRAYED SUPERALLOY POWDER

Sun Jianfei, Shen Jun, Jia Jun and Li Qingchun

National Defense S and T Key Lab of Metal Precision Hot Processing, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT The microstructure characteristics of over-sprayed Nickel-based superalloy powders were investigated. The results showed that the particle of powder exhibits regular spheroid morphology. The microstructures of particles display multi-sites and single-sites nucleation and well-developed, less-developed dendrites, depending on the size of powders. The size of particle is 10~ 200 μm, and the cooling rate of powders is 10^3~ 10^6 K/s. Formation mechanisms of the powders with different size are explained in terms of the corresponding heat transferring and solidifying histories.

Key words superalloy alloy powder microstructure

(编辑 黄劲松)