

SiO₂ 在 FGH96 高温合金中的遗传特征

Genetic Characteristic of SiO₂ in FGH96 Superalloy

周晓明, 汪武祥, 唐定中, 颜鸣皋
(北京航空材料研究院 先进高温结构材料国防科技重点实验室, 北京 100095)
ZHOU Xiao-ming, WANG Wu-xiang, TANG Ding-zhong, YAN Ming-gao
(National Key Laboratory for Advanced High Temperature Structural Materials,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了 SiO₂ 颗粒在 FGH96 高温合金各不同工艺状态中的行为特征, 结果表明: 经热等静压处理后, SiO₂ 尖角分明的特征消失, 在界面处有反应过渡区生成, 变成了一种“复合”非金属夹杂物。反应的驱动力为粉末和 SiO₂ 颗粒的表面能及在热等静压过程中球形粉末变形产生的应变能。在随后的各工艺状态中, SiO₂ 在形貌、尺寸和元素分布等方面表现出了一定的行为特征。

关键词: 粉末高温合金; 非金属夹杂物; 遗传特征

中图分类号: TG132.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)11-0053-04

Abstract: The different processing characteristic of SiO₂ particles in FGH96 superalloy was investigated. The results showed that the edge of SiO₂ particle tends to be smooth, and there was a reaction zone at the interface between SiO₂ particle and the matrix, which made SiO₂ particle become a “compound” non-metallic inclusion. The driving power used for the reaction was surface energy of powders and SiO₂ particles strain energy generated during HIP in powders. In the following processes, SiO₂ particles showed slight difference in characteristic of morphology, size and distribution of elements.

Key words: P/M superalloy; non-metallic inclusion; genetic characteristic

粉末高温合金由于具有良好的低周疲劳、持久和抗蠕变等综合力学性能, 在现代高性能航空发动机中得到了广泛应用, 是制造高推重比、高功重比发动机涡轮盘的首选材料。外来非金属夹杂物、原始颗粒边界(PPB)和热诱导孔洞(TIP)是粉末高温合金的三大缺陷, 特别是非金属夹杂物的存在, 严重恶化了合金材料的力学性能, 尤其是低周疲劳(LCF)性能^[1~4], 是引发裂纹萌生及扩展的主要原因。

粉末高温合金中的非金属夹杂物主要来源于母合金熔炼的坩埚耐火材料、熔炼过程中的脱氧产物及粉末的后续处理过程。到目前为止, 尽管采取了种种措施(如: 对母合金采用 VIM+VAR+ESR^[5,6] 三重熔炼工艺等)去除夹杂, 以期获得纯净的粉末, 但材料中的非金属夹杂物仍不能完全避免。因此, 对夹杂物的控制直接关系到对材料质量的控制; 夹杂类缺陷容限的确定关系到对材料质量的评估。这两方面是粉末高温合金材料研究及应用所关心的热点问题。虽然有很多工作者对粉末盘制备过程中各不同工艺状态下的夹杂物行为及特征进行过研究, 但对夹杂物从母合金熔炼到最后热处理全过程中的遗传特征则研究较少。对夹杂物的遗传

性分析, 可掌握其在合金制备过程中的变化规律, 以进一步改进工艺, 得到高质量的粉末高温合金盘件。

1 实验

1.1 实验材料

实验用等离子旋转电极(PREP)方法生产的 FGH96 合金粉末, 其化学成分如表 1 所示。本工作依据粉末冶金成型工艺的特点, 夹杂物的种类、尺寸和数量按试验要求选择掺入, 可更好地反映其在材料中的真实行为。陶瓷夹杂物按化学稳定性可分为与基体材料反应和不反应两类。为研究前者对基体材料的影响, 本实验选择 SiO₂^[7] 与 FGH96 合金粉末混合, 经热等静压+等温锻造和热等静压+热处理后的特征, 处理工艺如图 1 所示。

1.2 实验方法

将预加入的 SiO₂ 颗粒按两种粒度范围(50~74μm 和 125~150μm) 分别以 0.05g/kg 和 0.1g/kg 的加入量混到合金粉末中, 混合均匀后, 装入 φ32mm×230mm 的圆柱形不锈钢包套中, 除气后封焊。经预处理(在 HIP 前颗粒表面上就已经形成均匀而稳定的

碳化物质点,以减轻 PPB)、热等静压(1100~1200℃,120~140MPa,3h)及去包套处理后,将合金棒切成长10mm的试样。从含有不同夹杂物合金试样中各取4个,分别进行等温锻造(1050℃,变形量为50%)、固溶(1100~1200℃,1h,油淬)、一级时效(800~900℃,

2h,炉冷)和二级时效(700~800℃,20h,炉冷)处理。各试样经研磨、抛光、腐蚀(甲醇+盐酸+双氧水)后,在JSM-6301F场发射扫描电镜上进行夹杂物的形貌观察和能谱分析。

表 1 FGH96 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of FGH96 alloy powder

Element	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	B	Zr	Ni
Mass fraction/%	0.02-0.05	15.5-16.5	12.5-13.5	3.8-4.2	3.8-4.2	2.0-2.4	3.5-3.9	0.6-1.0	0.006-0.015	0.025-0.05	Bal.

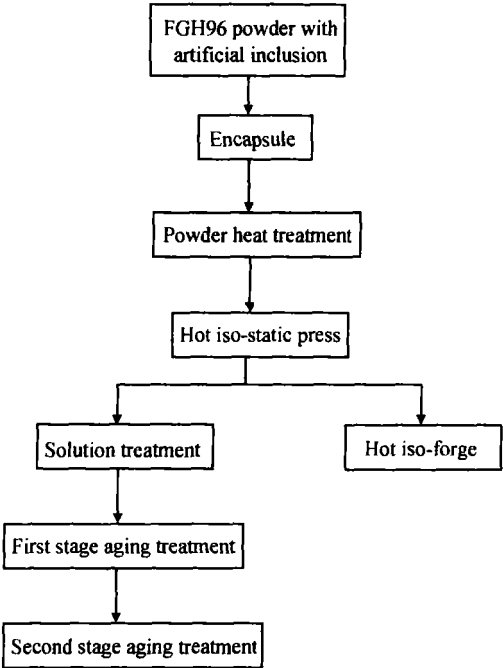


图 1 FGH96 合金的工艺流程

Fig.1 Process chart of FGH96 superalloy

2 实验结果与讨论

SiO₂ 是一种高熔点(1728℃)的夹杂物,图2为加入前的形貌特征,主要呈不规则的块状。

图3为合金中SiO₂经热等静压(HIP)后的形貌特征及对应的面扫描分析。与加入前相比,其形状依然较不规则,但尖角分明的特征已消失。由于SiO₂的硬度较高,在热等静压过程中,随粉末颗粒的屈服、变形而嵌入基体中。而且,从图中可明显看出,在SiO₂与基体之间的界面处有合金元素偏聚,形成反应过渡区。面扫描分析及图4中SiO₂周围γ'相的分布特征表明,靠近基体的界面处为贫铝、钛区,而靠近SiO₂的界面处其含量则较高,说明基体中的铝和钛等与SiO₂之间在热等静压(HIP)过程中,在高温、高压作用下发

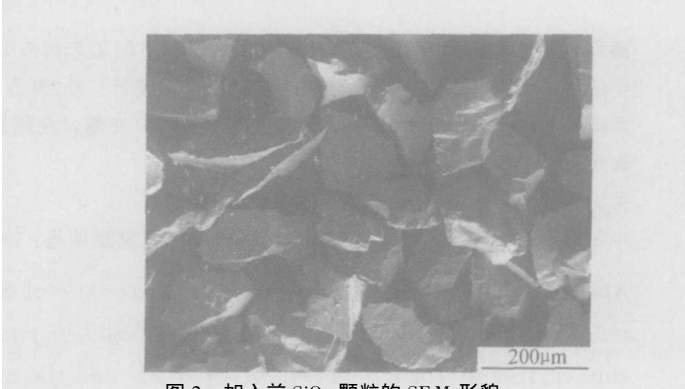
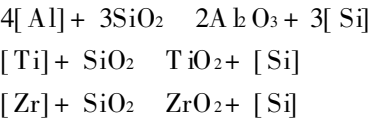


图 2 加入前 SiO₂ 颗粒的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of original SiO₂ particles

生了化学反应,从而改变了基体与SiO₂之间的界面结合。而且从图4中还可发现,各元素的分布顺序是有规律的,由里到外依次为硅、钛、铝,氧元素在整个夹杂物及边界反应区中是均匀分布的。合金中锆也与SiO₂发生了化学反应,但因其含量(0.025%~0.05%,质量分数)较少,反应较不明显。以上各反应的方程式^[8]为:



根据以上分析, SiO₂ 经热等静压后变成了一种“复合”非金属夹杂物。FCC结构的A₃B型化合物γ'相是高温合金中的主要强化相, A 为负电性较强的元素,如镍、钴或铁; B 为正电性较强的元素,如铝、钛、钽或铌。在镍基合金中,典型的γ'相是(Ni, Co)₃(Al, Ti)形式,且铝和镍占主导地位。由于铝、钛等元素在边界反应区的偏聚,从而使界面周围的基体中γ'相的尺寸变小,数量变少,且越靠近夹杂物其尺寸越小(见图4)。Pearson 和 Hume-Rotheroy 研究了γ'相的稳定性问题^[9], 给出了稳定性降低排列顺序: Ni₃Al, Ni₃Ti, Ni₃Nb。由于铝和钛均为强氧化物形成元素,在高温、高压作用下,较不稳定的Ni₃Ti中的钛先与SiO₂发生反应,随后Ni₃Al中的铝再与SiO₂反应,便形成了这种分层的“复合”氧化物夹杂结构。

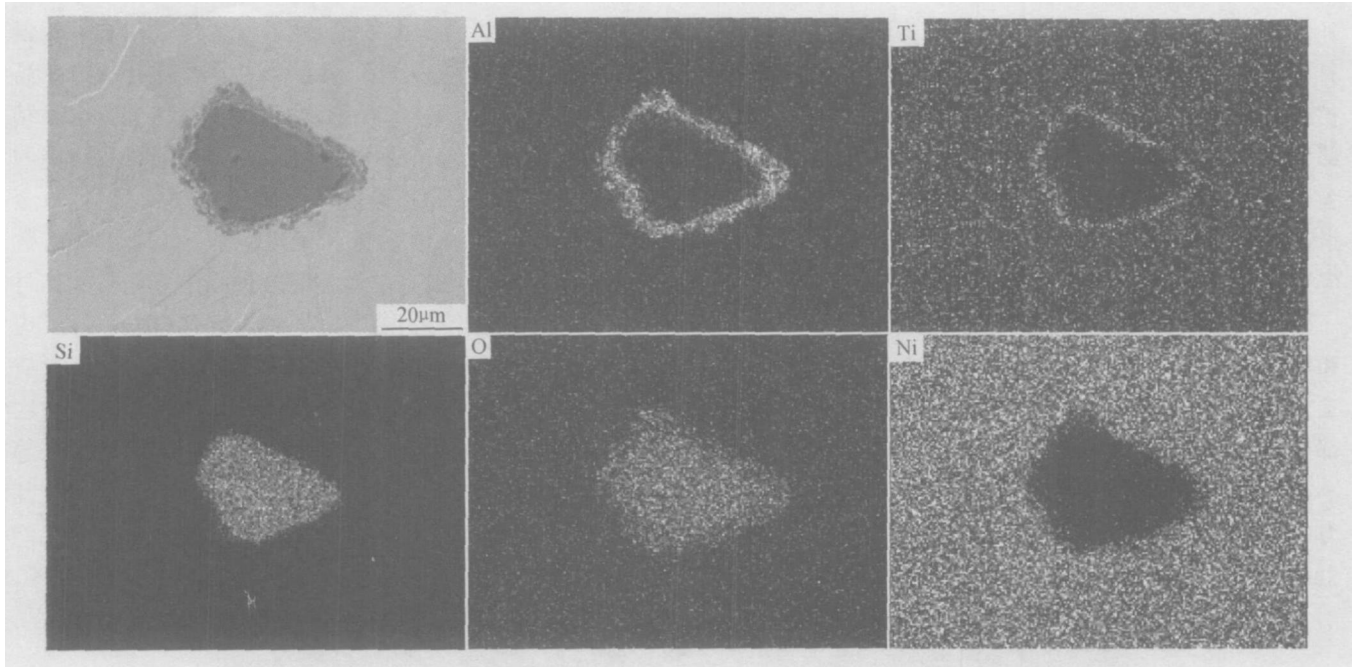


图 3 HIP 态合金中 SiO₂ 的 SEM 形貌特征及对应的面扫描分析
Fig. 3 SEM morphology of HIP SiO₂ in the alloy and its surface scanning analysis

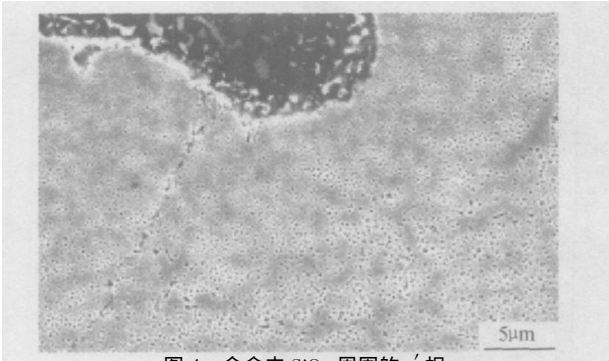


图 4 合金中 SiO₂ 周围的 Y' 相
Fig. 4 SEM morphology of Y' phases around a SiO₂ particle in the alloy

SiO₂ 的尺寸对反应区的宽度影响较大, 与球形粉

末的尺寸越接近, 反应区则越宽; 反之则较窄, 如图 5 所示。形成反应区的驱动力主要来源于粉末与夹杂物的表面能及在热等静压过程中粉末变形产生的应变能, 故反应区的宽度与周围粒子的变形量有直接关系。SiO₂ 颗粒周围的应变能主要由两部分组成, 一是由粉末颗粒相互挤压、变形产生的, 二是由 SiO₂ 颗粒嵌入粉末颗粒内部产生的, 两部分应变能都与 SiO₂ 颗粒的尺寸呈递增关系。并且, 同一夹杂物的不同部位, 反应区的宽度也不尽相同: 平直的边界处相对较窄, 而弯曲边界或尖角处的则较宽, 主要是由与 SiO₂ 颗粒不同部位接触的粉末颗粒的变形量不同引起的。由此可见, 减小粉末中非金属夹杂物的尺寸, 可减轻对基体中相的稳定性的影响。

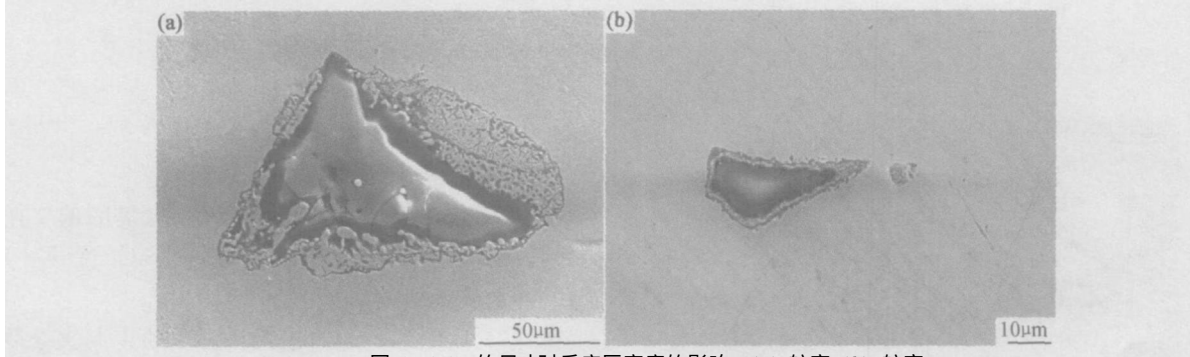


图 5 SiO₂ 的尺寸对反应区宽度的影响 (a) 较宽; (b) 较窄
Fig. 5 Effect of the size of SiO₂ on the width of reaction zone (a) wider; (b) narrower

该种“复合”夹杂物的存在对基体力学性能的影响将另文表述。基体中的合金元素在其周围的偏聚, 增加

了 Y' 相与基体 γ 之间的共格畸变能, 形成 Y' 相贫化区, 影响了基体中相的稳定性和合金元素的强化效果。另

外,当夹杂物周围空洞处的局部拉应力 $\sigma_h \geq 2\gamma_s/r$ (γ_s 是界面能, r 是空洞半径) 时,就会引起显微裂纹的萌生和扩展。这种界面能的敏感性可造成裂纹形核速率对局部化学成分变化的依赖性。夹杂物尖角处的应力集中为裂纹形核提供了动力条件;同时,由于基体中合金元素在界面处的偏聚,有可能使 γ_s 减小,形成裂纹的临界应力也将减小,从而导致显微裂纹形核速率的增加。

图 6 分别为固溶处理态、一级时效态、二级时效态和等温锻造态 SiO_2 的形貌特征。与 HIP 态相比,各工艺状态下,在夹杂物的形貌、尺寸和元素分布等方面都比较相似。与基体相比,因为 SiO_2 的热膨胀系数小,经固溶处理后,由于冷却(油淬)速度较快,在热应力的作用下,边界处有微裂纹(图 6a 中箭头所指)萌生,成为潜在的裂纹源。在时效处理过程中,应变能得

到进一步释放,合金中的铝、钛等元素继续向边界处偏聚,使反应区变宽。作者曾经做过将此类夹杂物在高温下长期时效的试验,看 SiO_2 是否能够完全反应。结果表明,该反应到一定程度便停止了,可能与应变能的完全释放有关。 SiO_2 是一种共价键极强的材料,与金属基体相比,其弹性模量和硬度均较高,线膨胀系数低,塑性变形能力差,在等温锻造过程中不能与基体材料同步变形,在外力作用下发生了破碎(图 6d),反应区在与基体相互摩擦过程中也发生了破碎。由于反应区的缓冲作用, SiO_2 只是产生局部断裂,而无反应区的 Al_2O_3 则发生了完全破碎,呈链状分布(图 7)。等温锻造使夹杂物在一维方向上尺寸变大,扩大了对基体材料的影响范围,将会对基体中局部区域力学性能产生不利的影响。

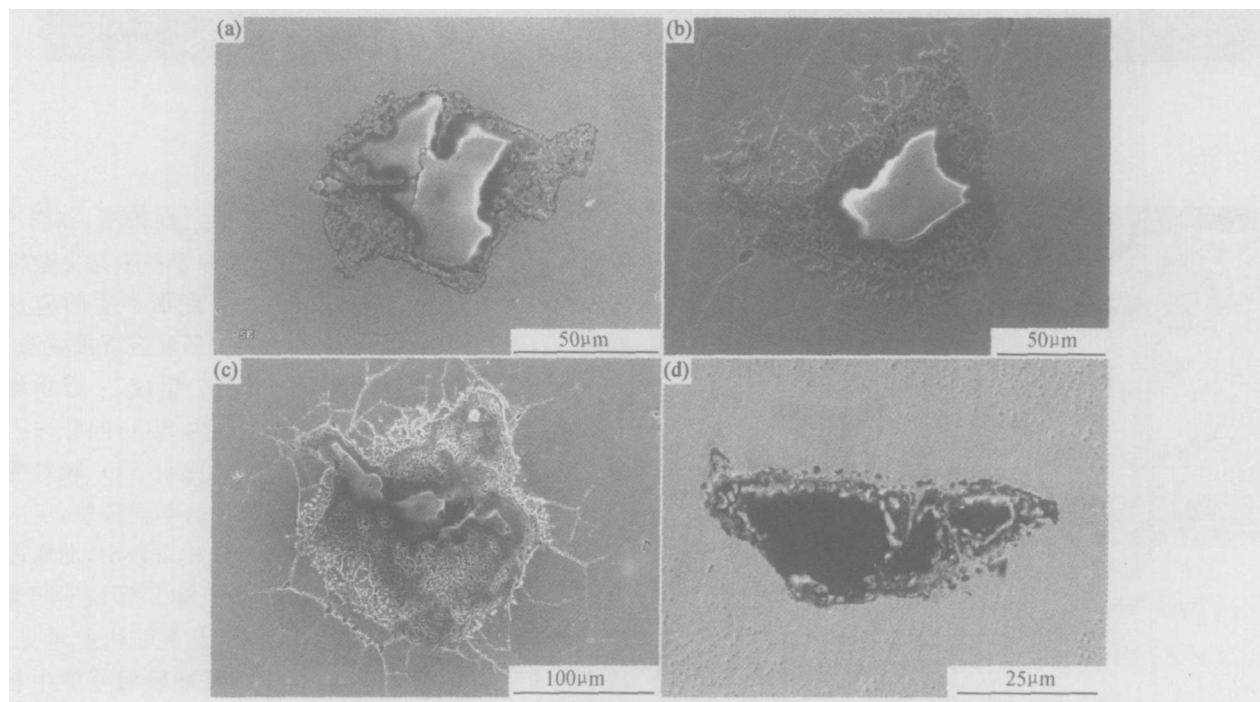


图 6 合金中 SiO_2 的形貌特征 (a) 固溶处理态; (b) 一级时效态; (c) 二级时效态; (d) 等温锻造态

Fig. 6 SEM morphology of SiO_2 particles in the alloy (a) solution treatment; (b) first stage aging; (c) second stage aging; (d) hot iso-forge

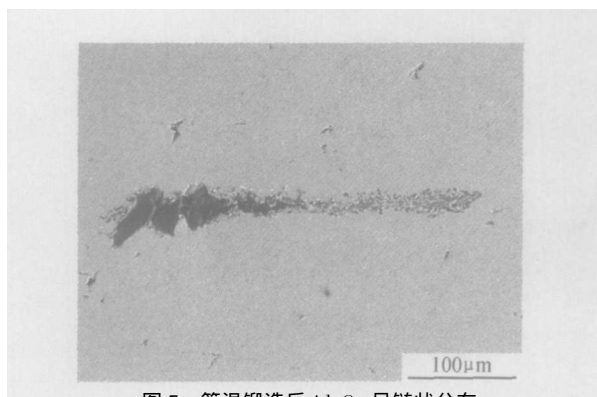


图 7 等温锻造后 Al_2O_3 呈链状分布

Fig. 7 SEM morphology of Al_2O_3 after the hot iso-forge

3 结论

(1) 经热等静压后,基体中铝、钛等的偏聚在 SiO_2 与基体界面处形成反应过渡区,使 SiO_2 变成一种“复合”非金属夹杂物。

(2) 反应的驱动力主要来源于粉末与夹杂物的表面能及在热等静压过程中粉末变形产生的应变能。粉末颗粒变形量的不均匀性造成了反应区宽度的差异。

(3) 固溶处理后,边界处有微裂纹萌生;时效处理使反应过渡区变宽,但由于应变能的完全释放, SiO_2

(下转第 61 页)

表 4 粉末特性对烧结过程的影响

Table 4 Effects of powder characteristics on sintering process

Parameter	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Powder loading/ %	70	55	70	70	55	55
Sintering time/ h	9.0	9.5	9.0	9.8	9.8	9.2
Relative density/ %	96.5	96.0	96.7	96.4	95.6	96.4
Tensile strength/ MPa	835	800	845	838	786	465
Size deviation/ mm	±0.04	±0.06	±0.02	±0.02	±0.06	±0.06

的影响,并建立了相应的经验模型。振实密度与粉末特性的关系式为: $f_t = 235.0 + 0.20D_v + 32.18\sigma - 29.17S_w - 26.81A_r$;粉末流动性与粉末特性的关系式为: $M_i = 240.38 - 33.54S_w - 32.08A_r$ 。

(2) 注射温度、注射压力和保压时间与粉末特性表达式分别为: $T_i = 12.35 + 1.86\sigma - 16.0S_w + 145.5A_r$, $P_p = -289.63 - 18.35S_w + 256.28A_r$, $t_h = -2.36 + 5.63A_r + 0.10D_v - 0.95S_w$ 。

(3) 所有影响装载量的粉末特性,都会对脱脂过程及脱脂坯的质量造成影响。形状不规则的颗粒粉末装载量低,脱脂时间长。但是,颗粒间的机械啮合力大,因此脱脂坯强度大和变形小。

(4) 粉末的粒度和比表面影响烧结速度,粉末振实密度与粉末颗粒的形状影响装载量,进而影响烧结制品致密度、力学性能和尺寸精度。粉末粒度小,比表面大有利于缩短烧结时间。烧结制品最后达到的致密度随装载量增大而增大,制品强度与密度大致成正比关系。因此,所有有利于提高粉末装载量的粉末特性都有利于制品致密度和强度的提高,制品的尺寸精度随粉末装载量的提高而改善。

参考文献

[1] EYLON D, NEWMAN J R, THONE J K. Titanium and titanium

alloy casting[A]. ASM Handbook , Formerly Tenth Edition[C]. ASM International, 1992. 634- 646.

[2] 罗国珍, 周廉, 邓炬. 钛在中国的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(5): 1- 6.

[3] KANEKO Y. Injection molding of Ti powder[J]. J Jap Soc Powder and Powder Met et, 1988, 35 (7): 74- 78.

[4] GERMAN R M. 粉末注射成形[M]. 曲选辉译. 长沙: 中南大学出版社, 2001.

[5] GERMAN R M, CORNWALL R G. World wide market and technology for powder injection molding[J]. Int J Powder Metal, 1997, 33(4): 4- 12.

[6] 郭世柏, 曲选辉. 粉末注射成形技术中粘结剂的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(3): 178- 182.

[7] GUO Shibo, QU Xuanhui, HE Xinbo et al. Microstructure and properties of Ti₆Al₄V alloy by metal injection molding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(6): 1055 - 1061.

[8] HAUGHEY D P, BEVERIDGE G. Structural properties of packed beds-a review[J]. Can J Chem Eng, 1969, 47(1): 130- 170.

[9] JIA X, WILLIAMS R. A. A packing algorithm for particles of arbitrary shapes[J]. Powder Technology, 2001, 120(3): 175 - 186.

[10] SOHN H Y. The effect of particle size distribution on packing density [J]. Can J Chem Eng, 1968, 46: 162- 175.

[11] HSIEH H P. Effect of particle size distribution and shape on bulk properties of Calcines Alumina [J]. Journal of Powder & Bulk Solids Technology, 1986, 10(2): 1- 6.

基金项目: 国家 973 计划资助项目(TG2000067203)
收稿日期: 2005-09-29; 修订日期: 2006-01-20
作者简介: 郭世柏(1974-), 男, 教授, 博士, 主要从事钛合金粉末注射成形工艺的研究, 联系地址: 江西科技师范学院材料表面工程研究所 224# (330013)。

(上接第 56 页)
不能完全反应; 由于反应过渡区的缓冲作用, SiO₂ 在等温锻造过程中只发生局部破碎。

参考文献

[1] KISSINGER R D. Proceedings of the english international symposium on superalloys[C]. Warrendale, Penn, USA: TMS Society, 1996. 359.

[2] SHAMBLEN C E , CHANG D R. Effect of Inductions on LCF life of HIP plus heat treatment powder metal rene95[J]. Metallurgical Transaction, 1985, 16B: 775.

[3] ANTOLOUICH S D. Proceeding of the seventh international symposium on superalloys[C]. Warrendale, Penn, USA: TMS Society, 1992. 13.

[4] SIMS C T, STOLOFF N S, HAFEL W C. Superalloy, high temperature materials for aerospace and industrial power[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1987. 291.

[5] CREMISIO R S, SIMS C T, HAGEL W C. The Superalloys [M]. New York: Wilew, 1972.

[6] 李为镠编译. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[7] ZHOU X M, WANG W X, TANG D Z, et al. Microstructure behavior study of non-metallic inclusions in HIPed P/M superalloy[A]. International Conference of HIP, 05[C]. Paris, France: 2005. 264- 270.

[8] JABLONSKI D A. The effect of ceramic inclusions on the low cycle fatigue of low carbon astroloy subjected to hot isostatic pressing[J]. Materials Science and Engineering, 1981, 48: 189- 198.

[9] 赵杰, 朱世杰, 李晓刚. 高温合金[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1962.

收稿日期: 2005-06-21; 修订日期: 2006-01-20
作者简介: 周晓明(1976-), 男, 博士生, 从事粉末冶金纯净度方面的研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 62 分箱(100095)。