

· 形变与相变 ·



## 粉末处理对 FGH95 氧含量、微观组织及力学性能的影响

范晓烁, 刘玉峰, 袁 华

(中国航发北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

**摘要:** 通过化学成分测试分析、扫描电子显微镜观察、透射电镜观察、力学性能检测等分析方法, 研究了粉末粒度、粉末处理工艺以及粉末处理环境对 FGH95 合金氧含量的影响。结果表明, 粉末处理环境对 FGH95 合金的氧含量及组织影响较大, 相同粒度雾化粉末在空气中处理后, 其制备的合金氧含量相比惰性气体环境中除气制备的合金增加了 115%, 而低氧环境中制备 FGH95 合金的  $w[O]$  仅为 0.003 9%, 其 PPB 组织得到明显改善; 同样在惰性气体环境中经过室温和 450 °C 除气处理, 0~45  $\mu\text{m}$  粉末比 0~75  $\mu\text{m}$  粉末制备的 FGH95 合金氧含量增加了 33%; 在低氧环境中, 除气温度对合金氧含量影响不大; 氧含量的差异并未对 FGH95 合金的室温强度造成较大影响, 但氧含量增高会降低合金的塑性。

**关键词:** 镍基高温合金; 粉末; 氧含量; 热等静压; 组织; 力学性能

**DOI:** 10.20057/j.1003-8620.2024-00110 **中图分类号:** TF122.5

## Effect of Powder Treatment on Oxygen Content, Microstructure and Mechanical Properties of FGH95 Superalloy

Fan Xiaoshuo, Liu Yufeng, Yuan Hua

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** The effects of powder particle size, powder treatment technology and powder treatment environment on oxygen content of FGH95 alloy were studied by chemical composition analysis, scanning electron microscope, transmission electron microscope (TEM) and mechanical property detection. The results showed that the powder treatment environment had great influence on the oxygen content and microstructure of FGH95 alloy, and the oxygen content of the alloy was increased by 115% compared with that of the degassed alloy prepared in the inert gas environment after the atomized powder treated in air with the same particle size, the oxygen content of FGH95 alloy prepared in low oxygen environment was only 0.003 9%, which significantly improved the PPB structure in the alloy. Similarly the oxygen content of FGH95 alloy prepared by 0-45  $\mu\text{m}$  powder increased by 33% than that by 0-75  $\mu\text{m}$  powder after the degassed treatment at room temperature and 450 °C in the inert gas environment. Powder treatment temperature has little effect on oxygen content of alloy which prepared by powder treated in low oxygen environment under the same conditions. The FGH95 alloy with different oxygen content had little effect on the strength at room temperature, but the ductility of the alloy was decreased with the increase of oxygen content.

**Key Words:** Nickel-based Superalloy; Powders; Oxygen Content; Hot Isostatic Pressure; Microstructure; Mechanical Properties

粉末高温合金的冶金缺陷主要为非金属夹杂、热诱导孔洞(heat-induced pore)和原始粉末颗粒边界(previous particle boundaries, PPB)。针对 PPB 的形成机理及控制工艺的研究是提升粉末高温合金性能的重点研究方向。通常认为 PPB 是伴随着粉末制备及热等静压加热, 在原始合金粉末表面形成的尺寸较小的连贯第二相, 均匀分布在粉末颗粒表

面, 其组成主要为富钛和富铌的氧化物和碳化物<sup>[1-3]</sup>。在直接热等静压后制备形成的产成品制件中, PPB 对显微组织结构和力学性能产生了较大的负面影响<sup>[4]</sup>, 其可能诱发裂纹产生及扩展, 进而限制粉末高温合金制件的使用寿命与稳定性, 甚至造成发动机涡轮盘非包容性破裂, 阻碍了粉末高温合金性能的提升与场景应用<sup>[5-6]</sup>。

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(No.2021YFB3704000)

**作者简介:** 范晓烁(1993—), 男, 硕士, 工程师;

**E-mail:** xiangduiaerbote@126.com;

**收稿日期:** 2024-04-25

有关PPB的形成机理与对力学性能的影响被较多国内外学者开展研究。在各种文章中表明,PPB的形成与制备过程中粉末表面的形态强相关,无论是母合金材料成分、粉末制备工艺、粉末热成型工艺都可对PPB产生影响。已有的研究基本集中在制粉、热等静压成型、化学成分及热处理等因素方面进行机理探索,机制中解释了颗粒表面、氧含量、碳化物等因素对PPB形成的作用原理,而从粉末处理工艺方面研究的实验结果较少<sup>[7-8]</sup>。

FGH95合金是我国研制的第一代粉末高温合金,其在650℃依然能保持良好的高温力学性能,这类合金在固溶处理时 $\gamma'$ 相未完全溶解,从而获得弥散均匀分布的细小强化相,因此,具有包括抗拉强度、抗疲劳性能在内的优秀力学性能。

研究FGH95合金的氧含量对组织及性能的影响,重点研究粉末处理工艺中氧含量的变化规律,通过对比分析粉末粒度、粉末处理工艺以及粉末处理环境对FGH95合金氧含量的影响,降低合金锭坯的氧含量,减少PPB组织的形成,提高粉末盘的性能,为粉末盘制备过程的优化提供技术基础。

## 1 实验过程及方法

本课题主要研究的氩气雾化FGH95合金,成分见表1。粉末是由北京航空材料研究院的150 kg气雾化制粉炉制备。将收集的粉末分别使用200目和325目筛网筛分出两种不同粒度分布的粉末,1号粉末样尺寸为0~75  $\mu\text{m}$ ,2号粉末样尺寸为0~45  $\mu\text{m}$ ,两者的粒度分布采用激光粒度分析仪进行测试表征。两种粉末样品采用表2所示的粉末处理工艺进行除气与包套装填。将制备的包套热等静压(1 120℃/3 h, 120 MPa)后制备成粉末高温合金锭坯,FGH95合金经过热处理(1 140℃/4 h/650℃盐浴+870℃/1 h+650℃/24 h)后,分别切取金相试样在光学显微镜、扫描电镜、透射电镜下观察组织形貌,切取性能试样进行室温拉伸性能测试。通过以上试验,从温度、环境、粒度方面对比研究4种粉末处理工艺下FGH95合金氧含量、组织、力学性能的变化规律及机理。

表1 FGH95合金主要元素组成(质量分数)

C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ni
0.035	13.0	8.0	3.5	3.4	3.4	余

表2 FGH95合金粉末处理工艺方案

Table 2 The process scheme of FGH95 alloy powder treatment

粉末样	工艺	除气制度	处理环境
2号	A工艺	室温除气+450℃除气	氩气环境
2号	B工艺	室温除气	氩气环境
1号	C工艺	室温除气+450℃除气	氩气环境
2号	D工艺	室温除气	空气

## 2 实验结果与分析

高温合金粉末中的氧主要以两种形式存在,即合金元素的氧化反应产物以及粉末表面的物理吸附<sup>[9-13]</sup>,多数研究均指出,粉末中氧元素的占比直接对原始颗粒边界的固态相变反应产生影响,当氧含量较高时,粉末表面的氧化物以氧化铝与氧化钛为主,促进了PPB的析出<sup>[14]</sup>。对在大气下存放的小于53  $\mu\text{m}$ 的细粉末进行不同温度的热处理,在普通烘箱中保温0.5 h后,可以看出,不同加热温度对粉末氧含量的影响,如图1(a)所示。可见,随着加热温度的增加,粉末氧含量呈增加趋势。当加热温度在150℃以下时,粉末氧含量变化较小,仅有略微增长,当加热温度在150℃以上时,粉末氧含量急剧增长<sup>[11]</sup>。对不同粒度的粉末进行氧含量分析,如图1(b)所示,粉末粒度减小的同时,粉末比表面积会相应增加,对应的粉末氧含量也随之增加。

### 2.1 粉末处理环境对合金氧含量的影响

一般情况下,粉末的氧主要以吸附氧和多种氧化物构成,粉末接触的环境气氛中主要存在游离氧、水等<sup>[15-16]</sup>,因此,在粉末制备合金锭坯前可以从环境、粒度等方面来控制氧含量,避免粉末接触到过多的氧而发生氧化和吸附,从而减少合金的氧含量。粉末制备过程主要采用真空冶炼气雾化技术,环境氧含量已非常稀少,而在粉末的处理工艺过程中,一般粉末存在和高氧含量环境接触的现象。研究对比了FGH95合金粉末在成型后的氧含量,4种工艺制备的FGH95合金的氧含量,如图2所示,不同工艺制备的FGH95合金的 $w[\text{O}]$ 为0.003 9%~0.008 4%,相差了一倍多。氩气保护环境下处理的合金(A工艺),其 $w[\text{O}]$ 仅为0.003 9%,远远低于大气环境暴露后粉末制备的合金锭坯0.008 4%的 $w[\text{O}]$ ,后者比前者氧含量增加了115%,可以看出,处理环境对合金氧含量的影响较大。

### 2.2 粉末粒度对合金氧含量的影响

图3是实验所用FGH95合金两种粉末的形貌,

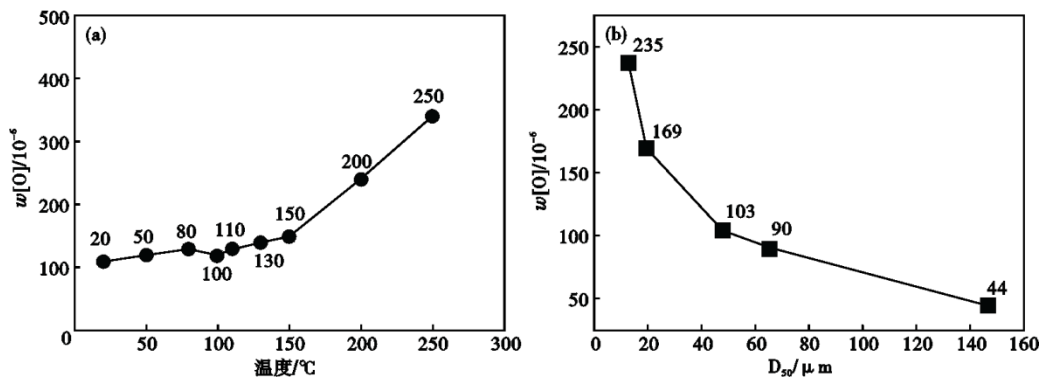


图1 不同加热温度下和不同粉末粒度对应的FGH95粉末氧含量:(a)不同加热温度,(b)不同粉末粒度

Fig. 1 The oxygen content of FGH95 powder under different heating temperatures and different powder sizes : (a) different heating temperatures, (b) different powder sizes

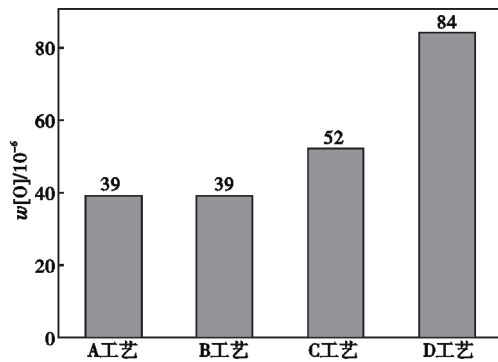


图2 不同工艺制备的FGH95合金锭坯的氧含量

Fig. 2 Oxygen content of FGH95 alloy ingot prepared by different processes

可以看出,粒度更为细小的粉末球形度更好,激光粒度分析表明,如图4所示,细颗粒粉末样(1号)的中位粒径D<sub>50</sub>只有16 μm, D<sub>90</sub>为39 μm,粗颗粒粉末样(2号)的中位粒径则达到了37 μm, D<sub>90</sub>则为71 μm。氧含量检测结果表明(见表3),1号粉末样的氧、氮、氢气体含量都明显高于2号粉末样, w[O]分别达到了0.012%和0.007 5%,这和前面细粉末的

实验结果一致,粉末越细,氧含量越高,细颗粒粉末氧含量较高,主要是更多的比表面积产生了更多的氧化和吸附。

对比图2数据,0~45 μm粉末制备的合金锭坯 w[O]为0.005 2%,相同工艺条件下0~45 μm粉末比0~75 μm粉末制备的FGH95合金氧含量增加了33%,可以看出,粉末粒度对合金氧含量的影响也较大。粉末制备和粉末处理过程中微量的氧会造成雾化粉末中细颗粒的粉末产生一定量的增氧,在微量氧环境中,细颗粒粉末表面吸附会更多一些。结合其他研究工作<sup>[14-18]</sup>基本可以确定粉末氧含量的增加规律是:高温合金粉末在和空气接触后,氧含量便会迅速增加到一个相对饱和值,粉末粒度越细氧含量越高,随着时间和储存条件的不同会有不同变化,大气环境下一一般在30天内缓慢增加,后续随着存放时间增加氧含量也快速增加,在惰性气体保护或真空条件下,氧含量也会增加,但增量较小,粉末处理环境与粉末粒度对制备的合金氧含量影响较大。

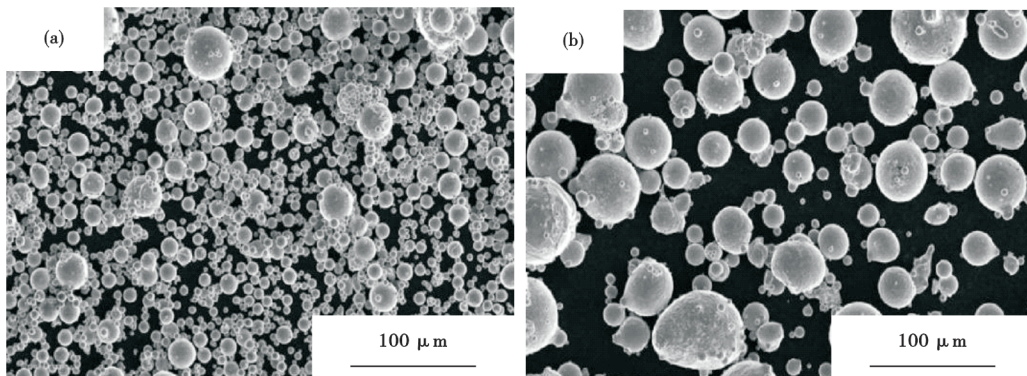


图3 两种粒度的FGH95合金粉末形貌:(a)1号样,(b)2号样

Fig. 3 Morphology of FGH95 alloy powder with two particle sizes : (a) sample 1, (b) sample 2

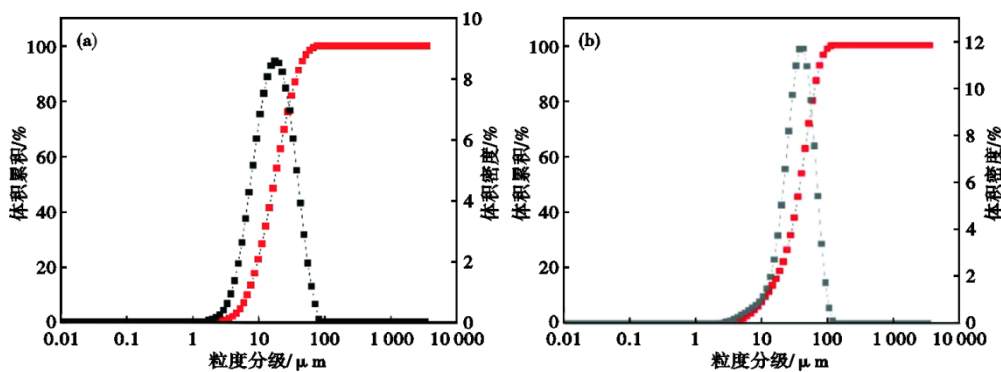


图4 两种 FGH95 合金粉末粒度分析:(a)1号样,(b)2号样

Fig. 4 Particle size analysis of two kinds of FGH95 alloy powder : (a) sample 1, (b) sample 2

表 3 两种 FGH95 合金粉末气体含量(质量分数)

Table 3 The gas content of two FGH95 alloy powders %

名称	O	N	H
1号样	0.012 0	0.002 2	0.000 8
2号样	0.007 5	0.001 2	0.000 2

### 2.3 锭坯氧含量及组织分析

4种工艺制备的 FGH95 合金的氧含量如图 2 所示,低氧环境(氩气保护)下的粉末,温度对除气工艺中减少氧含量作用并不明显, HIP(hot isostatic pressure)制备过程中 Nb、Ti、Al 和 C 等元素由粉末颗粒内部扩散至表面反应生成氧化物,这些氧化物成为后续各种相变的形核,对 PPB 的生成起到促进作用<sup>[19]</sup>。4种粉末处理工艺制备 FGH95 合金热等静压态的组织,如图 5 所示,可以看出,在光学显微镜下几乎看不见 PPB 组织,在扫描电镜下可以看见极少

量的粉末原始颗粒边界,但氧含量最高的 D 工艺制备的锭坯明显可以看见 PPB 组织的存在,氧含量越高,在晶界处析出的碳化物、碳氧化物以及大尺寸  $\gamma'$  相也会越多。

经过热处理后, FGH95 合金锭坯的 PPB 组织变少,如图 6 所示。对比分析 PPB 组织最为严重的 D 工艺,合金的原始颗粒边界主要是沿晶界析出的大  $\gamma'$  相组成,也分布着少量的碳化物颗粒,如图 7 所示。 FGH95 合金的  $\gamma'$  相固溶温度约为 1 160 °C,热处理 1 140 °C 的固溶温度为亚固溶温度,因此,经过固溶热处理后,基本呈现三种尺寸的  $\gamma'$  相,其中,合金内沿晶界析出的大  $\gamma'$  相没有完全固溶,依然保留了下来,并且继续发生了长大,而中尺寸的  $\gamma'$  相一部分进行了回溶,一部分发生了长大,数量大大减少,最多的是时效过程中析出的小相。 PPB 上的大  $\gamma'$  相可以通过热处

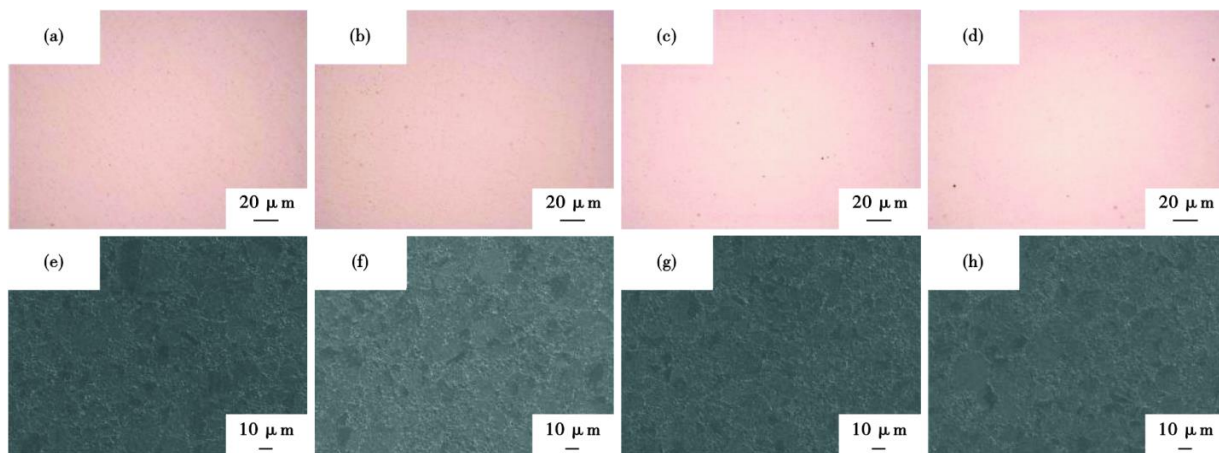


图 5 不同工艺 FGH95 合金热等静压态的显微组织:(a)~(d)分别对应 A、B、C、D 工艺下的光学显微镜组织;(e)~(f)分别对应 A、B、C、D 工艺下的扫描电镜组织

Fig. 5 Microstructure of FGH95 alloy under hot isostatic pressure by different processes : (a) - (d) correspond to optical microscope structures under processes A, B, C, and D, respectively; (e) - (h) correspond to SEM structures under processes A, B, C, and D, respectively

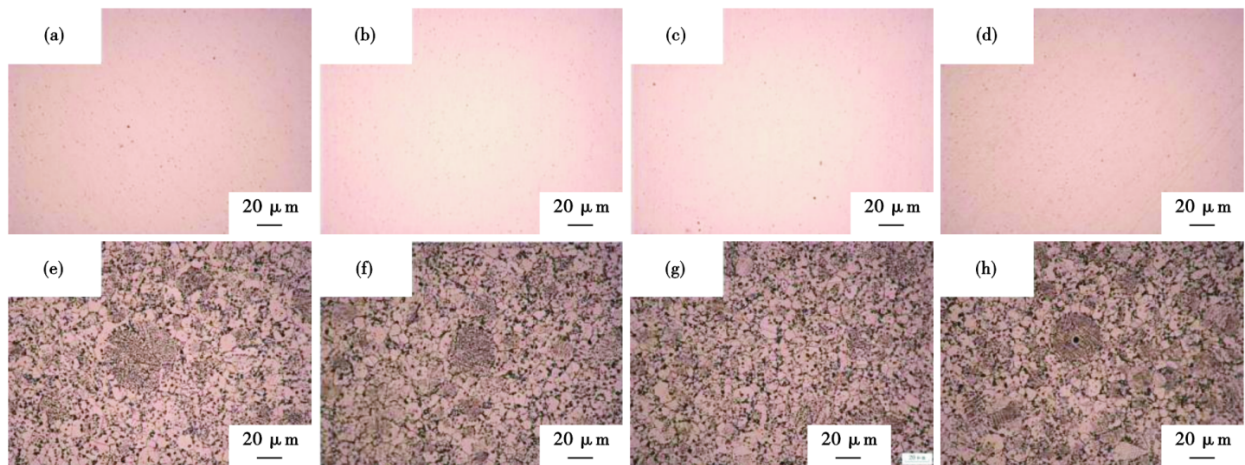


图 6 不同工艺 FGH95 合金热处理态的显微组织:(a)~(d)分别对应 A、B、C、D 工艺未经腐蚀的金相组织;(e)~(h)分别对应 A、B、C、D 工艺腐蚀后的金相组织

Fig. 6 Microstructure of heat treated FGH95 alloy by different processes : (a)–(d) correspond to the uncorroded metallographic structure of processes A, B, C and D, respectively; (e)–(h) correspond to the corroded metallographic structure of processes A, B, C and D, respectively

理得以消除,而 PPB 上碳化物则很难通过热处理彻底消除,这种主要以大  $\gamma'$  相组成的 PPB 对合金的危害相对于主要以碳化物及碳氧化物组成的 PPB 危害要小了许多。

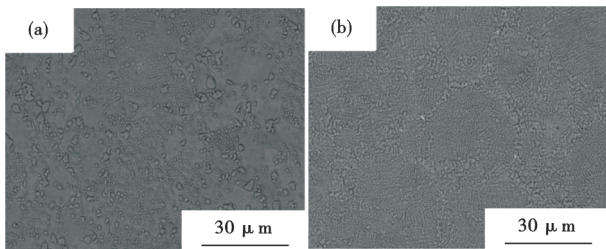


图 7 D 工艺制备 FGH95 合金的  $\gamma'$  相:(a)热等静压态的  $\gamma'$  相,(b)热处理态的  $\gamma'$  相

Fig. 7 The  $\gamma'$  phase of FGH95 alloy prepared by D process : (a)the  $\gamma'$  phase of HIP sample, (b)the  $\gamma'$  phase of heat treated sample

由图 8 可以看出,合金内析出大量的质点状的碳化物相,这些碳化物在晶内及晶间处都有分布。经能谱分析表明,正是常见的富含 Ti, Nb 的 MC 相,如图 9 所示,这些 MC 相较为均匀的分布,减少了在晶粒边界析出的可能性,从而减少了 PPB 的析出。但 C 工艺制备的合金中碳化物质点要略多于 D 工艺制备的合金,这可能与 D 工艺的氧含量较高有关,晶界处析出碳化物或碳氧化物消耗了更多的碳含量,导致 D 工艺 PPB 组织也要多于前几种工艺制备的合金。

两种工艺制备的合金晶界处的形貌及衍射斑点如图 10 所示,可以看出,A 工艺制备合金晶界处

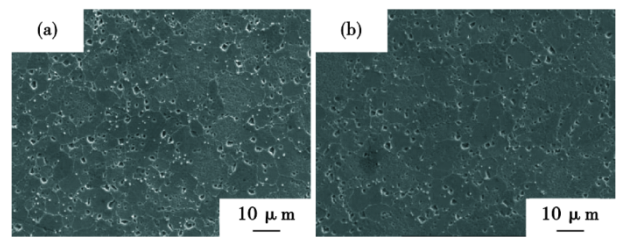


图 8 FGH95 合金的碳化物:(a)C 工艺,(b)D 工艺

Fig. 8 Carbide of FGH95 alloy : (a)process C, (b)process D

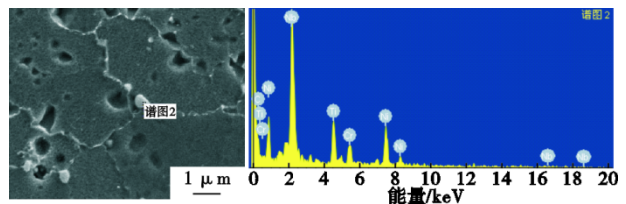


图 9 FGH95 晶界上碳化物的 SEM 图及能谱分析图

Fig. 9 SEM and energy spectrum analysis of FGH95 carbides at grain boundaries

主要存在大量的  $\gamma'$  相,而 D 工艺制备合金晶界处存在有多个 MC 碳化物颗粒。

### 2.4 氧含量对合金性能的影响

4 种工艺制备的 FGH95 合金的室温抗拉强度及屈服强度相差不大,如图 11(a)所示,不同氧含量合金的室温拉伸性能都远远高于标准值要求,抗拉强度约在 1 650 MPa 左右,细颗粒粉末制备锭坯的强度(如 C 工艺)略高一些,这主要是采用细颗粒粉末,合金的晶粒组织也更细小一些,细晶强化效果会更好。合金的断面收缩率及伸长率,如图 11(b)所示,

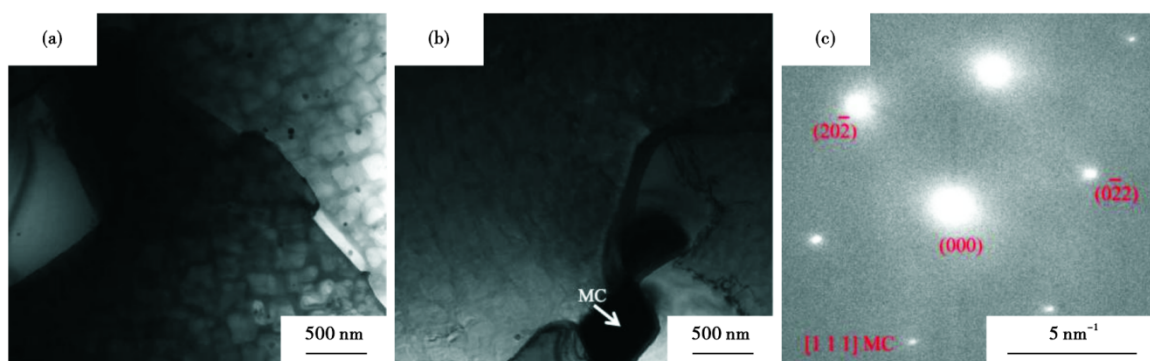


图10 两种工艺制备FGH95合金晶界形貌和衍射花样:(a)A工艺,(b)D工艺,(c)衍射斑点

Fig. 10 The grain boundary morphology and diffraction pattern of the FGH95 alloy prepared by two processes : (a)process A, (b)process D, (c)diffraction spots

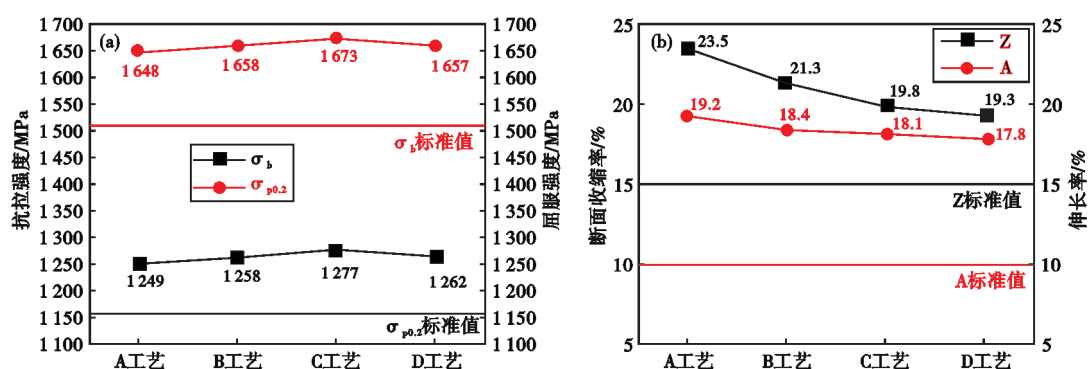


图11 不同工艺FGH95合金的室温拉伸性能:(a) $\sigma_b, \sigma_{p0.2}$ ;(b)A, Z

Fig. 11 Tensile properties of FGH95 alloys with different processes at room temperature : (a) $\sigma_b, \sigma_{p0.2}$ ;(b)A, Z

与几种合金的氧含量成相反的趋势,氧含量最高的FGH95合金(如D工艺)两者均最低。

### 3 结论

(1)真空气雾化FGH95的粉末氧含量同接触环境的氧含量密切相关,相同粒度气雾化粉末在空气中短时暴露后,制备的合金氧含量即增加了115%,相同条件下0~45  $\mu\text{m}$ 粉末比0~75  $\mu\text{m}$ 粉末制备的FGH95合金氧含量增加了33%。

(2)细颗粒气雾化粉末会增加FGH95合金氧含量,而除气温度对低氧环境中除气制备的合金氧含量影响不大。

(3)惰性气体环境下的粉末除气工艺明显改善了合金中的PPB组织,该种工艺下制备的合金晶界处主要存在大量的 $\gamma'$ 相,而在空气中短时暴露后,合金晶界处以多种MC碳化物颗粒为主。

(4)不同氧含量的FGH95合金对室温强度影响不大,但氧含量高会降低合金的塑性。

### 参考文献

- [1] 李 晓, 张麦仓, 张丽娜, 等. 夹杂物对粉末冶金高温合金力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2001, 22(1): 25-28.
- [2] 秦子珺, 刘琛仄, 王 子, 等. 镍基粉末高温合金原始颗粒边界形成及组织演化特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 50-59.
- [3] 袁 艺, 杨树峰, 刘 威, 等. 镍基高温合金真空感应熔炼碳氧反应数值模拟[J]. 中国冶金, 2023, 33(2): 73-79.
- [4] 高正江, 张国庆, 李 周, 等. 粉末粒度和氧含量对HIP态FGH96合金组织的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 665-670.
- [5] 刘昌奎, 张佳庆, 陈贺贺, 等. 粉末尺寸和氧含量对FGH96合金中PPB形成的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(3): 33-38.
- [6] 罗学军, 张利冲, 李 周, 等. 镍基高温合金FGH96粉末脱气行为研究[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(4): 16-21.
- [7] Chen Q, Yang J, Feng G. The effect of outgassing behaviour of a Ni-based superalloy powder [J]. Powder Metallurgy, 2020, 63(5): 349-358.
- [8] 郑 亮, 张 强, 李 周, 等. 增/降氧过程对高温合金粉末表面特性和合金性能的影响:粉末存储到脱气处理[J]. 金属学报, 2023, 59(9): 1265-1278.

[9] 秦墨周, 赵广迪, 武金江, 等. 镍基高温合金 U720Li 在 750 °C 不同氧化阶段的恒温氧化行为[J]. 特殊钢, 2024, 45(1): 12-17.

[10] 喻育红, 孙魁平, 邓秀琴, 等. 铁-镍-钴-基 3 种高温合金的恒温氧化行为[J]. 特殊钢, 2008, 29(5): 35-37.

[11] 许文勇, 李 周, 刘玉峰, 等. 温度对镍基高温合金粉末氧化行为的影响[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(3): 192-196.

[12] 曹小强, 贾建文, 岳习文, 等. S44535 铁素体不锈钢高温氧化行为[J]. 特殊钢, 2024, 45(2): 66-73.

[13] 王伟娟, 喻 聪, 潘 斌, 等. 镍基高温合金的氧化行为研究进展[J]. 现代冶金, 2021, 49(1): 1-8.

[14] Zhang Q, Zheng L, Yuan H, et al. Influence of storage conditions on powder surface state and hot deformation behavior of a powder metallurgy nickel-based superalloy [J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(8): 31--40.

[15] Zhang Q, Zheng L, Yuan H, et al. Effect of humid atmosphere on the microstructure and mechanical properties of a PM Ni-based superalloy: From Powders to bulk alloys[J]. Materials Characterization, 2023, 202: 113019.

[16] Zheng L, Zhang G Q, Gorley M J, et al. Effects of vacuum on gas content, oxide inclusions and mechanical properties of Ni-based superalloy using electron beam button and synchrotron diffraction [J]. Materials & Design, 2021, 207: 109861.

[17] Riener K, Oswald S, Winkler M, et al. Influence of storage conditions and reconditioning of AlSi10Mg Powder on the quality of parts produced by laser powder bed fusion (LPBF)[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101896.

[18] Zhang Q, Zheng L, Yuan H, et al. Effects of composition and particle size on the surface state and degassing behavior of nickel-based superalloy powders [J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149793.

[19] Zhang Y, Zhang YW, Sun ZK , et al. Influence of PPB on Crack Growth Behavior of PM Ni-Based Superalloy [J]. Rare Metal Mat Eng. 2019, 48(10): 3282-3288.

# 版 权 声 明

根据《中华人民共和国著作权法》，作者向《特殊钢》编辑部投稿(或接受约稿)，全体作者同意，上述提交本刊发表的作品一经本刊录用，作者即将作品整体以及附属于作品的图、表、摘要或其他可以从作品中提取部分的全部版权——包括但不限于复制权、发行权、信息网络传播权、翻译权、汇编权、改编权，在著作权保护期内转让给《特殊钢》编辑部。本刊所付一次性稿酬已包含上述各种稿酬，若编辑部再以其他形式在任何地点出版该论文，将不再支付作者稿酬。

作者应保证论文是作者独立创作的原创性作品，未曾发表；不涉及侵权和泄密问题；保证论文没有一稿多投；保证论文的署名权无争议，若发生问题，一切责任由作者承担，文责自负。

如有异议，请在投稿前说明，本刊即时处理。