

PREP 工艺制取镍基高温合金粉末中的异常颗粒

张莹, 黄虎豹, 刘明东, 张义文

(钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

摘要: 采用等离子旋转电极制粉工艺 (PREP) 制取镍基高温合金粉末并对其的一种异常颗粒进行了观察、分类、统计和分析。结果表明, 合金粉末中存在粉末与升华物、熔渣、陶瓷、有机物粘连为一体的异常颗粒。这类异常颗粒的产生与母合金的纯净度、夹杂的性质、雾化制粉工艺参数有密切的关系。筛分和静电处理异常颗粒的能力与所粘连夹杂物的尺寸、形态以及化学组成和密度、介电常数等物理性质有关。与筛分处理相比, 静电后 1 kg 粉末样品中粘连夹杂的颗粒减少了 63%; 在 50~150 μm 的成品粉中, 粘连熔渣的颗粒占残存夹杂物总量的 36%, 粘连陶瓷颗粒为 4%, 粘有机物颗粒占 11%。

关键词: PREP 工艺; 镍基高温合金粉末; 静电分离; 异常颗粒

中图分类号: TG132.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3485-06

PREP 工艺是目前制造高温合金粉末的主要手段之一, 并在 PM 高温合金领域得到了广泛的应用^[1]。经过多年的生产实践和科学实验, 人们对于 PM 合金中的夹杂物已有了深刻的认识^[2-4]。文献[4]报道, PM 制件在低周疲劳实验中有 80% 的试样断裂起源于合金中的夹杂物。粉末中夹杂物的研究是粉末冶金领域中备受关注的问题。文献[5]对 PREP 制取的 EP741NP 和 EI698P 合金粉末中的夹杂物进行了分析, 指出在该类合金粉末中陶瓷、熔渣、有机物夹杂物数量分别占 10%~16%、35%~44%、46%~49%。为减少合金粉末中夹杂物的数量、提高产品质量, 除了改善母合金冶炼工艺^[6]、降低粉末使用粒度范围^[7]外, 人们在粉末处理工艺改进方面做了诸多研究^[8,9]。文献[9]根据动力学对在静电分离电场中合金粉末和夹杂物的运动速度进行了评价, 指出运动速度不仅取决于它们的尺寸、密度, 且和气体介质的粘滞度有关, 并将影响静电分离的效果。

本研究对我国 PREP 工艺制造的镍基高温合金粉末中的夹杂物作了系统的归类分析。结果表明, 粉末中的夹杂物按来源主要分为陶瓷、熔渣、有机物 3 大类, 残留在成品粉末中的夹杂物, 陶瓷占 7%, 熔渣为 50%, 有机物 43%。同时发现在 PREP 粉末中存在一种粉末与升华物、各类夹杂粘连为一体的异常颗粒。总之, 对该类异常颗粒展开分析研究是一件非常必要的工作。

1 实验

本实验通过等离子旋转电极制粉工艺 (PREP) 将

镍基高温合金母合金棒料雾化成粉末, 然后将原始粉末筛分处理, 获取粒度为 50~150 μm 的粉末, 再进行静电去除夹杂物处理。本试验随机选用了 10 炉批镍基高温合金粉末, 对每炉批粉末分别从原始粉末以及筛分和静电处理后的粉末中取样各 1 kg。采用 LEICAMZ6 实体显微镜检测、提取镍基高温合金粉末中的异常颗粒, 通过 JXA-8530 型电子探针、JSM-6480LV 型扫描电镜、APD-10 型 X 射线衍射仪观察、分析异常颗粒的形貌、元素成分及夹杂物组成, 并进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 异常颗粒的形貌表征

镍基高温合金粉末中异常颗粒主要分为粉末粘连升华物、熔渣、陶瓷、有机物 4 种类型。

2.1.1 粉末粘连升华物

粘连升华物的异常颗粒如图 1 所示。合金元素的升华物是在制粉过程中形成, 等离子枪产生的等离子弧使与枪相对的母合金棒端部达到熔化的温度, 此时, 在高温和惰性气氛下合金中低熔点的 Mg、Cr 等元素相对蒸气压较高^[10], 极易蒸发, 随后附着在雾化室的内壁或离心喷射中未完全凝固的粉末表面。升华物一般呈絮状或弥散状覆盖在粉末表面。当雾化气氛中含有 C、O 时, 蒸发的 Mg、Cr 元素与其生成氧化物和碳化物附着在冷却凝固中的粉末颗粒表面。表 1 列出絮状升华物(图 1b)和正常粉末表面 Cr、Mg、O、

收稿日期: 2016-11-15

作者简介: 张莹, 女, 1948 年生, 教授, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, E-mail: zyxqxn@hotmail.com

C、Ni 元素的分布含量。

2.1.2 粉末与陶瓷、熔渣粘连的典型表征

粉粘连陶瓷形貌及 SEM 能谱如图 2 所示。图 3 为粘陶瓷颗粒 (图 2b) 表面的 EPMA 元素面分布。

根据 SEM 的 EDS 能谱 (图 2c) 和 EPMA 面扫描 (图 3) 分析, 与粉末粘连的陶瓷夹杂主要是含 O、Si、Al 的氧化物。X 射线衍射测试结果显示, 母合金熔炼炉浇注口的耐火材料是由 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (莫来石)、 SiO_2 和 Al_2O_3 组成的混合氧化物, 其中莫来石含 47.4%, SiO_2 含 28.9%, Al_2O_3 为 23.7%。由此分析, 陶瓷夹杂物主要源于冶炼浇注过程进入合金锭模的外来夹杂物。

粉粘连熔渣的形貌及其 EDS 能谱如图 4 所示。熔渣是在母合金冶炼和浇注过程中产生的夹杂物, 由氧化物组成。主要来源有: (1) 合金原料在熔炼过程中形成 Al_2O_3 、 MgO 等内生夹杂物; (2) MgO 坩埚与合金配料 Al 发生反应, 生成 Al_2O_3 : $MgO+4/3[Al]=2/3Al_2O_3+2Mg$; (3) 浇注过程中熔炼时生成的氧化物与坩埚、分流器剥落的耐火材料等外来夹杂物聚合形成混合的氧化物夹杂, 或与合金熔液粘附混合。

图 2~图 4 中描述的异常颗粒是在雾化制粉过程中产生, 与制粉工艺和母合金中夹杂物的化学成分及其熔化温度、表面张力、膨胀系数等物理性质有密切关系。形成的主要因素做如下分析。

PREP 制粉过程中液滴的分离和结晶是在合金熔体缺乏明显过热度的条件下进行^[10]。因此, 母合金中少量稳定的杂质有可能进入未凝固的合金颗粒或黏附其表面。凝固中的合金颗粒与杂质碰撞, 由于两者热膨胀系数的差异引起热应力^[11], 撞击瞬间被局部变形释放应力后粘连为一体。

Ni	29.98	50.93
O	15.39	0.532
C	1.066	0.299

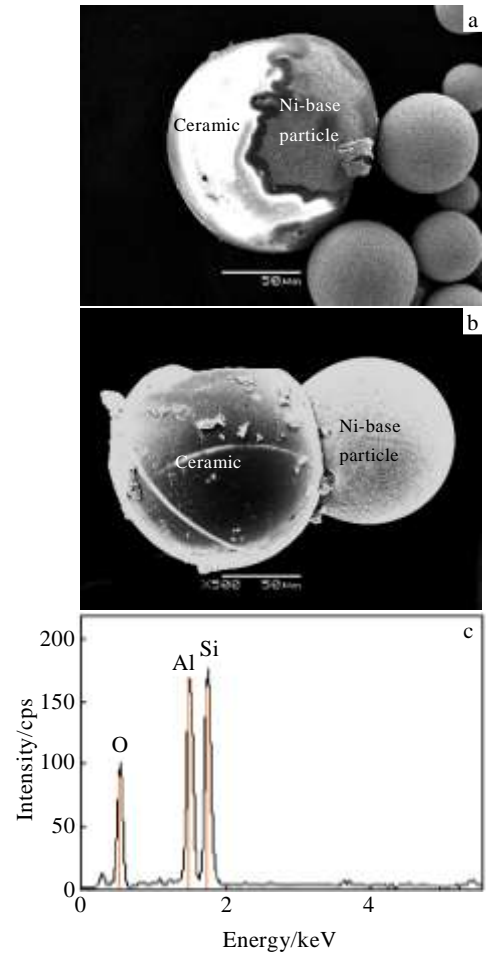


图 2 粘连陶瓷颗粒形貌及其 EDS 能谱

Fig.2 SEM images (a, b) and EDS spectrum (c) of ceramic adhesive to particle

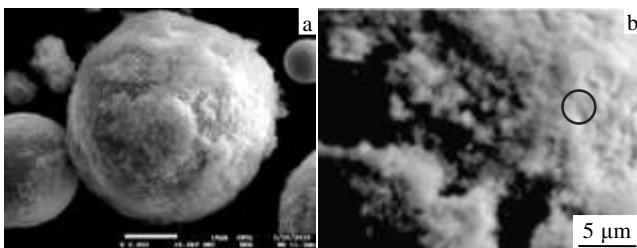


图 1 粘连升华物的异常颗粒表面

Fig.1 SEM images of the sublimate adhesive to particle surface

表 1 图 1b 中粉末表面元素分析结果

Table 1 Elements analysis results on the particle surfaces in Fig.1b ($\omega/\%$)

Element	Adhesion sublimate	Normal particle
Cr	24.01	8.0
Mg	18.82	0.048

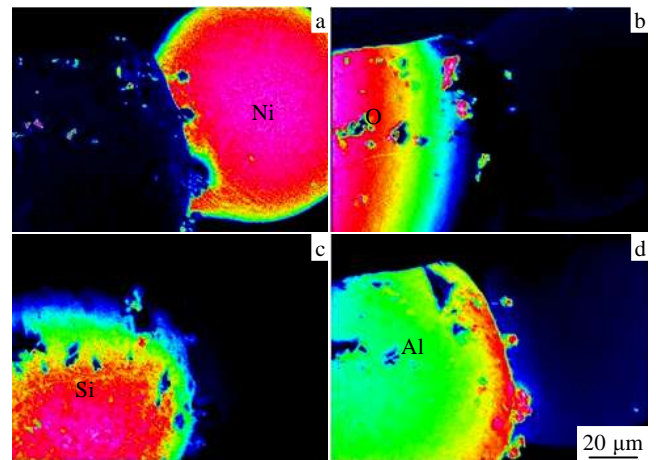


图 3 图 2b 中颗粒表面的 EPMA 元素面分布

Fig.3 EPMA element distributions on particle surface in Fig.2b: (a) Ni, (b) O, (c) Si, and (d) Al

母合金的缩孔中一般残留有气体、大尺寸的耐火材料及熔渣类夹杂，在雾化制粉时释放出，污染熔融的金属液滴。气体氧使金属液滴表面发生氧化反应生成氧化黑粉^[10]。夹杂与离心雾化喷射中的合金液滴碰撞，形成粘连陶瓷（图 2b, 2c）、熔渣（图 4e, 4f）或陶瓷和熔渣混合夹杂（图 4c, 4d）的异常颗粒。夹杂物和熔融的合金液滴发生黏附，可用关系式^[12] 表达：

$$W_{黏} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (1)$$

式中， $W_{黏}$ 为黏附力， σ_1 ， σ_2 ， σ_{12} 为分别代表各自的表

面张力及二者接触时质点间产生的界面张力)， $W_{黏}$ 值越大，黏附越紧密。

也存在这样的现象，制粉过程中高温等离子弧使母合金棒料端面的陶瓷、熔渣类夹杂以熔融态离心飞溅，覆盖在未完全凝固的合金颗粒表面，由于界面张力的作用形成如图 2a, 2c 和 4a, 4b 所示，分别被陶瓷和熔渣包裹的异常颗粒。细小的 Mg、Al、Si 等氧化物和熔融的合金液滴发生黏附，可用关系式^[12] 表达：

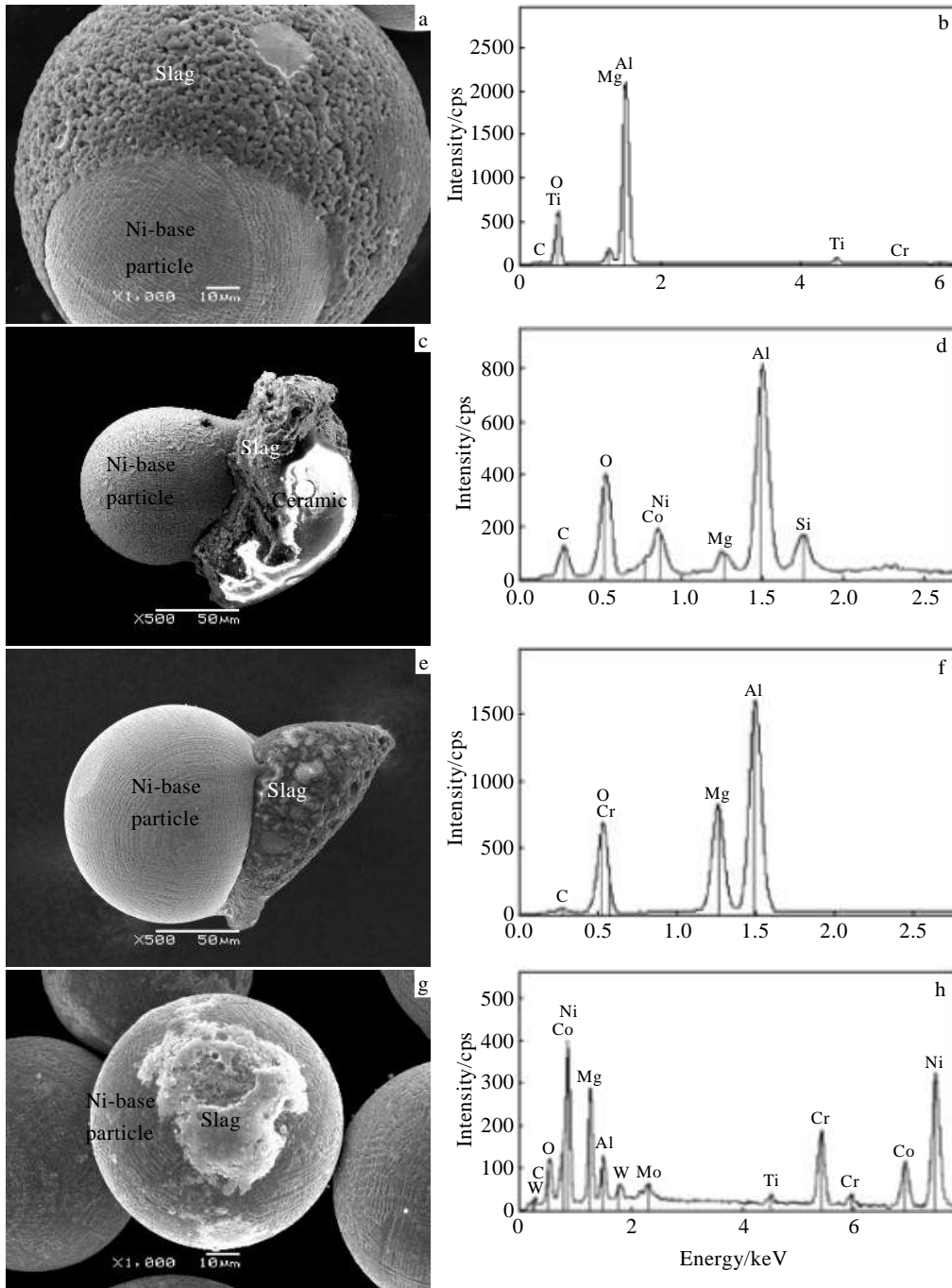


图 4 粉末粘连熔渣的 SEM 形貌及其对应的 EDS 能谱

Fig.4 SEM images (a, c, e, g) and EDS spectra (b, d, f, h) of slag adhesive to particle: (a, b) particle wrapped in slag; (c, d) particle adhered to mixed inclusion of ceramic and slag; (e, g) particle adhered to slag; (g, h) particle surface adhered to fine oxide inclusions

化物夹杂黏附在即将凝固的粉末表面，形成“粘黑粉” (图 4g, 4h)。

2.1.3 粘连有机夹杂的异常颗粒

粉末与有机夹杂粘连是在制粉和粉末处理工艺环节形成。图 5 为粘连有机夹杂团聚的异常颗粒形貌及其 EDS 能谱。

2.2 原始粉末及筛分、静电处理后粉末中异常颗粒的数量统计

本试验对 10 炉批粉末在不同工艺阶段取样，对粘连夹杂的异常颗粒进行统计和分析。由表 2 结果表明，1 kg 原始粉末样品中粘连陶瓷、熔渣及有机物的数量分别为 8、20 和 8 颗，总共 36 颗，筛分后，50~150 μm 的 1 kg 粉末样品中的异常颗粒总数为 19 颗，静电后约 7 颗。

对 100 炉批粒度为 50~150 μm 成品粉末检测的结果进行统计得出，1 kg 粉末样品中夹杂物平均数量为 14 颗。由表 3 中数值分析表明，其中粉粘夹杂的异常颗粒占夹杂物总数的 51%。各类异常颗粒的数量百分比分别为：粘连熔渣~36%，粘连陶瓷~4%，粘连有机物~11%。

3 讨论

粉末中非金属夹杂物的数量主要取决于母合金的纯净度以及制粉环节。同样，粉末中粘连夹杂的异常

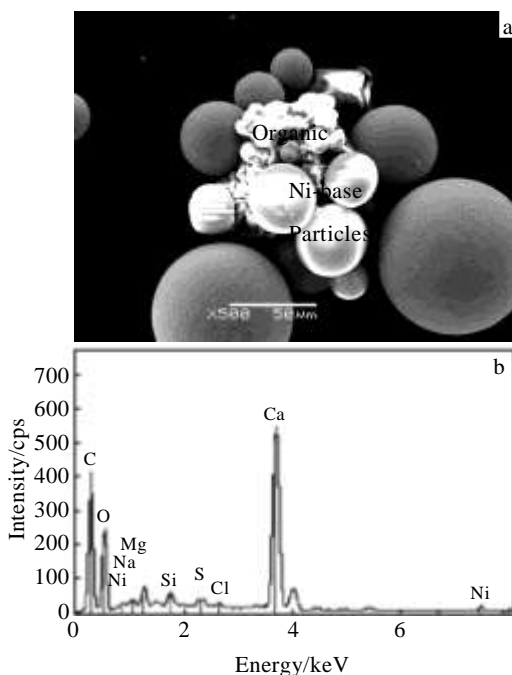


图 5 粘连有机物的异常颗粒形貌及其 EDS 能谱

Fig.5 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of organic adhesive to particle

表 2 不同工艺阶段 1 kg 粉末样品中的异常颗粒数量
Table 2 Number of abnormal particle in 1 kg powder samples at different process stages

Abnormal particle	Original powder	After screening	After separation
Adhesion ceramic	8	4	1
Adhesion slag	20	10	4
Adhesion organic	8	5	2

表 3 1 kg 成品粉末样品中夹杂和异常颗粒的数值分析
Table 3 Numerical analysis of inclusions and abnormal particles in 1 kg finish powder sample (%)

Inclusion			Abnormal particle		
Slag	Ceramic	Organic	Adhesion slag	Adhesion ceramic	Adhesion organic
14	3	32	36	4	11

颗粒数量也与之有着密不可分的关系。目前，PREP 工艺制取的高温合金粉末首先通过筛分处理获得成品粉的粒度范围，然后采用静电分离方法去除夹杂物。由表 2 结果得出，与筛分处理后的粉末相比，静电处理后粘连夹杂的颗粒减少了 63%。其中粘连熔渣和有机物的颗粒分别减少了 60%；粘连陶瓷的异常颗粒减少了 75%。

静电分离是利用电晕放电现象对金属粉末和非金属夹杂物进行分离处理，图 6 为该工艺过程的示意图。

在惰性气体保护下，被处理的粉末通过振动给料器均匀地撒到电晕极和沉淀极（辊筒）之间的电场中。在静电分离过程中，粉末粒子受到的电力是库仑力

$$(F_1=Q_{CR}E)、\text{ 镜面吸力 } (F_2=\frac{Q_{CR}^2}{r^2}) \text{ 以及作用极小的}$$

非均匀电场力 F_3 (其中: Q_{CR} 为粒子的剩余电荷, E 为电场强度, r 为粒子半径); 同时还有机械力: 重力 ($F_4=mg$) 和离心力 ($F_5=mV^2/R$) (其中: m 为粒子质量, V 为粒子在辊筒表面的运动速度, R 为辊筒半径) 的作用。

在电晕电场中各类粒子受到的电力大小, 取决于其荷电的能力。根据公式^[13]推论, 在电晕电场中合金及夹杂粒子的荷电为:

$$Q_{\max} = [1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}] Er^2 \quad (2)$$

式中, ϵ 为粒子的介电常数, E 为电场强度, r 为粒子尺寸)。当离开电晕电场, 粒子与辊筒接触释放电荷。粒子的剩余电荷可由公式表示为:

$$Q_{CR} = [1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}] Er^2 \mu(R) \quad (3)$$

式中, $\mu(R)$ 为电阻系数。这时作用在粒子的电力主要决定于剩余电荷。导电性能好的金属粉末 $\mu(R)$ 趋于 0, 一旦与辊筒接触, 就释放电荷, 剩余电荷 $Q_{CR} \approx 0$, 在 F_4 和 F_5 的作用下从辊筒上脱落进入成品粉罐。导电性能差的非金属夹杂物可设 $\mu(R)$ 趋于 1, 则其剩余电荷

$Q_{CR} = [1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}] Er^2$ 。夹杂物表面的剩余电荷使其受到辊筒的吸力作用, 当作用在粒子上的 $F_1 + F_2 + F_4 \cos \alpha > F_3 + F_5$ 时, 被吸附在辊筒表面, 最终被清理刷入废粉罐。

由文献[12,14]可知, 镍基合金粉末中常见夹杂物的密度和介电常数。在静电分离过程中, 夹杂粒子的密度与其所受的机械力成正比, 介电常数是决定所受电力大小的重要因素。由此得知, 在相同的工艺条件下静电去除各类夹杂物的能力与其密度和介电常数有直接的关系。

对于异常颗粒而言, 还需考虑粉末粘连夹杂的相对尺寸及其落到辊筒上的位置和姿态。图 6b 给出了异常颗粒在电场中的受力分析。当颗粒表面的夹杂物先接触辊筒, 并且该颗粒的剩余电荷足以使其吸附在辊筒上, 使 $F_1 + F_2 + F_4 \cos \alpha > F_3 + F_5$, 最终被刷入废粉罐。如果颗粒的合金部位先接触辊筒, 则释放电荷, 这时作用在该颗粒的力为: $F_1 + F_2 + F_4 \cos \alpha < F_3 + F_5$, 便落入成品粉罐中。同时可知, 当颗粒落到辊筒不同的位

图 6 静电分离工艺过程及受力示意图

Fig.6 Schematic diagram of electrostatic separation process (a) and force analysis (b)

置, 由于重力分力的变化, 对静电效果将产生影响。粘附有小尺寸夹杂的粉末由于其剩余电荷很小, 在静电电场中该类颗粒几乎与正常粉末一样, 在离心力和重力的作用下从辊筒上脱落, 加之受到释放电荷快速流动的金属粉末的撞击, 最终被卷进成品粉罐中。

4 结 论

1) PREP 工艺制造的镍基高温合金粉末中存在一种粉末与升华物、陶瓷、熔渣、有机物粘连为一体的异常颗粒。

2) 异常颗粒的产生与母合金的纯净度、夹杂物的性质及制粉工艺有密切的关系。

3) 静电分离各类异常颗粒的能力与所粘连夹杂的大小、化学组成和介电常数、密度等物理性质以及静电过程颗粒落在辊筒上的位置和姿态有关。

4) 与筛分处理相比, 静电处理后 1 kg 粉末样品中粘连夹杂的颗粒减少了 63%; 在 50~150 μm 成品粉末残存的夹杂物中粘熔渣颗粒占 36%, 粘陶瓷颗粒有 4%, 粘有机物为 11%。

参考文献 References

[1] Zhang Yiwen(张义文), Liu Jiantao(刘建涛). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2013, 32(1): 1

[2] Zhang Ying(张 莹), Zhang Yiwen(张义文), Song Pusheng(宋璞生) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2003, 15(6): 71

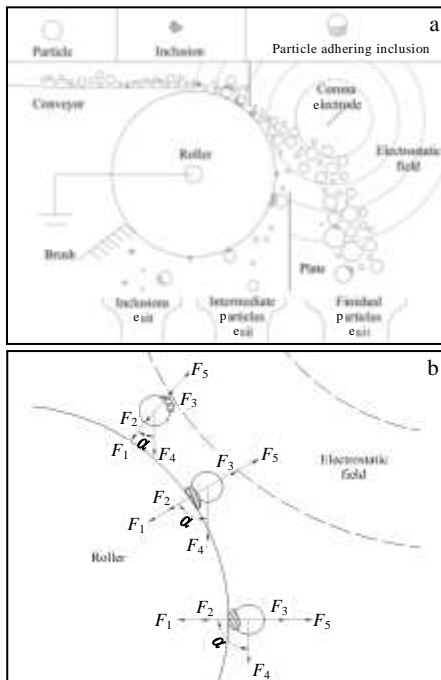
[3] Zhou Xiaoming(周晓明), Wang Wuxiang(汪武祥), Wang Xuqing(王旭青) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料及工程)[J], 2007, 36(2): 231

[4] Zhang Ying(张 莹), Zhang Yiwen(张义文), Zhang Na(张 娜). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(4): 444

[5] Koshelev V Y, Sholoshev Y G. *Light Alloy Technology*[J], 2005, (1-4): 78

[6] Chen Xichun(陈希春), Fu Rui(付 锐), Ren Hao(任 昊) *et al. China New Technologies and Products*(中国新技术新产品)[J], 2011(10): 1

[7] Garibov G C. *Light Alloy Technology*[J], 2007(1): 66



- [8] Meshalin V S, Koshelev V Y, Mesenyashin A I. *Powder Metallurgy*[M]. Moscow: VILS Press, 1993: 246
- [9] Garibov G C, Kazberovich V V, Kasatkin A Y. *Light Alloy Technology*[J], 2007(4): 70
- [10] Zhang Ying(张莹), Liu Mingdong(刘明东), Sun Zhikun(孙志坤) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(4): 987
- [11] Xu Bingshe(许并社). *Physics and Chemistry of Materials Interface*(材料界面的物理与化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 239
- [12] Chen Jiayang(陈家祥). *Steelmaking Common Chart Data Manual*(炼钢常用图表数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 38
- [13] Yuan Zhitao(袁致涛), Wang Changren(王常任). *Electromagnetic Separation*(磁电选矿)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 258
- [14] Gen Guihong(耿桂宏). *Materials Physics and Properties Science*(材料物理与性能学)[M]. Beijing: Beijing University Press, 2010: 160

Abnormal Particles in Ni-Base Superalloy Powder by PREP Process

Zhang Ying, Huang Hubao, Liu Mingdong, Zhang Yiwen

(High Temperature Material Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Nickel-based superalloy powder was prepared by Plasma Rotating Electrode Process (PREP). Then a kind of abnormal particles in the superalloy powder was observed, classified, and analyzed statistically. The results show that there are abnormal particles which consist of powder and adhering sublimation, slag, ceramic and organic impurities in the superalloy powders. The formation of the abnormal particles is closely related to the purity of master alloys, properties of inclusions as well as powder atomization parameters. The ability of removing abnormal particles by screening and electrostatic separation is associated with the size, shape and chemical composition and physical properties (density, permittivity) of adhering inclusions. Compared with the screening process, the number of abnormal particles in 1 kg powder sample is reduced by 63% after electrostatic separation process. In 50~150 μm finished powders, the abnormal particles adhering slag account for 36% in residual inclusions, the particles adhering ceramic 4%, and the particles adhering organic 11%.

Key words: PREP process; nickel-base superalloy powder; electrostatic separation; abnormal particle

Corresponding author: Zhang Ying, Professor, High Temperature Material Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: zyqxnx@hotmail.com