

紧耦合气雾化制备热喷涂NiCrAlY合金粉

王峻, 周欣, 杜仲, 赵虹淳, 张保红, 熊宁

Thermal spraying NiCrAlY alloy powders prepared by close-coupled gas atomization

WANG Jun, ZHOU Xin, DU Zhong, ZHAO Hongchun, ZHANG Baohong, and XIONG Ning

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023040005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

紧耦合气雾化技术制备选区激光熔化用18Ni300合金粉末的研究

Research on 18Ni300 alloy powders prepared by close-coupled gas atomization technology used for selective laser melting
粉末冶金技术. 2020, 38(3): 222-226

紧耦合气雾化参数对3D打印用金属粉末性能的影响

Effect of tightly coupled gas atomization parameters on the properties of metal powders used for 3D printing
粉末冶金技术. 2021, 39(2): 172-176

喷嘴进气方式对3D打印用GTD222高温合金粉末性能的影响

Influence of nozzle gas inlets on properties of GTD222 superalloy powders for additive manufacturing
粉末冶金技术. 2021, 39(2): 107-112

电极感应气雾化法制备新型高硬度马氏体铁基合金粉末

Preparation of new high hardness martensitic iron-based alloy powders by electrode induction gas atomization
粉末冶金技术. 2021, 39(6): 537-544

电极感应熔雾化法制备高温合金粉末中非限制式喷嘴的结构优化设计

Optimum structure design of free-fall nozzle in preparation process of superalloy powders by electrode induction gas atomization technology
粉末冶金技术. 2019, 37(4): 288-297

VIGA-CC法制备球形Ti-35.8Al-18.4Nb合金粉末及其性能研究

Preparation and properties of spherical Ti-35.8Al-18.4Nb alloy powders by VIGA-CC method
粉末冶金技术. 2020, 38(6): 443-448



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

紧耦合气雾化制备热喷涂 NiCrAlY 合金粉

王峻[✉], 周欣, 杜仲, 赵虹淳, 张保红, 熊宁

安泰天龙钨钼科技有限公司, 北京 100094

[✉]通信作者, E-mail: wangjun1971@atmcn.com

摘要 采用紧耦合气雾化技术制备热喷涂 NiCrAlY 合金粉末, 对 NiCrAlY 合金粉末的物理性能、粒度分布、粉末形貌、微观结构和物相组成等进行了分析。结果表明, 粉末以球形和近球形颗粒为主, 85% 粉末粒径小于 150 μm 。粉末显微组织主要由树枝晶和胞状晶组成, 粒径 25~250 μm 的粉末凝固冷速大约在 4000~67000 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。粒径尺寸小于 50 μm 的粉末内部结构致密, 少量尺寸大于 50 μm 的颗粒内部出现凝固缩孔和空心缺陷。粉末晶界和晶内存在 Y、Si 元素偏析, 粉末物相结构主要由 γ' -Ni₃Al、 γ -Ni 固溶体相组成。

关键词 紧耦合气雾化; NiCrAlY 合金粉末; 热喷涂; 显微组织; 粉末性能

分类号 TG132.3+2

Thermal spraying NiCrAlY alloy powders prepared by close-coupled gas atomization

WANG Jun[✉], ZHOU Xin, DU Zhong, ZHAO Hongchun, ZHANG Baohong, XIONG Ning

ATTL Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100094, China

[✉]Corresponding author, E-mail: wangjun1971@atmcn.com

ABSTRACT NiCrAlY alloy powders used for the thermal spraying were fabricated by the closed-coupled gas atomization technology. The physical properties, particle size distribution, powder morphology, internal microstructure, and phase composition of the NiCrAlY alloy powders were investigated. The results show that, most of powders are spherical or nearly spherical particles, the particle size of 85% powders is less than 150 μm . The powder microstructures are mainly composed of dendrites and cellular crystals, and the solidification cooling rate of the powders with the particle size of 25~250 μm is about 4000~67000 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. The inner structure of the powders with the particle size less than 50 μm is dense, and a small number of particles with the particle size larger than 50 μm show the solidification shrinkage pore and hollow defects. There are Y and Si segregation in the crystal boundary and intracrystalline, and the powder phases are mainly composed of γ' -Ni₃Al and γ -Ni solid solution phases.

KEY WORDS close-coupled gas atomization; NiCrAlY alloy powders; thermal spraying; microstructure; powder properties

航空发动机正向高功率、大推力的方向发展, 涡轮发动机进口温度的提高导致现有高温合金难以满

足要求, 热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 的应用是提高涡轮发动机工作温度最有效的途径^[1-3]。

收稿日期: 2023-04-05

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023040005; <http://pmt.ustb.edu.cn>

热障涂层多采用双层结构,表层为以 ZrO_2 为主的陶瓷层,陶瓷层与基体之间为 MCrAlY 粘结层(M为过渡族金属 Co、Ni 或 CoNi)。因性能优异,MCrAlY 合金在 20 世纪中叶就得到广泛的关注。20 世纪七八十年代,英、美、德、俄等国的 MCrAlY 制粉和涂层技术已趋成熟,目前仍被广泛应用和持续改进^[4]。国内对 MCrAlY 的研发起步较晚,与欧美等国存在明显差距。近年来,我国航空业蓬勃发展,对高性能航空发动机的市场需求巨大,MCrAlY 合金粉的制备和涂层性能亟待改善。国内外有关 MCrAlY 涂层性能研究的报道很多,但关于 MCrAlY 合金粉末制备方面的报道较少,而制备高性能粉末是获得理想涂层的首要条件。北京矿冶研究总院、中科院金属所在气雾化制备 MCrAlY 合金粉末和合金体系改进方面进行了一些试验探索^[1,5]。本文采用紧耦合气雾化技术制备了 NiCrAlY 合金粉末,研究了粉末形貌、粘结形式、显微组织及元素偏析,分析了凝固组织、颗粒尺寸及冷却速率之间的关系,并讨论了凝固组织、缩孔空洞、元素偏析的产生和变化原因,以为生产高质量热喷涂用 MCrAlY 粉末提供实验数据。

1 实验材料及方法

NiCrAlY 合金成分(质量分数)为 25.0% Cr、8.0% Al、0.5% Y、0.2% Si,余量为 Ni。实验采用真空感应熔炼气雾化(vacuum inert gas atomization, VIGA)工艺,合金粉制备工艺路线为合金原料准备(电解 Ni 板、Cr 块、Al 块、Si 块和 Y 锭)→真空感应熔炼→紧耦合气雾化→粉末冷凝→粉末收集→分级→粉末后处理。原料称量后,在真空感应炉镁砂坩埚内布料。冶炼炉通电前,首先使用机械泵和罗茨泵对熔炼室和雾化筒进行抽真空处理,炉料在中频感应炉内熔炼成金属液,控制金属液温度等参数适宜后雾化。采用自行设计的紧耦合气雾化喷盘,导液管材质为氧化锆,内径 8 mm。雾化介质为纯氩气、气压 3.5 MPa,气体流量 $>30 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。金属液雾化温度 1630~1670 °C,金属液流经中间包底部导液管雾化成熔滴,在雾化筒内冷凝成粉,原粉分级制成各粒度区间样品。

在熔炼工序采用真空感应熔炼装置大大减轻活泼元素 Al、Y 熔炼的控制难度,减少钢液吸氧和夹杂形成,中频感应炉的电磁搅拌有利于钢液在熔炼期和雾化过程的元素均质化。紧耦合超音速气雾化喷嘴结构如图 1 所示^[6],其中 α 为喷嘴气流夹角,

β 为金属导液管的锥顶角,°; h 为金属导液管的突出高度,mm。雾化时,导液管流出的钢液流与高速雾化气流紧密耦合,雾化气流动能转化为钢液滴表面能,在导液管下方形成“V”形气体回流区,有利于熔体成膜和初破碎,促进粉末产品细化。紧耦合气雾化技术与真空感应熔炼工艺组合应用,促使雾化粉末产品具有粒度小、球形度好、成分精准、元素分布均匀、低氧低夹杂等特点。

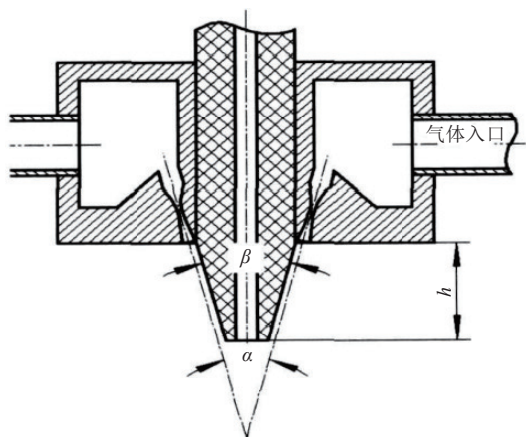


图 1 紧耦合超音速气雾化喷嘴结构图^[6]

Fig.1 Configuration of a closed-coupled supersonic atomization nozzle^[6]

采用斯科特漏斗测定粉末松装密度与流动性,通过筛分析法测试粒度分布,利用化学滴定法测试化学成分。使用 JSM-6400 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)检测粉末形貌和分析元素成分。采用德国 Bruker 公司 D8 Discover 型 3 kW 旋转电极 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对粉末进行物相分析,X 射线源采用 Cu 靶 K_α 射线, $\lambda=1.5406 \text{ nm}$,激发电压 40 kV,电流 40 mA。将样品粉经过机械研磨、抛光和王水腐蚀后制成金相试样,在 GX51 光学金相显微镜观察微观组织。

2 结果与讨论

2.1 粉末物理性能

NiCrAlY 合金粉的流动性、松装密度和微量元素 O、N 含量(质量分数)如表 1 所示。不同粒径粉末的松装密度与流动性明显不同,随粉末粒径减小,松装密度减少,粗中粒径粉末流动性相近且优良,而细粒径粉末流动性急剧恶化。松装密度不仅与合金材质有关,还与粉末形貌和聚集状态紧密相关。对粒径大的粉末,虽然颗粒间隙增大,但颗粒间粘附搭桥现象减少,单位体积内粉末累积间隙体

积减小, 致使松装密度增大; 同理, 当粒径小时, 虽然颗粒间隙少, 但颗粒间容易形成粘附搭桥, 致使松装密度减小。当粉末具有较高的松装密度时, 喷涂沉积速率高。粉末流动性受粉末形貌、颗粒表面状态、粒度组成等参数影响。同样, 当颗粒间有粘附搭桥现象时, 既阻碍粉末移动, 颗粒表面也易吸附水分和气体, 使流动性变差。流动性是影响喷涂过程送粉流畅性的关键参数, 较好的流动性有利于喷涂时获得高质量涂层^[1,6]。粉末含氧量是原料氧含量、冶炼雾化过程系统真空度以及后处理各工序参数控制状态等因素共同作用的结果。粗颗粒粉

由于冷凝时间长, 从环境吸氧较多, 细颗粒粉由于颗粒总表面积大, 总含氧量偏大。表 1 中不同粒径粉的含氧量也呈现这一规律, 细粒径粉末含氧量数值最大, 粗粒径次之, 中粒径最低。从表 1 还可以看到, 无论粉末粗细, 氮含量几乎相同, 较为稳定, 这可能与氮是溶于固溶体内而非富集在颗粒表面相关。粉末中的 O、N 等杂质元素, 通常会以 M_xO_y 或 Al_uN_v 形式存在, 热喷涂时会严重损害涂层结合强度、寿命等, 因此粘结层合金粉要严格控制 O、N 含量。本文未采用氮气而选用高纯氩气为雾化介质, 从粉末杂质含量来看, 达到预期目的。

表 1 不同粒径 NiCrAlY 合金粉的物理性能

Table 1 Physics properties of the NiCrAlY powders with the different particle sizes

粒径 / μm	松装密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	流动性 / [$\text{s}\cdot(50\text{g})^{-1}$]	质量分数 / %	
			O	N
106~297	4.089	18.50	0.0078	0.0043
45~106	4.063	17.37	0.0057	0.0045
25~38	3.850	—	0.0231	0.0047

2.2 粉末粒度分布

合金粉粒度分布受雾化过程影响。紧耦合气雾化过程可分为初次破碎、二次破碎和冷却凝固三阶段^[7]。柱状钢液流在气体回流区完成初次破碎后, 遵循韦伯数准则 $We=\rho\cdot v^2\cdot d\cdot\sigma^{-1}$, 其中 ρ 为雾化气体密度, v 为气体与熔滴之间的相对速度, d 为熔滴直径, σ 为熔滴的表面张力。当熔滴的韦伯数达到临界值, 才可能发生二次破碎, 且随韦伯数由小到大, 熔滴二次破碎表现为“哑铃式破碎”、“袋式破碎”、“延展式破碎”、“爆炸式破碎”等多种模式, 最终得到的粉末粒度差异较大。

图 2 为 NiCrAlY 合金粉的区间粒度分布和累积粒度分布曲线。可以看出, 85% 的粉末粒径小于 $150\ \mu\text{m}$ 。 $50\ \mu\text{m}$ 以下粒度粉末占 41%。以累积体积分数 50% 所对应粉末粒径表示粉末的平均粒度 D_{50} , 其值大约为 $58\ \mu\text{m}$; 同理, D_{84} 为 $124\ \mu\text{m}$ 。粉末粒度分布宽度 $\delta=D_{84}/D_{50}$, 可计算得到 $\delta=2.138$, 表明合金粉粒度区间较宽, 分布不均匀。热障涂层粘结底层材料需要根据喷涂工艺、陶瓷粉参数、应用领域以及粉末综合参数选用某一粒度区间的粉末, 其粒度分布与雾化气压、导液管内径、钢液过热度等工艺参数紧密相关, 可通过调整雾化参数改变获得粉末的粒度分布。

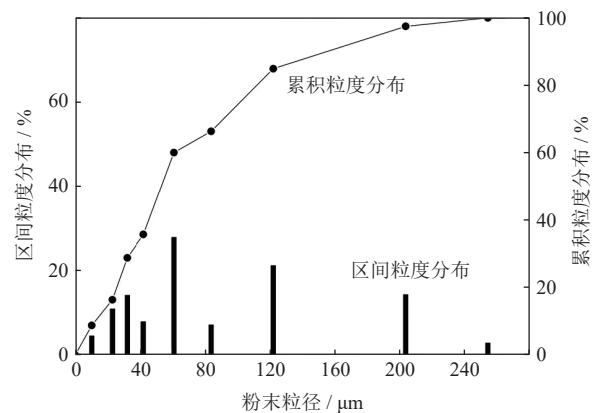


图 2 NiCrAlY 合金粉的粒度分布

Fig.2 Cumulative particle size distribution (volume fraction) and the particle size of the NiCrAlY powders

2.3 粉末形貌

图 3 为不同粒度 NiCrAlY 合金粉的形貌。从图 3 可以看出, 不论粒径大小, 粉末主要由球形或近球形颗粒组成, 均含有少量的异形颗粒。合金粉末粒度越细小, 颗粒球形度越好, 表面也越光滑。随粒径增大, 粉末球形度变差, 形貌更近泪滴状, 颗粒表面褶皱突起和卫星颗粒增多, 光滑度变差。

从图 3 (a) 和图 3 (b) 可以看出, 细小粉末 (微米级) 多为单颗粒状态, 随粒径略增大, 部分

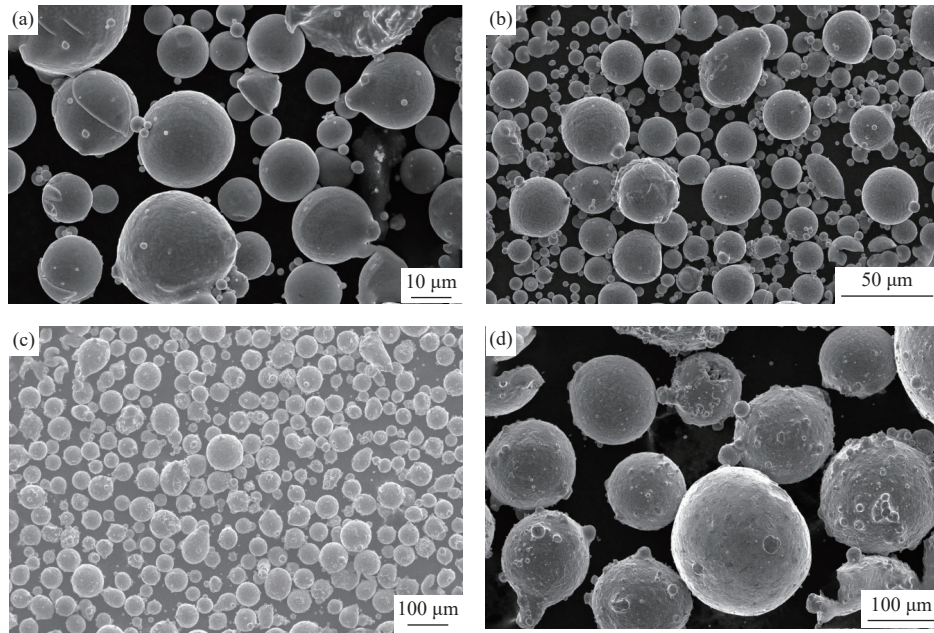


图3 不同粒度 NiCrAlY 合金粉显微形貌: (a) $<20\ \mu\text{m}$; (b) $25\sim38\ \mu\text{m}$; (c) $45\sim90\ \mu\text{m}$; (d) $120\sim200\ \mu\text{m}$

Fig.3 SEM images of the NiCrAlY powders with the different particle size: (a) $<20\ \mu\text{m}$; (b) $25\sim38\ \mu\text{m}$; (c) $45\sim90\ \mu\text{m}$; (d) $120\sim200\ \mu\text{m}$

粉末发生粘连。这是因为微米级颗粒冷却快，碰撞前已完全凝固，在飞行冷却中不易相互粘结。粘连颗粒多呈“包覆式”粘连和“葫芦式”粘连，“包覆式”粘连是由包覆在内的颗粒先凝固成形，随后另一熔滴撞击在此颗粒上，熔滴发生延展和冷凝；“葫芦式”粘连是两个凝固颗粒中至少有一个未完全凝固，两者碰撞时局部粘连形成。这两种粘连在颗粒直径相差不大时，发生几率较多^[8-9]。紧耦合气雾化的“V”型气体回流区较小，但回流区内发生钢液柱→液膜→熔滴的初次、二次破碎，流场结构十分复杂^[7]，大大加剧不同尺寸熔滴冷凝中相互粘连的几率。从图3(c)和图3(d)可以看出，随粒度变大，带卫星颗粒的粉末明显增多，许多大粉末甚至有多个卫星颗粒，此时粘连方式主要是“凸起式”粘连。一般认为，“凸起式”粘连是快速凝固的小颗粒与表面仍未完全凝固的大颗粒发生碰撞而粘接在一起。

通常认为，粘连粉末与气雾化参数紧密相关。雾化喷盘结构、气压、气温、气体流量，雾化筒内气体回流场尺寸、排气速率等均是影响因素。结合表1中数据可看出，细颗粒粉末虽有较好的球形度，颗粒表面光滑，可是粉末流动性差，松装密度低。粗颗粒粉虽球形度差，颗粒表面有严重的褶皱起伏和卫星颗粒，然而粉末有较好的流动性，松装密度高。这也再次表明，松装粒度和流动性不仅与粉末形貌和表面有关，还受粉末的粒度分布和聚集状态

等参数影响。

2.4 粉末显微结构

图4为不同粒度 NiCrAlY 合金粉末颗粒断面显微组织。粉末内部组织既反映了合金的凝固状态，也体现了凝固过程中合金的结晶和长大状况。从图4可以看出，粉末颗粒具有胞状晶和树枝晶两种典型组织，不同尺寸颗粒均为胞状晶+树枝晶的混合物。

由图4(d)可见，粒径小于 $30\ \mu\text{m}$ 的粉末内部主要是胞状晶组织，但已经出现少量树枝晶组织，颗粒截面内可观察到少量凝固缩孔。随粉末粒径增大，如图4(b)和图4(c)，凝固组织由胞状晶+树枝晶组成，胞状晶呈放射状生长，与图4(d)相比，树枝晶比例明显增多，且树枝晶生长趋于完整，晶粒更加粗大，颗粒内明显可见分散着一些凝固缩孔。随粉末颗粒尺寸继续增大，从图4(a)可见，粉末显微组织以树枝晶为主，部分树枝晶还出现二次晶组织，胞状晶仅在局部区域内存在。对比图4(b)发现，颗粒内出现的凝固孔洞数目更多，尺寸明显增加。

从图4还可看出，无论粉末粒径大小，截面边缘主要为胞状晶组织，树枝晶主要出现在靠近颗粒截面中间的位置，同时，粉末内部的胞状晶和树枝晶的晶粒尺寸都极不均匀。熔滴冷却速度是影响粉末内部组织的关键参数。金属熔滴的凝固是一个高温高速过程，涉及从液态熔体到固态的转变，直接

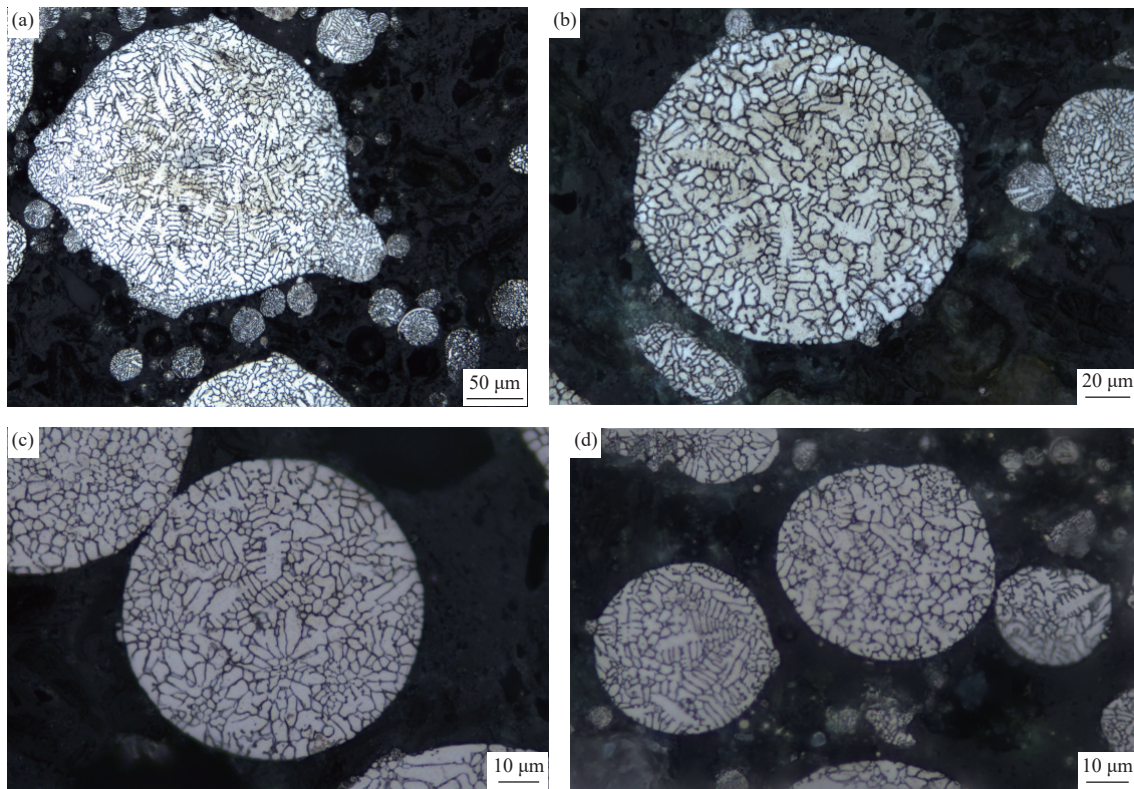


图 4 不同粒度 NiCrAlY 合金粉末断面显微组织: (a) 250 μm; (b) 160 μm; (c) 80 μm; (d) 30 μm

Fig.4 Cross-section microstructure of NiCrAlY powders with different particle size: (a) 250 μm; (b) 160 μm; (c) 80 μm; (d) 30 μm

测量熔滴冷凝速度是相当困难的, 通常采用间接法推导。二次树枝晶臂距与冷却速率之间的关系为 $\lambda=b \cdot T^n$, 其中 λ 为二次树枝晶臂距, μm ; T 为冷却速率, $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$; b 为修正常数, $\mu\text{m} \cdot (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})^n$; n 取值为 $1/3 \sim 1/2$ ^[10]。采取“截线法”^[11], 在图 4 中随机量取 6~8 个胞晶或枝晶间距, 取测量值的平均值作为晶间距, 取 $b=50 \mu\text{m} \cdot (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})^n$, $n=0.33$, 推导颗粒冷速。不同尺寸颗粒的晶间距和冷速数据见表 2 所示。

表 2 不同粒度 NiCrAlY 粉末的晶间距和冷速
Table 2 Grain spacing and cooling rate of the NiCrAlY powders with different particle sizes

粉末粒度 / μm	晶间距 / μm	颗粒冷速 / $(\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$
251.5	3.144	4020
145.9	2.456	8400
72.9	1.500	37000
40.6	1.350	51000
25.5	1.229	67000

NiCrAlY 合金主元素 Ni、Cr、Al 的熔点、原子半径、密度差距明显, 熔滴冷凝过程中趋向发生选择性凝固, 形成树枝晶组织, 所以小粒径粉末内

也出现明显的枝晶组织。随熔滴增大, 冷速降低, 大粒径粉末趋向形成树枝晶组织。但是大熔滴内不同部位与环境之间热交换较为复杂, 情况各异。因此, 图 4 的大粒径粉末内才会出现细化胞状晶和枝状晶的混合组织, 甚至出现二次枝晶。

不同粒径粉末的表面光洁度也受凝固冷速影响。如图 3 所示, 粒径小的粉末冷凝速率高, 使得熔滴内结晶过程受到抑制, 冷凝后熔滴表面只有轻微收缩, 所以粉末表面光洁; 大颗粒粉末冷速低, 冷凝时间长, 冷凝中容易形成凝固收缩差异, 使大粒径粉末表面光洁度较差^[12]。

图 5 是 NiCrAlY 粉末 (45~106 μm) 断面的扫描电镜背散射 (scanning electron microscope-back scattered electron, SEM-BSE) 形貌。从图 5 (a) 可知, 组织整体均匀致密, 具有缩孔或空心缺陷的粉末数量占比约为 8%~10%。观察单个放大颗粒发现^[12], 截面直径 $< 50 \mu\text{m}$ 粉末内部结构致密, 未观察到明显的冶金缺陷, 如图 5 (b) 所示。部分截面直径 $> 50 \mu\text{m}$ 的粉末内出现不规则的凝固缩孔, 大粒径颗粒内甚至出现多处缩孔, 如图 5 (c) 所示。这是因为冷凝过程中小尺寸熔滴冷速快、过冷度大, 促进内部大量形核, 晶粒之间相互接触而抑

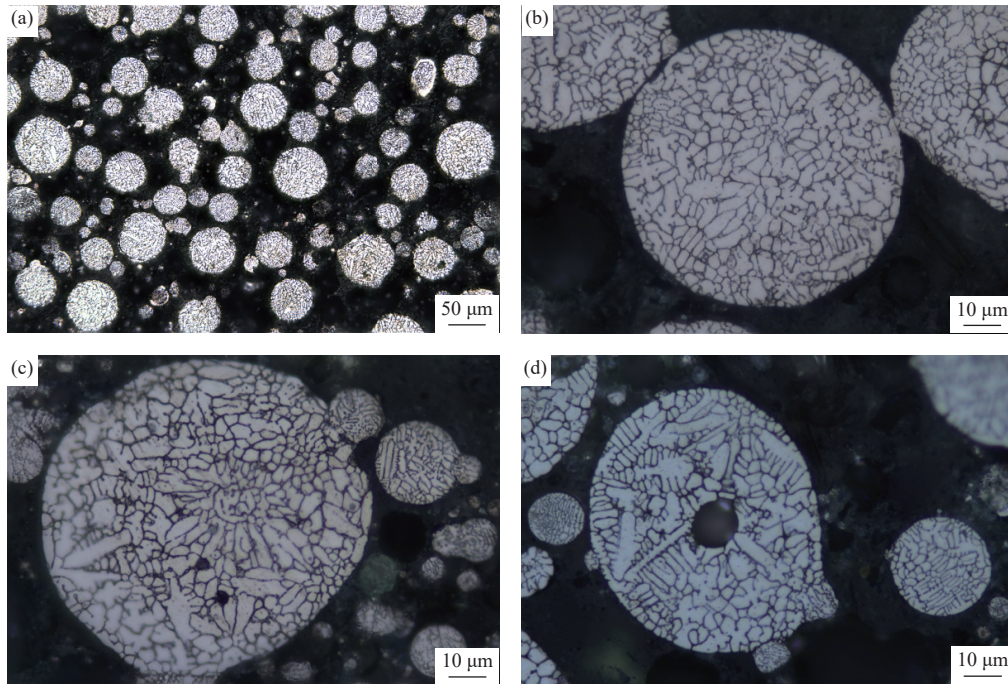


图5 粒径为45~106 μm的NiCrAlY粉末断面扫描电镜背散射电子形貌：(a)粉末显微组织；(b)无缺陷颗粒；(c)凝固缩孔颗粒；(d)空心颗粒

Fig.5 SEM-BSE images of the NiCrAlY powders in the cross-section with the particle size of 45~106 μm: (a) overall microstructure of the powders; (b) featureless structure powder; (c) solidification shrinkage; (d) hollow defects

制晶粒长大。大尺寸熔滴冷速慢、凝固时间长，易形成树枝晶组织。凝固缩孔是由于熔滴冷凝收缩形成的，当大粒径颗粒内形成多个树枝晶，冷凝收缩程度更大，易形成多处缩孔^[13]。

在截面直径 $>50\ \mu\text{m}$ 的颗粒内还观察到空心缺陷，空心主要出现在颗粒中心部位，如图5(d)所示。紧耦合雾化时，受韦伯系数(We)影响，液柱破碎可能发生初次破碎或二次破碎。研究表明，当满足 $12 < We < 50$ ，二次破碎易发生“袋式(Bag)破碎”模式。随液膜快冷，钢液的表面张力迅速上升，阻碍液膜继续破碎，并可能将雾化气包裹，熔滴冷凝后就会形成空心缺陷。当粉末粒径大时，首先是容易满足发生“袋式破碎”的韦伯系数条件，其次是颗粒由铺展面积更大的液膜冷凝生成，更增加包裹气泡形成空心粉的发生几率^[14]。

合金粉内出现凝固缩孔和空心缺陷是由合金成分、制备工艺和凝固机理共同作用造成的，难于彻底消除。制备热障涂层时，若粘结底层粉末中缩孔或空心不能消除，包裹的气体不能逸散，对涂层结合强度、孔隙度等指标是有影响的。冷却速率是影响粉末显微组织的关键因素，晶体组织状态的形成，凝固缩孔和空心缺陷的形成都受其作用，而冷速又受雾化器结构和雾化工艺参数的影响。

2.5 粉末内部元素的偏析

由于粉末将成分偏析锁定在单个颗粒内，解决了传统冶金产品的宏观偏析，但粉末颗粒内部元素的富集和贫化、晶胞内外的偏析也会影响粉末性能的稳定。

图6是NiCrAlY合金粉末断面的能谱(energy disperse spectroscopy, EDS)面扫描分析。从图6可以看出，主要元素Ni、Cr、Al均匀分布，没有明显的富集和贫化现象，而微合金化元素Y、Si则分布不均匀。主要元素均匀分布是由于熔融液滴雾化过程中处于 $10^3\sim 10^4\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 冷速下，粉末内部元素来不及聚集，就已快速凝固所致。

为进一步探明粉末内部晶胞元素分布，利用扫描电镜及能谱对NiCrAlY合金粉进行元素测定，测量位置如图7(a)所示，对区域A进行面扫描，探测晶内B点、晶界C点、晶间D点元素分布。图7(b)和图7(c)为晶内B点和晶界C点的能谱分析，各元素含量数据见表3。由表3可知，与区域A面扫描均值相比，晶界C点Si、Y含量偏高，Al含量偏低，晶内B点表现相反。各测试点Cr、Ni含量基本一致，表明晶界和晶内存在轻微的元素偏析现象^[15-16]。研究表明^[2]，Si、Y在NiCrAlY合金固溶度较低，当金属液元素含量高及熔滴低速

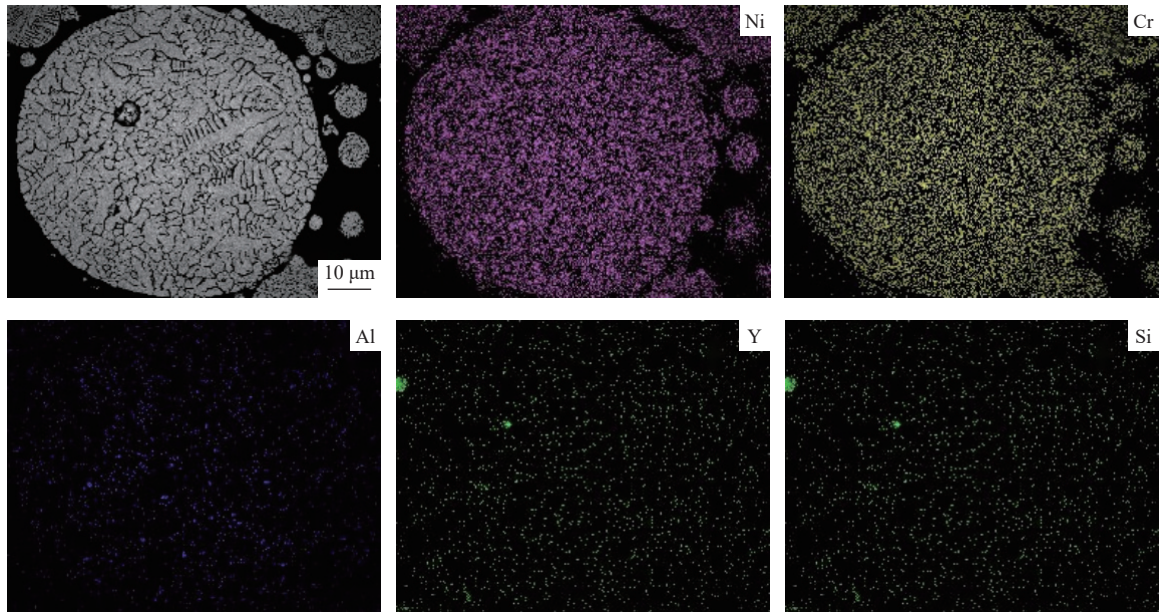


图 6 NiCrAlY 合金粉末断面能谱分析

Fig.6 EDS mapping of the NiCrAlY powders in the cross-section

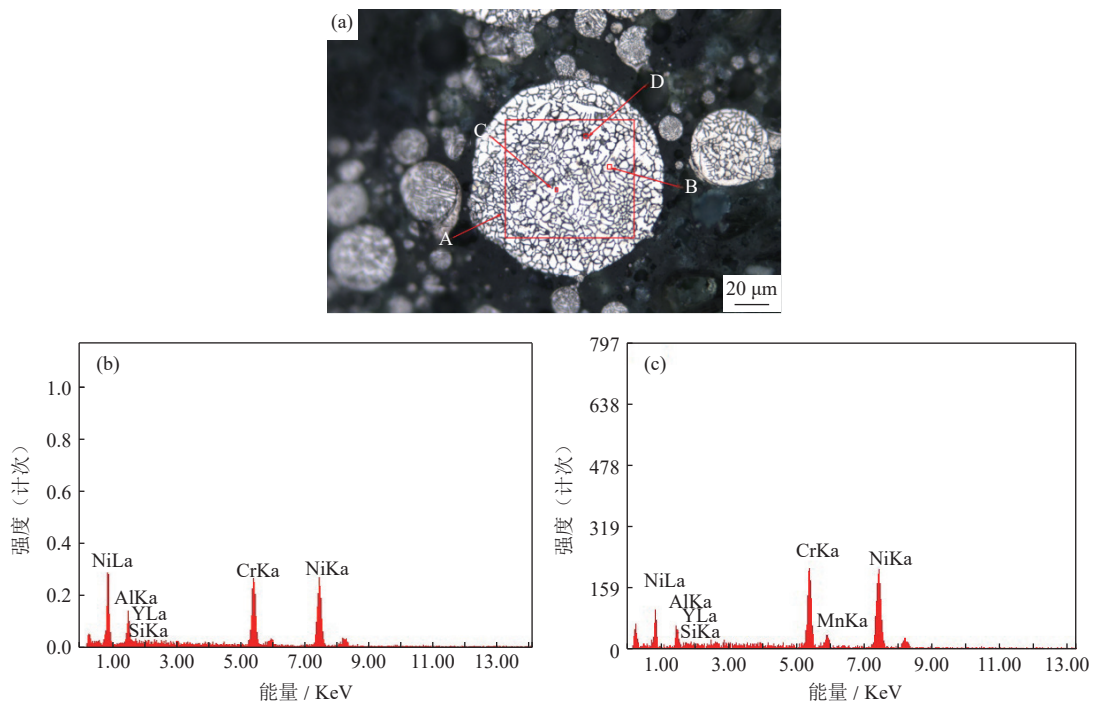


图 7 NiCrAlY 粉末内部凝固组织和元素能谱分析: (a) 粒径为 120 μm 左右的粉末颗粒; (b) 图 7 (a) 中 B 点能谱分析; (c) 图 7 (a) 中 C 点能谱分析

Fig.7 Solidification microstructure and EDS spectrum of the NiCrAlY powders: (a) microstructure of powders with the particle size of 120 μm; (b) EDS spectrum of spot B in Fig.7(a); (c) EDS spectrum of spot C in Fig.7(a)

冷凝时, 就可能发生元素偏析。Si 可降低热障涂层的氧化速率, 提高氧化膜黏附强度和高温抗氧化性能。Y 可细化晶粒, 提高热障涂层氧化膜和基体的结合力。Si、Y 在晶界处发生富集偏析可起到阻碍晶界移动、提高热障涂层结合强度的作用。

图 6、图 7 和表 3 的数据表明, NiCrAlY 合金粉主元素分布均匀, 微合金化元素 Si、Y 分布不均匀, 存在偏析。要抑制此种偏析较为困难。小粒径颗粒还可依靠高凝固冷速抑制合金元素扩散, 弱化偏析。对于冷速较低的大尺寸粉末, 措施就少得多。

表3 图7(a)中各点能谱分析
Table 3 EDS analysis of each spots in Fig.7(a)

位置	质量分数 / %					
	Al	Si	Y	Cr	Mn	Ni
能谱面扫A	6.42	0.57	0.48	28.06	—	64.47
晶内B	9.05	0.21	0.29	27.15	—	63.30
晶界C	5.63	1.02	1.65	27.02	0.75	63.93
晶间D	6.65	0.67	0.58	27.74	0.39	63.96
名义含量	7.82	0.32	0.57	25.70	—	65.59

2.6 粉末的相结构

图8 是不同粒度 NiCrAlY 粉末的 X 射线衍射图谱。如图所示，不同粒度粉末的物相组成基本相同，主要由 γ' -Ni₃Al、 γ -Ni、 α -Al₂O₃、Cr₂O₃ 相组成，形成 γ' + γ 相结构。由于冷速不同，不同粒度粉末的相组成和晶体结构可能存在差异^[17]。随粉末粒度减小，衍射曲线中 γ -Ni ($2\theta=45^\circ$) 衍射峰强度和面

积逐渐增强，表明其含量明显增加^[18]。如图8 (b) 所示，随粉末粒度减小， γ' -Ni₃Al ($2\theta=52^\circ$ 附近) 的峰位向小角度方向发生了偏移倾斜，这是由快速凝固形成过饱和固溶体效应造成的。粒径 $<20\ \mu\text{m}$ 的 NiCrAlY 粉末冷速最大，发生的偏移程度也最大，晶格畸变也最严重，反映出凝固速率越高， γ' -Ni₃Al 固溶体里的溶质原子饱和度越高^[19-20]。

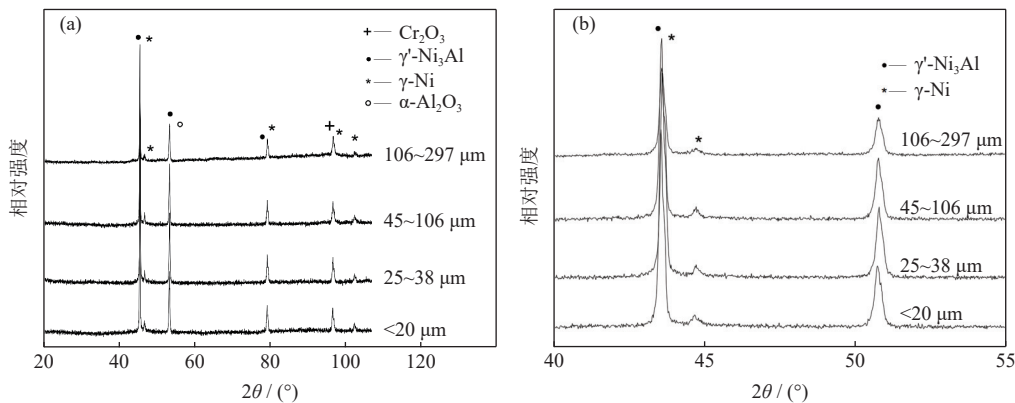


图8 不同粒度 NiCrAlY 粉末 X 射线衍射图谱

Fig.8 XRD patterns of the NiCrAlY powders with the different particle sizes

3 结论

(1) 采用紧耦合气雾化技术制备 NiCrAlY 合金粉末，大部分粉末（约 85%）粒径小于 150 μm ，以球形和近球形颗粒为主。随粒度增大，球形度变差，粘连和卫星颗粒现象严重。

(2) 粉末显微组织主要由树枝晶和胞状晶组成，直径 25~250 μm 熔滴的凝固冷速为 4000~67000 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(3) 小粒径粉末（粒径 $<50\ \mu\text{m}$ ）内部结构致密，少量大粒径（粒径 $>50\ \mu\text{m}$ ）粉末内部出现凝固缩孔和空心，粉末颗粒晶界和晶内存在元素 Si、Y 偏析。

(4) 粉末相组成主要为 γ' -Ni₃Al 和 γ -Ni，且晶格畸变程度随粒度变小而加重。

参考文献

- [1] Chen M Y, Hu D Y, Sun J G, et al. MCrAlTaY alloy powder prepared by vacuum atomization. *Therm Spray Technol*, 2010, 2(1): 27 (陈美英, 胡敦元, 孙建刚, 等. 真空雾化法制备 MCrAlTaY 合金粉末. *热喷涂技术*, 2010, 2(1): 27)
- [2] Zhou S F, Liu J, Xiong Z, et al. Research progress on improving the high-temperature oxidation resistance of MCrAlY coatings. *Laser Optoelectron Prog*, 2015, 52(12): 120004 (周圣丰, 刘佳, 熊征, 等. 提高 MCrAlY 涂层抗高温氧化性能方法的研究进展. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(12): 120004)
- [3] Yang H Z, Zou J P, Shi Q, et al. Recent advances for interface diffusion behavior in MCrAlY coatings at elevated temperature oxidation. *Rare Met Mater Eng*, 2020, 49(7): 2240
- [4] Xu H B, Gong S K, Liu F S, et al. Recent development in materials design of thermal barrier coatings for gas turbine. *Acta Aeronaut Astronaut Sin*, 2000, 21(1): 7 (徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺, 等. 航空发动机热障涂层材料体系的研究. *航空学报*, 2000, 21(1): 7)
- [5] Chang X C, Wang J Q, Hou W L, et al. Microstructure of supersonic

- gas atomized NiCoCrAlTaY alloy powder and high temperature oxidation resistance of coating. *Surf Technol*, 2000, 29(5): 9
(常新春, 王建强, 侯万良, 等. 超声雾化NiCoCrAlTaY合金粉末微观结构及涂层高温抗氧化性能. 表面技术, 2000, 29(5): 9)
- [6] Zhao X M, Xu J, Zhu X X, et al. Characterization of 316L stainless steel powders produced by supersonic gas atomization. *Chin J Eng*, 2009, 31(10): 1270
(赵新明, 徐骏, 朱学新, 等. 超音速气雾化制备316L不锈钢粉末的表征. 工程科学学报, 2009, 31(10): 1270)
- [7] Ouyang H W, Chen X, Yu W T, et al. Preparation of amorphous powders of Al-based alloy by close-coupled gas atomization. *Rare Met Mater Eng*, 2006, 35(6): 866
(欧阳鸿武, 陈欣, 余文焘, 等. 紧耦合气雾化制备Al基合金非晶粉末的研究. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 866)
- [8] Zhang Q, Zheng L, Xu W Y, et al. Research progress on argon atomized nickel-based powder metallurgy superalloys and powder characteristics. *Powder Metall Technol*, 2022, 40(5): 387
(张强, 郑亮, 许文勇, 等. 氩气雾化镍基粉末高温合金及粉末特性研究进展. 粉末冶金技术, 2022, 40(5): 387)
- [9] Hu B F. The adhering formation of argon-atomized FGH95 and imported René95 superalloy powders. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1987, 9(Suppl 1): 19
(胡本芙. 氩气雾化的FGH95和René95合金粉末的粘结形式. 北京科技大学学报, 1987, 9(增刊 1): 19)
- [10] Hu W B, Jia C C, Hu B F, et al. Solidification microstructure of FGH96 superalloy powder prepared by argon gas atomization. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2011, 16(5): 671
(胡文波, 贾成厂, 胡本芙, 等. 氩气雾化法制备FGH96高温合金粉末颗粒的凝固组织. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(5): 671)
- [11] Pan J H, Zou Y Z, Zeng J M. The influences of SDAS on the aging kinetics of A357 alloy. *Automot Eng*, 2009, 31(5): 435
(潘杰花, 邹勇志, 曾建民. 二次枝晶臂间距对A357合金时效动力学的影响. 汽车工程, 2009, 31(5): 435)
- [12] Cao B, Liu Z M, Wang J C, et al. Microstructure and properties of Sc, Y microalloyed René104 nickel-based superalloy powders prepared by argon atomization. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2023, 28(2): 192
(曹斌, 刘祖铭, 王建川, 等. 氩气雾化Sc、Y微合金化René104镍基高温合金粉末的组织与性能. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(2): 192)
- [13] Nong B Z, Zhang Y Z, Liu Z M, et al. Microstructure and properties of new nickel-based superalloy powder prepared by argon atomization. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2021, 26(6): 547
(农必重, 张亚洲, 刘祖铭, 等. 氩气雾化制备新型镍基高温合金粉末的微观结构和性能. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(6): 547)
- [14] Hu J Q, Wang C J, Wei L, et al. A comparative research of porosity in stainless steel powders manufactured by vacuum induction-melting gas atomization and plasma rotating electrode process. *Powder Metall Ind*, 2021, 31(4): 11
(胡家齐, 王长军, 魏来, 等. VIGA法与PREP法制备不锈钢粉末的内部孔隙对比研究. 粉末冶金工业, 2021, 31(4): 11)
- [15] Zhao S Y, Wang L Q, Tan P, et al. Preparation and properties of spherical Ti-35.8Al-18.4Nb alloy powders by VIGA-CC method. *Powder Metall Technol*, 2020, 38(6): 443
(赵少阳, 王利卿, 谈萍, 等. VIGA-CC法制备球形Ti-35.8Al-18.4Nb合金粉末及其性能研究. 粉末冶金技术, 2020, 38(6): 443)
- [16] Yang L B, Ren X N, Xia M, et al. Study on powder characteristics and effect factors of droplets size during electrode induction melting gas atomization. *Rare Met Mater Eng*, 2020, 49(6): 2017
(杨乐彪, 任晓娜, 夏敏, 等. 电极感应熔气雾化粉末特性及液滴尺寸影响因素的研究. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2017)
- [17] Gao Z J, Zhang G Q, Li Z, et al. Microstructure characteristics of superalloy powders during rapid solidification prepared by argon atomization. *Powder Metall Technol*, 2011, 29(2): 93
(高正江, 张国庆, 李周, 等. 氩气雾化高温合金粉末的凝固组织特征. 粉末冶金技术, 2011, 29(2): 93)
- [18] Liu Z M, Huang B Y, Liu Y, et al. Fabrication of $Al_{82}Ni_{10}Y_8$ amorphous structured powders by argon gas atomization. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2004, 35(5): 707
(刘祖铭, 黄伯云, 刘咏, 等. 氩气雾化制备 $Al_{82}Ni_{10}Y_8$ 非晶态结构粉末. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(5): 707)
- [19] Wang X M, Zhu S, Yang B J, et al. Preparation of $Al_{86}Ni_6Y_{4.5}Co_2La_{1.5}$ amorphous powder by closed-coupled gas atomization and its characterization analysis. *Rare Met Mater Eng*, 2017, 46(9): 2667
(王晓明, 朱胜, 杨柏俊, 等. 紧耦合雾化制备 $Al_{86}Ni_6Y_{4.5}Co_2La_{1.5}$ 非晶粉末及其表征分析. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(9): 2667)
- [20] Li Z F, Tan P, Shen L, et al. Preparation and characterization of Ti-Al-8V-5Fe alloy powders. *Powder Metall Technol*, 2022, 40(6): 564
(李增峰, 谈萍, 沈垒, 等. Ti-Al-8V-5Fe合金粉末的制备及性能. 粉末冶金技术, 2022, 40(6): 564)