



# 超固相线液相烧结 GH4049 粉末合金 \*

汤春峰<sup>1)2)\*</sup> 曲选辉<sup>2)</sup> 王天剑<sup>1)</sup> 段柏华<sup>2)</sup>  
何新波<sup>2)</sup> 秦明礼<sup>2)</sup> 贾成厂<sup>2)</sup>

1)(中南大学粉末冶金研究院,粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

2)(北京科技大学材料科学与工程学院,粉末冶金研究所,北京 100083)

**摘要:** 采用超固相线液相烧结方法制备了 GH4049 粉末合金,研究了合金的致密化机理、热处理对合金组织和力学性能的影响以及  $Y_2O_3$  对合金的强化作用。结果表明:在 1 350 ℃ 真空烧结 120 min 可以制备出相对密度为 99.2% 的 GH4049 粉末合金,合金的烧结致密化机理为颗粒重排与粘性流动。经热处理后, GH4049 粉末合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 1 113 MPa、760 MPa 和 13%,接近变形 GH4049 合金;晶内析出了约 200 nm 的方形大  $\gamma'$  相和 40 nm 左右的球形  $\gamma'$  相,平均晶粒大小在 80  $\mu m$  以下。加入质量分数为 0.05% 的纳米级  $Y_2O_3$  后,改善了合金的抗应力松弛性能。

**关键词:** 镍基高温合金,超固相线液相烧结,热处理,应力松弛

## Supersolidus liquid phase sintering of GH4049 powder alloy

Tang Chunfeng<sup>1)2)</sup>, Qu Xuanhui<sup>1)2)</sup>, Wang Tianjian<sup>2)</sup>, Duan Baihua<sup>1)</sup>,  
He xinbo<sup>1)</sup>, Qin Mingli<sup>1)</sup>, Jia Chengchang<sup>1)</sup>

1)(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

2)(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Nickel base powder superalloy GH4049 was prepared from pre-alloyed powder by supersolidus liquid phase sintering. The mechanism of densification and effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties and the reinforcing action of addition of  $Y_2O_3$  nano-particles were studied. The results show that the compacts with relative density over 99% can be obtained by sintering at 1 350 ℃ for 120 min in vacuum. The densification mechanism is particle rearrangement and viscous flow. The tensile strength and yield strength and ductility are 1 113 MPa and 760 MPa and 13% respectively, which are near that of wrought alloy GH4049. There are two kinds of  $\gamma'$  phase precipitated in the grains. The rectangular  $\gamma'$  phase is about 200 nm and the global  $\gamma'$  phase is about 40 nm. The average grain size of matrix is below 80  $\mu m$ . Addition of  $Y_2O_3$  about 0.05wt% can improve the alloy stress relaxation property.

**Key words:** nickel base superalloy, supersolidus liquid phase sintering, heat treatment, stress relaxation

GH4049 合金是一种复杂合金化的难变形镍基高温合金,在高温下具有良好的抗氧化性能以及高的抗拉强度和蠕变抗力等,它主要用于 900 ℃ 以下工作的航空发动机涡轮转子叶片和其他高温承力件

等<sup>[1-4]</sup>。GH4049 的制造工艺为真空感应熔炼后再进行电渣重熔,并进行热轧或热锻,最后进行热处理,此工艺过程控制较为复杂严格。采用粉末冶金工艺生产高温合金,可以得到几乎无偏析、晶粒细

\* 国家杰出青年科学基金项目(50025412)

\*\* 汤春峰(1976-),男,博士研究生。E-mail: zftang@sohu.com

小、组织均匀的高温合金材料,改善了合金的中低温屈服强度和抗疲劳性能,并提高了材料的利用率<sup>[5-7]</sup>。传统的粉末高温合金的成形致密化方法为热等静压、热挤压或热锻等。根据镍基高温合金存在一个熔点区间的特点,本文研究了利用普通压制成形和超固相线液相烧结制备 GH4049 粉末合金,分析了烧结工艺和热处理对合金致密化、微观组织以及力学性能的影响,对比了添加 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉对合金高温应力松弛性能的影响。

1 试验

原材料为惰性气体雾化的 GH4049 预合金粉末,主要成分为(质量分数):10.5% Cr、15% Co、5.5% W、5% Mo、4.0% Al、1.7% Ti、0.04% C、Ni 余量。粒度 <74 $\mu$ m 粉末的松装密度为 4.98 g/cm<sup>3</sup>。粉末的形貌为近球形,如图 1 所示。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的粒度在 200nm 以下。

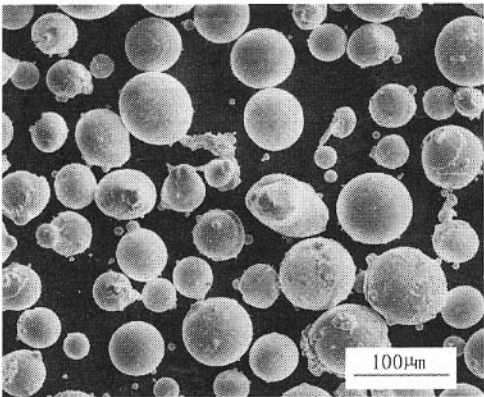


图 1 雾化 GH4049 粉末形貌

Fig.1 Morphology of the atomized GH4049 powder

在预合金粉末中加入质量分数为 2% 的成形剂 PEG80R (主要成分为聚乙二醇),混合均匀后在 600 MPa 压力下压制成长方体生坯和圆柱坯,然后在 ZGS150 型真空烧结炉中烧结,烧结温度分别为:1 270 ℃、1 290 ℃、1 310 ℃、1 330 ℃、1 350 ℃,保温时间为 120 min,真空度 10<sup>-2</sup> Pa 以下。热处理在 GL100 型管式真空炉中进行,工艺制度为:固溶处理 (1 200 ± 10) ℃ 保温 120 min,空冷;中间热处理 (1 050 ± 10) ℃ 保温 240 min,空冷;时效处理: (850 ± 10) ℃ 保温 480 min,空冷。

采用阿基米德排水法测量密度。用游标卡尺测量生坯和烧结坯的尺寸变化。组织观察在 LEO -

1450 型扫描电镜上进行。将热处理坯加工成图 2 所示尺寸的试样,然后在 CMT4305 型电子万能试验机上进行力学性能测定,加载速率为 1 mm/min。高温应力松弛试验在 Gleeble - 1500 型热模拟机上进行,试样为  $\Phi$ 8mm × 12mm 的圆柱,以 100℃/min 的速度加热到 850℃,保温 2min 后再以 1 mm/min 加载速率使之发生 8% 的变形量,观察应力随时间的变化情况。

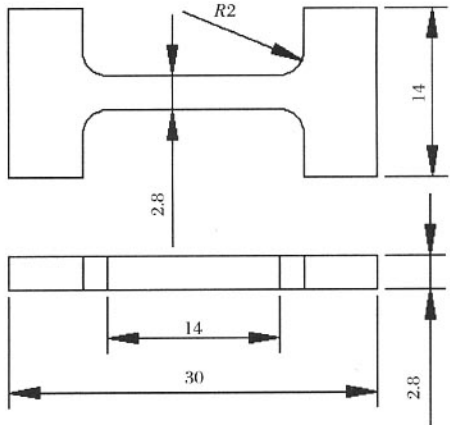


图 2 拉伸试样尺寸

Fig.2 Sample gauge for tensile test

2 结果与讨论

2.1 粉末的烧结

超固相线液相烧结是将完全预合金化的粉末加热到合金的固相线与液相线之间的某一温度,使每个预合金粉末的晶粒内、晶界处及颗粒表面形成液相,从而使烧结体迅速达到致密化<sup>[8-10]</sup>。图 3 显示

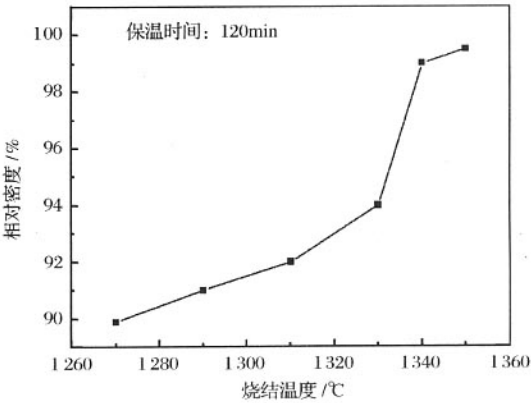


图 3 烧结温度对 GH4049 粉末合金相对密度的影响

Fig.3 Effect of sintering temperature on the relative density of samples

了 GH4049 烧结坯相对密度与烧结温度的关系,从图中可看出,当烧结温度超过 1 310 ℃ 后,合金的相对密度迅速提高。本研究利用热力学 Thermo-calc 软件,计算出该合金的液—固线温度区间为 1 320~1 370 ℃,当温度超过 1 310 ℃ 后,开始出现液相,合金致密化加快,特别是温度超过 1 330 ℃ 后,相对密度急剧增加,这是因为当超固相液相烧结产生的液相量超过临界值以后,粉末颗粒或晶粒变软,在毛细管力的作用下,发生粘性流动的晶粒重排,致密化迅速提高。在 1 350 ℃ 烧结 120 min 后,相对密度达 99.2%,接近全致密,残余孔隙形貌如图 4 所示。Germar<sup>[11]</sup>借助粘性流动理论提出了超固相线液相烧结的颗粒重排致密化机理模型,并得出了烧结收缩率与相对密度的关系: $f_s = f_g / (1 - \Delta L / L)^3$ , $f_g$  为烧结前生坯的相对密度, $f_s$  为烧结后的相对密度, $\Delta L / L$  为线收缩率。本文合金粉末冷压生坯的相对密度为 80.20%。表 1 是 1 350 ℃ 烧结试样的

线收缩率测量值和理论计算值的比较,所有测量结果的平均值为 6.77%,与理论计算值 6.84% 接近,因此认为该合金的烧结机理为类似粘性流动的颗粒重排致密化。

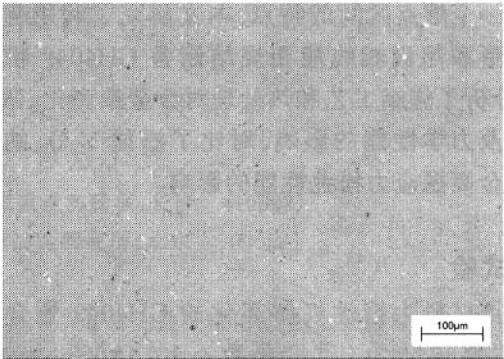


图 4 1 350 ℃ 烧结 120 min 后 GH4049 粉末合金的孔隙形貌

Fig.4 Porosity morphology of the sample sintered at 1 350℃ for 120 min

表 1 烧结后试样的线收缩率

Table 1 Shrinkage of the alloy after sintering

试样	烧结前/mm			烧结后/mm			线收缩率/%			测量平均值/%	理论计算值/%
	a	b	c	a'	b'	c'	$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$		
1 号	15.08	32.15	3.14	14.1	29.98	2.92	6.50	6.44	7.01	6.65	6.84
2 号	15.08	32.14	3.13	14.0	30.00	2.91	7.16	6.66	7.03	6.95	
3 号	15.08	32.17	3.05	14.1	30.00	2.84	7.16	6.74	6.88	6.93	
4 号	15.10	32.16	3.19	14.1	30.01	2.97	6.62	6.68	6.90	6.73	
5 号	15.11	32.18	3.15	14.1	30.12	2.93	6.68	6.40	6.98	6.69	
6 号	15.09	32.20	3.18	14.1	30.13	2.96	6.56	6.43	6.92	6.64	

2.2 热处理对合金组织、性能的影响

烧结坯经固溶处理、中间热处理和时效处理三步完全热处理后,合金的抗拉强度约为 1 113 MPa,屈服强度约为 760 MPa,伸长率约为 13%,力学性能接近传统的变形 GH4049 合金,变形 GH4049 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 1 133 MPa、780 MPa 和 11%<sup>[12]</sup>。加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,合金的强度和塑性均有所降低。图 5 是热处理后试样的组织照片,可以看出,合金的平均晶粒大小在 80 μm 以下,为中等晶粒组织。GH4049 是一种以 γ' 相时效沉淀强化为主的变形高温合金,γ' 相析出量达 42%~44%,热处理对其组织和力学性能有很大的影响。图 6 是热处理前后试样的拉伸性能,可以看出,经完全热处理后,合金的抗拉强度变化不大,延伸性有所下降,但屈服强度却提高了 120 MPa。图 7 是不同热处理状态下的 SEM 照片,可以看出,烧结

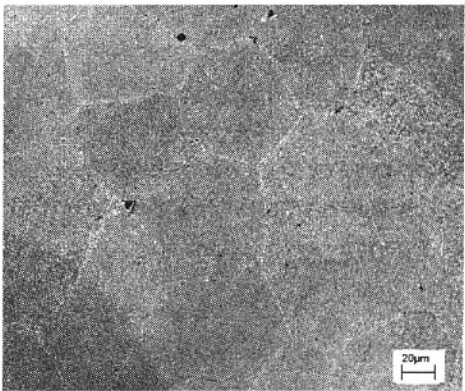


图 5 试样完全热处理后的组织照片

Fig.5 Microstructure of sintered sample after complete heat treatment

坯在随炉冷却过程中析出的 γ' 相在 300 nm 左右,成“田”字型,如图 7(a),说明 γ' 相通过彼此合并而长大,经 1 200 ℃ 固溶处理后,这些粗大的 γ' 相发生

溶解,但在随后的空冷过程中有 30~50 nm 的近球形小  $\gamma'$  相析出,如图 7(b),这是因为该合金 Ti、Al 含量很高,当冷至一定温度时,过饱和度增大,促使基体快速析出  $\gamma'$  相;这些近球形的小  $\gamma'$  相经随后 1 050  $^{\circ}\text{C}$  中间热处理后消失,晶内析出粗大的方形  $\gamma'$  相,大小在 140~250 nm 之间,同时晶界上也析出了大小在 300 nm 左右的多角形  $\gamma'$  相,如图 7(c)所示,经固溶处理和中间热处理后,接着在 850  $^{\circ}\text{C}$  时效热处理过程中,晶内重新析出了 40nm 左右的近球形小  $\gamma'$  相,晶界上还析出了链状的碳化物相,它们和晶界上的大  $\gamma'$  相一起,提高了晶界强度,如图 7(d)所示。这些粗大的析出相,有利于提高合金的持久强度和蠕变寿命。图 8 是添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  前后合金经完全热处理后在 850 $^{\circ}\text{C}$  的应力松弛行为的对比,添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  后,尽管最大应力有所降低,但在后续的应力下降过程中,它的应力下降幅度要比没有添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  小一些。在高温条件下,晶界是材料内部的薄弱环节,常添加一些稀土元素如 La、Y 和 B、Mg、Zr 等,通过偏析于晶界来强化晶界<sup>[13-14]</sup>。图 9 是添加

$\text{Y}_2\text{O}_3$  后合金组织的背散射照片,可以看出,晶界周围没有出现 Y 元素的块状亮斑,说明此时 Y 元素没有以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒子形式存在。这可能是在高温烧结时  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒子与预合金粉末颗粒表面的液相发生反应,溶入到晶界周围的合金基体里,改善了晶界的高温性能,提高了合金在高温下的抗应力松弛稳定性。

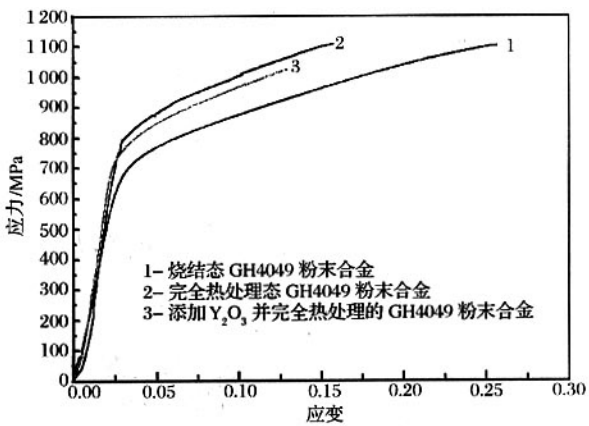
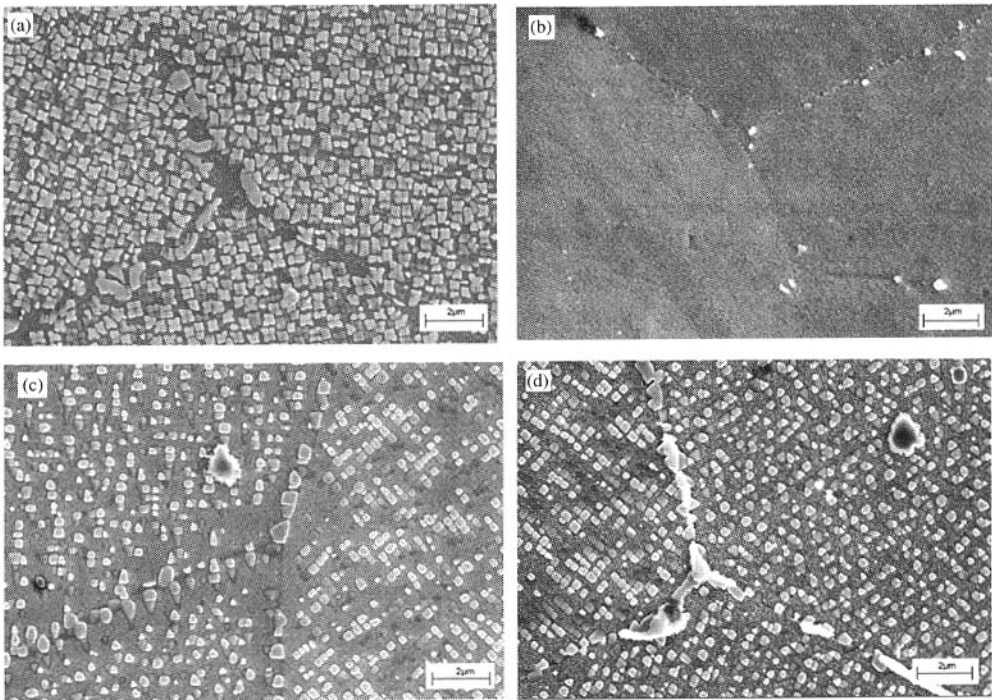


图 6 热处理前后 GH4049 合金的拉伸性能  
Fig.6 The tensile curves of samples  
sintered and teat treated



(a) 350  $^{\circ}\text{C}$  保温 2 h 烧结 (b) 200  $^{\circ}\text{C}$  保温 2 h 固溶热处理;  
(c) 1 050  $^{\circ}\text{C}$  保温 4 h 中间热处理 (d) 850  $^{\circ}\text{C}$  保温 8 h 时效热处理

图 7 不同状态下 GH4049 粉末合金的组织形貌

Fig.7 Microstructures of GH4049 powder alloy at different conditions

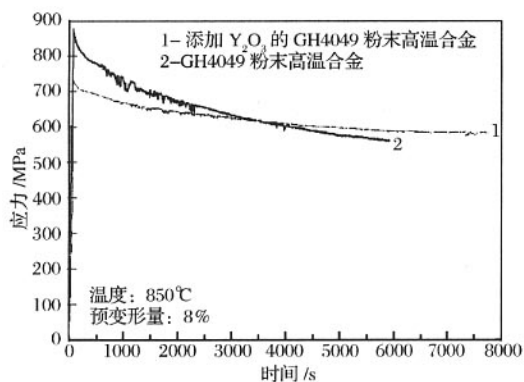


图 8 不同合金在 850℃ 的应力松弛曲线

Fig.8 The stress relaxation curves of different alloys at 850℃

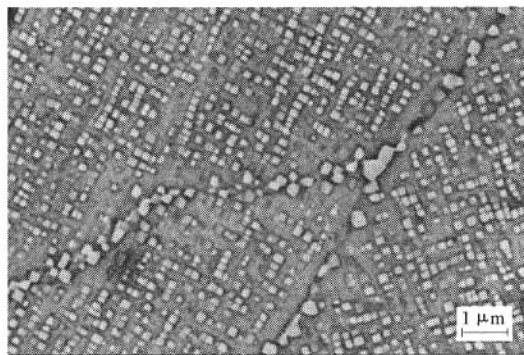


图 9 添加  $Y_2O_3$  后合金的背散射照片

Fig.9 The BSD micrograph of the GH4049 powder alloy with added  $Y_2O_3$

### 3 结论

1) 利用超固相液相法可以制备出相对密度为 99.2% 的 GH4049 粉末合金, 烧结致密化机理为颗粒重排, 晶粒组织为晶内析出了约 200 nm 的方形大  $\gamma'$  相和 40 nm 左右的球形  $\gamma'$  相, 基体晶粒尺寸在 80  $\mu m$  以下。

2) 经热处理后, 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 1 113 MPa、760 MPa 和 13%, 接近变形 GH4049 合金。

3) 加入质量分数为 0.05% 的纳米  $Y_2O_3$  粉末后, GH4049 粉末合金在高温下的抗应力松弛稳定

性得到提高。

### 参考文献

- [1] Chen L J, Yao G, Wang Z G, et al. High-temperature low-cycle fatigue behavior of Nickel-based superalloy GH4049. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 12(1): 9-12
- [2] 陈立杰, 谢里阳, 江铁强. GH4049 镍基高温合金的高温蠕变行为. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9): 1489-1493
- [3] 钟蜀晖, 韩同伟. 表面纳米化对 GH4049 镍基高温合金性能的影响. *表面技术*, 2006, 35(1): 33-35
- [4] 徐万仁, 孟庆林, 邹宇超. 镍基合金激光表面  $Y_2O_3$  合金化研究. *东北工学院学报*, 1993, 14(4): 343-346
- [5] Rao G A, Srinivas M, Sarma D S. Influence of modified processing on structure and properties of hot isostatically pressed superalloy inconel 718. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 418(1/2): 282-291
- [6] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 134-140
- [7] 张义文, 上官永恒. 粉末高温合金的研究与发展. *粉末冶金工业*, 2004, 14(6): 30-43
- [8] 曾德麟, 张怀泉. 超固相液相烧结. *粉末冶金工业*, 1995, 5(1): 6-11
- [9] Lal A, Jacocca R G, German R M. Microstructural evolution during the supersolidus liquid phase sintering of nickel-based prealloyed powder mixture. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(18): 4507-4518
- [10] German R M. Supersolidus liquid phase sintering I: Process review. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1990, 26(1): 23-34
- [11] German R M. Supersolidus liquid phase sintering II: Densification theory. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1990, 26(1): 35-43
- [12] 中国航空材料手册编辑委员会. 《中国航空材料手册》第 2 卷《变形高温合金、铸造高温合金》. 北京: 中国标准出版社, 2002: 271-278
- [13] Wang R M, Song Y G, Han Y F. Effect of rare earth on the microstructures and properties of a low expansion superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 311(1): 60-64
- [14] Chen Q Z, Jones C N, Knowels D M. The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 385(2): 402-418