



热扩散法制备Ni-Cr-Al/D.e. 复合粉末的研究

张登君 罗世民 王志宽

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘要 探讨了固相热扩散法制备燃气涡轮高温可磨耗封严用 Ni-Cr-Al/D.e. 复合粉末材料的工艺技术。研究了铝铬共扩散、扩散时间及温度、活化剂、原料铬粉及铝粉等对合金化过程的影响。介绍了制备 Ni-Cr-Al 复合包复粉末的工艺条件和所制备粉末的性能。

关键词 固相热扩散 合金复合粉末 Ni-Cr-Al/D.e. 固溶体

前言

燃气涡轮发动机涡轮部位的高温封严, 起控制转子叶片间隙、减少能量损失作用, 是提高发动机性能的有效途径之一。使用复合粉末材料和热喷涂技术制造可磨耗封严涂层于70年代得到发展, 至今仍是最经济和结构最合理的方法^[1, 2]。这种高温封严涂层为了适应其工作环境, 要求同时具有良好的可磨耗性、抗热震性、长期的化学稳定性和抗热气流侵蚀性等。如此苛刻的要求, 不是单一金属或非金属材料所能满足的。尤其, 先进发动机的使用温度越来越高, 转动速度越来越大, 对高温可磨耗动态式封严的要求更为苛刻。为此, 80年代, 这方面的研究工作一直在不断进行^[3~5]。

镍铬铝合金包硅藻土(以下简称 Ni-Cr-Al/D.e.)复合粉末材料是专为燃气涡轮发动机高温封严研制的。这是一种以耐高温、抗氧化、抗腐蚀的镍基超合金与一种轻质多孔并有良好热稳定性的硅陶瓷相复合的材料。

制取合金包复型粉末的方法并不多见。热扩散法虽存在合金成分较难控制的不足,

但作为制备合金包复粉末的工艺, 简单易行, 因此常被用来制备含有 Ni、Co、Cr、Mn、Si、Al、Ti 等元素的合金粉末。

湿式氢还原液相沉积技术和高温固相热扩散相结合的方法已被用于制备镍基或钴基合金包复粉末材料^[6, 7]。本工作的特点在于: 制备工艺上采用 Al、Cr 共扩散, 从而大大简化了操作过程, 并使扩散时间缩短了 2/3, 合金成分也有较大差别。在工艺上把多元合金化金属作为点源进行共扩散来制备新型复合粉末封严材料是一次新的尝试, 对热扩散技术的发展应用或作为一种制备工程材料新方法都是有意义的。

本文介绍了 Ni-Cr-Al/D.e. 复合粉末的制备工艺。从技术上看, 制备工艺可分为制备镍包硅藻土(Ni/D.e.)的湿式氢还原过程和使 Ni、Cr、Al 等合金化的热扩散过程。对于 Ni/D.e. 复合粉末作为专门的封严材料, 作者曾有过报告(文献(8))。本文重点讨论以固相热扩散为基础的 Ni、Cr、Al 合金化工艺过程。

2 试验方法

2.1 试验程序

根据用于热喷涂的Ni-Cr-Al/D.e.粉末的粒度和成分要求,用文献(8)提供的工艺,生产出镍包硅藻土复合粉末。称取定量的Ni/D.e.、金属Cr粉、微细Al粉和活化剂,混合均匀。将混合料置于瓷坩埚内,放在高温热扩散炉中,在高纯氢保护气氛下,加热到合适温度后,恒温,并保持Ni、Cr、Al生成合金所需的时间,再将试样移到低温区;冷却至300℃以下,取出试样。必要时用水或其他溶剂洗涤粉末,经烘干、过筛、检验,即得成品粉末。

2.2 试剂

试验用硫酸镍、硫酸铵、氨水、氯化钯、氯化铵试剂均为化学纯;金属Cr粉(Cr含量为99.9%,平均粒度7μm);微细Al粉(含氧量为2.9%~3.1%,粒度小于6μm);硅藻土;高纯氢等。

3 试验结果与讨论

3.1 保护性气体

由于微细Cr、Al粉末表面极易氧化生成牢固的氧化膜层,因此在固相热扩散过程中,不允许有氧化性气体存在。为此,样品被加热到扩散恒温之前,必须清除保留在粉末表面及其周围孔隙中的氧气和水汽;当加热到扩散温度时,使用还原性气体保护。本试验用经深度净化的高纯氢。

3.2 温度对Al、Cr在Ni中固溶量的影响

称取50g Ni70/D.e.30粉末和5g Al粉,再分别加入不同比例的Cr粉,混合均匀。分别放在氧化锆坩埚内,按上述试验程序,在不同温度下恒温扩散6h,结果如图1所示。可见,在试验条件下热扩散后,粉末的合金层中,Cr的固溶量随温度升高而迅速增加;Cr的固溶量与混合料中Cr的加入量几乎成线性关系。但是,经试验证明,尽管提高温度增加了Cr的扩散速度,然而过高温度将会导致样品严重过烧,经粉碎将影响或破坏复合粉末的形状与结构;过低的扩散温度(如850℃以下)下,Cr的扩散速度很小。

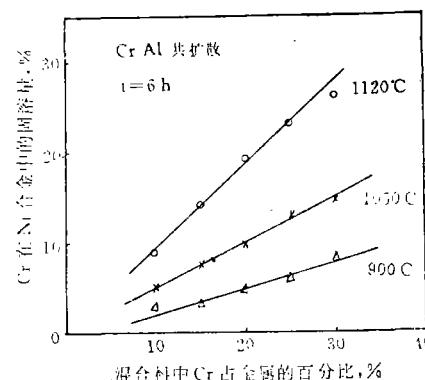


图1 扩散温度对Cr在Ni合金中固溶量的影响

Fig.1 Influence of diffusion temperature on solid solution quantity of Cr in Ni alloy

试验条件下Al在Ni中的固溶量如表1所示。可见,加入料中的Al绝大部分进入合金中。这可能是由于试验温度远高于Al的熔点,Al在Ni中有较大的扩散系数,且Al粉颗粒很细(大部分在2~5μm之间)的缘故。

表1 扩散温度对Al在Ni合金中固溶量的影响
Table 1 Influence of diffusion temperature on solid solution quantity of Al in Ni alloy

Al在混料中占金属的百分比, %	Al在Ni合金中的固溶量, %	
	900℃	1050℃
7.40	6.05	6.07
7.00	6.85	6.35
6.60	6.24	6.37
6.20	5.96	6.07
5.80	5.89	5.90

*扩散时间: 6h。

试验证明,选择可能采用的最高温度,使样品不过烧、易分散,并能基本保持初始的Ni/D.e.粉末的形貌是非常重要的。这个温度与加入合金化元素的种类和活化剂量有明显关系,也与粉末核心材料的种类及其在粉末中的比例有关。本试验条件下,扩散温度选择在1050~1100℃是合适的。

3.3 扩散时间对Ni合金中含Al、Cr量的影响

如图2所示，扩散温度及初始加Cr量都相同时，Cr在Ni合金中的含量随扩散时间的延长而增加，而Cr的扩散速度随时间的延长而降低。即合金中的含Cr量与扩散时间不成比例。扩散时间对样品烧结程度的影响不明显。制备Ni-Cr-Al/D.e.复合粉末，扩散时间选择6~8h是适宜的。

由表2可知，本试验条件下，扩散温度为1050℃时，扩散时间由2h增加到6h，Al在合金中的含量没有大的差别。

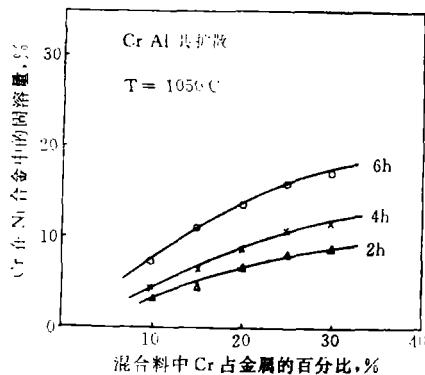


图2 扩散时间对Cr在Ni合金中固溶量的影响

Fig.2 Influence of diffusion duration on solid solution quantity of Cr in Ni alloy

表2 扩散时间对Al在Ni合金中固溶量的影响
Table 2 Influence of diffusion duration on solid solution quantity of Al in Ni alloy

Al在混料中占金属的百分比, %	Al在Ni合金中的固溶量, %		
	2h	4h	6h
7.40	7.40	7.28	6.07
7.00	7.20	6.50	6.35
6.60	7.15	6.47	6.37
6.20	5.80	5.88	—
5.80	5.61	5.68	5.90

*扩散温度: 1050℃。

3.4 活化剂对Al、Cr在Ni中固溶量的影响

某些措施可以用来强化热扩散过程，如提高扩散温度，改变扩散表面结构状态，提

高金属表面能，添加活化剂等。据文献(9)报导，在Cr的固相热扩散中加入少量卤素化合物作活化剂，可以大大增加Cr迁移到另一金属中去的速度。本工作采用A1、Cr共扩散，选用NH₄Cl作活化剂，实验结果如图3和表3所示。

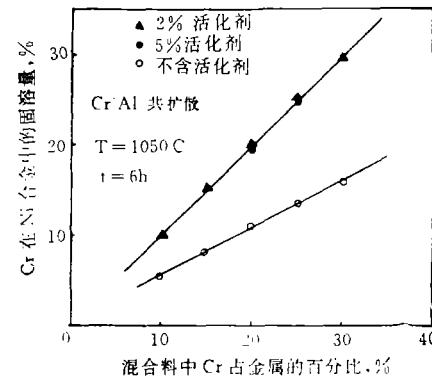


图3 活化剂对Cr在Ni合金中固溶量的影响

Fig.3 Influence of active agents on solid solution quantity of Cr in Ni alloy

表3 活化剂对Al在Ni合金中固溶量的影响*

Table 3 Influence of active agents on solid solution quantity of Al in Ni alloy

Al在混料中占金属的百分比, %	Al在Ni合金中的固溶量, %		
	2% NH ₄ Cl	5% NH ₄ Cl	不含活化剂
7.40	6.55	7.06	6.07
7.00	6.39	7.26	6.35
6.60	—	—	6.37
6.20	5.34	6.29	—
5.80	5.09	6.12	5.90

*扩散温度: 1050℃；扩散时间: 6h。

从图3可以看出，在试验条件下，不论有无活化剂，合金中Cr的固溶量与混料中的含Cr量成正比；添加活化剂后，Cr的扩散速度几乎成倍增加。从表3可以看出，本条件下，活化剂对Al的扩散影响不明显。

添加活化剂不但强化了热扩散过程，而且对产品质量有显著影响。从图3看，使用2%和5%活化剂，对Cr固溶量的影响几乎一样。但是，粉末产品的形态却有较大差别。

添加5%活化剂的产品是松软似海绵状的。实验室研究和批量生产结果表明，活化剂的用量与加入形式、分布情况、粉末床层深度、容器形状等因素有关。因此，正确地使用活化剂对制备Ni-Cr-Al/D.e.复合粉末很有实用意义。

3.5 Al、Cr粉粒度对Ni中固溶量的影响

固相热扩散过程中原子迁移到另一种金属晶格内的速度，一方面依赖于原子的热运动，另方面也受其相互之间的接触面积大小（接触点多少）和接触面状态的影响。而接触面积大小，主要由合金化粉末（如Cr、Al）的粒度决定。用不同粒度的Cr粉在相同条件下试验，结果如表4所示。从表4可知，用50μm左右的Cr粉，热扩散8h后，固溶量仍很少（<4%），而用10μm左右的Cr粉，热扩散4h后，固溶量为8.5%，可见Cr粉粒度影响很大。以一个简单球形颗粒模型计算说明：细Cr粉（d=10μm）在Ni/D.e.（d=104μm）粉末表面上的接触点至少是粗Cr粉（d=50μm）的14倍。由此可见，在相同条件下，合金化元素的粒度越细，与Ni/D.e.表面接触点就越多、接触面积就越大，热扩散进入Ni中的量也越多。

表4 合金化Cr粉粒度对Cr在Ni合金中固溶量的影响*

Table 4 Influence of particle size of Cr powders on solid solution quantity of Cr in Ni alloy

Cr粉粒度 μm	扩散时间 h	Cr在Ni合金中的固溶量 %
45<d<50	8	<4
50<d<56	8	<4
d<15 (55.5%颗粒<7μm)	4	8.5

*Ni/D.e.=85:15, Ni:Cr=84:16, 扩散温度:1000℃。

3.6 热扩散中Al、Cr的相互影响

在Cr的固相热扩散中，如果有Al并存，

单位时间内Cr迁移到Ni中的固溶量将会明显减少，如图4所示。同时也发现，本试验条件下，Al在Ni中的固溶量受Cr的影响却很小。这可能是由于Al和Cr在Ni中的扩散参数不同引起的。由文献[10]查得有关参数计算出Al和Cr的扩散系数比为：

$$\frac{D_{Al}}{D_{Cr}} = \frac{\frac{D_{0Al}e^{-\frac{E_{Al}}{RT}}}{D_{0Cr}e^{-\frac{E_{Cr}}{RT}}}}{= \frac{\frac{D_{0Al}}{D_{0Cr}}e^{\frac{E_{Cr}-E_{Al}}{RT}}}{= \frac{1.87}{1.1} e^{\frac{(65.1-64.0) \times 1000}{1.987 \times 573}}} = 2.5}}$$

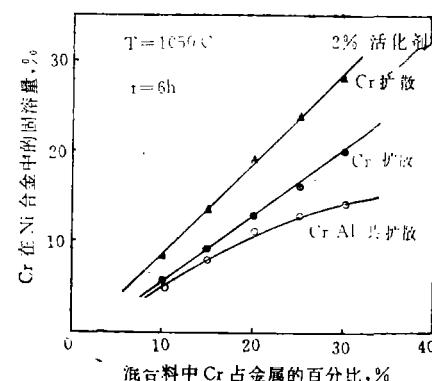


图4 铝铬共扩散对Cr在Ni合金中固溶量的影响

Fig.4 Influence of co-diffusion of aluminum and chromium on solid solution quantity of Cr in Ni alloy

Al的扩散系数是Cr的2.5倍，即相同条件下，Al的扩散速度比Cr快。因此，Al原子较先占据Ni晶格中空穴位置，从而影响Cr的固溶量。

4 Ni-Cr-Al/D.e.复合粉末的结构及某些特性

这种镍基合金与多孔硅陶瓷相复合所构成的复合粉末材料，每一颗粒都有一个多孔的以SiO₂为主体的核心，在核心的外表面被均匀的Ni-Cr-Al合金层包裹。用作封装涂层时，复合材料的合金部分为涂层提供结构强度、抗侵蚀性、抗氧化性和可喷涂性；非金属部分则主要提供可磨耗性。

4.1 X射线衍射检测结果

采用本方法制取的复合粉末，金属部分是否是Ni、Cr、Al三元合金？这种粉末经热喷涂涂层后合金有无变化？这些都是作者关心和需要验证的。为了比较和鉴别，对不同样品进行了X射线衍射测定。结果表明，镍金属晶体的面间距d，由于Cr或Cr、Al原子的进入形成了固溶体而增大，当固溶体中部分的Cr被Al取代后，d值明显增大。热扩散中使用活化剂的样品，由于Cr的固溶量增加，d值也随之增大。由GUINIER粉末照相结果可以看出，合金是单一的 γ -Ni相，个别样品中仍带有少量的合金化元素或被氧化的残存物。喷涂后的样品，只有 γ -Ni相，无残存物。

样品的X线衍射测量分析结果表明：以Ni为基进行Al、Cr共扩散形成的合金是Al、Cr固溶在Ni中形成固溶体并以 γ 相形式

存在；当成分在本试验范围内时，只生成一个 γ 相，没有发现其它相（符合相图）；该合金复合粉末经过H₂-O₂火焰喷涂涂层后，合金保持原相未变。

4.2 粉末的外貌及显微分析

从粉末的形貌图（略）可见，粉末表面的金属层是Ni离子被还原过程中，在芯材表面先生成许多晶核，在不断长大后堆积而成的。在热扩散过程中，这些长大了的金属小颗粒，出现“软化”现象。由金相剖面图（略）可见，粉末表面的金属层对粉芯的包复基本是均匀的，金属层的厚薄则取决于沉积的金属量。电子探针扫描和元素线分布能谱分析结果（图略）均表明：元素Al、Cr在合金中的分布基本是均匀的。

4.3 粉末的化学成分（表5）和某些物理特性（表6）

表5 Ni-Cr-Al/D.e.粉末的化学成分, %

Table 5 Chemical composition of Ni-Cr-Al/D.e. composite powders

粉末牌号	Cr	Al	Fe	K	Na	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	C	Co	Ni
D-86-1	7.07	2.9	2.16	0.45	0.25	0.29	0.39	9.76	23.33	0.075	0.050	0.10	余
D-86-2	10.20	2.8	2.01	0.43	0.26	0.28	0.33	8.26	21.74	0.040	0.135	0.13	余

表6 Ni-Cr-Al-D.e.粉末的某些物理特性

Table 6 Some physical characteristics of Ni-Cr-Al/D.e. composite powders

粒 度 分 布, %							表观密度	流动性
+80(目)	-80~+100	-100~+160	-160~+200	-200~+260	-260~+300	-300	g/cm ³	s/50g
0	4.6	54.2	14.2	12.2	5.2	9.4	1.27	89.2

为满足封严涂层的技术要求，粉末的非金属核心和外层合金应有合适的比例，合金层中的各成分也需定量控制。

5 结论

1. 用湿法加压氢还原液相沉积技术和固相热扩散相结合的方法，可以制备Ni、Cr、Al合金包硅藻土复合粉末。这种粉末的每一颗粒都有一颗非金属的硅藻土核心，核心表面是均匀的Ni-Cr-Al合金包裹层。

2. 在热扩散过程中，采用催化Al、Cr共扩散制取多元镍基合金复合粉末，可以简化工艺过程，提高生产效率，对实际生产有意义。

3. 本方法制备的Ni-Cr-Al/D.e.复合粉末，适用于热喷涂涂层技术，可获得良好的可磨耗封严涂层。

本工作得到陈家镛、柯家骏、毛铭华教授的指导和张福鑫、傅玉珍等在分析物检方面的协助，在此表示深切谢意。

6 参考文献

- 1 Levinstein M A. Thermal spray coatings in aircraft application. 6th Int Metal Spraying Conf, Paris, 14-19 september, 1970. Paper G-7, 2, 20pp.
- 2 Clegg M A. Composite powders in thermal spray applications. 7th Int Metal Spraying Conf, 10-14 September, 1973.
- 3 Bill R C. Report NASA-TM-79273 (N79-33325/8).
- 4 Clingman D L. Abradable dual-density ceramic turbine seal system. Report NASA-CR-165309(N81-27521/6).
- 5 United Technologies Corp. USP 4546047. 1985.
- 6 Sherritt Gordon Mines Ltd. USP 3914507. 1975.
- 7 Sherritt Gordon Mines Ltd. USP 4291089. 1981.
- 8 张登君, 梁焕珍等. 镍包硅藻土复合粉末的研制. 化工冶金, 1982, 3(1): 1~10.
- 9 Afonskii IF. Protective Coatings on Metals, 1972, (4): 140.
- 10 机械工程手册, 第三卷. 北京: 机械工业出版社, 1982. 11~56.

A STUDY ON Ni-Cr-Al/D.e. COMPOSITE POWDER MADE BY THERMO-DIFFUSION PROCESS

Zhang Dengjun Luo Shimin Wang Zhikuan
(Institute of Chemico-Metallurgical Research Academic Sinica,
Beijing 100080, China)

Abstract The present paper has discussed the technologies of Ni-Cr-Al/D.e. composite powder materials used in gas combustion engine for wearable sealing made by solid phase thermo-diffusion process. The influence of co-diffusion of aluminium and chromium, diffusing duration and temperature, active agents, aluminium and chromium raw material powder, etc. on alloying process have been studied. The technological conditions for manufacturing Ni-Cr-Al composite coating powder and the properties of the powder have been introduced.

Key words solid phase thermo-diffusion composite alloy powder Ni-Cr-Al/D.e. solid solution

· 简讯 · 第三届全国等静压学术会议在雅安召开

中国机械工程学会粉末冶金分会、中国金属学会粉末冶金学会、中国有色金属学会粉末冶金及金属陶瓷学术委员会联合于1992年10月16日~18日在四川省雅安市召开了第三届全国等静压学术会议。36个单位的83名代表参加了会议。收到论文和摘要共63篇, 内容为等静压技术的应用、设备研制及国内外发展动态等。会议反映出近几年来我国等静压技术所取得的长足进步, 特别是应用领域不断扩大, 成为制取高性能陶瓷、复合材料、高温超导材料、金属间化合物、生物陶瓷等新材料的重要手段。此外, 等静压设备开发的成绩也很突出, 川西机器厂建成等静压设备生产线, 生产系列化冷等静压机、千袋式冷等静压机、热等静压机等各种类型等静压机; 冶金部钢铁研究总院已有热等静压机出口。

会议期间, 代表们参观了川西机器厂等静压机生产线。

(本刊通讯员 供稿)