一种基于高温合金超薄件的晶粒细化剂 及其与铸造工艺适应性研究

蔡文波¹,杨金侠²,孟 杰²

(1. 海军装备部,陕西西安 710021;2. 中国科学院金属研究所,辽宁沈阳 110016)

摘要:基于高温合金薄壁件超高温浇注导致粗大晶粒和柱状晶形成的问题,进行细化剂成分 优化设计,并调整细化剂的添加量和粒度,制备不同晶粒尺寸的高温合金试样。通过对晶粒 和微观组织进行观察,分析了晶粒细化机理及其工艺适应性。结果表明,细化剂芯部的C、 Al、Cr、Nb、Co和Ti等元素具有异质形核作用,外部的Ni、W、Nb元素具有抑制细化剂高温 衰退的作用;细化剂中Ti、Nb、W和Cr通过形成碳化物增加形核质点;Ti通过与Al生成正方 晶格的TiAl₃进行异质形核;Co直接作为面心立方晶格(相的形核基底,或者借助与Al生成体 心正方晶格结构的CoAl来增加形核基底,起到细化晶粒作用。在薄壁件浇注温度要求的 1 545~1 635 ℃范围内保证晶粒细化效果的前提下,提出了细化剂的添加量、粒度和保温时间 等参数的适宜范围。

关键词: 高温合金; 细化机理; 细化剂; 工艺适应性; 异质形核

薄壁结构设计是实现轻量化铸造的关键点之一。但是薄壁件成形需要较高的熔体过热度,容易生成粗大晶粒或异常晶粒^[1-2]。此外,对于在中、低温条件下服役的铸件而言,因晶界的强化作用,多晶组织比定向凝固和单晶组织更显优越性,所以高端领域应用的一些高温合金铸件要求制备成细小晶粒来提高性能^[2]。细化晶粒不仅显著地改善了合金在中、低温条件下的低周疲劳性能,而且在一定程度上提高了合金的综合性能^[34]。

最初通过降低合金过热度、增大冷却速度,以及利用液流冲刷作用,促进生 核,并限制晶粒长大^[5]。后来,美国Howmet公司利用振动破碎枝晶来实现晶核的增 殖,但局部晶粒仍然粗大,不能全面改善铸件的晶粒形态。后来采用机械扰动液流 来熔断和冲碎枝晶,造成大量晶核,并使用快速凝固的方法抑制晶体生长。此法成 功地制造了IN792Mod5A、IN713LC等高温合金整体涡轮等中间厚大的旋转体结构 件,晶粒度达到ASTM6~8级,使涡轮的低周疲劳寿命提高了2~3倍。在国内,熊玉华 等进行了热控法和机械振动法的细化工艺和机理等方面的研究,取得了一些进展^[67], 但没有完全消除柱状晶。对于薄壁铸件,超高温浇注导致热控法不适用,同时复杂 薄壁结构导致机械扰动法没有晶粒细化效果,所以至今国内外没有突破实现薄壁件 整体细晶的技术瓶颈。

异质形核是细化晶粒的一种有效方法,又称化学法,但由于污染合金成分和衰退问题,并未获得工程应用。它通过添加外加晶核来强化形核机制,使合金液中形成大量结晶核心,获得均匀细小晶粒组织。Liu等将Co-Fe-Nb、Cr-Mo-Nb、Ni_{*}Al,加入到K4169和IN738LC合金中,使枝晶细化,但产生了偏析和疏松,必须采用热等静压工艺来解决^[8-12]。他们还加入难熔碳化物和氮化物做形核核心,在一定程度上使晶粒细化,但引入了夹杂,降低了合金的纯净度^[13]。Huang等人向高温合金中加入一种新型细化剂来增加形核核心,但细化效果不明显^[14-15]。可见,这种细化方法存在一定的工艺局限性,尤其对于超高温浇注的薄壁铸件,细化剂衰退和污染合金问题更不

作者简介:

蔡文波(1990-),男,硕士, 工程师,研究方向为燃气 轮机及航空发动机质量监 督、燃气轮机及航空发动 机可靠性改进等。E-mail: caiwenbowhut@163.com 通讯作者: 杨金侠,女,博士,研究员。 E-mail: jxyang@imr.ac.cn

中图分类号:TG146.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 09-1083-06

基金项目: 国家科技专项(Y2019-VII-0011-0151)。 收稿日期: 2021-12-09收到初稿, 2022-02-16收到修订稿。

容易控制,但化学法却是实现薄壁铸件晶粒细化的最 佳途径。

本文基于薄壁件超高温浇注导致粗大晶粒和柱状 晶形成的问题,进行细化剂成分优化设计,并调整细 化剂的添加量和粒度,制备不同晶粒尺寸的高温合金 试样,研究一种新型细化剂的细化机理及其铸造工艺 适应性。

1 试验材料与方法

试验合金为一种铸造镍基高温合金,化学成分 (质量分数,%)为:12Cr、8Co、7Cr、4W、2Nb、 6A1、4Ti、1C,Ni余量。采用真空感应技术在200 kg 真空熔铸炉中熔炼合金锭,精炼温度1600℃,保温 20~30 min后,降温到1 460 ℃时浇入铸铁模管中。冷 却后使用线切割切成高度为10 mm的 ϕ 10圆锭200个, 将圆锭打磨清洗干净,烘干放入 Φ 20的坩埚中。在极限 温度1 700 ℃真空管式热处理炉中加热。在不同温度、 不同保温时间的条件下,向合金熔体内添加不同粒度 和含量的细化剂,制备不同晶粒尺寸的长方形薄片试 样,长8mm、宽4mm、厚8mm。

采用CuSO₄腐蚀液对金相试样进行晶 粒 和 微 观 组 织 腐 蚀 , 腐 蚀 液 组 分 与 配 比 为 44% CuSO₄+33% HCl+23% H₂O。在MF-3型光学显微 镜、配有能谱分析仪的Cambridge-S360型扫描电子显微 镜及透射电镜上进行显微组织和晶粒的观察与分析。

2 试验结果及分析

2.1 晶粒细化机理

未进行细化处理时, 合金生成不规则的粗大晶 粒,见图1,试样各处晶粒尺寸不一,截面1处是较小 晶粒区域,平均晶粒尺寸只有0.5 mm左右;截面2处形 成粗大晶粒,平均尺寸达到3~5 mm。

添加细化剂进行细化处理后,形成细小晶粒, 晶粒尺寸在1 mm以下,晶粒整体形态均匀细小(图 2a),各处尺寸差别不大,见图2b和c。

图3是未进行晶粒细化处理试样的截面上的枝晶 形貌。图3a显示截面1上大多数是柱状晶,它们在薄片 样品的边缘形核,从样品两侧向合金内部生长;在样 品中部,两侧晶粒接触,在截面上形成对接柱状晶。 这种晶粒形态大幅度地降低合金的横向强度,严重影 响合金的应用性能。在高端领域服役的多晶铸件对这 种晶粒需要严格控制。图3b显示截面2上除了柱状晶以 外,在中间区域生成了几个粗大树枝晶。这是由于薄 壁件的过热度高,整个样品受热不均匀,不仅干扰了



图1 未细化处理晶粒的微观形貌 Fig.1 Micrographs of the grains without refining treatment



(a) 薄片试样

(b)截面1 图2 细化处理晶粒的微观形貌 Fig. 2 Micrographs of the grains with refining treatment





图3 未细化处理的枝晶形貌 Fig. 3 Micrographs of dendrites without refining treatment

柱状晶单向生长,而且合金在样品的局部高温区自发 形核,由于数量少,生长缓慢,形成了粗大晶粒。晶 粒粗大对合金的中、低温的力学性能不利,尤其导致 疲劳性能下降,影响铸件的服役寿命。

图4是采用细化剂处理后的枝晶组织形貌,整个 截面都是尺寸为500 μm左右的细小树枝晶,生长方向 无规则。这是因为在合金液中添加了大量异质形核基 底,促使样品内部晶粒与外部晶粒几乎同时生核、长 大。所以,凝固结束后,在整个截面上形成均匀细小 的晶粒。这种方法称为化学细化法,操作简单,成本 低廉,细化效果明显,但是需要解决它对合金的污染 问题和高温下衰退问题。



(a)表面细晶
(b)细小枝晶
图4 细化处理的枝晶形貌
Fig. 4 Micrographs of the dendrites with refining treatment

污染问题的实质是这种细化剂是否会给合金带来 杂质元素或多余元素。细化剂的成分设计是在合金成 分的基础上,借助热力学计算软件Thermo-cal和机器学 习的方法,进行成分计算和筛选,并开展试验验证来 确定出最佳的化学成分。图5是细化剂的组织形貌,中 间黑色的部分是芯部,由C、Al、Cr、Nb、Co和Ti等元 素组成,其中,Al是面心立方晶格结构,Cr是体心立 方晶格结构,Co的晶格结构以六方晶系为主,Ti在高 温时是体心立方晶系,这些元素都与γ基体/γ'的晶格 类型相近或相同,二者存在一定的界面共格关系,满 足异质形核条件。细化剂的外部包裹Ni-W-Nb中间合金 箔,这三种元素为立方晶格结构,在熔化时形成细化 剂的外层组织。可见,细化剂的化学成分都是试验合 金中所含的元素,不会带来异质元素或杂质元素,细 化剂各元素含量在要求范围内。



图5 细化剂的组织结构照片 Fig. 5 Microstructure of the refiner

除污染问题外,由于薄壁件的过热度较高,最高 达200 ℃左右,浇注温度约在1 545~1 635 ℃之间,容 易将细化剂熔化成合金元素。所以,还需要控制细化 剂在凝固过程中发生衰退反应。细化剂外部主要是W 和Nb等高熔点元素,在合金熔体中形成一种具有较高 的高温稳定性的富W和Nb的外壳,能够防止细化剂高 温衰退而失去细化晶粒的作用。

细化剂中的元素在细化过程中都发挥一定的作用。图6显示,细化剂加入合金熔体处理中,Ti、Nb、W与C形成合金化的MC碳化物,Cr与C形成合金化的M₃₃C₆碳化物,碳化物与γ基体/γ/相存在一定的界面



(a) 微区形貌
(b) M₂₃C₆碳化物
(c) MC碳化物
图6 细化剂中形成的碳化物与 γ 基体/ γ '相之间的共格关系
Fig. 6 Micrograph and coherent relationships between γ / γ ' and carbides formed by refiner

共格关系。在原子堆砌过程中,直接作为碳化物和 γ 基体的形核基底。可见,Ti、Nb、W、Cr和C是通过形 成碳化物,起到细化晶粒作用。

细化剂中Ti不能直接作为高温合金的晶核,但它 与AI生成正方晶格的TiAl₃,TiAl₃与体心立方晶格的γ 相可以建立良好的共格关系:

ГіАl ₃ : (100) [001]	(001) [100]	(001)
γ相: (100) [110]	(001) [110]	(221)

可见, γ相可以直接以TiAl₃的(100)面为基底生 长,不用自发形核。

Co具有密排六方晶格结构,能够直接作为面心立 方晶格 γ 相的形核基底,或者与Al生成体心正方晶格 结构的CoAl,CoAl能够作为 γ 相的形核基底,促使 晶粒细化。熔模铸造的型壳面层添加一定含量和粒度 的铝酸钴陶瓷粉就是利用合金中的Al还原铝酸钴中的 钴,钴作为面心立方晶格 γ 相的形核基底来实现铸件 表面晶粒细化^[1]。但这种方法对铸件内部晶粒细化作用 不明显,而且,铸件表面抛修时,表层细晶会遭到破 坏。

2.2 细化剂与铸造工艺的匹配性

细化剂在达到浇注温度时加入,保温一定时间后 浇注到经过烘烤的薄片样品的长方体型壳中。图7a显 示样品1中残存的细化剂形态。它在高温液体中没有 充分弥散,产生了团聚型夹渣,保留在金属中,这是 由于浇注温度低或合金凝固时间短造成的。图7b显示 另一种条件下,样品2中细化剂外层已经扩散,起到 了形核作用,但芯部还没有来得及扩散,凝固就已经 结束,最后在合金中形成球形的夹渣,说明浇注温度 还不够高或保温时间不够长。如果温度过高或时间过 长,细化剂就会完全熔入合金中,发生衰退反应,不 能产生细化晶粒的效果。

Touri 未常語化剂 100m

因此,需要根据薄壁件的工艺窗口,在保证细化



效果的前提下,来分析细化剂的工艺适应性,提出细 化剂的关键控制要求,明确细化剂的添加量、粒度、 保温时间、浇注温度等参数的适宜范围。

图8是在保证细化效果的前提下,细化剂的添加 量与浇注温度和保温时间之间的关系图,说明实际生 产中坩埚的最高承温能力为1650℃,细化剂添加量不 超过3%(质量分数)。当保温10 s,细化剂添加量在 0.3%~1.8%时,可以满足薄壁件的浇注温度要求范围, 即图8虚线框所示范围; 当添加量超过1.8%时, 在要 求温度范围内浇注,细化剂不能完全扩散,有残留, 形成夹渣。当保温20 s,细化剂添加量在0.6%~2.4%范 围时,可以满足薄壁件的浇注温度范围;添加量超过 2.4%时,细化剂不适用。当保温30 s,细化剂添加量在 1.5%~3%时,满足薄壁件的浇注温度要求。当保温40 s 和50 s时,细化剂添加量在3%以下时,与细化效果相 适应的浇注温度都达不到薄壁件的铸造工艺要求,不 适用。所以,只有落在图8虚线框内的点,细化剂的添 加量与铸造工艺参数才相适应。在这个范围之外,出 现细化剂残留或失效问题,细化剂与铸造工艺参数之 间不具有匹配性。

图9是细化剂的粒度与浇注温度和保温时间的关系 图(坩埚最高承温能力1 650 ℃,细化剂粒度最大值 3 mm)。当保温10 s时,细化剂粒度在1.2~2.2 mm之间 时,满足薄壁件的浇注工艺要求,即图9虚线框所示范



图8 细化剂的添加量与浇注温度和保温时间的关系曲线 Fig. 8 Relationship curves among the addition of refiner, pouring temperature and holding time







围; 粒度超过2.2 mm时,在工艺要求范围内浇注,细 化剂形成夹渣,没有细化作用。当保温20~30 s时,细 化剂粒度在1.5~2.8 mm之间时,满足薄壁件的浇注温度 要求。当保温时间超过40 s时,细化剂粒度在3 mm以下 时的温度,都不符合薄壁件的工艺要求。只有选在图9 虚线框内点的细化剂粒度才与铸造工艺参数相适应。

实际生产中,在满足铸造工艺要求范围内,综合 考虑成本、时间、细化效果对铸件质量和经济效益的 影响,来选择细化剂的粒度、添加量和保温时间。图 10是使用粒度2.0 mm、浇注温度1 600 ℃、细化剂加入 后保温22 s的工艺下制备的具有弯扭曲面的超薄(最薄 处0.6 mm)异形件的表观晶粒及其随炉力学试样的内 部晶粒度,相比未进行细化处理的零件,晶粒细小均 匀,细化效果明显。



(a)细化处理前(b)细化处理后(c)试样截面图10细化处理前后零件表面及其内部晶粒的整体形貌Fig. 10 Overall morphologies of surface and internal grains of the parts before and after refining treatment

3 结论

(1)细化剂由芯部和外层两部分组成,芯部由 C、Al、Cr、Nb、Co和Ti等元素组成,起到异质形核作 用;外部包裹Ni-W-Nb中间合金箔,在合金熔体中形成 一种具有较高的高温稳定性的富W和Nb的外壳,防止 细化剂高温衰退而失去细化作用。

(2)细化剂中Ti、Nb、W和Cr通过形成碳化物 增加形核质点;Ti与Al生成正方晶格的TiAl₃,γ相以 TiAl₃的(100)面为基底,进行异质形核;Co直接作为 面心立方晶格 γ 相的形核基底,或者通过与Al生成体 心正方晶格结构的CoAl,成为 γ 相的形核基底,起到 细化晶粒作用。

(3)在薄壁件的浇注温度要求1545~1635℃范围 内,且保证细化效果的前提下,明确了细化剂的添加 量、粒度、保温时间等参数的适宜范围。

参考文献:

- [1] 杨金侠,孙元,金涛,等. 一种细晶铸造镍基高温合金的组织与力学性能 [J].金属学报, 2014, 50: 839-844.
- [2] DU Beining, YANG Jinxia, CUI Chuanyong, et al. Effects of grain refinement on the microstructure and tensile behavior of K417G superalloy [J]. Materials Science and Engineer A: 2015, 623: 59–67.
- [3] DU Beining, YANG Jinxia, CUI Chuanyong, et al. Effects of grain size on the high-cycle fatigue behavior of IN792 superalloy [J]. Material& Design, 2015, 65: 57-64.
- [4] 甄宝林. 高温合金晶粒细化概述 [J]. 钢铁研究学报, 1996, 8(3): 51-55.
- [5] 都贝宁,杨金侠,崔传勇等. 晶粒细化对K417G高温合金蠕变性能的影响 [J]. 金属学报, 2014, 50: 1384-1392.
- [6] WEICN, BORHY, MACY, et al. A study of IN-713LC superalloy grain refinement effects on microstructure and tensile properties [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80 (1): 89–93.
- [7] 熊玉华,李培杰,杨爱民,等.铸造工艺参数和细化剂对K4169高温合金铸态组织的影响[J].金属学报,2002,38(5):535.
- [8] LIU Lin, HUANG Taiwen, XIONG Yuhua, et al. Grain refinement of superalloy K4169 by addition of refiners: cast structure and refinement mechanisms [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 394: 1–5.

1088 70 (新告告) 试验研究

- [9] GUAN Hengrong, YANG Jinxia, SUN Xiaofeng, et al. Effect of carbides on thermal fatigue property of K465 cast superalloy [C]// Proceedings of the 8th Liege Conference, Liege, 2006: 413–417.
- [10] 郑建邦,丁浩,郭益平,等. Ni,Al,Ti添加剂对K4169高温合金铸态晶粒组织的影响 [J]. 金属学报, 1998, 34(4): 362.
- [11] 熊玉华,柳伟,杨爱民,等. Ni-A1-Ti细化剂对K4169高温合金铸态组织及性能的影响 [J]. 金属学报,1999,35(7):689
- [12] YANG Jinxia, ZHENG Qi, SUN Xiaofeng, et al. Morphological evolution of MC carbide in K465 superalloy [J]. Mater. Sci. 2006, 41: 6476–6479.
- [13] 熊玉华,李培杰,杨爱民,等. 新型细化剂对K4169高温合金晶粒组织的影响 [J]. 西北工业大学学报,2002,20(4): 594-590.
- [14] HUANG Taiwen, LIU Lin, YANG Aimin, et al. Mechanical properties of fine grained superalloy K4169 with addition of refiners [J]. Trans.Nonfenous Met.Soc.China, 2005, 15 (2): 280–287.
- [15] 熊玉华,杨爱民,李培杰,等. 浇注温度和细化剂对高温合金微观组织的影响 [J]. 航空材料学报,2001,21(4):5-7.

A Grain Refiner Based on Superalloys Ultrathin Parts and Its Casting Process Adaptability

CAI Wen-bo¹, YANG Jin-xia², MEMG Jie²

(1. Naval Equipment Department, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Based on the formation of coarse grains and columnar crystals caused by ultra-high temperature pouring of thin-walled parts, the composition of refiner was optimized, and the addition amount and particle size of the refiner were adjusted to prepare superalloy samples with different grain sizes. The grains and microstructure were observed by optic microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), and the refining mechanism and process adaptability were analyzed. The results showed that the elements C, Al, Cr, Nb, Co and Ti in the core of the refiner had heterogeneous nucleation, and the external elements Ni, W and Nb could inhibit the high temperature decay of the refiner; Ti, Nb, W and Cr in the refiner increased nucleation substrate by forming carbides; Ti was heteronucleated by TiAl₃ with a square lattice; Co directly act as the nucleation substrate of face centered cubic lattice (phase, or increased the nucleation substrate by generating CoAl with a body centered square lattice structure, which refined grains. On the premise of ensuring the refining effect within the required pouring temperature range of 1 545-1 635 $^{\circ}$ C, the appropriate range of process parameters such as the amount of refiner, particle size and holding time was provided.

Key words:

superalloy; refining mechanism; refiner; process adaptability; heterogeneous nucleation