

铸造工艺参数和细化剂对 K4169 高温合金 铸态组织的影响*

I. 晶粒组织及晶粒细化机理

熊玉华^{1,2)} 李培杰¹⁾ 杨爱民²⁾ 严卫东²⁾ 曾大本¹⁾ 刘林²⁾

1) 清华大学机械工程系, 北京 100084

2) 西北工业大学应用物理系, 西安 710072

摘 要 研究了 K4169 高温合金在各种工艺条件下及向熔体中加入复合细化剂时的晶粒组织。结果表明, 降低浇注温度和加入复合细化剂可以明显细化冷凝固基体的晶粒和提高铸件断面等轴晶的比例。在通常的浇注温度 1400 ℃ 下加入复合细化剂, 对合金熔体进行或不进行过热处理时, 可使圆柱锭的晶粒分别细化至 ASTM 1.7 级和 ASTM 3.2 级; 断面等轴晶的比例分别达 96% 和 99% 以上。当浇注温度为 1420 ℃, 加入复合细化剂并对合金熔体进行过热处理时, 可使圆柱锭晶粒细化至 ASTM M10.5 级, 断面等轴晶的比例达 90% 以上。提出了晶粒细化的机理并对晶粒细化后断面等轴晶比例增大的现象进行了分析。

关键词 Fe-Ni 基高温合金, 晶粒细化, 等轴晶比例

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)05-0529-05

EFFECTS OF FOUNDRY VARIABLES AND REFINERS ON CAST STRUCTURES OF SUPERALLOY K4169

I. Grain Structures and Grain Refinement Mechanisms

XIONG Yuhua^{1,2)}, LI Peijie¹⁾, YANG Aimin²⁾, YAN Weidong²⁾, ZENG Daben¹⁾, LIU Lin²⁾

1) Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

2) Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: XIONG Yuhua, Tel: (010)62773639, Fax: (010)62788074, E-mail: yuhua_xiong@263.net

Supported by Major State Basic Research Projects of China (G2000067202)

Manuscript received 2001-06-26, in revised form 2001-09-10

ABSTRACT Grain structures of cast superalloy K4169 have been investigated under various casting conditions together with the addition of mixed refiners. It is found that lowering pouring temperature and adding mixed refiners to the melt can lead to grain refinement of matrix and improve the proportion of equiaxed grains at cross-section. While adding mixed refiners, at a conventional pouring temperature of 1400 ℃, the average size of equiaxed grains (r) could be refined to the order of ASTM 1.7, the proportion of equiaxed grains at traverse cross-section (p) could be improved from 56% to 96% with the melt superheating treatment. Furthermore, r could be refined to 0.1158 mm, i.e. to ASTM 3.2, and p has been increased to 99% without the melt superheating treatment. When the pouring temperature is 1420 ℃, r has been refined to the order of ASTM M10.5, and p could be increased to 90% by the addition of mixed refiners and the melt superheating treatment. Additionally, the mechanisms of grain refinement were proposed and the phenomenon that p was improved after grain refinement has been analyzed.

KEY WORDS Fe-Ni base superalloy, grain refinement, proportion of equiaxed grain

航空发动机的某些部件如低压涡轮叶片和启动机整体叶盘等结构件的使用温度相对较低, 这就要求其铸造

组织为整体均匀细小的等轴晶以提高其抗疲劳性能。近年来一些新的铸造技术可以达到非常细的晶粒并使组织均匀化^[1,2]。在工业上常用的三种晶粒细化方法, 即热控法、振动法和化学法^[3]中, 采用热控法获得的细晶铸件存在大量显微缩松, 故需要进行热等静压处理 (hot isostatic processing) 来闭合缩孔和缩松并需进行随后的热

* 国家重点基础研究发展规划项目 G2000067202 资助

收到初稿日期: 2001-06-26, 收到修改稿日期: 2001-09-10

作者简介: 熊玉华, 女, 1973 年生, 博士后

处理:采用振动法需要更新现有熔模铸造设备,所以,采用这两种方法均增加了生产成本.由于化学法具有操作简便、不改动设备和细化效果显著等突出的特点,故本文在前期工作^[4]的基础上采用化学法进一步研究 K4169 合金的晶粒细化.该合金主要用于生产中温以下工作的压气机盘、涡轮盘和叶片等部件.

1 实验方法

实验所用母合金是 Fe-Ni 基高温合金 K4169,其化学成分(质量分数,%)为: C 0.05, Co 0.01, Ni 52, Mo 3.05, Nb 5.3, Cr 18.4, Al 0.55, Ti 1.05, Fe 余量.采用 SDT2960 差热、热重联用分析仪测定了 K4169 母合金的差热分析曲线.确定该合金的液、固相线温度分别为 1339 和 1254 °C.

选取的细化剂为 Co-Nb-Ni 和 Co-Mo-Nb^[5]形成的金属间化合物.将它们按一定的粒度、加入量及一定比例混合制成复合细化剂.然后放在炉内特制的加料斗内.采用 ZG200 型真空中频感应电炉熔铸直径为 35 mm,长度为 80 mm 的细晶铸锭.每炉母合金的质量约为 1 kg.熔铸时先将熔体加热至过热温度,在该温度下保温约 2—3 min.之后,如果要加细化剂,则将熔体降温至低于浇注温度 T_p 后加入细化剂.随后加大输入功率对熔体进行电磁搅拌以便细化剂颗粒在熔体中均匀分布.当熔体升温至 T_p 时就将熔体浇注到由刚玉砂和硅溶胶制成的模壳中:如果不加细化剂,则熔体降温至浇注温度后便浇注.在各种工艺下,模壳预热温度均保持为 900 °C.

将浇注所得圆柱锭沿横截面切开,用 15 g 的 CuSO_4 、3.5 ml 的 H_2SO_4 及 50 ml 的 HCl 混合溶液来腐蚀其宏观晶粒组织.根据国标 GB6394-86 金属平均晶粒尺寸测定法的截点法^[6]来测定晶粒尺寸,并换算到 ANSI/ASTM E112-80 标准的 ASTM 晶粒度级别.选用面积计量法测定断面等轴晶比例.利用 JEOL 公司的 JSM-840 型扫描电镜(SEM)和能谱分析仪(EDAX)对化学法细晶试样中心的小颗粒进行观察和分析,以探索化学法晶粒细化的机理.

2 实验结果

表 1 为细晶铸造工艺参数及实验所获得的圆柱锭的晶粒组织特征参数.圆柱锭的宏观晶粒组织如图 1 所示.

由表 1 及图 1 可以看出:无论加还是不加细化剂,随着浇注温度的升高,等轴晶粒的平均尺寸都逐渐增加,而铸件断面等轴晶的比例逐渐减小.而且,在同一浇注温度下,加入了细化剂的试样,其晶粒尺寸明显小于不加入细化剂的,断面等轴晶的比例大于不加入细化剂的.另外,当熔体的过热温度升高时,晶粒尺寸增大,断面等轴晶的比例降低.

3 晶粒细化的机理分析

3.1 浇注温度的影响

由前面的实验结果知,浇注温度越低,晶粒尺寸越小.这是因为低的浇注温度可提高合金凝固时的冷却速率,而冷速增加产生两方面的作用:一方面使得凝固时间缩短,减少了晶核与液体的接触时间,不利于晶体生长.另一方面使形核过冷度加大,可减小临界晶核尺寸,从而使已生成的晶核稳定;而形核过冷度加大又可使更多的杂质或未熔质点发挥非均匀形核的核心作用,有效地提高了形核率.因此,降低浇注温度可使晶粒细化.

3.2 过热温度的影响

在其它工艺参数相同条件下,过热温度低的试样 6 的晶粒尺寸较过热温度高的试样 5 的要稍小一些.这主要是因为初生碳化物和难熔质点起到了一定的细化作用.下面详细讨论一下熔体中初生碳化物和难熔质点所起的细化作用.

3.2.1 初生碳化物的细化作用 众所周知,在一些工程合金的结晶过程中,存在着直接从液态析出的初生相,如镍基高温合金中的 MC 型碳化物^[7]、过共晶 Al-Si 合金中的初生硅以及铸铁中的石墨.它们的熔点均高于合金的液相线温度.初生相在液态中的行为除了结晶过程以外,还有溶解过程.由于它们的熔点均高于合金基体的熔点,而且在合金中的稳定性很好,因此当合金被加热到其液相线温度以上时,初生相并不立即熔化或溶解,可能相当稳定地存在于液态合金中.

当合金液在较低的过热温度下保留较短时间时,存在于母合金中的初生碳化物溶解得多就越少,能保留在熔体成为冷凝时基体相的结晶核心的 MC 型碳化物颗粒数就越多,因此,提高了凝固过程中的形核率,所以晶粒尺寸较小.

3.2.2 难熔质点的细化作用 越来越多的实验研究表明,在液相线温度以上的液相中存在着难熔质点,它们可能是熔体中的某些非金属杂质或夹杂.虽然这些难熔质点和合金基体的晶体结构相差甚远,不具备作为晶核基底的匹配条件.但是由于其表面凹凸不平或在裂缝及微孔中有时能残留未熔金属,也能强烈地促进非自发核心的形成.熔体过热温度低时,难熔质点突起的部分会发生溶解得少,则保存下来的裂缝和微孔的数量就多.因此,降低熔体的过热温度,难熔质点作为形核基底的作用也就会增强.

通过上述讨论可以肯定,合金液的过热温度较低时,部分初生碳化物和难熔质点就会起到作为晶核衬底的作用,从而使结晶后的晶粒尺寸要小一些.

3.3 细化剂的影响

从图 1 及表 1 可以看出,在同一浇注温度下,加了细化剂的试样,其晶粒尺寸明显小于不加入细化剂的.下面从两个方面分析细化剂对晶粒尺寸的影响,即化学法晶

表 1 不同细化工艺下晶粒组织的特征参数
Table 1 Characteristic parameters of grain structures under various refining processing

Sample No.	Refiner	Melt superheating temp., T_s , C	Pouring temp., T_p , C	Average grain size, mm	ASTM grade	p^* %
1	—	1360	1360	0.0926	4.0	100
2	—	1380	1380	0.6016	M12	92
3	Addition	1550	1380	0.0753	4.5	100
4	—	1400	1400	2.25	M8	56
5	Addition	1550	1400	0.2015	1.7	96
6	Addition	1400	1400	0.1158	3.2	99
7	—	1420	1420	3.84	M6.5	53
8	Addition	1550	1420	0.989	M10.5	90

* Proportion of equiaxed grains at traverse cross-section

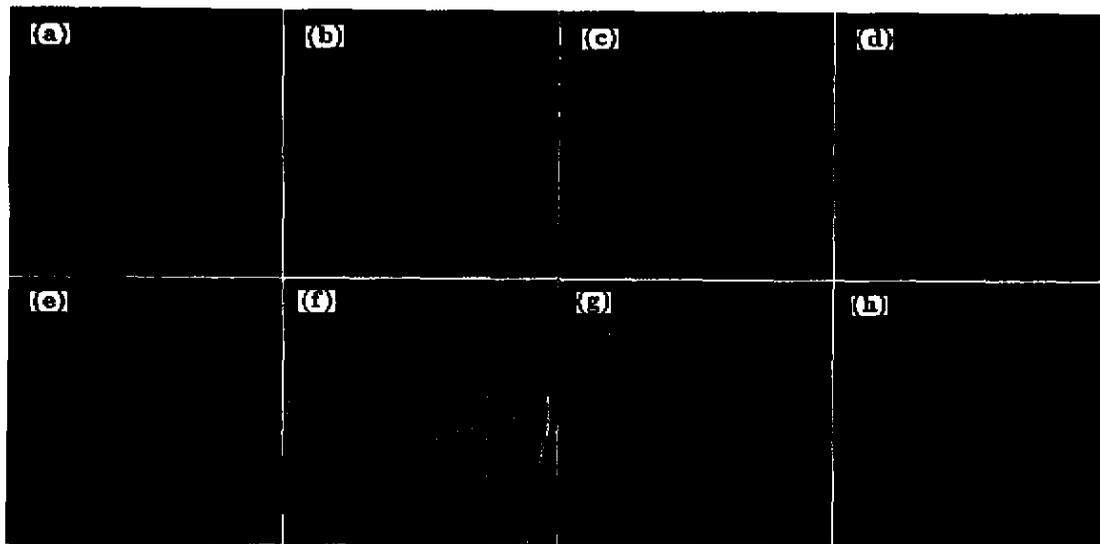


图 1 不同细化工艺下圆柱锭的宏观晶粒组织

Fig.1 Macroscopic grain structures of cylindrical ingots under various refining processes

(a) sample No.1 (b) sample No.2 (c) sample No.4 (d) sample No.7
(e) sample No.3 (f) sample No.5 (h) sample No.8 (g) sample No.6

粒细化的机理。

3.3.1 细化剂颗粒促进非均匀形核作用 本文使用的复合细化剂是由金属间化合物 Co-Nb-Ni 和 Co-Mo-Nb 制成的, 这两种金属间化合物的密度均接近于 K4169 合金基体的密度, 都是脆性的, 熔点均高于 1500 C, 且二者具有相同的六角点阵结构类型, 只是晶格常数略有差异。图 2 所示是 Co-Nb-Ni 和 Co-Mo-Nb 与基体在某些低指数晶面的点阵匹配示意图, 其中下标 s 代表作为形核基底的细化剂, 下标 n 代表新晶核, a 和 c 代表阵点间距, 可以看出它们与基体在某些低指数晶面具有良好的点阵匹配关系, 根据 Bramfitt^[5] 提出的二维点阵错配度 δ 的计算模型, 计算所得 Co-Nb-Ni 和 Co-Mo-Nb 在 (0001) 晶面与基体 (111) 晶面的点阵错配度 δ 分别

为 5.03% 和 3.77%, 在 (10 $\bar{1}$ 0) 晶面与基体 (011) 晶面的点阵错配度 δ 分别为 4.93% 和 5.36%。由于 Co-Nb-Ni 和 Co-Mo-Nb 与基体具有良好的点阵匹配关系, 所以根据非均匀形核理论, 它们的颗粒就可以作为非均匀形核的衬底, 从而提高形核率, 使晶粒细化。为了说明加入的细化剂颗粒能起到异质晶核作用, 可间接利用扫描电镜观察晶粒中心是否存在异质核心来进行验证。通过 SEM 和 EDAX 的观察和分析发现, 在加入了复合细化剂的试样 6 的一些晶粒中心或靠近晶粒中心的部位分布有富含 Nb 和 Co 的小颗粒, 部分小颗粒和其附近基体的成分列于表 2。复合细化剂富含 Nb 和 Co, 基体中含 Nb 较少而且几乎不含 Co, 因此晶粒内部的富含 Nb 和 Co 的小颗粒就是细化剂颗粒。

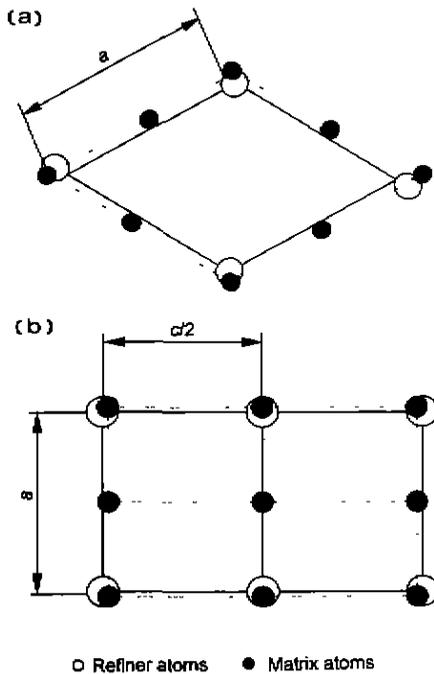


图2 细化剂(0001), (10 $\bar{1}$ 0)晶面与 γ 基体(111), (011)晶面的点阵对应情况

Fig.2 Lattice match between refiners and γ matrix
(a) (0001)_s // (111)_n (b) (10 $\bar{1}$ 0)_s // (011)_n

表2 细化剂颗粒与基体成分的差异

Table 2 Difference in composition between refiner particles and γ matrix (Sample No.6)

Element	(mass fraction, %)			
	Matrix	Particle	Matrix	Particle
	Position 1	Position 1	Position 2	Position 2
Nb	4.00	7.97	4.82	7.13
Ti	0.89	1.45	1.06	1.23
Cr	26.95	27.04	29.25	30.46
Fe	19.33	22.30	23.25	23.83
Co	0.00	3.69	0.50	1.13
Ni	48.83	37.55	41.12	36.20

3.3.2 细化剂颗粒阻碍晶体生长作用 Matxuura 等人^[9]在用陶瓷颗粒细化燃烧合成的 NiAl 时,发现加入的颗粒数大约是晶粒数的 10^3 — 10^4 倍,他们认为绝大部分没有起到形核作用的颗粒偏聚在晶界,阻碍已凝固的 NiAl 的生长.本文通过计算发现,加入的细化剂颗粒数比凝固后的晶粒数多得多,则那些起不到异质核心作用的富余细化剂颗粒在晶粒生长过程中富集和偏聚到晶界上,可通过阻碍晶界迁移和原子扩散而起到部分限制晶粒长大的作用,这样也促进了晶粒细化.

3.4 断面等轴晶比例增大的机理

从表1可知,无论是降低浇注温度还是加入细化剂使

晶粒细化后,铸件断面等轴晶的比例均得以提高.我们知道,柱状晶前沿开始出现等轴晶的条件为^[9,10]

$$G < \eta m^{\frac{1}{3}} \left[1 - \left(\frac{\Delta T_N}{\Delta T_c} \right)^3 \right] \left[-8 \Gamma m (1 - k_0) \frac{C_0 V}{D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 G 是柱状晶生长前沿枝晶尖端温度梯度, K/m ; η 是与合金有关的柱状晶向等轴晶转变系数; n 是单位体积中可供非均匀形核的衬底粒子数, m^{-3} ; ΔT_N 是非均匀形核的过冷度 K ; ΔT_c 是柱状晶前沿液相的过冷度 K ; 且 $\Delta T_c \propto (VC_0)^{\frac{1}{2}}$, 其中 V 是生长速度, m/s ; C_0 是合金成分(质量分数, %); Γ 是 Gibbs-Thomson 系数 ($m \cdot K$); m 是液相线斜率; k_0 是溶质分配系数; D 是溶质扩散系数, m^2/s . 从(1)式可以看出,降低 G 以及增大 n , V 和 $-mC_0(1 - k_0)$ 有助于等轴晶的形成.

降低浇注温度一方面可以减小铸件中的温度梯度 G , 加大了中心液体的成分过冷倾向.另一方面,可提高冷却速率,有利于增大熔体的过冷度,则晶体生长速率 V 也加快,即可使式(1)的左边减小,右边增大,促进了中心等轴晶区的形成.

在成分过冷判据 $\frac{G}{V} < -\frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0}$ 中,降低 G 以及增大 V 和 $-mC_0(1 - k_0)$, 均有促进等轴晶形成的作用,只不过是该判据没有考虑形核基底数目,即细化剂的加入对等轴晶形成的影响.细化剂的加入增加了单位体积中可供非均匀形核的衬底粒子的数目,即增大了 n , 所以促进等轴晶的形成.此外,加入细化剂后,均匀分布在熔体中的细化剂颗粒产生了两个方面的影响:(1)当合金液浇入模壳后,细化剂颗粒促进大批量等轴晶核形成,会放出大量结晶潜热,限制了晶粒的明显长大;(2)等轴晶核的大量形成与生长使柱状晶的生长受到限制.

因此,降低浇注温度或加入细化剂均可提高铸件断面等轴晶的比例.

4 结论

(1) 降低浇注温度且加入复合细化剂特别是熔体过热处理温度低时可显著细化基体的晶粒,且大大提高断面等轴晶的比例.当浇注温度为 $1380^\circ C$ 并对合金熔体进行了过热处理时,加入复合细化剂可使晶粒细化至 ASTM 4.5 级,断面等轴晶的比例达 100%.在通常的浇注温度 $1400^\circ C$ 下加入复合细化剂,对合金熔体进行或不进行过热处理时,可使圆柱锭的晶粒分别细化至 ASTM 1.7 级和 ASTM 3.2 级;断面等轴晶的比例分别达 96% 和 99% 以上.

(2) 低的浇注温度通过增加冷速使凝固时间缩短及增加形核过冷度而导致晶粒细化.而与基体具有良好点阵匹配关系的细化剂颗粒可作为非均匀形核的基底,降低了形核功,通过促进非均匀形核而使晶粒得以细化.此外,熔体过热处理温度低时,部分 MC 型碳化物和难溶质点也可起到促进非均匀形核的作用,有助于晶粒细化.

(3) 降低浇注温度可减小铸件中的温度梯度, 同时提高冷却速率, 有利于增大熔体的过冷度; 而加入细化剂可增加单位体积中可供非均匀形核的衬底粒子的数目, 因此, 二者均有利于提高铸件断面等轴晶的比例。

参考文献

- [1] Ewing B A, Green K A. In: Gell M, Kortovich C S, Bricknell R H, Keat W B, Radavich J F eds, *Superalloys 1984*, Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1984: 33
- [2] Nazmy M, Stickler R, Weiss B. In: Bachelet E, Brunetaud R, Coutsouradis D, Esslinger P, Ewald J, Kvernes I, Lindblom Y, Meadowcroft D B, Regis V, Scarlin R B, Schneider K, Singer R eds, *High Temperature Materials for Power Engineering 1990 II*. Dordrecht: Dordrecht Kluwer Academic Publishers, 1990: 1397
- [3] Mondolf L F. In: Addacshian G J, David S A eds, *Grain Refinement in Casting and Welds*. Warrendale, Pa: The Metallurgical Society of AIME, 1983: 3
- [4] Xiong Y H, Liu W, Yang A M, Zhang R, Liu L. *Acta Metall Sin*, 1999; 7: 689
(熊玉华, 柳伟, 杨爱民, 张蓉, 刘林. 金属学报, 1999; 7: 689)
- [5] Xiong Y H. *Ph D Thesis*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 2000
(熊玉华. 西北工业大学博士学位论文. 西安: 2000)
- [6] National Standards of the People's Republic of China, GB6394-86
(中华人民共和国国家标准 GB6394-86)
- [7] Cai Y L, Zheng Y R. *Study on the Metallography of Superalloys*. Beijing: National Defense Industry Press, 1986: 88
(蔡玉林, 郑运荣. 高温合金的金相研究. 北京: 国防工业出版社, 1986: 88)
- [8] Bramfitt B L. *Metall Trans*, 1970; 1: 1987
- [9] Matsuura K, Kudoh M. *Mater Sci Eng A*, 1997; 239: 625
- [10] Hunt J D. *Mater Sci Eng*, 1984; 65: 75
- [11] Li D Z, Su S F, Xu X H, Wang J Q, Chen J Z, Liu Y M. *Foundry*, 1997; 8: 1
(李殿中, 苏仕方, 徐雪华, 王君卿, 陈家芝, 刘一鸣. 铸造, 1997; 8: 1)