

# 电磁场和表面孕育剂作用下 K417 高温合金的晶粒细化

金文中, 李 军, 李廷举, 殷国茂

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:** 用 XRD、OM 研究了电磁场和表面孕育剂作用下的 K417 合金晶粒细化机制。结果表明: 电磁搅拌能够细化 K417 合金铸件的等轴晶组织并能促使柱状晶向等轴晶转变、增加断面等轴晶的比例。增加磁场强度和缩短金属液在模壳中的静置时间可增加断面等轴晶的比例和减小等轴晶的平均尺寸。在模壳内表面涂孕育剂铝酸钴能够细化 K417 合金铸件表层的晶粒并有助于提高电磁搅拌细化晶粒的能力, 通过浇注后进行 50 Hz、150 A 的双向电磁搅拌和在模壳内表面涂孕育剂铝酸钴相结合方法, 可得到晶粒组织细化至 95  $\mu\text{m}$ 、断面等轴晶比例达到 100% 的 K417 高温合金细晶铸件。

**关键词:** 电磁场; 表面孕育剂; 高温合金; 晶粒细化

中图分类号: TG 132.3<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1012-04

航空发动机的低压涡轮叶轮、机匣和工业燃气轮机的涡轮盘等高温合金部件的工作温度大都在 760  $^{\circ}\text{C}$  以下, 为了提高这些高温合金铸件的中温和室温疲劳性能、延长其使用寿命, 这些高温合金铸件的铸造组织一般要求为整体均匀细小的等轴晶。实现晶粒细化的原理可以概括为增加形核速率、抑制晶粒生长<sup>[1]</sup>, 根据这些原理, 近年来人们通过采用热控法、铸型搅动法和化学法等晶粒细化技术得到了非常细小均匀的高温合金等轴晶组织<sup>[2~4]</sup>。

在金属凝固过程中施加工频或低频交变电磁场, 利用电磁场在金属溶液中产生的电磁搅拌作用可以达到细化晶粒、增加铸坯等轴晶率和减轻铸坯偏析等目的<sup>[5~7]</sup>。采用将表面孕育剂铝酸钴涂于精铸模壳内壁的方法, 可以得到内部晶粒粗大、表层晶粒明显细化的高温合金铸件<sup>[8]</sup>。在前期工作<sup>[9]</sup>的基础上采用电磁搅拌和表面孕育剂相结合的方法进一步研究 K417 合金的晶粒细化。该合金经常用于生产在中温以下工作的涡轮叶片及整体叶轮等高温合金部件。

## 1 试 验

### 1.1 试验材料和装置

试验材料选用镍基高温合金 K417, 其化学成分范围(质量分数, %)为: C: 0.13~0.22, Cr: 8.5~9.5, Co: 14~16, Mo: 2.5~3.5, Al: 4.8~5.7, Ti: 4.5~5.0, V:

0.6~0.9, Fe $\leq$ 1.0, Ni: 余量。

试验装置主要由 ZG-10 改进型真空中频感应炉、磁场发生器和奥氏体不锈钢砂箱组成。试验装置的附属机构包括中频电源、工频电阻加热炉、冷却水循环系统等。磁场强度由输入的励磁电流大小控制。

电磁场在金属铸型及铸坯中的透入深度  $\delta$  可用下式表示:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{2\mu\sigma\omega}} \quad (1)$$

式中,  $\mu$  为磁导率,  $\sigma$  为电导率,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  为频率。经计算, 工频电磁场在非磁性的奥氏体不锈钢砂箱和镍基高温合金铸坯中的透入深度大于 60 mm, 因此本试验可以使用不需要变频设备的工频电磁场。

### 1.2 试验方法

使用的试样模壳由刚玉砂和硅溶胶制成。试验时将内壁表面涂有和未涂有铝酸钴表面孕育剂的模壳分别置于不锈钢砂箱内, 并在模壳周围充满一定粒度的填砂材料。将整个砂箱放入电阻加热炉中加热到 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 h 后取出置于真空感应炉中的磁场发生器内待浇。使用真空中频感应炉将 3 kg 的炉料熔化、精炼后浇注到模壳中, 待金属液静止一段时间后进行 50 Hz、5 min 的双向电磁搅拌, 电磁搅拌的其它工艺参数见表 1。熔炼时的工艺参数为: 真空度  $6 \times 10^{-2}$  Pa, 精炼温度 1803 K, 精炼时间 3 min, 浇注温度 1703 K。

收到初稿日期: 2007-06-26; 收到修改稿日期: 2007-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474055)

作者简介: 金文中, 男, 1972 年生, 博士研究生, 大连理工大学材料科学与工程学院铸造中心, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706220, E-mail: wenzhong\_jin0872@sina.com

试样的宏观晶粒组织采用 15 g CuSO<sub>4</sub>+ 3.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+50 mL HCl 混合溶液腐蚀得到。据国标 GB6394-86《金属平均晶粒尺寸测定法》中的截点法来测定晶粒尺寸。采用面积计量法测定断面等轴晶比例。利用 XRD-6000 型 XRD 对从试样上取下的模壳内表面进行分析, 以探讨本试验中晶粒细化的机制。

## 2 试验结果

试验所得试样晶粒组织特征参数见表 1。试样的宏观晶粒组织见图 1。由表 1 和图 1 可以看出: 电磁搅拌能够细化 K417 高温合金铸件的等轴晶组织并能增加断面等轴晶的比例; 在浇注温度、模壳预热温度相同的情况下, 电磁搅拌的励磁电流越大、浇注后金属液在模壳中的静置时间越短, 断面等轴晶的比例就越大, 等轴晶的平均尺寸也越小; 模壳内表面涂有表面孕育剂的试样, 其晶粒尺寸明显小于模壳内表面没有涂表面孕育剂试样的晶粒尺寸, 其断面等轴晶的比例也大于模壳内表面没有涂表面孕育剂试样的断面等轴晶的比例; 通过浇注后马上进行 50 Hz、150 A 的双向电磁搅拌和在模壳内表面涂孕育剂铝酸钴相结合的方法, 可以得到晶粒组织细化至 95 μm、断面等轴晶比例达到 100% 的 K417 高温合金细晶铸件。

表 1 不同细化工艺条件下晶粒组织的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of grain structure under various refining processes

| Sample No. | Stewing time /s | Magnetic intensity/A | Surface nucleator | Average grain size/ mm | P <sup>*</sup> / % |
|------------|-----------------|----------------------|-------------------|------------------------|--------------------|
| 1#         | -               | -                    | -                 | 3.45                   | 69                 |
| 2#         | 15              | 80                   | -                 | 0.96                   | 75                 |
| 3#         | 15              | 80                   | Addition          | 0.87                   | 79                 |
| 4#         | 15              | 120                  | Addition          | 0.35                   | 82                 |
| 5#         | 8               | 120                  | Addition          | 0.28                   | 94                 |
| 6#         | 8               | 150                  | Addition          | 0.095                  | 100                |

Note: \* Proportion of equiaxed grains on the traverse cross-section

## 3 晶粒细化的机理分析

### 3.1 电磁场的影响

相同的频率下, 通过调整输入电流, 可以在磁场发生器内获得不同的磁场强度, 从而使金属液获得不同的电磁搅拌强度, 因此以输入电流大小来表征磁场发生器使金属液获得的电磁搅拌的强弱。从前面的试验结果可知, 电磁搅拌能够细化 K417 高温合金铸件的等轴晶组织并能促使柱状晶向细小等轴晶转变, 增加断面等轴晶的比例, 而且随着电流搅拌强度增强, 等轴晶的平均尺寸越小, 断面等轴晶的比例也越大。

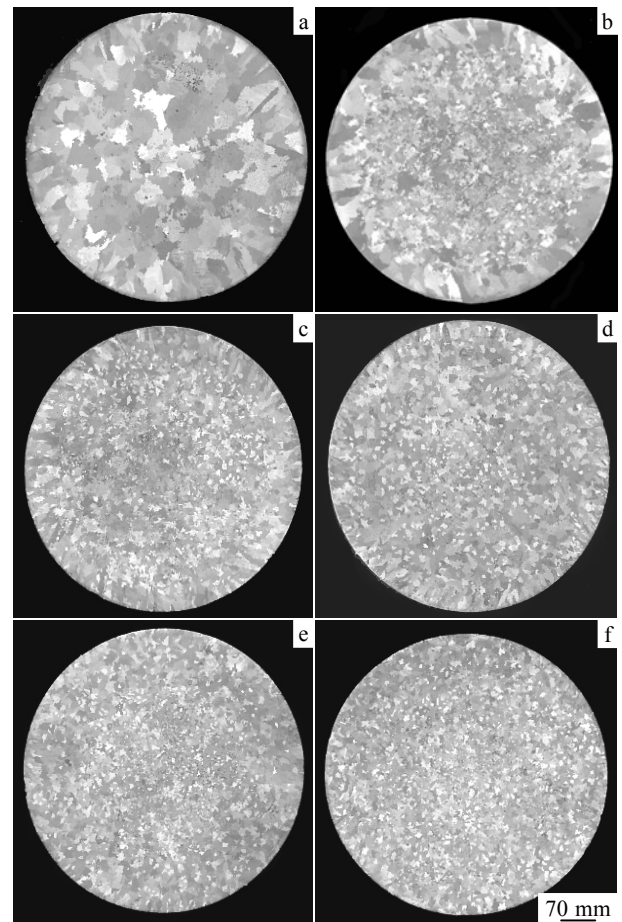


图 1 不同细化工艺条件下 K417 高温合金铸锭的宏观晶粒组织

Fig.1 Macroscopic grain structures of K417 superalloy ingots during various refining processes: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, and (f) 6#

Hunt 经过研究发现柱状晶转变为等轴晶的临界条件为<sup>[10]</sup>:

$$G \leq 0.061 N_0^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta T_N}{\Delta T_C} \right)^3 \right] \Delta T_C \quad (2)$$

式中,  $G$  为固-液界面前沿液相的温度梯度,  $N_0$  为非均质形核的形核率,  $\Delta T_N$  为非均质形核的临界过冷度,  $\Delta T_C$  为固-液界面前沿液相的过冷度。由(2)式可知, 增加非均质形核的形核率、降低固-液界面前沿液相的温度梯度和提高固-液界面前沿液相的过冷度, 可以促使柱状晶向细小的等轴晶转变, 细化凝固组织。施加电磁搅拌能够使固液界面前沿的液相相对于固相产生强烈的流动, 强力流动的金属液对初生树枝晶产生的动力折断和熔断作用会形成大量的枝晶碎片。由于与基体具有极好的点阵匹配关系, 这些弥散分布于液态金属中的枝晶碎片能够形成更多新晶核, 从而提高了非

均质形核的形核率。此外，金属液的强力流动还能够加速液心的传热而使过热度迅速消失，两相区迅速扩大，固-液界面前沿液体中的温度梯度减小；加速液心的传质过程，使凝固界面前沿的扩散边界层减薄，溶质的浓度梯度增大，从而使固-液界面前沿液相的过冷度增加。因此电磁搅拌不仅能够细化铸件的等轴晶组织，而且能够促使柱状晶向细小的等轴晶转变，增加断面等轴晶的比例。

随着励磁电流的增加，电磁搅拌强度的增强，被折断而进入液态金属的枝晶碎片就越多，非均质形核的形核率也越大，而且随着传热和传质过程的加快，固-液界面前沿液相的温度梯度变得更小，固-液界面前沿液相的过冷度也越大，因此随着电磁搅拌强度的提高，铸件的等轴晶组织将更加细化，断面等轴晶的比例也不断增加。

此外，从试验结果还可看出，在浇注温度相同、模壳预热温度相同的情况下，浇注后金属液在模壳中的静置时间越短，断面等轴晶的比例就越大，等轴晶的平均尺寸也越小。原因是充型金属液流经型壳表面时，由于金属液与模壳两者之间存在较大的温度差，与型壳接触的流体层内就会有晶粒在模壳壁上形核并长大，过长的静置时间会导致铸件边缘层的晶粒在搅动前长成粗晶并形成较厚的柱状晶层，这将增加电磁搅拌破碎枝晶的难度，阻止等轴晶的细化和增加。缩短静置时间，尽早开启电磁搅拌，由于生长时间上的限制，边缘层的晶粒不能在搅动前长大成粗晶并形成较厚的柱状晶层，这将有助于提高电磁搅拌破碎初生枝晶的能力并使更多更细小的枝晶碎片均匀分布于整个铸件中，从而增加非均质形核的形核率，使铸件更容易得到从外缘到内部都均匀细化的等轴晶组织。

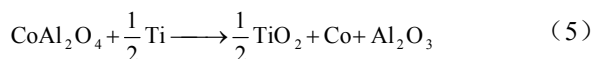
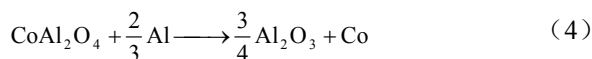
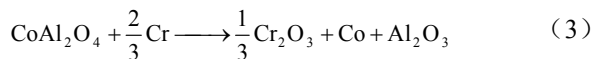
### 3.2 表面孕育剂的影响

从上述的理论分析和试验结果可知，浇注后进行电磁搅拌，可得到细小均匀的等轴晶组织，并且随着搅拌强度的增加和静置时间的缩短，断面等轴晶比例会不断增加，等轴晶组织也能更加细化。然而，尽管可尽早的开启电磁搅拌，但却不能使金属液在开始浇注时就使其搅动起来，由于金属液与模壳两者之间存在着温度差，与型壳接触的流体层内很快形成一层凝固壳，加之高温合金采用冷却速度较慢的熔模铸造，致使铸件表层总会存在一个晶粒较粗大的柱状晶层。

传统的高温合金晶粒细化工艺是在模壳内壁涂上表面孕育剂铝酸钴，通过增加铸件表层晶粒形核剂的方法来得到内部晶粒粗大，表层晶粒明显细化的高温合金铸件。鉴于此，通过采用浇注后很快进行 50 Hz、150 A 的双向电磁搅拌和在模壳内表面涂孕育剂铝酸

钴相结合的方法，成功的解决了电磁搅拌作用下铸件表层粗大的柱状晶层难以消除的问题，得到了晶粒组织细化至 95 μm、断面等轴晶比例达到 100% 的 K417 高温合金细晶铸件。

产生这一试验结果的原因在于，当 K417 高温合金液浇入内壁涂有表面孕育剂铝酸钴的模壳时，高温合金中的元素 Cr、Al、Ti 会和铝酸钴发生以下反应：



上述置换反应得到的 Co 粒子是高温型结构，面心立方点阵，有与 K417 高温合金基体相同的晶体结构和相近的点阵常数，根据非均匀形核理论，这些 Co 粒子便可作为非均匀形核的衬底，从而提高了铸件表层的形核率，使其晶粒得到明显细化<sup>[11]</sup>。

对从试件上取下的模壳内表面试样进行 XRD 分析的结果见图 2。在浇注过的内壁表面涂有铝酸钴表面孕育剂的模壳内表面出现了高温型的 Co 粒子，而在浇注过的内壁表面没有涂铝酸钴表面孕育剂的模壳内表面则没有出现高温型的 Co 粒。由这一检测结果可以证明：铝酸钴是能分解出高温型的金属 Co 粒子，铸件晶粒的细化与模壳中 Co 粒子的出现有关。

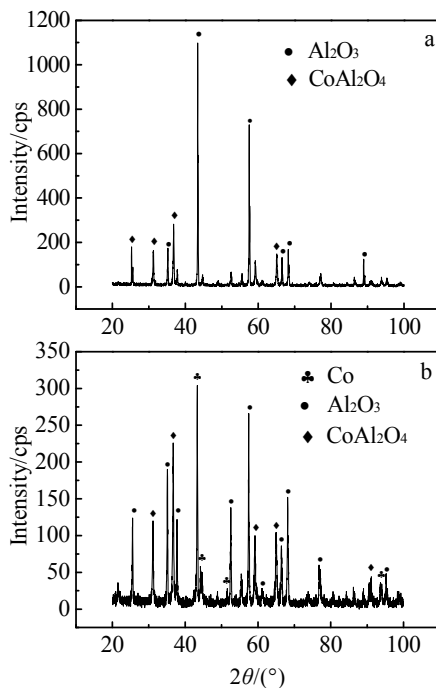


图 2 浇铸后模壳内表面 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD spectra of mold inner surface after casting without (a) and with surface nucleator(b)

此外, 由于在一般情况下, 凝固组织中的晶粒尺寸  $d$  (m) 与形核率  $I_{st}$  ( $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 及晶粒长大速度  $v$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 之间满足<sup>[12]</sup>:

$$d = v^{\frac{1}{4}} I_{st}^{-\frac{1}{4}} \quad (6)$$

在晶粒  $v$  不变的情况下, 与型壳接触的流体层内, 非均质形核率的提高减小了铸件边缘层的晶粒尺寸, 这就使同等强度下的电磁搅拌作用可以破碎更多的初生枝晶, 并使破碎后的枝晶碎片更加细小, 从而给液心内金属液的结晶提供更多更细小的晶核, 使等轴晶的尺寸更加细小、断面等轴晶的比例也有所增加。

## 4 结 论

1) 电磁搅拌能够细化铸件的等轴晶组织并能促使柱状晶向细小的等轴晶转变, 增加断面等轴晶的比例。随着电磁搅拌强度的提高, 铸件的等轴晶组织将更加细化, 断面等轴晶的比例也不断增加。

2) 在浇注温度、模壳预热温度相同的情况下, 缩短静置时间, 尽早开启电磁搅拌, 将会限制边缘层的晶粒在搅动前长成粗大晶粒并形成较厚的柱状晶层, 这将有助于提高电磁搅拌增加形核率的能力, 使铸件的等轴晶组织得到细化。

3) 当 K417 高温合金液浇入内壁涂有表面孕育剂铝酸钴的模壳时, 合金液中的元素 Cr、Al、Ti 会和铝酸钴发生反应, 置换出可作为非均匀形核衬底的高温

型 Co 粒子, 从而提高了铸件表层的形核率, 使铸件表层的晶粒得到明显细化。此外, 铸件表层晶粒尺寸的细化还有助于提高电磁搅拌细化晶粒的能力。因此通过浇注后马上进行 50 Hz、150 A 的双向电磁搅拌和在模壳内表面涂孕育剂铝酸钴相结合的方法, 可以得到晶粒组织细化至 95  $\mu\text{m}$ 、断面等轴晶比例达到 100% 的 K417 高温合金细晶铸件。

## 参考文献 References

- [1] Zhou Yaohe(周尧和) *et al.* *Solidification Technology*(凝固技术)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998
- [2] Liu L *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2005, A 394: 1
- [3] Wei C N *et al.* *Mater Chem Phy*[J], 2003, 80: 89
- [4] Lane J M. *Adv Mater Process* [J], 1990, 4: 107
- [5] Li T J *et al.* *Mater Trans*[J], 2001, 42(2): 281
- [6] Cao Z Q *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2002, A 327: 133
- [7] Zhang B J *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2003, A 355: 325
- [8] Xiong Yuhua(熊玉华) *et al.* *Acta Metallurgical Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(7): 689
- [9] Jin Wenzhong(金文中) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 705
- [10] Hunt J D. *Mater Sci Eng*[J], 1984, 65: 75
- [11] Fang Jian(方建), Yu Bin(于彬). *Acta Metallurgical Sinica* (金属学报)[J], 1982, 18(3): 255
- [12] Yao B *et al.* *J Mater Res*[J], 1996, 11(4): 912

## Effects of Electromagnetic Field and Surface Nucleating Agent on the Grain Refinement of Superalloy K417

Jin Wenzhong, Li Jun, Li Tingju, Yin Guomao

(State Key Laboratory of Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The effects of electromagnetic field and surface nucleating agent on the grain refinement of superalloy K417 has been studied with XRD and optical microscope. The results show that the electromagnetic stirring not only can refine the equiaxed grains but also increase the proportion of equiaxed grains by accelerating the transition from columnar to equiaxed grains. By decreasing the stewing time or increasing the magnetic intensity, the proportion of equiaxed grains becomes greater and the average equiaxed grain size becomes smaller. Coating the surface nucleating agent  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  on the shell inner surface can lead to the grain refinement of superalloy casting surface and increase the grain refining capacity of electromagnetic stirring. The average equiaxed grain size of K417 superalloy casting could be refined to 95 $\mu\text{m}$  and the proportion of equiaxed grains on the cross-section can be increased to 100% by imposing the reversible electromagnetic stirring at 50 Hz and 150 A after pouring melt to the shell with the surface nucleating agent  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

**Key words:** electromagnetic field; surface nucleating agent; superalloy; grain refinement

Biography: Jin Wenzhong, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Materials Modification & School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706220, E-mail: wenzhong\_jin0872@sina.com