

# 铸造涡轮叶片晶粒度的控制

1974年 第1期

近年来,工厂普遍采用了各种高温合金的铸造涡轮叶片,由于涡轮叶片的工作条件苛刻,要求叶片材料具有良好的综合性能。一般来说,铸造高温合金的原始晶粒度比较粗大,其塑性和疲劳性能较变形高温合金低,为了保证铸造涡轮叶片的工作可靠性,通常,技术条件规定了对晶粒度的要求。

目前,在生产中一般通过浇注参数(如浇注温度、铸型温度和浇注速度等)及对壳型表面施加孕育剂等方法来达到对晶粒度的控制。但是,往往由于细化涂层及制壳工艺不当,在很大程度上影响了晶粒细化的效果,从而也影响了铸造涡轮叶片的合格率。

为了提高铸造涡轮叶片晶粒度的细化效果,一年多来,四二〇厂、北航、三〇三五厂和六二一所等单位,对改进表面孕育细化工艺进行了一些试验及推广工作。现着重从铸造工艺的角度加以总结。

## 一、表面孕育细化涂层工艺概况

### 1. 表面孕育剂的选择

一九六四年开始试验时,利用表面孕育剂来控制晶粒度。根据作为成核剂的物质必须是被熔融金属所浸润,具有活性,并符合与基体金属结晶“结构相似、大小相当”的原则,试验选用了铁、镍、钴的氧化物(如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等)和碳化钛、碳化钨、氢氧化钴等作为表面孕育剂。

试验结果表明,以钴的氧化物具有最佳的细化效果。同时试验了含量不同的氧化钴对细化效果的影响,结果得到氧化钴含量达20%时细化效果最好。

### 2. 表面孕育剂——铝酸钴的制备

无论何种钴的氧化物在高温下都不很稳定,把它们直接作为表面孕育剂,往往会使壳型质量及细化效果在某种程度上受铸型焙烧温度、气氛,甚至浇注条件等工艺参数的影响。因此将钴的氧化物和刚玉粉预先球磨混合,经高温焙烧生成稳定的铝酸钴作为表面孕育剂是比较理想的。目前国内普遍采用的表面孕育剂就是铝酸钴。

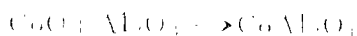
#### (1) 表面孕育剂的配比

将20%氧化钴和80%刚玉粉(重量比)配制的混合物,放入陶瓷桶内,球磨混合10~20小时。

因氧化钴的粒度粗,20%的粒度占64%体积,经球磨后氧化钴的平均粒度为0.98 $\mu$ 。试验表明,混合物经球磨后,粒度愈细,混合愈均匀,则细化效果也就愈显著。

#### (2) 铝酸钴的制备

按比例配制的表面孕育剂,经高温焙烧后,得到兰色的混合物,X光结构分析表明是铝酸钴( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。铝酸钴显然是由于发生如下的反应而得到的。



黑色粉 + 白色粉 = 兰色粉

上述的反应式可以得到:从理论上讲,一点分子的 $\text{CoO}$ 和一点分子的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应可得到一点分子的 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,根据北航的试验分析认为,由于 $\text{CoO}$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在焙烧时生成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 的反应是固相反应, $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比在0.8~1.0范围内(即 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配料重量比为0.8/1.23~1.0/1.23范围内),反应生成物经X光结构分析表明,均为纯

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 。然而在实际生产中,由于 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的配料重量比为 $\frac{1}{4}$ (即20:80),因此参加固相反应的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是过量的,所以反应生成物除 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 外,还剩余 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

据报导,形成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 的反应开始于 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 。我们的试验表明,当焙烧温度低于 $950^\circ\text{C}$ 时壳型表面颜色仍保持氧化钴的本色(灰黑色),细化效果很差,到 $1080^\circ\text{C}$ 变兰绿色,说明反应已显著进行了,随着焙烧温度提高到 $1200$ 或 $1300^\circ\text{C}$ ,转变为 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 的反应也就愈完全,其细化效果就愈好。因为形成 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 的反应是固相反应,反应完全程度与接触面积,焙烧的温度和时间有关。结合目前的生产条件,采取预焙烧方法,将混合物料层均匀地铺成小于50毫米厚度,在 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 下焙烧4~8小时,再适当球磨破碎,便可用于配制涂料。

### 3. 表面孕育细化涂层的制壳工艺

#### 1) 表面添加孕育剂涂料的配制

采用硅酸乙脂水解液作为粘结剂,表面孕育剂和粘结剂的重量比为 $2.25\sim 2.33/1.0$ 。

按上述的比例,在不断搅拌下加入铝酸钴表面孕育剂粉料,配制成涂料,以涂刷或浸涂的方法涂制第一层,然后挂以 $80\sim 100$ 目的刚玉砂。

#### 2) 制壳工艺

第二层至最后一层均按现行熔模铸造的涂挂工艺制造。

## 二、某些工艺因素对铸件晶粒度的影响

采用上述表面孕育细化涂层的制壳工艺,试制 $\text{K}_5$ 合金涡轮叶片时,浇注后的叶片毛坯晶粒度存在两个问题。其一是晶粒度不均匀,粗细晶粒之间呈现明显分界,进、排气边缘甚至有柱晶,如图1所示。其二是晶粒度的控制不稳定,按技术条件对晶粒度的要求为3级

(平均晶粒尺寸为 $1.41$ 毫米),合格率仅达40%左右。

为了获得均匀细小的晶粒,围绕生产中暴露出来的问题,着重对影响晶粒细化效果的某些因素进行了试验,并探讨如下。

### 1. 粘结剂对细化效果的影响

用硅酸乙脂水解液作粘结剂制备的细化涂层壳型,其内表面往往有一层“白霜”物(见图2)。经多次观察,发现叶片毛坯晶粒度不均匀和壳型内表面“白霜”物的分布有一定的对应关系,有时“白霜”物分布在进、排气边缘形成一条“白带”,叶片毛坯往往对应地出现柱晶。

从焙烧后的壳型内表面对“白霜”物取样进行了X光结构分析、光谱分析和激光分析。结果表明,“白霜”物多数是 $\text{SiO}_2$ ,而且是无定形的。

“白霜”物中的 $\text{SiO}_2$ 组成,显然与硅酸乙脂水解液有着直接的联系。硅酸乙脂水解液为什么会在型腔内表面析出无定形的 $\text{SiO}_2$ 粉末呢?分析原因与水解液含有不完全水解产物和渗透能力有关,通过试验得知:

1) 硅酸乙脂水解时,加水量对“白霜”物有一定的影响,水量多的与水量少的相比,一般“白霜”物要轻微些。此外壳型不浸强化剂比浸强化剂的“白霜”物要少。

因为硅酸乙脂水解液总是含有不完全水解产物,而不完全水解产物乃是一种有机硅化合物,其粘结能力差,在高温条件下焙烧,其中C和 $\text{H}_2$ 燃成灰烬,只有O和Si结合成无定形粉状 $\text{SiO}_2$ 沉积在壳型工作表面。当水解时加水量多就意味着水解-缩合的程度高,水解液粘度也大,不完全水解产物少,当然,水解液的渗透能力也就差些,因而渗透到壳型内表面的粘结剂就少,“白霜”物也就轻微些。强化剂本质上与水解液一样,所含不完全水解产物更多,渗透能力更强,所以壳型浸强化剂后“白霜”物要多些,是同一道理。

2) 蜡模表面光洁度对“白霜”有一定的影响。通常,在其它条件相同的情况下,蜡模表面光洁度越高,“白霜”物就越少。

由于水解液是以乙醇为溶剂,又含有各种线状结构的硅有机化合物〔比如 $C_2H_5O_3 \cdot OH \cdot Si$ ,  $(C_2H_5O)_3 Si-O-Si(C_2H_5O)_2 OH \cdots$ 〕,它的分子尺寸比硅溶胶体颗粒尺寸要小得多,因而也具有更强的渗透能力。在制壳过程中,由于反复浸涂,那些分子尺寸小的不完全水解产物必然随着溶剂渗入壳型内表面,在干燥过程中溶剂挥发,它就残留在壳型内表面。因此,壳型上凡是易于渗透利于贮存粘结剂的地方,“白霜”物就严重。如蜡模表面光洁度高,“白霜”物就少,是因为壳型和蜡模的空隙极小,不利于贮存粘结剂的缘故。

另外,这种不完全水解产物,在结壳过程继续水解、硬化,因此严格控制干燥条件,给予充分干燥,亦可减少“白霜”物。

用硅酸乙脂水解液作壳型的粘结剂,只能减少“白霜”物,而要从根本上消除“白霜”物,只有排除硅有机化合物(即不完全水解产物),同时注意防止粘结剂渗透才能达到。为此采用根本不含硅有机化合物的硅溶胶来取代硅酸乙脂作为壳型粘结剂,只要配合恰当的制壳及干燥工艺,就可以基本消除型腔内的“白霜”物。由硅溶胶粘结剂制备的无“白霜”物的壳型见图3。

采用硅酸乙脂的壳型和硅溶胶的壳型,在相同的工艺条件下进行了浇注叶片的对比试验。结果表明,硅溶胶壳型的细化效果较好,晶粒度级别可提高1~2级(见图4)。硅酸乙脂壳型的细化效果之所以稍差,壳型内表面残存“白霜”物是一个影响因素。

2. 涂层厚度对细化效果的影响

在试生产中,采用硅溶胶壳型,浇注K<sub>5</sub>合金的叶片,晶粒度的控制仍不很稳定,合格率时高时低,通过工厂的生产实践及反复试验,得到了较好的结果。从表1列出的表面细化涂层料浆比重不同与晶粒细化效果的统计数据可以看出,增加铝酸钴粉料,表面细化涂层加厚,对晶粒细化有显著效果,从而提高了铸件晶粒度的合格率。

增加铝酸钴表面孕育剂粉料,使表面细化层涂料变稠,涂挂较易掌握,相应地壳型内表面分布的 $CoAl_2O_4$ 粒子也较均匀致密,起增多结晶中心的作用。结晶中心的增加有助于提高传热速度,带来了冷却速度的改变,促使晶粒细化。

3. 浇注温度与铸型温度对铸件晶粒度的影响

在实际生产中,影响涡轮叶片晶粒细化的因素是多方面的,例如:金属液的浇注温度、铸型温度、铸型导热系数及温度梯度、浇注系统的设置、叶片本身的几何尺寸和结构形式、

表 1 表面细化涂层厚度与晶粒细化效果的统计数据\*

硅溶胶: 铝酸钴粉料 重量比	细化涂层厚度 毫米	浇注温度 ℃	浇注件数 件	晶粒度废品				
				柱晶	大晶	不匀	总数	报废率%
1:1.6	0.1~0.2	1430	112	6	37	16	59	52
		1420	216	29	1	1	31	14
1:3.1~3.3	0.8~1.0	1430	380	20	1	2	23	<6
		1430	412	13	0	4	17	4

\* 铸型预热温度为930~950℃。

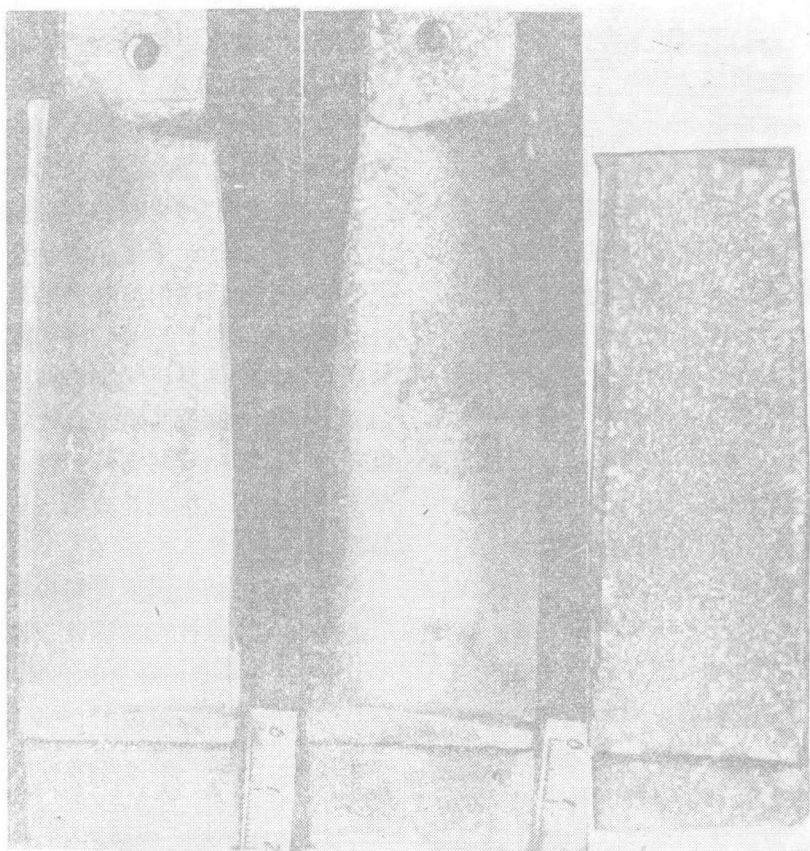


图 1 粗细晶粒的明显分界及柱晶

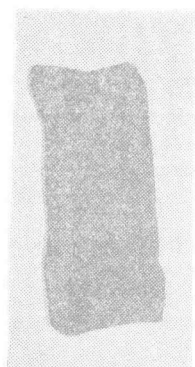


图 2 壳型内表面的“白霜”

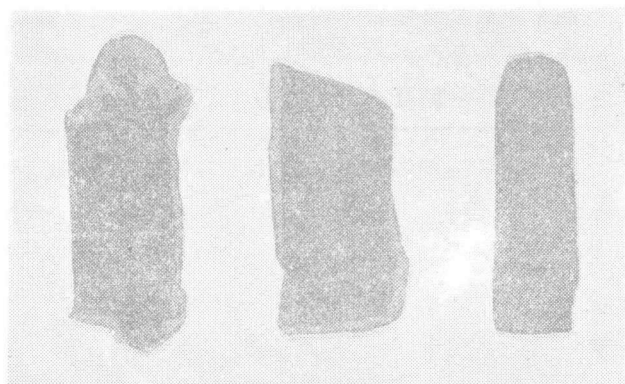
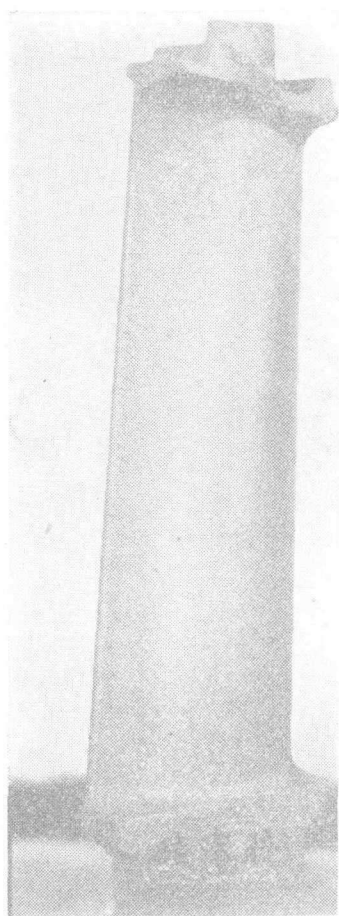
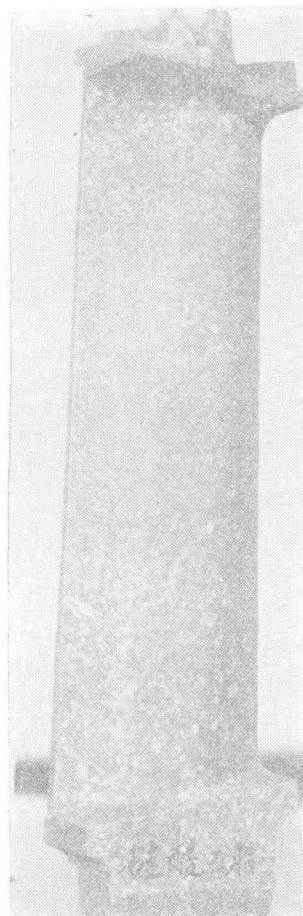


图 3 无“白霜”物的壳型



全硅溶胶

浇注温度1430°C



硅酸乙脂

铸型温度900°C

图4 两种制壳工艺浇注K<sub>6</sub>涡轮叶片的晶粒度对比

浇注速度等等，都不同程度地影响铸件晶粒均匀的程度。

因此，有了一个具有好的细化效果的壳型之后，还要有其它各工艺因素的密切配合和严加控制，才能获得满意的铸件晶粒度。所以在某种程度上来说，晶粒度不仅是技术条件中的检验指标，而且也是铸造工艺诸参数是否合理、稳定的体现。

浇注温度对晶粒度的影响是比较明显的。众所周知，随着浇注温度的提高，晶粒度趋向于增大。但采用硅溶胶壳型时，随浇注温度从1420°C提高到1480°C，晶粒度的长大趋势不太

明显，这样金属液浇注温度可供选择的范围扩大了，从而为提高铸件的冶金质量创造了有利的条件。

铸型温度对晶粒度的影响，目前尚未作系统的研究，但从初步试验的情况来看，当铸型温度提高到1000°C以上时，晶粒度细化效果及晶粒均匀的程度都有所改善，例如：浇注K<sub>6</sub>合金的涡轮叶片，铸型在1050°C温度下，采用1470°C的浇注温度，铸件晶粒度仍很满意（见图5）。对于K<sub>5</sub>合金，铸型温度曾分别试验过1040°C和1075°C，采用1430°C的浇注温度，铸件表面的晶粒度均匀，且小于或等于1级。

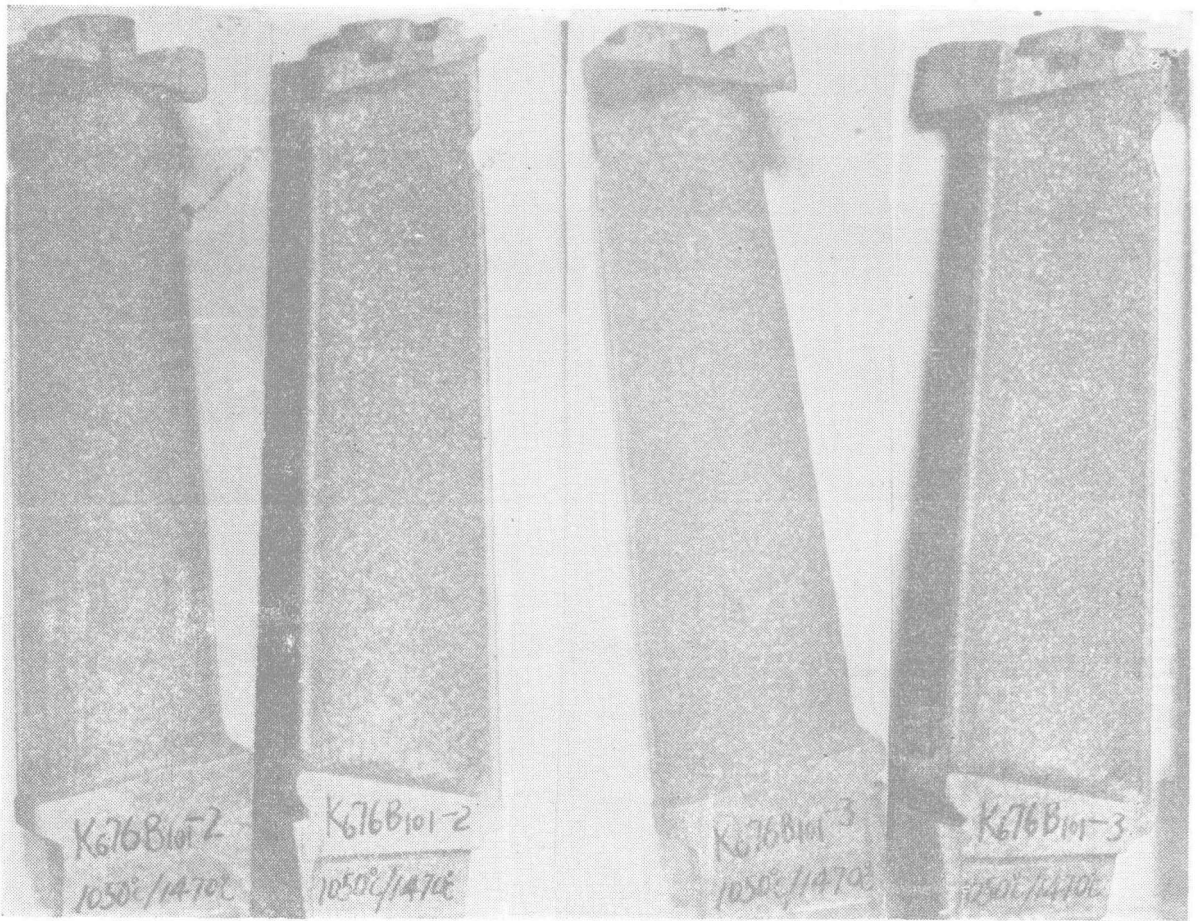


图 5 高温对晶粒度的影响

从初步的试验结果看出，提高铸型温度可获得均匀细小的等轴晶粒，可能是由于较高温度焙烧后，壳型内的灰份残留物和从铸型析出的气体相对来讲要少些，当金属液注入铸型的一瞬间，就可使液体金属与铸型迅速地得到同时接触，使传热比较均匀和快，从而对晶粒细化和均匀性起到有利作用，是一个值得深入研究和重视的课题。

### 三、硅溶胶粘结剂制备表面 细化涂层的壳型工艺

硅溶胶是新型的水基粘结剂，是高度分散

的 $\text{SiO}_2$ 粒子悬浮于水介质中的胶体溶液，它的基本组成是无定形 $\text{SiO}_2$ 粒子及其表面所附的带负电荷的水合硅醇层。壳型的湿态强度就是通过硅醇层的缩合而建立的。硅溶胶壳型的干燥是通过壳型外表面水份的蒸发和壳型内由于毛细作用水份向外扩散两种作用得以实现的。首先是去除自由水，然后在较高温度下去除结构水。因此硅溶胶壳型干燥比较慢，并且，最大的特点是干燥过程中除水之外，没有伴随着新物质的产生，所以硅溶胶粘结剂不含不完全水解产物。另外胶体溶液中 $\text{SiO}_2$ 胶团粒子的尺寸比硅酸乙脂水解中的分子尺寸来得大，它也不易渗透到壳型表面。

硅溶胶与硅酸乙脂相比，具有制造容易、

使用简单、能节省大量酒精、不易燃烧、粘结剂及涂料的存放寿命长、壳型烧结强度高、影响胶泥因素少和劳动条件好等优点。

用硅溶胶制得的壳型也有不足之处，如涂层较厚，干燥又慢，往往会使表面细化层造成掉皮现象，若不予以排除，则会引起铸件表面夹空而报废。在生产中是值得注意的问题之一。

制备硅溶胶壳型的基本工艺要点，可归纳如下：

### 1. 增加硅溶胶涂料料浆比重

特别值得注意的是细化层涂料的比重应适当增加，硅溶胶粘结剂和铝酸钴粉料的重量比一般提高到1:3.0左右。涂层要求较厚且均匀。

### 2. 严格控制干燥的温度及湿度

硅溶胶壳型一定要用热风干燥，壳型干燥环境的相对湿度要求在50%以下。目前因受生产条件的限制，降低环境的相对湿度的方法，通常只有一种鼓热风。因此建议即使夏天室温较高，要求热风的温度仍要高于室温数度，方可将环境相对湿度降下来，确保壳型干燥良好。

### 3. 采用硅溶胶涂层的层数

为了有效地防止粘结剂的渗透，我们通过多次对比试验认为，硅溶胶涂层最少需要采用

4层，涂料也要适当增加比重。其余几层可采用硅酸乙脂涂层。

### 4. 缩短强化处理时间

通常壳型制备完毕，要用强化剂进行强化处理，以增加高温、室温强度。为了避免强化剂渗透到壳型内表面，应将强化处理时间尽可能缩短，可根据具体情况控制在30秒左右。

关于硅溶胶壳型制备工艺规程见附录。

综上所述，铸造涡轮叶片晶粒度的控制，在同一浇注系统中，是表面孕育的细化效果和熔注工艺参数等因素相互作用的结果，我们的看法是：

1. 以硅酸乙脂水解液为粘结剂制作带细化涂层的壳型，很难彻底消除壳型内表面的“白霜”物，因而在一定程度上影响铸造涡轮叶片晶粒度的控制。

2. 采用硅溶胶粘结剂制壳时，应特别注意使表面细化层涂厚些，干燥要充分，浸强化剂时间尽可能短等主要环节。这样就可制得基本无“白霜”物的壳型，以这种壳型浇注涡轮叶片，其毛坯晶粒度报废率可大为降低。

3. 当采用高的铸型温度时，细化效果将进一步提高，这是今后值得深入研究的一个方向。

## 附录 硅溶胶制壳工艺规程（要点）

### 一. 原材料

1. 硅溶胶：上海化学试剂二厂或成都化学试剂厂产。 $\text{SiO}_2$ 含量24~30%， $\text{Na}_2\text{O}$  0.5%， $\text{pH}=8\sim 9.5$ ，比重1.15~1.22，外观：淡青或乳白。

2. 酒精：工业用，浓度95%以上，比重0.81。

3. 表面活性剂：渗透剂T或渗透剂E A（JFC）或正辛醇磷酸酯胺盐。

4. 消泡剂：正辛醇。

5. 白刚玉粉及刚玉砂。

6. 氧化钴：上海东风化工厂或北京化工

厂产。

### 二. 涂料的配制

#### 1. 粘结剂的准备

按容积比（酒精：硅溶胶=20:100）将酒精在不断地搅拌下细流加入硅溶胶中，加完后持续搅拌20~30分钟，其后装入封闭的容器内备用。

#### 2. 表面孕育剂的制备（略）

#### 3. 涂料的配制

##### 1) 面层涂料

配比：表面孕育剂粉料与硅溶胶粘结剂之比为2.7~3.0:1。

配制：在搅拌下逐渐加入所需的粉料，加完后继续搅拌1小时45分左右，加入表面活性剂（按粘结剂总量的0.03~0.3%加入）、消泡剂（按粘结剂总量的0.1~0.2%加入）。加完后再搅拌15~20分钟，停放排气，准备涂挂。

2) 背层硅溶胶涂料  
配制方法同面层，仅粉料为刚玉粉。

三. 制壳工艺（见下表）

四. 脱腊及焙烧（略）

项目 层次	粉料种类	粘结剂 种类	比 重	撒 砂 粒 度	热风干燥 小时	温 度 ℃	自然干燥 小时	氨 干 分
第 一 层	孕育剂	硅溶胶	2.5~3.0	80#	4	26~28		
第 二 层	320# 刚玉粉	硅溶胶	2.15	60#	3	26~28		
第 三 层	320# 刚玉粉	硅溶胶	2.05	36# ~46#	3	28~30		
第 四 层	320# 刚玉粉	硅溶胶	2.00	24# ~20#	3	28~30		
第五~七层	320# 刚玉粉	硅酸乙脂 水解液	1.90	24# ~20#		28~30	2	30
第 层 八	强 化 剂				3	28~30		30

（上接第26页）细晶粒组织，在与上、下模具开始接触的区域表面，具有不均匀的再结晶。加工至成品的涡轮叶片在叶背及盆部中间位置仍残留不均匀再结晶组织，如图3所示。

金相显微镜检查，取消一次固溶处理后，晶粒度为6级细晶粒，晶界碳化物有集聚现象如图4所示。正常热处理后晶粒度为1级，如图5所示。电子显微镜观察了两种制度的组织特征未发现异常改变，如图6、7所示。

6. 试车叶片的表面冶金质量控制

参加200小时长期试车叶片，表面质量除符合批生产标准外，规定在叶片进、排气边沿

3毫米范围内，不允许有肉眼可见的晶粒（即要求具有均匀的细晶粒组织）。

三、结 论

1. 取消一次固溶处理的涡轮叶片可以得到细晶粒组织，提高了涡轮叶片故障部位的持久寿命和疲劳强度。
2. 取消一次固溶处理，简化了涡轮叶片热处理工序，缩短生产周期。
3. 为考察试验结果，已参加200小时长期试车叶片，仍应进一步作寿命试车。

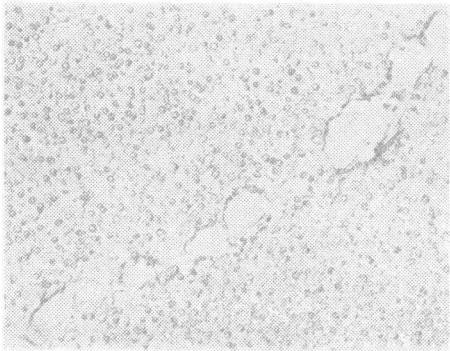


图 6 取消一次固溶处理的涡轮叶片显微组织 ×10000



图 7 正常热处理制度的涡轮叶片显微组织 ×10000