

单晶叶片高强度薄壁壳型研究

A High Strength Thin-wall Shell Mould for Single Crystal Blade

夏明仁 张勇 (北京航空材料研究院)

Xia Mingren Zhang Yong (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 研制成一种定向凝固及单晶叶片用高强度薄壁壳型,壁厚3~6mm,壳型工作温度1600℃。浆料中添加Al-Si-Mg矿化剂可提高壳型的高温强度,通过调节浆料流变性可使壳厚不均匀得到改善。

关键词 单晶叶片 陶瓷壳型 矿化剂

[Abstract] A high-strength thin-wall shell mould for casting of directionally solidified and single crystal blade has been developed. The new mould has uniform thickness of about 3~6mm and high strength of 4~6MPa at 1500℃. In this study, the increasing high-temperature strength has been achieved by means of adding a mineralizer of Al-Si-Mg system into the alumina slurry. The rheological behaviour of the slurry was researched in order to improve the uniformity of mould wall thickness. It can serve at 1600℃ during directional solidification.

Keywords single crystal blade ceramic shell mould mineralizer

1 前言

制造单晶叶片要求采用高强度优质壳型,以防产生叶片麻点、壳型漏钢和鼓胀等定向凝固工艺缺陷。目前,壳型壁厚一般为6~9mm。提高壳型的高温强度、减薄壳型的壁厚有利于提高定向凝固过程中的温度梯度,以降低合金显微组织中枝晶臂间距和减少缩松的产生,提高单晶合格率。为此,有必要针对上述两大问题开展新型的薄壁壳型研究工作,供单晶叶片生产使用。

2 提高壳型高温强度的措施

定向凝固工艺广泛采用的是添加矿化剂的刚玉壳型^[1],即811A。矿化剂可提高壳型的高温性能,在无矿化剂存在的条件下,刚玉活性很小,壳型组织结构在1300℃下基本无改变;添加矿化剂后,促使壳型中的刚玉和SiO₂生成莫来石相3Al₂O₃·2SiO₂,随着温度升高,生成的莫来石相也增加,因此矿化剂有利于莫来石反应的进行。811A壳型所用的矿化剂属Al-Si-Ca系,比表面为21.6m²/100g,平均粒度19.3μm。

在Al-Si系耐火材料中,莫来石是高温稳定相,该相可以三维网络结构形式存在,能将少量的玻璃相同未参与莫来石反应的残余刚玉结合到一起,形成一种莫来石结合的刚玉结构^[1,2],大大提高了氧化铝壳型的高温强度。另一方面,据文献[3]报道,材料中若含有半径

较小的Mg²⁺,则在矿化剂的受热分解过程中可进入热分解产物[Al⁺(O,OH)⁻]⁹四面体层的点阵之中,在1000℃左右时,形成一种极不稳定的尖晶石产物(MgAl₂O₄),使得最后生成的SiO₂和Al₂O₃具有大量晶格缺陷,增强了熔体的活性。加之矿化剂比表面的增大促进了晶格表面缺陷的增多,提高了莫来石反应活性。因此,单晶壳型材料中选用了Al-Si-Mg系新型矿化剂,其比表面为67.1m²/100g,平均粒度13.4μm,并定名为811B。新型壳型材料性能与811A相比(见表1),大为提高,工作温度可达1600℃,壳型壁厚只有3~6mm,是目前单晶叶片生产用的一种理想的高强度薄壁壳型材料。

图1a和图1b分别是不加矿化剂和加Al-Si-Mg矿化剂壳型在1600℃焙烧后试样的扫描电镜照片。未加矿化剂壳型,刚玉颗粒相互联接,只有少量新生莫来石出现,而加矿化剂的壳型有大量针状莫来石出现,它们几乎充满了所有间隙。

3 壳厚不均匀的改善措施

熔模铸造壳型通常存在壁厚不均匀问题,不同部位壁厚可以相差一倍以上。壁厚不均匀受浆料悬浮性、流淌性、挂砂粒度等一系列工艺因素影响。改进壳厚不均匀的工艺措施有:(1)在浆料中添加悬浮剂时配合加入

一种降粘剂; (2) 在改善悬浮性后的浆料中添加部分细砂; (3) 采用细砂代替粗砂作壳型加固层挂砂。

表1 加矿化剂壳型性能

Table 1 The properties of shell mould with mineralizer

品 名	性 能		
	常温强度 M Pa	1500 高温 强度, MPa	1600 自重 度形, m m
不加矿化剂 氧化铝壳型	7. 5	0. 5	断
旧矿化剂氧化 铝壳型 (811A)	6. 7	1. 12	2. 2
新矿化剂氧化 铝壳型 (811B)	11. 2	4. 98	1. 3

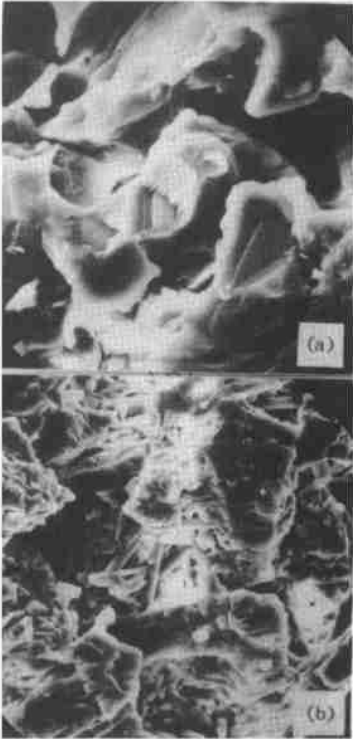


图1 刚玉壳型扫描电镜照片 (1600 焙烧)
(a) 不加矿化剂; (b) 加 Al-Si-Mg 矿化剂 3000 ×
Fig. 1 Scanning electron micrographs of alumina shell
mould without any mineralizer (a) and with mineraliger
of Al-Si-M g system (b), roasting at 1600

用 NXS-11 旋转粘度计测定不同浆料的流变特性。只含刚玉粉和硅溶胶的浆料, 其流变特性基本上是一条直线, 表明浆料略带胀型性, 在低剪切速率范围内悬浮性差, 涂片重

小; 加有悬浮剂的浆料是一种带屈服值的塑性流体, 在低剪切速率范围内粘度非常大, 8h 内基本不沉淀, 但涂挂时流动性不好, 涂片重太大; 在加入悬浮剂的同时配合加入一种降粘剂, 使涂料在低剪切速率下有流动性, 涂挂性良好。

常用悬浮剂有粘土和高分子聚合物, 能在浆料中生成相互轻微联结的“结构”。以粘土为例, 它在水中呈胶团, 颗粒为胶核, 表面带负电荷, 吸附水中反离子形成双电层, 也能吸附极性水分子形成水化膜, 因此能阻碍粉末间相互聚结, 悬浮性较好。但由于粘土颗粒呈片状, 在颗粒棱边上有少量正电荷未被中和, 形成局部边-面和边-边结合的三维网状结构, 又称“卡片结构”, 浆料要克服网状结构的阻力才能开始流动^[4-5]。

降粘剂是由 10 多种阴离子和非离子官能团与有机离子单体缩聚成的一种低分子水溶性聚合物。它能吸附在粘土片状颗粒带正电荷的边缘, 增加负电荷, 拆散“卡片结构”, 拆散高分子聚合物多点吸附的“网架结构”。

悬浮剂和降粘剂的搭配使用除了可获得悬浮性和流动性合宜的浆料, 还能减轻浆料的“滤失现象”。所谓滤失现象, 是指涂挂第二层以后浆料时, 先干燥的前层壳型会吸收浆料中的液体, 改变了粉液比, 使粘度大增导致涂层厚度不均。加有悬浮剂和降粘剂的浆料, 能在壳型表面上形成极薄的滤饼, 堵住孔隙, 因此能降低滤失量。滤失现象可以用浆料桶内的浆料粘度变化来表示, 不加悬浮剂的浆料在涂挂模组时桶内浆料粘度增加很快; 而加有悬浮剂和降粘剂的浆料, 其粘度比较稳定。图2是 $\phi 300\text{mm}$ 浆料桶在涂挂模组时桶内浆料粘度的变化。

如进一步改善浆料工艺性能, 可以在浆料耐火材料粉中添加部分砂子。例如在刚玉涂料中添加 10% ~ 20% 100 目刚玉砂, 浆料比重由 2.25 增加到 2.40, 涂片重量由 1.5g 增加到 3.7g, 漏杯粘度由 17s 增加到 25s, 壳型密度由 $2.66\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $2.76\text{g}/\text{cm}^3$ 。浆料加砂后涂层厚、壳型致密, 改善了蜡模尖边的涂挂性。

要求壁薄的壳型, 可以用细砂代替粗砂做加固层挂砂材料。例如用 46 目刚玉代替 24 目刚玉挂砂。这样叶片进排气边缘容易挂上砂, 使叶身和进排气边缘的壳型厚度不均匀性得到改善。新旧工艺涂挂的叶片壳型截面见图3。

4 811B 壳型强度性能比较

对几种单晶叶片用壳型分别在俄罗斯 BIA M 和中国进行了性能对比试验, 结果见表2。

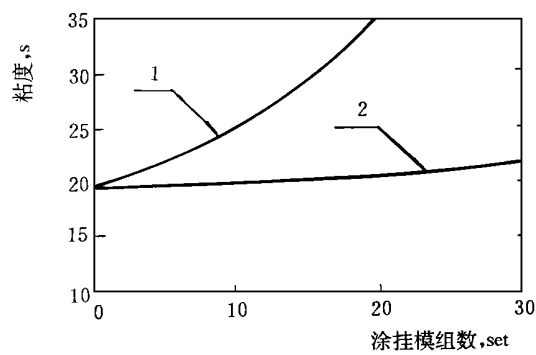


图2 涂挂模组时浆料桶内粘度变化

1- 不加悬浮剂浆料; 2- 加悬浮剂和降粘剂浆料

Fig. 2 Viscosity variation of the slurry in the bucket when coating

1- without suspending and diluent agents
2- with suspending and diluent agents

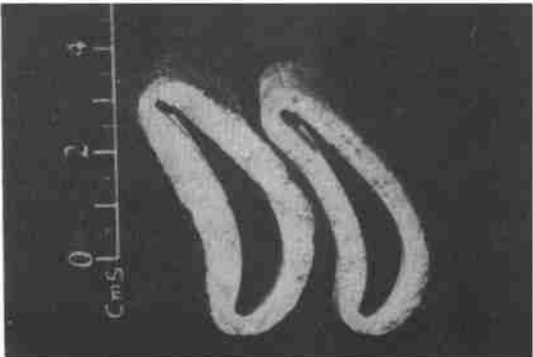


图3 两种工艺涂挂的叶片壳型剖面

(左边为老工艺, 右为新工艺)

Fig. 3 The sections of shell mould, left is avail of original technology and right is avail of new technology

表2 单晶壳型的性能比较

Table 2 The properties comparison of several shell moulds of single crystal blade

试 样	俄罗斯测试				中国测试	
	密度 g/cm ³	常温抗弯 强度, MPa	水淬强度 降低率, %	1500 高温抗弯 强度, M Pa	常温抗弯 强度, MPa	1500 高温抗弯 强度, MPa
俄罗斯壳型	2.73	28.0	36.4	6.0	20	2.5
中国621所壳型	2.73	30.0	54.7	15.0	13.1	5.8
中国西工大壳型	2.09	9.0	92.2	3.0	8.0	< 1.0

5 浇注试验

在国产 ZGD-1高梯度单晶定向凝固炉上, 用811B 壳型生产了单晶涡轮叶片。其中, 浇注 DD-3单晶合金时壳型温度比定向凝固高50~100 。图4为单晶叶片壳型和单晶叶片铸件, 壳型平均壁厚4.5mm, 所得铸件没有麻点、粘砂、漏钢和鼓胀等缺陷, 铸件表面光洁, 表面粗糙度 Ra= 3.2~1.6μm。

在俄罗斯全俄航空材料研究院 (ВИАМ) 的 УВНК-8П 炉上, 也用811B 壳型做了单晶浇注试验。该炉是液态金属冷却定向凝固炉, 能产生较高的温度梯度, 因此要求壳型具有更好的高温强度和抗热震性。试验结果表明, 811B 壳型能承受高的温度梯度, 无裂纹、无漏钢, 成功地获得了合格的单晶试板。图5为壳型及单晶铸件。

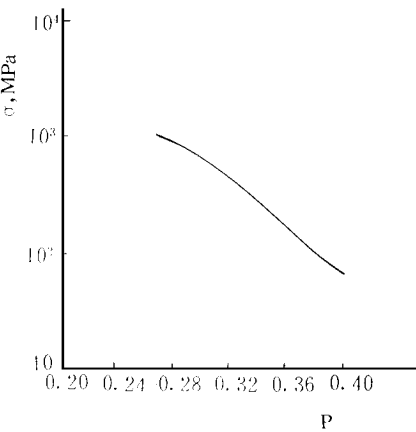
811B 壳型与俄罗斯壳型相比, 各项指标均达到要求, 焙烧温度比俄罗斯壳型低400 , 从而降低了对焙烧设备的要求。



图4 单晶叶片浇注后壳型及铸件

Fig. 4 The shell mould of single crystal blade after pouring and the cast

(下转第20页)



$$P = T \left(\lg t + 13.26 \right) \times 10^{-5}$$

图2 DD2单晶合金的拉逊-米勒曲线

Fig.2 Larson-Miller curve of DD2 alloy

表5 DD2单晶合金长期时效后持久性能

Table 5 Creep-rupture life of DD2 alloy after longterm ageing

试验条件		760 804M Pa	950 240MPa	1050 140MPa
热处理		312; 282	383; 414	225; 308
热 处 理 + 850 时效	1000h	306; 349	376	220; 245
	2000h	256; 359	385; 387	208; 218
	3000h	238	405; 407	-
热 处 理 + 900 时效	1000h	164; 205	371; 378	210; 332
	2000h	151; 149	333; 334	217; 262
	3000h	30; 98	256; 283	-

参考文献

1 K. Harris. US Pat. 4.582 Apr. 15. 1986

2 T. Khan, P. Caron. Effect of proessing conditions and heat treatments on mechanical properties of single crystal superalloy CMSX-2. Materials Science and Technology, 1986, 2 (5): 486~492

3 T. Khan. Recent developments and potentil single crystal superalloys for advanced turbine blades. The Netherlands: D·Reidel Publishing Company, 1986, 21~50

(上接第17页)

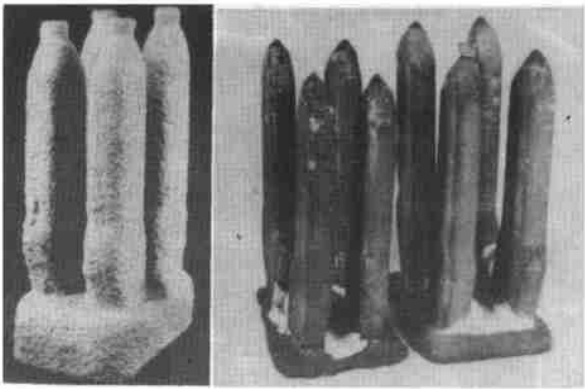


图5 籽晶法单晶试板壳型及铸件

Fig.5 The shell mould used seed for single crystal sample and the casts

6 结论

- (1) 研制成一种工作温度1600、壁厚3~6mm的高强度薄壁壳型(811B),并成功地用于浇注单晶叶片。
- (2) 811B壳型是在刚玉涂料中添加一种细粒度的Al-Si-Mg矿化剂而成,1500高温抗弯强度达到4~6MPa。
- (3) 在刚玉浆料中添加适量的悬浮剂和降粘剂,使浆料成为不带屈服值的假塑性流体,改善了涂挂性和壳厚不均匀性。
- (4) 在浆料中添加部分砂子半降低壳型背层的挂砂粘度,有利于改善壳型壁厚不均匀性。

参考文献

1 Xia MingRen·Fused Alumina Shell Mould with Mineralizer Additive Used in Directional Solidification·Proceeding of the China-Japan International Conference on Foundry Engineering, Beijing: Nov. 5~7, 1994, 90~96

2 李晓明等. 低温烧成莫来石结合刚玉砖研究. 硅酸盐通报, 1989, (3): 11~15

3 杜伟坊等. 添加MgCO₃对合成莫来石的影响. 陶瓷, 1990, (1, 2): 8~11

4 李健鹰. 泥浆胶体化学. 北京: 石油大学出版社, 1988.23

5 夏俭英. 钻井液有机处理剂. 北京: 石油大学出版社, 1991,