

硅溶胶型壳表面“墨点”研究

潘锐, 李琳, 武晓刚, 董茵, 姜浩

(中国航发西安航空发动机有限公司, 陕西西安 710021)

摘要: 采用光学显微镜、扫描电镜等试验设备, 对硅溶胶-电熔刚玉粉型壳表面“墨点”进行宏观、微观分析, 结合铸件表面缺陷在不同形态下的形貌, 分析了型壳表面“墨点”及铸件表面麻点缺陷形成机理。研究结果表明: 型壳面层粉料粒度单峰值、面层料浆不致密以及型壳背层砂中“黑砂”三项因素导致型壳面层出现“墨点”、铸件表面麻点缺陷, 当采用单峰值刚玉粉制备面层型壳时, 面层料浆工艺参数粘度45~50 s、涂层厚度0.09~0.1 mm, 可有效解决型壳“墨点”问题及铸件表面“凹坑”缺陷。

关键词: 硅溶胶; 刚玉粉; 墨点; 含铁量

全硅溶胶型壳工艺的面层耐火材料一直采用锆英粉和锆英砂, 型壳材料成本占精铸件成本的30%左右, 耐火材料占制壳材料成本的80%左右, 而面层材料成本占整个制壳材料成本的五分之三^[1]。与此同时, 部分典型母合金(K536、K605、DD5)的活性元素易与型壳面层用耐火材料发生界面反应, 形成的机械粘砂通常发生在陶瓷材料表面受热作用强烈、紧密度低的部位^[2], 恶化铸件表面质量。鉴于以上两方面原因, 选用熔模铸造常用的白刚玉粉即 α - Al_2O_3 。 α - Al_2O_3 电熔刚玉粉的熔点高(2 050 ℃)、密度大、结构致密、导热性好、热膨胀小且均匀, 是熔模铸造良好的耐火材料^[3], 在提升铸件表面质量的同时, 降低了生产成本。在采用硅溶胶-电熔刚玉粉面层制备型壳时, 型壳表面会不定期出现“墨点”现象, 带有“墨点”的型壳浇注出铸件表面存在“凹坑”缺陷。因此, 必须找到型壳“墨点”的形成原因, 研究其形成机理, 改进型壳及铸件表面质量, 降低生产成本。

1 试验材料及方法

粒径为单峰值电熔白刚玉粉F500、型号为S-830的硅溶胶制备型壳面层料浆, 200目莫来石粉、30~60目莫来石砂制备2~5层型壳, 采用4[#]zahn检测料浆粘度; 40 mm × 40 mm × 2 mm的涂板进行涂层厚度检测; 采用K605母合金进行浇注, K605化学成分见表1, 刚玉粉粒径见表2。

采用型号为ZSA302型体式显微镜观察铸件缺陷处的水平、横截面形貌; 采用FEIQVANT600扫描电子显微镜对型壳表面“墨点”、铸件表面反应生成物进行形貌分析; 在Link ISIS 6498型能谱分析系统对缺陷处反应前后成分进行分析。

表1 K605合金化学成分

Table 1 Chemical composition of the K605 alloy

$w_B/\%$

C	O	Al	Si	Cr	Fe	Mn	Ni	W	Co
≤0.40	-	-	≤0.40	19.00~21.00	≤3.00	1.00~2.00	9.00~11.00	14.00~16.00	余量

表2 电熔白刚玉粉粒径

Table 2 Particle size of the electro fused corundum

电熔白刚玉粉/粒径	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm
实测值	2.6	29.6	101.0

作者简介:

潘锐(1989-), 男, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为熔模铸造工艺及质量控制。
电话: 15009265739

中图分类号: TG249.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

04-0454-04

收稿日期:

2021-08-31 收到初稿,

2021-11-04 收到修订稿。

2 结果与分析

2.1 铸件缺陷分析

采用中温蜡制作蜡模，硅溶胶-电熔白刚玉粉面层料浆制备型壳，浇注后的铸件经清理和吹砂工序后，铸件表面出现麻点（针孔、小眼）缺陷，如图1a所示，缺陷分布不均匀，大小不一致；通过铸件表面异常分析，凹坑表面低倍形貌见图1b，从异常截面切取金相试样，经抛光后观察，发现试样凹坑形貌相似，深浅不一，且凹坑底部可见灰色物质填充，与基体表

面有明显分界；图1c、1d分别为铸件表面凹坑处显微组织的抛光态和腐蚀态，测得凹坑处最大深度94 μm 。

检测铸件表面凹坑处灰色物质表面的俄歇能谱，结果如图2所示，凹坑缺陷1、2处较铸件基体成分多了Al、C、O等元素。分析认为，面层料浆涂层厚度较薄，可能会存在背层粉、砂等耐火材料击穿面层，其中Cr等活性元素易与型壳发生界面反应^[4]，致铸件缺陷凹坑处出现灰色物质。

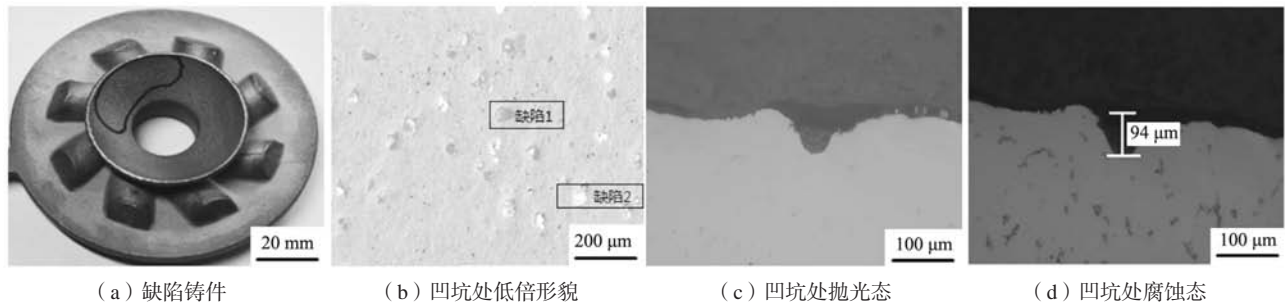


图1 铸件缺陷处示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the casting defects

2.2 型壳“墨点”分析

敲开焙烧后的涡流器型壳，发现型壳内部表面存在大量“墨点”，图3a为附带“墨点”的型壳示意图，“墨点”位置相对集中，形状不规则，大小不一，用清水清洗后颜色并未变浅，型壳断层处发现部

分型壳背层颜色呈黑褐色。铸件缺陷位置与型壳“墨点”位置相对应。图3b所示为型壳表面的SEM照片，型壳“墨点”处呈蜂窝状孔洞，将孔洞区域局部放大，可以看到型壳表面整体呈龟裂网状分布，型壳面层、甚至二层呈块状脱落；为进一步探究蜂窝内物质，如图3c所示，对型壳孔洞处表面物质进行能谱检测，检测结果见图4所示，孔洞处主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量的Na元素。

从图4可知，型壳表面“墨点”处存在富集Al、Si的现象，墨点处主要成分有面层粉料、硅溶胶以及部分蜡料残余物；由于模组的组合方式为侧注式，脱蜡时浇口杯朝下放置，型壳“墨点”部分与模组脱蜡残余物位置一一对应，这说明排蜡不顺畅、不干净是导致型壳内腔“墨点”的原因之一。另外，若面层料浆涂层厚度不够，面层砂会击穿面层涂料，易在型壳“墨点”部位产生“蚁穴”现象。

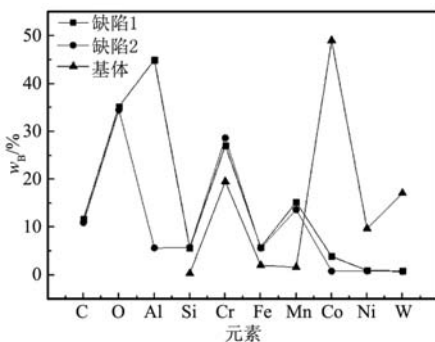


图2 铸件缺陷处俄歇能谱图

Fig. 2 Energy spectra of the casting defects

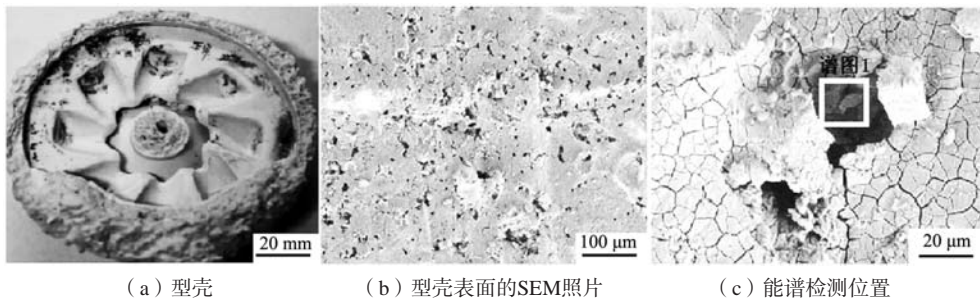


图3 型壳表面的“墨点”形貌

Fig. 3 Morphology of the ink point on the surface of the shell

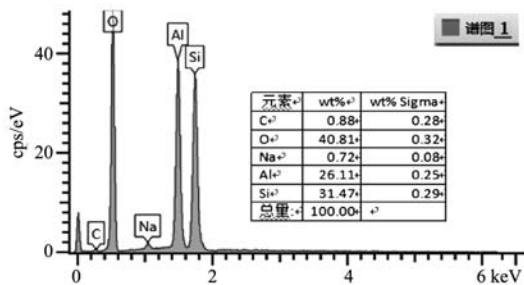


图4 “墨点”部分的俄歇能谱图
Fig. 4 Energy spectrum of the ink point part

通过对制壳用过渡层粉、砂（主要成分为莫来石）进行取样分析，如图5所示，正常莫来石砂中 Fe_2O_3 含量为0.67%；莫来石砂中部分肉眼可见的“黑砂”中 Fe_2O_3 含量高达25.7%。而“黑砂”中含有硅酸铁的可能性较大，硅酸铁（ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ）的形成温度仅1 178 °C，而耐火材料的煅烧温度一般为1 250~1 400 °C，故在煅烧过程中，耐火材料中所含铁元素，都可能在煅烧过程中与分解生成的 SiO_2 发生反应，形成硅酸铁，其反应方程式见公式（1）：



硅酸铁混在背层耐火材料莫来石粉砂中，当还有其他杂质参与的情况下，其熔点甚至会低于终焙烧温度（1 050 °C），故型壳终焙烧温度能使之熔融，并具有较强渗透能力。由图3可以看出，型壳表面存在“墨点”区域，面层型壳不致密，表面存在“蚁穴”，因此距型腔表面近的含硅酸铁的耐火材料，熔融后完全可以通过“蚁穴”渗透到型壳表面扩散成更大的“墨点”。

2.3 型壳表面“墨点”与铸件的界面反应

为进一步探究铸件表面缺陷（凹坑、麻点）的形成机理，从型壳“墨点”、铸件缺陷处能谱分析认为，高温合金与陶瓷材料的界面反应并不是简单的置换反应，而是一些活性元素共同作用的结果。高温合金中的微量元素C可被形象地比喻为“催化剂”^[4]，促

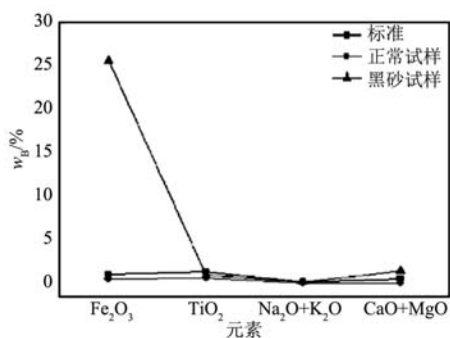


图5 莫来石砂成分差异
Fig. 5 Difference in the composition of the mullite sand

使合金中Cr等活性元素与型壳耐火材料之间的反应；与此同时，Cr也能促进母合金与型壳耐火材料界面反应^[5]。面层耐火材料为电熔刚玉粉，刚玉粉主要成分 Al_2O_3 具有一定抑制界面反应的能力。因此，认为参与界面反应的陶瓷材料系型壳过渡层、甚至三层的莫来石粉、砂等耐火材料。

界面反应后在铸件表面形成凹坑缺陷，分析认为是合金中的C与陶瓷型壳发生反应生成 CO_2 气泡^[6]，气泡浸入合金熔体中，合金凝固后，使得铸件表面形成尺寸为30~94 μm 的凹坑。由于铸件在浇注及冷却过程中，金属液表面在高温下被氧化生成氧化铁、氧化铬等金属氧化物，大大增强了熔融硅酸铁对它的润湿性，使之牢牢地粘接在铸件表面^[7]。以此为媒介，铸件表面的金属氧化物就更容易与型壳中的 SiO_2 反应，使铸件表面被进一步侵蚀而形成缺陷。实际上，硅酸铁并不直接参与反应，而是加剧了金属液产生的氧化物与型壳中的 SiO_2 反应程度。此过程铸件合金中Cr元素形成的氧化物与FeO反应公式（2）：



此类反应生成物就是熔模铸造中常见到的“麻点”缺陷，需吹砂及打磨将其去除。铸件表面氧化生成的碱性氧化物（ Cr_2O_3 、 MnO 等）与型壳所含氧化物（ SiO_2 、 FeO 等）在高温下相互反应，形成麻点（针眼、小孔）缺陷。

2.4 防止“墨点”的方法

涡流器类铸件在蜡模组合时，若采用侧注式组合方案脱蜡，易出现局部脱蜡不顺畅、不干净的问题，导致出现型壳面层墨点。因此，将模组的组合方案从侧注式改为顶注式，为铸件部分模组提供了更畅通的排蜡通道，从根源上解决了型壳内表面出现小“墨点”的问题。

采用单峰值的电熔刚玉粉制备面层型壳时，面层粉料“镶嵌性”并不是很好，在面层料浆粘度略低、涂层厚度小于0.08 mm情况下，制壳操作过程中，由于涂挂料浆时操作手法的差异，经常在料浆流动不易停留的部位会出现局部涂层厚度偏薄，这样型壳二层、甚至三层砂易击穿面层，这是型壳面层表面出现“凹坑”的主要原因之一，也是形成铸件表面凹坑、麻点的主要原因之一。鉴于选粉料的问题，可以在此基础上加大面层的致密性，面层料浆粘度控制在45~50 s为宜，涂层厚宜为0.09~0.1 mm。或者选用双峰值的面层粉料进行制备型壳，提高面层粉料的“镶嵌性”，以提升面层料浆的致密性，避免被后续层粉砂击穿，也就不会形成硅酸铁扩散的通道——“蚁穴”。

型壳二、三层用莫来石层砂内的“黑砂”数量超

标, 直接影响了型壳质量, “黑砂”中的 Fe_2O_3 直接参与反应生成硅酸铁, 型壳焙烧时, 硅酸铁在熔融后可以通过“蚁穴”渗透到型壳表面扩散后呈现为“墨点”。因此, 严格控制背层制壳材料, 尤其第二、三层含铁量, 避免出现铁元素富集状态, 尽可能剔除砂中“黑砂”。回收砂中含铁量往往较高, 也不宜用作前三层制壳材料。加强过渡层、背层砂含铁量控制很有必要, 在生产前采用筛选法或磁选法进行筛选超量的“黑砂”。因此, 很有必要加严铸造用辅材生产过程监管以及入厂复验要求, 从源头解决好辅材的问题。

最后, 控制铸件表面氧化, 合金熔炼中尽可能避免金属氧化并充分脱氧。必要时可将非真空浇注状态的铸件, 改为真空浇注状态, 可有效遏制金属液发生氧化。

参考文献:

- [1] 景宗梁, 车顺强. 熔模铸造表面层制壳工艺的研究 [J]. 铸造, 2010, 59 (8): 803-807.
- [2] 王荣. 铸件机械粘砂缺陷的成因及防止措施 [J]. 热加工, 2013 (17): 48-50.
- [3] 闫炳江. 电熔刚玉替代锆英砂做型壳面层的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33 (2): 157-158.
- [4] 郑亮, 肖程波, 张国庆, 等. 高Cr铸造镍基高温合金K4648与陶瓷型芯的界面反应研究 [J]. 航空材料学报, 2012, 32 (3): 10-22.
- [5] DINA R, TAAREA A, WILIAM F, et al. Reaction between constituents of two molten nickel-base superalloys and ceramic materials [J]. Proceedings from Joining of Specialty Materials, 2003.
- [6] ORLOV M R. Pore formation in single-crystal turbine rotor blades during directional solidification [J]. Russian Metallurgy, 2008 (1): 70-75.
- [7] 陈晓燕, 肖旅, 余建波, 等. 熔模铸造高温合金与陶瓷材料界面反应研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36 (8): 844-847.

3 结论

(1) 针对型壳内腔存在小“墨点”的铸件, 组合方案宜采用顶注式。

(2) 型壳背层耐火材料中“黑砂”直接参与反应生成硅酸铁, 硅酸铁熔融后通过“蚁穴”渗透到型壳表面扩散而形成“墨点”, 生产中需加强背层砂中含铁量控制。

(3) K605母合金中Cr元素形成的氧化物与 FeO 反应产生铸件表面的“麻点”缺陷, 界面反应产物主要为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 铸件表面凹坑深度约30~94 μm 。

(4) 采用单峰值刚玉粉制备面层型壳时, 控制型壳面层料浆工艺参数尤为重要, 尤其料浆粘度45~50 s、涂层厚度0.09~0.1 mm, 可有效解决型壳“墨点”问题及铸件表面“凹坑”缺陷。

Study on the Ink Point on the Surface of the Silica Sol Shell

PAN Rui, LI Lin, WU Xiao-gang, DONG Yin, JIANG Hao

(Aero Engine Corporation of China Xi'an Aeroengine Co, Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract:

The ink points on the surface of silica sol fused corundum powder mold shell were analyzed macroscopically and microscopically by using experimental equipment such as optical microscope and scanning electron microscope. Combined with the morphology of casting surface defects under different forms, the formation mechanism of the ink point on the surface of the mold shell and pitting defects on the surface of the casting were analyzed. The results showed that single peak particle size, nondensity of surface layer and black sand led to the appearance of the ink point. When the single-peak corundum powder was used to prepare surface-layer shells, it plays a vital role in controlling the viscosity and coating thickness of the shell surface layer, and effectively controlling the content of black sand in the black layer.

Key words:

silicon sol shell; fused corundum powder; ink dot; iron content