# 大型精铸结构件表面荧光显示分析

#### 王宇飞,李 波,杨 刚,杨 威,白 皓,石玉娥

(中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司,辽宁沈阳 110043)

**摘要:**采用精密铸造方式生产的大型结构件,在荧光检查过程中时常出现表面点状显示缺陷。对缺陷部位进行光学显微镜和扫描电镜分析,对型壳及铸件表面采用便携式X射线荧光光谱进行面层成分分析。结果显示,铸件表面的荧光缺陷部位为孔洞类缺陷,夹杂物为不同于基体颜色的黑色不规则块状物。能谱分析表明,缺陷部位Al、Si、O含量均较高,X射线荧光光谱分析表明,浇注后铸件表面的铝含量明显升高,说明合金中的铝元素参与了型壳的化学反应。经分析确定该缺陷为型壳反应带来的氧化物夹杂,开展了降低浇注温度的工艺试验,实现了型壳反应的降低,达到了降低铸件表面荧光显示的目的。 关键词:铸件;荧光缺陷;氧化铝夹杂;氧化硅夹杂

大型精密铸造结构件的生产过程中,在荧光检查工序,铸件表面时常出现细密 的点状显示(图1),该荧光显示缺陷仅出现在铸件的表面。显示较轻的部位采用打 磨机即可去除,对于荧光显示较大的部位,需要磨掉一定深度才能去除。该缺陷的 存在影响到大型结构件的表面质量和产品质量<sup>[1-6]</sup>。本文对大型精铸件表面缺陷部位 进行光学显微镜和扫描电镜分析,对型壳及铸件表面采用便携式X射线荧光光谱进行 面层成分分析,以期为大型精铸件表面缺陷的检查和预防提供依据。

### 1 试验方法

为查找该铸件表面缺陷产生的原因,对缺陷部位进行了解剖,采用砂轮切割机 和线切割机进行缺陷部位的取样,之后对缺陷部位采用金相显微镜和扫描电镜进行 微观组织观察,并采用能谱进行成分分析。浇注前后对型壳表面和铸件表面采用手 持式光谱仪进行成分分析。所用的检测设备为:SUPRA55场发射电子扫描显微镜、 VHX-600超景深三维显微镜型号、X-MET8000手持式X射线荧光光谱仪型号。

### 2 试验结果与讨论

#### 2.1 光学显微镜分析

图2为采用光学显微镜观察的荧光点状显示部位照片,铸件的基体部分为灰色, 图中标示的灰色部分为荧光检查时标记笔的颜色,椭圆圈位置为铸件表面的夹杂物



图1 铸件表面的荧光显示点状缺陷 Fig. 1 Punctate defects on the surface of the casting by fluorescent display

作者简介: 王宇飞(1980-),男,高 级工程师,硕士,从事高 温合金真空熔铸工作。电 话:024-24382113,E-mail: wangyufei1115@163.com

中图分类号:TG245 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 01-0052-07

收稿日期: 2021-06-15 收到初稿, 2021-08-06 收到修订稿。



图2 荧光缺陷部位的光学显微镜照片 Fig. 2 Optical images of the fluorescence defect position

位置,夹杂部位显示为黑色,夹杂形状不规则,明显 区别于铸件基体颜色,为外来的夹杂物或表面反应产 物,图2a-c中的夹杂已经部分脱落,在铸件表面留下一 个孔洞;图2d的夹杂物包裹在铸件表面,已经和铸件 融为一体。

#### 2.2 扫描电镜及能谱分析

#### 2.2.1 基体成分

本试验采用的K4169合金的化学成分如表1所示。 对浇注后的铸件表面基体部分进行能谱分析(图3), 将图3方框区域的成分列入表2,从表2可以看出,A1 含量达到5.07%,Si含量达到2.57%,均高于合金中 相应成分。说明铸造表面浇注后存在铝、硅的氧化 物残留,铸造面的Ti含量(1.74%)略高于合金成分

表1 K4169合金铸件的化学成分 Table 1 Chemical composition of K4169

试验研究

53

| alloy castings $W_{\rm B}/3$ |       |       |      |      |      |       |      | 5  |   |
|------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|------|----|---|
| С                            | Cr    | Ni    | Mo   | Al   | Ti   | Nb+Ta | Si   | Fe |   |
| 0.08                         | 18.15 | 53.56 | 2.98 | 0.56 | 0.73 | 4.99  | 0.05 | 余量 | - |

(0.73%),Nb、Fe、Cr、Ni、Mo略低于合金成分。 能谱检测的铸件表面没有出现型壳面层的Zr、Co元素 含量,说明经吹砂处理和荧光清洗等工序,氧化锆、 氧化钴已经被去除了,也可说明型壳面层材料中的氧 化锆和氧化钴不会造成铸件表面的夹杂。

### 2.2.2 点状显示部位的扫描电镜分析

采用扫描电镜检测了6件荧光点状显示试样,除基



图3 铸件表面基体成分 Fig. 3 Composition of matrix on the surface of the casting

| 表2 铸件基体成分表<br>Table 2 Composition of the casting matrix % |       |      |      |      |       |       |       |      |      |     |
|---|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-----|
| 项目  | O K   | Al K | Si K | Ti K | Cr K  | Fe K  | Ni K  | Nb L | Mo L | 总量  |
| 质量分数  | 14.43 | 5.07 | 2.57 | 1.74 | 13.53 | 15.15 | 40.16 | 4.64 | 2.73 | 100 |
| 原子分数  | 35.91 | 7.48 | 3.65 | 1.44 | 10.36 | 10.8  | 27.24 | 1.99 | 1.13 | 100 |

体外对存在的9个点状显示缺陷进行了能谱分析,其中 3个缺陷点为SiO<sub>2</sub>夹杂,6个缺陷点为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂占2/3。图4列出了两种夹杂物的微观形貌,可以看 出,夹杂物形貌为不同于基体的白色块状夹杂物,夹 杂物有的呈现颗粒状,与周边基体界限明显,有的呈 团状与基体材料界限不明显,图4a为两小块SiO<sub>2</sub>夹杂, 尺寸相对较小,约30 μm,图4b-f的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物尺寸相 对较大,达到50~60 μm。

图5为一块Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂的照片及能谱分析图,表3 列出了该缺陷的能谱成分,该区域包括的元素有O、 Al、Fe、Cr和少量Ni。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中Al、O的质量分数比为 9:8,铝元素的质量分数为52.94%。 $Al_2O_3$ 质量占该区域84%。氧化铝消耗的氧为39.70%,而该区域氧含量为52.27%,说明还存在少量Fe和Cr的氧化物。

图6为大小两块氧化铝夹杂物,成分见表3。图6a 的白色氧化铝夹杂尺寸较大,达到约80 μm,该缺陷 部位颜色明显不同于基体的灰色,夹杂物的周边与铸 件本体之间的边界不清晰,可能是铸件表面反应的产 物。经计算,该部位能谱显示的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为83%;图 6b的氧化铝夹杂约50 μm,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为81%。从成分 看,除O、Al外,Si、Cr、Fe、Ni等元素含量也不高, 说明该部位基本由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。



图4 荧光点状显示缺陷扫描电镜照片 Fig. 4 Scanning electron microscope images of fluorescent spots showing defects



图5 氧化铝夹杂及能谱分析 Fig. 5 Alumina inclusion and energy spectrum analysis



图6 氧化铝夹杂 Fig. 6 Alumina inclusion

| 表3            | 氧化铝夹杂成分                         |
|---------------|---------------------------------|
| Table 3 Compo | sition of the alumina inclusion |

| 部位      | 项目   | O K   | Al K  | Si K | Cr K | Fe K | Ni K | 总量  |
|---------|------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| -       | 质量分数 | 52.27 | 44.66 | -    | 0.63 | 0.6  | 1.84 | 100 |
| 图5      | 原子分数 | 65.65 | 33.26 | -    | 0.24 | 0.21 | 0.63 | 100 |
|         | 质量分数 | 54.85 | 43.79 | 0.47 | -    | 0.37 | 0.52 | 100 |
| 图6(a)   | 原子分数 | 67.44 | 31.93 | 0.33 | -    | 0.13 | 0.17 | 100 |
| 图 < (1) | 质量分数 | 55.16 | 42.79 | 0.51 | 0.36 | 0.43 | 0.76 | 100 |
| 图6(b)   | 原子分数 | 67.88 | 31.22 | 0.36 | 0.14 | 0.15 | 0.25 | 100 |

图7为铸件表面的氧化硅夹杂,表4列出了该夹杂物的成分,铸件表面的SiO<sub>2</sub>夹杂尺寸均较小,SiO<sub>2</sub>中硅元素的质量分数为46.7%。该区域SiO<sub>2</sub>占比为69.53%,SiO<sub>2</sub>消耗氧的质量分数为37.11%,剩余O含量为2.39%,说明该区域仍有少量其他氧化物。由于该夹杂物较小,区域成分中还检测到了Al、Ti、Cr、Fe、Ni、Nb、Mo的成分,其中Al、Ti略高于铸件本体,其他元

素均低于铸件本体。

#### 2.3 型壳面层成分分析

对浇注前后的型壳表面和浇注后的铸件表面,采 用手持式X射线荧光光谱仪分析了化学成分的变化(该 仪器不能测量O、C含量),表5列出了成分分析结果。 从表5和图8可以看出,与浇注用K4169合金接触的

| 表4 氧化硅夹杂成分<br>Table 4 Composition of the silicon oxide inclusion % |       |      |       |      |      |      |       |      |      |     |
|--|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|-----|
| 项目   | O K   | Al K | Si K  | Ti K | Cr K | Fe K | Ni K  | Nb L | Mo L | 总量  |
| 质量分数   | 39.5  | 0.97 | 32.47 | 1.09 | 4.87 | 5.49 | 12.97 | 1.4  | 1.23 | 100 |
| 原子分数   | 59.86 | 0.88 | 28.02 | 0.55 | 2.27 | 2.39 | 5.36  | 0.37 | 0.31 | 100 |

%

铸诰

试验研究

55





图7 氧化硅夹杂 Fig. 7 Silicon oxide inclusion

| Table 5 Compositions of shell and casting surfaces before and after casting w |      |       |        |       |      | $w_{\rm B}/\%$ |       |      |       |       |      |
|---|------|-------|--------|-------|------|----------------|-------|------|-------|-------|------|
| 项目  | 位置   | Zr    | Si     | Al    | Co   | Cr             | Hf    | Ti   | Fe    | Ni    | Nb   |
|   | 测量点1 | 57.22 | 30.08  | 5.88  | 4.46 | -              | 1.72  | -    | 0.19  | 0.03  | 0.03 |
| 未浇注的型壳表面  | 测量点2 | 60.5  | 27.32  | 4.3   | 5.06 | -              | 1.92  | -    | 0.24  | 0.06  | 0.03 |
|   | 平均值  | 58.86 | 28.70  | 5.09  | 4.76 | -              | 1.82  | -    | 0.22  | 0.05  | 0.03 |
|   | 测量点1 | 55.05 | 18.49  | 12.52 | 7.12 | 3.46           | 1.51  | 0.91 | 0.25  | 0.09  | 0.1  |
| 浇注后的型壳面层  | 测量点2 | 52.41 | 22.28  | 11.74 | 6.32 | 3.8            | 1.64  | 0.91 | 0.28  | 0.09  | 0.08 |
|   | 平均值  | 53.73 | 20.385 | 12.13 | 6.72 | 3.63           | 1.575 | 0.91 | 0.265 | 0.09  | 0.09 |
|   | 测量点1 | 0.9   | 4.26   | 8.44  | 0.61 | 21.86          | -     | 2.51 | 14.87 | 38.94 | 4.87 |
| 浇注后的铸件表面  | 测量点2 | 0.69  | 4.27   | 8.84  | 0.57 | 18.44          | -     | 2.35 | 15.4  | 41.77 | 4.83 |
|   | 平均值  | 0.80  | 4.27   | 8.64  | 0.59 | 20.15          | -     | 2.43 | 15.14 | 40.36 | 4.85 |
|   | 测量点1 | 1.01  | 43.32  | 53.07 | 1.12 | 0.32           | 0.11  | 0.50 | 0.51  | -     | -    |
| 浇注后的型壳背层  | 测量点2 | 1.0   | 30.38  | 67.46 | 0.71 | 0.2            | 0.1   | -    | -     | 0.02  | -    |
|   | 平均值  | 1.01  | 36.85  | 60.27 | 0.92 | 0.26           | 0.11  | 0.50 | 0.51  | 0.02  | -    |

。 铸件浇注前后型壳和铸件表面的成分

型壳面层成分主要为ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、CoO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其中 含量最多的是ZrO<sub>2</sub>占58.86%,其次是SiO<sub>2</sub>占28.70%, Al的氧化物占5.09%,但为主要产生夹杂的元素。型 壳浇注后,型壳表面的ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>有所降低,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co含量有所升高。由浇注后的铸件铸造面成分 分析可以看出,Al、Si含量升高明显,Ti含量略有增 加,Zr、Co含量不到1%,Cr、Nb含量不变,Fe、Ni含 量略有降低。说明部分型壳中的ZrO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>粘接在了铸 件表面,型壳和铸件表面的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量升高,说明合金 中的部分铝元素参与了型壳反应。

#### 2.4 讨论

从扫描电镜及能谱分析结果看出,铸件表面的荧 光点状显示主要为氧化铝夹杂,夹杂物尺寸较大,在 50~80 μm,另外有少量的氧化硅夹杂,尺寸相对较 小,为30 μm。夹杂物形貌显示氧化铝和氧化硅夹杂 是孤立存在的夹杂点。在氧化物中存在Fe、Cr元素, 说明合金中的Fe、Cr元素参与到了铸件的表面型壳反 应。 根据铸件表面的X射线荧光光谱和扫描电镜成分分 析,Zr在铸件表面残留量很低,Hf在铸件表面没有残 留,说明型壳面层的ZrO<sub>2</sub>和HfO<sub>2</sub>比较稳定,没有参与 到型壳反应,在后续的吹砂等工序中被完全去除。合 金中的AI元素参与了型壳表面的反应,导致浇注后的 型壳表面和铸件表面AI含量都有所增高,型壳表面残 留有3.63%的Cr元素,也说明合金中的Cr元素参与了型





壳反应。铸件表面的SiO₂和Al₂O₃夹杂物主要来源为型 壳面层材料、坩埚材料和合金中的夹杂物。该大型结 构件采用K4169合金进行真空浇注,熔炼合金用坩埚为 纯氧化铝材质。在合金精炼过程中,钢液表面没有浮 渣,并且坩埚表面带入的氧化铝夹杂物为大块状的夹 杂物,而该夹杂物为0.05 mm左右分散均匀的小颗粒, 为此熔炼用坩埚不会导致该细小的夹杂缺陷。铸件浇 注用K4169合金中的Si含量很少(0.05%),Al元素为 合金化元素在真空条件下不会发生大量氧化。为此合 金中的Al、Si元素不会导致该点状夹杂缺陷。排除了熔

壳面层材料带入。
型壳面层制作方法为:硅溶胶+锆英粉并撒锆英
砂,型壳面层添加铝酸钴进行表面孕育。具体为粘结
剂:硅溶胶,面层粉料: 锆英粉+铝酸钴粉,粒度为
280~320目,撒砂材料:80~200号锆英砂。铝酸钴成
分为Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,采用三氧化二钴加刚玉粉按比例配
制,经球磨后进行高温焙烧得到铝酸钴粉。锆英粉成
分如表6所示,主要为硅酸锆(ZrSiO<sub>4</sub>),其中SiO<sub>2</sub>占
33.0%,ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>占66.24%。

炼过程中带入夹杂,判断该缺陷部位的AI、Si元素为型

硅溶胶中二氧化硅的粒径在7~20 nm,即0.007~0.02  $\mu$ m,由于粒径远小于50  $\mu$ m,硅溶胶中的SiO<sub>2</sub>不会造成该点状夹杂。型壳面层含有的氧化物为:ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。表7列出了粒径与目数的换算关系,280目换算成粒径为51  $\mu$ m,320目为45  $\mu$ m,100目为150  $\mu$ m。锆英粉和铝酸钴粉的粒度均在280~320目之间,该铸件中夹杂物尺寸在30~50  $\mu$ m范围内,为此氧化铝和氧化硅夹杂与铝酸钴中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和锆英粉中的SiO<sub>2</sub>粒径相吻合。由于铸件表面的点状显示主要是氧化铝夹杂,为此对该夹杂影响较大的主要是铝酸钴。

铝酸钴细化晶粒的原理是其在高温下与铁基、 钴基或镍基合金中的活性元素发生作用,还原出金属 钴。被还原出的金属钴结构与高温合金的基体非常相 近,即它们都是面心立方,晶格常数为3.5×10<sup>-10</sup> m左 右。因此高温合金基体相便在金属钴上结晶形成。由 于结晶核心增多,故铸件表面晶粒度较为细小。



表6 错英粉化学成分 Table 6 Chemical composition of zircon powder w<sub>B</sub>/%

| SiO <sub>2</sub> | $Al_2O_3$ | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> |  |
|------------------|-----------|--------------------------------|------|------------------------------------|--|
| 33.0             | 0.65      | 0.07                           | 0.04 | 66.24                              |  |

表7 粒径与目数换算表 Table 7 Conversion table of size and mesh

| 网目数 | 粒径/µm |
|-----|-------|
| 30  | 550   |
| 60  | 250   |
| 100 | 150   |
| 270 | 53    |
| 280 | 51    |
| 300 | 48    |
| 325 | 45    |

试验表明<sup>[7]</sup>, 纯的铁、钴、镍金属的铸件表面不 会被铝酸钴所细化,只有在铁、钴、镍基合金中含有 Cr、Al、Ti、C等活性元素时,铝酸钴才能使铸件表面 晶粒细化,以Al为例,其反应式为: CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+ 2/3 Al → Co+4/3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。K4169合金中包括了Cr、Al、Ti、C 等活性元素,采用铝酸钴孕育的型壳在合金浇注过程 中会产生晶粒细化效果,该晶粒细化过程产生钴原子 的同时,也出现氧化铝,该氧化铝脱离型壳表面进入 到合金中就会造成铸件表面的夹杂缺陷,从而在铸件 表面产生点状夹杂显示。

#### 2.5 改进试验

开展了降低型壳的浇注温度的试验工作,以此降 低型壳中铝酸钴与合金中的Al、Ti、Cr、C等活泼元素 反应。降低浇注温度的同时,为避免型壳浇注后出现 冷隔等缺陷,将铸件的预热温度进行相应提高。

图9为两件降低浇注温度生产铸件的荧光检查照 片。从浇注后的荧光照片看,铸件的点状显示缺陷明 显降低,一次荧光整体较好。这说明降低浇注温度有 利于降低钢液与型壳面层的反应,可以达到降低铸件



图9 改进后的荧光显示情况 Fig. 9 Improved fluorescence display



表面荧光点状缺陷显示的目的。

### 3 结论

(1)铸件表面的荧光显示缺陷为浇注过程中合金 与型壳反应的产物,主要产生的原因为型壳中的铝酸 钻在晶粒细化过程中发生化学反应,导致产生夹杂物 附着在铸件表面,进而出现荧光显示的点状缺陷。

(2)降低合金的浇注温度并适当提高型壳的预热 温度,可以降低铸件的型壳反应强度,从而达到降低 铸件表面荧光缺陷显示的目的。

#### 参考文献:

- [1] 孙宝才,鲁悦,林中天,等. K417G合金铸件荧光显示问题研究 [J]. 铸造, 2018, 67(10): 915-917.
- [2] 姚雷,谢秋峰,李杨,等. K4169合金涡壳体熔模铸造工艺试验 [J]. 铸造,2016,65(1):45-48.
- [3] 马岳,胡尧和,谢锡善,等. 细晶铸造IN718C合金显微组织对持久性能的影响 [J]. 北京科技大学学报,1996(3): 251–254.
- [4] 熊玉华,杨爱民,李培杰,等.K4169高温合金组织细化研究[J].航空材料学报,2001,21(3):25-28.
- [5] 于忠军. 高温合金叶片表面晶粒细化新工艺的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2007:31-38.
- [6] 邱华,钱翰城,AWADSH,等.K418B高温合金用铝酸钴晶粒细化剂的研制及应用[J].铸造技术,2004,25(4):265-266.
- [7] 王洪基,柳贤福,谢波,等. 氧化钴孕育剂的形成机理及精铸工艺的研究 [J]. 汽轮机技术期刊,2002,44(3): 191–192.

## Analysis of Fluorescent Display on Surface of Large Structure Investment Castings

WANG Yu-fei, LI Bo, YANG Gang, YANG Wei, BAI Hao, SHI Yu-e (AECC Shenyang Liming Aero-Engine Corporation Ltd., Shenyang 110043, Liaoning, China)

# Abstract:

The large structural parts produced by precision casting often have surface point display defects in the process of fluorescence inspection. The defective parts were analyzed by optical microscope and scanning electron microscope, and the surface compositions of mold shell and casting were analyzed by portable X-ray fluorescence spectrum. The results showed that the fluorescent defects on the surface of the casting were holes, and the inclusions were black irregular blocks different from the color of the substrate. Energy spectrum analysis showed that the contents of Al, Si and O in the defect parts were high. The X-ray fluorescence spectrum analysis showed that the Al content on the surface of the casting increased obviously after pouring, indicating that the Al element in the alloy participated in the chemical reaction of the mold shell. Through analysis, it is determined that the defect was oxide inclusion caused by mold shell reaction. The process test of reducing pouring temperature was carried out to reduce the mold shell reaction and reduce the fluorescence display on the surface of the casting.

#### Key words:

casting; fluorescence defect; alumina inclusion; silicon oxide inclusion