

制壳耐火材料新秀 —— 熔融石英

—国外精铸技术进展述评(5)—

原载《特种铸造及有色合金》，2005（5）：294~298

熔融石英在精铸中应用虽然已有相当长的历史，但以往主要用作陶瓷型芯，用作型壳则主要用于面层，背层很少使用。这种状况近10年来在美、欧各国有很大改变。2001年美国著名耐火材料生产厂商 Minco 公司，公布了对美国熔模铸造行业制壳耐火材料使用现况的调查统计数据，各种耐火材料消耗量所占比例的大致如下^[1]：

铝-硅系耐火材料55%、熔融石英30%、刚玉9%、锆石6%

可见在美国精铸业中，熔融石英异军突起，在精铸制壳耐火材料的使用量中，已仅次于铝-硅系材料，远远超过锆石等其他耐火材料，迅速成为制壳耐火材料的一枝新秀。

一. 熔融石英与铝-硅系材料的比较

2000年美国Minco Inc.在美国第48届精铸年会和INCAST 2001(3)发表的论文^{[1][2]}，对熔融石英和铝-硅系耐火材料进行了全面的分析对比。主要结果如下：

- 1) 型壳重量 熔融石英密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，铝-硅系材料约 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，故同样厚度型壳，前者重量明显轻于后者，有利于减轻工人劳动强度和机械手操作^{[1][2]}。
- 2) 热膨胀率 图5-1和图5-2所示分别为脱蜡和焙烧过程中，这二种材料热膨胀率的比较^{[1][2]}。热膨胀系数小是熔融石英的一个很大的优点，有利于减小加热时，型壳内外因温度差造成的热应力，因而有利于防止脱蜡和焙烧过程中型壳开裂和变形。同时，对提高铸件尺寸精度度甚为有利。所以，尺寸精度要求高的产品，就更适合采用熔融石英。

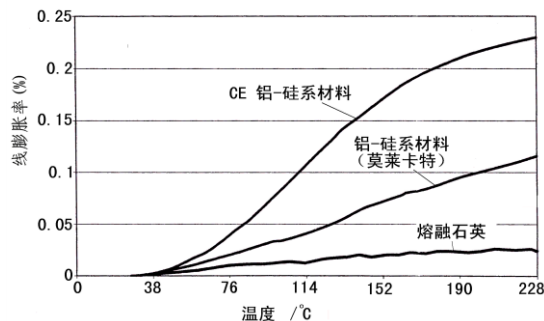


图5-1 脱蜡过程中二种材料热膨胀率的比较

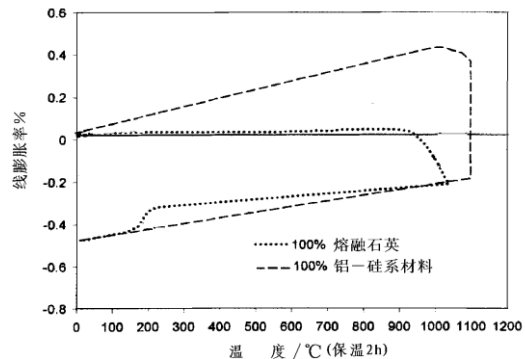


图5-2 焙烧过程中二种材料热膨胀率的比较

- 3) 力学性能和透气性 表5-1所列为二种材料制得型壳的力学性能和透气性比较，结果显示，湿强度和断裂韧度，熔融石英型壳稍低于铝-硅系型壳，但透气性却远高于铝-硅系型壳^{[1][2]}。
- 4) 高温抗蠕变能力 当采用熔融石英撒砂料代替硅酸铝时型壳高温抗蠕变能力提高（图5-3）^{[1][2]}。熔融石英在高温下（约 1200°C ）结晶化转变可作为这种现象的一种解释（图5-4）。

表 5-1 熔融石英和铝硅系材料型壳性能比较

试样名称	A	B	C
型壳材料	熔融石英粉+ 30/50# 熔融石英砂	莫莱卡特粉+ 16/30# 莫莱卡特砂	熔融石英粉+ 16/30# 莫莱卡特砂
室温抗弯强度 /MPa	3.98	4.11	3.37
断裂韧度 /MPa	5009	5299	4223
断裂指数	0.0167	0.0166	0.0155
透气性 / 10^{-10}cm^2	18.3	8.6	18.2

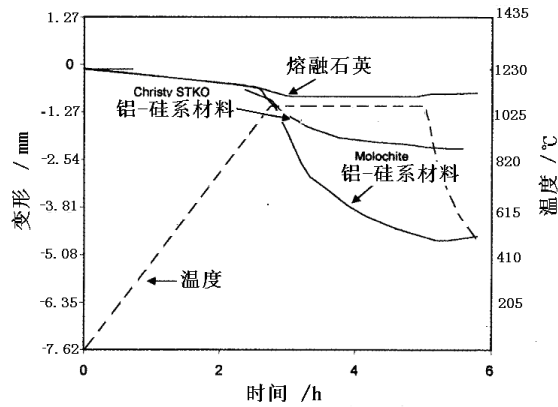


图5-3 不同材料在高温下变形量的比较

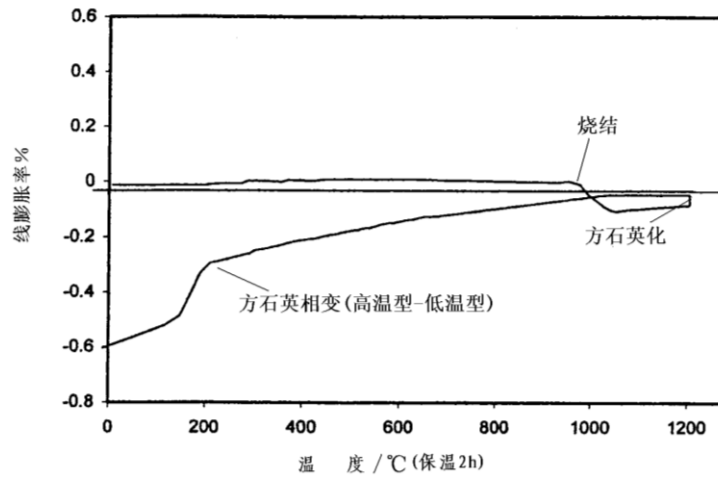


图5-4 熔融石英型壳在加热过程中的相变

5) 脱壳性 容易脱壳和清理是熔融石英迅速崛起的最重要原因。不同材料型壳残留强度试验结果见表5-2^{[1][2]}。可见熔融石英型壳残留强度大大低于铝-硅系材料。这是因为熔融石英在 $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ 高温下会转变为方石英。实践证明,在浇注温度下,型壳中大约有70%熔融石英转变为方石英^[2]。当型壳温度下降至 300°C 左右,方石英又由高温型转变为低温型,同时体积骤变(图5-4),无数裂纹随之产生,型壳强度剧降,脱壳性随之明显改善^[7]。此外,对于全铝-硅系型壳来说,如采用碱煮、碱爆等化学清理方法,碱液只能溶解粘结剂中的二氧化硅,对耐火粉、粒料却无能为力。但对熔融石英型壳来说,无论粘结剂还是耐火材料,碱液都有强烈的腐蚀作用。试验表明,在质量分数50%KOH溶液中沸腾碱煮,全熔融石英型壳经109分钟就大部溶解,而铝-硅系型壳则看不出有什么变化^[2]。所以,采用熔融石英,也有利于碱煮、碱爆等化学清理。减少耗碱量,提高效率。

表5-2 熔融石英和铝-硅系型壳残留强度对比 (MPa)

型壳系统	经 1037°C ,保温1h 焙烧	经 1204°C ,保温1h 焙烧
熔融石英料浆+30#/50#熔融石英砂	11.8	13.6
铝-硅料浆+16#/30#铝-硅砂	42.6	65.2
熔融石英料浆+16#/30#铝-硅砂	31.4	34.6

6) 充型难易 当温度低于 600°C ,熔融石英热导率较铝-硅系材料差(图5-5^[2]),而比热容

量又只有锆石的一半，这些因素都有利于薄壁铸件的充型。但温度高于600℃，由于熔融石英透明度高，（夜间浇注时，甚至可透过型壳看见其中流动的钢液），因此辐射散热快，铸件冷却快，更容易获得健全致密的铸件，这对于浇注铝合金薄壁精铸件甚为有利，但同时铸件产生裂纹的趋势会有所增加。

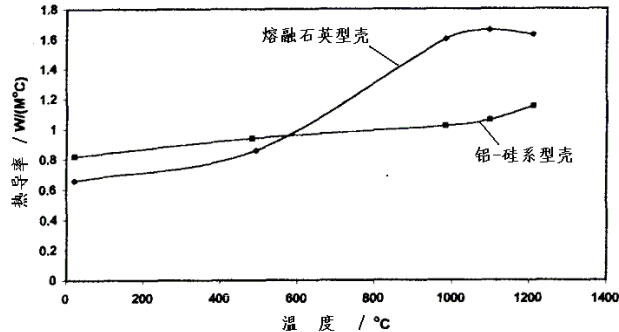


图5-5 二种材料的热导率比较

与铝-硅系耐火材料相较，尽管熔融石英有着上述诸多优点，但毕竟价格较贵，是否采用，各厂家审慎行事。至于如何使用？是用于面层，还是用于背层；是单独用，还是与其他材料混合用；是用作粉料，还是用作撒砂料；都需要依本厂具体情况而定，才能获得理想效果。

二. 熔融石英和锆石的比较

Minco Inc.发表于2002年美国第50届精铸年会的论文^[6]，对用于精铸面层的二种主要耐火材料——熔融石英和锆石进行了全面的分析对比。作为面层耐火材料，锆石具有如下优点：

- 1) 锆石粉粒度分布宽，一般无需级配，配制成的涂料浆流变性就很适合涂料，料浆覆盖性、流平性均属一流。此外，由于密度大，空料时涂料浆流淌快。
- 2) 锆石砂粒形好，多为球形（图5-6），流动性好，容易充填蜡模上的孔洞、凹槽等部位，故也很适合作为面层撒砂料。

正因为如此，长期以来以锆石为精铸型壳最佳的面层材料，已成为国内外精铸业内人士之共识。但它也有以下缺点

- 1) 经常发生周期性货源短缺，供应紧张，价格较贵；
- 2) 由于锆石是天然矿产，所以，含有某些有机物和其它杂质在所难免。其中有的（特别是Fe₂O₃、磷酸钙等）会和涂料中的粘结剂、添加剂或其它耐火材料反应，造成涂料浆pH值改变而迅速老化变质，铸件表面也容易出现硅酸铁黑褐色斑疤或丘疹。
- 3) 由于环保法规越来越严格，近来，美、欧各国普遍更加关注锆石中放射性元素可能造成的环境问题。

与此对应，熔融石英具有如下优点：

- 1) 每吨熔融石英的价格就比锆石便宜，加上密度又比锆石低得多（前者2.2g/cm³，后者4.7~4.9 cm³），所以，用熔融石英代替锆石，可显著降低制壳成本。
- 2) 熔融石英原材料经过精选，再经电弧重熔，并剔除方石英，因此杂质少，纯度高。所以，涂料浆稳定性不成问题。实践证明，熔融石英-硅溶胶涂料稳定性通常可长达一年以上。
- 3) 高温晶化，低温相变，使铸件表面容易清理。

毋庸讳言，熔融石英也存在以下缺点：

- 1) 粉料粒度分布范围通常较窄，配制涂料的涂挂性差，再加上密度小，不利于流淌、滴落；由于熔融石英涂料浆透明度高，使操作者难于识别涂层厚度和均匀程度。
- 2) 熔融石英砂粒形为多角形（图5-6），再加上密度小，容易架桥，形成浮砂。

采用熔融石英作面层耐火材料需要特别注意它的适用范围。从热力学角度考虑，在高温条件下，某些金属和合金元素会和二氧化硅反应，例如，航空结构件的重要合金材料IN-718

中的铌就会与二氧化硅起反应，置换出硅而污染合金。此外，许多高温合金中都含有铝、钛或铅、锆和钨等高活性强化元素，在浇注温度下也都有和二氧化硅反应的可能性。但从动力学角度考虑，还存在一个反应速度问题。

用熔融石英粉配制面层涂料，浇注普通碳钢和低合金钢最为稳妥。也可按适当比例和锆石粉混合浇注不锈钢。但对于含有钛、铌等高活性元素的不锈钢应慎用。一些精铸厂家认为，由于熔融石英的主要化学成分是 SiO_2 ，用它作面层材料浇注不锈钢，可能会催生黑色硅酸铁麻点或斑疤。铸件表面一旦出现此类缺陷，防止钢液和铸件氧化是有效的应对措施。值得一提的是，由于在浇注温度下，锆石也很容易分解成 ZrO_2 和 SiO_2 ，所以，即使采用锆石作面层材料，此类缺陷也同样时有发生。改用刚玉作面层材料才是较为彻底的解决办法。

三. 国内推广应用熔融石英的迫切性和现实性

日前，由于种种原因，锆石正面临周期性货源短缺，供应紧张，价格一路飙升，令许多精铸厂家叫苦不迭。采用硅溶胶粘结剂后，型壳残留强度偏高，脱壳性差，难清理，许多铸件不得不增加化学清理工序，又造成新的环境问题。然而，国外早已相当流行的制壳材料熔融石英，国人却几乎无人问津，这不能不说是跟普遍存在的一个认识上的误区有关，这就是将制壳用和制芯用熔融石英（又称石英玻璃）混为一谈，总认为它的价格贵，无法承受。其实不然，尽管二者之间无论化学成分和晶体结构无异，但由于对型芯的耐火度和化学稳定性的要求比型壳严格，所以，对杂质含量（特别是 Bi 、 Ag 、 Sb 、 Sn 、 Pb 、 Zn 等）的要求不同（见表 5-3 和表 5-4^{[7][8]}）。正因为如此，二者价格相去甚远。目前，制壳用熔融石英粉，国内市场价大约为 3000~4000 元（人民币）/吨，国外市场价也不过约 7000 元（人民币）/吨，比锆石粉便宜得多，加之密度小，如能代替锆石，经济效益不言而喻。如能换来铸件脱壳、清理的优质高效，用作背层材料也不失为一种选择。

表5-3 美国Minco公司制壳用熔融石英粉的化学成分 (质量分数, %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	CaO	Na_2O
>99.7	<0.17	<0.035	<0.025	<0.012	<0.0075	<0.005

表5-4 制芯用熔融石英（石英玻璃）的化学成分 质量分数, %

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Bi 、 Ag 、 Sb	Sn 、 Pb 、 Zn
>99.8	<0.25	<0.25	<0.5	<0.06	<0.05	<0.02	<0.01	<0.001	<0.015

注：表中数据适用于普通真空熔铸硅基陶瓷型芯。

近来国内某些精铸生产厂家的试验和经验证明，使用熔融石英型壳，钢液容易充型，脱壳性确实明显改善，好清理，代替锆石经济效益显著。与此同时，也存在以下问题值得注意：

1. 熔融石英粉配成涂料的流变行为不理想，流淌性、流平性、覆盖性等均不如锆石粉涂料，粉液比也不易达到期望的水平。由于熔融石英透明度高，涂挂模组过程中，操作者不易判断涂层厚薄和均匀程度。这些问题可考虑通过以下途径解决：
 - 1) 改变搅拌方法，先快搅，后慢搅。
 - 2) 合理级配粉料粒度。美、欧大量试验研究表明，熔融石英粉与硅溶胶配制涂料时，较适合的粉料级配是 270#或 320#细粉 50%，200#和 120#粉料各占 25%。^{[3][4][5]}
 - 3) 涂料浆中加入少量钛白粉，以降低涂层的透明度，方便涂挂。
 - 4) 采用聚合物增强硅溶胶，并添加少量改善流平性的附加物。
2. 由此可见，推广应用熔融石英，还需要得到粘结剂生产厂商的大力支持和密切配合，国外也常有熔融石英与某种合适的粘结剂捆绑销售的做法。
2. 作为面层撒砂，由于熔融石英砂粒形为多角形（图 5-6），不利于蜡模上精细部位挂砂，再加上密度小，砂粒容易架桥，形成浮砂，处置不当，浇注时容易造成钢液渗漏。对此，

可适当减小撒砂粒度，用 70# / 120# 砂代替 50# / 100# 砂；目前国产熔融石英砂中，粉尘含量高（见图 5-7），也是产生浮砂的重要原因。不难看出，制订精铸用熔融石英砂 / 粉的产品质量标准也是当务之急。采用聚合物增强硅溶胶，也有利于减少浮砂。

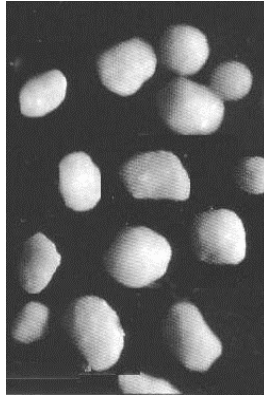


图 5-6 熔融石英砂（左）和锆石砂（右）的粒形对比

图 5-7 进口（左）和国产熔融石英砂（右）粉尘含量对比

3. 温度 / 湿度变化对型壳质量的影响，比其他耐火材料更为敏感。因此，对上述工艺条件的控制要求更严格。
4. 由于熔融石英在 1200℃ 附近转变为方石英，随后，冷却至 300℃ 左右产生相变。所以，型壳焙烧后应尽快浇注。如果工艺要求必须二次焙烧，则焙烧温度务必低于 1000℃。
5. 由于熔融石英热膨胀系数小，铸件尺寸可能会变小。
6. 若只用熔融石英作面层耐火材料，就有可能与背层材料的膨胀率不匹配，造成型壳焙烧时，面层涂料层龟裂。

综上所述，熔融石英用作制壳背层材料，在技术上难度较小，用作面层材料，则需要下点功夫。熔融石英作为一种制壳材料，在我国推广应用尚属新生事物，需谨慎从事，一切通过试验，防止大起大落。

参 考 文 献

- 1 Jerry D. Snow & David H. Scott Minco, Inc. Comparing Fused Silica And Alumino-Silicate Investment Refractories. INCAST, 2001(3): 24~27
- 2 Jerry D. Snow & David H. Scott .Comparison Fused Silica to Alumino-Silicates in Water Based Shell Systems. Investment Casting Institute: 48th Annual Technical Meeting, USA, 2000, No.17.
- 3 Ronald S. Doles. The Characterization Of Fused Silica Backup Slurries Using A Three Factor Simplex Centroid Design. Investment Casting Institute: 45th Annual Technical Meeting, USA, 1997, No9.
- 4 Tom Branscomb. Effect Of Fused Silica Flour Particle Size Distribution On Slurry And Shell Properties. INCAST, 2002(4):16~17
- 5 Jeffrey C. Niles. The Effect Of Particle Size Of Fused Silica Flour On Shell Properties. Investment Casting Institute: 45th Annual Technical Meeting, USA, 1997 No10
- 6 Jerry D. Snow, David H. Scott and Bill S. Snyder. Permeable Prime Coats: Effect On Dewax Shell Cracking. Investment Casting Institute 50th Technical Conference & Expo , USA, 2002, No.17:1
- 7 佟天夫, 陈 冰, 姜不居. 熔模铸造工艺. 北京: 机械工业出版社, 1991. 381, 389~390
- 8 《航空制造工程手册》总编委会. 航空制造工程手册: 发电机叶片工艺. 北京: 航空工业出版社, 1997. 163