

精铸型壳“墨点”和铸件“黑皮”分析

陈冰

(北京航空航天大学)

摘要 以锆石砂粉为面层、高岭石系耐火材料为背层制成的精铸型壳浇注不锈钢铸件,经常在铸件表面出现大面积“黑皮”和相互孤立的凹陷疤痕,严重影响铸件质量。通过生产现场跟踪调查,结合俄歇能谱分析等手段,对缺陷部位化学组成和形成原因进行分析探讨。指出:铸件表面的疤痕与型壳表面“墨点”直接相关;而“黑皮”主要是型壳面层中的氧化铁与铸件表面氧化产生的各种金属氧化物反应生成的尖晶石型复杂化合物。在此基础上,提出了防止此类缺陷的措施。

关键词 熔模铸造;表面缺陷;硅酸铁

中图分类号 TG249.5

文献标志码 A **文章编号** 1001-2249(2006)12-0805-03

1 型壳表面“墨点”

1.1 缺陷特征

铸件脱壳后表面上出现大小不等、形状各异、相互孤立的黑斑(见图1),类似太阳表面的“黑子”。喷砂后,黑斑被除去,铸件表面留下与黑斑大小、形状相同的凹陷疤痕。

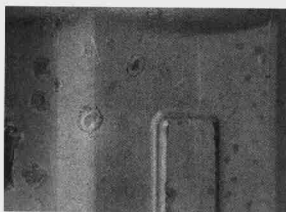


图1 脱壳后铸件表面出现的黑斑

1.2 形成原因分析

将焙烧后的型壳砸开,经常可以看到许多大小不等的黑斑,就像是掉在纸面上的“墨点”(见图2),将之取下进行俄歇能谱分析,其结果见图3。可见其化学组元中,含锆很少,主要是铁、硅、氧等元素。说明其化学成分并非是型壳面层耐火材料硅酸锆,而主要是硅酸铁。这些硅酸铁“墨点”是怎样产生的呢?

首先,“墨点”存在于焙烧后的型壳就证明,它们是在型壳焙烧后,甚至更早就形成了,并非像以往资料所言,是浇注后,铸件表面氧化生成氧化铁与型壳中的 SiO_2 相互反应生成的。其来源不外有2个方面:

(1)将混杂在面层撒砂料(锆石砂)中的黑色砂粒取出,进行俄歇能谱分析,其结果见图4,可见其化学组元中,除锆、硅、氧之外,还含有大量铁。这就证明,锆石



图2 焙烧后型壳表面出现的“墨点”

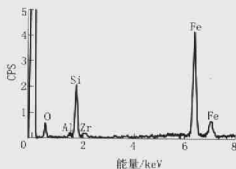


图3 型壳“墨点”的俄歇能谱

砂(粉)中的杂质元素铁,有相当一部分就是以硅酸铁形式存在的。

(2)仔细观察型壳断面不难发现,型壳表面上的“墨点”,有不少实际上是起源于背层(见图5),再通过型壳内的孔穴和缝隙逐渐渗透到型壳表面,并向四周扩散,形成“墨点”。将混杂在背层撒砂料(高岭石砂)中的黑色砂粒取出,进行俄歇能谱分析,其结果见图6。可见其化学组元中,除铝、硅、氧之外,也含有大量铁。说明高岭石砂中的杂质铁,有相当一部分也是以硅酸铁形式存在的。这是因为硅酸铁($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)形成温度低,仅 1178°C (见图7^[1])。在高岭石煅烧温度下($1250 \sim 1400^\circ\text{C}$),其中所含铁,无论以何种形式存在

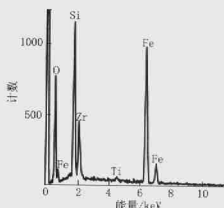


图4 混杂在特石砂中的黑色砂粒的俄歇能谱



图5 型壳表面和断面上的硅酸铁“墨点”

收稿日期:2006-10-05

作者简介:陈冰,男,1938年出生,教授,北京航空航天大学,通讯地址:北京航空航天大学内803楼1403室(100083),电话:010-82313235, E-mail:chenb803@yahoo.com.cn

(包括游离铁、 Fe_2O_3 、 FeO 和 Fe_3O_4 等),都可能与高岭石在煅烧过程中分解生成的二氧化硅反应,转变成硅酸铁,其反应式如下:

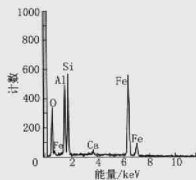
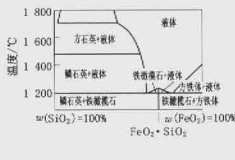
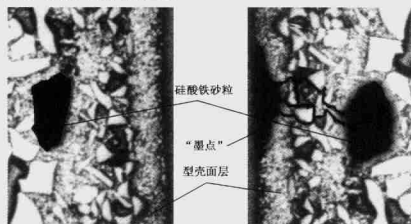


图6 混杂在高岭石砂中

图7 FeO-SiO_2 二元系相图

的黑色砂粒的俄歇能谱

生成的硅酸铁(铁橄榄石),在还有其他杂质参与的情况下,其熔点甚至可降低至1 000℃以下,并具有很好的流动性。型壳焙烧温度(约1 100℃)足以使之熔为液体,并具有向四周渗透扩散的能力。距离型壳表面较近的硅酸铁砂粒,熔融后完全可能渗透到型壳表面形成较大的“墨点”(见图8)。浇注后这些“墨点”牢固粘结在铸件表面,脱壳后便形成与墨点大小、形状相似的黑斑(见图9),而型壳上相应部位则由于表面层被硅酸铁粘连剥落而留下许多“印记”(见图10)。由于“墨点”在高温下对铸件有侵蚀作用,喷砂后,黑斑虽被除去,铸件表面却留下与黑斑大小、形状相似的凹陷疤痕,影响铸件表面质量。



(a) 焙烧前

(b) 焙烧后

图8 型壳表面“墨点”形成示意图

值得指出的是,假如制壳耐火材料中含铁量高,型壳中存在大量硅酸铁砂、粉,势必对其耐火度造成严重危害,铸件表面甚至会出现严重“灼伤”状态(见图11)而彻底报废。

2 铸件表面“黑皮”和麻坑

2.1 缺陷特征

目前国内某些不锈钢铸件另一种常见的缺陷是,



图9 粘连在铸件 图10 型壳表面留下 图11 铸件表面
表面的“墨点” 的“墨点”印记 严重受损
铸件脱壳后表面出现大面积的“黑皮”,其分布具有随机性(见图12)。其实,放大看这些“黑皮”是由许多黑色粟米状丘疹组成(见图13)。它们十分顽固,喷砂也不能将之除去,化学清理(碱爆或酸泡)后形成许多圆



图12 铸件表面“黑皮” 图13 “黑皮”放大照片
形状小麻坑(见图14),严重恶化铸件表面质量。

“黑皮”俄歇能谱分析结果(见图15)说明,与硅酸铁“墨点”不同,其化学组元中硅含量很少,主要是铁、铬、锰、镍等金属元素和氧,估计其化学成分应为氧化铁和尖晶石型氧化物(例如铁铬尖晶石 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)组成的复杂低熔点共熔物。

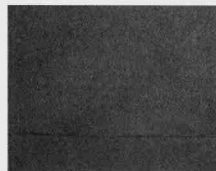


图14 化学清理后的“黑皮”

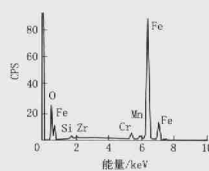


图15 “黑皮”的俄歇能谱

2.2 形成原因分析

焙烧后型壳表面的某些局部,有时看上去并不是纯白色,而是红褐色或浅灰色,其分布也具有随机性。放大来看,这些带颜色的部分也是由许许多多小点组成(见图2和图16)。型壳面层材料(例如锆石),理应为纯白色,所以,这些红褐色或浅灰色部分,应判为是由于其中氧化铁(Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 等)含量过高所致。当然,也不排除有另一种可能,即尽管锆石粉的含铁量并

未超标,但面层涂料使用时间太长而老化变质,开始出现絮凝或局部凝结。由于涂料浆含水,各种形态的铁(杂质),都可能转变为铁离子。按胶体化学价数法则,带正电的铁离子,特别是 Fe^{3+} ,对硅溶胶有很强的凝聚作用。所以,涂料浆一旦老化,会出现铁离子局部富集现象,令型壳表面出现大片红褐色或浅灰色斑点。正是混杂在面层涂料浆中的这些铁的氧化物,浇注后与铸件表面因氧化生成的氧化铬、氧化锰等金属氧化物反应生成尖晶石型化合物,形成“黑皮”,其反应式如下:

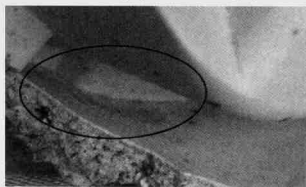


图 16 焙烧后型壳表面出现的大片红褐色斑点

面层涂料层中 SiO_2 的存在,容易与铸件表面氧化生成的 FeO 、 MnO 等金属氧化物反应生成低熔点的 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$,或许有催生“黑皮”的作用。所以,实际生产中,采用含硅材料(例如石英、锆石等)作面层涂料时,容易出现此类缺陷。而采用刚玉作面层涂料时,则少见此类缺陷。

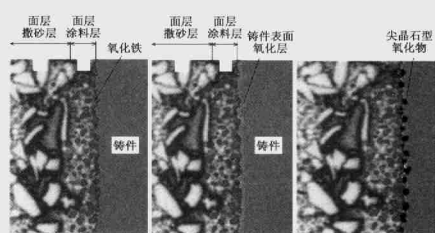
3 铸件表面氧化对形成上述缺陷的影响

如果铸件表面没有氧化,型壳表面即使存在“墨点”,熔融硅酸铁很难牢固粘结在铸件表面上,也不致对铸件表面产生严重的侵蚀作用。一旦铸件表面氧化,由于氧化铁等金属氧化物的生成,大大增强了熔融硅酸铁对铸件表面的润湿性。以它为媒介,铸件表面的金属氧化物更容易与型壳材料中的二氧化硅反应,使铸件表面被进一步侵蚀,形成凹陷的疤痕。对铸件表面“黑皮”而言,如果仅有型壳面层材料中的氧化铁,而没有铸件表面氧化产生的氧化铬、氧化锰等金属氧化物,并不足以形成尖晶石型黑色粟米状丘疹(见图 17)。所以,铸件表面氧化是出现此类缺陷的一个必要条件,其形成过程示意地表示在图 17 中。

4 应对措施

基于上述分析结果,为防止上述铸件缺陷,提出以下应对措施:

(1) 无论“墨点”还是“黑皮”,其根源都是制壳耐火材料中含铁,所以,必须严格限制制壳材料中的杂质含量,尤其是含铁量。①面层耐火材料中的含铁量,按



(a) 铸件表面未氧化 (b) 铸件表面氧化 (c) “黑皮”生成

图 17 “黑皮”形成过程示意图

我国航空工业部标准 HB 5349-86《熔模铸造用锆英石粉》规定, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \leq 0.3\%$ 。由于该标准颁布时间较早(1986年),其内容基本上沿用当时冶金部的有关标准,现在来看,显然,该标准对熔模铸造并不完全适用。随后颁布的机械工业部标准 JB 31005-88《铸造用锆砂》(即中国铸协精铸分会标准 CICBA/C 02.09-1999)规定, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \leq 0.15\%$ 。而国外相关标准,通常将 Fe_2O_3 限量定为 $\leq 0.07\%$,同时指出,若浇注壁厚 $> 20 \text{ mm}$ 铸件,应采用 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.05\%$ 的陶瓷级锆石粉/砂作面层材料*。相比之下,国内现有标准都显得过于宽松。作为铸件生产厂家,对入厂的面层耐火材料应进行严格监管,定期抽查其化学成分,尤其是含铁量。取样方法要科学合理,坚持按标准验收**。②背层耐火材料,尤其是撒砂料,过去一般不认为它会对铸件表面质量产生影响。背层材料(特别是前3层)含铁量高,照样有可能对铸件表面质量造成严重影响,所以,也要严格限制。采用回收砂制壳,由于其中含铁量往往较高,实践证明,不宜用作前3层制壳材料。

(2) 严格涂料浆质量控制和管理,定期监测涂料浆中粘结剂提取液的胶凝时间。坚决废弃已经老化变质的涂料,特别是面层涂料。

(3) 在保护气氛下浇注和冷却,可有效抑制铸件表面产生“黑皮”、氧化麻坑和疤痕。

(4) 合金在熔炼时,应尽可能避免氧化并充分脱氧,除去金属液中的氧化物。

(5) 适当降低浇注温度,有利于缓解上述缺陷。

参考文献

- 1 Jerry D S, David H S, Bill S S. Permeable Prime Coats: Effect On Dewax Shell Cracking. Investment Casting Institute; 50th Technical Conference & Expo 2002, 17

(编辑:张振斌)

* 山屋洋树. 许云祥编译. 精密铸造实用技术. 内部资料, 2002.

** 陈冰. 美、欧精铸技术十年回眸. 武汉: 中国铸造协会精铸分会, 2004.