

熔模铸造型壳用材料研究进展

王迪¹, 李九霄¹, 董安平^{2a,2b}, 隋大山^{2a}, 刘明亮¹, 王旭彤¹, 孙红飞¹, 赵志伟¹

(1.上海工程技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2.上海交通大学 a.上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室 b.金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要:近年来,随着熔模铸造发展需求的不断提升,我国工业上更多地追求精密铸件,特别是在航空航天领域,这促使着精密铸件向大型化、复杂化、薄壁化、智能化发展,而铸件质量60%与铸造过程中制备的型壳有关。基于此,综述了现阶段熔模铸造型壳用材料的研究进展,从耐火材料、黏结剂、添加剂3个方面总结了其目前的使用和改进情况。介绍了锆系耐火材料、CaO、Y₂O₃及电熔刚玉几种氧化物面层和背层耐火材料熔融石英、高岭土的应用,现阶段耐火材料的选择更多是根据不同的铸件需求来考虑的,耐火材料的搭配使用和复合耐火材料能够更好地提升型壳质量。对硅溶胶、硅酸乙酯、水玻璃3种黏结剂目前遇到的应用问题进行了分析,改进后的硅溶胶得到了更多学者认可,而硅酸乙酯和水玻璃各自有硅溶胶所不具备的优点,根据需求搭配使用更能体现三者各自的优点。总结了添加剂中常用细化剂、消泡剂、矿化剂的作用及其使用情况,现阶段添加剂的使用研究更为重要,合理地使用添加剂对整个制壳过程起到举足轻重的作用。目前我国的智能铸造发展还不是很成熟,尤其是在型壳制备方面,而未来绿色铸造和智能铸造是值得研究的重点方向。

关键词:熔模铸造;精密铸件;耐火材料;黏结剂;添加剂;智能铸造

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.04.022

中图分类号: TG221.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2023)04-0205-12

Research Progress of Materials for Investment Casting Molding Shells

WANG Di¹, LI Jiu-xiao¹, DONG An-ping^{2a,2b}, SUI Da-shan^{2a}, LIU Ming-liang¹, WANG Xu-tong¹,
SUN Hong-fei¹, ZHAO Zhi-wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. a. Shanghai Key Lab of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, b. State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

收稿日期: 2022-12-21

Received: 2022-12-21

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VI-0004-0117); 航发产学研项目 (HFZL2020CXY023); 上海市Ⅲ类高峰学科—材料科学与工程 (高能束智能加工与绿色制造)

Fund: National Science and Technology Major Special Funding Project (J2019-VI-0004-0117); HangFa Industry-University-Research Cooperation Project (HFZL2020CXY023); Class III Peak Discipline of Shanghai-Materials Science and Engineering (High-Energy Beam Intelligent Processing and Green Manufacturing)

作者简介: 王迪 (1999—), 男, 硕士生, 主要研究方向为高温合金反重力铸造控压精铸成形。

Biography: WANG Di (1999-), Male, Postgraduate, Research focus: pressure-regulating precision casting and forming in counter gravity of superalloy.

通讯作者: 李九霄 (1978—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为钛基复合材料与高温合金精密铸造成形。

Corresponding author: LI Jiu-xiao (1978-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: titanium matrix composites and superalloy precision casting and forming.

引文格式: 王迪, 李九霄, 董安平, 等. 熔模铸造型壳用材料研究进展[J]. 精密成形工程, 2023, 15(4): 205-216.

WANG Di, LI Jiu-xiao, DONG An-ping, et al. Research Progress of Materials for Investment Casting Molding Shells[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(4): 205-216.

ABSTRACT: With the development demand of investment casting increasing, in recent years, there is more pursuit of precision castings in China, especially in aerospace, which promotes the development of precision castings to be large, complex, thin-walled and intelligent. And 60% of casting quality is related to the shell prepared in the casting process. Based on this, the research progress of investment casting shell materials at the present stage was summarized, and the current use and improvement were summarized in terms of refractory materials, binders and additives. The application of zirconium refractories, CaO, Y_2O_3 and fused quartz and kaolin in surface and back layer refractories of fused alumina were introduced. At present, the selection of refractories is more considered according to different casting needs. The combination of refractories and composite refractories can better improve the quality of shells. The current application problems on three kinds of binder, namely silica sol, ethyl silicate, sodium silicate, were analyzed. The improved silica sol has been recognized by more scholars. Ethyl silicate and sodium silicate respectively have the advantages that silica sol does not have. Using them in a combined way according to the needs can reflect their own advantages. The functions and applications of refiners, defoaming agents and mineralizing agents commonly used in additives were summarized. At present, the research on the use of additives is more important. Reasonable use of additives will play a pivotal role in the whole process of shell making. At present, the development of intelligent casting in China is not mature, especially in the aspect of the shell preparation. The green casting and intelligent casting are the key directions worthy of research in the future.

KEY WORDS: investment casting; precision castings; refractory; binder; additive; intelligent casting

中国传统的“失蜡铸造”就是现在的熔模铸造，最早起源于春秋时期，对世界的冶金发展有着很大影响。熔模铸造具有铸件尺寸精度较高、表面光洁度高、可铸造出复杂铸件等优点。对于铸造大型薄壁铸件，熔模铸造是成本最低、效率最高的铸造工艺。

型壳的制备是整个熔模铸造的一道重要工序，型壳经过如图1所示的工艺流程制备而成，铸件的性能与所制备型壳的质量有很大关系，其中主要与制备型壳的材料有关，据统计，铸件废品中约有60%是由于型壳缺陷造成的。型壳主要是由耐火材料、黏结剂、添加剂组成。其中，耐火材料又可分为浆料用耐火材料和撒砂用耐火材料，根据工艺的需要可以选择搭配使用。型壳浆料分为面层浆料、过渡层浆料、背层浆料^[1]。黏结剂在制备型壳时起到黏结浆料的作用，大多是加入浆料中使用。添加剂在制备型壳过程中起到辅助作用，可以提高铸件的表面质量和型壳性能。现阶段制备型壳的材料比较复杂，目前没有详细的制壳工艺和制壳材料。随着4.0战略的提出，制造业向着先进、高效、高质量方向快速发

展，传统的制壳技术不能满足现代化产业的需求，智能制壳技术受到越来越多学者的关注^[2]。图2是智能制壳生产线示意图，其集成了PLC电气控制系统，通过自动化控制、RPID计算机识别和监测，最终实现型壳的全自动制造^[3]。智能铸造不仅可以生产高质量的铸件，还可以有效减少环境污染，符合绿色铸造理念。近几年来，有关熔模铸造型壳的研究越来越多，其中对型壳的优化改进是重点研究方向。文中分析了不同耐火材料、黏结剂、添加剂的使用情况，介绍了型壳材料性能及优化的研究进展，并展望了未来型壳制备的发展趋势。

1 耐火材料

型壳中耐火材料约占其质量的90%^[4]，所以耐火材料的选择对型壳的质量、性能，以及对铸件十分重要。型壳耐火材料组成如图3所示，一般对耐火材料的要求是有高的耐火性、较小且均匀的热膨胀系数、良好的热化学稳定性和高性价比^[4-5]。熔模铸造制备

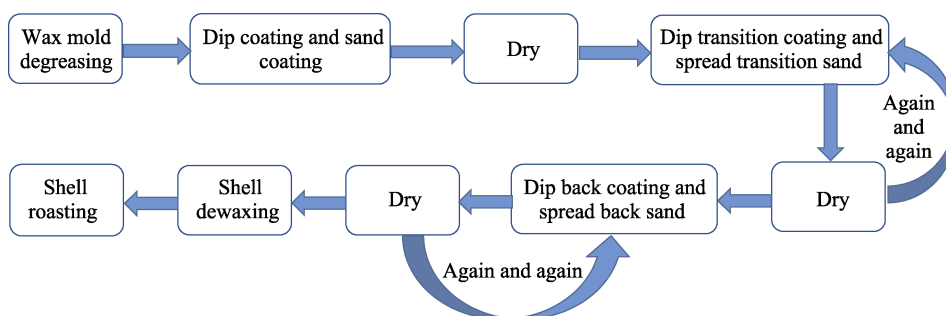


图1 制备型壳工艺流程

Fig.1 Process of preparing mold shells

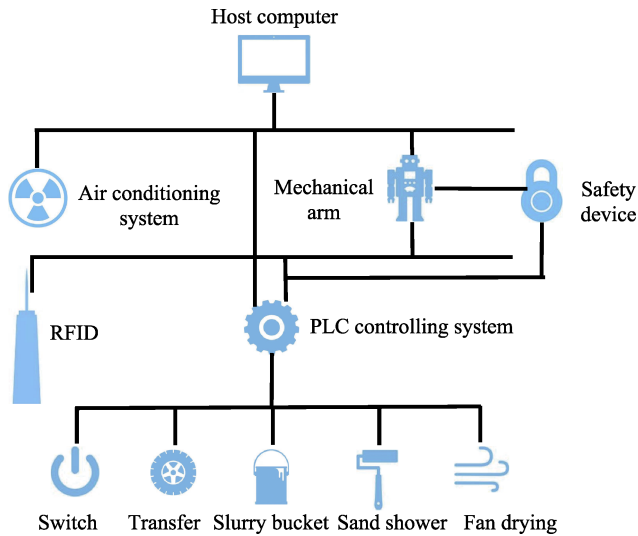


图 2 智能制壳生产线

Fig.2 Intelligent shell production line

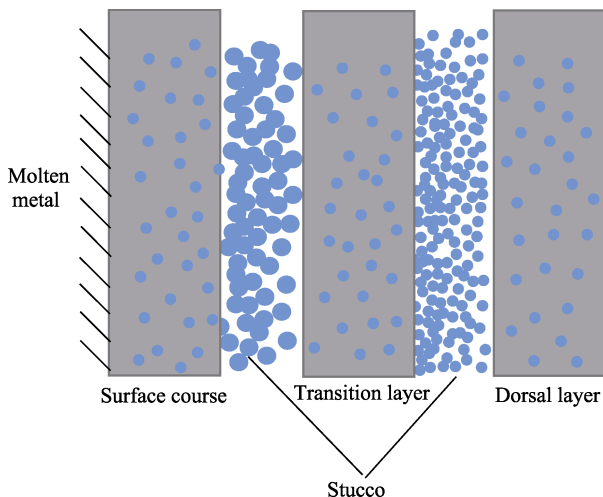


图 3 型壳耐火材料组成示意图

Fig.3 Diagram of fir composition of shell refractories

型壳的耐火材料有氧化物材料和非氧化物材料。周彦邦等^[6]采用非氧化物 644 环氧树脂石墨浆料与 2127 酚醛树脂石墨浆料均制造出大尺寸风扇空心叶片,且 2127 酚醛树脂石墨浆料制造出的型壳稳定性良好、变形小,具有一定的强度和韧性。但非氧化物材料现阶段很少作为耐火材料单独使用,而氧化物材料对型壳性能的改善效果更为突出,现阶段氧化物陶瓷型壳的使用也是最多的,所以本文主要介绍氧化物耐火材料。

1.1 面层用耐火材料

对于熔模铸造,目前国内外常用的氧化物陶瓷材料有锆系氧化物材料、CaO、Y₂O₃及电熔刚玉^[7],其具有较高的常温和高温强度,收缩率较小,制备出的铸件精密度和光洁度高。由于面层材料会与铸件直接接触产生化学反应,影响铸件表面质量,所以对面层

耐火材料的要求较高。

一般高温合金铸造多采用锆砂作为制备型壳的面层材料,锆砂制备的浆料流动性较好、覆盖率较高、涂挂均匀,可防止涂挂不均匀而导致型壳高温变形。锆砂的粒形多为球形,其还可以作为面层撒砂材料以填补涂挂的不均匀,或填补型壳的孔洞、凹槽等不易填补的部位^[8]。蒋文明等^[9]通过正交优化试验,选取了 9 种不同面层耐火材料与黏结剂组合制备出的型壳进行表面质量研究,发现锆英砂作为面层耐火材料时表面质量较好,铝矾土次之,石英粉较差。李小明等^[10]发现,锆英砂加入镁钙质耐火材料中可以生成新的高熔点物相,对面层耐火材料性能有很大改善。锆英砂作为制备型壳的材料应用很广,利用其本身优势经常作为背层的撒砂材料。ZrO₂是一种化学性质不活泼、熔点高达 2 650 °C 的超级耐高温材料,有其他耐火材料利用 ZrO₂ 的优点与其制成复合耐火材料来提高材料性能。如: MgO 耐火材料有着优良的抗腐蚀能力,但热膨胀系数较大,很容易出现水化现象;当在原有材料的基础上引入 ZrO₂,不仅可以提高耐火材料的抗腐蚀能力,还可以提高抗热震性^[11-12]。ZrO₂和 MgO 组成的 MgO-ZrO₂ 质耐火材料可以提升镁质耐火材料性能,不仅可以强化 MgO 晶界,还可以改善型壳的渗透性能^[13]。对于铸造钛铝合金,一般制备型壳采用的耐火材料多为锆酸盐,其中 BaZrO₃ 的化学性质最为稳定^[14]。张钊等^[15]用 BaCO₃ 和 ZrO₂ 原料合成了复合材料 BaZrO₃。魏超等^[16]研究了 BaZrO₃ 作为耐火材料制备的型壳与钛合金的界面反应,通过 EDS 对界面进行化学成分分析发现,离界面层越远的区域 Zr 元素越少,而 Ba 元素没有检测到,说明 BaZrO₃ 耐火材料对熔体有很好的惰性。可见,锆系耐火材料中 ZrO₂ 的使用可以弥补其他耐火材料遇到的很多缺陷。

CaO 作为耐火材料常在真空铸造时使用, CaO 除有一般碱性耐火材料的优点外,还具有热力学稳定的特征。但 CaO 容易与 CO₂ 和 H₂O 反应,单独作为耐火材料制成的型壳硬度也不够高,所以很少单独使用。Li 等^[17]通过焙烧 CaO 和 ZrO₂ 粉末研制出了 CaZrO₃, 其性能良好。需要注意的是, CaZrO₃ 的高温化学稳定性受环境影响,在碱性条件下是不稳定的,而在非碱性条件下较为稳定^[18]。Kim 等^[19]研究了 CaZrO₃ 作为面层耐火材料与 ZrO₂ 的对比,试验结果表明, CaZrO₃ 涂层表面的化学惰性不比 ZrO₂ 差,而且 CaZrO₃ 的成本更低。陈光耀等^[20]通过掺杂 CaO 对面层耐火材料 BaZrO₃ 与富钛合金的界面反应影响研究发现,随着加入的 CaO 越来越多,可以提高基体晶粒的长大速度;而且利用 CaO 的特性可以提高 BaZrO₃ 的高温热力学稳定性,减少耐火材料 BaZrO₃ 与富钛合金的反应。钙镁质耐火材料是铸钢常用的耐

火材料,其中,耐火材料中的CaO可以吸附金属熔体中的S、P、O等非金属夹杂物,使金属熔体得到净化^[21]。但需要注意的是,CaO的含量会影响钙镁耐火材料的性能。吴占德等^[22]通过试验对比了16组不同含量的CaO对钙镁耐火材料抗水性的影响,发现随着CaO含量的提升,钙镁耐火材料的抗水性由好变差,CaO含量不超过20%时,耐火材料均具有良好的抗水性。所以,在保证钙镁耐火材料抗水性的前提下可以适当提高CaO的含量来提高耐火材料的热力学稳定性。

随着对铸件质量要求的提高, Y_2O_3 作为耐火材料得到了很多学者的认可。 Y_2O_3 有着耐高温、耐腐蚀、导热性低、高温化学性质稳定的特性,特别是对于铸造钛合金,纯 Y_2O_3 与熔融钛合金几乎不反应,是比较理想的面层耐火材料。范李鹏等^[23]将 Y_2O_3 作为面层耐火材料制备型壳,从而铸造钛合金,得到的型壳内壁宏观上没有明显缺陷,微观上有着可提高透气性的裂纹,型壳的高温强度也完全达到了铸造钛合金对型壳的强度要求。张胤等^[24]研究了 $BaZrO_3/Y_2O_3$ 复合材料作为铸造用坩埚与钛铝合金的反应,发现虽然会有界面反应,但是坩埚仍然有良好的抗腐蚀能力,这主要源于 Y_2O_3 的加入。但 Y_2O_3 比较昂贵,不适合用于工业大规模生产,所以目前更多的是将 Y_2O_3 粉体作为耐火材料的添加剂来提高耐火材料的性能。马妍等^[25]将CaO和MgO作为制备型壳的主要耐火材料,通过对比加入不同量的 Y_2O_3 粉体感应烧结得到的型壳试样,发现加入质量分数为3%的 Y_2O_3 效果最好, Y_2O_3 可以减小CaO焙烧后的晶粒粒径,进而提高型壳表面的致密度。薛宗伟等^[26]研究了 Y_2O_3 粉体对MgO陶瓷型壳烧结和热震性能的影响,发现加入 Y_2O_3 不仅可以通过抑制方镁石晶粒的生长来提高型壳的致密性,还可以通过第二相增韧来提高型壳的断裂韧性,进而提高烧结型壳的抗热震性,说明 Y_2O_3 粉体既可以弥补MgO膨胀系数大的缺陷,也可以作为烧助剂以提高MgO陶瓷型壳的致密性。由此看来, Y_2O_3 作为添加剂可以改善很多耐火材料的不足。

电熔刚玉作为传统的耐火材料,有着抗热震性、抗渣性、防脱落等特点,常作为铸造高碳钢所需型壳的面层耐火材料,学者们对 Al_2O_3 系耐火材料的研究也越来越多。吴帅兵等^[27]总结了 Al_2O_3-C 耐火材料中加入纳米炭黑、碳纳米管、石墨烯可以有效提高材料的抗热震性、抗侵蚀能力和力学性能。李鹏涛等^[28]研究了电熔锆莫来石对 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 系耐火材料的影响,分析得知,在高温烧结时莫来石发生析晶反应,生成的玻璃相渗入到基质的气孔中,通过提高基质的结合能力来改善材料的热震性。对于铸钢所需制备的型壳,现阶段将 $Al_2O_3-MgO-CaO$ 系耐火材料作为面层用耐火材料的使用较多。 $Al_2O_3-MgO-CaO$ 系耐火材料是在原来的 Al_2O_3-MgO 系耐火材料中加入适量的廉价石灰,既可以实现材料的轻量化,又可以实现节能减排^[29-30]。在 $Al_2O_3-MgO-CaO$ 相图中,出现液相时温度高达1730℃,可见此类耐火材料有着很好的耐高温性^[31]。 $Al_2O_3-MgO-CaO$ 系耐火材料主体晶相是由 $MgAl_2O_4$ 和 $CaAl_4O_7$ 化合物组成的,其中 $MgAl_2O_4$ 有着良好的抗热震性和抗腐蚀性^[32-33];而 $CaAl_4O_7$ 自身膨胀系数低,可以与其他高热膨胀系数材料复合以降低整体热膨胀系数,从而提高抗热震性^[34]。李人骏等^[35]研究发现,电熔 $MgAl_2O_4$ 可以提高 $Al_2O_3-MgAl_2O_4$ 复合耐火材料的抗蠕变性,这是因为 $MgAl_2O_4$ 与氧化铝基质发生固溶反应产生二次尖晶石层,有效连接了骨料与基质。由此看来,电熔刚玉虽然是传统耐火材料,但其中很多铝系耐火材料的优化改进是值得关注的,这也是未来制造高合金钢不可缺少的一部分。

综上所述,总结了几种常见面层用耐火材料的特性,如表1所示。在制备型壳时,对于界面反应要求高的铸件可以选择锆系面层耐火材料,而且 ZrO_2 的加入可以改善复合材料的化学稳定性。由于CaO的特性和 Y_2O_3 昂贵的特点,CaO和 Y_2O_3 很少单独作为耐火材料使用,铸造钛铝合金时,它们可以作为添加剂来改善复合材料的热力学稳定性、抗水性、抗热震性等性能。电熔刚玉作为传统耐火材料,是铸造高合金钢时优异的型壳耐火材料,复合材料的改进可以

表1 几种面层用耐火材料的特性
Tab.1 Characteristics of refractories for surface layer

Surface refractory	Character
Zircon sand	Good fluidity, can be used as sand refractory, often used in high temperature alloy shell surface refractory;
MgO-ZrO ₂	Slag erosion resistance, thermal shock resistance, no pollution;
BaZrO ₃	Good inertia, often used in titanium aluminum alloy shell refractory materials;
CaZrO ₃	Good thermodynamic properties, often used for cast steel shell refractory;
Y ₂ O ₃	High temperature resistance, corrosion resistance, low thermal conductivity, stable chemical properties at high temperature, can be used as shell additives, high cost;
Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	Good thermal shock resistance, high temperature resistance, often used in cast steel shell refractory materials;
MgAl ₂ O ₄	Good creep resistance, thermal shock resistance, corrosion resistance.

解决其原有的很多问题。

1.2 背层用耐火材料

过渡层耐火材料通常由面层与背层的混合浆料搭配使用, 根据铸件工艺需求, 铸件要求高的型壳过渡层选用面层耐火材料, 铸件要求低的型壳过渡层选用背层耐火材料。背层耐火材料不与金属液接触, 所以一般没有面层耐火材料要求高, 背层耐火材料一般会影响型壳的强度和铸件的尺寸精度。

目前, 国内制备型壳选取的背层耐火材料多为高岭石和熔融石英, 常见的高岭石有 Molochite、马来粉砂、仿 M 合成料、上店土等。高岭石没有锆砂昂贵, 而且资源比较丰富, 高岭石一般从高岭土中提取, 可作为背层撒砂或浆料耐火材料, 其中高岭土分为煤系和非煤系。谭科杰^[36]使用 FS-III 硅溶胶作为黏结剂, 研究了煤系高岭土和非煤系高岭土分别作为耐火材料对型壳透气性的影响, 结果表明, 无论在常温还是高温条件下, 煤系高岭土耐火材料的透气性一直是非煤系高岭土耐火材料透气性的 1.5 倍左右, 所以一般选用煤系高岭土作为耐火材料更为合适。高岭石作为背层耐火材料最大的特点是抗高温, 具有在高温下承受负荷而不变形的能力, 还具有高黏附性、强耐酸碱性、稳定性好、吸附能力强等特点^[37]。值得注意的是, 虽然高岭石有很好的耐高温性能, 但型壳的焙烧温度也会影响型壳的脱壳性能, 郭馨等^[38]通过研究型壳烧结温度对型壳残留强度的影响发现, 900~1 200 °C 时型壳残留强度小; 1 200~1 500 °C 时由于杂质氧化物反应有助于二次莫来石化反应, 导致型壳残留强度增大; 高于 1 500 °C 时型壳结晶, 脱壳性能更差。所以, 应选择合适的烧结型壳温度, 不能一味追求型壳的强度。如果将硅溶胶作为黏结剂, 浆料中存在的 Fe、Mg、Na、Ca、K 等元素在型壳高温焙烧时会与硅溶胶中的 SiO₂ 反应生成低熔点物质, 导致型壳高温软化^[39], 所以使用高岭石作为耐火材料时要严格把控好浆料中杂质的含量。

熔融石英作为背层浆料可以改善型壳的透气性和脱壳性, 特别是在处理复杂构件脱壳时可以提高脱壳效率。熔融石英的特点是线膨胀系数极低、热导率低、耐高温、热抗震性良好^[40]。大多数耐火材料的高温强度和残留强度都成正比, 解决残留强度一直是个难题, 但熔融石英呈现的规律为高温强度越大, 残留强度越小, 因为熔融石英在 1 200 °C 时会出现析晶现象而转化为方石英, 方石英在低温时会体积收缩, 可以很好地弥补残留强度大的缺陷。如在面层浆料锆英砂中加入 5%~10% 熔融石英粉, 可以提高型壳的脱壳性和透气性^[41]。随着铸件要求越来越高, 纯耐火材料已不能满足型壳的性能需求, 越来越多的学者研究混合浆料来提高型壳性能。赖君豪^[42]通过 20% 高岭石、

30% 精制石英、50% 熔融石英 (质量分数) 混合制成的浆料脱壳性能远大于单一高岭石作为耐火材料。这是因为熔融石英可以提高析晶率, 精制石英可以克服高岭石 α 值不匹配的缺点。为了更好地提高熔融石英耐火材料的性能, 近几年来对熔融石英复合材料的研究也越来越多。胡超等^[43]研究了加入堇青石对熔融石英质耐火材料的影响, 结果表明, 加入堇青石的熔融石英耐火材料可以减小型壳的烧成收缩率、提高型壳的抗热震性和脱壳性。这是因为堇青石可以促进莫来石的生长, 其本身具有良好的抗热震性。从高温合金铸造现状来看, 熔融石英资源丰富、所含杂质少, 非常适合作为背层耐火材料, 特别是铸造不锈钢铸件时可以与锆砂搭配发挥更好的效果, 而为了提高耐火材料的性能, 熔融石英复合材料未来也是值得研究的。

综上所述, 煤系高岭石适合作为耐火材料, 使用高岭石作为背层耐火材料时要注意焙烧温度和高岭石中的杂质会影响耐火材料的性能。熔融石英耐火材料高温残留强度小, 有助于型壳脱壳, 熔融石英复合材料的使用可以弥补原有耐火材料的不足。高岭石和熔融石英搭配使用可以发挥各自的优点, 提高型壳综合性能。

2 黏结剂

在制备型壳时, 黏结剂起到结合每层耐火材料的作用, 黏结剂的选择和使用会直接影响型壳的一系列性能。熔模铸造型壳制备常用的黏结剂有硅溶胶、水玻璃、硅酸乙酯、复合黏结剂。选取黏结剂一般从干燥时间、制壳效率、湿润度、铸件精度等方面来考虑。

硅溶胶是现阶段制备型壳最常用的黏结剂, 制备出的型壳有着表面粗糙度低、尺寸精度较高、表面光洁度高等特点, 可以提高铸件表面光洁度^[44]。相比于水玻璃和硅酸乙酯, 硅溶胶属于环保型黏结剂, 不需要添加硬化剂且型壳有较高的高温强度和抗变形能力, 符合未来绿色铸造的发展方向。由于硅溶胶干燥时间较长, 制壳效率低, 所以近几年来很多学者致力于研究快干型硅溶胶。吕志刚等^[45-46]研制出的增强型快干硅溶胶 FS-III 可以将制备型壳各层干燥时间缩短至 1~2 h, 而在 FS-III 硅溶胶的基础上制备出的硅溶胶 F 还可以提高型壳高温强度, 降低残留强度。相比于普通硅溶胶, 李毓飞等^[47]研制出的 ZF-801 型快干硅溶胶对铸件表面的飞翅可减少 80%~90%, 有效提高了铸件质量。赖洪等^[48]研制了 SKP27-3 硅溶胶作为面层黏结剂, 制得的铸件内腔表面光滑, 致密度高, 相对于 830 硅溶胶, 废品率从 11.72% 下降到 4.45%。Lu 等^[49]采用碳-尼龙混杂纤维对硅溶胶熔模铸造型壳进行了改性, 改性的型壳传热性得到了良好的提升, 这是因为烧结过程中尼龙纤维的熔化导致型

壳基体出现了孔洞,从而硅溶胶渗透效果更好。可见,快干胶的使用和对硅溶胶的改进已经取得了不错成果,得到了更多学者的青睐,硅溶胶的改性也得到了很大的提升。

硅酸乙酯是国际上使用历史最悠久的黏结剂,目前我国可供应的硅酸乙酯黏结剂有硅酸乙酯 32、硅酸乙酯 40,除此之外,国外还有硅酸乙酯 50。肖克^[50]研究了黏结剂硅酸乙酯 50 在熔模铸造中的使用,发现与硅酸乙酯 32、40 相比,硅酸乙酯 50 的水解液稳定性更好,但硅酸乙酯的胶凝时间较长,透气性也不如硅酸乙酯 32、40。目前国内硅酸乙酯 50 的应用并不多,未来有必要对硅酸乙酯 50 进行深入研究^[51]。用硅酸乙酯制备型壳时,在车间挥发的气体一般会超标,所以不得不净化车间空气。硅酸乙酯湿润能力强、浆料流动性好、制壳周期短。左家斌等^[52]通过试验和模拟发现,硅溶胶在高温和常温强度上都要高于硅酸乙酯,但硅酸乙酯退让性更好。硅酸乙酯的使用成本低于硅溶胶,硅酸乙酯作为黏结剂配制的浆料黏度大,制得的型壳强度不够。现在多数是将硅酸乙酯与硅溶胶混合来使用,也有很多厂家为了降低成本,将硅溶胶作为面层黏结剂,硅酸乙酯作为背层黏结剂。熔模铸造一般选取 SiO_2 质量分数为 20% 的硅酸乙酯水溶液,可以使型壳达到最大强度^[53],刘振军等^[54]研究发现,含有 SiO_2 含量为 20% 的硅酸乙酯水溶液和硅溶胶交替作为黏结剂制壳可以减少干燥时间,明显缩短制壳周期,但型壳强度介于两者之间,二者的交替使用既可以发挥优势又可以弥补缺陷。

水玻璃作为黏结剂制备型壳周期短、成本低、硬化速度快,一般用于制备尺寸精度要求不高的碳钢件、低合金钢。水玻璃的缺点也很明显,水玻璃中使用氯化铵作为硬化剂往往会污染环境。近十年很少只用水玻璃作为制备型壳的黏结剂,一般都采用水玻璃-硅溶胶复合黏结剂,复合黏结剂的成本较硅溶胶低,能发挥出两者的优势。仇奎强等^[55]制备的型壳面层用硅溶胶,背层用水玻璃,发现水玻璃-硅溶胶型壳湿度较硅溶胶型壳低,表面粗糙度较水玻璃型壳低,尺寸精度也提高了 1~2 级。郑州电力机械厂用水玻璃-硅溶胶工艺制备出的铸件完全可以与全硅溶胶工艺相媲美,还能大大减少成本^[56]。一汽铸造有限公司铸造厂用水玻璃-硅溶胶工艺代替技术成熟的水玻璃工艺,可以减少对空气的影响,提高车间环境^[57],符合绿色铸造发展理念。张玉林^[58]提出了对水玻璃型壳进行环保改进,发现面层和过渡层使用 NH_4Cl 作为硬化剂、背层使用 AlCl_3 作为硬化剂不但提高了型壳强度,还消除了 80% 的 NH_3 。未来应用水玻璃黏结剂时应制成混合黏结剂或者改进升级。

综上所述,硅溶胶是相对比较优异的黏结剂,而且快干胶得到越来越多学者的认可,快干胶的改进和使用更是越来越多,成为未来熔模铸造制备型壳的首

选黏结剂。传统黏结剂硅酸乙酯的发展还有很大空间,其优异的退让性是其他黏结剂不能替代的,与硅溶胶交替使用可有效提高型壳质量。水玻璃黏结剂的优缺点都很明显,与硅溶胶搭配使用能弥补各自的缺陷,而水玻璃硬化剂的改进还需进一步研究。

3 添加剂

添加剂在制备型壳中虽然质量占比不大,但其发挥的作用很大。使用添加剂可提高型壳表面质量、减少铸件裂纹、提高型壳硬度、降低浆料配置难度及减小晶粒尺寸。制备型壳常用的添加剂有细化剂、消泡剂、矿化剂。

细化剂一般都是加入型壳面层的浆料中,其作用是为了改善铸件表面质量,还可以减少铸件裂纹,图 4 为加入细化剂后的型壳面层示意图,可以看出,面层较为光滑,无明显缺陷,可有效提高铸件的尺寸精度。高温合金对于细化剂的选择原则是避免加入有害元素、熔体间要保证小的密度差、要与铸件表面有良好的晶格匹配关系、有良好的化学稳定性、颗粒细小、扩散性好^[59]。在制备型壳时使用最多的细化剂是铝酸钴(CoAl_2O_4),在浇注过程中熔体中的活性元素与 CoAl_2O_4 反应置换出 Co 元素,从而促进高温合金晶体形核,进而达到铸件表面细化效果。使用细化剂含量为 10% 的铝酸钴既可以获得细化晶粒,还可以节约成本,尤其在低压铸造涡轮叶片中使用最为广泛^[60]。王海伟^[61]将配制的一种新型细化剂(W 粉末与合金本体粉末按照 1:2 的质量比混合)加入型壳面层浆料中,通过 EBSD 分析型壳与熔体的接触面可以得出未完全溶解的金属粉末与合金颗粒具有相同的晶体结构,两者间有很好的润湿性,可有效改善铸件表面质量。这种新型细化剂不仅可以加到制备型壳的浆料中,还可以加入合金熔体中,使整个铸件都能达到细化效果。一般细化剂的用量范围为 0.1%~0.26%,可以根据细化需求进行适当配料。



图 4 添加细化剂的型壳面层示意图
Fig.4 Diagram for surface layer of mold shell added with refiner

在浆料搅拌过程中很容易出现气泡, 含有气泡的浆料涂挂型壳很容易造成分层, 熔模铸造中常用的消泡剂有辛醇和 GP (聚氧丙烯甘油醚)。辛醇属于醇类消泡剂, 在浆料中一般用量为 0.01%~0.1%, 其作为消泡剂可以降低水玻璃黏结剂浆料的表面张力, 改善面层浆料的涂挂性^[62]。GP 属于醚类消泡剂, 一般用量为 0.025%~0.25%, 醚类消泡剂具有净化功能, 符合提倡的绿色铸造理念^[63]。消泡剂的原理是通过刺破气泡和化学反应来消除气泡、降低型壳表面张力和防止气泡生产, 图 5 为消泡剂工作原理示意图。消泡剂的使用工艺也会影响浆料的配置难度, 搅拌浆料的时间会影响气泡数量, 甘玉生^[64]研究了加入消泡剂后搅拌浆料时间与含气量的关系, 结果显示, 在 20 min 搅拌过程中, 10 min 时含气量最少, 超过 10 min 后含气量越来越多。加入消泡剂的浆料搅拌方法一般是顺时针与逆时针对称搅拌, 观察到浆料液面无明显气泡且液面比较平稳时可以停止搅拌。所以, 消泡剂在制备型壳时对浆料的配置起到辅助作用, 使用时不仅与种类有关, 还与使用的工艺方法有关。

在型壳浆料中添加矿化剂能促进浆料中化合物的反应, 在高温烧结型壳后生成了强化相, 提高了型壳性能, 几种常用矿化剂的作用机理如图 6 所示。夏明仁等^[65-66]研制出在氧化铝涂料中加入 Al-Si-Ca 矿化剂的高温型壳 811A 和在刚玉涂料中加入 Al-Si-Mg 矿化剂的高温型壳 811B, 其中 811B 型壳常温强度比不加矿化剂的型壳提高了 50%, 1 500 °C 高温强

度提高了 9 倍, 添加质量分数为 4% 的 Al-Si-Mg 矿化剂效果最佳。刘孝福等^[67]用 ASM-Cr 作为矿化剂的莫来石结合刚玉制备了型壳, 在型壳高温烧结时生成 ASM-Cr₂O₃, Cr₂O₃ 可以改进膨胀的莫来石以增强基体韧性^[68]。肖克^[69]将一定量的高岭土和钙化物作为矿化剂, 经 X 射线定量物相分析可知, 在 1 500 °C 焙烧后不加矿化剂的试样几乎不含莫来相, 加入矿化剂的试样莫来相含量为 22.96%, 可有效提高型壳的高温强度。郭振^[70]将高岭土、氧化镁、氧化钇配比作为矿化剂并进行正交试验, 发现三者的最佳配比为 95 2 3, 在符合型壳性能的前提下, 不仅可以缩短型壳的干燥时间, 还可以提高型壳的高温强度。由此看来, 矿化剂可以提高型壳的部分性能, 但值得注意的是, 矿化剂含有的杂质可能导致型壳其他性能变差, 所以选择合适的矿化剂和制壳方案极为重要。矿化剂用量少, 使用时要均匀、掺加量要适当, 不宜过多也不宜过少, 一般矿化剂的用量控制在 2%~6% 以内。

综上所述, 添加剂在制备型壳的材料中虽然占比不高, 但有着不可小视的作用。细化剂的使用根据铸件的质量要求来确定, 铝酸钴是比较常用的细化剂。消泡剂既可以降低浆料配置难度, 也可以减少型壳缺陷, 合理的试验工艺能更好地发挥消泡剂的作用。矿化剂可有效防止型壳高温软化并可提高型壳高温强度, 使用矿化剂时要注意用量, 以防残留强度增大。

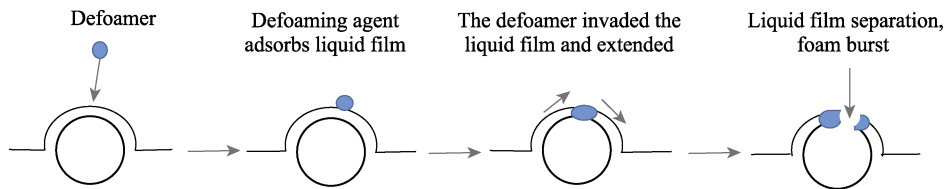


图 5 消泡剂工作原理示意图

Fig.5 Diagram for working principle of defoaming agents

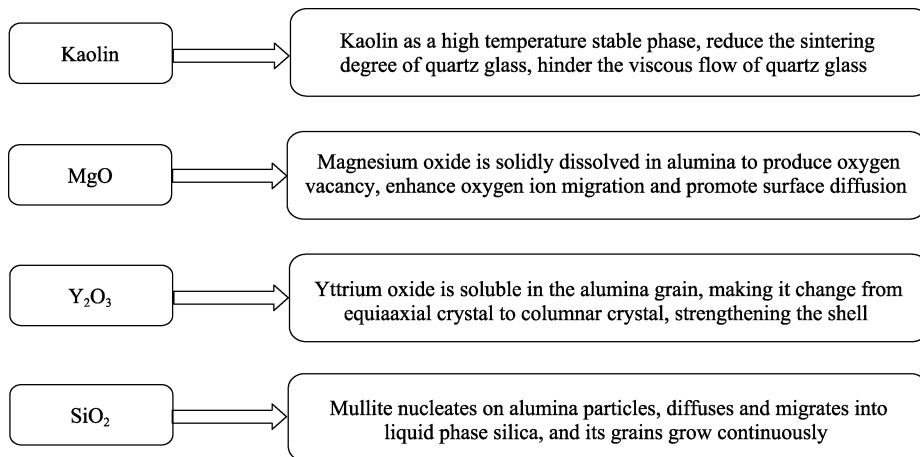


图 6 常用矿化剂的作用机理^[71-80]

Fig.6 Action mechanism of common mineralizing agents^[71-80]

4 结语

1) 制备型壳的几种面层耐火材料各有优缺点, 锆系耐火材料制成的型壳综合性能较好, CaO 和 Y_2O_3 分别与 ZrO_2 构成的复合耐火材料可以提高耐火材料的性能, 而传统耐火材料电熔刚玉可以通过自身改进来弥补原有的不足。使用高岭石要注意工艺温度和原料中的杂质会影响高岭石作用的发挥, 高温强度高和残留强度低是熔融石英的优势, 熔融石英和高岭石都是常用的背层耐火材料, 二者交替使用可以综合提高型壳性能。

2) 黏结剂中硅溶胶性质相对比较优异, 而且快干胶的使用和性能得到越来越多学者的认可。硅酸乙酯作为黏结剂具有的优异退让性比其他黏结剂不能替代的, 与硅溶胶交替使用能发挥更大的作用。水玻璃黏结剂的硬化剂污染一直是个难题, 随着近几年对硬化剂的改进已经得到了很大的改善, 水玻璃黏结剂与硅溶胶交替使用可以缩短制壳周期。

3) 不同添加剂都有各自的用途, 制备型壳时并不需要所有添加剂, 可以选择搭配使用。铝酸钴是常用的细化剂, 可以提高铸件的表面质量。消泡剂可以解决浆料配制过程中出现的气泡, 防止型壳出现分层, 使用时要注意工艺方法和用量。矿化剂可有效提高型壳强度, 控制矿化剂的用量更为重要。

4) 熔模铸造制备型壳目前还达不到零污染, 对于不同合金现阶段还没有具体的对应制壳方案, 整个制壳过程还没有智能铸造的应用, 解决以上问题是未来制备型壳的研究重点。

参考文献:

- [1] 彭刚, 董安平, 王俊. 高温合金大型薄壁件熔模精铸技术与发展[J]. 铸造工程, 2012(3): 1-4.
PENG Gang, DONG An-ping, WANG Jun. Technology and Development of Large Thin-Wall Investment Superalloy Casting[J]. Foundry Engineering, 2012(3): 1-4.
- [2] 刘明亮, 杜大帆, 李九霄, 等. 精密铸件反重力铸造凝固组织与缺陷控制研究进展[J]. 精密成形工程, 2023, 15(1): 199-207.
LIU Ming-liang, DU Da-fan, LI Jiu-xiao, et al. Research Progress on Solidification Microstructure and Defect Control in Counter Gravity Casting of Precision Castings[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(1): 199-207.
- [3] 冯春雨, 白晓松, 张鹏伟. 精铸自动制壳线控制系统的应用研究[J]. 机电信息, 2019(20): 42-43.
FENG Chun-yu, BAI Xiao-song, ZHANG Peng-wei. Research on Application of Control System of Automatic Shell-Making Line for Precision Casting[J]. Mechanical and Electrical Information, 2019(20): 42-43.
- [4] 姜不居. 熔模精密铸造[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
JIANG Bu-ju. Investment Precision Casting[M]. Beijing: China Machine Press, 2004.
- [5] 刘荣, 檀传森, 周松流. 球墨铸铁活塞环皮下气孔的扫描电镜分析[J]. 铸造, 2001, 50(12): 756-758.
LIU Rong, TAN Chuan-miao, ZHOU Song-liu. Scanning Electron Microscope Analysis of Subcutaneous Pores of Nodular Cast Iron Piston Ring[J]. Foundry, 2001, 50(12): 756-758.
- [6] 周彦邦, 谢成木, 陈映秋, 等. 钛合金空心叶片石墨熔模精密铸造工艺研究[J]. 航空材料, 1985, 5(2): 23-26.
ZHOU Yan-bang, XIE Cheng-mu, CHEN Ying-qiu, et al. Study on Graphite Investment Precision Casting Technology of Titanium Alloy Hollow Blade[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1985, 5(2): 23-26.
- [7] 杨爱新. 面层材料对钛合金熔模精密铸造型壳性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
YANG Ai-xin. Effect of Refractory Materials and Binders Used in Face Coating on Properties of Ceramic Mould for Investment Casting of Titanium Alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [8] 谢帆, 王强. 熔模铸造型壳耐火材料及其选择[J]. 热加工工艺, 2012, 41(21): 58-59.
XIE Fan, WANG Qiang. Refractory Materials of Investment Casting Mould Shell and Its Selection[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(21): 58-59.
- [9] 蒋文明, 樊自田, 廖德锋, 等. 铝(镁)合金消失模-型壳复合铸造型壳制备[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(3): 33-37.
JIANG Wen-ming, FAN Zi-tian, LIAO De-feng, et al. Ceramic Shells for Expendable Pattern-Shell Compound Casting of Aluminum and Magnesium Alloys[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 2010, 38(3): 33-37.
- [10] 李小明, 杨军. 锆英石对镁钙质耐火材料性能的影响[J]. 铸造技术, 2007, 28(4): 468-471.
LI Xiao-ming, YANG Jun. Effect of Zircon on the Properties of Magnesia-Calcium Based Refractory[J]. Foundry Technology, 2007, 28(4): 468-471.
- [11] 安新. 镁质耐火材料的发展[J]. 科技风, 2018(25): 148.
AN Xin. Development of Magnesia Refractories[J]. Technology Wind, 2018(25): 148.
- [12] 李莉. 镁质耐火材料发展趋势[J]. 辽宁建材, 2010(10): 46-47.
LI Li. Development Trend of Magnesia Refractories[J]. Liaoning Building Materials, 2010(10): 46-47.
- [13] 凌永一, 王珍, 张婧, 等. MgO-ZrO_2 质耐火材料研究进展[J]. 耐火材料, 2021, 55(1): 81-88.
LING Yong-yi, WANG Zhen, ZHANG Jing, et al. Research Progress of MgO-ZrO_2 Refractories[J]. Refractories, 2021, 55(1): 81-88.
- [14] 贺进, 魏超, 李明阳, 等. BaZrO_3 耐火材料与 TiAl 合金熔体的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1505-1511.
HE Jin, WEI Chao, LI Ming-yang, et al. Interface Reac-

- tion between BaZrO₃ Refractory and Melted TiAl Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1505-1511.
- [15] 张钊, 朱凯亮, 刘岚洁, 等. BaZrO₃ 坩埚的制备及与钛合金熔体的界面反应[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(9): 1278-1283.
ZHANG Zhao, ZHU Kai-liang, LIU Lan-jie, et al. Preparation of BaZrO₃ Crucible and Its Interfacial Reaction with Molten Titanium Alloys[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(9): 1278-1283.
- [16] 魏超, 李明阳, 陈光耀, 等. BaZrO₃ 基型壳制备及其与钛合金熔体的界面反应[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(4): 390-393.
WEI Chao, LI Ming-yang, CHEN Guang-yao, et al. Preparation of BaZrO₃ Shell-Mould and Interactions between Titanium Alloys and BaZrO₃ Shell-Mould[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2016, 36(4): 390-393.
- [17] LI Chong-he, GAO Yong-hui, LU Xiong-gang, et al. Interaction between the Ceramic CaZrO₃ and the Melt of Titanium Alloys[J]. Advances in Science and Technology, 2010, 70:136-140.
- [18] 张广宇, 王榕林, 刘一帆, 等. CaZrO₃ 的合成及其高温化学稳定性研究[J]. 耐火材料, 2019, 53(4): 288-293.
ZHANG Guang-yu, WANG Rong-lin, LIU Yi-fan, et al. Synthesis and High Temperature Chemical Stability of CaZrO₃[J]. Refractories, 2019, 53(4): 288-293.
- [19] KIM S K, KIM T K, KIM M G, et al. Investment Casting of Titanium Alloys with CaO Crucible and CaZrO₃ Mold [M]/Lightweight Alloys for Aerospace Application. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013: 251-260.
- [20] 陈光耀, 兰豹豹, 康菊芸, 等. 掺杂 CaO 对 BaZrO₃ 耐火材料组织及其与富钛合金界面反应的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(6): 63-69.
CHEN Guang-yao, LAN Bao-bao, KANG Ju-yun, et al. Effect of CaO Doping on the Microstructure of BaZrO₃ Refractory Material and Its Interfacial Reaction with Titanium-Rich Alloys[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(6): 63-69.
- [21] 郭正, 刘百宽, 田晓利, 等. 不同活性 MgO 对高钙镁钙耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3390-3393.
GUO Zheng, LIU Bai-kuan, TIAN Xiao-li, et al. Effect of Different Activities of MgO on the Performance of MgO-CaO Refractories with High Calcium Composition[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(11): 3390-3393.
- [22] 吴占德, 白城, 洪艳萍, 等. CaO 含量对镁钙系耐火材料性能影响[J]. 耐火与石灰, 2015, 40(6): 1-8.
WU Zhan-de, BAI Cheng, HONG Yan-ping, et al. Effects of CaO Content on Properties of Magnesia-Dolomite System Refractories[J]. Refractories & Lime, 2015, 40(6): 1-8.
- [23] 范李鹏, 王宝兵, 冯港雯, 等. 钛合金精密铸造氧化钇型壳制备工艺研究[J]. 铸造技术, 2020, 41(10): 946-949.
FAN Li-peng, WANG Bao-bing, FENG Gang-wen, et al. Preparation Technology of Investment Casting Cerium Oxide Mold Shell for Titanium Alloy[J]. Foundry Technology, 2020, 41(10): 946-949.
- [24] 张胤, 冯齐胜, 陈光耀, 等. BaZrO₃/Y₂O₃ 复合耐火材料制备及其与 TiAl 合金界面反应研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(3): 988-994.
ZHANG Yin, FENG Qi-sheng, CHEN Guang-yao, et al. Preparation of BaZrO₃/Y₂O₃ Composite Refractory and Its Interaction with TiAl Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(3): 988-994.
- [25] 马妍, 易念, 王周福, 等. 氧化钇引入量和烧结方式对白云石烧结的影响[J]. 耐火材料, 2021, 55(5): 400-404.
MA Yan, YI Nian, WANG Zhou-fu, et al. Effect of Y₂O₃ Addition and Sintering Method on Sintering of Dolomite[J]. Refractories, 2021, 55(5): 400-404.
- [26] 薛宗伟, 吴锋, 李志坚, 等. 氧化钇对氧化镁陶瓷烧结和抗热震性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(2): 96-100.
XUE Zong-wei, WU Feng, LI Zhi-jian, et al. Effects of Yttrium Oxide on Sintering and Thermal Shock Resistance of Magnesia Ceramics[J]. Refractories, 2019, 53(2): 96-100.
- [27] 吴帅兵, 梁峰, 李亚格, 等. 纳米材料改性低碳 Al₂O₃-C 耐火材料的研究现状[J]. 耐火材料, 2022, 56(5): 440-446.
WU Shuai-bing, LIANG Feng, LI Ya-ge, et al. Research Status of Nano-Materials Modified Low-Carbon Al₂O₃-C Refractories[J]. Refractories, 2022, 56(5): 440-446.
- [28] 李鹏涛, 孙红刚, 李坚强, 等. 电熔锆莫来石对 Al₂O₃-Cr₂O₃ 耐火材料抗热震性能的影响[J]. 耐火材料, 2017, 51(4): 250-255.
LI Peng-tao, SUN Hong-gang, LI Jian-qiang, et al. Effect of Fused Zirconia Mullite on Thermal Shock Resistance of Al₂O₃-Cr₂O₃ Refractories[J]. Refractories, 2017, 51(4): 250-255.
- [29] XU Lei, CHEN Min, HUANG Wei-jun, et al. Effects of CaO Content on Sintering and Lightweight of Al₂O₃-MgO-CaO Refractories[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(S5): 212-217.
- [30] 徐磊, 陈敏. Al₂O₃-MgO-CaO 系耐火材料烧结性能的研究[C]//第十七届(2013年)全国冶金反应工程学学术会议论文集(上册). 太原, 2013: 309-314.
XU Lei, CHEN Min. Study on Sintering Properties of Al₂O₃-MgO-CaO System Refractory[C]//Proceedings of the 17th National Conference on Metallurgical Reaction Engineering (Volume 1). Taiyuan, 2013: 309-314.
- [31] 尹雪亮, 陈敏, 王楠, 等. 精炼钢包用 Al₂O₃-MgO-CaO 系复相耐火材料的研发[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(10): 781-786.
YIN Xue-liang, CHEN Min, WANG Nan, et al. Development of Al₂O₃-MgO-CaO Refractories for Refining

- Ladle[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2017, 29(10): 781-786.
- [32] YAN W, NAN L, BING Q H. High-Strength Lightweight Spinel Refractories[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2005, 84(4): 1-3.
- [33] DAL M R, FABBRI B, FIORI C. Industrial Applications of Refractories Containing Magnesium Aluminates Pinel[J]. *Industrial Ceramics*, 1988, 8(3): 121-126.
- [34] TCHAMBA A B, SOFACK J C, YONGUE R, et al. Formulation of Calcium Dialuminate ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) Refractory Cement from Local Bauxite[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, 3(2): 164-172.
- [35] 李人骏, 张玲, 郑培毓. 电熔 MgAl_2O_4 对 Al_2O_3 - MgAl_2O_4 复合耐火材料高温蠕变性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 285-291.
LI Ren-jun, ZHANG Ling, ZHENG Pei-yu. Effect of Fused MgAl_2O_4 on High Temperature Creep Properties of Al_2O_3 - MgAl_2O_4 Refractory[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 285-291.
- [36] 谭科杰. Ni 基高温合金精密铸造型壳的制备及其性能[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2016.
TAN Ke-jie. Preparation and Properties of Shell for Ni Based Superalloy Casting[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2016.
- [37] 朱睿, 李春全, 丁天乐, 等. 高岭土的特性及其复合催化材料研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(6): 57-65.
ZHU Rui, LI Chun-quan, DING Tian-le, et al. Characteristics of Kaolinite and Research Progress of Its Composite Catalytic Materials[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(6): 57-65.
- [38] 郭馨, 李晓阳, 吕志刚, 等. 硅溶胶型壳经高温作用后的形态和强度变化[J]. *特种铸造及有色合金*, 2011, 31(7): 636-639.
GUO Xin, LI Xiao-yang, LYU Zhi-gang, et al. High Temperature Behavior of Silica Sol Shell and Its Influencing Factors[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2011, 31(7): 636-639.
- [39] 刘朝晖, 王强. 硅溶胶型壳脱壳性能的改良方法[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(11): 69-71.
LIU Zhao-hui, WANG Qiang. Improved Methods for Silica Sol Mould Shelling Performance[J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(11): 69-71.
- [40] 胡超. 熔融石英质多相复合耐火材料性能研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2016.
HU Chao. Fused Quartzose Multiphase Composite Refractory Performance Study[D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2016.
- [41] 谷文明, 杜科选. A356.2 铸造铝合金铸锭内针孔缺陷的控制[J]. *轻合金加工技术*, 2005, 33(4): 26-30.
GU Wen-ming, DU Ke-xuan. Control about Pin Hole Defects in A356.2 Casting Aluminium Alloy Ingots[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2005, 33(4): 26-30.
- [42] 籍君豪. 改善硅溶胶型壳脱壳性能的有效途径[J]. *特种铸造及有色合金*, 2010, 30(3): 245-250.
JI Jun-hao. Effective Ways of Improving Shelling Performance of Sol Silicate Mold Shell[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2010, 30(3): 245-250.
- [43] 胡超, 顾幸勇, 罗婷, 等. 堇青石加入量对熔融石英质耐火材料的影响[J]. *中国陶瓷*, 2016, 52(9): 56-60.
HU Chao, GU Xing-yong, LUO Ting, et al. Effect of Cordierite Adding Amount on Fused Silica Refractory Materials[J]. *China Ceramics*, 2016, 52(9): 56-60.
- [44] 林波, 陈云祥. 熔模精密铸造型壳制备工艺研究进展[J]. *铸造技术*, 2021, 42(10): 925-927.
LIN Bo, CHEN Yun-xiang. Research Progress on Shell Mold Making Technology of Investment Casting[J]. *Foundry Technology*, 2021, 42(10): 925-927.
- [45] 田培凤, 吕志刚, 季晓玲, 等. 一种新型快干增强硅溶胶的试验[J]. *铸造技术*, 2008, 29(8): 1066-1068.
TIAN Pei-feng, LYU Zhi-gang, JI Xiao-ling, et al. Trials on a New Quick-Drying and Enhanced Silica Sol[J]. *Foundry Technology*, 2008, 29(8): 1066-1068.
- [46] 吕志刚, 闫双景, 张锡平, 等. 增强型快干硅溶胶的研制[J]. *特种铸造及有色合金*, 2003, 23(6): 47-49.
LYU Zhi-gang, YAN Shuang-jing, ZHANG Xi-ping, et al. Development of Enhanced Fast Drying Colloidal Silica[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2003, 23(6): 47-49.
- [47] 李毓飞, 杨先发, 吴仁智. 新型节能精密铸造粘接剂——ZF-801 型快干硅溶胶[J]. *特种铸造及有色合金*, 2009, 29(1): 53-54.
LI Yu-fei, YANG Xian-fa, WU Ren-zhi. A New Energy-Saving Binders for Investment Casting-ZF-801 Rapidly Dried Sol Silicate[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2009, 29(1): 53-54.
- [48] 赖洪, 何欣, 叶海峰, 等. SKP27-3 面层增强型硅溶胶在精密铸造上的应用[J]. *特种铸造及有色合金*, 2022, 42(2): 257-260.
LAI Hong, HE Xin, YE Hai-feng, et al. Application of SKP27-3 Surface Layer Reinforced Silica Sol in Precision Casting[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2022, 42(2): 257-260.
- [49] LU G, CHEN Y, YAN Q, et al. Carbon-Nylon Hybrid Fibers Modified Silica Sol Shell with Enhanced Flexural Strength and Heat Transfer for Investment Casting[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(8): 3624-3633.
- [50] 肖克. 精密铸造硅酸乙酯 50 粘结剂的探讨[J]. *铸造技术*, 2014, 35(12): 2979-2981.
XIAO Ke. Investigation on Binder of Ethyl Silicate(50) in Investment Castings[J]. *Foundry Technology*, 2014, 35(12): 2979-2981.
- [51] 唐亚俊, 于洋, 张静华, 等. 型壳耐火材料对无余量定向凝固叶片铸件质量的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 1991, 11(1): 20-22.
TANG Ya-jun, YU Yang, ZHANG Jing-hua, et al. The Influence of Mould Shell Material on Directionally Solidifies Blades Free from Allowance[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 1991, 11(1): 20-22.

- [52] 左家斌,魏战雷,冯新,等. TiAl合金熔模铸造型壳退让性研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(12): 1347-1350.
ZUO Jia-bin, WEI Zhan-lei, FENG Xin, et al. Deformability of Mold Shell for Investment Casting TiAl Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2017, 37(12): 1347-1350.
- [53] 佟天夫,陈冰,姜不居. 熔模铸造工艺[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
TONG Tian-fu, CHEN Bing, JIANG Bu-ju. Investment Casting Process[M]. Beijing: China Machine Press, 1991.
- [54] 刘振军,岳春华,张国宝,等. 熔模铸造加固型壳强度性能的研究[J]. 铸造技术, 2007, 28(7): 950-954.
LIU Zhen-jun, YUE Chun-hua, ZHANG Guo-bao, et al. Research on Strength of Reinforced Investment Casting Shell[J]. Foundry Technology, 2007, 28(7): 950-954.
- [55] 仇奎强,王晓颖. 水玻璃-硅溶胶复合型壳的应用[J]. 新技术新工艺, 2006(2): 41-42.
QIU Kui-qiang, WANG Xiao-ying. Application of Colloidal Silica-Waterglass Composite Shell[J]. New Technology & New Process, 2006(2): 41-42.
- [56] 张志勇. 硅溶胶-水玻璃复合制壳工艺实践[J]. 铸造技术, 2011, 32(10): 1482-1484.
ZHANG Zhi-yong. Process of Silica-Sodium Silicate Compound Shell[J]. Foundry Technology, 2011, 32(10): 1482-1484.
- [57] 贾海啸,张玉林,李锋,等. 硅溶胶-水玻璃复合型壳工艺的试用[C]//第十二届中国铸造协会年会摘要集. 北京, 2016: 103.
JIA Hai-xiao, ZHANG Yu-lin, LI Feng, et al. Trial of Silica Sol-Sodium Silicate Composite Shell Process [C]//The 12th Annual Conference of China Foundry Association. Beijing, 2016: 103.
- [58] 张玉林. 水玻璃型壳熔模铸造制壳工艺的环保化改进[J]. 现代铸铁, 2019, 39(1): 54-56.
ZHANG Yu-lin. Environment-Protecting Improvement of Shell Mould-Making Process Used in Sodium Silicate Investment Casting Production[J]. Modern Cast Iron, 2019, 39(1): 54-56.
- [59] 杨芳红. 高温合金晶粒细化剂的优选及其机械加工性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
YANG Fang-hong. Optimization of Grain Refiner for Superalloy and Its Machinability[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [60] JIN Wen-zhong, ZHANG Wei, LI Ting-ju, et al. Study of the Grain Refinement Technology by Electromagnetic Stirring for IN100 Superalloy Vacuum Investment Casting[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193: 3789-3794.
- [61] 王海伟. 基于形核过冷度调控镍基高温合金凝固组织研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
WANG Hai-wei. Research on Controlling Solidification Microstructure of Nickel-Based Superalloys Based on the Nucleation Undercooling[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [62] 王刚,董伟,田增利,等. 国内辛醇供需分析及技术进展[J]. 化学工业, 2021, 39(4): 82-86.
WANG Gang, DONG Wei, TIAN Zeng-li, et al. Supply and Demand Analysis and Technical Development of 2-Ethylhexanol at Home[J]. Chemical Industry, 2021, 39(4): 82-86.
- [63] 姚玉成,曹兆林,张彤彤,等. 脂肪族缩水甘油醚的制备与性能及其在轻质材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 15-21.
YAO Yu-cheng, CAO Zhao-lin, ZHANG Tong-tong, et al. Preparation and Properties of Aliphatic Glycidyl Ether and Its Application in Lightweight Material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 15-21.
- [64] 甘玉生. 影响水玻璃涂料性能的因素[J]. 铸造, 2002, 51(10): 646-648.
GAN Yu-sheng. Factors Affecting the Properties of Sodium Silicate Coatings[J]. Foundry, 2002, 51(10): 646-648.
- [65] 夏明仁,胡德元,段振瑞,等. 定向凝固熔模高温壳型的研究[J]. 航空材料, 1986, 6(3): 25-26.
XIA Ming-ren, HU De-yuan, DUAN Zhen-rui, et al. Study on High Temperature Shell Shape of Directional Solidification Investment[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1986, 6(3): 25-26.
- [66] 夏明仁,张勇. 单晶叶片高强度薄壁壳型研究[J]. 材料工程, 1997, 25(9): 15-17.
XIA Ming-ren, ZHANG Yong. A High Strength Thin-Wall Shell Mould for Single Crystal Blade[J]. Journal of Materials Engineering, 1997, 25(9): 15-17.
- [67] 刘孝福,姜延春,苏贵桥,等. 定向凝固用陶瓷型壳高温力学性能研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(10): 913-917.
LIU Xiao-fu, LOU Yan-chun, SU Gui-qiao, et al. Survey of Elevated Mechanical Properties of Ceramic Shell Mold in Directional Solidification[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2010, 30(10): 913-917.
- [68] 杨丁熬,陈树丰. 添加 Cr_2O_3 对莫来石-尖晶石复合材料的烧结和性能的影响[J]. 国外耐火材料, 2004, 29(1): 48-52.
YANG Ding-ao, CHEN Shu-feng. Effect of Cr_2O_3 Addition on Sintering and Properties of Mullite-Spinel Composites[J]. Foreign Refractories, 2004, 29(1): 48-52.
- [69] 肖克. 氧化铝定向凝固高温型壳性能探讨[J]. 铸造技术, 2012, 33(9): 1078-1080.
XIAO Ke. Investigation on High Temperature Property of Directional Solidification Blade of Aluminum Oxide[J]. Foundry Technology, 2012, 33(9): 1078-1080.
- [70] 郭振. 单晶叶片用复合矿化剂改性型壳工艺优化及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
GUO Zhen. Study on Process Optimization and Properties of Modified Shells with Composite Mineralizers for Single Crystal Blades[D]. Zhenjiang: Jiangsu University,

- 2018.
- [71] 陈天赐, 李乔磊, 张辉, 等. 矿化剂对陶瓷型芯性能的影响[J]. 铸造, 2022, 71(10): 1262-1270.
CHEN Tian-ci, LI Qiao-lei, ZHANG Hui, et al. Effect of Mineralizers on Properties of Ceramic Core[J]. Foundry, 2022, 71(10): 1262-1270.
- [72] 田雪, 李翠伟, 武令豪, 等. 高纯度莫来石晶须的制备与分散[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(6): 744-749.
TIAN Xue, LI Cui-wei, WU Ling-hao, et al. Preparation and Dispersion of Mullite Whisker with High Purity[J]. Journal of Ceramics, 2019, 40(6): 744-749.
- [73] 肖祖德, 玄伟东, 段方苗, 等. 石英纤维对氧化硅陶瓷型芯性能的影响[J]. 铸造, 2021, 70(9): 1072-1079.
XIAO Zu-de, XUAN Wei-dong, DUAN Fang-miao, et al. Effect of Silica Fibers on Properties of Silica Ceramic Cores[J]. Foundry, 2021, 70(9): 1072-1079.
- [74] 吴笑非, 李鑫, 许西庆, 等. 不同粒度莫来石粉改性硅基陶瓷型芯的制备及性能[J]. 航空材料学报, 2021, 41(4): 128-133.
WU Xiao-fei, LI Xin, XU Xi-qing, et al. Fabrication and Properties of Silica-Based Ceramic Cores Modified by Mullite Powders with Different Particle Sizes[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2021, 41(4): 128-133.
- [75] Kim Y H, Yeo J, Lee J S, et al. Influence of Silicon Carbide as a Mineralizer on Mechanical and Thermal Properties of Silica-Based Ceramic Cores[J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14738-14742.
- [76] 薛晓兰. 刚玉与其他添加剂对氧化硅陶瓷型芯的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
XUE Xiao-lan. Effects of Corundum and Other Additives on the Properties of Silica Oxide Ceramic Cores[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [77] 罗凌, 芦刚, 严青松, 等. 氧化铝基陶瓷型芯溶失性的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(3): 305-309.
LUO Ling, LU Gang, YAN Qing-song, et al. Research Progress in Alumina-Based Ceramic Cores' Dissolution[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(3): 305-309.
- [78] 刘孝福, 郭新力, 李彪, 等. 氧化铝基陶瓷型芯性能研究[C]//2020 中国铸造活动周论文集. 合肥, 2020: 277-286.
LIU Xiao-fu, GUO Xin-li, LI Biao, et al. Research on Performance of Alumina Base Ceramic Core [C]//Proceedings of China Casting Week 2020. Hefei, 2020: 277-286.
- [79] 李恩重, 郭伟玲, 刘军, 等. 先驱体转化陶瓷涂层的裂解方法研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(21): 21151-21158.
LI En-zhong, GUO Wei-ling, LIU Jun, et al. Research Progress in Pyrolysis Method of Polymer Derived Ceramic Coatings[J]. Materials Reports, 2021, 35(21): 21151-21158.
- [80] 杨治刚, 赵志佳, 余建波, 等. 硅树脂添加量对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 515-519.
YANG Zhi-gang, ZHAO Zhi-jia, YU Jian-bo, et al. Effect of Silicone Resin Content on the Properties of Al₂O₃-Based Ceramic Cores[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 515-519.