

精铸铝矾土合成料的研究

胡德元 段振瑞 夏明仁

一、前言

随着航空工业的发展,迫切希望提供高温强度好、变形小、线膨胀小和质量稳定的新的熔模铸造壳型耐火材料。

铝矾土合成料系采用低铁高铝矾土与优质粘土作原料,按莫来石成份配方、制坯,在高温下长时间煅烧而成。经破碎、水洗、烘干、分粒后,按技术条件规定的规格供应。

铝矾土合成料由于采用了原料精选,配方合成的工艺路线,使得杂质分布均匀,成份比较一致,性能稳定。三三一厂自一九七一年开始研制,并先后在一些工厂的航空发动机叶片及一般铸件上大量试用^[1]。近几年来,又在本所研制的精铸无余量涡轮叶片和定向凝固工艺上正式采用,都获得了良好的效果^[2,3]。

铝矾土合成料的应用是一个首创,它的进一步研究和推广,对熔模铸造工艺的发展具有重要的意义。

二、化学成份和物理性能

1. 化学成份

莫来石是铝硅系耐火材料中在高温作用下唯一稳定的形式,其熔点、耐火度、荷重软化点、高温下的化学稳定性和热稳定性以及机械强度均能满足熔模铸造的较高要求,密度介于刚玉和石英之间,具有能与硅酸锆相媲美的线膨胀系数,不存在对人体有害的元素,易于制造。

从 $Al_2O_3-SiO_2$ 二元相图可知,要获得尽可能多的莫来石含量,除了必须最大限度地接近生成莫来石的铝硅比(Al_2O_3 71.8%, SiO_2 28.2%)外,还要求足够高的温度和煅烧时间。

当 SiO_2 含量过高,不能全部参加反应生成莫来石时,一部分将与熔剂(杂质)生成玻璃相,降低荷重软化点;一部分将以游离状态存在,可能生成方石英,使膨胀系数增大。当 $Al_2O_3 < 68\%$ 时, $\alpha-Al_2O_3$ 极微, Al_2O_3 为 69% 时, $\alpha-Al_2O_3$ 剧增。因此, Al_2O_3 含量不宜过高,以 67~69% 为宜^[4]。

TiO_2 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 属于杂质。在莫来石烧结的固相反应过程中,少量杂质的存在有利于降低烧结温度和促进莫来石化。但杂质过多,则将严重降低其耐火度和高温机械性能。此外,耐火粉料中的杂质的数量和形态还对精铸涂料的稳定性影响很大,使壳型的高温性能降低,引起铸件表面沾砂。

根据尽量减少杂质的原则,铝矾土合成料应符合表1中所列的化学成份。

表 1 化学成份要求

化学成份	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O+Na_2O	$CaO+MgO$
要求%	67~69	24~26	≤ 4	≤ 1.5	≤ 0.5	—
					≤ 1.0	

2. 物理性能

影响莫来石成长的因素很多,在成份一致的情况下,主要决定于烧成温度和时间。烧成

法合成莫来石在1300℃到1545℃范围内发生, 加热时SiO₂质点较快地扩散到Al₂O₃晶格中去, 莫来石化约在1650℃终止。在实验条件下, 1500℃以上保温8小时, 可获得90%以上莫来石。而在生产中, 1450~1500℃保温8小时, 约获得60%莫来石, 1500~1550℃, 保温8小时以上约获得80%莫来石。实验证明, 合成莫来石于烧结过程中, 在无熔融相存在的情况下, 得不到针状的莫来石结晶, 莫来石为不规则的集合体。

图 1 为铝矾土合成料的莫来石照片（莫来

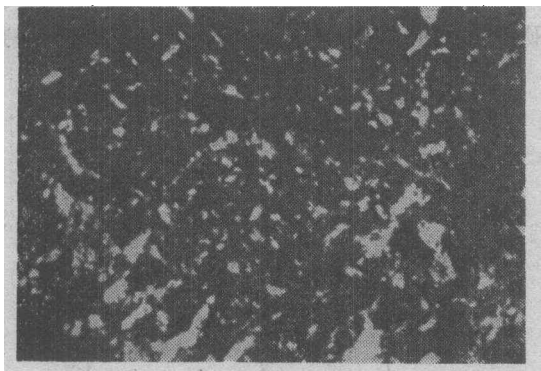


图1 莫来石晶体照片（正交偏光） 160×

石晶体为白色）。晶体在原料颗粒较细的部分生长均匀，而在较大的颗粒上晶体由边部向内生长，边部晶体发育较好（见图2）。

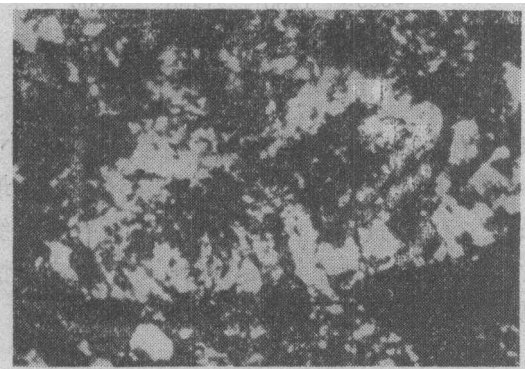


图 2 莫来石在原料颗粒边部的生长情况（正交偏光） 160×

随着锻烧温度的提高和时间的延长, 莫来石含量增加, 刚玉和石英量减少, 同时, 对显气孔率、体积密度和吸水率有明显影响。由于

二次莫来石化的影响, 在1500℃以上, 体积密度随温度的升高而增加。为了使相组织和物理性能稳定, 铝矾土合成料的锻烧温度宜为1550~1600℃。图3为铝矾土合成料的线膨胀曲线。图4是颗粒外形照片, 其主要性能要求如表2所示。

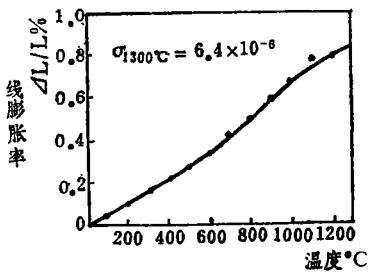


图3 铝矾土合成料的线膨胀曲线

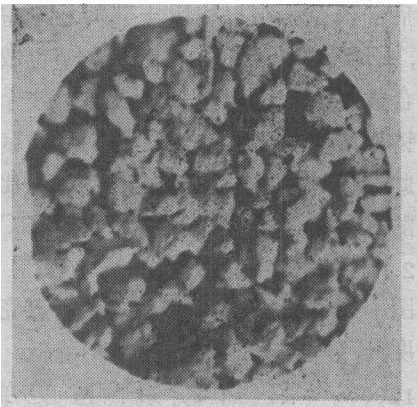


图 4 铝矾土合成料的颗粒外形照片

表2 铝矾土合成料的主要物理性能

物理性能	莫来石含量 %	显气孔率 %	体积密度 克/厘米 ³	20~1300℃ 线膨胀系数 1/°C	含灰量* %
要求指标	≥60	40 ± 5	≤2.5	6~7 × 10 ⁻⁶	≤0.5

* 砂中的粉尘含量

三、几种耐火材料壳型性能的比较

几种壳型耐火材料化学成份列于表 3。壳型试样用硅溶胶粘结剂为主, 在同一批

表3 几种耐火材料的化学成份(%)

编号	名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
01	铝矾土合成料	68.6	25.41	2.81	1.36	0.13		0.62	
02	铝矾土熟料	84.68	5.46	3.05	1.27	0.87	<0.1	0.13	0.19
03	上店土	42.78	53.40	0.70	1.18	0.35	0.33	0.39	0.30
04	电熔刚玉	98.62	—	—	—	0.16	0.42	0.28	痕量
05	石英	—	96.57	—	0.12	0.12	0.14	0.22	0.12

注：1. 下文均采用上述编号。

2. 上店土系一种高岭土熟料。

内制备，以减少工艺因素对性能的影响。

1. 壳型抗弯强度

1) 常温抗弯强度

几种壳型脱腊后强度相差不大。1300℃焙烧以后的残余强度以铝矾土熟料和刚玉壳型为最高，石英壳型最低，上店土壳型也较低，铝矾土合成料壳型居中。一般来说，残余强度越高，铸件脱壳越困难，对于复杂内腔的铸件尤其如此。解决脱壳困难的方法很多，但比较切实可行的方法是适当降低粘结剂中的 SiO₂ 含量。

2) 高温抗弯强度

图 5 表明，1200℃以前除上店土壳型强度随温度升高增加外，其余壳型均降低。上店土壳型1200℃以后，强度开始下降，但强度值仍

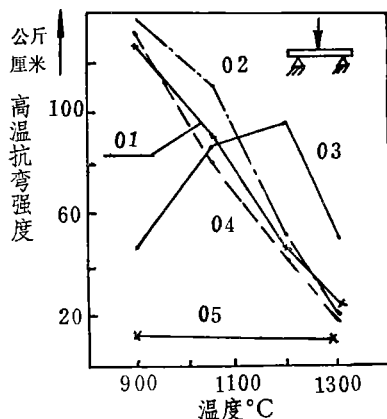


图 5 壳型高温强度曲线

为最高。刚玉壳型在 1200℃ 以后出现软化现象，其强度值已不反映真实情况。铝矾土合成

料壳型强度适中，足以抵抗高温下钢水的冲击和压力，由于有多孔性的特点，该壳型在高温下具有一定的退让性，有利于防止铸件热裂。石英壳型在高温下强度始终很低。在生产中，采用铝矾土或高岭土粉代替石英粉制备石英壳型，能有效地提高石英壳型的强度，并保持其良好的溃散性。

2. 壳型抗变形能力

1) 圆环及悬臂变形度

从图6明显看出，刚玉壳型变形最大，铝矾土熟料壳型比刚玉壳型要好，但仍不十分理

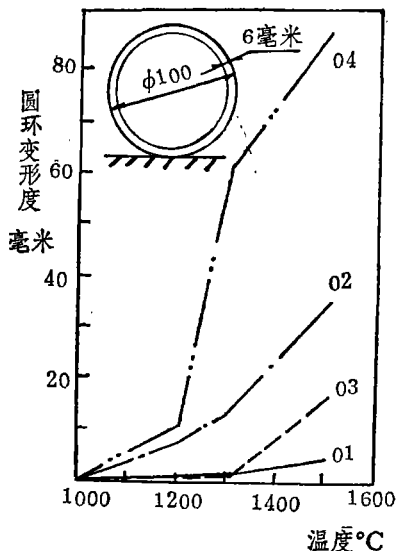


图 6 圆环变形度的比较

想。只有上店土及铝矾土合成料壳型变形很小。1300℃以上铝矾土合成料壳型抗变形能力最强，这是因为该壳型在高温下玻璃相很少的缘故。图 7 是四种材料壳型的圆环试样变形情况。悬臂变形度的试验结果基本相同。

2) 壳型荷重软化温度

采用冶金部颁布的耐火材料荷重软化温度测定方法鉴定（试样尺寸 $\phi 50 \times 50$ 毫米空心圆柱体，壁厚 6 毫米）的结果，进一步证实，铝矾土熟料接近刚玉的性质，铝矾土合成料壳型在高温下抗变形能力最强（见表 4）。

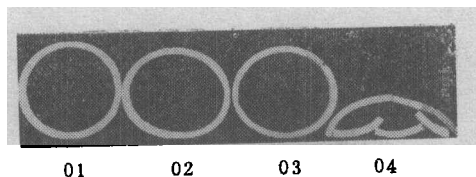


图 7 圆环试样的变形照片

表 4 壳型荷重软化温度测定结果

编号	壳型名称	软化开始点 (变形0.6%) °C	荷重软化温度 (变形4%) °C
01	铝矾土合成料	1500	1600
02	铝矾土熟料	1175	1265
03	上店土	1420	1480
04	电熔刚玉	1180	1280

3. 壳型高温透气性

用乒乓球试样测定的四种壳型的高温透气性结果表明，刚玉壳型透气性最好，铝矾土合成料与上店土壳型次之，铝矾土熟料较差。为了提高壳型的透气性，可适当增大加固层涂料的撒砂粒度，以增加涂层中砂粒之间的孔隙。

4. 壳型线膨胀率

如图8所示，石英壳型的膨胀最大，由于在浇注温度范围内的相变所引起的线性变化，妨碍了它在尺寸精度要求较高的铸件上的应用。电熔刚玉壳型膨胀也较大，1250°C时线膨胀系数为 $8.6 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ，1350°C时为 $7.9 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ 。铝矾土合成料壳型膨胀最小，1400°C的线膨胀系数为 $5.7 \sim 6.4 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ，其膨胀率与温度呈线性关系，没有因相变而带来的突然变化。

5. 壳型冷却速度

从单壳和造型状态壳型内腔冷却速度的对比可知，铝矾土合成料壳型的温降均比刚玉壳型稍快，这对于型腔内部的温度均匀分布是比较有利的。

含莫来石相为主的铝矾土合成料耐火度高、密度小，具有松孔质耐火材料的特点。用它制备的壳型干燥快、强度高、变形小、透气性较好、膨胀系数小而且稳定，具有优良的高温综合性能，是一种很有前途的新型精铸壳型

耐火材料。

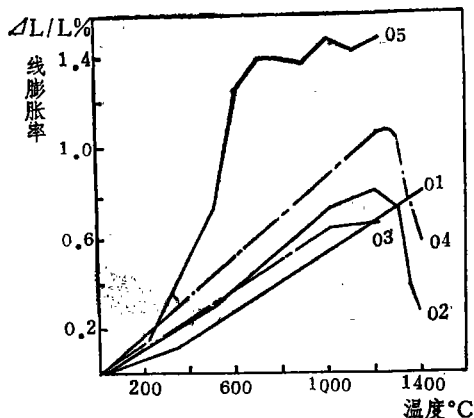


图 8 壳型试样的线膨胀曲线

四、铝矾土合成料的应用

1. 无余量精铸叶片

图9是刚玉和铝矾土合成料壳型对铸件尺寸波动范围影响的情况。通过几种材料的比较，决定选用铝矾土合成料。图10和11分别为铝矾土合成料壳型和浇注的叶片铸件照片。从精密光跟仪多次检测的结果来看，叶片型面尺寸波动在 $\pm 0.10 \sim \pm 0.12$ (占80%)，叶身弯曲度在 $0.15 \sim 0.20$ 范围内。铸件光洁度达 $\nabla 6 \sim \nabla 7$ ，与国外先进水平相近。

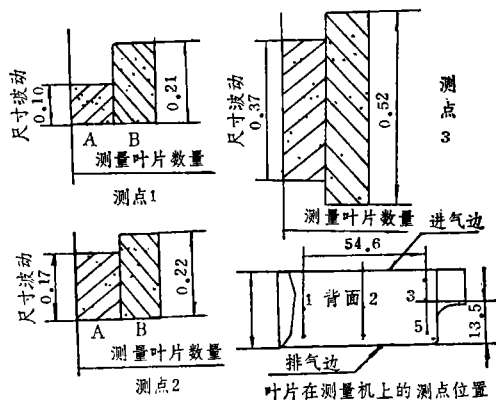


图 9 两种壳型对叶片型面尺寸的影响 (A—铝矾土合成料壳型, B—刚玉壳型)

2. 定向凝固工艺

铸件采用定向凝固工艺时，在壳型中同时



图 10 铝矾土合成料壳型

存在 $100\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 左右的温差，要求壳型具有足够的高温强度和尽可能小的变形，不产生型腔反应。硅溶胶-铝矾土合成料定向高温壳型，经 950°C 焙烧后直接使用，工艺简单，性能较好，为定向凝固工艺在生产上的应用提供了有利条件。图12为用铝矾土合成料壳型浇注的部分航空发动机定向凝固涡轮叶片。

3. 一般铸件

铝矾土合成料壳型在一般铸件上的应用效果很好。在工厂中对各级叶片及其他结构铸件进行了多年的广泛试验。铸件冶金质量和尺寸合格率均相当于或超过刚玉壳型的现行生产工艺水平，并多次成功地浇注了 100 公斤以上的大型铸件。

铝矾土合成料壳型的线膨胀率比刚玉壳型小，因而浇出的铸件略短，在设计压型时应予考虑。铝矾土合成料比重很轻（约2.1），其壳型成本仅为刚玉壳型的 $\frac{1}{4}$ ，具有明显的经济效益。用铝矾土合成料代替石英制壳，能进一步提高铸件尺寸精度和产品合格率，在经济上也有很大意义。

五、问题与结论

1. 问题

铝矾土合成料由于气孔率高（40%左右），相应地带来了磨擦容易产生粉尘的缺点。为保证壳型质量和改善劳动条件，要求砂子经过水洗和烘干，控制含灰量 $\leq 0.5\%$ ，另外需配备

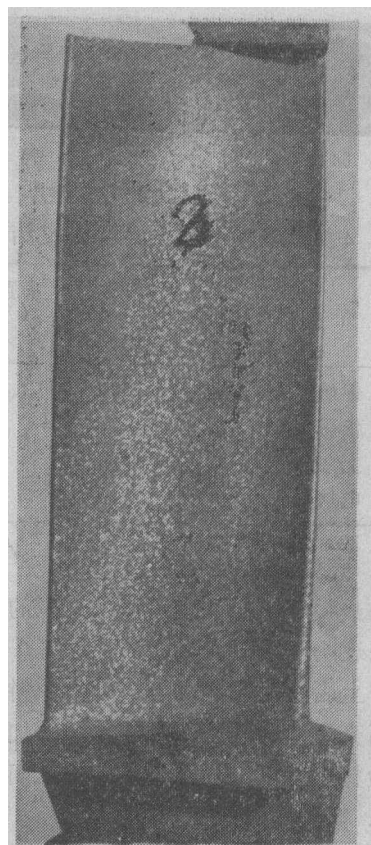


图 11 涡轮叶片照片（晶粒细化1:1）

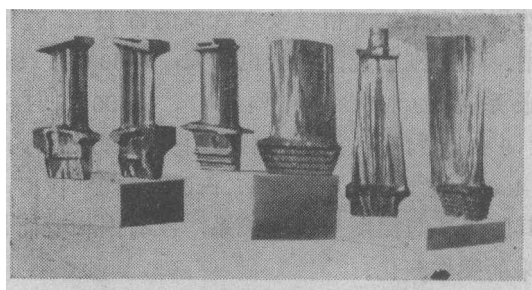


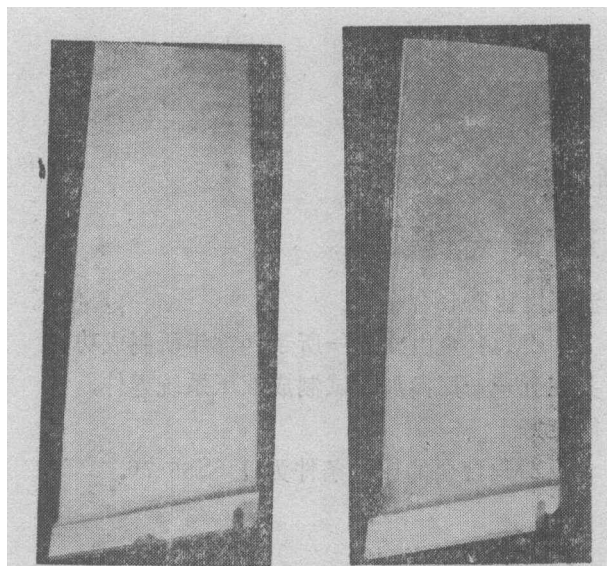
图 12 定向凝固的部分叶片铸件

良好的抽风装置，减少粉尘的影响。

多孔性材料的表面积大，增加了碱性杂质对涂料稳定性的影响，采用粉料酸洗的方法可有效地解决。但对影响胶凝的因素和机理尚有待进一步探讨。今后研制一种气孔率低的合成料是解决上述问题的根本途径。

2. 结论

1) 铝矾土合成料壳型强度好、膨胀小、高温抗变形能力强，具有松孔（下转第33页）



a. 经过200小时工作的 b. 未工作的

图 6 硬质阳极化叶片工作前后的外观

硬质阳极化处理的第三级叶片工作 200 小时 51 分后进行了振动疲劳试验，测得剩余疲劳强度为 13 公斤/毫米²，其曲线示于图 7。第三级叶片长期工作后疲劳强度的降低并不显著。

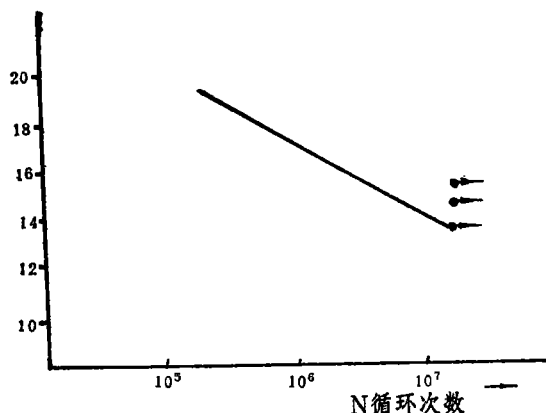


图 7 工作200小时51分后的第三级叶片的剩余疲劳极限曲线

从台架试车和外场试飞的结果来看，经过硬质阳极化处理的铝合金叶片经受住了严格条件的实际考验，收到了良好的效果。

四、结 语

1. LY2 铝合金叶片产生剥蚀的原因，主要是合金中存在不稳定的晶间析出相，在外部介

质的浸蚀作用下，在晶间产生强烈的电化学腐蚀。这种腐蚀利用防腐性能好，抗冲刷性能高的膜层是完全可以解决的。

2. 试验结果表明，在所试验的几种工艺中最佳的是喷丸后在含草酸、甘油的硫酸电解液中硬质阳极化。采用这种处理方法时在 LY2 铝合金上可形成综合性能比较理想的氧化膜层，它可有效地从外部防止叶片产生剥蚀。

3. 用最佳工艺条件处理的铝合金叶片经受住了 150 小时台架试车和 200 小时外场试飞的长期考验，结果是令人满意的。这种工艺用于涡喷型发动机压气机铝合金叶片的防护是可行的。

4. 硬质阳极化所生成的氧化膜层较厚，较硬。因此，铝合金叶片在硬质阳极化处理时其棒头和螺纹部分必须绝缘。

注：本文中的部分试验数据是六二一所提供的。

☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆

(上接第40页) 质耐火材料的特点和良好的综合性能，是我国目前最优良的精铸壳型耐火材料之一。用铝矾土合成料代替石英和刚玉制壳具有重大的技术效果和经济价值。

2) 铝矾土合成料可用于无余量精铸零件和定向凝固叶片等精密铸件的生产，也可用于一般熔模铸造，有利于提高铸件质量和尺寸精度。

3) 铝矾土合成料壳型线膨胀率比刚玉和石英为小，在设计模具时应予考虑。

参 考 文 献

- [1] 铝矾土混合料用于熔模壳型试验总结，三三一厂，1975年。
- [2] 熔模铸造壳型材料及铸件表面质量的控制，六二一所，1979年。
- [3] 铝矾土在定向凝固高温壳型上的应用，六二一所，1976年。
- [4] 合成莫来石制造现状，(日)前田义行。