

Al₂O₃ 粉粒度对硅溶胶涂料及陶瓷型壳性能的影响

Effect of Particle Size of Al₂O₃ Powder on Property of Silica Sol Slurry and Ceramic Shell

姚建省^{1,2}, 李志宏¹, 唐定中², 刘晓光², 肖 克²

(1 天津大学 材料科学与工程学院,

天津 300072; 2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

YAO Jian-sheng^{1,2}, LI Zhi-hong¹,

TANG Ding-zhong², LIU Xiao-guang², XIAO Ke²

(1 School of Material Science and Engineering, Tianjin University,

Tianjin 300072, China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用三种不同粒度的 Al₂O₃ 粉配制涂料, 研究涂料的流变性能、型壳力学性能及其高温自重变形性, 并通过对实际浇注情况验证三种 Al₂O₃ 粉的优劣。实验结果表明, 三种粉料配制的涂料均具有良好的流变性能, W20+ W40Al₂O₃ 粉做面层涂料工艺性能良好, 型壳 1500℃ 高温抗弯强度可达 1.14MPa, 自重变形减小到 2.98%, 可以满足合金浇注要求。实际浇注的铸件表面光滑, 无粘砂、劈缝等缺陷。

关键词: 粒度; Al₂O₃ 粉; 流变性能; 高温强度; 自重变形

中图分类号: TG249 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)07-0023-05

Abstract: The Al₂O₃ powders of three different particle sizes were used to confect the slurry. The rheological properties of slurry and mechanical properties of ceramic shell were investigated, and the gravitational distortion of shell at high temperature was also investigated. The advantage and disadvantage of three kinds of Al₂O₃ powders were tested through the disquisition of actual casting instance. The experiment results indicated that the rheological properties of three slurries were all favorite, and better comprehensive properties were possessed to the shell made by W20+ W40 powder. Its bending strength at 1500℃ was up to 1.14MPa, and its gravitational distortion reduced to 2.98%. The statistical results of actual casting condition suggested that this kind of casting had favorable technological property which had smooth surface and had no sand burning and seam.

Key words: particle size; Al₂O₃ powder; rheological property; high temperature strength; gravitational distortion

精密铸造是生产高精度、低粗糙度、复杂几何形状铸件的有效方法, 在生产大件、薄壁高温合金铸件中具有明显的技术和经济优势^[1]。精密铸造包括型芯、蜡模、型壳、冶炼等多道工序, 型壳工序是保证铸件表面获得高的尺寸精度及表面粗糙度的重要环节。如何生产出高质量的陶瓷型壳, 提高铸件的尺寸精度和降低表面粗糙度一直是铸造工作者关注的课题。

在精密铸造中, 陶瓷型壳面层涂料的质量直接关系到铸件表面质量的好坏。高粉液比、低黏度的硅溶胶涂料可以精确复制蜡模表面形状, 并能很好的排除其中的气泡, 有利于减少焙烧时型壳的收缩, 增加面层的致密度, 提高型壳的表面质量^[2,3]。在配制硅溶胶面层涂料时, Al₂O₃ 粉的粒度分布直接影响着涂料的

粉液比和粘度。本工作研究了三种不同粒度的 Al₂O₃ 粉对硅溶胶涂料流变性能的影响, 研究了 Al₂O₃ 粉粒度对陶瓷型壳常温、高温强度的影响, 通过对实际浇注铸件表面质量的分析, 优化了面层涂料配方。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

面层材料选用粒度分别为 W20, W20+ W40(1:1), 320 目的 Al₂O₃ 粉, 其尺寸比较如表 1 所示。

面层材料的化学成分分析如表 2 所示。

配制面层涂料所用的硅溶胶采用河北涿州产的硅溶胶, 其具体成分如表 3 所示。

表 1 W20, W20+ W40, 320 目 Al₂O₃ 粉的粒度分布
Table 1 The particle size distribution of Al₂O₃ powders

	$D(0.1)/\mu\text{m}$	$D(0.5)/\mu\text{m}$	$D(0.9)/\mu\text{m}$
W 20	14 915	24 352	39 518
W 20+ W40	15 291	28 361	51 035
320	3 079	21 227	97 106

表 2 Al₂O₃ 粉的化学成分(质量分数/%)
Table 2 The chemical composition of Al₂O₃ powders(mass fraction/ %)

	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
W20	98.80	0.16	~ 0.20	~ 0.20
W20+ W40	98.06	0.22	~ 0.20	~ 0.20
320	98.99	1.08	0.10	0.16

表 3 实验用硅溶胶的成分
Table 3 The properties of silica sol

	Na ₂ O/ %	SiO ₂ / %	pH Value	Density/(g · cm ⁻³)	Kinematic viscosity(m ² · s ⁻¹)
Silica sol	0.18	23.34	9.2	1.152	2.62×10^{-6}

背层采用粒度号为 80[#], 46[#], 24[#] 的白刚玉砂。

1.2 实验方法

按现行工艺配制涂料。在 MCR300 型高级扩展式流变仪上完成流变实验, 25℃ 恒温, 测试用面层涂料体积为 20mL。测试黏度时, 将剪切速率控制在 0~500s⁻¹ 范围。为保证涂料的工艺性能, 控制涂料的流杯黏度(流杯直径 6mm, 容积 100mL) 为 26~30s, 三种涂料用 Al₂O₃ 粉的粒度分别为 W20 (A), W20+ W40(B), 320 目(C), 达到规定流杯黏度的粉液比分别为 2.8:1, 2.7:1, 3.0:1。

用三点弯曲试验测量抗弯强度的方法测定试块的常温、高温强度。采用 HB5353 的标准进行制样、测量, 测定型壳高、低温强度用的试块尺寸为 40mm × 20mm × 6mm, 测定高温形变的圆环直径为外径 100mm, 内径 88mm, 壁厚为 6mm。常温强度在室温下用常温抗弯强度测定仪测定; 高温强度用型壳超高温抗弯强度测定仪上测量, 温度为 1500℃, 试块放入炉内保温十分钟后开始测量; 圆环的自重变形的测量方法如下: 用游标卡尺测量圆环外径的初始尺寸, 放入 1500℃ 炉内保温 0.5h, 取出后常温冷却, 测量变形后外径尺寸, 形变率的公式如下:

形变率 = $\frac{\text{形变前尺寸} - \text{形变后尺寸}}{\text{形变前尺寸}} \times 100\%$ (1)

在 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上对三种试样进行物相分析, 在 S-3500N 型扫描电子显微镜下观察试样断口的形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 涂料流变性能的分析

图 1 为三种涂料黏度随剪切速率变化的曲线。由图 1 可以看出, 三种涂料均表现出剪切变稀行为, 涂料的黏度较低, 流动性好, 具有良好的工艺性能。得到类

似的流变曲线, 320 目 Al₂O₃ 粉达到了更高的粉液比(3.0:1), 这可以用涂料润湿理论来解释。耐火粉料加入到黏结剂中搅拌均匀以后, 颗粒间充满了黏结剂介质, 这些黏结剂可分为两部分: 一部分黏结剂处于耐火颗粒间隙中, 其流动受到粒子表面的束缚, 称为“束缚液”; 另一部分处于颗粒间隙之外, 相对粒子表面可以自由流动, 称为“自由液”。精密铸造面层涂料属于悬浮体系, 涂料固相含量高, 它的黏度是涂料流动时体系内部质点之间的相互碰撞、相互摩擦等作用的结果。我们知道, 处在粒子间隙中的束缚液在流动过程中, 相对于粒子表面是静止的, 流体的运动主要靠粒子间隙外自由液对粒子间的润滑作用, 可以这么说, 自由液的数量决定涂料黏度的高低^[4]。

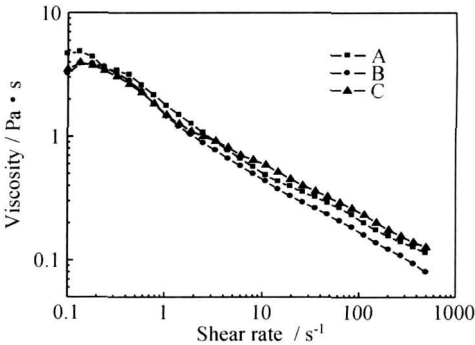


图 1 不同粒度 Al₂O₃ 粉浆料的流变曲线
Fig 1 The rheological curves of Al₂O₃ powder with different particle sizes

图 2, 图 3 和图 4 为涂料用 Al₂O₃ 粉的粒度分布曲线, 由图可以看出, 320 目 Al₂O₃ 粉的粒度分布分散, D(0.1) 的微粉粒径仅为 3.079μm, 小粒子可以镶嵌于大粒子的间隙中, 其间隙容积比粒度分布集中的粉料小, 故该种涂料中束缚液少, 自由液多, 涂料的黏度相对较小。因此, 与其他两种微粉配制的涂料黏度

相同时, 320 目 Al₂O₃ 粉能达到更高的粉液比。粉液比高, 面层烧结将更加致密, 理论上浇注铸件的表面质量也更好。

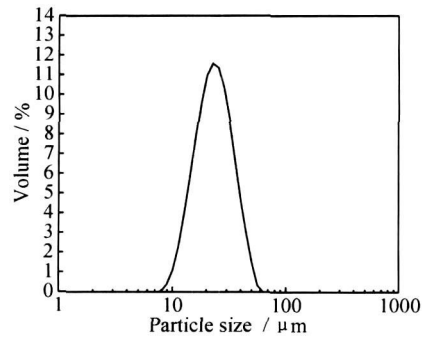


图 2 W20 Al₂O₃ 粉粒度分布曲线
Fig. 2 The particle size distribution of W20

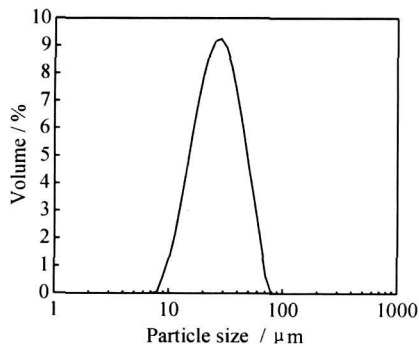


图 3 W20+W40 Al₂O₃ 粉粒度分布曲线
Fig. 3 The particle size distribution of W20+W40

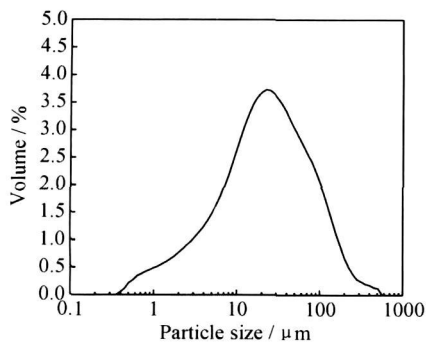


图 4 320 目 Al₂O₃ 粉粒度分布曲线
Fig. 4 The particle size distribution of 320

图 5 为三种涂料剪切应力随剪切速率变化的曲线。由图可以看出, 剪切应力随剪切速率的增加而增大, 可以用涂料黏度网络理论来解释。当作用剪切速率较小时, 网络结构不能被破坏, 只能发生弹性变形, 显示出的剪切应力较小。当作用的剪切速率增大至开始超过屈服极限值时, 首先被破坏的是立体网络中最弱的横键, 涂料开始流动。当剪切速率增大时, 立体网

络进一步进行调整, 组成横链的一些基团转移到纵链上去, 使转移的基团按切力的方向进行排列, 每层纵链之间的键力联系减弱, 使涂料在流动时的粘度下降。一定的剪切速率对应于一定数量的减弱联系的横键, 随着剪切速率的增大, 横键的数量相应减少, 所以涂料的表观粘度随切变速率的增大而变小。

A, B, C 三条曲线对比可以看出, 320 目 Al₂O₃ 粉配制的 C 涂料在较高剪切速率下对应较大的剪切应力, B 曲线的剪切应力次之, A 曲线最小。这是因为 320 目 Al₂O₃ 粉粒度分布范围比较宽, 堆积致密度高, 配的涂料的粉液比高, 对应的粉体颗粒数多, 形成的网络结点相应也多, 并且由于粉体颗粒数目增多导致节点之间距离变小, 网络强度变大, 故涂料产生流动所需的剪切应力增大。

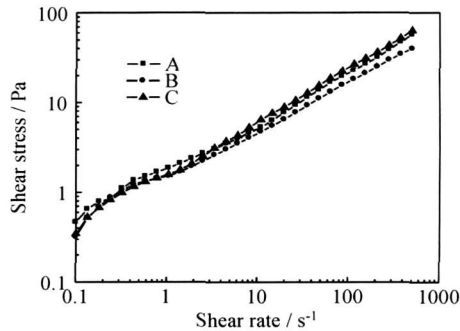


图 5 剪切应力随剪切速率变化的曲线
Fig 5 Curves of shear stress vs shear rate

2 2 陶瓷型壳常温、高温强度分析

型壳的常温强度和高温强度是衡量型壳性能的两个重要参数。常温强度由以下两个方面组成: 一是黏结剂与颗粒表面吸附强度, 二是黏结剂本身的内聚强度。随着溶剂的减少, 粘结剂变的更加黏稠, 黏结剂内部的胶凝结构更加坚固, 使得吸附强度和内聚强度都变大, 因而型壳的常温强度随着干燥的进行逐渐变大。对于高温强度而言, 其意义在于黏结剂成分开始与耐火材料颗粒进行物理化学反应, 在颗粒之间建立起连接桥(形成莫来石相), 使整个涂层成为一个刚性整体, 在温度继续升高的过程中, 黏结剂固相成分与氧化铝颗粒的反应逐渐深入, 形成大量莫来石相而使型壳强度逐渐升高^[5]。

图 6, 图 7 和图 8 为型壳试样的力学性能和高温性能的比较。由图 6 可以看出, 320 目 Al₂O₃ 粉对应的型壳常温强度最高, W20+ W40 Al₂O₃ 粉型壳强度次之, W20 Al₂O₃ 粉最差。这是因为 320 目 Al₂O₃ 粉含有一定量细微粉, 由于细微粉的细晶强化作用, 使之对应的型壳具有更高的烧结致密度, 相应的常温强度

也更高。由图 7, 8 可以看出, 在 1500℃ 下进行抗弯强度和高温自重变形实验时, $D(05)$ 最大的 $W20+W40Al_2O_3$ 粉型壳得到了最高的抗弯强度值, 自重变形量也最小, 而 320 目 Al_2O_3 粉对应的型壳虽然获得了很高的常温强度, 高温强度值却最差, 自重变形严重。这是因为在高温下材料断裂由高温蠕变机制控制, 晶粒的细化使陶瓷型壳出现了一些沿晶断裂, 沿晶断裂消耗的能量相对较少, 对裂纹扩展的阻扰能力明显减弱, 抵消了细晶强化的增强效果, 使型壳的高温强度降低, 自重变形量增大^[6, 7]。从初始粉料的成分分析也可以看出, 320 目 Al_2O_3 粉中 Na_2O 的含量较高, 达到了 1.08% (质量分数), 在型壳烧结过程中形成了大量玻璃相, 这也是导致型壳高温力学性能下降、自重变形增加的重要原因。

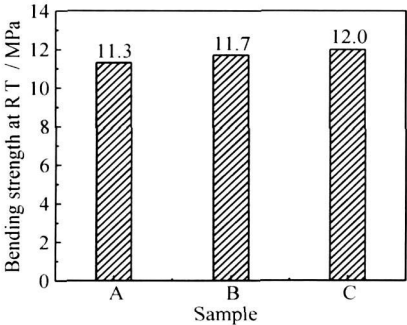


图 6 不同型壳试样常温抗弯强度的比较

Fig. 6 Bending strength comparison of different samples at R.T

图 9 为三种不同粒度 Al_2O_3 粉型壳试样高温断口的 SEM 照片, 由三种试样断口的表面形貌可以看出, 高温作用后型壳颗粒圆钝, 粒子间相互熔接, 高温下 Al_2O_3 粉与硅溶胶中的 SiO_2 粒子相互作用, X 射线分析中发现莫来石相 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 生成 (如图 10 所示)。 Al_2O_3 粉的粒度不同, 断口的形貌也相应的有所区别。图 9b 对应的 Al_2O_3 粉颗粒较大, 颗粒之间由

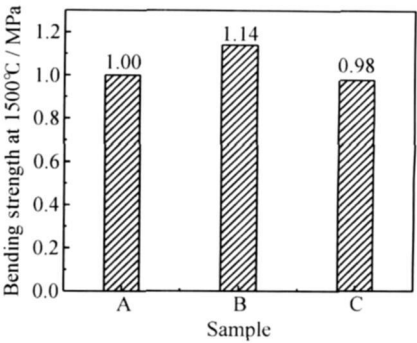


图 7 不同型壳试样 1500℃ 抗弯强度的比较

Fig. 7 Bending strength comparison of different samples at 1500°C

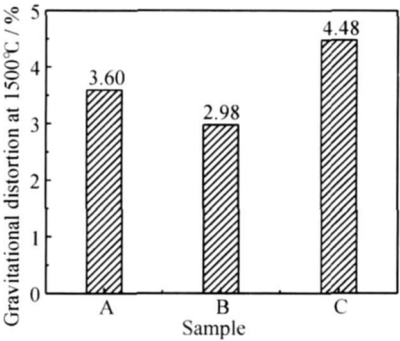


图 8 不同型壳试样 1500℃ 自重变形的比较

Fig. 8 Gravitational distortion comparison of different samples at 1500°C

生成的莫来石相 (B 区域) 桥接在一起, 使型壳得到充分强化, 得到较高高温强度; 图 9c 对应的粉体颗粒形状不规则, 片状颗粒较多, 颗粒间生成的莫来石相较少, 使得型壳高温强度、抗自重变形能力较差; 图 9a 烧结体中除发现莫来石相外, 能谱成分分析中还发现了少量含 Na^+ 的玻璃相 (C 区域), 高温下玻璃相呈液态, 颗粒间结合力较弱, 导致型壳的高温强度降低。图 9 中, A 为 Al_2O_3 颗粒, B 为新生成的 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

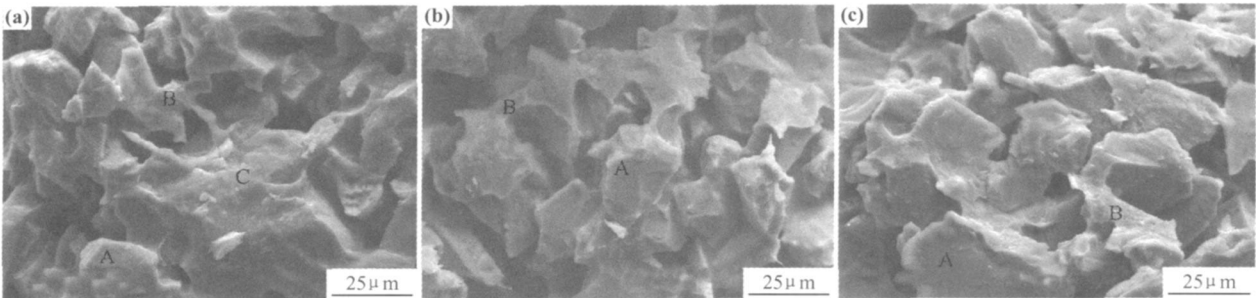


图 9 三种不同粒度 Al_2O_3 粉型壳试样断口的 SEM 照片 (a) W20; (b) W20+ W40; (c) 320 目

Fig. 9 The SEM photographs of three different shell samples (a) W20; (b) W20+ W40; (c) 320

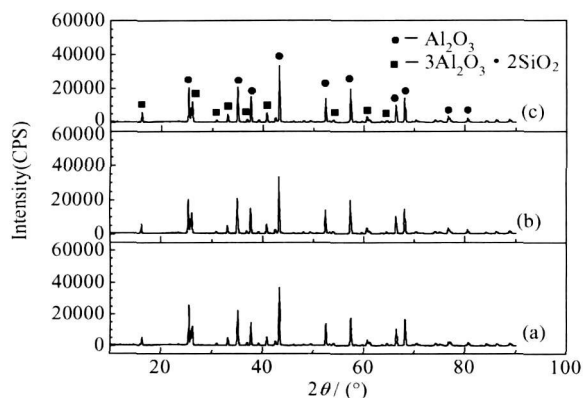


图 10 三种不同粒度的 Al₂O₃ 粉型壳试样 X 射线物相分析

(a) W20; (b) W20+ W40; (c) 320 目

Fig. 10 The X-ray patterns of three different samples

(a) W20; (b) W20+ W40; (c) 320

莫来石相, C 为 Na₂O 的玻璃相。

2.3 铸件实际浇注情况分析

用上述三种涂料制备某型号铸件型壳, 按现有工艺在真空定向浇注炉上进行浇注实验, 并对浇注情况进行统计。图 11 为三种涂料对应的浇注铸件(局部)的比较。

由图 11 可以看出, 图 11c 对应的浇注铸件出现了明显的劈缝现象, 说明高温下该种型壳内表面出现裂纹, 这与型壳的高温强度低有关。由三点抗弯强度实验得知, 320 目 Al₂O₃ 粉制成的型壳虽然具有很好的常温强度, 但高温强度较差, 与实际浇注中出现劈缝的现象是一致的。图 11a, b 对应的浇注铸件表面光洁, 尤其是图 11b 涂料制成的型壳, 浇注体表面光滑, 无粘砂、劈缝、漏钢等现象, 是三种配比中的最佳方案。

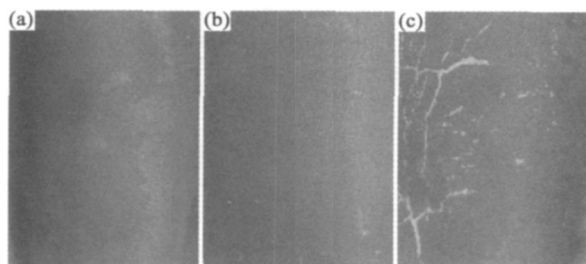


图 11 三种不同涂料制备型壳浇注情况的比较

(a) W20 Al₂O₃ 粉; (b) W20+ W40 Al₂O₃ 粉; (c) 320 目 Al₂O₃ 粉

Fig. 11 Comparison of casting surface made by three

different slurries (a) W20 Al₂O₃ powder;

(b) W20+ W40 Al₂O₃ powder; (c) 320 Al₂O₃ powder

得适宜的面层涂料。320 目 Al₂O₃ 粉在相同流杯黏度下能够达到更高的粉液比, 涂挂性优于其他两种粉料。但是, 由于 320 目 Al₂O₃ 粉中含有一定量 10μm 以下的细粉, 而且原材料中 Na₂O 等杂质的含量偏高, 导致其制得的陶瓷型壳力学性能降低, 自重变形严重。W20+ W40 的 Al₂O₃ 粉满足工艺要求, 其制得的陶瓷型壳高温力学性能和自重变形优于其他两种粉料。从实际浇注效果来看, 优选出的 W20+ W40 Al₂O₃ 粉制成的型壳得到了光洁的铸件表面。

3 结论

(1) 三种不同粒度的 Al₂O₃ 粉配制的涂料均表现出剪切变稀行为, 选择合适的流杯黏度均具有良好的工艺性能, 320 目 Al₂O₃ 粉能制得较高粉液比的涂料, 涂挂性好。

(2) 320 目 Al₂O₃ 粉做面层制成的型壳虽然获得了较高的常温强度, 但是高温强度较差, 自重变形严重; W20+ W40 Al₂O₃ 粉制成的型壳高温力学性能良好, 自重变形量小。

(3) 从实际浇注效果看, 优选出的 W20+ W40 面层涂料制成的型壳得到了光洁的铸件表面。

参考文献

- [1] SMART R F. Investment casting: a world view [J]. INCAST, 2001, (2): 22– 27.
- [2] 韩辉. 铸造涂料流变特性对流淌性及流平性的影响[J]. 特种铸造及有色金, 1988, 1: 24– 28.
- [3] 包彦坤. 精密铸造用硅溶胶涂料的流变特性和工艺性能研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1993, (5): 4– 8.
- [4] 杨静煜. 耐火粉料对熔模涂料粘度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1985, (2): 29– 32.
- [5] FUNK J E, DINGER D R. Prediction process control of crowded particulate suspensions: applied to ceramic manufacturing [M]. Kluwer Academic Publishers, 1994. 157– 162.
- [6] 程本军, 郭兴中, 杨辉. 刚玉莫来石复相陶瓷力学性能的影响因素分析[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 555– 558.
- [7] 周军, 刘宁. 原始粉末粒度对 Ti(C, N) 基金属陶瓷组织性能的影响[J]. 硬质合金, 2007, 24(1): 7– 10.

收稿日期: 2008-01-08; 修订日期: 2008-07-10

作者简介: 姚建省(1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温合金与陶瓷型壳界面反应的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095), E-mail: tjy-yjs@163.com

三种不同粒度的 Al₂O₃ 粉均能满足工艺要求, 制