

硅灰石膏型材料的流变行为及其性能

刘志中¹, 唐 骥¹, 巩甘雷², 张国成³, 王 涛¹, 李 笑¹, 吴 瑾², 胡大川¹

(1. 沈阳铸造研究所有限公司, 辽宁沈阳 110022; 2. 河北工业职业技术学院, 河北石家庄 050091;

3. 空装驻辽阳地区军事代表室, 辽宁辽阳 110094)

摘要: 水固比0.45的硅灰石膏型材料悬浮体在10~180 s⁻¹范围内显示剪切变稀的流变特征, 满足浇注成形的要求。建立的悬浮体流变模型 $\eta = 40480 (\dot{\gamma} + 77.01)^{-1}$ 与试验值吻合, 其流变行为符合幂律模型的特征。随着悬浮体的可操作时间从10 min增加到50 min时, 在98 s⁻¹剪切速率下的表观粘度从248 mPa·s增大到441 mPa·s, 呈线性缓慢增长, 仍保持着假塑性流体特征, 其稳定性能够满足浇注工艺的要求。材料浇注后的抗折强度为2.1 MPa, 具有均匀一致的显微结构。使用试验表明, 材料满足铝合金精密铸造的性能要求。

关键词: 硅灰石膏型材料; 流变模型; 表观粘度; 可操作时间; 悬浮体稳定性

作者简介:

刘志中 (1975-), 男, 研究员, 主要从事铸造铝合金材料与工艺研究。

E-mail: sriflzz2006@sohu.com

通讯作者:

吴 瑾, 女, 高级工程师。电话: 0311-89636012,

E-mail: wjits@126.com

中图分类号: TG249.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)10-1077-04

基金项目:

高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室开放课题项目: 铝合金精密铸造用石膏型材料研究 2019。

收稿日期:

2020-05-15 收到初稿,

2020-06-17 收到修订稿。

硅灰石膏是20世纪80年代发现的一种在低温热液中生成的天然矿物^[1], 它具有的六次配位、高伴生矿物的特点是制备复合材料的显著优势。采用硅灰石膏为主要原料制备铝合金精密铸造用硅灰石膏型材料, 能够克服石膏型材料应用上受热开裂、尺寸限制的缺点, 显示出广泛的应用前景^[2-3]。

硅灰石膏型材料的制备是以镁橄榄石为促凝剂、石英为膨胀剂、滑石为分散剂制备混合集料后与煅烧的硅灰石膏尾矿按一定比例配料在大型球磨机中磨细混均而获得粉体材料, 粉体材料加水制备硅灰石膏型材料悬浮体, 经浇注后固化、烘干、数控加工、高温烘干后用于铝合金精密铸造。硅灰石膏悬浮体以水溶液为介质制备高固相含量、低粘度的稳定浓悬浮体为目标, 悬浮体浇注后, 硅灰石膏在促凝剂和分散剂的共同作用下与水发生反应形成水合矿物, 在结构上则形成三维网络结构进而把膨胀剂和伴生矿物包裹起来, 经初凝而固化, 从而获得结构均匀的湿坯体。悬浮体的流变性和稳定性是决定硅灰石膏型材料性能的关键因素, 伴生矿物和加入石英微粉可有效避免坯体在烘干和铸造过程中的开裂、异常体积变化等缺陷, 获得组织均匀、光洁度高、体积稳定性优良的高性能硅灰石膏型材料。

硅灰石膏型材料的配料涉及活性镁橄榄石微粉、超细硅石微粉以及叶蜡石等多种伴生矿物, 研究悬浮体的流变性和稳定性, 制备高性能悬浮体是获得性能稳定、结构分布均匀的硅灰石膏型材料的关键环节和有效途径, 对材料在铝合金精密铸造的应用更具有实际价值。

1 试验过程与方法

1.1 原料和配料

试验所用原料的理化性能和配料组成如表1所示, 试验采用羧酸基复合减水剂, 减水剂的加入量为固相总重量的0.15%。

1.2 硅灰石膏型材料悬浮体的制备和浇注

将镁橄榄石微粉、滑石微粉和硅石微粉按照比例配料在球磨机中混合均匀形成混合集料, 再与硅灰石膏配料粉磨制获得硅灰石膏型材料粉体。将减

表1 原料的理化性能和配料组成

Table 1 Chemical constituents and added dosages of raw materials

 $w_B/\%$

原料	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	CO_2	SO_3	$d_{50}/\mu m$	产地	配料组成
硅灰石膏	6.24	21.96	1.83	22.12	5.07	9.41	12.73	山西交口	53
镁橄榄石	0.54	39.08	40.18	0.71	0.48	0.13	0.98	陕西商南	18
滑石微粉	0.40	43.48	26.59	0.25	2.31	0.61	1.46	山西交城	16
硅石微粉	0.54	98.17	0.34	0.42	0.01	0.01	5.92	山西运城	13

水剂溶解于去离子水中,按比例加入到粉体中,调整悬浮体的pH值到8.9,在真空搅拌器中搅拌5 min除掉气泡,制备出水固重量比0.35、0.40、0.45和0.50的悬浮体。在中等剪切速率范围内测定4种水固比悬浮体的表观粘度和水固比0.45悬浮体在不同可操作时间下的表观粘度。采用NXS-11B型旋转粘度计测定悬浮体的表观粘度;使用PHS-3C型酸度计测定溶液和悬浮体的pH值;采用DKZ-5000型电动抗折仪测量试样的抗折强度;利用TESCAN VEGU3型扫描电镜观察试样的形貌组织。

2 试验结果及分析

2.1 硅灰石膏型材料悬浮体的流变性

悬浮体的水固比是影响流变性的主要因素,低的水固比是获得高固相含量悬浮体的直接途径,但当水固比降低到一定程度时,悬浮体的流变特征会发生变化而影响浇注成形。硅灰石膏型材料浇注操作对应的剪切速率在 100 s^{-1} 附近,试验选择在 $10\sim 180\text{ s}^{-1}$ 的中等剪切速率范围内对悬浮体进行研究,这一范围处于低Newton区的结束区域至高Newton区的开始区域。

图1显示了四种水固比硅灰石膏型材料悬浮体的流变曲线。水固比0.35的悬浮体在 100 s^{-1} 后出现缓慢的剪切增稠现象,悬浮体的流动性变差,连续性下降,曲线趋势由近似Newton流体逐渐转化为具有屈服应力特征的塑性流体,这种悬浮体不符合浇注成形对悬浮体的要求。水固比0.50的悬浮体在整个中等剪切速率范围内的表观粘度呈现缓慢下降的稳定趋势,这种特征适合形状简单的大型件浇注成形。水固比0.40和0.45的悬浮体在中等剪切速率范围内表现出剪切变稀的流变特征,在 $10\sim 100\text{ s}^{-1}$ 范围内表观粘度随剪切速率的增加呈现快速降低的变化,表现出突出的剪切变稀行为,这种特性有利于保障高固相悬浮体在大型件浇注时充分的流动性。

2.2 硅灰石膏型材料悬浮体的流变性分析

试验选定的剪切速率位于中等剪切速率范围,对于非牛顿流体的流变模型通常用幂律模型^[5]表示为:

$$\eta = K_2 \gamma^{n-1} \quad (1)$$

式中: η 为表观粘度; K_2 为前置系数; n 为幂律指数; γ 为剪切速率。

设置常数系数 K_1 ,对含有多集料的流体以下模型更为适用:

$$\eta = K_2 (\gamma + K_1)^{n-1} \quad (2)$$

使用Matlab工程计算软件对流变试验数据拟合得到水固比0.45悬浮体的流变模型:

$$\eta = 40480 (\gamma + 77.01)^{-1} \quad (3)$$

图2显示了流变模型拟合流变曲线与试验流变曲线

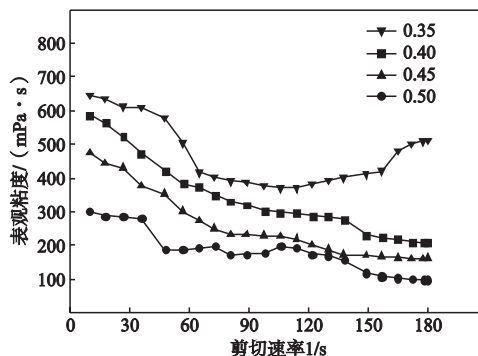


图1 不同水固比硅灰石膏型材料悬浮体的流变曲线

Fig. 1 Rheological curves of thaumasite mold composites suspensions with different water-solid ratios

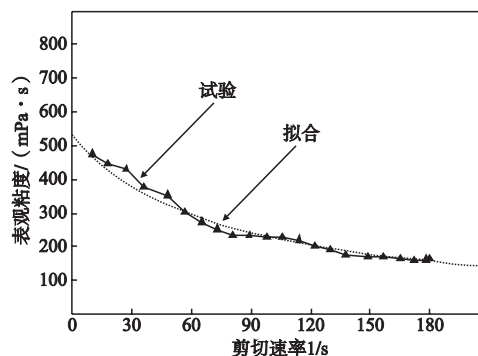


图2 水固比0.45悬浮体的实验和拟合流变曲线

Fig. 2 Simulated and experimental rheological curves of suspension with 0.45 water-solid ratio

较好的吻合程度,利用模型,可以对一定剪切速率范围的相近水固比悬浮体的表观粘度估算,满足大型产品的快速注模要求。

2.3 硅灰石膏型材料悬浮体的稳定性分析

图3是水固比0.45各种可操作时间的悬浮体在中等剪切速率下的表观粘度变化曲线,硅灰石膏型材料悬浮体的稳定性是指从制得悬浮体到流变行为开始变为带有屈服应力特征的塑性流体的总时间。可操作时间不超过50 min的悬浮体均不同程度表现出了剪切变稀的假塑性流体特征,同时均显示出随着悬浮体的可操作时间延长表观粘度上升的现象。随着悬浮体的可操作时间从10 min增加到50 min时,在 98 s^{-1} 剪切速率下的表观粘度从 $248\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 缓慢增大到 $441\text{ mPa}\cdot\text{s}$,仍保持着假塑性流体特征,其稳定性满足浇注工艺的要求。

可操作时间大于50 min的悬浮体也显示出随着悬浮体的可操作时间延长表观粘度上升的现象,但不同程度表现出剪切增稠的塑性流体特征,这类悬浮体的稳定性不满足浇注工艺的要求。

硅灰石膏型材料是一种典型的经水化反应硬化的胶凝材料^[4],材料中的硅灰石膏脱水相与水接触时即开始水化反应的进程,按照局部化学反应理论,水化反应进程中存在着一个中间阶段,在中间阶段中硅灰石膏脱水相的界面首先开始对水分子的吸附,随之界面吸附的水分子在脱水相中溶解,最后当溶解在脱水相中的水分子达到反应条件时生成新相。完成中间阶段所需要的总时间就是悬浮体保持塑性流体特征的最长可操作时间,即水固比0.45悬浮体对应的50 min可操作时间。图3中悬浮体的可操作时间50 min到60 min时流变行为开始显示出塑性流体特征,此时硅灰石膏脱水相的水化反应中间阶段已经结束,进入溶解析晶理论的水化反应阶段。由于新相的生成改变了平衡浓度使水化反应不断进行,新相结晶则使悬浮体的表观粘度不断升高,悬浮体的流变特征逐步由假塑性流体向塑性流体转变。

2.4 硅灰石膏型材料的显微结构和性能

图4显示了水固比0.45悬浮体浇注成形经 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干后硅灰石膏型材料的显微结构。材料由硅灰石膏相与镁橄榄石、滑石形成交联结构的集合体组成,呈现短柱状和针状晶体形貌,网络状空隙。材料具有 1.15 g/cm^3 的体积密度和 2.1 MPa 的抗折强度。使用试验表明,材料满足铝合金精密铸造的工艺要求。

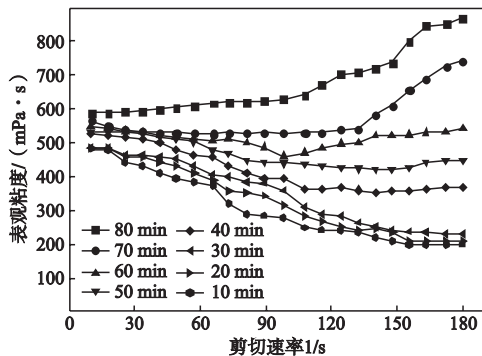


图3 不同可操作时间硅灰石膏型材料悬浮体的表观黏度曲线
Fig. 3 Bulk viscosity curves of thaumasite mold composites suspensions under various working times

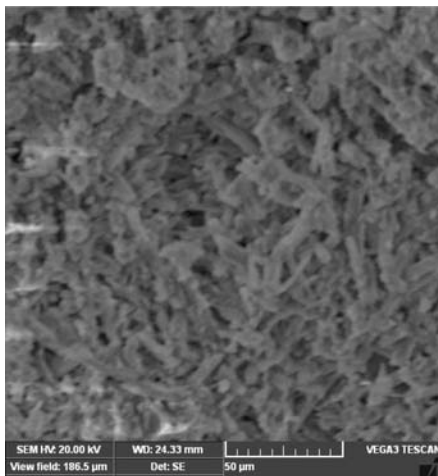


图4 硅灰石膏型材料的SEM图像
Fig. 4 SEM image of thaumasite mold composites

3 结论

(1) 水固比0.45的硅灰石膏型材料悬浮体在中等剪切速率时表现为剪切变稀的假塑性流体特征,其流变性满足浇注成形的要求。

(2) 水固比0.45的硅灰石膏型材料悬浮体的流变模型与试验值吻合,具有幂律模型的流变特征。

(3) 水固比0.45的硅灰石膏型材料悬浮体在50 min可操作时间及 98 s^{-1} 剪切速率下的表观粘度为 $441\text{ mPa}\cdot\text{s}$,其稳定性满足浇注工艺的要求。

(4) 硅灰石膏型材料由硅灰石膏相与镁橄榄石、滑石形成交联结构的集合体组成,呈现短柱状和针状晶体形貌、网络状空隙。

参考文献:

- [1] 曹正民. 我国发现的硅灰石膏 [J]. 矿物学报, 1988, 8 (2) : 138.
- [2] KONSTANTINOS S, PETRA M, ANTON S. Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: a multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 130 (11) : 3–9.
- [3] COLLETT G, CRAMMOND N J, SWAMY R N. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite [J]. Cement Concrete Research, 2004, 34 (3) : 1599–1612.
- [4] SEPTON, MICHAEL G, WEBB. The role of secondary minerals in remediation of acid mine drainage by Portland cement [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 37 (2) : 27–33.
- [5] OMATE O O, JANNEY M A, NUNN S D. Gelcasting: from laboratory development toward industrial production [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17 (3) : 407–413.

Rheological Behavior and Properties of Thaumasite Mold Composites

LIU Zhi-zhong¹, TANG Ji¹, GONG Gan-lei², ZHANG Guo-cheng³, WANG Tao¹, LI Xiao¹, WU Jin², HU Da-chuan¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China; 3. Air Force Military Representatives Office in Liaoyang, Liaoyang 110094, Liaoning, China)

Abstract:

The thaumasite mold composite suspension with a water-solid ratio of 0.45 exhibited shear thinning characteristic in a range of shear rate from 10 s^{-1} to 180 s^{-1} , which is satisfactory for the casting process. Rheological model of the suspension, as shown by: $\eta=40480(\dot{\gamma}+77.01)^{-1}$, has been simulated using the MatLab software, revealing that the suspension characteristics agree with the power-law rheological model. With increasing the working time of suspensions from 10 min to 50 min, the bulk viscosity increased from $248\text{ mPa}\cdot\text{s}$ to $441\text{ mPa}\cdot\text{s}$ at 98 s^{-1} shear rate, showing slow linear growth, and pseudo plastic fluid characteristics were still maintained, with a satisfactory stability for the casting process. Furthermore, the composite has a more uniform microstructure and a flexural strength of 2.1 MPa. The application testing shows that the properties of the composite can meet the requirements of the aluminum alloy precision casting process.

Key words:

thaumasite mold composites; rheological model; bulk viscosity; working time; suspension stability
