

铝合金精密铸造用硅灰石膏型材料制备与性能

唐 骥¹, 吴 瑾², 刘志中¹, 王 涛¹, 李 笑¹, 巩甘雷², 杨志刚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)

摘要: 研究了铝合金精密铸造用硅灰石膏型材料的制备技术及其悬浮体的性能。硅灰石膏型材料的悬浮体在 100 s^{-1} 剪切速率及 $300\sim 400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 表观粘度范围内, 可操作时间达到20 min以上, 满足浇注工艺的要求。材料经浇注成形后加工成要求的形状, 测得的最大初凝抗折强度为 3.1 MPa , 表面裂纹出现温度大于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热膨胀在 $572\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值。材料的物相由硅灰石膏、镁橄榄石和滑石组成。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; 水固比; 伴生矿物; 混合集料

作者简介:

唐 骥 (1965-), 男, 研究员, 博士, 主要从事铸造合金材料与工艺研究。

E-mail: tangjiw@263.net

通讯作者:

巩甘雷, 男, 教授, 博士。

电 话: 0311-89636012,

E-mail: gongganlei@126.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)08-0849-04

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。

精密铸造用石膏型材料在升温时失水并伴随较大的膨胀与收缩, 为减小体积变化需在配料中加入大量煅烧的硅酸盐矿物, 但这种机械混合集料仍然存在着微观上成分和结构的不均匀性, 集料失水温度集中在石膏相的化学脱水温度范围内, 造成了石膏型材料在使用时开裂、尺寸受限、机加工表面粗糙等缺陷, 限制了石膏型材料的应用范围, 目前多用于铸造小尺寸铸件^[1]。

硅灰石膏是在低温热液中形成的矿物, 化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, 为六方柱形貌, 因与含水的钙硅酸盐矿物共生, 伴生矿物常为石榴石、透辉石、硅灰石和透闪石等, 硅灰石膏是发现的硅在常压下按六次配位的第一个矿物^[2], 由于储量小且分散, 国内尚属无行业应用的副矿物。天然硅灰石膏所具有的高配位数和多伴生矿物的显著特点, 用于铸型材料可以实现多集料微观结构的一致性, 克服石膏型材料微观结构不均匀造成的使用开裂、尺寸限制等缺陷。

硅灰石膏型材料是一种多矿物集合体的复合材料, 采用硅灰石膏尾矿为主要原料, 选择成分与性能适宜的滑石尾矿、石英石尾矿等资源做辅料。通过配料达到要求的成分组成, 实现 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等成分和相组成的有效控制, 制备出性能优异的硅灰石膏型材料。以硅灰石膏为原料制备的复合材料集合多矿物功能与结构于一体, 性能的可设计性开始引起国内外学者的重视^[3-4], 是当前国际前沿研究的一种潜在趋势, 但目前采用副矿物和尾矿资源合成硅灰石膏铸型材料未见相关报道。面向长远发展, 开发性能优越的硅灰石膏型材料替代传统的石膏型材料具有重要的研究价值。

1 试验过程与方法

1.1 原料及其性能

试验所用硅灰石膏 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)、镁橄榄石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 尾矿粉、滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 微粉、硅石微粉原料的化学组成和平均粒径 d_{50} 如表1所示。

1.2 硅灰石膏铸型材料的制备

采用山西交口硅灰石膏尾矿为原料制备硅灰石膏, 尾矿中的主要伴生矿物相是叶蜡石和少量石英等, 尾矿拣选后经 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧在球磨机中磨细。以镁橄榄石尾矿粉

做促凝剂, 滑石微粉做分散剂, 硅石微粉做膨胀剂, 按比例在球磨机中混均磨细制成混合集料, 试验制备了镁橄榄石尾矿粉与混合集料总重量之比为0.4、0.5和0.6的三种混合集料样品。其中, 硅石微粉的加入量为混合集料总重量的20%, 滑石微粉的加入量则分别为40%、30%和20%, 分别标记为混合集料0.4、混合集料0.5和混合集料0.6, 三种混合集料在5%~45%范围按照试验方案设定的加入量与硅灰石膏共磨混均, 每种混合集料制得9个含有不同混合集料量的硅灰石膏型材料粉状试样。

1.3 硅灰石膏型材料悬浮体的制备和浇注

将粉状试样总重量的0.15%复合羧基减水剂溶解于去离子水中, 加入各硅灰石膏型材料试样中, 调整pH值在8.9, 在真空搅拌器中搅拌5 min, 制得悬浮体。

采用NXS-11B型旋转粘度计测定悬浮体的表观粘度、水固比和可操作时间。将悬浮体浇注到 $\Phi 350 \times 420$ mm的模具中, 凝固后脱模放置24 h, 分别在110 ℃、230 ℃和480 ℃温度下干燥, 测定裂纹出现温度, 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 混合集料对悬浮体性能的影响

图1显示三种混合集料试样加入量与悬浮体水固比的对对应关系, 试验测定的悬浮体水固比是在 100 s^{-1} 剪切速率下悬浮体表观粘度处在 $300 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 范围时的总水量与总固体量之比。随着混合集料加入量增加, 三种混合集料试样悬浮体的水固比均呈下降趋势。混合集料0.5试样悬浮体随着混合集料加入量的增加水固比降低, 在加入量45%时水固比为0.4, 与三种试样比较, 具有最低的水固比, 说明橄榄石尾矿粉作为促凝剂的引入降低了悬浮体的水固比, 提高了悬浮体的固相含量。混合集料0.6试样的悬浮体, 在混合集料加入量15%~40%范围内呈现平台区, 水固比基本恒定。试验发现混合集料0.4试样悬浮体的水固比明显高于0.5试样的水固比, 这一结果主要与多种集料的活性成分在水基溶液中水化反应共同作用相关, 同时也与滑石和硅石微粉在水基溶液中一定程度的水解反应有关^[5]。

图2显示了三种混合集料试样加入量所对应悬浮体的可操作时间, 悬浮体的可操作时间是指从粉体组分加水开始至悬浮体开始凝固的时间, 悬浮体的真空搅拌、消泡和浇注等操作过程是在可操作时间内完成, 适宜的可操作时间可以通过调整混合集料在悬浮体中的加入量实现。在 100 s^{-1} 剪切速率及 $300 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 表观粘度范

围内, 三种试样的悬浮体随混合集料加入量的增加可操作时间均呈下降趋势, 最低的可操作时间仍然在20 min以上, 满足浇注工艺的要求。

悬浮体的可操作时间对环境温度非常敏感, 温度升高明显缩短悬浮体的可操作时间。悬浮体水固比的降低会引起表观粘度增加, 使可操作时间缩短。根据工序要求的可操作时间, 充分考虑环境温度和水固比的影响, 通过调整选择合适的混合集料加入量得到适宜的可操作时间的悬浮体。

表1 原料的化学组成和平均粒径
Table 1 Chemical constituents and particle-size-distribution of raw materials

原料	质量分数/%							$d_{50}/\mu\text{m}$
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	CO_2	SO_3	
硅灰石膏	6.24	0.22	21.96	1.83	22.12	5.07	9.41	12.73
镁橄榄石	0.54	1.38	39.08	40.18	0.71	0.48	0.13	0.98
滑石微粉	0.40	0.43	43.48	26.59	0.25	2.31	0.61	1.46
硅石微粉	0.54	0.23	98.17	0.34	0.42	0.01	0.01	5.92

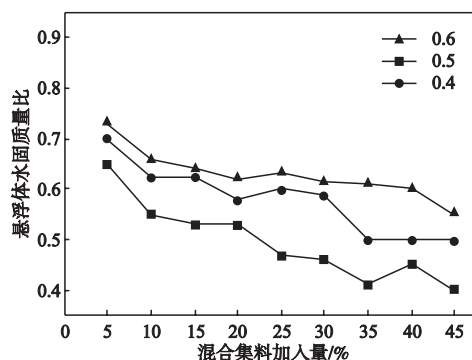


图1 混合集料加入量与悬浮体水固比的关系

Fig. 1 Relationships between amounts of mixed aggregates and various water-solid ratios

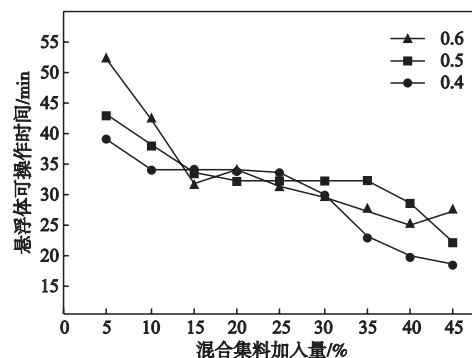


图2 混合集料加入量与悬浮体可操作时间的关系

Fig. 2 Relationships between amounts of mixed aggregates and working time

2.2 混合集料对材料性能和表面裂纹出现温度的影响

图3显示了三种混合集料试样的加入量对初凝抗折强度和230 ℃烘干后抗折强度的影响。随混合集料加入量的增加,试样的初凝抗折强度均呈现平缓上升的趋势,三种混合集料的试样比较,增加橄榄石尾矿粉加入量,材料的初凝强度也呈现上升趋势。混合集料0.5的试样在混合集料加入量40%范围内出现最高值,初凝抗折强度为3.1 MPa,充分满足了工艺过程中出模、搬运、后期烘干对强度的要求。

与初凝强度比较,230 ℃烘干后试样的抗折强度明显降低。随混合集料加入量的增加,试样的强度也呈缓慢上升的趋势,这一现象与硅灰石膏和橄榄石尾矿粉在该温度范围内复杂的分解反应和失水过程有关。

图4是三种混合集料试样的加入量对材料表面裂纹出现温度的影响。硅灰石膏型材料属非均质材料,按裂纹不同深度可分为表面裂纹、深层裂纹及贯穿裂纹,表面裂纹向材料内部扩展为深层裂纹,最终形成贯穿裂纹。表面裂纹是材料在烘干过程中产生温度梯度时出现热应力造成的,烘干温度越高热应力越大,当热应力超过材料抗拉强度时在材料的表面出现裂纹。表面裂纹出现温度能有效地表征非均质材料的抗热震性,表面裂纹出现温度越高,材料的抗热震性越好。试验结果显示,三种试样加入相同的混合集料时,镁橄榄石尾矿粉含量越低,表面裂纹出现温度越高;三种试样的混合集料加入量越大,表面裂纹出现温度越高,试样的抗热震性越好。混合集料0.5试样加入量45%时,表面裂纹出现温度已经达到500 ℃,材料的抗热震性满足铝合金精密铸造的要求。

硅灰石膏型材料浇注后的尺寸大小对表面裂纹出现温度影响很大,混合集料0.5试样加入量45%时,三种试样200 mm×200 mm×150 mm、Φ350×420 mm和600 mm×400 mm×150 mm的裂纹出现温度分别为550 ℃、500 ℃和480 ℃,试样尺寸越大,裂纹出现温度越低。

2.3 硅灰石膏型材料的显微组织结构和性能

230 ℃烘干后的混合集料0.5试样具有1.15 g/cm³的体积密度和2.1 MPa的抗折强度,700 ℃热膨胀系数为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,热膨胀在572 ℃时达到最大值。图5是材料断口的SEM照片,显示硅灰石膏脱水相与镁橄榄石、滑石形成交联结构的集合体,晶体呈现短柱状和针状形貌,网络状空隙结构。与石膏脱水相比较,石膏脱水可以描述成 α 型和 β 型半水石膏两个极端相,而硅灰石膏自身的复杂结构与伴生含水多矿物集合体叠加,中间相的脱水过程变得更加复杂,二者在宏观性能上差异很大,微观结构上则存在本质的差别。组

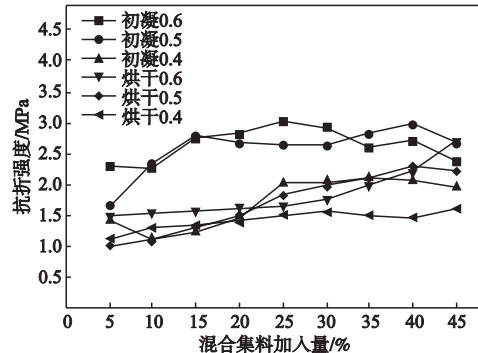


图3 混合集料加入量与抗折强度的关系

Fig. 3 Relationships between amounts of mixed aggregates and flexural strength

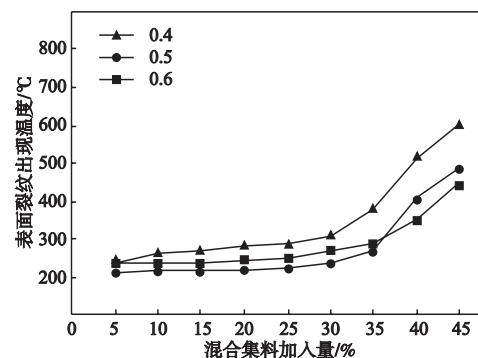


图4 混合集料加入量与表面裂纹出现温度的关系

Fig. 4 Relationships between amounts of mixed aggregates and temperature of surface crack initiation

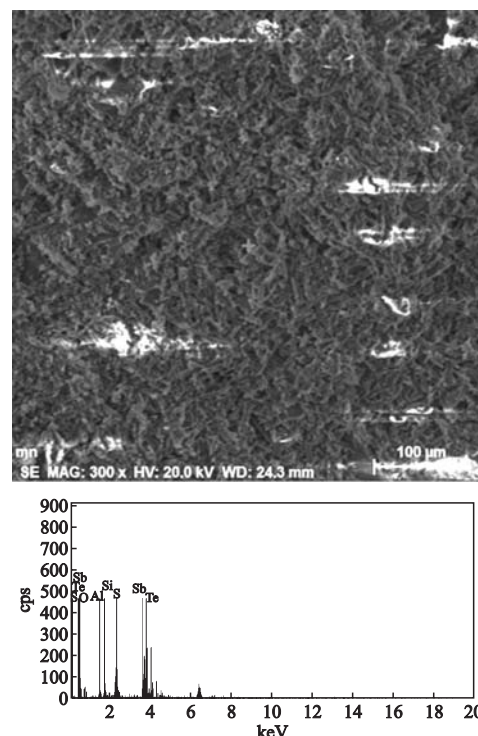


图5 硅灰石膏型材料的显微结构和EDS分析

Fig. 5 SEM image and EDS result of thaumasite mould composites

成硅灰石膏型材料的硅酸盐矿物中,滑石等矿物虽然含有结构水,但与硅灰石膏相比仍属于瘠性矿物,决定材料性质的是材料中的亚微观结构,即硅灰石膏的晶粒形状、晶体尺度、晶体数量和分散度。硅灰石膏在脱水过程的多相体特征和组成尚需研究。

EDS分析表明,材料中含较多的S和O,其次为Al和Si,从成分组成上显示硅灰石膏是以硫酸盐为主的矿物成分。硅灰石膏在结构上按六次配位会在空间各方向链接更多的官能团,叶蜡石伴生矿物的存在和配料中混合集料的多矿物组分都在一定程度上促进材料形成晶体共生的显微结构,其特点是结构中存在雏晶等不完整晶体,这是由于动力学因素限制和缺乏晶型转化剂造成的。

硅灰石膏型材料在铝合金铸造大型铸件的初步应用表明,经数控加工的材料具有高光洁度和精确尺寸,退让性和溃散性满足铸造工艺要求。

3 结论

(1) 硅灰石膏型材料悬浮体的水固比最低可达0.4,可操作时间在20 min以上,满足浇注工艺要求。

(2) 硅灰石膏型材料经浇注后的坯体在230 °C烘干具有1.15 g/cm³的体积密度和2.1 MPa的抗折强度,700 °C热膨胀系数为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,表面裂纹出现温度大于500 °C。

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

参考文献:

- [1] 志杰,王狂飞.某大型铝合金件石膏型精铸与尺寸控制[J].热加工工艺,2019,48(9):117-119.
- [2] 曹正民.我国发现的硅灰石膏[J].矿物学报,1988,8(2):138.
- [3] KONSTANINOS S, RADOSLAW M. Simulation of thaumasite sulfate attack on Portland cement mixtures using synthesized cement phases[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(2): 2-10.
- [4] SEPTON M G, WEBB J A. 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] 张玉洁,高象新.陕西南南镁橄榄石矿床及矿石的综合利用[J].非金属矿,1995,105(1):12-15.

Preparation and Properties of Thaumasite Mould Composites for Aluminum Alloy Precision Casting

TANG Ji¹, WU Jin², LIU Zhi-zhong¹, WANG Tao¹, LI Xiao¹, GONG Gan-lei², YANG Zhi-gang¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China)

Abstract:

The preparation technology and suspension properties of thaumasite mould composites used in aluminum alloy precision casting were investigated. The working time of the suspension of the thaumasite mould composites was more than 20 minutes within the bulk viscosity of 300-400 mPa·s under the shear rate of 100 s⁻¹, which meets the requirements of the casting process. After the thaumasite mould composites were cast and machined to the required shape, the testing results show that the maximal initial setting flexural strength could reach 3.1 MPa, the surface crack initiation temperature was more than 500 °C, and the thermal expansion reached the maximum at 572 °C. The phases present in the composites are thaumasite, forsterite and talc. The application test shows that the composites are satisfactory for the alloy precision casting process.

Key words:

thaumasite mould composites; water-solid ratio; associated mineral; mixed aggregate