DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.07.003

烧结温度对增材制造精密铸造型壳材料性能的影响

毛　健[1],刘洪军[1,2],李亚敏[1,2],苏国梁[2],韩　龙[1]

(1.兰州理工大学 材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730050;2.兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050)

摘　要:基于陶瓷浆料挤出成形的增材制造工艺制备了精密铸造型壳材料试样,通过 XRD 和 SEM 研究了烧结试样的相组成和断口形貌,并对比了烧结温度对型壳材料性能的影响。结果表明,烧结温度从 900 ℃升高到 1 000 ℃,型壳材料的抗弯强度迅速提高,超过 1 000 ℃后基本稳定;随着烧结温度的升高,孔隙率不断减小、收缩率不断增大。确定的型壳材料的烧结温度为 1 000 ℃,试样的抗弯强度为 7.31 MPa、孔隙率为 43.6%、平均收缩率为 0.79%。型壳材料烧结后的强度提高,主要来源于硅基粘结剂的结晶化转变及莫来石相数量的增加。

关键词:精密铸造型壳;烧结温度;陶瓷浆料挤出;增材制造;型壳材料性能

中图分类号:TG249　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)07-0607-05

Influence of Sintering Temperature on the Properties of Precise Casting Shell Prepared by Additive Manufacturing

MAO Jian[1], LIU Hongjun[1,2], LI Yamin[1,2], SU Guoliang[2], HAN Long[1]

(1. School of Materials Science and Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The precision cast shell material samples were prepared by the additive manufacturing process of ceramic slurry extrusion forming. The phase composition and fracture morphology of the sintered samples were studied by XRD and SEM, and the influence of sintering temperature on the properties of the molded shell material was compared. The results show that when the sintering temperature increase from 900 ℃ to 1 000 ℃, the bending strength of the molded shell material increase rapidly and is basically stable after it exceed 1 000 ℃. With the increase of sintering temperature, the porosity decreases and shrinkage increases. The sintering temperature of the shell material determined is 1 000 ℃, the bending strength of the sample is 7.31 MPa, the porosity is 43.6%, and the average shrinkage is 0.79%. The increase of strength of molded shell material after sintering is mainly due to the crystallization transformation of silicon-based binder and the increase of mullite phase.

Key words: precise casting shell; sintering temperature; extrusion of ceramic slurry; additive manufacturing; properties of shell material

精密铸造型壳主要由粘结剂、耐火材料及某些附加物组成,由不同粘结剂和耐火材料组成的型壳具有不同的性能。传统的型壳制造方法是通过在蜡模上反复涂挂涂料、撒砂、干燥、硬化,经蜡模熔除后再进行高温焙烧。这种工艺从蜡模开模到型壳焙烧的工序多、耗时长,而且受到蜡模制模工艺的限制,零件形状也有一定的制约,难以满足目前和将来定制化小批量铸件对快速化和灵活性的需求。而增材制造技术的发展为这种需求提供了可行的解决方案。使用熔融沉积成型(FDM)增材制造工艺,直接制作高分子或者蜡料的铸件模样,代替传统蜡模可以进行精密铸造[1,2];用激光选择性烧结(SLS)工艺根据 3D 模型制作出模样,也可以在传统型壳制作工艺的基础上调整脱蜡焙烧等工艺后用于精密铸造[3];通过立体光固化(SLA)技术制作满足空心涡轮叶片精密铸造要求的氧化铝基型壳,经高温烧结后常温弯曲强度可以达到 9 MPa[4]。将增材制造技术用于精密铸造中的模样制作,不仅"引进"了增材制造技术制造周期短、生产成本低、可制造任意复杂形状零件的优点,同时又"继承"了精密铸造工艺的

收稿日期:2020-04-17

作者简介:毛　健(1994-),甘肃兰州人,硕士生.研究方向:精密铸造型壳的增材制造.电话:18893197898,
E-mail:18893197898@163.com

尺寸精度高、表面质量好、几乎可成形任意金属种类等特点，在复杂形状金属铸件的单件、小批量生产方面具有广阔的应用前景。但是这种工艺仍然需要耐火材料的多次涂挂工艺，而且 ABS、PS 等塑料模样烧蚀时经常出现型壳开裂、型腔残留物等问题，而且烧蚀产物会造成环境污染，因此增材制造直接制备精密铸造型壳将是更好选择和发展方向。

本文尝试了基于陶瓷浆料挤出的增材制造工艺制作精密铸造型壳，这种工艺采用水基陶瓷膏体挤出和分层堆积实现精密铸造型壳材料的立体成型。相比于立体光固化、选择性激光烧结、熔融沉积成型等增材制造工艺，该工艺可成型的型壳材料选择面广、不需要单独的激光系统、成型设备成本低，具有很好的发展潜力和广阔的应用前景[5,6]。利用这种工艺制备精密铸造型壳，首先需要将陶瓷浆料通过挤出堆积成型，然后将型壳生坯进行高温烧结后才能用于铸造。由于这种工艺的型壳材料与传统的多层结构精密铸造型壳材料差别很大，型壳烧结时的温度对是否可以获得合适的强度以及孔隙率、烧结率等性能很关键。因此，本文研究烧结温度对增材制造型壳材料性能的影响，并对用这种新型材料和工艺所制备型壳的微观结构进行分析，为用增材制造工艺制备新型精密铸造型壳提供技术支持。

1 实验

1.1 实验材料

实验原料为：铝矾土粉末（平均粒径 24 μm，纯度≥86%）、硅溶胶（SiO_2 含量 30%）、氧化钇粉末（纯度 99%、粒径 1 μm）、丙三醇、聚丙烯酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚（JFC）。

按照表 1 的配方，首先将液相组分在磁力搅拌机中充分混合，然后液相组分、铝矾土粉末和氧化钇粉末在卧式球磨机中混合 12 h，使固液相完全混合均匀，然后将球磨好的陶瓷浆料倒入烧杯中，用 10%的稀盐酸调节 pH 值，使其具有合适的挤出粘度。

表1 用于型壳制备的陶瓷浆料配方

Tab.1 The ceramic slurry composition for casting shell preparation

原料组成	铝矾土	硅溶胶	氧化钇	丙三醇	聚丙烯酸钠	JFC
质量百分比(%)	65.50	29.00	3.00	1.70	0.55	0.25

1.2 实验过程

用于实验的型壳材料试样设计尺寸为 40 mm×10 mm×4 mm。用 Solidworks 软件设计并转换为 STL 文件，然后用 Repetier host 软件设置增材制造参数（层高 0.8 mm、挤出头直径 1.2 mm、层数 5）后进行分层切片和挤出头运动轨迹规划，生成的 G 代码导出至挤出增材制造设备的控制板中，控制板根据 G 代码发出的运动指令发出脉冲信号，驱动挤出头按照轨迹进行运动，陶瓷浆料通过步进电机推动柱塞挤出后层层堆积，形成试样生坯。通过型壳材料浆料挤出制备试样的增材制造流程见图 1。图中，分层切片后挤出头运动轨迹为蓝色线条，试样填充程度由挤出丝宽度决定，这样的路径规划所形成的试样，外表面封闭，内部有挤出丝交叉后的微孔，既可以保证型壳壁完整封闭，又可以形成内部孔隙提高型壳透气性。

将增材制造的试样生坯放入冷冻干燥机中，在 -30 ℃下抽真空 3 h，然后放入管式炉中在空气气氛下烧结，按照 10 ℃/min 的速度升温到烧结温度，保温时间 3 h，然后随炉冷却至室温。试验烧结温度分别设定为 900、950、1 000、1 050、1 100 ℃。

1.3 测试分析

用阿基米德原理测量烧结试样的孔隙率；分别测量烧结前和烧结后的试样尺寸来测量收缩率；用万能试验机测量烧结试样的抗弯强度（HB5353.3-2004），跨距长度为 30 mm；用扫描电子显微镜（Quante，FEG，Japen）观察试样断口的微观形貌；用 X 射线衍射仪（Empyrean，PANALYANICAL，Germany）分析烧结试样的物相组成。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

图 2 为烧结后试样三点弯曲实验的典型应力-应变曲线。由图可知，在一定范围内，应力随着应变不断增加，直到达到脆性断裂极限。因此，烧结后的型壳材料为脆性材料，在室温下几乎不能产生滑移或位错运动，在断裂前几乎没有塑性变形。

图 3 为烧结温度对试样的抗弯强度的影响。随着烧结温度从 900 ℃升高到 1 000 ℃，型壳材料的抗弯强度迅速增大，从 3.42 MPa 增加到 7.31 MPa，增幅为 113.7%；当烧结温度高于 1 000 ℃时，抗弯强度虽有增加，但增加幅度不大，烧结温度为 1 100 ℃时，抗弯强度增加到 7.73 MPa，增幅只有 5.7%。因此烧结温度超过 1 000 ℃时，烧结试样的强度基本稳定。

对不同烧结温度下试样的孔隙率进行了测定，结果如图 4。随着烧结温度的升高，试样的孔隙率持续降低。烧结温度从 900 ℃升高到 1 000 ℃时，孔隙

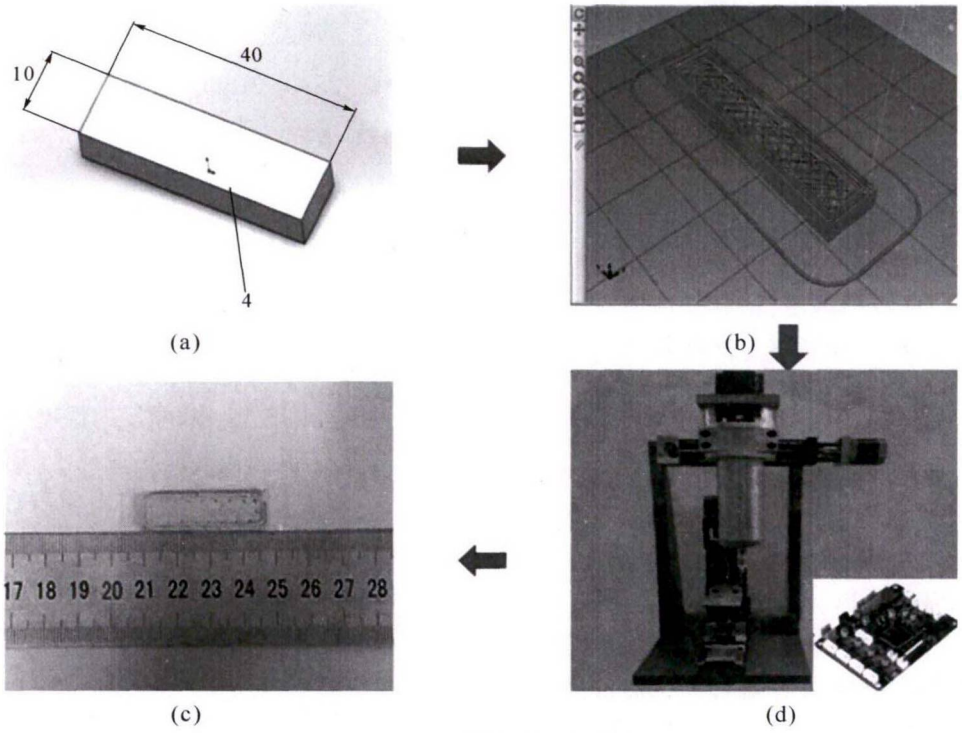


图 1 型壳材料试样的增材制造流程

Fig.1 Additive manufacturing process for shell material samples

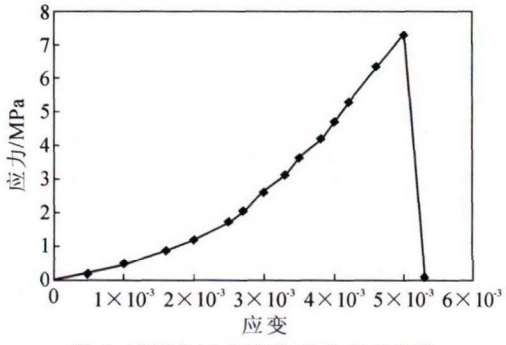


图 2 试样的三点弯曲应力应变曲线

Fig.2 Three points bending stress-strain curve of specimen

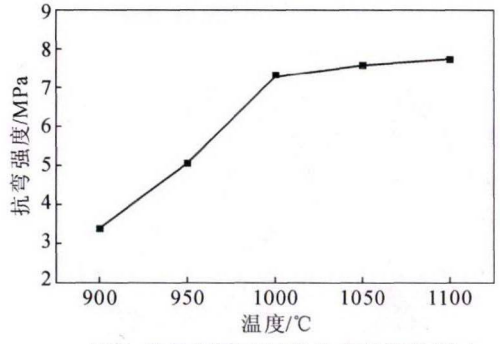


图 3 烧结温度对试样抗弯强度的影响

Fig.3 Influence of sintering temperature on bending strength of specimens

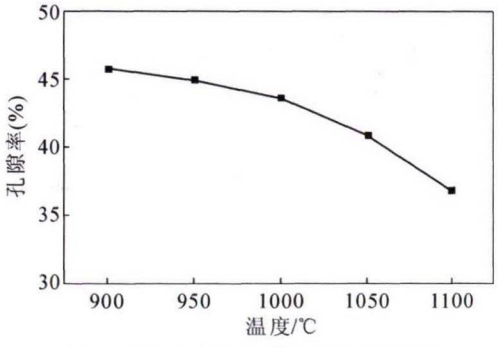


图 4 烧结温度对试样孔隙率的影响

Fig.4 Influence of sintering temperature on porosity of specimens

率从 45.8%降低到 43.6%，超过 1 000 ℃时，孔隙率降低的速度更快，当烧结温度达到 1 100 ℃时，孔隙率降低到 36.8%。

烧结温度的升高会造成试样的收缩，表 2 为不同烧结温度下试样的收缩率。由表可知，随着烧结温度的升高，试样在 3 个方向上的收缩率不断增大，长度方向从 0.60%增加到 0.89%，宽度方向从 0.68%增加到 0.92%，高度方向则从 0.52%增加到 0.74%。烧结温度从 900 ℃增加到 1 000 ℃，收缩率变化较大，1 000 ℃之后继续增大，但增幅减小。

表2 不同烧结温度下试样的收缩率(%)

Tab.2 Shrinkage of specimens at different sintering temperatures

烧结温度/℃	900	950	1 000	1 050	1 100
长度方向	0.60	0.75	0.83	0.85	0.89
宽度方向	0.68	0.77	0.85	0.88	0.92
高度方向	0.52	0.61	0.69	0.72	0.74

上述实验结果表明，烧结温度达到 1 000 ℃时，试样的抗弯强度超过 7 MPa，可以保证后期操作和浇注过程的型壳强度要求，这时孔隙率为 43.8%，比

较适合精密铸造型壳对透气性的需要。继续提高烧结温度，对型壳强度提高的效果不大，但孔隙率减低影响型壳透气性，同时收缩率的减小不利于对型壳形状和尺寸精度的精确控制。因此用表 1 配方用浆料挤出增材制造工艺制备铸造型壳时，型壳材料的烧结温度可以确定为 1 000 ℃。

根据上述研究，用 1.1 中所示的型壳材料进行了精密铸造型壳样件的试制，试制样件为圆柱形和方锥台形中空型壳，分别考察直壁和斜壁的型壳成形性。试样经 CAD 设计、G 代码输出、陶瓷浆料挤出、分层堆积、真空冷冻干燥和 1 000 ℃烧结后，所成形的型壳样件见图 5。可见本文所使用的型壳材料浆料的成形性良好，直壁零件轮廓清晰，没有错层和扭曲；斜壁可以在 20°的倾斜角内直接成形，没有支撑也不会坍塌变形；内芯可以与外壳一体成形，具有制备较复杂铸件型壳的可行性。干燥脱水后的样件生坯经过 1 000 ℃高温烧结，形状保持完好，从前面的实验结果可以看出，烧结后型壳收缩率低，因此烧结及其冷却过程型壳内应力小，因此不容易发生变形、开裂等问题。

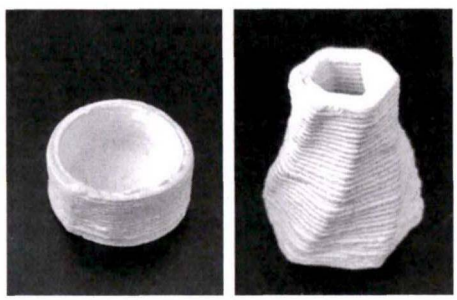


图 5 1 000 ℃烧结后的型壳试样
Fig.5 Casting shell samples sintered at 1 000 ℃

2.2 结果分析

随着烧结温度的升高，增材制造制备的型壳材料抗弯强度迅速提高，在烧结温度达到 1 000 ℃之后，型壳强度的增加变得较缓慢，这是由于烧结后的型壳强度主要来自莫来石相的增加以及硅基粘结剂的结晶化转变。莫来石相是一个高温强化相，高温烧结后使得型壳的力学性能得到提升。铝矾土粉末中的主要成分为水铝石、高岭石以及叶腊石。对不同烧结温度下的试样进行 XRD 物相分析，结果见图 6。由于原料的铝矾土熟料中含有部分莫来石，因此可以看到烧结温度为 900 ℃和 950 ℃的试样中有少量的莫来石相。根据高铝矾土加热过程的相变研究[7]，高铝矾土在加热过程中经历了水铝石脱水、高岭石脱水、叶蜡石脱水、偏高岭石和偏叶蜡石形成的过程，具体反应如下：

$$Al_2O_3\cdot H_2O \xrightarrow{450\sim800\ ℃} Al_2O_3+H_2O$$

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \xrightarrow{400\sim700\ ℃} Al_2O_3\cdot 2SiO_2+2H_2O$$

$$Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O \xrightarrow{>700\ ℃} 3Al_2O_3\cdot 4SiO_2+H_2O$$

$$3(Al_2O_3\cdot 2SiO_2) \xrightarrow{>980\ ℃} 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+4SiO_2$$

$$3(Al_2O_3\cdot 4SiO_2) \xrightarrow{>1\ 080\ ℃} 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+10SiO_2$$

本文的铝矾土原料在烧结过程的物相变化也基本按照上述反应发生，不过由于原料来源的差异以及配方中硅溶胶、氧化钇的存在，物相转换的温度可能略有差别。在 1 000 ℃的温度下烧结 3 h 后，高岭石以及叶腊石基本都转换成了氧化铝和莫来石，烧结温度超过 1 000 ℃后，由于没有新相生成且硅溶胶的结晶化转变基本结束使得型壳强度基本保持稳定[8]。从图 6 中可以看到，烧结温度达到 1 000 ℃后，型壳材料中的物相组成主要为莫来石相、氧化铝相和氧化钇相。

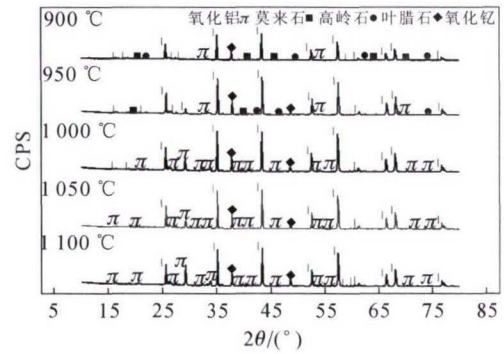


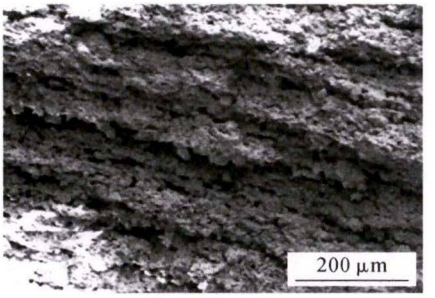
图 6 烧结后样品的 XRD 谱
Fig.6 XRD spectra of sintered specimens

精密铸造型壳的孔隙率一般在 36%~44%[9]，过高的孔隙率会减低型壳的强度，过低的孔隙率会影响型壳的透气性，后续浇注时型壳内的气体不能顺利排出从而导致气孔。随着烧结温度的提高，铝矾土粉末颗粒之间的烧结程度也增加，影响了颗粒间隙的连通性，孔隙率不断降低，当烧结温度达到 1 000 ℃时，试样的孔隙率为 43.6%，在保证型壳具有足够强度的同时又可以保持较高的透气性，也使得后续浇注金属后型壳更容易去除。

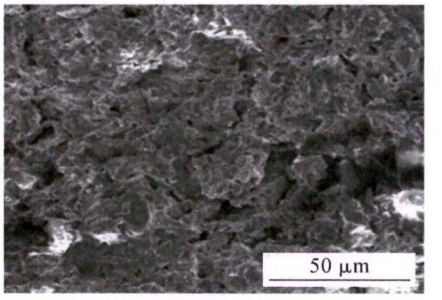
烧结温度提高可以增加铝矾土粉末颗粒的烧结程度，除了使孔隙率降低，还使试样的收缩率不断减小。在粉末颗粒烧结之前，颗粒间主要是点接触，靠硅溶胶失水后的粘结作用联结，当发生烧结后，颗粒接触位置发生低熔点组分的熔接，并且随着烧结温度的提高，熔接程度不断加大，颗粒间相互靠近和聚集，导致试样整体发生一定的收缩。试样的收缩会影响型壳的尺寸形状精度，因此应尽量控制越小越好。低的收缩率可以更接近型壳真实尺寸，从而提高铸

件质量。在 1 000 ℃时 3 个方向收缩率为 0.83%、0.85%、0.69%,对试样精度影响不是很大,可以通过 CAD 建模时对零件尺寸进行补偿以获得尺寸精确的型壳。

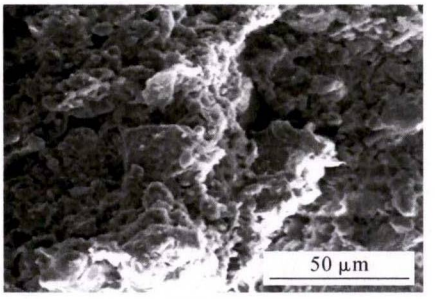
观察烧结试样断裂后的断口微观形貌以进一步认识型壳材料烧结过程。从图 7(a)看出,试样呈现明显的层状结构,体现出分层堆积的增材制造特征。在 900 ℃烧结后的试样(图 7b)中,颗粒间已经形成桥接,有数量众多的孔隙,型壳致密性不高,可以观察到裂纹,这是冷却过程中发生的应力断裂。在 1 000 ℃烧结后的试样(图 7c)中,颗粒变得圆整,烧结后颗粒间发生了明显的熔接反应,颗粒尺寸增大,很多微细颗粒已经发生了熔合,颗粒间桥接接触更明显,颗粒连接更紧固。颗粒间孔隙体积和尺寸减少,烧结致密程度增加。进一步提高烧结温度到 1 100 ℃(图 7d),试样内颗粒微观形貌发生了明显的改变,颗粒的原始形状基本消失,大部分颗粒已经发生融合,颗粒表面圆整化,表明硅溶胶、氧化钇和铝矾土等物相在颗粒表面发生反应,通过熔接在颗粒间形成了更大面积和更紧固的接触连接,强度虽然有所上升,但由于微细颗粒的烧结聚合和微观结构的变化,试样的整体强度提高幅度不大,收缩率继续增大,孔隙率减小,孔隙连通性和尺寸也有所减小。



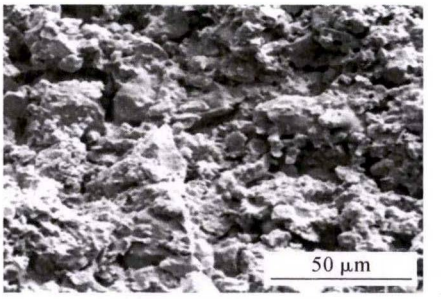
(a)烧结温度1 000 ℃



(b)烧结温度900 ℃



(c)烧结温度1 000 ℃



(d)烧结温度1100 ℃

图 7 烧结试样的断口微观形貌

Fig.7 SEM images of fracture morphology of sintered specimens

3 结论

用陶瓷浆料挤出成形的增材制造工艺制备了铝矾土基陶瓷生坯,研究了烧结温度对型壳材料性能的影响,为精密铸造型壳材料的开发提供技术支持。随着烧结温度的提高,试样的抗弯强度提高,孔隙率降低,收缩率增加。烧结温度的提高促进了型壳材料中微细颗粒的相互熔接和相转变,达到 1 000 ℃时型壳物相大部分为氧化铝和莫来石相,强度、孔隙率和收缩率在比较合适的范围内,此时抗弯强度为 7.31 MPa,孔隙率为 43.6%,平均收缩率为 0.79%,可以采用此温度作为型壳烧结温度。

参考文献:

[1] 薛春江,张巍. 基于 FDM 技术和 PLA 的金属工艺品熔模铸造工艺[J]. 特种铸造及有色合金,2019,39(4): 411-413.

[2] Singh S, Singh R. Fused deposition modelling based rapid patterns for investment casting applications: a review[J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(1): 123-143.

[3] 杨劲松,沈其文,史玉生,等. SLS 模料特性及熔模铸造工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金,2007,27(01): 53-56,10.

[4] Haihua Wu, Dichen Li, Nannan Guo. Fabrication of integral ceramic mold for investment casting of hollow turbine blade based on stereolithography [J]. Rapid Prototyping Journal, 2009,15 (4): 232-237.

[5] 刘洪军,刘川,韩龙,李亚敏. 薄壁陶瓷零件的挤出冷冻 3D 打印工艺[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6): 17-23.

[6] Huang T, Mason M S, Zhao X, et al. Aqueous Based Freeze-Form Extrusion Fabrication of Alumina Components [J]. 2009, 15(2): 88-95.

[7] 杨中正,杨道媛,赵顺波,等. 高铝矾土制备莫来石加热过程的相变研究[J]. 材料导报,2010,24(S1): 502-505.

[8] 刘振军,岳春华,张国宝,等. 熔模铸造加固层型壳强度性能的研究[J]. 铸造技术,2007(7): 950-954.

[9] 姜不居. 熔模精密铸造[M]. 北京:机械工业出版社,2004.