DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2024.1440

铝质黏结剂型壳材料与制备工艺研究

肖　克[1]，刘澜涛[2]，卢亚平[2]，刘晨光[1]，曹立松[1]，陈晓红[2]
(1. 中国航发北京航空材料研究院，北京 100000；2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室，北京 100029)

摘　要：在高温合金熔模精密铸造中，黏结剂的选择是一项最为关键的核心技术。常用的传统黏结剂为硅质黏结剂，然而这种黏结剂在高温下会化学分解，进而引起强度损失，限制了它的发展。铝质黏结剂具有熔点高、结构稳定的特点。本文通过对比铝质黏结剂型壳材料在不同条件下的工艺参数，初步确定了铝溶胶在精密铸造应用方面的技术指标及其匹配性。通过在铝溶胶涂料中加入质量分数为 0.4% Cr^{+}(III)离子溶液，初步解决了铝溶胶水溶可逆的问题，并研究了一种铝溶胶–硅溶胶复合壳型，其在 1 500 ℃时有 8.4 MPa 的高温抗弯强度。

关键词：铝溶胶；硅溶胶；复合黏结剂；型壳材料制备

中图分类号：TB321　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2024)07-0705-05

Study of Aluminium Binder Shell Materials and Preparation Technology

XIAO Ke[1], LIU Lantao[2], LU Yaping[2], LIU Chenguang[1], CAO Lisong[1], CHEN Xiaohong[2]
(1. China Aviation Development Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100000, China; 2. State Key Laboratory of Effective Utilization of Chemical Resources, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In superalloy investment casting, the choice of binder is the most critical core technology. The commonly used traditional binder is a siliceous adhesive. However, this binder chemically decomposes at high temperatures, causing strength loss, thus limiting its development. The aluminium binder has the characteristics of a high melting point and stable structure. By comparing the process parameters of aluminium binder shell materials under different conditions, the technical indicators of aluminium sol in precision casting applications as well as the matching of various technical indicators have been preliminarily determined. By adding a 0.4 wt. % Cr^{+}(III) ion solution to an aluminium sol coating, the problem of the reversible water solubility of the aluminium sol is initially solved. Finally, an aluminium sol-silica sol composite shell with a high-temperature bending strength of 8.4 MPa at 1 500 ℃ was studied.

Key words: aluminium sol; silica sol; composite binder; preparation of shell material

在定向凝固和单晶叶片精密铸造中，陶瓷型壳技术是一项核心技术[1-3]。因为在叶片的定向凝固过程中，不但要求陶瓷型壳在长时间高温和热应力作用下不变形，而且还要求型壳内腔具有很高的化学稳定性，在高温下与金属中各种活性元素不发生化学反应[4]。随着单晶合金和定向凝固技术的不断发展，对型壳质量提出了更高的要求。在高温合金熔模精密铸造中，黏结剂是核心技术，它不但要求型壳在制备过程中起到黏结耐火材料、保证型壳基本强度的作用，而且还要保证其焙烧后的产物对液态高温合金具有高的化学稳定性，同时还必须具有良好的工艺性能[5-8]。

高温合金熔模精密铸造中常用的传统黏结剂有硅溶胶和硅酸乙酯，其焙烧后的产物均为 SiO_2[9-12]。复合型壳以硅溶胶为黏结剂，电熔刚玉为耐火材料，并加入 Al-Si-Ca 系矿化剂的陶瓷型壳，具有较强的实用性。单晶叶片生产过程中要求陶瓷型壳在 1 550~1 600 ℃下工作 1~2 h，型壳材料之间在高温下发生反应生成新的相及组织以建立所需要的高温强度，但同时也会不同程度地发生合金与型壳材料的化学反应，这种化学反应在宏观上表现为零件的黏砂现象[13]。对于单晶叶片来说，黏砂是引起叶片出现杂晶的重要原因，并在随后去除黏砂的过程中容易引起再结晶。因此，改善和稳定单晶叶片型壳的质量是一项重要课题。

从预先研究的角度来看，为了提高航空发动机

收稿日期：2021-11-16

作者简介：肖　克，1962 年生，硕士，副教授. 主要从事精密铸造，飞机发动机叶片方面的工作. Email: 2386452158@qq.com

引用格式：肖克，刘澜涛，卢亚平，刘晨光，曹立松，陈晓红. 铝质黏结剂型壳材料与制备工艺研究[J]. 铸造技术，2024, 45(7): 705-709.
XIAO K, LIU L T, LU Y P, LIU C G, CAO L S, CHEN X H. Study of aluminium binder shell materials and preparation technology[J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 705-709.

叶片的使用性能,叶片制造趋向于承载高温能力更高的高温合金,而高温合金需要在高温(1 700 ℃)高梯度(200~250 ℃/cm)的浇铸状态下成形。在这样高的温度下,硅质黏结剂理论上存在化学分解引起的强度损失问题。然而铝质黏结剂形成的主晶相是Al_2O_3,其熔点高达 2 050 ℃,结构稳定,具有较好的高温承载能力,因此用铝溶胶作为精密铸造陶瓷型壳的黏结剂,理论上能明显提高型壳的高温抗弯强度[14-15]。从高温化学稳定性来看,铝质黏结剂高温下形成的 Al_2O_3 晶相比硅溶胶形成的 SiO_2 晶相有更好的化学稳定性。

综上所述,以提高型壳高温抗弯强度和冶金化学稳定性为目的,制备高性能定向凝固涡轮叶片和单晶叶片,开展铝质黏结剂型壳材料与制备工艺的研究,对稳定目前及将来所应用的型号生产,加强定向凝固技术的发展有一定支撑作用,具有重要的意义[16-20]。

1 实验材料及方法

初步确定两种以氧化铝为基体的胶态物,与电熔刚玉粉配制成涂料,试验两种材料作为黏结剂的可能。选择湖南岳阳和河北涿州鑫宇生产的水基铝溶胶,分别测试两种材料的物理性能。用铝溶胶作为黏结剂和电熔刚玉粉配制成浆料,并测试了浆料的性能,同时制备强度试样,测试常温抗弯强度和高温抗弯强度。在铝溶胶浆料中加入质量分数为0.4%~0.5%的 Cr^{+}(III)离子溶胶,观察涂层的干燥与回溶状况,并用以上浆料制备试样,测试其抗弯强度。

采用透射电子显微镜(JEOL 公司,JEM-3010 型 HRTEM)深入分析材料的微观形貌和内部结构,测试前需用乙醇分散好试样,通过移液枪滴在微栅上,待乙醇晾干后进行测试。采用动态热机械分析仪(TA 公司,Q800 型 DMA)分析材料的常温抗弯强度和高温抗弯强度。

将制备的铝溶胶浆料作为面层,加入 Al-Si-Ca 矿化剂的硅溶胶浆料作为加固层的复合型壳试样,分别经过 900 ℃(2 h)及 1 550 ℃(2 h)焙烧后测试其常温抗弯强度和 1 400 ℃高温抗弯强度。

2 实验结果与讨论

2.1 铝溶胶基本性质

2.1.1 铝溶胶物理指标

测试铝溶胶的物理指标,并进行各项技术指标的匹配性研究。表 1 为几种铝溶胶的物理指标。

2.1.2 铝溶胶微观组织

利用透射电子显微镜研究了铝溶胶的微观组织,发现其与硅溶胶大致相似。铝溶胶是由团聚状的 Al_2O_3 粒子均匀分散于水中形成的胶体溶液,其粒子的尺寸介于十几至几十纳米之间。浓度较高时,胶粒呈现局部团聚的珠分布,如图 1 所示,浓度较低时胶粒则会以单个胶团均匀分布于分散介质水中。

2.2 铝溶胶黏结剂实验

2.2.1 pH 值约为 2 的水基铝溶胶

通过高纯铝粉与盐酸反应得到的 pH 值约为 2 的水基铝溶胶,其主要物理指标为:密度 1.28 g/cm^3,Al_2O_3 含量 15%(质量分数,下同)左右,外观为透明无色液体。将该铝溶胶与 W20 电熔刚玉粉配制浆料进行试验,发现涂料的干燥性能很差。在 23 ℃环境温度下,以 5 m/s 风速吹风干燥 4 h,涂层仍呈湿态;在 23 ℃(环境温度)及湿度 60%情况下,自然干燥半个月以上,涂层仍呈湿态。试验表明,该性质的铝溶胶不适合作为黏结剂使用。

2.2.2 pH 值为 4 的水基铝溶胶

pH 值为 4 的水基铝溶胶,外观为半透明乳状液体,其主要物理指标为:密度 1.34 g/cm^3,Al_2O_3 含量 20%左右。经电子透射显微镜观察发现,其中 Al_2O_3 粒子平均直径约为 45 nm 左右。将此种铝溶胶与 W20 电熔刚玉粉配制成浆料进行涂料试验,在 23 ℃(环境温度)下,以 5 m/s 风速吹风干燥 4 h,涂层容易干燥。但是在涂制下一层时,已经干燥的涂层出现鼓包翘起,表明涂层发生了部分回溶现象,提高吹风干燥温度、延长吹风干燥时间后仍然不能避免回溶的发生。

2.2.3 铝溶胶的指标匹配性

研究发现铝溶胶遇水呈酸性,具有一定黏结性,

表 1 几种铝溶胶的物理指标
Tab.1 Several physicalindicators of aluminium sol

Sample	Producing area	Al_2O_3 content/%	SiO_2 content/%	Density/(g·cm^{-3})	pH	Viscosity/(m^2·s^{-1}) (25 ℃)
Aluminium sol	Zhuozhou	15～20	-	1.28	2.0	9.28×10^{-3}
	Yueyang	20～22	-	1.34	3.3	-
	Beijing University of Technology	-	-	-	-	1.35×10^{-3}
Silica sol	Zhuozhou	-	24～26	1.153	9.0	2.74×10^{-3}
High purity sol	Zhuozhou	-	24～26	1.153	3.0	5.54×10^{-3}

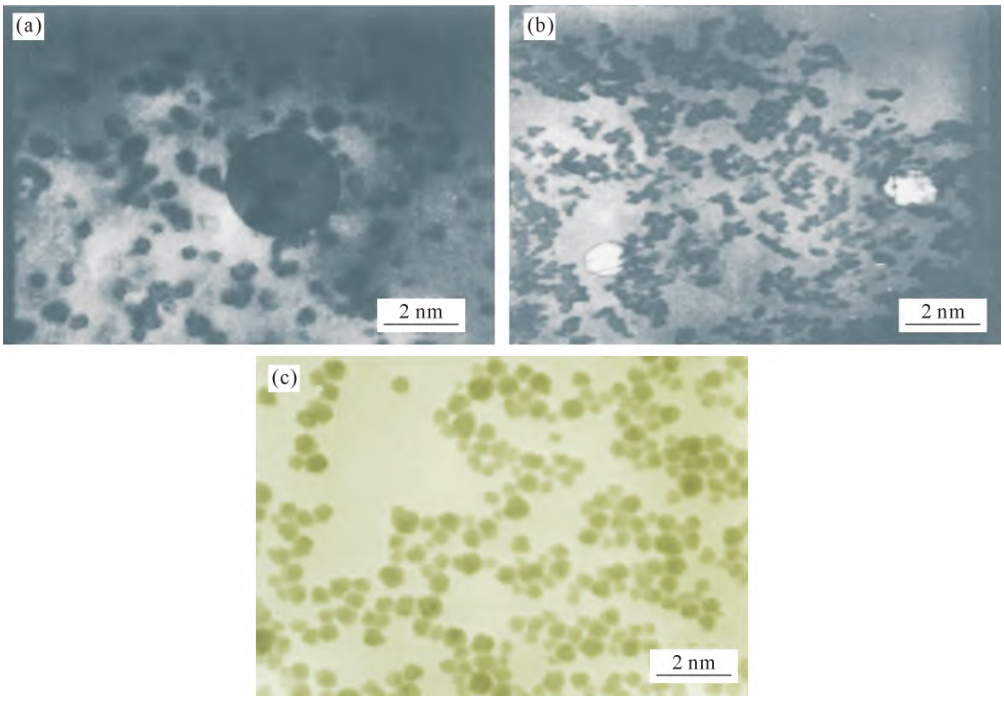

图 1 不同铝溶胶透射电子显微镜照片：(a) 岳阳产铝溶胶胶粒；(b) 河北涿州产铝溶胶胶粒；(c) 河北涿州产高纯胶胶粒

Fig.1 TEM images of different aluminium sols: (a) aluminium sol colloidal particles produced in Yueyang; (b) aluminium sol colloidal particles produced in Zhuozhou; (c) high-purity glue colloidal particles produced in Zhuozhou

但它与硅溶胶的胶凝过程有所不同，遇水具有可逆性，很难满足熔模精密铸造的工艺要求。本文所做的涂料试验结果就证明了这一点，铝溶胶涂层遇水回溶现象严重，无论干燥时间多长都不可避免地出现回溶现象，脱蜡时回溶现象更严重，做好的小方块试样四角都有不同程度的缺角现象。

实验发现，当高纯硅溶胶 pH 值在 2~10 之间时，粒子的 ζ 电位为负值；pH 值在 2 以下时，粒子的 ζ 电位为正值；在低 pH 值(<2)时，溶胶稳定性随 pH 值的升高略有上升；当 2<pH<4 时，酸性硅溶胶具有一个较为宽广的亚稳定区域。试验一种 pH 值为 2 的铝溶胶，配制好的遁辞料用小方块进行涂料，结果发现涂层干燥性很差，基本上不能完成干燥过程。以 pH 值为 4 的铝溶胶进行同样试验，发现干燥性有了很大提高，但局部仍有回溶现象。故采用 pH 值大于 4 的铝溶胶配制浆料，小方块涂层在室温条件下吹风干燥并用氨气促凝 1 h 后，基本消除了回溶现象。

根据以上研究结果可以初步得出适合工艺要求的铝溶胶物理性能，如表 2 所示。Al_2O_3 含量小于 20%，pH 值大于 4，密度小于 1.30 g/cm^3。

表2 适合工艺要求的铝溶胶物理性能

Tab.2 Physical properties of aluminium sol suitable for processing

Sample	$w(Al_2O_3)$/%	pH	Density/(g·cm^{-3})	Colloidal particle size
Indicator	<20	>4.0	<1.30	<100

2.3 铝溶胶型壳性能

电熔刚玉粉 W20+ 铝溶胶浆料配好后发现涂料悬浮性较好，分别制备了强度试样，工艺参数见表 3，试验结果见表 4。由于回溶现象，经 900 ℃焙烧试样的圆环试样断裂，无强度数据。

表 3 铝溶胶试验涂料工艺参数

Tab.3 Process parameters of the coating for the aluminium sol test

Layer	Viscosity/(m^2·s^{-1}) (25 ℃)	Grit of hanging sand	Blow drying time/h
1	27	80	3
2	-	80	3
3	-	46	2
4～5	-	46	2

表 4 1 400 ℃时铝溶胶试验结果

Tab.4 Test results of aluminium sol at 1 400 °C

Baking	900 ℃, 2 h	1 550 ℃, 2 h	Aluminium sol, 1 550 ℃, 2 h
Bending strength/MPa	-	0.41	0.85
		0.32	0.67
		0.54	0.74

以上试验表明，铝溶胶型壳试样的抗弯强度比较低。这是因为铝溶胶在形成凝胶的过程中，不能像硅溶胶型壳那样形成刚性的网络骨架结构，因此铝溶胶凝结后会出现回溶现象，型壳经焙烧后仍不能建立起充分的强度，造成试样强度偏低，此时铝溶胶粒子与刚玉颗粒间只能依靠烧结作用增大结合力，在不高的烧结温度下，型壳难以建立足够的强度，因而

试样在 1 550 ℃焙烧后也没有很好的强度。

从硅溶胶凝胶规律分析，只有使黏结相之间形成稳定的空间网络结合骨架，才能在较低焙烧温度下形成一定强度。而铝溶胶是大分子状的，粒子间难以形成网络结合骨架。所以，如何采取有效的方法促使其粒子间的结合是该实验研究的关键，因此进一步研究了促凝铝溶胶。

2.4 Cr^{+}(III)促凝铝溶胶

在铝溶胶涂料中加入 0.4%Cr^{+}(III)离子溶液，并观察涂层的干燥程度的回溶状况。用电熔刚玉粉+铝溶胶(加入 20%去离子水)+0.4%Cr^{+}(III)离子溶液配制涂料，试样涂制工艺参数见表 5。涂层经铝溶胶浸渍 8 h 后，没有发现回溶现象。经 100 ℃ 沸水煮 0.5 h，试样表面光洁，没有缺角现象。试样高温抗弯强度试验结果见表 6。

表 5 铝溶胶试验涂料工艺参数

Tab.5 Process parameters of the coatingfor the aluminium sol test

Layer	Grit of hanging sand	Blow drying time/h	Natural drying time/h	Ammonia drying time/h
1	80	2	12	1.5
2	80	2	12	1.5
3	46	2	12	1.5
4～5	46	2	12	1.5

表6 1 550 ℃时铝溶胶型壳试样高温抗弯强度

Tab.6 High-temperature bending strength of the aluminium sol shell sample at 1 550 °C

Baking temperature	900 ℃
Bending strength/MPa	0.1
	0.2

铝溶胶以大分子形式存在，分子间的结合力是范华德力，分子间作用力较弱。因此，它们之间不能形成网络结合，这种性质是其本身固有无法改变的。在铝溶胶浆料中加入 0.4%Cr^{+}(III)离子溶液，发现 Cr^{+}(III)离子的加入促进了铝溶胶涂层的干燥，提高了型壳试样强度。这是由于加入的 Cr^{+}(III)离子成为了铝溶胶中 Al_2O_3 分子的配位点，这种配位作用远强于 Al_2O_3 分子间的范华德力，促进形成网络结构，有助于提高型壳强度。

2.5 铝溶胶复合型壳

目前，铝溶胶的应用研究面临较大困难，虽然突破了铝溶胶的水溶可逆性问题，但要在较短时间内提高铝溶胶型壳的高温抗弯强度，尚有难度。因此，尝试研究一种备选方案，即面层用铝溶胶做黏结剂，加固层用硅溶胶做黏结剂的氧化铝型壳。此型壳具有较好的高温化学稳定性和较高的高温抗弯强度，测试发现，它同 811A 系列型壳相比，高温抗弯强度有了大幅度提高。其中面层铝溶胶浆料通过电熔刚玉粉+铝溶胶(加入 20%酒精)+0.4%Cr^{+}(III)离子溶液制备，加固层浆料由电熔刚玉粉+Al-Si-Ca 矿化剂+硅溶胶制备。

用上述方案制备了强度试样和圆环自重变形试样。复合型壳在 1 550 ℃下的高温自重变形率<1%。型壳试样经 900、1 200、1 550 ℃焙烧 2 h 后测试其在 1 400 和 1 500 ℃下的抗弯强度，结果见表 7。

表 7 复合型壳试样高温抗弯强度

Tab.7 High-temperature bending strengths of the composite shell samples

High temperature bending strength/MPa	Baking temperature/℃		
	900	1 200	1 550
1 400 ℃	1.71	4.2	>8.65
	1.40	6.2	
	1.67	6.9	
1 500 ℃	-	1.6	5.4
	-	1.6	4.8
	-	1.2	8.4

3 结论

开展了铝质黏结剂型壳材料与设备工艺的探索研究，初步确定了铝溶胶在精密铸造应用的技术指标，以及各种技术指标的匹配性。通过对铝溶胶黏结机理的研究，初步解决了铝溶胶水溶可逆的问题。研究了一种铝溶胶——硅溶胶复合壳型，该复合壳型在 1 500 ℃时有较高强度。对稳定目前及将来所应用的型号生产，加强定向凝固技术发展提供了强有力的支撑。

参考文献：

[1] ZUO K H, MEI L, MA W, SUN J Z, XIA Y F, YAO D X, YIN J W, LIANG H Q, ZENG Y P. Preparation of high strength lamellar porous calcium silicate ceramics by directional freeze casting[J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 31187-31193.

[2] 樊振中. 熔模精密铸造在航空航天领域的应用现状与发展趋势[J]. 航空制造技术，2019, 62(9): 36-52.
FAN Z Z. Application status and development trend of investment precision casting in aerospace field[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(9): 36-52.

[3] 中国有色网. 中科院金属所实现复杂结构空心单晶叶片铸件批量生产[J]. 特种铸造及有色合金，2020, 40(5): 480.
Batch production of hollow single crystal blade castings with complex structure is realized by Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40(5): 480.

[4] 胡可辉，吕志刚，陆宽，梁静静. 复杂陶瓷型芯增材制造及浇注工艺验证[J]. 机械工程学报，2021, 57(3): 227-234.
HU K H, LYU Z G, LU K, LIANG J J. Additive manufactur-

ing of complex ceramic cores and verification of casting process [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2021, 57(3): 227-234.

[5] 胡聚磊. 熔模精密铸造中硅溶胶的应用研究[J]. 化工管理，2014 (24): 20.
HU J L. Study on application of silica sol in investment casting[J]. Chemical Enterprise Management, 2014(24): 20.

[6] 葛毓立，李玉光. 精密铸造硅溶胶粘结剂型壳发泡涂料的研究[J]. 大连大学学报，2003, 24(6): 32-35.
GE Y L, LI Y G. Study on foaming coating of ceramic shell mould of colloidal silica bander in investment casting[J]. Journal of Dalian University, 2003, 24(6): 32-35.

[7] 姚建省，刘晓光，唐定中，齐长见. 矿化剂加入量及硅溶胶浓度对陶瓷型壳性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2009, 38(s2): 1222-1225.
YAO J S, LIU X G, TANG D Z, QI C J. Effect of proportion of mineralizer and concentration of silica sol on properties of ceramic shell[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38 (s2): 1222-1225.

[8] 李民，杜洪强，张玲，白雪峰，李雪. 一种陶瓷型壳高温性能研究[J]. 铸造，2012, 61(6): 610-612.
LI M, DU H Q, ZHANG L, BAI X F, LI X. Study on high-temperature properties of a ceramic shell[J]. Foundry, 2012, 61(6): 610-612.

[9] 仝玺儒，芦潮夕，赵健，张传记. 精铸用硅溶胶–水玻璃复合型壳研究[J]. 特种铸造及有色合金，1991(2): 19-21.
TONG X R, LU C X, ZHAO J, ZHANG C J. Silicasol used in investment casting-silicate combination mold shell research[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1991(2):19-21.

[10] 程文静，林菲菲，方伟洪，刘锦凡，胡艺伦，陈土勇. 硅溶胶的合成及其对陶瓷的防污性能研究[J]. 广州化工，2021, 49(16): 57-60, 82.
CHENG W J, LIN F F, FANG W H, LIU J F, HU Y L, CHEN T Y. Synthesis of silica sol and its antifouling properties of ceramics[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(16): 57-60, 82.

[11] 聂小武. 熔模铸造中硅溶胶–硅酸乙酯涂粒配制工艺[J]. 金属加工(热加工)，2011(19): 29-31.
NIE X W. The preparation process of silica sol-ethyl silicate coatingin investment casting[J]. MW Metal Forming, 2011(19): 29-31.

[12] 温虹，严青松，郭志军. 硅溶胶硅酸乙酯交替复合制壳工艺在不锈钢精铸生产中的应用[J]. 铸造，2003, 52(5): 364-366.
WEN H, YAN Q S, GUO Z J. Application of colloidal silica-silicone alternate compound shell technology in stainless steel investment casting[J]. Foundry, 2003, 52(5): 364-366.

[13] 李飞，陈晓燕，赵彦杰，王飞，孙宝德，孙东科，李振锋. DZ22B 高温合金定向叶片黏砂形成机制与抑制措施[J]. 航空材料学报，2018, 38(5): 80-87.
LI F, CHEN X Y, ZHAO Y J, WANG F, SUN B D, SUN D K, LI Z F. Formation mechanism and restraining measures of burning-on of DZ22B directionally solidified blade[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(5): 80-87.

[14] MILANI S S, KAKROUDI M S, VAFA N P, MOKHAYER M M, GHARAMALEKI S H. Properties of alumina sol prepared via inorganic route[J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 9492-9497.

[15] YANG R, QI Z, GAO Y, YANG J H, ZHOU Y R, LIU H, PENG L M, JIAO J. Effects of alumina sols on the sintering of α-alumina ceramics[J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 20865-20870.

[16] 刘智信，李东风. 氧化铝溶胶的制备[J]. 硅酸盐通报，2004, 23(4): 73-75.
LIU Z X, LI D F. Preparation of alumina sol[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(4): 73-75.

[17] 尹建军，黎敏，李玉波，张忠东，邵帅. 高固含量铝溶胶的制备[J]. 当代化工，2014(10): 1988-1991.
YIN Y J, LI M, LI Y B, ZHANG Z D, SHAO S. Preparation of alumina sol with high solid content [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014(10): 1988-1991.

[18] YIN J J, LI M, ZHANG Z D, WANG D, SHAO S, GAO X H. The preparation of high alumina content alumina sol[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 528: 118-126.

[19] CHENG B J, GUO X Z, YANG H, LI D Y. Effect of aluminium sol on microstructure and properties of corundum-mullite ceramic[J]. Key Engineering Materials, 2007, 336-338: 1333-1336.

[20] MANIVANNAN R, KUMAR A, JAIN R K, SUBRAHMANYAM C. toxic-free aqueous gelcasting of alumina ceramics using alumina sol binder[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(53): E1-E6.