

微喷射粘结增材制造 CaO 基陶瓷型芯

付培国¹ 汪阿金² 李刚辉² 蒙德远² 樊自田³ 沈明学² 赵火平²

[1.成都飞机工业(集团)有限责任公司; 2.华东交通大学材料科学与工程学院;
3.华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室]

摘要 以 CaO 和聚乙烯吡咯烷酮的混合粉末作为成形材料,纳米 TiO₂ 无水乙醇分散液作为喷射溶液,通过微喷射粘结增材制造工艺和烧结工艺制备了 CaO 基陶瓷型芯。研究纳米 TiO₂ 分散液喷射量对 CaO 基陶瓷型芯烧结收缩率、致密度、表面粗糙度、抗弯强度和抗吸湿性能的影响规律及其机理。结果表明,随纳米 TiO₂ 分散液喷色量的增加,CaO 基陶瓷型芯烧结收缩率、表面粗糙度和吸湿率随之降低,致密度和抗弯强度随之增加。纳米 TiO₂ 加入后填充 CaO 陶瓷型芯坯体孔隙使致密度增加,烧结过程中 TiO₂ 与 CaO 反应生成 CaTiO₃ 促进烧结并减少 CaO 与空气中水分的接触。

关键词 陶瓷型芯;增材制造;CaO;粘结剂喷射;抗吸湿性

中图分类号 TG221

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.01.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Micro-jet Bonding Additive Manufacturing of CaO-based Ceramic Cores

Fu Peiguo¹, Wang Ajin², Li Ganghui², Meng Deyuan², Fan Zitian³, Shen Mingxue², Zhao Huoping²

[1.Chengdu Aircraft Industrial(Group) Co., Ltd.; 2.School of Materials Science and Engineering,
East China Jiaotong University; 3.State Key Laboratory of Materials Processing and Die &
Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology]

Abstract: Taking mixed powder of calcium oxide and poly vinyl pyrrolidone as the forming material, and nano-titanium dioxide anhydrous ethanol suspension as the jet solution, the calcium oxide-based ceramic cores were fabricated by the micro-jet bonding additive manufacturing and sintering process. The influence of nano-titanium suspension jet content on the sintering shrinkage, density, surface roughness, bending strength and hydration resistance of calcium oxide-based ceramic cores as well as the mechanism were investigated. With the increase of nano-titanium suspension jet content, the sintering shrinkage, surface roughness and hygroscopicity of the calcium oxide-based ceramic core are decreased, while the relative density and bending strength are increased. Nano TiO₂ is added to fill the pores of the calcium oxide ceramic core green body, leading to the increase of density. During the sintering process, TiO₂ reacts with CaO to form calcium titanate, promoting the sintering and reducing contact of CaO with moisture in the atmosphere.

Key Words: Ceramic Core, Additive Manufacturing, CaO, Binder Jetting, Hydration Resistance

航空航天、轨道交通和汽车工业的快速发展,促使载运工具的轻量化需求显著增加,其金属零部件逐渐向空心薄壁化、复杂化和整体化方向发展^[1,2]。用于复杂金属零部件铸造成形时构筑其内部空腔的铸造型芯也随之形状更复杂、结构更精细,因此型芯具有良好的成形效率和脱芯效率是复杂铸件高效成形的重要保障。当前常用的树脂砂芯、水玻璃砂芯、硅基和铝基陶瓷芯通常采用基于模具的注射和压制成形工艺,其成形效率

受制于模具的加工周期;树脂和水玻璃砂型通常采用振动、高压水冲击等物理脱芯工艺,硅基和铝基陶瓷型芯主要采用酸碱化学脱芯和物理振动等复合脱芯工艺,其脱芯效率低且存在废液处理的问题,而振动易使铸件薄壁结构产生变形^[3,4]。

采用水溶性铸造型芯可有效解决型芯脱芯效率难题,常用的水溶性铸造型芯有水溶性盐芯和水溶性陶瓷型芯。盐芯通过熔融水溶性无机盐浇注成形(如 NaCl、

收稿日期:2022-03-05;修改稿收到日期:2022-04-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51805170)

第一作者简介:付培国,男,1985 年出生,工程师,成都(610092),E-mail:46715073@qq.com

通信作者:赵火平,男,1984 年出生,副教授,南昌(330013),E-mail:zhaohphust@126.com

引用格式:付培国,汪阿金,李刚辉,等. 微喷射粘结增材制造 CaO 基陶瓷型芯[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(1): 29-33.

FU P G, WANG A J, LI G H, et al. Micro-jet bonding additive manufacturing of CaO-based ceramic cores[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(1): 29-33.

KNO_3 、 NaSO_4 、 K_2CO_3 等单盐或混合盐),其高温强度低、耐热性差,在复杂零件铸造成形中的应用受到极大限制^[5,6]。水溶性陶瓷型芯具有高强度和高温稳定性,主要分为两大类,一类是以 Al_2O_3 基或 SiO_2 基等非水溶性耐火陶瓷粉末为基体,通过加入水溶性无机盐粘结成形;另一类是以能和稀酸溶液或水快速发生化学反应的 MgO 、 CaO 等耐火陶瓷粉末材料经高温烧结合成。以水溶性无机盐作为粘结剂的水溶性陶瓷型芯强度低、表面易吸湿,在其表面构筑防水涂层则降低型芯成形效率^[7]。 CaO 作为一种优异的耐火材料,在冶金行业中应用广泛,其与水极易发生反应,制备成陶瓷型芯能显著提高脱芯效率,在铸造领域具有较大的应用潜力^[8,9]。

采用增材制造技术直接成形水溶性易溃散型芯可显著提升其成形效率。当前适用于铸造型芯增材制造的工艺主要有基于粉末床的粘结剂喷射粘结技术、基于浆料的光固化技术和微流挤出技术,其中粘结剂喷射粘结技术较其他增材制造技术具有成形材料种类广、无需支撑结构、成形效率高等特点,更适合水溶性型芯的快速低成本制造^[10~12]。大量研究表明,粘结剂喷射粘结增材制造和烧结工艺制备的陶瓷制件尺寸收缩大、表面品质差、强度低,通过提高坯体致密度可改善其成形性能^[13~15]。但 CaO 由于极易吸收空气中的水分而发生变质,通过加入氧化物颗粒在 CaO 表面构筑防水陶瓷涂层可有效提升其抗吸湿性能,其中, TiO_2 与 CaO 的烧成温度适中,且不产生低熔点相,高温性能相对稳定^[16,17]。

本课题采用纳米 TiO_2 分散液作为粘结剂, CaO 作为待成形粉末,通过微喷射粘结增材制造技术成形 CaO 陶瓷型芯,探索纳米 TiO_2 分散液喷射量对 CaO 陶瓷型芯尺寸误差、表面品质、强度和抗吸湿性能的影响及机理,为水溶性易溃散陶瓷型芯的低成本快速制造提供参考。

1 试验材料与方法

CaO 块体作为成形原材料;纳米 TiO_2 无水乙醇分散液作为喷射溶液,其质量分数为 20%;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30)作为粘结剂。 CaO 块体经真空干燥研磨后分别过 180 目和 320 目筛网过筛后获得 180~320 目粉末,再将粉末加热至 900 °C 煅烧 2 h 去除 Ca(OH)_2 ,然后加入 3% 的 PVP 粉末进行真空混合后密封备用。用无水乙醇和 PVP 配制 3% 的 PVP 无水乙醇溶液,取一定量的纳米 TiO_2 分散液,加入无水乙醇和 PVP 粉末,配制成 PVP 含量为 3%,纳米 TiO_2 含量为 10% 的喷射溶液。

图 1 为制备工艺示意图。微喷射粘结增材制造设备为自主研发的上落粉单缸结构,成形台尺寸为 200 mm×200 mm×150 mm,喷头为爱普生压电式喷头。成形试样尺寸为 8 mm×6 mm×100 mm,分层厚度为 0.12 mm,纳米 TiO_2 混合溶液喷射量分别为粉层孔隙体积的 50%、100%、150%。对比试验采用 3% 的 PVP 无水乙醇溶液作为喷射溶液,喷射量为粉层孔隙体积的 50%,成形过程中,成形室的湿度设定为 10%,温度设定为 40 °C。试样制备完成后从设备中取出并放入真空干燥箱在 60 °C 保温 4 h,然后在真空烧结炉中升温至 400 °C 保温 1 h,再升温至 1 400 °C 保温 2 h 后随炉冷却。

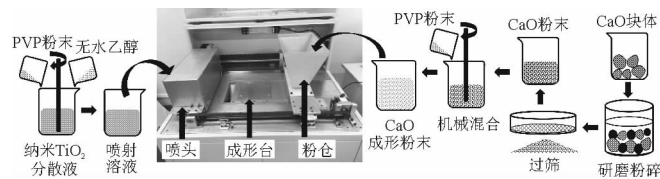


图 1 微喷射粘结增材制造 CaO 基陶瓷型芯示意图

Fig.1 Schematic diagram of micro-jetbonding additive manufacturing CaO -based ceramic cores

微喷射粘结成形的 CaO 型芯坯体和烧结试样尺寸采用游标卡尺测量,烧结线收缩率为烧结试样尺寸与相应坯体尺寸的比值,烧结致密度为烧结真密度与理论密度的比值;型芯坯体和烧结体的物相组成采用 X 射线衍射仪(XRD,7000S,Shimadzu)进行分析;使用光学轮廓仪(Zygo,ZeGage™ Pro HR)对烧结试样表面粗糙度进行测试;烧结试样的抗弯强度采用材料性能试验机(MTS810,MTS System Corp)进行测试;利用扫描电镜(SEM,SU8000,Hitachi)观察烧结试样的微观形貌;在温度为 20 °C、湿度为 70% 的条件下测试 CaO 型芯烧结体质量随时间的增长率来衡量其抗吸湿性能。

2 试验结果与讨论

2.1 CaO 基陶瓷型芯烧结线收缩率和致密度

不同纳米 TiO_2 无水乙醇分散液喷射量条件下 CaO 基陶瓷型芯烧结体的线收缩率和致密度见图 2。可以看出,随纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加, CaO 基陶瓷型芯的线收缩率显著降低,致密度逐渐增大。纳米 TiO_2 分散液喷射量从 0 增加至 150% 时, CaO 基陶瓷型芯的线收缩率从约 11% 减小至约 6%,而致密度由约 51% 升高至约 58%。通常情况下,陶瓷烧结后的线收缩率和致密度与陶瓷坯体密度密切相关。当烧结条件相同,陶瓷坯体密度越大,则烧结后的线收缩率越小、致密度越大^[18,19]。由于纳米 TiO_2 分散液喷射量增加,则 CaO 坯体中的纳米 TiO_2 质量增加,坯体质量也随之增

大。另外,从不同纳米 TiO_2 无水乙醇分散液喷射量条件下 CaO 基陶瓷型芯坯体的 XRD 图谱可知(见图 3),所有 CaO 陶瓷型芯坯体中只有 CaO 和 TiO_2 两种相,无明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分,说明 CaO 陶瓷型芯坯体体积没有因 CaO 吸湿而受到形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使坯体体积发生膨胀的影响,这表明改变纳米 TiO_2 分散液喷射量,对

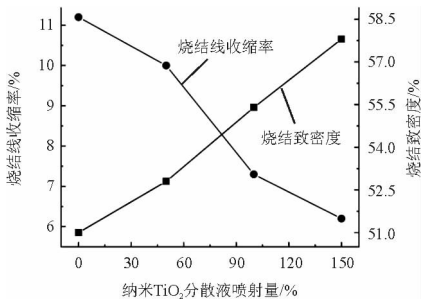


图 2 纳米 TiO_2 分散液喷射量对 CaO 基陶瓷型芯烧结线收缩率和致密度的影响

Fig.2 Effects of nano-titania suspension content on the linear shrinkage and density of CaO-based ceramic core sintered bodies

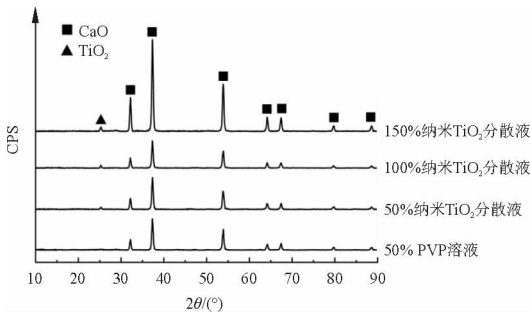


图 3 不同纳米 TiO_2 分散液喷射量条件下 CaO 基陶瓷型芯坯体 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of CaO-based ceramic core green bodies with different nano-titania suspension contents

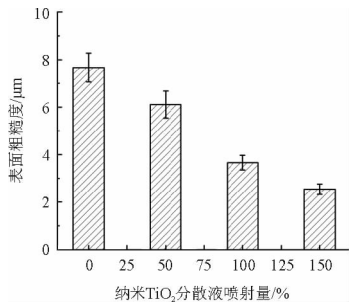


图 4 纳米 TiO_2 分散液喷射量对 CaO 基陶瓷型芯烧结体表面粗糙度的影响

Fig.4 Effects of nano-titania suspension content on the surface roughness of CaO-based ceramic core sintered bodies

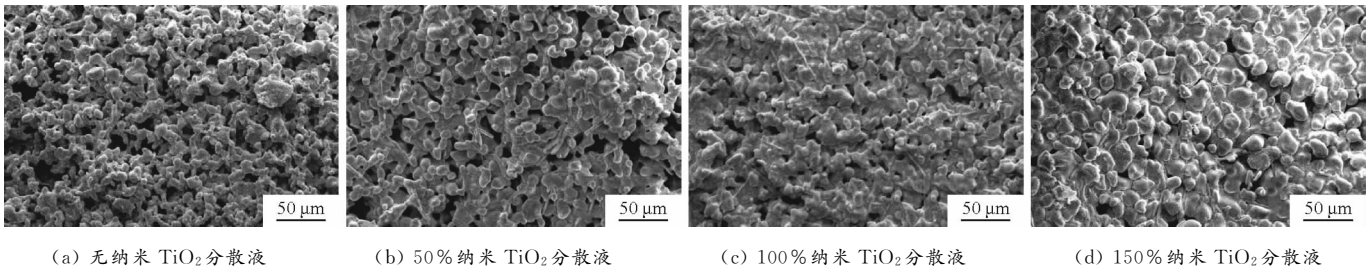


图 5 不同纳米 TiO_2 分散液喷射量条件下 CaO 基陶瓷型芯烧结体的微观形貌

Fig.5 Microstructures of CaO-based ceramic core sintered bodies with different nano-titania suspension contents

2.3 CaO 基陶瓷型芯烧结性能

不同纳米 TiO_2 分散液喷射量条件下增材制造的 CaO 基陶瓷型芯烧结体抗弯强度见图 6。可见其变化趋势与烧结致密度的变化趋势类似,都是随着纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加而提高。纳米 TiO_2 分散液喷射量为 0,即以 PVP 溶液作为喷射溶液时,其抗弯强度为 19 MPa,当纳米 TiO_2 分散液喷射量为 150%时,

CaO 陶瓷型芯坯体体积的影响不明显。因此,纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加使 CaO 陶瓷型芯坯体质量增加,而坯体体积未发生明显变化,因此坯体致密度提高。由于烧结工艺不变,则 CaO 陶瓷型芯坯体经烧结后的线收缩率减小、致密度增加。

2.2 CaO 基陶瓷型芯表面品质

烧结后的 CaO 基陶瓷型芯上表面粗糙度与纳米 TiO_2 分散液喷射量的关系见图 4。当纳米分散液喷射量从 0 增加至 150%时,其上表面粗糙度从 7.7 μm 减小至 2.5 μm ,表面平整度提升了 67.5%。从不同纳米 TiO_2 分散液喷射量条件下 CaO 基陶瓷型芯烧结体微观形貌可知(见图 5),随纳米 TiO_2 分散液喷射量增加,CaO 基陶瓷型芯的微观孔洞显著减少,颗粒尺寸增大,表面更致密平整,使粗糙度减小。结合图 2 可知,纳米 TiO_2 颗粒的加入,增加了 CaO 基陶瓷型芯坯体的致密度,并促进 CaO 的烧结,从而使颗粒尺寸增大,表面更平整。

其抗弯强度为 27.5 MPa,提升了 44.7%,这是由于纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加使 CaO 基陶瓷型芯致密度增加,从而使烧结强度提升。图 7 为不同纳米 TiO_2 分散液喷射量下 CaO 基陶瓷型芯烧结体的 XRD 图谱。可以看出,随纳米 TiO_2 分散液喷射量增加,CaO 基陶瓷型芯中有 CaO 和 CaTiO_3 两种相,且 CaTiO_3 的衍射峰增强,这说明全部的 TiO_2 与 CaO 反应生成低熔点中间相,促进了 CaO 的烧结,使 CaO 陶瓷型芯更加致密,

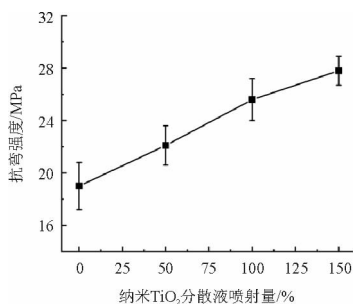


图 6 纳米 TiO_2 分散液喷射量对 CaO 基陶瓷型芯烧结体抗弯强度的影响

Fig.6 Effects of nano-titania suspension contents on the bending strength of CaO-based ceramic core sintered bodies

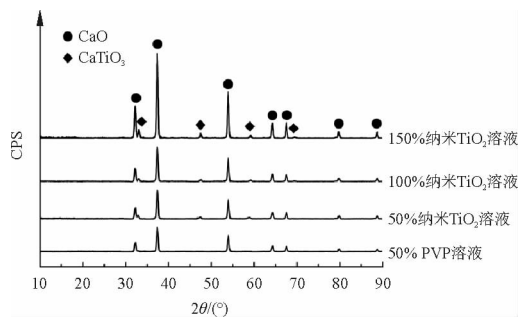


图 7 不同纳米 TiO_2 分散液喷射量下 CaO 基陶瓷型芯烧结体 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of CaO-based ceramic core sintered bodies with different nano-titania suspension contents

从而显著提升 CaO 基陶瓷型芯的强度。

图 8 为不同纳米 TiO_2 分散液喷射量条件下增材制造的 CaO 基陶瓷型芯烧结体吸湿情况。可以看出,不同纳米 TiO_2 分散液喷射量的 CaO 陶瓷型芯烧结体的吸湿率都随时间的增加而增加,吸湿率的增长速度随纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加而逐渐减小。以 PVP 溶液作为喷射溶液时,时间从 0 增加至 80 h,其吸湿率明显发生变化,并升高至 32.5%;当纳米 TiO_2 分散液喷射量为 150% 时,时间从 0 增加至 10 h,几乎不发生吸湿现象,时间增加至 80 h 后,吸湿率逐渐增加至 4.2%。这是由于纳米 TiO_2 的加入,使 CaO 基陶瓷型芯致密度增加,减少了与空气中水分的接触面积。另外,纳米

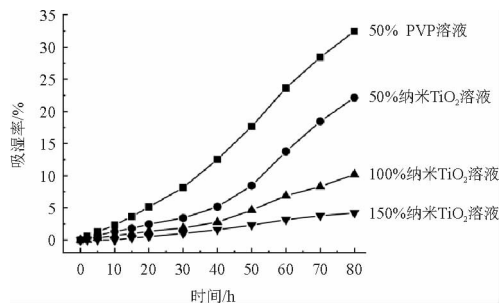


图 8 纳米 TiO_2 分散液喷射量对 CaO 基陶瓷型芯烧结体吸湿率的影响

Fig.8 Effects of nano-titania suspension contents on the hydration rate of CaO-based ceramic core sintered bodies

TiO_2 与 CaO 生成 CaTiO_3 而进一步阻隔了 CaO 与空气中水分的接触,从而使 CaO 基陶瓷型芯的吸湿性显著降低^[14,15]。

3 结 论

(1)采用纳米 TiO_2 分散液作为喷射溶液,通过微喷射粘结增材制造技术和烧结工艺成功制备了 CaO 基陶瓷型芯,纳米 TiO_2 分散液喷射量的增加能够显著减小收缩率和表面粗糙度,并提升致密度、抗弯强度和抗吸湿性能。

(2)纳米 TiO_2 分散液喷射量从 0 增加至 150% 时, CaO 基陶瓷型芯的烧结收缩率减小了 45.5%,致密度增加了 13.7%,表面平整度提升了 67.5%,抗弯强度增加了 44.7%,吸湿率从 32.5% 减小至 4.2%。

(3)纳米 TiO_2 分散液作为喷射溶液,增加了 CaO 陶瓷型芯坯体的致密度,提升了表面平整度,减小了烧结收缩率。 TiO_2 在高温烧结过程中与 CaO 形成 CaTiO_3 而促进 CaO 烧结,进一步提升烧结致密度,从而提升烧结强度,并减小 CaO 与空气的接触面积,使抗吸湿性提升。

参 考 文 献

- [1] 李重阳,刘鸿羽,薛松海,等.钛合金铸造型芯应用现状及展望[J]. 铸造, 2021, 70(9): 1 023-1 029.
- [2] 徐贵宝.高铁传动齿轮箱铸件的生产和质量控制[J]. 铸造工程, 2019(4): 1-6.
- [3] 黄映,樊自田,刘富初,等.镁合金铸件用砂芯的清理设备及方法[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(2): 130-133.
- [4] 王飞,李飞,余建波,等.空心叶片用陶瓷型芯脱芯工艺研究现状[J]. 中国材料进展, 2019, 38(3): 264-270.
- [5] 龚小龙,樊自田,胡胜利,等.玻璃纤维增强 KNO_3 基水溶性盐芯的组织与性能[J]. 材料工程, 2021, 49(2): 73-78.
- [6] 张文光,刘海峰,张洪奎,等.盐芯开发及其在高压铸造中的应用[J]. 铸造, 2017, 66(4): 372-376.
- [7] ZHANG L, LI Y, ZHAO W. Improvement of humidity resistance of water soluble core by precipitation method[J]. China Foundry, 2011, 8(2): 212-217.
- [8] MORALES-FLOREZ V, SANTOS A, ROMERO-HERMIDA I, et al. Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering. Kinetics and changes in the nanostructure[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265(1):194-200.
- [9] 梁永和,吴芸芸,沈伟英.氧化钙砂表面改性及其抗水化性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 247-249.
- [10] 李乔磊,李金国,梁静静,等.光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(11): 1 339-1 344.
- [11] TANG S Y, FAN Z T, ZHAO H P, et al. Layered extrusion forming-a simple and green method for additive manufacturing ceramic core[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(9-12): 3 809-3 819.

基于 AnyCasting 的 AC8A 铝合金活塞铸造工艺优化

李起保¹ 刘继林² 李晓航³ 高培虎¹ 张世吾⁴ 闫志义⁴ 张丽娜⁴ 李建平⁴
(1.西安工业大学材料与化工学院; 2.陆军驻大同代表室;
3.陆军驻西安地区第八军代室; 4.山西柴油机工业有限责任公司)

摘 要 针对 AC8A 铝合金活塞在铸造过程中产生的铸造缺陷,采用 AnyCasting 模拟软件研究了保温冒口形状和尺寸及浇注系统对汽车活塞顶部和裙部缺陷形成的影响。结果表明,通过对横浇道的尺寸优化和冒口尺寸的优化,减少了活塞顶部和裙部的缩孔和疏松缺陷,提高了铸件合格率。

关键词 Al-Si 合金;活塞;数值模拟;浇注系统;保温冒口

中图分类号 TG146.21;TG249.3;TP311 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.01.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Casting Process Optimization for AC8A Aluminum Alloy Piston by the AnyCasting Software

Li Qibao¹, Liu Jilin², Li Xiaohang³, Gao Peihu¹, Zhang Shiwu⁴, Yan Zhiyi⁴, Zhang Lina⁴, Li Jianping⁴
(1.School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University; 2.Representative Office in Datong, PLA; 3.No.8 Representative Office in Xi'an, PLA; 4.Shanxi Diesel Engine Industry Co., Ltd.)

Abstract: To eliminate the casting defects in aluminum alloy piston during casting process, effects of the shape and size of the insulation riser as well as gating systems on the defect formation at the top and the skirt of the piston were investigated by the AnyCasting software. The results indicate that the shrinkage cavities are reduced through size optimization of runner and riser, thus enhancing qualified rates.

Key Words: Al-Si Alloy, Piston, Numerical Simulation, Gating System, Insulation Riser

活塞是发动机的核心部件,其铸造技术要求高,难度大^[1]。传统活塞材质为铸铁,制造工艺简单、成本低,但自身质量大,发动机运行过程中惯性冲击大、噪声大,且高速运动过程中易发生脆性破坏,造成发动机的整体

收稿日期:2022-03-20;**修改稿收到日期:**2022-05-03
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771140);陕西省创新人才推进计划-科技创新团队资助项目(2017KCT-05);陕西省科技厅重点研发计划资助项目(2019ZDLGY05-09);陕西省高校青年创新团队资助项目(金属腐蚀防护及表面工程);陕西省教育厅服务地方计划专项资助项目(19JC022);榆林市科技局资助项目(2019-121)
第一作者简介:李起保,男,1996 年出生,硕士研究生,西安(710021),E-mail:2467911540@qq.com
通信作者:高培虎,男,1979 年出生,副教授,西安(710021),E-mail:tigergaopei@163.com
引用格式:李起保,刘继林,李晓航,等. 基于 AnyCasting 的 AC8A 铝合金活塞铸造工艺优化[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(1):33-38.
LI Q B, LIU J L, LI X H, et al. Casting process optimization for AC8A aluminum alloy piston by the AnyCasting software[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(1):33-38.

[12] SIVARUPAN T, BALASUBRAMANI N, SAXENA P, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3D printing of sand moulds for advanced casting[J]. Additive Manufacturing, 2021, 40: 101 889.

[13] DU W C, REN X R, PEI Z J, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: A literature review on density[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the ASME, 2020, 142(4): 040 801.

[14] NAN B Y, YIN X W, ZHANG L T, et al. Three-dimensional printing of Ti₃SiC₂-based ceramic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(4): 969-972.

[15] KUNCHALA P, KAPPAGANTULA K. 3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers[J]. Materials & Design, 2018, 155: 443-450.

[16] 陈敏,王楠,王洋,等.合成抗水化性致密氧化钙砂的研究[J].东北大学学报(自然科学版),2007,28(2): 225-228.

[17] 吉晓莉,万伟伟,王浩,等. TiO₂对 CaO 陶瓷烧结和抗水化性能的影响[J].化工新型材料,2011,39(1): 88-89.

[18] LIU F, FAN Z, LIU X, et al. Aqueous gel casting of water-soluble calcia-based ceramic core for investment casting using epoxy resin as a binder[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 86: 1 235-1 242.

[19] BRUNI Y L, GARRIDO L B, AGLIETTI E F. Properties of CaO-ZrO₂ based composites[J]. Procedia Materials Science, 2015 (8): 203-210.