

发泡石膏铸型热烘烤工艺

樊振中,熊艳才,王胜强,张坤,杨守杰

中国航空工业集团公司北京航空材料研究院,北京 100095

摘要 采用 K 型热电偶、多通道温度记录仪、游标卡尺和扫描电镜(SEM)对发泡石膏铸型热烘烤过程温度、尺寸与组织变化进行了试验研究。结果表明,热烘烤过程中铸型内部各点均滞后于工艺温度,各点温差曲线随升温温度与保温时间增加呈逐渐上升趋势。高温下随着发泡石膏铸型内部自由结晶水的脱失与晶型转变反应发生,铸型一维长度方向尺寸先连续下降后略有上升;石膏晶粒形状发生了由细针状逐渐过渡为短粗圆柱状或薄片状,再转变为细针状的变化过程。

关键词 发泡石膏;热烘烤;工艺

中图分类号 TG221

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.009

Thermal Baking Process Analysis of Foaming Gypsum Mold

FAN Zhenzhong, XIONG Yancai, WANG Shengqiang, ZHANG Kun, YANG Shoujie

Beijing Institute of Aeronautical Materials, China Aviation Industry Corporation, Beijing 100095, China

Abstract By taking thermal baking process of foaming gypsum mold as a research object, the temperature variation, dimensional changing, and organizational transformation of the foaming gypsum mold in the overall thermal baking process were studied using K-type thermocouple, multi-channel temperature logger, vernier caliper, and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. The results indicate that the temperatures of the internal points lag behind the process temperature entirely; the temperature difference curve of internal point gradually rises with the increase of heating temperature and the time for keeping warm. By the slough off of the internal free crystal water and the corresponding crystal transformation of gypsum, one-dimensional size in the length direction of mold first continuously declines and then increases slightly, the shape of gypsum grain changes from acicular shape to bulky cylindrical or lamellar appearance, subsequently transforming to needle morphology shape.

Keywords foaming gypsum; thermal baking; technology

0 引言

早在 3000~3500 年前,石膏就作为医疗外科、牙科、金银首饰制品、文物复制品、雕塑艺术品的材料,它也广泛应用于建筑行业^[1]。二战之后,随着航空航天、兵器、舰船、电信与石化等高新技术行业的发展和竞争,其零部件日益趋向整体化、薄壁化、大型化、形状复杂化和精细化,在传统的机械加工、焊接、铆接、锻造、铸造等加工手段受到很大限制或根本无法加工的情况下,美、日、欧等国在 20 世纪 60 年代开发了一种最先进的铸造技术——石膏型精密铸造^[2,3]。

为了获得变形量小、尺寸精度高、内部致密、表面光洁、无余量或少余量的石膏型精铸件,必须要求石膏铸型具有一

定的强度、硬度、耐火度和表面光洁度,尤其是耐火度,否则石膏铸型在浇注金属液时易出现大的裂纹和坍塌,而不能保证石膏型精铸件的尺寸精度,更严重的则可能导致合金液从热裂缝隙或坍塌处流出而使整个浇注过程失败^[4,5]。发泡石膏由于内部含有大量细小的气泡孔洞,在热烘烤过程中可以抵消石膏铸型的一部分变形量,同时降低了铸型内部各点在热烘烤过程中的温度差异,减小了石膏铸型的开裂倾向^[6,7]。

目前,国内外针对发泡石膏铸型,主要研究了其制备过程中水料比、水温、发泡剂种类、添加辅料工艺配方、搅拌速度和搅拌时间等工艺参数对其胶凝硬化过程与铸型最终使用性能的影响^[8,9],而对热烘烤过程中发泡石膏铸型的尺寸与

收稿日期:2012-12-18;修回日期:2013-01-07

作者简介:樊振中,博士研究生,研究方向为大型薄壁整体铝合金铸件尺寸变形工艺控制,电子邮箱:fanzhenzhong2010@163.com;熊艳才(通信作者),研究员,研究方向为铝合金铸件精密铸造与纳米粉末铝合金成型,电子邮箱:xiongyancai621@sina.com

组织等动态变化研究报道较少^[10,11]。本研究以 54℃ 水温下 α-半水石膏与石英粉混合粉料,添加十二烷基硫酸钠发泡剂条件下所制得的发泡石膏铸型为研究对象,采用热电偶测温与扫描电镜(SEM)等测试手段,研究了发泡石膏铸型在热烘烤过程中的尺寸、组织与温度变化,为发泡石膏铸型的推广应用奠定实验基础。

1 材料与方法

以混制搅拌均匀的 α-半水石膏与石英粉作粉料,制备发泡石膏铸型,α-半水石膏占粉料总质量分数的 46%,石英粉占 24.5%,发泡剂选用十二烷基硫酸钠,占质量分数 0.5%,将占质量分数 16% 的去离子水室温下与 13% 的沸水混合,制取 46℃ 水溶液搅拌制备发泡石膏。借助 MasterSizer 2000 型粉末激光粒度分析仪和光学显微镜 OM 测试了 α-半水石膏

和石英粉颗粒的粒径尺寸分布与晶粒形貌,如图 1 所示。α-半水石膏的粒径约为 53~75μm,晶粒形貌呈短小圆柱状(图 1(a),(b));石英粉则近似呈球形,粒径约为 21~42μm(图 1(c),(d))。发泡石膏铸型在热烘烤过程中会逐渐脱去内部的自由结晶水,同时高温下发生晶型转变,见图 2。实验制备过程中,在发泡石膏铸型的心部,顶点处,长、宽边的中心处布置了 4 根 K 型热电偶,借助北京昆仑天辰公司生产的 XSR70 多通道温度记录仪测试了铸型在热烘烤过程中的温度变化,如图 3 所示。实验制取了 6 个长、宽、高尺寸为 100mm×30mm×30mm 的长方形发泡石膏试块,分别在不同的热烘烤保温温度下取样,用游标卡尺测量了试块一维方向上的尺寸变化(长度方向)。借助 SUPRA 40VP 型扫描电镜观察了 α-石膏在不同保温温度下的晶型转变及其演化过程,加速加压为 200kV。

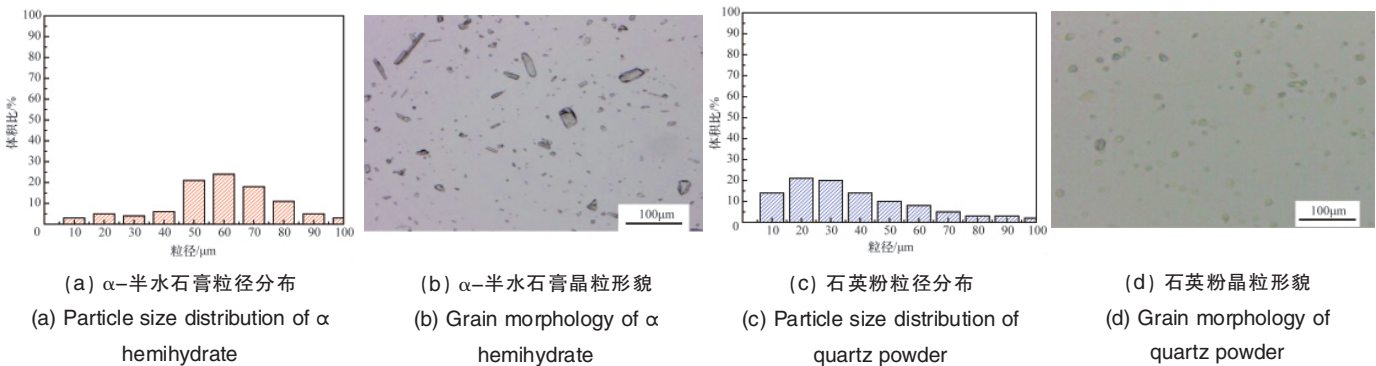


图 1 粉料颗粒尺寸分布与晶粒形貌

Fig. 1 Particle size distribution and grain morphology of powder

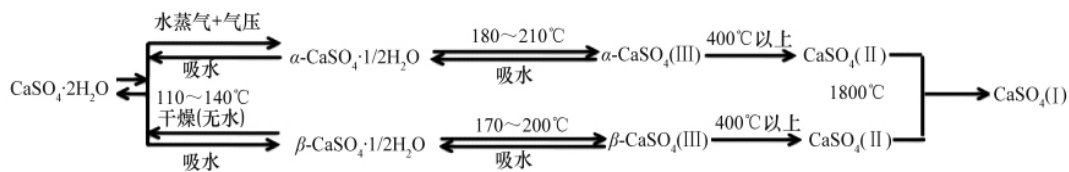
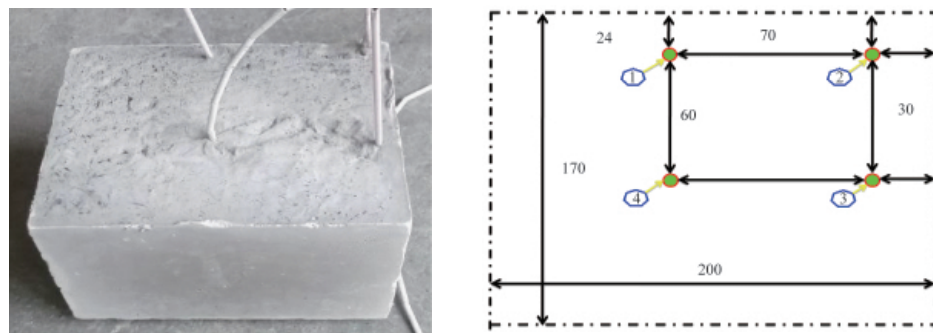


图 2 石膏铸型热烘烤过程晶型转变示意

Fig. 2 Diagram of crystal transformation in the thermal baking process of gypsum mold



(a) 位置结构
(a) Location chart

(b) 位置尺寸(单位:mm)
(b) Position size chart (unit: mm)

图 3 热电偶布置示意

Fig. 3 Layout schematic of thermocouple

2 结果与讨论

2.1 热烘烤过程中的温度变化

实验采用阶梯升温法,其热烘烤工艺曲线如图4所示。目的是使石膏型的内外温度趋于一致,低温条件下长时间保温确保石膏铸型内部的自由结晶水能充分地迁移扩散,脱离铸型而挥发,烘烤完毕后,要随炉冷却到 $\leq 300^{\circ}\text{C}$,否则易引起

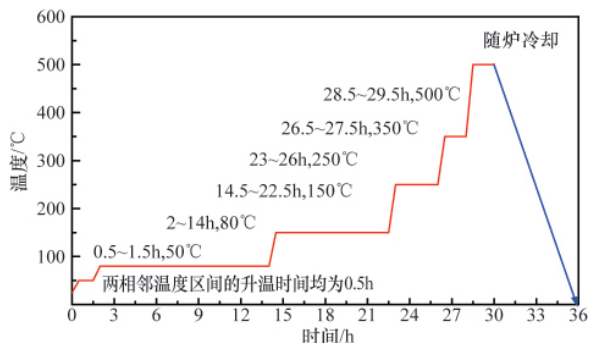


图4 发泡石膏铸型热烘烤工艺曲线
Fig. 4 Thermal baking process curve of foaming gypsum mold

石膏铸型出现裂纹、表层剥落等缺陷^[12,13]。发泡石膏铸型内部布置K型热电偶位置处在热烘烤过程中各点的温度变化曲线见图5。

升温过程中,热电偶各点的真实温度曲线均滞后于热烘烤工艺温度曲线,在 150°C 、 250°C 与 350°C 保温区内,两者温差呈上升趋势(图5(a))。受热烘烤过程中升温时间的限制(两相邻温度区间的升温时间均为0.5h),热电偶各点实测温度与工艺温度温差曲线的变化趋势均呈现为先急速上升后平缓下降,最大差值出现在点4位置的26.5h时刻(350°C 升温范围内),为 236°C ;1、2、3点与工艺温度的最大温差值,均出现在23h时刻(250°C 升温范围内),各为 91°C 、 126°C 与 115°C (5(b))。由于发泡石膏铸型的热传导系数较低,升温过程缓慢,因此其内部各点的温度差值在热烘烤过程初期较小,随着升温温度与保温时间的提高,温差曲线逐渐呈上升趋势,其中相差最大的为点1与点4,在28h(350°C 保温范围内)时获得最大值,为 161°C ;相同时刻,点2与点4、点3与点4的温差最大值分别为 127°C 和 134°C ,其他各点的温差值在整个热烘烤过程中均较小。

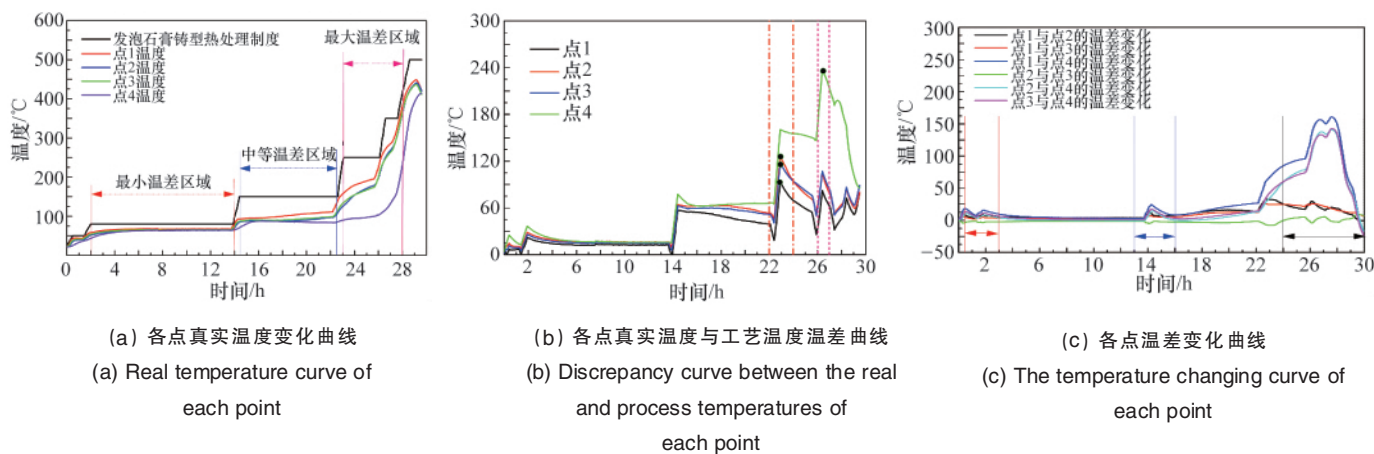


图5 热烘烤过程中各点温差变化曲线

Fig. 5 Temperature changing curve of each point in the thermal baking process

2.2 热烘烤过程中的尺寸变化

在发泡石膏铸型热烘烤过程中的1.5、14、22.5、26、27.5、29.5h,即分别对应于 50°C 、 80°C 、 150°C 、 250°C 、 350°C 、 500°C 的保温结束时刻条件下,依次抽取尺寸测试试块,用游标卡尺测量试块4个长边方向上的尺寸,并取其平均值作为试块一维长度方向上的尺寸变化量,测试结果如图6所示。图6中黑色曲线代表热烘烤工艺温度,红色曲线为热烘烤过程中各点的实测温度,14h时刻前,两者几近相似,之后,随着升温过程的延长,两者差异逐渐增大。在1.5、14、22.5、26、27.5、29.5h时刻,发泡石膏铸型试块的平均长度分别为99.6、98.41、98.22、97.84、97.62、98.08mm,其一维长度尺寸收缩率各自对应为 -0.4% 、 -1.59% 、 -1.78% 、 -2.16% 、 -2.38% 、 -1.92% 。

由半水石膏溶解、水化而生成的再生二水石膏晶体所形

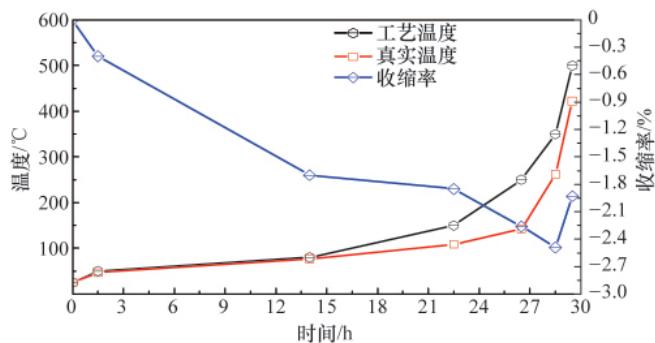


图6 发泡石膏铸型长度方向尺寸变化
Fig. 6 Size variations in the length direction for foaming gypsum mold

成的结晶结构网络内部含有大量的自由结晶水, 在热烘烤过程中自由结晶水逐渐脱去, 同时石膏发生一系列晶型转变^[14,15]。在 1.5、14、22.5、26、27.5、29.5h 时刻, 发泡石膏铸型内部的实测温度分别为 44、73、107、181、267、422℃。热烘烤开始后, 随着炉温的上升, 发泡石膏铸型内部大量自由结晶水开始挥发, 由铸型心部脱离至铸型表面, 由于结晶水的蒸发损失, 发泡石膏铸型一维长度方向上的尺寸开始逐渐收缩^[16]。发泡石膏铸型在 22.5h 时, 内部温度为 107℃。由图 2 可知, 此时 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 将脱去 3/2 个自由结晶水, 生成 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 发泡石膏铸型的尺寸进一步收缩^[17,18]。 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 在随后的升温过程中继续脱去内部的自由结晶水, 造成尺寸的继续收缩; 同时在 27.5h (铸型内部温度为 267℃) 时发生晶型转变, 生成 α - CaSO_4 (III), α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 的晶格常数 (0.1nm, 下同) 分别为: $a=6.87, b=11.88, c=12.61$ (单斜晶系), 而 α - CaSO_4 (III) 的晶格常数各自为: $a=6.98, b=6.34$ (六方晶系), α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 石膏的晶型转变进一步加剧了发泡石膏铸型的尺寸收缩量。在 29.5h 时, 发泡石膏铸型的内部温度将达到 422℃ (图 2), α - CaSO_4 (III) 将进一步发生晶型转变而生成 CaSO_4 (II), CaSO_4 (II) 的晶格常数为: $a=6.24, b=6.99, c=6.99$ (斜方晶系), 因此发泡石膏铸型的尺寸略有膨胀。在发泡石膏铸型的整体热烘烤过程中, 其一维长度方向上的尺寸变化如图 6 中的蓝色曲线所示, 呈现先连续下降后略有上升的趋势。

2.3 热烘烤过程中的组织变化

在 0、1.5、14、22.5、26、27.5、29.5h, 即室温 25、50、80、150、250、350、500℃ 条件下, 依次取出发泡石膏铸型尺寸测试块, 采用扫描电镜观察了在不同保温温度与保温时间条件下, 发泡石膏铸型内部石膏的组织形貌, 测试结果见图 7。由图 7(a)、(b) 可知, 发泡石膏铸型在室温 25℃ 与 50℃ 长时间保温下, 由再生二水石膏晶体所构成的结晶结构网络较为致密完整, 大量自由结晶水仍未脱去, 二水石膏分散体多呈细针状交叉接触^[19-21]。在 80℃、150℃ 长时间保温下, α - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体内部开始逐渐脱去 3/2 个自由结晶水而生成 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 由 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶凝硬化而形成的结晶结构网络内部, 由于脱去大量的自由结晶水而略显稀疏, 内部出现了一些形状不规则的孔洞, 同时大量 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 晶体交叉接触, 如图 7(c)、(d) 所示^[22]。26h 与 27.5h 时刻, 发泡石膏铸型的内部温度将分别达到 181℃ 和 267℃, α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 将继续脱去剩余的 1/2 个自由结晶水, 并在 180~210℃ 之间发生晶型转变, 生成 α - CaSO_4 (III) 无水石膏, 晶格类型由单斜晶系逐渐转变为六方晶系, 石膏晶粒形状由细、长针状逐渐过渡为短、粗圆柱状或薄片状, 如图 7(e)、(f) 所示。发泡石膏铸型在 29.5h 时其内部温度为 422℃, 由图 2 知, 此时 α - CaSO_4 (III) 无水石膏将继续发生晶型转变, 生成斜方晶系的 CaSO_4 (II), 石膏晶粒形状重新过渡为细长针状组织, 见图 7(g)。

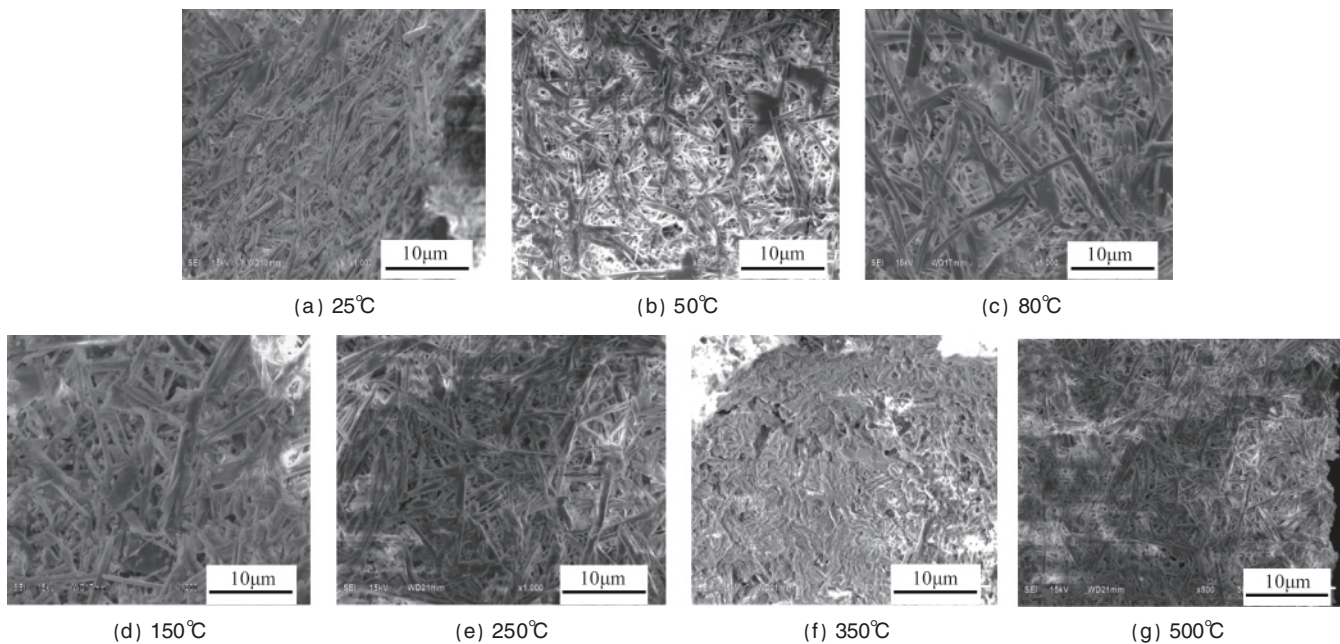


图 7 不同温度下发泡石膏铸型内部的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphology test for the foaming gypsum mold with different temperatures

3 结论

(1) 发泡石膏铸型在热烘烤过程中, 内部各点温度均滞后于工艺温度, 并在 26.5h (350℃ 升温过程中) 获得最大温差; 随着升温温度和保温时间的增加, 内部各点的温差曲线逐渐

呈上升趋势。

(2) 在热烘烤保温过程中, 发泡石膏铸型内部逐渐脱去大量的自由结晶水, 并在相应的温度区间发生晶型转变, 发泡石膏铸型一维长度方向上的尺寸变化呈现为先连续下降

后略有上升的趋势。

(3) 随着热烘烤过程的进行,发泡石膏铸型内部的石膏晶粒形状发生了由细、长针状逐渐过渡为短、粗圆柱状或薄片状,再过渡为细针状的变化过程。

参考文献 (References)

- [1] Gmouh A, Eve S, Samdi A. Changes in plaster microstructure by prestressing or by adding gypsum grains: microstructural and mechanical investigations [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 352A: 325-332.
- [2] Eliades P, Bhattacharya S N, Chrysts A. The influence of hermitic clay on the time dependent properties of formulated gypsum plaster pastes [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 3871-3875.
- [3] 罗启全. 铝合金石膏型精密铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2005.
Luo Qiquan. Aluminum alloy of precision casting using plaster mould[M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2005.
- [4] Chindaprasirt P, Boonserm K, Chairuangri T. Plaster materials from waste calcium sulfate containing chemicals, organic fibers and inorganic additives[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25: 3193-3203.
- [5] 吴先哲, 唐华, 肖乐. 石膏型抗抗震性研究 [J]. *铸造技术*, 2010, 31(4): 471-473.
Wu Xianzhe, Tang Hua, Xiao Le. *Foundry Technology*, 2010, 31(4): 471-473.
- [6] 韩昌仁, 周铁涛, 王薇薇, 等. 石膏型简易制模工艺的研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2000, 8(4): 27-30.
Han Changren, Zhou Tietao, Wang Weiwei, et al. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2000, 8(4): 27-30.
- [7] 高以熹, 朱永昌. 铝合金精密铸造新工艺-发泡石膏型铸造 [J]. *铸造*, 1994, 18(9): 35-38.
Gao Yixi, Zhu Yongchang. *China Foundry*, 1994, 18(9): 35-38.
- [8] 张永红, 蒋玉明, 杨屹. 石膏型熔模特种铸造工艺[J]. *铸造技术*, 2002, 23(6): 347-349.
Zhang Yonghong, Jiang Yuming, Yang Yi. *Foundry Technology*, 2002, 23(6): 347-349.
- [9] 康燕, 靳玉春. 石膏型混合料工艺性能研究[J]. *铸造技术*, 2009, 30(3): 355-358.
Kang Yan, Jin Yuchun. *Foundry Technology*, 2009, 30(3): 355-358.
- [10] Johnson A L. Secures Castings in Plaster [J]. *Modern Casting*, 2005(6): 28-31.
- [11] Eve S, Gomina M, Ozouf J C. Microstructure of latex-filled plaster composites [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2007, 27: 1395-1398.
- [12] Meille S, Saadaoui M, Reynaud P, et al. Mechanisms of crack propagation in dry plaster [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(16): 3105-3112.
- [13] 高以熹, 朱永昌, 陈晓强. 发泡石膏型的研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 1994, 1(1): 7-11.
Gao Yixi, Zhu Yongchang, Chen Xiaoqiang. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 1994, 1(1): 7-11.
- [14] 张玉海. 硅橡胶模-发泡石膏型-低压铸造铝合金工艺 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2002(S1): 192-194.
Zhang Yuhai. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2002, 3: 192-194.
- [15] 喻德高, 杨新亚, 杨淑珍, 等. 半水石膏性能与微观结构的探讨[J]. *武汉理工大学学报*, 2006, 28(5): 27-29.
Yu Degao, Yang Xinya, Yang Shuzhen, et al. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2006, 28(5): 27-29.
- [16] da Silveria Paulo M, do Rosario Veiga M, de Brito J. Gypsum coatings in ancient buildings [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(1): 126-131.
- [17] 刘新艾, 王猛, 黄卫东. 添加剂对高岭土填料可溶性石膏型芯性能的影响[J]. *铸造*, 2010, 59(4): 395-399.
Liu Xinai, Wang Meng, Huang Weidong. *China Foundry*, 2010, 59(4): 395-399.
- [18] 董光明, 李惠芬. 发泡石膏、水玻璃砂复合型铸造铜浮雕[J]. *特种铸造及有色合金*, 2000, 2(5): 60-62.
Dong Guangming, Li Huifen. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2000, 2(5): 60-62.
- [19] 刘佳, 解田, 邱树毅, 等. 响应曲面法优化磷石膏制备硫酸铵的工艺 [J]. *无机盐工业*, 2009, 41(5): 42-45.
Liu Jia, Xie Tian, Qiu Shuyi, et al. *Inorganic Chemicals Industry*, 2009, 41(5): 42-45.
- [20] 何汉军, 李怀君, 马双彦, 等. 半精密铸造方法的探索与实践[J]. *铸造技术*, 2005, 26(8): 709-711.
He Hanjun, Li Huaijun, Ma Shuangyan, et al. *Foundry Technology*, 2005, 26(8): 709-711.
- [21] 罗维志, 翟宝森, 王瑞丽. 影响石膏模具质量的因素及其改进措施[J]. *山东陶瓷*, 2003, 26(4): 29-31.
Luo Weizhi, Zhai Baosen, Wang Ruili. *Shandong Ceramic*, 2003, 26(4): 29-31.
- [22] 吴景峰, 苏涛, 朱立民, 等. 采用发泡石膏型快速铸造金属模具的研究[J]. *铸造技术*, 2003, 24(1): 39-41.
Wu Jingfeng, Su Tao, Zhu Limin, et al. *Foundry Technology*, 2003, 24(1): 39-41.

(责任编辑 齐志红)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿: www.kjdb.org。