石墨钛酸铝复合除气转子的研制

李成蹊[1] 李怀荣[2]
([1] 山东科技大学材料科学与工程学院,青岛 266510;[2] 淄博建宗陶瓷有限公司,淄博 256411)

摘 要:采用石墨与钛酸铝陶瓷保护套管复合制成石墨钛酸铝复合除气转子,进行了陶瓷保护套管用钛酸铝材料的研究,以及复合除气转子中间过度层的研究。利用钛酸铝具有高熔点(1860℃)、低膨胀和低导热等特性制成保护套管,经过对石墨进行表面处理及合适的中间过度层,经适当的复合工艺制成石墨陶瓷复合除气转子。结果表明,这种转子具有很好的抗热震性及优良精练除气效果。已在使用中显示出性能优异,完全满足铝合金铸件精练除气工艺要求。

关键词:钛酸铝;石墨;无机聚合物;铝合金精练除气;复合转子
doi:10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2015.04.003

液态铝合金精练处理是提高铝合金精密铸件综合性能的必须手段。在净化处理过程中,将转动的除气转子深入到铝液中,然后通入一定压力的净化气体,以达到对铝熔体的净化处理。转子工作原理为:转动的转子将吹入铝熔体中的氮气、氩气(或氮气与氯气混合气)破碎成大量的弥散气泡,并使其分散在金属液中。气泡在熔体中靠气体分压差和表面吸附原理,吸收熔体中的氢,吸附氧化夹渣,并随气泡上升而被带出熔体表面,使熔体得以净化。由于气泡细小弥散,与旋转熔体均匀混合,并随之转动呈螺旋形缓慢上浮,与熔体接触时间长,不会形成连续直线上升产生的气流,从而去除铝熔体中的有害氢及吸附氧化夹渣。

通常转子是采用高纯石墨加工而成,它在750℃左右的铝熔体内,以转速 200~400r/min 的情况下连续工作,一般使用寿命要求达到 4 天左右。石墨转子损坏的主要原因:一是高温氧化,石墨在超过 600℃的空气条件下可发生氧化现象,碳氧化反应的产物是 CO 和 CO_2 气体,使石墨逐渐损耗;二是一般铝液除气时要加入精练剂,铝合金精练常用的精练剂有:有氯化锌、六氯乙烷、氮气、氯气、氩气、及由氯化钠、氯化钾、冰晶石等组成的精练剂,此类精练剂在铝液与铝液夹渣相互反应。转子浸入除气箱内的铝液中,一般以 200~400r/min 的速度旋转并强烈搅动铝液,铝液及精练剂对转子会产生强烈的冲刷、摩擦,特别是在液面与转子杆接触部位逐渐变细,最后会断裂报废。通常提高石墨抗氧化性有 3 种方法:涂层法自愈合法及浸渍法,但是目前铝合金精密铸造厂家为了提高铸件质量,要加入大量的精练剂。所以此法作用效果不明显。

钛酸铝具有高熔点(1860℃)、低膨胀、低导热等特性,是一种抗热冲击性极佳的新型高温隔热材料,与其他低膨胀材料(如石英玻璃,堇青石,锂质瓷等)相比,是迄今为止兼具低膨胀和高熔点的唯一的无机材料,可广泛的应用于耐高温、抗热震和抗有色金属熔液的腐蚀场合。然而,在钛酸铝的制备中,又具有两大难点:一是难以致密烧结,机械强度低;二是晶型不稳定在 800~1300℃之间极易分解为刚玉和金红石,从而失去其低膨胀性。钛酸铝的低膨胀与低强度特性,是因其结晶体热膨胀具有明显各项异性,在冷却时产生晶体龟裂造成的。上述缺点使钛酸铝自 1932 年发现后长期不能作为工业材料应用,直到 70 年代各国学者经过几十年基础理论研究及应用探索实验,才找到了克服上述缺点的技术措施,终于使钛酸铝陶瓷及其复合材料在最近十几年来可作为工业材料应用。

钛酸铝陶瓷可以单独制成制品使用,也可与

作者简介:李成蹊(1993~),男,学士.主要从事无机非金属材料方面的研究.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

现代技术陶瓷 2015年第4期(总第150期)

多种材料复合制成复合材料,可以与金属铝、铁、铜或石墨等制成钛酸铝陶瓷与金属复合体或石墨与钛酸铝复合体。

本研究就是利用石墨转子与钛酸铝陶瓷保护套管复合制成石墨钛酸铝复合除气转子,并进行其相关工艺及性能的研究。

1 实验部分

1.1 实验原材料

(1)高温氧化铝微粉,钛白粉。性能指标分别见表1和表2.

(2)其它实验用材料:石墨转子(性能指标见表3),无机聚合物,陶瓷粘结剂等.

表1 高温氧化铝微粉性能指标

Al_2O_3	$a-Al_2O_3$	K_2O+Na_2O	粒度
99.5%	95%	≤0.01%	≤2μm

表2 钛白粉性能指标

晶型	TiO_2	硫(S)含量	Fe_2O_3 含量	筛余物(0.045mm筛孔)
锐钛型	≥98.5%	≤0.05%	≤0.04%	≤0.2%

表3 石墨转子性能指标

型号	灰分	硫(S)含量	体积密度 g/cm³	抗弯强度 MPa	抗压强度 MPa	平均气孔半径 μm	线胀系数×10⁻⁶·/K
三浸二焙	≤0.05%	≤0.05%	1.8	37	78	3.2	4.8

1.2 实验设备

实验用主要设备有:50kg球磨机;200MPa冷等静压机;1600型硅钼棒电炉。

D/MX-rA型X射线衍射仪;日立S-2500型扫描电子显微镜。

1.3 实验工艺过程

采用冷等静压成型和氧化气氛下无压烧结工艺制备钛酸铝陶瓷保护套管,经冷加工成符合要求的标准件,然后对石墨转子复合面进行表面处理,再经外包无机聚合物过度层,用陶瓷粘结剂套粘在一起即可。

(1)钛酸铝陶瓷保护套管制备

钛酸铝陶瓷保护套管的制备工艺流程如下;

原材处理→配料→球磨→造粒→冷等静压成型→机加工→烧成→冷加工→陶瓷套管

(2)石墨转子复合面进行表面处理

石墨表面会有杂质异物,用磷酸二氢铝浸渍处理,可以去除杂质异物。另外,浸入磷酸二氢铝的石墨强度及抗氧化性也得到显著地提高。方法是把石墨转子放入盛有磷酸二氢铝溶液的真空罐内,抽真空使负压至0.8MPa,保压20min后取出慢慢烘干,然后在8h升至600℃,自然冷却备用。

(3)复合转子制备过程

根据石墨和钛酸铝陶瓷线胀系数(室温-800℃)的差异,计算出外包无机聚合物过度层的厚度,用陶瓷粘结剂套粘结在一起,经固化,烘干即可。

石墨钛酸铝复合除气转子在铝液除气机上进行考核试验。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

(1)钛酸铝材料性能指标:

抗弯强度:52.0MPa,

线胀系数(室温~1000℃): $1.22\times10^{-6}/K$,

导热系数:0.86W/m·K(800℃),0.78W/m·K(600℃)。

开口气孔率:3.70%,

体积密度:3.2g/cm³

(2)石墨钛酸铝复合除气转子的考核试验结果

石墨钛酸铝复合除气转子的应用试验:石墨钛酸铝复合除气转子在除气机上,实际工作运转,运转平稳可靠,正常使用30天后,经拆检陶瓷件、过度层及石墨件完好无损。

石墨钛酸铝复合除气转子的除气效果试验:1、降低了除气精练成本;2、降低了气体的消耗量;3、降低了清渣中的铝含量;4、提高了可靠性,降低了维护成本。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 讨论

(1)钛酸铝材料的制备:

本研究采用 CeO_2,ZrO_2,SiO_2,MgO 为添加剂[1,2]。MgO 的加入,一方面由于 MgO 可固溶于 Al_2TiO_5 晶格中,形成置换型固溶体,从而稳定了 Al_2TiO_5 的晶格结构,防止高温分解;另一方面,ZrO_2 的加入将会有锆的钛酸盐产生,可与 Al_2TiO_5 晶格形成一系列连续固溶体,有效地稳定了 Al_2TiO_5 晶格。引入四价离子如 Zr^{4+},Si^{4+} 可形成 Al_2TiO_5 的固溶体,将极大的改善 Al_2TiO_5 的稳定性,促使其烧结体致密化。Si^{4+} 的添加可与 Al_2O_3 等形成高温液相,促进烧结致密性,稳定主晶格体,防止分解,抑制主晶相长大。

从各添加剂的显微照片上(图 1,2)可以看到,尚存在许多气孔,晶界间存在较多的微裂纹,致密度相对较低,因此强度都不太高(不超过 30MPa),采用 MgO,SiO_2 复合添加剂,从其显微结构照片上(图 3)可见到,晶粒尺寸较小,有少量较大的晶粒,致密度较高,开口气孔率较低。从透射电镜照片(图 4)上看,晶体间被晶界相填充或者两晶粒紧密相连,晶粒间结合的较好,形成致密的结构,其强度可高达 52.0MPa,从这一结果可以看出,采用适当的复合添加剂和适宜的工艺制度及工艺参数,可以使钛酸铝材料既保持较高的机械强度,又保持较低的线胀系数。

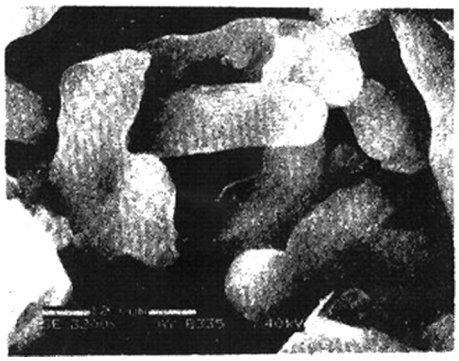


图 1 添加 MgO1450℃烧成试样扫描电镜照片

烧成时烧成温度对材料性能具有最直接的影响。当烧成温度提高到 1500℃后,其致密度和开口气孔率略有下降,但其抗弯强度偏低,从显微照片上看(图 5),可以看出晶粒长大,晶粒边缘呈圆环状似有熔融的现象,由于晶粒长大[3],各



图 2 添加 SiO_2 1450℃烧成试样扫描电镜照片



图 3 添加(SiO_2+MgO)1450℃烧成试样扫描电镜照片



图 4 添加(SiO_2+MgO)1450℃烧成试样 TEM 照片

向异性造成的应力也大,因而产生微裂纹大而多。从临界尺寸的公式 $G_c=K.(T)^{-2}$(K 是与材料有关的常数,[4] T 是温度变化量)中可以看出,温度升高,G_c 值降低,当颗粒尺寸小于 G_c 时,不易产生微裂纹,而当颗粒尺寸大于 G_c 时则反之。所以温度升高,G_c 降低,晶粒长大,于是就容易形成裂纹,致使机械强度值降低,然而烧结温度太低,陶瓷不能致密烧结,机械强度也较低。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

因此烧成温度是制作钛酸铝陶瓷保护套管的重要工艺参数之一,必须严格控制。

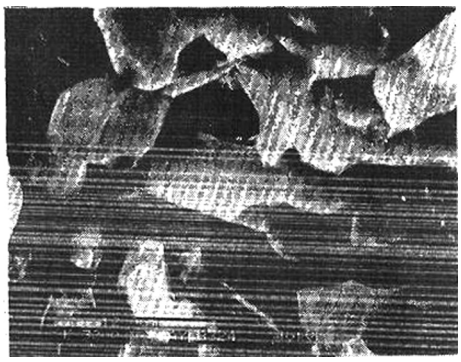


图 5 添加($MgO+SiO_2$)1500℃烧成试样 SEM 照片

(2)钛酸铝陶瓷保护套管的制作

满足保护套管对材料主要物理、力学性能要求的情况下,工作应有极高的可靠性:因为在保护套管的周围是高温高速熔体(有铝合金熔体、除渣剂熔体及精练剂熔体),以及 CO,CO_2,Cl_2和 HCl 等恶劣气氛环境的剧烈冲击,而且有的除气是间歇式地工作,因而热冲击环境也是非常苛刻的,所以为使材料的抗热振性、抗高温高速熔体气流冲击、抗高温气流浸蚀和长期受震动的疲劳性满足其长时期可靠运转,其材料性能是最关键的。

采用冷等静压成型技术制备陶瓷坯体,需对原料的预处理。冷等静压成型过程的影响因素很多,成型规律复杂,借助有限元数值模拟分析方法对钛酸铝粉末冷等静压成型过程进行模拟研究,分析粉末成型过程中几何变形规律、粉末流动规律、密度分布规律及应力应变场分布等,制定出成型工艺参数,以提高生坯密度、均匀性,减少收缩,保证半成品质量。

烧成过程中,经常出现尺寸偏差,其主要原因是烧成过程中,坯体不断地致密化,宏观表现为坯体尺寸收缩,此过程存在着作用力,由于结构上的差别,各个部位的作用力方向是不一致的,这样将会导致局部收缩上的滞后,造成陶瓷件的开裂。通过合理的装烧方式及合理的烧成制度可以地得到解决。

(3)钛酸铝陶瓷保护套管与石墨转子的复合技术

为了研究石墨转子复合面表面处理的影响,将石墨转子分两组:一组不做磷酸二氢铝溶液浸渍处理,直接进行复合;另一组用磷酸二氢铝浸渍处理。试样 SET 照片分别见图 6 和 图 7。由图 6 可以看出,未经处理的石墨转子基体表面上形成了石墨微粒及杂质颗粒的沉积层[5],沉积层与石墨及中间无机聚合物过度层分界明显,因此结合强度较低。

由图 7 可以看出,石墨转子基体表面经处理后,石墨表层及其表层内部浸入了陶瓷颗粒,中间过度层与石墨分界不明显,结合紧密。

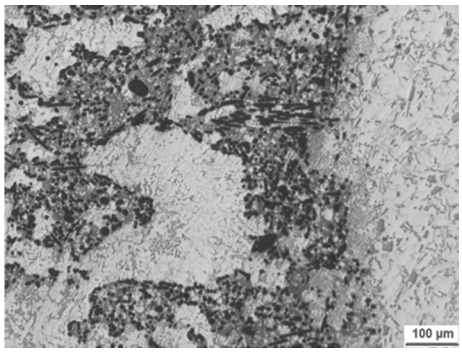


图 6 未进行表面处理的转子复合界面 SET 照片

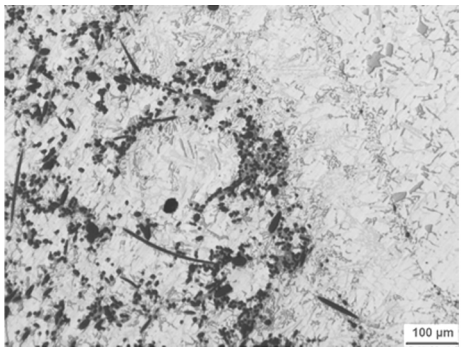


图 7 已进行表面处理的转子复合界面 SET 照片

外包无机聚合物过度层的厚度是决定复合转子结合效果的关键,如过度层没有足够的韧性,就成了与石墨件之间的硬连接,由于石墨和钛酸铝陶瓷线胀系数的差异,在使用时热场的急变,必然会造成陶瓷套的开裂或陶瓷套的脱落,即使用陶瓷粘结剂套粘结在一起 ,也无济于事。因此,根据石墨和钛酸铝陶瓷在整个使用过程中热膨胀系数的变化差异,经过计算及试验得出外包无机聚合物过度层密度及厚度。

图 8、图 9 和图 10 分别是经过磷酸二氢铝浸

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

渍处理后的石墨转子、外加无机聚合物过度层处理后的石墨转子及复合后的转子，此复合转子在铝液除气机上进行实际考核，效果良好，已取多家铝合金精密铸造企业认可及应用。



图 8 经过磷酸二氢铝浸渍处理后的石墨转子



图 9 外加无机聚合物过度层处理后的石墨转子



图 10 复合后的转子

3 结论

(1)本课题解决了研制复合转子所需要的钛酸铝陶瓷材料，性能为：抗弯强度为 52.0MPa，线胀系数(室温～1000℃)为 1.22x10^{-6}/K，导热系数为 0.86W/m·K(800℃)，0.78W/m·K(600℃)，开口气孔率为 3.70%，体积密度为 3.2g/cm^3。

(2)本课题解决了研制复合转子所需要的无机聚合物中间过度层，性能为：室温抗弯强度为 27～32MPa，体积密度为 0.6g/cm^3。

(3)本研究制备成功地解决了钛酸铝陶瓷保护套管与石墨转子的复合技术难题，具备良好抗热震性能、抗浸蚀性及抗磨损性。

(4)复合转子已在使用中显示出性能优异，完全满足铝合金铸件精练除气工艺要求。

参考文献

[1] Ohya Y. Report of the research Iaboratory of engineering materials , Tokyo Institute of Technology , Number 12, 18 1987.

[2] Ohya Y J. Ceram, Soc. Japan 94 , 665 , 1986.

[3] Thmas A J. Br. Ceram . Trans . J . 184－190, 1989 .

[4] Kelichiro Watanabs. Hideki Sbimizu Jig and Method for Isostatically Preesing Cermic Pour [P]. US:005415828A.

[5] 焦更生，李贺军，李克智，等. 涂层碳/碳复合材料氧化机理的研究[J]. 功能材料，2007，8(38)1327－1330.

Development of Graphite and Aluminium Titanate Composite Degassing Rotor

Li Chengxi Li Huairong

([1]Shandong university of science and technology institute of materials science and engineering, Qingdao 266510;
[2]Zibo built of ceramics co., LTD, Zibo 256411)

Abstract: Graphite and aluminium titanate composite degassing rotor made of graphite and aluminium titanate ceramics protective casings was used to study the aluminium titanate materials to be used as ceramic protective casing and transition layer of the composite degassing rotor. The aluminium titanate was made into protective casing taking advantage of its high melting point (1,860℃) and other properties such as low expansion and low thermal conductivity. After surface treatment of the graphite and adoption of proper transition layer, the graphite ceramics composite degassing rotor was fabricated with appropriate compound technology. The result indicated that the rotor demonstrated good shock resistance and excellent refining and degassing efficiency. The outstanding performance of the rotor can fully meet requirements of the refining and degassing process for aluminum alloy castings.

Keywords: aluminium titanate; graphite; inorganic polymer; aluminum alloy refining and degassing; composite rotor

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net