

国外钛合金熔模铸造耐火材料的研究

北京航空材料研究院 黄东* 谢成木 南海 吴鹤 赵嘉琪

摘 要 介绍了国外钛和钛合金熔模精密铸造耐火材料的研究发展过程和现状,并对其发展趋势进行了简要的展望。钛合金熔模精铸耐火材料经历了石墨材料、钨面层陶瓷型壳和 Y_2O_3 陶瓷型壳 3 个阶段。

关键词: 钛合金 熔模精密铸造 耐火材料

中图分类号: TG249.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2249(2004)03-0047-03

钛和钛合金熔模精密铸造是为了满足航空航天技术发展的需要而发展起来的。

熔融钛具有很高的化学活性,与铸造高温合金常用的耐火材料都会发生反应,致使钛和钛合金熔模精密铸造在长时间未能实现产业化。经过行业工作者坚持不懈的努力,终于在 20 世纪 60 年代,有了突破性进展,研究出不与熔融钛反应的型壳,在 1965 年美国发布了第一个钛的熔模精密铸造技术专利。此后钛和钛合金熔模精密铸造技术,逐步得到了工业生产应用。20 世纪 70 年代初,钛合金精铸件被开始正式应用到航空工业上,自此之后,钛和钛合金熔模精密铸造技术得到了比较快的发展。

综合文献[1~10]可以发现,铸造钛合金的发展史,从某种程度也可以说就是型壳的发展过程,主要包括耐火材料和粘结剂的发展。迄今为止,在铸钛工业上使用

过的和目前正在使用的钛和钛合金熔模精密铸造的型壳材料有:①人造石墨;②难熔金属(钨、钼、钽、铌等)粉;③特种耐火氧化物(ZrO_2 、 Y_2O_3 和一些稀土金属氧化物以及氧化钙等)。

本文综述国外近 50 年以来,在钛和钛合金熔模精铸型壳材料研究的发展过程和动向,从而对我国在这方面今后的研究和发展提供一些借鉴。

1 早期的研究——以石墨材料为主的阶段

自从美国冶金矿山局于 1954 年采用机加工的高纯度石墨型成功地铸造出第一个钛铸件后,世界一些工业发达国家,如美国、前苏联、日本等都对钛和钛合金铸造,尤其是熔模精密铸造产生了极大的兴趣,开始投入大量的人力、物力开展铸造钛合金的研究。

* 黄东,男,1971 年出生,工程师,北京市 81 号信箱 15 分箱(100095),电话:010-62456622-5464 收稿日期:2003-12-01

- 11 Caginalp G, Xie W. Phase-field and Sharp-interface Alloy Models. *Phys. Rev. E*, 1993, 48: 1 897 ~ 1 909
- 12 Wheeler A A, McFadden G B, Boettinger W J. Phase-field Model of a Eutectic Alloy. *Proc. R. Soc., London*, 1996(9): 452 ~ 496
- 13 Steinbach I, Pezzolla F, Nestler B et al. A Phase Field Concept for Multiphase Systems. *Physica D*, 1996, 94: 135 ~ 147
- 14 Nestler B, Wheeler A A. A Multi-phase-field Model of Eutectic and Peritectic Alloys numerical Simulation of Growth Structures. *Physica D*, 2000, 138: 114 ~ 133
- 15 Collins J B, Levine H. Diffuse Interface Model of Diffusion-limited Crystal Growth. *Phys. Rev., B* 1985, 31: 6 109 ~ 6 112
- 16 Kobayashi R. Modelling and Numerical Simulation of Dendritic Crystal Growth. *Physica D*, 1993, 63: 410 ~ 423
- 17 Wheeler A A, Murray B T, Schaefer R J. Computation of Dendrites Using a Phase Field Model. *Physica D*, 1993, 66: 243 ~ 262
- 18 Warren J A, Boettinger W J. Prediction of Dendritic Growth and Microsegregation Patterns in a Binary Alloy Using the Phase-field Method. *Phys. Rev. A*, 1991, 43(10): 1 310 ~ 1 317
- 19 Boettinger W J, Wheeler A A, Murray B T et al. Prediction of Solute Trapping at High Solidification Rates Using a Diffuse Interface Phase Field Theory of Alloy Solidification. *Mater. Sci. and Eng.*, 1994, A178(10): 217 ~ 223
- 20 Conti M. Growth of a Needle Crystal from an Undercooled Alloy Melt. *Phys. Rev., E*, 1997, 56(3): 3 197 ~ 3 202
- 21 McCarthy J F. Phase Diagram Effects in Phase Field Models of Dendritic Growth in Binary Alloys. *Acta Mater.*, 1997, 45(10): 4 077 ~ 4 091
- 22 Lee J S, Suzuki T. Numerical Simulation of Isothermal Dendritic Growth by Phase-field Model. *ISIJ International*, 1999, 39(3): 246 ~ 252
- 23 Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Interfacial Compositions of Solid and Liquid in a Phase-field Model with Finite Interface Thickness for Isothermal Solidification in Binary Alloys. *Phys. Rev., E*, 1998, 58(3): 3 316 ~ 3 323
- 24 Conti M. Solidification of Binary Alloys: Thermal Effects Studied with the Phase-field Model. *Phys. Rev., E*, 1997, 55(1): 765 ~ 771
- 25 Lo T S, Karma A. Phase Field Modeling of Microstructural Pattern Formation During Directional Solidification of Peritectic Alloys Without Morphological Instability. *Phys. Rev., E*, 2001, 63(1): 1 ~ 15
- 26 Tiaden J, Nestler B, Diepers H J et al. The Multiphase-field Model With an Integrated Concept for Modelling Solute Diffusion. *Physica D*, 1998, 115: 73 ~ 86
- 27 Pel M, Boettger B, Diepers H J et al. 2D and 3D Phase-field Simulations of Lamella and Fibrous Eutectic Growth. *J. Cryst. Growth*, 2002, 237: 154 ~ 158
- 28 Hoffman D W, Cahn J W. A Vector Thermodynamics for Anisotropic Surfaces - I. Fundamentals and Applications to Plane Surface Junctions. *Sur. Sci.*, 1972, 31: 368 ~ 388
- 29 Cahn J W, Hoffman D W. A Vector Thermodynamics for Anisotropic Surfaces - II: Fundamentals and Applications to Plane Surface Junctions. *Acta. Metal.*, 1974, 22: 1 205 ~ 1 208
- 30 Nestler B, Wheeler A A. Anisotropic Multi-phase-field Model: Interfaces and Junctions. *Phys. Rev. E*, 1998, 57: 2 602 ~ 2 609
- 31 Garcke H, Nestler B, Stoth B. On Anisotropic Order Parameter Models for Multi-phase Systems and their Sharp Interface Limits. *Physica D*, 1998, 115: 87 ~ 108
- 32 Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Trans. Metal. Soc. of AIME*, 1996, 236: 1 129 ~ 1 142
- 33 Nestler B, Wheeler A A, Ratke L et al. Phase-field Model for Solidification of a Monotectic Alloy with Convection. *Physica D*, 2000, 141: 133 ~ 154

(编辑:张正贺)

美国的 Howmet 公司首先对熔模石墨型壳进行了研究,该公司的 Lirones^[1~5]先后发表了一系列专利,在专利中详尽介绍了石墨熔模型壳的工艺和使用。又经过不断的实践后,归纳出 Monograft 法,这是最早用于生产的钛精铸工艺,它为美国航空工业提供了早期的航空钛合金精密铸件。

这种 Monograft 法,就是在蜡模表面上反复涂覆由细小石墨粉与有机或无机粘结剂(如硅胶、胶体石墨、合成树脂)组成的涂料浆,直至形成一定的厚度型壳。然后干燥、脱蜡、焙烧、浇注钛和钛合金。

前苏联研究发展钛合金石墨熔模精铸工艺比较深入,推广应用也比较广泛。20 世纪 70 年代意大利曾引进了前苏联的石墨型壳技术,直到 20 世纪 90 年代,熔模石墨型壳仍为俄罗斯钛合金精铸件生产的主要工艺。

熔模石墨型壳工艺在 20 世纪六七十年代研究较多,工艺相对也较成熟,但是这些型壳系统的缺点是:①在焙烧时必须排除氧气;②型壳的浇注温度受限制;③铸件表面容易形成钛、碳反应区。

在以后的实践过程中,研究发现,石墨型壳与液钛接触,在达到反应激活能的条件下,有可能发生急剧的放热连锁反应,因此石墨型壳不宜浇注大型复杂钛合金铸件,也不适宜在浇注前采用较高温度的型壳预热。另外,石墨型壳收缩率高,是普通熔模陶瓷型壳的 2 倍。直接影响了石墨熔模钛合金精铸件的精度。

为了解决上述问题,研究者进行了各种尝试,其中 Turner 使用硅酸钠作粘结剂,添加石墨或橄榄石,制成铸型,然后涂上一层非活性涂层,如氧化铝涂料等,形成型壳。1961 年, Hollis 对石墨锻造模应用了进行处理后的碳化物面层。1972 年, Harbur 向石墨型壳表面喷溅 Y_2O_3 的硅酸钾胶溶液,目的是减少碳污染层,但是这种作法随之产生了硅的一些污染。

这些尝试都没有彻底解决熔模石墨型壳工艺中存在的问题。

2 中期的研究——以钨面层为主的多种材料和工艺阶段

为了解决石墨型壳存在的问题,研究者认为必须更换石墨材料,于是开始探索新的耐火材料。

美国的 PCC 公司,用 ThO_2 作型壳面层材料浇注钛合金精铸件。在此期间, Brown^[6,7]发表了一系列专利,尝试在陶瓷型表面涂覆不活泼金属。如钨粉,甚至使用 ThO_2 粉,混以一些氧化物的粘结剂作为非活性铸型的表面,随后 Brown 把“钨”的概念,推广到元素周期表ⅢA 族中的镧系金属、ⅢB 族中的钪系金属的氟化物,以及氟氧化物,使用这些材料制成型壳的表面,以减少和熔

融钛的反应。

Basche^[8]用钨的化合物渗透普通的陶瓷型壳,然后在还原性气氛下,如氢气状态中焙烧,将钨的化合物还原,生成钨和钨的氧化物,这样就在耐火材料表面包覆了一层钨。这种型壳从一定程度上减少了钛的反应,但是仍然存在氧化物的问题。

美国的 Rem 公司在这些研究的基础上,最终发展起来一种替代石墨型壳的陶瓷型壳,也就是钨面层熔模陶瓷型壳。

钨面层熔模陶瓷型壳的主要特点是,在陶瓷型壳面层上制备一个对熔融钛稳定的高熔点金属钨面层。钨面层熔模陶瓷型壳,主要用于生产表面无 α 脆性层的航空用钛合金精密铸件。后来德国和中国都发展了这种工艺,生产出各种大型复杂的精铸件。

钨面层熔模陶瓷型壳具有强度高、收缩小、铸件表面沾污小(≤ 0.02 mm)的特点,适合于制造各种尺寸的精度高、表面光洁、内部致密的大型复杂航空钛合金精密铸件。但是,这种工艺的缺点是金属陶瓷面层导热性高,铸件容易产生冷隔缺陷。此外,造型材料价格也比较高。

为了降低成本,以 Y_2O_3 为主的熔模陶瓷型壳逐渐成为研究者的探索目标。

3 近期的研究——以 Y_2O_3 为主的熔模陶瓷型壳阶段

许多年来, Y_2O_3 因为与钛有着低反应性,很早就作为潜在的型壳面层材料得到运用。 Y_2O_3 陶瓷型壳已经成为生产航空用铸造钛合金零件的主要铸型,因为它的热导率低、强度高、可浇注优质的钛合金铸件。

Y_2O_3 熔模陶瓷型壳的发展也是经历了长期的尝试后,才成功地应用到工业中的。

早在 1976 年, Schuyler 就开始了 Y_2O_3 陶瓷型壳的研究,他使用颗粒粗大的 Y_2O_3 作型壳耐火材料,分散在硅酸钾胶体溶液中,制成面层。Schuyler 在《钛合金技术的发展》文章里说明了使用这种面层材料制成的型壳并不令人满意。他说“该面层不像标准铸造型壳一样光滑。气孔和凹坑都存在着,灰幔到处可见。”Schuyler 还尝试了一种含有 Y_2O_3 、钛粉和硅胶的料浆,他发现,使用了这种型壳之后,面层甚至有了更多的气孔和凹坑。

同样地, Calvert 在 1981 年的《一种钛精密铸造的型壳》一文中指出,用 Y_2O_3 基浆料作为型壳面层材料很不成功。Calvert 认为,用含有 Y_2O_3 粉末和非水基硅胶粘结剂的型壳面层会导致浆料呈现快速和过早的胶凝,也会使型壳表面在型壳焙烧时出现破裂和剥落。用含有 Y_2O_3 粉末和锆系粘结剂的 Y_2O_3 基浆料也会出现相似

的结果。Calvert 还尝试把 H_2SO_4 加入 Y_2O_3 为基体的浆料中,但结果导致钛精铸件中出现气孔。

Richerson^[9]的研究以 Y_2O_3 为主,混以少量稀有重金属氧化物制成陶瓷坩锅和铸型。这种方法比较成功,但是存在着工艺反复、成分复杂、高费用的缺点。Richerson 的 Y_2O_3 面层具体组分见表 1

表 1 美国专利 4,040,845 中面层材料组分^[9] $w_B/\%$

组分	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Er_2O_3	Gd_2O_3	CeO_2	Eu_2O_3	La_2O_3
	58~63	5~12	5~7	5~7	3~6	1~5	1~3	1~6
组分	Sm_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	其他稀土元素 氧化物	非稀土元素 氧化物			
	1~2	1~2	0~1	1	6			

目前, Y_2O_3 陶瓷型壳工艺已经比较成熟,常用于铸造工业的 Y_2O_3 颗粒度可以有很大的变化范围,然而在熔模铸造工业中 Y_2O_3 的平均粒度通常都小于 $44\ \mu\text{m}$,另一种粒度尺寸标准是指 325 目的 Y_2O_3 粉,即熔模使用的粉体至少 95% 的颗粒要通过 325 目的筛孔,这样才能保证有光滑的铸件表面。

与 Y_2O_3 相似,可以作为铸型组分、涂层的耐火材料或填料还有:熔融 Y_2O_3 、(CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、镧、铈、镨、钆、铈、钆及其他稀土元素氧化物稳定的) Y_2O_3 、氧化锆、 Y_2O_3 与其他耐火材料组成的化合物、氧化锆 Y_2O_3 与其他稀土元素的熔融合合物。上述材料都可以与 Y_2O_3 混合配制成涂料,也可以一种或几种混合使用。

4 耐火材料的发展

研究者已经把 Y_2O_3 当作是理想的面层材料,并且在工业中已经普遍使用了 Y_2O_3 面层材料。但是用 Y_2O_3 作为面层的钛铸件价格都比较高,如何降低面层材料的费用,是当今钛合金铸造用耐火材料的主要研究方面。

CaO 是潜在的钛及钛合金的面层材料。

但是,人们普遍认为 CaO 在自然环境中具有很强的亲水能力,伴随这种亲水能力,很容易造成型壳产生体积变化,引起裂纹,导致强度下降。所以一般认为 CaO 用作工业原料是不切合实际的。

目前对 CaO 陶瓷型壳的研究正在进行中, LaSalle^[10]介绍了采用碳酸钙预制涂料浆制备氧化钙面层涂层,碳酸钙涂料浆是通过球磨来配制的,球磨料由 1 700 g 的 CaCO_3 , 233.5 g 硅胶 (LUDOX REMET 30), 550 g 去离子水, 45 g 分散剂 (DARVAN 821A) 组成,使用 9.53 mm 氧化锆球球磨 2.5 h。使用 Brookline II viscometer 粘度计测定粘度,通过添加碳酸钙粉或黄原胶树脂调整粘度在 50~100 之间,浆料的 pH 值保持在 9.5,微粒尺寸控制在 0.3~3 μm 范围内。球磨的目的在于均

匀分散 CaCO_3 , 增加涂层的涂挂性。涂料浸涂完毕,在室温干燥,形成 CaCO_3 涂层。然后将涂料加热到 1 000 $^\circ\text{C}$,使 CaCO_3 涂层转化成氧化钙涂层,进行浇注。LaSalle 已使用这种型壳浇注出涡轮增压器的转子。

另外,氧化钙与其他氧化物的烧结产物,也可能没有亲水性,同样还具有不与钛反应的性质,因此,也是值得关注的发展方向。

参 考 文 献

- 1 Lirones. Precision Mold and Method of Fabrication. United States Patent, 3,241,200. 1966-03-22
- 2 Lirones. Ceramic, Multilayer Graphite Mold and Method of Fabrication. United States Patent, 3,256,574. 1966-05-03
- 3 Lirones. Graphite Mold and Fabrication Method. United States Patent, 3,266,106. 1966-08-16
- 4 Lirones. Method of Preparing an Investment Mold for Use in Precision Casting. United States Patent, 3,296,666. 1967-01-10
- 5 Lirones. Method of Making Shell Molds for Casting Reactive Metals. United States Patent, 3,321,005. 1967-05-23
- 6 Brown. Investment Shell Molds for the High Integrity Precision Casting of Reactive and Refractory Metals, and Methods for their Manufacture. United States Patent, 3,537,949. 1970-11-03
- 7 Brown. Investment shell mold, for Use in Casting of Reacting and Refractory Metals. United States Patent, 3,994,346. 1976-11-30
- 8 Basche. Tungsten Impregnated Casting Mold. United States Patent, 4,135,030. 1979-1-16
- 9 Richerson. Ceramic Composition and Crucibles and Molds Formed Therefrom. United States Patent, 4,040,845. 1977-8-9
- 10 LaSalle. Inert Calcia Facecoats for Investment Casting of Titanium and Titanium - aluminide Alloys. United States Patent, 5,766,329. 1998-1-16

(编辑:张振斌)

世界工程师大会将在上海举行

世界工程师大会将于 2004 年 11 月 2 日至 6 日在上海国际会议中心召开。大会的发起单位是世界工程组织联合会以及联合国教科文组织,主办单位是中国科学技术协会、中国工程院、上海市人民政府。大会是世界工程组织联合会确定的首届大会,也是在中国召开的规格最高、规模最大的工程技术界的国际盛会。

大会下设七个分会

第一分会:网络工程与信息化

第二分会:生物工程与人类健康

第三分会:交通与超大城市可持续发展

第四分会:环境保护与灾害防治

第五分会:农业工程与食品安全

第六分会:资源与能源

第七分会:生态材料与绿色制造

关于大会详情请登陆大会网站或联系:

世界工程师大会秘书处

北京海淀区学院南路 86 号东 722 室

邮编:100081

电话:010-62173499

传真:010-62180142

E-mail: wec2004sec@sino-meetings.com