

国外钛和钛合金熔模精铸涂料浆的研究和发展

黄 东, 谢成木, 南 海, 吴 鹤, 赵嘉琪

(北京航空材料研究院钛合金研究室, 北京 100095)

摘要: 钛和钛合金的熔模精铸陶瓷型壳是以化学方式将粘结剂与耐火材料混合制成涂料浆, 然后焙烧而成。在型壳制备中涂料浆是非常关键的部分。本文较全面地介绍了国外在铸造钛和钛合金涂料方面的研究现状, 并对其发展趋势进行了简要的展望。

关键词: 涂料浆; 钛合金; 精密铸造; 陶瓷型壳

中图分类号: TG249.5; TG146.2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2004) 03-0179-04

Research and Development on Slurry of Precision Casting Titanium and Ti-alloy Abroad

HUANG Dong, XIE Cheng-mu, NAN Hai, WU He, ZHAO Jia-qi

(Titanium Alloys Department, Beijing institute of Aeronautical material, Beijing 100095, China)

Abstract: The ceramic shell mold of precision casting titanium and Ti-alloy is made from slurry by sinter, and the slurry is prepared by blending refractory materials with bond. It is the most important part of ceramic shell. Research and application in the field of casting titanium and titanium alloy have been introduced in their paper, and the developing trend of it has been reviewed in brief.

Keywords: slurry; titanium; precision casting; ceramic shell mold

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。经过多年的发展, 已被广泛应用于工业, 生产各种形状复杂的近净和净尺寸的薄壁钛合金构件。目前氧化钇陶瓷型壳已经成为钛和钛合金熔模精铸的主要型壳系统。

众所周知, 熔模精铸陶瓷型壳工艺是用化学方式把粘结剂与耐火材料混合制浆, 涂料制壳, 然后脱蜡焙烧浇注金属液。在此, 粘结剂是一种非常关键的材料。

分析比较 20 世纪 70 年代以来, 国外有关钛和钛合金熔模铸造的各种专利性的型壳系统发现, 钛和钛合金熔模精铸型壳系统使用的粘结剂有了较大变化: 70 年代中期以前主要是炭制粘结剂和酚醛树脂, 胶体石墨以及其他炭制粘结剂等, 70 年代中期以后到 80 年代末改用锆、钨的有机粘结剂, 如二醋酸锆等, 到了 80 年代后期从大量的文献报道中可以看出, 各国已经开始使用硅溶胶, 而且在这方面作了大量的研究工作, 主要是针对如何防止氧化钇与硅溶胶发生过早胶凝, 以延长料浆的寿命。

对于不使用醋酸锆而改用硅溶胶的原因是: 二醋酸锆价格比较贵, 来源困难, 稳定性、工艺性、粘结性和型壳强度都不如硅溶胶; 硅溶胶价格比较低廉, 来源广泛方便, 稳定性好, 有良好的工艺性能和粘结性能, 不用有机溶剂, 无毒、无味、不可燃, 在焙烧

过程中不污染环境, 是一种已被广泛应用于钢和高温合金熔模精铸的比较理想的粘结剂。虽然硅溶胶相对于熔融钛没有二醋酸锆稳定, 但是采用一些辅助的相应措施是可以满足要求的。国外已经使用硅溶胶-氧化钇料浆制壳浇注出了表面 α 粘污层很小的钛和钛合金精铸件。本文对国外近几年来有关的研究进行如下分析比较和综合归纳。

1 在涂料浆中加入羟基离子源

硅溶胶-氧化钇料浆和二醋酸锆-氧化钇料浆一样, 存在过早胶凝、寿命短的问题。为了解决这个问题, 美国在这方面作了大量深入的研究, 从中找出了氧化钇-硅溶胶料浆发生胶凝的原因: 氧化钇很容易发生水化作用, 生成氢氧化物; 氧化钇会游离出离子, 与硅溶胶发生反应, 使得料浆过早胶凝。并提出了相应的解决措施, 申报了一系列专利^[1~11]。

对于胶凝的原因, Lassow 指出用纯电熔氧化钇粉 (~325 目) 与硅溶胶配制成的涂料浆对 pH 值变化的敏感性很大, 很容易胶凝 (premature gedation)。只有当 pH 值大于 10.2, 最好是 11 时才不会胶凝。

试验研究表明, 在氧化钇-硅溶胶的涂料浆中加入羟基离子源, 可有效地抑制涂料浆中的氧化钇发生水化作用, 从而防止涂料浆过早胶凝, 同时还解决了氧化钇-硅溶胶涂料浆制备的型壳在干燥和焙烧过程

中发生开裂的问题。

羟基离子源有两种, 金属的氢氧化物, 或是有机氢氧化物。加入料浆中的羟基离子源, 要求其在高温焙烧后不留或少留残渣, 为此最好选用有机氢氧化物, 如用氢氧化四乙基铵作羟基离子源。它的优点是: ①有机氢氧化物在高温焙烧后不留残留物; ②不会影响硅溶胶中 SiO_2 的溶解速度, 保持 pH 值稳定。

加入料浆中的羟基离子源与氧化钇相互作用, 从而防止了氧化钇颗粒表面的水化作用和涂料浆的过早胶凝。关于羟基离子源加入量及其对涂料浆稳定性的影响, Horton 作了详细的研究, 试验研究用的涂料浆是由工业用的约 325 目电熔氧化钇粉和 Nalcoag1130 的硅溶胶组成。羟基离子源选用氢氧化钠, 试验结果见表 1 和图 1。由表 1 和图 1 可见, 当氧化钇-硅溶胶涂料浆中的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (即羟基离子源多少的度量指标) 干残渣重量比小于 30/1 时, 配制后 6 天其 pH 值仍然大于 10.2 的料浆, 不会过早胶凝, 可以保存几个月, 只要周期性地搅拌, 就可使料浆中的固体粒子始终保持悬浮状态。

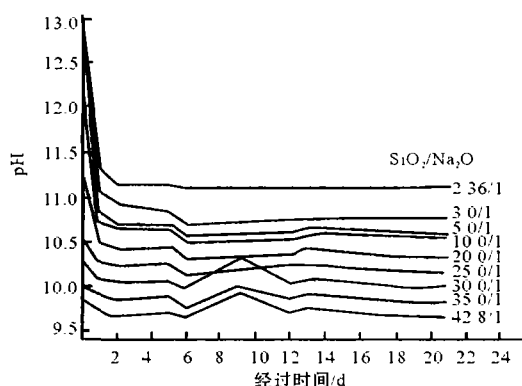


图 1 羟基离子源对涂料浆稳定性的影响

Fig. 1 The influence of the hydroxyl ions source on the stability of slurry

表 1 羟基离子源 (NaOH) 加入量对氧化钇-硅溶胶涂料浆稳定性 (pH) 的影响

Table 1 The influence of NaOH on the stability of yttria-colloidal silica slurry

| 编号 | NaOH 量 :28ml 水 | $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 干残渣重量比 | 试验观察结果 |
|----|-------------------|--|------------------------------|
| 1 | 无 | 42.8/1 | 5d 内料浆就胶凝 |
| 2 | 0.19 | 35/1 | 6d 后沉淀且不容易再分散开 但上层的液体没有胶凝 |
| 3 | 0.36 | 30/1 | 6d 后沉淀且不容易再分散开 但上层的液体没有胶凝 |
| 4 | 0.61 | 25/1 | 6d 后料浆沉淀, 但很容易分散 开成悬浮液体 |
| 5 | 0.97 | 20/1 | 6d 后料浆沉淀, 但很容易分散 开成悬浮液体 |
| 6 | 2.79 | 10/1 | 6d 后料浆沉淀, 但很容易分散 开成悬浮液体 |
| 7 | 6.43 | 5/1 | 6d 后料浆沉淀, 但很容易分散 开成悬浮液体 |

这种料浆的缺点是涂料浆的 pH 变化很快, 不容易长久保持大于 11 的状态。为此, 有研究者采用加入低水溶性的材料的措施, 降低氧化钇的水溶性。

2 加入低水溶性材料降低氧化钇的水溶性

Yasrebi 利用氧化锆在水中的溶解度小于氧化钇这一特点, 将氧化钇和氧化锆混合起来使用, 耐火填料的制备方法是将外购的氧化钇和氧化锆矿原料按 95:5 的精确重量比均匀混合制坯, 然后电熔或者煅烧到 1093℃ 以上使其熔融, 再破碎加工成尺寸约为 10~20μm 的颗粒, 最好是 15μm 的细粉。Yasrebi 认为, 这样处理过的氧化钇表面上存在着氧化锆离子, 氧化锆离子占据着水溶解的位置, 从而降低了氧化钇在水中的溶解度, 降低了氧化钇的水化作用。将这种 95:5 的电熔氧化钇-氧化锆粉与无机粘结剂硅溶胶和有机粘结剂乳胶以及表面活性剂、消泡剂、增强剂 TiO_2 、去离子水等混合配制成涂料浆。这种料浆对 pH 值的敏感性大大降低了, 它在 pH 值为 9~10 时仍然可以稳定存放几个月。而纯氧化钇-硅溶胶涂料浆在 pH 值小于 11 时, 很快就胶凝了。用这种料浆制备的型壳, 铸出的钛合金铸件的表面 α 粘污层厚度与用纯氧化钇-硅溶胶料浆制备的型壳铸出的铸件一样, 见图 2 和表 2。

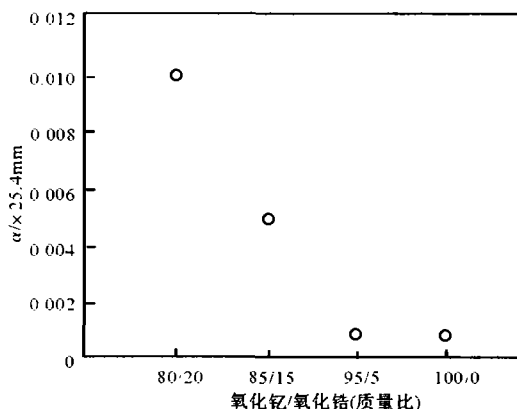


图 2 在氧化钇-氧化锆型壳中铸出钛合金铸件的 α 粘污层厚度比较

Fig. 2 The relation ship of the slurries composition to alpha case

表 2 在氧化钇-氧化锆 (95:5) 型壳和纯氧化钇 (100) 型壳中铸出的 Ti-6%Al-4%V 合金铸件的 α 粘污层厚度比较

Table 2 The comparison of alpha case in Ti-6%Al-4%V casting from yttria-zirconia (95:5) and pure yttria (100) shell mold

| 铸件壁厚 /mm | 两种涂料浆型壳铸出铸件的 α 粘污层厚度/mm | |
|-------------|-------------------------|-----------------|
| | 氧化钇:氧化锆 100:0 | 氧化钇:氧化锆 95:5 |
| 38.1 | 0.203 | 0.203 |
| 25.4 | 0.102 | 0.102 |
| 6.35 | 0.025 | 0.025 |
| 3.2 | 0.025 | 0.025 |

注: 试件为 Ti-6%Al-4%V 合金阶梯式模型铸件。

同样的原理, Yasrebi 先前曾经将氧化钇和氧化

铝混合起来使用, 氧化铝的加入量是 5%。也得到类似的结果。

还有一种保持料浆不老化的方法, 也是通过在溶解过程中从料浆中移去离子, 从而减少氧化钇离子的浓度。这种方法费用高、效率低。Crosbie 通过离子交换工艺, 用单价铝离子交换料浆里的多价离子, 使得硅-氧化钇料浆保持了 24 天多都没有沉淀。

3 减少或控制氧化钇料浆中的水量

防止或减少氧化钇的水化作用, 用惰性的有机溶剂和一种合适的酸取代水基硅溶胶粘结剂。采用电熔氧化钇与惰性有机溶剂和合适的酸配制的料浆, 可以稳定存放几个月而不胶凝。

在这种料浆中存在的酸, 会与一些氧化钇发生反应生成钇盐的氢氧化物。当这种涂料浆涂挂在模组上且暴露于湿空气中时就产生了湿强度。钇盐生成的氢氧化物在焙烧时脱水, 生成氧化钇成了高温粘结剂。使最终制成的型壳具有所需的强度。

这种涂料浆中的酸是必不可少的组分, 但是, 所用的酸必须满足下列条件: ①在常温下应能溶解于溶剂中, 能与氧化钇反应生成一种可溶于溶剂中、并转变为氢氧化物的盐, 而且分溶解度应是比较高的; ②除了与氧化钇发生反应外, 在外界条件下是相对稳定的。

满足上述要求的酸有: 有机的单羧基和多羧基饱和酸〔例如甲酸 (formic acid)、醋酸 (acetic acid)、丙酸 (propionic acid)、柠檬酸 (citric acid)、顺丁烯二酸 (malic acid)〕以及无机酸 (例如硫酸、硝酸、盐酸和氨基磺酸) 等。

这种涂料浆中除了氧化钇和相关的酸外, 还有一种必不可少的组分——溶剂。这种溶剂必须满足下列条件: ①在室温下不具有高的蒸汽压。因为过高的蒸汽压会使涂挂在蜡模上的涂层受激冷发生开裂。但是它的蒸汽压又不能过低, 否则造成蜡模上涂层干燥的时间过长; ②最好是水溶的, 或部分可溶于水的, 以促进涂层硬化。

通常选用的溶剂是惰性的有机溶剂, 有: 酮类、低链烷醇类和酯类等, 例如丙酮、乙醇、丁醇、异丙醇、乙酸乙酯等。涂料组分中除了氧化钇、酸、有机溶剂等外, 还可以含有适量的塑料乳胶 (plastic latexes)、薄膜生成剂 (film-formers)、可溶塑料 (soluble plastic materials) 以及有机的或无机的纤维 (organic or inorganic fibers) 等, 在涂料浆中掺杂这样一类材料, 可以减小或预防加固层涂料浆的介质渗透到面层上, 或减小已涂完料浆的蜡模组脱蜡时出现起皮或开裂。

如果能找到一种能溶于上述溶剂中的钇盐 (Yt-

trium salt), 例如醋酸盐、硝酸盐、氯化物、硫酸盐以及其它的能与水作用生成氢氧化物的盐等, 就可用它来取代氧化钇与酸的化合反应, 直接用钇盐替换涂料组分中的全部或部分氧化钇与酸。表 3 是这种涂料浆的组分与配比。通过试验发现, 相对于熔融钛来说, 这种涂料浆体系比硅溶胶-氧化钇组成的涂料浆体系的惰性要好些。

表 3 由氧化钇、酸、有机溶剂等组成的涂料浆主要组分与配比

Table 3 The composition and proportion of slurry comprising yttria, acid and organic solvent (%)

| 主要组分名称 | 模组号及涂料浆编号 | | | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | SA 422 | SB 423 | SC 424 | SD 425 | SJ 460 | SK 461 | SL 462 |
| 柠檬酸水化合物 | 3.125 | 5.8 | 3.125 | 5.8 | 5.8 | 5.8 | 5.8 |
| 99% 异丙酸 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | | | |
| 5% Nirez 树脂 | | | | | 12.5 | | |
| 10% Nirez 树脂 | | | | | | 12.5 | |
| 15% Nirez 树脂 | | | | | | | 12.5 |
| 未经电熔的 Y_2O_3 粉 | | | 13.4 | 13.4 | | | |
| 电熔的 Y_2O_3 粉 (约 325 目) | 75 | 75 | 40.2 | 40.2 | 70 | 70 | 70 |
| 涂料浆稳定时间/a | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

4 结语

由于钛的高活泼性, 钛和钛合金熔模精密铸造技术难度是比较大的, 成本也相对较高。由于钛和钛合金铸件具有一系列的优点, 是镍基合金和铝合金铸件的理想取代品, 但因价格昂贵, 导致它在市场竞争中处于不利地位。因为应用成本的敏感性对于一些工业应用部门, 尤其是对于汽车和其他民用工业部门来说是非常重要的, 因此, 如何降低成本, 成为各国研究者的努力方向。近年来的努力方向主要集中在下面两个方面: ①采用价格低廉且又比较稳定、来源方便的粘结剂; ②提高涂料浆的稳定性, 延长涂料的寿命。

参考文献:

- [1] Horton. Method of Casting a Reactive Metal Against a Surface Formed from an Improved Slurry Containing Yttria [P]. United States Patent: 4947927, August 14, 1990
- [2] Lassow, et al. Ceramic Shell Mold Facecoat and Core Coating Systems for Investment Casting of Reactive Metals [P]. United States Patent: 4703806, November 3, 1987
- [3] Yasrebi, et al. Yttria-zirconia Slurries and Mold Facecoats for Casting Reactive Metals [P]. United States Patent: 5464797, November 7, 1995
- [4] Yasrebi, et al. Method for Stabilizing Ceramic Suspensions [P]. United States Patent: 5643844, July 1, 1997
- [5] Sturgis. Refractory Composition and Method for Metal Casting [P]. United States Patent: 4996175, February 26, 1991

- [6] Feagin. Casting of Reactive Metals Into Ceramic Molds [P]. United States Patent: 4740246, April 26, 1988
- [7] Feagin. Ceramic Shell Mold [P]. United States Patent: 4196769, April 8, 1980
- [8] Feagin. Ceramic Shell Compositions for Casting of Reactive Metals [P]. United States Patent: 5535811, July 16, 1996
- [9] Yasrebi, et al. Method for Stabilizing Ceramic Suspensions [P].

United States Patent: 5624604, April 29, 1997

- [10] Feagin. Ceramic Shell Molds and Cores for Casting of Reactive Metals [P]. United States Patent: 5630465, May 20, 1997
- [11] Yasrebi, et al. Method for Stabilizing Ceramic Suspensions [P]. United States Patent: 5643844, July 1, 1997

(编辑: 郭桂林, guogl@foundryworld.com)

“炉料没配准，怎么有好铁液?!”

请您选用：华中电磁科技有限公司专业生产的——

熔化工部自动配料加料称量成套设备

“我们能证明您的铁液质量可以更好!”

1. 数字电磁配铁秤
2. 微机电磁配铁装置
3. 冲天炉自动配料(铁焦石)装置
4. 无线数传微机电磁配铁装置

5. 起重电磁铁
6. 冲天炉自动配料加料控制系统
7. MEHP 美福牌高温吊钩秤
8. 德国 EHP 高温吊钩秤

特别提示：备有《铸造熔化工部电磁加配料称量成套设备选型指南》，来电即寄；或登陆本公司网站查询最新资料。

| 成套型号 | 数字电磁配铁秤 | Y573A | Y575A | Y577A | Y5710A | Y5715A |
|---------|--------------|---------|---------|----------|----------|-----------|
| | 微机电磁配铁装置 | Y573B | Y575B | Y577B | Y5710B | Y5715B |
| | 冲天炉自动配料装置 | Y573C | Y575C | Y577C | Y5710C | Y5715C |
| | 无线数传微机电磁配铁装置 | Y573W | Y575W | Y577W | Y5710W | Y5715W |
| 配套起重电磁铁 | 型 号 | MW5-70L | MW5-90L | MW5-110L | MW5-130L | MW5-150L |
| | 生铁吸重/kg | 180~350 | 250~450 | 380~750 | 800~1200 | 1000~1500 |
| | 废钢吸重/kg | 60~180 | 100~250 | 180~380 | 260~500 | 450~800 |
| 适用冲天炉 | | 5t/h 以下 | 5t/h | 5~7t/h | 7~10t/h | 10~15t/h |

著名铸造加配料专家刘百灵总经理率华中公司全体员工真诚期待着为您服务!

华中电磁科技有限公司

通信地址：湖南省岳阳市 558 号信箱 邮编：414000 电话/传真：(0730) 8240700, 8712811
 咨询：刘百灵高工 热线：13908405558 总机：8244901, 8207716-806 13307405558
<http://www.hzdc.com> E-mail: hzdcjk@sina.com 厂址：岳阳高新技术开发区创业园

翻 砂、造 型 工 具

我厂是生产铸工工具、羊毛涂料担笔、水笔、泥芯撑的专业厂家，产品销全国各地，质量可靠、重合同、守信誉，规格齐全、交货及时，代办邮寄或托运，欢迎来电联系，可供图定做，常年业务，量大从优。

(一) 修造型工具(不锈钢或弹簧钢材料)

常用品种部分规格如下：/mm

| 名 称 | 型号 | 规 格 | 半元钢批 | 2 [#] | 280×24 | 压 勺 | 2 [#] | 250×45 |
|------|----------------|-----------|-------|----------------|------------|-------|----------------|--------|
| 刮 刀 | 2 [#] | 170×48×36 | 半元钢批 | 4 [#] | 240×20 | 压 勺 | 4 [#] | 200×32 |
| 刮 刀 | 3 [#] | 145×45×35 | 平 批 | 3 [#] | 260×22 | 图二型压勺 | 1 [#] | 260×50 |
| 尖头刮刀 | 2 [#] | 150×43 | 勾 批 | 2 [#] | 300×20×14 | 东北压勺 | 2 [#] | 270×50 |
| 提 勾 | 2 [#] | 360×16 | 法 兰 勾 | 2 [#] | 260×13 | 齐头压勺 | 3 [#] | 200×32 |
| 提 勾 | 5 [#] | 300×10 | 托 兰 根 | 2 [#] | 220×16×Φ25 | 双齐头压勺 | 2 [#] | 220×30 |
| 秋 叶 | 2 [#] | 180×32×22 | 直角光子 | 2 [#] | 75×36×20 | 蛋元光子 | 1 [#] | 75×50 |

(二) 担笔(扁笔、铁夹笔) 2公分~12公分(10个品种) 圆水笔 1. 2公分~2公分(3个品种)

(三) 芯撑(铸顶工字卡) 圆形、方、长方形、单柱、双柱、多柱、普通轴、罗纹轴、镀锌镀锡。



如图：

1. 刮刀
2. 尖头刮刀
3. 单开提勾
4. 双开提勾
5. 鹅脖提勾
6. 半元钢批
7. 勾批
8. 压勺
9. 图二型压勺
10. 东北压勺
11. 齐头压勺
12. 双齐头压勺
13. 秋叶
14. 法兰勾
15. 托兰根
16. 直角光子
17. 担笔
18. 元水笔
19. 泥芯撑(中下)

通讯、汇款：河北省枣强县西果铸造工具厂

开户行：县工行建南社

帐 号：2011075956

经销处：重庆长城铸锻材料公司 电话：(023) 68436176

电话：0318-8438663、8437291 邮编：053100

联系人：王恒果 王贵方

手机：(0) 13932828519 传真：(0318) 8438663

成都铸造材料公司 电话：(028) 87671042