

## • 特种铸造 Special Casting •

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2020.10.012

## 钛合金精密铸造氧化钇型壳制备工艺研究

范李鹏<sup>1</sup>, 王宝兵<sup>1,2</sup>, 冯港雯<sup>1</sup>, 姬艳硕<sup>1</sup>, 张旭亮<sup>1</sup>, 徐信锋<sup>1</sup>, 顾辉旺<sup>1</sup>, 杨 剑<sup>1</sup>

(1. 上海航天精密机械研究所, 上海 201600; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 采用碳酸锆铵为粘结剂, 氧化钇级配粉为耐火材料制备钛合金精密铸造面层涂料, 对型壳的面层和背层进行 TG-DSC 热分析, 以优化型壳的焙烧工艺。对焙烧后的型壳形貌进行观察, 测试了型壳强度, 结果表明: 氧化钇型壳的常温强度和高温残余强度满足钛合金熔模精密铸造工艺对型壳材料的强度要求。

**关键词:** 钛合金; 熔模铸造; 氧化钇型壳; 制备工艺

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)10-0946-04

**Preparation Technology of Investment Casting Cerium Oxide Mold Shell for Titanium Alloy**FAN Lipeng<sup>1</sup>, WANG Baobing<sup>1,2</sup>, FENG Gangwen<sup>1</sup>, JI Yanshuo<sup>1</sup>, ZHANG Xuliang<sup>1</sup>, XU Xinfeng<sup>1</sup>, GU Huiwang<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup>

(1. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600, China; 2. Shanghai Jiaotong University, School of Materials Science and Engineering, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The surface coating of titanium alloy precision casting was prepared by using ammonium zirconium carbonate as binder and yttrium oxide gradation powder as refractory. TG-DSC thermal analysis was carried out on the surface and back layer of the shell to optimize the firing process of the shell. The morphology of the fired shell was observed and the strength of the fired shell was tested. The results show that the normal temperature and high temperature residual strength of yttria shell can meet the requirements of titanium alloy investment casting process.

**Key words:** titanium; investment casting; yttria shell; preparation process

钛是优质的轻金属结构材料和重要的功能材料, 被誉为“崛起的第三金属”。钛及钛合金的性能优异, 比强度高, 耐热性和耐腐蚀性能优异, 具有优良的生物相容性, 因此被广泛应用在航空航天、医疗等领域<sup>[1,2]</sup>。但由于钛合金的强度高, 加工难度大, 且锻造加工件的金属利用率很低(仅为 20%~50%), 因此, 发展钛合金的近净成形(near net-shape)技术很有必要。熔模精密铸造技术是目前制备钛合金结构件最成熟的近净成形技术, 相比于钛合金的其他近净成形技术, 如粉末冶金、超塑成形和精密锻造, 熔模精密铸造的发展更加迅速。钛合金的结构件通过熔模精密铸造技术进行制备, 其材料利用率可大幅度提高(高达 75%~90%), 因此具有广阔的应用前景。

但目前采用熔模精密铸造技术生产高品质的

钛和钛合金铸件时仍存在一些困难, 主要是由于钛合金的熔点高, 且钛合金在高温下与固体、液体和气体具有极高的反应性。因此, 传统的铸造技术和铸型材料不能用于制备钛合金精铸件。本文以氧化钇为耐火材料, 碳酸锆铵为粘结剂制备钛合金精密铸造面层涂料, 并对型壳的面层和背层进行了 TG-DSC 热分析, 以优化型壳的焙烧工艺, 制备出了性能优异的钛合金型壳。

## 1 实验材料

用于钛合金熔模精密铸造的面层耐火材料, 要求具有较高的耐火度和良好的高温化学稳定性, 不易与钛液发生反应, 目前大多采用  $ZrO_2$  或  $Y_2O_3$  为耐火材料。其中  $Y_2O_3$  作为耐火材料制备的面层型壳导热性低、强度高、耐火度高, 这是其可作为耐高温型壳材料的保证, 因此可以浇注出符合使用要求的钛合金精密铸件。本文选用  $Y_2O_3$  耐火粉作为面层涂料的耐火成分, 与之相对应的撒砂材料则选用  $Y_2O_3$  耐火砂。

对钛合金熔模精密铸造用背层氧化物耐火材料

收稿日期: 2020-06-21

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助项目(18QB1401400)

作者简介: 范李鹏(1992-), 江苏南通人, 硕士, 工程师。主要从事钛合金精密铸造研究方面的工作。

电话: 021-37842904, E-mail: flpnjust@163.com

的要求没有面层耐火材料高,但在物理性能和工艺性能上要求能与面层和次面层的耐火材料相匹配,且具有足够的强度和一定的高温稳定性。目前广泛应用的耐火材料,如莫来石、电熔刚玉、煤矸石、铝矾土等,都可用作钛和钛合金熔模精密铸造氧化物陶瓷型壳的背层材料。背层采用的耐火粉料为325目锆英粉,撒砂材料为莫来石砂。

选择碳酸铅铵作为面层涂料的粘结剂,选择硅溶胶作为背层涂料的粘结剂。此外在配制氧化钇涂料的过程中还会加入适量润湿剂和消泡剂。

## 2 实验方法

### 2.1 型壳热分析

型壳在加热焙烧的过程中会发生物理或化学反应,本文采用TG-DSC热分析对型壳各层分别进行研究,根据不同组分在加热过程中发生反应的类型和起始温度、终止温度等参数,获得型壳各层挥发、固态相变等反应信息,为型壳焙烧参数的确定提供理论参照。从型壳脱蜡后的试样上截取样品,其中面层和背层各取20 mg的粉末进行热分析,具体测试参数见表1。根据采集到的数据绘制出TG-DSC曲线,分析型壳中不同组分在焙烧过程的变化和反应。

表1 热分析测试参数

Tab.1 The parameters thermal analysis test

| 测试参数       | 数值       |
|------------|----------|
| 升温范围/℃     | 20~1 200 |
| 升温速率/℃/min | 10       |
| 气氛         | 氮气       |

### 2.2 型壳抗弯强度测试

型壳的抗弯强度反映了型壳抵抗外力而不致破坏的能力。本文对所制型壳的常温强度和高温残余强度分别进行了测试,所用抗弯强度测试的蜡模试样形状和尺寸见图1,图1(a)是测试用型壳的形状和尺寸,试样为长方体状。图1(b)为用来制备型

壳的蜡模形状,蜡模的主体为长方体,中间有八个凹槽,用于制备抗弯强度测试标准型壳试样。

### 2.3 型壳形貌观察

对制备出的氧化物陶瓷型壳进行宏观形貌观察并进行记录,包括型壳的内表面和截面形貌。对型壳的内表面进行显微分析,将原始的氧化物型壳内表面放在显微镜下进行低倍放大处理。

## 3 实验结果与讨论

型壳在脱蜡后需进行焙烧处理,以除去其中残留的挥发物,并使型壳中的耐火材料和粘结剂发生物理化学反应,改善型壳的相组成和显微组织。氧化物陶瓷型壳的焙烧工艺对其强度等性能指标有很大的影响,因此有必要对型壳的焙烧工艺进行研究。

### 3.1 型壳热分析

图2为制备的 $Y_2O_3$ 型壳面层材料的TG-DSC热分析曲线图,TG曲线表明,试样在20~200℃时的重量下降较为平缓,在200~500℃时重量下降的速度很快,随着热分析温度的继续升高,试样没有明显的重量下降,重量基本保持不变。面层材料的DSC曲线表明,试样在200℃左右时出现了吸热峰,与TG曲线相对应,主要是由于面层型壳中的部分结晶水和有机溶剂挥发。随后在500℃左右存在微弱的放热峰,在其它温度区间平稳的吸热。结合TG、DSC曲线,面层材料在200~500℃失重很快,这是由于面层材料中含有的大量水分挥发、有机溶剂分解挥发所导致的。在随后的升温过程中面层材料质量稳定,没有出现明显的放热峰。因此,认为制备的面层型壳在焙烧过程中有较好的稳定性,没有发生明显的相变,有利于型壳尺寸的稳定和表面粗糙度的降低。

图3为制备的型壳背层材料的TG-DSC热分析曲线,DSC曲线表明,背层型壳在100℃左右出现了微小的吸热峰,随着温度的升高,在500℃处左右出现了放热峰,说明背层材料在这两个温度时存

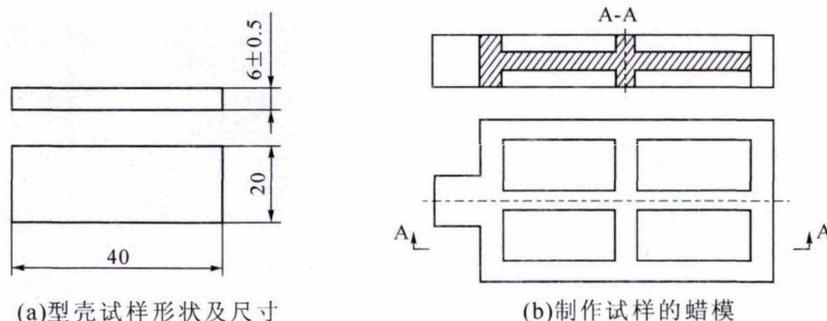


图1 型壳抗弯强度测试用蜡模及试样  
Fig.1 Shell sample for bending strength test and wax mold

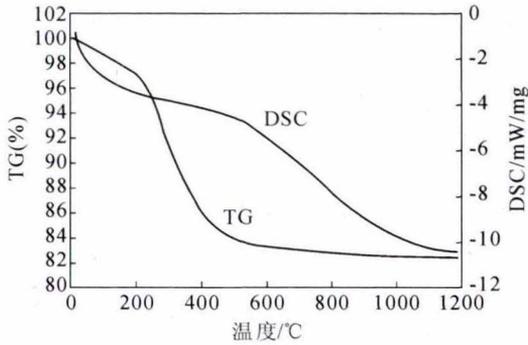


图2 面层材料的TG-DSC曲线  
Fig.2 TG-DSC curve of the layer material

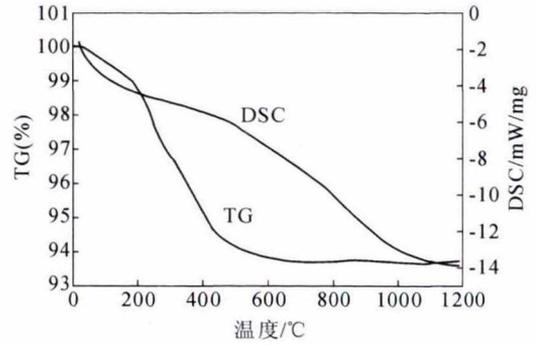


图3 背层材料的TG-DSC曲线  
Fig.3 TG-DSC curve of backing material

在一定的突变,而从试样的TG曲线可以看出背层型壳在200~400℃存在剧烈的重量下降,随后型壳的重量一直保持稳定。与面层型壳类似,这是由于背层材料中含有的大量水分挥发、有机溶剂等分解挥发所导致的型壳重量下降。面层型壳和背层型壳的TG-DSC曲线非常相似,具有基本一致的热力学特征,两者在高温区域的失重和化学反应几乎没有,说明制备的型壳高温稳定性较高,可以应用于钛合金的熔模精密铸造。

### 3.2 型壳焙烧工艺

根据面层型壳和背层型壳的TG-DSC热分析结果,基于制备氧化物陶瓷型壳的工艺经验参数,共同确定了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳的焙烧工艺参数。型壳的焙烧工艺见图4,采用阶梯式的升温制度,将Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳随炉升温至200℃保温1h,接着缓慢升温至400℃并保温1h,最后缓慢升温至1050℃,高温焙烧2h。在200℃和400℃时分别保温1h,是为了将型壳中残留的水分和有机溶剂充分去除。最后升高到1050℃的主要目的是提高型壳的强度,以便在浇注过程中保持型壳表面、内部结构的完整性,不会因为金属液的高温冲击而产生开裂,保温时间可根据焙烧型壳的数量和体积适当调整。

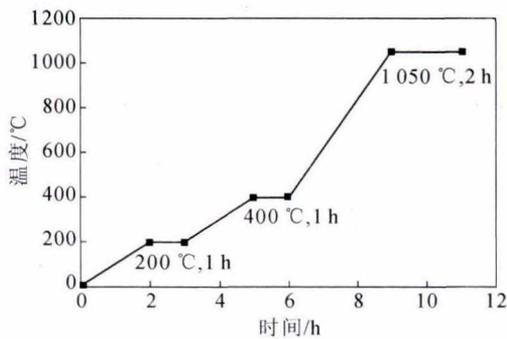


图4 型壳焙烧工艺  
Fig.4 Mold shell firing process

### 3.3 型壳形貌观察

图5为经高温焙烧处理后Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳内表面的宏观形貌,由图中可以看出型壳内表面比较光洁,

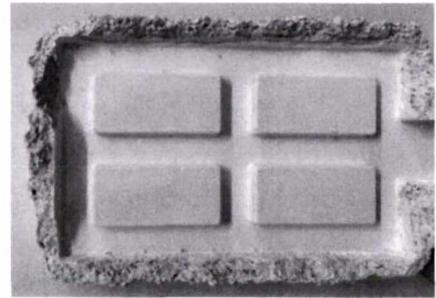


图5 焙烧后型壳内表面  
Fig.5 Inner surface of mold shell after firing

没有明显的裂缝,也没有夹砂等缺陷。对钛合金熔模精密铸造用氧化物陶瓷型壳而言,还要考虑型壳对钛合金流动性的影响。液态钛及其合金在不同材料的型壳中,其流动性和充填性的差异较大,热导率和热容量小的型壳流动性最好。在型壳材料相同的情况下,内腔表面粗糙度小的型壳流动性好于粗糙度大的型壳。因此,焙烧后型壳较低的表面粗糙度有利于浇注钛液的流动。

图6为制备的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳内表面的显微形貌,观察发现在型壳内表面上存在显微裂纹。显微裂纹可以提高型壳的透气性,有利于铸件质量的提高;裂纹的尺寸很小,其长度约为几十微米,宽度不到一个微米,使金属液不能渗入其中;显微裂纹的分布较为均匀,使型壳具有一定的退让性,在浇注过程中有利于减少合金中裂纹的产生。

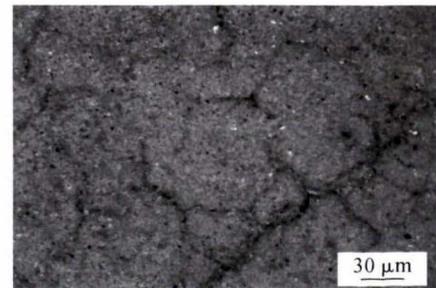


图6 氧化钇型壳面层低倍组织  
Fig.6 Yttria mold shell surface structure at low magnification

### 3.4 型壳强度测试

对脱蜡后未经焙烧处理的型壳进行抗弯强度测试,获得了型壳的常温强度。对经焙烧处理后的型壳进行了抗弯强度测试,根据最大抗弯力计算得到型壳的高温残余强度。 $Y_2O_3$ 型壳的常温强度见表2,测试了5个常温强度试样,其强度在8.0~8.7 MPa波动,平均值为8.4 MPa。 $Y_2O_3$ 型壳的高温残余强度见表3,强度在10.3~11.3 MPa,平均值为10.9 MPa。型壳的高温残余强度比常温强度高,这是因为型壳在焙烧的过程中会发生热物理化学反应,提高了型壳的强度。 $Y_2O_3$ 型壳的常温强度和高温残余强度符合钛合金熔模精密铸造工艺对型壳材料的

表2 氧化钇型壳常温强度

Tab.2 Yttria shell normal temperature strength

| 试样       | 试样1 | 试样2 | 试样3 | 试样4 | 试样5 | 平均值 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 抗弯强度/MPa | 8.4 | 8.0 | 8.6 | 8.7 | 8.1 | 8.4 |

表3 氧化钇型壳高温残余强度

Tab.3 High temperature residual strength of yttria shell

| 试样       | 试样1  | 试样2  | 试样3  | 试样4  | 试样5  | 平均值  |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 抗弯强度/MPa | 10.8 | 11.3 | 10.3 | 11.2 | 11.0 | 10.9 |

强度要求。

## 4 结论

(1)研究了型壳的TG-DSC热分析曲线,确定了型壳的焙烧工艺: $Y_2O_3$ 型壳随炉升温至200℃保温1h,接着缓慢升温至400℃并保温1h,最后缓慢升温至1050℃,高温焙烧2h。

(2)制备的 $Y_2O_3$ 型壳焙烧后内表面光洁平整,没有明显的宏观裂纹和夹砂缺陷,存在可提高型壳透气性的显微裂纹。

(3)制备的 $Y_2O_3$ 型壳常温强度为8.4 MPa,高温残余强度为10.9 MPa,符合钛合金熔模精密铸造工艺对型壳材料的强度要求。

### 参考文献:

- [1] 常辉,周廉,王向东.我国钛工业与技术进展及展望[J].航空材料学报,2014(4):37-43.
- [2] 霍东兴,梁精龙,李慧,等.钛合金研究及应用进展[J].铸造技术,2016,37(10):2065-2066,2080.

# T&F A 便携式非接触红外测温仪

## 铸造测温的跨越



采用德国技术,激光/望远镜瞄准,只要扣动按键,炉内熔化温度、出炉温度、浇包温度、浇注开始与終了温度、冒口溢流温度就会瞬间显示。全程检测,快速、准确、方便。4米内目标不受距离影响。测温范围:1000~2000℃,铸铁、铸钢、铝铜不同合金发射率可调。

### 产品特点及技术参数

- 瞄准方式:激光/望远镜瞄准
- 目标距离:4 m内测量与距离无关
- 激光聚焦:3600 mm距离激光聚焦为24 mm光斑
- 测量模式:最大值/最小值显示/记忆功能
- 扫描功能:对测量目标快速扫描并显示出测量的最大值
- 报警方式:高低温声光报警
- 存储功能:2000个数据点

纳米级短波精确测量物体温度,特别是熔融金属液态温度;带USB接口及软件,可设定仪器参数、存取数据可下载、连接计算机可以显示实时温度及温度曲线,对合金熔化及浇注温度的控制提供可靠的适时测量。

西安唐盛电子有限责任公司

地址:西安市雁翔路132号开元新村4单元201室  
电话:029-83290862 传真:029-88473613  
Email: xatomson@163.com QQ: 517221382