

钛合金熔模精密铸造技术的发展现状

宋浩¹, 韩冬², 赵军², 刘时兵², 史昆², 徐凯³, 刘鸿羽², 李重阳²

(1. 北京动力机械研究所, 北京 100074; 2. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022; 3. 空军装备部驻辽阳地区军事代表室, 辽宁辽阳 111000)

摘要: 作为先进制造技术的重要组成部分, 钛合金熔模精密铸造技术已经成为衡量一个国家铸造技术水平关键指标。文中就钛合金熔模精密铸造技术中所涉及的模料、模样制备、脱蜡工艺、型壳用面层耐火材料及粘结剂等发展现状进行了较为详细的介绍, 为我国钛合金熔模精密铸造技术的进一步发展提供有益参考。

关键词: 钛合金; 熔模铸造; 模料; 面层材料; 粘结剂; 发展现状

作者简介:

宋浩(1987-), 男, 工程师, 主要从事机械制造方面的研究。电话: 13811681840, E-mail: bitgood2008@163.com

通讯作者:

韩冬, 男, 工程师, 博士。电话: 13364131869, Email: han7dong@126.com

中图分类号: TG249.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)12-1304-08

基金项目:

辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1808030); 辽宁省科技计划(2019JH8/10100008); 沈阳市科技计划(Z19-1-003)。收稿日期: 2020-09-15 收到初稿, 2020-11-05 收到修订稿。

钛合金因其自身卓越的综合性能, 如低密度、高比强度、耐高温和抗腐蚀等, 业已成为现代工业中不可或缺的先进结构材料。尤其近几十年来, 伴随着宇航业和国防工业的迅猛发展, 钛合金的使用量和应用水平都获得了显著提升^[1-2]。以民航客机为例^[1], 法国空客公司的A380的用钛量已由第四代A340时的6%猛增到10%; 美国波音公司的B787也由B777的8%提高到15%。相较于国外, 尽管我国在钛合金研发上的起步较晚, 但却显示出强劲的发展势头。我国最新研制的C919大型飞机的用钛量已达到了9.3%^[2], 这已经超过了B777飞机的用钛量。然而, 钛合金因其本身高的化学活性, 小的热导率及较低的塑性^[3], 导致其在传统的加工方式下较难成形, 尤其对于某些具有薄壁特征的复杂构件而言, 这无疑限制了钛合金的进一步应用。为了打破这一困局, 美国、德国和俄罗斯等世界几个工业发达国家从20世纪50年代开始就致力于钛合金铸造工艺的研究和开发, 其中以近净成形工艺的熔模精密铸造技术所取得的成绩最为世人所瞩目。

熔模精密铸造也称失蜡法铸造, 是一种采用可溶性一次模料制得型壳并浇注成件的方法^[4]。对比传统铸造工艺, 熔模精密铸造具有如下优势^[5]: 铸件表面粗糙度低($R_a=1.6\sim 3.2\ \mu\text{m}$); 尺寸精确; 原材料利用率高(70%~90%); 几乎不受合金种类限制, 并可铸造各种结构复杂的铸件等。尤其是20世纪70年代末, 热等静压(HIP)技术被广泛应用于铸件的后处理, 使得某些铸造缺陷得以被消除, 从而有效改善了铸件的力学性能及稳定性。得益于以上的这些优势, 钛合金的熔模精密铸造技术已经发展成为世界制造领域中不可取代的基础工艺之一。据不完全统计^[1, 6-7], 目前航空工业中使用的98%以上铸造钛合金构件都是采用熔模精密铸造技术制备成形的。客观讲, 钛合金熔模精密铸造技术在一定程度上是国家铸造技术水平是否先进的重要体现。

图1给出了熔模精密铸造技术的简要工艺流程图^[8]。如图所示, 首先在组装好后的蜡模组的表面须涂覆一层由耐火粉和粘结剂组成的浆料, 随后撒一层耐火砂料并进行干燥处理。重复多次以上的操作, 直至形成具有一定厚度的型壳, 然后在高温状态下对型壳脱蜡和焙烧, 以使型壳获得一定强度和厚度。铸造时, 将熔融的金属液浇注到型壳内, 并在金属冷却后利用机械的方法将外部型壳去除。最后, 对脱壳的钛合金铸件进行一定的清理打磨、检验以及必要的热处理。不难发现, 熔模精密铸造的工艺流程较长且复杂, 因而, 迄今为止, 世界上也仅只有较少的国家成熟地掌握熔模精密铸造技术。另外一方面, 由于钛合金本身的化学活性较高, 其在熔融

状态下几乎可以与所有的造型材料发生反应^[9]，因而，相较于其他金属的熔模铸造，钛合金的熔模精密铸造工艺对技术的要求更为苛刻。鉴于以上特点，本文以模样及型壳制备两方面为切入点，介绍了钛合金熔模精密铸造技术的研究进展，以期能够为我国钛合金铸造技术的进一步提升提供有益参考。

1 模样制备及脱模技术

1.1 模料的发展现状

广义上来讲，模样的制备是熔模精密铸造的第一个环节，因而，模样质量的优劣会直接关系到铸件的品质。生产实践表明，模样的质量主要受蜡料性能以及成形工艺影响。首先，就其性能而言，钛合金的熔模精密铸造在选用模料时通常会考虑如下几个方

面^[10]：①合适的熔点、软化点及良好的流动性；②良好的涂挂性；③含有较少的灰分；④具有较小的线收缩率和体收缩率；⑤良好的化学稳定性；⑥良好的力学性能及合适的韧性；⑦无毒性。此外，从成本上考虑，模料还应具备可回收性和复用性。综合考虑以上特性，目前我国钛合金熔模精密铸造所选用的模料主要为蜡基模料和松香基模料。表1和表2分别列举了一些我国常用的蜡基和松香基模料的配方及基本性能^[11]。总体而言，我国熔模精铸用模料的品种和规格都较简单，生产化和专业化程度也相对较低。可喜的是，随着航空航天领域对大型薄壁复杂钛合金精铸件需求的日益增长，我国许多研究机构或个人已经开始着手于对先进模料的研究和开发，例如，乔海滨等^[12]探究了KC蜡在大型复杂钛合金熔模精密铸造中的应

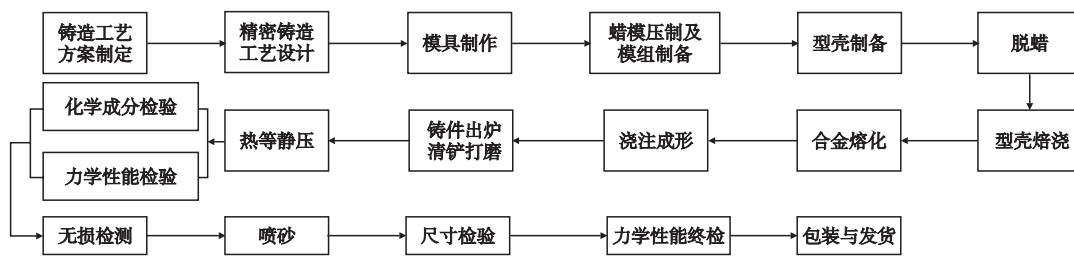


图1 熔模精密铸造工艺流程图
Fig. 1 Process flow chart of investment casting

表1 国内常用蜡基模料成分及性能
Table1 The composition and performance of commonly used pattern wax

成分w _B /%					性能			
石蜡	硬脂酸	褐煤蜡	地蜡	聚乙烯	滴点/℃	热稳定性/℃	线收缩率/%	抗弯强度/MPa
50	50				50 ~ 54	31 ~ 35	0.8 ~ 1	2.5 ~ 3
95				5	66	34	1.04	3.3
98.5				1.5	58	31	0.64	4.4
95		2		3	62	32	0.82	4.7
92		3		2	62	36	0.80	4.9
40			20		60	33	0.7	2.0

表2 松香基模料配方及性能
Table 2 The composition and performance of rosin-based material

成分w _B /%								性能			
松香	聚合松香	改性松香	石蜡	地蜡	褐煤蜡	虫白蜡	聚乙烯	滴点/℃	热变形量/%	线收缩率/%	抗弯强度/MPa
81		1.6		14.3			3.1	95	8.5	0.58	3.6
75				5		15	5	94	1.75	0.95	10.0
60				5		30	5	90	1.07	0.88	6.0
	30	25	30	5		5	5	81	1.07	0.55	6.4
	17	40	30		10		3	80	0.55	0.76	5.4
	50	5	30	3		10	2	68		0.45	4.9

用,发现KC蜡的使用可显著提高某型号铸件的质量,这不仅降低了生产成本,而且也缩短了交货周期。而广西大学则自主研发了一种熔模精密铸造用模料。该模料主要由石油蜡、树脂、有机高分子聚合物和木薯淀粉组成。经测试,该模料的抗弯强度为8~9 MPa,线收缩率为0.3%~0.4%,灰分小于0.02%^[13]。此外,李柏鸿^[14]则选取中石化生产的几种石蜡和微晶蜡为主要原料,制备了分别具有高强度、高硬度、高热稳定性、冷却收缩均匀、表面光泽度好的低温、中温和高温蜡,很好补充了我国精铸行业在该领域的空白。

相较于国内熔模铸造用模料的现状,国外模料商品化历史悠久,品种丰富且规格齐全,已形成专业化系列产品。以日本株式会社生产的K系列精铸蜡为例,表3给出了该系列模料的分类及性能^[15]。此外,在先进模料的开发与应用上,国外最近也取得了许多令人瞩目的成果。Muschio和Henry^[16]研发了一种含乙酸纤维素的熔模铸造蜡,其最大优势是燃烧时不产生致癌物质,且固化速度快,裂纹极少。Mcnulty等^[17]则以聚对苯二甲酸乙二醇酯作为填料,制备了熔模精密铸造用蜡料。工程实践表明,该蜡能够有效控制熔模铸造时蜡料的膨胀和收缩,且在脱模时几乎不残留灰分。

1.2 模样制备的发展现状

模样制备主要有传统的模具压蜡和新兴的激光快速成形两种。模具压蜡采用液体蜡,通过射蜡机和压蜡模具压制成形。该工艺较适用于无复杂结构铸件的批量化和大型化生产,但其显著缺点是事先须制备生产用模具,因此无形中增加了生产周期和研发成本。值得注意的是,当采用蜡料进行钛合金精密铸造时,模料在压注过程中合理的压注工艺参数选择尤为重要。研究表明^[18-21],压注温度、模具温度、注射压力和保温时间、模料的流量和流速等都会影响蜡模的成形质量。例如,周李明等^[18]采用自制的网格状射蜡模具系统地揭示了射蜡温度、射蜡时间、射蜡压力对蜡模充型性能的影响,发现射蜡温度、射蜡压力以

及射蜡时间等的变化都会直接影响蜡模的充型能力,其中射蜡温度的影响最为显著。阚精诚等^[19]的研究则表明,蜡模的体积收缩率、缩痕及变形量均会随着注蜡温度和速度的增加而明显增加;随着模具温度的升高,蜡模的收缩和变形倾向增大;而延长保压时间可以在一定程度上有利于降低蜡模部分缺陷的产生,如型腔内部收缩等。

相比于模具压蜡,新兴的激光快速成形则是一种采用数字化三维模型,利用激光成形机进行激光加热分层烧结成形的快速制模技术^[22]。因此,对比模具压蜡,该工艺具有材料利用率高、适用范围广、无需模具和支撑结构、可直接制造任意形状复杂的结构件等优点;但受限于激光快速成形的分布式生产特点,其并不适用于铸件的大批量、规模化生产,因此,激光快速成形尚不具备取代传统模具压蜡的条件。此外,激光快速成形技术通常选用的模料为高聚物,而铸造制壳又通常选用锆砂或石英砂,这导致在后续的脱蜡环节中极易因前者较大的热膨胀系数而导致型壳开裂,甚至无法完成脱蜡^[22]。由此可见,开发更多的熔模材料种类,进一步优化激光快速成形工艺仍然是未来重点研究的问题。

1.3 脱蜡工艺的发展现状

脱蜡(也称脱模)是指从型壳中溶失熔模的过程。由于在此过程中,型壳极易因蜡模受热膨胀而发生变形或开裂,因此选取合适的脱蜡工艺也成为钛合金熔模精密铸造工艺中关键工序之一。根据脱蜡原理的不同,目前国内外钛精铸工业领域实际应用的常规脱蜡工艺主要有溶剂脱蜡、热水脱蜡、高压蒸汽脱蜡、电磁波脱蜡和燃烧脱蜡等几种^[23]。其中,溶剂脱蜡因其主要通过化学作用将蜡模溶解并靠重力使其流出型壳,因此,该工艺在抑制型壳变形和开裂方面具有显著优势,使其一度成为我国钛合金熔模精密铸造中主流的脱蜡工艺,如在2009年前沈阳铸造研究所一直使用该工艺。然而,该工艺最大的缺点就是使用的

表3 日本株式会社精铸蜡性能
Table13 The performance of Japanese pattern wax in investment casting

产品型号	模料类型	压射温度/℃	熔点/℃	冻凝点/℃	针入度(25℃)1/10 mm	线收缩率/%	灰分/%	密度/(g·cm ⁻³)
K512	非填料	58	84	72	9	1.0	≤0.022	0.96
K21	非填料	58	82	80	5	0.9	≤0.012	0.95
K114	非填料	60	77	62	5	1.1	≤0.046	1.002
K114A	非填料	60	77	64	6	1.2	≤0.020	1.006
K724	非填料	60	95	78	5	0.7	≤0.032	0.95
KM50	填料	57	68	61	3	0.5	≤0.015	1.088
KS20	水溶蜡	58	56	43	3	0.4		1.466

有机溶剂（三氯乙烯）对人体和环境具有严重的毒害作用，迫使钛精铸企业不得不逐渐淘汰该工艺。

为了解决溶剂脱蜡的弊端，热水脱蜡和高压蒸汽脱蜡工艺应运而生。该类工艺主要借助水温或蒸汽温度使蜡模从型壳中溶失，其优点是不仅有利于环境保护，而且操作简单、蜡料回收效率高。由于这类工艺在应用过程中，钛合金铸造用型壳往往要接触水或水蒸气，因此，该类工艺并不适用于以水溶性物质（如二醋酸锆）作为粘结剂，或一些具有遇水回溶性质的材料作为耐火骨料的型壳脱蜡。2001年，哈尔滨工业大学的李邦盛教授成功研制出遇水不回溶的LJ-8号新型粘结剂^[24]，这为解决国内外钛合金熔模精铸中热水脱蜡难题提供了可行的解决方案。

电磁波脱蜡则是为解决溶剂脱蜡的毒性问题和热水或蒸汽脱蜡型壳材料回溶问题而开发出来的新工艺，目前主要有红外波加热和微波加热两种。其中，红外波加热脱蜡是通过在线圈上通电加热产生红外波使蜡料受热熔化流出，属于典型的非接触式物理脱蜡过程。而微波脱蜡则是利用特定波长的电磁波发射作用在受热蜡模上，强制受热蜡模的分子随之发生强烈振动，从而使蜡模溶失。与前述脱蜡工艺比，该类脱蜡工艺不仅无毒无污染、安全，而且对型壳材料无特殊要求。目前，红外波加热法已成为国内钛合金铸造企业及科研单位普遍采用的脱蜡工艺，如沈阳铸造研究所有限公司和北京航空材料研究院等。而与之相比，微波脱蜡工艺在实际应用上仍存在一定的难点。例如对于厚大铸件而言，其仍无法完美解决厚大的蜡模中心易因受热膨胀导致的型壳变形和开裂问题。最近，上海大学的刘宏葆等^[25]系统研究了微波脱蜡工艺的影响因素，并认为微波脱蜡是一种可以取代常规高压蒸汽、热水脱蜡的脱蜡工艺，其在钛合金的熔模精密铸造中具有很强的发展潜力。

应该说，上述脱蜡工艺的开发很好满足了传统钛合金精密铸造的需求，但随着3D打印快速成形技术的崛起，钛合金铸造用模料的材质也已经开始由传统的蜡料拓宽到高聚物类。而这些材料普遍具有好的化学稳定性和较高的熔点，因此，上述三种脱蜡工艺已无能为力。目前，针对该类模料的去除主要采用加热燃烧的方法，具体工艺主要有电加热和燃料加热两种^[23]。前者采用电阻炉作为加热设备，在氧化气氛内加热，使聚苯乙烯复合物材料完全燃烧掉，易造成大的烟尘，对加热设备的损坏较大。后者采用煤油炉作为加热设备，通过煤油炉燃烧产生高温将型壳内的聚苯乙烯复合物模料燃烧掉。目前，两种方法在国内钛合金铸造企业及科研单位均有所采用。而美国的Pacific Kiln & Insulations, Inc.则在以上两种工艺的研发基础上开发出

了附有阻燃功能的新一代闪烧脱蜡炉，不仅实现脱蜡和焙烧工序二合一，而且还有效防止了燃烧、烟尘对环境的污染^[26]。

2 惰性面层型壳材料的发展

熔融状态下的钛具有极高的化学活性，几乎可以与所有常用的耐火材料发生反应，从而污染铸件表面，致使铸件的内部和外观质量极具恶化。因此，钛合金熔模精密铸造用型壳面层材料的选择成为提升钛合金铸件质量的关键。熔模精密铸造型壳主要由耐火材料和粘结剂组成。而从面层耐火材料的发展历史上看，钛合金熔模精密铸造用耐火材料的选择大致经历了三个阶段^[27-28]，分别为石墨耐火材料、难熔金属材料、氧化物陶瓷材料。此外，为了更好地服务于钛合金熔模精密铸造，人们也积极开展了一些关于新兴面层耐火材料的研发工作。

2.1 面层耐火材料的发展

2.1.1 石墨耐火材料

石墨按其来源可分为天然石墨和人造石墨两大类。通常来讲，钛合金熔模精密铸造选用的石墨指人造石墨，其是由石油焦炭和沥青为主要原料，经2 600~3 000℃高温煅烧而成。人造石墨在真空下具有较高的耐火度和较小的热膨胀系数，其强度随温度的升高而有所增强。此外，石墨在高温下对熔融钛合金也具有良好的惰性，这在很大程度上削弱了其钛合金的反应。这些优点使得人造石墨很早就被人们选用为钛合金熔模精密铸造型壳材料。美国的Howmet公司早在1966年就发布了第一个关于钛合金石墨型壳精铸工艺的专利，后经不断的生产实践总结逐步形成了成熟的钛合金熔模石墨型壳精铸的Mongraf工艺^[9]。

应该说石墨型壳工艺的开发极大地推动了钛合金熔模铸造的历史进程，但人造石墨还是存在着诸多缺点，例如其在空气中加热极易被氧化，故必须工作于真空、还原性或惰性气体气氛下；吸附气体的能力强，浇注前需在真空条件下进行高温除气；热导率高，仅次于铝、铜，因此在浇注过程中易产生激冷效应，致使铸件表面出现微裂纹、冷隔、流痕、裂纹等缺陷^[29]。此外，有研究还发现采用石墨型壳铸造的钛合金铸件会形成严重的渗碳现象，影响了铸件的内部质量^[30]。为了解决上述问题，沈阳铸造研究所赵军研究员领导的研究小组通过在石墨铸型内表面涂刷耐火氧化物 Y_2O_3 的方法制备了质量良好的钛合金铸件，同时未观察到 Y_2O_3 涂料与钛液发生化学反应的迹象^[31]。

2.1.2 难熔金属材料

钛合金熔模精密铸造中的金属造型材料指的是用

于面层材料的难熔金属粉,如钨、钼、钽、铌等高熔点金属。这些材料的化学稳定性较高,与熔融钛接触时几乎不发生界面化学反应。关于难熔金属型壳工艺的研究最早可追溯到20世纪70年代, Brown^[32]为解决石墨型壳工艺中存在的问题,尝试在陶瓷型表面涂覆一些不活泼的钨粉。随后的1979年, Basche^[33]用钨的化合物渗透普通陶瓷型壳,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,从而在耐火材料表面包覆了一层钨。但是,尽管该型壳在一定程度上减少了与钛液的反应,但是存在氧化物的问题。美国的Rem公司在前人研究基础上开发出了钨面层熔模陶瓷型壳工艺^[34]。这种工艺的面层浆料主要由填料钨粉和粘结剂二醋酸锆组成,经高温焙烧后,二醋酸锆分解的氧化锆与钨粉一起烧结成高强度的型壳面层。生产实践表明,采用钨面层陶瓷型壳工艺生产的钛合金铸件表面光洁度高、内部组织致密,同时无 α 脆性层,因此,该工艺较适用于制造复杂结构的航空用钛合金精铸件。然而,类似于石墨材料,由于钨金属本身高的热导率,铸件表面也易因激冷而产生冷隔、流痕等缺陷。此外,这种型壳脱蜡时常需使用三氯乙烯或其他一些有机溶剂,而这些溶剂的使用势必会造成人体健康和环境的损害。因此,钨面层型壳工艺在钛合金的熔模精密铸造中并未得到大范围应用。

2.1.3 氧化物面层耐火材料

对比石墨耐火材料和难熔金属面层材料,氧化物面层材料的热导率较低且不易吸附气体,这不仅更好地保证了合金的充型能力,而且也降低了合金浇注的环境要求。因此,氧化物陶瓷材料是目前国内外普遍选用的面层耐火材料。经过多年的研究与发展,常用的氧化物面层材料主要有 Al_2O_3 、 CaO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 和 ThO_2 ,它们与熔融钛合金反应的能力依次减弱^[9, 34]。这其中,尽管 ThO_2 与钛液反应的惰性最强,但因其高成本 and 放射性已被停止使用。

Al_2O_3 俗称刚玉,其不但具有较高的熔点,而且还具有良好的热抗震性能,因此,该材料被广泛用于型壳的背层材料。普通的刚玉是不能直接使用的,必须事先经高温煅烧或电熔转化为稳定的刚玉粉。近些年来,考虑 Al_2O_3 在抑制TiAl基合金活性和氧固溶度上的优势,以及与TiAl合金相近的热膨胀系数,研究人员普遍看好其在TiAl基合金熔模精密铸造中作为型壳面层材料的应用前景^[35-37]。Misra^[35]系统研究了 Al_2O_3 与TiAl合金之间的反应程度,发现随着TiAl合金中Al含量的增加,两者之间的界面反应程度逐渐降低;当Al含量增加到50at.%时,界面处几乎观察不到明显的反应迹象。

陈玉勇等^[36]对比研究了氧化锆和 Al_2O_3 分别作为面层材料浇注TiAl系合金时形成的反应层厚度,发现 Al_2O_3 与熔融的钛液发生了较为严重的化学反应,并形成了厚度达30~40 μm 的连续反应层。而Kim等^[37]的研究结果则表明,选用热力学稳定的粘结剂可以有效降低 Al_2O_3 与TiAl合金的界面反应,从而有利于减小反应层厚度。由此可见,通过一定的工艺调整, Al_2O_3 应该可以作为浇注TiAl合金铸件的型壳面层材料。

CaO 因具有来源广泛、价格低廉,以及高温状态下较高的化学稳定性,一直以来被人们视为具有巨大发展空间的面层耐火材料。但 CaO 在室温下极易因吸潮而发生水解,这在很大程度上限制了其应用。因此,为了规避水化风险,当采用 CaO 作为型壳材料时必须预先对其进行致密化提纯,并在浇注时要保证热壳浇注。Degawa^[38]等采用具有致密化 CaO 面层材料的陶瓷型壳浇注了钛合金铸件,发现铸件表面含氧量低,同时未检测出Ca元素,表明 CaO 与钛液间的界面反应极低。LaSalle^[39]提出了一种利用碳酸钙和水基碱性粘结剂制备 CaO 面层材料的方法,并利用该工艺成功制备出了表面质量优良的涡轮增压器转子。由此可见, CaO 作为活泼金属的铸型面层材料将大有可为。

ZrO_2 和 Y_2O_3 是目前为止研究最多、应用上最广泛的钛合金熔模精密铸造型壳面层耐火材料。研究表明^[8], ZrO_2 在高温下与熔融钛合金接触时具有很好的惰性,例如,李邦盛等^[40]利用自制的 ZrO_2 面层陶瓷型壳浇注钛合金铸件,结果显示,经该型壳浇注的铸件表面质量良好,其表面反应层厚度仅约为50 μm 。应该指出的是,作为面层材料的 ZrO_2 在使用前必须要经过稳定化处理,这是因为普通 ZrO_2 的晶格类型在1 182 $^\circ\text{C}$ 下会由单斜转变为四方晶格,极大地增加了型壳开裂的风险^[9]。为了规避该风险的发生,通常的做法是向普通的 ZrO_2 中添加4%~8%的 CaO ,经高温电熔或煅烧后得到使其形成稳定的 ZrO_2 。

与 ZrO_2 一样, Y_2O_3 在使用时 also 需预先进行稳定化处理后才能作为钛合金熔模精密铸造的面层耐火材料。相较于 ZrO_2 , Y_2O_3 对熔融钛液的惰性更高且所浇注出的铸件表面污染层更薄,铸件轮廓也更为清晰,尤其对于大型薄壁铸件而言,这种优势更为显著。中科院沈阳金属研究所的贾清等^[41]对比研究了 Y_2O_3 、 ZrO_2 分别作为面层材料的陶瓷型壳对钛合金精铸件表面质量的影响,发现 ZrO_2 与钛液的反应层厚度约为30~40 μm ;但在采用 Y_2O_3 面层型壳浇注出的铸件表面几乎检测不到Y元素的存在,说明 Y_2O_3 与钛液的界面反应极其微弱。然而, Y_2O_3 作为面层耐火材料也存在一定的劣势:一方面, Y_2O_3 与硅溶胶、二醋酸锆、钇溶胶等制成的涂料对pH值的控制要求较高,当pH值发

生变化时,浆料极易发生凝胶现象^[9, 42],因此, Y_2O_3 涂料的制备工艺要求较为苛刻;另外一方面,钇作为稀土元素,在地壳中的含量仅约为 $2.8 \times 10^{-30}\%$,这使得 Y_2O_3 的价格较为昂贵,这无形中增加了钛合金铸件的制造成本。为了解决这个问题,近些年来,研究者们也进行了一些尝试和努力,例如,北京航材院的戴介泉^[43]选用含有60%以上 Y_2O_3 的混合重稀土氧化物取代纯 Y_2O_3 制备出了符合工艺要求的陶瓷型壳,从而极大地降低了生产成本。

2.1.4 其他类型面层耐火材料

除了以上介绍的面层耐火材料,研究人员^[44-45]也对一些碳化物 (ZrC 、 Cr_3C_2)、硼化物 (CrB_2 、 MoB_2 、 TaB_2)、硅化物 ($MoSi_2$) 以及硫化物 (CeS) 进行了研究和探讨。但从目前的相关报道看^[8, 28],只有 TiC 和 CeS 与熔融钛液的反应较弱,显示出作为面层耐火材料的发展前景,而部分碳化物、硅化物及硼化物中的一些元素组元会与钛元素在一定温度下形成低熔点的共晶相,进而严重影响钛合金铸件的质量。

2.2 粘结剂的发展

熔模精密铸造用型壳是以化学方式将粘结剂与耐火材料混合制成涂料浆,然后经高温焙烧而成。因此,粘结剂是一种非常重要的材料:它不仅要为各类型耐火材料颗粒间的粘结提供“骨架”,而且在型壳焙烧后,其产物还要为型壳提供足够的强度。生产实践表明^[46],一个好的钛合金熔模精铸用粘结剂需具备如下的特征:①焙烧后的产物要具有高的热力学稳定性,以尽可能降低与熔融钛的化学反应;②要对型壳用耐火材料有很强的润湿和粘结能力;③对光洁蜡模要有较好的涂挂成形能力。

早期钛合金熔模精密铸造中常用的面层粘结剂主要为碳质粘结剂和酚醛树脂。这类粘结剂主要用于制备熔模精铸用石墨型壳。在此期间,研究人员还尝试使用水玻璃、硅酸乙酯等作为钛合金铸造用粘结剂,但是发现,钛合金与型壳的界面反应十分剧烈,因此不适合作为面层材料的粘结剂。目前,硅溶胶、二醋酸锆以及碳酸锆铵的有机化合物是钛合金熔模精铸中最常用的粘结剂。其中二醋酸锆在熔模精密铸造中的应用最为广泛,无论是难熔金属还是氧化物面层耐火材料都可以用其作为主要粘结剂。

然而,从当前的国内外研究热点看,硅溶胶在未来的粘结剂选用上大有取代醋酸锆之势。相比醋酸锆,硅溶胶不仅价格低廉、来源广泛,并且其工艺性、粘结性及型壳强度等明显都优于二醋酸锆。目前来看,硅溶胶作为粘结剂的一个最大弊端是,当其与

氧化钇结合时容易发生过早凝胶,从而严重降低料浆的使用寿命。研究表明^[47],氧化钇与硅溶胶之间发生的凝胶现象与氧化钇的极易水化有着紧密联系。据此,一些行之有效的措施也相继被提出^[47-49]。例如, Horton^[47]尝试在氧化钇和硅溶胶组成的涂料浆中引入一定量的氨基离子源(主要为氢氧化钠),发现经该措施配备的涂料浆的pH值在6天时间里仍保持在10.2以上,从而有效抑制了过早凝胶的发生。Yasrebi等^[48]利用氧化锆在水中较小的溶解度的特点,在氧化钇的坯料中掺入少量的氧化锆,同样也实现了降低氧化钇水化发生的目的。而我国武汉精密铸造厂周泽衡和清华大学姜不居等则采用硅酸乙酯和酸性/碱性硅溶胶混合的方法成功制备了用于“华夏编钟”铸造的粘结剂^[49]。由此可见,在一些辅助措施或新工艺的加持下,硅溶胶在未来的钛合金熔模精密铸造中将大有可为。

除以上常用粘结剂外,出于生产成本和工艺优化方面的考虑,我国学者也一直在进行新型粘结剂的研究和开发,如北京航空材料研究所研制的Gu-1及Gu-3型粘结剂^[50],哈尔滨工业大学研制的LJ-8型粘结剂^[24]等均显示出良好的应用前景。

3 结束语

作为近净成形工艺的一种,钛合金熔模精密铸造工艺的发展不仅催生了新型钛合金铸件的应用,而且也极大地推动了国家航空航天等高、精、尖工业的迅猛发展。然而,诚如上文所介绍的,钛合金熔模铸造工艺在模料、模样制备、面层耐火材料和粘结剂选择方面还存在着一定的局限性和不足,这不仅无形中会增加钛合金铸件的生产成本,而且还会限制钛合金的进一步应用,尤其是随着航空装备的更新换代,这种限制会愈加显著。因此,完善和提升钛合金熔模精密铸造技术还需铸造工作者们的共同努力,以使钛合金熔模精密铸造技术向着低成本、优质化的方向发展。将来钛合金熔模精密铸造的发展趋势如下:

(1) 在模料方面,随着钛合金精铸件需求的不断增加,尤其是大型薄壁复杂钛合金构件,基于3D打印的快速成形技术因其具有高精度、工艺简单、自由度高等优点,在未来的熔模精密铸造领域具有无限的发展潜力。因此,开发更多的熔模材料种类以适应不断更新地快速成形工艺将是未来重点研究的问题。而就传统的蜡料而言,寻找价格低廉、综合性能优良、复用性好的高品质模料仍将是相关研究人员和生产企业的主要关注点。

(2) 在脱模工艺方面,随着我国对熔模精密铸造可持续化发展重视程度的不断提高,清洁化、低成本、自动化、普适性强及模料回收率高将是未来脱蜡

工艺的革新重点。

(3) 在面层用耐火材料方面, 目前氧化钇和氧化锆仍是广泛使用的面层耐火材料, 但两者高昂的价格成本限制了熔模精密铸造的规模化应用。因此, 开发新的惰性面层耐火材料, 或改良已有的价格低廉的耐火材料将是未来耐火材料发展的必由之路。

(4) 在粘结剂的选择方面, 研发低成本、高稳定性以及无毒无害的粘结剂是未来的研究热点之一。其中, 硅溶胶工艺有望率先取代醋酸锆或钇溶胶, 而成为主要的面层耐火材料的粘结剂。因此, 在进一步加大硅溶胶凝胶机理探究的同时, 着手优化面层制备工艺则显得尤为重要。

参考文献:

- [1] 黄张洪, 曲恒磊, 邓超, 等. 航空用钛及钛合金的发展及应用 [J]. 材料导报, 2011, 25 (11): 102-107.
- [2] 赵丹丹. 钛合金在航空领域的发展与应用 [J]. 铸造, 2014, 63 (11): 1114-1117.
- [3] 冯颖芳. 钛合金的精铸技术进展及应用现状 [J]. 特种铸造和有色合金, 2001 (2): 72-74.
- [4] 沈选金, 贺同正, 罗国军. 钛及其合金的熔模精密铸造 [J]. 铸造技术, 2015, 36 (7): 1876-1878.
- [5] 黄佐金. 石墨型铸造与熔模铸造BT20钛合金组织与力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [6] 丁贤飞. 航空航天用铸造钛合金技术研究现状及发展趋势 [C] //2019中国铸造活动周论文集, 武汉, 2019.
- [7] 熊艳才. 精密铸造技术在航空工业中的应用和发展 [J]. 航空制造技术, 2008 (22): 32-35.
- [8] 阎峰云, 陈基东, 马孝斌. 钛合金熔模铸造技术 [J]. 中国铸造装备与技术, 2009 (2): 1-5.
- [9] 苏鹏, 刘鸿羽, 赵军, 等. 钛合金熔模铸造型壳制备技术研究现状 [J]. 铸造, 2012, 61 (12): 1401-1404.
- [10] SAROJRANI P, KARUNAKAR D B, JHA P K. Developments in investment casting process-A review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212: 2332-2348.
- [11] 史杨. 精铸中温模料配方及工艺参数优化 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [12] 乔海滨, 刘义辉, 袁兵兵, 等. KC蜡在大型复杂钛合金熔模精密铸件中的应用 [J]. 热加工工艺, 2017, 46 (3): 111-114.
- [13] 广西大学. 熔模精密铸造用填料模料: CN102876054A [P]. 2013-01-16.
- [14] 李柏鸿. 新型精密铸造蜡模料的研制及对模料配比的优化 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [15] 姜不居, 吕志刚. 铸造技术应用手册 (第六卷特种铸造) [M]. 北京: 中国电力出版社, 2011.
- [16] MUSCHIO III, HENRY M. (Wingdale, NY). Filler and wax composition for investment casting: US, 5518537 [P]. 1996-05-21.
- [17] THOMAS McNulty (Ballston Lake, NY), JOHN Leman (Niskayuna, NY). Silicone binders for investment casting: US, 6485553 [P]. 2007-10-30.
- [18] 周李明, 王峰, 王东, 等. 工艺参数对蜡模成形性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37 (2): 173-175.
- [19] 阚精诚, 刘继广, 杨友文, 等. 熔模铸造柱状蜡模充型工艺参数优化 [J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39 (8): 877-880.
- [20] 余瑾, 史杨, 纪小虎, 等. EVA改性中温模料配方优化设计 [J]. 热加工工艺, 2013, 42 (5): 35-36.
- [21] 陈建华, 杨彬, 李冰, 等. 熔模精密铸造蜡模质量控制 [J]. 铸造技术, 2012 (3): 370-372.
- [22] 孙旋. 增材制造技术在精密铸造熔模制备中的应用 [J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 39 (12): 2781-2786.
- [23] 谢华生, 刘时兵, 赵军, 等. 我国钛合金熔模精密铸造型壳制备技术的发展现状 [C] //2013中国铸造活动周论文集, 合肥, 2013.
- [24] 李邦盛, 蒋海燕, 李志强. 新型钛精铸用粘结剂及型壳制备工艺的研究 [J]. 铸造, 1998 (7): 4-6.
- [25] 刘宏葆, 沈斌, 毛协民, 等. 微波脱蜡工艺研究 [J]. 铸造, 2007, 56 (9): 981-983, 987.
- [26] 陈冰. 新一代闪烧脱蜡炉和废壳利用 - 国外精铸技术进展述评 (7) [J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25 (7): 433-435.
- [27] 南海, 谢成木, 赵嘉琪. 钛合金精密铸造技术及其应用发展 [C] //2008中国铸造活动周论文集, 无锡, 2008.
- [28] 杨爱新. 面层材料对钛合金熔模精密铸造型壳性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [29] 王新英, 黄东, 赵嘉琪, 等. 钛合金熔模精密铸造中常见缺陷及其预防措施 [J]. 材料工程, 2003, 3 (S1): 235-242.
- [30] 王小娥. Zr4合金石墨熔模铸件的表面沾污层 [J]. 材料工程, 1982 (1): 19-25.
- [31] 赵军, 张静, 金磊, 等. 涂层材料对钛合金机加工石墨型铸造工艺成形质量的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46 (S1): 190-194.
- [32] BROWN R A. Investment shell mold for use in casting of reacting and refractory metals: US, 3994346 [P]. 1976-11-30.
- [33] BASCHE M. Basche Deceased., Malcolm Tungsten impregnated casting mold: US, 4135030 [P]. 1979-1-16.
- [34] 黄东, 谢成木, 南海, 等. 国外钛合金熔模铸造耐火材料的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2004 (3): 47-49.
- [35] MISRA A K. Reaction of Ti and Ti Al with alumina [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22A (3): 715-721.
- [36] 陈玉勇, 肖树龙, 徐雨娟, 等. 不同型壳材料条件下钛合金显微组织及界面反应 [J]. 中国科技论文在线, 2010, 5 (4): 269-273.
- [37] KIM M G, KIM S K, KIM Y J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of Titanium alloys [J]. Materials Transactions, 2002, 43 (4): 745-750.
- [38] DEGAWA T, KAMATA K, YONEDA Y. Melting and precision casting Ti using calcia [C] //The 6th World Conference on Titanium, France, 1988: 707-713.
- [39] LASALLE J C, FANELLI A J, BARRY E J, et al. Inert calciafacecoats for investment casting of titanium and titanium-aluminide alloys:

- US, 5766329 [P]. 1998-6-16.
- [40] 李邦盛, 蒋海燕, 李志强, 等. 钛合金熔模精铸氧化锆陶瓷型壳/金属界面反应研究 [J]. 航空材料学报, 1999, 19 (2): 43-47.
- [41] 贾清, 崔玉友, 杨锐. 两种氧化物陶瓷模壳对钛合金精铸件表面质量的影响 [C] //全国钛及钛合金学术交流会议. 2002.
- [42] 黄东, 谢成木, 南海, 等. 国外钛和钛合金熔模精铸涂料浆的研究和发展 [J]. 铸造, 2004, 53 (3): 179-182.
- [43] 戴介泉. 钛精铸陶瓷型壳用新耐火材料研究 [J]. 材料工程, 1996 (12): 20-22.
- [44] GARFINKLE M, DAVIS H M. Reaction of liquid titanium with some refractory compounds [J]. Transaction of the ASM, 1965, 58: 521-530.
- [45] REEVES A J, DUNLOP H, CLYNE T W. The effect of interfacial reaction layer thickness on fracture of Titanium-SiC particulate composites [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A (3): 977-988.
- [46] 曹守臻. 面层材料对熔模铸造TiAl合金界面反应和抗氧化性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [47] HORTON R A. Method of casting a reactive metal against a surface formed from an improved slurry containing Ytria: US, 4135030 [P]. 1990-8-14.
- [48] YASREBI Yasrebi, Mehrdad, Springgate, Mark Edwin, Nikolas, Douglas Gene. Method for stabilizing ceramic suspensions: US, 5643844 [P]. 1997-7-1.
- [49] 周泽衡, 姜不居, 闫双景, 等. 混合粘结剂 [J]. 特种铸造及有色合金, 1989 (3): 15-18.
- [50] 周彦邦. 新型钛精铸氧化物陶瓷型壳制备工艺研究 [J]. 材料工程, 1995 (5): 43-45.

Development Status of Ti Alloy Investment Casting Technology

SONG Hao¹, HAN Dong², ZHAO Jun², LIU Shi-bing², SHI Kun², XU Kai³, LIU Hong-yu², LI Chong-yang²

(1. Beijing Power Machinery Institute, Beijing 100074, China; 2. State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-end Equipment, Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110022, Liaoning, China; 3. Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Liaoyang, Liaoyang 111000, China)

Abstract:

Ti alloy investment casting technology is an important part of advanced manufacturing technology, which has become a key indicator to measure the level of casting technology in a country. In light of this, the research status of Ti alloy investment casting technology focusing on mold materials, pattern preparation, dewaxing process, refractory materials and binders are presented in detail in this paper. It is expected that the present work can provide some useful references for the further development of Ti alloy investment casting technology in China.

Key words:

Ti alloy; investment casting; mold material; surface layer material; binder; development status
