

硅溶胶中 SiO_2 含量对钛合金精铸型壳的影响

常化强, 杨莹, 乔海滨, 孙宏喆, 王卫超, 穆晓辉, 杨光

(洛阳双瑞精铸钛业有限公司, 河南洛阳 471003)

摘要: 研究了硅溶胶中不同 SiO_2 含量对涂料、型壳性能和铸件污染层的影响。结果表明: 相同粉液比情况下, 涂料的粘度和涂层厚度随着 SiO_2 含量的增加而增大; 当 SiO_2 含量增加至14%时, 涂料粘度急剧增大, 随着 SiO_2 含量的增加, 面层型壳抗弯强度逐步增大, 铸件的表面污染层厚度随着 SiO_2 含量的增大和铸件厚度的增大均呈现上升趋势。

关键词: SiO_2 含量; 硅溶胶; 型壳; 钛合金; 熔模铸造

钛合金材料制品优点很多, 具有高的比强度, 优良的耐蚀性, 低温韧性好, 比刚度高, 无磁等, 是一种优良的结构和功能金属材料, 可显著降低装备重量, 提高装备寿命及性能, 广泛应用于石油化工、船舶和航空航天等领域^[1-4]。熔模铸造是钛合金零件的先进制造技术, 属近净成形技术, 可大幅提高钛合金的利用率, 降低生产成本^[5]。随着航空航天结构件的轻量化和整体化, 这类铸件外轮廓尺寸大, 壁薄, 结构复杂, 实现近净成型铸造的难度很大, 尤其是对型壳材料的要求越来越高。

钛合金熔模铸造的关键在于面层型壳的制备, 其中涂料的性能是影响面层型壳质量的重要因素。由于钛合金在高温浇注时对熔模型壳的面层产生的冲击力较大, 因此型壳要具有一定的强度, 同时型壳面层的表面粗糙度也直接影响到钛合金铸件的表面质量, 因此, 配制的面层涂料需具备良好的涂覆性和成壳后具有高强度。硅溶胶作为一种粘结剂已经应用于熔模精铸的陶瓷壳型、建筑业的涂料、防火材料和隔热材料等领域^[6-8]。其中, 在陶瓷壳型中, 由于硅溶胶具有良好的光洁度, 较高的尺寸精度, 配制工艺简便, 浸涂工艺稳定和工作环境污染少等优点而得到更加广泛的应用^[9-10]。硅溶胶粘结中的 SiO_2 含量对产品质量有着很大的影响, 本文通过研究硅溶胶中不同 SiO_2 含量对涂料、型壳性能以及铸件表面污染层的影响, 来改善浆料性能, 为获得优质的精铸钛合金铸件奠定了工艺基础。

1 试验材料

本试验以硅溶胶和氧化钇粉分别作为面层粘结剂和耐火材料。其中4种硅溶胶的 SiO_2 含量分别设定为8%、10%、12%、14%, 检测成分和性能结果见表1。

表1 试验用硅溶胶的成分和性能
Tab. 1 Composition and properties of silica sol for testing

编号	SiO_2	Na_2O	pH	电位/mV
1 [#]	7.86	0.03	9.7	13.6
2 [#]	9.92	0.03	9.7	13.1
3 [#]	12.13	0.03	9.7	12.1
4 [#]	14.06	0.03	9.7	12.8

作者简介:

常化强(1988-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事钛及钛合金铸造方面的工作。E-mail: changhuaqiang123@sina.com

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

06-0776-05

基金项目:

中国船舶集团有限公司第七二五研究所研发基金项目(3723025001); 洛阳市重大科技专项(2301002A)。

收稿日期:

2024-10-31 收到初稿,

2024-12-10 收到修订稿。

氧化钇粉料经过电熔稳定化处理后,粉粒的中位径为15.55 μm ,粒度分布最高峰均为18~21 μm 之间,属于325目的粉料。

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。润湿剂为脂肪醇聚氧乙烯醚,加入量为涂料质量分数的0.05%,消泡剂为正辛醇,加入量为涂料质量分数的0.015%。

2 试验方法

2.1 涂料的制备和性能测试

面层涂料的制备:按照相同的粉液比配制涂料,称取适量的氧化钇粉和硅溶胶以及润湿剂和消泡剂。将称量好的粘接剂倒入配料桶中,在配料桶中低速剪切粘接剂的情况下,缓慢加入氧化钇粉,并持续剪切搅拌2 h。在搅拌过程中加入称量好的润湿剂和消泡剂,直至料浆均匀,得到钛合金熔模精密铸造涂料。

浆料粘度的测定:流杯型号选用杯嘴直径为 $\Phi 6\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$,容积为 $100\text{ mL} \pm 2\text{ mL}$ 的漏斗式粘度杯。测定时,使流杯处于水平位置,堵住 $\Phi 6\text{ mm}$ 孔,装入待测涂料,沿粘度杯上沿用玻璃棒刮掉多余的涂料,以保证试料体积一定。打开流杯小孔,让涂料垂直流下,用秒表记录从起漏到细流束首次断流时所用的时间,即为流杯粘度,单位为s。至少重复2次,连续检测结果相差不超过2 s时,取平均值。

面层厚度的测定:玻璃片规格 $76\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,将玻璃片放入涂料中,10 s后慢慢提起,静止让多余的涂料滴落,待涂料半干,使用带有刻度的刮片在玻璃片涂料上刮磨,玻璃片上有涂料刮痕,再看刮片上相应的刻度来测定面层涂料的厚度,如图1所示,单位为 μm 。

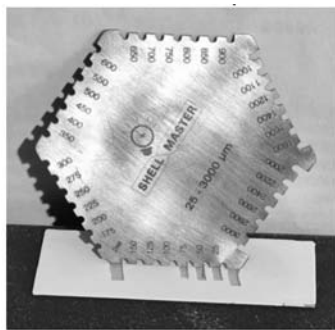


图1 涂料厚度检测刮片

Fig. 1 Scraper for detecting coating thickness

2.2 面层型壳的制备和测试

面层型壳试样的制备:采用带有凹槽的蜡模进行面层制壳涂挂。每涂挂一层均将凹槽以外的涂料挂掉,直到涂挂至凹槽填满为止,最后一层只挂涂料不挂砂,如图2所示。型壳试样脱蜡后进行焙烧处理,设定焙烧温度为 $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间6 h,通过焙烧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

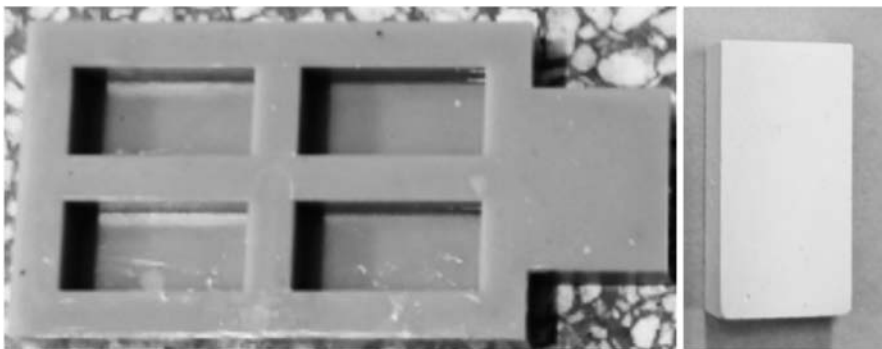


图2 蜡模和面层型壳试样

Fig. 2 Specimens for wax pattern and coated shell

生物理化学反应,改善型壳的相组成和显微组织。

型壳抗弯强度试验:使用万能材料试验机检测,试样尺寸为 $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times (6 \pm 0.5)\text{ mm}$,将试样安放在支架上,再将压头轻轻压在试样表面上,且处于试样的中间位置,其方向与试样表面垂直,开动试验机以 5 mm/min 的速度加载,直至试样断裂,记录试样断裂时的载荷。

试样抗弯强度的结果按式(1)进行计算。

$$\sigma = \frac{3PL}{2ah^2} \quad (1)$$

式中: σ 为抗弯强度,MPa; P 为试样断裂时的载荷,N; L 为两支点跨距,mm; a 为试样宽度,mm; h 为试样厚度,mm。

2.3 铸件表面污染层测试

采用阶梯试块蜡模进行正常的涂挂制壳,面层制

壳采用本试验的4种涂料和氧化锆砂,背层材料采用硅溶胶、莫来石粉和莫来石砂物料,制壳8层半。完成后进行脱蜡、焙烧和浇注,浇注铸件合金牌号采用ZTC4 (GJB2896A-2007)。对浇注的阶梯试块铸件进行分切制备不同厚度的试样,试样经过喷砂去除表面的油污和氧化等,按照钛及钛合金表面污染层检测方法使用金相显微镜检测铸件表面的污染层厚度。

3 试验结果及分析

3.1 SiO_2 含量对涂料粘度的影响

按照相同粉液比,不同 SiO_2 含量的硅溶胶粘结剂和氧化钇粉料配制面层涂料,图3为涂料粘度随着 SiO_2 含量的变化趋势。由图3可知,随着 SiO_2 含量的增大,涂料粘度逐步增大, SiO_2 含量小于等于12%时涂料粘度随 SiO_2 含量增加的比较缓慢,当 SiO_2 含量达到14%时涂料粘度迅速增大。耐火涂料的粘度是指其悬浮液内部质点之间相对运动所产生的内摩擦。耐火粉料加入到粘结剂里以后,颗粒间充满了粘结剂介质,一部分粘结剂存留在粉料颗粒的间隙中,其流动受到粒子表面束缚,称为“束缚液”;另一部分处于间隙以外,相对于粒子表面可以自由流动,称为“自由液”。自由液的多少决定了涂料体系粘度的高低,粉液比相同时,固相与液相的体积均固定。随着 SiO_2 含量的增大,浆料中 SiO_2 颗粒较多,颗粒周围吸附的束缚液多,涂料中的自由液比例降低,因此使得涂料的粘度升高。

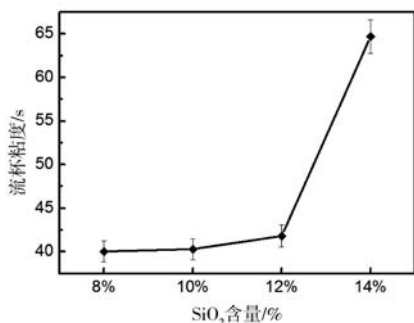


图3 涂料粘度随 SiO_2 含量的变化曲线

Fig. 3 The curve of coating viscosity with SiO_2 content

3.2 SiO_2 含量对涂层厚度的影响

采用刻度刮片法测试涂层厚度,玻璃片观察涂料均匀性。如图4所示,涂层厚度随 SiO_2 含量的变化曲线,随着 SiO_2 含量的增大,涂层厚度逐渐增加。这是因为随着 SiO_2 含量的增加,浆料的粘度增大,流动性减弱,涂料凝固时在玻璃片上停留的涂料多,涂层厚度增加。

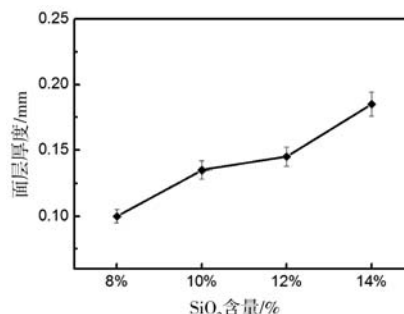


图4 涂层厚度随 SiO_2 含量的变化曲线

Fig. 4 The curve of coating thickness with SiO_2 content

3.3 SiO_2 含量对型壳抗弯强度的影响

对处理后的面层型壳试样进行了抗弯强度测试,根据试样断裂时的最大载荷计算得到型壳的抗弯强度。图5为根据不同 SiO_2 含量测试的型壳抗弯强度所绘制的相应曲线。试样型壳由7~9层试验浆料和氧化锆砂组成。由此曲线图可以看出,随着硅溶胶中 SiO_2 含量的增加,型壳的抗弯强度逐渐增加。型壳的抗弯强度来源于以下两方面:①粘结剂中的硅溶胶在高温下形成的硅氧键;②高温条件下粘结剂与耐火材料的反应产物。随着 SiO_2 含量的增加,型壳中硅氧键增多,焙烧后残留的固相质点和耐火材料颗粒发生物理化学反应对结点的强化作用更强,从而保证了型壳的高强度。

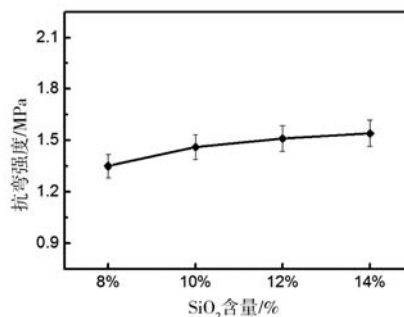


图5 型壳抗弯强度随 SiO_2 含量的变化曲线

Fig. 5 The curve of flexural strength of mold shell with SiO_2 content

3.4 SiO_2 含量对铸件表面污染层的影响

对处理后的铸件试块进行金相显微镜检测,其中25 mm厚度铸件试块的金相形貌如图6所示。表面污染层厚度约225~261 μm ,是表面富氧层或接触反应层,主要为Ti的氧化物以及Si和Y的氧化物,形成机制主要为:型壳材料中的元素向合金基体的扩散,型壳中的氧化物在高温作用下分解,并且O元素和Si、Y元素等不断向合金基体扩散。图7为4种 SiO_2 含量的铸件表面污染层随厚度的变化曲线。由图7可知,随着硅溶胶中 SiO_2 含量的增加,铸件表面污染层厚度增加;随着铸件

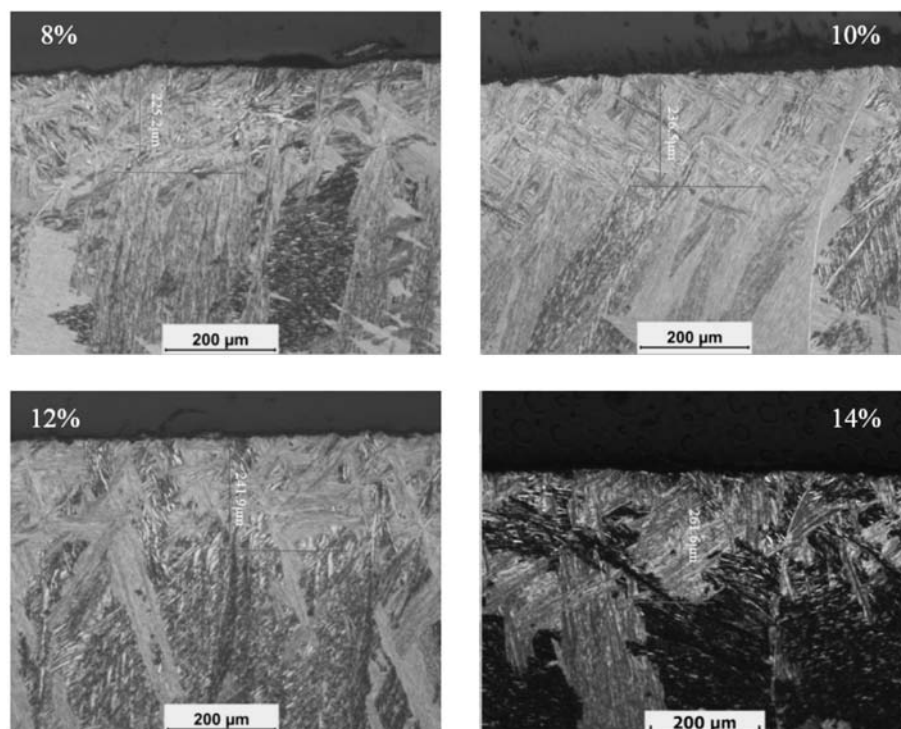


图6 25 mm厚铸件表面污染层金相形貌

Fig. 6 Metallographic morphology of contaminated layer on 25 mm castings

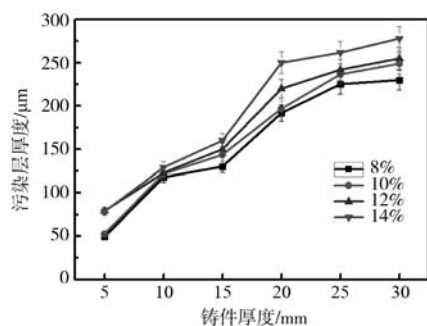


图7 污染层厚度随铸件厚度的变化曲线

Fig. 7 The curves of surface contaminated layer thickness with casting thickness

厚度的增加, 表面污染层厚度逐渐增加。型壳中粘结剂材料对界面反应的影响很大, 这是因为SiO₂活性高,

更易与高温钛液反应, 随着SiO₂含量的增加, 界面反应更加剧烈, 表面污染层厚度增加。铸件厚度越大, 其凝固潜热越大, 在氧化物陶瓷型壳中散热越慢, 凝固需要的时间越长, 界面反应程度增大, 表面污染层厚度增加。

4 结论

(1) 相同粉液比情况下, 涂料的粘度和厚度随着硅溶胶中SiO₂含量的增加而增加, 当SiO₂含量增加至14%时, 浆料粘度急剧增大。

(2) 随着硅溶胶中SiO₂含量的增加, 面层型壳抗弯强度逐步增加。

(3) 铸件的表面污染层厚度随着SiO₂含量的增加和铸件厚度的增加均呈现上升趋势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 朱知寿. 我国航空用钛合金技术研究现状及发展 [J]. 航空材料学报, 2014, 34 (4): 44-50.
- [3] 程亚珍, 杨光, 孙宏喆, 等. 薄壁腔体ZTC4合金支架熔模铸造工艺设计 [J]. 铸造, 2020 (7): 97-99.
- [4] 常化强, 姬战利, 穆晓辉, 等. 涂层技术在钛合金石墨型铸造中的应用研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42 (5): 652-654.
- [5] 肖树龙, 陈玉勇, 朱洪艳, 等. 大型复杂薄壁钛合金铸件熔模精密铸造研究现状及发展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35 (5):

678-681.

- [6] 程亚珍, 杨光, 孙宏喆, 等. 复杂薄壁航空钛合金精密铸造型壳溃散性研究 [J]. 材料开发与应用, 2020, 35 (3) : 38-42.
- [7] 范李鹏, 王宝兵, 冯港雯, 等. 钛合金精密铸造氧化钼型壳制备工艺研究 [J]. 铸造技术, 2020, 40 (10) : 946-949.
- [8] 范李鹏, 李宝辉, 王宝兵, 等. 钛合金熔模铸造用新型氧化钼涂料的制备及其性能研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (12) : 1189-1197.
- [9] 李霞, 余建波, 王宝军, 等. 强化工艺对硅溶胶型壳性能影响的研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (5) : 399-402.
- [10] 肖克. 硅溶胶 SiO_2 粒径对精铸壳型涂料的影响 [J]. 材料工程, 2002 (6) : 32-33.

Effect of SiO_2 Content in Silica Sol on Precision Casting Shell of Titanium Alloy

CHANG Hua-qiang, YANG Ying, QIAO Hai-bin, SUN Hong-zhe, WANG Wei-chao, MU Xiao-hui, YANG Guang

(Luoyang Sunrui Titanium Precision Casting Co., Ltd., Luoyang 471003, Henan, China)

Abstract:

The effect of SiO_2 content in silica sol on the properties of coating, shell and surface contaminated layer of castings was studied. The results showed that the viscosity and thickness of the coating increases with the increase of SiO_2 content at the same powder-liquid ratio, and the viscosity of the coating increases sharply when the SiO_2 content increased to 14%. With the increase of SiO_2 content, the flexural strength of surface shell increased gradually. The thickness of contaminated layer on the surface of castings increased with the increase of SiO_2 content and thickness of castings.

Key words:

SiO_2 content; silica sol ; mold shell; titanium alloy; investment casting
