

型壳材料对钴铬钼合金铸件 充型性能的影响

王 哲^{1, 2}, 李伟东^{1, 2, 3}, 乔海滨^{1, 2}, 刘义辉^{1, 2}, 杨 光^{1, 2}, 张志正^{1, 2}

(1. 洛阳双瑞精铸钛业有限公司, 河南洛阳 471000; 2. 中国船舶集团公司第七二五研究所, 河南洛阳 471023;

3. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 膝关节植入物用钴铬钼合金股骨髁铸件最薄区域壁厚较薄, 棱边要求为直角, 该部位充型较为困难, 极易造成铸件产品的报废。因此, 提高铸件的充型完整性, 是提升该铸件产品成品率的重要途径。研究了 Y_2O_3 、 ZrO_2 和 SiO_2 三种不同面层材料型壳对钴铬钼股骨髁铸件充型完整性的影响, 结果表明: Y_2O_3 材料具有良好的高温惰性, 同时 Y_2O_3 面层材料型壳具有较高的透气性, 采用该面层材料的陶瓷型壳成形的钴铬钼合金股骨髁铸件充型较为完整。

关键词: 型壳材料; 透气性; 钴铬钼合金; 熔模铸造

随着骨科植入物医疗技术的不断发展与完善, 骨科置换术已经成为治疗骨骼疾病的常规手段, 治愈率可达95%, 是现代外科手术成功率最高的类型之一, 在临床上得到广泛应用。尤其是近二十年, 由于人类老年化程度逐渐加剧, 骨关节植入物的市场始终以年增长20%左右速度发展, 人工关节产品以及置换技术已经成为最具有前景的多学科相互交叉的新技术和新产业^[1]。

在金属材料范围内, 与TC4钛合金及不锈钢相比, 钴基合金的弹性模量与人体骨骼更接近, 可以减轻金属植体与骨组织之间的机构不适应。更重要的是, 钴基合金具有良好的耐热性和耐腐蚀性^[2], 在人体中能始终维持钝态, 具有超级耐人体组织液的腐蚀性, 患者可以终身不换。因此, 钴基合金得到了众多患者的青睐^[3-4]。而钴铬钼合金植入物在人体内会自发形成一层被动氧化膜, 具有一定的稳定性, 有助于增强其在人体内的耐蚀性能(比不锈钢高40倍)。除此之外, 钴铬钼合金具有良好的强塑性、抗磨损、耐疲劳和生物相容性, 是人工骨关节(髋关节、膝关节)中常用的金属植入物材料^[5-10]。

膝关节植入物用钴铬钼合金股骨髁铸件壁厚差较大, 最薄区域壁厚较薄, 棱边要求为直角, 该部位充型较为困难, 极易造成铸件产品的报废。因此, 提高铸件上述区域的充型完整性, 是提升该铸件产品成品率的重要途径。股骨髁铸件采用熔模铸造方法制备, 影响股骨髁铸件充型完整性的因素较多, 主要有: 型壳材料、合金浇注温度、型壳预热温度、炉腔真空度和合金充型速度等。本文主要研究了不同面层型壳材料对钴铬钼合金股骨髁铸件充型完整性的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验所需铸态钴铬钼合金材料为 $\phi 50$ mm铸棒, 经检测其化学成分如表1所示。

制备股骨髁铸件所选用蜡模材料为K512蜡, 面层材料为硅溶胶(二氧化硅30%)、325目电熔三氧化二钇(Y_2O_3 94.86%、 ZrO_2 4.81%、 Al_2O_3 0.22%、 SiO_2 0.11%)、JFC渗透剂、325目锆英粉(ZrO_2 >65%、 SiO_2 <33%)、100~120目锆英砂(ZrO_2 >65%、 SiO_2 <33%)。

作者简介:

王 哲(1978-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为熔模铸造。E-mail: 136298804460@163.com

通信作者:

李伟东, 男, 高级工程师。
电话: 0379-67256994, E-mail: liweidong589@163.com

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)05-0620-04

收稿日期:

2024-03-19 收到初稿,
2024-04-22 收到修订稿。

表1 钴铬钼合金化学成分
Tab. 1 Chemical composition of cobalt-chrome-molybdenum alloy

C	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	Si	Co
0.220	27.64	5.75	0.046	0.029	0.22	0.685	余量

二层用材料为硅溶胶（SiO₂ 30%）、锆英粉、30~60目莫来砂（Al₂O₃ 42%~46%、SiO₂ 51%~53%、Fe₂O₃ 1.2%~1.5%、CaO+MgO≤0.6%、Na₂O+K₂O≤0.3%、TiO₂≤0.1%）。
型壳背层（3~6层）材料为硅溶胶（二氧化硅含量30%）、200目莫来粉、15~30目莫来砂。

1.2 试验方法

型壳面层材料主要为硅溶胶粘结剂以及陶瓷粉（Y₂O₃、ZrO₂和锆英粉（其中SiO₂含量33.18%）），具体测试方案如表2所示。

表2 试验方案
Tab. 2 Experimental schemes

方案	粘结剂	面层陶瓷粉		
		Y ₂ O ₃ 陶瓷粉	ZrO ₂ 陶瓷粉	锆英粉
1 [#]	硅溶胶	•		
2 [#]			•	
3 [#]				•

称取硅溶胶粘结剂5 kg，面层陶瓷微粉20 kg，并添加JFC渗透剂10 g，对三种混合后的材料进行混合处理，分别制备成三种方案的面层浆液（表2）。试验采用三种配比方案的面层浆液处理射蜡机制备的股骨髁铸件蜡模。具体操作步骤如下：①将蜡模组焊接在浇注系统上（图1）；②将组装完成的模组（总数量30组，每种方案10组，每组12个铸件）进行锆英砂淋砂处理。随后将淋砂后的蜡模放置在恒温恒湿（温度22℃±3℃，湿度25%~40%）车间干燥24 h。

称取硅溶胶粘结剂15 kg，锆英粉30 kg，对两种材



图1 蜡模组焊接方式及浇注系统

Fig. 1 Wax pattern installing and welding method and gating system

料进行混合处理，制备成二层浆料。采用二层浆料涂挂已制备的面层型壳，并进行淋砂（锆英砂）处理，随后放置在恒温恒湿车间干燥24 h，完成二层型壳的制备。

称取硅溶胶粘结剂75 kg，200目莫来粉120 kg，搅拌混合制备成3~6层型壳用浆料。采用所制备的背层浆液对已制备的二层型壳沾浆、淋砂（15~30目莫来砂）处理，随后放置在恒温恒湿车间干燥24 h。将制备完六层后的型壳在背层浆液中浸泡，取出后放入恒温恒湿车间干燥12 h。

将制备好的型壳进行蒸汽脱蜡（温度180℃、压力7.5~9 MPa）。对脱蜡后的型壳进行高温焙烧（4 h升温至1 050℃随后保温6 h，型壳随炉冷至300℃打开炉门进行冷却）。将焙烧后的型壳放入砂箱中预热（温度1 050℃、预热时间≥3 h），在重力条件下采用真空感应熔炼炉熔化钴铬钼合金浇注（浇注温度1 580℃、真空度≤5 Pa、氩气回填压强20 000 Pa）股骨髁铸件。

2 试验结果及讨论

2.1 型壳高温稳定性

根据热力学反应准则，陶瓷材料的吉布斯自由能越低，其稳定性越高，陶瓷型壳越不易与合金发生反应，型壳材料及钴氧化物吉布斯自由能可由式（1）表示^[1]。

$$\frac{nxz}{y}M(s, l \text{ or } g) + zA_n(g) \rightarrow \frac{nz}{y}M_xM_y(s, l \text{ or } g) \quad (1)$$

式中：“s”、“l”和“g”分别表示固体、液体和气体，M表示材料元素、A表示O元素，n、x、z、y表示平衡反应式的系数。利用热力学计算软件计算了相关二元化合物的吉布斯自由能，如图2所示。从图2中可以看出，Y₂O₃的吉布斯自由能最低，不易与熔融钴发生反应。SiO₂（锆英粉中硅含量高达33.18%，二氧化锆高温惰性较二氧化硅好，因此SiO₂的物化特性在很大程度上反应了锆英粉物化特性）的吉布斯自由能在三种氧化物中最高，理论上最易与熔融钴发生反应，反应所产生的气体不利于铸造过程中的铸件完整性充型。

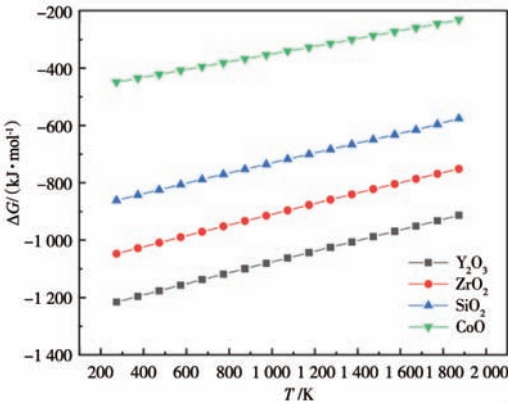


图2 氧化物吉布斯自由能变化

Fig. 2 Gibbs free energy variations of oxides

2.2 型壳形貌及透气性

对不同表面层材料制成的型壳的微观形貌进行了观察分析, 1[#]试样中 Y_2O_3 面层材料型壳表面具有较多的微型孔洞(图3(a)), 而2[#]试样(图3(b))、3[#]试样(图3(c))分别为 ZrO_2 及 SiO_2 材料型壳表面形貌,

该两种面层材料型壳表面微型孔洞数量明显减少。微型孔洞的存在能够有效提高型壳材料的透气性, 有利于铸造过程中产生的气体以及型腔内本身存在的气体有效地排出, 近而有利于铸件的完整充型。

采用透气性测定仪进一步确认三种面层材料所制

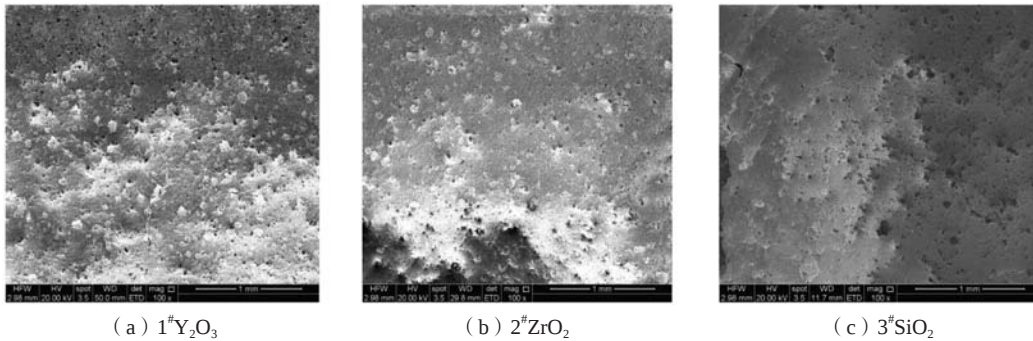


图3 型壳形貌

Fig. 3 Mold shell morphologies

备型壳的透气率, 结果表明采用 Y_2O_3 面层材料所制备的型壳透气率为290, 较 ZrO_2 面层材料所制备的型壳透气性(195)提高了近0.5倍, 较 SiO_2 面层材料所制备的型壳透气性(145)提高了1倍(图4)。由此可知三种面层型壳材料中 Y_2O_3 面层材料型壳具有最好的透气性。

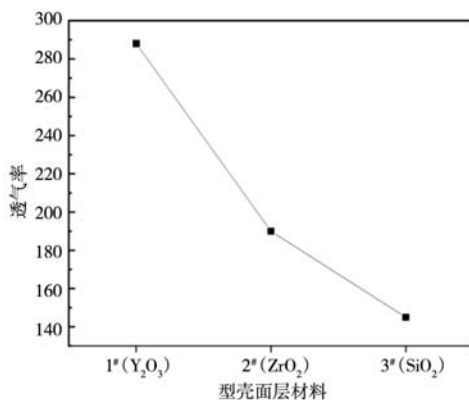


图4 不同型壳透气率

Fig. 4 Permeability values of different mold shells

2.3 股骨髁铸件充型结果分析

图5为采用三种不同面层材料所浇注的股骨髁铸件(每种方案浇注10组), 1[#]试样股骨髁铸件尖端薄壁区域及棱边充型较为清晰完整, 无充型不完整区域, 铸件品质较好(图5(a))。而2[#]试样及3[#]试样股骨髁铸件尖端薄壁区域棱边均存在不同程度的充型不完整情况(图5(b)、图5(c)), 3[#]试样中股骨髁铸件充型不完整情况更为严重(图5(c))。

表3所示为三种方案所制备的股骨髁铸件充型具体情况, 1[#]、2[#]、3[#]方案充型率分别为100%、85%、76.7%。同时检测了三种方案顶端未充型完整, 缺量0.2 mm、0.2~0.4 mm、0.4~0.6 mm的铸件数量, 三种方案中缺量相同尺寸的铸件数量依次增加, 充型完整性依次变差。由此说明 Y_2O_3 面层材料型壳在成形钴铬钼合金股骨髁铸件时具有较好的高温惰性以及透气性, 更有利于钴铬钼合金股骨髁铸件的充型。



图5 采用不同型壳成形的股骨髁铸件

Fig. 5 Femur condyle castings formed by different mold shells

表3 三种方案股骨髁铸件充型数据
Tab. 3 Mold filling data of femoral condyle castings for three schemes

方案	充型/ %	缺0.2 mm	缺0.2~0.4 mm	缺0.4~0.6 mm	缺 > 0.6 mm	合计/件
1 [#]	120	0	0	0	0	120
2 [#]	102	10	6	2	0	120
3 [#]	92	14	8	4	2	120

3 结论

(1) Y_2O_3 、 ZrO_2 和 SiO_2 三种氧化物材料对于钴铬钼合金来说均具有较高的高温稳定性, 均不易与熔融态钴铬钼合金发生化学反应, 而三种氧化物材料中 Y_2O_3 具有更高的稳定性。

(2) 采用 Y_2O_3 面层材料所制备的陶瓷型壳, 其表面存在较多的微小孔洞, 有效地提高了型壳的透气性。采用该面层材料所制备的陶瓷型壳成形的钴铬钼合金股骨髁铸件结构较为完整、棱边清晰, 无铸型充填不完整情况。

参考文献:

- [1] 林莺莺, 唐志今, 林海, 等. 钴铬钼合金的精密锻造工艺研究 [J]. 航空材料学报, 2011, 31 (z1): 19-21.
- [2] 尉念伦, 孙世清. 金属注射成形用钴铬钼粉末的制备 [J]. 河北工业科技, 2021, 38 (1): 1-6.
- [3] 乔镇, 贺娟, 黄永玲, 等. 钴铬钼多孔关节烧结工艺的研究 [J]. 材料工程, 2011 (6): 48-51.
- [4] 王超, 张郁亭, 周志坚, 等. 钴铬钼医用合金增氮工艺 [J]. 铸造设备与工艺, 2022 (5): 46-48.
- [5] 李景曼. 钛基熔覆钴铬钼粉的工艺优化及其耐磨性研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [6] 于昂, 李超, 孟宇, 等. 钴铬钼合金棒材制备技术研究 [J]. 军民两用技术与产品, 2015 (12): 183-184.
- [7] BARON S, AHEAREN E. Fundamental mechanisms of chip formation in orthogonal cutting of medical grade cobalt chromium alloy (ASTM F75) [J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2018, 23: 54-63.
- [8] MANTHE J, CHENG K Y, BIJUKUMAR D, et al. Hip implant modular junction: the role of CoCrMo alloy microstructure on fretting-corrosion [J]. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2022, 134: 105402.
- [9] FLEMING T J, KAVANAGH A, DUGGAN G. The effect of melt temperature on the mechanical properties of cast ASTM F75 CoCrMo alloy as explained by nitrogen and oxygen content [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9 (5): 9479-9486.
- [10] 李婷芳, 鲍培玮, 邢书明, 等. 钴铬钼合金股骨柄液态模锻的数值模拟 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2023, 35 (2): 10-16.
- [11] KOSTOV A, FRIEDRICH B. Predicting thermodynamic stability of crucible oxides in molten titanium and titanium alloys [J]. Computational Materials Science, 2006, 38 (2): 374-385.

Influence of Shell Materials on Filling Properties of Cobalt-Chrome-Molybdenum Alloy Castings

WANG Zhe^{1,2}, LI Wei-dong^{1,2,3}, QIAO Hai-bin^{1,2}, LIU Yi-hui^{1,2}, YANG Guang^{1,2}, ZHANG Zhi-zheng^{1,2}

(1. Luoyang Sunrui Titanium Precision Casting Co., Ltd., Luoyang 471003, Henan, China; 2. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, Henan, China; 3. School of Materials Science and Engineer, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

The thinnest area of cobalt-chromium-molybdenum alloy femoral condyle casting for knee joint implants has thin wall thickness and right angle edge, which is difficult to fill and easily causes the scrap of casting products. Therefore, improving the filling integrity of casting is an important way to improve the yield of casting. The effect of three kinds of mold shells using Y_2O_3 , ZrO_2 and SiO_2 as facing materials respectively on the mold filling integrity of cobalt-chromium molybdenum femoral condyle castings was studied. The results show that the Y_2O_3 material has good inertness at high temperature, and the mold shell using the Y_2O_3 as facing material has higher permeability, and the mold filling of cobalt chromium molybdenum alloy femoral condyle castings formed by the ceramic mold shell using this facing material is relatively complete.

Key words:

mold shell materials; permeability; cobalt chromium molybdenum alloy; investment casting