



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107282857 B

(45)授权公告日 2019.08.06

(21)申请号 201710333148.0

B22C 1/20(2006.01)

(22)申请日 2017.05.12

B22D 21/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B22C 13/08(2006.01)

申请公布号 CN 107282857 A

C22C 1/02(2006.01)

(43)申请公布日 2017.10.24

(73)专利权人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 李重河 张浩 陈光耀 李柱

鲁雄刚 王世华

(74)专利代理机构 上海上大专利事务所(普通

合伙) 31205

代理人 顾勇华

(56)对比文件

CN 102962401 A,2013.03.13,

CN 102962401 A,2013.03.13,

CN 103894537 A,2014.07.02,

JP 昭59-54695 A,1984.03.29,

CN 103898610 A,2014.07.02,

CN 101947640 A,2011.01.09,

审查员 王振

(51)Int.Cl.

B22C 1/00(2006.01)

B22C 1/18(2006.01)

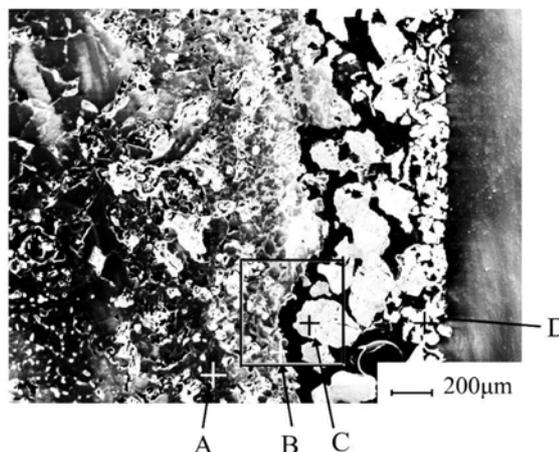
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

MgO-SrZrO₃复合型壳、应用及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种MgO-SrZrO₃复合型壳、应用及其制备方法,本发明复合型壳的面层材料为SrZrO₃,背层材料为氧化镁。本发明复合型壳与高活性金反应程度小,铸件表面形成的粘污层厚度小;以氧化镁为背层锆酸锶陶瓷型壳的强度高,铸件表面的光洁度高;含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝,悬浮性好,保存时间长。本发明所提供的型壳与石墨、CaO、ZrO₂、Al₂O₃等普通型壳相比,可以降低高活性合金在精密铸造及定向凝固过程中与型壳材料的界面反应程度,铸件表面的光洁度高,获得更理想的柱状晶或单晶定向凝固组织,适合在高活性合金精密铸造及定向凝固式样和单晶式样制备过程中的应用,具有重要的产业价值。



1. 一种MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a. 锆酸锶原料的预处理:型壳面层耐火材料SrZrO₃经电熔造粒处理后,再经过分筛,分筛后得到两种类型的粉料:粒度小于200目的和粒度介于80-120目的,其中粒度小于200目的粉料用于配置面层浆料,粒度在80-120目的用于面层撒砂骨料;

b. 型壳面层浆料的配制:以组分重量百分比进行计量,所述型壳的面层材料的涂料原料配方主要为: SrZrO₃为95-65%, 面层粘结剂为5-35%; 将涂料原料配制成SrZrO₃浆液, 在所述步骤a中, 作为原料的所述SrZrO₃的粒径为小于200目, SrZrO₃浆液的具体制备过程为: 首先将面层粘结剂倒入浆料桶中, 并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理; 然后将SrZrO₃粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌, 控制粘度在15~65s之间, 得到型壳面层浆料;

c. 型壳背层浆料的配制:

以组分重量百分比进行计量,所述型壳的背层涂料原料配方主要为: MgO为95-65%, 背层粘结剂为5-35%; 将涂料原料配制成MgO浆液, 所述MgO浆液采用MgO的平均粒径为小于120目, MgO浆液的具体制备过程为: 首先将背层粘结剂倒入浆料桶中, 并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理; 然后将MgO粉体粉料逐步倒入浆料桶中继续进行搅拌, 控制粘度在10~20s之间, 得到型壳背层浆料;

d. 复合型壳预制体的制备:

在所述步骤b中的浆料制备好后,首先采用浸涂方法,将蜡模浸入粘度为15~65s的型壳面层浆料中进行浸涂,再取出来对蜡型进行控浆,待多余的型壳面层浆料流淌下来之后,使面层浆料均匀地涂挂在蜡模上,然后用粒径为80~120目的SrZrO₃骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模表面涂挂的面层涂料膜上,然后待面层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复1-2次上述面层浆料浸涂和面层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型上的型壳面层干燥固化;然后继续采用浸涂方法或者采用涂覆方法制备背层,当采用浸涂方法时,将结合型壳面层的蜡型组合体放入到在所述步骤c中制备的粘度为10~20s的型壳背层浆料中进行浸涂,再取出来对蜡型进行控浆,待多余的型壳背层浆料流淌下来之后,使背层涂料均匀地涂挂在与蜡模结合的型壳面层上,然后用粒径为不小于20目的MgO骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模外表面涂挂的背层涂料膜上,然后待背层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复2-3次上述背层浆料浸涂和背层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型外部的型壳背层干燥固化,即形成依次由背层和面层组成MgO-SrZrO₃复合型壳预制体;

e. 型壳的脱蜡:

采用高压蒸汽脱蜡方法或微波脱蜡方法,完成对所述步骤d中制备的MgO-SrZrO₃复合型壳和蜡型的组合体脱蜡处理过程,得到MgO-SrZrO₃复合型壳素坯;

f. 复合型壳的焙烧:

将在所述步骤e中制备的已脱蜡的MgO-SrZrO₃复合型壳素坯放入焙烧炉中在保护气氛中烧结,控制烧结温度为1150~1250℃,烧结至少1小时,然后于不高于300℃下保温2~3小时,再进行随炉冷却至室温,最终得到MgO-SrZrO₃复合型壳成品,面层材料主要由面层填料和面层粘结剂组成,所述面层填料为SrZrO₃,所述SrZrO₃为小于200目的粉末颗粒,所述面层粘结剂为不与高活性金属熔体反应的粘结剂,所述面层材料的配比为:按照组分质量百分比,面层填料为65-95%,面层粘结剂为5-35%;所述背层材料由背层粘结剂和背层填料组成,所述背层填料为MgO,所述MgO为小于120目的粉末颗粒,所述背层材料的配比为:按照组分

质量百分比,背层填料为65-95%,背层粘结剂为5-35%;所述面层粘结剂为醋酸锆、二醋酸锆和钇溶胶中的任意一种粘结剂或任意几种的混合粘结剂;MgO-SrZrO₃复合型壳用于高活性合金精密铸造与定向凝固。

2. 根据权利要求1所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:在所述步骤b中,在所述型壳面层浆料中还添加不高于型壳面层浆料总量0.5wt%的表面活性剂和不高于型壳面层浆料总量0.5wt%的消泡剂,作为添加剂,在进行型壳面层浆料的配制时,首先将钇溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂;然后SrZrO₃粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,在SrZrO₃粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂;在进行搅拌后,再进行浆料粘度控制,得到型壳面层浆料。

3. 根据权利要求1所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:在所述步骤c中,在所述型壳背层浆料中还添加不高于型壳背层浆料总量0.5wt%的表面活性剂和不高于型壳背层浆料总量0.5wt%的消泡剂,作为添加剂,在进行型壳背层浆料的配制时,首先将硅溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂;然后将MgO粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,在MgO粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂;在进行搅拌后,再进行浆料粘度控制,得到型壳背层浆料。

4. 根据权利要求1或2所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:所述表面活性剂采用硬脂酸,所述消泡剂采用聚二甲基硅氧烷。

5. 根据权利要求1所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:所制备的MgO-SrZrO₃复合型壳,由面层和背层组成复合型壳的总厚度不低于5mm。

6. 根据权利要求1所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:所制备的MgO-SrZrO₃复合型壳,在SrZrO₃面层和MgO背层之间还设有SrZrO₃撒砂层,SrZrO₃撒砂层采用的SrZrO₃骨料的粒径为80-120目;在MgO背层的外表面还结合一层MgO撒砂层,MgO撒砂层采用的MgO骨料的粒径为不小于20目。

7. 根据权利要求1所述MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,其特征在于:所制备的MgO-SrZrO₃复合型壳,背层粘结剂为硅溶胶和硅酸乙酯中的任意一种粘结剂或两种的混合粘结剂。

MgO-SrZrO₃复合型壳、应用及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐火材料、应用及其制备方法,特别是涉及一种型壳、应用及其制备方法,应用于高活性合金精密铸造及定向凝固技术领域。

背景技术

[0002] 钛及钛合金由于具有密度小、比强度高、耐腐蚀等一系列优异的特性,被广泛地应用于航空航天工业、能源工业、海上运输、化学工业等方面。锆合金在300~400℃的高温高压水和蒸汽中有良好的耐蚀性能、适中的力学性能、较低的原子热中子吸收截面(锆为0.18靶恩),对核燃料有良好的相容性,因此可用作水冷核反应堆的堆芯结构材料。但是钛、锆等合金在高温下具有很高的化学活性,要与常用的各种耐火材料发生化学反应。这就需要合金铸造使用的耐火材料和粘结剂的具有非常高的化学稳定性。目前使用较多的钛合金精密铸造用型壳,大致可分为:石墨型壳、钨面层陶瓷型壳、氧化物陶瓷型壳等。其中,石墨型壳所浇注出来的铸件,在表面上有一层渗碳的 α 脆性层,厚度大约为0.2~0.3mm,它有可能在应力作用下引发裂纹的产生与扩展。石墨型壳的热稳定性有一定的限度,当石墨与钛液接触,在达到反应激活能的条件下,有可能发生急剧的放热连锁反应,因此石墨型壳不宜浇注大型复杂钛合金铸件。另外,石墨型壳的收缩率高,是普通熔模陶瓷型壳的两倍,这影响了熔模石墨型壳钛合金精铸件的精度。钨面层陶瓷型壳制备时,钨粉作为涂料中的填料使用,钨粉的性能对型壳的品质有重大的影响,钨粉应具较高的纯度,杂质含量不能超过规定的标准,氧、碳含量的超标,将影响钛铸件的品质。钨面层熔模型壳必须采用溶剂脱蜡,因而对人体健康有很大的伤害,同时也污染环境。钨面层型壳在还原性气氛下焙烧,脱蜡后沉积在型壳表面上的模料灰分很难烧掉,在浇注时很容易与液钛反应,在铸件表面形成气孔。氧化物陶瓷型壳的面层和邻层涂料中主要使用了氧化锆、氧化钇、氧化钙等与钛液反应较小的氧化物,其中以氧化钇作为填料的面层涂料铸造性能较好,但氧化钇容易发生水化作用,其浆料对PH 值变化十分敏感,易胶凝。另外氧化物陶瓷型壳无法避免在铸件表面形成 α 粘污层, α 粘污层的厚度从0.02~0.2mm不等。锆酸锶是一种化学性质非常稳定的耐火材料,锆酸锶陶瓷型壳与钛及钛合金反应程度小。此外由于锆酸锶稳定的化学性质,其在水、弱酸、强碱中都不发生化学反应,所以含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝。MgO熔点为2800℃,属碱性耐火材料,经高温加热后可转变为稳定的立方晶体,莫氏硬度6度,20~1000℃的平均线膨胀系数为 $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,100~1000℃的热导率为6.69W/m·K。氧化镁制品在氧化气氛中,可以使用到2200℃;在真空中,到1600~1700℃还有很好的性能。同时,氧化镁制品对很多金属熔液有很强的抗侵蚀能力。且有报道称已将SrZrO₃成功的应用于Ti6Al4V以及化学活性稍低的TiNi、TiFe合金的熔炼,但应用于高活性合金熔炼未见相关报道。

发明内容

[0003] 为了解决现有技术问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,提供一种MgO-SrZrO₃复合型壳、应用及其制备方法,本发明复合型壳的面层材料为SrZrO₃,背层材料

为氧化镁。本发明复合型壳与高活性金反应程度小,铸件表面形成的粘污层厚度小;以氧化镁为背层锆酸锶陶瓷型壳的强度高,铸件表面的光洁度高;含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝,悬浮性好,保存时间长。本发明所提供的型壳与石墨、CaO、ZrO₂、Al₂O₃等普通型壳相比,可以降低高活性合金在精密铸造及定向凝固过程中与型壳材料的界面反应程度,铸件表面的光洁度高,获得更理想的柱状晶或单晶定向凝固组织,适合在高活性合金精密铸造及定向凝固式样和单晶式样制备过程中的应用,具有重要的产业价值。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0005] 一种MgO-SrZrO₃复合型壳,面层材料主要由面层填料和面层粘结剂组成,面层填料为 SrZrO₃,SrZrO₃为小于200目的粉末颗粒,面层粘结剂为不与高活性金属熔体反应的粘结剂,面层材料的配比为:按照组分质量百分比,面层填料为65-95%,面层粘结剂为5-35%;背层材料由背层粘结剂和背层填料组成,背层填料为MgO,MgO为小于120目的粉末颗粒,背层材料的配比为:按照组分质量百分比,背层填料为65-95%,背层粘结剂为5-35%。

[0006] 作为本发明优选的技术方案,由面层和背层组成复合型壳的总厚度不低于5mm。

[0007] 作为本发明优选的技术方案,在SrZrO₃面层和MgO背层之间还设有SrZrO₃撒砂层,SrZrO₃撒砂层采用的SrZrO₃骨料的粒径为80-120目;在MgO背层的外表面还结合一层MgO 撒砂层,MgO撒砂层采用的MgO骨料的粒径为不小于20目。

[0008] 作为本发明优选的技术方案,面层粘结剂为醋酸锆、二醋酸锆和钇溶胶中的任意一种粘结剂或任意几种的混合粘结剂;背层粘结剂为硅溶胶和硅酸乙酯中的任意一种粘结剂或两种的混合粘结剂。

[0009] 一种本发明MgO-SrZrO₃复合型壳的应用,应用于高活性合金的精密铸造及定向凝固工艺。优选作为熔炼钛合金或锆合金的坩埚壁。

[0010] 一种本发明MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,包括如下步骤:

[0011] a. 锆酸锶原料的预处理:型壳面层耐火材料SrZrO₃经电熔造粒处理后,再经过分筛,分筛后得到两种类型的粉料:粒度小于200目的和粒度介于80-120目的,其中粒度小于200目的粉料用于配置面层浆料,粒度在80-120目的用于面层撒砂骨料;

[0012] b. 型壳面层浆料的配制:以组分重量百分比进行计量,型壳的面层材料的涂料原料配方主要为:SrZrO₃为95-65%,面层粘结剂为5-35%;将涂料原料配制成SrZrO₃浆液,在步骤a中,作为原料的SrZrO₃的粒径为小于200目,SrZrO₃浆液的具体制备过程为:首先将面层粘结剂倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理;然后将SrZrO₃粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,控制粘度在15~65s之间,得到型壳面层浆料;作为本发明优选的技术方案,在型壳面层浆料中还添加不高于型壳面层浆料总量0.5wt%的表面活性剂和不高型壳面层浆料总量0.5wt%的消泡剂,作为添加剂,在进行型壳面层浆料的配制时,首先将钇溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂;然后SrZrO₃粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,在SrZrO₃粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂;在进行搅拌后,再进行浆料粘度控制,得到型壳面层浆料;表面活性剂优选采用硬脂酸,消泡剂优选采用聚二甲基硅氧烷;

[0013] c. 型壳背层浆料的配制:

[0014] 以组分重量百分比进行计量,型壳的背层涂料原料配方主要为:MgO为95-65%,背层粘结剂为5-35%;将涂料原料配制成MgO浆液,MgO浆液采用MgO的平均粒径为小于120

目, MgO浆液的具体制备过程为: 首先将背层粘结剂倒入浆料桶中, 并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理; 然后将MgO粉体粉料逐步倒入浆料桶中继续进行搅拌, 控制粘度在10~20s之间, 得到型壳背层浆料; 作为本发明优选的技术方案, 在型壳背层浆料中还添加不高于型壳背层浆料总量0.5wt%的表面活性剂和不高型壳背层浆料总量0.5wt%的消泡剂, 作为添加剂, 在进行型壳背层浆料的配制时, 首先将硅溶胶倒入浆料桶中, 并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理, 再向浆料桶中加入表面活性剂; 然后将MgO粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌, 在MgO粉体粉料加入完毕后, 再向浆料桶中加入消泡剂; 在进行搅拌后, 再进行浆料粘度控制, 得到型壳背层浆料; 表面活性剂优选采用硬脂酸, 消泡剂优选采用聚二甲基硅氧烷;

[0015] d. 复合型壳预制体的制备:

[0016] 在步骤b中的浆料制备好后, 首先采用浸涂方法, 将蜡模浸入粘度为15~65s的型壳面层浆料中进行浸涂, 再取出来对蜡型进行控浆, 待多余的型壳面层浆料流淌下来之后, 使面层浆料均匀地涂挂在蜡模上, 然后用粒径为80~120目的SrZrO₃骨料粉体进行表面均匀撒砂, 撒在蜡模表面涂挂的面层涂料膜上, 然后待面层涂料膜充分干燥和硬化后, 再重复1-2次上述面层浆料浸涂和面层涂料膜固化步骤, 使结合于蜡型上的型壳面层干燥固化; 然后继续采用浸涂方法或者采用涂覆方法制备背层, 当采用浸涂方法时, 将结合型壳面层的蜡型组合体放入到在步骤c中制备的粘度为10~20s的型壳背层浆料中进行浸涂, 再取出来对蜡型进行控浆, 待多余的型壳背层浆料流淌下来之后, 使背层涂料均匀地涂挂在与蜡模结合的型壳面层上, 然后用粒径为不小于20目的MgO骨料粉体进行表面均匀撒砂, 撒在蜡模外表面涂挂的背层涂料膜上, 然后待背层涂料膜充分干燥和硬化后, 再重复2-3次上述背层浆料浸涂和背层涂料膜固化步骤, 使结合于蜡型外部的型壳背层干燥固化, 即形成依次由面层和背层组成 MgO-SrZrO₃复合型壳预制体;

[0017] e. 型壳的脱蜡:

[0018] 采用高压蒸汽脱蜡方法或微波脱蜡方法, 完成对步骤d中制备的MgO-SrZrO₃复合型壳和蜡型的组合体脱蜡处理过程, 得到MgO-SrZrO₃复合型壳素坯;

[0019] f. 复合型壳的焙烧:

[0020] 将在步骤d中制备的已脱蜡的MgO-SrZrO₃复合型壳素坯放入焙烧炉中在保护气氛中烧结, 控制烧结温度为1150~1250℃, 烧结至少1小时, 然后于不高于300℃下保温2~3小时, 再进行随炉冷却至室温, 最终得到MgO-SrZrO₃复合型壳成品。

[0021] 本发明与现有技术相比较, 具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

[0022] 1. 本发明所提供的型壳与石墨、CaO、ZrO₂、Al₂O₃等普通型壳相比, 可以降低高活性合金在精密铸造及定向凝固过程中与型壳材料的界面反应程度, 铸件表面的光洁度高, 获得更理想的柱状晶或单晶定向凝固组织, 适合在高活性合金精密铸造及定向凝固式样和单晶式样制备过程中的应用; 本发明复合型壳与高活性金反应程度小, 铸件表面形成的粘污层厚度小; 以氧化镁为背层锆酸锶陶瓷型壳的强度高, 铸件表面的光洁度高; 含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝, 悬浮性好, 保存时间长;

[0023] 2. 本发明采用SrZrO₃为面层, MgO为背层材料制备用于高活性合金精密铸造及定向凝固的MgO-SrZrO₃复合型壳, 在精密铸造定向凝固工艺中使用, 在高活性合金精密铸造及定向凝固过程中, 型壳经受的环境更加恶劣的考验, 本发明复合型壳在强度、高温稳定性

等方面性能优势明显,对于高温下具有较高化学活性的钛、锆等合金而言,本发明精密铸造及定向凝固用型壳还具备高的化学稳定性,能有效防止在定向凝固过程中型壳材料与合金熔体反应,因而具有重要的产业价值。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例一MgO-SrZrO₃复合型壳与高活性金属的界面反应组织形貌图。

具体实施方式

[0025] 本发明的优选实施例详述如下:

[0026] 实施例一:

[0027] 在本实施例中,一种MgO-SrZrO₃复合型壳,面层材料主要由面层填料和面层粘结剂组成,面层填料为SrZrO₃,SrZrO₃为200目的粉末颗粒,面层粘结剂采用二醋酸锆,二醋酸锆不与高活性金属熔体反应,面层材料的配比为:按照组分质量百分比,面层填料SrZrO₃为80%,面层粘结剂二醋酸锆为20%,即面层填料锆酸锶与粘结剂二醋酸锆的重量比4:1;背层材料由背层粘结剂和背层填料组成,背层填料为MgO,MgO为120目的粉末颗粒,面层粘结剂采用硅溶胶,背层材料的配比为:按照组分质量百分比,背层填料MgO为80%,背层粘结剂硅溶胶为20%,即背层填料MgO与粘结剂硅溶胶的重量比4:1。本实施例由面层和背层组成总厚度为5mm的MgO-SrZrO₃复合型壳。

[0028] 在本实施例中,一种本实施例MgO-SrZrO₃复合型壳的制备方法,包括如下步骤:

[0029] a. 锆酸锶原料的预处理:

[0030] 型壳面层耐火材料SrZrO₃经电熔造粒处理后,再经过分筛,分筛后得到两种类型的粉料:粒度小于200目的和粒度介于80-120目的,其中粒度小于200目的粉料用于配置面层浆料,粒度在80-120目的用于面层撒砂骨料;

[0031] b. 型壳面层浆料的配制:

[0032] 以组分重量百分比进行计量,型壳的面层材料的涂料原料配方主要为: SrZrO₃为80%,面层粘结剂二醋酸锆为20%,即锆酸锶粉料与粘结剂二醋酸锆的重量比4:1;将涂料原料配制成SrZrO₃浆液,在步骤a中,作为原料的SrZrO₃的粒径为200目,在型壳面层浆料中还添加型壳面层浆料总量0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳面层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷,作为添加剂,在进行型壳面层浆料的配制时,SrZrO₃浆液的具体制备过程为:首先将面层粘结剂二醋酸锆倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸;然后将SrZrO₃粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,在SrZrO₃粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷,在进行搅拌后,控制粘度在30s,得到型壳面层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0033] c. 型壳背层浆料的配制:

[0034] 以组分重量百分比进行计量,型壳的背层涂料原料配方主要为:MgO为80%,背层粘结剂硅溶胶为20%,即MgO粉料与粘结剂硅溶胶的重量比4:1;将涂料原料配制成MgO浆液,MgO浆液采用MgO的平均粒径为120目,在型壳背层浆料中还添加型壳背层浆料总量

0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳背层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷,作为添加剂,在进行型壳背层浆料的配制时,MgO浆液的具体制备过程为:首先将背层粘结剂硅溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸;然后将MgO粉体粉料逐步倒入浆料桶中继续进行搅拌,在MgO粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷;在进行搅拌后,控制粘度在10~20s之间,得到型壳背层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0035] d.复合型壳预制体的制备:

[0036] 在步骤b中的浆料制备好后,首先采用浸涂方法,将蜡模浸入粘度为30s的型壳面层浆料中进行浸涂,浸渍3分钟后,即稍待片刻,再取出来对蜡型进行控浆,待多余的型壳面层浆料流淌下来之后,使面层浆料均匀地涂挂在蜡模上,然后用粒径为80~120目的SrZrO₃骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模表面涂挂的面层涂料膜上,然后待面层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复1次上述面层浆料浸涂和面层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型上的型壳面层干燥固化;然后采用涂覆方法制备背层,使背层浆料均匀地涂挂在与蜡模结合的型壳面层上,然后用粒径为20目的MgO骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模外表面涂挂的背层涂料膜上,然后待背层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复3次上述背层浆料浸涂和背层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型外部的型壳背层干燥固化,即形成依次由面层和背层组成的总厚度为5mm的MgO-SrZrO₃复合型壳预制体;

[0037] e.型壳的脱蜡:

[0038] 采用高压蒸汽脱蜡方法,完成对步骤d中制备的MgO-SrZrO₃复合型壳和蜡型的组合体脱蜡处理过程,得到MgO-SrZrO₃复合型壳素坯;

[0039] f.复合型壳的焙烧:

[0040] 将在步骤d中制备的已脱蜡的MgO-SrZrO₃复合型壳素坯放入焙烧炉中在保护气氛中烧结,控制烧结温度为1250℃,烧结至少1小时,然后于300℃下保温2小时,再进行随炉冷却至室温,最终得到MgO-SrZrO₃复合型壳成品。

[0041] 定向凝固实验:

[0042] 在真空定向炉内进行定向凝固实验,真空定向炉所采用的坩埚为本实施例制备的MgO-SrZrO₃复合型壳相同材质的复合型坩埚。将称量好的TiAl合金棒或锭放置在坩埚中,将所制型壳在水冷铜盘底座上固定好,关炉门。将炉堂抽真空至 5×10^{-3} Pa,再反充高纯氩气至0.05MPa,如此反复洗炉3~5次,最后定向凝固实验是在0.05MPa高纯氩气保护下进行的。对本实施例制备的MgO-SrZrO₃复合型壳进行预热,同时对坩埚内的TiAl合金进行感应熔化,待坩埚内的TiAl合金完全熔化,且型壳的预热温度达到1600℃时,进行浇注;浇注完毕后合金熔体在型壳内保温10min,随后以 $v=3$ mm/min的凝固速度进行定向凝固实验。

[0043] 本实施例制备的MgO-SrZrO₃复合型壳的实验有益效果:

[0044] 采用SrZrO₃为面层,MgO为背层材料制备的定向凝固型壳,定向凝固后与TiAl合金的界面反应微弱,可得到具有定向组织的TiAl合金,参见图1。本实施例最终制成用于高活性合金精密铸造的锆酸锶陶瓷型壳。利用经此工序制成的型壳浇注钛镍合金,无明显反应层,熔炼后金属表面光洁,合金性能良好。

[0045] 本实施例制备了一种高活性合金精密铸造及定向凝固用复合型壳,型壳的造型材料包括 SrZrO₃、氧化镁、二醋酸锆、硅溶胶、表面活性剂硬脂酸、消泡剂聚二甲基硅氧烷。型

壳的面层材料为 SrZrO_3 ，背层材料为氧化镁。本实施例以锆酸锶为填料，醋酸锆或钇溶胶等不与钛合金反应的粘结剂，经过预处理、成型、硬化、烧结等工序制成型壳。本实施例复合型壳与高活性金反应程度小，铸件表面形成的粘污层厚度小；以氧化镁为背层锆酸锶陶瓷型壳的强度高，铸件表面的光洁度高；含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝，悬浮性好，保存时间长。本实施例 MgO-SrZrO_3 复合型壳能用于高活性合金精密铸造及定向凝固。在高活性合金精密铸造及定向凝固过程中，本实施例复合型壳经受的环境更加恶劣的挑战能力强，型壳在强度、高温稳定性等方面性能优异。对于高温下具有较高化学活性的钛、锆等合金而言，精密铸造及定向凝固用的本实施例型壳具备高的化学稳定性，能最大限度防止在定向凝固过程中型壳材料与合金熔体反应。本实施例制备的 MgO-SrZrO_3 复合型壳完全能满足复合模壳在TiAl合金定向凝固工艺中的应用要求，尤其适用于钛合金、锆合金高活性合金精密铸造及定向凝固工艺。述型壳面层涂料、背层涂料和撒砂用骨料 SrZrO_3 均经过特殊物理或化学方法预处理，通过在在 SrZrO_3 面层和 MgO 背层之间还设有 SrZrO_3 撒砂层，使 SrZrO_3 面层和 MgO 背层紧密结合在一起，防止 MgO-SrZrO_3 复合型壳产生裂纹等缺陷。本实施例制备的 MgO-SrZrO_3 复合型壳与石墨、 CaO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等普通型壳相比，可以降低高活性合金在精密铸造及定向凝固过程中与型壳材料的界面反应程度，获得污染层更少的铸件以及更理想的柱状晶或单晶定向凝固组织，适合在高活性合金精密铸造及定向凝固过程中的应用。

[0046] 本实施例以钛合金中的TiAl合金的定向凝固为实例在本技术方案的前提下进行实施，给出了详细的实施方案和具体步骤过程，但本发明的保护范围不限于下述的实例中。本实例中提到的面层粘结剂钇溶胶、背层粘结剂硅溶胶均是精密铸造中常用的造型材料，成本低，易于使用。

[0047] 实施例二：

[0048] 本实施例与实施例一基本相同，特别之处在于：

[0049] 在本实施例中，一种 MgO-SrZrO_3 复合型壳，面层材料主要由面层填料和面层粘结剂组成，面层填料为 SrZrO_3 ， SrZrO_3 为200目的粉末颗粒，面层粘结剂采用二醋酸锆，二醋酸锆不与高活性金属熔体反应，面层材料的配比为：按照组分质量百分比，面层填料 SrZrO_3 为65%，面层粘结剂二醋酸锆为35%；背层材料由背层粘结剂和背层填料组成，背层填料为 MgO ， MgO 为120目的粉末颗粒，面层粘结剂采用硅溶胶，背层材料的配比为：按照组分质量百分比，背层填料 MgO 为65%，背层粘结剂硅溶胶为35%。本实施例由面层和背层组成总厚度为5mm的 MgO-SrZrO_3 复合型壳。

[0050] 在本实施例中，一种本实施例 MgO-SrZrO_3 复合型壳的制备方法，包括如下步骤：

[0051] a. 锆酸锶原料的预处理：本步骤与实施例一相同；

[0052] b. 型壳面层浆料的配制：

[0053] 以组分重量百分比进行计量，型壳的面层材料的涂料原料配方主要为： SrZrO_3 为65%，面层粘结剂二醋酸锆为35%；将涂料原料配制成 SrZrO_3 浆液，在步骤a中，作为原料的 SrZrO_3 的粒径为200目，在型壳面层浆料中还添加型壳面层浆料总量0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳面层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷，作为添加剂，在进行型壳面层浆料的配制时， SrZrO_3 浆液的具体制备过程为：首先将面层粘结剂二醋酸锆倒入浆料桶中，并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理，再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸；然后将 SrZrO_3 粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌，在 SrZrO_3 粉体粉料加入完毕后，再向浆

料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷,在进行搅拌后,控制粘度在15s,得到型壳面层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0054] c. 型壳背层浆料的配制:

[0055] 以组分重量百分比进行计量,型壳的背层涂料原料配方主要为:MgO为65%,背层粘结剂硅溶胶为35%;将涂料原料配制成MgO浆液,MgO浆液采用MgO的平均粒径为120目,在型壳背层浆料中还添加型壳背层浆料总量0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳背层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷,作为添加剂,在进行型壳背层浆料的配制时,MgO浆液的具体制备过程为:首先将背层粘结剂硅溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸;然后将MgO粉体粉料逐步倒入浆料桶中继续进行搅拌,在MgO粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷;在进行搅拌后,控制粘度在10~20s之间,得到型壳背层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0056] d. 复合型壳预制体的制备:

[0057] 在步骤b中的浆料制备好后,首先采用浸涂方法,将蜡模浸入粘度为15s的型壳面层浆料中进行浸涂,浸渍3分钟后,即稍待片刻,再取出来对蜡型进行控浆,待多余的型壳面层浆料流淌下来之后,使面层浆料均匀地涂挂在蜡模上,然后用粒径为80~120目的SrZrO₃骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模表面涂挂的面层涂料膜上,然后待面层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复2次上述面层浆料浸涂和面层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型上的型壳面层干燥固化;然后采用涂覆方法制备背层,使背层浆料均匀地涂挂在与蜡模结合的型壳面层上,然后用粒径为20目的MgO骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模外表面涂挂的背层涂料膜上,然后待背层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复2次上述背层浆料浸涂和背层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型外部的型壳背层干燥固化,即形成依次由面层和背层组成的总厚度为5mm的MgO-SrZrO₃复合型壳预制体;

[0058] e. 型壳的脱蜡:

[0059] 采用微波脱蜡方法,完成对步骤d中制备的MgO-SrZrO₃复合型壳和蜡型的组合体脱蜡处理过程,得到MgO-SrZrO₃复合型壳素坯;

[0060] f. 复合型壳的焙烧:

[0061] 将在步骤d中制备的已脱蜡的MgO-SrZrO₃复合型壳素坯放入焙烧炉中在保护气氛中烧结,控制烧结温度为1150℃,烧结至少2小时,然后于300℃下保温3小时,再进行随炉冷却至室温,最终得到MgO-SrZrO₃复合型壳成品。

[0062] 本实施例制备了一种高活性合金精密铸造及定向凝固用复合型壳,型壳的造型材料包括 SrZrO₃、氧化镁、二醋酸锆、硅溶胶、表面活性剂硬脂酸、消泡剂聚二甲基硅氧烷。型壳的面层材料为SrZrO₃,背层材料为氧化镁。本实施例复合型壳与高活性金反应程度小,铸件表面形成的粘污层厚度小;以氧化镁为背层锆酸锆陶瓷型壳的强度高,铸件表面的光洁度高;含有锆酸锆的涂料稳定不易胶凝,悬浮性好,保存时间长。

[0063] 实施例三:

[0064] 本实施例与前述实施例基本相同,特别之处在于:

[0065] 在本实施例中,一种MgO-SrZrO₃复合型壳,面层材料主要由面层填料和面层粘结剂组成,面层填料为SrZrO₃,SrZrO₃为200目的粉末颗粒,面层粘结剂采用二醋酸锆,二醋酸

锆不与高活性金属熔体反应,面层材料的配比为:按照组分质量百分比,面层填料 SrZrO_3 为95%,面层粘结剂二醋酸锆为5%;背层材料由背层粘结剂和背层填料组成,背层填料为 MgO , MgO 为120目的粉末颗粒,面层粘结剂采用硅溶胶,背层材料的配比为:按照组分质量百分比,背层填料 MgO 为95%,背层粘结剂硅溶胶为5%。本实施例由面层和背层组成总厚度为5mm的 MgO-SrZrO_3 复合型壳。

[0066] 在本实施例中,一种本实施例 MgO-SrZrO_3 复合型壳的制备方法,包括如下步骤:

[0067] a. 锆酸锶原料的预处理:本步骤与实施例一相同;

[0068] b. 型壳面层浆料的配制:

[0069] 以组分重量百分比进行计量,型壳的面层材料的涂料原料配方主要为: SrZrO_3 为95%,面层粘结剂二醋酸锆为5%;将涂料原料配制成 SrZrO_3 浆液,在步骤a中,作为原料的 SrZrO_3 的粒径为200目,在型壳面层浆料中还添加型壳面层浆料总量0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳面层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷,作为添加剂,在进行型壳面层浆料的配制时, SrZrO_3 浆液的具体制备过程为:首先将面层粘结剂二醋酸锆倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸;然后将 SrZrO_3 粉体粉料逐步加入浆料桶中继续进行搅拌,在 SrZrO_3 粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷,在进行搅拌后,控制粘度在65s,得到型壳面层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0070] c. 型壳背层浆料的配制:

[0071] 以组分重量百分比进行计量,型壳的背层涂料原料配方主要为: MgO 为95%,背层粘结剂硅溶胶为5%;将涂料原料配制成 MgO 浆液, MgO 浆液采用 MgO 的平均粒径为120目,在型壳背层浆料中还添加型壳背层浆料总量0.5wt%的表面活性剂硬脂酸和型壳背层浆料总量0.5wt%的消泡剂聚二甲基硅氧烷,作为添加剂,在进行型壳背层浆料的配制时, MgO 浆液的具体制备过程为:首先将背层粘结剂硅溶胶倒入浆料桶中,并对浆料桶中的材料进行搅拌预处理,再向浆料桶中加入表面活性剂硬脂酸;然后将 MgO 粉体粉料逐步倒入浆料桶中继续进行搅拌,在 MgO 粉体粉料加入完毕后,再向浆料桶中加入消泡剂聚二甲基硅氧烷;在进行搅拌后,控制粘度在10~20s之间,得到型壳背层浆料,测量型壳面层浆料的粘度所用的粘度杯为美制4号流杯;

[0072] d. 复合型壳预制体的制备:

[0073] 在步骤b中的浆料制备好后,首先采用浸涂方法,将蜡模浸入粘度为65s的型壳面层浆料中进行浸涂,浸渍3分钟后,即稍待片刻,再取出来对蜡型进行控浆,待多余的型壳面层浆料流淌下来之后,使面层浆料均匀地涂挂在蜡模上,然后用粒径为80~120目的 SrZrO_3 骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模表面涂挂的面层涂料膜上,然后待面层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复1次上述面层浆料浸涂和面层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型上的型壳面层干燥固化;然后采用涂覆方法制备背层,使背层浆料均匀地涂挂在与蜡模结合的型壳面层上,然后用粒径为20目的 MgO 骨料粉体进行表面均匀撒砂,撒在蜡模外表面涂挂的背层涂料膜上,然后待背层涂料膜充分干燥和硬化后,再重复3次上述背层浆料浸涂和背层涂料膜固化步骤,使结合于蜡型外部的型壳背层干燥固化,即形成依次由面层和背层组成的总厚度为5mm的 MgO-SrZrO_3 复合型壳预制体;

[0074] e. 型壳的脱蜡:本步骤与实施例一相同;

[0075] f.复合型壳的焙烧:

[0076] 将在步骤d中制备的已脱蜡的MgO-SrZrO₃复合型壳素坯放入焙烧炉中在保护气氛中烧结,控制烧结温度为1250℃,烧结至少1小时,然后于300℃下保温2小时,再进行随炉冷却至室温,最终得到MgO-SrZrO₃复合型壳成品。

[0077] 本实施例制备了一种高活性合金精密铸造及定向凝固用复合型壳,型壳的造型材料包括 SrZrO₃、氧化镁、二醋酸锆、硅溶胶、表面活性剂硬脂酸、消泡剂聚二甲基硅氧烷。型壳的面层材料为SrZrO₃,背层材料为氧化镁。本实施例复合型壳与高活性金反应程度小,铸件表面形成的粘污层厚度小;以氧化镁为背层锆酸锶陶瓷型壳的强度高,铸件表面的光洁度高;含有锆酸锶的涂料稳定不易胶凝,悬浮性好,保存时间长。

[0078] 上面结合附图对本发明实施例进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以根据本发明的发明创造的目的做出多种变化,凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合或简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明MgO-SrZrO₃复合型壳、应用及其制备方法的技术原理和发明构思,都属于本发明的保护范围。

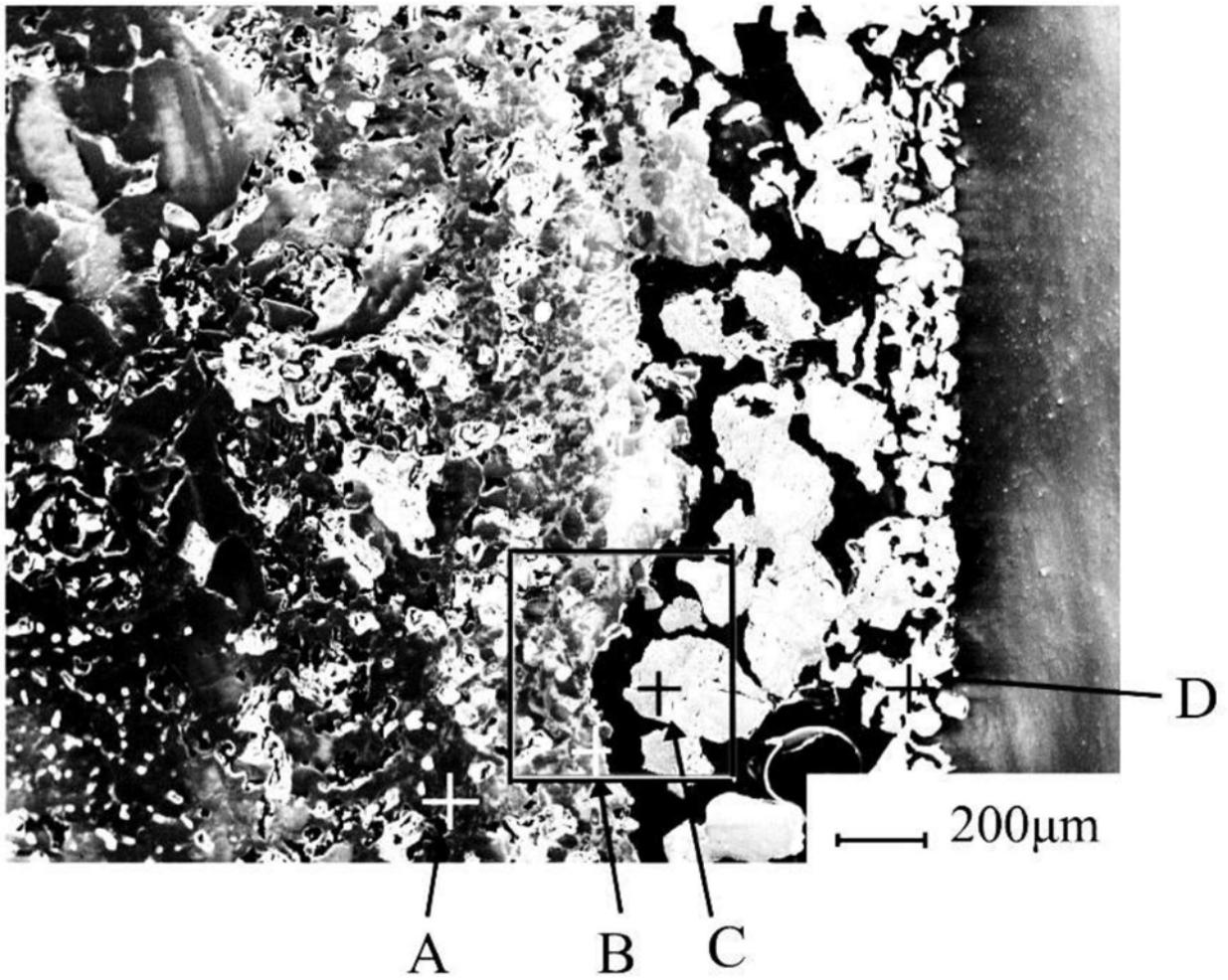


图1