



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103286256 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201310063878.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.02.28

B22C 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B22C 3/00(2006.01)

申请公布号 CN 103286256 A

B22C 9/04(2006.01)

(43)申请公布日 2013.09.11

B22C 7/02(2006.01)

(30)优先权数据

审查员 钱晏强

13/407917 2012.02.29 US

(73)专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 B.P.布莱 S.班彻里 M.维默

J.麦基弗 B.艾利斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孔青 林森

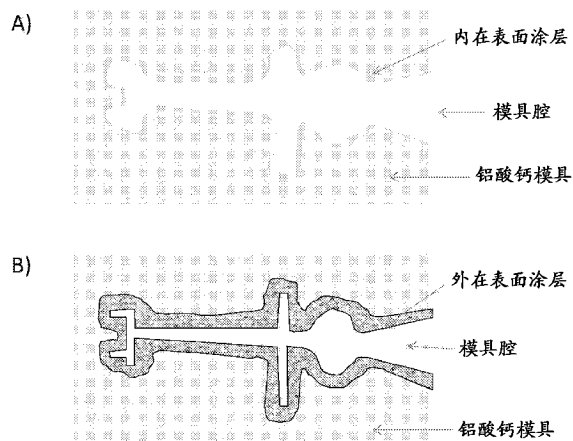
权利要求书3页 说明书22页 附图7页

(54)发明名称

用于铸塑钛和铝化钛合金的模具和表面涂层组合物以及方法

(57)摘要

本公开主要涉及模具组合物和模塑方法以及这样模塑的制品。更具体地,本公开涉及模具组合物、内在表面涂层组合物和铸塑含钛制品的方法以及这样模塑的含钛制品。



1. 一种用于铸塑含钛制品的模具,所述模具包含:

包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石的铝酸钙水泥,其中在模具的主体和模具腔之间,所述模具具有10微米-250微米的内在表面涂层,并且在所述内在表面涂层中存在多于30重量%单铝酸钙。

2. 权利要求1所述的模具,其中所述表面涂层为连续的内在表面涂层。

3. 权利要求1所述的模具,其中所述模具包含模具的主体和内在表面涂层,并且其中所述模具的主体和所述内在表面涂层具有不同的组成,并且所述内在表面涂层包含粒度小于50微米的铝酸钙。

4. 权利要求1所述的模具,其中所述模具包含模具的主体和内在表面涂层,并且其中所述模具的主体和所述内在表面涂层具有不同的组成,并且其中所述模具的主体包含大于50微米的氧化铝颗粒。

5. 权利要求1所述的模具,其中所述模具包含模具的主体和内在表面涂层,并且其中所述模具的主体包含大于50微米的氧化铝颗粒,而所述内在表面涂层包含尺寸小于50微米的铝酸钙颗粒。

6. 权利要求1所述的模具,其中比起模具的主体,所述内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多至少20%。

7. 权利要求1所述的模具,其中比起模具的主体,所述内在表面涂层中氧化铝的重量分数少至少20%。

8. 权利要求1所述的模具,其中比起模具的主体,所述内在表面涂层中铝酸钙的重量分数多至少20%,氧化铝的重量分数少至少20%,并且钙铝石的重量分数少至少50%。

9. 权利要求1所述的模具,其中在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多于0.60,并且钙铝石的重量分数小于0.10。

10. 权利要求1所述的模具,其中在模具的主体中所述单铝酸钙的重量分数为0.05-0.95,而在内在表面涂层中所述单铝酸钙的重量分数为0.10-0.90。

11. 权利要求1所述的模具,其中在模具的主体中所述二铝酸钙的重量分数为0.05-0.80,而在内在表面涂层中所述二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90。

12. 权利要求1所述的模具,其中在模具组合物的主体中所述钙铝石的重量分数为0.01-0.30,而在内在表面涂层中所述钙铝石的重量分数为0.001-0.05。

13. 权利要求1所述的模具,其中在模具的主体中所述单铝酸钙的重量分数为0.05-0.95,而在内在表面涂层中所述单铝酸钙的重量分数为0.1-0.9;在模具的主体中所述二铝酸钙的重量分数为0.05-0.80,而在内在表面涂层中所述二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90;并且其中在模具组合物的主体中所述钙铝石的重量分数为0.01-0.30,而在内在表面涂层中所述钙铝石的重量分数为0.001-0.05。

14. 权利要求1所述的模具,其在模具的主体中还包含外部尺寸小于500微米的氧化铝颗粒。

15. 权利要求1所述的模具,其中所述铝酸钙水泥占用于制备模具的组合物的多于30重量%。

16. 权利要求1所述的模具,所述模具还包含氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒,或它们的组合物。

17. 权利要求16所述的模具,其中所述氧化铝颗粒占用于制备模具的组合物的40重量%-68重量%。

18. 权利要求1所述的模具,所述模具还包含空心氧化铝颗粒。

19. 权利要求1所述的模具,所述模具还包含模具组合物的多于10重量%并且小于50重量%的氧化钙。

20. 权利要求1所述的模具,其中在用于制备模具的初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为71-78%。

21. 权利要求1所述的模具,其中在用于制备模具的具有大规格氧化铝的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为75%-90%。

22. 权利要求1所述的模具,其中所述含钛制品包括含铝化钛的涡轮叶片。

23. 权利要求1所述的模具,其中所述模具还包含二氧化硅。

24. 用于铸塑含钛制品的模具的表面涂层组合物,所述表面涂层组合物包含:

单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石,其中所述表面涂层组合物为内在表面涂层,为10微米-250微米厚,并且位于模具的主体与朝向模具腔的模具表面之间,并且在所述内在表面涂层中存在多于30重量%单铝酸钙。

25. 权利要求24的表面涂层组合物,其中所述表面涂层包含粒度小于50微米的铝酸钙。

26. 权利要求24所述的表面涂层组合物,其中比起模具的主体,所述内在表面涂层中铝酸钙的重量分数多至少20%,氧化铝的重量分数少至少20%,并且钙铝石的重量分数少至少50%。

27. 权利要求24所述的表面涂层组合物,其中在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多于0.60,并且钙铝石的重量分数小于0.10。

28. 权利要求24所述的表面涂层组合物,其中在内在表面涂层中所述单铝酸钙的重量分数为0.10-0.90;在内在表面涂层中所述二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90;并且其中在内在表面涂层中所述钙铝石的重量分数为0.001-0.05。

29. 权利要求24所述的表面涂层组合物,其中所述组合物还包含二氧化硅。

30. 一种形成用于铸塑含钛制品的模具的方法,所述方法包括:

使铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,其中在初始铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为70%-80%,并且浆料的粘度为50-150厘泊;

将氧化物颗粒加入到浆料中,使得在具有大规格氧化物颗粒的最终的铝酸钙/液体混合物中,固体的重量百分比为75%-90%;

将浆料引入到含有短效图案的模具腔中;和

允许浆料在模具腔中固化,以形成含钛制品的模具;

其中,在所述模具的主体和模具腔之间,所述模具具有厚度为10微米-250微米的内在表面涂层,并且在所述内在表面涂层中存在多于30重量%单铝酸钙。

31. 一种用于钛和钛合金的铸塑方法,所述方法包括:

得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物,其中将铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,并且其中在具有大规格氧化铝的最终的铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为75%-90%;

将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中;

固化所述熔模铸造模具组合物；
从模具中除去所述短效图案；
焙烧模具；
将模具预热至模具铸塑温度；
将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中；
使熔融的钛或钛合金凝固，并且形成凝固的钛或钛合金铸件；和
从模具中移出所述凝固的钛或钛合金铸件；
其中，在所述模具的主体和模具腔之间，所述模具具有厚度为10微米-250微米的内在表面涂层，并且在所述内在表面涂层中存在多于30重量%单铝酸钙。

32. 一种钛或钛合金制品，所述制品通过权利要求31所述的铸塑方法制备。

用于铸塑钛和铝化钛合金的模具和表面涂层组合物以及方法

背景技术

[0001] 对于可靠性、重量、功率、经济和操作使用寿命而言,现代燃气轮机或燃气涡轮必须满足最高要求。在开发这样的涡轮中,除了别的以外,材料选择、对新的合适的材料的搜寻以及对新的生产方法的搜寻在满足标准和满足该要求中起到重要的作用。

[0002] 用于燃气轮机的材料可包括钛合金、镍合金(也称为超合金)和高强度钢。对于飞机发动机,钛合金通常用于压缩机零件,镍合金适用于飞机发动机的热零件,而高强度钢例如用于压缩机壳体和涡轮壳体。高度载荷或受应力的燃气轮机部件,例如用于压缩机的部件,例如通常为锻造的零件。另一方面,用于涡轮的部件,通常体现为熔模铸造零件。

[0003] 虽然熔模铸造不是新的工艺,但是随着更加错综复杂零件的要求提高,熔模铸造市场持续增长。由于对高品质精密铸件的高要求,持续需要开发新的方式来更加快、有效、廉价地制备具有更高品质的熔模铸件。

[0004] 用于铸塑珠宝和牙齿假体行业的由熔融二氧化硅、方石英、石膏等组成的常规的熔模铸造模具化合物(investment mold compound)通常不适于铸塑反应性合金,例如钛合金。一个原因是因为在模塑钛和熔模铸造模具之间存在反应。

[0005] 需要一种与钛和铝化钛合金不显著反应的简单的熔模铸造模具。以前已采取使用陶瓷外壳模具用于钛合金铸件的方法。在先前实例中,为了降低常规的熔模铸造模具化合物的限制,已开发若干另外的模具材料。例如,开发了氧化膨胀类型的熔模铸造化合物,其中氧化镁或氧化锆用作主要成分,并且将金属锆加入到主要组成中,以补偿由于铸塑金属的凝固引起的收缩。因此,还需要简单和可靠的熔模铸造方法,其允许从不与金属或金属合金显著反应的熔模铸造模具容易提取近净形状(near-net-shape)金属或金属合金。

[0006] 发明概述

[0007] 本公开的多方面提供克服常规技术的限制的铸塑模具组合物、铸塑方法和铸塑制品。虽然本公开的一些方面可涉及制造航天行业的部件,例如,发动机涡轮叶片,但是本公开的多方面可用于在任何行业中制造任何部件,特别是,含钛和/或钛合金的那些部件。

[0008] 本公开的一方面为一种用于铸塑含钛制品的模具,所述模具包含:包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石的铝酸钙水泥,其中在模具的主体和模具腔之间,所述模具具有约10微米-约250微米的内在表面涂层。在一个实施方案中,表面涂层为连续的内在表面涂层。在一个实施方案中,所述模具还包含二氧化硅,例如,胶态二氧化硅。

[0009] 在一个实例中,模具包含模具的主体和内在表面涂层,其中模具的主体和内在表面涂层具有不同的组成,并且内在表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。在另一个实施方案中,模具包含模具的主体和内在表面涂层,其中模具的主体和内在表面涂层具有不同的组成,并且其中所述模具的主体包含大于约50微米的氧化铝颗粒。在另一个实例中,模具包含模具的主体和内在表面涂层,其中所述模具的主体包含大于约50微米的氧化铝颗粒,并且所述内在表面涂层包含尺寸小于约50微米的铝酸钙颗粒。

[0010] 在某些实施方案中,比起模具的主体,内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多至少20%。在一个实施方案中,比起模具的主体,内在表面涂层中氧化铝的重量分数少至少

20%。在另一个实施方案中,比起模具的主体,内在表面涂层中铝酸钙的重量分数多至少20%,氧化铝的重量分数少至少20%,并且钙铝石的重量分数少至少50%。

[0011] 在一个实例中,在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多于0.60,并且钙铝石的重量分数小于0.10。在一个实施方案中,在模具的主体中单铝酸钙的重量分数为约0.05-0.95,而在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为约0.10-0.90。在另一个实施方案中,在模具的主体中二铝酸钙的重量分数为约0.05-约0.80,而在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为约0.05-0.90。在又一个实施方案中,在模具组合物的主体中钙铝石的重量分数为约0.01-约0.30,而在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为约0.001-0.05。在一个具体的实施方案中,在模具的主体中单铝酸钙的重量分数为约0.05-0.95,而在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为约0.1-0.90;在模具的主体中二铝酸钙的重量分数为约0.05-约0.80,而在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为约0.05-0.90;并且其中在模具组合物的主体中钙铝石的重量分数为约0.01-约0.30,而在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为约0.001-0.05。

[0012] 在一个实例中,在模具的主体中,模具还包含外部尺寸小于约500微米的氧化铝颗粒。在一个实例中,氧化铝颗粒占用于制备模具的组合物的约40重量%-约68重量%。这些氧化铝颗粒可为空心的。在另一个实施方案中,铝酸钙水泥占用于制备模具的组合物的多于30重量%。在一个实施方案中,模具还包含模具组合物的多于约10重量%并且小于约50重量%的氧化钙。

[0013] 在一个实例中,模具还包含氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒,或它们的组合物。

[0014] 在一个实例中,在用于制备模具的初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约71%-约78%。在另一个实例中,在用于制备模具的具有大规格氧化铝的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%。

[0015] 本公开的一方面为在模具中形成的含钛制品。在一个实例中,制品包含含铝化钛的涡轮叶片。在一方面,本公开为本文描述的模具,其中所述模具形成含钛制品。在一个相关的实施方案中,含钛制品包含含铝化钛的涡轮叶片。

[0016] 本公开的一方面为用于铸塑含钛制品的模具的表面涂层组合物,所述表面涂层组合物包含:单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石,其中所述表面涂层组合物为内在表面涂层,为约10微米-约250微米厚,并且位于模具的主体与朝向模具腔的模具的表面之间。在一个实例中,表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。在一个实施方案中,表面涂层组合物还包含二氧化硅,例如,胶态二氧化硅。

[0017] 在一个实施方案中,比起模具的主体,内在表面涂层中铝酸钙的重量分数多至少20%,氧化铝的重量分数少至少20%,并且钙铝石的重量分数少至少50%。在一个实例中,在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多于0.60,并且钙铝石的重量分数小于0.10。在一个实施方案中,在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为0.10-0.90;在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90;并且在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为0.001-0.05。

[0018] 本公开的一方面为一种用于形成用于铸塑含钛制品的铸塑模具的方法,所述方法包括:使铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,其中在初始铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约70%-约80%,并且浆料的粘度为约10-约250厘泊;将氧化物颗粒加入到

浆料中,使得在具有大规格(大于50微米)氧化物颗粒的最终铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%;将浆料引入到含有短效图案(fugitive pattern)的模具腔中;和允许浆料在模具腔中固化,以形成含钛制品的模具。

[0019] 本公开的一方面为一种用于钛和钛合金的铸塑方法,所述方法包括:得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物,其中将铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,并且其中在具有大规格氧化铝的最终铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%,并且其中所得到的模具具有内在表面涂层;将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中;固化所述熔模铸造模具组合物;从模具中除去短效图案;焙烧(firing)模具;将模具预热至模具铸塑温度;将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中;使熔融的钛或钛合金凝固,并且形成凝固的钛或钛合金铸件;和从模具中移出所述凝固的钛或钛合金铸件。在一个实施方案中,要求保护通过本文教导的铸塑方法制备的钛或钛合金制品。

[0020] 本公开的一方面为用于铸塑含钛制品的模具组合物,所述组合物包含:包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石的铝酸钙水泥。在一个实施方案中,模具组合物还包含空心氧化铝颗粒。本公开的另一方面为含铝酸钙的含钛制品铸塑模具组合物。例如,本公开的一方面可独特地适于提供模具组合物,所述模具组合物用于用来铸塑含钛和/或含钛合金的制品或部件例如含钛涡轮叶片的模具。

[0021] 结合附图,由本公开的多个方面的以下详细说明,本公开的这些和其它方面、特征和优点将变得显而易见。

[0022] 附图概述

[0023] 在说明书的结论处,在权利要求书中特别指出和清楚地要求保护视作本发明的主题。结合附图,由本发明的多方面的以下详细说明,本公开的前述和其它特征和优点将变得容易理解,附图中:

[0024] 图1a和1b显示在高温焙烧后模具微观结构的一个实施例,其具有在1000℃下焙烧的模具的横截面的反向散射电子成像扫描电子显微镜图像,其中图1a表示存在的氧化铝颗粒,图1b表示铝酸钙水泥。图1a还显示模具微观结构,显示模具的主体,内在表面涂层的位置,和模具/模具腔的内表面。

[0025] 图2a和图2b显示在高温焙烧后模具微观结构的一个实施例,其具有在1000℃下焙烧的模具的横截面的反向散射电子成像扫描电子显微镜图像,其中图2a表示存在的铝酸钙水泥和微型(fine scale)氧化铝颗粒,图2b表示氧化铝颗粒。图2b还显示模具微观结构,显示模具的主体,内在表面涂层的位置,和模具/模具腔的内表面。

[0026] 图3和4显示在高温焙烧后模具微观结构的实施例,显示氧化铝和单铝酸钙,其中单铝酸钙与氧化铝反应,以形成二铝酸钙,并且其中在一个实施例中,将模具焙烧,以使钙铝石含量最小化。

[0027] 图5a显示根据本公开的多方面的流程图,说明一种用于形成用于铸塑含钛制品的铸塑模具的方法。

[0028] 图5b显示根据本公开的多方面的流程图,说明一种用于钛和钛合金的铸塑方法。

[0029] 图6显示作为温度的函数的模具主体的导热性;将模具的导热性与整体氧化铝的导热性(NIST数据)比较。

[0030] 图7显示具有表面涂层的模具的示意图。图7中的A)图显示具有例如约100微米厚

的内在表面涂层的模具。示意性显示内在表面涂层,其中还指示模具腔和铝酸钙模具位置。图7中的B)图显示具有约100微米厚的外在表面涂层的模具。示意性显示外在表面涂层,其中还指示模具腔和铝酸钙模具位置。

[0031] 发明详述

[0032] 本公开主要涉及模具组合物和模具制备方法和由模具铸塑的制品,更具体地,本公开涉及模具组合物和铸塑含钛制品的方法以及这样模塑的含钛制品。

[0033] 从铸件应铸塑为“近净形状”的角度来看,在熔模铸造外壳模具中通过熔模铸造钛及其合金来制造基于钛的部件造成问题。也就是,可将部件铸塑为部件实质上最终期望的尺寸,并且需要很少或不需要最终的处理或机械加工。例如,一些常规的铸件可仅需要化学研磨操作,以除去在铸件上存在的任何 α 壳体(alpha case)。然而,在铸件中位于 α 壳体下面的任何表面下的陶瓷包含物通常不能通过化学研磨操作除去,并且可能因模具表面涂层和模具中的任何反应性金属(例如,反应性铝化钛)之间的反应而形成。

[0034] 本公开提供了一种用于铸塑近净形状钛和铝化钛部件(例如,涡轮叶片或机翼)的新方法。本公开的实施方案提供用于熔模铸造模具的物质的组合物和提供改进的钛和钛合金部件的铸塑方法,所述部件例如用于航天、工业和海运行业。在一些方面,模具组合物提供这样的模具,其含有在模具制备期间提供改进的模具强度和/或在铸塑期间提供提高的对与铸塑金属反应的抗性的相。本公开的多方面的模具可能能够在高压下铸塑,这是近净形状铸塑方法期望的。已鉴定例如含有铝酸钙水泥和氧化铝颗粒和优选的组成相的模具组合物,其提供具有改进的性质的铸件。

[0035] 在一方面,模具的组成相包含单铝酸钙(CaAl_2O_4)。本发明人发现由于至少两个原因而期望单铝酸钙。首先,本发明人理解,单铝酸钙促进在模具制备的初始阶段期间在水泥颗粒之间的液压结合(hydraulic bond)形成,认为该液压结合在模具构造期间提供模具强度。第二,本发明人理解,单铝酸钙经历非常低速率的与基于钛和铝化钛的合金的反应。在某一实施方案中,向本公开的模具组合物(例如,铝酸钙水泥形式的熔模铸造模具)提供单铝酸钙。在一方面,模具组合物包含铝酸钙水泥和氧化铝(即,氧化铝)的混合物。

[0036] 在本公开的一方面,在铸塑期间,模具组合物提供与合金最小的反应,并且模具提供具有所需的组分性质的铸件。铸件的外部性质包括诸如形状、几何结构和表面光洁度等特征。铸件的内部性质包括机械性质、微观结构、低于规定尺寸并且在容许的限度内的缺陷(例如孔和内含物)。

[0037] 在一个实施方案中,在模具的主体和模具腔之间,模具含有连续的内在表面涂层。在一个相关的实施方案中,内在表面涂层为约50微米-约250微米。在某些情况下,表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。模具组合物可使得模具的主体包含氧化铝和大于约50微米的颗粒。在某一实施方案中,比起模具的主体,表面涂层具有较少的氧化铝,并且其中比起模具的主体,表面涂层具有更多的铝酸钙。

[0038] 在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比以及在最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为本公开的特征。在一个实例中,在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约71%-约78%。在一个实例中,在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约70%-约80%。在另一个实例中,在具有大规格氧化铝(>100微米)氧化铝颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%。将

初始铝酸钙水泥和微型(小于10微米)氧化铝与水混合,以提供均匀和均质浆料;通过向初始浆料中加入大规格(大于100微米)氧化铝并且混合2-15分钟以获得均匀混合物,而形成最终的模具混合物。

[0039] 本公开的一方面的模具组合物提供低成本铸塑铝化钛(TiAl)涡轮叶片,例如,TiAl低压涡轮叶片。模具组合物可提供铸塑近净形状零件的能力,所述近净形状零件比起使用常规的外壳模具和重力铸塑制备的零件,需要较少机械加工和/或处理。本文使用的表述“近净形状”意指制品的初始生产接近制品的最终(净)形状,降低进一步处理的需要,例如,广泛的机械加工和表面精加工。本文使用的术语“涡轮叶片”是指蒸汽涡轮叶片和燃气涡轮叶片二者。

[0040] 因此,本公开解决生产模具(例如,熔模铸造模具)的挑战,所述模具不与钛和铝化钛合金显著反应。此外,根据本公开的一些方面,模具的强度和稳定性允许高压铸塑方法,例如离心铸塑。本公开的技术优点之一在于,在一方面,本公开可改进可例如由铝酸钙水泥和氧化铝熔模铸造模具产生的净形状铸件的结构完整性。更高的强度(例如,更高的疲劳强度)允许制造更轻的部件。此外,具有更高的疲劳强度的部件可持续更久,因此具有较低的寿命周期成本。

[0041] 铸塑模具组合物

[0042] 本公开的多方面提供用于可提供钛和钛合金的改进部件的熔模铸造模具的物质的组合物。在本公开的一方面,可提供铝酸钙水泥形式的单铝酸钙。铝酸钙水泥可称为“水泥”或“粘合剂”。在某些实施方案中,将铝酸钙水泥与氧化铝颗粒混合,以提供可铸塑的熔模铸造模具混合物。在可铸塑的模具混合物中铝酸钙水泥可大于约30重量%。在某些实施方案中,在可铸塑的模具混合物中铝酸钙水泥为约30重量%-约60重量%。在可铸塑的模具混合物(铸塑模具组合物)中使用大于30重量%的铝酸钙水泥为本公开的特性。对适当的铝酸钙水泥化学性质和氧化铝配方的选择为模具性能的因素。在一方面,在模具组合物中可提供足够量的氧化钙,以使与钛合金的反应最小化。

[0043] 在一方面,模具组合物,例如,熔模铸造模具组合物,可包含铝酸钙水泥和氧化铝颗粒的多相混合物。铝酸钙水泥可用作粘合剂,例如,铝酸钙水泥粘合剂可提供模具结构的主要骨骼结构。铝酸钙水泥可在模具中包含连续相并且在固化和铸塑期间提供强度。模具组合物可由铝酸钙水泥和氧化铝组成,也就是,铝酸钙水泥和氧化铝可基本上构成模具组合物的仅有的组分,含有很少或不合其它组分。在一个实施方案中,本公开包括包含铝酸钙的含钛制品铸塑模具组合物。在另一个实施方案中,铸塑模具组合物还包含氧化物颗粒,例如,空心氧化物颗粒。根据本公开的各方面,氧化物颗粒可为氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒、它们的组合,或它们的组合物。在一个实施方案中,氧化物颗粒可为一种或多种不同的氧化物颗粒的组合。

[0044] 铸塑模具组合物还可包含例如空心颗粒形式的氧化铝,也就是,具有基本上由氧化物围绕的空心核或基本上空心核的颗粒。这些空心氧化铝颗粒可占氧化铝的约99%,并且具有约10毫米[mm]或更少的外部尺寸,例如,宽度或直径。在一个实施方案中,空心氧化铝颗粒具有约1毫米[mm]或更少的外部尺寸,例如,宽度或直径。在另一个实施方案中,氧化铝包含可具有约10微米[μm]-约10,000微米范围的外部尺寸的颗粒。在某些实施方案中,空心氧化物颗粒可包含空心氧化铝球体(直径通常大于100微米)。空心氧化铝球体可掺入到

铸塑模具组合物中,并且空心球体可具有一定范围的几何形状,例如,圆形颗粒或不规则的聚集体。在某些实施方案中,氧化铝可包括圆形颗粒和空心球体二者。在一方面,发现这些几何形状提高熔模铸造模具混合物的流动性。增强的流动性通常可改进由模具生产的最终铸件的表面光洁度和表面特征的保真度或准确性。

[0045] 氧化铝包含外部尺寸为约10微米-约10,000微米的颗粒。在某些实施方案中,氧化铝包含外部尺寸(例如,直径或宽度)小于约500微米的颗粒。氧化铝可占铸塑模具组合物的约0.5重量%-约80重量%。备选地,氧化铝占铸塑模具组合物的约40重量%-约60重量%。备选地,氧化铝占铸塑模具组合物的约40重量%-约68重量%。

[0046] 在一个实施方案中,铸塑模具组合物还包含氧化钙。氧化钙可为铸塑模具组合物的约10重量%并且小于约50重量%。最终的模具通常可具有小于2克/立方厘米的密度和大于500磅/平方英寸[psi]的强度。在一个实施方案中,氧化钙为铸塑模具组合物的约30重量%并且小于约50重量%。备选地,氧化钙为铸塑模具组合物的约25重量%并且小于约35重量%。

[0047] 本公开的一方面为一种用于铸塑含钛制品的模具,所述模具包含:包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石的铝酸钙水泥,其中在模具的主体和模具腔之间,模具具有约10微米-约250微米的内在表面涂层。在一个实施方案中,表面涂层为连续的内在表面涂层。

[0048] 在一个具体的实施方案中,本公开的铸塑模具组合物包含铝酸钙水泥。铝酸钙水泥包含含有钙和铝的至少三个相或组分:单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)和钙铝石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)。在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数可多于0.60,并且钙铝石的重量分数可小于0.10。在一个实施方案中,在模具的主体中单铝酸钙的重量分数为约0.05-0.95,而在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为约0.1-0.90。在另一个实施方案中,在模具的主体中二铝酸钙的重量分数为约0.05-约0.80,而在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为约0.05-0.90。在又一个实施方案中,在模具组合物的主体中钙铝石的重量分数为约0.01-约0.30,而在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为约0.001-0.05。

[0049] 模具的主体和内在表面涂层的精确组成可不同。例如,在模具的主体中单铝酸钙的重量分数为约0.05-0.95,而在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为约0.1-0.90;在模具的主体中二铝酸钙的重量分数为约0.05-约0.80,而在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为约0.05-0.90;并且其中在模具组合物的主体中钙铝石的重量分数为约0.01-约0.30,而在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为约0.001-0.05。

[0050] 在铝酸钙水泥中单铝酸钙的重量分数可多于约0.5,并且在铝酸钙水泥中钙铝石的重量分数可小于约0.15。在另一个实施方案中,铝酸钙水泥为铸塑模具组合物的多于30重量%。在一个实施方案中,铝酸钙水泥的粒度为约50微米或更少。

[0051] 在一个实施方案中,适用于模具的主体的水泥的这些相的重量分数为0.05-0.95的单铝酸钙、0.05-0.80的二铝酸钙和0.01-0.30的钙铝石。在一个实施方案中,在模具的表面涂层中这些相的重量分数为0.1-0.90的单铝酸钙、0.05-0.90的二铝酸钙和0.001-0.05的钙铝石。在另一个实施方案中,在表面涂层中单铝酸钙的重量分数多于约0.6,并且钙铝石的重量分数小于约0.1。在一个实施方案中,在模具的主体的水泥中单铝酸钙的重量分数多于约0.5,并且钙铝石的重量分数小于约0.15。

[0052] 在一个实施方案中,铝酸钙水泥的粒度为约50微米或更少。出于三个原因,优选粒

度小于50微米：首先，认为在模具混合和固化期间细粒度促进形成液压结合；第二，了解在焙烧期间细粒度促进颗粒间烧结，这可提高模具强度；第三，认为细粒度改进在模具中生产的铸塑制品的表面光洁度。铝酸钙水泥可作为粉末提供，并且可以其内在粉末形式或凝聚形式（例如作为喷雾干燥的附聚物）使用。铝酸钙水泥还可与微型（例如，尺寸小于10微米）氧化铝预先混合。在高温焙烧期间，由于烧结，认为微型氧化铝提供强度提高。在某些情况下，还可与或不与含微型氧化铝一起加入较大规格氧化铝（也就是，尺寸大于10微米）。

[0053] 空心氧化铝颗粒起至少两个功能的作用：[1] 它们在强度的最小降低的情况下降低模具的密度和重量；得到约500psi以上的强度水平，密度为约2g/cc以下；和[2] 它们降低模具的弹性模量，并且在铸塑后在模具和部件的冷却期间有助于提供顺应性。模具的提高了的顺应性和可压碎性可降低在部件上的拉伸应力。

[0054] 铝酸钙水泥组合物

[0055] 用于本公开的多方面的铝酸钙水泥通常包含钙和铝的三个相或组分：单铝酸钙（ CaAl_2O_4 ）、二铝酸钙（ CaAl_4O_7 ）和钙铝石（ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ）。单铝酸钙为存在于钙氧化铝水泥中的液压矿物质。单铝酸钙的水合有助于熔模铸造模具的高的早期强度。钙铝石在水泥中是合乎需要的，因为由于快速形成液压结合，钙铝石在模具固化的早期阶段期间提供强度。然而，通常在铸塑之间在模具的热处理期间将钙铝石除去。

[0056] 在一方面，在水泥制造窑炉中焙烧之后，初始铝酸钙水泥配方通常不处于热力学平衡。然而，在模具制备和高温焙烧之后，模具组合物朝向热力学稳定的构型移动，并且该稳定性对于随后的铸塑过程是有利的。在一个实施方案中，在水泥中单铝酸钙的重量分数大于0.5，并且钙铝石的重量分数小于0.15。将钙铝石掺入到模具的模具主体和表面涂层二者中，这是由于钙铝石为快速凝固铝酸钙，并且认为在固化的早期阶段期间为模具的主体和表面涂层提供强度。固化可在低温（例如，15℃-40℃温度）下进行，因为短效蜡图案对温度敏感，并且在超过约35℃的热暴露后失去其形状和性质。优选在低于30℃的温度下固化模具。

[0057] 铝酸钙水泥可通常通过将高纯度氧化铝与高纯度氧化钙或碳酸钙混合而生产；通常在熔炉或窑炉中将化合物的混合物加热至高温，例如，1000-1500℃的温度，让其反应。

[0058] 将在窑炉中生产的所得到的产物（在本领域称为水泥“熟料”），随后压碎、研磨和筛分，以生产具有优选的粒度的铝酸钙水泥。此外，设计和加工铝酸钙水泥，以具有最小量的杂质，例如，最小量的二氧化硅、钠和其它碱金属和铁氧化物。在一方面，铝酸钙水泥的靶水平是 Na_2O 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 的总和小于约2重量%。在一个实施方案中， Na_2O 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 的总和小于约0.05重量%。

[0059] 在本公开的一方面，提供铝酸钙水泥，其具有以氧化铝（ Al_2O_3 ）计超过35%重量的主体氧化铝浓度和小于65%重量的氧化钙。在一个相关的实施方案中，氧化钙的该重量小于50%。在一个实例中，水泥的最大氧化铝浓度可为约88%（例如，约12% CaO ）。在一个实施方案中，铝酸钙水泥具有高纯度并且含有至多70%氧化铝。在铸塑前，在焙烧的模具中，单铝酸钙的重量分数可最大化。可需要最小量的氧化钙，以使在铸塑合金和模具之间的反应最小化。如果在水泥中存在多于50%氧化钙，这可产生诸如钙铝石和铝酸三钙等相，并且在铸塑期间这些相不如单铝酸钙那么好地表现。氧化钙的优选的范围小于约50重量%并且大于约10重量%。

[0060] 如上所述,在模具的铝酸钙水泥/粘合剂中的三个相为单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)和钙铝石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)。比起其它铝酸钙相,在产生表面涂层的水泥中的单铝酸钙具有三个优点:1)将单铝酸钙掺入到模具中,因为单铝酸钙具有快速凝固响应(虽然不如钙铝石快)并且认为在固化的早期阶段期间为模具提供强度。快速产生模具强度提供铸塑模具的尺寸稳定性,并且该特性改进最终铸塑部件的尺寸一致性。2)对于正被铸塑的钛和铝化钛合金,单铝酸钙在化学上稳定。相对于二铝酸钙和具有较高氧化铝活度的其它铝酸钙相,优选单铝酸钙;这些相与正被铸塑的钛和铝化钛合金具有更多的反应性。3)单铝酸钙和二铝酸钙为低膨胀相,并且理解为在固化、脱蜡和随后的铸塑期间,防止在模具中形成高水平的应力。单铝酸钙的热膨胀行为与氧化铝密切匹配。

[0061] 表面涂层

[0062] 在某些实施方案中,在模具的主体和模具腔之间,模具含有连续的内在表面涂层。设计模具以含有在模具制备期间提供改进的模具强度的相,并且设计连续的表面涂层,以在铸塑期间提供对反应提高的抗性。模具能在高压下铸塑,这对于净形状铸塑方法是期望的。已鉴定铸塑模具组合物、表面涂层组合物和用于表面涂层和模具的主体的优选的组成相,其提供具有改进的性质的铸件。

[0063] 表面涂层定义为与模具中的内表面或者模具腔相邻的模具的区域。在一个实施方案中,表面涂层通常认为是约100微米厚的区域。为了更有效,表面涂层为连续的。在表面涂层后面并且远离模具腔的区域称为模具的主体。

[0064] 本公开的一方面为用于铸塑含钛制品的模具的表面涂层组合物,所述表面涂层组合物包含:单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石,其中表面涂层组合物为内在表面涂层,为约10微米-约250微米厚,并且位于模具的主体与朝向模具腔的模具的表面之间。在一个实例中,表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。

[0065] 比起使用外在表面涂层,使用内在表面涂层具有优点。具体地,用于铸塑的模具中的外在表面涂层(例如氧化钇或锆石)在模具加工和铸塑、尤其是高压铸塑期间可退化、裂纹和散裂。当模具填充熔融的金属时,从外在表面涂层分离的表面涂层块可被夹带在铸件中,并且陶瓷表面涂层变为在最终的零件中的包含物。包含物降低由铸塑生产的部件的机械性能。

[0066] 在一个实施方案中,本公开提供用于熔模铸造模具的内在表面涂层组合物以及主体模具组合物,它们共同可提供钛和钛合金的改进的铸塑部件。在一个实施方案中,模具包含铝酸钙水泥和氧化铝颗粒。在一个实例中,铝酸钙水泥起两个功能的作用。首先,该水泥在通过除去短效图案产生的模具的腔中产生原位表面涂层,第二,其用作在表面涂层后面的模具主体中的氧化铝颗粒之间的粘合剂。在一个实施方案中,在模具中CaO的主体组成范围为10-50重量%。在一个实施方案中,在表面涂层中CaO的组成为20-40重量%。在一个实施方案中,最终的模具具有小于2克/立方厘米的密度和大于500psi的强度。

[0067] 模具可包含模具的主体和内在表面涂层,其中模具的主体和内在表面涂层具有不同的组成,并且内在表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。模具可包含模具的主体和内在表面涂层,其中模具的主体和内在表面涂层具有不同的组成,并且其中模具的主体包含大于约50微米的氧化铝颗粒。在一个实例中,模具包含模具的主体和内在表面涂层,其中模具的主体包含大于约50微米的氧化铝颗粒,而内在表面涂层包含尺寸小于约50微米的铝

酸钙颗粒。

[0068] 在本公开中提供的净形状铸塑方法允许零件可使用非破坏性方法更详细且在更低的成本下检查,所述非破坏性方法例如x-射线、超声或涡流。降低与检查辐射在过厚截面中的衰减和散射相关的困难。可能分辨较小的缺陷,这可提供具有改进的机械性能的零件。

[0069] 本公开提供了一种铸塑模具组合物和铸塑方法,其可提供钛和钛合金的改进部件。在一个实施方案中,使用铝酸钙水泥或粘合剂和氧化铝颗粒构建模具。在一个实施方案中,在模具的主体和模具腔之间,模具含有内在表面涂层。在表面涂层中颗粒的尺寸通常小于50微米。在模具的主体中颗粒的尺寸可大于50微米。在一个实施方案中,在模具的主体中颗粒的尺寸大于1mm。在一个实施方案中,在表面涂层中颗粒的尺寸小于50微米,而在模具的主体中颗粒的尺寸多于50微米。通常,表面涂层为连续的内在表面涂层,使其更有效。

[0070] 比起模具的主体,内在表面涂层中铝酸钙的重量分数可多至少20%,氧化铝的重量分数可少至少20%,并且钙铝石的重量分数可少至少50%。在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数可多于0.60,并且钙铝石的重量分数可小于0.10。在一个实例中,在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为0.1-0.9;在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90;并且在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为0.001-0.05。在内在表面涂层中单铝酸钙的提高了的重量分数降低在铸塑期间熔融合金与模具的反应速率。

[0071] 比起模具的主体,内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数可多至少20%。比起模具的主体,内在表面涂层中氧化铝的重量分数可少至少20%。在一个实例中,比起模具的主体,内在表面涂层中铝酸钙的重量分数可多至少20%,氧化铝的重量分数可少至少20%,并且钙铝石的重量分数可少至少50%。

[0072] 在某些实施方案中,表面涂层的组成相以及模具的主体的组成相对于铸件的性质是重要的。如本文公开的,在铸塑期间,模具的表面涂层提供与合金最小的反应,结果是模具提供具有所需的组分性质的铸件。铸件的外部性质包括诸如形状、几何结构和表面光洁度等特征。铸件的内部性质包括机械性质、微观结构和低于临界尺寸的缺陷(例如孔和内含物)。

[0073] 关于模具的表面涂层和模具的主体的组成相,出于至少两个原因期望单铝酸钙(CaAl_2O_4)。首先,在模具制备的初始阶段期间,单铝酸钙促进在水泥颗粒之间的液压结合形成,并且该液压结合在模具构造期间提供模具强度。第二,单铝酸钙经历非常低速率的与基于钛和铝化钛的合金的反应。

[0074] 在一个实施方案中,表面涂层包含单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)和钙铝石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)和氧化铝。在一个实施方案中,在表面涂层中颗粒的尺寸小于50微米。在表面涂层中,单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)的组合多于50重量%,并且氧化铝浓度小于50重量%。在一个实施方案中,在表面涂层中存在多于30重量%单铝酸钙(CaAl_2O_4)。在表面涂层后面并且远离模具腔的区域称为模具的主体。在模具部分的该主体中,在一个实施方案中,单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)的组合小于50重量%,并且在模具的主体中氧化铝浓度大于50重量%。

[0075] 用于铸塑珠宝和牙齿假体的由熔融二氧化硅、方石英、石膏等组成的常规的熔模铸造模具化合物不适于铸塑反应性合金,例如钛合金,因为在钛和熔模铸造模具之间存在反应。在熔融合金与模具之间的任何反应将劣化最终的铸件的性质。劣化可简单地由于

气泡引起的差的表面光洁度,或者在更严重的情况下,可危害铸件的化学性质、微观结构和性质。

[0076] 挑战在于生产不与钛和铝化钛合金显著反应的熔模铸造模具。关于这一点,存在很少(若有的话)满足结构钛和铝化钛合金的需要的先前讲述的陶瓷熔模铸造化合物。需要不与钛和铝化钛合金显著反应的熔模铸造模具。在先前方法中,为了降低常规的熔模铸造模具化合物的限制,开发了若干另外的模具材料。例如,开发了氧化膨胀类型的熔模铸造化合物,其中氧化镁或氧化锆用作主要组分,并且将金属锆加入到主要组成中以补偿由于铸塑金属凝固引起的收缩。

[0077] 然而,现有技术熔模铸造化合物具有限制。例如,出于若干原因,旨在通过金属锆的氧化膨胀补偿由于铸塑金属凝固引起的收缩的熔模铸造模具化合物难以实践。首先,使用含有锆的新熔模铸造化合物在其表面上涂布蜡图案,随后将已涂布的蜡图案嵌入常规的熔模铸造化合物中,以试图使锆的所需量尽可能少;使用锆涂布蜡非常困难并且不是高度可重复的。第二,复杂形状部件的蜡不能以足够均匀的方式涂布。此外,当熔模铸造模具混合物围绕涂布的层和图案在外部放置时,涂布的层可脱离蜡,结果是钛与外部放置的熔模铸造模具混合物反应。

[0078] 比起使用外在表面涂层,使用内在表面涂层具有显著的优点。用于铸塑钛合金的外在表面涂层通常为基于氧化钇的表面涂层或基于氧化锆的表面涂层。具体地,用于铸塑的模具中的外在表面涂层在模具加工(例如除去短效图案和焙烧)和铸塑期间可退化、裂纹和散裂。当模具填充熔融的金属时,从外在表面涂层分离的表面涂层块可变为被夹带在铸件中,并且陶瓷表面涂层变为在最终的零件中的包含物。包含物降低由铸塑生产的部件的机械性能。

[0079] 铝酸钙水泥称为水泥或粘合剂,在一个实施方案中,将其与氧化铝颗粒混合,以制备可铸塑的熔模铸造模具混合物。在可铸塑的熔模铸造模具混合物中,铝酸钙水泥通常>30重量%;使用该比例的铝酸钙水泥为本公开的特性,因为其有利于形成内在表面涂层。申请人发现,选择正确的铝酸钙水泥化学性质和氧化铝配方在决定模具的性能方面是重要的。在一个实例中,就铝酸钙水泥而言,申请人发现,还需要具有特定量的氧化钙(CaO),以使与钛合金的反应最小化。

[0080] 在一个实施方案中,表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙水泥。在另一个实施方案中,铝酸钙水泥的粒度小于约10微米。在一个实施例,模具的主体具有尺寸大于50微米的颗粒并且可含有氧化铝。

[0081] 比起模具的主体,表面涂层具有较少的氧化铝和较多的铝酸钙水泥。比起模具的主体,内在表面涂层中铝酸钙的重量分数可多至少20%,氧化铝的重量分数可少至少20%,并且钙铝石的重量分数可少至少50%。在一个实例中,在内在表面涂层中单铝酸钙的重量分数为0.1-0.9;在内在表面涂层中二铝酸钙的重量分数为0.05-0.90;并且在内在表面涂层中钙铝石的重量分数为0.001-0.05。在内在表面涂层中提高的重量分数的单铝酸钙和二铝酸钙降低在铸塑期间熔融合金与模具的反应速率。

[0082] 将初始水泥浆料混合至粘度为50-150厘泊。在一个实施方案中,粘度范围为80-120厘泊。如果粘度太低,则浆料将不能保持所有的固体悬浮,并且将发生较重颗粒的沉降,并且在固化期间导致离析,并且不形成内在表面涂层。如果粘度太高,则铝酸钙颗粒可能不

分配至短效图案,并且不形成内在表面涂层。将含铝酸钙水泥和氧化铝颗粒的最终浆料混合至粘度为约2000–8000厘泊。在一个实施方案中,该最终的浆料粘度范围为3000–6000厘泊。如果最终的浆料/混合物粘度太高,则最终的浆料混合将不能围绕短效图案流动,并且模具的内腔将不适于铸塑最终的所需零件。如果最终的浆料混合物粘度太低,则在固化期间将发生较重颗粒的沉降,并且在整个模具的主体中,模具将不具有所需的均匀组成。

[0083] 熔模铸造模具由微型(<50微米)铝酸钙水泥颗粒、微型(<50微米)氧化铝颗粒和较大规格(>100微米)氧化铝颗粒的多相混合物组成。内在表面涂层不含任何大于50微米的氧化铝颗粒。形成内在表面涂层,这是由于在模具制备期间,在基于水的熔模铸造混合物中,在悬浮液中的微型水泥颗粒优先分配至短效/蜡图案,并且形成富含微型颗粒(<50微米)的内在表面涂层,该微型颗粒(<50微米)包括单铝酸钙、二铝酸钙和氧化铝颗粒。在一个实施方案中,在表面涂层中不存在大规格氧化铝颗粒(>50微米)。浆料粘度和固体载荷为形成内在表面涂层的因素。在内在表面涂层中不存在大规格(>100微米)颗粒改进模具和所得到的铸件的表面光洁度。在内在表面涂层中提高的重量分数的单铝酸钙和二铝酸钙降低在铸塑期间熔融合金与模具的反应速率。

[0084] 在模具的主体中,铝酸钙水泥为粘合剂,认为粘合剂是在表面涂层后面的模具结构的主要骨架。其在模具中为连续的相,并且在固化和铸塑期间提供强度。在一个实施方案中,模具组合物的主体包含微型(<50微米)铝酸钙水泥颗粒和较大规格(>100微米)氧化铝颗粒。在另一个实施方案中,表面涂层组合物包含铝酸钙水泥。

[0085] 组成表面涂层的铝酸钙水泥包含至少三个相:单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)和钙铝石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)。在一个实施方案中,表面涂层还可含有微型氧化铝颗粒。在另一个实施方案中,在表面涂层后面的模具的主体包含单铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)、钙铝石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)和氧化铝。氧化铝可作为氧化铝颗粒例如空心氧化铝颗粒掺入。颗粒可具有一定范围的几何形状,例如圆形颗粒或不规则的聚集体。氧化铝粒度可小至10微米并且大至10mm。

[0086] 在一个实施方案中,氧化铝由圆形颗粒和空心颗粒二者组成,因为这些几何形状提高熔模铸造模具混合物的流动性。通常在模具的主体中氧化铝粒度大于50微米。流动性影响在围绕短效图案倾倒和凝固熔模铸造模具混合物期间水泥分配至短效图案(例如蜡)的方式。流动性影响由模具生产的最终铸件的表面光洁度和表面特征的保真度。

[0087] 如果初始水泥混合物的粘度太低,则浆料将不能保持所有的固体悬浮,将发生较重颗粒的沉降,并且导致在固化期间离析,并且不形成内在表面涂层。如果粘度太高,则铝酸钙颗粒不能分配至短效图案,并且不形成内在表面涂层。如果最终的混合物粘度太高,则最终的浆料混合将不能围绕短效图案流动,在浆料混合物和图案之间将截留空气,模具的内腔将不适于铸塑最终的所需零件。如果最终的浆料混合物粘度太低,则在固化期间将发生较重颗粒的沉降,并且在整个模具的主体中模具将不具有所需的均匀组成,并且危害所得到的铸件的品质。

[0088] 产生表面涂层的铝酸钙水泥颗粒通常具有小于50微米粒度。粒度小于50微米具有若干优点,包括:首先,在模具混合和固化期间,细粒度促进形成液压结合,第二,在焙烧期间,细粒度可促进颗粒间烧结,这可提高模具强度,第三,细粒度改进模具腔的表面光洁度。铝酸钙水泥粉末可以其内在形式或凝聚形式(例如喷雾干燥的附聚物)使用。在与较大规格

氧化铝混合之前,铝酸钙水泥还可与微型(<10微米)氧化铝预先混合;在高温焙烧期间,由于烧结,微型氧化铝可提供强度提高。然而,如果氧化铝颗粒分配至表面涂层,则可降低铸件性质。

[0089] 例如,如果氧化铝颗粒分配至表面涂层,使得比起模具的主体,内在表面涂层具有更多的氧化铝,则熔融合金将以不期望的方式与氧化铝反应,并且产生气泡,气泡产生表面缺陷和在铸件本身内的缺陷。降低所得到的铸件的性质,例如强度和疲劳强度。本发明公开的方法允许形成这样的表面涂层,其在内在表面涂层中与在模具的主体中相比具有显著较少的氧化铝。

[0090] 从室温到最终的焙烧温度的对表面涂层和模具的处理还可为重要的,尤其是热历史和湿度分布图。至焙烧温度的加热速率和在焙烧之后的冷却速率是非常重要的。如果表面涂层和模具加热得太快,则它们可在内部或外部或二者产生裂纹;在铸塑之前表面涂层和模具裂纹是高度不期望的,其将至少产生差的表面光洁度。此外,如果模具和表面涂层加热得太快,则模具的表面涂层可裂纹和散裂;这可在最坏的情况下导致在最终的铸件中不期望的包含物,以及即使不存在包含物,也导致差的表面光洁度。如果在达到最大模具焙烧温度之后,表面涂层和模具冷却得太快,则表面涂层或模具的主体还可在内部或外部或二者产生裂纹。

[0091] 初始水泥混合物的固体载荷和最终的模具混合物的固体载荷对模具结构和在模具内形成内在表面涂层的能力具有重要的影响,如在以下段落中描述的。固体载荷的百分比定义为用百分比表示的除以在混合物中液体和固体的总质量的在混合物中的总固体。在一个实施方案中,在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约71%-78%。

[0092] 如果初始水泥浆料中的固体载荷小于约70%,则水泥颗粒将不保持悬浮,并且在模具的固化期间,水泥颗粒将与水分离并且在整个模具中,组合物将不均匀。与此相反,如果在水泥中固体载荷太高(例如大于约78%),则具有大规格氧化铝的最终混合物的粘度将太高(例如大于约85%,取决于加入的大规格氧化铝颗粒的量、尺寸和形态),并且混合物中的水泥颗粒将不能分配至模具内的短效图案,并且将不形成内在表面涂层。

[0093] 在一个实施方案中,在具有大规格(在一个实施方案中,意指大于约50微米,在另一个实施方案中,意指大于约100微米)氧化铝颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%。在一个实施方案中,在具有大规格氧化铝颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约78%-约88%。在另一个实施方案中,在具有大规格氧化铝颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约78%-约84%。在一个具体的实施方案中,在具有大规格氧化铝颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的重量百分比为约80%。

[0094] 模具和铸塑方法

[0095] 通过配制陶瓷部件的熔模铸造混合物,和将该混合物倒入含有短效图案的容器中,来形成熔模铸造模具。让在图案上形成的熔模铸造模具彻底固化,以形成所谓的“生模具(green mold)”。在图案上形成内在表面涂层和熔模铸造模具,并且让它们彻底固化,以形成该生模具。通常,生模具的固化进行1小时-48小时的时间。随后,通过熔融、溶解、点燃或其它已知的图案去除技术,将短效图案从生模具选择性除去。用于蜡图案去除的典型的方法包括烘箱脱蜡(小于150℃)、熔炉脱蜡(大于150℃)、蒸汽高压釜脱蜡和微波脱蜡。

[0096] 对于铸塑钛合金和铝化钛及其合金,生模具随后在超过600℃的温度(例如600-1400℃)下焙烧超过1小时的时间段,优选2-10小时,以形成用于铸塑的模具强度和除去模具中的任何不期望的残余的杂质,例如金属物类(Fe、Ni、Cr)和含碳物类。在一个实例中,焙烧温度为至少950℃。焙烧模具的气氛通常为环境空气,但是可使用惰性气体或还原气体气氛。

[0097] 焙烧过程还从模具中除去水并且将钙铝石转化为铝酸钙。模具焙烧程序的另一个目的是在铸塑前使保留在表面涂层和模具中的任何游离的二氧化硅最小化。其它目的是提高高温强度和增加单铝酸钙和二铝酸钙的量。

[0098] 将模具从室温加热至最终的焙烧温度,尤其是控制热历史。通常调节或控制至焙烧温度的加热速率和在焙烧后的冷却速率。如果模具加热得太快,则其可在内部或外部或二者产生裂纹;在铸塑前的模具裂纹是高度不期望的。此外,如果模具加热得太快,则模具的内表面可裂纹和散裂。这可导致在最终的铸件中不期望的包含物,和即使不存在包含物,也导致差的表面光洁度。类似地,如果在达到最大温度之后,模具冷却得太快,则模具还可在内部或外部或二者产生裂纹。

[0099] 在本公开中描述的模具组合物特别适于钛和铝化钛合金。在焙烧后和在铸塑前,模具组合物的表面涂层和主体可影响模具性质,特别是对于组成相而言。在一个实施方案中,对于铸塑目的,优选在模具中高重量分数的单铝酸钙,例如,0.15-0.8的重量分数。此外,对于铸塑目的,期望使钙铝石的重量分数最小化,例如使用0.01-0.2的重量分数,因为钙铝石对水敏感,并且在铸塑期间,其可提供水释放和气体产生的问题。在焙烧后,模具还可含有小重量分数的硅铝酸盐和硅铝酸钙。硅铝酸盐和硅铝酸钙的重量分数的总和在模具的主体中通常可保持小于5%,而在表面涂层中通常可保持小于0.5%,以使模具与铸件之间的反应最小化。

[0100] 本公开的一方面为一种用于形成用于铸塑含钛制品的铸塑模具的方法,所述方法包括:使铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,其中在初始铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约70%-约80%,并且浆料的粘度为约50-约150厘泊;将氧化物颗粒加入到浆料中,使得在具有大规格(大于50微米)氧化物颗粒的最终的铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%;将浆料引入到含有短效图案的模具腔中;和允许浆料在模具腔中固化,以形成含钛制品的模具。

[0101] 在某些实施方案中,本公开的铸塑模具组合物包含熔模铸造模具组合物。熔模铸造模具组合物包含近净形状含钛金属熔模铸造模具组合物。在一个实施方案中,熔模铸造模具组合物包含用于铸塑近净形状铝化钛制品的熔模铸造模具组合物。近净形状铝化钛制品包含例如近净形状铝化钛涡轮叶片。

[0102] 选择正确的铝酸钙水泥化学性质和氧化铝配方为在铸塑期间模具的性能方面的因素。就铝酸钙水泥而言,可能需要使游离氧化钙的量最小化,以使与钛合金的反应最小化。如果在水泥中氧化钙浓度小于约10重量%,则由于氧化铝浓度太高,合金与模具反应,并且反应产生在铸件中不期望的氧浓度水平、气泡和在铸塑部件中产生差的表面光洁度。在模具材料中较不期望游离的氧化铝,因为游离的氧化铝可与钛和铝化钛合金积极地反应。

[0103] 如果在水泥中氧化钙浓度大于50重量%,则模具可对从环境吸收水和二氧化碳敏

感。因此,在熔模铸造模具中氧化钙浓度可通常保持低于50%。在一个实施方案中,在熔模铸造模具的主体中氧化钙浓度为10重量%-50重量%。在一个实施方案中,在熔模铸造模具的主体中氧化钙浓度为10重量%-40重量%。备选地,在熔模铸造模具的主体中氧化钙浓度可为25重量%-35重量%。在一个实施方案中,在表面涂层中CaO的组成为20-40重量%。在另一个实施方案中,在模具的表面涂层中氧化钙浓度为15重量%-30重量%。

[0104] 二氧化碳可导致在加工期间和在铸塑前在模具中形成碳酸钙,并且在铸塑操作期间,碳酸钙不稳定。因此,模具中的水和二氧化碳可导致差的铸塑品质。如果吸附的水水平太高,例如,大于0.05重量%,则当在铸塑期间熔融的金属进入模具时,释放水并且其可与合金反应。这导致差的表面光洁度、铸件中的气泡、高氧浓度和差的机械性质。此外,一定量的水可引起模具未被完全填充。类似地,如果二氧化碳水平太高,则可在模具中形成碳酸钙,并且当在铸塑期间熔融的金属进入模具时,碳酸钙可分解,产生二氧化碳,其可与合金反应;如果释放大量的二氧化碳,则气体可引起模具未被完全填充。所得到的碳酸钙在模具中小于1重量%。

[0105] 在铸塑熔融的金属或合金之前,通常将熔模铸造模具预先加热至模具铸塑温度,其取决于待铸塑的具体部件几何结构或合金。例如,典型的模具预热温度为600℃。通常,模具温度范围为450℃-1200℃;优选的温度范围为450℃-750℃,并且在某些情况下,该温度为500℃-650℃。

[0106] 根据一方面,使用常规的技术,将熔融的金属或合金倒入模具中,该技术可包括重力、反重力、压力、离心技术和本领域技术人员已知的其它铸塑技术。可使用真空或惰性气体气氛。对于复杂形状的薄壁几何形状,优选使用高压的技术。在通常将凝固的铝化钛或合金铸件冷却至小于650℃(例如,冷却至室温)时,将其从模具中移出并且使用常规的技术精加工,该技术例如喷砂处理和抛光。

[0107] 本公开的一方面为一种用于钛和钛合金的铸塑方法,所述方法包括:得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物,其中将铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,并且其中在具有大规格氧化铝的最终铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%,并且其中所得到的模具具有内在表面涂层;将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中;固化所述熔模铸造模具组合物;从模具中除去短效图案;焙烧模具;将模具预热至模具铸塑温度;将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中;使熔融的钛或钛合金凝固,并且形成凝固的钛或钛合金铸件;和从模具中移出所述凝固的钛或钛合金铸件。在一个实施方案中,要求保护通过本文教导的铸塑方法制备的钛或钛合金制品。

[0108] 本公开的一方面涉及一种用于钛和钛合金的铸塑方法,所述方法包括:得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物;将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中;固化所述熔模铸造模具组合物;从模具中除去短效图案;焙烧模具;将模具预热至模具铸塑温度;将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中;使熔融的钛或钛合金凝固;和从模具中移出凝固的钛或钛合金。

[0109] 在从模具中除去短效图案和将模具预热至模具铸塑温度之间,首先将模具加热或焙烧至约600℃-约1400℃的温度,例如约950℃或更高,随后冷却至室温。在一个实施方案中,固化步骤在低于约30℃的温度下进行1小时-48小时。除去短效图案包括熔融、溶解、点燃、烘箱脱蜡、熔炉脱蜡、蒸汽高压釜脱蜡或微波脱蜡的步骤。在一个实施方案中,在从模具

中移出钛或钛合金之后,可使用喷砂处理或抛光来精加工模具。在一个实施方案中,在从模具中移出凝固的铸件之后,通过X-射线或中子射线照相术检查该铸件。

[0110] 在铸塑和精加工后,使凝固的铸件经历表面检查和X-射线照相术,以检测在铸件内的任何位置处的任何表面下包含物颗粒。采用X-射线照相术来发现通过目视检查铸件的外表面不能检测到的内含物。使用常规的X-射线设备使铝化钛铸件经历X-射线照相术(胶片或数字),以提供X-射线照片,随后检查或分析该照片,以确定在铝化钛铸件中是否存在任何表面下内含物。

[0111] 备选地或除X-射线照相术以外,凝固的铸件可经历其它非破坏性测试,例如,常规的中子射线照相术。所描述的模具组合物提供少量的具有高中子吸收横截面的材料。在一方面,制备铸塑制品的中子射线照片。由于钛合金铸塑制品可基本上透过中子,模具材料通常将在所得到的中子射线照片中清楚地显露。在一方面,认为中子暴露导致在射线照相上致密元素的“中子激活”。中子激活包括中子辐射与铸件的射线照相上致密元素相互作用,以实现形成模具组合物的射线照相上致密元素的放射性同位素。然后可通过常规的放射性检测装置检测放射性同位素,以计数在铸塑制品中存在的任何射线照相上致密元素同位素。

[0112] 本公开的另一方面为一种用于形成用于铸塑含钛制品的铸塑模具的方法。所述方法包括:使铝酸钙与液体(例如水)组合,以在液体中生产铝酸钙的浆料;将浆料引入含有短效图案的容器中;和允许浆料在模具腔中固化,以形成含钛制品的模具。在一个实施方案中,所述方法还包括,在将浆料引入模具腔之前,将氧化物颗粒(例如空心氧化物颗粒)引入到浆料中。

[0113] 所形成的模具可为生模具,并且所述方法还可包括焙烧生模具。在一个实施方案中,铸塑模具包括熔模铸造模具,例如,用于铸塑含钛制品。在一个实施方案中,含钛制品包括铝化钛制品。在一个实施方案中,熔模铸造模具组合物包括用于铸塑近净形状铝化钛制品的熔模铸造模具组合物。近净形状铝化钛制品可包括近净形状铝化钛涡轮叶片。在一个实施方案中,本公开涉及由本文教导的含钛制品铸塑模具组合物形成的模具。本公开的另一方面涉及一种在所述模具中形成的制品。

[0114] 本公开的又一方面为通过铸塑方法制备的钛或钛合金铸件,所述注塑方法包括:得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物;将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中;固化所述熔模铸造模具组合物;从模具中除去短效图案;焙烧模具;将模具预热至模具铸塑温度;将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中;使熔融的钛或钛合金凝固,以形成铸件;和从模具中移出凝固的钛或钛合金铸件。在一个实施方案中,本公开涉及一种通过在本申请中教导的铸塑方法制备的钛或钛合金制品。

[0115] 表面粗糙度为代表铸塑和机械加工的零件的表面完整性的重要指数之一。表面粗糙度通过以下表征:在通过光学轮廓术(optical profilometry)测量的指定区域中的中线平均粗糙度值“Ra”以及平均峰值与峰谷距离“Rz”。粗糙度值可在轮廓上或在表面上计算。轮廓粗糙度参数(Ra,Rq,...)更常见。使用用于描述表面的公式计算每一个粗糙度参数。在使用中存在许多不同的粗糙度参数,但是Ra到目前为止最常见。如本领域已知的,表面粗糙度与工具磨损相关。通常,表面精加工过程通过研磨和搪磨得到具有在0.1mm-1.6mm范围的Ra的表面。最终的涂层的表面粗糙度Ra值取决于涂层或涂布制品的期望的功能。

[0116] 平均粗糙度Ra用高度的单位表示。在英制(英国)系统中,1Ra通常用英寸的“百万分数”表示。这也称为“微英寸”。本文所示的Ra值是指微英寸。Ra值为70对应于约2微米;而Ra值为35对应于约1微米。通常要求高性能制品(例如涡轮叶片、涡轮导叶(vane)/喷嘴、涡轮增压器、往复发动机阀、活塞,等)的表面具有约20或更少的Ra。本公开的一方面为包含钛或钛合金并且跨越其表面区域的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra的涡轮叶片。

[0117] 随着将熔融的金属越来越高地加热,它们倾向于变得越来越具有反应性(例如,与模具表面进行不希望的反应)。这样的反应导致形成污染金属零件的杂质,这导致各种有害的后果。杂质的存在改变金属的组成,使得其可能不能满足期望的标准,从而不允许使用铸塑块用于预期的应用。此外,杂质的存在可有害地影响金属材料的机械性质(例如,降低材料的强度)。

[0118] 此外,这样的反应可导致产生表面纹饰,这导致在铸塑块的表面上大量不期望的粗糙度。例如,使用如本领域已知的用于表征表面粗糙度的表面粗糙度值Ra,在良好的工作条件下,利用不锈钢合金和/或钛合金的铸塑块通常呈现约100-200的Ra值。这些有害效应驱使人们使用较低的温度来填充模具。然而,如果熔融的金属的温度加热得不够,则铸塑材料可能冷却得太快,导致不完全填充铸塑模具。

[0119] 本公开的一方面涉及用于铸塑含钛制品的包含铝酸钙的模具组合物。模具组合物还包含空心氧化铝颗粒。制品包括金属制品。在一个实施方案中,制品包括含铝化钛的制品。在另一个实施方案中,制品包括铝化钛涡轮叶片。在又一个实施方案中,制品包括近净形状铝化钛涡轮叶片。在安装之前,该近净形状铝化钛涡轮叶片可能需要很少或不需要材料去除。

实施例

[0120] 通过参考以下实施例可以更容易地理解已一般性描述的本公开,包括这些实施例仅用于说明本公开的某些方面和实施方案的目的,而不旨在以任何方式限制本公开。

[0121] 图1a和1b显示在高温焙烧后模具微观结构的一个实施例。显示在1000℃下焙烧的模具的横截面的反向散射电子扫描电子显微镜图像,其中图1a表示存在的氧化铝颗粒210、模具表面涂层212、模具的主体214和朝向模具腔的模具的内表面216。图1b表示铝酸钙水泥220。微型铝酸钙水泥220提供模具的骨架结构。在一个实施例中,铝酸钙水泥包含单铝酸钙和二铝酸钙。

[0122] 图2a和图2b显示在高温焙烧后模具微观结构的一个实施例。显示在1000℃下焙烧的模具的横截面的反向散射电子扫描电子显微镜图像,其中图2a表示作为表面涂层微观结构的部分存在的铝酸钙水泥310。图2b表示氧化铝颗粒320并且显示模具/模具腔的内表面322以及内在表面涂层区域324。

[0123] 图3和4显示在高温焙烧后模具微观结构的两个实施例,显示氧化铝510(在图3中)610(在图4中)和单铝酸钙520(在图3中)620(在图4中),其中在一个实施例中,将模具焙烧,以使钙铝石含量最小化。

[0124] 熔模铸造模具组合物和配方

[0125] 将铝酸钙水泥与氧化铝混合,以产生熔模铸造模具混合物,并且测试了熔模铸造模具化学性质的范围。在一个实施例中,熔模铸造混合物由含70%氧化铝和30%氧化钙的

铝酸钙水泥、氧化铝颗粒、水和胶态二氧化硅组成。

[0126] 如图5a所示,该方法包括使铝酸钙与液体组合,以在液体中生产铝酸钙的浆料705。在初始铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约70%-约80%,并且浆料的粘度为约50-约150厘泊。在一个实施方案中,将氧化物颗粒加入到浆料中707,使得在具有大规格(大于50微米)氧化物颗粒的最终铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%。将铝酸钙浆料引入到含有短效图案的模具腔中710。让浆料在模具腔中固化,以形成钛或含钛制品的模具715。

[0127] 在示于图5b的另一个实施例中,该方法包括得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物725。在一个实施例中,将铝酸钙与液体组合,以生产铝酸钙的浆料,其中在具有大规格氧化铝的最终铝酸钙/液体混合物中固体的重量百分比为约75%-约90%。将熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中730。将熔模铸造模具固化,从而提供铸塑模具组合物735。从模具中除去短效图案740,并且将模具焙烧。将模具预先加热至模具铸塑温度745,并将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中750。使熔融的钛或钛合金凝固,并且形成凝固的钛或钛合金铸件755。最后,从模具中移出凝固的钛或钛合金铸件760。

[0128] 在第一实施例中,用于制备熔模铸造模具的典型的水泥浆料混合物由3000克[g]铝酸钙水泥(包含约10重量%的钙铝石、约70重量%的单铝酸钙和约20重量%的二铝酸钙)、1500g尺寸小于10微米的煅烧的氧化铝颗粒、2450g直径在0.5mm-1.0mm尺寸范围的高纯度氧化铝颗粒、1650g去离子水和150g胶态二氧化硅组成。最终的模具混合物的固体载荷为80%,其中固体载荷定义为用百分比表示的针对在混合物中液体和固体的总质量标准化的在混合物中的总固体。

[0129] 具有所有组分但是不含大规格氧化铝颗粒的初始水泥浆料混合物的固体载荷为72%。模具形成厚度为约100微米的内在表面涂层。该配方产生直径约120mm并且长400mm的模具。设计模具配方,使得在焙烧时模具的表面涂层和模具的主体二者存在小于1%线性收缩。生产的模具具有小于2克/立方厘米的密度。

[0130] 典型的高纯度煅烧的氧化铝颗粒类型包括熔融的、板状和磨细的氧化铝。典型的合适的胶态二氧化硅包括Remet LP30、Remet SP30、Nalco 1030、Ludox。生产的模具用于铸塑具有良好表面光洁度的含铝化钛的制品,例如涡轮叶片。粗糙度(Ra)值小于100微英寸,并且氧含量小于百万分之2000[2000ppm]。该配方产生了直径约120mm并且长400mm的模具。该配方生产具有小于2克/立方厘米的密度的模具。

[0131] 模具具有由铝酸钙相组成的内在表面涂层,并且表面涂层厚度为约100微米。这样生产的模具成功地用于铸塑具有良好表面光洁度的铝化钛涡轮叶片;例如,其中Ra小于100,并且氧含量小于2000ppm。该配方生产具有小于2克/立方厘米的密度的模具。

[0132] 通过将铝酸钙水泥、水和胶态二氧化硅在容器中混合,制备了模具混合物。使用高剪切形式混合。如果未彻底混合,则水泥可胶化,并且降低流动性,使得模具混合物将不能均匀覆盖短效图案,并且将不产生内在表面涂层。当水泥在混合物中呈完全悬浮时,加入氧化铝颗粒。当水泥在混合物中呈完全悬浮时,加入微型氧化铝颗粒。当微型氧化铝颗粒与水泥完全混合时,将较大尺寸(例如,0.5-1.0mm)氧化铝颗粒加入,并与水泥-氧化铝配方混合。最终混合物的粘度为形成高品质表面涂层的连续内在表面涂层的另一因素,因为其必须不能太低或太高。本公开的另一个关键的因素是水泥混合物的固体载荷和水的量。此外,

在模具制备工艺步骤期间,可在所选的点使用加速剂和延迟剂。

[0133] 在混合后,以受控的方式将熔模铸造混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。容器提供模具的外部几何结构,并且短效图案产生内部几何结构。正确的倒入速度为进一步特征,如果速度太快,则空气可被夹带在模具中,如果速度太慢,则可发生水泥和氧化铝颗粒分离。合适的倒入速度在约1-约20升/分钟范围。在一个实施方案中,倒入速度为约2-约6升/分钟。在一个具体的实施方案中,倒入速度为约4升/分钟。

[0134] 在第二实施例中,用于制备熔模铸造模具的浆料混合物由3000g铝酸钙水泥(包含约10重量%的钙铝石、约70重量%的单铝酸钙和约20重量%的二铝酸钙)、1500g尺寸小于10微米的煅烧的氧化铝颗粒、2650g直径在0.5-1mm尺寸范围的高纯度氧化铝空心颗粒、1650g去离子水和150g胶态二氧化硅组成。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。具有所有组分但是不含大规格氧化铝颗粒的初始水泥浆料混合物的固体载荷为72%。最终的模具混合物的固体载荷为80.3%;这稍高于在实施例1中的相应的值。铝酸钙水泥的重量分数为42%,而氧化铝的重量分数为58%。该配方产生了直径约120mm并且长400mm的模具。

[0135] 随后将具有内在表面涂层的模具固化和在高温下焙烧。这样生产的具有内在表面涂层的模具成功地用于铸塑具有良好表面光洁度的铝化钛涡轮叶片;Ra小于100,并且氧含量小于2000ppm。该配方产生了具有小于1.8克/立方厘米的密度的模具。模具具有包含铝酸钙相的内在表面涂层。模具形成厚度为约100微米的内在表面涂层。设计模具配方,使得在焙烧时模具的表面涂层和模具的主体二者存在小于1%线性收缩。在混合物中掺入的重量轻的熔融氧化铝空心颗粒提供低导热性。

[0136] 氧化铝空心颗粒提供具有降低的密度和较低的导热性(导热性示于在图6中的附属图中)的模具。在模具中存在35重量%的空心氧化铝颗粒。该配方生产了直径约120mm并且长400mm的模具。随后将模具固化并且在高温下焙烧。生产的模具用于铸塑具有良好的表面光洁度的含铝化钛的制品,例如涡轮叶片。粗糙度(Ra)值小于100,并且氧含量小于2000ppm。该配方生产了具有小于1.8克/立方厘米的密度的模具。作为从室温到1000℃的温度的函数,在图6中将模具的主体的导热性与氧化铝的导热性相比较。在所有温度下,模具的主体的导热性基本上小于氧化铝的导热性。使用热线铂电阻温度计技术(ASTM测试C-1113)测量导热性。

[0137] 在第三实施例中,用于制备熔模铸造模具的浆料混合物由600g铝酸钙水泥(由约10重量%的钙铝石、约70重量%的单铝酸钙和约20重量%的二铝酸钙组成)、300g尺寸小于10微米的煅烧的氧化铝颗粒、490g直径在0.5-1mm尺寸范围的高纯度氧化铝空心颗粒、305g去离子水和31g Remet LP30胶态二氧化硅组成。如第一实施例所述,混合后以受控的方式将熔模铸造混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。该配方产生了直径约120mm并且长150mm的用于较小部件的较小模具。随后将模具固化并且在高温下焙烧。这样生产的模具成功地用于铸塑具有良好表面光洁度的铝化钛涡轮叶片;Ra小于100,并且氧含量小于1600ppm。

[0138] 具有所有组分但是不含大规格氧化铝颗粒的初始水泥浆料混合物的固体载荷为65%。该固体载荷低于制备可在模具中形成表面涂层的水泥浆料的理想限度。最终的模具混合物的固体载荷为77%;这稍低于用于生产模具的优选范围。

[0139] 在第四实施例中,用于制备熔模铸造模具的浆料混合物由2708g铝酸钙水泥(包含

约10重量%的钙铝石、约70重量%的单铝酸钙和约20重量%的二铝酸钙)、1472g直径在0.5-1mm尺寸范围的高纯度氧化铝空心颗粒、1061g去离子水和96g Remet胶态二氧化硅LP30组成。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造模具混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。具有所有组分但是不含大规格氧化铝颗粒的初始水泥浆料混合物的固体载荷为70%。最终的模具混合物的固体载荷为79%;这稍低于在第一实施例中的相应的值。模具形成厚度为约100微米的内在表面涂层。该配方产生了用于较小部件的含有较小氧化铝含量的较小模具。随后将模具固化并且在高温下焙烧。生产的模具用于铸塑含铝化钛的制品,例如涡轮叶片。

[0140] 在第五实施例中,用于制备熔模铸造模具的浆料混合物由1500g由Almatis公司生产的商业混合的80%铝酸钙水泥CA25C组成。CA25C产品标称由70%铝酸钙水泥组成,所述70%铝酸钙水泥与氧化铝混合以将组成调节至80%氧化铝。使用460g去离子水和100g胶态二氧化硅生产初始固体载荷为73.5%的水泥浆料。当将浆料混合至可接受的粘度时,将550g尺寸范围小于0.85mm并且大于0.5mm的氧化铝空心颗粒加入到浆料中。使用由Washington Mills公司生产的名称为Duralum AB的产品。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造模具混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。最终的模具混合物的固体载荷为79.1%;这在优选范围的低端。将模具混合物倒入工具中,以生产具有4英寸直径和6英寸长度的模具。

[0141] 模具形成内在表面涂层,但是模具的主体的组合物,特别是表面涂层的组合物含有太多二氧化硅。在模具中二氧化硅的主体组成为1.4重量%。在混合物中高浓度的胶态二氧化硅可导致在最终焙烧的模具中残余的结晶二氧化硅和硅酸盐(例如硅铝酸钙和硅铝酸盐)。模具、特别是表面涂层的高二氧化硅含量提供该模具配方的两个限制。首先,在焙烧时可发生收缩,并且这导致产生多个问题,例如在表面涂层中的裂纹和部件的尺寸控制。第二,当在铸塑期间填充模具时,在表面涂层中的高二氧化硅含量可引起与熔融的钛和铝化钛合金反应;该反应导致不可接受的铸件品质。

[0142] 在第六实施例中,使用由1500g铝酸钙水泥CA25C、510g水和50g Remet LP30胶态二氧化硅组成的浆料混合物,生产了直径4英寸并且长度6英寸的模具。比起在前面的实施例中的配方,该混合配方具有较低的胶态二氧化硅浓度。在模具中二氧化硅的主体组成为0.7重量%。使用商业混合的80%铝酸钙水泥CA25C。生产了初始固体载荷为73.0%的水泥浆料。在这一点上,将550g尺寸范围小于0.85mm并且大于0.5mm的Duralum AB氧化铝空心颗粒加入到浆料中。最终的模具混合物的固体载荷为80.2%。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造模具混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。在模具中二氧化硅的主体组成为0.7重量%。模具形成内在表面涂层,该内在表面涂层与在前面的实施例中的相比具有较低的二氧化硅含量。模具、特别是内在表面涂层的较低的二氧化硅含量提供对铸塑钛和铝化钛合金优选的模具。

[0143] 在第七实施例中,使用由4512g铝酸钙水泥CA25C、1534g水和151g LP30胶态二氧化硅组成的浆料混合物,生产了直径100毫米并且长度400毫米的模具。生产了初始固体载荷为73.0%的水泥浆料。使用商业混合的80%铝酸钙水泥CA25C。在这一点上,将2452g尺寸范围小于0.85mm并且大于0.5mm的Duralum AB氧化铝空心颗粒加入到浆料中。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造模具混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。最终

的模具混合物的固体载荷为81%。在模具的主体和模具的表面涂层二者中,沿着模具的16英寸长度,模具具有均匀组成。在模具中二氧化硅的主体组成为0.6重量%。模具形成具有低二氧化硅含量的内在表面涂层。模具、特别是内在表面涂层的低二氧化硅含量提供对铸塑钛和铝化钛合金优选的模具。在模具中氧化铝空心颗粒的重量百分比为35%。模具形成厚度为约100微米的内在表面涂层。在焙烧时模具经历小于1%线性收缩。

[0144] 在第八实施例中,使用由765g市售可得的铝酸钙水泥Rescor 780和Remet LP30胶态二氧化硅组成的浆料混合物,生产了直径100毫米并且长度150毫米的模具。Rescor 780由Cotronics, Inc生产。初始水泥浆料与LP30混合,并且具有76%的初始固体载荷。当初始浆料已混合至合适的粘度时,加入1122g Ziralcast 95。最终的模具混合物的固体载荷为81%。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。氧化铝可铸耐火材料Ziralcast-95由Zircar Cemaries, Inc生产。Ziralcast-95为与熔融氧化铝空心颗粒混合的高纯度氧化铝水泥。ZIRALCAST-95含有约44重量%氧化铝空心颗粒和56重量%氧化铝水泥;氧化铝空心颗粒尺寸大于在前面的实施例中使用的尺寸,通常大于1mm。

[0145] 这样生产的该模具配方具有一些吸引人的特性,但是其具有若干限制。首先,模具中的内在表面涂层比期望的薄;这是由于在倾倒之前最终的混合物的固体载荷高。第二,在模具混合物中存在太多的胶态二氧化硅,并且这导致在焙烧后在模具的主体中和在最终的模具的表面涂层中太多二氧化硅和所得到的硅酸盐,例如硅铝酸钙。模具、特别是表面涂层的高二氧化硅和硅酸盐含量提供该模具配方的两个限制。首先,在焙烧时可发生收缩,并且这导致多个问题,例如在表面涂层中的裂纹和部件的尺寸控制。第二,当在铸塑期间填充模具时,在表面涂层中的高二氧化硅含量可引起与熔融的铝化钛合金反应;该反应导致不可接受的铸件品质。最后,氧化铝空心颗粒尺寸太大,并且这降低所得到的混合物的流动性。较低的流动性导致较薄的内在表面涂层,并且所得到的模具产生具有较低品质的铸件。

[0146] 在第九实施例中,使用2708g铝酸钙水泥Secar 80、820g去离子水和80g LP30胶态二氧化硅生产了浆料混合物。Secar 80水泥为市售可得的水硬水泥,其中氧化铝含量为约80%。Secar 80由Kerneos公司生产,它们以前称为LaFarge。通过固态反应制备铝酸钙水泥熟料。烧结的熟料随后与高表面积氧化铝混合,以产生能够促成高温强度的水硬水泥。Secar 80的主要矿物学相为铝酸钙(CaAl_2O_4)、二铝酸钙(CaAl_4O_7)和氧化铝(Al_2O_3)。

[0147] 在第十实施例中,使用由4500g铝酸钙水泥CA25C和1469g去离子水组成的浆料混合物,生产了直径约100毫米并且长度约400毫米的模具。生产了初始固体载荷为75.3%的水泥浆料。使用商业混合的80%铝酸钙水泥CA25C。在这一点上,将2445g尺寸范围小于0.85mm并且大于0.5mm的Duralum AB氧化铝空心颗粒加入到浆料中。如第一实施例所述,混合后,以受控的方式将熔模铸造模具混合物倒入含有短效蜡图案的容器中。最终的模具混合物的固体载荷为81%。在模具的主体和模具的表面涂层二者中,模具沿着模具的16英寸长度具有均匀组成。在模具中氧化铝空心颗粒的重量百分比为35%。在焙烧时模具经历小于1%线性收缩。该模具适于铸塑。

[0148] 使用2708g Secar 80,生产1初始固体载荷为73.0%的水泥浆料。使用该水泥不可能产生可生产具有优选的内在表面涂层的模具的浆料。如果熔模铸造模具混合物的工作时间太短,则不存在足够的时间来制备复杂形状部件的大模具。

[0149] 如果熔模铸造模具混合物的工作时间太长并且铝酸钙水泥不足够快地固化,则可发生微型水泥和大规格氧化铝的分离,这可导致其中配方变化并且所得到的模具性质不均匀的离析模具。

[0150] 胶态二氧化硅可影响铝酸钙相与水的反应速率,并且在固化期间,其还可影响模具强度。在模具制备期间,铝酸钙相与水的该反应速率控制熔模铸造模具混合物的工作时间。该时间为约30秒-约10分钟。如果熔模铸造模具混合物的工作时间太短,则不存在足够的时间来制备复杂形状部件的大模具,并且不形成连续的内在表面涂层。如果熔模铸造模具混合物的工作时间太长并且铝酸钙水泥不足够快地固化,则可发生微型水泥和大规格氧化铝的分离,这可导致其中配方变化并且所得到的模具性质不均匀的离析模具;其还可导致具有不连续或在组成和性质上变化的表面涂层的不期望的状态。

[0151] 组成模具的连续表面涂层并且提供用于模具主体的粘合剂的水泥中的组成相为本公开的特性。在铝酸钙水泥中的三个相包括单铝酸钙 (CaAl_2O_4)、二铝酸钙 (CaAl_4O_7) 和钙铝石 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), 本发明人进行该选择以实现若干目的。首先,该相必须溶解或部分溶解,并且形成在随后的熔模铸造模具制备浆料中可支撑所有聚集体相的悬浮液。第二,在倾倒后,该相必须促进模具的凝固或固化。第三,在铸塑期间和在铸塑之后,该相必须为模具提供强度。第四,该相必须呈现与在模具中铸塑的钛合金最小的反应。第五,模具必须具有与钛合金铸件匹配的合适的热膨胀,以使在凝固后冷却期间产生的零件上的热应力最小化。

[0152] 在模具中和在模具的表面涂层中的铝酸钙水泥/粘合剂中的三个相为单铝酸钙 (CaAl_2O_4)、二铝酸钙 (CaAl_4O_7) 和钙铝石 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)。将钙铝石掺入到模具中,因为其快凝固铝酸钙,并且在固化的早期阶段期间为表面涂层和模具的主体提供强度。固化必须在低温下进行,因为短效蜡图案对温度敏感,并且在超过约35℃的热暴露时失去其形状和性质。优选在低于30℃的温度下固化模具。

[0153] 应理解的是,以上描述旨在为说明性的而不是限制性的。例如,上述实施方案(和/或其多方面)可彼此组合使用。此外,在不背离其范围的情况下,可进行许多修改以使具体的情况或材料适于各种实施方案的教导。虽然本文描述的材料尺寸和类型旨在限定各种实施方案的参数,它们绝不是限制性的而仅为示例性的。在回顾以上描述后,许多其它实施方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,应参考所附权利要求以及这些权利要求所享有的等价物的全部范围来确定各种实施方案的范围。在所附权利要求中,术语“包括”和“其中”用作各自的术语“包含”和“其中”的易懂的英语等价物。此外,在所附权利要求中,术语“第一”、“第二”和“第三”等仅用作标记,并且不旨在对它们的对象强加数字要求。此外,所附权利要求的限制不以手段加功能格式书写,并且不旨在基于35U.S.C. §112,第六段来解释,除非并且直到这类权利要求限制明确使用短语“用于...的手段”,其中间接着陈述缺乏其它结构的功能。应理解的是,根据任何具体的实施方案,不必实现所有的上述这类目标或优点。因此,例如,本领域技术人员将认识到,可以实现或优化本文教导的一个优点或一组优点的方式,体现或进行本文描述的系统和技术,而不必实现本文可能教导或提出的其它目标或优点。

[0154] 虽然已结合仅有限数量的实施方案详细描述了本发明,应容易理解的是,本发明不局限于这些公开的实施方案。相反,可修改本发明以结合前面未描述但与本发明精神和范围匹配的许多变化、改变、替代或等价排列。此外,虽然已描述了本发明的各种实施方案,

应理解的是,本公开的多方面可仅包括一些所描述的实施方案。因此,本发明不应看作是受前述描述限制,而是仅受所附权利要求的范围限制。

[0155] 该书面描述使用实施例来公开本发明(包括最佳方式),并且还使本领域任何技术人员能够实践本发明,包括制备和使用任何装置或系统和进行任何结合的方法。本发明的可取得专利的范围由权利要求限定,并且可包括本领域技术人员想到的其它实施例。如果它们具有与权利要求的字面语言没有不同的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的字面语言具有非实质差异的等价结构要素,这些其它实施例旨在在权利要求的范围内。

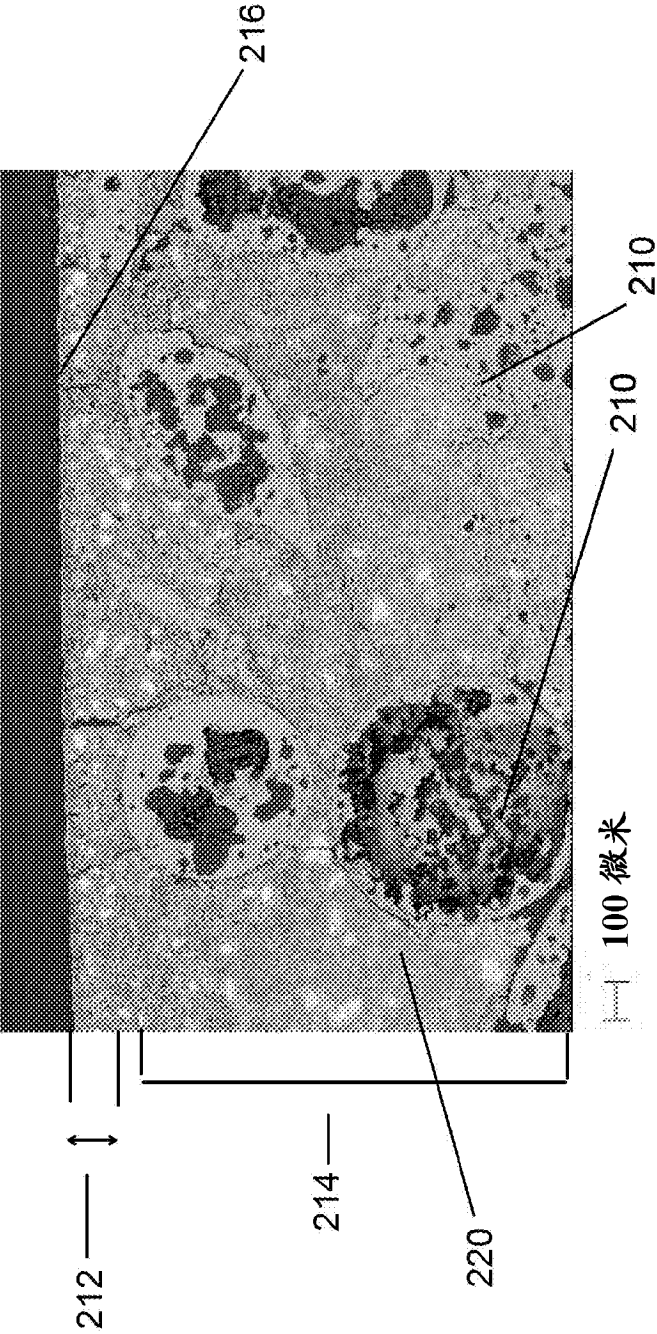


图 1a

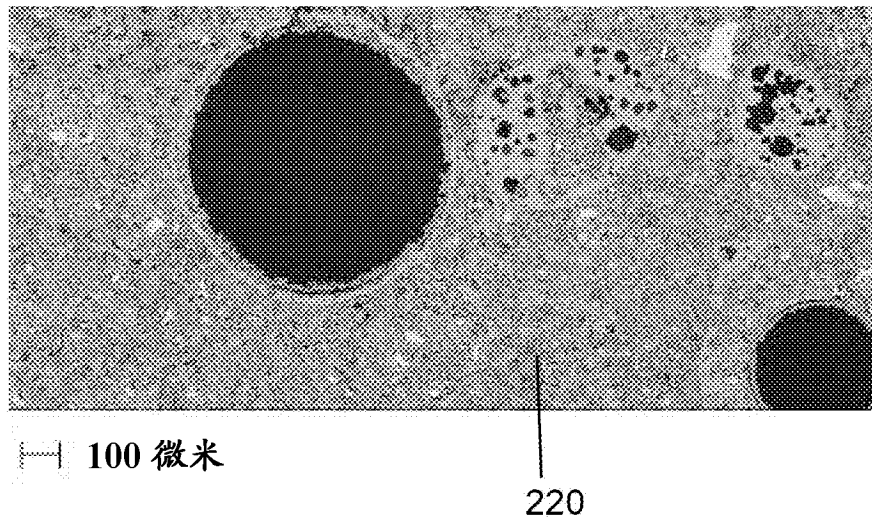


图 1b

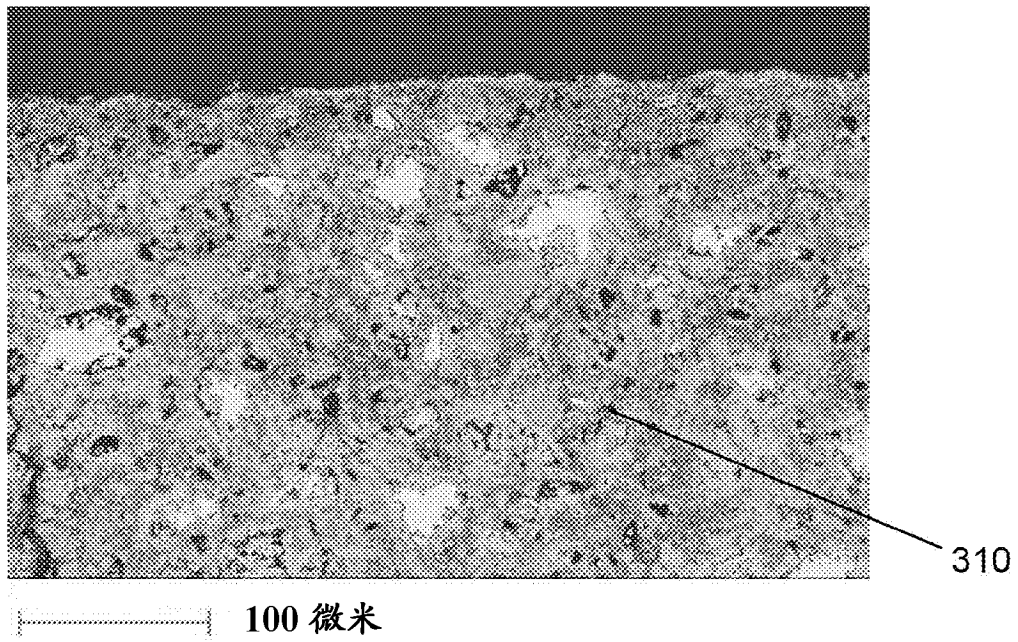


图 2a

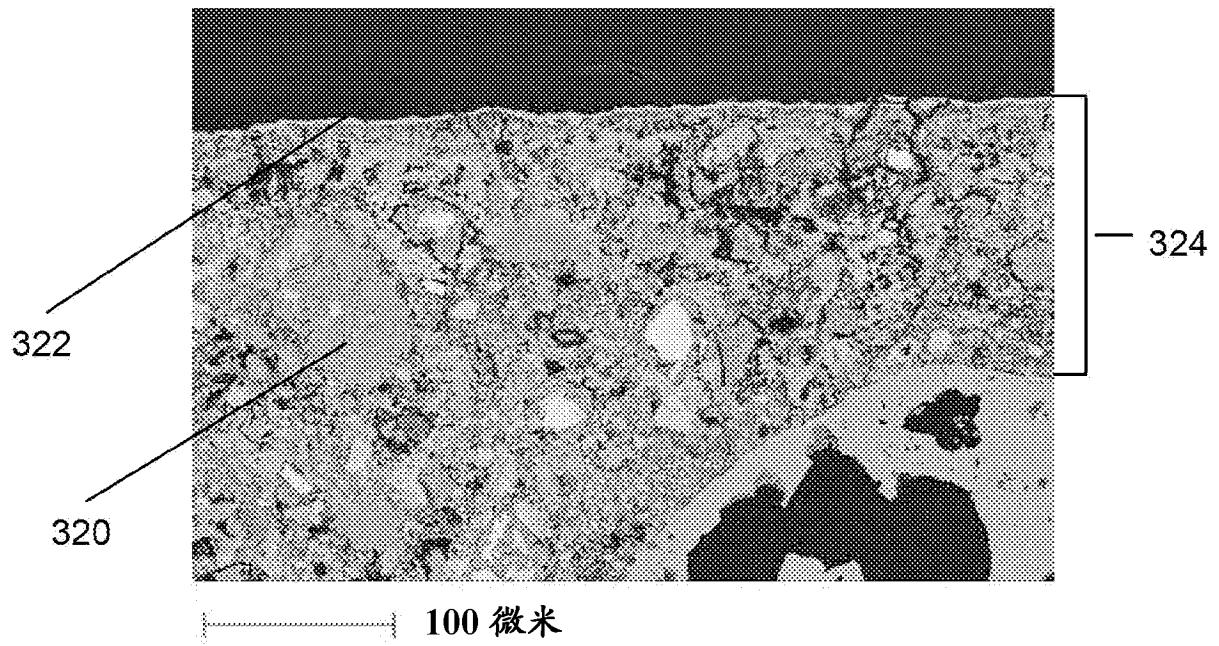


图 2b

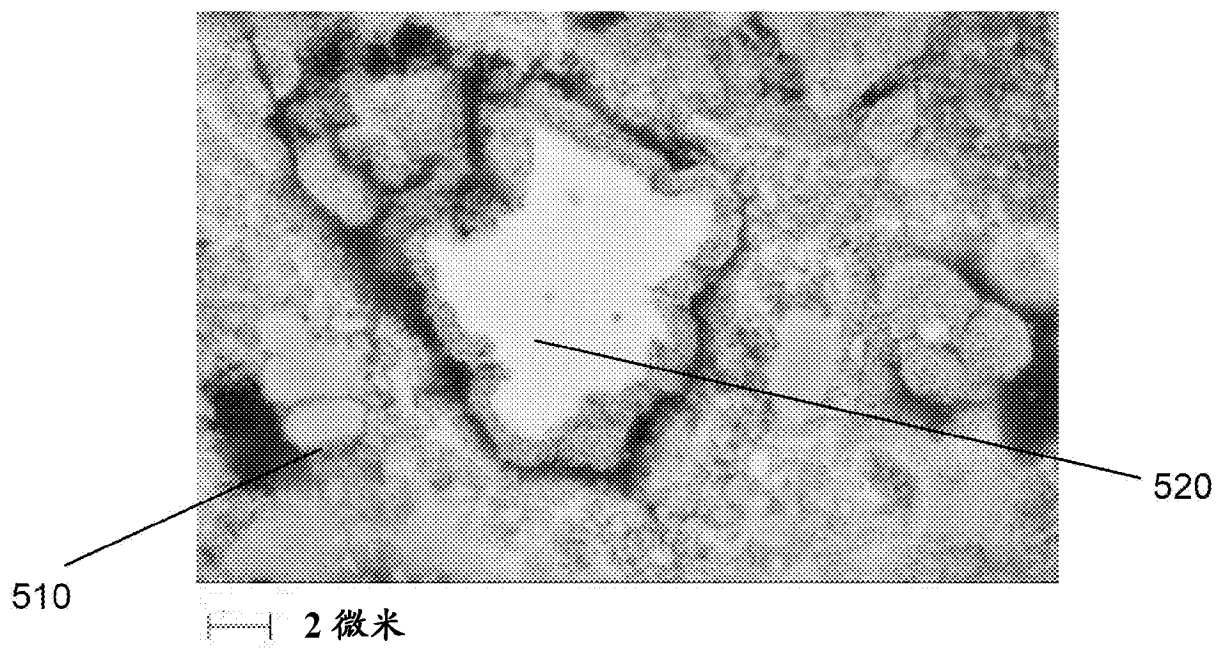


图 3

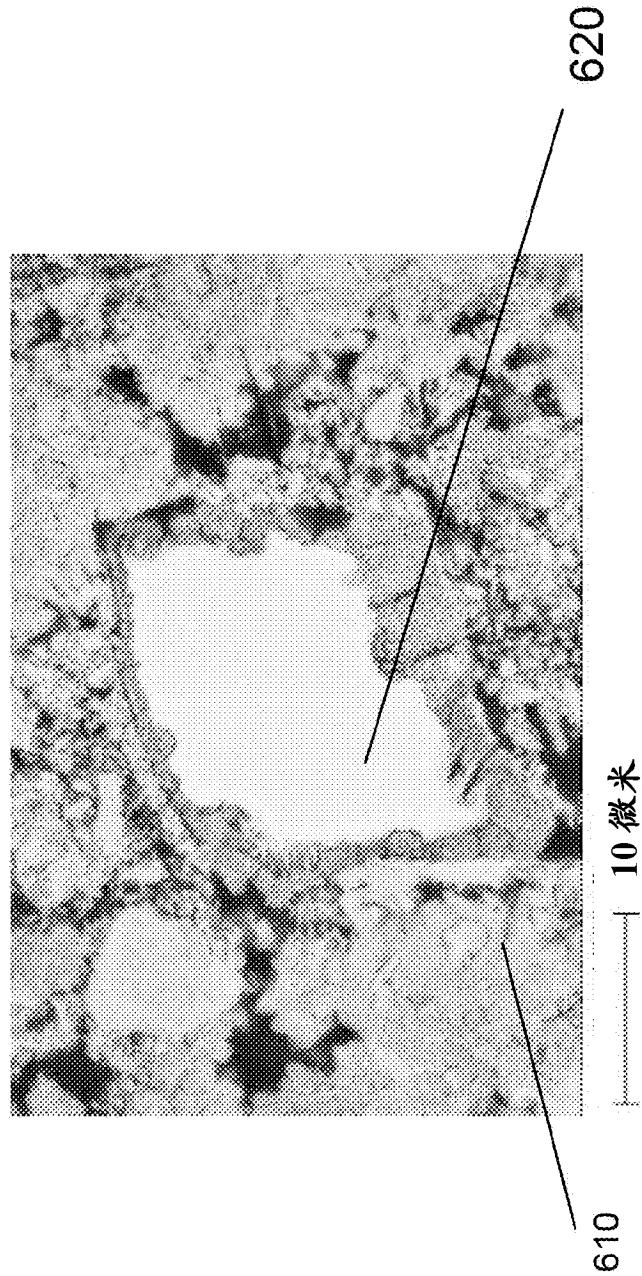


图 4

700	
-705	使铝酸钙与液体组合，以生产铝酸钙在液体中的浆料
-707	将氧化物颗粒加入到浆料中
-710	将浆料引入到含有短效图案的模具腔中
-715	让浆料在模具腔中固化，以形成含钛制品的模具
-725	得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造模具组合物
-730	将所述熔模铸造模具组合物倒入含有短效图案的容器中
-735	将所述熔模铸造模具组合物固化
-740	从模具中除去所述短效图案
-745	将模具焙烧
-750	将模具预先加热至模具铸造温度
-755	将熔融的钛或钛合金倒入已加热的模具中
-760	使熔融的钛或钛合金凝固，并且形成凝固的钛或钛合金铸件
	从模具中移出凝固的钛合金铸件

图 5a

图 5b

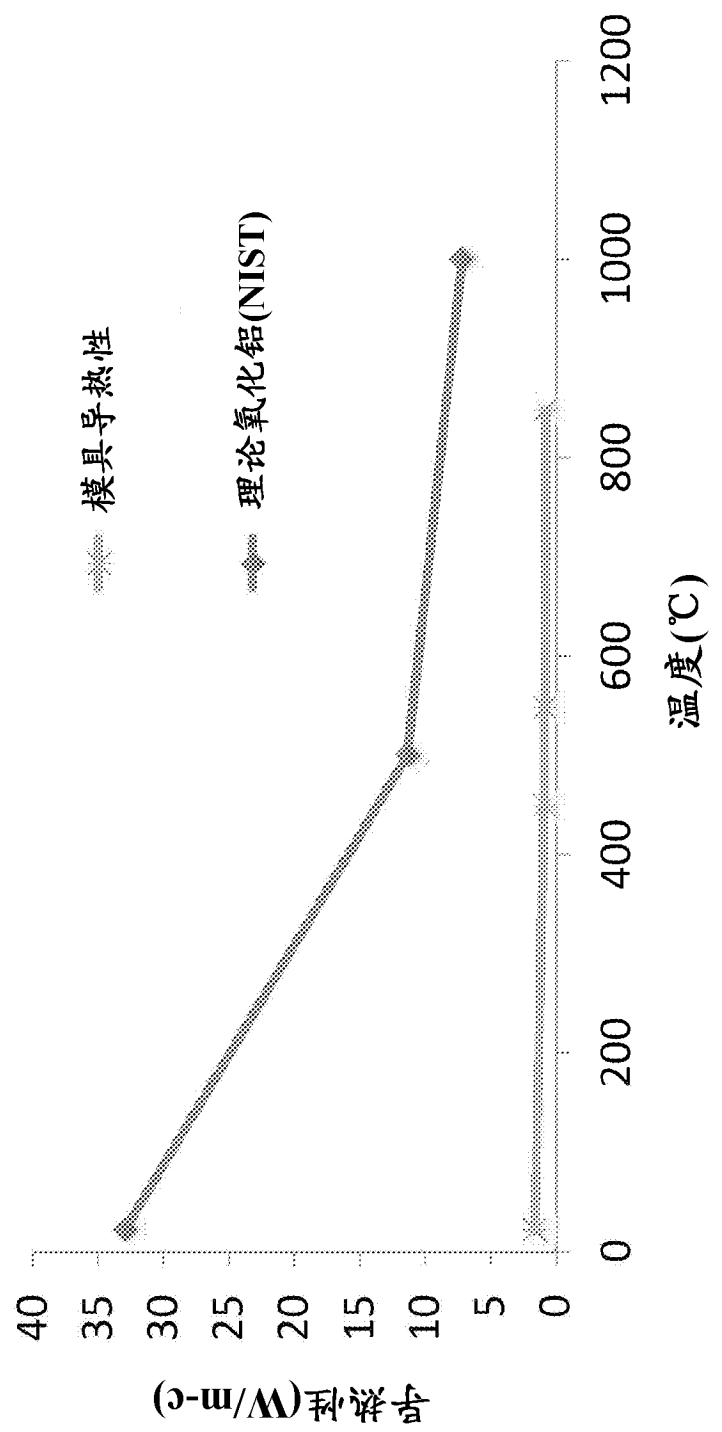


图 6

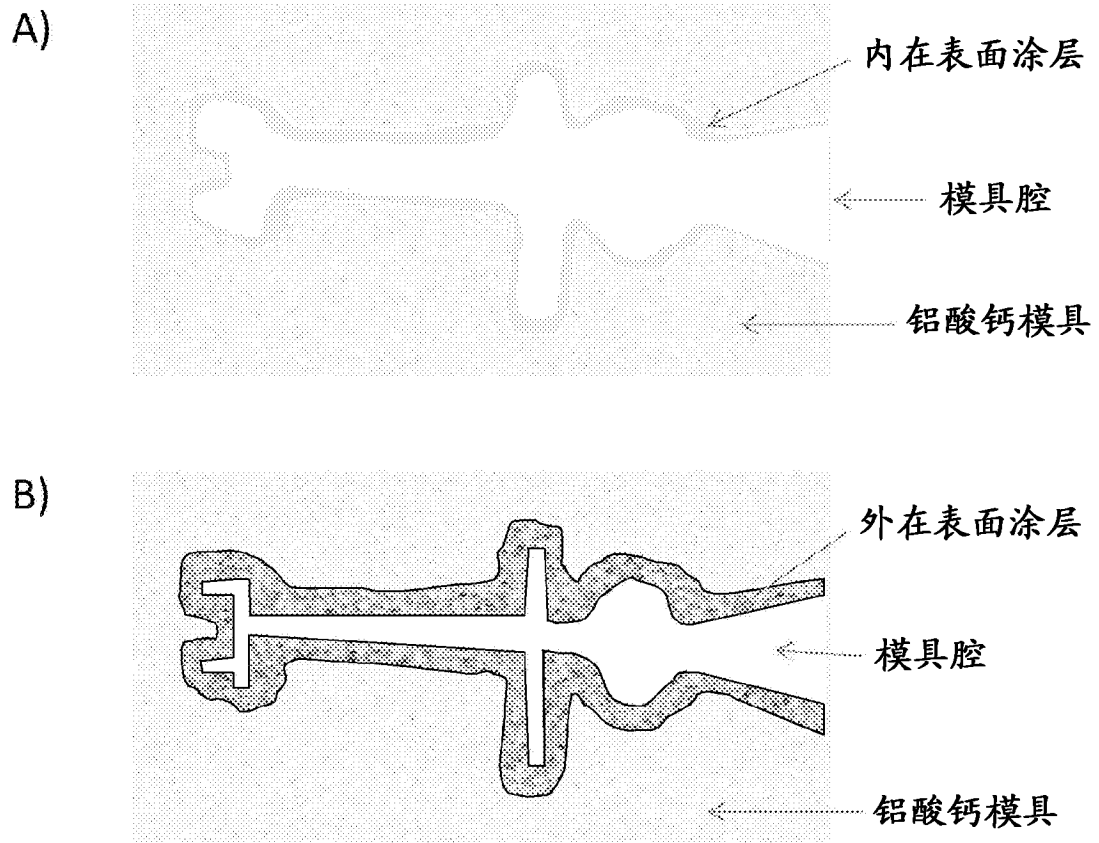


图 7