



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105960296 B

(45)授权公告日 2019.02.26

(21)申请号 201480074142.0

(73)专利权人 通用电气公司

(22)申请日 2014.11.07

地址 美国纽约州

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 B.P.布莱 J.麦基弗 B.M.艾利斯  
N.V.麦克拉斯基

申请公布号 CN 105960296 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30)优先权数据

代理人 徐晶 林森

14/090,773 2013.11.26 US

(51)Int.CI.

B22C 3/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B22C 9/02(2006.01)

2016.07.26

B22C 9/22(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

审查员 马丽娜

PCT/US2014/064554 2014.11.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/112232 EN 2015.07.30

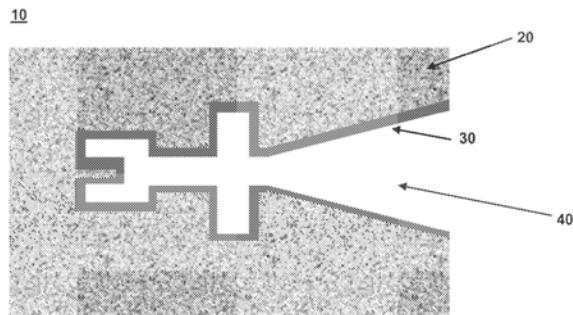
权利要求书2页 说明书28页 附图3页

(54)发明名称

含有碳化硅的铸模和表面涂层组合物及铸造钛和铝化钛合金的方法

(57)摘要

概括地讲,本公开涉及铸模组合物和模铸方法及如此模铸的制品。更具体地讲,本公开涉及含碳化硅的铸模组合物、含碳化硅的本征表面涂层组合物和用于铸造含钛制品的方法及如此模铸的含钛制品。



1. 用于铸造含钛制品的铸模，其包含：

包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石的铝酸钙水泥，其中所述铸模具有在所述铸模的本体与模腔之间的10微米-500微米的含碳化硅的本征表面涂层。

2. 权利要求1的铸模，其中所述含碳化硅的本征表面涂层为连续的本征表面涂层。

3. 权利要求1的铸模，其中所述碳化硅以15重量%-45重量%存在。

4. 权利要求1的铸模，其中所述铸模包括所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层，且其中所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层具有不同的组成，且其中所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于50微米的铝酸钙。

5. 权利要求1的铸模，其中所述铸模包括所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层，且其中所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层具有不同的组成，且其中所述铸模的本体包含大于50微米的铝土颗粒。

6. 权利要求1的铸模，其中所述铸模包括所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层，且其中所述铸模的本体包含大于50微米的铝土颗粒且所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于50微米的铝酸钙颗粒。

7. 权利要求1的铸模，其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比所述铸模的本体多至少20%的单铝酸钙。

8. 权利要求1的铸模，其中所述含碳化硅的本征表面涂层还包含铝土，且以重量分数计，铝土的水平比在所述铸模的本体中存在的铝土少至少20%。

9. 权利要求1的铸模，其中所述含碳化硅的本征表面涂层还包含铝土，且以重量分数计，铝土的水平比在所述铸模的本体中存在的铝土少至少20%，且其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有比所述铸模的本体多至少20%的铝酸钙和少至少50%的钙铝石。

10. 权利要求1的铸模，其还包含碳化硅，其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有以重量分数计比所述铸模的本体多至少10%的碳化硅。

11. 权利要求1的铸模，其中在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数大于0.45且钙铝石的重量分数小于0.10。

12. 权利要求1的铸模，其中在所述铸模的本体中所述单铝酸钙构成0.05-0.95的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述单铝酸钙为0.10-0.90。

13. 权利要求1的铸模，其中在所述铸模的本体中所述二铝酸钙构成0.05-0.80的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述二铝酸钙为0.05-0.90。

14. 权利要求1的铸模，其中在所述铸模组合物的本体中所述钙铝石构成0.01-0.30的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述钙铝石为0.001-0.05。

15. 权利要求1的铸模组合物，其中在所述铸模的本体中所述单铝酸钙构成0.05-0.95的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述单铝酸钙为0.1-0.90；在所述铸模的本体中所述二铝酸钙构成0.05-0.80的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述二铝酸钙为0.05-0.90；且其中在所述铸模组合物的本体中所述钙铝石构成0.01-0.30的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中所述钙铝石为0.001-0.05。

16. 权利要求1的铸模，其还包含在所述铸模的本体中外部尺寸小于500微米的氧化铝颗粒。

17. 权利要求1的铸模，其中所述铝酸钙构成用于制造所述铸模的组合物的大于20重

量%。

18. 权利要求1的铸模,其还包含氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒或其组合物。

19. 权利要求18的铸模,其中所述氧化铝颗粒构成用于制造所述铸模的组合物的30重量%-68重量%。

20. 权利要求1的铸模,其还包含氧化铝的空心颗粒。

21. 权利要求1的铸模,其还包含氧化钙,其中氧化钙为所述铸模组合物的大于10重量%且小于50重量%。

22. 权利要求1的铸模,其中在用于制造所述铸模的初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为60-78%。

23. 权利要求1的铸模,其中在用于制造所述铸模的具有大尺度铝土的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为70%-95%,其中大尺度铝土是指外部尺寸大于50微米的铝土。

24. 权利要求1的铸模,其中所述铸模还包含小于2%的二氧化硅。

25. 用于铸造含钛制品的铸模的表面涂层组合物,其包含:

单铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅和钙铝石,其中所述表面涂层组合物为含碳化硅的本征表面涂层,厚度为10微米-500微米,且位于所述铸模的本体与对模腔开放的所述铸模的表面之间。

26. 权利要求25的表面涂层组合物,其中所述含碳化硅的表面涂层包含具有小于50微米的粒度的铝酸钙。

27. 权利要求26的表面涂层组合物,其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有以重量分数计比所述铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。

28. 权利要求25的表面涂层组合物,其中在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数大于0.45且钙铝石的重量分数小于0.10。

29. 权利要求25的表面涂层组合物,其还包含碳化硅,其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有以重量分数计比所述铸模的本体多至少10%的碳化硅。

30. 权利要求25的表面涂层组合物,其还包含碳化硅,其中所述碳化硅以所述表面涂层组合物的15重量%-45重量%存在。

## 含有碳化硅的铸模和表面涂层组合物及铸造钛和铝化钛合金的方法

[0001] 背景

[0002] 现在燃气涡轮机或燃烧涡轮机必须在可靠性、重量、功率、经济和操作工作寿命方面满足最高需求。在这些涡轮机的研发中,材料选择、对新型合适材料的寻找以及对新制造方法的寻找等在符合标准并满足需求方面起重要作用。

[0003] 用于燃气涡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部件,镍合金适合飞机发动机的热部件,且高强度钢用于例如压缩机壳体和涡轮机壳体。高负荷或高应力燃气涡轮机部件如用于压缩机的部件例如一般为锻造部件。另一方面,用于涡轮机的部件一般体现为熔模铸造部件。

[0004] 虽然熔模铸造不是新方法,但是随着对更错综复杂部件的需求增加,熔模铸造市场不断扩大。由于对高品质精密铸件的极大需求,持续需要研发一种更快、有效、便宜且更高品质地制造熔模铸件的新方法。

[0005] 在铸造宝石和假牙工业中使用的由熔融二氧化硅、方英石、石膏等组成的常规熔模铸造铸模配混物通常不适合铸造反应性合金,例如钛合金。一个原因是由于在模制钛和熔模铸造铸模之间存在反应。在熔融合金和铸模之间的任何反应都将大大地使最终铸件的性质变劣。该劣化可简单地为由于气泡引起的不良表面精整,或在更严重的情况下,可损害铸件的化学、微观结构和性质。

[0006] 需要不与钛和铝化钛合金显著反应的简单熔模铸造铸模。先前已经采用以陶瓷壳模用于钛合金铸件的途径。在现有实例中,为了减少常规熔模铸造铸模配混物的局限,已经研发了数种另外的铸模材料。例如,研发了一种氧化-膨胀类型的熔模铸造配混物,其中使用氧化镁或氧化锆作为主要组分且将金属锆加到主要组分中,以补偿由于铸造金属凝固导致的收缩。另外,在另一实例中,一种使用氧化镁和氧化铝作为主要组分的熔模铸造配混物,加入细金属钛粉以降低铸模的收缩量并补偿由于铸造金属在凝固时的收缩引起的尺寸误差。

[0007] 然而,上述现有技术熔模铸造配混物具有显著的局限。例如,旨在通过金属锆的氧化-膨胀补偿由于铸造金属凝固引起的收缩的熔模铸造铸模配混物出于多种原因而难以实施。首先,蜡图案的表面涂有具有锆的新熔模铸造配混物且随后将涂覆的蜡图案嵌入常规熔模铸造配混物中,以试图使所需要的锆量尽可能地小;用锆涂覆蜡非常困难且无法高度地重复。第二,复杂形状部件的蜡无法以充分均匀的方式涂覆。另外,当熔模铸造铸模混合物围绕涂覆层和图案以外部方式置放时,涂覆层可离开蜡,结果是钛与以外部方式置放的熔模铸造铸模混合物反应。

[0008] 因此,需要简单且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铸模容易地取出近终形(near-net-shape)金属或金属合金。

[0009] 概述

[0010] 本公开的各方面提供了铸模组合物、铸造方法和克服常规技术的局限的铸造制品。虽然本公开的一些方面可涉及例如发动机涡轮机叶片的部件的制造,然而,本公开的各

方面可用于制造在任何工业中的部件，尤其是含有钛和/或钛合金的那些部件。

[0011] 本公开的一方面为用于铸造含钛制品的铸模，其包含：铝酸钙水泥，所述铝酸钙水泥包含单铝酸钙、二铝酸钙和钙铝石，其中所述铸模在铸模的本体与模腔之间具有约10微米-约500微米的本征含碳化硅表面涂层。在一个实施方案中，所述本征表面涂层为连续的本征表面涂层。在一个实施方案中，所述碳化硅以约15重量%-约45重量%存在。在一个实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层包含以约15重量%-约45重量%存在的碳化硅。在一个实施方案中，所述铸模还包含碳化硅，其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有以重量分数计比所述铸模的本体多至少10%的碳化硅。在另一实施方案中，所述铸模还包含为铸模组合物大于约10重量%且小于约50重量%的氧化钙。在一个实施方案中，如所叙述的铸模还包含小于2%的例如胶体二氧化硅的二氧化硅。

[0012] 在一个实例中，所述铸模包括铸模的本体和本征表面涂层，其中所述铸模的本体和所述本征表面涂层具有不同的组成，且所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。在另一实施方案中，所述铸模包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层，其中所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层具有不同的组成且其中所述铸模的本体包含大于约50微米的铝土颗粒。在另一实例中，所述铸模包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层，其中所述铸模的本体包含大于约50微米的铝土颗粒且所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙颗粒。在一个实施方案中，所述铸模包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层，其中所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层具有不同的组成且其中所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。

[0013] 在某些实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的单铝酸钙。在一个实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比铸模的本体少至少20%的铝土。在另一实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。在一个实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层还包含铝土且铝土的水平以重量分数计比在铸模的本体中存在的铝土少至少20%。在另一实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层还包含铝土且铝土的水平以重量分数计比在铸模的本体中存在的铝土水平少至少20%，且其中所述含碳化硅的本征表面涂层具有比所述铸模的本体多至少20%的铝酸钙和少至少50%的钙铝石。

[0014] 在一个实例中，在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数大于0.45且钙铝石的重量分数小于0.10。在一个实施方案中，在所述铸模的本体中单铝酸钙构成约0.05-0.95的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙为约0.10-0.90。在另一实施方案中，在所述铸模的本体中二铝酸钙构成约0.05-约0.80的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙为约0.05-0.90。在又一实施方案中，在所述铸模组合物的本体中钙铝石构成约0.01-约0.30的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石为约0.001-0.05。在一个特定的实施方案中，在所述铸模的本体中单铝酸钙构成约0.05-0.95的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙为约0.1-0.90；在所述铸模的本体中二铝酸钙构成约0.05-约0.80的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙为约0.05-0.90；且其中在所述铸模组合物的本体中钙铝石构成约0.01-约0.30的重量分数，且在含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石为约0.001-0.05。

[0015] 在一个实例中,所述铸模还包含外部尺寸小于约500微米的在铸模的本体中的氧化铝颗粒。在一个实例中,所述氧化铝颗粒构成用以制造铸模的组合物的约30重量%-约68重量%。在一个实施方案中,所述铸模还包含空心氧化物颗粒,例如空心氧化铝颗粒。在另一实施方案中,所述铝酸钙构成浆料的大于20重量%(也就是说,其构成用以制造铸模的组合物的大于20重量%)。在一个实施方案中,所述铸模还包含占铸模组合物的大约10重量%且小于约50重量%的氧化钙。在一个实例中,所述铸模还包含氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒或其组合物。

[0016] 在一个实例中,在用于制造铸模的初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为约60%-约78%。在另一实例中,在用于制造铸模的最终铝酸钙-液体水泥混合物(即具有大尺度的铝土)中的固体百分数为约70%-约95%。

[0017] 本公开的一方面为在如本文公开的铸模中形成的含钛制品。在一个实例中,所述制品包括含铝化钛的涡轮机叶片。

[0018] 本公开的一方面为用于铸造含钛制品的铸模的表面涂层组合物,其包含单铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅和钙铝石,其中所述表面涂层组合物为含碳化硅的本征表面涂层,其厚度为约10微米-约500微米,且位于所述铸模的本体与对模腔开放的所述铸模的表面之间。在一个实例中,所述富含碳化硅的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,所述碳化硅以占所述组合物的约15重量%-约45重量%存在。在一个实施方案中,所述表面涂层组合物还包含小于2%的例如胶体二氧化硅的二氧化硅。

[0019] 在一个实施方案中,所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。在一个相关实例中,所述含碳化硅的本征表面涂层具有按重量分数计比铸模的本体多至少10%的碳化硅。在一个实例中,在所述本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数大于0.45且钙铝石的重量分数小于0.10。在一个实施方案中,在所述本征表面涂层中的单铝酸钙构成0.10-0.90的重量分数;在所述本征表面涂层中的二铝酸钙构成0.05-0.90的重量分数;且在所述本征表面涂层中的钙铝石构成0.001-0.05的重量分数。在一个实施方案中,所述表面涂层组合物还包含碳化硅,其中所述碳化硅以占所述表面涂层组合物的约15重量%-约45重量%存在。

[0020] 一方面,本公开为形成用于铸造含钛制品的铸模的方法,其包括:混合铝酸钙和碳化硅与液体以生产浆料,其中在初始铝酸钙/液体混合物中固体的百分数为所述浆料的约60重量%-约80重量%且所述浆料的粘度为约30-约1500厘泊;将所述浆料引入含有短效图案的模腔中;和使所述浆料在所述模腔中固化以形成含钛制品的铸模。在一个实施方案中,所述初始铝酸钙液体混合物为不含氧化铝的浆料,或者在另一实例中,为不含空心氧化物颗粒的浆料,更进一步,在另一实例中,为不含例如空心氧化铝的大尺度空心氧化物颗粒的浆料。在一个实施方案中,在将所述浆料引入所述模腔中之前,将大尺度空心氧化物颗粒加到所述浆料中以形成最终铝酸钙-液体水泥混合物,使得在所述浆料中的固体占所述浆料的约70重量%-约95重量%。在一个实施方案中,所述最终铝酸钙液体混合物为如下浆料,其包含氧化铝,或在另一实例中,包含空心氧化物颗粒,或在又一实例中,包含大尺度(外部尺寸大于50微米)空心氧化物颗粒,例如空心氧化铝。

[0021] 在一个实施方案中,所述碳化硅在制备浆料之前或期间加到铝酸钙中。在一个实施方案中,所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约50微米。在一个实施方案中,所述碳

化硅颗粒的外部尺寸为约1微米-约1000微米。在另一实施方案中，所述铝酸钙的粒度为外部尺寸小于约50微米。在一个实施方案中，所述铝酸钙构成所述浆料(用于制造铸模的组合物)的大于20重量%。

[0022] 在一个实施方案中，在将浆料引入模腔中之前，将氧化物颗粒引入所述浆料中。也就是说，在一个实施方案中，所述浆料还包含氧化物颗粒。在一个实施方案中，这些氧化物颗粒可为空心的。在一个实施方案中，所述氧化物颗粒选自氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒及其组合物。所述氧化物颗粒可为氧化铝(aluminum oxide)(也称作铝土(alumina))。所述氧化铝颗粒可按粒度分类且可大于约50微米。在特定情况下，可使用的所加入的氧化铝颗粒的外部尺寸小于约1500微米。在一个实施方案中，所述氧化铝颗粒的外部尺寸为约50微米-约1500微米。在一个实施方案中，所述氧化铝颗粒构成所述浆料(用以制造铸模的组合物)的约30重量%-约68重量%。

[0023] 在一个实施方案中，在将所述浆料引入所述模腔中之前将氧化钙加到所述浆料中。在一个实施方案中，加入氧化钙使得大于约10重量%且小于约50重量%的铸模组合物为氧化钙。在另一实施方案中，在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为约60%-约78%。在一个实施方案中，在具有大尺度氧化铝的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为所述浆料的约70重量%-约95重量%。在一个实施方案中，在初始铝酸钙液体水泥混合物与最终铝酸钙液体水泥混合物之间的差别在于虽然初始混合物不具有空心氧化物颗粒，但是最终混合物具有空心氧化物颗粒，例如大尺度空心氧化铝颗粒。在本发明方法的一个实施方案中，将小于2%的二氧化硅加到所述浆料中。一方面，本公开涉及根据本发明公开的方法制造的铸模。在一个实施方案中，本公开涉及使用由本发明公开的方法制造的铸模制造的含铝化钛的涡轮机叶片。

[0024] 一方面，本公开为用于铸造钛和钛合金的方法，其包括：得到包含铝酸钙和大尺度氧化铝的熔模铸造铸模组合物，其中所述铝酸钙与液体和碳化硅合并以生产浆料，且其中在具有大尺度氧化铝的最终铝酸钙/液体混合物中的固体占所述浆料的约70重量%-约95重量%；将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中；使所述熔模铸造铸模组合物固化；自所述铸模去除所述短效图案；焙烧所述铸模；将所述铸模预热到铸模铸造温度；将熔融钛或钛合金倾入加热的铸模中；使所述熔融钛或钛合金凝固；形成凝固的钛或钛合金铸件；和自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件。在所述方法的一个实施方案中，在所述浆料中固体的百分数为约60%-约78%。

[0025] 在一个实施方案中，在本发明教导的方法中使用的氧化铝颗粒的外部尺寸为约50微米-约1500微米。在一个实施方案中，所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约100微米。在另一实施方案中，与在无碳化硅进行铸造的情况相比较，碳化硅增加了铸造期间的导热率。在一个实施方案中，碳化硅以15重量%-45重量%存在且与在无碳化硅进行铸造的情况相比较，碳化硅提供了铸造期间至少25%的导热率增加。

[0026] 在一个实施方案中，所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约50微米。在一个实施方案中，所述铝酸钙颗粒包含外部尺寸小于约50微米的颗粒。在另一实施方案中，所述氧化铝颗粒的外部尺寸为约50微米-约1500微米，或在另一实例中，外部尺寸为约50微米-约500微米。在一个实施方案中，所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约50微米。在另一实施方案中，所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约1微米-约1000微米。在一个实施方案中，所述氧

化铝颗粒构成用以制造铸模的熔模铸造铸模组合物的约30重量%-约68重量%。在一个实施方案中,所述铝酸钙构成所述铸模组合物(用以制造铸模的熔模铸造铸模组合物)的大于20重量%。本公开的一方面为如通过本发明公开方法所叙述的铸造方法制造的钛或钛合金制品。

[0027] 本公开的一方面为用于铸造含钛制品的铸模组合物,其包含:包含单铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅和钙铝石的铝酸钙水泥。在一个实施方案中,所述铸模组合物还包含氧化铝的空心颗粒。本公开的另一方面为包含铝酸钙和碳化硅的含钛制品铸造铸模组合物。例如,本公开的一方面可独特地适合提供将在用于铸造含钛和/或含钛合金的制品或部件如含钛的涡轮机叶片的铸模中使用的铸模组合物。

[0028] 一方面,本公开为通过如下方法制造的涡轮机叶片,其包括:提供熔模铸造铸模,所述铸模包含铝酸钙、碳化硅和氧化铝;将熔融钛或钛合金倾入所述铸模中;使所述熔融钛或钛合金凝固;形成凝固的钛或钛合金铸件;和自所述铸模去除所述凝固的钛或钛合金铸件以生产所述涡轮机叶片,其中所述涡轮机叶片跨其表面积的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra。与在存在很少(小于15重量%)碳化硅或不存在碳化硅进行铸造的情况相比较,使用本文考虑范围内的碳化硅增加在铸造期间的导热率。在一个实施方案中,所述碳化硅以外部尺寸为约10微米-约100微米的颗粒提供。

[0029] 本公开的一方面为用于制造涡轮机部件的方法,其包括:由包含铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅、钙铝石和水的混合物制造铸模,其中所述碳化硅以约15重量%-约45重量%存在;焙烧所述铸模;将熔融钛或钛合金倾入所述铸模中;使所述熔融钛或钛合金凝固以形成凝固的铸件;和自所述铸模去除所述铸件。在一个实施方案中,所述方法还包含大于约50微米的空心氧化铝颗粒(大尺度铝土)。在一个实施方案中,大尺度颗粒包含外部尺寸大于50微米的颗粒且小尺度颗粒包含外部尺寸小于50微米的颗粒。在一个实施方案中,所述涡轮机部件为涡轮机叶片。

[0030] 自本公开的各方面的以下详细描述并结合附图,将显而易见本公开的这些和其他方面、特征和优势。

[0031] 附图简述

[0032] 在申请文件结论处的权利要求中特别指出并明确要求保护被视为本发明的主题。通过本发明各方面的以下详细描述并结合附图,将容易地理解本公开的上述及其他特征和优势,其中:

[0033] 图1示出具有含碳化硅表面涂层的铸模的示意图;

[0034] 图2示出碳化硅尺寸和重量分数对在固化期间的温度升高的影响;

[0035] 图3示出说明用于形成用于铸造含钛制品的铸模的方法的根据本公开的各方面的流程图;

[0036] 图4示出说明用于铸造钛和钛合金的方法的根据本公开的各方面的流程图;

[0037] 图5示出说明通过所示方法生产的涡轮机叶片的根据本公开的各方面的流程图;

[0038] 图6示出说明用于制造涡轮机部件的方法的根据本公开的各方面的流程图。

[0039] 发明详述

[0040] 概括地讲,本公开涉及铸模组合物和铸模制造方法及自所述铸模铸造的制品,且更具体而言,涉及用于铸造含钛制品的铸模组合物和方法及如此模铸的含钛制品。

[0041] 从铸件应当铸造出“近终形 (near-net-shape)”的观点出发，在熔模铸造壳模中通过钛及其合金的熔模铸造来制造钛基部件存在问题。也就是说，可将部件基本上铸造出部件的最终所要尺寸，且需要很少或不需要最终处理或机械加工。例如，一些常规铸件可仅需要化学研磨操作来去除在铸件上存在的阿尔法情形 (alpha case)。然而，在铸件中位于 $\alpha$ 情形下的任何表面下陶瓷夹杂物一般不通过化学研磨操作去除，且可由于铸模表面涂层与在铸模中的任何反应性金属如反应性铝化钛之间的反应而形成。

[0042] 本公开提供铸造近终形钛和铝化钛部件如涡轮机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铸模的物质的组合物，和提供例如用于航空航天、工业和航运业的改进钛和钛合金部件的铸造方法。在一些方面，所述铸模组合物提供铸模，其含有在铸模制造期间提供改进的铸模强度和/或在铸造期间提供对与铸造金属反应增加的抗性的相。根据本公开的各方面的铸模能够在高压下铸造，这对近终形铸造方法是合乎需要的。已经确定例如含有铝酸钙水泥和铝土颗粒及优选的组成相的铸模组合物提供具有改进的性质的铸件。

[0043] 一方面，所述铸模的组成相包含单铝酸钙 ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )。本发明人发现单铝酸钙水泥合乎需要是出于至少两个原因。第一，本发明人理解单铝酸钙促进在铸模制造的初始阶段期间在水泥颗粒之间形成水硬性粘结，且据信该水硬性粘结在铸模构造期间为铸模提供强度。第二，本发明人理解单铝酸钙经历很低速率的与钛和铝化钛基合金的反应。在某一实施方案中，单铝酸钙以铝酸钙水泥的形式提供到本公开的铸模组合物，例如熔模铸造铸模。一方面，所述铸模组合物包含铝酸钙水泥和铝土(即氧化铝)的混合物。

[0044] 在本公开的一方面，所述铸模组合物提供在铸造期间与合金的最少的反应，且所述铸模提供具有所要部件性质的铸件。在一个特定的实施方案中，所述铸模的表面涂层提供在铸造期间与合金的最少的反应，且所述铸模提供具有所要部件性质的铸件。所述铸件的外部性质包括例如形状、几何结构和表面精整的特征。铸件的内部性质包括机械性质、微观结构、低于规定尺寸并在容许限度内的缺陷(例如，孔和夹杂物)。

[0045] 在一个实施方案中，所述铸模包含含有碳化硅的连续本征表面涂层；该含碳化硅的本征表面涂层位于铸模的本体和模腔之间。在一个相关的实施方案中，所述含碳化硅的本征表面涂层为约10微米-约500微米。在某些情况下，所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。所述铸模组合物可使得所述铸模的本体包含铝土和大于约50微米的颗粒。在某一实施方案中，所述含碳化硅的表面涂层具有比所述铸模的本体少的铝土，且所述含碳化硅的表面涂层具有比所述铸模的本体多的铝酸钙。

[0046] 在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数和在最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为本公开的一个特征。在一个实施方案中，本公开涉及作为固体的颗粒，例如铝酸钙、氧化铝和碳化硅。所述初始铝酸钙-液体水泥混合物包含与水混合以形成浆料的单铝酸钙、二铝酸钙、钙铝石、氧化物颗粒和碳化硅。所述最终铝酸钙-液体铸模制剂包含大尺度的氧化物颗粒。在一个实例中，所述初始铝酸钙水泥混合物包含与水混合以提供均匀且均质的浆料的细尺度(例如，小于50微米，在一个实例中，小于10微米)的铝土。在另一实例中，所述最终铝酸钙水泥混合物通过将大尺度(在一个实例中，大于50微米且在另一实例中，大于100微米)的铝土加到所述初始浆料中并混合2-15分钟以获得均匀混合物而形成。

[0047] 在一个实例中,在初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为约60%-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百分数为约70%-约80%。在另一实例中,在具有大尺度铝土(>100微米)铝土颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体为约70%-约95%。

[0048] 本公开的一方面的铸模组合物提供低成本铸造铝化钛(TiAl)涡轮机叶片,例如TiAl低压涡轮机叶片。铸模组合物可提供铸造近终形部件的能力,所述近终形部件与使用常规壳模和重力铸造的部件相比需要更少的机械加工和/或处理。本文使用的表述“近终形”意指初始制造的制品接近制品的最终(终)形状,从而降低对于例如深度机械加工和表面精整的进一步处理的需要。本文使用的术语“涡轮机叶片”是指蒸汽涡轮机叶片和燃气涡轮机叶片两者。

[0049] 因此,本公开解决了生产不与钛和铝化钛合金显著反应的铸模例如熔模铸造铸模的挑战。另外,根据本公开的一些方面,铸模的强度和稳定性允许高压铸造方法,例如离心铸造。本公开的技术优势之一在于,一方面,本公开可改进例如自铝酸钙水泥和铝土熔模铸造铸模可产生的终形铸件的结构完整性。较高强度例如较高疲劳强度允许制造较轻的部件。另外,具有较高疲劳强度的部件能够比较持久,且因此具有较低的寿命周期成本。

[0050] 表面粗糙度是代表铸件或机械加工件的表面完整性的指数之一。表面粗糙度由如光学轮廓测定法所测量在指定区域内的中心线平均粗糙度值“Ra”以及平均峰-谷的距离“Rz”表征。粗糙度值可根据轮廓或表面计算。轮廓粗糙度参数(Ra、Rq...)更为常见。粗糙度参数中的每一个使用用于描述表面的式计算。在使用中存在许多不同的粗糙度参数,但到目前为止Ra最为常用。如在本领域中已知,表面粗糙度与工具磨损相关。一般地,通过研磨和珩磨的表面精整方法产生具有在0.1mm-1.6mm范围内的Ra的表面。最终涂层的表面粗糙度Ra值取决于涂层或涂覆制品的所要功能。

[0051] 平均粗糙度Ra以高度单位表示。在法定标准(英国)系统中,1 Ra一般以“百万分之一”英寸表示。这也称作“微英寸”。在本文中指出的Ra值是指微英寸。70的Ra值对应于约2微米;且35的Ra值对应于约1微米。一般要求高性能制品例如涡轮机叶片、涡轮机叶片/喷嘴、涡轮增压器、往复式发动机阀、活塞等的表面具有约20或更小的Ra。本公开的一方面为包含钛或钛合金且跨其表面区域的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra的涡轮机叶片。

[0052] 随着熔融金属被加热得越来越热,它们趋于越来越具反应性(例如,经历与铸模表面的不必要的反应)。这类反应引起污染金属部件的杂质的形成,这产生各种有害的后果。杂质的存在转变了金属的组成,使得其可能不符合所要标准,由此不准予铸造用于预定应用的部件。此外,杂质的存在可能不利地影响金属材料的机械性质(例如,减低材料的强度)。

[0053] 此外,这类反应可引起表面纹理化,这在铸件表面上产生明显的、不合需要的粗糙度。例如,使用表面粗糙度值Ra,如本领域对于表征表面粗糙度所知,利用不锈钢合金和/或钛合金的铸件在良好工作条件下一般表现出在约100和200之间的Ra值。这些不利影响迫使我们使用较低温度来填充铸模。然而,如果熔融金属的温度不够热,铸造材料可能会太快地冷却,造成铸模的不完全填充。

[0054] 铸模组合物

[0055] 本公开的各方面提供用于可提供钛和钛合金的改进部件的熔模铸造铸模的组合

物。在本公开的一方面，单铝酸钙可以铝酸钙水泥的形式提供。铝酸钙水泥可被称为“水泥”或“粘结剂”。

[0056] 在某些实施方案中，铝酸钙水泥与碳化硅和铝土颗粒混合以提供可铸造的熔模铸造铸模混合物。所述铝酸钙水泥在可铸造的铸模混合物中可大于约20重量%。在某些实施方案中，所述铝酸钙水泥在所述可铸造的铸模混合物中在约30重量%和约60重量%之间。在所述可铸造的铸模混合物(铸模组合物)中使用大于20重量%的铝酸钙水泥为本公开的一个特征。选择适当的铝酸钙水泥化学、碳化硅和铝土制剂是铸模性能方面的因素。一方面，可在铸模组合物中提供足够量的氧化钙，以使与钛合金的反应减至最少。

[0057] 一方面，例如熔模铸造铸模组合物的铸模组合物可包含铝酸钙水泥、碳化硅和铝土颗粒的多相混合物。所述铝酸钙水泥可充当粘结剂，例如所述铝酸钙水泥粘结剂可提供铸模结构的主骨架结构。在一个实例中，所述铝酸钙水泥包含在铸模中的连续相且在固化和铸造期间提供强度。在另一实例中，铸模组合物由铝酸钙水泥、碳化硅和铝土组成，即铝酸钙水泥、碳化硅和铝土可构成铸模组合物的基本上仅有的组分。

[0058] 在一个实施方案中，本公开包含含有铝酸钙的含钛制品铸造-铸模组合物。在另一实施方案中，所述铸造-铸模组合物还包含氧化物颗粒，例如空心氧化物颗粒。根据本公开的方面，所述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、其组合或其组合物。在一个实施方案中，所述氧化物颗粒可为一种或多种不同氧化物颗粒的组合。

[0059] 所述铸造-铸模组合物还可包含氧化铝，例如以空心颗粒形式的氧化铝，即颗粒具有基本上被氧化铝包围的空心核或基本空心的核。这些空心氧化铝颗粒可包含约99%的氧化铝且具有约10毫米[mm]或更低的外部尺寸例如直径。在一个实施方案中，所述空心氧化铝颗粒具有约1毫米[mm]或更低的外部尺寸例如直径。在另一实施方案中，所述氧化铝包含可具有约10微米[ $\mu\text{m}$ ]-约10,000微米的外部尺寸的颗粒。在某些实施方案中，所述空心氧化物颗粒可包括空心铝土球(外部尺寸或直径一般大于约100微米)。所述空心铝土球可掺入铸造-铸模组合物中，且空心球可具有各种几何结构，例如圆形颗粒或不规则聚集体。在某些实施方案中，所述铝土可包含圆形颗粒和空心球两者。一方面，发现这些几何结构增加熔模铸造铸模混合物的流动性。本发明人想到使用铝土，特别地是因为铝土比在某些现有技术应用中使用的二氧化硅或硅酸盐稳定。空心铝土颗粒提供的增强的流动性改进了由铸模生产的最终铸件的表面特征的表面精整度和保真度或精确度。

[0060] 所述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，所述氧化铝包含外部尺寸例如直径小于约500微米的颗粒。所述氧化铝可构成所述铸造-铸模组合物的约0.5重量%-约80重量%。供选地，所述氧化铝构成所述铸造-铸模组合物的约40重量%-约60重量%。供选地，所述氧化铝占所述铸造-铸模组合物的约30重量%-约68重量%。

[0061] 在一个实施方案中，所述铸造-铸模组合物还包含氧化钙。所述氧化钙可为所述铸造-铸模组合物的大于约10重量%且小于约50重量%。在一个实例中，最终铸模具有小于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，所述氧化钙为所述铸造-铸模组合物的大于约30重量%且小于约50重量%。供选地，所述氧化钙为所述含碳化硅的铸造-铸模组合物的大于约25重量%且小于约35重量%。

[0062] 本公开的一方面为用于铸造含钛制品的铸模，其包含：包含单铝酸钙、二铝酸钙和

钙铝石的铝酸钙水泥，其中所述铸模具有在所述铸模的本体与模腔之间的约10微米-约500微米的含碳化硅的本征表面涂层。在一个实施方案中，所述表面涂层为连续的含碳化硅的本征表面涂层。

[0063] 在一个特定的实施方案中，本公开的铸造-铸模组合物包含铝酸钙水泥。所述铝酸钙水泥包含含有钙和铝的至少三种相或组分：单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )。

[0064] 初始水泥制剂在水泥窑中焙烧之后一般不处于热力学平衡下。然而，在铸模制造和高温焙烧之后，所述含碳化硅的铸模组合物向热力学稳定构造移动，且该稳定性对于后续铸造过程是重要的。在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数可大于0.45且在该表面涂层中钙铝石的重量分数可小于0.10。在所述铸模的本体中单铝酸钙的重量分数可大于0.5，且在所述铸模的本体中钙铝石的重量分数可小于0.15。碳化硅的加入让铸模对在铸造期间的反应更具抵抗性，且因此可能在较高铸造温度下操作。

[0065] 在所述铸模的本体中单铝酸钙可构成约0.05-0.95的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙为约0.1-0.90。在所述铸模的本体中二铝酸钙可构成约0.05-约0.80的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙为约0.05-0.90。在所述铸模组合物的本体中钙铝石可构成约0.01-约0.30的重量分数且在所述含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石为约0.001-0.05。

[0066] 所述碳化硅可以不同的量存在于所述铸模的本体和所述表面涂层两者中。例如，所述表面涂层可含有比所述铸模的本体高的浓度(每单位体积的表面涂层)的碳化硅颗粒，例如高10%。在一个特定的实施方案中，所述铸模的本体和所述本征表面涂层具有基本类似浓度(每单位体积)的碳化硅颗粒。本发明人已经发现碳化硅的使用让铸模对在铸造期间的反应更具抵抗性，且因此可以在较高铸造温度下操作。在一个实施方案中，碳化硅以15重量%-45重量%存在且与在没有碳化硅情况下执行的铸造相比较，碳化硅在铸造期间提供至少25%的导热率增加。本申请的发明人发现，通过加入例如25%碳化硅，导热率增加大于50%。在一个实施方案中，存在15%碳化硅，导热率增加大于约25%。在一个特定的实例中，存在25重量%的碳化硅引起导热率增加约50%、约60%、约70%或约80%。

[0067] 所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层的精确组成可不同。例如，在所述铸模的本体中单铝酸钙构成约0.05-0.95的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙为约0.1-0.90；在所述铸模的本体中二铝酸钙构成约0.05-约0.80的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙为约0.05-0.90；且其中在所述铸模组合物的本体中钙铝石构成约0.01-约0.30的重量分数，且在所述含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石为约0.001-0.05。

[0068] 在所述铝酸钙水泥中单铝酸钙的重量分数可大于约0.5，且在所述铝酸钙水泥中钙铝石的重量分数可小于约0.15。在另一实施方案中，所述铝酸钙水泥为所述铸造-铸模组合物的大于20重量%。所述铝酸钙水泥可具有外部尺寸为约50微米或更小的粒度。

[0069] 适合在所述铸模的本体的水泥中的这些相的重量分数可为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。相比之下，在所述铸模的表面涂层中这些相的重量分数可为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。在所述表面涂层中单铝酸钙的重量分数可大于约0.6，且钙铝石的重量分数小于约0.1。在一

个实例中,在所述铸模的本体的水泥中单铝酸钙的重量分数大于约0.5,且钙铝石的重量分数小于约0.15。

[0070] 单铝酸钙是在钙铝土水泥中存在的重要水硬性矿物。其水合作用促进熔模铸造铸模的高初期强度。钙铝石在水泥中是需要的,因为其在铸模固化的早期阶段提供强度,这归因于水硬性连结的快速形成;然而,钙铝石在铸造之前热处理铸模时被去除。

[0071] 所述铝酸钙水泥可具有外部尺寸为约50微米或更小的粒度。出于至少三个原因而使用小于50微米的粒度:第一,相信细粒度促进在铸模混合和固化期间形成水硬性连结;第二,认为细粒度促进在焙烧期间颗粒间烧结且这可增加铸模强度;且第三,相信细粒度改进在铸模中生产的铸造制品的表面精整度。

[0072] 铝酸钙水泥可作为粉末提供且可以其本征粉末形式或以其团聚形式如作为喷雾干燥的聚集体使用。铝酸钙水泥也可与细尺度(例如,粒度小于10微米)的铝土预混合。相信细尺度铝土由于在高温焙烧期间烧结而提供强度增加。在某些情况下,较大尺度的铝土(例如,外部尺寸大于50微米的铝土)也可在有或没有细尺度铝土(例如,外部尺寸小于50微米的铝土)的情况下加入。

[0073] 在初始铝酸钙(液体颗粒混合物)中固体和在最终铝酸钙中固含量的百分数为本公开的一个特征。在一个实例中,在初始铝酸钙-液体颗粒混合物中固体的百分数为约60%-约80%。在一个实例中,在初始铝酸钙-液体颗粒混合物中固体的百分数为约70%-约80%。在另一实例中,在最终铝酸钙-液体颗粒混合物中的固体为约70%-约95%,所述最终铝酸钙-液体颗粒混合物为外部尺寸小于约50微米的铝酸钙颗粒以及外部尺寸大于约70微米的大尺度铝土颗粒和外部尺寸为约5微米-约100微米的碳化硅颗粒。在一个实例中,将约5微米-约50微米的细尺度的初始铝酸钙颗粒和大于约70微米的铝土颗粒及外部尺寸至多约100微米的碳化硅与水混合以提供均匀且均质的浆料。在一些情况下,最终混合物通过向初始浆料中加入尺度逐渐增大的铝土颗粒,例如最初70微米且随后150微米并混合2-15分钟以获得均匀混合物而形成。

[0074] 在一个实施方案中,所述大尺度颗粒为在一个或多个颗粒内具有空间或空气袋的空心颗粒,使得颗粒并非完整的致密填充的颗粒。该空间/空气的程度改变且空心颗粒包括其中颗粒的至少20体积%为空气的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约5体积%-约75体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在另一实例中,空心颗粒为其中颗粒的约10体积%-约80体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在又一实例中,空心颗粒为其中颗粒的约20体积%-约70体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在另一实例中,空心颗粒为其中颗粒的约30体积%-约60体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在另一实例中,空心颗粒为其中颗粒的约40体积%-约50体积%由空的空间或空气构成的颗粒。

[0075] 在另一实例中,空心颗粒为其中颗粒的约10体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约20体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约30体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约40体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约50体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约60体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约70体积%由空的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中,空心颗粒为其中颗粒的约80体积%由空

的空间或空气构成的颗粒。在一个实例中，空心颗粒为其中颗粒的约90体积%由空的空间或空气构成的颗粒。

[0076] 空心颗粒例如空心铝土颗粒提供至少两种功能：[1] 它们降低核的密度和重量，使强度降低减至最少；在约2g/cc和更小的密度下得到约500psi和更大的强度水平；和[2] 它们降低铸模的弹性模量并帮助在铸造之后冷却铸模和部件期间提供顺应性。铸模的增加的顺应性和可碎性可降低对部件的拉伸应力。

[0077] 含碳化硅的铝酸钙水泥

[0078] 本公开特别涉及用于可提供钛和钛合金的改进部件的熔模铸造铸模的组合物。所述铸模包含在铸模的本体和模腔之间的含有碳化硅的连续本征表面涂层。在铸模制造过程中采用外部尺寸小于约50微米的碳化硅粉末粒度。本申请的发明人发现使用该粒度的碳化硅粉末促进颗粒在铸模制造期间析出到表面涂层。因此，在铸模的表面涂层中存在碳化硅提供有利的性质。铸模的本体也可含有碳化硅。

[0079] 在本公开的各方面中使用的铝酸钙水泥一般包含钙和铝的三种相或组分：单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )。单铝酸钙是在钙铝土水泥中存在的水硬性矿物。单铝酸钙的水合作用促进熔模铸造铸模的高初期强度。钙铝石在水泥中是合乎需要的，因为其在铸模固化的早期阶段期间由于快速形成水硬性连结而提供强度。然而，钙铝石一般在铸造之前热处理铸模期间去除。

[0080] 一方面，初始铝酸钙水泥制剂在水泥制造窑中焙烧之后一般不处于热力学平衡下。然而，在铸模制造和高温焙烧之后，所述铸模组合物向热力学稳定构造移动，且该稳定性对于后续铸造过程是有利的。在一个实施方案中，在所述水泥中单铝酸钙的重量分数大于0.5，且钙铝石的重量分数小于0.15。将钙铝石掺入铸模的铸模本体和表面涂层两者中，因为其为快速固化的铝酸钙且相信其在固化的早期阶段期间为铸模的本体和表面涂层提供强度。固化可在例如15°C–40°C的温度的低温下执行，因为短效蜡图案对热敏感且在高于约35°C的热暴露下损失其形状和性质。在一个实例中，铸模在低于30°C的温度下固化。

[0081] 所述铝酸钙水泥一般可通过混合水泥与高纯度铝土、碳化硅和高纯度氧化钙或碳酸钙来生产；一般将化合物的混合物在熔炉或窑炉中加热到高温，例如1000–1500°C的温度，并使其反应。

[0082] 随后将在窑炉中生产的所得产物（在本领域中称为水泥“熟料”）粉碎、研磨并筛分以制成优选粒度的铝酸钙水泥。另外，将所述铝酸钙水泥设计并加工以具有最低数量的杂质，例如，最低量的二氧化硅、钠及其他碱金属和铁的氧化物。一方面，铝酸钙水泥的目标水平为 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的总和小于约2重量%。在一个实施方案中， $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的总和小于约0.05重量%。另外，将最终铸模设计并加工以具有最低数量的杂质，例如，最低量的二氧化硅、钠及其他碱金属和铁的氧化物。一方面，最终铸模的目标水平为 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的总和小于约2重量%。在一个实施方案中， $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的总和小于约0.05重量%。

[0083] 在本公开的一方面，提供具有超过35重量%铝土( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的本体铝土浓度和小于65重量%氧化钙的铝酸钙水泥。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，所述水泥的最大铝土浓度可为约88%（例如，约12%  $\text{CaO}$ ）。在一个实施方案中，所述铝酸钙水泥具有高纯度且含有至多70%的铝土。单铝酸钙的重量分数可在铸造之前在焙烧的

铸模中最大化。可能需要最低量的氧化钙以使在铸造合金与铸模之间的反应减至最少。如果在水泥中存在大于50%氧化钙,本发明人发现可产生例如钙铝石和铝酸三钙的相,而且这些在铸造期间并不象单铝酸钙那样作用良好。在一个实例中,氧化钙的范围小于约50重量%且大于约10重量%。

[0084] 如上所述,在铸模中在铝酸钙水泥/粘结剂中的三相为单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )。在产生表面涂层的水泥中的单铝酸钙具有优于其他铝酸钙相的三个优势:1) 将单铝酸钙掺入铸模中,因为其具有快速固化响应(尽管不如钙铝石快)且认为其在固化的早期阶段期间为铸模提供强度。铸模强度的快速产生提供铸造铸模的尺寸稳定性,且该特征改进最终铸造部件的空间一致度。2) 单铝酸钙相对于正铸造的钛和铝化钛合金在化学上是稳定的。相对于二铝酸钙及其他较高铝土活性的铝酸钙相,使用单铝酸钙;这些相与正铸造的钛和铝化钛合金的反应性更大。3) 单铝酸钙和二铝酸钙为低膨胀相且认为其防止在固化、脱蜡和后续铸造期间在铸模中形成高应力水平。单铝酸钙的热膨胀行为与铝土更紧密地匹配。

#### [0085] 含碳化硅的表面涂层

[0086] 在某些实施方案中,所述铸模含有在铸模的本体和模腔之间的连续含碳化硅的本征表面涂层。所述铸模设计成含有在铸模制造期间提供改进的铸模强度的相,且连续表面涂层设计成在铸造期间提供增加的导热率和增加的抗反应性。所述铸模能够在高压下铸造,这对近终形铸造方法是合乎需要的。已经确定铸模组合物、表面涂层组合物和用于表面涂层和铸模的本体的优选组成相为铸件提供改进的性质。

[0087] 表面涂层定义为邻近于内表面(或在铸模中的模腔)的铸模的区域。本征表面涂层为仅含有由制剂的原始组成为铸模所提供之类的本征表面涂层。因此,本征表面涂层不含并非来自原始倾入的陶瓷制剂的任何物质。相比之下,非本征表面涂层(*extrinsic facecoat*)为单独施用并含有可能不在原始制剂的组分内的物质(例如,在分离操作中产生)的表面涂层。在一个实例中,可将本征表面涂层视为厚约100微米的区域。所述含碳化硅的本征表面涂层可为约10微米-约500微米厚。所述含碳化硅的本征表面涂层可为约10微米-约300微米厚。所述含碳化硅的本征表面涂层可为约10微米-约100微米厚。所述含碳化硅的本征表面涂层可为约30微米-约200微米厚。在一个特定的实例中,所述含碳化硅的表面涂层为约50微米、约100微米、约150微米、约200微米、约250微米、约300微米、约350微米、约400微米、约450微米或约500微米厚。所述表面涂层可为连续的。连续的表面涂层让其更有效。在表面涂层后面并远离模腔的区域被称为铸模的本体。

[0088] 本公开的一方面为用于铸造含钛制品的铸模的含碳化硅的表面涂层组合物,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含碳化硅的本征表面涂层,其为约10微米-约500微米厚,且位于所述铸模的本体与对模腔开放的铸模表面之间。在一个实例中,所述表面涂层包含具有外部尺寸小于约50微米的粒度的铝酸钙。在铸模的本体中的铝酸钙的粒度可为外部尺寸大于50微米。

[0089] 所述表面涂层由至少以下四个相组成:单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ );除了碳化硅之外的所有这些相都可在初始铝酸钙水泥中。所述表面涂层还可含有细尺度铝土颗粒。在表面涂层后面的铸模本体由单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )、钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )、碳化硅和铝土组成。铝土可作为铝土颗粒或铝土气泡掺入。

所述颗粒可具有各种几何结构,例如圆形颗粒或不规则的聚集体。铝土粒度可小到10微米及大到10mm。所述铝土可由圆形颗粒和气泡两者组成,因为这些几何结构增加熔模铸造铸模混合物的流动性。这些颗粒可为空心的。一般地,在铸模的本体中的铝土粒度大于50微米。流动性影响在熔模铸造铸模混合物围绕短效图案倾入并固化期间水泥分配到短效图案(例如,蜡)的方式。流动性影响由铸模生产的最终铸件的表面特征的表面精整度和保真度。在一个实施方案中,在表面涂层中颗粒的粒度小于50微米,且在铸模的本体中颗粒的粒度大于50微米。

[0090] 本公开还提供用于熔模铸造铸模的含碳化硅的本征表面涂层组合物和本体铸模组合物,其可一同提供钛和钛合金的改进铸造部件。所述铸模可包含铝酸钙水泥和铝土颗粒。在一个实例中,所述铝酸钙水泥提供两种功能。第一,所述水泥在铸模的空腔中产生原位表面涂层,这通过去除短效图案产生,和第二,其充当在表面涂层后面的铸模的本体中在铝土颗粒之间的粘结剂。在一个实例中,所述表面涂层含有碳化硅。在一个实例中,所述铸模的本体组合物含有10重量%-50重量%的氧化钙。在一个实例中,在所述表面涂层中CaO的组成为所述铸模的20-40重量%。最终铸模可具有小于2克/立方厘米的密度和大于500psi的强度。所述铸模设计成含有在铸模制造期间提供改进的铸模强度的相,且含有碳化硅的连续表面涂层设计成在铸造期间提供增加的导热率和增加的抗反应性。所述碳化硅设计成在铸造期间提供增加的导热率。

[0091] 在一个实例中,所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约1-约100微米。在另一实例中,所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约1-约50微米。在一个特定的实例中,所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约30微米。供选地,所述碳化硅颗粒的外部尺寸可为约20微米-约30微米。在一个特定的实例中,碳化硅颗粒的外部尺寸为约25微米。在另一实例中,所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米、约15微米、约20微米、约25微米、约30微米、约35微米、约40微米、约45微米、约50微米、约60微米、约70微米、约80微米、约90微米或约100微米。

[0092] 所述铸模可包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层,其中所述铸模的本体和所述含碳化硅的本征表面涂层具有不同组成,且所述含碳化硅的本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙。所述铸模可包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层,其中所述铸模的本体和所述本征表面涂层具有不同组成且其中所述铸模的本体包含大于约50微米的铝土颗粒。在一个实例中,所述铸模包括铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层,其中所述铸模的本体包含大于约50微米的铝土颗粒且所述本征表面涂层包含粒度小于约50微米的铝酸钙颗粒。

[0093] 如在本公开中提供的近终形铸造方法允许部件可用例如更详细地讲X-射线、超声波或涡电流的非破坏性方法且在较低的成本下检验。与在过厚部分中的检验辐射的衰减和发散关联的困难降低。潜在地可消散较小的缺陷,且这可为部件提供改进的机械性能。

[0094] 本公开提供可提供钛和钛合金的改进部件的铸模组合物和铸造方法。在一个实施方案中,所述铸模使用铝酸钙水泥或粘结剂和铝土颗粒构造。在一个实施方案中,所述铸模含有在铸模的本体和模腔之间的含碳化硅的本征表面涂层。在所述表面涂层中颗粒的粒度一般小于50微米。在所述铸模的本体中颗粒的尺寸可大于50微米。在所述铸模的本体中颗粒的尺寸可大于1mm。在所述表面涂层中,颗粒的粒度可小于50微米,且在所述铸模的本体中颗粒的粒度可大于50微米。通常,所述表面涂层为让其更有效的连续的含碳化硅的本征

表面涂层。

[0095] 所述含碳化硅的本征表面涂层可具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙的重量分数可大于0.45且钙铝石的重量分数可小于0.10。在一个实例中，在所述含碳化硅的本征表面涂层中单铝酸钙构成0.1-0.9的重量分数；在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙构成0.05-0.90的重量分数；且在所述含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石构成0.001-0.05的重量分数。在所述含碳化硅的本征表面涂层中增加重量分数的单铝酸钙降低在铸造期间熔融合金与铸模的反应速率。

[0096] 所述含碳化硅的本征表面涂层可具有按重量分数计比所述铸模的本体多至少20%的单铝酸钙。所述含碳化硅的本征表面涂层可具有按重量分数计比所述铸模的本体少至少20%的铝土。在一个实例中，所述含碳化硅的本征表面涂层可具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。

[0097] 在某些实施方案中，所述表面涂层的组成相和所述铸模的本体的组成相对于铸件的性质是重要的。如本文所公开，所述铸模的表面涂层提供在铸造期间与合金的最低程度反应，且结果所述铸模提供具有所要部件性质的铸件。所述铸件的外部性质包括例如形状、几何结构和表面精整的特征。铸件的内部性质包括机械性质、微观结构、低于临界尺寸的缺陷(例如，孔和夹杂物)。

[0098] 对于铸模的表面涂层和铸模的本体的组成相，出于至少两个原因，单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )是合乎需要的。第一，单铝酸钙促进在铸模制造的初始阶段期间在水泥颗粒之间形成水硬性连结，且该水硬性连结在铸模构造期间为铸模提供强度。第二，单铝酸钙经历很低速率的与钛和铝化钛基合金的反应。

[0099] 在一个实施方案中，所述表面涂层包含单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )、钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )、碳化硅和铝土。在一个实施方案中，在所述表面涂层中颗粒的粒度为外部尺寸小于50微米。在所述表面涂层中，单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )的组合大于50重量%，且铝土浓度小于50重量%。在所述表面涂层中可能存在大于20重量%的单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )。在表面涂层后面并远离模腔的区域被称为铸模的本体。在铸模部分的该本体中，在一个实施方案中，单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )的组合小于50重量%，且在铸模的本体中的铝土浓度大于50重量%。

[0100] 在表面涂层中碳化硅的量可变化。例如，碳化硅的量可自15重量%至45重量%变化。本公开的发明人发现碳化硅不仅能够为铸模和表面涂层提供在高温稳定性和铸造钛合金的适用性方面的优异性质，而且发现在本体和表面涂层中的某一水平的碳化硅是最佳的。例如，在表面涂层中提供35重量%可提供良好的结果。如果存在太多的碳化硅，即，在表面涂层中碳化硅的水平为45重量%或超过45重量%，则存在在铸造期间增碳(carbon pick up)和在最终部件中具有不可接受水平的碳的可能性。另一方面，如果不存在碳化硅或存在最低量(例如，小于约20重量%)的碳化硅，则碳化硅不会使铸模的导热率增加到超过没有碳化硅的铸模的导热率的水平。

[0101] 使用含碳化硅的本征表面涂层显著优于使用非本征表面涂层。在铸造钛合金的过程中使用的非本征表面涂层一般为基于氧化钇的表面涂层或基于氧化锆的表面涂层。具体地讲，在用于铸造的铸模中的非本征表面涂层可在铸模加工(例如去除短效图案和焙烧)和

铸造期间退化、开裂并剥落。从非本征表面涂层分开的表面涂层碎片可在铸模用熔融金属填充时夹带在铸件中，且陶瓷表面涂层变成最终部件中的夹杂物。所述夹杂物降低由铸件生产的部件的机械性能。

[0102] 在铸造宝石和假牙工业中使用的由熔融二氧化硅、方英石、石膏等组成的常规熔模铸造铸模配混物不适合铸造例如钛合金的反应性合金，因为在钛与熔模铸造铸模之间存在反应。在熔融合金和铸模之间的任何反应都将使最终铸件的性质变劣。该劣化可简单地为由于气泡引起的表面精整度不良，或在更严重的情况下，可损害铸件的化学、微观结构和性质。

[0103] 挑战已变成生产不与钛和铝化钛合金显著反应的熔模铸造铸模。在这方面，即使有也只是存在极少数的先前倾入的陶瓷熔模铸造化合物，其满足对于结构钛和铝化钛合金的需要。需要不与钛和铝化钛合金显著反应的熔模铸造铸模。在现有方法中，为了降低常规熔模铸造铸模配混物的限制，已经研发了数种另外的铸模材料。例如，研发了一种氧化-膨胀类型的熔模铸造配混物，其中使用氧化镁或氧化锆作为主要组分且将金属锆加到主要组分中，以补偿由于铸造金属凝固导致的收缩。然而，如上文详述，现有技术熔模铸造配混物具有局限性。

[0104] 本公开的铝酸钙水泥被称为水泥或粘结剂，且在一个实施方案中，其与碳化硅颗粒和铝土颗粒混合以制造可铸造的熔模铸造铸模混合物。所述铝酸钙水泥在可铸造的熔模铸造铸模混合物中一般为>30重量%；使用该比例的铝酸钙水泥是本公开的一个特征，因为其有利于形成含碳化硅的本征表面涂层。申请人发现选择恰当的铝酸钙水泥化学和铝土制剂在确定铸模的性能方面是重要的。在一个实例中，关于铝酸钙水泥，申请人发现还需要具有特定量的氧化钙(CaO)，以使得与钛合金的反应减至最少。如果不存在碳化硅，则导热率保持与铸模相同。类似地，如果碳化硅太少(例如，少于15重量%)，则导热率也与铸模相同。与存在足够的碳化硅(15-45重量%)时相比，这将是不太合乎需要的。如果存在太多的碳化硅(例如，大于45重量%)，则在铸模中的碳活性太高且铸件中的碳污染超过可接受的极限(例如，500ppm重量)。

[0105] 所述表面涂层可包含具有小于约50微米的粒度的铝酸钙水泥。在另一实例中，铝酸钙水泥的粒度可小于约10微米。在一个实例中，铸模的本体具有粒度大于50微米的颗粒且可含有铝土。

[0106] 所述表面涂层具有比铸模的本体少的铝土和比其多的铝酸钙水泥。所述含碳化硅的本征表面涂层可具有按重量分数计比铸模的本体多至少20%的铝酸钙、少至少20%的铝土和少至少50%的钙铝石。在一个实例中，在所述含碳化硅的本征表面涂层中的单铝酸钙构成0.1-0.9的重量分数；在所述含碳化硅的本征表面涂层中二铝酸钙构成0.05-0.90的重量分数；且在所述含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石构成0.001-0.05的重量分数。在所述含碳化硅的本征表面涂层中增加重量分数的单铝酸钙和二铝酸钙降低在铸造期间熔融合金与铸模的反应速率。

[0107] 将初始水泥浆料混合以具有30-1500厘泊的粘度。在一个实施方案中，粘度范围在50厘泊和500厘泊之间。如果粘度太低，则浆料不会保持所有固体处于悬浮，且将发生较重颗粒的沉降并导致在固化期间析出，且不会形成含碳化硅的本征表面涂层。也就是说，如果最终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，且铸模遍及铸模的本体

不会具有所需要的均匀组成。如果所述粘度太高，则铝酸钙颗粒无法分配到短效图案，且不会形成本征表面涂层。也就是说，如果最终浆料/混合物粘度太高，则最终浆料混合物不会在短效图案周围流动，且铸模的内部空腔将不适合铸造最终所需要的部件。将具有铝酸钙水泥和铝土颗粒的最终浆料混合以具有在约2000厘泊和约8000厘泊之间的粘度。最终浆料粘度可为3000厘泊-6000厘泊。

[0108] 所述熔模铸造铸模可由细尺度(<50微米)铝酸钙水泥颗粒、细尺度(<50微米)铝土颗粒、细尺度(<50微米)碳化硅和较大尺度(>100微米)铝土颗粒的多相混合物组成。在一个实例中，所述本征表面涂层不含大于50微米的任何铝土颗粒。形成含碳化硅的本征表面涂层，原因是悬浮在基于水的熔模铸造混合物中的细尺度水泥颗粒在铸模制造期间优先分配到短效/蜡图案，并形成富含包括单铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅和铝土颗粒的细尺度颗粒(<50微米)的本征表面涂层。在一个实施方案中，在表面涂层中不存在大尺度铝土颗粒(>50微米)。浆料粘度和固体装载量是形成含碳化硅的本征表面涂层的因素。在本征表面涂层中无大尺度(>100微米)颗粒改进铸模和所得铸件的表面精整度。在所述本征表面涂层中增加重量分数的单铝酸钙和二铝酸钙降低在铸造期间熔融合金与铸模的反应速率。

[0109] 碳化硅一般作为具有小于100微米的粒度的颗粒掺入。用于在本公开中描述的一些实施例的碳化硅粉末具有至多约45微米的粒度，且在所描述的其他实例中，具有小于约20微米的粒度。铝土可作为铝土颗粒或空心铝土颗粒掺入。所述颗粒可具有各种几何结构，例如圆形颗粒或不规则的聚集体。铝土粒度可小到10微米及大到10mm。在一个实例中，所述铝土可由圆形颗粒和气泡两者或空心颗粒组成，因为这些几何结构增加熔模铸造铸模混合物的流动性。

[0110] 流动性改进了由所述铸模制成的最终铸件的表面特征的表面精整度和保真度。铝酸钙水泥微粒一般具有小于50微米的粒度。出于三种原因而使用小于50微米的粒度：细粒度促进在铸模混合和固化期间形成水硬性连结，第二，细粒度可促进在焙烧期间颗粒间烧结，且这可增加铸模强度，和第三，细粒度改进模腔的表面精整度。

[0111] 铝酸钙水泥粉末可以其本征形式或以聚集形式如喷雾干燥的聚集体使用。铝酸钙水泥也可在与较大粒度的铝土混合之前与细粒度(例如,<10微米)铝土预混合；细粒度铝土可由于在高温焙烧期间的烧结而提供强度增加。类似地，碳化硅颗粒一般具有小于100微米且优选小于50微米的粒度；在该粒度下，其可与铝酸钙水泥颗粒密切地混合，且其可促进表面涂层的性能。具有小于100微米的粒度的碳化硅颗粒可促进铸模和后续铸造部件的表面精整度。如果碳化硅颗粒太大(大于100微米)，则对于指定重量分数的加入的碳化硅，这些颗粒不产生导热率的所要改进(即，增加)。

[0112] 在铸模的本体中，铝酸钙水泥为粘结剂，且认为粘结剂为表面涂层后面的铸模结构的主要骨架。其为在铸模中的连续相且在固化和铸造期间提供强度。在一个实施方案中，铸模组合物的本体包含细尺度(<50微米)铝酸钙水泥颗粒和较大尺度(例如,>100微米)铝土颗粒。在另一实施方案中，表面涂层组合物包含铝酸钙水泥和碳化硅。

[0113] 构成表面涂层的铝酸钙水泥包含至少三种相：单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )。在一个实施方案中，所述表面涂层还可含有细尺度铝土颗粒。在另一实施方案中，在所述表面涂层下面的铸模的本体包含单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )、钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )、碳化硅和铝土。铝土可作为铝土颗粒例如空心铝土颗粒

掺入。碳化硅和铝土颗粒可具有各种几何结构,例如圆形颗粒或不規格的聚集物;此外,这些颗粒可为空心的。铝土粒度可小到10微米及大到10mm。

[0114] 在一个实施方案中,所述铝土由圆形颗粒和空心颗粒两者组成,因为这些几何结构增加熔模铸造铸模混合物的流动性。一般地,在铸模的本体中的铝土粒度大于50微米。流动性影响在熔模铸造铸模混合物围绕短效图案倾入并固化期间水泥分配到短效图案(例如,蜡)的方式。流动性影响由铸模生产的最终铸件的表面特征的表面精整度和保真度。

[0115] 产生表面涂层的铝酸钙水泥微粒一般具有小于50微米的粒度。小于50微米的粒度具有数种优势,包括:第一,细粒度促进在铸模混合和固化期间形成水硬性连结;第二,细粒度可促进在焙烧期间颗粒间烧结且这可增加铸模强度;和第三,细粒度促进模腔的表面精整度。铝酸钙水泥粉末可以其本征形式或以聚集形式如喷雾干燥的聚集体使用。铝酸钙水泥也可在与较大粒度的铝土混合之前与细粒度(例如,<10微米)铝土预混合;细粒度铝土可由于在高温焙烧期间的烧结而提供强度增加。然而,如果铝土颗粒分配到表面涂层,则可降低铸件性质。

[0116] 例如,如果铝土颗粒分配到表面涂层,使得含碳化硅的本征表面涂层具有比铸模的本体多的铝土,则熔融合金将以不合需要的方式与铝土反应且产生气泡,这些气泡将产生表面缺陷和在铸件本身内的缺陷。所得铸件的性质如强度和疲劳强度降低。本发明公开的方法允许形成与在铸模的本体中相比在含碳化硅的本征表面涂层中具有显著更少的铝土的表面涂层。

[0117] 从室温至最终焙烧温度的表面涂层和铸模处理也是重要的,特别是对于热历程和湿度概况。达到焙烧温度的加热速率和在焙烧之后的冷却速率是本公开的特征。如果太快地加热表面涂层和铸模,它们会内部或外部开裂或者内部和外部都开裂;在铸造之前表面涂层和铸模开裂是高度不合需要的,这将至少产生差的表面精整度。另外,如果太快地加热铸模和表面涂层,铸模的表面涂层可开裂并剥落;这在最坏的情况下可在最终铸件中产生不合需要的夹杂物,即使没有夹杂物,也会产生差的表面精整度。如果表面涂层和铸模在达到最大铸模焙烧温度之后太快地冷却,则表面涂层或铸模的本体也可内部或外部开裂或者内部和外部都开裂。

[0118] 初始水泥混合物的固体装载量和最终铸模混合物的固体装载量对铸模结构和在铸模内形成含碳化硅的本征表面涂层的能力具有重要影响。固体装载量的百分数定义为在混合物中的总固体除以在混合物中的液体和固体的总质量,描述为百分数。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百分数为约60%-约78%。

[0119] 如果在初始水泥浆料中的固体装载量小于约70%,则水泥颗粒不会保持悬浮且在铸模的固化期间水泥颗粒将从水中分离且组合物遍及铸模不会是均匀的。相比之下,如果在水泥中固体装载量太高(例如,大于约78%),则具有大尺度铝土的最终混合物的粘度将太高(例如,大于约85%,这取决于加入的大尺度铝土颗粒的量、粒度和形态),且在混合物中的水泥颗粒将不能分配到在铸模内的短效图案中,且将不会形成含碳化硅的本征表面涂层。

[0120] 在具有大尺度(例如,大于约50微米且在另一实例中,大于约100微米)的铝土颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数可为约75%-约90%。在具有大尺度铝土颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数可为约78%-约88%。在另一实例中,在具有大尺度铝土颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为约78%-约84%。这些铝土

颗粒可为空心的。在一个特定的实施方案中，在具有大尺度铝土颗粒的最终铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数为约80%。

[0121] 铸模和铸造方法

[0122] 熔模铸造铸模通过配制陶瓷组分的熔模铸造混合物并将所述混合物倾入含有短效图案的器皿中而形成。让在所述图案上形成的熔模铸造铸模充分固化以形成所谓的“生坯铸模”。含碳化硅的本征表面涂层和熔模铸造铸模在所述图案上形成且让其充分固化以形成该生坯铸模。一般地，生坯铸模的固化执行1小时-48小时的时间。接着，通过熔融、溶解、点火或其他已知的图案去除技术从生坯铸模选择性地去除短效图案。蜡图案去除的一般方法包括烘箱脱蜡(小于150°C)、熔炉脱蜡(大于150°C)、蒸汽高压釜脱蜡和微波脱蜡。

[0123] 为了铸造钛合金和铝化钛及其合金，随后将生坯铸模在高于600°C、例如600-1400°C的温度下焙烧超过1小时、优选2-10小时的时间，以产生适于铸造的铸模强度并去除在铸模中的任何不合需要的残留杂质，例如金属物质(Fe、Ni、Cr)和含碳物质。在一个实例中，焙烧温度为至少950°C。焙烧铸模的气氛一般为周围空气，尽管可使用惰性气体或还原性气氛。

[0124] 焙烧过程还从铸模中去除水并将钙铝石转化成铝酸钙。铸模焙烧程序的另一目的在于使在铸造之前保留在表面涂层和铸模中的任何游离二氧化硅减至最少。其他目的在于去除水、增加高温强度和增加单铝酸钙及二铝酸钙的量。

[0125] 将铸模从室温加热到最终焙烧温度，特别是控制热历程。一般调节或控制到达焙烧温度的加热速率和在焙烧之后的冷却速率。如果太快地加热铸模，其可内部或外部开裂或者内部和外部两者都开裂；铸模在铸造之前开裂非常不合需要。另外，如果太快地加热铸模，则铸模的内表面可开裂并剥落。这可在最终铸件中产生不合需要的夹杂物且即使没有夹杂物，也会产生差的表面精整度。类似地，如果在达到最高温度之后太快地冷却铸模，铸模也可内部或外部开裂或者内部和外部都开裂。

[0126] 在本公开中描述的铸模组合物特别适合钛和铝化钛合金。在焙烧之后且在铸造之前的表面涂层和铸模的本体可影响铸模性质，特别是在组成相方面。在一个实施方案中，对于铸造目的，在铸模中使用高重量分数的单铝酸钙，例如0.15-0.8的重量分数。另外，对于铸造目的，需要使在铸模的本体和含碳化硅的本征表面涂层中钙铝石的重量分数减至最小，例如使用0.01-0.2的重量分数，因为钙铝石对水敏感且其可在铸造期间产生与水释放和气体产生相关的问题。在焙烧之后，铸模还可含有小重量分数的铝硅酸盐和铝硅酸钙。硅铝酸盐和铝硅酸钙的重量分数的总和一般可在铸模的本体中保持小于5%且在表面涂层中小于0.5%，以使铸模与铸件的反应减至最小。

[0127] 本公开的一方面为形成用于铸造含钛制品的铸造铸模的方法。所述方法包括组合铝酸钙和碳化硅与液体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百分数为浆料的约60重量%-约80重量%且浆料的粘度为约30-约1500厘泊。所述方法还包括将浆料引入含有短效图案的模腔中并让浆料在模腔中固化以形成含钛制品的铸模的步骤。在将浆料加到模腔中之前，可加入氧化物颗粒，在一个实例中，可加入空心氧化铝颗粒。在制造浆料之前或期间可将碳化硅加到铝酸钙中。所述碳化硅颗粒的外部尺寸可为约1微米-约1000微米。在某些情况下，所述碳化硅颗粒的外部尺寸可为约5微米-约100微米。在一个特定的实例中，所述碳化硅颗粒的外部尺寸为约10微米-约50微米。在一个实例中，所述铝酸

钙的外部尺寸小于约50微米。所述铝酸钙水泥可构成用于制造铸模的组合物的大于20重量%。

[0128] 外部尺寸是指在颗粒上的两个点之间的最长距离。如果颗粒为圆形，则外部尺寸是指直径。如果颗粒为椭圆形，则外部尺寸是指在椭圆颗粒的圆周上彼此最远离的两个点之间的最长距离。更进一步，如果颗粒为不规则形状，则外部尺寸是指在不规则形状的颗粒上彼此最远离的两个点之间的距离。

[0129] 在某些实施方案中，本公开的铸造-铸模组合物包含熔模铸造-铸模组合物。所述熔模铸造-铸模组合物包含近终形的含钛金属的熔模铸造铸模组合物。在一个实施方案中，所述熔模铸造-铸模组合物包含用于铸造近终形铝化钛制品的熔模铸造-铸模组合物。所述近终形铝化钛制品例如包括近终形铝化钛涡轮机叶片。

[0130] 正确选择铝酸钙水泥化学和铝土制剂是在铸造期间铸模性能方面的因素。关于铝酸钙水泥，可能需要使游离氧化钙的量减至最小以使得与钛合金的反应减至最少。如果在水泥中的氧化钙浓度小于约10重量%，因为铝土浓度太高，合金则与铸模反应，且所述反应产生在铸件中不合需要的氧浓度水平、气泡和在铸造部件中的差精整度。游离氧化铝在铸模材料中不太合乎需要，因为其可与钛和铝化钛合金侵袭性地反应。

[0131] 所述方法还可包括将氧化物颗粒加到浆料中。所述氧化物颗粒选自氧化铝颗粒、氧化镁颗粒、氧化钙颗粒、氧化锆颗粒、氧化钛颗粒、氧化硅颗粒及其组合物。所述氧化物颗粒可为氧化铝(也称作铝土)。所述氧化铝颗粒可按粒度分类且可大于约50微米。在特定情况下，可使用的所加入的氧化铝颗粒的外部尺寸小于约500微米。所述氧化铝颗粒可构成用以制造铸模的组合物的约30重量%-约68重量%。这些氧化物颗粒可为空心的。

[0132] 如果在水泥中的氧化钙浓度大于50重量%，则铸模可对来自环境的水和二氧化碳吸收敏感。因而，在熔模铸造铸模中的氧化钙浓度一般可保持低于50%。在一个实施方案中，在熔模铸造铸模的本体中氧化钙的浓度为10重量%-50重量%。在一个实施方案中，在熔模铸造铸模的本体中氧化钙的浓度为10重量%-40重量%。供选地，在熔模铸造铸模的本体中氧化钙的浓度可为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重量%-40重量%。在另一实例中，在铸模的表面涂层中氧化钙浓度为15重量%-30重量%。

[0133] 二氧化碳可导致在加工期间和在铸造之前在铸模中形成碳酸钙，且碳酸钙在铸造操作期间不稳定。因此，在铸模中的水和二氧化碳可产生差的铸件质量。如果吸附水的水平太高，例如，大于0.05重量%，则当熔融金属在铸造期间进入铸模时，水释放且可与合金反应。这产生差表面精整度、在铸件中的气泡、高氧浓度和差机械性质。另外，水的量可导致铸模不完全填充。类似地，如果二氧化碳水平太高，则碳酸钙可在铸模中形成且当熔融金属在铸造期间进入铸模时，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，则所述气体可导致铸模不完全填充。产生的碳酸钙在铸模中小于1重量%。

[0134] 在铸造熔融金属或合金之前，一般将熔模铸造铸模预热到铸模铸造温度，所述温度取决于要铸造的特定部件几何结构或合金。例如，一般的铸模预热温度为600°C。一般地，铸模温度范围为450°C-1200°C；在一个实例中，所述温度范围为450°C-750°C，且在某些情况下，其为500°C-650°C。

[0135] 根据一方面，熔融金属或合金使用常规技术倾入铸模中，常规技术可包括重力铸造、反重力铸造、压力铸造、离心铸造及本领域技术人员已知的其他铸造技术。此外，还可使

用真空或惰性气体气氛。对于复杂形状的薄壁几何结构，优选使用高压的技术。在凝固的铝化钛或合金铸件一般冷却到低于650℃，例如冷却到室温之后，将其从铸模中去除，并使用例如喷砂处理、喷水清洗和抛光的常规技术精整。

[0136] 一方面，本公开为铸造钛和钛合金的方法，其包括：得到包含铝酸钙和大尺度氧化铝的熔模铸造铸模组合物，其中将铝酸钙和铝土与液体和碳化硅合并以制成最终铝酸钙/液体混合物浆料，且其中在最终混合物中的固体为所述浆料的约70重量%-约95重量%；将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中；固化所述熔模铸造铸模组合物；自所述铸模去除所述短效图案；焙烧所述铸模；将所述铸模预热到铸模铸造温度；将熔融钛或钛合金倾入所述加热的铸模中；凝固所述熔融钛或钛合金；形成凝固的钛或钛合金铸件；和自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件。使用的碳化硅颗粒的外部尺寸在一个实例中为约10微米-约50微米。在另一实例中，它们的外部尺寸为10微米-约100微米。与铸造在无碳化硅的情况下执行的情况相比较，在发现碳化硅增加铸造期间的导热率。

[0137] 一方面，本公开为用于钛和钛合金的铸造方法，其包括：得到包含铝酸钙和氧化铝的熔模铸造铸模组合物，其中所述铝酸钙与液体和碳化硅合并以生产浆料，且其中在最终铝酸钙/液体混合物中的固体为约75%-约95%。所述方法还可包括将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中；使所述熔模铸造铸模组合物固化；自所述铸模去除所述短效图案；和焙烧所述铸模。在焙烧所述铸模之后，所述方法还可包括将所述铸模预热到铸模铸造温度；将熔融钛或钛合金倾入所述加热的铸模中；凝固所述熔融钛或钛合金和形成凝固的钛或钛合金铸件；和自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件。

[0138] 所述碳化硅颗粒的外部尺寸可为约10微米-约50微米。所述铝酸钙颗粒可包含外部尺寸小于约50微米的颗粒。所述氧化铝颗粒的外部尺寸可为约50微米-约1500微米。所述氧化铝颗粒可构成用以制造铸模的熔模铸造铸模组合物的约30重量%-约68重量%。所述铝酸钙水泥可构成用于制造铸模的熔模铸造铸模组合物的大于20重量%。所述氧化铝颗粒可为空心的。可加入氧化钙使得大于约10重量%且小于约50重量%的熔模铸造铸模组合物为氧化钙。在用于制造铸模的初始铝酸钙-液体水泥混合物中固体的百分数可为约60%-约78%。本公开的一方面为如通过本发明公开方法所叙述的铸造方法制造的钛或钛合金制品。

[0139] 本公开的另一方面为用于钛和钛合金的铸造方法，其包括：得到包含铝酸钙的熔模铸造铸模组合物，其中将铝酸钙与碳化硅颗粒和铝土颗粒在液体中合并以生产浆料，使得在最终铝酸钙/液体混合物中的固体为约75%-约95%，且其中产生的铸模具有含碳化硅的本征表面涂层。在一个实施方案中，要求保护通过如本文教导的铸造方法制造的钛或钛合金制品。

[0140] 在从铸模中去除短效图案和将铸模预热到铸模铸造温度之间，首先将铸模加热或焙烧到约600℃-约1400℃如约950℃或更高的温度，且随后将其冷却到室温。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。去除短效图案包括熔融、溶解、点火、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，在从铸模中去除钛或钛合金之后，可用喷砂处理或抛光来精整铸件。在一个实施方案中，在从铸模中去除凝固的铸件之后，通过X-射线或中子放射线照相法检验铸件。

[0141] 在铸造并精整之后，对凝固的铸件进行表面检查和X射线照相，以检测在铸件内的任何位置处的任何表面上夹杂颗粒。采用X射线照相以发现无法由铸件的外表面的视觉检

查检测的夹杂物。使用常规X射线设备对铝化钛铸件进行X射线照相(胶片或数字),以提供X射线照片,随后加以检验或分析以确定在铝化钛铸件内是否存在表面下夹杂物。

[0142] X射线照相法的替代或补充,可对凝固的铸件进行其他非破坏性试验,例如常规中子射线照相法。所述的铸模组合物提供少量的具有高中子吸收横截面的材料。一方面,中子射线相片由铸造制品制备。由于钛合金铸造制品可对中子基本透明,所以铸模材料一般将在产生的中子射线相片中清楚地显现。一方面,据信中子暴露导致射线照相致密元素“中子活化”。中子活化包括中子辐射与铸件的射线照相致密元素的相互作用,以实现铸模组合物的射线照相致密元素的放射性同位素的形成。放射性同位素随后可通过常规放射性检测装置检测,以对在铸造制品中存在的任何射线照相致密元素同位素计数。

[0143] 本公开的另一方面为形成用于铸造含钛制品的铸造铸模的方法。所述方法包括:合并铝酸钙与例如水的液体以生产铝酸钙在液体中的浆料;将所述浆料引入含有短效图案的器皿中;和让所述浆料在所述模腔中固化以形成含钛制品的铸模。在一个实施方案中,所述方法还包括在将浆料引入模腔中之前向浆料中引入氧化物颗粒,例如空心氧化物颗粒。另外,在将浆料引入模腔中之前,在一个实施方案中,加入约10微米-约100微米的氧化铝的空心颗粒以及碳化硅颗粒。

[0144] 所形成的铸模为生坯铸模,且所述方法还可包括焙烧所述生坯铸模。在一个实施方案中,所述铸造铸模包括熔模铸造铸模,例如,用于铸造含钛制品。在一个实施方案中,所述含钛制品包括铝化钛制品。在一个实施方案中,所述熔模铸造-铸模组合物包含用于铸造近终形铝化钛制品的熔模铸造-铸模组合物。所述近终形铝化钛制品可包括近终形铝化钛涡轮机叶片。在一个实施方案中,本公开涉及如本文所教导由含钛制品铸造-铸模组合物形成的铸模。本公开的另一方面涉及在上述铸模中形成的制品。

[0145] 本公开的又一方面为通过铸造方法制造的钛或钛合金铸件,所述铸造方法包括:得到包含铝酸钙、碳化硅和氧化铝的熔模铸造铸模组合物;将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中;使所述熔模铸造铸模组合物固化;自所述铸模去除所述短效图案;焙烧所述铸模;将所述铸模预热到铸模铸造温度;将熔融钛或钛合金倾入所述加热的铸模中;凝固所述熔融钛或钛合金以形成所述铸件;和自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件。在一个实施方案中,本公开涉及通过在本申请中教导的铸造方法制造的钛或钛合金制品。

[0146] 一方面,本公开为用于制造涡轮机部件的方法。所述方法包括通过混合铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅、钙铝石和氧化铝以及水以形成浆料来制造铸模。在一个实例中,所述碳化硅以约15重量%-约45重量%存在。随后将铸模焙烧,且将熔融钛或钛合金倾入铸模中。在熔融钛或钛合金已经冷却并凝固之后,将铸件从铸模中去除。在一个实例中,所述含碳化硅的本征表面涂层包含以约15重量%-约45重量%存在的碳化硅。

[0147] 表面粗糙度是代表铸件或机械加工件的表面完整性的指数之一。表面粗糙度由如光学轮廓测定法所测量在指定区域内的中心线平均粗糙度值“Ra”以及平均峰-谷的距离“Rz”表征。粗糙度值可根据轮廓或表面计算。轮廓粗糙度参数(Ra、Rq...)更为常见。粗糙度参数中的每一个使用用于描述表面的式计算。在使用中存在许多不同的粗糙度参数,但到目前为止Ra最为常用。如在本领域中已知,表面粗糙度与工具磨损相关。一般地,通过研磨和珩磨的表面精整方法产生具有在0.1mm-1.6mm范围内的Ra的表面。最终涂层的表面粗糙

度Ra值取决于涂层或涂覆制品的所要功能。

[0148] 平均粗糙度Ra以高度单位表示。在法定标准(英国)系统中,1 Ra一般以“百万分之一”英寸表示。这也称作“微英寸”。在本文中指出的Ra值是指微英寸。70的Ra值对应于约2微米;且35的Ra值对应于约1微米。一般要求高性能制品例如涡轮机叶片、涡轮机叶片/喷嘴、涡轮增压器、往复式发动机阀、活塞等的表面具有约20或更小的Ra。本公开的一方面为包含钛或钛合金且跨其表面区域的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra的涡轮机叶片。

[0149] 随着熔融金属被加热得越来越热,它们趋于越来越具反应性(例如,经历与铸模表面的不必要的反应)。这类反应引起污染金属部件的杂质的形成,这产生各种有害的后果。杂质的存在转变了金属的组成,使得其可能不符合所要标准,由此不准予铸造用于预定应用的部件。此外,杂质的存在可能不利地影响金属材料的机械性质(例如,减低材料的强度)。

[0150] 此外,这类反应可引起表面纹理化,这在铸件表面上产生明显的、不合需要的粗糙度。例如,使用表面粗糙度值Ra,如本领域对于表征表面粗糙度所知,利用不锈钢合金和/或钛合金的铸件在良好工作条件下一般表现出在约100和200之间的Ra值。这些不利影响迫使我们使用较低温度来填充铸模。然而,如果熔融金属的温度不够热,铸造材料可能会太快地冷却,造成铸模的不完全填充。

[0151] 表面粗糙度是代表铸件或机械加工的部件的表面完整性的重要指数之一。表面粗糙度由如光学轮廓测定法所测量在指定区域内的中心线平均粗糙度值“Ra”以及平均峰-谷距离“Rz”表征。粗糙度值可根据轮廓或表面计算。轮廓粗糙度参数(Ra, Rq,...)更为常见。粗糙度参数中的每一个使用用于描述表面的式计算。在使用中存在许多不同的粗糙度参数,但到目前为止Ra最常用。如在本领域中已知,表面粗糙度与工具磨损相关。一般地,通过研磨和珩磨的表面精整方法产生具有在0.1mm-1.6mm范围内的Ra的表面。最终涂层的表面粗糙度Ra值取决于涂层或涂覆制品的所要功能。

[0152] 平均粗糙度Ra以高度单位表示。在法定标准(英国)系统中,1 Ra一般以“百万分之一”英寸表示。这也称作“微英寸”。在本文中指出的Ra值是指微英寸。70的Ra值对应于约2微米;且35的Ra值对应于约1微米。一般要求高性能制品例如涡轮机叶片、涡轮机叶片/喷嘴、涡轮增压器、往复式发动机阀、活塞等的表面具有约20或更小的Ra。本公开的一方面为包含钛或钛合金且跨其表面区域的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra的涡轮机叶片。

[0153] 随着熔融金属被加热得越来越热,它们趋于越来越具反应性(例如,经历与铸模表面的不必要的反应)。这类反应引起污染金属部件的杂质的形成,这产生各种有害的后果。杂质的存在转变了金属的组成,使得其可能不符合所要标准,由此不准予铸造用于预定应用的部件。此外,杂质的存在可能不利地影响金属材料的机械性质(例如,减低材料强度)。

[0154] 此外,这类反应可引起表面纹理化,这在铸件表面上产生明显的、不合需要的粗糙度。例如,使用表面粗糙度值Ra,如本领域对于表征表面粗糙度所知,利用不锈钢合金和/或钛合金的铸件在良好工作条件下一般表现出在约100和200之间的Ra值。这些不利影响迫使我们使用较低温度来填充铸模。然而,如果熔融金属的温度不够热,则铸造材料可能会太快地冷却,造成铸模的不完全填充。

[0155] 本公开的一方面涉及用于铸造含钛制品的铸模组合物,其包含铝酸钙和碳化硅。所述铸模组合物还包含空心铝土颗粒。所述制品包括金属制品。在一个实施方案中,所述制

品包括含铝化钛的制品。在另一实施方案中，所述制品包括铝化钛涡轮机叶片。在又一实施方案中，所述制品包括近终形的铝化钛涡轮机叶片。该近终形的铝化钛涡轮机叶片可能在安装之前几乎不需要或不需要去除材料。

[0156] 本公开的一方面涉及用于铸造钛和钛合金的装置。所述装置包括用于得到包含铝酸钙、碳化硅和氧化铝的熔模铸造铸模组合物的措施(means)，其中铝酸钙、碳化硅和氧化铝颗粒在液体中混合以生产浆料；用于将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中的措施；用于固化所述熔模铸造铸模组合物的措施；用于从所述铸模中去除所述短效图案的措施；用于焙烧所述铸模的措施；用于将所述铸模预热到铸模铸造温度的措施；用于将熔融钛或钛合金倾入所述加热的铸模中的措施；用于凝固所述熔融钛或钛合金并形成凝固的钛或钛合金铸件的措施；和用于自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件的措施。

## 实施例

[0157] 通过参考以下实施例可更容易地理解概括描述的本公开，这些实施例只是为了说明本公开的某些方面和实施方案而包括，而不旨在以任何方式限制本公开。

[0158] 图1示出具有含碳化硅的表面涂层的铸模(10)的示意图。图1示出具有例如约100微米厚的含碳化硅的本征表面涂层(30)的铸模。该示意图示出具有模腔(40)的含碳化硅的本征表面涂层(30)和包括铝酸钙铸模的铸模的本体(20)。本征表面涂层(40)为仅含有由制剂的原始组成为铸模提供物质的本征表面涂层。因此，本征表面涂层不含并非来自原始制剂的组分中的物质的表面涂层。

[0159] 如在图2中所示，用粒度小于20微米的SiC替换大尺度(具有外部尺寸大于约50微米的颗粒)空心铝土颗粒使得在固化期间的温度升高从约30℃降到<27℃。该图形示出了用CA25C水泥替换大尺度空心铝土颗粒使得在固化期间的温度升高从约30℃降到<25℃。该图形示出了用外部尺寸为600微米或更小的SiC颗粒替换大尺度空心铝土颗粒对在固化期间的温度升高几乎没有影响。图2还示出用外部尺寸为110微米或更小的SiC颗粒替换大尺度空心铝土颗粒对在固化期间的温度升高几乎没有影响。

[0160] 图3示出说明用于形成用于铸造含钛制品的铸模的方法的流程图(100)。所述方法包括混合铝酸钙和碳化硅与液体以生产浆料，其中在浆料中固体的百分数为浆料的约60重量%-约80重量%且浆料的粘度为约30-约1500厘泊(110)。随后将浆料引入含有短效图案的模腔中(120)，且让其固化以形成铸模(130)。

[0161] 图4示出说明用于铸造钛和钛合金的方法的流程图(200)。所述方法包括得到包含铝酸钙和大尺度氧化铝的熔模铸造铸模组合物，其中将铝酸钙和铝土与液体和碳化硅合并以生产最终铝酸钙/液体混合物浆料，且其中在最终混合物中的固体为所述浆料的约70重量%-约95重量%(210)。随后将熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中(120)并固化(230)。一旦固化，则将短效图案从铸模中去除(240)并将铸模焙烧(250)。在焙烧之后，将铸模预热到铸模铸造温度(260)，并将熔融钛或钛合金倾入加热的铸模中(270)。让熔融钛或钛合金形成凝固形式(280)且随后将该凝固的钛或钛合金铸件从铸模中去除(290)。

[0162] 图5示出说明通过本发明公开的方法生产的涡轮机叶片的流程图(300)。所述方法首先提供包含铝酸钙、碳化硅和氧化铝的熔模铸造铸模(360)。所述方法还包括将熔融钛或

钛合金倾入铸模中,在倾入之前首先将铸模预热(370),和凝固所述熔融钛或钛合金铸件以形成凝固的铸件(380)。最终阶段包括自铸模去除凝固的钛或钛合金铸件以生产涡轮机叶片,其中所述涡轮机叶片跨其表面积的至少一部分具有小于20的平均粗糙度Ra(390)。

[0163] 图6示出说明用于制造涡轮机部件的方法的流程图(400)。所述方法包括首先由包含铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅、钙铝石和水的混合物制造铸模,其中所述碳化硅以约15重量%-约45重量%存在(420)。另外的步骤包括焙烧铸模(430)和将熔融钛或钛合金倾入铸模中(440),凝固熔融钛或钛合金以形成凝固的铸件(450)及接着自铸模去除铸件(460)。

[0164] 在第一实施例中,铸模通过用具有小于20微米的粒度的SiC颗粒替换在标称无SiC的铸模中的一半水泥而制成。在第一实施例中,用于制造熔模铸造铸模的浆料混合物由1354 g的市售共混的80%铝酸钙水泥CA25C组成。CA25C产品标称由与铝土共混以将组合物调节到80%铝土的70%铝酸钙水泥组成。共混水泥CA25C的粒度小于45微米。具有61%的初始固体装载量的水泥浆料使用820.5g去离子水和90.5g胶体二氧化硅生产。典型的合适的胶体二氧化硅包括Remet LP30、Remet SP30、Nalco 1030。在该实施例中使用LP30。

[0165] 当将浆料混合到可接受的粘度(90-150厘泊)时,将1354g粒度小于约20微米的碳化硅加到浆料中。具有加入的碳化硅的混合物的固体装载量为75.6%。当浆料混合到可接受的粘度时,将1472g粒度小于约0.85mm且大于约0.5mm的铝土气泡加到浆料中。对于铝土,铝土气泡由熔融氧化铝形成,产生低堆密度的空心球体。

[0166] 在混合之后,将熔模铸造铸模混合物以受控方式倾入器皿中。最终铸模混合物的固体装载量为82.7%。铸模混合物以令人满意的粘度和流变性充分地倾入。在固化之后,混合物具有良好的强度(大于100磅/平方英寸)和均匀的组成。随后将铸模在1000°C的温度下焙烧4小时。没有水的最终铸模组合物含有32.2重量%的共混铝酸钙水泥(CA25C)、32.2重量%的碳化硅和35重量%的铝土气泡及0.6%二氧化硅。与通过常规铸模教导的那些不同,铸模具有降低的铝土活性。

[0167] 在第二实施例中,一半的最终气泡用相同量的粒度小于20微米的SiC替换。在第二实施例中,用于制造熔模铸造铸模的浆料混合物由5416g的由Almatis公司制造的市售共混80%铝酸钙水泥CA25C组成。具有75.2%的初始固体装载量的水泥浆料使用1669g去离子水和181g胶体二氧化硅制成。当浆料混合到可接受的粘度时,将1472g碳化硅加到浆料中。具有加入的碳化硅的混合物的固体装载量为79.5%。当浆料混合到可接受的粘度时,将1472g粒度小于约0.85mm且大于约0.5mm的铝土气泡加到浆料中。在混合之后,将熔模铸造铸模混合物以受控方式倾入器皿中。最终铸模混合物的固体装载量为82.4%。产生的铸模具有约120mm的直径和约400mm的长度。在该第二实施例中,一半的最终铝土气泡用相同量的粒度小于20微米的SiC替换。制成铸模且发现其具有可接受的质量且叶片铸件由铸模制成。

[0168] 没有水的最终铸模组合物含有64.4重量%的共混铝酸钙水泥(CA25C)、17.5重量%的碳化硅和17.5重量%的铝土气泡及0.6%的二氧化硅。

[0169] 发现在铸模中SiC的量和水泥的量是关于改进铸模质量的一个因素。如果水泥降到太低的浓度,则铸模可易于开裂。还发现在铸模中SiC颗粒的粒度对于例如外部开裂和内部开裂的改进铸模质量是重要的。例如,如果SiC粒度太大(大于约100微米),则内部开裂是不可接受的,如将在下一实施例中描述。

[0170] 一个重要因素是铸模的固化行为,且在固化期间铸模温度可增加。在图2中的结果

示出在各种铸模的固化期间的最大温度升高。所述图形示出用具有外部尺寸小于20微米的粒度的SiC替换大尺度空心铝土颗粒(铝土气泡)使在固化期间的温度升高从约30°C降到<27°C。图2示出用CA25C水泥替换大尺度空心铝土颗粒使得在固化期间的温度升高从约30°C降到<25°C。所述图形还示出用粒度小于600微米或更小的SiC替换大尺度空心铝土颗粒对在固化期间的温度升高几乎不具有影响。另外,用外部尺寸<110微米的SiC替换大尺度(外部尺寸大于约50微米)对在固化期间的温度升高几乎不具有影响。

[0171] 将铸模在1000°C的温度下焙烧4小时。没有水的最终铸模组合物含有24.1%共混铝酸钙水泥(CA25C)、40.3%碳化硅和35%游离氧化铝气泡及0.6%二氧化硅。不同于通过现有技术教导的那些,铸模具有降低的铝土活性。

[0172] 在第三实施例中,一半的初始CA25C水泥用相同量的粒度小于20微米的SiC替换。在第三实施例中,用于制造熔模铸造铸模的浆料混合物由2708g市售共混的80%铝酸钙水泥CA25C组成。具有61.0%的初始固体装载量的水泥浆料使用1641g去离子水和181g胶体二氧化硅制成。当浆料混合到可接受的粘度时,将2708g碳化硅加到浆料中。具有加入的碳化硅的混合物的固体装载量为75.6%。当浆料混合到可接受的粘度时,将2943g粒度小于约0.85mm且大于约0.5mm的铝土气泡加到浆料中。在混合之后,将熔模铸造铸模混合物以受控方式倾入器皿中。最终铸模混合物的固体装载量为82.6%。产生的铸模具有约120mm的直径和约400mm的长度。在第三实施例中,一半的初始CA25C水泥用相同量的粒度小于20微米的SiC替换。制成铸模,但发现其具有不可接受水平的内部开裂且随后的铸件具有不足的品质。在最终制剂中水泥的浓度太低。

[0173] 将铸模在1000°C的温度下焙烧4小时。没有水的最终铸模组合物含有32.2%共混铝酸钙水泥(CA25C)、32.2%碳化硅和35%氧化铝气泡及0.6%二氧化硅。不同于通过现有技术教导的那些,铸模具有降低的游离氧化铝活性。

[0174] 在第四实施例中,用于制造熔模铸造铸模的浆料混合物由2708g市售共混的80%铝酸钙水泥CA25C组成。具有61.0%的初始固体装载量的水泥浆料使用1641g去离子水和181g胶体二氧化硅制成。当浆料混合到可接受的粘度时,将2943g粒度小于0.85mm且大于0.5mm的铝土气泡加到浆料中。当浆料混合到可接受的粘度时,将700g粒度<600微米的大尺度碳化硅加到浆料中。浆料的粘度是不可接受的且无法制成可接受质量的铸模。

[0175] 典型的高纯度的煅烧氧化铝颗粒类型包括熔融、板状和磨细尺度的氧化铝。典型的合适胶体二氧化硅包括Remet LP30、Remet SP30、Nalco 1030、Ludox。制成的铸模用于铸造具有良好表面精整度的含铝化钛的制品,例如涡轮机叶片。粗糙度(Ra)值小于100微英寸,并具有小于2000百万分率[ppm]的氧含量。所述制剂通常制成约120mm直径和400mm长的铸模和密度小于2克/立方厘米的密度的铸模。

[0176] 在一个实施方案中,所述铸模具有由铝酸钙相组成的含碳化硅的本征表面涂层且所述表面涂层的厚度为约100微米。如此制成的铸模成功地用于铸造具有良好表面精整度例如其中Ra小于100且具有小于2000ppm的氧含量的铝化钛涡轮机叶片。该制剂制成具有小于2克/立方厘米的密度的铸模。

[0177] 在一个实例中,所述铸模混合物通过在容器中混合铝酸钙水泥、水和胶体二氧化硅来制备。使用高剪切形式的混合。如果不充分混合,水泥就可能胶凝,且流动性降低,因此铸模混合物不会均匀地覆盖短效图案,且不会产生含碳化硅的本征表面涂层。当水泥在混

合物中完全悬浮时,加入铝土颗粒。例如,当水泥在混合物中完全悬浮时,加入细尺度铝土颗粒。当细尺度铝土颗粒与水泥完全混合时,加入细尺度碳化硅微粒并将其与水泥浆料混合。当细尺度碳化硅颗粒与水泥完全混合时,加入较大粒度(例如,0.5-1.0mm)铝土颗粒并将其与水泥-铝土制剂混合。最终混合物的粘度是形成高质量的含碳化硅的本征表面涂层的另一因素,因为其一定不能太低或太高。本公开的另一因素为水泥混合物的固体装载量和水的量。另外,在铸模制造工艺步骤期间在所选的点可使用加速剂和延迟剂。

[0178] 在混合之后,将熔模铸造混合物以受控方式倾入含有短效蜡图案的器皿中。所述器皿提供铸模的外部几何结构,且短效图案产生内部几何结构。恰当的倾入速度是另一特征,如果速度太快,空气则会截留在铸模中,如果速度太慢,则可发生水泥和铝土微粒的分离。合适的倾入速度为约1-约20升/分钟。在一个实施方案中,倾入速度为约2-约6升/分钟。在一个特定的实施方案中,倾入速度为约4升/分钟。

[0179] 在一个实施方案中,设计铸模制剂,使得在焙烧时铸模的表面涂层和铸模的本体两者存在小于1%的线性收缩。掺入混合物中的轻质熔合氧化铝空心颗粒提供低导热率。在一个实例中,具有除大尺度铝土颗粒的所有组分的初始水泥浆料混合物的固体装载量为60%且该值低于制造可在铸模中形成含碳化硅的表面涂层的水泥浆料的所要限制。在一个实施方案中,铸模形成具有约100微米的厚度的含碳化硅的本征表面涂层。

[0180] 所述铝土空心颗粒提供具有降低的密度和较低导热率的铸模。在一个实施方案中,所述制剂制成直径约120mm且长约400mm的铸模。将铸模固化并在高温下焙烧。制成的铸模用于铸造具有良好表面精整度的含铝化钛的制品,例如涡轮机叶片。粗糙度(Ra)值小于100,并具有小于2000ppm的氧含量。在大多数实施方案中,所述制剂制成具有小于1.8克/立方厘米的密度的铸模。在一个实施方案中,在所有温度下铸模的本体的导热率明显小于铝土的导热率。导热率使用热丝铂电阻温度计技术( ASTM试验C-1113)测量。

[0181] 在一个实例中,所述铸模形成含碳化硅的本征表面涂层,但铸模的本体的组合物且尤其是表面涂层的组合物含有太多的二氧化硅。在铸模中二氧化硅的本体组合物为约1.5重量%。在混合物中高浓度的胶体二氧化硅可在最终焙烧铸模中产生残结晶二氧化硅和硅酸盐,例如铝硅酸钙和硅铝酸盐。铸模和尤其是表面涂层的高二氧化硅含量提供该铸模制剂的两个限制。首先,在焙烧时可发生收缩且这导致例如在表面涂层中开裂和部件的尺寸控制的问题。其次,在表面涂层中的高二氧化硅含量可在铸造期间填充铸模时引起与熔融钛和铝化钛合金的反应;该反应产生不可接受的铸件质量。

[0182] 在一个实例中,其中最终铸模混合物的固体装载量为80%或更高(例如,81%),所述铸模在铸模的本体和铸模的含碳化硅的本征表面涂层两者中沿铸模的16英寸长度具有均匀的组成。在铸模中二氧化硅的本体组成为0.6重量%。所述铸模形成具有低二氧化硅含量的含碳化硅的本征表面涂层。所述铸模且尤其是所述含碳化硅的本征表面涂层的低二氧化硅含量提供优先用于铸造钛和铝化钛合金的铸模。在铸模中铝土空心颗粒的重量百分数为约35%。所述铸模形成具有约100微米的厚度的含碳化硅的本征表面涂层。所述铸模在焙烧时经历小于1%的线性收缩。所述铸模适合铸造。

[0183] 在一个实施方案中,所制成的铸模制剂具有一些吸引人的特性,但具有若干限制。首先,在铸模中的含碳化硅的本征表面涂层比所要的涂层薄;这归因于在倾注之前最终混合物的高固体装载量。其次,在铸模混合物中存在太多胶体二氧化硅的情况下,这在焙烧之

后在铸模的本体中和在最终铸模的含碳化硅的表面涂层中产生太多的二氧化硅和所得硅酸盐，例如铝硅酸钙。

[0184] 铸模和表面涂层的高二氧化硅和硅酸盐含量尤其提供该铸模制剂的两个限制。首先，在焙烧时可发生收缩且这导致例如在表面涂层中开裂和部件的尺寸控制的问题。其次，在表面涂层中的高二氧化硅含量可在铸造期间填充铸模时引起与熔融铝化钛合金反应；该反应产生不可接受的铸件质量。最后，如果铝土空心粒度太大，则这降低所得混合物的流动性。较低流动性产生较薄的含碳化硅的本征表面涂层，且所得铸模生成具有较低质量的铸件。

[0185] 如果熔模铸造铸模混合物的工作时间太短，则没有足够的时间来制造复杂形状部件的大型铸模。如果熔模铸造铸模混合物的工作时间太长，并且铝酸钙水泥不足够快地固化，就可能发生细尺度水泥与大尺度铝土的分离，且这可产生其中配方变化并且所得铸模性质不均匀的析出铸模。

[0186] 胶体二氧化硅可影响铝酸钙相与水的反应速率，且其还可影响在固化期间的铸模强度。铝酸钙相与水的该反应速率控制铸模制造期间熔模铸造铸模混合物的工作时间。该时间在约30秒与约10分钟之间。如果熔模铸造铸模混合物的工作时间太短，则没有足够的时间来制造复杂形状部件的大型铸模，且不形成连续的含碳化硅的本征表面涂层。如果熔模铸造铸模混合物的工作时间太长，并且铝酸钙水泥不足够快地固化，就可能发生细尺度水泥与大尺度铝土的分离，且这可产生其中制剂变化并且所得铸模性质不均匀的析出铸模；还会导致具有不连续或在组分和性质方面变化的含碳化硅的表面涂层的不期望的位置。

[0187] 在构成铸模的连续表面涂层并为铸模的本体提供粘结剂的水泥中的组成相为本发明的一个特征。在铝酸钙水泥中的三相包括单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )和钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )，且本发明人做此选择以实现多个目的。首先，这些相必须溶解或部分溶解，并形成能够在随后的熔模铸造铸模制造浆料中负载所有的聚集相的悬浮液。其次，这些相必须促进铸模在倾注之后的凝固或固化。第三，这些相必须在铸造期间或在铸造之后为铸模提供强度。第四，这些相必须表现出与在铸模中铸造的钛合金的最小反应。第五，为了使在凝固后冷却期间产生的在部件上的热应力减至最小，铸模必须具有与钛合金铸件相匹配的合适热膨胀。

[0188] 在铸模中和在铸模的表面涂层中在铝酸钙水泥/粘结剂中的该三相在一个实例中为单铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、二铝酸钙( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )、钙铝石( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )和碳化硅。钙铝石加入铸模中，因为其为快速凝固的铝酸钙且其提供给含碳化硅的本征表面涂层和铸模本体在早期固化阶段期间的强度。固化必须在低温下执行，因为短效蜡图案为热敏性的且在高于约35°C的热暴露时损失其形状和性质。在一个实例中，铸模在低于30°C的温度下固化。

[0189] 应理解，以上描述意欲为说明性的，而并非限制性的。例如，上述实施方案(和/或其方面)可以彼此组合使用。另外，可在不脱离各种实施方案的范围的情况下进行许多改进以适应各种实施方案的教导的特定情形或材料。虽然本文描述的材料的尺寸和类型意欲限定各种实施方案的参数，但它们决非限制性的，而是例示性的。在阅读本说明书之后，许多其他实施方案对本领域技术人员将是显而易见的。因此，各种实施方案的范围将参考随附权利要求而确定，连同所述权利要求赋予的等效物的全部范围。在所附权利要求中，术语

“包括”及“其中 (in which)”作为相应术语“包含”和“其中 (wherein)”的通俗英语等效物使用。另外，在以下权利要求中，术语“第一”、“第二”和“第三”等只作为标记使用，且并非旨在对它们的对象施加数字需要。另外，以下权利要求的限制并未以工具加功能的格式撰写，并且并非意图根据35 U.S.C. §112第6段进行解释，除非并且直至所述权利要求的限制明确地使用短语“用于……的工具”，接着陈述功能，而没有其他结构。应理解上述所有这样的目的和优势未必都可根据任何特定的实施方案实现。因此，例如，本领域技术人员应认识到本文所述的系统和技术可以实现或优化如本文教导的一个优势或一组优势的方式体现或进行，而不必实现可如本文教导或提出的其他目的或优势。

[0190] 虽然只结合了有限个实施方案详细描述了本发明，但应当容易地理解本发明不限于这些公开的实施方案。更确切地讲，本发明可经改进以结合至今没有描述但与本发明的精神和范围相称的任何数目的变化、改变、替换或等价配置。另外，虽然已经描述了本发明的各种实施方案，但应当理解的是本公开的各方面可仅仅包括所述实施方案中的一些。因此，不应将本发明看作是受上述描述限制，而其仅受附加权利要求的范围的限制。

[0191] 该书面描述使用实施例来公开本发明，包括最佳方式，而且使得本领域任何技术人员都能够实践本发明，包括制造和使用任何装置或系统并实施任何结合的方法。本发明的可取得专利权的范围通过权利要求限定，且可包括本领域技术人员能想到的其他实施例。这样的其他实施例意欲处于权利要求的范围内，条件是它们具有不有别于权利要求的字面语言的结构元素，或者它们包括与权利要求的字面语言无实质性差异的等价结构元素。

10

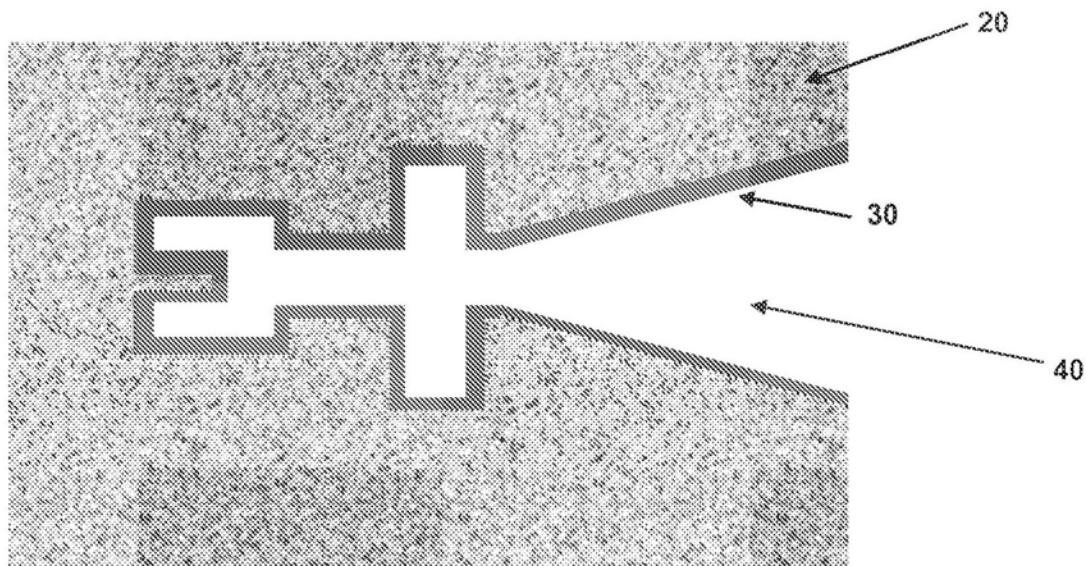


图1

## SiC 质量和磨粒对固化温度的影响

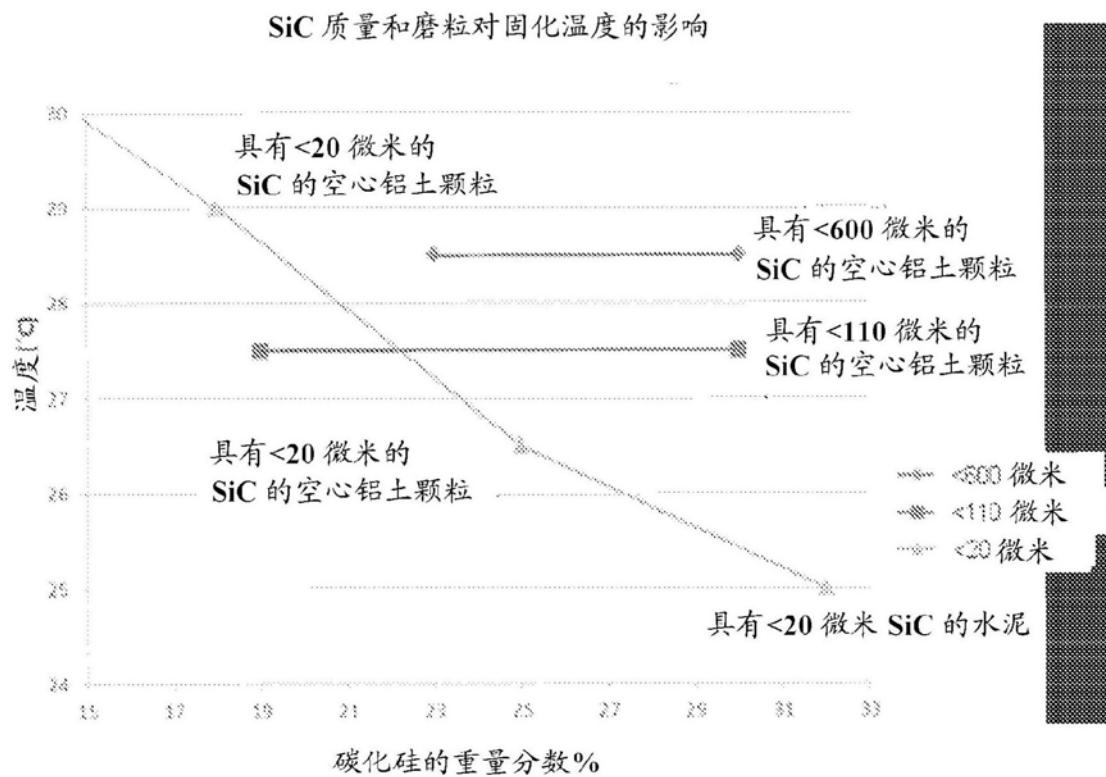


图2

100

将铝酸钙和碳化硅与液体混合以生产浆料，其中在所述浆料中固体的百分数为所述浆料的约 60 重量%-约 80 重量%且所述浆料的粘度为约 30-约 1500 厘泊	110
将所述浆料引入含有短效图案的模腔中	120
让所述浆料在模腔中固化以形成用于铸造含钛制品的铸模	130

图3

得到包含铝酸钙和大尺度氧化铝的熔模铸造铸模组合物，其中将铝酸钙和铝土与液体和碳化硅合并以制成最终铝酸钙/液体混合物浆料，且其中在该最终混合物中的固体为所述浆料的约 70 重量%-约 95 重量%	210
将所述熔模铸造铸模组合物倾入含有短效图案的器皿中	220
固化所述熔模铸造铸模组合物	230
自所述铸模去除所述短效图案	240
焙烧所述铸模	250
将所述铸模预热到铸模铸造温度	260
将熔融钛或钛合金倾入所述加热的铸模中	270
凝固所述熔融钛或钛合金并形成凝固的钛或钛合金铸件	280
自所述铸模去除凝固的钛或钛合金铸件	290

图4

300

提供熔模铸造铸模，所述铸模包含铝酸钙、碳化硅和氧化铝	360
将熔融钛或钛合金倾入所述铸模中，其中在所述倾入之前将所述铸模预热	370
凝固所述熔融钛或钛合金	380
形成凝固的钛或钛合金铸件	
自所述铸模去除所述凝固的钛或钛合金铸件以制成涡轮机叶片，其中	
所述涡轮机叶片跨其表面区域的至少一部分具有小于 20 的平均粗糙度 Ra	390

图5

400

由包含铝酸钙、二铝酸钙、碳化硅、钙铝石和水的混合物制造铸模， 其中所述碳化硅以约 15 重量%-约 45 重量% 存在	420
焙烧所述铸模	430
将熔融钛或钛合金倾入所述铸模中	440
凝固所述熔融钛或钛合金以形成凝固的铸件	450
自所述铸模去除所述铸件	460

图6