

TiAl 合金精铸用钇溶胶 - 氧化钇料浆 消泡方法分析

黄宏^{1, 2}, 胡海涛^{1, 2}, 郭键³, 王红³, 南海^{1, 2, 3}, 丁贤飞^{1, 2, 3}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;

2. 北京市先进钛合金精密成型工程技术研究中心, 北京 100095;

3. 中国航发北京航空材料研究院有限公司, 北京 100095)

摘要: 钇溶胶-氧化钇料浆作为TiAl合金熔模精密铸造高性能型壳面层料浆受到广泛关注。由于该料浆中气泡难以消除, 极易导致型壳焙烧后面层形成孔洞而引起铸件质量下降。本研究采用超声振荡、静置两种物理方法和有机硅消泡剂化学方法对钇溶胶-氧化钇料浆进行消泡试验, 对其消泡机制进行探索。结果表明: 超声振荡、静置和有机硅消泡剂对钇溶胶-氧化钇料浆中气泡均有明显消除作用。超声振荡能促使气泡聚合、加速气泡破裂, 减少气泡含量。长时间超声振荡和静置均不能完全消除料浆中气泡, 并会引起料浆胶凝沉积。采用静置与有机硅消泡剂相结合的方法能保持料浆稳定、不胶凝, 并有效减少气泡, 将其用于型壳面层制备, 成功制造出表面光洁的TiAl合金铸件。

关键词: 钇溶胶-氧化钇料浆; TiAl合金; 消泡机制; 超声振荡; 静置; 有机硅消泡剂

熔模精密铸造技术可解决复杂结构、薄壁的TiAl合金结构件的成形难题, 且成本较低, 适于批量生产, 是目前TiAl合金结构件重要的生产方法^[1]。氧化物陶瓷型壳面层是影响TiAl合金精铸件质量的关键, 原因是TiAl合金熔体具有高化学活性, 在高温下几乎能与目前使用的所有型壳材料发生反应, 引起合金表面及内部的污染, 从而恶化合金的性能。因此, 氧化物陶瓷型壳的面层制备技术是TiAl合金精密铸造成形技术的核心技术^[2-3]。

目前TiAl合金精密铸造常用的氧化物型壳材料有 Y_2O_3 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 等, 其中 Y_2O_3 在热力学上具有更高的稳定性, 是TiAl合金精密铸造使用最广泛的面层材料^[4-5]。氧化物型壳的面层粘结剂的使用却仍未统一, 广泛使用的粘结剂有醋酸锆、硅溶胶和钇溶胶。因为钇溶胶惰性高, 稳定性好, 且TiAl合金在钇溶胶-氧化钇料浆制备的面层上流动性好。所以, 钇溶胶-氧化钇料浆引起了众多研究者的关注。然而, 钇溶胶-氧化钇料浆属于水基料浆, 容易产生气泡。焙烧后, 残留在料浆中的气泡在型壳面层上形成孔洞。浇注时, TiAl合金熔体容易通过型壳面层孔洞渗入, 导致凝固后铸件表面出现毛刺、表面粘砂等铸造缺陷^[6]。因此, 研究钇溶胶-氧化钇面层料浆气泡消除方法对减少型壳面层孔洞, 改善型壳和铸件的质量具有重要的工程应用价值。

目前, 众多研究集中于钇溶胶-氧化钇料浆调配工艺和钇溶胶型壳与合金的反应机理, 对于料浆气泡产生和消除机制没有深入探索。本研究针对钇溶胶-氧化钇料浆中气泡难以消除的问题, 采用超声振荡、静置两种物理消泡方法和有机硅消泡剂化学消泡方法进行消泡试验, 探索料浆气泡含量与消泡方法的关系、分析料浆中气泡稳定存在的原因, 并分析超声振荡、静置物理消泡和消泡剂化学消泡机制, 优选出最佳消泡方法制备钇溶胶-氧化钇料浆面层型壳, 并进行浇注试验, 对消泡效果进行验证。

作者简介:

黄宏(1993-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事钛合金熔模精密铸造工艺研究工作。E-mail: honghuangustb@163.com

通信作者:

丁贤飞, 男, 高级工程师。电话: 010-62498495, E-mail: xianfei.ding@biam.ac.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

03-0357-08

收稿日期:

2024-03-05 收到初稿,
2024-03-15 收到修订稿。

1 试验及方法

1.1 试验材料

钇溶胶-氧化钇料浆的原材料为：电熔氧化钇粉和钇溶胶。电熔球形氧化钇粉的粉粒度为325目，化学成分见表1。弱碱性钇溶胶的 Y_2O_3 胶体粒子直径为2~3 nm，其有效含量14%（质量分数，%），pH值为7.4。料浆采用润湿剂为非离子型表面活性剂聚氧乙烯烷基苯酚醚（简称JFC），消泡剂为有机硅消泡剂。

表1 Y_2O_3 粉料化学成分
Tab. 1 Chemical composition of Y_2O_3 powder $w_B/\%$

Y_2O_3	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
94.54	4.68	0.31	0.11	0.09	0.03

1.2 试验方法

1.2.1 料浆制备

按照氧化钇粉/钇溶胶粉液比3.0配置料浆。钇溶胶-氧化钇料浆制备步骤为：称取氧化钇粉料加入钇溶胶。料浆添加0.05%消泡剂、0.05%润湿剂后，转移至搅拌机进行搅拌，搅拌速度500~2 000转/分，持续搅拌60~120 min，使氧化钇粉料和钇溶胶充分混合均匀。

1.2.2 超声振荡和静置处理

超声振荡频率为140 Hz，料浆通过冷却水控制温度在室温附近。超声振荡时间分别为0、2、10、20 min。静置时间分别为0、1、2、3 h。

1.2.3 型壳制备及铸件浇注

型壳采用钇溶胶-氧化钇料浆和氧化钇砂作为面

层，以硅溶胶-莫来石料浆和莫来石砂作为背层。在清洗好的蜡模表面经过逐层涂挂和撒砂、背层涂挂和撒砂、干燥，脱蜡后获得型壳坯体。其中，型壳涂挂两层面层，七层背层，最后一层背层只涂料不撒砂。型壳坯体在大气环境马弗炉中进行焙烧3~6 h，最高温度为800~1 050 ℃，最终获得具有钇溶胶-氧化钇料浆为面层的铸造型壳。型壳预热至300~800 ℃，然后使用10 kg真空凝壳炉，采用离心法浇注铸造试样。铸锭合金成分为Ti-48Al-2Nb-2Cr（原子分数）。

1.2.4 试样观察

取适量料浆涂敷在干净光滑的透明玻璃载玻片上，使用光学体式显微镜对玻璃载玻片上的料浆凝固后形貌进行观察。使用Image-J软件对料浆中气泡的含量进行统计。使用Photo-shop软件标注料浆气泡图（视场面积约100 mm²）中的气泡的轮廓后，用python语言进行编程对照片中气泡尺寸和数量进行自动识别和统计，并绘制气泡尺寸的核密度估计图（Kernel Density Estimation, KDE）。每个统计数据至少选用5张图片保证数据的准确性。使用光学显微镜和扫描电镜对型壳表面和铸件表面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 超声振荡对钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡的影响

完成搅拌步骤后，将料浆分别在超声振荡器中振荡0、2、10、20 min后涂敷在载玻片上。使用光学体式显微镜对载玻片进行观察，获得如图1所示的不同超声振荡时间下的料浆中气泡分布图，灰色区域为料浆

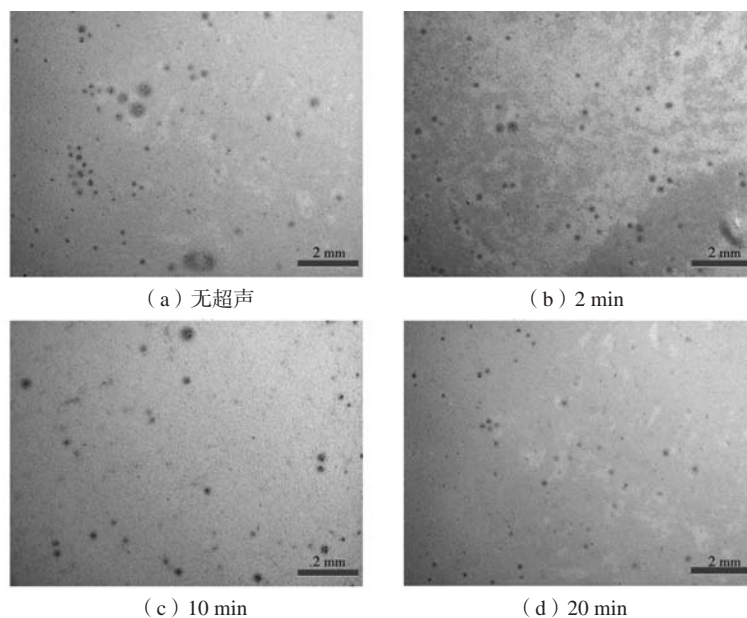


图1 不同超声振荡时间下的料浆中气泡分布图

Fig. 1 The distribution diagrams of bubbles in the slurries at different ultrasonic concussion times

干燥后形成的涂层表面，黑色近圆形斑点为料浆中气泡。

气泡含量统计见图2，可以看出经过超声振荡处理的料浆气泡含量都低于未经过超声振荡处理的料浆气泡含量。随着超声振荡时间的增加，料浆的气泡含量持续下降。其中，超声振荡0~2 min气泡含量下降速度明显快于超声振荡2~10 min和10~20 min。这表明短时超声振荡能有效减少钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡，长时超声振荡不能完全消除料浆中的气泡。

从图3可以看出，未经处理的料浆中气泡主要为0.2~0.4 mm的气泡和少量1.2~1.4 mm的气泡。超声振荡2 min后，料浆中气泡主要为0.2~0.3 mm的气泡，

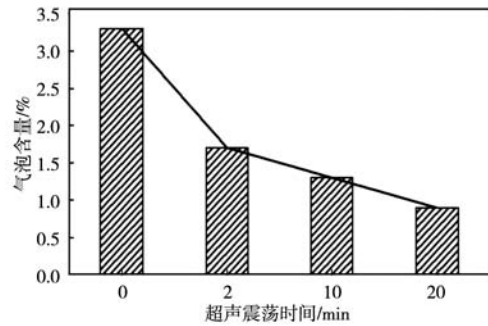


图2 料浆中气泡含量随超声振荡时间的变化趋势

Fig. 2 The variation tendency of bubble contents in the slurries with the ultrasonic oscillation time

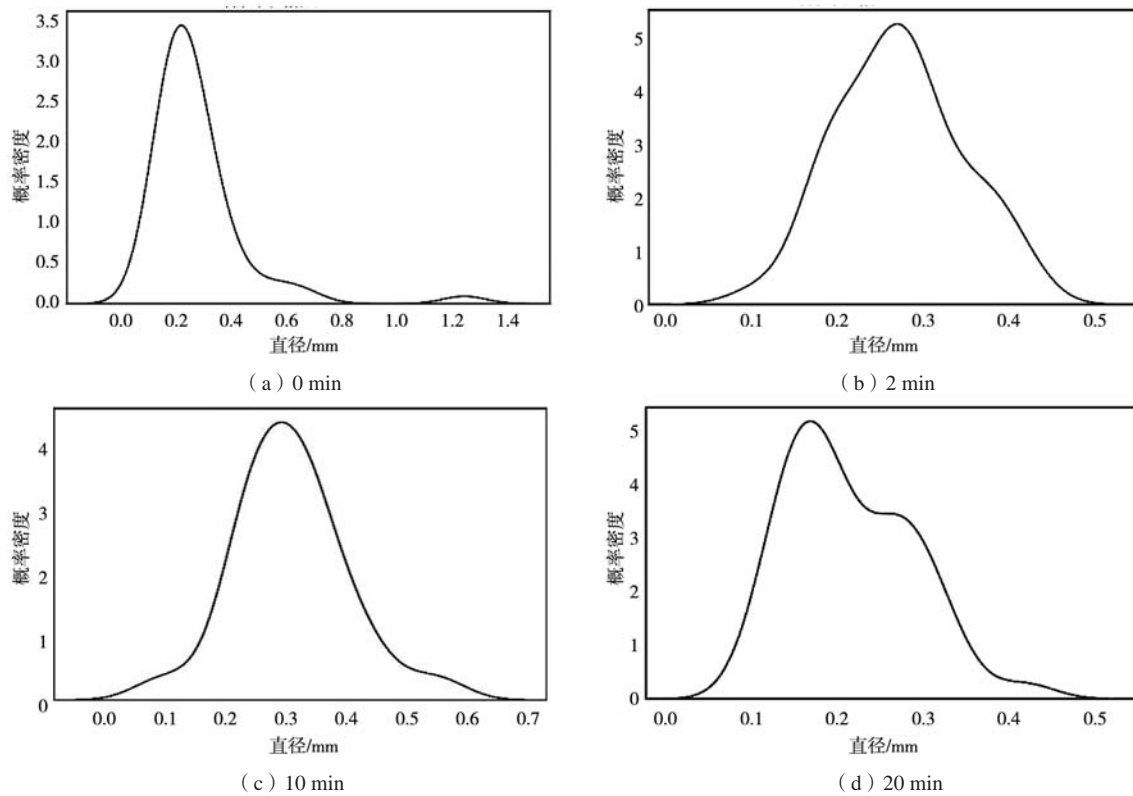


图3 不同超声振荡时间下的料浆中气泡尺寸分布图

Fig. 3 Size distribution diagrams of bubbles in the slurries at different ultrasonic concussion time

没有尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡存在。这说明原先料浆中的0.2~0.3 mm气泡在超声振荡的作用下运动、聚合成为0.3~0.4 mm的中等大小气泡，尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡在超声振荡的作用下破裂，从而料浆总体气泡含量迅速下降。随着超声振荡时间的增加，料浆中气泡尺寸持续下降。超声振荡20 min后，料浆中气泡主要为0.1~0.2 mm的气泡，尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡趋于消失，因此料浆中气泡含量下降但是速度减慢。以上结果表明，超声振荡能有效消除料浆中尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡，对尺寸 ≤ 0.2 mm的气泡消除效果不佳，料浆中仍

存在微小气泡。在后续的撒砂过程中，因耐火砂尺寸远大于气泡尺寸，料浆中存在微小气泡难以被耐火砂扎破因而残留在型壳涂层中。值得注意的是，超声振荡10 min后，料浆出现明显分层现象，上层为低粘度的清液，下层料浆中出现白色沉积物。

2.2 静置对钇溶胶-氧化钇料浆中气泡的影响

完成搅拌步骤后，将料浆分别静置0、1、2、3 h后涂敷在载玻片上。使用光学体式显微镜对载玻片进行观察，获得如图4所示不同静置时间下的料浆中气泡分

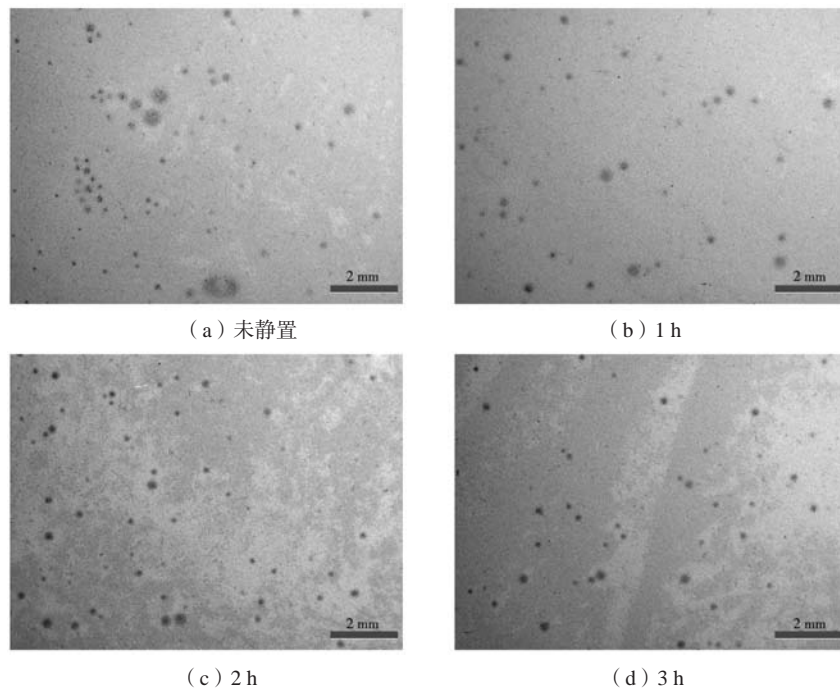


图4 不同静置时间下的料浆中气泡分布图

Fig. 4 The distribution diagrams of bubbles in the slurries at different quiescence times

布图。

从图5中可以看出, 经过静置的料浆的气泡含量值都低于未做处理的料浆。料浆的气泡含量首先在1 h内迅速减少, 随着静置时间的增加, 静置消泡的效果下降, 料浆中气泡含量略微下降。这表明, 短时静置能减少钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡, 长时静置不能有效消除料浆中气泡。并且, 同等时间下, 静置消泡效果弱于超声振荡的消泡效果。

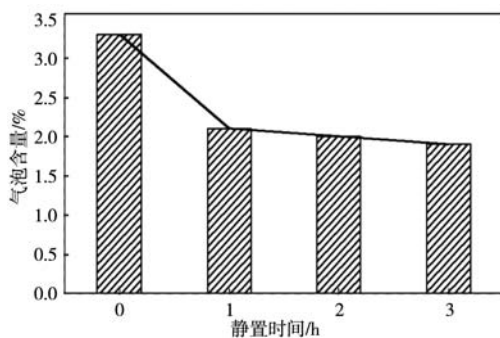


图5 料浆中气泡含量随静置时间的变化趋势

Fig. 5 The variation tendency of bubble contents in the slurries with the quiescence time

图6可以看出, 在静置时间1 h后, 料浆中主要气泡尺寸由0.2~0.4 mm下降到0.2~0.3 mm, 尺寸 ≥ 0.7 mm的气泡消失, 尺寸0.5~0.6 mm的中等大小气泡含量增加。这说明在静置的情况下, 尺寸在0.2~0.4 mm的气泡

聚合成0.5~0.6 mm的气泡, 尺寸 ≥ 0.7 mm的气泡破裂, 从而料浆整体气泡含量下降。由于静置过程中, 气泡的运动、聚合速度和破裂速度缓慢, 因此, 静置消泡效果速度明显慢于超声振荡的消泡效果。随着静置时间的增加, 料浆中主要气泡尺寸变为0.2~0.3 mm, 尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡消失。这说明, 静置能有效消除料浆中尺寸 ≥ 0.5 mm的气泡, 尺寸 ≤ 0.3 mm的气泡难以被消除。同样值得注意的是, 在静置1 h后, 料浆出现分层, 上层为低粘度的清液, 下层出现白色沉积物。这说明长时静置同样不适用于料浆的消泡。

2.3 消泡剂对钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡的影响

在搅拌过程中将有机硅消泡剂加入料浆。完成搅拌步骤后将料浆涂敷在载玻片上, 使用光学体式显微镜对载玻片进行观察, 获得如图7所示的添加消泡剂前后料浆中的气泡分布图。可以看出, 添加消泡剂后, 料浆中气泡含量下降明显。其中大气泡、中等气泡和小气泡均下降明显。说明消泡剂对料浆的气泡有着强烈消除作用。但是料浆中仍然存在小气泡。这可能是由于消泡剂添加后与料浆接触时间过短, 气泡没有充分地消泡剂进行结合。

2.4 钇溶胶-氧化钇料浆气泡形成机制及消泡机制分析

2.4.1 钇溶胶-氧化钇料浆气泡形成机制

钇溶胶-氧化钇料浆是由钇溶胶(无定形的 Y_2O_3)

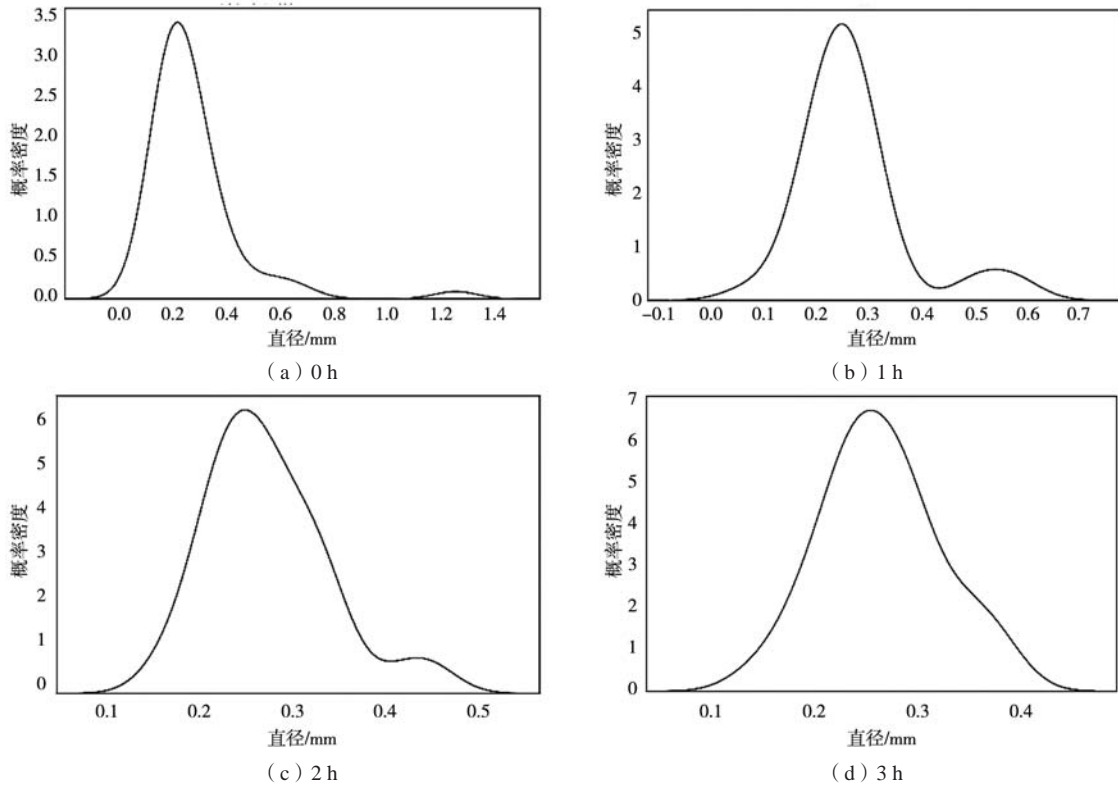


图6 不同静置时间下的料浆中气泡尺寸分布图

Fig. 6 Size distribution diagrams of bubbles in the slurries at different quiescence times

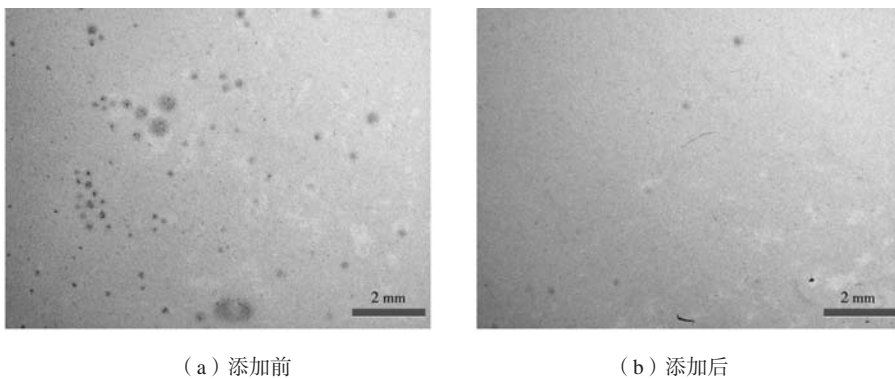


图7 添加消泡剂前后料浆中的气泡分布图

Fig. 7 Air bubble distribution diagrams in the slurries before and after the addition of defoamer

微小颗粒分散在水中形成的稳定胶体)和氧化钇粉配置而成,属于水溶性料浆。水溶性料浆表面张力比较大,对蜡模表面的润湿性不好。基于此原因,水溶性料浆必须添加润湿剂,增加料浆在蜡模表面的涂挂性,才能获得内表面质量好的型壳。铸造行业常用的润湿剂的分子结构如图8所示,其具有典型的两性分子结构。润湿剂左侧为疏水(亲油)的非极性部分,右侧为亲水(疏油)的极性部分 $(CH_2CH_2O)_nH$ 基团。两性分子结构的润湿剂有利于连接水性料浆和油性蜡模的表面,使得蜡模表面涂覆上厚度均匀和平整的料浆。润湿剂的亲水分子部分渗入至料浆中、疏水分子

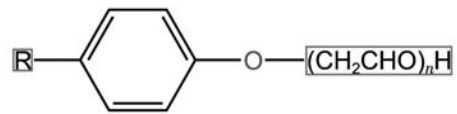


图8 润湿剂的分子结构图

Fig. 8 Molecular structure diagram of the wetting agent

部分朝向气相中,在液/气界面处形成如图9(a)所示的单层膜。在料浆的配置过程中,搅拌桨快速搅拌带入的空气和氧化钇粉料(微米级别的氧化钇粉体具有较大比表面积,粉体间隙内存在大量空气)溶解释放的空气将会进入料浆形成大量气泡。料浆中的气泡在

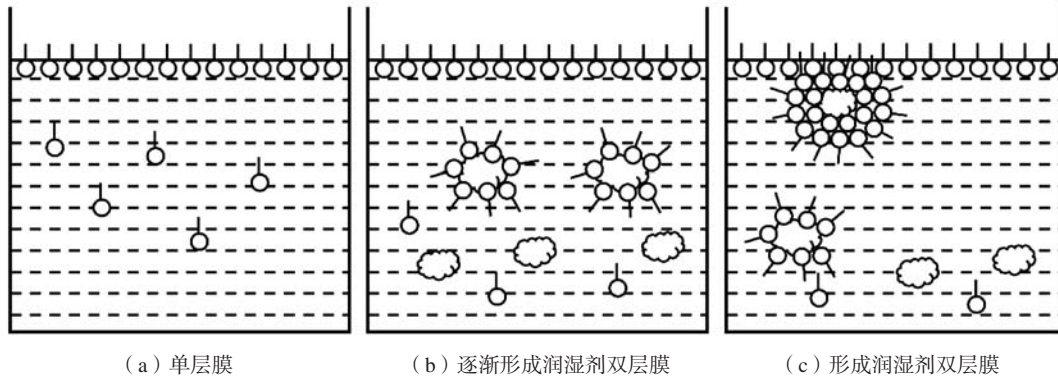


图9 添加润湿剂后料浆中气泡形成机制

Fig. 9 The air bubble formation mechanism in the slurry after the addition of wetting agent

浮力的作用下向料浆表面迁移的过程中会被料浆中润湿剂包裹住，如图9 (b)所示。当气泡上升至料浆表面时与液/气界面处形成单层膜接触，气泡的表面会形成润湿剂双层膜。当润湿剂双层膜的厚度达到微米值时，气泡将难以破裂，稳定留存在料浆表面如图9 (c)所示。料浆表面气泡持续不灭，直接影响涂层表面质量，在型壳表面形成孔洞，降低表面致密度，进而引起铸件的缺陷。

2.4.2 钇溶胶-氧化钇料浆消泡机制分析

目前，研究者普遍认可的消泡机制包括下述几种^[7]：

①气泡液膜中水的蒸发会导致液膜变薄而破裂；②较小尺寸气泡内的气体倾向于穿越液膜，转移到大气泡内，当气泡体积增大到一定尺寸后破裂；（气泡液膜内的液体由于受到重力或者毛细管力作用发生侧向排液现象，导致液膜变薄进而气泡破裂；（低表面张力的活性物质进入气泡结构内，进一步地展布减少气泡层的厚度，导致气泡破裂。

本研究利用超声振荡的破坏特性促使料浆中气泡破灭。当超声波作用在有气泡的料浆中，超声波产生的能量促使气泡中的分子随着超声波的传播运动和振动，使气泡破裂。本研究发现超声振荡能够促进料浆内的中、小尺寸的气泡运动和聚集形成大气泡。当气泡达到一定尺寸后破裂。短时超声振荡能有效减少料浆中的气泡。然而，长时间超声振荡并不能完全消除料浆中的气泡，并且长时间的超声振荡影响钇溶胶的双电子层稳定性、破坏胶粒团结构、恶化粘接效果，使得料浆上下分层，氧化钇粉末在料浆底部沉积。

本研究中静置消泡法是利用气泡间液膜中的液体沿着膜界面渗出，气泡内的气体向外扩散以及一些单个气泡的液膜破裂达到消泡的效果。气泡静置消泡法破裂的基本过程是气泡脱水收缩，它主要依赖于重力作用，这一作用使气泡的液膜逐渐变薄造成气泡破裂从而实现消泡。本研究发现，静置消泡法能够有效减

低料浆中的气泡含量，在1 h料浆气泡消除到比较良好状态，同时料浆没有出现胶凝或者粘度较大变化。但是长时间静置使得高固含量的钇溶胶-氧化钇料浆出现上下分层且底部沉积。由于工业生产对生产效率的要求，仅仅通过静置难以消除料浆中小气泡，且消泡时间较长，不能满足高效生产的需求。

本研究选用的消泡剂是第三代有机硅类型（其分子式如图10所示）。有机硅类消泡剂的结构更加稳定，同时疏水性也增强。另外，由于疏水基团的存在，有机硅链表面活性更高，使得料浆表面张力降低，消泡效果更佳。其消泡机理是由于消泡剂活性组分具有比体系更低的表面张力，在气泡表面，消泡剂液滴就可以穿透稳定壳层上的表面活性剂膜进入到气泡的双膜层里面。由于消泡剂活性组分具有比体系更低的表面张力，使展布系数为正值，因此消泡剂液滴具有高的展布倾向，使其扩展气泡的液/气界面，消泡剂进一步地展布将减少气泡层的厚度，最终导致气泡壳层的破裂而达到消泡的效果^[8-9]。消泡作用示意图见图11。本研究发现，有机硅类型消泡剂能有效消除钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡，不影响料浆粘度，结合适当时间的料浆静置，能高效率地消除气泡。

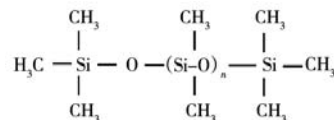


图10 消泡剂的分子结构图

Fig. 10 Molecular structure diagram of the defoamer

2.5 验证试验

上文给出的试验结果表明采用短时静置和有机硅消泡剂结合的方法能够有效消除钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡。因此，本研究采用短时静置和有机硅消泡剂处理的钇溶胶-氧化钇料浆作为面层料浆，氧化钇砂作

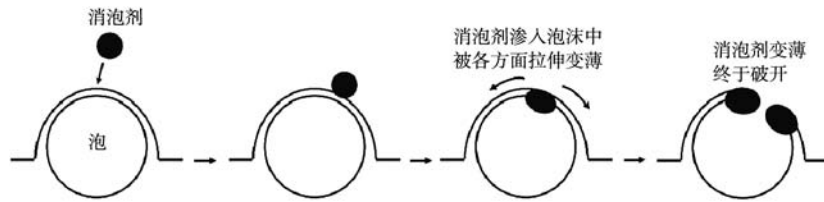


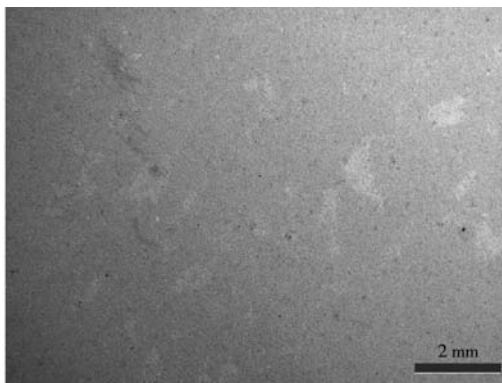
图11 消泡作用示意图

Fig. 11 Schematic diagram of defoaming effect

为撒砂制备了型壳，硅溶胶-莫来石料浆和莫来石砂作为型壳背层，在离心铸造的工艺下进行了浇注，对消泡效果进行验证试验。

从图12 (a)可以看出经过短时静置和有机硅消泡剂处理料浆中没有观察到气泡。经过脱蜡、焙烧的型壳，如图12 (b)所示，表面光洁致密，没有孔洞和划痕，这说明没有气泡残留在料浆内，这保证了型壳具备良好的抵抗合金熔体的冲刷和侵蚀性能。从图

13可以看出，叶片整体完全成形，棱角清晰分明，在叶身上无裂纹、毛刺等铸造缺陷，说明浇注时合金熔体没有通过型壳孔洞渗入型壳，从而避免了凝固后铸件表面出现麻点、表面粘砂等缺陷。因此，本研究采用短时静置和有机硅消泡剂能够有效消除钇溶胶-氧化钇料浆中的气泡，并制备出的高质量钇溶胶型壳面层型壳，对提高TiAl合金精铸件质量具有重要意义。



(a) 气泡分布



(b) 型壳表面

图12 料浆中的气泡分布和型壳表面

Fig. 12 Bubble distributions in the slurry and on the mold shell surface



(a) 叶片实物



(b) 圈中位置表面

图13 叶片实物与表面

Fig. 13 Physical and surface photos of the blade

3 结论

(1) 超声振荡和静置两种物理方法对钇溶胶-氧化钇料浆气泡均有显著消除作用, 但是不能完全消除气泡, 且需要控制工艺时间, 否则将会引起钇溶胶失效、料浆胶凝沉积, 影响型壳面层质量。

(2) 有机硅消泡剂对钇溶胶-氧化钇料浆气泡消

除效果最佳, 与静置处理相结合能够在保持料浆的稳定性的同时完全消除气泡。

(3) 采用经过静置和有机硅消泡剂处理的钇溶胶-氧化钇料浆作为面层的型壳制备出了表面光洁、无毛刺的TiAl合金铸件。

参考文献:

- [1] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战 [J]. 金属学报, 2015, 51 (2): 129-147.
- [2] 贺进, 周汉, 朱文琪, 等. TiAl合金精密铸造及定向凝固用耐火材料的研究现状 [J]. 材料导报, 2014, 28 (15): 87-92, 103.
- [3] SAROJRANI Pattnaik, BENNY Karunakar D, JHA P K. Developments in investment casting process-a review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212 (11): 2332-2348.
- [4] FAN Jianglei, LIANG Liubo, LIU Zhanyun, et al. Recent research and development of mould materials for casting TiAl alloys [J]. Materials Science and Technology, 2012, 212 (11): 891-899.
- [5] 范李鹏, 王宝兵, 冯港雯, 等. 钛合金精密铸造氧化钇型壳制备工艺研究 [J]. 铸造技术, 2020, 41 (10): 946-949.
- [6] 肖树龙. 钛合金低成本氧化物陶瓷型壳熔模精密铸造技术研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [7] 李曼娜. 消泡剂在水性涂料中的作用机理及筛选方法 [J]. 中国涂料, 2015, 30 (8): 61-64.
- [8] 于国玲, 王学克. 水性涂料中消泡剂的应用及研究进展 [J]. 中国涂料, 2019, 34 (2): 70-74.
- [9] 陈宇豪, 逯春晶. 针对气泡稳定性的微观实验与分析方法 [J]. 当代化工, 2018, 47 (8): 1607-1609, 1743.

Analysis of Defoaming Methods for Yttrium Sol-Gel Yttrium Oxide Slurry Used in TiAl Alloy Precision Casting

HUANG Hong^{1,2}, HU Hai-tao^{1,2}, GUO Jian³, WANG Hong³, NAN Hai^{1,2,3}, DING Xiang-fei^{1,2,3}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology, Beijing 100095, China; 3. AECC Beijing Aeronautical Materials Research Institute Co., Ltd., Beijing 100095, China)

Abstract:

Yttrium sol-gel yttrium oxide slurry has received widespread attention as a high performance shell surface layer slurry for TiAl alloy investment casting. Due to the difficulty in eliminating bubbles in the slurry, it is easy to cause holes to form in the layer behind the shell roasting, resulting in a decrease in casting quality. This research explores the defoaming mechanisms of yttrium sol-gel yttrium oxide slurries by using of two physical methods, namely ultrasonic vibration and quiescence, and organosilicon defoamer chemical methods. The results show that the ultrasonic vibration, quiescence, and organosilicon defoamers have significant effects on eliminating air bubbles in yttrium sol-gel yttrium oxide slurries. The ultrasonic vibration can promote bubble aggregation, accelerate bubble rupture, and reduce bubble content. Long term ultrasonic vibration and quiescence still cannot completely eliminate bubbles in the slurries, and can result in solidifying and depositing of the slurries. The method of combining quiescence with organosilicon defoamer can maintain the stability of the slurries, prevent gelation, and effectively reduce bubbles, and the TiAl alloy castings with smooth surfaces have been manufactured successfully while put it into the preparing of the surface layer of the mold shell.

Key words:

yttrium sol-yttrium oxide slurry; TiAl alloy; defoaming mechanism; ultrasonic vibration; quiescence; organosilicon defoamer