

矿化剂对陶瓷型芯性能的影响

陈天赐^{1, 2}, 李乔磊^{2, 3}, 张 辉¹, 张朝威², 梁静静^{2, 4}, 李金国^{2, 4}

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110016;

2. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 辽宁沈阳 110016;

3. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110016;

4. 中国科学院太空制造技术重点实验室, 北京 100094)

摘要: 高温合金空心叶片是航空发动机和燃气轮机的关键部件, 而陶瓷型芯是形成叶片空心内腔的过渡部件, 其性能直接影响空心叶片的精度和成品率。目前, 高温合金叶片内腔冷却流道日益复杂, 对陶瓷型芯的性能提出了更高要求, 亟需研究综合性能更加优良的陶瓷型芯。概述了国内外矿化剂对陶瓷型芯性能的影响规律, 归纳了矿化机理, 综述了目前的研究现状, 对未来矿化剂增强陶瓷型芯性能的发展方向进行了展望。

关键词: 陶瓷型芯; 矿化剂; 矿化机理; 性能

作者简介:

陈天赐 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为 3D 打印技术和陶瓷型芯制备。电话: 13775947606, E-mail: 1959372719@qq.com

通信作者:

李金国, 男, 研究员, 电话: 13516003582, E-mail: jgli@imr.ac.cn; 李乔磊, 男, 博士, 电话: 18487187697, E-mail: ql_614@163.com。

中图分类号: TG249.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)10-1262-09

基金项目:

国家科技重大专项 (2017-VI-0002-0072; Y2019-VII-0011-0151); 国家重点研发计划 (2018YFB1106600); 中央高校基本科研业务费专项资金 (WK5290000003)。

收稿日期:

2022-04-05 收到初稿,
2022-05-14 收到修订稿。

陶瓷材料因其耐高温、机械强度高、优良性能广泛应用于航空航天、电子以及化工等众多领域^[1-3]。航空发动机单晶高温合金空心叶片作为航空发动机的关键部件, 影响发动机性能和使用寿命, 被称为“王冠上的明珠”^[4-6]。在某种程度上, 空心叶片制造技术代表一个国家的综合制造能力^[7-8]。为提高叶片冷却效率, 叶片内部冷却流道日益复杂, 对陶瓷型芯提出较高的要求^[9-10]。陶瓷型芯的生产水平对空心叶片的性能起着决定性作用。

陶瓷型芯按化学组成一般分为铝基、硅基以及镁基陶瓷型芯等。氧化铝陶瓷型芯在使用过程中结构稳定、性能优越^[11], 但铝基型芯不易烧结且脱芯难。硅基具有脱芯简单、烧结温度较低等优良特性, 被广泛应用于较低浇注温度的空心结构合金部件的熔模精密铸造。目前, 对于陶瓷型芯的研究主要聚焦于型芯变形、收缩和高温强度等方面。目前已有添加各类氧化物矿化剂和纤维^[12-16]的研究。

矿化剂的选择对型芯的收缩、变形以及高温力学性能起着决定性作用^[4]。添加矿化剂是为了促进或抑制基体材料的烧结, 同时生成新的物相, 互相结合形成骨架而改善陶瓷型芯的性能^[17]。陶瓷型芯使用过程中易出现变形和强度不足等问题, 限制了陶瓷型芯的发展。针对上述问题, 本文从矿化剂添加量和矿化机理等方面综述了研究现状, 并探讨了解决方案。综合陶瓷型芯的研发趋势, 对陶瓷型芯性能改善的前景进行了展望。

1 不同矿化剂对硅基陶瓷型芯性能的影响

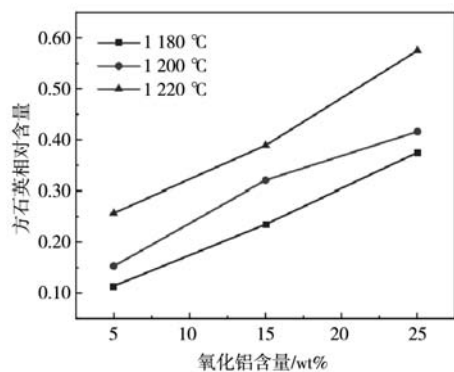
在保证空心叶片尺寸精度与表面质量要求的同时提高型芯浇注合格率, 对陶瓷型芯的尺寸稳定性、高温性能及溶失性等提出了严格要求^[18]。气孔率是脱芯过程的一个重要影响因素, 气孔率过大脱芯性能优良, 但型芯的抗弯强度难以保证^[4]。烧结过程中二氧化硅颗粒粘性流动, 颗粒间距缩小, 在宏观上呈现出收缩现象^[19]。目前国内应用较为广泛的是硅基陶瓷型芯, 该类型的型芯国内研究起步较早, 工艺相对完善^[14]。硅基陶瓷型芯存在体积收缩大、高温强度低等缺陷, 可以通过添加方石英、刚玉、莫来石等矿化剂 (表1, 表2) 能得到较好改善^[20-23]。

表1 常用矿化剂的物化特性参数
Table 1 Physical parameters of common mineralizer

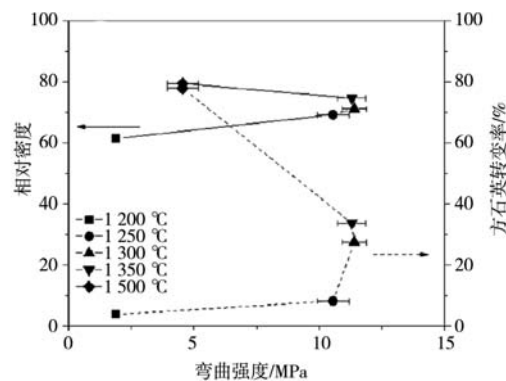
材料	熔点/°C	莫氏硬度	密度/(g·cm ⁻³)	膨胀系数/(×10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)
熔融石英	1 700	5.0	2.2	0.5
碳化硅	2 700	9.2~9.3	3.2	< 6.9
莫来石	1 850	6.0~7.0	3.2	5.3
锆英粉	2 700	7.0~8.0	5.7	6.0
方石英	1 713	6.0~7.0	2.5	10.3
氧化锆	2 750	7.5~8.0	3.90~4.73	4.1
刚玉	2 050	9.0	4.6	8.6

表2 不同矿化剂添加量逐渐增大对硅基陶瓷型芯性能的影响
Table 2 The influence of different dosage of mineralizer on the performance of silicon-based ceramic core

矿化剂	孔隙率/%	收缩率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	室温抗弯强度/MPa	高温抗弯强度/MPa	高温挠度/mm	参考文献
刚玉微粉(粗)	先增大后减小	增大	-	先增大后减小	先增大后减小	先增大后减小	[25]
刚玉微粉(细)	先减小后增大	先增大后减小	-	先增大后减小	先增大后减小	先增大后减小	[25]
电熔莫来石	先增大后减小	先减小后增大	增大	减小	减小	减小	[12]
方石英	增大	-	-	减小	-	减小	[13]
硅酸锆	增大	减小	增大	减小	先增大后减小	减小	[14]
纳米氧化锆	减小	增大	增大	增大	-	减小	[16]
纳米氧化硅	减小	先减小后增大	基本不变	先增大后减小	-	减小	[16]
碳纳米管	增大	增大	减小	减小	-	近乎熔融状态	[16]



(a) 氧化铝对方石英生成量的影响



(b) 方石英转变率对型芯强度的影响

图1 氧化铝对方石英生成量的影响以及方石英转变率对型芯强度的影响

Fig. 1 Effect of alumina on mullite production and effect of mullite transformation rate on core strength

提高了力学性能;但方石英含量过高时,方石英晶型转变导致型芯内部滋生微裂纹^[23, 29],降低型芯抗弯强度。

莫来石具有优良的热震稳定性和抗蠕变性^[31-32],是一种较好的陶瓷型芯矿化剂。陈昊^[33]等研究热压注氧化硅-莫来石陶瓷型芯的析晶行为,电熔莫来石的加入改善陶瓷型芯高温性能。李寒松^[34]等详细阐述了莫来石添加量对热压注型芯性能的影响,如图2所示,方石英含量随电熔莫来石含量增大而增大,型芯冷却时方石英发生晶型转变导致型芯体积收缩产生裂纹,降低室温和高温抗弯强度。张玲^[35]等发现热压注型芯中莫

来石陶瓷型芯在烧结、服役过程中 α -方石英转变为 β -方石英产生体积收缩的同时伴有内应力的产生,在陶瓷型芯内部产生微裂纹,导致型芯抗弯强度降低^[24-25]。占红星等采用热压注法研究了方石英含量^[26]和粒度^[27]对硅基陶瓷型芯性能的影响,发现型芯高温挠度随方石英添加量的增大而减小。刘利俊^[28]等采用热压注法制备不同方石英含量的硅基陶瓷型芯,研究发现随方石英含量的增加,陶瓷型芯高温强度先增大后减小。如图1所示^[23, 30],随烧结温度升高,方石英转变率增大,型芯强度随方石英含量的变化而变化。方石英在高温下构成型芯骨架,限制石英玻璃粘性流动,

来石的加入促进方石英析晶,型芯高温挠度减小。吴笑非^[36]等验证了莫来石促进方石英析出这一结论,电熔莫来石的粒径同样影响方石英的析晶行为和型芯性能。

硅酸锆具有较低热膨胀系数和导热系数,常用于改善硅基型芯的高温性能。赵登科等^[37]研究发现硅酸锆添加量增大,热压注型芯高温强度先增大后减小,高温挠度降低。Wang等^[38]研究发现硅酸锆促进石英玻璃粉析晶,而Wilson^[39]等研究发现硅酸锆对石英玻璃粉的析晶没有影响。武振飞^[40]等研究得到硅酸锆含量对方石英析晶行为无明显影响,如图3所示,得到了

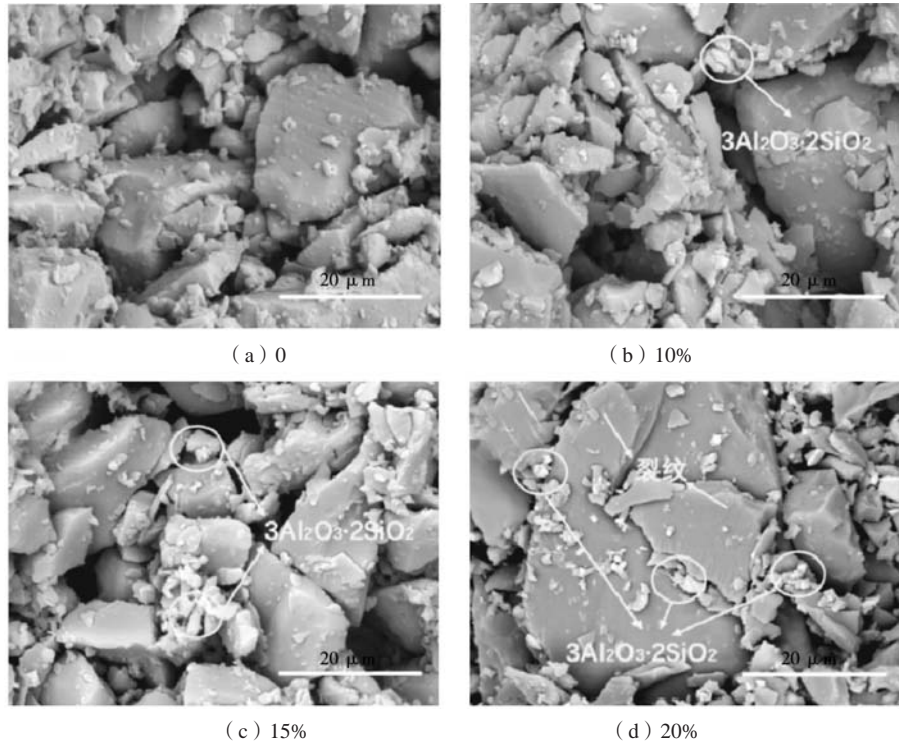


图2 不同电熔莫来石含量下型芯试样断口形貌

Fig. 2 Fracture morphologies of cores with different amounts of fused mullite

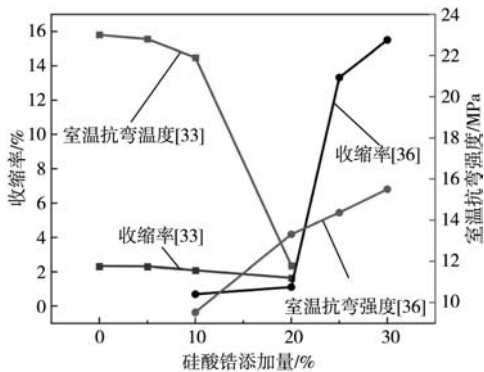


图3 不同硅酸锆添加量下型芯的收缩率和室温强度

Fig. 3 Shrinkage and room temperature strength of core for different zircon addition

硅酸锆提高型芯收缩率的结论。贺靠山^[41]等人研究发现锆英粉粒径的减小显著提高了热压注型芯室温抗弯强度。李鑫^[42]等人采用数学计算与实际验证相佐证的方法, 研究发现硅酸锆粉体粒径减小, 陶芯收缩率降低。

莫来石、硅酸锆的添加可以改善型芯的综合性能, 但型芯承温能力仍有较大限制。氧化铝具有优异的高温稳定性, 常用做硅基型芯的矿化剂以提高型芯的综合性能。王丽丽^[43]等研究发现随不规则氧化铝粒径的增大, 型芯收缩率减小, 而球形氧化铝粒径大小对型芯性能无明显影响, 只增大了型芯高温变形量。氧化铝作为矿化剂对方石英的析出无明显影响, 可能

是与氧化铝中的杂质氧化钠有关^[43]。李嘉荣^[44]等人在《先进高温结构材料与技术》中表明氧化钠等杂质对方石英的析出起促进作用, 如图4所示^[4]。氧化钠的存在会导致四面体网络中和两个Si⁴⁺相连的桥氧断裂形成非桥氧, 石英玻璃结构的网络连接程度降低。龙永成^[45]等研究得出氧化钠等杂质促进热压注型芯中方石英析出。Young-Hwan Kim^[46]等提出氧化铝可作为非晶二氧化硅结晶的诱因, 促进方石英的形成。Bae^[47]研究称方石英含量大于30%后型芯抗弯强度开始降低, 但碳化硅的存在使型芯强度提前降低。矿化剂并非越纯越好, 适量的杂质有利于型芯性能的提高。

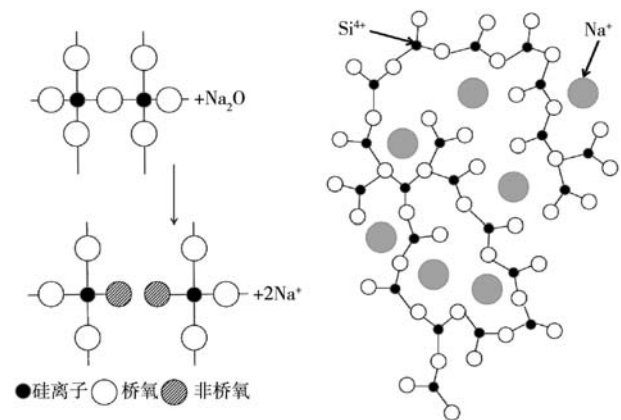


图4 Na₂O对型芯结构影响示意图

Fig. 4 Diagram of influence of Na₂O on core structure

添加单一矿化剂改善硅基型芯性能,但受限于较低的工作温度与强度,可选用双重或多重矿化剂进一步改善型芯性能。薛晓兰^[48]在25%硅酸锆的硅基型芯基础上,从添加量、粒径等方面研究了刚玉微粉对陶瓷型芯性能的影响,如图5所示。图5a-b样品断面平整且穿晶断裂数量多于(图5c)样品,随粒径增大方石英含量逐渐减少,抗弯强度先增大后减小。铝离子具有高电荷性,对氧离子具有钉扎作用,阻碍氧离子的迁

移,抑制石英玻璃化。加入适量的钠离子、钾离子等使铝离子促进氧离子的扩散,则促进石英玻璃化。王毅强^[49]等在氧化铝作为矿化剂的硅基陶瓷型芯中添加少量硅酸锆改善了型芯综合性能。李乔磊等^[50]通过光固化3D打印技术成功制备硅基陶瓷型芯,研究发现氧化铝与氧化锆的添加提高了型芯高温强度。多重矿化剂综合了不同矿化剂的优点,进一步改善型芯性能,为陶瓷型芯的研究提供了新的思路。

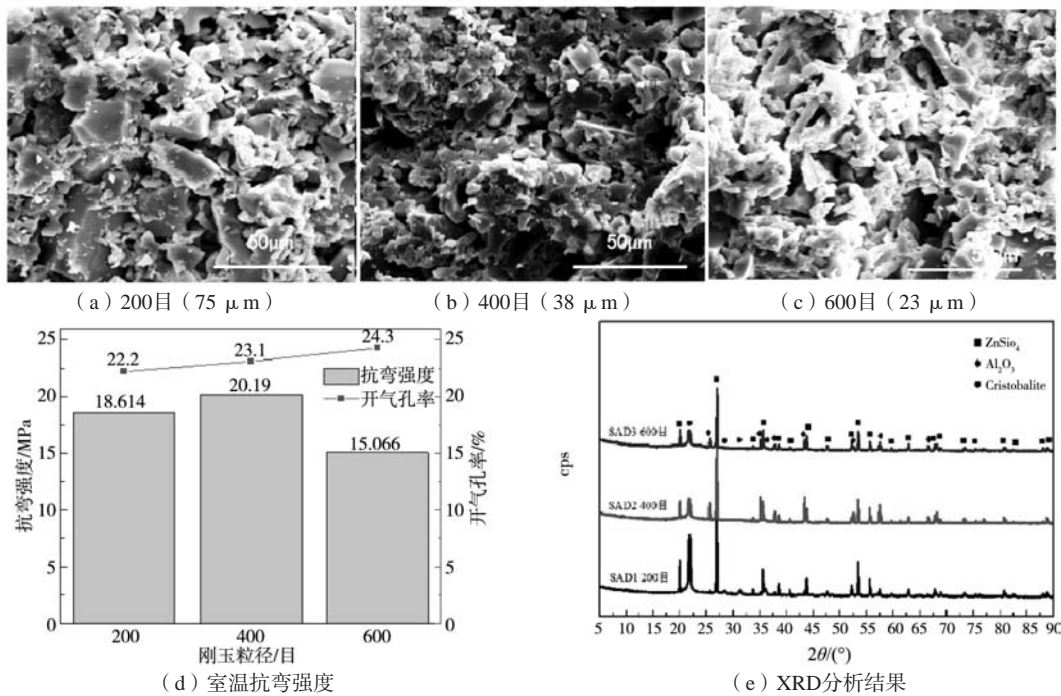


图5 添加不同粒径刚玉微粉试样断面口形貌、室温抗弯强度及XRD图

Fig. 5 Fracture morphology, room temperature bending strength and XRD of corundum powder with different particle sizes

除了矿化剂粉末的添加,部分研究者探究了纤维对陶瓷型芯性能的影响。纤维主要分为桥联增强与拔出增强两种方式。黄家俊^[14]等采用热压注法制备硅基陶瓷型芯,研究发现氧化铝纤维在1.0%时提高型芯室温强度。陈义斯^[13]等研究发现短切碳纤维减小热压注硅基型芯收缩率。金蝶^[12]等在热压注硅基型芯中添加碳纳米管,增大二氧化硅颗粒间距,提高型芯气孔率,但型芯高温性能急剧下降,在1 550 °C时甚至转化为液态。目前碳纳米管增强陶瓷型芯仍需大量研究。

近年来,研究者对硅基陶瓷型芯矿化剂的研究逐渐深入,结果如表3所示,硅基陶瓷型芯矿化剂大多作为高温稳定相或通过影响方石英析出从而改善型芯性能^[4, 48]。

2 不同矿化剂对铝基陶瓷型芯性能的影响

氧化铝陶瓷型芯具有较好的高温稳定性,但脱

除性差^[51-52]。陶瓷型芯的综合性能随矿化剂添加量的变化而变化,如表4所示。除常用的矿化剂外,硅树脂等一些新型液相矿化剂的研究也逐渐出现,尤其是利用光固化3D打印技术在型芯中添加前驱体,成为目前研究的热点。

二氧化硅作为常用的铝基陶瓷型芯矿化剂,降低型芯的烧结温度并改善型芯的综合性能。刘孝福^[53]等详细研究了氧化硅含量对热压注铝基型芯的影响。氧化硅量较少时,生成的玻璃相与莫来石相比较少,样品高温强度先增大后减小。莫来石的形成可以降低烧结收缩率,但玻璃相增加的同时,莫来石相减少,使烧结收缩率增大。在高温条件下,莫来石的形态随氧化硅添加量的变化而变化,导致高温抗弯强度先增加后降低。氧化硅添加量过大时,氧化硅粉中碱金属杂质含量随之增大,阻碍莫来石相的生成,降低型芯抗高温变形能力。

针对铝基陶瓷型芯脱芯难的问题,李彪等人^[8]采

用热压注制备陶瓷型芯，研究发现锆英粉的主要作用在于高温下热解为二氧化硅和单斜相的氧化锆，从而促进莫来石的形成，改善型芯性能，具体结果如表5和

表6所示^[8]，氧化铝陶瓷型芯的高温抗弯强度随锆英粉含量的增加而先增大后减小（图6）。锆英粉含量较少时，型芯高温强度主要依靠氧化铝及玻璃相的烧结程

表3 氧化硅基陶瓷型芯矿化机理的研究进展
Table 3 Research progress on mineralization mechanism of silicon based ceramic core

矿化剂	研究结果	机理分析	参考文献
方石英	1. 气孔率增大 2. 室温抗弯强度减小 3. 高温挠度减小	方石英体积转变随着晶型转变件，并生成微裂纹且随添加量的增大而增多	[24-29]
氧化铝	1. 高温挠度先增大后减小 2. 室温与高温强度先增大后减小	氧化铝作为高温稳定相，降低石英玻璃烧结程度，阻碍石英玻璃的黏性流动	[43-44, 46, 48]
锆英粉	1. 高温挠度减小 2. 高温强度先增大后减小	1. 填充到基体骨架中，起强化作用 2. 抑制方石英的析出	[37-42]
莫来石	型芯高温强度逐渐降低	1. 电熔莫来石含量较低时，抑制烧结作用为主，含量较高时其杂质元素的促进烧结作用为主 2. 电熔莫来石填充在基体颗粒之间，烧结收缩的内应力导致晶间开裂从而影响型芯性能	[33-36]
双重矿化剂（以硅酸锆+氧化铝为例）	综合不同矿化剂优点，明显改善型芯性能	1. 锆离子表现中性，具有良好高温性能，但型芯强度不足 2. 氧化铝表现出固溶强化与骨架硬质点弥散强化作用，提高型芯强度	[48-49]
纤维	1. 提高收缩率和气孔率 2. 纤维的添加对型芯强度具有较大影响	1. 阻碍型芯烧结致密化 2. 通过桥联和裂纹偏转改善型芯强度	[12-14]

表4 不同矿化剂添加量逐渐增大对铝基陶瓷型芯性能的影响
Table 4 The influence of different dosage of mineralizer on the performance of Aluminum-based ceramic core

矿化剂	孔隙率/%	收缩率/%	体积密度 / (g·cm ⁻³)	室温抗弯强度/MPa	高温抗弯强度/MPa	高温挠度/mm	参考文献
二氧化硅	减小	增大	减小	先增大后减小	先增大后减小	减小	[17]
锆英粉	先减小后增大	先增大后减小	先增大后减小	先增大后减小	增大	减小	[8]
PA66 纤维	增大	减小	减小	减小	-	-	[18]
硅树脂	增大	减小	减小	减小	-	-	[19]

表5 不同终烧温度下10%锆英粉添加量陶瓷型芯的性能
Table 5 Properties of ceramic cores with 10% Zirconium powder at different final firing temperatures

终烧温度/℃	室温强度/MPa	残留强度/MPa	收缩率/%	气孔率/%	体积密度 / (g·cm ⁻³)	高温强度 (1 550 °C×0.5 h)/MPa	高温挠度 (1 550 °C×0.5 h)/mm
1 350	20.53	32.53	0.02	41.60	2.27	15.66	1.44
1 420	36.02	46.68	0.56	38.61	2.35	18.87	0.44
1 480	26.34	39.46	-0.32	41.22	2.24	19.30	0.24

表6 不同终烧温度下20%锆英粉添加量陶瓷型芯的性能
Table 6 Properties of ceramic cores with 20% Zirconium powder at different final firing temperatures

终烧温度/℃	室温强度/MPa	残留强度/MPa	收缩率/%	气孔率/%	体积密度 / (g·cm ⁻³)	高温强度 (1 550 °C×0.5 h)/MPa	高温挠度 (1 550 °C×0.5 h)/mm
1 350	20.72	27.73	0.05	40.67	2.34	11.28	1.92
1 420	36.45	52.40	0.36	35.95	2.42	12.63	0.35
1 480	31.58	45.62	-0.23	39.16	2.30	14.35	0.39

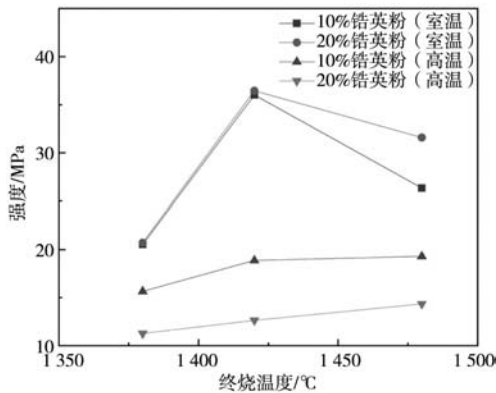


图6 不同终烧温度锆英粉添加量对强度的影响

Fig. 6 Effect of zircon powder addition on strength at different final firing temperatures

度；含量适中（10%）时，莫来石相是影响强度的主要因素；含量过高时低熔点玻璃相对型芯强度产生很大影响。在高温条件下，大量的莫来石相形成网状骨架，阻碍裂纹扩展，分解生成的氧化锆颗粒也起到弥散强化作用，使型芯的高温抗弯强度升高。但锆英粉添加量过多时，部分硅酸锆无法分解而阻碍氧化铝颗粒的迁移，进一步影响莫来石的生成，降低型芯的高温性能。刘孝福^[54]等研究发现氧化钇在热压注成形铝基型芯中作为矿化剂时，反应生成块状或链式分布的钇铝石榴石（YAG）而改善型芯性能。图7为氧化铝陶瓷型芯试样SEM断口形貌，添加氧化钇的陶瓷型芯断

裂方式为沿晶断裂，虽有少量裂纹穿过块状或链状分布的钇铝石榴石晶粒，但大部分裂纹沿晶界扩展。中南大学王荣峰^[55]等对比研究不同烧结温度下氧化硅与氧化钇对热压注铝基型芯的影响，结果表明氧化硅对型芯综合性能的影响优于氧化钇。

清华大学覃业霞^[56]等研究了氧化镁添加量对干压成形氧化铝基型芯性能的影响。研究表明氧化镁与氧化铝反应生成镁铝尖晶石，促进型芯烧结的同时抑制氧化铝晶粒长大。范慧萍^[55]对比研究了氧化镁和氧化钇对热压注成形铝基型芯的影响，发现氧化镁和氧化钇可以显著改善型芯的抗弯强度。

为改善铝基陶瓷型芯的脱芯性能，芦刚等^[58]加入PA66纤维材料提高型芯的气孔率，改善型芯的脱芯性能。PA66纤维增大氧化铝颗粒间距并阻碍氧化铝晶界的迁移，降低型芯的致密化程度、收缩率和抗弯强度。添加纤维材料改善型芯性能的方法有待进一步深入研究。

相比传统工艺，光固化3D打印技术具有无需模具、交付快等优势^[59]。利用光固化3D打印陶瓷型芯技术制备复杂层冷单晶叶片用陶瓷型芯，成为型芯领域新诞生的热点^[60-61]。李乔磊^[60]等利用光固化3D打印技术制备氧化铝型芯，研究发现增材制造型芯虽具有明显片层结构，但能够满足使用要求。随增材制造型芯浆料配方不断优化，部分学者开始尝试利用陶瓷前驱体改善型芯。前驱体转化法是将有机聚合物和陶瓷混

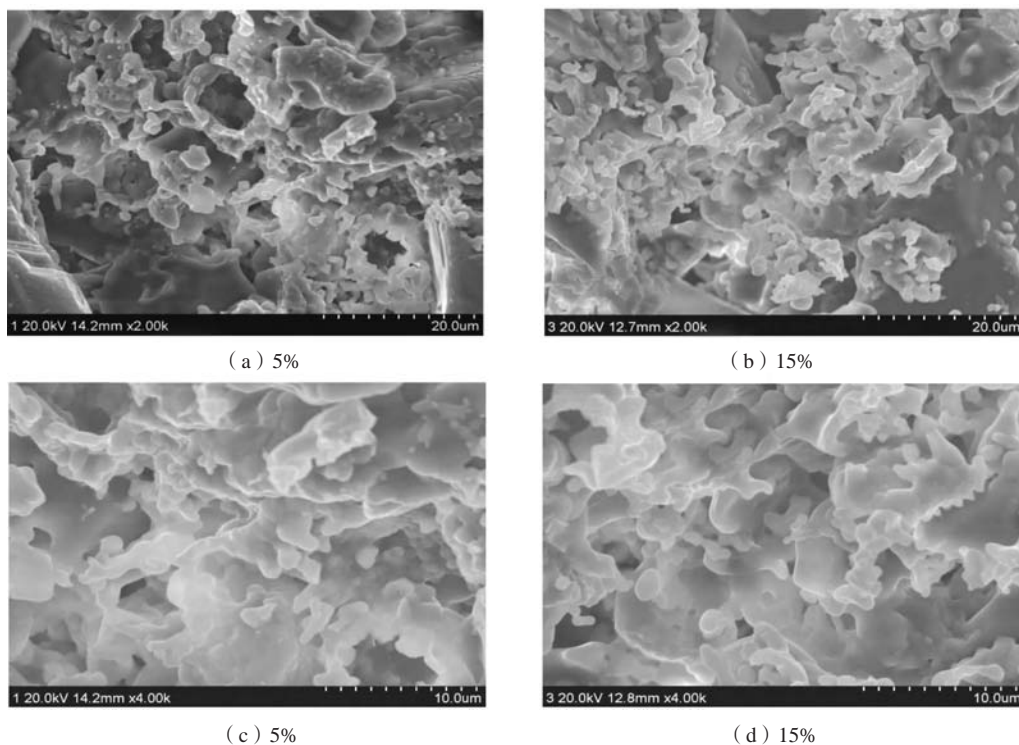


图7 添加不同含量的氧化钇1420 °C烧结后型芯SEM断口形貌

Fig. 7 SEM fracture morphology of core sintered at 1420 °C with different content of yttria

合,在烧结过程中前驱体分解,与基体材料结合生成陶瓷^[62]。杨志刚等人^[63]研究了硅树脂对铝基陶瓷型芯的影响。在硅树脂分解的过程中,分解生成的二氧化硅与基体材料反应生成莫来石相,且莫来石相的含量与硅树脂的含量成正比。树脂分解导致气孔率的增加使氧化铝颗粒间的结合力减弱,裂纹扩展阻力减小,

室温抗弯强度降低。

根据矿化剂作用机理大致分为生成液相与生成固溶体两类^[64],与矿化剂离子半径和化合价相关。部分矿化剂对型芯的影响及机理如表7所示,矿化剂的添加改善了型芯综合性能,为型芯性能调控提供了可行的研究方向。

表7 氧化铝基陶瓷型芯矿化机理的研究进展
Table 7 Summary of research progress on mineralization mechanism of alumina based ceramic core

矿化剂	研究结果	机理分析	参考文献
二氧化硅	1. 陶瓷型芯收缩率及室温抗弯强度随氧化铝添加量的增加而先减小后增大 2. 高温强度先增大后减小	1. 二氧化硅与氧化铝在烧结过程中形成二元或多元低共熔物,降低氧化铝陶瓷的烧结温度 2. 莫来石在氧化铝颗粒上形核,向液相二氧化硅中扩散迁移,晶粒不断长大	[4, 38, 43, 44, 46, 53]
锆英粉	高温抗弯强度先增大后减小 高温变形量逐渐降低	硅酸锆高温下分解生成单斜ZrO ₂ 及活性SiO ₂ ,活性二氧化硅与氧化铝反应生成莫来石	[4, 8, 38]
氧化钇	1. 随氧化钇含量的增加,型芯室温抗弯强度先增加后降低 2. 随氧化钇含量的增加,型芯高温抗弯强度先增加后降低 3. 高温变形量随氧化钇含量的增加逐渐降低	1. 氧化钇主要存在于氧化铝晶界上,少量固溶于晶粒内,阻碍其他元素的扩散,降低晶界迁移速率,抑制氧化铝晶粒长大,提高型芯性能 2. 氧化钇固溶于氧化铝晶粒内,使其由等轴晶向柱状晶转变,柱状晶通过桥联作用,偏转裂纹,强化型芯	[54, 57, 64]
氧化镁	随氧化镁含量的增加,型芯强度先减小后增大	1. 氧化镁固溶于氧化铝中,产生氧空位,增强氧离子迁移,促进表面扩散 2. 在氧化铝晶界形成镁铝尖晶石,阻碍晶界迁移,抑制晶粒长大	[56, 57, 64]
纤维	1. 提高型芯气孔率 2. 降低型芯收缩率	纤维填充于基体颗粒间,增大颗粒间距,阻碍坯体烧结,提高型芯气孔率	[58]
前驱体	1. 改善铝基型芯烧结收缩率及气孔率 2. 降低型芯抗弯强度	烧结过程中,硅树脂分解、逸出气体,伴有二氧化硅陶瓷生成,从而与基体陶瓷结合,改善型芯性能	[62, 63]

3 结语

随着空心叶片内腔结构越来越复杂,对陶瓷型芯性能的要求日益严格,改善型芯的烧结特性、提高型芯综合性能,成为目前该领域研究的重要方向之一。目前普遍通过调整矿化剂的种类、尺寸或添加量,改善陶瓷型芯的综合性能。例如在硅基型芯中添加20%左右硅酸锆或添加38 μm左右的刚玉微粉,在铝基陶瓷型芯中添加10%左右锆英粉改善型芯综合性能。从发展趋势来看,通过添加矿化剂以改善陶瓷型芯性能的研究重点将集中在以下三个方向。

(1) 通过在硅基陶瓷型芯中改变矿化剂添加量、尺寸等促进或抑制烧结,调控型芯中方石英的晶型转变行为,从而改善型芯性能。

(2) 针对铝基陶瓷型芯“脱芯难”的难题,添加不同矿化剂改善铝基型芯脱除性能。从多角度探究矿化机理,为铝基陶瓷型芯的广泛应用提供理论依据。

(3) 结合光固化3D打印复杂结构陶瓷型芯工艺,在单一矿化剂的研究基础上,添加多重矿化剂以改善陶瓷型芯的综合性能,克服增材陶瓷型芯技术烧结收缩大、各向异性等缺陷。

参考文献:

- [1] 陆春,徐艳荣,戚丁文,等. 3D打印氧化硅陶瓷的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3): 939-943.
- [2] KIM Y H, YEO J G, CHOI S C. Shrinkage and flexural strength improvement of silica-based composites for ceramic cores by colloidal alumina infiltration[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8878-8883.
- [3] DIMITROV D, SCHREVE K, BEER N. Advances in three dimensional printing-state of the art and future perspectives[J]. Rapid

- Prototyping Journal, 2006, 12 (3): 136-147.
- [4] 赵效忠. 陶瓷型芯的制备与使用 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [5] 李涤尘, 吴海华, 卢秉恒. 型芯型壳一体化空心涡轮叶片制造方法 [J]. 航空制造技术, 2009 (3): 38-42.
- [6] ZHOU M, LIU W, WU H, et al. Repairation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography-Optimization of the drying and debinding processes [J]. Ceramics International, 2016, 42 (10): 11598-11602.
- [7] 李彪, 姜延春, 于波, 等. 空心叶片氧化铝基陶瓷型芯高温高压脱芯工艺研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (1): 1-6.
- [8] 李彪, 姜延春, 于波, 等. 添加锆英粉矿化剂的氧化铝基陶瓷型芯试验研究 [J]. 铸造, 2020, 69 (8): 853-860.
- [9] 胡可辉, 吕志刚, 陆宽, 等. 复杂陶瓷型芯增材制造及浇注工艺验证 [J]. 机械工程学报, 2021 (3): 227-234.
- [10] 方军民, 余建波, 杨治刚, 等. 多孔镁基陶瓷型芯的性能研究 [J]. 铸造, 2013, 62 (7): 628-632.
- [11] 刘孝福, 姜延春, 苏贵桥, 等. 锆英粉矿化剂对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2015, 64 (10): 994-1000.
- [12] 金蝶. 纳米矿化剂增强硅基陶瓷型芯的组织与性能研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [13] 陈义斯, 芦刚, 严青松, 等. 气氛烧结短切碳纤维增强硅基陶瓷型芯的致密化行为 [J]. 复合材料学报, 2022, 39 (5): 2412-2420.
- [14] YANG Z G, YIN Z Q, ZHAO Z J, et al. Microstructure and properties of SiO₂-based ceramic cores with ball-shaped powders by the preceramic polymer technique in N₂ atmosphere [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 243: 122609.
- [15] 刘壕东, 詹兴宇, 赵子栋, 等. α -Al₂O₃ 纤维的制备及其改性Al₂O₃复合陶瓷性能的研究 [J]. 中国陶瓷, 2019, 55 (8): 41-45.
- [16] WANG M C, LIU J C, DU H Y, et al. A SiC whisker reinforced high-temperature resistant phosphate adhesive for bonding carbon/carbon composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 633: 145-152.
- [17] 张一彧. 矿化剂与添加剂对氧化硅陶瓷型芯性能影响的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [18] KIM Y H, YEO J G, CHOI S C. Shrinkage and flexural strength improvement of silica-based composites for ceramic cores by colloidal alumina infiltration [J]. Ceramics International, 2016, 42 (7): 8878-8883.
- [19] 彭周. 氧化锆陶瓷成型烧结变形及其机理的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [20] ATTNAIK S, KARUNAKAR D B, JHA P K. Developments in investment casting process—a review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212: 2332-2348.
- [21] XU X Q, NIU S X, WANG X G, et al. Fabrication and casting simulation of composite ceramic cores with silica nanopowders [J]. Ceramics International, 2019, 45: 19283-19288.
- [22] CHAO C H, LU H Y. Optimal composition of zircon-fused silica ceramic cores for casting superalloys [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 773-779.
- [23] LIANG J J, LIN Q H, ZHANG X, et al. Effects of alumina on cristobalite crystallization and properties of silica-based ceramic cores [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 33: 204-209.
- [24] BRENNEMAN R C, HALLORAN J W. Effect of cristobalite on the strength of sintered fused silica above and below the cristobalite transformation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98: 1611-1617.
- [25] KAZEMIA A, FAGHIHI-SANI M A, ALIZADEH H R. Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 3397-3402.
- [26] 占红星, 芦刚, 严青松, 等. 预加方石英含量对SiO₂基陶瓷型芯高温蠕变性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021 (5): 1588-1593.
- [27] 占红星, 芦刚, 严青松, 等. 预加方石英粒度对SiO₂基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41 (1): 51-54.
- [28] 刘利俊, 刘超, 玄伟东, 等. 方石英的含量对氧化硅陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (6): 634-639.
- [29] 陈美怡, 李自德. 方石英转变及其在熔模铸造中的意义 [J]. 铸造, 1993 (4): 9-13.
- [30] BAE C J, KIM D, HALLORAN J W. Mechanical and kinetic studies on the refractory fused silica of integrally cored ceramic mold fabricated by additive manufacturing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39: 618-623.
- [31] 田雪, 李翠伟, 武令豪, 等. 高纯度莫来石晶须的制备与分散 [J]. 陶瓷学报, 2019 (6): 744-749.
- [32] DONG X, LIU J Q, LI X T, et al. Electrospun mullite nanofibers derived from diphasic mullite sol [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 3425-3433.
- [33] 陈昊, 李鑫, 许西庆. 氧化硅/莫来石陶瓷型芯的析晶行为及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2020, 49 (5): 902-907.
- [34] 李寒松, 玄伟东, 潘文轩, 等. 电熔莫来石含量对硅基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2020, 69 (8): 861-865.
- [35] 张玲, 黄静, 杜洪强, 等. 莫来石为矿化剂的硅基陶瓷型芯性能研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (12): 1251-1253.
- [36] 吴笑非, 李鑫, 许西庆, 等. 不同粒度莫来石粉改性硅基陶瓷型芯的制备及性能 [J]. 航空材料学报, 2021 (4): 128-133.
- [37] 赵登科, 玄伟东, 刘利俊, 等. 硅酸锆含量对硅基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 上海大学学报 (自然科学版), 2019, 25 (4): 453-461.
- [38] WANG L Y, HON M H. The effects of zircon addition on the crystallization of fused silica [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1994, 102 (1186): 517-521.
- [39] WILSON P J, S BLACKBURN, SMALLY K. The role of zircon particle size distribution, surface area and contamination on the properties of silica-zircon ceramic materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31 (9): 1849-1855.
- [40] 武振飞, 乔经纬, 庞佳敏, 等. 硅酸锆含量对硅基陶瓷型芯材料性能的影响研究 [J]. 山东陶瓷, 2019, 42 (3): 13-15.

- [41] 贺靠团, 马德文, 蒋殷鸿, 等. 空心叶片复杂硅基陶瓷型芯的粉料粒度 [J]. 材料工程, 1992 (1): 34-35.
- [42] 李鑫, 刘晓光, 唐定中, 等. 硅酸锆粒度对氧化硅基型芯性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42 (5): 911-914.
- [43] 王丽丽, 李嘉荣, 唐定中. 矿化剂氧化铝的形貌对二氧化硅基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2015 (1): 8-12.
- [44] 李嘉荣, 熊继春, 唐定中. 先进高温结构材料与技术 (上) [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012: 282-296.
- [45] 龙永成. 硅基陶瓷型芯烧结工艺及成分设计 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [46] KIM Y H, YEO J G, LEE J S, et al. Influence of silicon carbide as a mineralizer on mechanical and thermal properties of silica-based ceramic cores [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (13), 14738-14742.
- [47] BAE C J, HALLORAN J W. Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8 (6): 1255-1262.
- [48] 薛晓兰. 刚玉与其他添加剂对氧化硅陶瓷型芯的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [49] 王毅强, 成来飞, 张立同, 等. 相组成与微结构对硅基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 航空制造技术, 2007 (3): 92-94.
- [50] Li Q L, AN X L, LIANG J J, et al. Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al_2O_3 cores for hollow turbine blades [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 104: 19-32.
- [51] 罗凌, 芦刚, 严青松, 等. 氧化铝基陶瓷型芯溶失性的研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41 (3): 305-309.
- [52] XU Z L, ZHONG J W, SU X L, et al. Experimental study on mechanical properties of silica-based ceramic core for directional solidification of single crystal superalloy [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (1): 394-401.
- [53] 刘孝福, 郭新力, 李彪, 等. 氧化铝基陶瓷型芯性能研究 [C]//2020中国铸造活动周论文集, 2020: 277-286.
- [54] 刘孝福, 姜延春, 于波, 等. 氧化钇矿化剂对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2016, 65 (11): 1051-1055.
- [55] 王荣峰, 刘志义, 林茂, 等. 不同矿化剂对铝基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 材料导报, 2012 (20): 115-118.
- [56] 覃业霞, 杜爱兵, 张睿, 等. 精密铸造用氧化铝基复合陶瓷型芯 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007 (S1): 774-776.
- [57] 范蕙萍. 镍基合金叶片铸造用氧化铝陶瓷型芯性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [58] 芦刚, 查军辉, 严青松, 等. PA66纤维含量对多孔铝基陶瓷型芯气孔率的影响 [J]. 材料工程, 2020, 48 (7): 170-175.
- [59] LI Q L, LIANG J J, ZHANG Y L, et al. Fused silica ceramic core based on network-structured zircon design via 3D printing [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 208: 114342.
- [60] LI Q L, MENG X T, ZHANG X C, et al. Enhanced 3D printed Al_2O_3 core via in-situ mullite [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55.
- [61] LI Q L, GU Y, YU X H, et al. Effect of sintering temperature on surface morphology and roughness of 3D-printed silicon ceramic cores [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37 (3): 325-332.
- [62] 李恩重, 郭伟玲, 刘军, 等. 先驱体转化陶瓷涂层的裂解方法研究进展 [J]. 材料导报, 2021 (21): 21151-21158.
- [63] 杨治刚, 赵志佳, 余建波, 等. 硅树脂添加量对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49 (2): 515-519.
- [64] 白军信, 李宏杰, 张志旭, 等. 添加剂对氧化铝陶瓷性能的影响 [J]. 陶瓷, 2014 (10): 9-16.

Effect of Mineralizers on Properties of Ceramic Core

CHEN Tian-ci^{1,2}, LI Qiao-lei^{2,3}, ZHANG Hui¹, ZHANG Chao-wei², LIANG Jing-jing^{2,4}, LI Jin-guo^{2,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, Liaoning, China; 4. Space Manufacturing Technology (CAS Key Lab), Beijing 100094, China)

Abstract:

Superalloy hollow blade is the key component of aeroengine and gas turbine, and ceramic core is the transition component to form the hollow inner cavity of the blade. Its performance directly affects the accuracy and qualified rate. At present, the structure of the air-cooled channel in the inner cavity of the superalloy hollow blade is becoming more and more complex, which puts forward higher requirements for the performance of the ceramic core. It is urgent to study ceramic core with better comprehensive performance. This paper summarizes the influence law of mineralizers on the properties of ceramic cores at home and abroad, summarizes the mineralization mechanism, and summarizes the current research status. Based on the current research status, the development direction of mineralizer reinforced ceramic core in the future is prospected.

Key words:

ceramic core; mineralizer; mineralization mechanism; properties