稀土氧化钇基陶瓷型芯材料的制备研究

于子豪[1]，杨治刚[1]，秦国强[1]，张光磊[1]，赵志佳[1]，尹自强[1]，甄梦含[1]，余建波[2]，任忠鸣[2]

（1. 石家庄铁道大学材料科学与工程学院，河北石家庄 050043；
2. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072）

摘要：通过改变硅树脂含量、烧结温度和保温时间, 研究其对稀土Y_2O_3基陶瓷型芯性能的影响规律。试验结果如下：随硅树脂含量增加，样品的体积密度逐渐减小，抗弯强度逐渐降低；随烧结温度升高，样品的体积密度逐渐增加，气孔率逐渐减小，抗弯强度逐渐增大；随保温时间延长，样品的体积密度和抗弯强度呈逐渐上升的趋势，气孔率先下降在保温1 h后无明显变化。当硅树脂含量为3%，烧结温度为1 600 ℃，保温时间为240 min时，样品的综合性能最佳，其抗弯强度为 50.77 MPa，气孔率为 21.13%。

关键词：Y_2O_3基陶瓷型芯; 硅树脂; 常压烧结; 性能测试

航空发动机是飞机的核心[1]，掌握了航空发动机的自主研发技术，就等同于掌握了飞机的命脉。而涡轮发动机的组成中最关键的是涡轮叶片，由于燃料在燃气涡轮中要与氧气混合反应产生1 600~1 800 ℃的高温，并且伴随着巨大的燃气压力，使得涡轮叶片的工作环境十分恶劣[2-4]。要保证其在如此恶劣的环境中长时间有效工作，涡轮叶片的制造需要新型的耐高温材料。现在普遍应用的是铸造空心叶片，用这种方式铸造出的空心叶片可以有效进行冷却，提高涡轮前温度，保证燃气涡轮叶片正常工作。性能优异的陶瓷型芯是铸造出高质量空心叶片的重要前提[5-6]。美国Howmet公司和GE公司等都研制成了多种成分的硅基陶瓷型芯，并应用于定向凝固空心涡轮叶片[7]；国外许多公司的陶瓷型芯生产已经形成了专业化生产。而我国陶瓷型芯产业距离国外先进水平还有很远的路要走，因此需要加快对陶瓷型芯材料的研发力度。现在航空航天飞机使用的涡轮叶片材料是Ni基高温合金[8]，但是由于Ni基高温合金要提高其工作温度已经变得非常困难，所以要研究新型的高温合金—Nb-Si基高温合金[9]。作为新的涡轮叶片材料，Nb-Si基[10-12]高温合金与Ni基高温合金相比有着显著优点。Nb-Si基高温合金可以应用于1 200~1 450 ℃高温[13-15]，有良好的高温性能和应用性能，有希望在将来代替Ni基高温合金在更高温度下使用。

对于Nb-Si基高温合金，在众多氧化物材料中，在相同温度下，Y_2O_3[15-16]的结合能最高，说明它是这些氧化物中最稳定的，在高温高压的环境中不容易与其他金属反应。综合来看，Y_2O_3符合Nb-Si基高温合金进行近净型精密铸造所需的陶瓷型芯要求[17-18]。故本次试验选择Y_2O_3进行陶瓷型芯的制备及性能研究。主要对Y_2O_3陶瓷型芯的失重率、气孔率、体积密度、抗弯强度和微观形貌进行研究，为陶瓷型芯提供新的材料。

本试验基体材料选用的是Y_2O_3，增塑剂是硅树脂粉末。其中，硅树脂粉末具有一定粘结性，在压制过程中易成形，在烧成过程中硅树脂会发生热分解，转变为SiO_2，可以起到烧结助剂作用，降低其烧结温度[19-20]。

1 试验方法

试验采用干压成形方法，选用325目电熔氧化钇粉末作为基质材料，增塑剂是有机硅树脂粉末。将氧化钇粉末和硅树脂粉末混合，在球磨机中球磨12 h。硅树脂粉末

作者简介：
于子豪（1995–），男，硕士，研究方向：陶瓷型芯材料制备。E-mail: 351242645@qq.com
通讯作者：
杨治刚，男，讲师。E-mail: yangzhigang@stdu.edu.cn

中图分类号：TG221
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2020）06-0612-05

基金项目：
河北省自然科学基金项目（E2019210042）；河北省教育厅项目（QN2019137）。
收稿日期：
2019–10–24 收到初稿，
2019–12–06 收到修订稿。

的质量分数分别占总重量的3%、8%和10%。球磨后，80目筛网过筛，将原料压制成7 mm×8 mm×45 mm的长方体样品，压力为20 MPa，保压时间为3 min。将样品在烧结炉中烧结，烧结温度分别为：1 450 ℃、1 500 ℃、1 550 ℃和1 600 ℃，保温时间分别为30 min、60 min、120 min和240 min。对烧结完成的Y_2O_3陶瓷型芯样品进行失重率、气孔率和体积密度、室温抗弯强度和断口形貌观察。

用电子天平测试样品烧结前后的质量变化，计算其失重率；使用阿基米德排水法测量样品的气孔率和体积密度；采用三点弯曲测试方法测试样品的抗弯强度，跨距为30 mm，加载速率为0.5 mm/min，计算出样品的抗弯强度；通过SEM（HITACHI SU-1500）观察样品的断口形貌。

2 结果和讨论

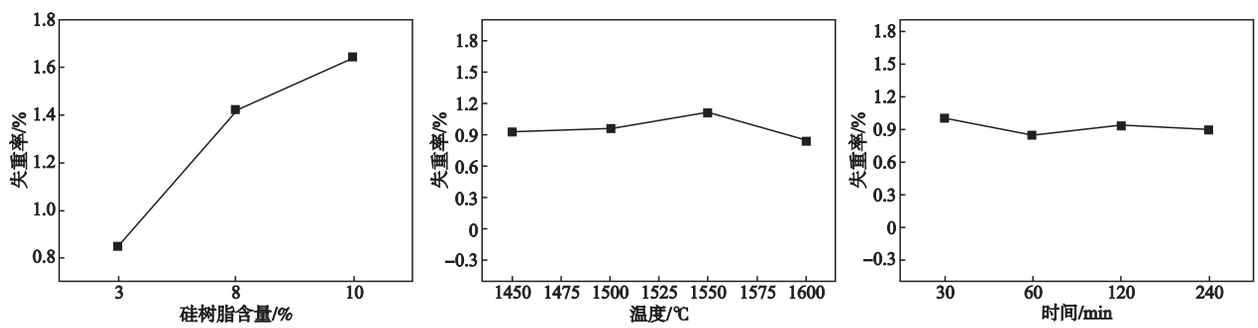
2.1 失重率分析

由图1a可知，随硅树脂含量增加，样品的失重率逐渐增加。样品的失重率由0.84%上升至1.64%。烧结的失重主要是由于硅树脂在600 ℃时发生热氧化降解反应引起，包括侧链上的有机活性基团的氧化脱除和主链的降解。硅树脂的侧链基团以CO、CO_2、H_2O及H_2等气体形式消除，主链由-Si-O-Si-结构转变为SiO_2残留在样品中[19-20]，从而造成烧结样品的失重。硅树脂含量越大，发生反应量越大，故失重率越高。

从图1b和1c看出，在硅树脂含量为3%的情况下，随烧结温度升高和保温时间延长，样品的失重率无明显变化规律。在改变烧结温度试验中，样品失重率变化为0.84%~1.1%；在改变保温时间试验中，样品失重率变化范围是0.84%~1.0%，变化范围很小。是因为在烧结过程中，硅树脂在600 ℃的情况下就发生裂解过程，导致硅树脂挥发，所以提高烧结温度和保温时间对失重率影响较小。

2.2 气孔率和体积密度分析

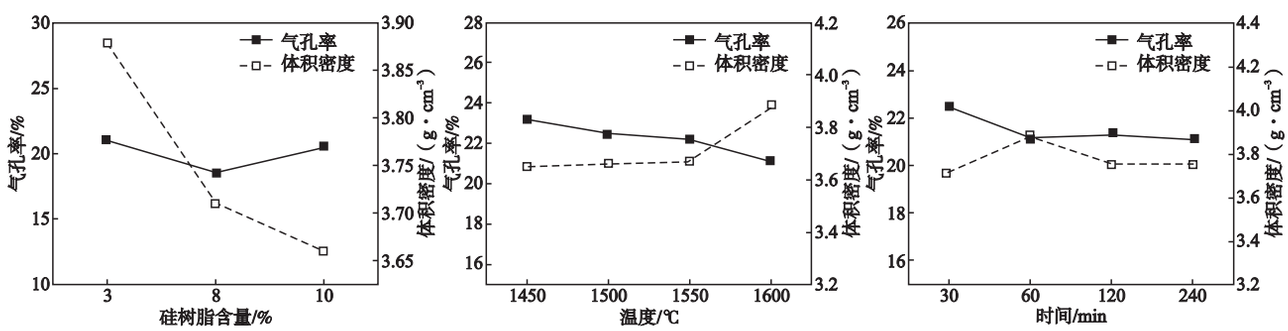
如图2所示，在图2a中，随着硅树脂含量的增高，试样的气孔率呈现略微起伏变化，其变化幅度很小，而体积密度逐渐下降。在硅树脂含量为3%的情况下（图2b），随着烧结温度升高，试样的气孔率逐渐降低，体积密度逐渐增加，试样变得更加致密。随保温时间延长（图2c），试样的气孔率呈现降低的趋势，当保温时间由30 min延长到60 min时，气孔率明显降低，之后随保温时间延长气孔率变化不大。这是由于硅树脂的在600 ℃时发生裂解，保温时间对气孔率的影响不大。试样的体积密度与气孔率变化相反。保温时间越长，有利于样品的致密化。



（a）硅树脂含量　（b）烧结温度　（c）保温时间

图1　样品失重率

Fig. 1 Weight loss rate of samples



（a）硅树脂含量　（b）烧结温度　（c）保温时间

图2　样品的气孔率和体积密度

Fig. 2 Apparent porosity and volume density of samples

2.3 抗弯强度分析

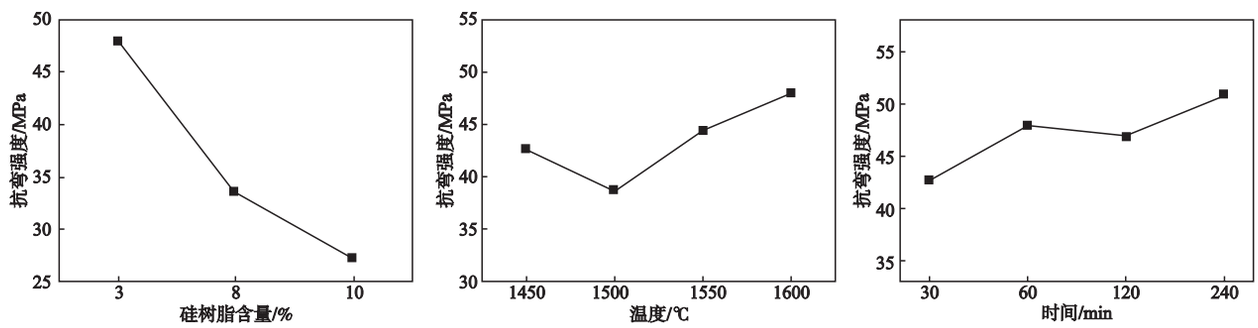
如图3a所示，随着硅树脂含量的增加，样品的抗弯强度降低。这是由于随着硅树脂的增加，在烧结过程中，硅树脂在600 ℃的情况下发生裂解反应，硅树脂挥发，样品的失重率上升，表观孔隙率逐渐增加，结果导致弯曲强度降低。在图3b，3c中，设置硅树脂含量为3%，随着烧结温度升高，样品的抗弯强度呈上升趋势，由于温度升高，样品结构变得致密化，从而抗弯强度升高，烧结温度为1 600 ℃时样品的抗弯强度达到最大，为47.95 MPa。随保温时间延长，试样的抗弯强度缓慢上升，在保温30 min时抗弯强度最低，当保温时间延长至240 min时，抗弯强度达到最大，为50.77 MPa。延长保温时间，有利于样品结构致密化，从而提高抗弯强度。

2.4 SEM 断口扫描分析

SEM断口扫描结果如图4所示。当硅树脂添加量为3%时，大颗粒数量多且棱角分明，小颗粒均匀弥散地分布在大颗粒形成的孔隙中，无明显玻璃相生成，颗粒与颗粒之间连接较弱，气孔分布均匀，大小适中；当硅树脂含量达到8%时，小颗粒的量逐渐减少，且开始出现团聚现象，大小颗粒之间的分界不再明显，且颗粒之间开始由玻璃相连接；当硅树脂含量增加到10%时，颗粒团聚现象明显，大颗粒的边界十分模糊，小颗粒几乎与大颗粒融为一体，大气孔随处可见，气孔均匀性很差。推测在烧结过程中Y_2O_3与硅树脂转变的SiO_2会发生反应生成Y_2SiO_5，但生成量较少。总体来看，由于硅树脂添加量不同而最终影响样品的显微结构、气孔率、气孔大小及性能。可见，硅树脂含量是影响材料性能的主要因素[21-22]。

如图5所示，烧结温度为1 450 ℃时，小颗粒堆积在大颗粒周围，颗粒间界限不明显，且气孔大小不均匀；当烧结温度为1 500 ℃时，大颗粒有明显边界，小颗粒填充在大颗粒的间隙中，颗粒与颗粒间的连接开始减弱，气孔尺寸略微增大；温度升至1 550 ℃时，大颗粒棱角分明，小颗粒紧密堆积在大颗粒形成的孔隙中，无玻璃相的生成，气孔大小适中；温度升高至1 600 ℃时，颗粒之间的界限十分明显，大颗粒的棱角分明，小颗粒均匀分布在大颗粒之间，所形成的气孔大小均匀分布弥散，致密度增加。因此，随着烧结温度增加，致密度增加，气孔率减小，颗粒均匀性增加，使得陶瓷型芯的抗弯强度增加。

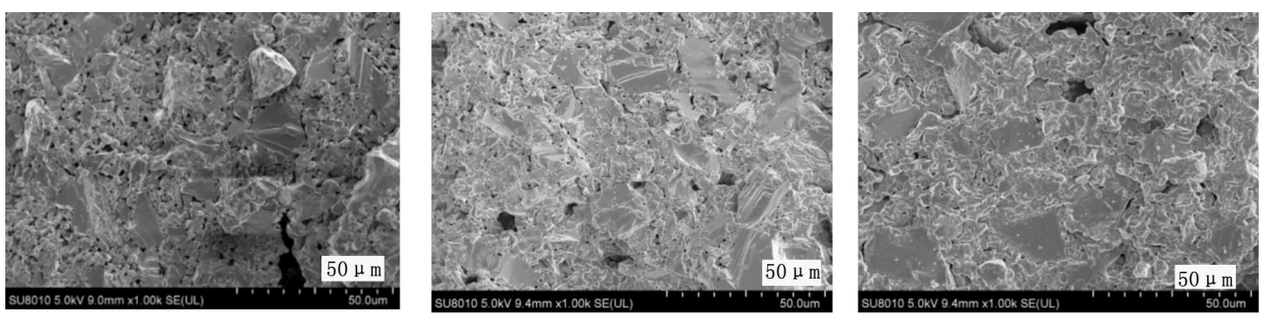
由图6可知，随保温时间增加，样品的微观结构呈现致密趋势，大颗粒与其周围的小颗粒结合越紧密，气孔大小适中，分布均匀性好。在保温30 min时，小颗粒填充在大颗粒形成的空隙中，堆积较松散，不够致密，且大气孔很明显，气孔分布均匀性较差；保温时间达到60 min和120 min时，小颗粒与大颗粒结合较紧密，且分布弥散，气孔大小适中；当保温时间达到



（a）硅树脂含量　（b）烧结温度　（c）保温时间

图3　样品的抗弯强度

Fig. 3 Bending strength of samples



（a）硅树脂含量3%　（b）硅树脂含量8%　（c）硅树脂含量10%

图4　1 600 ℃烧结样品的扫描图

Fig. 4 SEM images of samples sintered at 1 600 ℃

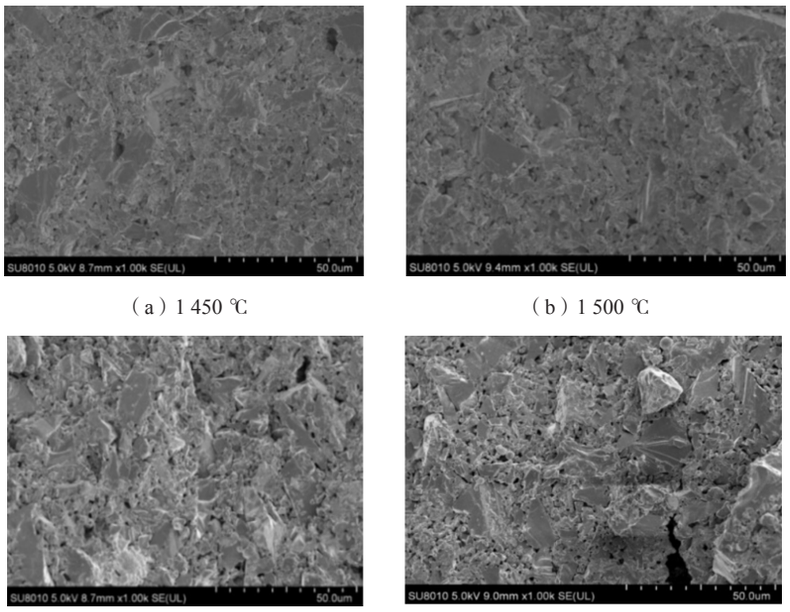
240 min时，出现大的烧结平面，样品的致密性较好，气孔均匀分散。可见，保温时间越长，样品致密性越好，具有更好的力学性能。

3 结论

（1）随硅树脂含量增多，Y_2O_3基陶瓷型芯的体积密度下降，抗弯强度下降。

（2）随烧结温度的升高，Y_2O_3基陶瓷型芯的气孔率逐渐下降，体积密度逐渐增加，抗弯强度逐渐升高；随保温时间的增加，气孔率逐渐下降，体积密度逐渐上升，抗弯强度逐渐增加。

（3）当硅树脂含量为3%，烧结温度为1 600 ℃，保温时间为240 min时，型芯样品的综合性能最佳，其抗弯强度为50.77 MPa，气孔率为21.13%。

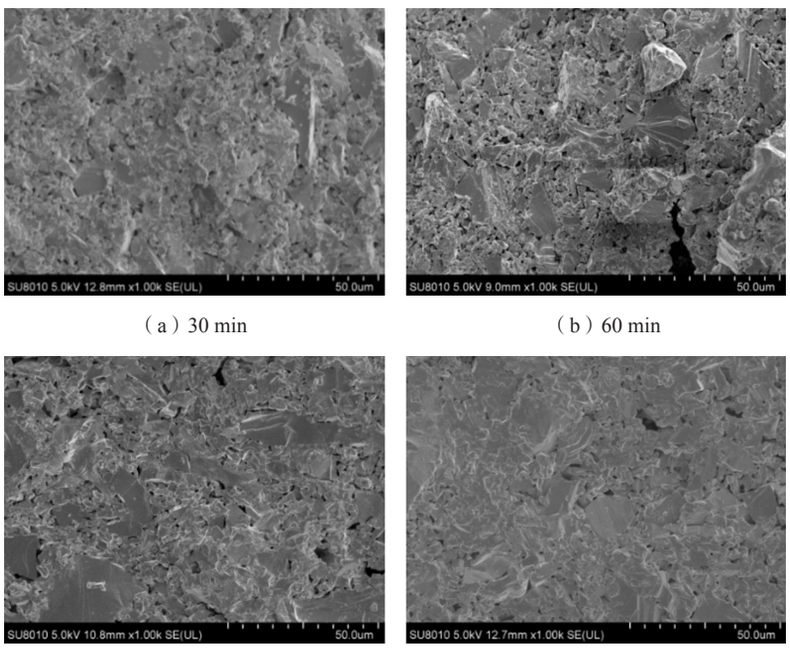


（a）1 450 ℃　（b）1 500 ℃

（c）1 550 ℃　（d）1 600 ℃

图5　保温60 min获得的氧化钇基陶瓷型芯的SEM图像

Fig. 5 SEM images of Y_2O_3-based ceramic cores prepared at different temperatures with 60 min



（a）30 min　（b）60 min

（c）120 min　（d）240 min

图6　1 600 ℃获得的氧化钇基陶瓷型芯的SEM图像

Fig. 6 SEM images of Y_2O_3-based ceramic cores prepared at 1 600 ℃ with different holding times

参考文献：

[1] 陈晓燕，肖旅，余建波，等. 高温合金空心叶片用陶瓷型芯概述 [J]. 铸造，2016，65（9）：868–873.
[2] 梁启如，吴玉胜，刘孝福，等. 航空发动机涡轮叶片铸造用陶瓷型芯研究进展 [J]. 铸造，2018，67（9）：790–793.
[3] 赵红亮，翁康荣，关绍康，等. 空心叶片用陶瓷型芯 [J]. 特种铸造及有色合金，2004（5）：38–40.
[4] 曹腊梅. 定向空心叶片的陶瓷型芯 [J]. 航空制造工程，1995（10）：11–15.
[5] 韩国明，李飞，孙宝德. Nb-Si基超高温合金研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金，2018，38（10）：1071–1075.
[6] 康海峰，李飞，赵彦杰，等. 高温合金空心叶片精密铸造用陶瓷型芯与型壳的研究现状 [J]. 材料工程，2013（8）：85–91.
[7] 曹腊梅，杨耀武，才广慧，等. 单晶叶片用氧化铝基陶瓷型芯AC-1 [J]. 材料工程，1997（9）：21–23，27.
[8] 姜不居. 熔模铸造手册 [M]. 北京：机械工业出版社，2000.
[9] 薛明，曹腊梅. 单晶空心叶片用AC-2陶瓷型芯的组织和性能研究 [J]. 材料工程，2002（4）：33–37.
[10] 刘小瀛，王宝生，张立同. 氧化铝基陶瓷型芯研究进展 [J]. 航空制造技术，2005（7）：26–29.
[11] 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.
[12] QIN Y X，ZHANG R，DU A B，et al. Effect of particle size on properties of alumina-based ceramic cores [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2007，36（S1）：711–713.
[13] 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.
[14] 徐智清. 徐智清.粉料粒度对定向空心叶片陶瓷型芯质量的影响 [J]. 材料工程，1995（5）：29–31.
[15] 潘继勇，刘孝福，何立明，等. 硅基陶瓷型芯的研究进展 [J]. 铸造，2012，61（2）：174–178.
[16] 焦亚梅. Y_2O_3基透明陶瓷的制备及其发光性能研究 [D]. 南昌：南昌航空大学，2017.
[17] 孙旭东，李继光，张民，等. Al_2O_3/SiC纳米陶瓷复合材料的强化机理 [J]. 金属学报，1999（8）：879–882.
[18] BEWLAY B P，JACKSON M R，SUBRAMANIAN P R，et al. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A，2003，34（10）：2043–2052.
[19] 杨治刚，余建波，李传军，等. 热固性硅树脂压注法制备多孔硅基陶瓷型芯研究 [J]. 无机材料学报，2015，30（2）：147–152.
[20] 宋宗成，杨治刚，余建波，等. 硅树脂粘结球形SiO_2陶瓷型芯的制备及性能研究 [J]. 铸造，2017，66（12）：1251–1255.
[21] YANG Z G，YIN Z Q，SHI Y，et al. Microstructure and bending strength improvement of alumina-based ceramic cores by liquid silicone resin infiltration [J]. Materials Chemistry and Physics，2020，239（1）：122041.
[22] YANG Z G，ZHAO Z J，YU J B，et al. Preparation of silica ceramic cores by the preceramic pyrolysis technology using silicone resin as precursor and binder [J]. Materials Chemistry and Physics，2019，223（1）：676–682.

Preparation of Rare Earth Yttrium Oxide-Based Ceramic Core Material

YU Zi–hao[1], YANG Zhi–gang[1], QIN Guo–qiang[1], ZHANG Guang–lei[1], ZHAO Zhi–jia[1], YIN Zi–qiang[1], ZHEN Meng–han[1], YU Jian–bo[2], REN Zhong–ming[2]

（1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China；2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract:

The effects of silicone resin content, sintering temperature and holding time on the properties of rare earth Y_2O_3-based ceramic cores were studied. The results show that, with an increase in silicone resin content, the bulk density and flexural strength of the sample decreased gradually; with an increase in sintering temperature, the bulk density and flexural strength of the sample increased gradually, while the porosity decreased gradually; with an increase in holding time, the bulk density and flexural strength tended to increase gradually, while the porosity decreased first and then become steady after 1 h of heat preservation. When the content of silicone resin was 3%, the sintering temperature was 1 600 ℃, and the holding time was 240 min, the comprehensive performance of the sample was the best. The flexural strength was 50.77 MPa and the porosity was 21.13%.

Key words:

Y_2O_3-based ceramic core; silicone resin; pressureless sintering; properties testing

（编辑：刘冬梅，ldm@foundryworld.com）