

# 浸渗处理及真空度对喷射粘结成形 氧化钙基陶瓷型芯性能影响

牛言清<sup>1</sup>, 蒋文明<sup>1</sup>, 杨力<sup>1</sup>, 杨致远<sup>1</sup>, 李庆晴<sup>1</sup>, 徐远财<sup>1</sup>,  
魏青松<sup>1</sup>, 南海<sup>2</sup>, 洪润洲<sup>2</sup>, 郗喜望<sup>2</sup>, 樊自田<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074;

2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 采用喷射粘结成形技术, 以重质碳酸钙作为原料, 浸渗纳米 $ZrO_2$ 分散液后烧结得到了氧化钙基陶瓷型芯, 研究了浸渗处理以及浸渗真空度对陶瓷型芯性能的影响。研究发现, 浸渗处理后的陶瓷型芯内部生成了大量 $CaZrO_3$ , 使内部孔隙减少, 微观组织更加致密, 弯曲强度最大增加幅度为277.87%。浸渗处理时增大真空度可以进一步改善陶瓷型芯的性能, 当真空度从0增加至0.05 MPa时, 弯曲强度由7.15 MPa提升到8.88 MPa, 但当真空度进一步增加至0.08 MPa时, 弯曲强度却降至6.85 MPa, 陶瓷型芯性能降低。不同处理工艺烧结后得到的陶瓷型芯浸泡在热水中5 min后即开始溃散, 表现出良好的可溶性。

**关键词:** 喷射粘结成形; 浸渗处理; 真空度; 重质碳酸钙; 可溶性陶瓷型芯

## 作者简介:

牛言清(1996-), 男, 硕士生, 研究方向为3D打印快速铸造技术。E-mail:

yqniu@hust.edu.cn

## 通讯作者:

蒋文明, 教授, 博士生导师。

电话: 027-87540094, E-mail:

wmjia@hust.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

01-0032-06

## 基金项目:

国防基础科研计划项目:

JCKY2022213C008。

## 收稿日期:

2023-07-21 收到初稿,

2023-08-18 到修订稿。

钛合金由于其高强度、低密度、高温稳定性好、耐腐蚀等优异性能, 被广泛应用于航空航天、武器装备等领域<sup>[1]</sup>。目前使用的钛合金大型复杂铸件主要采用熔模铸造技术制备<sup>[2]</sup>, 在生产具有复杂空腔结构的铸件如空心涡轮叶片时还需要用到型芯, 这些型芯一般采用热注射成形技术制备。然而, 热注射成形技术存在着诸如生产复杂结构型芯时工艺复杂, 生产周期长等问题<sup>[3]</sup>, 难以满足现代工业生产的需要。

喷射粘结成形技术具有成形速度快、生产周期短、材料成本低等优点<sup>[4]</sup>, 目前已应用到复杂结构件的生产中。Peng<sup>[5]</sup>以氧化铝粉末为原料, 采用喷射粘结成形技术, 并经过浸渗硅溶胶、高温烧结等后处理工艺, 制备出了性能满足传统熔模铸造要求的复杂结构陶瓷型壳。Feng<sup>[6]</sup>采用喷射粘结成形技术, 经过浸渍酚醛树脂以及液态硅渗透等后处理工艺, 制备出了具有高强度、高精度的复杂结构陶瓷。Huang<sup>[7]</sup>以碱性碳酸锆作为粘结剂, 通过调节粘结剂成分与烧结温度, 制备出了强度和孔隙率均满足要求的复杂结构陶瓷型芯。喷射粘结成形打印出的坯体经过后处理能够达到工业生产的要求, 可应用于陶瓷型芯的生产中。

由于钛合金具有高化学活性, 因此需要选择合适的陶瓷型芯材料。 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等传统陶瓷型芯材料容易与钛合金发生界面反应, 影响铸件质量<sup>[8-9]</sup>。 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 以及 $CaZrO_3$ 等材料虽然不易与钛合金发生反应<sup>[10-12]</sup>, 但这些材料价格高昂, 会极大地增加生产成本。同时上述材料都存在着从铸件中去除困难的问题。 $CaO$ 与钛合金不易发生界面反应, 且容易从铸件中去除, 是一种理想的钛合金铸造用可溶性陶瓷型芯材料。但由于 $CaO$ 抗水化性能差, 在空气中容易吸水变质, 这限制了 $CaO$ 的进一步应用<sup>[13]</sup>。

本文针对上述问题, 以成本低廉的重质碳酸钙作为原料, 采用喷射粘结成形技术打印陶瓷型芯坯体, 同时烧结前对坯体在不同的真空度下浸渗纳米 $ZrO_2$ 分散液, 研究了浸渗处理工艺以及浸渗真空度对陶瓷型芯力学性能以及可溶性的影响, 以期对喷射粘结成形可溶性陶瓷型芯的应用奠定基础。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料与制备工艺

采用从白云石原矿中生产出的重质碳酸钙 ( $D_{50}=7.64\ \mu\text{m}$ ) 作为原材料打印陶瓷型芯坯体, 其成分如表1所示, 微观形貌如图1所示; 采用酚醛树脂作为粘结剂; 采用纳米 $\text{ZrO}_2$ 分散液作为浸渗液, 其质量分数为40%。

表1 重质碳酸钙的主要成分  
Table 1 Main components of heavy calcium carbonate  $w_B/\%$

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\geq 99.40$	$\leq 0.30$	$\leq 0.25$

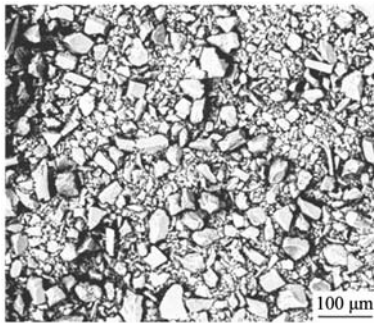


图1 重质碳酸钙颗粒的微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of heavy calcium carbonate particles

采用喷射粘结成形设备进行打印, 陶瓷型芯试样的尺寸为 $50\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ 。打印完成后需将坯体连同粉床一起放入烘干箱中, 在 $200\ \text{℃}$ 下加热固化 $2\ \text{h}$ , 之后取出坯体、清除周围粉末, 并将坯体放入纳米 $\text{ZrO}_2$ 分散液中, 采用真空浸渗设备对其浸渗处理 $120\ \text{s}$ , 浸渗的各组真空度为 $0$ 、 $-0.02\ \text{MPa}$ 、 $-0.05\ \text{MPa}$ 和 $-0.08\ \text{MPa}$ 。为与试验设置保持一致, 本文中各真空度采用其绝对值表示, 各组编号及其浸渗真空度如表2所示。浸渗好后的各组试样放入烘干箱中在 $60\ \text{℃}$ 下干燥 $8\ \text{h}$ , 随后放入马弗炉中在 $1450\ \text{℃}$ 下高温烧结 $2\ \text{h}$ , 随炉冷却后得到陶瓷型芯。对重质碳酸钙粉末进行热失重分析, 结果显示其在 $800\ \text{℃}$ 完全分解, 陶瓷坯体的烧结工艺曲线如图2所示。

表2 各组编号及其浸渗真空度  
Table 2 Group numbers and respective vacuum infiltration degree

编号	浸渗真空度/MPa
Z0	未浸渗
Z1	0
Z2	0.02
Z3	0.05
Z4	0.08

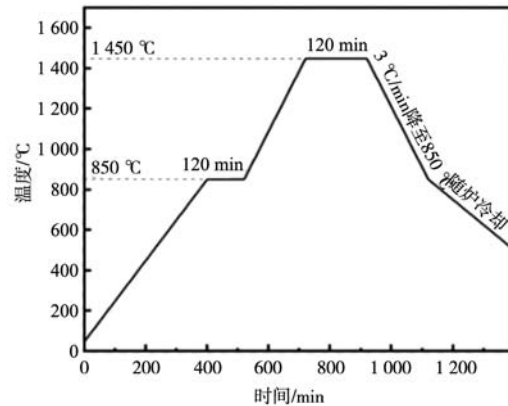


图2 陶瓷坯体烧结曲线

Fig. 2 Sintering curves of ceramic blanks

### 1.2 性能表征

在MTS810万能试验机上使用三点弯曲法对烧结后的陶瓷型芯进行弯曲强度测定, 测定试样的跨度为 $30\ \text{mm}$ 、冲头位移速度为 $0.05\ \text{mm/min}$ 。测试样为尺寸为 $50\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ 的长条试样, 每组试样测试五个, 取平均值。采用XRD射线衍射仪(型号为XRD7000S)对各组陶瓷型芯进行物相分析。采用环境扫描电子显微镜(型号为Quanta200)对各组陶瓷型芯进行微观形貌观察。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸渗处理工艺对试样微观形貌的影响

经不同浸渗方式处理并烧结后的陶瓷型芯试样的微观形貌如图3-4所示。从图3可以看出, 与未经处理的Z0组试样相比, 浸渗纳米 $\text{ZrO}_2$ 分散液的各项试样孔隙率均明显降低, 组织更加致密。在经过浸渗处理的4组试样中, 真空度为 $0.05\ \text{MPa}$ 的Z3组试样孔隙相对较少, 组织更加致密, 而真空度为 $0.08\ \text{MPa}$ 的Z4组试样则出现了较多的孔隙, 微观组织相对其他3组较为疏松。这说明在浸渗处理时增加真空度可以进一步降低试样的孔隙率, 使组织变得更加致密, 但真空度过大时则会对试样造成不利影响, 使试样孔隙增多, 影响微观组织的致密度。

图4a~e为 $2400$ 倍下各组试样的微观组织形貌。从图中可以看出, Z0组试样主要靠相邻颗粒在高温烧结过程中形成的烧结颈相连, 而且烧结颈数量较少, 这也是Z0组试样孔隙较多、微观组织疏松的主要原因。与Z0组试样相比, 浸渗纳米 $\text{ZrO}_2$ 分散液的4组试样不再是通过简单的烧结颈相连, 从图中可以看出颗粒周围生成了新的相, 这些新生成的相将颗粒紧紧地包裹起来, 在颗粒周围形成了一层“壳”结构。

图5a是 $5000$ 倍下生成的“壳”结构的微观形貌, 从图中可以看出, 新生成的相呈现出球形, 这些相紧

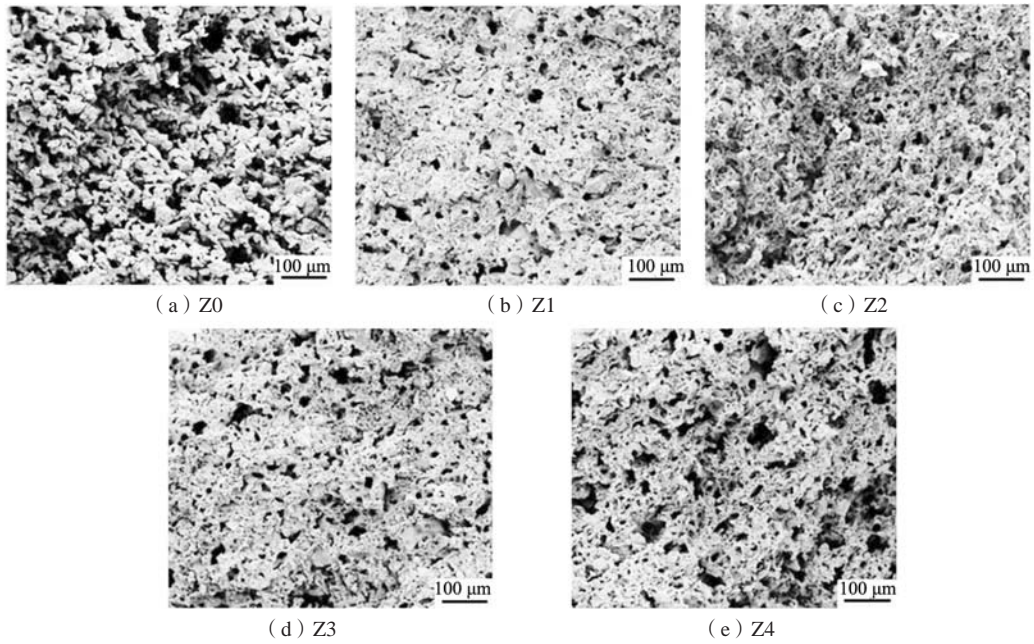


图3 低倍下试样的微观组织形貌  
Fig. 3 Microstructure morphologies of the specimens under low magnification

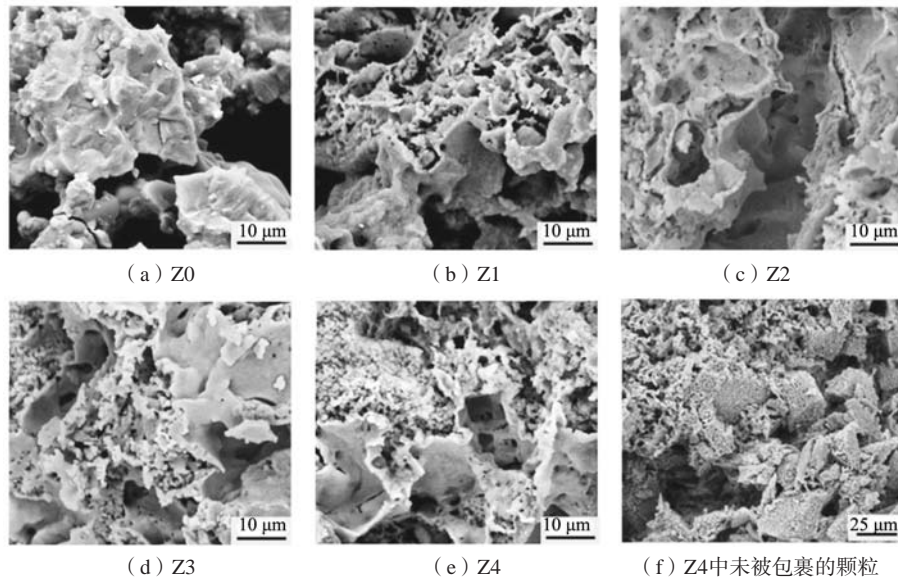


图4 高倍下试样的微观组织形貌  
Fig. 4 Microstructure morphologies of the specimens under high magnification

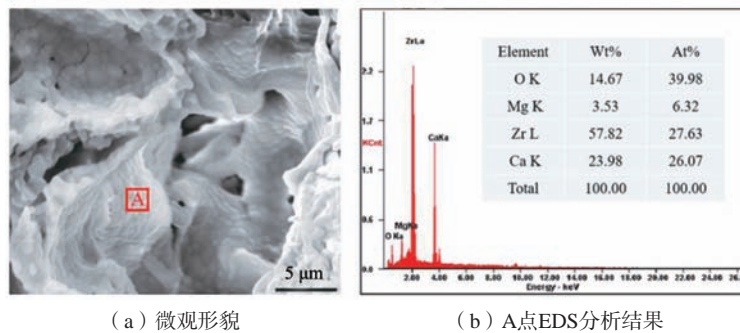
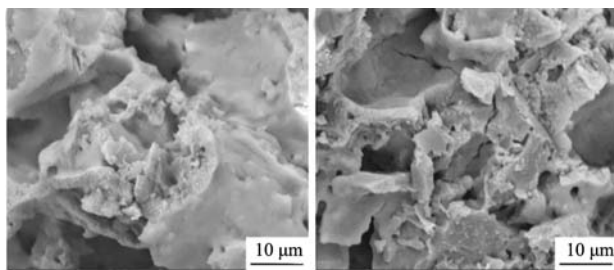


图5 生成的CaZrO<sub>3</sub>壳结构  
Fig. 5 Generated CaZrO<sub>3</sub> shell structure



密相连在一起构成了包裹在颗粒周围的壳。对A点进行EDS分析,发现其主要成分是O、Ca、Zr三种元素,此外还存在少量的Mg元素。在重质碳酸钙完全分解后,Z1~Z4组试样中只存在CaO、MgO、ZrO<sub>2</sub>三种成分。SERENA<sup>[14]</sup>和CHEN<sup>[15]</sup>研究了CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub>体系相图,发现ZrO<sub>2</sub>含量较少时,在1 450 °C时体系中只存在MgO、CaO、CaZrO<sub>3</sub>三种物质,不存在ZrO<sub>2</sub>,由此可以判断,颗粒周围生成的壳主要成分是CaZrO<sub>3</sub>。新生成的CaZrO<sub>3</sub>形成紧密的壳包裹在颗粒周围,使颗粒之间由原来通过简单的烧结颈相连变成通过由CaZrO<sub>3</sub>壳相连,这极大地降低了试样的孔隙率,试样的微观组织形貌与Z0组相比变得更加致密。

在Z4组试样中,还发现了如图4f所示的大片未被包裹住的颗粒。这些颗粒间CaZrO<sub>3</sub>数量较少,未能形成壳结构,相邻颗粒间主要是依靠简单的烧结颈相连,这导致Z4组试样的孔隙较多,微观组织也不如其他3组致密。为探寻上述问题的成因,对浸渗后的Z2和Z4组陶瓷坯体进行了观察,2 400倍下陶瓷坯体的微观形貌如图6所示。从图6a中可以看出,在0.02 MPa的真空度下,Z2组陶瓷坯体的微观组织形貌未出现明显缺陷,但当真空度增至0.08 MPa时,Z4组陶瓷坯体内部出现了如图6b所示的裂缝。这是由于过大的真空度引起陶瓷坯体内部气体的迅速排放,导致陶瓷坯体内部的压力不均衡,从而在内部形成裂缝。在烧结过程中,裂缝在高温下进一步扩大,内部会出现开裂、分层现象,纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒与CaO分离,阻碍了CaZrO<sub>3</sub>的生成,从而导致Z4组试样出现图4f中的大片未被包裹住的颗粒,增大了孔隙率。



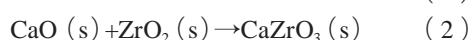
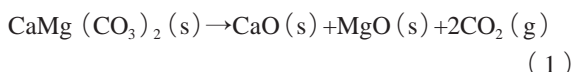
(a) Z2 (b) Z4

图6 坯体浸渗后的微观组织形貌

Fig. 6 Microstructure morphologies of the billets after infiltration

## 2.2 浸渗处理工艺对试样弯曲强度的影响

对Z0~Z4组烧结后的试样进行XRD物相分析,结果如图7所示。在陶瓷型芯坯体的烧结过程中,发生的反应主要有:



从图7中可以看出,未浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的Z0组烧结后成分只有重质碳酸钙分解后生成的CaO和MgO两相。浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的4组试样XRD物相分析结果显示其成分中只含有CaO、MgO以及新生成的CaZrO<sub>3</sub>相,没有出现ZrO<sub>2</sub>,这说明CaO与ZrO<sub>2</sub>完全反应,这个结果也刚好与图5中的EDS分析结果一致。

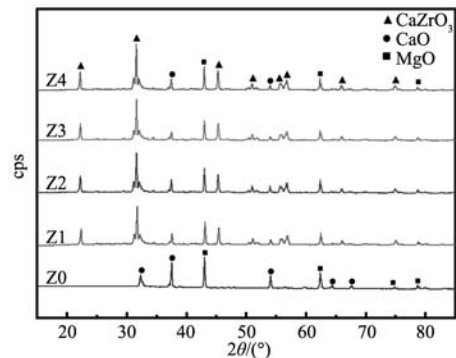


图7 试样烧结后的XRD谱图

Fig. 7 XRD spectrums of the specimens after sintering

烧结后的各组试样弯曲强度如图8所示。由图8可知,浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液可以大幅度提升试样的弯曲强度,其中Z3组试样与未经浸渗处理的Z0组相比,弯曲强度从2.35 MPa提升到了8.88 MPa,增加幅度为277.87%,增强效果明显。此外,从图中还可以看出真空度也对弯曲强度产生了一定的影响。当真空度从0增加至0.05 MPa时,弯曲强度由7.15 MPa提升到了8.88 MPa,增加幅度为24.2%,但当真空度进一步增加至0.08 MPa时,弯曲强度却降至6.85 MPa。这是因为随着真空度的增加,陶瓷坯体内部排放出的气体增加,浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液时进入陶瓷坯体的ZrO<sub>2</sub>会随之增加,新生成的CaZrO<sub>3</sub>也会增加,颗粒周围形成的CaZrO<sub>3</sub>壳结构变得更加紧密,试样孔隙减少、致密度增加,从而使试样弯曲强度增加。但当真空度增至0.08 MPa时,试样内部会出现图4f中观察到的大片未被CaZrO<sub>3</sub>包裹的颗粒,试样微观孔隙增多,组织结构变

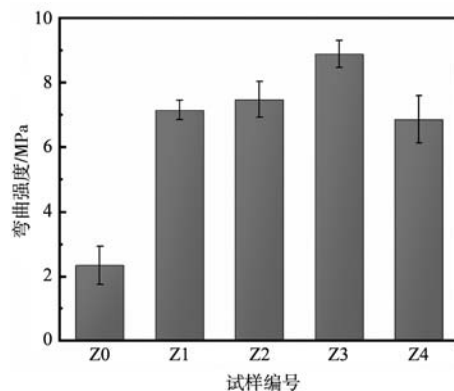


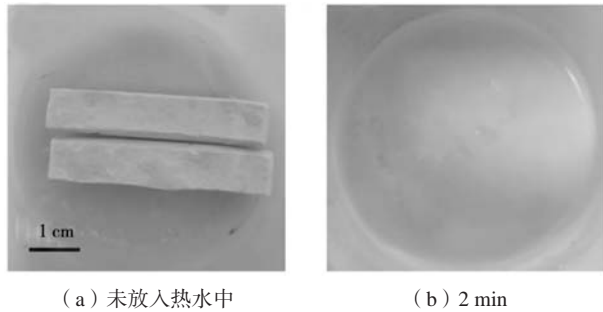
图8 试样弯曲强度

Fig. 8 Bending strength of the specimens

得疏松, 颗粒间的结合不再紧密, 从而导致Z4组的弯曲强度大幅度下降。

### 2.3 浸渗处理工艺对试样可溶性的影响

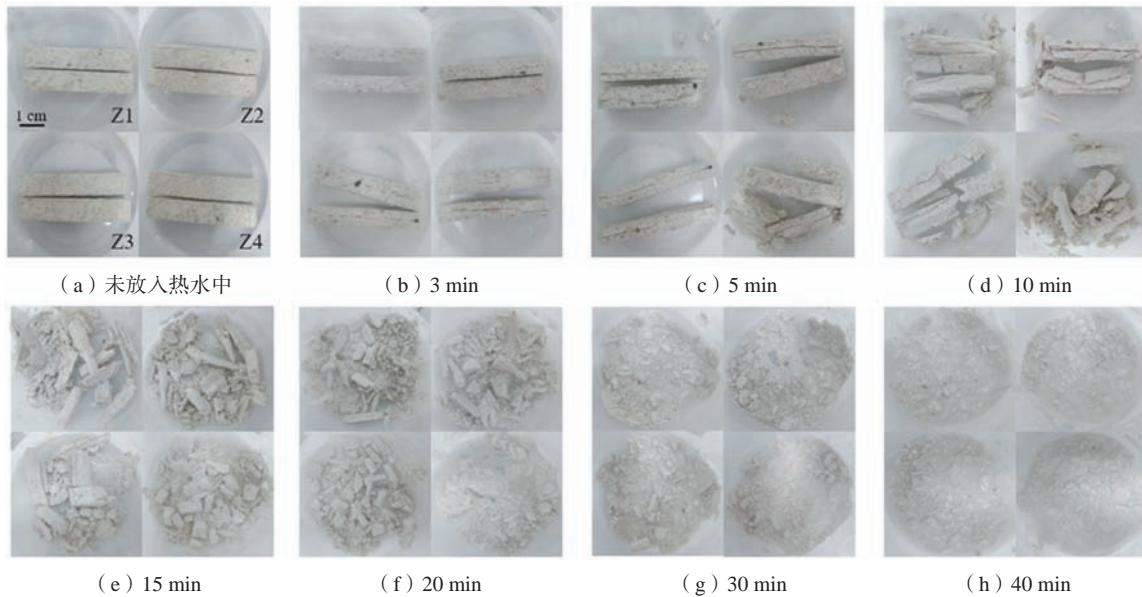
为了测试不同浸渗处理工艺烧结后的陶瓷型芯试样的可溶性, 将试样浸泡在装有100 ℃热水的烧杯中, 记录不同时间下各组试样的溃散情况如图9-10所示。从图9可以看出, 未浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的Z0组试样浸泡在热水中2 min后就完全溃散, 烧杯中未见大颗粒存



(a) 未放入热水中 (b) 2 min

图9 Z0组试样在热水中的溃散情况

Fig. 9 Collapse of group Z0 specimens in hot water



(a) 未放入热水中 (b) 3 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min (f) 20 min (g) 30 min (h) 40 min

图10 Z1~Z4组试样在热水中的溃散情况

Fig. 10 Collapse of specimens of group Z1~Z4 in hot water

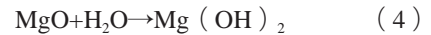
良好的可溶性。

由于CaZrO<sub>3</sub>表现出的优异抗水化性, 与未浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的陶瓷型芯试样相比, 浸渗处理后的试样极大地避免了在空气中出现吸水开裂现象, 可以保存更长时间, 保证了陶瓷型芯后续的正常使用寿命, 对氧化钙基陶瓷型芯的应用具有积极的意义。

## 3 结论

(1) 与未进行浸渗处理相比, 浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散

在。试样在热水里发生溃散时主要发生如下反应:



在上述反应里CaO和MgO与水完全反应, 保证了Z0组试样优异的可溶性。

在浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的4组陶瓷型芯试样中, 最先出现溃散的是Z4组, Z3组的溃散速度较其他组稍慢, 这主要是因为各组试样CaZrO<sub>3</sub>含量不同, 导致试样内部组织结构存在差异, 微观组织越致密的试样溃散速度越慢。相较于Z0组试样在2 min就完全溃散, 浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的4组试样的溃散过程则相对较慢, 5 min时才开始出现溃散, 这种情况的出现主要与试样中新生成的CaZrO<sub>3</sub>有关。CaZrO<sub>3</sub>具有良好的抗水化性, 水需要穿过CaZrO<sub>3</sub>之间的孔隙才能进入基体颗粒与CaO和MgO反应, 这一过程需要一定的时间。随着时间推移, 试样内部不再紧密联系, 开始出现裂缝并逐渐发生溃散。40 min以后, 试样完全溃散, 形态不再改变, 此时烧杯中是生成的Ca(OH)<sub>2</sub>和Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀以及一些细小CaZrO<sub>3</sub>颗粒, 4组试样同样表现出了

液后的试样内部孔隙减少, 微观组织更加致密, 试样的弯曲强度增强效果明显, 最大增加幅度为277.87%, 溃散测试中浸渗处理后的试样浸泡热水中5 min即开始溃散, 表现出了良好的可溶性。

(2) 浸渗纳米ZrO<sub>2</sub>分散液的试样性能明显改善的机理为: ZrO<sub>2</sub>与重质碳酸钙分解后产生的CaO发生反应生成CaZrO<sub>3</sub>, 而CaZrO<sub>3</sub>会包裹在基体颗粒周围形成“壳”结构, 使颗粒之间紧密相连, 降低试样孔隙率, 增加致密度, 从而提高试样的弯曲强度。

(3) 浸渗纳米 $ZrO_2$ 分散液的试样弯曲强度随着真空度的增加呈现出先增大后减小的趋势, 当真空度从0增加至0.05 MPa时, 弯曲强度由7.15 MPa提升到了8.88 MPa, 但当真空度进一步增加至0.08 MPa时,

弯曲强度却降至6.85 MPa。这是因为当真空度增大到0.08 MPa时, 浸渗后的坯体由于内部压力不均衡会出现裂缝, 最终导致烧结后的试样内部出现大片未被 $CaZrO_3$ 包裹的颗粒, 导致试样性能降低。

#### 参考文献:

- [1] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展 [J]. 钢铁研究学报, 2015, 27 (3): 1-4.
- [2] 宋浩, 韩冬, 赵军, 等. 钛合金熔模精密铸造技术的发展现状 [J]. 铸造, 2020, 69 (12): 1304-1311.
- [3] LI Q, CHEN T, LIANG J, et al. Manufacturing of ceramic cores: From hot injection to 3D printing [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 134: 95-105.
- [4] 樊自田, 杨力, 唐世艳. 增材制造技术在铸造中的应用 [J]. 铸造, 2022, 71 (1): 1-16.
- [5] PENG L, JIANG W, YANG L, et al. Effect of silica sol on performance and surface precision of alumina ceramic shell prepared by binder jetting [J]. Ceramics International, 2022, 48 (17): 24372-24382.
- [6] FENG K, HU S, LI L, et al. Preparation of low residual silicon content Si-SiC ceramics by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43 (13): 5446-5457.
- [7] HUANG S, YE C, ZHAO H, et al. Additive manufacturing of thin alumina ceramic cores using binder-jetting [J]. Additive Manufacturing, 2019, 29 (C): 100802.
- [8] 李彪, 姜延春, 苏贵桥, 等. 高温合金空心叶片用氧化铝基陶瓷型芯脱芯研究现状 [J]. 铸造, 2014, 63 (3): 232-236.
- [9] 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.
- [10] 于瑞龙, 尹绍奎, 姜延春. 铸造钛合金用氧化锆掺杂氧化镁陶瓷型芯性能研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (11): 1037-1044.
- [11] 于子豪, 杨治刚, 秦国强, 等. 稀土氧化钪基陶瓷型芯材料的制备研究 [J]. 铸造, 2020, 69 (6): 612-616.
- [12] SCHAFFÖNER S, BACH M, JAHN C, et al. Advanced refractories for titanium metallurgy based on calcium zirconate with improved thermomechanical properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39 (14): 4394-4403.
- [13] 付培国, 汪阿金, 李刚辉, 等. 微喷射粘结增材制造 $CaO$ 基陶瓷型芯 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43 (1): 29-33.
- [14] SERENA S, SAINZ M A, DE AZA S, et al. Thermodynamic assessment of the system  $ZrO_2$ - $CaO$ - $MgO$  using new experimental results [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25 (5): 681-693.
- [15] CHEN M, LU C, YU J. Improvement in performance of  $MgO$ - $CaO$  refractories by addition of nano-sized  $ZrO_2$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (16): 4633-4638.

## Influence of Infiltration Treatment and Vacuum Degree on the Performance of Binder Jetting Molded Calcium Oxide-Based Ceramic Cores

NIU Yan-qing<sup>1</sup>, JIANG Wen-ming<sup>1</sup>, YANG Li<sup>1</sup>, YANG Zhi-yuan<sup>1</sup>, LI Qing-qing<sup>1</sup>, XU Yuan-cai<sup>1</sup>, WEI Qing-song<sup>1</sup>, NAN Hai<sup>2</sup>, HONG Run-zhou<sup>2</sup>, QIE Xi-wang<sup>2</sup>, FAN Zi-tian<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

#### Abstract:

Calcium oxide-based ceramic cores were sintered with heavy calcium carbonate as raw material by using binder jetting and infiltrated with nano- $ZrO_2$  dispersion, and the effects of infiltration treatment and vacuum degree on the properties of ceramic cores were investigated. It was found that a large amount of  $CaZrO_3$  was generated inside the ceramic core after the infiltration treatment, which led to the reduction of the internal pores, the denser microstructure, and the maximum increase of flexural strength was 277.87%. The performance of the ceramic core can be further improved by increasing the vacuum degree during the infiltration treatment. When the vacuum degree increases from 0 to 0.05 MPa, the flexural strength increases from 7.15 MPa to 8.88 MPa. However, when the vacuum degree further increases to 0.08 MPa, the flexural strength decreases to 6.85 MPa, resulting in a deterioration of the ceramic core performance. The ceramic cores obtained after sintering with different treatment processes started to collapse after being immersed in hot water for 5 min, showing good solubility.

#### Key words:

binder jetting; infiltration treatment; vacuum degree; heavy calcium carbonate; soluble ceramic core