电熔莫来石含量对硅基陶瓷型芯性能的影响

李寒松[1]，玄伟东[2]，潘文轩[2]，任兴孚[2]，任忠鸣[2]

（1. 中国航发商用航空发动机有限责任公司，上海 200241；2. 上海大学材料科学与工程学院，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：以石英玻璃粉为基体，电熔莫来石为矿化剂，石蜡为增塑剂，通过热压注法制备硅基陶瓷型芯，研究了电熔莫来石添加量对硅基陶瓷型芯综合性能的影响。研究结果表明：随着电熔莫来石含量的增加，样品的室温抗弯强度、高温抗弯强度、高温挠度逐渐降低，收缩率随电熔莫来石含量的增加先减小后增大，显气孔率随电熔莫来石含量的增加先增大后减小。当电熔莫来石的添加量为10%时，型芯样品的综合性能最佳，其收缩率为0.83%，显气孔率为31.49%，体积密度为1.50 g/cm^3，室温抗弯强度为12.28 MPa，高温强度为18.17 MPa，高温挠度为0.95 mm。

关键词：硅基陶瓷型芯；矿化剂；电熔莫来石含量；综合性能

发动机是航空航天飞行器中最为重要的部件之一，而叶片则是发动机的“心脏”，直接影响着发动机的性能和使用寿命。随着航空发动机推重比的不断提高，对于涡轮叶片的承温能力提出了更高的要求[1]。目前，普遍采用空心叶片冷却技术提高叶片的使用温度，而陶瓷型芯作为形成空心叶片复杂内腔形状的关键技术，它的性能好坏直接影响了叶片的尺寸精度、合格率和使用性能。因此，制造空心叶片的关键是制备出能够形成其复杂内腔结构的陶瓷型芯[2-3]。

现阶段，陶瓷型芯的研究重点主要是集中在降低型芯在烧结过程中的尺寸收缩、变形以及提高其力学性能等，而矿化剂的选择对型芯的烧结收缩，变形以及力学性能起着决定性作用。目前常用的矿化剂有刚玉粉、锆英粉、氧化铝、莫来石以及稀土氧化物等[4-7]。其中，莫来石是一种高温性能优良的耐火材料，具有化学和热稳定性高、机械强度高、热膨胀系数低等优点，是制备陶瓷型芯的理想矿化剂。目前，应用最广泛的莫来石主要有两种：烧结莫来石和电熔莫来石。相比烧结莫来石，电熔莫来石具有高温蠕变小、高硬度、针状晶体发育良好等特点，可以应用于高温、高腐蚀的环境，是一种较好的陶瓷型芯矿化剂[8-10]。目前关于电熔莫来石作为矿化剂制备硅基陶瓷型芯的研究较少，关于电熔莫来石在陶瓷型芯中的作用机制仍不清楚。因此，本文系统研究了电熔莫来石添加量对硅基陶瓷型芯综合性能的影响规律，分析了电熔莫来石对硅基陶瓷型芯的作用机制，为制备性能更优的陶瓷型芯奠定理论基础。

1 试验过程

1.1 制备工艺

本试验所用的原料是高纯熔融石英玻璃粉，利用激光粒度仪测试其粒度分布，如表1所示。矿化剂选用的是325目电熔莫来石粉，其化学成分组成如表2所示。增塑剂为石蜡。

陶瓷型芯采用热压注法成形。首先将石英玻璃粉与电熔莫来石进行球磨混合，球磨时间大约为12 h，其中电熔莫来石添加量（质量分数）分别为0，5%，10%和

作者简介：
李寒松（1984–），男，硕士，主要研究方向高温合金精密铸造。E-mail: 18521730249@163.com
通讯作者：
玄伟东，男，副研究员，博士，博士生导师。电话：021-66136579，E-mail: wdxuan@shu.edu.cn

中图分类号：TG221
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2020）08-0861-05

基金项目：
国家两机重大专项项目(2017-Ⅶ-0008-0102)。
收稿日期：
2020–05–06 收到初稿，
2020–05–18 收到修订稿。

20%。然后将混合料与17%的增塑剂均匀混合，在90 ℃真空条件下保温并搅拌6 h，然后用热压注机分别压制尺寸为64 mm×10 mm×4 mm，120 mm×10 mm×4 mm的样品，注射压力为25 MPa。将压制好的样品素坯经修边、去毛刺处理后，在装有氧化铝粉末的烧结钵内埋粉烧结。烧结温度为1 200 ℃，并保温6 h，最后随炉冷却至室温得到烧成样品。

1.2 性能表征

采用HB 5353—2004规定方法测定试样的线收缩率、显气孔率、体积密度、室温抗弯强度及高温抗弯强度、高温挠度；利用扫描电子显微镜观察样品的断口及显微组织，测试选用电压15 kV，样品测试面进行喷金处理。利用X射线衍射仪对型芯样品进行物相分析，测试选用CuKα射线，步长0.02°，扫描速度10°/min。

2 结果与讨论

2.1 电熔莫来石添加量对型芯收缩率的影响

图1为不同电熔莫来石添加量下型芯样品的收缩率。由图可知，随着电熔莫来石含量的增加，型芯样品的收缩率先减小后增加，电熔莫来石的含量为10%时，型芯样品的收缩率达到最小且为0.83%。这主要是因为电熔莫来石烧结性能较差，弥散分布在二氧化硅晶粒间，且不与二氧化硅反应，在高温烧结时的粘性流动受阻，抑制型芯的烧结，从而降低型芯的收缩率[11-12]。但是电熔莫来石中含有一些杂质如Na_2O，在1 000 ℃以下，会与二氧化硅反应产生低熔点相（$Na_2Si_2O_5$），这些低熔点相会增加其粘性流动和促进烧结，导致收缩增大[13]。当前的结果表明，当电熔莫来石的含量低于10%时，其杂质促进烧结作用小于电熔莫来石抑制烧结作用，因而其型芯样品的收缩率随之减小。当电熔莫来石的含量超过10%时，其杂质促进烧结作用大于电熔莫来石抑制烧结作用，致使烧结收缩率又随之增大。

2.2 电熔莫来石添加量对型芯气孔率和体积密度的影响

图2和图3分别为不同电熔莫来石含量下型芯试样的显气孔率和体积密度。由图可知，随着电熔莫来石含量增加，型芯样品显气孔率先增大后减小，体积密度逐渐增加。结合图1可知，增加电熔莫来石含量会降低型芯的收缩率，则颗粒之间的距离增大，型芯试样的显气孔率增大，当电熔莫来石添加量为10%时，型芯显气孔率为31.49%。但是当电熔莫来石添加量超过10%时，会促进型芯的烧结收缩，颗粒之间的距离变小则相应的显气孔率就会减小。此外，由于电熔莫

表1 石英玻璃粉的粒度分布
Table 1 Particles size of quartz glass powder

颗粒尺寸/μm	含量/%
< 10	20.32
10~30	36.95
30~50	29.61
50~95	13.12

表2 电熔莫来石的化学组成
Table 2 Chemical constituents of fused mullite w_B/%

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
74.08	25.35	0.057	0.36

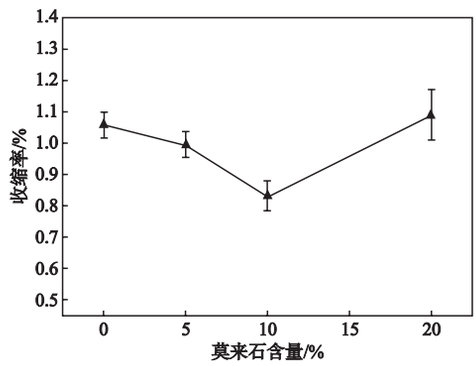


图1 不同电熔莫来石含量下型芯试样收缩率
Fig. 1 Shrinkage rate of cores with different amounts of fused mullite

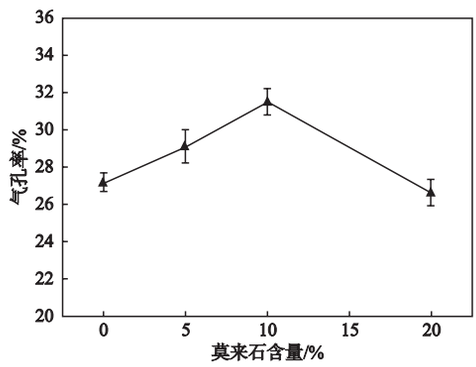


图2 不同电熔莫来石含量下型芯试样气孔率
Fig. 2 Apparent porosity rate of cores with different amounts of fused mullite

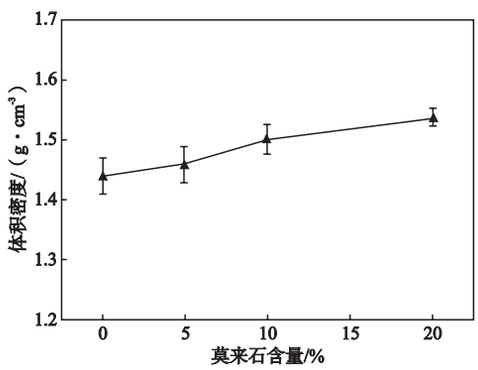


图3 不同电熔莫来石含量下型芯试样体积密度
Fig. 3 Bulk-density of cores with different amounts of fused mullite

来石的密度大于二氧化硅密度（$\rho_{3Al_2O_3\cdot 2SiO_2}$=3.1 g/cm^3，$\rho_{SiO_2}$=2.2 g/cm^3），并且电熔莫来石粒径较小，填充在二氧化硅颗粒间，导致体积密度增大；当电熔莫来石添加量为10%时，体积密度为1.50 g/cm^3。电熔莫来石的含量越高，型芯的体积密度就越大[14]。

2.3 电熔莫来石添加量对型芯室温抗弯强度的影响

图4为不同电熔莫来石添加量下型芯样品的室温抗弯强度。由图可知，随着电熔莫来石含量的增加，型芯样品室温抗弯强度逐渐降低。为了进一步了解添加电熔莫来石对抗弯强度的影响，并验证上述对于抗弯强度趋势的分析，对不同电熔莫来石添加量下的样品进行SEM断口分析。图5为不同电熔莫来石含量下型芯试样断口形貌图。由图可知，当未添加电熔莫来石时，型芯断口表面处的烧结程度较大，二氧化硅颗粒结合较为紧密，断口表面有较少的孔洞；当电熔莫来石含量为5%和10%时，由于电熔莫来石不与二氧化硅颗粒发生反应，二氧化硅颗粒间孔隙逐渐增多，并有疏松。图中标注的白色小颗粒为电熔莫来石，由图可以看出它分布在二氧化硅颗粒之间，并没有与二氧化硅烧结到一块，当电熔莫来石含量为10%时，室温抗弯强度为12.28 MPa。但当莫来石添加量为20%时，型芯样品断口表面产生裂纹，这可能是因为电熔莫来石填充在二氧化硅晶粒间，由于热膨胀系数的不同导致烧结收缩时产生内应力，造成晶间开裂，从而降低其室温强度。因此，随着电熔莫来石添加量的增多，型芯的室温强度在逐渐降低。

2.4 电熔莫来石添加量对型芯析晶的影响

为了研究电熔莫来石对二氧化硅陶瓷型芯析晶的影响，本试验对添加不同含量的电熔莫来石型芯样品进行了XRD物相分析。图6a为不同电熔莫来石添加量下型芯的XRD图谱。由图可知，随着电熔莫来石含量的增加，莫来石和方石英的峰强度越来越大。为了解释图6a中XRD图谱的方石英含量变化，对XRD图谱中方石英含量进行定量分析，图6b为不同电熔莫来石添加量下型芯的方石英含量。由图可知，型芯中的方石

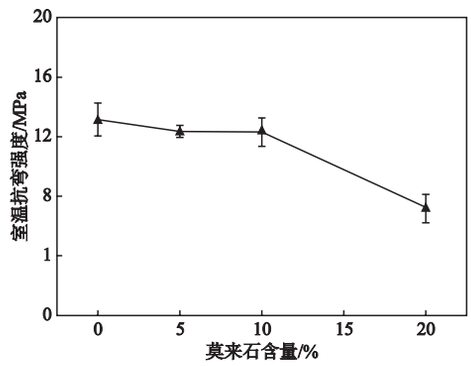
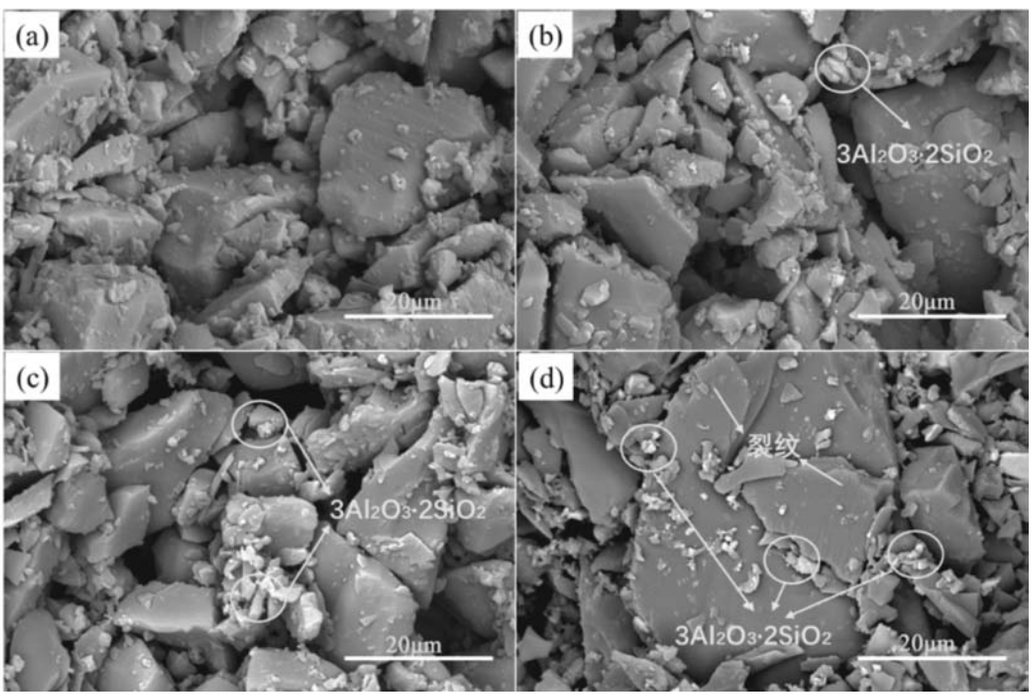


图4 不同电熔莫来石含量下型芯试样室温抗弯强度

Fig. 4 Bending strength of cores with different amounts of fused mullite



（a）0；（b）5%；（c）10%；（d）20%

图5 不同电熔莫来石含量下型芯试样断口形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of cores with different amounts of fused mullite

英含量随着电熔莫来石添加量的增加而增加。因此，电熔莫来石的添加会促进石英玻璃向方石英转变，其含量越多，方石英析晶量也越多。然而，存在于型芯中的方石英在降温过程中会由α方石英向β方石英发生转变，导致型芯样品产生体积收缩致使微裂纹的形成，从而降低室温抗弯强度，其添加含量越多室温抗弯强度越低[15]。这也进一步证明了当前试验中，随着电熔莫来石添加量的增多，型芯的室温强度在逐渐降低。

2.5 电熔莫来石添加量对型芯高温性能的影响

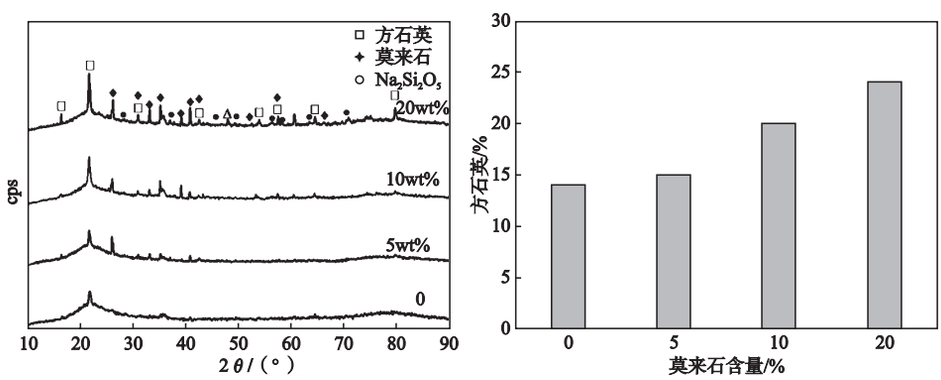
图7为不同电熔莫来石添加量下型芯的高温抗弯强度。由图可知，随着电熔莫来石含量的增加，型芯样品的高温抗弯强度逐渐降低，当电熔莫来石添加量为10%时，高温强度为18.17 MPa。其原因可能是电熔莫来石中存在的杂质与石英玻璃反应形成大量低熔点相，当陶瓷型芯样品在高温下受到外界载荷时，低熔点相的存在导致晶粒发生滑移，使得裂纹沿着晶界扩展更容易，造成样品高温抗弯强度的降低。此外，型芯样品在烧结过程中会发生析晶反应，产生的方石英在降温过程中造成体积收缩，从而导致裂纹的萌生。当型芯样品再次被加热到测试温度时，这些微裂纹仍存在，在外加载荷的作用下，可能会导致型芯样品高温抗弯强度的降低。

图8是不同电熔莫来石添加量下型芯样品的高温挠度。由图可知，当电熔莫来石含量从0增加到10%时，型芯样品的高温挠度逐渐减小，当熔莫来石含量增加到10%时，高温挠度为0.95 mm；随着电熔莫来石含量的继续增加，型芯样品的高温挠度变化不明显。这是因为方石英在高温下晶型稳定，既不会产生粘性流动[16]，也不会在晶界处发生滑移。此外，电熔莫来石在高温下性能稳定，具有优异的抗蠕变能力[17]，在高温下会阻止二氧化硅颗粒间的传质，抑制二氧化硅晶粒发生滑移，从而降低其高温挠度。

3 结论

（1）随着电熔莫来石含量的增加，硅基陶瓷型芯样品的收缩率先减小后增加，显气孔率先增大后减小，室温抗弯强度逐渐降低，高温强度逐渐降低。

（2）添加电熔莫来石，在硅基陶瓷型芯中可起到异质形核的作用，促进石英玻璃向方石英转化，其含



（a）型芯样品的XRD图谱　　（b）方石英的析晶含量

图6　不同电熔莫来石含量下型芯试样的XRD图谱与方石英析晶含量图

Fig. 6 XRD patterns and separated out cristobalite content of cores with different amounts of fused mullite

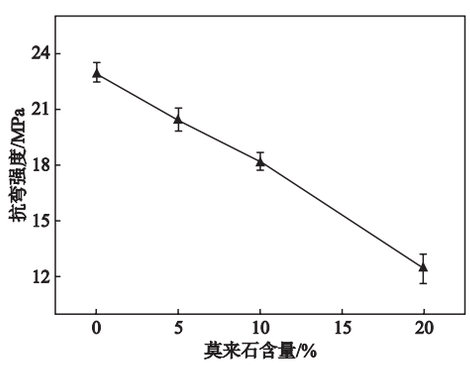


图7　不同电熔莫来石含量下型芯试样高温抗弯强度

Fig. 7 High temperature flexural strength of cores with different amounts of fused mullite

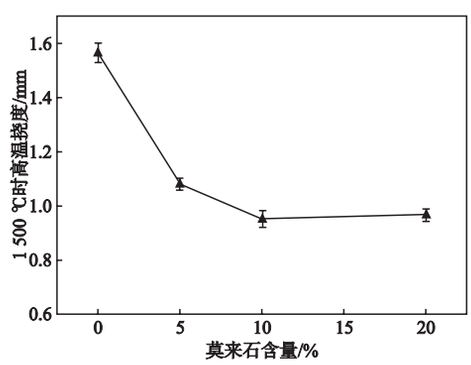


图8　不同电熔莫来石含量下型芯试样高温挠度

Fig. 8 High temperature deflection of cores with different amounts of fused mullite

量越多，方石英的析出越明显。

（3）在 1 200 ℃烧结，电熔莫来石添加量为10%时得到的硅基陶瓷型芯综合性能最佳，其中，收缩率为0.83%，型芯显气孔率为31.49%，体积密度为1.50 g/cm^3，室温抗弯强度为12.28 MPa，高温强度为18.17 MPa，高温挠度为0.95 mm。

参考文献：

[1] 刘大响，金捷，彭友梅，等. 大型飞机发动机的发展现状和关键技术分析 [J]. 航空动力学报，2008，23（6）：976–980.

[2] 顾国红，曹腊梅. 熔模铸造空心叶片用陶瓷型芯的发展 [J]. 铸造技术，2002，23（2）：81–83.

[3] 张玲，刘建平，孙革，等. 单晶叶片用硅基陶瓷型芯制备与性能研究 [J]. 铸造，2012，61（8）：941–943.

[4] 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.

[5] 方仁德，杨华亮，廖有为，等. 矿化剂对莫来石陶瓷影响的研究 [J]. 佛山陶瓷，2016，26（2）：14–17.

[6] 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.

[7] 刘孝福，娄延春，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.

[8] HARTMUT S，REINHARD X，FISCHER J S. Mullite：crystal structure and related properties [J]. Journal of the American Ceramic Society，2015，98（10）：2948–2967.

[9] WANG Yi，CHENG Haifeng，LIU Haitao，et al. Microstructure and room temperature mechanical properties of mullite fibers after heat-treatment at elevated temperatures [J]. Materials Science & Engineering A，2013，578：287–293.

[10] 赵月明，王彩霞，郭从盛，等. 莫来石陶瓷的应用与制备进展 [J]. 中国陶瓷，2013，49（1）：5–7.

[11] 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 & Technology，2017（2）：90–95.

[12] Chao C H，LU H Y. Stress-induced β→α-cristobalite phase transformation in（$Na_2O+Al_2O_3$）-codoped silica [J]. Materials Science and Engineering A，2002，328：267–276.

[13] 赵效忠. 陶瓷型芯的制备与使用 [M]. 北京：科学出版社，2013：134–136.

[14] 徐子烨，玄伟东，张金垚，等. 烧结温度和粒度分布对多孔氧化硅陶瓷型芯材料性能的影响 [J]. 上海大学学报：自然科学版，2015，21（1）：28–37.

[15] 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.

[16] ZAWRAH M F，HAMZAWY E M A. Effect of cristobalite formation on sinterability，microstructure and properties of glass/ceramic composites [J]. Ceramics International，2002，（28）：123–130.

[17] 薛明，曹腊梅. 莫来石对氧化铝基陶瓷型芯的高温抗变形能力的影响 [J]. 材料工程，2006（6）：33–34.

Effect of Fused Mullite Content on Properties of Silicon-Based Ceramic Cores

LI Han–song[1], XUAN Wei–dong[2], PAN Wen–xuan[2], REN Xing–fu[2], REN Zhong–ming[2]

(1. AECC Commercial Aircraft Engine Co., Ltd., Shanghai 200241, China; 2. Department of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract:

In order to study the effect of fused mullite content on the properties of silica ceramic cores, the ceramic cores with different amounts of fused mullite were prepared by the hot injection method, where quartz glass powder was used as base materials, fused mullite as additive, and the ceramic casting wax as the plasticizer. The results show that, with an increase in fused mullite content, the room temperature strength, high temperature strength, high temperature deflection of samples gradually decreased, the shrinkage rate decreased first and then increased, the apparent porosity increased first and then decreased. The results also reveals that the ceramic core with 10wt.% fused mullite content displays a combination of the best properties, among which the shrinkage rate is 0.83%, the apparent porosity is 31.49%, the bulk density is 1.50 g/cm3, the room temperature strength is 12.28 MPa, the high temperature strength is 18.17 MPa, and the high temperature deflection is 0.95 mm.

Key words:

silicon-based ceramic cores; mineralizer; fused mullite; comprehensive properties

（编辑：刘冬梅，ldm@foundryworld.com）