

# 氧化锆纤维对氧化硅陶瓷型芯性能的影响

李毅鹏, 姜延春, 刘孝福, 郭新力, 金磊

(中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

**摘要:** 为提高硅基陶瓷型芯的综合性能, 将不同含量的氧化锆短纤维添加至以锆英粉为矿化剂的型芯基体粉料中, 通过热压注法制备氧化硅陶瓷型芯, 研究型芯收缩率、显气孔率和力学性能的变化, 并观察试样断面微观形貌。结果表明, 当氧化锆纤维掺入量从0增加到5%, 陶瓷型芯试样的室温和1 550 °C高温抗弯强度先上升后下降; 当氧化锆纤维掺入量为1%时, 室温和1 550 °C高温抗弯强度最好, 分别为18.64 MPa和28.06 MPa, 与未纤维强化的陶瓷型芯试样对比, 分别提升15.84%和13.46%; 氧化锆纤维掺入量为1%的陶瓷型芯试样的收缩率为0.89%, 显气孔率为30.4%, 高温变形量为0.71 mm。分析认为, 氧化锆纤维掺入量较高导致纤维的完整性被破坏且出现团聚现象、对基体起割裂作用是陶瓷型芯试样综合性能变差的主要原因。

**关键词:** 硅基陶瓷型芯; 氧化锆纤维; 抗弯强度; 收缩率; 显气孔率

## 作者简介:

李毅鹏(1998-), 男, 硕士, 主要研究方向为高温合金精密铸造技术。E-mail: 945536084@qq.com

## 通讯作者:

刘孝福, 男, 正高级工程师。电话: 13904007965, E-mail: liuxf-01@163.com

中图分类号: TG142.73

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

05-0564-06

## 基金项目:

两机专项(J2019-VII-0013-0153)项目。

## 收稿日期:

2023-04-06 收到初稿,

2023-04-10 收到修订稿。

航空发动机被称为“机械工业的皇冠”, 而涡轮叶片被誉为“皇冠上的明珠”。为了提高航空发动机中燃气涡轮的效率, 增加航空发动机的推重比, 就必须提高涡轮叶片的高温性能。在关于提升推重比方面的有效方式之一是通过使用陶瓷型芯进行熔模铸造, 使得涡轮叶片内部得以呈现复杂的气冷结构, 进而提升涡轮叶片的气体冷却效率以及发动机涡轮前进口温度<sup>[1]</sup>。而实现涡轮叶片内部复杂形状气冷结构的可能性则完全取决于陶瓷型芯的综合性能<sup>[2]</sup>。为了提高涡轮叶片的高温性能, 陶瓷型芯方面的研究逐渐被人们所关注。硅基陶瓷型芯选用石英玻璃粉为基体, 选用锆英粉、莫来石和稀土氧化物等材料为矿化剂, 综合性能主要取决于方石英的数量。其在1 500~1 550 °C的浇注条件下, 叶片成品率较高, 易于用碱液腐蚀掉, 而且石英玻璃的线膨胀系数小, 稳定性好, 所以在国内外被广泛用作陶瓷型芯的基体材料, 也是目前国内几乎所有的叶片生产厂家陶瓷型芯的主要材料<sup>[3]</sup>。其中硅酸锆由于热膨胀系数小、耐温度急变性好且能改善型芯的强度、脱芯性能等, 是氧化硅基陶瓷型芯的重要矿化剂<sup>[4]</sup>。

近年来, 很多研究在上述基础上通过加入增强相以提升陶瓷型芯综合性能, 并取得一定进展。张一或选用纳米氧化硅和氧化锆作为增强相, 得出了一种性能较优的陶芯制备配方<sup>[5]</sup>。另一种常见的方法则是选用纤维作为增强相, 借助纤维拔出和纤维桥联的复合增强机制提升陶瓷型芯的综合性能<sup>[6]</sup>。在纤维种类的选择上, 将石英纤维和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纤维作为增强相提升硅基以及铝基陶瓷型芯的综合性能取得了不错的成果<sup>[7-11]</sup>。氧化锆纤维由于热导率、高温蒸汽压和比热容在所有金属氧化物中最小, 其具有1 600 °C下长期绝热和隔热的能力, 并且拥有化学性质稳定、力学性能优良、抗拉强度高、抗热震性能优异等优点, 也常作为纤维陶瓷复合材料的增强相, 但其在氧化硅基陶瓷型芯中却很少报道<sup>[12-13]</sup>。因此, 本研究以氧化锆纤维为增强相, 制备不同纤维含量的氧化硅陶瓷型芯复合材料, 研究纤维含量对陶瓷综合性能的影响, 并通过断口形貌分析纤维强化机理。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 原材料

基体粉料选用平均粒径为45  $\mu\text{m}$ 石英玻璃粉；矿化剂为平均粒径为45  $\mu\text{m}$ 锆英粉；增塑剂由石蜡、蜂蜡和聚乙烯组成，其质量比为93:5:2，其添加量为基体粉料总质量的16%左右；氧化锆纤维由超短纤维颗粒和少量纤维柱组成。其中超短纤维颗粒尺寸较小（直径约为10  $\mu\text{m}$ ），其结构为超短纤维状；氧化锆超短纤维柱直径为10~15  $\mu\text{m}$ ，最大长度为80  $\mu\text{m}$ 左右。氧化锆超短纤维的微观形貌如图1所示。

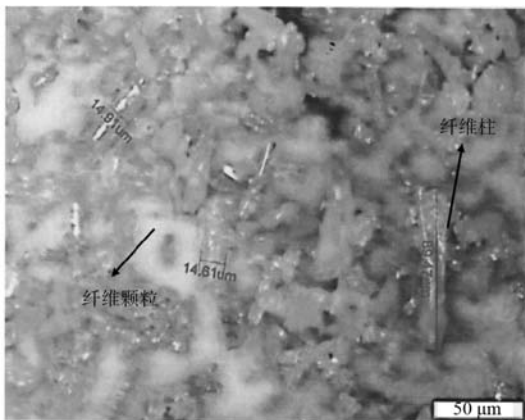


图1 氧化锆超短纤维微观形貌图

Fig. 1 Micromorphologies of the zirconia ultrashort fibers

### 1.2 制备工艺

首先，将 $\text{ZrO}_2$ 纤维置于浓度为2.4 mol/L的KH570硅烷偶联剂表面改性溶液中，其次，将其移置磁力搅拌仪（型号MS-D50）中充分搅拌浸润2 h，最后，采用超声波分散1 h后，取出分散良好、结构完整的 $\text{ZrO}_2$ 纤维干燥备用。制备6组试样，每组包括10个试样，其中 $\text{ZrO}_2$ 纤维含量分别为0、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%。将陶瓷基体和 $\text{ZrO}_2$ 纤维混合物粉用球磨机研磨大于2 h，过粒径为150  $\mu\text{m}$ 以上的铜筛后盛于搪瓷盘中，装入电热干燥箱进行150~200  $^{\circ}\text{C}$ 的烘干，保温时间大于2 h。将占混合料重16%的增塑剂加入油浴坩埚中熔化，待全熔后搅拌，再加入占粉料重0.1%的油酸作为分散剂，搅拌时间大于4 h，料浆温度控制在120~130  $^{\circ}\text{C}$ 范围内，搅拌均匀后，静止20~30 min排除气泡。采用热压注成型机将制备好的陶瓷浆料压制成型陶瓷试样，试样尺寸为60 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm，压注工艺参数如表1所示。对试样进行修整处理后，将其埋在粒径为74  $\mu\text{m}$ 工业氧化硅粉中烧结，陶瓷型芯试样烧结工艺如图2所示。

### 1.3 测试方法

根据HB5353—2004<sup>[14]</sup>规定，采用数显游标卡尺测

表1 压注工艺参数

Table 1 Process parameters of the pressure injection

模具温度/ $^{\circ}\text{C}$	浆料温度/ $^{\circ}\text{C}$	压注压力/ $\text{MPa}$	保压时间/s
40~45	100~120	0.3~0.6	60~120

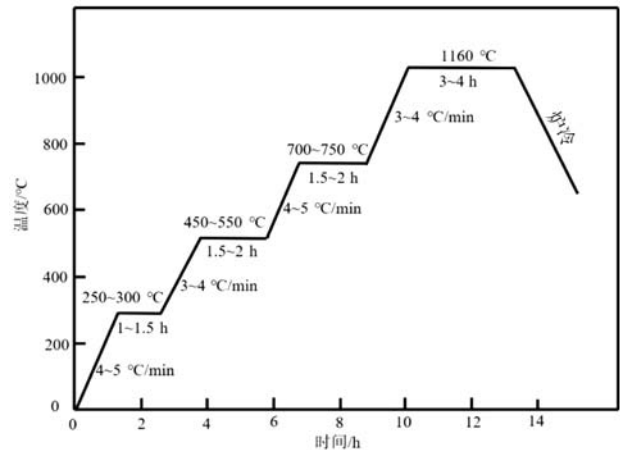


图2 陶瓷型芯的焙烧制度曲线

Fig. 2 Sintering schedule curve of the ceramic core

量烧结前后试样的尺寸作为试样的线收缩率；试样的体积密度采用Archimedes法测量；试样的室温和高温抗弯强度采用三点抗弯法测量，试样尺寸为60 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm，测量跨距30 mm，加载速率0.5 mm/min；高温抗弯强度测试前，需将型芯样品放入试验机加热区内升温至1 550  $^{\circ}\text{C}$ 后保温30 min。试样的高温挠度采用双支点法测量，将烧成样品放入箱式电阻炉中，以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1 550  $^{\circ}\text{C}$ 后保温30 min，待型芯样品随炉冷却后测出其热变形量。以五个样品测试结果的平均值作为以上各组数据的有效值；样品测试面经喷金处理后，在美国FEI公司Quanta 450型扫描电子显微镜下观察型芯样品的断口形貌及显微组织，测试电压为20 kV。采用荷兰Nalytical公司的X'Pert Pro MPD型X射线衍射仪测定型芯样品中的物相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锆纤维含量对型芯线收缩率的影响

图3为不同氧化锆纤维掺杂量下陶瓷型芯试样的收缩率变化规律。从图3中可以看出，随着氧化锆纤维掺杂量的提高，试样的收缩率呈现先上升后下降的趋势。方石英析出的过程中，氧化锆纤维内的 $\text{Zr}^{4+}$ 离子表现为中性，即不会改变方石英的析出量，方石英在冷却时会有2.8%的体积收缩。而氧化锆纤维在烧结过程中会产生不稳定四方相到单斜相的转变，并出现5%的体积增加，使得收缩率上升<sup>[5]</sup>。而随着氧化锆纤维掺杂量提高，部分四方晶系形式的氧化锆（ $t\text{-ZrO}_2$ ）

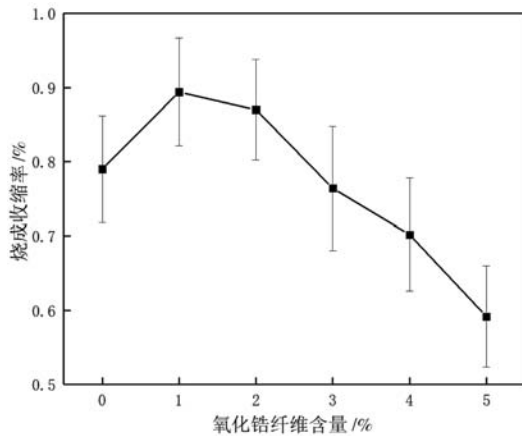


图3 不同氧化锆纤维掺杂量下陶瓷型芯试样的收缩率

Fig. 3 Shrinkage rates of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents

和二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 在  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  左右转化为锆英石相 ( $\text{ZrSiO}_4$ )<sup>[13]</sup>, 从而使得这种体积增加消失, 并且对氧化锆纤维形貌产生了一定的破坏, 造成了烧成收缩率的下降。不过, 由于氧化锆纤维掺入量较少, 这样的体积变化并不明显。

## 2.2 氧化锆纤维含量对型芯显气孔率的影响

图4为不同氧化锆纤维掺杂量下陶瓷型芯试样的显气孔率。从图4中可以看出, 随着氧化锆的加入, 试样的显气孔率先是快速增加, 然后缓慢增加。这主要是因为试样的显气孔率一般与试样的烧结程度和析出的方石英含量有关, 烧结升温阶段, 试样内部粒子重新排列, 粉体堆积密度提高, 颗粒间孔隙变小, 试样的显气孔率减少; 烧结降温阶段, 由于析出的方石英发生相变而引起较大的体积收缩, 试样内气孔增多。而由于试验所用的氧化锆纤维纯度很高, 低熔点杂质

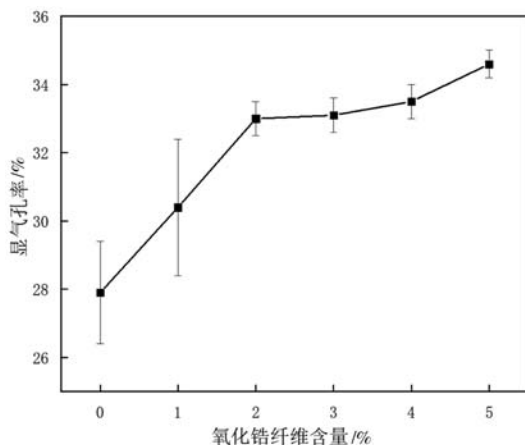


图4 不同氧化锆纤维掺杂量下陶瓷型芯试样的显气孔率

Fig. 4 Apparent porosities of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping

很少, 而且氧化锆本身熔点很高, 所以氧化锆纤维对于陶瓷型芯的烧结没有明显的促进作用; 另一方面, 由于在方石英析出过程中, 氧化锆纤维内的  $\text{Zr}^{4+}$  离子呈现中性, 不会改变方石英的析出量, 所以试样在加入氧化锆纤维后不会对试样的显气孔率产生明显影响。不过, 由于加入的氧化锆纤维会和氧化硅发生一定的高温固相反应生成硅酸锆<sup>[13]</sup>, 造成试样内部出现一定程度上的颗粒数目减少, 从而增加试样中的气孔数和孔径大小, 试样显气孔率不断上升。

## 2.3 氧化锆纤维含量对型芯力学性能的影响

图5比较了不同氧化锆纤维掺杂量对陶瓷型芯试样抗弯强度的影响。由于锆英粉中含有较多的杂质, 容易与二氧化硅形成低共熔化合物, 在高温时熔化成液相, 渗入试样孔隙, 使试样孔隙率减小并同时使裂纹尖端钝化, 减轻了试样应力集中程度, 因此陶瓷型芯  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  高温下抗弯强度高于其在室温下的抗弯强度<sup>[15]</sup>。当氧化锆纤维的掺杂量为1% (质量分数) 时, 陶瓷型芯试样室温抗弯强度达到了  $18.64\ \text{MPa}$ ,  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  高温抗弯强度达到了  $28.06\ \text{MPa}$ 。未掺杂氧化锆纤维型芯试样的室温弯曲强度为  $16.09\ \text{MPa}$ , 因此1%的氧化锆纤维掺杂使得试样室温强度提升了15.84%; 未掺杂氧化锆纤维型芯试样的  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  高温弯曲强度为  $24.73\ \text{MPa}$ , 因此1%的氧化锆纤维掺杂使得试样  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  高温弯曲强度提升了13.46%。在低氧化锆纤维掺杂量的时候, 试样的室温和高温抗弯强度均明显提高, 这是由于纤维拔出-桥联增强机制的影响, 导致裂纹偏转并延长路径, 消耗了更多的断裂能。由图6可知, 随着氧化锆纤维含量的增加, 型芯试样中锆英石相的衍射峰强度逐渐增加。同时, 通过XRD图谱对型芯试样中锆英石相含量进行定量分析, 结果如图7所示, 随着氧化锆纤维

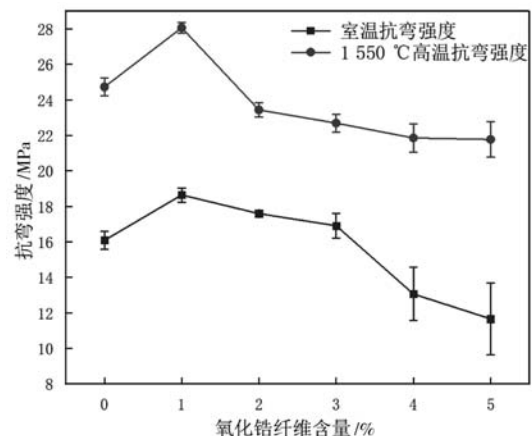


图5 不同氧化锆纤维掺杂量的陶瓷型芯试样抗弯强度

Fig. 5 Flexural strengths of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents

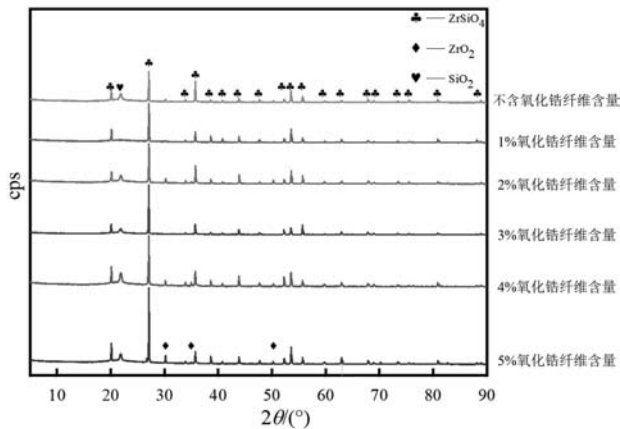


图6 不同氧化锆纤维掺杂量的陶瓷型芯试样XRD图谱  
Fig. 6 XRD patterns of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents

的增加, 型芯试样中的锆英石相由37.7wt%增加到了44.2wt%。锆英石相 ( $ZrSiO_4$ ) 含量的提升证明了氧化锆纤维和基体在高温下发生了固相反应, 部分四方晶系形式的氧化锆 ( $t-ZrO_2$ ) 和二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 在1 000 °C左右转化为锆英石相 ( $ZrSiO_4$ ), 并且随着纤维掺入含量的提高, 纤维的团聚现象加剧了这种反应, 使得大部分氧化锆纤维发生了反应。这对纤维结构的完整性和长径比都造成了不可控的破坏, 不仅影响了纤维拔出-桥联增强机制, 也破坏了基体结构本身的稳定性, 使得试样的室温和高温抗弯强度急剧下降。

不同氧化锆纤维掺杂量对陶瓷型芯试样1 550 °C高温挠度 (高温变形量) 的影响如图8所示。从图中可以看出, 在低氧化锆纤维掺杂量的情况下, 由于试样的显气孔率会出现一定程度的上升, 抵抗高温变形的有效截面积下降, 尽管氧化锆纤维存在纤维桥连作用可

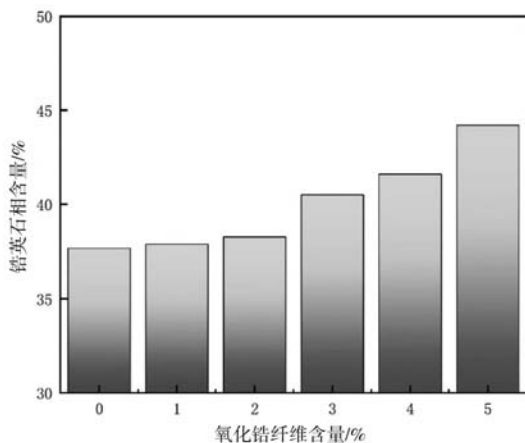


图7 不同氧化锆纤维掺杂量的陶瓷型芯试样中锆英石相含量  
Fig. 7 Zircon phase contents in the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents

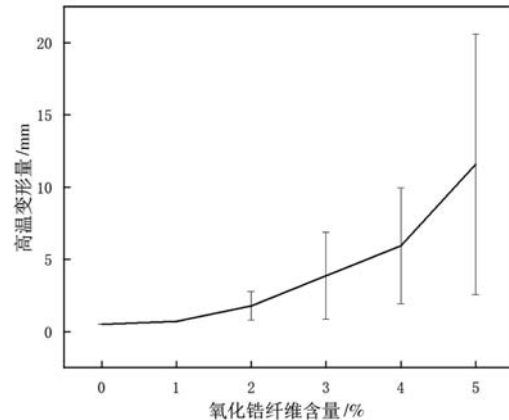


图8 不同氧化锆纤维掺杂量的陶瓷型芯试样1 550 °C高温变形量  
Fig. 8 High temperature deformations of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents at 1 550 °C

以阻碍试样的变形, 但是由于本次试验中选用的氧化锆纤维长径比不高, 不能起到很好的骨架作用, 导致阻碍试样的变形能力不强, 因此在低氧化锆纤维掺杂量的情况下型芯试样高温变形量变化不大; 但是随着氧化锆纤维掺杂量的提高, 其高温变形量出现大幅度提高, 其原因也是大量纤维结构遭到破坏, 使得基体结构本身的稳定性下降。

## 2.4 试样断口形貌分析

对不同氧化锆纤维添加量下的样品进行SEM断口分析, 结果如图9所示。在纤维掺入量为1%时, 从断口处可以清楚看出, 纤维的形貌、完整纤维桥联和破断纤维拔出的强化效果, 如图9b所示。在基体中的纤维会分担一部分应力作用, 阻碍微裂纹的扩展与形成, 像加强筋一样提高型芯强度, 改善综合性能。在纤维掺入量为2%时, 纤维团聚现象开始出现, 如图9c所示。在纤维掺入含量为3%时, 虽然纤维的数量增多, 但多数氧化锆纤维与基体在高温下发生了固相反应, 部分四方晶系形式的氧化锆 ( $t-ZrO_2$ ) 和二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 在1 000 °C左右转化为锆英石相 ( $ZrSiO_4$ ), 纤维的完整性被破坏且出现大量团聚现象, 如图9d所示。在纤维掺入含量在4%之后, 纤维团聚物开始作为杂质缺陷起割裂体破坏作用, 使得内部裂纹出现, 如图9e所示, 此时陶瓷型芯试样的力学性能大幅度下降, 同时纤维团聚物也会大幅度破坏陶瓷型芯试样的连续性和整体性, 造成裂纹的出现和进一步扩展, 导致陶瓷型芯的强度和抗蠕变性能下降, 甚至低于未掺入纤维的陶瓷型芯试样性能。在纤维掺入含量为5%时, 未发现具有柱状形貌的氧化锆纤维, 如图9f所示。

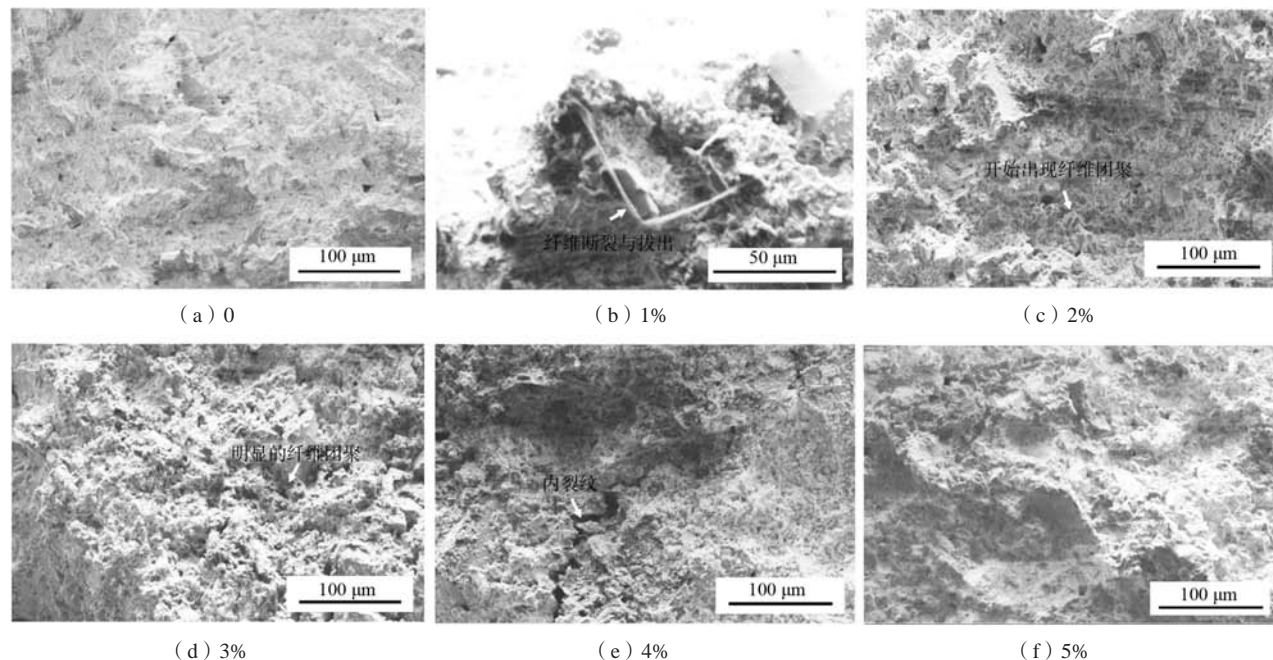


图9 不同氧化锆纤维掺杂量的陶瓷型芯试样断面形貌图

Fig. 9 Fracture morphologies of the ceramic core specimens with different zirconia fiber doping contents

### 3 结论

(1) 当氧化锆纤维掺杂量较少时, 在1 100 ℃时可能会产生四方相到单斜相的转变, 并出现5%的体积增加, 使得收缩率上升, 并维持纤维的完整形貌和长径比, 也不容易出现团聚现象。

(2) 当氧化锆纤维掺杂量过高时, 部分四方晶系形式的氧化锆 ( $t\text{-ZrO}_2$ ) 和二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 在1 000 ℃左右转化为钙英石相 ( $\text{ZrSiO}_4$ ), 纤维的完整性被破坏

且出现团聚现象, 对基体起割裂作用, 反而降低了陶瓷型芯试样的综合性能。

(3) 当氧化锆纤维掺入量为1%时, 可以利用纤维桥联和纤维拔出增强机制显著提高陶瓷型芯的综合性能, 型芯试样获得最高室温抗弯强度18.64 MPa, 最高1 550 ℃高温抗弯强度28.06 MPa和较好的抗高温蠕变性能。

#### 参考文献:

- [1] 刘大响, 程荣辉. 世界航空动力技术的现状及发展动向 [J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28 (5): 490-496.
- [2] 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.
- [3] 熊建平, 赵国庆, 戴斌煜, 等. 陶瓷型芯在航空发动机叶片生产中的应用与发展 [J]. 江西科学, 2007, 104 (6): 801-806.
- [4] 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.
- [5] 张一颢. 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.
- [6] 薛友祥, 王响, 张久美, 等. 连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料制备工艺研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40 (6): 432-440.
- [7] 肖祖德, 玄伟东, 段方苗, 等. 石英纤维对氧化硅陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (9): 1072-1079.
- [8] 牛书鑫, 许西庆, 李鑫, 等. 石英纤维增强硅基陶瓷型芯制备与性能 [J]. 中国陶瓷, 2020, 56 (9): 31-35.
- [9] LI X, YAO J, TANG D, et al. Effect of fused silica fiber on the shrinkage and properties of silica based ceramic core [C]// Chinese Materials Conference. Yinchuan: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017: 599-607.
- [10] 黄嘉俊, 严青松, 芦刚, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维含量对硅基陶瓷型芯性能的影响及增强机制 [J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38 (11): 1234-1238.
- [11] 田国强, 闫学伟.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维改善 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基陶瓷型芯高温强度和烧结收缩 [J]. 中国陶瓷, 2021, 57 (3): 18-23.

- [12] 于德海, 王飞, 王特特, 等. 晶须/纤维增强的3D打印氧化锆多孔陶瓷制备及性能研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43 (1): 39-47.
- [13] 钟辛子, 曹丽云, 黄剑锋, 等. 氧化锆纤维增强超薄陶瓷板的制备及力学性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40 (10): 3472-3478.
- [14] 国防科学技术工业委员会. 熔模铸造陶瓷型芯性能试验方法: HB5353-2004 [S]. 北京: 中国航空综合技术研究所, 2004.
- [15] 王毅强. 硅基陶瓷型芯制备与性能分析 [D]. 西安: 西北工业大学, 2005.

---

## Influence of Zirconia Fiber on Properties of Silica Ceramic Cores

LI Yi-peng, LOU Yan-chun, LIU Xiao-fu, GUO Xin-li, JIN Lei

(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., CAM, National Key Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang110022, Liaoning, China)

### Abstract:

In order to improve the comprehensive performance of silicon-based ceramic core, zirconia fibers with different contents were added to the core matrix powder with zirconia powder as mineralizing agent, and silicon oxide ceramic cores were prepared by hot pressure injection method. The variations of the core shrinkage, porosity and mechanical properties with different zirconia fiber incorporation amounts were studied, and the micro morphologies of the sample sections were observed. The results showed that when the zirconia fiber incorporation increased from 0 to 5%, the room temperature and high temperature flexural strength at 1 550 °C of the ceramic core specimens first increased and then decreased. When the zirconia fiber incorporation amount was 1%, the bending strength at room temperature and at 1 550 °C was the best, which were 18.64 MPa and 28.06 MPa, respectively, which increased by 15.84% and 13.46% compared with unfiber-reinforced ceramic core samples. The shrinkage rate of the ceramic core specimen with zirconia fiber incorporation amount of 1% was 0.89%, the apparent porosity was 30.4%, and the high temperature deformation was 0.71 mm. It is concluded that the high amount of the zirconia fiber content led to the destruction of fiber integrity and agglomeration, and the cutting effect on the matrix, which is the main reason for the deterioration of the comprehensive performance of the ceramic core samples.

### Key words:

silicon-based ceramic core; zirconia fiber; flexural strength; shrinkage rate; apparent porosity

---