

# 硅酸锆含量对增材制造硅基陶瓷型芯性能的影响

马月婷<sup>1</sup>, 尹绍奎<sup>1</sup>, 于瑞龙<sup>1</sup>, 周英伟<sup>1</sup>, 张 勇<sup>2</sup>

(1. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

2. 珠海格力电器股份有限公司, 广东珠海 519070)

**摘要:** 采用光固化3D打印技术, 以硅酸锆为添加剂经过脱脂和烧结后制备了硅基陶瓷型芯。研究了硅酸锆加入量对增材制造硅基陶瓷型芯性能的影响。研究发现, 随着硅酸锆加入量的增加, 型芯Z方向的收缩率和开口气孔率逐渐下降, 主要由于硅酸锆填充在氧化硅颗粒之间, 阻碍了型芯的烧结; 少量硅酸锆起到基体骨架作用, 但过多的加入导致型芯的烧结程度降低, 因此型芯的室温强度先提高后下降; 加入15wt.%硅酸锆后, 型芯高温抗蠕变性能提升, 原因是硅酸锆熔点较高且分布在基体中阻碍石英玻璃的粘性流动。

**关键词:** 增材制造; 光固化; 陶瓷型芯; 氧化硅; 硅酸锆

航空发动机未来的重点发展方向是大推力和低油耗<sup>[1]</sup>, 因此作为决定发动机最重要性能的涡轮叶片成为了研发的核心。陶瓷型芯是形成空心叶片内腔复杂冷却结构的关键, 目前叶片内部冷却结构由单一流气冷向双层壁超气冷发展<sup>[2]</sup>, 对于这种新型叶片的研制, 传统型芯制备方法需提前制备多套模具, 导致叶片研制生产周期长。

陶瓷光固化3D打印技术<sup>[3]</sup>的原理是含光敏树脂的陶瓷浆料在紫外光的照射下固化, 层层堆叠直至形成实物, 又称“增材制造”, 其特点是成形速度快、成品尺寸精度高, 且无需提前制造模具, 可任意修改模型, 极大地缩短了产品迭代周期<sup>[4]</sup>。硅基陶瓷型芯具有烧结温度低、热膨胀系数低、易脱芯、化学稳定性好等优异特性, 广泛应用于空心涡轮叶片的铸造<sup>[5]</sup>。

国内外关于增材制造硅基陶瓷型芯的研究目前已经取得一定成果, 使用的主要技术为光固化3D打印技术。Li<sup>[6]</sup>和Wang<sup>[7]</sup>研究发现3D打印硅基陶瓷型芯的烧成收缩率与打印方向有较大关系, 试验结果在4%~6%; 陈典典<sup>[8]</sup>对3D打印陶瓷型芯的各向异性进行了研究, 研究得出打印方向对气孔率无明显影响, 气孔率为38.35%; 胡可辉<sup>[9]</sup>采用DLP光固化打印技术经脱脂烧结获得了硅基陶瓷型芯, 拥有较高的室温强度, 但高温挠度较大, 为7.48 mm; 李琴<sup>[10]</sup>通过光固化打印技术制备了陶瓷型芯试样, 具备较优的高温性能, 1 300 °C下的高温强度为22.99 MPa, 1 340 °C下的挠度为0.23 mm; 贾鸿远<sup>[11]</sup>研究了氧化锆添加剂对光固化成形硅基陶瓷型芯性能的影响, 研究发现, 氧化锆的加入提高了型芯的高温强度达11.114 MPa, 但室温强度较低, 为4.524 MPa。

目前, 3D打印硅基陶瓷型芯在性能方面的主要问题为烧成收缩率较大及高温性能不佳。为解决以上问题, 本试验将硅酸锆作为添加剂, 硅酸锆具有熔点高、性能稳定、升温时相转变较少等优良的性能特点, 且不与二氧化硅发生反应<sup>[12]</sup>。Wilson等<sup>[13]</sup>研究发现硅酸锆能够提高硅基陶瓷型芯的高温强度, 并降低高温挠度。赵登科<sup>[14]</sup>研究得出了硅酸锆能够阻碍石英玻璃在高温下的粘性流动, 降低型芯烧结程度, 从而降低收缩率和室温强度的结论。本文通过在硅基陶瓷型芯打印浆料中加入不同含量的硅酸锆, 采用光固化3D打印技术经过脱脂和烧结后制备硅基陶瓷型芯, 研究硅酸

## 作者简介:

马月婷(1997-), 女, 硕士生, 主要从事3D打印和陶瓷型芯方面的研究工作。电话: 18811317377, E-mail: 18811317377@163.com

## 通讯作者:

尹绍奎, 男, 研究员, 硕士生导师。电话: 024-25856490, E-mail: yinsk@126.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

06-0735-06

## 收稿日期:

2022-03-18 收到初稿,

2022-04-24 收到修订稿。

锆对陶瓷型芯各项性能的影响。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试样制备

在150 g无水乙醇中加入10 g分散剂，搅拌均匀配成溶液；随后量取400 g粒径在1~10  $\mu\text{m}$ 范围的 $\text{SiO}_2$ 陶瓷粉体，加入前述溶液中，于球磨机中球磨30 min得到浆料混合物。将混合物自然干燥12 h，在60  $^\circ\text{C}$ 下烘干10 h，过筛后得到改性的陶瓷粉体。在陶瓷粉体中按比例加入丙烯酸树脂、紫外光吸收剂、其他助剂及粒径在1~20  $\mu\text{m}$ 范围的硅酸锆后，使用均质机进行均质处理得到固相含量为75wt.%的氧化硅陶瓷打印膏料共四种，如表1所示。

表1 3D打印陶瓷膏料成分组成  
Table 1 Compositions of the 3D printing ceramic pastes wt.%

编号	氧化硅	硅酸锆	光敏树脂及其他助剂
1	75	0	25
2	70	5	25
3	65	10	25
4	60	15	25

采用3D CERAM C900光固化打印机进行3D打印陶瓷型芯试样的制备，使用NX软件建立试样三维模型，将建立的模型转换成STL格式文件，导入打印机进行切片处理得到扫描路径，调整打印机激光功率和打印参数，打印激光为波长355 nm紫外光，激光功率为110 mW，打印单层厚度为0.05 mm。将打印平台设定至初始位置，运行打印机开始打印，按照光固化3D打印技术的原理直接成形陶瓷坯体，成形原理如图1所示。将陶瓷坯体进行脱脂处理，在180  $^\circ\text{C}$ 下烧结得到陶瓷试样。使用固相含量为20wt.%的硅酸乙酯水解液进行高温强化。

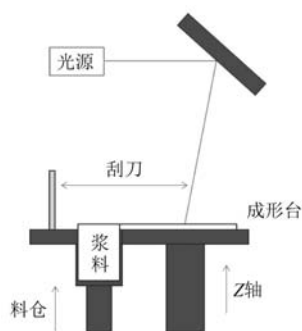


图1 光固化3D打印技术成形原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the light-curing 3D printing technology

### 1.2 性能测试

按照HB5353-2004规定的测试标准进行试样烧成收

缩率、显气孔率、抗弯强度及挠度的测试。采用三点弯曲法测量试样的室温和高温强度，试样尺寸为60 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm。采用单支点法测量试样的高温挠度，试样尺寸为120 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm。两种尺寸的试样如图2所示。采用岛津MAXima X射线衍射仪进行X射线衍射物相分析，设备型号XRD-7000。采用日立扫描电镜进行SEM测试观察样品的断口形貌及微观组织，设备型号SU3500。

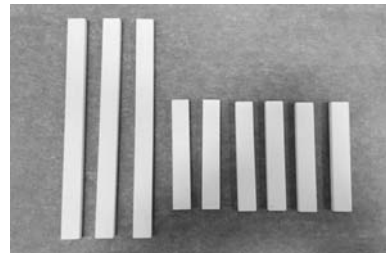


图2 两种尺寸的测试试样

Fig. 2 Test specimens of two sizes

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅酸锆加入量对型芯收缩率的影响

图3为不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯各方向的收缩率。在高温环境下，晶粒结合和长大的过程会不可避免地导致烧结后的尺寸收缩和致密化效应<sup>[15]</sup>，对于尺寸精度要求高、结构精细复杂的陶瓷型芯，期望型芯拥有足够的强度，同时烧成收缩率越低越好。本次试验发现试样在X/Y方向的收缩率基本一致，与Z方向相差较大，这与Li等<sup>[16]</sup>的研究结果一致，因此将X/Y方向的收缩率合并与Z方向作对比讨论。由图可知，在未加入硅酸锆时，试样Z方向的收缩率略大于X/Y方向的收缩率，这是由3D打印的逐层成形方式造成。在重力的作用下浆料中的陶瓷颗粒会产生沉积，成形过程中浆料沿Z方向进行层层叠加，如图4所示，每层下方的陶瓷颗粒多、树脂少，上方与之相反，因此Z方向的层间结合力与X-Y平面的结合力不同。在脱脂和烧结过程

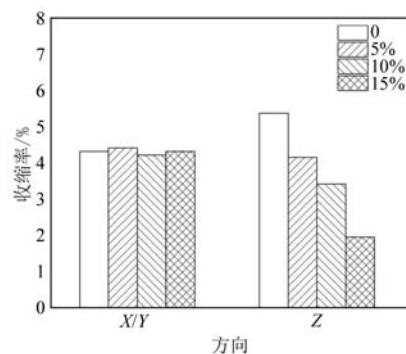


图3 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯各方向的收缩率

Fig. 3 Shrinkages of the ceramic cores in all directions for different zircon additions

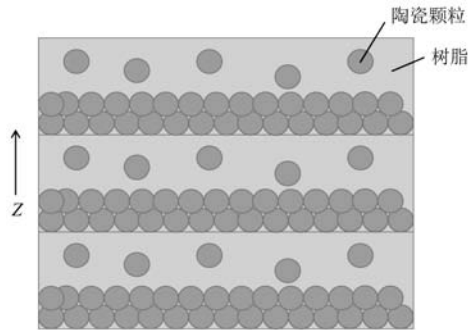


图4 陶瓷浆料逐层叠加后内部构成

Fig. 4 Schematic diagram of the internal composition of the ceramic slurry after layer by layer stacking

中，由于树脂的挥发不均形成了层间缝隙<sup>[8]</sup>，导致整体上Z方向陶瓷的收缩程度较大。

图5为加入硅酸锆前后陶瓷粉料排列对比。陶瓷坯体成形过程中，刮刀的运动方式为在X-Y平面上沿X方向直线运动，使不规则的氧化硅粉体之间最大的接触面为Z方向的平面，加入硅酸锆前，Z方向粉体之间的烧结程度最大，因此烧结后的收缩率最高。加入硅酸锆后，型芯在X/Y方向的收缩率基本不变，Z方向的收缩率出现了明显下降，原因为加入的硅酸锆分布在氧化硅陶瓷颗粒的周围，起到了基体骨架的作用，且硅酸锆不参与烧结，阻碍了陶瓷颗粒之间的结合，降低了型芯的烧结程度<sup>[13]</sup>。Z方向氧化硅陶瓷的接触面较大，因此加入硅酸锆后，对烧结的抑制作用明显，从而减小了烧结过程中Z方向产生的形变。并且随着硅酸锆加入量的增多，试样Z方向的收缩率呈不断下降趋势。

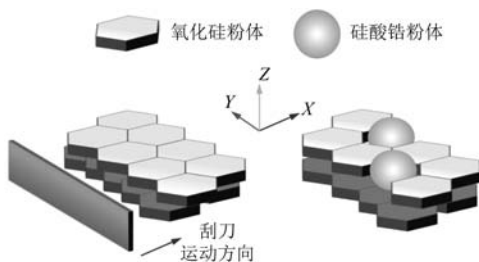


图5 加入硅酸锆前后陶瓷粉料排列对比

Fig. 5 Comparison of the arrangement of the ceramic powders before and after adding zircon

## 2.2 硅酸锆加入量对型芯显气孔率的影响

图6为在硅酸锆加入量不同时陶瓷试样的显气孔率。型芯的显气孔率是反应脱芯难易程度的一个重要指标，显气孔率较高的型芯在浇注后更容易脱除<sup>[1]</sup>。由图可知，在未加入硅酸锆时，3D打印陶瓷型芯由于内部颗粒排布较松散，其显气孔率较高。加入硅酸锆后，试样的显气孔率出现显著降低，并且随着硅酸锆加入量的增多，试样的显气孔率呈逐渐下降的趋势，

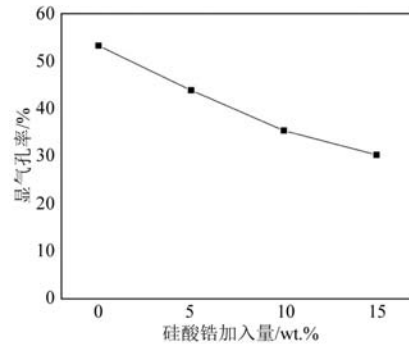


图6 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯显气孔率

Fig. 6 Porosity of the ceramic cores for different zircon additions

当硅酸锆加入量为15wt.%时，试样的显气孔率相对于未加入时下降43%。其原因是加入的硅酸锆不参与烧结，填充在氧化硅颗粒之间，从而使试样的显气孔率下降。

## 2.3 硅酸锆加入量对型芯室温强度的影响

图7为在硅酸锆加入量不同时陶瓷试样的室温抗弯强度。陶瓷型芯的室温强度一般要求大于8~10 MPa以满足使用要求。未添加硅酸锆时，试样的室温强度为10.38 MPa，加入5wt.%的硅酸锆后，室温强度提升至11.90 MPa，但当硅酸锆加入量进一步增加至15wt.%时，室温强度下降到8.93 MPa。可见，随着硅酸锆加入量的提高，陶瓷型芯的抗弯强度呈先增大后减小的趋势。

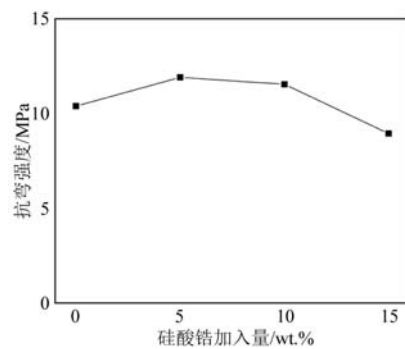


图7 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯室温抗弯强度

Fig. 7 Room temperature flexural strengths of the ceramic cores for different zircon additions

图8为在硅酸锆加入量不同时陶瓷型芯的室温抗弯试验断口形貌。图中棱角分明的陶瓷颗粒为氧化硅，球形陶瓷颗粒为硅酸锆，细碎的组织为烧结不充分的氧化硅，由于硅酸锆熔点较高且不与氧化硅反应，因此分布在氧化硅颗粒之间，阻碍了氧化硅的烧结<sup>[17]</sup>。但由于硅酸锆在加入量较少时起到基体骨架作用，因此型芯强度小幅提高，随着硅酸锆加入量的增加，氧化硅颗粒之间的硅酸锆越来越多，氧化硅之间的烧结粘结作用越小，当硅酸锆加入量为15wt.%时，氧化硅

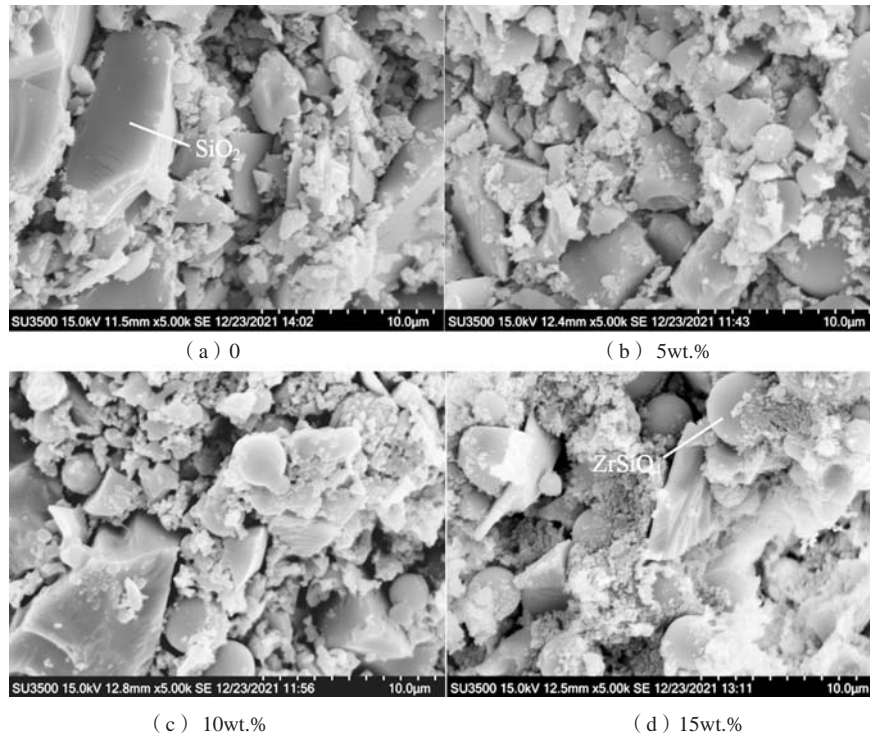


图8 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯室温抗弯试验断口形貌

Fig. 8 Fracture micrographs of the ceramic cores at room temperature bending experiments for different zircon additions

烧结程度大幅降低，因此，型芯的收缩率和室温强度大幅下降。

#### 2.4 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯 XRD 物相分析

图9为在硅酸锆加入量不同时烧结后的陶瓷试样X射线衍射物相分析结果。陶瓷型芯的烧结过程是强度逐步建立和方石英逐渐析出的双重过程，陶瓷颗粒之间的扩散越大、堆积越紧密，得到的陶瓷型芯强度越高。由于方石英在烧结的降温过程中会发生相转变并伴随着2.8%的体积收缩<sup>[18]</sup>，使陶瓷型芯内部出现裂纹，进而导致型芯的室温强度下降。在1 180 °C烧结时，方石英较少，其体积效应不明显。未加硅酸锆时，烧结后的试样物相组成为方石英和非晶态二氧化硅；加入硅酸锆后，非晶态二氧化硅消失，说明硅酸

锆的加入促进了二氧化硅的析晶，这与Wang<sup>[19]</sup>的研究结果一致。随着硅酸锆加入量的提高，硅酸锆衍射峰逐渐增强，方石英衍射峰在硅酸锆加入量为15wt.%时减弱，并出现了小部分石英相，原因为在硅酸锆加入量较少时，作为异质形核基点促进了非晶态二氧化硅的结晶；而随着硅酸锆加入量的增多，氧化硅的比例变少，因此转化为方石英的部分减少；小部分石英玻璃转化为石英相后停留在石英相而未继续转化为方石英，Chao<sup>[20]</sup>的研究表明石英相的存在会导致陶瓷试样强度下降。

#### 2.5 硅酸锆加入量对型芯高温强度及挠度的影响

表2为在硅酸锆加入量不同时陶瓷试样在1 300 °C下保温30 min后的高温抗弯强度。在硅酸锆加入量为0~10wt.%时，未得到有效高温强度数据，具体表现为陶瓷型芯只弯曲不断裂，说明型芯的抗蠕变性能较差。当硅酸锆加入量提高至15wt.%后，试验得到了有

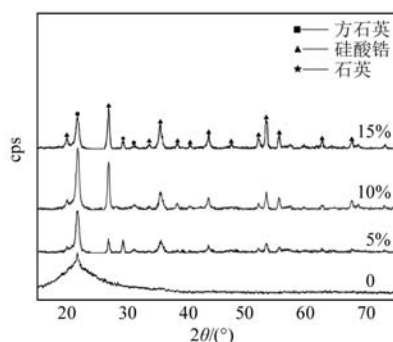


图9 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯XRD物相分析

Fig. 9 XRD patterns of the ceramic cores for different zircon additions

表2 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯高温抗弯强度  
Table 2 High temperature flexural strengths of the ceramic cores for different zircon additions

硅酸锆含量/wt.%	高温强度/MPa
0	
5	
10	
15	37.13

效的型芯高温强度数据为37.13 MPa, 可见, 硅酸锆的加入有效地提高了陶瓷型芯的高温性能。

图10为硅酸锆加入量分别为0和15wt.%时, 经过高温强化的陶瓷试块在1 300 °C保温30 min后的挠度值, 加入硅酸锆后, 陶瓷型芯的挠度从7.40 mm下降至1.78 mm, 证明硅酸锆的加入大大提高了型芯的抗蠕变性能。

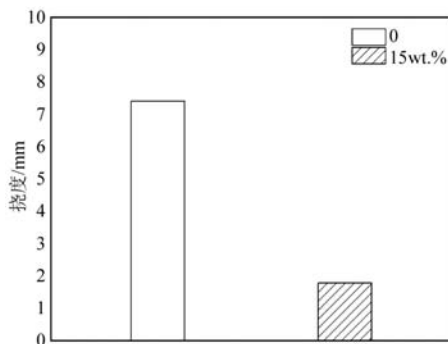
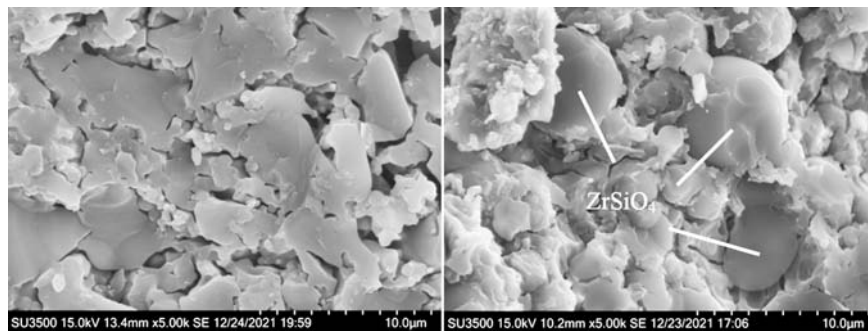


图10 不同硅酸锆加入量下陶瓷型芯挠度

Fig. 10 Deflections of the ceramic cores for different zircon additions



(a) 硅酸锆加入量0

(b) 硅酸锆加入量15wt.%

图11 1 300 °C保温30 min后陶瓷型芯断口形貌

Fig. 11 Fracture micrographs of the ceramic cores followed by holding for 30 min at 1 300 °C

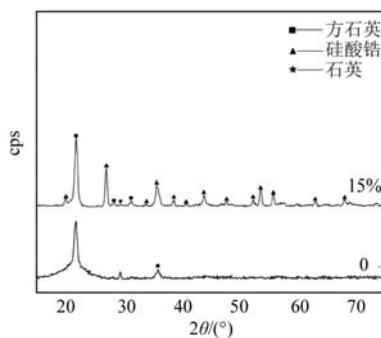


图12 1 300 °C保温30 min后陶瓷型芯XRD物相分析

Fig. 12 XRD patterns of the ceramic cores by holding for 30 min at 1 300 °C

图11为硅酸锆加入量为0和15wt.%的陶瓷试样经1 300 °C高温、保温30 min后陶瓷型芯的断口形貌。由图可见, 未加入硅酸锆的试样内部石英玻璃的棱角钝化程度极大, 说明在高温保温后产生了较多的液相, 使型芯变形程度较大。加入硅酸锆后的试样内部可见明显的球形硅酸锆颗粒, 由于硅酸锆熔点较高, 未形成相应的液相, 分布在基体中阻碍了石英玻璃的粘性流动, 使型芯挠度大幅下降。

图12为硅酸锆加入量为0和15wt.%的陶瓷试样经1 300 °C高温、保温30 min后的X射线衍射物相分析结果。硅基陶瓷型芯的高温变形主要为石英玻璃粘性流动造成的高温蠕变, 晶体的抗蠕变能力高于非晶体, 因此析出的方石英能有效阻碍石英玻璃的粘性流动, 提高陶瓷型芯的抗变形能力。物相分析结果证明, 加入硅酸锆的陶瓷型芯经1 300 °C保温处理后方石英衍射峰更强, 无定形二氧化硅析晶程度更高, 且硅酸锆的熔点为2 500 °C, 分布在基体中对石英玻璃表面起钉扎作用, 因此添加硅酸锆的陶瓷型芯挠度值更小, 具有更优异的高温抗变形能力。

### 3 结论

(1) 随着硅酸锆加入量的提高, 3D打印硅基型芯的气孔率逐渐下降, 型芯在Z方向的收缩率逐渐下降, 室温强度先增加再减小, 原因为硅酸锆不参与烧结, 在加入量较少时起到基体骨架的作用, 但过多的硅酸锆阻碍了氧化硅颗粒之间的结合, 降低了型芯的烧结程度。

(2) 加入15wt.%硅酸锆的3D打印硅基型芯得到了有效的高温强度数据, 挠度值大幅下降, 原因为硅酸锆熔点较高且不参与反应, 分布在基体中阻碍了石英玻璃的粘性流动, 起到了钉扎作用, 提高了型芯的抗蠕变性能。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 郭文, 王鹏飞. 涡轮叶片冷却技术分析 [J]. 航空动力, 2020 (6): 55-58.
- [3] 贲玥, 张乐, 魏帅, 等. 3D打印陶瓷材料研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30 (11): 109-118.
- [4] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化3D打印技术研究进展 [J]. 材料工程, 2020, 48 (9): 1-12.
- [5] 康海峰. 硅基陶瓷型芯的制备及其在镍基合金空心叶片浇注中的应用 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [6] LI H, HU K, LIU Y, et al. Improved mechanical properties of silica ceramic cores prepared by 3D printing and sintering processes [J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113665.
- [7] WANG X, ZHOU Y, ZHOU L, et al. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41 (8): 4650-4657.
- [8] 陈典典, 鲍明东, 李鑫, 等. 3D打印氧化硅基陶瓷型芯的各向异性研究 [J]. 中国陶瓷, 2020, 56 (5): 33-39.
- [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, 57 (3): 227-234.
- [10] 李琴, 张硕, 赵代银, 等. 3D打印空心叶片用氧化硅陶瓷型芯工艺及应用研究 [C]//2019中国铸造活动周, 武汉, 2019.
- [11] 贾鸿远. 光固化3D打印陶瓷型芯微观组织与性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2018.
- [12] KAISER A, LOBERT M, TELLE R. Thermal stability of zircon ( $ZrSiO_4$ ) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (11): 2199-2211.
- [13] WILSON P J, BLACKLURN S, GREENWOOD R W, et al. 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.
- [14] CHEN Y, BAO X L, WONG C-M, et al. PZT ceramics fabricated based on stereolithography for an ultrasound transducer array application [J]. Ceramics International, 2018, 44 (18): 22725-22730.
- [15] 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.
- [16] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Effect of burying sintering on the properties of ceramic cores via 3D printing [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 57 (4): 380-388.
- [17] 唐亚俊, 王景周, 胡壮麒. 添加30wt%ZrSiO<sub>4</sub>硅基陶瓷型芯高温特性的研究 [J]. 铸造技术, 1992 (1): 11-15.
- [18] 徐常明, 王士维, 黄校先, 等. 方石英的析晶与无定形化 [J]. 无机材料学报, 2007, 22 (4): 577-582.
- [19] WANG L Y, HON M H. The effects of zircon addition on the crystallization of fused silica a kinetic study [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1994, 102 (6): 517-521.
- [20] CHAO C H, LU H Y. Optimal composition of zircon-fused silica ceramic cores for casting superalloys [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 85 (4): 773-779.

## Effect of Zircon Content on the Properties of Additive Manufacturing Silica Based Ceramic Core

MA Yue-ting<sup>1</sup>, YIN Shao-kui<sup>1</sup>, YU Rui-long<sup>1</sup>, ZHOU Ying-wei<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>2</sup>

(1. Shenyang Foundry Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Gree Electric Appliance, Inc. of Zhuhai, Zhuhai 519070, Guangdong, China)

### Abstract:

The silica based ceramic core was prepared by light-curing 3D printing technology with zircon as additive after degreasing and sintering. The effect of zircon addition on the performance of 3D printed silicon-based ceramic core was studied. The study showed that with the increase of the amount of zircon addition, the shrinkage rate and open porosity in the Z direction of the core gradually decreased, mainly due to the filling of the zircon between the silica particles, which hindered the sintering of the core. A small amount of the zircon played the role of the matrix skeleton, but too much addition will reduce the sintering degree of the core, so the room temperature flexural strength of the core first increased and then decreased. After 15wt.% zircon was added, the high temperature creep resistance of the core was improved. The reason is that zircon had a high melting point and was distributed in the matrix to hinder the viscous flow of quartz glass.

### Key words:

additive manufacturing; light curing; ceramic core; silica; zircon