

粒度配比和烧结制度对 Y_2O_3 陶瓷型芯性能的影响研究

于子豪¹, 刘 阳², 杨治刚¹, 秦国强¹, 张光磊¹, 余建波³, 任忠鸣³

(1. 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050043; 2. 沈阳职业技术学院电气工程学院, 辽宁沈阳 110045; 3. 上海大学省部共建高品质特殊冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

摘要: 针对稀土 Y_2O_3 陶瓷型芯在使用条件下对力学性能和化学稳定性的要求, 通过控制 Y_2O_3 粉料的配比、烧结温度和烧结时间, 研究粉末粒度配比和烧结制度对 Y_2O_3 陶瓷型芯性能的影响规律。结果表明, 随烧结温度的升高, 样品气孔率降低, 体积密度增大, 抗弯强度提高; 随着烧结时间的增加, 样品的气孔率减小, 体积密度变大, 抗弯强度增大, 颗粒尺寸更加均匀。当烧结温度为1 600 °C和保温时间为240 min, 粒度配比为325目: 200目=1: 1时, 抗弯强度为20.51 MPa, 气孔率为29.97%, 线收缩率为1.05%; 粉末粒度配比为325目: 4500目=1: 1时, 抗弯强度为22.27 MPa, 气孔率为30.48%, 线收缩率为1.25%。

关键词: Y_2O_3 陶瓷型芯; 无压烧结; 气孔率; 抗弯强度

随着航天、船舶和发电事业的迅速发展, 不断提高航空发动机和燃气发动机的效率已经成为当前很迫切的需要^[1]。根据美国先进战斗歼击机计划(ATF)和综合高性能涡轮发动机技术计划(IHPTET), 将会使发动机推重比达到20, 油耗比再降低50%^[2]。提高推重比是改善发动机性能最有效的方式, 推重比的提高在很大程度上取决于涡轮进气口燃气温度的提高^[3]。而燃气机的工作效率单纯依靠提高材料的承温能力和采用隔热措施已无法满足服役需求^[4], 需要通过复杂气冷内腔结构来提高发动机涡轮叶片的散热能力, 因此通过陶瓷型芯来制造空心叶片的重要性越来越明显。陶瓷型芯决定空心叶片的复杂内腔结构, 同时也决定叶片的铸造成本、铸造精度和内腔尺寸^[5]。在制备空心叶片时, 陶瓷型芯不仅要承受高温熔融金属的热冲击和高温的烧制, 而且要保证不与熔融金属液发生反应。这些条件使得陶瓷型芯的制作越来越困难, 对其性能要求也越来越苛刻。因此不断改进陶瓷型芯的基体材料和制造工艺对于增强陶瓷型芯各项性能十分重要^[6]。

随着燃气轮机进气温度不断提高, 传统材料的耐高温能力已经到了极限。现在使用的涡轮叶片材料主要是Ni基高温合金^[7], 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, 迫切要研究新型的高温合金——Nb-Si基高温合金^[8], 作为新的涡轮叶片材料。Nb-Si基高温合金^[9-11]具有高熔点、低密度等优异的综合性能, 其使用温度高于Ni基高温合金200~300 °C。Nb-Si基高温合金与Ni基高温合金相比有着显著优点, 更有希望可以用于1 200~1 450 °C高温工作的燃气涡轮发动机叶片以及飞行器发动机热端部件上^[12-14]。随着Nb-Si基高温合金的使用, 意味着制备涡轮叶片的使用温度在提高, 使得陶瓷型芯的使用温度也在提升, 因此在制备过程中要保证陶瓷型芯在高温下不与合金发生反应。 Y_2O_3 作为一种氧化物, 在金属氧化物中结合能最高^[15], 化学性质相对稳定, 不易与其他物质发生反应。在烧结时温度的升高可以有效提高 Y_2O_3 的烧结性, 改善其性能^[16-19]。综上所述, 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。

基于此, 本文采用 Y_2O_3 作为陶瓷型芯的原材料, 聚乙烯醇作为粘结剂, 采用常

作者简介:

于子豪(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为陶瓷材料的制备。E-mail: yuzihao1012@163.com

通讯作者:

秦国强, 男, 副教授。E-mail: qgq@stdu.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

11-1313-06

收稿日期:

2020-11-16 收到初稿,

2020-12-26 收到修订稿。

压烧结制备 Y_2O_3 陶瓷型芯。研究不同的粉末粒度搭配和烧结制度对氧化钇陶瓷型芯性能（体积密度、气孔率、线收缩率、抗弯强度以及断口微观形貌）的影响。

1 试验方法

试验采用干压成型和无压烧结的制备方法，选用325目分别与200目和4500目的 Y_2O_3 粉末搭配混合，配比为1:1，粘结剂是聚乙烯醇。试验方法：将聚乙烯醇在95℃的条件下溶于水，制备成粘结剂含量为3%的溶液，添加溶液到 Y_2O_3 粉末中，溶液与粉料比例为1:2，然后通过球磨装置，球料混合比为2:1，球磨12 h，得到 Y_2O_3 粉末与粘结剂的混合物，将其放置在60℃的恒温箱中干燥12 h，经研磨造粒和过筛（80目）得到 Y_2O_3 粉末。通过干压成型装置（YLJ-40T手动压片机）将陶瓷样品制成40 mm×8 mm×8 mm的长方体样品。对其进行烧结制度的试验，设置50℃为一个温度梯度，烧结温度设置为1450℃，1500℃，1550℃和1600℃。烧结时间设置为30 min，60 min，120 min和240 min，得到性能最优的陶瓷型芯样品。对获得的陶瓷型芯样品进行气孔率、体积密度、线收缩率、抗弯强度及断口形貌分析。

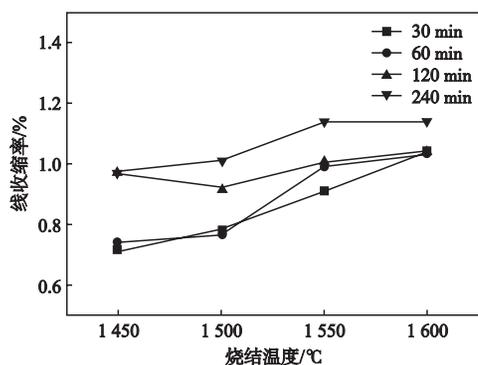
使用游标卡尺测量陶瓷型芯样品烧结前后的尺

寸，计算其线性收缩率，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。

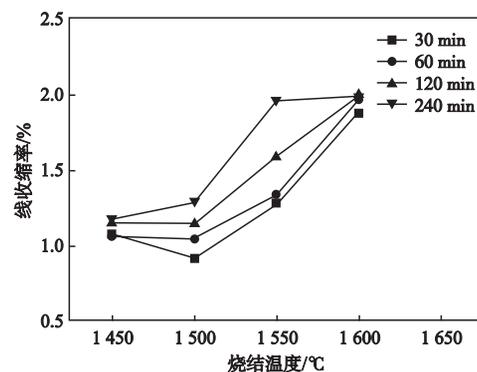
2 结果与讨论

2.1 线收缩率分析

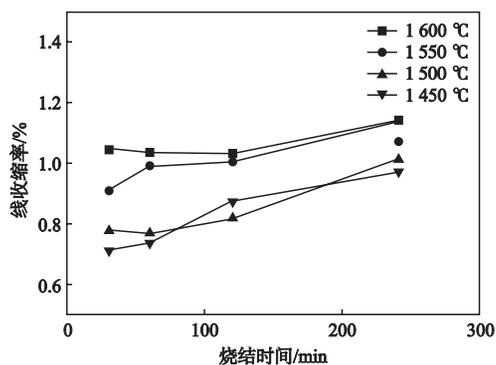
图1a-d显示的是不同烧结温度和烧结时间条件下制备的陶瓷型芯的线收缩率。在325与200目和325与4500目掺杂的情况下，样品的线收缩率随着烧结温度的升高呈现逐渐增加的趋势；随着烧结时间的延长，烧结收缩率也呈现增加趋势。这是由于随着烧结温度和烧结时间的增加，陶瓷型芯烧结的驱动力增加，气孔排除，颗粒之间距离减小，型芯样品收缩。对比发现，通过对烧结温度和烧结时间的分析，在相同温度下，烧结温度对型芯的线收缩率影响较大。在粒度搭配中，颗粒目数相差越大，样品的线收缩率越大。在325目与200目掺杂的粉料中，陶瓷型芯的收缩率在0.7%~1.1%之间；325目与4500目掺杂的样品线收缩率在1.0%~1.8%之间。颗粒尺寸相差越大，烧结驱动力就会越大，越利于陶瓷型芯的致密化，导致其收缩率会越大。



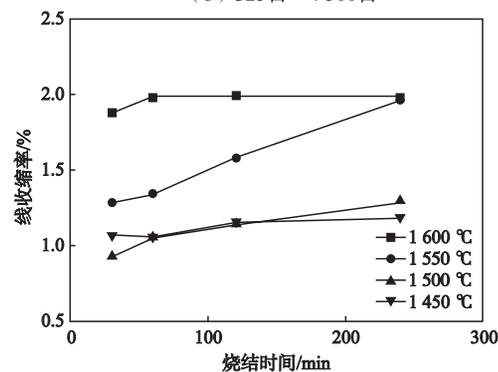
(a) 325目: 200目



(b) 325目: 4500目



(c) 325目: 200目



(d) 325目: 4500目

图1 Y_2O_3 型芯样品的线收缩率与烧结时间、烧结温度的关系

Fig. 1 Relationship between Y_2O_3 ceramic core sample line shrinkage percentage and sintering time and temperature

2.2 体积密度分析

图2a和2b表示的是不同烧结温度和烧结时间条件下制备的陶瓷型芯的体积密度,随着烧结温度和烧结时间的增加,样品的体积密度增大,这是由于在烧结过程中,随着烧结温度升高和烧结时间的增加,样品内气孔逐渐排除,收缩率增大,导致其体积密度增加。烧结温度为1450℃,烧结时间为30min,体积密度为3.1 g/cm³;在烧结温度为1600℃,保温时间为240min时,体积密度为3.4 g/cm³。在图2a表示的粒度配比中,当烧结温度为1450℃时,随着烧结时间的增加,样品的体积密度先减小后增大,这是在烧结过程中由于烧结的温度低,样品并未发生紧密烧结,颗粒不均匀,烧结过程中随着烧结时间增加气孔未排出,使得样品的体积密度减小,但随着烧结时间的延长,气孔会逐渐排出,使得样品的体积密度增加。当烧结温度在1500℃以上时,样品容易产生紧密烧结,气体排出,体积密度增加。

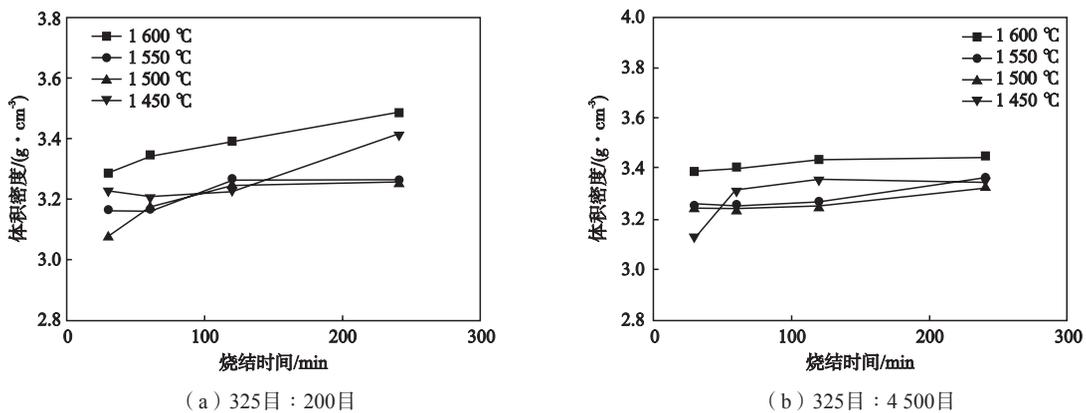
2.3 气孔率

图3a和3b是不同烧结温度和烧结时间条件下制备

的陶瓷型芯的气孔率。样品气孔率随着烧结时间和烧结温度的升高呈下降趋势,在烧结温度为1400~1500℃,保温时间为30min和60min时,样品的气孔率下降明显,继续增大保温时间,样品的气孔率降低幅度较小,在烧结温度为1500~1600℃,保温时间为120min和240min时,样品的气孔率下降不明显,这说明烧结温度和保温时间对气孔率影响较大,一定范围内,较高的烧结温度和保温时间使得样品的致密化程度提高,在烧结温度较低时,烧结驱动力小,收缩幅度小,大量气孔仍然保留。随着温度升高,保温时间增加,烧结驱动力增加,促进烧结,收缩幅度增加,气体排出,原有气孔减少,气孔率降低。

2.4 抗弯强度

图4a和4b是不同烧结温度和烧结时间条件下制备的陶瓷型芯的室温抗弯强度。可以看出,不同粒度配比的型芯,样品的抗弯强度随烧结温度和烧结时间的增加而增加。当烧结温度一定时,随着烧结时间的增加,型芯的抗弯强度在不断增加,且当烧结温度越高,烧结时间越长样品的抗弯强度越大。在不同粒度

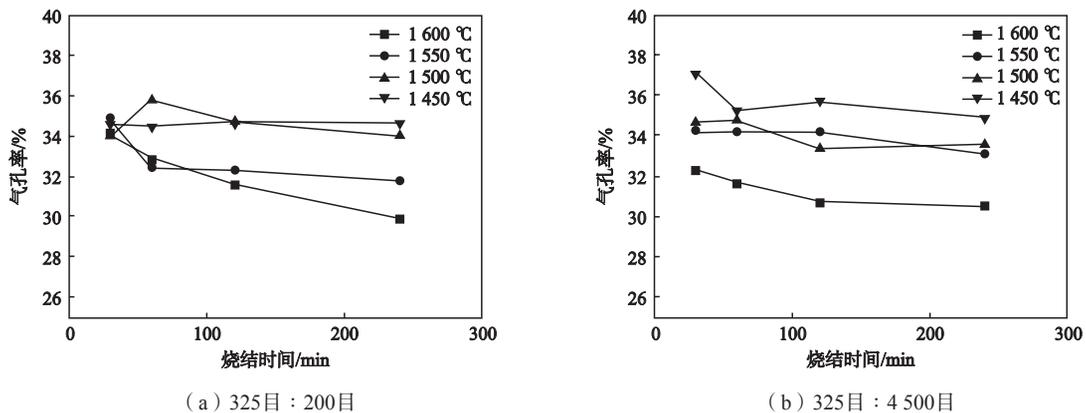


(a) 325目: 200目

(b) 325目: 4500目

图2 Y₂O₃型芯的体积密度与烧结时间的关系

Fig. 2 Relationship between Y₂O₃ ceramic core volume density and sintering time



(a) 325目: 200目

(b) 325目: 4500目

图3 Y₂O₃型芯样品的气孔率与烧结时间的关系

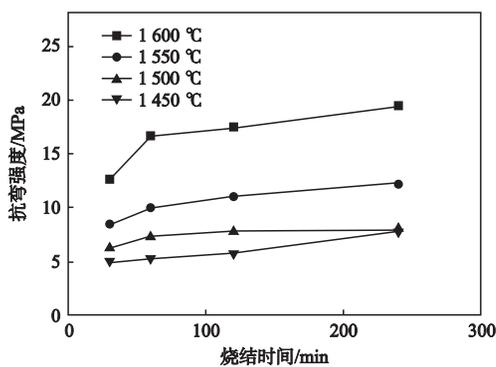
Fig. 3 Relationship between Y₂O₃ ceramic core sample porosity and sintering time

的配比中，同一温度下，随着保温时间的增加，陶瓷型芯的抗弯强度逐渐提高，这是由于在烧结过程中，大骨粒形成高温骨架，小骨粒依附在大骨粒的周围加固骨架结构，随时间增加气体逐渐排出，抗弯强度增加。当烧结温度为1 600 ℃时，样品的抗弯强度增加明显。在图4a中，325目和200目掺杂的情况下，样品的抗弯强度最高为20.51 MPa，在图4b中，样品的抗弯强度最大为22.01 MPa，这是因为在烧结过程中，烧结温度和烧结时间的提高，颗粒之间的距离缩短，气孔排

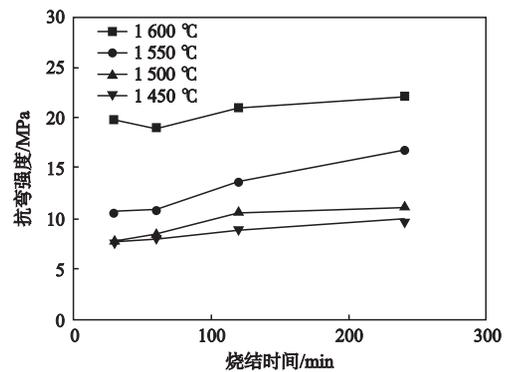
出，致密度增加，抗弯强度提高。

2.5 微观形貌分析

图5是不同烧结温度和烧结时间下制备的陶瓷型芯的断面微观形貌。可以看出，当325目：200目=1：1时，样品在1 600 ℃下烧结240 min具有更好的力学性能，颗粒尺寸均匀，样品的骨架结构紧密，气孔减少。随烧结温度和烧结时间的提高，样品的抗弯强度提高，从扫描电镜中可以看出，样品的空隙消失，颗



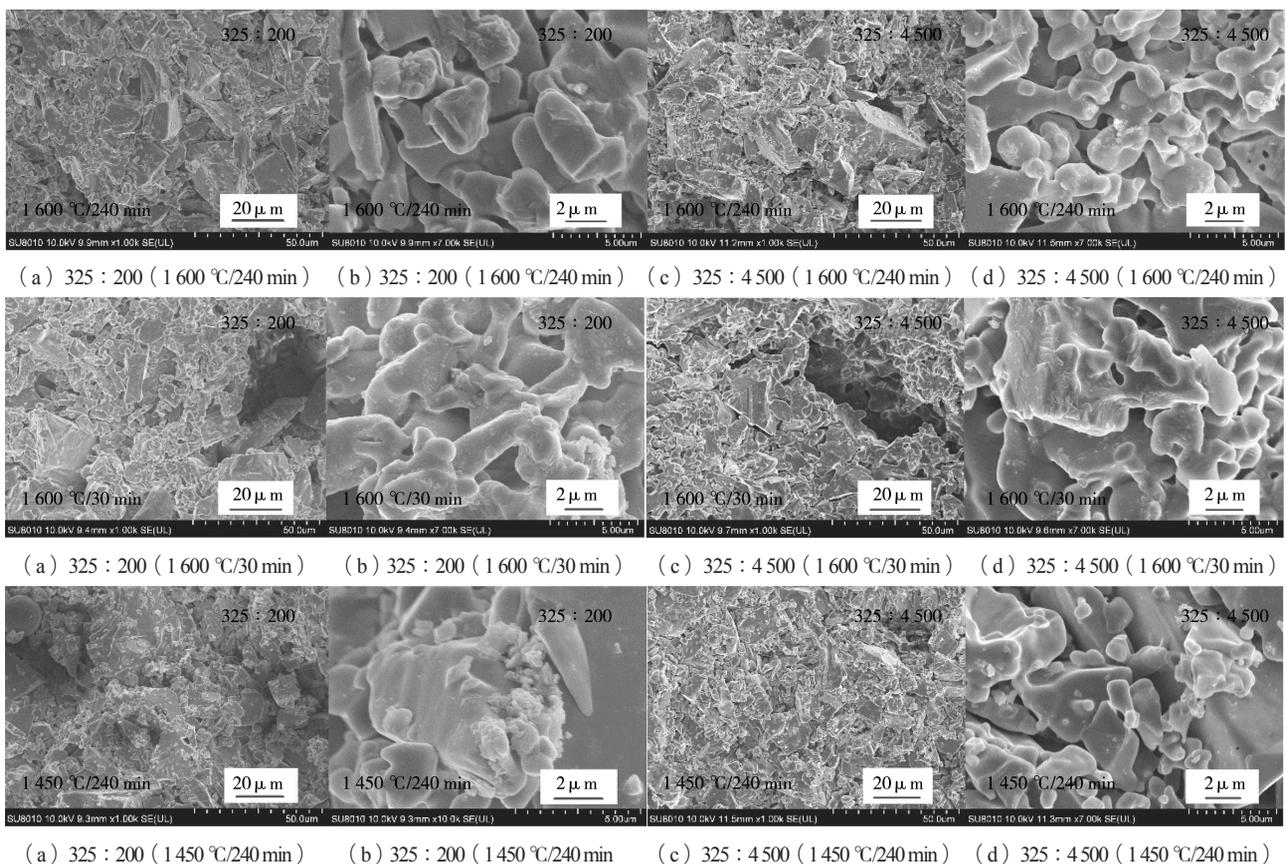
(a) 325目 : 200目



(b) 325目 : 4500目

图4 Y₂O₃型芯的抗弯强度与烧结时间的关系

Fig. 4 Relationship between Y₂O₃ ceramic core sample bending strength and sintering time



(a) 325 : 200 (1 450 ℃/240 min) (b) 325 : 200 (1 450 ℃/240 min) (c) 325 : 4500 (1 450 ℃/240 min) (d) 325 : 4500 (1 450 ℃/240 min)

图5 在不同烧结温度和烧结时间下制备的陶瓷型芯的断面微观形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of ceramic cores with different sintering time and temperatures

粒尺寸变得均匀,无团聚现象,晶粒进一步长大,促进了气体的排出和样品的致密化,使得残留的气孔减少,样品抗弯强度增大。在325目:4 500目=1:1时,样品在1 600 ℃烧结240 min时,样品的抗弯强度明显升高,随烧结温度和烧结时间的增加,样品中裂缝和孔隙消失,样品颗粒发生紧密烧结。在扫描电镜中可以看出样品颗粒尺寸相差较大,大颗粒形成高温骨架,细颗粒作为填充材料依附在骨架周围,加固高温骨架、填补孔隙,使得样品在高温下更加稳定,更加坚实,力学性能优异。

3 结论

(1) 以 Y_2O_3 作为陶瓷型芯的制作原料,聚乙烯醇作为粘结剂制作陶瓷型芯样品。通过对样品的烧结

温度和烧结时间的控制来选取制作陶瓷样品最合适的工艺。样品在烧结过程中,由于粘结剂的挥发导致样品烧结失重,随着烧结温度的提高,样品发生致密烧结,颗粒填补孔隙使得样品更加致密,失重率不再增加,抗弯强度提高。随着烧结时间的延长,样品的失重率,线收缩率不再变化,但是样品更加致密,通过扫描可以看出保温时间越长样品孔隙越少,颗粒尺寸更均匀。

(2) 当粉料配比为325目:200目=1:1,烧结温度在1 600 ℃,烧结时间为240 min,抗弯强度为20.51 MPa,气孔率为29.94%,线收缩率为1.05%;当粉料配比为325目:4 500目=1:1,烧结温度在1 600 ℃,烧结时间为240 min,抗弯强度为22.01 MPa,气孔率为30.48%,线收缩率为1.25%。

参考文献:

- [1] 李彪, 姜延春, 于波, 等. 铸造 [J]. 2015, 64 (11): 1074-1077.
- [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): 32-35.
- [3] 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.
- [4] 康海峰, 李飞, 赵彦杰, 等. Journal of Materials Engineering [J]. 2013 (8): 85-91.
- [5] 陈炳胎. 航空发动机材料的发展 [J]. 航空科学技术, 1998 (2): 13-15.
- [6] 伍林, 何建, 曾洪, 等. 硅基陶瓷型芯的制造工艺研究进展 [J]. 东方汽轮机, 2016 (4): 54-59.
- [7] 陈安亭, 汪曾祥, 张明. 透平叶片Fe-Ni基高温合金长期稳定性问题 [J]. 机械工程材料, 1979 (5): 59-67.
- [8] 薛明, 曹腊梅. 单晶空心叶片用AC-2 陶瓷型芯的组织 and 性能研究 [J]. 材料工程, 2002 (4): 33-37.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] QINY X, ZHANG R, DU A B. Effect of particle size on properties of alumina-based ceramic cores [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36 (S1): 711-713.
- [12] 苏景阳, 陈啸. 燃气轮机叶片用氧化铝陶瓷型芯性能的研究 [J]. 机械工程师, 2010 (4): 154-155.
- [13] JIA Z H, WANG S C, MA M Z, et al. The study on properties of soluble alumina based ceramic cores [J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 477-478: 1321-1328.
- [14] 鲁飞, 刘树峰, 孙良成, 等. Y_2O_3 陶瓷的热压烧结和耐蚀行为 [J]. 稀土, 2016, 37 (5): 142-146.
- [15] JIN L, ZHOU G, SHI S, et al. ZrO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (10): 2139-2143.
- [16] WU H H, LI D C, TANG Y P, et al. Gel casting of alumina based ceramic cores containing yttria for single crystal and directional solidification blades [J]. British Ceramic Transactions, 2013, 108 (7): 406-411.
- [17] ZHANG J, AN L, LIU M, et al. Sintering of Yb^{3+} : Y_2O_3 transparent ceramics in hydrogen atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (2): 305-309.
- [18] HUANG Y H, JIANG D L, ZHANG J X. Precipitation synthesis and sintering of lanthanum doped yttria transparent ceramics [J]. Opt. Mater., 2009 (31): 1448-1453.
- [19] 杨耀武, 曹腊梅. 强化处理对单晶叶片用氧化铝基陶瓷型芯的影响 [J]. 航空材料学报, 1995, 15 (3): 33-38.

Effect of Particle Size and Sintering Procedure on Properties of Rare Earth Yttrium Oxide Ceramic Cores

YU Zi-hao¹, LIU Yang², YANG Zhi-gang¹, QIN Guo-qiang¹, ZHANG Guang-lei¹, YU Jian-bo³, REN Zhong-ming³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China; 2. Electrical Engineering Department, Shenyang Polytechnic College, Shenyang 110045, Liaoning, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract:

Aiming at the requirements of rare earth Y_2O_3 ceramic core for the mechanical properties and chemical stability under service conditions, the influence law of powder particle size ratio and sintering procedure on the performance of Y_2O_3 ceramic core was studied by controlling the ratio of Y_2O_3 powder particles with different sizes, sintering temperature and sintering time. The results show that with an increase in the sintering temperature, the porosity decreases, the volume density increases and the bending strength increases; with increasing the sintering time, the porosity of the sample decreases, the volume density increases, the flexural strength increases, and the particle size becomes more uniform. When the sintering temperature is 1 600 °C , the holding time is 240 min, and the particle size ratio is 325 mesh : 200 mesh = 1 : 1, the bending strength is 20.51 MPa, the porosity is 29.97% and the linear shrinkage rate is 1.05%. When the powder particle size ratio is 325 mesh : 4 500 mesh = 1 : 1, the bending strength is 22.27 MPa, the porosity is 30.48% and the linear shrinkage rate is 1.25%.

Key words:

Y_2O_3 ceramic cores; pressureless sintering; porosity; bending strength
