

微米方石英添加量对硅基陶瓷型芯性能的影响

唐兴, 李慧, 杨增辉, 郭春蓉, 胡婷婷, 王振北

(中国航发动力股份有限公司, 陕西西安 710021)

摘要: 通过传统硅基陶瓷型芯中添加微米方石英, 采用热压注法, 首次制备了能够在1 550 °C以上正常使用、尺寸稳定、耐高温蠕变性能优良且易于脱除的微米复合陶瓷型芯, 将陶瓷型芯的承温能力从1 500 °C提升到了1 550 °C, 克服了传统陶瓷型芯收缩率和热变形量大的性能缺陷。系统研究了微米方石英对陶瓷型芯性能的强化规律和机制, 结果表明, 随着微米方石英添加量的增加, 陶瓷型芯的烧结收缩率和热变形量降低, 显气孔率增大, 高温抗弯强度先增高, 后降低。当选择方石英添加量为15 wt.%时, 制备的微米复合陶瓷型芯的综合性能最佳, 较传统硅基陶瓷型芯, 烧结收缩率降低了87.6%, 1 550 °C、1 600 °C下的热变形量分别降低了67.3%、50.8%。使用复合陶瓷型芯浇注某型单晶涡轮叶片, 断漏芯率由28%降低到17.6%, 产品合格率明显提高。

关键词: 单晶涡轮叶片; 微米复合陶瓷型芯; 微米方石英; 尺寸稳定性; 强度

空心单晶涡轮叶片制造是先进航空发动机和燃气轮机的核心关键技术^[1]。空心单晶涡轮叶片的制造, 通常采用熔模铸造和定向结晶技术^[2-3], 陶瓷型芯是用于形成涡轮叶片的冷却内腔的关键材料^[4], 陶瓷型芯的性能直接影响到空心涡轮叶片的质量、成本和产品合格率^[5-8]。

在单晶涡轮叶片铸造过程中, 陶瓷型芯要承受1 500~1 550 °C的高温, 浇注过程通常超过60 min, 陶瓷型芯同时受到热冲击和机械作用, 产生热变形和热膨胀^[9]。一旦陶瓷型芯的性能, 如抗弯强度和抗蠕变性能等不满足内腔尺寸设计需要, 就会产生致命缺陷, 如断漏芯和氧化夹杂(型芯碎片)等^[10]。

传统硅基陶瓷型芯以其低热膨胀系数、突出的化学稳定性和良好的溶出性而被广泛使用^[11]。然而, 硅基陶瓷型芯在不使用添加剂和烧结剂的情况下, 烧结成形后的强度较低, 高温抗弯强度仅为5~6 MPa^[12], 并且容易发生热变形。硅基陶瓷型芯以石英玻璃粉为基体, 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^[13]。一些熔融石英在高温下会转变成方石英, 使基体转变成非晶态与晶态共存的状态, 从而提高陶瓷型芯的强度来抵抗高温热变形^[14-18]。

因此, 本研究通过在型芯中添加微米方石英粉末作为增强相制备了复合陶瓷型芯, 弥补了传统硅基陶瓷型芯收缩率和变形量大的缺点, 将型芯使用温度提高到了1 550 °C, 为单晶涡轮叶片熔模铸造提供了选择。首次研究了方石英添加量对硅基陶瓷型芯性能的影响, 分析了作用机理, 为今后制备高性能复合陶瓷型芯提供了参考依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

陶瓷型芯基体材料采用3种不同粒径的石英玻璃粉按一定比例混合; 矿化剂采用锆英粉; 增强相采用高纯度微米方石英玻璃粉(纯度>99.5%), 粒度均为中位粒径

作者简介:

唐兴(1991-), 男, 学士, 研究方向为高温合金叶片陶瓷型芯。电话: 17791646097, E-mail: 17791646097@163.com

中图分类号: TG222

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)09-1217-06

收稿日期:

2024-05-13 收到初稿,
2024-07-02 收到修订稿。

5 μm左右, 后文简称方石英; 增塑剂采用石蜡、蜂蜡和聚乙烯混制。石英玻璃粉、方石英粉和锆英粉加入球磨罐中混合, 混合3 h后, 制得陶瓷型芯粉料。陶瓷型芯及试样采用注射成形法压制, 最终的烧结温度为1 200 ℃。共制备5组试样, 每组不少于40个试样, 各组试样的原料配比见表1。

表1 陶瓷型芯原料配比
Tab. 1 Ceramic core raw material ratios $w_B/\%$

序号	石英玻璃粉	锆英粉	方石英
S0	80	20	0
S1	75	20	5
S2	70	20	10
S3	65	20	15
S4	60	20	20

1.2 材料表征与测试

按照HB 5353—2004^[19]的规定, 测试陶瓷型芯的显气孔率和烧结收缩率。浇注收缩率的测试方法如下: 为模拟实际工况, 首先在室温下测出型芯试样长度 L , 然后将型芯试样放置高温炉于1 550 ℃下保温4 h后, 再测量型芯试样长度 L_1 。计算陶瓷型芯的浇注收缩率(δ), 如式(1)所示:

$$\delta = \frac{L - L_1}{L} \times 100\% \quad (1)$$

采用电子万能材料试验机(INSTRON 5581)测试陶瓷型芯的室温抗弯强度; 采用抗弯强度试验机测试陶瓷型芯的高温抗弯强度, 试验温度1 550 ℃, 升温速率10 ℃/min; 采用高温加热炉及双支点法测试陶瓷型芯1 550 ℃、1 600 ℃下的热变形量, 用来表征陶瓷型芯的高温抗蠕变性能。以上试验均进行5个有效试样的测试并取平均值作为测试结果。采用场发射扫描电子显微镜(GeminiSEM 450)分析试样的断口微观形貌。

2 结果与分析

2.1 方石英添加量对陶瓷型芯烧结收缩率的影响

图1为方石英添加量对陶瓷型芯烧结收缩率与浇注收缩率的影响。可知, 未添加方石英的传统硅基陶瓷型芯, 烧结收缩率为1.13%, 浇注收缩率为1.04%。随着方石英添加量的逐渐增加, 陶瓷型芯的烧结收缩率和浇注收缩率逐渐减小; 当方石英添加量为20 wt.%时, 陶瓷型芯的烧结收缩率达到最小值0.11%, 较未添加方石英的传统陶瓷型芯降低了90.2%; 同时, 浇注收缩率从1.04%降低到了0.31%, 较传统陶瓷型芯降低了70.2%, 随着复合陶瓷型芯中方石英添加量的增加, 型芯的尺寸稳定性显著提高。

主要有两方面原因, 一方面, 由于 α -方石英常压下的热力学稳定区为1 470~1 728 ℃, 高纯度的方石英粉末无论在烧结环境或是在浇注环境, 均难以烧结, 随着方石英添加量的增加, 陶瓷型芯的烧结致密度明显下降, 烧结收缩率减小; 另一方面, 方石英的加入, 能够在基体中起到钉扎剂作用, 提高液相发生粘性流动时的粘度, 减少型芯内部的粘性流动的发生。因此, 随着添加方石英含量的增加, 陶瓷型芯的烧结收缩率和浇注收缩率明显降低。

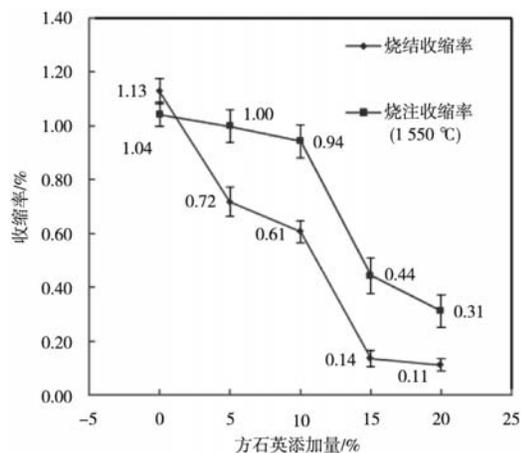


图1 方石英添加量对陶瓷型芯烧结和浇注收缩率的影响
Fig. 1 Effects of cristobalite additive amounts on the sintering and casting shrinkages of ceramic cores

2.2 方石英添加量对陶瓷型芯热变形量的影响

图2为方石英添加量对陶瓷型芯热变形量的影响。由图可知, 1 550 ℃时, 未添加方石英的传统陶瓷型芯的热变形量为0.52 mm; 1 600 ℃时, 热变形量为0.59 mm, 随着添加方石英含量的增加, 陶瓷型芯的高温热变形量逐渐减小; 当方石英添加量为20 wt.%时, 陶瓷型芯在

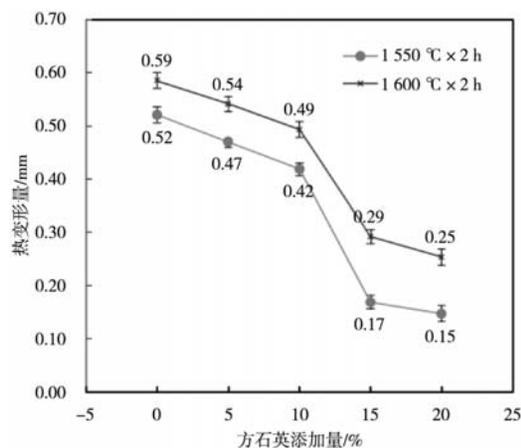


图2 方石英添加量对陶瓷型芯热变形量的影响
Fig. 2 Effects of cristobalite additive amounts on the thermal deformations of ceramic cores

1 550 ℃和1 600 ℃下的热变形量分别降低到了0.15 mm和0.25 mm, 分别降低了71%和57%。这主要是由于随着温度升高, 方石英逐渐变得不稳定, 对液体流动的阻碍作用降低。当方石英添加量从10%增加到15%时, 热变形量的下降量最明显, 说明随着方石英含量的增加, 陶瓷型芯的抗高温蠕变性能逐渐提高。

添加方石英提高型芯高温抗蠕变性能的机理主要有两个方面的原因。一方面, 在制备陶瓷料浆前, 将熔融石英粉末与方石英粉末混合, 方石英粉促进了方石英的非均相成核过程, 能够尽可能地提高熔融石英表面的方石英转变, 从而减少粘性流动。另一方面, Kim K. D. 等人的研究发现, 在非晶态的物质粉末中添加一定量的具有晶体结构的物质可以阻碍非晶态物质由于其无序性所导致的易流动性, 非晶态物质的粘度与添加的晶态物质的量 f 之间的关系式^[20]为:

$$\eta = \eta_g (1 + mf)^n \quad (2)$$

式中: η 为实际粘度, η_g 为纯非晶态物质的粘度, m 、 n 为试验计算时所需要的常数。Dutton R. E. 等人的研究揭示了公式的规律^[21]。所以, 无论是加入的方石英, 还是转变生成的方石英都会对液相流动产生阻碍, 显著降低陶瓷型芯的热变形量, 提高陶瓷型芯的高温蠕变性能。

2.3 方石英添加量对陶瓷型芯显气孔率和抗弯强度的影响

图3是方石英添加量对陶瓷型芯显气孔率的影响。可知, 随着方石英添加量的增加, 陶瓷型芯的显气孔率成线性增加, 从30.8%提高到33.9%, 显气孔率提高了9.1%。

图4是方石英添加量对陶瓷型芯强化前室温抗弯强度的影响。随着方石英添加量的增加, 型芯的室温抗弯强度逐渐下降, 当方石英添加量达到20 wt.%时, 陶

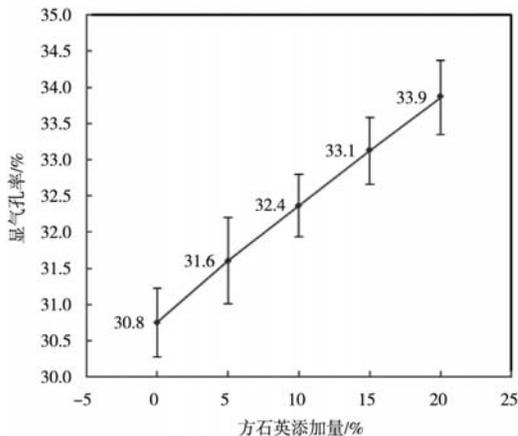


图3 方石英添加量对陶瓷型芯显气孔率的影响
Fig. 3 Effects of cristobalite additive amounts on the apparent porosities of ceramic cores

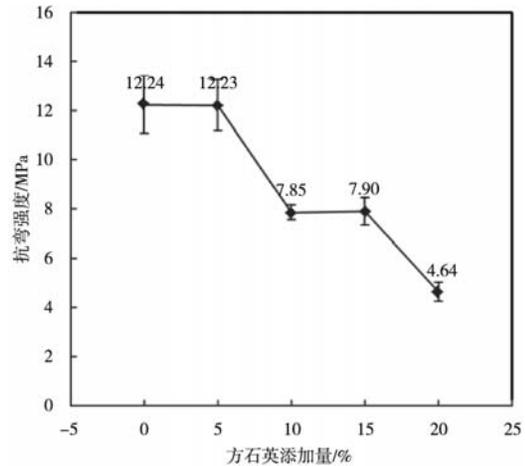


图4 方石英添加量对陶瓷型芯室温抗弯强度(强化前)的影响
Fig. 4 Effects of cristobalite additive amounts on the room temperature flexural strengths of ceramic cores (before strengthening)

瓷型芯素坯的室温抗弯强度达到最小值4.64 MPa。主要有两方面原因, 首先, 由于石英玻璃在1 200 ℃会自发析晶, 添加的方石英粉末加快了石英的析晶速率, 在石英玻璃表面形成阻碍石英玻璃粘性流动的“阻隔层”, 抑制了液相烧结, 降低了液相数量, 同时提高了液相的粘度, 从而大幅降低了型芯的烧结程度, 导致颗粒间的接触面积减小, 降低了抗弯强度。其次, 方石英在冷却到270 ℃附近时发生高温型向低温型的二级相变, 将产生约2.8%的体积收缩, 在坯体内形成大量尺寸为0.03~0.5 μm的微裂纹, 造成孔隙率的增加, 从而降低抗弯强度。因此, 随着方石英添加量的增加, 复合陶瓷型芯素坯的抗弯强度迅速下降。

图5是方石英添加量对陶瓷型芯强化后的室温抗弯强度的影响。随着方石英添加量的增加, 陶瓷型芯强化后的室温抗弯强度先增大后减小; 当方石英添加量

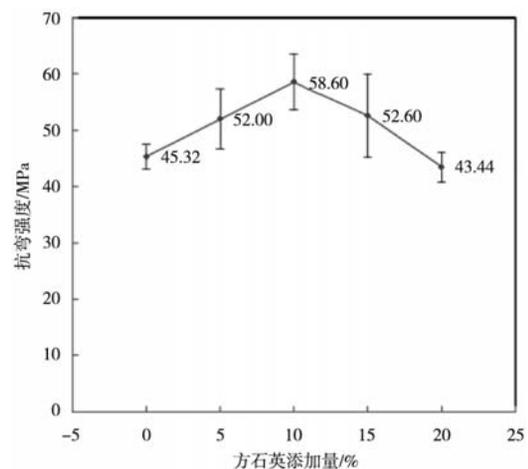


图5 方石英添加量对陶瓷型芯室温抗弯强度(强化后)的影响
Fig. 5 Effects of cristobalite additive amounts on the room temperature flexural strengths of ceramic cores (after strengthening)

达到10 wt.%时,陶瓷型芯强化后的室温抗弯强度达到最大值,即58.60 MPa。这是由于,一方面随着方石英添加量的增多,陶瓷型芯烧结度下降,内部微裂纹和孔洞数量增加,强度下降;另一方面,随着陶瓷型芯表面气孔的增加,陶瓷型芯在强化的过程中能够吸收更多的强化树脂,室温强化效果增强,陶瓷型芯的室温抗弯强度增大。当添加量超过10 wt.%时,烧结程度进一步降低,添加方石英更倾向于产生孔洞和裂纹,因此,室温抗弯强度开始下降。

图6是方石英添加量对陶瓷型芯1 550 °C下高温抗

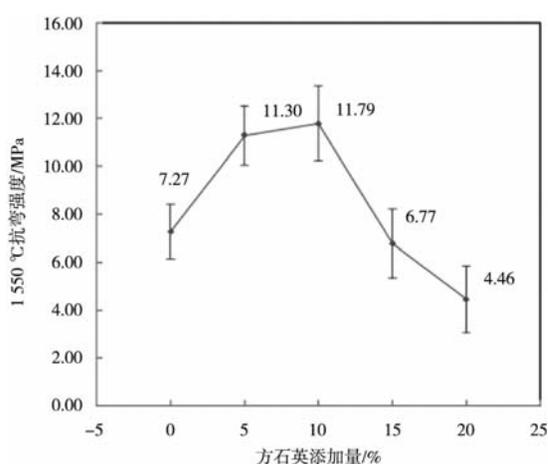


图6 方石英添加量对陶瓷型芯高温抗弯强度(1 550 °C)的影响
Fig. 6 Effects of cristobalite additive amounts on the high-temperature flexural strengths of ceramic cores (1 550 °C)

弯强度的影响。随着方石英添加量的增加,陶瓷型芯的高温抗弯强度先增大后减小。当方石英添加量为10 wt.%时,型芯的高温抗弯强度达到了最大值11.79 MPa。相比未添加方石英的传统硅基陶瓷型芯,高温抗弯强度提高了38.3%。主要是由于方石英是一种共价键性较强的晶体,既不易产生粘性流动,也不容易与基体发生烧结。方石英减少了高温下的粘性流动,提高了陶瓷型芯的强度;同时又降低了型芯的烧结致密度,使高温抗弯强度下降。在这两种相互矛盾的作用的共同影响下,型芯的高温抗弯强度先升高后下降,当方石英添加量超过10 wt.%,陶瓷型芯的高温抗弯强度达到最大值11.79 MPa,之后开始降低,直至最小值4.46 MPa。

2.4 方石英添加量对断口形貌的影响

图7是添加不同含量方石英的陶瓷型芯在1 550 °C下进行三点支撑弯曲试验后的断口表面微观形貌。通过图7(f)中进行微区成分分析,亮白色小颗粒为锆英石粉末,光滑的解理面为方石英晶体。部分解理面上分布着细小的微裂纹,符合方石英在200~270 °C发生二次转变的特征。可知,随着添加方石英含量的增加,陶瓷型芯中孔洞和裂纹越来越多。在图7(b)和图7(c)当中,可以看到除了小颗粒附近出现裂纹外,大颗粒上出现了解理面。当添加的方石英含量超过10 wt.%,仅能在一些小颗粒的表面看到解理面和韧窝,而且出

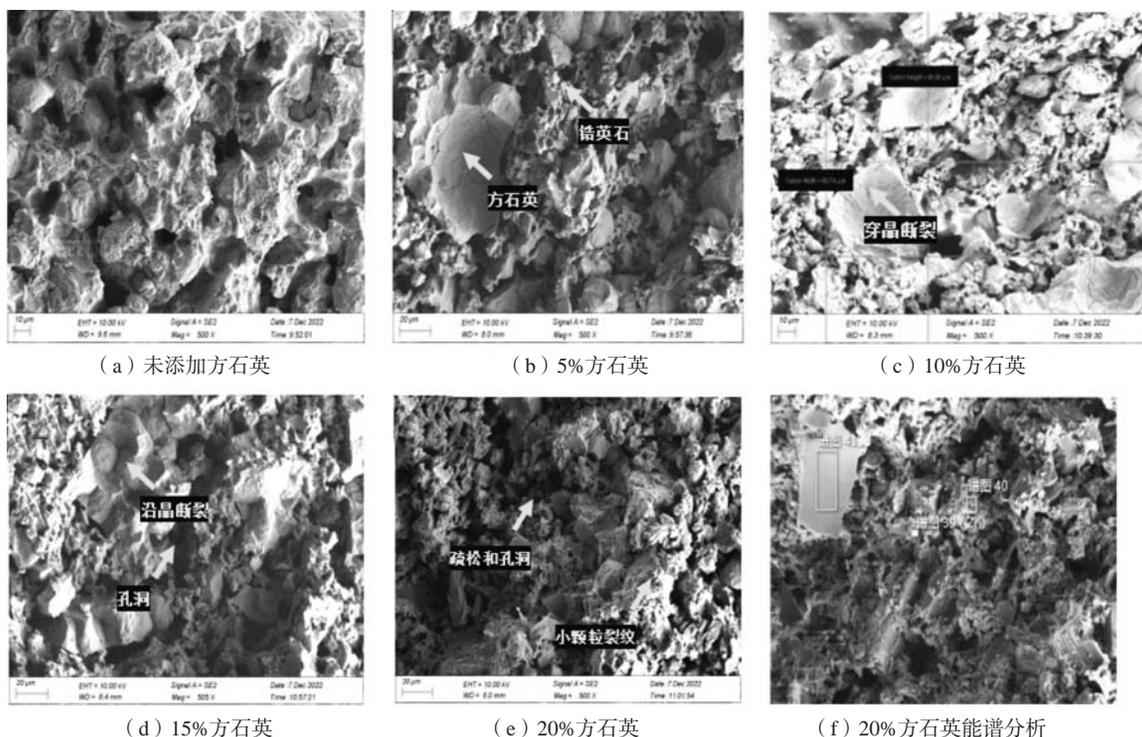


图7 陶瓷型芯1 550 °C高温弯曲断裂后的断口微观形貌

Fig. 7 Fracture micro-morphologies of ceramic cores after bending and fracturing at high temperature of 1 550 °C

现的也比之前要少。根据陶瓷材料断裂特征,当发生穿过整个大晶粒的解理面和韧窝时,需要更大的应力。这也间接证明了当方石英添加量从10 wt.%增加到15 wt.%时,型芯的高温抗弯强度开始下降。方石英添加量超过15%,基体中孔洞的数量明显增加,高温抗弯强度迅速下降。

2.5 复合陶瓷型芯单晶涡轮叶片浇注验证

综合考虑复合陶瓷型芯的尺寸稳定性和强度,如表2所示,认为当方石英添加量为15 wt.%时,陶瓷型芯更适用于单晶涡轮叶片浇注。

使用方石英添加量为15 wt.%的复合陶瓷型芯进行单晶涡轮叶片浇注验证,验证结果如表3所示。使用复

表2 方石英添加量对硅基陶瓷型芯性能的影响
Tab. 2 Effects of the cristobalite additive amounts on the performances of silicon-based ceramic cores

方石英 添加量/%	浇注 收缩率/%	烧结 收缩率/%	热变形量/mm		显气孔率 /%	室温抗弯强度/MPa		高温抗弯强度/MPa 1 550 ℃
			1 550 ℃	1 600 ℃		强化前	强化后	
0	1.04	1.13	0.52	0.59	30.8	12.24	45.32	7.27
5	1.00	0.72	0.47	0.54	31.6	12.23	52.00	11.30
10	0.94	0.61	0.42	0.49	32.4	7.85	58.60	11.79
15	0.44	0.14	0.17	0.29	33.1	7.90	52.60	6.77
20	0.31	0.11	0.15	0.25	33.9	4.64	43.44	4.46

表3 复合陶瓷型芯单晶涡轮叶片浇注验证
Tab. 3 Casting validations of single crystal turbine blades by using of composite ceramic cores

型芯	叶片数量/件	由型芯问题产生的废品		废品形式			
		/件	/%	断芯	漏芯	夹杂	尺寸偏差
复合型芯	17	3	17.6	2	1	0	0
原型芯	17	5	29.4	1	4	0	0

合陶瓷型芯, A型单晶涡轮叶片的断漏芯率由历史平均值29.4%降低到了17.6%,使用方石英添加量为15 wt.%的复合陶瓷型芯后,断漏芯率明显下降。

添加了15 wt.%方石英的复合陶瓷型芯,烧结收缩率和浇注收缩率仅为0.14%和0.44%,1 550 ℃、1 600 ℃下的热变形量分别为0.17 mm、0.29 mm,具有优异的尺寸稳定性。缺点在于,陶瓷型芯的烧结致密度较低,在1 550 ℃下仅具有6.77 MPa的高温抗弯强度,在应用过程中应当关注可能导致断芯率升高的风险。

3 结论

(1) 陶瓷型芯的热变形量和烧结收缩率随方石英添加量的增加而不断减小。当添加的方石英含量为20 wt.%时,微米复合陶瓷型芯具有最优的尺寸稳定性,烧结收缩率仅为0.11%,1 550 ℃和1 600 ℃下的高温热变形量分别为0.15 mm和0.25 mm,较未添加方石

英的传统陶瓷型芯分别降低了90.2%、71%和57%。

(2) 陶瓷型芯的室温抗弯强度和高温抗弯强度随方石英添加量的增加先增大后减小。当方石英添加量为10 wt.%时,复合陶瓷型芯具有最佳的强度性能。室温抗弯强度达到51.6 MPa,1 550 ℃下的高温抗弯强度为11.79 MPa,较未添加方石英的传统陶瓷型芯分别提高了29.3%和62.1%。

(3) 选择微米复合陶瓷型芯的配方时,应当综合考虑尺寸和强度因素。当选择方石英添加量为15 wt.%时,烧结收缩率和浇注收缩率仅为0.14%和0.44%,1 550 ℃、1 600 ℃下的热变形量分别为0.17 mm、0.29 mm,复合陶瓷型芯最适合用于单晶涡轮叶片熔模铸造,使用该型芯铸造某型单晶涡轮叶片A时,陶瓷型芯断漏芯率由28%降低到17.6%,产品合格率明显提高。

参考文献:

- [1] 刘泳鸿, 玄伟东, 张强, 等. 碳化硼对硅基陶瓷型芯性能的影响研究 [J]. 铸造, 2024, 73 (4): 532-539.
- [2] 陈天赐, 李乔磊, 张辉, 等. 矿化剂对陶瓷型芯性能的影响 [J]. 铸造, 2022, 71 (10): 1262-1270.
- [3] KANYO J, SCHAFFÖNER S, UWANYUZE R, et al. An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40 (15): 4955-4973.
- [4] 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.
- [5] LI J, AN X, LIANG J, et al. Recent advances in the stereolithographic three-dimensional printing of ceramic cores: challenges and

- prospects [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 117 (3): 79–98.
- [6] AN X, MU Y, LIANG J, et al. Stereolithography 3D printing of ceramic cores for hollow aeroengine turbine blades [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 177–182.
- [7] CANTRELL J, ROHDE S, DAMIANI D, et al. Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23 (1): 811–824.
- [8] 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.
- [9] OREKHOV N, KABLOV E. Advanced method for single crystal casting of turbine blades for gas turbine engines and plants [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, 44 (7): 279–283.
- [10] PAN Z, GUO J, LI S, et al. Experimental study on high temperature performances of silica-based ceramic core for single crystal turbine blades [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (1): 548–555.
- [11] ROUTSCHKA G. Refractory materials: pocket manual design, properties, testing [M]. Germany, Vulkan-Verlag GmbH, ESSEN, 2008.
- [12] KIM E, CHO G, YOO Y, et al. Development of a new process in high functioning ceramic core without shape deformation [J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (8): 9041–9045.
- [13] 李毅鹏, 姜廷春, 刘孝福, 等. 氧化锆纤维对氧化硅陶瓷型芯性能的影响 [J]. *铸造*, 2023, 72 (5): 564–569.
- [14] PASCOVA R, AVDEEV G, GUTZOW I, et al. Refractory alkali-free cristobalite glass-ceramics: activated reaction sinter-crystallization synthesis and properties [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2012, 3 (1): 75–87.
- [15] BRENNEMAN R, HALLORAN J. Effect of cristobalite on the strength of sintered fused silica above and below the cristobalite transformation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98 (5): 1611–1617.
- [16] ZHONG J, XU Q. High-temperature mechanical behaviors of SiO₂-based ceramic core for directional solidification of turbine blades [J]. *Materials*, 2020, 13 (20): 4579.
- [17] KIM Y, YEO J, LEE J, et al. Influence of silicon carbide as a mineralizer on mechanical and thermal properties of silica-based ceramic cores [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (13): 14738–14742.
- [18] WERESZCZAK A, BREDER K, FERBER M, et al. Dimensional changes and creep of silica core ceramics used in investment casting of superalloys [J]. *Journal of materials science*, 2002, 37 (19): 4235–4245.
- [19] 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: HB5353.1—2004 [S]. 北京: 中国航空综合技术研究所, 2004.
- [20] KIM K, LEE S, AHN H, et al. Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2004, 336 (3): 195–201.
- [21] DUTTON R, RAHAMAN M. Sintering, creep, and electrical conductivity of model glass-matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75 (8): 2146–2154.

Effect of Micron Cristobalite Additive Amount on the Performance of Silicon-Based Ceramic Core

TANG Xing, LI Hui, YANG Zeng-hui, GUO Chun-rong, HU Ting-ting, WANG Zhen-bei
(China Aviation Power Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract:

By adding micron cristobalites to traditional silicon-based ceramic cores and using hot pressing injection method, the micron composite ceramic cores were prepared for the first time, which can be used normally above 1 550 °C, presenting stable sizes, excellent high-temperature creep resistance and being removed easily. The temperature-bearing capacity of the ceramic cores was increased from 1 500 °C to 1 550 °C, and the performance defects of high shrinkages and thermal deformations appeared in the traditional ceramic cores were overcome. The reinforcement law and mechanism of the micron cristobalites on the performances of ceramic cores were systematically investigated, and the results show that with the increase of micron cristobalite additive amount, the sintering shrinkage and thermal deformation of the ceramic core decrease, the apparent porosity increases, and the high-temperature flexural strength increases firstly and then decreases. When selecting the cristobalite additive amount of 15 wt.%, the overall performances of the micron composite ceramic cores prepared are the best, and compared with the traditional silicon-based ceramic cores, sintering shrinkage is reduced by 87.6%, and the thermal deformations at 1 550 °C and 1 600 °C are reduced by 67.3% and 50.8%, respectively. By using of composite ceramic cores to cast a certain type of single crystal turbine blades, the core breakage rate is decreased from 28% to 17.6%, and the product qualification rate significantly improved.

Key words:

single crystal turbine blade; micron composite ceramic core; micron cristobalite; dimensional stability; strength