

金属 Al 粉对氧化硅基陶瓷型芯的性能及组织的影响

李鑫¹, 牛书鑫¹, 姚建省¹, 唐定中¹, 曹春晓¹, 闫军浩²

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 先进高温结构材料国防科技重点实验室, 北京 100095; 2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 本工作以石英玻璃粉作为基体材料, 白刚玉粉作为矿化剂, 金属 Al 粉作为添加剂, 制备了氧化硅基陶瓷型芯。研究了不同含量金属 Al 粉对氧化硅基陶瓷型芯收缩率、物理性能、显微组织和相组成的影响。研究表明, 在型芯烧结过程中, 金属 Al 粉受热氧化形成 Al_2O_3 , 伴随着体积膨胀和重量增加, 可以抑制陶瓷型芯的烧结收缩和铸造收缩。Al 粉对烧结过程中的方石英析晶无明显抑制作用, 铸造过程中由于型芯骨架结构的松散程度增加, 型芯的高温抗变形能力降低。当铝粉含量为 1wt% 时, 陶瓷型芯综合性能良好, 三维方向的烧结收缩率分别为 0.01%、0.03%、0.03%, 气孔率为 28.58%, 挠度为 0.57 mm, 抗弯强度为 12.1 MPa。制备的陶瓷型芯能够满足高温合金定向凝固需求, 并有望能提高空心涡轮叶片的内腔尺寸精度。

关键词: 氧化硅基陶瓷型芯; 铝粉; 烧结收缩率; 空心叶片

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Al Powder on Property and Microstructure of Silica-based Ceramic Core

LI Xin¹, NIU Shu-Xin¹, YAO Jian-Sheng¹, TANG Ding-Zhong¹,
CAO Chun-Xiao¹, YAN Jun-Hao²

(1. National key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Silica-based ceramic core was produced by fused silica as matrix material, corundum powder as mineralizer, and Al powder as additive. Effects of aluminum powder contents on the ceramic core regarding shrinkage rate, physical performance, and microstructure were investigated. Results showed that through sintering process, aluminum powder was oxidized to alumina, accompanying with volume expansion and weight gain, which reduced sintering and casting shrinkages of silica-based ceramic core. There is no obvious inhibitory effect on devitrification by Al powder in the sintering process. Due to increased looseness of core skeleton structure in the casting process, the high temperature creep deformation increased. The sample with 1wt% Al showed good comprehensive properties, of which three-dimensional direction of sintering shrinkage rate were 0.01%, 0.03%, 0.03%, respectively, and porosity rate, deflection bending strength were 28.58%, 0.57 mm, 12.1 MPa, respectively. All these data demonstrated that the new core materials can meet the requirement of directional solidification and be expected to improve the dimensional accuracy of the hollow turbine blade.

Key words: silica-based ceramic core; Al powder; sintering shrinkage; hollow blade

涡轮叶片是航空发动机中承受环境最恶劣、温度最高并且应力最复杂的核心部件^[1-3], 随着涡轮

前进口温度不断升高, 涡轮叶片高效气冷技术高速发展, 精密铸造中用于形成涡轮叶片冷却通道的陶瓷型芯结构更加复杂, 对其尺寸精度和高温性能的要求也不断提高。陶瓷型芯在制备过程中会产生烧结收缩, 在定向凝固过程中还会产生铸造收缩^[4-5]。由于材料各向异性、异形突变结构、注射成型受力不均等因素, 陶瓷型芯的收缩率也表现出各向异性, 进而产生收缩变形。空心涡轮叶片在模具设计中需综合考虑陶瓷型芯的铸造收缩和烧结收缩。目前, 涡轮叶片用型芯和蜡模模具的设计方法主要采用单一或几个轴向数值表征收缩率, 造成陶瓷型芯局部尺寸超差, 影响叶片的尺寸精度。因此, 为了使陶瓷型芯具有高尺寸精度和优良性能, 降低陶瓷型芯的收缩率成为解决问题的关键。有研究者采用粒度级配^[6]、纤维改性^[7]、晶须改性^[8]以及烧结制度调整^[9]等方法, 降低陶瓷型芯的收缩率, 提高陶瓷型芯的尺寸精度。但是, 上述方法普遍存在制造成本高、成型工艺性差、调节范围有限、机械性能损失严重等问题。精铸数值模拟在预测型芯收缩、铸件变形, 优化铸造工艺方面发挥了越来越大的作用, 但已有研究主要停留在简化叶片结构阶段, 难以有效指导实际生产应用。金属 Al 粉作为塑性相常被引入耐火材料中, 同时它对氧具有极强的亲和力并伴随显著的体积效应。本工作采用金属 Al 粉作为氧化硅基陶瓷型芯的改性剂, 研究金属 Al 粉含量对氧化硅基陶瓷型芯收缩率、机械性能、显微组织以及相组成的影响, 希望借此提高陶瓷型芯的尺寸精度、降低模具设计难度。

1 实验方法

1.1 试样制备

氧化硅基陶瓷型芯的基体材料为经粒度级配的石英玻璃粉, 含量为 90wt%, 矿化剂为白刚玉粉, 含量为 10wt%。增塑剂为石蜡、蜂蜡和低密度聚乙烯的混合物, 含量占陶瓷粉体总量的 15wt%。在基体配方的基础上添加不同含量的金属 Al 粉, 添加量为陶瓷粉体总量的 1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%。表 1 为所用主要原材料的粒度分布和纯度。金属 Al 粉的显微形貌如图 1(a)所示。将选定的基体材料、矿化剂和增塑剂搅拌配成均匀浆料, 采用热压注塑成型工艺在 50t-MPI 压注机上压制型芯试样。将试样埋入工业氧化铝填料中焙烧, 室温至 600 °C 的升温速率为 1.2 °C/min; 600 °C 以上的升温速率为 3 °C/min, 最高烧结温度为 1200 °C, 保温 4 h, 保温结束后随炉冷却。

1.2 试样表征

使用 χ 'pert Pro 型 X 射线衍射仪、BCPCAS4800

型扫描电子显微镜、AutoPore 9520 型压汞仪以及 STA449F3+ASC 型差热-失重分析仪测量金属 Al 粉及试样的物相组成、显微结构、孔径分布以及吸放热规律。

根据 HB5353-2008《熔模铸造陶瓷型芯性能试验方法》标准, 测量试样的体积密度、抗弯强度和气孔率。采用双支点悬臂测量法测试试样高温挠度, 跨距为 100 mm, 测试温度为 1550 °C, 保温 1 h, 试样尺寸为 2 mm×4 mm×120 mm。测量试样在烧结前后及挠度测试前后尺寸, 计算长宽高三维方向的烧结收缩率和铸造收缩率, 试样尺寸为 4 mm×10 mm×100 mm。

2 结果与分析

2.1 收缩率

图 2 所示为不同 Al 粉含量的型芯试样三维烧结收缩率的变化曲线, 从图中可以看出, 随着 Al 粉引入量的增大, 型芯试样的烧结收缩率明显降低。当 Al 粉含量从 0 增大到 1wt%时, 烧结收缩率得到明

表 1 原材料化学成分及粒度特征
Table 1 Characteristics of fused silica, alumina, and aluminite powder as raw materials

Raw materials	Purity/%	Particle size distribution/ μm		
		D_{10}	D_{50}	D_{90}
Fused silica	≥ 99.95	7.5	34.4	104.0
Corundum	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.5$	3.2	15.9	40.5
Aluminite	≥ 99.5	-	1-3	-

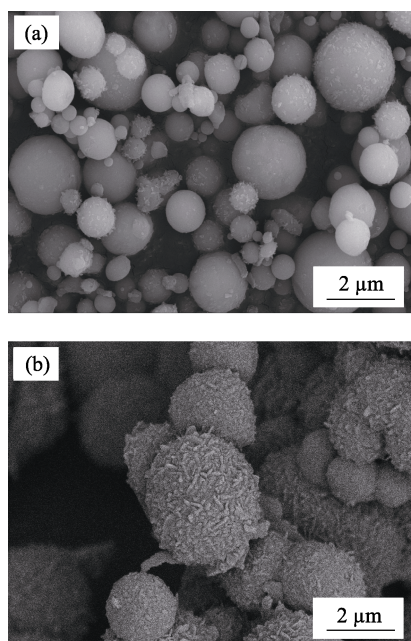


图 1 金属 Al 粉的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of Al powders
(a) Room temperature; (b) 1100 °C, 0.5 h

显抑制,型芯试样三维方向的收缩率均呈降低趋势,且下降程度具有较强一致性。当 Al 粉含量为 1wt% 时,三维方向的收缩率分别为 0.01%、0.03%、0.03%。随着 Al 粉含量进一步由 1wt% 增大至 5wt%,型芯烧结收缩率进一步降低,但降低趋于缓慢。当铝粉含量为 5wt% 时,型芯试样体现为膨胀,三维方向膨胀率分别为 0.36%、0.39%、0.74%。

图 3 为型芯基体材料中 Al 粉的差热失重曲线,从图中可以看到,Al 粉在 566 °C 左右有一个放热峰,这是 Al 粉原位缓慢氧化所致;随着温度进一步升高,在 663 °C 左右产生一吸热峰,参考金属铝的熔点 660 °C,即可判断此为固液转变的吸热峰。随后金属 Al 粉表面发生快速氧化反应,释放的能量足以激活本体的自氧化反应,开始大量放热,在 970 °C 左右有一明显放热峰,此处重量增加约为 69.7%,增重幅度最大。图 1(b)为 Al 粉 1100 °C 氧化后的 SEM 照片,可以观察到 Al 粉表面充分氧化,体积比常温状态下 Al 粉体积明显增加。Trunov 等^[10]研究表明,663~970 °C 的阶段为液相 Al 的快速氧化反应阶段,结合氧化铝晶型转变温度分析,Al 粉氧化反应先生成无定型 Al_2O_3 ,然后转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等高活性氧化铝^[11-13],随着温度进一步升高, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Al 粉氧化生成 Al_2O_3 微晶时,体积约增加 28%^[14],增大了型芯基体中 SiO_2 颗粒间距势垒以及颗粒间的内应力。当温度升高到 1100 °C 以上时,基体中石英玻璃细粉开始发生烧结收缩,但无法抵消前期金属 Al 粉氧化膨胀,从而降低型芯试样的烧结收缩率,并在试样中留下大量气孔。

在实际生产中,型芯在铸造过程中会发生二次收缩,进而影响叶片尺寸精度。图 4 所示为 Al 粉含量对型芯试样三维方向铸造收缩率的影响曲线,从图中可以看到,长宽厚三方向的铸造收缩率出现一定的差异,其中宽度方向的铸造收缩率最大,长度方向收缩率次之,厚度方向的收缩率最小。当铝粉含量由 0 增大为 1wt%,三维方向的收缩率均呈降低趋势,说明添加 Al 粉可以有效抑制铸造收缩率。当铝粉含量由 1wt% 增大到 4wt% 时,试样的铸造收缩率整体呈现增加趋势,这是由于 Al 粉氧化反应形成的氧化铝活性较高, Al^{3+} 游离到 SiO_2 格子中,抑制了石英玻璃析晶,随着温度升高,玻璃相粘滞流动增强,型芯试样铸造收缩率增加。同时,添加 Al 粉的型芯试样的烧结收缩率为零或负值,在基体中留有大量气孔,粉体颗粒表面的自由能相对较高,给二次收缩提供了更充分的空间以及驱动力,有助于二次收缩。当 Al 粉含量为 5wt% 时,由于颗粒间距过大,粘滞流动性不足,所以铸造收缩没有进一步增加。

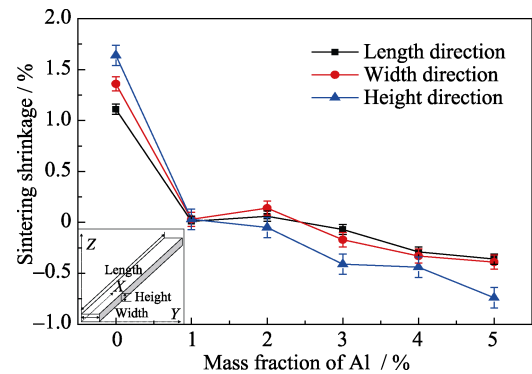


图 2 Al 粉含量对型芯试样烧结收缩率的影响

Fig. 2 Effect of Al content on sintering shrinkage of ceramic cores

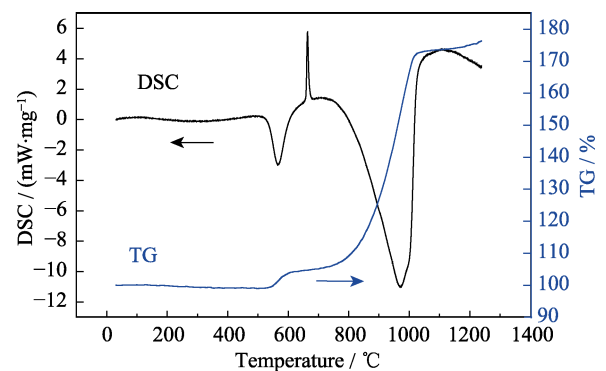


图 3 Al 粉的差热-失重曲线

Fig. 3 Thermal analysis graphs of Al powder

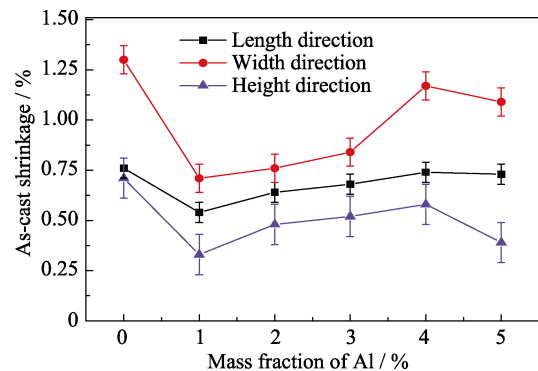


图 4 Al 粉含量对型芯试样铸造收缩率的影响

Fig. 4 Effect of Al content on as-casting shrinkage of ceramic cores

2.2 物理性能

陶瓷型芯的体积密度、显气孔率和室温强度与烧结程度和析晶程度密切相关。图 5 为型芯试样的体积密度、显气孔率与抗弯强度与金属 Al 粉含量关系曲线。随着 Al 粉含量的增加,陶瓷型芯的体积密度和抗弯强度逐渐降低,显气孔率逐渐增加。当 Al 粉引入型芯基体,室温抗弯强度降低近 50%,由 22.89 MPa 降低至 12.1 MPa;显气孔率明显增加,由 25.01% 增大至 28.58%。随着 Al 粉含量增加,试样的

体积密度、显气孔率和抗弯强度的变化趋势与烧结收缩率变化趋势有明显的对应性。当 Al 粉含量为 5% 时, 试样的显气孔率达到最大值 30.21%, 体积密度达到最低值 1.63 g/cm^3 , 抗弯强度降低到最低值 8.34 MPa 。

陶瓷型芯的高温抗蠕变性能对方石英的析出量十分敏感。图 6 所示为陶瓷型芯的高温挠度随 Al 粉含量的变化情况, 从图中可以看出, 随着铝粉的含量增加, 陶瓷型芯的挠度呈现增加趋势。当 Al 添加量低于 2wt% 时, 陶瓷型芯的挠度增加幅度较小, 满足定向凝固要求; 随着 Al 粉含量进一步增加, 挠度快速恶化。添加 Al 粉的型芯烧结试样气孔率较高, 颗粒间堆积的骨架结构较为松散, 抵抗高温液相黏滞流动的能力相对较弱, 最终导致石英玻璃在充分析晶前, 型芯已发生软化变形。同时, Al 粉反应生成的 Al_2O_3 活性较高, Al^{3+} 离子具有高电荷和体积小的特点, 能够有效捕捉到易极化的氧原子, 而石英玻璃具有氧缺位结构, 在缺少渗入氧原子填补石英玻璃氧缺位的情况下, 石英玻璃中原子难以进一步有序化, 在一定程度上抑制了方石英的析出^[15-16], 从而导致高温环境下玻璃相的粘滞流动增加, 降低了型芯抗高温变形能力。

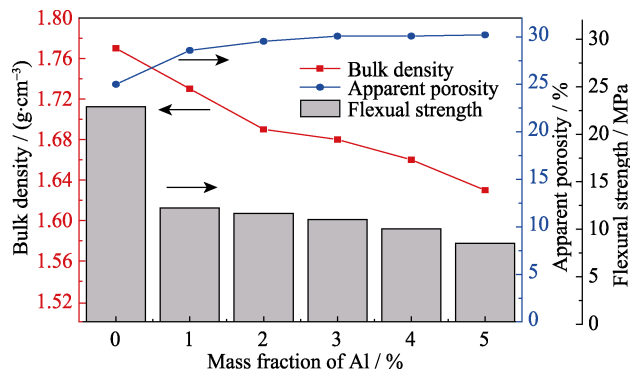


图 5 Al 粉含量对型芯的体积密度、显气孔率与抗弯强度的影响

Fig. 5 Flexural strength and apparent porosity results of the ceramic cores with various Al contents

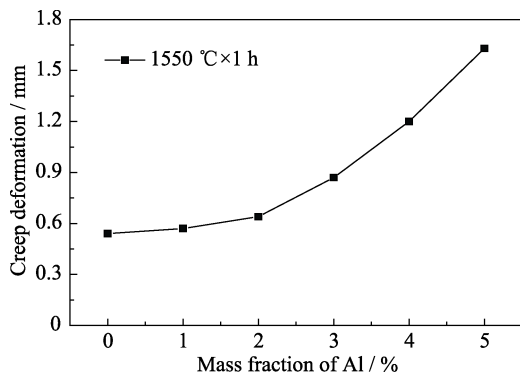


图 6 型芯的高温挠度随 Al 粉含量的变化情况

Fig. 6 Variation of the creep deformation of ceramic core with Al contents

图 7 所示为不同含量 Al 粉浇注后型芯的孔径分布曲线, 从图中可见, 陶瓷型芯的孔径分布为双峰分布。随着 Al 粉含量增加, 浇注后型芯的孔径逐渐增大, 大气孔孔径由 $3.0 \mu\text{m}$ 逐渐增加至 $15.0 \mu\text{m}$ 左右。多孔结构有助于脱芯过程中腐蚀剂渗透到陶瓷型芯中, 加速陶瓷型芯的溶蚀, 从而提高脱芯效率。

2.3 物相组成和显微结构分析

图 8 为不同温度处理金属 Al 粉的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看出, Al 粉受热后表面氧化生产 Al_2O_3 并放热, 并且表面剧烈氧化反应释放的热量足以激活本体发生自氧化反应, 温度可以达到 1500°C 以上。因此, 金属 Al 粉中的反应物包含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三种晶相。当热处理温度升高到 1250°C , 相组成主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 还有极少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 当热处理温度升高到 1550°C , Al 粉全部转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。图 9 为 1200°C 烧结的不同 Al 粉含量的型芯试样在 1200°C 烧结后的 X 射线衍射图谱。随着 Al 粉含量由 1% 增加至 5%, 方石英的衍射峰强度基本相同, 氧化铝的衍射峰逐渐增强, 说明 Al 粉含量对烧结过程中型芯的方石英析出影响较小。

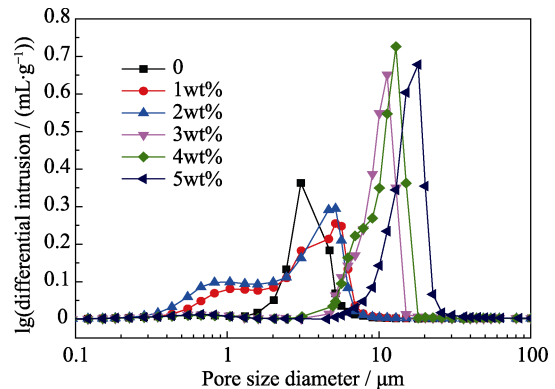


图 7 不同含量 Al 粉浇注后型芯的孔径分布曲线

Fig. 7 Pore size distribution curve of as-casting ceramic core with different Al contents

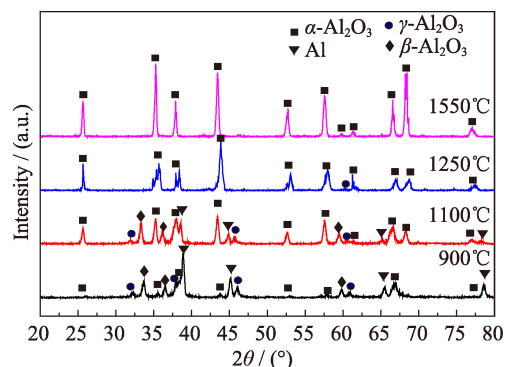


图 8 不同温度热处理 Al 粉的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of Al powder heat-treatment at different temperatures

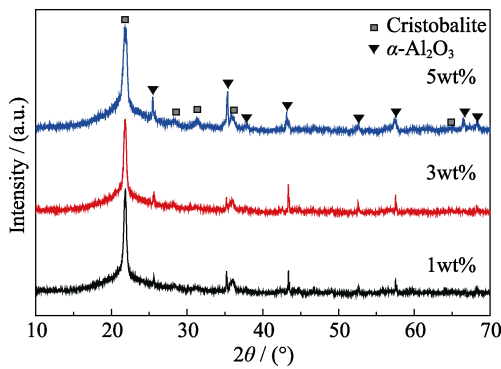


图9 在 1200 °C 烧结、不同 Al 含量陶瓷型芯试样的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of ceramic cores with different Al contents sintered at 1200 °C

图 10 为添加不同含量 Al 粉的型芯试样断口

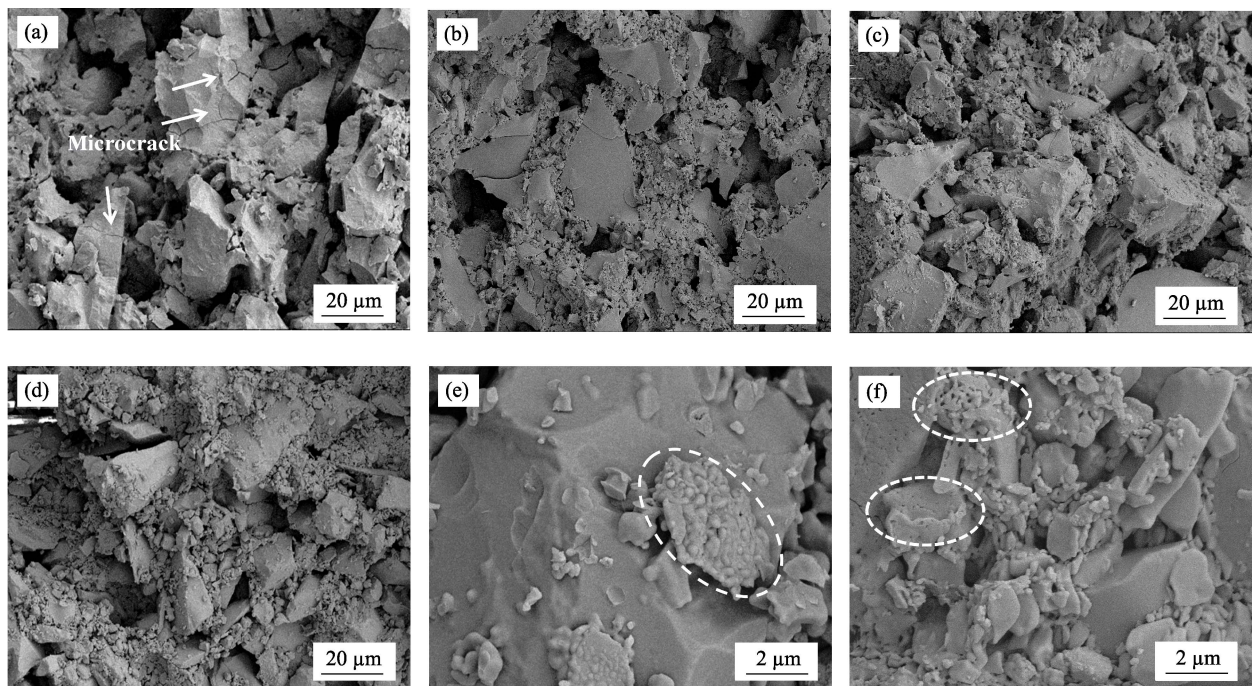


图 10 添加不同含量 Al 粉的型芯试样 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of sintered core samples with various Al contents

(a) 0; (b) 1wt%; (c) 3wt%; (d) 5wt%; (e) High magnification image of 3wt% sample; (f) High magnification image of 5wt% sample

3 结论

1) 添加金属 Al 粉在烧结过程中氧化形成 Al_2O_3 并发生多次相变, 伴随着体积膨胀, 增加了基体中颗粒间距, 显著抑制了陶瓷型芯的烧结收缩和铸造收缩, 降低了室温抗弯强度, 增加了显气孔率和孔径尺寸;

2) 添加金属 Al 粉对烧结过程中型芯中方石英析出无明显抑制作用, 但会使型芯结构疏松, 从而降低型芯的高温抗变形能力;

3) 当 Al 粉含量为 1wt% 时, 陶瓷型芯综合性能良好, 三维方向的烧结收缩率分别为 0.01%、0.03%、

SEM 照片。从图 10(a)中可以看到, 未添加 Al 粉的型芯试样基体的致密度较高, 断口显示大颗粒, 以穿晶断裂为主, 并能明显观察到大颗粒表面存在较多微裂纹。这是由于方石英析出量较多, 高温稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为室温稳定相 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程中, 伴随着约 5% 体积减少所致^[17]。随着 Al 粉含量增加, 型芯试样穿晶断裂逐渐减少, 断裂模式向沿晶断裂过渡。从图 10(d)中看到, 当 Al 粉含量为 5wt% 时, 试样断口形貌中颗粒清晰, 基本以沿晶断裂为主。图 10(e)~(f) 为 Al 粉含量为 3wt% 和 5wt% 样品的高倍显微形貌, 从图中均可以观察到 Al 粉氧化后形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈蓬松状结构。正是由于这种结构增加了石英玻璃颗粒颈缩的势垒, 起到抑制烧结收缩率的作用。

0.03%, 铸造收缩率为 0.54%、0.71%、0.33%, 气孔率为 28.58%, 抗弯强度为 12.1 MPa, 高温挠度为 0.57 mm, 能够满足单晶空心涡轮叶片浇注需求, 并能显著改善叶片尺寸精度。

参考文献:

- [1] GU GUO-HONG, CAO LA-MEI. Development of ceramic cores for investment casting hollow blades. *Foundry Technology*, 2002, **23(2)**: 81–83.
- [2] KANG HAI-FENG, LI FEI, ZHAO YAN-JIE, *et al.* Research status on ceramic cores and shells for superalloy hollow blades investment casting. *Journal of Materials Engineering*, 2013, **3(8)**: 85–91.
- [3] LI SHI-FENG, BU KUN, DONG YI-WEI, *et al.* Analyzing and

- controlling deformation of hollow turbine blade in near net-shape process. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2011, **31(14)**: 109–112.
- [4] FENG WEI, WANG WEN-HU, WANG XIAO-ZHONG, *et al.* Size calculation method of ceramic core locators for hollow turbine blade investment casting wax patterns. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2013, **34(1)**: 181–186.
- [5] LI BO, SUN CHANG-BO, LIU YAN, *et al.* Effect of ceramic core powder particle size on inner cavity dimensions of casting. *Foundry*, 2015, **64(10)**: 1025–1028.
- [6] LIU XIAO-GUANG, LI XIN, TANG DING-ZHONG, *et al.* Effect of bimodal granularity distribution on the properties of silica-based ceramic cores. *Materials Science Forum*, 2017, **898**: 1724–1731.
- [7] LI XIN, YAO JIAN-SHENG, LIU XIAO-GUANG, *et al.* Microstructure and performance of fused silica-based ceramic core reinforced by mullite fiber. *Materials Science Forum*, 2016, **848**: 228–232.
- [8] LU Z L, FAN Y X, YANG D S, *et al.* The effect of SiC whisker on the performances of Al₂O₃ matrixceramics mould for hollow turbine blade. *IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing*, 2013: 85–87.
- [9] LIU XIAO-GUANG, QI CHANG-JIAN, HE LI-LI, *et al.* Effect of sintering temperature on ceramic cores performances of SiO₂-ZrO₂ system. *Journal of Aeronautical Materials*, 2011, **31(5)**: 62–65.
- [10] TRUNOV M A, UMBRAJKAR S M, SCHOENITZ M, *et al.* Oxidation and melting of aluminum nanopowders. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(26)**: 13094.
- [11] SONG ZHEN-YA, WU YU-CHENG, YANG YE, *et al.* Preparation of alumina ultrafine powders and its modification by titania doping. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32(8)**: 920–924.
- [12] CLAUSSEN N, JANSSEN R, HOLZ D. Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) science and technology. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **103(1200)**: 749–758.
- [13] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, **10(4)**: 603–623.
- [14] CLAUSSEN N, LE T, WU S. Low-shrinkage reaction-bonded alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 1989, **5(1)**: 29–35.
- [15] ZHENG BIN, LIU JIA-CHEN, DU HAI-YAN, *et al.* Effect of boron nitride on crystallization of the quartz ceramic. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, **42(S1)**: 370–372.
- [16] LIU JIN-QIU, PENG LI-HUA, QIN SHAN. Effect of Si₃N₄ on crystallinity of fused silica crucibles during casting. *Refractories*, 2016, **50(4)**: 248–251.
- [17] LI QIAN, MA DE-WEN, JIANG YIN-HONG, *et al.* Effect of cristobalite content on the properties of ceramic core in making directionally solidified hollow blade. *Journal of Materials Engineers*, 1994, **5**: 18–19.