

# 空心叶片氧化铝基陶瓷型芯高温高压脱芯工艺研究

李彪, 姜延春, 于波, 苏贵桥, 刘孝福, 郭新力

(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)

**摘要:** 与燃机叶片用氧化硅基陶瓷型芯相比, 氧化铝基陶瓷型芯强度高, 耐高温性能好, 但脱出性较差, 制约氧化铝基型芯广泛使用。采用高温高压KOH水溶液作脱芯液, 以某燃机空心叶片试验件为研究对象, 通过设计正交试验, 研究了温度、压力、浓度对脱芯反应速率的影响规律。基于数据计算、理论分析及试验验证结果, 得出温度是影响脱芯速率的主要因素, 其次为压力, 且随着温度及压力升高, 脱芯效率均显著提升。采用优选方案, 脱出了空心叶片中的氧化铝基陶瓷型芯。

**关键词:** 空心叶片; 高温高压; 脱芯工艺

涡轮叶片是燃气轮机的核心热端部件, 新型燃气轮机要求涡轮前进口温度不断升高, 以提高燃机效率和使用寿命, 对叶片承温能力的要求越来越苛刻。通过前置陶瓷型芯生产具有气冷内通道的空心叶片, 是改善叶片冷却条件, 进而提高叶片承温能力的主要途径。燃气进口温度的不断提高使叶片冷却通道越来越迂回曲折, 陶瓷型芯的结构也日趋复杂。涡轮叶片常用陶瓷型芯主要有氧化铝基和氧化硅基两种, 相比于后者, 氧化铝基陶瓷型芯具有较好的冶金化学稳定性和抗蠕变性能, 可保证定向柱晶和单晶空心叶片的尺寸精度和合格率, 降低叶片生产成本<sup>[1-2]</sup>。由于型芯基体材料 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化学性能稳定, 常温常压下难与酸碱腐蚀液发生反应, 脱出性较差, 成为制约氧化铝基型芯广泛使用的一大瓶颈。

陶瓷型芯的脱出是通过脱芯液对型芯材料颗粒间连接处的腐蚀破坏来实现的。氧化铝基型芯早期脱芯工艺多使用含氟离子的物质, 如氟盐或HF, 由于氟离子的挥发会对人体和环境造成严重危害, 氟盐脱芯法已经禁止应用于试验和生产中。目前国外相关企业倾向于采用碱溶液作为脱芯介质, 在高温高压条件下, 脱出铸件中氧化铝基陶瓷型芯, 取得了一定进展<sup>[3-5]</sup>。国内相关研究工作开展较少, 对氧化铝基型芯高温高压脱芯机理、各工艺参数对型芯脱除效果影响并不十分清楚。现有工艺大多脱芯周期较长, 效率低, 如压力扰动脱芯法, 需循环改变体系压力, 工艺复杂; 高压射流脱芯法, 对具有弯曲内腔结构的叶片难以取得理想脱芯效果等<sup>[6]</sup>。

本文采用高温高压的KOH水溶液作脱芯液, 对型芯脱芯工艺展开研究, 以期获得复杂内腔结构空心叶片氧化铝基陶瓷型芯高效脱芯工艺, 为氧化铝基陶瓷型芯的研制、脱除及推广使用提供数据支持。

## 1 试验材料及设备

叶片试验件如图1所示, 陶瓷型芯如图2所示。型芯基体材料为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 脱芯液为KOH水溶液, KOH为工业用片状氢氧化钾, 纯度不低于95%。

### 作者简介:

李彪(1988-), 男, 工程师, 主要从事陶瓷型芯的研究工作。电话: 024-25852311-341, E-mail: 445120503@qq.com

中图分类号: TG222

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)01-0001-06

### 基金项目:

04专项“航空航天轻量化精密清洁铸造创新能力平台建设”(2017ZX04014001)。

### 收稿日期:

2018-10-24 收到初稿,

2018-11-09 收到修订稿。

试验所用设备为100 L高温高压脱芯釜。该设备工作温度350~400 ℃，工作压力5~25 MPa，且具备加热自升压功能。

## 2 试验过程及方法

### 2.1 高温高压脱芯设备自升压曲线测定

向耐腐蚀料桶中加入质量浓度为70%的KOH溶液，溶液填充率为75%，常温下分别预充5 MPa、8 MPa、10 MPa、12 MPa、15 MPa、18 MPa的N<sub>2</sub>，加热KOH溶液，N<sub>2</sub>同时受热膨胀，压力升高，记录KOH溶液升温至不同温度时脱芯设备压力值，绘制自升压曲线。

### 2.2 高温高压脱芯试验

设计三因素、三水平的正交试验，见表1。采用极差分析法研究各因素对型芯脱芯性能的影响规律，探寻优化方案。

脱芯试验步骤：① 将叶片试验件和脱芯碱液置于反应料桶中，安装在脱芯釜内；② 外加N<sub>2</sub>至体系压力达到预加压力值；③ 加热料桶，至碱液温度和压力达到试验设定值；④ 反应一段时间后，停止加热并逐渐泄压；⑤ 打开釜体，拆卸料桶，取出铸件，用热水冲洗铸件表面及内腔；⑥ 检测脱芯效果，若型芯未完全脱出，重复步骤1-5，直至型芯全部脱出。

### 2.3 脱芯效果检测

采用称重法、X射线照相法、内窥镜照相法相结合检测叶片脱芯效果。

称重法可以定量计算每次试验脱芯率。试验步骤：① 叶片蜡模压制前，称量陶瓷型芯质量，记为M<sub>0</sub>；② 叶片脱芯前，称量叶片质量，记为M<sub>1</sub>；③ 脱芯结束后，使用热水冲洗叶片表面及内腔，烘干后称重，反复数次，直至叶片质量不再减轻，消除粘滞反应物粘留在叶片内腔，对数据测量产生影响，记录此时叶片质量为M<sub>2</sub>。叶片脱芯率C根据式(1)计算。

$$C = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

X射线照相法检测叶片脱芯效果，试验步骤：① 将检验粉料均匀填入叶片内腔通道；② 振动叶片，使检验粉料充分填满整个通道；③ 将叶片置于X射线中进行检验。

采用内窥镜照相法检测，将内窥镜头直接插入叶片内腔通道拍照，可辅助观察型芯脱出情况。

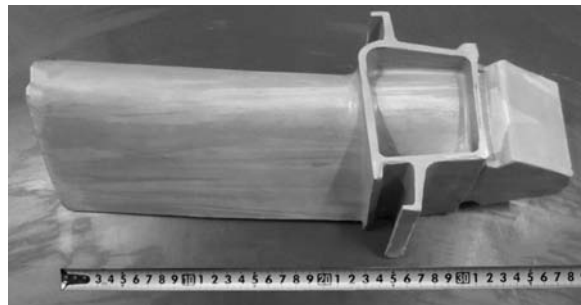


图1 叶片试验件

Fig. 1 Experimental blade

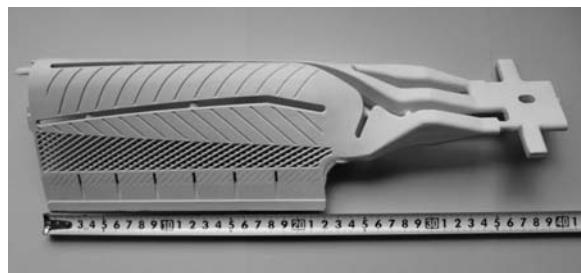


图2 氧化铝基陶瓷型芯

Fig. 2 Alumina-based ceramic core

表1 高温高压脱芯试验方案设计

Table 1 Experimental design for de-core process

因素组合	A-脱芯液浓度/%	B-脱芯压力/MPa	C-脱芯温度/℃
A1B1C1	65	15	370
A1B2C2	65	20	380
A1B3C3	65	25	390
A2B1C2	70	15	380
A2B2C3	70	20	390
A2B3C1	70	25	370
A3B1C3	75	15	390
A3B2C1	75	20	370
A3B3C2	75	25	380

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 高温高压脱芯设备自升压

高温高压脱芯设备在不同预加压条件下自升压曲线见图3。由图可知，预加压力越大，自升压幅度越高。预加压力为5 MPa时，碱液升温至400 ℃，脱芯设备压力升至9.8 MPa，自升压4.8 MPa；预加压力为18 MPa时，碱液升温至400 ℃，脱芯设备压力升至30.1 MPa，自升压12.1 MPa。

脱芯设备为密闭高压容器，容器内的混合气体相互间不发生反应。由气体状态方程 $PV=nRT$ 可知，密闭容器中的气体压力 $P$ ，随温度 $T$ 、物质的量 $n$ 的升高呈直线上升。但由于反应料桶中的液体在升温过程中存在蒸气压，且液体高温膨胀压缩 $N_2$ 做功，使得 $N_2$ 温度与压力之间呈较为复杂的曲线变化，与理想气体状态方程偏差较大。预充 $N_2$ 压力越高， $N_2$ 物质的量增大，碱液加热温度越高，液体膨胀对 $N_2$ 做功越多，设备自升压幅度越大，与曲线斜率变化情况吻合。

叶片脱芯时，可根据设定的试验温度在自升压曲线上选取相应的预加压值，碱液温度达到设定值的同时， $N_2$ 膨胀自升压使体系压力同样达到试验设定值，以节省成本，缩短周期，提高效率。整个脱芯过程在静态的高温高压环境下进行，无需交替往复改变体系压力，工艺操作较为简单。

### 3.2 工艺参数对叶片脱芯速率的影响

#### 3.2.1 正交试验结果分析

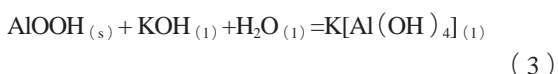
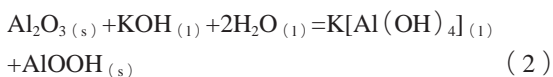
按表1设计方案进行脱芯试验，每炉次试验放置3个叶片，按式(1)计算脱芯率，并取其算术平均值。反应12 h后，叶片脱芯率如表2所示。

表2中， $K_i$ 值为各因素在 $i$ 水平下的脱芯率之和， $k_i$ 为其算术平均值。正交试验结果分析显示，因素C极差最大，因素B次之，因素A极差最小，即脱芯温度对型芯脱出效率影响最为显著，其次为压力。根据计算结果，三因素均表现为 $k_3 > k_2 > k_1$ ，优选方案应为A3B3C3。但脱芯浓度 $k$ 值变化较小，表明在高温高压条件下，碱液浓度升高，脱芯效率稍有提升，但并不显著。

对RJ07号叶片进行X光检测，经12 h高温高压脱芯后，型芯排气边易与碱液接触的部位均已顺利脱出，见图4所示。进气边处内腔通道狭长，碱液流通及产物排出速率缓慢，脱出困难，X光照片上可观察到明显的残芯边界。使用内窥镜辅助观测脱芯效果，在进气边处可观察到残芯(图5)。

#### 3.2.2 温度对型芯脱除速率的影响

型芯基体材料 $\alpha-Al_2O_3$ 在高温KOH水溶液中溃散溶解，发生的主要反应见式(2)和式(3)：



上述反应可以用以下简化模型描述：①反应物扩散，即 $OH^-$ 通过固液相边界扩散至 $Al_2O_3$ 表面；②界面化学反应，即 $OH^-$ 吸附于 $Al_2O_3$ 表面上，发生式(2)

化学反应后，生成 $AlOOH$ 和 $[Al(OH)_4]^-$ ， $AlOOH$ 和 $[Al(OH)_4]^-$ 从反应界面上脱附， $AlOOH$ 继续与 $OH^-$ 反应生成 $[Al(OH)_4]^-$ ；③ $[Al(OH)_4]^-$ 从固体表面扩散至溶液中<sup>[7]</sup>。

$\alpha-Al_2O_3$ 属于三方晶系，晶体结构见图6。氧原子与铝原子以共价键结合，形成原子晶体<sup>[8]</sup>。由于Al-O键键能较大， $\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构及化学性质极为稳定。高浓度强碱溶液提供富 $OH^-$ 环境， $\alpha-Al_2O_3$ 的溶解，本

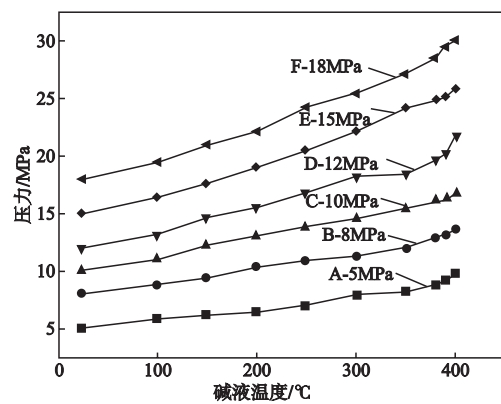


图3 脱芯设备自升压曲线

Fig. 3 Self-boost curves of core leach equipment

表2 高温高压脱芯试验结果  
Table 2 Results of de-core experiments

因素组合	脱芯率		脱芯试验结果			平均脱芯率/%	
	编号	/%	编号	脱芯率/%	编号		脱芯率/%
A1B1C1	RJ01	41.7	RJ02	43.5	RJ03	41.4	42.2
A1B2C2	RJ04	47.6	RJ05	50.1	RJ06	48.7	48.8
A1B3C3	RJ07	55.2	RJ08	53.7	RJ09	54.6	54.5
A2B1C2	RJ10	44.5	RJ11	46.9	RJ12	48.1	46.5
A2B2C3	RJ13	51.2	RJ14	53.8	RJ15	51.6	52.2
A2B3C1	RJ16	45.8	RJ17	47.2	RJ18	44.1	45.7
A3B1C3	RJ19	49.5	RJ20	51.2	RJ21	51.7	50.8
A3B2C1	RJ22	43.2	RJ23	42.6	RJ24	46.2	44.0
A3B3C2	RJ25	50.8	RJ26	52.4	RJ27	50.4	51.2
			A	B	C		
		$K_1$	144.5	140.5	131.9		
		$K_2$	145.4	145.0	146.5		
		$K_3$	146.0	150.4	156.5		
极差计算		$k_1$	48.2	46.8	44.0		
		$k_2$	48.5	48.3	48.8		
		$k_3$	48.7	50.1	52.2		
		极差	0.5	3.3	8.2		

质上是OH<sup>-</sup>对Al-O键的破坏，取代氧原子与铝原子配位，形成AlOOH与[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>，OH<sup>-</sup>再破坏AlOOH羟基中的O-H键生成[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的过程。由于Al-O键稳定性更高，故式(2)反应进行得较为缓慢。

简化模型中的反应速率主要受两方面因素影响，一是界面反应速率，即受Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在KOH溶液中的溶出动力学行为影响。对该模型作以下几点假设：①三步骤为串联过程；②参与反应的固相物料按球形处理；③反应体系为恒温状态；④液态KOH浓度高，物质的量远大于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，反应过程溶液浓度不变。

界面反应速率与温度的关系可以用式(4)表示：

$$-\frac{dm}{dt} = k_r S C_s^n = A e^{-\frac{E_a}{RT}} S C_s^n \quad (4)$$

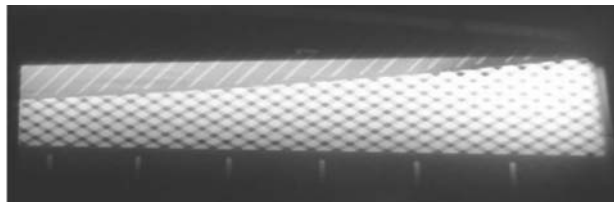
式中， $m$ 为体系中反应物质量， $t$ 为溶出时间， $k_r$ 为界面化学反应速率常数， $S$ 为反应界面面积， $C_s$ 为反应物在固体表面的摩尔浓度， $n$ 为反应级数， $A$ 为阿伦尼乌斯常数， $E_a$ 为实验活化能，是与温度无关的常数， $T$ 为反应温度， $R$ 为摩尔气体常数。

由式(4)可知，提高脱芯反应温度，可显著提高脱芯界面化学反应速率常数，进而加快界面化学反应速率，促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在KOH中的溃散溶解，进而提高脱芯效率。

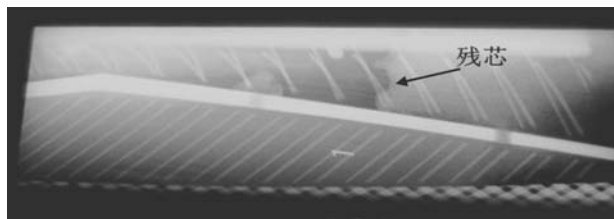
影响型芯溃散溶解的第二个因素是反应产物的扩散速率。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的溶解属于近静态过程，生成物为AlOOH和[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>，AlOOH为中间反应产物，存在时间较短，[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>是AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>在水溶液中的存在形式。随着反应进行，[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>在型芯表面至碱溶液中形成浓度梯度，靠近未反应型芯部位，[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度较大，远离未反应型芯的溶液中，[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>浓度较小，如图7所示。反应一段时间后，在陶瓷型芯与碱溶液的固液界面处，[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的浓度已达到或超过氧化铝饱和浓度，影响反应向正向进行。加快[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>扩散速率，降低浓度梯度，是保证反应连续进行的重要条件。

离子在溶液中的扩散速率受溶液表面张力影响。温度升高，分子间引力减弱，液体分子从内部到表面所需的能量减小，饱和蒸气压及气相中分子密度增大，气相分子对液体表面分子的引力增大，液体表面张力减小，扩散速率增快。温度升高还可使分子振动加强，内聚力变小，粘度降低，加速反应产物排出。

综上所述，提高脱芯温度，可增大脱芯界面化



(a) 排气边



(b) 进气边

图4 叶片脱芯效果X光检测照片

Fig. 4 X-ray photographs of blade for de-core effects

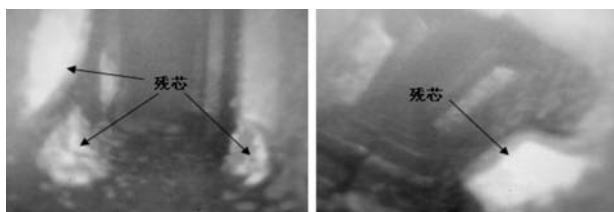


图5 叶片进气边内窥镜检测照片

Fig. 5 Endoscopy photograph of blade inlet side for de-core effects

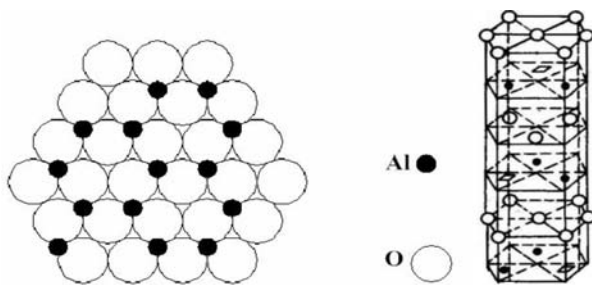


图6 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体结构

Fig. 6 Crystal structure of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

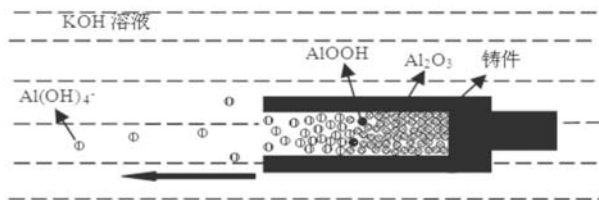


图7 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶解反应离子扩散示意图

Fig. 7 Schematic diagram of ions diffusion during dissolution reaction of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



学反应速率常数,降低溶液表面张力和粘度,加快脱芯反应速率。温度是影响脱芯效率的主要因素。

### 3.2.3 压力和浓度对型芯脱除速率的影响

在无机机械搅拌、压力扰动的静态高温高压脱芯体系中,增加体系压力,在碱液面上方与脱芯设备之间的密闭空间中形成高压环境,可增强碱液渗透性能,改善碱液与型芯界面的润湿效果。陶瓷型芯在三维空间内呈多孔状结构,涡轮叶片用氧化铝基陶瓷型芯的显气孔率高达40%以上。随着压力的增大,高渗透性碱液可通过颗粒之间的孔隙进入型芯内部,增大碱液与型芯颗粒表面的接触面积,提高脱芯反应速率,特别适用于具有弯曲内通道的叶片铸件脱芯。高压同时是高温的先决条件,只有在碱液面上方形成高压环境,增大碱液的饱和蒸气压,提高其沸点,才能保证升温过程中碱液不发生剧烈气化。

增大KOH浓度,提高体系中 $\text{OH}^-$ 含量,可在一定程度上影响高温碱液的表面张力和粘度,促进 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 向低浓度方向扩散,但由于脱芯体系中KOH物质的量远大于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,脱芯所用溶液均为富 $\text{OH}^-$ 的强碱性体系,因此,相比于温度和压力,试验条件范围内,浓度对脱芯速率的影响并不十分明显。

综合考虑设备腐蚀、试验成本及脱芯效率,可适当降低脱芯液浓度,试验优选方案为A2B3C3,即脱芯温度 $390\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力 $25\text{ MPa}$ ,碱液浓度70%。

### 3.3 优选工艺方案验证

对优选工艺方案进行验证,反应12 h后,脱芯率见表3。优选方案脱芯率高于表2中脱芯率,与分析结果吻合。

表3 优选方案试验结果

Table 3 Experimental results of optimal scheme

因素组合	叶片编号	脱芯率/%	脱芯试验结果				平均脱芯率/%
			叶片编号	脱芯率/%	叶片编号	脱芯率/%	
A2B3C3	RJ28	56.2	RJ29	57.5	RJ30	55.8	56.5

使用优选脱芯方案,再经两轮次脱芯试验,可全部脱出叶片中的氧化铝基陶瓷型芯。完成脱芯的叶片试验件见图8, X光检测照片见图9,内窥镜检测照片见图10。

## 4 结论

(1) 预充 $\text{N}_2$ 压力及碱液加热温度可显著影响设备

自升压幅度, $\text{N}_2$ 压力越大,碱液加热温度越高,自升压幅度越大。根据自升压曲线,选定预加压力值,可保证脱芯体系同时达到试验所需温度及压力值。

(2) 升高脱芯温度及压力,增大碱液浓度,均可不同程度加快脱芯速率,其中,脱芯温度为主要影响因素,其次为压力。正交试验优选方案为脱芯温度 $390\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力 $25\text{ MPa}$ ,碱液浓度70%。

(3) 使用优选方案,经三次脱芯循环,可脱出空心叶片试验件中的氧化铝基陶瓷型芯。



图8 完成脱芯的叶片试验件

Fig. 8 Experimental blade after de-core treatment

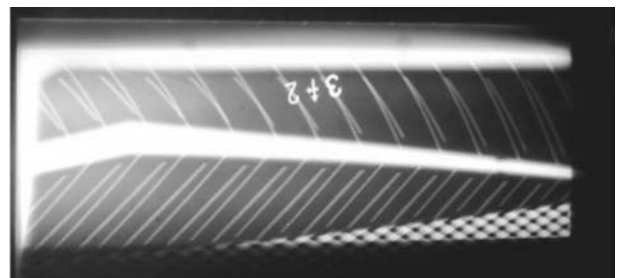


图9 完成脱芯叶片进气边X光检测照片

Fig. 9 X-ray photograph of experimental blade inlet side after de-core treatment

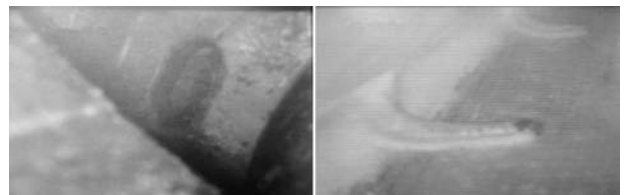


图10 完成脱芯叶片进气边内窥镜检测照片

Fig. 10 Endoscopy photographs of experimental blade inlet side after de-core treatment

**参考文献:**

- [1] Greskovich C D, Devries R C. Alumina-based ceramic for core materials: U. S. Patent, No. 4156614 [P]. 1979.
- [2] 王飞, 李飞, 刘河州, 等. 高温合金空心叶片用陶瓷型芯的研究进展 [J]. 航空制造技术, 2009 ( 19 ): 60-64.
- [3] Max Eric Schlienger, Michael D Baldwin, Ariel Eugenio. Method and apparatus for removing ceramic material from cast components: U. S. Patent, No. 6739380 B2 [P]. 2004-5-25.
- [4] Sangeeta D, Niskayuna. Method of dissolving or leaching ceramic cores in airfoils: U. S. Patent, No.5779809 [P]. 1998-7-14.
- [5] Thomas J Thornton, Julie A Faison, et al. Method for removing ceramic material from casting using caustic medium with oxygen getter: U. S. Patent, No.5679270 [P]. 1997-10-21.
- [6] 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.
- [7] 赵中亮. 镍基单晶涡轮叶片用氧化铝陶瓷型芯脱除工艺研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2014.
- [8] 谭训彦, 王昕, 尹衍升, 等.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构与价电子结构 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 ( S1 ): 18-23.

---

## Leaching-Out Technology of Alumina-Based Ceramic Cores from Hollow Blades Using High Temperature and High Pressure Alkaline Solutions

LI Biao, LOU Yan-chun, YU Bo, SU Gui-qiao, LIU Xiao-fu, GUO Xin-li

(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

**Abstract:**

Compared with silica-based ceramic cores for gas turbine blades, alumina-based ceramic cores are characterized by higher strength and better performance at high temperatures, while their poor leach ability limits the applications of the cores. KOH solutions at high temperatures and high pressures were used as leaching agents to study the leaching-out rates of alumina-based ceramic cores for a certain gas turbine hollow blade. The specially designed orthogonal experiments were carried out to analyze the effects of temperature, pressure and mass concentration of solutions on leaching rate. Based on numerical calculation, theoretical analysis and experimental results, temperature is the main factor affecting the leaching-out rate, followed by pressure, and with the increase of temperature and pressure, the leaching-out rate is significantly improved. The alumina-based ceramic core could be removed from the hollow blade by adopting the optimum scheme.

**Key words:**

hollow blade; high temperature and high pressure; leaching-out technics

---