

方石英的含量对氧化硅陶瓷型芯性能的影响

刘利俊¹, 刘超², 玄伟东¹, 杜路发¹, 邵玮¹, 任忠鸣¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444;

2. 沈阳职业技术学院科技学院, 辽宁沈阳 110045)

摘要: 以石英玻璃粉为基体, 方石英为矿化剂, 陶瓷铸造蜡为增塑剂, 利用热压注法制备了氧化硅陶瓷型芯, 研究了方石英添加量对氧化硅陶瓷型芯性能的影响。研究表明: 随着方石英添加量的增加, 陶瓷型芯样品中石英玻璃析晶含量先增大后减小, 样品的收缩率及高温挠度逐渐减小, 高温强度先增加后减小, 显气孔率随方石英添加量的增加逐渐增大。经验证, 在烧结温度为1 200 ℃下, 方石英的最佳添加量为5%时, 氧化硅陶瓷型芯的综合性能最好。

关键词: 氧化硅陶瓷型芯; 方石英添加量; 石英玻璃析晶; 综合性能

作者简介:

刘利俊(1992-), 男, 硕士生, 研究方向为高温合金叶片陶瓷型芯。
E-mail: 1078541531@qq.com

通讯作者:

玄伟东, 男, 副研究员,
E-mail: wdxuan@shu.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)06-0634-06

基金项目:

国家自然科学基金重点项目(51604172); 上海市重大专项课题(08DZ1130100); 上海市科委项目(17JC1400602); 上海市科研-科委项目科委-高分辨扫描电镜应用于金属合金显微组织的三维形态分析方法(V.10-0110-18-004)。

收稿日期:

2018-12-05 收到初稿,
2019-02-28 收到修订稿。

航空发动机是航空飞行器的重要部件, 被誉为航空工业“皇冠上的明珠”。发动机叶片是航空发动机的“心脏”部件, 叶片性能的好坏决定了航空发动机的性能^[1]。陶瓷型芯形成叶片的复杂内腔, 决定了空心叶片的内腔尺寸精度、浇注合格率及铸造成本, 是制备空心涡轮叶片的关键。随着空心叶片由等轴晶叶片向定向凝固柱状晶叶片及单晶叶片的转变发展, 对陶瓷型芯性能要求变得越来越高^[2-3]。

氧化硅陶瓷型芯具有线膨胀系数小(当温度由20 ℃升至1 200 ℃时, 线膨胀系数仅由 $0.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 增至 $1.1 \times 10^{-6}/\text{℃}$), 抗热震稳定性好, 高温化学性能稳定^[4-5]等优异的综合性能, 在高温条件下浇注时, 成品率高, 易于被碱液腐蚀脱芯^[6-9], 是目前应用最广泛的陶瓷型芯。

方石英是一种性质稳定的 SiO_2 , 以一种立方晶系结构存在, 是由精选脉石英矿经1 500 ℃左右高温煅烧, 无污染粉磨加工、磁选、分级而成, 或者由石英玻璃析晶而成。而石英玻璃是一种无定形的 SiO_2 , 当石英玻璃被加热至1 200 ℃左右时, 会发生由无定型的非晶态向晶态的转变, 析出方石英。在降温过程中, 当温度为217 ℃左右时, 由于晶型转变伴随的体积效应会产生内应力, 致使型芯内部产生微裂纹, 导致型芯强度下降^[10]。另一方面, 由于方石英是一种高温性能稳定的物质, 一定量方石英的存在能够提升陶瓷型芯的高温性能^[11]。因此, 为了保证陶瓷型芯在铸造过程中有良好的使用性能, 方石英的含量必须要控制在一定范围内。

本文通过在原粉末中添加方石英, 研究了方石英添加量对氧化硅陶瓷型芯综合性能的影响。本文以石英玻璃粉为基体, 经高温煅烧的方石英为添加剂, 陶瓷铸造蜡为增塑剂, 利用热压注法制备了氧化硅陶瓷型芯, 通过在型芯中加入不同含量的方石英, 来研究方石英含量对型芯性能的影响。

1 试验过程

1.1 制备工艺

本试验所用的原料是高纯熔融石英玻璃粉(连云港忠实矿产品有限公司), 其化学成分如表1所示, 利用激光粒度仪测试其粒度分布如表2所示。添加剂选用的是325目高纯方石英粉(连云港忠实矿产品有限公司), 其化学成分如表1所示,

增塑剂为陶瓷铸造蜡（上海泰尔精蜡有限公司）。陶瓷型芯采用热压注法成形。首先将石英玻璃粉与方石英进行球磨混合，球磨时间大约为12 h，其中方石英添加量分别为0.5%、10%和15%。然后将混合料与17%的增塑剂混合，在90℃下保温并搅拌均匀6 h，然后用热压注机（德富实业有限公司）压制成尺寸为64 mm × 10 mm × 4 mm的样品，注射压力是25 MPa。将压制好的样品坯体经修边、去毛刺处理后，在盛有 α - Al_2O_3 粉末的烧结钵内埋粉烧结，烧结温度为1 200℃，并保温6 h，最后随炉冷却至室温得到烧成样品。

1.2 性能表征

试样的线收缩率用游标卡尺测量烧结前后的尺寸变化并进行计算，试样的气孔率和体积密度采用阿基米德排水法测量，采用WDW-300万能试验机（长春科新试验仪器有限公司）测定样品的室温抗弯强度及高温抗弯强度，跨距是30 mm，加载速率为0.5 mm/min。进行高温抗弯测试时，将型芯样品放入试验机加热区内升温至1 500℃，保温30 min后开始测试。高温挠度测量采用双支点法，将烧结后的陶瓷型芯放入箱式电阻炉中，以5℃/min的升温速率升到1 500℃并保温30 min，然后随炉冷却到室温，测得型芯热变形量。以上数据均为三个样品测试结果的平均值。利用X射线衍射仪（日本理学的D/MAX型）对型芯样品进行物相分析，测试选用CuK α 射线，步长0.02°，扫描速度10°/min。利用扫描电子显微镜观察样品的断口及显微组织（日本HITACHI公司SU-1500型），测试选用电压15 kV，样品测试面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 方石英添加量对样品物相的影响

图1是不同方石英添加量下型芯样品的XRD图谱。由图中可知，随着方石英添加量的增加，晶体衍射峰强度越来越高，说明烧结后样品中方石英含量越来越高。值得注意的是型芯样品中方石英主要由两部分组成，一部分是添加的方石英，另一部分是型芯样品中石英玻璃中析出的方石英。为了说明图1中XRD图谱的变化，对其进行定量分析。图2是不同方石英添加量下型芯的方石英含量。由图可知，当方石英添加含量从0增加到15%时，型芯中的方石英从最初的7.10%增加到27.65%。图3是不同方石英添加量下型芯样品中析出方石英的含量，将图2中样品的方石英含量对应的减去方石英添加量，就可以得到方石英析出量。由图3可知，方石英添加量在0~10%之间时，样品中方石英的析出量从7.1%增加到14.32%，这是因为添加的方石英在

表1 陶瓷型芯粉料化学组成

Table 1 Chemical composition of ceramic core powder $w_B/\%$

粉料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
石英玻璃	≥ 99.99	微量	≤ 0.01	微量
方石英	≥ 99.9	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.05

表2 石英玻璃粉的粒度分布

Table 2 Particles size of fused silica

粉料粒径/ μm	< 10	10~30	30~50	50~95
含量/%	15.43	39.14	30.84	18.12

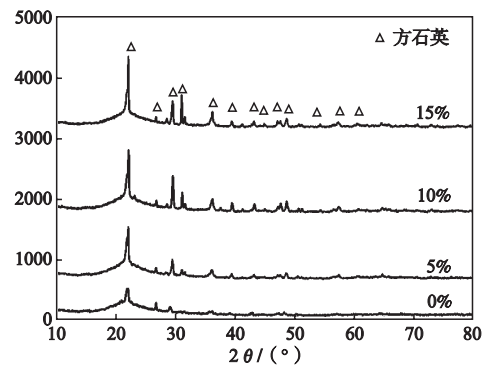


图1 不同方石英添加量下型芯的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of cores with different amounts of cristobalite

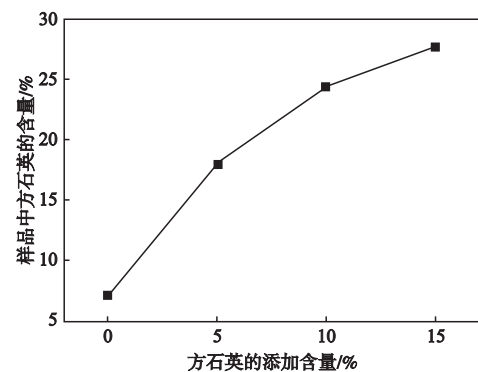


图2 不同方石英添加量下型芯的方石英含量

Fig. 2 Cristobalite content of cores with different amounts of cristobalite

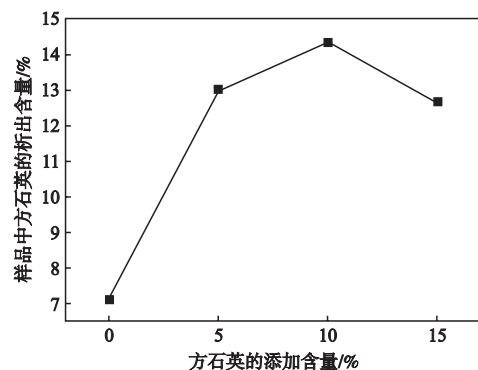


图3 不同方石英添加量下型芯析出的方石英含量

Fig. 3 Separated out cristobalite content of cores with different amounts of cristobalite

型芯样品中起到异质形核的作用,促进了石英玻璃析晶^[12]。方石英添加量从10%增加到15%时,样品中方石英的析出量从14.32%减小到12.65%。其原因可能是方石英的热膨胀系数要高于二氧化硅,在高温下发生膨胀,对周围的石英玻璃会产生压应力而抑制析晶^[13]。

2.2 方石英含量对断口形貌的影响

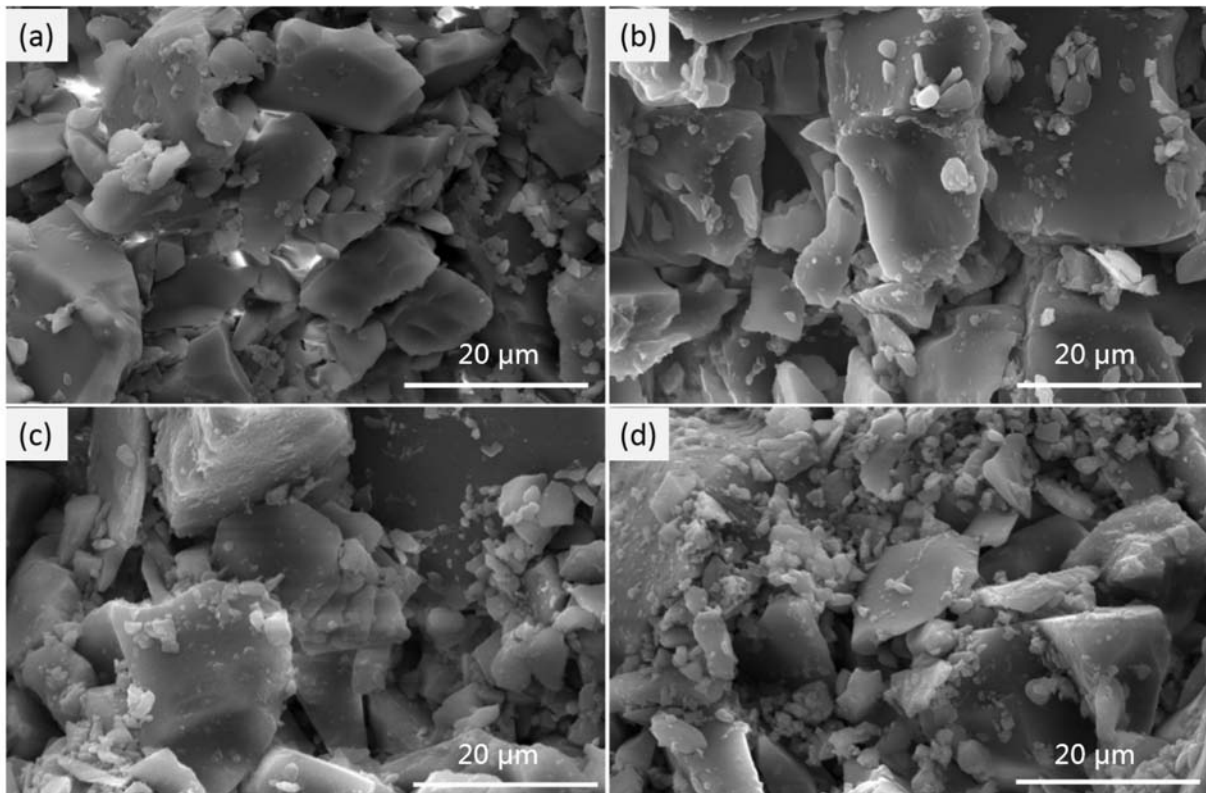
图4是在不同方石英添加量下型芯样品的断口形貌图。由图可知,在未添加方石英的型芯断口中,石英玻璃颗粒间结合紧密,断面上颗粒体积较大。随着方石英添加量的增加,空隙越来越多,颗粒间结合越来越疏松,断面上颗粒的体积越来越小,存在于大颗粒之间的细小颗粒越来越多,烧结程度较低。可以确定这些细小颗粒就是添加的方石英,它们分散于石英玻璃颗粒之间,起着阻碍石英玻璃颗粒之间的结合即抑制烧结的作用。

2.3 方石英添加量对样品力学性能的影响

图5是不同方石英含量的陶瓷型芯样品在1 500 °C下的高温强度。由图可知,随着方石英含量的增加,

型芯的高温抗弯强度先增大后减小,当方石英添加量为5%时,型芯的高温强度达到了最大值为28.50 MPa。结合图2可知,此时型芯样品中的方石英含量为18%,主要是因为方石英具有高熔点和硬度,且在高温下构成了型芯骨架,限制型芯的蠕性流动,提高了型芯的力学性能。并不是型芯中的方石英含量越多越好,当型芯样品中的方石英含量从18%增加到27.65%时,型芯样品的高温强度从29.50 MPa降低到6.23 MPa,其原因可能是方石英含量过高时,方石英的二次晶型转变带来的体积效应产生了较大的内应力使得型芯内部产生更多的微裂纹^[14],这种微裂纹的存在降低了型芯的抗弯强度。由于陶瓷型芯主要应用于单晶空心叶片的铸造,其高温抗弯强度越高越好,所以方石英的添加含量为5%时高温强度较为理想。

图6是不同方石英添加量下型芯样品的高温挠度。由图可知,型芯的高温挠度随着方石英的含量增加而降低,其原因是随着方石英添加量的增加,样品中方石英含量在逐渐增加。根据已有理论,氧化硅陶瓷型芯的高温性能主要取决于烧结后方石英的含量,方石英的产生将抑制陶瓷型芯在高温下的液相流动,增加



(a) 无方石英; (b) 5%方石英; (c) 10%方石英; (d) 15%方石英

图4 不同方石英添加量下型芯的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphology of cores with different amounts of cristobalite

型芯的高温抗蠕变性,降低型芯的高温挠度。在陶瓷型芯高温铸造的过程中,要求陶瓷型芯具有较小的高温挠度。当方石英的添加含量为5%时,型芯的高温挠度为0.76 mm,随着方石英含量的增加,型芯样品的高温挠度变化不大,其值均小于1 mm,都可以满足陶瓷型芯的要求。

图7是不同方石英添加量下型芯样品的室温强度。由图可知,随着方石英含量的增加,型芯的室温抗弯强度逐渐减小。其原因可能是:一方面,从图9分析可得,由于方石英加入量越大,其显气孔率越大,也就是说氧化硅型芯样品中颗粒之间结合程度较低,导致其室温抗弯强度呈现降低趋势。另一方面,Uhlmann^[12]根据均质形核理论,推算出在1 300 °C下的形核孕育时间为 5×10^4 s,因此在1 200 °C下均匀形核并发生析晶反应几乎是不可能的。根据本试验情况,在1 200 °C已经发生了析晶反应,可以推断该析晶反应是非均匀形核,因此,加入一定量的方石英会促进析晶过程的形核速率。然而析晶过程会引起体积的变化,继而造成型芯内部的结合力下降,通常还会产生大量的微裂纹

诱导其断裂^[14],导致氧化硅陶瓷型芯的室温抗弯强度会下降,而方石英添加量越大,这种作用也越明显。因此,随着方石英添加量的增多,烧结后样品的致密度在逐渐降低,气孔率随之增大,型芯的室温强度随方石英添加量的增大而降低。

2.4 不同方石英的含量对样品收缩率的影响

图8是不同方石英添加量下型芯的收缩率。由图可得,随着方石英含量的增加,氧化硅陶瓷型芯的收缩率逐渐减小,主要是因为石英玻璃在高温下产生粘性流动^[15],而方石英是一种共价键较强的晶体,高温下性能稳定且熔点较高,当晶态方石英加入到非晶态的石英玻璃粉中时,在烧结过程中,方石英晶体相具有抑制石英玻璃粉粘性流动的作用^[16-17],抑制型芯的烧结,从而会降低收缩率,添加量越大,这种抑制作用越明显,对应的收缩率越小。虽然方石英的添加含量越多,陶瓷型芯的收缩越小,但是当方石英的含量超过5%时,型芯的收缩率变化不大。

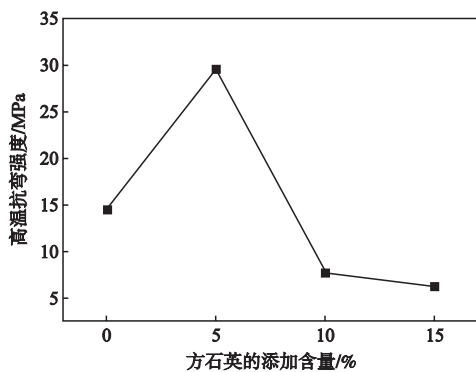


图5 不同方石英添加量下型芯的高温抗弯强度

Fig. 5 High temperature bending strength of cores with different amounts of cristobalite

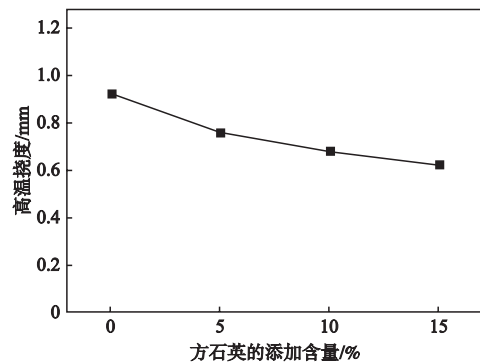


图6 不同方石英添加量下型芯的高温挠度

Fig. 6 High temperature deflection of cores with different amounts of cristobalite

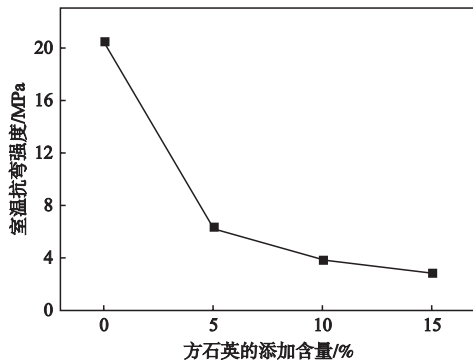


图7 不同方石英添加量下型芯的室温抗弯强度

Fig. 7 Bending strength of cores with different amounts of cristobalite

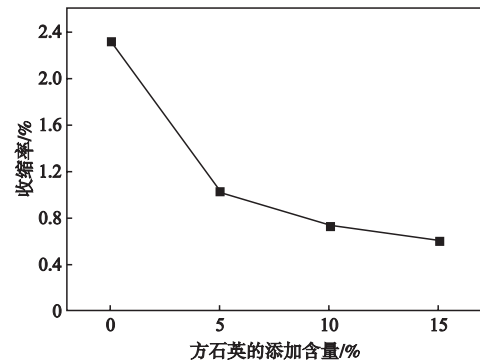


图8 不同方石英添加量下型芯的收缩率

Fig. 8 Shrinkage rate of cores with different amounts of cristobalite

2.5 方石英含量对样品气孔率、体积密度的影响

图9和图10分别为不同方石英添加量下型芯的显气孔率和体积密度。由图可知,随着方石英添加含量的增加,陶瓷型芯的气孔率逐渐增大,而体积密度逐渐减小。结合图4可知,随着方石英添加量的增加,空隙越来越多,颗粒间结合越来越疏松,断面上颗粒的体积越来越小,存在于大颗粒之间的细小颗粒越来越多,烧结程度较低,导致了颗粒之间的距离较大,相对应的气孔尺寸或数量就较多,导致整个型芯呈现较大的显气孔率。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^[18]为:

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

式中: 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等人的研究揭示了关于之前公式的规律^[19]。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运动,减小了收率的效应,增加了显气孔率,减小了体积密度。

综上所述,从型芯高温性能的角度考虑,结合物理性能的变化,在烧结温度为1 200 °C,添加适量的方石英(5%),既能提高型芯的高温性能,又能减小型芯的收缩率和增大孔隙率,使其在铸造能够承受金属液热应力的冲击同时,也具备了较高的溶出性。

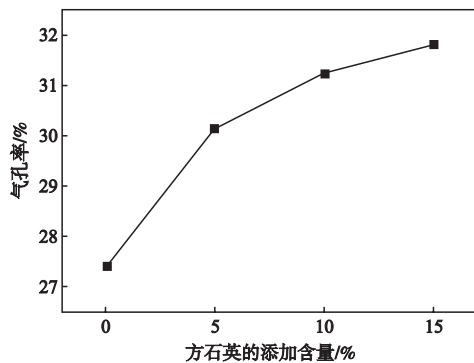


图9 不同方石英添加量下型芯的显气孔率

Fig. 9 Apparent porosity rate of cores with different amounts of cristobalite

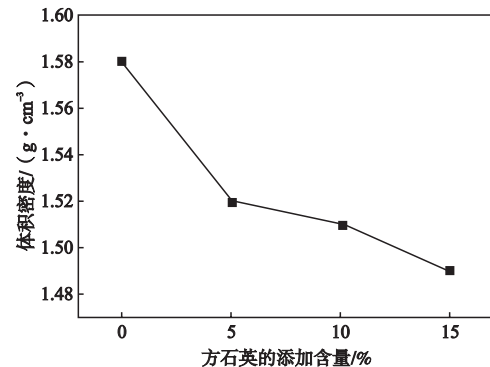


图10 不同方石英添加量下型芯的体积密度

Fig. 10 Bulk-density of cores with different amounts of cristobalite

3 结论

(1) 方石英的添加含量为10%时,型芯样品中的方石英的析晶量最大,为14.32%。随着方石英添加量的增加,样品的高温强度先增加后减小,且在添加5%方石英含量时达到最大值28.50 MPa;而高温挠度则不断地在减小,在添加量从5%增加到10%,则变化不

大,可满足要求。

(2) 随着方石英添加量的增加,氧化硅陶瓷型芯样品的收缩率逐步降低,显气孔率逐步增加。在烧结温度为1 200 °C下,添加5%方石英,可以制备出物理性能和高温性能最佳的陶瓷型芯。

参考文献:

- [1] 刘大响,程荣辉.世界航空动力技术的现状及发展动向[J].北京航空航天大学学报,2002,28(5):490-496.
- [2] 顾国红,曹腊梅.熔模铸造空心叶片用陶瓷型芯的发展[J].铸造技术,2002,23(2):81-83.
- [3] 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.
- [4] KIM E H, CHO G H, YOO Y, et al. Development of a new process in high functioning ceramic core without shape deformation[J]. Ceramics International, 2013(39):9041-9045.
- [5] XU Zilin, ZHONG Jiangwei, SU Xianglin, et al. Experimental study on mechanical properties of silica-based ceramic core for directional solidification of single crystal superalloy[J]. Ceramics International, 2018, 44:394-401.
- [6] Roth. Core moulding composition: 4989 664 [P]. US Patent, 1991-02-05.
- [7] RaJeev V. N, John Corrigan. Reinforced quartz cores for directional solidification casting process: 6029736 [P]. US Patent, 2000-02-29.

- [8] LONG Y C, LIU Z Y, GUO M, et al. Effect of sintering temperature on properties of silica based ceramic core [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2011, 16 (4) : 591-596.
- [9] THIERRY J E C, VINCENT L C D, MISCHAEL F L D, et al. Process for the manufacture of thin ceramic cores for use in precision casting: 6286582B1 [P]. US Patent, 2001-09-11.
- [10] KAZEMI A, FAGHIHI-SANI M A, ALIZADEH H R, et al. Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33 (15-16) : 3397-3402.
- [11] UHLMANN D R. Crystallization and melting in glass-forming systems [M]. *Kinetics of Reactions in Ionic Systems* Springer US, 1969: 172-197.
- [12] WANG L Y, HON M H. The effect of cristobalite seed on the crystallization of fused silica based ceramic core-kinetic study [J]. *Ceramics International*, 1995, 21: 187-193.
- [13] 陈美怡, 李自德. 方石英转变及其在熔模铸造中的意义 [J]. *铸造*, 1993 (4) : 9-13.
- [14] 曹腊梅. 定向空心叶片的陶瓷型芯 [J]. *航空制造工程*, 1995 (10) : 11-15.
- [15] 郝应其. 陶瓷型芯用材料及其组织的形成机理[J]. *航空材料学报*, 1991, 11 (A09) : 56-59.
- [16] 贺靠团. 定向硅基陶芯的预烧结 [J]. *材料工程*, 1993 (3) : 24-25.
- [17] KIM K D, LEE S H, AHN H K, 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.
- [18] DUTTON R E, RAHAMAN M N. Sintering, creep, and electrical conductivity of model glass-matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75 (8) : 2146-2154.

Effects of Cristobalite Content on Properties of Silica Ceramic Cores

LIU Li-jun¹, LIU Chao², XUAN Wei-dong¹, DU Lu-fa¹, SHAO Wei¹, REN Zhong-ming¹

(1. Department of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shenyang Polytechnic College Technical Department, Shenyang 110045, Liaoning, China)

Abstract:

The ceramic core was successfully prepared by the hot injection method, where quartz glass powders were used as starting materials, cristobalite as additive, and the ceramic casting wax as the plasticizer. The effect of cristobalite content on the properties of silica ceramic core was investigated. The results showed that the degree of crystallization of fused silica increased first and then decreased with the increase of the amount of additive cristobalite; the shrinkage rate, high temperature deflection of samples decreased gradually with the increase of the amount of additive cristobalite; the high temperature strength increased first and then decreased with the increase of the amount of additive cristobalite, and the apparent porosity increased gradually with the increase of the amount of additive cristobalite. It was proven that the ceramic core with 5wt% cristobalite content has the best comprehensive properties at 1 200 °C .

Key words:

silicon oxide ceramic core; cristobalite addition; crystallization of fused silica; comprehensive properties