

# 有机硅树脂粘结 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉制备陶瓷型芯

蒲发源<sup>1</sup>, 张 阳<sup>1</sup>, 杨志彬<sup>1</sup>, 冯 浩<sup>1</sup>, 贾文锐<sup>1</sup>, 吴 晨<sup>1</sup>, 余建波<sup>2</sup>

(1. 江苏科技大学张家港校区冶金与材料工程学院, 江苏张家港 215600;

2. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

**摘要:** 以球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为基体、液态有机硅树脂为粘结剂, 通过干压法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷型芯, 考察有机硅树脂加入量对焙烧后陶瓷型芯微观组织形貌、物相组成、显气孔率、线性收缩率、体积密度以及抗弯强度的影响。结果表明, 1 500 °C 烧结温度下, 有机硅树脂浓度为0.5wt%时, 其均匀分布在球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒周围, 此时陶瓷型芯显气孔率为39%、体积密度 $2.4 \text{ g/cm}^3$ 、线性收缩率0.7%及抗弯强度35.9 MPa, 在硅树脂考察范围内抗弯强度达最高。

**关键词:** 陶瓷型芯;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 有机硅树脂; 粘结剂; 抗弯强度

大飞机是衡量一个国家军事水平以及国防实力的重要指标。大飞机生产最核心的核心部件是发动机涡轮叶片, 因其使用性能要求高、制造难度大, 所以对铸造成形陶瓷型芯提出了十分苛刻的要求, 即陶瓷型芯应具有更高的熔点和高温软化点、更好的热和化学稳定性、更好的抗急冷急热性及线膨胀系数小等特性<sup>[1-7]</sup>。为适应这种需要, 近年来, 我国加大了陶瓷型芯的研制工作。目前, 陶瓷型芯主要以氧化硅基和氧化铝基陶瓷型芯为主<sup>[8]</sup>, 研究显示, 氧化硅基陶瓷型芯脱模较好, 但与氧化铝基陶瓷型芯相比, 其化学稳定性和抗蠕变性能较差, 因而近年来氧化铝基陶瓷型芯得到快速发展。但是, 氧化铝基陶瓷型芯也存在烧成性相对较差和脱芯相对困难等问题<sup>[9-14]</sup>。

为解决氧化铝基陶瓷型芯烧成性差问题, 通常往陶瓷粉料中加矿化剂, 矿化剂粘附氧化铝颗粒周围使其发生畸变, 促进其烧结, 常见矿化剂主要有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}$ 以及稀土氧化物等<sup>[15-19]</sup>。王荣峰等<sup>[18]</sup>研究了 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响, 结果发现单独添加 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 到氧化铝后, 陶瓷型芯性能得到很大提高, 且 $\text{SiO}_2$ 效果要比 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 好。赵红亮等<sup>[20]</sup>系统研究了纳米 $\text{SiO}_2$ 对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响, 结果发现加入矿化剂对烧成后陶瓷型芯抗弯强度影响较大, 添加纳米 $\text{SiO}_2$ 比不含纳米 $\text{SiO}_2$ 烧成后陶瓷型芯抗弯强度高4倍。矿化剂的选择及含量等均是影响烧成后陶瓷型芯性能的重要因素。陈晓燕等<sup>[21]</sup>从原材料选择、型芯制备方法等方面概述了其国内外研究现状, 陶瓷型芯制备方法及烧结工艺等也是影响其性能的重要因素。

前期本课题组研究了以球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为基体、固态硅树脂为粘结剂制备氧化铝基陶瓷型芯, 结果发现在硅树脂量为15wt%时, 抗弯强度最高达77.06 MPa<sup>[22-23]</sup>。本试验以液态有机硅树脂为粘结剂, 研究液态有机硅树脂加入量对陶瓷型芯性能的影响, 从而提升型芯的综合性能, 这将为制备性能优异的陶瓷型芯方面开辟新的探索思路, 并为后期研究提供理论依据和试验基础。

## 1 试验方法

### 1.1 制备工艺

选用球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉为基体, 液态有机硅树脂为粘结剂, 丙酮为稀释剂原料。首先将球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉干燥去除水分, 按0.3%、0.5%、0.8%、1%液态有机硅树脂量(质

作者简介:

蒲发源(1997-), 男, 本科生, 研究方向为高温合金叶片陶瓷型芯的制备工艺。电话: 18862609901, E-mail: fayuanpu@126.com

中图分类号: TG221<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

07-0743-05

收稿日期:

2020-01-06 收到初稿,

2020-02-21 收到修订稿。

量分数),将稀释后液态有机硅树脂与球形 $Al_2O_3$ 粉进行充分混合均匀(混合方法有磁力搅拌和球磨),混合完成后,将其搅拌蒸干成粉料,然后将粉料装入不锈钢模具中,通过压机制得所需要的素坯料。研制过程压力20 MPa,保压时间3 min,最后得到陶瓷型芯素坯,在管式电炉中进行烧结。

### 1.2 显气孔率和体积密度

显气孔率采用排水法进行测量,具体方法如下:先将试样放入120℃干燥箱内,2 h后拿出冷却至室温,将试样表面进行清洁,称量所得质量 $M_1$ ;然后将试样放入沸水中,2 h后测量试样在水中的质量 $M_2$ ;将试样从水中拿出,擦拭干净后称得的质量 $M_3$ 。显气孔率( $B$ )和体积密度( $D$ )计算见式(1)(2)。

$$B = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{M_1 \rho_{水}}{M_3 - M_2} \times 100\% \quad (2)$$

饱和了水的试样在水中的质量 $M_2$ 很难测得,因此须转化为以下测量方法,对放在水中的试样进行受力分析。

$$M_3 g - F_{浮} = M_2 g \quad (3)$$

$$F_{浮} = \rho_{水} g V_{排} \quad (4)$$

由式(3)(4)可以得出:

$$M_3 - M_2 = \rho_{水} V_{排} \quad (5)$$

故式(1)(2)可以转化为:

$$B = \frac{M_3 - M_1}{\rho_{水} V_{排}} \times 100\% \quad (6)$$

$$D = \frac{M_1}{V_{排}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, $M_1$ 为干燥试样的质量,g; $M_2$ 为饱和了水的试样在水中的质量,g; $M_3$ 为饱和了水的试样在空气中的质量,g; $g$ 为重力加速度; $V_{排}$ 为试样完全浸入水中排出的水的体积,mL。

### 1.3 烧成收缩率

烧结前后试样的长度用游标卡尺测量,烧成收缩率 $S_L$ 按式(8)计算。

$$S_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (8)$$

式中, $L_0$ 为试样焙烧前的长度,mm; $L$ 为试样焙烧后的长度,mm。

### 1.4 抗弯强度

采用三点弯曲法测量抗弯强度,跨距为30 mm,加载速率为0.5 mm/min。用游标卡尺测量试样中部的宽度

$b$ 和厚度 $c$ ,最后取5个数据平均值为最终结果。计算公式见式(9)。

$$\sigma = \frac{3P_n a}{2bc^2} \quad (9)$$

式中, $P_n$ 为试样断裂时的最大载荷,N; $a$ 为下刀口间的距离,mm; $b$ 为试样中部的宽度,mm; $c$ 为试样中部的厚度,mm。

### 1.5 陶瓷型芯表征分析

陶瓷型芯试样微观组织形貌和物相组成分别采用扫描电镜(JSM-6510LA)和X射线衍射仪(Ulultima IV)进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结制度

图1为有机硅树脂热重分析,由图可知在整个过程中出现两个放热峰和一个吸热峰,放热峰温度分别对应为280℃和500℃,吸热峰对应于620℃。本试验用液态有机硅树脂主要为含有苯基类聚芳基有机硅树脂,280℃失重峰可能主要是-OH官能团的裂解,随后在500℃发生苯基官能团的裂解,最后在620℃发生-CH<sub>3</sub>官能团裂解,最终分解产物将以SiO<sub>2</sub>的形式存留在陶瓷型芯中。陶瓷型芯焙烧制度是试样制备中最为重要的一道工序,因而需严格控制升温制度,依据有机硅树脂热重试验制定 $Al_2O_3$ 陶瓷型芯升温制度如下。

(1) 室温~250℃升温区间,采用5℃/min升温速率,保温120 min,目的是使-OH官能团分解完全。

(2) 250~600℃升温区间,采用5℃/min升温速率,保温180 min,保证有机硅树脂能够完全分解,防止产生裂纹、气泡等现象,最终以SiO<sub>2</sub>的形式存在于陶瓷型芯中。

(3) 600~1 500℃升温区间,采用3℃/min升温速率,保温120 min,陶瓷型芯开始烧结,气孔消失,晶粒进一步长大,颗粒之间结合得更加紧密,性能也随之提升。

### 2.2 XRD 分析

图2是硅树脂浓度分别为0.3%、0.5%、0.8%和1%粘结 $Al_2O_3$ 陶瓷型芯试样在1 500℃温度烧结后的XRD衍射图。从图可知,不同浓度硅树脂的 $Al_2O_3$ 陶瓷型芯XRD图一样,只有 $\alpha-Al_2O_3$ 相,未出现SiO<sub>2</sub>相,其原因可能是硅树脂含量低,使得裂解产生的SiO<sub>2</sub>相低于XRD检测范围之内。

### 2.3 SEM 分析

图3为1 500℃烧结时不同硅树脂浓度的 $Al_2O_3$ 陶瓷

型芯SEM图像。由图可知硅树脂裂解后的 $\text{SiO}_2$ 颗粒分布在球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒周围,硅树脂量为0.3%时, $\text{SiO}_2$ 量不够充足,只能稀疏分布在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒周围,当硅树脂量增加到0.5%~0.8%时, $\text{SiO}_2$ 颗粒充足,均匀分布 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒周围,此时分散性最佳。进一步增大硅树脂量到1%时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒周围出现局部团聚,故最佳硅树脂量加入量应在0.5%~0.8%之间。

## 2.4 烧成收缩率

烧成后的收缩率是判断陶瓷型芯性能优劣的非常重要的指标,它直接关系到陶瓷型芯的使用性能是否符合要求,因为一旦收缩率不达标即收缩率过大,会导致陶瓷型芯在烧结过程中的开裂,甚至直接断裂导致试样报废。图4为硅树脂浓度不同时 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基陶瓷型芯的收缩率,其烧结温度为1 500  $^{\circ}\text{C}$ 。

由图4可知,硅树脂量在0.3%、0.5%、0.8%、1%时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷型芯的收缩率随硅树脂量增大而增大。高温下随着硅树脂量的增加,烧结颈的面积不断增大,氧化铝陶瓷型芯中的粒子堆积更加紧密,致密化程度不断提升,线收缩率进一步增大。

## 2.5 显气孔率

图5是陶瓷型芯试样的显气孔率。可知在1 500  $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下,陶瓷型芯显气孔率随着硅树脂量的增加,先减小后增大,硅树脂量为0.5%时最小。其原因可能是此时硅树脂分散性最好,因此,高温烧结后较其他硅树脂浓度下更加致密。

## 2.6 体积密度

图6是陶瓷型芯试样的体积密度,1 500  $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下,陶瓷型芯体积密度随着硅树脂量的增大,先减小后增大,硅树脂量为0.8%时体积密度最小。

## 2.7 抗弯强度

1 500  $^{\circ}\text{C}$ 烧结硅树脂含量为0.3%、0.5%、0.8%和

1%时陶瓷型芯试样的抗弯强度如图7所示。可知随着硅树脂加入量的增加, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷型芯抗弯强度先增大后减小,在硅树脂含量为0.5%时达到最大为35.9 MPa。从图3陶瓷型芯的SEM微观组织看出,在硅树脂浓度0.5%~0.8%时,硅树脂分散性最好,相应显气孔率最低,烧结更致密,因而高温烧结后陶瓷型芯的抗弯强度也最高。

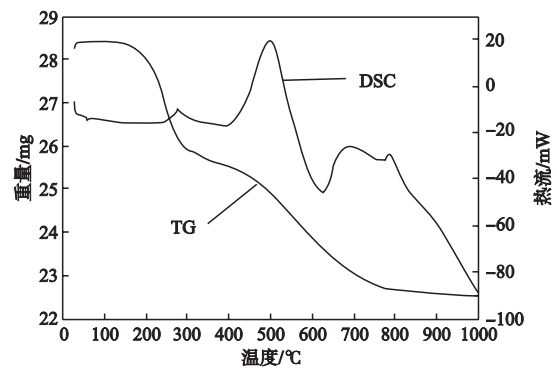


图1 有机硅树脂热重分析

Fig. 1 TG analysis of organic silicone resin

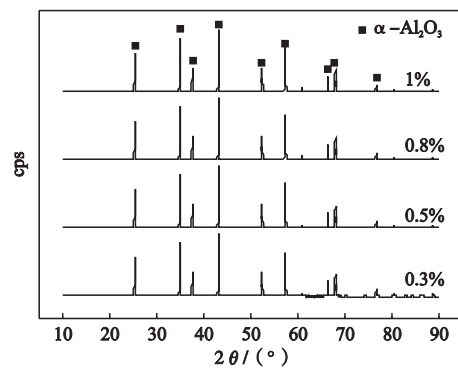
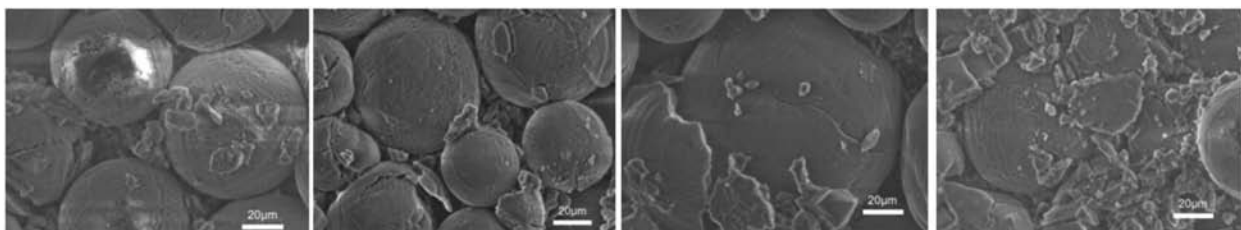


图2 1 500  $^{\circ}\text{C}$ 烧结时不同硅树脂量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷型芯的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500  $^{\circ}\text{C}$



(a) 0.3%硅树脂

(b) 0.5%硅树脂

(c) 0.8%硅树脂

(d) 1%硅树脂

图3 1 500  $^{\circ}\text{C}$ 烧结时不同硅树脂量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷型芯的SEM图像

Fig. 3 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500  $^{\circ}\text{C}$

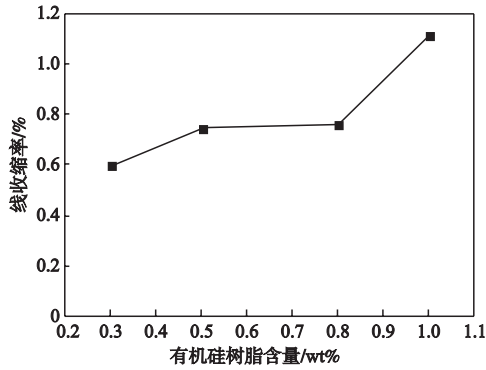


图4 1 500 °C烧结时不同硅树脂量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷型芯的收缩率  
Fig. 4 Shrinkage rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500 °C

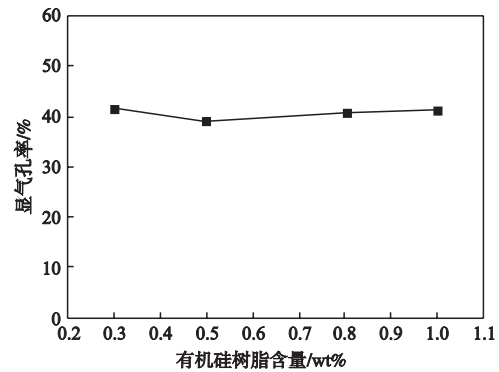


图5 1 500 °C烧结时不同硅树脂量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷型芯的显气孔率  
Fig. 5 Apparent porosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500 °C

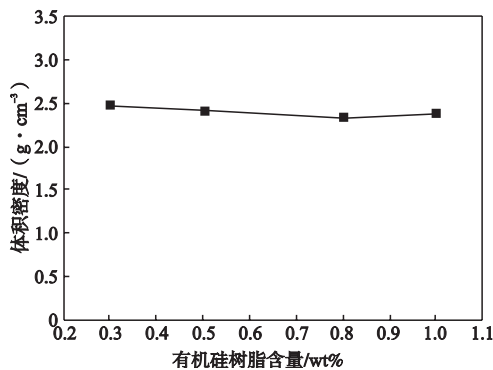


图6 1 500 °C烧结时不同硅树脂量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷型芯的体积密度  
Fig. 6 Bulk density of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500 °C

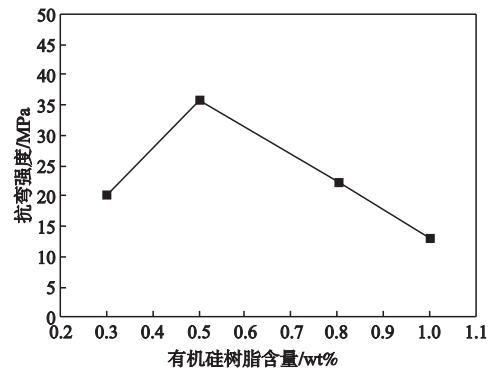


图7 1 500 °C烧结时不同硅树脂量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷型芯的抗弯强度  
Fig. 7 Bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic cores with different amounts of organic silicone resin and sintered at 1 500 °C

### 3 结论

(1) 在考察硅树脂浓度0.3%~1%范围内, 1 500 °C烧结后所得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷型芯只有 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相, 未发现SiO<sub>2</sub>相; SEM显示硅树脂浓度0.5%~0.8%时, 分散性最好。

(2) 随硅树脂量的增加, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基陶瓷型芯收缩率增大, 显气孔率和体积密度先减小后增大, 而抗弯强度先增大后减小, 当硅树脂量为0.5%时达到最大。

#### 参考文献:

- [1] 曹腊梅. 定向空心叶片的陶瓷型芯[J]. 航空工程与维修, 1995(10): 11-12, 15.
- [2] 赵效忠. 陶瓷型芯的制备与使用[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 7-16.
- [3] 王飞, 李飞, 刘河洲, 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.
- [4] 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): 80-83.
- [5] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余. 活性填料在先驱体转化法纤维增强陶瓷基复合材料中的应用 I 复合材料的致密化模型[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 37-42.
- [6] GAO D H, JIA M Q, WU C B, et al. New synthesis process of methyl phenyl silicone resin[J]. Thermosetting Resin, 2009(1): 1-4.
- [7] YANG Z G, YU J B, CHUAN J L, et al. Preparing porous Si-based ceramic core using thermosetting silicon resin injection method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(2): 147-152.
- [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] 张玲, 刘建平, 孙革, 等. 单晶叶片用硅基陶瓷型芯制备与性能研究[J]. 铸造, 2012, 61(8): 941-943.

- [10] 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.
- [11] 徐子焯, 玄伟东, 张金焱, 等. 烧结温度和粒度分布对多孔氧化硅陶瓷型芯材料性能的影响 [J]. 上海大学学报 (自然科学版), 2015, 21 (1): 28-37.
- [12] 王宝全, 余建波, 任忠鸣, 等. 多孔铝基陶瓷型芯的制备及其性能 [J]. 无机材料学报, 2012, 27 (3): 239-244.
- [13] 曹腊梅, 杨耀武, 才广慧, 等. 单晶叶片用氧化铝基陶瓷型芯 AC-1 [J]. 材料工程, 1997 (9): 21-27.
- [14] 成来飞, 张立同, 徐永东, 等. 氧化铝陶瓷型芯的制作方法以及脱芯方法: CN101229975A [P]. 2008.07.30.
- [15] 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.
- [16] WALENALENKAMP G H. Gentamicin PMMA beads and other local antibiotic carriers in two-stage revision of total knee infection: a review [J]. Journal of Chemotherapy, 2001, 13 (1): 66-72.
- [17] YU Z, WANG X, SU Q, et al. The effect of silica nanotubes on mechanical performance of polymethyl methacrylate nanocomposites: Comparison to spherical nano-silica [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2015, 34 (17).
- [18] RICE R W. Evaluating porosity parameters for porosity-property relations [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 76 (7): 1801-1808.
- [19] 王荣峰, 刘志义, 林茂, 等. 不同矿化剂对铝基陶瓷型芯性能的影响 [J]. 材料导报, 2012, 26 (10): 115-119.
- [20] 赵红亮, 楼郎红, 胡壮麒, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  纳米复合陶瓷型芯材料的制备与性能 [J]. 材料研究学报, 2002, 16: 650-654.
- [21] 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.
- [22] YANG Z Z, ZHAO Z J, YU J B, et al. Effect of silicone resin as precursor and binder on the properties of alumina-based ceramic core using ball-shaped powder [J]. Ceramics international, 2019, 45: 2170-2177.
- [23] 宋宗成, 杨治刚, 余建波, 等. 硅树脂粘结球形 $\text{SiO}_2$ 陶瓷型芯的制备及性能研究 [J]. 铸造, 2017, 66 (12): 1251-1255.

---

## Preparation of Ceramic Core with $\text{Al}_2\text{O}_3$ Powder Bonded by Organic Silicone Resin

PU Fa-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Yang<sup>1</sup>, YANG Zhi-bin<sup>1</sup>, FENG Hao<sup>1</sup>, JIA Wen-rui<sup>1</sup>, WU Chen<sup>1</sup>, YU Jian-bo<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, ZhangJiaGang Campus, JiangSu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

### Abstract:

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramic cores were prepared by sintering ball-shaped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder as the matrix and liquid organic silicone resin as the precursor and binder in air atmosphere. Effects of organic silicone resin content on the phase composition, microstructure and properties of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramic cores were investigated. The results showed that the silicone resin was uniformly adhered on the surface of the ball-shaped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles; the apparent porosity, bulk density, linear shrinkage rate reached 39%, 2.4 g/cm<sup>3</sup> and 0.7%, respectively, in the ceramic cores with silicone resin content of 0.5wt.% at 1 500 °C, and a maximum bending strength value of 35.9 MPa was obtained when the ceramic cores with silicone resin content of 0.5 wt% was sintered at 1 500 °C.

### Key words:

ceramic cores;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; organic silicone resin; binder; bending strength