

• 前沿进展 Research Progress •
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4008

高温合金熔模精密铸造陶瓷型芯研究进展

穆 岩¹, 王树森¹, 白炜琛², 孟 杰²

(1. 海装沈阳局驻鞍山代表室, 辽宁 鞍山 114001; 2. 中国科学院金属研究所师昌绪创新中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:陶瓷型芯广泛应用于飞机发动机涡轮叶片的熔模精密铸造中, 以实现涡轮叶片复杂的空心结构。本文介绍了高温合金熔模精密铸造用陶瓷型芯的应用现状, 概述了陶瓷型芯的制备工艺和常用基体材料的研究进展, 分别对石英玻璃、电熔刚玉、锆英石、氧化钇等基体材料制备陶瓷型芯的优缺点和研究进展进行了概述。

关键词:陶瓷型芯; 制备工艺; 基体材料; 型芯脱除; 界面粘砂

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)06-0503-11

Review of the Research Progress of Ceramic Cores for the Precision Investment Casting of Superalloys

MU Yan¹, WANG Shusen¹, BAI Weichen², MENG Jie²

(1. Military Representative Bureau of Naval in Shenyang, Anshan 114001, China; 2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Ceramic cores have been widely used for investment precision casting of turbine blades in aircraft engines and can help fabricate hollow structures in blades. In this paper, the application status of ceramic cores was investigated. Research on the fabrication process and common matrix materials was discussed, and the merits and demerits of ceramic cores fabricated with silica glass, fused alumina, zircon powder, and yttrium oxide were separately discussed.

Key words: ceramic cores; fabrication process; matrix materials; ceramic core removal; interfacial sand adhesion

飞机发动机作为飞机的核心部位, 对飞机的役性能、可靠性和经济性都有着关键性的影响。随着飞机动力技术的革新, 飞机发动机面临着越来越高的推重比需求, 其关键热端部件——涡轮叶片需要承受的工作温度也不断提高, 而高温合金具有极高的耐热性、强度和抗疲劳性能, 被用作飞机发动机涡轮叶片的制造材料^[1-3]。目前, 新型发动机涡轮前进口的温度高达 1 757 °C, 仅通过高温合金本身的耐高温性能已经难以满足叶片的承温需求^[1,4]。而通过改进叶片的气冷结构, 提高叶片的冷却效率, 可以有效提高涡轮前进口可承受的工作温度^[5]。已有研究表明, 通过将传统的对流、回流、气膜冷却等方式改进为高效气冷方式, 冷却效率由 300 °C 提高到了 600 °C 以上^[4,6]。因此, 改善气冷结构是提升发动机叶片承温性能的主要方式。

高效气冷方式的关键是在涡轮叶片内部形成复杂的内冷通道。通过熔模精密铸造, 能够实现近净成形生产质量优异、尺寸精确、内腔光洁度高的气冷涡轮叶片^[7-8]。随着叶片气冷结构的改进, 叶片的空心内腔结构逐渐复杂化, 而叶片内腔结构是通过陶瓷型芯实现的, 因此对陶瓷型芯的制造工艺和型芯性能的要求也愈发提高。例如, 陶瓷型芯需要在 1 550 °C 下抗弯强度不小于 2.0 MPa, 蠕变量小于 2.0 mm^[9]。目前发达国家针对陶瓷型芯的材料选取和制造技术等展开了大量的研究工作, 但研究成果大多秘而不宣。我国针对陶瓷型芯的研发工作起步较晚, 且在技术封锁的情况下缺少相关的技术资料, 因此尽管得到了一定的研究成果, 但远远不能满足飞机发动机的发展需求, 仍然面临着重大挑战, 需要大量的研究工作。

收稿日期: 2024-01-08

基金项目: 江苏省泰州市科技支撑计划项目(TG202232)

作者简介: 穆 岩, 1980 年生, 工程师。主要从事舰船结构设计与材料研究方面的工作。Email: 13190008911@163.com

通讯作者: 白炜琛, 1993 年生, 助理研究员。研究方向为镍基高温合金熔模铸造用陶瓷型壳。Email: wcba15s@imr.ac.cn

引用格式: 穆岩, 王树森, 白炜琛, 孟杰. 高温合金熔模精密铸造陶瓷型芯研究进展[J]. 铸造技术, 2024, 45(6): 503-513.

MU Y, WANG S S, BAI W C, MENG J. Review of the research progress of ceramic cores for the precision investment casting of superalloys[J]. Foundry Technology, 2024, 45(6): 503-513.

为了满足空心叶片的生产制造需求,陶瓷型芯需要满足一系列性能要求,如耐火度及强度高、热膨胀系数小、高温下尺寸稳定、化学性质稳定,不与合金发生反应,无高低温晶型转变,具有一定的溃散性,以及容易脱芯等特点^[3-4]。目前应用的陶瓷型芯主要由耐火基体材料、矿化剂和添加剂组成。国内外使用的耐火型芯材料包括石英玻璃(SiO_2)^[10]、电熔刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)^[11]、锆英石(ZrSiO_4)、氧化镁(MgO)、碳化硅(SiC)等^[1,12],主要是石英玻璃和电熔刚玉;而国内目前由于技术限制,耐火基体材料多为石英玻璃。矿化剂用于降低陶瓷的熔化温度,同时能够和基体材料发生化学反应,增强陶瓷型芯的强度等性能。添加剂包括增塑剂^[13]、强化剂、成孔剂等材料,其中增塑剂一般为有机热塑性材料,如石蜡、聚乙烯、聚乙二醇等^[14-15],主要用于压注过程中起成型作用;强化剂用于烧结后改善型芯强度;成孔剂则需要起到增加陶瓷孔隙率的作用,进而增加脱芯过程陶瓷材料和脱芯液的接触面积,加快脱芯速度。

传统热压注法制备陶瓷型芯的流程如图1所示^[7]。首先将陶瓷粉料混合分散,加入增塑剂等以配置浆料,接下来将浆料成型制备型芯湿坯,矫正型芯形状后,装入匣钵进行焙烧,进而使用强化剂进行强化处理,最后将型芯烘干并检查型芯是否合格^[1,3]。制备过程中,陶瓷型芯的选材和工艺参数都会显著影响型芯的性能和后期高温合金叶片的合格率。

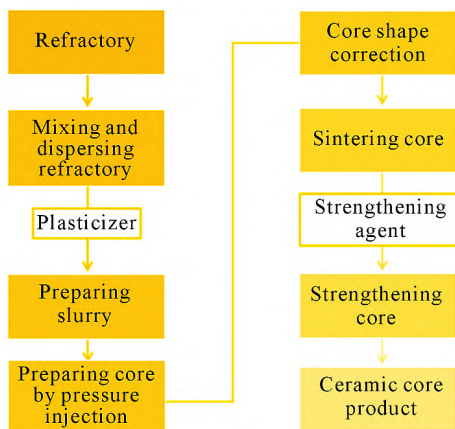


图1 热压注法制作熔模铸造用陶瓷型芯流程^[7]

Fig.1 Basic steps for the production of ceramic cores used for investment casting by the hot pressing method^[7]

1 陶瓷型芯的制备工艺

陶瓷型芯的制备工艺包括浆料配置、湿坯成型、型芯校型、脱脂、烧结、室温与高温强化等多个步骤。此外,陶瓷型芯用于熔模铸造后,还需进行脱芯步骤,从而形成铸件内部的空心结构。上述流程中,型芯的成型、烧结、强化及脱芯工艺,对型芯及

铸件的性能与合格率具有重要影响。型芯成型技术的革新,有助于型芯结构进一步复杂化;型芯烧结和强化工艺的合理调控,则有助于在不改变型芯主体的前提下,改善型芯的抗弯强度;有效的脱芯工艺则是叶片成品率及生产效率的保障。

1.1 成型

陶瓷型芯的传统成型方法包括热压注法(hot injection molding method)、传递成型法(tape casting)和灌浆成型法(slip casting)^[4]。其中热压注法工艺成熟,得到的陶瓷型芯尺寸精确、表面光洁度高,因此应用最为广泛。但热压注法制备陶瓷型芯的生产周期较长,需要将陶瓷材料混合均匀并预制成具有一定流动性的可塑性浆料,再经过高压设备压注成湿坯,工艺较为复杂。

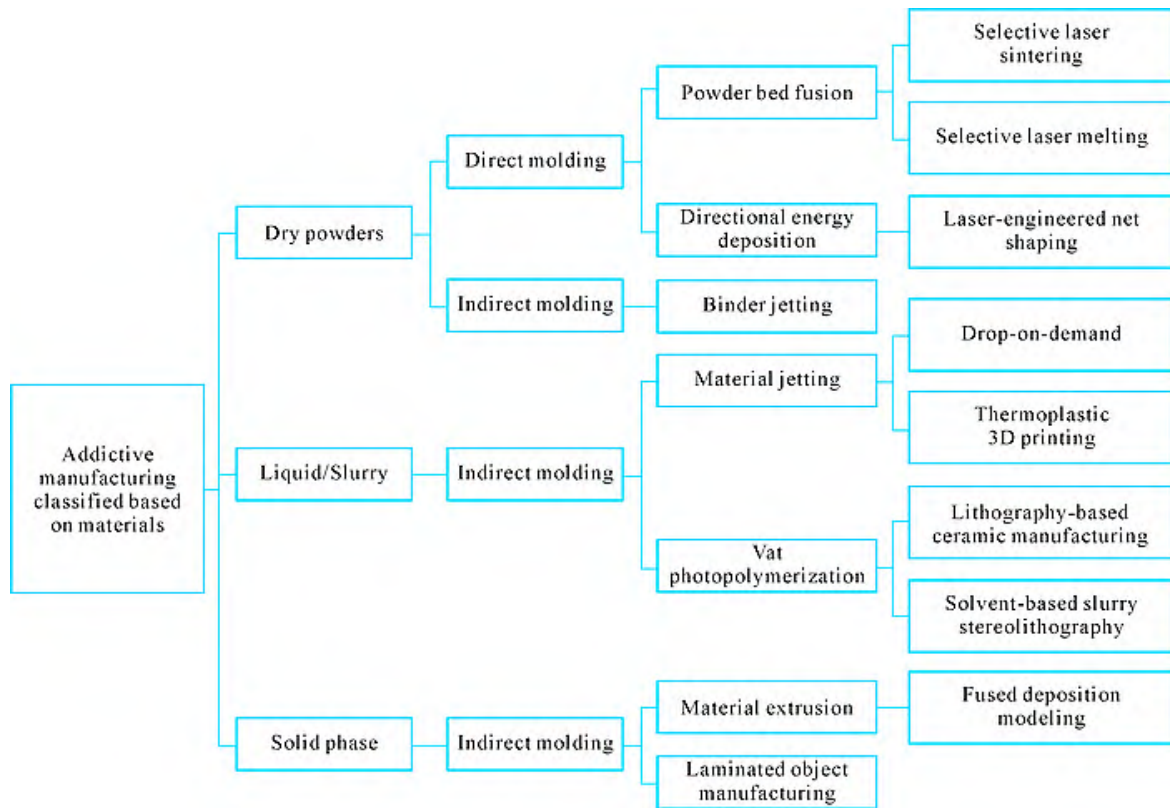
近年来,凝胶注模方法(gel casting)制备陶瓷材料有了明显进展,被广泛应用于多孔陶瓷等陶瓷材料的成型制造^[16]。凝胶注模方法用于制备陶瓷型芯仍处在研究阶段,其具有工艺适应性强、容易操作、成型周期短的优点,但成型过程易起皮,得到的陶瓷型芯强度明显不足,限制了凝胶注模方法的应用^[3]。同时,凝胶注模的工艺目前仍需要有毒有机物参与,难以满足环保需求^[17]。虽然针对凝胶注模用高效无毒凝胶体系的研究已有一定的研究进展,但该方法仍处于实验研究阶段,难以满足生产应用。

除此之外,无模成型技术由于能够精确控制不同区域陶瓷的厚度、化学成分等特征,从而生产结构更为复杂、在不同部位具有不同热力学和强度等性能的型芯器件,引发了大量研究。人们开发了多种无模成型技术,如激光选区烧结成型^[18]、分层实体成型、熔融沉积成型、立体光刻成型、三维打印成型等^[19](图2^[20])。尽管这些方法取得了一定的成效,能够有效制备复杂形状的陶瓷型芯,但目前无模成型技术尚未成熟,湿坯烧结会收缩变形,影响叶片质量,层层制造的加工方式会导致阶梯效应,增加型芯表面粗糙度,且相应的设备、材料昂贵,因此这类成型工艺仍然难以实现工业化应用。

目前,熔模铸造行业主要采用传统的热压注法用于大规模制备陶瓷型芯。新兴的无模成型技术尽管受限于成本和产能,未能在工业化生产方面实现大范围推广,但与热压注法相比,无模成型节省了开制、修理模具的成本和时间,因此在少批量或复杂结构的型芯研制方面,得到了愈来愈多的应用。

1.2 烧结

陶瓷型芯的烧结过程是坯体在高温下致密化的过程,主要可分为2个阶段:脱蜡阶段(500℃以内)和

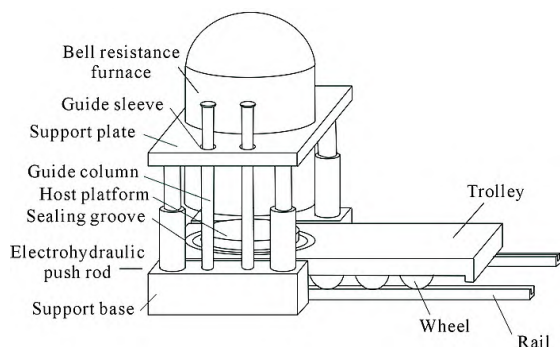
图2 常见增材制造陶瓷型芯方法^[20]Fig.2 Common additive manufacturing methods for the fabrication of ceramic cores^[20]

烧结阶段(500 ℃以上)^[4]。烧结阶段的温度取决于型芯所选用的基体材料,氧化硅基陶瓷型芯的烧结温度通常在1 100~1 250 ℃,而氧化铝基陶瓷型芯的烧结温度则在1 300 ℃以上,甚至超过1 500 ℃。烧结过程主要受到烧结温度、保温时间以及填料的影响。烧结温度的选取会影响型芯烧结后的内部结构^[18]。同时,炉温的均匀性也会影响烧结效果^[7]。如图3所示,与过去的单面或双面加热的箱式电阻炉相比,五面加热的箱式电阻炉和钟罩式炉电阻发热元件分布均匀,烧结后的型芯收缩率及强度波动小^[21-22]。添加剂的加入同样有助于增强型芯烧结后的强度,如Xu等^[23]研究了添加蓝晶石对氧化铝基陶瓷型芯的影响,发现蓝晶石可以和氧化铝反应生成莫来石相,

增强型芯的抗弯强度和蠕变性能。同时,温度高于1 205 ℃时蓝晶石加热分解,借此可以调节型芯的烧结收缩率和孔隙率。Rakoczy等^[24]研究了使用玻璃纤维和四种金属粉末作为添加剂对氧化铝基陶瓷型芯的影响,发现改性后的陶瓷型芯的湿坯强度明显提高。

1.3 强化

厚薄过渡大、结构复杂的陶瓷型芯烧结后的室温强度低,不能承受压制蜡模时蜡液对型芯的冲击力;在高温合金的浇注过程,合金液对型芯的冲击也可能使型芯发生弯曲变形甚至断裂,因此需要使用强化剂对陶瓷型芯的室温强度和高温强度进行强化处理^[25]。室温强度通常选用低温强化剂进行强化,其强化机制为低温强化剂渗透到型芯内部孔隙中并发生固化,从而起到拉紧耐火材料颗粒的作用^[4,26]。孙革等^[27]选用环氧/聚酰胺作为低温强化剂,比较了强化时间对型芯抗弯强度的影响,发现随着强化时间的延长,型芯的强度持续提高。Yang等^[28]则选用有机硅树脂作为型芯的低温强化剂,改善了型芯的室温强度,但高温条件下有机硅树脂的分解会导致型芯强度的降低(图4)。型芯高温强度的强化则是利用高温强化剂来进一步提高型芯的高温强度和抗热变形能力。研究人员分别尝试了硅溶胶、铝溶胶、钇溶胶以及硅酸乙酯水溶液等作为高温强化剂改善型

图3 钟罩式台车电阻炉结构示意图^[21]Fig.3 Schematic diagram of the simplified structure of a bell-type trolley resistance furnace^[21]

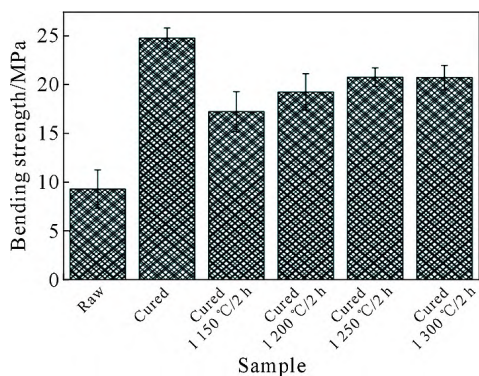


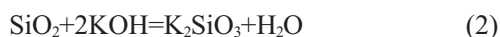
图4 未改性与有机硅树脂固化改性陶瓷型芯的室温抗弯强度^[28]

Fig.4 Binding strength at room temperature of ceramic cores modified with and without organic silica resin as a curing agent^[28]

芯高温性能^[4,29-30]。赵宪涛等^[31]发现,采用钇溶胶作为强化剂的问题在于,高电荷高场强的 Y^{3+} 偏聚于玻璃颗粒表面,在高温下形成液相,导致型芯在高温下发生软化。郭新力等^[32]对比了几种常用高温强化剂对硅基陶瓷型芯高温性能的影响,发现硅酸乙酯水解液和硅溶胶对型芯高温强度及抗变形能力的改善作用较好。王丽丽等^[30]研制了一种硅铝复合水解液作为高温强化剂可以改善硅基陶瓷型芯的型芯密度和气孔率,从而改善型芯高温下抗变形能力和尺寸稳定性。目前,型芯制备过程采用的高温强化剂仍以硅溶胶或硅酸乙酯为主。

1.4 脱芯

带有型芯的涡轮叶片浇铸成功后,需要将型芯从涡轮叶片中去除,才能充分发挥其空腔的冷却功能^[17]。因此,高效快捷的脱芯工艺对陶瓷型芯的实际应用有着重要的影响。氧化硅基陶瓷型芯的脱芯工艺已经较为成熟,通常用沸腾的碱溶液如NaOH、KOH溶液与型芯中的 SiO_2 发生如下反应:



反应产物 Na_2SiO_3 或 K_2SiO_3 易溶于水,因此可以实现脱芯。

而对于氧化铝基陶瓷型芯,由于 Al_2O_3 难溶于酸或碱,因此脱芯过程相对困难,尽管学者们提出了多种脱芯方法,但目前尚未有方法得到广泛认可。欧美的脱芯技术目前大多处于保密状态;俄罗斯则主要采用高温高压方式对氧化铝体系脱芯,脱芯工艺已经较为成熟;而国内对于氧化铝基陶瓷型芯的脱芯技术尚处于研发状态,脱芯技术限制了国内氧化铝基陶瓷型芯的应用^[4]。氧化铝基陶瓷型芯脱芯技术的研究进展,将在2.2节中详述。

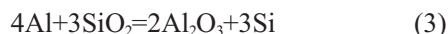
2 陶瓷型芯基体材料

陶瓷型芯的基体材料,很大程度上决定了陶瓷型芯承温性能、热膨胀系数、强度等性能。因此,为了满足日益复杂的空心叶片对型芯日渐提高的性能需求,需要从型芯基体材料的角度出发,考虑不同型芯基体材料的优缺点以及对型芯性能的影响。

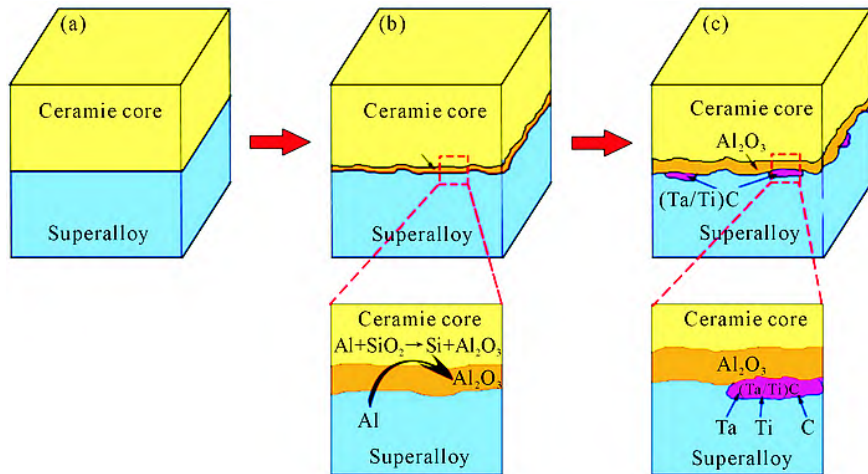
2.1 石英玻璃

氧化硅基陶瓷型芯的主体材料为石英玻璃粉体,这是由熔融石英经高温熔融、快速冷却而形成的无定形物质,将石英玻璃粉体制成的陶瓷型芯湿坯在1100~1250℃内烧结即可制成氧化硅基陶瓷型芯^[33]。石英玻璃具有各向同性、高粘度、热膨胀系数小等特征,因此由石英玻璃制备成的陶瓷型芯具有高温下尺寸稳定、抗热震性能好等优点。此外,氧化硅基陶瓷易被碱液腐蚀,容易在熔铸后从高温合金中脱除。基于上述性能优点,氧化硅基陶瓷型芯长期以来一直是国内外广为应用的陶瓷型芯基体材料^[33-35]。

然而,氧化硅基陶瓷型芯的缺点在于其使用温度有限,仅为1520~1550℃,在定向凝固和单晶合金制备过程中,工作温度通常高于1550℃,且工作时长在1h以上^[4,36],此时氧化硅基陶瓷型芯很难满足应用需求。当温度高于1550℃时,陶瓷型芯面临着较为严重的界面粘砂问题^[1]。型芯的粘砂问题可以分为物理粘砂和化学粘砂。其中,物理粘砂大多是由于陶瓷型芯表面不够致密,存在一定的气孔,在液态合金的凝固过程中,合金液会渗入型芯的面层,引发物理粘砂;而化学粘砂则是由于氧化硅的Gibbs自由能较高,因此容易和合金液中的活泼元素如C、Ti、Mg、Y、Al、Hf等在型芯/合金界面发生化学反应,在合金的铸件内壁引发粘砂或气孔缺陷,导致合金叶片的综合性能变差。例如,Xuan等^[27]分析了氧化硅基陶瓷型芯和合金的界面反应特征,发现界面生成了连续的氧化铝层,其成因是合金中的铝元素和型芯中的 SiO_2 发生如下反应:



同时,氧化铝和合金的界面处还有Ta和Ti的碳化物的生成(图5),这将导致合金成分和性能发生变化,且增加了合金表面处理的难度^[37]。已有研究报道氧化硅基陶瓷型芯与高温合金K4648^[34]、CMSX-4^[37]、CMSX486^[38]、K465^[39]等发生化学反应而导致铸件内腔产生严重反应层,严重影响了高温合金铸件的生产工作。目前研究提出抑制界面反应的方法包括改进合金制造工艺^[40]、型芯表面涂覆防护涂层^[10,40]、添

图5 界面反应层形成示意图:(a)反应前;(b)界面反应;(c)难熔元素析出^[37]Fig.5 Schematic illustration of the formation of the interfacial reaction layer: (a) before the reaction; (b) during the interfacial reaction; (c) precipitation of refractory elements^[37]

加抑制剂^[41-42]等,起到了一定的研究成果。

除了界面粘砂问题,氧化硅基型芯在高温条件下还面临着强度不足、易发生蠕变变形、高温挠度大、韧性差等问题,这些问题导致叶片的合格率会受到很大影响^[33]。通过热处理调整型芯中方石英的含量,有助于改善型芯的强度等性能。氧化硅在温度升高到 1 100 ℃ 以上时,部分石英玻璃相变析出方石英晶体,因此石英玻璃制成的陶瓷型芯湿坯在烧结过程中会部分转变为方石英。方石英作为晶体,熔点高达 1 723 ℃^[43],因此可以显著提高氧化硅基陶瓷型芯的耐高温性。同时,方石英的蠕变比石英玻璃小几个数量级,会使得型芯的高温抗变形能力提高,也能在焙烧过程抑制石英流动,稳定尺寸避免收缩。然而,方石英对型芯的影响取决于方石英的生成量和分布。方石英生成量较少时,浇注前氧化硅陶瓷型芯的矿相结构不均匀,在浇注叶片时易出现型芯断裂的现象;方石英转变量过多时,石英玻璃析晶生成方石英的过程会导致体积效应,使型芯因内应力而出现网状裂纹,进而导致强度降低。因此,需要重点关注方石英的析出规律和对陶瓷型芯性能的影响,以及如何合理控制型芯在烧结和使用过程中方石英的含量。

为了控制方石英在型壳中的含量,学者们进行了一系列的研究工作。已有的研究表明,方石英的析出受到杂质、矿化剂、终烧温度等因素的影响^[44]。张强^[45]对比了不同 Na₂O 杂质含量以及终烧温度对型芯的影响,发现随着 Na₂O 含量的增加和终烧温度的提高,型芯中方石英含量显著增加;方石英转化量过高时,带来的体积膨胀会导致型芯出现裂纹。刘利俊等^[46]发现,方石英本身也可以作为矿化剂,促进氧化硅基陶瓷型芯中方石英的转化;占红

星等^[47]进一步研究提出,型芯中添加的方石英作为晶核促使更多方石英转化析晶,随着添加方石英粒度的减小,方石英的转化量增加。因此,可以通过改变上述参数,实现氧化硅基陶瓷型芯的性能优化。氧化硅基陶瓷型芯的常用矿化剂配方有电熔刚玉、莫来石以及锆英石等^[2,4]。电熔刚玉常被用作氧化硅基陶瓷型芯的矿化剂。在烧结过程中,电熔刚玉能够与氧化硅反应生成少量的莫来石,后者的耐火度和强度等较石英玻璃更好,有助于改善型芯性能^[48]。Kazemi 等^[4,34]认为电熔刚玉的作用是促进石英玻璃向方石英的转化,而方石英的形成使得陶瓷型芯内部产生微裂纹,这些微裂纹有助于型芯的脱芯过程中脱芯液向型芯内的渗透,进而改善了型芯的脱芯性能。莫来石的优点在于其耐火度高,高温强度和抗蠕变性能好,因此能够有效改善型芯的耐温性能和强度上的不足^[43,49]。锆英石的优点在于其热膨胀系数小,且能改善型芯的强度和脱芯性能,是氧化硅基陶瓷型芯中的重要矿化剂^[50]。

2.2 电熔刚玉

氧化铝基陶瓷型芯的主体材料是 α -Al₂O₃ 粉体(电熔刚玉)。与氧化硅基陶瓷型芯中的石英玻璃粉体相比, α -Al₂O₃ 具有更好的化学稳定性和耐高温性能(使用温度可达 1 850 ℃),在焙烧和使用过程中不会发生晶型转变,且高温下蠕变性能更好,因此更适用于定向凝固过程及单晶叶片的浇注^[4,43]。有研究表明氧化铝基的陶瓷型芯能承受高达 1 560 ℃ 的浇注温度,且叶片浇成率大于 70%^[51]。前苏联在氧化铝基陶瓷型芯的研究和应用方面位居前列,自 20 世纪 70 年代起就已实现单晶空心叶片生产过程中氧化铝基陶瓷型芯的应用^[52]。而英、美等国也已经在部分复杂的单晶叶片生产中使用氧化铝基陶瓷型芯^[1]。

相比之下,我国在氧化铝基陶瓷型芯的研制工作起步较晚,尚未见大规模的推广应用。

氧化铝基陶瓷型芯的缺点主要有两个方面:一是烧成性相对较差,需要在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 以上烧结,对生产设备要求较高^[4];二是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 难溶于酸碱,不易脱芯。已有的解决烧结难题的办法在于使用矿化剂,目前常见矿化剂为 SiO_2 、锆英石、 MgO 、稀土氧化物(如 Y_2O_3 、 La_2O_3 等)以及复合矿化剂等。刘孝福等^[53]研究发现锆英石在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 左右开始分解产生高活性的氧化硅,再与电熔刚玉粉反应生成莫来石,莫来石作为各向异性生长的短柱状晶须,对玻璃相形成钉扎和强化作用,从而提高了陶瓷型芯的高温性能。直接添加二氧化硅和锆英石的差异在于氧化硅和玻璃相的反应更快,导致更大的间隙和更多的气孔,有助于改善氧化铝陶瓷型芯的脱芯性能和蠕变强度,但型芯的弯曲强度会有一定减弱,且氧化硅中如果存在少量杂质与石英玻璃反应,会增大烧结收缩率。 MgO 的作用机制为 MgO 和氧化铝反应生成一层薄的镁铝尖晶石,该反应的起始温度远低于 Al_2O_3 的烧结温度,因此能降低型芯的烧结温度,且有助于提高型芯强度,但 MgO 会抑制 Al_2O_3 晶粒生长,反而不利于提高型芯强度^[43,54]。 Y_2O_3 的作用机制为 Y_2O_3 和 Al_2O_3 生成钇铝石榴石(YAG),块状和链式分布的 YAG(图 6)不但能够降低烧结温度,还有助于降低收缩率^[55];相同含量的 SiO_2 和 Y_2O_3 相比, SiO_2 效果更好^[56]。综合以上内容,矿化剂的使用需要结合实际需求考虑矿化剂的种类和含量。

而对于氧化铝基陶瓷的脱芯难题,目前已有的脱芯方法包括化学腐蚀、机械清洗,以及化学腐蚀结合机械清洗。化学腐蚀方法为使用碱液在加热条件下溶解氧化铝。然而, Al_2O_3 和 KOH 反应生成的 KAlO_2 可溶性较差,会附着在 Al_2O_3 表面并阻滞后续的溶解;长时间加热后, KAlO_2 还会进一步和氧化铝生成两种难溶物质 $\text{K}_2\text{O}\cdot 22\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$,降低脱芯效率^[17]。提高化学腐蚀方法脱芯效率的关键在于通过合适的工艺方法快速去除脱芯液与型芯的反应产物,从而保证氧化铝和脱芯液的有效反应

面积。例如,20 世纪 90 年代,美国研发了一种高压喷射法,采用高压喷射的方式将质量浓度为 20%~50% 的 NaOH 、 KOH 碱金属溶液直接喷射到型芯表面,达到快速脱芯的目的^[17]。但该方法要求设备在高腐蚀、高温、高压条件下工作,对设备的要求过高,且喷射的高压碱液可能损伤叶片表面。Kruglov^[57]则提出加入羧酸作为表面活性剂,以避免 KAlO_2 对氧化铝溶解反应的抑制作用,该方法需将 KOH 和 NaOH 的混合脱芯液加热至 $160\ ^\circ\text{C}$ 并脱芯 20~25 h,所需反应温度较低且能够避免叶片发生腐蚀。国内尽管已有一些脱芯技术,但尚未见工业应用^[58-60]。如 Zhang 等^[61]研究提出,在脱芯用碱液中加入 KCl ,能够提高脱芯液的沸点和反应活性,使得脱芯液能够在更高温下快速脱芯,而加入乙醇则能够减少脱芯液和型芯的表面张力系数,促使脱芯液和型芯表面的充分接触,进而促进脱芯。

在传统的脱芯思路以外,一种新的解决方案为制备表层和内部不同结构特点的陶瓷型芯。例如,制备表面光滑而内部多孔的氧化铝基陶瓷型芯,脱芯过程中一旦表面光滑完整的型芯外皮被破坏,型芯内部的多孔结构保证了腐蚀性的碱液能够充分和型芯接触,型芯的脱除因而明显加快。已有研究证实了这种方法的可行性,通过添加石墨、油酸等高温反应分解的物质,可以增加氧化铝基陶瓷型芯的孔隙率至高达 47.8%,型芯经碱煮 1.5 h 后即可基本脱除^[41]。碳纳米管^[62]、淀粉等^[14]也可起到类似作用。此外,还有一种通过制备多层壁陶瓷型芯来促进脱芯液和型芯的方法^[15,63],具体为通过 3D 打印成型或预制夹芯的方法,制备外表密实、内部呈蜂窝状的氧化铝陶瓷型芯,来保证脱芯液和型芯内部有着很高的接触面积,从而实现高效的型芯脱芯,但目前该方法研究进展有限,难以适用于复杂结构的空心叶片的陶瓷型芯。

2.3 氧化铝/氧化硅纳米复合材料

氧化硅基陶瓷型芯和氧化铝基陶瓷型芯是最常见的两种陶瓷型芯,其中氧化硅基型芯面临着耐高温性能差的缺点,而氧化铝基陶瓷型芯的耐高温性

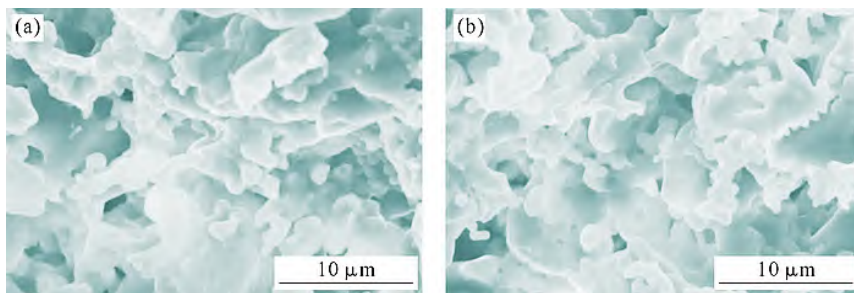


图 6 添加氧化钇的氧化铝基陶瓷型芯 $1\ 420\ ^\circ\text{C}$ 烧结断面形貌^[55]

Fig.6 Fracture morphology of alumina-based ceramic cores with yttrium oxide sintered at $1\ 420\ ^\circ\text{C}$ ^[55]

能明显优于氧化硅基型芯,但烧结温度过高、脱芯难度大。因此,有研究提出同时使用 Al_2O_3 和 SiO_2 制备复合陶瓷型芯,以兼具耐高温性能和容易脱芯的特点^[64]。考虑到少量 SiO_2 与 Al_2O_3 不会形成有害相,选择在 Al_2O_3 微粉基体中加入少量 SiO_2 纳米粉,制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 纳米复合陶瓷型芯。这种材质的陶瓷型芯的优点在于纳米 SiO_2 颗粒均匀弥散在陶瓷结构中,有助于提高型芯强度、韧性和耐高温性能,降低烧结温度。少量添加 SiO_2 还可以减少孔洞,使颗粒更加紧密地结合,从而促进型芯烧结。烧结过程中, SiO_2 和 Al_2O_3 会发生反应,生成莫来石相并改变了相组成,降低了体系黏度进而抑制了高温变形。不含纳米粉的 Al_2O_3 型芯断裂为沿晶断裂及沿颗粒面断裂,含纳米粉的 Al_2O_3 型芯则为穿晶断裂,型芯强度提高 4 倍^[4,65]。Wang 等^[66]研究发现,添加纳米 SiO_2 不仅降低了型芯的显气孔率,提高了型芯的弯曲强度,还起到了降低型芯表面粗糙度的作用(表 1);使用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 纳米复合陶瓷型芯替代氧化铝基陶瓷型芯进行 3D 打印制备工艺,能够避免 3D 打印常常面临的阶梯效应问题。

表 1 添加纳米 SiO_2 前后氧化铝基陶瓷型芯性能对比^[66]

Tab.1 Properties of alumina-based ceramic cores with and without nano- SiO_2 ^[66]

Mass fraction of nano- SiO_2 /%	Apparent porosity/%	Roughness / μm	Binding strength/MPa
0	35.8%	1.84	4
2.5	31.6%	1.63	13.8

2.4 锆英石

锆英石在熔模精密铸造领域主要作为耐火材料用于陶瓷型壳的制备;而在陶瓷型芯方面,锆英石通常被用作矿化剂,来降低型芯的烧结温度,并提高型芯的抗弯强度^[3-4,67]。锆英石作为陶瓷材料具有一系列优良的性能特点:在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,锆英石的热膨胀系数仅为 $4.1\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 且温度不超过 $1\,675\text{ }^\circ\text{C}$ 时不会发生相变,这使得锆英石陶瓷材料在烧结过程中不会因热膨胀而产生结构性缺陷或残余应力^[3,43];锆英石在高温下化学性质稳定,不会与熔融的高温合金发生界面反应^[40]。

然而,锆英石高昂的价格限制了其应用,很难作为陶瓷型芯基体材料,通常只作为矿化剂或黏结剂,从而兼具价格优势和锆英石的性能优点。锆英石作为矿化剂能改善弯曲强度和减少蠕变,在陶瓷型芯中添加锆英石能够改善表面形貌而并不影响性能^[42]。李鑫等^[68]研究发现,锆英石在氧化硅基陶瓷型芯中可以起到稳定相的作用,抑制型芯在高温条件下的软化蠕变。李彪等^[40]研究了锆英石对氧化铝基陶瓷

型芯烧结过程的影响,发现通过调整终烧温度,锆英石生成氧化硅并与氧化铝生成莫来石相,从而降低了氧化铝基陶瓷型壳所需的烧结温度。

2.5 氧化钇

Y_2O_3 相比前述几种材料应用更少,但已有的研究表明这种材料在陶瓷型芯中有着良好的应用前景,这是由于 Y_2O_3 在已知的氧化物中具有最低的 Gibbs 自由能,有利于避免 Y_2O_3 和高温合金如镍基高温合金和钛合金发生界面反应^[69]。于子豪等^[70]采用 Y_2O_3 作为耐火材料、有机硅树脂作为黏合剂和矿化剂,成功实现了 Y_2O_3 基陶瓷型芯的制备。马劲松等^[71]提出通过在氧化钇颗粒表面包覆氧化锆,通过 ZrO_2 与 Y_2O_3 的反应,进一步提高了型芯的高温强度。有研究评价了 Y_2O_3 为基材的陶瓷型芯的化学稳定性,发现 Y_2O_3 明显抑制了镍合金 CMSX-4 中活跃元素的反应,型芯和合金的界面反应层相比其他型芯明显变薄^[72]。然而,氧化钇材料的高昂价格和高熔点限制了其应用。此外, Y_2O_3 颗粒的快速水合作用导致氧化钇基浆料在制备后很快凝胶化^[73]。通过加入羟基离子可以改善氧化钇浆料凝胶的问题,延长浆料的保质期^[74]。也有研究表明碳酸锆铵黏合剂与含氟掺杂剂配合使用可以起到同样的效果^[75]。

鉴于 Y_2O_3 的价格高昂,有学者研究了将其作为添加剂,用来改善陶瓷型芯性能。沈阳铸造研究所的刘孝福等^[53]发现,在氧化铝基陶瓷型芯中添加 Y_2O_3 ,会与氧化铝反应生成钇铝石榴石,而 YAG 在型芯中呈块状或链式分布,能够起到改善型芯收缩率、抗弯强度及高温抗蠕变等性能的作用。赵志佳等^[76]研究提出,适量的 Y_2O_3 能够与基体材料形成固溶体,显著减小型芯样品的烧结收缩,从而提高型芯的高温抗弯强度和高温抗变形能力。

目前,针对不同基体材料的陶瓷型芯已有一定的研究工作。表 2 对比了几种不同陶瓷材料制备的陶瓷型芯性能特点。石英玻璃受限于低熔点、高化学反应活性等缺点,难以满足复杂空心结构高温合金铸件的铸造需求。锆英粉、氧化钇价格高昂,更适宜作为矿化剂改善陶瓷型芯性能。与石英玻璃、锆英粉和氧化钇相比,电熔刚玉兼具了耐火度、化学稳定性及价格等方面的优势,作为陶瓷型芯材料具有更好的应用前景。

3 结语

陶瓷型芯是发动机空心叶片铸造的重要环节。为了满足日益复杂的叶片内腔结构需求,陶瓷型芯需要具有足够的化学稳定性、尺寸稳定性和抗弯强

表 2 几种陶瓷材料制备陶瓷型芯的性能对比
Tab.2 Comparison of the properties of ceramic cores prepared with different ceramic materials

Ceramic materials	Refractoriness /°C	Thermal expansion coefficient/°C	Chemical stability at high temperature	Core removal performance	Disadvantage
Fused silica	1 713	$(0.51\sim0.63)\times10^{-6}$	Ordinary	Easy	Obvious difference from ceramic shell on thermal expansion coefficient
Fused alumina	2 050 2 430	8.6×10^{-6}	Fine	Hard	-
Zircon	(Reversible decomposition occurred from 1 540 °C)	4.1×10^{-6}	-	Hard	Expensive
Yttrium oxide	2 410	7.0×10^{-6}	Superior	-	Extremely expensive

度。目前,陶瓷型芯的相关研究,集中在型芯的成型工艺及基体材料等方面。

(1)采用无模成型替代热压注成型、辅以适当的添加剂和型芯强化工艺,可以实现复杂结构高强度陶瓷型芯的制备,同时节省了开模、修理模具的时间。

(2)传统的氧化硅基陶瓷型芯受限于石英玻璃相对较低的熔点和高化学反应活性,已经难以满足生产需求;在降低烧结温度和解决脱芯难题的前提下,氧化铝基陶瓷型芯展现了更好的应用前景。通过氧化铝和氧化硅的复合添加、配以适量的锆英石和氧化钇作为矿化剂,有望实现陶瓷型芯抗弯强度和烧结温度的协调改善。

参考文献:

- [1] 赵红亮,翁康荣,关绍康,楼琅洪,李英敖,赵惠田,胡壮麒. 空心叶片用陶瓷型芯[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(5): 38-40, 3.
ZHAO H L, WENG K R, GUAN S K, LOU L H, LI Y A, ZHAO H T, HU Z L. Ceramic core for hollow blade[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004(5): 38-40, 3.
- [2] 王景周. 定向凝固气冷叶片用陶瓷型芯高温特性的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1989.
WANG J Z. Study on high temperature characteristics of ceramic core for directionally solidified air-cooled blades [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1989.
- [3] KANYO J E, SCHAFFÖNER S, UWANYUZE R S, LEARY K S. 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,孙宝德,李飞. 高温合金空心叶片用陶瓷型芯概述[J]. 铸造, 2016, 65(9): 868-873.
CHEN X Y, XIAO L, YU J B, SUN B D, LI F. Review of ceramic cores in investment casting of superalloy hollow blades[J]. Foundry, 2016, 65(9): 868-873.
- [5] CHEAH C M, CHUA C K, LEE C W, FENG C, TOTONG K. Rapid prototyping and tooling techniques: A review of applications for rapid investment casting[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2005, 25: 308-320.
- [6] 王晓明. 高效气冷空心叶片用陶瓷型芯的工艺研究[J]. 中国材料科技与设备, 2012, 8(4): 50-51.
WANG X M. Technical study of ceramic core applied to high efficiency air-cooled hollow blade[J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2012, 8(4): 50-51.
- [7] 饶文杰, 芦刚, 严青松, 郭俊. 空心叶片陶瓷型芯性能强化的研究现状 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(7): 8-11, 16.
RAO W J, LU G, YAN Q S, GUO J. Research status of performance enhancement of hollow blade ceramic core[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(7): 8-11, 16.
- [8] 肖泽辉, 罗吉荣. 精密铸造在我国的应用及其发展对策[J]. 热加工工艺, 2003(3): 46-48.
XIAO Z H, LUO J R. Application and development countermeasures of precision casting in China[J]. Hot Working Technology, 2003(3): 46-48.
- [9] 赵童刚, 王秀峰, 王莉丽, 江红涛. 单晶叶片铸造用氧化铝基陶瓷型芯研究进展[J]. 中国陶瓷, 2012(10): 1-5, 45.
ZHAO T G, WANG X F, WANG L L, JIANG H T. Research progress of alumina based ceramic core for single crystal blade casting[J]. China Ceramics, 2012(10): 1-5, 45.
- [10] YAN J, JI H, TANG D, TANG D Z, YAO J S, LI X, NIU S X, WANG L L. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ composite coatings on silica-based ceramic core surface[M]//HAN Y F. Advanced functional materials. CMC 2017. Singapore: Springer, 2018. 633-642.
- [11] 龙宪翼, 刘亮, 余欢, 杨伟. DZ22B 高温合金与 Al_2O_3 陶瓷型壳的界面反应[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(5): 525-528.
LONG X Y, LIU L, YU H, YANG W. Interfacial reaction between DZ22B superalloy and Al_2O_3 ceramic mold shell for investment casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(5): 525-528.
- [12] 曹腊梅. 国外定向和单晶空心叶片用型芯的工艺特点[J]. 材料工程, 1995(5): 3.
CAO L M. The processing characters of ceramic core used for directional and single crystal blades[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(5): 3.
- [13] 孙冬, 陈双, 史玉升, 闫春泽, 吴甲民, 文世峰. 陶瓷型芯型壳激光增材制造研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(12): 128-145.
SUN D, CHEN S, SHI Y S, YAN C Z, WU J M, WEN S F. Research progress of ceramic cores and shells prepared by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(12): 128-145.

- [14] 李风光,唐世艳,刘富初,樊自田. 淀粉对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响[J]. 航空材料学报, 2016, 36(6): 86-91.
LI F G, TANG S Y, LIU F C, FAN Z T. Effect of starch on Properties of alumina-based ceramic cores [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(6): 86-91.
- [15] 张朋,李鑫,季惠明,牛书鑫,姚建省,王丽丽,李晓雷. 多层壁陶瓷型芯内腔熔芯的制备及性能研究[J]. 重庆大学学报, 2021, 44(10): 46-54.
ZHANG P, LI X, JI H M, NIU S X, YAO J S, WANG L L, LI X L. Fabrication and properties of a fusible core as the inner cavity of multi-layer ceramic core[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2021, 44(10): 46-54.
- [16] 黄华伟,王晓敏,许奎,杨静,谷晓非. 陶瓷凝胶注模成型工艺研究进展[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(7): 63-66.
HUANG H W, WANG X M, XU K, YANG J, GU X F. Research progress of ceramic gel-casting process[J]. Electronic Components & Materials, 2010, 29(7): 63-66.
- [17] 梁启如,吴玉胜,刘孝福,吴修世. 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.
LIANG Q R, WU Y S, LIU X F, WU X S. Development progress of ceramic cores for casting turbine blades of aero engines [J]. Foundry, 2018, 67(9): 790-793.
- [18] 魏倩,许自霖,许庆彦,柳百成. 烧结温度对氧化铝基陶瓷型壳显微组织及力学行为的影响[J]. 航空材料学报, 2019, 39(2): 10-15.
WEI Q, XU Z L, XU Q Y, LIU B C. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical behavior of alumina-based ceramic shell by SLS[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(2): 10-15.
- [19] CYGAN R, RAKOCZY Ł, SZYBICKI D. 3D Printing vane rings models used in the investment casting process [A]. Proceedings of the 7th International Conference on Integrity-Reliability-Failure [C]. Funchal: 7th International Conference on Integrity-Reliability-Failure (IRF), 2020. 459-464.
- [20] WANG J C, DOMMATI H, HSIEH S J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 103: 2627-2647.
- [21] 陈浩. 一种钟罩式台车电阻炉: CN210463995U [P]. 2020-05-05.
CHEN H. A bell jar trolley resistance furnace: CN210463995U [P]. 2020-05-05.
- [22] UPPAL S Y. Uniform temperature cylindrical furnace [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1976, IA-12(5): 508-515.
- [23] XU W L, LU Z L, TIAN G Q, MIAO K, LI D C, ZHU W J, WANG F, WANG Y, SONG Y. Fabrication of single-crystal superalloy hollow blade based on integral ceramic mold[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 271: 615-622.
- [24] RAKOCZY Ł, GRUDZIEN' RAKOCZY M, CYGAN R. The influence of shell mold composition on the as-cast macro- and micro-structure of thin-walled IN713C superalloy castings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28: 3974-3985.
- [25] 王倩,吴亚夫,孔胜国,陈兴福,李俊涛. 高温合金复杂空腔结构导向器的精铸工艺研究[J]. 铸造, 2018, 67(10): 867-870.
WANG Q, WU Y F, KONG S G, CHEN X F, LI J T. Investment casting process of superalloy turbine guide vane with complex hollow structures[J]. Foundry, 2018, 67(10): 867-870.
- [26] 顾国红. 陶瓷型芯在精铸涡轮叶片中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(5): 53.
GU G H. Application of ceramic core in investment casting turbine blades[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2001(5): 53.
- [27] 孙革,张玲,刘军和,杜洪强. 强化对硅基型芯性能的影响[J]. 铸造, 2013, 62(5): 440-442.
SUN G, ZHANG L, LIU J H, DU H Q. Effect of reinforcement on silica-based ceramic core[J]. Foundry, 2013, 62(5): 440-442.
- [28] YANG Z G, YU J B, LI C J, DENG K, REN Z M. Effect of silicone resin on the properties of silica ceramic cores by heating treatment [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(24): 2667-2677.
- [29] VENKAT Y, CHOUDARY K R S, DAS D K, PANDEY A K, SINGH S. Alumina-zircon filler based ceramic shell moulds for directionally solidified cast shrouded low pressure turbine blades[J]. Ceramics International, 2021, 47(19): 27395-27405.
- [30] 王丽丽,李嘉荣,唐定中,刘世忠,姚建省,顾国红,李鑫,牛书鑫. 硅铝复合水解液对硅基陶瓷型芯高温性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(5): 521-524.
WANG L L, LI J R, TANG D Z, LIU S Z, YAO J S, GU G H, LI X, NIU S X. Effects of impregnation by hydrolysate with different Si/Al ratio on high temperature properties of silica-based ceramic cores[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(5): 521-524.
- [31] 赵宪涛,成来飞,张立同,多贵英. 强化对硅基陶瓷型芯高温强度的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(1): 1-4.
ZHAO X T, CHENG L F, ZHANG L T, DUO G Y. Effect of reinforcement on high-temperature flexural strength of silica-based ceramic cores[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(1): 1-4.
- [32] 郭新力,姜延春,黄国华,于波,李长春,苏贵桥,刘孝福. 强化处理对硅基陶瓷型芯高温性能的影响[J]. 铸造, 2012, 61(11): 1299-1302.
GUO X L, LOU Y C, HUANG G H, YU B, LI C C, SU G Q, LIU X F. Effect of strengthening treatment on high temperature properties of silica-based ceramic core[J]. Foundry, 2012, 61(11): 1299-1302.
- [33] ZHONG J W, XU Q Y. High-temperature mechanical behaviors of SiO₂-based ceramic core for directional solidification of turbine blades[J]. Materials, 2020, 13(20): 4579.
- [34] KAZEMI A, FAGHIHI-SANI M A, ALIZADEH H R. 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.
- [35] 郑亮,肖程波,张国庆,顾国红,李鑫,刘晓光,薛明,唐定中. 高Cr铸造镍基高温合金 K4648 与陶瓷型芯的界面反应研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(3): 10-22.
ZHENG L, XIAO C B, ZHANG G Q, GU G H, LI X, LIU X G, XUE M, TANG D Z. Study on the interfacial reaction between high Cr cast nickel-based superalloy K4648 and ceramic core[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(3): 10-22.
- [36] 问亚岗,崔春娟,田露露,杨猛,薛添. 定向凝固技术的研究进展与应用[J]. 材料导报, 2016, 30(3): 116-120.

- WEN Y G, CUI C J, TIAN L L, YANG M, XUE T. Research progress and application of the directional solidification technology[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(3): 116-120.
- [37] XUAN W D, DU L F, SONG G, ZHANG X N, ZHANG H W, REN Z M. Some new observations on interface reaction between nickel-based single crystal superalloy CMSX-4 and silicon oxide ceramic core[J]. *Corrosion Science*, 2020, 177: 108969.
- [38] VALENZA F, MUOLO M L, PASSERONE A. Wetting and interactions of Ni- and Co-based superalloys with different ceramic materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 2071-2079.
- [39] LI Q, SONG J X, WANG D G, YU Q, XIAO C B. Effect of Cr, Hf and temperature on interface reaction between nickel melt and silicon oxide core[J]. *Rare Metals*, 2011, 30: 405-409.
- [40] 李彪, 姜延春, 于波, 苏贵桥, 金磊, 宋照伟, 丁伟, 高颖. 添加锆英粉矿化剂的氧化铝基陶瓷型芯试验研究[J]. *铸造*, 2020, 69(8): 853-860.
- LI B, LOU Y C, YU B, SU G Q, JIN L, SONG Z W, DING W, GAO Y. Experimental study on alumina based ceramic cores with added zircon powder mineralizer[J]. *Foundry*, 2020, 69(8): 853-860.
- [41] 薛祥, 尹逊同. 一种改进的氧化铝陶瓷型芯及其制备方法: CN104788082A[P]. 2015-07-22.
- XUE X, YIN X T. An improved alumina ceramic core and its preparation method: CN104788082A[P]. 2015-07-22.
- [42] DAVE I B, KAILA V N. Optimization of ceramic shell mold materials in investment casting[J]. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2014, 3(10): 30-33.
- [43] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. 陶瓷导论[M]. 清华大学无机非金属材料教研组译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics[M]. Tsinghua University inorganic non-metallic materials teaching and research group translate. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010.
- [44] 王飞, 李飞, 刘河洲, 王俊, 孙宝德. 高温合金空心叶片用陶瓷型芯的研究展[J]. *航空制造技术*, 2009(19): 60-64.
- WANG F, LI F, LIU H Z, WANG J, SUN B D. Review of ceramic core for superalloy hollow blade[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2009(19): 60-64.
- [45] 张强. Na_2O 对定向空心叶片陶瓷型芯质量的影响[J]. *铸造技术*, 2004, 25(9): 679-680.
- ZHANG Q. Effect of Na_2O on this ceramic core quality of the directional and hollow blades[J]. *Foundry Technology*, 2004, 25(9): 679-680.
- [46] 刘利俊, 刘超, 玄伟东, 杜路发, 邵玮, 任忠鸣. 方石英的含量对氧化硅陶瓷型芯性能的影响[J]. *铸造*, 2019, 68(6): 634-639.
- LIU L J, LIU C, XUAN W D, DU L F, SHAO W, REN Z M. Effect of cristobalite content on properties of silica ceramic cores[J]. *Foundry*, 2019, 68(6): 634-639.
- [47] 占红星, 芦刚, 严青松, 查军辉, 罗凌. 预加方石英粒度对 SiO_2 基陶瓷型芯性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41(1): 51-54.
- ZHAN H X, LU G, YAN Q S, ZHA J H, LUO L. Effects of particle size of pre-added cristobalite on the properties of SiO_2 based ceramic cores[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2021, 41(1): 51-54.
- [48] LIANG J J, LIN Q H, ZHANG X, JIN T, ZHOU Y Z, SUN X F, CHOI B G, KIM I S, DO J H, JO C Y. Effects of alumina on cristobalite crystallization and properties of silica-based ceramic cores[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(2): 204-209.
- [49] 吴笑非, 李鑫, 许西庆, 牛书鑫, 范红娜, 杨小微. 不同粒度莫来石粉改性硅基陶瓷型芯的制备及性能[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(4): 128-133.
- WU X F, LI X, XU X Q, NIU S X, FAN H N, YANG X W. Preparation and properties of silicon-based ceramic cores modified with different particle sizes of mullite powder[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(4): 128-133.
- [50] PAN Z P, GUO J Z, LI S M, XIONG J Y, LONG A P. Experimental study on high temperature performances of silica-based ceramic core for single crystal turbine blades[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(1): 548-555.
- [51] 曹腊梅, 杨耀武, 才广慧, 蒋增荣. 单晶叶片用氧化铝基陶瓷型芯 AC-1[J]. *材料工程*, 1997(9): 21-23, 27.
- CAO L M, YANG Y W, CAI G H, JIANG Z R. Alumina-base ceramic core AC-1 for single crystal blades[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1997(9): 21-23, 27.
- [52] BORSA C E, JIAO S, TODD R I, BROOK R J. Processing and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites[J]. *Journal of Microscopy*, 1995, 177(3): 305-312.
- [53] 刘孝福, 姜延春, 苏贵桥, 于波, 郭新力, 李彪, 李长春, 税国彦, 关洋. 锆英粉矿化剂对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响[J]. *铸造*, 2015, 64(10): 994-1000.
- LIU X F, LOU Y C, SU G Q, YU B, GUO X L, LI B, LI C C, SHUI G Y, GUAN Y. Effect of zircon powder on properties of alumina-based ceramic core[J]. *Foundry*, 2015, 64(10): 994-1000.
- [54] SHABANIS, NAGHIZADEHR, VOSTAKOLA M F, GOLESTANI-FARD F. The effect of MgO addition on the properties of alumina-based ceramic cores prepared via sol-gel process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 96: 539-549.
- [55] 刘孝福, 姜延春, 于波, 苏贵桥, 李长春, 关洋. 氧化钇矿化剂对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响[J]. *铸造*, 2016, 65(11): 1051-1055.
- LIU X F, LOU Y C, YU B, SU G Q, LI C C, GUAN Y. Effect of yttria mineralizer on properties of alumina-based ceramic core[J]. *Foundry*, 2016, 65(11): 1051-1055.
- [56] 王荣峰, 刘志义, 林茂, 夏琳燕, 龙永成, 韩向楠. 不同矿化剂对铝基陶瓷型芯性能的影响[J]. *材料导报*, 2012, 26(20): 115-118.
- WANG R F, LIU Z Y, LIN M, XIA L Y, LONG Y C, HAN X N. The effect of different minerals on the property of alumina ceramic cores[J]. *Materials Reports*, 2012, 26(20): 115-118.
- [57] KRUGLOV E P, KOCHETOVA G K. Improvement of a technological process for ceramic core removal out of internal cavities of aircraft GTE turbine blade castings[J]. *Russian Aeronautics (Iz VUZ)*, 2007, 50: 227-229.
- [58] 顾国红. 高压喷水设备在空心叶片脱芯工艺中的应用[J]. *材料工程*, 2002(4): 38-39, 42.
- GU G H. A study on application of high pressure water-jetting equipment in de-core processes for hollow turbine blades[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2002(4): 38-39, 42.

- [59] 王宝生, 成来飞, 张立同, 徐永东. 氧化铝基陶瓷型芯的脱芯工艺研究[J]. 铸造, 2005, 54(8): 758-760.
WANG B S, CHENG L F, ZHANG L T, XU Y D. Study on core leach technics of alumina base ceramic core[J]. Foundry, 2005, 54(8): 758-760.
- [60] 王宝生. 氧化铝基陶瓷型芯的脱芯设备与工艺[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
WANG B S. Core leach equipment and craft of alumina-base ceramic core[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005.
- [61] ZHANG H, LU Z L, JI Z, LI D C. Basis for the alkaline removal process design of the alumina-based ceramic core[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(8): 616-622.
- [62] 姜卫国, 楼琅洪, 胡壮麒. 一种易脱除陶瓷型芯的制备方法: CN102266906A[P]. 2010-06-02.
JIANG W G, LOU L H, HU Z Q. A preparation method for easily removable ceramic cores: CN102266906A[P]. 2011-12-07.
- [63] DOBBS J R, GRAVES J A, MESHKOV S. Advanced airfoil fabrication[A]. Proceedings of the 8th International Symposium on Superalloys[C]. Champion: the Seven Springs International Symposium Committee/TMS, 1996. 523-529.
- [64] 杜金菊, 李炜. 氧化铝基纳米复相陶瓷型芯制备与性能研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2011(4): 79-82.
DU J J, LI W. Study on the preparation and properties of in-situ synthesized alumina-based ceramic core nano composites[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2011(4): 79-82.
- [65] 赵红亮, 楼琅洪, 胡壮麒. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 纳米复合陶瓷型芯材料的制备与性能[J]. 材料研究学报, 2002(6): 650-654.
ZHAO H L, LOU L H, HU Z Q. Preparation and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ceramic core nano-composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002(6): 650-654.
- [66] WANG X G, ZHOU Y L, ZHOU L, XU X Q, NIU S X, LI X, CHEN X. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(8): 4650-4657.
- [67] 饶洋, 姚建省, 王丽丽, 李鑫, 牛书鑫. 锆英粉型壳与 DD6 单晶合金的界面反应[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(4): 408-411.
RAO Y, YAO J S, WANG L L, LI X, NIU S X. Interface reactions between zircon mold and DD6 single crystal superalloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(4): 408-411.
- [68] 刘晓光, 齐长见, 唐定中, 肖程波, 姚建省, 赵金乾, 王增利, 顾国红, 李鑫. 单晶空心叶片用 $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ 陶瓷型芯材料及性能研究[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(S2): 577-580.
LIU X G, Qi C J, TANG D Z, XIAO C B, YAO J S, ZHAO J K, WANG Z L, GU G H, LI X. Study on $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$ ceramic cores materials and performances used single crystal hollow blades[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(S2): 577-580.
- [69] LIN C C, CHANG Y W, LIN K L, LIN K F. Effect of yttria on interfacial reactions between titanium melt and hot-pressed yttria/zirconia composites at 1 700 °C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(7): 2321-2327.
- [70] 于子豪, 杨治刚, 秦国强, 张光磊, 赵志佳, 尹自强, 甄梦含, 余建波, 任忠鸣. 稀土氧化钇基陶瓷型芯材料的制备研究[J]. 铸造, 2020, 69(6): 612-616.
YU Z H, YANG Z G, QIN G Q, ZHANG G L, ZHAO Z J, YIN Z Q, ZHEN M H, YU J B, REN Z M. Preparation of rare earth yttrium oxide based ceramic core materials[J]. Foundry, 2020, 69(6): 612-616.
- [71] 马劲松, 于清晓, 徐静, 李飞, 来俊华. 光固化 3D 打印氧化钇陶瓷型芯及其制备方法: CN113105240A [P]. 2021-07-13.
MA J S, YU Q X, XU J, LI F, LAI J H. Photocuring 3D printing yttrium oxide ceramic core and its preparation method: CN113105240A[P]. 2021-7-13.
- [72] RILEY M. Towards inert cores for investment casting [D]. Edgbaston: University of Birmingham, 2011.
- [73] CHENG X, YUAN C, BLACKBURN S, WITHEY P A. The study of the influence of binder systems in an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ facecoat material on the investment casting slurries and shells properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(12): 3061-3068.
- [74] HORTON R A. Method of casting a reactive metal against a surface formed from an improved slurry containing yttria: US5221336A[P]. 1990-05-14.
- [75] 陶伯 S, 詹茨 P. 氧化钇基浆料组合物: CN102803179A[P]. 2012-11-28.
TAUBER S, JANTZ P. Yttrium oxide-based slurry composition: CN102803179A[P]. 2012-11-28.
- [76] 赵志佳. 空心叶片用锆酸钡基陶瓷型芯材料的制备及性能研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2021.
ZHAO Z Z. Study on fabrication and properties of BaZrO_3 based ceramic core materials for hollow blades[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2021.