

3D 打印氧化硅陶瓷型芯的各向异性调控及高温强化性能

许西庆¹, 樊嘉显¹, 牛书鑫², 李 鑫², 张 强², 李 杰¹

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061; 2. 北京航空材料研究院, 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 氧化硅陶瓷型芯的 3D 打印研究对于中国航空水平的发展具有重大意义, 其高温软化和结构各向异性是该领域面临的难题。以熔融石英粉为原料、莫来石粉为改性剂, 利用 DLP 光固化 3D 打印技术制备了氧化硅陶瓷型芯, 型芯表现出层状堆积的各向异性结构, 少量的莫来石粉促进了陶瓷颗粒的烧结致密及打印层之间的扩散结合, 型芯的各向异性得到缓解, 弯曲强度提高并趋于各向同性。当莫来石含量为 3% 时, 其横向、竖向打印高温强度分别达到了 18.5 MPa 和 16.3 MPa, 能够很好的满足涡轮叶片的浇铸需求。

关键词: 氧化硅陶瓷型芯; 3D 打印; 莫来石; 各向异性; 高温强度

中图分类号: TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2422-08

网络出版时间: 2022-08-12



Anisotropy Control and High-Temperature Strengthening of Silica Ceramic Cores Fabricated by 3D Printing

XU Xiqing¹, FAN Jiaxian¹, NIU Shuxin², LI Xin², ZHANG Qiang², LI Jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract: Investigation on 3D printing of silica ceramic cores is crucial to the development of aviation level in China, but the related problems are high-temperature softening and structural anisotropy. Silica ceramic cores were fabricated by DLP light curing 3D printing technology using fused silica powder as a raw material and mullite powder as a modifier. The results show that the ceramic cores have a layer-packed anisotropic structure. The addition of a small amount of mullite powder promotes the sintering densification of ceramic powder and diffusion binding between printing layers. As a result, the structural anisotropy of ceramic cores is relieved, and the flexural strength is enhanced and tended to isotropy. For ceramic cores with 3% mullite powder, the high-temperature flexural strengths in horizontal and vertical printing are up to 18.5 MPa and 16.3 MPa, respectively, which can satisfy the demands for hollow blade casting.

Keywords: silica ceramic cores; 3D printing; mullite; anisotropy; high-temperature strength

随着航空事业的发展, 高推重比航空发动机成为各国竞争的热点, 由于发动机进气口设计温度不断升高, 对空心涡轮叶片的综合性能及空腔冷却结构要求也越来越严苛^[1]。陶瓷型芯^[2-3]在涡轮叶片熔模铸造中提供精密、复杂的内腔结构, 其尺寸精度、性能指标直接影响叶片铸件的合格率和铸造成本。在空心涡轮叶片的熔模铸造中, 陶瓷型芯往往承受复杂应力、高温以及熔融合金的侵蚀等多种严苛考

验, 已成为航空发动机制造的技术瓶颈^[4-5]。

凝胶注模和注射成型是传统陶瓷型芯的主要成型方式, 这些工艺均存在成品率低、工序复杂、制造周期长、成本高等不足, 难以满足陶瓷型芯形状复杂、多型号、小批量的制造要求。近年来, 增材制造技术(3D 打印)^[6-9]凭借研发周期短、无模具等优势, 为复杂结构陶瓷型芯提供了新的制备途径。刘永胜组^[10-11]利用光固化 3D 打印制备了氧化铝基

收稿日期: 2021-11-16。 修订日期: 2022-01-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52102062)。

第一作者: 许西庆(1990—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2021-11-16. Revised date: 2022-01-17.

First author: XU Xiqing (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xiqingxu@chd.edu.cn

陶瓷型芯,探究了烧结温度、气氛等条件对型芯的影响,并利用氧化硅对型芯进行强化,得到强度为 35.6 MPa、显气孔率为 47.5% 的陶瓷型芯。Park 等^[12]以莫来石和硅酸锆为原料、PVA 和正硅酸乙酯为黏结剂,采用挤压成型 3D 打印制备了陶瓷型芯,通过在原料表面附着氧化硅涂层,使型芯的强度提高到 15.7 MPa。文献[13]以氧化锆/无水乙醇溶胶为黏结剂、氧化钙粉为原料,利用黏结剂喷射 3D 打印制备锆酸钙陶瓷型芯,显著改善了型芯的表面光滑度、耐水性等性能,弯曲强度达到 29.7 MPa。文献[14]利用光固化 3D 打印和凝胶注模技术制备了氧化铝基陶瓷型芯,引入高活性硅粉通过高温反应生成莫来石晶须,所得型芯的高温强度为 17.6 MPa、断裂韧性为 $1.78 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,这些工作极大推动了陶瓷型芯的发展,表明 3D 打印技术制备的陶瓷型芯在强度、光滑度等方面表现出显著优势,然而氧化铝、莫来石等体系在脱芯^[15]过程面临的极大困难始终制约着实际应用。

氧化硅具有热膨胀系数低、抗热震性优良、烧结温度低等优点,并易于在 NaOH 或 KOH 等强碱溶液中溶出,这样既能保证铸造后期的脱芯,又能避免对合金叶片的腐蚀^[16-17],使之成为制备陶瓷型芯的理想材料。由于氧化硅基陶瓷型芯良好的市场占有率,高性能氧化硅基陶瓷型芯的 3D 打印研究对于陶瓷型芯的改进与航空水平的发展具有重要意义。Bae 等^[18]以熔融石英粉为原料、方石英作为晶种,利用光固化 3D 打印制备了陶瓷型芯并进行了结晶动力学分析,当方石英含量为 27.6% 时,型芯强度达到最大值 11.4 MPa。文献[19-20]利用数字光处理(DLP)光固化 3D 打印制备了氧化硅基陶瓷型芯,发现型芯的微观结构、强度、热膨胀性能均存在显著的各向异性,通过添加纳米氧化硅缓解了陶瓷型芯的台阶效应,使打印层的层间缝隙缩小,得到表面粗糙度为 $1.63 \mu\text{m}$ 、强度为 13.8 MPa 的陶瓷型芯。由于熔融石英具有较低的玻璃化转变温度,在叶片铸造中易发生软化,导致氧化硅基陶

瓷型芯表现出高温强度低、容易发生蠕变等不足^[21-22],而且由于 3D 打印的台阶效应,陶瓷型芯的高温强度等性能也会表现出显著的各向异性,这对于后续涡轮叶片的浇铸是非常不利的。然而,目前关于 3D 打印氧化硅陶瓷型芯高温力学性能及其各向异性的研究鲜有报道,此方面值得深入系统研究。

本工作采用 DLP 光固化 3D 打印技术制备氧化硅基陶瓷型芯,以熔融石英粉为主要原料,加入不同含量的莫来石粉进行改性,研究了莫来石粉对 3D 打印氧化硅基陶瓷型芯结构与性能各向异性的作用机制以及对型芯高温力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

以熔融石英粉为主要原料、刚玉粉和锆石英粉为矿化剂,3 种粉体的质量比为 17:2:1,随后在混合粉体中加入莫来石粉,莫来石粉占粉体总量的比例分别为 0、1%(质量分数)、2%、3%和 4%,粉体颗粒直径分布曲线如图 1 所示。由图 1 可知,熔融石英粉和莫来石粉均呈现双峰分布,粉体颗粒直径分布及具体信息如表 1 所示,莫来石粉的主要成分如表 2 所示。

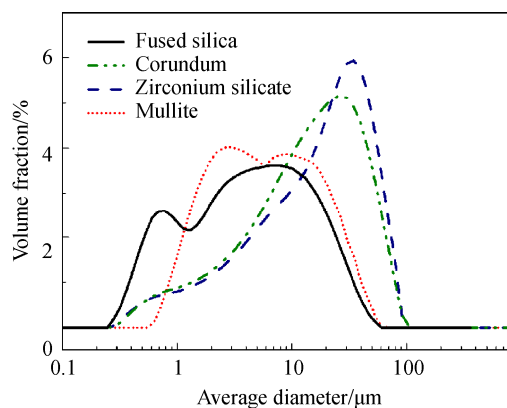


图 1 原料粉体的颗粒直径分布

Fig. 1 Particle diameter distribution of the raw powders

表 1 实验原料信息

Table 1 Information of the raw materials

Raw powders	Chemical formula	Purity	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	Producer
Fused silica	SiO_2	>99.95%	1.66	6.31	25.96	Jiangsu
Corundum	Al_2O_3	>99.00%	2.12	15.93	49.78	Henan
Zircon	ZrSiO_4	>99.00%	2.26	19.86	55.75	Shandong
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	>95.00%	0.70	4.67	20.85	Shandong

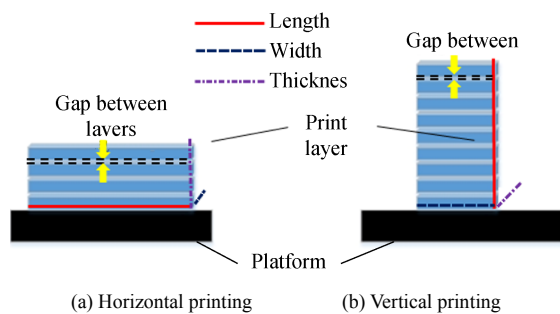
表 2 莫来石粉的主要成分
Table 2 Compositions of mullite powders

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
75.88	20.4	0.24	0.17	0.11	0.16	<0.1

w—Mass fraction.

将上述陶瓷粉放入三维运动混合机中均匀混合 1 h 备用。以聚氨酯丙烯酸酯为低聚物, HDDA (16-己二醇二丙烯酸酯)、DPGDA (二丙二醇二丙烯酸酯)、TMPTA (三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)为活性稀释剂, TPO (2,4,6-三甲苯甲酰基-乙氧基-苯基氧化膦)为光引发剂, 制备光敏树脂。将配制好的光敏树脂预混液和陶瓷粉按照固含量为 56% (体积分数)的比例装入立式行星式球磨机中球磨 6 h 后得到光固化陶瓷浆料。

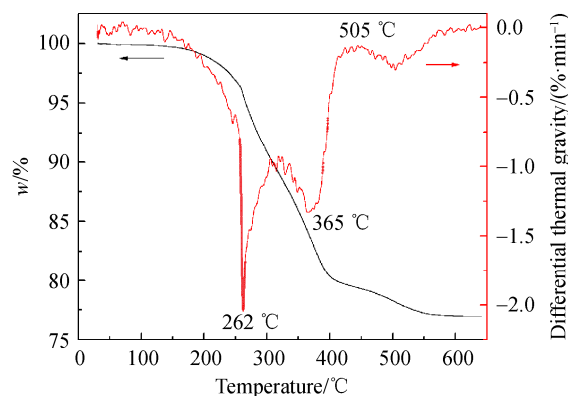
利用 AUTOCERA 陶瓷光固化打印机(北京十维科技有限公司)对光固化浆料进行 3D 打印, 设置曝光时间为 5 s, 激光功率 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、临界曝光能量 $18 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 打印层厚 $100 \mu\text{m}$, 把陶瓷型芯试棒的数字模型($10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$)提前导入 3D 打印机后, 倒入混合均匀的陶瓷浆料进行打印。鉴于 3D 打印为逐层进行, 所得陶瓷型芯具有各向异性^[20], 从横向和竖向 2 个方向分别打印, 打印示意图如图 2 所示。打印结束后将试棒放入超声波清洗机中超声 30 min, 清洗表面的多余浆料, 再自然晾干后埋入装满氧化铝粉的钵中入炉烧结, 制备出陶瓷型芯试样。根据图 3a 中的陶瓷型芯坯体的 TG-DTG 曲线, 可以得知型芯坯体在 262、365 °C 和 505 °C 有质量损失, 600 °C 以后 DTG 曲线趋于平稳, 表明整个树脂的热分解过程完成。因此, 烧结制度的确定应在 262、365 °C 和 505 °C 分别进行保温 1 h, 以便树脂充分的排除, 等待脱脂结束后, 再加快烧结速率, 在 1 200 °C 保温 6 h 使陶瓷型芯充分的进行烧结, 调整后的烧结制度如图 3b 所示。



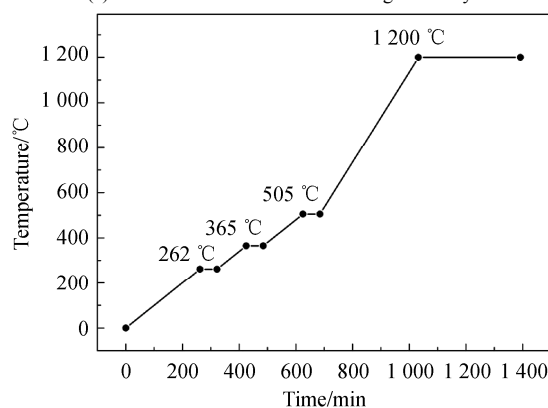
(a) Horizontal printing (b) Vertical printing

图 2 不同方向打印陶瓷型芯试样的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ceramic cores from different printing directions



(a) TG-DTG curves of ceramic core green body



(b) Sintering process of ceramic cores

图 3 基于陶瓷型芯坯体的 TG-DTG 曲线确定型芯的烧结制度

Fig. 3 Sintering process of ceramic cores based on the TG-DTG curves

1.2 样品表征

利用 MASTERSIZER 3000 型激光粒度分析仪测定原料粉体的颗粒尺寸分布。利用 NDJ 8S 型数字旋转黏度计测量陶瓷浆料的黏度, 剪切速率为 20 s^{-1} , 测量精度为测量范围为 $\pm 2\%$, 测量范围为 $1 \sim 2 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。采用 NETZSCH TG209F1 型热分析仪测定陶瓷型芯坯体的热重曲线(TG), 并确定其微分热重曲线(DTG)。使用千分尺测定陶瓷型芯烧结前后的尺寸, 根据航标 HB5353.2—2004 规定, 计算试条长度在烧结中的收缩率。采用 HMOR15 300P 型电子万能材料试验机, 根据三点弯曲法测定型芯的抗弯强度, 测试温度为常温和 $1\,540 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用日立 S4800 型场发射扫描电子显微镜观察陶瓷试样断口形貌。采用 D8 Bruker 型 X 射线衍射仪分析陶瓷型芯的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 浆料黏度

不同莫来石含量陶瓷浆料的黏度如图 4 所示。

由图 4 可见, 陶瓷浆料的黏度随莫来石含量的增加微弱下降。当莫来石含量增加至 1% 时, 陶瓷浆料的黏度由 2 660 mPa·s 迅速下降到 2 550 mPa·s; 当莫来石含量继续提升至 4% 时, 陶瓷浆料黏度逐渐减小至 2 390 mPa·s。这些陶瓷浆料的黏度小于 3 000 mPa·s, 均符合 3D 打印陶瓷浆料黏度要求^[23]。由图 1 还可以看出, 莫来石粉体的平均颗粒尺寸小于其他粉体, 一方面, 随着莫来石含量的增加, 粉体颗粒尺寸有所降低, 颗粒的比表面积增大, 使粉体颗粒与浆料溶剂形成更加充分的接触和包裹, 提高了粉体的分散性, 在一定程度上降低了粉体颗粒之间的碰撞与摩擦, 使陶瓷浆料的黏度有所降低; 另一方面, 莫来石含量的增加使原料粉体颗粒尺寸跨度增大, 此时陶瓷浆料中较细的颗粒以游离的形式充分填充到大颗粒陶瓷粉料相互之间的空隙中, 有助于粉体颗粒的紧密堆积, 为陶瓷浆料提供更好的自润滑效果, 进一步降低了陶瓷浆料的黏度。因此, 随着莫来石粉体含量的增加, 陶瓷浆料黏度呈现出下降的趋势。

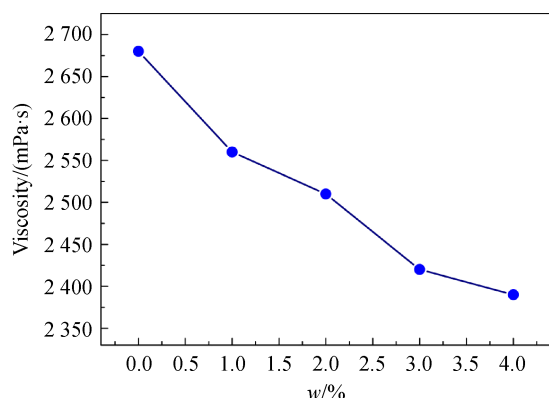


图 4 莫来石含量对陶瓷浆料黏度的影响

Fig. 4 Viscosity of ceramic slurries as function of mullite contents

2.2 收缩率

图 5 为陶瓷型芯不同打印方向的线收缩率随莫来石含量的变化曲线。由图 5 可见, 对于莫来石含量相同的型芯试样, 竖向打印陶瓷型芯在长度方向的收缩率始终高于横向打印的型芯, 即收缩率表现出了明显的各向异性。横向打印陶瓷型芯的烧结收缩主要源于颗粒重排导致的结构致密化, 而竖向打印陶瓷型芯的收缩是层间收缩和颗粒间烧结致密化的共同结果, 陶瓷颗粒间烧结以及层间扩散越充分, 收缩率也就越大, 因此竖向打印陶瓷型芯的线收缩率大于横向打印。

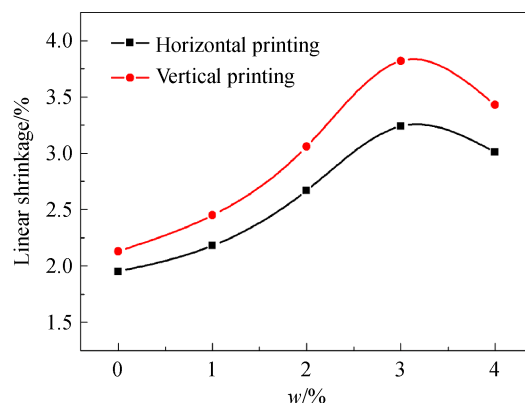


图 5 莫来石添加量对型芯在不同打印方向线收缩率的影响

Fig. 5 Effects of mullite contents on linear shrinkage of ceramic cores in different printing directions

随着莫来石含量的增大, 横向打印和竖向打印所得陶瓷型芯的线收缩率均呈现出先增大后减小趋势, 表明莫来石的加入对于陶瓷型芯的烧结收缩起到先促进后抑制的作用。当莫来石含量为 0 时, 横向打印和竖向打印陶瓷型芯的烧结收缩率分别为 1.95% 和 2.13%; 随着莫来石含量增大到 3%, 陶瓷型芯的收缩率分别增大至 3.24% 和 3.78%; 当莫来石含量进一步增大到 4% 时, 陶瓷型芯的收缩率降低至 3.01% 和 3.52%。在陶瓷型芯的烧结过程中, 高温状态下的石英玻璃黏度不断降低, 发生黏性流动, 促进陶瓷型芯颗粒重排, 从而引发明显的烧结收缩。莫来石对氧化硅基陶瓷型芯烧结的影响主要体现在 2 个方面: 1) 相比于熔融石英玻璃, 莫来石粉具有较高的熔点, 在高温烧结中具有较高的黏度, 当莫来石粉分散在石英基体中, 高黏度的莫来石颗粒容易与低黏度的石英颗粒发生碰撞和摩擦, 使黏滞流动受到阻碍, 从而抑制熔融石英颗粒的烧结致密化, 使陶瓷型芯收缩率降低; 2) 由于莫来石粉中含有少量的碱金属及碱土金属杂质, 杂质阳离子位于石英玻璃网络中间的空隙位置, 使玻璃网络结构破裂形成低熔点相, 加速熔融石英的烧结致密化, 增大陶瓷型芯的收缩率。通过不同陶瓷型芯的微观形貌对比可知, 当莫来石含量较低时, 杂质阳离子破坏网络结构是影响石英玻璃烧结的主要因素; 当莫来石含量较高时, 高熔点颗粒阻碍石英玻璃黏滞流动成为主导因素。

2.3 物相与形貌

图 6 为不同莫来石含量陶瓷型芯的 XRD 谱。由图 6 可见, 当莫来石含量为 0 时, 型芯的 XRD 谱中呈现出氧化铝(JCPDS 42-1468)、硅酸锆(PDF 12-0251)和方石英(JCPDS 27-0605)的衍射峰, 表明

有少量的熔融石英发生析晶, 根据半定量分析, 此时方石英含量为 2.2% (体积分数)。随着莫来石粉的加入, 型芯的 XRD 谱中呈现出莫来石衍射峰(JCPDS 15-0776), 而且方石英的衍射峰随着莫来石的增加不断增强, 当莫来石添加量为 3%、4% 时, 型芯中的方石英含量分别达到了 16.5%、19.7%。可以推断, 在型芯的烧结中, 莫来石粉体作为晶种促进了熔融石英的析晶, 使方石英含量不断提高。

图 7 为横向打印陶瓷型芯的断口 SEM 照片。由图 7 可见, 此时样品都呈多层堆积状态, 层与层之间存在结合缝隙, 打印层为图中白色横线所标识。当莫来石含量为 0 时(如图 7a 所示), 型芯的层间缝隙尤为明显, 层厚约为 100 μm , 与设置的打印层厚度基本一致。图 7 插图为了层间缝隙的高倍放大图, 层间缝隙约为 2 μm 。随着莫来石含量增加到 3% (图 7b~图 7d), 型芯中的层间距和层间缝隙逐渐缩小, 在一定程度上弱化了台阶效应, 有利于微观结

构的均匀性。然而, 当莫来石进一步增加至 4% 时, 型芯的层间缝隙有所增大, 层状堆积结构更加明显, 微观结构各向异性增强, 如图 7e 所示。

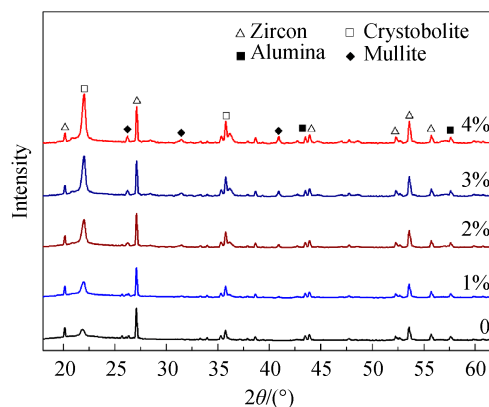


图 6 不同莫来石含量陶瓷型芯的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of the ceramic cores with different contents of mullite powders

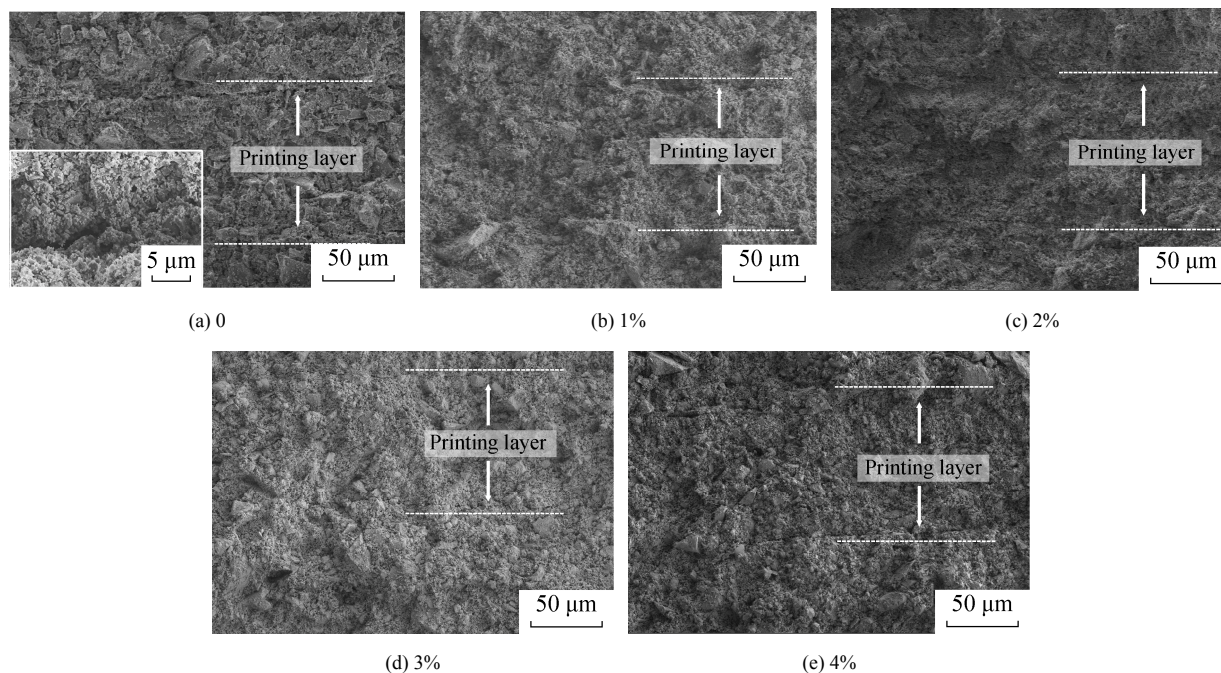


图 7 横向打印的陶瓷型芯伴随不同莫来石含量的微观断口形貌

Fig. 7 Microfractographs of ceramic cores in horizontal printing with different mullite contents

陶瓷型芯的层状结构是由打印过程决定的, 静置的陶瓷浆料在重力作用下会发生颗粒沉积, 因此铺料层上部分颗粒密度较小、光敏树脂含量较高, 下部分陶瓷颗粒密度较大, 在后续固化、烧结过程中, 随着打印层中上层光敏树脂有机物的挥发, 即形成了层间缝隙^[20]。结合陶瓷型芯的收缩率变化(图 5)可以推断, 当莫来石粉体含量低于 3% 时, 莫

来石中少量的碱金属及碱土金属杂质可以破坏玻璃网络结构形成低熔点相, 促进了熔融石英颗粒在打印层之间的扩散, 因而减小了层间缝隙, 降低了结构各向异性。当莫来石含量达到 4% 时, 高熔点莫来石相阻碍石英玻璃黏滞流动, 抑制了石英颗粒在打印层之间的扩散, 因而陶瓷型芯打印层之间的缝隙增大, 微观结构均匀性降低。

图 8 为竖向打印所得陶瓷型芯断口的 SEM 照片。由图 8 可见, 样品均呈现出相对均匀的多孔结构, 没有明显的各向异性, 与横向打印陶瓷型芯的层状堆积结构形成鲜明对比。随着莫来石含量由 0 增加到 3% 时, 陶瓷型芯颗粒间的结合不断增强,

气孔逐渐减少, 表明少量的莫来石粉体促进了陶瓷颗粒间烧结致密化。当莫来石含量进一步增加到 4% 时, 陶瓷颗粒的烧结致密化受到抑制, 导致陶瓷型芯气孔增多, 颗粒间结合减弱, 这一点与图 5 中陶瓷型芯的收缩率变化相一致。

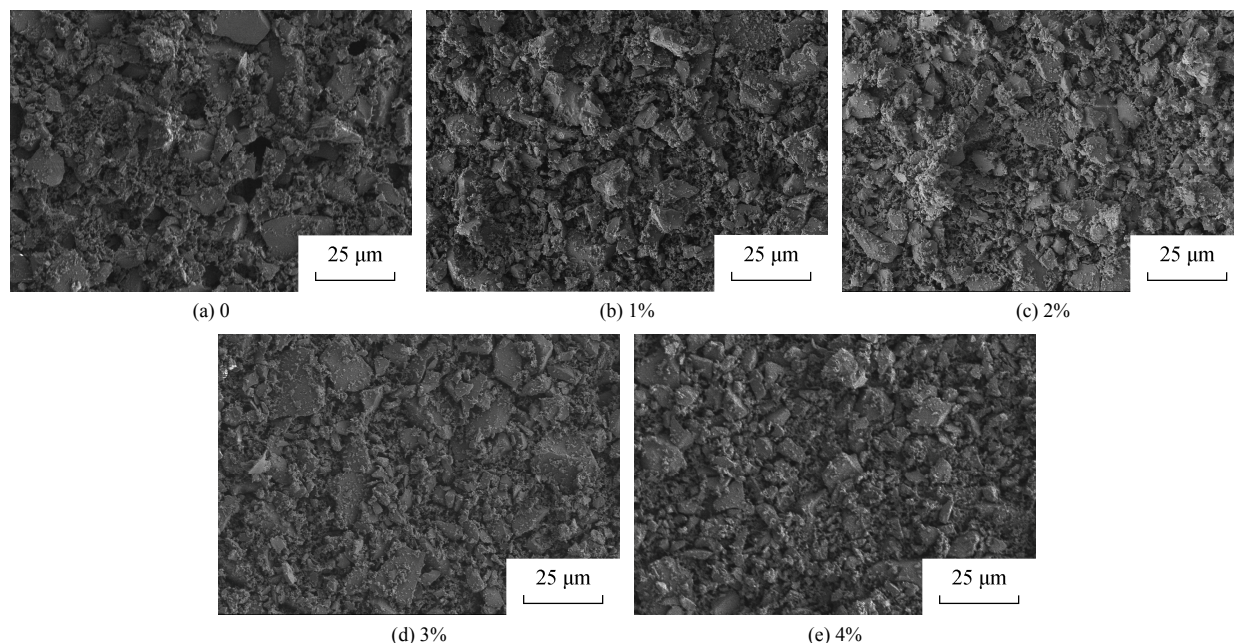


图 8 竖向打印的陶瓷型芯伴随不同莫来石含量的微观断口形貌
Fig. 8 Microfractographs of ceramic cores in vertical printing with different mullite contents

2.4 弯曲强度

图 9 为陶瓷型芯常温弯曲强度随莫来石含量变化图。由图 9 可见: 未添加莫来石粉的陶瓷型芯室温强度表现出显著的各向异性, 横向、竖向打印强度分别为 12.8 MPa 和 6.9 MPa; 随着莫来石含量从 0 增加到 3% 时, 横向、竖向打印陶瓷型芯的强度均逐渐升高, 而且 2 个打印方向的强度逐渐接近, 表明型芯的各向异性不断降低; 当莫来石含量为 3% 时, 横向、竖向打印强度分别达到 17.9 MPa 和 15.2 MPa; 当莫来石含量继续增大至 4% 时, 陶瓷型芯的横向、竖向打印强度均有所降低, 此时 2 个方向的强度数值分别为 17.3 MPa 和 14.6 MPa。

结合图 7~图 8 可知, 在弯曲测试过程中, 竖向打印陶瓷型芯的层间缝隙与作用力平行, 为裂纹的快速传播提供了通道, 因而陶瓷型芯在竖向打印中具有较低的弯曲强度。随着少量莫来石粉体的加入, 陶瓷型芯的颗粒重排和层间扩散得到改善, 层间缝隙不断减小, 使陶瓷型芯表现出更强的层间结合, 当莫来石含量为 3% 时, 层间结合达到最优状态(见图 8d), 因而此时陶瓷型芯的竖向打印强度呈现出最大值, 而且由于莫来石粉促进了结构均匀化,

型芯强度的各向异性减弱。在横向打印陶瓷型芯的弯曲测试中, 作用力垂直于层间缝隙, 裂纹无法快速传播, 而是在层间发生偏移, 延缓了主裂纹的扩展, 因而横向打印强度明显高于竖向打印。随着莫来石含量的增大, 陶瓷型芯的烧结致密度先升高后降低, 并在莫来石含量为 3% 时达到最大值, 因而横向打印弯曲强度表现出类似的变化规律。

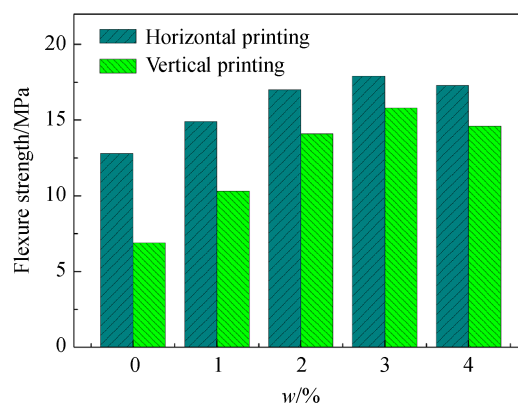


图 9 陶瓷型芯常温弯曲强度随莫来石含量变化图
Fig. 9 Flexure strength of ceramic cores at room temperature as function of mullite contents

图 10 为不同打印方向陶瓷型芯的高温弯曲强度, 测试温度为 1540 °C。由图 10 可以看出, 陶瓷型芯的高温强度依然具有明显的各向异性, 当莫来石含量为 0 时, 陶瓷型芯的横向、竖向打印高温强度分别为 7.3 MPa 和 4.8 MPa, 表明氧化硅基陶瓷型芯的高温强度有待提高。随着莫来石粉体含量的不断增加, 横向打印陶瓷型芯的高温强度单调递增, 在莫来石含量为 3%、4% 时, 其数值分别达到 18.5 MPa 和 19.3 MPa, 然而竖向打印型芯的高温强度并没有表现出类似的变化规律, 在莫来石含量为 3% 时达到最大值 16.3 MPa, 而莫来石含量继续增大到 4% 时, 型芯的竖向打印型芯的高温强度降低至 14.6 MPa。

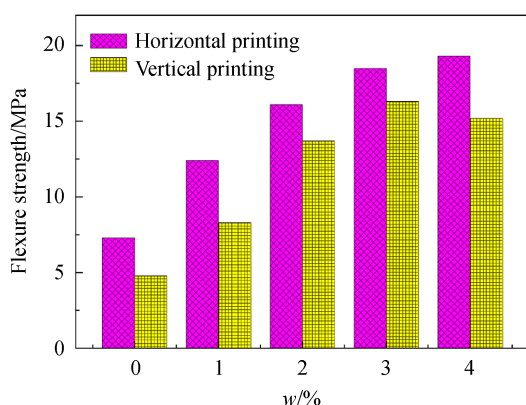


图 10 陶瓷型芯高温弯曲强度随莫来石含量变化曲线
Fig. 10 Flexure strength of ceramic cores at high temperature as function of mullite contents

莫来石粉体主要从 3 个方面影响陶瓷型芯的高温强度。首先, 结合陶瓷型芯的收缩率(图 5)和 SEM 照片(图 7~图 8)可知, 适量的莫来石粉可以提高陶瓷型芯的烧结致密化, 使陶瓷颗粒以及打印层之间表现出更强的结合, 从而表现出较高的高温强度; 其次, 莫来石相比熔融石英具有较高的熔点, 均匀分布在氧化硅基体中, 作为高温稳定相提高了陶瓷型芯的高温强度。另外, 由图 6 可知, 莫来石粉可在一定程度上促进方石英的析晶, 相比于非晶态的熔融石英, 方石英具有规则的晶格结构和较高的热力学稳定性, 因而比熔融石英具有更高的熔点, 这在一定程度上阻碍熔融石英的黏性流动, 提高玻璃软化温度, 进而提高了陶瓷型芯的高温强度。由于竖向打印陶瓷型芯的层间缝隙为裂纹的快速传播提供通道, 竖向打印的陶瓷型芯对于层间缝隙非常敏感, 此时打印层之间的结合强度成为控制型芯高温强度的主导因素, 因而莫来石含量为 3% 的陶瓷型

芯表现出最高的竖向打印强度。而在横向打印陶瓷型芯的弯曲测试中, 裂纹垂直于层间缝隙, 无法沿着缝隙快速传播, 横向打印强度对层间缝隙敏感度较低, 此时莫来石、方石英高熔点相成为高温强化的主导因素, 因此莫来石含量为 4% 的陶瓷型芯表现出最高的横向打印强度。综合对比, 当莫来石含量为 3% 时, 陶瓷型芯表现出最佳的高温强度, 其横向、竖向打印方向分别达到了 18.5 MPa 和 16.3 MPa, 能够满足涡轮叶片的浇铸需求。

3 结论

DLP 光固化 3D 打印氧化硅陶瓷型芯表现出明显的结构各向异性, 横向打印断口形貌为层状堆积结构, 竖向打印断口为均匀的多孔结构。少量的莫来石粉体可促进陶瓷颗粒的烧结致密化以及打印层之间的扩散结合, 使型芯台阶效应减弱, 提高结构均匀性, 然而过多的莫来石粉会抑制型芯的烧结致密化和层间结合, 加剧结构的各向异性, 当莫来石含量为 3% 时, 陶瓷型芯表现出最好的结构均匀性和最高的弯曲强度, 基于层间缝隙与莫来石、方石英高熔点相的综合作用, 其横向、竖向打印高温强度分别达到了 18.5 MPa 和 16.3 MPa, 能够满足涡轮叶片的浇铸需求。

本研究为 DLP 光固化 3D 打印陶瓷型芯的结构性能各向异性调控提供了新的指导, 也为制备高温强度优异的氧化硅陶瓷型芯提供了新方法。

参考文献:

- [1] KANYO J E, SCHAFFNER S, UWANYUZE R S, et al. An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 4955–4973.
- [2] 蒋睿嵩, 汪文虎, 王增强, 等. 航空发动机涡轮叶片精密成形技术及其发展趋势[J]. *航空制造技术*, 2016(21): 57–62.
JIANG Ruisong, WANG Wenhui, WANG Zengqiang, et al. *Aeronaut Manuf Technol (in Chinese)*, 2016(21): 57–62.
- [3] 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.
LIANG Qiru, WU Yusheng, LIU Xiaofu, et al. *Foundry (in Chinese)*, 2018, 67(9): 790–793.
- [4] PATTNAIK S, KARUNAKAR D B, JHA P K. Developments in investment casting process—a review[J]. *J Mater Process Technol*, 2012, 212(11): 2332–2348.
- [5] 李重阳, 刘鸿羽, 薛松海, 等. 钛合金铸造用型芯应用现状及展望[J]. *铸造*, 2021, 70(9): 1023–1029.
LI Chongyang, LIU Hongyu, XUE Songhai, et al. *Foundry (in Chinese)*, 2021, 70(9): 1023–1029.
- [6] ZOCCA A, COLOMBO P, GOMES C M, et al. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(7): 1983–2001.

- [7] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 661–687.
- [8] 李亚运, 司云晖, 熊信柏, 等. 陶瓷3D打印技术的研究与进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(6): 793–805.
LI Yayun, SI Yunhui, XIONG Xinbo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(6): 793–805.
- [9] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(4): 231–247.
LIANG Dong, HE Rujie, FANG Daining. *J Adv Ceram (in Chinese)*, 2017, 38(4): 231–247.
- [10] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Effect of sintering temperature in argon atmosphere on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramic cores[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(2): 220–231.
- [11] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Silica strengthened alumina ceramic cores prepared by 3D printing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2938–2947.
- [12] PARK H Y, KIM E H, CHO G H, et al. Process development of fabricating ceramic core using 3D printing technique[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 231: 382–387.
- [13] Zhao H, YE C, XIONG S, et al. Fabricating an effective calcium zirconate layer over the calcia grains via binder-jet 3D-printing for improving the properties of calcia ceramic cores[J]. *Addit Manuf*, 2020, 32: 101025.
- [14] 史凤岭, 陈义, 苗恺, 等. 基于光固化3D打印技术的定向晶涡轮叶片快速制造[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1828–1836.
SHI Fengling, CHEN Yi, MIAO Kai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1828–1836.
- [15] 王飞, 李飞, 余建波, 等. 空心叶片用陶瓷型芯脱芯工艺研究现状[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(3): 264–270.
WANG Fei, LI Fei, YU Jianbo, et al. *Mater Chin (in Chinese)*, 2019, 38(3): 264–270.
- [16] XU X, NIU S, WANG X, et al. Fabrication and casting simulation of composite ceramic cores with silica nanopowders[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 19283–19288.
- [17] YANG Z, YIN Z, ZHAO Z, et al. Microstructure and properties of SiO₂-based ceramic cores with ball-shaped powders by the preceramic polymer technique in N₂ atmosphere[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 243: 122609.
- [18] BAE J, KIM D, HALLORAN J W. Mechanical and kinetic studies on the refractory fused silica of integrally cored ceramic mold fabricated by additive manufacturing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2–3): 618–623.
- [19] WANG X, ZHOU Y, ZHOU L, et al. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(8): 4650–4657.
- [20] 陈典典, 鲍明东, 李鑫, 等. 3D打印氧化硅基陶瓷型芯的各向异性研究[J]. *中国陶瓷*, 2020, 56(5): 33–39.
CHEN Diandian, BAO Mingdong, LI Xin, et al. *Chin Ceram (in Chinese)*, 2020, 56(5): 33–39.
- [21] NIU S, XU X, LI X, et al. Microstructure evolution and properties of silica-based ceramic cores reinforced by mullite fibers[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 829: 154494.
- [22] 占红星, 芦刚, 严青松, 等. SiO₂基陶瓷型芯高温性能强化的研究现状[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(7): 749–753.
ZHAN Hongxing, LU Gang, YAN Qingsong, et al. *Spec Casting Nonferr Alloy (in Chinese)*, 2020, 40(7): 749–753.
- [23] 顾玥, 王功, 段文艳, 等. 陶瓷光固化成型技术的应用与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 867–877.
GU Yue, WANG Gong, DUAN Wenyan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 867–877.