

Al₂O₃/TiO₂ 协同调控 Y₂O₃ 基陶瓷型芯的制备及其化学相容性

郭旭森¹, 王安睿¹, 贾子祺¹, 李 鑫^{2,3}, 范红娜², 夏俊超¹, 赵廷磊², 李敏敏², 李海旭², 许西庆¹

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061; 2. 中航装甲科技有限公司, 天津 300399;
3. 中国航发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: Y₂O₃ 陶瓷型芯因其优异的化学相容性和高温稳定性, 被视为钛合金熔模铸造中的关键组件。然而, 由于烧结难度大, Y₂O₃ 陶瓷型芯存在高温性能不足的问题。为使 Y₂O₃ 基型芯在钛合金铸造中具备更优异的机械强度和化学惰性, 本工作在 Y₂O₃ 基陶瓷型芯中引入了 Al₂O₃/TiO₂ 复合矿化剂。由于 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 发生反应, 生成具有更优高温性能的 Al₂Y₄O₉(YAM)相, 并形成一种虽结构疏松但机械性能优良的网络结构。TiO₂ 的加入促进了 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 之间的传质过程, 形成稳定的网络结构, 该结构能抑制 Y₂O₃ 的烧结收缩, 使陶瓷型芯获得足够的高温性能和孔隙率。当添加 3%(质量分数) 纳米 Al₂O₃ 和 0.5% TiO₂(样品 A3T0.5)时, Y₂O₃ 复合型芯展现出优异的力学性能和化学相容性, 高温抗弯强度为 26.09 MPa, 挠度为 0.158 mm, 开气孔率为 37.1%。基于该 Y₂O₃ 复合型芯浇注后的钛合金铸件内腔几乎没有界面反应, 内腔表面粗糙度小于 2 μm。本工作在钛合金部件的制造中具有有良好的应用前景。

关键词: 钛合金; 氧化钇基陶瓷型芯; 纳米氧化铝和氧化钛; 复合矿化剂; 界面反应

中图分类号: TG156 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3194-14

网络出版时间: 2026-08-19



近年来, 钛合金被认为是一种关键的轻质高性能金属, 其密度比传统镍基合金低 50%, 且比强度接近高强度钢^[1]。由于航空发动机在燃油效率、使用寿命和承载能力方面的关键需求, 钛合金凭借优异的抗氧化性和疲劳性能, 相较于传统镍基合金, 在高温航空航天部件上表现出更优越的适用性^[2-5]。然而, 钛合金的可加工性因自身材料特性(包括低导热性和高硬度)而显著下降, 给切削加工带来了巨大挑战^[6-9]。陶瓷型芯可作为空心钛合金部件的精密适配体, 有效规避加工难题。此外, 具有复杂内腔的钛合金能够优化空气冷却技术的应用, 从而显著提高进气口的工作温度^[10]。在这种情况下, 熔模铸造被视为用于近净成形制造复杂形状钛合金部件的最具优势的工艺^[11]。

在熔模铸造中, 熔融钛合金被注入由陶瓷型芯和型壳构成的铸型内。为适配钛合金中复杂的内部型腔结构, 陶瓷型芯需具备优异性能^[12]。具陶瓷型芯需满

足: 几何形状复杂、收缩率可控、表面粗糙度低($\leq 3 \mu\text{m}$)、开口孔隙率高($\geq 20\%$)、抗弯强度适中(20~50 MPa), 以及优良的高温抗蠕变性能(蠕变量 $\leq 0.5 \text{ mm}$)^[13-19]。此外, 由于钛具有高化学活性, 钛合金熔模铸造过程面临独特挑战。与制备工艺成熟的常用 SiO₂ 基^[20-21]、Al₂O₃ 基^[22-23]、ZrO₂ 基^[24-25]及 CaO 基^[26]陶瓷型芯相比, Y₂O₃ 由于其优异的化学相容性、高温稳定性, 有望发展成为更适用于钛合金铸造的陶瓷型芯^[27-28]。在近期研究中, Y₂O₃ 陶瓷型芯在钛合金铸造过程中展现出了高化学稳定性, 在高温下也具有优异的化学稳定性^[29-30]。

然而, Y₂O₃ 由于本身的晶体结构且原子结合能高, 导致烧结活化能较高, 同时 Y³⁺ 的自扩散系数较低, 从而导致其烧结困难。因此, Y₂O₃ 陶瓷型芯面临高温性能不足的问题。通常情况下, 陶瓷型芯性能的提升主要通过矿化剂作用的 5 种关键机制实现。首先, 矿化剂与基体材料在高温下反应

收稿日期: 2025-07-08。 修订日期: 2025-10-04。

基金项目: 国家自然科学基金(52102062); 中央高校基础研究基金(CHD300102312406); 西安市科技计划(23LLRH0004)。

第一作者: 郭旭森(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 许西庆(1990—), 男, 博士, 副教授。

夏俊超(1992—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2025-07-08. Revised date: 2025-10-04.

First author: GUO Xusen (2001—), male, Master candidate.

E-mail: guoxusen2001@163.com

Correspondent author: XU Xiqing (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

XIA Junchao (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xiqingxu@chd.edu.cn; jcxia@chd.edu.cn

生成瞬时共晶相;其次,矿化剂通过诱导点缺陷和晶格畸变实现晶格活化^[31-33];第三,矿化剂的相变构成一种强化机制^[34-35];第四,矿化剂与基体材料之间的化学反应可增强性能^[36-37];第五,矿化剂提供非均匀形核位点,促进晶核增殖和晶粒细化^[38]。但在 Y_2O_3 陶瓷型芯中,单一矿化剂的加入会降低其抗蠕变性能和化学惰性,还会导致型腔变形并增加界面反应层厚度。因此,双矿化剂体系对于优化陶瓷型芯性能至关重要。Zhang 等^[27] 利用 SiO_2 自身的晶型转变以及引入 CaO 产生的晶格畸变制备 Y_2O_3 型芯,与传统的 Al_2O_3 基和 SiO_2 基陶瓷型芯相比,该型芯对高温合金液的抗冲击性能更强。Zhao 等^[39] 通过 2 种协同机制促进陶瓷型芯致密化:一是 CuO 与 Al_2O_3 在高温下发生化学反应形成液相化合物,借助毛细管渗透作用填充孔隙;二是 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有限固溶体在 Al_2O_3 中引发晶格畸变,加快原子扩散动力学。Chen 等^[40] 通过 Al_2O_3 在液相基体中的分散构建渗透屏障,有效抑制黏性流动,同时提高型芯孔隙率。因此,采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 作为双矿化剂,通过协同反应机制可制备出 Y_2O_3 陶瓷型芯,该型芯具有更强的化学惰性和更优异的性能,在钛合金高科技部件的制造中展现出良好前景。

为确保陶瓷型芯在钛合金熔模铸造中具有优异的化学惰性和高温性能,本工作采用 Y_2O_3 粉末为原料, Al_2O_3 与 TiO_2 为矿化剂制备了 Y_2O_3 基陶瓷型芯,并系统探究了纳米 Al_2O_3 与 TiO_2 复合矿化剂对 Y_2O_3 陶瓷型芯的物相组成、微观结构、力学性能以及与 TC4 合金界面反应的影响。

1 实验

1.1 原料

采用商用 Y_2O_3 粉末作为原料[Y_2O_3 , 纯度(质量分数) $>99.5\%$, 河北润木铸造材料有限公司],其 D_{50} 分别为 $38.2\ \mu\text{m}$ 和 $11.2\ \mu\text{m}$ 。添加剂为纳米 Al_2O_3 (纯度 $>99\%$, 福建创能新材料科技有限公司)和 TiO_2 (纯度 $>99.5\%$, 北京中金研新材料科技有限公司),其 D_{50} 分别为 $0.630\ \mu\text{m}$ 和 $2.03\ \mu\text{m}$ 。增塑剂(纯度:化学纯)由石蜡、蜂蜡和聚乙烯组成。

1.2 样品制备

陶瓷浆料的初始制备过程如下:先按预定比例(200 目:325 目=7:3)混合双峰 Y_2O_3 粉末;随后将其加入 $95\ ^\circ\text{C}$ 的熔融增塑剂中充分搅拌;再根据指定配方(表 1)逐步添加矿化剂。

采用热压注浆机(20 T, 秦皇岛铸业达机械设备

开发有限公司)制备素坯,用于力学性能和微观结构表征的素坯尺寸为 $120\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)。注浆压力为 $20\sim 45\ \text{bar}$, 注浆时间为 $5\sim 20\ \text{s}$, 保压时间为 $10\sim 30\ \text{s}$ 。素坯的脱脂和烧结过程在空气气氛中进行,烧结过程中以一定的升温速率,将素坯加热至 $1600\ ^\circ\text{C}$ 并保温 $5\ \text{h}$ 。

表 1 添加不同含量矿化剂的 Y_2O_3 陶瓷型芯的配方
Table 1 Formulation of Y_2O_3 ceramic cores with different levels of mineralizers added

Sample No.	Plasticizer	Y_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	w/%
A0T0	12	88	0	0	
A3T0	12	85	3	0	
A5T0	12	83	5	0	
A0T0.5	12	87.5	0	0.5	
A3T0.5	12	84.5	3	0.5	
A3T1	12	84	3	1	

w—Mass fraction.

1.3 浇注实验

在真空环境下,采用掺杂 Al_2O_3 和 TiO_2 双矿化剂的 Y_2O_3 基陶瓷型芯,通过离心熔模铸造法制备 TC4 合金。本工作使用 $150\ \text{kg}$ 型离心铸造机,在真空环境(真空度小于 $10\ \text{Pa}$)下进行 TC4 的铸造。铸造完成后,铸件随炉自然冷却,采用机械方法去除 Y_2O_3 陶瓷型芯,并使用 Wilson Tukon 1102 显微维氏硬度计测量硬化层厚度。

1.4 样品表征

采用室温抗弯强度仪(PT-307A, 东莞仪器有限公司)和高温抗弯强度仪(HMOR16-300LX, 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司),通过三点弯曲法测试烧结试样在 $25\ ^\circ\text{C}$ 和 $1550\ ^\circ\text{C}$ 的抗弯强度,测试跨距为 $30\ \text{mm}$, 加载速率为 $0.2\ \text{mm/min}$ 。使用游标卡尺测量烧结过程中的收缩量。在高温挠度炉(DH17/12, 上海德恭实业有限公司)中采用双悬臂梁法在 $1550\ ^\circ\text{C}$ 下保温 $30\ \text{min}$ 后,对陶瓷型芯的高温蠕变变形进行了测试。每种配方均测试了 5 个以上的样品,并取平均值。使用表面粗糙度仪(DLSURF DR160, 北京德力爱得测控技术有限公司)和三维景深显微镜(奥林巴斯, DSX1000)测量表面线粗糙度。利用扫描电子显微镜(SU1510, 日本日立公司)和透射电子显微镜(HRTEM, FEI Tecnai G2 F20, 场发射枪, $200\ \text{kV}$)观察陶瓷样品的微观结构和物相组成。采用阿基米德原理测定 Y_2O_3 陶瓷型芯的开气孔率、吸水率和体积密度。采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, 德国)对陶瓷型芯进行

物相分析。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷型芯的微观结构与成分

添加不同含量纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 的 Y_2O_3 基陶瓷型芯的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1a 所示。由图 1a 可见, 未添加矿化剂的 Y_2O_3 陶瓷型芯的 XRD 谱中仅出现 Y_2O_3 的特征峰, 对应 JCPDS 00-041-1105 卡片; 当纳米 Al_2O_3 含量从 0 增至 5% 时, XRD 谱中出现 YAM 相($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$)的特征衍射峰(JCPDS 00-014-0475), 且其强度逐渐增强, 而 Y_2O_3 的特征峰强度逐渐减弱, 同时, 未观察到可检测到的

Al_2O_3 相, 这证实 Al_2O_3 已完全反应生成 YAM 相。 Y_2O_3 - Al_2O_3 体系中的物相演变由烧结参数和成分决定^[42], 这解释了实验中 YAM 相的选择性生成。当 TiO_2 含量从 0 增至 0.5% 时, 未检测到 TiO_2 相和 $\text{TiY}_2\text{O}_5(\text{F})$ 相, 这一现象归因于 TiO_2 的添加量极少。此外, Y_2O_3 和 TiO_2 2 种粉末直接混合烧结往往难以生成目标 TiY_2O_5 相^[33]; 在添加 3% 纳米 Al_2O_3 粉末的基础上, TiO_2 添加量从 0 增至 1% 时, 除 Y_2O_3 和 YAM 相外, 未检测到任何其他物相。由图 1a 和图 1b 可见, 双矿化剂添加下的 Y_2O_3 复合型芯中物相与 Al_2O_3 - TiO_2 - Y_2O_3 三元相图(图 1b 中的红星区域)基本一致。

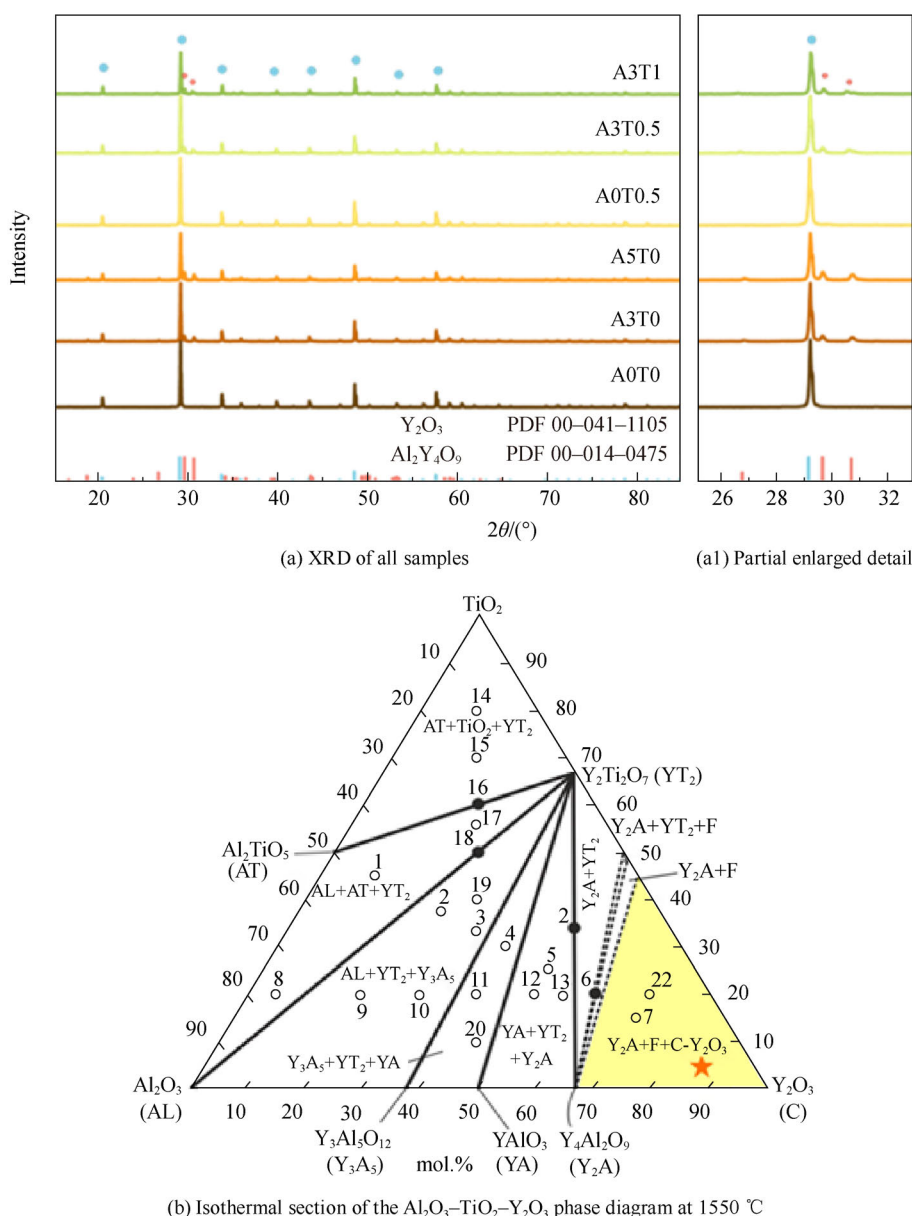


图 1 纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量对 Y_2O_3 基陶瓷型芯的物相组成的影响^[41]

Fig. 1 Effect of nano- Al_2O_3 and TiO_2 content on phase composition of Y_2O_3 -based ceramic cores^[41]

图 2 为添加不同含量纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 的 Y_2O_3 基陶瓷型芯的室温截面扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 2a 可见,在未添加矿化剂的情况下(样品 A0T0),大颗粒 Y_2O_3 构成骨架结构,同时引入小颗粒以提高其致密度和强度。由图 2b 可见,纳米 Al_2O_3 与细小的 Y_2O_3 颗粒形成相互连接的网络结构,这种结构破坏了颗粒的堆积状态,导致孔隙增大,同时所形成的网络结构能抑制 Y_2O_3 颗粒的烧结收缩。由图 2c 可见,随着纳米 Al_2O_3 添加量的增加,网络结构进一步增强,逐渐占据颗粒间的间隙。与此同时,

孔隙体积减小,致密度提高,且烧结颈数量增多。由图 2d 可见, Y_2O_3 颗粒通过烧结颈相互连接,形成一个整体。如图 2e 和图 2f 所示, TiO_2 的添加对网络结构的形成没有影响。与未添加 TiO_2 的情况相比,添加 0.5% TiO_2 后,孔隙尺寸减小,但这种更疏松的网络结构中存在数量更多的小孔隙,从而增强了其对烧结收缩的抑制作用。当 TiO_2 添加量达到 1% 时,烧结颈数量显著增加,部分颗粒边缘出现软化现象,这使得孔隙明显减少,致密度提高,同时,一些大颗粒相互结合形成一个整体。

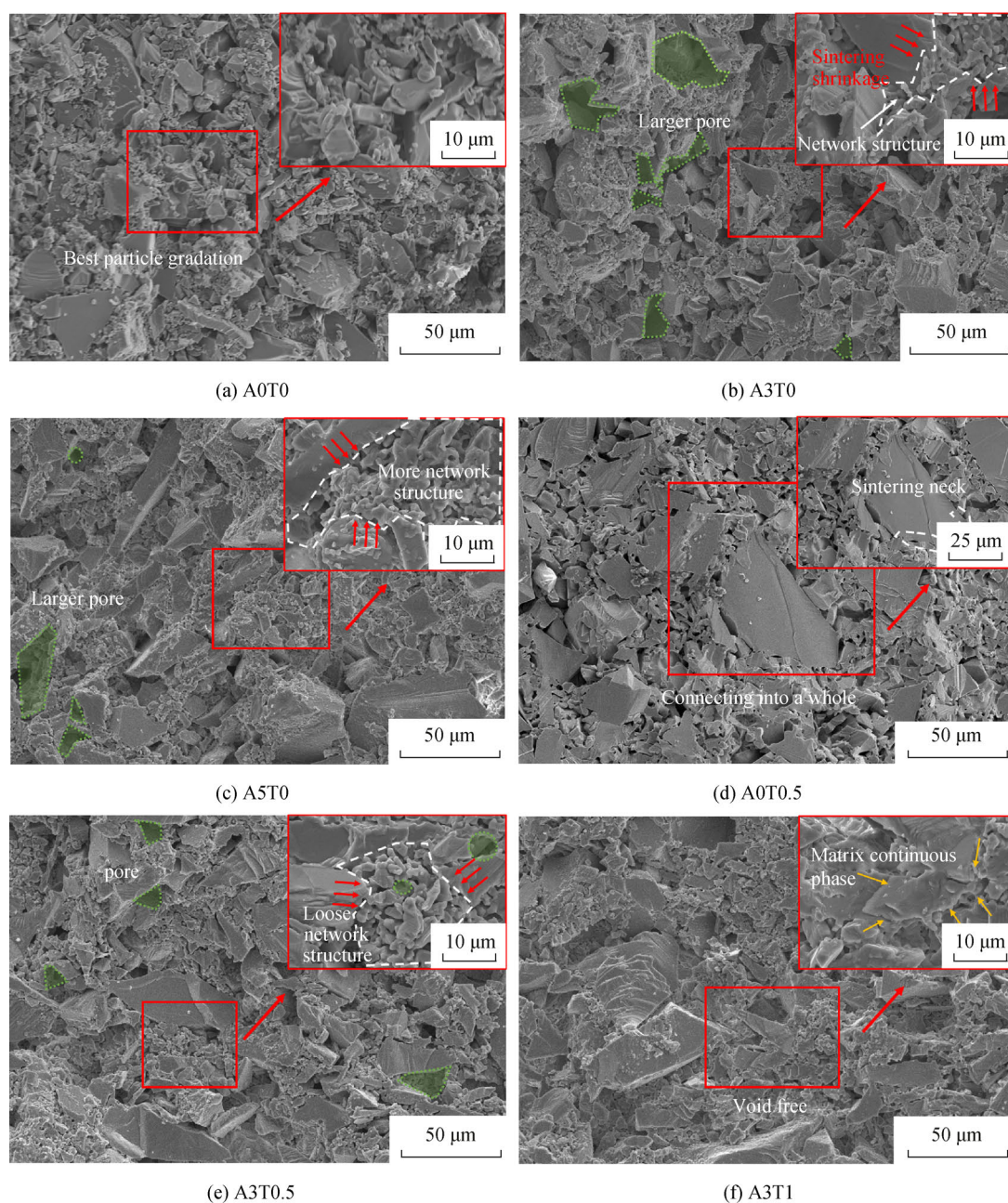
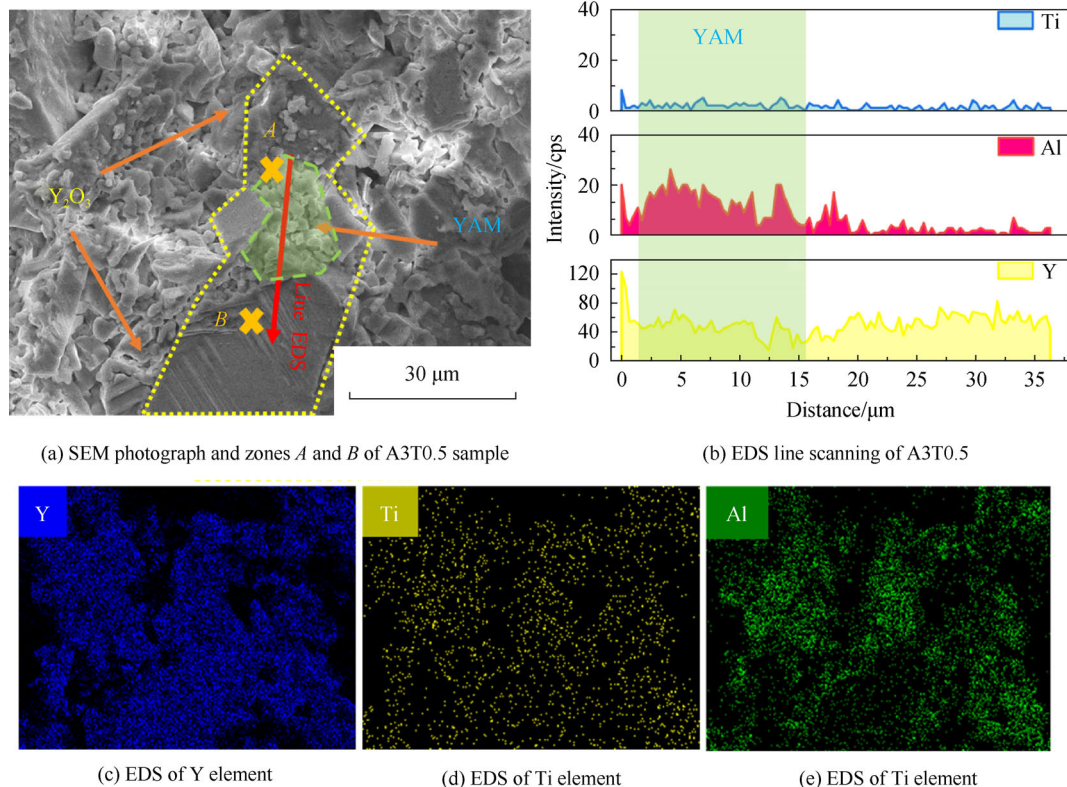


图 2 不同纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 含量的 Y_2O_3 基陶瓷型芯的室温截面扫描电子显微镜照片以及放大图

Fig. 2 Room temperature cross-section SEM of Y_2O_3 -based ceramic cores with different contents of nano- Al_2O_3 and TiO_2 as well as enlarged views

图3为添加 3% Al_2O_3 和 0.5% TiO_2 的 Y_2O_3 基陶瓷芯的室温截面能谱(EDS)分析结果。由图3可见, Al元素在大颗粒之间呈现出明显的分布与团聚现象, 而在大颗粒内部的含量较少; Y元素与Ti元素则分布均匀, 且Al元素与Y元素的重叠区域普遍存在于小颗粒处, 这表明, 氧化铝与氧化钇通过原位反应生成YAM相的过程主要发

生在小颗粒和晶界区, 晶粒存在明显的台阶效应, 这是 Y_2O_3 晶粒发生穿晶断裂所致。沿红色标记方向进行线扫描时, 在绿色框选区域外, 可观察到Al元素浓度呈阶梯式降低, 该区域对应于大、小颗粒之间的氧化钇晶界, 结果表明, 反应烧结过程中YAM相的形成主要发生在小颗粒界面及大颗粒间隙处。



Red arrow indicates the line scanning direction.

图3 添加 3% Al_2O_3 和 0.5% TiO_2 的 Y_2O_3 基陶瓷芯的室温截面 EDS 分析

Fig. 3 Room temperature cross sectional EDS analysis of Y_2O_3 -based ceramic cores with the addition of 3% Al_2O_3 and 0.5% TiO_2

表2为图3a中不同位置EDS化学分析结果。由表2可知, 对点A和点B两处(黄色标记点)的点扫描分析显示, 细晶区域的Ti浓度显著高于大颗粒内部的晶内区域, 这种差异性分布证实了 Ti^{4+} 优先沿晶界区域扩散的路径。

表2 图3a中不同位置EDS化学分析

Table 2 Chemical analysis of EDS at different locations in Fig. 3(a)

Point	$x(\text{Y})/\%$	$x(\text{Ti})/\%$	$x(\text{Al})/\%$	$x(\text{O})/\%$
A	36.31	0.81	8.49	23.293
B	59.87	0.24	1.26	38.63

x —Mole fraction.

2.2 物理性能

陶瓷型芯的尺寸精度对钛合金铸件内腔尺寸

起着决定性作用。型芯收缩率的降低可避免因变形而影响铸件精度。然而, 烧结收缩是陶瓷加工过程中的固有特性, 因此, 添加矿化剂以降低收缩率, 同时保持机械强度, 从而确保尺寸稳定性。

图4为添加不同含量的 Al_2O_3 及 TiO_2 对 Y_2O_3 基陶瓷型芯的物理性能的影响。由图4a可见, 当纳米 Al_2O_3 含量从0增至5%时, 长度方向的收缩率先减小后增大, 其中, 添加3%纳米 Al_2O_3 (样品A3T0) 时长度方向的收缩率最小, 为 $(1.48\% \pm 0.01\%)$, 添加5% 纳米 Al_2O_3 (样品A5T0) 时收缩率最大, 为 $(1.87\% \pm 0.18\%)$, 纳米 Al_2O_3 对收缩率的影响不大。当纳米 Al_2O_3 含量为0, TiO_2 含量为0.5%时, 长度、宽度和高度方向的收缩率分别为 $(3.94\% \pm 0.12\%)$ 、 $(7.38\% \pm 0.37\%)$ 和 $(6.37\% \pm 0.74\%)$, 微量 TiO_2 的添加显著促进了烧结过程中的致

密化。在添加 3% Al_2O_3 的基础上再添加 0 至 1% 的 TiO_2 时, 各方向的收缩率均先减小后增大, 其中, 样

品 A3T0.5 的收缩率最小, 各方向分别为: 长度($1.86\% \pm 0.02\%$)、宽度($2.33\% \pm 0.38\%$)、高度($2.27\% \pm 0.35\%$)。

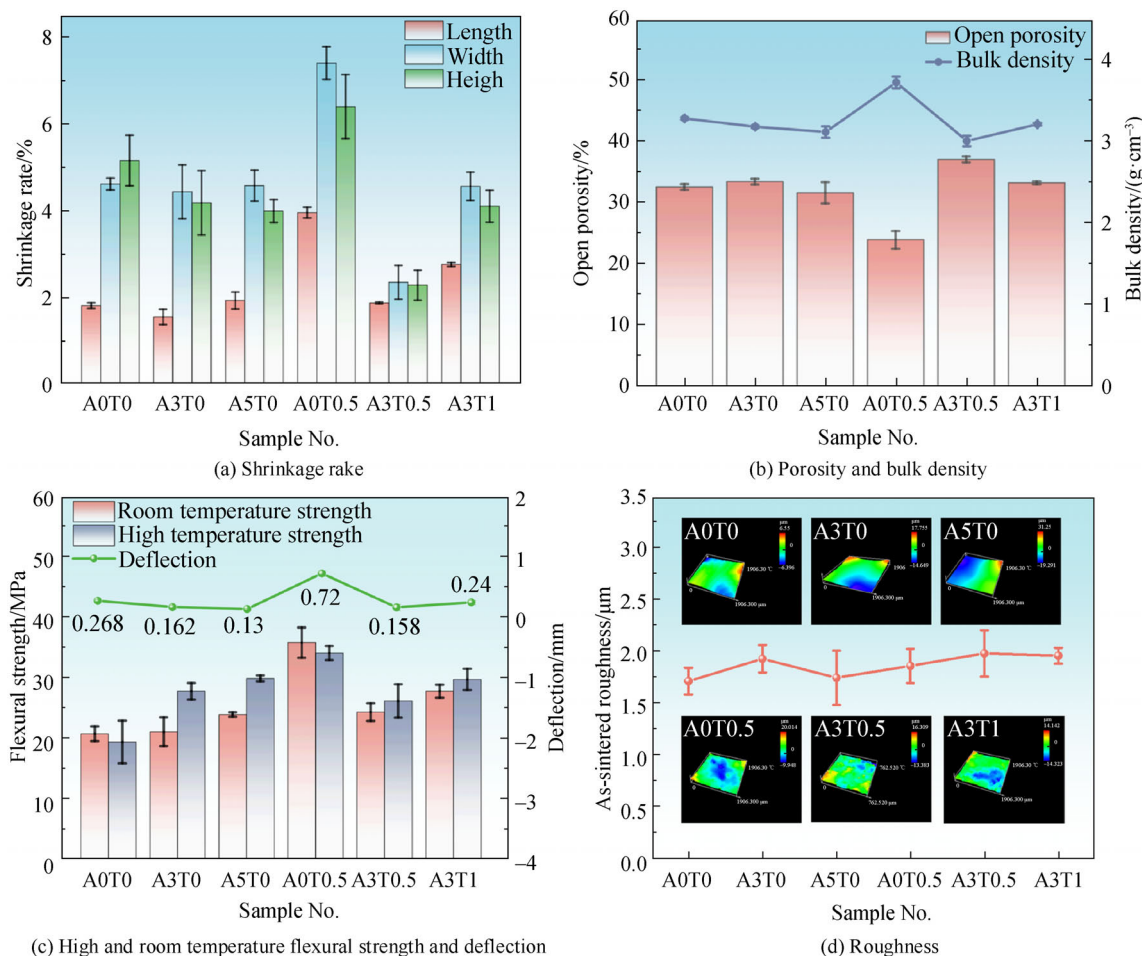


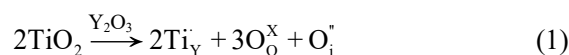
图 4 添加不同含量的 Al_2O_3 和 TiO_2 对 Y_2O_3 基陶瓷型芯物理性能的影响

Fig. 4 Effect of adding different concentrations of Al_2O_3 and TiO_2 on the physical properties of Y_2O_3 -based ceramic cores

由图 4b 可见, 当纳米 Al_2O_3 添加量从 0 增至 5% 时, Y_2O_3 基陶瓷型芯的开气孔隙率先从($32.6\% \pm 0.48\%$)增至($33.4\% \pm 0.57\%$), 随后降至($31.62\% \pm 1.74\%$); 体积密度则从(3.28 ± 0.01) g/cm^3 降至 (3.11 ± 0.07) g/cm^3 。结果表明, 当少量纳米 Al_2O_3 与 Y_2O_3 颗粒相互作用时, 会在较大颗粒之间形成网络结构, 破坏原有的最密堆积状态, 从而使开气孔率增加; 随着烧结活性较高的纳米 Al_2O_3 含量的增加, 型芯的致密化程度进一步提升, 同时, 生成的 YAM 相不断生长, 导致孔隙尺寸逐渐减小。然而, 观察发现, 孔隙率与体积密度的变化并未呈现常规预期的反比关系, 这一现象归因于在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 5% 的纳米 Al_2O_3 与 Y_2O_3 完全反应, 导致体系中生成了密度较低的 YAM 新相($\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5.01\text{ g}/\text{cm}^3 > \rho_{\text{YAM}} = 4.6\text{ g}/\text{cm}^3$)。同时, Y_2O_3 的相对含量减少,

也导致体积密度逐渐降低。

当纳米 Al_2O_3 含量为 0, TiO_2 的添加量从 0 增加至 0.5% 时, 开气孔率降低至($23.9\% \pm 1.4\%$), 体积密度增加至 (3.72 ± 0.072) g/cm^3 。结果表明, 微量 TiO_2 可显著促进 Y_2O_3 的致密度。 Ti^{4+} 的引入使得 Y_2O_3 产生晶格畸变, 具体反应如下^[43]:



式中: $\text{Ti}_{\text{Y}}^{4+}$ 表示掺杂离子 Ti^{4+} 处在 Y^{3+} 位置上, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 为 O^{2-} 在 O^{2-} 格点上, 且有效电荷为 0; $\text{O}_{\text{i}}^{\bullet}$ 为氧间隙。 Ti^{4+} 掺杂进入 Y_2O_3 中, Ti^{4+} 占据原有的 Y^{3+} 的晶格位置, 留下氧空位。因此, 需要 Y^{3+} 提供氧间隙来补充电荷达到平衡。同时, Y^{3+} 半径为 $1.02\text{ }\text{\AA}$, 大于 Ti^{4+} 半径($0.61\text{ }\text{\AA}$), 取代后的 Ti^{4+} 半径较小, 原位置产生晶格畸变, 促进晶界滑移。 Y_2O_3 掺杂 TiO_2 引

进了氧空位,使得钇的自扩散系数增加,降低了其激活能;同时改变了其扩散方式,即由晶界扩散变为体积扩散,使得微量的 TiO_2 就可以极大的促进 Y_2O_3 的致密化过程。如图 2d 所示,加入氧化钛后的微观形貌紧密分布,连成一个整体,因此,开气孔率大幅下降。

在 3% 纳米 Al_2O_3 中添加 0 至 1% 的 TiO_2 时,开气孔率先从 $(32.6\% \pm 0.48\%)$ 增至 $(37.1\% \pm 0.48\%)$,随后降至 $(33.2\% \pm 0.24\%)$;体积密度则先降至 $(3.01 \pm 0.06) \text{ g/cm}^3$,之后升至 $(3.21 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ 。添加 0.5% 的 TiO_2 会降低 Y_2O_3 与 Al_2O_3 之间的反应温度,并在 Y_2O_3 发生烧结收缩前在小颗粒处形成 YAM 网状结构,这会减小基体的收缩和体积密度,同时提高开气孔率。1% 的 TiO_2 (样品 A3T1) 也会降低烧结温度,但过量的 TiO_2 会促使部分大颗粒形成烧结颈,进而在陶瓷型芯的烧结过程中再次推动致密化进程。Chen 等^[44] 通过添加 TiO_2 降低了莫来石相的形成温度,进而减少了收缩率。本工作结果与文献报道一致。由图 4c 可见,当纳米 Al_2O_3 的添加量从 0 增至 5% 时,室温强度从 $(20.70 \pm 1.23) \text{ MPa}$ 升至 $(23.83 \pm 0.37) \text{ MPa}$ 。结果表明,纳米 Al_2O_3 具有较高的固有烧结活性,它会促使 Y_2O_3 小颗粒形成烧结颈,通过增大断裂截面积使强度提高。高温强度从 $(19.31 \pm 3.51) \text{ MPa}$ 增至 $(29.83 \pm 0.48) \text{ MPa}$,这一提升源于 Y_2O_3 与纳米 Al_2O_3 反应生成的 YAM 相,该相具有优异的高温稳定性。高温挠度从 0.268 mm 逐渐降至 0.13 mm,抗蠕变性能相应增强。在引入纳米 Al_2O_3 后,其颗粒间的网络结构能使抗蠕变性能持续改善。

当 TiO_2 的添加量从 0 增至 0.5% 时,高温和室温强度显著提高,分别达到 $(34.04 \pm 1.17) \text{ MPa}$ 和 $(35.76 \pm 2.49) \text{ MPa}$,这一增强是因为即使是微量的 TiO_2 也能显著促进 Y_2O_3 的烧结^[45],高温挠度显著增至 0.72 mm。 Al_2O_3 含量为 0 时, TiO_2 的添加提高了 Y_2O_3 在高温下的扩散速率,导致陶瓷型芯的抗蠕变性能下降,挠度增大。

陶瓷型芯需要保持特定的开气孔率和室温抗弯强度水平。由于陶瓷材料的抗弯强度与开气孔率呈反比关系,开气孔率过高会导致抗弯强度严重偏低,在后续的蜡模工艺中易产生裂纹。相反,抗弯强度过高会使铸件成型后的脱芯过程变得复杂。因此,可选择开气孔率相对较高的样品 A3T0 来添加第二相矿化剂,其开气孔率和室温抗弯强度分别为 33.4% 和 21.04 MPa。

在 3% 纳米 Al_2O_3 的基础上添加 0 至 1% TiO_2 的 Y_2O_3 陶瓷型芯,其室温抗弯强度从 $(21.01 \pm 2.37) \text{ MPa}$ 增至 $(29.68 \pm 1.77) \text{ MPa}$;高温抗弯强度起始为 $(27.71 \pm 1.38) \text{ MPa}$,先降至 $(26.09 \pm 2.76) \text{ MPa}$,而后再升至 $(29.68 \pm 1.77) \text{ MPa}$ 。添加 0.5% 的 TiO_2 对室温强度和高温强度的影响可以忽略不计,这是因为 0.5% 的 TiO_2 主要作用是降低 YAM 相的形成温度,而非促进 Y_2O_3 的致密化。当添加 1% 的 TiO_2 时,不仅降低了 YAM 相的烧结温度,还增强了 Y_2O_3 的致密化。因此,同时添加 3% 纳米 Al_2O_3 和 1% TiO_2 的 Y_2O_3 陶瓷型芯,其室温及高温抗弯强度均得到提升。

在 3% 纳米 Al_2O_3 的基础上, TiO_2 添加量从 0 增加至 0.5% 时,其高温挠度从 0.162 mm 降至 0.158 mm,这表明同时添加纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 时,对 Y^{3+} 扩散速率的促进作用并未达到单独添加 TiO_2 时的程度。当 TiO_2 含量继续增加至 1% 时, Y^{3+} 的扩散速率再次增强,抗蠕变性能下降,挠度增至 0.24 mm。

总之,除 A0T0 和 A0T0.5 试样外,其他试样的室温抗弯强度均低于高温抗弯强度,这归因于 YAM 相具有更优异的高温性能。样品 A0T0 和 A0T0.5 试样中则不存在该相,且在高温下会出现部分颗粒软化的现象,降低了其高温强度。由图 4d 可见,所有试样的表面粗糙度均保持在约 $2 \mu\text{m}$,这是因为纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 的粒径较小,且相较于 Y_2O_3 ,二者的添加量极少。因此,复合矿化剂的引入对表面粗糙度的影响可以忽略不计。

图 5 为 1600 °C 烧结样品的透射电子显微镜照片。如图 5a 所示,样品 A3T0 中存在孔隙,部分颗粒连接在一起。同时,大颗粒周围有小颗粒附着(绿色方框内)。高分辨率透射电镜(HRTEM)像显示有样品 A3T0 的晶格条纹,晶格间距为 6.993 Å 和 1.734 Å,分别代表 YAM 的(100)和(016)晶体平面。选择区域电子衍射图表明,样品 A3T0 为多晶结构且晶系类型为单斜晶系,符合 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ 的空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}$ 。由图 5b 可见,样品 A0T0.5 试样相对致密,没有小颗粒附着。HRTEM 照片显示有样品 A0T0.5 的晶格条纹,晶格间距为 3.072 Å 和 2.999 Å,代表 Y_2O_3 的(222)和(0~13)晶体平面。相比之下,在纯 Y_2O_3 沿 [222] 方向的晶面间距为 3.061 Å,这是因为 Y^{3+} 半径 (1.02 Å) 大于 Ti^{4+} (0.61 Å), Ti^{4+} 的引入导致晶格畸变。选择区域电子衍射谱表明,样品 A3T0 为多晶结构且为 Y_2O_3 。由图 5c 可见,样品 A3T0.5 试样颗粒

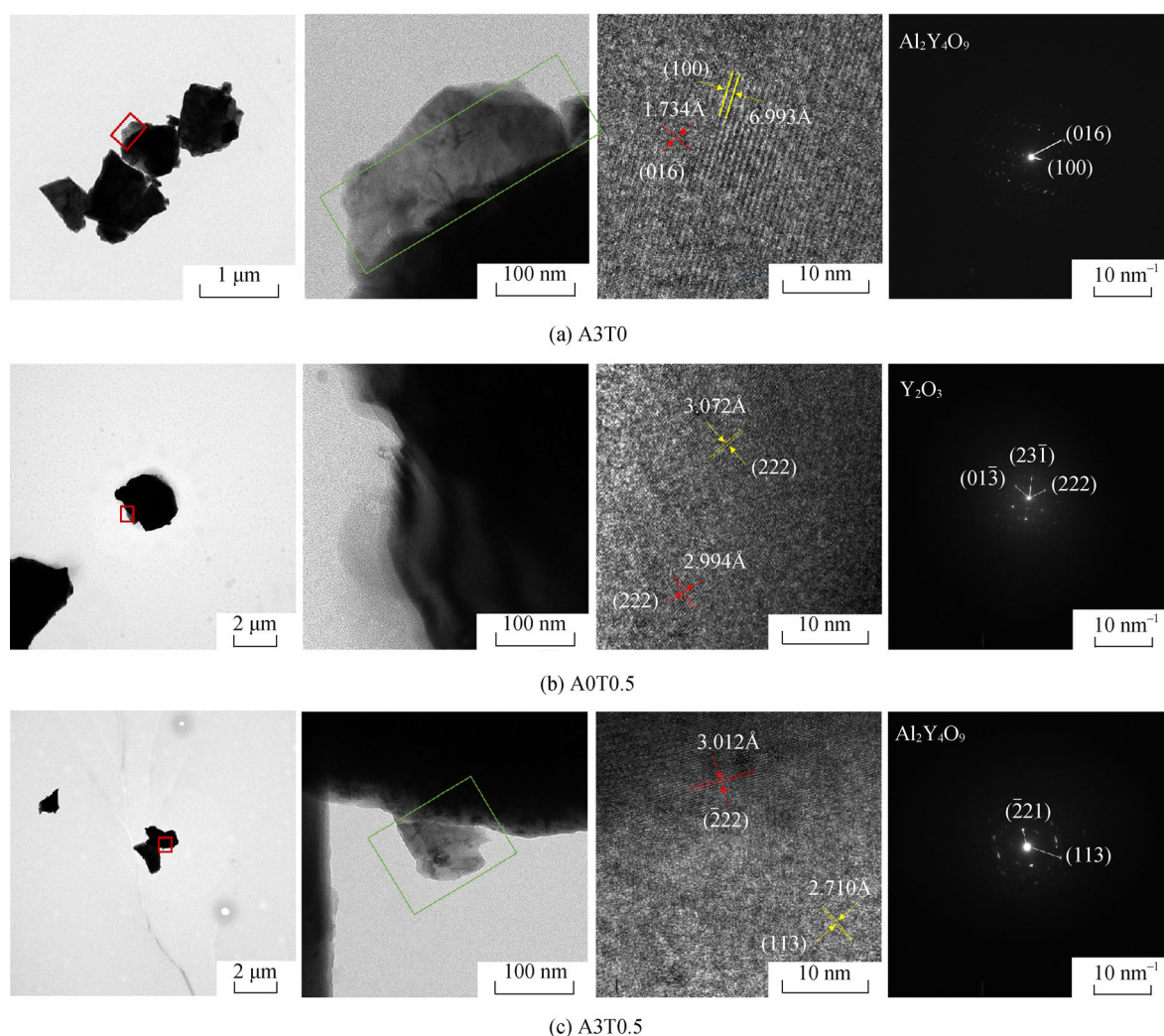


图 5 1600 °C 烧结样品的透射电子显微镜照片

Fig. 5 TEM of sintered samples at 1600 °C

相互连接, 有小颗粒附着, 这说明小颗粒的产生是因为纳米 Al_2O_3 与 Y_2O_3 生成的网状结构断裂。HRTEM 照片显示有样品 A3T0.5 的晶格条纹, 晶格间距为 3.044 Å 和 3.067 Å, 代表 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ 的(221)晶体平面。选择区域电子衍射图表明, 样品 A3T0.5 为多晶结构。由图 5c 可见, 样品 A3T0.5 YAM 相的衍射花样要比样品 A3T0 的更为清晰, 从侧面反映出 TiO_2 的加入对 YAM 的形成具有促进作用。

2.3 钛合金浇注

图 6 为不同配方的陶瓷型芯对其浇注后的铸件性能的影响。由图 6a 可见, 为规避残余应力和粗糙度对界面处硬度的影响, 金属表面硬度的侧面测量从距离界面约 15 μm 处开始, 至约 120 μm 处结束。由于高温会引发氧化物分解, 使氧溶解到钛合金溶质中, 形成钛合金硬化层并提高硬度。因此, 钛合金的表面硬度与合金中的氧含量成正比^[59]。样

品 A0T0 和 A3T0 浇注铸件未出现表面硬化层。样品 A3T0.5 铸件浇注后的硬度虽有一定波动, 但波动范围小于文献[60]中的记载, 因此, Y_2O_3 复合型芯与钛合金并未出现明显的氧化层。由图 6b 可见, 钛合金的成分为 α -Ti 相和 β -Ti 相, 这 2 种相是在 TC4 铸件冷却过程中生成的, 未检测到残余 Y_2O_3 或反应产物的特征峰。结果表明, 钛合金的截面及内部成分保持纯净, 同时陶瓷型芯配方的变化并未对界面处的成分产生影响。由图 6c 可见, 3 种配方的钛合金内腔表面粗糙度均小于 1.5 μm, 表明钛合金内腔表面相对光滑, 满足铸件的使用要求。由图 6d 可见, 粗糙度轮廓在 10 μm 范围内波动。因此, Y_2O_3 复合型芯制备出的钛合金内腔表面质量较好。

图 7 为由样品 A3T0.5 浇注后的钛合金铸件的陶瓷/金属的界面反应情况。由图 7a 可见, 金属/陶

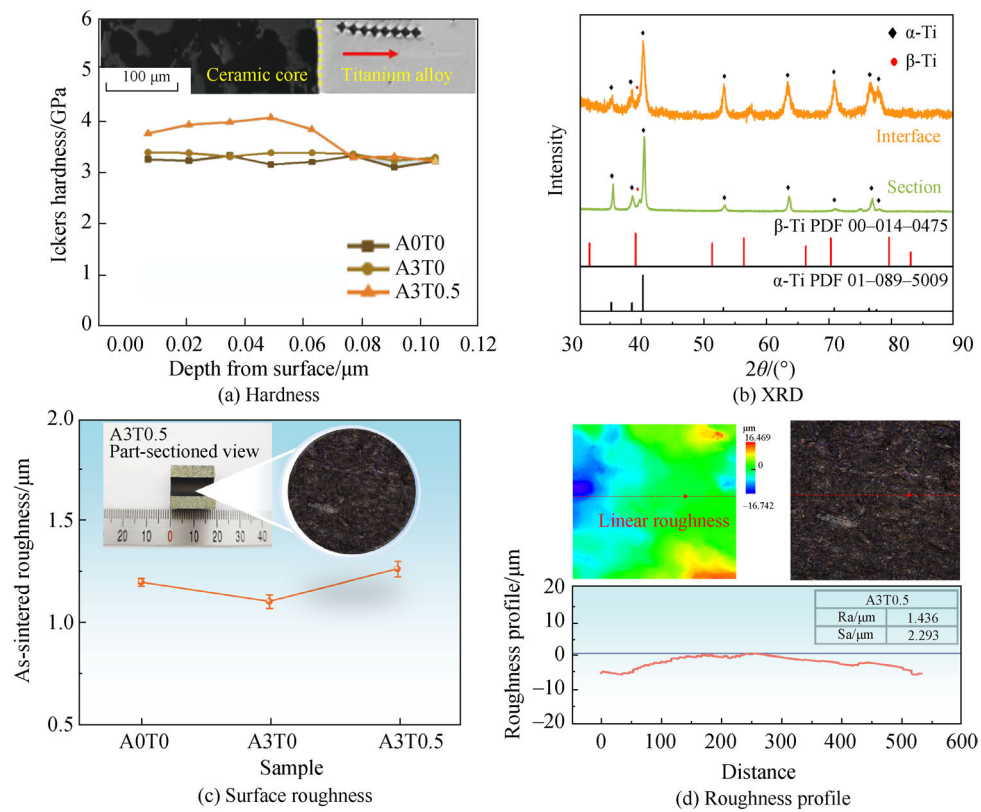
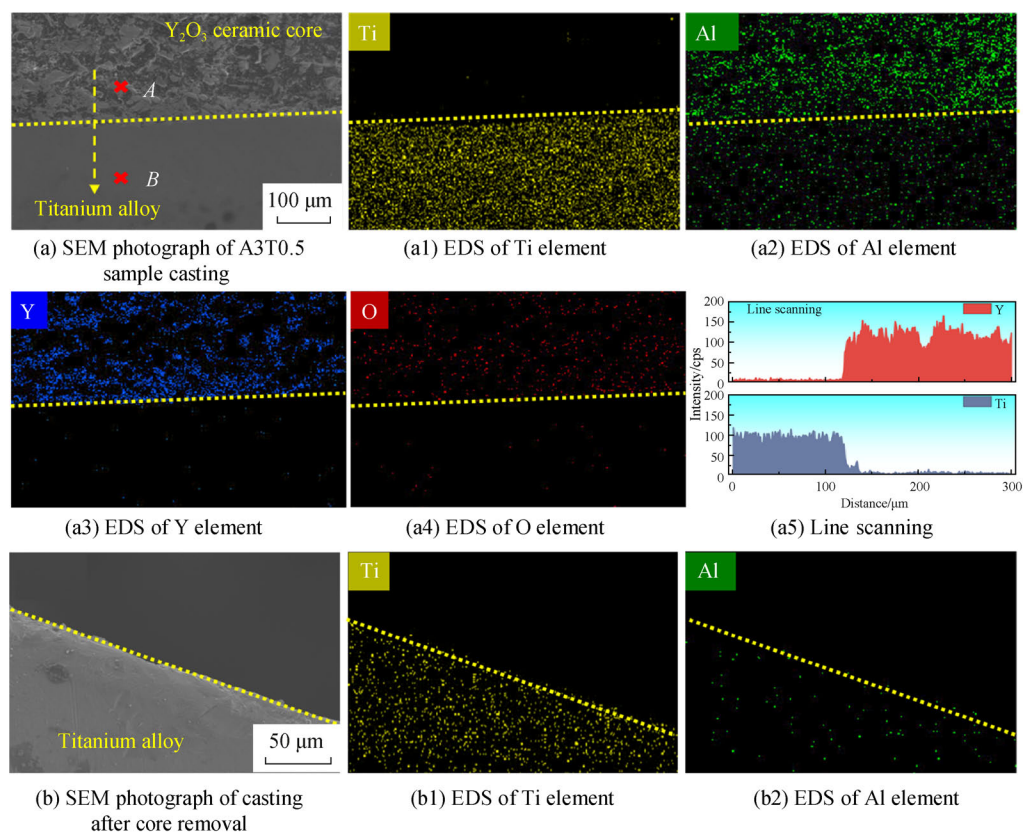


图 6 试样 A3T0.5 浇注后的表面硬度、物相分析及表面粗糙度

Fig. 6 Surface hardness, phase analysis, and surface roughness of cast specimen A3T0.5



Yellow arrow indicates the line scanning direction, and the position of the red dot is the point scanning position.

图 7 样品 A3T0.5 浇注后的界面反应

Fig. 7 Interface reaction of sample A3T0.5 after casting

瓷界面处未发现明显的第三相, 且界面清晰可辨, 这表明样品 A3T0.5 具有良好的化学相容性和高温稳定性。Ti 和 V 元素主要存在于钛合金一侧, 这与 TC4 合金的主要成分一致; Y 和 Al 元素主要分布在陶瓷一侧, 且这 2 种元素的重叠区域对应 YAM 相, Ti 元素在陶瓷一侧的分布并不明显, 这是由于 TiO_2 的添加量极少所致。Ti 和 Y 元素含量在界面处呈现急剧的上升或下降, 无明显阶梯, 且 Y_2O_3 一侧未出现 Ti 元素的明显富集, 这一现象可归因于 2 个因素: 一是不存在明显的反应层; 二是 TiO_2 的添加量极少。

表 3 为图 7a 中不同位置 EDS 化学分析结果。由表 3 可知, Y_2O_3 一侧的 A 点处无明显的 Ti 元素侵入。同样, 钛合金一侧的 B 点处也未观察到明显的 Y 元素侵入。此外, B 点处未检测到氧元素, 这证实了钛合金在界面处未发生氧化或界面反应。

由图 7b 可见, Ti、Y、Al 元素在钛合金侧均匀分布, Y、O 元素在面扫图像中不出现分布, 这表明在金属/陶瓷界面处不存在界面反应和 Y_2O_3 的成分偏析。

表 3 图 7a 中不同位置 EDS 化学分析

Table 3 Chemical analysis of EDS at different locations in Fig. 7(a)

Point	$x(\text{Y})/\%$	$x(\text{Ti})/\%$	$x(\text{Al})/\%$	$x(\text{V})/\%$	$x(\text{O})/\%$
A	61.327	2.571	2.978	2.089	23.293
B	1.299	80.231	9.653	5.485	0.000

x —Mole fraction.

2.4 机理分析

图 8 为添加复合矿化剂的 Y_2O_3 陶瓷型芯的作用机理, 以及不同陶瓷型芯在开气孔率、室温抗弯强度和高温挠度方面的对比。由图 8a 可见, 烧结过程通常分为 3 个不同阶段: 烧结初期的特征是颗粒间发生合并与重排, 且以点接触为主; 烧结中期, 颗粒间及颗粒与气孔间从点接触过渡为面接触, 这一过程会使接触面积进一步缩小, 而气孔仍与周围环境保持连通; 烧结后期的特点是持续的质量迁移、晶粒生长, 以及气孔转变为闭孔, 最终导致致密度提高。在 Y_2O_3 中加入 Al_2O_3 后, 生成的 YAM 相在烧结后期会对颗粒界面迁移产生部分抑制作用, 但由于 Al_2O_3 颗粒为纳米级, 在这 2 种相互抵消的机制作用下, 收缩变化极小; 在烧结中期向 Y_2O_3 中加入 TiO_2 时, TiO_2 向 Y_2O_3 中的扩散速率显著提高, 这是因为该阶段产生的点缺陷会持续促进传质过程。从烧结中期到后期, 致密度大幅提升, 同时试样强度也随之增加。当 Y_2O_3 中同时添加纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 复合矿化剂时, TiO_2 在烧结中期引发的传质速率增加会促进 YAM 相的形成, 从而缓解部分烧结收缩。这 3 个因素的共同作用下成功制备出了具有中等强度和低开气孔率的 Y_2O_3 基陶瓷型芯。由图 8b 可见, 通过引入 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 双矿化剂, 二者产生协同效应, 使 Y_2O_3 复合型芯保留了疏松且力学性能优异的网络状结构, 有效突破了高孔隙率与低强

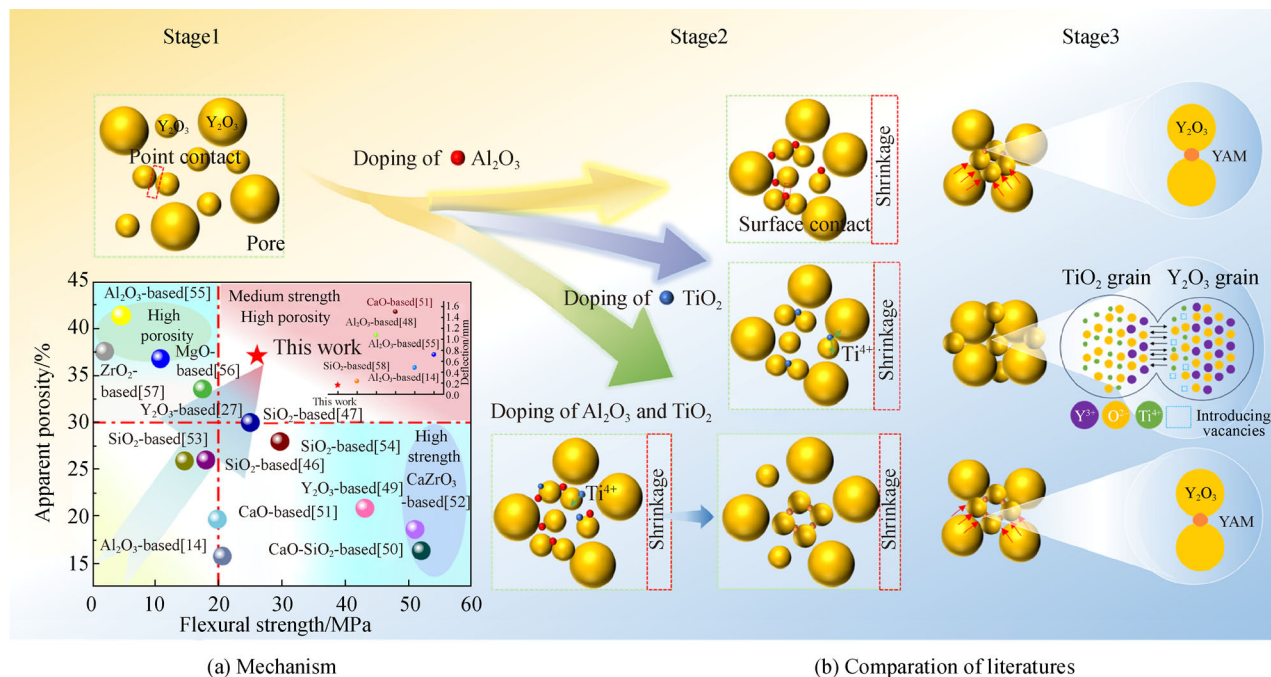


图 8 Al_2O_3 和 TiO_2 纳米颗粒复合矿化剂优化 Y_2O_3 基陶瓷型芯的机理分析及与其他型芯物理性能对比^[14,37,46-58]

Fig. 8 Mechanism analysis of Al_2O_3 and TiO_2 nanoparticle composite mineralizer optimizing Y_2O_3 -based ceramic cores and comparison with other core physical properties^[14,37,46-58]

度难以兼顾的技术瓶颈。在 1550~1600 °C 的钛合金液浇注下, SiO₂ 基型芯易发生相变, Al₂O₃ 基型芯的抗蠕变能力急剧衰减, CaO 基型芯则存在脱蜡过程中的吸水膨胀问题; 与之相比, Y₂O₃ 复合型芯展现出更为优异的化学相容性与高温性能, 同时具有一定的气孔率保证了脱芯性能。因此, 添加 3% 纳米 Al₂O₃ 和 0.5% TiO₂ 复合矿化剂的 Y₂O₃ 型芯可达到高气孔率(37.1%)、中等室温抗弯强度(24.2 MPa)和高抗蠕变性能(挠度 0.158 mm)。

3 结论

1) 随着 Al₂O₃ 和 TiO₂ 含量的增加, Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 反应生成了具有更优异高温性能的 Al₂Y₄O₉(YAM)相, 并形成了一种结构疏松但力学性能优良的网状结构。TiO₂ 的添加促进了 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 之间的质量迁移过程, 稳定的网状结构能够抵抗 Y₂O₃ 的烧结收缩, 使型芯获得足够的高温性能和气孔率。

2) 本工作得出 Y₂O₃ 陶瓷型芯的最佳配方为添加 3% 纳米 Al₂O₃ 和 0.5% TiO₂。该陶瓷型芯在长度、宽度和高度方向的收缩率分别为 1.86%、2.33% 和 2.27%; 高温抗弯强度和室温抗弯强度分别为 26.09 MPa 和 24.25 MPa; 挠度为 0.158 mm; 开气孔率为 37.1%。

3) 样品 A3T0.5 的钛合金铸件内腔表面粗糙度低于 2 μm, 铸件无明显硬化层, 且陶瓷基体中的元素向钛合金表面的渗透较少, 这满足了钛合金铸造对 Y₂O₃ 陶瓷型芯的要求, 能够生产出合格的钛合金铸件。

参考文献:

- [1] SUN W, ZHU Y, MARCEAU R, et al. Precipitation strengthening of aluminum alloys by room-temperature cyclic plasticity[J]. *Science*, 2019, 363(6430): 972–975.
- [2] HURLESS B E, FROES F. Cost of titanium [J]. *AMPTIAC Q*, 2002, 6(2): 3–9.
- [3] LIU L, XU Z Y, HAO Y H, et al. Electrochemical cutting with flexible electrode of controlled online deformation[J]. *Int J Extrem Manuf*, 2025, 7(1): 015104.
- [4] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(05): 311–390.
Chen Yufeng, HONG Changqing, HU Chenglong, et al. *Adv Tech Ceram*, 2017, 38(5): 311–390
- [5] DENG W M, WANG X T, XU Y B, et al. An adaptive integration method for hybrid-dimensional simulations of aeroengine flight statuses by incorporating computational fluid dynamics models of turbomachinery subcomponents[J]. *Eng Appl Comput Fluid Mech*, 2024, 18(1): 1–2.
- [6] RAHMAN RASHID R A, SUN S, PALANISAMY S, et al. Laser assisted machining of Ti₁₀V₂Fe₃Al and Ti₆Cr₃Mo₅V₄Al β titanium alloys[J]. *Adv Mater Res*, 2014, 974: 121–125.
- [7] ZHOU H M, LIU J B, BAO S C, et al. Probabilistic risk assessment method considering machining-induced random residual stress[J]. *Int J Mech Sci*, 2025, 285: 109785.
- [8] WANG W R, YUAN L H, ZHANG H, et al. Cold-rolled Ti–Al–V–Zr–Fe titanium alloy tubing with outstanding tensile properties[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 931: 167558.
- [9] LIU D J, NI C B, WANG Y Q, et al. Review of serrated chip characteristics and formation mechanism from conventional to additively manufactured titanium alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 970: 172573.
- [10] 赵效忠. 陶瓷型芯的制备与使用[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 1–10.
- [11] FREITAG L, SCHAFFÖNER S, LIPPERT N, et al. Silica-free investment casting molds based on calcium zirconate[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 6807–6814.
- [12] 于德海, 王飞, 何博, 等. 高温合金精密铸造用陶瓷型芯成型技术研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2022, 43(2): 92–102.
YU Dehai, WANG Fei, HE Bo, et al. *Adv Tech Ceram*, 2022, 43(2): 92–102.
- [13] 李鑫, 牛书鑫, 姚建省, 等. 金属 Al 粉对氧化硅基陶瓷型芯的性能及组织的影响 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(2): 207–212.
LI Xin, NIU Shuxin, YAO Jiansheng, et al. Effect of metallic Al powder on the properties and microstructure of silica-based ceramic cores [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(2): 207–212
- [14] ZHU W J, TIAN G Q, LU Y, et al. Leaching improvement of ceramic cores for hollow turbine blades based on additive manufacturing[J]. *Adv Manuf*, 2019, 7(4): 353–363.
- [15] ZHOU P P, CHENG X, WU G Q, et al. Influence of powder particle size on microstructure and performance of calcium oxide based ceramic core[J]. *Adv Appl Ceram*, 2015, 114(5): 250–255.
- [16] BEAULARDI L, BRENTARI A, LABANTI M, et al. Microstructural and thermo-mechanical characterization of yttria ceramic cores for investment casting, with and without particulate reinforcement[C]//12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS Montecatini Terme, Italy, 2010: 1–4.
BEAUGRAND S, DAVID P, BRUNETON E, et al. Elaboration of carbon-carbon composites by rapid densification process under pressure[C]//1st World Conference on Carbon, Berlin, Germany, 2000: 9–13.
- [17] YANG Y K, Wang B R, Li J, et al. Solid loading optimization of ceramic slurry to achieve high-performance silica-based ceramic core through vat photopolymerization[J]. *Ceram Inter*, 2024, 50(24): 55307–55316.
- [18] ZHANG Y Z, DUAN W Y, GU Y, et al. Manufacturing process of water-soluble salt-based ceramic cores based on vat photopolymerization[J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(5): 652–665.
- [19] LI H, LIU Y S, LIU Y S, 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.
- [20] YANG Y K, XU X Q, WANG B R, et al. Optimisation of curing models and ultra-high-precision forming strategy in vat photopolymerization of silica-based ceramic modified by graphene[J]. *Virtual Phys Prototyp*, 2025, 20(1): 8–16.
- [21] LI K, WANG D L, CHEN H, et al. Normalized evaluation of thermal shock resistance for ceramic materials[J]. *J Adv Ceram*, 2014, 3(3): 250–258.
- [22] ZHENG W, WU J M, CHEN S, et al. Influence of Al₂O₃ content on mechanical properties of silica-based ceramic cores prepared by

- stereolithography[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(6): 1381–1388.
- [23] EATESAMI D, HADAVI M M, HABIBOLLAHZADE A. Melting of γ -TiAl in the alumina crucible[J]. *Russ J Non Ferr Met*, 2009, 50(4): 363–367.
- [24] JIA Q, CUI Y Y, YANG R. A study of two refractories as mould materials for investment casting TiAl based alloys[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(10): 3045–3049.
- [25] SAULIN D V, POYLOV V Z, UGLEV N P. Effusion mechanism of α -layer formation in vacuum casting of titanium alloys[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2020, 969(1): 012060.
- [26] 赵娟利, 杨岚, 张成冠, 等. 热障涂层材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2020, 41(03): 148–170.
- ZHAO Juanli, YANG Lan, ZHANG Chengguan, et al. Research progress on thermal barrier coating materials[J]. *Adv Tech Ceram*, 2020, 41(3): 148–170.
- [27] JB Z, JB Y, LI Q, et al. Effect of CaO and SiO_2 on the properties of Y_2O_3 -based ceramic core materials[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2021, 9(3): 1103–1113.
- [28] GROMADA M, ADAM Ś, CYGAN R. The effect of additives on properties of silica-based ceramic cores utilised in fabrication of multivane clusters for turbofan jet engine[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 25621–25627.
- [29] JIA Z Q, XU X Q, GUO X S, et al. High-purity Y_2O_3 ceramic cores with enhanced chemical compatibility in investment casting of titanium alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1021: 179670.
- [30] GUO X S, FAN H N, WANG N, et al. Improved leachability of CaO modified Y_2O_3 ceramic cores for investment casting of titanium alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1032: 181252.
- [31] ALVES P C F, DA SILVA D G, VASCONCELOS D C L, et al. Microstructural characterization and mechanical properties on Al_2O_3 - TiO_2 materials obtained by uniaxial pressing and extrusion[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(17): 24988–24996.
- [32] GASGNIER G, BAUMARD J F, BONCOEUR M, et al. Enhanced densification of yttria by addition of titanium oxide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1994, 13(1): 67–72.
- [33] REN P, WANG X G, ZHANG M, et al. Fabrication, sintering behavior and mechanical properties of calcium oxide doped yttrium oxide refractory *via* aqueous gel casting method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(6): 4307–4318.
- [34] BOULESTEIX R, MAÎTRE A, BAUMARD J F, et al. Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd: YAG ceramics[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(5): 711–715.
- [35] LIANG J J, LIN Q H, ZHANG X, et al. Effects of alumina on cristobalite crystallization and properties of silica-based ceramic cores[J]. *J Mater Sci Technol*, 2017, 33(2): 204–209.
- [36] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Silica strengthened alumina ceramic cores prepared by 3D printing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2938–2947.
- [37] BEWLAY B P, BANCHERI S F, KLUG F J. Ceramic cores for casting superalloys and refractory metal composites, and related processes: [P]U. S. 7946335. 2011–5–24.
- [38] 张德新. 添加剂对氧化钇基材料烧结行为的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- ZHANG Dexin. Effect of additives on sintering behavior of yttrium oxide-based materials [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [39] 赵巍, 常佳俊, 魏青松, 等. 分层厚度和 CuO-TiO_2 含量对黏结剂喷射成形 Al_2O_3 陶瓷型芯性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(9): 2925–2933.
- ZHAO Wei, CHANG Jiajun, WEI Qingsong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(9): 2925–2933.
- [40] CHEN Z H. Fabrication of YAG transparent ceramics by two step sintering process[J]. *J Inorg Mater*, 2008, 23(1): 130–134.
- [41] TISHCHENKO Y S, LAKIZA S M, RED'KO V P, et al. Isothermal sections of the Al_2O_3 - TiO_2 - Y_2O_3 phase diagram at 1550 and 1400 °C[J]. *Powder Metall Met Ceram*, 2017, 55(11): 698–706.
- [42] HUANG D, TIAN Z B, CUI W, et al. Effects of Y_2O_3 and yttrium aluminates as sintering additives on the thermal conductivity of AlN ceramic substrates[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20556–20559.
- [43] BAUMARD J F, VESTEGHEM H, GASGNIER G, et al. Densification of yttria ceramics[J]. *Adv Mater Res*, 1994, 1/2: 47–54.
- [44] CHEN J, ZHANG Y. Influence of titanium Sol on the sintering behaviour, microstructure and properties of Al_2O_3 - SiO_2 ceramic cores[J]. *Mater Sci Forum*, 2013, 745–746: 507–511.
- [45] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 1991, 99(1154): 974–982.
- [46] LI Q L, LIANG J J, ZHANG Y L, et al. Fused silica ceramic core based on network-structured zircon design *via* 3D printing[J]. *Scr Mater*, 2022, 208: 114342.
- [47] YIN Y H, WANG J, HUANG Q Q, et al. Influence of debinding parameter and nano- ZrO_2 particles on the silica-based ceramic cores fabricated by stereolithography-based additive manufacturing[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(12): 20878–20889.
- [48] WANG R F, ZHANG D M, ZHUANG O Y, et al. Effect of Y_2O_3 content on the properties of alumina-based ceramic cores[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 488/489: 145–149.
- [49] YANG L, FENG Q C, TANG S Y, et al. Effect of CaTiO_3 on sintering properties of Y_2O_3 -based ceramic shell *via* extrusion-based 3D printing for titanium alloy casting[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 19338–19345.
- [50] YANG L, TANG S Y, LI G J, et al. Performance characteristics of collapsible CaO-SiO_2 based ceramic core material *via* layered extrusion forming[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 7681–7689.
- [51] ZHOU P P, WU G Q, TAO Y, et al. Optimization of the injection molding process for development of high performance calcium oxide-based ceramic cores[J]. *Mater Res Express*, 2018, 5(2): 025208.
- [52] YANG Z G, LI K L, MA S Q, et al. Preparation, mechanical, and leaching properties of CaZrO_3 ceramic cores[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2021, 18(5): 1490–1497.
- [53] ZHENG W, WU J M, CHEN S, et al. Improved mechanical properties of SiB_6 reinforced silica-based ceramic cores fabricated by 3D stereolithography printing[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(15): 21110–21117.
- [54] LIU S Q, LI Q L, QU B Y, et al. Cooperative control of sintering shrinkage and strength of stereolithography 3D printed silica-based ceramic cores[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(14): 19435–19448.
- [55] XU D Y, LI D C, WU H H, et al. Effect of yttrium aluminum garnet on high-temperature properties of alumina-based ceramic cores[J]. *J Aeronaut Mater*, 2011, 31(2): 67–71.
- [56] 于瑞龙, 尹绍奎, 姜延春. 铸造钛合金用氧化锆掺杂氧化镁陶瓷型芯性能研究[J]. *铸造*, 2016, 65(11): 1037–1044.
- YU Ruilong, YIN Shaokui, LOU Yanchun. *Foundry*, 2016, 65(11): 1037–1044.
- [57] 贺康兴. 铝合金机匣类铸件用氧化镁陶瓷型芯的制备与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2024.

HE Kangxing. Study on preparation and properties of magnesia ceramic core for aluminum alloy casing castings[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2024.

[58] 范红娜, 许西庆, 李鑫, 等. 氧化铝改性硅基陶瓷型芯制备及结晶动力学[J]. 材料工程, 2024, 52(5): 212–217.

FAN Hongna, XU Xiqing, LI Xin, et al. J Mater Eng, 2024, 52(5): 212–217.

[59] GHONEIM N M, MANDOUR M A, SERRY M A. Phase composition, microstructure and properties of sintered La_2O_3 -doped lime and dolomite grains[J]. Ceram Int, 1990, 16(4): 215–223.

[60] ZHOU P P, WU G Q, BUTT F K, et al. Preparation of Y_2O_3 coated CaO ceramic cores with anti-hydration performance and high-interface stability against interface reaction of Ti–6Al–4V alloys[J]. J Nanosci

Nanotechnol, 2019, 19(6): 3420–3428.

作者贡献声明:

郭旭森: 论文构思、设计研究方法、撰写初稿、分析数据并推导结论

王安睿: 调查研究、数据管理、分析数据并推导结论

贾子祺: 调查研究、绘制图表、分析数据并推导结论

李鑫: 提供资源

范红娜: 提供资源

夏俊超: 监督指导

赵廷磊: 软件使用、验证

李敏敏: 验证

李海旭: 验证

许西庆: 获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Chemical Compatibility of Y_2O_3 -Based Ceramic Cores Synergistically Modulated with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Dual Oxides

GUO Xusen¹, WANG Anrui¹, JIA Ziqi¹, LI Xin^{2,3}, FAN Hongna², XIA Junchao¹, ZHAO Tinglei², LI Minmin², LI Haixu², XU Xiqing¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 2. AECC Aegis Advanced Protective Technology Co., Ltd, Tianjin 300399, China; 3. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Extended Abstract

Introduction Titanium alloys are particularly well-suited for the fabrication of high-temperature components in aero-engines due to their low density, high specific strength, and excellent oxidation resistance and fatigue performance. However, the difficulty in sintering and insufficient high-temperature performance of Y_2O_3 ceramic cores are the main problems to restrict their application because of the high chemical activity of titanium. At present, the addition of mineralizers can reduce the sintering temperature to a certain extent. However, this reduction in temperature inevitably results in a decrease in porosity, thereby affecting the leachability of Y_2O_3 ceramic cores. To satisfy the criteria associated with investment casting, a dual-mineralizer system can be added to improve the porosity and sintering performance of Y_2O_3 . This study was to investigate the synergistic strengthening mechanism of Y_2O_3 -based ceramic cores modified with Al_2O_3 and TiO_2 as dual mineralizers.

Methods Y_2O_3 powders with different particle sizes were used as a matrix material, and nano-sized alumina (Al_2O_3) and titanium dioxide (TiO_2) were used as mineralizers. Y_2O_3 ceramic cores with different mixed mineralizer ratios were prepared by a hot-press injection molding method. Key performance parameters of each core sample were obtained based on the aviation industry standard HB 5353. The fracture morphology and element distribution of the cores were determined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), so as to investigate the synergistic strengthening mechanism of the Y_2O_3 -based ceramic cores modified by the dual mineralizers. Meanwhile, a pouring verification was conducted on each ceramic core sample, including wax pressing fracture, the ceramic/metal interface reaction in the alloy after pouring, and the surface quality of the castings.

Results and discussion The sintering process is typically categorized into three distinct stages. The early stage of sintering is marked by the occurrence of bond merging and rearrangement, as well as the predominance of point contact between particles. The middle stage of sintering is marked by the transition from point contact to face contact between the particles and the pores. This progression leads to a further narrowing of the contact area, while maintaining the connection of pores with the surroundings. The late sintering stage is characterized by persistent mass transfer, grain growth, and the pores changing to closed pores, culminating in increased density. The resulting $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (YAM) phase exerts a partial inhibition effect on the particle interface migration during the late-stage sintering process due to the incorporation of Al_2O_3 into Y_2O_3 . However, a minimal shrinkage alteration occurs under these dual counteracting mechanisms due to the nano-sizes of Al_2O_3 particles. The incorporation of TiO_2 into Y_2O_3 during the middle stage of sintering results in a significant enhancement of the rate of TiO_2 diffusion into Y_2O_3 . This is attributed to the continuous promotion of the mass transfer process by the point defects generated during this stage. The degree of densification exhibits a substantial increase from the middle stage of sintering to the late stage of sintering, accompanied by an increase in the strength of the sample.

In addition, no obvious oxide layer or phase transformation appears in the titanium alloy cast for the sample A3T0.5. The X-ray diffraction (XRD) patterns demonstrate that the titanium alloy is composed of α -Ti and β -Ti phases-phases typically formed during the cooling process of TC4 castings. No characteristic peaks associated with residual Y_2O_3 or interfacial reaction products occur in the

XRD patterns. The cross-sectional and internal compositions of the titanium alloy remain pure, without any signs of element infiltration from the ceramic core. This can be attributed to two critical factors, *i.e.*, the Y_2O_3 ceramic core modified by dual mineralizers exhibits a high sintering density, efficiently suppressing the diffusion of core-derived elements into the molten alloy; and Y_2O_3 inherently possesses exceptional chemical inertness, resulting in a weak chemical reactivity with titanium alloy even under the elevated temperatures encounters during casting. Consequently, the inner cavity surface of the as-cast titanium alloy attains favorable quality, fully complying with the service requirements for aerospace castings.

Conclusions Al_2O_3 reacted with Y_2O_3 to form YAM phase with a better high temperature performance, and formed a looser network structure as Al_2O_3 and TiO_2 contents increased. The addition of TiO_2 could promote the mass transfer process between Al_2O_3 and Y_2O_3 , a stable network structure that resisted the sintering shrinkage of Y_2O_3 , achieving sufficient high-temperature performance and porosity. The optimal composition of the Y_2O_3 ceramic cores obtained was the addition of 3% of nano-sized Al_2O_3 and 0.5% of nano-sized TiO_2 . The shrinkage of the ceramic cores in the length, width, and height directions was 1.86%, 2.33%, and 2.27%, respectively. The high- and room-temperature flexural strengths were 26.09 MPa and 24.25 MPa, respectively. The deflection was 0.158 mm, and the open porosity was 37.1%. Titanium alloy castings of the sample A3T0.5 exhibited a surface roughness of $< 2\ \mu\text{m}$ within the inner cavity. These castings could lack a distinct hardening layer as well as the limited penetration of elements from the ceramic matrix into the titanium alloy surface. This could meet a demand for Y_2O_3 ceramic cores in titanium alloy casting for the production of qualified titanium alloy castings.

Keywords titanium alloy; yttrium oxide-based ceramic core; alumina/titanium oxide; composite mineralizer; interfacial reaction