

La₂O₃添加量对 BaZrO₃基陶瓷型芯性能的影响

尹自强¹ 杨治刚¹ 赵志佳¹ 陈 搏¹ 马世卿¹ 于 刚¹ 余建波² 任忠鸣²

(1.石家庄铁道大学材料科学与工程学院; 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)

摘 要 以 BaZrO₃ 为基体材料,通过改变 La₂O₃ 的添加量,研究其对 BaZrO₃ 基陶瓷型芯性能的影响。结果表明,随着 La₂O₃ 添加量的增多,型芯试样的线收缩和体积密度逐渐减小,气孔率逐渐增大,抗弯强度逐渐降低,高温挠度先减小后增大。当 La₂O₃ 的添加量为 5% 时,型芯试样具有较高抗弯强度和更加优异的高温抗变形能力。

关键词 锆酸钡基陶瓷型芯;氧化镧;显微形貌;性能

中图分类号 TG221;TG249.5 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.10.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Lanthanum Oxide Contents on Properties of Barium Zirconate Based Ceramic Core

Yin Ziqiang¹, Yang Zhigang¹, Zhao Zhijia¹, Chen Bo¹, Ma Shiqing¹,
Yu Gang¹, Yu Jianbo², Ren Zhongming²

(1.School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University;
2.State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University)

Abstract: The influence of lanthanum oxide contents on the properties of barium zirconate based ceramic cores were investigated by adjusting addition of lanthanum oxide. The results indicate that as the addition of lanthanum oxide increases, the linear shrinkage and bulk density of the core specimens are gradually decreased, and the apparent porosity is gradually increased, meanwhile the bending strength is gradually declined, and the high temperature deflection is firstly decreased and then increased. When the content of lanthanum oxide is 5%, the core specimens have an excellent high temperature deformation resistance with sufficient bending strength.

Key Words: Barium Zirconate Based Ceramic Cores, Lanthanum Oxide, Microstructure, Properties

燃气涡轮是航天航空燃气涡轮发动机的重要部件之一,为使航空燃气涡轮发动机在尺寸小、质量轻的情况下获得高性能,主要的措施是采用更高的燃气温度来提高推重比^[1,2]。目前,国外现役最先进的涡轮发动机的涡轮进口平均温度已达到了 1 600 ℃,使得变形高温合金和铸造高温合金难以满足其越来越高的性能要求^[3]。因此,通过采用具有复杂而精细的气冷内腔结构的空心叶片来提高其散热能力成为研究方向,而陶瓷型芯作为铸造空心叶片的核心部件,直接影响空心叶片的品质^[4,5]。

目前,有两种陶瓷型芯已成功应用于空心叶片的实际生产中,分别是氧化硅基陶瓷型芯和氧化铝基陶瓷型芯,但是,两者都存在明显的弊端。当氧化硅基陶瓷型芯的使用温度高于 1 550 ℃ 时,其蠕变行为会显著提

高,且会与合金中的元素(诸如 Al、Hf 和 C)发生反应,影响叶片品质^[6],而氧化铝基陶瓷型芯烧结困难,且使用后很难脱除^[7]。因此,为满足合金叶片的需求,研发出一种与之相匹配的新型陶瓷型芯变得尤为重要。

锆酸钡(BaZrO₃)属于立方钙钛矿型结构(ABX₃型),其晶格常数(0.419 3 nm)在所有的钙钛矿中最大。BaZrO₃具有熔点高、热膨胀系数小、机械和结构稳定性好、抗热冲击性和化学稳定性高以及热导率低等性能,因而被认为是应用于熔模铸造的优异耐火材料^[8~11]。BaZrO₃耐火材料主要用于熔炼制备高活性合金。张钊等^[12]将 BaZrO₃耐火材料制成坩埚,用于 Ti-Ni 合金真空感应熔炼试验,结果发现,BaZrO₃耐火材料与钛合金的润湿性较差,合金熔体与坩埚之间不存在过渡层,而且熔炼后的 BaZrO₃晶体形貌无明显改变,证明 BaZrO₃

收稿日期:2021-06-13;修改稿收到日期:2021-07-15
基金项目:河北省教育厅青年基金资助项目(QN2019137);河北省自然科学基金资助项目(E2019210042)
第一作者简介:尹自强,男,1997 年出生,硕士研究生,石家庄(050043),E-mail:2956076374@qq.com
通信作者:杨治刚,1988 年出生,男,讲师,石家庄(050043),E-mail:203yangzhigang@163.com
引用格式:尹自强,杨治刚,赵志佳,等. La₂O₃添加量对 BaZrO₃基陶瓷型芯性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(10):1 303-1 305.
YIN Z Q, YANG Z G, ZHAO Z J, et al. Effects of lanthanum oxide contents on properties of barium zirconatebased ceramic core[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(10):1 303-1 305.

材料具有高的热稳定性和较强的反应惰性。贺进等^[13]以自合成的 BaZrO₃ 粉体为材料制成坩埚,在真空下熔炼 TiAl 合金,结果表明,BaZrO₃ 对 TiAl 合金熔体具有良好的化学惰性,熔炼后合金和坩埚界面清晰,无界面反应层。

基于 BaZrO₃ 耐火材料的这些优点,选用其作为陶瓷型芯的基体材料。一般来说,在空心叶片铸造完成后,陶瓷型芯通常采用酸或碱浸渍法脱除。BaZrO₃ 陶瓷型芯主要用于 Nb-Si 基高温合金的空心叶片。因铌及铌合金在硝酸溶液中的耐腐蚀性能最好^[14],所以选取体积分数为 10% 的 HNO₃ 溶液作为型芯脱除溶液。然而,通过一系列研究发现,BaZrO₃ 基陶瓷型芯的高温性能仍有不足。为了保证陶瓷型芯室温性能满足使用要求的前提下,进一步提升其高温性能,稀土掺杂改性引起了研究者的广泛关注,其中 La₂O₃ 的加入可显著改善陶瓷的性能^[15]。因此,本课题在锆酸钡基陶瓷中加入 La₂O₃,研究不同 La₂O₃ 添加量对陶瓷型芯的室温性能、微结构和高温性能的影响,探讨氧化镧的最优添加量,力求制备出室温性能满足使用要求,高温性能更加优异的陶瓷型芯材料。

1 试验方法

选用 BaZrO₃ 粉体,La₂O₃ 作为添加剂。首先将 La₂O₃ 按质量分数 0%、5%、10% 的比例与 BaZrO₃ 粉体混合置于研磨罐中,以 ZrO₂ 球作为研磨介质,按料:球:水为 1:2:1 的比例加入研磨球和酒精,在转速为 350 r/min 下球磨 4 h。球磨后,放入恒温鼓风干燥箱中在 60 ℃ 烘干,再用研钵研磨造粒,100 目过筛,制备出混合料。称取 8 g 原料,加入粘结剂 PVB,放入尺寸为 40 mm×8 mm 的模具中,加压 20 MPa,保压 3 min。将试样置于高温电阻炉中,从初始温度以 2 ℃/min 升到 600 ℃,保温 30 min,排除压制过程中加入的粘结剂 PVB。然后以 5 ℃/min 升到 1 600 ℃,保温 2 h 后,自然冷却至室温。

用游标卡尺测量试样烧结前后的尺寸并计算其线收缩率;用阿基米德排水法测量试样的密度和显气孔率;在数显工程陶瓷弯曲测试机(SGM-1000)上采用三点抗弯法测试试样的室温抗弯强度(跨距为 30 mm,加载速度为 0.5 mm/min);用扫描电镜(Hitachi SU8010)观察试样的断口形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 显气孔率和体积密度

图 1 是不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃ 基陶瓷型芯的

显气孔率和密度。可以看出,随着 La₂O₃ 添加量逐渐增多,试样的密度逐渐减小,显气孔率逐渐增加。这是由于 La₂O₃ 的添加,改变了型芯在烧结过程中的体积。由于 La₂O₃ 暴露在空气中会吸收 CO₂ 和水,烧结过程中随温度的不断升高,CO₂ 和水排出,留下气孔,增大了气孔率,减小了密度。

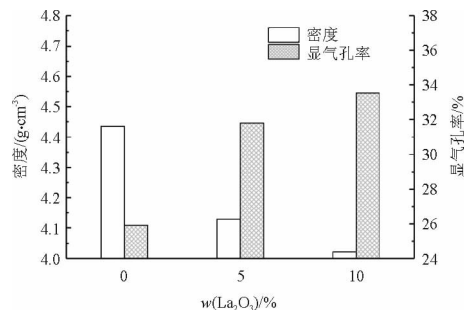


图 1 不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃ 基陶瓷型芯的密度和显气孔率

Fig.1 The bulk density and apparent porosity of BaZrO₃ based ceramic cores with different contents of lanthanum oxide

2.2 线收缩和抗弯强度

图 2 为不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃ 基陶瓷型芯的线收缩率和抗弯强度。可以看出,随着 La₂O₃ 添加量逐渐增多,试样的线收缩率逐渐减小。这是由于随着 La₂O₃ 添加量增多,试样中气孔数量有所增加,尺寸有所增大,导致其线收缩率减小。当 La₂O₃ 的添加量由 5% 增至 10% 时,线收缩率降低,由 1.85% 降为 0.27%。随着 La₂O₃ 添加量逐渐增多,型芯试样的室温抗弯强度逐渐降低。这是由于随着 La₂O₃ 添加量增多,试样的线收缩减小,显气孔率增加,结构变得疏松多孔,颗粒间的结合强度降低,当外加载荷时,就更加容易发生断裂,导致室温抗弯强度降低。当 La₂O₃ 的添加量为 10% 时,试样的室温抗弯强度为 38.13 MPa,仍能满足其使用性能。

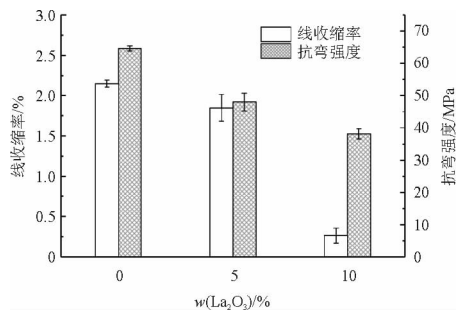


图 2 不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃ 基陶瓷型芯的线收缩率和抗弯强度

Fig.2 The linear shrinkage and bending strength of BaZrO₃ based ceramic cores with different contents of lanthanum oxide

2.3 断口形貌

图 3 为不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃ 基陶瓷型芯的断口显微形貌图。可以看出,随着 La₂O₃ 添加量的增

加,试样中颗粒堆积密度降低,颗粒间孔隙增多,颗粒间接触面积减小,其气孔率不断增大。由于颗粒堆积密度降低,粘结性降低,断裂过程中消耗能量较少,导致其室温抗弯强度降低。通过对比不同 La₂O₃ 添加量的试样

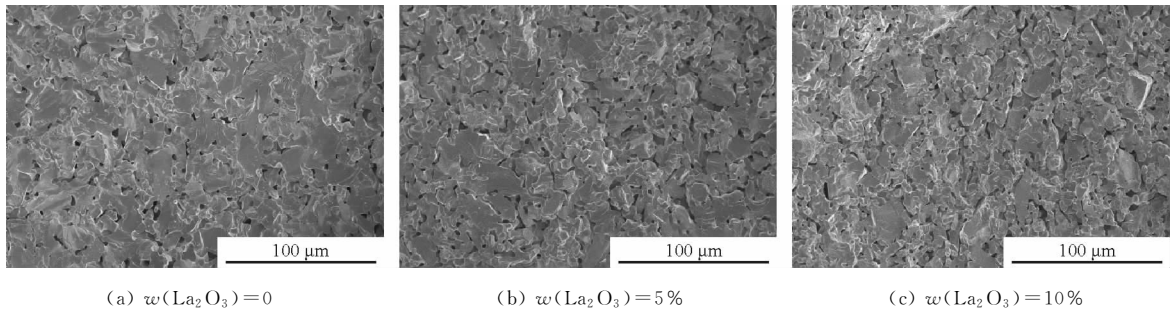


图3 不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃基陶瓷型芯的断口形貌

Fig.3 Fracture morphology of BaZrO₃based ceramic cores with different contents of lanthanum oxide

加入可以抑制晶粒长大。

2.4 高温挠度

图4为不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃基陶瓷型芯的高温挠度。将烧结后的试样再次置于高温电阻炉中,以 10 °C/min 速率升至 1 600 °C,保温 30 min,测得其高温挠度。可以看出,随着 La₂O₃ 添加量的逐渐增多,试样的高温挠度先减小后增大。当 La₂O₃ 为 5% 时,高温挠度最小,为 0.41 mm。

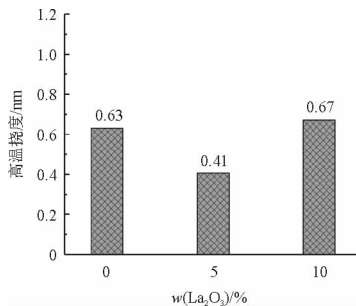


图4 不同 La₂O₃ 添加量的 BaZrO₃基陶瓷型芯的高温挠度

Fig.4 The high-temperature deflection of BaZrO₃based ceramic cores with different contents of lanthanum oxide

试样的高温挠度先减小可能是由于 La₂O₃ 的加入,使试样中玻璃相增多,提高了高温抗蠕变性,在一定范围内,其增强作用大于由于气孔增加带来的负面作用,使其高温挠度减小。而之后试样高温挠度增大是由于随着 La₂O₃ 添加量不断增加,试样气孔率不断增大,使内部结构变得疏松,在高温下抵抗变形的有效截面积减少,高温抗变形能力减弱,故其高温挠度增大。

3 结 论

(1)随 La₂O₃ 添加量的逐渐增多,BaZrO₃基陶瓷型芯的线收缩逐渐减小,显气孔率逐渐增加,室温抗弯强度逐渐降低。

的显微形貌可以发现,试样因熔融冷却所得的块状体有所减少,断面平整度逐渐下降,断裂方式由以穿晶断裂为主转变为穿晶断裂和沿晶断裂共存。当 La₂O₃ 添加量为10%时,试样的断口形貌最为粗糙,说明La₂O₃ 的

(2)在 1 600 °C 烧结温度下,当 La₂O₃ 的添加量为 5% 时,BaZrO₃基陶瓷型芯室温性能满足使用要求,高温性能更加优异。抗弯强度为 40.07 MPa,高温挠度为 0.41 mm。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 刘小瀛,王宝生,张立同.氧化铝陶瓷型芯研究进展[J].航空制造技术,2005(7):26-29.
- [3] 李承昊.航空发动机用高温合金材料的应用及发展情况[J].中国战略新兴产业,2017(44):60.
- [4] 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.
- [5] 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(20):115-118.
- [6] 龙永成.硅基陶瓷型芯烧结工艺及成分设计[D].长沙:中南大学,2011.
- [7] 覃业霞,杜爱兵,张睿,等.精密铸造用氧化铝基复合陶瓷型芯[J].稀有金属材料与工程,2007(S1):774-776.
- [8] 刘岚洁,陈光耀,张钊,等.BaZrO₃耐火材料与 TiM(M=Fe,Ni)熔体的界面反应[J].热加工工艺,2013,42(11):49-51,54.
- [9] 李宝同,康菊芸,李柱,等.BaZrO₃耐火材料与钎合金熔体的界面反应机理探究[J].稀有金属与硬质合金,2017,45(6):76-80.
- [10] 魏超,李明阳,陈光耀,等.BaZrO₃基型壳制备及其与钛合金熔体的界面反应[J].特种铸造及有色合金,2016,36(4):390-393.
- [11] 高冬云.锆酸钡基高温质子导体的制备和性能研究[D].天津:天津大学,2010.
- [12] 张钊,朱凯亮,刘岚洁,等.BaZrO₃坩埚的制备及与钛合金熔体的界面反应[J].硅酸盐学报,2013,41(9):1278-1283.
- [13] 贺进,魏超,李明阳,等.BaZrO₃耐火材料与 TiAl 合金熔体的界面反应[J].中国有色金属学报,2015,25(6):1505-1511.
- [14] ZHAO Z J, YANG Z G, YIN Z Q, et al. Investigation of the properties and leaching characteristics of ceramic cores fabricated using BaZrO₃ as the raw material[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 124 925-124 930.
- [15] 黄莉萍,徐友仁,童一东,等.以氧化钪、氧化镧为添加剂的高性能氮化硅陶瓷研究[J].高技术通讯,1991,10(1):10-13.

(编辑:刘卫)