

陶瓷型芯在热等静压技术中的应用前景与展望

卢佳浩, 蔡基利, 蔡超, 史玉升

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 热等静压结合模具控形技术可实现复杂高性能零件近净成形, 型芯是控制成形零件内部结构精度的关键。目前型芯主要采用金属材质, 但金属型芯存在高温高压变形控形不准、酸腐蚀去除效率低环境不友好、异种元素扩散污染零件、成形粉末易嵌入导致表面质量差等问题, 阻碍热等静压向复杂内腔结构零件成形发展。陶瓷型芯材料化学活性低、与金属元素不易互扩散、高温硬度与刚度不易变形、碱性条件脱芯效率高, 有望解决金属型芯引起的上述问题。本文依据铸造用陶瓷型芯领域的代表性文献和研究进展, 重点分析了热等静压用陶瓷型芯力学性能和溶失性能间的协同关系。详细介绍和对比了氧化硅基、氧化铝基、氧化钙基、氧化镁基陶瓷用于热等静压型芯的力学性能、溶失性能、抗吸湿性等性能优化思路, 以及其复杂高精度结构成形、烧结与后处理方法, 并在此基础上展望了陶瓷型芯在热等静压近净成形工艺中的应用难点与发展方向。

关键词: 热等静压; 近净成形; 陶瓷型芯; 性能强化

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-1072-15

1 引言

热等静压(hot isostatic pressing, HIP)近净成形是一种粉末冶金技术,是将粉末材料置于由包套和型芯组装的模具中,抽真空并在900~2000℃和100~200 MPa压力的共同作用下,使模具中的粉末材料致密化,从而获得目标零件的制备技术^[1]。HIP工艺成形零件过程如图1a所示,包括数值模拟和模具(包套与型芯)设计、粉末填装、热等静压和模具去除过程。HIP成形的产品具有晶粒细小、无偏性、致密度高等特点,因而具备与锻件相当的力学性能,被广泛应用于航空航天、能源动力等服役环境苛刻的高性能复杂零部件的成形制造^[2]。如英国Rolls-Royce公司与伯明翰大学采用HIP方法成形出航空发动机钛合金压缩机机匣(图1b)^[3],法国Snecma公司开发了ISOPREC®粉末钛热等静压技术,研制出低温高速环境下稳定运行的钛合金液氢涡轮泵叶轮(图1c、1d)^[4]。本团队通过HIP工艺制备了复杂零件,如Inconel 625涡轮盘(图1e)、TC4涡轮盘(图1f)和TC4机匣(图1g)。该工艺成形的零件组织均匀,同时力学性能与同材质锻件相当,尺寸精度较高,且材料利用率超过70%,已被美国、俄罗斯和英国等航空航天技术先进的国家视为具有发展潜力的成形技术。

型芯是HIP工艺控制零件内部结构的关键,在HIP过程中与零件内表面直接接触,决定了零件内部尺寸与表面质量。随着热等静压零件向复杂化发展,部分零件的复杂内腔难以通过机加工后处理修整,对型芯精确控形和快速脱除提出了更高的要求。

目前HIP工艺常采用碳钢等金属型芯,HIP后通过酸洗蚀刻去除。但金属型芯存在以下4点难以避免的问题:(1)金属型芯高温强度低,高压条件易变形,导致控形不精准;(2)强酸腐蚀去除型芯效率极低,环境污染严重,且易腐蚀到零件,损害零件精度和性能;(3)高温条件金属型芯异种元素易扩散污染零件表面;(4)金属型芯高温硬度低,HIP过程中粉末颗粒嵌入型芯表面,零件内表面粗糙度高,影响表面质量与疲劳性能。

例如,图2a和2b是镍基高温合金与低碳钢包套HIP后界面形貌和元素扩散曲线,金属包套型芯与金属零件在高温高压下极易发生元素扩散,导致零件表面与内部元素分布不均匀,改变零件表层组织形貌,影响表面性能,扩散层达到100 μm,使零件需要额外的后处理^[5]。图2c是由不锈钢型芯控形的钛合金HIP模拟结果,结果显示HIP后型芯发生明显变形,由于金属材料的强度和硬度随着温度的升高而降低,在HIP高温高压的作用中,金属控形型芯容易出现变形,而

收稿日期:2024-04-28

基金项目:安徽省重点研发计划(202104a05020053);国家自然科学基金(U22A202494);中央高校基本科研业务费专项资金(2020kfyXJJS088)

作者简介:卢佳浩,男,2000年生,博士生,华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074,E-mail: lu_jiahao@hust.edu.cn

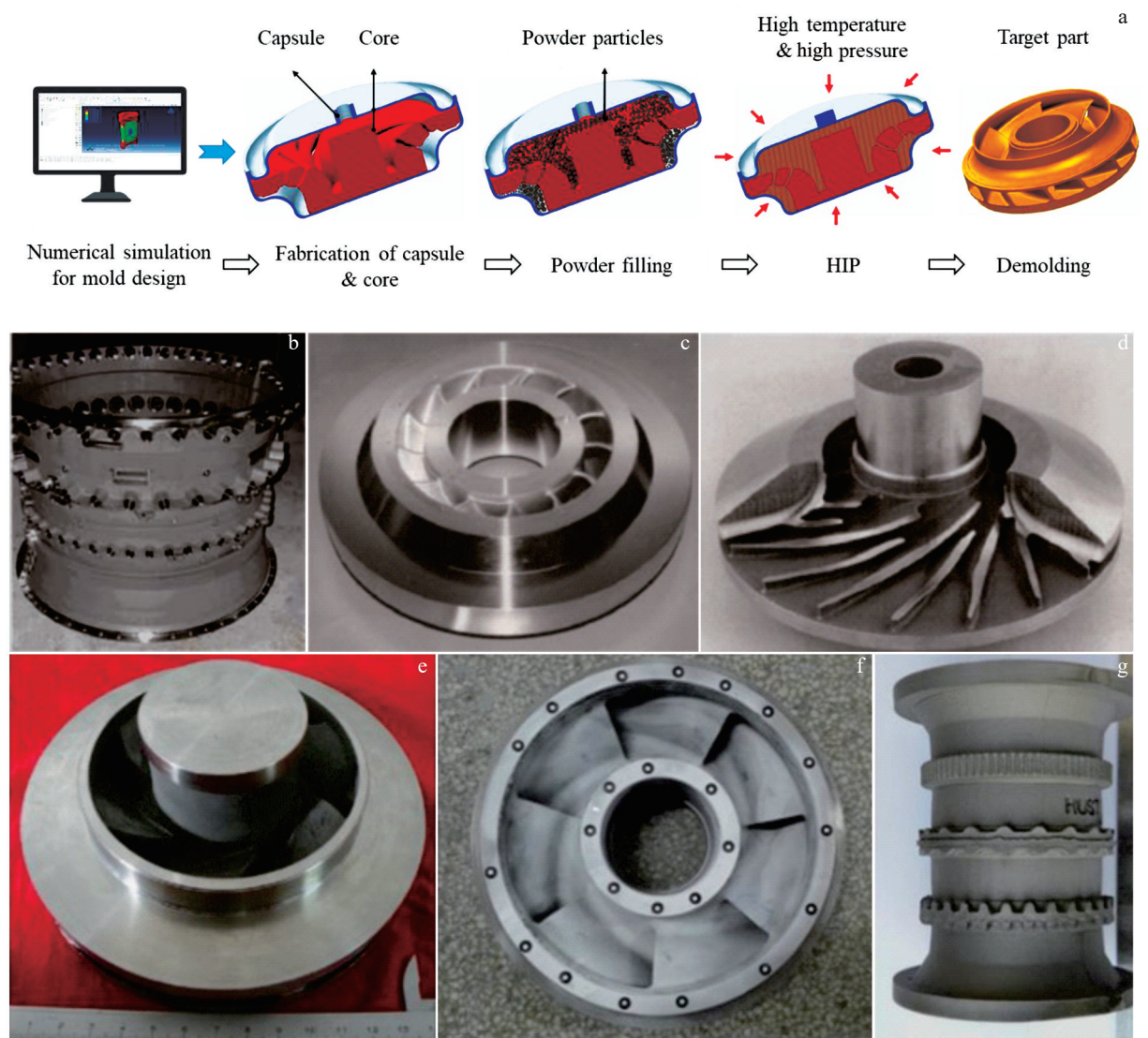


图1 HIP工艺流程图、高性能钛合金航空发动机压缩机机匣、燃气轮机的高性能部件、Inconel 625 涡轮盘、TC4 涡轮盘和 TC4 机匣
Fig.1 Flow diagram of HIP process (a), high-performance titanium aero-engine compressor magazine (b)^[3], high-performance components of a gas turbine (c–d)^[4], Inconel 625 turbine discs (e), TC4 turbine discs (f), and TC4 magazine (g)

导致最终成形零件的尺寸精度差^[6]。图 2d 是由 H13 型芯控形钛合金 HIP 后零件表面微观形貌，HIP 后零件表面粗糙度高，导致零件的表面质量差、疲劳强度低（较平整表面降低约 100 MPa）^[7]，然而对于复杂零件无法通过机加工修整内形和降低粗糙度。具有复杂且特殊的内部结构零件（如闭式涡轮），无法使用常规的机加工去除 HIP 后成形件内部的控形型芯，只能通过酸腐蚀的方法去除，酸腐蚀去除效率低，对环境污染非常大且极易腐蚀零件，损害零件的表面精度和性能。图 2e 和 2f 显示了由不锈钢控形的镍基高温合金热等静压件酸腐蚀脱芯后表面微观形貌^[8]。

陶瓷型芯化学活性低，与金属元素不易互扩散，高温硬度与刚度不易变形，碱性条件脱芯，对金属零件没有

损害，有望解决金属芯引起的上述问题。目前，陶瓷型芯主要用于熔模铸造等精密铸造工艺中，如图 3a 所示为涡轮叶片及其制备所需的陶瓷型芯^[9]。华中科技大学李风光^[10]采用注塑法制备出了一种空心涡轮叶片熔模铸造用 Al₂O₃ 基陶瓷型芯（图 3b）。密歇根大学 Bae 等人^[11]通过光固化技术制备了涡轮叶片熔模铸造一体化陶瓷型芯型壳（图 3c），解决了陶瓷型芯定位困难的问题。陶瓷型芯在熔模铸造中应用广泛、工艺成熟，美国熔模铸造件中 20%~30% 使用陶瓷型芯，但未见陶瓷型芯用于 HIP 工艺的报道^[12]。

熔模铸造用陶瓷型芯需要承受铸造金属液的冲击并在铸造完成后脱除，通常要求抗弯强度大于 8~10 MPa^[13]，孔隙率在 20%~40% 之间^[14]。相比于熔模

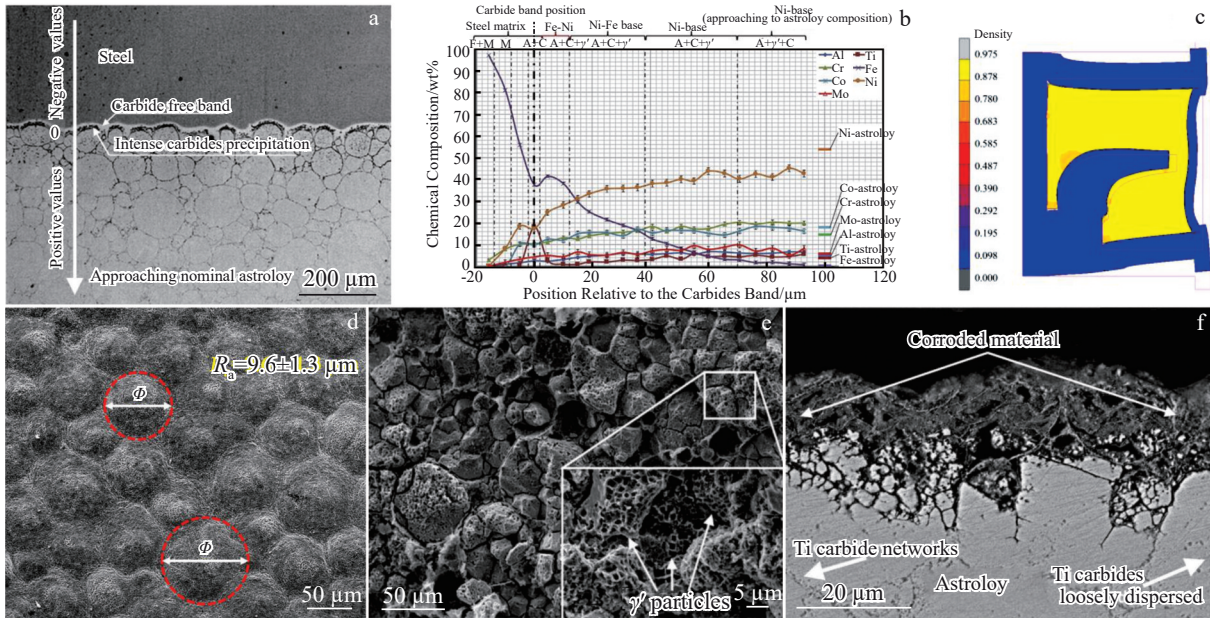


图2 金属型芯 HIP 界面微观形貌和元素扩散及模拟中金属型芯的变形情况

Fig.2 Micro-morphology of HIPed metal core interface (a)^[5], diffusion of elements at the metal core interface after HIP (b)^[5], deformation of the metal core during HIP simulation (c)^[6], micro-morphology of the HIPed metal core interface (d)^[7], and surface micro-morphology of the HIPed metal core after acid corrosion removal (e–f)^[8]

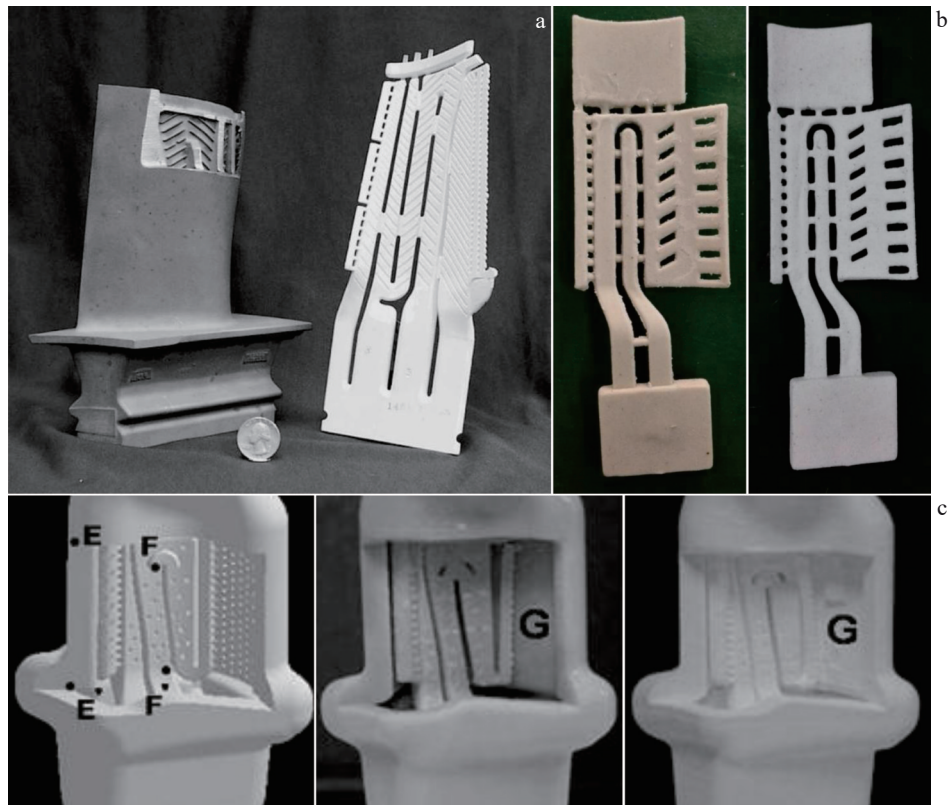


图3 精密铸造用陶瓷型芯

Fig.3 Ceramic cores for precision casting: (a) turbine blade and ceramic core required for preparation^[9], (b) Al_2O_3 -based ceramic cores prepared by injection molding method^[10], and (c) integrated ceramic core shells for fusion casting of turbine blades prepared by light-curing process^[11]

铸造，HIP 型芯的应用环境更加苛刻，目前熔模铸造用陶瓷型芯的力学性能还无法满足热等静压要求，且高孔隙率的陶瓷型芯在高温高压作用下易发生二次烧结，导致型芯收缩变形影响控形精度。二次烧结还将导致 HIP 后陶瓷型芯致密度更高、孔隙率更少，降低陶瓷型芯的溶失性。

用于 HIP 的陶瓷型芯需要有出色的高温强度和优良的溶失性。足够的强度保证型芯不会在 HIP 过程中断裂变形，确保成形零件的控形精度，良好的溶失性则保证零件成形后型芯的顺利脱除。但型芯的强度和溶失性互相矛盾，高强度意味着高致密度，会严重降低型芯的溶失性能，因此热等静压用陶瓷型芯需要充分考虑型芯强度和溶失性的平衡关系。

现有的铸造用陶瓷型芯并不能充分满足 HIP 的工艺要求，因此必须针对高温高压的工艺特点，制定相应的陶瓷型芯强化工艺，在保留陶瓷型芯优异化学稳定性的同时，提高陶瓷型芯的致密度与高温强度，同时型芯也具备优异的溶失性。本文总结近年来陶瓷型芯领域的研究进展，根据不同陶瓷材料的特性，整理了 SiO₂、Al₂O₃、CaO 和 MgO 这 4 种陶瓷用于 HIP 陶瓷型芯的性能优化思路，并介绍了复杂高精度陶瓷型芯的成形工艺发展历程，旨在为陶瓷型芯在 HIP 成形领域的应用提供思路，展望了陶瓷型芯在 HIP 成形领域的应用前景和发展方向。

2 现有陶瓷材料用于 HIP 型芯存在问题与解决思路

常见陶瓷材料的性能如表 1 所示^[15-21]，普遍具有极高的稳定温度，可以承受高温，是理想的 HIP 型芯材料。SiO₂ 基、CaO 基和 MgO 基陶瓷的脱除速率较快、溶失性能好，但力学性能不能满足 HIP 要求，且 CaO 基和 MgO 基陶瓷极易吸水，制备和储存困难，Al₂O₃ 基陶瓷虽然力学性能满足 HIP 要求，但脱除速率极低，溶失性能差，后续清理困难。针对不同陶瓷材料的特性，进行相应的优化，补齐型芯的性能短板，使陶瓷型芯力学性能和溶失性

能均满足 HIP 使用要求。本章节重点介绍了上述 4 种陶瓷为基体的陶瓷型芯特性与优化思路。

2.1 SiO₂ 基陶瓷特性与优化思路

SiO₂ 基陶瓷型芯是一类以石英玻璃为基体材料，SiO₂ 为主要成分的陶瓷型芯，具有烧结温度低、热膨胀系数小、化学稳定性好、脱芯性能好等优点^[21-22]。但 SiO₂ 基陶瓷型芯的力学性能较低，且在高温下具有玻璃化趋势，产生粘性流动而引起高温变形，不利于精确控形。因此 SiO₂ 基陶瓷型芯应用于 HIP 前，必须强化型芯的高温强度和刚度。为了定向增强 SiO₂ 基陶瓷型芯的力学性能，常在陶瓷型芯中添加增强相，包括矿化剂、纳米陶瓷粉末、纤维和粘结剂。

矿化剂指能促进或控制陶瓷结晶化合物的形成而加入配料中的物质，加入矿化剂后，型芯通常表现为烧结温度降低，型芯致密化得到促进或抑制，通过合理选择矿化剂及其配比，能够提高型芯的刚度强度。锆石 (ZrSiO₄) 是常用的 SiO₂ 基陶瓷矿化剂。西北工业大学 Pan 等人^[23]发现锆石能够显著提高 SiO₂ 基型芯的高温性能，当锆石的添加量从 16wt% 增加到 24wt% 时，1550 °C 下挠度从 1.35 mm 降低到 0.68 mm，降低幅度达到 50%，高温抗弯强度从 24.85 MPa 增加到 33.20 MPa，提高 34%。清华大学 Zhao 等人^[24]根据 Norton-Bailey-Arrhenius 方程发现硅基陶瓷型芯高温蠕变行为中滑动蠕变机理占主导地位。高熔点的锆石颗粒可以增加粘性流体的粘度，并在晶界处产生 Zener 钉扎效应抑制粘性流动，从而降低型芯的高温挠度。中科院 Li 等人^[25]利用氧化锆与 SiO₂ 反应生成锆石的原理，在 SiO₂ 基型芯中加入纳米氧化锆，通过反应形成具有网格结构的锆石 (图 4)，显著提高了型芯的力学性能，型芯的室温弯曲强度与未强化前相比提高 49.14%。方石英是一种低密度的 SiO₂ 相，其含量对 SiO₂ 陶瓷的性能有巨大的影响，一方面方石英强度高于熔融石英，方石英的形成有利于提高型芯的强度，另一方面方石英相转变伴随较大的体积变化，易在型芯内部引入裂纹，当方石英相含量过高时型芯强度反而降低，因此为了

表 1 常见陶瓷材料的性能
Table 1 Properties of common ceramic materials

Category	Sintering temperature/°C	Maximum use temperature/°C	Thermal expansion rate/×10 ⁻⁶ K ⁻¹	Room temperature bending strength/MPa	Removal rate
SiO ₂	950–1300	1550–1650	0.15(1000 °C) ^[21]	40 ^[15]	>1 cm/h ^{1/2} (240 °C, 43wt% KOH solution) ^[16]
Al ₂ O ₃	>1300	1520–1875	8.68(40–1300 °C) ^[17]	275–700 ^[18]	1.4×10 ⁻³ cm/h ^{1/2} (240 °C, 20wt% KOH solution) ^[21]
CaO	about 1500	2000	13.85(20–1700 °C) ^[21]	25 ^[19]	2.83 kg/(min·m ²) (25 °C deionized water) ^[19]
MgO	about 1550	1650	13.5(20–1000 °C) ^[21]	105 ^[18]	90%/h (150 °C, 40wt% acetate solution) ^[20]

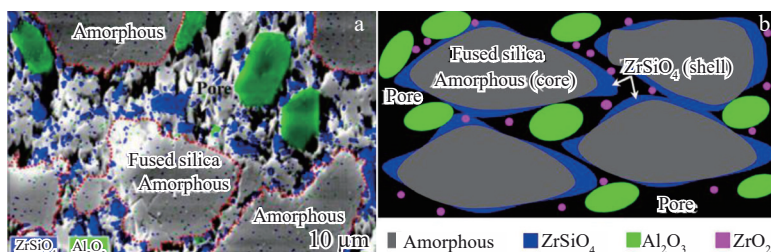


图4 锆石网络微观结构及示意图

Fig.4 Microstructure (a) and schematic diagram (b) of zircon network^[25]

提高型芯的高温性能,需要合理控制方石英相的含量和分布。韩国能源研究所Kim等人^[26]发现SiC能够作为晶核促进熔融石英向方石英转变,SiO₂基型芯中适量添加SiC能够提高方石英相的含量,达到提高SiO₂基型芯强度的效果,相较于未添加SiC的型芯,含有15wt% SiC的SiO₂基陶瓷型芯室温抗弯强度从10 MPa提高至15 MPa,增幅达到50%。莫来石是一种耐高温相,具有极强的抗蠕变能力,是SiO₂基陶瓷型芯的理想矿化剂,上海大学周宇豪等人^[27]通过电熔刚玉(α -Al₂O₃)与熔融石英反应原位生产莫来石的方式将SiO₂基陶瓷型芯的室温力学性能从7 MPa提高至14.83 MPa,涨幅达到111%。

纳米颗粒可以填充大颗粒孔隙,并且具有更高的活性,在SiO₂基陶瓷型芯中添加纳米陶瓷颗粒有助于降低型芯的烧结温度,提高致密度从而提高强度。长安大学Xu等人^[28]发现纳米SiO₂粉末能够促进方石英相的形成,具有显著提高型芯高温性能的作用,0.6wt% 纳米SiO₂粉末将SiO₂基型芯样品的高温抗弯强度从17 MPa提高至28.9 MPa,提高70%,1550 °C下挠度也从1.5 mm降低至0.2 mm,降低87%。东北大学Chen等人^[29]在硅基陶瓷中加入纳米氧化铝胶体,促进方石英结晶并强化陶瓷颗粒

间的烧结颈,利用氧化铝胶体中含有的K、Na元素在烧结过程中形成的液相,增加陶瓷的致密度(图5),进一步提高硅基陶瓷型芯的强度。

与粉末添加剂相比,纤维添加剂因独特的纤维结构,对陶瓷型芯的性能具有特殊的影响。纤维均匀分布在型芯中,在型芯内部形成纤维网络,受外力作用时起到传递载荷的作用,并在高温下起到牵拉效果,能够有效提高陶瓷型芯的高温力学性能。北京航空材料研究所Li等人^[30]利用熔融石英纤维增强硅基陶瓷型芯的性能,发现虽然熔融石英纤维在烧结过程中相变为方石英,但仍保留纤维形貌,分布在SiO₂基陶瓷型芯中,能够起到抑制型芯的粘性流动的作用,将型芯在1550 °C下的挠度从1.2 mm降低至0.6 mm。

耐高温粘结剂能够在高温下提供优异的结合强度,是提高陶瓷型芯高温性能的理想添加剂。目前常用的耐高温粘结剂主要是磷酸盐(磷酸铝、磷酸铬铝等),部分研究人员已经开展了磷酸盐与陶瓷型芯结合的相关研究,如泰国朱拉隆功大学Khamkongkao等人^[31]利用Al(H₂PO₄)₃增强SiO₂基陶瓷型芯的强度,发现Al(H₂PO₄)₃能够形成交联网络,将陶瓷颗粒固定在网络中,同时观察

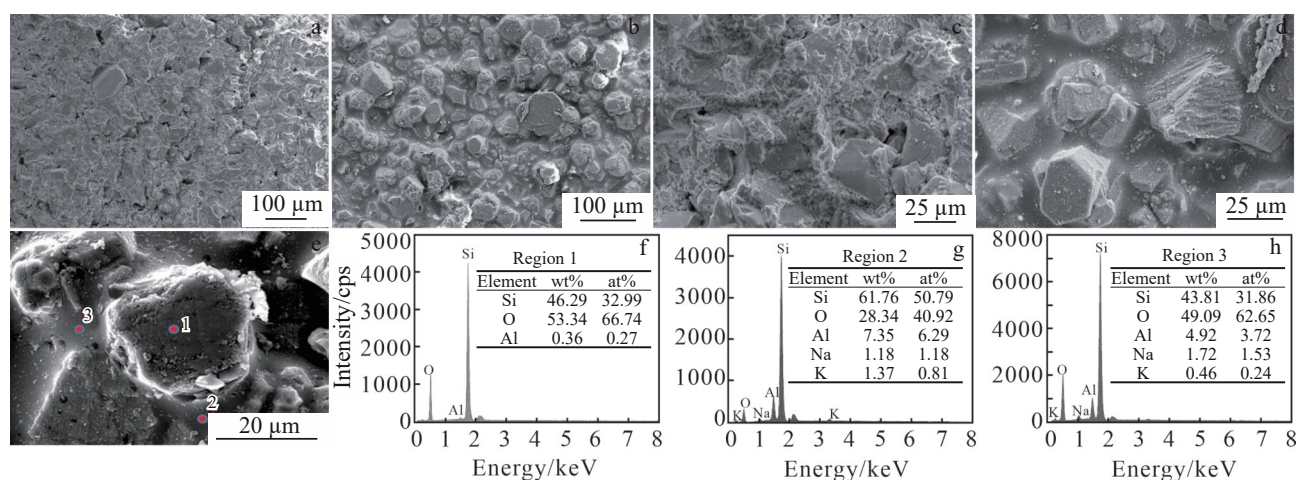


图5 硅基陶瓷型芯微观形貌及元素分析

Fig.5 Microscopic morphology and elemental analysis of silicon-based ceramic cores^[29]: (a, c) no nanoalumina addition; (b, d, e) 2wt% nanoalumina addition; (f-h) elemental analysis of ceramic samples with 2wt% nanoalumina addition

到磷酸盐能够降低熔融石英向方石英转变的温度,当 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 添加量从5vol%提高到30vol%时,型芯的室温抗弯强度从5.95 MPa提高至46.9 MPa,增幅达6倍,显著提高型芯的抗弯强度。

提高 SiO_2 基陶瓷型芯力学性能的措施主要通过提高型芯致密程度、抑制粘性流动、控制方石英相的含量和提高陶瓷颗粒结合力实现。其中能够提高 SiO_2 基陶瓷型芯烧结程度并抑制型芯粘性流动的锆石是理想的强化材料。方石英相的含量和分布对硅基陶瓷型芯的力学性能具有决定性的影响,这与烧结温度和升温制度密不可分,通过添加纳米颗粒,可以拓宽硅基陶瓷型芯的烧结温度范围,有利于合理控制方石英相的析晶转变,对型芯性能调控具有积极意义。磷酸盐作为一种耐热粘结剂,具有耐高温、强度高等优点,与HIP用陶瓷型芯的使用需求高度匹配。上述4类添加剂均具有应用于HIP用 SiO_2 基陶瓷型芯的潜力。

除了从材料体系进行优化外,还可从工艺改进角度对 SiO_2 基陶瓷型芯进行强化。可行的工艺改进强化方法有:通过颗粒级配优化混粉工艺,选择合适的烧结参数优化烧结工艺。

烧结前陶瓷型芯坯体内部颗粒排布越紧密,越有利于型芯致密化,致密化程度越高型芯的力学性能越强。颗粒级配是指将不同粒径的粉末颗粒按照一定的比例混合。单尺寸球形颗粒理论极限填充密度只有74%,而由3种粒径的粉末颗粒级配后堆积密度达到了82.5%^[32]。粒径不同的粉末颗粒按照一定的配比混合后,小颗粒填充在大颗粒堆积产生的空隙中,具有更高的理论填充密度,图6显示了双粒径粉末配比与堆积密度的关系^[33]。西北工业大学Pan等人^[23]将粗(49.1 μm)、中(30.9 μm)、细(16.6 μm)3种熔融石英粉按5:3:2的质量比例混合,通过注塑成形制备 SiO_2 陶瓷型芯,不仅减少了高温收缩,而且有效提高了抗高温蠕变性,相较于纯细粉制备的 SiO_2 陶瓷型芯,由颗粒级配后的粉末制备的陶瓷型芯1550 $^{\circ}\text{C}$ 下挠度从1.35 mm降低至0.35 mm。除了提高粉末颗粒的填充密度外,颗粒级配中引入的小粒径陶瓷颗粒具有更高的表面能,有利于烧结,使烧结网络更加致密,增加承受载荷的有效面积,粗颗粒被包裹在细颗粒形成的烧结网络中充当强化颗粒,进一步增强陶瓷型芯的高温性能。

陶瓷型芯普遍以陶瓷粉末为原料,高温烧结后在陶瓷颗粒间形成烧结颈,将陶瓷颗粒连接得到陶瓷型芯。烧结程度越高,型芯致密度越高,力学性能越好,从烧结工艺角度出发进行工艺优化,提高型芯的烧结程度,能够提高型芯的力学性能。此外 SiO_2 基陶瓷型芯的性能与相组成高度相关,对温度敏感,因此升温速率、烧结温度和保温时间对型芯性能有极大的影响。清华大学Xu等

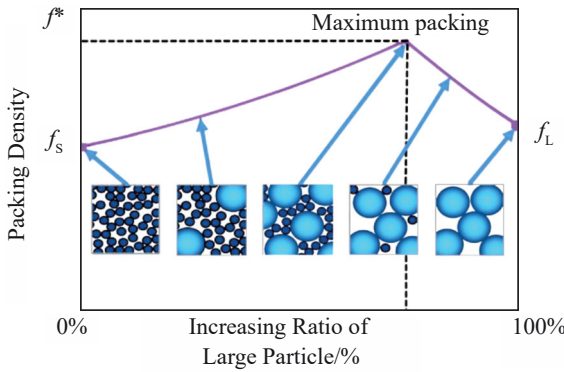


图6 堆积密度与双粒径粉末配比的关系

Fig.6 Relationship between packing density and powder ratios of dual-particle size^[33]

人^[15]开发了一种两步烧结法,通过对 SiO_2 基陶瓷型芯在较低温度一次烧结,在较高温度二次烧结,补偿了由于方石英相变裂纹引起的性能衰减,型芯的常温抗压强度从40.43 MPa提高至54.34 MPa。

表2对比了 SiO_2 基陶瓷型芯2种强化方法的特点及强化效果^[15, 23, 28, 30-31, 34-35],表中的强化方法均能有效提高 SiO_2 基陶瓷型芯的力学性能,其中纳米粉末和高温粘结剂在填充大颗粒孔隙的同时,可以降低烧结温度、提高烧结程度,可大幅提高型芯的致密度和力学性能,有望破除陶瓷用于HIP的力学性能不足的障碍。

2.2 Al_2O_3 基陶瓷特性与优化思路

Al_2O_3 陶瓷型芯熔点高达2050 $^{\circ}\text{C}$,工作温度可达1875 $^{\circ}\text{C}$,化学性质稳定,在新一代高温合金零件成形,如单晶镍基高温合金空心涡轮叶片的铸造(温度高于1500 $^{\circ}\text{C}$)中得到应用^[21,36]。但是由于 Al_2O_3 化学性质稳定、型芯烧结程度高, Al_2O_3 陶瓷型芯存在脱芯困难的问题,在240 $^{\circ}\text{C}$ 、20wt% KOH溶液中 Al_2O_3 陶瓷型芯溶解速率仅为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm/h}^{1/2}$ 。因此, Al_2O_3 陶瓷型芯用于HIP工艺前,可通过添加易脱除第二相或提高型芯孔隙率的方式,提高溶失性能。

易脱除第二相包括溶失性能更好的陶瓷组分(CaO 、 SiO_2 等)和可溶性盐(NaCl 、 MgSO_4 、 K_2CO_3 等)。由于 SiO_2 与碱液反应速率更快,且反应产物溶于水,在脱芯时更易溶出,能为型芯提供更好的溶失性能,同时在型芯烧结过程中 SiO_2 存在相变体积效应,易在型芯内部产生微裂纹,有助于脱芯介质渗入型芯内部,进一步提高型芯溶失性能。研究人员针对 SiO_2 对 Al_2O_3 基型芯的溶失性能强化效果展开了研究。如华南理工大学许素芳^[13]通过正交实验研究了 SiO_2 含量、 SiO_2 粒径和 Al_2O_3 粒径对 Al_2O_3 基陶瓷型芯的溶失性的影响,研究表明 SiO_2 含量是影响溶失性的最主要因素。当 SiO_2 含量为30wt%时,型芯在200 $^{\circ}\text{C}$ 下60wt% KOH溶液中溶失速率可达3.4%/min,与

表2 SiO₂基陶瓷型芯力学性能强化方法对比
Table 2 Comparison of mechanical property strengthening methods of SiO₂-based ceramic cores

Reinforcement method	Form	Characteristic	Enhanced effect
Material optimization	Mineralizer	Mineralizers promote or control the formation of ceramic crystalline compounds, reduce the sintering temperature of ceramic cores and lower the sintering temperature.	50% reduction in deflection at 1550 °C and 34% increase in flexural strength ^[23]
	Nano-ceramic powder	Nano-ceramic particles have higher surface energy and lower sintering energy barriers, which helps to lower the sintering temperature and improve the sintering degree of ceramic core.	87% reduction in deflection at 1550 °C and 70% increase in flexural strength ^[28]
	Fiber	Fiber distributes inside the core to form a network, playing a role in transferring load and pulling effect, which can effectively improve the high-temperature mechanical properties of ceramic cores.	50% reduction in deflection at 1550 °C and 10% increase in room temperature flexural strength ^[30]
	Bonding agent	Bonding agent forms a binder network through cross-linking, fixing the ceramic particles in the network and providing bonding force, which can effectively improve the mechanical properties of ceramic cores.	688% increase in room temperature flexural strength ^[31]
Process optimization	Particle gradation	Mixed powder particles with different particle sizes according to a certain ratio have a higher filling density, which is conducive to improve the degree of densification and mechanical properties of the core.	74% reduction in deflection at 1550 °C ^[23] and 73% increase in room temperature flexural strength ^[34]
	Optimization of the sintering process	Optimization of the sintering process can increase the sintering degree and improve the mechanical properties of the core.	34% increase in room temperature compressive strength ^[15] and 133% increase in room temperature compressive strength ^[35]

SiO₂ 含量为 15wt% 的样品相比提高 127%。中国科学院金属研究所 Jiang 等人^[37]利用石英(SiO₂)纤维,提高型芯的溶失性能,添加 1wt% 石英纤维的型芯在 160 °C、30wt% KOH 中脱除速率相较于未添加纤维的型芯提高 55%。虽然 SiO₂ 能显著提高 Al₂O₃ 基陶瓷型芯的溶失性能,但 SiO₂ 烧结过程中由相变体积效应产生的微裂纹难以避免,过多的添加会大幅降低型芯力学性能和致密度,因此需要合理控制 SiO₂ 含量和分布。

常见可溶性盐的熔点及溶解度如表 3 所示,可溶性盐具有作为 Al₂O₃ 陶瓷型芯易脱除相的潜力,型芯脱芯时,盐快速溶解,使脱芯液更快渗入型芯内部,并削弱 Al₂O₃ 颗粒间结合力,帮助型芯快速脱除,图 7 为纯相陶瓷型芯与添加可溶性盐的陶瓷型芯的脱芯过程对比示意图。东南大学朱文杰^[38]以 NaCl、Na₂CO₃、K₂CO₃ 作为易溃散相,研究了 3 种盐及其混合物对 Al₂O₃ 基型芯的溶失性能的影响。实验结果表明添加 NaCl 单组元粘结剂的

Al₂O₃ 基型芯溶失性能最佳,当 NaCl 加入量为 20wt% 时,在温水中能够完全脱除,在脱芯实验中,长度 30 mm 半径 4.1 mm 的型芯在搅拌条件下 540 s 完全脱除,脱除速率达到 4.26×10⁻³ mm⁻¹·s⁻¹,与强化前相比提高 379%。多数无机盐的熔点普遍偏低,无法用于工作温度较高的环境,仅适合低温 HIP 工艺。MgSO₄ 较高的熔点使其可以承受更高的工作温度,可用于铸造型芯的制备。如华中科技大学 Liu 等人^[39]利用 MgSO₄ 制备用于制造空心复合铸件的水溶性砂芯,中国地质大学 Huang 等人^[40]将 MgSO₄ 用于制备空心复合铸件水溶性支撑型芯。高温 HIP 工作温度普遍在 1000 °C 左右,MgSO₄ 能够充分满足高温 HIP 耐热性的要求。但可溶性盐普遍存在力学性能差的问题,可溶性盐组分含量越高,型芯的力学性能越低。

引入可溶性盐的型芯常温抗弯强度仅 4.75 MPa^[38],而加入 SiO₂ 的型芯常温抗弯强度可达到 58.9 MPa^[12]。

表3 常见可溶性盐的熔点和溶解度
Table 3 Melting points and solubilities of common soluble salts

	K ₂ CO ₃	NaNO ₃	CaCl ₂	NaCl	KCl	KNO ₃	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃
Melting point/°C	891	306.8	782	801	770	334	1124	851
Solubility/g·100 mL ⁻¹ (20 °C, deionized water)	110.0	87.0	74.5	36.0	34.0	31.2	25.5	21.8

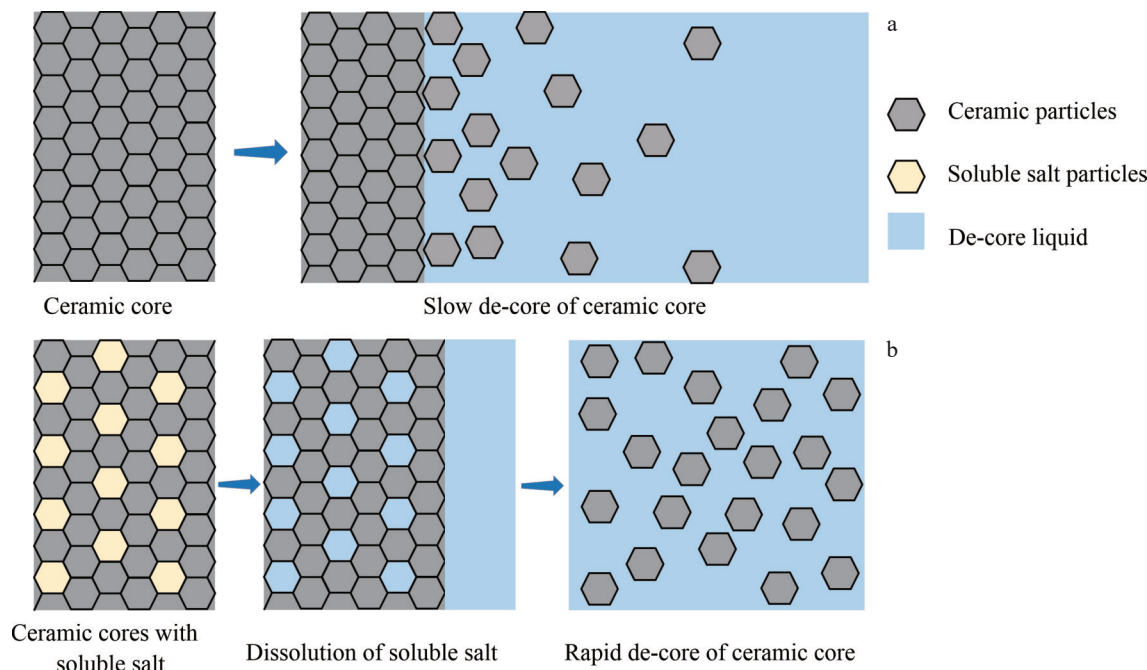


图7 陶瓷型芯与添加可溶性盐的陶瓷型芯的脱芯过程示意图
Fig.7 Schematic diagram of the de-coring process of ceramic cores (a) and ceramic cores with added soluble salts (b)

SiO₂在提高Al₂O₃基陶瓷型芯溶失性能的同时对型芯力学性能的削弱更小,能够更好地承受HIP过程中的持续高压作用,因此SiO₂作为易溶相更符合HIP的工艺要求。

除材料本身溶失性质外,型芯的孔隙率对溶失性能存在较大影响,孔隙率越高,脱芯介质与型芯接触面积越大,反应速率越快,溶失性能越好。通过提高型芯的孔隙率可提高Al₂O₃基型芯的溶失性能。提高孔隙率可以通过添加造孔剂人为造孔的方式来实现。造孔剂通常是易烧蚀的物质,在型芯造形过程中加入,分散在型芯内部,在型芯烧结过程中分解,留下孔隙。为了增大Al₂O₃基陶瓷型芯的孔隙率,进而增大其溶失性,华中科技大学李风光^[10]以淀粉作为造孔剂,当淀粉加入量为8%(占白刚玉粉的质量分数)时,Al₂O₃基陶瓷型芯的开口孔隙率为47.98%,在100℃、60wt% NaOH溶液中溶失速率达到1.92 g/h,与未加造孔剂的样品相比提高42%。北京航空航天大学Zhu等人^[41]则以碳纤维作为造孔剂,仅3%的碳纤维就将脱芯速率从13.46%/h提高至18.48%/h,提高37.3%。增大Al₂O₃基陶瓷型芯孔隙率,使脱芯介质能够更容易地进入到型芯内部,可有效提高Al₂O₃基陶瓷型芯的溶失性能。但HIP工艺中的高温高压会使陶瓷型芯二次烧结,若孔隙率过高,则会产生巨大的体积收缩,需要设置收缩补偿,使工艺更为复杂的同时还增加了型芯尺寸的不确定性,因此通过增加孔隙率提高型芯的溶失性能的方法不是高温HIP型芯优化的主流方向,但在低温HIP中具有很好的应用前景,如铝合金零件HIP成形。

由于Al₂O₃优良的化学稳定性,Al₂O₃基型芯普遍存在脱芯困难的问题。要提高Al₂O₃基型芯的溶失性能主要从易脱除相和孔隙率2个角度入手,但这2种方法,在提高型芯溶失性能的同时都会对型芯力学性能产生损害。为了平衡力学性能和溶失性能,力学性能更好的易脱除陶瓷相如SiO₂适用于高温HIP,如钛合金零件HIP(1000℃),而提高孔隙率的方法如添加造孔剂则更适用于低温HIP,如铝合金零件HIP(600℃)。

2.3 CaO和MgO基陶瓷特性与优化思路

CaO和MgO化学活性低,在金属铸造中有所应用,例如东南大学潘正武^[42]将MgO陶瓷型芯用于不锈钢的铸造。CaO和MgO具有优异的溶失性能,在水或弱酸溶液中就可脱除,具有脱除条件简单、脱除速度快等优点,但都存在易吸水、难以长时间存放且难烧结等缺点,严重制约了型芯的推广与应用,在用于HIP前首先需要解决易吸水 and 难烧结问题。

CaO易与水反应,并伴随产热和体积膨胀,脱芯性能优异,这也导致CaO基陶瓷极易吸水,未经防水处理的CaO在空气中仅能存放10 h。因此,在CaO基陶瓷型芯的研究中,通常会牺牲部分溶失性能以提高CaO基型芯的抗吸水性能。华中科技大学Zhao等人^[43]通过三维喷印工艺,以CaO粉末为原料,PVP-纳米氧化锆分散液为粘结剂,制备CaO基陶瓷型芯。粘结剂中的纳米氧化锆在打印过程中,渗入CaO颗粒间隙,将CaO颗粒紧密包裹,在烧结时,纳米氧化锆与CaO反应,在CaO颗粒表面

生成不吸水的 CaZrO_3 , 阻止空气中的水分与 CaO 反应, 从而提高型芯的抗吸水性能。通过调整纳米氧化锆的添加量和烧结温度, 可以控制生成的 CaZrO_3 层的密度和厚度, 提高 CaO 基陶瓷型芯的抗吸水性能, 在抗吸水性和溶失性中找到平衡点, 最终得到抗吸水性和溶失性均满足要求的 CaO 基陶瓷型芯。 CaO 的易吸水性还对型芯制备过程提出了较高的控水要求, 间接法可避免 CaO 原料在型芯制备过程中存在的吸水问题。华中科技大学 Liu 等人^[19]以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料, 通过间接法利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解为 CaO 的反应制备 CaO 陶瓷型芯, 简化了生产条件, 以最佳工艺制备的 CaO 型芯, 在获得 25 MPa 抗弯强度的同时还具有 $2.83 \text{ kg}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ 的脱除速率。华中科技大学 Yang 等^[44]则以 CaCO_3 为原料通过间接法制备 CaO 基陶瓷型芯, 同样避免了 CaO 原料在型芯制备过程中存在的吸水问题, 同时添加 SiO_2 颗粒和硅溶胶, 通过 SiO_2 与 CaO 反应生成不吸水的 Ca_2SiO_4 , 提高 CaO 基型芯的抗吸水性能。

MgO 易与弱酸反应, 溶失性能优异, 但同样存在易吸湿问题, 且 MgO 极高的熔点 (2800°C) 使得 MgO 陶瓷的烧结十分困难。在 MgO 基陶瓷型芯制备过程中常加入矿化剂以降低 MgO 基型芯烧结温度, 同时也能与 MgO 反应生成不吸水的组分, 降低型芯的吸水性。上海大学方军民等人^[20]以电熔刚玉作为矿化剂, 将 MgO 基型芯的烧结温度降低至 1500°C 以下, 且反应生成不吸水的 MgAl_2O_4 , 制备的型芯在 150°C 、40wt% 醋酸条件下溶失速率仍可达 90%/h。东南大学周光玉^[45]对比了 Al_2O_3 和 TiO_2 矿化剂对 MgO 型芯的影响, 结果表明 TiO_2 将型芯的烧结温度降低至 1320°C , 效果比 Al_2O_3 更好, 且型芯的力学性能和溶失性能均优于添加 Al_2O_3 矿化剂的 MgO 型芯, 室温抗弯强度为 29.24 MPa, 脱除速度能够达到 0.125 mm/h。

CaO 、 MgO 陶瓷溶失性能远超其他陶瓷材料, 在易溶失陶瓷型芯领域具有广阔发展前景, 但是易吸水难储存的缺点严重限制了 CaO 、 MgO 陶瓷型芯的发展和推广。当易吸水难储存的问题被解决, 型芯制备工艺发展成熟后, CaO 、 MgO 型芯具有成为主流 HIP 用陶瓷型芯的潜力。

3 复杂高精度 HIP 陶瓷型芯成形、烧结与后处理方法

陶瓷材料普遍具有高硬度、高脆性的特点, 难以进行精细的机加工后处理。而 HIP 零件的内表面质量直接由型芯决定, 因此陶瓷型芯的高精度成形尤为重要。随着陶瓷型芯结构日益复杂, 传统工艺已无法实现复杂结构陶瓷型芯的成形。陶瓷增材制造技术的出现则为复杂陶瓷型芯的成形提供了新方法, 但同时也存在型芯收缩大、

性能差、精度低等问题。因此出现了集合增材制造工艺快速成形复杂结构特点和凝胶注模工艺型芯低收缩、高精度优点的增材制造/凝胶注模复合工艺。本章节简要介绍了复杂高精度陶瓷型芯成形工艺的发展历程, 并分析了各成形工艺的特点, 及与 HIP 工艺的适应性, 最后介绍了高精度陶瓷的后处理工艺。

3.1 复杂高精度陶瓷型芯的成形工艺

陶瓷成形过程是将陶瓷粉末在特定的条件下转变成具有一定形状和性能生坯的过程, 是决定陶瓷型芯质量、使用可靠性和生产成本的重要环节。传统的陶瓷成形工艺主要包括自由流动成形、加压流动成形与干法成形(如表 4 所示), 能够满足简单形状(方块、圆块和薄板材类)的陶瓷型芯直接成形, 但在制造复杂形状(曲面、内孔和悬空结构等)时难以一次成形, 且陶瓷材料固有的高强度、高硬度和脆性大等特性, 使得其成形后二次加工困难, 极易产生缺陷。随着陶瓷型芯的应用需求向形状复杂化和尺寸精细化的方向发展, 亟需发展既可以满足对于复杂形状的需求, 又能实现高性能高精度复杂形状陶瓷的净成形工艺。

20 世纪 90 年代初, 美国橡树岭实验室 Young 等人^[46]首次提出了凝胶注模(gelcasting, GC)成形, 该成形工艺是通过陶瓷浆料在模具中凝胶定型从而实现目标陶瓷制品形状的净成形, 具有有机物含量低、固相含量高、坯体密度高、结构均匀性好, 干燥收缩小, 坯体强度高, 可进行机加工等优点。国内华中科技大学 Liu 等人^[19]通过 GC 成形工艺成功制备了用于熔模铸造的水溶性钙基陶瓷型芯, 在 1300°C 烧结后, 陶瓷芯表现出均匀的微观组织, 弯曲强度为 $25 \pm 1.2 \text{ MPa}$, 烧结收缩率为 11.31%, 相对密度达到 92.3%。北京航空航天大学 Zhu 等人^[41]通过 GC 成形工艺制备了用于空心涡轮叶片精密铸造的氧化铝基陶瓷型芯, 在 1500°C 高温下仍保持 23 MPa 的高温强度, 并研究了氧化铝陶瓷型芯脱芯性能的强化手段。GC 成形工艺虽然比传统的陶瓷成形工艺具有更加稳定可靠的性能, 但它受限于传统模具, 设计制造周期长、价格昂贵, 尤其在制造复杂形状零件时, 还存在坯体脱模困难的问题, 且当陶瓷制品带有内孔等特殊结构时, 甚至无法成形, 制约了复杂形状陶瓷型芯的应用与发展, 难以直接用于制备 HIP 用陶瓷型芯。

近年来, 增材制造(additive manufacturing, AM)技术的快速发展, 为复杂形状陶瓷型芯的直接成形提供了新的机遇。与传统的加工制造技术不同, AM 技术可直接根据实体的三维数字模型, 通过层层叠加来构造陶瓷实体制品, 无需模具且不受复杂形状限制, 已成为国内外研究学者们关注的焦点。目前, 比较常见的陶瓷材料 AM 技术主要有: 激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)、激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、三维

表4 传统陶瓷型芯的制备工艺、应用介绍及局限
Table 4 Preparation process, application introduction and limitations of traditional ceramic cores

Preparation method	Process	Typical process	Appliance	Limitation
Free-flow molding	Pouring a ceramic paste with fluidity into a mold cavity or attaching it to the surface of a model without external force, curing it only by changing the temperature (cooling or heating), or by reaction, or by solvent evaporation, to form a product with the shape of the model.	Grouting, tap casting, slip casting	Castings with a wider and thicker internal cavity shape.	Blanks with high water content, uneven density, easy sintering deformation
Pressure flow molding	Ceramic slurry prepared by mixing and granulation of ceramic powder and plasticizer under the action of applied pressure into the mold, then curing and forming.	Injection molding, transfer molding	Superalloy castings with complex and fine internal cavity shapes, directionally solidified and single crystal hollow blades.	Limited by traditional mold, long cycle time and high cost
Dry molding	Ceramic particles are mixed with the binder, then added to the mold and pressed into shape under high pressure.	Dry pressing, isostatic pressing	Suitable for the preparation of various ceramic products with small cross-section thickness.	Only simple shapes can be molded

喷印 (three-dimensional printing, 3DP)、立体光固化 (stereo lithography apparatus, SLA) 和直写自由成型 (direct ink writing, DIW) 等。其中, DIW 和 SLA 由于具有工艺简单且成本低等的优点, 是陶瓷型芯增材制造直接成形工艺的首选。

DIW 是一种浆料直挤出逐层叠加成形的制造工艺(图 8a)^[47]。具有工艺过程简单、成本低、可制备复杂结构等优点, 可制备复杂结构陶瓷型芯, 其关键在于直写浆料的设计。浆料应具有剪切稀化的流变行为, 并在挤出后能立即凝固。华中科技大学 Tang 等人^[48]优化 Al₂O₃ 陶瓷浆料体系, 以聚乙烯吡咯烷酮作为粘结剂、MgO 作为增强剂实现了 Al₂O₃ 陶瓷浆料的自支撑, 满足 DIW 工艺要求, 并以此制备出室温弯曲强度 38.24 MPa、烧结收缩率 5.54% 和开孔率 40.01% 的 Al₂O₃ 基陶瓷型芯, 满足合金铸造的需求。中国矿业大学 Mu 等人^[49]通过 DIW 工艺制备出弯曲强度为 11.68 MPa, 收缩率为 16.72% 的 CaO 基陶瓷型芯。且 DIW 工艺制备陶瓷零件的表面精度由喷嘴的尺寸决定, 高固相含量的浆料粘度较高, 因此喷嘴孔径较大, 导致坯体表面质量低(图 8b)^[50]。表面粗糙度可达 5~20 μm^[51]。

SLA 是一种以液态光敏树脂材料作为成形材料的激光增材制造技术, 具体成形原理为: 材料在激光的辐照下发生化学反应转化为固态材料, 进而逐层叠加成形(图 8c)^[47]。SLA 最大的优点在于使用直径小的激光束(通常在几十微米左右), 制备的陶瓷坯体精度非常高, 内应力小, 均匀度高, 通过后处理可获得高性能陶瓷制品。美国密歇根大学 Bac 等人^[11]利用 SLA 制备了涡轮叶片精密铸造用 SiO₂ 基陶瓷型芯型壳, 克服了复杂陶瓷型芯整体成形的瓶颈, 并简化了精密铸造工艺。SLA 工艺存在浆料

高固相含量与低粘度的矛盾, 提高浆料固相含量可以提高型芯性能, 但会提高浆料粘度, 增加打印难度。可以向浆料中添加分散剂以降低陶瓷浆料的黏度, 常见的分散剂包括柠檬酸铵、聚丙烯酸盐(如聚丙烯酸钠和聚丙烯酸铵)、季铵盐、硅烷偶联剂及各种高分子分散剂(超分散剂)等。也有研究人员对陶瓷粉体预处理以降低陶瓷浆料粘度, 如山东大学 Xing 等人^[52]使用表面活性剂硅烷偶联剂 KH550、KH560 和硬脂酸对 Al₂O₃ 粉末进行表面处理, 成功降低高固相含量 Al₂O₃ 陶瓷浆料的粘度, 提高浆料的可打印性能。但 SLA 工艺层与层之间结合较差, 易出现层状裂纹(图 8d)^[53], 严重降低型芯力学性能。增材制造工艺直接用于陶瓷型芯的制备, 通常需要借助大量有机粘结剂, 坯体致密度不高, 存在较大的烧结收缩, 且力学性能不突出并存在各向异性, 虽然可以满足复杂形状的需求, 但不能保证陶瓷制品的性能, 无法满足 HIP 陶瓷型芯的性能要求。

为此, 清华大学 Guo 等人^[54]提出将增材制造 SLS 技术引入到凝胶注模成形中, 首次形成了 AM/GC 复合成形工艺的概念(图 9a)^[55], 并利用该工艺成功制备出复杂形状陶瓷。通过 SLS 技术制造复杂形状聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 模具, 将高固相低粘度陶瓷浆料注入 PS 模具中固化成形, 在后续的脱脂阶段 PS 模具被烧除而无须脱模, 再经烧结后得到形状复杂的陶瓷致密体。但由于 SLS 制件精度和表面质量不高, 为适应精密件的制造, 研究学者们将目光转向了成形精度更高的 SLA。西安交通大学 Wu 等人^[56]提出并开发了一种将 SLA 与 GC 相结合用于陶瓷型芯的制备工艺, 利用 SLA 制备高精度树脂模具, 制备出高精度复杂陶瓷型芯, 型芯烧结收缩仅 0.25%, 结构和尺寸精度满足燃气

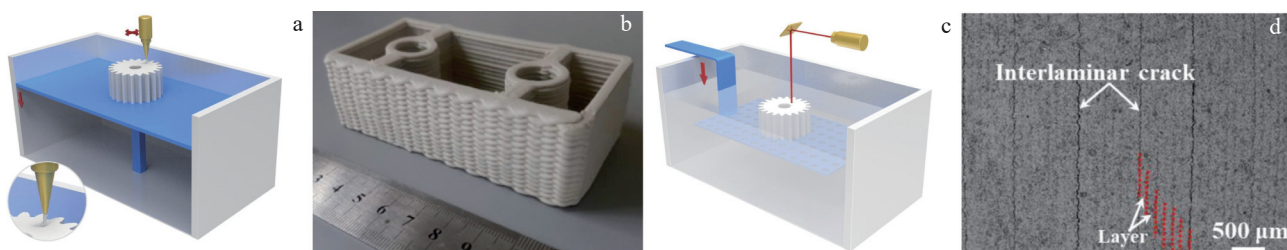


图8 陶瓷增材制造工艺示意图及其缺陷

Fig.8 Schematic diagrams of additive manufacturing process of ceramic (a, c) and its defects (b, d): (a) DIW process^[47], (b) low surface quality of ceramic parts prepared by DIW^[50], (c) SLA process^[47], and (d) laminar cracks generated in ceramic parts prepared by SLA^[53]

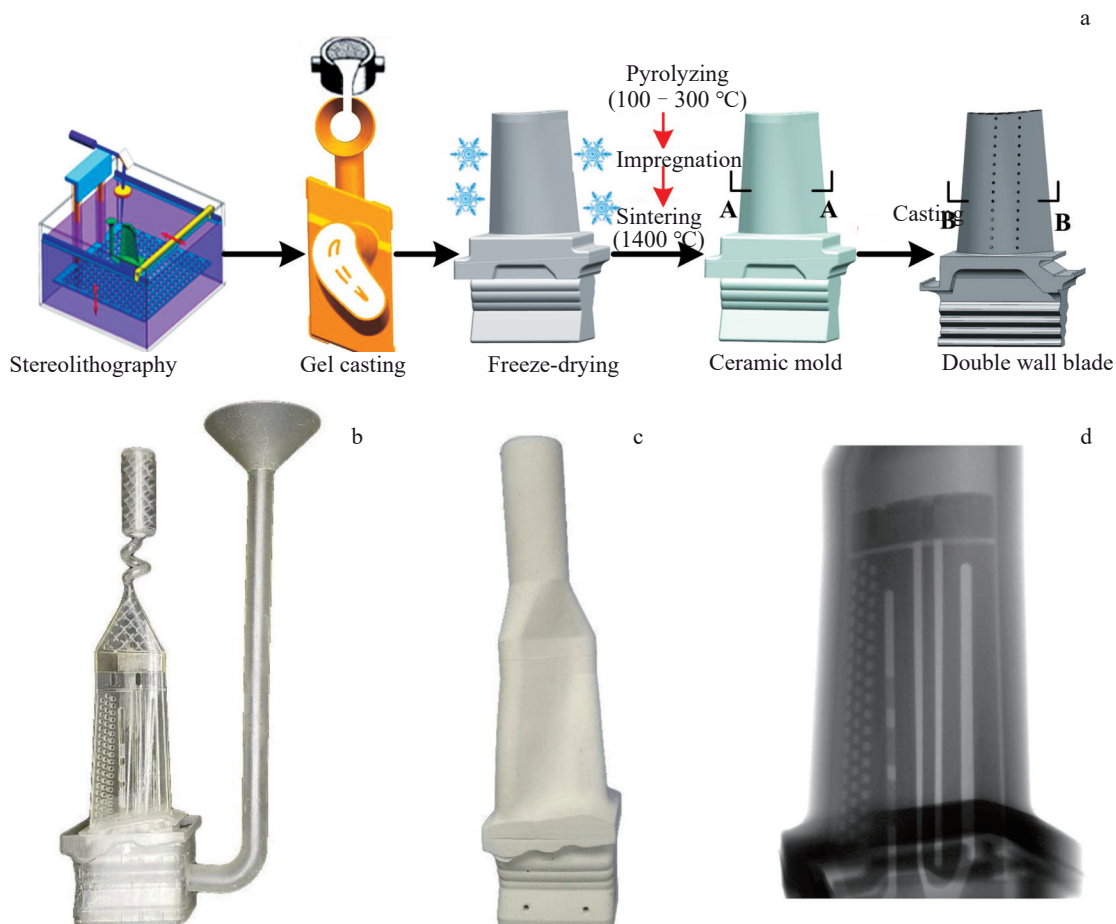


图9 AM/GC工艺流程示意图及一些典型产品

Fig.9 Schematic diagram of AM/GC process (a)^[55], GC resin mold prepared by SLA process (b)^[57], integrated ceramic core shell prepared by the GC process (c)^[57], and ceramic core structure (d)^[57]

轮机叶片的精密铸造要求。图9b~9d分别是AM/GC工艺所用树脂模具、AM/GC工艺制备的一体化氧化铝陶瓷型壳型芯和型芯结构^[57]。武汉理工大学Liu等人^[58]利用SLA/GC技术制备氧化锆基全陶瓷牙,致密度达到98.6%,弯曲强度高达1170 MPa,结构和性能都满足种植牙的使用要求。西安交通大学Yang等人^[59]采用SLA/GC复合工艺制备CaO基陶瓷型芯,具有极

低的烧结收缩(0.6%)。表5比较了不同陶瓷型芯制造工艺的特征^[60],AM/GC复合成形工艺充分吸收了两者的优点,既继承了增材制造工艺快速成形复杂结构的特点,又保留了凝胶注模工艺低收缩、成品质量高的优点,在复杂形状、高性能陶瓷型芯的制备上具有较大的应用潜力,是可行性最高的HIP用陶瓷型芯的制备工艺。

表5 不同陶瓷型芯制造工艺的特征
Table 5 Characteristics of different fabrication processes of ceramic core^[60]

Characteristic	DIW	SLA	SLA/GC
Precision/ μm	about 500	50–200	50–200
Size/mm	100–1000	50–300	50–600
Surface quality	Low	High	High
Forming efficiency	High	Medium	Medium
Sintering shrinkage	High	High	Low
Mechanical property	Anisotropic	Anisotropic	Isotropic

3.2 复杂高精度陶瓷型芯的烧结与后处理方法

烧结后陶瓷型芯内部普遍存在较多孔隙(>10%),且难以通过再次无压烧结进一步致密化,但可通过后处理填充部分孔隙,达到提高致密度的目的。其中最常见的后处理工艺是浸渍强化和热等静压。

浸渍强化工艺原理是将纳米颗粒通过溶液在真空条件下浸入型芯内部孔隙中,从而提高型芯的致密度,提高型芯的力学性能,浸渍强化陶瓷型芯流程如图 10 所示^[61]。华中科技大学 Zheng 等人^[62]以纳米硅溶胶对 SiO₂ 基型芯进行浸渍强化,浸渍 2 h 后型芯的开口孔隙率从 53% 降低至 39%,显著提高型芯致密度,并且型芯在

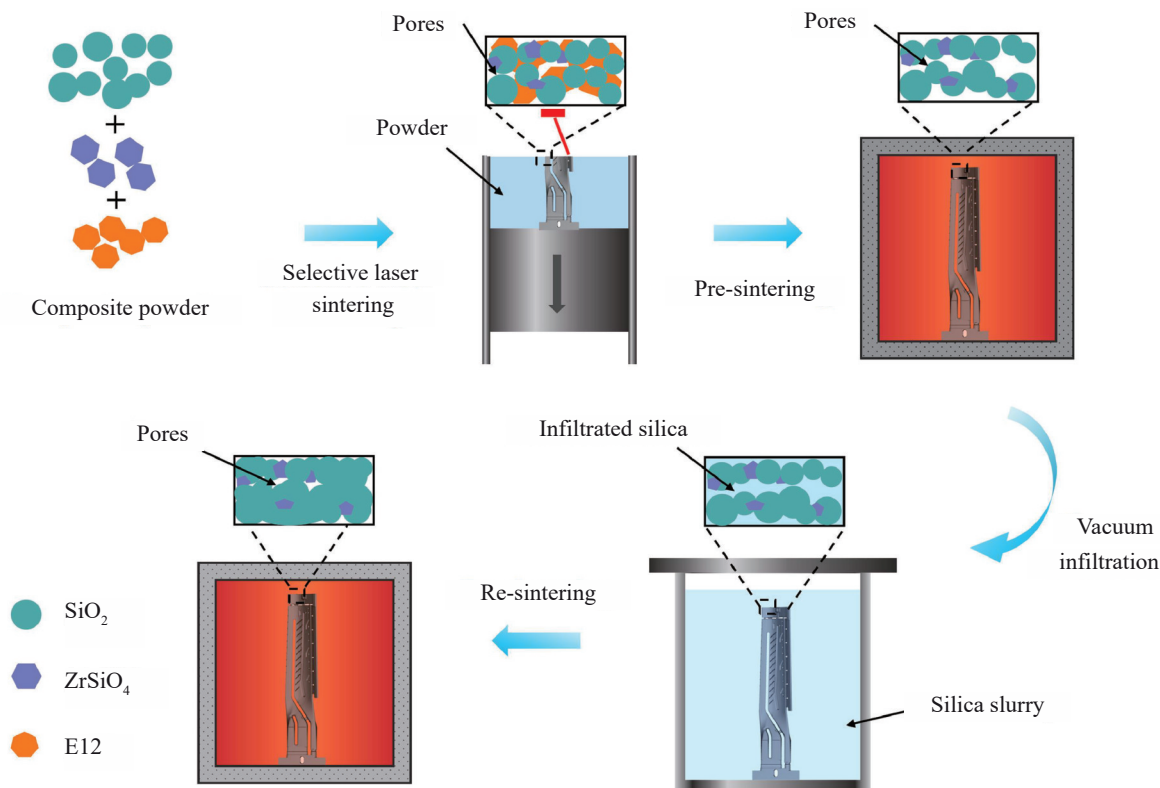


图 10 浸渍强化工艺流程示意图
Fig.10 Schematic diagram of the impregnation enhancement process^[61]

1550 ℃下挠度从 10 mm 降低至 0.31 mm。韩国能源研究所 Kim 等^[63]使用纳米 Al₂O₃ 胶体浸渍强化 SiO₂ 基陶瓷型芯,浸渍 300 min 后 SiO₂ 基陶瓷型芯开口孔隙率从 2.77% 降低至 0.52%,型芯室温抗弯强度从 3 MPa 提高至 10 MPa。浸渍强化具有成本低、工艺过程简单且能显著降低陶瓷型芯孔隙率,在提高 HIP 用陶瓷型芯的致密度上有较大的应用潜力。

热等静压后处理基本原理是预烧结后的陶瓷坯体在高温和均衡的高压下再次致密化。在加热坯体的同时施加压力,明显增大了烧结推动力。热等静压加大了坯料颗粒间的接触,加速了颗粒的破碎、重排、溶解与扩

散;加快了晶界的滑移,加速了颗粒的塑性变形和塑性流动;加大了空位浓度梯度,加速了空位的扩散速率,使烧结过程的决定因素由常压烧结时的扩散控制,转变为塑性流动。因此,热等静压能有效提高陶瓷型芯致密度,并有效地控制坯体的显微结构。如日本上智大学 Itatani 等人^[64]使用无压烧结的 MgO 压坯通过热等静压烧结制备透明 MgO 陶瓷,预烧结后的 MgO 坯体在经过 195 MPa、1500 ℃热等静压烧结后,致密度高于 99.9%。该工艺成本较高且工艺复杂,但能够实现接近全致密陶瓷的烧结,有望提高 HIP 用陶瓷型芯的致密度。

4 总结与展望

HIP 工艺能够使制件具有与锻件相当的优良力学性能,目前常应用于军事航空等领域,用于制造航空发动机、涡轮机中的高性能复杂零部件。美国 SSME、法国火神发动机、俄罗斯 RD-180 等发动机涡轮泵单元、泵壳、阀体等部件均采用 HIP 工艺制备^[3]。HIP 工艺可提高轻质脆性材料铍的延性,大幅降低生产成本,提升其在航空航天领域的竞争力^[65]。但金属型芯存在的缺陷制约具有复杂内腔结构零件的成形,陶瓷型芯替代金属型芯有望解决上述问题,推动使 HIP 工艺向复杂内腔结构成形发展。

但现有陶瓷型芯的溶失性能和强度协同表现不能满足 HIP 工艺的要求,因此仍未见将陶瓷型芯应用到 HIP 中的报道。为了破除陶瓷型芯在 HIP 工艺中应用的壁垒,必须根据不同陶瓷材料的性质对型芯的高温强度和溶失性能两方面进行优化。针对溶失性能较好但高温力学性能较弱的 SiO₂ 基陶瓷型芯,可通过添加强化相和改进工艺进行强化。Al₂O₃ 基陶瓷型芯力学性能极佳但溶失性能较差的,可通过添加易溶失相、造孔剂等方式提高。溶失性极佳的 CaO、MgO 基陶瓷型芯则需要通过添加剂抑制其吸水性,保证陶瓷型芯在使用前不因吸水而失效,并通过矿化剂降低型芯烧结温度。为了使陶瓷型芯满足 HIP 工艺的发展要求,可从以下 3 个方面开展工作:

1) 材料选择及工艺探索。目前成熟的陶瓷型芯体系通常应用于铸造工艺,在体系形成之初就服务于铸造,根据铸造的工艺要求进行设计,例如对型芯的透气性等有一定的要求。等静压工艺条件与铸造不同,对型芯的性能要求也不同,需要根据 HIP 的工艺要求,设计寻找匹配的陶瓷型芯体系与工艺,包括陶瓷型芯材料及与其配套的生产强化工艺。

2) 复杂陶瓷型芯成形技术优化。随着零件结构日益复杂,陶瓷型芯也愈加复杂,传统型芯制备技术已经无法满足复杂型芯的生产制备要求。目前陶瓷增材制造技术能够成形任意复杂的陶瓷件,但存在制件力学性能仍不能满足 HIP 需求的问题,需要开发合适的补强和后处理工艺,使其能够满足 HIP 的工艺条件。

3) HIP 陶瓷型芯收缩模拟预测。陶瓷型芯难以达到 100% 的致密度,在 HIP 过程中不可避免产生体积收缩,需要对陶瓷型芯的收缩做出模拟预测,更加科学地对陶瓷型芯设置尺寸补偿,提高 HIP 成形精度。

参考文献 References

- [1] Atkinson H V, Davies S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31: 2981
- [2] Ma Yunzhu, Wang Jianning, Liu Wensheng et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(7): 2393

- [3] Qian M, Froes F H. *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*[M]. Oxford: Elsevier Butterworth Heinemann, 2015
- [4] Baccino R, Moret F, Pellerin F et al. *Materials & Design*[J], 2000, 21(4): 345
- [5] Bassini E, Vola V, Lorusso M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 695: 55
- [6] Wang Min(汪敏). *A Multi Scale Numerical and Experimental Study of Ti6Al4V Powders Hot Isostatic Pressing*(Ti6Al4V 合金粉末热等静压成形多尺度数值模拟与实验研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019
- [7] Cai C, Song B, Wei Q S et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48: 34
- [8] Bassini E, Iannucci L, Lombardi M et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 271: 476
- [9] Wereszczak A A, Breder K, Ferber M K et al. *Journal of Materials Science*[J], 2002, 37: 4235
- [10] Li Fengguang(李风光). *Study on Fabrication and Properties of High-Porosity Alumina-Based Ceramic Core*(高气孔率氧化铝基陶瓷型芯的制备与性能研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017
- [11] Bae C J, Halloran J W. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2011, 8(6): 1255
- [12] Jiang Bujun(姜不屈). *Investment Casting*(熔模精密铸造)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005
- [13] Xu Sufang(许素芳). *Preparation of Easy-Collapsible Alumina Based Ceramic Cores*(易溃散性氧化铝基陶瓷型芯的制备)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [14] Zhang Wei(张伟), Zhang Yujun(张玉军), Chen Kun(陈坤). *Ceramic*(陶瓷)[J], 2007(12): 8
- [15] Xu Z L, Zhong J W, Su X L et al. *Ceramics International*[J], 2018, 44(1): 394
- [16] Kazemi A, Faghihi-Sani M A, Nayyeri M J et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 1093
- [17] Zygmuntowicz J, Piątek M, Miazga A et al. *Processing and Application of Ceramics*[J], 2018, 12(2): 111
- [18] Callister Jr W D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*[M]. Hoboken: Wiley, 2007
- [19] Liu F C, Fan Z T, Liu X W et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2016, 86: 1235
- [20] Fang Junmin(方军民), Yu Jianbo(余建波), Yang Zhigang(杨治刚) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2013, 62(7): 628
- [21] Zhao Xiaozhong(赵效忠). *Preparation and Use of Ceramic Cores*(陶瓷型芯的制备与使用)[M]. Beijing: Science Press, 2013
- [22] Xu Zilin(许自霖), Zhong Jiangwei(钟江伟), Su Xianglin(苏香林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 803
- [23] Pan Z P, Guo J Z, Li S M et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(1): 548

- [24] Zhao G, Hu K H, Feng Q *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(12): 17719
- [25] Li Q L, Liang J J, Zhang Y L *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 208: 114342
- [26] Kim Y H, Yeo J G, Lee J S *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(13): 14738
- [27] Zhou Yuhao(周宇豪), Xuan Weidong(玄伟东), Duan Fangmiao(段方苗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1396
- [28] Xu X Q, Niu S X, Wang X G *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(15): 19283
- [29] Chen X, Liu H Y, Zheng W L *et al. Ceramics-Silikáty*[J], 2020, 64(1): 40
- [30] Li X, Yao J S, Tang D Z *et al. Advanced Functional Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2017*[C]. Singapore: Springer, 2018: 599
- [31] Khamkongkhaeo A, Bootchanont A, Klysubun W *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(1): 1356
- [32] Abu-Lebdeh T M, Damperty R, Ungureanu L M *et al. Journal of Composites Science*[J], 2022, 6(4): 113
- [33] Afazov S, Roberts A, Wright L *et al. Progress in Additive Manufacturing*[J], 2022, 7: 289
- [34] Tang W Z, Zhao T, Dou R *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(11): 15218
- [35] Li H, Liu Y S, Colombo P *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(19): 27668
- [36] Yang Zhigang(杨治刚), Zhao Zhijia(赵志佳), Yu Jianbo(余建波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 515
- [37] Jiang W G, Li K W, Xiao J H *et al. Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2017, 5(4): 410
- [38] Zhu Wenjie(朱文杰). *Study on Preparation and Properties of Water Soluble Fine Ceramic Cores for Casting Aluminum Alloys* (铸造铝合金用水溶性精密陶瓷型芯制备与性能研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2018
- [39] Liu F C, Jiang P, Huang Y *et al. Composite Structures*[J], 2018, 201: 553
- [40] Huang J F, Liu F C, Mu Y P *et al. 3D Printing and Additive Manufacturing*[J], 2024, 11(5): 1691
- [41] Zhu W J, Tian G Q, Lu Y *et al. Advances in Manufacturing*[J], 2019, 7: 353
- [42] Pan Zhengwu(潘正武). *Study on the Influence of Raw Material Particle Gradation and Mineralizer on the Properties of Magnesium-Based Ceramic Core*(原料颗粒级配和矿化剂对镁基陶瓷型芯性能影响的研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2021
- [43] Zhao H P, Ye C S, Fan Z T *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(15): 5119
- [44] Yang L, Tang S Y, Li G J *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(6): 7681
- [45] Zhou Guangyu(周光玉). *Study on Preparation and Properties of Magnesium-Based Ceramic Core*(镁基陶瓷型芯的制备与性能研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2019
- [46] Young A C, Omatete O O, Janney M A *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1991, 74(3): 612
- [47] Chen Z W, Li Z Y, Li J J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(4): 661
- [48] Tang S Y, Yang L, Liu X W *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(15): 5758
- [49] Mu Y P, Liu F C, Zhang C *et al. Ceramics International*[J], 2023, 49(23): 38623
- [50] Shahzad A, Lazoglu I. *Composites Part B: Engineering*[J], 2021, 225: 109249
- [51] Tang Shiyan(唐世艳). *Study on the Precision Control and Characteristics of the Layered Extrusion Forming Casting Ceramic Mold or Core*(分层挤出成形铸造用陶瓷型芯的精度控制及特性研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021
- [52] Xing H Y, Zou B, Lai Q G *et al. Powder Technology*[J], 2018, 338: 153
- [53] Li Q L, Qiu Y X, Hou W Q *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 164: 215
- [54] Guo D, Cai K, Nan C *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47(6): 383
- [55] Chen Y, Lu Z L, Miao K *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(12): 7564
- [56] Wu H H, Li D C, Tang Y P *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(18–19): 5886
- [57] Xu W L, Lu Z L, Tian G Q *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 271: 615
- [58] Liu K, Zhang K, Bourell D L *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(17): 21556
- [59] Yang Q, Zhu W J, Lu Z L *et al. Materials*[J], 2019, 12(6): 934
- [60] Sun Dong(孙冬), Chen Shuang(陈双), Shi Yusheng(史玉升) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2022, 49(12): 134
- [61] Zhang J, Wu J M, Liu H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 157: 71
- [62] Zheng W, Wu J M, Chen S *et al. Additive Manufacturing*[J], 2021, 48: 102396
- [63] Kim Y H, Yeo J G, Choi S C. *Ceramics International*[J], 2016, 42(7): 8878
- [64] Itatani K, Tsujimoto T, Kishimoto A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26(4–5): 639
- [65] Xu Demei(许德美), Li Feng(李峰), Li Meisui(李美岁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2819

Prospect and Outlook of Ceramic Cores in Hot Isostatic Pressing Process

Lu Jiahao, Cai Jili, Cai Chao, Shi Yusheng

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Hot isostatic pressing combined with mold control technique can achieve near-net shaping of complex high-performance components. The mold core is crucial for controlling the internal structural accuracy of the formed parts. Presently, mold cores predominantly employ metallic materials. However, these metallic cores are susceptible to substantial deformation under elevated temperatures and pressures. The removal of acid-induced corrosion is not only inefficient but also environmentally unsound. The diffusion of foreign elements from the metal mold cores results in contamination of parts. Additionally, issues such as embedding of forming powder into the surface lead to poor surface quality of the parts. These problems hinder the development of hot isostatic pressing to the forming of complex internal cavity parts. Ceramic mold cores exhibit low chemical reactivity and minimal interdiffusion with metal elements. Its high temperature hardness and stiffness confer resistance to deformation, and its core removal rate is high under alkaline conditions. The above advantages offer a potential solution to issues caused by metal cores. Based on representative literature and research advancements in the field of ceramic mold cores for casting, this paper focuses on analyzing the synergistic relationship between the mechanical and dissolution properties of ceramic mold cores used in hot isostatic pressing. This paper provides a detailed introduction and comparison of the optimization strategies for mechanical properties, dissolution performance, and moisture resistance of silicon oxide, aluminum oxide, calcium oxide, and magnesium oxide-based ceramics used in hot isostatic pressing cores. This paper also explores complex high-precision structural formation, sintering, and post-processing methods. Additionally, it anticipates challenges and future directions for the application of ceramic cores in the near-net shaping hot isostatic pressing process.

Key words: hot isostatic pressing; near-net shaping; ceramic core; performance enhancement

Corresponding author: Cai Chao, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: chaocai@hust.edu.cn