



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106903261 B

(45)授权公告日 2020.05.26

(21)申请号 201611016024.1

(22)申请日 2016.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106903261 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(30)优先权数据
14/945602 2015.11.19 US

(73)专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 杨熙 J.T.勒曼 A.Y-C.库 T.李
J.P.波林格

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 徐晶 周李军

(51)Int.Cl.

B22C 1/08(2006.01)

B22C 1/18(2006.01)

B22C 9/04(2006.01)

C04B 35/101(2006.01)

C04B 35/66(2006.01)

(56)对比文件

CN 104923716 A, 2015.09.23,

US 4247333 A, 1981.01.27,

US 2008078520 A1, 2008.04.03,

US 2008135721 A1, 2008.06.12,

US 2004166243 A1, 2004.08.26,

US 2015306657 A1, 2015.10.29,

审查员 陈轶鑫

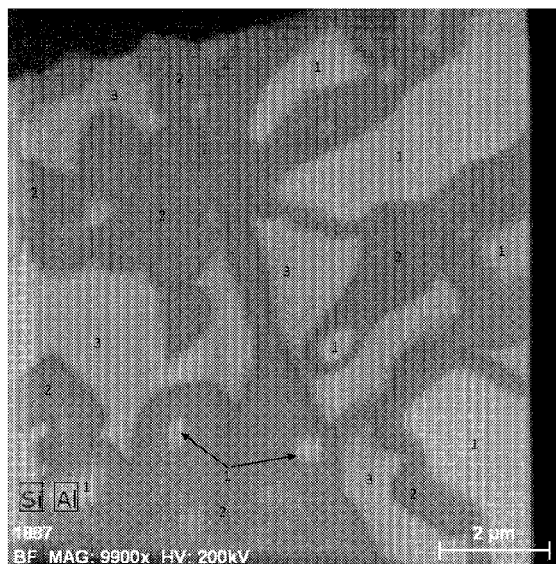
权利要求书1页 说明书18页 附图7页

(54)发明名称

用于在熔模铸造中使用的芯的组合物

(57)摘要

本公开通常涉及主要包含莫来石的陶瓷芯，其来源于包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的前体。游离氧化硅存在于所述陶瓷体中，但大部分不与在熔模铸造中使用的金属合金反应。还公开了制造铸造金属制品的方法。



1. 产生用于熔模铸造反应性金属的陶瓷芯的方法,所述方法包括:
 - a. 将包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的浆料注入模具中;和
 - b. 使所述浆料热转化成陶瓷芯,其中所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和最高可达11重量%的游离氧化硅;
其中在浆料中的氧化铝颗粒相对于总氧化铝颗粒+硅氧烷粘合剂的重量%为67.6重量%-90重量%。
2. 权利要求1的方法,其中所述热转化在1400°C-1700°C的温度下发生。
3. 权利要求1的方法,其中所述陶瓷芯含有0.1重量%-6重量%的游离氧化硅。
4. 权利要求1的方法,其还包括在所述陶瓷芯的基本整个表面上施用氧化物,其中所述氧化物具有比氧化硅的标准生成吉布斯自由能小的标准生成吉布斯自由能。
5. 权利要求4的方法,其中所述氧化物包含钇、锆或铝。
6. 权利要求5的方法,其中所述氧化物选自氧化钇、硅酸钇和氧化钇铝中的至少一种。
7. 权利要求4的方法,其中所述施用通过在包含钇、锆或铝的氧化物的溶液或悬浮液中浸涂所述陶瓷芯;或将包含钇、锆或铝的氧化物的溶液或悬浮液喷雾或刷涂到所述陶瓷芯的表面上来实现。
8. 权利要求1的方法,其中所述模具为一次性芯模。
9. 制造铸造金属制品的方法,其包括使熔融反应性金属与包含莫来石、氧化铝和最高可达11重量%的游离氧化硅的陶瓷芯接触,其中所述陶瓷芯根据权利要求1的方法得到;和使所述反应性金属凝固。
10. 权利要求9的方法,其中所述陶瓷芯还包含在所述陶瓷芯的基本整个表面上的氧化物,其中所述氧化物具有比氧化硅的标准生成吉布斯自由能小的标准生成吉布斯自由能。
11. 权利要求9的方法,其中所述反应性金属选自包含镍和钇的合金。
12. 权利要求10的方法,其中所述反应性金属选自包含镍和钇的合金。
13. 权利要求10的方法,其中所述氧化物包含钇、锆或铝。
14. 权利要求13的方法,其中所述氧化物选自氧化钇、硅酸钇和氧化钇铝中的至少一种。
15. 权利要求9的方法,其中所述陶瓷芯使用一次性芯模形成。
16. 陶瓷芯,其包含莫来石、氧化铝和最高可达11重量%的游离氧化硅及布置在所述陶瓷芯的基本整个表面上的氧化物;其中所述陶瓷芯根据权利要求1的方法得到。
17. 权利要求16的陶瓷芯,其中所述氧化物包含钇。
18. 权利要求17的陶瓷芯,其中所述氧化物为 Y_2O_3 。

用于在熔模铸造中使用的芯的组合物

技术领域

[0001] 本公开通常涉及用于熔模铸造芯的组合物及其制造方法。在一些特定的实施方案中,本公开涉及芯,所述芯包含氧化铝、氧化硅、莫来石和在一些情况下在所述芯的表面上的氧化物。

背景技术

[0002] 熔模铸造常常利用芯以在铸造金属内产生内部通道。将熔融金属或合金注入含有芯的铸模中。在金属凝固之后,移除芯,留下内部通道。内部通道的构造由芯的特点决定。

[0003] 通过注射成型及其他常规方法形成的芯可产生简单的中空通道结构。然而,在一些应用中,诸如用于燃气涡轮机的铸造叶片,由于其改善的叶片性能而需要更复杂的通道几何形状,其中空气吹过铸造叶片的中空通道以便冷却。改善的叶片冷却性能可采用减少冷却气流的形式,这允许增加用于燃烧的空气的利用度且因此增加发动机推力。较高的叶片冷却性能允许燃烧器操作温度增加且热力学效率改善,这产生较好的燃料比耗,同时仍然维持涡轮机叶片部件温度在耐用性的可接受范围内。用于涡轮机叶片冷却回路的尤其有用的通道几何形状例如描述在US 5,660,524、US 6,036,441、US 6,168,381、US 6,595,748和US 6,832,889中。对于在涡轮机叶片中的这些代表性冷却回路的商业实施的主要限制在于不能通过常规模制技术将必要的陶瓷芯作为单件式制品产生。对所关注的冷却回路几何形状的检查显示不存在单个分型线,其允许可分离半模的构造能够在不破坏所形成结构的部件的情况下移除模制部件。因此,用以产生这些复杂冷却回路的芯的生产需要精心设计的多步方法,其中几何形状分解成若干可模制部分,其各自拥有分开的模制工具。随后单独模制部分在模制并焙烧之后组装,其中伴随着用于精确熔模铸造的芯产率降低,这归因于在部件之间的配准(registry)损失。由于多个模制工具的资金成本、芯修整和组装所需要的手工作业及由于在多件芯组合件的铸造期间较差的尺寸公差和机械稳定性引起的净铸成率的进一步降低,多件方法也更加昂贵。

[0004] 产生具有简单通道构造和复杂通道构造两者的芯的一种方法是用在例如US 7,487,819中描述的一次性芯模(DCD)。该芯通过将含有陶瓷颗粒和有机粘合剂的浆料注入一次性芯模中形成。随后将浆料固化且随后焙烧以产生凝固的陶瓷芯。该一次性芯模可在芯焙烧过程之前或期间或之后例如通过化学、热或机械方法移除。

[0005] 在熔模铸造工业中使用的陶瓷芯材料常常主要由氧化硅(SiO_2)制造。氧化硅由于其低热膨胀系数、高温尺寸稳定性及其自铸件中移除的容易性而成为在熔模铸造中常用的芯材料。通过熔模铸造制造的制品为铸造金属或金属合金。在一些情况下,该金属可与常规的基于氧化硅的陶瓷芯反应。因此,已知使用含有氧化硅的芯材料来铸造反应性金属是成问题的,因为氧化硅可在铸造过程期间与某些金属反应。

[0006] 将钇加到合金中是改善镍基超合金在涡轮机翼面的工作温度下的抗氧化性的一种方法。然而,钇可在铸造期间与氧化硅反应,引起在合金中的钇消耗并将折损(debit)机械性质的组分引入合金中。在使用氧化硅芯来铸造这些(反应性)镍基超合金方面存在重大

限制。

[0007] 氧化铝和氧化钇材料已经用于铸造,以降低或消除该反应性问题。例如,氧化铝的反应性不如氧化硅。然而,针对加工所需要的较高温度而言,氧化铝比氧化硅材料更难加工。由于相对于氧化硅而言的较高热膨胀系数,这引入了尺寸公差的问题。氧化铝芯由于其较低溶解度和/或浸出率也可需要更极端的浸出条件以便在铸造之后将其移除。这些约束同样适用于通过诸如注射成型的常规方法形成的陶瓷芯以及通过DCD方法形成的那些。

[0008] 诸如US 4,837,187和US 5,409,871及US 5,580,837的用于铸造反应性合金的现有技术氧化铝芯组合物是已知的且由氧化铝及在热塑性有机聚合物粘合剂中的其他陶瓷添加剂组成。聚合物粘合剂在室温下为固体且必须在高温下以熔融状态混合。这些组合物接着用于高压树脂转移模制工艺中,这也必须在高温下发生。4,837,187专利采用乙烯-乙酸乙烯酯聚合物及石蜡混合物,将其混合并在80-125°C下及在200-1500磅/平方英寸压力下模制。5,409,871和5,580,837专利公开了一种亲水及疏水粘合剂-陶瓷粉末混合物,其必须通过在200°C下混合并注入而相容,如在专利US 5,332,537中所述。该混合物具有5-300Pa-sec的比较低的粘度,但依靠加热到该高温,从而在使用期间达到该粘度并维持混合物均质性。在能量消耗下运转该工艺以维持芯混合物和注入工艺设备处于大大高于周围环境的温度导致其不仅成本高,而且也与使用在高于约60°C下损失其刚性的短效有机聚合芯模不相容。这些情况中一个也没有教导具有与DCD工艺相容的性质的低反应性或非反应性芯组合物的形成或用途,其理想地在周围室温或大致周围室温下且在< 100磅/平方英寸的压力下实施。

[0009] 虽然对于含Y的反应性合金实施在外壳中的金属的相对侧上使用Y₂O₃涂层,但是对于纯Y₂O₃芯似乎不存在任何最佳实施的技术。另外,对于非反应性芯,氧化钇不是理想的材料。相对于氧化铝或氧化硅,稀土氧化物的成本高得多(> 10X)。与氧化铝相比较,氧化钇由于较低的体积模量而具有较低芯强度。氧化钇在具有强苛性碱水溶液的常规加压高压釜中也显示不良的浸出。另外,氧化钇显示高热膨胀,CTE为7ppm (与氧化铝一样)。

[0010] Bochiechio (US 2014/0182809)教导含莫来石和含金属的芯用于熔模铸造的用途。US 2014/0182809关注于使用这些组合物以紧密匹配陶瓷材料与耐火金属组分的热膨胀系数,且并未教导具有这些组合物的反应性合金的铸造。与此相反,其容许高达60重量%氧化硅为本领域的普通技术人员指示出并未预料到反应性合金的铸造。与Bochiechio完全相反,本公开使用适合铸造反应性合金的芯。

[0011] 因此,需要与DCD工艺相容以便产生可产生具有使用反应性金属和合金制成的复杂内部通道结构的铸造制品的芯的低反应性材料体系。

发明内容

[0012] 第一方面,本公开提供产生用于熔模铸造反应性金属的陶瓷芯的方法。该方法包括将包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂混合物的浆料注入模具中;并使所述浆料热转化成陶瓷芯。所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅。

[0013] 第二方面,本公开提供制造铸造金属制品的方法。所述方法包括使熔融反应性金属与包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅的陶瓷芯接触。在一些实施方案中,所述陶瓷芯在其基本整个表面上具有氧化物。所述氧化物具有小于氧化硅的标准生成吉布

斯自由能的标准生成吉布斯自由能。所述反应性金属随后凝固。

[0014] 第三方面,本公开提供陶瓷芯,其通过混合硅氧烷粘合剂与氧化铝颗粒以形成浆料并通过热处理使包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的浆料转化成莫来石而形成。所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯在其基本整个表面上具有氧化物。

[0015] 第四方面,本公开提供铸造金属制品,其通过使熔融反应性金属与陶瓷芯接触形成,所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅。

[0016] 第五方面,本公开提供陶瓷芯,其包含莫来石、氧化铝和高达11重量%游离氧化硅及布置在所述陶瓷芯的表面上的氧化物。

[0017] 本发明还提供以下方面:

[0018] 方面1. 产生用于熔模铸造反应性金属的陶瓷芯的方法,所述方法包括:

[0019] a. 将包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的浆料注入模具中;和

[0020] b. 使所述浆料热转化成陶瓷芯,

[0021] 其中所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅。

[0022] 方面2. 方面1的方法,其中所述热转化在1400°C-1700°C的温度下发生。

[0023] 方面3. 方面3的方法,其中所述陶瓷芯含有0.1重量%-6重量%的游离氧化硅。

[0024] 方面4. 方面1的方法,其还包括在所述陶瓷芯的基本整个表面上施用氧化物,其中所述氧化物具有比氧化硅的标准生成吉布斯自由能小的标准生成吉布斯自由能。

[0025] 方面5. 方面4的方法,其中所述氧化物包含钇、锆或铝。

[0026] 方面6. 方面5的方法,其中所述氧化物选自氧化钇、硅酸钇和氧化钇铝中的至少一种。

[0027] 方面7. 方面4的方法,其中所述施用通过在包含钇、锆或铝的氧化物的溶液或悬浮液中浸涂所述陶瓷芯;或将包含钇、锆或铝的氧化物的溶液或悬浮液喷雾或刷涂到所述陶瓷芯的表面上来实现。

[0028] 方面8. 方面1的方法,其中所述模具为一次性芯模。

[0029] 方面9. 制造铸造金属制品的方法,其包括使熔融反应性金属与包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅的陶瓷芯接触;和使所述反应性金属凝固。

[0030] 方面10. 方面1的方法,其中所述陶瓷芯还包含在所述陶瓷芯的基本整个表面上的氧化物,其中所述氧化物具有比氧化硅的标准生成吉布斯自由能小的标准生成吉布斯自由能。

[0031] 方面11. 方面9的方法,其中所述反应性金属选自包含镍和钇的合金。

[0032] 方面12. 方面10的方法,其中所述反应性金属选自包含镍和钇的合金。

[0033] 方面13. 方面10的方法,其中所述氧化物包含钇、锆或铝。

[0034] 方面14. 方面13的方法,其中所述氧化物选自氧化钇、硅酸钇和氧化钇铝中的至少一种。

[0035] 方面15. 方面9的方法,其中所述陶瓷芯使用一次性芯模形成。

[0036] 方面16. 陶瓷芯,其包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅及布置在所述陶瓷芯的基本整个表面上的氧化物。

[0037] 方面17. 方面16的陶瓷芯,其中所述氧化物包含钇。

[0038] 方面18. 方面17的陶瓷芯,其中所述氧化物为 Y_2O_3 。自本公开的各方面的以下详细描述并结合附图,将显而易见本公开的这些和其他目的、特点和优势。

附图说明

[0039] 图1为本文所述的陶瓷芯的一个实施方案的通过电子能量损耗谱 (EELS) 进行的元素分析的透射电子显微镜 (TEM) 亮场图像;

[0040] 图2示出以Ellingham型图的形式绘制为温度的函数的若干金属化合物对于常见反应性物类 O_2 标准化的 ΔG_f ;

[0041] 图3示出在1000°C下焙烧1小时的本发明的一个实施方案的X-射线衍射图;

[0042] 图4示出在1200°C下焙烧1小时的本发明的一个实施方案的X-射线衍射图;

[0043] 图5示出在1400°C下焙烧1小时的本发明的一个实施方案的X-射线衍射图;

[0044] 图6示出在1600°C下焙烧1小时的本发明的一个实施方案的X-射线衍射图;

[0045] 图7说明在不同温度下焙烧之后本发明的一个实施方案在室温下测量的本体密度和骨架密度;

[0046] 图8示出本发明的实施方案的布洛赫衰减固态魔角旋转 ^{29}Si 核磁共振 (NMR) 光谱;

[0047] 图9示出比较实施例在低和中等放大倍数下的扫描电子显微镜 (SEM) 图像;

[0048] 图10示出本发明的比较实施例和实施方案的中等放大倍数SEM显微镜图。

具体实施方式

[0049] 下文提供的各个实施方案有助于解释本公开的某些方面且不应该解释为限制本公开的范围。此外,在整个说明书和权利要求中使用的近似语言可用于修饰任何定量表述,这些表述可获准在不造成其相关的基本功能发生变化的条件下进行改变。因此,通过一个或多个术语例如“约”修饰的值不限于所指定的精确值。在一些情况下,近似语言可对应于用于测量所述值的仪器的精度。

[0050] 在以下说明书和权利要求书中,除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一”和“该”包括复数对象。如本文所用,术语“可”和“可为”表示在一组情况下事件的可能性;所说明性质、特征或功能的拥有;和/或通过表达与所限定动词相关的能力、性能或可能性中的一种或多种来限定另一动词。因此,使用“可”和“可为”指示所修饰术语显然适当、能够或适于所指示的容量、功能或用途,同时考虑到在一些情况下所修饰术语有时可能不适当、不能够或不合适的。

[0051] 在US 7,487,819中见到的一次性芯模和铸造方法的说明结合在本文中。需要形成陶瓷芯的方法,其与DCD方法具有相容性,其在铸造期间基本没有反应性且允许产生具有复杂内部形状的结构,同时具备通过熔模铸造形成的制品所寻求的与合金的相容性。概括地说,陶瓷芯应该满足以下标准:

[0052] 1) 由具有足够低的粘度以允许在薄壁一次性塑料铸模中低压注射成型而不会破裂或膨胀的浆料形成;

[0053] 2) 由具有足够高的粘度并产生应力以允许在注入之后操作并制造部件而没有导致陶瓷内含物的非均质性、差示收缩等的过度沉降的浆料形成;

[0054] 3) 在其生坯状态下具有足够的强度且在固化和焙烧期间具有足够低的收缩性以

可在良好尺寸公差产率下生产;和

[0055] 4) 满足必需的焙烧体的所有性质需求,诸如对于操作的室温强度、对于铸造的高温强度和抗蠕变性、足够低的密度(即,足够孔隙度)以限制压缩强度,从而避免热开裂和金属重结晶,并允许在实施时间段中在实施温度和压力条件下有效浸出。

[0056] 本公开的组合物可在制造用于熔模铸造的常规芯(或任何其他近净形高温陶瓷制造部件)的情况下使用,这归因于由US 7,287,573教导的原因,即,低模制收缩性、强生坯部件、自铸模脱模的容易性及在模制之后不需要多孔铸模工具或专门的干燥程序。本发明还可用于其他制造技术中,诸如在US 7,413,001中描述的那些,因为其允许在短效聚合物模制工具中使这些反应性较小的陶瓷组合物形成几何形状复杂的冷却回路,这必须在低压和近室温下进行,从而不会使模制工具破裂或变形。本公开还可在US 7,487,819中见到的一次性芯模和铸造方法的方面中使用。

[0057] 虽然如在本文中详述的含有氧化铝粉末和(室温)液体硅氧烷粘合剂的组合物易于制成低粘度浆料,且在低压下可室温注入一次性工具中,已知液相粘合剂在焙烧时形成非晶氧化硅。随后的焙烧可将其转化成结晶氧化硅,且在较高温度和较长时间下的延长焙烧使其转化成莫来石。重大的科研工作集中于改善氧化硅-氧化铝体系向莫来石的转化(Suttor、Kleebe和Zeigler, J. Am. Cer. Soc. 80, 2541, 1997)和降低转化开始的温度(Michalet等人, Cer. Int 27, 315, 2001)。虽然先前已经将莫来石确定为用于熔模铸造的外壳材料(US 4,966,225),但并没预期含有游离氧化硅的体系在熔模铸造条件下会与反应性合金相容。基于氧化硅与具有钇的合金的已知反应性以及氧化铝加氧化硅形成莫来石的反应不完全的可能性,出乎意料的是使用含有可检测量的游离氧化硅的该体系制造的芯将在铸造期间对具有钇的合金显示足够低的反应性。

[0058] 术语“低反应性”和“非反应性”(或“非反应的”)可在本公开中互换使用。低反应性与芯的性质有关,其中,在铸造时,芯-金属反应充分低,因此不会不利地影响铸造制品的机械性质。

[0059] 本公开涉及在反应性合金的熔模铸造中使用的陶瓷芯。该芯为含有莫来石、氧化铝和氧化硅的结构,其中大部分游离氧化硅封装在莫来石外壳内。所述芯包含来源于包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的前体浆料的莫来石。该前体浆料保留氧化硅粉末-硅氧烷粘合剂体系的加工优势。使用热处理以通过与氧化铝反应将由硅氧烷粘合剂产生的大部分氧化硅转化成莫来石。也可存在游离 Al_2O_3 及其他较少量成分。

[0060] 在使用该方法时的一个忧虑在于必须使氧化硅完全反应成莫来石,以防止残留游离氧化硅在铸造期间与反应性金属反应。本公开通过将大部分游离氧化硅隔离在材料(莫来石)的外壳内解决了该问题并允许在加工芯材料的过程中使用硅氧烷粘合剂,这防止游离氧化硅在熔模铸造期间与反应性金属明显地反应。因此,在芯中可容许存在少量未反应的游离氧化硅。这些量不足以在所存在的任何其他相的细粒表面上产生连续氧化硅相,这随后将允许与熔融合金直接接触。包含来源于氧化铝和氧化硅的莫来石、但含有未反应的氧化硅的该微结构在铸造过程期间显著降低金属合金对任何氧化硅的接近及其与任何氧化硅的反应性。

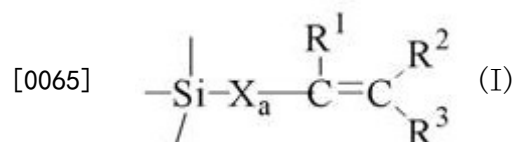
[0061] 一方面,本公开涉及产生用于熔模铸造诸如反应性金属的反应性材料的陶瓷芯的方法。所得铸件可具有复杂的几何形状,诸如用于(但不限于)供燃气涡轮发动机用的中空

翼面的内部冷却的那些。该方法包括获得包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的浆料。所述氧化铝颗粒可适合制造具有硅氧烷粘合剂的所要共混物。例如,可将各种测量的粒度和形态的氧化铝以一定比率混合在一起以获得特定的浆料特征。粒度可通过引用以微米计的D50值(粒度体积中值)的陶瓷工业实践描述。在一些实施方案中,D50尺寸高达150微米。在一些实施方案中,D50尺寸高达100微米或高达50微米。在其他实施方案中,D50尺寸范围为1-150微米。在其他实施方案中,D50尺寸范围为3-150微米。在又一实施方案中,D50尺寸范围为1-50微米、3-50微米、1-100微米或3-100微米。

[0062] 所述体系的总体最终化学计量应当不在(3:2)莫来石相边界的富氧化硅侧上,但应当产生为莫来石或莫来石加氧化铝(即,不富含氧化硅)的最终体系。浆料组成应当符合在焙烧时基于得自在浆料中的硅氧烷的量的氧化硅产率和给定硅氧烷混合物的特定残炭率的计算的那些限制。在一些实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为67.6重量%-90重量%。在一些实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为75重量%-90重量%。在其他实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为80重量%-90重量%。在其他实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为75重量%-85重量%。在一些实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为80重量%-85重量%。在其他实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为82重量%-88重量%。在其他实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为70重量%-80重量%。在其他实施方案中,在浆料中的氧化铝相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为70重量%-75重量%。

[0063] 可利用提供所得浆料的所要特征的各种硅氧烷粘合剂。如本文所用的术语“硅氧烷粘合剂”包括单组分粘合剂和多于一种粘合剂的混合物两者。单组分或组分混合物用于粘合剂允许定制各种特点,诸如粘度或氧化硅产率。所述组合物通常为包含分散在具有硅的液体内的陶瓷粉末的浆料;所述液体在浆料技术的用语中也可被称为“粘合剂”。特定地讲,所述液体包含硅氧烷物类,例如(a)一种或多种硅氧烷聚合物,诸如(但不限于)在硅酮技术中公知的所谓的“室温硫化”(RTV)体系,包括例如RTV 615(Momentive Performance Materials的商品名称)以及含有聚合输入物的其他这样的硅酮制剂;(b)硅氧烷单体;和/或(c)硅氧烷低聚物。硅氧烷物类可包括烯基和氢基官能团。在所述液体中使用的硅氧烷物类为在本领域中称为“可固化”或“反应性”的类型,这意味着在给定组的加工条件下,该物类将经历交联(“固化”)反应。

[0064] 可在本文所述的组合物中作为粘合剂液体使用的具有烯基官能团的硅氧烷物类为通式(I)的烯基硅氧烷:

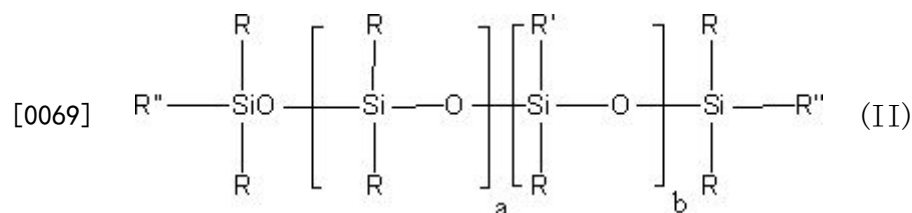


[0066] 其中R¹、R²和R³各自独立地包括氢或单价烃、卤化烃或卤代烃基;X为二价烃基;且a为具有0-8(包括0和8)的值的整数。如本文所用的术语“单价烃基”和“二价烃基”旨在标识直链烷基、支链烷基、芳基、芳烷基、环烷基及双环烷基。

[0067] 包括氢基官能团的硅氧烷物类为具有直接键合到一个或多个硅原子的氢的氢基

硅氧烷,且因此含有反应性Si-H官能团。

[0068] 可在本公开中使用的烯基硅氧烷的实例包括以下类型的多官能烯属取代的硅氧烷:



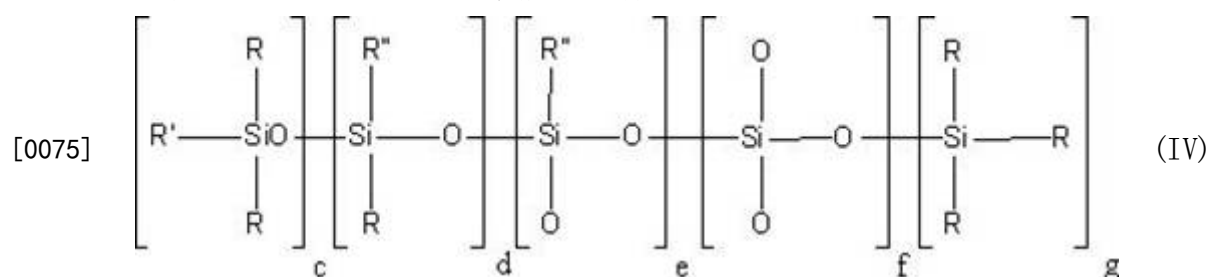
[0070] 其中R为单价烃、卤化烃或卤代烃;且R'为烯基,诸如乙烯基或其他末端烯属基团,诸如烯丙基、1-丁烯基等。R''可包括R或R', a = 0-200 (包括0和200), 且b = 1-80 (包括1和80), 其中选择a和b以提供具有约1,000厘斯托的最大粘度的流体,且使得b/a的比率允许每摩尔上式(II)的硅氧烷中有至少三个反应性烯属部分。

[0071] 合适烷基/烯基环硅氧烷具有式(III):



[0073] 其中R和R'如先前定义,且x为3-18 (包括3和18) 的整数。

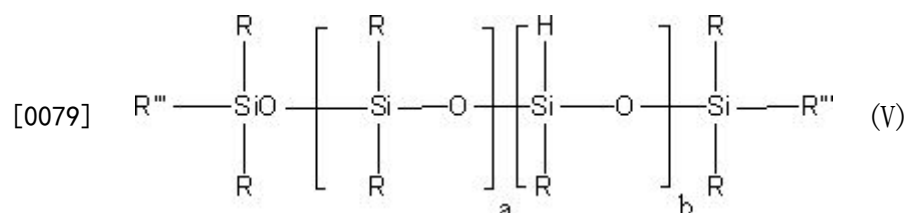
[0074] 其他合适的官能不饱和硅氧烷可具有式(IV):



[0076] 其中R、R'和R''如先前定义。在一些实施方案中, (c+d+e+g) 之和与f的比率 ≥ 2 。

[0077] 不饱和硅氧烷的实例包括1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷、六乙烯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基四苯基二硅氧烷、1,1,3-三乙烯基三甲基二硅氧烷、1,3-二甲基四乙烯基二硅氧烷等。环烷基-或芳基乙烯基硅氧烷的实例包括1,3,5-三乙烯基-1,3,5-三甲基环三硅氧烷、1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,3-二乙烯基八苯基环五硅氧烷等。

[0078] 合适的多官能氢基硅氧烷包括下述组合物:



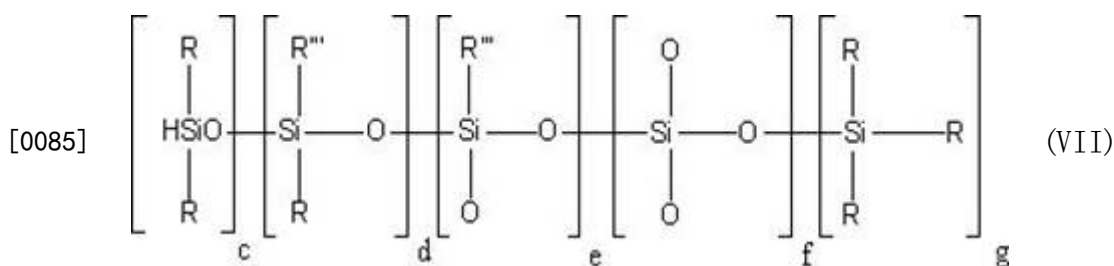
[0080] 其中R如先前定义,R'''可包括R或H,且a和b如上定义,且选择使得b/a的比率允许每摩尔上式(V)的硅氧烷中有至少三个反应性Si-H部分。

[0081] 合适烷基/氢基环硅氧烷具有式(VI):



[0083] 其中R如先前定义,且x为3-18 (包括3和18) 的整数。

[0084] 其他合适的官能氢基硅氧烷包括:

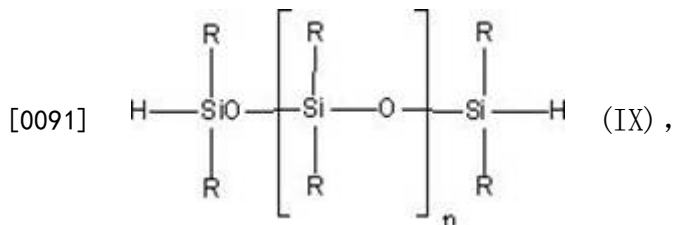
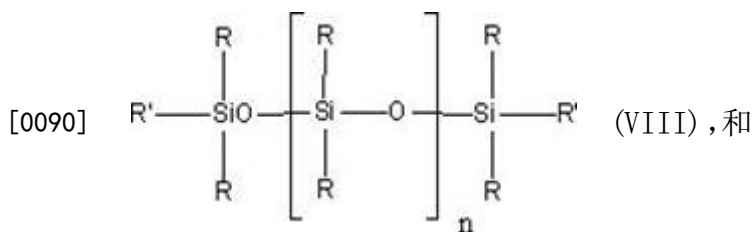


[0086] 其中R和R'''如先前定义。在一些实施方案中，(c+d+e+g)之和与f的比率 ≥ 2 。

[0087] 硅氧烷氢化物的实例包括聚(甲基氢)硅氧烷、聚[(甲基氢)-共-(二甲基)]硅氧烷；1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基环五硅氧烷及其他环状甲基氢基硅氧烷；四(二甲基硅氧基)硅烷及对应于式(VII)的有机改性的树脂性氢基官能硅酸酯，其组成为 $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_{2.01/2}]_2(\text{SiO}_2)$ 。

[0088] 可选择在所述液体中的硅氧烷物类以包括至少一种如上所述的烯基及氢基硅氧烷。

[0089] 可将如下文以式(VIII)和(IX)描述的另外末端官能烯基或氢基硅氧烷单独或组合地加入以扩增基质组合物，从而调节未交联的基质的粘度，实现固化生坯硬度、强度及应变等的改变，如本领域的技术人员在考虑本发明时将显而易见的。



[0092] 其中R和R'如先前定义；且 $n = 0-500$ ，在一些实施方案中，0-30，且在特定的实施方案中，0-10。

[0093] 还将显而易见的是，在一些实施方案中，令人满意的交联网络可通过组合来自以下物质中的每一种的一种组分来进行：A) 如分别在式(II)-(IV)或式(V)-(VII)中限定的多官能烯基或多官能氢基硅氧烷；和B) 如分别(仅局限地)在式(VIII)或(IX)中限定的末端官能烯基或氢基硅氧烷，使得所述组合物含有烯基和氢基官能物类两者以允许在互补烯基反应性官能基团和氢基反应性官能基团之间的交联。

[0094] 液体粘合剂的粘度、其理论交联密度和所得氧化硅残炭率可使用适当的硅氧烷物类和总氢基反应性官能团与烯基反应性官能团的化学计量比来调节。例如，所述组合物的粘度可为约1-约6000厘斯托，在一些实施方案中，约1-约300厘斯托，且在特定的实施方案中，约1-约100厘斯托。如由在反应性氢基或烯基官能交联位点之间的最短式重复单元距离的数均分子量(对于本发明的目的，缩写为 MW_c)表示的理论交联密度在一些实施方案中可为约30-约4,100g/mole，在一些实施方案中，约30-约500g/mole，且在特定的实施方案中，

高达约150g/mole。在其他实施方案中,诸如在其中粘合剂包括硅氧烷聚合物的实施方案中, MW_c 可高得多,例如高达约35,000g/mole。在一些实施方案中,所述 MW_c 在约10,000g/mole-约35,000g/mole范围内。在根据本文所述的技术加工时,该比较高 MW_c 的粘合剂可产生与较低 MW_c 的粘合剂相比具有较高断裂应变(在生坯至干燥状态下)和具有较低固化收缩的较软的更加顺应的材料。为了产生适当硬且弹性的固化材料,氢基与烯基的摩尔比通常在约0.5-3范围内,在一些实施方案中,在约0.5-2范围内,且在特定的实施方案中,在约1.0-1.75范围内。在1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基-环四硅氧烷的特定情况下,0.5-2的摩尔比的组合在1,000°C下在空气中热解固化基质后给出初始质量的74-87%的氧化硅产率。

[0095] 在一些实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为10重量%-32.4重量%。在一些实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为10重量%-25重量%。在其他实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为10重量%-20重量%。在其他实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为15重量%-25重量%。在一些实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为15重量%-20重量%。在其他实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为12重量%-18重量%。在其他实施方案中,在浆料中的硅氧烷相对于总氧化铝+硅氧烷而言的重量%为20重量%-30重量%或25重量%-30重量%。

[0096] 可在所述浆料中存在的其他添加剂包括但不限于铝;钪;钪;铝酸钪;稀土铝酸盐;胶体氧化铝;铝、钪、钪、镁和/或锆的氧化物,以便增加壳模或芯组合物的耐火性质。另外,可加入诸如硬脂酸或油酸的分散剂。还可包括诸如在焙烧期间除去以在芯中制造孔隙的短效材料的其他成分。对于本公开的目的,短效材料为可在本文公开的高温焙烧下燃烧的有机材料;所得气体或挥发性液体将离开焙烧体且不剩余。所述短效材料的实例包括但不限于聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯)球形珠粒和石墨或玻璃碳粉。

[0097] 该浆料随后在由于交联而硬化之前传输到所得陶瓷芯的所要形状的模具中。诸如在美国专利号7,487,819(通过引用整体公开在本文中)中描述的那些的传统金属模具或一次性薄壁芯模技术(DCD)可用于该方法中,因为其可为注射成型或任何其他类型的常规模制。在一些实施方案中,将所述浆料传输到一次性芯模中。

[0098] 一旦将浆料传输到模具中,可将所述浆料固化以形成凝固的制品,即,生坯。在一些实施方案中,固化温度为25°C-110°C。在其他实施方案中,固化温度为40°C-80°C。在其他实施方案中,固化温度为50°C-70°C。在其他实施方案中,固化温度为55°C-65°C。在一些实施方案中,固化时间为1小时-24小时。将使浆料固化成生坯的任何时间和温度组合都是可接受的。作为一个非限制性实例,固化步骤可在50°C下历时约2小时。作为另一非限制性实例,固化步骤可在35°C下历时约24小时。

[0099] 在一些实施方案中,转化在两步焙烧工艺中发生。第一低温焙烧步骤使在硅氧烷粘合剂中的硅转化成非晶氧化硅。在一些实施方案中,该“低温焙烧”步骤烧掉模具。在一些实施方案中,第一步骤执行10-20小时。在一些实施方案中,第一步骤执行12-18小时。在其他实施方案中,第一步骤执行约16小时。在这些实施方案中的一些中,第一温度为250°C-750°C,或第一温度为350°C-650°C。在其他实施方案中,第一温度为400°C-600°C,或第一温度为450°C-550°C。

[0100] 所述芯随后经历进一步的热处理(即,高温焙烧)。在该步骤中,非晶氧化硅与过量氧化铝的组合转化成莫来石。在一些实施方案中,该转化的温度为1050℃-1700℃,或1150℃-1650℃,或1200℃-1650℃。在一些实施方案中,该转化的温度为1400℃-1650℃,或该步骤的温度为1450℃-1650℃。在其他实施方案中,该步骤的温度为1500℃-1600℃,或该步骤的温度为1500℃-1600℃。在一些实施方案中,该转化的温度为1550℃-1650℃,或该转化的温度为1575℃-1625℃。在其他实施方案中,该转化的温度为1400℃-1600℃,或该转化的温度为1450℃-1600℃。在其他实施方案中,该转化的温度为1550℃-1600℃。在一些实施方案中,用于该转化的时间为1小时-24小时。在一些实施方案中,用于该转化的时间为1小时-12小时。在一些实施方案中,用于该转化的时间为1小时-6小时。在一些实施方案中,用于该转化的时间为1小时。将使含有非晶氧化硅的芯向如本文所述的含莫来石的陶瓷芯的转化最大化的任何时间和温度组合都是可接受的。

[0101] 在一些实施方案中,可存在用于该程序的三个分开的加热事件。在第一加热事件中,使浆料固化以形成生坯。第二加热事件为如上所述的低温焙烧步骤。第三加热事件为使氧化硅在过量氧化铝存在下转化成莫来石。在一些实施方案中,固化和焙烧步骤可在单个炉中以单次运转实现。在其他实施方案中,焙烧步骤可在单个炉中以单次运转实现。

[0102] 所形成的陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和游离氧化硅。游离氧化硅可存在于所述陶瓷芯中,但该氧化铝的大部分被莫来石封装,使其自金属“隐藏”(或“基本非反应性”),不可与金属合金反应,功能惰性且与反应性合金的铸造相容。该微观结构在图1中证实(在下文更全面地描述)。可能有一些游离氧化硅存在于潜在反应性的陶瓷芯中,但这些量应该是极低的。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有高达11重量%游离氧化硅,或所述陶瓷芯含有高达10重量%游离氧化硅,或所述陶瓷芯含有高达8重量%游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有高达6重量%游离氧化硅,或所述陶瓷芯含有高达3重量%游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有高达1重量%游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有0.1重量%-10重量%游离氧化硅。在其他实施方案中,所述陶瓷芯含有0.1重量%-5重量%游离氧化硅或0.1重量%-6重量%游离氧化硅。在其他实施方案中,所述陶瓷芯含有1重量%-10重量%游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有1重量%-5重量%游离氧化硅或0.1重量%-3重量%游离氧化硅。在其他实施方案中,所述陶瓷芯含有1重量%-3重量%游离氧化硅,或所述陶瓷芯含有0.5重量%-1重量%游离氧化硅。在一些实施方案中,所述陶瓷芯含有2重量%-8重量%游离氧化硅。在其他实施方案中,所述陶瓷芯含有3重量%-6重量%游离氧化硅。在其他实施方案中,所述陶瓷芯含有0.1重量%-1重量%游离氧化硅。

[0103] 对于本公开的目的,最初以硅氧烷粘合剂形式存在于浆料中的大部分含硅成分转化成含硅陶瓷相莫来石。然而,应理解热转化的浆料还可包含其他材料,诸如氧化硅、其他 Al_2O_3 - SiO_2 聚合重整物(polyforms)和/或氧化铝。剩余游离氧化硅可由所形成的莫来石封装,使其对于随后的铸造步骤没有反应性或具有最低反应性。

[0104] 如上所提,钇(或另一反应性金属)可在铸造期间与氧化硅反应,形成金属(诸如氧化钇)的氧化物和硅。所述硅可再溶解于合金中,使得在随后固溶热处理合金期间再熔融且机械性质折损。然而,在本公开中,几乎不存在可利用的游离氧化硅,且至少一部分存在的游离氧化硅被莫来石隔离,使得其不能与金属反应。另外,在陶瓷芯的表面上施用氧化物进一步使在芯-金属界面处氧化硅与金属之间的反应减至最少。对于本公开的目的,除非另作

说明,否则术语“氧化物”可意味着以下可能性中的任一种:1) 以单次涂布施用的单种氧化物;2) 以多个涂布步骤施用的单种氧化物;3) 以单次涂布施用的多种氧化物(即,混合物);或4) 以多次涂布施用的多种氧化物,其将包括a) 在多个涂布步骤中施用一种氧化物混合物,或b) 施用一种类型的氧化物(或混合物),接着施用不同的氧化物(或混合物)且如果需要,则重复。在一些实施方案中,氧化物施用在第一焙烧过程之后发生。在其他实施方案中,氧化物施用在最终焙烧过程之后发生。在一些实施方案中,所述方法还包括在所述陶瓷芯的基本整个表面上施用氧化物。“基本整个表面”指示,虽然可能优选使得陶瓷芯的所有表面暴露于与氧化物一起施用的反应性金属,但是可能有小百分数的表面不存在氧化物。

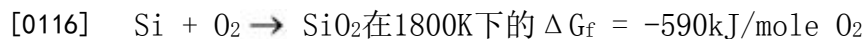
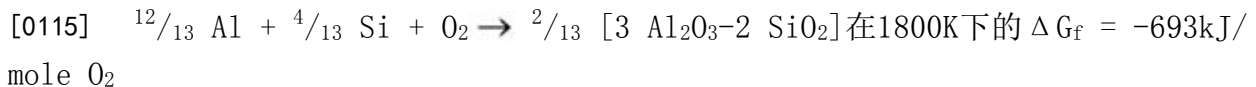
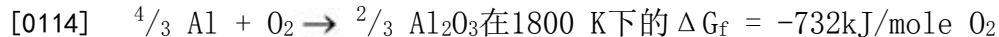
[0105] 金属氧化物芯材料可易于与在电动势次序中的更大活性的金属(即,更易于氧化的金属)反应。取决于M的可能氧化态的金属M与二氧化硅芯材料的反应的一般形式为:



[0108] 这些反应在界面处生成包含M的氧化皮,且产生可溶解于金属或合金中或进一步反应以形成其他物类的Si。进行诸如1或2的的反应的趋势取决于所产生的金属氧化物的热力学稳定性。

[0109] 量化该反应性的方便方法为所讨论的反应的吉布斯自由能变化 ΔG_r 。反应的吉布斯自由能简单定义为可在特定的恒定温度和压力下从化学体系中提取的最大功。按照惯例, $\Delta G_r < 0$ 的工艺在所指示的条件下是自发的。反应的吉布斯自由能的特例称为生成吉布斯自由能 ΔG_f 。 ΔG_f 定义为在1atm压力下自全部处于其标准最低能量形式的元素产生1摩尔物质的反应的自由能变化。已知许多金属氧化物的 ΔG_f 值且已经将其测量为绝对温度的函数(例如,在Barin等人,“Thermochemical Data of Pure Substances Parts I and II”, VCH Publishers, New York,第2版,1993中)。图2示出以Ellingham型图的形式绘制为温度的函数并对于常见反应性物类 O_2 标准化的若干金属化合物的 ΔG_f 。表1列出在1800K下对1摩尔 O_2 标准化的若干金属氧化物的 ΔG_f 。

[0110] 表1. 自元素形成陶瓷氧化物的能量学



[0117] 考虑标准化 ΔG_f 值,可以看出金属氧化物稳定性的顺序为 $Y_2O_3 > HfO_2 > ZrO_2 > Al_2O_3 > 3 Al_2O_3 - 2 SiO_2 > SiO_2$ 。 Y_2O_3 是最稳定的,因为与其他元素的氧化物相比较,其标准生成吉布斯自由能最负。上文显示的趋势在用金属氧化物涂布芯的另外工艺步骤的情况下是重要的,这限制在钇或在合金中的其他反应性元素与靠近表面的任何游离氧化硅之间的接触。在相同温度下具有比 SiO_2 更负的标准化 ΔG_f 的任何金属氧化物将具有较小的热力学反应驱动力,且可用于该目的。例如,在1800K下实施的金属铸造过程中,具有小于-590kJ/

mole O_2 的标准化 ΔG_f 的任何金属氧化物在 1800K 下的反应性将比 SiO_2 小。重要的是, 应该注意相对反应性基于针对常见反应性物类 O_2 的标准化 ΔG_f 。

[0118] 此外, 在多孔陶瓷芯的表面上添加包含具有比 SiO_2 更负的 ΔG_f 的金属氧化物的微粒层引入物理阻挡, 以及具有经历反应的较低热力学趋势。这具有若干益处。例如, 涂布层可具有较低反应性, 引起在芯-金属界面处产生较少的金属氧化物。所述涂布层也可降低通过引入运输或动力学限制而减少基底陶瓷芯材料的速率。

[0119] Y_2O_3 为在本公开中良好工作的涂层, 因为在氧化钇颗粒在含有游离二氧化硅的芯上的情况下, 针对含钇的合金的铸造, 在所述合金中的钇金属将不与氧化钇颗粒反应。这是因为将不存在净化学变化且净自由能变化将为零。氧化钇颗粒的涂层也可充当降低钇进入下面二氧化硅芯材料的物理阻挡。

[0120] 所述氧化物可以许多不同方式加到陶瓷芯的表面中。在一些实施方案中, 所述添加通过将所述陶瓷芯在诸如钇、锆或铝的盐的氧化物前体的溶液或悬浮液中浸涂来实现。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯在胶态悬浮液或金属盐溶液中浸涂; 在一个实施方案中, 所述盐为硝酸盐。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯在胶态氧化物悬浮液中浸涂。在一些实施方案中, 所述陶瓷芯在含有氧化钇的胶态悬浮液中浸涂。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯在含有氧化锆的胶态悬浮液中浸涂。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯在含有氧化铝的胶态悬浮液中浸涂。在其他实施方案中, 所述添加通过将所述氧化物的溶液或悬浮液喷雾到所述陶瓷芯的表面上实现。在其他实施方案中, 所述添加通过将所述氧化物的溶液或悬浮液刷涂到所述陶瓷芯的表面上实现。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯用胶态氧化物悬浮液喷雾或刷涂。在一些实施方案中, 所述陶瓷芯用含有氧化钇的胶态悬浮液喷雾或刷涂。在其他实施方案中, 所述陶瓷芯用含有氧化锆的胶态悬浮液喷雾或刷涂。在一些实施方案中, 所述陶瓷芯用含有氧化铝的胶态悬浮液喷雾或刷涂。

[0121] 在一些实施方案中, 诸如用于铸造的再焙烧或加热的随后工艺步骤可促使反应在所施用的物类(例如, 氧化钇)与在所述芯的表面上存在的某物之间发生。例如, 如果利用胶态氧化钇溶液以在所述陶瓷芯的表面上沉积氧化钇的连续涂层, 所述氧化钇可以与在表面上存在的反应物反应而结束。例如, 如果氧化硅或氧化铝在所述陶瓷芯的表面上存在, 添加氧化钇涂层则可促使硅酸钇或氧化钇铝在随后的加热步骤中(但在金属倾注步骤之前)形成。在一些实施方案中, 因此, 在所述陶瓷芯的表面上施用的氧化钇可变成硅酸钇或氧化钇铝。在其他实施方案中, 所述氧化物可为氧化钇。在一些实施方案中, 所述氧化物可为氧化铝。在这些实施方案中, 所述氧化铝可与暴露的氧化硅反应以形成莫来石。在一些实施方案中, 也可存在氧化物的组合。

[0122] 本公开还涉及制造铸造金属制品的方法。所述方法包括获得包含莫来石、氧化铝和高达 11 重量% 的游离氧化硅的陶瓷芯。在一些实施方案中, 氧化物布置在所述陶瓷芯的基本整个表面上。所述氧化物具有小于氧化硅的标准生成吉布斯自由能的标准生成吉布斯自由能。具有该莫来石-氧化铝组合物的陶瓷芯连同在所述芯的表面的氧化物施用容许在熔模铸造期间使用具有反应性金属的合金。随后可例如通过使用铸模使熔融反应性金属与陶瓷芯接触, 且使反应性固体凝固。

[0123] 在一些实施方案中, 所述反应性金属为包含镍、钴或铁的合金。在其他实施方案中, 所述反应性金属还包括钇(Y)、铪(Hf)、钨(W)、钽(Ta)或铝(Al)。在又一实施例中, 所述

反应性金属为单晶或定向凝固超合金的合金。

[0124] 本公开还涉及通过本文公开的方法形成的陶瓷芯。简要地讲,所述陶瓷芯通过获得包含氧化铝颗粒和硅氧烷粘合剂的浆料并通过热处理使所述浆料的一部分转化成莫来石而形成。所述陶瓷芯包含莫来石、氧化铝和高达11重量%的游离氧化硅。在一些实施方案中,氧化物布置在所述陶瓷芯的基本整个表面上。所述氧化物具有小于氧化硅的标准生成吉布斯自由能的标准生成吉布斯自由能。

[0125] 本公开还涉及通过使熔融反应性金属与包含莫来石、氧化铝和高达11重量%游离氧化硅的陶瓷芯接触而形成的铸造金属制品。所述金属随后凝固。在一些实施方案中,所述陶瓷芯具有布置在其基本整个表面上的氧化物。在一些实施方案中,所述氧化物具有小于氧化硅的标准生成吉布斯自由能的标准生成吉布斯自由能。

[0126] 使用所公开的方法和陶瓷芯存在许多益处。这些薄壁一次性芯模还允许产生更复杂的结构。本公开的浆料和方法与现有的DCD方法相容以产生用于铸造不能用常规模制制造的反应性合金的复杂几何形状的结构。本公开提供与用于制造陶瓷芯的DCD工艺的相容性,包括在伴随的工艺时间和产率下制造复杂芯形状的能力。所述浆料体系还允许近净形能力,限制后铸造精整的必要性。

实施例

[0127] 本文提供的实施例仅为说明性的且不应该将其视为对所要求保护的公开的范围的任何类型的限制。除非另外指出,否则所有组分都自常见的化学供应商购得。

[0128] 实施例1:

[0129] 下表2列出混合在一起以形成实施例1的浆料的氧化铝部分的所测量的氧化铝粒度和重量%:

[0130] 表2

[0131]

实施例 1 氧化铝粉末共混物	
氧化铝 D50 (微米)	重量%
44.5	25.2
17.3	27
9.3	1.8
6.4	36
5.9	10

[0132] 将该氧化铝混合物与反应性硅氧烷混合物以55体积% Al_2O_3 负载结合以形成所要的浆料。反应性硅氧烷为1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(在此项技术中还称为 D_4^{Vi})和氢官能的有机硅酸酯树脂(CAS登记号68988-57-8,对应于式(VII),具有标称组成 $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}]_2(\text{SiO}_2)$,在此项技术中还称为 $\text{M}^{\text{H}}\text{Q}$ 树脂)。维持反应性硅氧烷的质量比以给出大约1:1的Si-H与乙烯基摩尔比。

[0133]

实施例 1 浆料组成			
氧化铝共混物	437.80	82.74	55
硅氧烷混合物	91.35	17.26	45
	克	重量%	体积%

[0134] 还将Karstedt铂催化剂(相对于硅氧烷含量,50ppmw w/r,作为Pt)加到浆料中以便其在随后的固化步骤中交联成固体形式,帮助保持模制形式的形状的完整性。随后将所述浆料注入薄壁有机聚合一次性芯模中。

[0135] 填充的一次性芯模随后在50℃下固化15小时以形成凝固的生坯。随后在空气气氛中执行低温焙烧步骤,其中终点温度为500℃,历时12小时,从而烧掉模具并使在生坯中存在的硅氧烷热解成在低温焙烧芯中的非晶氧化硅。

[0136] 最后,高温焙烧步骤在低温焙烧的芯上执行。低温焙烧件在空气中在下列各个温度下单独地焙烧1小时:1000℃、1200℃、1400℃和1600℃。在这些不同温度下低温焙烧的芯的组成变化的结果分别示于图3-6的X-射线衍射图中。图3示出当加热在1000℃下执行时陶瓷芯的X-射线衍射图。所得芯的组成由非晶SiO₂和金刚砂α-Al₂O₃构成。在焙烧温度为1200℃时的X-射线衍射图(图4)证实该组合物仍然包含非晶SiO₂和金刚砂α-Al₂O₃,但还示出非晶氧化硅通过失透(devitrification)成高温稳定的结晶氧化硅形式方英石的一些转化。图5代表在1400℃下的X-射线衍射图,且示出存在金刚砂α-Al₂O₃以及增加量的方英石。在该阶段唯一可检测的氧化硅形式为方英石。还可存在少量的非晶氧化硅,但这些不可通过XRD检测。最后,图6示出在加热时在1600℃下执行1小时的X-射线衍射图。如可看到,陶瓷芯的组成为金刚砂α-Al₂O₃和莫来石(3 Al₂O₃-2 SiO₂)。应当注意到在这些条件下仍然可存在一些游离氧化硅,但X-射线衍射的敏感性不足以将其示出。然而,²⁹Si-NMR光谱(如下文在实施例3中所述)证实游离氧化硅的存在;游离氧化硅含量为6重量%。

[0137] 从低温焙烧至高温焙烧引起的相组成的变化显示如下:

[0138]

实施例 1 陶瓷体组成		
陶瓷相	在低温焙烧之后	在高温焙烧之后 (1600℃, 1 小时)
氧化铝	85	63
氧化硅	15	6
莫来石	0	31
总计	100 重量%	100 重量%

[0139] 四个分开的矩形试验棒由相同的浆料制造且根据上述条件焙烧,其中高温焙烧在1600℃下进行1小时。测量以下性质:开孔分数、室温弯曲强度和线性焙烧收缩率。各种所得

特性的值显示在下表3中：

[0140] 表3

[0141]

样品编号	总模制至焙烧 的线性收缩%	MOR 4点 弯曲 25℃	开口孔隙度 体积%
a	1.03	5300	21.3
b	1.18	5000	21.6
c	1.11	4600	21.8
d	0.88	4700	22.2
平均值	1.05	4900	21.7
标准偏差	0.13	300	0.39
95% CI	0.21	500	0.63

[0142] 这些参数在目前用于燃气涡轮机翼面的精密熔模铸造中的芯材料可接受的范围内。

[0143] 图1为使用电子显微镜法获得的光谱图像,显示本文所述的包封的游离氧化硅的元素分布。Si-Al绘图显示存在三个初生相(标记在图上):标识“1”的区域为金刚砂($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),标识“2”的部分为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$),且标识为“3”的部分为非晶氧化硅(SiO_2)。如上所述,非晶氧化硅(“3”)通常被莫来石(“2”)连续包围。

[0144] 图7说明在原位高温焙烧条件下在实施例1中描述的陶瓷样品的行为。执行至500℃的缓慢焙烧,随后使单个样品继续到高达1000℃、1200℃、1400℃和1600℃历时1小时。如图表中所示,测量本体密度和骨架密度。该图表显示氧化铝+氧化硅转化成莫来石的进程。本体密度由于自500℃至1000℃完全烧尽而下降,在1000-1200℃下保持基本恒定,随后最后因为在莫来石转化之前氧化硅经历粘性烧结而开始上升,与非晶氧化硅到方英石关联的致密化发生,且整体随着温度高达1600℃而开始总体烧结。高于1400℃时,骨架密度开始降低,这符合较低密度莫来石相的形成且根据高于该温度的X-射线衍射图中莫来石峰值的外观。在最高焙烧温度1600℃下,最终骨架密度高(相对于理论密度)且表现出向莫来石的高度转化。这符合具有最低闭孔隙率的坚固壁,这对于熔模铸造芯是合乎需要的。

[0145] 实施例2:

[0146] 下文显示本发明的组合物的另一实例。该组合物产生约40体积%孔隙度,假设全部莫来石转化且在最后试验棒中没有体积变化。

[0147]

实施例 2 氧化铝粉末共混物		
形态	氧化铝 D50 (微米)	重量%
角形	25	80
球形	1	20

[0148] 与固体短效物组合的该氧化铝混合物在52体积%固体负载下与实施例1的反应性硅氧烷混合物混合以形成所要浆料：

[0149]

实施例 2 浆料组成			
氧化铝共混物	729.1	72.9	40.6
硅氧烷混合物	222.3	22.2	48
高密度聚乙烯	48.6	4.9	11.4
	克数	重量%	体积%

[0150] 溶解度试验已经对由本公开的组合物和方法产生的制品执行,且这些试验验证在铸造之后这些芯材料从金属部件中的浸出率应当比得上当前在工业实践中的氧化铝芯材料的那些浸出率。这显示本发明不仅仅在相对于氧化硅-锆石而言降低芯-金属反应性方面成功,因为如果所述芯不能在允许铸造特定中空形状之后容易地除去,其将不实用或仅可用于非反应性。

[0151] 实施例3

[0152] 这组实验比较在下表4中列出的四种样品的反应性。样品1和2为分别代表氧化硅-锆石和氧化铝组合物的比较基线。样品3和4分别为对应于在实施例2和1中产生的材料的本发明的实施方案。

[0153] 表4

[0154]

样品编号	组合物	铸造合金	备注
1A	氧化硅/锆石	Rene' N5	比较基线
1B	氧化硅/锆石	Rene' N5 w/1660ppm Y	比较基线
2A	氧化铝	Rene' N5	比较基线
2B	氧化铝	Rene' N5 w/1660ppm Y	比较基线
3A	莫来石/氧化铝	Rene' N5	比较基线
3B	莫来石/氧化铝	Rene' N5 w/1660ppm Y	本公开的实施方案
4	莫来石/氧化铝 /氧化硅	Rene' N5 w/1660ppm Y	本公开的实施方案

[0155] 样品1通过在与实施例1中相同的反应性硅氧烷混合物中混合氧化硅和锆石粉末，将其注入塑料铸模中，固化硅氧烷并在炉中加热样品以将材料转化成多孔烧结的氧化硅/锆石主体来制备。

[0156] 样品2通过在丙烯酸酯粘合剂中以总共60体积%固体负载混合表2的氧化铝共混物（具有另外的氧化钇、MgO和玻璃碳）粉末，将其注入塑料铸模中，固化粘合剂并在炉中加热样品以将材料转化成多孔烧结体来制备，其主要由氧化铝组成，但还含有少量的尖晶石（ MgAl_2O_4 ）和钇氧化铝石榴石（YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ），这是在焙烧期间分别在氧化铝与MgO或 Y_2O_3 之间的反应的结果。该制剂密切接近工业标准在US 4,837,187中所示的代表性氧化铝芯（掺杂Y和Mg氧化物）的焙烧的陶瓷相组成。

[0157] 样品3和4通过在硅氧烷粘合剂中混合氧化铝粉末以形成分别对应于实施例2和1的组成的浆料，将其注入塑料铸模中，固化硅氧烷并在炉中加热样品以将材料转化成多孔烧结的含莫来石的主体来制备。将样品3加热到1600℃的峰值温度历时8小时。将样品4加热到1600℃的峰值温度历时1小时。样品3和4的X-射线衍射测量证实在样品3和样品4两者中存在结晶莫来石和氧化铝。

[0158] 图8显示来自样品3和4的材料的 ^{29}Si NMR光谱。该技术能够解析不同化学环境中的硅原子并将其量化。在氧化硅环境中的硅原子在-105至-115ppm区域中示出信号。在莫来石环境中的硅原子在-85至-95ppm区域中示出信号。根据扫描，显而易见在样品3中的氧化硅水平低于 ^{29}Si NMR方法的检测极限，而样品4含有在莫来石/氧化铝结构中的未反应的氧化硅。在样品4中的集成峰面积的定量分析指示未反应的氧化硅包含总信号的约40%。假定集成硅信号与来自在莫来石和游离氧化硅中的硅的摩尔贡献成正比，这解释游离氧化硅含量为约6重量%。样品3的电子显微镜分析指示存在氧化硅的小的隔离区域，但对应于小于约1重量%的样品。

[0159] 反应性通过在Rene' N5镍基超合金中铸造样品来试验。代表非反应性合金的基线试验用Rene' N5执行。试验还用具有加入的1660ppmw钇（Y）的Rene' N5执行，其为反应性合

金的一个实例。

[0160] 浸渍试验在具有1.5" x 1.5" x 0.09"高基底的定制矩形0.5" x 0.5" x 1.5"高外壳中执行。表面涂层为具有胶态氧化硅粘合剂的锆石浆料(80目氧化铝砂浆,两层)。备用(Back-up)层为具有胶态氧化硅的氧化铝浆料(60粒度(grit)氧化铝砂浆达到0.25"厚)。外壳在蒸汽高压釜中脱蜡并在空气中焙烧,经5小时斜升到1000℃,保持在1000℃下1小时并在5小时内冷却到室温。

[0161] 在典型的实验中,将一片芯材料楔入外壳中并将金属合金装入材料的条靠着其放置。将样品放置在具有3"内径x 12"长的热区且具有水冷冷却板的耐热定向凝固(DS)炉中。样品温度在真空下在2小时内升温到900℃。随后将样品用氩气回填净化三次,在30分钟内升温到1425℃,保持5分钟,升温到1550℃,并保持5分钟以使液体装料完全熔融。在所要的保持时间之后,随后样品以8"/小时的线速度取出。

[0162] 在冷却之后,将样品分段,安装并抛光,且使用扫描电子显微术(SEM)检查。图9示出样品1A、2A和3A在低和中等放大倍数下的SEM图像。相对光滑的无特点(feature)的界面存在于合金(顶部,浅灰色)和芯(底部)区域之间。这说明在合金中缺乏钕添加剂的情况下,这些芯材料中的所有三种都缺乏显著的反应区。

[0163] 图10示出用含有1660ppmw钕的 **Rene'** N5铸造的样品1-4的中等放大倍数SEM显微镜图。标明的对比度可在氧化硅样品中见到,其中样品1B具有在合金与芯之间的大反应区。在样品1B的图像中,合金在图像的底部,且芯区域的边缘可在图像的顶部见到。样品2B、3B和4全部示出较薄的反应区,其中平均厚度为约10微米或更小。该较薄反应区示出这些材料表现出比氧化硅基线显著更小的反应性。此外,在样品4中的结果示出,尽管在芯体中存在6重量%未反应的游离氧化硅,但也可以实现类似水平的反应性能。

[0164] 虽然在本文中已经描述并描绘了本公开的若干方面,但是供选的方法可由本领域的技术人员实施以实现相同的目的。因此,随附权利要求意欲涵盖落入本公开的真实精神和范围内的所有这样的供选方面。

[0165] 本公开已经关于一些具体实施方案描述。它们仅旨在说明且不应该将其看作是以任何方式加以限制。因此,应当理解可对其进行改进,这些改进在本公开和随附权利要求的范围内。此外,上文提到的所有专利、专利申请、文章和文本通过引用结合到本文中。

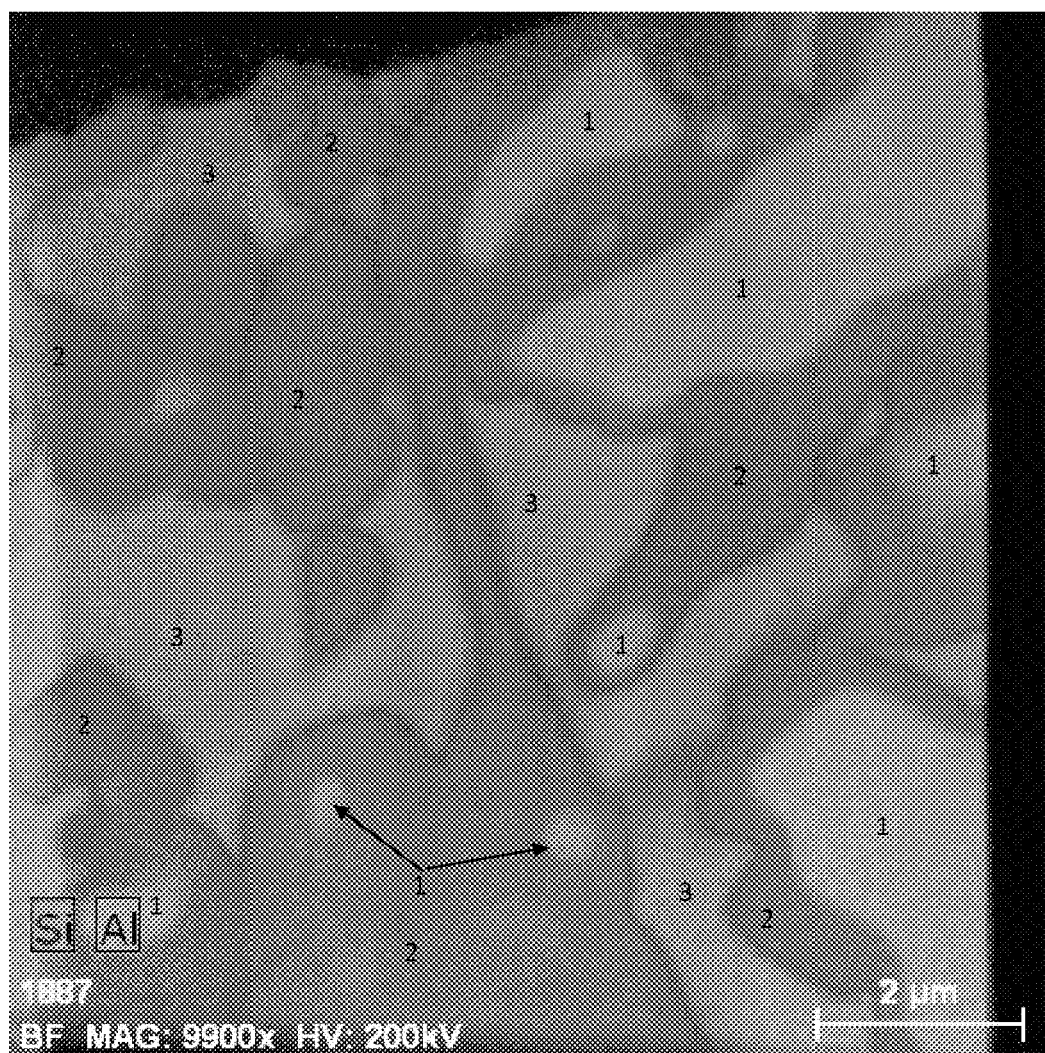


图 1

由元素形成金属氧化物的吉布斯自由能

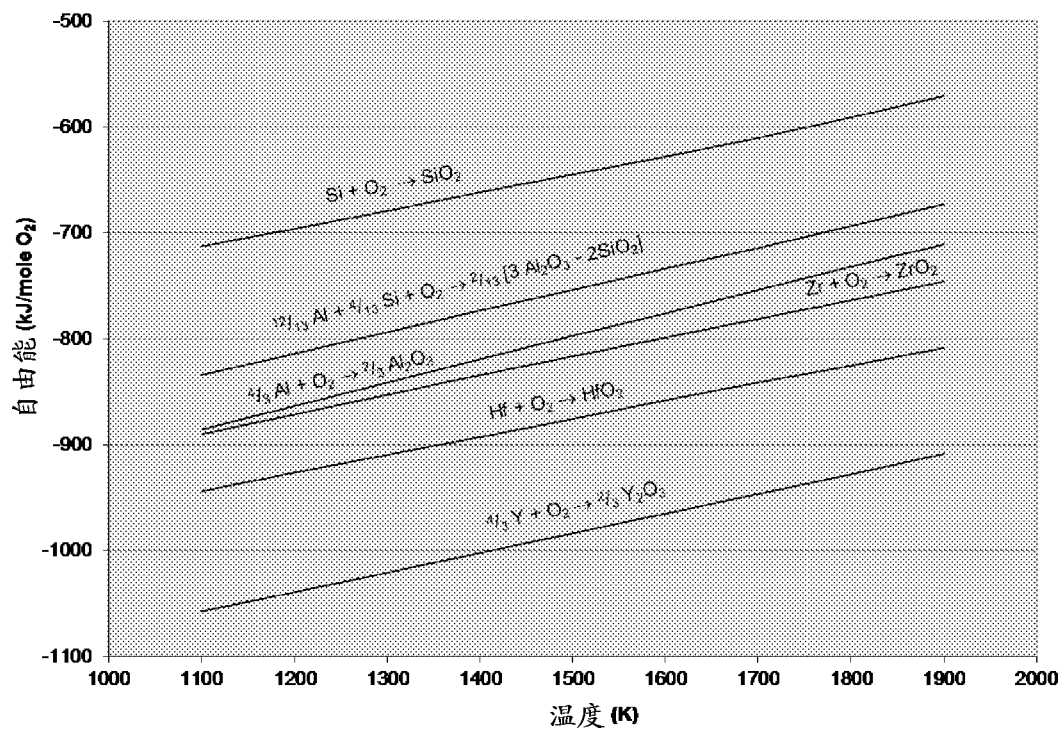


图 2

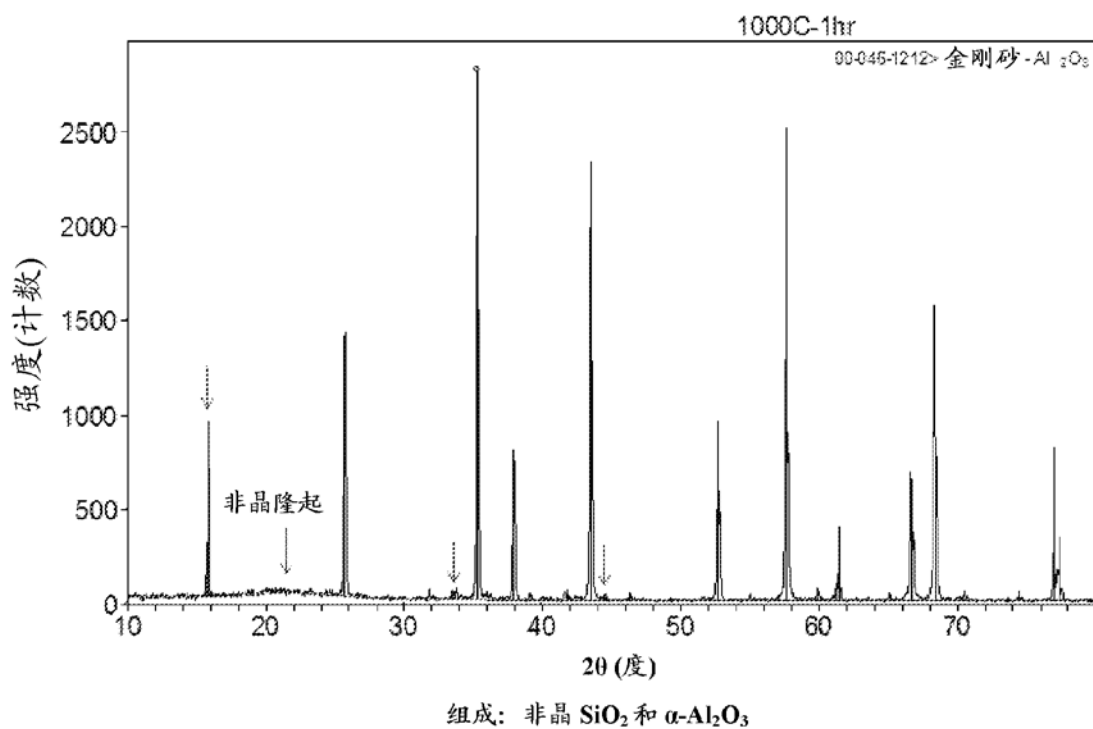


图 3

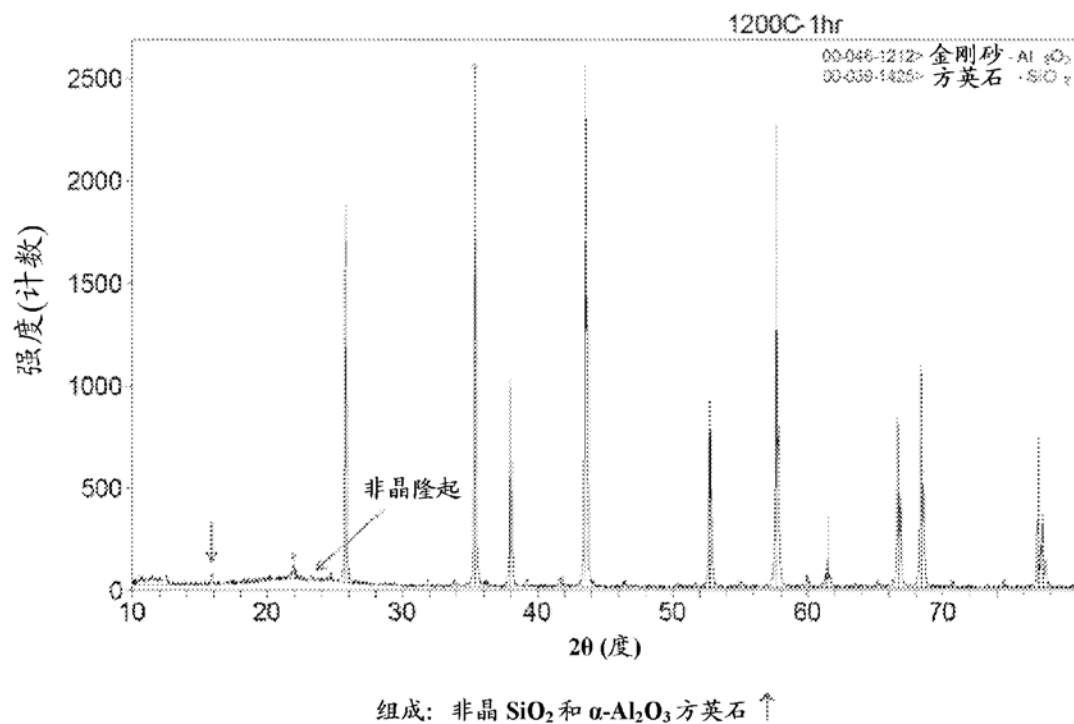


图 4

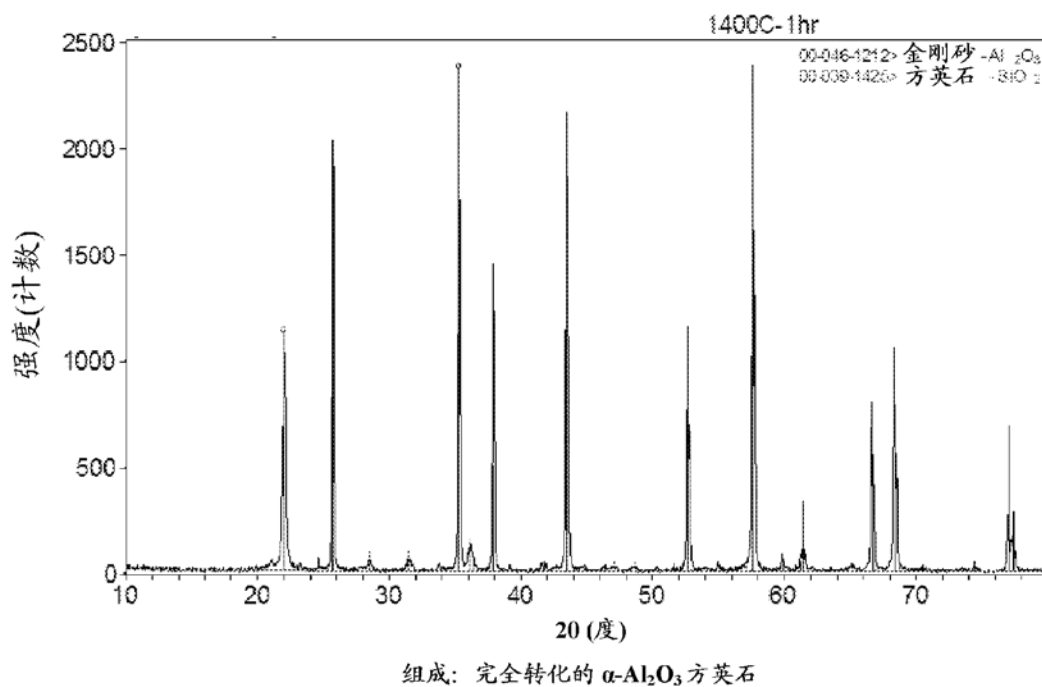


图 5

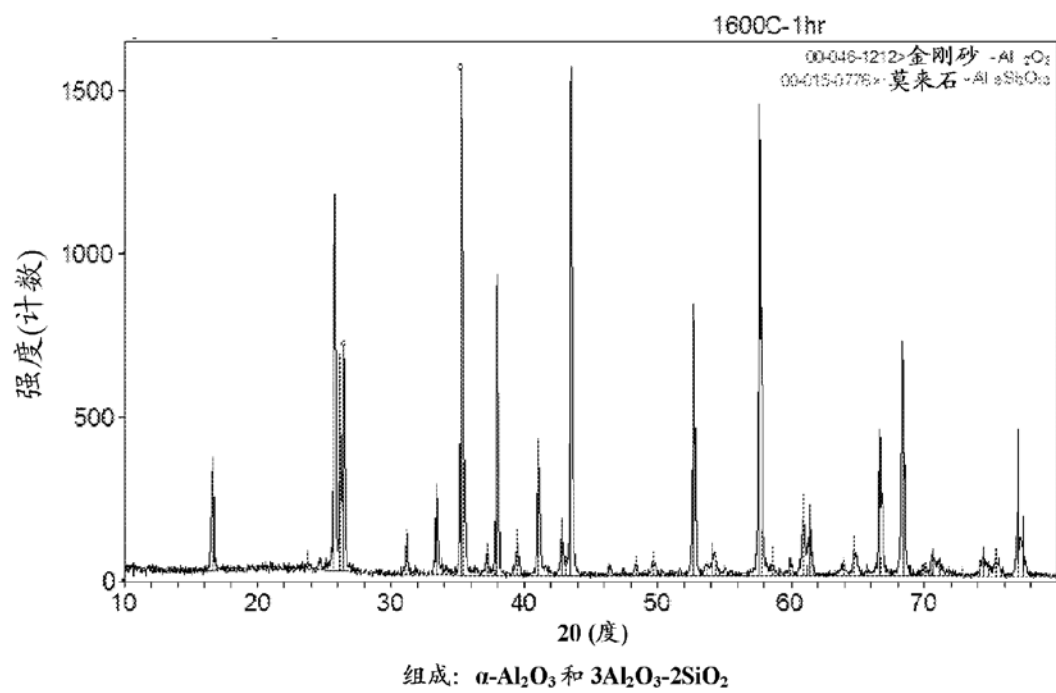


图 6

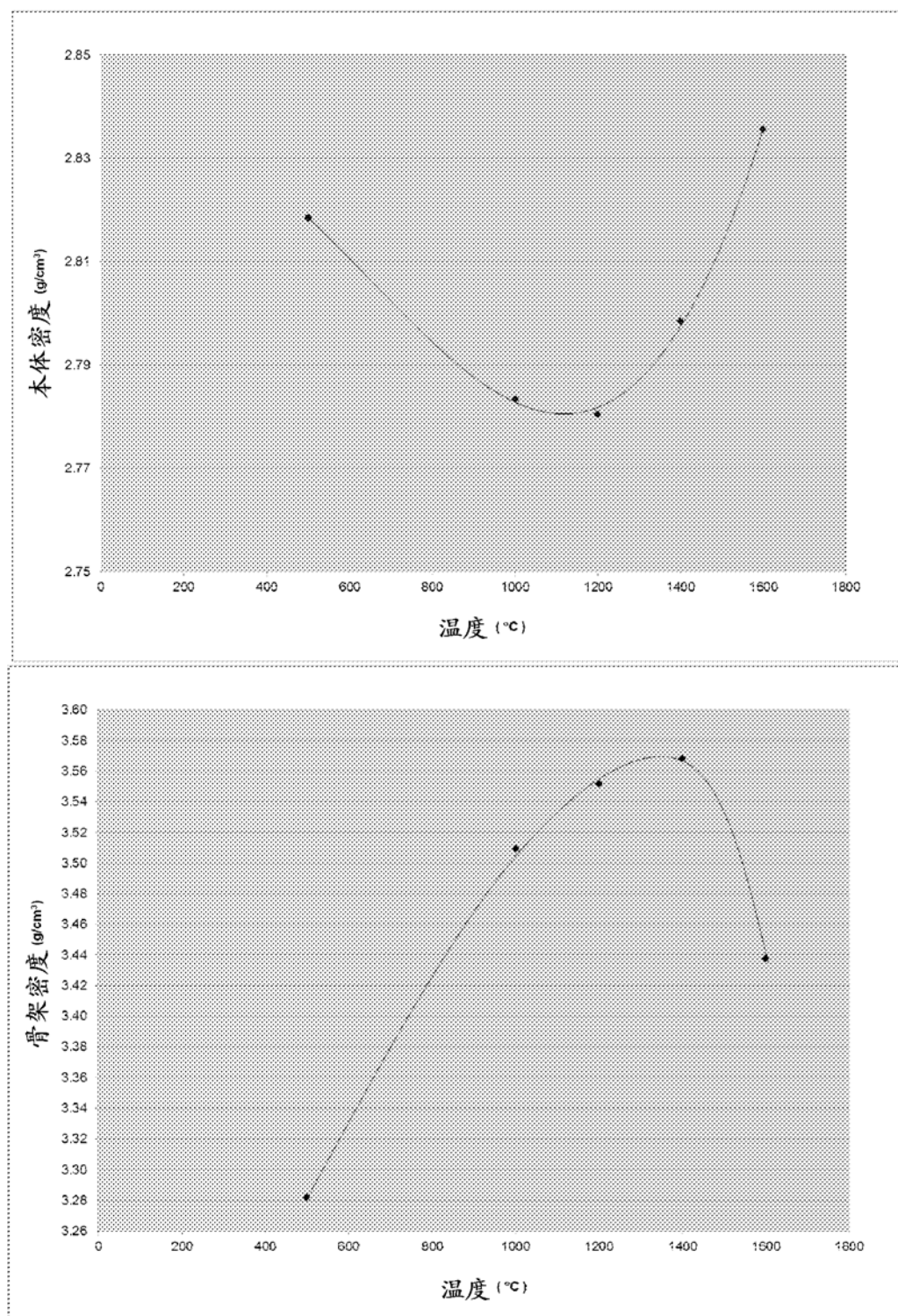


图 7

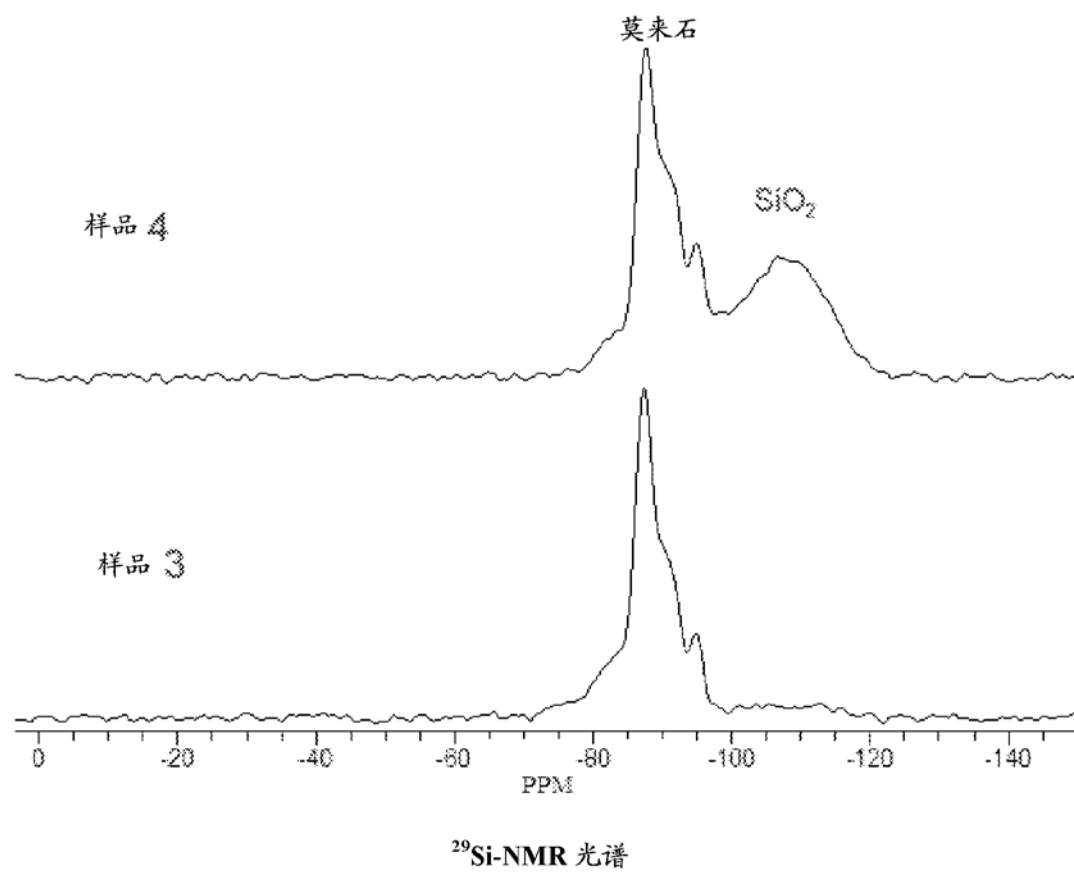


图 8

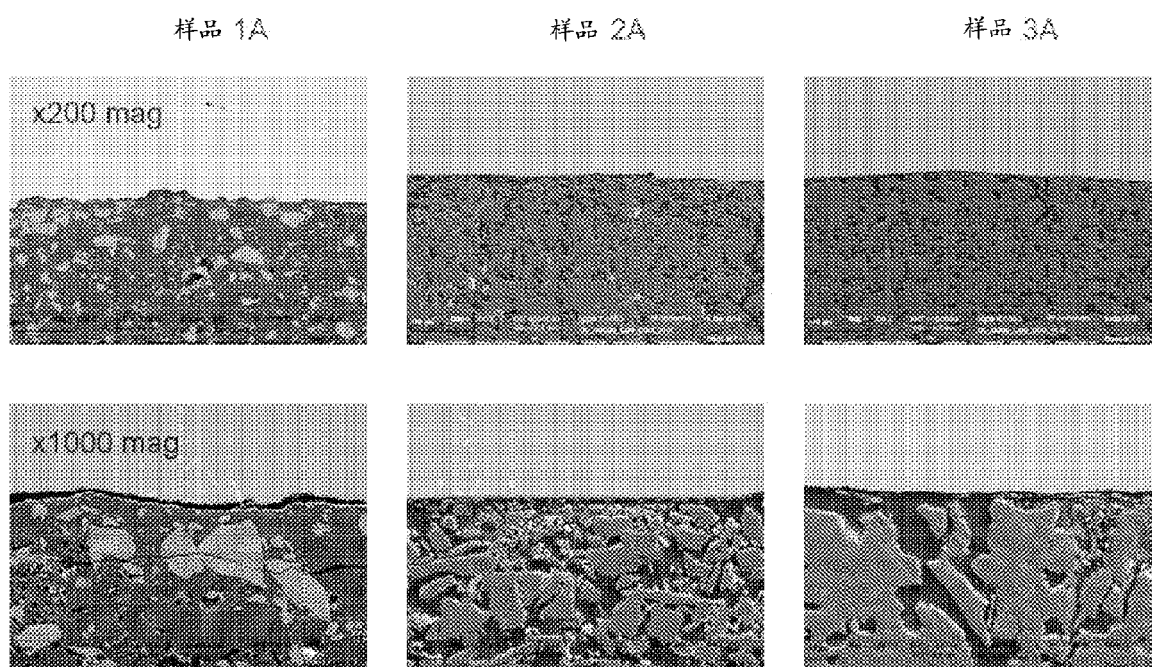
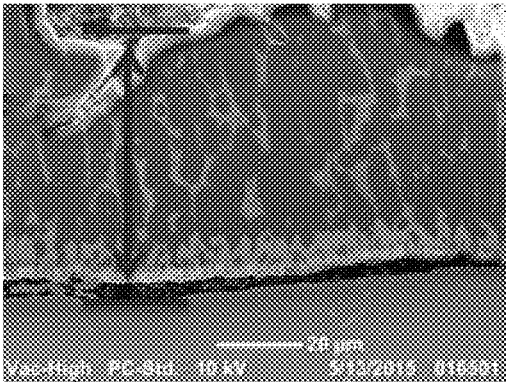
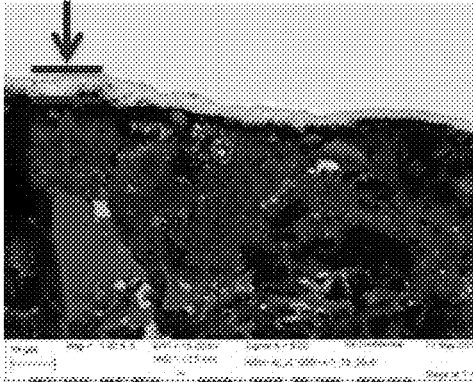


图 9

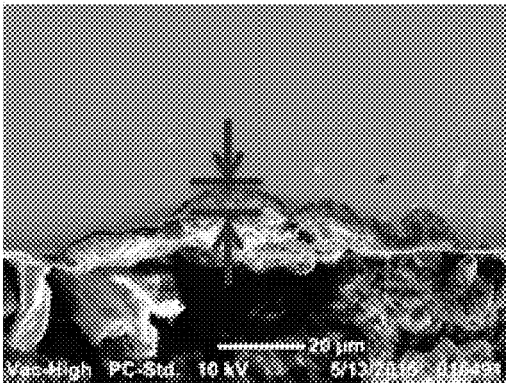
样品 1B



样品 2B



样品 3B



样品 4

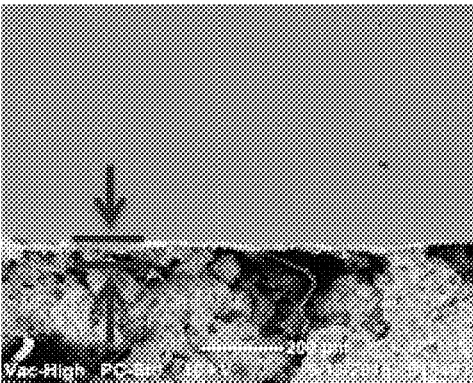


图 10