

DOI: 10.7652/xjtuxb201702021

凝胶注模陶瓷素坯固体干燥剂干燥尺寸精度控制

白树钊^{1,2}, 鲁中良^{1,2}, 曹继伟^{1,2}, 冯朋帅^{1,2}

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 先进航空发动机协同创新中心, 100191, 北京)

摘要: 针对凝胶注模陶瓷素坯在加热干燥过程中收缩较大的问题, 采用固体干燥剂干燥工艺以提高陶瓷素坯的干燥尺寸精度。重点研究了 CaO 、无水 MgSO_4 和 SiC 粉体 3 种固体干燥剂的成分、粒径尺寸以及环境湿度对陶瓷素坯干燥线收缩率的影响规律, 分析了具备不同物理化学属性的 3 种固体干燥剂对素坯失水速率和表面蒸汽压的影响规律, 并结合红外光谱测试了凝胶结构均匀性对素坯干燥尺寸精度的影响规律, 采用 CT 扫描对陶瓷素坯的尺寸变化进行了表征。结果表明: 在相同的温度和湿度条件下, 固体干燥剂干燥工艺降低了陶瓷素坯干燥前期的失水速率, 延长了等速干燥阶段的时间, 并提高了凝胶结构均匀性和素坯强度, 因此降低了素坯干燥线收缩率; 当温度为 40°C 时, 采用 $2\ \mu\text{m}$ 粒径的 CaO 干燥剂可将陶瓷素坯的干燥线收缩率降至 0.12% 。

关键词: 凝胶注模; 陶瓷素坯; 固体干燥剂; 尺寸精度

中图分类号: V254.2; TG221 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)02-0135-05

Dimensional Accuracy Control of Gelcast Ceramic Green Body During Drying Process with Solid Desiccant

BAI Shuzhao^{1,2}, LU Zhongliang^{1,2}, CAO Jiwei^{1,2}, FENG Pengshuai^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Co-Innovation Center for Advanced Aero-Engine, Beijing 100191, China)

Abstract: A drying process with solid desiccant is carried out to restrain large shrinkage and to improve the dimensional accuracy of ceramic green body during heating drying. The effects of particle size and humidity of three kinds of solid desiccants including CaO , anhydrous MgSO_4 and SiC on shrinkage are investigated. The improvement of drying shrinkage of ceramic green body is analyzed in terms of dehydration rate, surface vapor pressure and homogeneity of gel structure. The dimensional variation of the ceramic body is characterized by computed tomography (CT). The results show that drying process with solid desiccant can reduce the dehydration rate at initial stage, extend the constant drying period and improve the homogeneity of gel structure and the strength of ceramic body, thus the dimensional accuracy of the ceramic body is greatly heightened, and the drying shrinkage of the ceramic body lowers to 0.12% by means of CaO powder (particle size $2\ \mu\text{m}$) at 40°C .

Keywords: gelcasting; ceramic green body; solid desiccant; dimensional accuracy

近年来,随着航空发动机推重比的不断提高,导致涡轮进口温度远超高温合金的熔点^[1]。陶瓷材料具有高熔点、低密度、抗氧化等特点,能够满足高温、高压等复杂环境的使用要求,陶瓷材料成为制造航空发动机零件的发展趋势^[2]。光固化成型技术通过紫外激光束对光敏树脂表面进行逐点扫描,使扫描区域液相树脂发生聚合反应而固化,然后通过叠层累加的方式制造实体原型,是目前尺寸精度最高的增材制造技术^[3]。凝胶注模作为一种近净成形方法,为高性能复杂结构陶瓷零件的制造提供了有效的技术途径^[4]。

本文将增材制造和凝胶注模技术结合起来以制造航空发动机陶瓷零件,主要工艺环节如下:零件模具光固化成型、零件素坯凝胶注模成型、素坯干燥、素坯脱脂和烧结。素坯干燥是其中一个重要工艺环节,若工艺参数设置不当,将导致陶瓷素坯产生翘曲变形、尺寸收缩过大等缺陷^[5],使得陶瓷零件的成型精度大大降低。水基凝胶注模陶瓷素坯一般采用冷冻干燥或加热干燥。其中,冷冻干燥方法是首先将素坯中液相去离子水冻结成固相冰晶,然后在真空下直接升华为水蒸气排出以进行干燥。尽管冷冻干燥后陶瓷素坯的线收缩率约为0.1%~0.2%,但冷冻干燥方法对设备要求高、干燥速率低(通常需要3~6 d)。加热干燥方法通过控制温度和湿度,利用空气与湿坯的温度梯度和湿度梯度使水分迁移至素坯表面进行干燥^[6],由于该方法通常较难有效控制水分的扩散速度,较快的表面水分挥发引起素坯内部存在较大的湿度梯度,导致素坯表面和内部干燥收缩非同时性,因而容易产生翘曲变形、内部裂纹等缺陷。

为此,本文采用固体干燥剂干燥工艺来提高陶瓷素坯的干燥尺寸精度。固体干燥剂干燥工艺是指将固体干燥剂覆盖在陶瓷素坯表面,通过调节温度、湿度等工艺参数进行干燥的方法。区别于液体干燥,固体干燥剂干燥工艺通过对加热干燥进行改进,有效降低了陶瓷素坯的干燥线收缩率。固体干燥剂干燥工艺示意图如图1所示。

针对凝胶注模陶瓷素坯在加热干燥过程中收缩较大的问题,采用固体干燥剂干燥的方法以提高素坯的干燥尺寸精度。本文首先对固体干燥剂干燥方法进行了优化,重点研究了固体干燥剂成分、粒径尺寸和环境湿度对素坯线收缩率的影响,对比了固体干燥剂干燥和加热干燥对素坯干燥线收缩率的影响,为高尺寸精度陶瓷零件的制造提供了有效的技术途径。

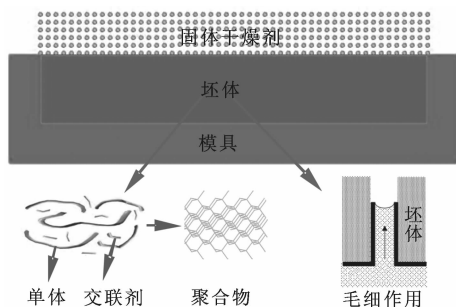


图1 固体干燥剂干燥示意图

1 实验

1.1 实验材料

采用3种碳化硅粉末(不规则形貌,质量分数为99.8%),平均粒径分别为45、10和2 μm ;2152型水溶性酚醛树脂(工业纯)作为碳源(溶剂);去离子水(工业纯)作为溶剂;丙烯酰胺(Acrylic Amide, AM)(分析纯)作为单体;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(Methylene Bisacrylamide, MBAM, 分析纯)作为交联剂;聚丙烯酸钠(分析纯)作为分散剂;生石灰(CaO, 分析纯)作为固体干燥剂,平均粒径分别为100、45、10和2 μm ;无水硫酸镁(MgSO_4 , 分析纯)作为固体干燥剂,平均粒径为10 μm ;碳化硅(SiC , 分析纯)作为固体干燥剂,平均粒径为10 μm 。

1.2 样品制备

通过光固化成型技术制作零件负模;在去离子水中加入AM、MBAM和分散剂聚丙烯酸钠制备预混液,聚丙烯酸钠在预混液中的质量分数为2%,AM和MBAM在预混液中的质量分数为15%,二者的质量比为24:1;将预混液、酚醛树脂、碳化硅粉末混合制备固相体积分数为58%的陶瓷浆料,浆料球磨时间为120 min,转速设为360 r/min;加入适量催化剂和引发剂后将陶瓷浆料浇注到模具中,待素坯固化1~2 h,覆盖固体干燥剂后放入干燥箱,温度调节为40 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为24 h。

1.3 测试

采用数字显示游标卡尺测试线收缩率;采用JA1103型电子秤(110 g/1 mg)测试试样含水量;采用德国 VERTEX 70 型时间分辨红外光谱仪检测凝胶透光率;采用中钢集团 HSST16-6003QP 型全自动高温应力-应变试验机测试三点抗弯强度(试样尺寸为60 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm);采用日本 SU8010 型场发射扫描电子显微镜观察样品的断面微观形貌;采用德国 Y. Cheetah 型微米 X 射线三维成像系统检测样品型面点云数据。

2 陶瓷素坯的干燥收缩控制

2.1 干燥剂成分优化

图2为固体干燥剂成分对陶瓷素坯收缩的影响规律。由图可知,与无水 MgSO_4 和 SiC 干燥剂相比, CaO 粉体干燥后陶瓷素坯的线收缩率较小,在 40°C 时降低至 0.17% 。

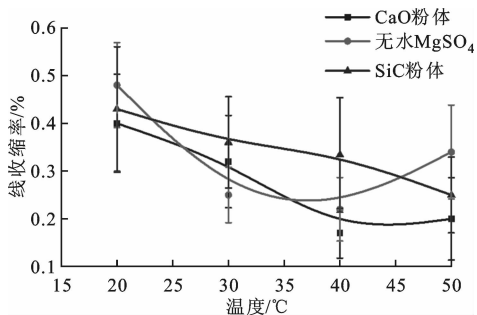


图2 固体干燥剂对素坯线收缩率的影响

如图3所示,无水 MgSO_4 粉体吸水后反应生成 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,理论吸水率为 105% ,吸水能力极强,前期干燥速度快,此时素坯强度较低,水分挥发后孔隙相应缩小,因此素坯收缩较大。文献[7]指出,等速干燥时间越长,干燥质量越好。 SiC 粉体吸水速度慢,吸水量小,维持素坯等速干燥阶段(等速干燥阶段失水速率恒定)的时间较短,因此 SiC 粉体干燥质量较差,素坯线收缩率较高。

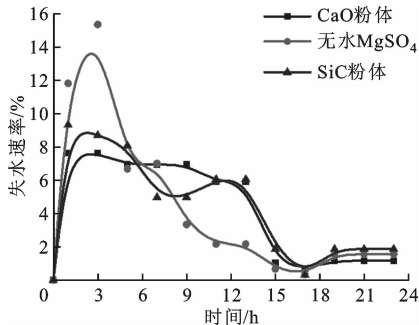


图3 固体干燥剂对素坯失水速率的影响

CaO 粉体作为常用干燥剂,对湿敏感,吸水后发生化学反应



反应生成氢氧化钙胶体结构,颗粒极细(粒径约为 $1\ \mu\text{m}$),比表面积很大($10\sim 30\ \text{m}^2/\text{g}$),其表面吸附一层较厚的水膜,保水性好^[8],使素坯的失水速率更为稳定,对素坯冲击较小,且等速干燥饱和蒸汽压与空气实际蒸汽压的差值构成干燥的驱动力。素坯的干燥速率为

$$\omega = k(x_w - x) \quad (2)$$

式中: k 为以湿度差为迁移动力的传质系数; x_w 为 t_w 下的饱和蒸汽压; x 为空气的实际蒸汽压。

CaO 粉体覆盖在素坯表面,与模具一起对素坯产生封闭空间的作用,加上 CaO 粉体具有吸水特性,由素坯向外扩散的水蒸气无法及时散逸出去而形成较高的蒸汽压力^[9]。由式(2)可知,空气的实际蒸汽压增大,素坯的干燥速率减小,即抑制了水分的挥发,使水分挥发更为稳定,对素坯造成的冲击减小,因此素坯线收缩率较小。

陶瓷素坯的干燥一般可以分为等速干燥阶段和降速干燥阶段。陶瓷素坯经过一定时间的等速干燥后,内部水分迁移速率低于陶瓷素坯表面水分扩散速率,陶瓷素坯由等速干燥转为降速干燥,此时陶瓷素坯的含水量称为临界水分点 C_0 。临界水分点越低,干燥处于等速干燥阶段的时间越长,干燥质量越好,素坯线收缩率越小。临界水分点 C_0 (水的质量分数)可用下式^[7]来表示

$$C_0 = \frac{1}{L} \int C dl \quad (3)$$

式中: L 为素坯厚度; C 为局部含水量。

如图3所示, CaO 粉体作为固体干燥剂时,素坯失水速率较低,且中期($1\sim 13\ \text{h}$)失水速率稳定,素坯保持等速干燥 $12\ \text{h}$ 左右,等速干燥时间较长。这是由于固体干燥剂干燥工艺使陶瓷素坯表面蒸汽压升高,水分扩散受到抑制;另一方面,陶瓷素坯表面与固体干燥剂粉体接触,二者的相互作用力抑制了陶瓷素坯的收缩,因此素坯线收缩率较小。因此,本文后续实验选择 CaO 粉体作为固体干燥剂。

在 CaO 粉体干燥工艺下,陶瓷素坯的临界水分点 C_0 为 9.91% ,相比加热干燥工艺降低 70.84% 。这是因为,当陶瓷素坯表面覆盖固体干燥剂时,素坯表面颗粒与固体干燥剂微细颗粒充分接触,固体干燥剂颗粒的亲水性使得水分子在毛细管作用下由素坯中迁移到固体干燥剂中,素坯局部含水量 C 降低,由式(3)可知,素坯临界水分点 C_0 降低,陶瓷素坯最大程度地处于等速干燥阶段,干燥线收缩率较小。

采用红外光谱测试了凝胶的透光率,结果如图4所示,固体干燥剂干燥后凝胶的透光率较高,说明其结构均匀性较好^[10],抵抗变形的能力较强。

固体干燥剂干燥工艺对素坯 SEM 微观结构的影响如图5a所示,固体干燥剂干燥工艺通过控制干燥速率,抑制水分挥发,凝胶表面光洁,结构更加均匀。经测试可知,固体干燥剂干燥后素坯的抗弯强度为 $25.11\ \text{MPa}$,相比加热干燥(素坯强度 18.68

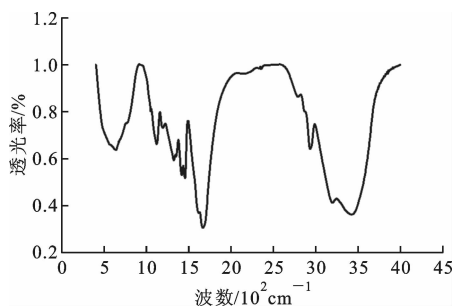
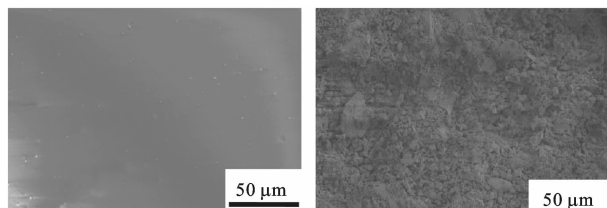


图4 CaO粉体干燥对凝胶透光率的影响

MPa)提高了34.35%,说明较高凝胶结构均匀性使得素坯强度提高,水分挥发后的孔隙得以保留,因此素坯线收缩率较小。不同干燥方法下素坯SEM微观结构如图5b所示,可见固体干燥剂干燥后素坯颗粒之间均匀分布着大量孔洞,孔径虽然较小,但孔洞边界比较清晰,说明水分挥发后留下的孔洞占据了一定体积,因此素坯线收缩率较低。



(a)凝胶断面

(b)素坯断面

图5 CaO粉体干燥对素坯SEM微观结构的影响

2.2 干燥剂粒径优化

确定CaO粉体作为固体干燥剂后,研究了CaO粉体粒径对素坯干燥线收缩率的影响,结果如图6所示,可见CaO粒径越小,素坯线收缩率越小。当CaO粒径为2 μm时,素坯线收缩率降至0.14%;当CaO粒径增大至10 μm时,素坯线收缩率趋于平稳。这是由于在一定范围内,较小粒径的干燥剂表面积较大,吸水能力强,水分通过性差^[11],素坯失水速率稳定,线收缩率较小。

2.3 环境湿度优化

干燥介质要有合适的湿度,才能保证素坯的干

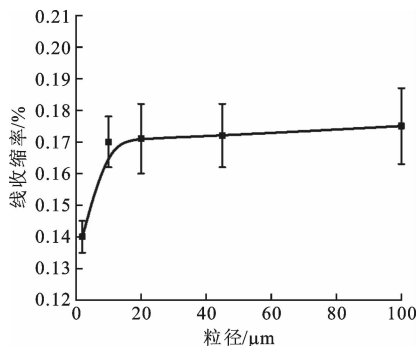


图6 CaO粒径对素坯线收缩率的影响

燥质量。固体干燥剂干燥过程中环境相对湿度对陶瓷素坯线收缩率的影响如图7所示,可见随湿度的增加,陶瓷素坯的线收缩率先降低后升高,当环境相对湿度为40%时,素坯线收缩率降至0.12%。

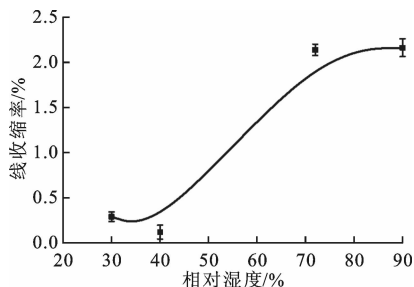


图7 环境湿度对素坯线收缩率的影响

图7说明,如果环境湿度过低,素坯脱水能力强,失水速率过快,素坯在干燥过程中容易产生较大收缩,甚至产生开裂现象。当环境湿度较大时,水蒸汽分压增大,素坯干燥速率减慢,空气中的水分得不到及时排除,积累到一定程度,素坯内部水分很难挥发出去^[12],素坯内容易产生较大的湿度应力。湿度应力是多孔介质中液体的偏摩尔Gibbs自由能,计算公式^[7]如下

$$\psi = \frac{R_g T}{\rho_l V_m} \ln \frac{p_r}{p_0} \quad (4)$$

式中: R_g 为理想气体常数; T 为温度; ρ_l 为液相密度; V_m 为液体摩尔体积; p_r 为系统蒸汽压; p_0 为平液面的蒸汽压。

由式(4)可知,系统蒸汽压 p_r 增大导致素坯的湿度应力升高,增大了素坯的收缩。

3 实例

以某航空发动机涡轮叶片为制造对象,首先利用光固化技术制备叶片树脂原型,然后采用凝胶注模方法浇注陶瓷浆料制备叶片素坯,最后对叶片素坯进行固体干燥剂干燥。干燥完成后,利用X射线三维成像系统检测样品型面点云数据,利用Geomagic Qualify 12软件评估叶片素坯尺寸精度(以叶片CAD原型为基准),结果如图8所示。由图可见,陶瓷叶片素坯正平均偏差为0.172 mm,负平均偏差为0.159 mm。图9为陶瓷叶片素坯尺寸偏差分布情况,该陶瓷叶片素坯三维模型共有数据点110 706个,其中约有87.91%的点落入偏差区间(-0.296 mm, 0.296 mm),尺寸精度良好。干燥后陶瓷叶片素坯如图10所示。

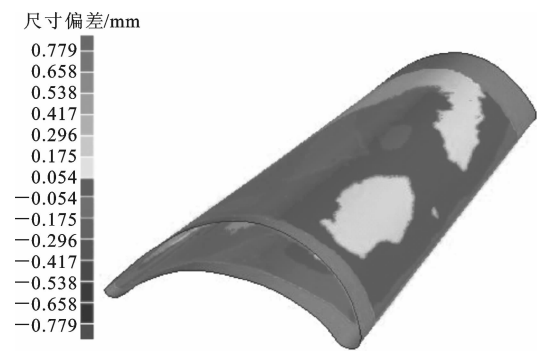


图 8 陶瓷叶片素坯三维尺寸偏差

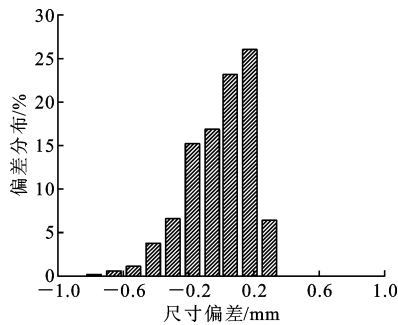


图 9 陶瓷叶片尺寸偏差分布

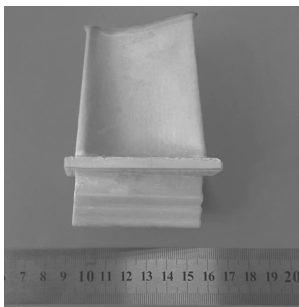


图 10 固体干燥剂干燥后陶瓷叶片素坯

4 结 论

(1)与无水 MgSO_4 和 SiC 干燥剂相比, CaO 干燥剂保水性最好,可较好降低素坯的干燥线收缩率,因此选择 CaO 粉体作为固体干燥剂。 CaO 粉体粒径越小,陶瓷素坯的干燥线收缩率越低;当 CaO 粉体粒径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时,素坯线收缩率降至 0.14% 。随环境相对湿度的增加,素坯线收缩率先降低后升高,当环境相对湿度为 40% 时,素坯线收缩率降至 0.12% 。

(2)固体干燥剂干燥降低了陶瓷素坯干燥前期的失水速率,延长了等速干燥阶段的时间,提高了凝胶结构均匀性和素坯强度,较高的素坯强度抑制了孔隙的收缩,有效降低了陶瓷素坯的干燥线收缩率。

参考文献:

[1] 文生琼,何爱杰. 陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件上的应用 [J]. 航空制造技术, 2009(S1): 4-7.

WEN Shengqiong, HE Aijie. Application of ceramic matrix composites in hot end components of aero engine [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009(S1): 4-7.

[2] 焦健,陈明伟. 新一代发动机高温材料: 陶瓷基复合材料的制备、性能及应用 [J]. 航空制造技术, 2014 (7): 62-69.

JIAO Jian, CHEN Mingwei. New generation of high-temperature material for engine: preparation, property and application of ceramic matrix composites [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014 (7): 62-69.

[3] 范春华,赵剑峰,董丽华. 快速成形技术及其应用 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2009: 1-3.

[4] GILISSEN R, ERAUW J P, SMOLDERS A, et al. Gelcasting, a near net shape technique [J]. Materials & Design, 2000, 21(4): 251-257.

[5] 潘永康,王喜忠,刘相东. 现代干燥技术 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 878-884.

[6] WANG X F, WANG R C, PENG C Q, et al. Solvent drying of gelcasting green bodies [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3374-3380.

[7] 曾令可,税安泽. 陶瓷工业实用干燥技术与实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 2-3.

[8] 许庆华,袁欣,许盛英,等. 石灰环保吸音板: 103526840A [P]. 2014-01-22.

[9] 杜彦召,陈朝阳,陈运法,等. 尉犁蛭石微波膨胀试验研究 [J]. 非金属矿, 2007, 30(5): 4-6.

DU Yanzhao, CHEN Chaoyang, CHEN Yunfa, et al. Study on preparation of expanded vermiculite by microwave irradiation [J]. Non-Metallic Mines, 2007, 30 (5): 4-6.

[10] 罗玉林. 氧化铍凝胶注模成型工艺的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2010: 61-71.

[11] 郑邦乾,张洁辉. 高吸水性树脂粒径与性能的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994(4): 119-124.

ZHENG Bangqian, ZHANG Jiehui. Study on particle size and properties of super absorbent polymer [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1994(4): 119-124.

[12] 吕志刚,姜不居,闫双景,等. 风速和湿度对硅溶胶干燥过程的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2003 (4): 48-49.

LÜ Zhigang, JIANG Bujun, YAN Shuangjing, et al. Influence of air flow rate and humidity on the drying of colloidal silicate [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2003(4): 48-49.

(编辑 杜秀杰)