

DOI: 10.7652/xjtuxb201401021

凝胶注模成型氧化铝基陶瓷坯体的 冷冻干燥缺陷控制

刘飞, 鲁中良, 李振发, 庞师坤, 姜博, 李涤尘
(西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 采用凝胶注模成型技术制造复杂精铸件陶瓷铸型的过程中,铸型坯体会产生内部裂纹等缺陷,严重影响铸型质量。为此,采用三维 CT 检测技术,通过实验跟踪内部裂纹产生的过程,发现在冷冻干燥失水率(质量比)为 20%~60%时,坯体容易产生裂纹。基于冷冻干燥理论,对裂纹产生的机理进行了分析,结果表明:在坯体冷冻干燥过程中,若冻结层温度高于其共晶点温度(-3.6℃),将使冻结层融化,致使其强度急剧下降,从而导致裂纹产生。为了降低坯体冻结层温度,将干燥供热板温度从 15℃降低为-5℃,并在坯体内部设计直径为 0.8 mm 的通孔结构,结果表明:采用这 2 项措施后,当坯体失水率为 20%~60%时,可保证冻结层温度低于-3.6℃,有效避免裂纹的产生。

关键词: 空心涡轮叶片;陶瓷铸型;凝胶注模;冷冻干燥;缺陷控制

中图分类号: O121.8;G558 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)01-0123-04

Freeze-Drying Defect Control of Alumina-Based Ceramic Body Prepared with Gel Casting Technology

LIU Fei, LU Zhongliang, LI Zhenfa, PANG Shikun, JIANG Bo, LI Dichen
(State Key Laboratory of Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In producing precision ceramic casting mould of complex components by gel casting technology, the internal cracks generated in the freeze-drying process affect the mould quality seriously. In this study, computer tomography (CT) was employed to track the crack generation. The results show that internal cracks occur when water loss rate is within 20%-60%. According to the freeze-drying theory, the internal crack generation mechanism in gel casting ceramic body is analyzed. When the temperature of the subsurface gets higher than the eutectic temperature of the green body (-3.6℃) in the rapid ice sublimation stage (in which the water loss rate is about 20%-60%), the frozen layer melts to result in a dramatic drop in strength and an increase in drying stress, leading to cracks generation. Lowering the drying temperature (from 15℃ to -5℃) and setting through holes of 0.8 mm in diameter in the green body can keep the subsurface temperature lower than the eutectic temperature in the rapid ice sublimation stage to prevent the crack generation effectively.

Keywords: hollow turbine blade; ceramic mould; gel casting; freeze drying; defect control

凝胶注模成型技术是美国橡树林国家重点实验室发明的一种陶瓷成型技术^[1]。该技术将陶瓷成型工艺与聚合物化学相结合,广泛应用于复杂陶瓷件的净近成型^[2-4]。凝胶注模法成型氧化铝陶瓷的工艺主要包括浆料制备、注模固化、坯体干燥、脱脂、烧结强化等过程,已被西安交通大学快速成形工程中心成功应用于空心涡轮叶片整体式陶瓷铸型的快速制造,并采用真空冷冻干燥方法进行坯体干燥^[5],大幅度提高了坯体干燥后的精度。然而,坯体在冷冻干燥过程中容易出现型壳开裂、型芯断裂、内部裂纹等缺陷,而内部裂纹等隐性缺陷在铸型高温烧结过程中会发生扩展而破坏铸型,导致叶片制造失败。

目前,国内外关于凝胶注模成型陶瓷坯体冷冻干燥缺陷的研究工作甚少。张立明指出,注模引入坯体的气泡是影响坯体性能的重要因素^[6];奚红霞等系统地总结了凝胶干燥及其开裂理论,指出凝胶干燥开裂的驱动力主要有毛细张力、渗透张力、分离张力和湿度张力等^[7];基于干燥开裂宏观模型的理论认为,干燥应力是引起凝胶开裂的主要原因^[8]。

本文试图通过实验,对冷冻干燥过程中的坯体内部裂纹问题进行深入研究。

1 实验

1.1 实验材料与实验设备

(1)实验材料:陶瓷骨料为粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的工业级电熔刚玉颗粒,二者的体积比为 $64:17$;矿化剂为粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化镁颗粒和粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化钇颗粒,均为工业级,二者的体积比为 $4:15$;溶剂为分析纯去离子水;有机单体为分析纯丙烯酰胺(AM);交联剂为分析纯亚甲基双丙烯酰胺(MBAM);分散剂为质量分数 18% 的分析纯聚丙烯酸钠;引发剂为质量分数 30% 的分析纯过硫酸铵;催化剂为质量分数 25% 的分析纯四甲基已二胺。

(2)主要实验设备:电子秤 JA1103(上海精密科学仪器有限公司);行星式球磨机 KQM-X4Y/B(咸阳金宏通用机械有限公司);凝胶注模成型平台(自制);真空冷冻干燥机 VFD2000(北京博医康实验仪器有限公司);温度传感器 PT100(锦州精微仪表有限公司);微米 X 射线三维成像系统 Y. Cheetah(德国 YXLON)。

1.2 实验步骤

(1)浆料制备:在去离子水中加入 AM 和 MBAM 制备预混液,(AM+MBAM)在预混液中的质量分数为 15% ,二者的质量比为 $24:1$;再加入预混液质

量 2% 的分散剂聚丙烯酸钠,以及陶瓷骨料和矿化剂颗粒,球磨 1 h ,制得固相质量分数为 56% 的陶瓷浆料。

(2)坯体成型:在浆料中加入预混液质量 0.2% 的催化剂四甲基已二胺和预混液质量 1% 的引发剂过硫酸铵进行搅拌,均匀注模成型。

(3)冷冻干燥:将坯体放入冻干机于 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻 3 h ,干燥供热板温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷阱为 $-55\sim-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度为 $8\sim11\text{ Pa}$ 。在冷冻干燥过程中,坯体从外向里逐层干燥,故坯体可分为表层的干燥层和里层的冻结层 2 部分^[9]。

(4)检测:在坯体干燥过程中,采用 PT100 温度传感器检测坯体冻结层温度,采用微米 X 射线三维成像系统 Y. Cheetah 检测坯体内部结构的完整性。

1.3 实验方法

首先,采用三维 CT 检测方法跟踪裂纹产生的阶段;然后,基于冷冻干燥理论与凝胶开裂理论,分析裂纹产生的原因;最后,采取一定的措施控制坯体裂纹的产生。

2 裂纹产生因素分析

2.1 裂纹产生的阶段

分别对凝胶固化后、冷冻后、干燥过程中不同失水率的坯体进行 CT 检测,得到的三维截面图像见图 1。由图中可见,在冷冻干燥过程中,当坯体失水率(质量比)约为 $20\%\sim60\%$ 时产生了内部裂纹(图 1 中的白色纹路)。

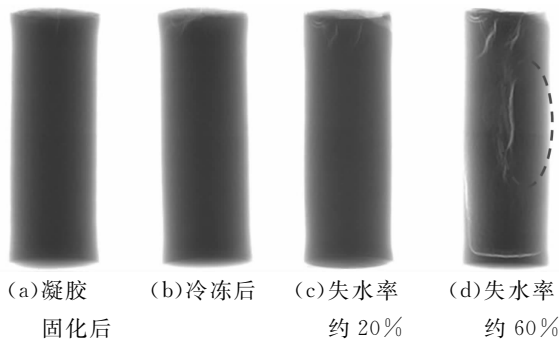


图1 坯体的 CT 扫描图像

2.2 裂纹产生的原因

冷冻干燥过程实质上是坯体的传热传质过程:传热过程是坯体吸收外界热量用于冰晶升华为水蒸气的过程,传质过程是坯体干燥层将水蒸气从升华界面传输至坯体外的过程。设 Q_p 为传递给坯体的热流密度(W/m^2), G 为单位面积升华速率($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), ΔH 为冰晶的升华潜热,取为 $2.835\text{ GJ}/\text{kg}$ 。若传

热质平衡,则有如下等式

$$Q_p = \Delta HG \quad (1)$$

同时有^[9]

$$Q_p = \frac{K_d}{x_d}(T_s - T_i) \quad (2)$$

$$G = \frac{DM}{R_0 T_d x_d}(p_i - p_s) \quad (3)$$

式中: K_d 为已干燥坯体的热导率($W/(m \cdot K)$); x_d 为已干燥坯体的厚度(m); T_s 为坯体表面温度(K); T_i 为坯体升华界面的温度(K); D 为水蒸气在坯体干燥层中的传质系数(m^2/s); M 为水的摩尔质量(kg/mol); R_0 为摩尔气体常量($8.31 kJ/(K \cdot mol)$); T_d 为水蒸气在坯体干燥层中的温度(K); p_i 为升华界面的水蒸气压力(Pa); p_s 为坯体表面的水蒸气压力(Pa)。

物料的冷冻干燥过程可参见文献[10]中的图1。在冷冻干燥过程中,总有传热传质平衡阶段,即升华界面温度基本不发生变化的阶段,因为如果 $Q_p > \Delta HG$,则多余的热量将使坯体温度升高,导致 T_i 升高, p_i 增大,直至 $Q_p = \Delta HG$;若 $Q_p < \Delta HG$,则过快的升华速率除了消耗传导来的热量外,还会消耗坯体中的热量,这样坯体温度就会下降,使 T_i 降低, p_i 减小,直至 $Q_p = \Delta HG$ 。

实验测定凝胶注模湿坯的共晶温度为 $-3.6^\circ C$ ^[5]。当冷冻干燥过程中传热传质平衡时(即固相冰快速升华阶段),若坯体冻结层温度低于 $-3.6^\circ C$,则坯体处于冻结状态,由于坯体冻结状态的强度为4 MPa,干燥后为12 MPa^[5],而坯体内部水蒸气压力小于611 Pa,与干燥应力0.3 MPa(实验测定)之和小于坯体强度4 MPa,所以不会导致坯体产生裂纹。

若坯体冻结层温度高于 $-3.6^\circ C$ (对应水的共晶点 $0.01^\circ C$),由水的三相图知坯体尚未干燥的冻结层将融化,融化后湿坯强度极低(实验测定小于0.1 MPa),湿坯干燥收缩率急剧上升(实验测定为 $3.58\% \pm 0.32\%$)。由凝胶开裂理论的判据公式(4)与干燥应力公式(5)^[8]分析可知,当干燥应力较大、坯体强度较低时,不等式(4)成立,将导致坯体开裂。

$$A\sigma_x \Pi > K_{lc} \quad (4)$$

$$\sigma_x = C_N \left(\frac{L\eta_L V_E}{3b} \right) \quad (5)$$

式中: L 为凝胶厚度; η_L 为液体黏度; V_E 为蒸发速率; b 为渗透率; $C_N = (1 - 2N)/(1 - N)$,其中 N 为骨架的横向变形系数; A 为常数(约为1); Π 为液体渗透张力; K_{lc} 为凝胶的临界应力强度。

由以上分析可知,坯体冻结层的温度影响坯体缺陷的产生。由于冰晶的热扩散系数较大,故升华界面的温度 T_i 可近似表示坯体冻结层的温度及其变化趋势。由式(1)~式(3)可知,影响升华界面温度的因素有 K_d 、 T_d 、 p_s 、 T_s 、 D ,其中 K_d 由材料确定,不可改变,而 T_d 与 T_s 和 T_i 有关; p_s 与真空设备有关,由于受真空设备抽真空能力和传质驱动力的限制,变化范围小; T_s 与供热板温度有关; D 与坯体干燥层传输水蒸气的能力有关。基于以上分析,可通过改变 T_s 、 D 来调整传热平衡温度,使冻结层温度低于 $-3.6^\circ C$,这样就不会导致坯体开裂。

设计实验如下:①通过改变干燥供热板温度来改变坯体表面温度 T_s ;②设计坯体内部穿孔结构来提高坯体传质系数 D 。

3 结果与讨论

3.1 干燥供热板温度对裂纹的影响

改变 T_s 可通过改变干燥供热板的设定温度来实现。供热板温度分别设定为 -5 、 5 和 $15^\circ C$,灌注 $\Phi 20 mm \times 50 mm$ 的圆柱试样,待坯体冷冻干燥后进行CT检测,结果见图2。同时,在冻干过程中检测坯体中心温度,曲线见图3。

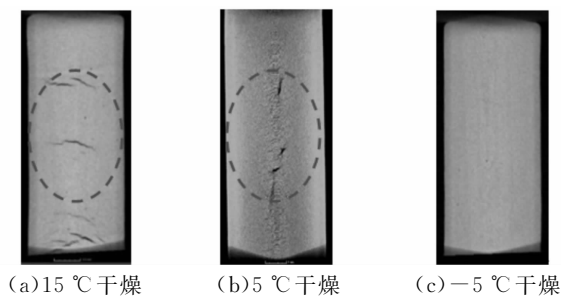


图2 不同干燥温度下坯体的CT扫描图像

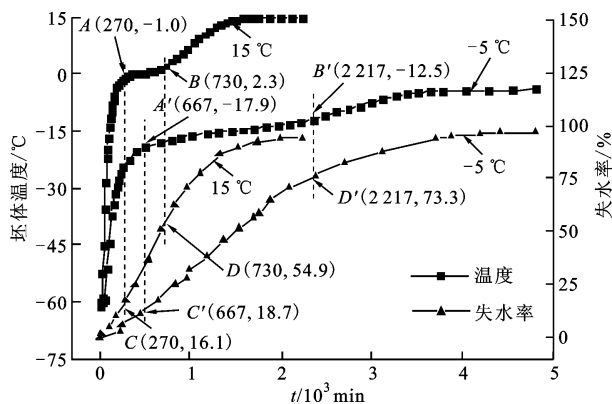


图3 $15^\circ C$ 和 $-5^\circ C$ 干燥时的坯体中心温度和失水率曲线

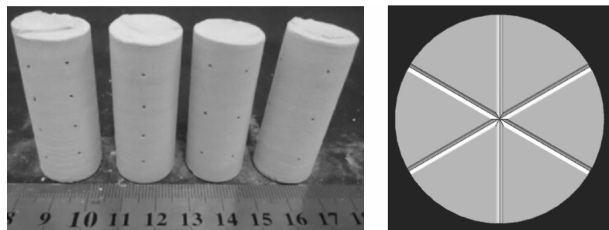
由于坯体冻结层的热扩散系数较大,故坯体中心的温度变化可以反映冻结层的温度变化规律。对比

图2与图3,当干燥供热板温度为 15°C 时,在干燥速率较快阶段(图3中A点(270 min, -1.0°C)至B点(730 min, 2.3°C)段,对应的失水率为C点(270 min, 16.1%)至D点(730 min, 54.9%)段),坯体中心温度约为 0°C (此时失水率约为25%),高于湿坯的共晶温度(-3.6°C),坯体冻结层融化,强度下降导致裂纹产生,这与2.1节裂纹产生于失水率20%~60%之间的观察结果相吻合;当干燥供热板温度为 -5°C 时,在快速失水阶段(图3中A'点(667 min, -17.9°C)至B'点(2 217 min, -12.5°C)段,对应失水率为C'点(667 min, 18.7%)至D'点(2 217 min, 73.3%)段),坯体中心温度大约在 -15°C 左右,始终低于湿坯的共晶温度,干燥后的坯体如图2c所示,内部结构完整均匀。可见,在冷冻干燥过程中保证坯体冻结层不融化,可以避免裂纹的产生。

3.2 坯体传质系数对裂纹的影响

对于气体在固体中的传输,固体的传质系数定义为:单位时间内通过单位面积单位厚度固体的气体体积^[11]。固体中的连通孔洞越多、越大,传输气体的能力就越强。因此,可以通过设计人工孔洞结构来增大固体的传质系数。

制备 $\Phi 20\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 、内穿 $\Phi 0.8\text{ mm}$ 细孔的坯体试样,如图4所示。成型工艺、冷冻干燥工艺参数均取3.1节中 15°C 干燥试样的参数值。内穿细孔增加了升华水蒸气的输出通道,从而增大了水蒸气在坯体干燥层的扩散系数 D 。对冷冻干燥后的2组对比试样进行CT三维检测,结果如图5所示。穿孔与无孔试样在冷冻干燥过程中的中心温度曲线见图6。

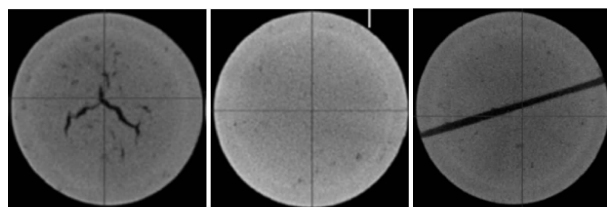


(a)穿孔试样

(b)穿孔试样截面

图4 穿孔试样

从图6可见:穿孔与无孔试样同在 15°C 干燥,无孔试样在失水率为16.1%~54.9%(对应C点到D点)之间时,中心温度在 $-1.0\sim 2.3^{\circ}\text{C}$ (对应A点到B点)之间,高于湿坯的共晶温度;穿孔试样在失水率较快的阶段(27.9%~66.3%,对应图中C'点到D''点),中心温度为 $-6.5\sim -3.3^{\circ}\text{C}$ (对应A''点到B''点),低于湿坯的共晶温度,相对无孔试样有所降低,这是由于坯体内部设计的孔洞结构提高了冰晶升华速率的结果。



(a)无孔试样 (b)穿孔试样截面(非孔截面与孔截面)

图5 穿孔试样的CT截面

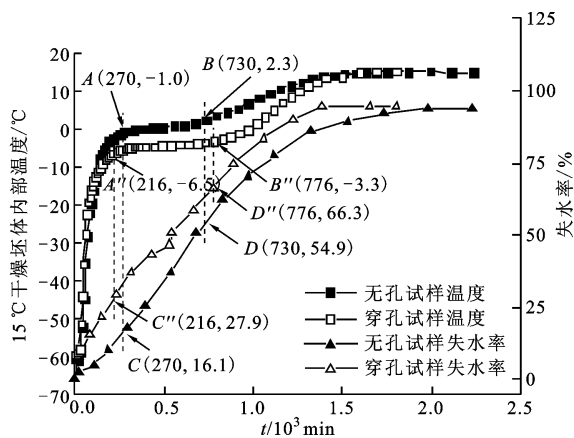


图6 穿孔与无孔试样的中心温度与失水率曲线

到B''点),低于湿坯的共晶温度,相对无孔试样有所降低,这是由于坯体内部设计的孔洞结构提高了冰晶升华速率的结果。

从图5可知,穿孔试样有效避免了内部开裂。这是因为在失水较快的阶段未干燥层仍然保持着冻结状态,坯体强度较高,干燥应力不至于破坏坯体。

由以上结果可知,降低干燥供热板温度和设计坯体内穿细孔结构,都避免了坯体内部裂纹的产生,根本原因是这2种方法在坯体失水较快的阶段(失水率约为20%~60%)都可以使未干燥层处于冻结状态。

4 结 论

(1)在坯体冷冻干燥过程中,失水率大约在20%~60%之间时坯体容易产生内部裂纹。

(2)坯体产生内部裂纹是由于在坯体快速失水阶段(此阶段失水率约为20%~60%),尚未干燥的冻结层融化导致坯体强度下降,在干燥应力作用下引发了裂纹。

(3)通过采取降低供热板温度和设计内穿 $\Phi 0.8\text{ mm}$ 孔洞结构2种措施,可将 $\Phi 20\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 圆柱形试样快速干燥阶段的冻结层温度控制在其共晶温度以下,从而有效避免裂纹产生。

(下转第132页)