

凝胶注模成形空心叶片用氧化铝陶瓷型芯性能研究

李志月, 宋一飞, 杨治刚, 赵志佳, 尹自强

(石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050043)

摘要: 采用凝胶注模成形方法制备氧化铝陶瓷型芯材料, 研究其气孔率、体积密度和室温抗弯强度随固相体积含量和烧结温度的变化规律。结果表明, 在所研究的固相含量范围内, 随着固相含量的不断增加, 氧化铝陶瓷型芯的气孔率逐渐减小, 体积密度和抗弯强度逐渐增大。在所研究的烧结温度范围内, 随着烧结温度的不断升高, 氧化铝陶瓷型芯的气孔率逐渐减小, 体积密度和抗弯强度逐渐增大。当固相含量为50vol.%, 在1 300 °C烧结后, 型芯样品的抗弯强度为13.3 MPa; 在1 600 °C烧结后, 型芯样品的抗弯强度增加到57.6 MPa。

关键词: 凝胶注模成形; 氧化铝; 陶瓷型芯; 抗弯强度; 气孔率; 体积密度

随着航空发动机各项技术的发展, 涡轮前进口温度的提高一直是航空发动机研究的重点^[1-2]。由于金属材料本身熔点的限制, 仅通过改善金属材料的组织结构来提高其承温能力已经越来越困难, 于是通过改善发动机叶片的气冷结构和通过ZrO₂热障涂层来进一步提高航空发动机涡轮叶片服役寿命和使用温度, 成为近些年的研究重点^[3-4]。对于气冷结构的有效改善, 需要制备出内部结构复杂的空心涡轮叶片, 以提高其推重比, 而制备空心涡轮叶片的关键是获得满足其使用条件的复杂陶瓷型芯^[5-6]。

目前, 制备复杂陶瓷型芯的方法主要是采用热压注成形, 以石蜡为增塑剂, 待石蜡熔化后, 逐渐添加氧化硅或氧化铝粉末, 再添加其他的分散剂等, 配制成具有流动性的高固相含量的浆料, 在压铸机上于金属模具中成形出复杂陶瓷型芯素坯, 之后在空气气氛中埋粉烧结^[7-9]。由于石蜡的引入, 在烧结过程中石蜡需要熔化、扩散及挥发, 需要极其缓慢的升温速率, 导致陶瓷型芯的烧结周期非常长, 成本增加。另外, 如果烧结制度控制不合理, 容易在陶瓷型芯表面产生鼓包或者型芯内部形成裂纹等缺陷, 降低陶瓷型芯的合格率。

凝胶注模是一种近净尺寸成形方法, 能够实现复杂陶瓷产品的原位固化成形, 且成形的陶瓷素坯具有较强的室温强度, 可以实现素坯的机械加工。由于有机物添加量少, 相对热压注成形制备的素坯, 烧结制度简单, 烧结周期短^[10-11]。另外, 凝胶注模成形对于模具材料的要求不高, 塑料模具或橡胶模具可以替代金属模具, 而这些模具可以通过已成熟的3D打印技术实现。

因此, 本研究通过优化凝胶注模成形工艺, 制备出氧化铝陶瓷型芯制品。研究引发剂和催化剂添加量对凝胶注模聚合时间的影响规律, 确定合适的添加量, 以及不同固相体积含量和烧结工艺对氧化铝陶瓷型芯性能(气孔率、体积密度和室温抗弯强度)的影响。为凝胶注模成形工艺应用于陶瓷型芯的制备领域提供理论基础和借鉴。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

选用片状 α -氧化铝粉末为陶瓷型芯基体材料。在凝胶注模体系中, 选择的有机

作者简介:

李志月(1996-), 女, 本科生, 研究方向为陶瓷型芯材料。E-mail: 1506555913@qq.com

通讯作者:

杨治刚, 男, 讲师。E-mail: 203yangzhigang@163.com

中图分类号: TG222

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)05-0475-05

基金项目:

河北省教育厅青年基金项目(QN2019137); 河北省自然科学基金项目(E2019210042)。

收稿日期:

2019-09-04 收到初稿,
2019-11-06 收到修订稿。

单体是丙烯酰胺 (AM), 交联剂是N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 引发剂为过硫酸铵 (APS), 催化剂为四甲基乙二胺 (TEMED)。为了提高浆料的分散性和稳定性, 选用柠檬酸铵作为分散剂。

1.2 试验方法

首先将2.4 g丙烯酰胺和0.12 g N, N-亚甲基双丙烯酰胺加入30 mL去离子水中, 通过磁搅拌30 min得到混合均匀的预混液。按照一定固相体积分数称取氧化铝陶瓷粉末, 加入到上述预混液中, 在滚筒式球磨机上进行球磨, 选用氧化锆研磨球作为球磨介质, 球磨时间为12 h, 固相体积分数分别设定为45%、48%和50%的氧化铝陶瓷浆料。球磨完成后, 采用100目筛网进行球料分离, 对于获得的氧化铝陶瓷浆料进行真空除气处理, 时间为10 min。之后, 在上述制备的浆料中加入一定量过硫酸铵引发剂和四甲基乙二胺催化剂, 逐滴加入不断搅拌实现均匀分散, 时间为1 min。将浆料注入事先准备好的长方形橡胶模具中, 待其原位固化成形后于室温条件下先干燥24 h, 之后依次在60 °C、100 °C烘箱干燥12 h后得到氧化铝陶瓷素坯。将干燥后的氧化铝陶瓷型芯素坯置于高温电阻炉中, 以2 °C/min速率升温至600 °C并保温2 h进行排胶处理, 再以5 °C/min升温速率升温至烧成温度并保温2 h后随炉冷却至室温, 最终烧成温度分别设定为1 300 °C、1 400 °C、1 500 °C、1 550 °C和1 600 °C。

将烧成的氧化铝陶瓷型芯样品利用切片机切割成条状试样, 试样尺寸为7 mm × 7 mm × 45 mm。采用三点抗弯强度测试仪对其室温强度进行测定, 载荷加载速度为5 mm/min, 加载跨距为30 mm。利用阿基米德排水法测定氧化铝陶瓷型芯样品的气孔率和体积密度, 去离子水为分散介质。以上测定值均为5个样品的平均值。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察加载后样品的断口形貌, 氧化铝由于导电性差, 观察前需要进行喷金处理以提高导电性。

2 结果与讨论

2.1 凝胶注模聚合时间

在凝胶注模聚合过程中, 影响聚合反应时间最主要的因素是引发剂和催化剂, 可以通过两者添加量调整陶瓷浆料的聚合反应时间, 确保浆料能够在有限时间内完全注入模具, 实现可操作化^[12]。因此, 需要对引发剂和催化剂添加量对凝胶注模聚合时间的影响规律进行研究。

将30 mL去离子水、2.4 g丙烯酰胺和0.12 g N, N-亚甲基双丙烯酰胺混合均匀, 按表1的配比添加过硫酸铵引发剂和四甲基乙二胺催化剂, 计时测定凝结时间

如表1所示。

从表1可以看出, 在催化剂添加量一定条件下, 随着引发剂添加量的增加, 凝胶聚合时间逐渐缩短。在引发剂添加量一定条件下, 随着催化剂添加量的增加, 凝胶聚合时间也逐渐缩短。在凝胶注模体系中, 引发剂的作用是生成自由基, 与丙烯酰胺单体发生反应, 形成的长链分子会与N, N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂发生交联反应形成三维网状大分子结构。因此, 引发剂的添加量越大, 在溶液中形成自由基的数量越多, 导致交联反应速率加快, 降低凝胶聚合时间^[13]。在整个凝胶聚合过程中, 催化剂不直接参与反应, 但是可以降低反应体系的活化能, 提高凝胶聚合反应速率, 降低凝胶聚合时间^[14]。基于综合考虑, 添加引发剂0.2 mL、催化剂0.3 mL为宜, 在397 s要要时间内所制备的浆料能完全注入模具, 且固化成形样品表面质量好。

2.2 显气孔率和体积密度

图1是不同固相含量和不同烧结温度下烧结制备的氧化铝陶瓷型芯样品的显气孔率。可以看出, 当烧结温度一定条件下, 随着固相含量从45vol%增加到50vol%, 氧化铝陶瓷型芯的显气孔率逐渐减小。主要由于固相含量的增加, 浆料中颗粒数量增加, 导致烧结

表1 不同引发剂与催化剂加入量下浆料的凝结时间
Table 1 Gel-time of slurry with different amounts of initiator and catalyst /s

催化剂 /mL	引发剂/mL		
	0.1	0.15	0.2
0.2	549	530	495
0.25	514	461	437
0.3	471	428	397

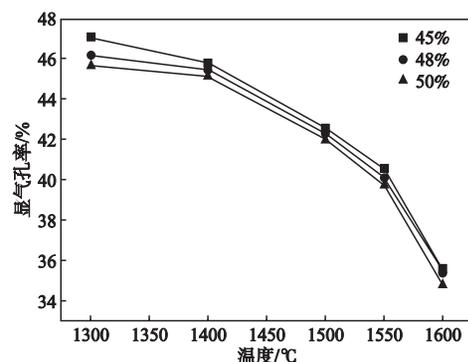


图1 氧化铝陶瓷型芯的显气孔率随烧结温度与固相含量的变化
Fig. 1 Change of porosity of Al₂O₃ ceramic cores with sintering temperature and solid content

体中颗粒间空隙减少,样品的显气孔率降低。当固相含量一定时,随着烧结温度从1 300 ℃增加到1 600 ℃,氧化铝陶瓷型芯样品的显气孔率逐渐降低。主要由于烧结温度的提高使氧化铝陶瓷型芯的烧结驱动力增加,颗粒之间的质点扩散速率增加,导致样品的收缩率增加,颗粒之间的距离减小,最终样品的显气孔率降低。

图2是不同固相含量和不同烧结温度下烧结制备的氧化铝陶瓷型芯样品的体积密度。从图中可以看出,随着固相含量的增加,氧化铝陶瓷型芯的体积密度呈现增加趋势;随着烧结温度的增加,氧化铝陶瓷型芯的体积密度呈现增加趋势。这些现象与氧化铝陶瓷型芯的气孔率的变化规律正好相反。固相含量的增加,导致样品的气孔率降低,颗粒之间的间隙减小,其体积密度增加。烧结温度的增加,使烧结过程中的驱动力增加,样品的气孔率降低,颗粒之间的间隙也减小,其体积密度也增加。

2.3 室温抗弯强度

图3是不同固相含量和不同烧结温度下烧结制备的氧化铝陶瓷型芯的室温抗弯强度。可以得到,在烧结温度相同条件下,随着固相含量从45vol%增加到50vol%,氧化铝陶瓷型芯的室温抗弯强度逐渐增大。在固相含量相同条件下,随着烧结温度从1 300 ℃增加到1 600 ℃,氧化铝陶瓷型芯的室温抗弯强度也逐渐增大。当固相含量为50vol%,在1 300 ℃烧结后,型芯样品的抗弯强度为13.3 MPa;在1 600 ℃烧结后,型芯样品的抗弯强度增加到57.6 MPa。由前面气孔率和体积密度的分析可得,固相含量的增加和烧结温度的增加促进了样品的烧结,其烧结驱动力增大,样品的气孔率逐渐较小。一般情况下,多孔陶瓷的室温抗弯强度和气孔率呈反比,气孔率越大,颗粒之间的结合强度较差,其抗弯强度越小。因此,气孔率的降低导致其抗弯强度的增加。

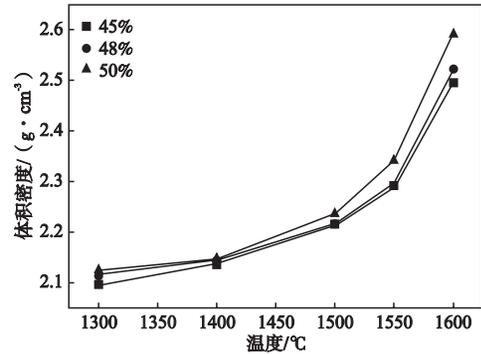


图2 氧化铝陶瓷型芯的体积密度随烧结温度与固相含量的变化
Fig. 2 Change of bulk density of Al₂O₃ ceramic cores with sintering temperature and solid content

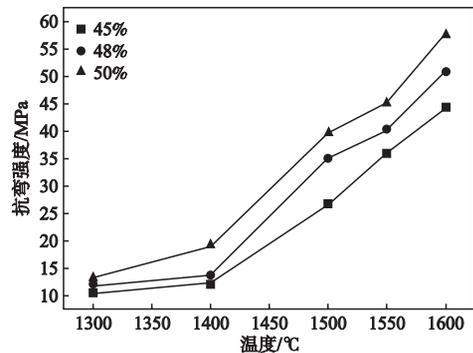
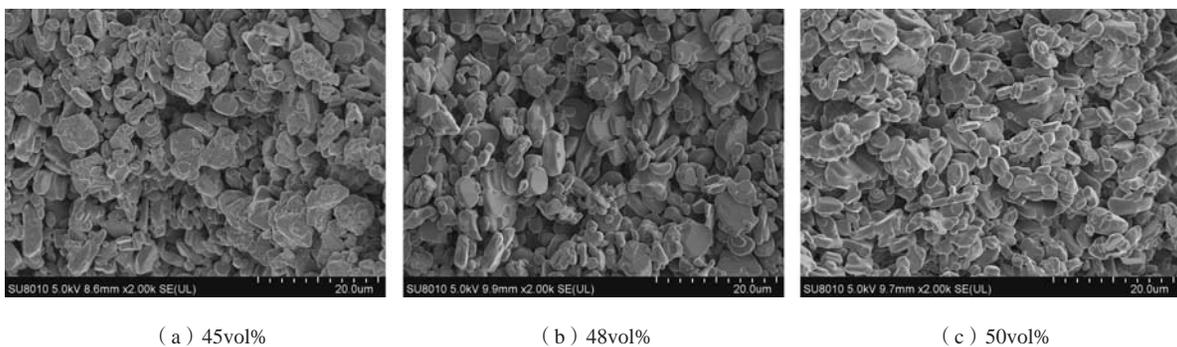


图3 氧化铝陶瓷型芯的室温抗弯强度随烧结温度与固相含量的变化
Fig. 3 Change of bending strength of Al₂O₃ ceramic cores with sintering temperature and solid content

2.4 型芯断口观察

图4是1 600 ℃烧结温度下不同固相含量的浆料制备的氧化铝陶瓷型芯断口的SEM图。可以看出,样品中晶粒形状呈片状,随固相含量的增加,型芯样品中颗粒堆积密度增加,颗粒间间隙减小,气孔尺寸



(a) 45vol% (b) 48vol% (c) 50vol%

图4 1 600 ℃烧结下不同固相含量的浆料制备的氧化铝陶瓷型芯断口SEM形貌

Fig. 4 SEM images of fracture surface of Al₂O₃ ceramic cores with different amounts of solid loading, sintered at 1 600 ℃

减小，其气孔率呈降低趋势。由于颗粒间接触更为紧密，断裂过程需要消耗更多能量，导致其室温抗弯强度增加。

图5是不同烧结温度下制备的固相含量为50vol%的氧化铝陶瓷型芯的断口形貌图。从图中可以看出，颗

粒形状以片状氧化铝晶粒为主。在固相含量固定条件下，随着烧成温度的升高，烧结驱动力增大，微观结构中颗粒之间的接触面增大，颗粒之间的距离减小，气孔率减小，体积密度增加，从而样品在断裂过程中需要消耗更多的能量，导致其室温抗弯强度增加。

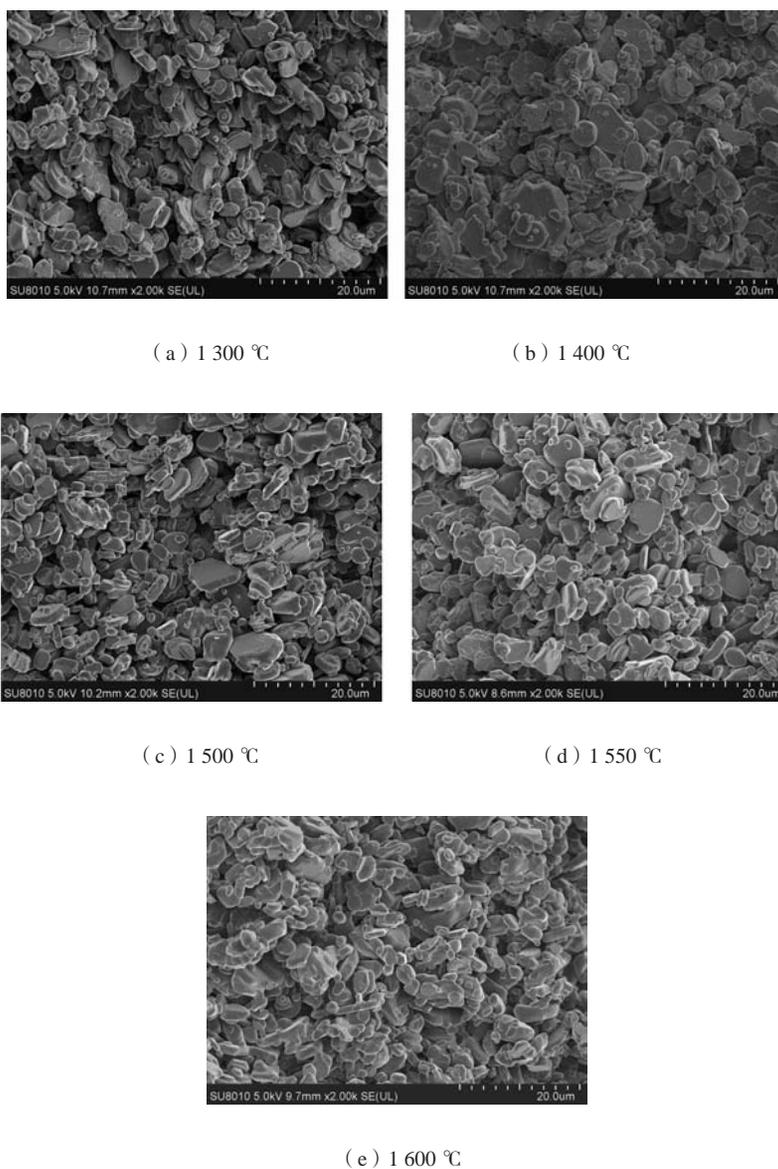


图5 不同烧结温度下制备的固相含量为50vol%的氧化铝陶瓷型芯的断口SEM形貌

Fig. 5 SEM image of fracture surface of Al_2O_3 ceramic cores with 50vol% solid content sintered at different temperature

3 结论

(1) 调整引发剂和催化剂的添加量，可有效控制浆料体系的凝胶聚合时间，引发剂和催化剂的添加量的增加促进凝胶聚合时间减小，选择合适的聚合时间尤为重要。

(2) 在烧结温度一定条件下，随着固相含量的增加，陶瓷烧结体的气孔率降低，体积密度增大，导致其室温抗弯强度增加。

(3) 在固相含量一定条件下，随着烧结温度的升高，烧结驱动力增大，致密化程度增加，氧化铝陶瓷型芯的气孔率减小，体积密度增加，其室温抗弯强度增加。

参考文献:

- [1] 李彪, 姜延春, 于波, 等. 空心叶片氧化铝基陶瓷型芯高温高压脱芯工艺研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (1): 1-6.
- [2] 王飞, 李飞, 余建波, 等. 空心叶片用陶瓷型芯脱芯工艺研究现状 [J]. 中国材料进展, 2019, 38 (3): 264-270.
- [3] 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.
- [4] 张巍. 氧化锆基陶瓷热障涂层的研究进展 [J]. 航空工程进展, 2018, 9 (4): 464-482.
- [5] 徐子辉, 玄伟东, 张金焱, 等. 烧结温度和粒度分布多孔氧化硅陶瓷型芯材料性能的影响 [J]. 上海大学学报 (自然科学版), 2015, 21 (1): 30-33.
- [6] 陈晓燕, 肖旅, 余建波, 等. 高温合金空心叶片用陶瓷型芯概述 [J]. 铸造, 2016, 65 (9): 868-873.
- [7] 刘晓光. 复杂空心定向涡轮叶片高强度型芯技术研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (1): 1-4.
- [8] 康海峰, 李飞, 赵彦杰, 等. 镍基合金空心叶片浇铸用硅基陶瓷型芯的制备及性能 [J]. 航空材料学报, 2013, 33 (4): 1-8.
- [9] 曾洪, 何建, 伍林, 等. 重型燃机叶片熔模精密铸造陶瓷型芯开发 [J]. 东方汽轮机, 2015 (2): 66-69.
- [10] KHEYRINIA L, BAHARVANDI H R, EHSANI N, et al. Fabrication of SiC bodies by optimized gel-casting method [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2019, 81: 225-232.
- [11] HONG W H, HU P, ZHANG D Y, et al. Fabrication of ZrB₂-SiC ceramic composites by optimized gel-casting method [J]. Ceramics International. 2018, 44: 6037-6043.
- [12] 温江波, 牛敏, 苏磊, 等. 凝胶注模制备多孔Si₃N₄陶瓷研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2019, 47 (9): 1-10.
- [13] 丁志静, 侯永改, 黄庆飞, 等. 氧化锆凝胶注模工艺研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46 (11): 2219-2223.
- [14] 李莎莎, 李林, 敖雯青, 等. ZrO₂陶瓷坯体的凝胶注模工艺研究 [J]. 耐火材料, 2018, 52 (6): 463-466.

Study on Properties of Alumina Ceramic Cores for Hollow Blade Prepared by Gel-Casting

LI Zhi-yue, SONG Yi-fei, YANG Zhi-gang, ZHAO Zhi-jia, YIN Zi-qiang

(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, Hebei, China)

Abstract:

The gel-casting method was used to prepare the alumina ceramic cores. The effects of solid loading content and sintering temperature on the apparent porosity, bulk-density and bending strength of alumina ceramic cores were studied. The results show that, with increasing the solid loading content in the range of 45vol.%-50vol.%, the apparent porosity of alumina ceramic cores decreased, while the bulk-density and bending strength gradually increased; with increasing the sintering temperature in the range of 1 300-1 600 °C, the apparent porosity of alumina ceramic cores gradually decreased, while the bulk-density and bending strength gradually increased. As the solid loading content was 50vol.%, the bending strength of alumina ceramic cores sintered at 1 300 °C was 13.3 MPa, and the bending strength reached 57.6 MPa after sintered at 1 600 °C .

Key words:

gel-casting; alumina; ceramic core; bending strength; porosity; bulk-density
