

工艺参数对固体自由成型工艺中 陶瓷膏体挤出过程的影响*

刘洪军 刘 佳 郑华滨 李亚敏

(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点试验室,甘肃 兰州 730050)

摘 要: 基于陶瓷膏体挤出的固体自由成型(SFF)技术是复杂陶瓷零件制造技术的重要发展方向,膏体挤出过程的控制对SFF陶瓷零件制作工艺至关重要。研究了挤出速度和挤出口尺寸对水基膏体挤出过程的影响,结果表明:挤出压力随挤出速度和挤出口长度的增加而增大,挤出体液相含量在速度较低时偏离初始值,发生了液相迁移现象;挤出压力图和液相迁移的发生存在一定的关系;在挤出速度为0.15 mm/s,挤出头长度和直径分别为12~18 mm和1 mm的情况下,膏体挤出过程不发生液相迁移现象,可用于陶瓷零件的SFF制造工艺。

关键词: 陶瓷膏体挤出 挤出速度 挤出口长度 挤出压力 液相迁移 固体自由成型

中图分类号: TQ174.1 **文献标识码:** A

Effect of parameters on extrusion process of ceramic paste in solid freeform fabrication

LIU Hongjun, LIU Jia, ZHENG Huabin, LI Yamin

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, CHN)

Abstract: It is a significant development direction to fabricate complicate ceramic components with Solid Freeform Fabrication (SFF) processes based on ceramic paste extrusion. The control of paste extrusion is very important for fabrication process of SFF ceramic components. In this paper, the effect of extrusion velocity and die land size on extrusion process of aqueous paste was investigated. The experimental results show that the extrusion pressure increases with increasing extrusion velocity and die length; the liquid content of extrudate deviates from original value when the extrusion velocity is set too low, and the liquid phase migration occurs; there is corresponding relationship between the occurrence of liquid phase migration and extrusion pressure profiles; there is no liquid phase migration when the extrusion velocity is 0.15 mm/s, die land length is 12~18 mm and die land diameter is 1 mm, which can be applied on SFF process of ceramic parts.

Keywords: Ceramic Paste Extrusion; Extrusion Velocity; Die Land Length; Extrusion Pressure; Liquid Phase Migration; Solid Freeform Fabrication

陶瓷材料以其轻质、高强度、耐高温和耐腐蚀等优良特质在航空航天、能源、电子信息和生物医学等领域得到了广泛而重要的应用,但是由于陶瓷的难加工性,传统工艺中复杂陶瓷零件的加工成型成为阻碍高性能陶瓷材料应用的关键问题。采用先进成型工艺制作复杂零件成为近期陶瓷材料研究领域的重点,其中固体自由成型(Solid Freeform Fabrication - SFF)工艺的出现得到了非常多的关注,有望解决复杂形状陶瓷零件

成型的问题^[1-2]。SFF工艺是基于离散-堆积原理的先进制造技术,也称快速成型技术或三维打印技术,它可以将三维CAD模型直接制造成实体零件,不需模具和工具可快速获得零件。该工艺在塑料零件和金属零件制造方面发展很快,已经有很多成熟的应用和商品化的工艺装备,在陶瓷零件制造上也取得了很大的进展,开发出了很多工艺,但相对发展缓慢,仍需进一步研究和应用开发。陶瓷零件的SFF工艺主要有熔融

* 国家自然科学基金资助项目(50906037);甘肃省国际科技合作项目(1011WCGA163)

沉积制造 Fused Deposition Modeling (FDM)^[3]、Ceramic Laser Fusion (CLF)^[4]、Selective Laser Sintering (SLS)^[5]、3-D printing (3DP)^[6]和 Freeze-form Extrusion Fabrication (FEF)^[7-8]等,其中陶瓷膏体(或浆料)挤出和陶瓷粉末激光烧结是最主要两种成型工艺方法。

利用陶瓷膏体挤出的 SFF 工艺中,首先将陶瓷粉末、液相、分散剂和粘结剂等制备成具有一定屈服强度的膏体,然后用挤出头按照 CAD 模型产生的复杂轮廓依次挤出堆积,经逐层叠加,最终成型出所需的三维零件坯体,最后经脱水或脱脂后烧结形成零件。膏体挤出是一种重要的陶瓷制品成型工艺,挤出工艺对挤出体的质量有着重要的影响。在 SFF 工艺所用的膏体挤出中,需要重点关注挤出速度和挤出口的尺寸,因为根据 Benbow-Brighwater 模型^[9],在膏体确定的情况下,这些参数决定了挤出压力的大小,而挤出压力不仅对挤出设备有作用,而且会影响到挤出体的质量。在一定范围内,陶瓷膏体的挤出成形压力越大,所得坯体致密度越高、机械强度越大、产品质量越好;反之,坯体的结构疏松、机械强度较低且产品质量较差。另一方面,膏体受到挤压时的流动可被看作是固液两相流,膏体流动行为和挤出体成分也受到固相和液相动态变化的影响。有些条件下,陶瓷膏体在外力作用下液固相流动可能发生不同步的情况,液相移动速度高于固相,导致膏体成分分布不均匀,从而产生被称为液相迁移的现象,造成陶瓷坯体不均匀,也影响膏体挤出工艺^[10]。

因此,为了良好控制基于膏体挤出的 SFF 工艺中的陶瓷零件成型过程,有必要对挤出参数对膏体挤出过程进行进一步认识。本论文对水基氧化铝膏体进行了挤出试验,研究了挤出速度和挤出口尺寸对挤出压力和挤出体液相含量的影响,并分析了膏体挤出过程中的流动机理,以便于后期开发陶瓷零件的 SFF 工艺时合理控制挤出压力并尽量避免液相迁移现象的产生。

1 试验条件

1.1 陶瓷膏体

试验膏体为粉末体积含量为 50% 的氧化铝水基膏体。选用粒径 $d_{0.5}$ 为 $2.5 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(郑州天马微粉有限公司)为陶瓷粉末原材料,分散介质蒸馏水的体积含量为 42%,其余为分散剂聚丙烯酰胺、粘结剂聚乙烯醇水溶液和增塑剂聚乙二醇 400 和丙三醇。利用盐酸和氨水调节膏体的 pH 值和粘度。

将 Al_2O_3 粉末与蒸馏水混合,加入适量粘结剂、润滑剂以及分散剂,经球磨机球磨 24 h 后,形成高固相稳定悬浮浆料,在此浆料中添加适量的酸,调整其 pH 值,再经真空搅拌制得固相体积分数为 50% 陶瓷膏体。为防止膏体水分的蒸发,将制备好的膏体用 50 mL 的塑料注射器密封保存。同时,膏体放置时间过久,陶瓷颗粒会逐渐沉淀,造成成分的不均匀,因此,所有试验均使用 4 h 内配制的膏体。

1.2 试验设备和测试方法

所有膏体挤出试验在自行设计制作的膏体挤出试验装置上完成,如图 1 所示。通过 DSP 控制系统驱动直线步进电动机,电动机的传动轴带动活塞杆做挤压运动,使料筒内的膏体从挤出头流出。与活塞杆连接的压力传感器将采集的挤出力数据经数据采集卡传输到 PC 机上显示出来。PC 机上同时可实现步进电动机运行的挤出速度和挤出时间等参数设定。

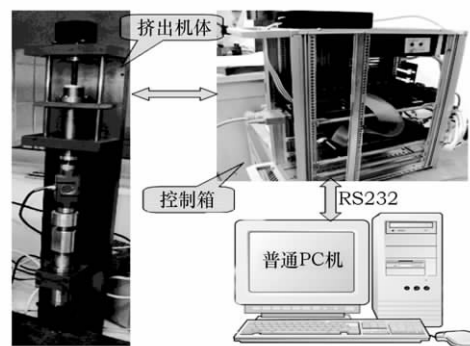


图1 膏体挤出试验装置

试验中挤出压力可由传感器直接采集传输到 PC 机,但膏体内部液相迁移现象却无法直接进行观察,只能通过比较膏体挤出前后液相含量的变化,间接进行研究。具体方法是:对挤出膏体间隔一定时间进行取样,然后将其在 90°C 的环境下烘烤 15 h,使样品内液相完全蒸发,称量烘烤前后的重量,两次测量数据的差值即为挤出体的液相质量。将挤出体的液相含量与初始未经挤压膏体的液相含量进行对比,即可得到挤出体液相含量的变化情况。因此在本试验中,挤出体液相含量数据实际上是某一段时间内从挤出口挤出膏体的平均液相含量,在作图时以该阶段时间的线段表示。

由于膏体的固相含量较高,如果暴露在空气中会迅速失水干燥,因此取样过程和试样存放过程要密封进行,试验中专门使用了密封取样瓶,胶口塞可防止水分蒸发。膏体挤出体液相含量计算公式为:

挤出体液相含量 = $[(\text{含膏体取样瓶重量} - \text{含干燥膏体取样瓶重量}) / (\text{含膏体取样瓶重量} - \text{取样瓶重})]$

量] × 100%

1.3 工艺参数设定

根据 Benbow 和 Bridgwater 模型^[9]可知,膏体受到挤压时的挤出压力跟膏体挤出速度(v)与挤出口尺寸(长度 L 和直径 D)有直接的关系。已有研究和实践表明,挤出膏体和挤出筒内膏体的液相分布也和两者有着密切的关系。因此研究中主要考察挤出速度和挤出口尺寸对挤出压力和挤出体液相含量的影响,并分析两者对膏体在挤压过程的流动行为。试验中使用的参数的意义如图2挤出筒示意图中所示,挤出筒内径固定为 $D_0 = 26.2$ mm,挤出口直径 $D = 1$ mm。每次试验在挤出筒中膏体装载量均为70 g(高度约为45 mm)整个试验过程均在室温22℃的环境下进行,试验工艺参数设置具体数值见表1。

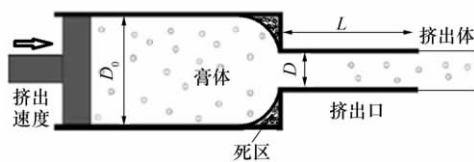


图2 挤出筒示意图和工艺参数的意义

表1 试验工艺参数表

挤出口直径 D/mm	挤出口长度 L/mm	挤出速度 $v/(\text{mm/s})$
1	12	0.15
		0.05
		0.025
	18	0.15
		0.05
		0.025
	24	0.15
		0.05
		0.025

2 试验结果与讨论

2.1 挤出速度对膏体挤出过程的影响

由于要和SFF工艺中工作台运动速度相匹配,当挤出速度大于0.15 mm/s时,膏体挤出太快,工作台移动速度很难跟上膏体沉积,而挤出速度低于0.025 mm/s时,膏体挤出速度太慢,因此此区间外的挤出速度基本不能被使用在后期工艺中。本研究中主要考察了0.025 mm/s、0.05 mm/s和0.15 mm/s这3种速度,来认识挤出速度对膏体挤出过程的变化趋势。

图3是挤出口长度为12 mm时挤出速度对挤出压力和挤出体液相含量的影响。由图可见,随着挤出速度的增加,挤出压力呈增加的趋势,因此要提高膏体

的挤出速度,需要增加挤出压力,也就是增加挤出电动机施加的挤出力,当需要的挤出速度太高时,需要考察电动机的负载是否能够满足膏体挤出速度的需要。

理想情况下,我们希望在整个挤出过程中,挤出体的液相含量均匀且与原始膏体一致。但是,从试验结果来看,挤出速度对挤出体液相含量有着严重的影响:当速度较低时,挤出体液相含量偏离了原始膏体液相含量,挤出速度越低,偏离程度越大。在速度为0.025 mm/s时,挤出体液相含量高于原始膏体液相含量约0.7%左右,对应的膏体中氧化铝体积含量约降低了1.2%左右,可能造成陶瓷零件干燥烧结后的致密度下降。因此在该膏体的适用挤出速度范围内发生了液相迁移现象,挤出速度越低,液相迁移现象趋于严重。当挤出速度为0.15 mm/s时,膏体在挤出过程中挤出体液相含量基本均匀地分布在原始膏体液相含量附近,几乎没有液相迁移现象,可以得到预先设计的挤出体。因此在使用水基陶瓷膏体挤出方法进行SFF零件制作时,要测试挤出速度的影响,寻找临界挤出速度并尽量将实际挤出速度设置在该速度以上,以避免液相迁移现象。在上述给定的试验条件下,膏体的挤出速度应设定在0.15 mm/s或者以上。

对比图3中挤出压力和挤出体液相含量随挤出速度的变化图,发现两者有一定的对应关系:挤出速度越低,挤出体液相含量图中的液相迁移越严重,对应挤出压力图中的曲线上升趋势(压力随位移逐渐增加)越明显,挤出压力迅速上升阶段越早到来,挤出结束越快。这是由于挤出速度较低时挤出体液相较多,相当于挤出筒内膏体中液相逐渐迁移出去,留在挤出筒内的膏体越来越干,从而需要更大的挤出压力才能维持设定的挤出速度。而如果液相迁移不明显,则挤出压力基本保持比较平缓的曲线,且挤出压力在膏体接近挤完时才迅速上升。图4给出了挤出口长度为18 mm时的试验结果,显示了同样的对应关系。由于挤出体液相含量很难实时测试和观察,液相迁移现象的发生也难于直接发现和考察,而挤出压力可以通过在挤出杆上的压力传感器实时观察和分析,因此可以通过上述的对应关系来分析膏体挤出时的液相迁移情况:当挤出压力曲线上升趋势明显且挤出较高结束时,可认为发生了液相迁移现象;当挤出压力曲线较平缓且绝大部分膏体都能挤完时,液相迁移现象不发生或很轻微。这样就可以很方便地分析挤出工艺对挤出体的作用并合理设计和考察膏体挤出的工艺参数,以控制SFF工艺中的膏体挤出过程。

2.2 挤出口尺寸对膏体挤出过程的影响

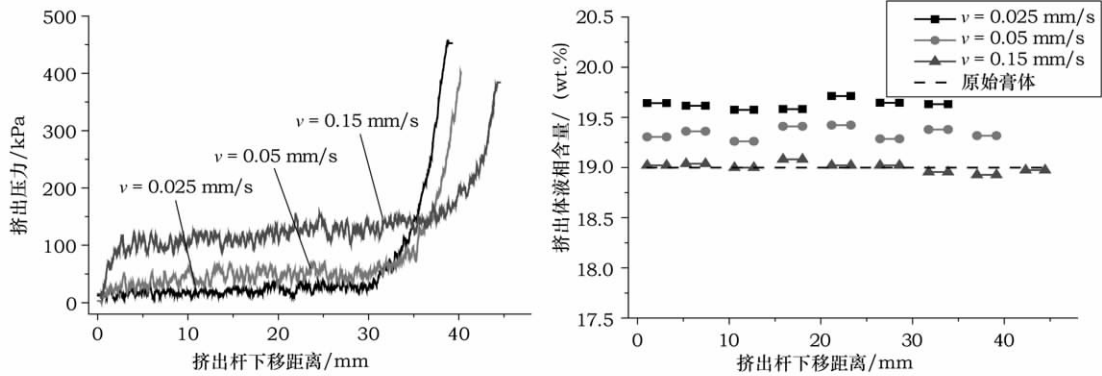


图3 挤出口长度为12 mm时挤出速度对挤出压力和挤出体液相含量的影响

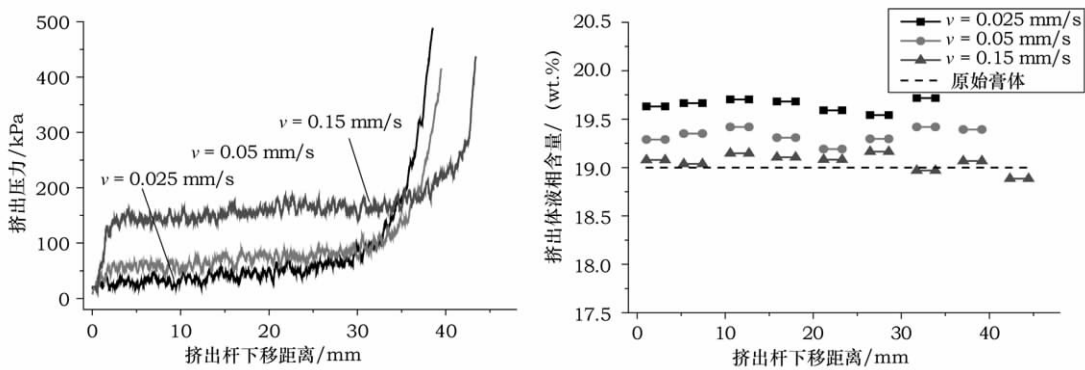


图4 挤出口长度为18 mm时挤出速度对挤出压力和挤出体液相含量的影响

挤出口尺寸对膏体挤出过程也有很明显的影 响。本文 中对挤出口长度进行了试验,进一步认识挤出口尺寸 对挤出过程的作用。根据上节的试验结果,试验选择 了两种挤出速度:0.05 mm/s(液相迁移较明显)和 0.15 mm/s(液相迁移不明显),研究了挤出头长度分 别为12 mm、18 mm和24 mm时的挤出压力和挤出体 液相含量的变化,结果如图5和图6所示。

在挤出速度相同的情况下,随着挤出口长度的增 加,挤出压力呈增大的趋势。由于膏体在挤出压力作 用下流经挤出口时,膏体与挤出口的内壁要进行滑移

摩擦,挤出口长度越大,膏体流经的内壁面积越大,膏 体流动的摩擦阻力和剪切应力越大,要保持同样的挤 出速度,就需要提供更大的挤出压力。从挤出体液相 含量图中可以看出挤出口长度对液相迁移也有着明显 的作用。在挤出速度为0.15 mm/s时,长度为12 mm 的挤出口几乎没有液相迁移现象,但是当长度增加到 18 mm和24 mm时,液相迁移现象逐渐变得明显,挤 出速度为0.025 mm/s时,挤出体液相含量偏离原始 膏体值的程度也随着挤出口长度的增加而增大。虽然 长度从12 mm到18 mm再到24 mm的增加幅度均为

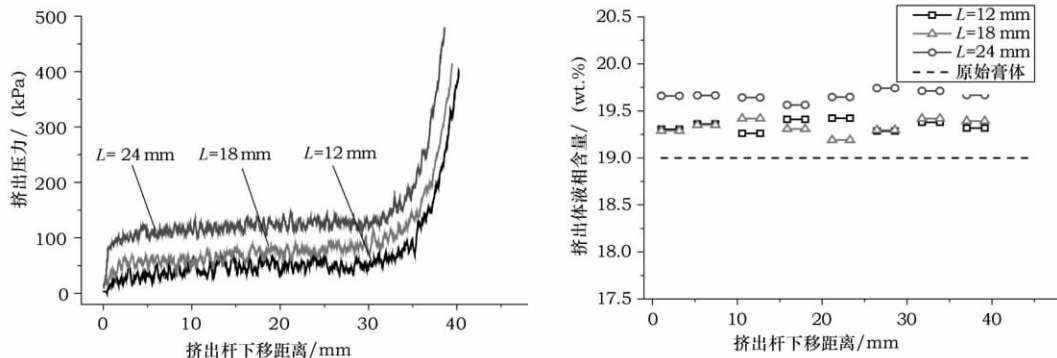


图5 挤出速度为0.05 mm/s时挤出口长度对挤出压力和挤出体液相含量的影响

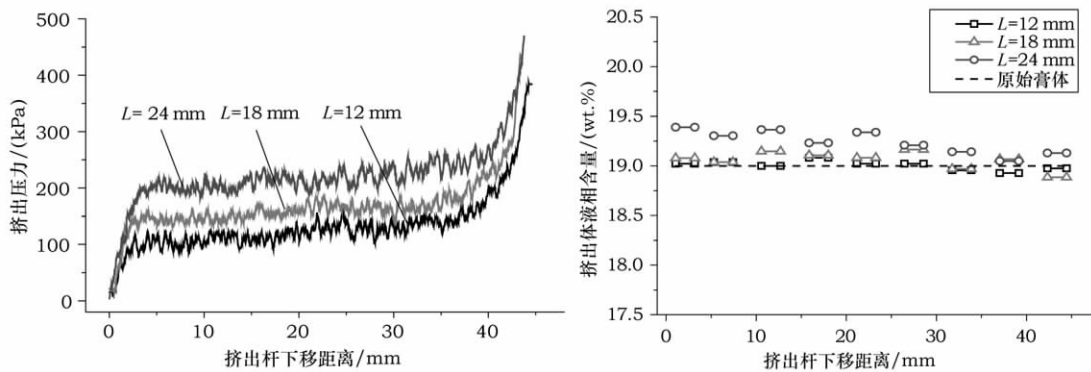


图6 挤出速度为0.15 mm/s时挤出口长度对挤出压力和挤出体液相含量的影响

6 mm,但是从图中来看,长度12 mm和18 mm的挤出体液相含量变化并不大,从18 mm增加到24 mm时,液相偏离程度增加更多,所以挤出长度过长时,膏体挤出的液相迁移行为更明显。综合试验结果,可以认为:挤出压力和挤出体液相偏离程度都随着挤出口长度的增加而增加,由于过高的挤出压力增加了电动机的负载,更严重的液相迁移现象恶化了挤出坯体的质量,因此设计挤出口时应选择更短的长度。但是这并不意味着挤出口长度越短越好,由于膏体从筒体流入挤出口时要发生大的体积变形和内应力的急剧改变,若挤出口过短,膏体过渡区内应力释放过快,流动形态还未稳定,挤出体会发生挤出方向紊乱和体积的膨胀,不能形成形状均匀流线有序的挤出体,所获得的坯体精度将受到严重的影响,因此需要足够长的挤出口以获得流动稳定尺寸精确的挤出体。根据实际试验测试,挤出口长度大于10 mm基本可满足稳定挤出体的要求。从图5和图6来看,挤出口长度在18 mm以下均可获得较好的液相含量分布,因此对直径1 mm的挤出口,其长度应设置在12~18 mm。

2.3 膏体挤出过程分析

水基陶瓷膏体的典型挤出过程可以用挤出压力图进行分析,可分为3个阶段:初始阶段、稳定阶段和“死区”阶段。Benbow和Bridgwater模型给出了预测稳定阶段挤出压力 P 的方法,如式(1)所示。

$$P = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^n) \left(\frac{L}{D}\right) \quad (1)$$

式中: V 为稳定阶段挤出体流出挤出口的速度; D_0 、 D 、 L 含义如图2所示;其他参数均为与膏体材料性质和挤出模有关的系数,一般要通过实验获得。式(1)仅可用于描述没有液相迁移现象发生的稳定阶段挤出压力,也就是本研究中挤出速度足够高时才可进行定量分析,但是所提供的各因素作用趋势可以用定性分析本文中的试验结果。

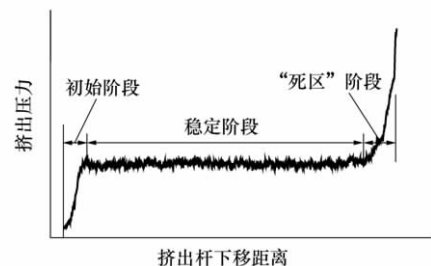


图7 膏体挤出过程分析图

膏体装载进挤出筒后,膏体内没有压力。当挤出杆开始向下运动,筒内膏体被压缩,挤出压力开始迅速上升。但是由于膏体是非牛顿流体,只有当挤出压力超过膏体的屈服应力时膏体才能流动并被挤出,当式(1)中挤出速度设定为0时,挤出压力 P 并非零值,表示挤出压力存在一个使膏体流动的最低值。膏体开始挤出后,流出速度迅速增大,直到挤出力和膏体流动速度都比较稳定,从挤出杆下移开始到此时为初始阶段,该阶段时间非常短,膏体挤出不稳定,一般不用于SF6制造过程。膏体稳定挤出时,如果不发生液相迁移现象,可试验测定各系数并用式(1)预测不同工艺参数下的挤出压力,但发生液相迁移时,各系数在挤出过程中不断变化,一般是筒内膏体逐渐失水,相应系数的变化使挤出压力也逐渐增加,因此随着液相迁移从轻微到严重,稳定阶段的挤出压力图也从平直变得曲线化。2.1和2.2小节的试验结果也可以用式1来说明大致变化趋势:随着挤出速度增加和挤出长度增加,挤出压力增大。不过由于系数的不稳定,很难进行定性计算。膏体挤出的最后阶段,挤出压力迅速增大,当到达电动机的负载安全值时,挤出停止。由于挤出力的迅速增大是挤出杆下移进入“死区”(挤出口外缘部位的膏体流动停滞区,如图2所示)而形成,因此该最后阶段可被称为“死区”阶段。挤出速度较低时,液相逐渐从筒内膏体迁移到挤出体中,使得“死区”不断扩大,与

挤出杆的接触更早,从而挤出压力迅速增大的阶段越早到来,死区阶段越来越长。

膏体挤出过程中挤出压力的这种变化趋势主要是由于膏体受力时陶瓷颗粒间距离的变化造成的。膏体未受力时的颗粒呈疏松状态,颗粒间距较大,颗粒间自由水含量较多,分布也比较均匀。施加压力后,陶瓷颗粒间距减小,膏体将发生同时含有“弹性—塑性”的变形过程,当施加在膏体上的剪切应力大于其屈服应力时,膏体开始流动。随着颗粒间距逐渐减小,分子间的排斥力增大,导致膏体挤压力增大。膏体压缩到一定程度后,颗粒间距会维持在一个相对稳定的位置,此时挤出压力也达到稳定,保持膏体平稳流动。死区位置由于是应力分布集中区,颗粒间距被压缩到极限位置,当挤出杆到达此位置后,需要提供极大的压力才能破坏较为稳固的颗粒联接和摩擦,因此挤出压力急剧增大。当液相迁移发生时,膏体中液相流动速度快于固相颗粒,随着液相不断先于固相颗粒流出,料筒内膏体中陶瓷颗粒之间的自由水越来越少,对颗粒的分隔作用越来越弱,颗粒间的联接和摩擦逐渐变大。由于膏体挤出流动行为的复杂性,液相流动和再分布的这种状态在整个料筒内并不是均匀发生的,但是表现在宏观挤出压力上就是逐渐增大而不是稳定的形态。

3 结语

(1) 利用膏体挤出工艺进行固体自由成型(SFF)制作陶瓷零件时,工艺参数对膏体挤出过程和挤出体有明显的影响,需要重点关注挤出速度和挤出口尺寸。

(2) 挤出速度的增加,所需的挤出压力越大,当挤出速度低于某一临界速度时,挤出体液相含量会偏离初始值,发生液相迁移现象,挤出速度越低,液相迁移现象越严重。

(3) 液相迁移现象和挤出压力曲线有一定的对应关系,可以用挤出压力的变化分析液相迁移情况并合理设计挤出工艺。

(4) 在挤出速度相同的情况下,挤出压力和挤出体液相偏离程度都随着挤出口长度的增加而增加,因此设计挤出口时应在获得稳定膏体挤出前提下尽量选择较短的挤出口长度。

(5) 在本文的研究条件下,当在挤出速度为 0.15 mm/s,挤出头长度和直径分别为 12~18 mm 和 1 mm 的情况下,膏体挤出过程不发生液相迁移现象,可用于陶瓷零件的 SFF 制造工艺。

参 考 文 献

- [1] Beaman Joseph J, Marcus Harris L, Bourell David L, et al. Solid free-form fabrication: a new direction in manufacturing [M]. MA, USA: Kluwer Academic Publishers Norwell, 1997.
- [2] Young - Joon Seol, Tae - Yun Kang, Dong - Woo Cho. Solid freeform fabrication technology applied to tissue engineering with various biomaterials [J]. Soft Matter, 2012, 8: 1730 - 1735.
- [3] Tellis B C, Szivek J A, Bliss C L, et al. Trabecular scaffolds created using micro CT guided fused deposition modeling [J]. Materials Science and Engineering: C, 2008, 28(1): 171 - 178.
- [4] Hsiao Chuan Yen, Hwa Hsing Tang. Study on direct fabrication of ceramic shell mold with slurry - based ceramic laser fusion and ceramic laser sintering [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2012, 60(9/12): 1009 - 1015.
- [5] Liu Jie, Zhang Biao, Yan Chunze, et al. The effect of processing parameters on characteristics of selective laser sintering dental glass - ceramic powder [J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16(2): 138 - 145.
- [6] Wu Chengtie, Fan Wei, Zhou Yinghong, et al. 3D - printing of highly uniform CaSiO₃ ceramic scaffolds: preparation, characterization and in vivo osteogenesis [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24): 12288 - 12295.
- [7] Huang Tieshu, Mason Michael S, Zhao Xiyue, et al. Aqueous - based freeze - form extrusion fabrication of alumina components [J]. Rapid Prototyping Journal, 2009, 15(2): 88 - 95.
- [8] Mason Michael S, Huang Tieshu, Landersa Robert G, et al. Aqueous - based extrusion of high solids loading ceramic pastes: Process modeling and control [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(6): 2946 - 2957.
- [9] Benbow J, Bridgwater J. Paste flow and extrusion [M]. UK: Oxford University Press, 1993.
- [10] Yu A B, Bridgwater J, Burbidge A S, et al. Liquid maldistribution in particulate paste extrusion [J]. Powder Technology, 1999, 103(2): 103 - 109.

第一作者:刘洪军,男,1974年生,工学博士,副教授,主要从事先进材料成型技术的研究。

(编辑 谭弘颖)

(收稿日期:2012-10-23)

文章编号:130329

如果您想发表对本文的看法,请将文章编号填入读者意见调查表中的相应位置。

· 名词解释 ·

DLL 动态链接库英文为 DLL,是 Dynamic Link Library 的缩写形式,DLL 是一个包含可由多个程序同时使用的代码和数据的库,DLL 不是可执行文件。动态链接提供了一种方法,使进程可以调用不属于其可执行代码的函数。函数的可执行代码位于一个 DLL 中,该 DLL 包含一个或多个已被编译、链接并与使用它们的进程分开存储的函数。DLL 还有助于共享数据和资源,多个应用程序可同时访问内存中单个 DLL 副本的内容。DLL 是一个包含可由多个程序同时使用的代码和数据的库。