

文章编号: 0258-7025(2003)12-1129-04

纳米 Al_2O_3 粉体材料激光烧结成型 基础试验研究

赵剑峰¹, 李景新¹, 沈以赴¹, 黄因慧¹, 张永康², 周建忠², 周 明²

(¹ 南京航空航天大学机电工程学院, 江苏 南京 210016; ² 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要 基于激光烧结快速成型技术, 利用 CO_2 激光对纳米 Al_2O_3 粉体材料进行激光烧结成型的试验并用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪等对烧结样品进行分析。结果表明, 在适当的工艺参数下, 对 Al_2O_3 粉体的激光烧结可获得一定形状的、致密的陶瓷块体, 块体内部晶粒保持在纳米尺度。

关键词 激光技术; 纳米材料; 激光烧结快速成型; 块体

中图分类号 TN 249 文献标识码 A

Fundamental Experimental Study on Nano- Al_2O_3 Bulk Materials Produced by Selective Laser Sintering Technology

ZHAO Jian-feng¹, LI Jing-xin¹, SHEN Yi-fu¹, HUANG Yin-hui¹,
ZHANG Yong-kang², ZHOU Jian-zhong², ZHOU Ming²

¹Mechanical & Electric Engineering Institute, Nanjing University
of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

²Mechanical Engineering Institute, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract Fundamental experimental study on nano- Al_2O_3 bulk materials produced by selective laser sintering technology was achieved. At the same time, SEM and X-ray analysis were used to analyse the microstructure of the sample of bulk materials. The result shows that the nano- Al_2O_3 powder materials can be sintered to bulk materials with the proper process parameters. The bulk material is compact and behaves the sub-structure, and the grain dimension of it is close to the original dimension of powder materials.

Key words laser technique; nano-ceramic; SLS; bulk materials

1 引言

纳米材料体系以其微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观电子隧道效应等使得它们在磁、光、电、敏感等方面呈现出常规材料不具备的优越的力学性能和功能特性, 如高强度、高硬度、高韧性、高耐磨性、耐高温以及隐身性能等^[1]。纳米块体材料, 尤其是纳米陶瓷块体的制备成为当前纳米材料科学中的重要发展方向。现有的纳米陶瓷块体制备技术基本以烧结为主, 由于存在众多的制约因

素, 其制备形状简单, 晶体存在大量的微孔隙, 致密度低, 不能完全体现出纳米材料所具有的独特性能^[2,3]。激光烧结快速成型技术 (Selective Laser Sintering, SLS) 由于其独特的材料处理方式和制造理念^[4], 为高质量纳米块体材料制备提供了一个新的制备途径。本文基于激光烧结快速成型技术, 利用 Al_2O_3 纳米粉体材料进行了激光烧结制备纳米陶瓷块体的基础试验研究。

收稿日期: 2002-05-16; 收到修改稿日期: 2003-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 59975046) 和航空科学基金 (编号: 99H52060) 资助项目。

作者简介: 赵剑峰 (1971. 3—), 男, 山西孟县人, 南京航空航天大学机电学院副教授, 博士, 研究方向为激光加工、快速成型、纳米材料加工技术。E-mail: zhaojf@nuaa.edu.cn

2 激光烧结快速成型原理

SLS 技术是一种由 CAD 数据模型驱动的直接快速制造技术。它以粉末材料为研究对象,以激光束为能量来源,按照计算机生成的包含 CAD 信息的预定轨迹进行扫描,粉末材料在吸收能量后发生熔融,形成片状或层状固体,层层叠加,即可按照 CAD 的信息将 CAD 模型直接固化为三维实体^[5]。

SLS 的两个技术特点为纳米块体材料的制备提供了基础。1) SLS 技术的材料供给方式为获得致密的纳米块体材料提供了一个必要条件。烧结过程中粉末材料的收缩导致烧结实体内部产生大量孔洞,这些孔洞在常规整体烧结中几乎不可能消除, SLS 技术以具有一定厚度的层的形式供给粉末材料,层的厚度可以设置为任意小(在机械运动部件所能达到的分辨率范围内),激光烧结后产生的孔洞在足够薄的层面上几乎全部暴露在表面,通过下一次铺粉以及激光束照射将这些孔洞填充,多次的重复烧结能够在最大程度上消除这些孔洞,以提高致密性。2) SLS 技术以高能激光作为粉末烧结的能量来源为最终形成纳米陶瓷块体的晶粒尺寸保持纳米尺度提供了又一必要条件。激光加热的最大特点是非平衡的能量输入机制^[6],利用其瞬态的加热形式,在材料内部可以获得极高的升温/冷却加速度。适当控制激光的能量输出与材料的升温速率相匹配,即可严格控制纳米材料晶粒生长过程,保证纳米颗粒在固-液-固相变过程中最大程度地保持原始晶粒尺寸不变化或在较小范围内变化,以期获得真正意义上的纳米陶瓷块体,甚至是直接用于工程的三维实体零件。

3 试验过程

试验用纳米 Al_2O_3 粉体材料的平均晶粒粒径为 27 nm,平均颗粒粒径 500 nm,晶体结构为 α 相立方晶系。将上述纳米粉体材料制备成大小为 $\phi 25$ mm 厚度为 0.1 mm 的薄片,对试片进行激光叠层烧结,扫描区域形状为边长 10 mm 的正方体。采用 2 kW CO_2 快速轴流激光器,光斑直径 $d = 1$ mm,焦距 $l = 120$ mm。激光扫描速度在 10~100 mm/s 范围内连续可调,激光功率在 200~2000 W 范围内连续可调,采用扫描电镜 (SEM), X-射线衍射等检测仪器对烧结试样进行微观组织及晶粒尺寸和结构分析。

4 分析与讨论

4.1 烧结参数

激光烧结快速成型技术的主要工艺参数包括激光功率、扫描速度以及扫描间隔。其中,激光功率和扫描速度是决定粉体材料能否发生熔融的主要参数。图 1 是上述各参数组合的烧结情况,从图中可以看出,在参数组合的 A 区和 B 区,烧结不能进行,在参数组合的 C 区,可以完成烧结过程。

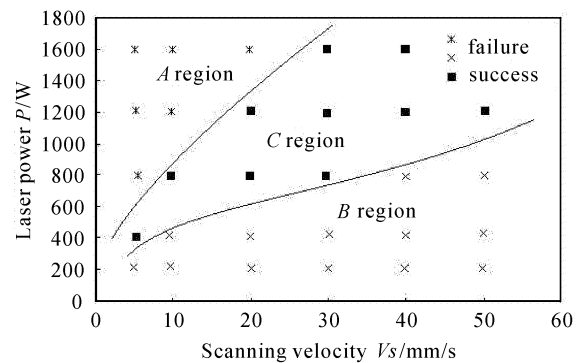


图 1 成型能力与粉体吸收能量的关系

Fig. 1 Relation of prototyping capability and the energy absorbed by powder material

图 1 中不同的区域反应了粉体材料对激光能量吸收的不同程度。对于以一定速度运动的模式为 TEM_{00} 的激光束,光斑范围内粉体材料任一点吸收的激光能量可用下式表示^[5]

$$E(y, z) = (2/\pi)^{1/2} (P/\omega V_s) \exp(-Az - 2y^2/\omega^2) \quad (1)$$

式中, y 为粉体表面距光束中心距离, z 为距粉体表面的深度, P 为激光功率, ω 为光束特征半径, V_s 为激光移动速度, A 为粉体材料对激光的吸收率。

对于激光烧结工艺,保证烧结过程顺利进行的基本条件是材料在吸收激光能量后使光束边缘的颗粒熔化且光束中心的颗粒不致气化。由式(1)可知,当 $y = 0, z = 0$ 时,材料表面吸收能量的最大值为

$$E_{\max} = (2/\pi)^{1/2} P/\omega V_s \quad (2)$$

当 $y = R, z = h$ 时,材料表面吸收能量的最小值为

$$E_{\min} = (2/\pi)^{1/2} (P/\omega V_s) \exp(-Ah - d^2/2\omega^2) \quad (3)$$

式中, d 为光斑直径。

针对特定的粉体材料,考虑到颗粒的活化能及熔点,激光烧结过程中存在着临界能量值 E_c ^[6],只有当粉体材料表面吸收的能量超过 E_c 的情况下,亦即只有 $E_{\min} > E_c$ 时,激光烧结才可能进行。由上述

分析可知,在确定了纳米粉体材料本身的特征参数 A 和 E_c 以及光束特征半径 w 以后,纳米粉体材料的烧结进程主要决定于烧结过程参数 P 和 V_s 两个参量。

对应图 1 中 A 区,粉体材料吸收的激光能量超过粉体气化所需的能量,即 $E \gg E_{\max}$,烧结过程中产生的气化及爆炸使得光束下面的粉末材料被吹散,在激光扫描区域没有新的粉末材料参与烧结过程,因此烧结无法继续进行。而对应于图 1 中的 B 区,粉末吸收的激光能量小于粉末熔化所需的临界值,即 $E < E_{\min} < E_c$ 。在整个光斑范围内部分或全部粉末材料由于不能熔化而致使烧结后的层内存在着未能融化的固态粉末,同样使得烧结过程无法继续进行。只有当粉末材料吸收的激光能量落在 C 区,即 $E_{\max} > E > E_c$,烧结才有可能正常进行,由此得到的烧结样品如图 2。

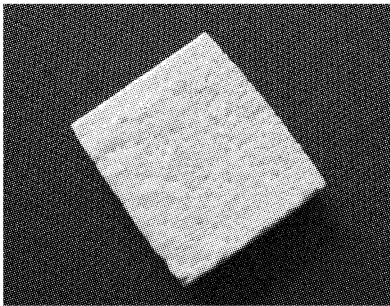


图 2 烧结样品

Fig. 2 Specimen of manufactured with SLS

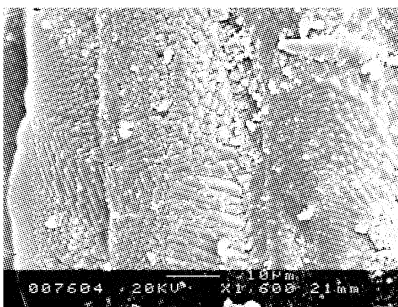


图 3 烧结样品宏观形貌

Fig. 3 Surface morphology of specimen

扫描间隔作为激光烧结的另一个过程参数,影响烧结样品的致密度。图 3 为扫描间隔为 0.5 mm 时的表面宏观形貌,图中明显地表现出扫描线的痕迹,且在扫描线的边界处存在着明显的凹陷区。与常规粉末材料的烧结情况不同,纳米材料由于其晶粒结构中较高的体积分数以及相对较低的密度,烧结过程中的收缩极大,实际烧结线宽远小于光斑直

径。为实现烧结样品组织的致密性和均匀性,一般采用更小的扫描间隔。

4.2 微观结构及缺陷

样品横截面的 SEM 照片表明块体内部呈现出致密的组织结构,同时也存在着部分孔洞及微裂纹(图 4)。能谱分析及 X 射线衍射结构相分析表明样品内部组织是典型的 α 相 Al_2O_3 结构。实验中,由于采用了较小的扫描间隔,对于每一条烧结线,大多数情况下都经历了两次以上的激光照射。由于激光烧结过程没有足够的时间、空间使材料通过扩散等致密化的驱动力发挥作用^[7],在激光作用下,烧结致密化发生的途径主要体现在烧结过程中粉末材料气体排出和气孔收缩等过程。在激光的第一次照射时,粉末材料获得了一定的致密化进程,粉末材料中气体部分大多数已经排除。由于粉末发生状态的改变及体积的减小而产生的孔洞暴露在外面,经再次激光照射,使得绝大部分材料经历二次熔凝过程。在这个过程中,气体的排除已经不是烧结凝固过程中的主要内容,熔化产生的液相在表面张力的作用下再次凝固,趋向于填充第一次烧结后留下的孔洞,材料的微观组织结构发生变化,材料的致密化过程得到了进一步的发展,微观组织结构的排列变得更加致密。

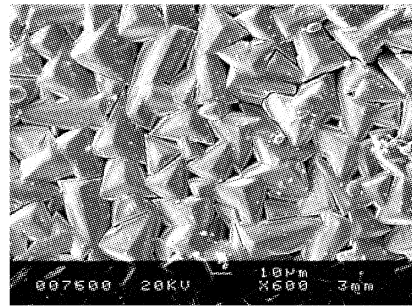


图 4 烧结样品截面的 SEM 组织

Fig. 4 SEM of the cross-section morphology of specimen

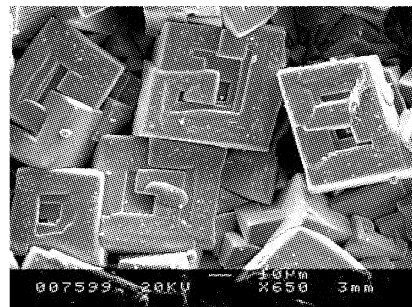


图 5 孔洞内部结构

Fig. 5 SEM of hole in specimen

由于激光烧结采用逐点烧结的形式,是一种不完全、不充分的烧结方法,粉体上部分区域未能获得充分烧结而导致粉体材料仅仅完成了传统烧结理论中的烧结第一阶段,粉末材料气体排出不完全而产生的孔洞被封闭在块体内部。SEM 观察发现这些孔洞由一系列的更小的孔洞组成,不同的孔洞具有相同的结构和规则的形状(图 5)。在本实验中,这些孔洞是在激光能量密度相对较低和一次激光照射的情况下产生的,通过后续的粉末铺覆及多次激光照射可以消除。激光的瞬时加热和冷却会产生极高的温度梯度,粉体材料发生瞬间的固-液-固相的转变,在冷却过程中,相的变化导致体积的收缩从而产生拉应力,后续材料不能充分供应而导致微裂纹的萌生。因此,对粉体的预热以提高粉体的初始温度,降低冷却过程中的温度梯度以及充分的粉末供应等措施对于减少甚至消除微裂纹的萌生具有积极的意义。

4.3 晶粒尺寸分析

对由不同烧结工艺参数制备的 Al_2O_3 块体样品的表面和断面进行的 X 射线衍射图谱分析并经谢乐公式计算得到块体的晶粒尺寸保持在 20~40 nm 之间,与粉末的初始晶粒尺寸相比没有明显长大的迹象,图 6 的高倍 SEM 照片验证了这一结论。

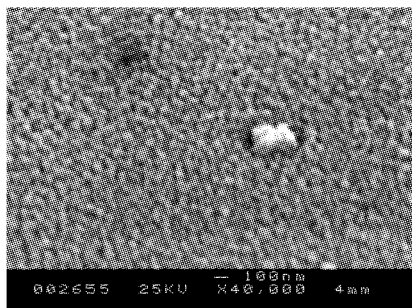


图 6 块体内部的高倍 SEM 照片

Fig. 6 High scale SEM of internal structure

与传统烧结相比,激光烧结纳米粉体材料的一个显著特点就是极大地缩短了烧结时间,较短的烧结时间在保证晶粒成核的前提下抑制了晶粒的长大。对于激光烧结而言,粉体表面的每一部分几乎都经过两次以上的烧结。在第一次烧结过程中,纳

米颗粒形成具有一定结构和形状、相对比较稳定的晶体结构,在第二次和以后的烧结过程中,纳米材料的活性在前一次能量释放的基础上,使材料的微观组织结构进一步发展变化,形成一种更加稳定、材料活性更加低的致密结构,这种结构是由具有纳米尺度的晶粒组成的。

5 结 论

1) 适当的激光烧结过程参数组合可以实现具有一定形状的纳米 Al_2O_3 陶瓷粉体材料块体的直接烧结成型。

2) 激光的非平衡态能量输出特性可以有效地抑制纳米材料在烧结过程中的晶粒长大。

3) 烧结成型的纳米块体材料整体表现为致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 刚玉结构,晶粒尺寸保持在 40 nm 以下。

4) 极高的温度梯度和粉体材料的收缩致使块体内部存在一定数量的孔洞及微裂纹。

参 考 文 献

- 1 Zhang Lide, Mou Jimei. Nanomaterials and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001 (in Chinese)
- 2 Li Wei, Gao Lian, Hong Jin-sheng *et al.*. Fabrication of nano Y-TZP by rapid pressing and SPS [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2000, 15(2):269~274 (in Chinese)
- 3 Li Yali, Liang Yong, Tong Baiyun *et al.*. Ultrahigh pressure sintering of nano-amorphous Si_3N_4 powders at low temperature [J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 1997, 11(5):473~477 (in Chinese)
- 4 Zhao Jianfeng. Fundamental Experimental Study on Selective Laser Sintering with Micro/Nano Powder Material [D]. Post Ph. D Report of Research Working, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 2002 (in Chinese)
- 5 Zhao Jianfeng. Rapid Manufacturing Technology based on Selective Laser Sintering [D]. Ph. D Dissertation, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 1999 (in Chinese)
- 6 Wang Jiabin, Laser Machining Technology [M]. Beijing: Chinese Measure Press, 1992 (in Chinese)
- 7 Zhou Ansheng translate. Powder Metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 1978 (in Chinese)