

氧化铝陶瓷激光选区熔化成形实验

张凯^{1,2} 刘婷婷^{1,2*} 廖文和^{1,2} 张长东^{1,2} 闫以帅^{1,2} 杜道中^{1,2}

¹南京理工大学机械工程学院, 江苏 南京 210094

²江苏省高端制造装备与技术工程实验室, 江苏 南京 210094

摘要 采用激光选区熔化技术进行了 Al_2O_3 粉末和浆料的基础实验研究。实验结果表明, Al_2O_3 粉末成形效果较差, 而 Al_2O_3 浆料成形效果较好; 激光功率对 Al_2O_3 浆料试样表面的质量具有重要影响, 表面质量随激光功率的增加而不断提高。当激光功率为 200 W, 扫描速度为 90 mm/s 时, Al_2O_3 试样维氏硬度均值约为 14.7 GPa。

关键词 激光技术; 激光选区熔化; 氧化铝陶瓷; 浆料

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1002007

Experiment on Selective Laser Melting Forming of Al_2O_3 Ceramics

Zhang Kai^{1,2} Liu Tingting^{1,2} Liao Wenhe^{1,2} Zhang Changdong^{1,2}

Yan Yishuai^{1,2} Du Daozhong^{1,2}

¹School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

²Jiangsu Engineering Laboratory of High-End Manufacturing Equipment and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

Abstract The technology of selective laser melting is used to conduct the basic experimental study on Al_2O_3 powders and slurry. The experimental results show that the forming effect of Al_2O_3 powder is worse, and in contrast that of Al_2O_3 slurry is better. Laser power has important impact on the surface quality of Al_2O_3 slurry samples, and the surface quality continuously upgrades with the increment of laser power. With the laser power of 200 W and scanning speed of 90 mm/s, the average Vickers hardness of Al_2O_3 sample is about 14.7 GPa.

Key words laser technique; selective laser melting; Al_2O_3 ceramic; slurry

OCIS codes 140.3390; 350.3850; 350.3390

1 引言

氧化铝(Al_2O_3)陶瓷是一种重要的结构材料,具有高强度、高硬度、耐高温、抗腐蚀等优点,在工业领域应用广泛^[1]。然而,陶瓷成形加工困难,尤其是复杂的陶瓷零件,通常需要借助模具,而模具制造技术难度大、成本高、周期长,且模具一旦制作完成,就无法再对产品进行修改^[2]。增材制造技术的出现弥补了传统加工工艺的不足,为复杂陶瓷零件的成形加工提供了新思路^[3-5]。

光固化成形(SLA)技术是最早的增材制造技术之一,而均匀沉积陶瓷悬浮液和抑制裂纹的产生是陶瓷光固化技术面临的主要问题^[6-7]。Eckel等^[8]基于SLA技术,研发了一种由硅、氮、氧组成的树脂配方,这种树脂经过加工可以生成致密的陶瓷部件,且其表面没有孔隙和裂纹。陶瓷熔融沉积成形(FDC)技术是将陶瓷浆料从加热的喷嘴挤出,按照零件每一层的轮廓,以固定的速率进行沉积,但成形件表面和内部容易出现裂纹和孔洞等缺陷^[9-11]。激光选区烧结(SLS)技术是由Deckard等^[12]提出的一种基于粉床的增材制造方式。Shahzad等^[13-16]

收稿日期: 2016-06-24; 收到修改稿日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51375242)、江苏省重点研发计划(BE2015165)、江苏省研究生创新计划(KYZZ15_0114)

作者简介: 张凯(1989—),男,博士研究生,主要从事激光选区熔化方面的研究。E-mail: zhangkai_nick@163.com

导师简介: 廖文和(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事数字化设计制造、增材制造方面的研究。

E-mail: cnwho@njust.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: liutingting@mail.njust.edu.cn

对陶瓷 SLS 技术展开了深入研究,生坯致密度低,结合等静压和高温烧结等方法,可使试样致密度达到 93%^[17]。SLA、FDC 和 SLS 技术均基于烧结机制,加工效率低,后期处理工艺繁琐,无法满足高性能陶瓷零件的高效成形。激光选区熔化(SLM)技术是由德国弗劳恩霍夫激光技术研究所 SLS 技术基础上提出的^[18],基于完全熔化机制,不添加任何粘结剂,成形零件致密度高且具有良好的机械性能^[19-22]。目前,金属材料 SLM 技术研究较多且相对成熟,但陶瓷 SLM 技术研究在国际范围内尚处于起步阶段。

Shishkovsky 等^[23-24]采用 ZrO₂ 粉末进行了 SLM 成形实验,成形件表面微观组织致密且均匀,但含有气孔和裂纹。Wilkes 等^[25-26]研究了高温预热条件下成形 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 混合粉末,获得了无裂纹试样,但表面粗糙,精度低,且无法成形大尺寸陶瓷件。有研究表明,相对于陶瓷粉末,陶瓷浆料更适合 SLM 成形,因为浆料为粒径小于 1 μm 的粉末,利用其能够获得致密度高、力学性能好的零件^[27]。本文展开了 Al₂O₃ 粉末和浆料的 SLM 基础实验研究,对比了两种材料的成形差异,分析了成形过程中粉末飞溅的物理现象。在此基础上,研究了浆料成形试样的表面形貌、微观组织特征和晶粒生长过程。

2 实验材料、设备与实验方法

2.1 材料

实验选用 ALMATIS 公司生产的 CT3000 SG 级 Al₂O₃ 粉末,化学组分见表 1。用扫描电子显微镜(SEM)观察,可见粉末呈不规则片状结构,如图 1 所示。使用美国贝克曼库尔特 LS13320 型激光粒度分析仪测量 Al₂O₃ 粉末颗粒尺寸,平均粒径为 0.62 μm。

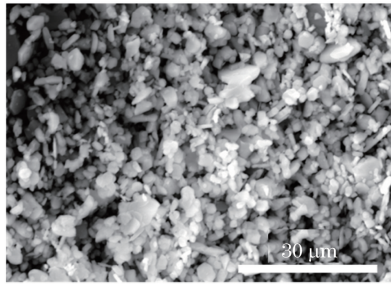


图 1 Al₂O₃ 粉末 SEM 图

Fig. 1 SEM image of Al₂O₃ powders

表 1 Al₂O₃ 粉末的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of Al₂O₃ powders (mass fraction, %)

Element	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	CaO
Content	Bal.	0.0776	0.0124	0.0238	0.0521	0.0035	0.0136

2.2 装置

在南京理工大学自主开发的 SLM 成形实验平台上进行实验,平台配置 500 W 光纤激光器,激光波长为 1070 nm。先采用上海巴玛克生产的 20 kW 感应加热装置感应加热石墨基板,然后通过石墨基板间接预热陶瓷基板,如图 2 所示。

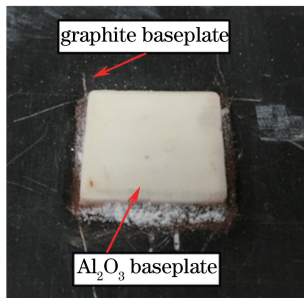


图 2 Al₂O₃ 和石墨基板

Fig. 2 Al₂O₃ and graphite baseplate

2.3 工艺参数

SLM 成形过程是一个复杂的物理变化过程^[28]。在前期大量实验基础上,实验设置激光功率为 100~200 W,扫描速度为 90 mm/s,激光光斑约为 60 μm,层厚为 50 μm,扫描间距为 50 μm。采用层间交错的扫描方式,如图 3 所示。成形的试样截面尺寸为 10 mm×10 mm。

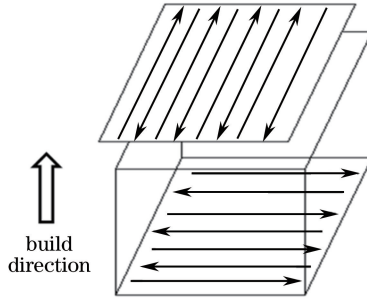


图 3 层间交错扫描策略

Fig. 3 Cross scanning strategy between layers

2.4 测试

采用电子天平(HTP-312,上海花潮电器有限公司,中国)测量 Al₂O₃ 粉末和水的质量,配置 Al₂O₃ 浆料;使用扫描电镜(HITACHI SU3500,日立高新技术公司,日本)观察试样表面形貌和微观组织;使用 X 射线衍射(XRD)仪(D8 Advance,布鲁克 AXS 有限公司,德国)对陶瓷样件及初始粉末进行物相检测;将试样研磨抛光,选取 5 个点,利用维氏硬度计(HV-50,上海荼明光学仪器有限公司,中国)测试试样室温下的硬度(压力为 49.03 N,加载时间为 15 s)。

3 实验结果与讨论

3.1 Al₂O₃ 粉末与浆料 SLM 成形对比

由于 Al₂O₃ 粉末流动性差,刮刀很难均匀铺粉,采用辊子预置粉末于陶瓷基板上。图 4 为 Al₂O₃ 粉末 SLM 成形试样,试样大小为 10 mm×10 mm,铺粉 37 层。

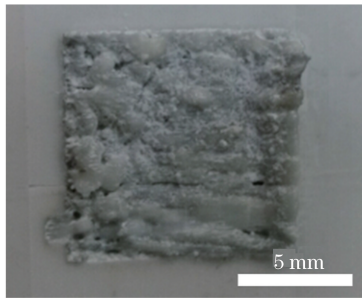


图 4 Al₂O₃ 粉末 SLM 成形试样

Fig. 4 SLM forming sample of Al₂O₃ powders

在保证 Al₂O₃ 浆料流动性的前提下,将粉末和水按质量比 1:1 配制浆料,由于 Al₂O₃ 浆料较粉末具有较好的流动性,因此采用橡胶条刮刀预置陶瓷浆料。预热基板,使浆料升温至 110 °C 左右,再进行 SLM 成形。图 5 为 Al₂O₃ 浆料 SLM 成形试样,试样大小为 10 mm×10 mm,铺粉 20 层。

3.2 Al₂O₃ 粉末飞溅现象分析

对比图 4 和图 5 发现,采用 Al₂O₃ 粉末获得的试样成形效果较差,而浆料成形效果较好,试样表面平整。分析认为,Al₂O₃ 粉末在瞬间高激光能量作用下,产生等离子体效应,反冲击力很大,如图 6 所示。粉末粒度小、质量轻,松散堆积下颗粒间接触面积小,粘附力差,极易产生粉末吹散现象,因而 Al₂O₃ 粉末获得的成形效果差。这与 Shishkovsky 等^[23]的研究结果一致。Al₂O₃ 浆料经过 110 °C 预热后,大部分水分蒸发,但由于表面张力的作用,Al₂O₃ 颗粒表面仍吸附少量的薄膜水,水膜使得 Al₂O₃ 颗粒聚合,反冲击力较小的激

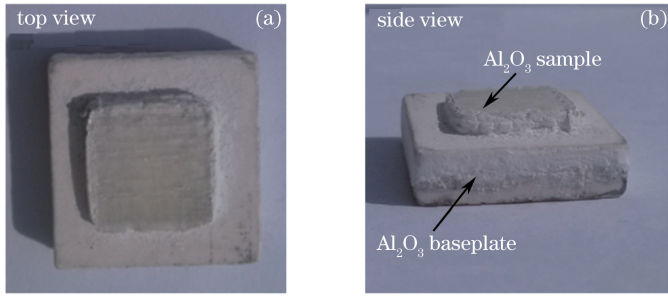


图 5 Al_2O_3 浆料 SLM 成形试样。(a) 俯视图；(b) 侧视图

Fig. 5 SLM forming sample of Al_2O_3 slurry. (a) Top view; (b) side view

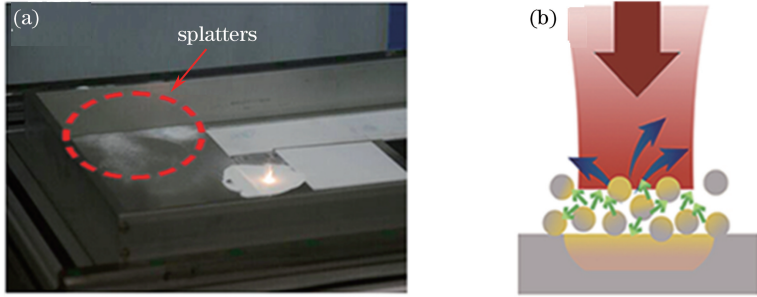


图 6 (a) Al_2O_3 粉末飞溅；(b) 粉末飞溅原理图

Fig. 6 (a) Splatters of Al_2O_3 powders; (b) schematic diagram of powder splattering

光作用不足以使粉末飞溅。当激光辐照时,会形成高温热蒸汽,热蒸汽加快了热量的传递,使 Al_2O_3 陶瓷获得足够的能量而快速熔化,因而试样成形效果较好。

3.3 浆料成形试样表面形貌

在扫描速度一定、激光功率不同的条件下, Al_2O_3 浆料试样表面形貌如图 7 所示。由图可以看出,当扫描速度恒为 90 mm/s,激光功率为 100, 120, 140 W 时,试样存在裂纹且表面不平整,局部出现了凸起;随着激光功率的增加,表面平整性不断提高,但裂纹依然存在;当激光功率提高到 200 W 时,试样表面没有明显的气孔和裂纹,形成了连续的扫描轨迹,相邻扫描线间结合质量较好。

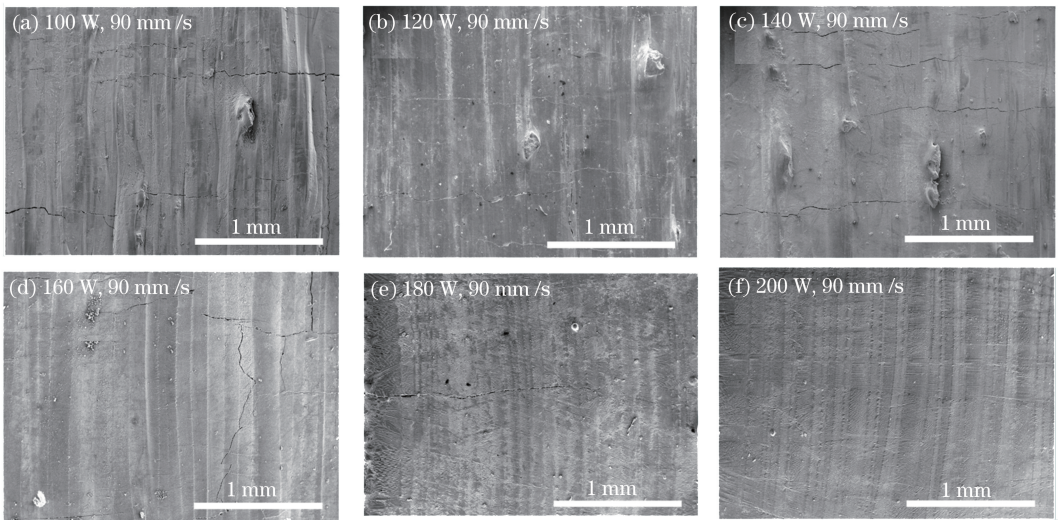


图 7 在扫描速度一定、激光功率不同的条件下, Al_2O_3 浆料试样 SEM 图

Fig. 7 SEM images of Al_2O_3 slurry samples under a certain scanning speed but different laser powers

在扫描速度一定、激光功率不同的条件下, Al_2O_3 浆料试样表面微观形貌如图 8 所示。由图可知,当扫描速度恒为 90 mm/s、激光功率为 100 W 时,颗粒之间呈微熔搭接特征,内部组织松散;当激光功率提高到

140 W 时,粉末颗粒重新排列,孔洞变大;当激光功率继续提高到 180 W 时,大部分粉末熔化,孔洞被逐渐填充,试样致密度增加;当激光功率为 200 W 时,陶瓷颗粒完全熔化,试样表面无明显孔洞。

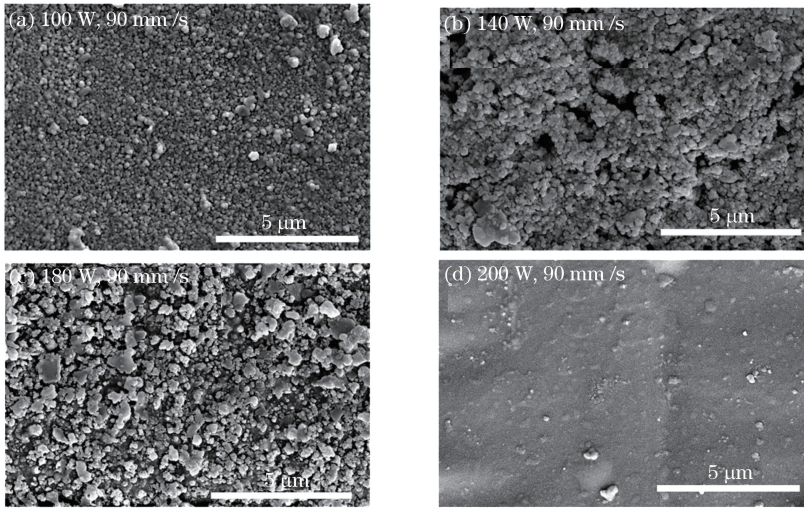


图 8 在扫描速度一定、激光功率不同的条件下,Al₂O₃ 陶瓷表面微观形貌

Fig. 8 Microstructures of Al₂O₃ ceramic surfaces under a certain scanning speed but different laser powers

综上所述,随着激光功率的不断增加,Al₂O₃ 由液相烧结逐渐转变为完全熔化,孔洞逐渐减少,致密度增加,如图 9 所示。当激光功率为 100~180 W、扫描速度为 90 mm/s 时,主要是液相烧结。粉体中较小的颗粒先熔化形成液相,借助毛细管力和粘性流动,颗粒发生重排。激光功率越高,产生的液相数量越多,致密度越高。当激光功率为 200 W 时,Al₂O₃ 陶瓷直接熔化凝固,属于完全熔化。

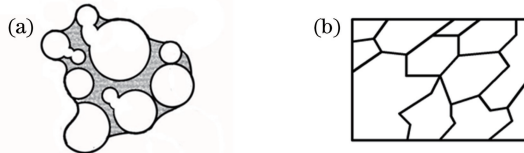


图 9 Al₂O₃ 的(a)液相烧结和(b)完全熔化示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of (a) liquid phase sintering and (b) full melting of Al₂O₃

3.4 浆料成形试样微观组织

Al₂O₃ 陶瓷试样与原始 Al₂O₃ 粉末的 XRD 图谱如图 10 所示,其中 2θ 为衍射角。Al₂O₃ 粉末主要由 α-Al₂O₃ 相组成,SLM 成形试样中保留了原始粉末中的晶相。

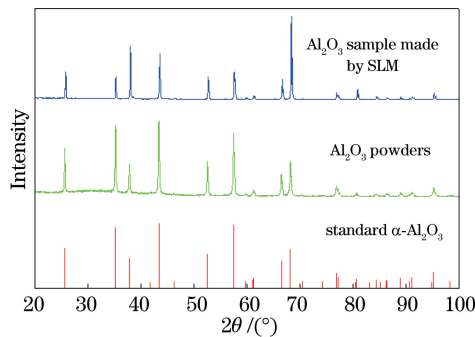


图 10 Al₂O₃ 粉末和 SLM 试样 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of Al₂O₃ powders and Al₂O₃ sample made by SLM

图 11(a)、(b)分别为试样顶面的显微结构和晶间微观结构。从图中可以看出,晶粒组织均匀,三晶界交角为 120°,晶粒间界面的结合不是很紧密。激光能量高,形成了高温场,Al₂O₃ 晶粒界面间的活度较大,晶粒与晶粒界面间产生液相,减弱了晶粒间的束缚,Al₂O₃ 晶粒按各向异性的方式自由长大。图 11(c)为高能

激光冲击后开裂试样断面微观形貌,从图中可以发现,晶粒断裂形式以沿晶断裂为主,断面不平整;试样断面孔隙较少,致密化程度较高;由于生长动力足够,晶粒呈柱状,这种结构具有增韧效果。

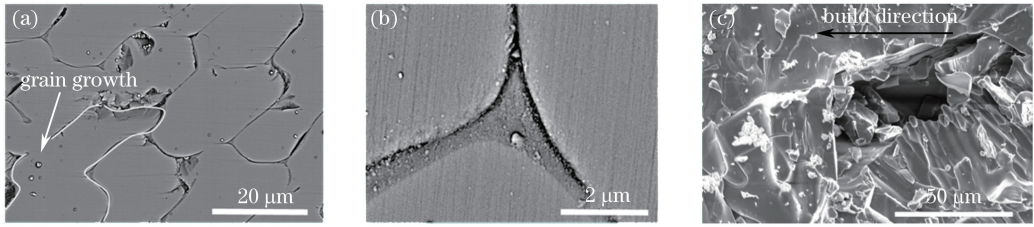


图 11 在激光功率 200 W、扫描速度 90 mm/s 的条件下,SLM 成形的 Al_2O_3 试样。

(a) 表面显微结构;(b) 晶间微观结构;(c) 断面微观形貌

Fig. 11 SLM forming sample of Al_2O_3 under laser power of 200 W and scanning speed of 90 mm/s. (a) Surface microstructure; (b) microstructure of grains; (c) microtopography of fractured surfaces

3.5 浆料成形试样硬度

当激光功率为 200 W、扫描速度为 90 mm/s 时,对比 SLM 与传统烧结方法制备 Al_2O_3 的显微维氏硬度^[29],如图 12 所示。由图可知,SLM 试样的显微维氏硬度均值约为 14.7 GPa,试样具有较高的致密度,其维氏硬度已接近传统烧结制备的 Al_2O_3 硬度数值。

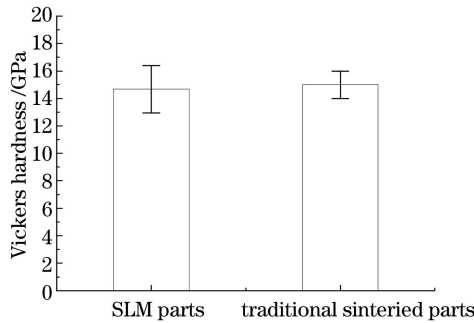


图 12 不同成形工艺下 Al_2O_3 陶瓷的显微硬度

Fig. 12 Microhardness of Al_2O_3 ceramics under different forming techniques

4 结 论

开展了 Al_2O_3 粉末和浆料的 SLM 基础实验研究,对比了两种材料的成形差异,得到以下结论:1) 采用 Al_2O_3 粉末获得的试样成形效果较差,而浆料成形效果较好,试样表面平整;2) 激光功率对 Al_2O_3 浆料表面质量具有重要影响,随着激光功率的增加,表面质量不断提高;3) 当激光功率为 200 W、扫描速度为 90 mm/s 时,SLM 试样的显微维氏硬度均值约为 14.7 GPa,试样具有较高的致密度。如何使晶粒间界面结合更加紧密需要进一步的研究。

参 考 文 献

- Green D J. An introduction to the mechanical properties of ceramics [M]. Gong Jianghong, Transl. Beijing: Tsinghua University Press, 2003.
- Green David J. 陶瓷材料力学性能导论[M]. 龚江宏,译. 北京:清华大学出版社,2003.
- Smith P A, Haerle A G. Particle crowding analysis of slip casting[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 809-812.
- Mühler T, Gomes C M, Heinrich J, et al. Slurry-based additive manufacturing of ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(1): 18-25.
- Iyer S, McIntoch J, Bandyopadhyay A, et al. Microstructural characterization and mechanical properties of Si_3N_4 formed by fused deposition of ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(2): 127-137.
- Niu F Y, Wu D J, Zhou S Y, et al. Power prediction for laser engineered net shaping of Al_2O_3 ceramic parts[J]. Journal

- of the European Ceramic Society, 2014, 34(15): 3811-3817.
- 6 Hull C W, Arcadia C. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography: US4575330[P]. 1986-03-11. <http://www.freepatentsonline.com/4575330.pdf>.
- 7 Bae C J, Halloran J W. Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(6): 1255-1262.
- 8 Eckel Z C, Zhou C Y, Martin J H, *et al.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. Science, 2016, 351(6268): 58-62.
- 9 Lu X S, Lee Y, Yang S F, *et al.* Solvent-based paste extrusion solid free forming[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(1): 1-10.
- 10 Grida I, Evans J R G. Extrusion free forming of ceramic through fine nozzles[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(5): 629-635.
- 11 Kumar S, Kruth J P. Composites by rapid prototyping technology[J]. Materials and Design, 2010, 31(2): 850-856.
- 12 Deckard C R, Austin T X. Method and apparatus for producing parts by selective sintering: US4863538[P]. 1989-09-05. <http://www.freepatentsonline.com/4863538.pdf>.
- 13 Shahzad K. Powder-based indirect selective laser sintering of ceramics[D]. Leuven: Catholic University of Leuven, 2013.
- 14 Pelemedu R, Badzian A, Roy R. Sintering of zirconia nanopowder by microwave-laser hybrid process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(9): 1806-1809.
- 15 Goodridge R D, Dalgarno K W, Wood D J. Indirect selective laser sintering of an apatite-mullite glass-ceramic for potential use in bone replacement applications[J]. Journal Engineering in Medicine, 2006, 220(1): 57-68.
- 16 Shi Yusheng, Liu Kai, Li Chenhui, *et al.* Additive manufacturing of zirconia parts via selective lasers sintering combined with cold isostatic pressing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50 (21): 118-123.
史玉升, 刘 凯, 李晨辉, 等. 氧化锆零件激光选区烧结/冷等静压复合成形技术[J]. 机械工程学报, 2014, 50(21): 118-123.
- 17 Shahzad K, Deckers J, Kruth J P, *et al.* Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(9): 1484-1494.
- 18 Meiners W. Direktes selektives laser sintern einkomponentiger metallischer werkstoffe (in German) [D]. Aachen: Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen Aachen University, 1999.
- 19 Kruth J P, Mercelis P, van Vaerenbergh J, *et al.* Binding Mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1): 26-36.
- 20 Meiners W, Wissenbach K, Gasser A. Selective laser sintering at melting temperature: US6215093[P]. 2001-04-10. <http://www.freepatentsonline.com/6215093.pdf>.
- 21 Brandl E, Heckenberger U, Holzinger V, *et al.* Additive manufactured AlSi10Mg samples using selective laser melting (SLM): Microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior[J]. Materials and Design, 2012, 34: 159-169.
- 22 Zhou Xin, Liu Wei. Melting and solidifying behavior in single layer selective laser of pure tungsten powder[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(5): 0503006.
周 鑫, 刘 伟. 纯钨单层铺粉激光选区熔化/凝固行为[J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0503006.
- 23 Shishkovsky I, Yadroitsev I, Bertrand Ph, *et al.* Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(4): 966-970.
- 24 Bertrand Ph, Bayle F, Combe C, *et al.* Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(4): 989-992.
- 25 Wilkes J I. Selektives laserschmelzen zur generativen herstellung von bauteilen aus hochfester oxidkeramik (in German)[D]. Aachen: Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen University, 2009.
- 26 Wilkes J I, Hagedorn Y C, Meiners W, *et al.* Additive manufacturing of ZrO₂-Al₂O₃ ceramic components by selective laser melting[J]. Rapid Prototyping Journal, 2013, 19(1): 51-57.
- 27 Deckers J, Meyers S, Kruth J P, *et al.* Direct selective laser sintering/melting of high density alumina powder layers at elevated temperatures[J]. Physics Procedia, 2014, 56: 117-124.
- 28 van Elsen M. Complexity of selective laser melting: A new optimisation approach[D]. Leuven: Catholic University of Leuven, 2007.
- 29 Swain M V. Structure and properties of ceramics[M]. Guo Jingkun, *et al.*, Transl. Beijing: Science Press, 1998.
Swain M V. 陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1998.