第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

中国船光

激光功率对激光粉末床熔融成形Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 熔池形态、微观组织和力学性能影响的研究

熊志伟,张凯*,刘婷婷**,廖文和

南京理工大学机械工程学院, 江苏 南京 210094

摘要 熔融生长的 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷具有优异的高温性能。采用激光粉末床熔融(LPBF)直接制备 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷,研究了不同激光功率下的单道形貌特征及块体表面质量、物相组成、微观组织结构的演变规律和力学性 能。结果表明,激光功率的提升将增加熔池的长度和单沉积道的宽度。Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的表面粗糙度(*R_a*)和 气孔率均随着激光功率的增加先降低后升高。在没有添加 Y₂O₃等稳定剂的条件下,Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的物相主 要包括 α-Al₂O₃、m-ZrO₂和亚稳相 t-ZrO₂。随着激光功率的增加,m-ZrO₂逐渐减少,这是由于 LPBF 的快速冷却过程 抑制了马氏体相变。样件的晶粒尺寸随着激光功率的增加呈增大趋势,晶界密度减小,因此测量的显微硬度和断裂 韧性呈现下降的趋势。当激光功率为60 W时,得到硬度为*H_v*=17.19 GPa和断裂韧性为*K*_{1C}=6.67 MPa•m^{1/2}的最优 力学性能样品。

关键词 激光技术;激光粉末床熔融;Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷;熔池;晶粒尺寸;断裂韧性
 中图分类号 TH16;TP277 文献标志码 A DOI: 10.3788/CJL231464

1引言

Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷由于其细小晶粒尺寸、干净 的界面和相互缠绕交织的微观结构,故具有优异的力 学性能、热稳定性、抗氧化性和抗蠕变性^[1-3],有望成为 最具潜力的超高温结构材料之一,在航空、航天、核工 程等领域中具有潜在的应用价值^[4-5]。近年来,Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的制备技术和性能开发研究引起了广泛 关注,传统的陶瓷烧结制造技术工序繁琐,脱脂烧结过 程中的收缩变形难以控制,且难以成形复杂结构的零 部件,这限制了Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷在工业上的 应用^[6-7]。

增材制造(AM)技术具有设计自由度高、可控形 性优异、生产成本低、交付周期短等优点^[8-9],无需使 用昂贵的模具就能生产原型构件及定制和小批量生 产复杂结构部件。研究界和工业界亟须开发出能够 生产无缺陷和全致密陶瓷部件的AM工艺。立体光 刻技术(SLA)^[10]、喷墨打印技术^[11]、选择性激光烧 结技术(SLS)^[12]、激光近净成型技术(LENS)^[13]和 激光粉末床熔融(LPBF)技术等多种AM工艺得到 了广泛的研究。相比其他AM工艺,LPBF技术有望 直接制造Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的复杂零部件并获得 致密的显微结构^[12]。然而,LPBF过程累积的热应 力会超过陶瓷材料的裂纹扩展临界应力,使得成形 过程不稳定,最终打印终止。因此,LPBF直接制备 陶瓷亟须解决陶瓷韧性不足的难题,这具有很大的 挑战^[14]。

针对LPBF直接制备陶瓷的难题,国内外许多学者 围绕激光与粉末相互作用的过程开展了单道的模拟仿 真和实验表征等研究^[15-17]。然而,这些研究无法全面还 原LPBF复杂的物理过程,难以验证数值仿真模型的准 确性^[18]。此外,为了成形形状与性能都合格的零件,需 要根据材料微观组织的演变规律设计相关的工艺参 数。近年来,在激光增材制造技术直接制备Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷方面,大量学者聚焦在微观组织的研究上。 他们分别通过优化材料体系配比^[19]、调控激光扫描速 度^[20]、施加外部超声振动耦合物理场^[21]等方式,建立了 "材料-工艺-微观组织-力学性能"的关系,为制造高性能 陶瓷材料打下了理论基础。然而,目前有关激光功率 对LPBF成形Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的熔池形态、微观组 织和力学性能的影响研究鲜有报道。

本文针对Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷材料体系,基于实 时高速成像系统采集的图像和共聚焦显微镜三维重构 的表面信息,开展了单沉积道研究,统计了熔池长度、 单沉积道宽度等形貌特征信息。为了完善Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷的材料-工艺-微观组织-力学性能的关系,通

通信作者: *zhangkai@njust.edu.cn; **liutingting@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2023-12-01; 修回日期: 2023-12-21; 录用日期: 2024-01-10; 网络首发日期: 2024-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(52005262)

第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱仪 (EDS)和显微硬度等表征和测试方法,研究了不同激 光功率下 LPBF 制备的 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的表面质 量、相对致密度、相组成、微观组织和力学性能的演变 规律。

2 实验设置

2.1 原始粉末材料

实验选用 Al₂O₃粉末和 ZrO₂粉末。使用扫描电子 显微镜区分初始粉末的形态差异。使用具有动态光散 射(DLS)功能的激光粒度分析仪,在 25 °C 下测量粉末 的粒度分布。利用质量比为 41.5%:58.5% 的 ZrO₂和 Al₂O₃粉末配制陶瓷浆料以备打印,具体配比和球磨参 数见前期工作^[22]。

2.2 成形参数与过程

本实验中激光加工过程在自主研发的 LBPF 设备上开展,设备配备连续型红外光纤激光器,激光

波长为1064 nm,测得1/e²光斑尺寸为100 μm左右。 为了研究LPBF成形Al₂O₃基共晶陶瓷的单道形貌 特征,搭建了一套高速成像系统。使用采样频率为 83333 Hz的高速摄像机观察激光成形过程。为确 保成像质量,采用808 nm的光源进行成像补光,并 在光路上安装808 nm滤波片和8倍放大光路透 镜组。

图 1 为 LPBF 成形 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的过程示 意图。具体 LPBF 工艺的步骤见前期开展的工作^[23]。 设定工艺参数如下:扫描速度为 100 mm/s,激光功率 设定为 60~200 W(每间隔 20 W 取一个值),扫描间距 为 100 μm,层厚为 50 μm。每个激光功率下重复进 行三次 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的单沉积道打印,单道 尺寸设置为 9 mm,并开启高速相机进行过程拍摄。利 用"之"字形扫描策略制备尺寸为 10 mm×10 mm× 1 mm的共晶陶瓷样品,以研究相的形成、表面质量、微 观结构和力学性能。



图 1 实验过程示意图 Fig. 1 Diagram of experiment process

2.3 表征方法

针对单道的形貌特征,采用ImageJ软件对高速相机 采集的图像的熔池长度(*l*)进行测量;采用三维形貌分析 软件对共聚焦显微镜采集的沉积道表面图像的熔池宽 度(w)进行测量。每个激光功率参数下的单道形貌特 征测量次数为20次,并取平均值和标准差进行分析。

使用X射线衍射仪探测制备样品的物相和晶体结构信息。通过与2016年JCPDS-ICDD数据库^[24]进行对比,确定了LPBF制品中的结晶相。为了进行微观结构分析,使用金相试样研磨抛光机对试样进行了研磨和抛光。采用光学显微镜得到抛光样品的金相图,利用ImageJ软件进行阈值分割,将图像转化为二值化图像,并用于计算样品的相对致密度。使用场扫描电镜观测样品上表面的微观结构和形态。使用能量色散

X射线光谱(EDXS)系统进行了相分析。通过金相观察,在选定的SEM图像中,使用ImageJ软件测量了不少于1000个晶粒,采用截距法确定了胞状结构的尺寸大小^[25]。

硬度(H_v)通过维氏压痕法测量,载荷为9.8 N,停 留时间为15 s^[19]。每个样品加载后至少测量10个压 痕,以确定平均值。使用光学显微镜测量裂纹长度和 压痕半径,并代入Palmqvist裂纹方程计算试样的断裂 韧性($K_{\rm Ic}$)^[26]。

3 结果与分析

3.1 原始粉末及Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷单沉积道特征

原始粉末的 SEM 形貌和粒径测试结果如图 2 所示。Al₂O₃ 粉末呈不规则片状结构,中值粒径 d₅₀=

414 nm,平均粒径为479 nm; ZrO_2 粉末呈球状, d_{50} = 254 nm,平均粒径为252 nm,由于极小的粒径和较大

的比表面积,ZrO₂粉末更倾向于发生团聚,如图2(c) 所示。



图 2 原始粉末的形态及尺寸。(a)Al₂O₃粉末颗粒的形态;(b)Al₂O₃粉末的粒径分布;(c)ZrO₂粉末颗粒的形态;(d)ZrO₂粉末的粒径 分布

Fig. 2 Morphology and size of original powder. (a) Al₂O₃ powder particle morphology; (b) particle size distribution of Al₂O₃ powder; (c) ZrO₂ powder particle morphology; (d) particle size distribution of ZrO₂ powder

图 3 所示为采用高速相机捕捉的不同激光功率 (P)下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 单沉积道的实时图 像。从单沉积道的照片可以看出,纳米 Al₂O₃和 ZrO₂ 粉末均匀散布在基板上。在激光开启之后,粉床被激 光辐照的区域瞬时发生熔化相变,形成液相熔池。激 光在振镜的控制下进行线性扫描,熔池的固液界面也 随着聚焦区域的变化而移动。高温Al₂O₃-ZrO₂共晶 陶瓷液相将冷却、凝固,并通过搭接的方式在道间和 层间进行外延生长而熔合。由于熔池较高的温度和 镜面效应,液相熔池的辐射和反射光强度比粉末床和 沉积道要高,这在图像中表现为液相所在区域呈现高 亮的状态。因此可以通过图像实时判断熔池形态和 沉积道特征。在激光扫描过程中,鲜有发现粉末颗粒 和熔滴飞溅的现象,这可能是由于较小的粉末颗粒尺 寸不仅可以增加激光在粉床中的漫反射进而促进激 光能量的均匀吸收,还可以通过增加粉体之间的接 触面积来提高热传导效率进而抑制局部过热现 象。对比不同激光功率下沉积道的形貌特征可以发

现,当激光功率较低时,沉积道更容易发生颈缩,如 图 3(a) 所示。Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷液相的黏度约为 80×10^{-3} Pa·s^[27],比金属高一个数量级,因此陶瓷液 体中的分子之间的相互吸引力更强,其更难流动和扩 散。当能量输入不足时,温度降低,黏度增大,更容易 在表面张力作用下发生球化。球化使得熔池的稳定 性降低、宽度波动变大,这就造成了凝固过程中的沉 积道颈缩甚至断裂,可能影响熔道搭接进而降低成形 试样性能。此外,当激光功率较高时,持续的热量输 入和温度累积使得熔池尾部的材料开始气化沸腾,形 成大气泡,如图3(d)所示。图3(e)展示了不同激光 功率下熔池长度l和单沉积道宽度w的测量统计结 果。无论是熔池长度 / 还是单沉积道宽度 w 均随着 激光功率的增加而单调增加。在激光功率上升的初 期(60 W→120 W),单沉积道宽度w呈现较快的增长 趋势,而熔池长度/则缓慢增加;在激光功率上升的后 期(140 W→200 W),熔池长度 l 和单沉积道宽度 w 的 增长趋势出现了逆转,即单沉积道宽度w的增长放

第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

缓,熔池长度/以较高速率增长。产生这种现象的原因可能是Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷具有较低的热导率和极高的固液相转变焓^[28-29]。随着能量输入的增加,激光 辐照区域内的粉末发生固液相变的成分占比越来越 高,熔池宽度的进一步增大将受到热导率的限制。而 不断输入的能量通过对流的形式传递到熔池尾部,从 而形成熔池拖尾,增加熔池的长度,如图3(c)中的虚 线所示。





Fig. 3 Real-time images of LPBF single deposition track of Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramics under different laser powers captured by high-speed camera. (a) P=60 W; (b) P=100 W; (c) P=140 W; (d) P=180 W; (e) measured results of *l* and *w* under different laser

powers

3.2 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的表面质量及相对致密度

图 4 展示了不同激光功率下 LPBF 工艺成形的 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的样品照片。如图 4(a)~(c)所 示,当激光功率为 60~100 W时,可以看到 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷样件与 Al₂O₃基板表面发生一定程度的脱黏, 从而形成翘曲和变形。Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷与 Al₂O₃ 基板热膨胀系数的不匹配和低能量下熔焊界面的不牢 固可能是翘曲变形的主要原因^[28]。随着激光功率提升 至 120 W 以上,脱黏现象得到抑制。当激光功率上升 至 180 W时, Al₂O₃基板产生了宏观裂纹, 如图 4(g)和 图 4(h)所示, 这是由于周期性的加热冷却过程带来的 应力累积^[30]。Al₂O₃基板的开裂可能撕裂 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷沉积块体, 造成样件开裂, 如图 4(g)所示。 在图 4(h)中, 沉积块体表面未被基板的开裂撕裂, 因 此可以推测 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷具有比 Al₂O₃基板更 高的裂纹萌发应力阈值^[31]。此外, 图 4(g)中基板的裂 纹穿过沉积样件时发生了偏转并产生分支, 这表明 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷可能还具有更优异的裂纹扩展



图 4 不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的 LPBF 块体成形试样。(a) P=60 W;(b) P=80 W;(c) P=100 W;(d) P=120 W; (e) P=140 W;(f) P=160 W;(g) P=180 W;(h) P=200 W;(i) 样品的整体照片

Fig. 4 Block samples of Al_2O_3 -ZrO₂ eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers. (a) P=60 W; (b) P=80 W; (c) P=100 W; (d) P=120 W; (e) P=140 W; (f) P=160 W; (g) P=180 W; (h) P=200 W; (i) overall photograph of samples

抗性。

图 5 展示了不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF块体成形试样表面的三维形貌重构结果和粗糙 度的统计结果,其中IQR为四分位距。在激光功率从 60 W上升至200 W的过程中,样品的表面主要存在四 种典型状态的演化。如图 5(a)所示,当激光功率较低 时,熔道之间存在许多小坑,图片右侧是样品的边缘, 呈现红色坡地的形态,这与图4(b)、(c)中翘曲变形的 结果一致。如图 5(b)所示,当功率为 120~140 W时, 熔道搭接良好,也未见明显的起伏,因此表面质量较 好。进一步提升激光功率之后,试样表面开始出现穿 越数十个熔道的横向裂纹,此时熔道也出现了稳定性 下降的现象,如图5(c)所示。由图5(d)可见,当激光 功率上升至180~200W时,产生了熔道偏移现象,这 也导致搭接处出现许多沿着熔道延伸方向分布的孔 隙。熔道偏移可能是由Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷较低的热 导率和蛇形扫描策略造成的^[31]。如图 5(e)所示,成形 试样上表面的粗糙度(R_a)随着激光功率的增加先降低 后升高,最优表面粗糙度 R_a 的值为3.88 μ m,此时激光 功率为P=140W。

图 6 为不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷 LPBF 成形块体试样的抛光表面光镜图。在低功率 下,孔径约为50 µm的气孔沿着熔道方向排列,低功率 下熔道间搭接不充分而引起的空隙可能造成这种分布 特征。此外,功率不足引起的颈缩缺陷[图3(a)]还会 成为平行于熔道方向生长的裂纹[图 6(a)]的萌生位 点[32]。随着激光功率的增加,熔道搭接之间的气孔逐 渐减少。进一步提升激光功率至160W,试样出现横 贯熔道的裂纹。当激光功率为200W时,熔道发生偏 移,且出现大尺寸(200~300 µm)的气孔,该结果与单 道中形成的大气泡[图3(d)]相吻合。通过二值化图 像的分析,得到不同激光功率下Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF块体相对致密度的测量结果,如图 6(e)所示,其 中实心点代表相对致密度平均值,长条区域代表测量 标准误差。Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的相对致密度随着激 光功率的增加,先从96.92%上升至极大值99.43%,随



图 5 不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 块体成形试样表面的三维形貌重构结果。(a)P=80 W;(b)P=120 W; (c)P=160 W;(d)P=200 W;(e)不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 块体成形试样表面的粗糙度 Fig. 5 Three-dimensional morphology reconstruction results of block samples of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers. (a) P=80 W; (b) P=120 W; (c) P=160 W; (d) P=200 W; (e) surface roughness of block samples of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers

后过量能量输入引入的大尺寸气孔降低了样品的相对 致密度。

3.3 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的物相结构

图 7 为原始粉末和不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共 晶陶瓷 LPBF 成形块体的 XRD 测试结果。如图 7(a) 所示,原始粉末由六方晶系α-Al₂O₃和单斜晶系m-ZrO₂ 组成。如图 7(b)所示,所有功率下成形样品中均产生 了α-Al₂O₃。随着激光功率的增加,α-Al₂O₃的最高峰映 射的晶面由(1014)转变为(1120),这表明α-Al₂O₃晶 体的择优生长方向在功率升高时发生了改变。当激光 功率为 60~100 W 时,同时存在 m-ZrO₂和四方晶系 t-ZrO₂。进一步提升激光功率,样品中只存在 t-ZrO₂。 t-ZrO₂往往仅存在于添加了Y₂O₃等稳定剂的烧结态 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷中,相比于LENS,LPBF具有更 快的冷却速度,可能导致t-ZrO₂的占比对激光功率敏 感。分析认为,在激光加工后,粉末熔化凝固后重新 结晶,在这个过程中温度先上升后急速下降,将发生 m-ZrO₂→c-ZrO₂→t-ZrO₂→m-ZrO₂的相变^[33]。c-ZrO₂→ t-ZrO₂的相变温度为2370℃,接近体系熔点,c-ZrO₂→ t-ZrO₂相变具有充分转换的能量和空间尺寸;然而 t-ZrO₂→m-ZrO₂的相变温度为1100~1200℃,LPBF 淬火过程中的转换时间不足,极短的凝固结晶时间约 束了相变所需的交换能量和空间尺寸,因此亚稳态马 氏体相t-ZrO₂得以保存。





Fig. 6 Optical microscope images of surfaces and relative density values of polished block samples of Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers. (a) P=80 W; (b) P=120 W; (c) P=160 W; (d) P=200 W; (e) relative density

3.4 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的微观组织

图 8 为 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 成形块体试样 的典型微观组织及元素分布结果。微观组织的基本单 元呈现类细胞结构。EDS 线扫描结果展示了 Al 元素 和 Zr 元素的交替错峰分布,将信号峰与直线上的组织 对应,可推断白色相富 Zr 元素,黑色相富 Al 元素, ZrO₂ 的壳包裹着 Al₂O₃的核构成类细胞基元。如表1所示, 区域内的 O、Al、Zr 元素的质量分数分别为 38.45%、 32.39% 和 29.16%,该结果与理论值(38.32%、30.97% 和 30.70%)非常接近。

图9展示了不同激光功率下Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF成形样品上表面的高倍SEM结果,可见圆形、 菱形、五边形、六边形细胞等对称性较高的组织形态, 也可见拉长、内凹、孪生等对称性较低的组织形态,细 胞间还存在共晶微结构。相比数字光处理光固化 (DLP)、SLA和喷墨打印Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的微观 组织,烧结过程中仅在颗粒间接触的烧结颈处发生物 质迁移;而LPBF过程中存在大量自由离子/原子团簇 的液相状态,极大地增强了元素的扩散能力,因此可以 在结晶过程中形成复杂多变的微观组织形态。经过 ImageJ软件的测量和统计,不同激光功率下的类细胞 晶粒尺寸的统计结果如图9(e)所示,其中点代表晶粒 尺寸的平均值,长条区域为统计值误差带,Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷的类细胞晶粒尺寸随着激光功率的增加而 增加。

这种晶粒尺寸增加的现象可以用焊接晶粒的生长 模型^[34]来解释:

$$g^2 = k_1 \alpha \tau e^{\left(-\frac{Q}{RT_p}\right)} + g_0^2, \qquad (1)$$

式中:g为最终晶粒尺寸;g0为初始晶粒尺寸;k1为动力



图 7 XRD测试结果。(a)原始粉末;(b)不同激光功率下Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷LPBF成形块体试样 Fig. 7 XRD test results. (a) Pristine powder; (b) block samples of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers



图 8 Al_2O_3 -ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 成形块体试样的典型微观组织及元素分布结果。(a) P=120 W 时的微观组织;(b) 图 8(a) 中线 1 上 A1 元素的分布情况;(c) 图 8(a) 中线 1 上 Zr 元素的分布情况

Fig. 8 Typical microstructure and elemental distribution results of block samples of Al_2O_3 -ZrO₂ eutectic ceramics shaped by LPBF under different laser powers. (a) Microstructure at P=120 W; (b) distribution of Al element on line 1 in Fig. 8(a); (c) distribution of Zr element on line 1 in Fig. 8(a)

表 1	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 共晶陶瓷LPBF 成形块体试样的兀紊含量					
Table 1	. Element contents of block samples of Al_2O_3 -ZrO					
	eutectic ceramics shaped by LPBF under different la					
	nowers					

L			
Element	Mass fraction $/ \frac{0}{0}$		
0	38.45		
Al	32.39		
Zr	29.16		
Total	100.00		

学常数;Q为晶粒生长的活化能;R为气体普适常数;α 为热导率;τ为升温时间;T_P为峰值温度,由α和τ 确定。

第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi RT_{\rm P}}{Q}},\qquad(2)$$

$$\tau = \frac{P/v}{2\pi\lambda} \cdot \frac{1}{T_{\rm P} - T_{\rm o}},\tag{3}$$

式中:v为激光扫描速度; λ为热导率; T₀为预热温度; r为温度由 T₀升到 T_P的加热时间。由式(1)~(3)可 知,随着激光功率的增加,线热源的能量密度增加,熔 池存在的时间增加,晶粒生长的时间增加,从而促进了 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的类细胞晶粒尺寸的增加。

3.5 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的力学性能

图 10展示了 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 成形样品 的显微硬度和断裂韧性与激光功率工艺参数的关系。 显微硬度随着激光功率的增加呈现递减的趋势,断裂 韧性则是先降低后升高;当激光功率为 60 W 时,样品



图 9 不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 成形样品的上表面微观组织。(a) P=60 W;(b) P=100 W;(c) P=140 W;(d) P= 180 W;(e) 不同激光功率下类细胞晶粒的尺寸统计结果

Fig. 9 Upper surface microstructures of Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramic samples shaped by LPBF under different laser powers. (a) P = 60 W; (b) P = 100 W; (c) P = 140 W; (d) P = 180 W; (e) statistical results of cellular-like grain sizes under different laser powers

第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

呈现最优的硬度和断裂韧性,分别为17.19 GPa和 6.67 MPa·m^{1/2}。表2展示了不同工艺下Al₂O₃-ZrO₂共 晶陶瓷的组织典型特征和力学性能。相比SLA、DLP 等烧结态Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷,LPBF制备的样品的微 观组织和力学性能的可调性更强。此外,LPBF试样的 微观组织尺寸相比LENS试样(5~10 μ m)更细小, 因此展现出更优异的硬度和断裂韧性。根据霍尔-佩 奇理论,低能量下样品内部细化的晶粒可以形成大量 晶界,当外界施加载荷时,可以提供更多的位错塞积, 从而使样品的硬度和断裂韧性得到提升^[35]。当激光功 率超过140 W时,晶粒尺寸增加,断裂韧性也呈现增加 的趋势,这可能与微观组织中纳米尺度的Al₂O₃-ZrO₂ 共晶组织结构的出现有关,通过共晶强化和界面增韧 的方式,裂纹的扩展得到抑制。



图 10 不同激光功率下 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷 LPBF 成形样品的显微硬度和断裂韧性 Fig. 10 Microhardness and fracture toughness of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramic samples shaped by LPBF under different laser powers

表 2	不同技术制备的	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 共晶网	司瓷样品的典	4型微观组织	特征和力学性能
-----	---------	--	--------	--------	---------

 Table 2
 Typical microstructure characteristics and mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramic samples prepared by different techniques

		1		
Microstructure feature	Manufacturing technology	Grain size /µm	Microhardness /GPa	Fracture toughness / (MPa•m ^{1/2})
Solidification pattern	LPBF (This work)	$\begin{array}{c} 1.46 \pm 0.29 \\ 1.76 \pm 0.32 \\ 3.24 \pm 0.50 \end{array}$	$\begin{array}{c} 17.190 \pm 0.105 \\ 16.890 \pm 0.123 \\ 16.380 \pm 0.193 \end{array}$	$\begin{array}{c} 6.670 \pm 0.220 \\ 6.150 \pm 0.174 \\ 5.570 \pm 0.075 \end{array}$
	LENS ^[13]	8.24	16.75	4.1
Sintered state	SLA ^[10]	1.93(Al ₂ O ₃), 1.22(ZrO ₂) 2.77(Al ₂ O ₃), 1.71(ZrO ₂)	13.43 14.21	2.87 3.88
	DLP ^[12]	$3.22(Al_2O_3)$, $0.58(ZrO_2)$	17.40	7.76

4 结 论

设计了变激光功率工艺参数下的LPBF直接成形 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的单道和块体实验。通过高速相 机采集了单道沉积过程中的照片,分析了单道形貌特 征;结合XRD、SEM等工具研究了打印样品的表面质 量、物相结构、微观组织、力学性能,得出以下结论:

 1)随着激光功率的增加,熔池长度和沉积道宽度 均呈现增加的趋势。在高激光功率下,熔池的拖尾现 象更显著。

2) Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的表面粗糙度和气孔率均 随着激光功率的增加先降低后升高,高激光功率下的 熔道偏移和大尺寸气孔导致表面质量下降。

3) Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的物相主要包括α-Al₂O₃、

m-ZrO₂、亚稳相t-ZrO₂。随着激光功率的增加,m-ZrO₂ 逐渐减少,常温下亚稳态的t-ZrO₂得以保留,这是由于极 短的凝固时间约束了相变所需的交换能量和空间 尺寸。

4) LPBF 制备的 Al₂O₃-ZrO₂共晶陶瓷的微观组织 呈现类细胞状结构,其尺寸随着激光功率的增加而 增加。

5) 在 *P*=60 W下, LPBF 制备的 Al₂O₃-ZrO₂共晶 陶瓷样品具有最优显微硬度和断裂韧性, 分别为 17.19 GPa和 6.67 MPa·m^{1/2}。

参考文献

Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1, 873 K[J]. Nature, 1997, 389: 49-52.

- [2] Fan Z Q, Yin Y, Tan Q Y, et al. Unveiling solidification mode transition and crystallographic characteristics in laser 3D-printed Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics[J]. Scripta Materialia, 2022, 210: 114433.
- [3] Wang Z G, Ouyang J H, Wang Y J, et al. Microstructural characterization of nanostructured Al₂O₃-ZrO₂ eutectic layer by laser rapid solidification method[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 335-341.
- [4] Wu D J, Yu X X, Zhao Z Y, et al. One-step additive manufacturing of TiCp reinforced Al₂O₃ - ZrO₂ eutectic ceramics composites by laser directed energy deposition[J]. Ceramics International, 2023, 49(8): 12758-12771.
- [5] Zheng T Q, Wang W, Sun J X, et al. Development and evaluation of Al₂O₃-ZrO₂ composite processed by digital light 3D printing[J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 8682-8688.
- [6] Banik S R, Iqbal I M, Nath R, et al. State of the art on zirconia toughened alumina cutting tools[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 18: 2632-2641.
- [7] Tarì G. Gelcasting ceramics: a review[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2003, 82: 43-46.
- [8] Li N, Huang S, Zhang G D, et al. Progress in additive manufacturing on new materials: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(2): 242-269.
- [9] Olhero S M, Torres P M C, Mesquita-Guimarães J, et al. Conventional versus additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 77: 838-879.
- [10] Liu X Y, Zou B, Xing H Y, et al. The preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 937-944.
- [11] Pandit P P. Inkjet printing of graphene-reinforced zirconia composite: microstructures and properties[D]. Oxford: Miami University, 2023.
- [12] Pfeiffer S, Florio K, Puccio D, et al. Direct laser additive manufacturing of high performance oxide ceramics: a state-of-theart review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41 (13): 6087-6114.
- [13] Wu D J, Shi J, Niu F Y, et al. Direct additive manufacturing of melt growth Al₂O₃-ZrO₂ functionally graded ceramics by laser directed energy deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2957-2973.
- [14] Shen Z L, Su H J, Yu M H, et al. Large-size complex-structure ternary eutectic ceramic fabricated using laser powder bed fusion assisted with finite element analysis[J]. Additive Manufacturing, 2023, 72: 103627.
- [15] Shen Z L, Su H J, Liu H F, et al. Directly fabricated Al₂O₃/ GdAlO₃ eutectic ceramic with large smooth surface by selective laser melting: rapid solidification behavior and thermal field simulation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42 (3): 1088-1101.
- [16] Zhang K, Liu T T, Liao W, et al. Simulation of the thermal behavior and analysis of solidification process during selective laser melting of alumina[D]. Austin: University of Texas at Austin, 2018: 1808-1820.
- [17] Zheng Y, Zhang K, Liu T T, et al. Cracks of alumina ceramics by selective laser melting[J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 175-184.
- [18] Liu H F, Su H J, Shen Z L, et al. Insights into high thermal stability of laser additively manufactured Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ eutectic ceramics under high temperatures[J]. Additive Manufacturing, 2021, 48: 102425.
- [19] 马瑞苓,张凯,韦辉亮,等.基于数值仿真的Al₂O₃陶瓷激光选区 熔化表面微观组织形成机理研究[J].中国激光,2019,46(2): 0202002.
 Ma R Q, Zhang K, Wei H L, et al. Formation mechanism of surface microstructure in selective laser melting of alumina ceramic

第 51 卷 第 10 期/2024 年 5 月/中国激光

based on numerical simulation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0202002.

- [20] Xiong Z W, Zhang K, Liu T T, et al. Role of scanning speed on the microstructure and mechanical properties of additively manufactured Al₂O₃-ZrO₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(12): 7760-7775.
- [21] Hu Y B, Ning F D, Cong W L, et al. Ultrasonic vibrationassisted laser engineering net shaping of ZrO₂-Al₂O₃ bulk parts: effects on crack suppression, microstructure, and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2018, 44(3): 2752-2760.
- [22] 张凯,刘婷婷,张长东,等.基于熔池数据分析的激光选区熔化 成形件翘曲变形行为研究[J].中国激光,2015,42(9):0903007. Zhang K, Liu T T, Zhang C D, et al. Study on deformation behavior in selective laser melting based on the analysis of the melt pool data[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(9):0903007.
- [23] Xiong Z W, Zhang K, Zhu Z G, et al. Effect of laser focus shift on the forming quality, microstructure and mechanical properties of additively manufactured Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics[J]. Ceramics International, 2023, 49(22): 35948-35962.
- [24] Gates-Rector S, Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database[J]. Powder Diffraction, 2019, 34(4): 352-360.
- [25] Thorvaldsen A. The intercept method: 2. determination of spatial grain size[J]. Acta Materialia, 1997, 45(2): 595-600.
- [26] Quinn G D. Fracture toughness of ceramics by the vickers indentation crack length method: a critical review[M]//Tandon R, Wereszczak A, Lara-Curzio E, et al. Mechanical properties and performance of engineering ceramics II: ceramic engineering and science proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008, 27 (2): 45-62.
- [27] Kondo T, Muta H, Kurosaki K, et al. Density and viscosity of liquid ZrO₂ measured by aerodynamic levitation technique[J]. Heliyon, 2019, 5(7): e02049.
- [28] Kim W K, Shim J H, Kaviany M. Thermophysical properties of liquid UO₂, ZrO₂ and corium by molecular dynamics and predictive models[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 491: 126-137.
- [29] Mills K C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002.
- [30] 尹清远,韦辉亮,张昌春,等.基于固有应变法的激光增材制造
 特征结构应力与变形高效预测[J].中国激光,2022,49(14): 1402207.
 Yin Q Y, Wei H L, Zhang C C, et al. Effect prediction of stress

and deformation for laser additive manufacturing of characteristic structure based on inherent strain method[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402207.

- [31] Qiu Y D, Wu J M, Chen A N, et al. Balling phenomenon and cracks in alumina ceramics prepared by direct selective laser melting assisted with pressure treatment[J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 13854-13861.
- [32] 宋长辉,付厚雄,严仲伟,等.激光粉末床熔融成形内部质量缺陷及其调控方法[J].中国激光,2022,49(14):1402801.
 Song C H, Fu H X, Yan Z W, et al. Internal defects and control methods of laser powder bed fusion forming[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402801.
- [33] 林守钢, 郭溪溪, 陈浩, 等. 激光熔注制备 ZrO_{2p}热障涂层过程中 ZrO₂颗粒的组织演变[J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0802004.
 Lin S G, Guo X X, Chen H, et al. Microstructure evolution of ZrO₂ particle during manufacture of ZrO_{2p} thermal barrier coating by laser melt injection[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0802004.
- [34] Ashby M F, Easterling K E. A first report on diagrams for grain growth in welds[J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(11): 1969-1978.
- [35] 吕新蕊,刘婷婷,廖文和,等.高强铝合金7075激光粉末床熔融 凝固裂纹的消除与质量控制[J].中国激光,2022,49(14): 1402209.

Lü X R, Liu T T, Liao W H, et al. Solidification crack elimination and quality control of high-strength aluminum alloy

7075 fabricated using laser powder bed fusion[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402209.

Effects of Laser Power on Molten Pool Morphology, Microstructure, and Mechanical Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Eutectic Ceramics Shaped by Laser Powder Bed Fusion

Xiong Zhiwei, Zhang Kai^{*}, Liu Tingting^{**}, Liao Wenhe

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

Abstract

Objective Molten-grown Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics exhibit outstanding high-temperature performance and have potential technological applications in aviation, aerospace, and nuclear engineering. Laser powder bed fusion (LPBF) technology has several advantages, including high design flexibility, low production costs, and short delivery cycles, making it promising in the direct manufacture of complex Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramic components with dense microstructures. However, the transient interaction between ceramic powder and lasers still requires clarification, and insufficient ceramic toughness poses significant challenges to the direct fabrication of ceramics via LPBF. Consequently, it is imperative to investigate the real-time morphology evolution of molten pools and establish a correlation among the "material-process-microstructure-mechanical properties" to lay the groundwork for producing high-performance ceramic materials. This paper presents an innovative study based on real-time high-speed imaging systems and three-dimensional confocal microscope reconstruction of surface information in single deposition tracks. Morphological characteristics such as molten pool length and single deposition track width are statistically analyzed. The results indicate that increasing laser power leads to longer molten pools and wider single deposition tracks. To improve the correlation among the materialprocess-microstructure-mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics, characterization and testing methods, including X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and microhardness measurements, are employed to investigate the surface quality, relative density, phase composition, microstructure, and mechanical property evolution of LPBF-produced Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics under different laser powers. The findings demonstrate a gradual reduction in m-ZrO₂ with increasing laser power owing to the inhibition of the martensitic phase transformation during rapid LPBF cooling. Additionally, the cellular grain size of the specimens exhibits an increasing trend with higher laser power, accompanied by a decrease in grain boundary density. Consequently, the measured microhardness and fracture toughness exhibit a decreasing trend.

Methods This experiment is conducted on a self-developed LBPF device. The process parameters are set as follows: a scanning speed of 100 mm/s, laser power ranging from 60 W to 200 W (with interval of 20 W), scanning pitch of 100 μ m, and layer thickness of 50 μ m. Single deposition tracks of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics are printed under different laser powers, and a high-speed camera is employed to capture the process. Using a zigzag scanning strategy, eutectic ceramic samples with dimensions of 10 mm×10 mm× 1 mm are fabricated to investigate phase formation, surface quality, microstructure, and mechanical properties. A high-speed camera with a sampling frequency of 83333 Hz is used to observe the laser forming process. To ensure image quality, an 808 nm light source is utilized for supplementary illumination, which is installed with an 808 nm filter and an 8× magnification lens group in the optical path. An X-ray diffractometer is employed to detect the phase and crystal structure information of the prepared samples. The field scanning electron microscope is used to observe the microstructure and morphology of the sample surfaces. Phase analysis is conducted using an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDXS) system, and hardness and fracture toughness are measured using the Vickers hardness testing method.

Results and Discussions According to Fig. 3(e), the length of the molten pool and width of the single deposition channel increase consistently with increasing laser power. Additionally, when the laser power initially increases from 60 W to 120 W, the width exhibits significant growth, and the length increases slowly. However, as the laser power increases from 140 W to 200 W, the growth trends of the length and width are reversed. When fabricating Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramic bulks using LPBF, a low power leads to warping and deformation (Fig. 4), whereas a high power results in molten track shift (Fig. 5). Furthermore, the surface roughness and porosity decrease initially and then increase with increasing laser power (Figs. 5 and 6). Therefore, selecting an appropriate laser power is advantageous for enhancing both the stability and quality of samples. As shown in Fig. 7, the preservation of the substable martensitic phase t- ZrO_2 is observed at a high laser power. This can be attributed to the limited conversion time during LPBF quenching, which hinders the energy exchange and spatial dimensions necessary for phase transition within the short period of solidification and crystallization. The microstructure of Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramics consists of cellular-like units (Fig. 8). Based on ImageJ measurements and statistics, the grain size of these units increases with increasing laser power (Fig. 9), and according to Hall-Petch theory, low-energy grain refinement generates numerous grain boundaries within the sample. These

boundaries effectively impede dislocation movement when external loads are applied, resulting in enhanced sample hardness and fracture toughness (Fig. 10).

Conclusions Combining the images taken by the high-speed camera with the characterization of the samples, the following conclusions are drawn.

1) With increasing laser power, both the length of the molten pool and width of the deposition track exhibit an increasing trend. At higher laser powers, the trailing phenomenon of the molten pool becomes more prominent.

2) The surface roughness and porosity of the Al_2O_3 -ZrO₂ eutectic ceramics initially decrease and then increase with increasing laser power. The deterioration in surface quality at higher laser powers can be attributed to molten pool offset and the occurrence of large-sized pores.

3) The main phases of the Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic ceramics include α - Al_2O_3 and metastable m- ZrO_2 , with t- ZrO_2 as a substable phase. As laser power increases, the content of m- ZrO_2 gradually decreases, and the preservation of metastable t- ZrO_2 at room temperature is due to the limited energy exchange and spatial dimensions required for phase transformation within the extremely short solidification time.

4) The microstructure of LPBF-produced Al_2O_3 -ZrO₂ eutectic ceramics exhibits a cellular-like structure, with the size increasing with laser power.

5) Among the tested laser powers, samples fabricated under P=60 W demonstrate the optimal microhardness (17.19 GPa) and fracture toughness (6.67 MPa · m^{1/2}).

Key words laser techniques; laser powder bed fusion; Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics; molten pool; grain size; fracture toughness