

3D 打印氧化铝陶瓷的气氛脱脂热处理工艺研究

曾 勇^{1,2,3}, 张子佳^{1,2,3}, 孙立君^{1,2,3}, 姚海华^{1,2,3}, 陈继民^{1,2,3}

(1. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124; 2. 北京市数字化医疗 3D 打印工程技术研究中心, 北京 100124; 3. 跨尺度激光成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 脱脂热处理工艺对于 3D 打印陶瓷的成形质量具有重要的影响。目前光固化 3D 打印制备得到的氧化铝生坯经过在空气中的脱脂热处理工艺后烧结最终得到的氧化铝陶瓷存在的微观裂纹等缺陷, 将导致其力学性能较差。本工作研究了基于数字光处理(Digital light processing, DLP)技术的氧化铝陶瓷打印热处理工艺, 将 3D 打印制备得到的氧化铝陶瓷生坯分别在空气与氩气中脱脂后比较其宏观形貌, 发现在空气下脱脂的氧化铝生坯存在微观裂纹。再将脱脂后的生坯在空气下烧结得到氧化铝陶瓷, 并对其微观形貌和宏观性能进行表征, 发现在氩气下脱脂的氧化铝陶瓷平均晶粒尺寸要比直接在空气中脱脂得到的氧化铝陶瓷平均晶粒尺寸大, 而且晶粒结构致密, 无明显气孔和杂相, 而且具有更高的抗压强度。这说明在氩气中脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷性能更好。在氩气中脱脂的氧化铝致密度最高可达到 96.72%, 抗压强度可达到 761.7 MPa, 相比于只在空气中脱脂的氧化铝陶瓷性能得到显著提升。

关 键 词: 数字光处理技术(DLP); 氧化铝; 氩气脱脂; 空气脱脂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Atmosphere Debinding Heat Treatment of 3D Printed Alumina Ceramics

ZENG Yong^{1,2,3}, ZHANG Zijia^{1,2,3}, SUN Lijun^{1,2,3}, YAO Haihua^{1,2,3}, CHEN Jiming^{1,2,3}

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Engineering Research Center of 3D Printing for Digital Medical Health, Beijing 100124, China; 3. Key Laboratory of Trans-scale Laser Manufacturing Technology, Ministry of Education, Beijing 100124, China)

Abstract: Debinding heat treatment process play an important role in forming quality of 3D printing ceramics. At present, the alumina green body prepared by light curing 3D printing is sintered after debinding in air. The final alumina ceramics may have defects such as micro cracks, resulting in poor mechanical properties. Direct heating and debinding in air may lead to cracks caused by reaction between resin and oxygen in green body. To avoid this situation, this work studies the printing heat treatment process of alumina ceramics based on digital light processing (DLP) technology. The alumina ceramic green body prepared by 3D printing was degreased either in air or in argon, and their macro morphologies were compared with each other. It is found that there are micro cracks in the alumina green body debinding in air. After being sintered in air, the alumina ceramics was obtained and their micro morphology and macro properties were characterized. Average grain size of alumina ceramics debinding in argon was larger than that directly debinding in air, while the grain structure was dense without obvious pore and impurity. Moreover, in terms of mechanical properties, alumina ceramics debinding in air have higher compressive strength. The highest density of

收稿日期: 2021-10-12; 收到修改稿日期: 2021-10-25; 网络出版日期: 2021-11-01

基金项目: 北京市教委科研计划(KM2020100050003) Scientific Research Project of Beijing Education Committee (KM2020100050003)

作者简介: 曾 勇(1987-), 男, 副教授. E-mail: zengyong@bjut.edu.cn

ZENG Yong (1987-), male, associate professor. E-mail: zengyong@bjut.edu.cn

alumina debinding in argon reaches 96.72%, and the compressive strength reaches 761.7 MPa, significantly improved as compared with the one debinding in air.

Key words: digital light processing (DLP); alumina; argon debinding; air debinding

氧化铝陶瓷具有耐磨损、耐高温、耐腐蚀、高模量、高硬度、电绝缘、生物相容性、化学稳定性和吸附性等优点,已广泛应用于航空航天、机械加工、电子电气、化学工程和医学等领域^[1-3]。近年来许多应用领域对氧化铝陶瓷的结构加工制造提出了更高的要求。例如,耐热隔热材料、电池传感器、人工骨等,需要复杂的内部点阵或者三维多孔结构^[4-5]。氧化铝陶瓷传统的制备方法存在材料利用率低、生产周期长、产品复杂性有限等问题^[6-7],很难满足这些需求,而 3D 打印技术通过层层叠加的方法可以快速精准地制造出复杂结构的陶瓷材料。陶瓷材料的 3D 打印技术主要包括黏结剂喷射技术(Binder jetting technology, BJT)、墨水直写技术(Direct ink writing, DIW)、立体光刻技术(Stereo lithography apparatus, SLA)、激光选区烧结技术(Selective laser sintering, SLS)、数字光处理技术(Digital light processing, DLP)^[8-16]等,其中 DLP 技术以其平面曝光的特性,具有表面质量高、成形速度快等优点,已成为当今研究的热点^[17]。

在 3D 打印技术中,数字光处理(DLP)技术已被证明可以生产出高精度、良好力学性能的陶瓷零件^[18]。该技术主要利用陶瓷粉末、光敏树脂、分散剂、光引发剂等材料均匀混合制备出可用于打印的陶瓷浆料,然后在打印机上打印出高精度的陶瓷生坯。但 DLP 工艺成形的陶瓷生坯中含有大量的树脂、添加剂等有机物,烧结前需要进行脱脂。在热脱脂过程中生坯的强度会不断降低,同时由于热应力、重力和残余应力作用于生坯,在聚合物降解时生坯可能产生宏观的裂缝、变形和微观缺陷等。这些微观缺陷在后续烧结过程中不会愈合反而会被放大^[19],因此找到合适有效的脱脂工艺至关重要。前人已经做了许多关于脱脂条件的研究^[10-22],如 Xing 等^[20]研究了氮气气氛下的脱脂烧结工艺,但是并没有与空气气氛作比较。Wang 等^[22]通过热重分析实验数据优化了脱脂过程,但只研究了在空气中的脱脂工艺,陶瓷生坯直接在空气中脱脂会导致生坯中的有机物与氧气发生剧烈反应,可能会使样品表面形成开裂等缺陷。

本研究采用 DLP 技术制备了氧化铝陶瓷生坯,设计了氩气气氛下的脱脂工艺并烧结得到陶瓷试块,

与只在空气下脱脂烧结的试块进行了显微组织和成分、致密度和力学性能的对比,并用在氩气下脱脂的热处理工艺制备了变密度点阵结构氧化铝陶瓷,以期应用于航空航天领域。

1 实验方法

1.1 浆料制备

研究用于打印的氧化铝粉末购自东莞圣诺新材料科技有限公司,添加表面活性剂 KH570 后以 300 r/min 的速度球磨 1 h 后手动用 100 目(249 μm)的筛网筛选,最终得到的表面改性氧化铝粉末的平均粒径为 7 μm 。树脂选用低黏度自由基单体 1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-Hexanediol diacrylate),并加入三丙二醇(Tripolypropylene glycol)增加浆料的流动性,选择樟脑醌(Camphorquinone)作为光引发剂。混合后的浆料用磁力搅拌机搅拌 2 h,最终获得质量分数 77%的高固含量的氧化铝陶瓷浆料。

1.2 打印过程

通过计算机三维设计软件构建用于 3D 打印的模型,包括用于性能测量的试块和变密度体心立方点阵等复杂结构。将设计好的三维模型导入切片软件并设置打印参数后得到打印文件。氧化铝陶瓷生坯由 CeraFab 7500 型 3D 打印机(LITHOZ CeraFab 7500)进行打印,打印完成后用酒精清洗零件并干燥。其工作原理是基于陶瓷浆料中的紫外光聚合反应。当紫外光照射浆料时,照射区域内的浆料发生光聚合,然后固化成薄层。打印机的工作过程如下:打印平台向下移动,其底部下降到浆料液面以下,之后,紫外光将通过切片获得的图形投影到树脂槽的底部,以形成附着到打印平台的固化层;然后打印平台向上移动,将固化层从离型膜上拉开;最后,盛放浆料的料盘旋转,刮刀重新涂覆内部浆料后开始下一次打印。

1.3 后处理

从前期实验的 TG/DSC 曲线已知制备得到氧化铝生坯的三个放热特征峰分别在 175、447 和 600 $^{\circ}\text{C}$,质量在 447 $^{\circ}\text{C}$ 变化最快,所以设计了以下空气脱脂和氩气气氛脱脂的实验进行对比:将打印好的氧化铝生坯分别在马弗炉(FM-07/11,中国合肥费舍罗

热工装备有限公司)中进行空气脱脂,在管式炉(ZSLG-16-100,中国杭州蓝途仪器有限公司)中进行氩气脱脂,再放到马弗炉(FMJ-08/17,中国合肥费舍罗热工装备有限公司)在空气中进行烧结。在氩气下脱脂后在空气中烧结的热处理曲线如图1所示,设置在氩气气氛中升温至175和600℃,分别保温90 min,在447℃保温120 min。脱脂结束后为了完全除去碳,将碳化体在空气气氛下以1℃/min的速度加热至600℃并保温2 h,然后升温至1600℃并保温烧结3 h,最终得到氧化铝陶瓷。

1.4 表征和测试

测量热处理前后的生坯和烧结体不同方向的收缩率:

$$S = \frac{L_m - L_s}{L_m} \times 100\% \quad (1)$$

其中, S 为收缩率, L_m 为氧化铝生坯样品的尺寸, L_s 为烧结后氧化铝的尺寸。用阿基米德排水法测量了氧化铝陶瓷致密度,试样尺寸为5 mm×5 mm×5 mm,计算公式如下:

$$K = \frac{\rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, K 为致密度, ρ 为氧化铝实际密度, ρ_0 为氧化铝的理论密度,致密度和收缩率均取五组相同工艺下样品的平均值。

使用场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SU8020)观察氧化铝陶瓷粉末和在空气和氩气下脱脂后烧结得到氧化铝陶瓷的微观形貌,加速电压20 kV,探针电流5 nA。利用X射线衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD-7000)分析了氧化铝粉末和不同气氛脱脂后烧结得到氧化铝陶瓷样品的相组成,测试条件:Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速率为10(°)/min。采用超高精度静态微力实验机(Instron 5948 Micro Tester)对在空气和氩气下脱脂后烧结得到氧化铝陶瓷进行压缩试验,压头移动速率为0.2 mm/min。

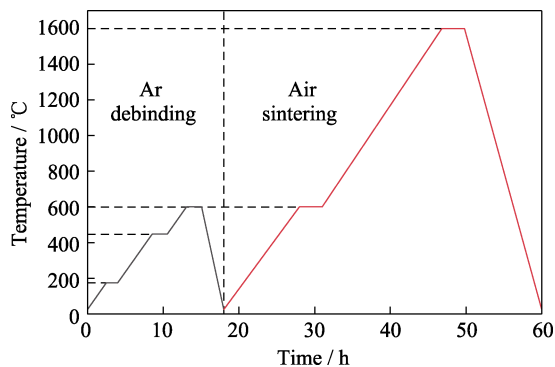


图1 氩气脱脂后在空气中烧结工艺曲线

Fig. 1 Sintering process curve in air after debinding in argon

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图2为氧化铝生坯分别在空气和氩气中脱脂后得到的样品图片。从图2(a)可以看到在空气中脱脂得到的样品为白色,而且上面的红框区域有较明显的裂纹。在氩气中脱脂得到的样品呈黑色,并无明显裂纹,如图2(b)所示。这说明在氩气中脱脂得到的样品无明显缺陷,要优于在空气中脱脂得到的样品。

图3为氧化铝粉末和陶瓷的扫描电镜照片。如图3(a)所示,氧化铝粉末具有较为规则的形貌,粉末的平均粒径为7 μm,满足DLP打印需求。图3(b, c)为氧化铝生坯分别在空气和氩气中脱脂后在1600℃的空气中烧结3 h得到的氧化铝陶瓷的SEM照片。在空气中烧结的样品晶粒间存在很多孔隙,表面有很多颗粒状晶粒(图3(b))。而在氩气下脱脂的氧化铝平均晶粒尺寸要比直接在空气中脱脂的平均晶粒尺寸大,而且晶粒结构致密,无明显气孔(图3(c))。说明在氩气下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷微观形貌更好。

图4为氧化铝粉末和不同气氛脱脂后烧结氧化铝陶瓷的XRD谱图。由图4可知,氧化铝粉末与不同气氛脱脂后烧结的氧化铝陶瓷均具有 α -Al₂O₃相,说明在脱脂烧结过程中并未产生杂相,而且在氩气下脱脂后烧结得到的氧化铝的衍射峰较强,无明显偏移。这进一步说明在氩气下脱脂后烧结确实可以使氧化铝陶瓷晶粒与晶粒间的结合更加致密。

2.2 性能表征

实验测试了在空气和氩气中脱脂后烧结得到样品的收缩率,并采用阿基米德法测定氧化铝陶瓷的致密度,结果如表1所示。由表1可以看出材料在不同方向收缩率不同,纵向收缩率要大于横向收缩率,主要是3D打印在X和Y方向上的结合程度优于Z方向,所以在Z方向上的收缩更大。在氩气下脱脂后烧结得到的陶瓷样品致密度为96.72%,比

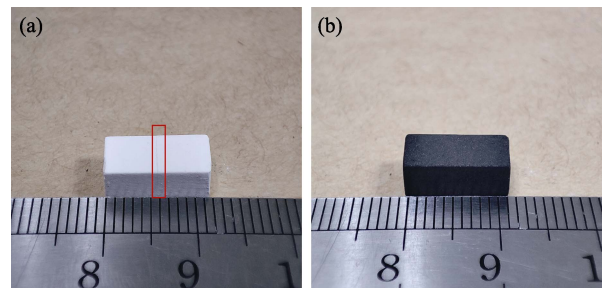


图2 氧化铝生坯在不同气氛中脱脂得到的样品照片

Fig. 2 Photos of alumina green body obtained after debinding in different atmospheres

(a) In air; (b) In argon

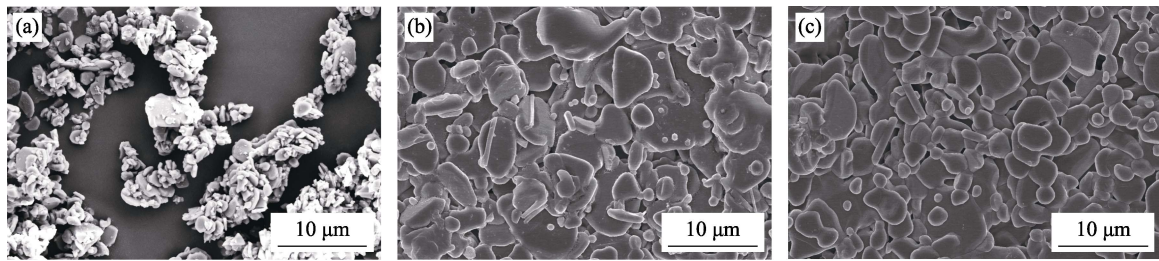


图 3 氧化铝粉末和不同气氛下脱脂后烧结氧化铝陶瓷的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of surface modified alumina powder and sintered alumina ceramics after debinding in different atmospheres (a) Surface modified alumina powder; (b) Sintered alumina ceramics after debinding in air; (c) Sintered alumina ceramics after debinding in argon

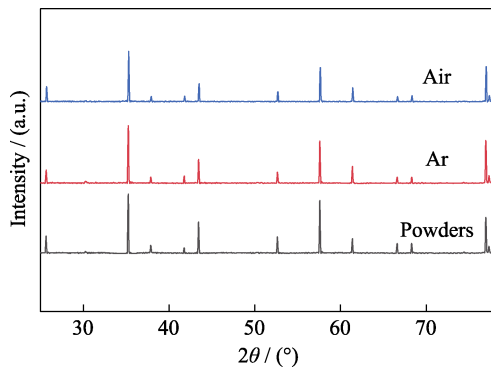


图 4 氧化铝粉末和不同气氛脱脂后烧结氧化铝陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of alumina powders and sintered alumina ceramics after debinding in different atmospheres

表 1 不同脱脂后烧结样品的收缩率和致密度

Table 1 Shrinkage and density of sintered samples after debinding in different atmospheres

Atmosphere	Shrinkage/%			Densification/%
	X	Y	Z	
Air	4.81	4.55	9.23	95.39
Ar	5.62	5.48	11.54	96.72

空气下脱脂烧结后得到氧化铝陶瓷致密度更高,与微观结构的分析结果一致,说明氩气下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷烧结质量更好。

图 5 为氧化铝陶瓷在不同热处理后的应力-应变曲线,从图中可以看出,只在空气下脱脂烧结的氧化铝试块抗压强度分别为 305.8、329.6 和 282.9 MPa,在氩气下脱脂后烧结的氧化铝试块抗压强度分别为 761.7、542.3 和 492.5 MPa。说明在氩气下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷抗压强度更大,最高可达到 761.7 MPa,而空气下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷抗压强度最高只有 329.6 MPa。这说明在氩气气氛下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷要比空气下直接脱脂烧结得到的陶瓷力学性能要更好。

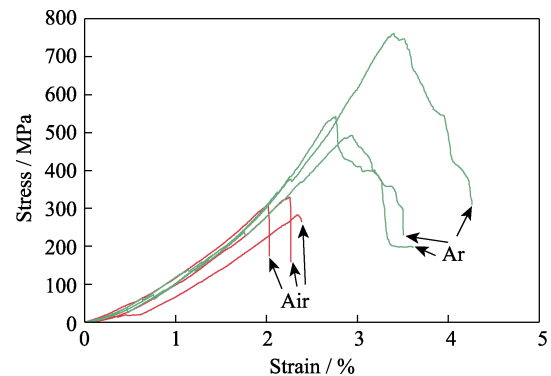


图 5 不同气氛下脱脂后烧结氧化铝陶瓷的应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curves of sintered alumina ceramics after debinding in different atmospheres

3 结论

本研究成功制备了氧化铝浆料并打印了氧化铝陶瓷生坯,然后将生坯在氩气下脱脂后烧结得到氧化铝陶瓷,并与只在空气下脱脂烧结的氧化铝陶瓷进行了显微组织成分的观察、致密度和力学性能的测试得到了以下结论:

1)在氩气下脱脂后烧结的氧化铝陶瓷相对于只在空气下脱脂烧结的氧化铝陶瓷,晶相更稳定,晶粒分布更加均匀,无明显缺陷和孔隙;

2)在氩气气氛下脱脂后烧结得到的氧化铝陶瓷具有更高的致密度和更好的力学性能,致密度可达 96.72%,抗压强度最高可达到 761.7 MPa。

参考文献:

- [1] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(4): 661-687.
- [2] WANG J L, LI F L, HU B Q. Present situation and development of fine alumina in China. *Ceramic*, 2021(6): 12-14.
- [3] ZHU Z B, GUO Z J, LIU Y, *et al.* Development and application of alumina ceramics. *Ceramic*, 2003(1): 5-8.
- [4] SABAH A M, AZMAH H M A, JAAFAR C N A, *et al.* Effect of Cu metal of nanoscale particle size on the porosity and mechanical

- properties of porous alumina ceramics using yeast as a pore agent. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 2017, **14(5)**: 187–195.
- [5] MEZA L R, DAS S, GREER J R. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices. *Science*, 2014, **345(6202)**: 1322–1326.
- [6] ZHANG K Q, HE R J, DING G J, *et al.* Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al₂O₃ ceramic. *Ceramics International*, 2021, **47(2)**: 2303–2310.
- [7] BENGISU M. *Engineering Ceramics*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 115–126.
- [8] PINARGOTE N W S, SMIRNOV A, PERETYAGIN N, *et al.* Direct ink writing technology (3D printing) of graphene-based ceramic nanocomposites: a review. *Nanomaterials*, 2020, **10(7)**: 1300.
- [9] JI H C, ZHANG X J, PEI W C, *et al.* Research progress of ceramic 3D printing technology and materials. *Material Engineering*, 2018, **46(7)**: 19–28.
- [10] LIANG D, HE R J, FANG D N. Research status of manufacturing technology of ceramic materials and structural additives. *Advanced Ceramics*, 2017, **38(4)**: 231–247.
- [11] YANG W J, AN J, CHUA C K, *et al.* Acoustic absorptions of multifunctional polymeric cellular structures based on triply periodic minimal surfaces fabricated by stereolithography. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, **15(2)**: 242–249.
- [12] AZARMI F, AMIRI A. Microstructural evolution during fabrication of alumina via laser stereolithography technique. *Ceramics International*, 2019, **45(1)**: 271–278.
- [13] WEI Y H, ZHAO D Y, CAO Q L, *et al.* Stereolithography-based additive manufacturing of high-performance osteoinductive calcium phosphate ceramics by a digital light- processing system. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2020, **6(3)**: 1787–1797.
- [14] LEE Y H, LEE J W, YANG S Y, *et al.* Dual-scale porous biphasic calcium phosphate gyroid scaffolds using ceramic suspensions containing polymer microsphere porogen for digital light processing. *Ceramics International*, 2021, **47(8)**: 11285–11293.
- [15] YVES-CHRISTIAN H, JAN W, WILHELM M, *et al.* Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting. *Physics Procedia*, 2010, **5**: 587–594.
- [16] LIU K, SUN H J, TAN Y L, *et al.* Additive manufacturing of traditional ceramic powder via selective laser sintering with cold isostatic pressing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, **90(1–4)**: 945–952.
- [17] KRUTH J P, MERCELIS P, van VAERENBERGH J, *et al.* Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, 2005, **11(1)**: 26–36.
- [18] CHEN F, ZHU H, WU J M, *et al.* Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 11268–11274.
- [19] ENNETI R K, PARK S J, GERMAN R M, *et al.* Review: thermal debinding process in particulate materials processing. *Materials and Manufacturing Processes*, 2012, **27(2)**: 103–118.
- [20] XING H Y, ZUO B, LI S S, *et al.* Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO₂ ceramic components by laser scanning stereolithography. *Ceramics International*, 2018, **43(18)**: 16340–16347.
- [21] LIAN Q, WU X Q, LI D C, *et al.* Accurate printing of a zirconia molar crown bridge using three-part auxiliary supports and ceramic mask projection stereolithography. *Ceramics International*, 2019, **45(15)**: 18814–18822.
- [22] WANG K, QIU M B, CHEN J, *et al.* Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology. *Ceramics International*, 2020, **46(2)**: 2438–2444.