

激光选区烧结用陶瓷材料的制备及其成型技术

吴甲民^{1,2}, 陈安南^{1,2}, 刘梦月^{1,2}, 刘凯³, 程立金^{1,2}, 史玉升¹,
李晨辉¹, 朱小刚⁴, 王联凤⁴

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

(2. 深圳华中科技大学研究院, 广东 深圳 518057)

(3. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

(4. 上海航天设备制造总厂, 上海 200245)



吴甲民

摘要: 相对于传统技术, 3D 打印技术在直接成型复杂形状金属和高分子零部件方面显示出了巨大的优越性。然而, 3D 打印技术在陶瓷零部件的成型方面尚存在诸多难题。为此, 华中科技大学史玉升教授团队在 3D 打印陶瓷材料的制备及其成型技术方面做了较多研究。详细介绍了激光选区烧结(SLS)技术中复合粉体的两种主要制备方法: 一种是通过机械混合法将陶瓷粉体与高分子聚合物机械混合制得 SLS 成型用复合粉体; 另一种是通过溶解沉淀法或溶剂蒸发法将高分子聚合物包覆在陶瓷颗粒表面制得复合粉体。研究表明, 采用上述两种制粉方法均可制备出具有良好流动性的适于 3D 打印的复合陶瓷粉体。还系统地讨论了 SLS 素坯的成型机理以及预热温度、激光功率和单层厚度等 SLS 工艺参数对陶瓷素坯的力学性能和成型精度的影响。在此基础上, 采用最佳 SLS 工艺参数制备出传统成型工艺难以成型的具有三维孔洞结构的多孔堇青石和高岭土陶瓷零部件。此外, 结合 SLS 工艺与冷等静压(CIP)技术提出了 SLS/CIP 复合成型技术, 提高了 SLS 成型陶瓷的致密度和力学性能, 制备出高性能、复杂结构的 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 等致密陶瓷零部件, 为采用 3D 打印技术制备航空航天、国防等领域用高性能陶瓷零部件打下了良好的基础。

关键词: 3D 打印; 陶瓷材料; 激光选区烧结; 冷等静压; 多孔陶瓷; 致密陶瓷

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0575-08

Preparation of Ceramic Materials Used for Selective Laser Sintering and Related Forming Methods

WU Jiamin^{1,2}, CHEN Annan^{1,2}, LIU Mengyue^{1,2}, LIU Kai³, CHENG Lijin^{1,2},
SHI Yusheng¹, LI Chenhui¹, ZHU Xiaogang⁴, WANG Lianfeng⁴

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

(3. School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(4. Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer, Shanghai 200245, China)

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(51605177); 深圳市知识创新计划基础研究项目(JCYJ20150630155150203); 上海航天创新基金(SAST2015055); 中国博士后科学基金(2015M572136, 2017T100550); 国家 02 重大专项(2013ZX02104-001-002); 湖北省自然科学基金(2015CFB167); 材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金(P2017-002)

第一作者: 吴甲民, 男, 1984 年生, 讲师, 硕士生导师

通讯作者: 史玉升, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师, E-mail: shiyusheng@hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.11

Abstract: Compared with traditional technologies, 3D printing technology has shown great advantages in direct formation of metal and polymer parts with complex shapes. However, there are many problems in the preparation of ceramic parts via 3D printing. In this respect, lots of researches have been done by Prof. Shi Y S's group in Huazhong University of Science and Technology on the preparation of different ceramic materials used for 3D printing technology and related forming methods. In this review, two main methods to prepare composite powders used in Selective Laser Sintering (SLS) were introduced in detail: ①mechanical mixing method, by which ceramic

powders and polymer were directly mixed; ②dissolution-precipitation process or solvent evaporation method, by which the ceramic powders were coated with polymer. The results showed that both two preparation methods mentioned above were suitable to prepare ceramic-polymer composite powders with good fluidity for 3D printing technology. Furthermore, the forming mechanisms of SLS and the effects of SLS process parameters, including preheating temperature, laser power, layer thickness and so on, on mechanical properties and manufacturing accuracy of ceramic green parts were systematically discussed. On the basis of above results, porous cordierite and kaolin ceramics with 3D pore structures, which were difficult to be fabricated by the conventional forming technologies, were manufactured by SLS technology with optimized process parameters. In addition, to improve the density and mechanical properties of SLSed ceramic parts, a hybrid technology named SLS/Cold Isostatic Pressing (CIP) was proposed by introducing the CIP technology into the field of SLS. Dense Al_2O_3 , ZrO_2 and SiC ceramic parts with high performance and complex structure were prepared through this hybrid technology. The results indicated that SLS and SLS/CIP technologies could be the promising routes to prepare high-performance ceramic components used in the fields of aerospace, national defense, etc.

Key words: 3D printing; ceramic materials; selective laser sintering; cold isostatic pressing; porous ceramics; dense ceramics

1 前言

陶瓷材料作为全球材料业三大支柱之一,具有高强度、高硬度、高耐磨性、耐高温、抗腐蚀等显著特性,历年来受到各国科研工作者广泛关注。随着具有更优良力学、热学、光学、电学、化学和生物特性等性能的新型陶瓷的研发,陶瓷材料在机械、电子、航空航天、军事、生物工程等领域的应用越来越广泛,同时,这种应用需求也对陶瓷的形状和结构复杂性提出了新要求。然而,传统陶瓷成型工艺,例如干压成型、等静压成型、流延成型、凝胶注模成型等,对坯体形状限制较大,难以制备复杂形状陶瓷零部件,且模具制造过程复杂,成本高,开发周期长,不足以满足现代社会对陶瓷应用的需求^[1-4]。因此,探索无需模具实现高性能、复杂结构陶瓷零部件制备的新型成型工艺逐渐成为陶瓷领域的研究热点之一。

3D 打印(又称增材制造)技术基于“离散-堆积”成型原理,由零部件的三维数据驱动直接制造实体零件,省去了传统成型技术中繁复的工艺过程和昂贵的模具成本,将传统“去除”材料制造转变为“增加”材料制造。该技术集成计算机、数控、激光和新材料等技术,在制备无需模具的复杂形状和结构零部件方面具有巨大优势^[5]。其中,激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)^[6]和激光选区烧结(Selective Laser Sintering, SLS)^[7]两种增材制造工艺,利用高能激光束逐层熔化/烧结预先铺置在工作台上的薄层粉体来成型复杂零部件,具有精细度高和无需模具快速成型复杂结构等突出优势,因此,在陶瓷及其复合材料成型方面具有良好的应用前景。然而,由于 SLM 成型陶瓷零部件过程中温度变化范围过大,速度过快,产生的应力较大,使陶瓷零部件极易产生气孔、裂纹等缺陷^[8,9],从而严重制约了该技术在陶瓷快速成型领域的应用。相比之下,SLS 技术具有适用材料广泛、能量密度小等优点,将其应用于复杂形状陶瓷零部件的制备已成

为国内外学者的研究热点。

华中科技大学史玉升教授团队在 SLS 技术成型复杂结构陶瓷零部件方面进行了诸多研究,分别采用机械混合法、溶解沉淀法和溶剂蒸发法成功制备出具有良好流动性并适用于 SLS 成型的复合陶瓷粉体。在此基础上,分别通过 SLS 技术和 SLS 与冷等静压(Cold Isostatic Pressing, CIP)相结合的复合成型技术制备出高性能、复杂结构的多孔和致密陶瓷零部件。

2 SLS 用陶瓷粉体和粘结剂

SLS 可成型材料十分广泛,理论上任何加热后能够形成颗粒间粘结的粉体材料都可以作为 SLS 的成型材料。由于陶瓷材料熔点高、堆积密度有限,难以用激光烧结直接成型,所以一般采用间接成型的方法,即将高熔点陶瓷颗粒包覆或混合低熔点高分子粘结剂,在移动的激光热源作用下,陶瓷粉体间的粘结剂熔化形成烧颈,从而制得陶瓷素坯,再通过排胶、烧结等过程,得到最终的陶瓷零部件^[10-15]。在制备满足 SLS 成型用复合陶瓷粉体时,需要用到各类陶瓷粉体和粘结剂。

2.1 SLS 用陶瓷粉体

SLS 成型用粉体粒径应处于微米级,并且呈球状,以具备较好的流动性,便于铺粉辊的铺平和铺实。然而,微米级陶瓷粉体表面自由能低、烧结活性差,在高温烧结阶段难以致密化。纳米或亚微米级的陶瓷粉体表面自由能高、烧结活性好^[16],但在铺粉过程中易产生静电粘粉和团聚现象。因此,在选取 SLS 成型用陶瓷粉体时,通常有以下两种思路:①直接选用纳米或亚微米级粉造粒后的微米级粉体;②对纳米或亚微米陶瓷粉体进行镀膜,引入粘结剂的同时增大陶瓷粉体粒径至微米级。此外,材料本身的物理、化学特性如热吸收性、热传导性、热分解温度、收缩率、结晶温度与速率、熔体粘度和表面强力、粒径分布、颗粒形状、堆积密度以及流动性等均对成型质量有较大影响。

因此,选择SLS用陶瓷材料时,需综合考虑粉体成分、颗粒粒径、颗粒形状等因素对SLS成型的影响^[17]。现阶段,研究较多的SLS成型用陶瓷粉体材料主要有:Al₂O₃、ZrO₂、SiC、高岭土和堇青石等^[18-22]。

2.2 SLS用粘结剂

适用于SLS成型的粘结剂需要满足熔点低、液相粘度低、与基体材料润湿性好等特性,在高温熔化后具有较好的流动性,有利于烧结过程中物质的扩散迁移,使成型件微观组织和成分更加均匀,提高成型质量。目前,常用于陶瓷SLS成型的粘结剂主要有无机粘结剂如NH₄H₂PO₄、B₂O₃等,有机粘结剂如环氧树脂、尼龙等和金属粘结剂如Al粉等^[23-26]。

SLS成型中,粘结剂的加入量对成型件的质量有较大影响。粘结剂加入量较少时,陶瓷基体颗粒之间粘结不完全,坯体易出现开裂、分层等缺陷;粘结剂加入量过大时,坯体中陶瓷体积分数过小,易导致后续排胶和高温烧结过程中坯体收缩率较大,易产生变形、开裂。因此,确定粘结剂加入量的基本原则是:在不影响SLS成型件强度和密度的前提下,粘结剂加入量越小越好^[27]。

3 SLS用复合陶瓷粉体的制备方法

SLS成型用复合陶瓷粉体的制备过程即将粘结剂加入陶瓷粉体的过程,常用的方法有机械混合法、溶解沉淀法和溶剂蒸发法等。

3.1 机械混合法

机械混合法是将陶瓷粉体与高分子粘结剂粉体直接放入混合设备中进行机械混合。该方法操作简单,对设备要求低,制粉周期短,在充分混合时可制备出满足SLS成型要求的复合陶瓷粉体,因此应用最为广泛^[28-32]。史玉升等^[33]将平均粒径为45~60 μm的ZrO₂造粒粉(如图1a)与平均粒径为20~28 μm的环氧树脂E06进行机械混合,混合粉体中的ZrO₂粉体仍然保持了混合前的球形形貌,因此流动性较好(如图1b),但E06与ZrO₂粉体的比重差别较大,因此难以通过机械混合达到完全均匀混合。

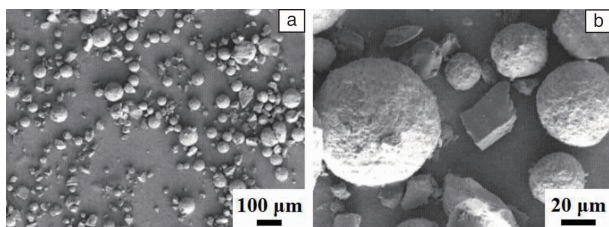


图1 ZrO₂原粉(a)和E06/ZrO₂复合粉体(b)的微观形貌^[33]

Fig. 1 Microstructure of ZrO₂ raw powders (a) and E06/ZrO₂ composite powders (b)^[33]

3.2 溶解沉淀法

溶解沉淀法制备复合陶瓷粉体的过程是:将陶瓷粉体与聚合物粉体加入到有机溶剂中,升温保压同时剧烈搅拌,使聚合物粉体充分溶解于有机溶剂中,在混合溶液的冷却过程中,聚合物在有机溶剂中的溶解度下降,并以陶瓷颗粒为核析出,最后将有机溶剂进行抽滤回收,剩余混合液烘干、过筛即可获得聚合物覆膜陶瓷粉体。采用溶解沉淀法制备的覆膜陶瓷粉体流动性更好,成分更加均匀,在SLS铺粉、烧结过程中,不易出现偏聚现象,素坯在后处理时收缩变形小,成型件内部组织也更均匀^[34]。因此,采用溶解沉淀法制备复合陶瓷粉体成为近年来SLS成型材料制备的研究热点之一。

史玉升等^[19]用尼龙12(PA12)和纳米ZrO₂粉体通过溶解沉淀法制备出了PA12/ZrO₂复合粉体。图2a、2c和2b、2d中PA12与ZrO₂的质量比分别为1:4和1:3。由图可知,溶解沉淀法得到的粉体粒径分布集中,且随粘结剂含量的增加而增大,颗粒呈近球状且粘结剂分布均匀,适用于后续SLS成型。

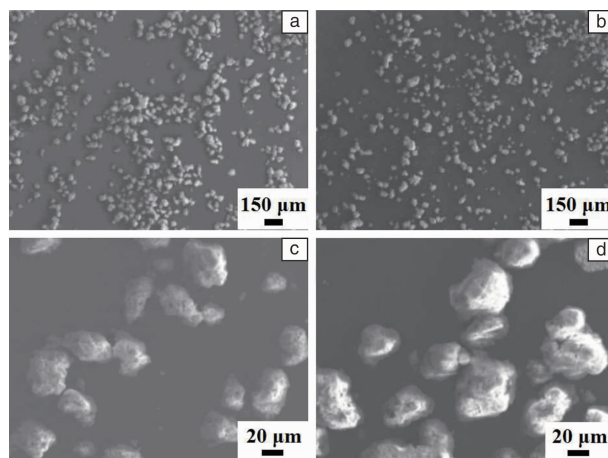


图2 不同PA12与ZrO₂质量比的PA12覆膜纳米ZrO₂陶瓷粉体的微观形貌:(a)和(c)1:4,(b)和(d)1:3^[19]

Fig. 2 Microstructure of PA12 coated nano-ZrO₂ powders in different mass ratios of PA12 and ZrO₂: (a) and (c) 1:4; (b) and (d) 1:3^[19]

3.3 溶剂蒸发法

以硬脂酸/纳米ZrO₂复合粉体的制备为例,溶剂蒸发法的粉体制备过程是:将纳米ZrO₂陶瓷粉体与硬脂酸粉体加入到无水乙醇中,高速球磨,使硬脂酸充分溶于乙醇,对得到的混合溶液进行恒温搅拌使溶剂蒸发至残留少许,将混料经过烘干、轻微碾磨、过筛即可获得硬脂酸覆膜ZrO₂复合粉体。

刘凯^[33]采用溶剂蒸发法制备了硬脂酸/ZrO₂复合粉体,其微观形貌如图3所示,其中硬脂酸与ZrO₂的质量

比为 1:4。可以看出,经溶剂蒸发法制得的复合粉体接近球状,硬脂酸均匀地包覆在每颗 ZrO_2 粉体上,因此制备得到的复合陶瓷粉体流动性好,适于 SLS 成型。

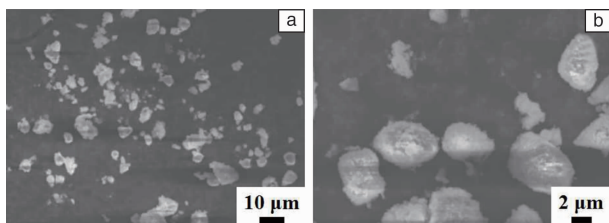


图 3 硬脂酸/ ZrO_2 复合粉体的微观形貌^[33]: (a) 低倍图, (b) 高倍图

Fig. 3 Microstructure of stearic/ ZrO_2 composite powders^[33]: (a) low-magnification image, (b) high-magnification image

4 SLS 成型陶瓷坯体机理与工艺

4.1 SLS 成型陶瓷坯体机理

机械混合高分子粘结剂的陶瓷粉体和粘结剂覆膜陶瓷粉体的激光选区烧结原理示意图分别如图 4a 和 4b 所示。

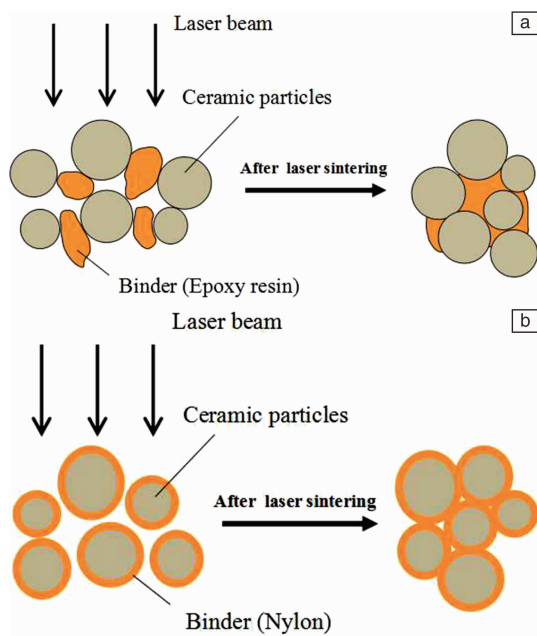


图 4 复合陶瓷粉体的激光选区烧结原理示意图: (a) 机械混合环氧树脂的陶瓷粉体, (b) 尼龙覆膜陶瓷粉体

Fig. 4 Schematic diagrams of selective laser sintering mechanism for ceramic-polymer composite powders: (a) ceramic powders mixed with epoxy resin and (b) ceramic powders coated with nylon

添加高分子粘结剂(如环氧树脂)的复合陶瓷粉体在 SLS 成型时,激光作用在复合陶瓷粉体上的能量主要对作为粘结剂的环氧树脂起作用,而陶瓷颗粒并不发生

任何变化。环氧树脂粉体吸收热量,待温度逐渐升高至玻璃化转变温度 T_g 时,环氧树脂从常温下的玻璃态转变为柔软而富有弹性的高弹态;当温度超过熔点 T_m 时,处于高弹态的环氧树脂转变为粘流态。温度继续升高,粘流态环氧树脂的粘度下降,流动性增加,与其周围陶瓷颗粒充分接触、润湿,冷却后固化实现陶瓷粉体间的粘结^[34-36]。然而,需要注意的是,温度不能过分升高,以免环氧树脂分解过多反而不利于陶瓷颗粒之间的充分粘结。

由图 4 可知,在机械混合粉体的激光烧结过程中,由于陶瓷粉体与高分子粘结剂是随机分布的,故既存在高分子熔体向陶瓷表面(异质表面)的浸润和铺展过程,也存在高分子同类表面之间的粘结过程;而在覆膜粉体的激光烧结过程中,由于陶瓷颗粒完全被高分子粘接剂所包覆,故在激光扫描时基本为高分子粘结剂本身接受扫描,因此仅发生高分子同类表面间的粘结。由于同类物质间的粘结速率远大于异相物质间的浸润与粘接速率,因而在使用相同种类和含量的粘接剂时,覆膜粉体的烧结速率大于机械混合粉体。此外,相对于机械混合粉体,覆膜粉体激光选区烧结的成型效果较好,但其粉体的制备周期长,对设备要求高。

4.2 SLS 成型工艺对陶瓷坯体性能的影响

SLS 成型过程中,陶瓷坯体的成型质量不仅与粉体材料本身特性有关,还与成型工艺参数如激光功率、扫描速度、扫描方式、层厚、扫描间距、光斑直径、预热温度等有着很大的关系。目前,国内外许多研究者对影响 SLS 成型的主要因素进行了较为详细的研究^[37-43]。华中科技大学史玉升教授团队也对 SLS 成型工艺对陶瓷坯体性能的影响进行了深入的研究。

4.2.1 预热温度的影响

预热温度是影响烧结及成型精度和强度的重要参数。对粉床进行预热处理,可减小 SLS 成型过程中被扫描粉体与周围未被扫描粉体间的温度梯度,减小残余应力,抑制翘曲变形的产生^[10]。适当的预热不仅可以改善粉体层内和层间的烧结,还可以增大烧结深度和烧结密度,提高成型质量。此外,在保证成型质量前提下,对粉体进行预热处理还有利于降低激光能量并提高扫描速度,提高成型效率。

通常,当粘结剂为非晶高分子聚合物时,粉床预热温度应低于玻璃化转变温度 T_g ;当粘结剂为结晶高分子聚合物时,粉床预热温度可接近其熔点 T_m ^[5, 33]。若预热温度太低, SLS 成型的素坯易产生翘曲、开裂等缺陷;若预热温度太高,容易导致粉体结块,影响铺粉过程,导致成型件分辨率降低,甚至使烧结过程难以进行。

4.2.2 激光参数的影响

SLS 成型是通过激光输入能量实现, 因此激光参数对于成型过程及成型件的质量影响较大。激光点扫描能量密度公式^[44]如下:

$$q = \frac{W}{Dv} \quad (1)$$

其中 q 为能量密度, W 为激光功率, D 为激光光斑直径, v 为扫描速度。可见, 激光功率、激光光斑直径和扫描速度都是影响 SLS 素坯成型质量的重要激光参数。

激光功率决定着激光能量的输出, 对素坯成型质量影响较大。激光功率过高时, 激光瞬间的能量会使粘结剂燃烧而失去粘结作用, 也会导致周围的非扫描区域温度过高, 粘结剂软化产生粘结, 大大降低素坯精度。反之, 激光功率过低时, 不能使粘结剂软化, 粉体粘结不充分, 导致坯体分层, 素坯强度不足。因此, 激光功率应高于某一临界值使扫描区域粉体粘结在一起, 而其周围非扫描区域粉体不能发生粘结^[32]。

由式(1)可知, 在同等激光功率下, 扫描速度减小时, 激光能量密度增加, 这将增大熔化区域的宽度和熔化深度, 有利于增加素坯的强度; 而扫描速度增大时, 单位时间扫描面积增大, 成型效率提高。实际 SLS 成型中, 扫描速度过快会导致粉体受热时间过短, 粉体烧结不完全而无法成型; 扫描速度过小时, 会增大热影响区, 降低素坯精度, 粉体烧结严重时还会产生翘曲变形^[12]。

激光光斑直径对 SLS 成型件的影响主要体现在成型精度和成型效率方面。在同等扫描速度下, 增大光斑直径会增大扫描间距, 提高成型效率; 而采用小光斑直径则有利于提高层间连接强度和成型件机械性能。所以, 如果采用变光斑技术, 边界采用较小光斑扫描, 内部采用较大光斑扫描, 则既可提高扫描效率, 又可以得到高质量的成型件。

刘凯^[33]较为系统地研究了激光能量密度对含 10 wt% E06 的 E06/ZrO₂ 混合粉体(记为 EZ10)、含 20 wt% PA12 的覆膜 ZrO₂ 粉体(记为 PZ20)和含 20 wt% 硬脂酸的覆膜 ZrO₂ 粉体(记为 SZ20)的 SLS 成型素坯收缩率和致密度的影响, 并分别对其后处理如冷等静压(CIP)和高温烧结样品的致密度进行了详细研究。图 5 所示为三种复合陶瓷粉体 SLS 成型圆柱体素坯直径 D 和高度 H 方向上的收缩率随激光能量密度的变化规律。由图 5 可知, 三种复合粉末的收缩率随激光能量密度的变化趋势基本一致, 可以分为以下两个阶段: 第一阶段, 收缩率随能量密度的增大而增大, 直到达到一个最大值, 这主要由于 SLS 成型过程中烧结导致的高聚物相变和重构收缩使得尺寸收缩率会逐渐增加; 第二阶段,

随着激光能量密度的继续增大, 高聚物粘接剂会因为能量过高而发生降解或挥发, 逐渐失去润湿、粘接及相变的效果, 导致收缩率逐渐减小。

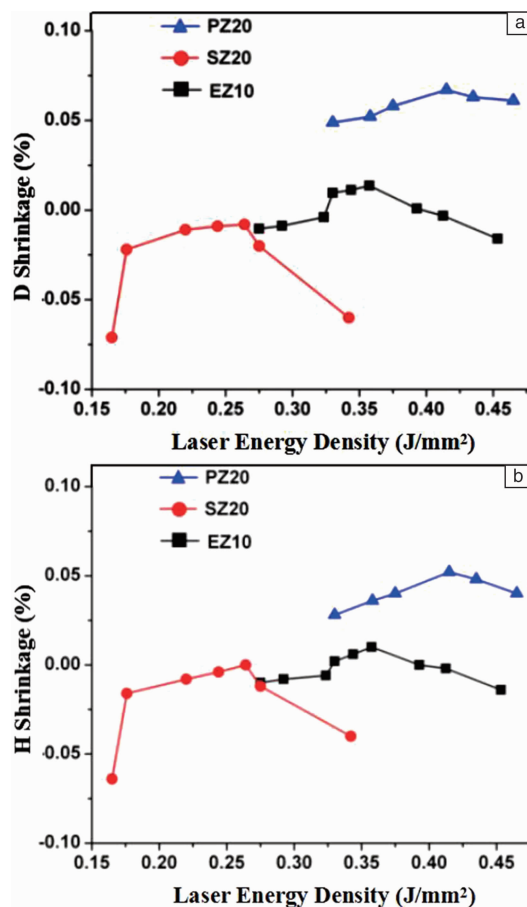


图 5 激光能量密度对 SLS 收缩率的影响规律^[33]

Fig. 5 Effect of laser energy density on linear shrinkage of samples prepared by SLS^[33]

图 6 所示为三种复合陶瓷粉体 SLS/CIP 成型各环节致密度随激光能量密度的变化规律。可以看出, 三种复合陶瓷粉体 SLS 成型样品的致密度随激光能量密度的变化趋势基本一致, 都是先随能量密度的增大而增大, 达到最大值后, 随能量密度的继续增大而减小。

4.2.3 其他成型工艺参数的影响

考虑到 SLS 工艺是逐点扫描成线, 再逐行扫描成面, 最后逐层扫描成体的成型过程, 因此, 扫描间距和单层层厚也是影响素坯质量的重要参数。

扫描间距(d)是指两条扫描线间的距离, 它直接控制相邻两条扫描线能量的叠加情况。 d 过大时, 相邻两条扫描线中间区域粉体获得的激光能量分布不均匀^[45]; 随着 d 值减小, 激光能量的分布逐渐均匀化。但当 d 过小时, 会导致粉体受热温度过高而产生高分子分解现

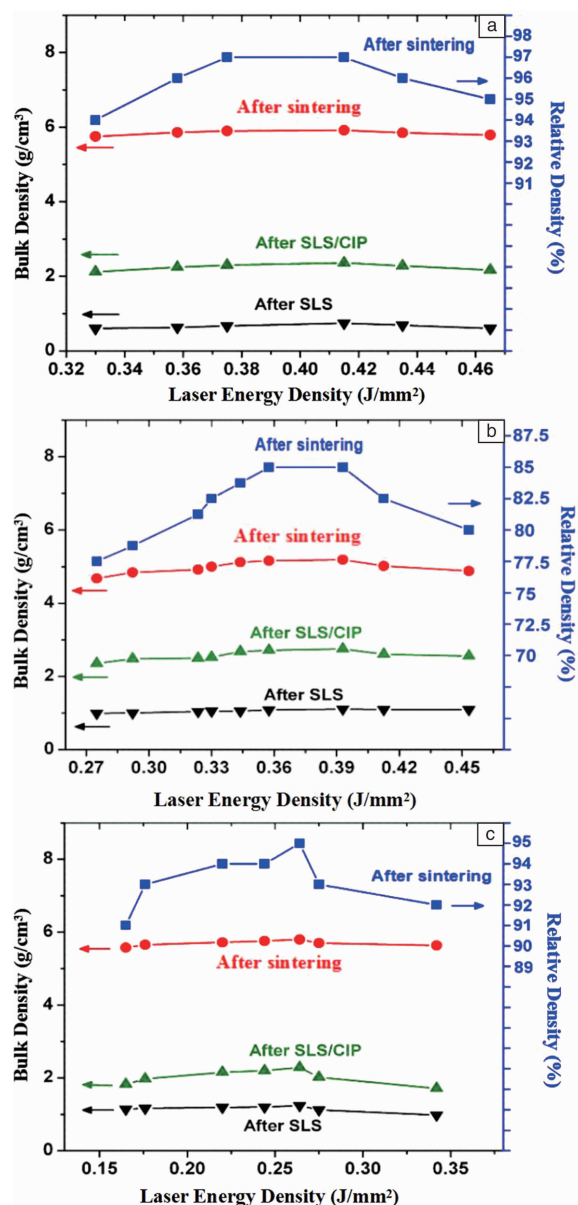


图6 激光能量密度对SLS、SLS/CIP和高温烧结样品致密度的影响: (a) EZ10, (b) PZ20, (c) SZ20^[33]

Fig.6 Effect of laser energy density on bulk density of samples processed by SLS, SLS/CIP and sintering: (a) EZ10, (b) PZ20, (c) SZ20^[33]

象,影响成型件的最终性能。理想的 d 值应既可使相邻扫描线间有一微小重叠,又不至于在扫描区域单层中产生粘结分界现象,使扫描区域单层粘结具有整体性,避免扫描重叠区的粉体过烧现象。

单层层厚(h)指铺粉厚度,即工作缸下降一层的高度。 h 的设定与粉体粒径有关,其值大于粉体粒径才能保证铺粉效果良好。 h 过大,一方面导致成型件出现阶梯效应,影响成型精度,另一方面导致激光能量传递不均,素坯产生分层或高度方向上的强度减小;但 h 过小

会影响铺粉效果,同时会导致部分粉体二次烧结,增加了粘结剂的烧损,不利于提高素坯强度。研究表明^[11],铺粉时铺粉辊对粉体有一个向下的压力,这有利于提高粉体的松装密度。因此,单层层厚越小,烧结件的密度就越大。

SLS成型参数较多,通常采取正交实验的方法得到合适的SLS工艺参数组合。以E06/ Al_2O_3 复合粉体为例,设计四因素三水平正交实验,如表1所示^[11],研究激光功率 W 、扫描速度 v 、扫描间距 d 和单层层厚 h 对成型件抗弯强度(σ_F)的影响规律。由表1可知,在激光功率为14 W、扫描速度为1800 mm/s、扫描间距为0.07 mm和单层层厚为0.12 mm的情况下,SLS成型件抗弯强度最高。因此,可将这组工艺参数作为该复合陶瓷粉体的最优SLS成型工艺参数组合。

表1 SLS成型E06/ Al_2O_3 复合粉体正交实验表^[11]

Table 1 Orthogonal test table for E06/ Al_2O_3 composite powders used for SLS^[11]

W/W	$v/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	d/mm	h/mm	σ_F/MPa
10	1600	0.07	0.08	0.721
10	1800	0.10	0.10	0.623
10	2000	0.13	0.12	0.662
12	1600	0.10	0.12	0.727
12	1800	0.13	0.08	0.715
12	2000	0.07	0.10	0.958
14	1600	0.13	0.10	0.979
14	1800	0.07	0.12	1.104
14	2000	0.10	0.08	0.967

5 基于SLS的复杂陶瓷零部件的制备

5.1 SLS成型多孔陶瓷零部件

多孔陶瓷因具有高气孔率、高比表面积、低热导率、良好的耐高温性、优异的抗酸碱腐蚀性等一系列优点而被广泛地应用环境、交通、化工等领域^[46]。

目前,常用的多孔陶瓷制备方法主要有直接发泡法^[47]、添加造孔剂法^[48]、有机泡沫浸渍法^[49]、冷冻干燥法^[50]等。然而,现有工艺难以制备具有可控复杂结构的多孔陶瓷。唐萍^[51]针对此问题,深入研究了SLS工艺制备多孔陶瓷零件的成型工艺和性能特点,成功制备出具有三维孔洞结构的多孔堇青石陶瓷零部件(如图7a)。此外,华中科技大学史玉升教授团队在上述研究基础上,还采用SLS工艺成功制备出复杂结构的多孔高岭土陶瓷零部件(如图7b)。上述研究为复杂结构多孔陶瓷的先进成型制备探索出新的途径。

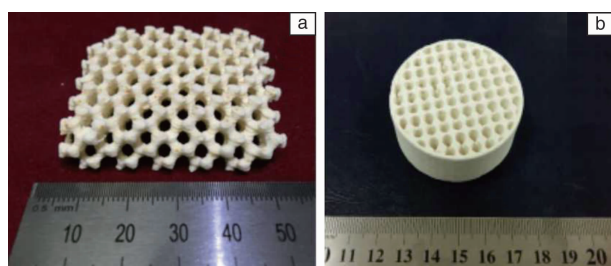


图7 采用SLS技术制备的多孔陶瓷零部件: (a) 堇青石^[51]和 (b) 高岭土

Fig. 7 Porous ceramic components prepared by SLS technology:

(a) cordierite^[51] and (b) kaolin

5.2 SLS/CIP 成型致密陶瓷零部件

SLS技术制备的陶瓷零部件存在致密度低、强度差等问题。为了提高其致密度和强度,通常对SLS素坯进行浸渗等后处理。然而,这些后处理方法仍无法大幅提高零部件性能,同时还会引入精度变差等新的问题。为此,刘凯^[33]提出SLS/CIP复合成型技术,即对SLS素坯进行CIP致密化处理,再经过排胶及高温烧结,得到最终的致密陶瓷零部件。

SLS/CIP复合成型技术并不是简单的几种技术的叠加,而是充分发挥各自技术的成型优势:SLS技术由零部件三维数据直接驱动,变传统的减材制造为增材制造,无需模具即可成型任意复杂结构零件的素坯;CIP技术各向均匀施压,使零件能够均匀致密化,减少样品变形和翘曲^[52-54]。目前,华中科技大学史玉升教授团队^[19, 55-58]已采用SLS/CIP复合成型技术成功制备出高性能、复杂结构的 Al_2O_3 、 ZrO_2 和SiC等致密陶瓷零部件(如图8)。

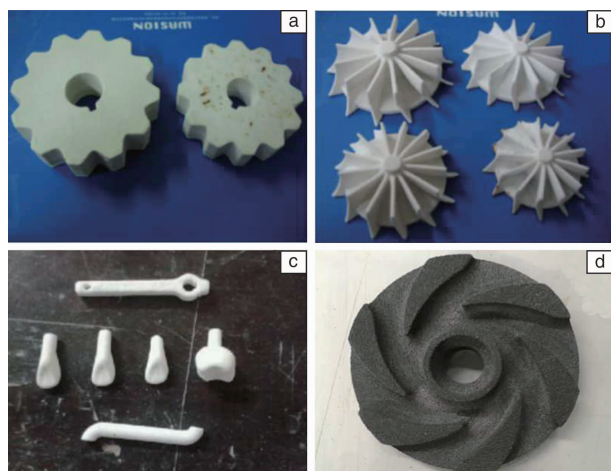


图8 采用SLS/CIP复合成型技术制备的致密陶瓷零部件: (a) 和(b) Al_2O_3 ^[54], (c) ZrO_2 ^[19], (d) SiC

Fig. 8 Dense ceramic components prepared by SLS/CIP hybrid technology: (a) and (b) Al_2O_3 ^[54], (c) ZrO_2 ^[19], (d) SiC

6 结 语

目前,机械混合法、溶解沉淀法、溶剂蒸发法是制备SLS成型用复合陶瓷粉体的主要方法。其中,机械混合法操作简单,成本低,但制得的粉体均匀性不太理想;而溶解沉淀法和溶剂蒸发法操作步骤比较复杂,但可以制得粘结剂均匀包覆陶瓷颗粒的复合陶瓷粉体。SLS成型工艺参数需根据所用粘结剂的种类和性质进行调节,通过预热温度与激光功率、扫描速度等的相互配合使粘结剂达到最佳粘结效果,从而获得最佳的素坯性能。

利用SLS技术成型样品致密度低的特点,可将其直接应用于复杂结构多孔陶瓷的制备。此外,采用CIP技术对SLS成型陶瓷素坯进行处理,可以大幅提高陶瓷零部件的最终密度和性能。基于上述技术,目前已经成功制备出高性能、复杂结构的堇青石、高岭土等多孔陶瓷零部件和 Al_2O_3 、 ZrO_2 、SiC等致密陶瓷零部件。SLS和SLS/CIP技术将在航空航天、国防等领域用高性能、复杂结构陶瓷零部件的制备方面具有良好的应用前景。

参考文献 References

- [1] Guo Yingkui(郭英奎). *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 1999, 20(4): 190-193.
- [2] Jyunichi H, Masato N, Takshi S, et al. *The Japan Society of Mechanical Engineers*[J], 1992, 35(4): 470-474.
- [3] Piotter V, Mueller T, Plewa K, et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 46: 131-134.
- [4] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *American Ceramic Society Bulletin*[J], 1991, 70(10): 1641-1649.
- [5] Liu Mengyue(刘梦月), Wu Jiamin(吴甲民), Chen Annan(陈安南), et al. *Aerospace Shanghai*(上海航天)[J], 2016, 33(5): 125-131.
- [6] Hagedorn Y C, Wilkes J, Meiners W, et al. *Physics Procedia*[J], 2010(5): 587-594.
- [7] Liu J, Zhang B, Yan C Z. *Rapid Prototyping Journal*[J], 2010, 16(2): 138-145.
- [8] Shishkovsky I, Yadroitsev I, Bertrand P, et al. *Applied Surface Science*[J], 2007(254): 966-970.
- [9] Hagedorn Y, Balachandran N, Meiners W, et al. In: *Proc. Solid Freeform Fabric*[J], 2011, 536-546.
- [10] He Wenting(贺文婷). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014: 25.
- [11] Cheng Di(程迪). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007: 2.
- [12] Xu Wenwu(徐文武). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007: 10.
- [13] Han Zhao(韩召), Cao Wenbin(曹文斌), Lin Zhiming(林志明), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2004, 19

- (4): 705-713.
- [14] Subramanian P K, Vail N K, Barlow J W, et al. *Rapid Prototyping Journal*[J], 1995, 1(2): 24-35.
- [15] Gill J, Hon K K B. *Journal of Engineering Manufacture*[J], 2004, 218: 1249-1256.
- [16] Shahzad K, Deckers J, Boury S, et al. *Ceramics International*[J], 2012, 38: 1241-1247.
- [17] Kolosov S, Vansteenkiste G, Boudeau N, et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 177(3): 348-351.
- [18] Wang Z, He W, Shi Y, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(7): 1853-1863.
- [19] Shi Yusheng(史玉升), Liu Kai(刘凯), Li Chenhui(李晨辉), et al. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2014, 50(21): 118-123.
- [20] Xu Wenwu(徐文武), Shi Yusheng(史玉升), Liu Jinhui(刘锦辉), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(11): 1950-1954.
- [21] Liu K, Sun H, Shi Y, et al. *Ceramics International*[J], 2016, 42(9): 10711-10718.
- [22] Wei Qingsong(魏青松), Tang Ping(唐萍), Wu Jiamin(吴甲民), et al. *Journal of Huazhong University of Science and Technology*(华中科技大学学报)[J], 2016, 44(6): 47-51.
- [23] Kruth J P. *Assembly Automation*[J], 2003, 23(4): 357-371.
- [24] Vail N K, Balasubramanian B, Barlow J W, et al. *Rapid Prototyping Journal*[J], 1996, 2(3): 24-40.
- [25] Alida M, Giacomo M, Marco G P. *Materials & Design*[J], 2007, 28(3): 993-1000.
- [26] Subramanian P K, Zong G, Vail N K, et al. *Symposium Proceedings of Solid Freeform Fabrication*[J], 1993, 4: 350-359.
- [27] Fan Zitian(樊自田), Huang Naiyu(黄乃瑜). *Journal of Huazhong University of Science and Technology*(华中科技大学学报)[J], 2001, 4: 60-62.
- [28] Subramanian K, Vail N, Barlow J, et al. *Rapid Prototyping Journal*[J], 1995, 1(2): 24-35.
- [29] Liang Hongyu(梁红玉), Zhu Yuming(朱宇明), Xu Hong(徐宏), et al. *Journal of Test and Measurement Technology*(华北工学院测试技术学报)[J], 2000, 4(2): 126-130.
- [30] Bai Peikang(白培康). China, 02110360. 7[P]. 2003-01-22.
- [31] Liu K, Shi Y S, Li C H, et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7099-7106.
- [32] Xia Sijie(夏思婕). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 16.
- [33] Liu Kai(刘凯). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014: 57.
- [34] Xiong B, Yu H, Xu Z, et al. *Composites: Part B*[J], 2013, 48: 129-133.
- [35] Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009(209): 5785-5792.
- [36] Liu Jinhui(刘锦辉), Shi Yusheng(史玉升), Chen Kanghua(陈康华), et al. *Journal of Huazhong University of Science and Technology*(华中科技大学学报)[J], 2006, 34(5): 83-85.
- [37] Nelson J C, Vail N K, Barlow J W, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 1995, 34(5): 1641-1651.
- [38] Bai P K, Cheng J, Liu B, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(6): 603-607.
- [39] Raghunath N, Pulak M P. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2006, 7: 1-11.
- [40] Li Xiangsheng(李湘生). *Laser Technology*(激光技术)[J], 2003, 27(2): 143-145.
- [41] Li Guanghui(李广慧). *Coal Mine Machinery*(煤矿机械)[J], 2003, 3: 27-30.
- [42] Huang Weidong(黄卫东), Jiang Kaiyong(江开勇). *Journal of Fujian University of Technology*(福建工程学院学报)[J], 2005, 3(4): 319-322.
- [43] Kruth J P, Kumar S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2005, 2(8): 750-755.
- [44] Tolochko N K, Arshinov M K, Gusarov AV. *Rapid Journal*[J], 2003, 9(5): 314-326.
- [45] Shi Yusheng(史玉升), Li Yuancai(李远才), Yang Jingsong(杨劲松). *Polymeric Material Forming Process*(高分子材料成型工艺)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [46] Sun Z, Fan J, Yuan F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(13): 3559-3566.
- [47] Zake-Tiluga I, Svinka V, Svinka R, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(6): 1469-1477.
- [48] Wu C, Fan W, Zhou Y, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(24): 12288-12295.
- [49] Soy U, Demir A, Caliskan F. *Ceramics International*[J], 2011, 37(1): 15-19.
- [50] Frank G, Christian E, Dietmar K. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2011, 8(3): 646-652.
- [51] Tang Ping(唐萍). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 56.
- [52] Liu K, Li C H, He W T, et al. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 325: 83-87.
- [53] Liu Kai(刘凯), Shi Yusheng(史玉升), He Wenting(贺文婷), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1B): 626-628.
- [54] Shi Yusheng(史玉升), Liu Kai(刘凯), He Wenting(贺文婷), et al. *Applied Laser*(应用激光)[J], 2013, 33: 1-6.
- [55] Liu K, Shi Y S, He W T, et al. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 67: 2511-2519.
- [56] Liu K, Li C H, He W T, et al. *Applied Mechanics and Materials*[J], 2012, 217-219: 2217-2221.
- [57] He W T, Liu K, Wei Q S, et al. *Ceramics International*[J], 2013, 39: 9683-9690.
- [58] Liu K, Sun H, Tan Y, et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2016: 1-8.
- (本文为2016新材料国际发展趋势高层论坛约稿, 编辑 吴琛)