

Al₂O₃/TiO₂ 复相陶瓷结构直接激光近净成形研究

牛方勇, 吴东江, 闫 帅, 马广义, 郭东明

(大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 利用激光近净成形系统进行了 Al₂O₃/TiO₂ (13%, 质量分数) 陶瓷结构的直接制备, 对 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷结构的成形工艺进行了研究。利用 XRD、SEM 等手段对所制备样件的物相、微观组织及性能进行了分析。结果表明, 直接激光近净成形的 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷的物相主要为 Al₂TiO₅ 及 Al₂O₃, 沿沉积高度方向定向生长的 Al₂O₃ 柱状晶粒分布于连续的 Al₂TiO₅ 基体中。所制备的 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷由于其沉积过程中化学反应的存在而具有一定的宏观气孔, 但仍然具有 21 GPa 以上的显微硬度, 抗弯强度达到 170 MPa。该研究表明激光近净成形技术可以实现陶瓷材料的完全熔化-凝固成形, 为直接快速制备高性能陶瓷结构提供了一种全新的选择。

关键词: 激光; 近净成形; 陶瓷; Al₂O₃; TiO₂

中图分类号: TB332; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-388-05

陶瓷材料的原子结合方式多以键能远高于金属键的离子键和共价键等强键为主, 因此相比于常用金属材料, 陶瓷材料更容易将长程有序的晶体结构维持到更高温度, 从而具有更高的熔点。陶瓷材料的高熔点使其具有比常用金属材料卓越得多的高温性能, 与昂贵稀有的高温合金材料相比, 陶瓷材料储量丰富且价格低廉, 并具有密度低、硬度高、更耐热和耐化学气氛的优异性能, 逐渐成为航空航天领域热端结构件、尾喷系统的主要材料, 被视为取代高温合金、实现减重增效“升级换代材料”的首选^[1]。

传统的陶瓷零件制备过程主要包括配料、坯料制备、成型和干燥、烧结或烧成以及精加工等步骤。在材料成分一定的情况下, 成型和烧结工艺更多地决定了陶瓷零件的尺寸精度、结构复杂度及其性能。传统的成型方法主要包括注浆成型、可塑成型、压制粉料成型等, 这些成型方法难以制备结构复杂的零件, 而且往往需要添加粘结剂或分散剂, 这在增加工艺复杂性的同时也降低了原料的化学纯度, 残留的添加剂成分往往聚集在晶界处, 对零件的高温强度及化学稳定性产生不利影响。烧结是一个松散粉末通过固相扩散致密化的过程, 气孔往往成为烧结陶瓷结构的典型微观特征。传统烧结方法主要包括常压烧结、热压烧结、真空烧结及反应烧结等, 这些烧结方法通常存在耗时长、温度及气氛控制要求苛刻、成本高、制品晶粒粗

大、气孔多及性能不理想等缺陷, 而且烧结后的零件较成型毛坯将产生近 20% 的体积收缩, 因此难以实现复杂高精度的零件制备。增材制造方法在毛坯成型环节中的应用 (称为陶瓷零件间接增材制造), 如熔化沉积造型 (fused deposition modeling, FDM)^[2,3]、选区激光烧结 (selective laser sintering, SLS)^[4,5]、3D 打印 (3D printing)^[6,7] 及光固化快速成形 (stereolithography, SLA)^[8,9] 等, 使得成型毛坯的结构复杂度有所提高, 但由粘结剂或分散剂添加、烧结等工艺步骤引起的缺陷仍然大大限制了陶瓷材料卓越性能的发挥。

为进一步解决上述问题, 陶瓷零件直接增材制造技术于近十年被发展起来, 并迅速引起美国、德国、俄罗斯等发达国家国防部门及研究学者的极大兴趣。该方法使用的陶瓷原料无需掺杂添加剂或粘结剂, 在激光束的辐照下可直接完全熔化, 通过逐层沉积凝固进而成形得到不同的陶瓷零件。陶瓷零件直接增材制造技术将传统制备工艺中的成型及烧结工步合二为一, 并省去了配料、干燥及排胶等步骤, 可以实现复杂结构零件的快速制备。由于没有其他材料的添加, 因此极大保证了所制备零件的纯度, 这将有利于提高零件的高温强度及耐腐蚀性能。此外, 由于材料经历熔化-凝固过程, 更容易得到高致密度的陶瓷零件。制备周期的缩短、结构复杂度及性能的提高对于新产品的设计开发及促进陶瓷材

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51175061, 51402037); 创新研究团体科学基金 (51321004); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2015CB057305)

作者简介: 牛方勇, 男, 1984 年生, 博士后, 大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84707625, E-mail: niufangyong@foxmail.com

料在更广泛领域的应用具有重要的实际意义。目前,美国华盛顿州立大学的 Barra 等人^[10,11]以及德国夫琅禾费激光研究中心的 Wilkes 等人^[12,13]已分别基于激光近净成形技术 (laser engineered net shaping, LENS) 与选区激光熔化技术 (selective laser melting, SLM) 进行了陶瓷零件的直接增材制备,初步验证了陶瓷材料直接增材制造的可行性,但在成形材料种类、裂纹抑制、性能评价等方面的研究尚不完善。

为研究直接增材制造陶瓷零件的组织及性能特征,实现高性能陶瓷零件的直接制备,本研究利用激光近净成形系统,以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (13%, 质量分数) 为原材料原位合成低膨胀系数材料 TiAl_2O_5 , 研究了激光近净成形技术原位合成陶瓷材料的工艺可行性,分析了合成材料的物相组成及微观组织特征,并对所制备陶瓷材料的致密度、显微硬度等进行了检测评价。

1 实验

实验所用激光近净成形系统主要由激光器、送粉系统及数控机床组成。激光器为 JK1002 型 Nd:YAG 连续激光器,波长 1064 nm, 平均功率 1000 W, 光斑最小尺寸为 $\Phi 0.6$ mm, 实验过程中采用负离焦, 光斑尺寸 $\Phi 2$ mm。送粉系统由一个三筒送粉器及光粉同轴耦合喷嘴组成, 各粉筒可实现单独控制, 利用高纯氩气 (纯度 99.99%) 提供送粉及气氛保护作用。

成形用陶瓷粉末为球形 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉末, 颗粒直径 40~90 μm (如图 1a 所示)。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复相陶瓷是一种具有低膨胀系数及优异抗热震特性的结构陶瓷, 在相同温差下产生的热应力更小, 在冶金、汽车、化工等领域具有广泛应用。粉末在制备陶瓷结构前无需掺杂粘结剂或增塑剂, 只需使用前置于 100 $^\circ\text{C}$ 环境中烘干 4 h 以保证粉末在粉筒中的流动性。成形用基板及样品结构如图 1b 所示。由于与所沉积材料具有较高的物理相容性, 陶瓷结构成形用基板选用烧结 95 瓷氧

化铝板, 尺寸为 150 mm \times 100 mm \times 10 mm。样品结构为直径 6 mm、高度 60 mm 的实心圆柱, 单层沉积路径采用逆圆插补方式, 沉积完一层后工作台带动工件下降一个层厚的距离进行下一层的沉积, 各层圆环轨迹的起点相同 (如图 1c 所示), 激光及粉末在此期间时刻保持供应状态, 直至样品的完成。圆柱样品纵截面经研磨直接用于光学显微镜观察及 XRD 分析, 断面则进行镀金后用于 SEM 观察。

2 结果及讨论

2.1 成形过程及工艺

利用激光近净成形系统进行陶瓷结构直接制备的过程中, 原材料经历熔化-再凝固的过程。在成形初期, 激光束以一定的功率密度辐照基底形成能够捕获粉末的初始熔池。粉末进入熔池并被不断输入的激光能量所熔化, 进而实时增大熔池的体积。随着光束的移动, 熔池脱离激光束的辐照后便迅速散热完成凝固。单层沉积完成后, 样品相对于激光束及粉末流下降单层层厚的距离, 进行下一层的熔化沉积。随着沉积的进行, 样品的高度不断增加直至达到设计高度。

沉积过程中以及沉积完成后的冷却阶段初期, 样品高度方向上均存在较高的温度梯度, 如图 2a、2b 所示沉积过程中高温熔池发出耀眼的白光, 冷却阶段初期样品顶部呈红热状态。这种高度方向的温差产生的体积收缩不均匀性将导致样品中形成较高的热应力, 但由于本研究中样品截面尺寸较小, 同时材料本身的热膨胀系数较小, 因此相比于高膨胀系数的纯 Al_2O_3 等材料, 该尺寸的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 结构则可以在较大的工艺窗口内实现制备。经工艺优化, 在扫描速度 100~1000 mm/min、激光功率 223~310 W 的工艺窗口内均实现了样品结构的无裂纹成形。但在无裂纹成形的工艺窗口内, 随着扫描速度及激光功率的增大, 熔池的稳定性逐渐变差, 成形结构的表面质量、形状及

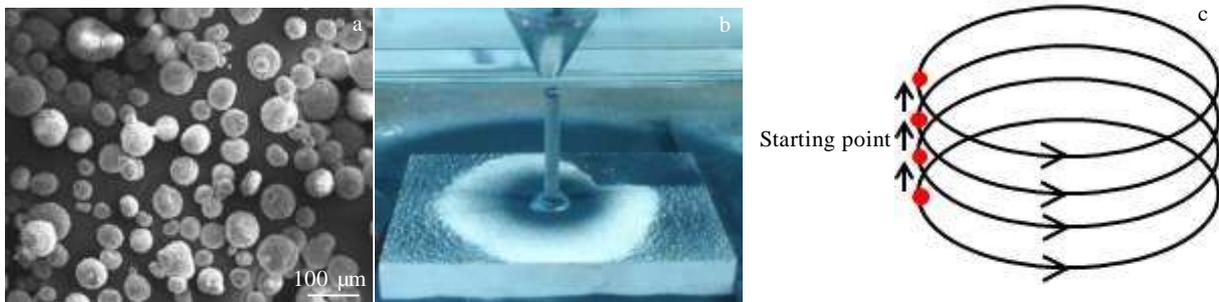


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉末形貌、成形样品结构及沉积路径

Fig.1 SEM image of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ powder (a), structure of specimen (b), and deposition route (c)

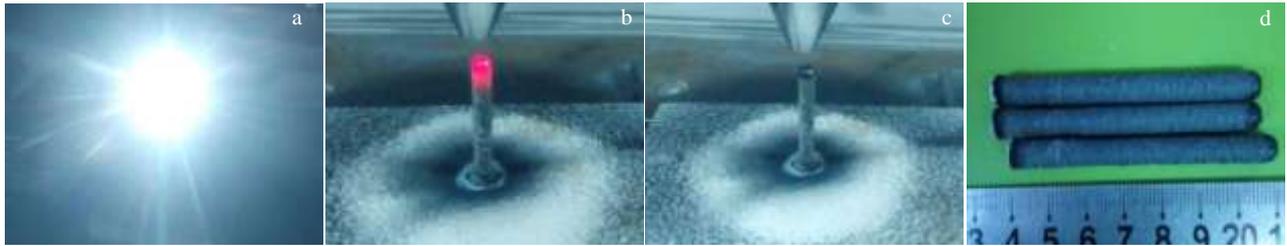


图 2 样品制备过程：熔池状态；冷却阶段初期；冷却阶段后期；成形样品

Fig.2 Specimen fabrication process: (a) molten pool state, (b) initial cooling stage, (c) late stage of cooling, and (d) specimens

尺寸精度也相应变差。实验结果表明，在慢速扫描的条件下可以得到整体质量较好的成形样品。图 2c、2d 所示为利用最终优化的工艺参数成形的样品。所用工艺参数为扫描速度 100 mm/min，激光功率 223 W，Z 轴提升量 0.6 mm，扫描轨迹半径 2.3 mm。由于在保证无裂纹的同时，还具有较高的表面质量及形状尺寸精度，后续微观组织及力学性能分析用样品均基于该工艺参数条件成形制得。

2.2 相组成及组织特征

图 3a 所示为成形样品的 XRD 结果，样品的相组成为 Al_2O_3 、 Al_2TiO_5 以及少量的 TiO_2 ，表明在原材料熔化凝固沉积的过程中，原始的 Al_2O_3 与 TiO_2 发生了合成反应生成了 Al_2TiO_5 。在光学显微图像图 3c 中，深色的晶相占主要体积分数，呈弥散分布，应该为 XRD 结果中衍射峰较强的 Al_2O_3 ，浅色的晶相则为连续的基体相，应为 XRD 结果中衍射峰较弱的 Al_2TiO_5 。

样品横截面断口的低倍 SEM 图像（图 4a）呈诸多小平面对称聚集的特征，断口上孔隙的侧壁则清晰地显示了诸多的小平面所在晶粒的完整形貌。晶粒呈沿样品沉积高度方向定向生长的柱状形态（图 4b），低倍 SEM 图像中显示的小平面则是柱状晶粒横向断裂的穿晶解理断口。小平面的聚集特征则对应着 Al_2O_3 在 Al_2TiO_5 中的分布特征。然而，每个柱状晶粒的穿

晶断口并不是严格的平面，高放大倍数的 SEM 图像显示每个小平面上存在着一定数量的台阶，这是解理沿着一定的晶面进行而形成的解理台阶，这些台阶的走向形成了脆性解理断裂典型的河流状花样（图 4c）。

经历熔化凝固过程而致密化的陶瓷结构虽然不像传统的固相烧结那样受颗粒间的气孔困扰，但是成形过程中的快速凝固以及合成反应的放热效应使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在成形过程中容易形成表面温度低、内部温度高的熔池温度分布，进而形成熔池液面凝固层。液面凝固层的存在将导致顶部沉积层的表面以下形成大的密闭气孔，后续的激光辐照及粉末冲击会持续打破前一沉积层的液面凝固层而使气体逃逸。由于粉末不断地被熔池捕获并形成熔体，原先密闭气孔的气体受熔体阻碍无法完全逃逸则会被凝固材料困于熔池底部而无法再次被重熔逃逸，最终形成如图 4d 所示的气孔。经测量，样品的实际密度为 3.77 g/cm^3 ，原材料 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的理论密度为 4.00 g/cm^3 ，则样品的相对密度为 94.3%。

2.3 力学性能分析

原始样品不经任何处理进行抗弯强度的测量，弯曲试验利用 10 t 万能力学试验机进行，采用三点弯曲法，夹具的下跨距 30 mm，横梁速率 0.5 mm/min 。经测量，样品的抗弯强度达 170 MPa，高于纯 Al_2TiO_5

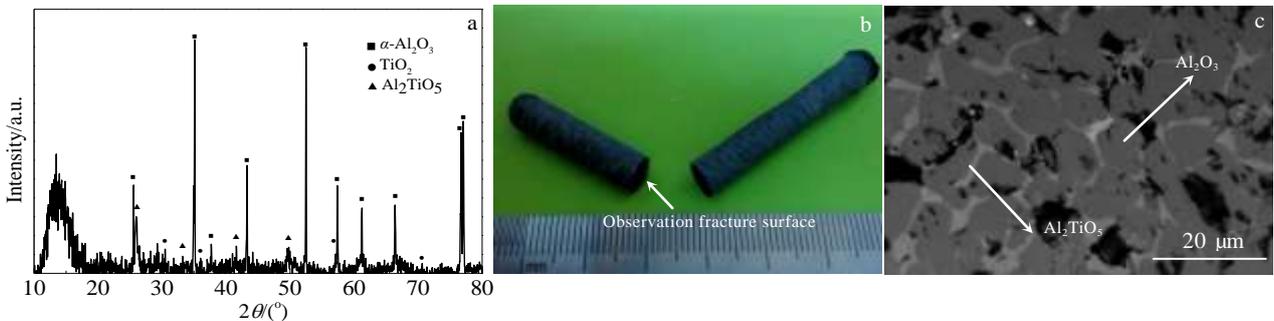


图 3 成形样品的 XRD 图谱、观察位置及显微照片

Fig.3 XRD pattern (a), observation place (b), and morphology of the specimen (c)

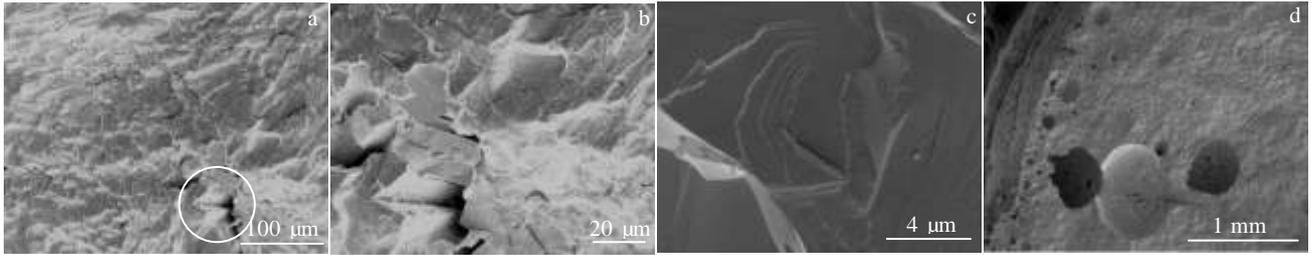


图 4 样件的微观组织特征: 断口形貌; 柱状晶粒; 穿晶解理断口; 宏观气孔

Fig.4 Microstructure feature of the specimen: (a) fracture, (b) columnar grain, (c) transgranular cleavage fracture, and (d) macro porosity

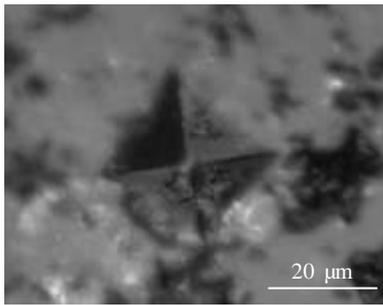


图 5 样件的显微硬度压痕

Fig.5 Micro-hardness indentation of the specimen

陶瓷的抗弯强度^[14,15], 达到了 $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷常压烧结的水平^[16]。宏观气孔的存在降低了样件的实际承载面积, 在一定程度上削弱了其抗弯强度。

对样件纵横 2 个截面抛光后利用维氏硬度计进行了显微硬度的测量, 加载力为 9.8 N, 保压时间 15 s, 样件的显微硬度压痕如图 5 所示。结果表明, 样件的纵横 2 个截面均具有高达 21 GPa 的维氏硬度, 达到了同种材料的性能水平。

3 结 论

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复相陶瓷较低的热膨胀系数使其在激光近净成形过程中产生相对较小的热应力, 进而可在较宽的工艺窗口内实现无裂纹成形。经工艺优化, 在扫描速度 100~1000 mm/min、激光功率 223~310 W 的工艺窗口内均成功制备了无裂纹样件。

2) 制备样件的物相组成为 Al_2O_3 与 Al_2TiO_5 , 柱状形态的 Al_2O_3 晶粒弥散地分布在连续的 Al_2TiO_5 基体中。液面凝固层的产生使得样件内部存在一定量的宏观气孔, 相对致密度为 94.3%。

3) 样件抗弯强度及显微硬度分别达到 170 MPa 与 21 GPa, 达到了常规烧结方法制备的同种材料的性能水平。

参考文献 References

- [1] Gao Tie(高 铁), Hong Zhiliang(洪智亮), Yang Juan(杨 娟). *Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2014(6): 14
- [2] Jafari M A, Han W, Mohammadi F *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2000, 6(3): 161
- [3] Allahverdi M, Danforth S C, Jafari M *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2001, 21(10-11): 1485
- [4] Shahzad K, Deckers J, Zhang Z Y *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2014, 34(1): 81
- [5] Shahzad K, Deckers J, Kruth J P *et al. J Mat Proc Tech*[J], 2013, 213(9): 1484
- [6] Huang T S, Mason M S, Zhao X Y *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2009, 15(2): 88
- [7] Huang T S, Mason M S, Hilmas G E *et al. Virtual and Physical Prototyping*[J], 2006, 1(2): 93
- [8] Liu F H, Liao Y S. *J Eur Ceram Soc*[J], 2010, 30(16): 3283
- [9] Licciulli A, Corcione C E, Greco A *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2005, 25(9): 1581
- [10] Balla V K, Bose S, Bandyopadhyay A. *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2008, 5(3): 234
- [11] Bernard S A, Balla V K, Bose S *et al. Mat Sci Eng B*[J], 2010, 172(1): 85
- [12] Yves-Christian H, Jan W, Wilhelm M *et al. Physics Procedia*[J], 2010, 5: 587
- [13] Wilkes J, Hagedorn Y C, Meiners W *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2013, 19(1): 51
- [14] Ohya Y, Nakagawa Z, Hamano K. *J Am Ceram Soc*[J], 1988, 71(5): C-232
- [15] Zhang Chao(张 超). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012
- [16] Li Mingzhong(李明忠), Fang Qing(方 青), Shen Qiang(沈强) *et al. Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报)*[J], 2003, 25(1): 1

Direct Laser Engineered Net Shaping of Al₂O₃/TiO₂ Multiphase Ceramic Structures

Niu Fangyong, Wu Dongjiang, Yan Shuai, Ma Guangyi, Guo Dongming

(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The direct fabrication of Al₂O₃/TiO₂ (13 wt%) ceramic structure was conducted by laser engineered net shaping system and the deposition process was studied. XRD and SEM were used to analyze the phase and microstructure. Results show that the main phases of the fabricated specimens are Al₂TiO₅ and Al₂O₃, and the Al₂O₃ columnar grains are distributed in the Al₂TiO₅ matrix. Due to the presence of the chemical reaction in the process, the Al₂O₃/TiO₂ ceramic has a certain amount of macro pores, but it still has a micro hardness of more than 21 GPa, and the bending strength is up to 170 MPa. The study shows that laser engineered net shaping technology can realize the complete melting and solidification of ceramic materials, and provides a new choice for direct and rapid fabrication of high performance ceramic structures.

Key words: laser; net shaping; ceramic; Al₂O₃; TiO₂

Corresponding author: Wu Dongjiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84707625, E-mail: djwu@dlut.edu.cn; djwudut@dlut.edu.cn