中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文献编号: 1005-1198 (2017) 04-0286-13 DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.003

综合评述

# 3D 打印成型陶瓷零件坯体及其致密化技术

刘 凯1,孙华君1,王 江1,史玉升2

1 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070

2华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点试验室, 武汉 430074

摘 要: 3D 打印技术在陶瓷零件成型方面具有较大应用潜力,被认为是近净尺寸成型高性 能复杂结构陶瓷零件的一种新途径。本文比较了陶瓷零件或其坯体的激光选区熔化、薄材叠加 制造、熔融沉积造型、光固化、三维打印和激光选区烧结等不同 3D 打印工艺及其致密化手段 的优势和不足,认为较低的相对密度和强度是阻碍 3D 打印陶瓷零件实现产品应用的主要障碍。 本团队近年来采用造粒混合法制备出具有良好流动性的 3D 打印复合陶瓷粉体,再通过激光选 区烧结 (SLS) 和冷等静压 (CIP) 技术分别进行坯体成型及均匀致密化处理,制备出了高性能、 复杂结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 致密陶瓷零件。本文回顾了这些工作,并补充介绍了溶解沉淀和溶剂蒸发这 两种制备复合陶瓷粉体的新方法,利用 SLS/CIP 复合工艺进一步制造了 ZrO<sub>2</sub>、SiC、高白土等 其它材质的复杂陶瓷零件,为 3D 打印陶瓷用于航空航天、医疗、艺术等领域奠定了基础。

关键词: 3D 打印技术; 致密化; 冷等静压

陶瓷材料具有高硬度、耐高温、高强度、绝缘性好、耐腐蚀等优点,在航空航天、生物医疗等 领域应用广泛<sup>[1]</sup>。但是,陶瓷脆性大、硬度高,制造过程中易产生缺陷,难以通过后续处理进行弥 补,复杂结构陶瓷零件成型和加工尤为困难<sup>[2]</sup>。常规的挤压、注浆、注射、凝胶注模等成型工艺<sup>[3]</sup> 需要借助复杂的模具,开发周期长,加工成本高,不利于产品的更新换代。

20 世纪 90 年代开始逐渐兴起的 3D 打印 (又称增材制造或快速成型) 技术将传统的"去除"材料和"等体积"材料制造转变为"增加"材料制造,基于"离散-堆积"原理,由零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。3D 打印技术集计算机、数控和新材料等于一体,在制造复杂结构陶瓷零件方面具有巨大优势。图 1 给出了 3D 打印

基金项目: 湖北省自然科学基金 (2015CFB167); 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放基金 (G201609); 材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题研究基金 (P2017-002); 中山市 新型研发机构产业化项目 (2016F2FC0021); 国家大学生创新训练计划。

第一作者: 刘 凯 (1987-), 男, 湖北孝感人, 副教授。E-mail: liukai19870222@163.com。

收稿日期: 2016-12-12 收到修改稿日期: 2017-04-01

通讯作者: 孙华君 (1974 -), 男, 山东平度人, 教授。E-mail: 174051406@qq.com。



图 1 3D 打印技术工艺流程示意图 Figure 1 Flow diagram of 3D printing process

技术的工艺流程示意图。

本文比较了陶瓷零件的不同 3D 打印工艺及其致密化手段的优势和不足,回顾了本团队近年来 在 3D 打印技术制备高性能、复杂结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 致密陶瓷零件方面所进行的工作,并补充介绍了溶解 沉淀和溶剂蒸发这两种制备复合陶瓷粉体的新方法,利用激光选区烧结 (Selective Laser Sintering, SLS) 和冷等静压 (Cold Isostatic Pressing, CIP) 复合工艺进一步制造了 ZrO<sub>2</sub>、SiC、高白土等其它 材质的复杂陶瓷零件,为 3D 打印陶瓷用于航空航天、医疗、艺术等领域奠定基础。

## 1 陶瓷 3D 打印技术概况

常见的 3D 打印方法包括薄材叠加制造 (Laminated Objected Manufacturing, LOM)<sup>[4]</sup>、熔融沉积 造型 (Fused Deposition Modeling, FDM)<sup>[5]</sup>、光固化 (Stereo-Lithography, SLA)<sup>[6]</sup>、激光选区熔化 (Selective Laser Melting, SLM)<sup>[7]</sup>、三维打印法 (3D Printing, 3DP)<sup>[8]</sup>、激光选区烧结 SLS<sup>[9]</sup>等方法。 与传统成型相比,上述几种 3D 打印技术在直接成型复杂形状金属和高分子零件方面已展现出较大 优越性。然而,上述 3D 技术在陶瓷零件成型时仍存在许多困难。许多学者尝试通过 3D 打印技术成 型陶瓷零件坯体,结合高温烧结致密化处理,有的甚至直接通过激光 3D 打印出致密的陶瓷零件。 表 1 列出了陶瓷零件常见的 3D 打印方法、能量种类、原材料及致密化手段。

#### 1.1 激光选区熔化 (SLM)

SLM 方法利用直径 30 μm ~ 50 μm 的聚焦激光束,对粉末逐层选择性熔化,堆积成一个冶金结合、组织致密的实体,可用于直接 3D 打印陶瓷件,无需后续致密化处理。

2007年, Shishkovsky 等人<sup>[10]</sup>率先采用 SLM 方法直接制造陶瓷零部件,通过激光源的加热作用, 使粉末的成型预热温度达到 1450°C,成功制备了 YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷试样,试样表面形貌较光滑、均匀、 致密,但内部仍然包含气孔和裂纹。Hagedorn 等人<sup>[7]</sup>也利用 SLM 方法直接制造 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷零件, 同样利用激光源的加热作用,使粉末的成型预热温度达到 1700°C,消除了部分裂纹,但由于激光的

		1 0 1	
3D printing	Energy source	Raw material	Densification
SLM	YAG laser	Powder	/
LOM	CO <sub>2</sub> laser	Sheet	Debinding and sintering
SLA	UV-light	Slurry	Dry, Debinding and sintering
FDM	Heating head	Wire	Debinding and sintering
3DP	Adhesive ink	Powder	Debinding and sintering
SLS	CO <sub>2</sub> laser	Powder	Debinding and sintering

表 1 陶瓷零件的 3D 打印方法简介 Table 1 3D printing of ceramic parts

热影响区域有限,成型零件别的高度一般小于3mm。

SLM 成型陶瓷零件过程中温度变化范围大、速度快,产生的内应力较大,使陶瓷零件极易产生缺陷。

#### 1.2 薄材叠加制造技术 (LOM)

LOM 技术利用激光切割陶瓷薄片,通过热压或其他形式层层粘接、叠加获得三维实体零件。

1994 年, Lone Peak 公司的 Griffin 等人<sup>[4]</sup>最早通过 LOM 技术制造 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷零件,获得了纯度 较高、性能较好的陶瓷零件,已接近于传统热压方法制成的陶瓷性能。目前,Lone Peak 公司已经应 用 LOM 方法制备出了复杂的陶瓷零件,采用的原料为流延法制备的厚度为 150 μm ~ 300 μm 的流延 薄膜。此外, Zhang 等人<sup>[11]</sup>用滚压的方法制备出氧化铝形坯片材,采用 PVB 作为粘接剂,制备出 了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坯体,再经脱脂和烧结的致密化后处理,最终获得了相对密度为 97.1% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷。

但是,LOM 方法制造的陶瓷坯体表面层与层之间的台阶效应明显,边界需要进行打磨,水平和 高度方向密度差异大,对后续脱脂及烧结过程不利,导致最终的陶瓷零件密度不均匀。

#### 1.3 光固化 (SLA)

SLA 工艺利用紫外光固化一种液态光敏树脂材料,通过高速搅拌使陶瓷粉末在光固化溶液中分散均匀,获得高固相含量、低粘度的陶瓷浆料,然后使浆料在成型机上逐层固化、堆积成陶瓷零件 坯体,最后采用干燥、脱脂及烧结等致密化工艺得到陶瓷零件。

Griffin 等人<sup>[6]</sup>最早采用 SLA 方法制造陶瓷零件,配制了固相含量为 40 vol% ~ 55 vol% 的陶瓷-光敏树脂浆料,采用 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三种陶瓷材料进行了试验,分别利用光固化的方式成型了 陶瓷形坯,再对形坯进行脱脂和高温烧结处理,获得了最终陶瓷零件。2016 年 1 月,HRL 实验室<sup>[12]</sup> 使用 SLA 方法打印了具有微网格结构的制品,树脂体系为光固化型硅氧烷体系,陶瓷成分为 Si-O-C。 SLA 成型后,在 1000℃ 氩气气氛下进行热解,得到的成品具有良好的耐热性能,在 1300℃,10 h 内只增重 0.15%;经 X 射线衍射 (XRD) 分析和透射电镜 (TEM) 检测,材料完全致密且无孔隙存在。

在国内,西安交通大学、清华大学等对树脂基陶瓷浆料的光固化工艺开展了研究。如周伟召等 人<sup>[13]</sup>通过实验研究发现,陶瓷浆料粘度、固化厚度对陶瓷坯体的成型过程非常重要,陶瓷坯体的收 缩率与陶瓷粉末的体积分数有关,当陶瓷体积分数大于40%时,所得的陶瓷零件的收缩率较低。

但是,光固化方法制造陶瓷零件需设置支撑,对环境也会造成危害,这些都不利于该工艺的应 用和发展。

#### 1.4 熔融沉积造型 (FDM)

FDM 技术采用加热融化喷头使材料转变为熔融态,并按每层数据指示的路径挤压和沉积在预定的方位,逐层累积成型出整个零件。该方法在陶瓷粉中加入有机粘结剂,通过毛细管流变仪或挤出

机加工成丝材后用 FDM 设备成型出陶瓷坯体,最后通过脱脂和高温烧结获得较高密度的陶瓷件。

1996 年, Agrarwala 等人<sup>[5]</sup>率先采用 FDM 工艺成型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷零件,所用的陶瓷粉由 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 少量酸性氧化物组成,陶瓷体积分数达到 55%。

但是,熔融沉积陶瓷强度较差,收缩存在各向异性。同时,由于喷头口径较大,成型精度低, 另外适合 FDM 成型的塑料种类少,限制了陶瓷零件 FDM 成型的发展。

#### 1.5 三维打印法 (3DP)

3DP 技术是一种利用微滴喷射技术的 3D 打印方法,过程类似于打印机,在预先铺平的粉末上, 于需要成型的位置喷射粘结剂形成薄层,逐层堆积成型,最终获得三维陶瓷零件。

1993 年, Sachs 等人<sup>[8]</sup>最早采用 3DP 的方法成型陶瓷形坯,结合高温烧结获得陶瓷零件,由于 原材料中添加了 MgO 等助烧剂,最终陶瓷件密度和强度均较高。Jooho 等人<sup>[14]</sup>通过 3DP 方法制备了 注浆用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模具,代替了传统的石膏模具,强度高、干燥快。

然而, 3DP 方法成型陶瓷时喷印粘结剂零件致密度不高, 打印喷头易堵塞, 零件精度也较低。

#### 1.6 激光选区烧结 (SLS)

基于粉末材料的 SLS 技术无需干燥环节,可以显著提高零件的成型速率。SLS 技术的工作原理 如图 2 所示。首先,在工作台上铺一薄层粉末;然后,CO<sub>2</sub>激光按照各层截面的信息对需要粘接的 粉末进行激光扫描,被扫描区域的粉末材料由于烧结或熔化粘接在一起,而未被扫描的区域粉末仍 呈松散状,可重复利用,工作台在加工一层后下降一个层厚的高度,再进行下一层铺粉和扫描,层 与层之间粘结至一起,逐层堆积直到成型出整个零件,最终将零件取出。

1995年, Subramanian 等人<sup>[9]</sup>率先利用 SLS 技术制备陶瓷零件,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (15 μm 和 2 μm) 中 混合高分子粘接剂,对所得到的粉末进行 SLS 成型,依次对坯体进行脱脂和高温烧结,最终得到的 产品弯曲强度和相对密度分别只有 8 MPa 和 50%。Lee 等人<sup>[15]</sup>通过浸渗溶胶的方法来提高 SLS 陶瓷 零件的强度,他们在 SLS 成型的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷件里浸渗 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶或 SiO<sub>2</sub> 溶胶,紧接着对干 燥后的 SLS 陶瓷件进行高温烧结,最终陶瓷零件的相对密度达到 75%,弯曲强度最高为 33 MPa。 他们还尝试用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶浸渗含单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SLS 陶瓷零件,经高温烧结,相对密度和弯曲强度分 别仅为 50% 和 20 MPa。Gill 等人<sup>[16]</sup>将尼龙粉末和 SiC 粉末按照 1:1 的体积比混合,SiC 选取平均 粒径为 44.5 μm 和 22.8 μm 的两种粉末,尼龙粉末的平均粒径是 58 μm,通过对 SLS 环节的工艺参数

进行优化,最后得到的 SiC 零件孔隙率超过 45%,拉伸强度达 5 MPa。Shahzad 等人<sup>[17]</sup>将尼 龙材料加入氧化铝粉末中,由于粘接剂体积含量 达到 50% 以上,SLS 形坯经过脱脂和高温烧结 处理,最终烧结体的强度较低,相对密度也仅为 50.8%。Liu 等人<sup>[18]</sup>将硬脂酸加入到氧化铝粉末 (0.26 μm)中,并进行包覆处理,最终得到的陶 瓷件相对密度提高至 88%。

## 2 陶瓷的 SLS/CIP 复合成型

通过上述3D打印技术制造的陶瓷零件普遍 存在致密度低、力学性能差的缺点,不能直接应 用于实际工业生产中,需进一步对3D打印陶瓷



图 2 激光选区烧结工艺过程示意图 Figure 2 Schematic of the SLS process

坯体进行后续致密化后处理。近年来,本团队<sup>[19]</sup>将 CIP 技术与基于粉末床的 SLS 打印有机结合,然 后对 SLS/CIP 素坯进行排胶及高温烧结处理,提出了陶瓷零件的 SLS/CIP 复合成型制造技术。SLS/CIP 复合方法并不是简单的几种技术叠加,而是充分发挥了各种成型技术的优势: (1) SLS 技术由零部件 三维数据直接驱动,通过粉末干法,可以在无需模具的情况下成型任意复杂结构零件的素坯; (2) CIP 技术各向均匀施压,使零件能够均匀致密化,减少了制件的不均匀变形和翘曲<sup>[20,21]</sup>。

#### 2.1 粉体制备

SLS 成型所用的粉末粒径应处于微米级,呈近球形,以具备较好的流动性,便于铺粉辊的铺平 和铺实。但是,微米级陶瓷粉末表面自由能低、烧结活性差,在高温烧结阶段致密化程度较低。纳 米或亚微米级的陶瓷粉末表面自由能高、烧结活性好,但在铺粉过程中易产生静电粘粉和团聚现象。 一般采用低熔点的高分子粘结剂包覆高熔点的纳米或亚微米级陶瓷粉末,以同时具备良好的流动性 和烧结活性。粘结剂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,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,导致后 续脱脂和高温烧结过程中坯体收缩率大,易产生变形、开裂等。

本团队<sup>[22]</sup>采用三维混粉机混粉,首先将陶瓷粉末通过喷雾造粒方法覆上一层润滑剂 PVA 聚合物,然后将造粒粉末和粘接剂环氧树脂混合 2 h 左右,即得到均匀的造粒混合复合粉末,该粉末具备良好的 SLS 粘接性能和 CIP 压制性能。

图 3 (a) 所示为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原粉,该粉末细小、不规则,有轻微团聚,平均粒径为 0.4 µm。图 3 (b) 为 粘结剂环氧树脂 E06 和造粒 PVA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀混合的粉末。图中具有不规则表面的颗粒或颗粒聚集体 是环氧树脂 E06,表面光滑的颗粒是经过造粒后的 PVA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒。足够的环氧树脂量可以促进 SLS 成型时粘接剂与陶瓷颗粒的充分润湿,较大的粘接力也保证了 SLS 形坯的强度。由于 SLS 坯体需要 进行排胶,在保证坯体具有一定强度的前提下,粘接剂含量越少越好。确定粘结剂加入量的基本原 则是在不影响 SLS 成型质量的前提下,粘结剂加入量越小越好。采用造粒混合方法制备的复合粉末 SLS 成型性好,且制备方法简便,成本低。

### 2.2 激光选区烧结成型

SLS 成型过程中激光作用在粉末材料上,粉末受到移动快的点热源加热,是一个极其复杂的动态系统。合理的 SLS 工艺参数可使陶瓷的精度、密度、强度达到较优的组合;反之,若工艺参数不合理,坯体会产生翘曲、变形、强度差等问题,也会影响经后续 CIP 等其它环节处理后的陶瓷质量。



图 3 (a) 造粒前的氧化铝原粉; (b) 造粒后的氧化铝-粘结剂复合粉末<sup>[22]</sup> Figure 3 (a) Initial alumina powder; (b) alumina-binder composite powder after granulation<sup>[22]</sup>

SLS 成型时的激光能量主要对有机树脂起作用,而陶瓷颗粒由于其熔点极高基本没有变化。图 4 为 PVA-陶瓷-环氧树脂复合粉末 SLS 激光烧结成型原理示意图。



图 4 环氧树脂与覆膜 PVA 造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷粉末 SLS 成型示意图<sup>[23]</sup> Figure 4 Schematic diagram of epoxy resin and PVA coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powder SLS<sup>[23]</sup>

当采用含有环氧树脂 E06 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷复合粉末时,由于该复合粉末主要由 PVA 覆膜的高熔点 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒和 E06 粉末组成,E06 粉末被激光扫描后变成粘流态,接着粘接高熔点 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒表 面的 PVA 形成粘接颈。其 SLS 激光烧结过程主要包括三个过程:形成液相;颗粒发生重新组合;液相发生固化,生成网状结构。E06 粉末被扫描后瞬间软化,润湿 PVA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末颗粒表面,逐步 填充陶瓷颗粒间隙;在颗粒重排阶段,高分子 PVA 的存在增加了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末颗粒发生移动、转动和重新排列;在液相凝固阶段,随着激光扫描结束,粘流态 环氧树脂冷却凝固后形成粘结颈,这些粘结颈将造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒粘接在一起,形成具有一定强度的 陶瓷形坯骨架。SLS 成型时,激光能量密度对坯体质量起决定性作用,其表达式为<sup>[24]</sup>:

$$q = \frac{P}{H \cdot v} \tag{1}$$

式中, P 为激光能量 (W), H 为扫描间距 (mm), q 为激光能量密度 (J/mm<sup>2</sup>), v 为扫描速度 (mm/s)。 采取正交试验方法设计了三因素三水平实验 (表 2) 研究 SLS 工艺参数 (包括激光功率、扫描速

度和扫描间距)对 SLS 成型环氧树脂 E06-造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>长方条坯体收缩率和相对密度的影响规律。

图 5 (a) 是 SLS 激光功率 P、扫描速度 v 和扫描间距 H 在各自不同水平下 SLS 成型氧化铝试样 的平均收缩率变化规律,收缩率包括 SLS 长方条试样在长度、宽度和高度三个方向上的收缩率以及 其体积收缩率。从图中可以看出,试样三个方向收缩率均随激光功率的增加而增大,也随扫描间距 的减小而增大,然而扫描速度对试样收缩率没有明显影响,试样的平均体积收缩率均不超过 14%。 高度方向收缩率大于宽度和长度方向,这是由于激光扫描时试样边界处发生次级烧结,水平方向 (宽 度及长度) 上粉末粘连导致尺寸增加,收缩率减小。当激光功率、扫描速度和扫描间距分别为 21 w、 1600 mm/s~2000 mm/s、100 μm 时,体积收缩率达到最大。

Table 2 Influencing factors and levels of orthogonal test for SLS					
No.	Fators	Level 1	Level 2	Level 3	
1	Laser power /w	15	18	21	
2	Scanning speed / mm·s <sup>-1</sup>	1600	1800	2000	
3	Scanning spacing / µm	100	120	140	

表 2 SLS 正交试验工艺影响因素及水平值



图 5 SLS 陶瓷试样的正交试验结果: (a) SLS 成型氧化铝试样在长度、宽度、高度方向的收缩率 和体积收缩率变化; (b) 相对密度变化

Figure 5 Orthogonal test of (a) Linear and volume shrinkage rate and (b) relative density of SLS alumina samples



图 6 SLS 氧化铝试样断口形貌 Figure 6 Fracture morphology of SLS alumina specimen



图 7 激光能量密度对 SLS 试样相对密度的影响规律 Figure 7 Effects of laser energy density on relative densities of SLS specimens

如图 5 (b) 给出了型坯的相对密度在正交实验中的变化规律,扫描速率对型坯相对密度的影响是 两方面的,激光能量密度减弱,导致密度减小,而 SLS 成型是各层累积叠加成体,SLS 时间长,粘 接剂烧损多,导致坯体密度减小。SLS 形坯的相对密度随激光功率的增大而增大,随扫描间距的增 大而减小。实验表明,扫描速率等于 1600 mm/s 时坯体密度最高。密度随着扫面间距的增加而减小, 这是由于扫面间距越大,热影响区域间隔也大,越不利于高分子粘接,间距设定为 100 µm 较适宜。 因此,最佳 SLS 成型参数为:扫描速度为 1600 mm/s、扫描间距为 100 µm、激光功率为 21 W<sup>[26]</sup>, 此时坯体相对密度达到 34.55% 以上。

图 6 是 SLS 试样的断口形貌,可以看出颗粒之间存在许多粘接颈,这些粘接颈为环氧树脂吸收激光热量后熔化凝固而成。由于环氧树脂润湿在 PVA 表面,二者均为高分子,粘接强度较高,但是试样内部仍存在许多孔隙,需要进行后续处理。

图 7 是激光能量密度对 SLS 坯体相对密度的影响规律,当激光能量密度 q 为 0.875 J/mm<sup>2</sup>时, SLS 试样相对密度最大,达到 34%;当激光能量密度小于 0.5 J/mm<sup>2</sup>时,环氧树脂高分子尚未开始熔 化,SLS 试样强度很差;随着激光能量密度增加,更多的粘接剂熔化并形成粘接颈,试样粘接更牢 固,相对密度也增加。但是,若激光能量密度太大,高分子材料在形坯中的含量会因为挥发烧损而 减小,导致 SLS 试样质量减少,所以相对密度反而减小<sup>[25]</sup>。

#### 2.3 冷等静压致密化

对 SLS 陶瓷坯体包覆橡胶包套后分别在 50 MPa、92 MPa、150 MPa、191 MPa、255 MPa、305 MPa、 335 MPa 保压压力下进行 CIP 处理。图 8 (a) 所示为 SLS 坯体的相对密度随 CIP 保压压力的变化关 系曲线。当 CIP 保压压力为小于 200 MPa 时,陶瓷坯体的密度迅速增加。由于 SLS 试样内部包含大 量孔隙,该过程主要是陶瓷颗粒的重新组合,坯体密度增加速率最大。随着 CIP 过程保压压力进一 步增加,粘接颈破碎并充填孔隙,陶瓷粉末之间相互作用面积变大,陶瓷表面的有机物也增强了粉 末间的滑动挤压,坯体的孔隙更加减少。随着压力增加到 200 MPa,进入第 II 阶段,粉末间接触面 积的增大趋于平缓。

图 8 (b) 是 CIP 试样收缩率随 CIP 压强的变化关系曲线。它与相对密度增加类似,由于 SLS 成型时扫描间距明显小于扫描层厚,因此长方条试样宽度方向颗粒排列更紧密,在 CIP 阶段被压制的空间更小,收缩率最小。高度方向层与层之间存在较大孔隙,在 CIP 阶段有较大收缩空间,因此高度方向收缩率比宽度方向大。长度方向尺寸最大,在 CIP 阶段受包套壁厚影响最小,其收缩率最大。





图 9 所示为 SLS/CIP 试样断口的扫描电镜 (SEM) 照片。可以看出,在冷等静压为 335 MPa 时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坯体均匀分布,孔隙较小,PVA 覆膜 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 造粒颗粒明显被压缩,颗粒间紧密排 列,环氧树脂粘接颈已不存在,已被压碎充填进 坯体孔隙内<sup>[26]</sup>。

#### 2.4 排胶处理

在不同预烧结温度和保温时间下设计了 4 组排胶工艺路线 (表 3)。当不进行预热烧结 (预 烧温度为 450°C)时,试样相对密度在 SLS/CIP 试样基础上有一定下降,这是由于有机物在此时



图 9 SLS/CIP 试样断口 SEM 形貌<sup>[26]</sup> Figure 9 SEM fracture morphology of SLS/CIP specimen<sup>[26]</sup>

全部脱去,质量减少,但陶瓷颗粒并未收缩,体积没有减小,因此其相对密度略微减少。对排胶试 样进行预烧结,温度升至 800°C 时,试样相对密度增加,这是由于尽管试样的质量仍然减少了,但 试样在预烧结阶段内部氧化铝颗粒发生固相原子扩散,烧结颈逐步形成,试样各方向产生明显收缩, 因此其体积也产生了收缩,相对密度增加。增加预热烧结温度和延长保温时间,有利于排胶试样的 致密化。当预烧结温度和保温时间分别为为 1000°C 和 2 h 时,脱脂试样相对密度达到 77.74%<sup>[27]</sup>。

表 3 经不同脱脂预烧结温度和保温时间处理后试样的相对密度<sup>[27]</sup> Table 3 Relative densities of samples after being treated at different pre-sintering temperatures for different holding time<sup>[27]</sup>

Pre-sintering temperature / °C	Holding time / h	Initial relative density / %	Relative density after debinding / %
450	1	53.06	50.55
800	1	53.11	69.67
800	2	53.15	72.43
1000	2	52.08	77.74

#### 2.5 高温烧结

延长保温时间和降低升温速率均有利于氧 化铝试样致密化。当烧结温度、升温速率和保温 时间分别为1650 °C、2°C /min 和2h时,氧化 铝相对密度可达 92%以上。对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>烧结试样 的横截面进行打磨和抛光,并在1300°C条件下 保温2h,对抛光面进行 SEM 观察。图10是试 样在最优烧结参数条件下的显微形貌,此时许多 孔隙得到消除,颗粒之间排列几乎致密,仅有少 量孔隙存在。

图 11 (a) 和 (b) 分别是采用上述粉体和 SLS/CIP 工艺制备的氧化铝齿轮零件和带弯曲

图 10 氧化铝烧结试样显微形貌 Figure 10 Microstructure of alumina sintered samples

流道件,成型工艺参数选用以上实验得出的优化工艺参数,SLS 成型预热温度、激光功率、扫描速度、扫描间距和单层层厚分别为 53°C、21 W、1600 mm/s、100 μm 和 150 μm,CIP 保压压力和保压时间分别为 200 MPa 和 5 min,保温温度和保温时间分别为 1650°C 和 120 min,最终烧结件相对密



图 11 氧化铝 SLS 零件 SLS/CIP/烧结前后对比: (a) 齿轮; (b) 带弯曲流道件 Figure 11 Alumina parts before and after SLS/CIP/sintering: (a) gear; (b) parts with curved flow



图 12 (a) PA12 覆膜和 (b) 硬脂酸包覆纳米 ZrO<sub>2</sub>复合粉末形貌<sup>[29,30]</sup> Figure 12 Morphology of (a) PA12 coated and (b) stearic acid coated nano ZrO<sub>2</sub> powder<sup>[29,30]</sup>



图 13 SLS 成型、CIP 和高温烧结致密化制备的致密陶瓷件

Figure 13 Dense parts prepared by SLS/CIP and sintering: (a)  $Al_2O_3^{[22]}$ ; (c)  $ZrO_2^{[30]}$ ; (b)  $SiC^{[31]}$ ; (d) high  $clay^{[32]}$ 

度和弯曲强度分别达到 92% 和 175 MPa 以上<sup>[28]</sup>。

此外,也可利用溶解沉淀法和溶剂蒸发法分别制备尼龙 PA12 包覆纳米 ZrO<sub>2</sub>粉体和硬脂酸包覆 纳米 ZrO<sub>2</sub>复合粉末,用于 SLS 成型。史玉升等人<sup>[29]</sup>用尼龙 12 和纳米 ZrO<sub>2</sub>粉体通过溶解沉淀法制备 出了 PA12/ZrO<sub>2</sub>复合粉体,如图 12 (a)所示,该方法得到的粉体粒径分布较集中,颗粒呈近球状且 粘结剂分布均匀,适用于 SLS 成型。刘凯等人<sup>[30]</sup>采用溶剂蒸发法制备了 ZrO<sub>2</sub>-硬脂酸复合粉体,微 观形貌如图 12 (b),经溶剂蒸发法制得的复合粉体呈不规则颗粒状,硬脂酸均匀地包覆在 ZrO<sub>2</sub>粉体 上,因此粉体流动性好,同样适合 SLS 成型。

目前,本团队利用 SLS 成型、CIP 和高温烧结致密化,已成功制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiC、高白 土等高性能复杂结构致密陶瓷零件 (图 13),相关零部件的相对密度达到 92%~98%。

## 3 结束语

本文在对不同的 3D 打印及其致密化技术在陶瓷零件制造方面应用的研究进展、优势及不足进行了简要分析的基础上,介绍了本团队的一些研究进展:采用造粒混合的方法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA-E06 复合粉末;当激光功率为 21 W、扫描速度为 1600 mm/s、扫描间距为 100 μm 时,SLS 成型的 3D 打

印陶瓷形坯相对密度达到 34.55% 以上。对陶瓷坯体进行致密化后处理,认为 CIP 致密化过程分为 两个阶段,当压力小于 200 MPa 时,试样致密化速率较大,当压力大于 200 MPa 时试样密度上升并 不明显。研究了排胶和高温烧结致密化过程加热条件对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型坯密度、性能等的影响,提高烧结 保温温度、延长保温时间均有助于提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相对密度,最高可达 92% 以上。在此基础上,补充介 绍了溶解沉淀和溶剂蒸发两种粉末制备方法,并制造了 ZrO<sub>2</sub>、SiC、高白土等其它材质的致密复杂 陶瓷零件,为采用 3D 打印技术制备航空航天、医疗、艺术等领域用高性能陶瓷件奠定了良好的基础。

## 参考文献

- [1] 李江, 潘裕柏, 宁金威. 氧化铝陶瓷低温烧结的研究现状和发展前景[J]. 中国陶瓷, 2001, 37 (5): 42-45.
- [2] PIOTERV V, MUELLER T, PLEVA K, et al. Manufacturing of complex-shaped ceramic components by micropowder injection molding [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 46: 131-134.
- [3] BLACKBUNN S. New processes or old: complex shape processing of advanced ceramics [J]. Advances in Applied Ceramics, 2005, 104 (3): 97-102.
- [4] GRIGGIN C, DAUFENBACH J, TUNNER C. Laminated object manufacturing of an extremely tough layered ceramic matrix composite [R]. Final Phase I SBIR report to the U. S. Army. USA: Lone Peak Engineering, 1994.
- [5] AGARWALA MK, WEEREN R, VAIDVANATHAN R, et al. Structural ceramics by fused deposition of ceramics [C] // BOURELL DL, CRAWFORD RH, SEEPERSAD CC, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings 1995. USA, Austin: The University of Texas at Austin, 1996: 1-8.
- [6] GRIFFITH ML, HALLORAN JW. Freeform fabrication of ceramics via stereolithgraphy [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79:2601-2608.
- [7] HAGEDORN YC, BALACHANDRAN N, MEINERS W, et al. SLM of net-shaped high strength ceramics: new opportunities for producing dental restorations [C] // BOURELL DL, CRAWFORD RH, SEEPERSAD CC, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings 2000. USA, Austin: The University of Texas at Austin, 2011: 536-546.
- [8] YOO J, CIMA MJ, KHANUJA S, et al. Structure ceramic components by 3D printing [C] // BOURELL DL, CRAWFORD RH, SEEPERSAD CC, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings 1993. USA, Austin: The University of Texas at Austin, 1994: 40-50.
- [9] SUBRAMANIAN PK, VAIL NK, BARLOW JW, et al. Selective laser sintering of alumina with polymer binders [J]. Rapid Prototyping Journal, 1995, 1 (2): 24-35.
- [10] SHISHKOVSKY I, YADROITSEV I, BERTRAND PH, et al. Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting [J]. Applied Surface Science, 2007, 254: 966-970.
- [11] ZHANG Y, HE X, HAN J, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics preparation by LOM (laminated object manufacturing) [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2001, 17: 531–534.
- [12] ECKEL ZC, ZHOU C, MARTIN JH, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. Science, 2016, 351 (6268): 58-62.
- [13] 周伟召,李涤尘,陈张伟,等. 陶瓷浆料光固化快速成形特性研究及其工程应用[J]. 航空制造技术, 2010, (8): 38-42.
- [14] JOOHO M, JASON EG, VEDRAN K, et al. Ink-jet printing of binders for ceramic components [J]. Journal of The American Ceramic Society, 2002, 85 (4): 755-762.
- [15] LEE I. Infiltration of alumina sol into SLS processed porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramic composites [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 223-226.
- [16] GILL TJ, HON KKB. Experimental investigations into the selective laser sintering of silicon carbide polyamide composites [J]. Journal of Engineering Manufacture, 2004, 218: 1249–1256.
- [17] SHAHZAS K, DECKERS J, BOURY S, et al. Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres [J]. Ceramics International, 2012, 38 (2): 1241-1247.

- [18] LIU ZH, NOTLE JJ, PACKARD JI, et al. Selective laser sintering of high-density alumina ceramic parts [C] // HINDUJA S, FAN KC. Proceedings of the 35th International MATADOR Conference. The Netherlands, Amsterdam: Springer, 2007: 351-354.
- [19] LIU J, ZHANG B, YAN CZ, et al. The effect of processing parameters on characteristics of selective laser sintering dental glass-ceramic powder [J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16 (2): 138-145.
- [20] XU WW, SHI YS, LIU JH, et al. Selective laser sintering of SiC and oxidative infiltration of Al-alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16 (11): 1950-1954.
- [21] LIU K, SUN HJ, SHI YS, et al. Research on selective laser sintering of Kaolin-epoxy resin ceramic powders combined with cold isostatic pressing and sintering [J]. Ceramics International, 2016, 42 (9): 10711-10718.
- [22] LIU K, SHI YS, HE WT, et al. Densification of alumina components via indirect selective laser sintering combined with isostatic pressing [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, (67): 2511-2519.
- [23] HE WT, LIU K, WEI QS, et al. Numerical simulation of cold isostatic pressed alumina parts produced by selective laser sinteringand part shape optimization [J]. Ceramics International, 2013, 39: 9683-9690.
- [24] TOLOCHKO NK, ARSHINOV MK, GUSAROV AV. Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder [J]. Rapid Prototyping Journal, 2003, 9 (5): 314-326.
- [25] LIU K, SHI YS, LI CH, et al. Indirect selective laser sintering of epoxy resin-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders combined with cold isostatic pressing [J]. Ceramics International, 2014, 40 (5): 7099-7106.
- [26] 刘凯, 史玉升, 贺文婷, 等. 选择性激光烧结/冷等静压复合制造 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异形陶瓷件的致密化研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42 (S1B): 626-628.
- [27] 刘凯. 陶瓷粉末激光烧结/冷等静压复合成形技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2014.
- [28] LIU K, LI CH, HE WT, et al. Investigation into indirect selective laser sintering alumina ceramic parts combined with cold isostatic pressing [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 217-219: 2217-2221.
- [29] YAN CZ, SHI YS, YANG JS, et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209: 5785–5792.
- [30] 史玉升, 刘凯, 李晨辉, 等. 氧化锆零件激光选取烧结/冷等静压复合成形技术[J]. 机械工程学报, 2014, 50 (21): 118-123.
- [31] 夏思婕. 碳化硅粉末激光选区烧结/冷等静压复合工艺及其后处理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学硕 士学位论文, 2016.
- [32] LIU K, SUN H, TAN Y, et al. Additive manufacturing of traditional ceramic powder via selective laser sintering with cold isostatic pressing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, DOI: 10.1007/s00170-016-9441-3.

## Techniques of 3D Printing Combined with Densification Processes for the Fabrication of Ceramic Parts

LIU Kai<sup>1</sup>, SUN Hua-Jun<sup>1</sup>, WANG Jiang<sup>1</sup>, SHI Yu-Sheng<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: 3D printing technology has great potential in forming ceramic parts and it is considered to be a new approach to the near-net-shaping ceramic parts with high performance and complex structure. This work compares the advantages and disadvantages of different 3D printing processes and their densification methods, such as selective laser melting(SLM),laminated object

manufacturing (LOM), fused deposition modeling (FDM), stereo lithography (SLA) and selective laser sintering (SLS). Low relative density and strength is considered as a major obstacle to limiting the applications of ceramic products by 3D printing. In recent years, granulation-mixing method was used to prepare composite ceramic powder which have good liquidity for SLS. To enhance the strength of green parts, composite powder is formed via SLS combined with cold isostatic pressing (CIP). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic parts was then obtained after sintering. Finally, dissolution precipitation and solvent evaporation methods were also additionally introduced for preparing initial powder. Other ceramics, such as ZrO<sub>2</sub>,SiC and Kaolin, were also fabricated by SLS/CIP process. Above work laid the foundation for the application of ceramics via 3D printing in aerospace, medical, art and other fields

Keywords: 3D Printing; Densification; Cold isostatic pressing



第一作者刘凯,工学博士, 武汉理工大学材料科学与工程 学院副教授。长期从事 3D 打 印技术研发及应用的科研与教 学工作。主持和参与了国家自 然科学基金、国家科技重大专 项"极大规模集成电路制造装 备与成套工艺"专项、湖北省

自然科学基金、中山市新型研发机构产业化项目、 武汉理工大学自主创新基金、企业委托项目等课 题。近年来,发表学术论文 20 余篇,其中 SCI 和 EI 收录 10 余篇;获 4 项发明专利;参编教材《增 材制造技术与应用》;多次在国内外重要学术会议 上作特邀报告。



通讯作者孙华君,男,汉 族,1974年1月出生,山东平 度人,九三学社,教授,博士 生导师。2005年12月毕业于 武汉理工大学材料学专业,获 工学博士学位。现任武汉理工 大学材料科学与工程学院院长

助理,武汉理工大学淄博先进陶瓷研究院院长。多年来主要从事压电铁电陶瓷、多铁性材料及 3D 打印无机非金属材料等方面研究。作为主持人承担国家级纵向项目 5 项,其中国家自然科学面上项目 3 项;山东省地方发展项目 5 项,湖北省自然科学基金 1 项;青年基金 1 项,国防重点实验室开放基金 1 项;已经完成军品配套和民口配套项目 10 余项。 在相关领域发表论文 60 余篇,其中 SCI 收录 42 篇,EI 收录 16 篇;申请国家发明专利 10 余项, 已经授权 8 项。