

三维打印成型工艺制备陶瓷基材料的新进展

New Progress in Fabricating Ceramic-Based Materials by
Three-Dimensional Printing

西北工业大学研究生院 陈超
西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室 殷小玮



陈超

毕业于西北工业大学, 现任西北工业大学研究生院助理研究员。

采用三维打印成型工艺和反应熔体渗透工艺相结合制备复合材料, 可在较大范围内设计材料成分和微结构, 并可近尺寸制备复杂形状的部件。该方法为航空领域热结构部件的设计和制造提供了新途径。

三维打印成型工艺

三维打印(Three Dimension Printing, 3DP)是一种快速原型技术, 可将计算机设计的三维模型数据分为层片模型数据, 将特定原材料一层一层堆积成型直至完成整个实体的构建^[1]。如图1为三维打印后埋在粉体中的三维打印部件。

3DP成型具有成本低、工作过程无污染、成型速度快等优点, 目前多应用于多孔陶瓷过滤件和医学工程等领域^[2]。其中, 采用间接三维打印工艺可以控制多孔陶瓷的细观孔隙分布。通过控制打印粉体的预处理工艺, 即可调节粉体粒径及粒径分布等参数。调节打印工艺参数(如粉体层厚度和打印液的流变参数), 即可改变打印部件的精度、孔隙率、孔隙

分布和表面粗糙度等。可通过预烧结等工艺达到提高多孔陶瓷坯体强度和形状稳定的目的。

3DP已被证明可以制造各种由金属、陶瓷和聚合物材料组成的复杂形状部件^[3-7]。与聚合物基材料不同, 采用三维打印工艺制造金属和陶瓷部件仍然处于研发阶段, 需要找到新材料和新方法克服现有工艺的不足。

3DP的工艺特点为粉体颗粒堆垛并由粘结剂粘结在一起, 3DP坯体的孔隙较多, 这导致3DP部件的强度较低。为了提高3DP材料的强度, 需要采用后处理工艺, 其中常用的后处理工艺为烧结工艺, 其烧结温度需要一临界值, 既保证提高材料密度又不改变材料组织结构和部件外形结构。但是, 烧结后的材料线收缩率很大, 例如采用3DP工艺制备的致密

三维打印成型是一种快速原型技术, 可将计算机设计的三维模型构建成三维实体。采用三维打印成型工艺和反应熔体渗透工艺相结合制备复合材料, 可在较大范围内设计材料成分和微结构, 并可近尺寸制备复杂形状的部件。该方法为航空领域热结构部件的设计和制造提供了新途径。

Inconel 718 部件体积收缩高达 19.5% ~ 21.5%^[3]。对于陶瓷基材料,制备致密部件尤其需要采用合适的后处理工艺,这是近几年研究的一个难点。本文将重点介绍采用三维打印工艺制备新型陶瓷基材料的研究状况。

三维打印成型工艺制备 Ti₃SiC₂ 陶瓷

在 1972 年, Nickl 等人采用化学气相沉积 (CVD) 法制备单晶时^[8], 发现了特别软的碳化物 Ti₃SiC₂。其硬度表现为各向异性, 垂直于基面的硬度是平行于基面硬度的三倍。近年来, Ti₃SiC₂ 三元层状碳化物因其兼具陶瓷和金属的优异性能而成为研究热点。与超合金相比, Ti₃SiC₂ 具有优异的高温性能和疲劳损伤性能。在 Ti₃SiC₂ 晶胞中, 共棱的 Ti₆C 八面体被紧密堆积的 Si 原子层所分隔, 其中 Ti 与 C 之间为典型的强共价键, 而 Si 原子层平面与 Ti 之间为类似于石墨层间的弱结合^[9]。Ti₃SiC₂ 熔点高达 3000℃, 在 1700℃ 以下真空及惰性气氛中不分解。Ti₃SiC₂ 结构中存在的层间弱结合力价键使其具有平行于基面的开裂能力, 在断裂时表现出 R 曲线行为, 韧性可达 16MPa·m^{1/2}^[10]。

Ti₃SiC₂ 陶瓷的制备方法通常有自蔓延高温反应法、等离子放电烧结法、反应热压法等。以上工艺都需要采用成型模具, 这些模具的制造成本高且周期长, 如果部件形状太复杂, 则可操作性差。这些因素制约了 Ti₃SiC₂ 陶瓷的应用, 而三维打印成型工艺可克服以上工艺的不足。

W. Sun 等人的研究表明^[4], 采用三维打印制备的 Ti₃SiC₂ 陶瓷件孔隙率高达 50% ~ 60%, 而三维打印结合冷等静压和烧结工艺可制备出致密的 Ti₃SiC₂ 陶瓷, 致密度可达 99%。制备过程为: 先采用反应热压法将 Ti、石墨和 SiC 反应生成 Ti₃SiC₂, 然后研磨成 Ti₃SiC₂ 粉

体; Ti₃SiC₂ 粉体与水溶基粘结剂混合干燥后球磨过筛, Ti₃SiC₂ 粉体颗粒表面被粘结剂包覆, 过筛后的颗粒直径为 40 μm; 在三维打印过程中, 水基溶液喷射在包覆粘结剂的 Ti₃SiC₂ 颗粒粉体上, Ti₃SiC₂ 颗粒被粘结成具有特定形状的颗粒预制体; 在冷等静压过程中, Ti₃SiC₂ 颗粒预制体被致密化; 烧结过程中, 致密化的 Ti₃SiC₂ 颗粒预制体被烧结成致密的陶瓷。

以上复合工艺具有显著的优点, 在制备新型陶瓷部件方面极具潜力。但是这种工艺的线收缩率较大, 高达 27% ~ 32%^[4]。因此, 如何克服三维打印工艺制备材料孔隙率大以及后处理工艺线收缩率大的不足成为研究的重点。

三维打印成型工艺制备 Ti₃AlC₂ 增韧 TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料

TiAl₃ 金属间化合物具有低密度 (3.3g/cm³)、高弹性模量 (157GPa)、高熔点 (1350 ~ 1400℃) 和良好的抗氧化性能等优点, 有望用于航空、航天工业热结构领域。但是, TiAl₃ 的室温断裂韧性低 (2MPa·m^{1/2})、难于成型的特点限制了其应用^[11-12]。Al₂O₃ 具有高硬度 (18GPa) 和高模量 (杨氏模量 386GPa, 剪切模量 175GPa), 具有作为弥散相增强增韧的功能。而 Al₂O₃ 增韧 TiAl₃ 复合材料 (TiAl₃-Al₂O₃) 具有密度低、硬度高、抗腐蚀、抗磨损以及良好的高温抗氧化性能。

熔体渗透法是将低熔点金属熔化渗入多孔陶瓷中制备陶瓷-金属以及陶瓷基复合材料的通用工艺。将熔体铝渗入多孔氧化钛陶瓷中可反应

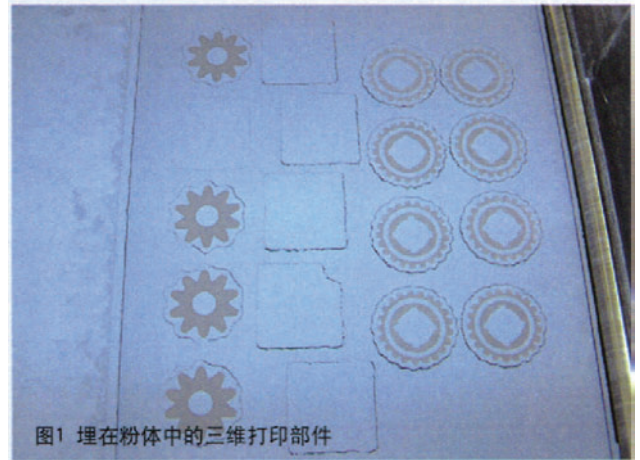


图1 埋在粉体中的三维打印部件

合成 TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料^[13-14], 反应如下所示:



目前, 多孔陶瓷制备方法主要有冷压成型结合高温预烧结, 熔体渗透工艺包括挤压铸造和气压渗透工艺。采用由 30vol.%TiO₂-70vol.%Al₂O₃ 组成的多孔陶瓷进行挤压铸造或气压渗透 Al, 所制备的 TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料具有相互穿插的网络结构, 各相结合致密、取向随机分布, 其抗弯强度为 543MPa、断裂韧性 8.6MPa·m^{1/2}、硬度 5.7GPa^[14]。如果在渗透过程中仅靠毛细管力使渗透过程自发进行, 则称之为无压反应熔体渗透工艺 (简称反应熔体渗透)。渗透速度取决于熔体在多孔陶瓷表面的润湿性, 一般随着渗透温度的升高润湿性有所改善。

采用粉体混合、成型、烧结工艺制备陶瓷或陶瓷基复合材料时, 材料体积收缩高达 20%; 而反应熔体渗透法成本低, 可实现构件的近尺寸制备以及多孔体的致密化。最近, Yin 等人采用三维打印工艺制备氧化钛多孔陶瓷, 并采用无压反应熔体法渗透铝, 合成了 TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料, 建立了近尺寸制备复杂形状 TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料部件的工艺基础^[15]。

Al₂O₃ 和 TiAl₃ 都是脆性材料, 复合材料的断裂韧性很难进一步提高, 并且抗热震性能差, 这成为制约

TiAl₃-Al₂O₃ 复合材料广泛应用的瓶颈。

Ti₃AlC₂ 兼具金属和陶瓷的特性,是一种多晶纳米层状材料^[9]。Ti₃AlC₂ 具有良好的导热性、导电性、抗热震性、可加工性、低摩擦系数和良好的自润滑性,可用于新型高性能电接触器、热交换器和摩擦学器件等;并且具有高熔点(>1400℃)、好的耐腐蚀、抗氧化、导热性和机械加工性。Ti₃AlC₂ 属六方晶系,理论密度为4.25g/cm³。Ti₃AlC₂ 晶粒由2个共边Ti₆C八面体和二维紧密堆积Al原子层沿着C轴交替排列组成。层状Ti₃AlC₂晶粒沿着较弱基面的分层,以及在断裂过程中的脱粘、扭结、挫曲和拔出会有效提高材料韧性。热压烧结Ti₃AlC₂陶瓷的弹性模量为289GPa,抗压强度785MPa,抗弯强度375MPa,断裂韧性达7.2MPa·m^{1/2}^[16-17],远高于Al₂O₃和TiAl₃的断裂韧性。与Al₂O₃和TiAl₃相比,Ti₃AlC₂的另一个显著特点是具有优良的抗热震性能^[18],所以Ti₃AlC₂的加入有望同时提高Al₂O₃-TiAl₃复合材料的韧性和抗热震性。

Yin等人^[19]采用三维打印成型结合反应熔体渗透法制备了Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料。过程如下:

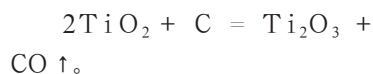
(1) 将TiO₂粉、TiC粉、糊精粉与蒸馏水混合,球磨10~24h混合均匀,采用真空冷冻-干燥仪去除水分,过筛得到混合粉体;

(2) 所得混合粉体经三维打印成型制成预制体,在惰性气氛中1400℃烧结30min;

(3) 将定量的铝锭放置在烧结的预制体表面,并放入刚玉坩埚中,在1300~1500℃保温70~100min,得到Ti₃AlC₂增韧Ti₂O₃-Al₂O₃复合材料。

在以上过程中,三维打印成型的预制体孔隙率为55%,预烧结后的

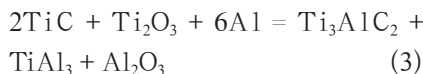
预制体孔隙率为63%,孔隙率的增加是糊精分解导致的。在热解过程中,预制体中的糊精在800℃分解成碳,而碳在烧结过程中于1400℃把TiO₂还原成Ti₂O₃,其反应如下:



烧结后,TiO₂完全转变为Ti₂O₃。由于Ti₂O₃比TiO₂更容易被铝润湿,铝熔体易自发渗透进入预制体中与TiC和Ti₂O₃进行反应。通过改善铝熔体和预制体的润湿性,确保了反应熔体渗透过程的自发进行。反应式为:



由反应式(1)和反应式(2)可得综合反应:



进一步研究表明^[20],反应(3)的吉布斯自由能变小于反应(1)和反应(2)的吉布斯自由能变,说明在相同温度下,反应(3)比反应(1)和反应(2)更容易发生。所以,铝熔体与TiC、Ti₂O₃同时发生反应,直接得到所设计的复合材料的情况更可能发生。

采用以上工艺可近尺寸制备复杂形状的部件。在文献[19]中,三维打印预制体渗Al后得到了Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料部件,CAD模型相比,三维打印复合材料的面内体积膨胀仅为1.5%,垂直于面内方向的体积收缩仅为3.2%。图2中左侧为采用图1所示的三维打印预制体制造的Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料齿轮,右侧为力学性能测试用的试样。采用图1所示的预制体形成的Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料具有均匀的微结构,这种Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料主要由Ti₃AlC₂、TiAl₃和Al₂O₃组成。其中,浅灰色相为Ti₃AlC₂、深灰色相为TiAl₃、黑



图2 三维打印的部件及力学性能测试试样

色相为Al₂O₃。

文献[21]用图2所示的Ti₃AlC₂增韧TiAl₃-Al₂O₃复合材料单边切口试样进行了裂纹扩展行为研究,结果表明,该复合材料表现出显著的R-曲线行为。Ti₃AlC₂的纳米层状结构减小了裂纹尖端应力,增加了裂纹表面,起到了裂纹桥接和钉扎的作用,这导致裂纹扩展阻力随着裂纹的扩展而增加。当裂纹扩展长度达到了2.5mm时,该材料的断裂韧性达到了34.8MPa·m^{1/2},远高于TiAl₃-Al₂O₃复合材料的断裂韧性。

综上所述,三维打印工艺具有成本低、周期短、易操作等优点。采用三维打印成型与反应熔体渗透工艺相结合,不但可实现复杂形状部件的近尺寸制造,而且可实现新型陶瓷基复合材料的组分和微结构设计,从而可同步获得性能优异的陶瓷基复合材料及其复杂形状部件。

结束语

三维打印成型方法正在快速成长。在不久的将来,将成为一项热门的技术,用于航空领域热结构部件的近尺寸制造。如何利用三维打印成型法设计和制造新型材料以及如何提高三维打印材料的性能,是材料工作者亟需解决的问题,也是极富挑战的课题。

本文有参考文献21篇,由于篇幅所限未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 小颖)