

引文格式: 吴东江, 于学鑫, 吕伟杰, 等. 扫描速度对激光定向能量沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷微观组织及力学性能的影响[J]. 航空制造技术, 2023, 66(16): 30-37.

WU Dongjiang, YU Xuexin, LÜ Weijie, et al. Effect of scanning speed on microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  gradient ceramics fabricated by laser directed energy deposition[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(16): 30-37.

# 扫描速度对激光定向能量沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 梯度陶瓷微观组织及力学性能的影响\*

吴东江<sup>1</sup>, 于学鑫<sup>1</sup>, 吕伟杰<sup>1</sup>, 石晶<sup>2</sup>, 由竹琳<sup>3</sup>, 马广义<sup>1</sup>, 牛方勇<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学高性能精密制造全国重点实验室, 大连 116024;

2. 沈阳芯源微电子设备股份有限公司, 沈阳 110169;

3. 中国人民解放军 95939 部队, 沧州 061736)

**[摘要]** 功能梯度陶瓷作为能够兼顾结构和功能的新型陶瓷材料, 其材料组成和性能可以根据需要呈现连续的梯度变化, 因此在航空航天、生物医疗等领域具有广阔的应用前景。激光定向能量沉积技术克服了传统陶瓷制备方法在烧结变形及过渡界面明显的局限性, 能够实现功能梯度陶瓷材料性能的区域可控制造。然而采用定工艺参数成形时, 功能梯度陶瓷不同组分的性能无法同时达到最佳, 因此就扫描速度对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷中各比例复合陶瓷材料的影响规律展开了研究。在确定各比例复合陶瓷优选扫描速度的基础上, 实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷的变参数优化成形。结果表明, 低速扫描条件下 (200 mm/min、300 mm/min),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  柱状晶定向生长倾向明显, 但高  $\text{ZrO}_2$  含量 (质量分数) 复合陶瓷材料宏观裂纹明显。扫描速度逐渐提高有助于晶粒尺寸减小, 但过高的扫描速度 (400 mm/min、500 mm/min) 导致样件内部  $\text{ZrO}_2$  团聚现象及孔隙缺陷增多。采用变扫描速度成形工艺不仅有效抑制了高  $\text{ZrO}_2$  含量区域的宏观裂纹, 而且改善了定参数成形  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷结合界面处的裂纹缺陷, 优化成形的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷结合界面处抗弯强度提升约 21.37%。

**关键词:** 激光; 增材制造 (AM); 功能梯度材料 (FGM); 陶瓷; 变参数成形

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2023.16.030



吴东江

教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为激光精密/微细加工及增材制造技术。

极端复杂环境下服役的高端装备对机械零部件的综合性能和结构效率提出了更高的要求。功能梯度材料 (Functionally graded materials, FGM) 可以通过微观结构、孔隙度或成分的梯度变化来实现功能的梯度转变, 进而在同一个零件的不同部位发挥所需的性能。面对航空航天工作环境下的 高温、高压、交变应力等复杂工况, FGM 凭借独特的应用优势而受到越来越多的关注, 因其可以通过改变材料组成实现零部件性能

的区域可控, 为在航空航天等极端环境服役的零部件性能的多样化需求提供了解决方案<sup>[1-3]</sup>。功能梯度陶瓷 (Functionally graded ceramics, FGC) 作为由两种以上陶瓷组成的功能梯度材料, 能够结合不同陶瓷的特殊性能, 如耐高温、耐磨性和生物相容性等, 在航空航天、生物医学、军事防护、机械加工等领域有着广泛的应用前景<sup>[4-5]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  梯度陶瓷材料既可以保留  $\text{Al}_2\text{O}_3$  本身高强度、高硬度的力学性能和低成本的应用优势,

\* 基金项目: 国家自然科学基金 (52175291); 医工交叉联合基金 (DUT22YG210); 中央高校基本科研业务费项目 (DUT22LAB117); 深圳市技术攻关重点项目 (JSGG20210420091802007)。

又可以兼顾  $ZrO_2$  的增韧机制和耐冲击特性<sup>[6]</sup>, 因此  $Al_2O_3-ZrO_2$  FGC 未来有希望应用于燃烧室保护层、火箭发动机的冷却推力室等方面<sup>[7]</sup>。

目前, FGC 的制备方法主要包括粉末冶金、等离子喷涂、立体光刻、挤压成型等<sup>[8-9]</sup>, 这些工艺制备 FGC 的致密化过程大多是在粉末的固态状态下实现的, 梯度层之间的界面往往比较明显, 不利于性能的平滑过渡。此外, 部分传统制备工艺在后续的干燥、除胶, 以及烧结过程中无法有效地控制零部件收缩变形及开裂方面的问题。面对传统陶瓷材料制备技术难以实现高性能多样化陶瓷梯度构件的快速制备这一现状, 开发工艺简单、组分过渡更加均匀的新制备方法是十分必要的。激光增材制造技术为快速制备具有成分或孔隙渐变的复杂 FGC 构件提供了极大的便利。激光定向能量沉积 (Laser directed energy deposition, LDED) 是以激光为高能热源, 通过熔化同步输送的粉末实现零部件的逐层堆积成形<sup>[10-11]</sup>。目前, LDED 在熔体自生陶瓷的制备方面已经有了广泛的应用<sup>[12-14]</sup>。同时, 在成形过程中, 基于同步送粉的方式能够方便地控制粉末的混合比例, 进而可以根据需要在同一零件的不同位置获得不同的材料组成及性能, 这也使 LDED 成为目前功能梯度材料研究中的主流技术之一。然而, 利用 LDED 技术制备的功能梯度材料多数集中在金属-金属型、金属-陶瓷型材料体系, 关于陶瓷-陶瓷型梯度材料的研究还有待进一步深入和完善。

本研究团队采用固定参数实现了  $Al_2O_3-ZrO_2$  FGC 的 LDED 制备, 然而各组分在同一成形工艺参数下性能无法同时达到最佳, 纯  $Al_2O_3$  与梯度区结合界面处及高  $ZrO_2$  含量区裂纹缺陷明显, 并且过渡界面处的气孔、微裂纹仍较多<sup>[15]</sup>。由于 LDED 成形样件质量很大程度上取决于工

艺参数<sup>[16-19]</sup>, 不同的材料成分熔化沉积所需的能量不同, 因此需要确定对应的线能量密度等热输入工艺参数。本研究采用变扫描速度的方式调控线能量密度, 以实现梯度构件的变参数增材制造。利用 LDED 在不同扫描速度条件下进行了 25% (质量分数) 成分间隔的  $Al_2O_3-ZrO_2$  (25-AZ) 梯度陶瓷中涉及的各混合比例复合陶瓷材料的制备。通过探究扫描速度对复合陶瓷材料宏观特征、微观组织和力学性能的影响, 最终确定变扫描速度成形工艺实现  $Al_2O_3-ZrO_2$  陶瓷梯度材料的优化成形, 以达到进一步提升  $Al_2O_3-ZrO_2$  陶瓷梯度陶瓷材料性能的目的。

## 1 试验及方法

以质量分数为 99.9% 的  $Al_2O_3$  (雅安百图高新材料股份有限公司) 和 8%  $Y_2O_3$  稳定的  $ZrO_2$  球形粉末 (北京桑斯普瑞新材料公司) 为原料进行  $Al_2O_3-ZrO_2$  复合陶瓷和梯度陶瓷材料的成形试验。为了提高粉末原材料在输送过程中的流动性, 将粉末在 120 °C 干燥箱环境中烘干处理 4 h。先前研究表明在 25-AZ 梯度过渡路径下,  $Al_2O_3-ZrO_2$  陶瓷梯度材料具有相对优异的综合机械性能<sup>[15]</sup>, 因此本研究以 25-AZ 陶瓷材料及其其中涉及的 3 种比例 (质量分

数) 复合陶瓷材料 75%  $Al_2O_3+25%$   $ZrO_2$  (AZ25)、50%  $Al_2O_3+50%$   $ZrO_2$  (AZ50)、25%  $Al_2O_3+75%$   $ZrO_2$  (AZ75) 为研究对象, 在尺寸为 150 mm × 100 mm × 15 mm, 纯度为 95% 的热压烧结  $Al_2O_3$  基板 (上海熙元实业有限公司) 上完成  $\Phi 4$  mm × 40 mm 圆柱状样件的成形试验。试验过程中采用 99.99% 的高纯氩气作为保护气并完成粉末输送。

试验采用的 LDED 系统如图 1 所示, 该系统主要由 Nd:YAG 连续激光器 (GSI Lumonics, JK1002)、送粉系统 (中国航空制造技术研究院, DPSF-D3) 和三轴数控机床 (RESUM, LP7002) 组成。送粉喷嘴与激光束同轴耦合, 通过 CNC 数控程序可以实现不同形状样件的制备。试验工艺参数设置为激光功率 275 W, Z 轴提升量 0.4 mm。利用单因素试验法, 在 200~500 mm/min 的范围内间隔 100 mm/min 选取 4 组扫描速度。各组试验具体的成形工艺参数如表 1 所示。

样件制备完成后, 利用 Dpt-8 型着色渗透探伤剂 (新美达探伤设备有限公司) 进行裂纹缺陷的渗透探伤, 观察界面处的裂纹分布情况。利用金刚石砂盘和 2.5  $\mu$ m 的金刚石研磨膏对样件纵截面进行研磨和抛光。在纵截面处理完成后, 用配备

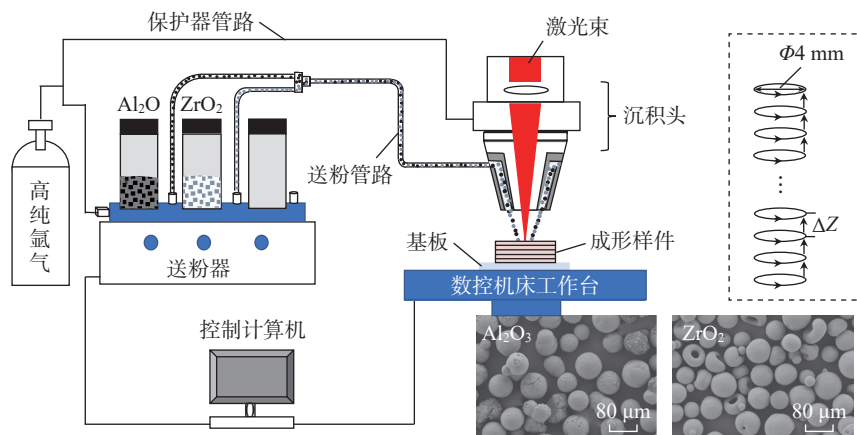


图1 LDED系统  
Fig.1 LDED system

表1 复合材料工艺优化参数

Table 1 Optimised parameters for composite

组号	激光功率 $P/W$	扫描速度 $v/(mm \cdot \min^{-1})$	Z轴提升量 $\Delta Z/mm$			
1	275	200	0.4			
2	275	300	0.4			
3	275	400 </tr <tr> <td>4</td> <td>275</td> <td>500</td> <td>0.4</td> </tr>	4	275	500	0.4
4	275	500	0.4			

有能量色散 X 射线光谱 (EDS) 的扫描电子显微镜 SUPRA 55 (Zeiss) 对样件的微观组织进行观测。用维氏硬度计 DHVS-1000A (HUAYIN) 测量样件纵截面的硬度, 载荷为 9.8 N, 保荷时间 15 s。利用扫描电子显微镜、Image-Pro 软件测量压痕对角线及压痕四角裂纹长度, 由于压痕产生的裂纹为 Palmqvist 裂纹, 因此根据式 (1) 计算复合陶瓷材料的断裂韧性<sup>[20]</sup> (图 2, 其中  $c$  为压痕对角线裂纹两尖端的距离,  $\mu\text{m}$ ;  $l$  为巴氏裂纹长度,  $\mu\text{m}$ ;  $a$  为压痕对角线长度的一半,  $\mu\text{m}$ ), 并且采用 B 样条曲线对样件的显微硬度和断裂韧性进行了拟合。

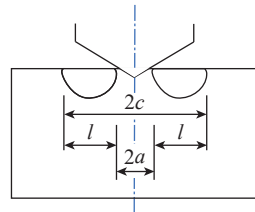
$$\left(\frac{K_{IC}\phi}{HV\sqrt{a}}\right)\left(\frac{HV}{E_c\phi}\right)^{0.4} = 0.035\left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \quad (1)$$

式中,  $HV$  为维氏硬度;  $K_{IC}$  为断裂韧性,  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ;  $\phi$  为形状约束因子 ( $\phi \approx 3$ );  $E_c$  为复合材料的弹性模量,  $\text{GPa}$ 。

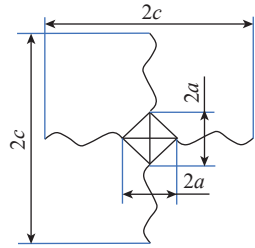
对成形的梯度样件在万能力学试验机 WDW-20E (济南时代试金试验机有限公司) 上进行三点弯曲强度测试 (图 3, 其中  $L$  为跨距), 样件截面尺寸为  $3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。测试过程中的参数包括跨距 30 mm, 横梁移动速度  $0.5\text{ mm/min}$ , 力的作用点位于纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与梯度区结合之处。根据式 (2) 计算弯曲强度 (ISO 14704:2000), 各组梯度样件最终抗弯强度数值取 10 个样件的平均值。

$$\sigma_f = 3FL/2bd^2 \quad (2)$$

式中,  $F$  为最大载荷;  $b$  为样件断口宽度;  $d$  为样件断口厚度。



(a) 显微硬度测量示意图



(b) 压痕示意图

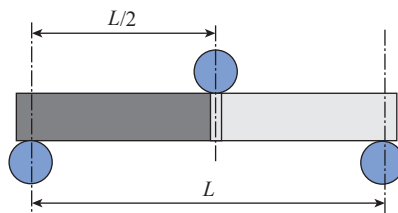
图 2 断裂韧性测量原理示意图<sup>[20]</sup>Fig.2 Schematic diagram of the fracture toughness measurement principle<sup>[20]</sup>

图 3 三点弯曲强度测试示意图

Fig.3 Schematic diagram of the three-point flexural strength test

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描速度对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合陶瓷宏微观及性能的影响

宏观上, 复合陶瓷圆柱样件直径尺寸随着扫描速度的降低而逐渐增大 (图 4)。根据激光能量密度 ( $Q$ ) 公式 (式 (3)), 扫描速度的降低增加了熔池中输入的能量, 在熔化更多粉末的同时对前一沉积层的重熔加剧,

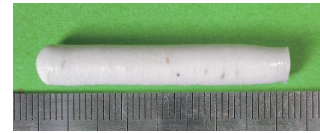
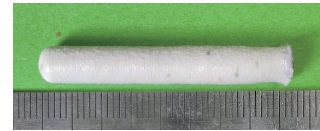
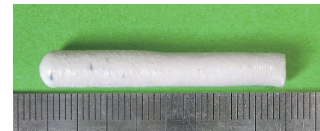
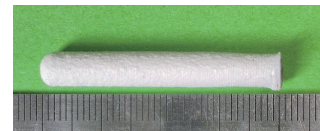
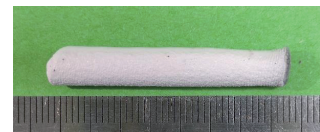
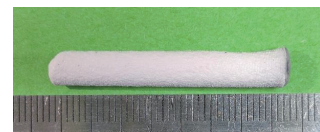
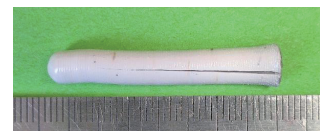
(a)  $v=200\text{ mm/min}$  AZ25(b)  $v=300\text{ mm/min}$  AZ25(c)  $v=400\text{ mm/min}$  AZ25(d)  $v=500\text{ mm/min}$  AZ25(e)  $v=300\text{ mm/min}$  AZ50(f)  $v=400\text{ mm/min}$  AZ50(g)  $v=500\text{ mm/min}$  AZ50(h)  $v=500\text{ mm/min}$  AZ75

图 4 扫描速度工艺优化成形样件

Fig.4 Scanning speed process optimization for fabricating samples

熔池体积增加, 最终导致成形样件宏观尺寸 (直径) 增大。此外, 成形过程中的熔池具有较大的表面张力, 从而形成一定的流体流动<sup>[21]</sup>。低速扫

描时,激光持续作用于熔池的时间较长,熔池凝固速率降低,高热量输入会降低表面张力,熔池流动性增强,也会在一定程度上导致成形后的样件直径尺寸较大。当扫描速度为300 mm/min时,AZ50样件出现开裂问题,随着扫描速度的提高,裂纹得到抑制(图4(e)~(g))。高速扫描条件会降低激光能量密度,在沉积成形的过程中输入熔池的热量减少,熔池凝固速率加快,相邻层之间温差降低,样件整体温度梯度及内部热应力减小,为裂纹产生乃至扩展提供能量的外力减小,有助于抑制样件的开裂。此外,由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高的弹性模量使 $\text{ZrO}_2$ 相变过程中受到共晶基体对其的压应力,基体则受到拉应力,样件内部容易产生微裂纹,这些微裂纹会成为裂纹源,随着其逐步扩展,最终容易引发样件的整体开裂。其中,微裂纹的数量取决于 $\text{ZrO}_2$ 的含量, $\text{ZrO}_2$ 质量分数过高时,裂纹数量增多,样件更容易开裂<sup>[22]</sup>,即AZ50和AZ75两种成分的复合陶瓷样件相较于AZ25样件更容易开裂。由于AZ75样件开裂严重(图4(h)),本研

究不予以讨论<sup>[23]</sup>。采用阿基米德排水法对样件进行相对密度的测定,如图5所示,样件的相对密度均在97%以上。AZ25和AZ50样件的相对密度随着扫描速度的提高均呈现先升高后下降的趋势。样件的相对密度受内部裂纹和孔隙的共同影响,相关研究表明,样件内部的孔隙率随扫描速度的提高而增大,AZ25样件表面无明显的裂纹,因此其相对密度的变化主要与其内部的孔隙率变化相关。AZ50在低速扫描条件下存在明显的

开裂现象,导致相对密度较低。随着扫描速度的提升,有效地抑制了样件中的裂纹,因此相对密度略有提升。

$$Q = 4P/\pi v r^2 \quad (3)$$

式中, $P$ 为激光功率,W; $v$ 为扫描速度,mm/min; $r$ 为激光光斑直径,mm。

如图6(a)~(d)所示,在低速扫描条件下,AZ25复合陶瓷材料中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 柱状晶呈现显著的沿沉积高度方向的定向生长,且一次枝晶臂较长。扫描速度的增加一方面影响温度梯度会导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 定向生长倾向

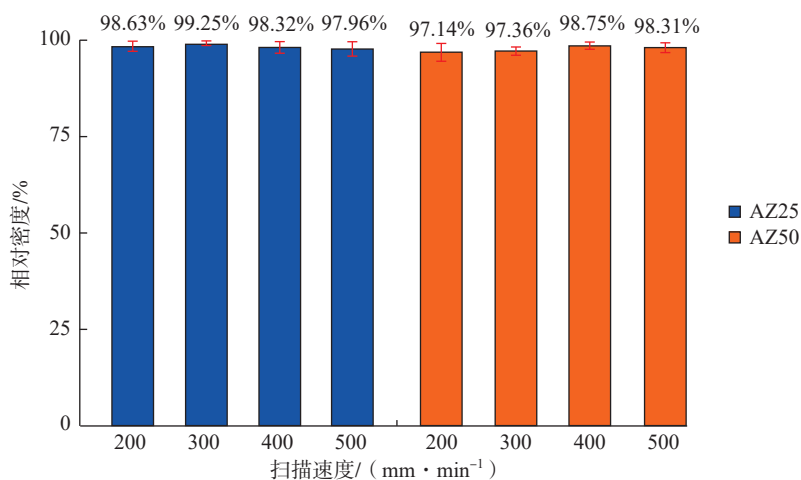


图5 成形样件相对密度

Fig.5 Relative density of fabricated samples

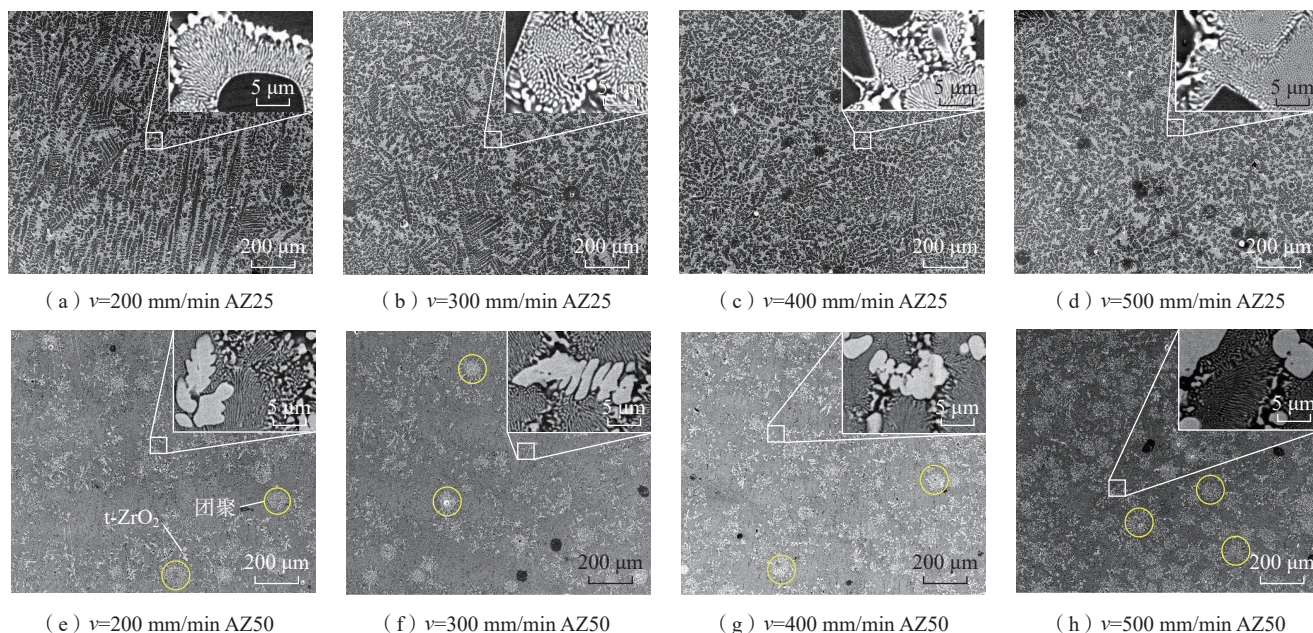


图6 扫描速度工艺优化成形样件微观组织

Fig.6 Scanning speed process optimization for sample microstructures

逐渐减弱,直至高速扫描条件下(400 mm/min、500 mm/min), $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  初生相定向生长特性几乎消失,生长方向随机。另一方面扫描速度的提高会加快凝固速率,使初生相一次枝晶臂长度尺寸逐渐降低,晶粒逐渐变小,彼此之间分布更加紧密,起到一定晶粒细化的作用<sup>[24-25]</sup>。如图6(e)和(f)所示,在AZ50样件中,微观组织特征为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  共晶基体上离散分布着 $\text{t-ZrO}_2$  相。其中,共晶组织呈菌落分布特征, $\text{t-ZrO}_2$  相多数分布在共晶组织边界处。同时,还可以明显看到组织中出现了部分 $\text{ZrO}_2$  团聚的现象,且在扫描速度不断提高的过程中,团聚现象越来越显著。如前文所述,扫描速度逐渐提高,输入熔池的能量密度降低,能够提供给粉末熔化的能量减少。另外, $\text{ZrO}_2$  对于 $\text{Al}_2\text{O}_3$  来说有更高的熔点,较低的能量密度不能使同轴输送的 $\text{ZrO}_2$  粉末充分熔化,较快的凝固速度又阻碍了溶质的充分扩散,所以造成了组织中部分 $\text{ZrO}_2$  团聚的现象。

如图7(a)和(b)所示,AZ25和AZ50的显微硬度随扫描速度的提高均呈现先增加后略微下降的变化趋势,在200 mm/min的扫描速度下,两组样件的显微硬度均较低,随着扫描速度的提高,AZ25的显微硬度在 $V=400$  mm/min时达到最高,为1826.94HV,而AZ50在 $V=300$  mm/min时达到最高,为1822.71HV。如图7(c)和(d)所示,AZ25断裂韧性在 $3.07\sim 3.46$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  范围内变化,AZ50样件由于 $\text{ZrO}_2$  质量分数的增加,材料本身较高的韧性及其内部存在的相变增韧机制使得其断裂韧性高于AZ25,断裂韧性在 $3.86\sim 4.19$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  范围内变化。除了材料复合成分外,力学性能还会受到晶粒尺寸及组织内部缺陷程度的影响<sup>[26]</sup>。在低速扫描时,凝固过程缓慢导致 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  一次枝晶臂较长,扫描速度的提高加速了凝固过程,使

得 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  初生相来不及长大,晶粒尺寸较小,这有利于其显微硬度的提高。晶粒尺寸减小,出现了更多的相界,裂纹在界面处偏转后继续扩展需要更多的裂纹扩展能,这对裂纹扩展起到一定的阻碍作用,进而提高了复合陶瓷的断裂韧性。随着扫描速度的提高,熔池的凝固速率加快,气体从熔池中逸出的时间缩短,同时扫描速度的提高减少了输入熔池的能量,使得熔池的温度降低,熔体的黏度上升,也不利于气体的逸出,熔池中残留的气体形成孔隙<sup>[23]</sup>。此外在高扫描速度下(400 mm/min、500 mm/min),单位

时间内的能量输入减少,熔池中未熔粉末增多,使AZ25和AZ50断裂韧性均有所降低。

## 2.2 变扫描速度成形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 梯度陶瓷

在确定各复合陶瓷最优扫描速度的基础上(表2和图8(a)),利用LDED进行了25-AZ变扫描速度优化成形,样件由 $\text{Al}_2\text{O}_3$  侧沉积至AZ25过渡区时,颜色由灰白色转变为乳白色,并且沿沉积方向梯度样件的直径尺寸先增大后减小(图8(b))。这主要是因为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  复合陶瓷熔体在其共晶成分下黏度最小,流动性

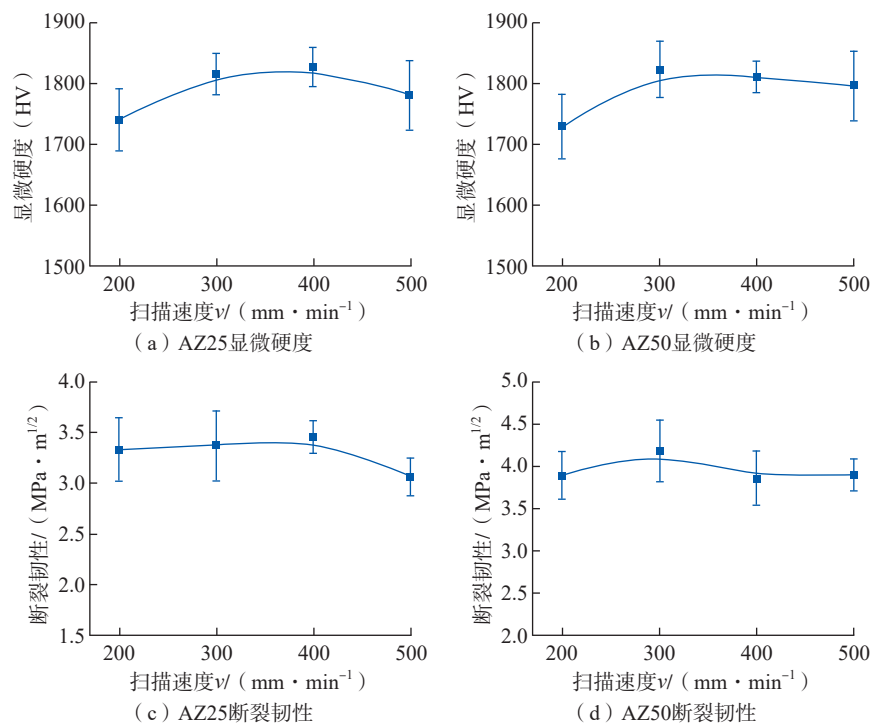


图7 不同扫描速度下样件力学性能分布

Fig.7 Distribution of mechanical properties of samples at different scanning speeds

表2 变扫描速度成形25-AZ梯度构件工艺参数

Table 2 Process parameters for fabricating 25-AZ gradient components with variable scanning speed

复合比例(质量分数)/%	沉积层数	扫描速度/( $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	其他参数
100 $\text{ZrO}_2$ (AZ100)	4	500	$P=275$ W; $\Delta Z=0.4$ mm
25 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +75 $\text{ZrO}_2$ (AZ75)	15	500	
50 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +50 $\text{ZrO}_2$ (AZ50)	15	400	
75 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +25 $\text{ZrO}_2$ (AZ25)	15	350	
100 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (AZ00)	15	300	

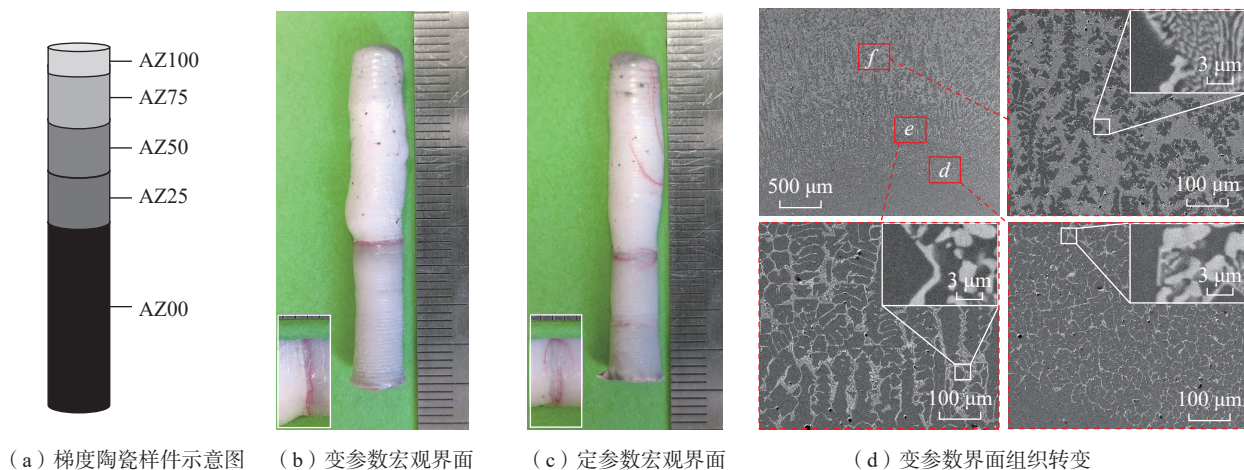


图8 25-AZ界面特征

Fig.8 Characteristics of the 25-AZ interface

较好,沿沉积方向随着  $ZrO_2$  质量分灵敏逐步升高,过渡区的  $Al_2O_3-ZrO_2$  共晶组分比例先增多后减少,因此熔体流动性的变化导致熔池尺寸的差异,使得最终成形的  $Al_2O_3-ZrO_2$  梯度陶瓷沿沉积方向的尺寸先增大后减小<sup>[27]</sup>。成形样件过渡界面处宏观裂纹缺陷得到抑制,如图8(b)和(c)所示。界面处微观组织实现了自纯  $Al_2O_3$  侧开始经历离异共晶(图8(d)中区域d)、亚共晶(图8(d)中区域e)逐渐向梯度区第1层AZ25(图8(d)中区域f)的平滑过渡。定参数成形25-AZ在梯度区高  $ZrO_2$  含量位置上出现了宏观纵向裂纹。一方面是  $ZrO_2$  对裂纹的敏感性<sup>[6]</sup>,另一方面是扫描速度较低时,熔池凝固速率慢,样件内部出现较大的温度梯度,导致样件容易开裂。因此变参数工艺提高了该区域的成形扫描速度,有效地抑制了宏观裂纹的出现,如图8(d)中区域d所示。

如图9所示,变参数成形25-AZ的微观组织演变过程也是自纯  $Al_2O_3$  侧开始经历亚共晶-共晶-过共晶组织向纯  $ZrO_2$  过渡。其中在亚共晶区域(图9(a)) $\alpha-Al_2O_3$  初生相定向生长倾向明显,一次枝晶臂较长,这表明在AZ25区域采用的350 mm/min的扫描速度是合适的,有助于消除组织缺陷,进而充分发挥该区域中复合陶瓷

材料的性能。在共晶区域(图9(b))主要为沿沉积方向的柱状晶团组织,柱状晶团内部为典型的棒状或者层片状共晶组织。在过共晶区域(图9(c)),为了抑制裂纹采用较高的扫描速度,  $t-ZrO_2$  相没有出现严重的团聚问题,而是相对均匀地分布在共晶组织基体上,这主要是由于高速扫描过程中,未完全散失的热量为新一层的沉积提供了能量基础,使得  $ZrO_2$  粉末熔化的相对较充分,过共晶区域未出现明显  $t-ZrO_2$  团聚现象。

相较于定参数成形,变参数成形25-AZ样件力学性能数值分布范围

更大(图10),随着样件内部材料由纯  $Al_2O_3$  逐渐过渡到纯  $ZrO_2$ ,显微硬度从2020HV逐渐降低至1524HV,断裂韧性由  $2.76 MPa \cdot m^{1/2}$  逐步提高至  $4.67 MPa \cdot m^{1/2}$ 。样件梯度区各成分比例采用了各自最佳的扫描速度,这对于抑制组织缺陷进而提升材料力学性能有很大的助益。扫描速度优化后, AZ25的弯曲强度可达203.64 MPa, AZ50的弯曲强度可达132.52 MPa。恒工艺条件成形的AZ25样件纯  $Al_2O_3$  与梯度区过渡界面处结合强度为160.19 MPa,通过优化后的变扫描速度成形AZ25梯度

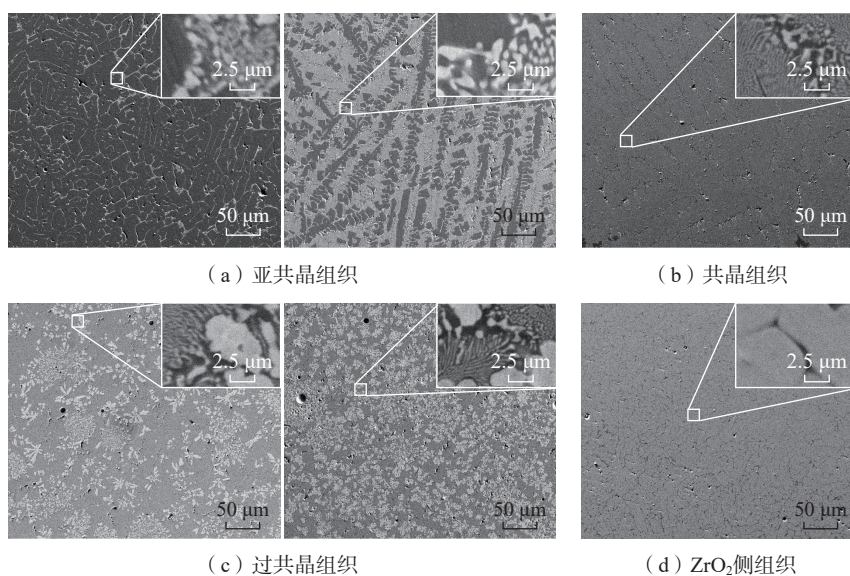


图9 变参数成形25-AZ梯度构件微观组织演变

Fig.9 Microstructure evolution of 25-AZ fabricated with variable parameter

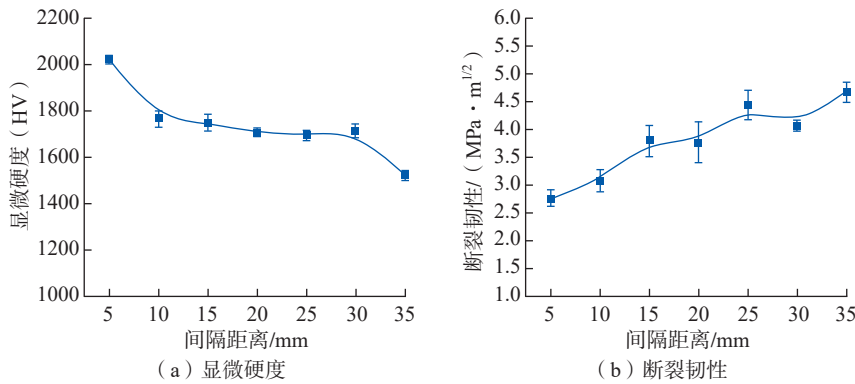


图 10 变参数成形 25-AZ 力学性能

Fig.10 Mechanical properties of 25-AZ fabricated with variable parameter

陶瓷样件弯曲强度可达 194.42 MPa, 提升约 21.37%。这主要是因为变扫描速度成形工艺对纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与梯度区过渡界面处的宏观裂纹起到有效的抑制(图 8 (b)和(c)),由式(4)<sup>[13]</sup>可知,结合界面处裂纹尺寸的改善对提高梯度样件的弯曲强度有积极的作用。因此变扫描速度成形工艺能够突破恒工艺成形的技术局限性,有助于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 梯度陶瓷构件综合力学性能的提升。

$$a_c = \frac{1}{\pi} \left( \frac{K_{IC}}{Y\sigma_f} \right)^2 \quad (4)$$

式中, $a_c$ 为临界缺陷尺寸; $Y$ 是几何因子。

### 3 结论

(1)复合陶瓷的组分和成形工艺参数均会影响样件的开裂情况。由于 ZrO<sub>2</sub> 对裂纹的敏感性,当 ZrO<sub>2</sub> 含量较高时,样件开裂现象明显,随着扫描速度的提高,加快了熔池的凝固,使样件整体温度梯度降低,内应力减小,复合陶瓷样件的开裂问题得到有效缓解。

(2)在较低的扫描速度下(200 mm/min、300 mm/min), $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 初生相定向生长明显;随着扫描速度的提高, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 定向生长的倾向减弱,并且一次枝晶臂尺寸减小,使晶粒细化。同时随着扫描速度的增加,各比例复合陶瓷样件的显微硬度和断裂韧性均呈现先升高后下降的趋势。

(3)采用各组分的最佳扫描速度进行变参数成形 25-AZ,相比定参数成形,样件宏观纵向裂纹得到抑制,微观过渡界面处的裂纹缺陷得到有效缓解。由于界面处宏微观缺陷的改善,结合界面处抗弯强度也由 160.19 MPa 提高至 194.42 MPa,提升约 21.37%。同时采用变扫描速度成形工艺有利于 25-AZ 中各组分性能的充分发挥,样件力学性能分布范围更大,随着样件沿沉积方向由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐步过渡至 ZrO<sub>2</sub>,显微硬度从 2020HV 逐步下降至 1524HV,断裂韧性由 2.76 MPa·m<sup>1/2</sup> 逐步提高至 4.67 MPa·m<sup>1/2</sup>。

### 参考文献

- [1] SARATHCHANDRAD T, KANMANI SUBBU S, VENKAI AH N. Functionally graded materials and processing techniques: An art of review[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(10): 21328-21334.
- [2] U D U P A G, R A O S S, GANGADHARAN K V. Functionally graded composite materials: An overview[J]. Procedia Materials Science, 2014, 5: 1291-1299.
- [3] MÜLLER E, DRAŠAR Č, SCHILZ J, et al. Functionally graded materials for sensor and energy applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 362(1-2): 17-39.
- [4] SARKAR P, DATTA S, NICHOLSON P S. Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition[J]. Composites Part B: Engineering, 1997, 28(1-2): 49-56.
- [5] PETIT C, MONTANARO L,

PALMERO P. Functionally graded ceramics for biomedical application: Concept, manufacturing, and properties[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 15(4): 820-840.

[6] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2004.

ZHOU Yu. Ceramic materials[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2004.

[7] HUANG C, CHEN Y L. Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> functionally graded materials[J]. Ceramics International, 2016, 42(11): 12946-12955.

[8] NAEBE M, SHIRVANIMOGHADDAM K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties[J]. Applied Materials Today, 2016, 5: 223-245.

[9] WU D J, YU X X, ZHAO Z Y, et al. Direct additive manufacturing of TiC<sub>p</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> eutectic functionally graded ceramics by laser directed energy deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(6): 2718-2723.

[10] ZHAO D K, WU D J, NIU F Y, et al. Heat treatment of melt-grown alumina ceramics with trace glass fabricated by laser directed energy deposition[J]. Materials Characterization, 2023, 196: 112639.

[11] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, et al. One-step additive manufacturing and microstructure evolution of melt-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramics by laser directed energy deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3547-3558.

[12] HUANG Y F, WU D J, ZHAO D K, et al. Process optimization of melt growth alumina/aluminum titanate composites directed energy deposition: Effects of scanning speed[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101210.

[13] ZHAO D K, WU D J, SHI J, et al. Microstructure and mechanical properties of melt-grown alumina-mullite/glass composites fabricated by directed laser deposition[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(1): 75-93.

[14] HUANG Y F, WU D J, ZHAO D K, et al. Investigation of melt-growth alumina/aluminum titanate composite ceramics prepared by directed energy deposition[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2021, 3(3): 035101.

[15] WU D J, SHI J, NIU F Y, et al. Direct additive manufacturing of melt growth Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> functionally graded ceramics by laser directed energy deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2957-2973.

[16] YADAV S, JINOOP A N, SINHA N,

et al. Parametric investigation and characterization of laser directed energy deposited copper-nickel graded layers[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 108(11-12): 3779-3791.

[17] NAM S, CHO H, KIM C, et al. Effect of process parameters on deposition properties of functionally graded STS 316/Fe manufactured by laser direct metal deposition[J]. Metals, 2018, 8(8): 607.

[18] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Laser metal deposition of Ti6Al4V/TiC composites using optimized process parameters[J]. Lasers in Engineering, 2016, 35: 139-150.

[19] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Laser metal deposition of functionally graded Ti6Al4V/TiC[J]. Materials & Design, 2015, 84: 402-410.

[20] NIIHARA K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics[J]. Journal of Materials Science Letters, 1983, 2(5): 221-223.

1983, 2(5): 221-223.

[21] QI H A, MAZUMDER J, KI H. Numerical simulation of heat transfer and fluid flow in coaxial laser cladding process for direct metal deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(2): 024903.

[22] BECHER P F. Slow crack growth behavior in transformation-toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1983, 66(7): 485-488.

[23] 散俊德.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合陶瓷直接激光沉积[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.

SAN Junde. Directed laser deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composite ceramics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[24] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.

[25] 傅恒志, 郭景杰, 刘林, 等. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

FU Hengzhi, GUO Jingjie, LIU Lin, et

al. Directional solidification and processing of advanced materials[M]. Beijing: Science Press, 2008.

[26] ZHANG J, SU H J, SONG K, et al. Microstructure, growth mechanism and mechanical property of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based eutectic ceramic in situ composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(7): 1191-1198.

[27] 张焱磊. 激光近净成形  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  共晶陶瓷工艺基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.

ZHANG Yaolei. Technology foundation of laser engineered net shaping of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  eutectic ceramic[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.

通讯作者: 牛方勇, 副教授, 博士生导师, 博士, 研究方向为熔体自生陶瓷激光增材制造、高性能金属及其复合材料构件增材制造及增材修复、高性能合金激光焊接/电弧焊接等领域。

## Effect of Scanning Speed on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Gradient Ceramics Fabricated by Laser Directed Energy Deposition

WU Dongjiang<sup>1</sup>, YU Xuexin<sup>1</sup>, LÜ Weijie<sup>1</sup>, SHI Jing<sup>2</sup>, YOU Zhulin<sup>3</sup>, MA Guangyi<sup>1</sup>, NIU Fangyong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High-Performance Precision Manufacturing, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Kingsemi Limited Liability Company, Shenyang 110169, China;

3. Unit 95939 of the Chinese People's Liberation Army, Cangzhou 061736, China)

**[ABSTRACT]** Functional gradient ceramics (FGC) are novel ceramic materials that integrate structure and function, enabling the material's composition and properties to continuously vary as needed. FGCs have broad application prospects in fields such as aerospace and biomedical engineering. Laser directed energy deposition (LDED) technique overcomes the obvious limitations of conventional preparation methods in terms of sintering deformation and transition interfaces, which achieves regionally controllable properties of FGCs. However, optimizing the performance of different components simultaneously through constant parameter fabrication is not feasible. Therefore, the effect of scanning speed on the composite ceramic materials with various proportions in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  gradient ceramics was investigated. By determining the optimal scanning speed for each composite ceramic, the optimal fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  gradient ceramics with variable parameters was achieved. The results show that under low scanning speed conditions (200 mm/min, 300 mm/min), the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  columnar crystals exhibit obvious growth orientation tendency, and macroscopic cracks are apparent in composite ceramics with high  $\text{ZrO}_2$  content. The gradual increase of scanning speed helps to reduce the grain size and thus improve the mechanical properties of the fabricated sample, but too high scanning speed leads to more internal defects and decreases the performance. The variable scanning speed fabricating process effectively suppresses the macroscopic cracks with high  $\text{ZrO}_2$  content in the gradient region. In addition, the macro and micro cracking defects at the bonding interface of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  gradient ceramics with constant parameters are improved. The flexural strength at the transition interface of optimally manufactured  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  gradient ceramics is improved by 21.37%.

**Keywords:** Laser; Additive manufacturing (AM); Functionally graded materials (FGM); Ceramics; Variable parameter manufacturing

(责编 阳光)