第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200312

冻结水玻璃陶瓷浆料选区激光固化增材制造方法

张 耿[1]，郭俊德[1]，茹 岚[1]，陈 桦[2]

(1. 西安工业大学机电工程学院，西安 710021；2. 精密与超精密加工及测量国家地方联合工程研究中心，西安 710021)

摘 要：针对浆料基陶瓷增材制造的支撑问题，提出冻结浆料选区激光固化新方法，以水玻璃作为黏结剂配制陶瓷浆料，采用冷冻板整体冻结料层建立固体支撑，利用水玻璃受热失水效应固定陶瓷颗粒，最后在水中融化去除支撑材料。研究固含量、激光功率、扫描速率、扫描间距等因素对固化线、面、体尺寸形貌的影响规律，制得压缩强度 29.4 MPa、抗弯强度 2.53 MPa 的坯体，以及厚度 130 μm、跨度 60 mm 的薄壁结构。新方法具有固体支撑建立和去除效率高的特点，加工的薄壁、悬臂结构不易变形，在快速铸造领域具有应用前景。

关键词：增材制造；陶瓷；激光固化；水玻璃；铸造；冻结
中图分类号：TH16　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1886–07
网络出版时间：2020–10–13



Selective Laser Curing Additive Preparation of Frozen Water Glass Ceramic Slurry

ZHANG Geng[1], *GUO Junde*[1], *RU Lan*[1], *CHEN Hua*[2]
(1. School of Mechatronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China;
2. National and Local Joint Engineering Research Center for Precision and Ultra Precision Machining and Measurement, Xi'an 710021, China)

Abstract: In view of the support problem of slurry based ceramic additive preparation, a novel method of selective laser curing of frozen slurry was proposed. Water glass was used as a binder to prepare ceramic slurry, the whole slurry layer was frozen by cryoplate in order to establish a solid support, the dehydration effect of water glass heated was used to fix ceramic particles, and the frozen support materials were melted in water. The effects of solid content, laser power, scanning speed and scanning distance on the size and morphology of curing line, surface and body were investigated. A green body with a compressive strength of 29.4 MPa, a bending strength of 2.53 MPa, and a thin-wall structure with the thickness of 130 μm and span of 60 mm was prepared. This proposed method has the characteristics of high efficiency of solid support establishment and removal, and the processed thin-wall and cantilever structure is not easy to deform, thus having a promising application potential in the field of rapid casting.

Keywords: additive preparation; ceramic; laser curing; water glass; casting; frozen

陶瓷增材制造(ceramic additive manufacturing，C-AM)在生物医疗、环保过滤、航空航天等领域具有广泛的应用前景[1]，但陶瓷材料固有的高熔点、低导热、抗热振性差和物理化学性能稳定等特性，使 C-AM 发展相对缓慢。

常见的 C-AM 按材料状态可分为粉末和浆料。粉末基 C-AM，如选区激光烧结/熔融(selective laser sintering/melting，SLS/M)[2–3]、立体喷墨打印(three-dimensional printing，3DP)[4]等，存在粉末材料流动性差、铺料密度低等问题，造成材料不易扩散，严重影响制件组织结构均匀性、致密度和表面质量。相对于粉末材料，浆料具有更好的流动性和分散性，有助于改善内部组织结构和成形精度，从而提高制件的表面质量和机械性能[5–6]，因此，国内外报道了多种浆料基 C-AM 方法。三维挤出堆积成形法，如直接墨水书写(direct ink writing，DIW)[7]、

收稿日期：2020–05–02。　修订日期：2020–07–06。
基金项目：陕西省自然科学基础研究计划(2020JQ–812)；陕西省教育厅专项科研计划项目(20JK0673)。
第一作者：张 耿(1987—)，男，博士，讲师。

Received date: 2020–05–02.　**Revised date:** 2020–07–06.
First author: ZHANG Geng (1987–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: ggeng1987@163.com

冻结挤出制造(freeze form extrusion fabrication，FEF)[8]和陶瓷/茨烯三维挤出(3D ceramic/camphene-based extrusion，3D-Ex)[9]等，挤出的材料丝缺乏支撑，坯体易因重力因素产生变形，难以加工复杂结构零件。浆料激光选区固化法，如光固化(stereolithography，SL)[10]、陶瓷激光凝胶(ceramic laser gelling，CLG)[11]等，流动性浆料的支撑效果不佳，仍需为易变形结构设计、加工专门的支撑结构。为了解决浆料支撑性差的问题，学者们提出“先整层固化-再选区成形”的方法，如陶瓷激光熔覆(ceramic laser fusion，CLF)[12]，陶瓷激光烧结(ceramic laser sintering，CLS)[13]、分层浆料沉积(layer-wise slurry deposition，LSD)[14]、激光选区扫描凝胶料层(selective laser scanning the gelled layer，SLSG)[15]和选区激光烧除(selective laser burn-out，SLB)[16]等，在激光选区扫描前，先将当前的浆料层干燥固化，利用失水效应建立起牢固的支撑，以此提高坯体的加工稳定性。通过整层干燥建立的固体支撑存在建立和去除效率低的缺点。

提出一种基于冻结浆料的增材制造方法，利用冻结浆料为坯体提供牢固支撑，具有固体支撑建立和去除效率高的优点。

1　实验

1.1　材料

陶瓷浆料由 α-Al_2O_3 粉末(中位粒径 D_{50}=0.3 μm，山东佰仟)和水玻璃溶液(黏结剂，模数 3.1~3.4，SiO_2≥26%(质量分数)，Na_2O≥8.2%，广州穗欣)组成。配制固含量分别为 30%、40%、50%的浆料 A、B、C，采用行星式球磨机(型号：QM-3SP，新诺仪器，上海)在充分混合 4 h(球磨罐公转速率 200 r/min，自转速率 500 r/min)，采用真空除泡机除泡 15 min。

1.2　原理

新方法工艺原理如图 1 所示：(a) 料仓保持低速搅动避免浆料沉降，通过蠕动泵进行供料，采用刮片在工作台上铺设一层陶瓷浆料，厚度由升降台控制；(b) 采用冷冻板自上而下接触浆料层，使其快速冻结；(c) 采用 CO_2 激光选区固化冻结料层，构建 2D 图形；(d) 工作台下降一层，加工室始终保持低温，维持已加工层的冻结状态；(e) 重复步骤 a–d，得到被冻结浆料包裹的 3D 生坯；(f) 将整个工件放入水中，融化去除作为支撑材料的冻结浆料，得到 3D 陶瓷生坯。

1.3　样品表征

用 NDJ-1E 型旋转黏度计分析浆料 A、B、C 的表观黏度，测试条件：剪切速率 200~1 200 r/min。将纯水玻璃溶液以及浆料 A、浆料 B、浆料 C 在恒温冰箱中冷却至–25 ℃凝固，采用表 1 所示的激光功率 P、扫描速率 V、扫描间距 H 等工艺参数进行激光扫描固化实验，并以液态水玻璃作为对照。将激光扫描样品放入水中融化清洗 10 min，然后置于空气中自然干燥。用 VEGA-II XMU 型扫描电子显

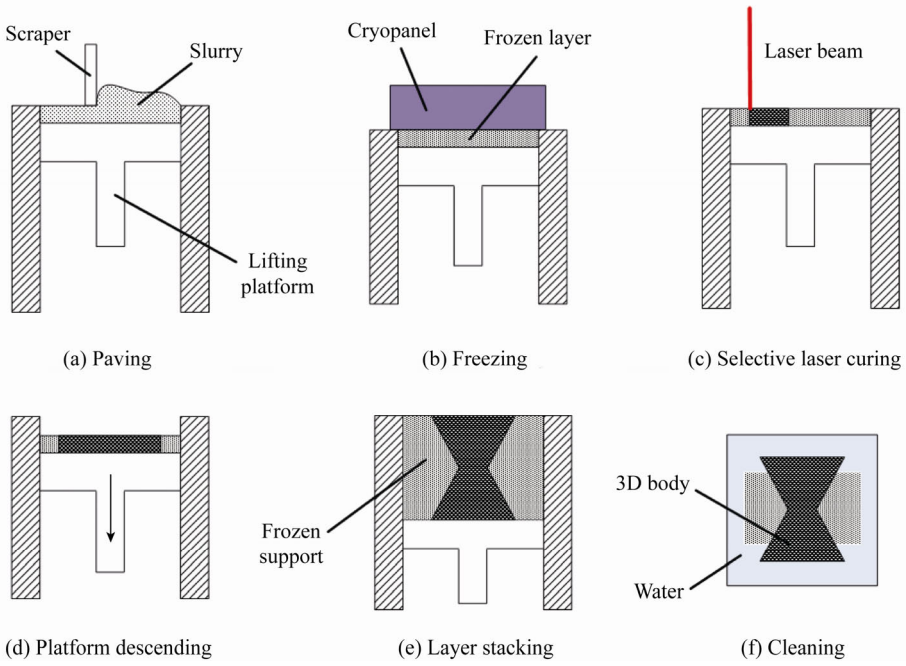


图 1　新型 C-AM 方法加工原理图

Fig. 1　Schematic diagram of new C-AM process

微镜、OLYMPUS-CX31 型生物显微镜分析激光固化线尺寸形貌，研究冻结材料激光扫描固化特性，确定合理的工艺参数。采用–50 ℃冷冻板逐层冷冻并开展增材制造实验，用 TC3100 型导热率测试仪分析样件的导热率，测试条件：温度 19 ℃，湿度 12% RH。采用体积质量法测量样品的密度。用 CTM2500 型微机控制电子万能试验机分析室温下坯体样块(长×宽×高=15 mm×15 mm×15 mm)沿冷冻方向的压缩强度，以及抗弯强度(样块尺寸：长×宽×高=40 mm×20 mm×6 mm)，加载速率为 0.5 mm/min。

表 1 材料配比及实验参数

Table 1 Material ratio and experimental parameters

Material (*w*(Solid content))	Processing parameters
Liquid water glass (0%)	*P*=30 W, *V*=100 mm/s
Frozen water glass (0%)	*P*=30 W, *V*=100 mm/s
A (30%)	*P*=30 W, *V*=100 mm/s
B (40%)	*P*=30 W, *V*=100 mm/s
C (50%)	*P*=30–41 W, *V*=50–200 mm/s, *H*=200–300 μm

P—Laser power; *V*—Scanning speed; *H*—Scanning distance.

2 结果与讨论

2.1 水玻璃陶瓷浆料流变性分析

图 2 为不同剪切速率下水玻璃陶瓷浆料表观黏度的变化曲线。由图 2 可见，浆料在较低的剪切速率范围内，黏度基本保持恒定，说明浆料受到的剪切应力和剪切速率接近成正比；当剪切速率超过 400 r/min 时，随着剪切速率增加，表观黏度迅速下降，曲线呈现出明显的“剪切变稀”效应；当剪切速率超过 1 000 r/min 时，流体曲线趋于平稳，符合非牛顿假塑性流体特征。

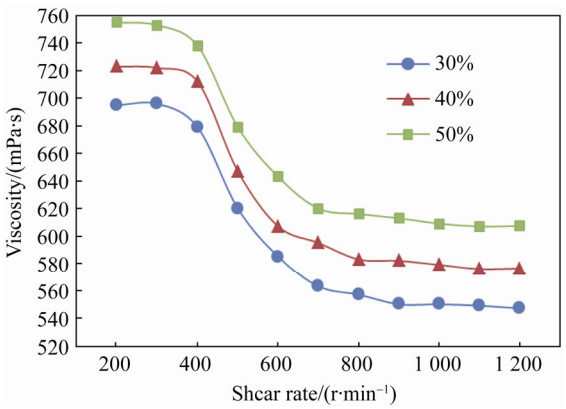


图 2 剪切速率对不同固含量水玻璃陶瓷浆料黏度的影响

Fig. 2 Effect of shear rate on viscosity of water glass ceramic slurry with different solid content

固含量是影响陶瓷浆料黏度的重要因素。随着固相含量的提高，陶瓷颗粒间距变小，颗粒间的碰撞和摩擦加剧，使浆料的表观黏度增大。

2.2 冻结水玻璃溶液激光固化机理

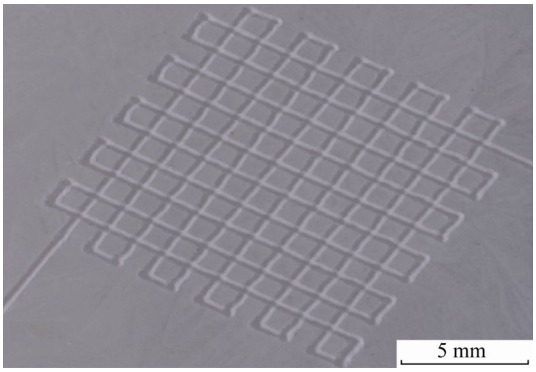
水玻璃是一种水溶性无机黏结剂，化学式为 $Na_2O{\cdot}mSiO_2$，受热脱水时产生大量气泡，同时发生缩聚反应生成 Si—O—Si 键，最终形成不溶于水的包含发泡结构的固化物。

水玻璃溶液受激光扫描形成固化线，但剧烈的失水反应造成烧蚀、飞溅等现象；流动性材料加工稳定性差，且固化形成的固液界面应力使材料固化不均、易变形，固化物难以取出测量。冻结水玻璃溶液固化过程不存在固液界面应力，且激光扫描过程无飞溅发生，可有效支撑和稳固固化区域，材料固化均匀，冻结支撑材料可在水中快速的融解去除，如图 3a~图 3b 所示。图 3c 和图 3d 分别为激光固化线上表面(靠近激光源一侧)和下表面的形貌。激光扫描产生的气体无法向周围的冻结区域扩散，只能向材料上表面逃逸，从而形成大量的气体通道，最终在固化后形成下表面多孔、上表面发泡的特殊结构。

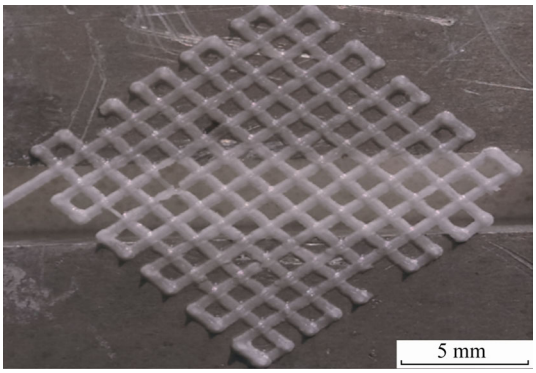
2.3 固含量对激光固化特性的影响分析

冻结水玻璃陶瓷浆料激光扫描固化线截面形貌。其中：*D* 为固化线厚度；*W* 为固化线宽度。由图 4 可见，由于激光束的能量呈 Gaussian 分布，光斑中心高密度能量使材料中的冰晶直接气化，水玻璃还未充分缩合固化就被迅速逃逸的气态水吹出，无法被黏结的陶瓷颗粒也一起被冲出，形成激光切割槽，随着激光入射深度的增加，能量开始衰减，激光气化趋于缓慢，气态水逃逸的速度降低，水玻璃得以充分缩合固化，并将陶瓷颗粒黏结固定。离激光光斑中心越远的区域能量密度越低，相应的激光作用深度越小，因此，冻结浆料的激光固化线截面轮廓形状近似高斯曲线。

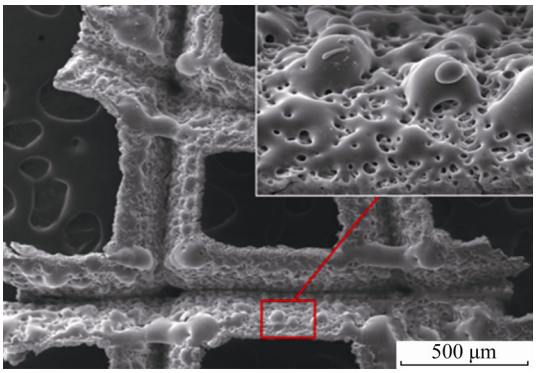
固含量对激光固化特性的影响如图 5 所示。在激光加工参数不变的情况下，随着陶瓷浆料固含量的增加，激光固化线的厚度减小，而固化线的宽度反而增加。激光在入射过程中由于陶瓷浆料中陶瓷颗粒的存在，使激光在陶瓷浆料传播过程中发生散射、折射、反射等现象，使部分激光偏离原来传播方向，同时增加了激光沿入射方向的衰减。固含量增大时，激光的散射、折射和反射等现象增强，造成激光沿入射方向的衰减增大，导致固化线厚度减小；这些偏离了传播方向的散射激光使扫描线两侧的水玻璃受热失水固化，导致固化线宽度增大。



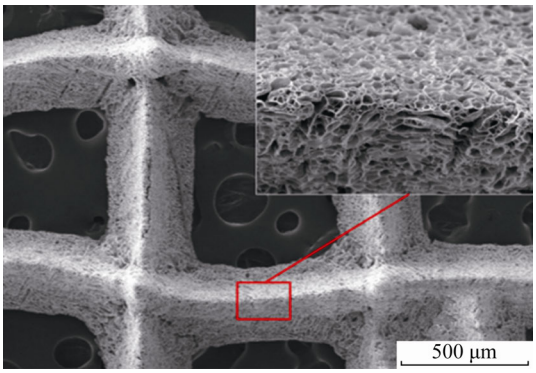
(a) Laser scanning on frozen water glass solution



(b) Remove frozen support by melting in water



(c) SEM image of the upper surface of laser cured line



(d) SEM image of the lower surface of laser cured line

图 3　冻结水玻璃溶液激光选区固化

Fig. 3　Selective laser curing of frozen water glass solution

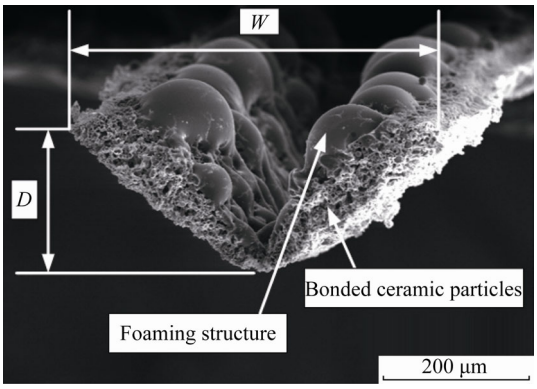


图 4　冻结水玻璃浆料激光固化线截面 SEM 照片

Fig. 4　Section SEM of laser cured line of frozen water glass slurry

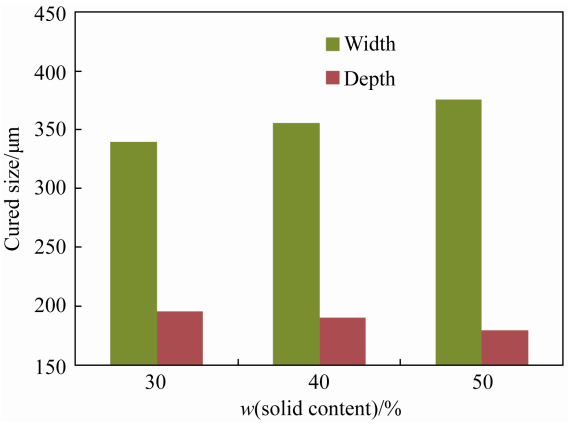


图 5　浆料固含量对固化线宽度、深度的影响

Fig. 5　Effect of solid content on the depth and width of laser curing

2.4　激光工艺参数对固化特性的影响分析

采用 50%固含量陶瓷浆料进行实验，激光功率 P、扫描速率 V、固化线厚度 D、固化线宽 W 之间的关系如图 6 所示。由图 6 可见，增大激光功率或

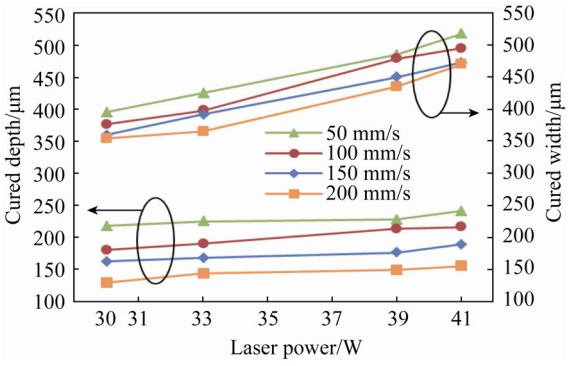


图 6　激光加工参数对固化线深度、宽度的影响

Fig. 6　Effect of laser processing parameters on the depth and width of laser curing

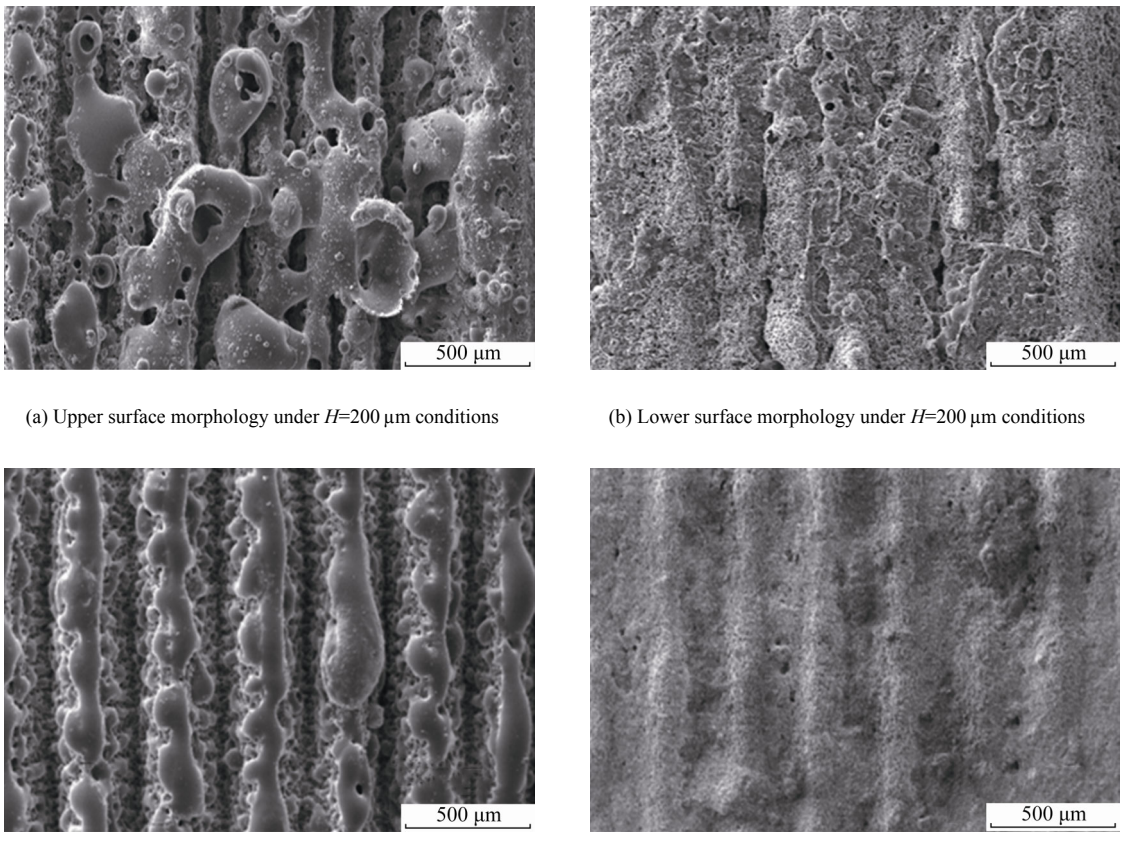
减小扫描速度可提高激光能量密度，光斑各区域温度均相应升高，从而使固化深度和宽度增大。本研究采用的料层厚度为 200 μm，为使层间可充分衔接，初步选择固化深度略大于料层厚度的激光参数：*P*=30 W、*V*=50 mm/s。

合适的扫描间距可使相邻固化线达到理想的衔接状态，从而形成平整的固化面。当单条固化线的厚度为 *D*、宽度为 *W* 时，必然存在最佳的扫描间距 *H*[17]满足：

$$H = 2 \times \left[\frac{r_i^2}{2} \arcsin \frac{W}{2r_i} - \frac{W}{4}(r_i - D) \right] \quad (1)$$

固含量 50%、*P*=30 W、*V*=50 mm/s 时，实验测得：*D*=217.5 μm、*W*=395.21 μm，计算可知，理论最佳 *H*=284.54 μm。分别采用扫描间距 *H*=200、300 μm 进行实验。结果表明：*H*=200 μm 时激光能量密度过剩，导致固化线之间过度衔接，造成上表面发泡进一步长大、融合、破裂，固化面的平整性和均匀性较差，如图 7a~图 7b 所示；*H*=300 μm 时，相邻扫描线上的发泡结构均匀的联合在一起，未发生破裂现象，整个固化上表面呈规律的波浪状发泡结构，下表面得到显著改善，如图 7c~图 7d 所示。

固含量 50%、料层厚度 200 μm、*P*=30 W、*H*=300 μm 条件下，分别采用 50、100 mm/s 和 150 mm/s 3 种扫描速率进行增材制造实验，得到样品 A、样品 B、样品 C 如图 8 所示，性能检测结果如表 2 所示。由表 2 可见，样品 B 表面平整均匀，层间结合紧密，在后续的清洗、干燥过程未产生显著变形，具有最高的压缩强度；样品 A 采用更低的扫描速率，多余的激光能量穿过料层作用于前 1 层，造成层间过度衔接，从而形成不均匀的 2 次发泡结构，导致密度、导热率和强度的降低；样品 C 采用的扫描速率过高，低功率密度激光能量造成层间失水固化程度低，层间不能紧密衔接，未充分固化的冻结材料在清洗时被融化清除，固化层失去支撑后坍陷变形，在最后干燥过程中，残余水玻璃将片层黏结固化在一起，所得样品具有最高的导热率和密度。



(a) Upper surface morphology under *H*=200 μm conditions

(b) Lower surface morphology under *H*=200 μm conditions

(c) Upper surface morphology under *H*=300 μm conditions

(d) Lower surface morphology under *H*=300 μm conditions

图 7 不同扫描间距下的固化面 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of cured surface at different scanning distance

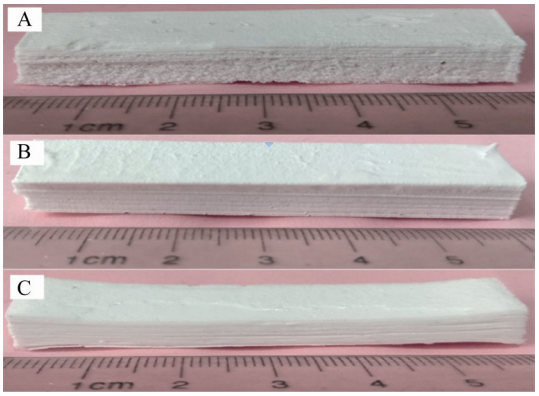


图 8　不同工艺参数成形的长方体陶瓷生坯

Fig. 8　Cuboid ceramic bodies formed by different process parameters

表 2　不同工艺参数成形陶瓷坯体的物理性能

Table 2　Physical properties of ceramic bodies formed by different process parameters

Sample No.	Thermal Conductivity/ $(W\cdot(m\cdot K)^{-1})$	Density/ $(g\cdot cm^{-3})$	Compressive Strength/MPa	Bending Strength/ MPa
A	1.484	1.55	18.6	
B	1.533	1.70	29.4	2.53
C	1.776	1.77	27.1	

样品 B 的三点抗弯强度测定值为 2.53 MPa，与铸造水玻璃陶瓷型壳自然干燥后强度相当。铸造型壳关注抗弯强度，实际生产中采用水玻璃挂浆制壳时，引入的 Na_2O 影响型壳性能，抗弯强度普遍低于 3 MPa，需经过化学硬化、焙烧等后处理进行强化。后续可借鉴传统制壳后处理工艺，提高新方法 3D 打印水玻璃型壳的抗弯强度。

2.5　冻结支撑效果分析

加工了带有悬臂、薄壁特征的样品 D~样品 G，如图 9 所示，其中试样 G 为厚度 130 μm、跨度 60 mm 的薄壁结构坯体。新方法利用冻结浆料为激光固化物提供牢固的固体支撑，可有效避免 3D 坯体的变形。

通过与其他“先整体固化-再选区成形”增材制造方法进行对比分析(表 3)可知，新方法可高效的建立和去除固体支撑：首先，CLF[12]、LSD[14]和 SLSG[15]等方法整层干燥过程比较耗时，这是为了避免过快干燥造成料层的收缩和开裂。冷却凝固法无需考虑料层的变形问题，可实现料层快速凝固；其次，在整层干燥的过程中，氢键和毛细压力的作用使陶瓷颗粒结合的比较紧密，造成固体支撑去除难度大、耗时长。而这些干燥固化的支撑材料在清洗过程中，水分在材料溶解之前被毛细管吸收产生溶胀，这种现象易造成生坯的变形或开裂。冻结支撑材料在水中快速融化去除时体积缩小，且不存在毛细管力，不会产生溶胀现象。

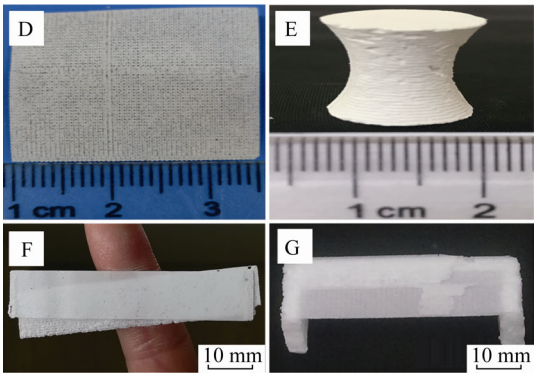


图 9　悬臂、薄壁结构试样

Fig. 9　Samples with cantilever/thin-wall structure

表 3　几种 C-AM 方法固体支撑建立和去除情况对比

Table 3　CoMParison of several ceramic AM processes on solid support's formation and removal.

Process	Forming method	Temperature/℃	Time taken	Removal method
SD	Drying	200	120 s	Dissolving in water or spray rinsing
SLSG	Drying	80		Dissolving in NaOH solvent for 5 h
CLF	Drying		60 s	Ultrasonic vibration in NaOH solvent for 90 min
New method	Freezing	–50	<5 s	Melting in water for a few minutes

新方法以精密铸造中广泛应用的水玻璃作为黏结剂，在快速铸造领域具有应用前景：首先，相对于传统的陶瓷铸型成型方法，省去消失模的设计、加工和去除，以及反复挂浆——干燥的制壳过程，可大大提高型壳成型效率，降低铸造成本；其次，型壳空腔包含大量的薄壁、悬臂结构，可充分发挥新方法优势。

3　结论

新方法利用水玻璃受热失水固化原理成型陶瓷坯体，冻结支撑建立耗时小于 5 s，可有效避免坯体变形，支撑材料可在水中无溶胀的快速融化去除；随着浆料固含量增大，陶瓷颗粒的散射作用增强，造成固化线的宽度增大、厚度减小；激光功率、扫描速率/间距等因素决定了能量密度，直接影响选区固化线、面、体的尺寸形貌、热物性及力

学性能；采用浆料固含量 50%、激光功率 30 W、扫描速率 100 mm/s、扫描间距 300 μm、料层厚度 200 μm 工艺参数，可加工出压缩强度为 29.4 MPa、抗弯强度为 2.53 MPa 的陶瓷坯体，加工的壁厚 130 μm、跨度 60 mm 薄壁结构未产生变形。新方法可用于陶瓷型壳快速成型，在铸造领域具有应用前景。后续将针对发泡结构的控制、坯体的化学硬化和焙烧等技术进行研究，以提高水玻璃浆料 3D 打印型壳的加工质量和力学性能。

参考文献:

[1] 李亚运, 司云晖, 熊信柏, 等. 陶瓷 3D 打印技术的研究与进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 793–805.
LI Yayun, SI Yunhui, XIONG Xinbo, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 793–805.

[2] 李国锐, 吴甲民, 李晨辉, 等. 冷等静压压强对激光选区烧结制备多孔 SiC(w)/Si3N4 陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 782–788.
LI Guorui, WU Jiamin, LI Chenhui, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 782–788.

[3] ZHENG Y, ZHANG K, LIU T T, et al. Cracks of alumina ceramics by selective laser melting[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 175–184.

[4] MOGHADASI M A, DU Wenchao, LI Ming, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 16966–16972.

[5] ZHANG Guangran, CARLONI D, WU Yiquan. 3D printing of transparent YAG ceramics using copolymer-assisted slurry[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 17130–17134.

[6] DING Guojiao, HE Rujie, ZHANG Keqiang, et al. Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography[J]. Ceram Inter, 2020, 46(4): 4720–4729.

[7] DIAO Jingjing, DING Huanwen, HUANG Minqiang, et al. Bone defect model dependent optimal pore sizes of 3d-plotted beta-tricalcium phosphate scaffolds for bone regeneration[J]. Small Methods, 2019: 1900237.

[8] MING C L, DEUSER B K, TANG L, et al. Freeze-form extrusion fabrication of functionally graded materials[J]. CIRP Ann–Manuf Techn, 2012, 61(1): 223–226.

[9] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Macroporous alumina scaffolds consisting of highly microporous hollow filaments using three-dimensional ceramic/camphene-based co-extrusion[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(16): 4623–4627.

[10] DING Guojiao, HE Rujie, ZHANG Keqiang, et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 18785–18790.

[11] LIU F H. Manufacturing porous multi-channel ceramics by laser gelling[J]. Ceram Int, 2011, 37(7): 2789–2794.

[12] TANG H H, LIU F H, LIN W H. Rapid prototyping machine based on ceramic laser fusion[J]. Inter J Adv Manuf Technol, 2006, 30(7): 687–692.

[13] YEN H C, TANG H H. Study on direct fabrication of ceramic shell mold with slurry-based ceramic laser fusion and ceramic laser sintering[J]. Int J Adv Manuf Tech, 2012, 60(9): 1009–1015.

[14] MÜHLER T, GOMES C M, HEINRICH J, et al. Slurry-based additive manufacturing of ceramics[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2015, 12(1): 18–25.

[15] YEN H C. A new slurry-based shaping process for fabricating ceramic green part by selective laser scanning the gelled layer[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(12): 3123–3128.

[16] TANG H H, YEN H C. Slurry-based additive manufacturing of ceramic parts by selective laser burn-out[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(3): 981–987.

[17] 乌日开西·艾依提, 赵万华, 卢秉恒, 等. 基于脉冲微束等离子弧焊的快速成形中的搭接参数[J]. 机械工程学报, 2006, 42(5): 192–197.
WURIKAIXI Aiyiti, ZHAO Wanhua, LU Bingheng, et al. Chin J Mech Eng (in Chinese), 2006, 42(5): 192–197.