

直写成型各向异性实心氧化铝材料的结构与力学性能

朱 凯^{1,2}, 杨道媛³, 郝明选³, 原会雨³

(1. 河南省数控技术工程技术研究中心, 郑州 450000; 2. 河南职业技术学院, 郑州 450000; 3. 郑州大学, 郑州 450001)

摘 要: 直写成型技术有利于成型结构复杂的个性化、定制化产品, 而在成型致密实心结构时存在内部结构的孔隙问题和力学性能的各向异性问题。本研究以 Al_2O_3 为原料, 选用直径为 2.0 mm 的喷嘴进行打印, 当层高设置为 0.8 mm 时(喷嘴直径的 40%), 打印样品内部结构较为致密, 未观察到孔隙的存在, 解决了内部结构孔隙问题; 且此时平行于层间与垂直于层间的力学性能较为接近, 各向异性指数接近 100%, 缓解了力学性能各向异性问题。

关键词: 直写成型; 三维打印; 氧化铝

中图分类号: TQ175.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3152-07

网络出版时间: 2023-09-11



Structure and Mechanical Properties of An-Isotropic Solid Alumina Printed by Direct Ink Writing

ZHU Kai^{1,2}, YANG Daoyuan³, HAO Mingxuan³, YUAN Huiyu³

(1. Henan Numerical Control Technology Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450000, China; 2. Henan Polytechnic, Zhengzhou 450000, China; 3. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Direct ink writing technology is conducive to molding personalized and customized products with complex structures. However, it is easy to produce pores and an-isotropic problems of mechanical properties when printing a dense solid structure. In this paper, Al_2O_3 was used as a raw material and a nozzle with a diameter of 2.0 mm was selected for direct ink writing. The results show that the layer height is 0.8 mm, the internal structure of the printed sample is relatively dense, and no pores appear after writing. Also, the mechanical properties parallel to/perpendicular to the inter-layer are similar, and the anisotropy index is close to 100%, thus alleviating the anisotropy problem of mechanical properties.

Keywords: direct ink writing; 3-dimension printing; alumina

应用于高温工业窑炉领域的耐火件在成型过程中需要制备和架设特殊形状的浇注模具和施工模板, 要求模型尺寸准确、符合设计规范, 模板应有足够的强度和刚度, 使用中不变形。随着市场需求的多元化, 结构复杂的特异形制品需求量不断增加, 特别是单品单件产品, 由于个体之间的差异而造成单件需求量较小, 传统成型方法逐渐难以满足市场需求, 3D 打印技术理论上能够完成任意复杂形状零部件的成型及制作, 减少了因模具制作而带来的开

发周期长、成本高的问题, 有助于快速成型。

目前, 3D 打印技术主要有熔融沉积成型、选择性激光烧结、选择性激光熔化、立体光刻以及直写成型等^[1-6], 其中直写成型技术(DIW)是在室温下打印, 工艺简单, 不需要任何加热或紫外线、激光辐射, 更加经济、便捷, 因此此技术备受瞩目^[7-8]。直写成型技术在成型具有跨越元素的多孔结构时具有很大的优势, 而在成型致密实心结构时仍存在挑战^[9]。从圆柱喷嘴挤出的浆料除了应具有足够的

收稿日期: 2023-07-19。 修订日期: 2023-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51902290), 河南省科技攻关(232102230110)。

第一作者: 朱 凯(1984—), 女, 博士。

通信作者: 杨道媛(1968—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-19. Revised date: 2023-08-05.

First author: ZHU Kai (1984—), female, Ph.D..

E-mail: zhukailj@163.com

Correspondent author: YANG Daoyuan (1968—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: 13213221663@163.com

流动性, 以顺利从喷嘴挤出, 还要具有保持形状、不再流动的弹性特性, 以支撑自身重力及上层挤出丝的压力。因此, 浆料被挤出后剪应力撤销, 圆截面挤出丝表现出的黏弹特性使挤出丝在层间排列和堆积时不可避免的出现孔隙。Le 等^[10]从打印件剖面图中(见图 1)发现有大量规则的孔隙, 经研究发现合适的挤压过程可以减少孔隙的出现, 但没有讨论挤出过程。Paul 等^[11]采用矩形喷嘴代替圆形喷嘴, 使挤出丝与丝间完全接触, 减少孔隙的产生。但在打印复杂形状的三维件时, 特别是在拐弯的地方, 矩形喷嘴打印精度较低。

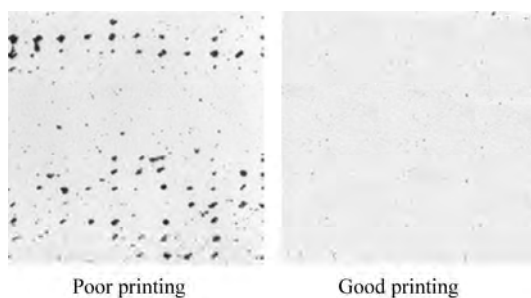


图 1 不同打印参数下样品的剖面图^[10]

Fig. 1 Sectional view of samples printed with different parameters^[10]

由于逐层累积的特性, 直写成型样品产生很多界面。界面一般是受力薄弱部分, 多层界面的引入导致平行于界面方向的强度低于垂直于界面的强度。Le 等^[10]利用掺有粉煤灰和硅灰的 OPC 打印混凝土, 研究发现 3 个相互垂直方向的耐压强度和抗折强度具有方向依赖性。Zareiyan 等^[12]对样品进行不同加载方向的力学性能测试(见图 2a~图 2b), 发现样品有不同的断裂方式(见图 2c), 测得的耐压强度也具有较大差异。Panda 等^[13]也报告了 3D 打印样品的各向异性力学性能特征。

如何能改善内部孔隙和力学性能各向异性问题成为直写成型技术研究的重点。唐世艳等^[14-15]研究发现, 浆料组成和工艺参数的优化对于挤出成型具有重要作用, 作者通过正交试验对层高、成型速度和喷嘴直径等工艺参数进行优化, 最终得出在最佳工艺条件成型后的样品具有最佳形状保持性和表面一致性, 但没有讨论打印参数对内部结构及性能的影响。

本工作以具有高硬度、高强度、耐高温、耐磨性等特性的氧化铝材料为原料, 拟通过对打印参数的优化调整来解决实心致密耐火件的内部孔隙问题和力学性能的各向异性问题。

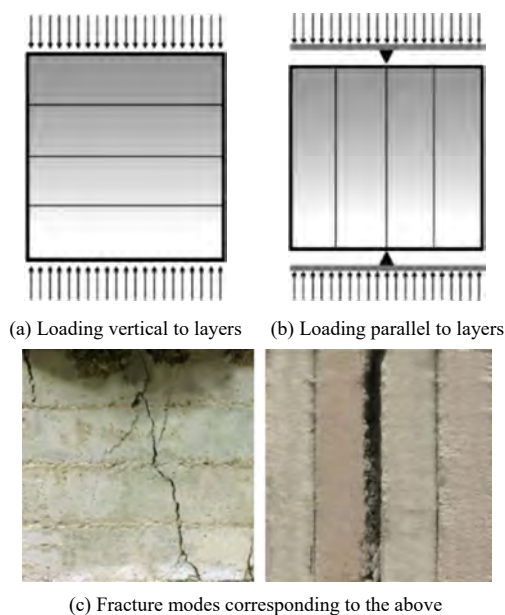


图 2 不同加载方向及其断裂模式示意图^[12]

Fig. 2 Schematic diagram of different loading direction and fracture modes^[12]

1 实验

1.1 原料及试剂

试验原料有: 河南省特耐新材料公司生产的板状烧结刚玉微粉, $d_{50}=10.3\ \mu\text{m}$, $w(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)=99.28\%$, w 为质量分数; Elkem 国际贸易有限公司生产的无定形 SiO_2 微粉, $d_{50}=0.2\ \mu\text{m}$, $w(\text{SiO}_2)=97.5\%$; 分散剂为医药集团化学试剂有限公司生产的六偏磷酸钠, 化学纯。

1.2 浆料配制

在原料 Al_2O_3 的基础上(Al_2O_3 粉末含量 100%), 称取 0.15% 的分散剂(六偏磷酸钠)倒入去离子水中, 用强力电力搅拌机混合 30 min, 使两者充分混合, 制成溶液, 同时采用浓度为 1.0 mol/L 盐酸和 1.0 mol/L 氨水来调节浆料的 pH 值至 6~11; 然后将原料 Al_2O_3 粉末和 SiO_2 微粉(添加量为原料 Al_2O_3 粉末含量的 9%)混合均匀, 再在全方位行星磨机中进行球磨混合; 将混合粉在机械搅拌过程中逐渐加入配制好的溶液, 制成固含量为 63% (体积分数)的浆料; 最后, 在真空下进行消泡处理, 以获得均匀稳定的水基浆料。

1.3 模型设计

用于测试耐压强度的正方体(40 mm×40 mm×40 mm); 用于测试抗折强度的长方体(20 mm×20 mm×90 mm)。

1.4 样品打印与后处理

采用 INNOV-SOURCE, 263 型直写成型系统在

室温下进行打印。选择直径为 2.0 mm 的喷嘴, 层高设置为 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mm 和 1.8 mm, 分别为喷嘴直径(2 mm)的 40%、50%、60%、70%、80% 和 90%。

将坯体先置于室温干燥 48 h, 然后在 110 °C 干燥 6 h。而后在 1600 °C 保温 3 h 进行烧结。

1.5 样品表征

采用 KEYENCE 基恩士—超景深三维立体显微镜(VHX-2000 型)观察挤出丝、打印样品剖面形貌。采用 ZEISS EVO HD 15 型扫描电子显微镜观察烧后样品剖面显微结构。采用 UTM4204 型万能试验机测试常温耐压强度和抗折强度。

2 结果与讨论

2.1 层结对样品内部结构的影响

2.1.1 层结对层间接触率的影响 图 3 为不同层高打印时挤出丝横截面的光学图像。由图 3 可见, 随着层高的减小, 挤出丝的形状逐渐从圆形变为近四边形, 且挤出丝的宽度出现增大的趋势。当层高减小时, 层与层之间接触部分的长度逐渐增加。在此定义参数——层间接触率(λ), 以定量描述层间接触情况, λ 计算见式(1)。

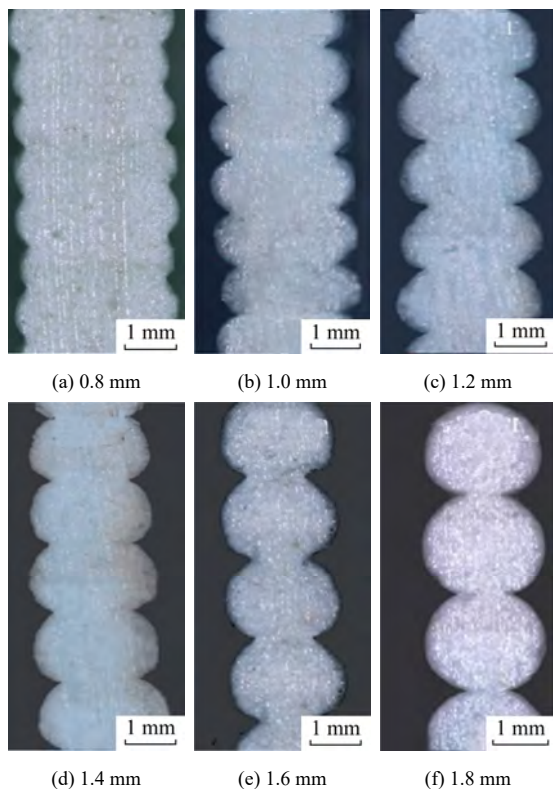


图 3 不同层高下挤出丝横截面的形貌图

Fig. 3 Morphology of the cross-section of extruded filament with different layer heights

$$\lambda = \frac{l}{L} \quad (1)$$

式中: l 为层间接触部分宽度(mm); L 为挤出丝宽度(mm)。

利用激光显微镜自带的测量工具测量层间接触部分的宽度和挤出丝宽度, 再根据式(1), 计算不同层高下层间接触率 λ , 每个层高下测量 5 组样品, 取其平均值, 层高和层间接触率之间的定量关系如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着层高的增加, 层间接触率 λ 几乎呈线性降低的趋势。层间接触率 λ 越小, 层间接触部分越少, 层间的黏结力越弱。

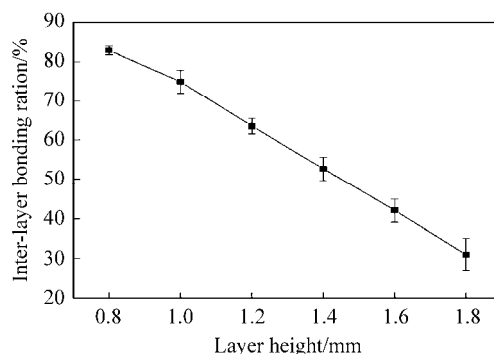


图 4 不同层高下挤出丝的层间接触率

Fig. 4 Inter-layer contact ration of extruded filaments with different layer heights

2.1.2 层结对孔隙大小的影响 不同层高打印的实心样品沿打印方向(Z 轴)剖开, 其剖面如图 5 所示。由图 5 可见, 层高为 1.8 mm 时, 样品中存在规则的孔隙, 随着层高的减小, 孔隙尺寸依次减小。当层高降低到 1.0 mm (喷嘴直径的 50%) 和 0.8 mm (40%) 时, 没有观察到孔隙的存在。

图 6 为不同层高样品剖面显微结构图。由图 6 可见, 层与层接触部位与非接触部位的微观结构都较均匀, 未见明显的分层现象, 层与层接触良好。

2.2 层结对力学性能各向异性的影响

2.2.1 层结对耐压强度的影响 图 7 为不同层高样品在不同加载方向的耐压强度。由图 7 可见, 方向 I 的耐压强度都高于方向 II 的耐压强度, 这表明, DIW 成型样品的耐压强度具有各向异性的特征。

图 8 为打印件受力作用下的破坏示意图及实际加载断裂图。由图 8 可见, 当加载方向为 I 时, 压力垂直于层间界面, 界面受压力作用, 其作用力逐渐从上下受力面传递至中间部分, 最终在打印件中心两侧处发生断裂(见图 8a)。在实际加载过程的初期阶段, 裂纹沿样品中心一侧处产生(见图 8c), 加载中后期裂纹沿中心两侧处产生并扩展(见图 8e)。

当加载方向为方向 II 时, 压力方向与层间界面方向平行, 由于界面间的不连续性, 加压过程中, 打印件会沿着层间界面处断裂。并且由于受力而产生的横向膨胀变形方向也与界面平行, 受力破坏时的裂纹更容易在层间界面处产生并扩展(见图 8b)。在实

际加载过程的初期阶段, 裂纹沿层与层交界处产生(见图 8d)。加载中后期大量的裂纹沿层间界面处产生并扩展(见图 8f)。这是由层层堆积的独特成型方式所造成的, 因此导致 Z 方向耐压强度大于 X 方向耐压强度。

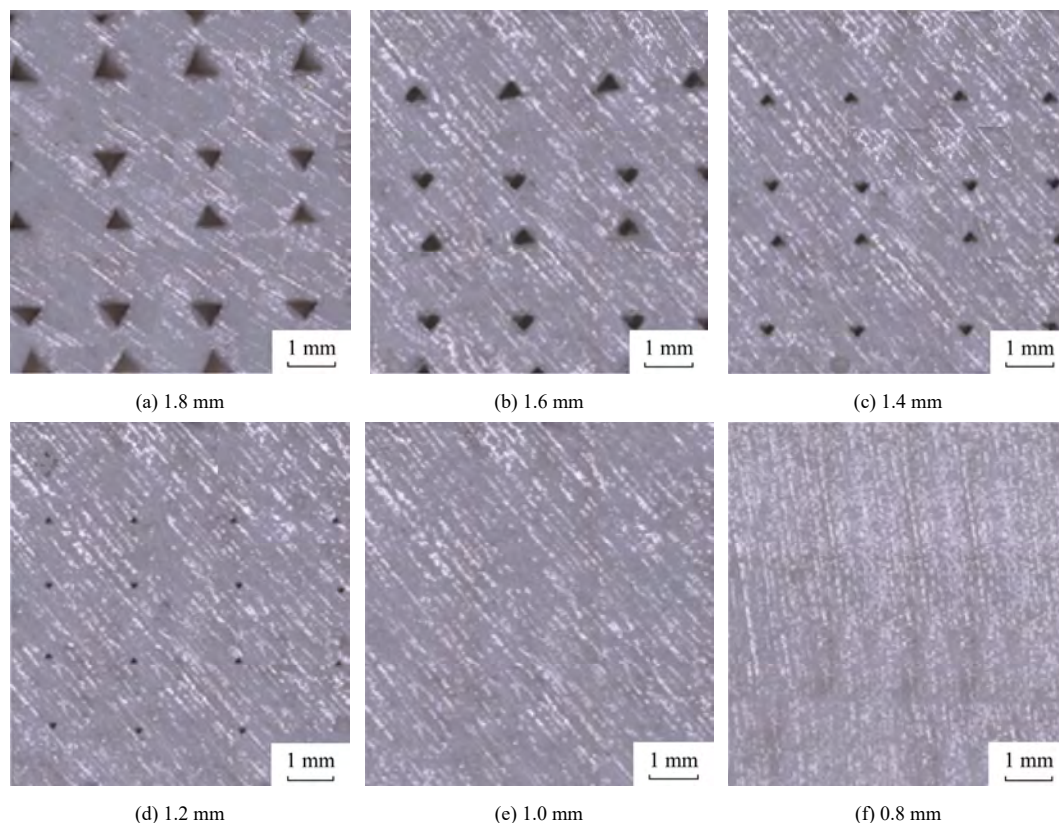


图 5 不同层高下打印样品的剖面图

Fig. 5 Cross-sectional views of samples printed at different layer heights

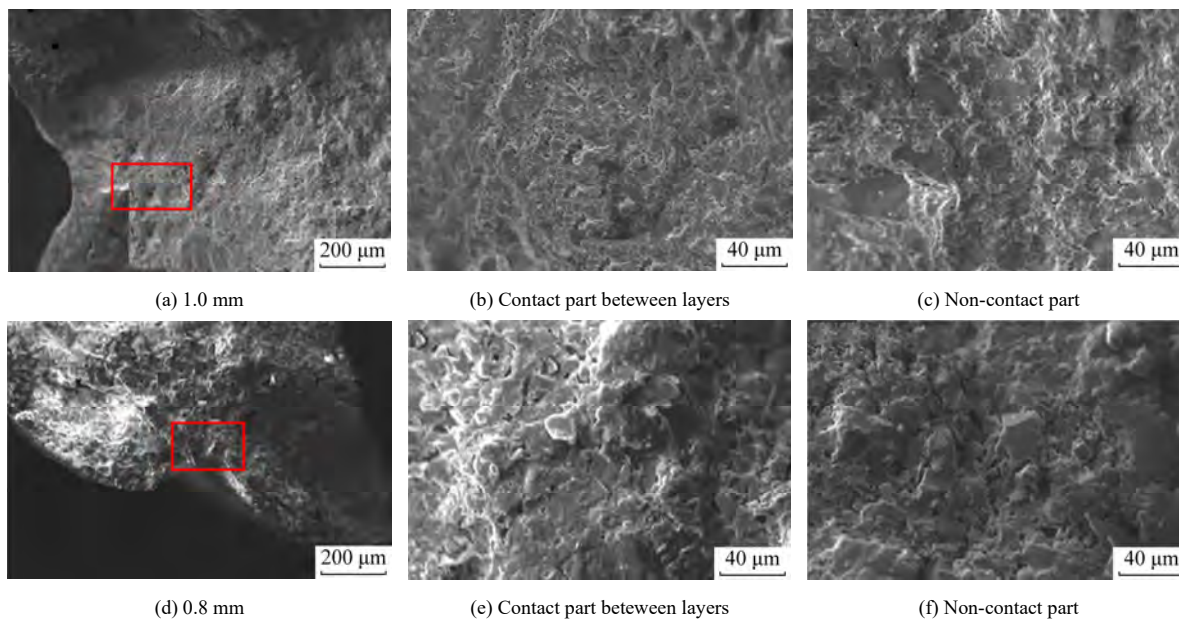


图 6 不同层高样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of samples with different layer heights

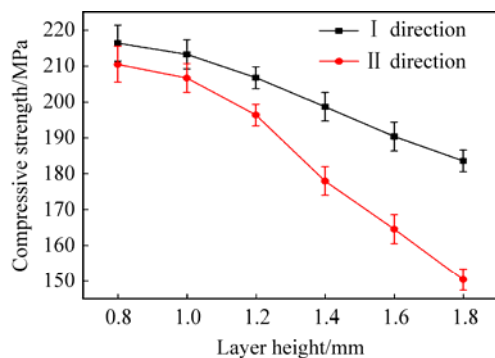
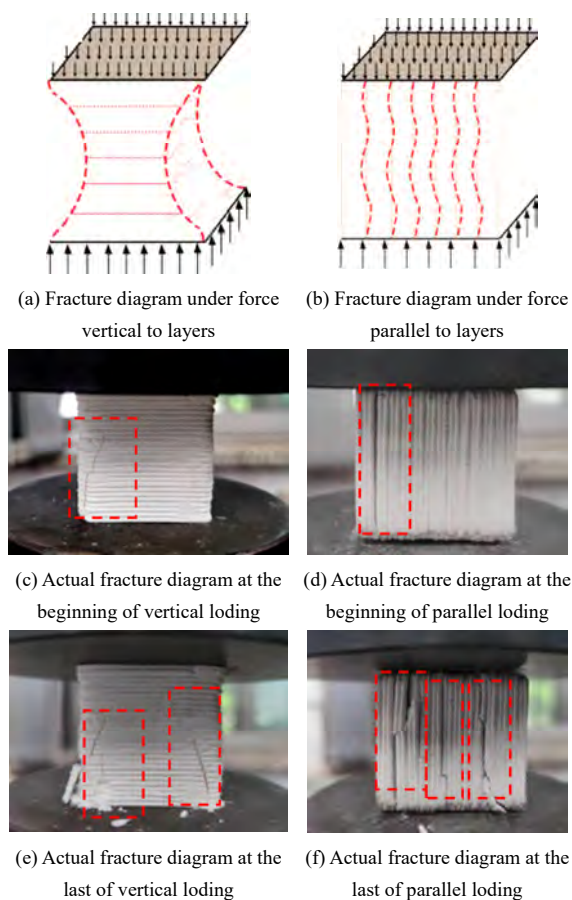


图7 不同层高样品在不同加载方向的耐压强度

Fig. 7 Compressive strength of samples loaded in different directions with different layer heights

图8 打印件受力作用下的破坏示意图及实际加载断裂图
Fig. 8 Failure diagram and the actual loading fracture diagram of the printed part under force action

由图7还可以看出,随着层高的增大,耐压强度呈降低趋势,但方向I降低幅度较小,方向II降低幅度较大,且两者的差值越来越大。层高为0.8 mm时,样品在方向I和方向II的耐压强度分别为215.4 MPa和210.5 MPa,两者较为接近。层高为1.8 mm时,样品在方向I和方向II的耐压强度分别为183.6 MPa和150.4 MPa,两者差别较大。为了表征各向异性差距的大小,提出了表征强度各向异

性大小的新参数——各向异性指数 λ ,计算方法如式(2)所示:

$$\lambda = \frac{P_{II}}{P_I} \times 100\% \quad (2)$$

其中: P_I 、 P_{II} 分别为样品在加载方向I、II上的耐压强度,单位为MPa。

图9为不同层高下样品耐压强度的各向异性指数。由图9可以看出,随着层高的降低各向异性指数呈升高的趋势。层高为0.8 mm时,各向异性指数为97.73%,接近100%,此时II方向的耐压强度与I方向的耐压强度较为接近,由此可知,层高的降低能减缓各向异性的差距。这主要是因为随着层高的增加,层间接触率呈减小的趋势(见图4),当平行于层间加载时,层间接触越少,受力时样品越容易发生断裂,耐压强度越小。因此,层高越大,两方向的耐压强度差距越大,层高越小,两方向的耐压强度差距越小。

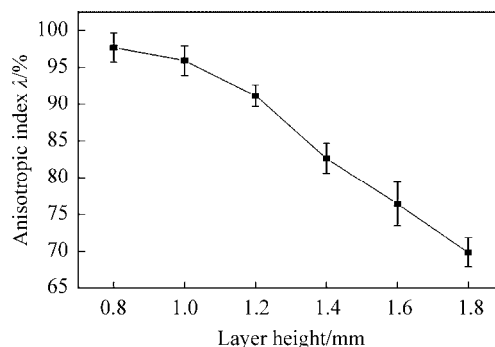


图9 不同层高条件下样品耐压强度的各向异性指数

Fig. 9 Anisotropy index of compressive strength of samples with different layer heights

2.2.2 层高对抗折强度的影响 图10为不同路径所打印样品(水平打印图10a,竖直打印图10b)及不同加载方向示意图。对于水平打印的样品沿方向I加载(图10c),方向I垂直于层间界面,与Z轴平行,受力面为X-Y面,为一整体;对竖直打印的样品沿方向II加载,如图10d所示,方向II平行于层间方向。

图11为不同层高样品在不同加载方向的抗折强度和各向异性指数。图11a为不同层高打印的样品在不同加载方向上的抗折强度,I方向的抗折强度都高于II方向的抗折强度,由此可见,DIW成型样品的抗折强度具有各向异性特征。

抗折强度是由样品底部中心所能承受的最大拉应力所决定的,当加载方向为I时,由于样品为水平打印,底部为一整体面,不存在层与层之间的交

界面, 为层层堆积的最下层, 被很好的压实, 因此具有较高的抗折强度; 而当加载方向为 II 时, 载荷的方向正好平行于层与层的交界面, 交界处是整体

结构最为薄弱的地方, 容易引起应力集中而在界面处发生断裂, 因此, 加载方向 I 时样品的抗折强度大于加载方向 II 时的抗折强度。

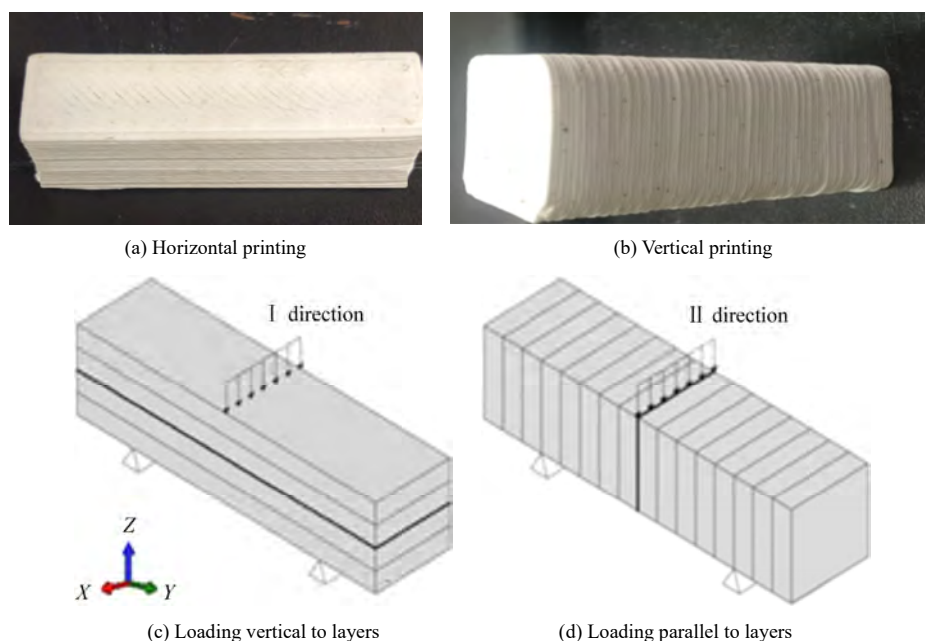


图 10 不同路径所打印样品及不同加载方向示意图

Fig. 10 Samples printed with different printing path and diagrams of different loading directions

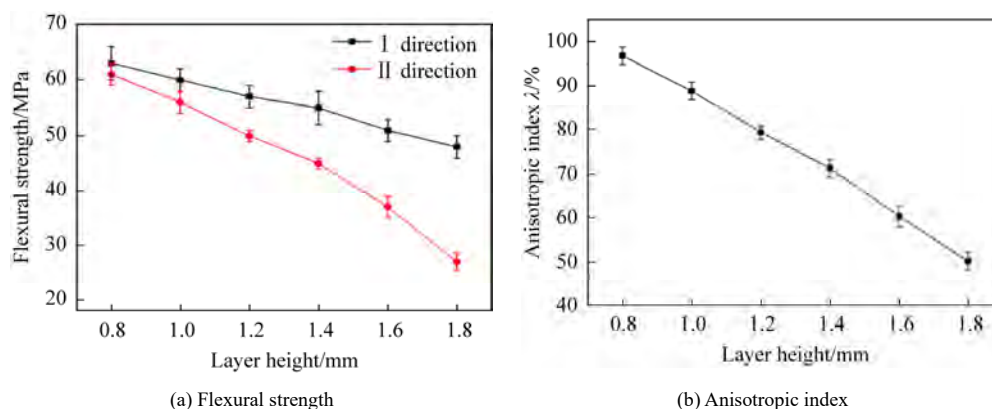


图 11 不同层高样品在不同加载方向的抗折强度和各向异性指数

Fig. 11 Flexural strength and anisotropic index of samples loaded in different directions with different layer heights

由图 11a 可见, 随着层高的增大, 2 方向的抗折强度都呈降低趋势, 但 I 方向降低的幅度较小, II 方向降低的幅度较大, 且两者的差值越来越大。由图 11b 可以看出, 随着层高的降低各向异性指数呈升高的趋势, 在层高为 0.8 mm 时, 各向异性指数为 96.83%, 接近 100%, 说明 II 方向的抗折强度与 I 方向的抗折强度较为接近。由此可以看出, 层高的降低能减缓力学性能各向异性的差距。

3 结论

1) 随着层高的降低, 挤出丝的形状逐渐从圆形

变为近四边形, 挤出丝的宽度、层与层之间接触部分的长度逐渐增加, 且层间接触率 λ 几乎呈线性增大的趋势。

2) 随着层高的降低, 挤出丝与丝之间的孔隙有依次减小的趋势。选用直径为 2.0 mm 的喷嘴打印, 当层高设置为 0.8 mm 时(喷嘴直径的 40%), 没有观察到孔隙的存在, 解决了内部结构的孔隙问题; 且挤出丝层与层接触部位与非接触部位的微观结构均匀, 未见明显的分层现象, 层与层接触良好。

3) 随着层高的降低, 样品的耐压强度和抗折强度有增加的趋势, 且垂直于层与层界面的方向与平

行于层间方向的力学性能逐渐接近。选用直径为 2.0 mm 的喷嘴打印, 当层高设置为 0.8 mm 时(喷嘴直径的 40%), 样品的耐压强度、抗折强度的各向异性指数分别为 97.73%、96.83%, 接近 100%, 减缓了力学性能各向异性差距。

参考文献:

- [1] CHOCHAN J S, SINGH R, BOPARAI K S, et al. Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications[J]. *Compos Part B Eng*, 2017, 117: 138–149.
- [2] FU S Y, ZHU M, ZHU Y F. Organosilicon polymer-derived ceramics: an overview[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(4): 457–478.
- [3] SING S, YEONG W, WIRIA F E, et al. Direct selective laser sintering and melting of ceramics: A review[J]. *Rapid Prototyp J*, 2017, 23: 611–623.
- [4] WANG X F, SCHMIDT F, HANAOR D, et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry[J]. *Addit Manuf*, 2019, 27: 80–90.
- [5] WANG W, SUN J X, GUO B B, et al. Fabrication of piezoelectric nano-ceramics via stereolithography of low viscous and non-aqueous suspensions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(3): 682–688.
- [6] RUESCHHOFF L, COSTAKIS W, MICHIE M, et al. Additive manufacturing of dense ceramic parts via direct ink writing of aqueous alumina suspensions[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2016, 13(5): 821–830.
- [7] EQTESADI S, MOTEALLEH A, PERERA F H, et al. Fabricating geometrically-complex B₄C ceramic components by robocasting and pressureless spark plasma sintering[J]. *Ser Mater*, 2018, 145: 14–18.
- [8] GHAZANFARI A, LI W B, LEU M C, et al. A novel freeform extrusion fabrication process for producing solid ceramic components with uniform layered radiation drying[J]. *Addit Manuf*, 2017, 15: 102–112.
- [9] MAURATH J, WILLENBACHER N. 3D printing of open-porous cellular ceramics with high specific strength[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4833–4842.
- [10] LE T T, AUSTIN S A, LIM S, et al. Hardened properties of high-performance printing concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(3): 558–566.
- [11] PAUL S C, TAY Y W D, PANDA B, et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction[J]. *Arch Civ Mech Eng*, 2018, 18(1): 311–319.
- [12] ZAREIYAN B, KHOSHNEVIS B. Interlayer adhesion and strength of structures in Contour Crafting — Effects of aggregate size, extrusion rate, and layer thickness[J]. *Autom Constr*, 2017, 81: 112–121.
- [13] PANDA B, CHANDRA PAUL S, TAN M J. Anisotropic mechanical performance of 3D printed fiber reinforced sustainable construction material[J]. *Mater Lett*, 2017, 209: 146–149.
- [14] TANG S Y, FAN Z T, ZHAO H P, et al. Layered extrusion forming—A simple and green method for additive manufacturing ceramic core[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2018, 96(9–12): 3809–3819.
- [15] TANG S Y, YANG L, LI G J, et al. Effect of the addition of silica Sol on layered extrusion forming of Al₂O₃-based cores[J]. *Adv Appl Ceram*, 2019, 118(3): 145–152.