

分层厚度和 CuO-TiO₂ 含量对黏结剂喷射成形 Al₂O₃ 陶瓷型芯性能的影响

赵 巍, 常佳俊, 魏青松, 吴甲民, 叶春生

(华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: Al₂O₃ 陶瓷因其良好的耐高温性和化学稳定性, 常被用作涡轮叶片铸造成形的型芯材料, 但低温烧结的力学性能难以满足型芯零件的应用标准。为了解决该问题, 本工作提出一种黏结剂喷射成形过程中以 CuO-TiO₂ 作为液-固相烧结助剂实现 Al₂O₃ 陶瓷型芯的低温力学性能的提升。详细探究了 CuO-TiO₂ 含量(0~10%, 质量分数)和分层厚度(60~100 μm)对 Al₂O₃ 陶瓷孔隙率、尺寸收缩率和力学性能的影响规律。结果表明, 添加 CuO-TiO₂ 既可以部分填充颗粒孔隙, 又可以与 Al₂O₃ 反应来提高坯体的综合性能。此外, 低分层厚度(如 60 μm)有利于获得较优的性能。1 500 °C 保温 2 h 烧结后各成分烧结体对应的相对密度较优值分别为 30.64%±1.01%, 55.33%±2.49%, 53.68%±0.99%, 54.31%±0.74% 和 55.50%±1.95%, 对应的孔隙率由 64.94%±1.2% 逐渐下降到 41.85%±1.82%。此时, 纯 Al₂O₃ 陶瓷 X-Z 轴尺寸收缩率均小于 4%, 而含 CuO-TiO₂ 的坯体 X-Z 轴尺寸收缩率最大值分别小于 17%, 19% 和 17%。抗弯和压缩强度随着 CuO-TiO₂ 含量增加先增加后减小, 5.0% 坯体获得最佳值分别为 (29.4±1.57) MPa 和 (61.82±1.73) MPa, 这与显微结构中气孔分布和 Cu-Al-O 系物相生成量有一定关系。

关键词: 氧化铝陶瓷型芯; 液-固相烧结助剂; 分层厚度; 孔隙率; 力学性能

中图分类号: TQ174.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2925-09

网络出版时间: 2024-09-02



涡轮叶片通过高速旋转将高温高压气流吸入燃烧室以维持发动机的运转, 因此其性能很大程度上决定了发动机的性能。当前, 涡轮叶片的制备主要采用精密熔模铸造工艺, 涉及到模具的开发和制备而增加成本且不利于产品迭代更新^[1]。相比于传统工艺, 增材制造技术自 20 世纪 80 年代开始得到广泛关注和应用, 具有降低生产成本、简化工作流程、制备复杂多孔零件等优势^[2-3]。其中, 黏结剂喷射成形技术(BJAM)是一种利用固态粉末与液态黏结剂相互粘结成形的技术, 将黏结剂选择性喷洒到粉末材料上, 然后摊铺新粉层并循环往复直至打印出完整零件, 经过低温固化和高温烧结/浸渗处理得到最终的零件^[4]。该技术具有多类型粉末打印、黏结剂种类的多样化选择性、多个零件同步打印、制备特定复杂多孔材料和实验成本低等优点得到广泛地应用^[5]。

Al₂O₃ 陶瓷因其优异的耐腐蚀性和抗氧化性, 应用温度高(≥1 850 °C)以及高硬度和高耐磨性等特

点, 被广泛用做陶瓷型芯模具的材料^[6-7]。通常, 型芯模具的应用需要满足 2 个标准: 1) 孔隙率需要 ≥20% 以满足铸造过程中热量散失; 2) 室温抗弯强度至少 >20 MPa 以满足其强度支撑作用^[8-9]。然而, Al₂O₃ 的熔点约为 2 054 °C 导致其成形温度至少需要 1600 °C 及以上才能满足其零件完整性和强度等要求, 但高温会导致晶粒异常粗化和增加成本。为了降低高温烧结的缺点, 通常会往 Al₂O₃ 陶瓷中添加少量烧结助剂以辅助其低温烧结成形。其中, 烧结助剂种类可以划分为固相型(如 TiO₂)^[10], 液相型(如 CuO 和 MgO-SiO₂)^[11] 和多元型(如 MnO₂-MgO-SiO₂)^[12]。对应的作用机理可以归纳为: 1) 烧结助剂与基体材料反应生成共晶相来提升陶瓷性能; 2) 利用低熔点烧结助剂的相变和化学反应来实现低温烧结过程, 并抑制晶粒生长; 3) 烧结助剂与基体材料形成固溶体来活化晶格能, 从而达到辅助烧结的作用^[13]。虽然烧结助剂的种类和作用机理

收稿日期: 2023-12-08。 修订日期: 2024-01-04。

基金项目: 基于粘结剂喷射增材陶瓷芯制备技术研究(JCKY2022213C008)资助。

第一作者: 赵 巍(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 叶春生(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-08. Revised date: 2024-01-04.

First author: ZHAO Wei(1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1943287981@qq.com

Correspondent author: YE Chunsheng(1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: csye@hust.edu.cn

已经得到很大的研究, 但将固/液相烧结助剂结合并探究其添加量在改善 Al_2O_3 陶瓷烧结性方面尚未得到系统性研究。

以 CuO 和 TiO_2 组成二元液-固相烧结助剂, CuO 和 TiO_2 共晶点温度对应的质量比(质量分数比约为 4:1)为添加量基础来探究其改善 Al_2O_3 陶瓷烧结性的规律。采用 BJAM 制备并探究含 0~10%(质量分数)液-固相烧结助剂(CuO-TiO_2)和分层厚度(60~100 μm)对 Al_2O_3 陶瓷的孔隙率、显微结构和力学性能的影响规律, 为制备出孔隙率合适和力学性能优异的陶瓷型芯奠定一定的理论基础。

1 实验

1.1 原材料

以不规则状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (蓝之润净水材料销售有限公司)作为基体材料, 不规则状 CuO 和类球状 TiO_2 颗粒(上海乃欧纳米科技有限公司)作为液-固相烧结助剂, 对应粉末的特性如表 1 和表 2 以及图 1 所示。以 CuO 和 TiO_2 共晶点温度对应的质量比 4:1 为基础, 分别在 Al_2O_3 粉中添加 0~10% (质量分数) CuO-TiO_2 。按照设计含量分别称取各粉末于球磨罐中, 以无水乙醇为介质, 氧化铝球为磨球, 球料质量比为 5:1, 在 QM-3SP4 球磨机中以 180 r/min 球磨 2 h, 球磨后浆料在 90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h, 800 目筛(孔径尺寸约为 18 μm)分获得最终打印粉。

表 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 化学成分

Table 1 Chemical compositions of Al_2O_3

Component	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
w/%	>99.5	<0.29	<0.03	<0.05	<0.01

w—Mass fraction.

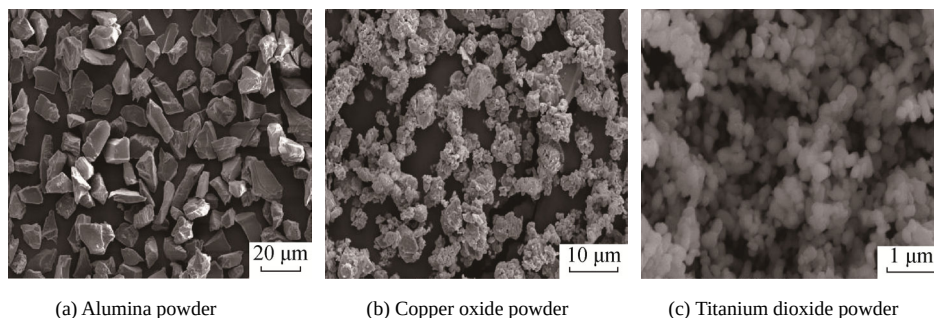
表 2 CuO 和 TiO_2 粉末特性

Table 2 Characteristics of CuO and TiO_2 powders.

Material	w/%	Specific surface area /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Morphology
CuO	99.99	69	6.4	Irregular
TiO_2	99.90	58	3.9	Spherical

1.2 黏结剂喷射打印制备流程

图 2 为 Al_2O_3 陶瓷的制备流程图及对应的烧结零件。采用建模软件设计三点抗弯试样(40 mm×8 mm×10 mm)、立方体压缩试样(10 mm×10 mm×10 mm)和复杂零件等模型, 由黏结剂喷射 3D 打印机进行切片处理。打印参数如下: X 和 Y 轴分辨率均为 1 200 dpi, 铺粉辊移动速率和自转速率分别为 15 000 r/min 和 3 000 r/min, 分层厚度设置为 60~100 μm , 黏结剂选用武汉易制科技有限公司研制的水基型黏结剂, 喷墨量设置为 60%~80%, 喷墨次数为 2 Ps。根据黏结剂特性将打印零件在 120 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 h 以获得初坯。采用箱式气氛炉进行常规烧结, 工艺参数如下: 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从室温加热至 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h; 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 后随炉自然冷却至室温。



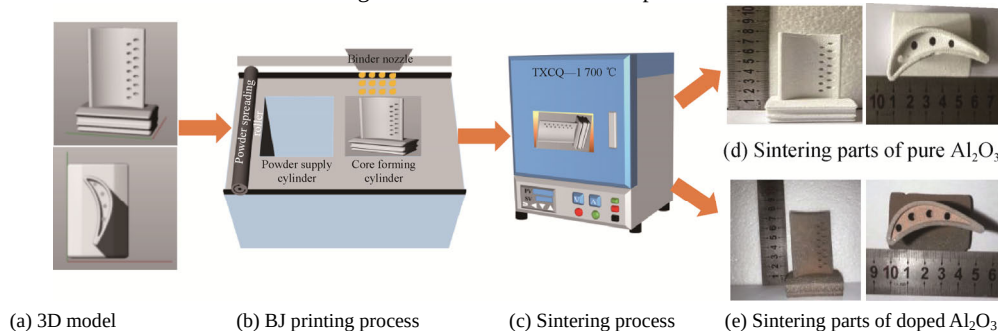
(a) Alumina powder

(b) Copper oxide powder

(c) Titanium dioxide powder

图 1 每种粉末的显微结构

Fig. 1 Microstructure of each powder



(a) 3D model

(b) BJ printing process

(c) Sintering process

(d) Sintering parts of pure Al_2O_3

(e) Sintering parts of doped Al_2O_3

图 2 实验流程图以及对应的烧结零件

Fig. 2 Schematic diagrams and sintering parts

1.3 样品表征

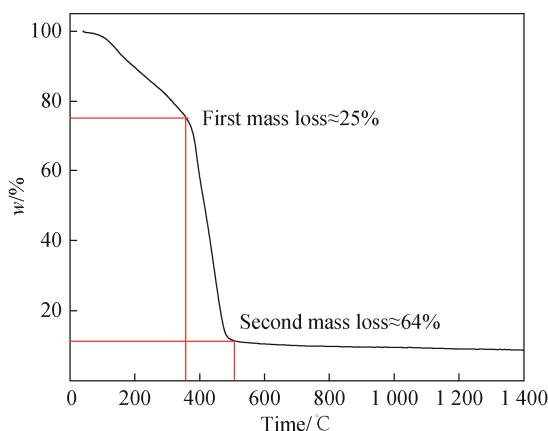
采用激光粒度仪(MS3 000, Malvern Instruments, UK)测量每种粉末的粒径分布; 采用游标卡尺测定了试样烧结后的尺寸收缩率。采用 Diamond 型同步热分析仪在空气气氛下研究黏结剂的热失重过程, 升温速率为 10 K/min, 测试温度为 1 400 °C。采用 JSM-7 600F 型扫描电子显微镜(加速电压为 10 kV)和 XRD-6 100 型 X-射线衍射仪(测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 测试角度为 20°~80°, 扫描速度为 5 (°)/min)对粉末, 烧结体和抗弯断口的显微结构和元素分布进行分析。采用 VK-V200K 型激光共聚焦显微镜测量了试样的三维表面粗糙度。用 VK 分析仪表征了样品的表面结构图。采用 Zwick Z020 型万能试验机分别测定了各成分烧结试样的三点抗弯强度(测试条件: 跨距为 20 mm, 加载速率 0.05 mm/min)和单轴压缩强度(加载速率为 0.5 mm/min)。采用 Archimedes 排水法测定了试样烧结前后的相对密度和孔隙率, 对应公式如下:

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_{\text{water}}}{m_3 - m_2} \quad (1)$$

$$\rho_{\text{theory}} = \frac{\rho_1 \times \rho_2 \times \rho_3}{\omega_1 \times \rho_2 \times \rho_3 + \omega_2 \times \rho_1 \times \rho_3 + \omega_3 \times \rho_1 \times \rho_2} \quad (2)$$

$$\rho' = \frac{\rho}{\rho_{\text{theory}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ 为陶瓷体积密度; ρ_{water} 为 20 °C 时水的密度 (0.998 g·cm⁻³); m_1 、 m_2 、 m_3 分别为陶瓷在空气、水饱和后在水和空气中的质量; ρ_{theory} 为各成分陶瓷的理论密度; ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 分别为 Al₂O₃、CuO 和 TiO₂ 的理论密度; ω_1 、 ω_2 和 ω_3 分别为 Al₂O₃、CuO 和 TiO₂ 的质量分数; ρ' 为陶瓷的相对密度。

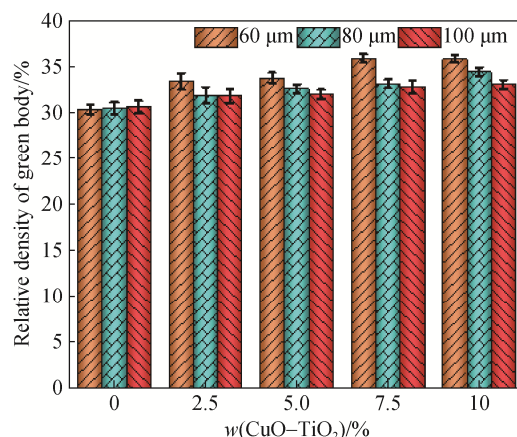


(a) Thermogravimetric curve of binder

2 结果与讨论

图 3 为水基型黏结剂热重曲线和生坯试样相对密度变化曲线。由图 3a 可知, TG 曲线中观察到 2 个明显的质量损失区, 对应 360 °C 和 510 °C 的质量损失值分别约为 25% 和 64%。随着测试温度进一步升高后质量未发生明显地变化, 表明黏结剂在 510 °C 附近已完全分解, 因此生坯的脱脂温度选择为 600 °C 并保温 1 h。由图 3b 可见, 当 CuO-TiO₂ 质量分数为 0 时, 相对密度几乎不随着层厚的增加而增大, 最佳值为 30.64%±1.01%。随着 CuO-TiO₂ 的质量分数由 2.5% 增加到 10% 时, 相对密度随着层厚的增加呈现逐渐降低的趋势, 但相比于纯 Al₂O₃ 得到一定的提升。同理, 当层厚一定时, 相对密度随着 CuO-TiO₂ 含量的增加而增加。原因如下: 1) 高含量小颗粒尺寸的 CuO 和 TiO₂ 可以填充到 Al₂O₃ 孔隙中从而提高生坯的相对密度; 2) 低层厚时, 黏结剂更容易渗透到粉末孔隙中并在固化阶段有效地连接粉末; 3) 粉层间距较小时, 铺粉辊施加的压力有利于挤压粉末从而提升了坯体的相对密度。因此, 当层厚为 60 μm 时, 各成分生坯的最佳相对密度值分别为 30.38%±0.53%, 33.40%±0.88%, 33.80%±0.54%, 35.91%±0.49% 和 35.85%±0.42%。

由于 BJ 打印零件的强度相对较低, 通常采用高温烧结、浸渗等后处理工艺实现性能的提升。相比之下, 高温烧结工艺具有低成本, 流程简化和烧结性能优异等优点而被广泛用于 BJ 零件的后处理。Al₂O₃ 是一种高熔点材料, 常规烧结温度至少需要 1 600 °C 及以上。鉴于添加一定含量的液-固相烧结助剂, 因此, 本工作中选择烧结温度为 1 500 °C



(b) Relative density of 0-10% green bodies

图 3 黏结剂热重曲线和 Al₂O₃ 陶瓷生坯相对密度

Fig. 3 TG curve of binder and relative density of each Al₂O₃ ceramic green sample

并保温 2 h 来探究陶瓷性能的变化规律。图 4 为各 Al_2O_3 陶瓷烧结体的相对密度和孔隙率。由图 4a 可知, 所有陶瓷的相对密度均有一定的提升, 纯 Al_2O_3 最大相对密度相比于生坯提升了约 11.72%, 对应的孔隙率值范围是 $64.94\% \pm 1.2\% \sim 61.53\% \pm 1.4\%$ (见图 4b)。随着 Al_2O_3 中烧结助剂的质量分数由 2.5% 增加到 10%, 低分层厚度 (如 $60\ \mu\text{m}$) 坯体的相对密度相对较大, 其最大值比纯 Al_2O_3 分别提升了 65.66%, 58.82%, 51.24% 和 54.81%。其原因为: 1) 高温烧结降低了不规则 Al_2O_3 的表面

变形能, 增大了颗粒间接触面积而提升了相对密度; 2) 高温烧结引发了 CuO/TiO_2 和 Al_2O_3 的化学反应, 生成一定的液相化合物填充颗粒孔隙。这主要是由低熔点的 CuO 在加热过程下先发生相转变成 Cu_2O , 然后与 Al_2O_3 在大约 $1\ 130\ ^\circ\text{C}$ 反应生成 Cu-Al-O 系化合物。因此, 烧结体的孔隙率也呈现出明显的降低, 且孔隙率随着分层厚度的降低和烧结助剂含量的增加而逐渐减小, 最小孔隙率值分别为 $42.36\% \pm 1.44\%$, $43.76\% \pm 0.72\%$, $42.21\% \pm 0.35\%$ 和 $41.85\% \pm 1.82\%$ 。

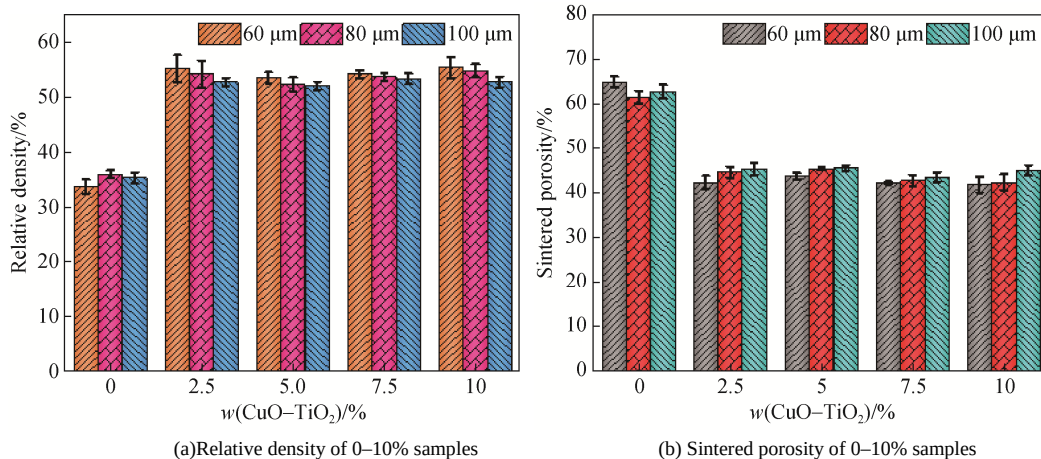


图 4 各 Al_2O_3 陶瓷烧结体的相对密度和孔隙率
Fig. 4 Relative density and porosity of each Al_2O_3 ceramic sintered sample

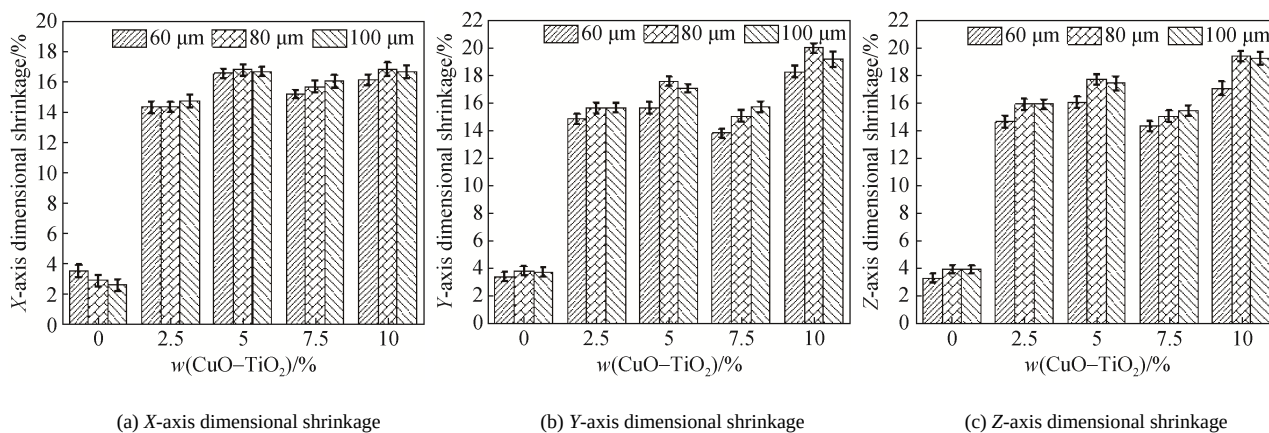


图 5 各 Al_2O_3 陶瓷烧结体的尺寸收缩率
Fig. 5 Dimensional shrinkage of each Al_2O_3 ceramic sintered sample

图 5 为 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 烧结后各 Al_2O_3 陶瓷对应的 X - Z 轴尺寸收缩率。对于纯 Al_2O_3 而言, 各轴尺寸收缩率在层厚 $60\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$ 范围内对应的值均小于 4%, 这主要是因为颗粒的烧结变形对收缩率的影响相对较小。但是, 随着 CuO-TiO_2 含量逐渐增大时, 各轴的尺寸收缩率有了明显的增加且各轴的收缩率均超过 14%。如图 5a 所示, X 轴收缩率随着分层厚度和烧结助剂添加量的增加呈现先增大后减小再增大的趋势, 当 CuO-TiO_2 质量分数为

5.0% 和层厚为 $80\ \mu\text{m}$ 时具有最大值, 为 $16.77\% \pm 0.37\%$ 。同理, 图 5b~图 5c 中 Y 和 Z 轴呈现出相同的变化趋势, 但最大收缩率相比于 X 轴有一定的增加, 尤其在 CuO-TiO_2 质量分数为 10% 条件下。这主要是由于烧结助剂含量增加导致其与 Al_2O_3 的化学反应程度加深, 从而加速了坯体的致密化过程, 但收缩也随之增加, 对应的最大值分别为 $19.87\% \pm 0.36\%$ 和 $19.32\% \pm 0.38\%$; 另一方面, 低层厚下可以获得较小的收缩率, 其原因可能是由于层厚越高导

致颗粒间存在较大的间隙, 在烧结和化学反应过程中由于颗粒重力和变形作用而增大了尺寸收缩。因

此, 选择低分层厚度和低 CuO-TiO₂ 含量时可以控制零件的烧结收缩率。

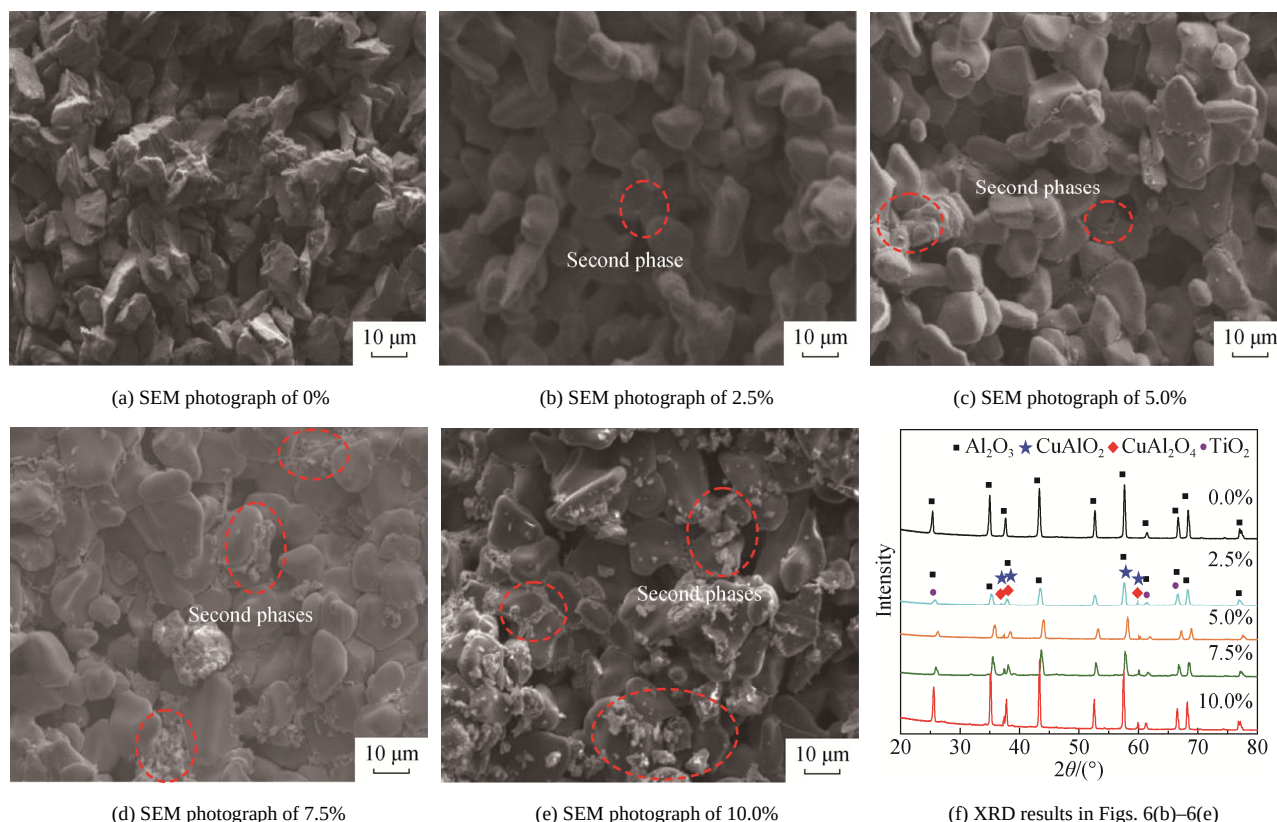


图 6 1500 °C 保温 2 h 烧结后各 Al₂O₃ 陶瓷的显微结构和 XRD 谱

Fig. 6 Microstructure of each Al₂O₃ cermic sintered at 1500 °C for 2 h

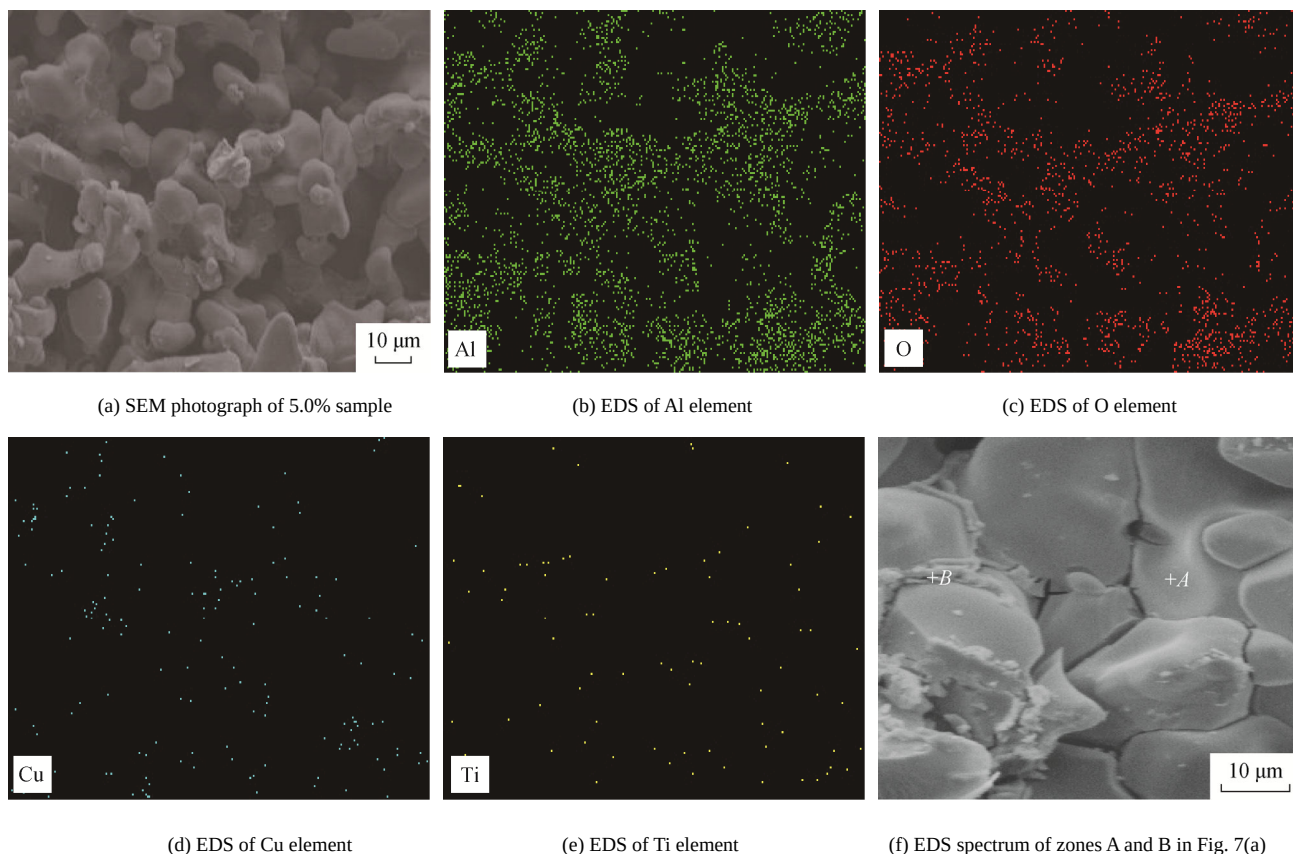
图 6 为 1500 °C 保温 2 h 烧结后各 Al₂O₃ 陶瓷的显微结构和 XRD 谱。如图 6a 所示, Al₂O₃ 颗粒依然保持着不规则多边形形貌。但随着 CuO-TiO₂ 的加入, 对应的陶瓷烧结体形貌由不规则状转变成表面光滑的颗粒且颗粒间接触逐渐紧密。同时, 在颗粒界面和表面处可以观察到第二相的分布且生成量随着 CuO-TiO₂ 质量分数的增加而逐渐增加, 如图 6b~图 6e 中虚线圈所示。根据 CuO/TiO₂ 和 Al₂O₃ 二元化合物相图可知^[14], 生成的物相主要来自于 CuO 与 Al₂O₃ 化学反应生成的产物, 分别为 CuAl₂O₄ 和 CuAlO₂。如图 6f 所示, 所有 XRD 衍射峰对应的主物相均为 Al₂O₃, 当 CuO-TiO₂ 质量分数由 2.5% 增加到 10.0%, CuAlO₂ 和 CuAl₂O₄ 等物相的衍射峰也被逐渐观察到, 证实了烧结过程中 CuO 和 Al₂O₃ 间可以发生化学反应并以此来提升陶瓷的性能。此外, TiO₂ 对应的衍射峰也被观察到, 其主要原因可以归纳于 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的离子半径(约为 0.060 5 nm)与 Al₂O₃ 中 Al³⁺(约 0.053 5 nm)相接近, 随着烧结温度超过 1200 °C 后可以形

成有限固溶体(如 Al₂TiO₅)引起 Al₂O₃ 的晶格畸变。同时会产生空位以满足二者间电荷平衡从而起到降低 Al₂O₃ 陶瓷烧结温度目的。随着烧结温度进一步升高时, Ti⁴⁺ 将被还原到 Ti³⁺, 由于 Ti³⁺ 半径约为 0.067 nm 要大于 Ti⁴⁺ 半径, 此时 Al₂O₃ 的晶格会进一步发生畸变从而实现显微结构致密化^[13,15]。根据前人研究表明: TiO₂ 在 Al₂O₃ 中存在的最大溶解度约为 0.27%, 因此当其添加量超过其溶解量时, 生成的 Al₂TiO₅ 可能以亚稳态形式存在, 在后续的冷却过程中分解为 Al₂O₃ 和 TiO₂ 而以金红石形式共存, 因此在 XRD 衍射峰中仍然能观察到它的存在^[13,16]。

表 3 图 7f 中各区域 EDS 结果
Table 3 EDS results of each zone in Fig.7(f)

Zones	x/%			
	Al	O	Cu	Ti
A	35.29	64.71		
B	25.49	59.53	12.02	2.96

x—Mole fraction.

图 7 典型 Al_2O_3 陶瓷烧结体面扫和点扫图Fig. 7 Typical Al_2O_3 ceramic sintered sample

为了进一步表征各元素在显微结构中的分布和确定晶界处第二相成分,对 5.0%CuO– TiO_2 掺杂 Al_2O_3 陶瓷的界面组织进行了元素面扫描和点扫描分析,如图 7 和表 3 所示。由图 7a 可见,烧结体颗粒呈现出表面光滑且离散堆积态,并存在一定的孔洞。结合前面的分析可知,CuO 与 Al_2O_3 反应生成一定的液相产物(如 CuAlO_2 和 CuAl_2O_4)可以促进组织致密化。由图 7b~图 7e 可见,Al 和 O 作为主元素广泛分布在整個显微结构中,少量的 Cu 和 Ti 元素被观察到呈现出零星状分散。一方面是由于其添加量相比基体材料很低,因此对应的分布量较小;另一方面 Cu 和 Ti 元素的零星分散表明前期的球磨过程实现了粉末的均匀分散,从而有利于实现同步降低 Al_2O_3 陶瓷烧结温度的作用。表 3 中的 EDS 结果进一步证明了陶瓷颗粒晶界处产生了新的物相,如图 7f 中区域 A~区域 B。结合合金相图^[14]可知,区域 A 是 Al_2O_3 相,区域 B 为 Cu–Al–O 系化合物。

图 8 为层厚为 60 μm 各 Al_2O_3 陶瓷 1550℃ 保温 2 h 烧结体沿着 X–Y 和 X–Z 面的粗糙度值和典型试样的三维显微形貌图。由图 8a 可见,各试样

沿着 X–Z 面的表面粗糙度值均高于 X–Y 面。原因可归纳为:1)结合图 6 中各陶瓷显微结构可知,含烧结助剂的陶瓷颗粒由不规则状转变成表面光滑状,这有利于提高试样的表面平整度;2)烧结过程中 CuO 和 TiO_2 与 Al_2O_3 反应生成的液相可以填充到颗粒孔隙中而降低试样的表面粗糙度;3)打印时,沿 X–Y 平面的粉末受到来自铺粉辊的挤压和铺平,有利于降低试样的表面粗糙度,而试样的 X–Z 面易受到层间缺陷的影响导致粗糙度增加。这种结果呈现出了一种构建取向效应,即层内结合比层间结合更易产生高质量的表面^[17–18]。但是,随着 Al_2O_3 陶瓷中 CuO– TiO_2 的质量分数逐渐从 0 增加到 10%时,所有试样的各表面粗糙度值呈现出先减小后增大的变化趋势。这主要是由于显微结构中生成了更多的 Cu–Al–O 系化合物,他们不仅填充到孔隙中还存在于陶瓷颗粒晶界处,从而增加了试样表面的粗糙度值。综上所述,纯 Al_2O_3 陶瓷沿 X–Y 和 X–Z 面的表面粗糙度值分别为 $(11.00 \pm 0.84) \mu\text{m}$ 和 $(14.00 \pm 0.72) \mu\text{m}$ 。5.0%掺杂 Al_2O_3 陶瓷获得最佳值,分别为 $(6.00 \pm 0.63) \mu\text{m}$ 和 $(7.00 \pm 0.78) \mu\text{m}$ 。

图 9 为层厚 60 μm 对应的各 Al₂O₃ 陶瓷经过 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 烧结后的抗弯强度和压缩强度矩形图以及抗弯断口形貌。由图 9a 可见, 烧结体的

抗弯强度和压缩强度均随着 CuO-TiO₂ 含量的增加呈现先增大后减小的趋势。当烧结助剂含量为 5.0% 时, 获得最大的抗弯强度和压缩强度值, 分

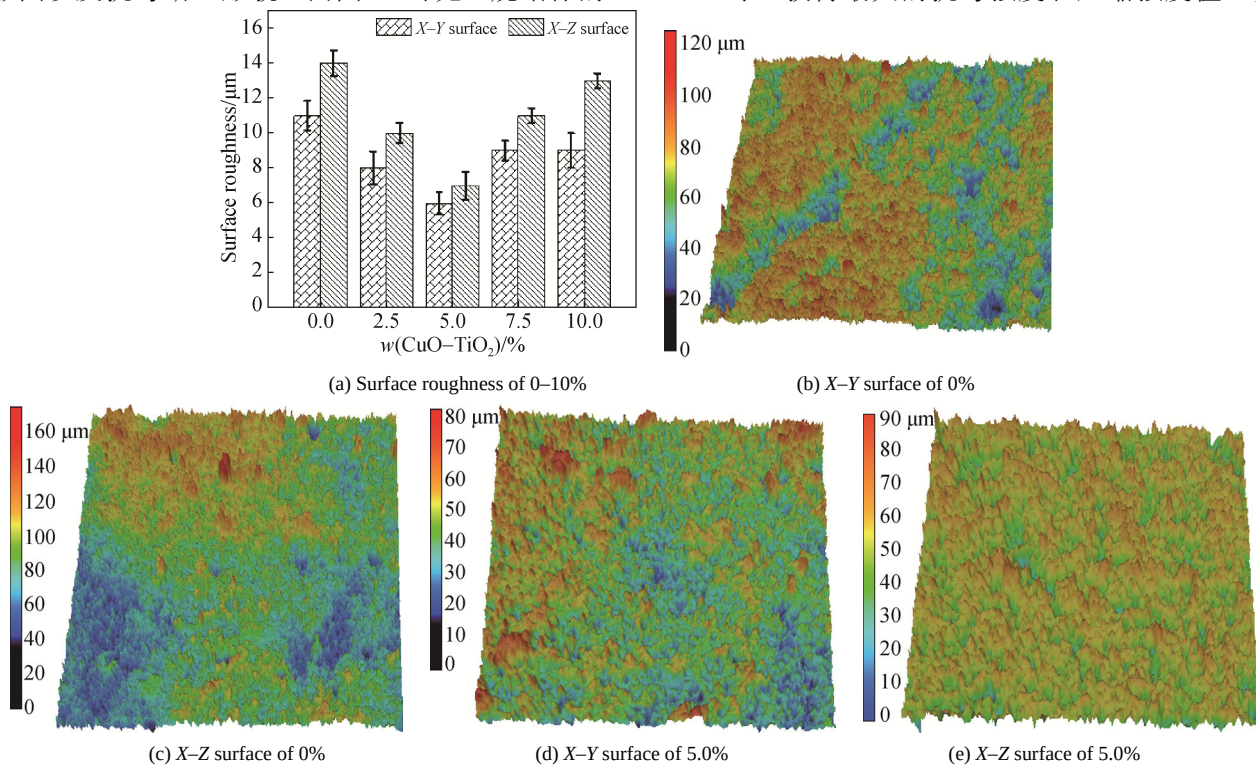


图 8 层厚为 60 μm 各 Al₂O₃ 陶瓷烧结体的表面粗糙度以及 0 和 5.0% 陶瓷的三维显微形貌
Fig. 8 Surface roughness and 3D microscope images of Al₂O₃ ceramics sintered samople with 60 μm

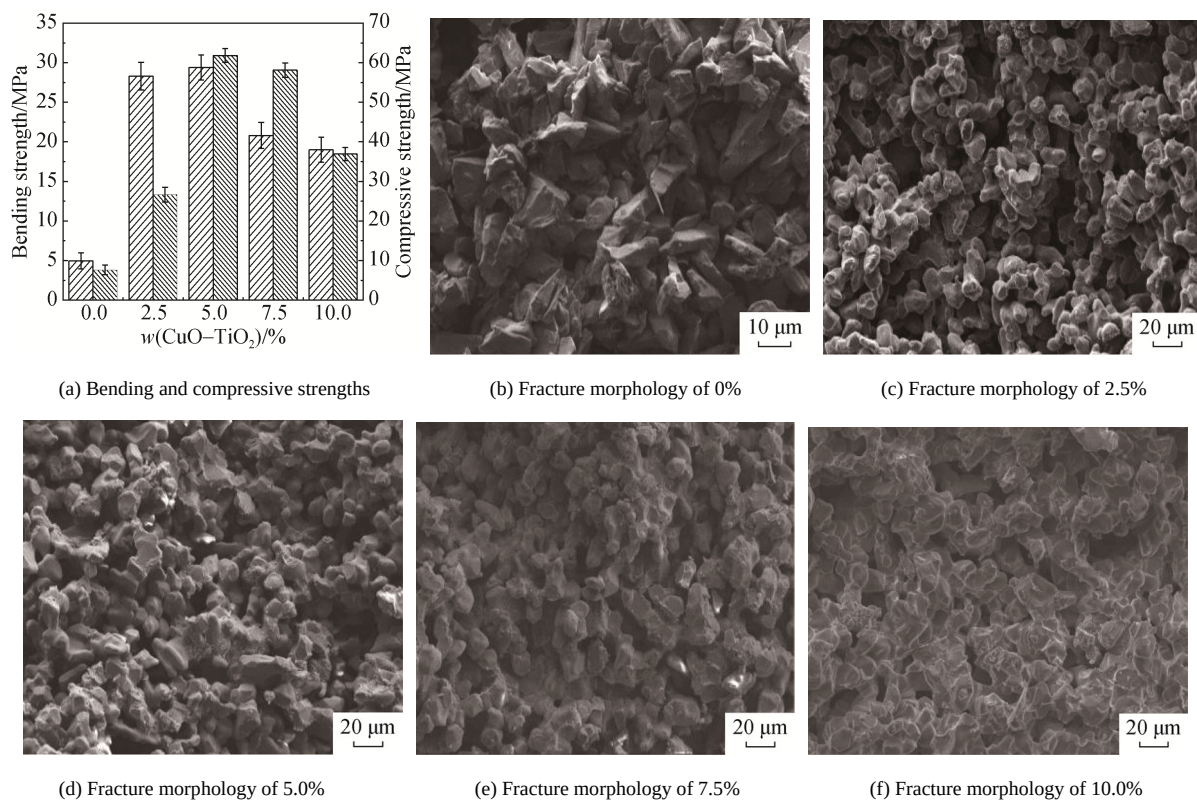


图 9 分层厚度为 60 μm 各 Al₂O₃ 陶瓷烧结试样的力学强度和断口形貌

Fig. 9 Mechanical strength and fracture morphology of each Al₂O₃ ceramic sintered sample with a 60 μm layer thickness

别为 (29.4 ± 1.57) MPa 和 (61.82 ± 1.73) MPa。对于纯 Al_2O_3 陶瓷, 其抗弯和压缩强度仅为 (4.98 ± 1.01) MPa 和 (7.64 ± 1.20) MPa(见图 9a)。结合图 4 和图 6 结果可知, 此时烧结体具有低密度、高孔隙率且颗粒呈不规则形貌等特性, 从而导致其具有较低的力学性能。随着 Al_2O_3 陶瓷中 CuO 和 TiO_2 含量的增加, 烧结过程中发生化学反应生成的液相产物可以填充颗粒孔隙或晶界处, 从而实现了力学性能的提升。但随着烧结助剂含量进一步增大, 生成过多的脆性 CuAlO_2 和 CuAl_2O_4 相反而抑制了陶瓷的力学性能, 导致抗弯和压缩强度逐渐下降到 (19.00 ± 1.57) MPa 和 (36.94 ± 1.68) MPa。图 9b~图 9f 呈现了对应成分的断口形貌图, 随着 CuO-TiO_2 含量增加, 断口颗粒形貌逐渐由不规则多棱角状转变成表面光滑态。同理, 断口颗粒间堆集度也随之更加致密化, 尤其当 CuO-TiO_2 的添加量为 10% 时。

3 结论

采用 BJAM 成功制备了含固-液相烧结助剂的 Al_2O_3 陶瓷零件, 通过调节分层厚度和 CuO-TiO_2 含量, 获得了孔隙率合适和力学性能优异的型芯材料。结果表明低分层层厚(60 μm) 试样可以获得相对较优的性能。随着 CuO-TiO_2 质量分数由 0 增加到 10%, 烧结体相对密度相比生坯提高了 11.72%, 65.66%, 58.82%, 51.24% 和 54.81%。孔隙率逐渐由 $64.94\%\pm 1.20\%$ 下降到 $41.85\%\pm 1.82\%$ 。颗粒形貌由不规则状转变成光滑态且在颗粒晶界处观察到第二相 CuAlO_2 和 CuAl_2O_4 存在。 $X-Z$ 轴尺寸收缩率随着 CuO-TiO_2 含量增加呈现先增大后减小再增大的趋势。5.0% 烧结体获得最佳抗弯和压缩强度值, 分别为 (29.40 ± 1.57) MPa 和 (61.82 ± 1.73) MPa, 此时陶瓷的力学性能主要受显微结构中气孔的分布和第二相的生成量影响。

参考文献:

- VENKAT Y, CHOUDARY K R, CHATTERJEE D, et al. Development of mullite-alumina ceramic shells for precision investment casting of single-crystal high-pressure turbine blades[J]. *Ceram Int*, 2022, 48: 28199–28206.
- 黎业华, 聂光临, 盛鹏飞, 等. Al_2O_3 陶瓷增材制造工艺研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(14): 133–144.
LI Yehua, NIE Guanglin, SHENG Pengfei, et al. *Materials Reports*, 2022, 36(14): 133–144.
- GUO A F, KONG D K, ZHOU X Y, et al. Method for preparing damage-resistant 3D-printed ceramics via interior-to-exterior strengthening and toughening[J]. *Addit Manuf*, 2022, 60: 103272.
- NIU Y Q, JIANG W M, YANG L, et al. Preparation of low-cost high strength soluble ceramic cores using heavy calcium carbonate by binder jetting and vacuum impregnation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(16): 7714–7720.
- 赵火平, 李士伟, 汪阿金, 等. 纳米氧化锆分散液微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2406–2413.
ZHAO Huoping, LI Shiwei, WANG Ajin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2406–2413.
- 孙立君, 董鹏, 曾勇, 等. 3D 打印空心点阵结构氧化铝陶瓷及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1853–1860.
SUN Lijun, DONG Peng, ZENG Yong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1853–1860.
- SHI S F, CHO S H, GOTO T, et al. The effects of sintering temperature on mechanical and electrical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ composites[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 25: 101522.
- LI Q L, AN X L, LIANG J J, et al. Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al_2O_3 cores for hollow turbine blades[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 104: 19–32.
- Li H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Evolution of the microstructure and mechanical properties of stereolithography formed alumina cores sintered in vacuum[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(14): 4825–4836.
- ALVES P C F, SILVA D G D, VASCONCELOS D C L, et al. Microstructural characterization and mechanical properties on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ materials obtained by uniaxial pressing and extrusion[J]. *Ceram Int*, 2021, 47: 24988–24996.
- HU Y J, YIN Z Q, GONG Y B, et al. Enhancing microstructural properties of alumina ceramics via binary sintering aids[J]. *J Cent South Univ*, 2021, 28: 3705–3713.
- YANG Z G, YIN Z Q, WANG D H, et al. Effects of ternary sintering aids and sintering parameters on properties of alumina ceramics based on orthogonal test method[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 241: 122453.
- ZHAO W, LIU W L, CHANG J J, et al. Properties comparison of pure Al_2O_3 and doped Al_2O_3 ceramic cores fabricated by binder jetting additive manufacturing[J]. *Ceram Int*, 2023, 49: 40336–40346.
- MASSALAKI T B. Binary alloy phase diagrams[M], Materials Park: ASM International, 1990.
- FU Y J, SHEN P, ZHU Z J, et al. The role of CuO-TiO_2 additives in the preparation of high-strength porous alumina scaffolds using directional freeze casting[J]. *J Porous Mat*, 2016, 23: 539–547.
- SATHIYAKUMAR M, GNANAM F D. Influence of MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 [J]. *Ceram Int*, 2002, 28: 195–200.
- HUANG S J, YE C S, ZHAO H P, FAN Z T. Additive manufacturing of thin alumina ceramic cores using binder jetting[J]. *Addit Manuf*, 2019, 29: 100802.
- RISHMAWI I, SALARIAN M, VLASEA M. Tailoring green and sintered density of pure iron parts using binder jetting additive manufacturing[J]. *Addit Manuf*, 24 (2018) 508–520.

Effect of Layer Thickness and CuO–TiO₂ contents on the Properties of Al₂O₃ Ceramic Core via Binder Jetting Formation

ZHAO Wei, CHANG Jiajun, WEI Qingsong, WU Jiamin, YE Chunsheng

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Extended Abstract

Introduction Compared with the preparation process of blade turbine using precision investment casting (PIC), additive manufacturing technology, especially binder jetting additive manufacturing (BJAM), possess many advantages such as the decreased cost, simplified process, easily preparation of complex porous materials, and diversified selectivity of binder types, therefore, it has been widely used to fabricate the core parts. Al₂O₃ ceramic owns better oxidation and corrosion resistance, highly serviced temperature and high hardness, is widely used as the core materials. However, the solid sintering method is hard to meet the mechanical requirement of Al₂O₃ ceramic cores. Therefore, a solid-liquid sintering additives, such as CuO and TiO₂, was added to assist the sintering of Al₂O₃ ceramic. In this work, influence of sintering additives contents ranged from 0 to 10% (mass fraction) and layer thickness ranged from 60–100 μm on the porosity, microstructure, and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic cores were investigated. the results could construct a theoretical foundation for the rapid and low-cost printing of high-performance ceramic cores, and further expand the application scope of Al₂O₃ ceramics.

Methods Irregular Al₂O₃ powders were used as raw material, irregular CuO and ball-like TiO₂ powders were used as liquid–solid phase sintering additives. Based on the mass fraction of 4:1 corresponding to the eutectic temperature of CuO and TiO₂, 0–10% (mass fraction) of CuO–TiO₂ mixture was respectively weighted and added into Al₂O₃ powders in the polystyrene jar with ethanol as medium, and then these powders with Al₂O₃ balls (weight ratio of ball to powder was 5:1) were ball milled at 180 r/min for 2 h. After milling, the mixed powder was dried at 90 °C for 12 h and then sieved through 800-mesh screen (about 18 μm) to gain the eventual printed powders. The complex parts were printed by a binder jetting 3D printer, the corresponding parameters were the layer thickness of 60–100 μm, inkjet amount of 60%–80% and inkjet number of 2 Ps. After printing, the powders were cured at 120 °C for 4 h, and then the samples were firstly sintered to 600 °C for 1 h with a heating rate of 5 °C/min, then further sintered to 1500 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C/min. Finally, the samples were cooled to ambient temperature with naturally cooling.

The thermogravimetric curve of binder was measured by simultaneous thermal analyzer. The relative density and porosity of samples were measured via Archimedes' methods. The microstructure and element distribution of powders, sintered parts and fracture surface were observed via a JSM-7 600F SEM and XRD-6 100 X-ray diffractometer. The three-dimensional surface roughness of sample was measured by laser scanning confocal microscope. The bending and compressive strengths were determined using a universal testing machine.

Results and discussion Al₂O₃ ceramic cores with an optimal porosity of 43.76% ± 0.72%, bending strength of (29.4 ± 1.57) MPa, and compressive strength of (61.82 ± 1.73) MPa were obtained when Al₂O₃ powders with 5.0% CuO–TiO₂, 60 μm layer thickness and sintering at 1500 °C for 2 h. The effects of CuO–TiO₂ amounts and layer thicknesses on the properties of Al₂O₃ ceramic cores were investigated. The relative density of green ceramics gradually increases with the contents of CuO–TiO₂ increased from 0% to 10% under a low layer thickness.

When sintered at 1500 °C for 2 h, the porosity of ceramic with different content of CuO–TiO₂ mixture equaled to 64.94% ± 1.2%, 42.36% ± 1.44%, 43.76% ± 0.72%, 42.21% ± 0.35%, and 41.85% ± 1.82%, respectively, when the layer thickness was 60 μm, which can be attributed to that the sintering process could decline the surface energy of particles and rise the particles contact, and the generation of liquid phases such as CuAlO₂ and CuAl₂O₄ by the chemical reaction between CuO/TiO₂ and Al₂O₃ can fill the pores. For pure Al₂O₃ ceramic, the dimensional shrinkage of X–Z axis was less than 4% when layer thickness ranged between 60 μm and 100 μm, but that of Al₂O₃ ceramics with 2.5%–10% CuO–TiO₂ addition could reach about 17%. The surface roughness of Al₂O₃ ceramics firstly decreased and then increased with the increase of CuO–TiO₂ amounts, and roughness of X–Y surface was better than that of X–Z surface due to the press and smoothing from powder roller and the filling effect of liquid phases. The bending and compressive strength of the sintered Al₂O₃ ceramic firstly increased and then declined with the increase of CuO–TiO₂ amounts, the maximum values were (29.4 ± 1.57) MPa and (61.82 ± 1.73) MPa, repetitively when CuO–TiO₂ content equaled to 5.0%.

Conclusions The BJAM Al₂O₃ ceramic core with a suitable porosity and mechanical properties was obtained by regulating the amounts of CuO–TiO₂ and layer thicknesses. Results showed that ceramics with lower layer thickness could obtain relatively better performance. The relative density of sintered samples increased by 11.72%, 65.66%, 58.82%, 51.24% and 54.81% with the increase of CuO–TiO₂ amounts compared with the green bodies. And the sintered porosity gradually decreased from 64.94 ± 1.20% to 41.85 ± 1.82%, which was attributed to the generation of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ phases. Additionally, the roughness values of X–Y surface were better than that of X–Z surface of all samples, but the roughness firstly decreased and then increased with the increase of CuO–TiO₂ amounts, the optimal values of (6.00 ± 0.63) μm and (7.00 ± 0.78) μm were obtained at 5.0% Al₂O₃ ceramic. The bending and compressive strength values similarly first increased and then declined with the CuO–TiO₂ amounts, and the maximum values of (29.40 ± 1.57) MPa and (61.82 ± 1.73) MPa were obtained by the 5.0% Al₂O₃ ceramic, which were mainly affected by the distribution of pores in the microstructure and the generation amounts of the second phases.

Keywords alumina ceramic core; liquid–solid sintering additives; layer thickness; porosity; mechanical properties