



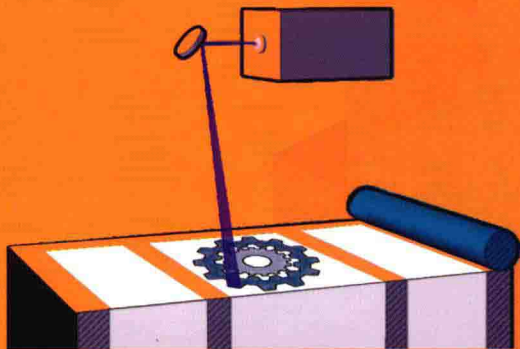
国家科学技术学术著作出版基金资助
湖北省学术著作出版专项资金资助项目
3D打印前沿技术丛书
丛书顾问◎卢秉恒 丛书主编◎史玉升

激光选区 烧结3D打印技术

(下册)

闫春泽 史玉升 魏青松 文世峰 李昭青 著

JIGUANG XUANQU
SHAOJIE 3D DAYIN JISHU



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>



国家科学技术学术著作出版基金资助
湖北省学术著作出版专项资金资助项目
3D 打印前沿技术丛书

丛书顾问◎卢秉恒 丛书主编◎史玉升

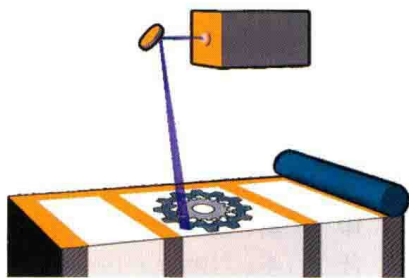
激光选区 烧结3D打印技术

(下册)

闫春泽 史玉升 魏青松 文世峰 李昭青 著

JIGUANG XUANQU

SHAOJIE 3D DAYIN JISHU



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书以华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室快速制造中心 20 余年的研究成果为基础,全面系统地介绍了激光选区烧结 3D 打印技术的理论和方法。

第 1 章概述了激光选区烧结技术的发展状况及工艺原理。第 2 章介绍了激光选区烧结装备及控制系统,重点讲解了温控和激光扫描系统原理及设计优化。第 3 章研究了软件算法及路径规划,分析了其对激光选区烧结成形质量的影响规律。第 4 章、第 5 章分别介绍了高分子和无机非金属材料制备及成形工艺研究。第 6 章研究了激光选区烧结成形精度的影响因素及调控方法。第 7 章研究了激光选区烧结关键技术数值分析,采用数值模拟方法分析了预热场和成形件致密化过程。第 8 章介绍了激光选区烧结技术的典型应用案例。

本书内容深入浅出,兼顾了不同知识背景读者的需求,既保证内容新颖,反映国内外最新研究成果,又有理论知识探讨和实际应用案例。因此,本书既可供不同领域的工程技术人员阅读,也可作为相关专业在校师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

激光选区烧结 3D 打印技术:上、下册/闫春泽等著. —武汉:华中科技大学出版社,2019.3
(3D 打印前沿技术丛书)
ISBN 978-7-5680-4709-8

I. ①激… II. ①闫… III. ①立体印刷-印刷术 IV. ①TS853

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 052308 号

激光选区烧结 3D 打印技术(上、下册)

JIGUANG XUANQU SHAOJIE 3D DAYIN JISHU

闫春泽 史玉升 魏青松
文世峰 李昭青

著

策划编辑:张少奇

责任编辑:戢风平 罗雪

封面设计:原色设计

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:武汉楚海文化传播有限公司

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:43.25

字 数:891 千字

版 次:2019 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:358.00 元(含上册、下册)



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

下册目录

第5章 SLS 无机非金属材料制备及成形工艺研究	(371)
5.1 无机非金属材料 SLS 成形及研究进展	(371)
5.1.1 基于浆料的 SLS 技术	(371)
5.1.2 基于粉末材料的 SLS 技术	(372)
5.1.3 SLS/CIP/FS 复合成形技术研究现状	(373)
5.1.4 铸造覆膜砂的 SLS 成形及研究进展	(374)
5.2 陶瓷-黏结剂复合材料的 SLS 成形及后处理工艺	(375)
5.2.1 纳米氧化锆-聚合物复合粉末的制备及成形	(375)
5.2.2 氧化铝零件 SLS/CIP/FS 成形机理与工艺研究	(408)
5.2.3 高白土粉末 SLS/CIP/FS 复合成形工艺研究	(426)
5.2.4 碳化硅陶瓷的 SLS 成形与后处理研究	(438)
5.3 覆膜砂的 SLS 烧结机理与成形工艺研究	(461)
5.3.1 覆膜砂的 SLS 烧结机理与特征研究	(461)
5.3.2 覆膜砂的 SLS 成形工艺与性能研究	(473)
本章参考文献	(486)
第6章 SLS 成形精度的控制	(490)
6.1 尺寸精度	(490)
6.1.1 平面尺寸误差	(491)
6.1.2 高度尺寸误差	(494)
6.2 形状精度	(498)
6.2.1 一维翘曲	(498)
6.2.2 二维翘曲	(500)
6.2.3 圆形变方问题	(501)
6.3 成形收缩	(502)
6.3.1 成形收缩的组成	(503)
6.3.2 成形收缩的计算	(504)
6.3.3 减小成形收缩的措施	(510)
6.4 次级烧结	(511)

6.4.1	次级烧结的原因	(511)
6.4.2	实验验证	(512)
6.4.3	实验结果分析	(512)
6.4.4	小结	(515)
6.5	Z 轴盈余	(516)
6.5.1	Z 轴盈余产生的原因	(516)
6.5.2	实验验证	(517)
6.5.3	实验结果分析	(517)
6.5.4	小结	(519)
6.6	铺粉过程中烧结件的移动	(520)
6.6.1	铺粉过程中烧结件的移动现象及其对烧结过程的影响	(520)
6.6.2	铺粉过程中烧结件移动的原因	(520)
6.6.3	铺粉过程中烧结件移动现象的表征及实验研究	(522)
	本章参考文献	(523)
第 7 章	SLS 关键技术数值分析	(525)
7.1	预热温度场的数值模拟	(525)
7.1.1	SLS 预热温度场的传热分析	(525)
7.1.2	辐射加热建模与求解	(526)
7.1.3	数值计算与结果分析	(529)
7.1.4	改进措施	(535)
7.1.5	小结	(535)
7.2	SLS 成形致密化过程数值模拟	(536)
7.2.1	SLS 成形致密化过程材料模型研究	(536)
7.2.2	基于 Cam-Clay 模型的 SLS 致密化过程模拟	(545)
7.2.3	基于 DPC 模型的 SLS 致密化过程模拟	(570)
7.2.4	间接 SLS 成形金属制件 CIP 过程数值模拟实例	(580)
7.2.5	间接 SLS 成形金属制件 HIP 过程数值模拟实例	(590)
7.3	SLS 成形陶瓷件致密化过程数值模拟研究	(610)
7.3.1	氧化铝陶瓷件 SLS/CIP/FS 复合成形数值模拟技术路线	(611)
7.3.2	氧化铝陶瓷 SLS 试样冷等静压致密化数值模拟研究	(612)
7.3.3	氧化铝陶瓷 SLS/CIP 试样高温烧结致密化数值模拟研究	(617)
7.3.4	小结	(621)
	本章参考文献	(622)

第8章 激光选区烧结技术的典型应用	(626)
8.1 激光选区烧结在砂型铸造中的应用	(626)
8.1.1 复杂液压阀的制造	(626)
8.1.2 气缸盖的制造	(632)
8.1.3 其他砂型(芯)的SLS成形	(633)
8.2 激光选区烧结在熔模铸造中的应用	(634)
8.2.1 SLS模料的选择	(634)
8.2.2 SLS原型件的渗蜡后处理	(635)
8.2.3 SLS模料的热性能	(636)
8.2.4 结壳脱蜡工艺的研究	(639)
8.3 激光选区烧结在制造随形冷却流道注塑模具中的应用	(643)
8.3.1 随形冷却技术	(643)
8.3.2 SLS成形	(647)
8.3.3 形坯后处理	(649)
8.3.4 零件注射成形	(655)
8.4 激光选区烧结在制造陶瓷零件中的应用	(658)
8.5 激光选区烧结在制造塑料功能件中的应用	(659)
8.5.1 间接SLS成形塑料功能件	(659)
8.5.2 直接SLS成形塑料功能件	(663)
本章参考文献	(666)

第5章 SLS 无机非金属材料 制备及成形工艺研究

目前已开发出的 SLS 材料,除了高分子基材料外,还包括陶瓷基粉末、覆膜砂等无机非金属材料。不同于高分子基材料,无机非金属材料熔点较高,很难用激光直接烧结成形,因此通常采用添加黏结剂的方式烧结成形。

5.1 无机非金属材料的 SLS 成形及研究进展

SLS 技术起初主要用于高分子材料成形,利用高能 CO_2 激光束的热效应使材料软化或熔化,形成一系列薄层,并逐层叠加获得三维实体零件。1995 年,Subramanian 等人最早将 SLS 技术应用到陶瓷零件的成形中,从此,采用 SLS 技术成形和制造高性能复杂形状陶瓷零件就成了前沿的研究课题。

按照基体材料的不同,用于陶瓷零件成形的 SLS 技术主要可以分为基于浆料的 SLS 技术和基于粉末材料的 SLS 技术。

5.1.1 基于浆料的 SLS 技术

西安交通大学田小永等人利用浆料 SLS 工艺直接制造陶瓷零件。这种方法用浆料作为激光的作用对象,使粉末均匀分布于浆料中,烧结后的初始形坯密度也较高。成形过程中,通过刮刀的作用,实现每一层的送料;然后激光按照指定路径扫描;紧接着完成单层的干燥,干燥后再进行下一层的操作,逐层累积、叠加,最终直接制造出了相对密度为 86% 的陶瓷零件。但是,该方法制造的陶瓷零件强度并不高,这是由于成形件的微观组织并不均匀,成形过程中易产生热应力。

为了减小成形时的热应力,提高陶瓷零件 SLS 成形的稳定性,保证陶瓷初始形坯的高密度,台北科技大学的 Hwa-Hsing Tang 等人采用完全水解的聚乙烯醇作为黏结剂,利用胶体科学的原理,配置分散性好的 Al_2O_3 陶瓷浆料,然后在激光的作用下逐层烧结、累积成形,得到三维实体陶瓷形坯,然后经过脱脂、高温烧结,最终使陶瓷零件的平均相对密度达到了 98%。但是,该方法的效率非常低,成形速度不到 $0.89 \text{ mm}^3/\text{s}$,这是由于在成形过程中,下一层开始成形前,需完成对上一成形层的干燥,干燥过程较慢,因此零件成形非常慢,难以满足未来陶瓷零件批量高效制造的需求。这也是基于浆料的 SLS 技术的共同缺点。

5.1.2 基于粉末材料的 SLS 技术

基于粉末材料的 SLS 技术由于不需要干燥环节,可以显著提高零件的成形速度。SLS 技术的工作原理如图 1.1 所示。首先,在工作台上铺一薄层粉末;然后,利用 CO_2 激光束按照各层截面的信息,对需要黏结的粉末进行扫描,被扫描区域的粉末材料由于烧结或熔化黏结在一起,而未被扫描区域的粉末仍呈松散状,可重复利用;工作台在加工一层后下降一个层厚的高度,再进行下一层铺粉和扫描,层与层之间黏结在一起,逐层堆积,直到成形出整个零件,最终将零件取出。

该成形技术将 CAD(computer aided design)、CNC(computerized numerical control)、激光加工技术和材料科学技术结合在一起,具备以下优势:

- ①周期短,成本低,适用于新产品的开发,也适用于复杂形状零件的成形;
- ②与传统工艺技术相结合,为传统制造技术带来了新的生命力;
- ③应用范围广泛,可用于汽车、模具、家电等许多领域;
- ④与其他 3D 打印技术相比,SLS 技术所能使用的成形材料种类较多,理论上讲,任何加热后可以使原子间黏结的粉末都可当作 SLS 的成形原料。

在 SLS 成形高分子材料零件的过程中,由于高分子材料熔点较低,激光可以充分烧结高分子粉末,获得最终成形件。但是,陶瓷粉末的熔点非常高,加上初始堆积密度不高,激光很难将其直接烧结。通常情况下,将难熔的陶瓷粉末混合或包覆上高分子黏结剂,然后通过 SLS 技术对其成形,激光熔融黏结剂,各层之间再通过黏结剂传热相互黏结,从而获得初始形坯,再经过脱脂、高温烧结等过程,最终成形出陶瓷零件。

1995 年,美国的 Subramanian 等人率先利用 SLS 技术制备陶瓷零件,他们在氧化铝粉末中混合高分子黏结剂,对所得到的粉末进行 SLS 成形,再依次进行脱脂和高温烧结,最终零件的弯曲强度和相对密度只有 8 MPa 和 50%。韩国 In Sup Lee 率先利用浸渗溶胶的方法来提高 SLS 陶瓷零件的强度,他往通过 SLS 成形的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 陶瓷零件里浸渗 Al_2O_3 溶胶或 SiO_2 溶胶,干燥后进行高温烧结,最终陶瓷零件的相对密度达到 75%,弯曲强度最高为 33 MPa;他也尝试用 Al_2O_3 溶胶浸渗含单相 Al_2O_3 的 SLS 形坯,经高温烧结,零件的相对密度和弯曲强度仅为 50%和 20 MPa。英国的 Toby Gill 等人将尼龙粉末和 SiC 粉末按照 1:1 的体积比混合, SiC 选取平均粒径为 44.5 μm 和 22.8 μm 的两种粉末,尼龙粉末的平均粒径是 58 μm ,对 SLS 环节的工艺参数进行优化,得到的 SiC 零件孔隙率超过 45%,拉伸强度达 5 MPa,并未对后续处理进行试验。比利时的 Shahzad 等人将尼龙材料加入 Al_2O_3 粉末中,由于黏结剂体积分数达到 50%以上,SLS 形坯经过脱脂和高温烧结处理,最终零件的强度较低,相对密度也仅为 50.8%。美国的 Liu 等人将硬脂酸加入 Al_2O_3 粉末(粒径为 0.26 μm)中,并进行包覆处理,最终得到的

陶瓷零件的相对密度提高至 88%，但其对粉末获取、工艺参数研究较少，不能满足工业生产对陶瓷性能的要求。

总的来说：可通过 SLS 技术成形的陶瓷粉末材料种类较多、来源广泛，其成形件表面质量较好、成形稳定性高；SLS 技术具有较高的生产效率，因而在制造复杂结构陶瓷零部件领域极具潜力。

5.1.3 SLS/CIP/FS 复合成形技术研究现状

通过 SLS 技术制造复杂陶瓷零件具有显著的成本低、周期短及节省材料等优点，因而逐渐成为制造复杂性状陶瓷零件的研究热点。由于通过 SLS 技术制造陶瓷零件存在零件相对密度低、力学性能差等劣势，因此往往通过浸渗、形成烧结液相等方法提高零件相对密度，但是 SLS 陶瓷零件仍存在成分难控制、精度差、性能不高等缺陷。

而冷等静压(cold isostatic pressing, CIP)技术可增强 SLS 成形的初始形坯。CIP 技术是指在常温下对橡胶包套中的粉末施加各向均匀压力的一种成形技术，利用液体(乳化液、油等)介质均匀传压的特性，促进包套中粉末颗粒的位移、变形和碎裂，减小粉末间距，增加粉末颗粒接触面，获得特定尺寸、形状以及较高密度的压坯。CIP 技术成形的压坯组织结构均匀，无成分偏析。但是，传统的 CIP 技术尚存在以下三个缺陷：①由于粉体受到橡胶包套作用，成形形状尺寸难以控制；②难以制造复杂零件，目前只适合制造管状或长轴类陶瓷零件；③橡胶包套设计困难，制造过程烦琐。

为此，Mukesh Agarwala 等人首次提出将等静压的思想引入 SLS 领域进行复杂结构零件的增材制造，但是他们采用的是热等静压(hot isostatic pressing, HIP)技术。HIP 技术以惰性气体为介质，向坯体施加各向同等的压力，同时施以高温，坯体得以烧结和致密化。他们将石英玻璃作为包套，对 SLS 技术成形的镍-青铜方形坯体进行真空密封，最后进行 HIP 处理，获得较高密度的金属零件。然而，通过 SLS/HIP 技术成形复杂零件尚存在包套制作方面的许多问题。华中科技大学鲁中良等人首次提出利用 CIP 技术处理经 SLS 技术和脱脂的不锈钢金属零件，以提高坯体的初始密度，并在高温烧结后获得较高的致密度。但是，该方法仅适用于金属零件，陶瓷 SLS 坯体几乎完全依靠高分子黏结剂黏结成形成，若直接进行脱脂处理，坯体很可能发生溃散、坍塌，更无法进行 CIP 处理。

因此，为了增材制造高致密度高性能复杂结构陶瓷零件，可利用 CIP 技术直接处理 SLS 陶瓷初始形坯，然后对 SLS/CIP 形坯进行脱脂及高温烧结(furnace sintering, FS)处理。这就是陶瓷零件的 SLS/CIP/FS 复合成形技术，它将为增材制造高致密度高性能复杂结构陶瓷零件提供新的途径，为加快我国陶瓷制造业的发展奠定重要的基础。其具体过程是：首先制备 SLS 成形用陶瓷-高分子复合粉

末,采用 SLS 技术制造出陶瓷零件初始形坯,接着经过 CIP 处理提高 SLS 零件的致密度,以进行脱脂低温预烧结处理,获得具有一定强度的多孔陶瓷零件形坯,最后进行 FS 处理,获得最终高致密度的陶瓷零件。

SLS/CIP/FS 复合成形技术并不是几种技术的简单相加,而是很好地利用了各子技术的优点,具有以下特点:①利用 SLS 成形“分层、堆积”的特点,可根据零件三维模型直接成形任意坯体,不受结构复杂度限制;②利用 CIP 技术均匀促进致密化的特点,SLS 初始形坯经 CIP 处理可以在提高密度的同时,几乎不改变零件形状;③SLS/CIP 陶瓷形坯所用黏结剂种类、含量、分布方式均与传统陶瓷形坯的不同,需根据其特点,制定合理的脱脂及 FS 处理工艺路线。

综上所述,相对于其他陶瓷成形技术,SLS/CIP/FS 复合成形技术不仅具有柔度高、成形零件致密度高与成本低等优势,且在近净成形复杂结构陶瓷零件方面具有非常大的潜力。因此,对陶瓷零件的 SLS/CIP/FS 复合成形技术进行研究具有极其重要的意义。

5.1.4 铸造覆膜砂的 SLS 成形及研究进展

SLS 技术可以直接制备用于铸造的砂型(芯),从零件图纸到铸型(芯)的工艺设计、铸型(芯)的三维实体造型等都是由计算机完成的,而无须过多考虑砂型(芯)的生产过程。特别是对于一些空间的曲面或流道,用传统方法制备十分困难,若用 SLS 技术,则这一过程就会变得十分简单,因为它不受零件复杂程度的限制。用传统方法制备砂型(芯)时,常将砂型分成几块,然后分别制备,并且将砂芯分别拔出后进行组装,因而需要考虑装配定位和精度问题。而用 SLS 技术可实现砂型(芯)的整体制备,不仅简化了分离模块的过程,铸件的精度也得以提高。因此,用 SLS 技术制备覆膜砂型(芯)在铸造中有着广阔的前景。

覆膜砂与铸造用热型砂类似,采用酚醛树脂等热固性树脂包覆锆砂、石英砂的方法制备,如 DTM 公司的 Sand Form Zr。在 SLS 成形过程中,酚醛树脂受热而软化和固化,使覆膜砂黏结成形。由于激光加热时间很短,酚醛树脂在短时间内不能完全固化,因此砂型(芯)的强度较低,须进行加热后固化,经后固化处理的砂型或砂芯能够浇注金属铸件。

G. Casalino 等人对覆膜砂的 SLS 成形做了大量的工作,并从 2000 年开始陆续发表了激光能量、扫描速度、扫描间距对层间黏结、表面质量之间精度的影响的相关文章。关于覆膜砂的 SLS 成形工艺参数的研究表明,CO₂ 激光器的能量在 25~60 W 时就能够进行覆膜砂的 SLS 成形,扫描速度不能太低,以免树脂分解,0.3 mm 是较好的层厚。而后其又对覆膜砂工艺参数和透气性、力学性能之间的关系做了进一步的研究。

从 1999 年开始,华中科技大学的樊自田等人对覆膜砂的 SLS 成形做了大量

的研究工作,包括 SLS 成形工艺、后处理工艺、覆膜砂激光烧结固化的模型和机理、砂型(芯)的烧结强度和后固化强度。研究表明:由于激光束扫描加热时间短(为瞬间加热)、普通覆膜砂的热传导系数较小、加热温度不能太高等,一般用 SLS 成形的覆膜砂型(芯)的强度较低;提高覆膜砂型(芯)烧结强度的措施是选择合理的 SLS 成形工艺参数(激光束的输出功率、扫描速度等)、采用较小的烧结层厚度和导热系数较大的覆膜砂。

该研究也表明,SLS 覆膜砂型(芯)的精度不高,表面粗糙,需要浸涂涂料才能达到满意的效果,并且不能制备精细以及具有悬臂结构的砂型(芯)。

赵东方等人对覆膜砂的 SLS 成形工艺性能进行了探讨,得出覆膜砂应使用粒径为 $140\sim 200\ \mu\text{m}$ 的擦洗硅砂,树脂的熔点在 $90\sim 95\ ^\circ\text{C}$ 为宜,树脂加入量在 $3.0\%\sim 3.5\%$ 为宜,同时应采用润滑性能较好的润滑剂。姚山等人对 SLS 覆膜砂进行了建模研究,建立了覆膜砂 SLS 成形过程中的数学模型,综合考虑了材料的物性参数随温度变化及激光光强分布不均匀等因素,并采用热像仪非接触测温的方法合理地确定了模型中的参数和边界条件。

此外,中北大学的白培康等人也对覆膜砂的 SLS 成形工艺和参数进行了研究,并通过正交分析优化了覆膜砂 SLS 成形工艺。

5.2 陶瓷-黏结剂复合材料的 SLS 成形及后处理工艺

通过 SLS 技术制造复杂陶瓷零件具有显著的成本低、周期短及节省材料等优点,因而逐渐成为制造复杂形状陶瓷零件的研究热点。由于通过 SLS 技术制造陶瓷零件存在密度低、力学性能差等劣势,往往需要通过浸渗、热/冷等静压、高温烧结等后处理方法来提高其性能。

5.2.1 纳米氧化锆-聚合物复合粉末的制备及成形

1. 概述

氧化锆(ZrO_2)陶瓷是一种十分重要的功能陶瓷和结构陶瓷,一般氧化锆零件的几何形状复杂,且要求复杂结构具有整体性。利用 CAD/CAM 机加工的方法制造复杂的氧化锆零件,可以满足快速和个性化的制造理念,但是这种方法精度有限,加工过程中可能会引起微裂纹,另外,机加工方法属于减材制造,会造成材料的浪费,成本较高,而且在针对较复杂结构氧化锆零件成形时,由于受到加工刀具的限制,也很难完成成形。除此以外,以注射成形、等静压成形等为代表的传统氧化锆成形方法均受到模具的限制,个性化程度低,成本高,无法满足复杂结构氧化锆零件的成形需求。例如,干压、等静压成形方法只能成形简单形状或管状的氧

化锆陶瓷零件；注射成形方法可以成形较为复杂的氧化锆陶瓷零件，但是模具成本很高，且氧化锆在医疗领域为小批量甚至单件生产，因此显著增加了制造成本。哈尔滨工业大学张红杰对氧化锆微结构件的粉末注射成形进行了研究，对微结构件的尺寸精度、显微组织及力学性能进行了分析，实验表明微结构件的径向收缩率在 18%~20% 波动，烧结后的相对密度高达 97%。这种注射成形的工艺可以用来制备复杂形状氧化锆陶瓷零件，然而它的模具成本高，更不利于产品的更新换代。德国 Darmstadt 工业大学的 Jochen Langer 等人比较了 8% yttria-稳定氧化锆(8YSZ)的热压烧结和电场辅助烧结技术，其研究表明，在试样形状、升温工艺、保压压力和烧结气氛均一致的情况下，两种技术得到的 8YSZ 烧结试样表现出相似的致密化程度和显微结构特征，且二者的烧结阶段的主要致密化机理相同，均为晶界扩散，将升温速率增加至 150 K/min，致密化机理仍然不会改变。但是，受到模具单向压制的限制，这两种技术均只能用于圆柱或方块试样的成形，无法压制复杂形状，因此，该研究中的优异性能难以在实际应用中展现。

利用增材制造的方法制造氧化锆陶瓷零件，无须依靠模具，且适合制造复杂形状的氧化锆陶瓷零件，在开发新型结构产品时具有显著的优势，由于可在同一工作台上同时进行多件氧化锆陶瓷产品的成形，也显著提高了成形效率。因此，该方法在未来氧化锆陶瓷零件制造中发展空间将非常巨大。德国 Aachen 大学的 J. Ebert 等人采用直接喷墨印刷的方法，配制了固相含量为 27% 的氧化锆基陶瓷浆料，浆料通过改良过的传统喷墨打印机成形，该机器配备了清洁和干燥装置，有助于致密零部件的制造，J. Ebert 利用该方法成形了氧化锆牙冠零件。直接喷墨打印成形的氧化锆试样经高温烧结后的抗压强度达到 763 MPa，平均断裂韧度达到 $6.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 。直接喷墨打印的方法有比较高的精度，材料浪费率很低，在制造全瓷牙修复体方面很有应用前景。但是，直接喷墨打印成形氧化锆陶瓷零件表面“梯度”现象明显，较为粗糙，给后续处理带来很大麻烦，有些结构甚至无法通过后续处理进行改善。另外，该方法对于浆料的配制要求严格，且干燥环节难以控制，易造成坯体固相分布不均或形成微裂纹，在脱脂烧结环节这些缺陷更为明显。法国 DIPI 实验室的 Ph. Bertrand 利用 SLM 方法直接成形氧化锆零件，采用 50 W 光纤激光器，通过实验分析了粉末性能、粉末层厚以及激光扫描工艺对陶瓷零件密度和结构的影响规律，从而获得性能较好的陶瓷零件。虽然陶瓷零件密度和性能的数据并不完整，但是 Ph. Bertrand 的研究证明了不添加黏结剂的纯 Y-氧化锆陶瓷可以通过 SLM 方法直接成形，认为粉末性能、激光参数及设备参数对最终的陶瓷零件有一定的影响，但是，这种激光直接制造的氧化锆陶瓷零件表面非常粗糙，尺寸精度差，微裂纹随处可见，距离产品应用还有很长的路要走。

本节在以往相关研究的基础上，将 SLS/CIP/FS 复合成形技术运用到氧化锆

粉末的成形中,既能满足各个领域对氧化锆零件复杂形状的要求,又能在一定程度上消除 SLS 成形陶瓷零件孔隙多的致命缺陷,可以获得性能较好的复杂氧化锆零件,成形过程不易出现裂纹等缺陷。该技术在氧化锆成形制造方面有着广阔的应用前景。

2. 粉体制备

1) 主要原料

实验中用到的主要原料如表 5.1 所示。

表 5.1 主要原料

名称	供应商	主要指标
环氧树脂 E06	湖北兴银河化工有限公司	平均粒径 50 μm
造粒氧化锆	深圳信柏结构陶瓷有限公司	平均粒径 50 μm
硬脂酸	国药集团化学试剂有限公司	白色叶片状结晶
尼龙 12	德国德固赛(Degussa)公司	粒料
抗氧化剂 1098	佛山瀚帝贝格进出口贸易有限公司	白色粉末
硅烷偶联剂	国药集团化学试剂有限公司	白色结晶或颗粒
纳米氧化锆	南京海泰纳米材料有限公司	平均粒径 20 nm
稀盐酸	武汉鑫科玻璃仪器有限公司	—
无水乙醇	武汉鑫科玻璃仪器有限公司	分析纯

2) 粉末的制备过程

(1) 纳米氧化锆-硬脂酸复合粉末制备方法。

硬脂酸是一种饱和脂肪酸,分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 在无水乙醇、丙酮、苯、氯仿等溶剂中均有较好的溶解性。无水乙醇是一种较常见的化学试剂,且无毒,较适合作为本实验中硬脂酸的溶剂。

图 5.1 所示的是纳米氧化锆-硬脂酸复合粉末的制备流程。首先,将一定量的纳米氧化锆粉末与无水乙醇混合,并加入氧化锆磨球进行球磨,使纳米氧化锆粉末在溶剂中的分散性更好。然后,将分散好的纳米氧化锆粉末混料取出,与硬脂酸和氧化锆磨球按照质量比 4 : 1 : 10(氧化锆粉末混料 : 硬脂酸 : 氧化锆磨球)的比例,加入球磨罐中,并继续加入溶剂无水乙醇,无水乙醇液面超过粉体和磨球即可。球磨过程在行星式球磨机上完成,球磨速度 $v=300 \text{ r/min}$,球磨时间 $t=4 \text{ h}$ 。球磨完毕后,将混料倒入烧瓶内,烧瓶与无水乙醇回收装置相连,置于恒温磁力搅拌器上,进行恒温搅拌,温度保持在 $T=40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。溶剂蒸发至剩余少量无水乙醇时,取出混料,在恒温箱中烘干。烘干后的粉末经轻微碾磨或球磨,并经过 200 目筛筛选,即获得纳米氧化锆-硬脂酸复合粉末。该粉末流动性较好,适于 SLS 成形,为了分析方便,记该粉末为 SZ20。

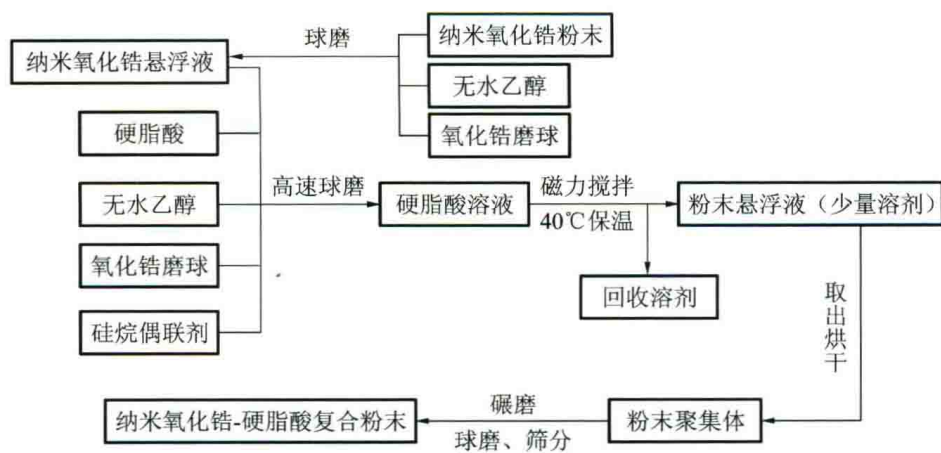


图 5.1 纳米氧化锆-硬脂酸复合粉末的制备流程

(2) 溶剂沉淀法制备纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末。

图 5.2 所示的是溶剂沉淀法制备纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末的流程。

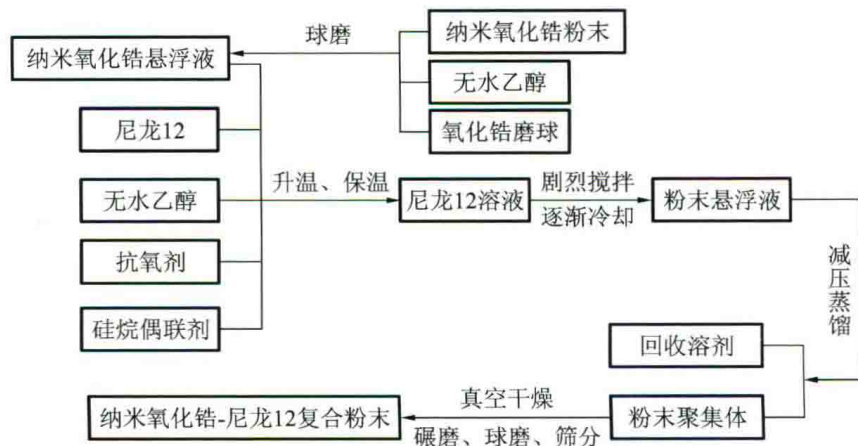


图 5.2 纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末的制备流程

首先，将一定量的纳米氧化锆粉末与无水乙醇混合，并加入氧化锆磨球进行球磨，使氧化锆粉末在溶剂中的分散性更好。然后取出氧化锆混料，并将之与尼龙 12、无水乙醇、抗氧化剂及硅烷偶联剂按比例投入带夹套的不锈钢反应釜中，将反应釜密封，抽真空，通氮气保护。其中，尼龙 12 与纳米氧化锆粉末按质量比 1:4 混合，抗氧化剂质量为尼龙 12 质量的 0.1%~0.3%，硅烷偶联剂质量为尼龙 12 质量的 0.1%~0.5%。接着，以 1~2 °C/min 的速度逐渐升温到 140 °C 左右，使尼龙 12 完全溶解于溶剂无水乙醇中，在最高温度下保温保压 1~2 h。在剧烈搅拌下，以 2~4 °C/min 的速度逐渐冷却至室温，使尼龙 12 逐渐以氧化锆粉末聚集体为核，结晶包覆在氧化锆粉末聚集体外表面，形成尼龙覆膜氧化锆粉末悬浮液。将尼龙覆膜氧化锆粉末悬浮液从反应釜中取出，静置数分钟后，悬浮液中的覆膜氧化锆粉末会沉降下来，收集剩余的无水乙醇溶剂，回收的乙醇溶剂可以重复利用。将取出的稠状粉末聚集体在 80 °C 下进行真空干燥 24 h，得到干燥的尼龙覆膜氧

化锆复合粉末,然后在碾钵中轻微碾磨,并在球磨机中以 200 r/min 转速球磨 15 min,经 200 目筛筛选,即得实验所用的纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末,记为 PZ20。该粉末流动性也较好,适于 SLS 成形。

本次实验也制备了尼龙 12 质量分数为 25% 的纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末,记为 PZ25,并与 PZ20 粉末的形貌和粒径进行对比。

(3)机械混合法制备造粒氧化锆-环氧树脂 E06 复合粉末。

本实验同样也用机械混合法制备了造粒氧化锆-环氧树脂 E06 复合粉末,作为纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末的对比项。氧化锆粉末采用深圳信柏结构陶瓷有限公司提供的四方相钇稳定氧化锆粉末,造粒体大小为 40~120 μm ,松装密度为 1.0~1.5 g/cm^3 。四方相钇稳定氧化锆粉末成分如表 5.2 所示。环氧树脂 E06 由湖北兴银河化工有限公司提供,平均粒径为 50 μm 。造粒氧化锆粉末和环氧树脂 E06 粉末按照质量比 9:1,在 3D 混合机中均匀混合 24 h,获得 SLS 用造粒氧化锆-环氧树脂 E06 复合粉末。粉末流动性较好,适于 SLS 成形。本次实验制备了环氧树脂 E06 质量分数为 10% 的粉末,记为 EZ10。

表 5.2 四方相钇稳定氧化锆粉末成分

成分	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Cl ⁻
质量分数/(%)	94.71	5.10	0.045	0.02	0.01	0.015	0.01	0.01	0.08

3) 粉末材料的表征

用日本电子株式会社(JEOL)的 JSM-7600F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分别观察 EZ10、SZ20 及 PZ20 复合粉末的微观形貌。

图 5.3 所示的是 EZ10 复合粉末的微观形貌,图中呈球形且大小不均的颗粒是造粒氧化锆,其平均粒径为 45~60 μm 。

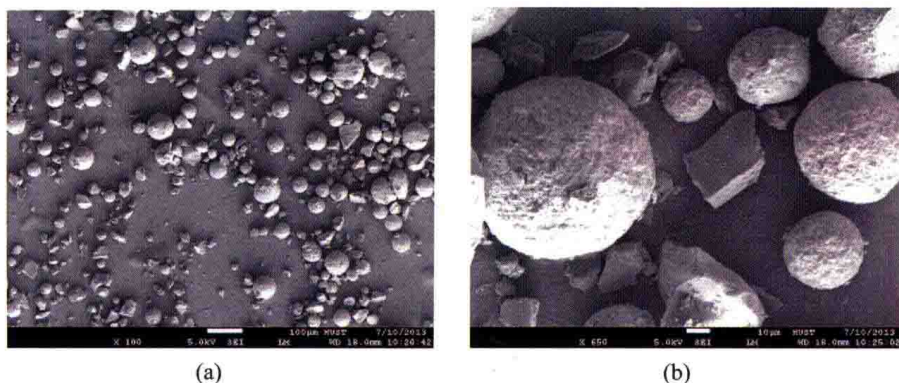


图 5.3 EZ10 复合粉末的微观形貌(SEM)

图 5.3 中呈不规则状且粒径较小的颗粒是环氧树脂 E06 颗粒,平均粒径仅为 20~28 μm 。由于造粒氧化锆粉末仍然维持了混合前的球形形貌,大部分颗粒为球形且粒径均匀,因此粉末的流动性好,成形性好。但是,环氧树脂 E06 颗粒在复合粉末中的分布并不太均匀,这是由于环氧树脂 E06 粉末和氧化锆粉末的相对密

度差距较大,混合时很难达到完全均匀。然而,高分子黏结剂在陶瓷粉末中分布的均匀程度将会直接影响到 SLS 过程陶瓷试样孔隙和密度的分布,也会大大影响后续处理各环节,包括 CIP、热脱脂及高温烧结环节的尺寸收缩和密度分布。

本实验采用的纳米氧化锆粉末由南京海泰纳米材料有限公司提供,型号为 HTZr-02,平均粒径为 20 nm,比表面积不小于 $20 \text{ m}^2/\text{g}$,其中添加 3% Y_2O_3 作为稳定剂。

由于纳米粉末普遍存在团聚现象,且难以进行分散,通过 SEM、激光粒度分析等手段不易对其进行微观分析,因此,采取透射电子显微镜(TEM)的手段,观察 HTZr-02 型纳米氧化锆粉末的微观形貌,如图 5.4 所示。

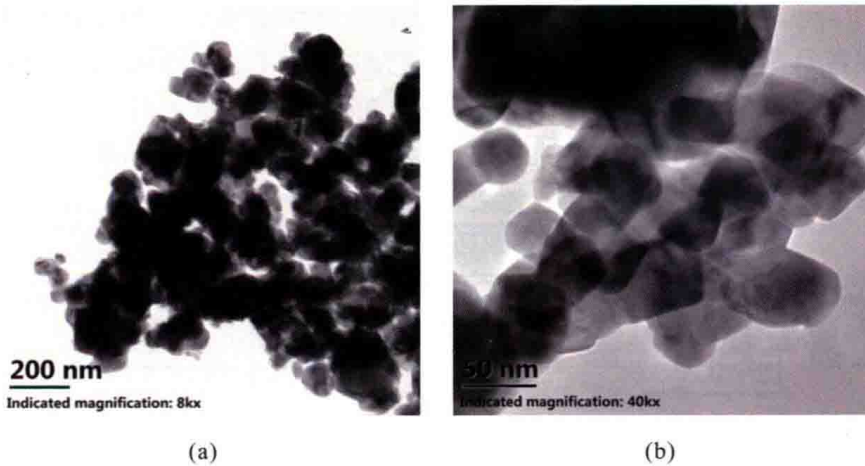


图 5.4 纳米氧化锆粉末的微观形貌(TEM)

由图 5.4 可看出,粉末存在明显的团聚现象,但粉末颗粒粒径基本在 20~60 nm 范围内,有利于后期高温烧结环节对氧化锆陶瓷零件的致密化作用。

图 5.5 所示的是 SZ20 复合粉末的微观形貌。由图 5.5(a)可以看出,SZ20 复合粉末颗粒的大小并不均匀,粒径分布较广。由图 5.5(b)可以看出 SZ20 复合粉末颗粒表面很粗糙,说明硬脂酸结晶效果一般。颗粒越大,其形状越接近球形,较小的颗粒呈不规则形状,因此,SZ20 复合粉末的流动性较好,较适于 SLS 成形。

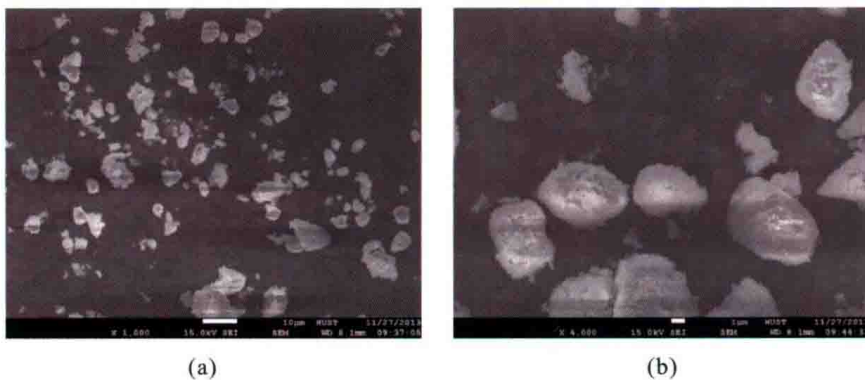


图 5.5 SZ20 复合粉末的微观形貌(SEM)

图 5.6 所示的为 PZ20 和 PZ25 复合粉末的微观形貌。对比图 5.6 和图 5.4 可以发现,相对于纳米氧化锆粉末,PZ20 和 PZ25 复合粉末的颗粒明显变大并且粒径处于微米级,颗粒形态更逼近球形。如图 5.6(a)(b)所示,PZ20 和 PZ25 复合粉末的颗粒粒径分布更加集中,并没有出现图 5.5 中颗粒粒径明显不均匀的现象。如图 5.6(c)(d)所示,PZ20 和 PZ25 复合粉末颗粒形状变得更加接近球形,颗粒表面相对 SZ20 颗粒更平滑,这是由于纳米氧化锆粉末及其聚集体的外表面被顺滑性好的尼龙 12 包覆,而尼龙 12 的结晶效果非常好。PZ25 粉末颗粒较 PZ20 粉末颗粒的粒径更大,二者均非常适于 SLS 成形,也有利于后续处理的进行。

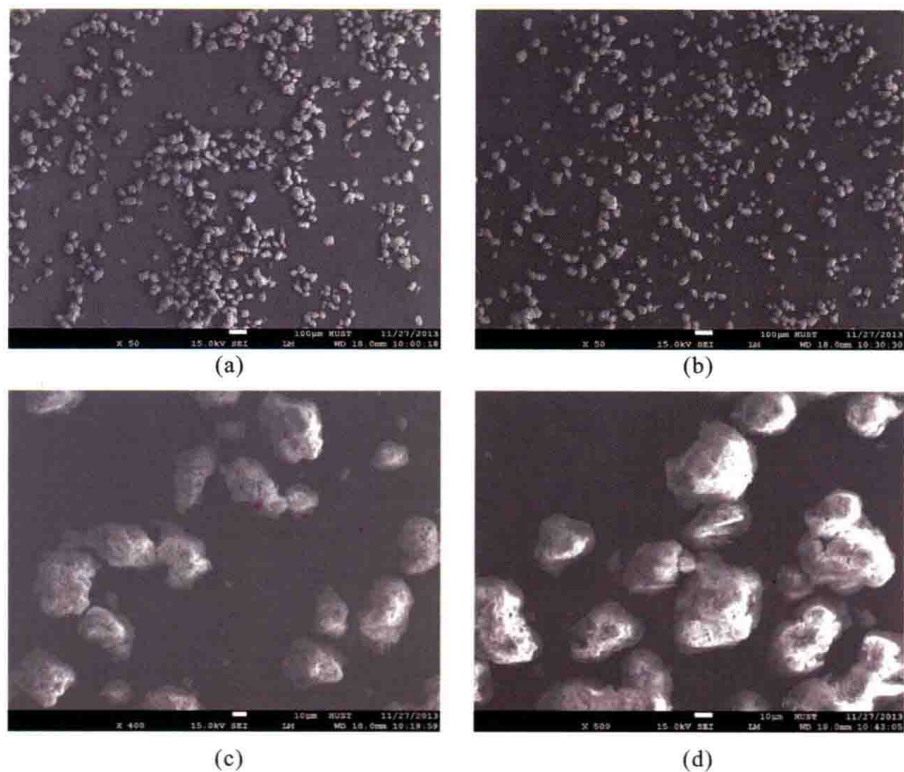


图 5.6 PZ20 和 PZ25 复合粉末的微观形貌(SEM)

(a)(c)PZ20 复合粉末;(b)(d)PZ25 复合粉末

溶剂沉淀法曾被用于制备尼龙粉末,淄博广通化工责任有限公司的王明吉提出使用溶剂沉淀法制备尼龙粉末;也有学者提出采用溶剂沉淀法制备尼龙覆膜金属粉末,如尼龙 12 覆膜碳钢粉末,如华中科技大学的闫春泽在 2009 年提出使用溶剂沉淀法制备尼龙 12 覆膜铜粉末。而本实验使用溶剂沉淀法制备纳米氧化锆-尼龙 12 复合粉末,并且获得了一定的成果。

采用英国 Malvern Instruments 公司生产的 MAN5004 型激光衍射法粒度分析仪对 EZ10、SZ20、PZ20 和 PZ25 复合粉末进行了粒径及粒径分布分析,结果如下。