

# 耐高温陶瓷冻结浆料 3D 打印方法研究

周小慧 刘佳祺 王家康 范婧雯 杨焱焜 张耿\*

西安工业大学机电工程学院

DOI:10.12238/pe.v3i1.11453

**[摘要]** 本文提出了一种新型的基于浆料的陶瓷3D打印方法。浆料由陶瓷粉末、有机粘结剂水溶液构成。单层生坯的加工过程包括铺料、冷冻和激光扫描。层层累积成型后,在水中融化去除多余的材料,得到陶瓷生坯。冻结的浆料为整个生坯提供牢固的支撑,避免了加工过程中生坯的变形;多余的支撑材料可在水中无机械损伤、无溶胀的融化去除;加工的陶瓷生坯具有发泡状的内部微观结构,可耐1100°C高温。新方法可用于加工耐高温陶瓷型壳。

**[关键词]** 陶瓷; 3D打印; 浆料; 耐高温

**中图分类号:** TG174.453 **文献标识码:** A

## Research on the 3D Printing Method of High-Temperature Resistant Ceramic Freezing Slurry

Xiaohui Zhou Jiaqi Liu Jiakang Wang Jingwen Fan Yankun Yang Geng Zhang\*

School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Technology

**[Abstract]** This article presents a novel ceramic 3D printing method based on slurry. The slurry consists of ceramic powder and an aqueous organic binder solution. The processing process for a single layer of greenware involves spreading the material, freezing, and laser scanning. After layer-by-layer accumulation, excess material is removed by melting in water to obtain the ceramic greenware. The frozen slurry provides robust support for the entire greenware, preventing deformation during processing; excess support material can be removed without mechanical damage or swelling in water. The processed ceramic greenware exhibits a foamy internal microstructure and can withstand high temperatures up to 1100°C. This new method can be utilized for the fabrication of high-temperature ceramic molds.

**[Key words]** Ceramics; 3D Printing; Slurry; High Temperature Resistance

## 引言

陶瓷材料具有高硬度、高耐磨、高物理化学稳定性、耐高温、耐腐蚀和生物相容性等特点,广泛应用于医学、航空、能源、生物工程等领域<sup>[1,2]</sup>,传统的加工方法大多采用先模具成型陶瓷生坯,再高温烧结的工艺。随着3D打印技术的发展,陶瓷材料因其优良性能,成为继高分子材料和金属材料之后又一研究热点。但陶瓷的高熔点和导热性差的特点,制约了陶瓷增材制造技术的发展。

近年来,国内外对陶瓷3D打印技术进行了大量研究。根据成型后是否需要烧结,陶瓷3D打印技术可分为直接法和间接法。直接3D打印法无需添加粘结剂,采用较大功率激光对材料进行选区烧结或熔化。这种方法包括SLS<sup>[3]</sup>、SLM<sup>[4]</sup>、LSD<sup>[5]</sup>和CLF<sup>[6]</sup>等,所加工样品存在致密度低、表面粗糙度高、易产生裂纹等问题,其精度和强度还不能满足使用要求,加工机理和工艺设计仍需进一步的研究和突破。间接3D打印法使用陶瓷和粘结剂混合的材料进行加工,通过粘结剂的粘结作用将陶瓷颗粒粘结在一起,成型后在高温烧结炉中进行烧结,零件经过一定的尺寸收缩后

实现致密化。CLG<sup>[7]</sup>法以硅溶胶为粘结剂,对所铺设的陶瓷浆料层进行激光选区辐照,使硅溶胶失水凝胶化,将陶瓷颗粒粘结在一起;为改善CLG法凝胶网络不均匀的缺点,SLSG<sup>[8]</sup>法采用先整层凝胶化,再激光选区构建2D形状的加工过程。此外,采用类似于FDM的挤出堆积工艺,冷冻干燥法<sup>[9]</sup>将具有冷冻干燥特性的陶瓷浆料在低温环境下堆积成型,通过冷冻干燥机使无机粘结剂失水产生粘结作用。采用无机粘结剂的间接3D打印法,在后处理中不需要进行脱脂处理,加工过程无有害气体产生。

本文探索了一种基于冻结浆料的陶瓷3D打印技术,保留浆料在铺料过程中的优势,提高了整层固化的效率,支撑材料更易去除。

## 1 实验

### 1.1 原材料

陶瓷浆料由粘结剂和陶瓷粉末构成。粘结剂为水玻璃,模数3.1-3.4;陶瓷材料为氧化铝粉末,中位粒径 $D_{50}=0.3\mu\text{m}$ 。

### 1.2 实验平台

本文搭建了实验所需平台由铺料装置、冷冻装置和激光扫描装置构成。加工过程如图1所示: a, 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铺设的料层, 使其快速冻结, 加工室始终保持低温, 维持已加工层的冻结状态; c, 采用CO<sub>2</sub>激光选区辐照冻结的浆料层, 构建2D图形, 激光辐照路由X-Y工作台控制; d, 工作台下降一层。重复步骤a-d, 得到被冻结浆料包裹的3D生坯。最后, 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。

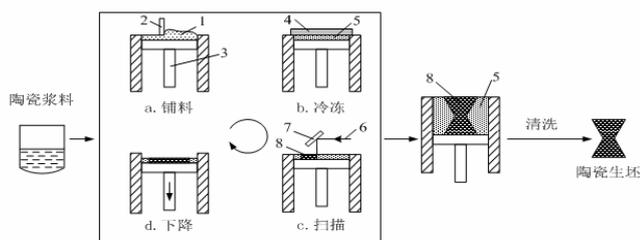


图1 加工原理图: (1)陶瓷浆料, (2)刮片, (3)升降台, (4)冷冻板, (5)冻结浆料, (6)激光束, (7)反射镜, (8)被扫描的材料

### 1.3 实验方法

配制氧化铝含量40wt.%、水玻璃含量60wt.%的浆料B, 采用球磨机充分混合4h, 采用真空除泡机除泡15min, 制成流动性和分散性良好的陶瓷浆料。分别对纯水玻璃溶液(浆料A)和浆料B进行加工实验。冷冻板温度 $T_1 = -50^{\circ}\text{C}$ , 加工室温度为 $T_2 = -20^{\circ}\text{C}$ 。激光功率 $P = 30\text{W}$ , 扫描速度 $V = 100\text{mm/s}$ 。激光扫描完成后, 将样品置于水中自然融化, 然后置于空气中自然干燥, 观察样品的表面形貌和截面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验原理分析

水玻璃是一种水溶性无机粘结剂, 化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ , 受热脱水缩聚成 $\text{Si-O-Si}$ 键, 形成不溶于水的三维网状结构。本研究利用了水玻璃受热失水硬化的原理。陶瓷浆料被冷冻板接触后, 冰晶自上而下呈柱状生长, 陶瓷颗粒被冰晶挤压的更加密实; 受激光辐照后, 材料表面温度迅速升高, 超过水的沸点后冰晶气化, 留下柱状的孔隙结构, 水玻璃失水硬化, 将陶瓷颗粒粘结合在一起; 同时, 保留了部分发泡结构。

### 2.2 冷冻对于加工过程的影响分析

分别对液态和冷冻状态的水玻璃含量100%的浆料A进行激光扫描实验, 观察样品的受热固化现象, 如图2所示。

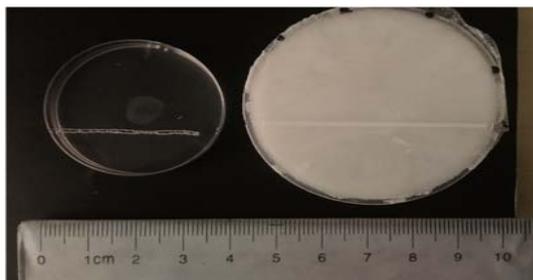


图2 水玻璃激光扫描固化情况

采用激光扫描液态水玻璃, 沿激光的扫描路径出现固化现象。在激光扫描的过程中, 由于激光能量密度较大, 水玻璃经过迅速的失水固化过程, 同时出现烧蚀、飞溅、发泡等现象。同时发泡结构存在生长、合并和破裂等现象, 其产生的应力使得扫描线的宽度并不均匀。液态水玻璃具有良好的流动性, 固化后的固液界面应力也对扫描线的形状产生影响。同时, 液态水玻璃不能为固化线提供有效的支撑, 易使固化线受重力影响产生变形。激光光斑的中心区域能量密度最大, 烧蚀和飞溅最严重, 造成在光斑中心扫描区域被液态水玻璃填充, 造成固化线的强度较低, 难以取出测量。

水玻璃冷冻后成为白色固体, 经激光扫描后出现固化现象, 固化线宽度均匀。冻结的水玻璃没有流动性, 有效减少了飞溅现象。固化过程不存在固液界面应力, 发泡结构并不会引起固化线的变形。冻结的水玻璃具有良好的稳定性和机械强度, 可有效支撑和稳固固化区域。将样品浸泡在水中, 使冻结区域的材料融化去除, 得到的固化线具有一定的强度, 可进行夹取和测量等操作。

### 2.3 激光扫描线的微观结构分析

对冻结水玻璃进行激光扫描实验, 观察固化区域的微观结构, 如图3所示。单条固化线强度较低, 在后续的操作中易产生断裂。为增加样品的强度, 便于后续的处理和测量。

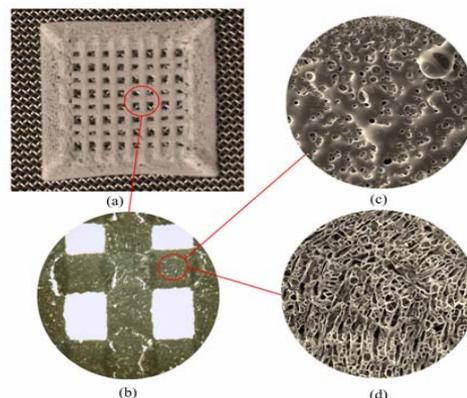


图3 样品微观结构

图3(a)为具有外围加工设计的网格单层样品, 局部放大0M图如图3(b)所示, 图3(c)和图3(d)为样品上下表面的SEM图。图3(c)展示了样品上表面(靠近激光源一侧)的形貌, 该表面呈现发泡结构。这是因为, 当激光到达材料表面时温度最高, 冻结的水玻璃出现融化和气化现象, 大量的水气来不及排出, 使材料产生发泡, 一些气泡聚集体, 最终联通在一起。图3(d)展示了样品下表面的形貌, 该表面呈现柱状孔隙结构。

### 2.4 加工实验

采用浆料B进行冻结浆料的激光扫描加工实验。激光扫描完成以后, 得到陶瓷零件3D形状, 但陶瓷生坯的强度不高。此时, 冷冻浆料将陶瓷生坯牢牢包裹, 起到保护作用。将整个工件浸入水中融化, 由于融化过程是由外及里进行, 冻结的材料逐层向附近的水中扩散, 整个过程不会发生溶胀现象, 避免了变形。此外,

多余材料的去除过程没有人为施加的外力,避免了生坯表面的损伤。加工结果如图4所示。

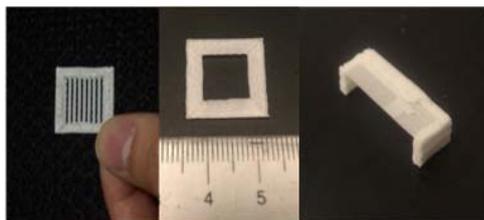


图4 加工样品图

由图4可以看出,新方法加工的单条扫描线具有较好的强度,悬臂结构未出现变形,可加工薄壁结构。

### 2.5 后处理及耐高温试验

根据新型3D打印方法加工过程可知,处在激光扫描线不同位置的水玻璃发泡程度有所不同,即结合水的失水程度情况不同,这造成制件中的部分材料未完成固化反应,还有失去结合水的能力,受热可能产生发泡现象,影响制件在高温环境下的应用。为分析并避免上述情况发生,需对制件进行后处理。通过烧结炉加热的方式对制件进行处理,具体步骤为:第一阶段采用0.5℃/min的升温速度进行加热,温度升高至300℃,第二阶段采用升温速率5℃/min加热至1100℃,然后随炉冷却至室温。

试验结果表明:对制件进行缓慢升温处理,样品中自由水分的蒸发时间随之延长,有助于发泡的水分缓慢蒸发殆尽,水玻璃的发泡能力便被最大限度的削弱,使其“安全”度过发泡阶段。与此同时,缓慢的加热过程使得水玻璃有足够的时间完成固化,导致气泡难以生长。经过缓慢升温处理的制件可耐1100℃高温。这是因为制件的成分为水玻璃固化物(二氧化硅凝胶)和氧化铝,其中水玻璃本身作为耐高温材料具有1088℃的熔点,而氧化铝熔点更是高达2054℃。水玻璃作为粘结剂被大量用于精密铸造,其可用于加工耐火陶瓷型壳的特点也进一步证明了新方法制件具有耐高温特性。

### 2.6 应用和展望

水玻璃具有良好的粘结能力,硬化后具有较高的强度和耐热性,被广泛应用于我国的铸造领域。传统的铸造用陶瓷水玻璃型壳,制备过程复杂耗时,本文提出的方法可用于直接加工水玻璃型壳,省掉了涂料、撒砂和干燥等过程,提高了制作效率。新方法加工的零件含有微观孔隙结构和发泡结构,具有低导热性和低密度的特点,有望应用于保温隔热零件的加工。后续将开展孔隙、发泡等结构特征的定量分析,以及烧结收缩率、机械性能等方面的研究。

## 3 结论

本文提出了一种基于冻结陶瓷浆料的3D打印方法。以水玻璃作为粘结剂,通过激光选区扫描冻结浆料使水玻璃粘结固化,实现3D陶瓷零件的加工。激光扫描时伴随融化和气化现象,使得

零件内部具有发泡状微观结构。冻结的浆料作为支撑材料,提高了生坯的强度,避免了悬臂、薄壁等特征的变形。通过在水中融化清洗的方式,可以无机械损伤,无溶胀的去除多余的材料,制件可耐1100℃高温。新方法可用于加工陶瓷型壳。

### 【参考文献】

[1]Zocca A,Colombo P,Gomes C M,etal.Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(7):1983-2001.

[2]Bertrand P, Bayle F, Combe C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. Applied Surface Science,2007,254(4):989-992.

[3]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]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2012,60(9-12):1009-1015.

[4]Enrique J, Fabrice P, Vã©ronique L, et al. Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed[J]. Journal of Materials Research,2014,29(17):2086-2094.

[5]Tian X, Günster J, Melcher J, et al. Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method[J]. Journal of the European Ceramic Society,2009,29(10):1903-1915.

[6]Tang H H, Yen H C. Ceramic parts fabricated by Ceramic Laser Fusion[J].Materials Transactions,2005, 45(8):2744-2751.

[7]Tang H H, Liu F H. Ceramic laser gelling[J]. Journal of the European Ceramic Society,2005,25(5):627-632.

[8]Yen H C.A new slurry-based shaping process for fabricating ceramic green part by selective laser scanning the gelled layer[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12):3123-3128.

[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].Journal of the European Ceramic Society,2015,35(16):4623-4627.

### 作者简介:

周小慧(2002--),女,汉族,陕西省汉中市人,学士在读,机械设计制造。

### \*通讯作者:

张耿(1987--),男,汉族,陕西省咸阳市人,副教授,博士,研究方向:先进制造。