

制备陶瓷件的快速成型技术

Rapid Prototyping Technique for Fabricating Ceramics

张剑光, 韩杰才, 赫晓东, 杜善义 (哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

ZHANG Jian-guang, HAN Jie-cai, HE Xiao-dong, DU Shan-yi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 对制备复杂陶瓷件的快速成型技术, 如分层实体制造、熔化沉积造型、形状沉积成型、立体光刻、选区激光烧结、喷墨打印等的原理、工艺和特点进行了评述。结果表明, 快速成型技术有潜力制造复杂的结构陶瓷件、功能陶瓷件、生物陶瓷件和压电陶瓷件。这些技术制备的陶瓷件的性能可与传统方法制备的陶瓷件相媲美。展望了这些技术的前景。

关键词: 陶瓷件; 快速成型

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 06-0037-04

Abstract: Principle, processing, and characteristics of rapid prototyping (RP) used for fabricating sophisticated ceramic objects, such as laminated objected manufacturing (LOM), fused deposition modeling (FDM), shape deposition modeling (SDM), stereo-lithography (SLA), selective laser sintering (SLS), ink jet method (IJM), are reviewed. The results show that the RP has potential to fabricate sophisticated ceramic objects, such as, structural ceramics, functional ceramics, biological ceramics, and piezoelectrical ceramics. The quality of RP ceramics are compared well with that of conventionally processed ceramics.

Key words: ceramic objects; rapid prototyping

陶瓷材料具有的优良高温性能、高强度、高硬度、低密度、好的化学稳定性, 使其在航天、航空、汽车、生物等行业得到广泛应用。而陶瓷难以成型的特点又限制它的使用, 尤其是复杂陶瓷件的成型均借助于复杂的模具来实现。复杂模具需要较高的加工成本和较长的开发周期, 而且, 模具加工完毕后, 就无法对其进行修改, 这种状况越来越不适应产品的改进及更新换代。采用快速成型技术制备陶瓷件可以克服上述缺点。快速成型 (Rapid Prototyping, 简称 RP) 也叫自由实体造型 (Solid Freeform Fabrication, 简称 SFF), 是 20 世纪 80 年代中期兴起的高新技术, 它将传统的“去除”加工法改变为“增加”加工法, 具有无需模具、开发周期短、成本低等一系列优点, 引起各国研究者的广泛关注。

1 快速成型技术的原理和分类

快速成型技术的本质是采用积分法制造三维实体, 在成型过程中, 先用三维造型软件在计算机中生成部件的三维实体模型, 而后用分层软件对其进行分层处理, 即将三维模型分成一系列的层, 将每一层的信息传送到成型机, 通过材料的逐层添加得到三维实

体件。

目前, 比较成熟的快速成型方法有如下几种: 分层实体制造 (Laminated Objected Manufacturing, 简称 LOM); 熔化沉积造型 (Fused Deposition Modeling, 简称 FDM); 形状沉积成型 (Shape Deposition Modeling, 简称 SDM); 立体光刻 (Stereo-Lithography, 简称 SLA); 选区激光烧结 (Selective Laser Sintering, 简称 SLS); 喷墨打印法 (Ink Jet Methods)。

2 快速成型技术制备陶瓷件

2.1 分层实体制造 (LOM)

分层实体制造采用背面涂有热熔胶的薄膜材料为原料, 用激光将薄膜依次切成零件的各层形状并叠加起来成为实体件, 层与层间的粘结靠加热和加压来实现。LOM 最初使用的材料是纸, 做出的部件相当于木模, 可用于产品设计和铸造行业。美国 Lone Peak 公司、Western Reserve 和 Dayton 大学等已应用 LOM 方法制备陶瓷件, 采用的原料为陶瓷膜, 陶瓷膜是用传统的流延法制备的。采用 LOM 法制备的陶瓷材料有 Al_2O_3 , AlN , Si_3N_4 , SiC , ZrO_2 等。

用 LOM 设备直接做出的实体件为陶瓷生胚, 它

是由陶瓷膜粘在一起的,强度很低,不能实际应用,还需进行后处理。后处理包括两个步骤,粘结剂的去除和烧结处理(致密化)。粘结剂的去除温度根据陶瓷膜中所含高分子材料的热解温度而定,为防止生胚层间的开裂和变形,需将陶瓷生胚埋在粉末里,并施以压力。粉末不仅对陶瓷生胚起到支撑作用,而且还使压力分布均匀。流延法制备的陶瓷膜中陶瓷粉所占的体积分数为55%~60%,去除粘结剂后的陶瓷生胚变成多孔状,采用普通的烧结方法将使部件产生较大的收缩,可采用称之为反应烧结的方法来减少收缩。Klosterman 等人^[1]用 SiC 粉和 C 粉的流延膜制备出陶瓷生胚,去除粘结剂后,在真空炉中将液态硅注入多孔生胚,使液态硅与生胚中的碳反应生成 SiC,从而

减少了陶瓷件的收缩。S. J. Rodrigues^[2]采用将含 Si 和 N 的浆液注入到 Si₃N₄ 多孔生胚的方法制备出 Si₃N₄ 陶瓷件,测量了注入和未注入的 Si₃N₄ 陶瓷件的物理性能和力学性能,并与传统方法制备的 Si₃N₄ 陶瓷件进行比较,结果如表 1 所示。

LOM 法制备的陶瓷件一般是用平面陶瓷膜相叠加而成的,现在已开发出以曲面陶瓷膜相叠加的成型工艺,这一工艺是根据制备曲面陶瓷/纤维复合材料的需要产生的。Klosterman 等人^[3]采用曲面 LOM 法制备了 SiC/SiC 纤维复合材料,与平面 LOM 工艺相比,曲面 LOM 工艺可保证曲面上纤维的连续性,而达到最佳的力学性能。另外,曲面 LOM 工艺制备的陶瓷件还有无阶梯效应、表面光洁度高、加工速度快、

表 1 LOM 和传统方法制备的 Si₃N₄ 陶瓷件的物理性能和机械性能比较
Table 1 Comparisons for mechanical properties of LOM Si₃N₄ and conventional Si₃N₄

方法	密度/ (g·cm ⁻³)	理论密度/ %	体积收缩/ %	杨氏模量/ GPa	弯曲强度/ MPa (RT*)	弯曲强度/ MPa (HT*)	断裂韧性/ (MPa·m ⁻²)	维氏硬度/ (kgf·mm ⁻²)
未注入 Si ₃ N ₄	3.248	97	40	307	918	400	7.45	1457
注入 Si ₃ N ₄	3.142	94	25	301	707	361	5.42	1379
传统 Si ₃ N ₄	2.2~3.9	70~100	—	100~320	200~1200	180~800	1.5~8.2	1000~2000

注: RT* = 室温; HT* = 1260

省料等优点。

2.2 熔化沉积造型 (FDM)

熔化沉积造型法以热塑性丝状材料为原料,丝通过可在 X-Y 方向上移动的液化器熔化后由喷嘴喷出,根据所设计部件的每一层形状,逐条线、逐个层的堆积出部件。FDM 使用的原材料有聚丙烯、ABS、铸造石蜡等。

采用 FDM 工艺制备陶瓷件叫 FDC (Fused Deposition of Ceramics)。这种工艺是将陶瓷粉和有机粘结剂相混合,用挤出机或毛细管流变仪做成丝后用 FDM 设备做出陶瓷件生胚,通过粘结剂的去除和陶瓷生胚的烧结,得到较高致密度的陶瓷件。适用于 FDC 工艺的丝状材料必须具备一定的热性能和机械性能,粘度、粘结性能、弹性模量、强度是衡量丝状材料的四个要素。基于这样的限制条件,Rutgers 大学的陶瓷研究中心开发出称为 RU 系列的有机粘结剂。这种粘结剂由四种组元组成:高分子,调节剂,弹性体,蜡。它们的作用和成分配比如表 2 所示。

Agarwala 等人^[4]用 FDC 制备了 Si₃N₄ 陶瓷件,所用的陶瓷粉为 GS-44 氮化硅(由 α-Si₃N₄ 和体积分数不到 10% 的少量酸性氧化物组成),体积分数为 55%。由于 RU 粘结剂是由四种具有不同热解温度的组元组成,生胚中粘结剂的去除分两步进行。第一步

从室温加热到 450 ,在此阶段大部分粘结剂被去除掉。第二步是将生胚放入氧化铝坩锅加热至 500 ,粘结剂中剩余的碳被去除掉。不同阶段的加热速度和保温时间根据零件的尺寸和形状来确定。经过这两步处理后,陶瓷生胚变成多孔状,对生胚进行气压烧结处理,生胚中所含的氧化物熔化并为多孔生胚的致密化提供液相。致密化过程中,α-Si₃N₄ 转变成 β-Si₃N₄。测试了 Si₃N₄ 陶瓷件的物理与力学性能,并与等静压工艺、挤出工艺进行比较,结果如表 3 所示。

表 2 RU 系列粘结剂的组成
Table 2 Binder components in the RU series of binders

组元	比例/wt%	组元作用	热解温度范围/
高分子	10~45	作为骨架	100~510
弹性体	30~65	给予弹性	275~500
调节剂	15~50	调整粘度	200~500
蜡	10~40	提高粘结	190~475

此外,Bandyopadhyay 等人^[5]用 FDC 工艺制备出 3-3 连通的 PZT/高分子压电复合材料。制备工艺有两种,称之为直接法和间接法。直接法是用 PZT 丝直接做出 PZT 生胚,将生胚经过去除粘结剂和烧结处理后镶入环氧树脂中,放入炉中在 70 下加热 12h

就制备好 PZT / 高分子压电复合材料。间接法与直接法的不同之处在于它先做出低熔点高分子材料的模型，然后用消失模浇注的方法做出 PZT 生胚。

表 3 等静压工艺、挤出工艺、FDC 工艺
GS-44 Si₃N₄ 零件物理与力学性能比较^[6]

Table 3 Comparisons of physical and mechanical properties of GS-44 parts processed via isopressing, extrusion and FDC

性能	等静压	挤出	FDC
坯体密度/ %	57	> 98	> 96
烧结密度/ % 理论密度	> 99	> 99	> 98
线收缩率/ %	16	18	x-y: 16.6 ± 1.3 z: 19.3 ± 1.6
四点抗弯强度/ MPa	867 ± 50	820 ± 150	824 ± 110
三点抗弯强度/ MPa	365 ± 5	345 ± 10	354 ± 10

2.3 形状沉积成型 (SDM)

SDM 是由 Stanford 大学和 Carnegie Mellon 大学开发的，它是一种材料添加和去除相结合的反复过程。成型过程中，每一层材料首先沉积成近成型形状 (near-shape)，在下一层材料添加前，采用传统的 CNC 技术将其加工成净成型形状 (net-shape)。

采用 SDM 和 Gel-casting 相结合的方法可以制备陶瓷件，这种工艺叫 Mold-SDM。即先用 SDM 做出模型，然后浇注陶瓷浆料，将模型熔化掉，取出陶瓷生胚，经烧结处理后就得到最终的陶瓷件。用 Mold-SDM 制备陶瓷件有以下优点：SDM 能做出复杂几何形状的模式；Mold-SDM 制备的陶瓷是整体件，因此陶瓷件不存在层与层间的边界和缺陷；模式的表面由机加方法获得，具有很好的光洁度，因此制备的陶瓷件也具有较高的表面光洁度。

目前已采用 Mold-SDM 制备出 Si₃N₄、Al₂O₃ 材质的涡轮、手柄、中心孔、喷嘴等样品^[6~8]。其中，Si₃N₄ 样品的最大弯曲强度为 800MPa。

2.4 喷墨打印法 (Ink Jet Methods)

2.4.1 三维打印 (3DP)

三维打印是由 MIT 开发出来的，首先将粉末铺在工作台上，通过喷嘴把粘结剂喷到选定的区域，将粉末粘结在一起，形成一个层，而后，工作台下降，填粉后重复上述过程直至做出整个部件。所用的粘结剂有硅胶、高分子粘结剂等。三维打印法可以方便地控制部件的成分和显微结构。

J. YOO 等人^[9]用三维打印法制备出致密的 Al₂O₃ 陶瓷件，由于 3DP 法制备的陶瓷生胚是由松散的粉末粘结在一起的，密度太低很难直接烧结，可用

热等静压工艺达到陶瓷件的致密化。经粘结剂去除和致密化过程后，所获得的陶瓷件的性能可与传统加工的材料相比。Jason Grau 等人^[10]采用 3DP 制备了用于粉浆浇铸的氧化铝陶瓷模，与传统的石膏模相比，氧化铝陶瓷模强度高，干燥时间短，并且通过控制陶瓷模的结构可以控制浇注速度，以达到最佳的性能。此外，Specific Surface 公司^[11]还用 3DP 制造了复杂的陶瓷过滤器。

2.4.2 喷墨沉积 (Ink Jet Deposition)

喷墨沉积是由 Brunel 大学的 Evans 和 Edirisingle 研制出来的，它是将含有纳米陶瓷粉的悬浮液直接由喷嘴喷出以沉积成陶瓷件。该工艺的关键是配置出分散均匀的陶瓷悬浮液，目前，使用的陶瓷材料有 ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃ 等^[11, 12]。

2.5 立体光刻 (SLA)

SLA 是最早的一种快速成型技术，它以能在紫外光下固化的液相树脂为原料，通过紫外光逐层固化液相树脂制出整个部件。SLA 制备陶瓷件有以下两种方式^[13]。

2.5.1 直接法

以在紫外光下固化的液相树脂为粘结剂，调制出含有 50% 体积分数的液相树脂悬浮液，应用到 SLA 装置上，就能制备出陶瓷生坯，经粘结剂去除及烧结等后处理过程，得到最终的陶瓷件。在该工艺中，紫外光能固化的厚度一般为 200~300μm，它与陶瓷体积分数和陶瓷与树脂难熔指数差值的平方成反比^[14]，因此只有与树脂难熔指数差值较小的陶瓷材料适合于直接 SLA 法。目前，已采用该方法制备出 Si₃N₄、Al₂O₃ 的结构陶瓷件及羟基磷灰石的生物陶瓷件。

2.5.2 间接法

间接法是用 SLA 做出模型，而后浇入陶瓷浆制得陶瓷件。该工艺适合于与树脂难熔指数差值较大的陶瓷材料，Brady 等用间接 SLA 法制备了 PZT 材质的压电陶瓷件。

2.6 选区激光烧结 (SLS)

SLS 以堆积在工作平台上的粉末为原料，高能 CO₂ 激光器从粉末上扫描，将选定区域内的粉末烧结以做出部件的每一个层。对于塑料件，激光完全烧结高分子粉末，得到最终成型件。陶瓷的烧结温度很高，很难用激光直接烧结。可以将难熔的陶瓷粒子包覆上高分子粘结剂，应用到 SLS 设备上，激光熔化粘结剂以烧结各个层，从而制出陶瓷生坯，通过粘结剂去除及烧结等后处理过程，就得到最终的陶瓷件。SLS 是最先用来制备陶瓷件的快速成型工艺，选用的陶瓷材料有 SiC^[15]、Al₂O₃^[16]。

3 展望

到目前为止,快速成型技术制备陶瓷件的研究很多还处于研制阶段,少数才实际应用。选用的陶瓷材料有 Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 , AlN , ZrO_2 , TiO_2 , HA, PZT等。但其能够在极短的时间内制造复杂形状的陶瓷构件,并且其应用领域相当广泛,因此必将不仅在包括结构陶瓷和功能陶瓷在内的领域发挥更重要的作用,也将吸引更多的材料科学工作者参与到这项有很大应用前景的技术中来。

今后,快速成型技术在制备陶瓷件上的发展方向将主要集中在以下两方面:

(1) 提高坯体中陶瓷粉的体积含量

现在几种RP工艺制备的陶瓷坯体中陶瓷粉的体积分数大约为50%~65%,陶瓷粉的体积分数过小,在后处理过程中容易产生开裂、变形等缺陷。可通过筛选合适的粘结剂使陶瓷的百分含量进一步提高,这样有利于粘结剂的去除及最终成型尺寸的精确控制。

(2) 成型速度的提高

目前快速成型的加工过程较慢,制备一个陶瓷件需要几个小时甚至更长的时间,通过采用多装置(如激光器、喷头)及提高扫描速度有望将一个陶瓷件成型时间降低到几十分钟甚至更短。

总之,RP技术制备陶瓷件的研究在不到十年的时间里获得了很大的发展,相信随着技术的进步及工艺的完善,RP技术将成为21世纪的主要陶瓷成型工艺。

参考文献

- [1] Don Klosterman, et al. Proceeding of the Seventh International Conference on Rapid Prototyping, University of Dayton, San Francisco, CA, 1997, 4: 43-50.
- [2] S J Rodrigues, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, 2000, 8.
- [3] Donald A Klosterman, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, 1998, 8: 671-680.
- [4] Mukesh K Agarwala, et al. The American Ceramic Society Bulletin, 1996, 75 (11): 60-65.
- [5] Amit Bandyopadhyay, et al. Journal of American Ceramic Society, 1997, 80 (6): 1366-1372.
- [6] S Kang, et al. Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, 1999, 8: 427-434.
- [7] A G Cooper, et al. Materials and Design, 1999, 20 (2/3): 83-89.
- [8] A G Cooper, et al. Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites. Ceramic Transactions III, 2000, 108: 389-398.
- [9] J Yoo, et al. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81 (1): 21-32.

- [10] Jason Grau, et al. Ceramic Industry, 1996, 23 (7): 22-27.
- [11] W D Teng, et al. Reitish Ceramic Transactions, 1998, 97 (4): 169-173.
- [12] S J Kim, et al. J Mater Sci Lett. 1998, 17 (1): 141-144.
- [13] Gabriel T-M Chu, et al. Solid Freeform and Additive Fabrication, MRS Symposium Proceedings 1999, 542: 119-123.
- [14] M L Griffith, et al. J of Applied Physics, 1997, 81 (10): 2538-2546.
- [15] C L Jelson, et al. Ind Eng Chem Res. 1995, 34 (5): 1641-1645.
- [16] K Subramanian, et al. Rapid Prototyping Journal, 1995, 1 (2): 24-35.

收稿日期: 2000-09-28; 修订日期: 2001-01-30

作者简介: 张剑光(1972-),男,哈尔滨工业大学复合材料研究所博士研究生,主要从事陶瓷材料的制备与成型工艺的研究。联系地址: 哈尔滨工业大学1247信箱(150001)。

本文编辑: 全宏声

* * * * *

湿纤维绕制氰酸酯树脂复合材料

美国橡树岭国家实验室(ORNL)与橡树岭制造技术中心(ORCMT)正采用湿纤维缠绕法研制一种高强度的环带绕制复合材料。这种复合材料的组成成分为碳纤维和氰酸酯树脂。氰酸酯树脂用作基体材料具有如下优点:放气率低、吸水率低、防辐射、热稳定性好(玻璃化温度高于232.2℃)。用该方法已经成功地制造出了壁厚达25.4mm、直径为609.6mm的高碳纤维(80%体积百分含量)圆柱体。环带的拉伸强度超过4.67GPa,横向性能也相当优异。湿纤维绕制氰酸酯树脂复合材料的潜在用途包括:空间结构和飞轮装置等。

(张胜玉)

复合材料U管形压力容器

美国科罗拉多州立大学复合材料制造与结构实验室成功地研制出了复杂的复合材料U管形压力容器。该容器最初的设计是由不锈钢预型件通过机器人焊接而成。重新设计是基于降低成本的考虑。该设计要求可组装的压力容器必须罩住内部电路和电子元器件,这导致了多盖、能够低成本加工和组装、可连接的复合材料的诞生。最终样品能够经受预期压力值(13.33MPa)而接头不出现断裂。该设计成功地通过了耐压试验,其最大的优点是大大降低了原先不锈钢设计的成本。

(张胜玉)