

文章编号: 1001-3806(2004)05-0455-04

纳米 Al_2O_3 激光烧结快速成型试验初探

张建华^{1,2}, 赵剑峰¹, 田宗军¹, 花国然¹, 王 蕾¹, 黄因慧¹, 胡育文², 张永康³

(1. 南京航空航天大学 激光快速成型研究中心, 南京 210016; 2. 南京航空航天大学 自动化学院, 南京 210016; 3. 江苏大学 机械学院, 镇江 212013)

摘要: 将快速成型技术引入纳米材料成型领域, 在 Al_2O_3 纳米粉末的选择性激光烧结试验基础上, 系统分析了纳米陶瓷材料激光烧结工艺的影响因素, 初选了烧结参数, 得到了较为合理的纳米 Al_2O_3 粉末激光烧结工艺。通过多层烧结试验对其进行了验证, 对烧结制件进行了成分、微观组织等检测分析。试验表明, 采用得到的选择性激光烧结工艺, 可以实现纳米 Al_2O_3 的自由成型, 烧结制件内部组织保持纳米结构, 材料晶粒尺寸基本不长大。

关键词: 选择性激光烧结; 纳米陶瓷; 快速成型; 工艺参数

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Experimental research of selective laser sintering of nano Al_2O_3

ZHANG Jian-hua^{1,2}, ZHAO Jian-feng¹, TIAN Zong-jun¹, HUA Guo-ran¹,
WANG Lei¹, HUANG Yin-hui¹, HU Yu-wen², ZHANG Yong-kang³

(1. Rapid Prototyping Center, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. College of Automation Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. College of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: With rapid prototyping introduced to the process of nano material, experiments on selective laser sintering of nano alumina are carried out and effect of sintering parameters on the process is analyzed systematically. A reasonable selective laser sintering technique of nano alumina which can be used to fabricate nano structured parts with free shape is obtained and verified with a multi layer sintering experiment. The component and the microstructure of the sintering production is tested. It is indicated that with the selective laser sintering technique obtained above, nano alumina can be processed to manufacture three dimension nano structured parts with free shape, the crystal size of the production is almost kept the same as that of alumina powder.

Key words: selective laser sintering; nano structured ceramic; rapid prototyping; technique parameter

引 言

纳米陶瓷材料及其成型是当前工程材料领域的一大研究热点。就成型工艺而言, 目前纳米陶瓷材料的加工方法主要有高温等静压、热压、热锻压、高压制坯与无压烧结相结合等方法。总的来说, 目前纳米陶瓷材料的成型只是局限在简单纳米陶瓷材料块体的制备, 同时成型过程中尚存在晶粒长大、致密

度、内部缺陷等问题^[1-7]。

选择性激光烧结基于分层制造的思想, 将三维实体离散化为一系列具有一定厚度的片层, 利用激光逐层有选择地烧结固化粉末材料形成三维零件层面, 层层叠加堆积获得三维结构的零件实体^[8,9]。根据其加工特点, 将其引入纳米陶瓷材料的成型领域, 利用激光加热的能量密度高、温升速度快、材料逐点分层熔凝、凝固速度快、材料晶粒来不及长大且易于致密化等特点, 能够得到具有纳米结构、内部组织质量良好的三维实体。

基于上述理论, 作者进行了纳米 Al_2O_3 陶瓷材料的选择性激光烧结试验, 根据试验结果初选了烧结参数, 以此为基础进行了多层纳米陶瓷材料的选择性激光烧结, 对其进行了验证。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50305010; 59975046)

作者简介: 张建华(1970), 男, 在站博士后, 主要研究方向为激光加工、快速成型技术。

E-mail: zhangjh_nuaa@163.net

收稿日期: 2003-09-28; 收到修改稿日期: 2003-11-25

1 激光烧结试验

1.1 试验条件

试验中采用的纳米陶瓷粉末为杭州微微公司生产的 Al_2O_3 纳米粉末,平均粒径50nm;激光器为南京东方激光公司的NEL 2.5kW快轴流 CO_2 工业激光器,激光束模式 TEM_{01} ,光斑范围内光强分布如图1所示^[10];所用数控系统为德国西门子公司的西门子840D;试验中所用的X射线衍射设备为D/MAX-RA型旋转阳极X射线衍射仪;试验中采用的SEM设备为JSM-6300与LEO1530VP扫描电镜;铺粉器采用自制的专用手动铺粉装置,最小铺粉厚度0.05mm;试验基体材料选用普通建筑陶瓷。

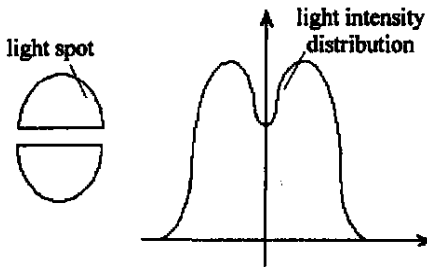


Fig. 1 The light spot and intensity distribution of TEM_{01} mode laser

1.2 试验方法

将基体材料制成 $60\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的试样。用铺粉装置在基板上铺设一层 Al_2O_3 纳米粉末,粉层厚度控制在 $0.1\text{mm} \sim 0.8\text{mm}$,激光以不同功率、扫描速度、光斑直径、扫描层厚与扫描间隔照射做多道烧结扫描,观察扫描线的烧结质量,选择外观质量较高的扫描线烧结参数,以此作为初选的烧结工艺进行单层烧结试验,而后根据单层烧结试验结果调整各烧结参数,得到较为合理的纳米陶瓷材料烧结工艺,然后进行多层烧结试验。用D/MAX-RA旋转阳极X射线衍射仪分析多层烧结产物物相,根据谢勒公式估算多层烧结产物的晶粒尺寸,用JSM-6300扫描电镜与场发射扫描电镜LEO1530VP分析制件断面组织结构。

2 结果与分析

2.1 纳米陶瓷材料的激光烧结过程

纳米陶瓷材料的激光烧结过程实际上就是纳米粉末陶瓷在激光作用下快速熔凝致密化的过程。这个过程中,纳米陶瓷粉末受到激光的照射作用,部分激光能量被材料表面所反射,加热周围环境;另一部分能量被粉末材料吸收,粉体温度上升,同时疏松粉末中蕴含的空气也接收激光能量,温度上升、体积膨

胀,部分气体通过粉体颗粒之间的缝隙释放到周围环境。随激光作用时间的延续,粉末温度达到材料熔点甚至汽化点,激光作用区内粉末发生熔化甚至汽化,形成熔池,粉末中的空气被封闭在熔池内,汇同部分汽化的粉末,不断“窜动”、汇聚、膨胀,长大到一定程度,发生破裂,形成材料的剧烈汽化飞溅。激光烧结工艺控制的目的就在于抑制烧结过程中的剧烈汽化、飞溅、气泡的形成等不良现象,保证烧结过程的平稳持续,形成质量良好的烧结层。

2.2 烧结工艺参数的选取

激光烧结的影响因素主要包括激光束的能量密度、材料的受作用时间、激光束的能量分布、以及激光扫描线的搭接状况等,具体到激光烧结工艺上,表现为激光功率、扫描速度、光斑直径、光束模式、粉层厚度、扫描间隔等参数。

其它条件不变的情况下,激光功率越高,激光束的能量密度越高,激光作用区内材料吸收的能量也就越多,粉末熔化也就越充分,有利于良好烧结层的形成;然而,功率过高则易产生熔区材料的剧烈汽化、飞溅现象,反不利于烧结质量。对光斑直径,其值越小,烧结过程中形成的熔池尺寸越小,激光作用区材料充分熔凝所需激光功率就越小,有利于材料剧烈汽化飞溅现象的抑制与精细结构的制作,提高烧结质量。对扫描速度,其值越小,作用区材料充分熔凝所需激光功率越低,越不易出现材料的剧烈汽化飞溅现象,从而使烧结过程越平稳;同时扫描速度低到一定程度,激光作用区材料充分熔凝所需激光功率保持恒定,不再下降。对层厚而言,层厚越小,烧结所需的激光能量越小,易于抑制上述的剧烈汽化飞溅现象,然而,由于纳米材料的团聚效应,铺粉也就越困难;反之粉层越厚,烧结需要的激光能量也就越多,不易控制烧结中的材料汽化与飞溅。对光束模式而言,希望能量分布尽量均匀,使烧结工艺易于控制。扫描间隔决定烧结过程中烧结线的搭接状况,试验表明,扫描间隔的选取以满足烧结线的充分搭接为宜,过分的搭接并不产生更为优良的烧结效果。

根据上述分析,进行了纳米 Al_2O_3 的激光烧结试验,试验中选取的参数分别为:激光功率(100W, 150W, 200W, 250W, 300W),扫描速度(1m/min, 2m/min, 4m/min),光斑直径(1mm, 1.5mm, 2mm, 2.5mm),层厚(0.2mm, 0.4mm, 0.6mm, 0.8mm)。

上述试验中发现,扫描层厚较大(0.6mm或0.8mm)或扫描速度较高(4m/min)时,形成烧结线

所需激光功率较高,易出现烧结线“粉末夹杂”且烧结过程中常伴随粉末材料的剧烈汽化飞溅;光斑直径较大(2.0mm或2.5mm)时,烧结过程形成的熔池较大,参与熔凝的纳米材料较多,大量蓬松的纳米材料吸收能量熔化,体积急剧收缩,将熔池附近由于纳米材料的团聚作用形成的较大纳米块团带入熔池。同时由于材料流动性差,这些大块团在原位迅速熔凝,形成不规则大块凝固产物,严重影响后续烧结过程;扫描速度选取 2m/min,激光功率增大到 150W 以上,粉末材料即发生熔凝形成具有粉末“夹杂”的烧结线。功率加大到 200W,烧结线粉末“夹杂”大为减少,烧结线平整性、均匀性较好。功率达到 250W,得到的烧结线均匀性与平整性均较好,烧结中的粉末“夹杂”也得到了较好的控制,然而粉末材料的汽化现象已经较为明显。当激光功率进一步加大达到 300W 以后,材料发生剧烈的汽化飞溅现象,大量粉末被带离熔池,烧结层中“残余”的材料较少;扫描速度降到 1m/min、激光功率为 150W 时形成的烧结线粉末“夹杂”已经较少。功率达到 200W,得到的烧结线质量较高,只是采用 0.4mm 层厚时,烧结线略有粉末“夹杂”。功率继续上升达到 250W,烧结过程中出现较为明显的粉末汽化现象。根据上述试验结果,调整烧结工艺参数,得到较为合理的 Al₂O₃ 烧结工艺,见表 1。

Table 1 Optimized sintering parameters

laser power / W	light spot / mm	scanning speed / (mm·min ⁻¹)	scanning interval / mm	layer thickness / mm
200	0.8	1200	0.6	0.2

2.3 烧结制件的晶粒生长分析

根据 Brook 模型,烧结过程晶粒的生长可表示为:

$$D^n - D_0^n = A \exp(-Q/RT) \times t \quad (1)$$

式中, D 为晶粒的初始尺寸, D_0 为 t 时刻的晶粒尺寸, n 为常数, A 为与原子跃迁有关的比例常数, Q 为晶粒生长的扩散活化能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度^[11]。由于激光烧结过程中,绝对温度 T 与烧结时间 t 成一定的函数关系,故而上式可以演变为^[12]:

$$D^n - D_0^n = \int_0^t A \exp\left[-\frac{Q}{RT(t)}\right] t dt \quad (2)$$

取烧结制件上一点为考察对象,分析纳米材料在激光烧结过程中的晶粒生长情况。按照材料对能量的吸收方式,可以将粉末的激光烧结过程中划分为熔凝与缓慢温升两个不同阶段。相应的激光烧结材料

晶粒的生长模型由(2)式演变为:

$$D^n - D_0^n = \int_0^{t_1} A \exp[-Q/RT(t)] t dt + \int_{t_1}^t A \exp[-Q/RT(t)] t dt \quad (3)$$

在材料的熔凝阶段 $0 \sim t_1$, 粉末受到激光的照射,通过辐射吸收激光能量,材料温度急剧上升,迅速达到材料熔点,产生熔凝。由于激光的照射时间极短,材料的熔凝只发生在熔池范围内,且烧结过程无保温措施,散热条件较好,因而该阶段对应的(3)式中第 1 部分的积分值较小;在材料的缓慢温升阶段 $t_1 \sim t$, 激光离开考察点材料表面,作用在烧结制件的其它部位,考察点材料主要通过热传导获取激光能量,由于纳米陶瓷材料导热性较差,考察点材料获得的能量较少,温度上升较慢,因此该阶段对应的(3)式中 $t_1 \sim t$ 段的积分值也较小;此外,由于激光烧结不存在外部压力,晶粒生长的扩散活化能 Q 相对于加压烧结要小,这些都抑制了材料晶粒的长大。

根据上述分析,采用工艺参数试验得到的合理烧结工艺(见表 1)进行纳米 Al₂O₃ 的烧结试验,图 2 为 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪得到的两层烧结制件表面的 X 射线衍射分析结果。

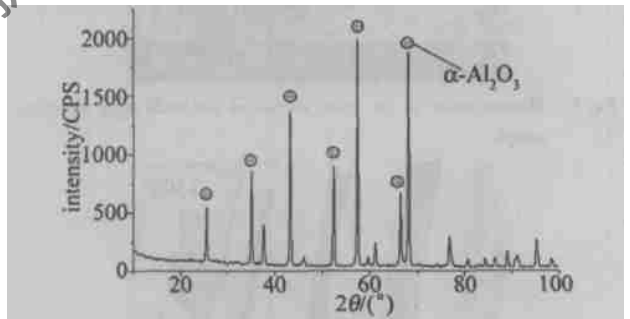


Fig. 2 The X ray diffraction analysis of sintering sample

利用上图所示射线分析结果,根据谢勒公式初步估算烧结制件材料的晶粒尺寸,得到其值 $L = 68.57\text{nm}$, 小于 100nm。图 3 为 JSM 6300 扫描电镜

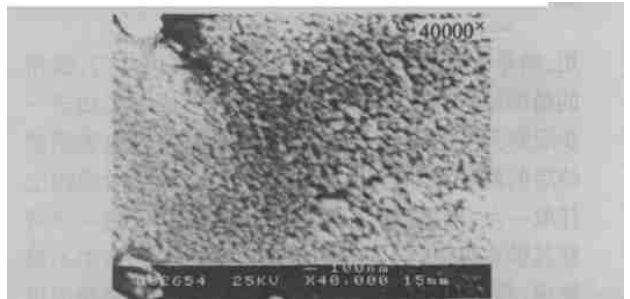


Fig. 3 The high resolution morphology of two layer sintering sample 观察到的制件断面上一点高倍形貌,从中也可以发现,烧结制件晶粒尺寸保持在纳米级,表明纳米粉末

陶瓷经过激光照射作用,发生快速熔凝,材料保持纳米结构,与上述分析相一致。

2.4 烧结制件的微观形貌分析

采用表1所示烧结工艺进行纳米 Al_2O_3 的多层烧结试验,图4为得到烧结制件。制件断面上取一点,用JSM 6300扫描电镜全面观察整个断面形貌,分别得到烧结制件断面 $900\times$ 与 $4500\times$ 下的微观组织见图5、图6。从中可以看出,受到激光的照射作

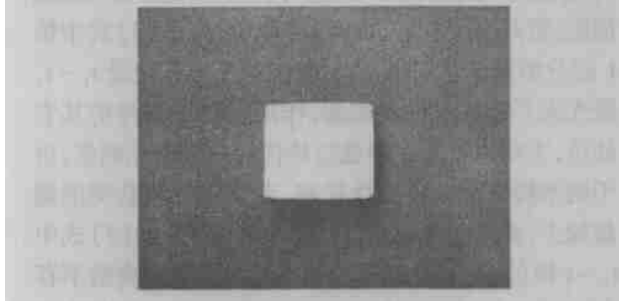


Fig. 4 The multi layer sintering sample

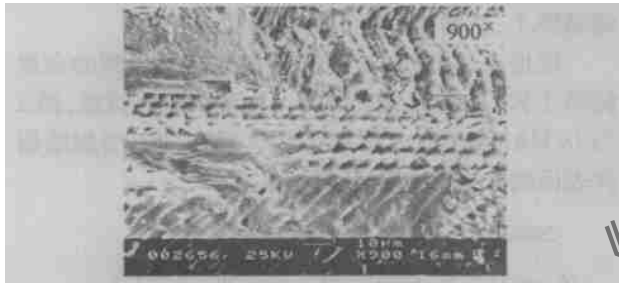


Fig. 5 Microstructure of the cross section of the multi layer sintering sample



Fig. 6 Microstructure of the cross section of the multi layer sintering sample

用,纳米陶瓷粉末快速熔凝,形成内部由均匀、致密的精细组织构成的光滑结构,当前条件下无法进一步观察到其内部更为精细的微观结构,这也表明烧结层的晶粒尺寸在 $1\mu\text{m}$ 以下。在这种光滑结构上任取一点,用场发射扫描电镜LEO1530VP进一步考察其微观组织,得到如图7所示的形貌。从中不难发现,经过激光的照射作用,疏松的纳米陶瓷粉末以极快的速度熔化凝固,细小的纳米级颗粒紧密排列形成图5与图6中的光滑结构,致密程度极大提高的同时烧结制件仍然保持纳米结构,任取其上一个

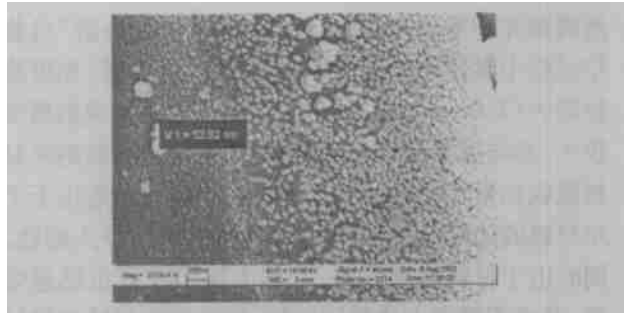


Fig. 7 High resolution morphology of the multi layer sintering sample
颗粒,测定其尺寸,得到其值为 52.92nm ,说明激光烧结前后,材料晶粒基本没有长大。

3 结论

进行了纳米 Al_2O_3 陶瓷材料的选择性激光烧结试验,系统分析了选择性激光烧结各参数对烧结工艺过程的影响,得到了较为合理的纳米 Al_2O_3 选择性激光烧结工艺。最后,根据获得的工艺进行了 Al_2O_3 的选择性激光烧结快速成型试验,并对得到的烧结制件进行了成分、微观组织等检测,试验表明:利用获得的选择性激光烧结工艺,获得的烧结制件材料保持纳米结构,材料晶粒基本不长大,可以实现纳米 Al_2O_3 的快速自由成型。

参考文献

- [1] 陈煌,林新华,曾毅 *et al.* 热喷涂纳米陶瓷涂层研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2002(2): 235~239.
- [2] GLEITER H. Nanostructured material: state of the art and perspectives [J]. *Nanostructure Mater.*, 1995(6): 3~14.
- [3] 张立德. 纳米材料研究现状和发展趋势[J]. 现代科学仪器, 1998(1~2): 27~29.
- [4] 李明怡. 纳米材料应用现状及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2000(7): 20~24.
- [5] 牟季美,张立德. 纳米复合材料发展趋势[J]. 物理, 1996, 25(1): 31~36.
- [6] 高濂,李蔚,王宏志 *et al.* 超高压成型制备Y-TZP纳米陶瓷[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1005~1008.
- [7] COLAIZZI J, MAYO W E, KEAR B H *et al.* Dense nanoscale single and multi phase ceramics sintered by transformation assisted consolidation [J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2001, 37(1): 45~54.
- [8] KRUTH J P. Material increase manufacturing by rapid prototyping techniques [J]. *Annals of CIRP Manufacturing Technology*, 1991, 40(2): 603~614.
- [9] KRUTHJP, LEUM C, NAKAGAWA T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping [J]. *Annals of CIRP Manufacturing Technology*, 1998, 47(2): 525~540.
- [10] 王家金. 激光加工技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1992. 63~66.
- [11] 高濂,李蔚,王宏志 *et al.* 纳米Y-TZP材料烧结过程晶粒生长的分析[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 536~540.
- [12] 李景新. 纳米 Al_2O_3 粉末及其增强PS粉末激光烧结成形基础研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2002. 17~19.