

文章编号: 1001-3806(2006)04-0402-04

SiC 纳米陶瓷粉末激光烧结成形试验研究

任雨松¹, 花国然¹, 罗新华¹, 田宗军², 黄因慧²

(1. 南通大学 机械工程学院, 南通 226006; 2 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘要: 基于选择性激光烧结快速成型技术, 利用 CO₂ 激光对纳米 SiC 粉体材料进行了激光烧结成型的试验。用 X 射线衍射、扫描电镜等分析了烧结层中纳米 SiC 的显微组织, 同时对激光烧结过程及工艺参数的影响进行了探讨。研究表明, 采用选择性激光烧结工艺参数, 可以实现 SiC 陶瓷块体的烧结成型, 烧结件内部组织保持纳米结构, 材料晶粒尺寸基本不长大。烧结过程中 SiC 有分解反应, 产生纳米 Si 和 C。

关键词: 激光技术; 选择性激光烧结成型; 纳米陶瓷粉末; 纳米块体材料; 微观组织

中图分类号: TG156 99 **文献标识码:** A

Experimental research of bulk fabrication of nano-SiC ceramic powder by laser sintering

REN Yu-song¹, HUA Guo-ran¹, LUO Xin-hua¹, TIAN Zong-jun², HUANG Yin-hui²

(1. College of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226006, China; 2 College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Fabrication of nano-SiC bulk material by selective laser sintering technology with nano-SiC powder is achieved. The microstructure of laser-sintering nano-SiC ceramic coating is examined by means of X-ray diffraction analyses, scanning electron microscopy. At the same time, the laser sintering procedure of nano-SiC powder and effect of technique parameters are investigated. The results show that the nano-SiC powder materials can be sintered to bulk material with the proper process parameters, the crystal size of the production is almost kept the same as that of nano-SiC powder, but some power is decomposed to nano-structural silicon and nano-structural carbon.

Key words: laser technique; selective laser sintering; nano-ceramic powder; nano-bulk materials; microstructure

引 言

烧结技术作为制备纳米陶瓷结构材料的一种主要方法, 得到了广泛的研究和发展。用纳米粉末制备致密纳米固体陶瓷材料或纳米陶瓷复合材料, 最终显微结构中晶粒仍要保持在纳米尺度是十分困难的, 因而也引起研究者的广泛兴趣。目前的烧结研究中, 人们从烧结动力学的观点出发, 采用多种手段控制晶粒的长大, 除使用性能良好的粉体及采用超高压等新兴的成型方法外, 可供选择的途径还有使用适当的添加剂和采用新型的烧结工艺等。适当的添加剂虽有效地降低了陶瓷烧结的温度、抑制晶粒的长大, 但可能引入了不希望出现的杂相, 因此, 寻求新的烧结方法和烧结工艺便成为研究的重点。正如加压烧结有利于烧结

素坯致密化一样, 快速烧结工艺能抑止晶粒生长^[1,2]。人们相继提出了很多方法以适应纳米材料的快速烧结, 如采用快速无压烧结、放电等离子烧结、微波烧结等先进烧结技术制备了纳米陶瓷块体材料或纳米陶瓷复合材料。这些方法的共同特点是可瞬时加热到所需高温, 体现出很快的加热速度^[3~5]。激光具有能量集中、超快速加热与冷却、易于控制等诸多优点, 利用激光的这些特性, 实现块体纳米结构材料制备的超快速烧结, 是一种新的尝试; 将纳米材料的激光烧结和快速原型制造技术结合起来, 实现烧结与成型的控制, 无疑将会充分发挥激光本身及多技术融合的优势, 可突破传统烧结与成型的局限性, 为纳米块体材料制备提供一条制备新工艺。在已有研究的基础上^[6~8], 笔者基于激光烧结快速成型技术, 利用 SiC 纳米粉体材料进行了纳米陶瓷块体制备的基础试验研究。

1 试验研究条件

激光选择性烧结快速成型技术 (selective laser sintering, SLS) 是使用激光束熔化或烧结粉末材料, 利用分层的思想, 把计算机中的 CAD 模型直接成型为三维

基金项目: 江苏省自然科学基金重点资助项目 (BK2004005); 江苏省教育厅基金资助项目 (03KJB460103)

作者简介: 任雨松 (1963-), 男, 讲师, 硕士, 现从事机械制造方面的研究工作。

E-mail: exercise@pub.nt.jsinfo.net

收稿日期: 2005-03-19; 收到修改稿日期: 2005-06-30

实体零件。它的创新之处在于将激光、光学、温度控制和材料相联系。SLS 烧结原理如图 1 所示,首先用自制的专用铺粉装置,在基体表面铺设 SiC 纳米陶瓷粉末薄层,并压实;可以根据需要,在激光烧结前进行预热;激光照射粉体层,烧结粉体,形成所设计零件一层的形状;专用铺粉装置使试件下降一个薄层厚度的距离;重复上面的过程,直到原型零件完成。每次铺粉的粉层厚度在 200 μm 左右。

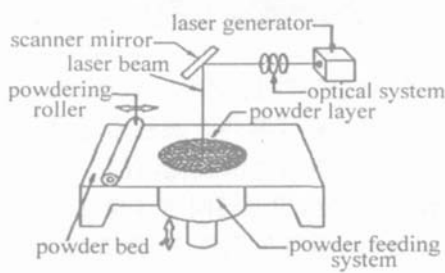


Fig 1 SLS sintering system

试验中采用 42SMn 为基体材料,经除油、喷砂预处理。试验中采用纳米 SiC 粉末材料由中国科学院金属研究所提供,粒径小于 30nm。测试中,用 JSM-6300 扫描电镜对块体作结构及形貌分析,用场发射 LEO1530VP 扫描电镜观察高倍形貌;用 D/MAX-RA 型 X 转靶射线衍射仪进行涂层结构及相分析。

2 实验结果及分析

2.1 组织结构及分析

纳米 SiC 原始粉末的扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM) 微观形貌及 X 射线衍射分析图如图 2、图 3 所示。由于纳米本身团聚,分散困难,因而获得的粉体 SEM 形貌中,纳米颗粒呈团聚态,难以分辨出单个纳米颗粒的尺寸,但仍然可以判别出颗粒尺寸在

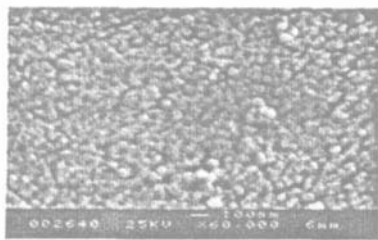


Fig 2 SEM of nano-SiC powder

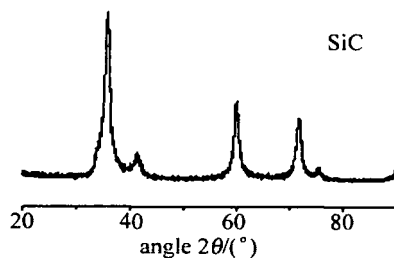


Fig 3 XRD analysis of nano-SiC powder

30nm 以内,同时,利用谢乐公式对 SiC 纳米粉末的 X 射线衍射谱初步计算可知,粉末的晶粒尺寸在 10nm ~ 20nm 左右。图 4 为块体薄层纵截面总体形貌。采用



Fig 4 Integer morphology of the nano-SiC coating

的激光功率 350W,扫描速度为 1m/m in,光斑尺寸为 0.8mm,扫描间隔为 0.6mm。由于纳米 SiC 粉体本身非常蓬松,需多次铺粉才能获得一定厚度的块体。图 4 为铺粉 2 次烧结后获得的烧结层,每次铺粉的粉层厚度在 100 μm 左右,烧结后获得的烧结层总厚度约 70 μm 。图 5 为所制备薄层的 X 射线衍射分析。在激

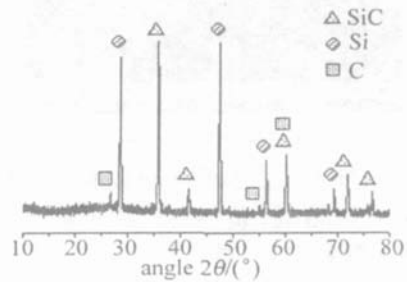


Fig 5 XRD spectrum of the ceramic coating gotten

光作用下,部分纳米 SiC 发生分解,在烧结层中生成一定数量的 Si 与 C。采用谢乐公式分别计算烧结层中 3 种物相的晶粒尺寸,得知层中 SiC 的晶粒尺寸 $L_{\text{SiC}} = 56\text{nm}$, SiC 分解生成的 Si 晶粒尺寸 $L_{\text{Si}} = 38\text{nm}$, SiC 分解生成的 C 晶粒尺寸 $L_{\text{C}} = 41\text{nm}$ 。将上述结果与图 3 中粉末的标定结果比较, SiC 晶粒尺寸在激光烧结后似乎有所长大,但仍保持在纳米尺度范围内。

图 6 为薄层中任取一点 6000 倍放大形貌。由图

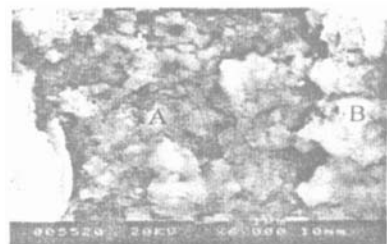


Fig 6 Morphology of the crossing section of the ceramic coating

可见,层中存在明显孔洞,大的孔洞尺寸在 3 μm 左右,颗粒呈集聚态,难以分辨颗粒大小。其点的能谱分析及计算见表 1,能谱表明,基体中 Fe 元素对涂层有少量扩散,同样 SiC 有少量分解。为进一步分析纳米颗粒的分布及尺度,选图示 A 区域、B 区域,采用 LEO1530 型场发射扫描电镜继续观察,最终得到图 7、图 8 所示

Table 1 Components of the ceramic coating

element	line	weight/%	times/s	fraction of atom	error
C	K α	19.75	18.27	0.4434	0.662
Si	K α	52.51	2578.93	0.5040	0.148
Fe	K α	10.89	111.26	0.0526	0.148



Fig 7 High scale SEM of region A in Fig 6

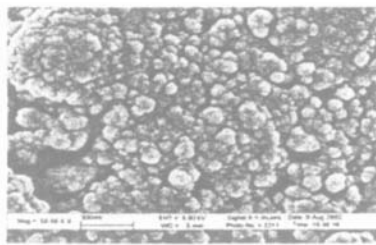


Fig 8 High scale SEM of region B in Fig 6

的组织高倍 SEM 形貌。从图中可以看出,在激光作用后,纳米 SiC 快速熔凝,成“菜花”状集聚体分布形态,集聚体由纳米颗粒组成,单个纳米颗粒仍保持在纳米尺度,颗粒尺寸在 15nm~30nm 左右,与原始的颗粒相比,没有长大。B 区域明显比 A 区域致密,但都存在尺寸不一的微小孔洞,孔洞的形成与材料汽化、熔化后收缩、气体的排出与滞留有关。

2.2 实现纳米粉体 SLS 烧结的关键问题分析

(1) 激光参数的影响分析及控制。如前所述,采用 SLS 对纯纳米粉末直接烧结,在不同基体材料上可获得一定厚度的薄层或块体。激光烧结参数主要包括激光功率、扫描速度、光斑直径与扫描间隔等,直接影响着烧结层的质量和烧结能否正常进行。其中,激光功率和扫描速度是决定粉体材料能否发生熔凝的主要参数。实验表明,过大的激光功率,同时激光光斑直径又较小时,激光对粉末的热作用会导致强烈的爆炸,从而去除激光光斑周围的粉末,使粉末飞溅而出。这种激光冲击波所导致粉末飞溅的程度与粉末的颗粒大小、重量有直接的关系。对于纳米材料,由于其颗粒直径极小,粉末松装,在不是很大的激光冲量作用下,纳米粉末就会发生飞溅。实验中可明显观察到这一现象。同时,在其它条件不变的情况下,激光功率过高易造成纳米材料晶粒过度生长,材料不易保持纳米结构。扫描速度是激光烧结中的另一个重要的影响因素。扫描速度越高,粉末材料的受热作用时间也越短,能保证纳米晶粒不致长大,但过高的扫描速度,在小功率下,

只能保证材料的表面发生熔凝,激光能量难以传递到材料内部,当粉层厚时,难以烧透,层间粘结性能差。

在图 9 中, Δ 为扫描间隔, S_1 为前一烧结线截面形

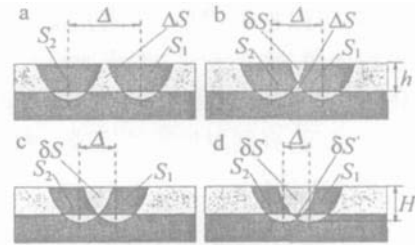


Fig 9 The analysis of laser scanning parameters

状, S_2 为当前烧结线截面形状, h 为扫描层厚, H 为烧结深度, ΔS 表示相邻两烧结线截面之间未烧结的残余面积, δS 表示相邻两烧结线截面的重叠面积, δS 为当前层烧结时已烧结的下层同时被烧结的重叠面积。当扫描间隔 Δ 较大时(见图 9a),烧结线之间各自独立,不互相粘连,不形成烧结层面;减小扫描间隔 Δ (见图 9b),但此时相邻烧结线截面之间仍有未烧结的残余面积 ΔS ,粉层之间存在未熔化粉末,烧结强度与零件致密度均较差;进一步减小扫描间隔 Δ (见图 9c),此时的扫描间隔 Δ 刚好满足烧结层中所有粉末均得到烧结的要求;实际加工中,为保证加工层面之间与扫描线之间的牢固粘结,采用的扫描间隔 Δ 往往取得更小些(见图 9d),此时,烧结线重叠面积 δS 较大,无未经烧结的残余粉末,且下层也同时得到了烧结,可以获得较好的层内和层间烧结效果。由此可见,扫描间隔的选取应以能够形成连续的一层粉末的烧结为宜,扫描线间也应存在一定的搭接,但过度的搭接容易引起搭接处晶粒过度生长。图中 δS 区域即表示了至少经过 3 次烧结的重叠面积,多次的烧结易引起此处材料晶粒过度生长。分析表明,在纳米粉末的烧结过程中,既要保证烧结体的致密性,又要保持纳米颗粒不致长大,单独考虑激光烧结时各参数对烧结质量的影响,其实际意义不大,必须多因数综合考虑。图 10 是上述各

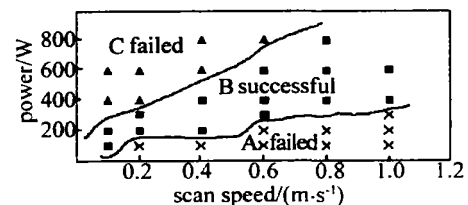


Fig 10 The relation of prototyping capability and the parameters of laser parameter combinations. From the figure, it can be seen that in parameter combinations A and C, sintering cannot proceed, while in parameter combination B, the sintering process can be completed.

(2) 纳米粉末的影响及改善措施。由于纳米的团聚现象明显,分散困难,给均匀铺粉和控制粉层铺设厚度带来了困难。解决的方法有 3 种,一是将纳米粉末与其它大颗粒粉末按一定的比例混合进行烧结,由于

大颗粒粉末的存在,纳米颗粒附着在粗大颗粒表面,可有效地抑制烧结过程中纳米粉材的飞溅,增强粉末的流动性,改善铺粉平整状态,有利于烧结。纳米相与粗粉相混合粉末,可根据需要采用两种熔点明显不同的粉末材料,低熔点的粉末材料在激光能量的作用下首先熔化,熔化的液相浸润高熔点的固体颗粒,从而形成烧结体。二是借鉴热喷涂中制备纳米喂料(nanostructured feedstock, NF)的方法。热喷涂纳米材料时,由于其质量太小,不能直接喷涂,且喷涂过程中易被烧失,研究者们将其重组为粗粒度的NF,解决了喷涂中面临的问题。同理,可对现有纳米陶瓷材料再次加工,使之重新组装或复合成便于烧结的NF,同样可解决烧结中的铺粉困难和粉末的飞溅问题。三是将纯纳米粉末或混合粉末均匀分散后压片,为纳米粉末提供防止飞溅的约束力,实现基于片层的SLS烧结。由于片层本身比较疏松,未烧结部分可用手工或激光去除。同时可借用粘结相以实现同层内陶瓷颗粒间的粘结和相邻层间的粘结。

3 结论

(1)采用适当的激光烧结参数组合可以实现具有一定形状的纳米SiC陶瓷粉体材料块体的烧结成型。

(2)激光的非平衡态能量输出特性,可以有效地抑制纳米材料在烧结过程中的晶粒生长。

(3)当激光功率为300W~400W,扫描速度为0.8m/min~1m/min,光斑尺寸为1mm,扫描间隔为

0.6mm时,利用激光烧结技术可以得到较高的烧结层质量,烧结层间及烧结层与基体间有较好的结合。

(4)烧结过程中,纳米SiC粉末发生部分分解,生成纳米结构的Si和C。

参考文献

- [1] HAHN H, LOGAS J, AVERBACK R S. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO_2 [J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5 (2): 609~614.
- [2] YOSHIMURA M, OHJI T, SANDO M *et al* Rapid rate sintering of nano-grained ZrO_2 -based composite using pulsing pulse electric current sintering method [J]. *Materials Letters*, 1998, 17 (16): 1389~1391.
- [3] LI Y K, JI K J, ZHONG J X *et al* Microwave sintering of nano- Al_2O_3 - ZrO (3Y) multiphase ceramics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, 26 (6): 740~744 (in Chinese).
- [4] LI W, GAO L, GUO J K *et al* Fabrication of nano 3Y-TZP by spark plasma sintering [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14 (6): 985~988 (in Chinese).
- [5] LI W, GAO L, HONG J Sh *et al* Fabrication of nano Y-TZP by rapid hot-pressing and SPS [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15 (2): 269~274 (in Chinese).
- [6] HUA G R, HUANG Y H, ZHAO J F *et al* Investigation on selective laser sintering of nanocrystalline ceramic powders [J]. *China Mechanical Engineering*, 2003, 14 (20): 1766~1769 (in Chinese).
- [7] HUA G R, LUO X H, HUANG Y H *et al* Microstructure and corrosion characteristic of plasma-sprayed ceramic coating by laser remelting of nano- Al_2O_3 modifying [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14 (6): 934~938 (in Chinese).
- [8] HUA G R, HUANG Y H, ZHAO J F *et al* Plasma-sprayed ceramic coating by laser cladding of Al_2O_3 nano-particles [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14 (2): 199~203 (in Chinese).

· 简 讯 ·

敬告作者

请作者在投稿时注意:

1. 为了方便联系, 请提供确切的单位名称、部门、通信地址、电话、E-mail等信息。

2. **应加强对摘要的撰写!** 摘要是文章的真正概要, 应该全面、简要: 减少背景类的知识介绍; 不要用修辞语; 不要有实验数据; 不要出现方程、图、表、参考文献、特殊字符等。作者应组织好文章的主要概念并清楚、简要地表达出来, 才能实现摘要应有的作用, 传达重要的可检索信息。

一般的研究性论文其摘要必须包括被报道的研究项目的**目的、使用方法、结果和结论**, 不应太短; 也不要重复标题中已给出的内容; 不要使用多余的词语, 如“据报道……”, 或“大量的研究表明”; 摘要中不要写作者将来的打算。

对于文献综述, 只需简要说明文章的内容, 而不报道文章中使用的方法及得出的结果。

对于发展现状综述, 除了陈述文章的主题范围外, 还要给出文章得出的结论。

3. **英文摘要相当重要!** 最好是中英文一致。原则是平铺直叙。

投稿时请注明“**投稿**”字样! 谢谢合作!

《激光技术》编辑部