

激光能量输入对直接激光沉积莫来石陶瓷组织性能的影响

赵大可, 吴东江, 牛方勇, 马广义

(大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 研究了激光能量密度对直接激光沉积熔体自生莫来石陶瓷孔隙/密度、微观组织和力学性能的影响。结果表明, 较低激光能量密度 (15 J/mm^2) 所制备的陶瓷样件边缘分布有尺寸较大的气孔, 使得样件整体孔隙率较高, 且表面粘粉严重, 这与成形扫描速度大和硅酸盐熔体粘度高有关。而较高激光能量密度 (90 J/mm^2) 虽然可以获得表面光滑、莫来石晶粒尺寸较小的陶瓷样件, 但由于单位时间内输入熔池能量高, 粉末蒸发产生的气孔来不及逃逸出熔池, 使得样件心部形成较大的气孔, 影响样件的力学性能。在激光能量密度为 45 J/mm^2 时, 获得了表面相对光洁、孔隙率较低和力学性能较好的莫来石陶瓷样件。本研究结果为直接激光沉积增材制造高性能陶瓷过程中合理选定工艺条件提供了理论指导及技术支撑。

关键词: 增材制造; 陶瓷; 激光能量密度; 孔隙; 力学性能

中图分类号: TQ174.75+8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1007-09

熔体自生氧化物陶瓷是一种极具吸引力的陶瓷材料, 因为它由高温熔体凝固得到, 能够实现原子级别冶金结合的微观组织, 使得力学性能得到大幅度提升。而内部由离子键或混合键构成和本身为氧化物的特点, 使得材料具有高硬度、耐腐蚀、抗氧化等性能, 在航空航天、机械、化工等领域具有极其重要的应用价值^[1-3]。作为一种重要的氧化物陶瓷材料, 莫来石具有优异的化学稳定性、热机械稳定性和较高的高温抗蠕变性, 能够在高温水氧环境中长时间稳定存在, 被认为是在高温结构陶瓷应用中取代氧化铝的候选材料^[4]。目前, 由熔体中生长莫来石陶瓷的方法主要有提拉法、激光区熔法和电弧等离子体熔炼法等^[5-8], 主要集中于莫来石单晶或纤维以及莫来石基复合材料的制备上。激光辅助增材制造技术由于不需要经过铸模成型和极高的柔性制造特点, 为熔体自生莫来石陶瓷的低成本、高效率、快速复杂零件的制造提供了新的选择, 很好地弥补了传统陶瓷烧结技术工艺复杂、生产周期长、材料利用率低等不足。

熔体自生陶瓷直接激光沉积 (directed laser deposition, DLD) 技术利用高能热源作用陶瓷粉末形成的熔池具有温度梯度高、凝固速率快的特点, 样件中常常存在气孔和裂纹等缺陷, 组织呈现出非平衡相的

特征。这些特点影响了所制备陶瓷样件的致密度和微观组织, 并最终影响到样件的力学性能。因此, 需要对 DLD 成形过程进行更进一步的科学研究, 以深入了解 DLD 工艺条件与所制备陶瓷样件致密度、微观组织及力学性能之间的内在联系。然而, 激光功率、扫描速度、z 轴提升量、激光光斑、送粉速率等工艺参数的全部优化需要大量的实验, 费时费力。为此, 很多学者对此进行了大量的研究。Fan 等人^[9]利用 DLD 制备了高强氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 陶瓷零件, 通过优化激光功率实现样件裂纹的有效减少, 且表面粗糙度维持在 $20\sim 40 \mu\text{m}$ 之间。Niu 等人^[10]提出一种基于解析模型的裂纹抑制工艺优化方法, 基于此优化 DLD 成形氧化铝陶瓷工艺, 最终成功制造了无裂纹的氧化铝薄壁样件。Das 等人^[11]采用 DLD 技术在钛表面制备了碳化硅增强钛基复合材料, 并研究了激光功率对所制备涂层耐磨性进行了研究。结果表明, 随着激光功率的增加, 耐磨性得到提高。Wu 等人^[12]通过在氧化铝中掺杂氧化锆的基础上, 进一步优化工艺参数并实现尺寸达 230 mm 无裂纹的氧化铝-氧化锆共晶陶瓷样件的制备。此外, 激光能量密度是一个综合评价 DLD 过程的重要参数, 因为 DLD 过程组织的形成和样件最终的性能对激光能量密度相当敏感。Guan 等人^[13]曾利

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51805070, 51790172); 中央高校基本科研业务项目(DUT19RC(3)060); 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0010)

作者简介: 赵大可, 男, 1992年生, 博士生, 大连理工大学, 辽宁 大连 116024, E-mail: zhdk_2018@mail.dlut.edu.cn

用线能量密度对另一种激光增材制造技术-选择性激光熔化 (selective laser melting, SLM) 制备的 YSZ 样件工艺参数进行优化, 研究了激光作用下 YSZ 的相变机理和微观结构。Fan 等人^[14]利用 SLM 技术制备氧化铝薄壁构件, 研究了激光能量输入对氧化铝轨迹几何形状、微观结构和微观力学性能的影响。Li 等人^[15]采用 DLD 制备 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷的薄壁结构, 研究了热输入对所制备样件不同沉积区域微观结构的影响。然而, 目前业内对激光能量密度对 DLD 制备熔体自生莫来石陶瓷的影响尚缺乏深入系统的了解。

因此, 本工作通过改变激光扫描速度, 系统研究激光能量密度对 DLD 制备熔体自生莫来石陶瓷缺陷、致密度、微观组织和力学性能的影响, 重点关注样件的宏观形貌、孔隙大小及分布、微观组织特征和力学性能。目的是从激光能量输入的角度, 深入研究 DLD 制备熔体自生陶瓷样件工艺参数、微观组织和力学性能之间的联系, 为 DLD 制备高性能熔体自生莫来石陶瓷提供必要的理论指导及技术支持。

1 实验

本研究使用的粉末为直径 45~90 μm 的 99.5% 氧化铝 Al₂O₃ (Bestry Performance Materials Co., Ltd) 和 >90.0% 氧化硅 SiO₂ (Beijing Sangyao Technology Development Co., Ltd) 球形粉末, 如图 1 所示。为了去除粉末中的水分增加粉末流动性, 将 2 种粉末在 120 °C 的烘干箱中干燥 6 h 以上。其中氧化硅粉末经过了表面改性处理 (硅烷偶联剂水解、粉末包覆、静置、烘干、研磨和过筛), 最终送粉效果如图 2a 所示。按莫来石化学计量比 (摩尔比 3:2) 配制混合粉末, 机械搅拌 1 h 使 2 种粉末混合均匀。基板选择尺寸为 150 mm×100 mm×25 mm 的氧化铝基板。

采用如图 2 所示的装置进行 DLD 制备熔体自生莫来石陶瓷圆柱样件, 以研究激光能量密度对 DLD 莫来石陶瓷的影响。实验装置由 JK1002 型 Nd:YAG 连续激光器、CNC 数控系统、冷却系统和 DPSF-D3 送粉器组成。高纯氩气 (99.99%) 被用于输送粉末, 同时可以保护激光熔覆头。沉积开始前, 在 Al₂O₃ 基板上涂覆一层石墨, 以增加陶瓷粉末对 Nd:YAG 激光的吸收率。为了提高沉积效率, 调整粉末流的束腰与激光束汇聚在基板表面。为了维持 DLD 沉积过程中熔池的形状尺寸稳定, 对于每一个扫描速度条件下的沉积过程, 设定不同的送粉速率, 最终圆柱样件是由 85 层熔覆层逐层沉积形成, 实际成形样件和成形策略如图 2b 和 2c 所示。详细成形工艺参数如表 1。为了研究能量密度对 DLD 制备样件的影响, 通过改变激光扫描速度

来实现输入能量的改变。为此, 本工作中, 定义激光能量密度 (laser energy density, LAED)^[16]:

$$LAED = \frac{P}{v d_{spot}} \tag{1}$$

式中, P 为激光功率, v 为扫描速度, d_{spot} 为光斑直径。

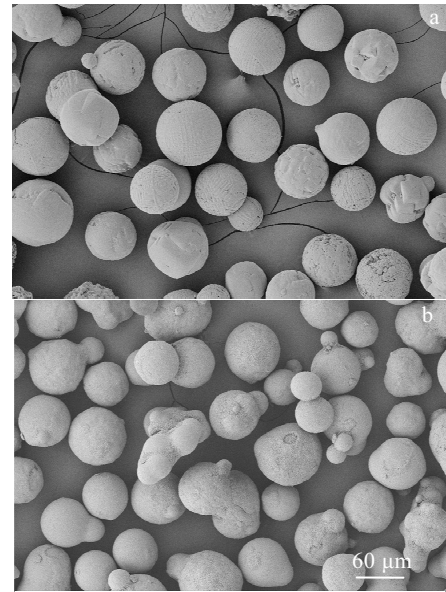


图 1 实验用陶瓷粉末

Fig.1 Experimental ceramic powders: (a) Al₂O₃ and (b) SiO₂

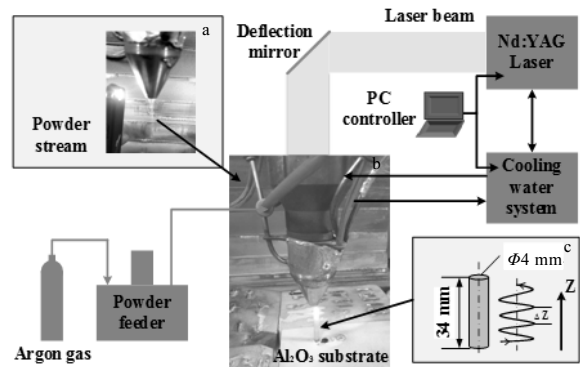


图 2 DLD 成形示意图

Fig.2 Schematic diagram of DLD: (a) powder feeding effect, (b) actual forming sample, and (c) scanning strategy (Z is the deposition direction)

表 1 DLD 成形工艺参数

Parameter	Value
Spot diameter/mm	2
Laser power/W	300
Increment of Z-axis/mm	0.4
Powder feeding rate/g·min ⁻¹	0.64, 1.14, 2.54, 3.31
Scanning speed/mm·min ⁻¹	100, 200, 400, 600

利用 X 射线衍射方法分析样件的物相, X 射线衍射仪 (SHIMADZU, XRD-6000) 的衍射角 2θ 设置 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速度 $4^{\circ}/\text{min}$ 。将成形好的圆柱样件沿中心部分切开, 经过镶嵌、研磨、抛光等标准金相学过程, 得到待观察样品 (表面镀金)。采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss, Supra 55) 对其在 15 kV 二次电子模式下的微观结构进行了表征。利用线性截距方法从每个工艺条件下 3 个样件的 SEM 照片中测量了莫来石胞晶间距和晶粒尺寸, 取 3 个样件测量结果的平均值。横截面气孔形貌和孔径分布分别采用 Image-Pro 和 Nano Measurer 软件进行统计分析和计算, 其中孔径分布的计算是选择 3 个样件的 SEM 照片的测量结果取平均值。

所制备样件的密度由阿基米德方法测量。根据三点弯曲实验测量样件弯曲强度, 由方程 (2) 计算样件抗弯曲强度^[17]:

$$\sigma_f = \frac{8F_f L}{\pi D^3} \quad (2)$$

式中, F_f 为最大载荷, L 为跨距, D 为样件的直径。其中, 跨距为 30 mm, 横梁移动速度为 0.5 mm/min。利用维氏压痕法对抛光后的截面进行了显微硬度测试。施加的负载为 4.903 N, 保持时间为 15 s。根据方程 (3) 计算所制造样件的显微硬度, 取 10 个测试结果的平均值:

$$H_V = 0.001854 \frac{F_V}{d^2} \quad (3)$$

式中, H_V 为维氏硬度, F_V 为试验用力, d 为两对角线长度的算术平均值。断裂韧性由方程 (4) 计算^[18], 取 5 个压痕计算结果的平均值:

$$K_{IC} = 0.018104865 (a \times 10^{-3}) \cdot (E \times 10^{-3})^{0.4} \cdot [(c-a) \times 10^{-3}]^{0.5} \cdot (H_V \times 10^{-3})^{0.6} \quad (4)$$

式中, K_{IC} 为断裂韧性, E 为弹性模量, a 为压痕对角线长度的一半, c 为表面裂纹长度的一半。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌

图 3 显示了不同激光能量密度下 DLD 制备的典型圆柱样件形貌及表面放大图。可以看出, 样件整体呈灰白色, 没有发现明显的宏观裂纹。随着激光能量密度增大, 样件表面由附着较多粉末的凹凸形貌 ($15 \text{ J}/\text{mm}^2$) 逐渐转变为近似光滑的形貌 ($90 \text{ J}/\text{mm}^2$), 粘粉缓解。一方面, 低激光能量密度时扫描速度较大, 激光束停留在沉积层材料表面的作用时间较短。而 DLD 沉积过程中, 为了维持熔池形状尺寸稳定, 单位

时间由熔覆头送出的粉末量较多。因此, 入射到熔池的能量大部分用来熔化送入熔池的大量粉末, 而用于熔池升高温度的能量较少。这样更多的粉末颗粒由于未能熔化粘附到熔池边缘, 而熔池吸收的能量又无法将粘附在熔池边缘的陶瓷粉末完全熔化, 样件表面粘附大量未熔陶瓷粉末 (图 3a)^[19]。另一方面, 由于单位时间内入射到熔池的能量小, 熔池温度较低, 高温硅酸盐熔体粘度和熔池表面张力大, 流动性和浸润性差, 这使得高温熔体不容易在前一沉积层上铺展^[9]。在快速凝固过程中, 熔池边缘冷却速率大, 又加剧了未熔颗粒在熔池表面的粘附, 最终出现表面凹凸不平的形貌。由于粘粉严重, 未能观察到晶体在表面的生长形貌。随着激光能量密度增大, 用于熔池温度升高的能量增多, 粘附在熔池边缘的陶瓷粉末颗粒熔化, 粘粉减弱 (图 3b 和 3c)。而熔池温度升高也使得熔体粘度和表面张力逐渐降低, 熔池的浸润性提高, 有益于熔融材料在沉积层上的铺展, 熔池宽度的增大, 最终当激光能量密度为 $90 \text{ J}/\text{mm}^2$ 时所制备的圆柱样件表面光洁程度和直径增大, 而且可以明显观察到莫来石晶体沿沉积方向生长的形态 (见图 3d)。

2.2 孔隙和密度

通常认为, DLD 制备陶瓷样件中的孔隙主要由分布于样件内部的气孔、分布于顶部和底部的缩孔构成。本研究中, 由于是将样件顶部和底部研磨掉, 然后利用阿基米德法检测样件的密度, 因此, 此处只考虑分布在陶瓷样件中部的的气孔, 而不关注分布于样件顶部和底部的缩孔。圆柱样件中部横截面气孔分布特征 (位置和大小) 与激光能量密度的关系如图 4 所示。较小激光能量密度 ($15 \text{ J}/\text{mm}^2$) 制备的样件中存在大量气孔 (图 4a), 其中大气孔分布在样件边缘, 小气孔弥散在整个样件中。孔径频数分布呈单峰形貌, 最高峰值在 $100\sim 150$ 之间, 此时孔径为 $0\sim 50 \mu\text{m}$, 偏向于小

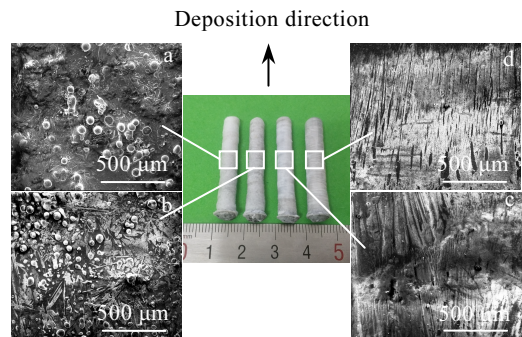


图 3 不同激光能量密度的圆柱样件
Fig.3 Cylindrical samples prepared by DLD with different laser energy densities: (a) $15 \text{ J}/\text{mm}^2$, (b) $22.5 \text{ J}/\text{mm}^2$, (c) $45 \text{ J}/\text{mm}^2$, and (d) $90 \text{ J}/\text{mm}^2$

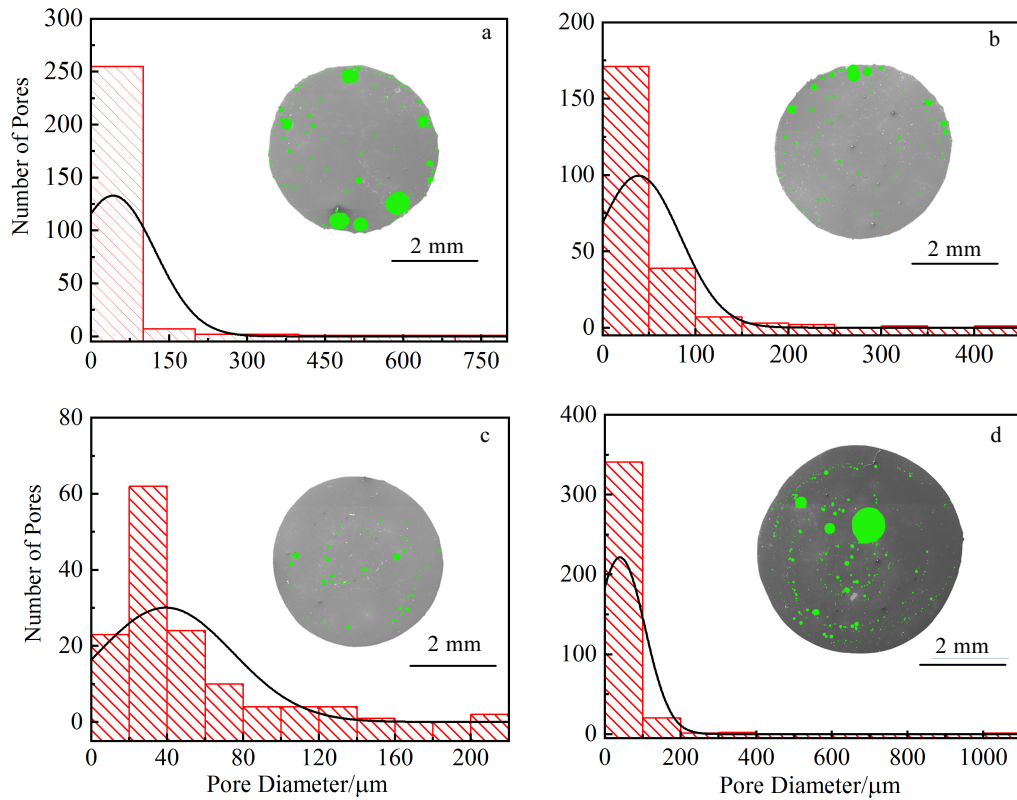


图 4 DLD 制备的圆柱样件孔隙分布

Fig.4 Pore distribution of cylindrical samples prepared by DLD with different laser energy densities: (a) 15 J/mm², (b) 22.5 J/mm², (c) 45 J/mm², and (d) 90 J/mm²

气孔一侧,说明小气孔数量较多。而大气孔分布近似一条直线,且数量较少,但所占面积较大。由于在较小的激光能量密度作用下熔池温度升高不明显,此条件下,高温硅酸盐熔体的粘度较大,熔体中的气泡在快速凝固过程中很难逃逸出熔池,最终经过上浮、对流、汇聚、长大等过程保留在熔池边缘^[20,21]。而样件边缘一定数量的大气孔使得整体孔隙率高(图 5a),致密度较低(图 5b)。随着激光能量密度增大,熔体粘度降低,部分大气孔可以逃逸出熔池,最终形成边缘较少气孔形貌的样件(图 4b)。孔径频数分布的最高单峰位于孔径为 50 μm 附近,表明孔径逐渐减小,且数量也在降低。当激光能量密度增大到 45 J/mm²时,气孔数量明显减少,没有明显的大气孔(图 4c),孔径分布趋势平缓。较高的能量密度增加了熔池的对流强度和対流时间进而可以有助于气孔的逃逸^[22,23],此条件所制备的样件孔隙率较低为 2.73%,致密度较高为 3.16 g/cm³。此后,随着激光能量密度继续增大,样件心部出现大气孔(图 4d),且小气孔的数量显著增多,使得样件孔隙率又上升(图 5a),致密度降低(图 5b)。这可能由于熔池温度太高,硅酸盐熔体蒸发现象严重导致。较高激光能量密度条件

下,晶间低熔点物质(如 SiO₂ 等)的蒸发会形成晶间沿沉积方向分布的孔隙(如图 7a)。总的来说,DLD 制备的样件孔隙率随激光能量密度呈先减小后增大趋势,相应的致密度先增大后减小,如图 5 所示。

2.3 微观组织

当平界面的受到扰动变得不稳定时,扰动的界面向液相推进使得平界面演变成胞晶形态。DLD 制备莫来石陶瓷过程中,由于熔池中的热量具有强制向基板热传导的散热特点,最终形成的莫来石胞晶基本沿沉积方向生长。而由熔体中生长晶体时,固/液界面形态(小平面对非小平面)取决于材料的熔化焓和生长界面的结晶学取向^[24]。由于莫来石属于正交晶系,即纵向以[AlO₆]八面体双链平行于 c 轴方向延伸,横向则以(Si, Al)O₄四面体与[AlO₆]八面体共用棱而连接起来形成链状结构^[4]。因此,莫来石晶体易于沿 c 轴方向生长,而其他方向生长较慢。根据 Shornikov 等的计算^[25],高温时莫来石的熵值约在 60 J/mol¹·K⁻¹ 维持恒定,其 Jackson 因子大于 5。因此,在莫来石/玻璃体系中,其生长界面表现为小平面对非小平面生长的固/液界面。最终沿沉积方向生长的莫来石胞晶呈现“板状”的形态(图 6)。

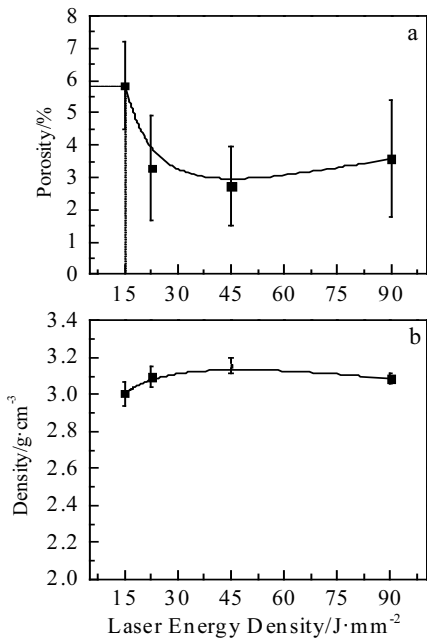


图 5 样件圆柱样件孔隙率和致密度

Fig.5 Porosity (a) and density (b) of cylindrical sample

不同工艺条件下 DLD 制备的圆柱样件中间部位纵截面微观组织演变如图 7 所示。可以看出, 当扫描速度由 100 mm/min 增加到 600 mm/min (激光能量密度由 90 J/mm² 减小到 15 J/mm²) 时, 最初莫来石“板状”胞晶稳定地沿沉积方向定向生长 (图 7a 和 7b),

而后侧向生长的界面失稳, 形成锯齿状小面 (图 7c)。当扫描速度达到 600 mm/min 时, 形成胞晶间相互竞争的形貌 (图 7d), 此时胞晶间距最大。在 DLD 凝固过程中, 固/液界面前沿的局部生长速度 (即凝固速度) 与扫描速度有下面方程的关系^[26]:

$$v_s = v \cos \alpha \tag{5}$$

式中, v_s 为凝固速率, α 为激光扫描速度与凝固速率的夹角。因此, 扫描速度增大时, 凝固速率增大。与非小平面生长机制 (正如大部分金属所表现出的) 不同, 在小平面生长过程中, 结晶潜热的释放对于小平面对形态演变有着重要的作用, 往往潜热的释放可以使得界面熔融侧的温度梯度降低^[27]。随着凝固速率的增加, 界面处溶质浓度增加, 促进成分过冷, 两者共同作用使得侧向平界面生长失稳形成锯齿状小平面对。

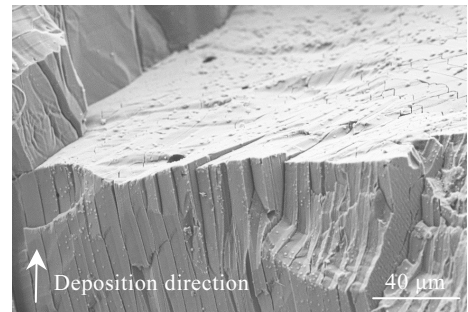


图 6 DLD 制备莫来石“板状”胞晶形貌

Fig.6 Morphology of mullite “tabular cellular” prepared by DLD (200 mm/min, 10% HF etching for one week)

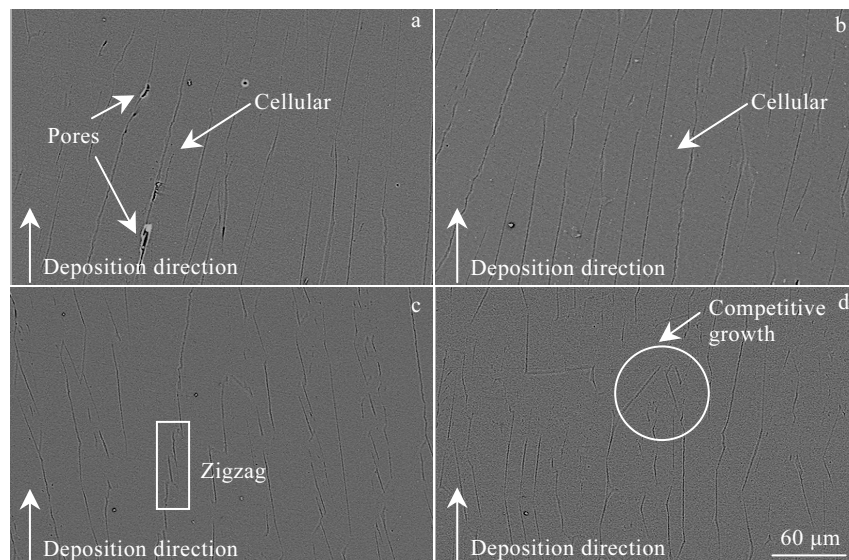


图 7 不同工艺条件下 DLD 制备样件微观组织

Fig.7 Microstructures of samples prepared by DLD under different processing parameters: (a) 90 J/mm², 100 mm/min; (b) 45 J/mm², 200 mm/min; (c) 22.5 J/mm², 400 mm/min; (d) 15 J/mm², 600 mm/min

不同工艺条件下所制备的莫来石“板状”胞晶的平均间距如图 8 所示。可以看出, 随着扫描速度的增加, 凝固速率增大, 平均胞晶间距逐渐增大, 与 Pfeiffer 等^[28]对薄膜硅单晶的研究(方程(6))及 Shangguan 和 Hunt^[29]的研究结果(方程(7))在定性分析的角度上是一致的。这种情况可以由小平面胞晶之间的相互作用来解释。当平界面失稳形成锯齿状小面后, 由于莫来石不同晶面的生长速度不同, 生长较快的小面((001)晶面)得以生长得更快, 生长较慢的小面最终消失。其中, 莫来石晶核表面能的大小为: $E_{(001)} > E_{(110)} > E_{(120)} > E_{(210)}$, 晶面生长速度与晶面表面能存在正比关系^[30]。最终小平胞晶间距的调整(胞晶间距的增大)是由新生成的胞晶和在竞争中消失的胞晶之间的相互作用来实现的^[31]。考虑溶质的成分过冷的情况, 随着凝固速率的增加, 界面前沿排出 SiO₂, 液相粘度增大, 限制了生长较慢的胞晶的生长, 同样使胞晶间距增大。

$$\lambda \approx v_s^{1/2} \tag{6}$$

$$\lambda \propto v_s^{1/5} G^{-3/4} \tag{7}$$

式中, λ 为胞晶间距, G 为温度梯度。

2.4 力学性能

2.4.1 抗弯曲强度

图 9 显示了样品抗弯曲强度随激光能量密度变化的关系。可以看出, 随着激光能量密度的增加, 样品抗弯曲强度呈先增大后减小的趋势。这种现象与样品中存在的气孔和微观组织密切相关。通常认为陶瓷的强度与气孔率呈指数的函数关系, 气孔率越大陶瓷强度越低^[32]:

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-np) \tag{8}$$

式中, σ_0 为气孔率为零时的强度, p 为气孔率, n 为常数, 其值在 4~7 之间。当承受载荷作用时, 陶瓷样品极易在气孔附近产生应力集中, 形成裂纹源。并且气

孔的存在可以降低载荷作用的横截面积, 进而使得陶瓷强度降低。根据上面孔隙和密度分析, 由于低激光能量密度成形条件(15 J/mm²)所制备的样品气孔率高, 且一定数量的大气孔主要分布于样品的边缘, 因此抗弯曲强度最低, 为(45.3±9.0) MPa。随着激光能量密度的增加, 孔隙率降低且分布于样品边缘的气孔孔径减小, 因此强度升高。当激光能量密度为 45 J/mm² 时, 气孔率最小, 而且较小的气孔(~40 μm)主要分布在样品的中部, 没有边缘气孔存在。因此, 该条件下样品抗弯曲强度最大, 为(108.6±15.85) MPa。

另一方面, 陶瓷强度也受晶粒尺寸的影响。图 10 为不同工艺条件下所制备的莫来石晶粒尺寸。根据 Hall-Petch 关系^[33,34]:

$$\sigma_f = \sigma_i + Kd_0^{-0.5} \tag{9}$$

式中, d_0 为晶粒尺寸, σ_i 和 K 为与材料相关的常数。结果表明, 粗晶粒的细化可以显著提升陶瓷材料的强度。由于激光能量密度在 45~90 J/mm² (扫描速度

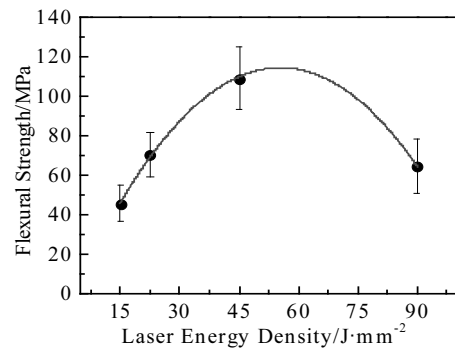


图 9 激光能量密度对样品抗弯曲强度的影响

Fig.9 Effect of laser energy density on flexural strength of sample

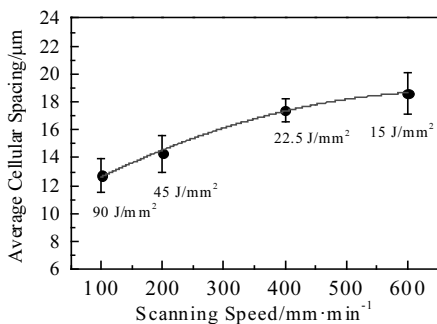


图 8 不同工艺条件下 DLD 制备的莫来石平均胞晶间距

Fig.8 Average cellular spacing of mullite prepared by DLD under different process parameters

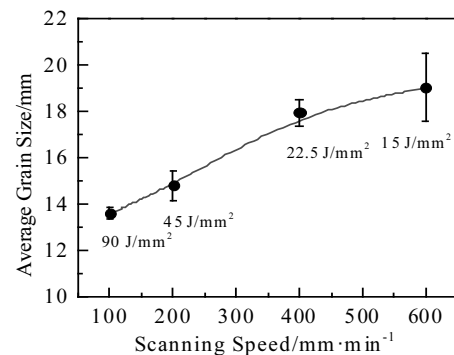


图 10 不同工艺条件下 DLD 制备的莫来石平均晶粒尺寸

Fig.10 Average grain size of mullite prepared by DLD under different process parameters

100~200 mm/min) 时, 莫来石晶粒尺寸小, 此时陶瓷强度高。而对于当激光能量密度为 90 J/mm² (扫描速度为 100 mm/min) 的样件, 虽然晶粒尺寸较小, 但是由于样件内部大气孔的存在, 强度下降明显, 为(64.3 ± 13.5) MPa。显然气孔对 DLD 制备莫来石样件抗弯曲强度的影响较晶粒尺寸大。

2.4.2 显微硬度和断裂韧性

图 11a 显示了样件纵截面显微硬度的室温检测结果。可以发现, 随着激光能量密度的增加, 显微硬度的平均值先由 11.9 GPa 增加到 14.0 GPa, 随后降低到 12.7 GPa, 呈现出与抗弯曲强度一致的变化趋势。而且, 显微硬度值高于高纯完全致密的多晶莫来石陶瓷 (11 GPa)^[4], 也大于通过溶胶凝胶+烧结工艺获得的莫来石陶瓷(11.96 GPa)^[35], 但是仍小于莫来石单晶的显微硬度值(14.9~15.5 GPa)^[36]。作为评价陶瓷材料抵抗局部变形能力, 一般认为陶瓷的显微硬度与晶粒尺寸和存在的缺陷有关。由微观组织分析可知, 当激光能量密度在 45 J/mm² 附近时, DLD 制备的莫来石陶瓷其晶体沿沉积方向定向生长, 且晶粒尺寸较小, 显微硬度最大。而较高 (90 J/mm²) 和较低 (15 J/mm²) 激光能量密度的样件中存在气孔, 因此显微硬度较小。图 11b 显示了样件纵截面断裂韧性的室温检测结果。可以发现, DLD 制备的莫来石样件断裂韧性对激光能量密度不敏感, 在 1.88~1.92 MPa·mm^{1/2} 之间, 低于多晶莫来石陶瓷的断裂韧性~2.5 MPa·mm^{1/2} [4]。由维氏压

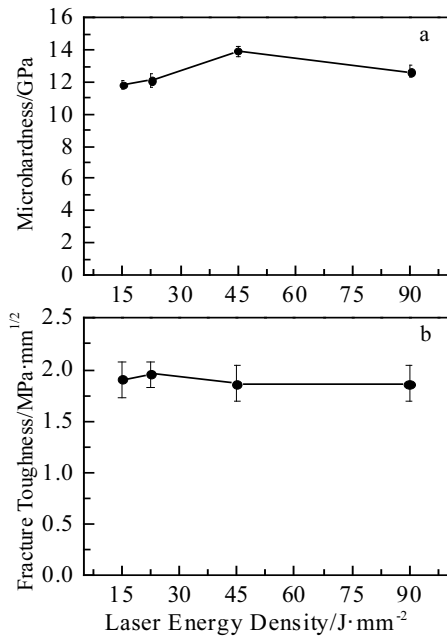


图 11 激光能量密度对显微硬度和断裂韧性的影响

Fig.11 Effect of laser energy density on microhardness (a) and fracture toughness (b)

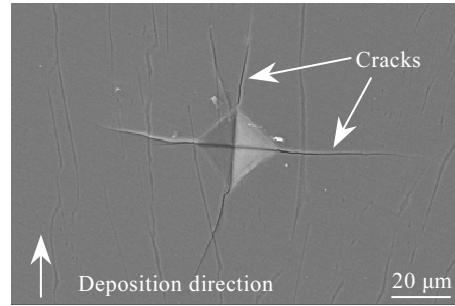


图 12 DLD 所制备样件的压痕形貌

Fig.12 Indentation morphology of the longitudinal section of the sample prepared by DLD (LEAD is 45 J/mm²)

痕形貌 (图 12) 可以看出, 裂纹扩展形式为穿晶和沿晶断裂的混合断裂机制, 这种现象可能与压痕周围存在的晶间氧化硅-氧化铝玻璃相的限制、莫来石本身剪切变形困难和解离开裂较易有关。

3 结 论

1) 样件表面未熔粉末粘附的现象随着激光能量密度的增加显著减缓, 样件表面光洁程度逐渐增加。较低和较高激光能量密度制备的莫来石样件气孔率较大。低激光能量密度 (15 J/mm²) 所制备的样件中大气孔主要分布于样件边缘, 高激光能量密度条件下 (90 J/mm²) 大气孔分布在样件心部, 这与熔池中存在的对流、高粘度和蒸发有关。

2) 整体莫来石晶体沿沉积方向定向生长, 随着扫描速度的增加, 激光能量密度减小, 莫来石胞晶出现侧向生长的锯齿状小平面, 相邻胞晶之间存在竞相生长的特点, 胞晶间距随激光能量密度增大逐渐增大, 晶粒尺寸也有类似的规律。

3) 样件力学性能受气孔分布特征和晶粒尺寸的影响。气孔率越大, 莫来石晶粒尺寸越大, 样件性能越差, 边缘分布的尺寸较大的气孔严重限制了样件强度。在激光能量密度为 45 J/mm² 时, 获得了力学性能最优的莫来石陶瓷。此时样件的孔隙率最低, 致密度、显微硬度和抗弯曲强度最高, 分别为 2.73%、3.16 g/cm³、14.0 GPa 和 (108.6 ± 15.85) MPa。实现了熔体自生莫来石陶瓷的 DLD 制备, 为更好理解直接激光沉积技术制备陶瓷工艺过程提供必要的理论和技术支撑, 也为熔体自生莫来石陶瓷的低成本、高效率、快速制造提供了新的途径。

参考文献 References

- [1] Mazerolles L, Perriere L, Lartigue-Korinek S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(12): 2301
- [2] Nakagawa N, Ohtsubo H, Mitani A *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(8): 1251
- [3] Su Haijun(苏海军), Wang Enyuan(王恩缘), Ren Qun(任群) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2018, 37(6): 11
- [4] Schneider H, Fischer R X, Schreuer J *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(10): 2948
- [5] Yugeswaran S, Suresh K, Selvarajan V *et al. Materials and Manufacturing Processes*[J], 2010, 25(9): 909
- [6] Guse W, Mateika D. *Journal of Crystal Growth*[J], 1974, 22(3): 237
- [7] Carvalho R G, Pires M S, Fernandes A J S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(5): 953
- [8] Sayir C, Farmer A S. *Materials Research Society Symposium Proceeding*[C]. Cambridge: Cambridge University, 1994
- [9] Fan Z Q, Zhao Y T, Lu M Y *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2019, 105(11): 4491
- [10] Niu F Y, Wu D J, Zhou S Y *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(15): 3811
- [11] Das M, Balla V K, Kumar T S S *et al. Materials & Design*[J], 2016, 95: 510
- [12] Wu D J, San J D, Niu F Y *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2019, 17(1): 227
- [13] Guan J R, Wang Q P, Zhang X W *et al. Materials Research Express*[J], 2018, 6(1): 015402
- [14] Fan Z Q, Lu M Y, Huang H. *Ceramics International*[J], 2018, 44(8): 9484
- [15] Li F Z, Zhang X W, Sui C Y *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(15): 18960
- [16] Guan T T, Chen S Y, Chen X T *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(2): 395
- [17] Niu F Y, Wu D J, Lu F *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 14 303
- [18] Niihara K. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1983, 2(5): 221
- [19] Chen Huanyu(陈寰宇), Wu Jiazhu(吴家柱), Zhao Penghui(赵鹏辉) *et al. Laser Technology*(激光技术)[J], 2019, 43(5): 624
- [20] Hu Yong(胡勇), Wang Liang(王梁), Li Juehui(李珏辉) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2018, 45(8): 62
- [21] Zhao Y, Yu T B, Sun J Y *et al. Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 96(5-8): 1991
- [22] Yan Shixing(闫世兴), Dong Shiyun(董世运), Xu Binshi(徐滨士) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2014, 35(6): 21
- [23] Zhou C Y, Zhao S S, Wang Y B *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 216: 369
- [24] Jackson K A. *Liquid Metals and Solidification*[M]. Ohio: Metals Park, 1958: 174
- [25] Shornikov S I, Archakov I Y, Shul'ts M M. *Russian Journal of Physical Chemistry*[J], 2003, 77(7): 1166
- [26] Liu H F, Su H J, Shen Z L *et al. Ceramics International* [J], 2019, 45(14): 17 252
- [27] Inatomi Y, Ashida M, Sakata K *et al. World Journal of Engineering*[J], 2014, 11(1): 41
- [28] Pfeiffer L, Paine S, Gilmer G H *et al. Physical Review Letters*[J], 1985, 54(17): 1944
- [29] Shangguan D K, Hunt J D. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(4): 1111
- [30] Li Quanhong(李全红), Chen Nanchun(陈南春), Tang Xin(唐鑫) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2011, 56(35): 2970
- [31] Shangguan D K, Hunt J D. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22(4): 941
- [32] Knudsen F P. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1959, 42(8): 376
- [33] Petch N J. *Journal of the Iron and Steel Institute*[J], 1953, 174(1): 25
- [34] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society of London Section B*[J], 1951, 64(381): 747
- [35] Ismail M G M U, Nakai Z, Somiya S. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1987, 70(1): C7
- [36] Kollenberg W, Schneider H *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1989, 72(191): 1739

Effect of Laser Energy Input on Microstructure and Properties of Direct Laser Deposited Mullite Ceramics

Zhao Dake, Wu Dongjiang, Niu Fangyong, Ma Guangyi

(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of laser energy density on the porosity/density, microstructure, and mechanical properties of direct laser deposited melt growth mullite ceramics were investigated. The results show that the mullite ceramic samples prepared with lower laser energy density (15 J/mm^2) have large pores distributed on the edges, making the porosity of the specimen higher. The sample surface has serious sticky powder, which is related to the high scanning speed and the high viscosity of the silicate melt. The ceramic samples with a smooth surface and smaller mullite grain size can be prepared by higher laser energy density (15 J/mm^2). However, due to the high energy input into the molten pool per unit time, the pores generated by the evaporation of the powder are too late to escape from the molten pool, resulting in larger pores in the core of the sample, deteriorating the mechanical properties of the samples. The mullite ceramic samples with a relatively smooth surface, low porosity, and high mechanical properties can be obtained when the laser energy density is 45 J/mm^2 . The results of this study can provide theoretical guidance and technical support for the rational selection of process conditions in the process of manufacturing high-performance ceramics with directed laser additive manufacturing.

Key words: additive manufacturing; ceramics; laser energy density; porosity; mechanical properties

Corresponding author: Niu Fangyong, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: niufangyong@dlut.edu.cn