

和二次臂越来越发达,而测量结果中一次枝晶臂间距最大值约是最小值的 2 倍。试验测量的一次枝晶臂间距与模拟结果相比偏差较小,宏、微观模拟具有一定的准确性。

表 4 不同区域试样一次枝晶臂间距试验与模拟结果

Tab.4 The experimental and simulated results of primary dendrite arm spacing at various regions μm

试样	PDAS 最大值(试验)	PDAS 最小值(试验)	PDAS 平均值(试验)	PDAS 平均值(模拟)	PDAS 试验与模拟偏差
1	380.8	160.2	268.4	247.0	7.97%
2	480.7	231.7	360.2	366.1	1.64%
3	923.5	577.4	689.4	741.2	7.51%

4 结 论

(1)根据高温合金定向凝固物理过程,建立了镍基单晶高温合金定向凝固宏、微观模拟模型。计算了定向凝固过程中单晶试棒的温度场变化,并将得到的温度曲线作为微观相场的输入条件,进一步模拟了微观组织形核和生长情况。

(2)进行了单晶试棒定向凝固试验,并从上至下截取 3 个截面,并对截面中心金相组织进行了观察。试验得到的枝晶组织形貌与模拟结果一致,验证了计算模型的可行性以及准确性。

(3)模拟和试验结果表明定向凝固单晶试棒中不同区域的枝晶形貌有着显著的差异。单晶试棒下部,枝晶胞状结构明显,一次枝晶臂间距较小。单晶试棒上部,枝晶形貌粗大,具有发达的一次枝晶臂和二次枝晶臂,一次枝晶臂间距较大。

参 考 文 献

[1] KEAR B H, THOMPSON E R. Aircraft gas turbine materials and process[J]. Science, 1980, 208(5): 847-856.

[2] 张建,楼浪洪,李辉.重型燃气轮机定向结晶叶片材料与制造工艺[J].中国材料进展, 2013, 32(1): 12-23.

[3] 赵新宝,刘林,杨初斌,等. 镍基单晶高温合金凝固缺陷研究进展[J]. 材料工程, 2012(1): 93-98.

[4] MA D X, ANDREAS B P. The geometrical effect on freckle formation in the directionally solidified superalloy CMSX-4[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2014, A45(3): 1 435-1 444.

[5] ZHENG L, ZHANG G, XIAO C, et al. The interdendritic-melt solidification control (IMSC) and its effects on the porosity and phase change of a Ni-based superalloy [J]. Scripta Materialia, 2014, 74: 84-87.

[6] 许庆彦,杨聪,柳百成. 镍基高温合金定向凝固过程枝晶组织相场模拟研究[J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 14-20.

[7] 唐宁,张航,许庆彦,等. 空心叶片 LMC 定向凝固温度场和微观组织模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(6): 561-565.

[8] ELLIOTTA J, POLLOCK T M. Thermal analysis of the bridgman

and liquid-metal-cooled directional solidification investment casting processes[J]. Metallurgical&Materials Transactions, 2007, A38 (4): 871-882.

[9] KERMANPUR A, RAPPAZ M, VARAHRAM N, et al. Thermal and grain-structure simulation in a land-based turbine blade directionally solidified with the liquid metal cooling process[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000, B31(6): 1 293-1 304.

[10] 唐宁,孙长波,张航,等. 高温合金单晶叶片定向凝固过程的宏-微观数值模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(11): 2 298-2 303.

[11] D’SOUZA N, DONG H B. Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with an emphasis on last stage solidification [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(1): 41-44.

[12] PANG H T, DONG H B, BEANLAND R, et al. Microstructure and solidification sequence of the interdendritic region in a third generation single-crystal nickel-base superalloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2009, A40(7): 1 660-1 669.

[13] HECKL A, RETTIG R, CENANOVIC S, et al. Investigation of the final stages of solidification and eutectic phase formation in Re and Ru containing nickel-base superalloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(14): 2 137-2 144.

[14] TERNER M, YOON H Y, HONG H U, et al. Clear path to the directional solidification of Ni-based superalloy CMSX-10: A peritectic reaction[J]. Materials Characterization, 2015, 105: 56-63.

[15] YANG C, XU Q Y, SU X L, et al. Multiphase-field and experimental study of solidification behavior in a nickel-based single crystal superalloy[J]. Acta Materialia, 2019, 175: 286-296.

[16] HUNT J D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic[J]. Materials Science and Engineering, 1984, 65(1): 75-83.

[17] RAPPAZ M, GANDINC A. Probabilistic modelling of microstructure formation in solidification processes[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(2): 345-360.

[18] FRANKE M M, HILBINGER R M, LOHMÜLLER A, et al. The effect of liquid metal cooling on thermal gradients in directional solidification of superalloys: Thermal analysis[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213 (12): 2 081-2 088.

[19] KONRAD C H, BRUNNER M, KYRGYZBAEV K, et al. Determination of heat transfer coefficient and ceramic mold material parameters for alloy IN738LC investment castings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(2): 181-186.

[20] ELLIOTT A J, POLLOCK T M, TIN S, et al. Directional solidification of large superalloy castings with radiation and liquid-metal cooling: A comparative assessment[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2004, A35(10): 3 221-3 231.

[21] ELLIOTT A J, POLLOCK T M. Thermal analysis of the bridgman and liquid-metal-cooled directional solidification investment casting processes[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2007, A38(4): 871-882.

(编辑:彭瑾)

光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯研究进展

李乔磊^{1,2} 李金国¹ 梁静静¹ 安晓龙^{1,2} 周亦胄¹ 孙晓峰¹

(1.中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心; 2.中国科学技术大学材料科学与工程学院)

摘 要 总结了目前国内外光固化 3D 打印增材制造涡轮发动机空心叶片用的陶瓷型芯的研究进展,归纳了空心叶片陶瓷型芯的性能要求及制备难点。针对光固化 3D 打印增材制造技术制备陶瓷型芯过程中的收缩、变形和开裂问题,从浆料配制、固化机理研究和脱脂、烧结工艺控制等方面的研究现状进行了综述,并对解决方案进行了探讨。综合目前的研究现状,结合涡轮发动机空心叶片的发展趋势,对光固化增材制造陶瓷型芯领域的发展进行了展望,认为光固化 3D 打印制备涡轮发动机空心叶片的陶瓷型芯是未来发展的重要方向。

关键词 光固化 3D 打印;空心叶片;陶瓷型芯;增材制造;涡轮发动机

中图分类号 TG249.9 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.11.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Ceramic Core of Hollow Blades by Photocurable 3D Printing

Li Qiaolei^{1,2}, Li Jinguo¹, Liang Jingjing¹, An Xiaolong^{1,2}, Zhou Yizhou¹, Sun Xiaofeng¹

(1.Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences; 2.School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China)

Abstract: The research progress in ceramic cores for fabricating hollow blades of turbine engines additive manufactured by photocurable 3D printing at home and abroad was reviewed. The performance requirements and preparation difficulties of ceramic hollow blade cores were analyzed. Aiming at the problems including shrinkage, deformation and cracking in the process of photocurable 3D printing additive manufacture for ceramic core preparation, the research status of slurry preparation, curing mechanism, degreasing, sintering process control and other aspects were reviewed, and the solutions were discussed. On this basis, the development of photocurable additive manufactured ceramic core was prospected combined with development trend of hollow blade of turbine engine. Photocurable 3D printing ceramic core fabricated by hollow blade of turbine engine is considered as an important direction of future development.

Key Words: Photocurable 3D Printing, Hollow Blade, Ceramic Core, Additive Manufacture, Turbine Engine

熔模铸造为大批量生产形状复杂的金属零件提供了一种经济型工艺,从而在铸造复杂形状金属零部件时被广泛应用^[1]。涡轮发动机的空心高温合金叶片是复杂零件熔模铸造的一个典型例子^[2,3]。空心涡轮叶片处于涡轮发动机温度最高、应力最复杂、环境最恶劣的关键位置,其结构、材料和制备工艺成为近 30 年来国内外研究关注的热点,承温能力成为国家热动力设备先进程度的重要标志,性能水平在一定意义上也是衡量国家综合制造能力的显著标志之一^[4]。为提高叶片承温能力和高温强度,相关研究基本沿着叶片材料高温性能、冷却结构设计和热障涂层 3 个方向发展。在冷却结构

设计方面,叶片复杂的内部中空冷却气通道是由高成本、长周期的复杂工艺制造的^[5],步骤包括型芯模具设计、型芯金属模具制备、型芯压铸成形、蜡模磨具设计与制备、蜡模组装、注蜡、表面挂浆挂料、脱蜡与型壳焙烧、浇注叶片、脱芯、激光打孔等。该工艺对大批量、标准空心叶片的制备来说具有成形尺寸和精度稳定的优势。但为了满足随现代能源动力发展的需求,对涡轮发动机提出更高推重比、更高效率的要求,这对空心叶片的冷却流道结构提出了更高要求,使现有空心叶片陶瓷型芯制造技术面临极大挑战^[6,7]。传统工艺已经不能满足目前空心叶片的发展需求,亟需开发新的制备工艺来缩

收稿日期:2021-04-15
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB1106600)
第一作者简介:李乔磊,男,1993 年出生,博士研究生,沈阳(110016),E-mail:lql_614@163.com
通信作者:李金国,男,1975 年出生,研究员,沈阳(110016),E-mail:jgli@imr.ac.cn
引用格式:李乔磊,李金国,梁静静,等. 光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(11):1 339-1 344.
LI Q L, LI J G, LIANG J J, et al. Research progress in ceramic core of hollow blades by photocurable 3D printing[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(11):1 339-1 344.

短陶瓷型芯制备流程,加快新型空心叶片的研制、升级速度。

光固化 3D 打印陶瓷技术的发展为更复杂结构陶瓷型芯的制造工艺带来空前的机遇和挑战。其原理是以计算机设计的三维模型为基础,利用计算机“切片”软件将复杂的三维实体模型“切”成特定厚度的一系列片层,再把“切片”得到的二维图形逐层叠加而得到三维零部件实体。与传统制备工艺相比,可以通过修改和完善计算机三维模型而快速获得叶片内腔的新结构^[8,9]。光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯的技术具有加快空心叶片冷却流道结构升级速度且不增加成本、无需模具、零时间交付等优势,为更复杂冷却流道结构的空心叶片成形提供了新的选择^[10]。

由于光固化 3D 打印技术特性,在陶瓷型芯制备过程中容易出现明显的收缩、变形和开裂问题,因此陶瓷型芯制备精度难以保证,这极大地限制了该技术在空心叶片陶瓷型芯领域的广泛运用。针对上述问题,本课题从浆料配制、固化机理研究和脱脂、烧结工艺控制等方面综述了研究现状,并探讨了解决方案。结合涡轮发动机空心叶片的发展趋势,对光固化增材制造陶瓷型芯领域的发展进行了展望。

1 陶瓷浆料制备对光固化行为的影响

从 20 世纪 90 年代开始,发达国家开始对光固化 3D 打印技术进行了研究^[11],国内近年来也对其开展了大量的工作。随着光固化快速成型技术研究的深入,早期国外少数企业开始在精密铸造领域尝试利用快速成型技术制造陶瓷型壳或型芯来替代蜡模。DTM 公司利用选择激光烧结(SLS)技术对包覆树脂的陶瓷粉末进行加工获得用于熔模铸造的陶瓷型壳;Generis 公司用逐层平铺的砂床喷洒树脂和催化剂,从而使铸型逐层固化成型;Soligen 公司用三维打印(3DP)以陶瓷粉末为原材料、硅溶胶为粘结剂直接成型型壳。李涤尘等^[4]结合空心叶片熔模铸造技术提出空心叶片整体式陶瓷铸型工艺。GRIFFITH M L 等^[12]、BAE C J 等^[13]在长期从事光固化快速成型技术研究的基础上,首次报道了通过立体光刻法(SLA)制造的整体式陶瓷铸型。光固化 3D 打印型芯-型壳一体化制造在国内外精密铸造领域备受关注,成为长期的关注热点。但长久以来该技术一直停留在研发阶段,本世纪 10 年代末,中科院金属所将光固化 3D 打印在精密铸造领域从研发阶段向运用阶段推进,对光固化 3D 打印技术的发展和工业化运用具有较大的促进作用。本课题针对国内外对光固化 3D 打印的浆料制备、光固化机理和脱脂-烧结工艺相关的

研究进行了综述。

陶瓷浆料的制备是良好打印效果的关键前提。空心叶片陶瓷型芯的浆料应具备良好的流动性、较小的粘度和较高的固含量,以保证光固化 3D 打印过程中浆料良好的铺展特性和固化后足够的素坯强度^[4]。另一方面,为了达到固化过程中的固化精度、脱脂-烧结过程中较小的收缩特性和较好的烧结特性,要求浆料选用合适的光敏树脂单体、紫外光吸收剂、光引发剂和矿化剂及陶瓷粉末的粒度配比^[14]。

图 1 为光固化陶瓷浆料的组成成分及其功能。浆料主要由液相的光敏树脂和固相陶瓷粉末组成,其液相主要由通过交联反应决定素坯强度的单体树脂和固化剂(或称为交联剂)、通过调节紫外光吸收率和固化速率来调控固化精度和单体转化率的紫外光引发剂和抑制剂,以及调节浆料粘度和沉降性的其他助剂组成^[15];其固相组分主要包括基体陶瓷粉末和矿化剂^[16]。其中难点主要集中于浆料流变性和稳定性控制、浆料固化速率的调控及陶瓷型芯烧结收缩、烧结特性的研究。

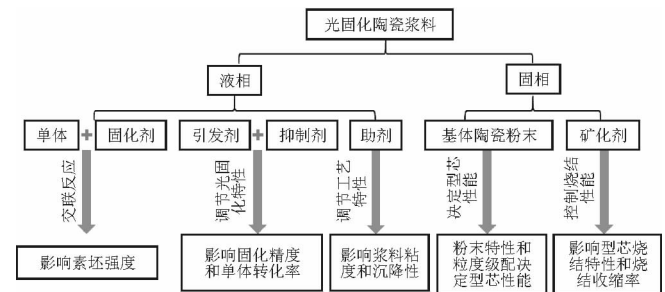


图 1 光固化陶瓷浆料的组成成分及其功能

Fig.1 Composition and function of photocurable ceramic slurry

为了克服上述光固化陶瓷浆料制备难点,近年来国内外对浆料液相成分的研究主要集中于树脂单体、光引发剂、抑制剂和助剂(染色剂)对浆料固化速度和固化能力的影响,以及表面活性剂对浆料流变性和稳定性的影响。TOMECKOVA V 等^[17]、GENTRY S P 等^[18~20]对光固化陶瓷浆料进行了深入的研究。对不同的树脂单体进行研究,发现不同单体其固化速度不同,主要是单体中的官能度差异导致的。较低官能度的单体通常表现出较慢的固化动力学,惰性稀释剂根本不参与聚合反应,活性稀释剂的加入能略微加速单体的固化速率^[17,21]。固化速率过快会对生坯引入较大的内应力,从而导致成型的素坯变形或开裂。光引发剂受紫外光照射后,吸收光的能量,释放出活性自由基,引发单体聚合交联固化,抑制剂是通过捕捉自由基从而控制交联固化速率。通过光引发剂和抑制剂能联合调控交联固化的速率^[17]。研究发现,聚合反应随着光引发剂浓度升高而加快,随抑制剂浓度的增加而减慢,一旦抑制剂被

完全消耗，聚合反应就不会受到影响。还有直接改变陶瓷粉末颗粒颜色的方法^[17,22]，使陶瓷颗粒在紫外光下的吸光度值减小，作用在聚合物网络上的光能增大，固化性能增强。物体的吸光度值可用其可见颜色表示，物体呈现出的颜色越深时其吸光度值越大，固化行为就越差。 Al_2O_3 和 ZrO_2 为白色，固化能力良好，而 SiC 陶瓷通常为灰色，其固化能力较差^[22]。浆料制备的另一大难题就是陶瓷粉末在树脂中的分布状态导致浆料稳定性和流变行为的差异较大。利用表面活性剂对陶瓷粉

末进行改性，改性陶瓷粉末与树脂表现出不同的润湿性，从而在浆料中表现出不同的流变行为和稳定性^[23~25]。这主要是因为表面活性剂分子能在陶瓷粉末表面引入疏水结构，从而使改性粉末与树脂之间的沉降速率和接触角减小。此外，表面活性剂的不饱和碳双键与树脂单体的碳双键具有良好的亲和力，这些都有助于提高陶瓷粉末与树脂的润湿性。表 1 为陶瓷浆料制备的液相调控的研究进展总结，液相成分的研究和调控对光固化生坯的性能会产生一定的影响。

表 1 陶瓷浆料制备对光固化行为影响的研究进展总结

Tab.1 Summary of research progress in influence of ceramic slurry preparation on photocurable behavior

主要变量		研究结果	影响机制	参考文献
液相	单体	不同单体其固化速度不同。	1.较低官能度的单体表现出较慢的固化动力学。 2.惰性稀释剂不参与聚合反应，活性稀释剂的加入能略微加速单体的固化速率。	[17,21]
	光引发剂和抑制剂	聚合反应随光引发剂浓度升高而加快，随抑制剂浓度的增加而减慢。	1.紫外光照射下光引发剂释放活性自由基，引发单体聚合交联固化。 2.抑制剂捕捉自由基从而控制交联固化速率。 3.通过光引发剂和抑制剂能联合调控交联固化的速率。	[17]
	助剂(染色剂)	Al_2O_3 和 ZrO_2 为白色，固化能力良好；而 SiC 等陶瓷通常为灰色，其固化能力较差。	一定的紫外光强度下，陶瓷颗粒的吸光度值越大，作用在聚合物网络上的光越少，固化性能越差。物质的颜色越深吸光度值越大，固化能力就越差。	[17,22]
	表面活性剂	改性陶瓷粉末与树脂表现出不同的润湿性，在浆料中表现出不同的流变行为和稳定性。	1.表面活性剂分子在陶瓷粉末表面引入疏水结构，从而使改性粉末与树脂之间的沉降速率和接触角减小，使其在树脂中更好分散。 2.表面活性剂的不饱和碳双键与树脂单体的碳双键具有良好的亲和性。	[23~25]
	陶瓷粉末粒径	粉末粒径级配可促进粉末在素坯中的致密堆积，从而增加生坯的表观密度。粒径较小的粉末颗粒在树脂中会形成凝胶状结构。	1.浆料的流动性受粉末粒径分布的影响较大，浆料的粘度随陶瓷颗粒尺寸的减小而增加。 2.较大粒径的粉末导致浆料的粘度较低，添加较小粒径的粉末，提高浆料固含量，可以减小颗粒的偏析现象，进一步增加生坯的密度。	[26~30]
固相	矿化剂	随着矿化剂的添加，型芯试样的收缩率降低，显气孔率增加，室温强度下降，高温强度先增大后减小，高温抗弯强度则不断减小。	1.一般添加的矿化剂熔点高、性能稳定，不与陶瓷相发生反应，能够降低陶瓷的粘性流动，降低型芯的烧结程度。 2.少量的矿化剂能够起到强化基体骨架的作用，矿化剂含量较高时，陶瓷粉末含量降低，导致型芯的高温强度下降。矿化剂均匀分布在基体中，在高温下能够阻碍陶瓷的粘性流动，降低型芯的高温挠度。	[31]
	固含量	随着固含量的增加，烧结试样的密度基本保持恒定，但是线性收缩率逐渐降低。	光固化 3D 打印使用的陶瓷粉均为微米粉，具有较高的烧结活性，根据 Herring 定律，在相同的烧结温度下，表面的烧结驱动力随着粒径的减小而增加，且粒子的扩散路径减少，因此烧结时间减少。	[32,33]

近年来，研究者对光固化陶瓷浆料的固相成分也进行了大量的研究，并对其影响机制进行了讨论，结果见表 2。PARCIAUELLO G 等^[34]、BERNARDO E 等^[35]对光固化 3D 打印浆料中的陶瓷粉末粒径搭配对性能的影响进行了大量的研究，认为在浆料中添加合适的纳米级氧化物颗粒的陶瓷可以更精确地控制得到致密或孔隙率较高的陶瓷材料。粒径较小的粉末颗粒在树脂中会形成凝胶状结构，通过引入较大粒径的粉末颗粒而使其分散，颗粒偏析现象直接决定了生坯的堆积密度。较粗粒径的粉末导致浆料的粘度较低，添加较小粒径的粉末，提高浆料固含量，可以减小颗粒的偏析现象，进一步增加生坯的密度^[26~30]。此外，对陶瓷型芯烧结特性影响较大的是矿化剂^[31]，一般添加的矿化剂熔点高、性能稳定，不与陶瓷相发生反应，能够降低陶瓷的粘性流

动，降低型芯的烧结程度。随着矿化剂添加量的增加，型芯试样的收缩率逐步降低，显气孔率逐步增加，室温强度逐步下降，高温强度先增大后减小，而高温抗弯强度则不断减小。少量的矿化剂能够起到强化基体骨架的作用，矿化剂含量较高时，陶瓷粉末含量降低，导致型芯的高温强度下降。矿化剂均匀分布在基体中，在高温下能够阻碍陶瓷的粘性流动，降低型芯的高温抗弯强度。另外，光固化 3D 打印浆料的固含量对成形件的性能起着尤为重要的作用，随着固含量的增加，烧结试样的密度基本保持恒定，但是线性收缩率逐渐降低^[32]。光固化 3D 打印使用的陶瓷粉均为微米粉，具有较高的烧结活性，根据 Herring 定律，在相同的烧结温度下，表面的烧结驱动力随着粒径的减小而增加，且粒子的扩散路径减少，因此烧结时间减少^[32,33]。随着致密化程度

表 2 光固化机理与陶瓷型芯性能关系的研究进展总结

Tab.2 Summary of research progress in relationship between the photocurable mechanism and the properties of ceramic cores			
主要参数	研究结果	机制分析	参考文献
固化厚度和宽度	1.固化深度和宽度随陶瓷粒径和单体浓度的增加而增加。 2.固化宽度随浆料中固含量的增加而降低,但固化深度随固含量的增加而增加。 3.固化深度和宽度均随紫外光扫描速度的加快而减小。	1.浆料配方是陶瓷浆料固化行为的内因,而固化参数是外因;浆料的成分和固化参数都对高固含量浆料的固化行为有很大的影响。 2.浆料中单体和粉末之间的折射率差异;折射率差异导致部分紫外光被散射,折射率差异的增大会增加散射的能量。	[18,19,20,36]
层间结合	1.3D 打印层间的结合强度直接影响光固化 3D 打印陶瓷零件的质量。 2.用打印层的二次固化表示层间的结合程度。	浆料层位于最接近固化层的底部,在曝光中,光固化发生在浆料层中,同时在固化层与浆料层之间形成中间层。紫外光在通过浆料层传播时会发生衰减,剩余的衰减光会进一步作用到先前的固化层上。	[37,38]
光衰减	光衰减直接决定固化深度;固化深度和固化宽度都与引发剂和吸收剂浓度具有半对数关系。	光衰减受吸收、散射和折射的影响;入射紫外光的强度等于吸收的紫外光、散射的紫外光、折射的紫外光和垂直通过的紫外光之和,其中紫外线引发的光聚合反应是放热反应,即固化过程中温度的变化可以一定程度上判断吸收紫外线的多少。	[37,38]
打印精度	粉末粒度、粉末堆积模型、浆料的固含量和粉末分散度等对光固化 3D 打印精度具有较大的影响。	光固化 3D 打印精度的影响主要有 3 方面,一是粉末粒度对成形件表面粗糙度的影响,二是因粉末粒度级配形成的不同致密堆积分布模型导致生坯脱脂烧结过程中的收缩,三是光固化过程中散射和折射引起的生坯误固化。	[18,27,37,39]

提高,试样的尺寸也开始同步缩小。

2 光固化机理与陶瓷型芯性能的关系

为了解决陶瓷型芯制备过程中容易出现明显的收缩、变形和开裂导致的陶瓷型芯制备精度难以保证的问题,对其光固化机理进行了广泛的研究。近年来主要集中于固化厚度、光衰减机制、层间结合和打印精度等方面,见表 2。

浆料的成分和固化参数都对高固含量浆料的固化行为有很大的影响,这表明配方是陶瓷浆料固化行为的内在因素,而固化参数是外部因素。对于在单体和粉末之间存在较小折射率差的浆料,大部分能量沿直线传播,只有小部分能量被散射,折射率比值的增加会增加散射的能量,从而改变粉末颗粒密度、尺寸和折射率以及浆料中的固化宽度和固化深度^[18,37]。陶瓷脱脂和烧结过程陶瓷型芯的开裂和失效一般都是从打印层的层间开裂的,光衰减对层间结合强度的影响巨大。3D 打印层间的结合强度直接影响光固化 3D 打印陶瓷零件的质量,用打印层的二次固化(随后的曝光中由衰减的紫外光引起的固化层的再固化现象)以表示层间的结合程度^[37,38]。浆料层位于最接近固化层的底部,在曝光中,光固化发生在浆料层中,同时在固化层与浆料层之间形成中间层,见图 2。紫外光在通过浆料层传播时会发生衰减,剩余的衰减光会进一步作用到先前的固化层上^[38]。此外,光引发剂和吸收剂的浓度对陶瓷浆料的固化深度和固化宽度具有较大的影响。固化深度和固化宽度都与引发剂和吸收剂浓度具有半对数关系,其中固化深度的变化主要是由光衰减决定的^[37]。通过光固化厚度和宽度、光衰减的调控最终希望得到较高的打印

精度,粉末粒度、粉末堆积模型、浆料的固含量和粉末分散度等对光固化 3D 打印精度具有较大的影响^[27,37]。

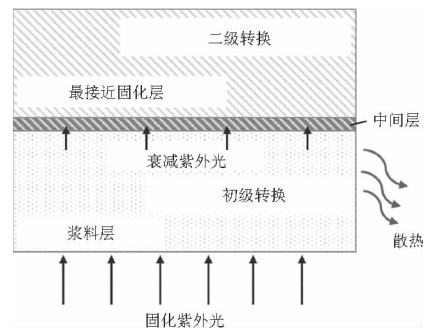


图 2 固化过程的多重曝光模型^[38]
Fig.2 Multi-exposure model of curing process^[38]

3 脱脂-烧结工艺对光固化型芯性能的影响

通过光固化 3D 打印技术制备的陶瓷型芯两个相邻层之间的界面会形成裂纹,防止生坯和烧结体的层间分层是当前光固化 3D 打印陶瓷型芯关注的热点问题。在烧结过程中,陶瓷中残留的碳会导致型芯裂纹形成,除了在烧结过程中形成裂纹外,大的收缩率也对陶瓷型芯有害^[40]。为防止裂纹的形成,应控制收缩率,因此脱脂和烧结的过程就十分重要。

为了抑制光固化打印成型体在脱脂和烧结过程中裂纹的产生,对其进行了大量的研究。脱脂工艺的研究主要集中在脱脂气氛(空气或氩气气氛)、脱脂温度和助溶剂脱脂等方面。烧结过程中的研究主要集中于烧结气氛(真空或空气)、烧结温度等方面的研究。其详细的烧结工艺对陶瓷型芯性能的影响见表 3。

表 3 脱脂-烧结工艺对陶瓷型芯性能的影响

Tab.3 Research summary of influence of degreasing and sintering process on the properties of ceramic cores

工艺	研究参数	型芯性能	影响机制	参考文献
脱脂工艺	脱脂气氛(空气/氩气)、脱脂温度、助溶剂脱脂	1.300 ℃至 600 ℃脱脂温度;试样的纵向收缩率为 7.5%至 8.3%,横向收缩率为 7.5%至 8.4%,高度方向的收缩率为 11.5%至 12.5%。 2.脱脂温度和脱脂气氛的较大差异导致长度、宽度和高度方向的收缩率变化为 0.8%、0.9%和 1.0%,300 ℃脱脂的试样在烧结后的开孔率为 25.4%,600 ℃脱脂的试样在烧结后的开孔率为 23.2%,300 ℃和 600 ℃的脱脂温度下,抗弯强度分别为 84 至 97 MPa。 3.不同溶剂的脱脂:收缩率、孔隙率由于不同溶剂的脱脂特性而略有差异。	1.陶瓷生坯在较低脱脂温度下不会产生脱脂作用,而太高的温度会导致型芯表面破裂和强度降低。 2.不同气氛下其脱脂的机制存在差异:空气中脱脂存在树脂的分解和氧化,真空脱脂以分解为主。	[41~43]
	烧结气氛(氩气/空气)、烧结温度	1.收缩率、弯曲强度随烧结温度的升高而增加,而开孔率随烧结温度的升高而降低。 2.空气中,X、Y 和 Z 方向的收缩率分别为 3.0%、3.2%和 5.5%,常温下抗弯强度为 26.7 MPa,孔隙率为 30%左右。 3.在氩气中的最佳烧结温度比在空气中高 70 ℃。	1.生坯在烧结过程发生收缩,孔隙消失并且材料密度增加以形成陶瓷。 2.烧结的驱动力是生坯中粉末表面能的降低,低能量晶界代替高能量晶粒表面而使生坯收缩。	[44~46]

4 结 语

随着现代能源动力发展的需求,涡轮发动机被提出更高推重比、更高效率的要求,从而对空心叶片的冷却流道结构提出更高考验,现有空心叶片陶瓷型芯制造技术面临极大挑战。传统工艺已经不能满足当代空心叶片的发展需求,对陶瓷型芯制备的新工艺、新技术的需求越发凸显,亟需开发新的制备工艺来缩短陶瓷型芯制备流程,加快新型空心叶片的研制、升级速度。光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯的技术具有加快空心叶片冷却流道结构升级速度且不增加成本、无需模具、零时间交付等优势,为更复杂结构陶瓷型芯的制造工艺带来更多的选择。但陶瓷型芯制备过程中容易出现明显的收缩、变形和开裂等问题,因此陶瓷型芯制备精度难以保证,这极大地限制了该技术在空心叶片陶瓷型芯领域的广泛运用。光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯能抑制其收缩、开裂,提高其打印精度是该领域一个重要方向,近十年来国内外为缓解该问题做了大量的研究。因此,本课题综述了对其具有较大影响的光固化 3D 打印的浆料制备、光固化机理和脱脂-烧结工艺相关的研究现状,以期望对后续的研究提供参考。从发展趋势来看,关于光固化 3D 打印制备空心叶片陶瓷型芯收缩、开裂和精度差等问题的研究重点将主要集中在 2 个大的方向:

- (1)通过浆料配方及制备工艺优化对陶瓷型芯脱脂-烧结过程中收缩率进行调控。光固化 3D 打印陶瓷型芯的烧成件开裂或精度较差都是因为脱脂-烧结过程中产生的较大收缩,或因收缩而导致型芯不同壁厚的连接处发生开裂。因此,解决该问题重要的方式是优化浆料配方及制备工艺,减小固化后生坯在脱脂-烧结过程中的收缩率。
- (2)通过脱脂和烧结工艺的进一步研究实现脱脂-烧结过程中裂纹产生和收缩率的控制。脱脂和烧结的

程度、速度、温度、压力、气氛等都会导致其裂纹和收缩率的变化,所以深入理解脱脂和烧结机制、精确控制脱脂和烧结参数是解决上述问题的有效方法。

参 考 文 献

[1] 吕志刚. 我国熔模精密铸造的历史回顾与发展展望[J]. 铸造, 2012 (4): 347-356.

[2] 姜不居. 熔模精密铸造[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

[3] 顾国红. 陶瓷型芯在精铸涡轮叶片中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(5): 53.

[4] 李涤生, 吴海华, 卢秉恒. 型芯型壳一体化空心涡轮叶片制造方法[J]. 航空制造技术, 2009(3): 36-42.

[5] LU Z L, CAO J W, JING H, et al. Review of main manufacturing processes of complex hollow turbine blades[J]. Virtual & Physical Prototyping, 2013, 8(2): 87-95.

[6] 康海峰, 李飞, 赵彦杰, 等. 镍基合金空心叶片浇铸用硅基陶瓷型芯的制备及性能[J]. 航空材料学报, 2013(4): 1-8.

[7] 鲁中良, 姜博, 周江平, 等. 基于光固化成型技术的空心叶片陶瓷铸型制造缺陷控制[J]. 机械工程学报, 2014(21): 111-117.

[8] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 661-687.

[9] DECKERS J, VLEUGELS J, KRUTH L J P. Additive manufacturing of ceramics: A review[J]. Journal of Ceramic Science and Technology, 2014, 5(4): 245-260.

[10] BAE C J, RAMACHANDRAN A, CHUNG K, et al. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2017, 54(6): 470-477.

[11] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2020(9): 1-12.

[12] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 79(10): 2 601-2 608.

[13] BAE C J, RAMACHANDRAN A, HALLORAN J W. Quantifying particle segregation in sequential layers fabricated by additive manufacturing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(11): 4 082-4 088.

[14] BAE C J, HALLORAN J W. Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(6): 1 255-1 262.

- [15] LI X, ZHANG J, DUAN Y, et al. Rheology and curability characterization of photosensitive slurries for 3D Printing of Si_3N_4 ceramics[J]. Applied Sciences, 2020, 10(18): 6 438.
- [16] 黄嘉俊, 严青松, 芦刚, 等. Al_2O_3 纤维含量对硅基陶瓷性能的影响及增强机制[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(11): 1 234-1 238.
- [17] TOMECKOVA V, TEYSSANDIER F, NORTON S J, et al. Photopolymerization of acrylate suspensions[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, 2012, A247: 74-81.
- [18] GENTRY S P, HALLORAN J W. Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 1 981-1 988.
- [19] GENTRY S P, HALLORAN J W. Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(6): 1 895-1 904.
- [20] GENTRY S P, HALLORAN J W. Absorption effects in photopolymerized ceramic suspensions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(10): 1 989-1 994.
- [21] EMIL J, OSCAR L M, JAN J, et al. Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufactured by stereolithography[J]. Materials, 2017, 10(2): 138.
- [22] DING G, HER R, ZHANG K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of gray - colored SiC ceramic green body[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(12): 7 198-7 209.
- [23] XING H Y, ZOU B, LAI Q G, et al. Preparation and characterization of UV curable Al_2O_3 suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent[J]. Powder Technology, 2018, 338: 153-161.
- [24] LI K, ZHAO Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension[J]. Ceramics International, 2016, 43(6): 4 761-4 767.
- [25] ADAKE C V, BHARGAVA P, GANDHI P. Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography[J]. Ceramics International, 2015, 41(4): 5 301-5 308.
- [26] TARÌ G, FERREIRA J M F, FONSECA A T, et al. Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(3): 249-253.
- [27] SUBBANA M, KAPUR P C, PRADIP. Role of powder size, packing, solid loading and dispersion in colloidal processing of ceramics[J]. Ceramics International, 2002, 28(4): 401-405.
- [28] OLHERO S M, FERREIRA J M F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions[J]. Powder Technology, 2004, 139(1): 69-75.
- [29] ZHOU W, LI D, WANG H. A novel aqueous ceramic suspension for ceramic stereolithography [J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16(1): 29-35.
- [30] WU H, CHENG Y, LIU W, et al. Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17 290-17 294.
- [31] KAZEMI A, FAGHIHI-SANI M A, NAYYERI M J, et al. Effect of zircon content on chemical and mechanical behavior of silica-based ceramic cores[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1 093-1 098.
- [32] TOMECKOVA V, HALLORAN J W. Flow behavior of polymerizable ceramic suspensions as function of ceramic volume fraction and temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(14): 2 535-2 542.
- [33] CAI P, GUO L, WANG H, et al. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography[J]. Ceramics International, 2020, B46(10): 16 833-16 841.
- [34] PARCIANELLO G, BERNARDO E, COLOMBO P. Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 8 893-8 899.
- [35] BERNARDO E, PARCIANELLO G, COLOMBO P. Novel synthesis and applications of yttrium silicates from a silicone resin containing oxide nano-particle fillers[J]. Ceramics International, 2012, 38(7): 5 469-5 474.
- [36] GENTRY S P, HALLORAN J W. Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(10): 1 981-1 988.
- [37] NARROW T L, YODA M, ABDEL-KHALIK S I. A simple model for the refractive index of sodium iodide aqueous solutions [J]. Experiments in Fluids, 2000, 28(3): 282-283.
- [38] LI X, HU K, LU Z. Effect of attenuate light on polymerization of ceramic suspensions for stereolithography[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2 503-2 509.
- [39] WU H, CHENG Y, LIU W, et al. Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography[J]. Ceramics International, 2016: 17 290-17 294.
- [40] ZHOU M, LIU W, WU H, et al. Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography - Optimization of the drying and debinding processes[J]. Ceramics International, 2016: 11 598-11 602.
- [41] CHEN W, WANG F, YAN K, et al. Micro-stereolithography of KNN-based lead-free piezoceramics [J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 4 880-4 885.
- [42] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Influence of vacuum debinding temperature on microstructure and mechanical properties of three-dimensional-printed alumina via stereolithography[J]. 3D Printing and Additive Manufacturing, 2020, 7(1): 8-18.
- [43] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Microstructure and properties of 3D-printed alumina ceramics with different heating rates in vacuum debinding[J]. Rare Metals, 2020, 39(5): 577-588.
- [44] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Evolution of the microstructure and mechanical properties of stereolithography formed alumina cores sintered in vacuum[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(14): 4 825-4 836.
- [45] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Effect of burying sintering on the properties of ceramic cores via 3D printing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 57: 380-388.
- [46] WERESZCZAK A A, BREDER K, FERBER M K, et al. Dimensional changes and creep of silica core ceramics used in investment casting of superalloys[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(19): 4 235-4 245.