

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>p</sub> 复相陶瓷激光定向能量沉积直接增材制造

吴东江<sup>1</sup>, 赵紫渊<sup>1</sup>, 于学鑫<sup>1</sup>, 马广义<sup>1</sup>, 由竹琳<sup>2</sup>, 任冠辉<sup>3,4</sup>, 牛方勇<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 高性能精密制造全国重点实验室, 大连 116024; 2. 中国人民解放军 95939 部队, 沧州 061736; 3. 深圳市鑫金泉精密技术股份有限公司 研发部, 深圳 518055; 4. 山东大学 机械工程学院, 济南 250061)

**摘要:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>p</sub>(AT)复相陶瓷材料以其优异的综合力学性能而被广泛用作金属切削刀具材料。针对 AT 材料传统烧结方法在能耗及周期方面的局限, 本工作利用激光定向能量沉积技术开展了 AT 复相陶瓷材料直接增材制造的研究, 系统探讨了不同 TiC<sub>p</sub> 比例对复相陶瓷材料微观结构和力学性能的影响。结果表明 TiC<sub>p</sub> 颗粒均匀分布在成型样件的基体中, 掺杂 TiC<sub>p</sub> 细化了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒。同时, 由于 TiC<sub>p</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的热膨胀失配引起裂纹出现偏转、贯穿颗粒等现象, 消耗了裂纹扩展能量, 进而有效抑制了 AT 材料直接增材过程中的裂纹扩展行为。掺杂 TiC<sub>p</sub> 颗粒对熔池形成冲击, 在一定程度上加快了气体的逸出速率, 进而提高了材料的相对密度。但 TiC<sub>p</sub> 含量过高将加剧其与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体在高温时的化学反应, 生成的气体使复合材料中出现较大气孔并降低了材料部分力学性能。TiC<sub>p</sub> 质量分数为 30%的复合材料的相对密度达到 96.64%、平均显微硬度达到 21.07 GPa 和断裂韧性达到 4.29 MPa·m<sup>1/2</sup>。

**关键词:** 复相陶瓷; 增材制造; 激光定向能量沉积; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Direct Additive Manufacturing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>p</sub> Composite Ceramics by Laser Directed Energy Deposition

WU Dongjiang<sup>1</sup>, ZHAO Ziyuan<sup>1</sup>, YU Xuexin<sup>1</sup>, MA Guangyi<sup>1</sup>,  
YOU Zhulin<sup>2</sup>, REN Guanhui<sup>3,4</sup>, NIU Fangyong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High-performance Precision Manufacturing, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Unit 95939 of PLA, Cangzhou 061736, China; 3. R&D Department, Shenzhen Xinjinquan Precision Technology Co., Ltd., Shenzhen 518055, China; 4. School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>p</sub> (AT) composites are frequently used as materials for metal cutting tools due to their superior mechanical properties. However, conventional sintering methods for AT materials have limitations in terms of energy consumption and cycle time. Therefore, in this study, direct additive manufacturing of AT composite ceramic materials was investigated using laser directed energy deposition technology. Effects of different TiC<sub>p</sub> ratios on the microstructure and mechanical properties of composite ceramic materials were explored. The results demonstrate that TiC<sub>p</sub> particles are uniformly distributed throughout the matrix of the fabricated samples, leading to refinement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains. Stress induced by mismatch between the thermal expansion coefficients of TiC<sub>p</sub> and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix causes

收稿日期: 2023-01-09; 收到修改稿日期: 2023-03-06; 网络出版日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (52175291); 医工交叉联合基金 (DUT22YG210); 中央高校基本科研业务费项目 (DUT22LAB117); 深圳市技术攻关重点项目 (JSGG20210420091802007)  
National Natural Science Foundation of China (52175291); Medical and Industrial Cross Joint Fund (DUT22YG210); Basic Research Funds for Central Universities (DUT22LAB117); Shenzhen Technology Key Project (JSGG20210420091802007)

作者简介: 吴东江(1964-), 男, 教授. E-mail: djwudut@dlut.edu.cn

WU Dongjiang (1964-), male, professor. E-mail: djwudut@dlut.edu.cn

通信作者: 牛方勇, 副教授. E-mail: niufangyong@dlut.edu.cn

NIU Fangyong, associate professor. E-mail: niufangyong@dlut.edu.cn

cracks to deflect and penetrates the particles, which consumes the crack extension energy and effectively suppresses the cracks in AT materials. Additionally, doping  $\text{TiC}_p$  particles affects the molten pool by increasing the gas escape rate and improving the material density. However, high  $\text{TiC}_p$  content aggravates the reaction with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at high temperature, resulting in generation of gas and large pores in the composite material, which reduces the mechanical properties. Composites with  $\text{TiC}_p$  mass fraction of 30% exhibit the best mechanical properties, with a relative density of 96.64%, microhardness and fracture toughness of 21.07 GPa and  $4.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**Key words:** composite ceramic; additive manufacturing; laser directed energy deposition; microstructure; mechanical property

超高温氧化铝基复相陶瓷的高温综合力学性能优异, 在高温氧化性等极端恶劣环境下长期服役具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。二十世纪六十年代以来, 烧结制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiC}_p$ (AT)复相陶瓷刀具广泛应用于硬质钢、高温合金或铸铁的高速切削<sup>[2]</sup>。研究者发现在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体中弥散一定比例的  $\text{TiC}_p$  可以进一步提高氧化铝陶瓷材料的硬度, 并且改善陶瓷材料的断裂韧性, 提高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷刀具的切削性能, 这是结构陶瓷有效的增韧方法<sup>[3-4]</sup>。采用传统热压法在 35 MPa、近 1700 °C 高温环境下制备的 AT 复合材料硬度可达 18~22 GPa, 断裂韧性达  $3.75\text{--}4.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ <sup>[2-5]</sup>。GEVORKYAN 等<sup>[6]</sup>采用热压法制备了断裂韧性为  $4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  的  $\text{TiC}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷刀具材料; 程寓等<sup>[7]</sup>采用微波烧结制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiC}_p$  显微硬度为 19.6 GPa, 断裂韧性为  $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。此外, 采用超过 1800 °C 无压烧结+热等静压, 最终可以实现陶瓷致密化<sup>[8]</sup>, 也能够达到与热压法制备样件同样的机械性能, 但是增加了加工成本, 延长了制备周期<sup>[9]</sup>。传统陶瓷成型方法, 如干压、凝胶注模、等静压、流延等对模具依赖性强, 而且烧结制备方法往往能耗高、周期长, 粉末烧结过程中还会产生孔洞和界面非晶相<sup>[10-11]</sup>。另外, 陶瓷的加工较为困难: 一方面切削刀具容易磨损, 另一方面加工过程中样件易产生变形、开裂等缺陷<sup>[12]</sup>。为了获得更高性能的 AT 材料, 必须探索短流程、低能耗的新型制备方法。

激光定向能量沉积技术(Laser Directed Energy Deposition, LDED)是一种高柔性的陶瓷基复合材料制备技术<sup>[13]</sup>, 最初仅应用于制备低熔点金属材料, 随着成形工艺及装备的不断发展和优化, 应用范围逐渐扩展到高温难熔材料的一步近净成形<sup>[14]</sup>。该工艺利用高能量密度激光作为热源, 可以将同步输送的原材料粉末熔化, 通过逐层堆积成形<sup>[15]</sup>。与传统工艺相比, LDED 可以在不烧结的情况下一步制备样品, 防止烧结过程中样品收缩变形以及引入黏结剂杂质。此外, LDED 在元件尺寸、结构和组成方

面具有更灵活的适应性。利用“离散+堆积”的增材成形思想, 通过同步送粉实现工件的一步精确成形<sup>[16]</sup>, 为了提高工件性能还可以在原料中掺杂增强颗粒来制备复合材料。增材制造技术具有设计自由度高、产品研发周期短、制造成本低等特点, 可无需模具快速地制造复杂结构陶瓷零件<sup>[17]</sup>, 在定制高性能复杂样品方面具有广阔的应用前景。随着技术的发展, 研究人员已利用 LDED 技术成功实现了多种材料的直接增材制造, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  功能梯度陶瓷、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 、莫来石、磁性材料等, 并展现出极具前景的工艺特点与性能优势<sup>[18-24]</sup>。然而, 目前利用 LDED 技术制备颗粒掺杂的陶瓷基复合材料的研究还鲜有报道, 尤其  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiC}_p$ (AT)复相陶瓷的 LDED 工艺尚无得到系统研究,  $\text{TiC}_p$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中的存在形式及其对性能的影响规律尚不清晰, 相关内在机制也有待于进一步明确。

为此, 本研究开展了 AT 复相陶瓷材料的 LDED 成形实验, 通过改变  $\text{TiC}_p$  掺杂比例, 系统研究了定参数下不同比例  $\text{TiC}_p$  掺杂对 AT 复相陶瓷裂纹缺陷、相对密度、微观组织和力学性能的影响, 探讨并验证了利用 LDED 直接增材制造 AT 复相陶瓷的可行性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验设备及材料

实验在 LDED 系统中进行, 该系统由 JK1002 型 Nd:YAG 连续激光器(英国 GSI Lumonics 公司)、DPSF-2D 双筒送粉系统(中航工业北京航空制造工程研究所)、数控机床、冷却系统和工业计算机等组成。波长 1064 nm、平均功率为 1000 W 的激光作为能量源输入能量。高纯度的氩气(纯度 99.99%)作为运载气体和保护气, 将原材料粉末多路同步输送至熔池并提供氩气氛围。

实验用原材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}_p$  混合粉末, 如图 1

所示, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(百图高新材料科技有限公司, 纯度 >99.9%)为球形,  $\text{TiC}_p$  粉末(兴荣源科技有限公司, 纯度 >99%)为不规则形状, 以机械破碎方式制备。表 1 为两种原材料粉末的成分含量。为了避免粉末原料在输送及沉积过程中的团聚, 两种粉末尺寸均控制在 45~90  $\mu\text{m}$  范围内, 并先在 120  $^\circ\text{C}$  烘干箱内烘干 4 h 以上。将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiC}_p$  粉末按照一定比例混料 2 h 以上用于制备不同配比的复相陶瓷材料, 送粉过程中对装置施加震动以确保流动性和弥散稳定性。成形样件中  $\text{TiC}_p$  的质量分数分别为 10%、30%、50%, 对应成形样件分别标记为 AT10、AT30、AT50。在 150 mm×100 mm×15 mm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结基板(上海熙元实业有限公司)上进行 AT 复相陶瓷材料沉积成形。沉积开始前在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上涂覆一层石墨以增加对 Nd: YAG 激光的吸收率<sup>[20]</sup>。

## 1.2 样件制备与检测

成形样件为圆柱结构, 设计尺寸为  $\phi 5 \text{ mm} \times 34 \text{ mm}$ , 采用圆弧插补路径进行沉积, 制备样件所用的工艺参数为: 激光功率  $P=300 \text{ W}$ , 扫描速度  $f=400 \text{ mm/min}$ , 送粉速率  $v=3.8 \text{ g/min}$ ,  $z$  轴提升量  $\Delta z=0.4 \text{ mm}$ 。基板表面的激光光斑尺寸约 2 mm。

样件制备完成后, 使用 240#至 3000#金刚石砂盘及 2.5  $\mu\text{m}$  粒度金刚石抛磨膏对样件的横、纵截面进行研磨抛光处理, 用于微观组织观察。采用 Axioscope 5 光学显微镜(OM)以及场发射扫描电镜 SU5000(SEM)对抛光后的样件进行图像采集, 并使用 EDS 进行元素分析。采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对原材料粉末以及样件进行物相分析, 扫描范围  $2\theta=0^\circ\sim 100^\circ$ , 扫描速度为 4 ( $^\circ$ )/min, 步长为 0.04 ( $^\circ$ )/step, 靶材为 Cu。用排水法测量密度并计算相对密度。利用 OM 采集成形样件截面的灰度图, 通过图像处理可以计算得到孔隙率<sup>[25]</sup>, 按照图 2 所示用 Image-Pro 软件统计孔隙占整个截面的比例, 统计时排除狭长状裂纹缺陷, 每种材料比例参数选择 3 个样件的测量结果取平均值作为气孔率最终

结果。

测试样件的力学性能, 包括弯曲强度、显微硬度以及断裂韧性。其中弯曲强度采用三点弯曲法测量, 每个参数制备 10 个尺寸为 35 mm×4 mm×3 mm 的长方体试样, 按照公式(1)得到样件弯曲强度<sup>[26]</sup>:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

$\sigma_f$  为弯曲强度(MPa);  $F$  为最大载荷(N);  $L$  为夹具的下跨距, 本实验采用 30 mm 跨距;  $b$  和  $d$  分别为试样的宽度和平行于加载方向试样的厚度(mm)。

利用维氏压痕法在抛光后的试样表面测试显微硬度, 施加的负载为 9.807 N, 保持时间为 15 s。根据公式(2)计算样件的显微硬度<sup>[20]</sup>:

$$H_v = 0.001854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

$H_v$  为维氏硬度值,  $F$  表示试验力(N);  $d$  表示维氏压痕两对角线算术平均值(mm)。按照裂纹形态将维氏压痕引发的裂纹区分为 Palmqvist 裂纹和 Median 裂纹, 并按照公式(3)分别计算 5 个维氏压痕所对应的断裂韧性值并计算平均值作为样件的断裂韧性<sup>[27]</sup>。

$$\begin{cases} \left( \frac{K_{IC}\phi}{H_{va}^{1/2}} \right) \left( \frac{H_v}{E\phi} \right)^{2/5} = 0.035 \left( \frac{l}{a} \right)^{-1/2} \\ \left( \frac{K_{IC}\phi}{H_{va}^{1/2}} \right) \left( \frac{H_v}{E\phi} \right)^{2/5} = 0.129 \left( \frac{c}{a} \right)^{-3/2} \end{cases} \quad (3)$$

$K_{IC}$  代表断裂韧性值;  $\phi$  为常数,  $\phi=3$ ;  $H_v$  为该维氏压痕处的维氏硬度值;  $E$  为材料的弹性模量; 如图 3 所示,  $a$  表示维氏压痕对角线半长;  $c$  为表面裂纹半长;  $l$  为裂纹半长与对角线半长的差。其中  $a$  和  $c$  均为水平长度( $a_1, c_1$ )和垂直长度( $a_2, c_2$ )的算术平均值; 采用混合法则评估不同  $\text{TiC}_p$  掺杂比例的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷样件的弹性模量对于每一种比例的样件利用公式(4)<sup>[28]</sup>和公式(5)<sup>[29]</sup>得出整体复相陶瓷样件弹性模量的上限和下限, 弹性模量上限和下限的算术平均值即为整体的弹性模量。本实验中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiC}_p$  的室温弹性模量分别为 375 和 470 GPa。

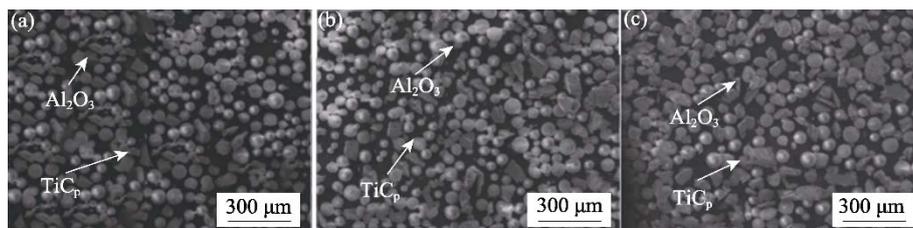


图 1 不同样件原材料的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of raw materials for different samples  
(a) AT10; (b) AT30; (c) AT50

表 1 两种原材料粉末的成分及质量分数

Table 1 Composition and mass fraction of two raw materials powder

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
		Content/%	>99.9	0.0041	0.0021	0.0014
TiC <sub>p</sub>	Composition	TiC <sub>p</sub>	Si/Ca	K/Na	Fe	Al
		Content/%	>99.1	<0.01	<0.005	<0.09

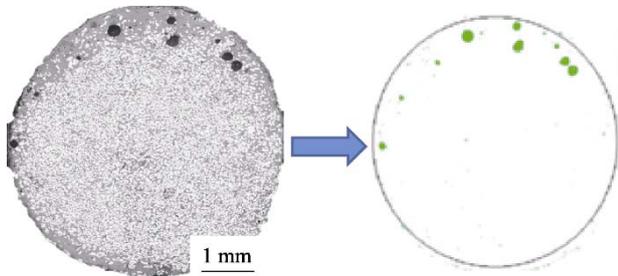


图 2 气孔率统计示意图  
Fig. 2 Statistical diagram of stomatal rate

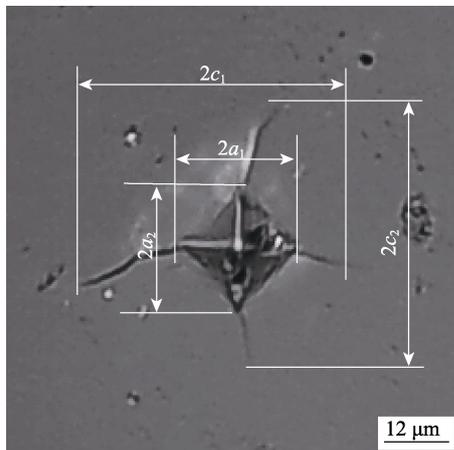


图 3 维氏压痕以及断裂韧性计算示意图  
Fig. 3 Vickers indentation and fracture toughness calculation diagram

$$E_{Composite}^{up} = E_a V_a + E_m (1 - V_a) \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_{Composite}^{Low}} = \frac{V_a}{E_a} + \frac{1 - V_a}{E_m} \quad (5)$$

式中,  $E_{Composite}^{up}$  复合材料弹性模量的上限,  $E_{Composite}^{Low}$  为弹性模量的下限,  $E_a$  为 TiC<sub>p</sub> 的弹性模量,  $V_a$  为 TiC<sub>p</sub> 的体积分数,  $E_m$  为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的弹性模量。根据弹性模量的上下限计算出整体复合材料的弹性模量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样件形貌和微观组织

图 4(a~c)显示了不同比例 AT 样件的宏观形貌和光镜放大图像, 样件形状整体上符合预设圆柱形样件, 复合材料样件颜色随着 TiC<sub>p</sub> 添加比例的增加逐渐变灰白。AT10 陶瓷样件表面可以观察到有规律的凸起与凹陷形成的层间结合特征, 并且样件表面黏附有明显的黄色颗粒。随着 TiC<sub>p</sub> 添加量提高, 样件表面黏附颗粒逐渐增多, 层间结合特征不再明显。有部分表面附着的 TiC<sub>p</sub> 颗粒在冷却过程中脱离保护气体发生氧化, 随着 TiC<sub>p</sub> 添加量增大, 颗粒变为含 Ti 的白色、淡黄色、橘红色氧化物。

图 5(a~f)显示了不同含量 TiC<sub>p</sub> 复相陶瓷材料的横截面形貌及颗粒分布情况, 白色的 TiC<sub>p</sub> 颗粒分布在灰色的连续基体相中, 随着 TiC<sub>p</sub> 添加量增大, 基体中 TiC<sub>p</sub> 的面积占比明显增大。

利用 Image-Pro 软件统计图 5 横截面内未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒面积占总面积之比, 将其视为体积占比并计算实际样件中的成分比例, 可得样件中未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒实际质量占比与理论质量占比误差约为 0.6%, 可见 LDED 法成形样件符合预先对复合材料比例的

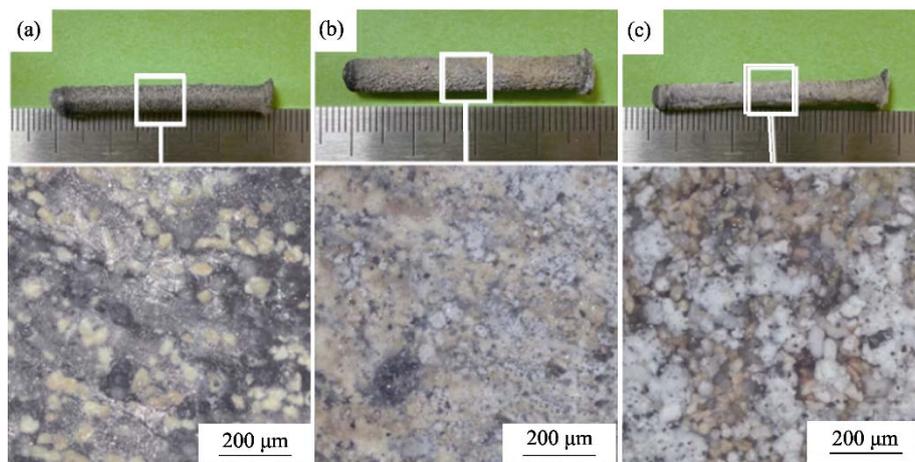


图 4 样件外观及放大照片  
Fig. 4 Appearances and enlarged images of the samples  
(a) AT10; (b) AT30; (c) AT50

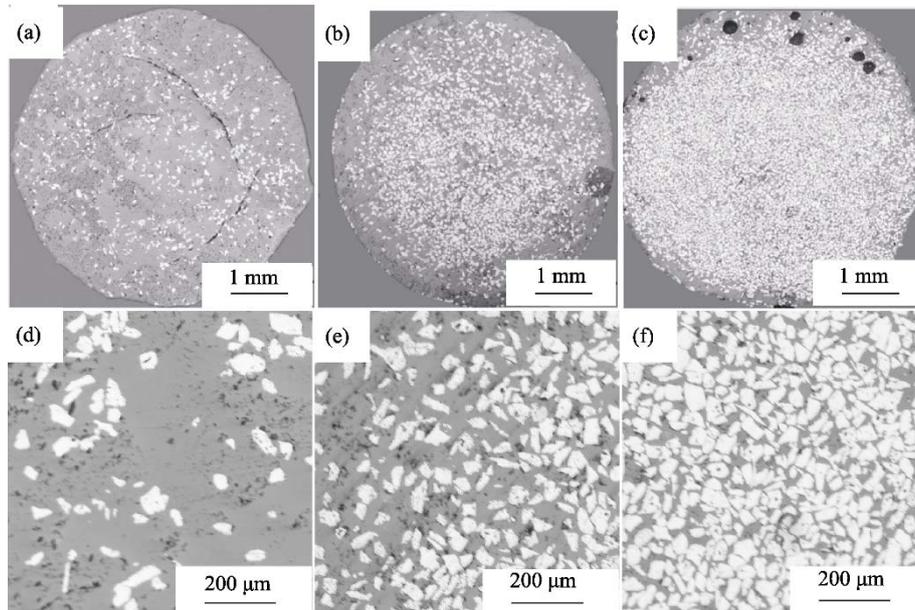


图 5 样件横截面全貌以及颗粒分布图

Fig. 5 Full cross-sections and particle distributions of samples  
(a-c) Full views of (a) AT10, (b) AT30 and (c) AT50;  
(d-f) Particle distributions of (d) AT10, (e) AT30 and (f) AT50

设定。AT30 和 AT50 样件的  $\text{TiC}_p$  颗粒在样件内部相对均匀集中, 但边缘分布相对较少(如图 5(b~c)所示)。原因在于第二相颗粒在熔池表面的分布受马兰戈尼对流和二次流驱动<sup>[30-31]</sup>。如图 6 所示, LDED 成形过程中熔体向四周扩散, 熔池表面的中心温度更高引起剧烈对流, 边缘的流动性有所减弱。在激光循环扫描过程中, 熔池中会形成由边界流向中心的二次流,  $\text{TiC}_p$  颗粒在二次流的作用下从边缘流向中部并在此区域内不停地旋转和重排, 最终使成形样件内部未熔  $\text{TiC}_p$  颗粒分布集中于中心区域。

样件横纵截面微观组织如图 7(a~f)所示, 可见连续基体相由主晶相与晶间不连续的白色物相组成。结合横纵截面晶间白色物相的分布特征可以判断, 主晶相由沿沉积高度方向的柱状晶组成。随着  $\text{TiC}_p$  占比提升, 柱状晶边缘的起伏逐渐加剧, 晶间白色物相含量增大且趋向于连续。此外, 柱状晶一次间距随  $\text{TiC}_p$  含量增加而变小, 采用线性截距法测

量晶粒尺寸, 得到 AT10、AT30、AT50 样件基体的晶粒尺寸分别约为 24、20、16  $\mu\text{m}$ 。这是因为  $\text{TiC}$  含量增大导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量相对减少,  $\text{TiC}$  颗粒会阻碍  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界迁移, 从而抑制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒长大<sup>[32]</sup>, 即基体晶粒通过晶界移动而长大的过程中与第二相增强颗粒相遇时, 将形成许多曲率半径很小的新表面, 而增加的新表面提高了体系自由能, 减缓了晶粒自发的长大过程, 阻止了晶粒进一步长大, 从而细化了氧化铝陶瓷晶粒。也有研究发现, 析出物通过钉扎效应减小晶粒尺寸<sup>[33]</sup>。

对复合材料的成分分析结果如图 8 所示。SEM 观察到的晶间白色物相主要成分为 Ti、Al 和 C, 灰色基体主要为 Al 和 O, 并存在少量 C 元素。同时, 根据图 8(b)可以明确图中大块白色颗粒为基体中的未熔  $\text{TiC}_p$  颗粒, 灰色部分主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

为了确定基体中 C 元素来源以及网状物相成分, 通过 EDS 点扫描对如图 8(a)所示网状分布的白色物

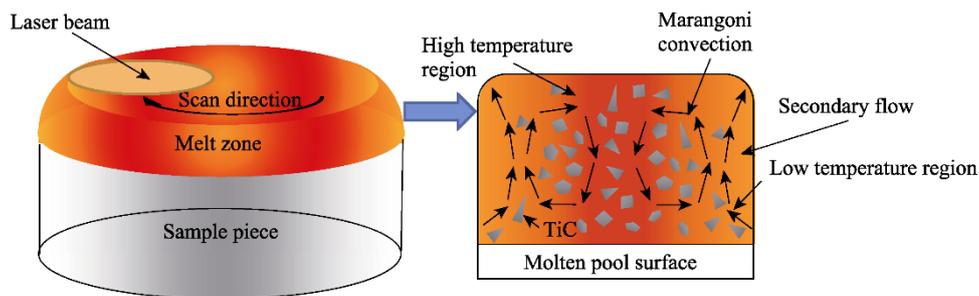


图 6 马兰戈尼对流以及二次流示意图

Fig. 6 Marangoni convection and secondary flow diagram

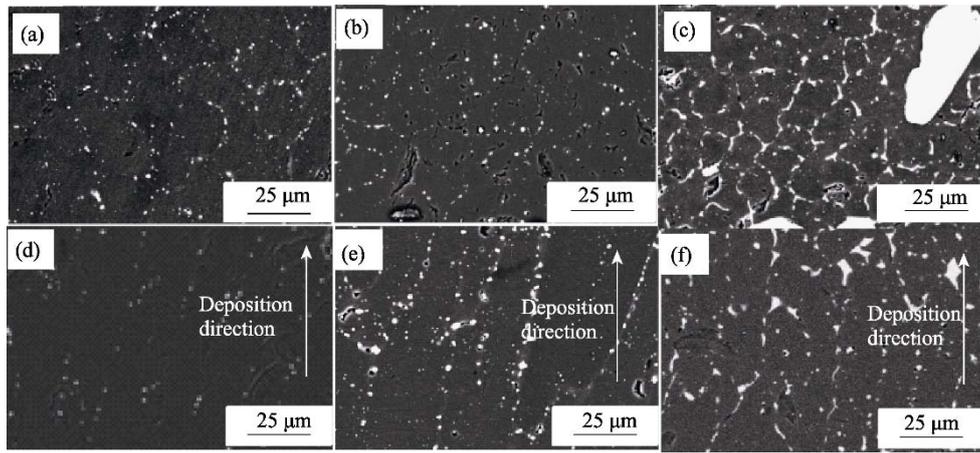


图 7 样品微观组织特征

Fig. 7 Microstructures of the sample

(a-c) Cross-sectional images of (a) AT10, (b) AT30 and (c) AT50; (d-f) Longitudinal section images of (d) AT10, (e) AT30 and (f) AT50

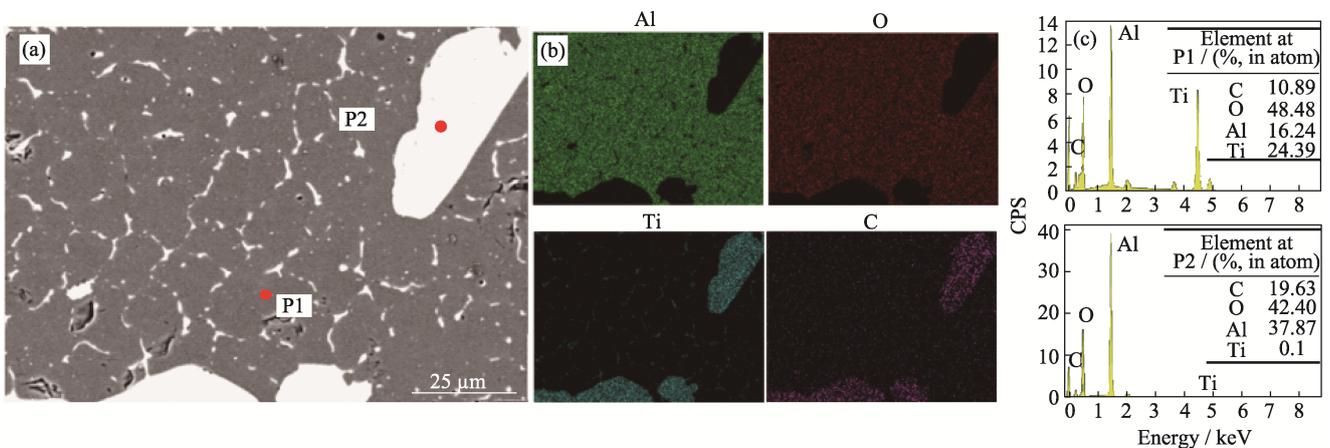


图 8 样品横截面 EDS 分析

Fig. 8 EDS analysis of cross section of sample

(a) Schematic diagram of EDS test area; (b) EDS surface scan; (c) Point scan results

相以及基体做进一步成分分析，结果确认白色物相中含有 Al、Ti、C 和 O 元素(如图 8(c)所示)。结合 XRD 检测结果(图 9)，成形样品中除了 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，还存在部分 TiO 物相，证明在高温成形过程中发生反应(6)<sup>[34]</sup>。



基体中少量 C 元素和网状分布的白色物相中存在的 O 元素，其来源为反应产物中的 TiO 和仅在高温条件下稳定存在的 Al<sub>2</sub>O，二者在冷却过程中会进一步反应生成少量的 TiO<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> 和 Al<sub>2</sub>OC 等含有 Ti 和 Al 成分的碳氧化物<sup>[35]</sup>。由于晶界上两个晶粒的质点排列取向有一定的差异，同时晶界结构松散会成为原子快速扩散的通道而引起偏聚，反应产物以及微量熔化的 TiC<sub>p</sub> 就更容易沉淀在晶界。晶粒尺寸也是影响晶界偏析的重要原因，Ishida<sup>[36-37]</sup>提出晶界偏析与晶粒尺寸之间有一定关系，较小的晶粒尺寸使晶体内的原子更容易进入晶界区域形成偏聚，陶瓷材料晶粒尺寸对偏析的影响更甚。随着未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒的

占比增加，AT 样件的晶粒尺寸减小，基体中会出现更加细密相连的晶界析出相。

## 2.2 TiC<sub>p</sub> 对裂纹的影响

开裂是 LDED 成形陶瓷结构过程中常见的缺陷，原因在于冷却收缩阶段不同沉积层之间存在一定温差而产生拉应力，前沉积层出现的裂纹源或裂纹尖端在后沉积层的拉应力作用下发生裂纹扩展，最终

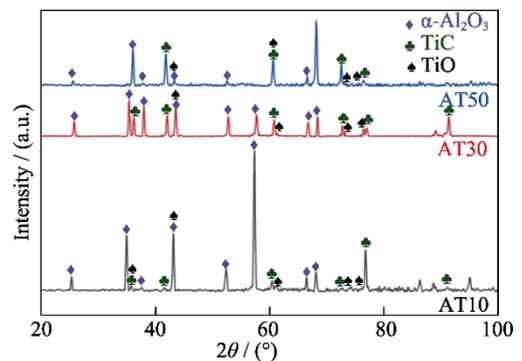


图 9 三种样品 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of three kinds of samples

形成自下而上生长的纵向裂纹<sup>[38]</sup>。由图 5(a)样件横截面所示, AT10 样件出现了肉眼可见的裂纹缺陷, 但随着强化颗粒的占比提高, 裂纹缺陷在 AT30 和 AT50 样件中消失。原因在于, AT 材料体系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的热膨胀系数略大于 TiC<sub>p</sub> 增强颗粒, 这种热膨胀失配会抑制裂纹扩展, 即由于热膨胀系数不同, 两种材料内部会出现一定的残余应力, 该应力对基体的作用可以用公式(7)计算<sup>[39]</sup>。

$$\sigma_R = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2\varepsilon_m} + \frac{1-2\nu_p}{\varepsilon_p}} \quad (7)$$

式中,  $E$  和  $\nu$  代表基体材料  $m$  和第二相材料  $p$  的弹性模量和泊松比,  $\Delta T$  为成形的冷却阶段所经历的温度差, 而 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热膨胀系数分别为  $7.74 \times 10^{-6}$ 、 $8.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 两者差为  $0.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[40]</sup>。残余应力  $\sigma_R$  在基体中的径向和切向分量可以分别用公式(8)表示<sup>[39]</sup>:

$$\begin{cases} \sigma_r = -\sigma_R \left(\frac{l}{r}\right)^3 \\ \sigma_t = \frac{1}{2}\sigma_R \left(\frac{l}{r}\right)^3 \end{cases} \quad (r \geq l) \quad (8)$$

$l$  为第二相颗粒尺寸,  $r$  为基体内部某一点与第二相颗粒中心距离, 氧化铝基体受到法线方向的压应力, 切向受到拉应力<sup>[40]</sup>, 应力分布如图 10 所示。

由上述公式可得, 裂纹的扩展方向切向受拉应力影响, 更容易偏向于 TiC<sub>p</sub> 颗粒, 同时对裂纹的偏转效果会随第二相颗粒的尺寸增加而增大。如图 11(a)所示, 裂纹扩展至未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒处, 此时颗粒与基体结合牢固, 若裂纹扩展能较低, 裂纹则难以贯穿颗粒而被钉扎在 TiC<sub>p</sub> 颗粒表面; 如图 11(b)所示, 裂纹直接贯穿未熔的 TiC<sub>p</sub> 颗粒继续向前扩展, 此

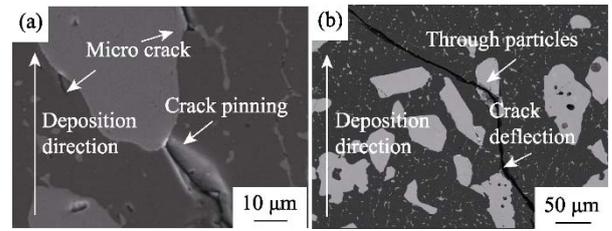


图 11 TiC<sub>p</sub> 颗粒对裂纹扩展的偏转和阻碍作用  
Fig. 11 Deflection and obstruction effects of TiC particles on crack growth  
(a) Pinning and micro crack; (b) Through particles and crack deflection

时裂纹扩展会消耗更多的能量。随着裂纹扩展能的减弱, 遇到未熔的 TiC<sub>p</sub> 颗粒不足以贯穿其中时就会发生偏转, 绕过 TiC<sub>p</sub> 颗粒继续向前扩展, 裂纹偏转增加了新表面的面积。贯穿强化颗粒和引起裂纹偏转都可以达到消耗扩展能, 进而抑制裂纹的效果。AT30 和 AT50 样件中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的晶粒尺寸更小, 越有利于减小初始裂纹尺寸, 在成形的冷却阶段两种材料的热膨胀失配会使 TiC<sub>p</sub> 颗粒受到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的压应力作用, TiC<sub>p</sub> 颗粒周围的基体材料承受的拉应力, 使基体材料未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒附近产生显微裂纹, 如图 11(a)所示。弥散分布的显微裂纹会促使导致断裂的主裂纹在扩展过程中分岔, 导致主裂纹扩展路径曲折不平, 而增加扩展过程中的表面能。当残余应力达到晶界张应力或剪切应力时, 则可能沿晶界形成微裂纹, 尺寸较小的裂纹可以吸收一部分裂纹扩展的能量以减小可能出现的更大宏观裂纹, 从而使裂纹快速扩展受到阻碍<sup>[41-42]</sup>。材料基体中未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒含量越高, 越有利于其分布在裂纹扩展路径上, 消耗更多的裂纹扩展能并更好地抑制裂纹扩展。因此 AT30 和 AT50 复相陶瓷材料对裂纹抑制作用明显, 没有出现显著的宏观裂纹。

### 2.3 TiC<sub>p</sub> 对相对密度的影响

烧结陶瓷过程中使用的黏结剂是影响最终成品相对密度的重要原因之一, 陶瓷材料中的孔隙会降低陶瓷的力学性能, 在成形过程中形成裂纹源并造成开裂<sup>[43-44]</sup>。快速制备无黏结剂的陶瓷材料是陶瓷激光定向能量沉积技术的主要优势。激光定向能量沉积作为直接经历熔化到凝固的成形技术, 可以赋予材料独特的孔隙情况。如图 5(a~c)展示出的 AT 复相陶瓷样件横截面孔隙缺陷的分布特征, AT10 样件内部有少量小孔隙, AT30 样件没有明显孔隙缺陷, AT50 靠近边界处出现较大孔隙。测试相对密度和气孔率与 TiC<sub>p</sub> 掺杂比例的关系, 结果如图 12(a~b)所示, 计算气孔率时已排除样件内部的狭长缺陷(如图 5 中明显的裂痕缺陷), 因此表征 TiC<sub>p</sub> 颗粒含量增大对排除气体的作用时, 气孔率和相对密度二者相

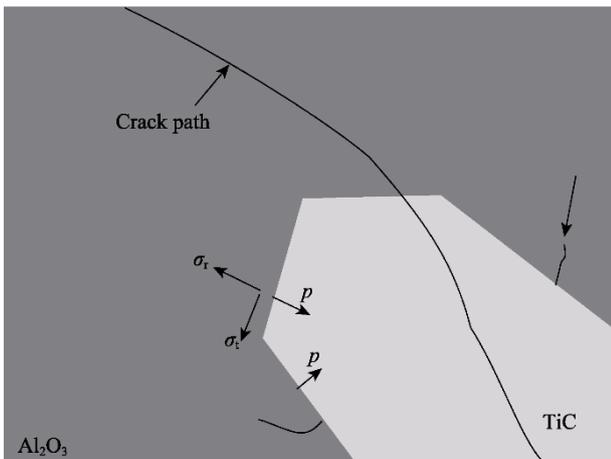


图 10 裂纹扩展及基体应力情况示意图  
Fig. 10 Diagram of crack growth and matrix stress

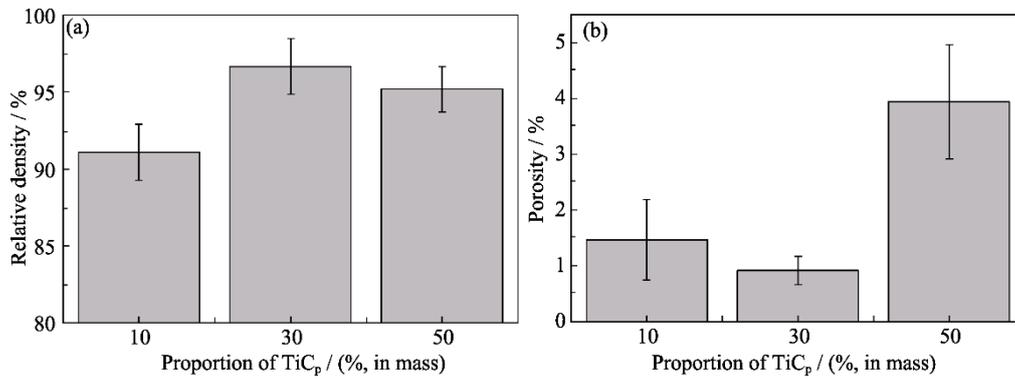


图 12 样件的致密性

Fig. 12 Compactness of the samples

(a) Relative density; (b) Porosity

加不等于 100%。

熔池凝固之前气体未能及时逸出是气孔形成的主要原因<sup>[45]</sup>。气体的来源有：一是作为保护气体和运载气体的高纯氩气侵入，在熔池表面张力的作用下粉末携带部分气体进入熔池；二是粉末内部间隙本身存在的气体，熔池中粉末内部的气体逸出进入熔池；此外，由于原材料粉末发生如方程(6)所示的反应，生成的气体在熔池凝固过程中也会形成气孔。反应生成的 Al<sub>2</sub>O 气体只能在高温下稳定存在，随着温度降低会形成如 Al<sub>2</sub>OC 的反应产物，成形末期直到气孔闭合后仍会发生较为缓慢的扩散反应<sup>[35]</sup>，因此反应气体是滞留于基体中的碳氧化物气体。

AT10 基体中的 TiC<sub>p</sub> 颗粒过少对裂纹无明显抑制作用，未熔颗粒的搅拌作用较弱也无法有效排除反应气体，少量气孔和大量裂纹使得 AT10 的相对密度最差，气孔率为 1.47% 的情况下，相对密度为 91.09%。AT30 相对密度最高(96.64%)原因在于更多的 TiC<sub>p</sub> 有效抑制了裂纹，充足的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下熔化使熔池流动性相对较好。虽然生成气体的反应依然存在(气孔率 0.92%)，但是相比于 AT10 加入了更多的不规则 TiC<sub>p</sub> 颗粒，强化了陶瓷成形过程中对熔池的搅拌作用，加速气体逸出，使得气孔率降低。而

由于相同条件下 TiC<sub>p</sub> 熔点比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高 1000 °C 以上，AT50 复合材料熔池中熔化的成分减少，熔池流动性减弱，大量不规则的未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒在低流动性的熔池中无法充分流动。同时，相同工艺参数下材料反应生成的气体增加，液相又无法及时补足，导致不能排除基体中的气体，使 AT50 的样件存在如图 5(c) 所示的肉眼可见大型孔洞，使其气孔率高达 3.94%，相对密度只有 95.17%。

## 2.4 TiC<sub>p</sub> 比例对样件力学性能的影响

硬度是 AT 复相陶瓷材料作为切削刀具应用的重要性能指标。显微硬度测试区域分为 TiC<sub>p</sub> 强化颗粒和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体，每个区域记录三个以上维氏压痕硬度，变化趋势如图 13(a~b)所示，可以发现 TiC<sub>p</sub> 对材料硬度有所强化。AT30 样件在本研究中显微硬度最高，基体(19.06 GPa)和强化颗粒(23.09 GPa)的维氏硬度平均值为 21.08 GPa，几乎达到烧结 AT 复相陶瓷的相应性能 18.01~22.01 GPa<sup>[2]</sup>，相比 LDED 制备的纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的硬度(18.91 GPa)<sup>[46]</sup>提升了 11.48%。

断裂韧性在陶瓷材料的应用中也是值得关注的重要性能，图 13(c)展示了 AT 复相陶瓷断裂韧性情况。相比于 AT10 样件，AT30 样件由于细化晶粒和颗粒强化两者共同作用，阻碍裂纹扩展的能力较强，

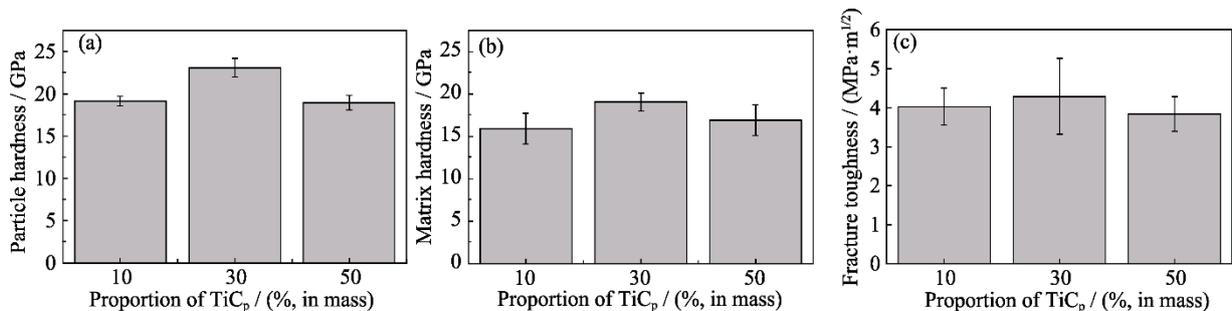


图 13 不同比例 AT 样件的力学性能

Fig. 13 Mechanical properties of AT-samples of different proportions

(a) Microhardness of particles; (b) Matrix microhardness; (c) Fracture toughness

有效地消耗了裂纹扩展能并抑制了裂纹扩展, 增加了位错运动进行的难度进而达到更强的断裂强度<sup>[47]</sup>。AT50 样件的晶粒虽然比 AT30 更小, 未熔颗粒更多, 但是严重的气孔缺陷以及更多的晶界析出物使其晶间结合疏松, 如图 14 所示细微裂纹容易沿晶界扩展, 因此对裂纹的阻碍能力相对较弱。AT30 材料没有明显缺陷, 断裂韧性最佳达 4.29 MPa·m<sup>1/2</sup>, 已达到同种材料的传统烧结水平(4.5 MPa·m<sup>1/2</sup>), 与 LDED 制备的纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的断裂韧性(3.55 MPa·m<sup>1/2</sup>)<sup>[46]</sup>相比, 提升了 20.85%。

强度体现了加工过程中刀具抵抗切削力和冲击力的能力。如图 15 所示复相陶瓷材料弯曲强度随 TiC<sub>p</sub> 含量增加而增大, AT10 样件的弯曲强度只有 92.88 MPa; AT50 样件强度最高, 达到 186.67 MPa。样件的内部裂纹尺寸, 根据 Griffith 强度理论(公式(9))<sup>[48]</sup>:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma_f}{\pi a}} \quad (9)$$

式中,  $\sigma_f$  为弯曲强度;  $E$  为弹性模量;  $\gamma_f$  为断裂表面能, 可用于描述样品中裂纹扩展单位面积消耗的能量;  $a$  为裂纹尺寸。可以发现样件的内部裂纹尺寸、弹性模量以及断裂表面能是影响弯曲强度的三个因素。

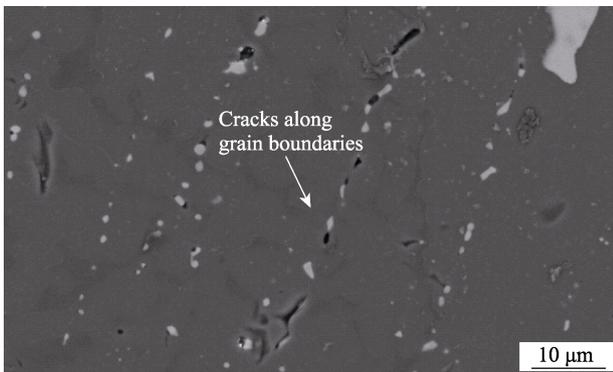


图 14 沿着晶间析出物出现裂纹  
Fig. 14 Cracks along the intergranular precipitates

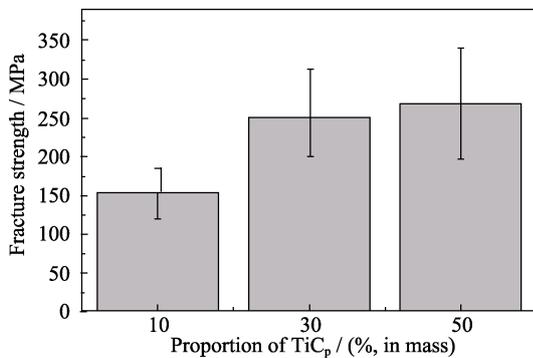


图 15 不同 TiC<sub>p</sub> 比例 AT 样件弯曲强度  
Fig. 15 Fracture strength of different TiC<sub>p</sub> proportions AT samples

AT10 内部肉眼可见的宏观裂纹和少量气孔, 增大了材料的裂纹尺寸, 极大地降低了弯曲性能。TiC<sub>p</sub> 颗粒的弹性模量大于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体, 复合样件的弹性模量会随着 TiC<sub>p</sub> 含量增大而增大, 从公式(9)可以看出弹性模量增大会提高复合样件的弯曲强度。且随着 TiC<sub>p</sub> 掺杂量增大, 更多的未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒增大了裂纹扩展能。根据公式(10)<sup>[49]</sup>, 计算 TiC<sub>p</sub> 不同掺杂比例复合样件的断裂表面能  $\gamma_f$ , 发现复相陶瓷样件的断裂表面能没有显著变化。

$$\gamma_f = \frac{K_{IC}^2}{2E} \quad (10)$$

陶瓷弯曲强度变化还受晶粒尺寸的影响, 根据 Hall-Petch 关系(公式 11)<sup>[50-51]</sup>:

$$\sigma_f = \sigma_1 + Kd_0^{-0.5} \quad (11)$$

式中,  $d_0$  为晶粒尺寸,  $\sigma_1$  和  $K$  为与材料相关的常数。这表明细化基体粗晶粒可以提升陶瓷材料的强度, 使 AT50 样件弯曲强度略大于 AT30 样件。

### 3 结论

研究利用 LDED 技术制备了不同 TiC<sub>p</sub> 掺杂比例(10%~50%, 质量分数)的 AT 复相陶瓷样件, 重点研究了不同比例 TiC<sub>p</sub> 掺杂对样件裂纹、气孔缺陷、力学性能的影响规律及作用机理。主要研究结论如下:

- 1) 未熔 TiC<sub>p</sub> 颗粒由于马兰戈尼效应呈现外疏里密的分布特征。微观形貌上, 随着 TiC<sub>p</sub> 含量的增加, 晶粒尺寸逐渐减小。晶粒尺寸越小, 导致晶间析出物越多, 并且缺陷尺寸越小。
- 2) TiC<sub>p</sub> 掺杂引起的裂纹钉扎、穿颗粒和偏转等效应, 有效抑制了裂纹在样品基体内的扩展。TiC<sub>p</sub> 含量越大, 对裂纹的抑制越显著, 30%以上比例时不形成明显裂纹。
- 3) AT10 样件由于内部存在较大的裂纹, 严重影响了材料的致密性, 因此 AT10 样件的相对密度最低; AT50 样件存在大量的气孔, 相对密度也有所降低; 而 AT30 样件由于避免了裂纹与气孔问题, 因此具有最高的相对密度。

4) 样件力学性能受缺陷分布和晶粒尺寸的影响较大。裂纹、气孔和晶间析出物对材料性能有削弱作用。AT30 样件性能最佳, 相对密度为 96.64%, 显微硬度和断裂韧性分别达到 21.07 GPa 和 4.29 MPa·m<sup>1/2</sup>。

本研究实现了高性能熔体自生 AT 陶瓷的 LDED 直接增材制造, 为其组织及性能的控制提供了必要的理论和技术指导, 也为熔体自生 AT 陶瓷的低成本、高效率、快速制造提供了新的方案。

## 参考文献:

- [1] 申仲琳, 苏海军, 刘海方, 等. 超高温氧化物陶瓷激光增材制造技术与缺陷控制研究进展. *复合材料学报*, 2021, **38(3)**: 668.
- [2] GOLDSTEIN A, SINGURINDI A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC based metal cutting tools by microwave sintering followed by hot isostatic pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **83(6)**: 1530.
- [3] 赵喆, 龚江宏, 苗赫濯, 等. TiC 颗粒弥散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的阻力曲线行为. *硅酸盐学报*, 2000, **28(4)**: 371.
- [4] EVANS A G, CANNON R M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 1986, **34(5)**: 761.
- [5] CAI K F, MCLACHLAN D S, AXEN N, et al. Preparation, microstructures and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites. *Ceramics International*, 2002, **28(2)**: 217.
- [6] GEVORKYAN E, RUCKI M, PANCHENKO S, et al. Effect of SiC addition to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics used in cutting tools. *Materials*, 2020, **13(22)**: 5195.
- [7] 程寓, 孙士帅. 一种氧化铝-碳化钛微米复合陶瓷刀具材料及其微波烧结方法. CN104131208A. 2014-11-05.
- [8] 高纪明, 陈松年. 氧化铝/碳化钛复合材料的无压烧结. *湖南大学学报: 自然科学版*, 1996, **23(4)**: 46.
- [9] XIA T, MUNIR Z, TANG Y, et al. Structure formation in the combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(3)**: 507.
- [10] 苏海军, 王恩缘, 任群, 等. 超高温氧化物共晶复合陶瓷研究进展. *中国材料进展*, 2018, **37(6)**: 437.
- [11] 吴甲民. 方兴未艾的陶瓷增材制造. *硅酸盐学报*, 2021, **49(09)**: 1785.
- [12] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展. *材料工程*, 2020, **48(9)**: 1.
- [13] WU D, YU X, ZHAO Z. Direct additive manufacturing of TiC<sub>p</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> eutectic functionally graded ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2718.
- [14] LIU H, SU H, SHEN Z, et al. Research progress on ultrahigh temperature oxide eutectic ceramics by laser additive manufacturing. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(3)**: 255.
- [15] WU D, YU C, WANG Q, et al. Synchronous-hammer-forging-assisted laser directed energy deposition additive manufacturing of high-performance 316L samples. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022, **307**: 117695.
- [16] 苏海军, 尉凯晨, 郭伟, 等. 激光快速成形技术新进展及其在高性能材料加工中的应用. *中国有色金属学报*, 2013, **23(6)**: 1567.
- [17] 吴甲民, 陈敬炎, 陈安南, 等. 陶瓷零件增材制造技术及在航空航天领域的潜在应用. *航空制造技术*, 2017, **11(10)**: 40.
- [18] WU D, SHI J, NIU F, et al. Direct additive manufacturing of melt growth Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> functionally graded ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(6)**: 2957.
- [19] HUANG Y, WU D, ZHAO D, et al. Process optimization of melt growth alumina/aluminum titanate composites directed energy deposition: effects of scanning speed. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101210.
- [20] WU D, ZHAO D, HUANG Y, et al. Shaping quality, microstructure, and mechanical properties of melt-grown mullite ceramics by directed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **871**: 159609.
- [21] SU H, ZHANG J, LIU L, et al. Rapid growth and formation mechanism of ultrafine structural oxide eutectic ceramics by laser direct forming. *Applied Physics Letters*, 2011, **99(22)**: 1174.
- [22] ZHAO D, WU D, NIU F, et al. Heat treatment of melt-grown alumina ceramics with trace glass fabricated by laser directed energy deposition. *Materials Characterization*, 2023, **196**: 112639.
- [23] HUANG Y, WU D, ZHAO D, et al. Investigation of melt-growth alumina/aluminum titanate composite ceramics prepared by directed energy deposition. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2021, **3**: 035101.
- [24] WEI X, JIN M, YANG H, et al. Advances in 3D printing of magnetic materials: fabrication, properties, and their applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(5)**: 665.
- [25] 刘安丽, 隋长有, 李发智, 等. 陶瓷激光增材制造等离子体特征与成形缺陷的相关性研究. *中国激光*, 2020, **47(6)**: 146.
- [26] 中国建筑材料工业协会. 精细陶瓷弯曲强度试验方法: GB/T 6569-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [27] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 101-117.
- [28] VOIGT W. Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitätsconstanten isotroper körper. *Annalen Der Physik*, 1889, **274(12)**: 573.
- [29] REUSS A. Berechnung der fleissgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitäts bedingung für einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929, **9(1)**: 49.
- [30] YUAN P, GU D. Molten pool behaviour and its physical mechanism during selective laser melting of TiC/AlSi<sub>10</sub>Mg nanocomposites: simulation and experiments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, **48(3)**: 035303.
- [31] YUAN P, GU D, DAI D. Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites. *Materials and Design*, 2015, **82(5)**: 46.
- [32] 张进, 黄云涛, 岳新艳, 等. TiC 含量对无压烧结 TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导电陶瓷复合材料微观结构与性能的影响. *机械工程材料*, 2023, **47(1)**: 70.
- [33] GOINS P E, FRAZIER W E. A model of grain boundary complexation transitions and grain growth in yttria-doped alumina. *Acta Materialia*, 2020, **188**: 79.
- [34] 胡晓清, 曾照强. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC 陶瓷中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiC 化学反应抑制的研究. *硅酸盐通报*, 1998, **17(5)**: 45.
- [35] KIM Y W, LEE J G. Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(8)**: 1333.
- [36] ISHIDA K. Effect of grain size on grain boundary segregation. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, **235(2)**: 244.
- [37] TERWILLIGER C D, CHIANG Y M. Size-dependent solute segregation and total solubility in ultrafine polycrystals: Ca in TiO<sub>2</sub>. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1995, **43(1)**: 319.
- [38] NIU F, WU D, YAN S, et al. Process optimization for suppressing cracks in laser engineered net shaping of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2016, **69(3)**: 557.
- [39] LAWN B R, WILSHAW T R. Fracture of brittle solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1975: 47.
- [40] WU D, YU X, ZHAO Z, et al. One-step additive manufacturing of TiC<sub>p</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramics composites by laser directed energy deposition. *Ceramics International*, **49(8)**: 12758.
- [41] LANGE F F. Fracture mechanics of ceramics. *Ceramurgia International*, 1978, **4(3)**: 142.
- [42] GUO J K. The Exploration on new approach of strengthening and toughening of ceramic materials. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, **13(1)**: 23.
- [43] AHSAN M N, BRADLEY R, PINKERTON A J. Microcomputed tomography analysis of intralayer porosity generation in laser direct metal deposition and its causes. *Journal of Laser Applications*, 2011, **23(2)**: 807.
- [44] KOBRYN P A, MOORE E H. The effect of laser power and traverse speed on microstructure, porosity, and build height in laser-deposited Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. *Scripta materialia*, 2000, **43(4)**: 299.
- [45] SUSAN D F, PUSKAR J D, BROOKS J A, et al. Quantitative characterization of porosity in stainless steel LENS powders and deposits. *Materials Characterization*, 2006, **57(1)**: 36.
- [46] NIU F, WU D, LU F, et al. Microstructure and macro properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by laser engineered net shaping. *Ceramics International*, 2018, **44(12)**: 14303.
- [47] FRANCISCO I D, MERINO R I, ORERA V M, et al. Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic rods by the laser floating zone technique: effect of the rotation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(8)**: 1341.
- [48] WU D, HUANG Y, NIU F, et al. Effects of TiO<sub>2</sub> doping on microstructure and properties of directed laser deposition alumina/aluminum titanate composites. *Virtual and Physical Prototyping*, 2019, **14(4)**: 371.
- [49] ZHAO D, WU D, SHI J, et al. Microstructure and mechanical properties of melt-grown alumina-mullite/glass composites fabricated by directed laser deposition. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(1)**: 75.
- [50] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1953, **174(1)**: 25.
- [51] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. *Proceedings of the Physical Society of London*, 1951, **64(381)**: 747.