

# 超高温氧化物陶瓷激光增材制造及 组织性能调控研究进展

陈 乾<sup>1</sup>, 苏海军<sup>1,2</sup>, 姜 浩<sup>1</sup>, 申仲琳<sup>1</sup>, 余明辉<sup>1</sup>, 张 卓<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 西北工业大学深圳研究院, 深圳 518057)

**摘 要:** 氧化物陶瓷具有高硬度、高强度以及优异的抗氧化和抗腐蚀性能, 是高性能发动机极端高温、燃气腐蚀、氧化服役环境用重要的候选高温结构材料, 在航空航天用高端装备领域具有广阔的应用前景。与传统陶瓷制备技术相比, 激光增材制造技术能够一步实现从原材料粉末到高性能结构件的一体化高致密成型, 具有柔性度好、成型效率高的特点, 可以快速制备高性能、高精度、大尺寸复杂结构部件。近年来, 基于液固相变发展的熔体生长氧化物陶瓷激光增材制造技术已成为高温结构材料制备技术领域的前沿研究热点之一。本文首先概述了激光增材制造技术的基本原理, 着重介绍了选区激光熔化与激光定向能量沉积两种典型激光增材制造技术的工艺特点。在此基础上, 重点阐述了利用激光增材制造技术制备不同氧化物陶瓷的组织特征及工艺参数对微观组织的影响规律, 并总结比较了不同体系氧化物陶瓷力学性能的差异。最后, 对该领域存在的问题进行了梳理和分析, 并对未来的发展趋势进行了展望。

**关 键 词:** 超高温氧化物陶瓷; 激光增材制造; 选区激光熔化; 激光定向能量沉积; 组织调控; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0741-13

## Progress of Ultra-high Temperature Oxide Ceramics: Laser Additive Manufacturing and Microstructure Evolution

CHEN Qian<sup>1</sup>, SU Haijun<sup>1,2</sup>, JIANG Hao<sup>1</sup>, SHEN Zhonglin<sup>1</sup>, YU Minghui<sup>1</sup>, ZHANG Zhuo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Research Development Institute of Northwestern Polytechnical University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

**Abstract:** Oxide ceramics, known for their outstanding strength and excellent oxidation and corrosion resistance, are prime candidates for high-temperature structural materials of aero-engines. These materials hold vast potential for application in high-end equipment fields of the aerospace industry. Compared with traditional ceramic preparation methods, laser additive manufacturing (LAM) can directly realize the integrated forming from raw powders to

收稿日期: 2023-12-05; 收到修改稿日期: 2024-01-04; 网络出版日期: 2024-01-31

**基金项目:** 国家自然科学基金(52130204, 52174376, 51822405); 陕西省科技创新团队计划(2021TD-17); 中央高校基本科研业务费(D5000210902); 航空科学基金(20220042053001); 广东省基础与应用基础研究基金(2021B1515120028); 创新特区项目(23-TQ09-02-ZT-01-005)

National Natural Science Foundation of China (52130204, 52174376, 51822405); Science and Technology Innovation Team Plan of Shaanxi Province (2021TD-17); Fundamental Research Funds of the Central Universities (D5000210902); Aeronautical Science Foundation of China (20220042053001); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021B1515120028); TQ Innovation Foundation (23-TQ09-02-ZT-01-005)

**作者简介:** 陈 乾(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: cq12138@mail.nwpu.edu.cn

CHEN Qian (2000-), male, Master candidate. E-mail: cq12138@mail.nwpu.edu.cn

**通信作者:** 苏海军, 教授. E-mail: shjnpu@nwpu.edu.cn; 张 卓, 副教授. E-mail: zhangzhuo@nwpu.edu.cn

SU Haijun, professor. E-mail: shjnpu@nwpu.edu.cn;

ZHANG Zhuo, associate professor. E-mail: zhangzhuo@nwpu.edu.cn

high-performance components in one step. LAM stands out for its high forming efficiency and good flexibility, enabling rapid production of large complex structural components with high performance and high precision. Recently, research on LAM for melt-grown oxide ceramics, which involves liquid-solid phase transition, has surged as a hot topic. This paper begins by outlining the basic principles of LAM technology, with an emphasis on the process characteristics of two typical LAM technologies: selective laser melting and laser directed energy deposition. On this basis, the paper summarizes the microstructure characteristics of several different oxide ceramics prepared by LAM and examines how process parameters influence these microstructures. The differences in mechanical properties of laser additive manufactured oxide ceramics with different systems are also summarized. Finally, the existing problems in this field are sorted out and analyzed, and the future development trend is prospected.

**Key words:** ultra-high temperature oxide ceramic; laser additive manufacturing; selective laser melting; laser directed energy deposition; microstructure evolution; review

随着航空航天领域不断发展,人们对飞行器的航行速度、服役寿命、续航里程等性能指标提出了更高的要求。推重比(单位重力产生的推力)是衡量飞行器性能的重要技术指标,该指标的提升通常通过发动机的结构设计与材料设计共同实现<sup>[1]</sup>。涡轮前进口温度每提升 50 °C,推重比预估可提升 8%<sup>[2]</sup>。目前,推重比 10 以上的燃气涡轮发动机的涡轮前进口温度已经达到 1600 °C 以上<sup>[3]</sup>,而现阶段主流使用的镍基单晶高温合金的承温极限仅为 1150 °C。通过结构设计进行气体冷却能够降低叶片工作温度,但同时也会降低发动机工作的可靠性<sup>[4]</sup>,且气孔加工困难;通过给叶片涂覆热障涂层<sup>[5]</sup>能够提升发动机工作温度和抗腐蚀能力,但涂层材料在服役过程中易与金属基体剥离而造成涂层失效。因此,为满足飞行器更高推重比的需求,亟需发展轻质高强,承温极限更高,抗氧化、耐腐蚀性能更好的新型高温结构材料体系。

陶瓷材料本征离子键和共价键的强键结合方式决定了其普遍具有高熔点、高硬度的特性。目前,用于航空航天领域的陶瓷材料体系主要包括碳化物、硼化物、氮化物和氧化物。以 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为代表的非氧化物陶瓷材料<sup>[6]</sup>具有熔点高(2000 °C 以上)、抗热震性好、高温强度大等优势,但其在高温氧气气氛下易被氧化而大大降低发动机的服役可靠性,缩短服役寿命。采用定向凝固工艺制备的氧化物陶瓷具有本征抗氧化特性,同时在高温下有着优良的力学性能,故而迅速成为国内外学者的研究重点<sup>[7-10]</sup>。基于液固相变原理,通过两相(或多相)交替形核生长所得的共晶组织各相之间结合强度高,呈三维准连续网状结构<sup>[11]</sup>,不同于传统烧结陶瓷多晶组织之间的弱连接界面,因此在接近熔点的情况下其微观组织依旧保持良好的稳定性。例如,定向凝固法制

备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)共晶陶瓷在 1600 °C 和 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> 应变速率下的压缩蠕变速率是同成分烧结材料的 13 倍,1700 °C 下热暴露 250 h 组织无晶粒长大与增重现象<sup>[12]</sup>。从室温升高至 1600 °C 的过程中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub>(GAP)共晶陶瓷的弯曲强度始终保持在 600 MPa 左右。因此,熔体生长的氧化物陶瓷有望成为 1600 °C 以上稳定长时服役的新型高温结构材料。

传统定向凝固法制备得到的氧化物陶瓷样件通常尺寸较小、形状简单,难以直接用于制备涡轮发动机中曲面、薄壁等复杂结构件,同时高硬度、质脆的特性增大了陶瓷材料后续机械加工难度,降低了样件成品率,难以满足实际工程应用需求。因此,亟需发展新型氧化物陶瓷制备工艺。

在绿色、短流程、低成本的制备理念之下,增材制造技术应运而生。增材制造技术的基本原理<sup>[13]</sup>是先在计算机软件上建立结构件的三维 CAD(Computer Aided Design)模型;之后将其转变为机器可识别的 STL(Stereolithography)文件,并对 STL 文件逐层切片,得到二维平面的位置信息;最后喷头按照预设轨迹逐点扫描、循环堆砌完成三维构件制备。与传统氧化物陶瓷制备工艺相比<sup>[14]</sup>,增材制造技术避免了陶瓷材料高硬、高脆所带来的加工难的问题,可以一步实现复杂结构共晶陶瓷构件的成型,同时制作周期与成本不受零件结构的复杂程度影响,具有极大的加工柔性。

目前,陶瓷材料的增材制造技术依据是否需要外加黏结剂主要分为需要添加黏结剂实现样件粘连的喷墨打印技术<sup>[15]</sup>、光固化成型技术<sup>[16]</sup>、分层实体制造技术<sup>[17]</sup>等,以及以高能激光为加热源使材料熔化原位自黏结的激光增材制造(Laser Additive Manufacturing, LAM)<sup>[18]</sup>技术。以光固化成型技术为

例, 它主要是利用光敏树脂与紫外线发生聚合反应来实现陶瓷浆料的固化成型, 仅能成型陶瓷坯体, 后续仍需进行脱脂、烧结等步骤最终制成陶瓷构件, 无法实现陶瓷材料的一步成型。而以高能激光为加热源, 将能量直接输送至预先放置在指定位置的陶瓷粉体的 LAM 技术则可以在无转印介质情况下实现陶瓷构件的一步成型, 避免了后续高能耗的排胶、烧结等环节, 能够高效、快速、定制化制备大尺寸复杂结构陶瓷构件, 为超高温氧化物陶瓷在航空航天领域的工程应用奠定了技术基础。因此, 总结现阶段 LAM 制备氧化物陶瓷相关研究进展对该领域发展具有重要意义。

本文首先介绍了 LAM 技术的基本原理与技术特点, 然后基于现阶段国内外的相关研究综述了采用 LAM 技术制备的不同氧化物陶瓷的组织演变特征, 对比总结了不同氧化物陶瓷的力学性能差异, 最后对存在的问题和未来的发展趋势进行了总结和展望。

## 1 激光增材制造工作原理及技术特点

激光增材制造技术是基于离散-堆积的原理, 原材料粉末(离散)按照预定路径在高能激光束作用下实现特定黏结(堆积)并最终获得任意形状复杂结构件的一项成型技术。该技术最早用于制备熔点较低的金属材料, 随着激光技术不断发展, 逐渐应用于高熔点的陶瓷材料领域, 加工原料不同, 激光源亦不同。

目前常用的激光器包括 CO<sub>2</sub> 气体激光器、Nd: YAG 激光器、光纤激光器, 如表 1 所示<sup>[19]</sup>。YAG 激光器与光纤激光器的激光波长约为 1.1 μm, CO<sub>2</sub> 激光器的激光波长约为 10.6 μm。金属材料对激光的吸收率随激光波长增大而减少, 通常金属对 CO<sub>2</sub> 激光的吸收率不高于 10%, 对 Nd: YAG、光纤激光的吸收率高于 50%, 因此金属材料激光源通常使用 Nd: YAG 或光纤激光器<sup>[20]</sup>。而氧化物陶瓷材料对 CO<sub>2</sub> 激光的吸收率高于 90% (以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为例)<sup>[21]</sup>, 对

Nd: YAG 激光的吸收率则低于 5%, 因此氧化物陶瓷材料激光源通常选用 CO<sub>2</sub> 激光器。依据成型工艺的不同可以将 LAM 技术分为选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)与激光定向能量沉积(Laser Directed Energy Deposition, LDED)。

### 1.1 选区激光熔化技术

选区激光熔化技术起源于选区激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)技术, 由德国弗劳恩霍夫研究所于 1995 年提出, 并首次用于制备氧化物陶瓷样件。二者基本原理类似, 如图 1(a)所示<sup>[22]</sup>, 送粉桶上移提供原材料粉末, 刮刀或铺粉辊铺设一层均匀厚度粉末后, 上侧激光喷头按照预设的二维位置信息扫描, 之后底座下移, 以此类推, 逐层堆积实现陶瓷粉末由点→线→面成型, 并最终完成三维陶瓷构件的制备。SLS 技术制备的样件孔隙率较高, 烧结样件的微观组织存在非晶相等弱连接界面, 导致其力学性能恶化, 后续需致密化处理。需要更高能量密度激光束用于陶瓷粉末激光增材制造, 因此诞生了 SLM 技术。

SLM 技术能够直接一步成型复杂结构件, 所使用的激光光斑直径较小(<0.2 mm), 沉积层厚度通常 <0.1 mm。图 1(b~d)为采用 SLM 技术制备得到的氧化物陶瓷构件<sup>[23-25]</sup>。SLM 技术制备样件的精度较高, 但同时高能量密度易造成成型过程中样件热应力集中, 产生大量裂纹<sup>[25]</sup>。因此, SLM 技术适用于制备中小尺寸、复杂结构样件。

### 1.2 激光定向能量沉积技术

激光定向能量沉积技术最早由美国 Sandia National Laboratories (SNL)提出, 并成功制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 棒状试样。不同于 SLM 先铺设陶瓷粉末后激光按照特定路径扫描的方式, LDED 技术通过器件结构设计制备圆锥状中空激光头实现激光与会聚粉束的同轴输送, 同时主轴按照预先设定程序在二维平面扫描特定路径, 之后激光喷头上移, 以此循环, 从而制备三维陶瓷样件, 如图 2(a)所示<sup>[26]</sup>。

相较于 SLM 技术, LDED 技术激光光斑直径较大(>3 mm)<sup>[27]</sup>, 沉积厚度通常 <1 mm。光斑直径和激光能量密度较大, 以及同轴送粉的方式使得 LDED 技术成型速率较快, 适用于制备大尺寸陶瓷样件, 但精度相对较低, 后续需要一定程度的机械加工。LDED 技术同轴送粉的方式具有极大的加工灵活性, 一般采用五轴<sup>[28]</sup>加工中心, 除直接一步近净成型陶瓷构件<sup>[29-30]</sup>外, 还可以修复构件以及激光涂覆样件表面, 同时配置的多个送粉桶能够制备不同成分梯度功能材料<sup>[31]</sup>。图 2(b~d)为 LDED 制备的氧化物陶瓷构件。SLM 与 LDED 工艺特点对比如表 2 所示。

表 1 LAM 常用激光器及其特点<sup>[19]</sup>

Table 1 Lasers for LAM and their characteristics<sup>[19]</sup>

Laser type	CO <sub>2</sub> laser	Nd: YAG laser	Yb-fiber laser
Wavelength/μm	10.6	1.06	1.07
Efficiency/%	5–20	1–3	10–30
Output power/kW	~20	~16	~10
Beam quality factor	3–5	0.4–20	0.3–4
Preferred material	Ceramic/polymer	Metal	Metal

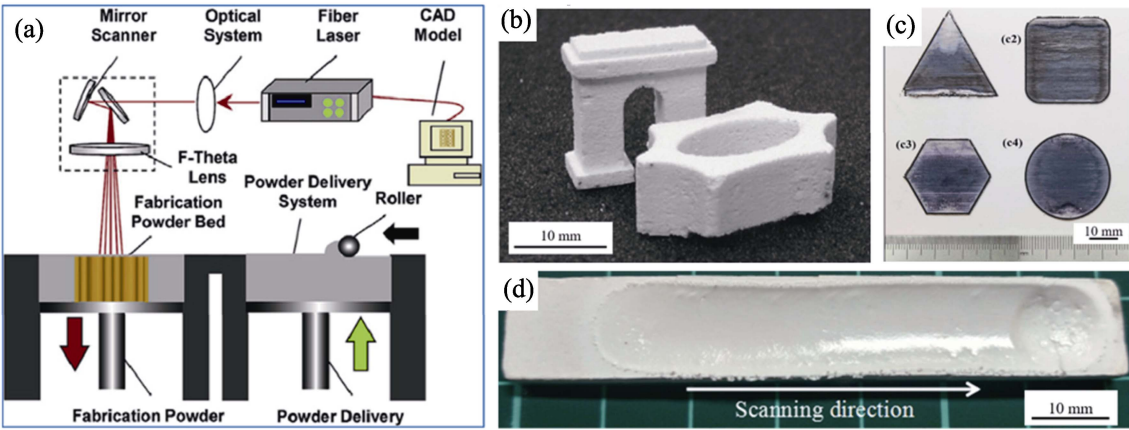


图 1 选区激光熔化(SLM)技术原理及其制备的氧化物陶瓷样件

Fig. 1 Principle of selective laser melting (SLM) and as-prepared oxide ceramic samples  
(a) Schematic diagram<sup>[22]</sup>; (b) ZrO<sub>2</sub> ceramic<sup>[23]</sup>; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP eutectic ceramic<sup>[24]</sup>; (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP/ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramic<sup>[25]</sup>

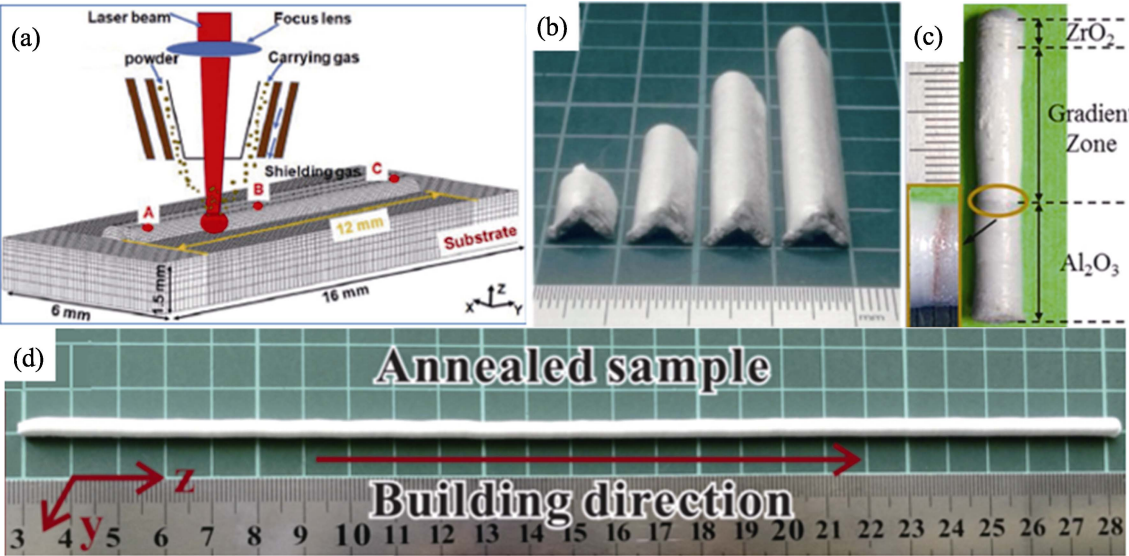


图 2 激光定向能量沉积(LDED)技术原理及其制备的氧化物陶瓷样件

Fig. 2 Principle of laser directed energy deposition (LDED) and as-prepared oxide ceramic samples  
(a) Schematic diagram<sup>[26]</sup>; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramic with complex structure<sup>[29]</sup>;  
(c) Graded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramic<sup>[31]</sup>; (d) Rod-like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramic<sup>[30]</sup>

表 2 SLM 与 LDED 的工艺特点对比<sup>[32]</sup>

Table 2 Comparison of process characteristics of SLM and LDED<sup>[32]</sup>

Process	Preferred laser	Power/W	Building rate / (cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	Dimensional accuracy/mm	Surface roughness/μm	Application
SLM	Nd: YAG laser/fiber laser	50–1000	1.3	0.04–0.2	7–20	High precision and small scale component
LDED	CO <sub>2</sub> laser	100–3000	11.5	0.5–1.0	4–10	Large scale component

SLM: Selective laser melting; LDED: Laser directed energy deposition

## 2 激光增材制造技术制备氧化物陶瓷的组织调控

自 Balla 等<sup>[33]</sup>首次实现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷激光增材制造后, 各国学者针对氧化物陶瓷激光增材制造展开

了广泛而深入的研究, 涉及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 等材料体系的激光增材制造成型以及组织性能研究等。本章节将对激光增材制造不同材料体系氧化物陶瓷的组织特征, 以及工艺参数、外场耦合等对组

织演变的影响规律展开论述和总结。

2.1 组织特征

在陶瓷材料的 LAM 过程中, 高的温度梯度及快的冷却速率( $10^3\sim10^5$  K/s)使得晶粒沿沉积方向近似垂直生长形成柱状晶, 并且逐层沉积的方式会使前一层已凝固组织顶端部分重复熔化而形成周期性带状粗大组织。LDED 制备的单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的纵截面柱状晶粒平均宽度为  $5\text{ }\mu\text{m}$ , 沿沉积方向的柱状晶粒最高可达  $250\text{ }\mu\text{m}$ , 具有强烈的各向异性特征, 如图 3(a, b)所示<sup>[33]</sup>。 $\text{ZrO}_2$  陶瓷在  $1000\sim1200\text{ }^\circ\text{C}$  会发生 t-m 相变, 利用这一效应通常在  $\text{ZrO}_2$  陶瓷体系中加入少量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  使其亚稳态 t- $\text{ZrO}_2$  相能够在室温稳定存在, 以达到提升断裂韧性的效果。Fan 等<sup>[34]</sup>在 LDED 制备的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷纵截面(图 3(c))观察到沿沉积方向凸起分布的周期性带状组织, 其中浅灰色相为 c- $\text{ZrO}_2$  基体相, 而镶嵌其中的深灰色相为 t- $\text{ZrO}_2$  相, 如图 3(d)所示。

表 3 为 LDED 氧化物共晶陶瓷体系各相熔化熵及对应的 Jackson 因子<sup>[35-36]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相与其余三相分别耦合生长得到的共晶陶瓷多以小平面方式生长形成非规则象形文字结构, 但在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  共晶横截面均观察到组织内部不规则互穿共晶向外部规则层片状、棒状共晶转变的现象<sup>[35-38]</sup>。组织形貌转变表明生长方式由小平面生长转变为非小平面生长。共晶生长不仅取决于材料本身特性, 还受凝固条件的影响<sup>[39]</sup>。LDED 过程的高温温度梯度及快速凝固特征会使不稳定的小平

表 3 共晶生长中各相熔化熵及对应生长方式<sup>[35-36]</sup>

Table 3 Entropy of different phases in eutectic and corresponding growth manner<sup>[35-36]</sup>

Phase	Entropy/ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Jackson factor	Growth manner
$\text{Al}_2\text{O}_3$	48	5.74	Faceted
GAP	16.5	1.9	Non-faceted
YAG	122	14.72	Faceted
$\text{ZrO}_2$	30	3.55	Weak faceted

面生长在较高凝固速率下转变为非小平面生长, 在相对较高的抽拉速率<sup>[40]</sup>下传统定向凝固过程中也能观察到此现象。Fan 等<sup>[37]</sup>在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶生长过程中通过 Magnin-Kurz 模型计算发现, 当过冷度达到  $12\sim32\text{ K}$  时发生非规则共晶向规则共晶的转变。

图 4 中共晶胞状结构的形成主要是界面扰动造成的固液界面不稳定引起的。共晶两相沿  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的  $c$  轴以共晶单元生长, 当共晶生长至相互作用位置时, 小平面生长特性消失, 共晶生长难以维持, 组织边界产生成分偏析, 形成粗化区, 在晶胞边界可以看到呈小平面生长特征的“三向交叉分散”组织<sup>[41]</sup>。LDED 过程主要通过沉积层与基底热传导散热, 温度梯度主要沿沉积方向升高, 因此纵截面胞状晶也主要沿沉积方向生长。

Liu 等<sup>[42]</sup>对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}/\text{ZrO}_2$  三元共晶陶瓷纵截面周期性带状组织的形成进行了合理的解释。在 LDED 制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}/\text{ZrO}_2$  过程中凝固速率较大使得共晶组织细化达到纳米级, 在激光循环扫描中初始凝固层顶部部分区域退火, 组织合并发生异常粗化, 形成组织粗化区, 熔池以此作为基底进行形核生长。由于固液界面前沿扰动, 成分偏离共晶点而优先析出 GAP 相, 进而形成层片状共晶与初生 GAP 相共存的离异共晶过渡区, 在此基础上外延生长形成典型象形文字结构共晶区。样件底部区域通过热传导散热, 边缘与顶部区域通过热辐射与对流散热, 更大的冷却速率使得横截面外部区域组织比中心区域组织更细, 顶部区域组织比底部区域组织更细。

Fan 等<sup>[35, 37, 43]</sup>研究了 LDED 制得的氧化物共晶晶体生长取向。图 5(a)为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  共晶陶瓷横截面典型共晶形貌, 黑色相为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相, 白色相为  $\text{ZrO}_2$  相。共晶晶胞内部由复杂规则共晶组成, 尺寸大小为  $70\sim300\text{ nm}$  的棒状  $\text{ZrO}_2$  有序分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体中。对多个共晶晶胞进行晶体取向分析(图 5(b)), 发现晶胞内部存在明确的晶体取向关系:  $\{0001\}\text{Al}_2\text{O}_3//\{100\}\text{ZrO}_2$  与  $\{11\bar{2}0\}\text{Al}_2\text{O}_3//\{100\}\text{ZrO}_2$ , 图 5(c, c1, c2)表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相与  $\text{ZrO}_2$  相界面光洁, 无非晶相等弱连接界面, 两相结合牢固, 相邻两晶格之间具有连续性。

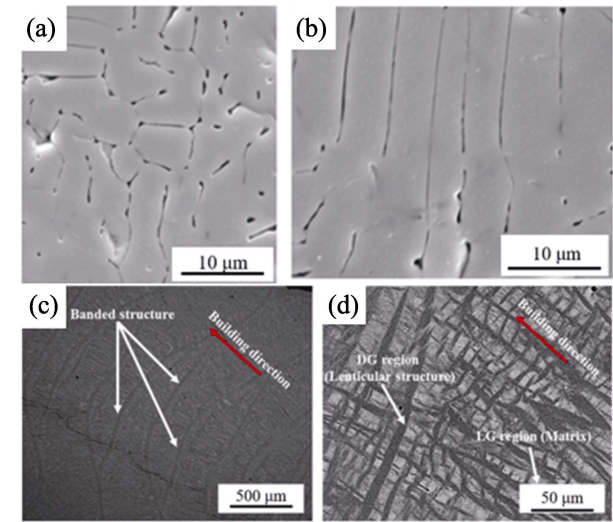


图 3 LDED 制备的单相氧化物陶瓷微观组织  
Fig. 3 Microstructures of single-phase oxide ceramics prepared by LDED  
(a, b) Cross section (a) and longitudinal section (b) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic<sup>[33]</sup>;  
(c, d) Longitudinal section of  $\text{ZrO}_2$  ceramic (c) and its magnified image (d)<sup>[34]</sup>

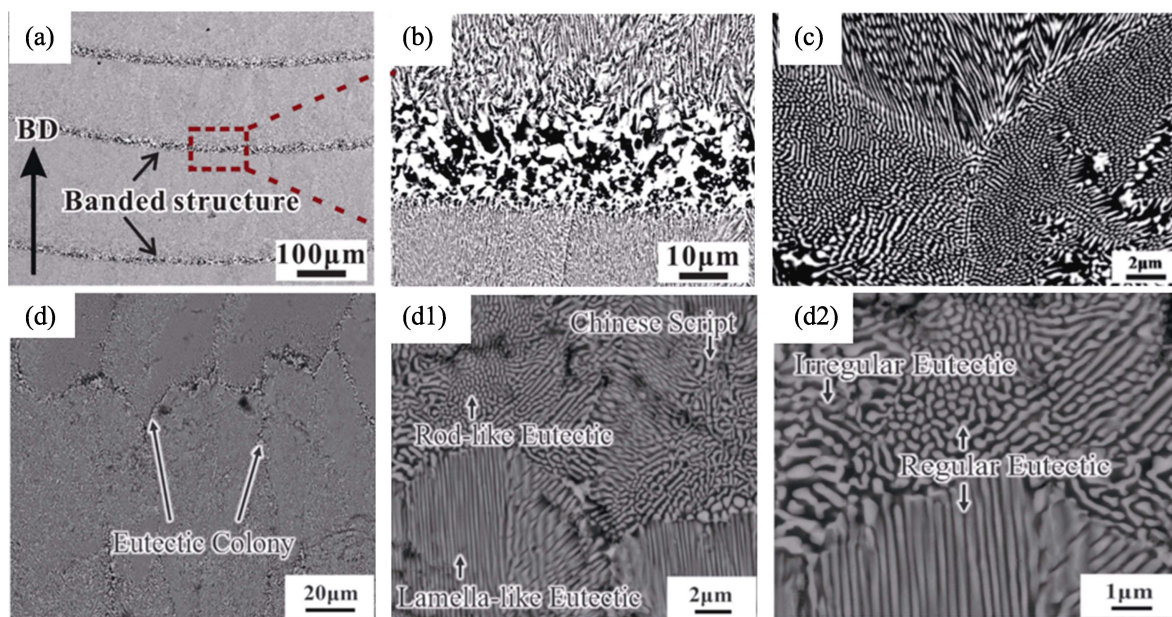


图 4 LAM 制备的氧化物共晶陶瓷的横、纵截面典型微观组织形貌

Fig. 4 Typical microstructure morphologies of cross/longitudinal sections of LAM fabricated oxide eutectic ceramics  
(a) Periodic banded structure and (b) magnified image<sup>[42]</sup>; (c) Three ways of intersectional dispersion microstructure<sup>[36]</sup>;  
(d) Colony structure and (d1, d2) magnified images<sup>[36]</sup>

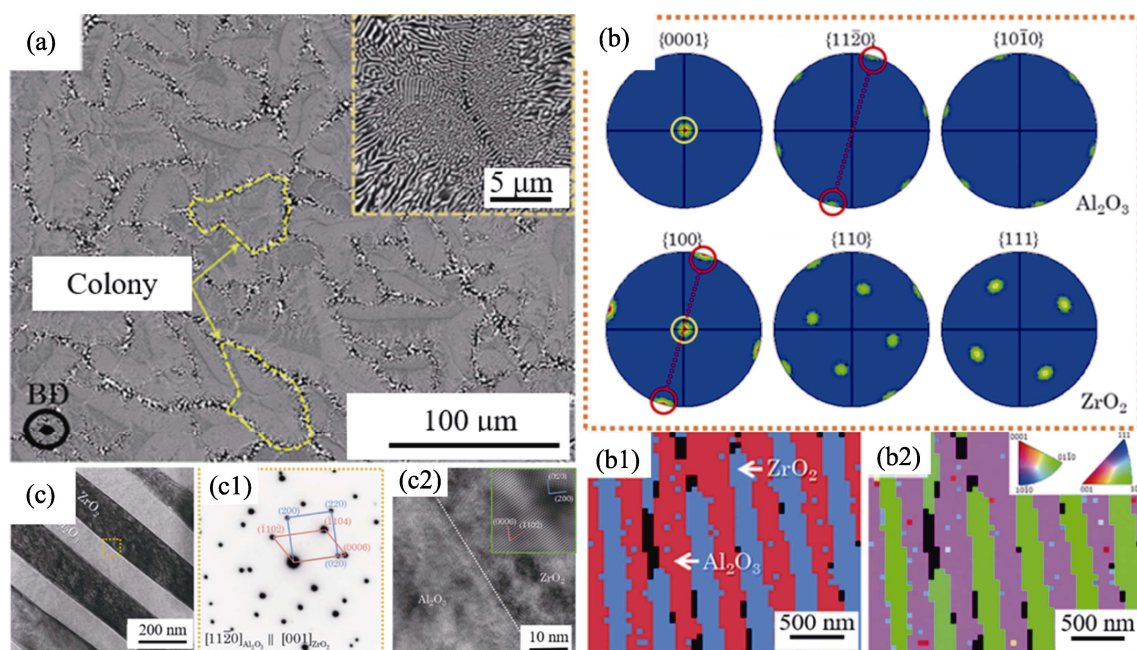


图 5  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  共晶陶瓷的微观组织及其晶体取向<sup>[43]</sup>

Fig. 5 Microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramic and corresponding crystallographic orientation<sup>[43]</sup>  
(a) Transversal section; (b) Corresponding EBSD pole figures of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  with (b1) EBSD phases and (b2) IPF (inverse pole figure);  
(c) Transverse sectional TEM (transmission electron microscope) image with (c1) SAED (selected area electron diffraction) and (c2) HRTEM (high-resolution TEM) at  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  interface

图 6 为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶陶瓷在 LDED 逐层沉积过程中沿沉积方向的微观组织演变, 主要包括带状组织粗大区与内部耦合生长组织均细的胞状共晶区<sup>[37]</sup>。由图 6(b) 的 EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) 图可知, 随着沉积高度增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相生长方向一直保持在  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  沿基底外延生长, 而 YAG

相在初始阶段随机取向生长, 在竞争生长高度达到  $300 \mu\text{m}$  之后沿  $\langle 111 \rangle$  方向生长。非规则共晶中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相与 YAG 相大致沿  $[1\bar{1}00]$  与  $[\bar{1}11]$  方向生长, 与 EBSD 结果一致; 规则共晶中 YAG 相沿  $[001]$  方向优势生长, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相生长方向在  $m$  轴与  $c$  轴之间。在 LDED 制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$  三元共晶过程中发

现, 其晶体择优取向为 $\langle 0001 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 // \langle 001 \rangle \text{YAG} // \langle 001 \rangle \text{ZrO}_2$ , 而传统定向凝固过程中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  沿  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  方向生长<sup>[44]</sup>, 如表 4 所示<sup>[45-46]</sup>。主要是由于 LDED 过程的凝固速率较高, 生长动力学效应起主导作用。

Wu 等<sup>[47-48]</sup>对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  两种氧化物材料体系进行了大量研究。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  体系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  相互反应能够生成低热膨胀系数的  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  相, 其作为第二相能够提升  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的断裂韧性及抗热震性。在沉积过程中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相沿

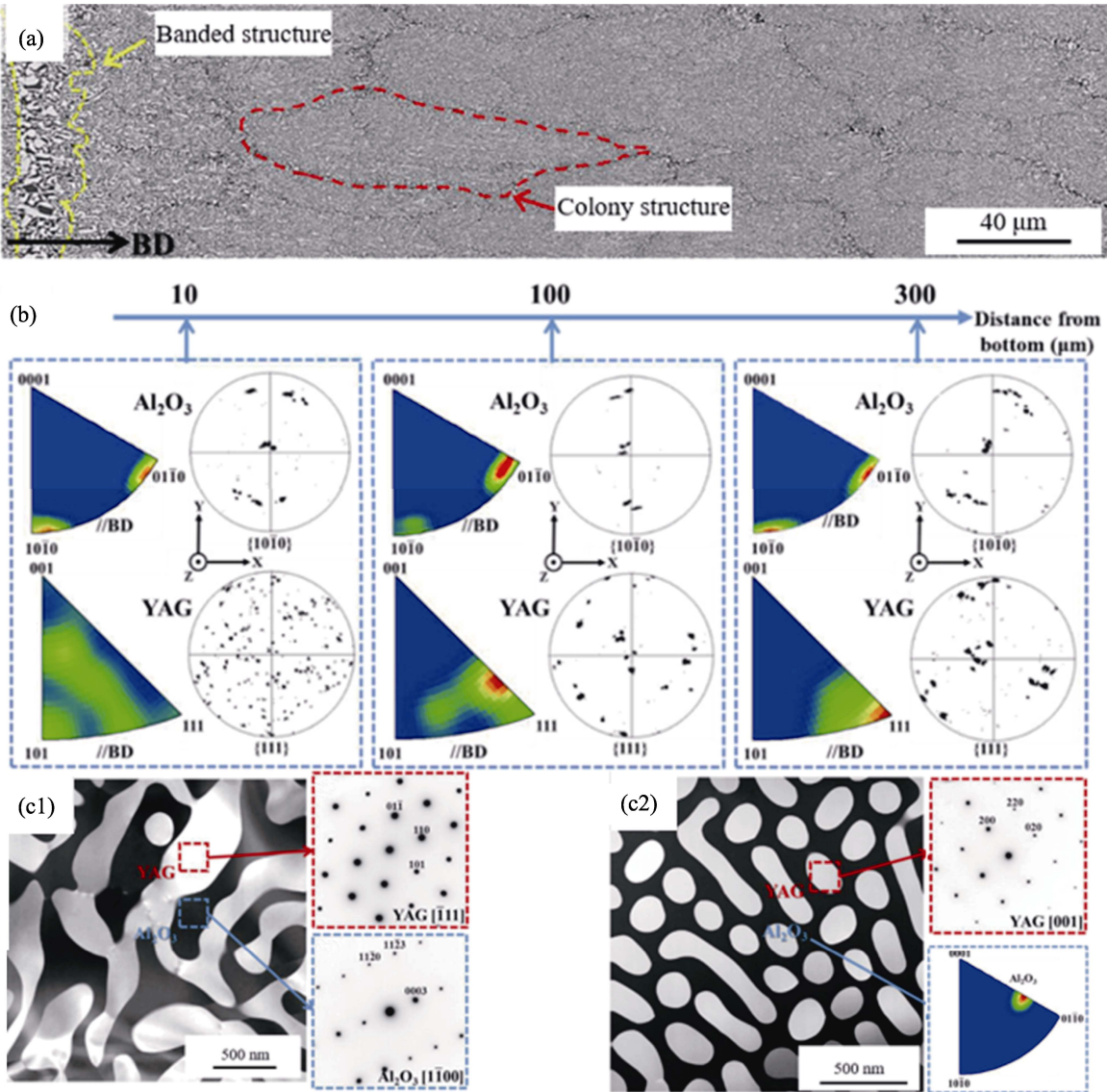


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶陶瓷沿沉积方向的微观组织及晶体取向演变<sup>[37]</sup>  
Fig. 6 Microstructure and orientation evolution of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic ceramic along deposition direction<sup>[37]</sup>  
(a) Longitudinal section; (b) Orientation variations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and YAG along the height; (c1, c2) TEM images and SAED patterns of (c1) irregular and (c2) regular eutectic inverse pole figures

表 4 不同制备工艺下氧化物共晶陶瓷的晶体取向关系

Eutectic system	Preparation method	Crystal orientation relationship
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$	Laser directed energy deposition <sup>[43]</sup>	$[0001]\text{Al}_2\text{O}_3 // [001]\text{YAG} // [001]\text{ZrO}_2$
	Optical floating zone method <sup>[44]</sup>	$\langle 1\bar{1}00 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3 // \langle 001 \rangle \text{YAG} // \langle 001 \rangle \text{ZrO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	Laser directed energy deposition <sup>[35]</sup>	$[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3 // [001]\text{ZrO}_2$
	Laser floating zone method <sup>[45]</sup>	$[02\bar{2}1]\text{Al}_2\text{O}_3 // [111]\text{ZrO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$	Bridgman <sup>[46]</sup>	$[10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3 // [101]\text{YAG}$
	Laser directed energy deposition <sup>[37]</sup>	$[10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3 // [111]\text{YAG}$

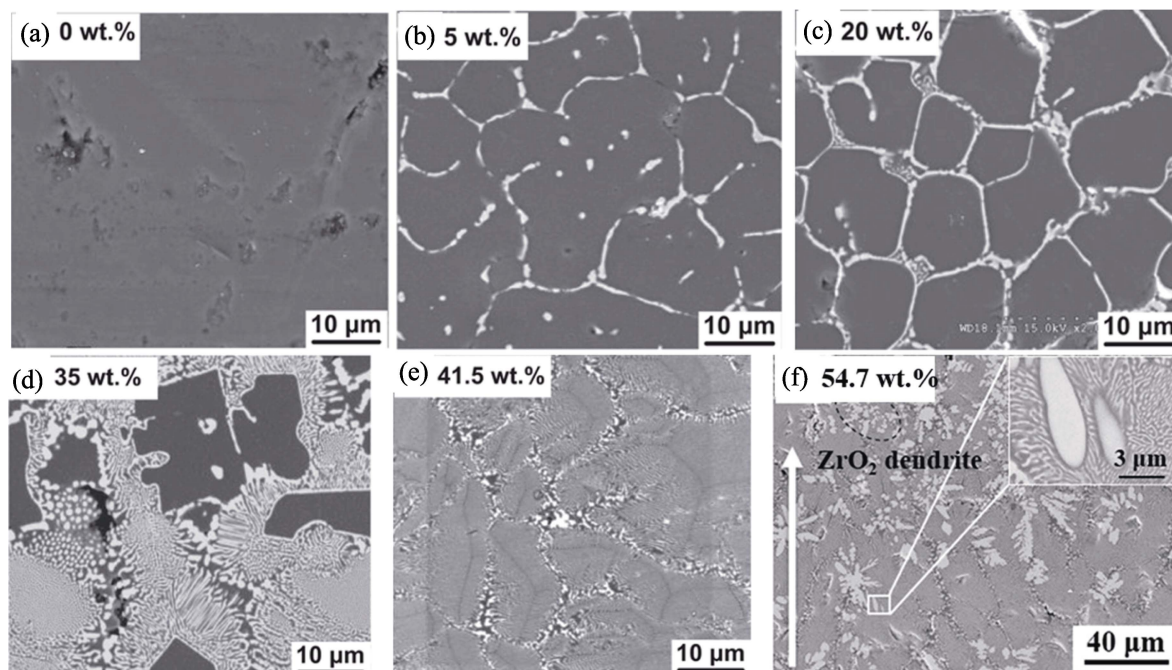


图 7 不同  $\text{ZrO}_2$  含量下  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  复合材料的微观组织<sup>[49-50]</sup>  
Fig. 7 Microstructures of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  parts with different  $\text{ZrO}_2$  contents<sup>[49-50]</sup>

$[2\bar{4}61]$ 方向生长,  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  相沿 $[001]$ 方向生长<sup>[47]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  体系同样是利用反应生成莫来石, 它与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的界面结合良好, 较低的热膨胀系数能够提升材料的抗热震性能, 沉积过程中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相沿 $[1120]$ 方向生长, 莫来石相沿 $[001]$ 方向生长<sup>[48]</sup>。

## 2.2 工艺参数对组织的调控

LAM 制备氧化物陶瓷的成型效果与组织结构受激光功率、扫描速率、层厚、粉末进给率、扫描策略等诸多参数影响。不同原料配比、加工工艺参数下氧化物陶瓷构件微观组织呈现出不同的特征。

原料配比能够直接影响氧化物陶瓷微观组织结构及其相组成, 进而影响其性能。研究人员对不同原料配比的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷材料进行了系统研究。图 7 为不同  $\text{ZrO}_2$  含量下的亚共晶、共晶、过共晶  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  复合材料的微观组织形貌<sup>[49-50]</sup>。 $\text{ZrO}_2$  质量分数达到 5% 时, 出现网状结构; 质量分数达到 20% 时, 共晶组织出现在晶界交叉处, 主要是由成分偏析部分熔体达到共晶比例所导致。当  $\text{ZrO}_2$  质量分数从 20% 增加至 41.5% 时, 共晶组织比例逐渐提高, 最终实现全共晶组织。进一步提高  $\text{ZrO}_2$  含量至过共晶比例,  $\text{ZrO}_2$  相不连续地存在于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界, 呈雪花状等轴晶形态, 并仍可以观察到共晶胞组织。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  体系<sup>[51]</sup>在一定温度下会生成  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  相, 之后发生共析反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  两相。由于 LDED 的冷却速率较大, 只有部分  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  在两相之间形成。当  $\text{TiO}_2$  含量较低时, 残余液相较少,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

晶粒不具有生长条件, 呈胞状离散分布; 随着  $\text{TiO}_2$  含量增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸减小, 初生枝晶逐渐由胞状转变为柱状。当  $\text{TiO}_2$  摩尔分数达到 20% 时, 完全转变为柱状晶; 当摩尔分数达到共晶比例 43.9% 时, 共晶组织精细均匀。

当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低时,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  体系的熔池温度高, 熔体中成核率高, 有利于等轴区强化, 熔体中沉淀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈离散枝晶排列在莫来石相中, 莫来石相含铝量高, 相邻莫来石之间玻璃相贫铝富硅, 这是由莫来石固化过程中从界面排出的过量氧化硅和氧化铝造成的。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由离散枝晶转变为沿沉积方向排列的柱状晶, 进一步增加其含量则转变为蜂窝状, 各向异性更加明显, 其横截面类似等轴状<sup>[52]</sup>。通常依据莫来石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的高低将莫来石分为低铝莫来石(60%, 摩尔分数)和高铝莫来石(75%, 摩尔分数), 但当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 95% 时, 玻璃液相在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上完全渗透使得过冷度降低, 成核温度升高, 因此残余含有  $\text{SiO}_2$  的液相在快速冷却下会全部形成玻璃相而不形成莫来石相。

激光扫描速率越大, 冷却速率越高, 晶粒越细化,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单相陶瓷柱状晶会转变为等轴晶<sup>[53]</sup>。与单相陶瓷类似,  $\text{TiO}_2$  摩尔分数为 6% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  体系中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相沿沉积方向定向生长趋势减弱, 部分发生  $90^\circ$  偏转。由于高扫描速率(900 mm/min)难以抵消高温梯度对二次枝晶的限制, 同时  $\text{TiO}_2$  含量较

低,残余液相较少, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒难以生长,因此形成具有不发达二次枝晶的胞状晶<sup>[47]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$ 共晶陶瓷随扫描速率的增大逐渐增大,其横截面顶部共晶组织出现由非规则向规则棒状层片状的共晶转变<sup>[36]</sup>,如图8所示。

通常情况下共晶间距随凝固速率增大而减小,Liu等<sup>[54]</sup>在研究扫描速率对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶的影响时发现,熔池顶部共晶间距随扫描速率增大呈现先减小后增大的趋势,当扫描速率为12 mm/min时达到最小,这主要是由于固液界面前沿凝固速率还与微观结构和激光扫描方向夹角 $\theta$ 有关。底部区域受扫描速率影响大,共晶间距随扫描速率增大而减小。沉积高度逐渐增加, $\theta$ 逐渐减小,主要影响因素转变为 $\theta$ ,因此可以通过较高的扫描速率实现共晶组织均细化。而带状组织厚度随扫描速率增加而降低,主要是由于高扫描速率减少了激光对上一沉积层的重熔范围。

激光功率与扫描速率的比值为激光能量密度(Laser Energy Density, LED)。Fan等<sup>[55]</sup>在SLM制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单相陶瓷过程中发现,随着LED增大,晶粒尺寸增加,同时发生柱状晶向等轴晶转变,这主要是由于在较高LED下熔池表面蒸发损失加剧,局部冷却速率较高,过冷晶体中形成稳定晶核,晶粒长大形成等轴晶。

Wu等<sup>[56]</sup>研究了Z轴增量对莫来石成型、微观组织及性能的影响。试样中心区域为板状高铝莫来石,边缘区域为棒状低铝莫来石,二者均沿沉积方向小平面生长。随着Z轴增量提高,熔池温度降低造成冷却速率降低,晶体趋于粗化。同时过冷度减小,小平面竞争生长加剧,晶粒间距增大。边缘组织受Z轴增量影响较大,低Z轴增量下边缘辐射对流

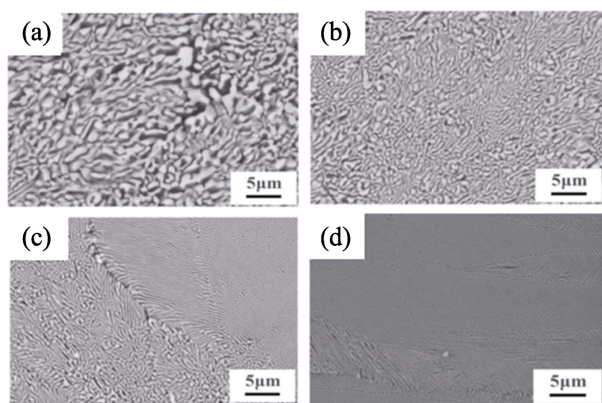


图8 不同扫描速率下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$ 共晶陶瓷的顶部微观组织<sup>[36]</sup>

Fig. 8 Microstructures at top region of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$  eutectic ceramics under different scanning rates<sup>[36]</sup>

(a) 4 mm/min; (b) 8 mm/min; (c) 16 mm/min; (d) 30 mm/min

散热明显,固液界面不稳定,界面各向异性明显且溶质扩散系数较低;随着Z轴增量增大, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 过饱和度增加,发生由板状胞晶向小平面枝晶再到棒状晶的形态转变。

### 2.3 外场耦合及热处理对组织的调控

除了改变实验加工工艺参数直接调控氧化物陶瓷制备过程,还可以通过对LAM过程施加外场耦合来改善熔体在液固相变过程中的凝固行为,进而改善陶瓷微观组织,提升样件力学性能。受限于陶瓷材料本身特性,目前研究主要通过外加声场<sup>[57-59]</sup>、温度场<sup>[60]</sup>来调控LAM过程中陶瓷材料的微观组织。

图9为不同超声功率下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶微观组织形貌。在超声辅助LDED制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶过程中<sup>[57]</sup>,当超声功率从20 W增加至110 W时,微观组织由胞状转变为树枝状与胞状晶共存;随着功率进一步增大,形成两相交替均匀分布的共晶组织,在此过程中共晶间距逐渐减小。超声功率120 W下,共晶间距为60 nm,但随着超声功率进一步增大,共晶间距增大。在此过程中,周期性带状组织厚度逐渐减小<sup>[58]</sup>。

超声波辅助LDED制备氧化物陶瓷过程中,超声波与介质相互作用会产生一系列效应,其中声流效应以及瞬态空化效应<sup>[59]</sup>能促进熔体中各组元运动、气泡破碎而降低孔隙率,且材料均匀分散,温度梯度平滑,等温线均匀分布,成分过冷减弱而使周期性带状组织减小。超声波热效应能够提高熔池内部能量波动,减小临界晶核尺寸与临界形核功,使熔体中产生更多活跃晶核,从而促进晶粒细化,共晶间距减小,但当超声功率到达某一临界值时热效应显著增强,温度梯度降低,共晶间距反而增大,同时熔池深度增加不利于气泡逸出,孔隙率也会增大,因此应选择合适的超声功率。

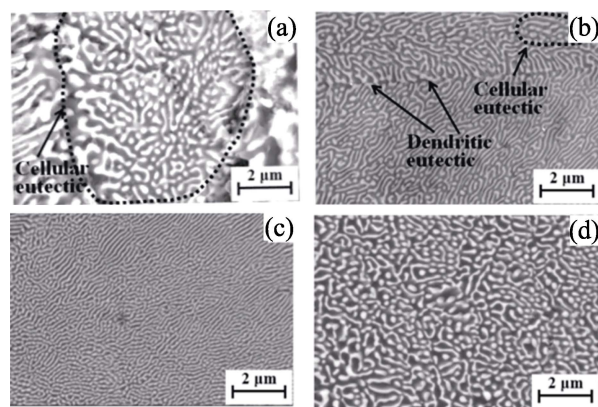


图9 不同超声功率下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷的微观组织形貌<sup>[57]</sup>

Fig. 9 Micro-morphologies of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics with different ultrasonic powers<sup>[57]</sup>

(a) 20-50 W; (b) 110 W; (c) 120-150 W; (d) 160 W

通常情况下 LAM 过程中会提前预热基板, 通过减小温度梯度来抑制陶瓷构件萌生裂纹。Wu 等<sup>[60]</sup>研究了基板水冷对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶组织的影响。通过给基底施加水冷加快热量散失, 样件底部较快的成分过冷使得微观形貌呈近似垂直基底的树枝晶, 顶部区域为胞晶, 横截面由不规则象形文字结构转变为共晶胞结构, 共晶间距由 0.96 μm 减小到 0.21 μm。Wu 等还通过掺杂 C 纤维<sup>[61]</sup>、SiC 颗粒<sup>[62]</sup>等细化了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 的共晶间距。

热处理能够改善陶瓷材料微观结构、晶粒形态, 进而提升其力学性能。Liu 等<sup>[31]</sup>研究了 LDED 制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP/ZrO<sub>2</sub> 三元共晶陶瓷在不同热处理制度下的微观组织变化, 当热处理温度从 1300 °C 升高到 1500 °C 时, 原子扩散逐渐被激活, 微观组织发生粗化, 表面形成孔洞。在 1500 °C 长时间热暴露过程中, 初始阶段为不连续粗化, 共晶胞边界迁移, 退火 100 h 后, 晶胞外围与内部区域之间尺寸差异消失; 随着退火时间延长, 体积扩散占据主导, 晶胞内微观组织发生连续粗化, 阻止晶胞迁移抑制不连续粗化, 周期性带状组织等组织粗大区与均匀共晶组织之间差异逐渐减小, 达到某一尺度后发生微观组织聚结; 退火 300 h 后, 形成了均匀的共晶网状结构, 实现了微观组织均匀化。Zhao 等<sup>[48]</sup>探究了 LDED 制备得到玻璃相体积分数为 3% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在热

处理过程中的变化, 当热处理温度为 1000 °C 时, 样品残余应力得到释放; 当热处理温度升高至 1200 °C 时, 稳定存在的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相与玻璃相发生莫来石化反应, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒尺寸减小。

3 氧化物陶瓷力学性能

力学性能是评估结构陶瓷能否工程应用最直观的指标。陶瓷材料常见的力学性能评价指标包括硬度、强度和韧性。表 5 对比了不同 LAM 技术制备的氧化物陶瓷材料与其他工艺(烧结工艺、传统定向凝固(Directional Solidification, DS)工艺)制备的氧化物陶瓷复合材料的显微硬度、断裂韧性和弯曲强度<sup>[25,34-36,47-48,52,57,60-61,63-76]</sup>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单相陶瓷有着优异的强度和硬度, 但较差的韧性导致其难以实际应用, 因此结合其高强、高硬特点与 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷断裂韧性高的特点, 采用 LDED 技术制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 共晶陶瓷<sup>[63]</sup>断裂韧性达到 6.52 MPa·m<sup>1/2</sup>, 远高于制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单相陶瓷。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶陶瓷有着优异的抗蠕变性能, Wu 等<sup>[60]</sup>通过 LDED 水冷基底制备得到的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶陶瓷组织细化, 其显微硬度达到 21.50 GPa, 比未施加水冷样件提升约 10%。

Yan 等<sup>[61]</sup>在 LDED 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 共晶陶瓷过

表 5 不同 LAM 技术制备的氧化物陶瓷材料的力学性能对比

Material	Hardness/GPa	Fracture toughness/(MPa·m <sup>1/2</sup> )	Flexural strength/MPa	Preparation method
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	/	/	Sintering <sup>[64]</sup>
	18.91	3.55	350	LDED <sup>[65]</sup>
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19.80	/	/	LDED <sup>[34]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	/	6.03	525	Sintering <sup>[66]</sup>
	15.3	7.8	/	DS <sup>[67]</sup>
	/	/	538	SLM <sup>[68]</sup>
	18.59	6.52	/	LDED <sup>[63]</sup>
	/	7.67/8.70	/	LDED (ultrasonic assisted/C fiber) <sup>[57, 61]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GAP	23.36	3.12	/	DS <sup>[69]</sup>
	17.1	4.5	/	SLM <sup>[36]</sup>
	15.16	4.3	/	LDED <sup>[70]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	16.38	3.75	212	LDED <sup>[47]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	11.10	2.54	350	Sintering <sup>[71]</sup>
	18.39	3.07	310	LDED <sup>[52]</sup>
	18.64	3.54	504	LDED (heat treatment) <sup>[48]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAG	17.50	3.60	/	DS <sup>[72]</sup>
	17.35	3.14	/	LDED <sup>[73]</sup>
	21.50	5.86	/	LDED (water cooling) <sup>[60]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GAP/ZrO <sub>2</sub>	17.50	6.50	485	Sintering <sup>[74]</sup>
	17.90	8.50	/	DS <sup>[75]</sup>
	15.30	7.80	/	SLM <sup>[25]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAG/ZrO <sub>2</sub>	15.80	3.90	/	DS <sup>[76]</sup>
	18.90	3.84	/	LDED <sup>[35]</sup>

程中加入了C纤维协同超声辅助,得到了C纤维与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 基体良好结合的薄壁状试样,测得共晶间距约为50 nm。研究认为引入C纤维为共晶形核提供了依附点,提高了形核速率,同时也加快了熔体冷却,提升了凝固速率,从而减小了共晶间距。另外,微裂纹从 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基体扩展经过C纤维时会发生裂纹钉扎及裂纹偏转等效应,消耗能量,从而抑制裂纹扩展;超声能够均匀化熔体、破碎气泡,降低样件孔隙率,使微观组织更加均匀。在此基础上制备得到的样件断裂韧性达到 $8.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

受限于现阶段成型样件尺寸,对LDED制备的氧化物陶瓷主要在微米尺度上进行力学性能表征。Wu等采用LDED制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 复合材料<sup>[47]</sup>弯曲强度为212 MPa, $\text{Al}_2\text{O}_3$ /莫来石复合材料<sup>[52]</sup>弯曲强度为310 MPa,与同组分烧结陶瓷持平;将LDED制备得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /莫来石陶瓷样件置于1600 °C热处理24 h,在释放残余应力的同时 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 反应生成的玻璃相使裂纹愈合,其弯曲强度由310 MPa上升至504 MPa<sup>[48]</sup>。

通过对比可以发现,LAM得到的氧化物陶瓷与传统定向凝固工艺得到的样件的显微硬度和断裂韧性基本处于同一水平,弯曲强度与烧结陶瓷持平,证明在LDED过程中通过前述的外加物理场耦合及热处理成功实现了样件力学性能的综合提升,验证了氧化物陶瓷作为工程结构件的可行性。

## 4 前景及展望

氧化物陶瓷及其复合材料一直是航空航天领域高温结构件潜在的替代材料之一。LAM技术可将离散原材料按照预设轨迹自身粘连堆积一步成型特定形状复杂结构件,在未来工业器件制备领域具有极大竞争力。通过LAM技术成型氧化物共晶陶瓷已成为材料高端制备技术领域一大研究热点。尽管人们在LAM制备氧化物陶瓷方面取得了突出的研究成果,但目前仍存在成型尺寸小、结构简单和力学性能低的问题。因此,为推动该领域更快、更好的发展,可从以下几个方面展开重点研究:

1) 发展LAM专用的氧化物陶瓷粉体制备工艺。目前多元氧化物复合陶瓷的制备多通过市售的高纯粉体按照一定方式混合实现材料的特定配比,制备的氧化物粉末流动性差且配比不稳定,仍处于实验室阶段,这会增大成型工艺窗口误差。因此,亟需发展适应高熔点氧化物陶瓷材料体系的商用粉末制备技术,制备球形度好、致密度高、物相含量精确控制的LAM专用氧化物陶瓷粉体。

2) 探究大尺寸复杂结构氧化物陶瓷构件制备工艺。目前通过工艺参数优化协同外加物理场成功制备了小尺寸、简单形状的氧化物陶瓷,制备过程中热应力集中导致的开裂是造成构件成型尺寸难以提升的重要原因,调控工艺参数仅能定性调节裂纹孔隙等缺陷,难以指导大尺寸样件成型。因此,亟需探明固体粉末在由液固相转变为成型陶瓷构件的凝固过程中不同位置处热应力分布情况、温度场和应力场随工艺参数变化的实时演变规律,从而实现大尺寸复杂结构氧化物陶瓷构件无缺陷的致密化制备。

3) 发展氧化物陶瓷构件力学性能提升手段。目前LAM技术制备的共晶陶瓷构件力学性能在微观尺度上与传统定向凝固技术制备的共晶陶瓷处于同一水平,宏观尺度与烧结陶瓷处于同一水平,难以满足实际工程需求,需要在选取适合LAM的氧化物材料体系基础上通过工艺优化、外场耦合、第二相颗粒掺杂等来综合提升氧化物陶瓷构件的力学性能,并在此基础上探究高温环境对氧化物陶瓷力学性能的影响规律,推动LAM氧化物陶瓷的工程化应用。

## 参考文献:

- [1] 傅恒志. 航空航天材料定向凝固. 北京: 科学出版社, 2015: 1.
- [2] 宋希文. “热障涂层新材料、制备技术及性能评价”专题序言. 装备环境工程, 2019, 16(1): 10.
- [3] JAMES C W, EDGAR A S. Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5775.
- [4] 孔祥灿, 张子卿, 朱俊强, 等. 航空发动机气冷涡轮叶片冷却结构研究进展. 推进技术, 2022, 43(5): 6.
- [5] LIU L, WANG S Z, ZHANG B Q, et al. Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: a review. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 97: 12.
- [6] 耿广仁, 周明星, 周长灵, 等. 高温陶瓷纤维/高温陶瓷基复合材料研究进展. 佛山陶瓷, 2019, 29(11): 9.
- [7] LIU Y, SU H J, SHEN Z L, et al. Effect of seed orientations on crystallographic texture control in faceted  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic ceramic during directional solidification. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 146: 86.
- [8] DUAN B H, MAO L, LV M R, et al. Interface interaction during the preparation of  $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{V})$  quaternary intermetallic single crystals by directional solidification based on  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{BaZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite ceramic mold. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(11): 5032.
- [9] LIU Y, SU H J, SHEN Z L, et al. High temperature calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) corrosion behavior of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic ceramic. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 165: 66.
- [10] SUN H F, SUN L C, REN X M, et al. Outstanding molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) corrosion resistance of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic ceramic at 1500 °C. *Corrosion Science*, 2023, 220: 111289.
- [11] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. A ductile

- ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K. *Nature*, 1997, **389**: 49.
- [12] NAKAGAWA N, OHTSUBO H, MITANI A, *et al.* High temperature strength and thermal stability for melt growth composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**: 1251.
- [13] ARMSTRONG M, MEHRABI H, NAVEED N. An overview of modern metal additive manufacturing technology. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, **84**: 1001.
- [14] LIU J K, HUANG J Q, ZHENG Y F, *et al.* Challenges in topology optimization for hybrid additive-subtractive manufacturing: a review. *Computer-Aided Design*, 2023, **161**: 103531.
- [15] KIM Y S, CHANG W, JEONG H J, *et al.* High performance of protonic ceramic fuel cells with 1- $\mu$ m-thick electrolytes fabricated by inkjet printing. *Additive Manufacturing*, 2023, **71**: 103590.
- [16] LI J G, AN X L, LIANG J J, *et al.* Recent advances in the stereolithographic three-dimensional printing of ceramic cores: challenges and prospects. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **117**: 79.
- [17] ZHANG H, ZHAI Q, CAO Y, *et al.* Design and facile manufacturing of tri-layer laminated polyolefin microfibrinous fabrics with tailoring pore size for enhancing waterproof breathable performance. *Materials & Design*, 2023, **228**: 111829.
- [18] PFEIFFER S, FLORIO K, PUCCIO D, *et al.* Direct laser additive manufacturing of high performance oxide ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(13)**: 6087.
- [19] LEE H, LIM C H J, LOW M J, *et al.* Lasers in additive manufacturing: a review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2017, **4**: 307.
- [20] GLARDON R, KARAPATIS N, ROMANO V, *et al.* Influence of Nd: YAG parameters on the selective laser sintering of metallic powders. *CIRP Annals*, 2001, **50(1)**: 133.
- [21] KRUTH J P, WANG X, LAOUI T, *et al.* Laser and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, 2003, **23(4)**: 357.
- [22] HU K M, LIN K J, GU D D, *et al.* Mechanical properties and deformation behavior under compressive loading of selective laser melting processed bio-inspired sandwich structures. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, **762**: 138089.
- [23] SHISHKOVSKY I, YADROITSEV I, BERTRAND P, *et al.* Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting. *Applied Surface Science*, 2007, **254(4)**: 966.
- [24] SHEN Z L, SU H J, YU M H, *et al.* Large-size complex-structure ternary eutectic ceramic fabricated using laser powder bed fusion assisted with finite element analysis. *Additive Manufacturing*, 2023, **72**: 103627.
- [25] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, *et al.* Direct formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$  ternary eutectic ceramics by selective laser melting: microstructure evolutions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(15)**: 5144.
- [26] GU D D, DU L, DAI D H, *et al.* Influence of thermal behavior along deposition direction on microstructure and microhardness of laser melting deposited metallic parts. *Applied Physics A*, 2019, **125(7)**: 455.
- [27] GU D D, SHI X Y, POPRAWA R, *et al.* Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing. *Science*, 2021, **372(6545)**: 932.
- [28] KOKARE S, OLIVEIRA J P, GODINA R. A LCA and LCC analysis of pure subtractive manufacturing, wire arc additive manufacturing, and selective laser melting approaches. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, **101**: 67.
- [29] SU H J, LIU H F, JIANG H, *et al.* One-step preparation of melt-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics with large size and irregular shape by directed energy deposition. *Additive Manufacturing*, 2023, **70**: 103563.
- [30] WU D J, SHI J, NIU F Y, *et al.* Direct additive manufacturing of melt growth  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  functionally graded ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(6)**: 2957.
- [31] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, *et al.* Preparation of large-size  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$  ternary eutectic ceramic rod by laser directed energy deposition and its microstructure homogenization mechanism. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **85**: 218.
- [32] DEBROY T, WEI L H, ZUBACK J S, *et al.* Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, 2018, **92**: 112.
- [33] BALLA V K, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, **5(3)**: 234.
- [34] FAN Z Q, ZHAO Y T, LU M Y, *et al.* Yttria stabilized zirconia (YSZ) thin wall structures fabricated using laser engineered net shaping (LENS). *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, **105**: 4491.
- [35] FAN Z Q, ZHAO Y T, TAN Q Y, *et al.* Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$  ternary eutectic components prepared by laser engineered net shaping. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 24.
- [36] SHEN Z L, SU H J, LIU H F, *et al.* Directly fabricated  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic ceramic with large smooth surface by selective laser melting: rapid solidification behavior and thermal field simulation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(3)**: 1088.
- [37] FAN Z Q, ZHAO Y T, TAN Q Y, *et al.* New insights into the growth mechanism of 3D-printed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  binary eutectic composites. *Scripta Materialia*, 2020, **178**: 274.
- [38] PENA J I, MERINO R I, HARLAN N R, *et al.* Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  eutectics grown by the laser floating zone method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(14/15)**: 2595.
- [39] SU H J, ZHANG J, YU J C, *et al.* Directional solidification and microstructural development of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic ceramic in situ composite under rapid growth conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509(12)**: 4420.
- [40] SONG K, ZHANG J, LIN X, *et al.* Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  hypereutectic directionally solidified ceramic prepared by laser floating zone. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(12)**: 3051.
- [41] SU H J, ZHANG J, TIAN J J, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary hypoeutectic in situ composites by laser rapid solidification. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104(2)**: 023511.
- [42] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, *et al.* One-step additive manufacturing and microstructure evolution of melt-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(6)**: 3547.
- [43] FAN Z Q, YIN Y, TAN Q Y, *et al.* Unveiling solidification mode transition and crystallographic characteristics in laser 3D-printed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  eutectic ceramics. *Scripta Materialia*, 2022, **210**: 114433.
- [44] WANG X, ZHONG Y J, SUN Q, *et al.* Crystallography and interfacial structure in a directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  eutectic crystal. *Scripta Materialia*, 2018, **145**: 23.
- [45] LARREA A, FUENTE G F, MERINO R I, *et al.*  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  eutectic plates produced by laser zone melting. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(2)**: 191.
- [46] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, *et al.* High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic composite. *Journal of Materials Science*, 1998, **33**: 1217.
- [47] HUANG Y F, WU D J, ZHAO D K, *et al.* Process optimization of

- melt growth alumina/aluminum titanate composites directed energy deposition: effects of scanning speed. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101210.
- [48] ZHAO D K, WU D J, NIU F Y, *et al.* Heat treatment of melt-grown alumina ceramics with trace glass fabricated by laser directed energy deposition. *Materials Characterization*, 2023, **196**: 112639.
- [49] WU D J, SAN J D, NIU F Y, *et al.* Directed laser deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  melt-grown composite ceramics with multiple composition ratios. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**: 6794.
- [50] HU Y B, WANG H, CONG W L, *et al.* Directed energy deposition of zirconia-toughened alumina ceramic: novel microstructure formation and mechanical performance. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2019, **142**: 021005.
- [51] WU D J, NIU F Y, HUANG Y F, *et al.* Effects of  $\text{TiO}_2$  doping on microstructure and properties of directed laser deposition alumina/aluminum titanate composites. *Virtual and Physical Prototyping*, 2019, **14**(4): 371.
- [52] ZHAO D K, WU D J, 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.
- [53] PAPPAS J M, DONG X Y. Effects of processing conditions on laser direct deposited alumina ceramics. ASME 2020 15th International Manufacturing Science and Engineering Conference, New York, 2020: 8260.
- [54] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, *et al.* Effect of scanning speed on the solidification process of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics in a single track by selective laser melting. *Ceramics International*, 2019, **45**(14): 17252.
- [55] FAN Z Q, LU M Y, HUANG H. Selective laser melting of alumina: a single track study. *Ceramics International*, 2018, **44**(8): 9484.
- [56] WU D J, ZHAO D K, HUANG Y F, *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.
- [57] YAN S, WU D J, NIU F Y, *et al.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic ceramic via ultrasonic-assisted laser engineered net shaping. *Ceramics International*, 2017, **43**(17): 15905.
- [58] YAN S, WU D J, NIU F Y, *et al.* Effect of ultrasonic power on forming quality of nano-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic ceramic via laser engineered net shaping (LENS). *Ceramics International*, 2018, **44**(1): 1120.
- [59] MOHANTY P, MAHAPATRA R, PADHI P, *et al.* Ultrasonic cavitation: an approach to synthesize uniformly dispersed metal matrix nanocomposites—a review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2020, **23**: 100475.
- [60] WU D J, LIU H C, LU F, *et al.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG eutectic ceramic prepared by laser additive manufacturing with water-cooled substrate. *Ceramics International*, 2019, **45**(3): 4119.
- [61] YAN S, WU D J, HUANG Y F, *et al.* C fiber toughening  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic via ultrasonic-assisted directed laser deposition. *Materials Letters*, 2019, **235**: 228.
- [62] WU D J, LU F, ZHAO D K, *et al.* Effect of doping SiC particles on cracks and pores of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics fabricated by directed laser deposition. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**: 9321.
- [63] YAN S, WU D J, MA G Y, *et al.* Formation mechanism and process optimization of nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic ceramic via laser engineered net shaping (LENS). *Ceramics International*, 2017, **43**(17): 14742.
- [64] CHEN X T, GUO W, WANG H M, *et al.* Highly transparent cubic  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic prepared by high-pressure sintering of home-made nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(9): 4219.
- [65] NIU F Y, WU D J, LU F, *et al.* Microstructure and macro properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by laser engineered net shaping. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14303.
- [66] LIU X D, YUAN Y C, WANG R J, *et al.* Pressureless sintering behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  amorphous/solid solution powder with ultra-fine  $\text{ZrO}_2$  nanoparticle precipitation. *Ceramics International*, 2023, **49**(24): 39886.
- [67] PASTOR J, POZA P, LLORCA J, *et al.* Mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  eutectics. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, **308**(1/2): 241.
- [68] WILKES J, HAGEDORN Y C, WILHELM M, *et al.* Additive manufacturing of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic components by selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, 2013, **19**(1): 51.
- [69] WANG S H, CHU Z F, LIU J C. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic ceramic prepared with horizontal high-frequency zone melting. *Ceramics International*, 2019, **45**(8): 10279.
- [70] SHEN Z L, SU H J, LIU Y, *et al.* Laser additive manufacturing of melt-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic ceramic composite: powder designs and crack analysis with thermo-mechanical simulation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(14): 6583.
- [71] MEDVEDOVSKI E. Alumina-mullite ceramics for structural applications. *Ceramics International*, 2006, **32**: 369.
- [72] SU H J, ZHANG J, CUI C J, *et al.* Rapid solidification behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) binary eutectic ceramic *in situ* composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **479**(1/2): 380.
- [73] NIU F Y, WU D J, MA G Y, *et al.* Rapid fabrication of eutectic ceramic structures by laser engineered net shaping. *Procedia CIRP*, 2016, **42**: 91.
- [74] HENNICHE A, OUYANG J, MA Y, *et al.* Microstructure, mechanical and thermo-physical properties of hot-pressed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{GdAlO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  ceramics with eutectic composition. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, **27**(4): 491.
- [75] MAZEROLLES L, PIQUET N, TRICHET M, *et al.* New microstructures in ceramic materials from the melt for high temperature applications. *Aerospace Science and Technology*, 2008, **12**(7): 499.
- [76] SU H J, ZHANG J, YU J Z, *et al.* Rapid solidification and fracture behavior of ternary metastable eutectic  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$  *in situ* composite ceramic. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, **528**(4/5): 1967.