

文章编号: 1673-5196(2018)06-0017-07

# 薄壁陶瓷零件的挤出冷冻 3D 打印工艺

刘洪军, 刘 川, 韩 龙, 李亚敏

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 挤出冷冻 3D 打印工艺是一种适合于陶瓷零件的成型工艺. 该工艺用于薄壁陶瓷零件成形时, 由于这类零件空间结构支撑薄弱, 在打印成型过程中极易发生变形, 因此用  $ZrO_2$  膏体对薄壁陶瓷零件的挤出冷冻 3D 打印工艺进行了研究, 探讨了薄壁中挤出体构成层数和薄壁倾斜角度对零件成形精度的影响. 结果表明: 同样的陶瓷零件, 薄壁构成层数越多, 零件的精度越高, 可成形角度越大, 但是成形效率大大降低. 一般薄壁零件可采用二层挤出体的薄壁构成, 在单挤出头无支撑的情况下可以在  $-20^\circ \sim 20^\circ$  的倾斜角度精确成形. 当零件要求更高的精度和倾斜角度更大的设计时, 可以采用三层的薄壁构成.

**关键词:** 挤出冷冻 3D 打印; 薄壁件; 成型工艺;  $ZrO_2$  陶瓷

**中图分类号:** TB321 **文献标志码:** A

## 3-D printing process for freeze-form extrusion fabrication of thin-walled ceramic parts

LIU Hong-jun, LIU Chuan, HAN Long, Li Ya-min

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** 3-D printing process is a formation process suitable for freeze-form extrusion fabrication (FEF) of ceramic parts. When this FEF process is used for the formation of a thin-walled ceramic part, the space structure of such part is easy to deform in the process of the printing formation due to the weak supportability of the space structure. Therefore,  $ZrO_2$  paste is employed to study the 3-D printing process for FEF of thin-walled ceramic parts and explore the influence of the number of composition layers and inclined angle of the thin wall of the extrudate on the formation accuracy of the parts. The result shows that for a ceramic part, the more the number of its compositional layer is, the greater the part accuracy and the formable angle of its wall will be, but the formation efficiency will greatly decrease. Common thin-walled part can take double-layer extrudate as its wall, and in the case of support-free single extrusive head, the precise formation with inclined angle from  $-20^\circ$  to  $+20^\circ$  can be achieved. When a higher accuracy and greater inclined angle is required, a three-layer thin-walled formation can be taken.

**Key words:** 3-D printing for freeze-form extrusion fabrication; thin-walled part; formation process;  $ZrO_2$  ceramics

陶瓷材料具有高熔点、高硬度、高耐磨性、抗氧化等优点, 广泛用于家居、航空航天、汽车、电子等行业. 用传统工艺制造形状复杂的陶瓷零件是一个耗时、高成本且效率低的过程, 3D 打印技术为复杂陶瓷零件的个性化制造提供了极具优势的解决方案, 近年来得到广泛的关注和迅速发展. 典型的陶

瓷零件 3D 打印工艺有陶瓷熔融沉积 (fused deposition of ceramics)<sup>[1]</sup>、立体光固化 (stereo lithography apparatus)<sup>[2]</sup>、选择性激光烧结 (selective laser sintering)<sup>[3]</sup>、浆料微挤出 (slurry micro-extrusion)<sup>[4]</sup>、粉末 3D 打印 (powder based 3D printing, P-3DP)<sup>[5]</sup> 等, 这些工艺各具特色, 很多工艺已经形成商品化设备. 但是这些工艺大多要使用较多的高分子粘结剂通过 3D 打印得到陶瓷零件坯体, 在随后的坯体脱胶和烧结过程中会造成环境污染并可能

收稿日期: 2018-04-23

基金项目: 甘肃省高校基本科研业务费项目(2014-14)

作者简介: 刘洪军(1974-), 男, 河北衡水人, 教授.

影响陶瓷零件性能。

挤出冷冻 3D 打印工艺 (freeze-form extrusion fabrication, FEF) 以水基陶瓷膏体在冷冻环境下的分层堆积实现陶瓷零件的 3D 打印成形, 利用冷冻时的水—冰转换作为陶瓷粉末粘结成形手段, 陶瓷零件坯体中只含有极少量的有机粘结剂, 具有工艺灵活、控制简单、制备过程环境友好等特点<sup>[6]</sup>. FEF 工艺由美国 Missouri University of Science and Technology 开发, 在设备开发、工艺控制、挤出材料等方面做了大量的工作, 成功打印出  $Al_2O_3$ 、13-93 生物活性玻璃、功能梯度陶瓷等多种材料的零件<sup>[7-10]</sup>. 在国内兰州理工大学和西安理工大学也对 FEF 工艺中的液相迁移行为和挤压工艺控制等进行了研究<sup>[11-14]</sup>. FEF 工艺是一种特色非常鲜明的 3D 打印工艺, 具有极大的发展潜力, 但目前还有一些关键问题需要深入研究。

FEF 是一种专门用于陶瓷零件的 3D 打印工艺, 而薄壁零件在陶瓷零件中占有相当大的比例, 因此非常有必要研究薄壁陶瓷零件的 FEF 成型工艺, 特别是薄壁零件的成形控制. 与用高分子材料为粘结剂的陶瓷零件 3D 打印工艺有所不同, 以水为主要粘结剂的 FEF 工艺在陶瓷膏体挤出后不会马上固结, 会保持很短时间的柔性, 这种情况对薄壁零件成形性的影响尤其明显. 因此本文以水基  $ZrO_2$  膏体为实验材料, 在单挤出头无支撑的情况下, 研究薄壁零件的 FEF 成形工艺, 主要探讨薄壁中挤出体构成层数和薄壁倾斜角度对零件成形精度的影响, 为薄壁零件的 FEF 成形工艺控制和面向 FEF 工艺的薄壁零件设计提供依据。

### 1 实验方法

#### 1.1 实验材料和实验装置

以水基  $ZrO_2$  膏体为实验材料, 膏体中 3Y- $ZrO_2$  粉体(上海依铭科技有限公司, 平均粒径  $D_{50} = 0.5 \mu m$ )的体积分数为 42%, 其余为去离子水和少量添加剂(如分散剂、粘结剂、冷冻调节剂等). 将去离子水和添加剂磁力搅拌均匀, 在罐磨机中与  $ZrO_2$  粉末共同研磨 10 h 后, 按照每次的挤出量, 将混合浆料倒入烧杯中, 通过稀盐酸调节 pH 值获得粘度适中的膏体, 用于 3D 打印设备挤出. 挤出冷冻 3D 打印工作流程及实验装置如图 1 所示, 该装置由膏体挤出、运动控制、冷冻保温控制 3 部分组成. 水基  $ZrO_2$  膏体装入料筒中, 由步进电机驱动挤出杆的移动控制膏体的挤出; 打印平台的 XY 轴平面运动、Z 轴的高度进给和挤出电机的运动由运动控制部

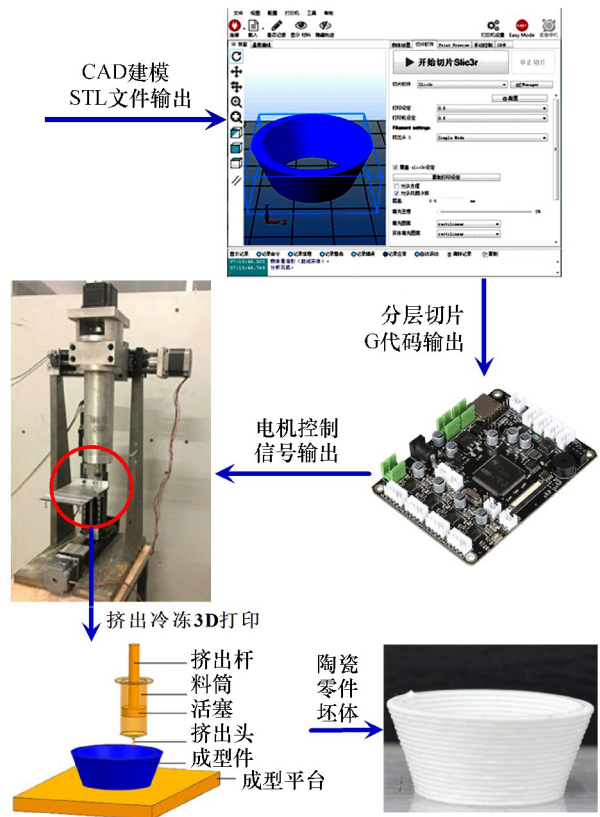


图 1 挤出冷冻 3D 打印工作流程及实验装置

Fig.1 Operational flowchart and experimental equipment of freeze-form extrusion fabrication

分驱动, 控制主板接收数据处理后的 G 代码, 根据运动指令发出脉冲信号, 控制步进电机主轴的转动, 实现 XYZ 三轴在三维立体空间的协同运动, 挤出电机配合 XYZ 三轴的运动驱动挤出杆按一定的速度挤出膏体, 膏体在打印平台上的逐层沉积形成陶瓷零件坯体; 膏体挤出和沉积在冷冻室中进行, 料筒保温装置使膏体在料筒中始终保持在  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  左右, 冷冻室环境温度可以在  $-25 \text{ }^\circ\text{C} \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$  调节, 选择冷冻室温度为  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

陶瓷零件的 3D 打印工作流程为: 在三维软件中构建出实验零件的三维 CAD 模型, 输出为 STL 格式后导入切片软件(实验用的切片软件为 Repeater-Host 中的 slic3r), 同时设置好打印机各参数(层厚、挤出头直径、接缝点排列形式、填充比例、壁厚层数等)后进行切片, 然后将 G 代码导出至控制板中, 驱动 XYZ 三轴电机和挤出电机的运动, 挤出头和打印平台的相对运动使膏体挤出丝沿二维截面的扫描线运动, 扫描完一层后, 打印平台沿 Z 轴方向移动一个层厚的高度, 重复沉积过程, 挤出的膏体在冷冻环境下冻结并形成零件坯体. 零件坯体经真空冷冻干燥和高温烧结, 获得 3D 打印的陶瓷零件。

## 1.2 实验内容

挤出冷冻 3D 打印工艺过程中,膏体的挤出分层堆积过程决定了零件坯体和最终的 3D 打印陶瓷零件的质量。随着薄壁倾斜角度的增大,下层越来越难以承受上层的挤出体,从而可能导致变形和坍塌;零件的薄壁可以由单层或多层挤出体构成,在壁厚相同的情况下,多层结构具有比单层更稳定的结构,但是零件成形时间大大增加,挤出堆积控制更困难。因此,重点考察不同的薄壁件倾斜角度和薄壁构成层数(如图 2 所示)对薄壁零件成形性的影响,以图 2 所示的锥形薄壁件为实验零件。零件底部直径和高度固定为  $D=25\text{ mm}$  和  $H=12\text{ mm}$ 。改变薄壁的倾斜角度测试膏体堆积成形质量,实验中规定当壁垂直时,其倾斜角度  $\alpha$  为  $0^\circ$ ,壁向外倾斜时, $\alpha > 0^\circ$ ,壁向内倾斜时, $\alpha < 0^\circ$ ,从  $\alpha = 0^\circ$  向两侧增大角度,测试可成形的最大倾斜角度;薄壁的壁厚固定为  $t = 2.4\text{ mm}$ ,为了评估不同薄壁构成层数的影响,选用了 3 种挤出头直径(2.4、1.2、0.8 mm)形成单层、二层和三层的薄壁构成,评估挤出冷冻 3D 打印薄壁件的成形质量和成形效率。

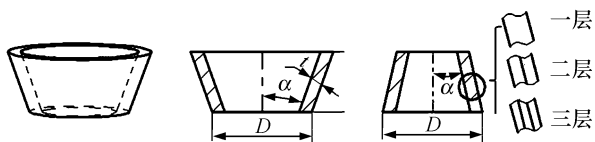
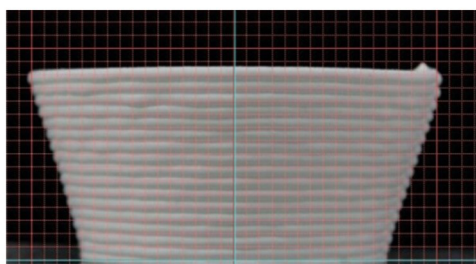
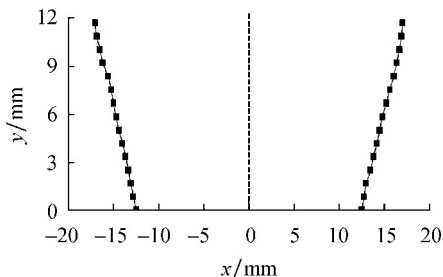


图 2 薄壁实验零件示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental thin-walled parts



(a) 坐标系网格创建



(b) 零件实际轮廓线

图 3 数据处理示例

Fig.3 Illustration of data processing

实验零件经 3D 打印成形后,分别拍摄三张夹角互成  $120^\circ$  的正投影图。对每张图片,以零件底面为  $x$  轴,垂直中轴线为  $y$  轴,建立坐标系并创建网格(如图 3a 所示),获取外轮廓的轮廓点坐标并绘制出实际轮廓线(如图 3b 所示),通过 3 张图的轮廓线平均值计算实际轮廓线与理论轮廓线之间的尺寸偏差。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 不同薄壁构成层数和倾斜角度下薄壁件的可成形性

当实验零件的薄壁由单层挤出体构成时,从  $\alpha = 0^\circ$  开始以  $10^\circ$  为进给向两侧逐渐增大倾斜角度,得到的实验结果如图 4a 所示。当倾斜角度增大时,由于下层与上层间的搭接面积减小,上层对下层造成的剪切力加大,当未完全冻结的下层不能完全承受上层堆积的挤出体时,挤出体就会发生变形,甚至发生坍塌。从实验结果可以看出,实验零件在  $-20^\circ \sim 20^\circ$  的倾斜角度可以达到比较平直的外观;  $\pm 30^\circ$  的情况下虽然可以基本成形,但外轮廓明显不平直,偏离设计形状;当薄壁的倾斜角度达到  $\pm 40^\circ$  时,实验零件变形严重。

薄壁构成为二层挤出体时,3D 打印的实验零件如图 4b 所示。从外观看,在  $-30^\circ \sim 30^\circ$  的薄壁倾斜角度,零件没有发生明显的变形,外形比较平直;当倾斜角度为  $-40^\circ$  时,薄壁表面有凹陷和突出等不平整现象,表明在挤出堆积过程中,下层在上层挤出体堆积时发生位移,已经不能完全承受挤出过程的压力。与薄壁构成为单层挤出体相比,二层挤出体构成的薄壁在两侧的可成形角度都增大了  $10^\circ$ ,因此可以成形更复杂的零件。

当以三层挤出体构成薄壁时,所得到的 3D 打印实验零件如图 4c 所示。与二层挤出体构成薄壁的情况类似,外观成形良好的薄壁倾斜角度为  $-30^\circ \sim 30^\circ$ ,大于此倾斜角度的零件发生变形,薄壁零件表面不平整,很难保证获得形状精确的薄壁零件。

### 2.2 不同薄壁构成层数和倾斜角度下薄壁件的尺寸精度和制作效率

对图 4 的 3D 打印实验零件进行数据处理,得到不同薄壁构成层数和倾斜角度下薄壁的外形轮廓尺寸(如图 5 所示),其与理论轮廓线之间的尺寸偏差如图 6 所示。

薄壁构成为单层挤出体时,实验零件的薄壁倾斜角度在  $-10^\circ \sim 20^\circ$  比较平直(如图 5a 所示),在此范围之外薄壁呈现程度不同的变形扭曲,不仅尺寸

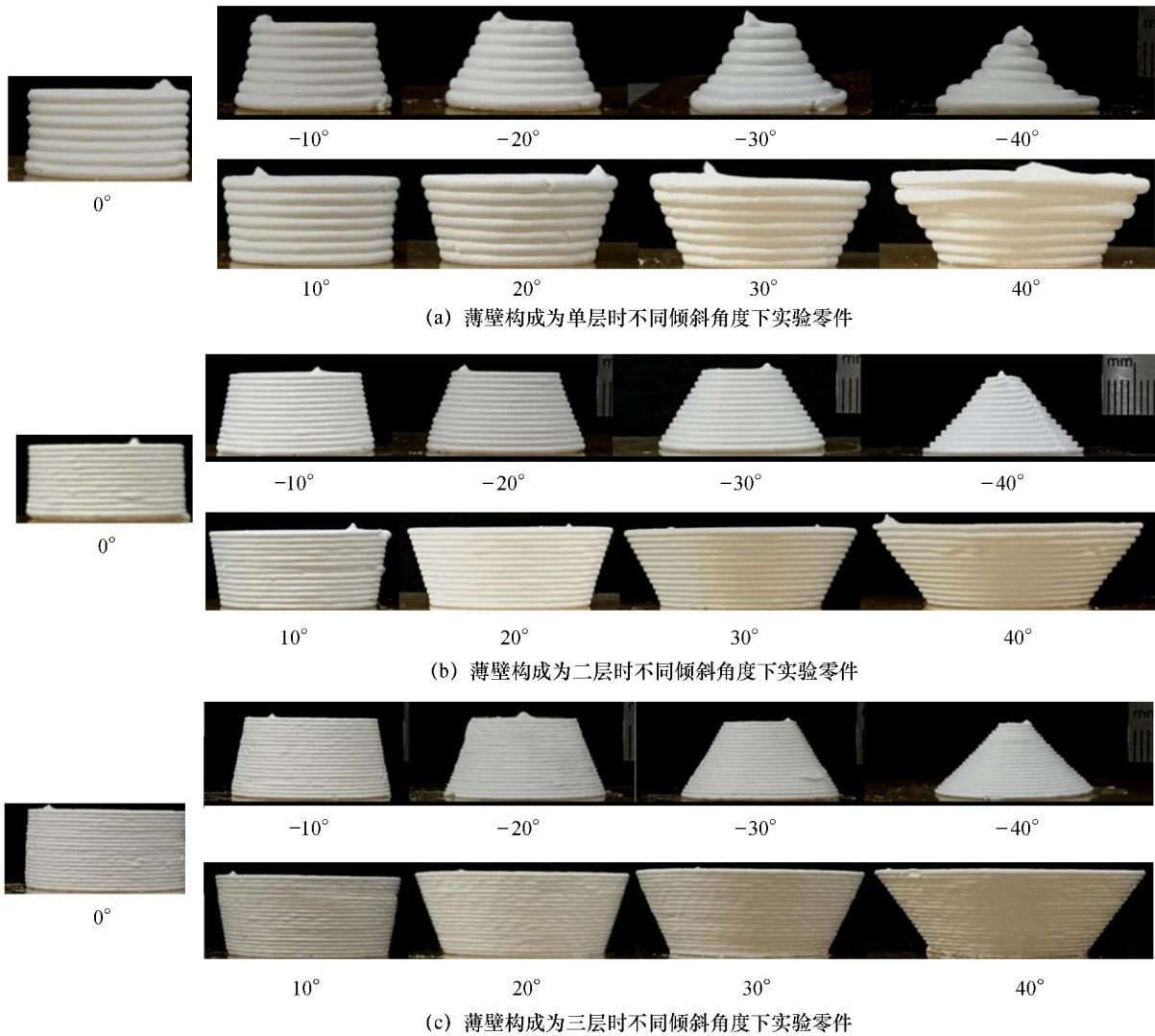


图 4 FEF 工艺制备的薄壁实验零件

Fig.4 Experimental thin-walled parts prepared with FEF process

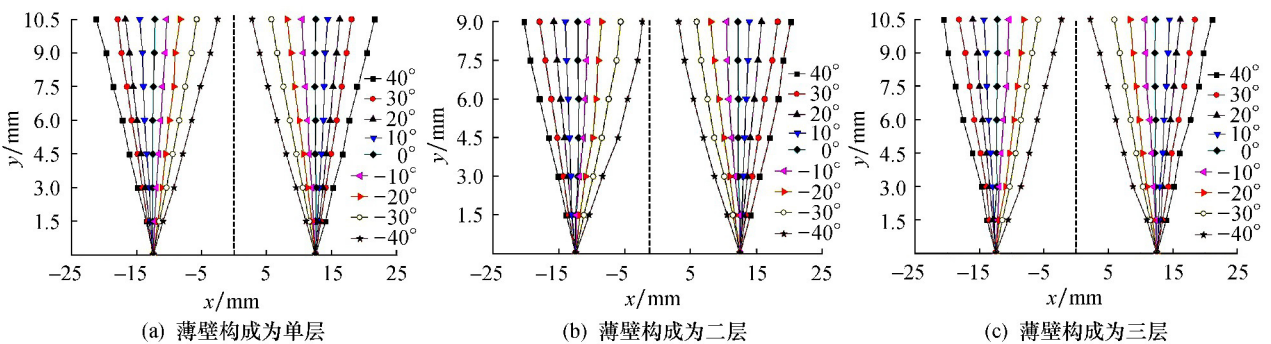


图 5 不同薄壁构成层数和倾斜角度下实验零件的外形轮廓尺寸

Fig.5 Outside contour dimension of experimental parts with different number of compositional layers and inclined angle of various thin walls

偏差较大 (0.5 ~ 1.5 mm), 而且偏差值波动较宽 (0.6 ~ 1.8 mm) (如图 6a 所示), 因此采用单层挤出体构成薄壁零件时, 如果零件的薄壁倾斜角度在  $-10^{\circ} \sim 20^{\circ}$  之外时, 不仅很难得到尺寸精确的零件,

而且还可能发生不同程度的变形。

薄壁构成为二层挤出体时, 零件外形轮廓明显更为平直, 尺寸精度更高, 尤其在  $-20^{\circ} \sim 10^{\circ}$  的薄壁倾斜角度, 零件的尺寸偏差可以控制在 0.2 mm 以

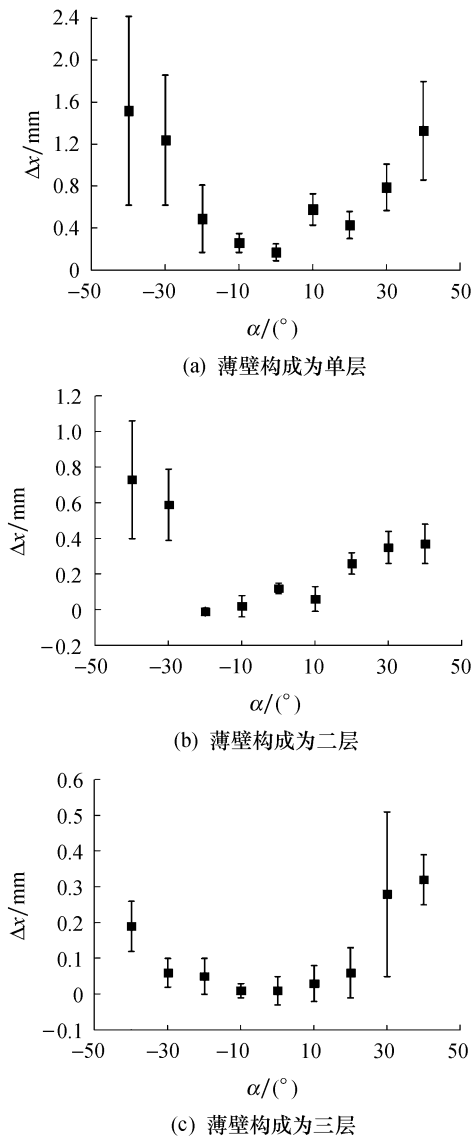


图 6 实验零件的实际轮廓尺寸与理论轮廓尺寸的偏差值

Fig.6 Deviation of actual contour dimension from theoretical contour dimension of experimental parts

内,偏差值波动范围不超过 0.15 mm.与薄壁构成为单层相比,零件的尺寸精度大大提高(单层薄壁构成时尺寸偏差及其波动值在此范围内最高为 0.5 mm和 0.6 mm).即使精度稍差的 20°、30°、40°的实验零件,其尺寸偏差及其波动值也不超过 0.4、0.2 mm,但是一30°~ -40°倾斜角度下的薄壁零件的精度就比较差,用 3D 打印工艺很难制作出精确的零件.

采用三层挤出体构成薄壁时,零件的成形质量进一步提高,尺寸和形状精度都有所改善.在 -30°~20°的薄壁倾斜角度,尺寸偏差及其波动值可以控制在 0.1、0.12 mm 以内,但是倾斜角度再增大后,零件的精度将大大降低,但即使倾斜角度达到

-40°~40°,尺寸偏差也只有 0.2、0.4 mm,因此薄壁构成增加到三层时大大改善了零件的成形精度.

对于 3D 打印工艺,除了形状和尺寸的精确度,零件的制作效率也是另一个需要关注的问题.在不同薄壁构成层数和倾斜角度下,各实验零件的 3D 打印制作时间见表 1.由于零件的底部直径和高度相同,因此当倾斜角度从 -40°变化到 40°时,零件的体积逐渐增大,需要更长的 3D 打印制作时间.然而,对制作时间影响最大的是薄壁构成层数,薄壁由一层、二层和三层挤出体构成时,对于倾斜角度为 0°的实验零件(零件形状实际上是圆筒),其制作时间分别是 3.6、12.3、21.7 min,因此虽然增加薄壁构成层数提高了精度,但是大大降低了零件制作效率.

表 1 不同薄壁构成层数和倾斜角度下实验零件的制作时间(min)

Tab.1 Manufacturing time of experimental parts with different number of compositional layers and inclination angles of thin wall

构成层数	倾斜角度								
	-40°	-30°	-20°	-10°	0°	10°	20°	30°	40°
单层	2.3	2.9	3.3	3.6	3.9	4.3	4.6	5.0	5.4
二层	7.6	9.5	11.0	12.3	13.6	14.8	16.1	17.6	19.4
三层	13.5	16.7	19.4	21.7	23.9	26.1	28.4	31.0	34.2

2.3 实验结果分析和应用实例

实验结果及其数据分析说明增加薄壁的挤出体构成层数可以明显提高薄壁件的成形倾斜角度.挤出冷冻 3D 打印技术采用分层堆积原理成形三维零件,零件的制作过程实际上是二维层片的重复加工,膏体由挤出口挤出后沿 CAD 模型切片后的轮廓线沉积为二维层片,层层叠加形成三维立体形状.由于膏体挤出后需要一段时间才能完成水-冰转换过程,因此挤出体不会立刻冻结,而是继续保持一定的柔性,虽然时间极短,但是对坯体成形影响较大,也是 FEF 工艺的特色和主要控制因素之一,对薄壁件的影响尤其明显.

单层构成薄壁时挤出口直径为 2.4 mm,分别为二层构成和三层构成时的 2 倍和 3 倍,因此单层构成薄壁时挤出丝的截面积约为二层构成和三层构成时的 4 倍和 9 倍,在挤出时挤出丝对下层的压力更大,而且需要更长的时间才能冻结.薄壁构成二层和三层时的挤出丝更细,对下层压力小,挤出体的冻结也更快.其次,挤出丝是一种具有一定粘度的膏体,当挤出口在以一定的速度移动时,挤出的膏体也对接触的材料造成一定的拉力,挤出丝越细,对相邻的挤出体拉力更小.另外,当薄壁结构为单层时,挤出

丝在沉积时,只有下层的支撑,而当薄壁结构为多层时,已沉积的挤出体还可以为同层相邻部分挤出丝的沉积提供支撑,结构更稳定.因此,薄壁构成层数越多,挤出体的挤出堆积过程越稳定,零件越不容易变形.

当薄壁的倾斜角度小时,挤出体下层和上层之间的接触面积大,下层对上层的支撑较大,不易变形.而随着倾斜角度的增大,挤出体下层对正在堆积的挤出丝的支撑力减小,而且由于挤出丝悬空部分也增大,对下层的剪切力也增大,因此膏体更容易变形.

虽然薄壁构成层数的增多有利于获得形状精确的零件,而且设计时可以采用更大倾斜角度零件结构,但是薄壁构成层数增多时,需采用更小直径的挤出口,当挤出速度和轮廓扫描速度不变的情况下,挤出体需要堆积的时间大大增加,因此零件构建时间大大增加,3D 打印的效率大大降低.而且,对于一定的膏体材料体系,当挤出口直径太小时,膏体的挤出过程对工艺波动更敏感,比如膏体中小气泡和少许不均匀以及挤出电机的脉冲进给过程,都会对膏体

从挤出口的挤出造成明显的影响.另外,当其他工艺条件不变,而挤出口直径减小时,挤出压力大大增加,需要更大功率的挤出电机.

综上所述,根据实验结果,在设定的实验条件下,对于一般的薄壁零件,薄壁构成层数可以采用二层,在无支撑的情况下,构建倾斜角度在  $-20^{\circ} \sim 20^{\circ}$  的零件,可以获得形状精度和尺寸精度较高的零件,而且制作效率较高;当零件要求更高的精度和倾斜角度更大的设计时,可以采用薄壁构成层数为三层的方案进行 3D 打印.

根据研究制订了典型的冷冻挤出 3D 打印工艺进行薄壁零件制作:材料为水基  $ZrO_2$  膏体 ( $ZrO_2$  粉末体积分数为 42%);薄壁厚度 2.4 mm;挤出口直径为 1.2 mm(薄壁构成层数为二层)或 0.8 mm(薄壁构成层数为三层);冷冻室温度为  $-10^{\circ}C$ ;膏体挤出速度 4 mm/s.图 7 为 3 种薄壁零件的 3D 打印效果,可见在单挤出头无支撑的情况下可以用 FEF 工艺直接制作出比较复杂的薄壁零件,薄壁构成层数较高时零件表面质量和成形精度更高.

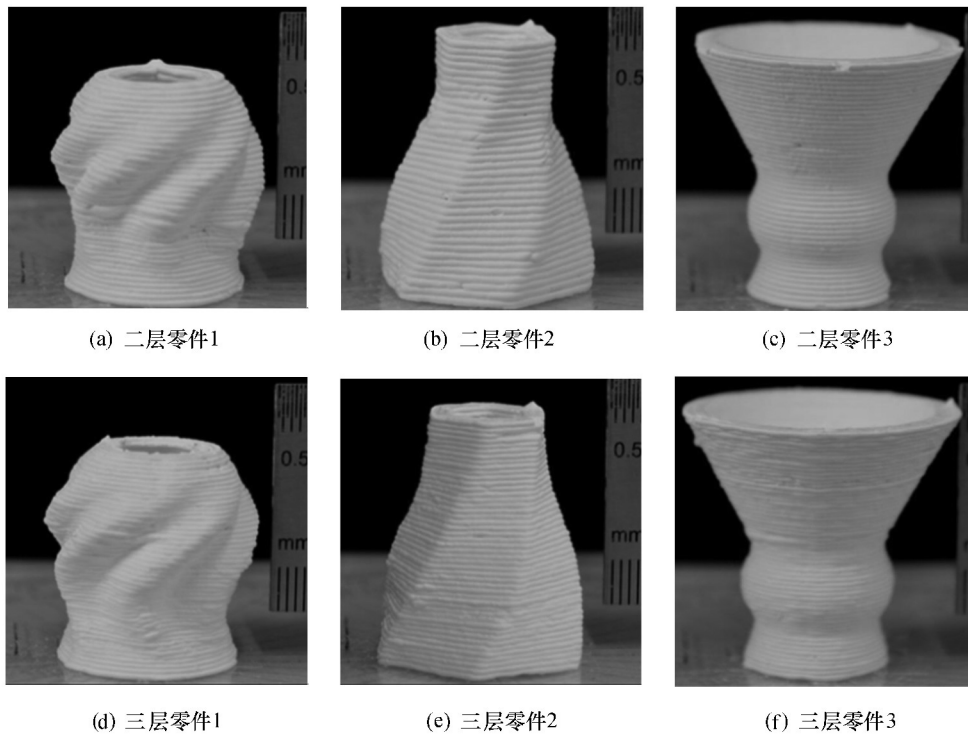


图 7 薄壁零件的 3D 打印效果

Fig.7 3-D printing effect of thin-walled parts

### 3 结论

采用挤出冷冻 3D 打印工艺制备薄壁陶瓷零件的工艺中,由于水—冰转换过程使得挤出体短时间保持一定的柔性,因此需要研究薄壁构成层数和倾

斜角度对零件成形性的影响.通过研究发现,当薄壁构成为单层挤出体时,零件的形状精度和尺寸精度随着倾斜角度的增大逐渐变差,零件的可成形倾斜角度在  $-10^{\circ} \sim 20^{\circ}$ ;当零件构成为多层挤出体时,零件的可成形倾斜角度和成形精度都得到很大的改

善,可以在无支撑的情况下精确制作出更复杂的薄壁零件,但是制作效率大幅降低.因此,当采用挤出冷冻 3D 打印工艺制作薄壁陶瓷零件时采用二层薄壁构成较合理,需要更高的精度可采用三层薄壁构成.

#### 参考文献:

- [1] AGARWALA M K, BANDYOPADHYAY A, WEEREN R V, *et al.* Fused deposition of ceramics: rapid fabrication of structural ceramic components [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1996, 75(11): 60-65.
- [2] LI K, ZHAO Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension [J]. *Ceramics International*, 2016, 43(6): 4761-4767.
- [3] TANG H H, CHIU M L, YEN H C. Slurry-based selective laser sintering of polymer-coated ceramic powders to fabricate high strength alumina parts [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(8): 1383-1388.
- [4] WANG J, SHAW L L, CAMERON T B. Solid freeform fabrication of permanent dental restorations via slurry micro-extrusion [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(1): 346-349.
- [5] BRUNELLO G, SIVOLELLA S, MENEGHELLO R, *et al.* Powder-based 3D printing for bone tissue engineering [J]. *Bio-technology Advances*, 2016, 34(5): 740-753.
- [6] MING C L. Freeze-form extrusion fabrication of ceramic parts [J]. *Virtual & Physical Prototyping*, 2006, 1(2): 93-100.
- [7] HUANG T, MASON M S, ZHAO X, *et al.* Aqueous-based freeze-form extrusion fabrication of alumina components [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2009, 15(2): 88-95.
- [8] MING C L, GARCIA D A. Development of freeze-form extrusion fabrication with use of sacrificial material [J]. *Journal of Manufacturing Science & Engineering*, 2013, 136(6): 326-345.
- [9] DOIPHODE N D, HUANG T, LEU M C, *et al.* Freeze extrusion fabrication of 13-93 bioactive glass scaffolds for bone repair [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2011, 22(3): 515-523.
- [10] MING C L, DEUSER B K, TANG L, *et al.* Freeze-form extrusion fabrication of functionally graded materials [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2012, 61(1): 223-226.
- [11] LIU Hongjun, MING C L. Liquid phase migration in extrusion of aqueous alumina paste for freeze-form extrusion fabrication [J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2009, 23(6/7): 1861-1866.
- [12] LIU H, LIU J, MING C L, *et al.* Factors influencing paste extrusion pressure and liquid content of extrudate in freeze-form extrusion fabrication [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67(1/2/3/4): 899-906.
- [13] 刘洪军, 郝国晖, 刘川. 扫描速度对 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷膏体 3D 打印精度的影响 [J]. *兰州理工大学学报*, 2017, 43(4): 7-11.
- [14] 闫存富, 李淑娟, 杨磊鹏. 陶瓷材料零件低温挤压成型工艺挤出过程研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(11): 3074-3077.