



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107021771 B

(45) 授权公告日 2021.01.19

(21) 申请号 201710284229.6

C04B 41/85 (2006.01)

(22) 申请日 2017.04.26

B33Y 70/10 (2020.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B33Y 80/00 (2015.01)

申请公布号 CN 107021771 A

B33Y 50/00 (2015.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

(43) 申请公布日 2017.08.08

(56) 对比文件

(73) 专利权人 西安交通大学

CN 106079030 A, 2016.11.09

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

CN 104149337 A, 2014.11.19

CN 105732007 A, 2016.07.06

(72) 发明人 李涤尘 杨强 鲁中良 夏园林

CN 103980594 A, 2014.08.13

CN 1793033 A, 2006.06.28

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司

CN 105665697 A, 2016.06.15

DE 10158233 A1, 2003.03.13

公司 61200

代理人 陆万寿

审查员 唐道梅

(51) Int. Cl.

C04B 35/80 (2006.01)

C04B 35/057 (2006.01)

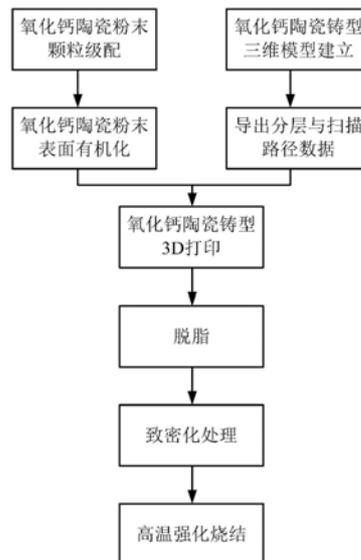
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,该方法通过对颗粒级配后的氧化钙陶瓷粉末进行有机化处理,再加入适量的烧结助剂和增强短纤维混合均匀制成3D打印用氧化钙基陶瓷粉末;然后利用光固化粘接剂与有机化处理后的氧化钙基陶瓷粉末进行3D打印,实现氧化钙基陶瓷铸型素坯的成形;再对氧化钙基陶瓷铸型进行脱脂、反应熔渗以及高温强化烧结,最终得到高强度的氧化钙基陶瓷铸型,并对制备的陶瓷铸型进行表面防水化处理。本方法提高了氧化钙基陶瓷铸型的抗水化性;本发明制得的氧化钙基陶瓷铸型具有优良的高温综合性能,可满足更高温度合金和高温化学性质活泼金属的铸造要求,且型芯易于脱除。



1. 一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,将40 μm 、20 μm 和5 μm 的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配和表面有机化处理;

步骤二,将有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体、矿化剂粉体和增强短纤维均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体;矿化剂为纳米ZrO₂、纳米MgO和纳米Y₂O₃中的一种或者三种的混合物,其加入量为氧化钙粉体质量的2%~5%,增强短纤维为ZrO₂纤维,其长度为0.5mm~2mm,其加入量为氧化钙粉体质量的2%~5%;

步骤三,建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

步骤四,将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,并利用步骤二制备的陶瓷粉末进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素坯;3D打印工艺为基于粉床的树脂基粘接剂3D打印工艺,其粘接剂为光敏树脂基粘接剂,光敏树脂基粘接剂中含有80%的光敏树脂,10%的乙醇,5%的光引发剂,5%的着色剂;

步骤五,对氧化钙基陶瓷铸型素坯进行真空脱脂处理;

步骤六,对脱脂的氧化钙基陶瓷铸型进行真空反应熔渗强化处理;

步骤七,对熔渗强化后的氧化钙基铸型坯体在大气中进行高温强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型;

步骤八,对氧化钙基陶瓷铸型进行表面防水化处理;

步骤一中,表面有机化处理是选用Kh50硅烷偶联剂为原料,在氧化钙陶瓷粉末表面生成一层有机膜,具体方法如下:

第一步,将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

第二步,按3:1的质量比将已完成颗粒级配的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

第三步,将混合浆料在室温下静置3~5h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末。

2. 根据权利要求1所述的一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,所述步骤一中,氧化钙陶瓷粉末的粒度为2 μm ~40 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,所述步骤五中,真空脱脂是将氧化钙陶瓷铸型置于真空脱脂炉中,加热至1200 $^{\circ}\text{C}$,保温3h,进行脱脂预烧结。

4. 根据权利要求1所述的一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,所述步骤六中,真空反应熔渗是将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属钙颗粒或者金属镁颗粒置于真空熔渗装置中,加热至熔渗金属熔点温度,保温熔渗2h。

5. 根据权利要求1所述的一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,所述步骤七中,高温强化烧结是将熔渗后的氧化钙陶瓷铸型置于大气烧结炉中加热至1500 $^{\circ}\text{C}$ ~1600 $^{\circ}\text{C}$,保温3h,进行强化烧结。

6. 根据权利要求1所述的一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,其特征在于,所述步骤八中,对氧化钙基陶瓷铸型表面进行防水处理方法为:将步骤七中制备的氧化钙基陶瓷铸型置于200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸

钙层。

一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于快速精密铸造技术领域,具体涉及一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法。

背景技术

[0002] 目前,在国内外广泛使用的用于近净成形精密铸造的陶瓷铸型主要有氧化硅基和氧化铝基两种。氧化硅基陶瓷使用温度为1520℃~1560℃,在1500℃~1550℃的浇注条件下,成品率较高,但当使用温度大于1550℃时,高温性能极差,因此氧化硅基陶瓷不适用于更高温度的高温合金浇注条件;氧化铝基陶瓷具有高的耐火度、化学稳定性好、良好的热稳定性、抗蠕变性能好、无晶型转变等优点,其使用温度大于1550℃,最高可达1850℃。虽然氧化铝基陶瓷铸型相比氧化硅基陶瓷铸型具有一些优良的性能,但是氧化铝基陶瓷铸型的脱芯非常困难,通常会带来40%的废品率,这也是长期以来一直阻碍其广泛应用的主要原因。

[0003] 氧化钙熔点为2572℃,沸点为2850℃,且高温下饱和蒸汽压比其他碱性氧化物低。因此,氧化钙可承受很高的使用温度;化学热稳定性好,在高温下不与钛等金属反应,可以提高叶片的表面质量;氧化钙陶瓷热膨胀系数与高温合金相近,金属液凝固时能与金属同步收缩,能避免由于应力引起的热胀裂,且其抗蠕变性能好,具有可以满足新一代超高温合金叶片的铸造使用要求;氧化钙基陶瓷型芯易于脱除,避免了脱芯对叶片的腐蚀,降低了脱芯难度和成本;氧化钙原料易于获取且价格低廉。因此,氧化钙是一种制造空心叶片陶瓷铸型的理想材料。但是氧化钙基陶瓷铸型的制备无论是材料设计还是制造工艺都比较复杂,且氧化钙容易吸潮水化,也加大了氧化钙基陶瓷铸型的制造难度。因此,制造出具有良好综合性能、制造精度以及具有良好抗水化性的氧化钙基陶瓷铸型具有重大意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述不足,提供一种基于3D打印技术的氧化钙基陶瓷铸型制造方法,基于粉床和非水基粘接剂的3D打印技术,可一次成形制造型芯、型壳一体化氧化钙陶瓷铸型,具有良好综合性能、制造精度和抗水化性。

[0005] 为了达到上述目的,本发明包括以下步骤:

[0006] 步骤一,将40 μm 、20 μm 和5 μm 的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配和表面有机化处理;

[0007] 步骤二,将有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体、矿化剂粉体和增强短纤维均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体;

[0008] 步骤三,建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

[0009] 步骤四,将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,并利用步骤二制备的陶瓷粉末进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素胚;

[0010] 步骤五,对氧化钙基陶瓷铸型素胚进行真空脱脂处理;

[0011] 步骤六,对脱脂的氧化钙基陶瓷铸型进行真空反应熔渗强化处理;

[0012] 步骤七,对熔渗强化后的氧化钙基铸型坯体在大气中进行高温强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型。

[0013] 步骤八,对氧化钙基陶瓷铸型进行表面防水化处理。

[0014] 所述步骤一中,氧化钙陶瓷粉末的粒度为 $2\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。

[0015] 所述步骤一中,表面有机化处理是选用Kh50硅烷偶联剂为原料,在氧化钙陶瓷粉末表面生成一层有机膜,具体方法如下:

[0016] 第一步,将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

[0017] 第二步,按3:1的质量比将已完成颗粒级配的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

[0018] 第三步,将混合浆料在室温下静置3~5h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末。

[0019] 所述步骤二中,矿化剂为纳米 ZrO_2 、纳米 MgO 和纳米 Y_2O_3 中的一种或者三种的混合物,其加入量为氧化钙粉体质量的2%~5%;

[0020] 所述步骤二中,增强短纤维为 ZrO_2 纤维,其长度为0.5mm~2mm,其加入量为氧化钙粉体质量的2%~5%;

[0021] 所述步骤四中,3D打印工艺为基于粉床的树脂基粘接剂3D打印工艺,其粘接剂为光敏树脂基粘接剂,光敏树脂基粘接剂中含有80%的光敏树脂,10%的乙醇,5%的光引发剂,5%的着色剂。

[0022] 所述步骤五中,真空脱脂是将氧化钙陶瓷铸型置于真空脱脂炉中,加热至 1200°C ,保温3h,进行脱脂预烧结。

[0023] 所述步骤六中,真空反应熔渗是将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属钙颗粒或者金属镁颗粒置于真空熔渗装置中,加热至熔渗金属熔点温度,保温熔渗2h。

[0024] 所述步骤七中,高温强化烧结是将熔渗后的氧化钙陶瓷铸型置于大气烧结炉中加热至 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$,保温3h,进行强化烧结。

[0025] 所述步骤八中,对氧化钙基陶瓷铸型表面进行防水处理方法为:将步骤七中制备的氧化钙基陶瓷铸型置于 $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸钙层。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0027] 1、基于粉床粘接成型的3DP工艺可以快速制造结构复杂的铸型,尤其是铸型的型芯、型壳一次成形,能够避免传统熔模铸造过程中组模造成的偏芯、穿孔等缺陷有利于保证铸件的尺寸精度;

[0028] 2、氧化钙基陶瓷铸型的制造面临的最大困难就是氧化钙的水化问题,本发明中采用的3D打印工艺采用了树脂基粘接剂,且制造过程在真空干燥环境中进行,使得氧化钙不与水产生接触,能够有效避免氧化钙的水化;其次,本发明通过添加适量的矿化剂如氧化锆、氧化钇等,既可以促进氧化钙基陶瓷铸型的烧结,又能够提高铸型烧结后的抗水化性;

[0029] 3、本发明制备出的氧化钙基陶瓷铸型可以有效解决氧化铝基陶瓷铸型脱芯难、废品率高的技术难题,可大大提高制造成品率,并且使用温度高,高温性能好,可满足更高温度的精密铸造。

附图说明

[0030] 图1为本发明的流程图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明。

[0032] 实施例1:

[0033] 1) 选取 $40\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配并混合均匀;

[0034] 2) 将上述混合均匀的粉末进行表面有机化处理,具体操作为:

[0035] (1) 将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

[0036] (2) 按3:1的质量比将颗粒级配后的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

[0037] (3) 将混合浆料在室温下静置3~5h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末;

[0038] 3) 向有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体中加入5%质量分数的纳米 ZrO_2 矿化剂粉体和5%质量分数的 $0.5\text{mm}\sim 2\text{mm}$ 的 ZrO_2 短纤维,并将其均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体;

[0039] 3) 建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

[0040] 4) 将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素胚;

[0041] 5) 对氧化钙基陶瓷素胚在真空脱脂炉中加热至 1200°C ,保温3h,进行脱脂预烧结;

[0042] 6) 将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属镁颗粒按1:2的质量置于真空熔渗装置中,加热至 650°C ,保温熔渗2h;;

[0043] 7) 对熔渗强化后的氧化钙基铸型坯体置于大气烧结炉中,加热至 1550°C ,保温3h,进行高温强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型;

[0044] 8) 将上述过程制备得到的氧化钙基陶瓷铸型置于 200°C 的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸钙层。

[0045] 实施例2:

[0046] 步骤一,将 $40\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配和表面有机化处理,表面有机化处理是选用Kh50硅烷偶联剂为原料;

[0047] 步骤二,将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

[0048] 步骤三,按3:1的质量比将已完成颗粒级配的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

[0049] 步骤四,将混合浆料在室温下静置3h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末;

[0050] 步骤五,将有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体、矿化剂粉体和增强短纤维均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体,矿化剂为纳米 MgO ,其加入量为氧化钙粉体质量的2%,

增强短纤维为ZrO₂纤维,其长度为0.5mm,其加入量为氧化钙粉体质量的2%;

[0051] 步骤六,建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

[0052] 步骤七,将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,并利用步骤二制备的陶瓷粉末进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素胚,3D打印工艺为基于粉床的树脂基粘接剂3D打印工艺,其粘接剂为光敏树脂基粘接剂,光敏树脂基粘接剂中含有80%的光敏树脂,10%的乙醇,5%的光引发剂,5%的着色剂;

[0053] 步骤八,将氧化钙陶瓷铸型置于真空脱脂炉中,加热至1200℃,保温3h,进行脱脂预烧结;

[0054] 步骤九,将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属钙颗粒置于真空熔渗装置中,加热至850℃,保温熔渗2h,完成对脱脂的氧化钙基陶瓷铸型进行真空反应熔渗强化处理;

[0055] 步骤十,高温强化烧结是将熔渗后的氧化钙陶瓷铸型置于大气烧结炉中加热至1500℃,保温3h,进行强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型;

[0056] 步骤十一,将上述步骤制备得到的氧化钙基陶瓷铸型置于300℃的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸钙层。

[0057] 实施例3:

[0058] 步骤一,将40μm、20μm和5μm的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配和表面有机化处理,表面有机化处理是选用Kh50硅烷偶联剂为原料;

[0059] 步骤二,将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

[0060] 步骤三,按3:1的质量比将已完成颗粒级配的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

[0061] 步骤四,将混合浆料在室温下静置5h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末;

[0062] 步骤五,将有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体、矿化剂粉体和增强短纤维均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体,矿化剂为纳米Y₂O₃,其加入量为氧化钙粉体质量的5%,增强短纤维为ZrO₂纤维,其长度为2mm,其加入量为氧化钙粉体质量的5%;

[0063] 步骤六,建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

[0064] 步骤七,将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,并利用步骤二制备的陶瓷粉末进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素胚,3D打印工艺为基于粉床的树脂基粘接剂3D打印工艺,其粘接剂为光敏树脂基粘接剂,光敏树脂基粘接剂中含有80%的光敏树脂,10%的乙醇,5%的光引发剂,5%的着色剂;

[0065] 步骤八,将氧化钙陶瓷铸型置于真空脱脂炉中,加热至1200℃,保温3h,进行脱脂预烧结;

[0066] 步骤九,将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属钙颗粒置于真空熔渗装置中,加热至850℃,保温熔渗2h,完成对脱脂的氧化钙基陶瓷铸型进行真空反应熔渗强化处理;

[0067] 步骤十,高温强化烧结是将熔渗后的氧化钙陶瓷铸型置于大气烧结炉中加热至1600℃,保温3h,进行强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型;

[0068] 步骤十一,将上述步骤制备得到的氧化钙基陶瓷铸型置于150℃的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸钙层。

[0069] 实施例4:

[0070] 步骤一,将40 μm 、20 μm 和5 μm 的氧化钙陶瓷粉末按照50:35:15的质量比进行颗粒级配和表面有机化处理,表面有机化处理是选用Kh50硅烷偶联剂为原料;

[0071] 步骤二,将硅烷偶联剂与无水乙醇均匀混合,配制成有机化溶液,有机化溶液中硅烷偶联剂的质量分数为5%,无水乙醇的质量分数为95%;

[0072] 步骤三,按3:1的质量比将已完成颗粒级配的氧化钙粉末与有机化溶液充分均匀混合,制得混合浆料;

[0073] 步骤四,将混合浆料在室温下静置4h,再将置于真空干燥箱内,粉末完全干燥后得到表面有机化处理的氧化钙陶瓷粉末;

[0074] 步骤五,将有机化处理后的氧化钙陶瓷粉体、矿化剂粉体和增强短纤维均匀混合,得到3D打印用的氧化钙基陶瓷粉体,矿化剂为纳米ZrO₂、纳米MgO和纳米Y₂O₃三种的混合物,其混合比例为质量比等于1:1:1,其加入量为氧化钙粉体质量的3%,增强短纤维为ZrO₂纤维,其长度为1.2mm,其加入量为氧化钙粉体质量的4%;

[0075] 步骤六,建立氧化钙基陶瓷铸型的三维CAD模型并建立分层和扫描路径的数据;

[0076] 步骤七,将氧化钙基陶瓷铸型的制作数据导入3D打印机,并利用步骤二制备的陶瓷粉末进行3D打印成形,得到氧化钙基陶瓷铸型素胚,3D打印工艺为基于粉床的树脂基粘接剂3D打印工艺,其粘接剂为光敏树脂基粘接剂,光敏树脂基粘接剂中含有80%的光敏树脂,10%的乙醇,5%的光引发剂,5%的着色剂;

[0077] 步骤八,将氧化钙陶瓷铸型置于真空脱脂炉中,加热至1200 $^{\circ}\text{C}$,保温3h,进行脱脂预烧结;

[0078] 步骤九,将脱脂后的氧化钙陶瓷铸型与金属镁颗粒置于真空熔渗装置中,加热至650 $^{\circ}\text{C}$,保温熔渗2h,完成对脱脂的氧化钙基陶瓷铸型进行真空反应熔渗强化处理;

[0079] 步骤十,高温强化烧结是将熔渗后的氧化钙陶瓷铸型置于大气烧结炉中加热至1550 $^{\circ}\text{C}$,保温3h,进行强化烧结,制得高强度的氧化钙基陶瓷铸型;

[0080] 步骤十一,将上述步骤制备得到的氧化钙基陶瓷铸型置于180 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳气氛箱中,在铸型表面原位生成致密的碳酸钙层。

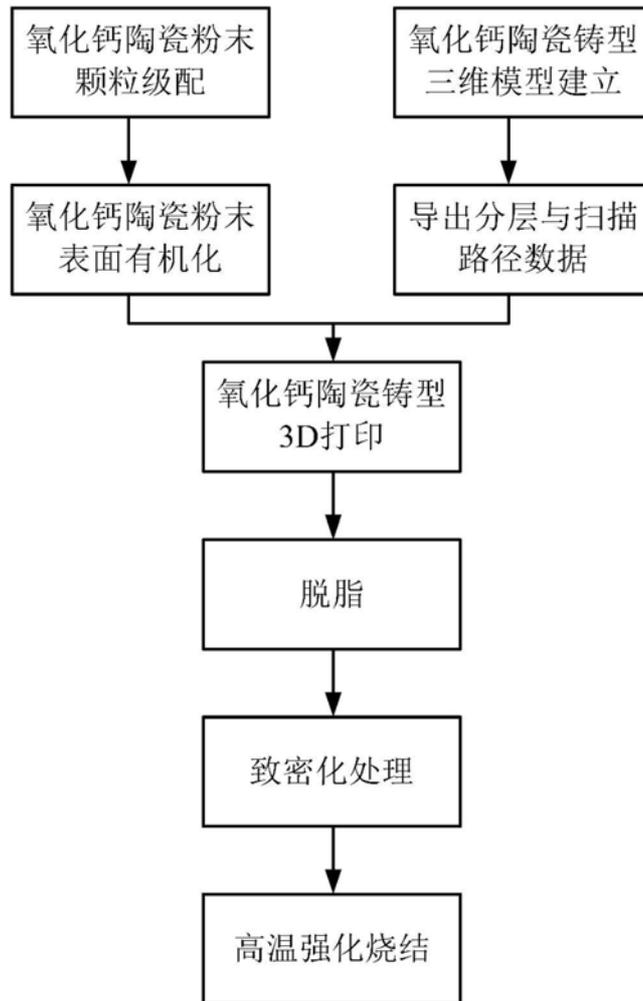


图1