

烧结升温速率对微挤出 3D 打印水溶性氧化钙陶瓷型芯性能的影响

胡柏林^{1, 2}, 穆英朋^{1, 2}, 刘富初^{1, 2, 3}, 王 妙^{1, 2},
徐永坤¹, 刘 浩^{1, 2}, 韩光超^{1, 2}, 樊自田³

(1. 中国地质大学(武汉)机械与电子信息学院, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学深圳研究院, 广东深圳 518057;
3. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

作者简介:

胡柏林(2001-), 男, 硕士生, 主要研究方向为水溶性陶瓷型芯增材制造。

E-mail: 1379674300@qq.com

通信作者:

刘富初, 男, 工学博士/博士后, 副教授。E-mail: liufuchu@cug.edu.cn

中图分类号: TG241;
TH164

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)03-0279-09

基金项目:

广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金面上项目(No.2024A1515013258); 中央引导地方科技发展资金自由探索类基础研究项目(No.2021Szvup158); 2023年度湖北省农业农村领域科技计划项目(No.2023BBB096); 武汉市知识创新专项-基础研究项目(No.2022020801010196); 深圳市基础研究重点项目(No.JCYJ20220818102601004); 国家自然科学基金项目(No.52375395); 中国地质大学(武汉)教学实验室开放基金项目(No.SKJ2023125和No.SKJ2024121); 中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费资助项目(No.2024XLB25和No.2024XLB26); 国家级大学生创新创业训练计划项目(No.202410491047, No.202410491048, No.202410491058, No.S202410491017, No.S202410491102, No.X202410491055)。

收稿日期:

2024-11-29 收到初稿,

2025-01-06 收到修订稿。

摘要: 以碳酸钙粉末为基体材料, 聚乙二醇水溶液为粘结剂制备陶瓷浆料, 采用微挤出3D打印技术制备细长陶瓷型芯坯体, 再经分步式烧结工艺获得铸造用水溶性氧化钙陶瓷型芯。采用空气烧结, 工业氧化铝粉末半埋和全埋烧结方法, 研究了不同烧结升温速率对细长氧化钙陶瓷型芯形貌、烧结变形量、线性收缩率、弯曲强度和水溶速率等性能的影响规律及其机理。结果表明, 工业氧化铝粉末全埋烧结方法可有效防止细长氧化钙陶瓷型芯的变形, 并可同时提高陶瓷型芯的弯曲强度与水溶速率, 降低收缩率。升温速率对细长氧化钙陶瓷型芯变形和裂纹具有较大影响, 高升温速率下细长陶瓷型芯沿打印轨迹产生裂纹并具有较大的弯曲变形。当采用工业氧化铝全埋烧结方法, 烧结温度为1 300 ℃, 升温速率2 ℃/min、保温时间为2 h时, 烧结后的细长氧化钙陶瓷型芯没有裂纹, 烧结变形量仅为0.11 mm, 线性收缩率为10.67%, 弯曲强度为4.96 MPa, 水溶速率为4.4 g/(s·m²), 具有较好的综合性能。

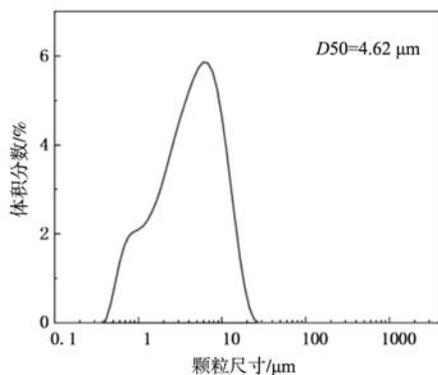
关键词: 氧化钙陶瓷型芯; 微挤出3D打印; 烧结升温速率; 烧结变形; 快速铸造

在航空、航天、高铁和汽车领域, 关键零部件的结构向复杂化、空心薄壁化、精密化和整体化方向发展^[1-2]。这类零部件目前通过熔模铸造工艺成形, 需要采用预制的陶瓷型芯来铸造成形复杂内腔结构^[3]。传统的陶瓷型芯制备工艺需要借助模具成形, 生产周期长, 无法满足不断缩短的产品更新周期和产品改型需求^[4]。近年来, 快速发展的3D打印技术为解决制备内部结构复杂陶瓷型芯提供了一种新的方法^[4-5]。其中微挤出3D打印成形技术设备简单, 成本低, 材料适应性广, 在铸造用陶瓷型芯的制备上具有较大的优势^[4-6]。

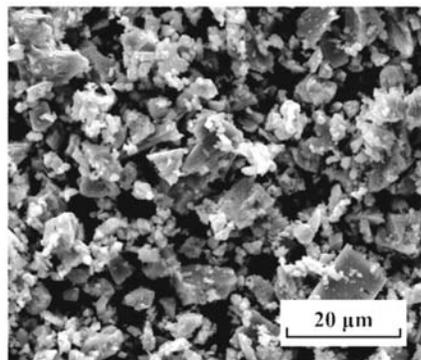
按照基体材料的不同, 陶瓷型芯分为SiO₂陶瓷型芯^[6-7]、Al₂O₃陶瓷型芯^[8-10]、MgO陶瓷型芯^[11-12]和CaO陶瓷型芯^[13-15]。其中CaO陶瓷型芯熔点高, 热力学稳定性好并且铸后容易水溶去除, 是铸造中一种理想的陶瓷型芯材料^[13-16]。然而, 3D打印CaO陶瓷型芯是通过逐丝和逐层堆积的方式成形^[15-17], 相邻丝与相邻层之间会出现结合力不足的现象, 在烧结过程中容易产生分层、裂纹和变形^[18]。这限制了复杂CaO陶瓷型芯3D打印技术的广泛应用。

埋粉烧结方法为抑制陶瓷烧结开裂变形提供了一种有效的手段。Li等使用不同粒径的氧化铝对光固化3D打印的氧化铝坯体进行掩埋烧结, 结果表明, 当埋烧粉末粒径为1 mm时, 陶瓷在X和Y方向收缩降低, 弯曲强度达到25.8 MPa, 埋粉粉末烧结过程中支撑坯体, 并且光敏树脂的挥发补偿了环境中的蒸气压, 抑制了陶瓷的烧结变形^[19]。Kong等将氧化铝陶瓷型芯坯体掩埋在氧化硅粉末中烧结, 1 300 ℃埋粉烧结后, 层间结合力得到了改善, 型芯几乎没有裂纹产生, 变形问题有所改善^[20]。但是目前在埋粉烧结方法下烧结工艺的研究较少, 尤其是升温速率, 会对型芯烧结变形产生较大的影响。

本文以碳酸钙粉末为基体材料，聚乙二醇水溶液为粘结剂制备陶瓷浆料，通过微挤出3D打印技术制备陶瓷型芯坯体。采用空气烧结，工业氧化铝粉末半埋和全埋烧结方法，研究了升温速率对细长CaO陶瓷型芯形貌、烧结变形量、弯曲强度和水溶速率等性能的影响规律，确定了优化的水溶性CaO陶瓷型芯烧结策略，分析了细长CaO陶瓷型芯在烧结过程中的变形机制，制备出低收缩和低变形的细长水溶性CaO陶瓷型芯。



(a) 粒径分布



(b) 微观形貌

图1 碳酸钙粉末特性

Fig. 1 Properties of calcium carbonate powder

1.2 陶瓷型芯的制备

陶瓷型芯样品的制备过程主要包括陶瓷浆料制备，微挤出3D打印工艺和热处理工艺（干燥和烧结），其工艺流程图如图2所示。

称取147.34 g的CaCO₃粉末添加至48.88 g的PEG溶液中混合，并加入1 g的有机硅消泡剂，手动搅拌直至初步分散。为得到均匀分散的浆料，将混合后的浆料转移至行星式球磨机（QM-QX）中，在300 r/min的速度下进行9 h的球磨处理。

1 材料与方法

1.1 原材料

本研究中使用1 250目CaCO₃粉末（ $D_{50}=4.62 \mu\text{m}$ ）作为基体材料，颗粒的粒径及微观形貌如图1所示。以去离子水为溶剂配置质量分数为30%的聚乙二醇（PEG， $M_w=4\ 000 \text{ g/mol}$ ）溶液作为粘结剂，使用有机硅消泡剂（BYK-066N）以去除陶瓷浆料中的气泡。

将球磨后的陶瓷浆料注入实验室自主研发的微挤出3D打印装置的挤出料筒中，安装合适针头并装载至打印机，使用Simplify 3D软件设置打印参数，内部采用45°填充方向，参数如下：针头内径为0.41 mm、层高/内径比值为0.75，打印速度为29.87 mm/s，填充率为100%，外壳层数2层，封顶封底层数各1层。启动程序后，步进电机控制料筒在X和Y轴移动，首层打印完成后Z轴下降，浆料逐层沉积于成形平台，最终完成三维陶瓷型芯坯体的打印。制备出的细长陶瓷坯体尺寸

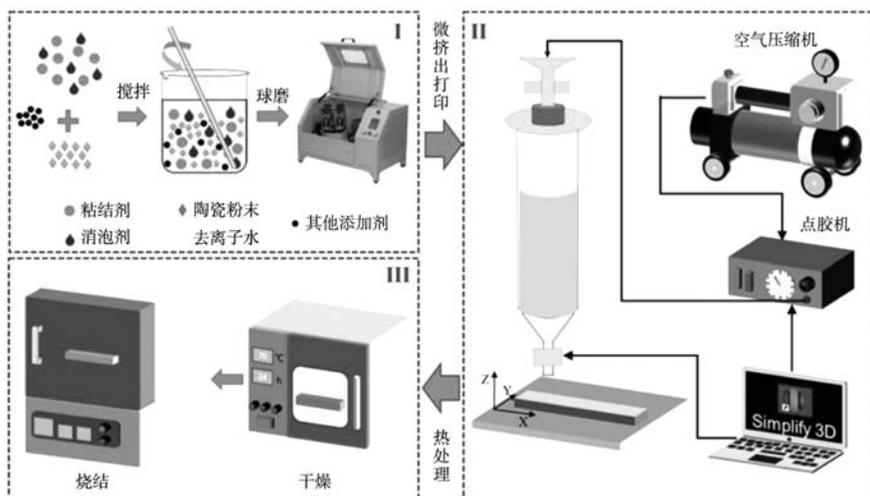


图2 陶瓷型芯成形工艺流程图

Fig. 2 Process flow chart of forming ceramic core sample

长、宽、高分别为120 mm、6 mm、2 mm，陶瓷坯体在室温下自硬，再移至设定温度为70 °C的干燥箱（DZF-6030）中干燥24 h。干燥完成后，将坯体置于高温烧结炉（YMG1600-40）内进行烧结。烧结结束后，待其自然冷却至室温，最终获得细长CaO陶瓷型芯。

1.3 烧结工艺方案

烧结是陶瓷型芯制备过程中的关键步骤，其目的在于通过高温加热使颗粒间结合力增强，降低气孔率，从而提高陶瓷型芯的致密度和力学性能^[21-22]。

本研究选用了三种烧结方法：空气烧结^[23]、半埋烧结^[24]和全埋烧结^[25]，其中埋粉烧结的粉末使用200目白刚玉。空气烧结是将陶瓷型芯直接放置在烧结炉中进行加热，此方法简便但可能导致陶瓷型芯氧化和变形。半埋烧结则是将陶瓷型芯部分埋入粉末中，利用粉末的缓冲作用减少热应力，降低裂纹产生的风险。全埋烧结则是将整个陶瓷型芯埋入粉末中，以实现更均匀地热传导和更有效地热应力控制。三种烧结方法如图3所示。

根据热重分析测试，其TG-DSC结果如图4所示，坯体在200 °C和750 °C时分别有质量损失，200 °C下主

要是水分子和PEG分子的烧失引起，750 °C下主要是碳酸钙高温发生了分解。因此，在烧结过程中，分别在这两个温度点进行保温，以分步式烧结过程进行高温烧结。

陶瓷型芯坯体不同升温速率的烧结曲线如图5所示。对干燥后的陶瓷坯体从室温分别使用2 °C/min、4 °C/min、6 °C/min和8 °C/min的升温速率分别进行空气烧结、半埋烧结和全埋烧结，其中最终烧结温度为1 300 °C，保温时间为2 h。

1.4 性能表征

图6为自制两点支撑量具三维模型及测量示意图。高温烧结变形量（ ΔH ）通过自制的两点支撑量具测量得到，计算为烧结前后陶瓷型芯最低点相对于量具底部的高度差（ H_1-H_2 ），其中 H_1 为烧结前的高度， H_2 为烧结后的高度。为确保测量精度，本研究采用固定支架和测量标尺控制相机与物体的距离和角度一致性，所有拍摄均在标准化条件下进行，以维持相机与物体表面的夹角在规定范围内，试验中对不同拍摄距离和角度进行多次校准，以最小化误差，从而降低拍照角度和距离对测量结果的潜在影响。

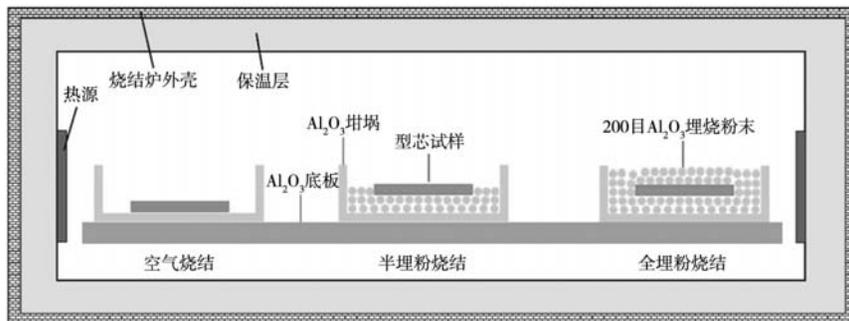


图3 CaO陶瓷型芯不同烧结方法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of different sintering methods for CaO ceramic cores

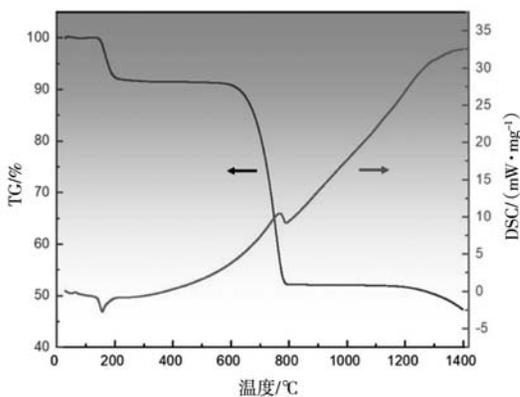


图4 CaO陶瓷型芯坯体热重分析TG-DSC曲线

Fig. 4 TG-DSC curves for thermogravimetric analysis of CaO ceramic core green body

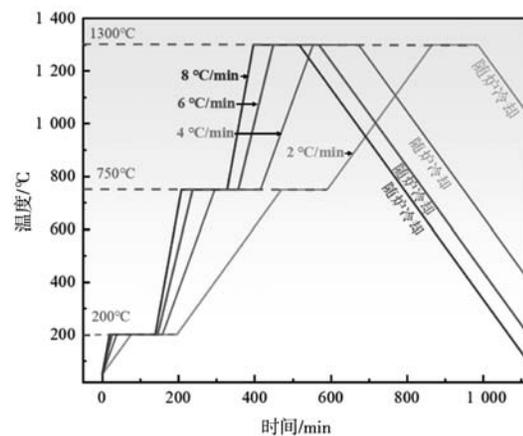
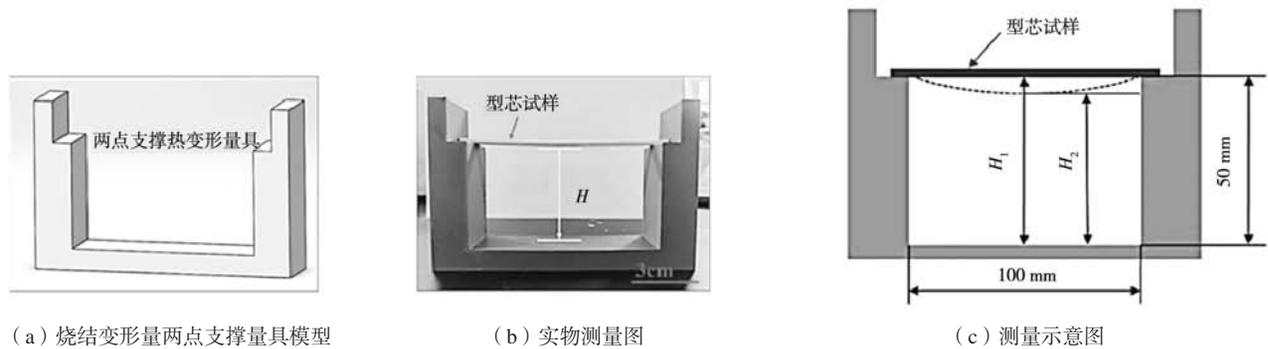


图5 不同升温速率烧结曲线

Fig. 5 Sintering curves with different heating rates



(a) 烧结变形量两点支撑量具模型

(b) 实物测量图

(c) 测量示意图

图6 烧结变形量两点支撑量具模型及测量图

Fig. 6 Sintering deformation of two-point support gauge model and physical measurement

使用游标卡尺测量烧结前后样品的尺寸变化，分别在陶瓷型芯的长、宽、高3个中心点位进行测量，计算线性收缩率。使用万能试验机（ETM105D-T），根据三点弯曲法测试陶瓷型芯的抗弯强度。

使用密度天平（LQ-C5003），基于阿基米德原理^[26]测试陶瓷型芯的气孔率与体积密度，由于CaO基陶瓷型芯容易在水中溃散，故选择煤油为测量介质（常温下煤油密度 $\rho_0=0.78 \text{ g/cm}^3$ ），分别记干燥的陶瓷型芯在空气中质量、饱和了煤油的陶瓷型芯在空气中质量和饱和了煤油的陶瓷型芯在煤油中质量为 G_1 、 G_2 和 G_3 ，气孔率 $P_0=(G_2-G_1)/(G_2-G_3)$ ，体积密度 $\rho=G_1 \times \rho_0 / (G_2-G_3)$ 。

测定CaO陶瓷型芯在恒湿瓶中48 h的质量变化，计算吸湿率。将陶瓷型芯放入常温水中，陶瓷型芯的质量和表面积分别记为 m 、 s ，用秒表计时陶瓷型芯溃散时间 t ，陶瓷型芯的水溶速率 $K=m/(s \times t)$ 。使用超景深显微镜（RX-100）观察陶瓷粉末和3D打印成形陶瓷坯体及烧结后陶瓷型芯的微观形貌和内部结构。

为保证结果的可靠性，以上宏观性能每组均测试5个陶瓷型芯样品并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷型芯的表面形貌研究

不同升温速率陶瓷型芯表面形貌如图7所示。当升温速率控制在 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 和 $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 时，无论是采用空气烧结，半埋烧结还是全埋烧结方法，所得到的陶瓷型芯表面均未出现裂纹，显示出良好的高温烧结成形性。当升温速率提升至 $6 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 时，空气烧结和半埋烧结的陶瓷型芯表面开始沿打印轨迹方向（ 45° 填充）出现裂纹，但全埋烧结的陶瓷型芯无裂纹。这一现象在 $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率下更为显著，尤其是在空气烧结条件下，陶瓷型芯表面不仅沿打印轨迹方向产生较大裂纹，还具有不规则的微裂纹，半埋烧结后的陶瓷型芯仅在沿打印轨迹方向产生裂纹，而全埋烧结在外轮廓

层与内部填充间隙之间产生一些微小裂纹。因此，升温速率对CaO陶瓷型芯烧结成形性影响显著，埋粉烧结可防止细长陶瓷型芯裂纹的产生。

2.2 陶瓷型芯的烧结性能研究

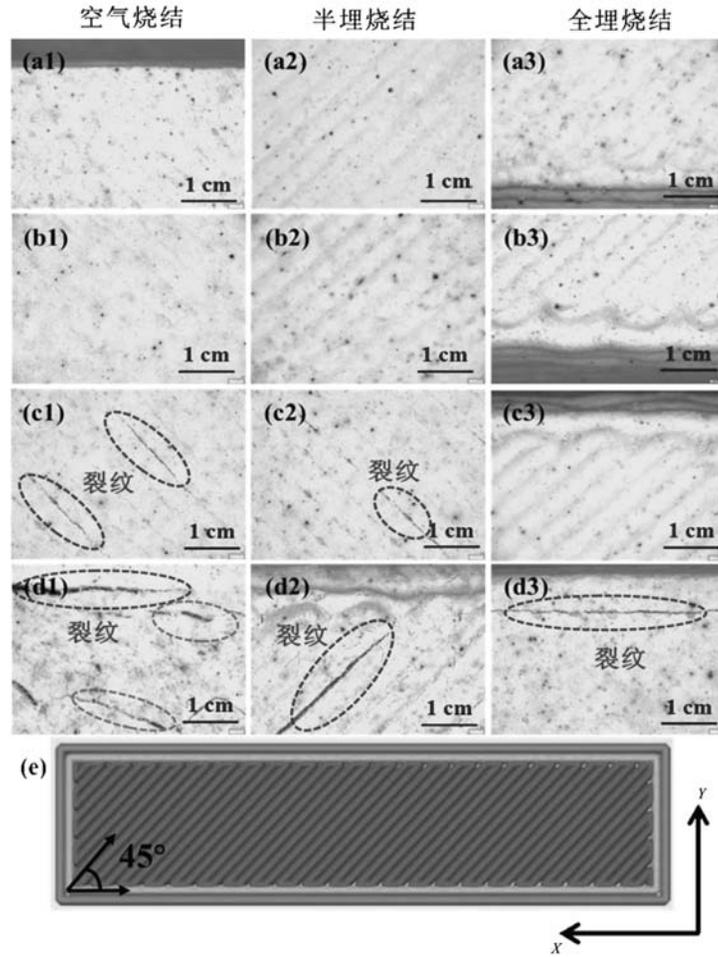
2.2.1 高温烧结变形量

不同升温速率烧结后细长CaO陶瓷型芯的高温烧结变形量如图8和图9所示。在相同烧结方法下，陶瓷型芯的高温烧结变形量均随着升温速率的加快而增大，升温速率从 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 增加至 $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，空气氛围烧结陶瓷型芯的高温烧结变形量从 0.77 mm 急剧上升至 3.6 mm ，半埋烧结从 0.66 mm 上升至 2 mm ，全埋烧结从 0.11 mm 上升至 0.43 mm 。产生上述现象的原因是升温速率的提高，陶瓷型芯坯体内部并不能及时达到烧结炉预设温度，使得陶瓷型芯内部温度分布不一，而陶瓷型芯不同温度区域的陶瓷晶粒生长速度不同，导致不同温度区域致密化程度不同，进而产生热应力，使陶瓷型芯在高温烧结过程中发生翘曲。

埋粉烧结可显著降低高温烧结变形量，在 $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率下，全埋烧结的变形量仅为 0.43 mm ，相较于空气烧结的 3.6 mm 和半埋烧结的 1.9 mm 有显著降低。埋粉烧结可以避免陶瓷型芯在较高升温速率产生翘曲变形，全埋烧结可以进一步抑制翘曲产生。其原因可能是全埋烧结中使用的粉末材料能够在烧结过程中为陶瓷型芯提供更均匀的温度分布，从而减少了因温度梯度引起的热应力，有效抑制了陶瓷型芯的翘曲变形。

2.2.2 线性收缩率

升温速率对细长陶瓷型芯 X 方向线性收缩率的影响如图10所示。在相同的烧结方法下，随着升温速率的增加，陶瓷型芯线性收缩率逐渐增加。当升温速率从 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 增加至 $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，空气烧结陶瓷型芯线性收缩率从 14.92% 增加至 16.48% ，半埋烧结从 12.33% 增加至 14.05% ，全埋烧结从 10.67% 增加至 11.76% 。



(a) 2 °C/min; (b) 4 °C/min; (c) 6 °C/min; (d) 8 °C/min; (e) 浆料填充方向

图7 不同升温速率陶瓷型芯的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of ceramic cores sintered at different heating rates

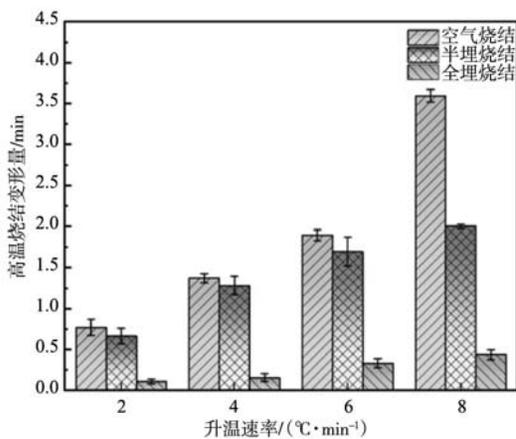


图8 升温速率对细长陶瓷型芯热变形量的影响

Fig. 8 Effect of heating rate on deformation of slender ceramic cores

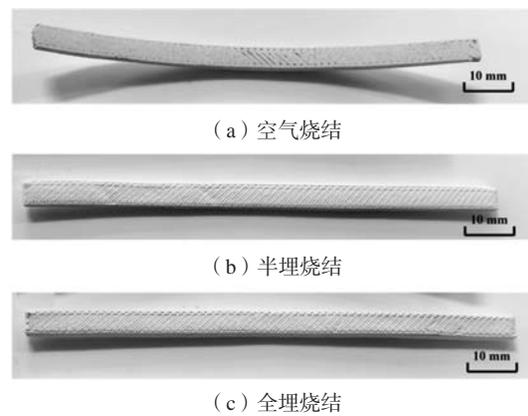


图9 不同烧结方法陶瓷型芯变形情况

Fig. 9 Deformation of ceramic cores sintered at different sintering methods

当升温速率一定时，空气烧结的陶瓷型芯线性收缩率最大，其次是半埋烧结，全埋烧结的陶瓷型芯线性收缩率最小。在升温速率2 °C/min 时，空气烧结的CaO陶瓷型芯线性收缩率为14.92%，半埋烧结为

12.33%，而全埋烧结仅为10.67%。

2.2.3 弯曲强度

升温速率对细长陶瓷型芯弯曲强度的影响如图11

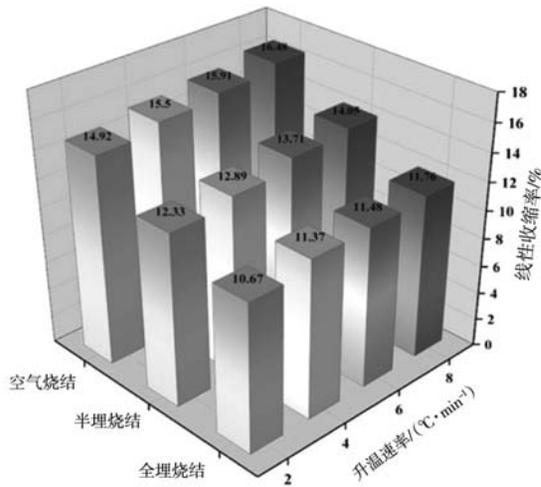


图10 升温速率对细长陶瓷型芯X方向线性收缩率的影响
Fig. 10 Effect of heating rate on X-direction linear shrinkage rate of slender ceramic cores

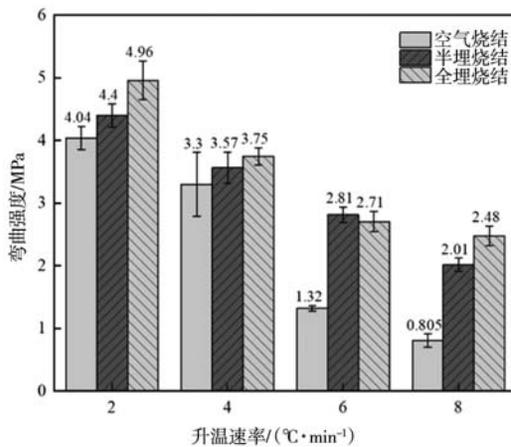


图11 升温速率对细长陶瓷型芯弯曲强度的影响
Fig. 11 Effect of heating rate on flexural strength of slender ceramic cores

所示。在相同的烧结方法下，随着升温速率的增加，陶瓷型芯的弯曲强度呈现下降的趋势。当升温速率从2 °C/min提升至8 °C/min，空气烧结陶瓷型芯弯曲强度从4.04 MPa 急剧下降至0.805 MPa；半埋烧结从4.4 MPa下降至2.01 MPa；全埋烧结从4.96 MPa 下降至2.48 MPa。弯曲强度的下降是由于陶瓷型芯烧结过程中沿打印轨迹形成的裂纹和微裂纹的增多，导致了陶瓷型芯弯曲强度的降低，这些缺陷的存在削弱了其力学性能。

当升温速率相同时，全埋烧结后陶瓷型芯的力学性能最好，空气烧结的陶瓷型芯弯曲强度最低。当升温速率为2 °C/min时，陶瓷型芯在空气烧结下强度为4.04 MPa，半埋烧结为4.4 MPa，全埋烧结为4.96 MPa。因此，埋粉烧结法提升了陶瓷型芯的力学性能。图12所示为埋粉颗粒渗透在陶瓷型芯打印轨迹中的示意图，其原因是埋粉颗粒可以渗透在3D打印坯体表面的

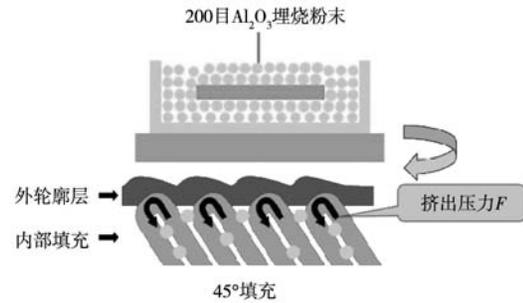


图12 埋粉颗粒渗透在陶瓷型芯打印轨迹中示意图
Fig. 12 Schematic diagram of the penetration of buried powder particles into the print track of ceramic cores

打印轨迹中，进而提高陶瓷型芯表面的致密度，在烧结过程中改善了其力学性能。

2.2.4 气孔率与体积密度

升温速率对细长陶瓷型芯气孔率与体积密度的影响如图13所示。在相同烧结方法下，随着升温速率的加快，陶瓷型芯气孔率略微降低，而体积密度增加。在相同的升温速率下，空气烧结得到的陶瓷型芯气孔率最低，半埋烧结次之，全埋烧结得到的陶瓷型芯气孔率最高；体积密度变化与气孔率之间呈负相关关系，空气烧结的陶瓷型芯体积密度最高，半埋烧结次之，全埋烧结的陶瓷型芯体积密度最低。烧结过程气孔率下降的同时，陶瓷型芯体积密度提高，从而显著改善其力学性能。

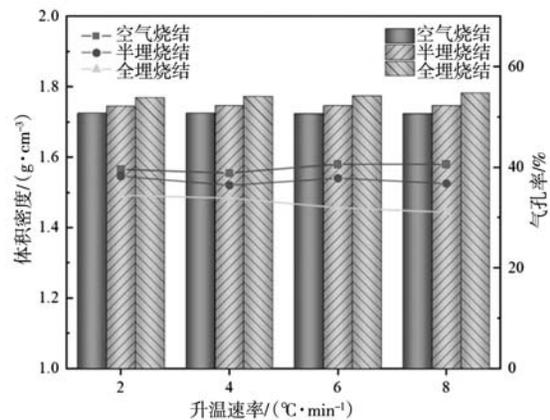


图13 升温速率对细长陶瓷型芯气孔率与体积密度的影响
Fig. 13 Effect of heating rate on porosity and bulk density of slender ceramic cores

2.2.5 吸湿与水溶速率

将陶瓷型芯放在恒湿瓶中每隔一段时间测试其质量变化，前12 h 每隔2 h 测量一次，之后间隔12 h 测量一次，直到48 h。测试了在全埋烧结方式下，升温速率对细长陶瓷型芯吸湿率的影响，如图14所示。结果表明，升温速率对陶瓷型芯的吸湿性影响不大。

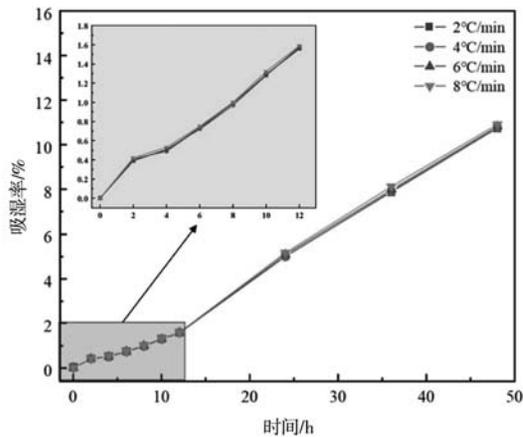


图14 升温速率对细长陶瓷型芯吸湿率的影响

Fig. 14 Effect of heating rate on moisture absorption rate of slender ceramic cores

为了研究不同烧结方法对陶瓷型芯吸湿率的影响,测试了升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,陶瓷型芯在空气、半埋和全埋烧结后的48 h内吸湿率,如图15所示。结果表明,不同烧结方法对陶瓷型芯吸湿率具有一定的影响。在初期12 h内,空气烧结的CaO陶瓷型芯吸湿率最大,半埋烧结次之,全埋烧结陶瓷型芯吸湿率最低。在之后的12~48 h内,全埋烧结陶瓷型芯吸湿率最高,半埋烧结次之,空气烧结陶瓷型芯吸湿率最低。

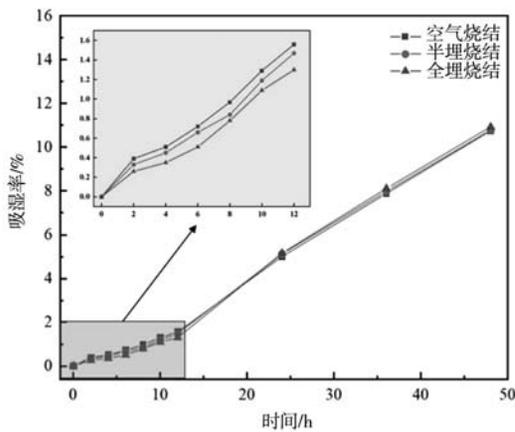


图15 烧结方式对细长陶瓷型芯吸湿率的影响

Fig. 15 Effect of heating method on moisture absorption rate of slender ceramic cores

吸湿率影响原因是埋粉烧结方法导致的高表面致密度在初期抑制了细长CaO陶瓷型芯的吸湿行为,使得其在前12 h内吸湿率较低。随着吸湿过程的深入,水分子与表层CaO反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,导致表面膨胀并暴露出新的未反应CaO。而生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间的缝隙为水分子提供了进入陶瓷型芯内部的通道,水分子进入里层后继续与里层的CaO发生水化反应。

升温速率对细长陶瓷型芯水溶速率的影响如图16所示。随着升温速率的提高,陶瓷型芯的水溶速率呈

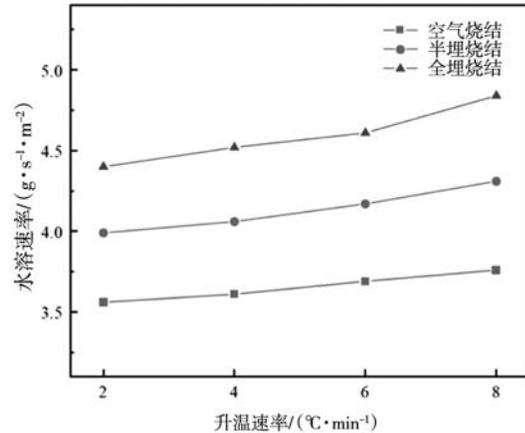


图16 升温速率对细长陶瓷型芯水溶速率的影响

Fig. 16 Effect of heating rate on water-soluble rate of slender ceramic cores

现较小的增大幅度;不同烧结方法对陶瓷型芯的水溶速率具有一定的影响。在 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,空气烧结的陶瓷型芯的水溶速率最高,达到 $3.4\text{ g}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,其次半埋烧结为 $4.3\text{ g}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,全埋烧结为 $4.8\text{ g}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。这是因为在埋粉烧结时降低了陶瓷型芯的体积密度,较大的气孔率有利于水分子进入陶瓷型芯内部,加快了陶瓷型芯的水溶溃散,水溶速率增加。

2.3 陶瓷型芯微观形貌分析

不同升温速率烧结CaO陶瓷型芯的微观形貌如图17所示。结果表明,随着升温速率的增大,CaO晶粒之间的间隙增加,这是因为晶粒之间还没充分接触,同时晶粒间间隙未能及时排出就已经结束整个烧结过程,最终在晶界和晶内形成残留间隙,从而降低了烧结体的整体致密度。相较于空气烧结,埋粉烧结的陶瓷型芯内部表现出较低的致密化水平,晶粒粗大,间隙增加。

低的升温速率和全埋烧结可以有效抑制细长CaO陶瓷型芯烧结过程中的开裂和变形,能够降低烧结收缩并改善其力学性能。在 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下采用全埋烧结工艺,所得陶瓷型芯未产生裂纹,其热变形量仅为 0.11 mm ,线性收缩率为 10.67% ,弯曲强度达到 4.96 MPa ,水溶速率为 $4.4\text{ g}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,展现出优异的综合性能。

3 结论

(1) 升温速率对细长陶瓷型芯变形和裂纹具有较大影响,高温速率下细长陶瓷型芯沿打印轨迹产生裂纹,并具有较大的弯曲变形,采用低升温速率和全埋烧结可以抑制细长氧化钙陶瓷型芯裂纹和变形的产生。

(2) 综合考虑CaO陶瓷型芯的烧结变形量、弯曲强度和水溶速率等性能,当采用工业氧化铝全埋烧

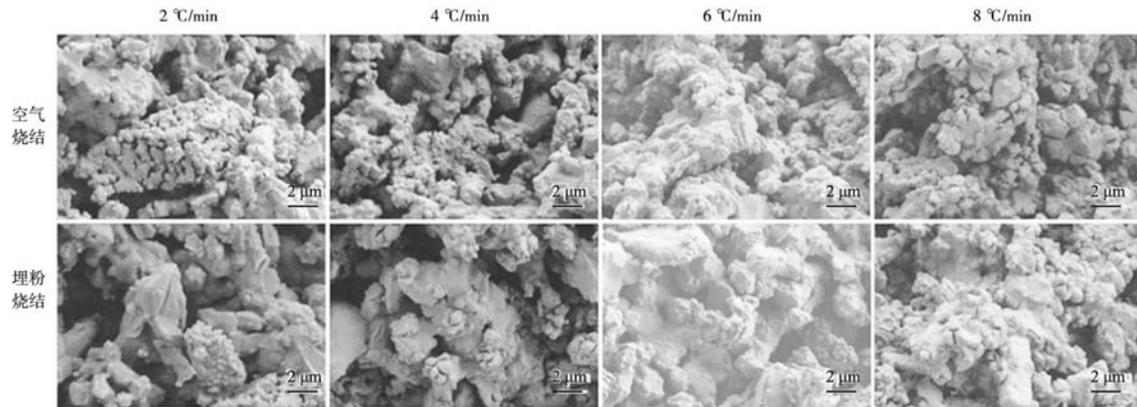


图17 不同升温速率下陶瓷型芯微观形貌图

Fig. 17 Microscopic morphology of ceramic cores sintered at different heating rates

结方法，烧结温度为1 300 °C、升温速率2 °C/min、保温时间为2 h时，烧结后的细长氧化钙陶瓷型芯没有裂纹，烧结变形量仅为0.11 mm、线性收缩率为10.67%、

弯曲强度为4.96 MPa、水溶速率为4.4 g/(s·m²)，综合性能优异。

参考文献:

- [1] 刘富初, 黄捷飞, 龚小龙, 等. 复杂内腔铸件用水溶性型芯的研究进展(1) [J]. 现代铸铁, 2021, 41(5): 52-58.
- [2] 汪良, 张亮, 吴文恒. 激光选区熔化技术制备NiTi合金的研究进展与应用 [J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1): 62-71.
- [3] NISHIMURA T, KISHIMOTO A. Casting defect analysis of carbon steel using sand casting experiments [J]. International Journal of Metalcasting, 2023, 17(3): 2030-2037.
- [4] 穆英朋, 刘富初, 张驰, 等. 水溶性氧化钙陶瓷型芯的挤出式3D打印参数优化与表面精度控制研究 [J]. 机械工程学报, 2024, 60(1): 170-178.
- [5] ERTAS A, STROUD A. Additive manufacturing research and applications [J]. Metals, 2022, 12(4): 634.
- [6] YIN Y, WANG J, HUANG Q, et al. Influence of debinding parameter and nano-ZrO₂ particles on the silica-based ceramic cores fabricated by stereolithography-based additive manufacturing [J]. Ceramics International, 2023, 49(12): 20878-20889.
- [7] CHEN J J, LI H J, ZHOU X H, et al. Efficient synthesis of hollow silica microspheres useful for porous silica ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13907-13912.
- [8] LI X, SU H, DONG D, et al. In-situ Y₃Al₅O₁₂ enhances comprehensive properties of alumina-based ceramic cores by vat photopolymerization 3D printing [J]. Additive Manufacturing, 2023, 73: 103645.
- [9] LIU X, GUO X, SHUI G, et al. Properties of alumina-based ceramic cores [J]. China Foundry, 2021, 18: 593-598.
- [10] YANG Zhiyuan, YANG Li, WANG Panlong, et al. Effect of sintering aid combined vacuum infiltration on the properties of Al₂O₃-based ceramics via binder jetting [J]. Additive Manufacturing, 2024, 79: 103898.
- [11] WEI Y, GU S, FANG H, et al. Properties of MgO transparent ceramics prepared at low temperature using high sintering activity MgO powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(9): 5382-5391.
- [12] LIU J, LI Y, YIN B, et al. Novel magnesium borate ceramic matrix composites with glass fiber reinforcement [J]. Ceramics International, 2023, 49(7): 11197-11203.
- [13] MU Y, LIU F, ZHANG C, et al. Fabrication of high-strength and anti-hydration water-soluble calcia-based ceramic core modified with nano-ZrO₂ via direct ink writing method [J]. Ceramics International, 2023, 49(23): 38623-38634.
- [14] REN Pei, WANG Xingan, ZHANG Mu, et al. Fabrication, sintering behavior and mechanical properties of calcium oxide doped yttrium oxide refractory via aqueous gel casting method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(6): 4307-4318.
- [15] 付培国, 汪阿金, 李刚辉, 等. 微喷射粘结增材制造CaO基陶瓷型芯 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(1): 29-33.
- [16] ZHAO H, YE C, FAN Z, et al. 3D printing of CaO-based ceramic core using nanozirconia suspension as a binder [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 5119-5125.
- [17] ZHANG F, LI Z, XU M, et al. A review of 3D printed porous ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(8): 3351-3373.
- [18] NEČINA V, GASSŘSÁE, UHLÍŘOVÁ T, et al. High-temperature mechanical behavior of partially sintered ceramics [J]. Journal of

- Materials Science, 2023, 58 (12) : 5208–5218.
- [19] LI H, LIU Y, LIU Y, et al. Effect of burying sintering on the properties of ceramic cores via 3D printing [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 57: 380–388.
- [20] KONG D, GUO A, HU Y, et al. Alumina-based ceramic cores prepared by vat photopolymerization and buried combustion method [J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107434.
- [21] HUANG W, ZHOU J, REN C, et al. Sintering behaviour and properties of zirconia ceramics prepared by pressureless sintering [J]. Ceramics International, 2023, 49 (16) : 27192–27200.
- [22] MIAO K, LIU L, CAO J, et al. Zero sintering-induced shrinkage of porous oxide ceramics [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 159: 184–193.
- [23] GENG X W, XIA Y F, LIANG H Q, et al. The effect of magnéli phase Ti_4O_7 as an additive in air-sintered TiO_2 ceramics [J]. Ceramics International, 2023, 49: 35063–35070.
- [24] 徐东, 程晓农, 赵国平, 等. 烧结方式对 $ZnO-Bi_2O_3$ 压敏瓷 Bi_2O_3 挥发的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20 (7) : 1396–1401.
- [25] ZHANG Y, JIA Y, YANG J, et al. Enhancing energy storage performance of $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.15LaFeO_3$ lead-free ferroelectric ceramics via buried sintering [J]. Materials, 2024, 17 (16) : 4019.
- [26] KALMAN H, PORTNIKOV D. Analyzing bulk density and void fraction: A. the effect of archimedes number [J]. Powder Technology, 2021, 381: 477–487.

Effect of Heating Rate on the Properties of Water-Soluble Calcia Ceramic Core Fabricated by Micro-Extrusion 3D Printing Forming Method

HU Bo-lin^{1,2}, MU Ying-peng^{1,2}, LIU Fu-chu^{1,2,3}, WANG Miao^{1,2}, XU Yong-kun¹, LIU Hao^{1,2}, HAN Guang-chao^{1,2}, FAN Zi-tian³

(1. School of Mechanical Engineering and Electronic Information, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Shenzhen Research Institute, China University of Geosciences, Shenzhen 51805, Guangdong, China; 3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

The ceramic slurry was prepared using calcium carbonate powder as the matrix material and polyethylene glycol aqueous solution as the binder, slender ceramic core green bodies were fabricated by micro-extrusion 3D printing forming technology, and then water-soluble calcia ceramic cores for casting were obtained by stepwise sintering process. The effect and mechanism of heating rate on the properties of slender calcia ceramic cores, such as morphology, sintering deformation, flexural strength, and water-soluble rate, were investigated by using the sintering methods of bare sintering, half-buried and fully-buried sintering of industrial alumina powder. The results show that the fully embedded sintering method of industrial alumina powder can effectively prevent the deformation of slender calcia ceramic cores, and simultaneously increase the flexural strength and water-soluble rate, while reduce the shrinkage rate. The heating rate has a great effect on sintering deformation and cracking of slender calcia ceramic cores, and the slender ceramic core cracks along the printing track under a high heating rate condition, presenting a large bending deformation. When the fully-buried sintering temperature is $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, the heating rate is $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and the holding time is 2 h, the sintered slender calcia ceramic cores have no cracks, and the sintering deformation is only 0.11 mm, the linear shrinkage rate is 10.67%, the flexural strength is 4.96 MPa, and the water-soluble rate is $4.4\text{ g}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, having good comprehensive properties.

Key words:

calcia ceramic core; micro-extrusion 3D printing forming technology; heating rate; sintering deformation; rapid casting