

# 氧化铝陶瓷光固化浆料的制备及脱脂工艺优化研究

陈 龙<sup>1</sup>, 王正上<sup>2</sup>, 崔旭东<sup>1,2</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900; 2. 四川省新材料研究中心, 成都 610000)

**摘 要:** 本文重点研究了光固化浆料固含量和粘度的关系, 通过分散剂调控流变学性能, 实现了高固含量浆料(45 vol%)的制备并完成打印. 在此基础上我们发现, 脱脂烧结工艺是决定氧化铝陶瓷成型的另一关键因素. 脱脂不彻底会导致气孔、裂纹等缺陷, 直接影响到陶瓷质量. 鉴于此, 本研究针对所制备的氧化铝陶瓷浆料有机物类型, 调整了脱脂曲线, 并证实通过先在真空中热解后在空气中除碳的两步脱脂方式可使有机物充分去除, 不易产生气孔, 最终获得了结构致密的氧化铝陶瓷材料. 本文系统总结了分散剂种类、浓度及氧化铝固含量对浆料粘度的影响, 优化了脱脂工艺, 为复杂结构陶瓷材料的光固化成型及性能的优化提供了实验依据.

**关键词:** 氧化铝陶瓷; 光固化 3D 打印; 分散剂; 脱脂

**中图分类号:** TB484.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.045003

## 3D printing of shape-controllable alumina ceramics by using optimized slurry and sintering process

CHEN Long<sup>1</sup>, WANG Zheng-Shang<sup>2</sup>, CUI Xu-Dong<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Sichuan Research Center of New Materials, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** In this work, the relationship between solid content and viscosity for light curing slurry was studied. The preparation and printing of high solid content slurry (45 vol%) were realized by regulating rheological properties of the dispersant. It is found that the processes of degreasing and sintering are key factors to determine the molding of alumina ceramics. Incomplete degreasing will lead to defects such as pores and cracks, which directly affect the quality of ceramics. Thus, the degreasing curve was adjusted according to the type of organic matter in the prepared alumina ceramic slurry. In addition, the two-step degreasing methods of pyrolysis in vacuum and carbon removal in air can fully remove the organic matter, which is not easy to produce pores. Finally, the alumina ceramic material with the dense structure was obtained. In all, the effects of dispersant type, concentration and alumina solid content on slurry viscosity were systematically analyzed and the degreasing process was optimized. We hope our work can provide an experimental basis for the light curing molding and the performance optimization of complex structural ceramic materials.

**Keywords:** Alumina ceramics; Stereolithography; Dispersant; Degreasing

收稿日期: 2022-01-21

基金项目: 化工材料研究所学科基金(2021SJYBXM0217); 国家自然科学基金面上项目(51876195); 四川省科技厅基金(3029GZ0468)

作者简介: 陈龙(1997—), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 研究方向为陶瓷增材制造.

通讯作者: 王正上. E-mail: wangzhsh\_chn@foxmail.com

## 1 引言

氧化铝陶瓷结构稳定,耐腐蚀,耐高温,耐磨损,机械性能优良<sup>[1]</sup>,被广泛应用于医疗生物和航空航天等领域,是制造人工牙齿、污水处理基底和空压机叶片的关键材料<sup>[2-4]</sup>。但是氧化铝陶瓷硬度高而韧性差,传统的切、削、铣、钻等减材方式制造复杂结构的陶瓷,其工艺复杂,成本高昂,且易造成产品开裂或变形,因此开发新型制造工艺成为了当前研究的热点<sup>[5]</sup>。增材制造技术(3D 打印技术)为制备异形陶瓷件提供了新的途径。相比于传统的减材制造,3D 打印技术通过材料自身逐层累积成型三维结构,无需二次加工,成本低廉,产品质量高,是未来高性能复杂陶瓷件个性化设计和制造的重要发展方向<sup>[6,7]</sup>。

目前,用于氧化铝陶瓷成型的增材制造技术主要包括:选择性激光烧结(SLS)、选择性激光熔化(SLM)、熔融沉积建模(FDM)、墨水直写(DIW)和光固化成型(SLA)。其中 SLA 技术具备成本低、精度高等特点,受到国内外研究人员重点关注<sup>[8-10]</sup>。Griffith 等人<sup>[11,12]</sup>首先提出将 SLA 技术应用于陶瓷制备。他们通过实验研究发现,浆料固含量太低会导致打印产生残缺或破损,甚至无法打印。但逐渐提高浆料的固含量,其粘度也随之增加,特别是当固含量超过 30 vol% 时,粘度随固含量呈指数增大。后续研究认为,陶瓷粉体在树脂中分散时会将大量有机大分子和水分子吸附在表面。随着粉体固含量的增加,吸附的液体量也增加,游离的水分子则相对减少,同时粉体间距离减少,导致粉体表面有机链重叠,增加了陶瓷颗粒之间的摩擦力,从而增大了陶瓷浆料的粘度,使浆料在打印机中涂敷困难,模型成型不完整。因此,有必要在保证固含量的同时降低体系粘度,改善粉体与树脂间的分散性。针对这一问题,Adake 等人<sup>[13]</sup>提出,油酸和硬脂酸的羧基会与氧化铝表面羟基在一定条件下结合,另一端碳链极性较低与 HDDA 接触达到分散效果,并利用这两种羧酸作分散剂制得了固含量为 40 vol% 的陶瓷浆料,证明了经油酸改性的氧化铝粉体制得的浆料粘度降低。Zhang 等人<sup>[14]</sup>在此基础上利用二元羧酸对氧化铝表面进行改性,制得了固相含量为 45 vol% 的氧化铝光固化陶瓷浆料,通过打印和烧结得到了相对密度为 96.5% 的氧化铝陶瓷。以上研究表明,制备优异的分散性和稳定性的陶瓷浆料是 SLA 技术的关键,

而高固含量使得陶瓷体的最终烧结密度和性能得到保证。

此外,陶瓷的烧结工艺对提升烧结密度也同样重要。近年来国内外的研究大多集中于优化陶瓷浆料,而对烧结工艺尤其是前期的脱脂程序研究却鲜有。根据浆料选用的树脂体系和有机添加剂的不同,脱脂工艺应当做出相应的调整,以求最大程度地减少缺陷,提升陶瓷密度和性能。Zhou 等人<sup>[15]</sup>研究发现,将陶瓷坯体在空气中脱脂,有机物热解的速率非常高,所产生的气体不能完全逸出,易在内部形成分压,导致孔洞缺陷的产生,致密度降低;将陶瓷坯体置于真空中脱脂,改变其内外压强差,则有利于气体排出以减少孔洞缺陷。然而真空环境中没有氧气,有机物热解缓慢并且反应不充分,这会造成坯体中大量碳的残留,影响陶瓷体的致密化。因此,真空脱脂并不适用于光固化成型的氧化铝陶瓷坯体<sup>[16]</sup>。为了使坯体在烧结过程中收缩均匀并提高致密化程度,我们必须对前期的脱脂工艺进行合理的调整和优化。

因此,本文重点探讨了分散剂种类、浓度以及固含量对浆料粘度的影响,通过对三种不同分散剂作用机制以及流变学实验的分析,证实了以 KOS110 作分散剂制备的陶瓷浆料具备优异的分散性和稳定性,并确定了在该体系中氧化铝的最佳固含量,保证了氧化铝陶瓷光固化成型的完整性以及烧结密度和性能。在此基础上,我们根据浆料成分以及脱脂方式对前期脱脂工艺进行了优化,利用空气脱脂可以使残余的碳与氧气完全反应的优点,采用了先在真空中热解,后在空气中除碳的两步脱脂工艺,充分地去除了有机物,同时避免了孔洞缺陷和新的杂质产生。最终通过烧结我们获得了致密度高、完整性好的氧化铝陶瓷。本文为获得高固含量、低粘度的氧化铝陶瓷浆料提供了一种有效的方法,优化了脱脂工艺,为进一步提高光固化陶瓷的完整性及性能提供了实验依据。

## 2 制备与表征

### 2.1 氧化铝陶瓷浆料的制备

我们通过超声的方式将固体分散剂溶解在乙醇溶液中,然后按比例称取氧化铝粉体(10  $\mu\text{m}$ );将粉体与分散剂与乙醇溶液倒入 200 mL 球磨罐中,以 300 r/min 的速度球磨混合 3 h,球磨的程序为顺时针旋转 10 min,然后逆时针旋转 10 min,中间间隔 5 min<sup>[17]</sup>;将混料取出,于 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥,经

过研磨得到改性后粉体;同时,以前期对树脂体系比例的大量实验探索为依据,按 6 : 3 : 1 的体积比称取一定量的光敏树脂 HDDA、HEA、TMPTA,添加光引发剂 TPO,在磁力搅拌下充分混匀,得到预混树脂;最后将树脂和改性粉体以 400 r/min 的速度球磨 3 h,使粉体与树脂充分混合得到氧化铝陶瓷光固化浆料,避光保存备用。

2.2 光固化打印成型

本研究使用的设备为 Formlab 2 光固化打印机,该打印机的激光光源可发出 405 nm 波长的光,与光引发剂 TPO 的吸收波长相吻合。开启打印机 OPEN MODE 选项,将所制得的浆料倒入树脂槽中,没过 100 mL 刻度线。利用 Solidworks 软件建立三维模型,经过 Preform 软件切片后,将文件导入打印机中开始打印。氧化铝陶瓷成型完成后,用酒精清洗掉多余的树脂并在紫外光下继续固化 12 h。

光固化打印过程的顺利进行,除了需要制备高固含量、低粘度的氧化铝陶瓷浆料以外,还要设置科学合理的打印参数。当紫外光照射在浆料中时,一方面光敏树脂吸收紫外光发生光固化反应,另一方面氧化铝陶瓷颗粒会反射紫外光,削弱了光线在浆料中的辐射作用,从而降低了固化层厚。大量的研究表明,光固化打印参数对固化层厚的影响符合朗伯比尔定律<sup>[18]</sup>。

$$C_d = S_d l_n \left( \frac{E_0}{E_d} \right) \tag{1}$$

公式(1)中, $E_0$ 为照射到料浆表面的曝光能量; $E_d$ 为光固化陶瓷料浆的临界曝光能量,由陶瓷自身性质决定; $S_d$ 为光敏参数,是关于陶瓷颗粒性质以及光固化树脂材料的光学性质的函数; $C_d$ 表示在该曝光能量  $E_0$  下光固化所能成型的层厚。因此,为顺利完成打印过程,我们需要对曝光能量  $E_0$  进行调节,即设置好合理的曝光光强,并计算其曝光时间。

将光固化打印机参数代入公式(1)中,计算出曝光能量  $E_0$  的取值范围,调节光源强度为 15%,曝光时间控制在 1.0~2.5 s 范围内。此时浆料的单层固化厚度超过了打印机的分层厚度 50  $\mu\text{m}$ ,以保证坯体在打印过程中具备足够的层间结合力,使得打印过程顺利进行,坯体成型完整。

2.3 脱脂与烧结

脱脂是整个烧结过程中至关重要的一环。脱脂工艺的不同对陶瓷体脱脂是否充分有显著影响。

在空气中直接脱脂,有机物热解速率更高,但气体并不能完全逸出,造成气孔等缺陷。而在真空中脱脂,有机物热解速率缓慢,但是由于氧气稀少,有机物热解所产生的碳不能通过反应去除。若能将空气脱脂热解充分和真空脱脂利于气体逸出的优点相结合,则有助于陶瓷坯体中有机物的彻底去除并减少气孔、裂纹等缺陷。因此,我们设计了如下两步脱脂工艺:先在真空环境中使有机物热解并排出产生的气体,然后通入空气使残余的碳与氧气反应,最大程度地去除氧化铝以外的其他杂质。考虑到浆料各组分与氧气反应的温度,本实验选用 1200  $^{\circ}\text{C}$  石英管式炉来进行陶瓷坯体的脱脂,具体过程如下:先在真空环境下以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率将温度由室温提升到 600  $^{\circ}\text{C}$ ,期间在 200、250 和 300  $^{\circ}\text{C}$  三个温度节点处分别保温 90 min,在 600  $^{\circ}\text{C}$  时保温 150 min。待温度降至室温后,向管式炉中通入空气,仍然以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率将温度由室温提升到 600  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 120 min 后随炉冷却。脱脂后的烧结在 1750  $^{\circ}\text{C}$  高温箱式炉中完成。烧结时,先以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温到 1400  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 120 min 后以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 1600  $^{\circ}\text{C}$ ,继续保温 120 min,最后以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率缓慢升温到 1700  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 300 min 使陶瓷体充分致密化。根据脱脂烧结后陶瓷体密度和形貌来对比空气中直接脱脂与两步脱脂工艺对烧结过程的影响。

3 结果和讨论

3.1 分散剂种类对浆料分散性和稳定性的影响

目前,在保证浆料具备一定固含量的前提下,改善其分散性并提高稳定性的方法主要有<sup>[19]</sup>:(1)改变陶瓷颗粒表面电位,通过静电作用使颗粒间相互排斥以减小内摩擦力,例如分散剂癸二酸。癸二酸主要对粉体表面电位进行修饰,其中一部分羧基与粉体表面离子或原子形成离子键或配位键,降低了粉体表面能,减小了浆料内摩擦力,降低了浆料粘度。另一部分羧基则通过形成氢键的方式桥接在粉体表面,改变了粉体表面电位,粉体之间由于同种电荷相互排斥而减少了接触碰撞,从而提高了浆料的稳定性。(2)增大颗粒表面吸附层厚度以增加空间位阻作用,如硅烷偶联剂 KH550。在酸性条件下 KH550 水解生成硅醇( $-\text{Si}-\text{OH}$ ), $-\text{Si}-\text{OH}$  与氧化铝表面羟基发生氢键键合反应,进一步脱水缩合反应形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{X}$  共价键,起到锚固颗粒的作用,有利于粉体在浆料中的分散。同时 $-\text{Si}-\text{OH}$

之间发生缩合反应形成网状结构覆盖在氧化铝表面,使氧化铝表面有机化,增大了空间位阻效应,减少颗粒之间的碰撞,提高浆料稳定性。(3) 将静电作用与空间位阻相结合的稳定机制,如高分子聚合物 KOS110. 与上述两种分散剂相比,KOS110 的锚定基团和溶剂链分别取代了亲水基团和亲油基团<sup>[20]</sup>. 锚定基团通过静电相互作用,强烈地吸附在粉体表面,改变了粉体表面电位,溶剂链则在粉体表面形成包覆结构并延伸到树脂中. 基于此,本文使用癸二酸、硅烷偶联剂 KH550 和高分子聚合物 KOS110 这三种不同种类的分散剂来探索三种模式对浆料分散性和稳定性的影响,从而探寻最有利于光固化 3D 打印的分散机理.

表征浆料分散效果的一项重要指标为浆料粘度. 粘度越低,表明浆料内摩擦力越小,粉体颗粒在浆料中的分布更均匀,即分散性越好. 鉴于此,本研究将同比例的上述三种分散剂添加到相同固含量的氧化铝陶瓷浆料中,通过流变学实验对比了它们的粘度曲线,如图 1 所示. 一方面,随着剪切

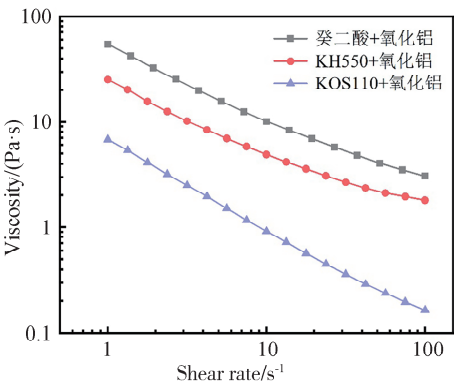


图 1 癸二酸、KH550 和 KOS110 三种分散剂(3 wt%)制备的氧化铝浆料粘度  
Fig. 1 Viscosity curves of alumina ceramic slurry with decanedioic acid, KH550 and KOS110 (3 wt%)

速率从 1 s<sup>-1</sup>增加至 100 s<sup>-1</sup>,我们可以直观地观察到三种浆料的粘度随剪切速率增大而降低. 添加癸二酸作分散剂的浆料粘度从 54.29 Pa·s 降低到 3.07 Pa·s,添加 KH550 的浆料粘度从 25.24 Pa·s 降到 1.80 Pa·s,添加 KOS110 的浆料粘度从 6.75 Pa·s 降到 0.16 Pa·s. 这种现象被称为剪切稀变. 光固化打印过程中,具备剪切稀变特性的浆料在刮刀作用下能够迅速流平,使得固化过程更加顺利. 另一方面,当剪切速率相同时,添加 KOS110 的浆料具备更低的粘度. 这是因为癸二酸和 KH550 分散剂属于小分子化合物,其亲油基

团是不超过 18 个碳原子的烃链,在浆料中作用时不能完全将粉体包覆. 未包覆亲油基团的粉体表面之间会通过范德华力、氢键等作用而相互吸引,增大了粉体间的摩擦力. 而 KOS110 的溶剂链足够长,能够将粉体颗粒完全包覆,并提供足够大的空间位阻作用,避免粉体间的碰撞和团聚,减少了浆料内摩擦力,从而降低了粘度. 所以上述三种分散剂中,KOS110 降低浆料体系粘度的效果最明显,使用 KOS110 作分散剂的浆料更加适合于光固化成型.

由于氧化铝陶瓷坯体的成型需要一定的时间,浆料至少要能在打印期间维持粉体的均匀分散而不产生团聚和絮凝,才可以保证陶瓷坯体的完整. 即除了优良的分散性外,氧化铝浆料还需具备一定的稳定性. 表征浆料稳定性最直观的方法是沉降法,通过测定浆料静置一段时间后的沉降物体积,计算其与静置前浆料的整体体积的比值,即沉降体积比,来反映浆料沉降速率的大小. 沉降体积比越小,说明浆料在一段时间内发生的团聚和絮凝越严重,沉降作用越剧烈,沉降速率也就越快,浆料越不稳定. 本文通过 240 h 沉降实验进一步表征了分散剂种类对浆料稳定性的影响,实验结果如图 2 所示. 我们将上述三种分散剂制得的氧化铝浆料 a、b、c 三份样品各 10 mL,经过 240 h 的静置后,测得沉淀体积比分别为 81%、85%、92%. 由此可见,使用 KOS110 作分散剂,浆料的沉降体积比最高,相比于癸二酸和 KH550 更有利于提高浆料的稳定性. 这得益于 KOS110 在与粉体相互作用时,其锚定基团具备更强烈的锚固作用. 同时,和癸二酸、KH550 相比,KOS110 的溶剂链能够在粉体表面形成完整的包覆结构,有效地降低了粉体之间的接触碰撞,使得浆料沉降缓慢.

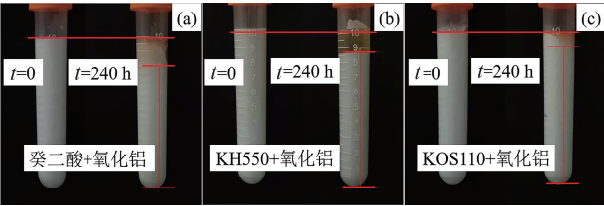


图 2 不同分散剂制得氧化铝浆料的沉降实物图(240 h)  
Fig. 2 Settlement diagram of alumina slurry prepared with different dispersants (240 h)

综上所述,在以上三种分散剂中,KOS110 具备静电作用与空间位阻作用相结合的分散机制,对粉体的锚固更加稳定,同时溶剂链完整地包覆在粉体表面,减少了粉体之间的氢键和范德华力作用,



从而有效地减少了浆料的内摩擦力以及粉体颗粒的碰撞与团聚,既降低了浆料体系粘度改善了分散性,又保证了浆料的稳定性,有利于光固化成型过程的顺利进行. 故本研究选择 KOS110 分散剂进行后续实验.

3.2 分散剂浓度对浆料粘度的影响

已经证实聚合物 KOS110 作分散剂时,降低体系粘度的效果最明显,沉降体积比最大,能有效提升浆料的分散性和稳定性,有利于光固化成型. 因此,本文将进一步研究 KOS110 分散剂的最佳浓度问题. KOS110 浓度过低时,浆料中的氧化铝粉体大部分未吸附分散剂,达不到降低粘度的作用. 而分散剂浓度过高,大量游离的分散剂在粉体之间桥接交联,反而增大了浆料的内摩擦力,使得浆料粘度增大,影响固化过程. 为探索 KOS110 分散剂在浆料中的最佳浓度,本研究向固含量为 40 vol% 的氧化铝陶瓷浆料中添加了不同含量的 KOS110,充分混合后测定了对应的粘度曲线,如图 3 所示. 随着剪切速率从  $1\text{ s}^{-1}$  增加至  $100\text{ s}^{-1}$ ,浆料的粘度均逐渐降低,在  $50\text{ s}^{-1}$  至  $100\text{ s}^{-1}$  区间,粘度降低缓慢直至趋于稳定. 随着 KOS110 含量从 1 wt% 增加至 5 wt%,粘度曲线整体向下平移. 我们可以看出 KOS110 浓度较低时,分散剂对氧化铝颗粒的改性效果不明显. 这是因为未吸附分散剂的颗粒由于布朗运动互相碰撞产生团聚,抵消了分散剂空间位阻和静电作用的影响,从而降低了浆料的稳定性. 随着 KOS110 浓度增加,分散剂充分吸附在氧化铝颗粒表面,形成包覆层,同时在树脂中形成网状结构,避免了颗粒间的相互碰撞,减少了浆料内摩擦力,从而降低了体系的粘度. 但是,当含量增加到 7 wt% 时,浆料粘度曲线出现反弹,且曲线不再平

滑. 这是因为氧化铝颗粒吸附分散剂达到饱和,过量的分散剂分子游离在颗粒间的框架中,在粉体之间造成桥接和交联,破坏了粉体与树脂间的稳定结构,增大了浆料内摩擦力,引发絮凝,导致粘度增加. 此时的浆料已经不再符合剪切稀变特性,不适合继续用于光固化打印. 因此,为使得浆料具备最优异的分散效果,本实验选择 5 wt% 为 KOS110 分散剂的最佳含量.

3.3 固含量对浆料粘度的影响

在保证浆料固含量的前提下降低粘度,有利于改善浆料分散性,适应光固化打印要求. 而在满足浆料流变学性能要求的前提下提升固含量,则有助于提高打印精度,并且有利于在后期脱脂烧结过程中降低有机物比例,避免因有机物热解挥发造成生坯开裂等缺陷,保证陶瓷体的致密度和性能. 研究表明,浆料的粘度与固含量之间的关系符合 Krieger Dougherty 模型<sup>[21]</sup>:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^{-n} \tag{2}$$

其中  $\eta$  为浆料相对粘度; $\Phi$  和  $\Phi_{\max}$  为氧化铝粉体的体积分数和最大体积分数; $n$  为拟合参数.  $\Phi_{\max}$  和  $n$  由实验中使用的氧化铝粉体自身性质决定. 由此可见,浆料粘度与氧化铝固含量的关系不是简单的线性关系,而是呈指数关系. 随着固含量的提高,粘度增大的速度由快变慢,最终趋近于一个定值. 据此,本研究制备了不同固含量(20~50 vol%) 的氧化铝陶瓷浆料,并向其中添加了含量为 5 wt% 的 KOS110 分散剂.

图 4a 描绘了浆料粘度随剪切速率变化的曲线. 我们可以看出,随剪切速率从  $1\text{ s}^{-1}$  增加至  $100\text{ s}^{-1}$ ,浆料粘度缓慢降低. 这表明浆料具备剪切稀变特性,浆料分散良好. 图 4b 为剪切速率为  $20\text{ s}^{-1}$  时不同固含量浆料的粘度散点图,其中红色曲线为 Krieger Dougherty 模型曲线. 随着固含量提高,浆料粘度整体增大,且粘度的变化趋势与模型曲线基本吻合. 继续提高固含量到 50 vol%,此时的浆料粘度急剧增加,曲线紊乱,不再符合模型曲线规律. 这是因为固含量过高时粒子间的空间排斥作用远远大于布朗运动,浆料中的悬浮颗粒由分散稳定状态逐渐形成三维有序结构,引起严重的团聚. 受团聚和沉降的影响,浆料在高剪切速率下仍然不能进行层间流动,导致体系粘度剧增. 因此,在剪切速率一定的条件下,5 wt% KOS110 氧化铝陶瓷浆料的最高固含量为 45 vol%.

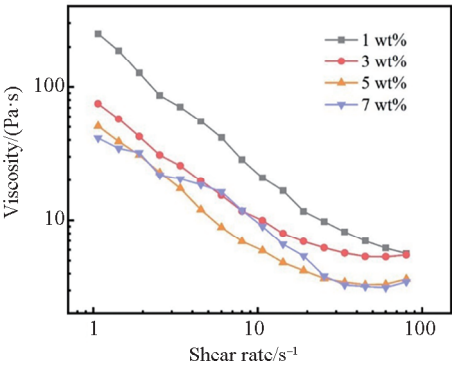


图 3 不同浓度 KOS110 制备的氧化铝陶瓷浆料(40 vol%)的粘度曲线  
Fig. 3 Viscosity curves of alumina ceramic slurry prepared with different concentrations of KOS110 (40 vol%)

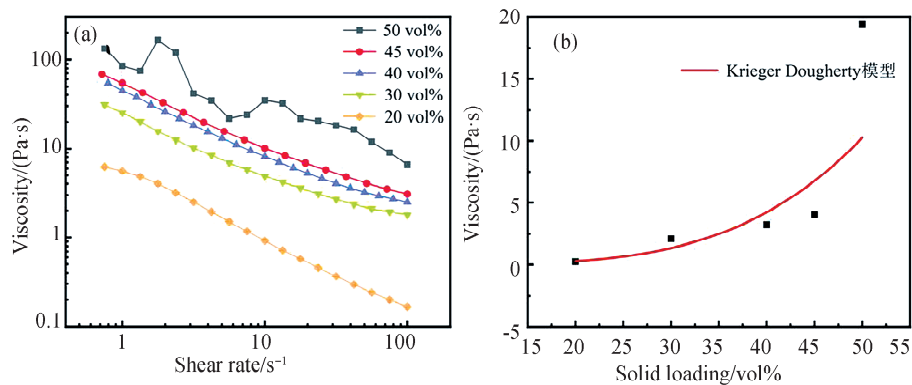


图 4 (a) 不同固含量的氧化铝陶瓷浆料粘度曲线(5 wt% KOS110);(b) 剪切速率为 20 s<sup>-1</sup> 时不同固含量浆料的粘度以及 Krieger Dougherty 模型曲线

Fig. 4 (a) Viscosity curves of alumina ceramic slurry with different solid loadings (5 wt% KOS110);(b) viscosity of slurry with different solid loading at shear rate of 20 s<sup>-1</sup> and the curve of Krieger Dougherty model

3.4 脱脂方式对烧结的影响

前人的研究集中在制备符合光固化打印要求的浆料,对光固化后脱脂烧结的研究却有所不足.光固化浆料的树脂体系和分散剂成分的改变以及脱脂方式的选择,直接关系到烧结前陶瓷坯体中的有机物能否充分去除,以及材料的密度和宏观物性.人们通常采用空气烧结的方法来致密化打印陶瓷坯体,在空气中直接烧结,有机物热解速率快,反应充分,但气体不能及时逸出,易造成孔洞缺陷.而在真空中脱脂烧结,虽然坯体内外压强差有利于气体的排出,但是氧气缺失,有机物反应不完全形成碳残余在坯体中,残余碳在后续烧结过程中易与陶瓷反应生成杂相.所以,真空脱脂不能达到彻底去除氧化铝陶瓷坯体中有机物的目的.若在真空脱脂的基础上,结合空气脱脂热解充分的优点进行两步脱脂,针对残余的碳进行有效地去除,将有利于进一步提高烧结密度,提升陶瓷性能.本研究根据环境条件的不同设计了两种不同的脱脂方式进行实验.第一种是直接在空中脱脂的方式,第二种是先在真空中脱脂然后在空气中除碳的两步脱脂方式.空气脱脂的升温曲线如图 5a 所示,其中

脱脂曲线升温速率约为 1 °C/min. 已知三种光固化树脂 HDDA、HEA、TMPTA 与氧气充分反应分解的温度分别为 295、239.5 和 212 °C<sup>[22]</sup>,而聚合物分散剂 KOS110 的热解温度约为 300 °C. 据此,本实验在脱脂升温阶段设置了 200、250 和 300 °C 三个温度节点,以便于上述有机物的充分热解,最后在 600 °C 下保温 150 min,随炉冷却.

两步脱脂的升温曲线如图 5b 所示,其升温速率与空气脱脂基本保持一致.不同之处在于,升温时坯体处于真空环境,且在第一步脱脂结束后将坯体置入空气环境升温到 600 °C 进行第二步脱脂.最后,对光固化打印成型的样品进行了烧结,烧结曲线如图 5c 所示,烧结后实物如图 6. 我们可以明显地观察到,采用两步脱脂的方式所得陶瓷体气孔和裂缝等缺陷相对较少,外形更加完好. 横向对比三种分散剂对烧结体形貌的影响,我们发现 KOS110 作分散剂时,陶瓷体棱角更加分明,且和前两种分散剂相比无明显裂缝. 这说明在烧结过程中陶瓷坯体收缩更加均匀. 这与前文 KOS110 作分散剂制得的浆料具备更好的流变性能,更加适合光固化打印的结论吻合.

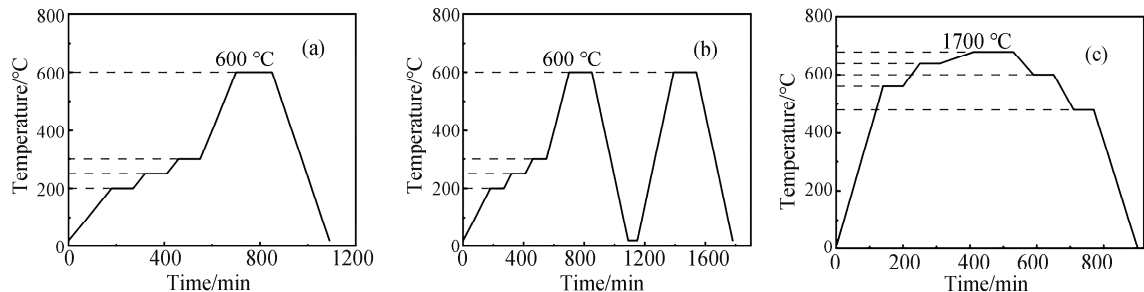


图 5 (a) 在空中直接脱脂的升温曲线;(b) 先在真空脱脂,然后在空气中除碳的两步脱脂曲线;(c) 1700 °C 下的氧化铝陶瓷烧结曲线

Fig. 5 (a) Heating curve of direct degreasing in air; (b) Two-step degreasing curve of degreasing in vacuum followed by carbon removal in air; (c) Sintering curve of alumina ceramics at 1700 °C

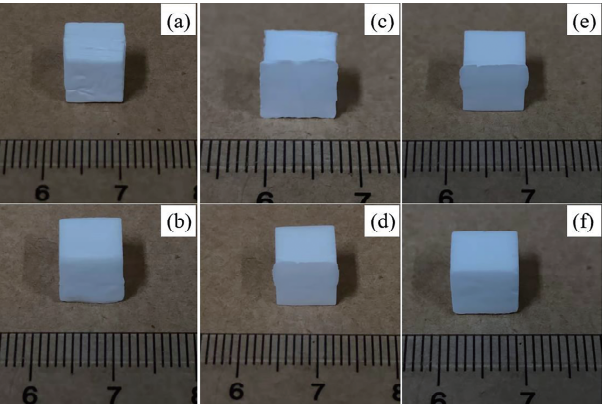


图 6 使用两种不同脱脂方式烧结所得陶瓷体实物图  
(a) 癸二酸+空气脱脂;(b) 癸二酸+两步脱脂;(c) KH550+空气脱脂;(d) KH550+两步脱脂;(e) KOS110+空气脱脂;(f) KOS110+两步脱脂  
Fig. 6 Physical picture of ceramic sintered by two different degreasing methods  
(a)Decanedioicacid + air degreasing; (b) decanedioicacid + two-step degreasing; (c) KH550 + air degreasing; (d) KH550+ two-step degreasing; (e) KOS110 + air degreasing; (f) KOS110+ two-step degreasing

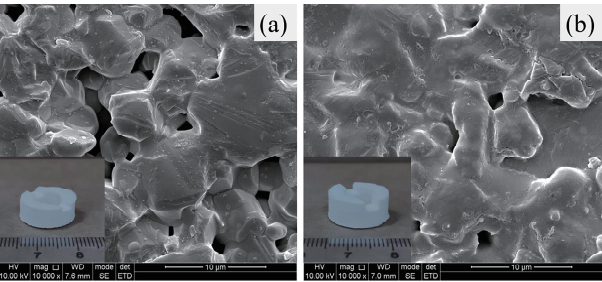


图 7 (a) 在空气中脱脂后 1700 °C 烧结的氧化铝陶瓷表面抛光显微结构;(b) 两步脱脂后 1700 °C 烧结的氧化铝陶瓷表面抛光显微结构  
Fig. 7 (a) Surface polishing microstructure of alumina ceramics sintered at 1700 °C after degreasing in air; (b) surface polishing microstructure of alumina ceramics sintered at 1700 °C after two-step degreasing

为了进一步验证两步脱脂工艺能够有效减少缺陷,本实验对烧结后的复杂结构陶瓷进行了表面抛光处理,并通过扫描电子显微镜对其微观形貌进行了观察。从图 7 我们可以直观地看到,图 7b 中呈现的孔洞更少,观察区域内陶瓷结构更加致密,组分均匀。证明在两步脱脂烧结过程中,有机物热解产生的气体及时逸出,残余的碳也得到了有效的去除。

除此以外,密度也是表征烧结后陶瓷体性能的一项指标。本研究对两种脱脂方式烧结得到的陶瓷体的质量和密度进行了测量与计算,结果如表 1 所示。两步脱脂所得陶瓷体烧结前后质量变化更

大,烧结密度更高。这说明相比于直接在空气中脱脂,使用两步脱脂方式能够更加有效地将氧化铝外的其他杂质分解去除,减少烧结过程中产生的孔洞和有机残留缺陷,从而提高氧化铝陶瓷的致密度。

表 1 两种脱脂方式烧结前后陶瓷体质量和密度  
Tab. 1 The mass and density of the ceramic body before and after sintering in two debinding methods

方法	烧结前 质量/g	烧结前 密度/(g/cm <sup>3</sup> )	烧结后 质量/g	烧结后密 度/(g/cm <sup>3</sup> )
空气脱脂	2.448	2.128	1.423	3.558
两步脱脂	2.345	2.132	1.190	3.867

4 结 论

本研究基于 SLA 技术制备了氧化铝陶瓷浆料,重点研究了分散剂的种类、浓度以及氧化铝固含量与浆料粘度的关系,讨论了其对浆料分散性和稳定性的影响,并对后续脱脂工艺进行了优化。结果表明,相比于表面活性剂癸二酸和硅烷偶联剂 KH550,聚合物分散剂 KOS110 具备静电作用与空间位阻作用相结合的稳定机制,对粉体锚定更加稳固,且在粉体表面能够形成完整的包覆结构,减小了浆料内摩擦力,避免了粉体间的碰撞。因此,KOS110 降低体系粘度的效果更加明显,沉降体积比最大,所得浆料分散性更好、稳定性更高。随后,本文对 KOS110 分散剂的浓度进行了研究。浓度过高,过量的分散剂分子游离在颗粒间的框架中,在粉体之间造成桥接和交联,破坏了粉体与树脂间的稳定结构,引起浆料粘度剧增。故选择 5 wt% 为 KOS110 最佳浓度。在该浓度下,本研究对比 Krieger Dougherty 模型确定了氧化铝最佳的固含量为 45 vol%,浆料体系表现出优良的分散性和长期的稳定性。最后,结合空气脱脂有机物热解充分、真空脱脂利于气体排出的优点,设计了两步脱脂法对打印坯体进行了脱脂烧结,进一步减少了缺陷提高了陶瓷密度,得到了相对密度为 96.5% 的氧化铝陶瓷。本研究结果为制备优异分散性、高稳定性的氧化铝陶瓷浆料提供了实验依据,从优化脱脂工艺这一角度为后续提升陶瓷体烧结密度和性能提供了有益参考。

参考文献:

[1] 张小锋,于国强,姜林文. 氧化铝陶瓷的应用[J]. 佛山陶瓷, 2010, 20: 38.  
[2] Sing S L, An J, Yeong W Y, *et al.* Laser and elec-

- tron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs [J]. *J Orthop Res*, 2016, 34: 369.
- [3] 张理元, 曾红燕, 刘义武, 等. 泡沫陶瓷基氢氧化高镍催化剂的制备及模拟污水处理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 802.
- [4] Melchels F P W, Domingos M A N, Kleina T J, *et al.* Additive manufacturing of tissues and organs [J]. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 1079.
- [5] 钟思忆, 安贵琴, 张理元. 多孔陶瓷负载钨催化剂及污水处理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 361.
- [6] 孙维峰. 快速成型(RP)的原理方法及应用[J]. *机电技术*, 2008, 31: 9.
- [7] 张理元, 杨东睿, 周大利. 多孔陶瓷基锂离子吸附剂的制备及性能研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 611.
- [8] Hinczewski C, Corbel S, Chartier T. Ceramic suspensions suitable for stereolithography [J]. *J Eur Ceram Soc*, 1998, 18: 583.
- [9] Chartier T, Chaput C, Doreau F, *et al.* Stereolithography of structural complex ceramic parts [J]. *J Mater Sci*, 2002, 37: 3141.
- [10] Li K H, Zhao Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension [J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 4761.
- [11] Griffith M L, Halloran J W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79: 2601.
- [12] Griffith M L, Halloran J W. Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81: 2538.
- [13] Adake C V, Bhargava P, Gandhi P. Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography [J]. *Ceram Int*, 2015, 41: 5301.
- [14] Zhang S, Sha N, Zhao Z. Surface modification of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 1607.
- [15] Zhou M P, Liu W, Wu H, *et al.* Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography-optimization of the drying and debinding processes [J]. *Ceram Int*, 2016: 11598.
- [16] Song X, Chen Y, Lee T W, *et al.* Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography integrated with tape-casting [J]. *J Manufact Proc*, 2015, 20: 456.
- [17] 刘晟存, 陈龙, 王正上. 球磨工艺调控碲化铋基材料微结构及热电性能研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2021, 58: 055002.
- [18] Krieger I M, Dougherty T J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres [J]. *Trans Soc Rheol*, 1959, 3: 137.
- [19] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005.
- [20] Zhang K, Xie C, Wang G, *et al.* High solid loading, low viscosity photosensitive  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slurry for stereolithography based additive manufacturing [J]. *Ceram Int*, 2019, 45: 203.
- [21] Chartier T, Badev A, Abouliatim Y, *et al.* Stereolithography process: influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics - Cured depth and width [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32: 1625.
- [22] 金养智. 光固化材料性能及应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

#### 引用本文格式:

中 文: 陈龙, 王正上, 崔旭东. 氧化铝陶瓷光固化浆料的制备及脱脂工艺优化研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2022, 59: 045003.

英 文: Chen L, Wang Z S, Cui X D. 3D printing of shape-controllable alumina ceramics by using optimized slurry and sintering process [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2022, 59: 045003.