第 48 卷第 3 期 硅 酸 盐 学 报 Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月 JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net **DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190290

# 微流挤出成形 3D 打印氧化锆陶瓷浆料的制备及性能

孙文彬[1]，周 婧[2]，段国林[1]

(1. 河北工业大学机械工程学院，天津 300130；2. 天津科技大学机械工程学院，天津 300222)

**摘 要**：提出一种陶瓷浆料制备方法，以提高氧化锆在浆料中的分散性和陶瓷坯体的强度，并对浆料的理化特性进行了分析。通过微流挤出成形工艺对陶瓷浆料挤出成形，并对坯体进行不同处理，分析其力学性能。结果表明：600 r/min 球磨 12 h 后氧化锆粒径达到最小和 zeta 电位最大；pH 为 8.5 时加入 5%~6% (质量分数)的聚丙烯酸钠浆料黏度最低。此工艺制备的氧化锆浆料在挤出成形过程中流畅，符合微流挤出要求。成型坯体烧结效果也满足义齿力学性能要求，与其他工艺对比发现，打印坯体烧结后表面粗糙度和力学性能均良好。

**关键词**：微流挤出成形；氧化锆；力学性能；黏度
**中图分类号**：TQ174 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2020)03–0399–09
**网络出版时间**：2019–12–12



# Preparation and Performance of Zirconia Ceramic Slurry Based on 3D Printing Process of Micro-flow Extrusion Forming

*SUN Wenbin*[1], *ZHOU Jing*[2], *DUAN Guolin*[1]
(1. School of mechanical engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
2. School of mechanical engineering,Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** A preparation method to improve the dispersion of zirconia particles in the slurry and the strength of the ceramic body was proposed. The physicochemical properties of the slurry were analyzed. The ceramic slurry was extruded *via* micro-flow extrusion forming, and the mechanical properties of the printed body were analyzed. The results show that the size of zirconia particle reaches a minimum value and the zeta potential is maximum after ball milling at 600 r/min for 12 h. The slurry with 5%–6% sodium polyacrylate has the lowest viscosity at pH 8.5. Zirconia slurry prepared under the optimized conditions (*i.e.*, grinding parameters and dispersant content) is smooth in the extrusion process and meets the requirements of micro-flow extrusion. The surface roughness and mechanical properties of sintered printed blank are satisfactory, thus meeting the mechanical performance requirements of denture.

**Keywords:** micro-flow extrusion forming; zirconia; mechanical properties; viscosity

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)具有良好的生物相容性、高强度和高韧性，广泛应用于生物材料[1]、陶瓷刀具和研磨球[2]等领域。性能优良的陶瓷零件不乏采用氧化锆陶瓷材料，其中纳米[3]和微米[4]氧化锆陶瓷粉末被使用的最多。一般将纳米粉末与水或非水溶剂混合经过机械处理后制备成浆料，但是纳米粉末在溶剂中容易受到 Brownian 运动[5]和 van der Waals 力[6]作用，形成大颗粒团聚体。研究人员采用空间位阻[7]、静电排斥[8]和电空排斥[9]3 种方法克服 van der Waals 力，以得到具有分散性良好的陶瓷浆料。

为了得到具有良好分散性的陶瓷浆料，研究人员往往在制备浆料过程中加入高分子聚合物等分散剂以提高陶瓷颗粒在浆料中的分散性和流变

收稿日期：2019–05–05。 修订日期：2019–05–19。
基金项目：河北省重点研究开发项目资助(17211808D)；天津市自然科学基金资助(18JCQNJC75100)；天津市企业科技特派员项目(18JCTPJC54800)。
第一作者：孙文彬(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：段国林(1963—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2019–05–05. **Revised date:** 2019–05–19.
**First author:** SUN Wenbin (1993–), male, Master Candidate.
**E-mai:** sunwenbin0516@126.com
**Correspondent author:** DUAN Guolin (1963–), male, Ph.D., Professor.
**E-mai:** glduan@hebut.edu.cn

性。Amat等[10]在研究氧化锆陶瓷浆料胶体成型中，加入 0.5%(质量分数)的聚乙烯亚胺并调节pH至 2，发现此时氧化锆水基浆料具有最低黏度并且胶体稳定。Tanurdjaja等[6]研究分散剂大小对非水相陶瓷颗粒悬浮液流变学影响，认为加入的醇类物质通过与陶瓷颗粒发生化学反应而改变颗粒表面的物理和化学性质，高分子聚合物Hypermer A70 (8.2 nm)通过物理吸附方式改变颗粒表面物理和化学性质。通过提高颗粒表面的空间排斥和静电排斥以抵消van der Waals力，颗粒得以在溶剂中稳定存在。Labanda[11]研究聚丙烯酸钠对硅酸镁铝浆料流变性，发现添加聚丙烯酸钠可以减弱短程相互作用并间接地减弱长距离相互作用。聚丙烯酸钠(PAAS)是一种食品级添加剂，具有无毒等特点，研究中尝试采用此聚电解质作为分散剂提高氧化锆水基浆料的流变性。

目前陶瓷浆料制备完成后，装入料桶在机械力的作用下挤出或直接装入模具中成形。增材制造的发展使陶瓷浆料的应用不仅仅限于注模成型，如喷墨打印[12−13]、凝胶注射成型[14]、固体自由成型[15]、粉末注射成型[16]和按需挤出[17]等。朱东彬等[18]将氧化锆制备成水基悬浮液，通过喷墨打印工艺制备氧化锆义齿。罗斌等[19]使用离子凝胶材料，将材料挤出后以层层堆积的方式打印了 0.5 mm厚的圆环。焦宝祥等[20]研究了注凝成型中固相含量的影响，发现高固相制备出的坯体结构致密，力学性能较好。微流挤出成形工艺是一种新型增材制造方法，特点是陶瓷浆料通过微米级孔道挤出成丝，按照预定轨迹层层堆积形成目标零件，符合逐层打印和快速成型叠加原理。

陶瓷浆料的良好分散性是制备微流挤压氧化锆陶瓷浆料的关键。通过添加聚合物电解质提高浆料的分散性。然后浆料在制备过程中是通过机械方式搅拌均匀，如磁力搅拌[9]、球磨[10]和超声[21]等，陶瓷浆料混合均匀过程中机械力使得颗粒分散。球磨是陶瓷浆料机械处理过程中使用较多的一种，通过磨球与陶瓷颗粒发生机械碰撞打破团聚体降低颗粒粒径。

利用优化参数制备出具有最佳分散效果的陶瓷浆料浆料，通过微流挤出成形工艺打印坯体，验证了这些优化工艺是适用于此工艺。

# 1 实验

## 1.1 原材料

使用齿科级氧化钇稳定氧化锆陶瓷粉末平均粒径为 50 nm，比表面积为 50～80 $m^2/g$。使用 50% (质量分数)的聚丙烯酸钠(PAAS)水溶液作为分散剂，分子量为 50 000。氢氧化钠和盐酸稀溶液用于调节pH。

## 1.2 球磨

以氧化锆粉末、聚丙烯酸钠和去离子水为原料，制备固相含量为 10%(质量分数)的氧化锆悬浮液。制备结束后，所有悬浮液采用TJQW系列行星球磨机球磨机在 300 r/min下分别球磨 2、4、8、12、24 和 32 h，600 r/min、900 r/min和 1 200 r/min也进行同样地操作。在每一次球磨结束后，氧化锆悬浮液采用pH 7 的mmol/L NaCl溶液稀释，采用NanoBrook Omni型ZETA粒度仪测量氧化锆粒径和表面zeta电位。

## 1.3 分散剂的影响

制备固相含量 10%的氧化锆悬浮液，加入聚丙烯酸钠。按最佳球磨参数处理后，采用mmol/L NaCl溶液稀释，制备氧化锆稀溶液，测量zeta电位和粒径，pH值调节范围为 3.0~11.5。全程采用pH计进行检测pH值。制备固相含量为 60% (质量分数)氧化锆陶瓷浆料，加入聚丙烯酸钠为 4%~9% (质量分数)。在最佳球磨参数下处理后，静置 2 h后转移至测量容器内，以 3~60 $s^{-1}$ 的剪切速率测量浆料黏度。

## 1.4 打印、烧结及表征

为了验证以上工艺参数是否适合微流挤出工艺，制备氧化锆水基浆料并采用此工艺进行挤出实验，如图 1a所示。以聚丙烯酸钠，去离子水和氧化锆为原料制备氧化锆水基浆料，固相含量为 75%(质量分数)，其中聚丙烯酸钠加入含量为 4%~9%。在最佳球磨参数下处理后，所有陶瓷浆料稳定 2 h后转移至料筒中。采用微流挤出成形设备进行挤出成形，打印氧化锆坯体，打印参数如表 1 所示。

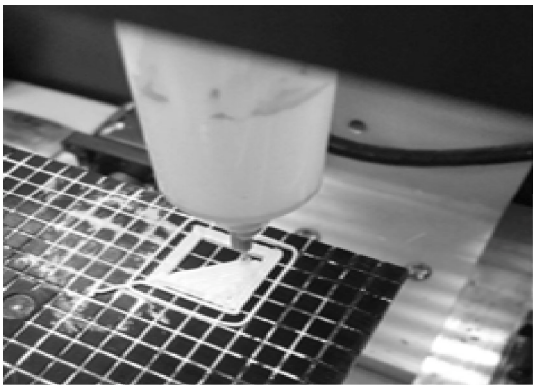
**表 1 微流挤压成形打印参数**

**Table 1 Printing parameters for micro-flow extrusion forming**

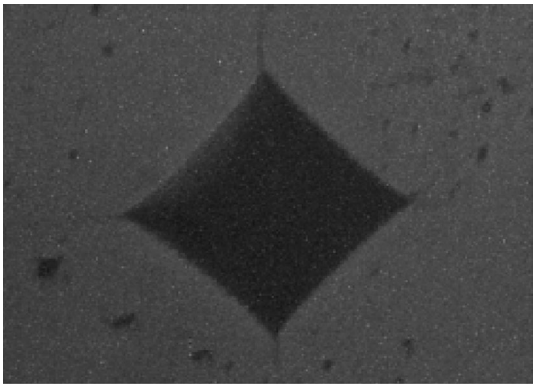
| Needle diameter/mm | Storey height/mm | Extrusion pressure/kPa | Printing speed/(mm·$s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 0.7 | 0.6 | 3.5 | 20 |

打印结束后，对所有坯体在 50 ℃干燥 24 h。干燥速率不宜过高，要求干燥箱内温度不宜过高且湿度不易过低。较高的干燥温度使得干燥速率过快导致坯体产生裂纹等缺陷，同样地合适的湿度使得坯体内部水分缓慢的向外排出，不至于导致坯体断裂。之后，使用KLS系列箱式烧结炉(安徽，合肥科晶)将所有坯体在 600 ℃脱胶 1 h，在 1 450 ℃烧结 2 h。采用Archimedes法测定坯体烧结后密度，使用显微

维氏硬度计(中国，上海)测试坯体烧结后的Vickers硬度，在 2 kg载荷下保持 10 s，压痕和裂纹如图 1b所示。在测试之前，测试件须采用砂纸进行打磨，随后使用金刚石抛光液进行抛光处理。采用Anstis法对断裂韧性进行计算和评价。使用S4800 型场发射扫描电子显微镜观察和分析坯体经过不同处理后断面微观结构。使用三维形貌仪Phase Shift MicroXAM-3D对坯体烧结后表面粗糙度和表面形貌进行测量和观察。使用Smart Zoom5 型数码显微镜(ZEISS)对干燥后的坯体进行表面观察，超景深和3D形貌。



(a) Diagram of extrusion



(b) Indent and cracks

图 1　氧化锆坯体微流挤出示意图和压痕和裂纹

Fig. 1　Diagram of micro-flow extrusion forming for building zirconia body and indent and cracks

## 2　结果与讨论

### 2.1　球磨参数的优化

图 2 为不同转速和球磨时间下氧化锆颗粒的zeta电位和粒径。从图 2 可以看出，在 300 r/min和600 r/min下延长球磨时间提高了颗粒表面zeta电位，降低氧化锆粒径；然而，在 1 200 r/min下延长球磨时间却不能持续降低悬浮液中颗粒粒径，但提高了zeta电位。球磨过程中，氧化锆颗粒与磨球发生机械碰撞，打破团聚和降低粒径[10]。从图 2a可以看出，300 r/min时延长球磨时间粒径持续减小，认为 300 r/min不能够提供较高能量以打破团聚和降低粒径，在短时间内较低球磨速度无法有效降低粒径。观察图 2b，600 r/min下球磨处理 12 h后，氧化锆粒径为 440 nm，zeta电位绝对值为 44 mV。由图 2c可见，900 r/min下球磨 12 h后粒径达到了最低，为 420 nm；但 12 h后继续延长球磨时间，zeta电位却是持续减小，粒径增加。这些结果意味着600 r/min球磨 12 h是提高氧化锆颗粒分散性的最佳球磨参数。

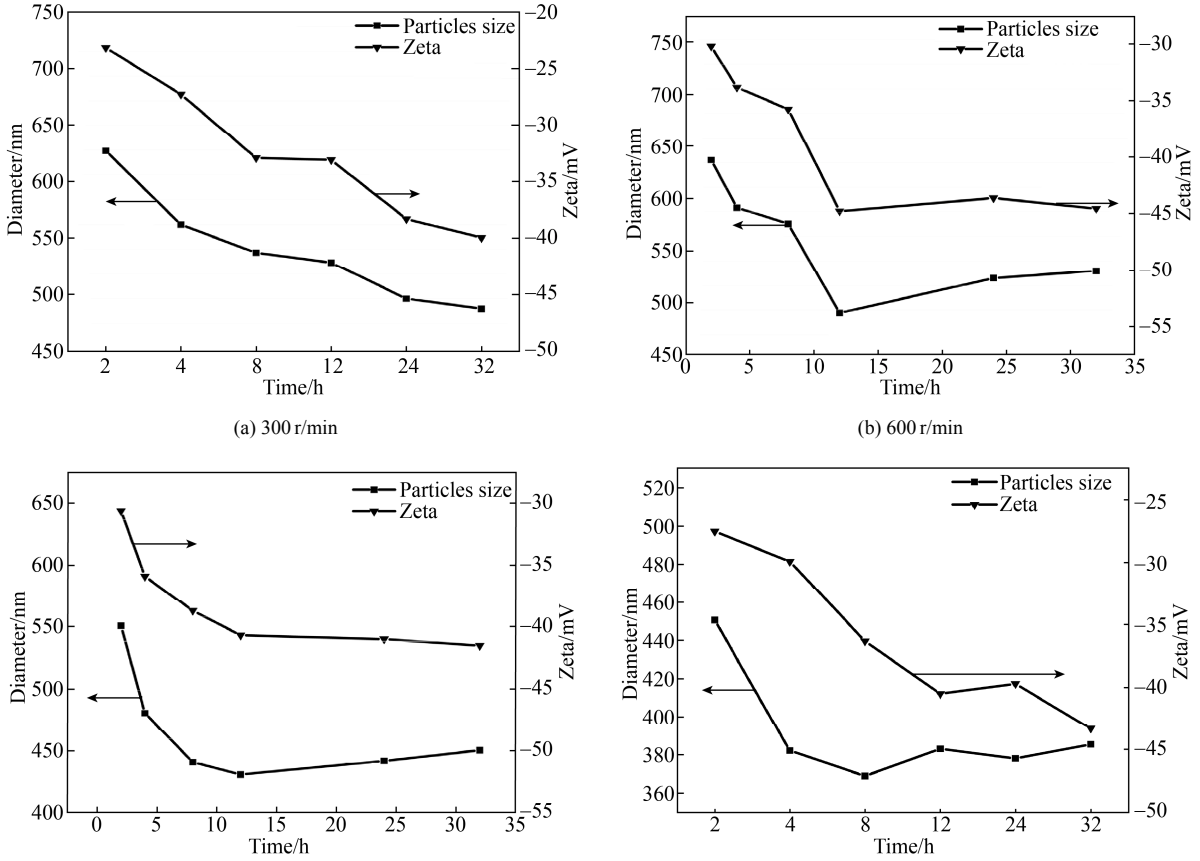
由图 2d可见，1 200 r/min球磨 8 h后粒径达到了最小值。高速球磨下，较高的速度在机械碰撞过程中提供高能量打破了团聚体，并且撞击过程中使得颗粒分裂降低粒径。然随着时间延长，粒径降低并不明显，但zeta电位持续增加。可能是吸附在氧化锆颗粒表面的分散剂含量增加所导致，球磨处理过程中粒径降低意味着颗粒比表面积增加，提供更多吸附位点使得颗粒表面分散剂含量增加。聚丙烯酸钠是一种阴离子型聚合物电解质，在水中电离后形成带有羧酸根离子的基团，吸附在氧化锆颗粒表面后增加双电层。但有研究表明，高速球磨中碰撞造成的撞击力使得吸附在颗粒表面的聚合物脱水分解；氧化锆颗粒和磨球之间的碰撞会对聚合物造成划伤等[10]，延长时间会进一步恶化。高速球磨下，温度增加，水分蒸发，导致颗粒Brownian运动加剧，颗粒聚集增加。对于高固相浆料而言，高速下延长球磨时间容易发生Ramsden现象，这是由于温度升高引起。具有这种现象的浆料黏度增加，这表明高速研磨(1 200 r/min)不适合提高浆料的稳定性和颗粒的分散。

最佳球磨处理下(600 r/min，12 h)，较高的zeta电位和吸附在颗粒表面的聚合物分散剂提供静电排斥力和空间排斥力，这些扩散力使得氧化锆颗粒分散在悬浮液中。如图 2 所示，球磨之前zeta电位值较小且粒径较大，认为是吸附在颗粒表面的分散剂量较少，电空作用较低。持续球磨，使得电空作用增加，颗粒得以悬浮和分散。

### 2.2　分散剂对氧化锆分散的影响

图 3 为添加和不添加分散剂下pH值对氧化锆悬浮液zeta电位和粒径影响。从图 3a可以观察到，不添加聚丙烯酸钠的悬浮液中氧化锆的等电点(IEP)是 8.0。等电点处氧化锆颗粒表面上吸附的$H^+$和$OH^-$数量相等，导致zeta电位为零。在IEP附近粒径达到

1 300 nm，表明存在大量团聚颗粒，如图 3b所示。如图 3a所示添加聚丙烯酸钠后，等电点IEP明显地向左发生移动，颗粒表面化学性质发生变化。pH 3~11 范围内，粒径小于 400 nm；pH 8.5 时颗粒表面zeta电位绝对值 55 mV，较高的zeta电位提供了巨大的静电排斥，氧化锆颗粒得以分散。

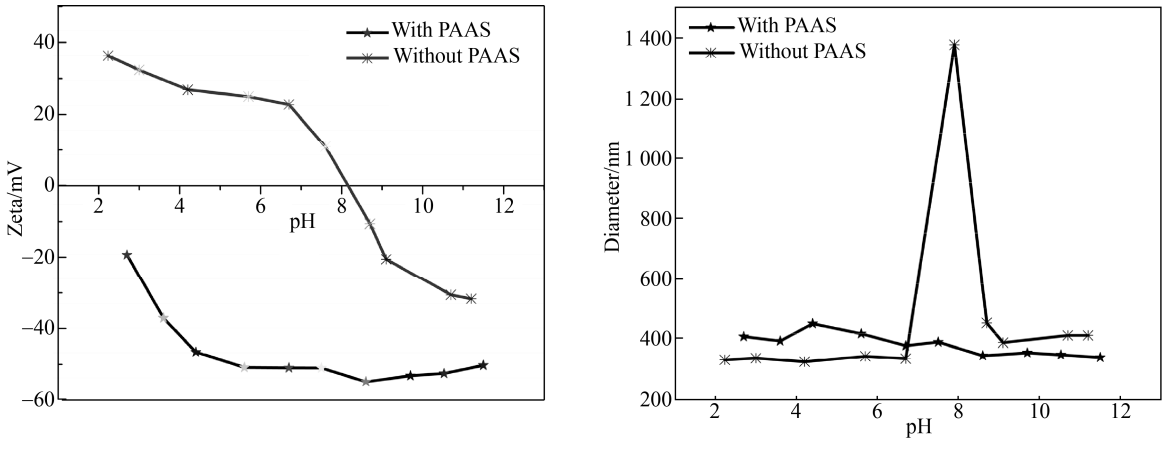



(a) 300 r/min (b) 600 r/min

(c) 900 r/min (d) 1 200 r/min

图 2 不同球磨时间和速率下zeta电位和平均粒径

Fig. 2 Zeta potential and average particle size at different durations and speed of ball milling




(a) Zeta *vs.* pH value (b) Diameter *vs.* pH value

图 3 pH对YSZ粉体zeta电位和粒径的影响

Fig. 3 Influence of pH on zeta potential and particle size

为了确定最佳分散剂含量，对含有不同分散剂含量的氧化锆水基浆料进行黏度测量，结果如图 4 所示。不同聚丙烯酸钠含量的 60%氧化锆水基浆料黏度与剪切速率的关系，所有浆料均显示出剪切稀化行为，即黏度随剪切速率增加而降低，是一种非Newton流变性行为，是由于剪切速率的增加引起

团聚颗粒破裂。添加量为 4%时，浆料黏度均高于其他添加含量。认为 4%添加量不足，聚丙烯酸钠在氧化锆颗粒表面吸附量不足，颗粒之间排斥力低。随着分散剂含量增加，黏度呈现下降趋势。添加量为 6%时，相较于其他添加量，氧化锆水基陶瓷浆料黏度为最低，说明此含量下氧化锆具有最佳分散效果；较低黏度表明浆料具有良好的稳定性。随着含量增加黏度增加，这是因为过量的聚丙烯酸钠游离在溶剂中，形成三维凝胶网络，导致浆料黏度增加。以上说明，6%添加量可能是最佳分散剂含量。

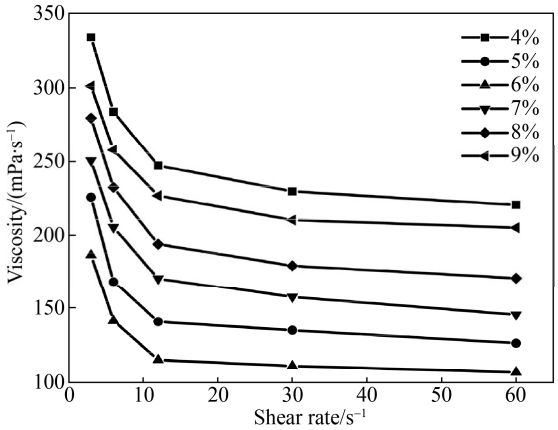



图 4　不同聚丙烯酸钠含量下黏度与剪切速率关系

Fig. 4　Viscosity *vs.* shear rate at different content of sodium polyacrylate

### 2.3　浆料挤出

添加分散剂含量为 4%~7%，采用最佳球磨参数处理后制备成固相含量为 75%氧化锆水基浆料。随后使用微流挤出成形设备在设定的挤出参数下打印氧化锆坯体，图 5 为采用该设备和浆料打印的氧化锆坯体。加入分散剂是提高了氧化锆颗粒的分散性，降低浆料黏度，提高流变性，使得陶瓷浆料在挤出过程中流畅。具有良好分散性的陶瓷浆料在挤出过程中挤出丝呈现平滑状。通过微流挤出成型设备，浆料连续挤出成丝并以层层堆积的方式形成坯体。

如图 5a所示，添加量 4%时氧化锆陶瓷浆料不适合用于微流挤出成形，坯体呈现如挤出丝不连续等缺陷。挤出丝在挤出过程中间歇性挤出，认为陶瓷浆料存在较大颗粒体，浆料被挤出过程中大颗粒体堵塞挤出孔道使得挤出不连续。相邻挤出丝之间距离间隔过大或过小，挤出丝会产生堆积。在中间位置有堆积，并且无法观察到挤出丝痕迹。认为分散剂的不足使得颗粒团聚，挤出头堵塞导致挤出压力持续增加，颗粒体破碎后巨大压力使得浆料喷涌而出。从图 6a可以观察，打印坯体的断裂微观结构中呈现松散状，并发现团聚体。这与上述打印坯体具有一致性。

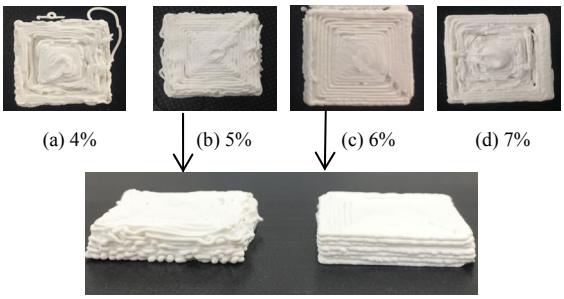
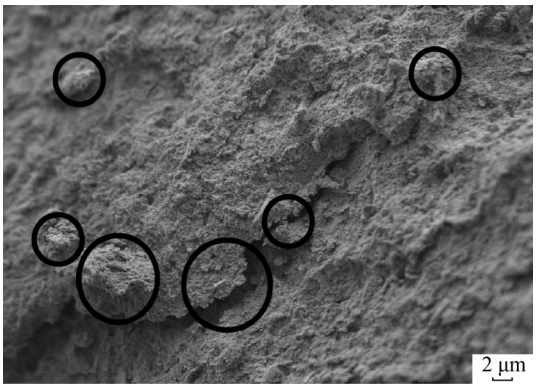



图 5　不同分散剂含量下微流挤压成型打印坯体

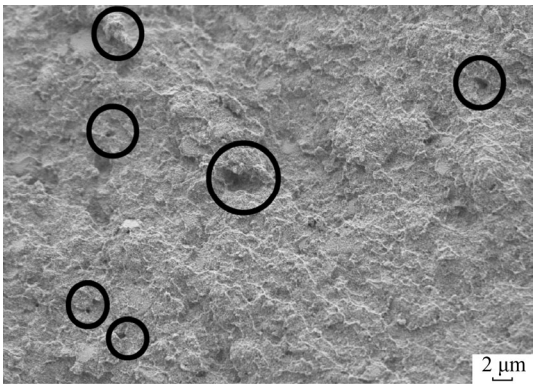
Fig. 5　Bodies *via* the micro-flow extrusion forming at different content of dispersant

添加量为 5%时，从图 5b中发现较少量缺陷。打印坯体挤出丝之间距离可以清晰地观察到，挤出丝并不是呈现平滑而是弯曲；挤出过程流畅，但是挤出丝呈现堆积。从坯体侧面观察发现，部分挤出丝向外突出，这种现象可能是由于打印速率和挤出压力不匹配的原因。数码显微镜下观察如图 7a~图 7b所示，挤出丝表面挤出呈现连续，并没有发现断痕，挤出速度过快而打印速度过慢导致。由图 7b可以发现，在坯体断裂的微观形貌中发现陶瓷坯体具有良好致密性，氧化锆颗粒分散良好，一些缺陷可能是在干燥过程中导致的。表明 5%添加量同样适合制备用于此工艺的氧化锆水基浆料，但需要优化打印参数。添加量为 6%时打印坯体几乎没有显示出任何缺陷，这与图 7c~图 7d一致。打印坯体表面挤出丝之间间隔明显且一致，从整体观察坯体略有下沉，这是重力所导致。挤出丝呈现平滑，没有出现鲨鱼皮或麻花状扭曲等缺陷，认为此时挤出速度没有超过临界速度而使得浆料呈现湍流或紊流，浆料流动为层流。由图 6c可以发现，打印坯体具有极高致密性，并且有着极少的缺陷。

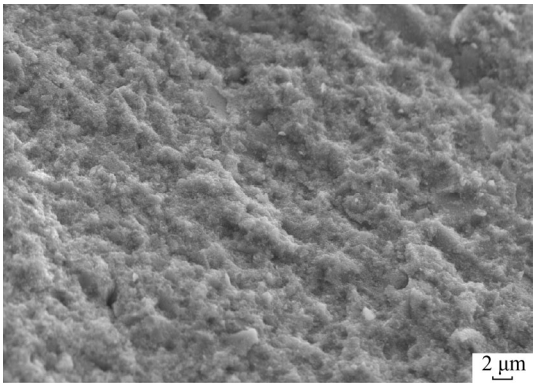
添加量为 7%时(见图 5d)，打印坯体质量明显下降。坯体在打印成形完成后短时间内出现裂缝等缺陷，这是由于过量的聚丙烯酸钠加速了挤出丝中水分蒸发，导致打印坯体翘曲并和打印坯体的裂缝。在打印坯体中心处大量堆积物，原因是针头堵塞导致压力增加。同样地可以从微观结构中找到原因，由图 6d可以发现团聚体和孔隙，团聚体的形成是过量聚丙烯酸钠形成三维凝胶网络所导致。



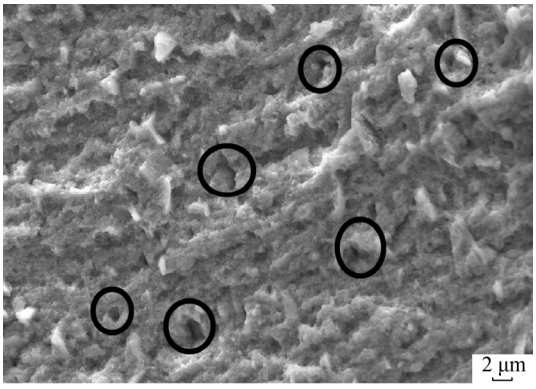

(a) 4%




(b) 5%




(c) 6%



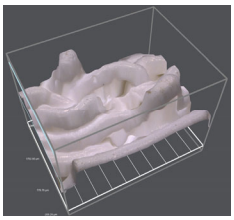

(d) 7%

图 6 不同分散剂含量下坯体断面微观结构照片

Fig. 6 Micro-graphs of the fracture surface of the body obtained from different content of sodium polyacrylate



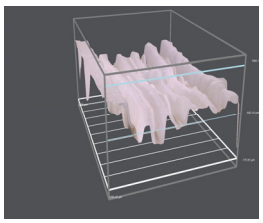
(a) Upper surface (5%)



(b) 3D photograph of upper surface (5%)



(c) Upper surface (6%)



(d) 3D photograph of upper surface (6%)

图 7 打印坯体数码显微照片

Fig. 7 Super depth photographs of the bodies

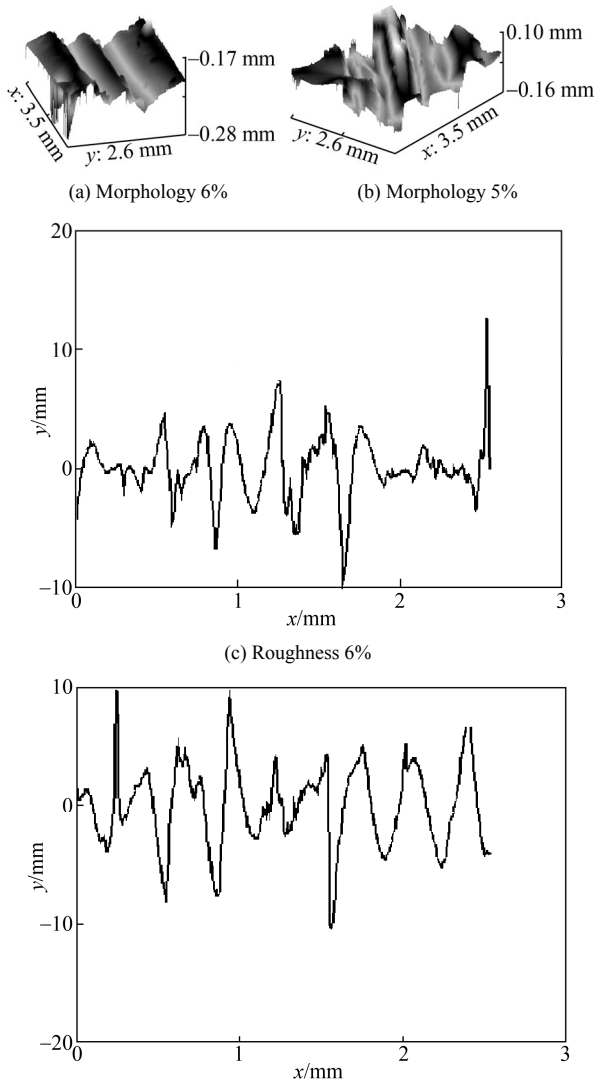
综上，虽然 5%添加量打印质量不如 6%，但是 5%添加量依然可以被用于制备具有较低黏度的氧化锆水基浆料。因此分散剂的添加量可以在 5%~6%以内。

### 2.4 打印坯体烧结后表面形貌和粗糙度

图 8 为打印坯体烧结后局部表面形貌。由图 8a 可见，6%添加量下打印坯体经过烧结后其表面几乎没有缺陷，挤出丝烧结后展现平滑。相邻挤出丝之间的距离为 0.63 mm，明显小于挤出头直径，氧化锆陶瓷坯体经过烧结后体积发生了收缩。一般而言体积收缩率超过 50%，因而此挤出丝之间的距离经烧结后尺寸合理。图 8b为添加量为 5%时打印坯体，坯体烧结后展现出一些缺陷，如过堆积，不连续等。这些缺陷在坯体中也观察到，也正是这些缺陷降低了打印精度和质量。

为了进一步分析采用此工艺制备的氧化锆陶瓷浆料和微流挤出成形设备打印氧化锆陶瓷坯体的精度，坯体烧结后进行表面粗糙度测量。图 8c是添加量为 6%时坯体烧结后表面粗糙度曲线，表面粗糙度为 25 μm。相比之下，从图 8d可知，添加量为 5%时坯体的表面粗糙度值为 28 μm，表明前者比后者的打印质量更高。与其他研究对比发现，Shao等[22]采用 3DGP工艺打印了氧化锆坯体，烧结后表面粗糙度为 8.9 μm; Chueca等[23]通过注射器挤出工艺制造了氧化锆坯体，经过烧结处理后表面粗糙度为 68 μm；Li等[17]选用CODE工艺打印了表面粗糙度为 1.6 μm的氧化锆坯体。相比之下，微流挤压成形工艺虽不是最好的，但也不是最差的。因此，当经过

最佳球磨参数和优化聚丙烯酸钠添加量含量制备氧化锆陶瓷浆料时，通过微流挤出工艺可以获得令人满意的打印精度和质量。




(a) Morphology 6%　　(b) Morphology 5%

(c) Roughness 6%

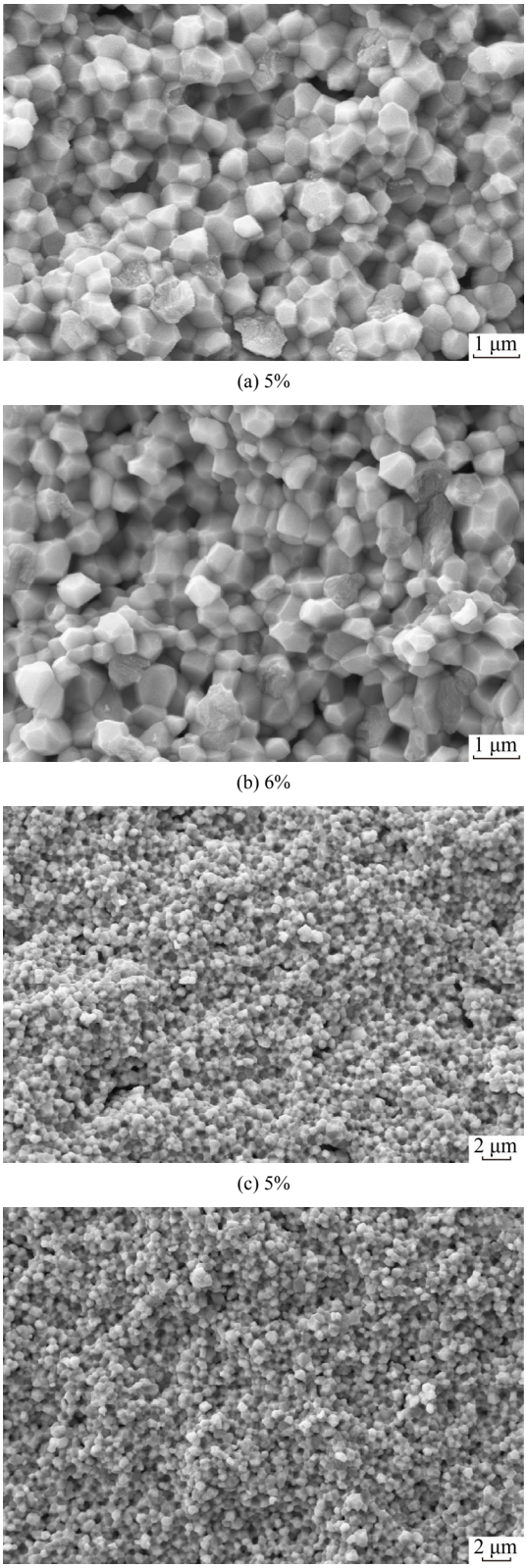
(d) Roughness 5%

图 8　坯体烧结后表面形貌和粗糙度

Fig. 8　Surface morphology and roughness of the body after sintering

## 2.5　打印坯体烧结后的性能

图 9 为打印坯体烧结后断面微观结构。由图 9a (5%)可见，在高倍数扫描电子显微镜下发现，打印坯体烧结后内部结构均匀，内部存在一些微孔。坯体在干燥过程中内部水分在向外排出过程中会形成一些孔道；在脱胶过程中，所添加的有机物在高温下分解成水蒸气和二氧化碳等气体排出，这些气体在向外排出过程中同样会形成孔道；在烧结过程坯体发生体积收缩，但是较大的孔道无法完全闭合导致形成孔隙。在图 9b (6%)中发现了同样的现象，同时也发现在断面上晶体断裂是沿晶界和穿晶断裂两种。沿晶断裂是指晶体断裂从晶体边界位置开始，穿晶断裂是指沿晶体断裂。穿晶断裂意味着晶体自身强度低于晶界强度，增加了坯体的断裂韧性。在




(a) 5%

(b) 6%

(c) 5%

(d) 6%

图 9　坯体烧结后断口形貌

Fig. 9　Fracture morphology of the body after sintering

低倍数下(图 9c~图 9d)观察坯体烧结后的断裂微观结构，坯体呈现一种高度致密化状态，几乎观察不到缺陷。但是高倍数下观察到的微孔却使得致密度降低，与理论密度相比较，6%和 5%的相对密度分别为 97.7%和 96.89%。同时相对密度值也说明，坯体烧结后的力学性能势必会降低。

表 2 为打印坯体烧结后的力学性能。5%的硬度为 13.4 GPa低于 6%的硬度 13.6 GPa；但 5%的断裂韧性(4.1 MPa·m$^5$)高于 6% (4.0 MPa·m$^5$)的。对比图 9a~图 9b发现，5%的穿晶断裂多于 6%的，穿晶断裂的增加增加了断裂韧性但降低了硬度。由表 2 可见，5%和 6%的密度分别为 5.91 g/cm$^3$ 和 5.96 g/cm$^3$，与四方相氧化锆的理论密度 6.1 g/cm$^3$ 相比较，坯体烧结后的密度明显低。认为坯体在后期处理过程中产生孔隙，这些孔隙降低了硬度和密度。

由表 2 还可看出，微流挤出工艺的密度(6%)高于SLS[24]，EPP[25]和 3DGP[22]，但低于CODE[17]和LCM[26]，表明该技术和浆料可用于制造氧化锆部件；微流挤压成形工艺的Vickers硬度与LCM[26]的Vickers 硬度相似；断裂韧性低于CODE[17]和LCM[26]。所有这些都表明，在最佳工艺参数下制备的氧化锆浆料对于微流挤出成形工艺是成功的。

**表 2 坯体烧结后以及其他工艺的力学性能**

**Table 2 Mechanical properties of the body after sintering and other processes**

| Additive manufacturing process | $\rho$/(g·cm$^{-3}$) | $H_V$/GPa | $K_{IC}$/(MPa·m$^5$) |
|---|---|---|---|
| Micro-flow extrusion forming (5%) | 5.91 | 13.4 | 4.1 |
| Micro-flow extrusion forming (6%) | 5.96 | 13.6 | 4.0 |
| CODE[17] | 6.05 | 13.1 | 4.6 |
| 3DGP[22] | 5.95 | 14.4 | |
| SLS[24] | 3.41 | | |
| EPP[25] | 5.61 | | |
| LCM[26] | 6.08 | 13.4 | 4.9 |

## 3 结论

1) 在不同的球磨转速和时间下对氧化锆悬浮液进行球磨处理，结束后测量悬浮液中氧化锆颗粒粒径以及颗粒表面zeta电位。发现，在 600 r/min转速下球磨 12 h后，颗粒表面zeta电位绝对值是 44 mV，氧化锆粒径到最小值 440 nm。较高的zeta电位提供足够高的静电排斥，氧化锆颗粒得以悬浮；粒径较小为分散剂提供更多位点。

2) 加入聚丙烯酸钠可以有效改善氧化锆颗粒表面的理化特性，pH值为 8.5 时zeta电位最高并且粒径最小。此pH下加入 5%~6%聚丙烯酸钠，60%氧化锆水基浆料黏度较低。在优化球磨下配置氧化锆水基浆料并通过微流挤出成形，发现在 5%~6%下氧化锆坯体成型效果最佳。在扫描电镜下观察发现，在此含量下坯体具有较少缺陷和较高致密性。

3) 5%坯体有堆积，这是打印参数不适合所致；6%下坯体表面光滑，没有观察到缺陷。坯体烧结后发现坯体发生收缩，烧结后坯体表面挤出丝光滑，挤出丝之间距离缩短；5%和 6%坯体烧结后表面粗糙分别为 28 和 25 μm。与其他坯体相比较，此方法下配置氧化锆浆料适用于微流挤出成型。坯体烧结后的力学性能如下：6%添加量下制备坯体烧结后密度为 5.96 g/cm$^3$，Vickers硬度为 13.6 GPa，断裂韧性为 4.0 MPa·m$^5$；5%密度 5.91 g/cm$^3$、13.4 GPa和 4.1 MPa·m$^5$。

**参考文献**:


[1] URABA A, NEMOTO R, NOZAKI K, et al. Biomechanical behavior of adhesive cement layer and periodontal tissues on the restored teeth with zirconia RBFDPs using three-kinds of framework design: 3D FEA study[J]. J Prosthodont Res, 2018, 62(2): 227–233.

[2] WANG G G, MA J T, GAO Y, et al. Precisely controlling preparation of ceria–stabilized zirconia microspheres of ~100 μm by external gelation[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2016, 13(5): 831–837.

[3] RUAN Y, HAN B, YU X, et al. Mechanical behaviors of nano-zirconia reinforced reactive powder concrete under compression and flexure[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 663–673.

[4] WRIGT G J, YEOMANS J A. Three-step sintering of constrained yttria stabilised zirconia layers and its effect on microstructure and gas permeance[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(10): 1933–1938.

[5] FARROKHPAY S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment[J]. Adv Colloid Interfac, 2009, 151(1–2): 24–32.

[6] TANURDJAJA S, TALLON C, SCALES P J, et al. Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions[J]. Adv Powder Technol, 2011, 22(4): 476–481.

[7] GAN K, XU J, GAI Y, et al. *In-situ* coagulation of yttria–stabilized zirconia suspension *via* dispersant hydrolysis using sodium tripolyphosphate[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4868–4875.

[8] CHIN C H, MUCHTAR A, AZHARIC H, et al. Optimization of pH and dispersant amount of Y–TZP suspension for colloidal stability[J]. Ceram Int, 2015, 41(8): 9939–9946.

[9] SHIN Y, LEE D, LEE K, et al. Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications[J]. J Ind Eng Chem, 2008, 14(4): 515–519.

[10] AMAT N F, MUCHTAR A, GHAZALI M J, et al. Suspension stability and sintering influence on yttria-stabilized zirconia fabricated by colloidal processing[J]. Ceram Int, 2014, 40(4): 5413–5419.

[11] LABANDA J, LLORENS J. Influence of sodium polyacrylate on the rheology of aqueous Laponite dispersions[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 289(1): 86-93.

[12] 李亚运, 司云晖, 熊信柏, 等. 陶瓷 3D 打印技术的研究与进展[J]. 硅酸盐学报. 2017, 45(6): 793-805.
LI Yayun, SI Yunhui, XIONG Xinbai, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 793–805.

[13] 贾德昌, 何培刚, 苑景坤, 等. 铝硅酸盐聚合物及其复合材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1721–1737.
JIA Dechang, HE Peigang, YUAN Jingkun, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(12): 1721–1737.

[14] DING Y, JIANG Z, LI Y, et al. Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon ($ZrO_2$/$ZrSiO_4$) composite ceramics by a hydrothermal–assisted sol–gel process[J]. J Alloy Compd, 2018, 735: 2190–2196.

[15] GHAZANFARI A, LI W, LEU M C, et al. Additive manufacturing and mechanical characterization of high density fully stabilized zirconia[J]. Ceram Int, 2017, 43(8): 6082–6088.

[16] HE J, SHAO Z, KHAN D F, et al. Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia[J]. Powder Technol, 2018, 328: 207–214.

[17] LI W, GHAZANFARI A, MCMILLEN D, et al. Characterization of zirconia specimens fabricated by ceramic on-demand extrusion[J]. Ceram Int, 2018, 44(11): 12245–12252.

[18] 朱东彬, 楚锐清, 张晓旭, 等. 陶瓷喷墨打印机理研究进展[J]. 机械工程学报, 2017, 53(13): 108–117.
ZHU Dongbin, CHU Qingrui, ZHANG Xiaoxu, et al. J Mech Eng–En (in Chinese), 2017, 53(13): 108–117.

[19] 罗斌, 夏华翅, 陈花玲, 等. 离子凝胶材料的三维打印工艺[J]. 机械工程学报, 2018, 54(17): 157–164.
LUO Bin, XIA Huachi, CHEN Hualing, et al. J Mech Eng–En (in Chinese), 2018, 54(17): 157–164.

[20] 焦宝祥, 丘泰, 李纯成, 等. 浆料的固相含量对注凝成型氧化锆增韧氧化铝陶瓷的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004(09): 1165–1169.
JIAO Baoxiang, QIU Tai, LI Chuncheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2004(09): 1165–1169.

[21] MAHBUBULI M, ELCIOGLU E B, SAIDUR R, et al. Optimization of ultrasonication period for better dispersion and stability of $TiO_2$–water nanofluid[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 37: 360–367.

[22] SHAO H, ZHAO D, LIN T, et al. 3D gel–printing of zirconia ceramic parts[J]. Ceram Int, 2017, 43(16): 13938–13942.

[23] CHUECA L D L. 3D printing with advanced ceramic materials (Master thesis)[D]. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona Tech, Catalonia, Spain, 2016.

[24] SHAHZAD K, DECKERS J, ZHANG Z, et al. Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(1): 81–89.

[25] FAES M, VLEUGELS J, VOGELER F, et al. Extrusion-based additive manufacturing of $ZrO_2$ using photoinitiated polymerization[J]. CIRP J Manuf Sci Technol, 2016, 14: 28–34.

[26] HARRER W, SCHWENTENWEIN M, LUBE T, et al. Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(14): 4331–4338.