第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200275

基于溶剂挥发的陶瓷直写成型工艺

夏晓光，段国林

(河北工业大学机械工程学院，天津 300401)

摘 要：提出了一种基于溶剂挥发的陶瓷直写成型制备方法，通过调节工艺参数来改变陶瓷浆料在打印过程中的溶剂挥发速率，以实现陶瓷坯体成型。以氧化锆陶瓷为例，研究了高固相氧化锆陶瓷浆料的制备，分析了不同固含量氧化锆陶瓷浆料的流变特性和可打印性。结果表明：固相含量 54%~58% (体积分数)的氧化锆陶瓷浆料通过改变溶剂挥发速率，可以实现陶瓷坯体成型且不发生变形或塌陷。最后，通过陶瓷义齿和长方体样件的制备与表征，验证了该方法可以制备出高强度、复杂形貌的陶瓷零部件。

关键词：溶剂挥发；直写成型；陶瓷；可打印性
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1880–06
网络出版时间：2020–10–13



Ceramic Direct Ink Writing Process Based on Solvent Evaporation

XIA Xiaoguang, *DUAN Guolin*
(School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: A preparation method of ceramic direct ink writing based on solvent evaporation was proposed, and the process parameters to change the solvent evaporation rate of ceramic slurry in the printing process were adjusted. For zirconia ceramic, a zirconia ceramic slurry with a high solid loading was prepared, and the rheological properties and printability of zirconia ceramic slurries with different solid loadings were analyzed. The results show that zirconia ceramic slurries with 54%–58% (volume fraction) solid loadings can be used to form a ceramic body without deformation or collapse by changing the solvent evaporation rate. Based on the preparation and characterization of ceramic tooth and cuboid samples, it is verified that this method can prepare some complex-shaped ceramic parts with a high strength.

Keywords: solvent evaporation; direct ink writing; ceramic; printability

直写成型作为一种基于材料挤出工艺的增材制造技术，相比光固化成型、喷射打印成型和选择性激光烧结成型，具有结构简单，成本低，材料适用范围广等优点，已成为最具潜力的陶瓷增材制造技术之一[1–2]。近年来，随着直写成型技术在陶瓷领域的不断发展，已成功在生物医学工程[3]、微电子[4]、化学工程[5]等领域得到广泛应用，制备出氧化锆[6]、钛酸钡[7]、高岭土[8]等多种陶瓷材料零件。

陶瓷浆料的可打印性一直是陶瓷直写成型的研究重点[9]。在挤出过程中，陶瓷浆料需要能顺利地通过针头并沉积在基板上，同时又具有足够高的强度和刚度来保持坯体形状，避免塌陷或开裂。为此，科研人员针对陶瓷浆料的组分、流变特性以及固化机理进行了大量研究。An 等[10]研究了聚苯乙烯-聚异戊二烯二嵌段共聚物对镍锌铁素体陶瓷浆料流变特性的影响，并预测了不同流变特性对应的坯体最大成型高度。Liao 等[11]研究了聚电解质分散剂聚丙烯酸铵对氧化锆陶瓷浆料流变特性的影响，并利用等电点胶体絮凝使浆料凝胶，完成坯体成型。Wei 等[12]制备了能够经紫外光固化的陶瓷浆料，利用光

收稿日期：2020–04–15。　修订日期：2020–05–06。
基金项目：河北省科技计划(17211808D)。
第一作者：夏晓光(1988—)，男，博士研究生。
通信作者：段国林(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–04–15.　**Revised date:** 2020–05–06.
First author: XIA Xiaoguang (1988─), male, Doctor candidate.
E-mail: xgsummer@163.com
Correspondent author: DUAN Guolin (1963─), male, Ph.D., Professor.
E-mail: glduan@hebut.edu.cn

聚合反应固化沉积在基板的坯体，制备出碳氧化硅微孔陶瓷。Yang 等[13]将以卡拉胶为黏结剂的氧化铝浆料沉积在装有热硅油的基板上，利用卡拉胶受热凝胶来保持坯体形状，完成氧化铝陶瓷制备。综上所述，陶瓷浆料的流变特性主要通过添加高分子聚合物进行调节，使陶瓷浆料在挤出过程中剪切稀化，以便顺利挤出。而陶瓷坯体则依靠陶瓷浆料发生凝胶或光聚合反应来增加强度和刚度，避免因重力影响而导致变形或开裂。

结合上述研究成果，以氧化锆陶瓷为例，提出了一种基于溶剂挥发的陶瓷直写成型制备方法。该方法无需通过凝胶或光聚合反应来增加陶瓷坯体强度，而是依靠调节工艺参数来改变高固相氧化锆陶瓷浆料打印过程中溶剂挥发速率，进而提升坯体的固含量和强度，完成陶瓷零件成型。

为了配制高固相氧化锆陶瓷浆料，研究了分散剂含量、pH 值对氧化锆陶瓷浆料分散性的影响，并确定了最佳分散剂含量和 pH 值。研究了不同固含量氧化锆陶瓷浆料的流变特性，并调节工艺参数优化溶剂挥发速率，分析了不同固含量氧化锆陶瓷浆料的可打印性。最后，对制备样件进行了烧结，测试了其力学性能。

1　实验

1.1　原材料

采用粒径 300 nm 的 3%(摩尔分数)氧化钇稳定四方相氧化锆(3Y-TZP，广东东方锆业科技份有限公司)为陶瓷原料。聚丙烯酸钠(PAAS，50%水溶液，Mw=5100，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、海因环氧树脂(MHR 070，湖北锡太化工有限公司)和丙三醇(上海麦克林生化科技有限公司)分别为分散剂、黏结剂和润滑剂。溶剂为自制去离子水，氢氧化钠和盐酸用作调节陶瓷浆料 pH 值。

1.2　样品制备

1.2.1　氧化锆悬浮液　　将适量去离子水倒入氧化锆粉体中，制备 5%的低固相氧化锆悬浮液，再分别加入 0.5%~4%(质量分数)的聚丙烯酸钠并调节 pH 值至 2~11。各悬浮液经 20 min 超声振荡后，混合均匀。

1.2.2　氧化锆陶瓷浆料　　在最佳分散剂含量及 pH 值的基础上，再加入 3%(质量分数)海因环氧树脂和 0.3%(质量分数)丙三醇，利用行星球磨机制备 52%~58%的高固相氧化锆陶瓷浆料，球磨转速为 1 200 r/min，球磨时间为 8 h。

1.3　样品表征

用 Zeta 粒度仪(NanoBrook Omni，Brookhaven)测量氧化锆悬浮液的 Zeta 电位。用旋转流变仪(DV3T，Brookfield)和(MARS 60，Hakke)测定球磨后氧化锆浆料的流变特性。用 Archimedes 法测试烧结样件的相对密度。用扫描电子显微镜(Sigma 300, 德国蔡司)观察样条烧结前/后断面形貌。根据 GB/T 6569-2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》，用电子万能试验机(3365，美国 Instron)对烧结样件进行三点弯曲试验，测试样件被加工成 55 mm×7 mm×2.5 mm，样件四周表面均用砂轮研磨并倒角，跨距 40 mm，加压速率 0.5 mm/min。采用压痕法[14]用维氏硬度计(MHV-10Z，上海尚材)测量样件断裂韧性。

1.4　基于溶剂挥发的氧化锆陶瓷浆料可打印性测试

52%~58%的高固相氧化锆陶瓷浆料由自制的 3D 打印平台进行打印测试。将陶瓷浆料放入 30 mL 的料筒中，利用气体推动活塞进行材料挤出，3D 打印平台工艺参数如表 1 所示。

表 1　3D 打印平台工艺参数

Table 1　Process parameters of 3D printing platform

Extrusion pressure/MPa	Printing speed/(mm·s^{-1})	Nozzle diameter/mm
0.1–0.4	5–20	0.3,0.4,0.5,0.6

测试过程中，不同固含量的氧化锆陶瓷浆料通过针头挤出，打印长宽均为 20 mm、高 3 层的方块，考虑到陶瓷浆料挤出胀大现象，设定挤出丝线宽和层高均为针头直径的 1.2 倍，其具体范围为 0.36~0.72 mm。打印过程中，每改变一次针头直径都需要重新规划打印路径，同时设定挤出丝间的重叠率为零，使得打印后挤出丝间的重叠或堆积仅由挤出丝自身的变形造成。氧化锆陶瓷浆料的溶剂挥发速率由不同的工艺参数决定。通过观察方块的几何形貌，判别各氧化锆陶瓷浆料在不同工艺参数下可打印性。

1.5　样件打印、烧结

利用氧化锆陶瓷浆料制备了陶瓷义齿和长方体样件。将义齿和样件在空气中干燥 24 h 后，放入马弗炉进行脱脂和烧结，脱脂温度 600 ℃，脱脂时间 1 h，升温速度 2 ℃/min，脱脂完成后，再以 3 ℃/min 的升温速率加热至 1 450 ℃进行烧结，保温 2 h 后随炉冷却至室温。

2　结果与讨论

2.1　聚丙烯酸钠及 pH 值对 Zeta 电位的影响

聚电解质分散剂聚丙烯酸钠在水中解离生成聚

丙烯酸阴离子，能够以化学吸附的方式附着在氧化锆颗粒表面，通过静电排斥和空间位阻双重作用降低颗粒团聚[15]，提升氧化锆悬浮液稳定性。从图 1 中可以明显观察到，添加聚丙烯酸钠的悬浮液在调节 pH 值后，相比无添加聚丙烯酸的悬浮液，颗粒表面 Zeta 电位绝对值明显增大，颗粒间静电排斥作用更强，具有更好的稳定性。随着聚丙烯酸钠含量从 0.5%增加到 2%，氧化锆颗粒表面得以完全吸附聚丙烯酸阴离子，pH 值为 11 时 Zeta 电位绝对值达到最大值 64.5 mV，悬浮液达到最佳稳定分散；而当聚丙烯酸钠含量继续增加到 4%时，过多的聚丙烯酸钠使得悬浮液离子强度增大，压缩双电层，从而减小 Zeta 电位绝对值，降低了静电排斥作用。此外，过多的聚丙烯酸钠还会引起颗粒间的桥连，使颗粒发生絮凝，降低悬浮液的稳定性。因此，配制高固相氧化锆陶瓷浆料应添加 2%的聚丙烯酸钠，并调节 pH 值至 11，以达到浆料最佳稳定性。

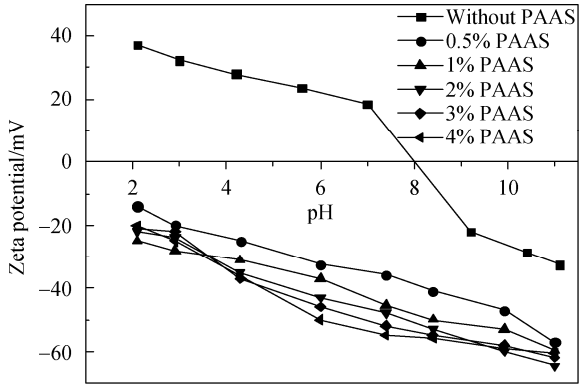


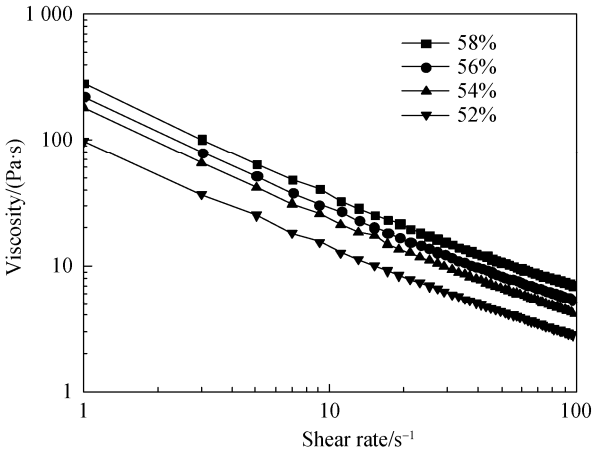
图 1 聚丙烯酸钠含量、pH 值对氧化锆悬浮液 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effect of sodium polyacrylate content and pH value on the Zeta potential of zirconia suspension

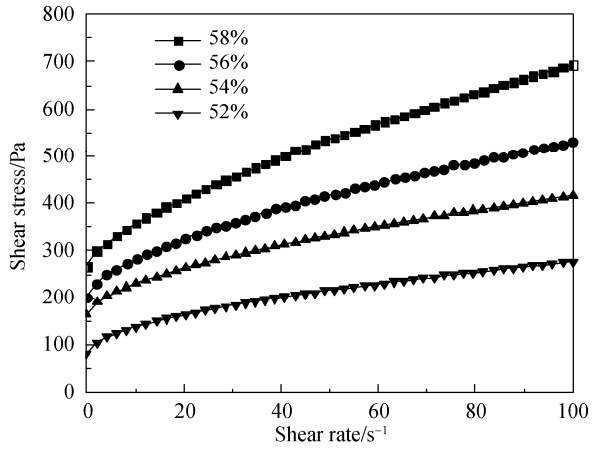
2.2 氧化锆陶瓷浆料流变特性分析

不同固含量(52%，54%，56%，58%)氧化锆陶瓷浆料的黏度和剪切应力随剪切速率的变化如图 2a~图 2b 所示。由图 2a~图 2b 可见，随着浆料固含量的增加，氧化锆颗粒间距和颗粒间自由水均不断减小，Van der waals 力增强，促进了颗粒团聚，提高了浆料黏度。同时，各浆料黏度随剪切速率的提高而降低，均表现出剪切稀化现象，尤其当剪切速率大于 10 s^{-1} 时，所有浆料的黏度均低于 50 Pa·s，使得浆料能以较低的黏度从针头平稳挤出。氧化锆陶瓷浆料的剪切稀化流动行为可以用 Herschel-Bulkley 模型进行描述，其表达式为

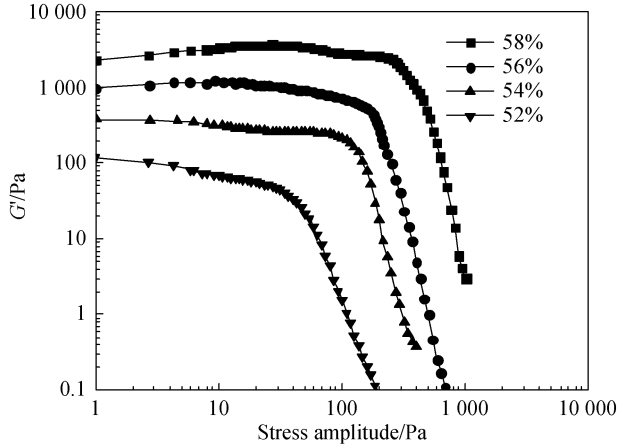
$$\tau=\tau_y+k\dot{\gamma}^n$$



(a) Vscosity as a function of shear rate



(b) Shear stress as a function of shear rate



(c) Storage modulus as a function of shear rate

图 2 不同固含量氧化锆陶瓷浆料的流变特性

Fig. 2 Rheological properties of zirconia slurries with different solid loading

其中：τ 为剪切应力；τ_y 为屈服应力；k 为黏度系数；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率；n 为流动系数。当 $0<n<1$ 时，表明浆料为假塑性流体，呈剪切稀化现象。图 2c 为不同固含量(52%、54%、56%、58%)氧化锆陶瓷浆料的储能模量 G'随应力幅值增加的变化情况。当应力

幅值高于各陶瓷浆料屈服应力时，浆料内高分子材料形成的网络结构受到破坏，使储能模量 G'快速下降。根据图 2b 和图 2c 的数据，分别用 Herschel-Bulkley 模型和储能模量 G'曲线得到的陶瓷浆料屈服应力如表 2 所示。由表 2 可见，2 种方法的得出的结果虽有偏差，但变化趋势相同，各浆料的屈服应力随氧化锆固含量增加而增大，固含量 58%的氧化锆陶瓷浆料具有最高的屈服应力。在测试流变特性过程中，发现固含量 52%的氧化锆陶瓷浆料在重力作用下有缓慢流动现象，表明该浆料屈服应力不足以克服重力作用，在打印之后易发生坍塌变形。因此，固含量 54%~58%的氧化锆陶瓷浆料的流变特性比较适合直写成型。

表 2　不同固含量氧化锆陶瓷浆料的屈服应力

Table 2　Yield stress values of the zirconia slurries with different solid loading

v(zirconia)/%	τ_y (from Herschel-Bulkley)/Pa	K/(Pa·S^n)	n	τ_y(from G')/Pa
52	81	16.3	0.54	40
54	164	17.4	0.58	117
56	201	19.8	0.61	191
58	267	18.6	0.68	282

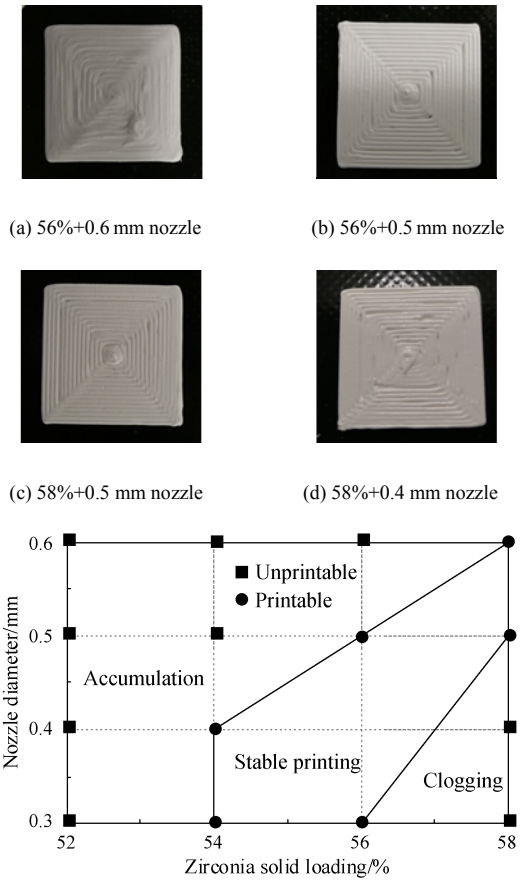
v—Volume fraction.

2.3　基于溶剂挥发的氧化锆陶瓷浆料可打印性分析

打印过程中氧化锆陶瓷浆料的溶剂挥发速率主要影响了浆料挤出丝的固含量，溶剂挥发速率越高，则挤出丝的固含量越大。由 2.2 节可知，高固含量的浆料具有更大的屈服应力。因此，提高溶剂挥发速率可以有效的提升坯体强度、抑制变形，同时又不影响浆料以低黏度平稳挤出。工艺参数如针头直径、挤出压力、打印速度等可以通过减小挤出丝直径，增加挤出浆料表面积的方式加快浆料溶剂挥发速率[16]，进而增加坯体强度，提升成型精度。

基于溶剂挥发的不同固含量氧化锆陶瓷浆料的可打印性如图 3 所示。打印速率和挤出压力根据不同浆料和针头，在参数范围内进行优化调节。挤出压力优化为各浆料能平稳挤出设定挤出丝线宽的最小压力，采用最小压力可以减少浆料的液相迁移，减少料筒内浆料的水分梯度对实验结果的影响。而打印速度则根据优化后挤出压力所对应的浆料流速进行调节，保证挤出丝线宽的稳定，避免挤出丝卷曲或被拉长。

“堵塞”区域表示即使在最大挤出压力(0.4 MPa)和最慢打印速率(5 mm/s)的情况下，浆料仍无法连续挤出或发生堵塞。“稳定打印”区域则表示浆料能够稳定连续挤出且坯体能够保持形状，无明显变形。“堆积”区域表示即使在最小挤出压力(0.1 MPa)和最快打印速率(20 mm/s)的情况下，浆料挤出后发生堆积或坯体塌陷。



(e) Printabilities of zirconia ceramic slurries

图 3　不同固含量氧化锆陶瓷浆料的可打印性

Fig. 3　Printabilities of zirconia ceramic slurries with different solid loading

固含量 52%的氧化锆陶瓷浆料在工艺参数范围内无法打印出正常坯体，其可打印性一直位于“堆积”区域。主要原因是浆料自身的屈服应力过低，即便在打印过程中提升浆料的溶剂挥发速率，也无法快速提升屈服应力使坯体能克服重力变形。实验中，固含量 54%和 56%的氧化锆陶瓷浆料在匹配直径 0.6 mm 针头打印时，均出现不同程度的坯体堆积变形，其中，56%的氧化锆陶瓷浆料打印方块如图 3a 所示，表明这两种陶瓷浆料的屈服应力依然偏低，在选用直径较小的针头并调节挤出压力和打印速度后，增大了挤出浆料的表面积，提高了溶剂挥发速率，坯体堆积情况得到了明显改善，如图 3b 所示，验证了提高溶剂挥

发速率可以增强坯体强度，抑制坯体堆积变形。由此可见，对于固含量 54%~56%的氧化锆陶瓷浆料其可打印性主要集中在抑制坯体堆积变形，采用改变溶剂挥发速率的方法能够将陶瓷浆料的可打印性由“堆积”转为“稳定打印”。打印过程中，固含量 58%的氧化锆陶瓷浆料的自身屈服应力较高，挤出压力大，坯体成型质量好，改变溶剂挥发速率后，挤出丝固含量和强度虽都得到提高，但坯体改善效果并不明显，说明对于方块坯体改变溶剂挥发速率所带来的可打印性提升随氧化锆陶瓷浆料固含量的提高而降低，制备复杂几何陶瓷坯体才能更好的体现高固相氧化锆陶瓷浆料改变溶剂挥发速率后的可打印性。

优化的不同固含量氧化锆陶瓷浆料的可打印工艺参数如表 3 所示，由表 3 可见，随着固含量的提高，打印针头直径和挤出压力也都随之增大，固相含量 54%~58%的氧化锆陶瓷浆料均能实现“稳定打印”。最后，选用了固含量 58%的氧化锆陶瓷浆料和直径 0.5 mm 针头打印了氧化锆陶瓷义齿和长方体样件。

表 3 不同固含量陶瓷浆料的可打印工艺参数

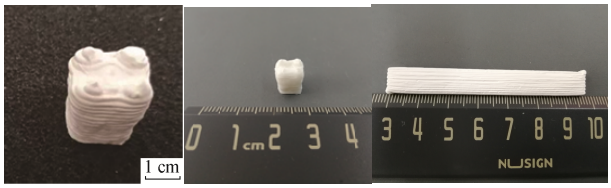
Table 3 Printable process parameters of ceramic slurries with different solid loading

v(zirconia)/%	Extrusion pressure/MPa	Printing speed/(mm/s)	Nozzle diameter/mm
54	0.15	12	0.3
54	0.10	14	0.4
56	0.32	11	0.3
56	0.25	11	0.4
56	0.19	13	0.5
58	0.40	12	0.5
58	0.26	13	0.6

虽然陶瓷直写成型中一般希望在工艺许可的范围内尽可能地提升固含量以增强烧结后陶瓷强度，但是优化较低固含量陶瓷浆料的可打印性依然有其研究价值。较低固含量陶瓷浆料的黏度更低，有利于浆料的装填，且能有效减少因打印间隔造成的针头堵塞。此外，较低固含量陶瓷浆料更有利于通过主动或被动混料方式实现多种陶瓷浆料的混合均匀，完成复合陶瓷和功能梯度陶瓷的直写成型。

2.4 形貌及物理性能

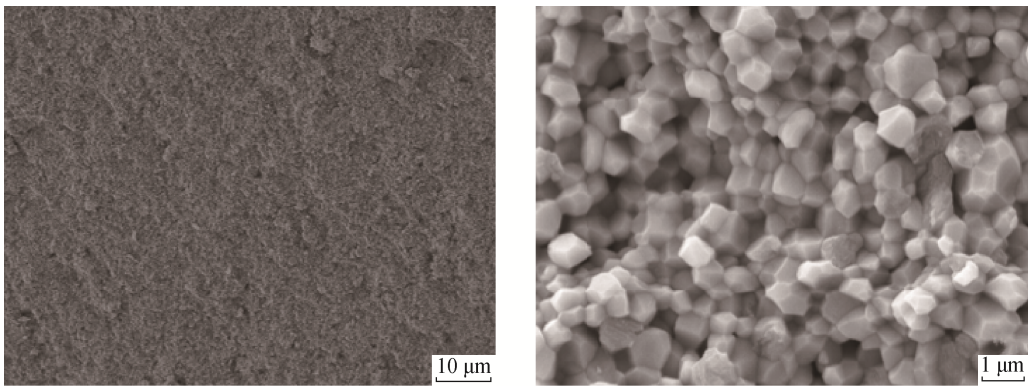
烧结前/后的陶瓷义齿和长方体样件如图 4 所示。在义齿坯体和样件坯体中未观察到明显的裂纹和变形。样件坯体断面也没有因水分挥发而结块，如图 5a 所示。经 1 450 ℃烧结 2 h 后，烧结的陶瓷义齿表现出良好的形状完整性。样件烧结前后的 XRD 谱如图 6 所示，样件坯体烧结过程中，实现了单斜相氧化锆向四方相氧化锆的转变，烧结后的样件主要以四方相氧化锆为主。样件显微组织显示出均匀的晶粒尺寸约为 1 μm 如图 5b 所示。样品烧结后坯体长、宽、高收缩率分别为 12.9%、13.1%和 12.3%。制备了 10 个长方体样品用于三点弯曲测试，平均弯曲强度，断裂韧性和相对密度分别为(504±10) MPa，(5.6±0.3) MPa·$m^{1/2}$ 和(97±1)%。



(a) Green ceramic tooth (b) Sntered ceramic tooth (c) Green cuboid sample

图 4 陶瓷义齿与长方体样件

Fig. 4 Ceramic tooth and cuboid sample



(a) Green cuboid sample (b) Sintered cuboid sample

图 5 长方体样件断面形貌

Fig. 5 Facture morphologies of cuboid sample

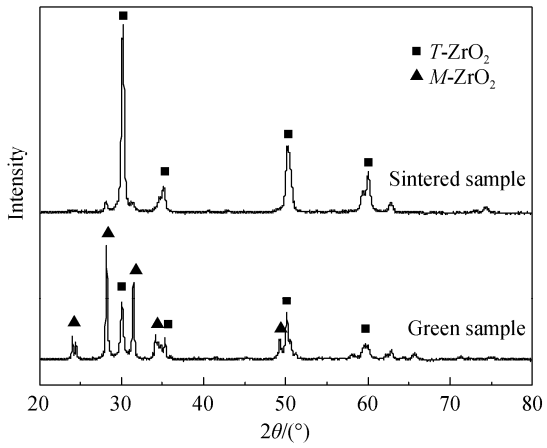


图 6　烧结前后长方体样件 XRD 谱

Fig. 6　XRD spectrograms of sintered sample and green sample

3　结论

1) 基于溶剂挥发的陶瓷直写成型制备方法适用于高固含量(≥54%)陶瓷浆料的打印，改变溶剂挥发速率能够有效的提升陶瓷浆料的可打印性，增加陶瓷坯体打印精度，以便制备复杂形貌的陶瓷零部件。高固相陶瓷浆料的制备是该方法的制备基础，研究陶瓷浆料的分散机理以及制备工艺有助于提高制备浆料的固含量。

2) 由于无需凝胶反应或光聚合反应，坯体有机物含量相对较低，脱胶后坯体内部气孔较少，使得烧结后陶瓷具有较高的致密度和强度。

参考文献:

[1] 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, 045(6): 793–805.
LI Yayun, SI Yunhui, XIONG Xinbai, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 045(6): 793–805.

[2] 纪宏超, 张雪静, 裴未迟, 等. 陶瓷 3D 打印技术及材料研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 19–28.
JI Hongchao, ZHANG Xuejing, PEI Weichi, et al. J Mater Eng (in Chinese), 2018, 46(7): 19–28.

[3] WANG R, ZHU P, YANG W, et al. Direct-writing of 3D periodic TiO2 bio-ceramic scaffolds with a sol-gel ink for in vitro cell growth[J]. Mater Design, 2018, 144: 304–309.

[4] LI Y, LI L, LI B. Direct ink writing of three-dimensional (K, Na) NbO3-based piezoelectric ceramics[J]. Materials, 2015, 8(4): 1729–1737.

[5] PAN Y, ZHU P, WANG R, et al. Direct ink writing of porous cordierite honeycomb ceramic[J]. Ceram Int, 2019, 45(12): 15230–15236.

[6] LI Y, LI L, LI B. Direct write printing of three-dimensional ZrO2 biological scaffolds[J]. Mater Design, 2015, 72: 16–20.

[7] LI J, LI B, WU H, et al. Direct writing of three-dimensional woodpile BaTiO3 structures[J]. Mod Phys Lett B, 2014, 28(14): 1450108.

[8] SUN Q, YANG Z, CHENG H, et al. Creation of three-dimensional structures by direct ink writing with kaolin suspensions[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(42): 11392–11400.

[9] M'BARKI A, BOCQUET L, STEVENSON A. Linking rheology and printability for dense and strong ceramics by direct ink writing[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1–10.

[10] AN T, HWANG K T, KIM J H, et al. Extrusion-based 3D direct ink writing of NiZn-ferrite structures with viscoelastic ceramic suspension[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6469–6476.

[11] LIAO J, CHEN H, LUO H, et al. Direct ink writing of zirconia three-dimensional structures[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(24): 5867–5871.

[12] WEI L, LI J, ZHANG S, et al. Fabrication of SiOC ceramic with cellular structure via UV-Assisted direct ink writing[J]. Ceram Int, 2020, 46(3): 3637–3643.

[13] YANG L, ZENG X, ZHANG Y. 3D printing of alumina ceramic parts by heat-induced solidification with carrageenan[J]. Mater Lett, 2019, 255: 126564.

[14] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. J Am Ceram Soc. 1976, 59, 371–372.

[15] 牛永效, 王毅, 王恩德, 等. 聚丙烯酸钠对纳米 SiO2 分散稳定性能的影响[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2008(11): 123–126.
NIU Yongxiao, WANG Yi, WANG Ende, et al. Journal of Northeastern University: Nat Sci (in Chinese), 2008(11): 123–126.

[16] CHEN H, WANG X, XUE F, et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(16): 5294–5300.