

纳米氧化锆分散液微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷

赵火平^{1,2}, 李士伟¹, 汪阿金¹, 肖叶龙^{1,2}, 刘少鹏¹, 季德惠¹, 沈明学^{1,2}

(1. 华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 载运工具与装备教育部重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘 要: 黏结剂微喷射黏结增材制造技术可成形任意形状陶瓷坯体, 但坯体烧结后的致密度和强度低、表面较粗糙。采用纳米氧化锆分散液代替常规有机黏结剂作为喷射溶液, 研究纳米氧化锆分散液喷射量对微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷烧结性能的影响规律及其机理。当纳米氧化锆分散液喷射量(体积分数)从 0 增加至 175%时, 氧化锆陶瓷烧结线收缩率和表面粗糙度显著减小, 其减大幅度分别为 6%~8%、57%, 而致密度、抗弯强度和硬度明显增加, 其增加幅度分别为 18.1%、124.0%和 187.0%。纳米氧化锆分散液喷射后, 纳米氧化锆颗粒填充氧化锆粉层孔隙, 提高了氧化锆坯体致密度, 从而改善氧化锆陶瓷烧结质量, 这为快速制造复杂致密的陶瓷零部件提供了新方法。

关键词: 微喷射黏结; 氧化锆; 增材制造; 致密度; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2406-08

网络出版时间: 2022-08-12



Additive Manufacturing of Zirconia Ceramic via Nanozirconia Suspension Micro-Jetting and Bonding

ZHAO Huoping^{1,2}, LI Shiwei¹, WANG Ajin¹, XIAO Yelong^{1,2}, LIU Shaopeng¹, JI Dehui¹, SHEN Mingxue^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, Jiangxi, China;

2. Key Laboratory of Conveyance and Equipment, Ministry of Education, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: The ceramic green bodies with different structures can be formed via binder micro-jetting and bonding additive manufacturing technology. However, the density, strength and surface quality of the sintered ceramic bodies are low. The nanozirconia suspension was used as a jet solution to substitute a conventional organic binder, and the effect of nanozirconia suspension jet amount on the properties of additive manufactured zirconia ceramics after sintering was investigated. When the nanozirconia suspension jet amount increases from 0 to 175%, the line shrinkage and surface roughness of sintered zirconia ceramics decrease significantly, and the reduction rates are 6%~8% and 57%, respectively, while the relative density, flexural strength and hardness increase considerably, and the increase rates are 18.1%, 124.0%, and 187.0%. The nano-sized zirconia particles can fill in the pores of the zirconia powder layer after introducing the nanozirconia suspension, thus improving the green density and the sintering quality of the zirconia ceramic. This provides an effective method for rapid manufacturing complex and compact ceramic parts.

Keywords: micro-jetting and bonding; zirconia; additive manufacturing; relative density; mechanical properties

氧化锆陶瓷具有优异的高温强度, 以及良好的化学稳定性、耐磨性、生物相容性和低的热膨胀系数, 在航空航天、冶金、化工、机械、电子和生物医学等领域应用广泛^[1-3]。但由于其硬度高、脆性大

而使复杂结构零件的机械加工难度大、效率低、材料浪费大。采用注射、热压、浇注等工艺成形复杂结构陶瓷零件的成本和效率都优于机械加工, 但也受制于模具加工技术的时效性^[3-5]。增材制造技术的

收稿日期: 2022-01-26。 修订日期: 2022-04-05。

基金项目: 国家自然科学基金(51805170)。

第一作者: 赵火平(1984—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 沈明学(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-01-26. Revised date: 2022-04-05.

First author: ZHAO Huoping (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhaohphust@126.com

Correspondent author: SHEN Mingxue (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shenmingxue@126.com

快速发展为复杂结构陶瓷零件的高效成形提供了新的途径。与传统加工工艺相比, 增材造技术无需模具和工装夹具便可成形任意形状陶瓷坯体, 其成形过程高度柔性化、材料利用率高, 在复杂结构陶瓷零件加工领域备受关注^[6]。

当前, 用于成形复杂陶瓷零件的增材制造技术主要有激光选区烧结(SLS)^[7]、陶瓷浆料光固化成形(SLA、DLP)^[8-9]、直写打印成形(DIW)^[10]、陶瓷墨水喷射沉积成形(MJ)^[11]和黏结剂微喷射黏结成形(BJP)^[12]。其中, 黏结剂微喷射黏结增材制造技术以粉末为成形材料, 通过送粉器将一定量的粉末送入预先下降 1 个层厚高度的成形台并形成粉层, 一定体积的有机黏结剂溶液通过喷头选择性喷射在粉层表面, 并经粉末颗粒表面和粉层孔隙铺展渗透后黏结固化粉末以获得所需轮廓, 轮廓逐层堆积以成形所需坯体。该技术与其它陶瓷增材制造技术比较, 具有成形材料种类广、无需支撑结构、成形速度快、运行成本低、环境适应性好等突出特点。但由于微喷射黏结增材制造技术自身的工艺特性, 成形的陶瓷零件坯体致密度偏低, 烧结后的陶瓷制品尺寸收缩大、表面较粗糙、致密度和强度低^[13-15], 极大限制了该技术的推广应用。

为提高微喷射黏结增材制造陶瓷坯体烧结质量, 研究工作主要集中在对微喷射黏结增材制造陶瓷坯体后处理工艺方面, 通过采用低温预烧结后进行化学或物理浸渗处理提高其致密度, 以减小烧结收缩率、提高烧结强度和表面质量, 但后处理工艺显著降低成形效率并增加成本^[16-17]。基于此, 通过增材制造工艺提高陶瓷坯体致密度是改善其烧结性能的有效措施。Wu 等^[18]采用纳米氧化铝粉末加入微米级氧化铝浆料中可显著提升光固化成形氧化铝陶瓷坯体致密度。Kunchala 等^[19]采用 0~15% (质量分数) 的纳米氧化铝分散液作为喷射溶液, 经微喷射黏结增材制造的氧化铝陶瓷坯体致密度随分散液中纳米氧化铝含量的增加而显著增大。因此, 采用高固相含量的纳米粉体分散液作为喷射溶液可有效提高微喷射黏结增材制造陶瓷坯体致密度, 但对其烧结质量的影响鲜见报道。

为探索纳米粉体分散液微喷射黏结增材制造陶瓷的烧结性能, 采用高固相含量、性能稳定且满足喷头喷射条件的纳米氧化锆分散液作为喷射溶液, 以微米级氧化锆粉体为成形材料, 通过微喷射黏结增材制造工艺制备氧化锆坯体并经无压烧结后获得氧化锆陶瓷试样, 研究纳米氧化锆分散液喷射量对

氧化锆陶瓷烧结尺寸精度、表面质量和性能的影响规律及其机理, 为实现复杂陶瓷零件快速低成本制造提供技术和理论支撑。

1 实验

1.1 原材料

待成形粉末原材料为江西赛瓷材料有限公司生产的氧化锆粉末, 平均粒径约为 0.1~0.2 μm 。其微观形貌如图 1 所示, 粉末发生团聚形成二次颗粒, 经激光粒度仪分析的粒度分布如图 2 所示, 由于粉末粒径小、流动性差, 且 2 次颗粒影响坯体黏结强度, 为提高成形质量, 需要对原始粉末进行造粒处理。质量分数为 20% 的纳米氧化锆水性分散液(VK-R30W, 宣城晶瑞新材料有限公司)作为喷射溶液, 纳米氧化锆平均粒径为 30 nm。聚乙烯醇粉末(PVA 1788, 成都科隆化学品有限公司)和糊精(天津市北辰方正试剂厂)作为黏结剂材料, 去离子水用于氧化锆粉末球磨造粒和配制 PVA 黏结剂溶液的溶剂。

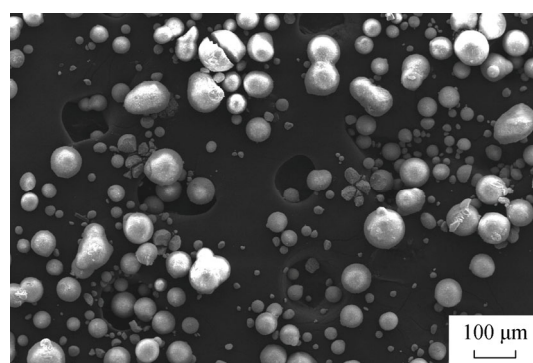


图 1 氧化锆粉体微观形貌

Fig. 1 Microstructure of zirconia powder

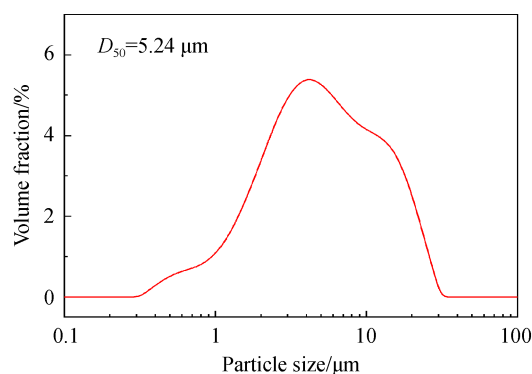


图 2 氧化锆粉体粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of zirconia powder

1.2 氧化锆陶瓷制备过程

氧化锆坯体试样的增材制造流程如图 3 所示。

微米级氧化锆粉末中加入占其 2%(质量分数)的聚乙烯醇 1788 和 30%的去离子水,将混合料在行星磨机中球磨 2 h 取出,然后在干燥箱中进行烘干,然后将其碾碎并在球磨机中干磨 1 h,将混合料

经 200 目(筛孔尺寸为 $47\ \mu\text{m}$)和 320 目(筛孔尺寸为 $47\ \mu\text{m}$)筛网筛分后获得 200~320 目的氧化锆粉末,最后加入占氧化锆粉末质量 1%的糊精并在混料机中混合均匀后置于干燥箱中备用。

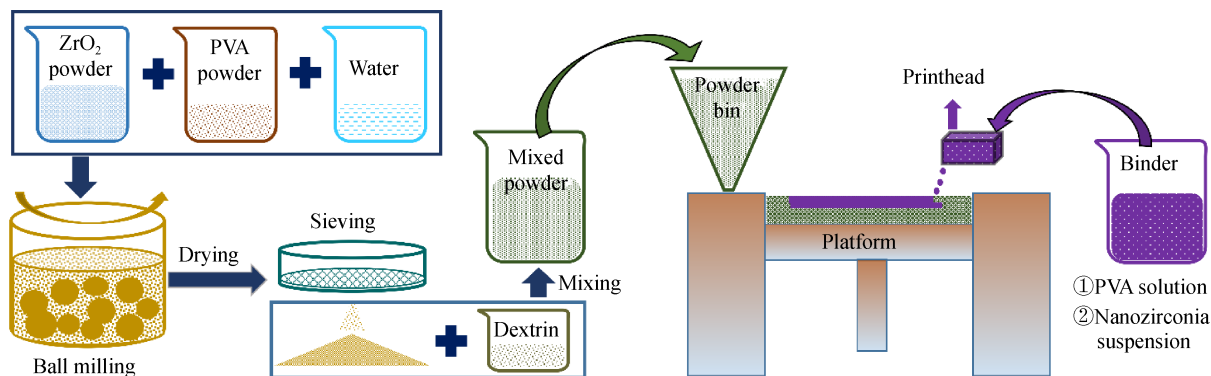


图 3 纳米氧化锆分散液微喷射黏结增材制造工艺原理图

Fig. 3 Schematic diagram of nanozirconia suspension micro-jetting and bonding additive manufacturing process

微喷射黏结增材制造设备为自主研发的上落粉单缸结构(如图 4 所示),成形台尺寸为 $200\ \text{mm} \times 200\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高),喷头为 Epson 压电式喷头,喷头对喷射溶液的要求为黏度低于 $4\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,表面张力低于 $40\ \text{mN/m}$,喷射溶液应 48 h 不发生明显分层或沉降以防止堵塞喷头。选用的 20%纳米氧化锆分散液黏度为 $2.1\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,表面张力为 $38.4\ \text{mN/m}$,60 h 没有发生明显分层和沉降现象,满足喷头喷射条件。



图 4 自主研发的微喷射黏结增材制造设备

Fig. 4 Self-developed micro-jetting and bonding additive manufacturing equipment

试样理论尺寸为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$,分层厚度为 $0.12\ \text{mm}$,纳米氧化锆分散液喷射量采用纳米氧化锆分散液喷射体积与微米级氧化锆粉层孔隙体积的百分比表示。在图 4 设备中以层厚 $0.12\ \text{mm}$ 分别铺设 1~5 层氧化锆粉层并取出测试质量,粉层质量与对应粉层体积的比值为粉层堆积密度,取 1~5 层粉层堆积密度平均值,该值与氧化锆理论密度($6.0\ \text{g/cm}^3$)的比值近似为粉层致密度,则可计算出粉层孔隙体积为 $0.09\ \text{mL}$ 。在预实验中设置纳米氧化

锆分散液喷射量(体积分数)分别为 25%、50%、75%、100%、125%、150%、175%、200%。

坯体试样成形过程如下:设备成型台首先下降 1 个层厚高度,粉仓在成型台表面铺粉形成粉层,喷头按当前层轮廓喷射纳米氧化锆分散液至粉层表面,当前层轮廓喷射完成后成型台再下降 1 个层厚高度,粉仓铺粉,喷头喷射溶液,如此往复直至试样制造完成。当喷射量为 25%和 50%时,坯体试样的强度较低,容易断裂;当喷射量为 200%时,坯体侧表面产生明显的“结瘤”和“凸起”,严重影响尺寸精度和表面平整度。因此,采用纳米分散液喷射量为粉层孔隙体积的 75%、100%、125%、150%、175%。对比实验采用 1%PVA 溶液作为喷射溶液,喷射量为粉层孔隙体积的 75%。坯体试样的尺寸误差控制在 $\pm 0.1\ \text{mm}$,试样制备完成后从设备中取出并放入干燥箱 $80\ ^\circ\text{C}$ 保温 6 h,然后在高温电阻炉中升温至 $400\ ^\circ\text{C}$ 保温 1 h,继续升温至 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 保温 1 h,再升温至 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后随炉冷却。

1.3 样品表征

采用游标卡尺测量氧化锆陶瓷烧结试样的尺寸,用实际长度与理论长度的比值计算得到试样烧结收缩率。采用 Archimedes 法得到烧结试样的表观密度,计算表观密度与理论密度($6.0\ \text{g/cm}^3$)的比值得到烧结试样致密度。采用 ZeGageTM Pro HR 型光学轮廓仪测试烧结试样表面轮廓和粗糙度。采用 Qness Q10A+型 Vickers 硬度计测试烧结试样的硬度。采用 MTS810 型材料性能试验机测试烧结试样

的抗弯强度。采用 Hitachi SU8000 型扫描电子显微镜分析试样的微观结构。采用 Shimadzu 6000S 型 X 射线衍射仪分析试样的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 氧化锆陶瓷的尺寸和密度

不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造的氧化锆陶瓷长条试样经烧结后的外形尺寸和线收缩率如表 1 所示。由表 1 可知, 当使用 1%PVA 溶液(不含纳米氧化锆粉末)作为喷射溶液时, 试样经烧结后的宽度、厚度和长度分别为 7.02、6.41、74.60 mm。当使用纳米氧化锆分散液作为喷射溶液, 且随喷射量的增加, 试样经烧结后的宽度、厚度和长度均逐渐增大, 线收缩率则逐渐减小。纳米氧化锆分散液黏结剂喷射量为 175%时, 试样经烧结后的宽度、

厚度和长度较使用 PVA 溶液作为黏结剂成形的烧结试样宽度、厚度和长度分别增加了 8.0%、6.2%、6.6%, 其收缩率分别减小了 5.6%、4.0%、4.9%。纳米氧化锆分散液作为喷射溶液, 能够显著减小微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷坯体的烧结线收缩率, 提高其成形的尺寸精度。

图 5 为纳米氧化锆分散液喷射量对增材制造氧化锆陶瓷的表观密度和致密度的影响。由图 5 可知, 随纳米氧化锆分散液喷射量的增加, 氧化锆陶瓷的表观密度逐渐增大, 由于致密度为表观密度与理论密度的比值, 所以致密度与表观密度的变化规律一致。当纳米氧化锆分散液喷射量从 0 增加至 175%时, 氧化锆陶瓷的密度由 4.31 g/cm^3 增加至 5.09 g/cm^3 , 致密度由 71.89%提升至 84.79%, 增长幅度为 18.10%。

表 1 不同纳米分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷尺寸及其线收缩率

Table 1 Mean dimensions and linear shrinkage of ZrO_2 ceramic by additive manufacturing with different nanozirconia suspension jet amount

Nanozirconia suspension jet amount/%	Width/mm	Width shrinkage/%	Height/mm	Height shrinkage/%	Length/mm	Length shrinkage/%
0	7.02	29.80	6.41	35.90	74.60	25.40
75	7.16	28.40	6.55	34.50	75.23	24.77
100	7.23	27.70	6.61	33.90	76.32	23.68
125	7.34	26.60	6.68	33.20	77.89	22.11
150	7.47	25.30	6.74	32.60	78.99	21.01
175	7.58	24.20	6.81	31.90	79.51	20.49

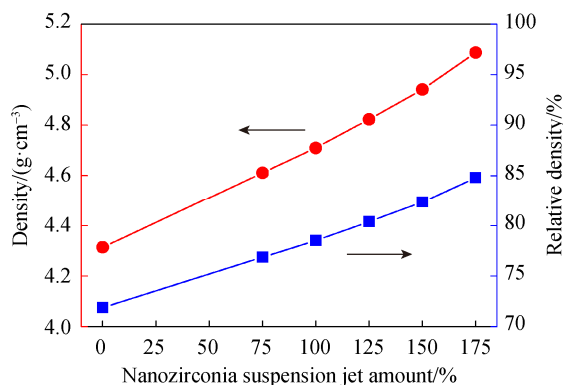
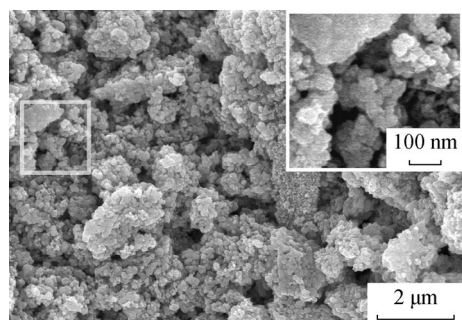


图 5 纳米氧化锆分散液喷射量对氧化锆陶瓷密度和致密度的影响

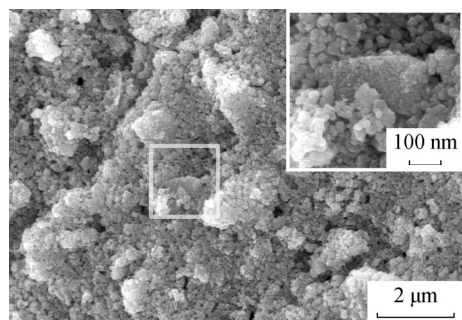
Fig. 5 Effect of the nanozirconia suspension jet amount on the density and relative density of the ZrO_2 ceramic

不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷坯体的表面微观形貌如图 6 所示, 图 6a~图 6d 右上角为对应白色框内的微观组织图。由图 6a 可知, 以 PVA 溶液作为喷射溶液时(即纳米氧化锆分散液喷射量为 0), 坯体中以造粒聚集的氧化锆大颗

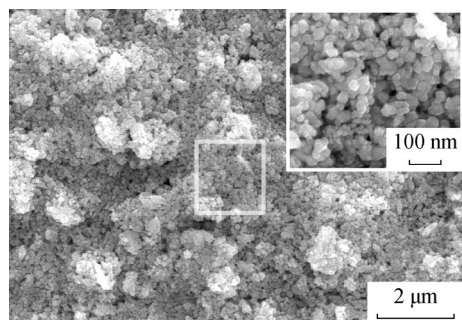
粒为主, 颗粒之间的孔隙较大。由图 6b~图 6d 与图 6a 对比发现, 随纳米氧化锆分散液喷射量的增加, 氧化锆陶瓷坯体中的微观孔洞数量显著降低, 表面趋于平整, 且表面纳米氧化锆颗粒数量明显增多, 堆积越来越致密, 逐渐覆盖大颗粒。这说明纳米氧化锆分散液喷射至氧化锆粉层后, 在自身质量和毛细渗透作用下, 纳米氧化锆颗粒附着于造粒粉体表面并填充粉层孔隙, 使粉层孔隙减小, 致密度增大。随纳米氧化锆分散液喷射量的增加, 氧化锆坯体致密度也随之增加。由于同种材质坯体在相同烧结条件下的烧结线收缩率及密度主要取决于坯体致密度, 其致密度越大, 烧结线收缩率越小, 密度增大^[20], 则纳米氧化锆分散液作为喷射溶液可使氧化锆陶瓷线收缩率减小、致密度增加。由图 6a~图 6d 还可知, 以 PVA 溶液或纳米氧化锆分散液作为黏结剂, 其坯体中粉末颗粒的大小、分布和堆积以及孔洞大小和分布均不规则, 这必然导致烧结过程中坯体产生各向异性的烧结动力, 使各方向的收缩率变化不一致^[21]。



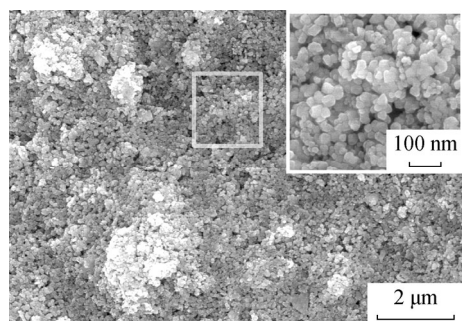
(a) 75% PVA solution



(b) 75% nanozirconia suspension



(c) 125% nanozirconia suspension



(d) 175% nanozirconia suspension

图6 不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷坯体表面的微观结构

Fig. 6 Microstructure of additive manufactured ZrO₂ ceramic green bodies with different nanozirconia suspension jet amount

2.2 氧化锆陶瓷的表面质量

不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷的上表面粗糙度如图7所示。由图7可知，

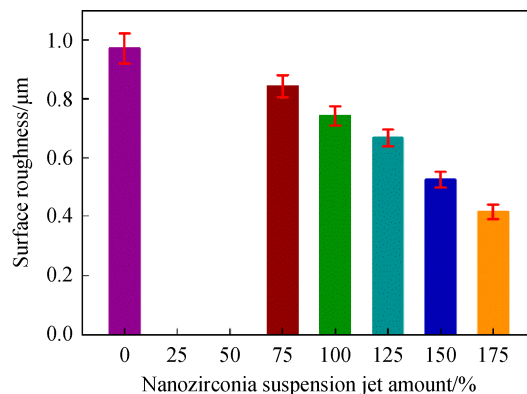


图7 纳米氧化锆分散液喷射量对氧化锆陶瓷表面粗糙度的影响

Fig. 7 Effect of the nanozirconia suspension jet amount on the surface roughness of the ZrO₂ ceramic

氧化锆陶瓷的上表面粗糙度随纳米氧化锆分散液喷射的增加而逐渐降低，其误差范围也随之减小，当纳米氧化锆分散液喷射量从0增加至175%时，氧化锆陶瓷上表面粗糙度较无纳米氧化锆分散液喷射时的上表面粗糙度减小了57%。

图8为不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷的上表面三维形貌。由图8a~图8d的3D光学形貌轮廓图对比可知，随纳米氧化锆分散液喷射量的增加，氧化锆坯体表面的微米级氧化锆颗粒之间所形成的峰谷高度差逐渐减小，表面也更平整，这表明较高的纳米氧化锆分散液喷射量能够显著减小氧化锆陶瓷的表面粗糙度^[22]。

2.3 氧化锆陶瓷的性能

图9为纳米氧化锆分散液喷射量对增材制造氧化锆陶瓷抗弯强度和硬度的影响。由图9可知，随着纳米氧化锆分散液喷射量的增加，氧化锆陶瓷的抗弯强度和硬度都随之增大，其变化规律与密度的变化规律相似。当纳米氧化锆分散液喷射量从0增加至175%时，氧化锆陶瓷的抗弯强度由203 MPa升高至454 MPa，增加幅度为124%，Vickers硬度 H_V 由142 MPa提升至408 MPa，提升幅度为187%。

图10为不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷的表面微观形貌。由图10a可知，以PVA溶液作为喷射溶液时(纳米氧化锆分散液喷射量为0)，其微观孔洞依然较多，结构较疏松，颗粒尺寸与图6a坯体的相当，颗粒没有发生明显长大，但颗粒之间的结合较坯体结合更紧密。由图10b~图10d对比图10a可知，随纳米氧化锆分散液喷射量的增加，颗粒之间结合更紧密，其微观孔洞数量显著降低，结构逐渐致密，表面平整度也随之

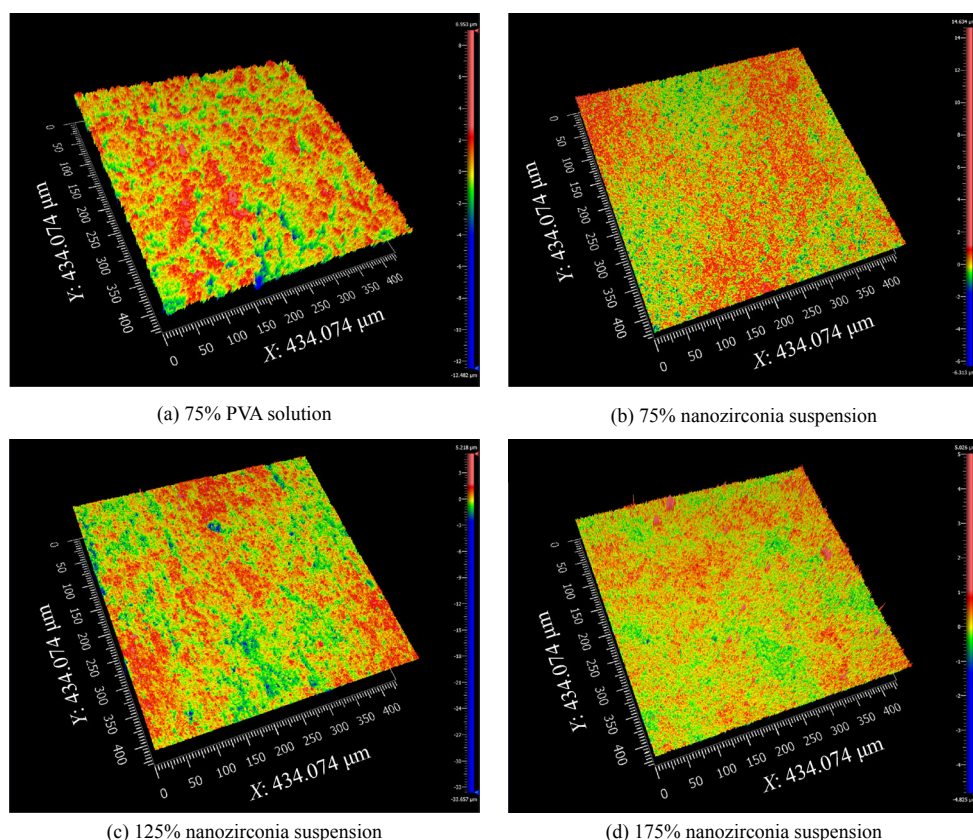


图 8 不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷表面形貌

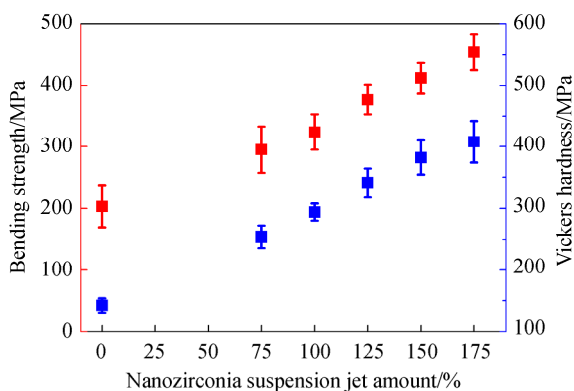
Fig. 8 Surface morphology of additive manufactured ZrO_2 ceramic with different nanozirconia suspension jet amount

图 9 纳米氧化锆分散液喷射量对氧化锆陶瓷抗弯强度和硬度的影响

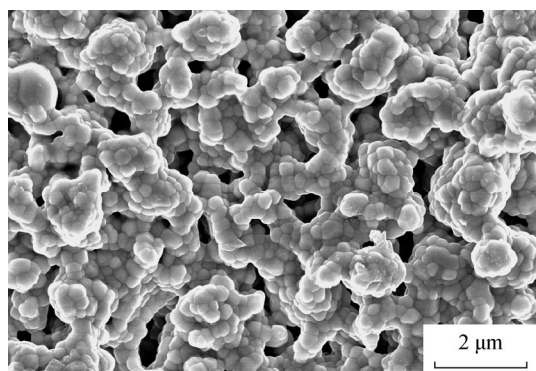
Fig. 9 Effect of the nanozirconia suspension jet amount on the bending strength and hardness of the ZrO_2 ceramic

改善。由图 10b~图 10d 分别对比图 6b~图 6d 可知, 纳米氧化锆颗粒经烧结后的尺寸明显增大, 由于喷射的纳米氧化锆颗粒逐渐覆盖造粒大颗粒并填充大颗粒孔隙, 而纳米颗粒的高表面活性可降低烧结活化能、增强原子扩散动力, 可促进烧结效率, 使颗粒之间结合更紧密, 这与图 8 中氧化锆陶瓷上表面三维形貌的变化规律一致。

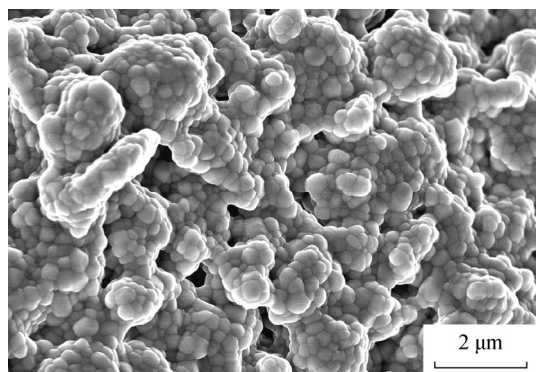
图 11 为不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷的 XRD 谱。由图 11 可知, 随纳米氧化锆分散液喷射量的增加, 所有氧化锆衍射峰均增强。根据 Scherrer 公式可知, 衍射峰强度增加说明氧化锆陶瓷晶粒尺寸增大, 说明纳米氧化锆促进了氧化锆陶瓷晶粒长大。因此, 纳米氧化锆分散液为喷射溶液, 能显著提升微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷的致密度和表面质量, 也使氧化锆颗粒之间在单位体积中的接触面积增加, 从而使抗弯强度和硬度都显著增大^[22-23]。

2.4 氧化锆陶瓷试制件

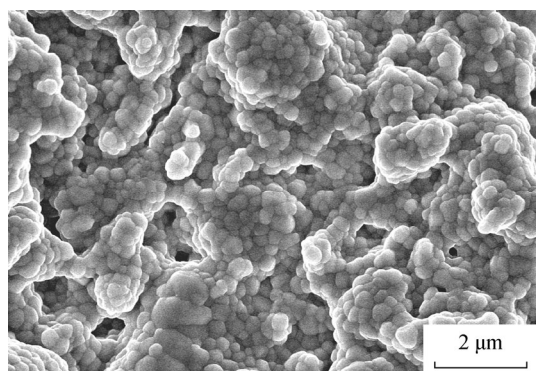
综合上述结果, 以氧化锆混合粉末为待成形粉末, 纳米氧化锆分散液为喷射溶液, 通过自主研发的微喷射黏结增材制造设备成形氧化锆零件坯体, 设备操作界面如图 12 所示, 分层厚度为 0.12 mm, 纳米氧化锆分散液喷射量为 175%, 氧化锆零件坯体再经 1450 °C 烧结, 其坯体和烧结体如图 13 所示, 坯体形状轮廓完整, 没有发生翘起和变形现象, 由于零件结构复杂, 局部烧结线收缩率差异较大, 沿长、宽、高方向的烧结体平均线收缩率分别为 19.09%、22.72%、28.34%。



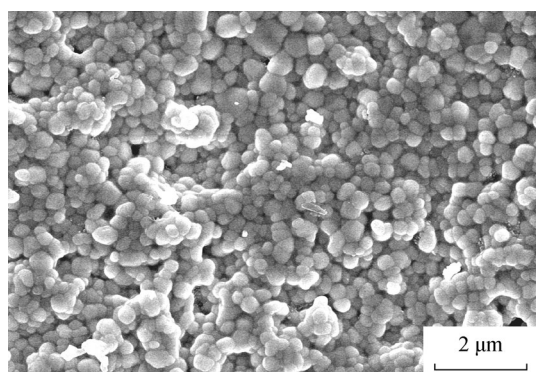
(a) 75% PVA solution



(b) 75% nanozirconia suspension



(c) 125% nanozirconia suspension



(d) 175% nanozirconia suspension

图 10 不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷表面的微观结构

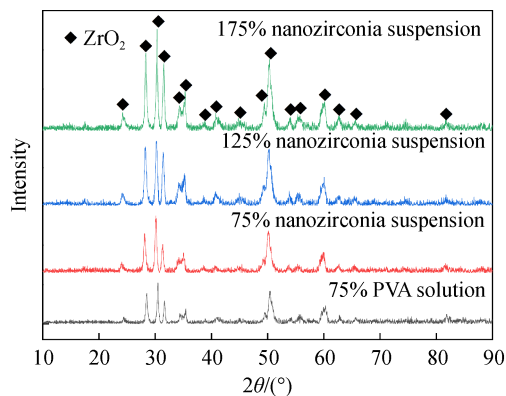
Fig. 10 Microstructure of additive manufactured ZrO_2 ceramic with different nanozirconia suspension jet amount

图 11 不同纳米氧化锆分散液喷射量增材制造氧化锆陶瓷 XRD 谱

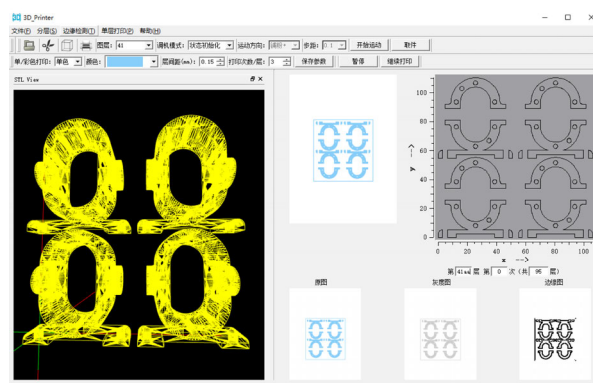
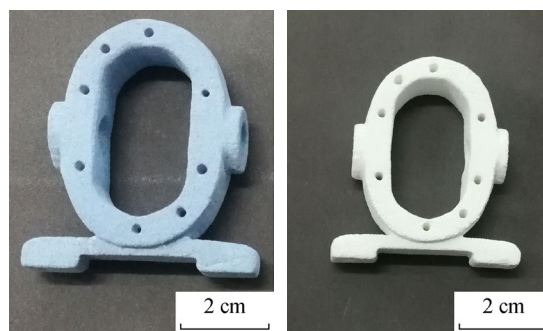
Fig. 11 XRD patterns of additive manufactured ZrO_2 ceramic with different nanozirconia suspension jet amount

图 12 微喷射黏结增材制造设备操作界面

Fig. 12 Interface of micro-jetting and bonding additive manufacturing equipment



(a) Green body

(b) Sintered body

图 13 纳米氧化锆分散液微喷射黏结增材制造氧化锆零件

Fig. 13 Additive manufacturing of zirconia part using nano-zirconia suspension micro-jetting and bonding

3 结论

分别采用 PVA 溶液和纳米氧化锆分散液作为喷射溶液, 通过分层黏结微米级氧化锆粉末增材制造氧化锆坯体, 经 1450°C 烧结后获得氧化锆陶瓷, 研究了纳米氧化锆分散液喷射量对氧化锆陶瓷烧结

收缩率、密度、表面质量和性能的影响规律及其机理, 主要结论如下:

1) 当纳米氧化锆分散液喷射量从 0 增加至 175% 时, 氧化锆陶瓷坯体的烧结质量随之提高, 其烧结线收缩率减小了 6%~8%, 致密度增加了 18.1%, 表面粗糙度减小了 57%, 抗弯强度提升了 124%, 硬度增大了 187%。

2) 纳米氧化锆分散液喷射至氧化锆粉层后, 纳米氧化锆颗粒填充了粉层孔隙, 使坯体致密度增大, 从而减小烧结线收缩率, 致密度和表面质量得到提高, 烧结强度和硬度也明显增大。

3) 采用高固相含量的纳米颗粒分散液作为喷射溶液, 并优化喷射技术, 可用于微喷射黏结增材制造复杂陶瓷零件的致密化, 也可用于复相陶瓷或陶瓷颗粒增强金属基复合材料的微喷射黏结增材制造。

参考文献:

- [1] LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(12): 2814–2823.
- [2] ZHANG Y, MALZBENDER J, MACK D E, et al. Mechanical properties of zirconia composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(7): 7595–7603.
- [3] 樊光尧, 苏海军, 张军, 等. 牙科用氧化锆陶瓷的稳定性、制备工艺及临床应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(9): 1263–1272.
FAN Guangrao, SU Haijun, ZHANG Jun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(9): 1263–1272.
- [4] 罗帅, 于成伟, 鲁仰辉. 加压辅助闪烧工艺制备四方相氧化锆[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 455–460.
LUO Shuai, YU Chengwei, LU Yanghui. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 455–460.
- [5] MORENO R. Colloidal processing of ceramics and composites[J]. *Adv Appl Ceram*, 2012, 111(5/6): 246–253.
- [6] ZHANG X P, WU X, SHI J. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(4): 9029–9048.
- [7] SHISHKOVSHY I, YADROITSEV I, BERTRAND P, et al. Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 254(4): 966–970.
- [8] ECKEL Z C, ZHOU C Y, MARTIN J H, et al. 3D printing additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 58–62.
- [9] HALLORAN J W. Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2016, 46: 19–40.
- [10] REVELO C F, COLORADO H A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the direct ink writing (DIW) technique. *Ceram Int*, 2018, 44(5): 5673–5682.
- [11] PAN Z D, WANG Y M, HUANG H N, et al. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 12515–12528.
- [12] LV X Y, YE F, CHENG L F, et al. Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(10): 12609–12624.
- [13] GONZALEZ J A, MIRELES J, LIN Y, et al. Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(9): 10559–10564.
- [14] DU W C, REN X R, PEI Z J, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: A literature review on density[J]. *J Manuf Sci E-T ASME*, 2020, 142(4): 040801.
- [15] MIAO G X, DU W C, MOGHADASI M, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: effects of granulation on properties of feedstock powder and sintered parts[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101542.
- [16] CAO S, XIE F X, HE X M, et al. Postprocessing study for the controllable structures of ceramic green parts realized by a flexible binder jetting printing (BJP) solution[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2020, 2020: 3865752.
- [17] NAN B Y, YIN X W, ZHANG L T, et al. Three-dimensional printing of Ti_3SiC_2 -based ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(4): 969–972.
- [18] WU H, CHENG Y, LIU W, et al. Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(15): 17290–17294.
- [19] KUNCHALA P, KAPPAGANTULA K. 3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers[J]. *Mater Design*, 2018, 155: 443–450.
- [20] ZHAO H P, YE C S, FAN Z T, et al. 3D printing of CaO-based ceramic core using nanozirconia suspension as a binder[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 5119–5125.
- [21] MOLINARI A, AMIRABDOLLAHIAN S, ZAGO M, et al. Effect of geometry and green density on the anisotropic sintering shrinkage of axisymmetric iron parts[J]. *Powder Metall*, 2018, 61(4): 267–275.
- [22] ZHAO H P, YE C S, XIONG S H, et al. Fabricating an effective calcium zirconate layer over the calcia grains via binder-jet 3D-printing for improving the properties of calcia ceramic cores[J]. *Addit Manuf*, 2020, 32: 101025.
- [23] DU W C, REN X R, MA C, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: particle coating for increasing powder sinterability and part strength[J]. *Mater Lett*, 2019, 234: 327–330.