

光固化 3D 打印钇铝石榴石透明陶瓷及其微结构调控

胡 松^{1,3}, 唐雨馨^{1,2,3}, 周国红^{1,3}, 王士维^{1,3}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201899;
2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京, 100049; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 成型是钇铝石榴石(YAG)透明陶瓷研制的关键环节, 对透明陶瓷的致密化过程及其力学、热学和光学性能有重要影响。本工作围绕 YAG 透明陶瓷的基于数字光处理(DLP)技术的光固化 3D 打印成型, 系统地开展了 YAG 陶瓷浆料的研制、陶瓷生坯的构筑及坯体脱脂和烧结工艺研究。采用流变仪分析了固含量对陶瓷浆料流变特性的影响, 借助分析曝光参数对单层陶瓷膜特性的影响, 确立了最佳的光固化工艺参数。结合 TG-DTA 分析, 对陶瓷坯体脱脂制度进行了精准控制。采用真空高温烧结工艺制备得到高致密 YAG 透明陶瓷, 讨论了固含量、烧结温度等工艺参数对 YAG 透明陶瓷微结构演变及光学质量的影响, 基于 DLP 光固化成型技术成功制备出可见光透过率高达 82.9% 的高性能 YAG 透明陶瓷。

关键词: 3D 打印; 钇铝石榴石; 透明陶瓷; 微结构调控

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0882-08

网络出版时间: 2024-02-05



20 世纪 50 年代末的半透明氧化铝, 开启了陶瓷研究的新内涵和新应用^[1]。经过几十年的研究, 发展了一系列透明陶瓷: 氧化铝、氟化镁、硫化锌、尖晶石、石榴石、氮氧化铝以及锆钛酸铅铜等, 广泛应用于高强度照明、高端医疗、红外制导、强光防护等军民领域^[2]。特别是 90 年代中期, 石榴石结构 Nd:YAG 激光陶瓷的问世掀起新一轮的关于透明陶瓷研究热潮^[3]。几十年来, 除了激光增益介质应用探索, 以 YAG 为代表的石榴石结构透明陶瓷凭借优异的机械性能、高光学质量、高折射率、宽透波范围、低声子能量及易实现稀土元素高浓度均匀掺杂等性能优势, 在耐压窗口、光学镜头、闪烁和荧光等等领域都得到了广泛的研究, 直至当前, 围绕的 YAG 透明陶瓷的应用基础研究和产业化技术开发成果仍然层出不穷^[4]。面向部分特殊光学应用, 例如高分辨高能射线成像等, 要求 YAG 透明陶瓷具备极低的光吸收和散射损耗^[5], 因此, 对透明陶瓷制备工艺过程的把控提出了严苛的要求。

成型是透明陶瓷研制的关键环节, 对透明陶瓷的致密化烧结动力学过程及其力学、热学和光学性能具有重要影响。研究人员围绕 YAG 透明陶瓷的干

压-冷等静压成型、注浆成型、流延成型、压滤成型、注凝成型等成型方法开展了诸多出色的工作^[6-7]。然而, 伴随着新的设计理念或应用技术的出现, 全新的透明陶瓷构型或复合功能需求被提出, 例如超半球、半封闭式微流道、阵列式透镜或多功能、连续梯度掺杂透明陶瓷等等, 传统的成型方法很难实现上述特殊结构和功能透明陶瓷的一体化成型。

光固化 3D 打印技术是一种基于离散-堆积原理的新颖成型方法, 通过紫外光引发光敏树脂聚合可以实现数字模型的物质重构, 制造的工件表现出高形状自由度、高尺寸精度和高表面质量的鲜明特征, 自创建以来迅速被探索用于聚合物、金属、陶瓷及复合材料的制备^[8]。陶瓷材料的立体光刻(SL)3D 打印研究最早开始于麻省理工学院^[9], 在制造精度和效率提升的需求驱动下, 数字光处理技术(DLP)随后在光固化陶瓷 3D 打印领域得到了快速应用^[10], 其最显著的特征是将聚合物分子链交联过程中形成的具有稳定形状的陶瓷颗粒-聚合物薄片单元通过“层-层叠加”的方式构建出三维实体, 后经脱脂和烧结即获得致密陶瓷。相比传统的陶瓷制造工艺, 光固化 3D 打印技术可以在精细构建高度复杂形状陶瓷的

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-08-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52372072)。

第一作者: 胡 松(1989—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-08-31.

First author: HU Song (1989—), male, PhD, Associate Professor.

E-mail: yzhusong10@mail.sic.ac.cn

基础上, 大幅降低因模具设计和加工等工序造成的材料损耗和时间成本, 近年来成为陶瓷领域的一大研究热点, 它的诞生使得精细陶瓷的按需、快速和一体化制造成为现实, 更为其在更广泛领域应用及推动设计与制造的变革注入了新的生命力。美国密歇根大学、奥地利维也纳技术大学、Lithoz GmbH 公司、荷兰 ADMATEC 公司等国外研究机构围绕光固化陶瓷 3D 打印技术进行了长期的研究布局, 最新的报道表明采用 DLP 光固化 3D 打印技术可以实现高致密的陶瓷的制备, 其机械性能正不断接近传统工艺获得的致密陶瓷^[11-13]。然而, 该技术的广泛工程化及其在光电子等高端领域的应用仍然面临挑战, 且鲜有关于高性能 YAG 透明陶瓷的报道。上海应用技术大学通过调控脱脂和烧结制度, 成功获得可见光透过率约为 77% 的 YAG 透明陶瓷^[14], 美国 Alfred 大学设计了素坯预烧制度, 通过形成 $Y_4Al_2O_9$ 中间相抑制坯体开裂, 制备得到了致密 YAG 透明陶瓷, 光学透过率达 80%^[15]。虽然上述研究突破性地实现了较大面积 YAG 透明陶瓷的 DLP 光固化 3D 打印制备, 其光学质量为目前研究领域公开报道的最高水平, 但与传统冷等静压成型工艺得到的结果相比仍然存在较大差距^[16], 其核心原因在于陶瓷坯体需经历脱脂和烧结, 翘曲变形、分层及裂纹等形式的缺陷极有可能萌生和扩展, 控制陶瓷的显微结构非常困难^[17]。

本研究以 YAG 透明陶瓷为研究目标, 通过优化光敏树脂组分, 设计了不同固含量的陶瓷浆料, 系统研究了固含量、脱脂和烧结工艺因素对陶瓷显微结构演化过程的影响, 获得调控 YAG 透明陶瓷光学质量的关键因素, 为推动 DLP 光固化 3D 打印技术在 YAG 透明陶瓷制备及其光学与光子学应用领域贡献更大价值奠定基础。

1 实验

1.1 样品制备

采用商业 Al_2O_3 粉[TM-DAR, 纯度 99.99%(质量分数)]和商业 Y_2O_3 粉(江阴佳华, 纯度 99.99%)为原料, 以 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)的化学计量比配料, 加入 MgO (99.99%)作烧结助剂, 以无水乙醇(分析纯)为介质, 用行星球磨机进行混料和粉碎处理, 球磨机转速为 200 r/min, 球磨 12 h 后的浆料在 60 °C 的烘箱中干燥 24 h, 过 200 目筛(筛孔尺寸为 74 μm)并在 800 °C 条件下进行热处理, 获得符合 YAG 化学计量比的 Al_2O_3 - Y_2O_3 复合粉体。光固化陶瓷浆料的配制

步骤参照研究团队先前的工作^[18], 根据 YAG 粉体特性对光敏树脂组分进行微调, 并加入适量消泡剂以获得稳定、具有优异流变特性的 YAG 陶瓷浆料。陶瓷坯体采用 ADMAFLEX 130 装备(ADMATEC Europe BV, 荷兰)按照预先设计的 CAD 模型进行逐层光固化, 单层光固化厚度 50 μm 。获得的坯体在马弗炉中进行脱脂, 600 °C 条件下保温 5 h 以最大限度消除残碳。陶瓷素坯采用真空烧结的方法进行高温致密化, 获得致密陶瓷, 经双面抛光后用于性能表征。

1.2 样品表征

采用 MCR302 型流变仪对浆料的黏度进行测试。通过测量三层打印样品的厚度确定平均固化深度。采用 STA449C 型热分析仪进行 TG-DTA 分析。分别采用 SU 8220 场发射扫描电子显微镜和 TM3000 扫描电子显微镜对陶瓷粉体、素坯和致密陶瓷样品的显微结构进行分析。采用 V-770 型紫外-可见分光光度计测试 YAG 陶瓷的直线透过率。

2 结果与讨论

机械混合及热处理后获得的 Al_2O_3 - Y_2O_3 复合粉体如图 1 所示, Al_2O_3 的粒径约为 100~150 nm, Y_2O_3 的粒径约为 30~50 nm, 2 种氧化物分散较为均匀, 由于热处理温度低于 Al_2O_3 - Y_2O_3 二元体系最低共熔点, 未观察到 Al_2O_3 - Y_2O_3 颗粒之间存在烧结颈, 这为确保粉体的反应活性提供了保障。

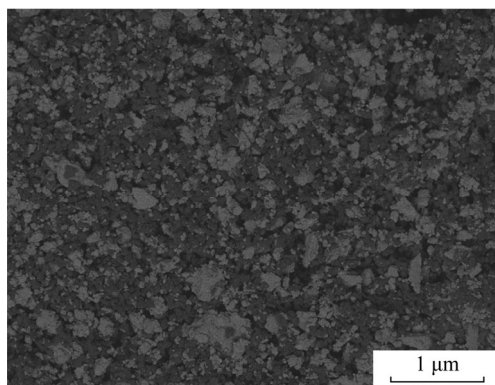


图 1 Al_2O_3 - Y_2O_3 复合粉体的背散射扫描电子显微照片

Fig. 1 BEI of the Al_2O_3 - Y_2O_3 composite powders

为研究不同固含量对陶瓷浆料流变特性及陶瓷致密化过程的影响, 采用上述合成的粉体配制陶瓷浆料, 图 2 为不同体积固含量的陶瓷浆料黏度随剪切速率变化图。由图 2 可见, 随着体积固含量从 39.5% (体积分数) 提高至 42.0%, 浆料的黏度逐步从 7.9 Pa·s@32 s⁻¹ 增加至 11.7 Pa·s@32 s⁻¹, 这一黏度

区间能够满足陶瓷浆料在膜带上顺利铺展的需要。但从黏度变化趋势可以发现,当固含量从 40.8%提高至 42.0%,黏度发生了跳跃式增加,继续提高固含量极有可能导致黏度急剧增加而无法铺展或流平,因此,着重研究 39.5%~42.0%区间固含量对陶瓷光固化 3D 打印成型及致密化过程的影响。此外,通过对比初始配制浆料和循环使用后的浆料的黏度可以发现陶瓷浆料的流变曲线重合度高,表明研制的陶瓷浆料具有优异的分散和流变性能。

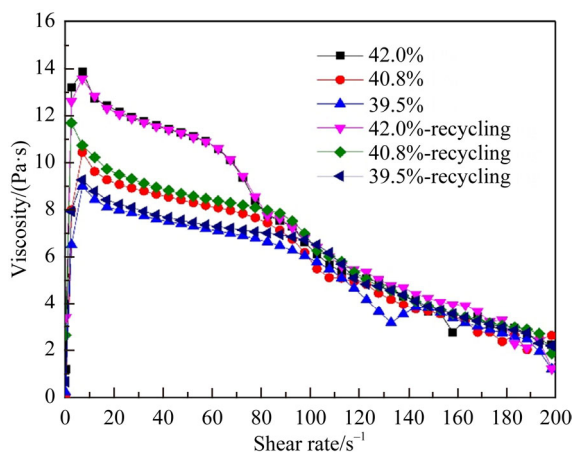


图2 不同固含量(体积分数)YAG 陶瓷浆料的流变性能
Fig. 2 Rheological property of the YAG ceramic slurries with different solid loadings(volume fraction)

为研究陶瓷浆料的光固化反应特性,以固含量为 42.0%的 YAG 陶瓷浆料为例,开展不同曝光条件下单层陶瓷膜特性的研究,如表 1 所示。当曝光时间为 3 s 时,随着紫外曝光能量的增加,固化深度逐渐提升,但高于 55 mW/cm² 时,固化深度趋于稳定,

这可能是因为高的曝光能量将加速树脂单体的聚合反应及陶瓷坯体的收缩,陶瓷颗粒间距快速缩小,导致光无法进一步穿透;其中,当曝光能量为 50 mW/cm² 时,单层陶瓷膜具有较佳的固化深度、成型精度和强度等综合性能。基于此发现保持曝光能量为 50 mW/cm² 不变,调控曝光时间可显著影响固化深度。虽然随着曝光时间的延长,固化深度逐步增加,单层陶瓷膜强度保持在高水平,但是成型精度迅速恶化。

图 3 展示了不同光固化参数条件下的单层陶瓷膜实物图。由图 3 可以看出,随着曝光能量的提高或曝光时间的增加,2 片方形单层陶瓷膜交界处的重合面积增大,且受曝光时间的影响更为显著,表明随着曝光时间的延长,颗粒的光散射效应显著增加。相比之下,光固化参数为 50 mW/cm²-3 s 时可以获得综合性能最佳的陶瓷生坯。

表 1 不同固化参数(曝光能量密度-曝光时间)条件下单层陶瓷膜特性

Table 1 Characteristics of a slice under different parameters of photo-curing (exposure energy density-exposure time)

Curing parameters	Curing depth/ μm	Precision of parts
45 mW/cm ² -3 s	90	High
50 mW/cm ² -3 s	110	High
55 mW/cm ² -3 s	120	Relatively low
60 mW/cm ² -3 s	120	Relatively low
50 mW/cm ² -2 s	80	High
50 mW/cm ² -3 s	110	High
50 mW/cm ² -4 s	120	Low
50 mW/cm ² -5 s	130	Lower

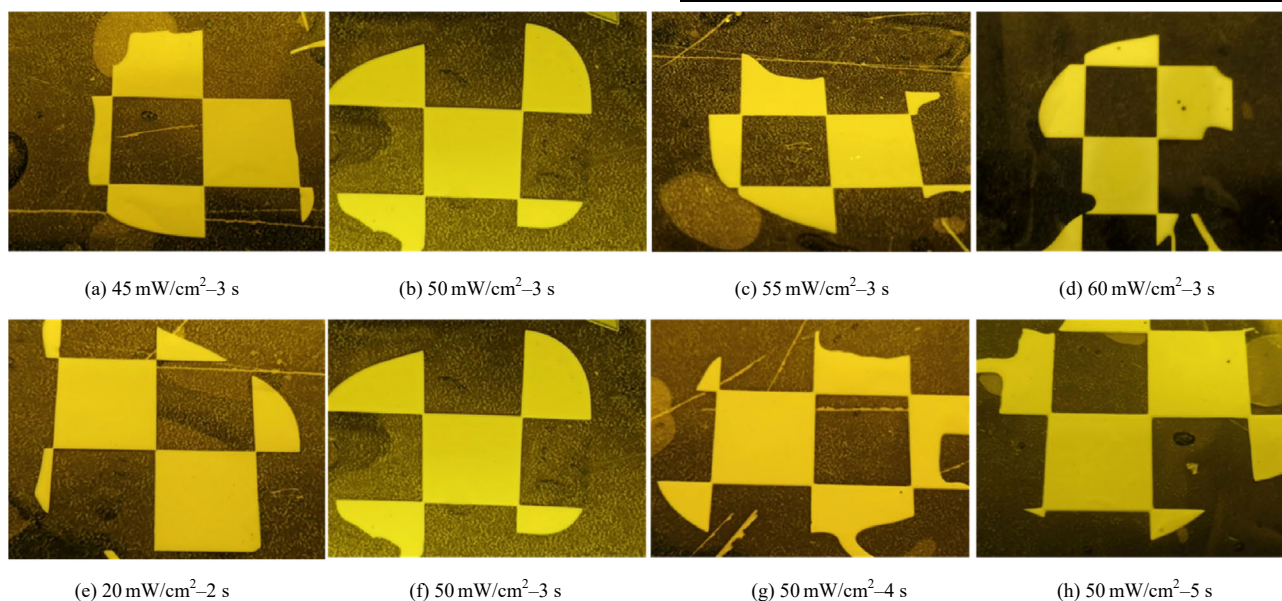


图3 不同曝光能量及曝光时间后固含量为 42.0%的陶瓷浆料的单层陶瓷膜实物照片
Fig. 3 Photographs of the slices under different exposure parameters (with 42.0% solid loading)

依据 CAD 模型,采用 $50\text{ mW/cm}^2\text{-}3\text{ s}$ 的光固化参数进行 YAG 陶瓷生坯的成型,考虑到陶瓷生坯的体积固含量较低,约 60% 的有机物将在脱脂工艺环节分解,极大地增加了陶瓷坯体开裂的风险。为了获得最佳的脱脂工艺制度,选择固含量 42% 的陶瓷生坯进行 TG-DTA 表征,如图 4 所示。在空气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率加热到 $800\text{ }^\circ\text{C}$,样品的总质量损失约为 28%,这与设计的陶瓷浆料组分基本一致。样品的质量损失和放热基本在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 左右完成,过程主要可以分为 2 个阶段:第 1 阶段在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,经历了大约 6.66% 的质量损失, $100\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的放热峰主要是由于水分子和 PEG 等小分子的挥发或分解造成的,此阶段升温速率设置为 $0.5\text{ }^\circ\text{C/min}$;第 2 阶段的质量损失和大量放热发生在 $300\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,这主要是由于交联聚合物的分解。为了尽量减少脱脂过程中产生的缺陷,将第 2 阶段的加热速率降低至 $0.3\text{ }^\circ\text{C/min}$,并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保温 5 h 以在陶瓷颗粒发生反应烧结之前最大限度地完成交联聚合物的分解。

固含量对聚合物分解温度的影响有限,因此针对不同固含量的陶瓷坯体采用了相同的脱脂工艺,图 5 展示了不同固含量的陶瓷坯体的显微结构照片。从图 5a~图 5c 可以发现,不同固含量获得的陶

瓷生坯皆具有完整的结构,微结构中无明显的层间分离、层内裂纹等缺陷,表明设计的陶瓷浆料组分及光固化工艺参数合理,有利于保持单层坯体的强度并抑制层-层分离。图 5d~图 5f 分别为图 5a~图 5c 的局部放大照片,可以观察到,随着固含量的增加,陶瓷颗粒堆积密度逐步升高,陶瓷颗粒间的微小气孔逐步合并及消减,高的素坯密度有利于陶瓷在高温烧结过程中的传质。

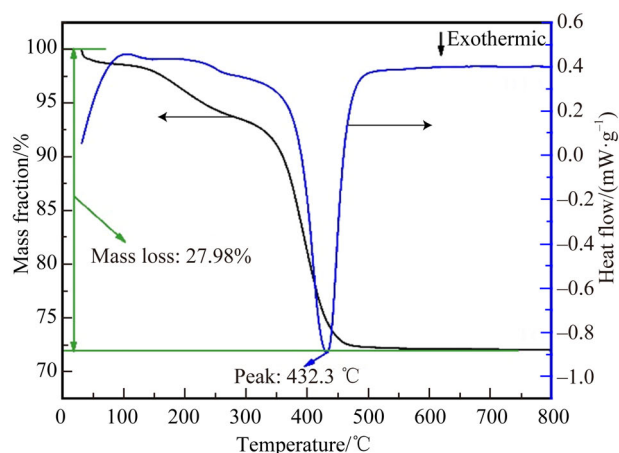


图 4 固含量 42.0% 的陶瓷生坯的 TG-DTA 曲线
Fig. 4 TG-DTA curves of the green body prepared from the slurry with 42.0% solid loading

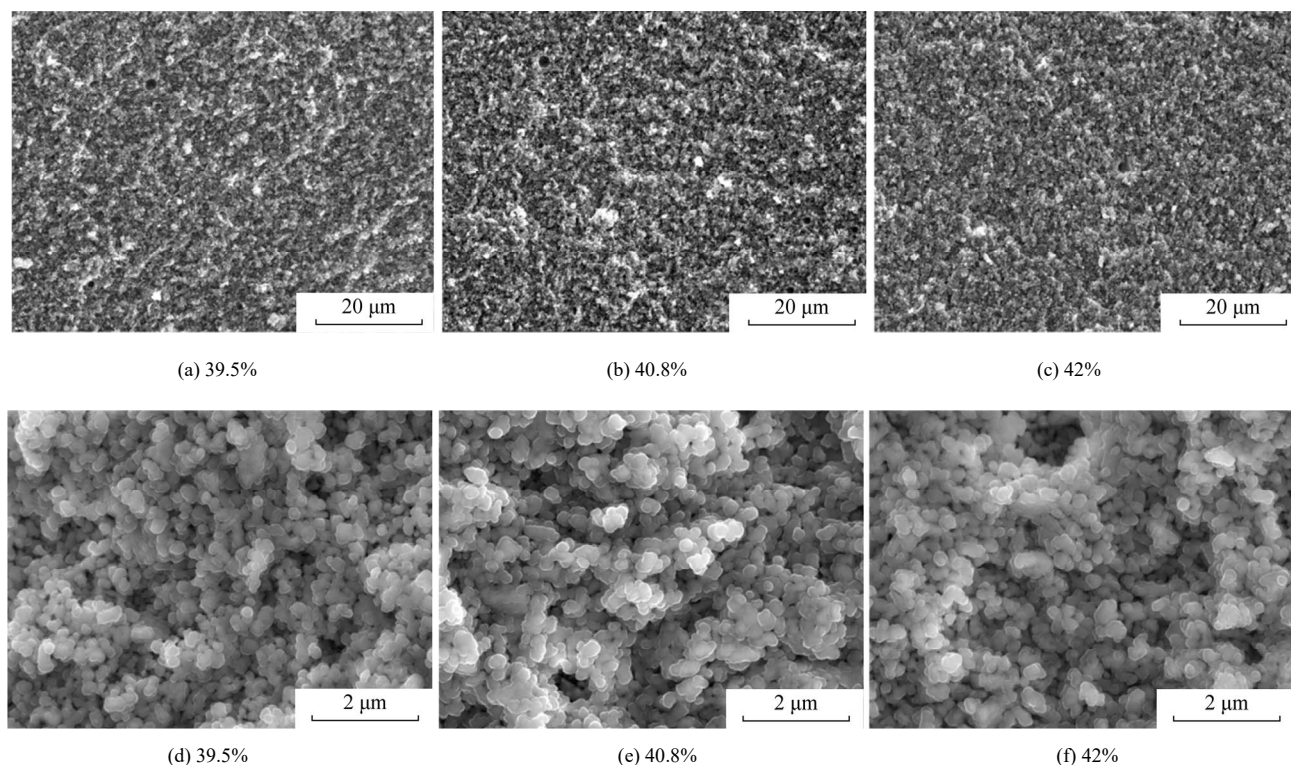


图 5 不同固含量陶瓷素坯的断面扫描电子显微镜照片

Fig. 5 SEM images of the ceramic biscuits prepared from slurries with different solid loadings

传统干压结合冷等静压成型工艺获得的 YAG 陶瓷坯体, 在 1 720 °C 条件下真空烧结可以获得高光学质量的透明陶瓷^[19], 考虑到光固化 3D 打印制备的坯体密度较低, 因此将真空烧结温度小幅提高至 1 730 °C, 并保温 3 h。图 6 展示了不同固含量陶瓷浆料制备得到的透明陶瓷直线透过率曲线。随着固含量的增加, YAG 透明陶瓷的可见光透过率逐步提高, 当固含量为 42.0% 时, 长波长处的直线透过率接近 80%, 进一步表明固含量的增加有利于陶瓷的烧结动力学过程。但是透过率随着波长的减小下降明显, 这意味着陶瓷内部仍然存在较多的微小气孔。

图 7 为不同固含量获得的陶瓷素坯经真空烧结后的显微结构照片。由图 7 可见, 当固含量较低 (39.5%) 时, 陶瓷晶粒和晶界处观察到较多的残余气孔, 随着固含量的增加, 气孔逐渐减少, 当固含量为 42.0% 时, 虽然仍能观察到微小气孔, 但绝大部分气孔被排出陶瓷晶粒和晶界。晶内和晶界气孔的

排除将有利于 YAG 透明陶瓷光学质量的提高, 因此, 选择固含量为 42.0% 的样品, 对烧结工艺制度进行进一步优化。

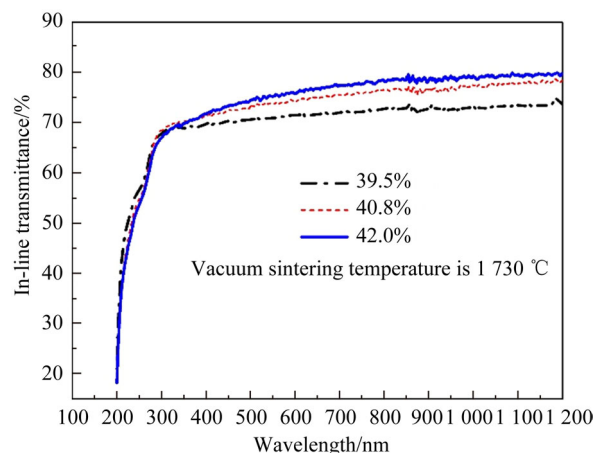


图 6 1 730 °C 烧结条件下获得的不同固含量 YAG 透明陶瓷直线透过率曲线 (陶瓷厚度 1 mm)

Fig. 6 In-line transmittance curves of YAG transparent ceramics sintered at 1 730 °C from slurries with different solid loadings (1 mm thickness)

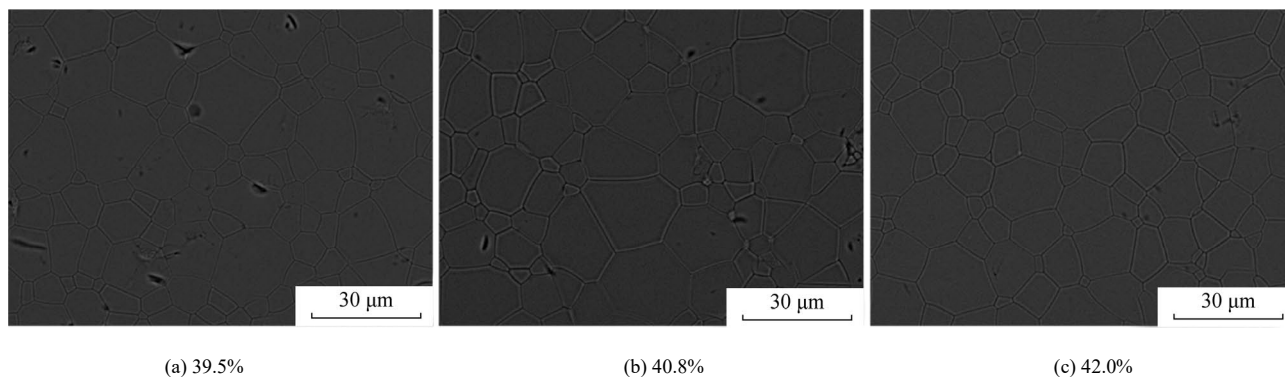
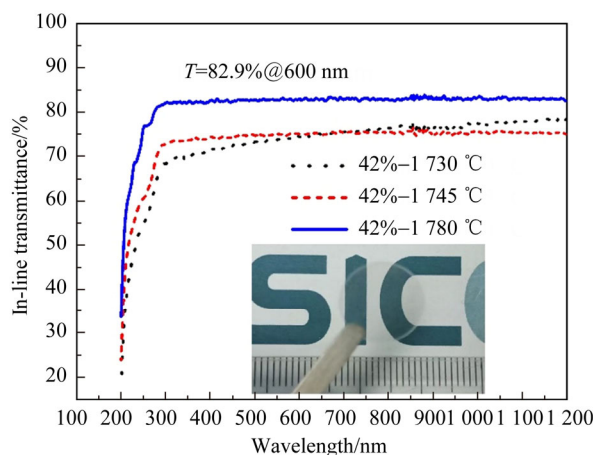


图 7 1 730 °C 烧结条件下获得的不同固含量陶瓷表面扫描电子显微照片

Fig. 7 SEM images of the thermal-etched surfaces of YAG transparent ceramics sintered at 1 730 °C from slurries with different solid loadings

在以传质扩散为主的烧结中, 温度对烧结过程具有决定性影响。因此, 研究了不同烧结温度对 YAG 透明陶瓷显微结构演变的影响。图 8 为不同烧结温度获得的 YAG 透明陶瓷直线透过率曲线。由图 8 可见, 当烧结温度从 1 730 °C 提高至 1 745 °C, 虽然长波长波段的透过率没有明显提升, 但是短波长波段的透过率得以改善, 这表明随着温度的提高微小气孔逐渐消减^[20]。当真空烧结温度进一步升高至 1 780 °C 时, YAG 透明陶瓷的透过率得到显著提高, 600 nm 波长处的透过率高达 82.9%, 且短波长波段的透过率仍然保持高的水平, 这是目前为止已有报道中的最优水平。从图 8 中的 YAG 透明陶瓷实物照片亦可知, 制备得到的透明陶瓷具有高光学质量。



Inset shows the photograph of the ceramic sintered at 1 780 °C in vacuum.

图 8 不同烧结温度获得的 YAG 透明陶瓷直线透过率曲线
Fig. 8 In-line transmittance curves of YAG transparent ceramics sintered under different temperatures

图 9 展示了不同烧结温度制备的 YAG 透明陶瓷表面扫描电子显微照片。由图 9 可直观地观察到, 随着烧结温度的提高, 显微结构不断优化, 晶粒尺

寸逐步增大, 晶内、晶界气孔逐步消减, 当真空烧结温度为 1 780 °C 时, 几乎观察不到晶内和晶界气孔, 这与透过率曲线结果一致。

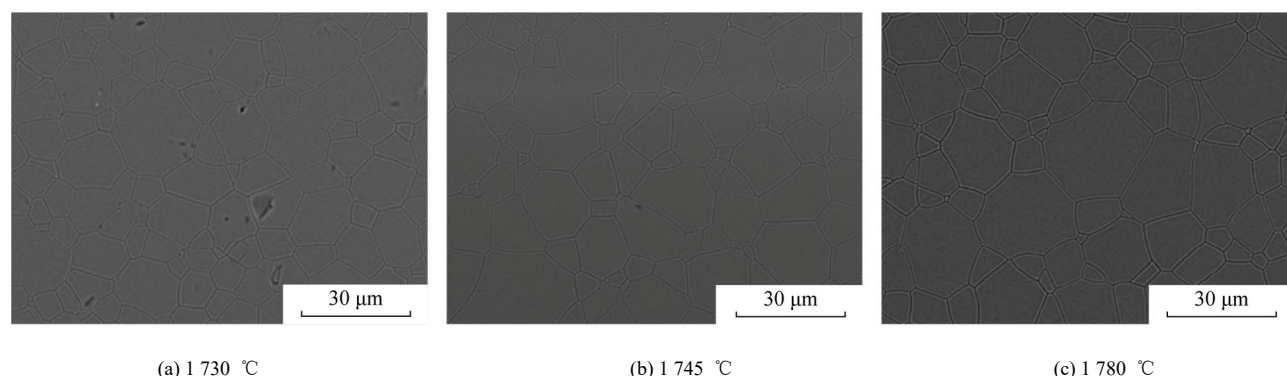


图 9 不同烧结温度获得的 YAG 透明陶瓷表面扫描电子显微照片

Fig. 9 SEM images of the thermal-etched surfaces of YAG transparent ceramics sintered at different temperatures

3 结论

以自主合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体为原料制备了适用于 DLP 光固化 3D 打印成型的光敏陶瓷浆料。讨论了光固化参数对陶瓷生坯特性的影响, 在 $50 \text{ mW/cm}^2\text{-3 s}$ 光固化工艺参数下获得了厚度、精度和强度等综合性能优异的单层陶瓷膜, 并将此工艺参数用于 YAG 透明陶瓷生坯的 DLP 光固化 3D 打印成型。根据 TG-DTA 曲线设定了陶瓷生坯的脱脂制度, 在 $300\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间采用 $0.3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率, 确保了陶瓷素坯显微结构的完整性。借助真空高温烧结方法获得了高致密 YAG 透明陶瓷, 且提高陶瓷浆料固含量、提升真空烧结温度均有利于传质过程。采用 42.0% 的陶瓷浆料制备的陶瓷坯体在 1 780 °C 条件下真空烧结 3 h, 获得了直线透过率高达 $82.9\%\text{@}600 \text{ nm}$ 的 YAG 透明陶瓷。掌握了 DLP 光固化 3D 打印制备高光学质量 YAG 透明陶瓷的方法和微结构调控手段, 为 YAG 透明陶瓷在更广领域应用和贡献价值奠定了基础。

参考文献:

- [1] COBLE RL. Transparent alumina and method of preparation[P]. US Patent, 3026210 1962-03-10.
- [2] 卢斌, 赵桂洁. 透明陶瓷研究现状及展望[J]. 材料导报, 2005, 19(8): 20-24.
LU Bin, ZHAO Guijie. Mater Rev, 2005, 19(8): 20-24.
- [3] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 1033-1040.
- [4] GOLDSTEIN A, KRELL A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3173-3197.

- [5] JI T, WANG T, LI H, et al. Ce^{3+} -doped yttrium aluminum garnet transparent ceramics for high-resolution X-ray imaging[J]. Adv Opt Mater, 2022, 10(6): 2102056.
- [6] 陈岚, 夏钰东, 余盛全, 等. YAG 透明陶瓷的成型工艺[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(5): 16-26.
CHEN Lan, XIA Yudong, YU Shengquan, et al. China Ceramics, 2022, 58(5): 16-26.
- [7] BETTES B, XIE Y. Synthesis and pressing of transparent polycrystalline doped yttrium aluminum garnet: A review[J]. Mater Res Lett, 2023, 11(1): 1-20.
- [8] KAI C C. Three-dimensional rapid prototyping technologies and key development areas[J]. Comput Contr Eng J, 1994, 5(4): 200-206.
- [9] LEE H D, POBER R L, CALVERT P D, et al. Photopolymerizable binders for ceramics[J]. J Mater Sci Lett, 1986, 5(1): 81-83.
- [10] SONG X, CHEN Y, LEE T W, et al. Ceramic fabrication using mask-image-projection-based stereolithography integrated with tape-casting[J]. J Manuf Process, 2015, 20: 456-464.
- [11] GMEINER R, MITTERAMSKOGLER G, STAMPFL J, et al. Stereolithographic ceramic manufacturing of high strength bioactive glass[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(1): 38-45.
- [12] SCHWENTENWEIN M, HOMA J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(1): 1-7.
- [13] SCHLACHER J, LUBE T, HARRER W, et al. Strength of additive manufactured alumina[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(14): 4737-4745.
- [14] SHEN Y R, SUN Y, JIN B C, et al. Effect of debinding and sintering profile on the optical properties of DLP-3D printed YAG transparent ceramic[J]. Ceram Int, 2022, 48(15): 21134-21140.
- [15] ZHANG G R, WU Y Q. Three-dimensional printing of transparent ceramics by lithography-based digital projection[J]. Addit Manuf, 2021, 47: 102271.
- [16] JING W, YU S Q, JI X B, et al. Preparation of a $\Phi 60 \text{ mm}$ Nd: YAG transparent ceramic disk[J]. Ceram Int, 2017, 43(6): 5334-5337.
- [17] KNAPP A M, HALLORAN J W. Binder removal from ceramic-filled thermoplastic blends[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2776-2781.
- [18] DANG M T, HU S, ZHOU G H, et al. 3D printing of alumina ceramic heat sink with mini-channels for thermal management[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(3): 1371-1377.

- [19] YANG H, QIN X P, WANG S W, et al. Fabrication and optical properties of a highly transparent Nd: YAG ceramic[J]. *Rare Met*, 2010, 29(5): 524–527.
- [20] ZHANG W, LU T C, WEI N, et al. Assessment of light scattering by pores in Nd: YAG transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2012, 520: 36–41.

Digital Light Processing 3D Printing of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Transparent Ceramics and Microstructure Regulation

HU Song^{1,3}, TANG Yuxin^{1,2,3}, ZHOU Guohong^{1,3}, WANG Shiwei^{1,3}

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction: Molding process is recognized as one of the most critical procedures in the preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) transparent ceramics, affecting directly the densification of YAG transparent ceramics as well as their mechanical, thermal and optical properties. Various molding processes (*i.e.*, cold isostatic pressing, slip casting, tap casting, and gel-casting) are applied to fabricate YAG transparent ceramics. However, the emergence of designing philosophy and applying technology promotes brand-new requirements on configurations or hybrid-functions of transparent ceramics. It is more difficult to realize the integrated molding of those transparent ceramics *via* traditional molding processes. Digital light processing (DLP) based 3D printing technology is a developed technology for ceramic forming. Some ceramic parts with complex shapes, high accuracy on sizes and high surface qualities can be obtained by this technology. The ceramic materials with a high performance are fabricated in recent years. Nevertheless, little work on YAG transparent ceramics have been reported yet. This paper dealt with DLP 3D printing of YAG transparent ceramics, and investigated the slurry preparation, molding, degreasing and sintering processes of the ceramics.

Materials and method Commercial alumina (purity: 99.99%) and yttrium oxide (purity: 99.99%) powders with a small fraction of sintering additives (*i.e.*, TEOS and MgO) were weighed stoichiometrically and mixed thoroughly in ethanol by ball-milling. The slurry was dried at 60 °C for 24 h, ground and sieved through a 200-mesh screen, subsequently calcined at 800 °C to obtain a homogenously distributed sub-micron-sized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ powder. The ceramic slurries with different solid loadings suitable for DLP 3D printing were prepared *via* mixing the mixed powder with photocurable resin, photoinitiator and defoamer. The green bodies with layers (layer thickness of 50 μm) were fabricated based on a computer-aided designed model in a model ADMAFLEX 130 instrument (ADMATEC Europe BV., the Netherlands). Afterwards, the green bodies were heat-treated in a muffle furnace at 600 °C for 5 h to eliminate organic components and further densified by sintering in vacuum at high temperatures. The specimens were double-surface polished to 1 mm for the coming characterizations.

The rheological properties of the photocurable ceramic slurries were characterized by a model MCR302 stress-controlled rotational rheometer (Anton Par GmbH, Austria) with a cone (the diameter of 20 mm). The curing depth was determined *via* collecting the thickness of three independent printed samples. The thermal properties of the green body were determined in air by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry in a model STA449C thermal analyzer (NETZSCH Co., Germany) at a heating rate of 10 °C/min. The microstructures of the powders, biscuits, and sintered YAG transparent ceramics were measured by a model SU8220 field emission-scanning electron microscope (FE-SEM) and a model TM3000 scanning electron microscope (SEM). The in-line transmittances of the ceramics were examined by a model V-770 UV-Vis-NIR spectrophotometer.

Results and discussion The influence of solid loading on the rheological properties of the photocurable slurries was investigated by a stress-controlled rotational rheometer. The viscosity of the ceramic slurry increases from 7.9 to 11.7 Pa·s at 32 s⁻¹ as the solid loading increases from 39.5% to 42.0%. The viscosities are suitable for the spreading of the slurries on the PET film. However, further increasing the solid loading probably leads to an increase of the viscosity and the slurry cannot spread out fluently. Thus, the ceramic slurries with solid loadings from 39.5% to 42.0% are prepared. The influence of photo-curing parameters on the curing depth, accuracy and strength of the single-layer ceramic was analyzed. The proper curing parameter is 50 mW/cm²–3 s. According to the TG-DTA analysis, the degreasing procedure is precisely controlled. Especially, a low temperature rising rate of 0.3 °C/min is set at 300–520 °C. The degreasing process is accomplished after holding at 600 °C for 5 h to remove all organic components. Little defects such as layer-layer separation and inner-layer cracks appear due to the microstructure. A vacuum sintering method is applied to further densify the ceramic. The YAG transparent ceramic with a high in-line transmittance of 82.9% is finally obtained by DLP 3D printing technology. This work can provide a foundation for the applications of YAG transparent ceramics.

Conclusions Ceramic slurries with different solid loadings suitable for DLP 3D printing were prepared with a mixed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ powder. The influence of photo-curing parameters on the green bodies was discussed. The ceramic slices with superior comprehensive properties (*i.e.*, curing depth, accuracy and strength) were obtained at the curing parameter of 50 mW/cm²–3 s. This

processing parameter was used to print the green bodies of YAG transparent ceramics. According to the results by TG-DTA, degreasing processing was decided, and a low temperature rising rate of 0.3 °C/min was set at 300–520 °C, due to the integrity of microstructures of the ceramic biscuits. YAG transparent ceramics with a high optical quality were obtained *via* high temperature sintering in vacuum. Increasing the solid loading and the sintering temperature favored the mass transfer process. The YAG transparent ceramic with a high in-line transmittance of 82.9%@600 nm was finally obtained with the slurry with 42% solid loading at 1 780 °C for 3 h.

Keywords 3D printing; yttrium aluminum garnet; transparent ceramics; microstructure regulation