

光固化成型工艺制备跨尺度多孔结构氧化锆陶瓷

闫 硕, 鲍崇高, 李世佳, 董文彩, 邱皓泓

(西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用基于立体光固化数字光处理技术(DLP)结合造孔剂法, 制备多维孔隙结构氧化钇稳定的四方晶相氧化锆陶瓷(3Y-TZP 陶瓷)。为了提升光固化陶瓷浆料的可打印性, 系统探讨了分散剂种类和含量对浆料流变性的影响, 并分析了分散剂的作用机理。此外, 还研究了固含量及有机液态造孔剂聚乙二醇(PEG)400 含量对 3Y-TZP 陶瓷浆料流变行为的影响。结果表明: 3%(质量分数)的 KOS110 对改善氧化锆陶瓷浆料的流变行为效果最佳。PEG400 可以游离于氧化锆陶瓷颗粒之间或部分吸附于陶瓷颗粒表面, 当添加量为 10%(体积分数)时能够使颗粒间形成有效的润滑层, 改善浆料的流变性能。优化后的 3Y-TZP 陶瓷浆料固含量为 50%, 光固化打印得到层间结合良好的复杂结构陶瓷生坯, 经 1500 °C 保温 2 h 后, 复杂宏孔结构烧结试样兼具合适的孔隙率和强度, 显气孔率 4.03%, 抗弯强度达 717 MPa。

关键词: 氧化锆; 光固化成型技术; 多孔陶瓷; 造孔剂; 流变行为

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2696-10

网络出版时间: 2025-08-12



随着航空航天技术的快速发展, 获得能够满足力学性能要求, 并且能抵御极端复杂热环境的结构-功能一体化隔热构件逐渐成为研究的重点问题之一^[1]。氧化钇稳定的四方晶相氧化锆陶瓷(3Y-TZP 陶瓷)凭借其低热导率、优异的高温稳定性和优异的机械强度, 展现出在高温隔热和航空发动机等领域的巨大应用潜力^[2-3]。与致密陶瓷相比, 多孔结构陶瓷具有更低的导热系数、更高的比表面积, 同时契合了对于空天关键部件轻量化的需求。相比于单一孔径结构, 跨尺度多孔陶瓷兼具各级孔洞的优势, 宏孔设计可以提升隔热效果, 并能调节材料力学性能; 微孔则有效抑制热对流, 适当的孔隙也有助于增强韧性和抗热冲击性能, 在航空航天隔热构件上具有广阔的应用前景^[4-5]。

目前, 多孔陶瓷常采用添加造孔剂^[6]、凝胶注模法^[7]、直接发泡法^[8]等进行制备, 然而, 这些工艺很大程度上依赖模具, 制备周期长, 并且难以精确控制孔径及分布^[9]。增材制造技术(AM)以数字化三维模型为基础, 通过逐层累积, 能够实现复杂结构件的高精度成型^[10]。其中, 基于立体光固化的数

字光处理技术(DLP)因其打印速度快、成型精度高、表面质量高等特点, 在个性化设计结构的制备中表现出独特优势^[11]。当前, 对于 DLP 打印氧化锆陶瓷的研究多集中于成型调控及单一尺度孔隙结构设计, 如 Sun 等^[12]系统研究了氧化锆陶瓷光固化浆料的流变和分散行为, 并优化了浆料组成和脱脂工艺, 获得了相对密度 99%, 维氏硬度 13.56 GPa 的氧化锆陶瓷; Yang 等^[13]利用 DLP 制备了 TPMS 结构的 3Y-TZP 陶瓷, 并采用有限元方法验证其力学和隔热性能。

现有 AM 难以实现由毫米级孔结构尺寸跨越至微米级、纳米级别的多级孔材料的可控成形^[14]。将基于浆料进行打印的 DLP 与添加造孔剂法相结合可制备跨尺度多孔陶瓷, 发挥不同尺寸孔洞结构的联合作用, 调节材料性能。Trokso 等^[15]开发了适用于立体光固化技术和浆料直写成形技术的 3YSZ 陶瓷浆料, 成型得到零件表面微孔孔径达 100 nm 量级, 但固相含量较低。因此, 仍需对光固化多级孔陶瓷浆料的均匀性和可打印性进行深入探究。

收稿日期: 2025-01-15。 修订日期: 2025-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52075425)。

第一作者: 闫 硕(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 鲍崇高(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-15. Revised date: 2025-02-14.

First author: YAN Shuo (2000—), female, Master Candidate.

E-mail: ys13730271217@163.com

Correspondent author: BAO Chonggao (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cgbao@mail.xjtu.edu.cn

本研究基于 DLP, 在陶瓷浆料中添加聚乙二醇(PEG)400 造孔剂引入微孔结构, 系统研究了分散剂种类和含量对浆料流变行为的影响, 并对浆料的固含量及造孔剂含量进行了协同优化, 得到了高固含量低黏度, 成型性能良好的光固化陶瓷浆料。采用氩气脱脂, 结合空气烧结工艺, 制备出具有多维孔隙结构的 3Y-TZP 陶瓷, 为多孔氧化锆陶瓷在高温隔热领域的应用提供了参考。

1 实验

1.1 原料

本文采用 3%(摩尔分数)3Y-TZP 作为基体材料, $D_{50}=400\text{ nm}$, 密度为 6.05 g/cm^3 (圣戈班集团, 上海)。

采用 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、双季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)和环氧丙烯酸酯(EA)作为光固化树脂; 光引发剂为(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO, 1.17 g/cm^3), 其有效吸收峰范围为 $365\sim410\text{ nm}$ 。选用 KOS110(康欧双贸易有限公司, 广州), Solsperser41000(路博润特种化工制造有限公司, 上海), KH560(天门恒昌化工有限公司, 湖北)作为分散剂。选用 PEG400(国药集团, 北京)作为造孔剂。

1.2 浆料制备

陶瓷光固化成型工艺流程如图 1 所示, 本工作主要步骤包括陶瓷浆料的配制、DLP 打印成型、氩气脱脂及常压烧结。

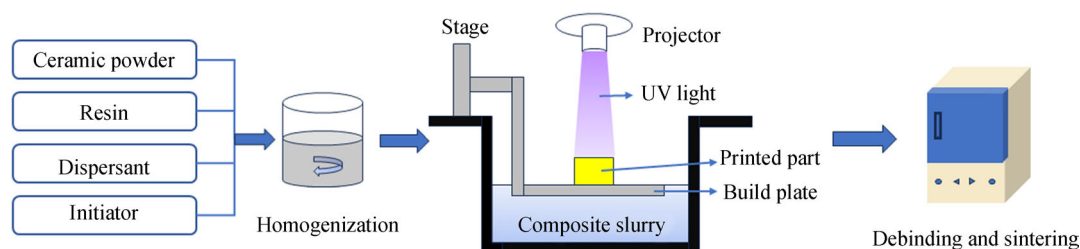


图 1 陶瓷光固化工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic of ceramic light curing process flow

首先, 将 3Y-TZP 粉末(其微观结构如图 2a 所示, 粉体呈近球形, 粒径均匀且分布较窄, 容易形成疏松的团聚体, 部分颗粒存在团聚现象, 颗粒团聚尺寸大小在亚微米到几微米之间)加入无水乙醇中, 并放入等质量的磨球, 使用行星式球磨机(QM-3SP4, 南京南大仪器有限公司)在 250 r/min 转速下球磨 12 h 以消除粉末团聚, 随后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热干燥 24 h , 使用 200 目筛网进行筛分后保存备用。接着, 将有机树脂 $m(\text{HDDA}):m(\text{TMPTA}):m(\text{DPHA}):m(\text{EA})=4.0:3.0:2.5:0.5$ (质量比)混合均匀, 加入树脂体系总质量的 1% 的 TPO 作为光引发剂配制成光敏树脂。将光敏树脂分别与不同种类、含量的分散剂混合后, 再将相应的干燥 3Y-TZP 粉体按 $50\%, 25\%, 12\%, 8\%, 5\%$ (质量分数)的比例分批次加入树脂预混液中, 每次加入后, 将混合物置于均质机(DSG2300Z, 深圳市天行健机电设备有限公司)中以 1200 r/min 转速均质 2 min 以确保粉体与树脂充分且均匀混合, 从而得到均一稳定的光固化陶瓷浆料。

采用不同分散剂配制固含量为 40% (体积分数)的 3Y-TZP 陶瓷浆料, 并对其流变性能进行测试,

筛选出最佳分散剂种类及含量。基于筛选出的分散剂种类和含量, 进一步制备不同固含量的 3Y-TZP 陶瓷浆料, 研究其流变行为。在确定适宜的固含量后, 分别使用 $5\%, 10\%, 15\%$ (体积分数)含量的液态有机造孔剂 PEG400 替代部分光敏树脂, 同时调节氧化锆陶瓷浆料的成型性能, 最终筛选出最佳浆料配比。

1.3 陶瓷光固化成型

本研究使用自上而下的紫外(UV)光源(405 nm 波长)的 DLP 打印机(PCRS9601, 西安点云生物科技有限公司)固化树脂。打印参数为曝光功率 29 mW/cm^2 , 设置单层曝光时间 10 s , 分层厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。成型零件在 HDDA 中进行超声清洗后, 置于空气中干燥。

1.4 脱脂与烧结工艺

DLP 成型得到的生坯内含有大量有机物, 需要通过加热使其分解挥发。若升温速率过快会导致有机物短时间内快速分解, 产气速率超过排气速率, 从而引起生坯内部压力上升, 造成坯体开裂或结构破坏。为了避免上述问题, 本工作采用同步热分析仪(STA449C, 德国耐驰仪器)对氧化锆生坯进行热

重分析,测定了在氩气氛下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时生坯的 TG-DSC 曲线,如图 2b 所示。由图 2b 可以看出,有机物在 $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生大量分解和碳化,并形成小分子逸出。其中 DSC 曲线在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰分别对应于 2 种树脂成分的分解过程。基于 TG-DSC 曲线,制定了如图 2c 所示的脱脂制度。在氩气氛中,光敏树脂脱脂过程仅发生热解反

应,避免发生氧化,从而有效降低内应力,减少裂纹产生^[12]。以 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢升温保证坯体强度。随后将生坯取出置于 KSL-1700X 箱式炉中进行除碳-烧结联合工艺处理,升温速率如图 2d 所示,分别在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 h 以保证残碳的完全去除,之后分别在 1400 、 1450 、 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同烧结温度下保温 2 h,获得 3Y-TZP 陶瓷烧结件,并筛选出最佳烧结温度。

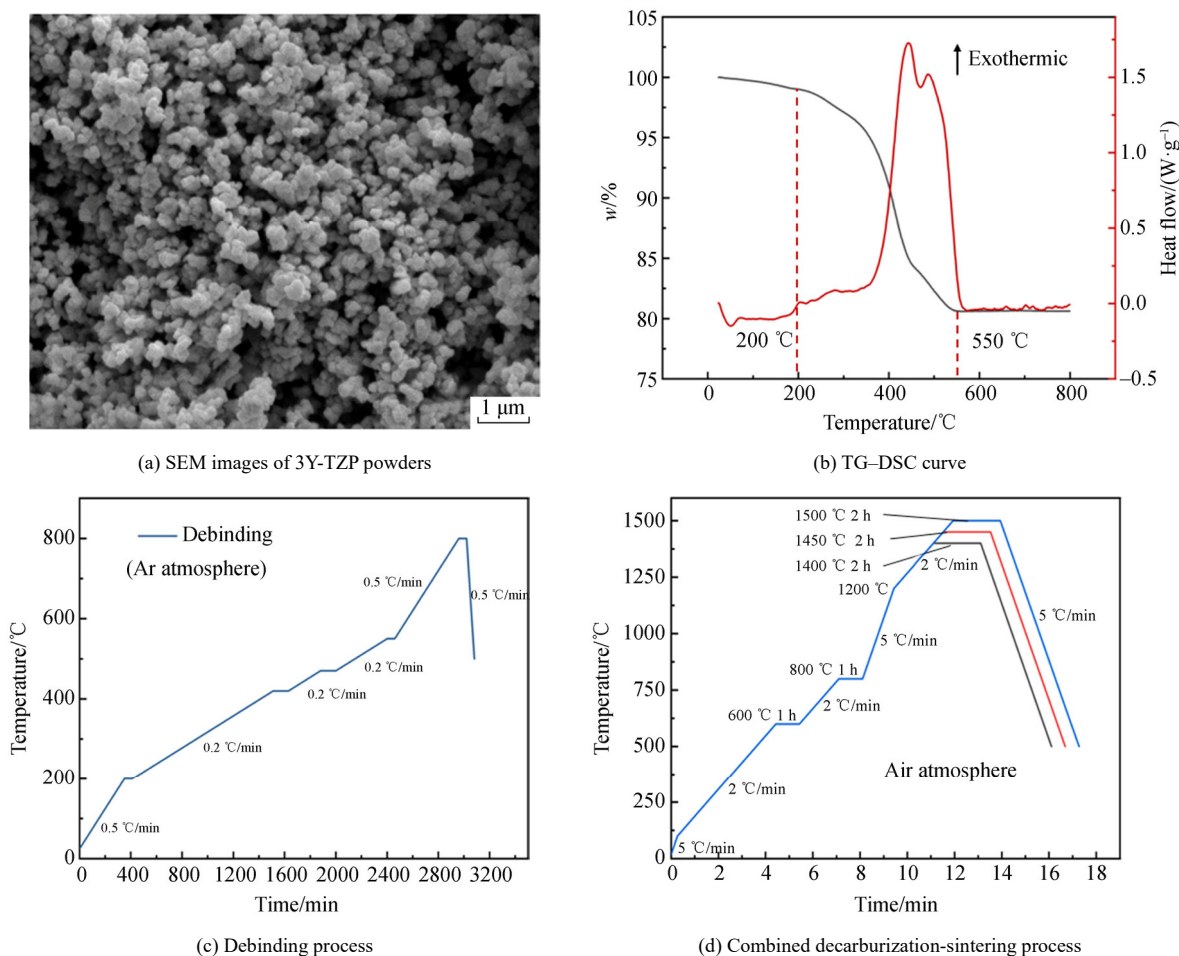


图 2 原料及脱脂烧结工艺研究
Fig. 2 Experimental raw materials and degreasing sintering process research

1.5 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, MAIA3LMH, 捷克)观察 3Y-TZP 陶瓷颗粒、3D 打印陶瓷生坯及烧结件的表面形貌,观察前需对陶瓷材料进行喷金处理。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, 德国)表征 3Y-TZP 原始粉体和烧结体的物相组成。采用可视化流变仪(MCR302, 奥地利)分别测定含不同分散剂种类和含量、不同固含量和 PEG 含量浆料的流变行为。使用傅里叶红外光谱仪(IRPrestige-21)分析

表征陶瓷粉体和分散剂的化学组成。

依据 GB/T 6569—2006/ISO 14704:2000《精细陶瓷弯曲强度测试方法》对烧结后的样品进行三点弯曲强度测试(万能材料试验机)。测试样品的尺寸模型设置为 $50\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,跨度为 20 mm ,负荷加载速率为 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 Archimedes 排水法测试陶瓷样品微观孔隙率。使用游标卡尺测量样品热处理前(d_0)和热处理后(d)的各向尺寸以评估样品收缩性。各方向的收缩率(S)计算如下:

$$S = \frac{(d_0 - d)}{d_0} \times 100\% \quad (1)$$

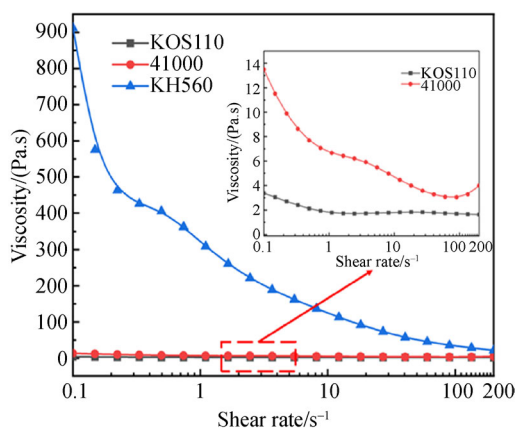
2 结果与讨论

2.1 分散剂种类和含量的影响

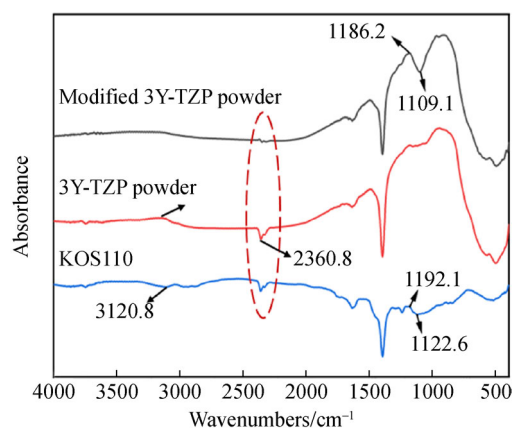
选用合适的分散剂有助于提升浆料的流变特性, 从而提升可打印性^[16]。图 3 为分散剂种类对浆料的流变行为影响及红外机理分析。由图 3a 可见, 固含量为 40% 时, 在等温条件下 (25 °C), 添加不同分散剂的浆料黏度在 0.1~200.0 s⁻¹ 范围内是剪切速率的函数。其结果表明, 随着剪切速率的增加, 所有浆料黏度均明显下降, 表现出剪切变稀行为。使用 KOS110 制备的浆料流变行为为曲线黏度最低, 且黏度保持在 3 Pa·s 以下, 适用于光固化 3D 打印。在剪切速率为 200 s⁻¹ 时, 使用 KH560、Solsperser41000 和 KOS110 配制的 40% 浆料黏度分别为 21.40、3.99 Pa·s 和 1.62 Pa·s, 相比于另外 2 种分散剂, KOS110 的分散效果更好。

为了进一步阐释 KOS110 的分散机理, 利用傅

里叶红外光谱对使用 3%KOS110 分散改性后的粉体与原始粉体和分散剂 KOS110 进行了对比探究, 结果如图 3b 所示。氧化锆原始粉体和 KOS110 分别在 3124.7 cm⁻¹ 和 3120.8 cm⁻¹ 处出现羟基(—OH)的振动峰, 这表明二者表面存在羟基, 而改性后粉体对应于 3120 cm⁻¹ 处的吸收峰较弱, 这是由于分散剂与氧化锆粉体的 —OH 间的发生脱水缩合引起的。改性后粉体在 1186.2 cm⁻¹ 和 1109.1 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 分别对应于吸附在氧化锆表面的硅烷偶联剂 KOS110 的 C—O—C 和 Si—O—C 振动峰。此外, KOS110 和原始粉体在 2360.8 cm⁻¹ 处存在相似的吸收峰, 这源于空气中 CO₂ 的吸附, 而改性后的氧化锆因表面被 KOS110 分子链覆盖, 阻止了 CO₂ 吸附, 导致该峰消失。因此结果表明, KOS110 与氧化锆颗粒发生酯化反应, 通过锚定基团有效吸附于颗粒表面。同时, 聚合物分子长链覆盖在氧化锆颗粒表面具有空间位阻作用, 能够作为稳定的保护层, 抑制陶瓷颗粒团聚^[17-18]。



(a) Viscosity-shear rate curves



(b) FTIR spectra of KOS110 modified 3Y-TZP powder

w(dispersant) is 3%.

图 3 分散剂种类对 3Y-TZP 浆料的流变行为及 Fourier 红外光谱的影响
Fig. 3 Effect of dispersant type on rheological behavior of 3Y-TZP slurry and Fourier spectra

图 4 为在固含量为 40% 时不同浓度 KOS110 对浆料流变行为的影响。由图 4a 可见, 当分散剂浓度从 1% 增加到 3% 时, 浆料黏度随之降低, 继续增加分散剂含量, 浆料黏度反而上升。这是由于在 KOS110 浓度较低时, 氧化锆颗粒因其高表面能而倾向于团聚, 浆料分散性较差, 导致黏度较高。当分散剂增加到 3% 时, KOS110 很好的吸附在氧化锆颗粒表面, 形成空间位阻效应, 防止颗粒团聚, 得到均一稳定的浆料。但继续增加分散剂含量, KOS110 大分子链间会发生纠缠缠绕导致絮凝现象, 反使浆料黏度增大。由图 4b 可见, 使用 Herschel-Bulkley 模

型对其进行拟合, 进一步分析浆料的流变性能, 其方程式如下^[19]:

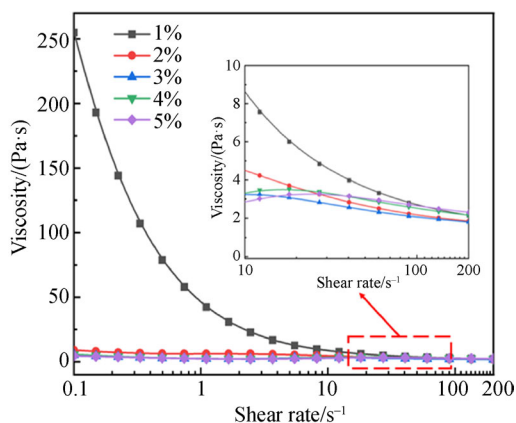
$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

式中: τ 为浆料的剪切应力; τ_0 为剪切过程中的屈服应力; K 为稠度指数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; n 是流变行为指数。 K 和 n 可从数据中拟合得出。稠度指数 K 越小, 黏度越低。流变指数 n 越接近于 1, 越近似于牛顿流体。

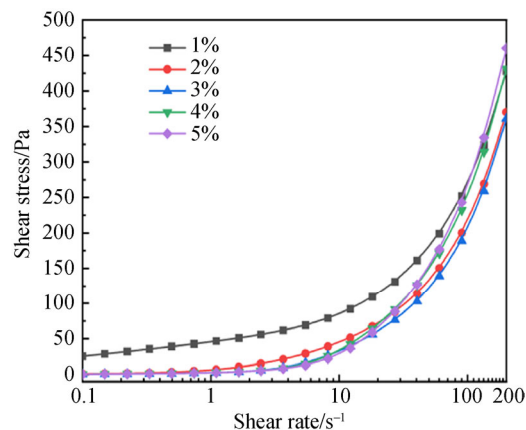
表 1 为 Herschel-Bulkley 模型拟合参数, R^2 值均为 0.99, 表明数据拟合良好。随 KOS110 含量增加,

屈服应力 τ_0 先减小后增大, 在含量为 2% 和 3% 时最小, 说明此时陶瓷颗粒间的吸引力较小, 颗粒较少团聚。K 值先降低后升高, 在 3%KOS110 含量时达到最低, 说明其黏度更低。相比于 2% 含量, 3%KOS110

的浆料 n 值更接近于 1, 更近似于牛顿流体。因此, 结合流变行为曲线和 Herschel-Bulkley 模型拟合分析, 使用 3%KOS110 配制的浆料具有更低的黏度、更优的流变性能, 以下用其作为分散剂。



(a) Viscosity-shear rate curve



(b) Shear stress-shear rate curve

图 4 KOS110 含量对 40%3Y-TZP 浆料流变行为的影响

Fig. 4 Effect of KOS110 content on the rheological behavior of 40% 3Y-TZP slurry

表 1 不同 KOS110 含量的 40%3Y-TZP 浆料的 Herschel-Bulkley 模型参数

Table 1 Herschel-Bulkley model parameters of 40%3Y-TZP slurry with different KOS110 content

$w(\text{KOS110})/\%$	τ_0	K	n	R^2
1	32.48	10.24	0.69	0.99
2	1.05	7.84	0.73	0.99
3	1.10	5.37	0.79	0.99
4	1.87	6.12	0.80	0.99
5	2.50	6.28	0.81	0.99

2.2 固含量的影响

在满足 DLP 打印对浆料流动性要求的前提下, 尽可能提升浆料的固含量有助于成型精度的提高, 同时能够有效防止脱脂和烧结过程中由于有机树脂大量挥发造成的开裂变形等缺陷, 获性能优异的成型件^[20]。

图 5 为添加 3%KOS110 作为分散剂时不同固含量的浆料黏度与剪切速率的关系。由图 5 可见, 所有浆料均表现出明显的剪切变稀行为, 且浆料黏度随固含量的增加而上升。在 $10\sim 200\text{ s}^{-1}$ 剪切速率下, 固含量超过 50% 时, 浆料黏度显著上升。这是由于随着粉体含量增加, 有机树脂含量减少, 致使分散在浆料中的陶瓷颗粒之间的距离减小, 因而剪切过程中颗粒间摩擦阻力上升, 宏观表现为浆料黏度增加; 在剪切速率 200 s^{-1} 时, 固含量为 50% 的浆料的黏度为 $8.41\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 适于 DLP 打印。因此, 选择 50%

固含量的光固化浆料进行后续实验。

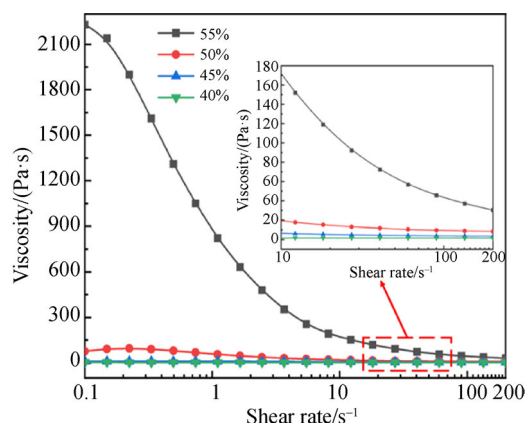


图 5 不同固含量下 3Y-TZP 浆料的黏度随剪切速率变化曲线

Fig. 5 Viscosity versus shear rate of 3Y-TZP slurry at different solid content

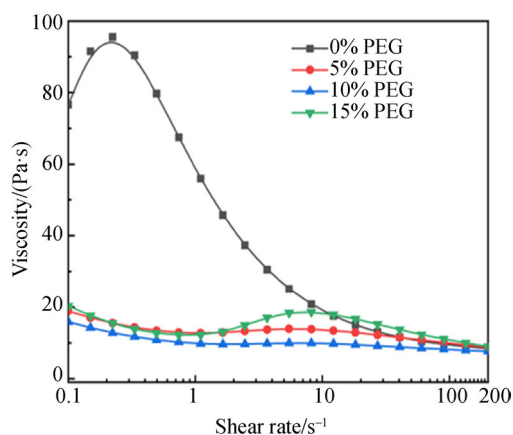
2.3 PEG 含量的影响

在光固化陶瓷浆料中引入液态有机造孔剂 PEG400, 使其取代同样含量的有机树脂, 有助于调节浆料的可打印性^[21]。图 6 为 PEG 含量对 3Y-TZP 浆料的流变行为影响。由图 6a 可见, 添加 PEG 有效降低了浆料黏度。并且随着 PEG 含量上升, 浆料黏度先降低后升高, 在含量 10% 时黏度最低。剪切应力的变化与黏度变化相同(见图 6b)。

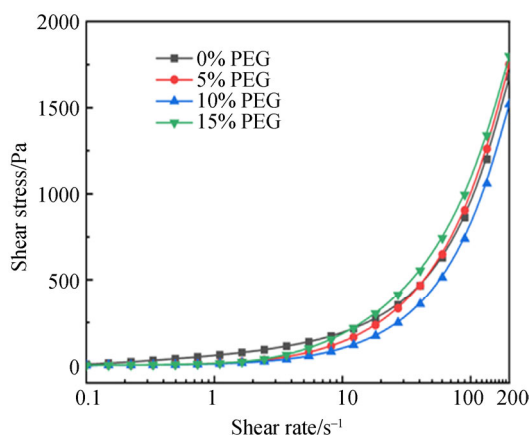
不同 PEG 含量 3Y-TZP 浆料的 Herschel-Bulkley 模型拟合参数如表 2 所示。由表 2 可知, 随着 PEG

的加入, 稠度指数 K 与屈服应力 τ_0 先下降后上升, 在 10% 处达到最低。并且 PEG 添加量为 10% 时浆料 n 值更接近于 1, 证明添加 10% PEG 的 3Y-TZP 浆料流变行为最佳。这一现象与基团结构有关, PEG 通常由乙二醇分子缩聚而成(见图 6c)。PEG 分子长链结构悬浮游离于氧化锆颗粒之间形成润滑层, 减少颗粒间的摩擦。同时由于 PEG 中羟基(—OH)的存

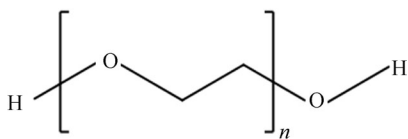
在, 部分分子链会通过氢键和 van der Waals 力吸附于氧化锆颗粒表面, 综合作用改善分散性, 从而降低黏度^[22](见图 6d)。当 PEG 含量较少时, 不能在氧化锆颗粒间形成有效的润滑层, 而当 PEG 含量过高时, PEG 分子长链之间会发生缠结现象, 桥接形成大分子, 使黏度增加。因此, 选择固含量为 50%, 添加 10% PEG 的 3Y-TZP 陶瓷浆料进行打印。



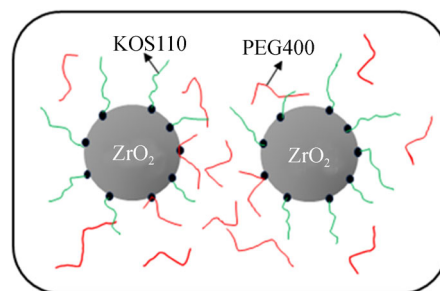
(a) Viscosity-shear rate curves



(b) Shear stress-shear rate curves



(c) PEG structural formula



(d) Schematic diagram of PEG action mechanism

图 6 PEG 含量对 3Y-TZP 浆料的流变行为影响

Fig. 6 Effect of PEG content on the rheological behavior of 3Y-TZP slurry

表 2 固含量为 50% 时, 不同 PEG 含量 3Y-TZP 浆料的 Herschel-Bulkley 模型参数

Table 2 Herschel-Bulkley model parameters for 3Y-TZP slurry with different PEG contents at 50% solid content

$\varphi(\text{PEG})/\%$	τ_0	K	n	R^2
0	31.85	21.58	0.82	0.99
5	2.65	18.52	0.85	0.99
10	0.90	12.65	0.90	0.99
15	6.36	23.15	0.79	0.99

φ —Volume fraction.

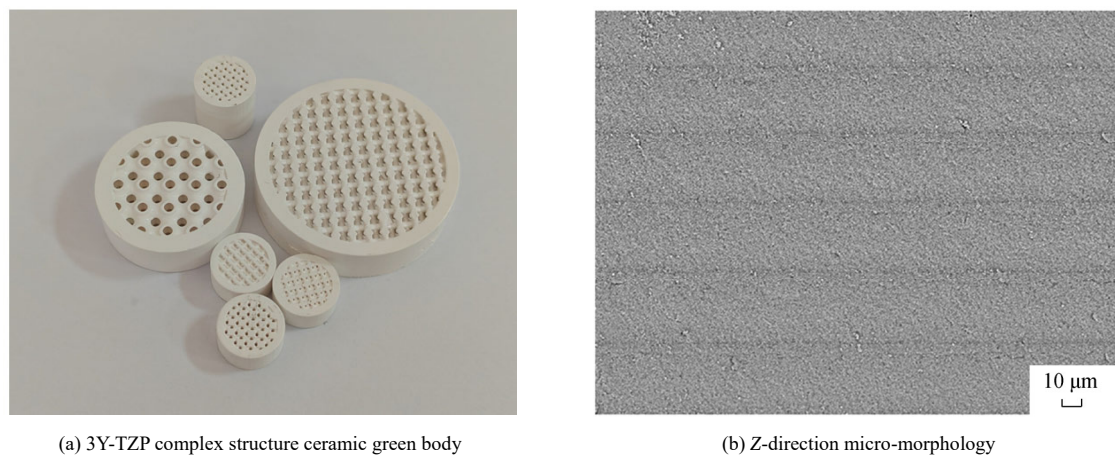
利用 5% KOS110 分散剂制备的固含量为 50%, PEG 含量为 10% 的浆料成功打印得到复杂结构 3Y-TZP 多孔陶瓷生坯(见图 7a), 样件表面光滑, 结构清晰, 表明优化得到的氧化锆陶瓷浆料具有良好的成型性能, 符合 DLP 成型要求。对打印生坯进行

SEM 分析(见图 7b), 其 Z 方向层与层之间结合良好, 无明显裂纹、孔洞等缺陷。

2.4 3Y-TZP 陶瓷性能表征

图 8 为分别在不同温度保温 2 h 烧结多孔结构 3Y-TZP 陶瓷表面的微观形貌 SEM 照片。由图 8 可以看出, 陶瓷颗粒呈近球形。在 1400 °C 烧结温度下陶瓷颗粒呈松散堆积, 烧结体内部存在大量孔隙。随着温度进一步升高, 孔隙率下降, 颗粒排布逐渐致密。1500 °C 烧结后陶瓷颗粒呈紧密堆积, 气孔含量明显减少, 并且伴随着部分晶粒尺寸的长大。

DLP 打印陶瓷生坯中含有大量的光敏树脂(40%)和有机造孔剂(10%), 脱脂和烧结后由于树脂和 PEG 的分解碳化, 陶瓷坯体的尺寸会发生变化^[23]。

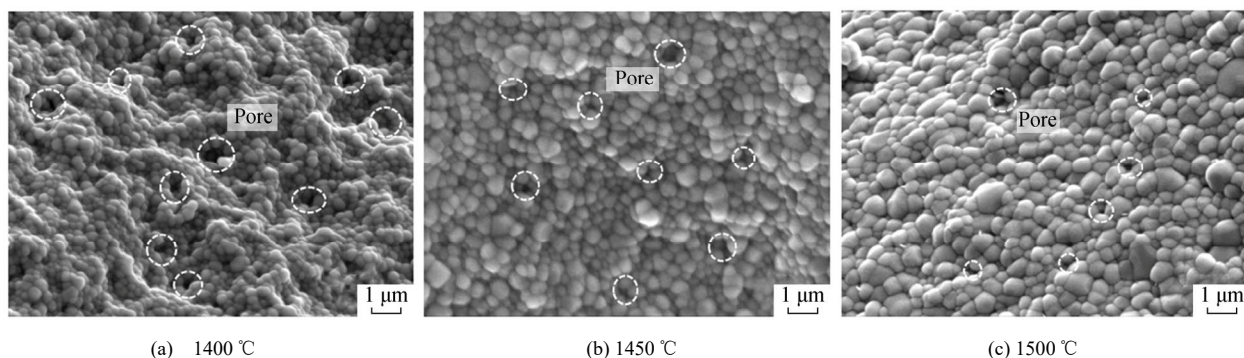


(a) 3Y-TZP complex structure ceramic green body

(b) Z-direction micro-morphology

图 7 3Y-TZP 复杂结构陶瓷生坯及其 Z 方向微观形貌示意图

Fig. 7 Schematic diagram of 3Y-TZP complex structure ceramic green body and its Z-direction micro-morphology



(a) 1400 °C

(b) 1450 °C

(c) 1500 °C

图 8 不同温度烧结多孔 3Y-TZP 陶瓷的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of porous 3Y-TZP ceramics sintered at different temperatures

表 3 为不同温度烧结后 3Y-TZP 陶瓷的各向尺寸变化。由表 3 可知,随着烧结温度升高,尺寸收缩增加,但烧结温度 1450 °C 后收缩率的变化明显降低。此外, Z 方向的尺寸收缩率变化略高于 X 和 Y 方向,这是由于 DLP 打印导致的层与层之间缺乏致密的结合,且容易产生打印缺陷造成的^[24]。

表 4 为不同烧结温度下 3Y-TZP 陶瓷的性能。由表 4 可知,随着烧结温度升高,孔隙率逐渐下降,但 1450 °C 后变化率明显减小。烧结温度为 1450、1500 °C 时的显气孔率相近,分别为 4.79% 和 4.03%,气孔率的变化也与图 8 的微观结构相对应,说明在 1450 °C 烧结后陶瓷基本完成致密化^[25]。随烧结温度升高,抗弯强度显著提高,1500 °C 烧结后抗弯强度达 717 MPa。因此,烧结温度 1500 °C 时具有合适的孔隙率和较高的强度,适于高温隔热领域的应用。

图 9 为 1500 °C 烧结陶瓷零件及 XRD 谱。由图 9a 可见,陶瓷成型件外观完整,无明显缺陷。由图 9b 可见,3Y-TZP 原始粉末为单斜相和四方相的

混合物,经 1500 °C 烧结后,初始的单斜相均转变为四方晶相,且在热处理过程中未发生相变,表明该烧结温度下制备的陶瓷为稳定的四方相。

表 3 烧结陶瓷的收缩率

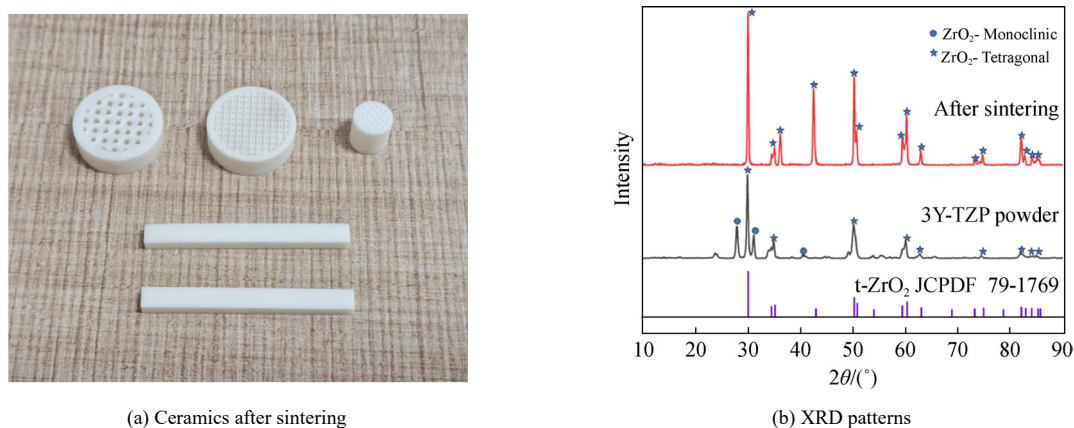
Table 3 Shrinkage of sintered ceramics

Sintering temperature/°C	Shrinkage/%		
	X direction	Y direction	Z direction
1400	18.70	18.50	19.26
1450	22.49	22.35	22.80
1500	23.04	22.76	23.32

表 4 不同烧结温度下 3Y-TZP 陶瓷的性能

Table 4 Properties of 3Y-TZP ceramics at different sintering temperatures

Sintering temperature/°C	Porosity/%	Bending strength/MPa
1400	13.93	271
1450	4.79	458
1500	4.03	717



(a) Ceramics after sintering

(b) XRD patterns

图 9 1500 °C 烧结陶瓷样件及 XRD 谱

Fig. 9 Sintered ceramic samples at 1500 °C and XRD pattern analysis

3 结论

采用 DLP 结合造孔剂法制备了具有多维孔隙结构的 3Y-TZP 陶瓷, 并对氧化锆陶瓷浆料的分散行为展开了探究。主要结论如下:

1) 本工作所使用的 KH560, Solsperse41000, KOS110 3 种分散剂中, KOS110 分散效果最好。进一步分析表明, KOS110 与 3Y-TZP 颗粒发生酯化反应吸附于粉体表面, 同时由于空间位阻作用有效地降低黏度。随 KOS110 含量增加, 浆料黏度先降低后升高, 当分散剂添加量为 3% 时, 浆料的屈服应力和黏度最低, 分散效果最佳。

2) 添加有机液态造孔剂 PEG400 有助于改善陶瓷颗粒的分散行为。PEG400 中的羟基(—OH)通过氢键和 van der Waals 力吸附于氧化锆颗粒表面, 在 50% 固含量下, 添加 10% PEG 取代同等含量的光敏树脂时, 能够在陶瓷颗粒间形成有效的润滑层, 此时浆料流变行为最佳。

3) 固相含量为 50%, PEG 含量为 10% 的氧化锆浆料黏度满足打印要求。经 DLP 打印和 1500 °C 烧结得到的 3Y-TZP 多孔陶瓷兼具合适的孔隙率和高强度, 烧结各向收缩率均匀, 且此时得到稳定的四方晶相氧化锆, 测得微孔孔隙率为 4.03%, 抗弯强度达 717 MPa, 为光固化成型氧化锆陶瓷在高温隔热领域的应用提供了思路。

参考文献:

- [1] 张路, 袁芳, 王文清, 等. 面向一体化热防护的陶瓷基复合材料轻量化结构研究进展与挑战[J]. 材料工程, 2022, 50(10): 15–28.
ZHANG Lu, YUAN Fang, WANG Wenqing, et al. J Mater Eng, 2022, 50(10): 15–28.
- [2] OGUNTUYI S D, JOHNSON O T, SHONGWE M B, et al. The effects of sintering additives on the ceramic matrix composite of ZrO₂:

Microstructure, densification, and mechanical properties—A review[J]. Adv Appl Ceram, 2021, 120(5/8): 319–335.

- [3] MEI Z Y, LU Y Q, LOU Y X, et al. Determination of hardness and fracture toughness of Y-TZP manufactured by digital light processing through the indentation technique[J]. Biomed Res Int, 2021, 2021: 6612840.
- [4] XU X, ZHANG Q Q, HAO M L, et al. Double-negative-index ceramic aerogels for thermal superinsulation[J]. Science, 2019, 363(6428): 723–727.
- [5] 王帅, 金鑫鑫, 董丽敏, 等. 多孔硼化锆-碳化硅-石墨超高温陶瓷的抗热冲击性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 766–771.
WANG Shuai, JIN Xinxin, DONG Limin, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 766–771.
- [6] 曾令可, 王慧, 罗民华, 等. 多孔功能陶瓷制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] Kocyllo E, Potoczek M. Foam ceramics from ZrO₂ manufactured by gel-casting[J]. Materiały Ceramiczne, 2018, 70(3): 242–250.
- [8] ZHENG Y, LUO X D, YOU J G, et al. Ceramic foams with highly open channel structure from direct foaming method in combination with hollow spheres as pore-former[J]. J Asian Ceram Soc, 2021, 9(1): 24–29.
- [9] ZHANG X Q, ZHANG K Q, ZHANG L, et al. Additive manufacturing of cellular ceramic structures: From structure to structure–function integration[J]. Mater Des, 2022, 215: 110470.
- [10] LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials[J]. Prog Mater Sci, 2021, 116: 100736.
- [11] MAMATHA S, BISWAS P, JOHNSON R. Digital light processing of ceramics: An overview on process, materials and challenges[J]. Prog Addit Manuf, 2023, 8(5): 1083–1102.
- [12] SUN J X, BINNER J, BAI J M. 3D printing of zirconia via digital light processing: Optimization of slurry and debinding process[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 5837–5844.
- [13] YANG C G, WU W C, FU Z, et al. Preparation and thermal insulation properties of TPMS 3Y-TZP ceramics using DLP 3D printing technology[J]. J Mater Sci, 2023, 58(29): 11992–12007.
- [14] 张笑妍, 杨君洁, 李雯昊. 基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1810–1827.
ZHANG Xiaoyan, YANG Junjie, LI Wenhao. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1810–1827.

- [15] TROKSA A L, ESHELMAN H V, CHANDRASEKARAN S, et al. 3D-printed nanoporous ceramics: Tunable feedstock for direct ink write and projection micro-stereolithography[J]. *Mater Des*, 2021, 198: 109337.
- [16] ZHANG S, SHA N, ZHAO Z. Surface modification of α - Al_2O_3 with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(4): 1607–1616.
- [17] ZHANG K Q, HE R J, XIE C, et al. Photosensitive ZrO_2 suspensions for stereolithography[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 12189–12195.
- [18] 刘会媛. 硅烷偶联剂改性纳米氧化锆及其表征[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(5): 839–844.
- LIU Huiyuan. *Chem Res Appl*, 2020, 32(5): 839–844.
- [19] HERSCHEL W H, BULKLEY R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1926, 39(4): 291–300.
- [20] 韩卓群. 光固化 3D 打印 ZrO_2 陶瓷制备技术研究[D]. 济南: 济南大学, 2020.
- HAN Zhuoqun. Study on preparation technology of ZrO_2 ceramics printed by 3D light curing [D]. Jinan: University of Jinan, 2020.
- [21] NIE J B, LI M S, LIU W W, et al. The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive manufacturing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 646–654.
- [22] REN L C, LUO X F, ZHOU H Q. The tape casting process for manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: A review[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 3874–3889.
- [23] ZHANG K Q, XIE C, WANG G, et al. High solid loading, low viscosity photosensitive Al_2O_3 slurry for stereolithography based additive manufacturing[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 203–208.
- [24] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Effect of sintering temperature in argon atmosphere on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramic cores[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(2): 220–231.
- [25] LIU Y S, LIU Y S, SHE W T, et al. Influence of sintering temperature on the thermal conductivity of digital light processing 3D-printed yttria-stabilized zirconia ceramic[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 27514–27525.

Digital Light Processing of Cross-Scale Porous Zirconia Ceramics

YAN Shuo, BAO Chonggao, LI Shijia, DONG Wencai, QIU Haohong

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction 3% yttria-stabilized tetragonal phase zirconia ceramics (3Y-TZP) show a significant potential in aerospace application due to their low thermal conductivity, excellent high-temperature stability, and mechanical strength. However, it is difficult for conventional forming methods of porous ceramics to meet the requirements for complex structural designs. Digital Light Processing (DLP) is an important additive manufacturing method to fabricate components with complex geometries and high-precision, which can balance micron-scale resolution and efficient production. The macro-microporous structure of multiscale porous ceramics can take full advantage of multilevel porosity advantages, balancing thermal insulation and mechanical properties. Therefore, in this paper, DLP technology was combined with the pore-forming agent method to achieve the controllable molding of zirconia ceramics with multilevel pores. The printability of high solid-loading porous ceramic slurry was optimized, and the effect of sintering temperature on the microstructural evolution and mechanical properties of ceramics was investigated.

Methods The ceramic slurry was prepared through batched addition of ball-milled and dried 3Y-TZP powder into a photosensitive resin premix, followed by thorough homogenization in a model DSG2300Z homogenizer at 1200 r/min. 3Y-TZP slurries with 40% solid loading were prepared with different dispersants. Their rheological behavior was analyzed by a model MCR302 rheometer to identify the optimal dispersant type and content. Subsequently, the slurries with different solid loadings were prepared, and the appropriate solid loading was selected. Based on the optimized parameters, liquid organic pore-forming agent (*i.e.*, polyethylene glycol (PEG) 400) was added at different volume fractions of 5%, 10%, and 15% to replace of the equivalent resin volume fractions. The optimal slurry composition was determined by rheological property.

The green body was prepared using a DLP printer with 405 nm UV light to cure the resin. The argon debinding and air decarbonization-sintering combined processes were then determined by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG–DSC) on the green body. The ceramic components were subsequently held at different sintering temperatures (*i.e.*, 1400, 1450, 1500 °C) for 2 h, respectively. The microstructures of 3Y-TZP powder, green body, and sintered ceramics were determined by field-emission scanning electron microscopy (MAIA3 LMH, Tescan Co., Czech Republic). The chemical composition of the ceramic powders and dispersant was characterized using Fourier infrared spectrometry (IRPrestige-21, Shimadzu Co., Japan). The phase composition was analyzed by X-ray diffraction (d8 advance, Bruker Co., Germany). Three-point bending tests were conducted on ceramic specimens (50 mm×5 mm×4 mm) to evaluate the mechanical strength. The span was 20 mm and the load loading rate was 0.5 mm·min⁻¹. The microstructural porosity was measured by Archimedes water displacement method.

Results and discussion In this study, the slurry formulation for porous zirconia ceramics is optimized. Compared with dispersants KH560 and Solsperser41000, a dispersant KOS110 effectively reduces slurry viscosity. The infrared spectroscopy analysis reveals that KOS110 undergoes esterification reactions with zirconia particles through hydroxyl groups(-OH), thereby enhancing the dispersion of ceramic particles. The slurry viscosity initially decreases and then increases as the content of KOS110 increases, and reaches the lowest value at 3% addition. The yield stress and K value of the slurry are lowest when 3% KOS110 is added, proving that the

rheological behavior of the slurry is optimal at this time. Increasing solid loading reduces interparticle distances in the dispersed slurry. When solid content exceeds 50%, the viscosity increases dramatically. Therefore, 50% solid loading can ensure a printability and a high solid content.

The introduction of PEG into 3Y-TZP slurry can form lubricating layers between ceramic particles through free molecular movement, improving the dispersion of the slurry. The optimal rheological performance is achieved at 10% PEG addition. The optimized high-solid 3Y-TZP slurry demonstrates a superior formability, which can be used to print 3Y-TZP hierarchical porous ceramic green body. When the sintering temperature increases from 1400 °C to 1500 °C, the ceramic particles gradually transition from loose to tightly packed arrangement, accompanied by porosity reduction. After sintering at 1500 °C, the ceramic samples have both appropriate porosity and strength. The flexural strength reaches 717 MPa and the porosity is 4.03%. The XRD patterns show that the ceramic crystal phase is a stable tetragonal phase after sintering at this temperature.

Conclusions 3Y-TZP ceramics with a multidimensional pore structure were prepared by DLP technology combined with the pore-forming agent method. The effects of dispersant type and content on the rheological behavior of ceramic slurries with 40% solid content were investigated. The results indicated that 3% mass fraction of KOS110 could effectively improve the rheology of the slurry due to the chemical bonding and steric hindrance. The solid content and PEG content were synergistically optimized. The results showed that an effective lubrication layer could be formed between ceramic particles when 10% PEG was added to replace the photosensitive resin at 50% solid content. The viscosity of the slurry at this time met the requirements for DLP printing. After DLP printing and high temperature sintering at 1500 °C, the 3Y-TZP ceramic was structurally stable and had both high appropriate porosity and mechanical strength.

Key words zirconia; digital light processing; porous ceramics; pore former; rheological behavior