

粉末冶金前沿技术专题

适用于直写式 3D 打印陶瓷浆料的流变学性能研究

南博^{1,2,3}, 张海波^{1,2,3}, 贺跃辉⁴

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;
2. 广东华中科技大学工业技术研究院, 广东 东莞 523808; 3. 广东省制造装备数字化重点实验室,
广东 东莞 523808; 4. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: **目的** 提出用于直写式 3D 打印陶瓷浆料的制备方法和应满足的性能。**方法** 通过对 4 种不同陶瓷原料粉末的粒径分布进行表征, 将 4 种粉末制备成浆料并测量其流变学性能, 分析不同阶段高分子的引入对浆料流变学性能的影响。**结果** 对于较小孔径(250 μm 和 150 μm)的打印过程, 原料粉末粒径绝对值需小于 3 μm 且 d_{90} 和 d_{10} 的差值需小于 2 μm , 同时粘弹性的浆料需具有较好的触变性。**结论** 浆料流变学性能可为直写式 3D 打印提供指导。浆料的触变性对于大尺寸、高厚度的样品而言尤为重要, 需要在今后的工作中得到重视。

关键词: 直写式 3D 打印; 先进陶瓷; 浆料; 流变学; 材料成形

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2021.02.001

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2021)02-0001-06

Investigation on the Rheological Behaviour of Ceramic Pastes Suitable for Direct Ink Writing

NAN Bo^{1,2,3}, ZHANG Hai-bo^{1,2,3}, HE Yue-hui⁴

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Guangdong HUST Industrial Technology Research Institute, Dongguan 523808, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment, Dongguan 523808, China; 4. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to raise the way of preparing pastes suitable for direct ink writing and the properties the pastes should have. The particle distribution of 4 types of ceramic powder was analysed. These powders were made into pastes and their rheological behaviours were measured to analyse the effect of adding macromolecules in different stages on rheological properties of the pastes. For printing process through the nozzles small as 250 μm and 150 μm , the absolute particle size of the raw powder should be less than 3 μm and the difference between d_{90} and d_{10} should be less than 2 μm . Meanwhile, the pastes should have good thixotropic behaviour. The rheological behaviours of the pastes offer guidance for the process of direct ink writing. The thixotropic behaviour of the pastes is important for the samples with large size and height, which requires attention in the future work.

KEY WORDS: direct ink writing 3D printing; advanced ceramics; pastes; rheology; material forming

收稿日期: 2020-10-30

基金项目: 广东省科技计划(2020B1212060014); 东莞市引进创新科研团队计划(2020607101007)

作者简介: 南博(1989—), 男, 博士, 主要研究方向为无铅压电陶瓷、陶瓷 3D 打印、金属间化合物多孔材料。

通讯作者: 贺跃辉(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 粉末冶金国家重点实验室常务副主任, 中南大学粉末冶金研究院总工程师, 主要研究方向为 TiAl 金属间化合物热加工、金属间化合物功能材料及应用、超硬材料、高性能粉末冶金高速钢、粉末冶金新材料、湿法冶金用混键阳极材料。

经过 30 年的发展,增材制造又称 3D 打印 (Additive manufacturing, AM) 逐渐成为工业 4.0 的一个重要支柱^[1-3]。作为一种新型制造成形技术,3D 打印的优劣势十分明显。相比传统有模成形,3D 打印只需提前在计算机绘图软件中做好样品的三维设计,然后通过软件将三维设计转换成机器可读的控制代码,实现光源或者喷嘴的移动,从而实现试样的近净成形^[4]。3D 打印可实现复杂的几何形状,这是传统有模成形无法实现的,理论上而言,3D 打印可以在短时间内实现任意几何形状的成形。3D 打印的近净成形特性也减少了后续加工过程中材料的浪费,避免了切削液的引入和对环境潜在的污染^[5]。针对产品初期的小批量研发,3D 打印无需开模、修模的优势使其效率远高于传统有模成形技术,但是,在大批量生产中,传统有模成形的生产效率更高一筹。这不仅是 3D 打印技术亟待解决的课题,还决定了 3D 打印现阶段的适用场景,即快速、小批量化的产品订制。

根据美国材料与实验协会 (ASTM international) 的标准术语,3D 打印技术被分为 7 个大类,包括光固化 (Vat photopolymerization)、粉末床熔融 (Powder bed fusion)、材料挤出 (Material extrusion)、材料喷射 (Material jetting)、粘结剂喷射 (Binder jetting)、片材层压 (Sheet lamination) 和直接能量沉积 (Direct energy deposition)^[6]。作为材料挤出类 3D 打印的一个分支,直写式 3D 打印 (Direct ink writing, DIW) 的概念首次于 1997 年由美国 Sandia National Lab 提出^[7]。经过 20 多年的发展,该技术的原料由最初的陶瓷浆料逐渐扩展到其他软物质 (Soft matter) 领域,如陶瓷前驱体、生物玻璃、生物细胞和组织等,名称也由最初的固体成形技术 (Solid freeform fabrication)、机器成形 (Robocasting) 演变为直写成形技术 (Direct-write fabrication)、直写式 3D 打印 (Direct ink writing)^[8-10]。为术语的统一和翻译表达的一致性,文中统称该技术为直写式 3D 打印。

在陶瓷材料 3D 打印领域,不同于当下较流行的激光烧结 3D 打印 (Selective laser sintering, SLS) 和光固化 3D 打印 (Vat photopolymerization),直写式 3D 打印因为其较难实现的高精度,经常被误认为只能实现较为粗糙的打印过程。事实上,早期的报道已实现浆料通过内径为 100 μm 甚至 60 μm 针孔的打印过程^[11-12]。近年来关于 DIW 的报道更多集中于该技术在某些领域中应用的进展,偶有技术上的突破性进展^[13-15]。国内针对该技术的研究人员数量远少于 SLS 和光固化技术,这也决定了我国目前生产 DIW 设备生产厂商少、样品精度低、样品挤出不均匀的现状。文中将从材料学角度,对 DIW 浆料的制备和相关流变学性能进行分析,以期 DIW 技术的发展提供材料学基础。

1 实验

1.1 浆料配制

因为材料运用场合的差异,文中介绍了多种陶瓷浆料在不同领域的应用,如压电器件的无铅压电陶瓷 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT),催化领域的 TiO_2 ,以及传统结构陶瓷 ZrO_2 和 Al_2O_3 。因为浆料配制过程的相似性,本小节将以 TiO_2 为例,介绍适用于直写式 3D 打印浆料的配制过程。称取 14.03 g 的 TiO_2 (Riedel-de Haën, Germany) 陶瓷粉末,将其分步均匀加入到含有分散剂的去离子水 (3.35 g) 溶液中。利用无浆离心搅拌机 (Thinky-250, Thinky, Japan) 在每次加入固相后对陶瓷悬浊液进行均匀化处理,搅拌参数为 600 r/min,持续 5 min 获得均质的悬浊液。与此同时,准备质量分数为 33.0% 的羟丙基甲基纤维素和 10.0% 的聚醚酰亚胺的水溶液。为了避免水分蒸发,预先制备的高分子溶液在冰箱中密封保存。陶瓷悬浊液经过 12 h 搅拌后,加入 0.85 g 的 HPMC 水溶液和 0.043 g 的 PEI 水溶液,每次加入高分子溶液都需要通过无浆搅拌机进行搅拌,搅拌参数设置为 1300 r/min,持续 3 min。加入高分子溶液后,悬浊液的粘度升高,转变为粘弹性的可打印浆料。类似地,无铅压电陶瓷 BCZT 和传统结构陶瓷 ZrO_2 及 Al_2O_3 陶瓷浆料的配方和制备工艺可在已有报道中寻找^[16-18]。浆料制备和 3D 打印流程详见图 1。粉末的粒径和粒径分布由激光粒度分析仪 (Coulter LS 230, Buckinghamshire, UK) 测试。

1.2 流变学测试

采用旋转流变仪 (MCR-301, Anton-Paar, Austria) 上的旋转模式和振荡模式分别测量制备好的浆料的流动性和粘弹性,其中在旋转模式下,锥形-平板形状的转子 (4°, 直径为 40 mm, 间隙为 150 μm) 被用来测试初始悬浊液的表现粘度,而在振荡模式下,平板-平板形状的转子 (直径为 20 mm, 间隙为 0.4 mm) 被用来测试粘弹性的浆料,测试频率为 1 Hz。所有测试均在 25 °C 进行。

1.3 3D 打印

制备好的浆料一部分被用作流变学测试,另一部分被转移到针筒内 (3 mL, Nordson, USA),选用内径为 250 μm 和 150 μm 的针头 (Optimum®, Nordson, USA)。针管活塞以螺纹螺杆形式和液体分配系统 (Model EBRD-A32, 3D Inks, LLC, USA) 连接,运用电推杆控制浆料挤出的体积。浆料按照事先设计的打印轨迹被沉积在氧化铝基板上,打印环境温度和相对湿度控制在 25 °C 和 80%。打印好的生坯被快速

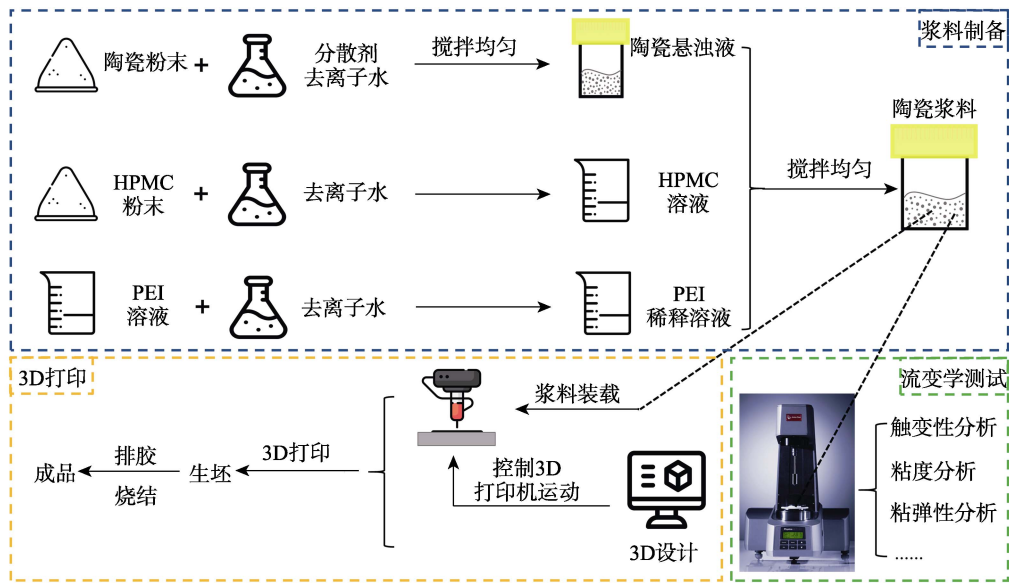


图 1 直写式 3D 打印的浆料制备和 3D 打印流程
Fig.1 Pastes preparation and printing process of direct ink writing 3D printing

转移到 37 ℃ 的烘箱里干燥 5 h。干燥的样品通过脱脂和烧结程序，得到具有足够强度和相应功能性能的样品。

1.4 微观形貌

烧结后的样品宏观形貌由光学显微镜（Leica EL6000，Leica Microsystems，Germany）和单反相机（Sony Alpha 63009，Japan）进行观测和拍摄。样品的微观形貌由场发射扫描隧道显微镜（SEM，Hitachi SU-70，Japan）观测和拍摄。

2 结果与分析

利用粉末制备陶瓷浆料的第一步便是粉体性能测试，而其中粉末粒度分布是其中较为重要的参数指标之一。4 种陶瓷粉末包括氧化钇稳定的 ZrO₂（YSZ），Al₂O₃，TiO₂ 和无铅压电陶瓷 BCZT 的粉末粒度分布曲线如图 2 所示，其中 YSZ 粉末的粒度分布为单峰，其他 3 种陶瓷粉末的粒度分布为双峰。就粉末粒径的绝对值而言，除煅烧后的 BCZT 粉末外，其他粉末的粒径最大值都小于 3 μm，且 d₉₀ 和 d₁₀ 的差值也小于 2 μm，如表 1 所示。在分散剂的作用下，如此小的粉末粒径和较窄的粉末粒度分布会使大部分粉末颗粒处于悬浮状态，发生沉降现象的时间较大尺寸颗粒更长。对于煅烧后未经筛分和研磨的 BCZT，因为其粉末中大颗粒的数量远高于小颗粒的数量，所以该粉末并不适合制备高固含量、低粘度的悬浊液。经过研磨的 BCZT 粉末，粉末粒径的绝对值与 d₉₀ 和 d₁₀ 的差值都小于未经研磨的 BCZT 粉末，所以利用该粉末制得的浆料稳定性提高。

表 1 粉末粒径分布
Tab.1 Data analysis of particle size distribution of different powders

粉末种类	d ₁₀ /μm	d ₅₀ /μm	d ₉₀ /μm	d ₉₀ -d ₁₀ /μm
ZrO ₂	0.34	0.46	0.61	0.27
Al ₂ O ₃	0.46	0.62	2.40	1.94
TiO ₂	0.072	0.25	0.43	0.358
BCZT（煅烧后）	0.14	2.28	7.13	6.99
BCZT（研磨后）	0.084	0.19	0.51	0.426

通过在液体介质中加入经过筛分或表面处理的粉末，制备成可以流动的初始悬浊液。初始悬浊液的粘度不能过高，因为过高粘度的悬浊液在加入高分子溶液后，会表现出剪切变稠的流动性能，从而给打印过程带来负面影响。如图 3a 所示，不同固含量的初始悬浊液在低剪切率范围内（0.01~0.5 s⁻¹），表观粘度先随着剪切率的增加而下降，然后在更高剪切率范围内（0.5~1000 s⁻¹），悬浊液的表现粘度随着剪切率的增加保持不变或仅有小幅增加，在剪切率达到 3 s⁻¹ 后，悬浊液的表现粘度又随着剪切率的增加而下降。在低剪切率范围内（0.5~3 s⁻¹），表观粘度出现平台或小幅上升，这是因为在不断增加的剪切力作用下，悬浊液中的高分子分散剂与粉末颗粒逐渐分离，在完全分离后，该悬浊液体系又呈现剪切变稀的状态。频率为 1 Hz 的振荡条件下测得的加入高分子溶液后的浆料的储能模量随剪切应变的关系见图 3b。未添加 PEI 高分子溶液的浆料的储能模量 G'（约为 10³）比加入质量分数为 0.032% 的 PEI 浆料的储能模量（约为 10⁶）低接近 3 个数量级，线性粘弹性区域（Linear viscoelastic region，LVR）的长度（1%）较添加 PEI 浆料的 LVR 更长（0.1%）。这说明，添加 PEI 的浆料具

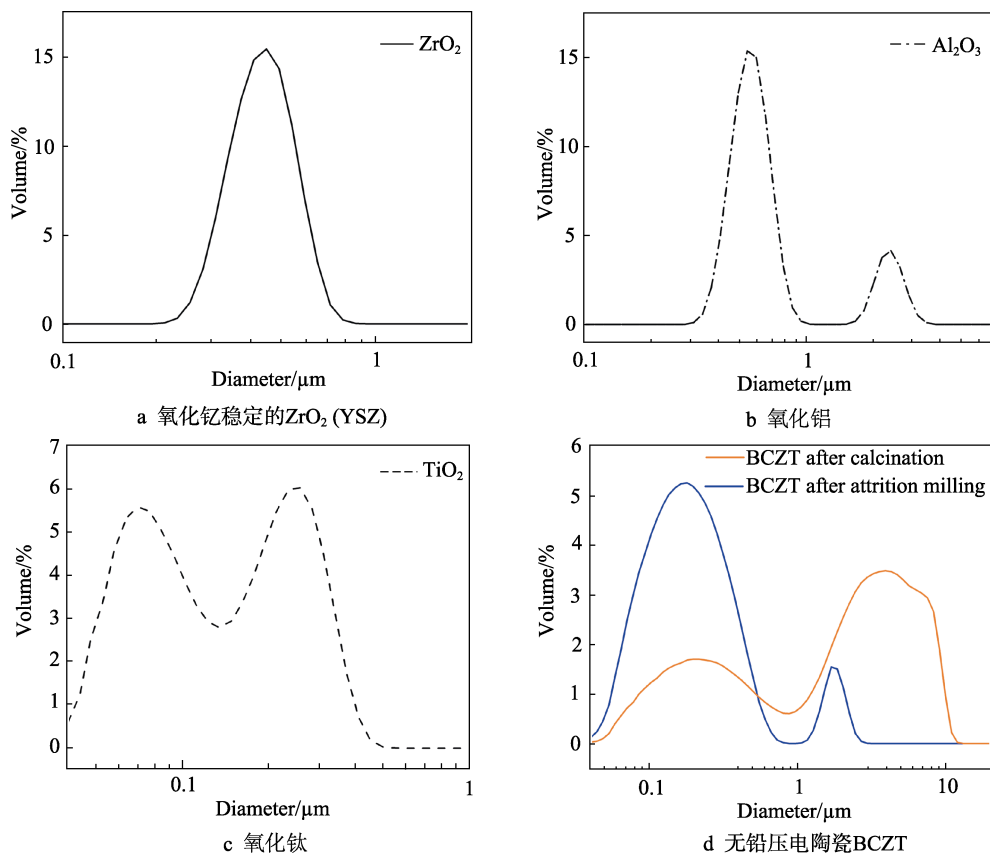
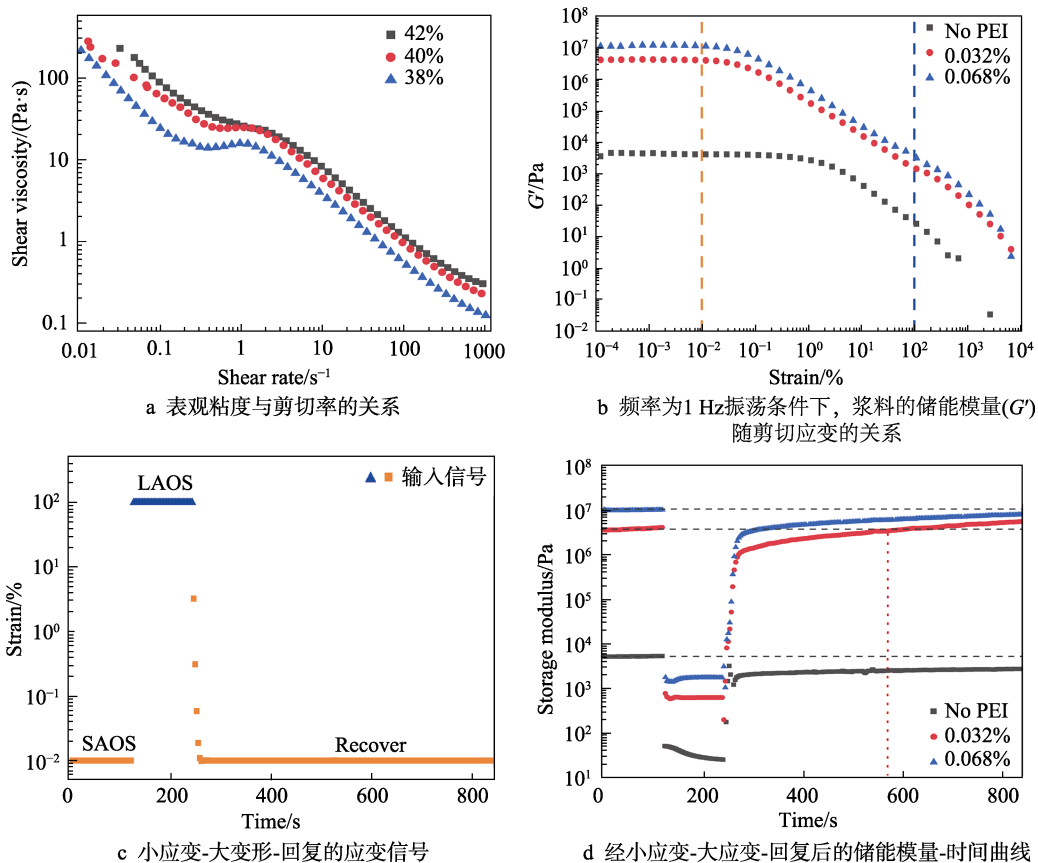


图2 制备浆料用原料的粉末粒度分布曲线

Fig.2 Particle size distribution of powder used for pastes preparation

图3 TiO₂ 悬浊液和浆料的流变学性能测试结果^[16]Fig.3 Test results of rheological behaviour of TiO₂ suspensions and pastes

有更好的强度,导致开始流动的剪切应变也更低。大多数直写式陶瓷 3D 打印的报道仅停留在这两种方式的流变学测试,鲜有关于适用于直写式 3D 打印浆料的触变性能的探究。

浆料触变性能的应变-时间输入信号和相对应的 G' -时间输出信号见图 3c—d。应变值反映在图 3b 曲线上,黄色的应变位于 LVR 区域(小振幅震荡剪切, SAOS),蓝色的应变位于大振幅振荡剪切(LAOS)范围内。试样经过小应变(0.01%)到大应变(100%)的作用后,又回到小应变(0.01%)作用。在这一过程中,如图 3d 所示,未添加 PEI 的

浆料回复(Recovery)很快,但是 G' 仅有最开始小应变状态下的 50%,绝对值仅有 0.002 MPa,这样低的强度对于一些较厚的样品而言,会在层层堆垛的 3D 打印过程中出现坍塌。加入 PEI 后的试样, G' 几乎可以达到不同程度的回复,添加质量分数为 0.032% 的浆料在大应变结束 330 s 后达到小应变作用下的初始储能模量值,添加质量分数为 0.068% 的浆料在大应变后 330 s 只能达到 61% 的初始储能模量值。这说明添加质量分数为 0.032% 的 PEI 浆料比 0.068% 的浆料回复更快,较快的回复过程有利于厚度较大样品的制备。

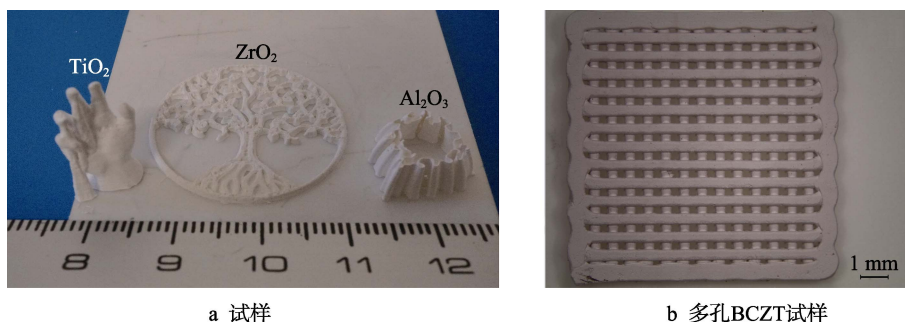


图 4 3D 打印陶瓷生坯的宏观形貌

Fig.4 Macrostructure of 3D printed green samples

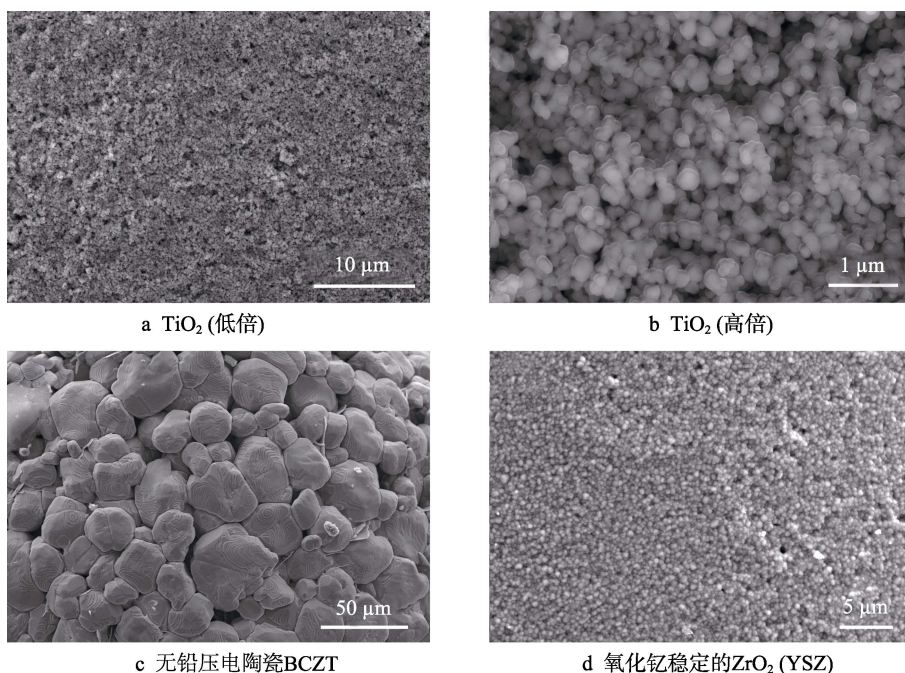


图 5 3D 陶瓷打印样品烧结后的微观形貌

Fig.5 Microstructure of 3D printed samples after sintering

适合于直写式 3D 打印的浆料配方可以通过调整粉末粒度分布和浆料的流变学性能获得。图 4 为文中提及的 4 种不同浆料制备的 3D 打印陶瓷生坯,其中有文创类设计,也有功能性设计。以上样品经高温处理后的微观形貌见图 5。图 5a—b 分别为不同放大倍

数下的氧化钛陶瓷,可以看到样品表面有很多微小的孔洞,这有利于氧化钛作为一种催化剂在工业中的应用。图 5c 为 1500 °C 烧结的 BCZT 无铅压电陶瓷,经过烧结后的样品颗粒长大明显。1520 °C 烧结的氧化钇稳定的氧化锆陶瓷试样表面形貌见图 5d,可以看

到陶瓷生坯经高温后依然细小。根据细晶强化的理论,这有利于氧化锆陶瓷发挥其力学性能优势。

3 结论

1) 适用于直写式 3D 打印的浆料原料粉末粒度分布需要控制在一定范围内,包括其绝对值和粒度分布。若二者过大,在初始浆料制备过程中,悬浊液将会出现颗粒的提前沉降,造成悬浊液不稳定。

2) 加入高分子溶液后的悬浊液成为粘弹性的流体。浆料的粘度和粘弹性是被广泛研究的测试方法,而浆料的触变性对于大尺寸、高厚度的样品而言尤为重要,需要在今后的工作中得到重视。

参考文献:

- [1] 于灏. “中国制造 2025”下的 3D 打印[J]. 新材料产业, 2015(7): 20—27.
YU Hao. 3D Printing under "Made in China 2025"[J]. Advanced Materials Industry, 2015(7): 20—27.
- [2] 李陶. 工业 4.0 背景下德国应对 3D 打印技术的法政策学分析[J]. 法律科学, 2015(2): 322—338.
LI Tao. German Law and Policy Analysis of 3D Printing in the Background of Industrial 4.0: Discussion of Law and Policy Dealing with 3D Printing in China[J]. Science of Law, 2015(2): 322—338.
- [3] FERREIRA J M F, GALINDO-ROSALES F J, NAN B. Impressão 3D-Perspectivas e Possíveis Ganhos em Versatilidade e Desempenho[J]. Kéramica, 2020: 10—12.
- [4] KOHLHUBER M, KAGE M, KARG M. Additive Manufacturing, German National Academy of Sciences Leopoldina, Acatech-National Academy of Science and Engineering[M]. Union of the German Academies of Sciences and Humanities, 2017: 12.
- [5] 郭永葆. 金属切削液污染及“绿色切削”技术[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(36): 84—85.
GUO Yong-bao. Metal Cutting Liquid Pollution and Green Cutting Technology[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2008, 18(36): 84—85.
- [6] STANDARD A S T M. Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies[S]. ASTM International F2792-12a, 2012.
- [7] CESARANO III J, CALVERT P D. Freeforming Objects with Low-Binder Slurry, U.S.: 6027326[P]. 2000-02-22.
- [8] MORISSETTE S L, LEWIS J A, CESARANO III J, et al. Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina-Poly (Vinyl Alcohol) Gelcasting Suspensions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(10): 2409—2416.
- [9] STUECKER J N, CESARANO III J, HIRSCHFELD D A. Control of the Viscous Behavior of Highly Concentrated Mullite Suspensions for Robocasting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142: 318—325.
- [10] LEWIS J A. Direct-Write Assembly of Ceramics from Colloidal Inks[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6: 245—250.
- [11] 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]. Materials & Design, 2018, 144: 304—309.
- [12] LIS M, PLAUT M, ZAI A, et al. Polymer Dielectrics for 3D-Printed RF Devices in the K_a Band[J]. Advanced Materials Technologies, 2016: 1600027.
- [13] GROSSKOPFA K, TRUBY R L, KIM H, et al. Viscoplastic Matrix Materials for Embedded 3D Printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(27): 23353—23361.
- [14] SKYLAR-SCOTT M A, MUELLER J, VISSER C W, et al. Voxelated Soft Matter via Multimaterial Multinozzle 3D Printing[J]. Nature, 2019, 575: 330—335.
- [15] BOLEY J W, REE W M V, LISSANDRELLO C, et al. Shape-Shifting Structured Lattices via Multimaterial 4D Printing[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(42): 20856—20862.
- [16] NAN B, GALINDO-ROSALES F J, FERREIRA J M F. 3D Printing Vertically: Direct Ink Writing Free-standing Pillar Arrays[J]. Materials Today, 2020, 35: 16—24.
- [17] NAN B, OLHERO S, PINHO R, et al. Direct Ink Writing of Macroporous Lead-Free Piezoelectric Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(6): 3191—3203.
- [18] NAN B, GOLEBIEWSKI P, BUCZYNSKI R, et al. Direct Ink Writing Glass: A Preliminary Step for Optical Application[J]. Materials, 2020, 13(7): 1636.