# 核用氧化锆耐火材料光固化增材制造工艺 及性能研究

## 张勤<sup>1,2</sup>,赵朗朗<sup>1,2</sup>,刘征<sup>3</sup>,杨廷贵<sup>1</sup>

(1.中核四0四有限公司科学技术研究院,兰州732850;2.中核四0四成都核技术工程设计研究院有限公司,成都610000;3.南昌航空大学航空制造工程学院,南昌330063)

摘要:目的 为提高精密铸造效率,缩短制模周期,利用光固化增材制造技术制备适合活波金属铸造用的 ZrO2 陶瓷模具。方法 将光敏树脂与纳米级 ZrO2陶瓷粉体混合得到具有光固化性能的陶瓷浆料,采用数字光投影 增材制造设备对陶瓷浆料进行逐层曝光,揭示不同固含量对陶瓷浆料固化性能的陶瓷浆料,采用数字光投影 打印制备 ZrO2陶瓷生坯,经过干燥、脱脂和烧结处理,获得所需陶瓷样件,并对成型后的 ZrO2陶瓷进行微 观组织表征、力学性能(压缩和弯曲)和抗热震性能测试。结果 在相同固化强度的基础上,随着 ZrO2陶瓷 浆料固含量的增加,固化深度逐渐减小,固化宽度无明显变化。光强度越高,固化深度和宽度均越大。选 用固含量(体积分数)为 50%的陶瓷浆料,在紫外光波长 405 nm、光强度 25 mW/cm<sup>2</sup>、曝光时间 2 000 ms、 层厚 30 µm 的工艺条件下制备 ZrO2陶瓷生坯,经过最高温度 450 ℃脱脂和最高温度 1 525 ℃烧结处理,获 得了无变形和开裂的 ZrO2陶瓷样件。陶瓷的压缩和弯曲强度分别达到 2 943、833 MPa,与等静压工艺制备 的陶瓷强度相当,优于其他 3D 打印工艺制备的陶瓷产品。光固化 3D 打印 ZrO2陶瓷在 800 ℃下热震 10 次 和 1 400 ℃下热震 5 次后才开始出现局部细小裂纹,满足核冶金铸造使用要求。结论 利用光固化 3D 打印技 术可制备致密度大、强度高、抗热震性能良好的陶瓷模具,是一种工艺简单、效率高的新型陶瓷加工工艺, 在核工业领域具有重要的应用前景。

关键词: ZrO<sub>2</sub> 陶瓷; 光固化 3D 打印; 压缩强度; 弯曲强度; 抗热震性能 DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.04.023 中图分类号: TF124 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2023)04-0217-11

## Digital Light Processing Additive Manufacturing Process and Properties of Zirconia Refractory for Nuclear Application

ZHANG Qin<sup>1,2</sup>, ZHAO Lang-lang<sup>1,2</sup>, LIU Zheng<sup>3</sup>, YANG Ting-gui<sup>1</sup>

(1. Institute of Science and Technology, China National Nuclear Corporation 404, Lanzhou 732850, China; 2. Chengdu Nuclear

Received: 2022-12-04

**Fund:** The Young Talents Program of China National Nuclear Corporation (75); National Natural Science Foundation of China (52105356)

作者简介:张勤(1989—),女,博士。

Biography: ZHANG Qin (1989-), Female, Doctor.

通讯作者:杨廷贵(1977—),男,硕士。

Corresponding author: YANG Ting-gui (1977-), Male, Master.

**引文格式:**张勤,赵朗朗,刘征,等. 核用氧化锆耐火材料光固化增材制造工艺及性能研究[J]. 精密成形工程,2023,15(4): 217-227.

ZHANG Qin, ZHAO Lang-lang, LIU Zheng, et al. Digital Light Processing Additive Manufacturing Process and Properties of Zirconia Refractory for Nuclear Application[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(4): 217-227.

收稿日期: 2022-12-04

基金项目:中核集团青年英才科研项目(75);国家自然科学基金青年科学基金(52105356)

### Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., 404, CNNC, Chengdu 610000, China; 3. Institute of Aviation Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare  $ZrO_2$  ceramic molds suitable for active metal casting through the digital light processing additive manufacturing technology to improve the efficiency of precision casting and shorten the mold cycle. The ceramic slurry with photocuring properties was obtained by mixing photosensitive resin with nano-sized ZrO<sub>2</sub> ceramic powder. The ceramic slurry was exposed layer by layer by digital light projection and digital light processing additive manufacturing equipment to reveal the effects of different solid contents on the curing properties of ceramic slurry. The ZrO<sub>2</sub> ceramic green body was prepared through digital light processing 3D printing. After drying, debinding and sintering, the required ceramic samples were obtained. After forming, the microstructure characterization, mechanical properties (compression and bending) and thermal shock resistance of ZrO<sub>2</sub> ceramic were tested. On the basis of the same curing strength, the curing depth decreased and the curing width had no obvious change with the increase of the solid content of  $ZrO_2$  ceramic slurry. The curing depth and width became larger with the higher light intensity. ZrO<sub>2</sub> ceramic green bodies were prepared through ceramic slurry with solid content of 50 vol.% under the conditions of UV wavelength of 405 nm, light intensity of 25 mW/cm<sup>2</sup>, exposure time of 2 000 ms and layer thickness of 30 µm. After debinding at the highest temperature of 450 °C and sintering at the highest temperature of 1 525 °C, ZrO<sub>2</sub> ceramic samples without deformation and cracking were obtained. The compressive and bending strengths of the ceramics reached 2 943 MPa and 833 MPa, respectively, which were comparable to those of the ceramics prepared by isostatic pressing process, and superior to those of the ceramics prepared by other 3D printing processes. The ZrO<sub>2</sub> ceramic made through digital light processing 3D printing began to have local small cracks after thermal shock of 10 times at 800 °C and 5 times at 1 400 °C, which met the requirements of nuclear metallurgy casting. Ceramic mold with high density, high strength and good thermal shock resistance can be prepared through digital light processing 3D printing technology. It is a new ceramic processing technology with simple process and high efficiency, and has important application prospect in the nuclear industry.

**KEY WORDS:** ZrO<sub>2</sub> ceramic; digital light processing 3D printing; compression strength; bending strength; thermal shock resistance

放射性金属性质活泼,具有密度高、力学性能良 好及易裂变等特点,常被用于制造结构件和功能件<sup>[1-5]</sup>。 活泼金属的冶炼几乎大量采用真空感应熔铸技术。由 于活泼金属化学活性高,铸造工艺存在的难题是要选 择合适的模具,使其避免与熔融金属发生化学反应。  $ZrO_2$ 陶瓷材料由于具有化学稳定性良好、强度高、热 稳定性好及力学性能优良等优点,是活泼金属熔铸用 模具的候选材料之一<sup>[6-9]</sup>。但 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷硬度高、脆性 大,利用机加工方法制造 ZrO2 陶瓷模具会引起微裂 纹,造成材料浪费,提高成本<sup>[10-14]</sup>。利用传统的注浆 成型或凝胶注模成型方法会受到模具的限制,使得产 品设计周期较长,且获得的产品表面粗糙、精度和强 度低[15-18]。热压铸或注射成型则需加入质量分数高达 20%的蜡或有机物,后续的脱脂过程繁琐,黏结剂的 熔化或蒸发使坯体强度降低,易生成缺陷[19-21]。因此, 研究一种 ZrO<sub>2</sub>陶瓷模具净尺寸成型的方法对提高精 密铸造效率、缩短制模周期具有重要的意义。

增材制造技术(3D 打印技术)与传统减材制造 方法不同,其摆脱了模具对陶瓷成型的限制,通过自 下而上的方式将原材料一体成型,可以以一种更加高 效、低成本的方式实现陶瓷材料的净尺寸成型。随着 数字光投影技术的发展,基于面曝光方式的光固化

(Digital Light Processing, DLP) 3D 打印技术已成功 应用于陶瓷成型,其原理是:光敏树脂在特定波长的 紫外光照射下发生聚合反应并快速固化 ,通过面曝光 的方式完成层截面绘制,经过层层堆叠,完成三维实 体打印工作。该技术可将难以加工的陶瓷材料(ZrO2、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等 )加工成任意形状<sup>[22-24]</sup>。Travitzky 等<sup>[25]</sup> 总结了包括光固化 3D 打印技术在内的多种增材制造 方法在复杂几何形状陶瓷材料加工领域的研究进展, 通过将陶瓷构件的几何设计与材料设计相结合,利用 3D 打印方法可以大大减少陶瓷部件的制造时间和成 本。Felzmann 等<sup>[26]</sup>根据陶瓷应用领域的不同,开发 了各种光敏树脂配方,分别用于制造氧化铝、磷酸三 钙或生物活性玻璃陶瓷部件。郑江涛等<sup>[27]</sup>针对目前复 杂形状陶瓷零件制造效率低、成型精度差的缺点,研 制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基体的复合陶瓷材料,并对浆料配方、 光固化打印工艺和烧结工艺进行了深入研究。张涛等[28] 采用光固化 3D 打印技术制备了 Al2O3 陶瓷模型,降 低了制造成本, 缩短了制造周期。

目前,氧化锆光固化增材制造方法在医疗领域应 用广泛,利用该技术制备了 ZrO<sub>2</sub> 牙齿修复体、种植 体<sup>[29-30]</sup>及骨骼<sup>[31]</sup>,研究多集中于陶瓷制备工艺<sup>[24,32]</sup> 及其对硬度、弯曲强度和生物性能的影响<sup>[29,33-35]</sup>。然 而,针对光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>应用于工业领域性能的 研究报道较少<sup>[36]</sup>,特别是其作为耐火材料在压缩和抗 热震性能方面的研究甚少。Meng 等<sup>[37]</sup>利用光固化方 法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热端部件,在温差 180~980 ℃条件下 结合数字化放射摄影技术观察了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部件内部热裂 纹演变情况,但该研究仅关注不同温差下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷 开裂情况,测试温度较低且未评估 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷在多次 冷热循环下的抗热震性能。Peng 等<sup>[38]</sup>研究了喷墨打 印技术不同扫描路径对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抗热震性能的影响,抗 热震性能测试温度未超过 1 000 ℃。Man 等<sup>[39]</sup>研究了 直写(DIW)3D 打印不同含量 SiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复 合材料的热冲击行为,但其抗热震性能的测试温度较 低,为 800 ℃。

文中通过光固化 (DLP) 3D 打印工艺将 ZrO<sub>2</sub> 陶 瓷制备成型,经过干燥、脱脂和烧结处理,获得所需 陶瓷产品,对成型后的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷进行微观结构表征 及压缩、弯曲力学性能测试,并在 800、1 400 ℃高 温条件下对光固化 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷进行多次抗热震性能测 试。最终利用光固化 3D 打印技术获得致密度高、强 度高、抗热震性能良好的陶瓷模具,满足核冶金铸造 使用要求。

## 1 材料和方法

光固化 3D 打印技术的具体流程为:陶瓷浆料制 备→三维模型构建→模型切片→3D 成型→生坯脱脂 →生坯烧结。

#### 1.1 材料

光固化陶瓷浆料由 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉体(山东国瓷功 能材料股份有限公司)、单体 HDDA(广州市利厚贸 易有限公司)、低聚物 E8210(湛新树脂上海有限公 司)、光引发剂 TPO(南京嘉中化工科技有限公司)、 分散剂 BYK111(德国毕克化学有限公司)和消泡剂 等助剂组成。ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉体在浆料中的体积分数为 50%,有机树脂中各组分质量比为 *m*<sub>TPO</sub> *m*<sub>BYK111</sub> *m*<sub>HDDA</sub> *m*<sub>E8210</sub>=1 2.5 47.5 47.5。在陶瓷浆料制备 过程中,将 HDDA、E8210、消泡剂、BYK111 混合 均匀后加入 TPO,待其完全溶解,将 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉体 分批次加入并进行机械搅拌,然后将陶瓷浆料倒入三 辊机中,进一步混合搅拌约 30 min,保证浆料的均匀 性。制备完毕后,对陶瓷浆料进行真空排气处理。

### 1.2 设备与成型方法

#### 1.2.1 3D 成型

本研究采用荷兰 Adamatec 公司生产的 ADMAFL EX 130 光固化 3D 打印设备,该设备采用 DLP 面光 源,波长为 405 nm,最大光强度为 40 mW/cm<sup>2</sup>,打 印精度约为 50 μm,分辨率为 1 920×1 080,打印幅面 为 96 mm×54 mm。

采用软件 Solidworks 构建三维模型。将 ZrO<sub>2</sub> 陶 瓷浆料倒入光固化 3D 打印设备的料槽中,选择所需 打印的三维模型,设置打印参数(表1),启动设备, 开始打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷坯体。当打印完成后,工作台升 至液面上方,停留 4~10 s,待样件稳定,将 ZrO<sub>2</sub> 陶 瓷坯体和工作台合并取下。待陶瓷坯体干燥后,将其 浸泡在丙酮或酒精的清洁溶液中搅拌约 45 min,除去 剩余的浆料,再用清水冲洗约 5 min,从工作台上取 下 ZrO<sub>2</sub>陶瓷生坯,冲洗干净后放入干燥箱。

表 1 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷浆料光固化 3D 打印参数 Tab.1 Digital light processing 3D printing parameters of ZrO<sub>2</sub> ceramic slurry

Parameter	The bot- tom layers	Middle 1-30 layers	Above 30 layers
Slice thickness/µm	30	30	30
Laser intensity/(mW $\cdot  cm^{-2}$ )	32	25	25
Exposure time/ms	4 000	2 000	2 000
Delay before exposure/ms	8 000	4 000	4 000
Delay after exposure/ms	2 000	2 000	2 000
Movement distance mar- gin/µm	30 000	30 000	10 000
Rising distance/µm	15 000	15 000	8 000

#### 1.2.2 生坯脱脂和烧结

ZrO<sub>2</sub>陶瓷通过光固化 3D 打印成型后,采用 DSC 404C 高温差示扫描量热仪和热重分析仪(瑞士梅特 勒-托利多仪器公司)对 ZrO<sub>2</sub>陶瓷生坯进行热重(TG) 和差示扫描量热(DSC)分析。采用 FMJ-T 箱式脱 脂炉(合肥费舍罗热能技术有限公司)对 3D 打印成 型后的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷生坯进行脱脂。采用 KSL-1700X 箱 式炉(沈阳科晶自动化设备有限公司)对脱脂后的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷生坯进行烧结处理。表 2 给出了 ZrO<sub>2</sub>陶瓷 的脱脂工艺步骤,表 3 给出了 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的烧结工艺 步骤。

表 2 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的脱脂工艺步骤 Tab.2 Debinding process steps of ZrO<sub>2</sub> ceramics

		-	
Procedure	Temperature/°C	Heating rate/( $^\circ\!{\mathbb C}\cdot h^{-1})$	Time/min
1	20-200	60	180
2	200	0	30
3	200-450	12	1 250
4	450-1 000	60	550
5	1 000	0	120
6	1 000-20	-100	600

#### 1.2.3 分析测试

表 3 ZrO2陶瓷生坯烧结工艺步骤

Tab.3 Sintering process steps of  $\rm ZrO_2$  ceramic green body

Procedure	Temperature/℃	Heating rate/(°C $\cdot$ h <sup>-1</sup> )	Time/min
1	20-1 000	200	300
2	1 000	0	30
3	1 000-1 525	100	515
4	1 525	0	120
5	1 525-20	-300	300

仪器有限公司)分析 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末粒度分布,测试 前将 0.05 g ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末加入 50 mL 去离子水中, 然后利用超声波破碎仪对其进行分散处理,最后将溶 液倒入石英比色皿中进行测试。采用 Inspect F50 热 场发射扫描电子显微镜(美国 FEI)观察 ZrO<sub>2</sub>陶瓷颗 粒、3D 打印陶瓷生坯脱脂前后及烧结后的表面形貌, 观察前需对陶瓷材料进行喷金处理。采用 Dmax2550 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku)分析 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉 末和烧结后陶瓷体的物相,测试条件:Cu 靶,入射 电压 30 kV,电流 20 mA,扫描角度 10°~90°,步长 0.02°。采用 432SVD 自动转塔数显维氏硬度计(沃 伯特测量仪器(上海)有限公司)测量光固化 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷硬度,每个样品测量 10 次,载荷 10 kg,保压 时间 30 s。

本研究分别依据《精细陶瓷压缩强度测试方法》 (GB/T 8489—2006)和《精细陶瓷弯曲强度测试方 法》(GB/T 6569—2006/ISO 14704:2000) 对光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷试样进行压缩强度和三点弯曲强度 测试。压缩和弯曲试验均采用 MTS CMT5105 万能力 学试验机 (天津美特斯试验机厂), 在室温下以应变 速率 0.5 mm/min 分别测试 3 个样品,其中三点弯曲 跨距为 20 mm。压缩试样为 5 mm×12.5 mm 圆柱体样 品,弯曲试样为 24 mm×4 mm×1.7 mm 块状样品。本 研究参考 GB/T 16536—1996 进行光固化 ZrO2 陶瓷的 抗热震性能测试。试验采用 KSL-1200X 和 KSL-1400X 箱式炉(沈阳科晶自动化设备有限公 司),测试试样为 5 mm×12.5 mm 圆柱体样品,具体 评估方法如下:1)将热处理炉以4℃/min 的加热速 率加热至 790 ℃:2) 然后将圆柱体陶瓷样品放入炉 中,将热处理炉升至800 ℃,保温30 min;3)取出 陶瓷样品空冷,自然冷却至室温;4)通过扫描电镜 观察 ZrO<sub>2</sub>样品形貌,如样品无开裂,再次将样品加 热至 800 ℃,重复步骤 2)—4)10次;5)若无开裂, 继续将炉温升温至1400 ℃,再将样品继续放入炉中, 保温 30 min 后取出陶瓷样品并空冷至室温;6) 重复 步骤 5) 多次直至样品开裂。

### 1.3 线收缩率计算

使用游标卡尺测量光固化 3D 打印成型的陶瓷样 品,将其在 x、y、z 3 个方向上的长度分别记为 l<sub>0</sub>、  $b_0$ 、 $h_0$ ,将烧结后陶瓷样品在 x、y、z 3 个方向上的 长度分别记为  $l_1$ 、 $b_1$ 、 $h_1$ ,最终 3 个方向上的线收缩 率依次用式(1)—(3)表示。

x 方向上的线收缩率: 
$$\Delta l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\%$$
 (1)

y方向上的线收缩率: 
$$\Delta b = \frac{b_0 - b_1}{b_0} \times 100\%$$
 (2)

$$z$$
方向上的线收缩率:  $\Delta h = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \times 100\%$  (3)

## 2 结果与分析

#### 2.1 ZrO<sub>2</sub>粉体表征及陶瓷浆料的固化特性

陶瓷颗粒粒径和粒度分布对陶瓷浆料的黏度、稳定性及精度具有重要影响。图 1 给出了 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉体的粒径分布曲线,可观察到 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉体的粒度分布呈单峰分布,中位粒径 D<sub>50</sub>为 134 nm,属于亚微米范畴,此陶瓷颗粒尺度范围有利于后续烧结工序中材料的致密化和均匀性。





图 2 给出了不同放大倍数下 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉体的 SEM 形貌,从图中可以观察到,ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉体的球 形度较好,部分颗粒存在团聚现象,颗粒团聚尺寸大 小为亚微米到十几微米之间。图 3 给出了 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷 粉体的 X 射线衍射图谱,结果表明,所有衍射峰均 对应于 ZrO<sub>2</sub> 晶型,不含其他杂质。

图 4 给出了不同固含量和光强度下 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷浆 料的固化特性。从图 4 中可观察到,固化深度与入射 光强度和浆料本身特性相关。当入射光能量相同时, 随着 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷浆料固含量的增加,固化深度逐渐减 小,而固化宽度无明显变化,这是由于固含量越大, 浆料中陶瓷颗粒浓度越大,其吸收能量越多,导致有 机树脂吸收的能量减少,降低了固化厚度。当固含量 相同时,随着激光束强度的增大,固化深度和固化宽



图 2 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉体的 SEM 形貌 Fig.2 SEM morphology of ZrO<sub>2</sub> ceramic powder



图 3 ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉体的 X 射线衍射图谱 Fig.3 X-ray diffraction pattern of ZrO<sub>2</sub> ceramic powder



Fig.4 Curing properties of ZrO<sub>2</sub> ceramic slurry with different solid content and light intensity: a) curing depth; b) curing width

度均增大。选择合适的固含量和激光强度既可保证层间结合力和精度,也可缩短打印时间。当固含量(均为体积分数)超过 50%时,固化深度开始明显减小。因此,本研究选用固含量为 50%的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷浆料在光能量 50 mJ/cm<sup>2</sup>(强度 25 mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间 2 000 ms)的条件下进行光固化成型。

## 2.2 脱脂与烧结工艺研究

图 5 为光固化 3D 打印成型的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯的 TG-DSC 曲线。从图 5 中可观察到, 坯体中树脂的分 解过程经历 2 个阶段:在 20~200 ℃范围内, 坯体内 残留水分挥发, 坯体内部聚合物三维网络发生软化, 有机树脂缓慢分解;在 200~450 ℃范围内, 聚合物开 始发生显著的氧化反应, 坯体内部的有机聚合物网络 因高温而降解, 大量树脂逐步分解, 坯体质量发生明 显变化, 同时该温度范围的 DSC 曲线中可观察到两 个明显的峰值,分别是由树脂在熔化和挥发过程中放 出热量造成的。

通过分析 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯质量和温度变化的关系,为确保树脂完全分解和挥发,制定了 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷





脱脂工艺,相关参数如表 2 所示。在 20~200 ℃内以 60 ℃/h 的加热速率快速升温;在 200~450 ℃内,为 了保持坯体结构完整,以 12 ℃/h 的加热速率缓慢升 温;随着温度升高至 450 ℃,坯体中的光敏树脂基本 已脱除,坯体成型,为了保证得到的坯体具有一定强 度,将坯体继续加热到 1 000 ℃并保温 2 h,之后随 炉冷却。 图 6 为光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷脱脂前后的 SEM 形貌,可以看到,脱脂前 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷颗粒被有机树脂 包裹起来,未看到明显孔隙,说明在 3D 打印之前, 陶瓷浆料内部的气体几乎全部排除,也可观察到有机 树脂固化后产生的网状结构,该结构可作为陶瓷颗粒 的支撑。脱脂后的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯因有机树脂的分解 挥发,颗粒之间形成较多孔隙。

适当的烧结温度和保温时间有利于促进陶瓷晶 粒的长大,提高产品的致密性和强度。但若烧结温度 过高,会导致坯体开裂。ZrO2的烧结工艺如表3所示,

\_\_\_\_30 μm \_\_\_\_



分阶段进行升温,设定最终烧结温度为1525 ℃,保 温时间120 min。图7为光固化3D打印ZrO2陶瓷坯 体烧结后的微观组织形貌和EDS能谱分析,从图中 可观察到,经过烧结处理后,ZrO2陶瓷晶粒长大,陶 瓷颗粒之间紧密连接。通过EDS能谱分析可知,ZrO2 坯体烧结后只由Zr和O元素组成。图8为光固化3D 打印ZrO2陶瓷坯体烧结后的X射线衍射分析。烧结 前后ZrO2无晶型变化,说明在该脱脂和烧结工艺条 件下能够有效地将有机树脂烧结干净。

图 9 为光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷脱脂前和烧结后





图 6 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphology of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramic green body: a) before debinding; b) after debindsing







图 9 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷脱脂前和烧结后 圆柱体试样



图 8 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷烧结后的 X 射线衍射图谱 Fig.8 X-ray diffraction pattern of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics after sintering



的圆柱体试样,脱脂前生坯直径为 6.30 mm,高度为 16.12 mm;烧结后试样直径为 5.00 mm,高度为 12.50 mm,在 x、y、z 3 个方向上收缩率分别为 21%、 21%、22%。与打印成型后的生坯尺寸相比,烧结后 ZrO<sub>2</sub>陶瓷圆柱体试样的体积收缩率为 51.3%。

## 2.3 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的力学性能 测试

图 10 给出了光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的维氏硬 度,并与冷等静压成型(CIP)放电等离子沉积(SPS) 和激光选区烧结(SLS)工艺进行对比<sup>[40-42]</sup>。本研究 通过光固化(DLP)3D 打印的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷平均硬度达 到1451HV,明显高于静压成型法制备的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷, 略高于等离子放电沉积和激光选区烧结方法制备的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷,这可能是由于利用光固化 3D 打印方法制 备的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷颗粒间孔隙较少、致密度较高导致的。

采用单轴压缩试验测试光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>陶瓷 的压缩性能。在室温下以 0.5 mm/min 的应变速率测试了 3 个样品,其压缩强度分别为 2 756、2 950、3 122 MPa, 平均强度达到 2 943 MPa。图 11 为光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>



图 10 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的维氏硬度 Fig.10 Vickers hardness of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics



陶瓷的压缩应力-应变曲线,可以看出,随着位移的 增大,施加的载荷逐渐增大,压缩强度基本呈线性增 长的趋势,点 A 和点 B 为压缩过程中产生的局部破 坏,当达到最大载荷后(点 C,即压缩强度),压缩 强度发生断崖式下降,此时陶瓷体被压至完全破坏。 整体看来,ZrO2 陶瓷主要发生弹性变形直至突然断 裂,不发生任何塑性变形。图 12 为光固化 3D 打印 ZrO2 陶瓷颗粒连接的形貌,晶粒之间连接紧密,形成 较致密的整体,样品断口表现为脆性断裂,由于晶粒之 间结合力较强,断裂模式多以穿晶断裂为主。

表 4 为不同方法制备 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的压缩强度和弯 曲强度。本研究中光固化 (DLP) 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷 的压缩和弯曲强度均可达到等静压工艺制备陶瓷的 强度水平,且弯曲强度略高于熔融沉积和黏结剂喷射 3D 打印工艺制备的陶瓷。图 13 给出了 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的 弯曲断口形貌,由于坯体通过光固化 3D 打印逐层堆 叠而成,可观察到多层组织,在断口区域 A 处存在微 裂纹。由于层与层之间的结合力相对于同层方向上较 弱,在加载过程中,材料层与层之间或层间缺陷(如



图 11 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的压缩性能 Fig.11 Compressive properties of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics



图 12 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的压缩断口形貌 Fig.12 Compressive fracture morphology of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics



a 弯曲断口

b 区域 A 放大形貌

图 13 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的弯曲强度 Fig.13 Bending strength of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics: a) bending fracture; b) enlarged morphology of zone A

表 4 不同方法制备 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的压缩强度和弯曲强度 Tab.4 Compressive strength and bending strength of ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared by different methods

Method	Compressive strength/MPa s	Bending trength/MPa	References
Digital light processing	2 943	833	This Study
Digital light processing		744-806	[33]
Stereo lithography apparatus		972	[34]
Cold isostatic pressing	2 676	500-800	[42-44]
Fused deposion modeling		637.8	[45]
Binder jetting		763	[46]

气孔)处发生应力集中会首先形成微裂纹,随着载荷的增大,裂纹失稳扩展最终导致材料断裂。

#### 2.4 抗热震性能评估

图 14 为光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷抗热震性能测



a 800 ℃, 10 次

试的宏观形貌,可以看出,在 800 ℃下经过 10 次冷 热循环测试后(图 14a),陶瓷样品的宏观形貌无明 显变化,未观察到宏观裂纹产生。为了进一步测试 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的抗热震性能,将陶瓷样品放置于 1 400 ℃ 热处理炉中保温 30 min 后,在空气中自然冷却,经 过 3 次和 5 次热震性能测试(图 14b、c),从宏观角 度未观测到陶瓷样品开裂。

图 15 为光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷样品抗热震性 能测试的表面形貌,采用扫描电子显微镜进一步观察 可知,在 800 ℃下经 5 次和 10 次冷热循环测试后(图 15a、b),样品表面均未观察到因急热急冷导致的微 裂纹,与图 14a 显示的宏观形貌结果一致。将热震测 试温度继续提高至 1 400 ℃,在该温度下经过 5 次热 震性能测试后,样品打印层间的局部区域首先发生开 裂现象(图 15e、f),微裂纹尺寸约 50~100 µm,这 是该区域结合力弱于同层其他区域导致的。光固化



b 1 400 ℃, 3 次



c 1 400 ℃, 5 次

图 14 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷抗热震性能测试的宏观形貌

Fig.14 Macroscopic morphology of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics for thermal shock resistance test:



#### a) 800 °C, 10 times; b) 1 400 °C, 3 times; c) 1 400 °C, 5 times



e 1 400 ℃, 5 次

f图e中区域A

图 15 光固化 3D 打印 ZrO2 陶瓷抗热震性能测试的表面形貌

Fig.15 Surface topography of digital light processing 3D printing ZrO<sub>2</sub> ceramics for thermal shock resistance test: a) 800 °C, 5 times; b) 800 °C, 10 times; c) 1 400 °C, 3 times; d) 1 400 °C, 4 times; e) 1 400 °C, 5 times; f) zone A in Fig.e

3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷样品可承受 800 ℃热震 10 次和高 温 1 400 ℃热震 4 次而未开裂。

## 3 结论

基于光固化(DLP)3D 打印技术研究了不同固 含量对陶瓷浆料固化性能的影响规律,分析了光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的微观组织、力学性能(压缩和弯 曲)和抗热震性能,得到以下主要结论。

1)随着 ZrO<sub>2</sub>陶瓷浆料固含量的增大,固化深度 减小,固化宽度无明显变化。光强度越高,固化深度 和宽度均越大。选用固含量为 50%的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷浆料, 在光强度 25 mW/cm<sup>2</sup>、曝光时间 2 000 ms、层厚 30 μm 的条件下打印工艺制备 ZrO<sub>2</sub>陶瓷坯体,经过最高温 度 450 ℃脱脂和最高温度 1 525 ℃烧结处理,获得了 无变形和开裂的 ZrO<sub>2</sub>陶瓷产品。

2) 光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷产品的压缩强度和 弯曲强度可分别达到 2 943、833 MPa, 2 种强度均与 等静压工艺制备的陶瓷相当,弯曲强度优于其他 3D 打印工艺制备的陶瓷产品。光固化 3D 打印 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷 在 800 ℃下热震 10 次和 1 400 ℃下热震 5 次后才开始 出现局部细小裂纹,满足核冶金铸造使用要求。

3)利用光固化 3D 打印技术可制备高性能的陶 瓷产品,是一种工艺简单、效率高的新型陶瓷加工工 艺,对提高精密铸造效率、缩短制模周期具有重要意 义,在核工业领域具有广阔的应用前景。

#### 参考文献:

[1] 石洁, 罗超, 张新建, 等. 区域熔炼法净化金属铀的 理论与实验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013,

## 42(4): 833-836.

SHI Jie, LUO Chao, ZHANG Xin-jian, et al. Numerical and Experimental Studies of Zone Melting for Uranium Purification[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(4): 833-836.

- [2] 秦建伟,罗丽珠,帅茂兵.金属铀的水蒸气腐蚀行为研究现状[J].材料导报,2017,31(13):17-24.
   QIN Jian-wei, LUO Li-zhu, SHUAI Mao-bing. Research Status of Corrosion Behavior for Uranium in Vapor Environment[J]. Materials Review, 2017, 31(13): 17-24.
- [3] JONES C P, PETHERBRIDGE J R, DAVIS S A, et al. The Crystallographic Structure of the Air-Grown Oxide on Depleted Uranium Metal[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 486-493.
- [4] CHOI E Y, JEON M K, LEE J, et al. Reoxidation of Uranium Metal Immersed in a Li<sub>2</sub>O-LiCl Molten Salt after Electrolytic Reduction of Uranium Oxide[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 485: 90-97.
- [5] LIU Jing-yuan, CHEN Dao-ming, SU Bin, et al. Effects of Ultrasonic Surface Rolling Processing on the Corrosion Properties of Uranium Metal[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 556: 153239.
- [6] 张显,成来飞,张立同,等. 铀及铀合金与熔炼坩埚 涂层材料高温反应的热力学分析[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(S1): 131-134.
  ZHANG Xian, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong, et al. Analysis for the Reaction of Liquid Uranium and Its Alloy with the Coating Material[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2003, 37(S1): 131-134.
- [7] 刘泾源,苏斌. 铀材料制备与铀部件成形技术发展综述[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(7): 2652-2662.
   LIU Jing-yuan, SU Bin. Summarization of Preparation and Forming of Uranium Materials and Parts[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(7): 2652-2662.

- [8] JANG J, LEE H S, LEE S. Stability of Plasma-Sprayed TiN and ZrN Coatings on Graphite for Application to Uranium-Melting Crucibles for Pyroprocessing[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 310(3): 1173-1180.
- [9] RAO C J, VETRIVENDAN E, MADHURA B, et al. A Review of Ceramic Coatings for High Temperature Uranium Melting Applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 540: 152354.
- [10] 唐修检,田欣利,吴志远,等.工程陶瓷边缘碎裂行 为与机理研究进展[J].中国机械工程,2010,21(1): 114-119.
  TANG Xiu-jian, TIAN Xin-li, WU Zhi-yuan, et al. Research Progresses on Behavior and Mechanism of Edge Chipping for Engineering Ceramics[J]. China Mechanical Engineering, 2010, 21(1): 114-119.
- [11] CHAI H, LAWN B R. A Universal Relation for Edge Chipping from Sharp Contacts in Brittle Materials: A Simple Means of Toughness Evaluation[J]. Acta Materialia, 2007, 55(7): 2555-2561.
- [12] QI Li-xun. Machining of Dental Ceramics with Applications on CAD /CAM Dental Restorations[D]. College Park, MD, USA: University of Maryland, College Park, 2000.
- [13] HUANG Han, YIN Ling, ZHOU Li-bo. High Speed Grinding of Silicon Nitride with Resin Bond Diamond Wheels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 141(3): 329-336.
- [14] YIN Ling, HUANG Han. Ceramic Response to High Speed Grinding[J]. Machining Science and Technology, 2004, 8(1): 21-37.
- [15] 沈斌, 邹星礼, 程红伟, 等. 注浆成型法制备氧化钇 稳定的氧化锆透氧膜及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 781-787.
  SHEN Bin, ZOU Xing-li, CHENG Hong-wei, et al. Preparation of Yttria Stabilized Zirconia Oxygen Ion Conducting Membrane by Slip Casting Method and Its Properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(6): 781-787.
- [16] KIM D S, KIM W C, LEE J K. Effect of Solid Loading on the Sintered Properties of 3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (3Y-TZP) Ceramics via Slip Casting[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(10): 6383-6386.
- [17] JIN L, ZHOU G, SHIMAI S, et al. ZrO<sub>2</sub>-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transparent Ceramics via Slip Casting and Vacuum Sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(10): 2139-2143.
- [18] 梁慧燕, 郭英奎, 安勇良, 等. 固相含量对凝胶注模成型 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷力学性能的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2009, 14(2): 111-114.
  LIANG Hui-yan, GUO Ying-kui, AN Yong-liang, et al. Solid Content on Gel-Casting Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Ceramic[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2009, 14(2): 111-114.

- [19] DEGNAN C C, KENNEDY A R, SHIPWAY P H. Measurement of Green Strength of Warm Pressed Distaloy PM Compacts: Influence of Specimen Geometry and Test Method[J]. Powder Metallurgy, 2003, 46(4): 365-370.
- [20] DENG Li-jian, QIAO Liang, ZHENG Jing-wu, et al. Injection Molding, Debinding and Sintering of ZrO<sub>2</sub> Ceramic Modified by Silane Couping Agent[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1566-1573.
- [21] LIU Xiu-lin, CUI De-liang, WANG Qiang, et al. Preparation of ZrO<sub>2</sub> Porous Nanosolid and Its Composite Fluorescent Materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105(2/3): 208-212.
- [22] BARBARA I, BARTOLOMEO C, LAURA M, et al. Preparation and Characterization of Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by DLP-Based Stereolithography[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(7): 2907-2916.
- [23] SCHMIDLEITHNER C, MALFERARRI S, PALGRAVE R, et al. Application of High Resolution DLP Stereolithography for Fabrication of Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Regeneration[J]. Biomedical Materials (Bristol, England), 2019, 14(4): 045018.
- [24] LI Yan-hui, WANG Ming-lang, WU Hai-dong, et al. Cure Behavior of Colorful ZrO<sub>2</sub> Suspensions during Digital Light Processing (DLP) Based Stereolithography Process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(15): 4921-4927.
- [25] TRAVITZKY N, BONET A, DERMEIK B, et al. Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(6): 729-754.
- [26] FELZMANN R, GRUBER S, MITTERAMSKOGLER G, et al. Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures[J]. Advanced Engineering Materials, 2012, 14(12): 1052-1058.
- [27] 郑江涛.高性能陶瓷光固化 3D 打印技术研究[D].上海:上海交通大学, 2021: 1-23.
  ZHENG Jiang-tao. Research on Stereolithography 3D Printing Technology of High Performance Ceramics[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2021: 1-23.
- [28] 张涛. 数字光投影 3D 打印制备氧化铝陶瓷的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2019: 5-17.
  ZHANG Tao. 3D Printing of Alumina Ceramics Through Digital Light Processing[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019: 5-17.
- [29] 陈芬, 吴亚茹,朱皓,等.氧化锆生物陶瓷的立体光 固化制备及其力学与生物性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1837-1845.
  CHEN Fen, WU Ya-ru, ZHU Hao, et al. Mechanical and Biological Properties of ZrO<sub>2</sub> Bioceramics by Stereolithography Technique[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(9): 1837-1845.
- [30] 王亚宁, 张玉琪, 宋索成, 等. 氧化锆陶瓷扫描光固

化成形与脱脂烧结工艺研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(3): 303-309.

WANG Ya-ning, ZHANG Yu-qi, SONG Suo-cheng, et al. Laser Stereolithography for Zirconia Ceramic Fabrication and Debinding and Sintering Process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(3): 303-309.

- [31] 聂建彬. 基于粘弹膏体光固化成型的多级多孔陶瓷种 植体研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2021: 2-4.
   NIE Jian-bin. Research on Multiscale Porous Ceramic Implants Based on Stereolithography Molding of Viscoelastic Paste[D]. Suzhou: Soochow University, 2021: 2-4.
- [32] 郭亮, 金而立, 苏嘉敏, 等. 氧化锆陶瓷 DLP 3D 打印 技术研究[J]. 应用激光, 2020, 40(6): 1040-1044.
   GUO Liang, JIN Er-li, SU Jia-min, et al. Light Curing 3D Printing Technology of Zirconia Ceramic[J]. Applied Laser, 2020, 40(6): 1040-1044.
- [33] BORLAF M, SZUBRA N, SERRA-CAPDEVILA A, et al. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> and ATZ Materials via UV-LCM-DLP Additive Manufacturing Technology[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1574-1581.
- [34] XING Hong-yu, ZHOU Bin, LI Sha-sha, et al. Study on Surface Quality, Precision and Mechanical Properties of 3D Printed ZrO<sub>2</sub> Ceramic Components by Laser Scanning Stereolithography[J]. Ceramics International, 2017, 43(18): 16340-16347.
- [35] 陈欢欢, 朱莉, 宋逸婷, 等. 光固化成型 ZTA 全瓷冠的机械性能及精度研究[J]. 口腔医学研究, 2021, 37(6): 554-558.
  CHEN Huan-huan, ZHU Li, SONG Yi-ting, et al. Mechanical Properties and Precision Analysis of Zirconia Toughened Alumina Crowns Fabricated by Stereolithography Method[J]. Journal of Oral Science Research,
- 2021, 37(6): 554-558.
  [36] ZHANG Ke-qiang, MENG Qiao-yu, ZHANG Xue-qin, et al. Roles of Solid Loading in Stereolithography Additive Manufacturing of ZrO<sub>2</sub> Ceramic[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 99: 105604.
- [37] MENG Qiao-yu, ZHANG Ke-qiang, YANG Shuo, et al. Thermal Shock Resistance Study of Stereolithographic Additive-Manufactured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics by *in Situ* Digital Radiography[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30086-30092.
- [38] PENG Zi-jun, LUO Xu-dong, XIE Zhi-peng, et al. Effect of Print Path Process on Sintering Behavior and Thermal Shock Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Fabri-

cated by 3D Inkjet-Printing[J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 16766-16772.

- [39] MAN Yi-ran, PENG Zi-jun, LUO Xu-dong, et al. Effect of Micro SiC Addition on the Microstructure and Thermal Shock Resistance of 3D Printed Mullite Contained Ceramics[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 678(1): 012014.
- [40] 续晓霄. 放电等离子烧结氧化锆陶瓷的制备及性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2015:43-44.
  XU Xiao-xiao. Study on the Preparation and Properties of Zirconia Ceramics by Spark Plasma Sintering[D].
  Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015: 43-44.
- [41] 史玉升,刘凯,李晨辉,等.氧化锆零件激光选区烧结/冷等静压复合成形技术[J].机械工程学报,2014,50(21):118-123.
  SHI Yu-sheng, LIU Kai, LI Chen-hui, et al. Additive Manufacturing of Zirconia Parts via Selective Laser Sintering Combined with Cold Isostatic Pressing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(21):118-123.
- [42] 黄慧,魏斌,张富强,等.两次烧结工艺对氧化锆陶 瓷性能的影响[J].华西口腔医学杂志,2008,26(2):175-178.
  HUANG Hui, WEI Bin, ZHANG Fu-qiang, et al. Effect of Two-Step Sintering Method on Properties of Zirconia Ceramic[J]. West China Journal of Stomatology, 2008,26(2):175-178.
- [43] 杨慧. 成型及烧结工艺对牙科再生氧化结陶瓷性能的 影响[D]. 福州: 福建医科大学, 2021: 10-13.
   YANG Hui. Study on the Preparation and Properties of Zirconia Ceramics by Spark Plasma Sintering[D].
   Fuzhou: Fujian Medical University, 2021: 10-13.
- [44] JOO I D, LEE B H. Manufacture of Black Color Zirconia Ceramics Used by Eco-Friendly Materials[J]. Korean Journal of Materials Research, 2011, 21(12): 685-689.
- [45] 张力,杨现锋,徐协文,等. 熔融沉积法 3D 打印制备 氧化锆陶瓷及其力学性能研究[J]. 无机材料学报, 2021,36(4):436-442.
  ZHANG Li, YANG Xian-feng, XU Xie-wen, et al. 3D Printed Zirconia Ceramics via Fused Deposit Modeling and Its Mechanical Properties[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(4): 436-442.
- [46] EBERT J, ÖZKOL E, ZEICHNER A, et al. Direct Inkjet Printing of Dental Prostheses Made of Zirconia[J]. Journal of Dental Research, 2009, 88(7): 673-676.