

织构化多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷片-球混合浆料 特性及光强分布仿真

武向权^{1,2}, 滕家琛¹, 季祥旭¹, 郝禹博¹, 张忠明^{1,2}, 徐春杰^{1,2}

(西安理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 谢赫特曼诺奖新材料研究院, 西安 710048)

摘要: 陶瓷光固化技术在制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷方面具有广阔前景, 织构化的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷在陶瓷光固化增材制备方面亟待研究。本工作研究了添加片状氧化铝、等轴氧化铝、球形二氧化硅的片-球混合陶瓷光固化浆料的特性。针对不同固相配比, 研究了浆料的黏度、沉降性、固化特性和固化精度, 并针对所研究的片-球混合浆料开发了一种紫外光强分布模拟算法, 对浆料在曝光中的光强分布进行了理论模拟分析, 最终成功制备了具有片状氧化铝定向特征的织构化多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷。研究表明, 片状氧化铝与球状粉体组合可以使浆料在高固相含量(总固相体积分数 40%~45%, 片状氧化铝体积分数占 50%~60%)下保持低黏度和剪切稀释性。在相同总固相含量下, 增大片状氧化铝或球形二氧化硅的含量能够减小浆料的黏度, 从而提高浆料的沉降率。片状氧化铝相比于等轴氧化铝可以减少浆料对紫外光的阻挡和散射作用。在相同曝光能量条件下, 降低等轴氧化铝、增加球形二氧化硅的含量可以增加的浆料固化厚度; 而增加片状氧化铝和球形二氧化硅的含量会扩大尺寸误差。理论模拟结果表明, 接近水平分布的片状氧化铝对光的阻挡和偏转作用弱, 接近垂直分布的片状氧化铝对紫外光具有引导作用。模型上边界紫外光强平均值的变化与固化厚度测量值的变化接近, 所建立的模型可以为浆料固化厚度的实验测试结果提供理论支持。

关键词: 陶瓷光固化; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷; 片状氧化铝; 光强分布模拟; 浆料特性

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0769-10

Textured Porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Composite Ceramic Platelet-sphere Slurry: Characteristics and Simulation of Light Intensity Distribution

WU Xiangquan^{1,2}, TENG Jiachen¹, JI Xiangxu¹, HAO Yubo¹, ZHANG Zhongming^{1,2}, XU Chunjie^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Xi'an Shechtman Nobel Prize New Materials Institute, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Ceramic stereolithography has a broad prospect in preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite ceramics through which the prepared textured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite still faces challenges in improving their slurry quality and light intensity distribution. Here, characteristics of a novel ceramic slurry with addition of alumina platelet, equiaxed

收稿日期: 2023-12-04; 收到修改稿日期: 2024-02-06; 网络出版日期: 2024-02-22

基金项目: 陕西省重点研发计划一般项目(2024GX-YBXM-225); 西安市科技计划项目(22GXFW0072); 中国博士后面上基金(2021MD703876); 陕西省国际科技合作计划重点项目(2023-GHZD-50)

General Project of Shaanxi Key Research and Development Plan (2024GX-YBXM-225); Xi'an Bureau of Science and Technology (22GXFW0072); China Postdoctoral Science Foundation (2021MD703876); International Science and Technology Cooperation Program of Shaanxi Province (2023-GHZD-50)

作者简介: 武向权(1989-), 男, 讲师. E-mail: xqwu@xaut.edu.cn

WU Xiangquan (1989-), male, lecturer. E-mail: xqwu@xaut.edu.cn

通信作者: 武向权, 讲师. E-mail: xqwu@xaut.edu.cn; 徐春杰, 教授. E-mail: xuchunjie@xaut.edu.cn

WU Xiangquan, lecturer. E-mail: xqwu@xaut.edu.cn; XU Chunjie, professor. E-mail: xuchunjie@xaut.edu.cn

alumina, and spherical silica were investigated. Comparative analysis on viscosity, sedimentation, curing characteristics, and curing accuracy of the slurry with different solid content was carried out. Simulation algorithm of ultraviolet (UV) light intensity distribution was developed, and theoretical simulation analysis of light intensity distribution in the slurry during light exposure was carried out. Results of the prepared textured porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite with the characteristics of oriented alumina platelet showed that combination of alumina platelet with spherical powders endowed the slurry with low viscosity and shear thinning behavior at high solid content in volume (40%–45%) of which alumina platelet took 50%–60%. Under the same content of the total solid, increasing either amount of alumina platelet or amount of spherical silica could reduce the viscosity, leading to the increase of the slurry total sedimentation. Alumina platelet in the slurry could reduce blocking and scattering of UV light better than equiaxed alumina. Under the same exposure conditions, both decreasing content of the equiaxed alumina and increasing content of the spherical silica could increase curing thickness of the slurry, while increasing content of alumina platelet and spherical silica could adversely increase error in dimension. Numerical simulation results showed that alumina platelet with approximately horizontal distribution showed weak effect on UV light blocking and deflection, while that with approximately vertical distribution showed indeed guiding effect on UV light. The variation of the mean UV intensity at the upper boundary of the model was close to that of the curing thickness. Therefore, the established model can provide theoretical support for the experimental value of curing thickness.

Key words: ceramic stereolithography; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite ceramic; alumina platelet; light intensity distribution simulation; slurry characterization

陶瓷光固化技术^[1]具有成型精度高、工艺灵活、设备成本较低等优势。该技术能够打印氧化物陶瓷^[2]、碳化物或氮化物陶瓷^[3-4]、前驱体陶瓷等材料^[5], 制造的陶瓷制件可应用于能源^[6]、医疗植入物^[7]、微芯片^[8-9]、压电^[10]、催化^[11-12]、叶片铸造^[13]等领域。近年来, 采用陶瓷光固化技术制备二氧化硅复合氧化铝陶瓷型芯^[14-16]和莫来石陶瓷型芯^[17-18]得到了广泛研究, 例如由前驱体复合氧化铝浆料制备复杂结构陶瓷^[17]、二氧化硅强化氧化铝陶瓷^[14]等。由此可见, 光固化技术在制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷方面具有非常广阔的应用前景。

具有定向化微结构的织构化陶瓷或具有珍珠母“砖泥”结构的陶瓷, 其特殊的微结构能够显著提高陶瓷的弯曲强度和断裂韧性, 因而具有特殊的性能。珍珠母结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷先由磁场辅助制备定向片状氧化铝, 后经热压烧结获得^[19-20]; 或由二氧化硅粗糙化的片状氧化铝($\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$)获得^[21-22]。形成织构化或珍珠母“砖泥”结构的关键在于添加高含量的、具有高径厚比的片状氧化铝作为模板, 而目前采用光固化技术制备具有织构化特征的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷还非常困难, 亟待研究。

制备具有织构化特征的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷首先需要配制含有片状氧化铝, 以及颗粒状氧化铝、二氧化硅粉体的光固化陶瓷浆料, 其固化特性和固

化精度对于形成复杂结构非常重要。陶瓷粉体的形貌影响浆料的紫外光强分布, 例如多面体、椭球、球状对紫外光具有不同的折射和散射作用。基于有限元方法, 文献[23]探究了颗粒形状(球形以及正多边形)对入射电磁波的影响, 结果显示不同几何形状的陶瓷颗粒对光产生不同的反射、折射和干涉作用。目前针对含有一种形貌颗粒浆料的固化特性研究较多^[24-26], 这些研究从理论、实验、仿真角度^[23,26-27]分析了粉体和树脂对固化特性的影响^[28], 然而混合有显著形貌差异粉体的陶瓷浆料, 研究其光固化特性的文献较少。

片状氧化铝是一种具有高径厚比特性的粉体, 其形貌特征与等轴状的颗粒粉体差异较大。浆料中片状氧化铝会影响浆料的固化性能, 并且粉体的固相含量配比也会影响浆料的固化特性以及黏度特性^[29]。因此, 深入分析含有片状氧化铝、颗粒状氧化铝和颗粒状二氧化硅浆料的固化特性和紫外光强分布规律, 有助于理解不同形貌陶瓷颗粒在混合状态下对紫外光的传播影响, 进而优化浆料的固相含量和不同陶瓷成分配比。

本工作研究了用于制备织构化多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷的含有片状氧化铝的光固化陶瓷浆料的特性。对片状氧化铝、等轴氧化铝、球形二氧化硅的固相配比进行了对比分析, 研究了浆料的黏度、沉

降性、固化特性、固化精度, 并开发了一种针对片状、球状混合光固化浆料的紫外光强分布模拟算法, 对浆料在曝光中的光强分布进行了理论模拟分析, 且与固化厚度实验结果进行了对比。

1 实验方法

1.1 陶瓷浆料配制

实验采用的粉体为近球形的等轴氧化铝颗粒 (Al₂O₃-Nano Particle, 简称为 Al₂O₃-NP; TMDAR, TAIMEI)。球形二氧化硅颗粒(卜微, 上海), 平均直径 0.4 μm。片状氧化铝单晶陶瓷粉体(Al₂O₃-Platelet, 简称为 Al₂O₃-PL; RoneFlair® White Sapphire, Merck), 直径 7~11 μm, 厚度 200~250 nm。

浆料的液相成分包括 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、聚丙烯乙二醇(PPG)和三甲丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。分散剂使用 Hypermer KD1(Croda) 以及 Variquat CC42(Evonik), 总添加量为总固相质量的 3.0%。光引发剂为二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)-氧化膦(DAROCUR-TPO), 含量为液相质量的 2.0%。

使用行星式球磨机将陶瓷粉体均匀分散到混合有分散剂的树脂中。首先将树脂与分散剂(CC42、KD1)放入搅拌机中球磨 2 h, 使分散剂溶解到树脂材料中; 再向其中加入球形二氧化硅与氧化铝颗粒, 继续球磨 2 h, 使粉体吸附分散剂并充分分散到树脂中。为保证片状氧化铝不被磨球破坏, 取出所有氧化锆磨球, 向其中加入片状氧化铝, 继续搅拌混合 4 h; 再加入光引发剂, 搅拌 30 min, 使光引发剂充分溶解到树脂中; 最后取出浆料, 在真空除气机上进行除气处理, 以消除制备浆料过程中混入的气体。采用表 1 所示的片状氧化铝、等轴氧化铝、球形二氧化硅的固相配比制备了 4 种浆料用于对比分析。根据浆料的固相配比将 4 种浆料分别命名为: 1 号浆料 40vol%-50PL-30NP-20SiO₂; 2 号浆料 45vol%-50PL-30NP-20SiO₂; 3 号浆料 45vol%-60PL-20NP-20SiO₂; 4 号浆料 45vol%-60PL-10NP-30SiO₂。

表 1 配制的浆料固相成分和固相含量
Table 1 Solid-phase compositions and contents of the as-prepared slurries

Slurry No.	Total solid content/ %(in vol)	Al ₂ O ₃ -PL/% (in vol)	Al ₂ O ₃ -NP/% (in vol)	SiO ₂ /% (in vol)
1	40	50	30	20
2	45	50	30	20
3	45	60	20	20
4	45	60	10	30

1.2 浆料黏度、沉降性、固化特性以及单层固化精度测试

采用 NDJ-8T 旋转黏度计测试浆料在不同剪切率下的黏度, 分析总固相含量以及固相成分变化对浆料黏度的影响。采用旋转黏度计的 4 号转子, 改变转子转动速率, 在对应剪切率为 0.16、0.32、0.64、1.28、3.21 和 6.42 s⁻¹ 下测试浆料的黏度, 并绘制黏度变化曲线。

沉降性测试在量程为 25 mL 的螺口试管内进行。在试管内倒入 20 mL 浆料, 浆料总高度为 109 mm。在 22 °C 室温下静置, 连续 5 天拍照记录沉降高度。采用 ImageJ 软件提取照片上的沉降高度, 计算沉降率。

采用标准的固化厚度测试方法测试浆料的固化特性。固定曝光时间为 6 s, 采用不同的曝光功率 (2.41、3.59、4.83、6.03、7.12 和 7.95 mW/cm²), 使用矩形掩模曝光固化单层。固化单层从槽底部取下后, 用棉签擦掉表面未固化的浆料, 采用千分尺测量固化单层的厚度, 每个曝光参数重复测量三次。

单层固化精度测试用于表征不同浆料对紫外光的边缘散射程度, 测试时曝光时间为 6 s, 曝光功率为 3.42 mW/cm², 固化单层掩模。使用二价酸酯清洗精度单层, 并采用光学显微镜记录固化单层的形貌。选取单层精度测试件的 36 个位置, 测量其尺寸, 并对比掩膜对应位置处的尺寸, 计算尺寸误差频率分布, 进而评估浆料的固化精度。

1.3 浆料光强分布仿真

为了同时分析紫外光在浆料中的传播规律和紫外光强在浆料中的分布情况, 根据实验采用的粉体和配制的浆料, 构建了一种陶瓷浆料紫外光强分布模拟模型。在该模型中, 颗粒的形状简化为矩形和圆形, 矩形代表片状氧化铝颗粒, 圆形代表球形二氧化硅颗粒和等轴氧化铝颗粒。通过程序生成随机分布的矩形和圆形。根据片状氧化铝的厚度和宽度测试数据, 选择长 7~11 μm 和宽 0.20~0.25 μm 的矩形, 用来反映真实片状氧化铝粉体的形貌和分布情况。根据球形二氧化硅的粒径数据和等轴氧化铝在素坯中的团聚状态, 选择直径 0.30~0.50 μm 的圆形, 用来近似反映球形二氧化硅颗粒和等轴氧化铝颗粒。采用程序检测矩形之间的干涉, 以及圆形之间的干涉。模拟模型的生成算法流程如图 1 所示。

模拟尺寸为 12 μm×12 μm 的浆料, 设定与光固化设备相同的紫外波长 405 nm, 入射光强 4.55 mW/cm², 模型及其边界条件如图 2 所示。在该

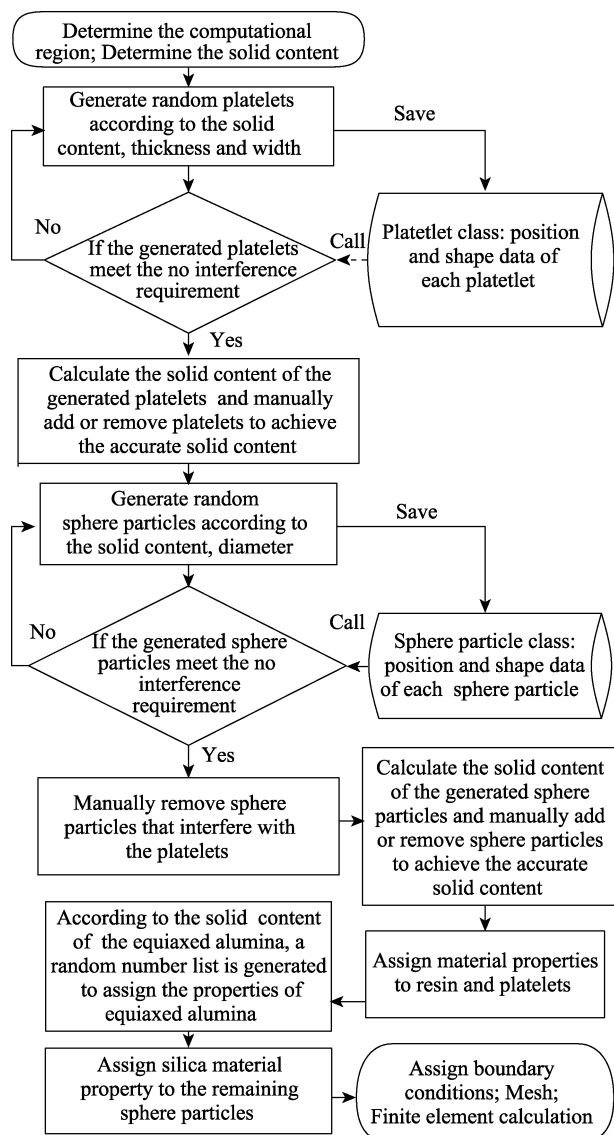


图 1 片状、球形颗粒混合浆料的光强分布模拟模型建模算法流程图

Fig. 1 Flowchart of modeling algorithm for light intensity distribution simulation model of slurry containing platelets and spherical particles

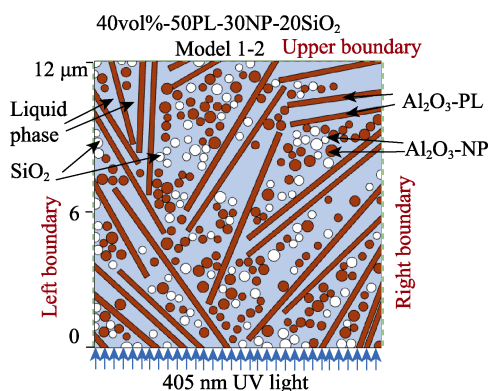


图 2 光强分布分析模型及其边界条件

Fig. 2 Model of light intensity distribution and its boundary conditions

波长下, 氧化铝、二氧化硅和浆料液相的折射率分别为 1.79、1.47 和 1.51。通过计算矩形和圆形的面积来计算模型中的固相含量, 根据 1~4 号浆料的固相含量生成并处理模拟模型。由于程序生成的模型具有一定的随机性, 为了增强模型计算结果的有效性, 针对每一种浆料生成三个模型, 最终计算所有模型上边界、左边界和右边界的线平均光强, 并计算线平均光强的平均值用于对比。

1.4 脱脂和烧结后处理

采用高温箱式炉(KSL-1500, 科晶)在空气气氛下对素坯进行脱脂处理, 分别在 150、310 和 450 °C 设置保温平台, 当达到 900 °C 后进行降温, 总脱脂时间为 40 h。脱脂完成后在 1600 °C 高温管式炉(TL1700, 博蕴通)中高温烧结 2 h。采用扫描电子显微镜(TESCAN VEGA3 XMU)观测粉体的形貌以及烧结后制件的断面。

2 结果与分析

2.1 固相成分对浆料黏度和沉降性的影响

图 3 展示了实验用粉体的微观形貌。片状氧化铝的厚度为 200~250 nm; 球形二氧化硅的球形度高, 直径分布较窄; 等轴氧化铝颗粒呈现近球状形态。

图 4 为 4 组浆料的黏度和沉降性。不同剪切率下的黏度对比分析显示(图 4(a)), 总固相体积分数为 40%~45%, 片状氧化铝体积分数为 50%~60% 的浆料仍可以保持剪切稀释性。对比总固相体积分数为 40% 的浆料 1 和总固相体积分数为 45% 的浆料 2 发现, 后者的黏度大于前者的黏度。当剪切率为 1.28 s^{-1} (图 4(b)), 浆料 2 的黏度(2206 mPa·s)比浆料 1 的黏度(1742 mPa·s)增长 26.6%。在相同总固相含量下, 对比浆料 2 和浆料 3, 发现增加片状氧化铝含量, 浆料的黏度下降。在剪切率 1.28 s^{-1} 下浆料 3 的黏度(2034 mPa·s)比浆料 2 的黏度降低 7.9%。在浆料中增加球形二氧化硅的含量, 可以降低浆料的黏度。对比浆料 3 和浆料 4, 在剪切率 1.28 s^{-1} 下浆料 4(1946 mPa·s)比浆料 3 的黏度降低 4.3%。

以上结果说明, 片状氧化铝与球状颗粒组合可以使浆料在较高固相含量下保持低黏度和剪切稀释性。当剪切率为 6.42 s^{-1} 时, 4 组浆料的黏度均小于 1000 mPa·s, 这保证了浆料在打印时具有良好的流动性。加入球形二氧化硅可使浆料中的片状氧化铝在流动过程中不易聚集成粒子团, 从而不会增加浆料的剪应力, 不会导致剪切增稠现象。

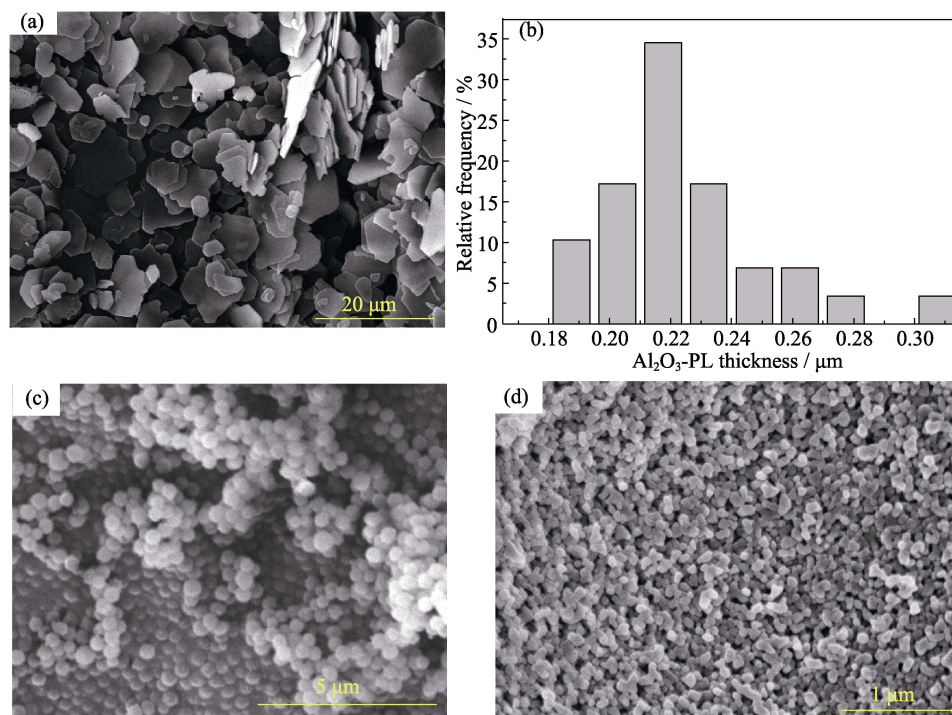


图 3 粉体的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of the powders

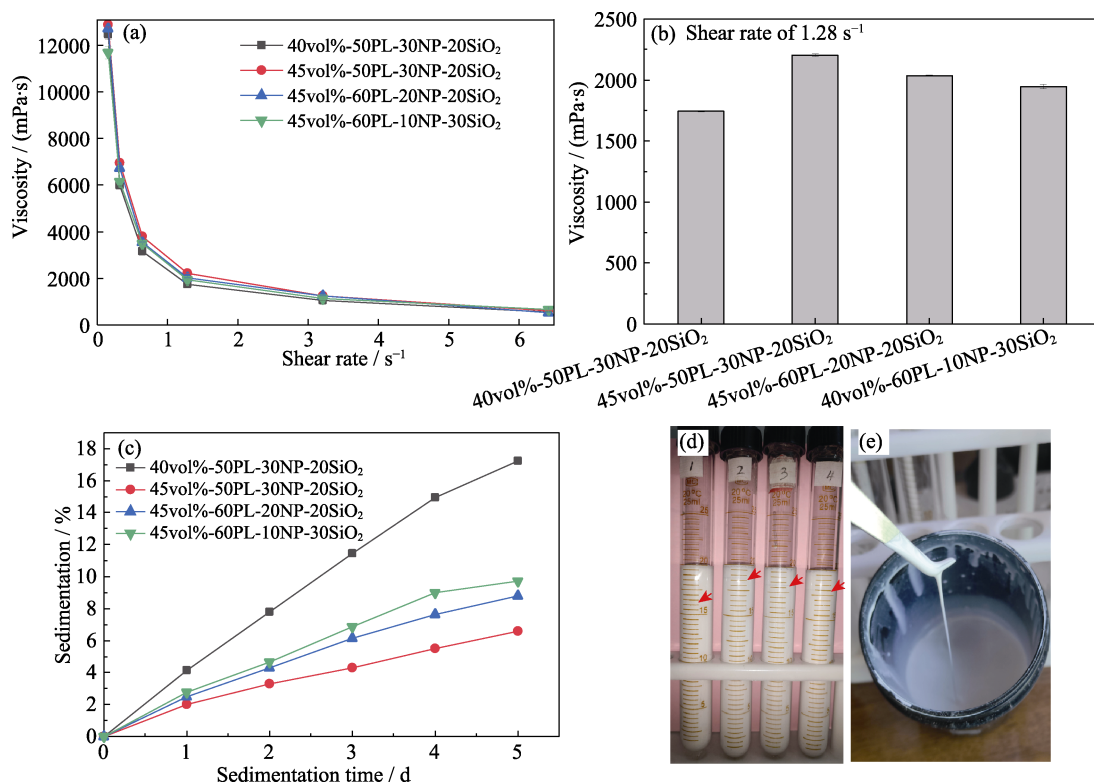
(a) Al_2O_3 -PL; (b) Frequency counts of Al_2O_3 -PL thickness; (c) Spherical silica; (d) Al_2O_3 -NP

图 4 4 组浆料的黏度和沉降性对比

Fig. 4 Comparison of viscosities and sedimentation of the four slurries

(a) Viscosity change of the four slurries at the shear rate from 0.16 to 6.42 s^{-1} ; (b) Viscosity of the four slurries at a shear rate of 1.28 s^{-1} ; (c) Sedimentation of the four slurries; (d) Photography of the slurries after sedimentation; (e) Photography of the newly prepared slurry

图 4(e)为浆料刚配制好的状态, 图 4(d)为第 5 天的浆料沉降状态, 红色箭头指示位置为沉降线。4 种浆料的沉降率测试结果(图 4(c))表明, 总固相体积

分数为 40%的浆料 1 沉降最严重, 达到了 18.8%。总固相体积分数同为 45%的 2、3、4 号浆料, 片状氧化铝体积分数为 60%的浆料的沉降率大于片状氧

化铝体积分数为 50% 的浆料。对比 3、4 号浆料, 可以发现等轴氧化铝的减少和球形二氧化硅的增加会导致浆料沉降率增加。

2.2 固相成分对浆料的固化特性及单层固化精度的影响

图 5 为通过测试固化厚度绘制的固化特性拟合曲线, 表 2 为由浆料固化特性拟合曲线计算出的透射深度及临界曝光量。对比浆料 1 和浆料 2 可以看出, 当各固相成分配比相同时, 总固相体积分数增加 5% 使得浆料的固化厚度下降, 从浆料的固化特性上看主要表现为临界曝光量增大。在曝光能量 E 为 28.98 mJ/cm^2 ($\ln E=3.37$) 的条件下, 浆料 2 ($120\text{ }\mu\text{m}$) 比浆料 1 ($125\text{ }\mu\text{m}$) 的固化厚度减小了 4%。

浆料 2、3、4 的对比表明, 片状氧化铝的体积分数从 50% 增加到 60% 后, 在相同曝光能量下, 浆料的固化厚度显著上升。这说明相比于等轴氧化铝, 片状氧化铝可以减少对紫外光的阻挡和散射作用。在曝光能量为 28.98 mJ/cm^2 的条件下, 对比浆料 3 ($139\text{ }\mu\text{m}$) 和浆料 4 ($154\text{ }\mu\text{m}$) 的固化厚度发现, 在固相体积中增加 10% 球形二氧化硅的同时减少 10% 的等轴氧化铝, 固化厚度增加了 11%。说明减少等轴氧化铝、增加球形二氧化硅同样可以增加固化厚度。从浆料的固化特性上看, 浆料 3 和 4 的临界曝光量显著小于浆料 1 和 2。浆料 4 的临界曝光量是浆料 2 的 36%。固化特性拟合曲线的斜率表示透射深度, 从图中可以看出, 浆料 3 和 4 的透射深度虽然减少, 但不是浆料固化厚度变化的主要影响因素。

为了对比不同固相配比对固化精度的影响, 设计了固化单层精度测试模型, 对固化精度进行了分析。图 6 为掩模和 4 种浆料的固化单层精度测试照片。在掩模中设计了不同尺寸的正方形、矩形、圆形和三角形, 选取其中具有代表性的内孔和非内孔尺寸进行测量统计(图 6(a))。

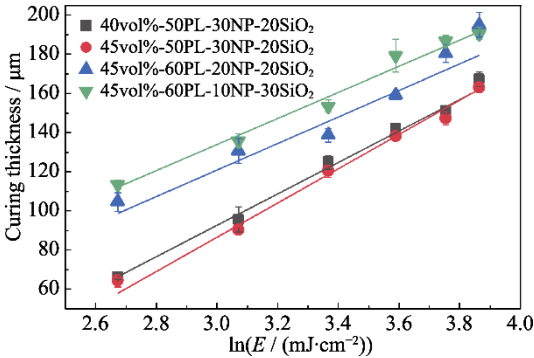


图 5 4 组浆料的固化特性拟合曲线
Fig. 5 Fitting curves of curing characteristics of the four slurries

表 2 浆料的透射深度及临界曝光量
Table 2 Penetration depth and critical exposure energy of the slurries

Slurry No.	Penetration depth, $D_p/\mu\text{m}$	Critical exposure energy, $E_c/(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	80.3	6.4
2	87.5	7.5
3	67.7	3.4
4	66.6	2.7

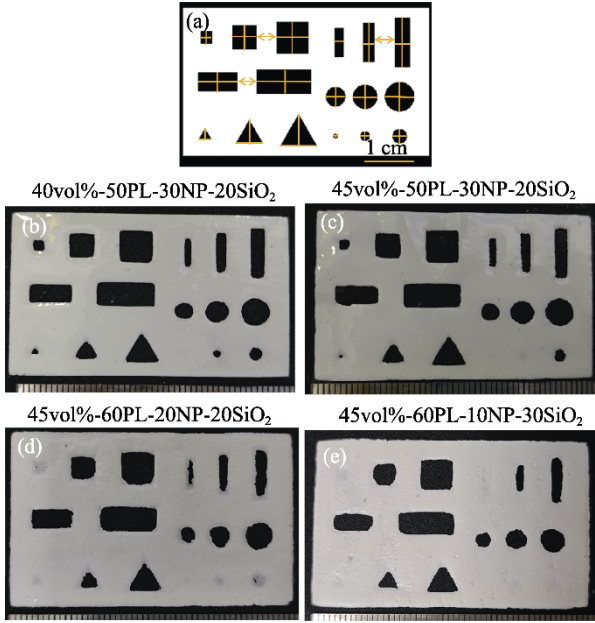


图 6 固化单层精度分析
Fig. 6 Monolayer curing accuracy analysis
(a) Mask of the monolayer and test dimensions indicated by the yellow lines and arrows; (b-e) Optical micrographs of (b) slurry 1, (c) slurry 2, (d) slurry 3, and (e) slurry 4

从图 7(a, b)中可以看出, 相比于浆料 1, 浆料 2 的总固相含量增加, 固化精度出现了下降, 尺寸误差增大。对比图 7(c, d)可以看出, 在相同总固相体积分数(45%)及相同曝光能量下, 片状氧化铝含量增加, 尺寸误差增大。浆料 2 在 $-1000\sim 0\text{ }\mu\text{m}$ 尺寸误差频率分布占总误差频率分布的 62%, 而浆料 3 和浆料 4 在 $-1000\sim 0\text{ }\mu\text{m}$ 尺寸误差频率分布占总误差频率分布的 44% 和 33%。浆料 3 和浆料 4 的对比说明, 增加球形二氧化硅含量, 固化精度同样会出现下降。从图 6(e)中可以看出, 右下角较小的圆孔被横向过固化完全封闭。

在打印过程中, 由工作台下压而产生的局部流场剪切力使得浆料中的片状氧化铝发生水平定向^[30], 然后在烧结过程中, 复合陶瓷内这些水平定向的片状氧化铝会使复合陶瓷内的晶粒沿特定方向排列, 进而形成组织化结构, 最后获得具有片状氧化铝水平定向特征的多孔状结构, 如图 8(a, b)

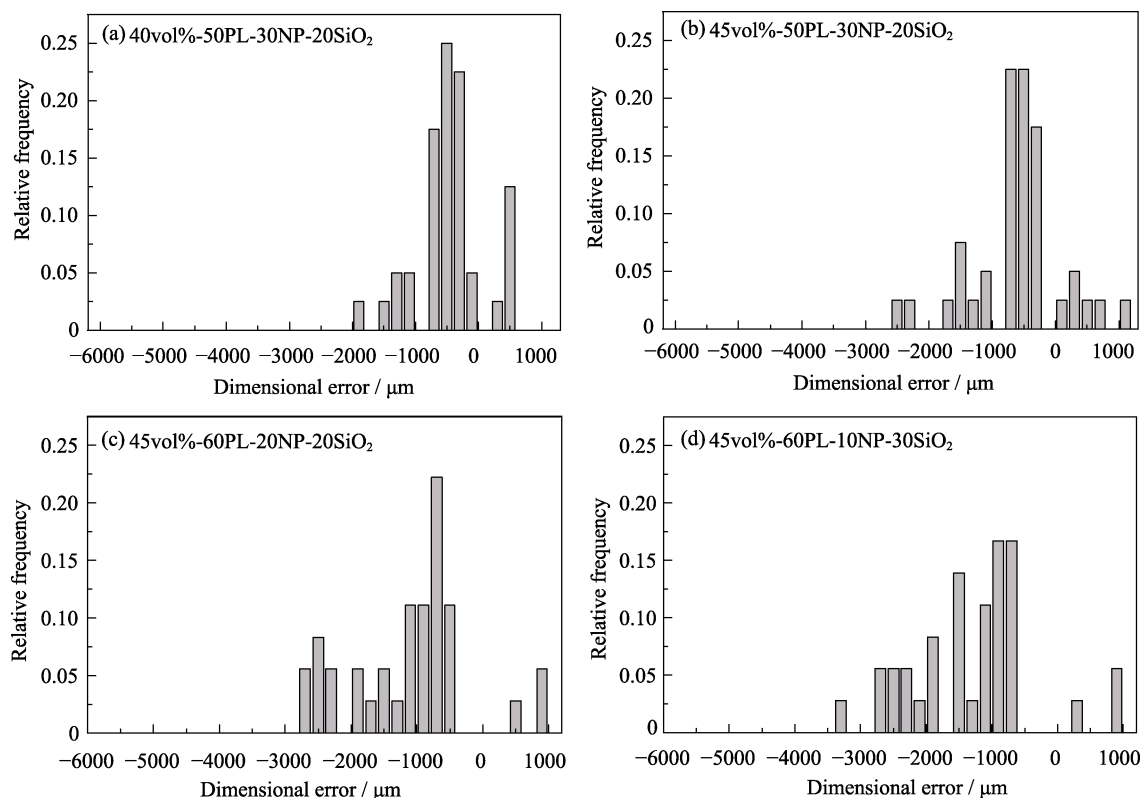


图 7 固化单层尺寸误差频率统计

Fig. 7 Dimensional error frequency statistics of cured monolayer

(a) Slurry 1; (b) Slurry 2; (c) Slurry 3; (d) Slurry 4

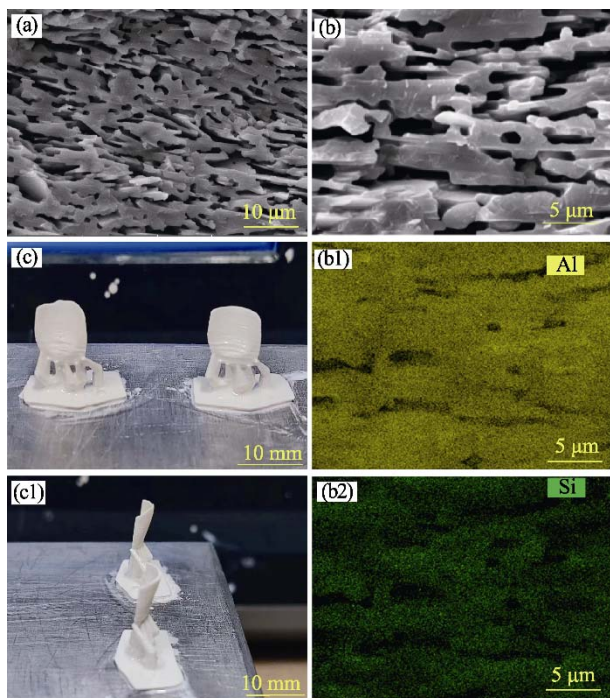


图 8 结构化多孔结构及打印的前牙贴面

Fig. 8 Textured porous structure and the printed front tooth veneer (a, b) SEM images of the cross-sectional sintering part printed by using slurry 2; (b1) Al element distribution; (b2) Si element distribution; (c, c1) complex front tooth veneer structure

所示。图 8(b1, b2)为面扫描能谱分析, 显示了多孔结构的 Al、Si 元素分布。该多孔结构的主要成分为氧化铝-莫来石。采用一种前牙贴面模型进行打印测试(图 8(c, c1)), 表明配制的浆料可以打印出复杂结构。

2.3 固相成分对紫外光强分布及边界平均光强的影响

片状氧化铝在浆料中的朝向呈随机分布状态。在测试固化厚度和固化精度过程中, 片状氧化铝仍呈朝向随机分布状态。所以本文的算法模拟朝向随机状态下的浆料在曝光过程中的紫外光强分布。各固相成分的比例决定了光强分布, 表 3 列出了生成的 12 个模型的总固相含量和各固相的比例。可以看出, 经过算法和手动调整相结合, 模型的各固相含量均可以接近浆料的固相比例。

图 9 给出了浆料 1 的三个模型。从图中可以观察到片状氧化铝朝向的随机分布性, 球形颗粒夹杂在片状氧化铝之间, 两种球形颗粒的分布也呈现均匀混合的状态。由于模型面积增长会显著延长模型的生成时间, 采用每种浆料生成 3 个面积较小的模型($12\text{ }\mu\text{m}\times 12\text{ }\mu\text{m}$)再取平均值的方法。对比三个模型, 展示出算法在模型生成方面的有效性。

表 3 采用模型生成算法生成模型的固相含量
Table 3 Solid contents of the slurry models generated by the algorithm

Slurry No.	Model No.	Total solid content/ %(in vol) ^a	Al ₂ O ₃ -PL/ %(in vol) ^a	Al ₂ O ₃ -NP/ %(in vol) ^a	SiO ₂ / %(in vol) ^a	Slurry No.	Model No.	Total solid content/ %(in vol) ^a	Al ₂ O ₃ -PL/ %(in vol) ^a	Al ₂ O ₃ -NP/ %(in vol) ^a	SiO ₂ / %(in vol) ^a
1	1-1	40.5	20.4	12.1	8.0	3	3-1	45.6	27.6	9.2	9.2
	1-2	39.5	20.4	11.7	7.8		3-2	45.7	27.3	9.3	9.3
	1-3	39.8	20.4	11.6	7.8		3-3	45.0	27.5	8.8	8.8
2	2-1	44.9	22.5	13.4	8.9	4	4-1	45.6	27.6	4.5	13.5
	2-2	44.9	22.5	13.4	8.9		4-2	45.1	27.3	4.5	13.4
	2-3	44.5	22.4	13.2	8.8		4-3	45.6	27.5	4.5	13.6

^a Using the area ratio to represent the volume ratio

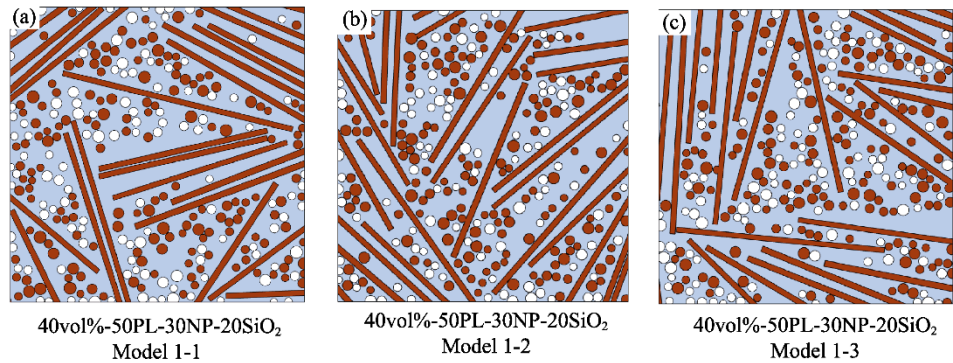


图 9 基于浆料光强分布模拟模型建模算法建立的浆料 1 的 3 个模型对比
Fig. 9 Comparison of three models for the slurry 1 based on modeling algorithm
(a) Model 1-1; (b) Model 1-2; (c) Model 1-3

图 10 展示了 4 种浆料的模拟模型及光强分布模拟结果。其中, 图 10(a1~d1)展示了光强分布云图, 图 10(a2~d2)展示了对应的光强流线图。光强流线图中任意位置处与瞬时矢量场相切的曲线可以表示时均功率流。从光强流线图中可以更清晰地看出紫外光与不同粉体间的交互作用。相比于浆料 3 和浆料 4, 浆料 1 和浆料 2 中从底部照射的紫外光在穿过整个浆料区域的过程中, 路径更加曲折, 且最终上边界的光强度较低。浆料 1 和浆料 2 模型中的片状氧化铝含量低, 球形氧化铝含量高, 说明片状氧化铝对光的阻挡作用小, 而球形氧化铝对光的阻挡作用大。对比浆料 3 和浆料 4 可以观察到, 浆料 4 模型中接近水平分布的片状氧化铝对光阻挡和偏转作用小, 浆料 3 模型中接近垂直分布的片状氧化铝对紫外光具有一定的引导作用, 紫外光可以在片状氧化铝形成的通道中传播。

图 11 展示了 4 种浆料光强分布模拟模型的上边界、左边界和右边界的紫外光强线平均值, 可以看出, 在上边界上, 浆料 2 的平均光强比浆料 1 减少了 6%, 这说明总固相含量的增加导致浆料对紫外光的阻挡作用增强。浆料 3 和 4 的上边界紫外光强平均值比浆料 2 大, 说明增加固相中片状氧化铝含量

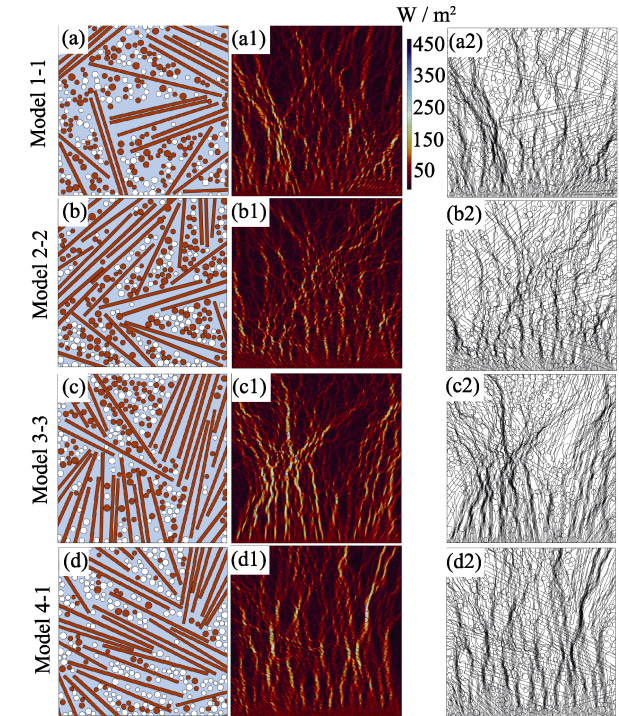


图 10 4 组浆料模型及对应的光强分布模拟结果
Fig. 10 Four slurry models and corresponding simulation results of light intensity distribution
(a) Model 1-1, (b) model 2-2, (c) model 3-3, (d) model 4-1, and their corresponding (a1~d1) cloud and (a2~d2) streamline charts of light intensity distribution

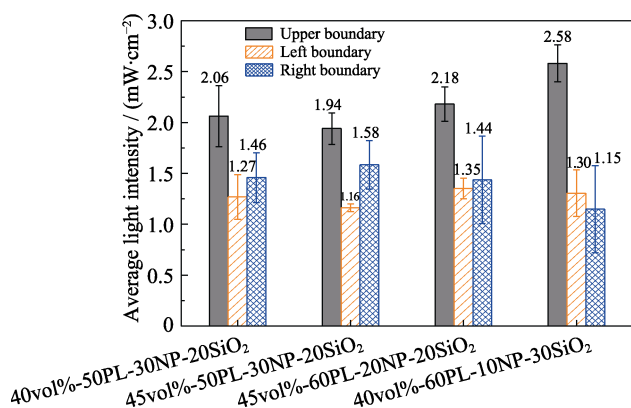


图 11 光强分布模拟模型的上边界、左边界和右边界的紫外光强线平均值对比

Fig. 11 Average values of the light intensity distribution in the upper, left and right boundaries

会降低浆料对紫外光的阻挡作用; 相比于浆料 3, 浆料 4 的上边界具有最高的紫外光平均值, 比浆料 3 增加了 18%, 仿真结果与浆料固化特性测试中固化厚度变化结果接近。由于固化厚度的增加会同时导致横向固化增加, 因此左右边界的紫外光平均值并不能直接反映固化精度的变化, 但可以解释浆料中的陶瓷对于光强的散射和折射作用的强弱。从左、右边界的紫外光平均值来看, 浆料 1~3 的变化不明显, 浆料 4 的值降低, 说明固相中球形二氧化硅的增加会降低浆料对紫外光的散射和折射作用。这是由于二氧化硅的折射率小于氧化铝, 与树脂的折射率更为接近。光强模拟结果从理论上支撑了浆料固化厚度的测试结果。

3 结论

本文研究了用于制备织构化多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷的含有片状氧化铝的光固化陶瓷浆料的特性。对片状氧化铝、等轴氧化铝、球形二氧化硅的固相配比进行了对比分析, 研究了浆料的黏度、固化特性和固化精度。针对所研究的浆料开发了一种紫外光强分布模拟算法, 并理论模拟分析了浆料在曝光条件下的光强分布。主要结论如下:

(1) 在总固相体积分数为 40%~45% 的浆料中, 片状氧化铝固相体积达到总固相体积 50%~60% 的浆料仍能保持剪切稀释性。在相同总固相含量下, 增加片状氧化铝含量, 或在浆料中增加球形二氧化硅含量, 可以降低浆料的黏度, 同时增大浆料的沉降率。片状氧化铝与球状粉体组合可以使浆料在较高固相含量下保持低黏度和剪切稀释性。

(2) 在浆料中, 片状氧化铝相比于等轴氧化铝可以减小浆料对紫外光的阻挡和散射作用。在相同曝

光能量条件下, 减少等轴氧化铝、增加球形二氧化硅可以增加浆料的固化厚度; 片状氧化铝和球形二氧化硅含量的增加会增大尺寸误差。打印后的素坯经过脱脂和烧结后处理, 成功获得了具有片状氧化铝水平定向特征的多孔结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合陶瓷。

(3) 模拟结果表明, 片状氧化铝对紫外光的阻挡作用小, 而球形氧化铝对光的阻挡作用大。接近水平分布的片状氧化铝对光阻挡和偏转作用小, 接近垂直分布的片状氧化铝对紫外光具有一定的引导作用。模型上边界紫外光强平均值的变化与固化厚度测量值的变化接近, 光强模拟结果为浆料固化厚度的实验测试结果提供了理论支持。

参考文献:

- [1] 吴甲民, 杨源祺, 王操, 等. 陶瓷光固化技术及其应用. 机械工程学, 2020, **56(19)**: 221.
- [2] ZHANG L, LIU H, YAO H, et al. Preparation, microstructure, and properties of ZrO_2 (3Y)/ Al_2O_3 bioceramics for 3D printing of all-ceramic dental implants by vat photopolymerization. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, 2022, **1(2)**: 100023.
- [3] HE R J, ZHOU N P, ZHANG K Q, et al. Progress and challenges towards additive manufacturing of SiC ceramic. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(4)**: 637.
- [4] ZHAN L, XIA Y, ZHANG X, et al. Effects of stereolithography process parameters on the curing properties of Si_3N_4 ceramic slurries. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, 2023, **2(4)**: 100095.
- [5] YUAN J K, XIONG S F, CHEN Z W. Research trends and challenges of additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(5)**: 477.
- [6] CRAMER C L, IONESCU E, GRACZYK-ZAJAC M, et al. Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: road map and opportunities. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(7)**: 3049.
- [7] KHANLAR L N, SALAZAR RIOS A, TAHMASEB A, et al. Additive manufacturing of zirconia ceramic and its application in clinical dentistry: a review. *Dentistry Journal (Basel)*, 2021, **9(9)**: 104.
- [8] DÍAZ LANTADA A, DE BLAS ROMERO A, SCHWENTENWEIN M, et al. Monolithic 3D labs- and organs-on-chips obtained by lithography-based ceramic manufacture. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, **93(9-12)**: 3371.
- [9] WANG H, HU K, CHENG M, et al. Additive manufacturing of liquid-cooled ceramic heat sinks: an experimental and numerical study. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, 2023, **2(4)**: 100100.
- [10] CHEN Z, SONG X, LEI L, et al. 3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing. *Nano Energy*, 2016, **27**: 78.
- [11] SCHEITHAUER U, KERBER F, FUSSEL A, et al. Alternative process routes to manufacture porous ceramics-opportunities and challenges. *Materials*, 2019, **12(4)**: 663.
- [12] KOVACEV N, LI S, LI W, et al. Additive manufacturing of novel hybrid monolithic ceramic substrates. *Aerospace*, 2022, **9(5)**: 255.
- [13] 胡可辉, 吕志刚, 陆宽, 等. 复杂陶瓷型芯增材制造及浇注工艺验证. 机械工程学, 2021, **57(3)**: 227.

- [14] LI H, LIU Y, LIU Y, *et al.* Silica strengthened alumina ceramic cores prepared by 3D printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2938.
- [15] LI J, AN X, LIANG J, *et al.* Recent advances in the stereolithographic three-dimensional printing of ceramic cores: challenges and prospects. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **117**: 79.
- [16] 许西庆, 樊嘉显, 牛书鑫, 等. 3D 打印氧化硅陶瓷型芯的各向异性调控及高温强化性能. *硅酸盐学报*, 2022, **50(9)**: 2422.
- [17] SCHMIDT J, ALTUN A A, SCHWENTENWEIN M, *et al.* Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a preceramic polysiloxane with active alumina fillers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 1336.
- [18] LEE R T, CHENG W S, LEE C S, *et al.* Mullite ceramic fabrication by 3D printing. *Proceedings of the 7th International Conference on Mechanics and Materials in Design*, Albufeira, 2017.
- [19] BOUVILLE F, MAIRE E, MEILLE S, *et al.* Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents. *Nature Materials*, 2014, **13(5)**: 508.
- [20] BOUVILLE F. Strong and tough nacre-like aluminas: process-structure-performance relationships and position within the nacre-inspired composite landscape. *Journal of Materials Research*, 2020, **35(8)**: 1076.
- [21] LIBANORI R, CARNELLI D, ROTHFUCHS N, *et al.* Composites reinforced via mechanical interlocking of surface-roughened microplatelets within ductile and brittle matrices. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2016, **11(3)**: 036004.
- [22] NIEBEL T P, CARNELLI D, BINELLI M R, *et al.* Hierarchically roughened microplatelets enhance the strength and ductility of nacre-inspired composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, **60**: 367.
- [23] WESTBEEK S, VAN DOMMELEN J A W, REMMERS J J C, *et al.* Influence of particle shape in the additive manufacturing process for ceramics. *Computers & Mathematics with Applications*, 2019, **78(7)**: 2360.
- [24] OZKAN B, SAMENI F, GOULAS A, *et al.* Hot ceramic lithography of silica-based ceramic cores: the effect of process temperature on vat-photopolymerisation. *Additive Manufacturing*, 2022, **58**: 103033.
- [25] WU X, XU C, ZHANG Z. Preparation and optimization of Si_3N_4 ceramic slurry for low-cost LCD mask stereolithography. *Ceramics International*, 2021, **47(7)**: 9400.
- [26] QIAN C, HU K, LI J, *et al.* The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(14)**: 7141.
- [27] 王权岱, 强昊文, 叶思彤, 等. 光-热双固复合材料 3D 打印成型数值模拟及实验验证. *机械工程学报*, 2023, **59(15)**: 293.
- [28] 郝舒琪, 苏海军, 赵迪, 等. 粉体特性对光固化 3D 打印陶瓷浆料性质影响的研究进展. *材料导报*, 2024, **38(17)**: 23060075.
- [29] 李文利, 周宏志, 刘卫卫, 等. 光固化 3D 打印陶瓷浆料及流变性研究进展. *材料工程*, 2022, **50(7)**: 40.
- [30] TENG J, WU X, JIN Y, *et al.* Effects of platelet addition and loading direction on the mechanical properties of textured alumina fabricated by ceramic mask stereolithography. *Ceramics International*, 2023, **49(18)**: 30763.