

引用格式: 樊军, 李乔磊, 岳新艳, 等. 分散剂对光固化3D打印陶瓷浆料分散性影响的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(10): 914-921.

FAN J, LI Q L, YUE X Y, *et al.* Research Progress on the Effect of Dispersants on the Dispersion of Stereolithography 3D Printing Ceramic Slurry [J]. Materials China, 2025, 44(10): 914-921.

分散剂对光固化3D打印陶瓷浆料分散性影响的研究进展

樊军^{1,2}, 李乔磊¹, 岳新艳², 梁静静¹, 李金国¹

(1. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 光固化3D打印陶瓷技术与传统陶瓷成形工艺相比, 具有成形精度高、生产周期短、成本低等优点, 为复杂结构陶瓷型芯的制备提供了一种可靠的成形工艺。该工艺制备高性能陶瓷的关键在制备低粘度、高固含量、均匀稳定的陶瓷浆料, 小尺寸陶瓷颗粒的加入在提高陶瓷构件性能的同时, 带来浆料分散性差、粘度大、固化性能差等问题。针对该问题, 目前最有效的解决措施是在陶瓷浆料中添加分散剂, 利用分散剂空间位阻和静电排斥机制, 改善氧化物陶瓷颗粒与油性光敏树脂不相容的问题, 增强陶瓷颗粒间排斥作用, 减少陶瓷颗粒间的团聚从而实现低粘度、高固含量、均匀稳定陶瓷浆料的制备。总结了目前国内外利用分散剂改善光固化3D打印陶瓷浆料的研究进展, 对陶瓷浆料的分散剂选用规则进行了概述, 为制备均匀稳定的高固含量3D打印陶瓷浆料提供了理论基础。

关键词: 增材制造; 陶瓷型芯; 浆料; 分散剂; 粘度; 稳定性

中图分类号: TQ174.6 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)10-0914-08

Research Progress on the Effect of Dispersants on the Dispersion of Stereolithography 3D Printing Ceramic Slurry

FAN Jun^{1,2}, LI Qiaolei¹, YUE Xinyan², LIANG Jingjing¹, LI Jinguo¹

(1. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

收稿日期: 2023-11-29 修回日期: 2023-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(52402094, U234120139, U22A20129); 国防基础科研计划项目(JCKY2022130C005); 中国博士后科学基金项目(2023M743571); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20232743); 中国科学院金属研究所创新基金项目(2024-PY11); 高端装备铸造技术全国重点实验室开放基金项目(CAT2023-006); 安徽省研究生教育质量工程项目(2023cxcysj015); 辽宁省科学技术计划项目(2024JH2/101900011); 中国联合燃气涡轮技术有限公司项目(J790); 国家重点研发计划项目(2024YFB3714500, 2018YFB1106600)

第一作者: 樊军, 男, 1999年生, 硕士

通讯作者: 李乔磊, 男, 1993年生, 助理研究员,

Email: qlli@imr.ac.cn

李金国, 男, 1975年生, 研究员, 博士生导师,

Email: jgli@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202311033

Abstract: Compared with the traditional ceramic preparation technology, the stereolithography 3D printing technology has the advantages of high molding accuracy, short production cycle and low cost, which provides a reliable forming process for the preparation of complex structural ceramic components. The key to high-performance ceramic core via the stereolithography 3D printing lies in the prepare ceramic slurry with high solid loading, low viscosity and uniform stability. The addition of small size ceramic particles can improve the performance of ceramic components, but it also causes the poor dispersion, high viscosity and insufficient curing depth of the slurry. To solve these problems, the most effective method is to add dispersant in ceramic slurry, utilizing steric hindrance and electrostatic repulsion mechanism of dispersant, the incompatibility between oxide ceramic particles and oily photosensitive

resin can be alleviated, the repulsion between ceramic particles can be increased, and the agglomeration between ceramic particles can be reduced, so as to realize the preparation of ceramic slurry with low viscosity, high solid loading and uniform stability. In this paper, the domestic and international research progress of using dispersant to improve the stereolithography 3D printing ceramic slurry status was summarized, and the selection rules of dispersants for preparation of ceramic slurry were summarized, which provided a theoretical basis for the preparation of uniform and stable 3D printing ceramic slurry with high solid loading.

Key words: additive manufacture; ceramic core; slurry; dispersant; viscosity; stability

1 前 言

陶瓷因其高强度、耐高温、耐腐蚀、抗氧化等^[1-3]优点而广泛应用于石油化工、航空航天、铁路运输、生物工程、电子信息等^[4, 5]领域。随着工业发展对陶瓷零部件复杂性和制备精度的要求不断提高, 传统的陶瓷制备方法需要大量的模具, 存在加工成本高、效率低、制备复杂结构陶瓷部件受限等缺点^[6], 阻碍了高性能、复杂结构陶瓷材料的发展^[7]。近年来, 一种新型的制备方法(3D 打印陶瓷技术)引起了相关领域工程师和研究人员的关注^[8, 9], 它以计算机数字模型为基础, 逐层成形, 多层叠加^[10]。该成形过程无需模具, 结构设计灵活, 成本低^[11]; 加工成形一体化, 生产周期短^[12], 实现了复杂结构陶瓷零件快速制备^[13]。

光固化 3D 打印陶瓷技术打印精度高^[14], 制备陶瓷零部件性能优异, 表面光洁度好^[15-17]。由于工业领域对复杂结构精密陶瓷部件的迫切需求^[18], 光固化 3D 打印技术已经成为陶瓷增材制造的关键技术之一^[19], 并且广泛应用于高精度陶瓷部件的制备^[20]。光固化 3D 打印工艺制备高性能陶瓷零部件的难点在于配制低粘度、高固含量、均匀稳定的陶瓷浆料^[21]。浆料的配制是将陶瓷粉末均匀分散在液相光敏树脂中, 制成具有光固化特性的 3D 打印浆料^[22]。光固化陶瓷浆料主要是由固相和液相组成^[23], 固相包括基体陶瓷粉末和矿化剂, 液相包括光敏树脂、紫外光引发剂和抑制剂, 以及调节浆料粘度和沉降性的其他助剂^[24]。常见的氧化物陶瓷颗粒(如 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZrO_2) 表面存在羟基, 使陶瓷粉末表面呈现亲水性, 与油性光敏树脂不相容^[25], 所以浆料中陶瓷粉末在光敏树脂中的分散尤为重要。

相关领域研究者对此进行了大量研究, 研究表明, 制备浆料时小尺寸陶瓷颗粒可以提高零部件性能^[26], 但同时也带来相关的技术难题, 例如: 在浆料中加入纳米陶瓷粉末会显著提高浆料的粘度, 难以制备较高固含量的浆料^[27]。制备出高质量的陶瓷浆料是获得高品质陶瓷零件的前提^[28], 现阶段光固化陶瓷浆料制备工艺存在的问题如下: ① 陶瓷粉体表面由于羟基的存在而呈现亲水性, 与加入的疏水性光敏树脂润湿性较差, 导致陶瓷粉体在光敏树脂中难分散^[29]; ② 陶瓷粉末比表面积大, 在

液相光固化树脂中容易发生团聚; ③ 高固含量浆料中陶瓷颗粒间平均距离小, 颗粒接触而团聚的概率增大, 使高固含量陶瓷浆料出现分散性差、粘度大的问题, 从而显著影响浆料的固化深度和固化宽度^[30]。为保证陶瓷浆料低粘度的要求, 降低 3D 打印陶瓷浆料固含量, 会造成陶瓷部件在脱脂和烧结过程中陶瓷坯体收缩率大, 零部件变形^[31]。针对这些问题, 目前最有效的方法就是添加分散剂^[29]。利用分散剂、陶瓷颗粒与树脂体系之间的相互作用, 增加陶瓷颗粒在油性光敏树脂中的分散性, 使浆料中的颗粒分散更加均匀^[32], 实现优化陶瓷浆料流动性的目的。

在光固化 3D 打印陶瓷浆料的制备工艺中, 添加分散剂可以有效解决陶瓷颗粒团聚的问题, 但不同分散剂的种类对陶瓷浆料的影响有明显的差异, 分散剂的正确选用对浆料的制备具有重要的作用。针对这些问题, 本文重点从分散剂的种类和作用机理, 以及分散剂的优选 3 个方面阐述分散剂对光固化增材制造陶瓷浆料流变性的影响。

2 分散剂的分类及作用机理

2.1 分散剂的分类

分散剂是分子中同时存在亲水亲油两种性质的表面活性剂, 可以增加水性和油性组分在同一体系的相容性。按照分散剂的组成成分来划分, 因主要成分为无机粉末和水溶性有机高分子, 分散剂被分为有机和无机 2 大类^[33]。无机分散剂主要是钙、镁、钡的碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物等; 有机分散剂主要有明胶、蛋白等天然高分子, 甲基纤维素等纤维素衍生物, 部分醇解的聚乙烯醇, 聚丙烯酸盐等合成聚合物。按照分散剂的作用机理来划分, 分为溶于水后电离出阴、阳离子的阴、阳离子型分散剂和非离子型分散剂^[34], 目前主要常用的是阴离子和非离子型分散剂。

2.1.1 阴离子型分散剂

阴离子型分散剂主要由非极性带负电荷亲油的碳氢链和极性的亲水基团构成, 常见的阴离子型分散剂主要有萘系磺酸盐类、木质素磺酸盐系^[35]、聚烯烃系和聚羧酸系分散剂。

(1) 萘系磺酸盐类, 该类分散剂分散效果好, 降粘

作用强,制成的浆料流动性好但稳定性差,容易析水产生硬沉淀,且价格比较高^[36]。

(2)木质素磺酸盐系,该分散剂主要来源于造纸废液再加工,市面上主要的代表产品有 CMN、ARBO C12 分散剂等,该类分散剂原料丰富,价格便宜,析水量小但制浆粘度较大,因此常和其他分散剂复配使用^[36]。

(3)聚烯烃系,该分散剂稳定性和分散性比较好,少量使用就能有效降低粘度^[36]。市面上主要代表产品有 AKN 255、AKN 2304、PVPK90、HD960 等,此类分散剂分散效果好但价格比较高。

(4)聚羧酸系,该分散剂常用不饱和羧酸单体如(甲基)丙烯酸、马来酸钠盐和其他单体接枝共聚而成^[37],市面上的主要代表产品有 KY-EBS、CM-301、SN5040、BYK-110 等,此类分散剂市面上种类多样,分散效果良好,价格相对便宜。

2.1.2 非离子型分散剂

非离子型分散剂不同于离子型分散剂,在水中不产生电离,主要有聚氧乙烯和聚氧乙烷 2 个系列^[36]。分子结构主要由亲水性基团聚氧乙烯链和疏水性基团非极性基碳链组成,随着亲水性基团聚氧乙烯链链长的增加,非离子型分散剂将具有更好的亲水性,其分散性、润湿性也更强^[38],疏水性基团则与此相反。分散作用的效果随着亲水性基团聚氧乙烯链链长的增加而改善,但碳链过长之后对分散效果改善不明显^[39]。

2.2 分散剂作用机理

分散剂顾名思义,就是把各种粉体合理地分散在溶剂中,通过一定的电荷排斥原理或高分子位阻效应,使各种固体很稳定地分散^[40],目前分散剂作用机理主要有 2 类:静电排斥机理和空间位阻机制^[41],分别对应离子型分散剂和非离子型分散剂。

2.2.1 静电排斥机理

离子型分散剂溶于水后发生电离,提供正离子和负离子,电离出的离子吸附在陶瓷颗粒表面,使陶瓷颗粒带电荷(电荷量相当于被吸附粒子电荷量),并得到静电荷的吸附作用,分散剂电离出的另一种电荷就留在溶液中,陶瓷颗粒表面电荷密集,而另一种相反电荷密集分布在陶瓷颗粒的周围。受到颗粒表面的吸附作用,溶液中的电荷被吸引到粉料颗粒周围形成粒子双层离子层^[42],见图 1。溶液中相反的离子被称为逆离子,虽有很强的静电吸附性,但它不会去吸附富集在粉料颗粒表面的离子,这是因为分散剂电离化后正负离子间处于一种稳定的状态^[38]。带相同电荷逆离子陶瓷颗粒接近时,互相排斥,减少了陶瓷颗粒之间的团聚。

2.2.2 空间位阻机制

非离子型分散剂在溶液中没有离子的电离发生,它

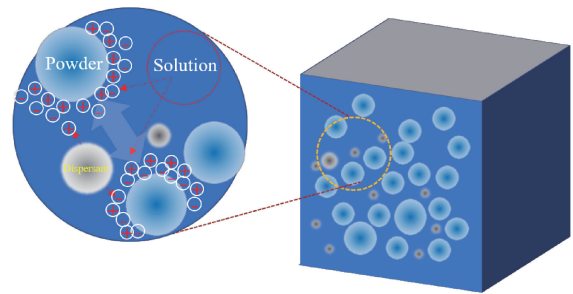


图 1 静电排斥机理

Fig. 1 Electrostatic repulsion between powders

吸附在颗粒表面,分子链在分散介质中充分展开,中间的链条存在一定的强度(如图 2a),使粒子间发生碰撞而不凝聚^[43]。非离子型分散剂过多的情况下,可能造成分散剂链桥的相互缠绕导致絮凝,造成颗粒的团聚,进而增加陶瓷浆料的粘度^[44],见图 2b。

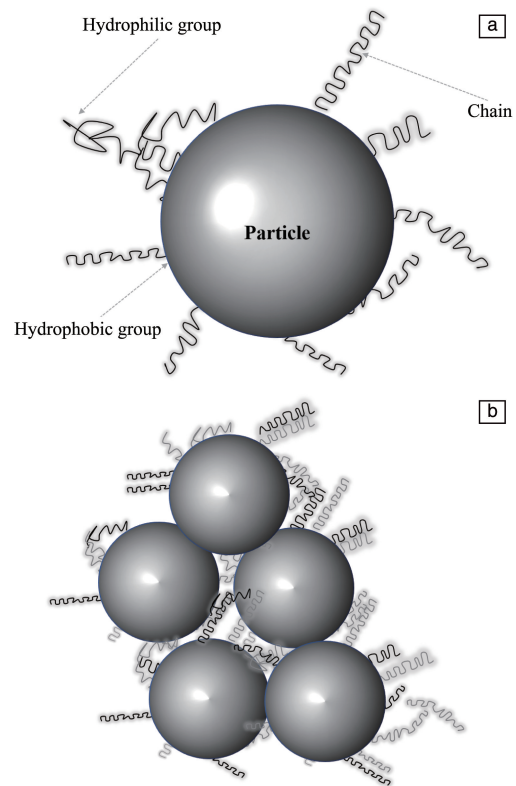


图 2 空间位阻机理:(a)作用机理,(b)颗粒团聚

Fig. 2 The steric hindrance effect between particles: (a) mechanism of action, (b) particle agglomeration

3 分散剂对光固化 3D 打印陶瓷浆料性能的影响

光固化 3D 打印陶瓷技术的原理是利用紫外光固化含有光敏树脂的陶瓷坯体,再经过脱脂、烧结和后处理等工艺制备陶瓷零件^[45]。高性能陶瓷浆料是光固化 3D 打印成

形合格陶瓷零部件的基础，固含量体积分数不低于 40% 的浆料，需满足在 30 s^{-1} 剪切速率下粘度小于 $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ^[46]。较低固含量浆料制备的陶瓷素坯的烧结收缩存在精度较差的缺陷，因此需要提高陶瓷浆料固含量^[47-50]。然而，陶瓷浆料的粘度会随着固含量的升高而增加，提高固含量与保证最佳粘度是相互矛盾的^[51, 52]，解决该问题的一个重要方向就是通过添加分散剂使浆料在低粘度的情况下，保持高的固含量^[53]。

目前光固化 3D 打印陶瓷技术已经在国内外获得了极大的发展，但分散剂对浆料流变性和稳定性的影响机制尚不清楚。最早开展关于分散剂对浆料性能影响研究工作的是 Ding 等^[53]，探究了不同分散剂和其添加量对陶瓷浆料流变性的影响。在几种不同的分散剂中，研究了综合分散剂对陶瓷浆料剪切粘度和沉降稳定性的影响，发现当 KOS110+17000 双分散剂的添加量为 5% 时（质量分数，下同）浆料最稳定，剪切粘度为 $0.65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，但仍无法满足光固化 3D 打印要求。

国外的研究中，Azuma 等^[54]使用立体光刻（stereolithography appearance, SLA）技术打印 SiC 陶瓷材料，研究了不同 SOPERSE 39000 分散剂添加量对 3D 打印 SiC 浆料流动性能的影响，通过观察浆料的沉降特性和同一剪切速率下的粘度发现，当分散剂的添加量为 4%~5% 时，沉降速率和粘度最低。通过电导率和胶体震动电流（CVI）的改性，制备出具有良好分散性和流动性的 SiC 浆液，其中分散剂添加量为 5%、固含量为 50%。

Jeehwan Kim 等^[55]和 Insup Kim 等^[56]使用数字光处理（digital light processing, DLP）-3D 打印技术制备出高质量、高尺寸精度的陶瓷部件。其中，Jeehwan Kim 等^[55]对 5 种分散剂（BYK103、BYK182、BYK2001、BYK180 和 BYK111）进行热重分析（thermogravimetric analysis, TGA），发现 BYK103、BYK182 和 BYK2001 这 3 种分散剂在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的损失量已经达到 40% 以上，考虑到光固化 3D 打印时浆料暴露在空气环境下，选用了在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下损失量小于 5% 的 BYK180 和 BYK111 分散剂进行浆料制备，进一步探讨了添加上述 2 种分散剂时制备的陶瓷浆料流变性能。通过粘度测定得出，当剪切速率为 25 s^{-1} ，BYK111 的含量为 3% 或 BYK180 为 4% 时， Al_2O_3 浆料的粘度分别为 1.09 和 $0.59 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，满足 3D 打印要求。通过进一步检测固化性能和烧结后样品结构的完整性得出结论，虽然使用分散剂 BYK111 制备的浆料的粘度大于 BYK180，但由于 BYK180 具有很强的溶解性，造成了烧结后的样品在表面和内部有更多的缺陷。Insup Kim 等^[56]探讨了不同分散剂含量对陶瓷浆料流变性能、分散稳定性和固化性能的影响，使用 FTIR 光谱测定得到当分

散剂 BYK142 的含量为 2% 时，制备的陶瓷浆料具有最低的粘度、最低的沉降率和最优的分散稳定性。

将国内外关于分散剂改善光固化陶瓷浆料的工艺参数以及性能表征汇总如表 1 所示^[53-62]。从表中可以看出，浆料的粘度随着固含量的升高出现显著的增加。分散剂的加入显著降低了浆料的剪切粘度。因此，探索分散剂与陶瓷浆料的作用机制对高固含量浆料粘度的控制至关重要。

4 光固化 3D 打印陶瓷浆料分散剂的优化选用

在陶瓷材料光固化 3D 打印中，分散剂的添加能有效改善浆料的粘度^[63]，甚至对烧结后陶瓷粉体颗粒的微观形貌产生影响^[64]。因此，适配的陶瓷浆料分散剂的选择显得尤为重要。通过分散剂改善陶瓷浆料的尝试中，决定陶瓷浆料流变性、稳定性和固化性能的因素有 2 方面：一是分散剂浓度，二是分散剂种类^[65-67]。国内外研究结果表明选择与陶瓷粉体-光敏树脂相匹配的分散剂^[64, 68]并优化其添加量^[69]能够有效改善陶瓷浆料的稳定性和流变性^[70]。目前，国内外关于分散剂对陶瓷浆料流变性能影响的研究还停留在少数几款常用分散剂添加量的尝试性工作，尚未全面结合浆料中陶瓷粉体表面性能和树脂特性对分散剂的作用机制进行探究，从而提出分散剂选用和优化方案。

表 2 中总结了国内外关于陶瓷浆料分散剂选用及机理研究的相关工作结果（优选方案为参考论文中陶瓷浆料制备分散剂的最优选择）^[25, 30, 45, 53, 58, 71-78]。研究表明，绝大多数氧化物陶瓷粉体表面带有羟基，粉体表面羟基与油性树脂融合性差，一般选用非离子型分散剂。它在水中不发生电离，通过表面基团与粉体表面的羟基反应生成链锚固基团，使粉体颗粒表面形成位阻层，减少陶瓷颗粒的团聚，提高浆料的稳定性。Zhang 等^[58]通过研究分散剂 KOS110、KOS163 和 Solsperse20000 对氧化铝浆料性能的影响，发现当分散剂 KOS110 的含量为 5% 时，浆料具有良好的稳定性和流变性，得到 60%（体积分数）高固含量、 $3.49 \text{ Pa} \cdot \text{s}/(200 \text{ s}^{-1})$ 低粘度的氧化铝浆料。KOS110 是一种含酸基团的共聚物，在氧化铝颗粒表面形成聚合物链条，其链条的一端吸附在氧化铝颗粒表面，另一端穿插在树脂中。经浆料球磨拉伸后，该聚合物链有效地抑制了颗粒团聚。Sun 等^[70]系统研究了氧化锆浆料的制备，讨论了油酸、硬脂酸、BYK、KH560 和 CC-42ns 这 5 种分散剂对浆料性能的影响，发现聚合物分散剂 BYK 提供了具有空间稳定作用的长疏水链，从而使 BYK 分散剂制备出了性能最优异浆料。

表 1 分散剂改善光固化增材制备浆料的研究现状

Table 1 Research status of dispersant improving slurry preparation for photopolymerization additive manufacture

| Author | Printing mode | Print sample | Dispersant | Solid load/wt% | Shear viscosity (Pa·s) | Sedimentation rate (25 °C/12 h) |
|----------------------------|---------------|--|--------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Ding ^[53] | DLP | SiC | KOS110+17000 (5wt%) | — | 0.55 (60 s ⁻¹) | 5% |
| Azuma ^[54] | SLA | SiC | SOPERSE39000(5wt%) | 53% | 0.1 (10 s ⁻¹) | — |
| J. Kim ^[55] | DLP | Al ₂ O ₃ | BYK111 (3wt%) | 50% | 1.2 (100 s ⁻¹) | — |
| Insup Kim ^[56] | DLP | PZT | BYK142 (2wt%) | 80% | 1.9 (200 s ⁻¹) | — |
| Wu ^[57] | SLA | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ | PVP (1.2wt%) | — | 0.23 | — |
| Zhang ^[58] | — | Al ₂ O ₃ | KOS110 (5wt%) | 40% | 3.49 (200 s ⁻¹) | 12% |
| Zhang ^[59] | — | ZrO ₂ | KOS110 (2wt%) | 40% | 1.2 (200 s ⁻¹) | 3.8% |
| Wang ^[60] | DLP | Si | Polyacrylamide | 57% | 1.48 | — |
| Borlaf ^[61] | DLP | ZrO ₂ | 41000+MELPERS4350 (1wt%) | 45% | 3.2 (100 s ⁻¹) | — |
| Hinczewski ^[62] | — | Al | BYK111 (2.2wt%) | 53% | 50 (100 s ⁻¹) | — |

表 2 分散剂的选用研究进展

Table 2 Research progress of dispersant selection

| Sample | Dispersant | Preferred scheme | Machine analysis | Ref. |
|--------------------------------|--|------------------|--|------|
| Al ₂ O ₃ | a. SA, b. PAA-NH ₄ , c. OA | c | The OA treated powder has better wettability than the original alumina powder and HDDA due to its smaller wetting angle. | [25] |
| PZT | a. Triamine citrate, b. Polyammonium methacrylate | b | Polyammonium methacrylate is an ionic dispersant, and the molecular chain of a certain length plays a role of spatial stability. The ionized carboxyl ions with negative charge adsorb on the particle surface, which increase the electrostatic repulsion force between the ions. | [30] |
| Al ₂ O ₃ | a. PMA25, b. PGMEA, c. PAA-NH ₄ , d. PVP | a | — | [45] |
| SiC | a. KOS110, b. 17000, c. 20000, d. 27000, e. KOS110+17000 | e | The appropriate content of KOS110+17000 dispersant forms a network structure in the slurry, forms a layer of organic protective film on the surface of the particles, prevents the particles from colliding with each other, and the dispersion effect becomes better and the viscosity is reduced. | [53] |
| Al ₂ O ₃ | a. KOS110, b. KOS163, c. Solsperse20000 | a | KOS110 is a copolymer that forms a polymer chain on the surface of alumina, one end of the chain is adsorbed on the surface of alumina, and the other end is interspersed in the resin. After the slurry is fully stretched by ball milling, the polymer chain reduces particle agglomeration. | [58] |
| ZrO ₂ | a. SA, b. BYK, c. OA, d. KH560, e. CC-42ns | b | The anchoring head of phosphate group exists in BYK dispersant, which is easily bound to zirconia particles, and the end chain has affinity with non-aqueous media. | [71] |
| ZrO ₂ | a. BYKw969, b. BYKw996, c. Triton X-4, d. Triton X-114 | a | The dispersant BYKw969 stabilizes the particles and resists the deposition required for the light-cured 3D printing process. | [72] |
| Al ₂ O ₃ | a. Polycarboxylate, b. Polyacrylate, c. Polycarboxylate | a and c | Polyacrylate is an anionic dispersant, which is more easily adsorbed on the surface of positively charged alumina under alkaline conditions, and the dispersion effect is poor. | [73] |
| ZrO ₂ | a. Triethanolamine, b. Triolein, c. Corn oil, d. Fish oil | d | Fish oil contains unsaturated fatty acids, and the anchoring groups in the molecules will be adsorbed on the surface of the powder to form a steric layer, thereby preventing the sedimentation and agglomeration of particles. | [74] |
| ZrO ₂ | a. PEG-600, b. PVP-K15, c. PAA-Na, d. OA | d | The reaction of the carboxyl group of OA with the hydroxyl group on the surface of the ceramic particle reduces or eliminates the hydroxyl group on the surface of the particle and forms a hydrophobic chain on the surface of the particle. The surface of long chain coated particles has steric hindrance to prevent powder agglomeration. | [75] |

续表

| Sample | Dispersant | Preferred scheme | Machine analysis | Ref. |
|--------------------------------|--|------------------|--|------|
| Al ₂ O ₃ | a. Polyacrylamide, b. Polyvinyl alcohol, c. Polyethylene glycol | b and c | Polyacrylamide is a superpolymer, and too long molecular chains are easy to tangle together, affecting the dispersion effect. | [76] |
| SiO ₂ | a. Sodium polyacrylate, b. Polyvinylpyridone, c. Ammonium polyacrylate | c | — | [77] |
| Cordierite | a. Polyvinylpyrrolidone, b. Sodium polyacrylate, c. Sodium polyphosphate, d. Sodium citrate | b | Sodium polyacrylate is an ionic dispersant, which ionizes in solution and enhances the effect of electrostatic force between particles. At the same time, the surface of the powder adsorbs sodium polyacrylate molecular chain, and there is a strong steric hindrance between particles. | [78] |

非氧化物陶瓷浆料也可选用非离子型分散剂改变陶瓷粉体表面状态, 加强无机粉体表面的空间位阻作用, Ding 等^[53]在光固化 3D 打印制备碳化硅的工作中发现质量比为 1:1 的 KOS110+17000 的分散剂制备出的浆料性能最好, 因为 KOS110+17000 分散剂可在浆料内形成网络结构, 在颗粒表面形成一层有机保护膜, 防止颗粒相互接触, 保证浆料低粘度的非牛顿流体状态。上述研究表明同时选用多种分散剂制备的陶瓷浆料比选用一种分散剂的效果更优。静电位阻机理和空间位阻机理可以共同作用于一种浆料, 在后续工作中将会对这 2 种作用机理开展系统研究。

不同机理分散剂的选用对浆料性能的影响有很大的差异。整体来说空间位阻机理更具优势^[71], 利用分散剂两亲性(分子链一端亲水一段亲油)的结构, 在颗粒表面吸附分散剂, 产生空间位阻以避免陶瓷粉体的团聚。但非离子型分散剂并非适用各种浆料环境, 因此对光固化增材制造陶瓷浆料分散剂的选用原则进行总结, 如下: ① 分散剂的加入不会引入反应副产物; ② 无机分散剂离子的加入不会对陶瓷本身的特性(导电性、磁性)产生影响; ③ 根据陶瓷粉体表面特性进行不同作用机制分散剂的选用, 可单独选用, 也可采用多种分散剂联合作用。

5 结 语

随着半导体、清洁能源、精密化工与先进制造等重点领域的发展, 对精密复杂结构陶瓷部件的制造水平提出了更高的要求, 传统的陶瓷制备方法需要大量模具, 限制了复杂结构精密陶瓷的广泛应用, 对陶瓷制备新工艺的需求越发突显。光固化 3D 打印陶瓷技术具有成形精度高、成本低、无需模具等优势, 为复杂结构精密陶瓷部件的制备工艺带来了更多的选择^[79]。但光固化 3D 打印浆料存在稳定性差、易团聚、浆料粘度大等问题, 极大地限制了光固化 3D 打印陶瓷技术的发展。添加分散剂能明显改善陶瓷浆料的粘度, 有利于制备出低粘度、高稳定性的陶瓷浆料。分散剂的作用机制、选用标准是该

领域的一个重要方向。从发展趋势看, 关于分散剂改善光固化陶瓷浆料的流变性和稳定性的研究主要集中在以下 2 个方面。

(1) 通过粉末表面改性对浆料的流变特性和稳定性进行调控。大多数陶瓷粉体表面存在羟基, 呈现亲水性。选用改性剂对陶瓷颗粒表面进行改性是一种改善树脂体系与陶瓷粉体润湿性的有效方法。粉体表面改性和分散剂协同调控是实现高固含量陶瓷浆料稳定性和粘度精准控制的有效方式。

(2) 加强对高固含量 3D 打印陶瓷型芯专用浆料分散剂选用原则的探索。固含量对浆料的流变特性和烧成陶瓷构件的力学性能都有较大影响, 它直接影响了浆料的粘度和固化厚度, 进而影响坯体的脱脂以及陶瓷构件的烧结特性。在制备光固化 3D 打印陶瓷浆料的过程中, 同样的固含量和树脂体系下, 不同的分散剂决定浆料是否符合打印的标准。通过深入理解不同种类分散剂的作用机理, 加强对高固含量浆料制备过程中分散剂选用标准的探索, 实现对高固含量、高适配性浆料的稳定制备。

参考文献 References

- [1] ZENG Y, ZHANG Z J, SUN L J, *et al.* Journal of Inorganic Materials [J], 2022, 37(3): 333-337.
- [2] 何俊宏, 吴甲民, 陈安南, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(5): 337-348.
HE J H, WU J M, CHEN A N, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(5): 337-348.
- [3] JIN F N, LI Q L, YANG K, *et al.* Ceramics International[J], 2024, 50(2): 3574-3583.
- [4] 谢志鹏, 许靖堃, 安迪. 中国材料进展[J], 2019, 38(9): 821-830.
XIE Z P, XU J K, AN D. Materials China[J], 2019, 38(9): 821-830.
- [5] LI Q L, GU Y, YU X H, *et al.* Journal of Organic Materials [J], 2022, 37(3): 325-332.
- [6] FAN J, LI Q L, JIN F N, *et al.* Ceramic International[J], 2023, 49

- (24): 40705-40715.
- [7] LIU Z, SONG K, GAO B, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2016, 32(4): 320-325.
- [8] LI Q L, AN X L, LIANG J J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 104(30): 19-32.
- [9] 朱光达, 侯仪, 赵宇, 等. 中国材料进展[J], 2022, 41(1): 68-80. ZHU G D, HOU Y, ZHAO N, *et al.* Materials China[J], 2022, 41(1): 68-80.
- [10] LI Q L, LIANG J J, ZHANG Y L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2022, 208: 114342.
- [11] CHEN N, HE C, PANG S. Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 127(10): 29-47.
- [12] ZENG Q, YANG C, TANG D, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(12): 2751-2755.
- [13] 杨勇, 郭啸天, 唐杰, 等. 无机材料学报[J], 2022, 37(3): 267-277. YANG Y, GUO X T, TANG J, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2022, 37(3): 267-277.
- [14] 张晓丽, 李楠, 宋涛, 等. 陶瓷[J], 2021(9): 98-100. ZHANG X L, LI N, SONG T, *et al.* Ceramic[J], 2021(9): 98-100.
- [15] CHEN Z, SUN X, SHANG Y, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2021, 10(2): 195-218.
- [16] LIU J Q, LI Q L, HUO M D, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(20): 30282-30293.
- [17] 刘庆壮, 许路佳, 范立成, 等. 机械制造与自动化[J], 2020, 49(5): 50-52. LIU Q Z, XU L J, FAN L C, *et al.* Machine Building and Automation[J], 2020, 49(5): 50-52.
- [18] GUANGLIN N, YE HUA L, PENGFEI S, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2021, 10(4): 790-808.
- [19] LI X, SU H, DONG D, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 131: 264-175.
- [20] LIU Y, CHENG L, LI H, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(10): 14583-14590.
- [21] 郑江涛, 卢晶, 王胜佳, 等. 陶瓷学报[J], 2022, 43(2): 227-235. ZHENG J T, LU J, WANG S J, *et al.* Journal of Ceramics[J], 2022, 43(2): 227-235.
- [22] 顾凯杰. 氧化锆陶瓷浆料制备及其光固化增材制造研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019. GU K J. Research on Zirconia Slurry Preparation and Process of Zirconia Ceramics Fabricated via DLP Additive Manufacturing[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [23] 王特特, 王飞, 何博. 中国材料进展[J], 2023, 42(9): 749-758. WANG T T, WANG F, HE B. Materials China[J], 2023, 42(9): 749-758.
- [24] 李乔磊, 李金国, 梁静静, 等. 特种铸造及有色合金[J], 2021, 41(11): 1339-1344. LI Q L, LI J G, LIANG J J, *et al.* Special Casting and Nonferrous alloys[J], 2021, 41(11): 1339-1344.
- [25] LI K H, Z Z. Ceramics International[J], 2017, 43(6): 4761-4767.
- [26] WU H, CHENG Y, LIU W, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(15): 17290-17294.
- [27] LIU G Q, YAN C H, ZHANG K Q, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2022, 37(3): 353-360.
- [28] 周港怀, 刘耀, 石原, 等. 无机材料学报[J], 2022, 37(3): 297-302. ZHOU G H, LIU Y, SHI Y, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2022, 37(3): 297-302.
- [29] 陈敏翼, 陈锡强, 尚学峰. 陶瓷学报[J], 2020, 41(5): 633-643. CHEN M Y, CHEN X Q, SHANG X F. Journal of Ceramics[J], 2020, 41(5): 633-643.
- [30] 第六届中国功能材料及其应用学术会议文集[C]. 武汉: 中国功能材料及其应用学术会议组织委员会, 2007: 324-326. Proceedings of the 6th China Functional Materials and Their Applications Conference[C]. Wuhan: China Functional Materials and Their Applications Conference Organizing Committee, 2007: 324-326.
- [31] 周伟召, 李涤尘, 周鑫南, 等. 塑性工程学报[J], 2009, 16(3): 198-201. ZHOU W Z, LI D C, ZHOU X N, *et al.* Journal of Plasticity Engineering[J], 2009, 16(3): 198-201.
- [32] 徐艳荣. 基于增材技术的光固化陶瓷浆料的制备及性能分析[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2018. XU Y R. Preparation and Properties of UV-Curable Ceramic Slurries Based on Additive Technology[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2018.
- [33] 程程. 压电陶瓷制备中分散剂的添加对陶瓷片性能一致性的影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017. CHENG C. The Effect of the Addition of Dispersant on the Consistency of Properties of Piezoelectric Ceramics[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [34] 黄广华. 改性丙烯酸类水性分散剂的合成及其用于制备水基陶瓷墨水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. HUANG G H. Synthesis of Modified Acrylic Water-Based Dispersants for Preparation of Praseodymium-Doped Zirconium Silicate and Aluminum Cobalt Oxide Pigments in Waterborne Ceramic Inks[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [35] 钱春霞, 何权辉, 赵朋, 等. 染料与染色[J], 2021, 58(5): 43-48+34. QIAN C X, HE Q H, ZHAO P, *et al.* Dyestuffs and Coloration[J], 2021, 58(5): 43-48+34.
- [36] 张贺, 郝成亮. 化工管理[J], 2015(32): 167. ZHANG H, HAO C L. Chemical Engineering Management[J], 2015(32): 167.
- [37] 齐晶晶. 广东化工[J], 2013, 40(21): 123-124. QI J J. Guangdong Chemical Industry[J], 2013, 40(21): 123-124.
- [38] PU Z A, FAN X, SU J, *et al.* Colloid and Polymer Science[J], 2022, 300: 167-176.
- [39] ACHEAMPONG C, ZHANG L, AGBO C, *et al.* Journal of Surfactants

- and Detergents[J], 2019, 22(4): 885-895.
- [40] 倪绍衣. 上海造纸[J], 1983(6): 48-55.
NI S Y. Shanghai Paper Making[J], 1983(6): 48-55.
- [41] 黎翔. 碳化锆陶瓷的低温烧结及其力学性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2022.
LI X. Study on Low Temperature Sintering and Mechanical Properties of Zirconium Carbide Ceramic[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2022.
- [42] 李绍纯, 戴长虹, 牛志森, 等. 材料导报[J], 2005(12): 121-123.
LI S C, DAI C H, NIU Z S, *et al.* Materials Reports[J], 2005(12): 121-123.
- [43] 程亮, 罗凌虹, 吴也凡, 等. 电子元件与材料[J], 2010, 29(4): 19-22.
CHENG L, LUO L H, WU Y F, *et al.* Electronic Components and Materials[J], 2010, 29(4): 19-22.
- [44] 杨红霞, 刘卫东. 中国陶瓷工业[J], 2005(2): 27-30+35.
YANG H X, LIU W D. China Ceramic Industry[J], 2005(2): 27-30+35.
- [45] 焦守政, 齐文, 陈松, 等. 硅酸盐通报[J], 2020, 39(1): 260-265.
JIAO S Z, QI W, CHEN S, *et al.* Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2020, 39(1): 260-265.
- [46] ADAKE C V, BHARGAVA P, GANDHI P. Ceramics International[J], 2015, 41(4): 5301-5308.
- [47] ZHANG S, SHA N, ZHAO Z. Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(4): 1607-1616.
- [48] RUESCHHOFF L, COSTAKIS W, MICHIE M, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2016, 13(5): 821-830.
- [49] TANG J, CHANG H, GUO X, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(20): 30332-30337.
- [50] HUANG X, DAI H, HU Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 41(6): 3743-3754.
- [51] CHEN Z, LI J, LIU C, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(9): 11549-11557.
- [52] LIANG R, ZHANG P, WEI C, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(45): 38861-38868.
- [53] DING G, HE R, ZHANG K, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(4): 4720-4729.
- [54] AZUMA S, OBATA S, YOSHIDA M, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2019, 16: 72-77.
- [55] KIM J, CHOI Y J, GAL C W, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2021, 19(2): 968-978.
- [56] KIM I, KIM S, ANDREU A, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2022, 52: 102659.
- [57] WU Z, LIU W, WU H, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2018, 207: 1-10.
- [58] ZHANG K, XIE C, WANG G, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(1): 203-208.
- [59] ZHANG K, HE R, XIE C, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(9): 12189-12195.
- [60] WANG Y, WANG Z, LIU S, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(17): 21328-21332.
- [61] BORLAF M, SZUBRA N, SERRA-CAPDEVILA A, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(4): 1574-1581.
- [62] HINCZEWSKI C. Journal of the European Ceramic Society[J], 1998, 18(6): 583-590.
- [63] LI Q, MENG X, ZHANG X, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2022, 55: 102826.
- [64] PAN W J, MAO Y M, ZHANG M, *et al.* Transactions of the Indian Institute of Metals[J], 2021, 75(2): 473-479.
- [65] YU J, YU F X, WANG S, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(15): 17630-17634.
- [66] PEYMANIA M, SOLEIMANI-GORGANI A, GHAHARI M, *et al.* Ceramics International[J], 2015, 41(7): 9115-9121.
- [67] FOGHMOES S, KLEMENS T, BRODERSEN K, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(8): 9132-9139.
- [68] SHEN H, LI X, HU C, *et al.* Surfaces and Interfaces[J], 2021, 25: 101162.
- [69] DIENER S, SCHUBERT H, HELD A, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2022, 105(12): 7072-7086.
- [70] SUN J, BINNER J, BAI J. Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(4): 1660-1667.
- [71] 李文利, 周宏志, 刘卫卫, 等. 材料工程[J], 2022, 50(7): 40-50.
LI W L, ZHOU H Z, LIU W W, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2022, 50(7): 40-50.
- [72] KOMISSARENKO D, SOKOLOV P, EVSTIGNE-EVA A, *et al.* Materials[J], 2018, 11(12): 2350.
- [73] 石颖恒, 王超, 员文杰. 耐火材料[J], 2021, 55(1): 21-25+29.
SHI Y H, WANG C, YUAN W J. Refractories[J], 2021, 55(1): 21-25+29.
- [74] 吴旭旭, 谢光远, 吴传栋, 等. 中国粉体技术[J], 2021, 27(6): 85-91.
WU X X, XIE G Y, WU C D, *et al.* China Powder Science and Technology[J], 2021, 27(6): 85-91.
- [75] ZHANG J, WEI L, MENG X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(7): 8745-8753.
- [76] 代维, 薛妃, 代莉, 等. 中国科技信息[J], 2011(8): 44-45.
DAI W, XUE Q, DAI L, *et al.* China Science and Technology Information[J], 2011(8): 44-45.
- [77] WANG Y, WANG Z, LIU S, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(17): 21328-21332.
- [78] 侯朝霞, 牛厂磊, 王少洪, 等. 功能材料[J], 2013, 44(10): 1235-1238.
HOU Z X, NIU C L, WANG S H, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2013, 44(10): 1235-1238.
- [79] HUO M D, LIU J Q, LI Q L, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(12): 33693-33703.