

煤系高岭土光固化浆料的流变性能

Rheological properties of photocurable
coal-series kaolin slurry

陈舒怡^{1,2}, 陈 双^{1,2}, 吴甲民^{1,2}, 何宁辉³, 史玉升²,
李晨辉², 张 矿¹, 崔 等¹, 王永均¹

(1 安徽金岩高岭土科技有限公司, 安徽 淮北 235000; 2 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; 3 国网宁夏电力公司电力科学研究院, 银川 750011)

CHEN Shu-yi^{1,2}, CHEN Shuang^{1,2}, WU Jia-min^{1,2},
HE Ning-hui³, SHI Yu-sheng², LI Chen-hui²,
ZHANG Kuang¹, CUI Deng¹, WANG Yong-jun¹

(1 Anhui Golden Rock Kaolin Technology Co., Ltd., Huaibei 235000,
Anhui, China; 2 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;
3 Power Science Research Institute of State Grid Ningxia
Power Co., Yinchuan 750011, China)

摘要: 基于光敏树脂体系制备煤系高岭土光固化浆料, 采用流变仪对浆料的流变性能进行表征, 研究分散剂和增塑剂加入量对浆料流变性能的影响。结果表明: 油酸作为分散剂具有降低浆料黏度的效果, 当油酸加入量为高岭土粉体的 1% (质量分数) 时浆料的黏度最小, 在该条件下 40% (体积分数) 高岭土浆料的黏度为 49.56 Pa·s。加入增塑剂 PEG-300 能够进一步降低浆料的黏度, 浆料黏度随着增塑剂加入量的增加而减小, 当增塑剂加入量为光敏树脂的 20% (质量分数) 时 40% (体积分数) 高岭土浆料的黏度下降为 19.77 Pa·s, 已经能较好地满足浆料涂布的要求。采用流变性能优化的浆料进行光固化成形, 经过排胶、烧结后得到复杂形状的高岭土陶瓷件。

关键词: 煤系高岭土; 光固化; 流变性能; 增塑剂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001363

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)03-0142-06

Abstract: Photocurable coal-series kaolin slurry was prepared based on photocurable resin system. The rheological properties of the slurry were characterized by a rheometer. The effect of dispersant and plasticizer addition on the rheological properties of the slurry was studied. The results show that oleic acid as a dispersant has the effect of reducing the viscosity of the slurry. When the mass fraction of oleic acid added is 1% of the kaolin powder, the viscosity of the slurry is the lowest, while the viscosity of the 40% (volume fraction) kaolin slurry is 49.56 Pa·s. Adding plasticizer PEG-300 can further reduce the viscosity of the slurry. The viscosity of the slurry decreases with the addition of plasticizer. When the plasticizer is added in the mass fraction of 20% of the photosensitive resin, the viscosity of the slurry decreases to 19.77 Pa·s, at which the requirement for good recoating is well met. The slurry with optimized rheological properties is formed in a stereolithography apparatus. After debinding and sintering, kaolin ceramics with complex shape are obtained.

Key words: coal-series kaolin; stereolithography; rheological property; plasticizer

煤系高岭土又称为煤矸石, 是煤矿开采和洗涤过程中的工业固体废弃物。在我国, 煤系高岭土废弃物

堆积已经超过 45 亿吨, 占地超过 200 km², 对空气环境、水资源等造成了严重的污染和破坏, 尤其是其可分

解出的重金属离子及可溶性盐随水渗入地下并污染土地^[1]。但是,我国对于煤系高岭土产品的再加工水平较低,使得煤系高岭土的附加值低,经济效益差^[2]。因此,如何合理利用废弃煤系高岭土,提高其利用率和产品附加值是近年来科学家们的关注热点。

煤系高岭土的主要化学成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 属于铝硅酸盐的一种,可用来制备具有耐火度高、耐磨损和良好的化学稳定性的莫来石陶瓷。凭借其优良的物理化学性能,莫来石陶瓷成为一种理想的耐火材料。多孔莫来石陶瓷更是凭借高的比表面积、良好的抗腐蚀性、低热膨胀系数等优点,被广泛用于过滤、催化、高温隔热等领域^[3-5]。因此,采用合适的成形工艺制备复杂结构的多孔莫来石陶瓷,能有效地解决工业废弃物的处理问题,提高废弃煤系高岭土的产品附加值,并为工业生产应用提供需求。

3D 打印技术由于其独特的“离散-堆积”成形方式,加工时无须借助模具、刀具,对于陶瓷这类难加工材料的成形独具优势,并成功应用于多孔陶瓷的制备中^[6]。在众多的陶瓷 3D 打印技术中,陶瓷光固化成形具有成形精度高、表面质量好等优点^[7],逐渐受到研究人员的关注。陶瓷光固化成形的概念最早由 Griffith 和 Halloran 提出^[8],在光敏树脂或者水基的光聚合体系中添加陶瓷粉末,并使其分散均匀,制备出光固化陶瓷悬浮液以代替传统的液态光敏树脂,并利用悬浮液中光敏成分的聚合黏结陶瓷粉末得到素坯。陶瓷生坯经过后续的排胶、烧结形成最终的陶瓷制件。

目前,陶瓷光固化的研究大多集中在氧化物陶瓷的成形。Li 等^[9]研究了分散剂种类及含量对氧化铝光固化浆料流变性能和固化性能的影响,结果表明油酸和硬脂酸对氧化铝浆料有较好的降黏效果,最终基于体积分数为 40% 的氧化铝浆料制备了致密度达 95% 的陶瓷件。Xing 等^[10]研究了 PEG 增塑剂含量对

氧化铝光固化成形缺陷和陶瓷烧结件性能的影响,结果表明加入了质量分数为 28% 塑化剂的陶瓷件未出现分层缺陷,烧结得到的陶瓷件致密度达到 99%。Chartier 等^[11]研究了光固化成形工艺参数对树脂反应动力学和聚合度的影响,结果表明采用低能量密度多次固化的策略有利于浆料的均匀聚合。尽管对于氧化铝等氧化物的光固化研究较为广泛,但关于高岭土光固化成形的相关研究目前鲜有报道。

光固化浆料作为光固化成形的基础原料,其各项性能直接影响成形、烧结及陶瓷零件的性能。而流变性能是影响光固化成形过程中浆料涂布质量的关键因素之一,只有实现了良好浆料涂布才能减少成形缺陷和提高成形的成功率。为此,本工作基于树脂光固化体系,对高岭土浆料的制备及其流变性能进行了研究,探究了分散剂和增塑剂对浆料流变性能的影响,最终获得了流变性能良好的高岭土光固化浆料,并成功制备了具有复杂形状的高岭土陶瓷件。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

本实验采用煅烧煤系高岭土(GR-90,安徽金岩科技有限公司),原粉的微观形貌如图 1(a)所示,由激光粒度仪测得的粒径分布如图 1(b)所示。从图 1(a)中可以看出,煅烧煤系高岭土粉体一次颗粒的形状接近球形,粉体之间存在团聚现象,需要在浆料制备过程中进行球磨解除团聚。而从图 1(b)中可以看出,煅烧煤系高岭土粉体粒径主要分布在 $0.8 \sim 16 \mu\text{m}$,平均粒径 $D_{50} = 3.18 \mu\text{m}$ 。该粉体属于微米级粉体,适合于高固含量、低黏度浆料的制备,且平均粒径远小于陶瓷光固化成形通常使用的 $50 \mu\text{m}$ 分层厚度,制备得到的浆料能够实现均匀的涂布,故该粉体适合于光固化浆料的制备。

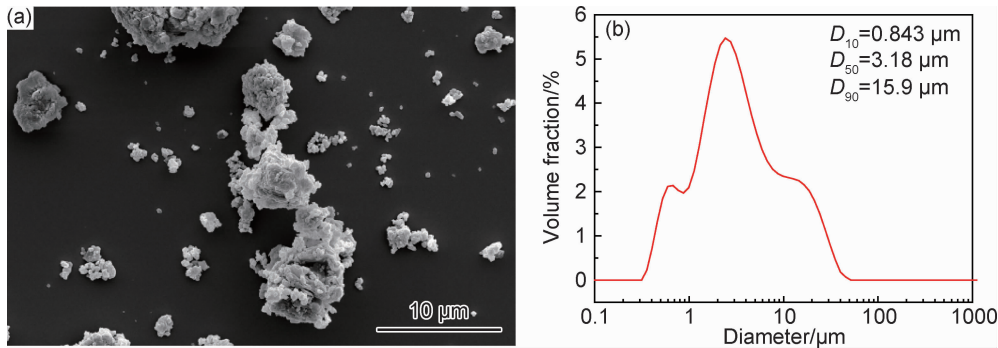


图 1 煤系高岭土原粉的微观形貌(a)和粒径分布(b)
Fig. 1 Microstructure (a) and particle size distribution (b) of coal-series kaolin raw powders

光敏树脂选用鑫耐固 X-6600W 工业级 SLA 紫外固化树脂(上海移石新材料科技有限公司),固化波长为 355 nm。由流变仪测得该树脂在室温下的黏度为 $0.157 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,属于较为黏稠的液体。此外,实验中选用油酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)作为分散剂,选用 PEG-300(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)作为增塑剂。

1.2 浆料和陶瓷制备

首先按照光敏树脂质量分数 0%,5%,10%,15% 和 20% 加入 PEG-300,磁力搅拌后获得不同增塑剂加入量的光敏预混液。然后使用分析天平分别按照不同固相含量(20%,30%,40%,体积分数,下同)称取相应的高岭土粉体,加入油酸与光敏树脂预混液在行星磨机内进行混合,球磨转速为 300 r/min ,球磨时间为 2 h,球磨之后制得均匀分散的光固化陶瓷浆料。

实验中使用 HK L400 光固化成形装备对陶瓷浆料进行光固化成形。该设备使用的半导体紫外激光器最大功率为 500 mW,激光波长为 355 nm。激光扫描系统为 ScanLab 振镜式扫描系统,最大扫描速率达 8000 mm/s 。单层厚度为 $0.06 \sim 0.15 \text{ mm}$ 可调,打印精度为 $\pm 0.1 \text{ mm}$ ($L \leq 100 \text{ mm}$) 或 $\pm 0.1\%$ ($L > 100 \text{ mm}$)。成形后的素坯取出后使用无水乙醇进行清洗,以去除未固化的浆料。清洗后的素坯以 $1 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率上升至 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 进行排胶处理,然后以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率上升至 $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 进行烧结,随炉冷却后得到高岭土陶瓷。

1.3 性能表征

实验中粉体粒径使用 Mastersizer 3000 激光粒度仪进行测试,浆料的流变性能使用 DHR-2 混合型流变仪进行测试。实验使用 25 mm 铝制平行板,平行板间距 1 mm,被测浆料须填满平行板之间的间隙。测量模式使用变化剪切速率模式,测量在室温下进行,黏度测试误差为 $\pm 1\%$ 。烧结后的样品采用 Quanta 650 FEG 场发射扫描电子显微镜观察其微观形貌,并用阿基米德法测得其表观密度。

2 结果与分析

2.1 分散剂对陶瓷浆料流变性能的影响

光固化成形中使用的陶瓷浆料是均匀分散的陶瓷悬浮液。一方面,为了减少烧结过程中的收缩和变形以及保证致密化的顺利进行,一般希望浆料中陶瓷的固含量在 40% 以上^[12]。另一方面,为了保证光固化成形的顺利进行,浆料需要具有较低的黏度,以实现良好的浆料涂布,传统光固化设备要求浆料黏度在 $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

以下^[13]。然而随着浆料固含量的增加,浆料的黏度会迅速增加,造成高固含量与低黏度的不匹配。

分散剂具有降低浆料黏度、促进陶瓷颗粒分散和提高浆料稳定性等作用,使得流变性能在可接受范围内提升浆料的固含量。浆料中细小的粉体会因范德瓦尔斯力聚集形成大颗粒,并在重力作用下发生沉降,造成浆料的失稳。若浆料的稳定性太差,会在光固化成形过程中发生沉降,造成陶瓷相与树脂相的分离,在排胶烧结后很容易产生分层缺陷^[14]。根据分散粒子之间排斥力产生的机理不同,可分为 3 种稳定机制^[15]: 静电稳定机制、空间位阻稳定机制和静电-空间位阻联合稳定机制。在树脂体系中,通常利用空间位阻机制实现浆料的稳定。空间位阻机制是利用分散剂吸附在粉体的表面,并利用分散剂链段之间的排斥力来增加粉体之间的排斥力^[16]。

油酸(oleic acid, OA)是一种不饱和羧酸,分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$,分子量为 282.46。油酸分子的末端含有一个羧基,能够与高岭土粉体表面的羟基反应,使得油酸分子吸附在高岭土粉体的表面。油酸分子吸附后,由于油酸分子另一端的碳链暴露在外面,使得高岭土粉体的表面具有疏水性,能够改善光敏树脂对粉体的润湿性,因此油酸能够作为高岭土在光敏树脂中的分散剂。Adake 等^[17] 和 Li 等^[9] 的研究结果表明其在树脂体系中具有较好的分散效果。

图 2 为油酸加入量与 30% 煤系高岭土浆料黏度的关系。可以看出,在所有分散剂含量下,浆料均表现出明显的剪切变稀性质,这对浆料的涂布是有利的^[18]。一方面在浆料涂布过程中要求浆料黏度较低,以缩短浆料涂布的时间和减小对已固化层产生的剪切应力,有利于提高成形效率和防止素坯在浆料涂布过程中遭到破坏;另一方面在浆料涂布过程结束后,浆料逐渐恢复到原有较高的黏度,阻止陶瓷颗粒沉淀,有利于提升素坯中陶瓷颗粒的均匀性,有效防止在排胶和烧结过程中发生分层。

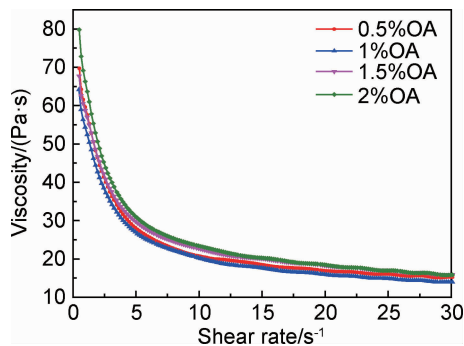


图 2 油酸加入量对 30% 高岭土浆料黏度的影响

Fig. 2 Effect of OA addition on viscosity of 30% kaolin slurry

对于 30% 的高岭土浆料,其黏度随着油酸加入量的增加呈现先降低后增加的趋势。当油酸的质量分数为高岭土粉体的 1% 时,浆料的黏度值最小,在剪切速率 30 s^{-1} 下为 $13.95\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。说明此时高岭土对油酸的吸附已经饱和,油酸的过量加入会提高浆料的黏度。黏度的升高是因为过量的分散剂在颗粒间形成桥联作用导致颗粒絮凝,增加了颗粒运动的阻力。总体而言,对于 30% 的浆料,油酸的加入量对浆料的黏度影响不明显,但由于油酸分子中存在着双键,过多的油酸会影响紫外光的吸收^[17],对浆料的固化会产生一定的影响,因此在保证良好分散的同时应采用尽可能低的油酸浓度,可以确定 1% (质量分数) 为分散剂最佳的加入量。

图 3 为质量分数 1% 油酸加入后 40% 浆料黏度与未加入前的对比。在加入分散剂前,40% 浆料黏度在剪切速率 30 s^{-1} 下为 $120.72\text{ Pa}\cdot\text{s}$,加入质量分数 1% 油酸后降低为 $49.56\text{ Pa}\cdot\text{s}$,说明油酸的加入可以有效地降低浆料的黏度。虽然浆料具有剪切变稀的性质,但即使在最优分散剂含量下,浆料黏度仍然偏大,有以下两个原因。一是由于油酸的分子量较小,在高岭土粉体表面形成的吸附层厚度较小,产生的空间位阻效应不足,导致降黏的效果不足;二是由于使用的光敏树脂为商业化的光敏树脂,黏度相比一般纯单体如 HDDA ($7\text{ mPa}\cdot\text{s}$),TPGDA ($10\text{ mPa}\cdot\text{s}$) 等要大很多,使得浆料的黏度偏大。传统光固化成形装备的刮刀难以实现对高黏度浆料的涂布,需要对刮刀装置进行调整才能实现该浆料良好的涂布。

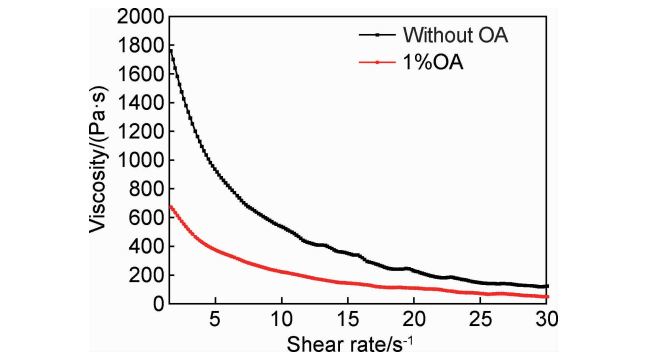


图 3 1% 油酸加入后 40% 高岭土浆料黏度与未加入前的对比
Fig. 3 Viscosity comparison of 40% kaolin slurry with 1% OA and without OA

Krieger-Dougherty (K-D) 模型可以描述单分散悬浮体系中固相体积分数与体系黏度之间的关系^[19]。K-D 模型的表达式如下:

$$\eta_r = (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-[\eta]\phi_m} \tag{1}$$

式中: η_r 为体系的相对黏度, $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$, 即体系表观黏度与分散介质黏度的比值; ϕ 为体系的固相含量; ϕ_m 为体系的最大固相含量,即理论上能达到的最大固相含量; $[\eta]$ 为悬浮体的本征黏度。计算中 η_0 取光敏树脂在室温下的黏度为 $0.157\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

图 4 为剪切速率 30 s^{-1} , 油酸质量分数 1% 时固相含量与高岭土浆料黏度的关系。对实验数据使用 K-D 模型进行拟合,发现实验数据比较符合 K-D 模型,拟合得到 $\phi_m = 0.55$ 。从图 4 中可看出,当浆料的固相含量小于 20% 时,浆料的黏度随固相体积分数的变化较小,之后随着固相含量的增加而上升,超过 35% 后浆料的黏度显著上升。因此,对于该体系而言,超过 40% 后要进一步提高浆料的固相含量较为困难。考虑到浆料黏度过大会对浆料的制备和成形时的涂布带来许多困难,为了保证浆料制备和涂布的工艺性,因此确定 40% 为该体系的最大固含量。

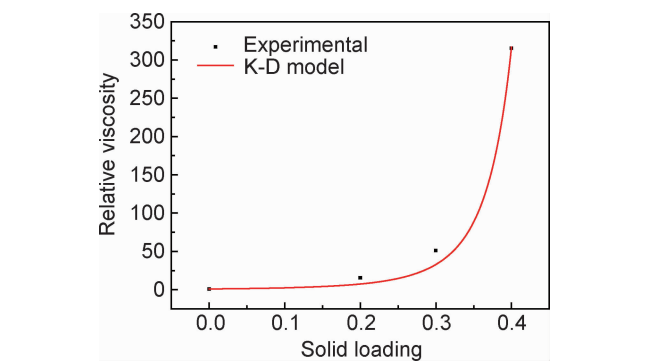


图 4 剪切速率 30 s^{-1} , 油酸含量 1% 时固相含量与高岭土浆料黏度的关系
Fig. 4 Relationship between solid loading and the viscosity of kaolin slurry with 1% OA under shear rate of 30 s^{-1}

2.2 增塑剂对陶瓷浆料流变性能的影响

光固化成形使用的浆料不仅需要具有足够好的流变性能,还应具有固化性能好,成形应力小等特性。光固化成形过程中,树脂固化会产生一定的收缩,随着叠层的进行,固化收缩会引起应力积累而造成零件的翘曲变形^[20]。对于光固化成形的陶瓷素坯而言,成形应力积累不仅会造成翘曲变形,更会在排胶过程中使坯体出现裂纹,导致最终陶瓷件的性能下降甚至报废。将增塑剂加入塑料或树脂中可以改善其可塑性和柔韧性。将增塑剂引入陶瓷浆料中能够增加树脂固化后的柔韧性,降低固化应力^[10],保证成形和排胶的顺利进行。

PEG-300 是一种无毒且价格低的聚乙二醇类增塑剂,其在常温下为液态,容易与光敏树脂进行混合。

有专利^[21]指出引入聚乙二醇类增塑剂可调节浆料的流变性能,同时具有降低黏度和减小固化应力的作用,因此本实验中采用 PEG-300 作为增塑剂。

图 5 为增塑剂加入量与 40% 煤系高岭土浆料黏度的关系。随着 PEG-300 加入量的提高,浆料的黏度逐渐减小,浆料流动性变好,而剪切变稀特性保持不变,说明加入 PEG-300 后的浆料仍为假塑性流体^[22]。加入增塑剂后浆料黏度变小的原因有如下两点。一方面是 PEG-300 本身黏度较小,加入光敏树脂中起到稀释作用,降低了光敏预混液的黏度,随着 PEG-300 加入量的增加,预混液的黏度减小,使得制备得到的浆料黏度也随之减小。另一方面,PEG-300 可以作为一种非离子表面活性剂^[23],可以包覆在粉体表面形成吸附层,增强了空间位阻作用,促进了粉体的进一步分散。加入了增塑剂的浆料具有更好的流变性能,更有利于浆料的涂布。尽管增塑剂的加入对陶瓷浆料黏度的降低有利,但增塑剂不是光敏活性物质,无法参与光固化反应,造成陶瓷浆料反应活性下降,且在光敏树脂固化之后增塑剂分子仍以液相分散在光敏树脂交联形成的三维网络之中,过多的加入会造成陶瓷素坯强度下降。加入质量分数为 20% 的 PEG-300 后,浆料在剪切速率 30 s^{-1} 下的黏度降至 $19.77\text{ Pa}\cdot\text{s}$,已经能够较好地满足浆料涂布的需求,且经过光固化成形后素坯的强度满足成形后取件、清洗的要求,因此确定 20% (质量分数) 为本实验最优添加量。

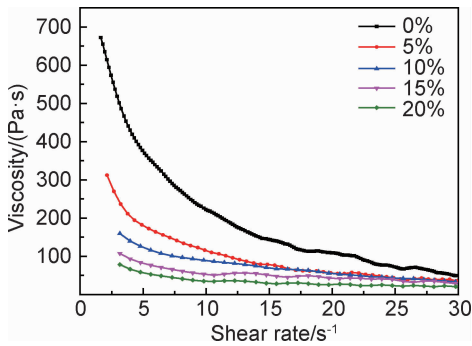


图 5 PEG-300 加入量与 40% 高岭土浆料黏度的关系
Fig. 5 Relationship between PEG-300 addition and viscosity of 40% kaolin slurry

采用流变性能优化的 40% 浆料进行光固化成形,由于增塑剂的加入,减小了固化收缩产生的应力,在成形过程中无明显翘曲,烧结后的陶瓷件也未出现裂纹。图 6 为 1550 ℃ 烧结后的高岭土陶瓷表面微观形貌,表面比较致密,无明显气孔。光固化成形的复杂形状素坯及其烧结件如图 7 所示。40% 浆料成形的素坯烧结后各向收缩均匀,收缩率为 $(20.57\pm1.02)\%$,表观密度测得为 $(2.59\pm0.13)\text{ g/cm}^3$ 。

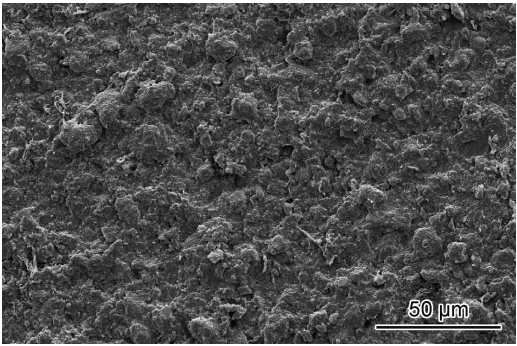


图 6 烧结后的高岭土陶瓷表面微观形貌
Fig. 6 Surface morphology of sintered kaolin ceramics

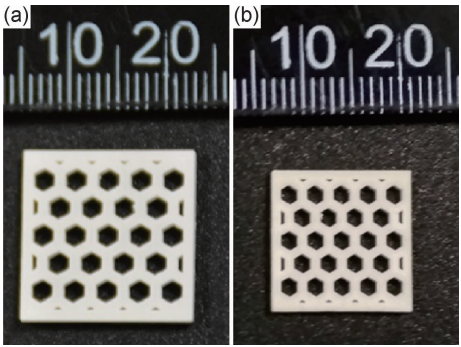


图 7 光固化成形的复杂形状高岭土陶瓷 (a)素坯;(b)烧结后
Fig. 7 Kaolin ceramics with complex shape fabricated by stereolithography (a)green part;(b)sintered part

3 结论

(1) 基于光敏树脂制备了高岭土浆料,采用油酸作为分散剂,得到的浆料均表现出剪切变稀的特性。当油酸质量分数为粉体的 1% 时,浆料的黏度最小,在此条件下 40% 高岭土浆料的黏度为 $49.56\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

(2) 采用 PEG-300 作为增塑剂,浆料的黏度随着 PEG-300 的加入量的增加而降低。当 PEG-300 质量分数为光敏树脂的 20% 时,40% 高岭土浆料的黏度下降为 $19.77\text{ Pa}\cdot\text{s}$,可满足光固化成形浆料涂布的要求。

(3) 基于优化的 40% 高岭土浆料进行光固化成形,成功制备了复杂形状的素坯,经 1550 ℃ 烧结后得到表观密度为 $(2.59\pm0.13)\text{ g/cm}^3$ 的陶瓷件。

参考文献

[1] 王章. 煤系高岭土制备多孔莫来石工艺、组织和性能的研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2017.
WANG Z. Study on preparation methods, microstructure and properties of porous mullite from coal-series kaolin[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology,2017.

- [2] 张帅,刘钦甫,程宏飞,等.我国煤系高岭土的研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2012(3):4-6.
ZHANG S,LIU Q F,CHENG H F,et al. Research progress of coal-bearing kaolinite in China[J]. China Non-Metallic Minerals Industry,2012(3):4-6.
- [3] 赵光岩,饶平根,吕明.莫来石及多孔莫来石的研究和应用[J].中国陶瓷,2006,42(9):13-17.
ZHAO G Y,RAO P G,LU M. Research and application of mullite and porous mullite[J]. China Ceramics,2006,42(9):13-17.
- [4] DENG X, WANG J, LIU J. Preparation and characterization of porous mullite ceramics *via* foam-gelcasting[J]. Ceramics International,2015,41(7):9009-9017.
- [5] XU G G,MA Y H,CUI H Z,et al. Preparation of porous mullite-corundum ceramics with controlled pore size using bioactive yeast as pore-forming agent[J]. Materials Letters,2014,116:349-352.
- [6] 陈敬炎,吴甲民,陈安南,等.基于激光选区烧结的煤系高岭土多孔陶瓷的制备及其性能[J].材料工程,2018,46(7):36-43.
CHEN J Y,WU J M,CHEN A N, et al. Preparation and properties of porous coal-series kaolin ceramics by selective laser sintering[J]. Journal of Materials Engineering,2018,46(7):36-43.
- [7] ZOCCA A,COLOMBO P,GOMES C M,et al. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities[J]. Journal of the American Ceramic Society,2015,98(7):1983-2001.
- [8] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Freeform fabrication of ceramics *via* stereolithography[J]. Journal of the American Ceramic Society,1996,79(10):2601-2608.
- [9] LI K,ZHAO Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension[J]. Ceramics International,2017,43(6):4761-4767.
- [10] XING Z,LIU W,CHEN Y,et al. Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing[J]. Ceramics International,2018,44(16):19939-19944.
- [11] CHARTIER T,DUPAS C,GEFFROY P M,et al. Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography[J]. Journal of the European Ceramic Society,2017,37(15):4431-4436.
- [12] HALLORAN J W,GRIFFITH M,CHU T M. Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals: US Patent 6117612[P]. 2000-09-12.
- [13] HINCZEWSKI C,CORBEL S,CHARTIER T. Ceramic suspensions suitable for stereolithography[J]. Journal of the European Ceramic Society,1998,18(6):583-590.
- [14] BAE C J, HALLORAN J W. A segregation model study of suspension-based additive manufacturing[J]. Journal of the European Ceramic Society,2018,38(15):5160-5166.
- [15] 刘宣勇,苏文强,钱端芬,等.陶瓷粉料在液体介质中分散的稳定机制[J].陶瓷工程,1999,33(1):52-56.
LIU X Y,SU W Q,QIAN D F,et al. Stability mechanism of ceramic powder dispersion in liquid medium[J]. Ceramics Engineering,1999,33(1):52-56.
- [16] FRANKS G V, TALLON C, STUDART A R, et al. Colloidal processing: enabling complex shaped ceramics with unique multiscale structures[J]. Journal of the American Ceramic Society,2017,100(2):458-490.
- [17] ADAKE C V,BHARGAVA P,GANDHI P. Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography[J]. Ceramics International,2015,41(4):5301-5308.
- [18] TOMECKOVA V, HALLORAN J W. Flow behavior of polymerizable ceramic suspensions as function of ceramic volume fraction and temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society,2011,31(14):2535-2542.
- [19] KRIEGER I M,DOUGHERTY T J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. Transactions of the Society of Rheology,1959,3(1):137-152.
- [20] BAE C J, HALLORAN J W. Influence of residual monomer on cracking in ceramics fabricated by stereolithography [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology,2011,8(6):1289-1295.
- [21] QUADIR T, MIRLE S K, HALLOCK J S. Three dimensional sintered inorganic structures using photopolymerization: US Patent 5496682[P]. 1996-03-05.
- [22] BERG J C. An introduction to interfaces & colloids: the bridge to nanoscience[M]. Hackensack, NJ: World Scientific,2010.
- [23] 陈庆春,邓慧宇,马燕明.聚乙二醇在新材料制备中的作用及其机理[J].日用化学工业,2002,32(5):35-37.
CHEN Q C,DENG H Y,MA Y M. Discussion on the effect and mechanism of PEG in the preparation of new materials[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics,2002,32(5):35-37.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51605177);中央高校基本科研业务费专项资金(2018KFYYXJ030)

收稿日期:2018-11-25;**修订日期:**2019-11-12

通讯作者:吴甲民(1984—),男,副教授,博士,研究方向为陶瓷增材制造技术及其应用,联系地址:湖北省武汉市洪山区珞喻路1037号华中科技大学东八楼附楼快速制造中心202室(430074),E-mail:jiaminwu@hust.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)