

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 6 月 8 日 (08.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/092013 A1

- (51) 国际专利分类号:
C04B 35/10 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/185 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/096354
- (22) 国际申请日: 2015 年 12 月 3 日 (03.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。
- (72) 发明人: 伍尚华 (WU, Shanghua); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 伍海东 (WU, Haidong); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 刘伟 (LIU, Wei); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 周茂鹏 (ZHOU, Maopeng); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 吴子薇 (WU, Ziwei); 中国

广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 程利霞 (CHENG, Lixia); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 陈仕晰 (CHEN, Shixi); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市精英专利事务所 (SHENZHEN TALENT PATENT SERVICE); 中国广东省深圳市福田区深南中路 6009 号绿景广场 B 栋 20 层 B, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DENTIFORM SHAPED CERAMICS

(54) 发明名称: 一种齿状异形陶瓷的制备方法

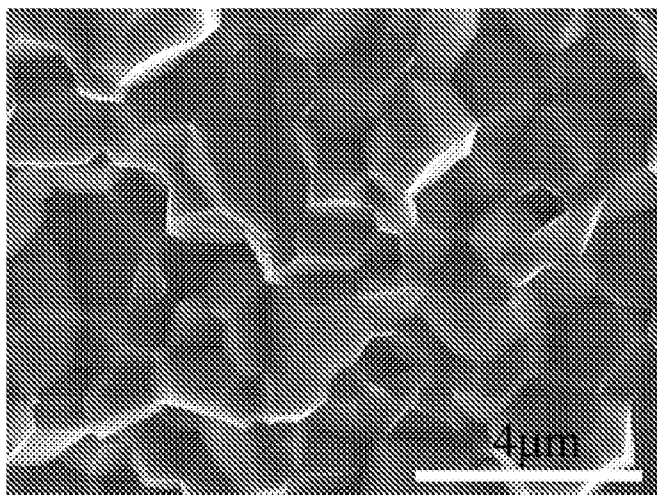


图 5

(57) Abstract: Provided is a method for preparing dentiform shaped ceramics, comprising: step 1) slurry preparation: weighing the following components in mass percentage and mixing the components well to obtain a slurry: 20-75% of ceramic powder, 10-70% of a pre-mixed solution, 0.1-5% of a photoinitiator, 0.1-5% of a dispersing agent and 0.1-5% of a surfactant, the pre-mixed solution being composed of an organic solute and a solvent, the mass of the solvent being 20-85% of the mass of the pre-mixed solution, and the organic solute being at least one of acrylamide, dimethyl acrylate, methacrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate and N,N'-methylenebisacrylamide; and step 2) forming: placing the slurry into a stereo lithography apparatus and delineating a blank according to the designed ceramic shape by a stereo lithography apparatus method, then subjecting the blank to processing successively in a drying step, a degreasing step and a sintering step to prepare the dentiform shaped ceramics.

(57) 摘要: 一种齿状异形陶瓷的制备方法。该制备方法包括: 步骤 1) 制备浆料: 按质量百分比称取各组分并混合均匀, 20-75% 的陶瓷粉体, 10-70% 的预混液, 0.1-5% 的光引发剂, 0.1-5% 的分散剂, 0.1-5% 的表面改性

剂, 得到浆料; 预混液由有机溶质与溶剂组成, 溶剂的质量为预混液的质量的 20-85%; 有机溶质为丙烯酰胺、二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和 N,N'-亚甲基双丙烯酸胺中的至少一种; 步骤 2) 成型: 将浆料置于光固化成型设备中, 通过光固化成型法按所设计的陶瓷形状绘制出坯体; 然后, 坯体依次经过干燥步骤、脱脂步骤和烧结步骤的加工, 制得齿状异形陶瓷。



(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

发明名称：一种齿状异形陶瓷的制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及陶瓷制备技术领域，尤其涉及一种齿状异形陶瓷的制备方法。

[3] 背景技术

[4] 多齿氧化物陶瓷部件在机械、化工和汽车等领域均有着广泛的应用，例如氧化锆或氧化铝陶瓷齿轮和陶瓷螺旋等。目前制造这种多齿氧化物陶瓷部件的成型方法包括冷等静压成型、干压成型、注浆成型和热压铸成型等方法。干压成型的方法虽然效率较高，但成型产品存在密度差异、显微结构不均匀的问题，同时不易成型复杂形状和异形产品；冷等静压成型方法可得到高密度和高均匀性的成型坯体，但仍难以成型形状复杂的陶瓷零部件，且成型效率低和手工操作多。注浆成型虽可成型异形产品，达到近净尺寸，但成型坯体易产生密度不均和成分偏析，以及成型尺寸精度低和产品可靠性下降等问题，此外该成型方法需手工操作，坯体干燥效率低。热压铸成型的最大问题是生产周期长，效率低下，排除石蜡等有机粘结剂需要几十小时甚至上百小时，且在排蜡过程中陶瓷容易产生气孔和开裂等缺陷。

[5] 鉴于上述的状况，尽快研究和推广快速无模成型技术对我国较落后的陶瓷工业来说势在必行。3D打印技术即光固化成型技术（Stereo lithography Appearance，缩写SLA），其原理如图1所示，通过计算机控制特定波长与强度的激光束在x-y面进行扫描，使之由点到线，由线到面顺序凝固，使陶瓷浆料选择性固化，完成一个层面的绘图作业，然后升降台在垂直方向移动一个层片的高度，再固化另一个层面，如此层层叠加构成一个陶瓷坯体。

[6] 发明内容

[7] 本发明针对以现有技术制备齿状异形陶瓷存在坯体不均匀，烧结后产品尺寸精度差，齿形不好等问题，提供一种坯体均匀度好，陶瓷产品的尺寸精度高的齿状异形陶瓷的制备方法。

[8] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案。

- [9] 齿状异形陶瓷的制备方法，包括以下步骤：
- [10] S1制备浆料：按以下质量百分比称取各组分并混合均匀，20-75%的陶瓷粉体，10-70%的预混液，0.1-5%的光引发剂，0.1-5%的分散剂，0.1-5%的表面改性剂，得到浆料。
- [11] 所述预混液由有机溶质与溶剂组成，所述溶剂的质量为预混液的质量的20-85%；所述有机溶质为丙烯酰胺、二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-羟基乙酯和N-N'亚甲基双丙烯酰胺中的至少一种。
- [12] 优选的，溶剂为去离子水、甘油、无水乙醇和丙酮中的至少一种。
- [13] 优选的，所述陶瓷粉体为氧化锆粉末、氧化铝粉末和莫来石粉末中的至少一种。更优选的，所述陶瓷粉体的粒径为0.1-5 μ m；所述陶瓷粉体具有双峰分布结构（即陶瓷粉体粒径分布较宽）或者由两种粒径的粉体复配而得。
- [14] 优选的，所述分散剂为六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵和PVP（聚乙烯吡咯烷酮）中的至少一种。
- [15] 优选的，所用光引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、2,4,6-三甲基苯甲酰基、二苯基氧化膦或2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。
- [16] 优选的，所述表面活性剂为硬脂酸或偶联剂。
- [17] 优选的，所述制备浆料步骤中：首先将陶瓷粉体和部分分散剂与乙醇混合均匀，形成陶瓷粉体分散液，备用；将有机溶质与溶剂混合均匀，形成预混液，然后向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨3-24h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料20-120min以除去气泡，再向初浆料中加入光引发剂并混合均匀，制得浆料。
- [18] 更优选的，以上所述球磨中所用的球磨介质为氧化铝或者氧化锆，球磨介质形状为球状或柱状，球磨介质直径为3mm或5mm或10mm，料球比为2:1或3:1或6:1。
- [19] S2成型：将浆料置于光固化成型设备中，通过光固化成型法按所设计的陶瓷形状绘制出坯体。
- [20] 优选的，光固化成型设备的扫描速度为800-3500mm/s，扫描方式为XYSTA，扫描间距为0.2-0.7mm。更优选的，光固化成型法中所用的光的波长 λ 为355nm。

- [21] 然后，坯体依次经过干燥步骤、脱脂步骤和烧结步骤的加工，制得齿状异形陶瓷。
- [22] 优选的，所述干燥步骤是：将坯体置于液态干燥剂中干燥5-36h或坯体用微波干燥5-36h；干燥温度为25-60°C。
- [23] 当坯体采用液态干燥剂进行液态干燥时，优选的液态干燥剂为聚乙烯醇、聚丙烯酸或聚丙烯酰胺。更优选的，坯体经液态干燥处理后，用清洗液将坯体表面的液态干燥剂清洗干净；具体可以是将所述坯体置于乙醇中，用超声波清洗。
- [24] 优选的，所述脱脂步骤是：先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂处理，再对坯体进行空气脱脂处理。
- [25] 采用真空排胶或气氛保护排胶可降低坯体中有机物的裂解速率，从而减少坯体出现开裂、起泡等缺陷。通过空气排胶可除去坯体中因真空排胶或气氛保护排胶而残留的碳。
- [26] 更优选的，所述真空脱脂或气氛保护脱脂的条件是：将坯体置于负压的排胶炉内或惰性气体/ N_2 保护的排胶炉内，以0.1-5°C/min的速率升温至300-1000°C并保温2-6h，且升温过程中每隔50-150°C保温0-60min；接着，坯体在负压的排胶炉内或惰性气体/ N_2 保护的排胶炉内冷却至室温。进一步优选的，所述负压的排胶炉是指排胶炉内的真空度大于或等于0.09MPa。
- [27] 更优选的，所述空气脱脂的条件是：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以5-8°C/min的速率升温至300-1000°C并保温2-3h；然后坯体随炉冷却至室温。
- [28] 优选的，所述烧结步骤的条件是：将坯体置于烧结炉中，以10-15°C/min的速率升温至1350-1550°C并保温1-4h，然后随炉冷却，制得齿状异形陶瓷。
- [29] 更优选的，所述烧结炉为硅钼棒发热体的烧结炉或石墨电极烧结炉。
- [30] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：本发明通过优化浆料的组分及配比，使浆料适用于光固化成型法绘制齿状陶瓷坯体，不仅成型效率高，还可使坯体中陶瓷颗粒分散均匀，坯体的形状尺寸精度高；再通过控制脱脂及烧结步骤中的工艺参数，使制造过程中坯体不变形、不开裂，烧结致密性更高，齿状陶瓷产品的结构更均匀，精度更高，表面光洁度更好，齿状陶瓷产品的厚度可大于8mm，从而提高陶瓷产品的可靠性。本发明采用真空/气氛保护脱脂与空气脱脂相

结合的二步脱脂法，不仅可显著提高脱脂效率，使脱脂时间由现有方法的48-60h以上缩短至8-20h；还可减少坯体因一步脱脂升温速率过快或坯体中的有机物裂解速率过快而导致的变形、开裂、起泡等缺陷问题，而真空/气氛保护脱脂后结合空气排胶，则可排出坯体中因真空/气氛保护脱脂而残留的碳。

[31] 附图说明

[32] 图1为光固化成型设备的工作原理示意图；

[33] 图2为各实施例中齿状陶瓷产品的目标结构的俯视图；

[34] 图3为各实施例中齿状陶瓷产品的目标结构的剖面图；

[35] 图4为实施例2制备的齿状陶瓷产品的成品图；

[36] 图5为实施例2制备的齿状陶瓷产品的SEM图。

[37] 具体实施方式

[38] 为了更充分的理解本发明的技术内容，下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步介绍和说明。

[39] 以下实施例中，在制作齿状陶瓷产品前，尤其是通过光固化成型法将浆料制成坯体前，根据现有技术制作出用于光固化成型设备的符合目标结构的快速成型数据，并将快速成型数据文件导入光固化成型设备的控制程序中，待用。具体是：采用软件UG进行三维实体建模，得到齿状陶瓷的模型；将该模型导入快速成型辅助软件Magics中生成支撑并进行切片处理，然后输出快速成型数据文件，并将快速成型数据文件导入光固化成型设备的控制程序中。以下实施例制备的齿状异形陶瓷产品的目标结构是一个齿轮状的陶瓷部件，陶瓷部件的最大直径是20mm（图3中A所示），厚度是8mm（图3中H所示），轮缘上均匀分布有20个齿，如图2和图3所示。在其它实施方案中，可根据实际的齿状陶瓷产品的结构制作相应的快速成型数据，齿状陶瓷产品的结构不限于下述实施例所示的结构。

[40] 实施例1

[41] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[42] （1）制备浆料

[43] 制预混液：分别称取650g去离子水和100g甘油作为溶剂；分别称取234.3g丙烯

酰胺和15.6g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到1000g微黄色透明预混液。

[44] 取用上述预混液，并分别称取3g聚丙烯酸铵、1000g α -氧化铝（陶瓷粉体，具有双峰分布结构； $0.1\mu\text{m}\leq\text{粒径}\leq 0.5\mu\text{m}$ ，纯度为99.99%）、1g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173）、12g硬脂酸（表面改性剂）。

[45] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨6h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化铝，球磨介质形状为球状，球磨介质直径大小为3mm，料球比为2:1。

[46] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨12h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料60min以除去气泡，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[47] （2）成型

[48] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制出坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为2000mm/s，扫描间距为0.5mm，扫描方式为XYSTA。然后取出坯体并将坯体表面未固化的浆料清洗干净。

[49] （3）干燥

[50] 将坯体置于分子量为400的聚乙二醇中干燥36h，干燥温度为25°C，然后将坯体置于无水乙醇中进行超声波清洗以除去坯体表面的液态干燥剂，随后，将坯体置于烘箱中烘干。

[51] （4）脱脂

[52] 先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂：将坯体置于真空度 $\geq 0.09\text{MPa}$ 的排胶炉内，以2°C/min的速率升温至600°C并保温2h，且升温过程中每隔100°C保温20min；保持排胶炉的真空度，坯体随排胶炉冷却至室温。

[53] 再对坯体进行空气脱脂：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以3°C/min的速率升温至600°C并保温2h；然后再以15°C/min的速率升温至1000°C并保温30min，接着坯体随炉冷却至室温。

[54] （5）烧结

[55] 将坯体置于空气气氛的烧结炉（硅钼棒发热体的烧结炉）中，以15°C/min的速率升温至1350°C并保温1h，制得齿状异形陶瓷。

[56] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为3.80g/cm³，维氏硬度为15.6GPa。本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，形变量小，可忽略不计，其轮缘上的齿的形状均完好无缺，成品的形状和尺寸精度高。

[57] 实施例2

[58] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[59] （1）制备浆料

[60] 制预混液：分别称取760g去离子水和140g甘油作为溶剂；分别称取290g丙烯酰胺和10g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到1200g微黄色透明预混液。

[61] 取用上述预混液，并分别称取14.4gPVP、1800g α -氧化铝（陶瓷粉体，具有双峰分布结构；0.1 μ m≤粒径≤0.5 μ m，纯度为99.99%）、12g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173），18g硬脂酸（表面改性剂）。

[62] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨3h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化锆，球磨介质形状为柱状，球磨介质直径大小为5mm，料球比为6:1。

[63] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨24h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料60min以除去气泡，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[64] （2）成型

[65] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制出坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为1000mm/s，扫描间距为0.3mm，扫描方式为XYSTA。然后取出坯体并将坯体表面未固化的浆料清洗干净。

[66] （3）干燥

[67] 将坯体置于微波干燥箱中干燥5h，干燥温度为60°C，随后再将坯体置于烘箱中

烘干。

[68] (4) 脱脂

[69] 先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂：将坯体置于真空度 $\geq 0.09\text{MPa}$ 的排胶炉内，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C 并保温2h，且升温过程中每隔 100°C 保温30min；保持排胶炉的真空度，坯体随排胶炉冷却至室温。

[70] 再对坯体进行空气脱脂：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C 并保温3h；然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1100°C 并保温30min，接着坯体随炉冷却至室温。

[71] (5) 烧结

[72] 将坯体置于空气气氛的烧结炉（石墨电极烧结炉）中，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1550°C 并保温3h，制得齿状异形陶瓷。

[73] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为 $3.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，维氏硬度为21GPa。本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构如图4所示，齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，形变量小，可忽略不计，其轮缘上的齿的形状均完好无缺，成品的形状和尺寸精度高。本实施例制备的齿状异形陶瓷的显微结构如图5（SEM图）所示，由图5可见本实施例制备的齿状异形陶瓷的显微结构均匀致密，平均晶粒尺寸约为 $1.5\mu\text{m}$ ，几乎没有气孔和杂质，该齿状异形陶瓷具有高强度和高硬度。

[74] 实施例3

[75] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤与实施例1的基本一致，不同之处在于成型步骤中光固化成型设备所设置的参数不同，具体如下：设置光固化成型设备的扫描速度为 $800\text{mm}/\text{s}$ ，扫描间距为 0.2mm ，扫描方式为XYSTA。

[76] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为 $3.91\text{g}/\text{cm}^3$ ，维氏硬度为17.7GPa。本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，形变量小，可忽略不计，其轮缘上的齿的形状均完好无缺，成品的形状和尺寸精度高。

[77] 实施例4

[78] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤与实施例1的基本一致，不同之处在于成型步骤中光固化成型设备所设置的参数不同，具体如下：设置光固化成型设备的扫描速度为3500mm/s，扫描间距为0.7mm，扫描方式为XY STA。

[79] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为3.85g/cm³，维氏硬度为17.1GPa。本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，形变量小，可忽略不计，其轮缘上的齿的形状均完好无缺，成品的形状和尺寸精度高。

[80] 实施例5

[81] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤与实施例1的基本一致，不同之处在于成型步骤中光固化成型设备所设置的参数不同，具体如下：设置光固化成型设备的扫描速度为2500mm/s，扫描间距为0.4mm，扫描方式为XY STA。

[82] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为3.92g/cm³，维氏硬度为17.9GPa。本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，形变量小，可忽略不计，其轮缘上的齿的形状均完好无缺，成品的形状和尺寸精度高。

[83] 实施例6

[84] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[85] (1) 制备浆料

[86] 制预混液：分别称取520g去离子水和80g甘油作为溶剂；分别称取180g丙烯酰胺和20g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到800g微黄色透明预混液。

[87] 取用上述预混液，并分别称取8g聚丙烯酸铵、1000g α -氧化铝（陶瓷粉体，具有双峰分布结构； $0.1\mu\text{m} \leq \text{粒径} \leq 0.5\mu\text{m}$ ，纯度为99.99%）、1g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173）、10g硬脂酸（表面改性剂）。

[88] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨6h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化铝，球磨介质形状为

球状，球磨介质直径大小为3mm，料球比为2:1。

[89] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨12h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料60min以除去气泡，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[90] (2) 成型

[91] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制出坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为500mm/s，扫描间距为0.5mm，扫描方式为XYSTA。然后取出坯体并将坯体表面未固化的浆料清洗干净。

[92] (3) 干燥

[93] 将坯体置于分子量为400的聚乙二醇中干燥12h，干燥温度为40°C，然后将坯体置于无水乙醇中进行超声波清洗以除去坯体表面的液态干燥剂，随后，将坯体置于烘箱中烘干。

[94] (4) 脱脂

[95] 先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂：将坯体置于真空度 $\geq 0.09\text{MPa}$ 的排胶炉内，以2°C/min的速率升温至600°C并保温1h，且升温过程中每隔120°C保温20min；保持排胶炉的真空度，坯体随排胶炉冷却至室温。

[96] 再对坯体进行空气脱脂：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以5°C/min的速率升温至600°C并保温3h；然后再以15°C/min的速率升温至1000°C并保温30min，接着坯体随炉冷却至室温。

[97] (5) 烧结

[98] 将坯体置于空气气氛的烧结炉（石墨电极烧结炉）中，以15°C/min的速率升温至1400°C并保温1h，制得齿状异形陶瓷。

[99] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为3.78g/cm³，维氏硬度为15.5GPa。

[100] 本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，达到较高密度和硬度。但是由于光固化成型时的扫描速度过小，在固化过程中，粉体颗粒对激光有很大的散射，导致样品表面高低起伏严重，精度过低，无法制备出高精度的齿状异形件。

[101] 实施例7

[102] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[103] (1) 制备浆料

[104] 制预混液：分别称取600g去离子水和80g甘油作为溶剂；分别称取750g丙烯酰胺和50g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到800g微黄色透明预混液。

[105] 取用上述预混液，并分别称取4.8g聚丙烯酸铵、800g α -氧化铝（陶瓷粉体，具有双峰分布结构； $0.1\mu\text{m}\leq\text{粒径}\leq 0.5\mu\text{m}$ ，纯度为99.99%）、1g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173）、15g硬脂酸（表面改性剂）。

[106] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨6h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化铝，球磨介质形状为球状，球磨介质直径大小为3mm，料球比为2:1。

[107] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨16h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料40min以除去气泡，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[108] (2) 成型

[109] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为4000mm/s，扫描间距为0.5mm，扫描方式为XYSTA。

[110] 由于本实施例中的扫描速度太大，浆料表面曝光量较小，浆料在固化成型中比较困难，无法打印出高精度的齿状异形件。

[111] 实施例8

[112] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[113] (1) 制备浆料

[114] 制预混液：分别称取360g去离子水和90g甘油作为溶剂；分别称取140g丙烯酰胺和10g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到600g微黄色透明预混液。

[115] 取用上述预混液，并分别称取15g聚丙烯酸钠、1000g α -氧化铝（陶瓷粉体，具

有双峰分布结构； $0.1\mu\text{m}\leq\text{粒径}\leq 0.5\mu\text{m}$ ，纯度为99.99%）、1g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173）、12g硬脂酸（表面改性剂）。

[116] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨6h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化铝，球磨介质形状为球状，球磨介质直径大小为3mm，料球比为2:1。

[117] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨12h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料60min以除去气泡，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[118] （2）成型

[119] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为1500mm/s，扫描间距为1.0mm，扫描方式为XYSTA。

[120] 在本实施例中，由于扫描间距较大，而浆料的固化宽度小于扫描间距，导致相邻两条固化线无法桥接，无法打印出胚体。

[121] 实施例9

[122] 本实施例提供一种齿状异形陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

[123] （1）制备浆料

[124] 制预混液：分别称取520g去离子水和80g甘油作为溶剂；分别称取180g丙烯酰胺和20g N-N'亚甲基双丙烯酰胺作为有机溶质。将有机溶质与溶剂混合均匀，使有机溶质全部溶解，得到800g微黄色透明预混液。

[125] 取用上述预混液，并分别称取8g聚丙烯酸铵、1000g α -氧化铝（陶瓷粉体，具有双峰分布结构； $0.1\mu\text{m}\leq\text{粒径}\leq 0.5\mu\text{m}$ ，纯度为99.99%）、1g 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（光引发剂1173）、15g油酸（偶联剂，表面改性剂）。

[126] 先制陶瓷粉体分散液：将陶瓷粉体、乙醇、部分分散剂置于行星球磨机中球磨6h，形成陶瓷粉体分散液。球磨中所用的球磨介质为氧化铝，球磨介质形状为球状，球磨介质直径大小为3mm，料球比为2:1。

[127] 再制浆料：向预混液中加入陶瓷粉体分散液、剩余的分散剂及表面改性剂，球磨12h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料60min以除去气泡

，最后向初浆料中加入光引发剂并搅拌均匀，制得浆料。

[128] (2) 成型

[129] 将浆料置于光固化成型设备中，经光固化成型设备由光固化成型法（波长为355nm）按所设计的陶瓷形状绘制出坯体。其中，设置光固化成型设备的扫描速度为1500mm/s，扫描间距为0.1mm，扫描方式为XYSTA。然后取出坯体并将坯体表面未固化的浆料清洗干净。

[130] (3) 干燥

[131] 将坯体置于分子量为400的聚乙二醇中干燥12h，干燥温度为40°C，然后将坯体置于无水乙醇中进行超声波清洗以除去坯体表面的液态干燥剂，随后，将坯体置于烘箱中烘干。

[132] (4) 脱脂

[133] 先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂：将坯体置于真空度 $\geq 0.09\text{MPa}$ 的排胶炉内，以2°C/min的速率升温至600°C并保温1h，且升温过程中每隔120°C保温20min；保持排胶炉的真空度，坯体随排胶炉冷却至室温。

[134] 再对坯体进行空气脱脂：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以3°C/min的速率升温至650°C并保温3h；然后再以10°C/min的速率升温至1000°C并保温30min，接着坯体随炉冷却至室温。

[135] (5) 烧结

[136] 将坯体置于空气气氛的烧结炉中，以15°C/min的速率升温至1500°C并保温1h，制得齿状异形陶瓷。

[137] 本实施例所制备的齿状异形陶瓷的密度为3.80g/cm³，维氏硬度为15.0GPa，本实施例制备的齿状异形陶瓷的结构和尺寸与目标结构基本一致，收缩小，达到较高密度和硬度。但是由于本实验过程中，扫描间距太小，在固化过程中，相邻固化线重叠部分固化厚度大于单层固化厚度，导致样品表面不平整，高低起伏严重，无法制造出高精度齿状陶瓷。

[138] 在其它实施方案中，组成预混液的有机溶质还可以是丙烯酰胺、二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-羟基乙酯和N-N'亚甲基双丙烯酰胺中的至少一种。组成预混液的溶剂还可以是去离子水、甘油、无水乙醇、丙酮中的至少

一种。

- [139] 在其它实施方案中，陶瓷粉体还可以是氧化锆粉末、氧化铝粉末和莫来石粉末中的至少一种；陶瓷粉体的粒径还可以在0.1-5 μm 的范围内，陶瓷粉体除了是具有双峰分布结构（即陶瓷粉体粒径分布较宽）的粉体，还可以是由两种粒径的粉体复配而得。
- [140] 在其它实施方案中，分散剂还可以是六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵和PVP中的至少一种；光引发剂还可以是过硫酸铵、过硫酸钾、2,4,6-三甲基苯甲酰基、二苯基氧化磷或2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。表面活性剂还可以是其它偶联剂或硬脂酸。
- [141] 以上所述仅以实施例来进一步说明本发明的技术内容，以便于读者更容易理解，但不代表本发明的实施方式仅限于此，任何依本发明所做的技术延伸或再创造，均受本发明的保护。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
S1制备浆料：按以下质量百分比称取各组分并混合均匀，20-75%的陶瓷粉体，10-70%的预混液，0.1-5%的光引发剂，0.1-5%的分散剂，0.1-5%的表面改性剂，得到浆料；
所述预混液由有机溶质与溶剂组成，所述溶剂的质量为预混液的质量的20-85%；所述有机溶质为丙烯酰胺、二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-羟基乙酯和N-N'亚甲基双丙烯酰胺中的至少一种；
S2成型：将浆料置于光固化成型设备中，通过光固化成型法按所设计的陶瓷形状绘制出坯体；
然后，坯体依次经过干燥步骤、脱脂步骤和烧结步骤的加工，制得齿状异形陶瓷。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述成型步骤中，光固化成型设备的扫描速度为800-3500mm/s，扫描方式为XYSTA，扫描间距为0.2-0.7mm。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述干燥步骤是：将坯体置于液态干燥剂中干燥5-36h或坯体用微波干燥5-36h；干燥温度为25-60°C。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述脱脂步骤是：先对坯体进行真空脱脂或气氛保护脱脂处理，再对坯体进行空气脱脂处理。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述真空脱脂或气氛保护脱脂的条件是：将坯体置于负压的排胶炉内或惰性气体/N₂保护的排胶炉内，以0.1-5°C/min的速率升温至300-1000°C并保温2-6h，且升温过程中每隔50-150°C保温0-60min；接着，坯体在负压的排胶炉内或惰性气体/N₂保护的排胶炉内冷却至室温。

- [权利要求 6] 根据权利要求4所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述空气脱脂的条件是：将坯体置于空气气氛的排胶炉中，以5-8°C/min的速率升温至300-1000°C并保温2-3h；然后坯体随炉冷却至室温。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述烧结步骤的条件是：将坯体置于烧结炉中，以10-15°C/min的速率升温至1350-1550°C并保温1-4h，然后随炉冷却，制得齿状异形陶瓷。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述制备浆料步骤中：首先将陶瓷粉体和部分分散剂与乙醇混合均匀，形成陶瓷粉体分散液，备用；
将有机溶质与溶剂混合均匀，形成预混液，然后向预混液中加入陶瓷粉体分散液、表面改性剂及剩余的分散剂，球磨3-24h，得到初浆料；将初浆料置于负压环境下并搅拌初浆料20-120min以除去气泡，再向初浆料中加入光引发剂并混合均匀，制得浆料。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述陶瓷粉体为氧化锆粉末、氧化铝粉末和莫来石粉末中的至少一种。
- [权利要求 10] 根据权利要求1所述一种齿状异形陶瓷的制备方法，其特征在于，所述陶瓷粉体的粒径为0.1-5 μm 。

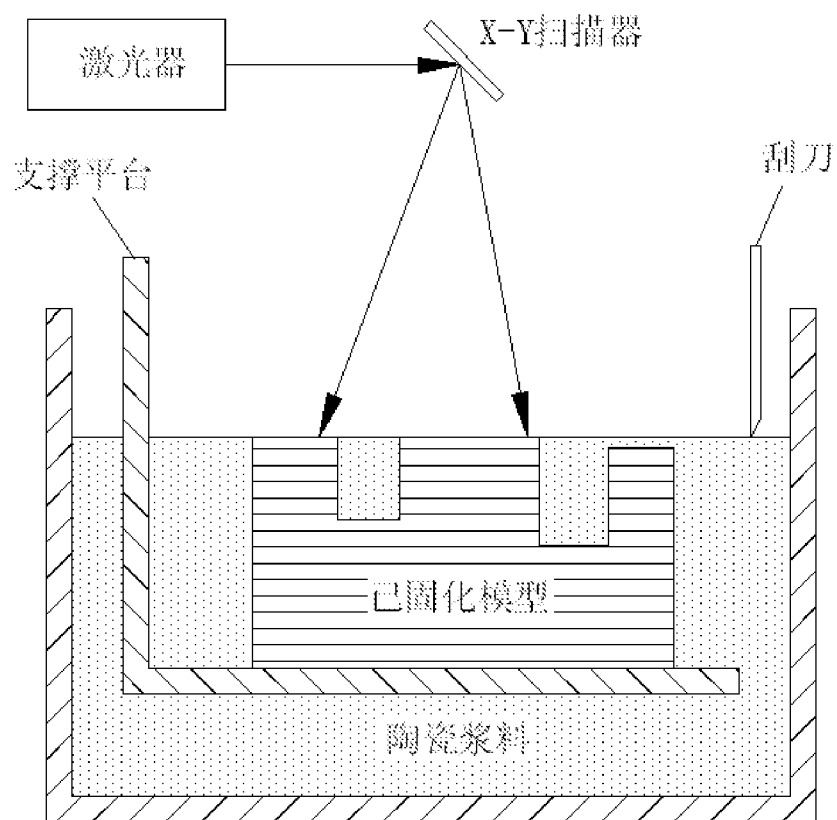


图 1

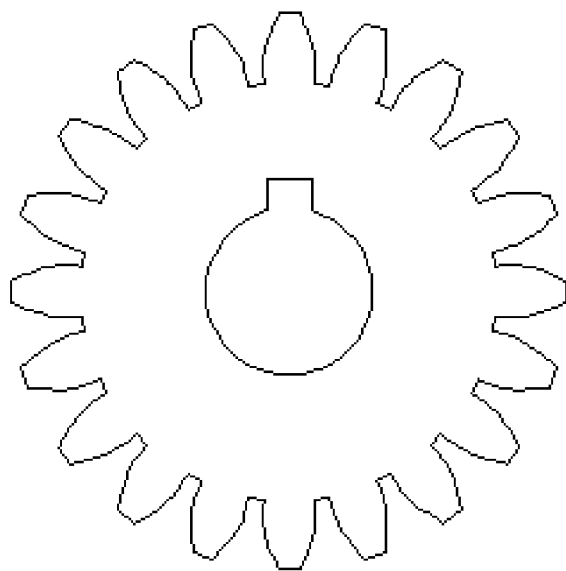


图 2

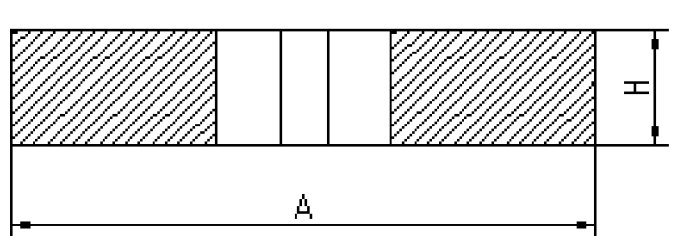


图 3

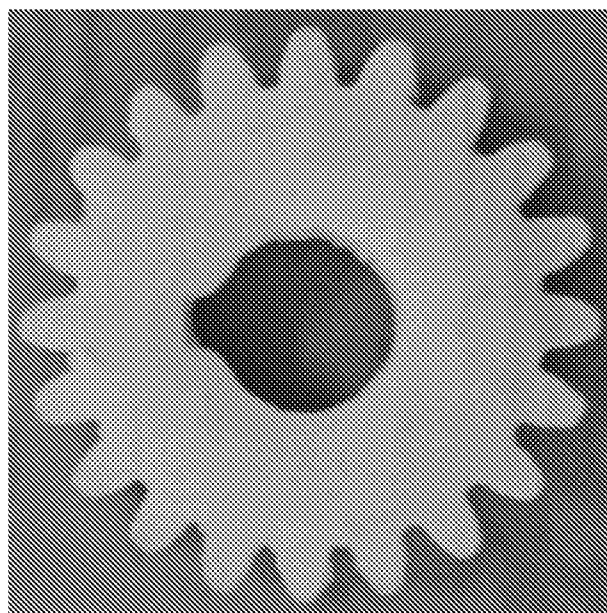


图 4

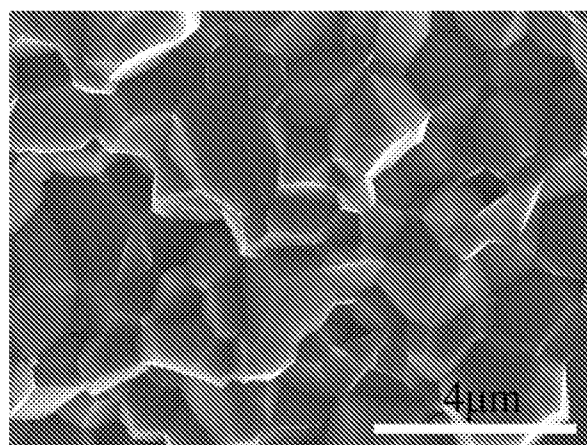


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/096354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/10 (2006.01) i; C04B 35/185 (2006.01) i; C04B 35/48 (2006.01) i; C04B 35/622 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI; VEN: ceramic, photoinitiator, dispersant, modifier, cusp, degrease, dentation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101306950 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 19 November 2008 (19.11.2008) claims 1-8	1-10
Y	CN 104003732 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 27 August 2014 (27.08.2014) claims 1-9	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 August 2016	Date of mailing of the international search report 07 September 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer MI, Chunyan Telephone No. (86-10) 62084687

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/096354

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101306950 A	19 November 2008	CN 101306950 B	05 January 2011
CN 104003732 A	27 August 2014	CN 003732 B	02 December 2015

A. 主题的分类 C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/185(2006.01)i; C04B 35/48(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类											
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN: 陶瓷, 光引发剂, 分散剂, 脱脂, 改性剂, 齿状, ceramic, photoinitiator, dispersant, modifier, cusp, degrease											
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101306950 A (西安交通大学) 2008年 11月 19日 (2008 - 11 - 19) 权利要求1-8</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104003732 A (西安交通大学) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 101306950 A (西安交通大学) 2008年 11月 19日 (2008 - 11 - 19) 权利要求1-8	1-10	Y	CN 104003732 A (西安交通大学) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
Y	CN 101306950 A (西安交通大学) 2008年 11月 19日 (2008 - 11 - 19) 权利要求1-8	1-10									
Y	CN 104003732 A (西安交通大学) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9	1-10									
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。											
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件											
国际检索实际完成的日期 2016年 8月 26日		国际检索报告邮寄日期 2016年 9月 7日									
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 米春艳 电话号码 (86-10)62084687									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/096354

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101306950	A	2008年 11月 19日	CN	101306950	B	2011年 1月 5日
CN	104003732	A	2014年 8月 27日	CN	104003732	B	2015年 12月 2日