

氧化锆陶瓷扫描光固化成形与脱脂烧结工艺研究

王亚宁¹, 张玉琪¹, 宋索成², 陈若梦^{1,3}, 刘亚雄⁴, 段玉岗¹

(1. 西安交通大学 机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049; 2. 西安交通大学 高端制造装备协同创新中心, 西安 710054; 3. 唐山学院 机电工程系, 唐山 063000; 4. 季华实验室, 佛山 528200)

摘要: 氧化锆陶瓷具有良好的力学性能、生物相容性以及耐腐蚀性, 在牙科修复领域得到了广泛应用。目前的氧化锆陶瓷光固化成形技术存在成形精度低, 烧结效率低, 收缩率高以及收缩各向异性明显等缺点。为解决以上问题, 本工作利用不同官能度单体配置了混杂体系树脂, 并利用混杂体系树脂配置了体积分数 55% 固相含量的陶瓷浆料, 分散了有机物热解区间, 有效避免素坯开裂, 提高脱脂效率。研究了激光功率和扫描速度对固化单元形状的影响, 并在兼顾成形精度和效率的前提下, 选择的最佳激光功率和扫描速度分别为 670 mW 和 2500 mm/s。分别研究了扫描间距和线宽补偿对平面成形精度的影响以及分层厚度对堆积方向成形精度的影响, 选择的最佳扫描间距、线宽补偿和分层厚度分别为 0.08、0.10 和 0.03 mm。在氮气气氛下对素坯进行脱脂, 降低了有机物热解速度, 进一步避免素坯开裂, 提高脱脂效率。脱脂件烧结后的平面收缩率为 $(18.26 \pm 0.10)\%$, 堆积方向收缩率为 $(19.20 \pm 0.13)\%$, 在收缩率降低的同时, 收缩各向异性也明显得到控制, 为其在牙科修复领域的应用奠定了基础。

关键词: 氧化锆陶瓷; 扫描光固化; 精度; 脱脂; 烧结

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Laser Stereolithography for Zirconia Ceramic Fabrication and Its Debinding and Sintering Process

WANG Yaning¹, ZHANG Yuqi¹, SONG Suocheng², CHEN Ruomeng^{1,3}, LIU Yaxiong⁴, DUAN Yugang¹

(1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Collaborative Innovation Center of High-end Manufacturing Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China; 3. Department of Electromechanical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China; 4. Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: Due to good mechanical properties, biocompatibility and corrosion resistance, zirconia ceramic has been widely used in dental repairing. However, the present technologies for zirconia ceramic fabrication based on stereolithography have some drawbacks, such as low fabrication accuracy, low debinding efficiency, high shrinkage, and shrinkage anisotropy. In order to solve these problems, a kind of hybrid resin was prepared by using different monomers with different functionalities, and then zirconia ceramic slurry with solid content of 55% (volume percentage) was prepared by using this hybrid resin, which dispersed organic matter pyrolysis interval, promoting debinding efficiency and avoiding crack. Besides, effect of laser power and scanning speed to the curing unit shape were studied, the optimum laser power of 670 mW and scanning speed of 2500 mm/s were selected to meet

收稿日期: 2021-09-15; 收到修改稿日期: 2021-10-12; 网络出版日期: 2021-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(52075421); 广东省基础与应用基础研究基金(2020B1515130002); 季华实验室项目(X200031TM200) National Natural Science Foundation of China (52075421); Guangdong Basic and Applied Basic Reserch Foundation (2020B1515130002); Jihua Laboratory Foundation (X200031TM200)

作者简介: 王亚宁(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: 905488248@qq.com

WANG Yaning (1989-), male, PhD candidate. E-mail: 905488248@qq.com

通信作者: 刘亚雄, 教授. E-mail: yaxiongliu@163.com

LIU Yaxiong, professor. E-mail: yaxiongliu@163.com

requirements of fabrication accuracy and efficiency. In addition, effects of scanning line space and scanning line width compensation to horizontal dimension accuracy and slicing thickness to the stacking dimension accuracy were studied. Optimum process scanning line space of 0.08 mm, scanning line width compensation of 0.10 mm, and slicing thickness of 0.03 mm were determined. Meanwhile, the green part was debinded in nitrogen atmosphere, which reduced pyrolysis rate of organic matter, performed a further improvement of debinding efficiency and green part cracking. At last, the debinded part was sintered. The plane and stacking direction shrinkages of the sintered part are $(18.26 \pm 0.10)\%$ and $(19.20 \pm 0.13)\%$, respectively. All these results demonstrated that the shrinkage is reduced and the shrinkage anisotropy is reduced obviously, which provides basis for application in dental repairing.

Key words: zirconia ceramic; stereolithography; accuracy; debinding; sintering

氧化锆陶瓷具有良好的力学性能、生物相容性以及耐腐蚀性等特点, 在医疗修复领域, 尤其是牙科修复领域得到了广泛应用^[1-4]。传统的全锆牙冠制造方法主要是利用数控机床铣削氧化锆^[5], 但是该方法存在以下缺点^[5-6]: 对刀具的硬度和耐磨性要求很高, 制作成本昂贵; 铣削过程中会在牙冠表面引入各种微裂纹或缺陷, 降低修复体强度; 加工时浪费大量材料。

陶瓷增材制造技术, 基于离散、堆积原理, 被广泛用于定制化程度高、结构复杂的陶瓷制件^[7]。其中, 光固化陶瓷增材制造技术具有制作分辨率高、制造精度高和表面质量好等特点^[7-8], 特别适合固化氧化锆陶瓷浆料制作义齿素坯。光固化增材制造技术可分为扫描光固化(Stereolithography, SL)和投影光固化(Digital light processing, DLP), 其中 SL 工艺多采用紫外激光器作为光源, 其波长短、输出能量高、穿透陶瓷浆料的深度深, 适合高固相含量的氧化锆陶瓷成形。基于以上优点, 国内外众多学者对氧化锆陶瓷的 SL 工艺进行了大量研究。Zou 等^[9-10]利用 SL 设备打印了体积分数 55% 固相含量的氧化锆陶瓷膏料, 其综合力学性能达到传统等静压成形工艺的水平, 但是未见其打印精度的相关报道。王文俊等^[11]利用 SL 设备打印了氧化锆全瓷冠, 但是其尺寸稳定性和可重复性欠佳。Sun 等^[12]打印的氧化锆陶瓷制件烧结后平面缩率为 21.9%, 堆积方向收缩率较大(28.9%), 同时收缩各向异性明显。总结上述研究发现, 提高素坯打印精度和脱脂效率, 降低烧结收缩率和收缩各向异性是目前氧化锆陶瓷 SL 工艺中亟待解决的问题。

为解决上述问题, 本工作利用混杂体系树脂(Hybrid resin, HR)配制了固相含量体积分数 55% 的氧化锆陶瓷浆料, 并对其光固化特性进行了研究。通过单因素实验研究了扫描间距、线宽补偿以及分层厚度对素坯成形精度的影响, 确定最佳制作参

数。在氮气气氛下对素坯脱脂, 并在 1450 °C 下对脱脂件进行烧结。通过 HR 离散有机物热解区间和氮气气氛脱脂降低有机物热解速率, 有效避免素坯开裂, 提高脱脂效率。所得的烧结件致密度高、收缩率小、收缩各向异性程度低, 更符合牙科修复的要求。

1 实验方法

1.1 陶瓷浆料

光固化氧化锆陶瓷浆料由陶瓷粉末、树脂以及光引发剂、分散剂和消泡剂等助剂组成。氧化锆陶瓷颗粒(3Y-TZP, 圣戈班, 法国)中值粒径为 300 nm, 粒径范围为 80~350 nm。为了离散树脂热解区间, 减小脱脂过程中单位时间的发气量, 避免陶瓷开裂, 使用 HR 配制陶瓷浆料, 组分比例如表 1 所示。陶瓷浆料组分比例如表 2 所示, 将陶瓷粉末、树脂以及其他助剂按照相应比例混合, 以 500 r/min 速度球磨 6 h 得到体积分数 55% 固相含量的氧化锆陶瓷浆料。

1.2 成形设备

本工作采用的 SL 成形设备为法国 3D Cream 公司生产的 Ceramaker900。该打印机采用自上而下的打印方式, 光源波长为 355 nm, 光斑半径小于 30 μm, 激光器最大输出能量为 1500 mW, 扫描速度为 0~5000 mm/s, 分层厚度为 0.010~0.125 mm。

表 1 混杂体系树脂组分比例

Table 1 Component proportion of hybrid resin

Component	Mass percentage/%
Bifunctional monomer (HDDA, Curease, China)	38.0
Trifunctional monomer (TMPTA, Curease, China)	28.5
Hexafunctional monomer (DPHA, Curease, China)	28.5
Oligomer (NeoRadU Curease, China)	5.0

表2 陶瓷浆料组分比例

Table 2 Component proportion of ceramic slurry

Component	Proportion
Zirconia powder	Volume ratio to resin: 11 : 9
Resin	Volume ratio to ceramic: 9 : 11
Photoinitiator (819, Curease, China)	0.3% (mass percentage) of resin
Dispersant (TEGO685, TEG, China)	2% (mass percentage) of ceramic
Defoamer (TEGO900, TEG, China)	1% (mass percentage) of resin

1.3 素坯成形精度研究

1.3.1 陶瓷浆料光固化特性研究

陶瓷浆料的光固化特性决定了固化单元的宽度和厚度, 进而决定了打印精度和效率。由于横向扩散的影响, 陶瓷固化单元宽度大、厚度小, 只有选择合适的工艺参数, 才能提高打印精度和效率^[13-14]。本工作研究了不同激光功率和扫描速度对固化单元宽度和厚度的影响, 并综合考虑成形效率和成形精度最终确定激光功率和扫描速度。

1.3.2 平面成形精度研究

影响素坯平面成形精度的参数有扫描间距和线宽补偿^[15]。本工作采用不同的扫描间距和线宽补偿做 5 mm×5 mm×3 mm 的制件, 使用千分尺(MDC-25SX, 三丰, 日本)测量实际平面尺寸与设计尺寸的偏差, 并以此为依据优化扫描间距和线宽补偿。

1.3.3 堆积方向成形精度研究

分层厚度对素坯堆积方向成形影响较为明显^[15]。本工作采用不同的分层厚度做 5 mm×5 mm×4 mm 的制件, 使用千分尺测量实际平面尺寸与设计尺寸的偏差, 并以此为依据优化分层厚度。

1.4 脱脂烧结研究

利用同步热分析仪(瑞士梅特勒, TGA/DSC3+至尊型)在空气气氛下对单体系树脂(TPMTA)陶瓷素坯, 在空气气氛和氮气气氛下对 HR 陶瓷素坯进行热重分析, 根据热重曲线(TG)和微商热重曲线(DTG)选择更好的脱脂气氛并制定脱脂曲线。根据陶瓷颗粒供应商提供的参数制定烧结曲线, 并对脱脂件进行烧结。

1.5 微观结构、致密度和收缩率

采用优化后的工艺参数打印 10 mm×10 mm×10 mm 的制件, 并对其进行脱脂烧结。使用扫描电子显微镜(SEM; su-8000, 日立, 日本)观察素坯、脱脂件和烧结件的微观形貌。烧结后陶瓷制件的致密

度测量方法如下: 测量干燥样件的质量 w_d ; 将样件置于去离子水中并抽真空 3 h, 取出并擦净表面水分, 用天平测量样件的湿重 w_w ; 测量样件在水中的悬浮质量 w_s ; 根据式(1)计算致密度 ρ_{re} :

$$\rho_{re} = \frac{\rho_l w_d}{\rho_{th}(w_w - w_s)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ρ_l 溶液的密度(本研究中的溶液为去离子水, 密度为 1 g/cm³), ρ_{th} 为氧化锆陶瓷的理论密度(6.05 g/cm³)。测量打印件和烧结件的尺寸, 并计算相应收缩率。由于光固化成形制件存在各向异性, 分别计算平面及堆积方向上的收缩率, 从而确定收缩率是否同样存在各向异性。为避免随机误差对测量结果的影响, 致密度与收缩率均采用 5 个制件的平均值表征测量结果。

2 结果与讨论

2.1 素坯成形精度研究

2.1.1 陶瓷浆料固化特性研究

陶瓷固化单元截面如图 1 所示, 激光功率与固化单元形状的关系以及扫描速度与固化单元形状的关系分别如图 2 所示。当扫描速度为 2500 mm/s, 激光功率由 320 mW 增加到 1200 mW 时, 固化单元宽度从 129 μ m 增加到 233 μ m, 固化单元厚度从 56 μ m 增加到 108 μ m。当激光功率为 670 mW, 扫描速度由 500 mm/s 增加到 5000 mm/s 时, 固化单元宽度从 232 μ m 减少到 152 μ m, 固化单元厚度从 109 μ m 减少到 72 μ m。固化单元形态主要受陶瓷浆料单位时间内吸收光能量的影响, 增加激光器输出功率和减小扫描速度都会增加陶瓷浆料单位时间内吸收的光能量, 因此固化单元的宽度和厚度随激光器输出功率增大而增大, 随扫描速度的增大而减小。从理论上讲, 固化厚度和宽度越小, 越有利于提高打印精度, 但是也会降低打印效率, 因此激光功率也不宜太低, 激光功率设定为 670 mW, 扫描速度设定为 2500 mm/s, 此时固化单元宽度为 164 μ m, 厚度为 78 μ m。

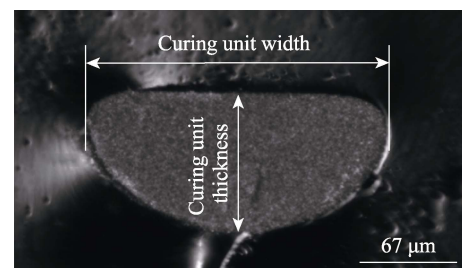


图1 陶瓷固化单元截面

Fig. 1 Section of ceramic curing unit

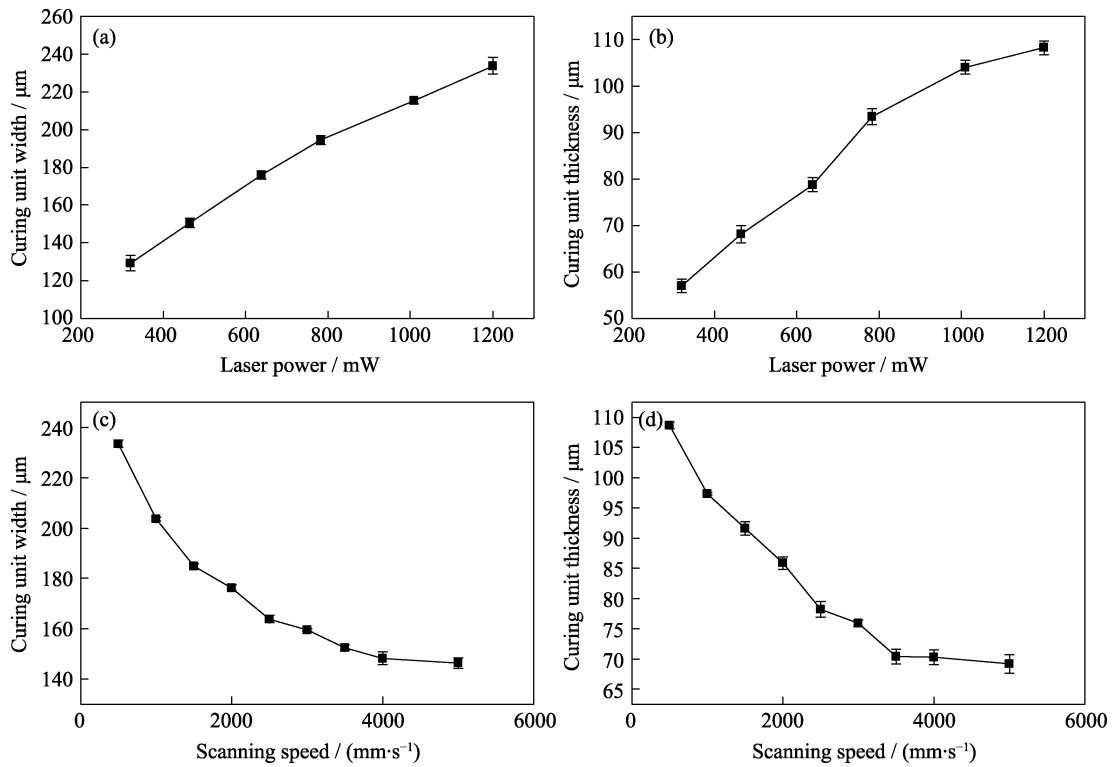


图 2 固化单元宽度(a)和厚度(b)与激光功率的关系曲线、固化单元宽度(c)和厚度(d)与扫描速度的关系曲线
 Fig. 2 Curing unit width (a) and thickness (b) vs. laser power, and curing unit width (c) and thickness (d) vs. scanning speed

2.1.2 扫描间距对平面打印精度的影响

当线宽补偿为 0 μm 时, 平面尺寸误差与扫描间

距的关系如图 3(a)所示, 当扫描间距由 0.04 mm 提高

到 0.13 mm 时, 平面尺寸误差由 158 μm 减小到

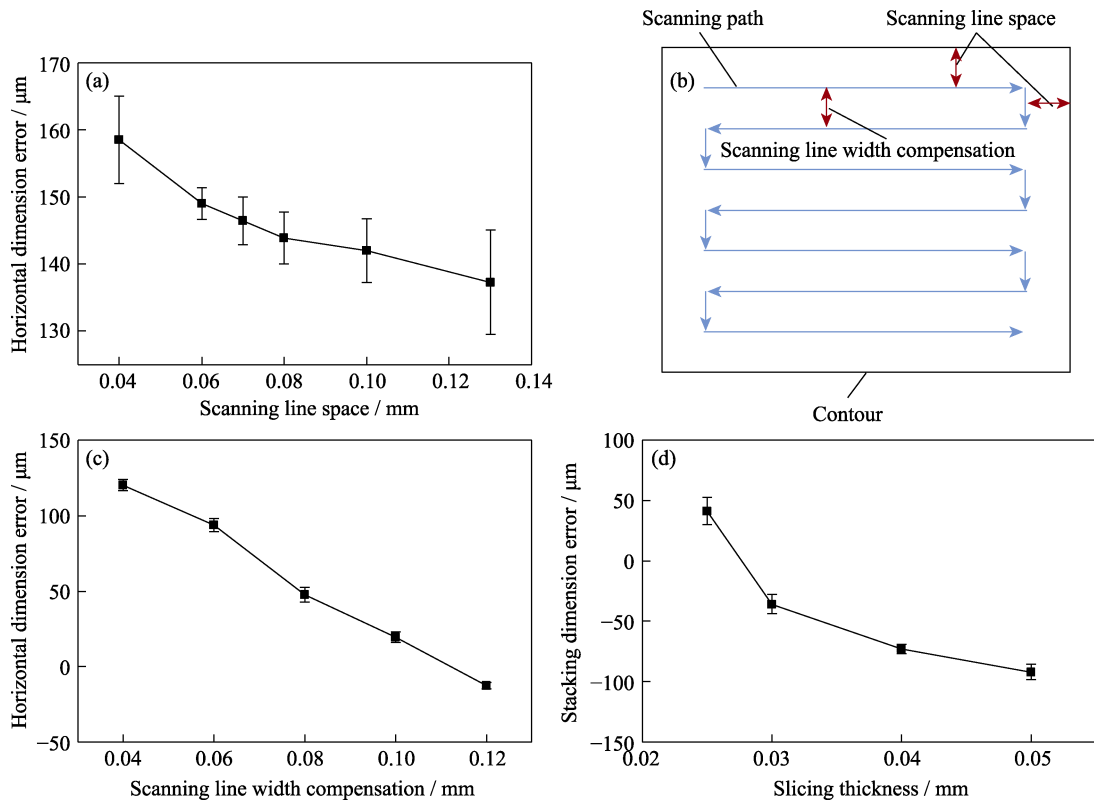


图 3 扫描间距对平面尺寸误差的影响(a)、扫描策略示意图(b)、线宽补偿对平面尺寸误差的影响(c)和分层厚度对堆积方向尺寸误差的影响(d)

Fig. 3 Horizontal dimension error vs. scanning line space (a), schematic diagram of scanning strategy (b), horizontal dimension error vs. scanning line width compensation (c), and stacking dimension error vs. slicing thickness (d)

139 μm 。如图 3(b)所示,本工作先从模型的一侧开始规划使用的扫描方式,模型两侧的扫描路径并不总是对称的。当扫描间距设置较大时,路径终点一侧可能恰好留出较大的尺寸没有划分扫描路径,产生偏差,偏差值的大小与扫描间距和模型平面尺寸有关,扫描间距越小,偏差值就越小,此时平面尺寸误差受线宽的影响就越大。为提高打印精度,应选择较大的扫描间距。过大的扫描间距会导致扫描线间的叠加区域减小,在扫描线横向宽度边缘附近陶瓷浆料吸收的能量降低,使该区域浆料固化程度不足,成形质量降低^[16]。为保证表面成形质量,本工作选定的扫描间距为 0.08 mm。

2.1.3 线宽补偿对平面打印精度的影响

当扫描间距为 0.08 mm 时,平面误差与线宽补偿的关系如图 3(c)所示,当线宽补偿由 0.04 mm 提高到 0.13 mm 时,平面尺寸误差由 120 μm 减小到 -32 μm 。从理论上讲,对于特定的固化线宽,当线宽补偿值与固化单元的一半相等时,制件精度最高^[17]。本工作所选取的扫描间距所引起的误差为正值,为了补偿扫描间距引起的误差,线宽补偿必须适当增大,因此本工作选定的线宽补偿为 0.1 mm。

2.1.4 分层厚度对堆积方向打印精度的影响

分层厚度与堆积方向尺寸误差的关系如图 3(d)所示,当分层厚度由 0.025 mm 增加到 0.05 mm 时,堆积方向尺寸误差由 47 μm 减小到 -75 μm 。误差由正变负,说明随着分层厚度增加,实际层厚减小,逐渐偏离理论层厚。本工作使用的光固化成形机采用自上而下的固化方式,需要通过涂层装置涂覆陶瓷浆料。当涂层工艺结束后,陶瓷浆料在重力作用下会缓慢流动,导致涂层变薄。当分层厚度较小时,重力作用不明显,浆料涂层厚度大于分层厚度,堆积方向误差为正值。随着分层厚度增大,重力作用越来越明显,浆料涂层厚度会逐渐小于分层厚度。为便于分层,选择分层厚度为 0.03 mm。

2.2 脱脂工艺研究

2.2.1 脱脂曲线的确定

采用不同体系树脂配置的陶瓷浆料打印素坯在不同气氛下的热重曲线(TG)和微商热重曲线(DTG)如图 4(a)所示。TMPTA 素坯在空气中的脱脂发气区间集中在 300~500 $^{\circ}\text{C}$,尤其在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下质量损失速率极快。HR 素坯在空气中的脱脂区间更为分散(150~500 $^{\circ}\text{C}$),且质量损失速率峰值远小于 TMPTA。这一结果表明:HR 可以离散热解区间,且离散后的热解区间发气量较小,能够有效避免脱脂过程中的开裂,本研究选用 HR 配制陶瓷浆料。氮气和空气

气氛下 HR 素坯脱脂质量损失温度范围类似,均在 150~500 $^{\circ}\text{C}$,不同的是氮气气氛下热失重速率峰值相对较小,同时氮气气氛脱脂后素坯会残留约 3% 的 C、H、O 等元素。以上结果表明氮气脱脂的气体溢出速率和发气量均低于空气脱脂,因此本工作选择在氮气气氛下对素坯进行脱脂。

素坯脱脂曲线如图 4(b)所示,由于素坯的质量损失集中在 150~500 $^{\circ}\text{C}$,热重曲线在 20~150 $^{\circ}\text{C}$ 升温较快,在 150~500 $^{\circ}\text{C}$ 升温较慢。同时,随着脱脂的进行,素坯产生相互连通的孔洞,有利于树脂分解产物和热量从素坯内部排出,因此,升温速率可适当提高。当温度区间为 20~150、150~300 和 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 时,升温速度分别 2、0.2 和 0.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,同时在 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h。当温度区间为 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 时,向脱脂炉中通入空气,升温速度为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 分别保温 2 h,将剩余的 C、H、O 等元素氧化脱去。当有机物完全去除后,需要继续升温进行预烧结。本工作将脱脂阶段的保温点设置为 1150 $^{\circ}\text{C}$,在 600~1150 $^{\circ}\text{C}$ 内,升温速率设定为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时长 2 h。

2.2.2 脱脂结果

氮气气氛下脱脂的长条制件外观如图 4(c)所示,制件无变形,且没有开裂现象。空气气氛下才采用同样流程脱脂的长条制件外观如图 4(d)所示,制件发生了翘曲变形,且存在层间开裂现象。素坯脱脂前后的 SEM 照片如图 4(e、f)所示,脱脂前陶瓷颗粒通过树脂粘结在一起,脱脂后陶瓷颗粒之间的树脂组分已经完全去除,颗粒间存在孔隙。本工作使用的陶瓷粉末中值粒径小于 1 μm ,颗粒间排列紧密,气体的逸出孔隙有限,增加了脱脂过程中层内产生微裂纹的风险^[18]。通过使用 HR 实现了热解区间的离散,同时在 0~500 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内通入氮气气氛,减少了该温度区间内部分 C、H 元素的氧化排气过程,可以有效抑制脱脂开裂的现象。本工作中体积分数 55% 固相含量的氧化锆陶瓷的脱脂时间约为 50 h,比传统光固化打印氧化锆的 80~100 h 明显缩短^[19]。

2.3 烧结工艺研究

2.3.1 烧结曲线的确定

本工作所使用的氧化锆粉末为圣戈班生产的 3Y-TZP,厂家推荐的烧结工艺为 1450 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h。采用如图 5(a)所示的烧结曲线烧结陶瓷制件,整个烧结工艺升温过程中的速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,1100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h,1450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h。

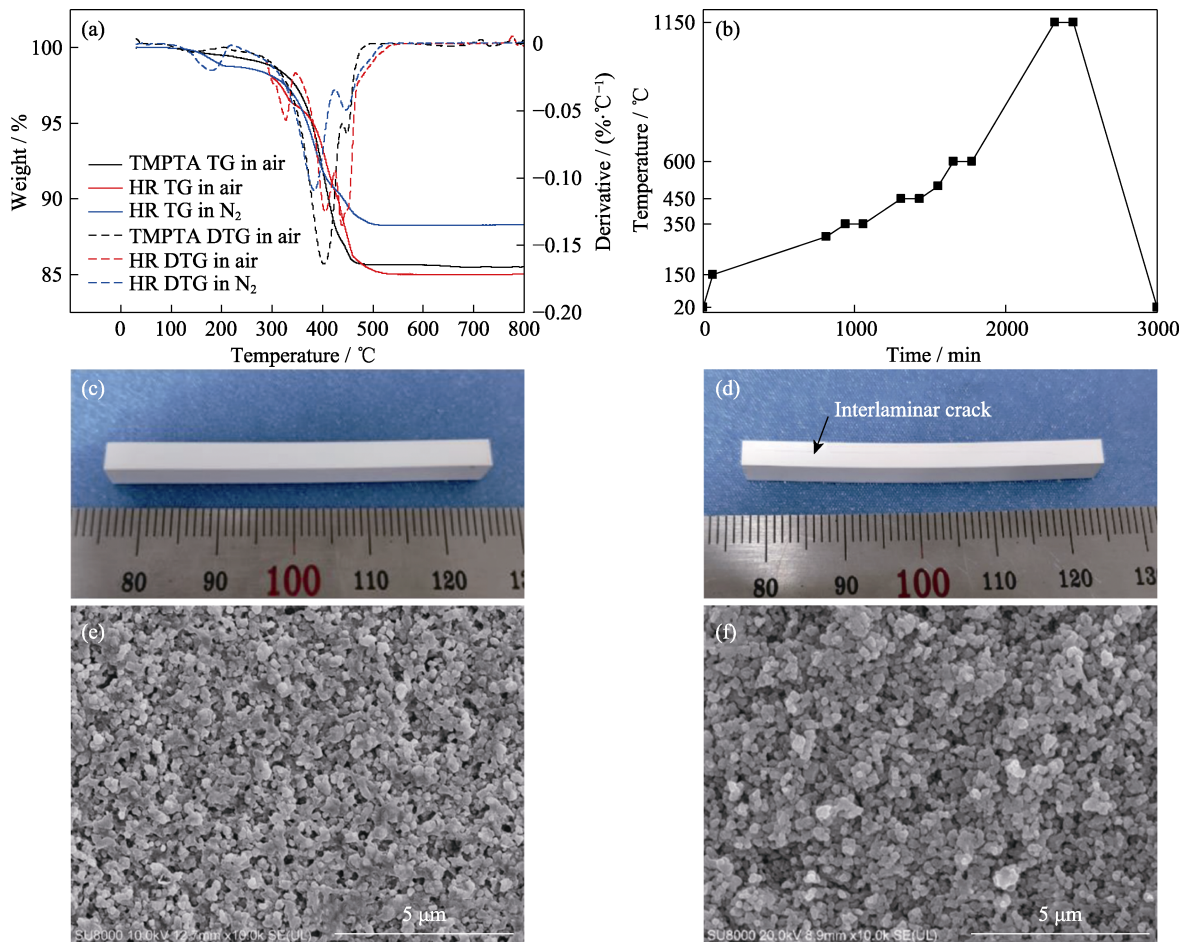


图 4 不同树脂在不同气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线(a), 脱脂曲线(b), 氮气气氛(c)和空气气氛(d)下脱脂的长条制件照片, 素坯(e)和脱脂件(f) SEM 照片

Fig. 4 TG and DTG curves of different resin in different atmosphere (a), debinding curve of green body (b), pictures of strip parts after debinding in nitrogen (c) and air (d) atmospheres, and SEM images of green part (e) and debinded part (f)

Colorful figures are available on the website

2.3.2 烧结件宏观形貌

陶瓷素坯与烧结件如图 5(b~e)所示, 烧结件体积有一定收缩, 表面光滑, 没有缺陷。同时三单位牙桥的照片显示了本方法制作复杂形状陶瓷制件的能力及其在牙科修复领域应用的可能性(如图 5(d, e)所示)。烧结件的 SEM 照片如图 5(f)所示, 与脱脂件微观形貌(图 4(f))相比, 烧结件陶瓷颗粒明显长大, 晶粒间排布紧密, 基本没有孔隙。

2.3.3 致密度和收缩率

烧结件致密度为(98.6±0.1)%。素坯成形后平均尺寸为 10.08 mm×10.08 mm×9.90 mm, 烧结后的平均尺寸为 8.24 mm×8.24 mm×8.00 mm。烧结件平面收缩率为(18.26±0.10)%, 略低于堆积方向收缩率(19.20±0.13)%, 这主要是由于陶瓷颗粒在平面和堆积方向上结合的紧密程度不同。确切地说, 在成形平面上, 陶瓷颗粒结合较为紧密, 平面收缩较小; 而在堆积方向上, 3D 打印工艺的层层累加特性, 层间陶瓷颗粒结合紧密程度低于平面陶瓷颗粒, 堆

积方向收缩率较大。与 Sun^[12]打印的体积分数 42% 固相含量氧化锆烧结收缩率(平面缩率为 21.9%, 堆积收缩率 28.9%)相比, 本工作的收缩率更小, 且收缩各向异性也更不明显。这一结果表明, 提高固相含量有助于抑制尺寸收缩和收缩各向异性。

3 结论

为提高氧化锆陶瓷成形精度和脱脂烧结效率, 抑制烧结收缩率和收缩各向异性, 本工作利用 HR 配制了固相含量为体积分数 55%的氧化锆陶瓷浆料, 并对其成形精度和脱脂烧结工艺进行研究, 得到以下结论:

1) 研究氧化锆陶瓷的固化特性, 得到了激光功率和扫描速度与固化单元形态的关系, 固化单元的宽度和厚度随激光器输出功率增大而增大, 随扫描速度的增大而减小;

2) 研究素坯平面打印精度与扫描间距和线宽补

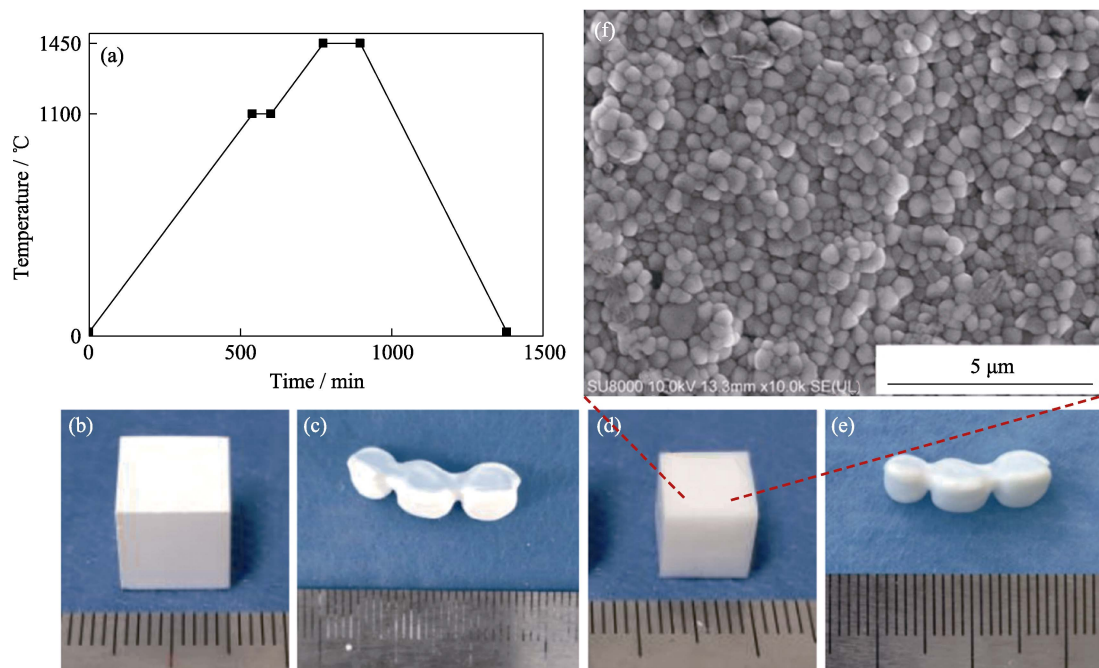


图5 烧结曲线(a)、立方体素坯(b)、三单位牙桥素坯(c)、立方体烧结件(d)、三单位牙桥烧结件(e)的照片和烧结件 SEM 照片(f)
Fig. 5 Sintering curve (a), pictures of green parts of cube (b) and three units dental bridge (c), sintered parts of cube (d) and three units dental bridge (e), and SEM image of sintered part (f)

偿的关系以及堆积方向打印精度与分层厚度的关系, 确定最佳工艺参数组合。为提高打印精度, 应选择较大的扫描间距, 为了补偿扫描间距引起的误差, 必须适当增大线宽补偿。随着分层厚度增大, 重力作用越来越明显, 浆料涂层厚度会逐渐小于分层厚度。本工作选定的扫描间距为 0.08 mm, 线宽补偿为 0.1 mm, 选择分层厚度为 0.03 mm;

3)在氮气气氛下对素坯进行脱脂, 实验结果表明, 与空气气氛脱脂相比, 氮气气氛脱脂能够更好地避免开裂现象, 同时脱脂效率更高;

4)在 1450 °C 下对脱脂件进行烧结, 烧结件致密度为(98.6±0.1)%, 平面收缩率为(18.26±0.10)%, 堆积方向收缩率(19.20±0.13)%。与其他研究相比, 收缩率明显减小的同时, 收缩各向异性也变得不明显。

参考文献:

- [1] WATAHA J C. Alloys for prosthodontic restorations. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2002, **87**(4): 351–363.
- [2] MÖLLER H. Dental gold alloys and contact allergy. *Contact Dermatitis*, 2002, **47**(2): 63–66.
- [3] UPADHYAY D, PANCHAL M A, DUBEY R S, *et al.* Corrosion of alloys used in dentistry: a review. *Materials Science & Engineering A*, 2006, **432**(1/2): 1–11.
- [4] CHEN Y W, MOUSSI J, DRURY J L, *et al.* Zirconia in biomedical applications. *Expert. Rev. Med. Devices*, 2016, **13**(10): 945–963.
- [5] ZARONE F, RUSSO S, SORRENTINO R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dental Materials*, 2011, **27**(1): 83–96.
- [6] STRUB J R, REKOW E D, WITKOWSKI S. Computer-aided design and fabrication of dental restorations: current systems and future possibilities. *Journal of the American Dental Association*, 2006, **137**(9): 1289–1296.
- [7] CHEN Z, LI Z, LI J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(4): 661–687.
- [8] RASAKI S A, XIONG D, XIONG S, *et al.* Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: a systematic review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(3): 442–471.
- [9] FU X, ZOU B, XING H, *et al.* Effect of printing strategies on forming accuracy and mechanical properties of ZrO₂ parts fabricated by SLA technology. *Ceramics International*, 2019, **45**(14): 17630–17637.
- [10] XING H, ZOU B, LI S, *et al.* Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO₂ ceramic components by laser scanning stereolithography. *Ceramics International*, 2017, **43**(18): 16340–16347.
- [11] WANG W, QIAN C, ADILJIANG Y, *et al.* Study of zirconia crowns fabricated by stereolithography method. *Chinese Journal of Prosthodontics*, 2018, **19**(5): 7–11.
- [12] SUN J, BINNER J, BAI J. Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **39**(4): 1660–1667.
- [13] CHEN Z, LI D, ZHOU W, *et al.* Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture*, 2010, **224**(4): 641–651.
- [14] CHEN Z, LI D, ZHOU W. Process parameters appraisal of fabricating ceramic parts based on stereolithography using the Taguchi method. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture*, 2012, **226**(7): 1249–1258.
- [15] 张玉琪. 氧化锆牙冠的高固相激光光固化成形与力学性能调控工艺研究. 西安: 西安交通大学硕士学位论文, 2020.
- [16] LEE I H, CHO D W. Micro-stereolithography photopolymer solidification patterns for various laser beam exposure conditions. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2003, **22**(5/6): 410–416.
- [17] XU G, ZHAO W, LU B. Fabrication of microstructures using high-resolution stereolithography system. *Journal of Mechanical Engineering*, 2005, **9**: 86–89.
- [18] LU Z, JIANG S, ZHANG K. Fundamental research on debinding and sintering of submicron pillar arrays made by ceramic micro powder injection molding. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2015(3): 33–36.
- [19] PFAFFINGER M, MITTERAMSKOGLER G, GMEINER R, *et al.* Thermal debinding of ceramic-filled photopolymers. *Materials Science Forum*, 2015, **825-826**(Pt.1): 75–81.