

锂皂石改性泥料在龙泉青瓷 3D 打印中的应用

曾宪伟¹, 金莹², 吴伊鑫³, 罗军¹, 徐晨煜², 毛伟杰⁴, 张鹤²

(1. 浙江丰虹新材料股份有限公司, 浙江 安吉 313300)

(2. 龙泉市金宏瓷业有限公司, 浙江 龙泉 323700)

(3. 浙江大学, 浙江 杭州 310058)

(4. 龙泉市正聪青瓷研究所, 浙江 龙泉 323700)

摘要: 以龙泉青瓷胎体材料为基础, 通过引入人工合成锂皂石对其进行改性, 研究对比了不同锂皂石添加量对龙泉青瓷胎体材料中泥料流变特性、烧成后微结构和力学性能的影响, 并使用直写成型技术对改性后的泥料进行 3D 打印悬垂表现标准模型测试。结果表明: 锂皂石的加入可以明显提高泥料的可塑性, 有效减少因泥料可塑性不足而产生的变形、开裂等问题。烧制后胎体的抗弯强度经历了先上升后下降的过程, 吸水率则对应为先下降后上升的过程, 当锂皂石添加量为 1.5%~2% 时, 样品抗弯强度最优, 并成功打印出完整的悬垂表现标准模型。

关键词: 锂皂石; 龙泉青瓷; 3D 打印

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-287-05

龙泉青瓷^[1]明如镜、薄如纸、声如磬, 釉色如冰似玉, 是最著名的颜色釉瓷器品种, 梅子青与粉青更是青瓷中的极品。龙泉青瓷的制作通常需经过原料处理、坯体成型、素烧上釉、还原烧制以及最终的深度加工几个主要环节, 其中, 青瓷的成型技术进步对于当地珍贵瓷土高效利用、缩短制作周期、降低成本以及批量生产起到了至关重要的作用。传统的龙泉青瓷成型工艺^[2,3]有注浆成型、塑性成型等方法, 流程复杂冗长, 生产工序繁杂琐碎, 手工操作劳动强度大, 产品质量波动大不稳定, 严重制约着龙泉青瓷高端产品的规模化效应。因此, 在继承和发扬传统青瓷成型工艺的同时研究新型方法成为龙泉青瓷重要研究方向。

3D 打印技术是增材制造技术中的一种, 属于“快速成型技术”, 其基本原理是根据要打印的物体形状, 一层一层往上加材料来制造产品。如果制作龙泉青瓷使用 3D 打印技术, 它通过软件将三维立体数字模型合理进行切片处理, 转换成打印路径, 借助输出装置 (3D 打印机) 将要成型的青瓷数字模型打印成实体, 与预先设置的外形尺寸完全吻合。这项技术不需要使用模具, 避免了冗长复杂的制作母模-翻模过程, 具有以下优点^[4,5]: 首先, 简化了青瓷胎体成型工艺。

其次, 具有出色的工艺灵活性以及制作精细结构与复杂青瓷造型的可控性。另外, 龙泉青瓷 3D 打印是一种成本低廉、环境友好的技术。3D 打印机采用的核心零部件都是基于成熟商用产品, 应用的 3D 数字模型设计软件和控制软件也是高度通用、开放和兼容的, 降低了开发使用门槛, 节约费用。3D 打印采用增材制造策略, 意味着材料是按需沉积, 这个特性将最大限度地消除材料浪费, 也有利于节约青瓷瓷土资源降低成本。

目前, 为实现龙泉青瓷的 3D 打印制造, 研究人员从陶瓷粉体的处理, 陶瓷浆料、泥料的配制, 操作系统、控制软件开发以及高精度成型设备的加工制造等多方面开展研究, 推动龙泉陶瓷 3D 打印技术大规模市场化应用。相较于金属、高分子、食品类、生物类材料的 3D 打印技术的快速发展, 研发脆性的陶瓷材料的 3D 打印技术更加困难, 在包括龙泉青瓷在内的传统陶瓷方面研究进展更为缓慢, 特别是采用龙泉青瓷泥料直写成型技术 (DIW)^[5]。

作为一种新型的 3D 打印技术, 直写成型技术能够在不需要任何激光束、紫外光照射或者加热, 在室温下通过简单的陶瓷泥料的逐层堆积就能成型出三维复杂形状龙泉青瓷坯体^[6]。其工艺过程主要包括四个步骤:

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2015C03002); 浙江省重大科技项目 (2014C01017); 浙江省龙泉青瓷协同创新中心项目 (LQQC2016003)

作者简介: 曾宪伟, 男, 1987 年生, 博士, 高级工程师, 浙江丰虹新材料股份有限公司, 浙江 安吉 313300, 电话: 0572-5028125, E-mail: zengxianwei2010@126.com

泥料的配制、坯体的直写成型、干燥素烧、上釉烧成。其中,高性能、稳定的泥料是成型过程的关键。这就首先要求泥料要具有可以调控的流变响应以保证其在针头中的顺利挤出,然后堆积在基板上,保证即使是在下面无任何支撑的时候也能维持线条形状;其次,泥料必须有尽可能高的固相含量以减少因干燥导致的体积收缩与变形开裂。要满足这些指标,泥料体系需经过一个系统的流动向固化的转变过程。目前依靠传统龙泉青瓷泥料还很难做到,经常出现满足了流动性,顺利挤出后却无法固化,堆积数层后出现坯体坍塌,降低流动性却无法挤出现象。因此,需要在青瓷泥料中添加改性剂,优化流变性能,增加泥料的可塑性,同时对后续工艺不产生过多的负面影响。

锂皂石为人工合成的含锂、镁、硅的层状硅酸盐粘土类物质^[7]。其结构由上下两层硅氧四面体中间夹一层镁氧八面体构成,在镁八面体中一部分二价 Mg^{2+} 被一价 Li^+ 置换,氢氧根离子可用氟离子所置换,形成 $[Si_8(Mg_{5.34}Li_{0.66})O_{20}(OH/F)_4]Na_{0.66}$ 的结构式^[7,8]。锂皂石分散在水中呈类凝胶状或者自由流动的悬浮液,是优良的增稠剂、触变剂、悬浮稳定剂和防沉抗流挂剂。在日用化工、吸附剂、催化剂以及纳米材料等行业中应用广泛,锂皂石本身为浅色、质地润滑,不会给打印陶瓷带来异样的色彩,可以与陶瓷泥料能均匀稳定复合。然而,目前加入锂皂石对 3D 打印龙泉青瓷泥料流变性、烧结、力学性能等影响的研究鲜见报道,因此本实验通过在龙泉青瓷泥料中加入不同含量的锂皂石来改善其流变性能,增加泥料的可塑性,满足直写成型的工艺要求,并系统的分析了不同的添加量对龙泉青瓷的烧结工艺、力学性能、物相组成及断面显微结构的影响。

1 实验

龙泉青瓷胎体原料粉体(平均粒径 $<1\ \mu m$,龙泉市正聪青瓷研究所提供,其组成包括氧化硅 65%,氧化铝 27.6%,氧化钾/钠 2%,氧化钙 0.5%,氧化镁 0.5%,氧化铁 3.80%,氧化钛 0.6%,均为质量分数)。在水中高速分散制备人工合成锂皂石(浙江丰虹新材料股份有限公司提供,Hectgel RD)凝胶。制备样品时将龙泉青瓷胎体原料粉体、锂皂石凝胶、去离子水按比例混合,一部分用于测试样品的烧结特性、力学性能、物相组成及显微结构,通过搅拌配制成 65% 固含量的注浆料,在干燥的石膏模具中浇筑成尺寸为 $10\ mm \times 10\ mm \times 100\ mm$ 的条状标准样条,其中锂皂石(按干粉量计算)的掺入量(质量分数,下同)分别为 1%、1.5%、2%、2.5%。样品从模具中取出干燥后,在 $1300\ ^\circ C$

的还原气氛中烧制成型,缓慢降温后取出。另一部分通过真空练泥配制成含水量 27% (质量分数,下同)的龙泉青瓷胎体泥料,用于流变性能测试以及直写成型标准模型打印。

采用湖南省湘潭仪器有限公司工程陶瓷抗折弯综合仪(SGW-30T)对样品三点弯曲抗折强度进行测试,样品表面磨平,跨距取 55 mm,加载速率为 0.02 mm/s;采用 SU-8010 (Hitachi, Japan) 场发射电子显微镜观察烧成后龙泉青瓷胎体样品的断面微观形貌;采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Shimadzu, Japan) 对样品的结构和组成进行分析;采用安东帕 Physica MCR 301 平板测试流变仪测定改性泥料的粘度曲线。粘度曲线测试时,温度为 $25\ ^\circ C$,剪切速率为 $0.1/s \sim 100/s$;采用龙泉市金宏瓷业有限公司 TN4050 型直写成型 3D 打印机,打印悬垂表现标准模型。打印头直径 1.6 mm,打印速度为 2 mm/s。

2 结果与分析

2.1 锂皂石凝胶对青瓷泥料流变性影响

锂皂石在泥料中的作用主要是连接泥料粉体颗粒,提高生胚强度,保证胚体的形成以及控制流变行为。锂皂石在水中具有良好的分散性,可以形成无色透明具有粘性的胶体分散系。在分散体系中,不同颗粒的表面与侧边之间相互吸引,形成边面、边边缔合结构,使颗粒互相联结,并通过范德华力作用强化,形成“卡片房子”式的三维空间网络结构^[9,10]。通常在水中添加 2% 的含量会形成高触变性的凝胶^[11],是种典型的触变性凝胶。在高剪切力的作用下,这种凝胶结构被破坏,呈现出粘度较低的状态。而在低剪切力或者静置状态下,片层布朗运动使得凝胶又迅速形成。图 1 反映了锂皂石添加量对泥料粘度的影响。从图可看出,未加锂皂石修饰的泥料随着剪切速率的增加,泥料的粘度降低,表

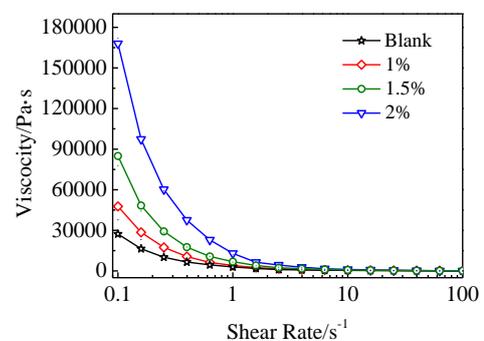


图 1 锂皂石添加量对泥料粘度的影响

Fig.1 Effects of hectorite contents on the viscosity of clay

现为假塑性流体的特性^[8,12]。在泥料中加入不同量的锂皂石, 与纯泥料相比, 体系在低剪切速率条件下的粘度显著增加, 有利于提高泥料静止状态下的稳定性。虽然泥料体系的粘度值会随锂皂石含量增加而升高, 但所有共混料的流动曲线均表现出与纯泥料相似的行为趋势, 即粘度随着剪切速率的增加而减小, 呈现剪切变稀的现象, 符合假塑性流体的特性。这一特性有助于保证泥料在输运过程中的流动性, 提高打印后结构的稳定性。

2.2 锂皂石凝胶对胎体抗弯强度及吸水率的影响

图 2、图 3 是锂皂石的加入量对龙泉青瓷胎体平均抗弯强度和吸水率的影响。从图 2 可以看出, 锂皂石的加入没有降低胎体的抗弯强度, 随着锂皂石加入量增加, 抗弯强度逐渐提高, 超过 2% 后才强度才下降。这是由于锂皂石在瓷体烧制中, 其氧化锂、氧化镁成分有助于生成液相, 降低烧成温度, 加速莫来石的生成, 同时可以较好地包裹在莫来石颗粒

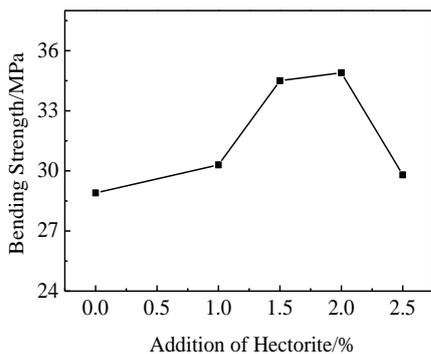


图 2 锂皂石加入量对陶瓷抗弯强度的影响

Fig.2 Effect of different hectorite addition amounts on bending strength

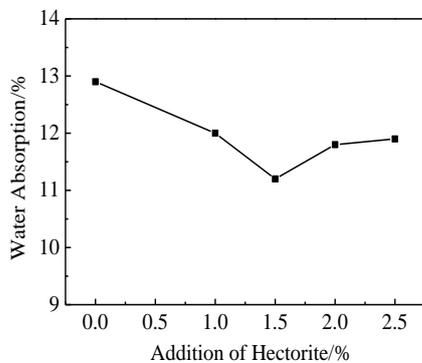


图 3 锂皂石加入量对陶瓷吸水率的影响

Fig.3 Effect of different hectorite addition amount on water absorption rate

表面, 抑制莫来石晶体的异常生长, 使陶瓷具有较均匀的微观结构^[13]。有利于胎体强度提高^[14], 但是加入量过多会导致胎体中玻璃相增加带来力学性能的退化。从图 3 可看出, 随着锂皂石添加量的增加, 吸水率出现明显下降, 说明胎体致密性提高, 与胎体抗弯强度的增加一致。

2.3 锂皂石对龙泉青瓷胎体相的影响

图 4 所示为不同锂皂石的含量龙泉青瓷胎体样品烧结后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 原始胎体的主要晶相为二氧化硅和莫来石。加入 1%, 1.5%, 2% 的锂皂石后, 图谱未发生明显变化, 这说明锂皂石的加入基本没有影响胎体的主要晶体组成。

2.4 样品断面微观形貌分析

图 5 为烧制后胎体的断面微观形貌。从图 5a~5d 中均可以观察到断面上存在着均匀分布针状莫来石晶粒, 莫来石晶粒分布情况是机械强度等的决定因素, 图 5b~5d 与图 5a 相比针状莫来石更为细密, 因而添加一定量的锂皂石的胎体强度有所提高^[14,15]。

2.5 锂皂石改性龙泉青瓷泥料直写成型

图 6 为使用 TN4050 型直写成型 3D 打印机装入 27% 含水量龙泉青瓷泥料, 打印的悬垂表现标准模型照片。不添加锂皂石的样品由于可塑性较差, 打印过程中不稳定, 粘度不足, 出现了坍塌 (图 6a)。在原泥料中添加少量 (1.5%, 2%) 增塑性强的锂皂石的样品, 大幅提升在静止状态下的稳定性, 成功打印出完整模型 (图 6b、6c)。这是由于锂皂石的结构是由两层硅氧四面体和一层镁氧八面体构成, 对水具有很强的亲和力, 吸水膨胀而破坏其层间结构, 分散成很细小的凝胶粒子, 因而具有很强的可塑性能, 对青瓷泥料增塑作用显著^[16,17]。

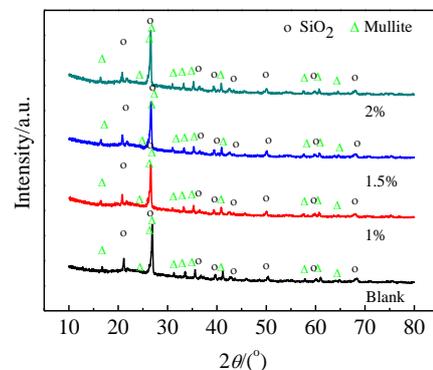


图 4 添加不同锂皂石量的胎体样品 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of hectorite modified celadon body

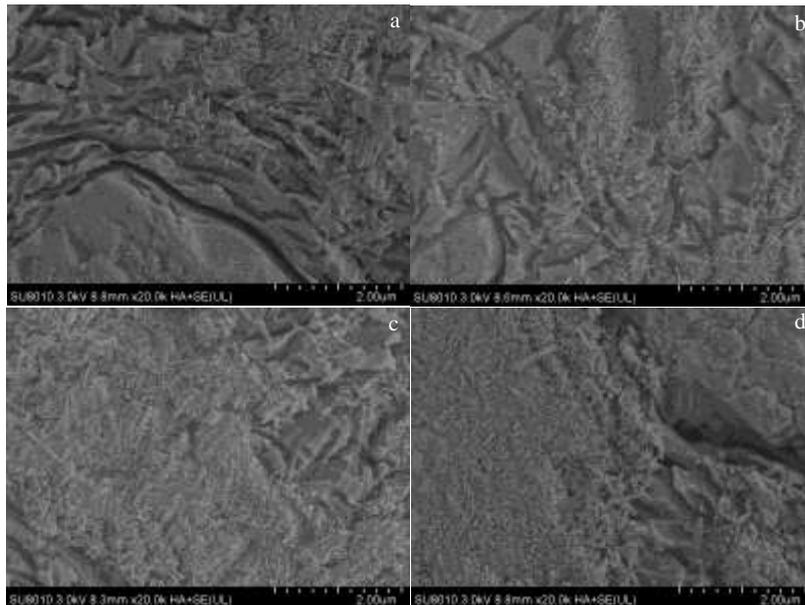


图 5 样品断面 SEM 照片

Fig.5 Cross-section SEM images of the samples with different hectorite addition amounts: (a) 0%, (b) 1%, (c) 1.5%, and (d) 2%



图 6 3D 打印标准模型照片

Fig.6 Photo of standard model formed by 3D-print with different hectorite addition amounts: (a) 0%, (b) 1.5%, and (c) 2%

3 结 论

1) 锂皂石极小的晶粒尺寸、高的比表面积，在水中具有良好的分散性，增强了泥料与其它粉体颗粒的连接，提高泥料塑性，在低剪切速率下，表观粘度成倍增加，提高静止状态下打印稳定性，在高剪切速率下表观粘度与普通泥料一致。

2) 随着锂皂石的添加量增加，烧成胎体强度与致密性都比原始胎体高，同时由于锂皂石中镁、锂引进，高温液相的增加，使得总体趋势表现为先增加后下降。

3) 通过使用直写成型 3D 打印机打印不同锂皂石含量泥料的标准悬垂模型效果表明，在加水量 27% 条件下，无锂皂石样品出现坍塌，添加 1.5%~2% 锂皂石泥料能够成功打印出完整的模型。

参考文献 References

[1] Li Guozheng(李国桢), Ye Hongming(叶宏明). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 1963, 3(1):1

[2] Zhai xiwu(翟翕武), He limai(何力迈). *China Ceramic Industry(中国陶瓷工业)*[J], 2010, 6: 62

[3] Zhou Ren(周仁), Zhang Fukang(张福康), Zheng Yongpu(郑永圃). *Acta Archaeologica Sinica (考古学报)*[J], 1971, 1: 131

[4] Ye hongming(叶宏明), Lao fasheng(劳法盛), Li Guozheng(李国桢) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*[J], 1983, 11(1): 19

[5] Feng Zhanga, Min Weib, Vilayanur V. Viswanathanc et al. *Nano Energy*[J], 2017(40): 418

[6] Susanne Christ, Martin Schnabel, ElkeVorndran et al. *Materials Letters*[J], 2015(139): 165

[7] Li Yayun(李亚运), Si Yunhui(司云晖), Xiong Xinbo(熊信柏)

- et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2017, 45(06): 793
- [8] Fenero Marta, Palenzuela Jesús, Azpitarte Itxasne *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9: 39078
- [9] Coussot P, Nguyen Q, Huynh H *et al. Physical Review Letters*[J], 2002, 88(17): 175501
- [10] Labanda J, Llorens J. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2005, 289: 86
- [11] Ruzicka B, Zaccarelli E. *Soft Matter*[J], 2011, 7: 1268
- [12] Pilavtepe M, Recktenwald S M, Schuhmann R *et al. Journal of Rheology*[J], 2018, 62(2): 593
- [13] Caruso R, Susha A, Caruso F. *Chemistry of Materials*[J], 2001, 13(2): 400
- [14] Ziwei Wu, Wei Liu, Haidong Wu *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018(207): 1
- [15] Revelo F, Colorado A. *Ceramics International*[J], 2018 (44): 5673
- [16] Lai G L, Li Y, Li G Y. *International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2008, 42(3): 285
- [17] Yu Hui(余 辉), Luo Linghong(罗凌虹), Shi Jijun(石纪军) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2014, 35(04): 398

Application of Synthetic Hectorite Modified Clay in 3D Printing of Longquan Celadon

Zeng Xianwei¹, Jin Ying², Wu Yixin³, Luo Jun¹, Xu Chenyu², Mao Weijie⁴, Zhang He²

(1. ZheJiang Fenghong New Material Co., Ltd, Anji 313300, China)

(2. Longquan Jinhong Celadon Co., Ltd, Longquan 323700, China)

(3. Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(4. Zhengcong Celadon Research Institute, Longquan 323700, China)

Abstract: Synthetic hectorite was introduced to improve the material of Longquan celadon. The effects of different amounts of hectorite on important characteristics of Longquan celadon were compared. And such important characteristics include rheological properties of clay, microstructure and mechanical properties after sintering. Besides, the 3D printing standard model test of the modified clay was carried out using a mould-free forming technique, so as to test its pendulous performance. The results show that the addition of hectorite can obviously improve the clay plasticity and effectively reduce deformation and cracking caused by poor plasticity. The flexural strength of the casing goes up first and then down, while the water absorption rate goes down first and then up. When the addition amount of hectorite was 1.5%~2%, the flexural strength of the sample is the best. At this point, the perfect pendulous standard model could be successfully printed.

Key words: synthetic hectorite; Longquan celadon; 3D printing

Corresponding author: Zhang He, Ph. D., Longquan Jinhong Celadon Co., Ltd, Longquan 323700, P. R. China, Tel: 0086-578-7751667, E-mail: zhhe@zju.edu.cn