

特约专栏

## 增材制造专用陶瓷材料及其成形技术

何俊宏<sup>1,2</sup>, 吴甲民<sup>1,2</sup>, 陈安南<sup>1,2</sup>, 李 萌<sup>1,2</sup>, 陈 双<sup>1,2</sup>,  
李晨辉<sup>1,2</sup>, 史玉升<sup>1,2</sup>, 王 卫<sup>3</sup>

(1. 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, 湖北 武汉 430074)

(2. 增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074)

(3. 浙江华科三维科技有限公司, 浙江 温州 325000)

**摘 要:** 陶瓷材料具有高强度、耐磨损、耐腐蚀和耐高温等特点, 在航空航天、生物医疗和电子信息等领域具有良好的应用前景。然而, 如何制造应用于上述领域的复杂形状陶瓷零件成为了一个重要的问题。目前, 增材制造正逐步成为解决复杂形状陶瓷零件制造问题的有效方式。主要介绍了增材制造专用陶瓷材料及其成形技术。根据增材制造专用陶瓷材料的不同形态, 可以将陶瓷材料分为粉材、丝材、片材和浆料/膏材 4 类。基于此, 介绍了激光选区烧结(SLS)、激光选区熔化(SLM)、三维喷印(3DP)、熔融沉积制造(FDM)、分层实体制造(LOM)、立体光固化(SL)、数字光处理(DLP)以及直写成形(DIW)8 类主要陶瓷增材制造技术及其应用。最后, 根据陶瓷增材制造的最新研究成果, 对增材制造专用陶瓷材料及其成形技术发展作出进一步的展望。

**关键词:** 增材制造; 陶瓷材料; 成形技术; 陶瓷零件; 应用

**中图分类号:** TQ174; TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)05-0337-12

## Ceramic Materials for Additive Manufacturing and Their Forming Technologies

HE Junhong<sup>1,2</sup>, WU Jiamin<sup>1,2</sup>, CHEN Annan<sup>1,2</sup>, LI Meng<sup>1,2</sup>,  
CHEN Shuang<sup>1,2</sup>, LI Chenhui<sup>1,2</sup>, SHI Yusheng<sup>1,2</sup>, WANG Wei<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. Engineering Research Center of Ceramic Materials for Additive Manufacturing, Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

(3. Zhejiang Huake 3D Technology Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

**Abstract:** Ceramic materials have many characteristics including high strength, wear and corrosion resistance and high temperature resistance, which are favorable for the applications of aerospace, biomedicine, and electronic information, etc. However, the fabrication of complex-shaped ceramic parts has become a great challenge. Additive manufacturing (AM) is believed to be an effective solution to resolve this issue. In this paper, ceramic materials for AM and their forming technologies were introduced. According to the different forms of ceramic materials for AM, ceramic materials for AM could be divided into four categories: powder, filament, sheet and slurry/paste. On this basis, several mainstream ceramic AM technologies and their applications, such as selective laser sintering (SLS), selective laser melting (SLM), three-dimensional printing (3DP), fused deposition manufacturing (FDM), laminated object manufacturing (LOM), stereolithography (SL), digital light processing (DLP) and direct ink writing (DIW), were detailedly discussed. Finally, according to the up to date researches on AM of ceramics, the future prospects for ceramic materials for AM and their forming technologies were carried out.

**Key words:** additive manufacturing; ceramic materials; forming technologies; ceramic parts; applications

收稿日期: 2020-02-02 修回日期: 2020-04-06

**基金项目:** 国家重点研发计划项目课题(2018YFB1105503); 国家两机重大专项项目(2017-VII-0008-0102); 国家自然科学基金项目(51975230); 湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA002); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题(SK1201903SIC)

**第一作者:** 何俊宏, 男, 1997 年生, 硕士研究生

**通讯作者:** 吴甲民, 男, 1984 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: jiaminwu@hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202002001

## 1 前言

增材制造(additive manufacturing, AM)是一种使用计算机辅助设计逐层累加材料的制造方法。与传统“减材制造”和“等材制造”相比,增材制造能够制造出更为复杂与精密的零件,真正实现零件的“自由制造”;此外,增材制造还可以大大减少零件的加工工序,大幅缩短零件的制造周期,使其在制造复杂零件方面具有更大的优势<sup>[1]</sup>。

目前,高分子及金属增材制造的研究已经相对成熟,相比之下,陶瓷增材制造的研究还相对较少。在工业生产中,陶瓷材料具有高强度、耐磨损、耐腐蚀和耐高温等一系列优点。但由于陶瓷零件难加工且复杂陶瓷零件难制造,极大地限制了高性能陶瓷的推广及应用<sup>[2]</sup>。陶瓷增材制造有望解决这一难题。

目前主流的陶瓷增材制造技术有激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)、激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、三维喷印(three-dimensional printing, 3DP)、熔融沉积制造(fused deposition modeling, FDM)、分层实体制造(laminated object manufacturing, LOM)、立体光固化(stereolithography, SL)、数字光处理(digital light processing, DLP)和直写成形(direct ink writing, DIW)等。作为一种先进的制造技术,陶瓷增材制造在高性能陶瓷制造领域具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。本文基于上述多种陶瓷增材制造技术,简要介绍相关专用陶瓷材料的制备与成形技术,并对陶瓷增材制造技术的发展进行展望。

## 2 增材制造专用陶瓷材料

用于科研和工业生产的陶瓷原料一般为粉体,但这些陶瓷粉体不能直接应用于增材制造,需要通过不同的处理方式将其制备成增材制造能够直接使用的材料形态,如粉材、丝材、片材和浆料/膏材等。根据陶瓷增材制造专用陶瓷材料形态的不同,下文具体介绍各类增材制造专用陶瓷材料。

### 2.1 增材制造专用陶瓷粉材

目前,将陶瓷粉体作为原料的增材制造技术主要包括 SLS、SLM 和间接(粘结)3DP 等。

一般来说,用于 SLS 成形的陶瓷材料是通过在陶瓷粉体中加入低熔点粘结剂制备而成,其中低熔点粘结剂的作用是将分散的陶瓷粉体粘结起来以成形陶瓷坯体。在制备 SLS 专用陶瓷粉体过程中,为了保证陶瓷粉体与低熔点粘结剂能够混合均匀,目前主要采用机械混合法、溶剂蒸发法和溶解沉淀法等制粉方法<sup>[4]</sup>,其中机械混合法是将不同原料粉末混合成相对均匀的粉体,而溶剂蒸发法和溶解沉淀法是将原材料制备成覆膜陶瓷粉体。与

机械混合法制备的陶瓷粉体相比,采用溶剂蒸发法和溶解沉淀法制备的陶瓷粉体中的粘结剂等分散更加均匀。刘凯<sup>[3]</sup>使用  $\text{ZrO}_2$  陶瓷粉体和硬脂酸粘结剂,采用溶剂蒸发法,成功制备出  $\text{ZrO}_2$ -硬脂酸复合陶瓷粉体(图 1)。 $\text{ZrO}_2$  陶瓷粉体经覆膜后,  $\text{ZrO}_2$ -硬脂酸复合陶瓷粉体的粒径分布合理,流动性较好,可满足 SLS 成形要求。SLS 成形用陶瓷粉体材料主要有:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiC}$ 、高岭土、堇青石和树脂砂等<sup>[5]</sup>。SLS 技术中通常采用的粘结剂主要包括有机粘结剂、无机粘结剂和金属粘结剂,有机粘结剂如环氧树脂、尼龙等,无机粘结剂如  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等,以及金属粘结剂如 Al 粉等。

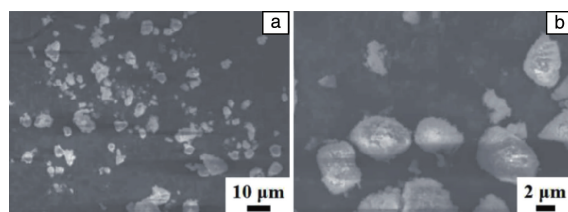


图 1  $\text{ZrO}_2$ -硬脂酸复合陶瓷粉体的 SEM 照片<sup>[3]</sup>

Fig. 1 SEM images of  $\text{ZrO}_2$ -stearic composite ceramic powders<sup>[3]</sup>

华中科技大学的史玉升等<sup>[6]</sup>采用机械混合结合覆膜,制备出了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /聚乙烯醇(PVA)/环氧树脂(E06)复合粉体,进一步将 SLS 与冷等静压(cold isostatic pressing, CIP)技术结合,使用该复合粉体制造出高密度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷零件。2020 年, Liu 等<sup>[7]</sup>采用机械混合法,以环氧树脂(E12)作为粘结剂,与经 1200 °C 高温煅烧的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  聚空心球混合,制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /E12 复合粉体。采用 SLS 成形  $\text{SiC}$  陶瓷最常用的方法是将  $\text{SiC}$  粉体与高分子聚合物混合,利用激光能量熔化高分子聚合物来粘结陶瓷粉末,常用的高分子聚合物为环氧树脂<sup>[8-11]</sup>。

相较于 SLS, SLM 成形不需要向粉体原材料中添加粘结剂,而是通过粉体自身的熔化来实现成形。SLM 技术具有急冷急热的特点,再加上陶瓷材料熔点高、硬度高、韧性差的特性,使得陶瓷零件的 SLM 成形极为困难。常用于 SLM 成形的陶瓷材料包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和莫来石等<sup>[12]</sup>,其中分别以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  及两者的混合物作为陶瓷粉体材料进行 SLM 成形的研究最多<sup>[13-15]</sup>。

比利时陶瓷研究中心的 Juste 等<sup>[16]</sup>提出了向陶瓷原料中掺杂石墨的研究方法,利用石墨对激光的高吸收来解决陶瓷粉体激光吸收率低的问题,向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷浆料中添加石墨基胶体悬浮液,经过干燥、过筛等处理后可获得适用于 SLM 成形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉体。Maria<sup>[17]</sup>通过喷雾干燥法改善了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{ZrO}_2$  混合粉体的流动性,这使得混合粉体能够更好地在工作台上铺粉。

与 SLS 和 SLM 相似, 间接(粘结)3DP 也要求陶瓷粉体有合适的粒径和较高的球形度, 以便于打印时的铺粉。粉末的优劣决定了成形件的质量, 为了改善粉末的铺粉和零件成形效果, 可以向陶瓷粉体中加入合适的添加剂<sup>[18]</sup>。Azhari 等<sup>[19]</sup>向羟基磷灰石粉体中加入氧化石墨烯粉体(质量分数分别为 0, 0.2% 和 0.4%), 以水基溶液作为粘结剂, 显著提升了成形复合陶瓷零件的抗压强度。华盛顿州立大学 Tarafder 等<sup>[20]</sup>向磷酸三钙(TCP)粉体中添加氧化锶(SrO)和氧化镁(MgO), 实验结果表明, 该方法可以使陶瓷粉体获得更好的成形效果。此外, 还可以通过优化陶瓷粉体的粒度级配来改善陶瓷粉体的流动性, 从而提高成形陶瓷零件的机械性能<sup>[21]</sup>。

## 2.2 增材制造专用陶瓷丝材

McNulty 等<sup>[22]</sup>提出将 FDM 成形的概念应用于陶瓷零件制造并开展了相关研究, 他们将该技术称为陶瓷熔融沉积制造(fused deposition of ceramics, FDC)技术。FDC 技术使用陶瓷丝材作为打印材料, 陶瓷丝材由陶瓷粉体和热塑性聚合物混合制备, FDC 设备工作时, 陶瓷丝材受热获得一定的流动性, 通过计算机控制, 成形出预定的陶瓷素坯<sup>[23]</sup>。

Abdullah 等<sup>[24]</sup>向尼龙 12 中加入  $ZrO_2$  陶瓷粉末(质量分数为 15%)和  $\beta$ -TCP 陶瓷粉末(质量分数分别为 15%, 20% 和 25%), 之后再使用螺杆挤出机挤出直径为 1.65~1.85 mm 的陶瓷长丝。Amit 等<sup>[25]</sup>以锆钛酸铅(PZT)陶瓷粉末(体积分数为 50%~55%)和多种组分的热塑性粘结剂为原材料, 将这些材料高剪切混合 1 h, 再经过造粒、筛分, 最后使用附有测试仪器(Insuon 公司, 4505 型号)的毛细管流变仪制造出长度为 20~30 cm, 直径为  $1.75 \pm 0.05$  mm 的陶瓷素坯细丝。Gorjan 等<sup>[26]</sup>以  $\gamma-Al_2O_3$  微米级粉末和聚甲基硅氧烷树脂为原材料, 以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物为热塑性添加剂, 将所有组分混合均匀后在 90 °C 下通过模孔直径为 1.75 mm 的活塞挤出机, 制备出可用于 FDM 成形的莫来石陶瓷丝材(图 2)。

## 2.3 增材制造专用陶瓷片材

使用陶瓷片材作为打印材料的增材制造技术主要为 LOM。应用 LOM 技术制造工程陶瓷零件, 首先要将陶瓷材料制备成陶瓷片材, 然后再加工成形为复杂陶瓷零件素坯, 后续经过脱脂烧结便可得到复杂陶瓷零件<sup>[27]</sup>。目前, 制备 LOM 技术所用陶瓷片材的主要方法是流延法<sup>[28]</sup>, 可用于 LOM 成形的陶瓷材料种类主要包括  $Al_2O_3$ 、SiC、 $Si_3N_4$  和  $BaTiO_3$  等。

陶瓷素坯片材的质量决定着最终产品的质量, Rodrigues 等<sup>[29]</sup>采用流延技术, 向  $\alpha-Si_3N_4$  陶瓷粉体中掺加烧结助剂、粘结剂和增塑剂, 制备出可用于 LOM 成形的  $Si_3N_4$  陶瓷片材(图 3), 进一步采用激光对该陶瓷素坯片

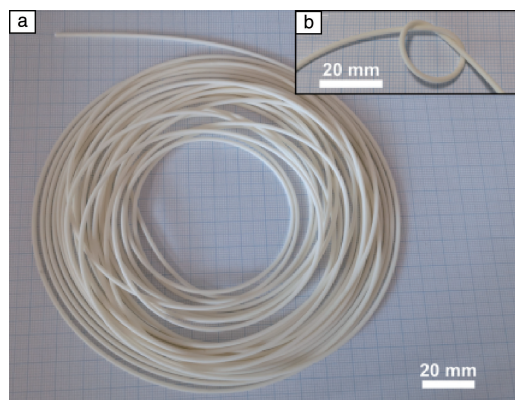


图 2 以  $\gamma-Al_2O_3$  微米级粉末和聚甲基硅氧烷树脂为原料挤出制备的陶瓷丝材(a), 通过打结来显示陶瓷细丝的柔韧性(无断裂)(b)<sup>[26]</sup>

Fig. 2 A spool of ceramic filament made from micron-sized  $\gamma-Al_2O_3$  and polymethylsiloxane resin feedstock after extrusion (a), flexibility of the ceramic filament demonstrated by twisting in a knot without fracture (b)<sup>[26]</sup>

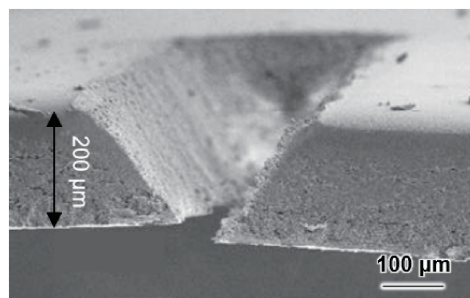


图 3 应用于 LOM 成形的  $Si_3N_4$  陶瓷素坯片材激光切口区域的微观形貌<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Microstructure of laser-cut region of  $Si_3N_4$  green tape applied to LOM<sup>[29]</sup>

材进行了很好的切割, 这对于片材的叠加成形有一定的帮助。Zhang 等<sup>[30]</sup>采用挤出成形技术, 在低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)基有机载体中, 使用 48%(体积分数)的陶瓷悬浮液, 制备出了厚度为 0.2 mm 的  $Al_2O_3$  和 SiC 陶瓷素坯。

## 2.4 增材制造专用陶瓷浆料/膏材

使用陶瓷浆料/膏材作为打印材料的增材制造技术包括 SL、DLP、DIW 和直接(喷墨)3DP 等。SL 和 DLP 成形技术制备的陶瓷零件具有精度高、表面质量好和力学性能优异的优点, 同时该技术也是目前增材制造行业发展较为迅速的技术。与通过 SL 和 DLP 技术成形的零件相比, 通过 DIW 和直接(喷墨)3DP 技术成形的零件精度稍差。

陶瓷材料的光固化一般是以光敏树脂作为载体, 通过加入陶瓷粉体, 可获得用于成形的陶瓷光敏浆料/膏材。



浆料/膏材均可用于 SL、DLP 和 DIW 成形,但直接(喷墨)3DP 只能使用浆料作为成形材料。常用于 SL 和 DLP 成形的陶瓷材料包括  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、羟基磷灰石、锆钛酸和铅磷酸钙等<sup>[31]</sup>。

南京航空航天大学的顾嘉骏等<sup>[32]</sup>使用微米级羟基磷灰石粉末和光敏树脂配制出可供增材制造的树脂基陶瓷浆料。可以通过适当的升温来降低树脂基陶瓷浆料的粘度,改善陶瓷浆料的成形性能,但陶瓷浆料温度过高时会导致 DLP 设备的透光膜快速老化,影响陶瓷零件的成形精度。Chen 等<sup>[33]</sup>以 Solsperser 41000 为聚合物分散剂制

备了用于 DLP 成形的树脂基  $\text{ZrO}_2$  陶瓷浆料。通常用于增材制造的陶瓷浆料,要求具有高固相含量的同时尽可能具有好的流动性,图 4 是  $\text{ZrO}_2$  陶瓷浆料粘度随分散剂以及固相含量变化的变化趋势,由图可知,固相含量达 42%(体积分数)的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷浆料仍具有较好的流动性。Zhang 等<sup>[34]</sup>以单斜  $\text{ZrO}_2$  粉体为基体、3Y-TZP 粉体为增强相、二苯基磷氧化物为光引发剂、KOS110 为分散剂、1,6-己二醇二丙烯酸酯和 1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为光敏树脂单体,将各种原料按不同配比进行称量和球磨混合之后,得到了均匀的  $\text{ZrO}_2$  浆料。

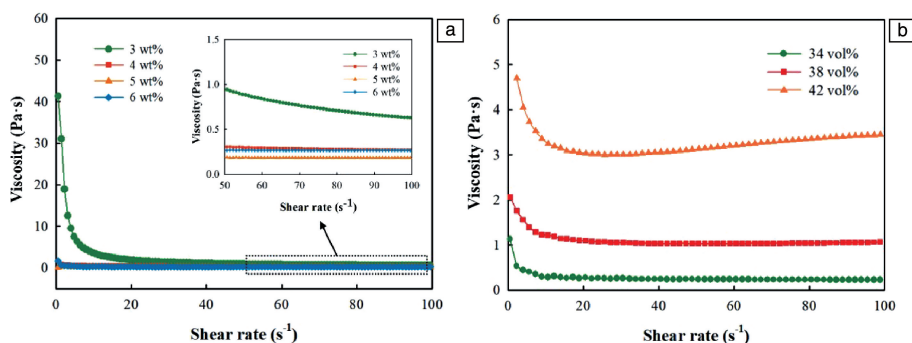


图 4 分散剂含量(a)和固相含量(b)对  $\text{ZrO}_2$  浆料粘度的影响规律<sup>[33]</sup>

Fig. 4 Viscosity curves of  $\text{ZrO}_2$  slurries with different dispersant concentrations (a) and different solid loadings (b)<sup>[33]</sup>

在 SL 成形陶瓷零件的过程中,陶瓷膏材的组分和粘度都会直接影响到 SL 的成形效果,进而影响成形陶瓷零件的性能,因此适用于 SL 成形的复合光敏陶瓷膏材的研发一直是国内外的研究热点。法国的 3DCeram 公司已成功制备出  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和羟基磷灰石等单相陶瓷膏材,且所研发的陶瓷膏体在具有较高的固相含量(质量分数大于 75%)的同时也具有粘度适中的特征。山东大学的邹斌等<sup>[35]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为主体,并向其中添加 SiC 来获得可用于 SL 成形的陶瓷膏材。

DIW 技术根据墨水的输出结构类型可以分为线性 DIW 技术和液滴 DIW 技术两类,陶瓷浆料和膏材都可以用于 DIW 成形。Lewis 等<sup>[36, 37]</sup>研究了水基陶瓷浆料的 DIW 成形技术,结果表明,陶瓷浆料的粘弹性应可调,以方便成形;且陶瓷浆料必须具有较高的固相含量以减少成形零件的干燥收缩变形。Smay 等<sup>[38]</sup>以聚醚酰亚胺(PEI)包覆的  $\text{SiO}_2$  微球为原料,将其分散在去离子水中制备出固相含量大于 45%(质量分数)的  $\text{SiO}_2$  悬浮液,研究发现,通过调节悬浮液 pH 可控制浆料向凝胶的转变程度,同时会使浆料的剪切屈服应力和弹性模量变化几个数量级,这是由于悬浮液 pH 的转变会改变悬浮液中颗粒间的团聚程度。Li 等<sup>[39]</sup>配制出水基  $\text{TiO}_2$  (质量分数为 40%) 悬浮液,借助 DIW 技术成形出结构复杂的陶瓷坯体。

直接(喷墨)3DP 成形技术可通过使用陶瓷粉体和粘结剂的混合浆料直接成形陶瓷零件。制备出固相含量高、粘度小且稳定性好的陶瓷墨水是直接(喷墨)3DP 成形的关键<sup>[40]</sup>。Seerden 等<sup>[41]</sup>使用石蜡、硬脂胺和聚酯作为分散剂体系,将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体分散在其中,制备出固相含量为 40%(体积分数)的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷墨水。赵喆等<sup>[42]</sup>采用聚丙烯酸铵作为分散剂,  $\text{ZrO}_2$  纳米粉体作为陶瓷原料,制备出  $\text{ZrO}_2$  陶瓷墨水。当固相含量为 38%(体积分数)时,该  $\text{ZrO}_2$  陶瓷墨水仍具有良好的流变性能,可以满足直接(喷墨)3DP 成形用陶瓷墨水的性能要求。

### 3 陶瓷增材制造工艺及其应用

目前,将陶瓷粉体作为打印材料的增材制造技术主要包括 SLS、SLM 和间接(粘接)3DP 等;将陶瓷丝材作为打印材料的增材制造技术主要有 FDM 等;将陶瓷片材作为打印材料的增材制造技术主要有 LOM 等;将陶瓷浆料/膏材作为打印材料的增材制造技术主要包括 SL、DLP、DIW 和直接(喷墨)3DP 等。下文将简要介绍各种陶瓷增材制造技术的工作原理及其特点,并列举不同陶瓷增材制造工艺在制造各类陶瓷零件方面的应用。

#### 3.1 激光选区烧结技术及其应用

SLS 的成形过程如图 5 所示<sup>[23]</sup>, SLS 设备以激光束



逐层扫描陶瓷粉体, 每层扫描结束后, 工作缸下降, 两边的供粉缸相应上升, 铺粉辊滚动将陶瓷粉体铺到扫描完成的陶瓷粉体上方, 重复以上工作过程, 直至零件成形。

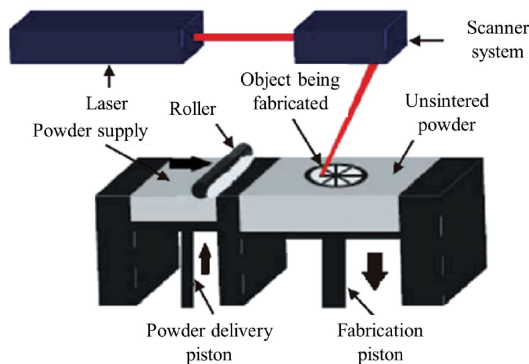


图5 SLS成形过程示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of SLS forming process<sup>[23]</sup>

Chen 等<sup>[43]</sup>以  $\text{ZrO}_2/\text{MgO}/\text{E12}$  复合粉体作为打印材料, 经 SLS 成形陶瓷素坯样品, 再通过冷等静压技术 (cold isostatic pressing, CIP) 致密化以及  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后, 得到抗弯强度可达  $279.50 \pm 10.50\text{ MPa}$  的陶瓷样品, 并用此方法制备出外形完整的  $\text{ZrO}_2$  全瓷修复体 (图6)。Chen 等<sup>[44]</sup>以废弃的粉煤灰空心球为原材料, 树脂为粘结剂, 采用 SLS 技术制备出高孔隙率的莫来石泡沫陶瓷, 该泡沫陶瓷抗压强度为  $6.7\text{ MPa}$  时, 孔隙率可达  $79.9\%$ 。Li 等<sup>[45]</sup>以粉煤灰空心球与尼龙 12 (Polymide, PA12) 为原材料, 制备出轻质、孔隙率可控 ( $85.1\% \sim 86.7\%$ ) 的多孔莫来石陶瓷。

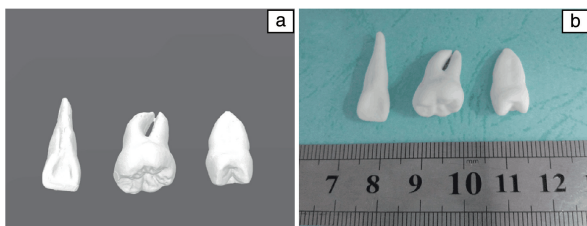


图6 SLS成形的  $\text{ZrO}_2$  全瓷修复体<sup>[43]</sup>

Fig. 6  $\text{ZrO}_2$  all-ceramic dental restorations formed by SLS<sup>[43]</sup>

打印材料自身性质是限制 SLS 技术发展的主要原因之一, 陶瓷粉体的流动性, 陶瓷的导热、熔点等都会对成形陶瓷零件质量产生很大的影响。另外, 粉体的预热和烧结温度对陶瓷零件的成形质量也会产生很大的影响。

### 3.2 激光选区熔化技术及其应用

SLM 与 SLS 成形过程类似, 均是通过激光束扫描给予打印材料能量, 使打印材料受热熔化再急冷凝固的过程, 可参考图5。其最大的差异在于激光功率的不同,

一般 SLM 技术的激光功率远大于 SLS 技术的激光功率。

刘威<sup>[46]</sup>使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  粉末作为原材料, 对生物陶瓷的 SLM 成形机理进行了相关的研究, 研究发现, 对粉体进行高温预热之后成形的陶瓷零件的质量明显优于没有预热的陶瓷零件, 高温预热可使陶瓷零件表面的裂纹明显减少。Christian 等<sup>[47]</sup>使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (质量分数为  $58.5\%$ ) 和  $\text{ZrO}_2$  (质量分数为  $41.5\%$ ) 的混合粉体经 SLM 技术成形出致密的后区牙齿修复桥 (图7)。进一步研究发现, 在刚好低于材料熔点的温度预热之后, 可以有效避免陶瓷样品中裂纹的出现, 且成形的陶瓷样品具有细晶粒组织, 抗弯强度可达  $500\text{ MPa}$ , 但陶瓷样品表面质量较差。



图7 SLM成形的后区牙齿修复桥<sup>[47]</sup>

Fig. 7 Dental restoration bridge for the posterior region formed by SLM<sup>[47]</sup>

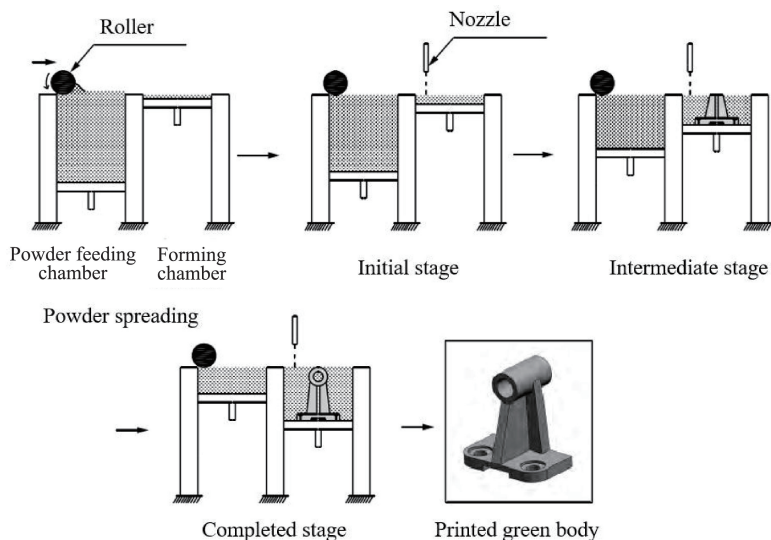
通过 SLM 技术可直接成形出电脑设计的陶瓷零件, 不需要后续的排胶和烧结。SLM 成形过程中激光与陶瓷粉体之间的反应复杂, 成形的零件常存在裂纹、气孔和翘曲等缺陷, 这是由 SLM 技术在成形过程中发生的陶瓷材料的熔化、重新凝固以及成形零件内部存在的内应力所导致的。

### 3.3 三维喷印技术及其应用

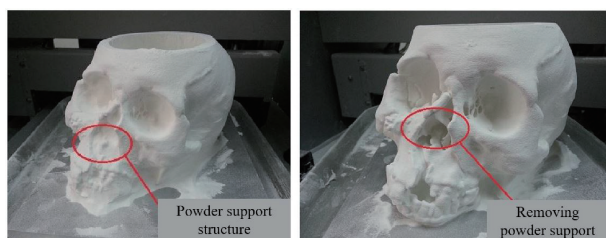
根据成形原理的不同, 陶瓷 3DP 技术可分为两种: 间接(粘结)3DP 成形技术和直接(喷墨)3DP 成形技术<sup>[48]</sup>。间接(粘结)3DP 成形技术是通过喷头喷射粘结剂来粘结粉床上的粉体, 由此成形陶瓷零件; 直接(喷墨)3DP 成形技术是由计算机控制, 按照截面信息, 通过喷头喷射提前制备好的陶瓷墨水, 直接固化成形得到陶瓷零件。

陶瓷间接(粘结)3DP 成形技术的工艺过程如图8所示<sup>[18]</sup>, 3DP 设备同样分为1个成形槽和2个供粉槽, 首先由铺粉辊在成形槽铺上底层的粉, 通过喷头喷射粘结剂来使零件第一层粉体粘结, 然后铺粉辊再次滚动铺粉, 重复以上步骤, 获得陶瓷素坯, 经后续处理得到所需的陶瓷零件。

华中科技大学的唐萍<sup>[49]</sup>将堇青石粉末、聚乙烯醇 (PVA) 和纳米  $\text{SiO}_2$  经机械混合  $24\text{ h}$  获得基体粉末材料, 使用自主研发的热气泡式喷头的按需间歇式 3DP 设备, 成形出抗压强度达  $8.58\text{ MPa}$  的堇青石陶瓷素坯。采用间

图 8 间接(粘结)3DP 成形过程示意图<sup>[18]</sup>Fig. 8 Schematic diagram of indirect 3DP forming process<sup>[18]</sup>

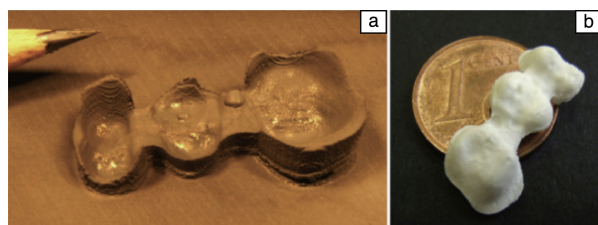
接(粘结)3DP 成形的陶瓷素坯初始强度较低,通常需进行后续的高温烧结。2013 年,翁作海等<sup>[50]</sup>以糊精作为粘结剂, Si 粉作为基体,采用间接(粘结)3DP 成形技术成形出多孔 Si 素坯,再结合烧结反应,制备出孔隙率为 74.3%的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷。Li 等<sup>[51]</sup>向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉体中加入  $\text{CaSO}_4$  糊精,使用 3DP 技术成形出抗弯强度达 80 MPa 的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷。李欣培<sup>[52]</sup>结合 3DP 成形技术的特点和人工骨支架的结构特点,阐述了使用间接(粘结)3DP 成形技术制备人工骨支架的可能,基于已设计出的松质骨支架成形出人体颅骨模型(图 9),并开展了相关的力学和生物学性能测试。

图 9 间接(粘结)3DP 成形的人体颅骨<sup>[52]</sup>Fig. 9 Human skull formed by indirect 3DP<sup>[52]</sup>

与间接(粘结)3DP 成形技术相比,直接 3DP 成形技术具有很多的优点:可以成形复杂形状陶瓷零件,如中空零件等;成形设备没有粉床和铺粉系统,系统更加简单,控制更加方便;可以同时打印多种材料。

Özkol 等<sup>[53]</sup>使用水、分散剂、湿润剂以及亚微米级 3Y-TZP 粉体制备用于喷印的悬浮液,利用直接(喷墨)3DP 成形技术打印出 3Y-TZP 全瓷牙修复体素坯,经干燥

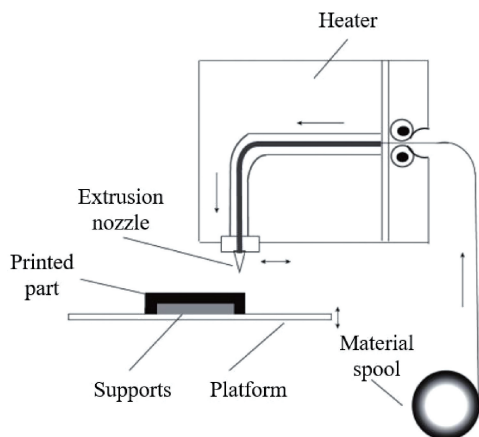
之后得到的样品相对密度可达 96%,且样品表面光滑,没有阶梯效应,不受干燥或烧结的影响。图 10a 是炭黑经直接(喷墨)3DP 技术成形的支撑底座,图 10b 是烧结后得到的 3Y-TZP 全瓷牙桥架。

图 10 炭黑经直接(喷墨)3DP 成形的支撑底座(a),直接(喷墨)3DP 成形的 3Y-TZP 桥架(b)<sup>[53]</sup>Fig. 10 Supportive base made of carbon black by direct inkjet 3DP (a), 3Y-TZP bridge framework formed by direct inkjet 3DP (b)<sup>[53]</sup>

3DP 技术以陶瓷粉体作为打印材料,易受喷头距粉末床的高度、喷头的定位精度等因素影响,此外,间接(粘结)3DP 技术经粉末粘结制备的零件强度本身不高,烧结后的零件也易受到烧结工艺参数的影响。因此,3DP 技术具有成形精度不高和成形零件强度较差的缺点。

### 3.4 熔融沉积制造技术及其应用

FDM 技术应用的场合最广,具有良好的发展潜力,已受到相关领域研究者的广泛关注<sup>[54]</sup>。FDM 技术的工作原理如图 11 所示,打印机根据零件模型的截面信息控制打印喷头移动,经打印机输送出来的丝状打印材料受热熔化,同时打印喷头控制打印材料的挤出以成形打印零件<sup>[55]</sup>。

图 11 FDM 成形过程示意图<sup>[55]</sup>Fig. 11 Schematic diagram of FDM forming process<sup>[55]</sup>

刘骥远等<sup>[56]</sup>采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、聚丙烯酸铵、氨水和聚乙二醇作为主要材料，经球磨 5 h 制备出不同粘度的陶瓷膏材。进一步以膏材为打印材料，使用搭建的 FDM 设备，成形出了较高精度、表面质量良好的陶瓷零件（图 12）。Lous 等<sup>[57]</sup>利用 FDM 技术成形出弯曲的压电陶瓷骨架，其弯曲程度可通过电脑自由控制。Bandyopadhyay 等<sup>[58]</sup>将熔融  $\text{SiO}_2$  与聚丙烯基热塑性粘结剂混合，成形出熔融石英陶瓷预制体，将该陶瓷预制体经排胶和烧结后，在 1150  $^{\circ}\text{C}$  的熔融 Al 液中进行无压浸渗处理，最终制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Al 陶瓷/金属复合材料，该复合材料抗压强度可达  $689 \pm 95 \text{ MPa}$ 。

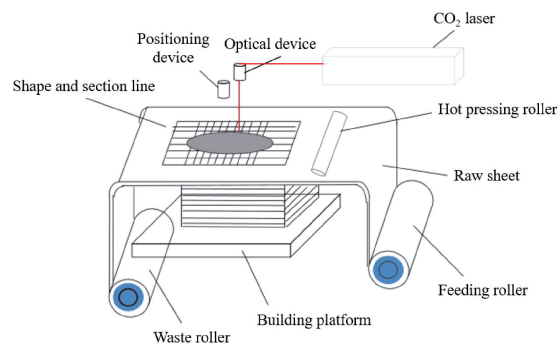
图 12 FDM 成形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷零件<sup>[56]</sup>Fig. 12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics formed by FDM<sup>[56]</sup>

FDM 技术具有设备简单、价格低廉，原材料利用率高且便于保存等优点。该技术拥有增材制造的共性，既适合制造具有复杂内腔结构的陶瓷零件，同时又可以制造梯度复合材料；其不足之处主要在于打印精度不高，成形零件表面粗糙。

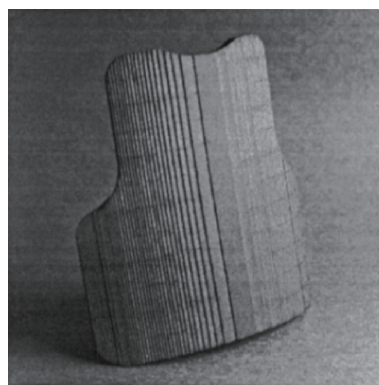
### 3.5 分层实体制造技术及其应用

LOM 技术是一种薄片材料叠加工艺，图 13 是 LOM

的成形过程示意图<sup>[55]</sup>，其工作原理是根据目标零件模型的截面信息，电脑控制激光将涂有热熔胶的薄片板材切割成设计的形状，在滚筒的作用下，熔化的热熔胶将切割下来的板材粘接在一起，每层粘结完成之后，工作台下降一个层厚，重复上述操作最终可得到目标零件。

图 13 LOM 成形过程示意图<sup>[55]</sup>Fig. 13 Schematic diagram of LOM forming process<sup>[55]</sup>

Zhang 等<sup>[59]</sup>利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和聚合物粘结剂挤出成形 0.7 mm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片素坯，进一步采用 LOM 技术成形出陶瓷素坯，将该陶瓷素坯烧结后得到孔隙率为 2.9%、抗弯强度为 228 MPa 的陶瓷零件。Gomes 等<sup>[60, 61]</sup>使用 LOM 技术制备出  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  三维玻璃陶瓷齿轮，经烧结后的齿轮有一定程度的收缩，但仍保持原有的形状而没有出现开裂和变形。Klosterman 等<sup>[62]</sup>采用 SiC 粉体、炭黑、石墨粉末和高分子粘结剂作为原材料，通过流延法制成陶瓷薄片，进一步利用 LOM 技术，将该 SiC 流延膜和 SiC 纤维/树脂预浸薄片交替叠加，制备出具有一定厚度和形状的防弹衣陶瓷素坯（图 14）。

图 14 LOM 成形的 SiC 微型防弹衣<sup>[62]</sup>Fig. 14 SiC miniaturized body armor formed by LOM<sup>[62]</sup>

LOM 技术具有成形效率高、无需支撑结构和制造成本低等优点。但 LOM 成形过程中使用的板材的制备比较麻烦，特别是对于陶瓷材料来说；同时，打印使用的板材需要切割，会产生大量的材料浪费；此外，由于 LOM



技术成形的零件层与层之间有明显的台阶效应, 会使得 LOM 技术不适合制作复杂、中空零件<sup>[55]</sup>。

### 3.6 立体光固化技术及其应用

SL 技术的工作原理是基于陶瓷浆料/膏材中的液态光敏树脂在一定波长和强度的紫外光照射下发生光聚合反应来实现陶瓷浆料/膏材的固化成形。通过控制紫外光的照射路径, 就可以使固化后的浆料/膏材形成预定的形状<sup>[46]</sup>。

SL 成形工艺过程如图 15 所示<sup>[63]</sup>, 液槽中是用于打印的陶瓷浆料, 紫外光在电脑的控制下逐点扫描零件的分层截面, 使陶瓷浆料感光固化形成一个薄层。每层固化完成后, 工作台向下移动, 在已固化的薄层上固化下一层, 这样逐层叠加最终便可成形出整个零件。

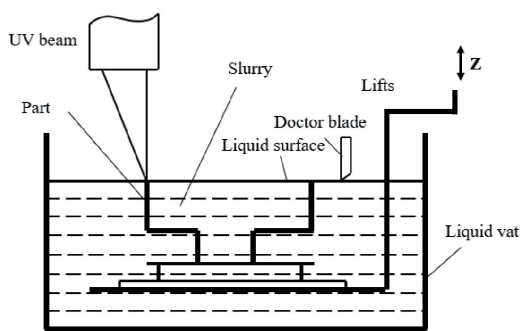


图 15 SL 成形过程示意图<sup>[63]</sup>

Fig. 15 Schematic diagram of SL forming process<sup>[63]</sup>

王文俊等<sup>[64]</sup>采用 SL 技术成形出抗弯强度为  $962.64 \pm 83.02$  MPa 且无明显细胞毒性的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷, 可以初步满足临床要求。Chen 等<sup>[65]</sup>采用 SL 技术成形出复杂形状的羟基磷灰石陶瓷支架, 实验结果表明, 采用此方法成形的羟基磷灰石陶瓷无明显有毒成分。Liu 等<sup>[66]</sup>利用 SL 技术对  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合材料的紫外光固化成形过程进行了研究, 成形的陶瓷零件(图 16)的密度、硬度和断裂韧性分别为  $3.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $14.1 \text{ GPa}$  和  $4.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。中科院的研究团队, 在微重力环境下使用最新研发的类固态陶瓷膏体材料进行了多次 SL 成形实验, 成功制造出六边形和立方体的陶瓷结构件<sup>[67]</sup>。

经过多年的发展, SL 技术已经日益成熟, 具有系统

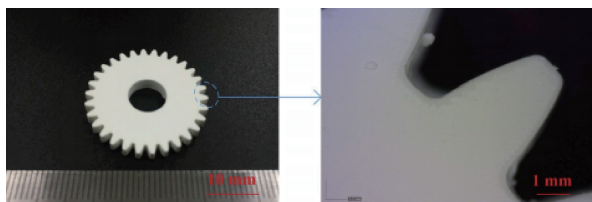


图 16 SL 成形的  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷齿轮<sup>[66]</sup>

Fig. 16  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic gear formed by SL<sup>[66]</sup>

工作稳定、成形精度高、表面质量好和加工速度快等优点。SL 技术的主要缺点为光敏树脂价格比较昂贵并且具有一定的毒性; 且由于液体材料无支撑作用, 在设计打印模型时需要设计支撑<sup>[68]</sup>。总体来说, SL 技术应用前景广阔, 仍有很多方面亟待研究。

### 3.7 数字光处理技术及其应用

DLP 技术与 SL 技术相似, 都是通过紫外光固化光敏树脂来成形零件, 但 DLP 技术的紫外光同时照射的是整个分层截面的陶瓷浆料。DLP 技术和 SL 技术根据曝光方向的不同均可以分为上曝光和下曝光两种。以图 17 中 DLP 上曝光型增材制造系统为例说明 DLP 的工作流程。首先, 在液槽中装满成形用陶瓷浆料, 经过计算机对模型进行分层处理之后, 将分层图像信息发送给 DLP 投影设备, 投影设备控制紫外光照射陶瓷浆料上表面, 陶瓷浆料中的光敏树脂受到紫外光照射后, 发生光聚合反应进行固化, 连带陶瓷粉体一起, 形成分层截面形状的薄层, 接着工作台向下移动, 在每一次工作台台下移之后, 为保证树脂层厚与分层精度一致, 通常用刮刀将光敏树脂或浆料液面刮平。重复以上工作, 直至零件成形<sup>[69]</sup>。

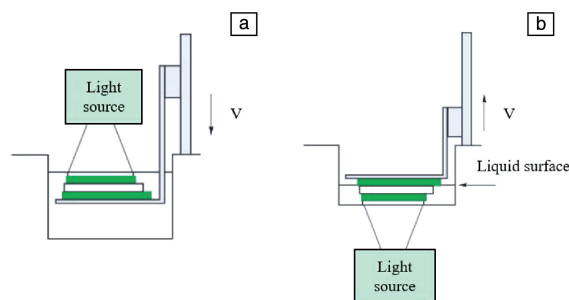


图 17 DLP 成形过程示意图<sup>[69]</sup>: (a) 上曝光, (b) 下曝光

Fig. 17 Schematic diagram of DLP forming process<sup>[69]</sup>: (a) top-down build orientation, (b) bottom-up build orientation

张航等<sup>[70]</sup>使用  $\beta$ -TCP 陶瓷粉末和光敏树脂作为原材料制备出陶瓷浆料, 利用 DLP 技术制备出陶瓷素坯, 进一步经过烧结后, 获得了大孔和微孔相结合的多孔  $\beta$ -TCP 陶瓷(图 18), 其压缩强度最高可达  $16.53 \text{ MPa}$ 。Chen 等<sup>[33]</sup>在固化时间为  $3 \text{ s}$ 、切片厚度为  $25 \mu\text{m}$  的成形参数下, 制备了具有较好层间结合性的  $\text{ZrO}_2$  素坯, 将该  $\text{ZrO}_2$  素坯进一步经脱脂与  $1500^\circ\text{C}$  高温烧结后, 得到了相对密度高达  $(98.02 \pm 0.32)\%$ 、维氏硬度与断裂韧性分别为  $12.62 \pm 0.15 \text{ GPa}$  和  $6.11 \pm 0.36 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  的  $\text{ZrO}_2$  全瓷牙, 图 19 是烧结后全瓷牙的全貌以及断面微观形貌图。He 等<sup>[71]</sup>使用  $\text{ZrO}_2$  制备出可用于 DLP 成形的浆料, 该浆料经 DLP 成形、脱脂和烧结后获得具有精细蜂窝陶瓷结构及其它复杂形状的陶瓷零件。佛山市光全智能制造有限公司将传统的陶瓷膏材制备成可通过紫外光固化的陶

瓷膏材, 并提出了一种基于 DLP 成形机理的增材制造陶瓷成形工艺: 陶瓷膏材经紫外光照射逐层固化之后, 得到成形的陶瓷坯体<sup>[72]</sup>。

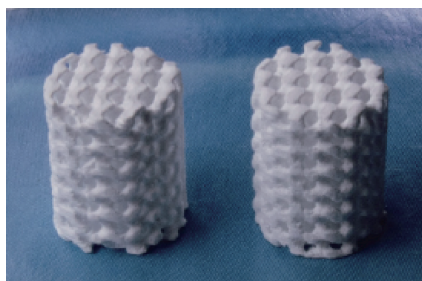


图 18 DLP 成形的多孔  $\beta$ -TCP 陶瓷<sup>[70]</sup>

Fig. 18 The porous  $\beta$ -TCP ceramics formed by DLP<sup>[70]</sup>

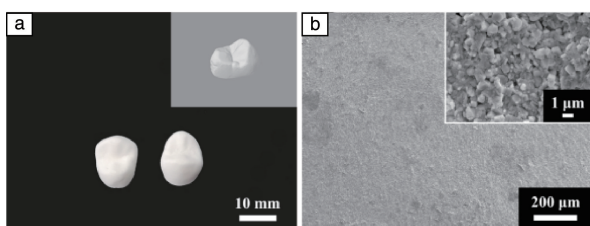


图 19 DLP 成形的  $ZrO_2$  全瓷牙<sup>[33]</sup>: (a) 全貌照片, (b) 断面显微照片

Fig. 19  $ZrO_2$  teeth formed by DLP<sup>[33]</sup>: (a) complete image, (b) section microstructure image

DLP 技术正处于快速发展的阶段, 与 SL 技术相比, 其具有单层固化速度快、打印精度高、系统结构简单和易于实现等优势; 与此同时, DLP 技术也存在难以成形大尺寸零件、对环境有特殊要求等缺点。

### 3.8 直写成形技术及其应用

DIW 技术集计算机辅助设计、精密机械和材料科学于一体, 是一种实现产品设计从 2D 到 3D 结构转变的快速制造一体化技术。

DIW 成形过程示意图如图 20 所示, 与其他增材制造技术相同, DIW 技术依据计算机辅助设计待成形样品的三维结构图形, 并根据所使用的设备不同, 以气动或者机械动力从针嘴挤出浆料形成线性流体, 在基板上按照设计的图形成形第一层结构。第一层结构成形完成后, 针嘴在  $z$  轴方向上移一个确定的高度, 开始第二层的打印, 以同样的方式成形后续结构, 最终获得整个零件<sup>[73]</sup>。

Maurath 和 Willenbacher<sup>[74]</sup> 研究表明, 通过改善打印过程中陶瓷悬浮液的流变性和均匀性, 对烧结工艺进行优化, 可以制备出比强度高、不易开裂且尺寸稳定性好的蜂窝结构陶瓷零件。哈佛大学的 Muth 等<sup>[75]</sup> 将  $\alpha-Al_2O_3$  粉体和水性粘结剂混合制备的浆料通过 DIW 方法成形出

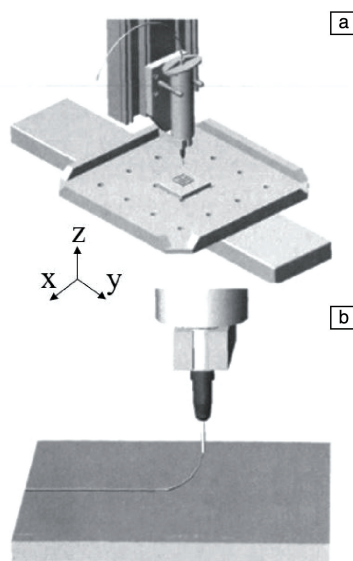


图 20 DIW 成形过程示意图<sup>[73]</sup>

Fig. 20 Schematic diagram of DIW forming process<sup>[73]</sup>

六边形蜂窝状陶瓷零件样品, 该样品弹性模量约为 1 GPa, 而通过该方法成形的三角形结构的陶瓷零件样品弹性模量达到了 27 GPa。Minas 等<sup>[76]</sup> 将不同粒径的  $Al_2O_3$  材料混合制得可用于增材制造的陶瓷泡沫悬浮液, 并以该悬浮液为浆料, 采用 DIW 技术, 打印出具有高强度重量比的分层多孔陶瓷(图 21)。

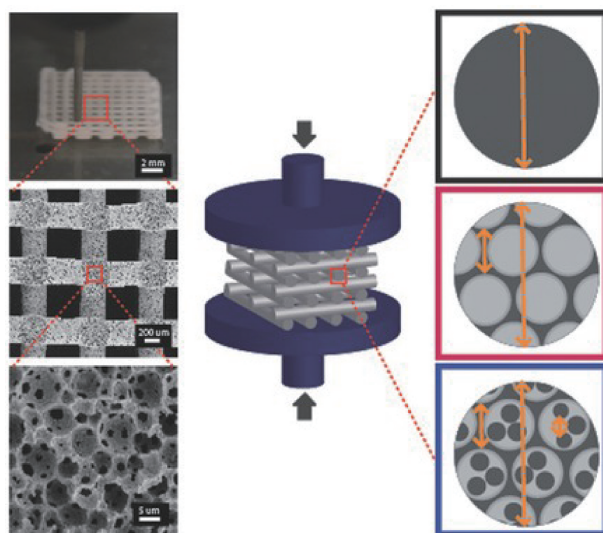


图 21 DIW 成形的分层多孔  $Al_2O_3$  陶瓷<sup>[76]</sup>

Fig. 21 Hierarchical porous  $Al_2O_3$  ceramic formed by DIW<sup>[76]</sup>

DIW 技术是一种相对新型的制备方法, 可成形微米级的三维周期结构零件, 该技术在海外发展迅速, 而在国内的研究远远滞后。目前, DIW 技术最关键的问题在于浆料/膏材的制备, 打印材料的流动性和固化速度均对整个零件的成形有很大的影响。此外, 机械的控制、悬

浮液的输出系统等也都会对 DIW 系统的打印效果产生很大的影响。

## 4 结 语

具有优良性能的陶瓷零件在众多领域都有广阔的应用前景,但高性能复杂陶瓷零件难以制造成为限制陶瓷零件应用的主要问题。而陶瓷增材制造因其逐层累加的成形特点,有望将陶瓷零件的制造提升到一个新的高度。本文首先分别介绍了粉材、丝材、片材、浆料/膏材 4 类不同形式增材制造专用陶瓷材料的制备方法和性能特点。在此基础上,介绍了目前主流的陶瓷增材制造技术及其应用,并分析了不同成形技术的特点。目前,相比高分子和金属材料,陶瓷材料的增材制造在原材料、技术和装备等方面还不成熟,存在诸多问题,如生产成本低、效率低、产品稳定性不好、精度低,特别是高性能大型复杂陶瓷零件难以制造等。面临这些挑战,我们需要加快在材料、技术和装备等各方面的基础研究,促进陶瓷增材制造在航空航天、生物医疗和电子信息等领域的推广和应用。

## 参考文献 References

- [1] 李涤尘,田小永,王永信,等.电加工与模具[J],2012(S1):20-22.  
LI D C, TIAN X Y, WANG Y X, *et al.* Electromachining & Mould [J], 2012(S1): 20-22.
- [2] 伍海东,刘伟,伍尚华,等.陶瓷学报[J],2017,38(04):451-459.  
WU H D, LIU W, WU S H, *et al.* Journal of Ceramics[J], 2017, 38(04): 451-459.
- [3] 刘凯.陶瓷粉末激光烧结/冷等静压复合成形技术研究[D].武汉:华中科技大学,2014.  
LIU K. Investigation on the Hybrid Technology of Laser Sintering/Cold Isostatic Pressing about Ceramic Powder[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [4] 吴甲民,陈安南,刘梦月,等.中国材料进展[J],2017,36(Z1):575-582.  
WU J M, CHEN A N, LIU M Y, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(Z1): 575-582.
- [5] 郑玉惠,余欢,徐志锋,等.铸造技术[J],2009,30(02):133-137.  
ZHENG Y H, YU H, XU Z F, *et al.* Foundry Technology[J], 2009, 30(02): 133-137.
- [6] 史玉升,刘凯,贺文婷,等.应用激光[J],2013,33(01):1-6.  
SHI Y S, LIU K, HE W T, *et al.* Applied Laser[J], 2013, 33(01): 1-6.
- [7] LIU S S, LI M, WU J M, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(4): 4240-4247.
- [8] ZHAO X, YAN B, LIU H, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(11): 14098-14104.
- [9] JIN L, ZHANG K, XU T, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(17): 20992-20999.
- [10] SONG S, GAO Z, LU B, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(1): 568-575.
- [11] 陈鹏,朱小刚,吴甲民,等.材料工程[J],2019,47(3):87-93.  
CHEN P, ZHU X G, WU J M, *et al.* Journal of Materials Engineering [J], 2019, 47(3): 87-93.
- [12] 刘威,刘婷婷,廖文和,等.硅酸盐通报[J],2014,33(11):2881-2890.  
LIU W, LIU T T, LIAO W H, *et al.* Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2014, 33(11): 2881-2890.
- [13] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, *et al.* Applied Surface Science [J], 2007, 254(4): 989-992.
- [14] CHEN Q, GUILLEMOT G, GANDIN C A, *et al.* Finite Element Modeling of Deposition of Ceramic Material During SLM Additive Manufacturing [C]//Proceedings of International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes, Numiform. Troyes, France: MATEC Web of Conferences, 2016: 08001.
- [15] CHEN Q, GUILLEMOT G, GANDIN C A, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2017, 16: 124-137.
- [16] JUSTE E, PETIT F, LARDOT V, *et al.* Journal of Materials Research [J], 2014, 29(17): 2086-2094.
- [17] DA S B, PAULO, DE L A, *et al.* High Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping[C]//Challenges in Design and Production of Customized Tracheal Stents, Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping. Leiria, Portugal: CRC Press, 2013: 597-602.
- [18] 张迪渥,杨建明,黄大志,等.制造技术与机床[J],2017(03):38-43.  
ZHANG D N, YANG J M, HUANG D Z, *et al.* Manufacturing Technology & Machine Tool[J], 2017(03): 38-43.
- [19] AZHARI A, TOYSERKANI E, VILLAIN C. International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2015, 12(1): 8-17.
- [20] TARAFDER S, DAVIES N M, BANDYOPADHYAY A, *et al.* Biomaterials Science[J], 2013, 1(12): 1250-1259.
- [21] SUN C, TIAN X, WANG L, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(1): 578-584.
- [22] MCNULTY T F, SHANFIELD D J, DANFORTH S C, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 1999, 82(7): 1757-1760.
- [23] 纪宏超,张雪静,裴未迟,等.材料工程[J],2018,46(07):19-28.  
JI H C, ZHANG X J, PEI W C, *et al.* Journal of Materials Engineering [J], 2018, 46(07): 19-28.
- [24] ABDULLAH A M, RAHIM T N A T, MOHAMAD D, *et al.* Materials Letters[J], 2017, 189(15): 307-309.
- [25] BANDYOPADHYAY A, PANDA R K, JANAS V F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 1997, 80(6): 1366-1372.
- [26] GORJAN L, TONELLO R, SEBASTIAN T, *et al.* Journal of the Euro-



- pean Ceramic Society[J], 2019, 39(7): 2463–2471.
- [27] 陈志茹, 夏承东, 李龙, 等. 金属世界[J], 2018(5): 15–18.  
CHEN Z R, XIA C D, LI L, *et al.* Metal World[J], 2018(5): 15–18.
- [28] ESPOSITO L, BELLOSI A, RONCARI E. British Ceramic Transactions[J], 1995, 94(6): 230–235.
- [29] RODRIGUES S J. Solid Freeform Fabrication of Functional Silicon Nitride Ceramics by Laminated Object Manufacturing[D]. Dayton: University of Dayton, 2000.
- [30] 张宇民, 赫晓东, 韩杰才, 等. 材料工程[J], 1999(05): 32–35.  
ZHANG Y M, HE X D, HAN J C, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 1999(05): 32–35.
- [31] 陈双, 吴甲民, 史玉升. 物理[J], 2018, 47(11): 715–724.  
CHEN S, WU J M, SHI Y S. Physics[J], 2018, 47(11): 715–724.
- [32] 顾嘉骏, 焦晨, 曹颖, 等. 航空制造技术[J], 2019, 62(17): 68–72.  
GU J J, JIAO C, CAO Y, *et al.* Aeronautical Manufacturing Technology[J], 2019, 62(17): 68–72.
- [33] CHEN F, ZHU H, WU J M, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(8): 11268–11274.
- [34] ZHANG K, HE R, DING G, *et al.* Materials Science and Engineering[J], 2020, 774: 138768.
- [35] 邹斌, 刘晓艳, 邢宏宇. 一种面向 SLA-3D 打印的碳化硅/氧化铝陶瓷复合光敏膏料及其制备方法: CN109851327A[P]. 2019–06–07.  
ZOU B, LIU X Y, XING H Y. A Preparation Method of Silicon Carbide/Alumina Ceramic Composite Photosensitive Paste for SLA-3D Printing: CN109851327A[P]. 2019–06–07.
- [36] LEWIS J A. Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2002, 6(3): 245–250.
- [37] GUO J J, LEWIS J A. Journal of the American Ceramic Society[J], 1999, 82(9): 2345–2358.
- [38] SMAY J E, GRATSON G M, SHEPHERD R F, *et al.* Advanced Materials[J], 2002, 14(18): 1279–1283.
- [39] LI Y Y, LI B, LI L T, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44: 81–84.
- [40] 徐坦. 3D 打印氧化锆陶瓷墨水的制备与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.  
XU T. The Research on Preparation and Properties of ZrO<sub>2</sub> Ceramic Ink for 3D Printing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [41] SEERDEN K A M, REIS N, EVANS J R G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2001, 84(11): 2514–2520.
- [42] 赵喆, 刘振, 戴叶婧. 一种 3D 喷墨打印用氧化锆陶瓷墨水及制备方法: CN104877463A[P]. 2015–06–12.  
ZHAO Z, LIU Z, DAI Y Q. Zirconia Ceramic Ink for 3D Inkjet Printing and Preparation Method: CN104877463A[P]. 2015–06–12.
- [43] CHEN F, WU J M, WU H Q, *et al.* International Journal of Lightweight Materials and Manufacture[J], 2018, 1(4): 239–245.
- [44] CHEN A N, LI M, XU J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(13): 4553–4559.
- [45] LI M, CHEN A N, LIN X, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(16): 20803–20809.
- [46] 刘威. 氧化锆/氧化铝生物陶瓷选择性激光熔融成形研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.  
LIU W. The Research on Forming of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bioceramic by Selective Laser Melting[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [47] YVES-CHRISTIAN H, JAN W, WILHELM M, *et al.* Physics Procedia[J], 2010, 5(part B): 587–594.
- [48] XIANG Q F, EVANS J R G, EDIRISINGHE M J, *et al.* Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture[J], 1997, 211(3): 211–214.
- [49] 唐萍. 多孔堇青石陶瓷增材制造工艺及性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.  
TANG P. The Manufacturing Process and Properties of Porous Cordierite Ceramics by Additive Manufacturing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [50] 翁作海, 曾庆丰, 谢聪伟, 等. 材料导报[J], 2013, 27(8): 5–7.  
WENG Z H, ZENG Q F, XIE C W, *et al.* Materials Review[J], 2013, 27(8): 5–7.
- [51] LI X, GAO M, JIANG Y. Ceramics International[J], 2016, 42(10): 12531–12535.
- [52] 李欣培. 3DP 成形人工骨多孔支架研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.  
LI X P. Study on 3D Printing Artificial Bone Scaffold[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [53] ÖZKOL E, ZHANG W, EBERT J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2012, 32(10): 2193–2201.
- [54] 武博. 陶瓷熔融沉积成形工艺的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.  
WU B. The Research on Fused Deposition Modeling of Ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [55] 吴甲民, 陈敬炎, 陈安南, 等. 航空制造技术[J], 2017, 60(10): 40–49.  
WU J M, CHEN J Y, CHEN A N, *et al.* Aeronautical Manufacturing Technology[J], 2017, 60(10): 40–49.
- [56] 刘骥远, 吴懋亮, 蔡杰, 等. 上海电力学院学报[J], 2015, 31(04): 376–380.  
LIU J Y, WU M L, CAI J, *et al.* Journal of Shanghai University of Electric Power[J], 2015, 31(04): 376–380.
- [57] LOUS G M, CORNEJO I A, MCNULTY T F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2000, 83(1): 124–128.
- [58] BANDYOPADHYAY A, DAS K, MARUSICH J, *et al.* Rapid Prototyping Journal[J], 2006, 12(3): 121–128.
- [59] ZHANG Y, HE X, DU S, *et al.* International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2001, 17(7): 531–534.
- [60] GOMES C, TRAVITZKY N, GREIL P, *et al.* Rapid Prototyping Journal[J], 2011, 17(6): 424–428.

- [61] GOMES C M, RAMBO C R, OLIVEIRA A P N D, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2009, 92(6): 1186-1191.
- [62] KLOSTERMAN D, CHARTOFF R, GRAVES G, *et al.* Applied Science and Manufacturing[J], 1998, 29(9/10): 1165-1174.
- [63] 王葵, 姜海, 蒋克容. 新技术新工艺[J], 2008(02): 55-56.
- WANG K, JIANG H, JIANG K R. New Technology & New Process [J], 2008(02): 55-56.
- [64] 王文俊, 钱超, 孙健. 口腔颌面修复学杂志[J], 2018, 19(05): 257-261.
- WANG W J, QIAN C, SUN J. Chinese Journal of Prosthodontics[J], 2018, 19(05): 257-261.
- [65] CHEN Q H, ZOU B, LAI Q G, *et al.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials[J], 2019, 98: 327-335.
- [66] LIU X, ZOU B, XING H, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(1): 937-944.
- [67] 贤集网, 技术资料论坛[EB/OL]. (2018-06-21)[2020-04-25]. [https://bbs.xianjichina.com/forum/details\\_135980](https://bbs.xianjichina.com/forum/details_135980).
- Xian Ji China. Technical Information Forum[EB/OL]. (2018-06-21)[2020-04-25]. [https://bbs.xianjichina.com/forum/details\\_135980](https://bbs.xianjichina.com/forum/details_135980).
- [68] 陈敬炎. 煤系高岭土多孔陶瓷的激光选区烧结制备及其性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- CHEN J Y. Research on the Preparation and Performances of Porous Coal-Series Kaolin Ceramics via Selective Laser Sintering[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [69] 方浩博, 陈继民. 北京工业大学学报[J], 2015, 41(12): 1775-1782.
- FANG H B, CHEN J M. Journal of Beijing University of Technology [J], 2015, 41(12): 1775-1782.
- [70] 张航, 许宋锋, 熊胤泽, 等. 机械工程学报[J], 2019, 55(15): 81-87.
- ZHANG H, XU S F, XIONG Y Z, *et al.* Journal of Mechanical Engineering[J], 2019, 55(15): 81-87.
- [71] HE R, LIU W, WU Z, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(3): 3412-3416.
- [72] 中国陶瓷工业协会. 陶瓷 3D 打印技术持续创新升级[EB/OL]. (2019-01-10)[2020-04-25]. <http://www.ccianet.cn/Home/Index>.
- China Ceramic Industry Association. Ceramic 3D Printing Technology Continues to Innovate and Upgrade[EB/OL]. (2019-01-10)[2020-04-25]. <http://www.ccianet.cn/Home/Index>.
- [73] 孙月花, 彭超群, 王小峰, 等. 中国有色金属学报[J], 2015, 25(6): 1525-1537.
- SUN Y H, PENG C Q, WANG X F, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2015, 25(6): 1525-1537.
- [74] MAURATH J, WILLENBACHER N. Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(15): 4833-4842.
- [75] MUTH J T, DIXON P G, WOISH L, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2017, 114(8): 1832-1837.
- [76] MINAS C, CARNELLI D, TERVOORT E, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(45): 9993-9999.

(编辑 费蒙飞)

## 利用阳光、水和赤铁矿高效生产氢气

随着世界面临日益严峻的环境和能源问题, 氢作为一种可能的下一代能源而受到关注。理想情况下, 可以使用光催化剂将水和阳光转化为氢。但是, 要实现工业化规模应用, 必须有超过 10% 的太阳能转化率。为了使其可行, 除了寻找用于催化剂的新材料之外, 还必须开发基础技术以优化光催化剂的潜力。

神户大学分子光科学研究中心的 TACHIKAWA Takashi 副教授领导的研究小组成功地开发出一项策略, 可以大大提高使用赤铁矿光催化剂从阳光和水中产生的氢气量。此前, TACHIKAWA 等人开发了“介晶技术”, 通过该技术可使光催化剂中的纳米粒子精确排列以控制电子及其空穴的流动。最近, 他们将该技术应用于赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 大幅提高了转化率。这次, TACHIKAWA 等人成功生产出具有极高电导率的光电阳极。仅通过涂敷赤铁矿介晶(由约 5nm 的微小纳米颗粒组成的超结构)到透明电极基板上并退火即可实现。赤铁矿可以吸收更宽范围的可见光, 并且安全、稳定且便宜。利用该光电阳极, 产生的电子和空穴迅速分离, 并且同时, 大量的空穴密集地聚集在颗粒的表面上。空穴的积累提高了水氧化反应的效率, 水的缓慢氧化以前一直是水分解的瓶颈。通过在赤铁矿中合成微小的亚基纳米颗粒, 他们将转化率提高到理论极限(16%)的 42%。

除了获得被认为是世界上最高的光电阳极效率外, 他们还计划通过大学与工业之间的合作, 将该策略应用于人工光合作用和太阳能水分解技术。

这些结果已于 2020 年 4 月 30 日发表在德国在线化学杂志《Angewandte Chemie International Edition》上。



(来源: 神户大学, 编译: 朱宏康 刘凡)