

先驱体聚合物在陶瓷增材制造中的应用进展

王特特, 王飞, 何博

(上海工程技术大学材料科学与工程学院 高温合金精密成型研究中心, 上海 201620)

摘要: 先驱体陶瓷具有分子结构可设计、化学组成可调控、加工成型方便、力学性能优异、易于成型复杂构件、便于实现结构/功能一体化等优点, 克服了传统粉末烧结制备陶瓷材料难于设计与成型的问题, 对解决航空航天、国防尖端武器装备面临的材料瓶颈问题具有重要意义。在陶瓷增材制造技术的带动下, 先驱体陶瓷的发展迎来了新的契机, 增材制造先驱体陶瓷的研究得到了越来越多的关注。介绍了增材制造先驱体陶瓷的研究与应用进展, 总结了各类陶瓷增材制造技术的优势和不足, 并对先驱体陶瓷增材制造目前存在的问题与发展趋势进行了探讨和展望。

关键词: 先驱体陶瓷; 陶瓷增材制造; 复杂构件; 力学性能; 结构/功能一体化

中图分类号: TQ174.7; TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)09-0749-10

引用格式: 王特特, 王飞, 何博. 先驱体聚合物在陶瓷增材制造中的应用进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(9): 749-758.

WANG T T, WANG F, HE B. Advances in Application of Precursor Polymers in Ceramic Additive Manufacturing[J]. Materials China, 2023, 42(9): 749-758.

Advances in Application of Precursor Polymers in Ceramic Additive Manufacturing

WANG Tete, WANG Fei, HE Bo

(Research Center of High-Temperature Alloy Precision Forming, School of Materials Science and Engineering,
Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Precursor ceramics have the advantages of designable molecular structure, controllable chemical composition, convenient processing and forming, excellent mechanical properties, easy to form complex components, and easy to realize the integration of structure and function. Compared with ceramic materials prepared by traditional powder sintering method, precursor ceramics are easy to design and form, which is of great significance to solve the material bottleneck problem faced by aviation, aerospace and national defense advanced weapons and equipments. Driven by the additive manufacturing technology of ceramic, the development of precursor ceramics has ushered in a new opportunity. More and more attention has been paid to the research of additive manufacturing precursor ceramics. The research and application progress of additive manufacturing precursor ceramics are introduced, the advantages and disadvantages of various ceramic additive manufacturing technologies are summarized, and the existing problems and development trend are discussed and prospected.

Key words: precursor ceramics; ceramic additive manufacturing; complex components; mechanical properties; integration of structure and function

1 前言

陶瓷材料具有强度高、硬度高、抗压强度大、耐高

温、耐腐蚀以及化学稳定性好等优异性能, 是现代高端技术发展和应用不可或缺的关键材料, 被广泛应用于航空航天、生物医学、机械、电子、能源、化工等工业技术领域^[1, 2]。增材制造(additive manufacturing, AM)俗称3D打印, 是一种融合了计算机辅助设计以及材料加工与成型的技术, 是以数字模型文件为基础, 通过软件与数控系统将材料按照挤压、烧结、熔融、光固化、喷射等方式逐层堆积成实体的制造技术^[3]。自1990年 Marcus等^[4]首次报道了陶瓷增材制造技术以来, 陶瓷增材制造技术得到了长足的发展, 与传统陶瓷加工技术相比, 陶

收稿日期: 2021-04-19 修回日期: 2022-02-21

基金项目: 工信部绿色制造系统集成项目; 上海工程技术大学特聘教授岗位计划资助项目

第一作者: 王特特, 男, 1997年生, 硕士研究生

通讯作者: 王飞, 男, 1982年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: wf@sues.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104026

瓷增材制造技术在成型复杂结构、硬脆难加工陶瓷等方面具有显著优势,在高性能陶瓷的成型制造领域具有巨大的发展潜力,有望突破传统陶瓷加工和生产的技术瓶颈,为陶瓷关键零部件的应用开辟新的途径^[5],为解决传统制造问题和挑战提供了全新的可能。

先驱体陶瓷是以聚合物先驱体作为起点,先利用聚合物的易加工特性获得所需形状(纤维、涂层、复合材料等),再通过高温转化获得具有特定功能的复杂结构陶瓷构件。自 20 世纪 60 年代以来,先驱体陶瓷已成功应用于众多创造性的产品与工业领域。先驱体陶瓷具有分子结构可设计、化学组成可调控、加工成型方便、力学性能优异、易于成型复杂构件、便于实现结构/功能一体化等优点,克服了传统粉末烧结制备陶瓷材料时难于设计与成型的问题,是一项创新的工艺技术,对解决航空航天、国防尖端武器装备面临的材料瓶颈问题具有重要意义,近年来受到国内外同行的广泛关注,呈现出蓬勃发展的态势。

在陶瓷增材制造技术的带动下,先驱体陶瓷的发展迎来了新的契机,增材制造先驱体陶瓷的研究得到了越来越多的关注。然而,需要指出的是,虽然近年来先驱体陶瓷增材制造多有相关研究报道,但仍很不成熟,属于陶瓷增材制造领域的热点难点,尤其是相关基础科学

问题研究仍十分欠缺。本文旨在针对近年来增材制造先驱体陶瓷的研究与应用进展进行系统归纳与总结,并对目前存在的问题与发展趋势进行探讨和展望,希望能为增材制造先驱体陶瓷的研究提供一定的借鉴与参考。下文将分别对增材制造先驱体聚合物的分类、增材制造先驱体陶瓷的研究现状与应用进展等进行综述和概括。

2 增材制造先驱体聚合物的分类

先驱体聚合物作为陶瓷增材制造原材料的主体,其本身是一种高分子聚合物,可在特定温度下发生缩聚反应生成需要的成分。先驱体聚合物可在熔融状态下加工成型,无需添加易燃溶剂,且不需要较长的凝胶和干燥时间,比陶瓷粉末更易成型,广泛适用于各类增材制造技术。先驱体陶瓷的组成和微观结构受先驱体聚合物分子结构的影响显著,其宏观性能的差异也与这些材料的组成和结构的变化密切相关。表 1 列举了目前应用于陶瓷增材制造技术的典型陶瓷先驱体聚合物,包括聚碳硅烷(PCS)、聚硅氧烷、聚硅氮烷、硅氧烷、聚乙烯基硅烷、聚甲基硅氧烷等。这些陶瓷先驱体聚合物涵盖块体、粉体和液体等物理形态,除了可在高温下转化为陶瓷相外,在不同的应用场景下还具有渗透、粘合、提升成型性等辅助作用。

表 1 常用陶瓷先驱体聚合物的状态及作用

Table 1 State and function of common ceramic precursor polymer

Precursor polymer	Physical forms	Effect	References
Polycarbosilane	Bulk solid	Conversion of SiC	[6]
Polysiloxane	Liquid	Infiltration, modified to be photocurable	[7, 8]
Polysilazane	Liquid	Conversion of SiCN, impregnated graphene oxide	[9, 10]
Methylsilsesquioxane	Powder	Conversion of SiOC, adhesive	[11, 12]
Polyvinylsilazane	Liquid	Conversion of SiCN, modified to be photocurable	[13]
Polymethylsiloxane	Powder	Conversion of SiO ₂ , infiltration	[14]

3 增材制造先驱体陶瓷的研究与应用进展

应用增材制造技术,可将先驱体聚合物打印成精细构件,目前适用于陶瓷先驱体聚合物成型的增材制造技术主要包括:光固化(stereolithography, SLA)、数字光投影(digital light processing, DLP)、双光子聚合(two-photon polymerization, TPP)、选择性激光固化(selective laser curing, SLC)、黏结剂喷射(binder jetting, BJ)、直写成型打印(direct ink writing, DIW)、熔融沉积成型(fused deposition modeling, FDM)、分层实体制造(laminated object manufacturing, LOM)、间接成型等。本节总结先驱体聚

合物在不同陶瓷增材制造技术中的研究与应用进展,并归纳各类技术的优势与不足。

3.1 光固化(SLA)与数字光投影(DLP)

先驱体聚合物具有特殊的分子设计性,在基于光固化的增材制造技术如 SLA 和 DLP 中有着广泛的应用。SLA 与 DLP 原理相似,都是通过紫外光照射光敏树脂固化成型。作为最早的增材制造技术之一,SLA 控制激光器在设计好的路径上对树脂材料进行激光活化处理,选择性地将光固化树脂固化成平面图案。当形成图案层时,在前一层上打印新层,平台向下移动到指定的深度,重复这个过程,直到所需结构打印完成^[15, 16]。与 SLA 的点

状投射不同, DLP 通过掩模曝光光源将整体图像转移到可光聚合液体表面, 从而实现整层的一次成型^[17, 18]。DLP 和 SLA 的工作原理图 1 所示^[19]。

传统工艺下, SLA 和 DLP 技术中使用的陶瓷油墨由陶瓷粉末和光敏树脂混合而成, 在存放和打印的过程中容易出现沉降, 从而导致打印的坯体在烧结过程中出现不均匀收缩, 致使构件性能下降。先驱体聚合物能够均匀分散在油墨中, 具有较好的稳定性。通过油墨改性和升温调控, 可调节构件内部孔隙的生成, 提高陶瓷构件的精细度^[20]。

Brinckmann 等^[21]将 SiC 粉体添加到聚硅氧烷中, 采用 SLA 技术制备出 SiOC/SiC 复合材料。热解后复合材料的收缩率为 37%, 比原体系低 5%。收缩率降低的同时, 随着微孔和裂纹的消除, 构件的力学性能也得到了提高。Zanchetta 等^[11]以光敏甲基倍半硅氧烷先驱体聚合物、有机改性的硅烷醇和 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯为原料, 通过水解和缩合配制成功敏甲基硅氧烷先驱体油墨。该油墨可在紫外光下交联, 通过 DLP 成型凝聚的 SiC 玻璃网络, 热解后获得高分辨率和高表

面质量的 SiOC 构件, 构件致密且无裂纹, 1000 °C 质量损失率为 48.6 %。Li 等^[22]通过对聚硼硅氮烷 (PBSZ) 进行改性, 使之具有光固化性 (改性后的聚硼硅氮烷称为 UV-PBSZ), 在 UV-PBSZ 中引入可改善基体力学性能的 Si₃N₄ 粉体和 SiC 晶须, 并通过 DLP 技术进行打印, 制备了复杂形状的 Si₃N₄ 晶须增强 SiBCN 复合材料, 该复合材料的收缩率仅为 18%, 弯曲强度达到了 183 MPa。

在 Wang 等^[23]的研究中, 将高陶瓷产率的聚硅氮烷与丙烯酸树脂和光引发剂相混合, 制备出了适用于 DLP 技术的光敏先驱体。通过成分表征发现, 乙烯基可以促进共混体系的可光固化性, 此外, 打印出的蜂窝结构 Si₃N₄ 陶瓷经 1400 °C 烧结后仍保持高精度的特点, 经压缩实验测得抗压强度和弹性模量分别为 65.5 和 768.5 MPa。Chen 等^[24]以液态超支化聚碳硅烷 (LHBPCS) 为先驱体, 用 Cl₂ 氯化 LHBPCS 中的 Si—H 基团, 再使之与丙烯酸羟乙酯反应, 合成了一种新型的 SiC 陶瓷先驱体-LHBPCS 接枝丙烯酸酯基。通过 DLP 打印的坯体在 1000 °C 时的收缩率为 18.3%~25.1%, 陶瓷产率为 74.4%, 如图 2 所示。

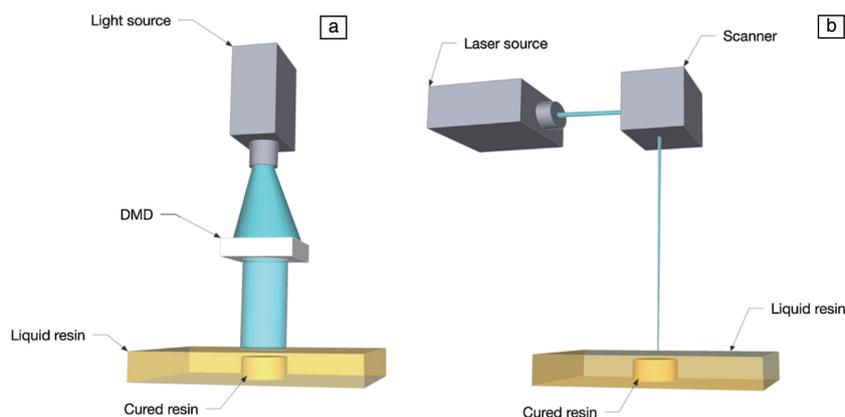


图 1 数字光投影(a)与光固化(b)成型原理示意图^[19]

Fig. 1 Schematic of forming principles of digital light processing (DLP) (a) and stereolithography (SLA) (b)^[19]

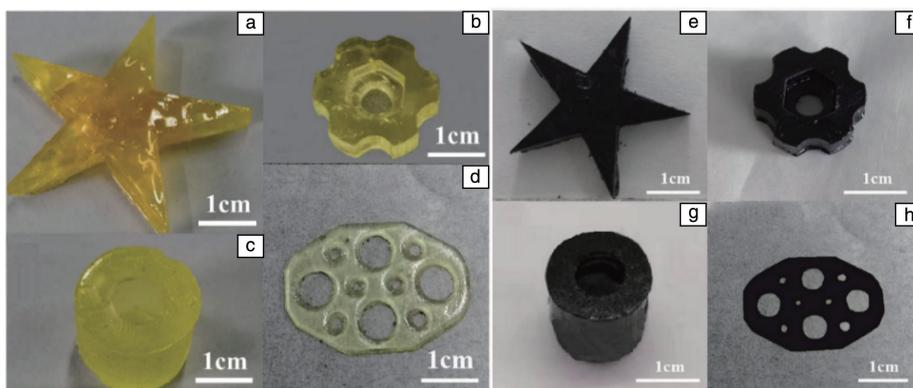


图 2 含有丙烯酸酯基的 3D 打印 LHBPCS 先驱体(a~d)和 LHBPCS 烧结成品(e~h)^[24]

Fig. 2 3D printing LHBPCS precursors containing acrylate group (a~d) and LHBPCS sintered products (e~h)^[24]

3.2 双光子聚合 (TPP)

传统的立体光刻类技术(如 SLA 和 DLP)都是单光子聚合,是将一个光子作为基础单位进行吸收,一次只能通过一个光子,单光子聚合只能发生在液体表面。而 TPP 技术是指由于物质中存在特殊的能级跃迁模式,会出现同时吸收两个光子的情况,这就是“双光子吸收效应”。TPP 能够实现深入树脂内部精确定位于亚微米精度的固化,其原理如图 3 所示^[25]。由于 TPP 制造工艺的特殊需求,特别是需要深入“透明”材料内部进行光固化,

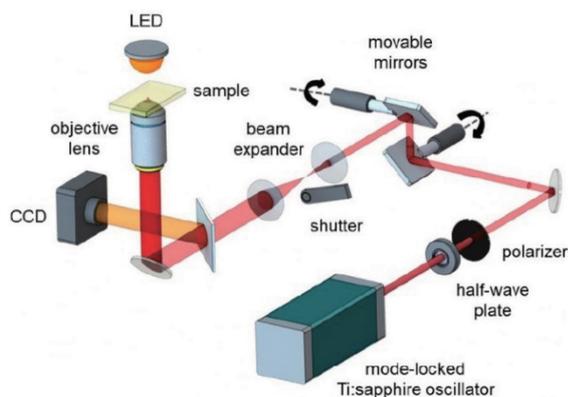


图 3 双光子聚合成型原理示意图^[25]

Fig. 3 Schematic of forming principle of two-photon polymerization (TPP)^[25]

因此不适用于普通的不透明陶瓷粉体浆料体系,但是特别适合于有机陶瓷先驱体聚合物的成型。

Pham 等^[26]将聚乙烯基硅氮与甲基丙烯酸异氰酸乙酯键合反应合成聚合物浆料。采用 TPP 工艺制备了线条直径为 210 nm 的复杂 SiCN 陶瓷微结构。为了克服热解过程中产生的各向异性收缩,在浆料当中添加了纳米 SiO₂ 粒子,纳米填料的加入使得热解过程中尺寸收缩问题得到了显著的改善,并且使材料的收缩表现为各向同性。

Park 等^[27]将聚合物烯丙基氢化聚碳硅烷 (AHPCS) 与有机金属 (η^5 -环戊二烯基甲基)-三甲基铂 (CpPtMe₃) 相复合制备出一种新型的光敏先驱体聚合物。AHPCS-CpPtMe₃ 通过双官能团、Si-H 和 AHPCS 烯丙基之间的多种固化路径,在连续反应的过程中形成致密的网络结构,使得坯体在热解过程中产生较小的收缩(收缩率为 3%),并且将陶瓷产率提升至 94%。Brigo 等^[28]对 TPP 工艺进行设计优化和材料改进,以光敏先驱体聚合物丙烯酸酯硅氧烷为原料,加入了质量分数为 1% 的 4,40 双(二乙氨基)二苯甲酮(BDEBP)自由基引发剂,以设计优化的新结构为打印模型,成功制备出高精度的 SiOC 陶瓷构件(图 4),坯体经 1000 °C 热解后未发现孔隙和裂纹,密度达到 $(1.98 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$ 。

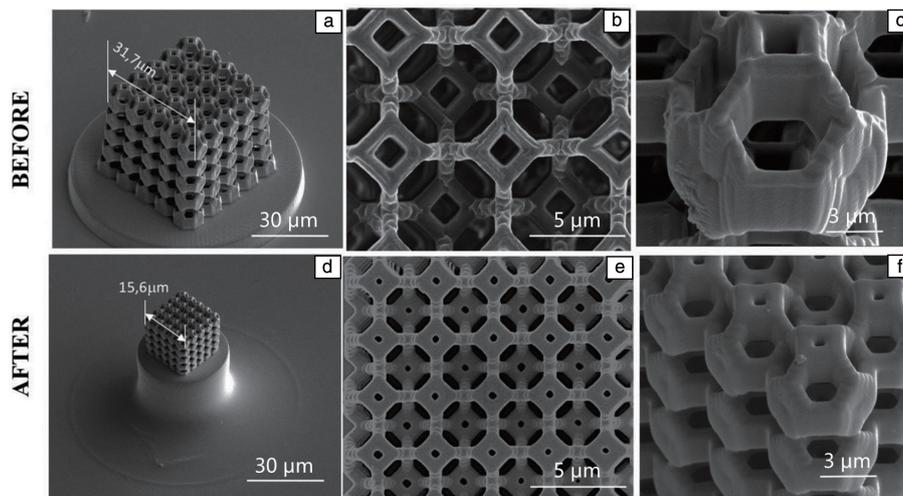


图 4 SiOC 陶瓷构件烧结前(a~c)和烧结后(d~f)的 SEM 照片^[28]

Fig. 4 SEM images of SiOC ceramic components before (a~c) and after (d~f) sintering^[28]

3.3 选择性激光固化 (SLC)

SLC 是在选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 的基础上发展起来的一种增材制造技术,原理是将激光能量通过扫描系统引导到粉末床上,使陶瓷先驱体局部熔化,随之固化形成聚合物反应基团。之后重复铺粉、激光扫描,逐层堆积形成陶瓷构件,如图 5 所

示^[29]。大多数的陶瓷快速成型 (rapid prototyping, RP) 工艺都会通过添加黏结剂来粘合陶瓷粉末,黏结剂热分解后,构件会产生较大收缩,很难实现近净成型。SLC 工艺避免了黏结剂的使用,可以提高构件的陶瓷产率。此外,由于只需在中温下部分熔融先驱体,省略了高温烧结的步骤,因此避免了由较大的温度梯度导致的残余应

力和脱层现象,提高了构件的尺寸精度。Friedel 等^[30]以 SiC 粉末为填料,采用 CO₂ 激光束 ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) 连续照射含 SiC 的聚硅氧烷粉末,在 400 °C 左右的温度下局部诱导聚合物相的固化反应,陶瓷坯体在 1200 °C 氩气气氛下热解后进行液态硅浸渗处理,制得具有优良力学性能的陶瓷构件,平均抗弯强度达到 220 MPa,当 SiC 填料质量分数为 50% 时,该构件热解后的线性收缩率仅为 3%。

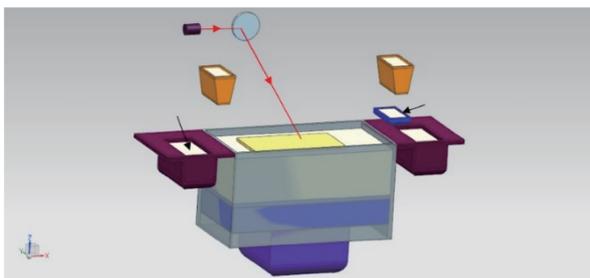


图 5 选择性激光固化原理示意图^[29]

Fig. 5 Schematic diagram of principle of selective laser curing (SLC)^[29]

3.4 黏结剂喷射 (BJ)

BJ 技术是一种将陶瓷粉末与黏结剂通过层层粘过来成型的增材制造技术,原理如图 6 所示^[31]。传统的 BJ 工艺是:将预先设计好的平面图案通过喷射液体黏结剂选择性地粘粉床上的粉末成型,之后继续铺上新一层的粉末重复上一步操作,继而累积成型。这种依赖黏结剂的成型工艺难免会使陶瓷构件产生裂纹和较大的孔隙,而陶瓷先驱体聚合物的应用可以很好地解决这个问题。陶瓷先驱体聚合物除了可以热解生成陶瓷相外,还具有较好的溶解性。以先驱体聚合物粉末替代陶瓷粉末进行打印时,喷嘴可以喷射出微小的溶剂液体,选择性地局部溶解先驱体,之后通过溶剂蒸发生成坯体。当使用填料粉末时,先驱体聚合物则可充当“非牺牲性”黏结剂,用来粘粉床颗粒。该工艺可提高构件的陶瓷产率,并且由于在后续热处理中无需专门脱脂,从而缩短了工艺环节。

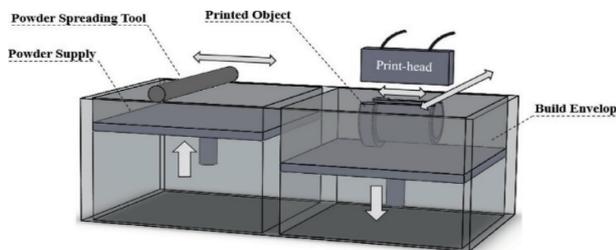


图 6 黏结剂喷射原理示意图^[31]

Fig. 6 Schematic diagram of principle of binder jetting (BJ)^[31]

Zocca 等^[12]以聚甲基倍半硅氧烷、CaCO₃ 活性填料、AP40 惰性填料为原料,制备出硅灰石 (CaSiO₃) 基生物陶

瓷构件。热处理过程中先驱体生成的 SiO₂ 可与活性填料 CaCO₃ 反应,生成 CaSiO₃。陶瓷先驱体聚甲基硅氧烷的加入,避免了有机黏结剂的使用,打印出的陶瓷构件孔隙率为 64%,双轴弯曲强度为 6 MPa。

3.5 直写成型 (DIW)

DIW 是一种低成本、高灵活度的增材制造技术,工作原理是先将配制好的浆料放入注射器中,根据设计好的打印路径 (CAD-CAM) 移动注射器喷嘴,将浆料打印于基板之上,通过控制喷嘴在 X-Y-Z 方向不断移动,使得浆料逐层沉积,直至打印完毕,如图 7 所示^[32]。喷嘴直径和浆料的流变特性对打印精度有着显著的影响^[33]。设计的浆料应具有定义明确的屈服应力和足够的储能模量,并能够精确控制其粘度和弹性性能,以保证挤出线条的形状完好^[34]。先驱体聚合物溶解性较好,可以较好地与分散剂和填料均匀混合,以改善浆料的流变性,从而实现稳定打印。此外,先驱体聚合物的热解产物可以与活性填料反应从而获得所需的成分。

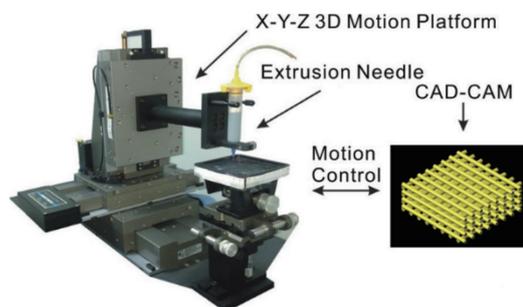


图 7 直写成型打印机及其工作原理^[32]

Fig. 7 Direct ink writing (DIW) printer and its working principle^[32]

Xiong 等^[35]通过在聚碳硅烷中添加惰性填料 SiC 晶须与 SiC 颗粒,配制成打印浆料,通过 DIW 打印出 SiC 坯体,经氩气气氛烧结成型。SiC 颗粒作为惰性填料可弥补收缩, SiC 晶须则起到增强增韧的效果,样品的质量损失率从 18.2% 降低到 8.3%,线性收缩率从 17.5% 降低到 10.6%。Kemp 等^[36]将六方氮化硼 (h-BN) 作为一种流变改性剂添加在聚硅氮烷中,实现了陶瓷复合材料的 DIW。六方氮化硼的加入可以有效改善先驱体浆料的流变性,并降低聚合物-陶瓷转化过程中的质量损失和收缩。蜂窝形状样品的长、宽、高的线性收缩率分别为 3.4%, 7.4% 和 6.6%,沙漏形状样品高度和直径的收缩率分别为 9.3% 和 2.7%。Nawafleh 等^[37]使用环氧树脂作为先驱体聚合物,1-乙基-3-甲基咪唑二异氰酸酯为固化剂,短切碳纤维作为增强体,利用 DIW 制备了热固性复合材料。较高的短切纤维含量使得复合材料中的载荷传递机制发生了转变,从而进一步增强了体系的强度和刚度,制得的陶瓷构件具有良好的压缩强度 (673 MPa)

和弯曲强度 (401 MPa)。Pierin 等^[38] 在先驱体聚合物中添加氧化石墨烯 (GO), 采用 DIW 技术制备出微型 SiO₂ 陶瓷构件, GO 的加入能够提高体系的热稳定性, 减少收缩与裂纹, 使得坯体具有更好的结构保持能力, 并使最终制得的陶瓷构件具有良好的抗压强度。

后处理工艺同样可以增强先驱体聚合物 DIW 构件的性能。Xiong 等^[39] 在以聚碳硅烷和 β -SiC 晶须为原料 DIW

的基础上, 添加了化学气相渗透 (chemical vapor infiltration, CVI) 为后处理工艺, 成功制备了复杂结构的 SiC 陶瓷, 如图 8 所示。化学气相渗透工艺可在 DIW 坯体的孔隙中原位生成 SiC 晶须, 从而改善先驱体的收缩率, 降低 SiC 复合材料的孔隙率, 使得复合材料表面能够完全致密化。经化学气相渗透处理 60 h 后, 陶瓷构件的抗拉强度可从 3.3 提升至 47.3 MPa。

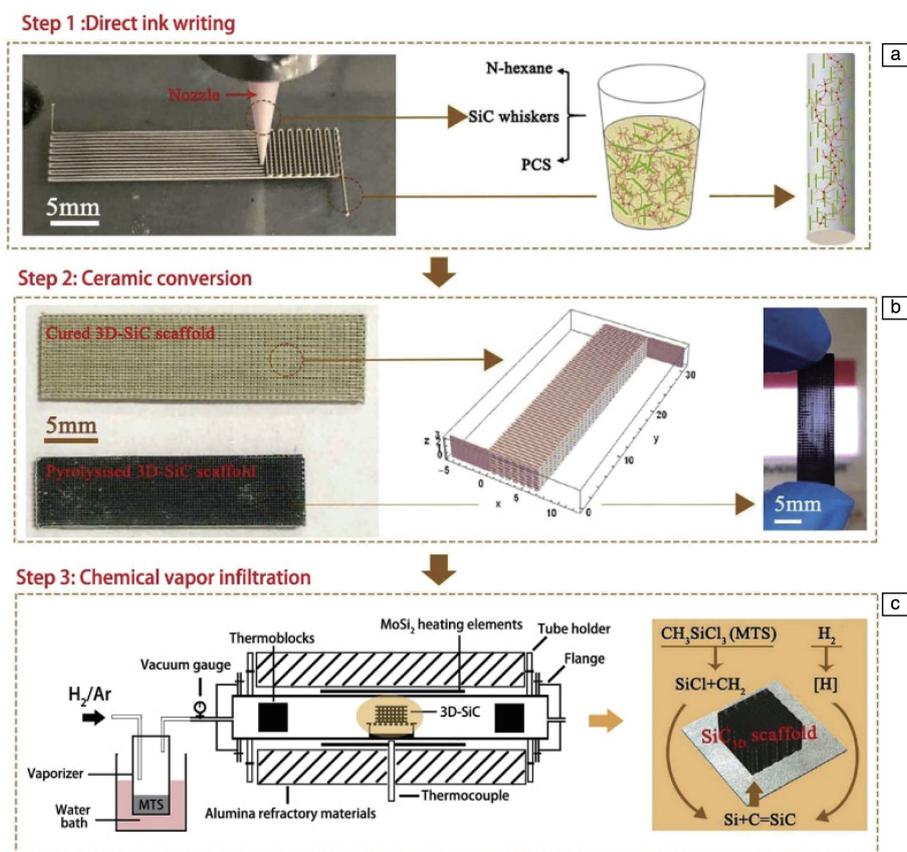


图 8 SiC_w/3D-SiC 复合材料制备示意图^[39]: (a) 聚碳硅烷直写成型, (b) 烧结前后对比, (c) 化学气相渗透

Fig. 8 Schematic diagram of preparation of SiC_w/3D-SiC composite^[39]: (a) direct ink writing, (b) ceramic conversion, (c) chemical vapor infiltration

3.6 熔融沉积成型 (FDM)

FDM 是一种将聚合物长丝进行熔融, 按照预先设计好的图形打印成坯体, 之后冷却熔融态聚合物使之增加粘度从而保持形状的增材制造技术, 工作原理如图 9 所示^[29]。虽然商业上获得先驱体聚合物的途径不少, 但是关于先驱体丝材 FDM 成型的研究很少, 原因是先驱体聚合物的转化温度较高, 无论是聚硅氧烷的玻璃化转变温度 (70~90 °C) 还是聚碳硅烷的玻璃化转变温度 (230~250 °C), 均远高于室温。Gorjan 等^[14] 以聚甲基硅氧烷为陶瓷先驱体、 γ -Al₂O₃ 粉体为填料, 以乙烯-醋酸乙酯 (EVA) 为有机弹性体黏结剂来改善先驱体的刚性

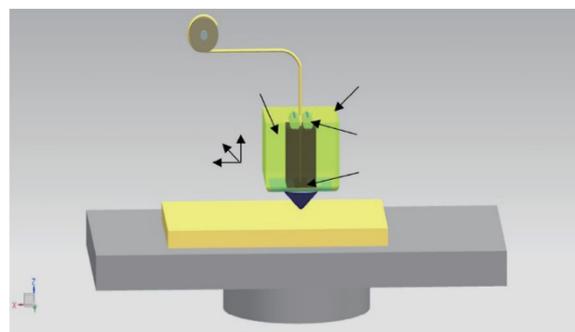


图 9 熔融沉积成型原理示意图^[29]

Fig. 9 Schematic diagram of principle of fused deposition modeling (FDM)^[29]

和脆性，制成一种用于熔融沉积莫来石陶瓷构件的热塑性长丝，并将这种丝材以 FDM 成型的方式制备出陶瓷构件。其中先驱体硅氧烷在热解过程中生成 SiO_2 ，可以与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原位生成硅酸盐陶瓷相（莫来石），从而形成需要的陶瓷成分。并且还优化了脱脂、预烧结等工艺，有效去除有机物的同时不会使构件产生扭曲或裂纹。

3.7 分层实体制造 (LOM)

LOM 技术是一种薄片材料叠加工艺，又称薄型材料选择性切割技术，其工作原理是将陶瓷薄片通过辊筒和压辊放置在工作平台上，将激光切割器按设计切割陶瓷薄片形成构件的一层截面，用辊筒和压辊将切割好的陶瓷薄片放置在成型构件上，利用黏结剂或热压法将薄片与已成型工件粘合，继续降低工作台的高度，如此反复

实现逐层切割累加成型^[40]，原理如图 10 所示^[41]。Windshiemer 等^[42]采用连续压延法制备了含 76.8%（质量分数）SiC 粉末、20%纤维素浆和 3.2%黏结剂的新型纤维素先驱体片材。由聚硅氧烷制备的热固性高分子黏结剂可以增加片材的柔韧性和强度，使构件在 LOM 和热处理过程中保持粘合。构件在 800 °C 氮气气氛下热解后的陶瓷产率为 75%，之后在 1500 °C 真空下进行无压硅熔体渗透，可制备出具有层状微观结构的致密 Si-SiC 复合材料，密度为 2.6 g/cm³。此外，先驱体聚合物还可作为层压助剂，将通过流延或其他技术生产的片材堆叠起来。例如，可将聚硅氧烷和惰性或反应性填料渗透到预处理纸中，以生产层压板^[43]。

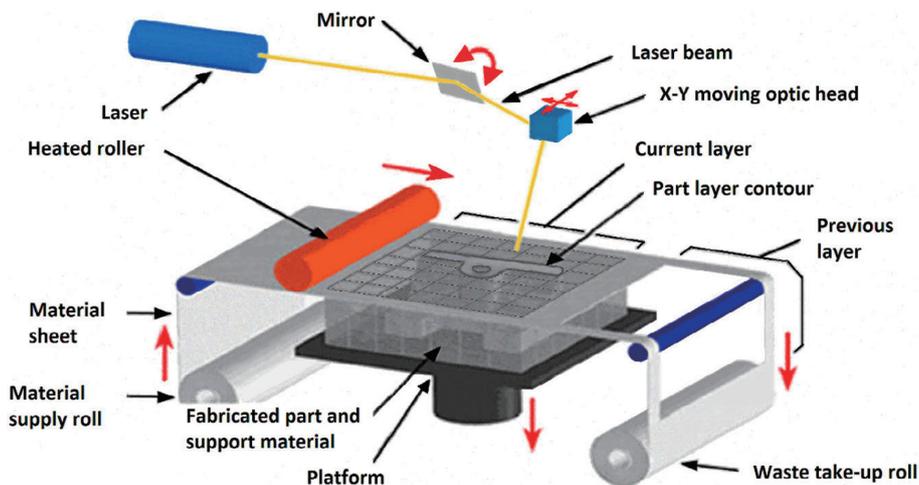


图 10 分层实体制造技术原理示意图^[41]

Fig. 10 Schematic diagram of principle of laminated object manufacturing (LOM) technology^[41]

3.8 间接成型

间接成型是一种将液态的先驱体聚合物填充或者涂覆在预制的高分子或陶瓷构件中，之后通过热解反应，使之与预制构件相结合，从而获得期望陶瓷构件的技术。严格意义上讲，间接成型不是一种独立的增材制造技术，它需要与其他增材制造技术配合完成构件的最终成型，或者可以单纯把间接成型技术看作是其他增材制造技术的一种后处理工艺，该工艺降低了 DIW 等增材制造技术对先驱体聚物流变性的要求，简化了工艺流程，降低了生产成本。

Jana 等^[9]将光固化打印出的丙烯酸晶格预制构件用聚硅氮烷来浸渍，浸渍干燥之后，构件在 1000 °C 的氮气气氛下热解生成 SiCN 陶瓷。热解过程中预制的丙烯酸晶格发生烧失，构件出现了较高的失重率（58%）和较大的体积收缩（65%），但 SiCN 晶格并未坍塌，仍具有一定的抗压强度（(0.18±0.02) MPa）和弹性模量（(5.8±0.3) MPa），

该方法有望用于制备轻质构件。

利用液体先驱体聚合物的良好流动性来填充陶瓷颗粒之间的孔隙，能够有效提升 3D 打印构件的性能。Schlier 等^[44]将先驱体聚甲基苯基氢倍半硅氧烷渗透填充于喷墨打印 SiC 预制构件孔隙中，制备了一种适用于中高压燃油喷嘴的多孔阀门构件。构件热分解过程中残留的碳会促进硅熔体的无压渗透。而先驱体聚合物则可通过氢化硅甲酰化（加成）反应来进行固化，因此制备出的构件没有产生较大的收缩。采用先驱体聚合物浸渍预制构件，除了可以提升构件性能，还可以赋予材料不同功能。Duan 等^[7]采用 3D 打印、直接氮化和聚合物渗透热解（polymer infiltration pyrolysis, PIP）相结合的工艺制备了单晶 SiC 纳米线增强 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiOC}$ 复合材料。经多次聚合物渗透热解循环，原位生成的聚合物基陶瓷相 SiOC（含有 SiC 纳米线和游离碳）填充了 Si_3N_4 的大部分孔隙，随着 SiOC 含量的增加， $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiOC}$ 复合材料的电磁干扰屏

蔽效能由 2 提高到 35 dB。当 SiOC 陶瓷含量为 50.1% (质量分数) 时, Si₃N₄-SiOC 复合材料的弯曲强度达到 63 MPa。导电相和增强相的出现使得材料具有良好的电磁波屏蔽性能和力学性能。Román-Manso 等^[10]将液态有机聚硅氮烷填充于 DIW 打印的 GO 预制构件中, 通过低温烧结制备了一种石墨烯陶瓷复合材料。热解过程中 GO 结构与先驱体转化形成的陶瓷相互包裹, GO 网络为复合材料提供导电路径, 而陶瓷相则为嵌入的 GO 网络提供了大气和温度保护, 形成的复合材料具有良好的稳定性。Fu 等^[45]以 Si、SiC 和糊精粉体为原料, 采用 3D 打印、聚合物预浸和无压液态硅浸渗等方法制备了 Si/SiC 陶瓷复合材料。打印后的预制构件首先被液态硅先驱体浸润, 经过热解和液态硅浸渗后最终获得致密的 Si/SiC 复合材料。

3.9 各类技术的优势和不足

综上所述, 先驱体聚合物在各类增材制造技术中具有广泛的适用性, 然而由于不同增材制造技术的成型机理不同, 其原料状态、成型尺寸、成型精度、制造成本等工艺特点差别较大, 如表 2 所示, 在陶瓷先驱体聚合物成型过程中亦表现出各自不同的优势与不足。

表 2 不同增材制造技术的主要工艺特点

Table 2 Main characteristics of different additive manufacturing technologies

Technology	Feedstock	Part dimension	Surface quality	Cost of process
SLA	Liquid	XS-L	<1 μm	Medium
DLP	Liquid	XS-L	<1 μm	Medium
TPP	Liquid	XS-M	<200 nm	High
SLC	Solid	M-L	100 μm	High
BJ	Solid	M-XL	100 μm	Medium
DIW	Liquid	S-XL	10 μm	Low
FDM	Liquid	S-M	100 μm	Low
LOM	Solid	M-L	100 μm	Medium

Note: XS—100 μm, S—1 mm, M—10 mm, L—0.1 m, XL—1 m.

SLA 与 DLP 成型坯体的表面质量都很好, 但在成型速度上, 由于 DLP 是逐层进行光固化, 而 SLA 是由点到线、再由线到面形成实体模型, 因此 DLP 的工作效率远高于 SLA; 打印精度上, 二者均能达到微米级的打印精度, DLP 可达到最小光斑尺寸 50 μm, 而 SLA 可达到的最小光斑尺寸为 100 μm^[17, 18]。此外, DLP 技术使用的是扇形光, 在打印过程中可能会出现像散, 边缘打印的精度较低。同时, 适用于 SLA 和 DLP 的先驱体聚合物种类较少、陶瓷产率有限^[46, 47]。相较于 SLA 和 DLP, TPP 的打印精度更高, 坯体表面质量更好, 可以成型高度复

杂的陶瓷构件^[48]。但由于该技术利用双光子聚合, 双光子的吸收条件十分苛刻, 只有在极少数情况下, 物质中存在特殊的能级跃迁模式时才适用, 因此要求特定的物质和极高的能量密度^[48]。此外, 相比于其他光固化技术, TPP 耗时较长。DIW 操作简单、成本低廉、打印材料选择范围较广, 可以用来制备复杂几何结构的陶瓷构件。然而为了实现平滑和精细打印, 浆料必须具有合适的固体含量和良好的流变特性, 表现出具有高储能模量的剪切变稀行为, 并且需要精确控制其粘度和弹性特性, 以保证挤出线条能够保持形状, 因此 DIW 对浆料的要求较为严格。BJ 可以打印出复杂的三维结构, 但构件强度有限, 并且打印表面较为粗糙。FDM 运行成本低, 打印速度快, 可以打印大尺寸的陶瓷构件; 但是打印精度较低, 只能制备出结构简单的构件, 并且在与打印面垂直方向强度较低。FDM 对于打印材料的形状要求必须是长丝状^[49], 传统的陶瓷材料很难加工成柔细长丝, 然而先驱体聚合物的粘弹性可以调节, 因此能够很好地适用于 FDM 技术中。SLC 可以使用光固化先驱体聚合物作为原料, 只需要较低的温度 (低于 400 °C) 即可固化, 可以减少由于热梯度引起的打印坯体损坏, 提高构件的尺寸精度。LOM 成型速率高, 只需激光扫描轮廓外形, 没有复杂的化学/物理变化过程, 也不需要单独的支撑设计即可成型出优良性能的复杂结构陶瓷; 但是, LOM 需要通过黏结剂将片材粘合成型, 坯体存在较大的各向异性, 且成型之后需要人工去除多余碎屑, 材料利用率低。

4 增材制造先驱体陶瓷的收缩问题

区别于传统的增材制造陶瓷原料, 先驱体聚合物可以溶解在多种溶剂中, 配制出分散性更好的浆料, 增强坯体在热解过程中的尺寸稳定性。先驱体聚合物同时还具有高反应活性和分子可设计性, 便于调控构件的成分从而获得所需的功能。然而, 在陶瓷增材制造中, 使用先驱体聚合物作为原材料的主要挑战之一是如何克服聚合物热解过程中的体积损失。在热解过程中, 体系的体积收缩与聚合物有机侧链的长度、含量以及聚合物的交联程度有关。某些聚合物裂解造成的体积收缩可以高达 50%, 这会在构件中产生很大的残余应力, 最终导致构件出现缺陷和裂纹, 严重影响构件的力学性能。为了提高成型能力, 增材制造过程中一般需要加入填料来减少聚合物/填料复合材料的整体收缩。填料可分为惰性填料和活性填料两类。惰性填料作为惰性的空间支持, 不会在聚合物热解过程中发生反应, 而会完整地保留在成品中形成陶瓷/填料复合材料; 相反, 活性填料则会与聚合物裂解产物或裂解气氛发生反应, 从而改变构件的组成及收缩

行为。表3列出了增材制造先驱体陶瓷中常用的几种填料。虽然加入填料的主要目的是减少聚合物陶瓷化过程中的收缩,但填料同时也可以起到调节先驱体陶瓷的组成、结构,优化材料性能(强度、热导率、电导率、表面特性等)的作用。

表3 增材制造先驱体陶瓷中常用的填料种类及功能

Table 3 Types and functions of fillers commonly used in additive manufacturing precursor ceramics

Type of filler	Effect	References
SiC particles / whiskers	Reduce volume loss, increase toughness and strength	[21, 22, 35]
SiO ₂	Decrease shrinkage	[26]
Carbon fibers	Increase toughness and strength	[37]
Graphene oxide	Increase conductivity and stability	[38, 10]
CaCO ₃	Increase strength, bioceramic phase	[12, 50]
Al ₂ O ₃	Phase required for formation, decrease shrinkage	[14]
Mg(OH) ₂	Eliminate cracks, increase strength	[51]

除了加入填料外,还可利用先驱体聚合物分子可设计性强、熔点适中、溶解性好等特点对传统的陶瓷增材制造工艺进行优化,提高坯体的陶瓷转化率,降低构件的收缩。对于SLA和DLP技术,成型选用的先驱体聚合物多为液态,侧链基团可设计性较强,因此可通过引入可光固化的官能团至先驱体聚合物的侧链中,实现对陶瓷先驱体的成型。这种方法可以有效避免传统陶瓷浆料打印所带来的固化速度慢、打印精度差,特别是收缩率高等问题。在SLC技术中,以先驱体聚合物替代传统黏结剂,可在中温(低于400℃)下实现坯体的固化。在BJ技术中,先驱体聚合物可以替代传统黏结剂,通过溶剂固化的方式成型。上述两种方法避免了传统黏结剂的使用,增强了坯体的致密度,很大程度上减少了后期热处理带来的收缩。

5 结语

相较于传统陶瓷粉体,陶瓷先驱体聚合物可以利用其分子可设计性强、熔点适中、溶解性好等特点,通过分子设计、填料掺杂和局部材料功能化制备出其他材料或技术不能实现的功能化陶瓷组分或微纳结构,适用于各类陶瓷增材制造技术。

然而,先驱体聚合物实际在陶瓷增材制造中的应用

并不广泛,原因之一是目前市场上可用于增材制造的先驱体聚合物种类较为单一且价格较高,比如:在光固化(SLA)和直写成型(DIW)技术中,可用于光固化和直写打印的陶瓷先驱体种类较少,亟需开发扩充新的先驱体聚合物种类,同时推动需求扩张,促进制造革新,推动先驱体聚合物的性价比曲线下移至可接受范围;原因之二是多数先驱体聚合物具有高脆性和低膨胀系数,导致先驱体聚合物的增材制造难以在工业生产中大规模展开;原因之三是先驱体聚合物的通病,即热解过程中伴随的小分子气体的逸出和体积收缩,使得打印坯体在烧结过程中产生裂纹和孔隙,这些缺陷会降低构件的致密度,对材料的力学性能和抗蠕变性能产生不利影响,阻碍高精度复杂陶瓷构件的成型。虽然可以通过加入填料、液硅渗透、优化烧结工艺等方式来改善先驱体热解过程中产生的裂纹与孔隙,降低构件的收缩率,但是相关机理方面的研究并不深入,尚需要持续探索。

未来陶瓷先驱体聚合物在陶瓷增材制造中的发展方向主要包括:①开发丰富的先驱体聚合物类型从而拓展其应用范围,根据不同增材制造技术的成型工艺要求设计和合成相应的先驱体分子结构,通过化学改性、浆料成分设计等实现成型性和功能性两方面的需求;②进一步降低先驱体材料成本,缩短打印周期,实现高性能陶瓷构件的近净成型,扩大先驱体聚合物增材制造的适用性,实现高质量陶瓷构件的大规模生产;③进一步挖掘各种功能性填料,优化后处理工艺,提高先驱体聚合物的陶瓷产率,减少材料的收缩与开裂,提升构件稳定性。总之,完善先驱体聚合物在陶瓷增材制造中的应用,需要来自不同领域,如有机化学、无机化学、高分子科学、材料科学、流变学和数学建模等跨学科研究者的共同努力。相信未来陶瓷先驱体聚合物增材制造技术的发展将在航空、航天、航海、核工业、交通、能源、建筑、生物、医疗等国防与工业装备领域展现出更广阔的应用前景与发展潜力。

参考文献 References

- [1] 周汝垚, 帅茂兵, 蒋驰. 材料导报[J], 2016, 30(1): 67-72.
ZHOU R Y, SHUAI M B, JIANG C. Materials Reports[J], 2016, 30(1): 67-72.
- [2] 黄森俊, 伍海东, 黄容基, 等. 现代技术陶瓷[J], 2017, 38(4): 248-266.
HUANG M J, WU H D, HUANG R J, *et al.* Advanced Ceramics [J], 2017, 38(4): 248-266.
- [3] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 现代技术陶瓷[J], 2017, 38(4): 231-247.
LIANG D, HE R J, FANG D Y. Advanced Ceramics[J], 2017, 38(4): 231-247.
- [4] MARCUS H L, BEAMAN J J, BARLOW J W, *et al.* American Ceram-

- ic Society Bulletin[J], 1990, 69(6): 1030-1031.
- [5] 伍海东, 刘伟, 伍尚华, 等. 陶瓷学报[J], 2017, 38(4): 451-459.
- WU H D, LIU W, WU S H, *et al.* Journal of Ceramics[J], 2017, 38(4): 451-459.
- [6] CHEN H, WANG X, XUE F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(16): 5294-5300.
- [7] DUAN W, FAN Z, WANG H, *et al.* Journal of Materials Research [J], 2017, 32(17): 3394-3401.
- [8] LI Z, CHEN Z, LIU J, *et al.* Virtual and Physical Prototyping[J], 2020, 15(2): 163-177.
- [9] JANA P, SANTOLIVUO O, ORTONA A, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(7): 2732-2738.
- [10] ROMÁN-MANSO B, MOYANO J J, PÉREZ-COLL D, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(5): 2265-2271.
- [11] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(2): 370-376.
- [12] ZOCCA A, ELSAYED H, BERNARDO E, *et al.* Biofabrication[J], 2015, 7(2): 025008.
- [13] WANG X, SCHMIDT F, HANAOR D, *et al.* Additive Manufacturing [J], 2019, 27: 80-90.
- [14] GORJAN L, TONELLO R, SEBASTIAN T, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(7): 2463-2471.
- [15] HE L, FEI F, WANG W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(20): 18849-18857.
- [16] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2017, 110: 442-458.
- [17] SANTOLIVUO O, COLOMBO P, ORTONA A. Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(6): 2140-2148.
- [18] LI Y, ZHONG J, WU L, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2019, 117: 276-286.
- [19] ZAKERI S, VIPPOLA M, LEVÄNEN E. Additive Manufacturing[J], 2020, 35: 101177.
- [20] SUN J, BINNER J, BAI J. Journal of the European Ceramic Society [J], 2019, 39(4): 1660-1667.
- [21] BRINCKMANN S A, PATRA N, YAO J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2018, 20(11): 1800593.
- [22] LI S, ZHANG Y, ZHAO T, *et al.* RSC Advances[J], 2020, 10(10): 5681-5689.
- [23] WANG M, XIE C, HE R, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(9): 5117-5126.
- [24] CHEN J, WANG Y, PEI X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(9): 13066-13072.
- [25] OTUKA A J G, TOMAZIO N B, PAULA K T, *et al.* Polymers (Basel) [J], 2021, 13(12): 1094.
- [26] PHAM T A, KIM D P, LIM T W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2006, 16(9): 1235-1241.
- [27] PARK S, LEE D H, RYOO H I, *et al.* Chemical Communications [J], 2009(32): 4880-4882.
- [28] BRIGO L, SCHMIDT J E M, GANDIN A, *et al.* Advanced Science [J], 2018, 5(12): 1800937.
- [29] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, *et al.* Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2017, 21(6): 323-347.
- [30] FRIEDEL T, TRAVITZKY N, NIEBLING F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2005, 25(2/3): 193-197.
- [31] ZIAEE M, CRANE N B. Additive Manufacturing[J], 2019, 28: 781-801.
- [32] LI Y Y, LI L T, LI B. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 620: 125-128.
- [33] FARAHANI R D, DUBE M, THERRIAULT D. Advanced Materials [J], 2016, 28(28): 5794-5821.
- [34] MINAS C, CARNELLI D, TERVOORT E, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(45): 9993-9999.
- [35] XIONG H, CHEN H, ZHAO L, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 39(8): 2648-2657.
- [36] KEMP J W, HMEIDAT N S, COMPTON B G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(8): 4043-4050.
- [37] NAWAFLEH N, CELIK E. Additive Manufacturing [J], 2020, 33: 101109.
- [38] PIERIN G, GROTTA C, COLOMBO P, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(7): 1589-1594.
- [39] XIONG H, CHEN H, CHEN Z, *et al.* Ceramics International [J], 2020, 46(5): 6234-6242.
- [40] 纪宏超, 张雪静, 裴未迟, 等. 材料工程[J], 2018, 46(7): 19-28.
- JI H C, ZHANG X J, PEI W C, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2018, 46(7): 19-28.
- [41] DERMEIK B, TRAVITZKY N. Advanced Engineering Materials [J], 2020, 22(9): 2000256.
- [42] WINDSHEIMER H, TRAVITZKY N, HOFENAUER A, *et al.* Advanced Materials[J], 2007, 19(24): 4515-4519.
- [43] CHENG L, SUN M, YE F, *et al.* International Journal of Lightweight Materials and Manufacture[J], 2018, 1(3): 126-141.
- [44] SCHLIER L, ZHANG W, TRAVITZKY N, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2011, 8(5): 1237-1245.
- [45] FU Z, SCHLIER L, TRAVITZKY N, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2013, 560: 851-856.
- [46] LIGON S C, LISKA R, STAMPFL J, *et al.* Chemical Reviews [J], 2017, 117(15): 10212-10290.
- [47] ZHANG Y, SUN X, NOMURA N, *et al.* Small [J], 2019, 15(22): e1805432.
- [48] WORTHINGTON K S, DO A V, SMITH R, *et al.* Macromol Biosci [J], 2019, 19(2): e1800370.
- [49] LEE K M, PARK H, KIM J, *et al.* Applied Surface Science [J], 2019, 467-468: 979-991.
- [50] ELSAYED H, CARRARO F, AGNOLI S, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(15): 5200-5207.
- [51] DASAN A, ELSAYED H, KRAXNER J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(14): 4445-4449.