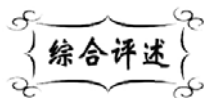


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 04-0248-19
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.06.002



陶瓷增材制造 (3D 打印) 技术研究进展

黄淼俊, 伍海东, 黄容基, 邓 欣, 伍尚华

广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006

摘 要: 高性能陶瓷是现代技术发展和应用不可或缺的关键材料。常规的陶瓷制造技术难以满足对个性化、精细化、轻量化和复杂化的高端产品快速制造的需求。新兴的增材制造技术 (3D 打印) 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術瓶颈, 为陶瓷关键零部件的应用开辟新的途径。本文针对陶瓷材料及其快速成型和后处理工艺, 重点阐述了三维打印技术、光固化成型技术、选择性激光烧结技术等主流陶瓷增材制造技术的研究现状, 并指出了目前存在的问题及发展趋势。

关键词: 先进陶瓷; 增材制造; 三维打印; 光固化成型; 选择性激光烧结

高性能陶瓷由于具有硬度高、抗压强度大、耐磨性好、耐高温和耐酸碱腐蚀等优异性能, 是现代高端技术发展和应用不可或缺的关键材料, 已被广泛应用于航天航空、生物医学、机械、电子、能源、化工等工业技术领域^[1-3]。随着工业技术快速发展和材料应用领域不断拓展, 对高性能陶瓷的需求量日益增大, 对陶瓷结构件的性能要求也越来越高。材料成型技术作为陶瓷结构件制备的重要环节之一, 对陶瓷产品的结构、性能和应用具有决定性作用。传统的注射成型、注凝成型、压滤成型、压力成型、凝胶注模成型、切削加工等陶瓷制造技术已发展成为成熟的工艺, 在模具化、标准化和规模化的陶瓷产品成型领域发挥了重要的作用, 但是这些技术难以满足对个性化、精细化、轻量化和复杂化的高端产品快速制造的需求, 限制了高性能陶瓷产品的开发与应用^[4,5]。因此, 为了适应现代化工业制造及高端应用的发展, 研究新型的高性能陶瓷成型制造技术具备重要性及迫切性。

近年来, 增材制造技术 (也称为 3D 打印技术) 作为一种新兴的成型制造技术受到了广泛关注和高度重视^[6-8]。该技术在高性能陶瓷材料的成型制造领域具有巨大的发展潜力, 将为硬且脆的难加工陶瓷材料制造技术的发展提供变革性的推动力, 有望突破传统陶瓷加工和生产的技術瓶颈, 使产品

收稿日期: 2017-06-29

收到修改稿日期: 2017-07-04

基金项目: 广东省前沿与关键技术创新重大科技专项 (2016B090915002)、广东省“引进领军人才”项目 (400120001)、广东省“扬帆计划”引进创新团队项目 (411282606110)。

第一作者: 黄淼俊 (1985 -), 男, 广东揭阳人, 博士后。E-mail: miaojunhuang@126.com。

通讯作者: 伍尚华 (1963 -), 男, 广东新兴人, 教授。E-mail: swu@gdut.edu.cn。

的设计和制作更具自由化, 迎合个性化、高精度和高性能的陶瓷产品精密制造的全球化趋势。本文针对陶瓷材料及其快速成型和后处理工艺, 重点阐述了三维打印技术、光固化成型技术、选择性激光烧结技术等主流陶瓷增材制造技术的研究现状, 并指出了目前存在的问题及发展趋势。

1 增材制造技术概述

增材制造技术的发展始于 20 世纪 80 年代, 基于美国 3M 公司的 Herbert、美国 UVP 公司的 Hull、日本名古屋工业研究所的小玉秀男、日本大阪工业技术研究所的丸谷洋二等人分别提出的快速成型设想。与传统的模具、减材制造等成型技术不同, 它集成了计算机辅助设计和计算机辅助制造, 高度融合数字化三维模型技术, 借助激光、数控等手段, 通过将线材、浆料或粉末等离散原料层层堆叠的“生长”方式, 无需采用任何模具, 直接实现有机高分子、金属、陶瓷等材料的快速成型, 能生产出传统成型工艺难以制造甚至无法制造的薄壁、封闭内腔和连通网络等复杂结构, 具有个性化、快速化、一体化、高精密和节约化等特点, 尤其适合单件或小批量的任意复杂结构制件的精密制造, 在航天航空、医疗、模具等领域具备常规制造工艺无法比拟的优势^[9-12], 是材料制备与成型技术研究的前沿热点之一。

随着基础理论、设备、材料和工艺等研究不断突破, 增材制造技术现处于快速发展阶段, 其成型原理及工艺流程与打印材料的类别和状态高度相关, 目前已形成的各大主流技术及对应打印材料如表 1 所示。相比于主流增材制造技术广泛使用的有机和金属材料, 陶瓷由于受到材料固有特性的约束, 打印材料及其对应打印技术的研究和应用较不成熟, 设备、材料和工艺等很多方面还有待改进, 目前适合打印高性能陶瓷材料的增材制造技术主要包括三维打印技术 (3D Printing, 3DP)、光固化成型技术 (Stereo Lithography Apparatus, SLA; Digital Light Procession, DLP)、选择性激光烧结技术 (Selected Laser Sintering, SLS; Selected Laser Melting, SLM) 等。

2 陶瓷三维打印技术

三维打印技术 (3DP) 是目前主流的增材制造技术之一^[17]。这一技术 1989 年由 Scans 等人^[18,19]提出并设计出第一台三维打印机, 是非成型材料微滴喷射成型的核心技术之一。

表 1 主流的增材制造技术^[13-16]

Table 1 The mainstream additive manufacturing technologies^[13-16]

Process	Technology	Materials
Material extrusion	Fused deposition modeling (FDM)	Solid organic materials, such as ABS, PLA, etc.
Material jetting	Three dimension printing (3DP) Ink jet printing (IJP)	Solid or liquid organic, inorganic and metal, such as photosensitive resin, wax, gypsum, etc.
Laser polymerization	Stereolithography apparatus (SLA) Digital light procession (DLP)	liquid organic materials, such as photosensitive resin, etc.
Laser melting	Selective laser sintering (SLS) Selective laser melting (SLM) Laser engineered net shaping (LENS)	Solid organic, metal and inorganic materials, such as nylon, titanium alloy, stainless steel, alumina powder, etc.
Material adhesion	Laminated object manufacturing (LOM)	Solid organic, metal and inorganic materials, such as paper, wood chips, stainless steel, etc.

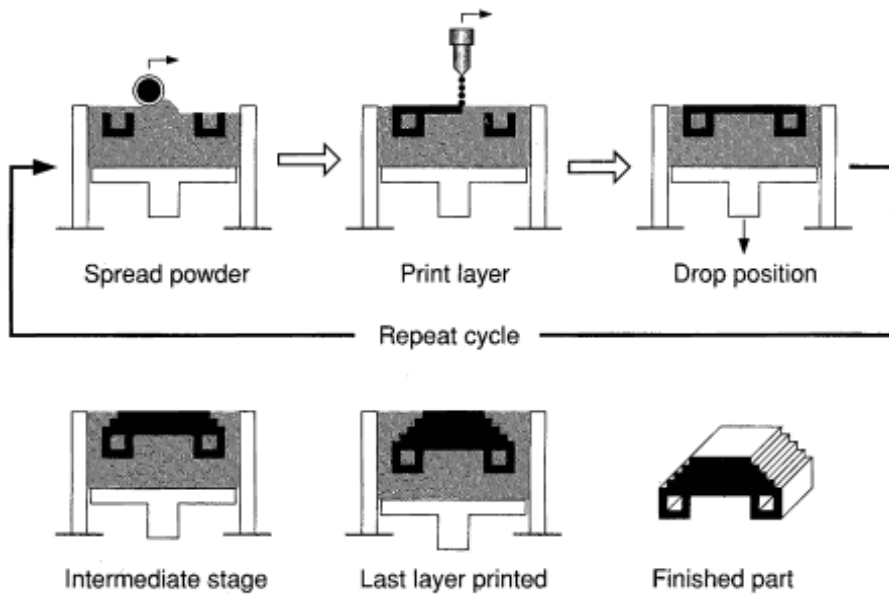


图 1 粘结成型 3DP 工艺示意图^[17]
Figure 1 Schematic of the 3DP process^[17]

2.1 3DP 工艺原理及特点

根据成型原理不同, 3DP 技术主要分为物理型与相变反应型两种, 其中物理型主要为粘结材料 3DP 技术, 相变反应型包括光固化 3DP 技术和熔融材料 3DP 技术。

物理型 3DP 技术: 粘结材料 3DP 成型过程如图 1 所示。首先, 利用计算机对三维模型进行切片处理, 得到一系列沿着 Z 向的二维切片图, 导入打印设备中形成打印轨迹; 接着, 通过供料和铺料装置铺设单层粉床, 根据打印轨迹, 控制喷嘴将粘结剂等物质逐层喷射; 喷射一层材料后, 粉床向下移动, 并重新铺设新的粉层, 再喷射粘结剂等, 不断重复, 层层堆叠形成三维实体; 最后, 去除未粘结材料, 进行表面加工处理, 获得所需制件。

粘结材料 3DP 技术具有成型速度快、设备成本低、打印材料范围广等优点, 适合制造多孔结构的制件, 但是由于受到粉末铺设密度和粘结剂喷射控制的影响, 打印精度差, 制件致密度和力学强度低, 必须通过后处理工艺, 以提高使用性能。该技术在制药工程、组织工程等生物医疗领域发挥着重要作用。

反应型 3DP 技术: 反应型 3DP 技术可以分为光固化 3DP 技术和熔融材料 3DP 技术两类。

光固化 3DP 技术又称为光敏 3DP 成型技术。这一技术利用特定波长 UV 光线照射光敏树脂与陶瓷粉体等混合打印材料, 使光敏树脂固化成型。其工艺原理如图 2 所示: 打印机具有多组喷头, 根据打印软件生成的截面轮廓的打印轨迹, 将树脂与陶瓷混合的基体材料以及支撑材料选择性地喷射; 接着利用 UV 光线照射使喷射出来的树脂固化, 粘结陶瓷材料, 形成一定厚度的

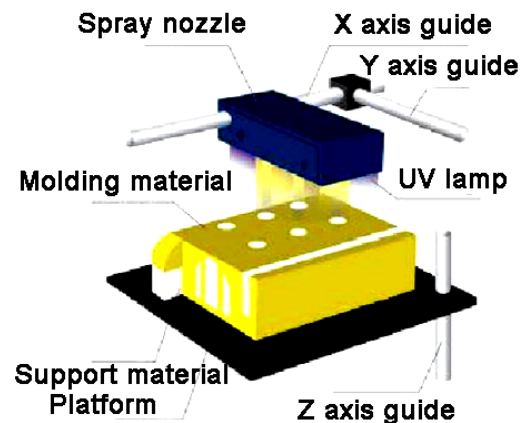


图 2 光固化成型 3DP 工艺示意图^[20]
Figure 2 Schematic of photocuring 3DP process^[20]

薄层；然后，重复持续喷射和固化的过程，层层叠加形成三维实体制件；最后，通过后处理去除支撑材料，得到所需的零部件。

光固化 3DP 成型技术具有成型速度快与喷射成型精度高的优点^[21]，可精确控制喷射量和喷射层厚，使得制件的成型精度和固化效率极大提高，但是由于利用高分子聚合物的固化粘结成型，成型制件的力学强度较差，体积收缩明显，较难达到实际使用要求。

熔融材料 3DP 技术最早由 Crump 提出^[22]，通过热喷头将供料装置中混有陶瓷的丝状热塑性材料加热熔融，根据二维轮廓的轨迹将材料熔融喷射涂覆，不断重复叠加形成所需制件^[23,24]。该技术设备成本较高，对热喷头及喷射的精准调控难度高，而且只能使用热熔性材料（例如橡胶），因此其发展较为缓慢。虽然利用该方法制备陶瓷部件的理论上可行，但是目前相关报道非常少见。

2.2 陶瓷材料的 3DP 工艺

3DP 技术的打印材料一般包括基体材料、粘结剂、助剂、添加剂和支撑材料等。除了对粉体材料的物理、化学性能有要求外，还必须需要考虑基体材料（粉体）、粘结剂（溶液）和助剂等成分之间的匹配问题。目前适用于 3DP 技术的基体材料有很多，包括金属氧化物、钛化物、碳化物、氮化物、PZT 等传统无机陶瓷材料以及磷酸盐等材质的生物陶瓷等^[25-27]，而粘结剂/结合剂主要包括胶体 SiO₂ 和有机聚合物等。此外，常混入金属粉体作为提高制件力学性能的添加剂。

基体材料：粉体性能是陶瓷 3DP 技术最为关键的影响因素^[27]。陶瓷的粒径决定了 3DP 的成型精度。使用粒径小的陶瓷粉体，打印层厚小，粉体分散均匀，成型精度高，但粉体流动性较差，容易扬尘造成打印头堵塞，而使用流动性较好的大颗粒可避免扬尘，但成型精度不高。此外，3DP 技术要求陶瓷颗粒具备球形度高、分散均匀好、无团聚等特点，保证粉体在刮平时具有较好的流动性，能够铺成平整的薄层。

粘结剂及助剂：陶瓷 3DP 技术必须选择与粉体相适配的粘结剂，才能达到快速成型的目的，而粘结材料要具备合适粘度和适当的表面张力才能够满足喷射要求，因此在粘结剂中需要添加一定量的助剂，如活性剂、润湿剂、分散剂等，以满足成型要求。有研究表明，加入胶体 SiO₂、聚乙烯醇、纤维素等助剂^[28-30]，可起到加固快速成型作用。而加入聚乙烯吡咯烷酮等助剂，则可改善粉体性能，提高可打印性。

支撑材料及后处理材料：支撑材料主要用于辅助完成结构的快速成型，在打印后必须完全去除，所以要保证支撑材料具备易去除性，而且要降低支撑材料及其去除过程对制件结构及精度的影响。后处理材料主要是用于增加制件的硬度、强度等性能，通过使用特殊溶液浸泡打印制件，经过静置、加热等处理，可对结构和性能进行强化。此外，部分后处理材料用于去除未固化材料，以获得完整的三维实体。

2.3 陶瓷 3DP 技术研究现状及应用

自 1990 年 Cima 等人^[31-33]利用 Al₂O₃ 作为成型粉体、SiO₂ 作为粘结剂，打印成型经过烧结获得抗弯强度 12.3 MPa ~ 18.7 MPa 的陶瓷零件以来，与陶瓷 3DP 技术相关的软硬件开发以及材料体系拓展成为研究人员关注的热点。目前该技术的研究已取得了一定的成效，主要体现在陶瓷材料体系扩展、成型和后处理工艺的创新等方面。

Yoo 等人^[34]通过 3DP 技术打印 ZrO₂ 增韧 Al₂O₃ 材料，经过烧结后获得梯度化的 Al₂O₃ 复合陶瓷零件。Melcher 等人^[35]通过 3DP 技术制备 Al₂O₃ 陶瓷坯体，烧结后在高温无压下渗铜处理，得到强度从 63 MPa 提升至 236 MPa 的 Al₂O₃/Cu 复合材料制件。Yin 等人^[36]采用 3DP 技术，打印以 TiC 和 TiO₂ 粉末作为基体材料以及环糊精作为粘结剂的陶瓷坯体，经过 1400°C 高温烧结后，再采用高温渗

铝处理, 最终获得 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-TiAl}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷制件。Sun 等人^[37]通过 3DP 技术制备多孔 Ti_3SiC_2 陶瓷坯体, 孔隙率高达 50% ~ 60%, 通过冷等静压和高温烧结等工艺处理后, 陶瓷制件的致密度大于 99%。Nan 等人^[38]研究了高温硅渗透工艺, 处理采用 3DP 技术打印的 TiC 陶瓷, 获得了抗弯强度为 293 MPa、维氏硬度为 7.2 GPa 和电阻系数为 $27.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的 Ti_3SiC_2 陶瓷。Zhang 等人^[39]采用 3DP 技术和浸渗后处理, 制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-玻璃}$ 复合材料。Teng 等人^[40,41]对 ZrO_2 陶瓷悬浮液的粘度、沉降等进行了研究, 通过优化喷射溶液, 成功获得结构清晰的 ZrO_2 陶瓷图案。Jooho 等人^[42]进行陶瓷成型的理论研究, 发现粘结剂分子量应小于 15000 才能够保证喷射和粘结要求, 粘液性能和粉体性能都对成型的表面光洁度、尺寸精度、分辨率有显著影响。Evans 等人^[43]通过调整喷射溶液配比, 使用多喷头制备 ZrO_2 和 Al_2O_3 功能梯度材料。在工艺方面, 卢秉恒等人^[44]通过大量实验研制出基于压电陶瓷特性的三维打印机喷头。刘海涛^[45]、刘厚才^[46]等人对光固化 3DP 材料进行研究, 开发出性能优异的成型材料和支撑材料, 并对工艺成型机理和设备控制进行深入研究。李晓燕等人^[47-49]对粘结材料的 3DP 技术的设备、粉末配方、成型工艺参数等进行了系统研究和优化。

目前, 商业化的 3DP 技术主要应用于模具和生物医疗等领域。Grau 等人^[50]采用 3DP 技术, 打印用于制备 Al_2O_3 陶瓷的模具。美国 Soligen Technology 公司利用粘结材料 3DP 技术, 打印陶瓷及金属粉末, 并在高温条件下对制件渗入金属, 以提高致密化, 用于制造铸造用的陶瓷壳体和芯子。Specific Surface 公司利用 3DP 技术制造复杂的陶瓷过滤器。在生物医疗方面, Will 等人^[51]利用羟磷灰石作为基体材料, 制备生物相容性好的支架, 可用作血管移植。颜永年等人^[52]利用 3DP 技术制备多孔制件的优势, 使用羟基磷灰石生物陶瓷和复合骨生长因子作为成型原料, 制备出非均质、多孔结构的细胞载体支架结构, 并指出常温多头喷射成型是骨组织工程材料成型最有希望的方法之一。

2.4 3DP 技术存在的问题及发展趋势

打印材料是制约陶瓷 3DP 技术发展的关键因素之一。一方面, 3DP 技术所使用的粘结剂或光敏树脂与陶瓷粉体之间的粘结强度不足, 而且受到陶瓷粉体松装密度的限制, 固化后的陶瓷坯体致密度低, 力学性能较差, 表面较为粗糙。另一方面, 热处理清除粘结剂后, 陶瓷坯体的体积收缩率较大, 结构变形明显, 易导致结构坍塌, 对烧结后的制件成型尺寸及精度无法控制。

在成型工艺方面, 3DP 技术难以制备高致密度、低收缩率的陶瓷制件。粘结剂喷射量过少时, 坯体的孔隙率较高, 结合强度差; 若喷射剂量过多, 烧结前后的陶瓷坯体体积收缩率过大, 影响结构和性能。同时, 3DP 喷嘴极容易被扬尘或者残留的粘结剂所堵塞, 影响成型精度。此外, 在采用常温粘结的条件下, 铺设的陶瓷粉床的密度低, 影响陶瓷坯体的致密度。

3DP 技术去除未固化粉体和支撑材料的后处理工艺较为复杂, 容易破坏坯体的结构完整性。去除未固化的多余材料将导致坯体表面出现明显缺陷, 需要进行人工修补, 手工操作所引发的不均匀性将使成型尺度及精度明显下降, 力学强度低的陶瓷坯体也不利于手工修补的操作。对于光固化 3DP 成型技术, 后处理需将陶瓷坯体放入溶液、加热或 UV 照射等进行再固化, 这可能导致内部未完全固化的树脂发生固化, 而使制件产生翘曲、变形等结构变化。3DP 技术采用常规高温烧结或热等静压烧结后处理方式, 将造成体积的过分收缩, 影响结构和性能。

目前, 3DP 成型技术仍是陶瓷材料快速成型的主流工艺之一。陶瓷 3DP 技术的发展依然围绕在提高陶瓷制件成型精度和强度方面, 尤其是在提高陶瓷坯体的致密度、减少体积收缩率等问题上, 这就需要对新型打印材料、成型和后处理工艺优化等若干关键问题上进行深入研究。此外, 如何充分利用 3DP 技术的特点开展陶瓷基复合材料、梯度材料 and 多孔材料等新型高性能陶瓷的制备研究也是未来发展的重要方向。

3 陶瓷光固化成型技术

3.1 光固化成型技术原理及特点

光固化成型技术的基本原理是通过计算机控制特定波长的光，选择性地照射在光敏树脂上，固化形成单层轮廓，然后通过移动工作平台使光敏树脂重新涂覆表面，继续进行下一层固化，如此循环直到获得最终的实体模型。根据单层固化方式不同，光固化成型技术可以分为立体光固化成型技术和数字光处理技术两种。相对于其它增材制造技术，光固化成型技术采用激光束或者 DMD 数字微镜控制打印区域，在制备复杂形状、高精度大型零部件有较大优势。目前，光固化成型技术在陶瓷精密制造领域已取得比较好的研究成果，并且在探索其在航天、汽车、生物医疗等领域的应用。

立体光固化成型技术：立体光固化成型技术 (SLA) 最早由 Hull 发明，并在美国 3D System 公司商业化，是主流增材制造技术之一。其基本原理如图 3 所示。首先，通过控制激光器向下发出激光束，选择性照射材料槽中最上层的光敏树脂，由点到线再到面，完成树脂单层固化；然后，控制工作台下落，将光敏树脂涂覆于制件上表面，继续进行下一次固化；重复上述的固化过程，直到获得最终的实体模型。该技术早期主要是针对光敏树脂材料的快速成型，直到 20 世纪 90 年代 Griffith 首先提出将光固化成型技术与陶瓷材料制备工艺相结合，并提出了基于 SLA 技术的陶瓷浆料要求。与其它增材制造技术相比，SLA 最大的优点在于使用直径小的激光束 (通常在几十微米左右)，制备的陶瓷坯体精度非常高，内应力小，均匀度高，通过后处理可获得高性能陶瓷制件。

数字光处理技术：数字光处理技术 (DLP) 是以美国德州仪器公司的数字微镜元件 (Digital Micromirror Device, DMD) 为主要关键处理元件而开发的光固化成型技术。DLP 技术的工作原理与 SLA 技术的类似 (如图 4 所示)，但是采用了 DMD 装置，可使该层图像直接投影到整个区域中，实现面固化成型，不需要如 SLA 那样逐点扫描才能单层固化，极大提高了打印速率，而且对陶瓷浆料的粘度要求不高。DLP 技术的成型精度优于 SLA 技术，其精度主要取决于 DMD 装置的分辨率。

3.2 陶瓷光固化成型技术研究现状及应用

由于 SLA/DLP 技术在制备复杂结构、高精度陶瓷零部件方面具有明显优势，因此国内外学者对此展开了大量的研究。部分目前已报道的光固化成型高性能陶瓷材料列于表 2。

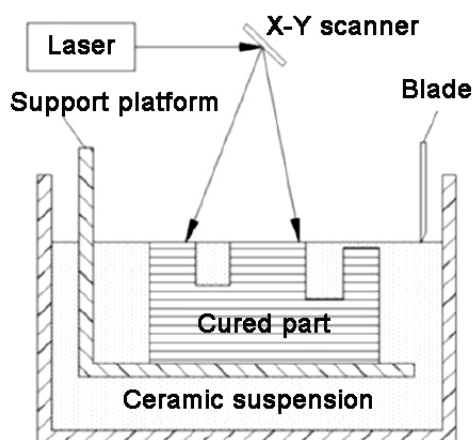


图 3 SLA 光固化原理图
Figure 3 Schematic of the SLA process

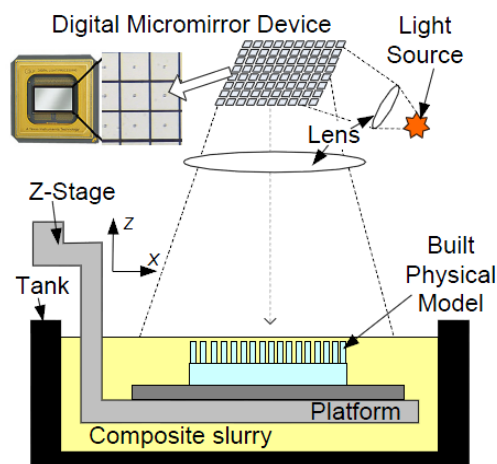


图 4 DLP 技术原理图^[53]
Figure 4 Schematic of the DLP process^[53]

现阶段国内外学者的主要关注点在于陶瓷光固化成型设备、新型打印陶瓷浆料及性能等方面。

陶瓷光固化成型设备的研发: DLP 技术必须采用高固相含量的陶瓷浆料, 以便在后处理过程中使陶瓷制件烧结致密, 但是陶瓷粉体含量过高将使浆料黏度过高, 而导致难以使用刮刀将浆料涂覆在制件表面上, 并确保每层的厚度及均匀性。因此, Chabok 等人^[53]采用了一种新的投影方式来解决这个问题 (如图 5 所示), 采用自下而上投影后, 浆料的厚度可直接通过已经成型的坯体与浆料缸底部的间隙来控制, 同时缸底采用 PDMS 涂层以防止坯体在成型过程中粘附在缸的底部。成功制备出精度较高的陶瓷坯体后, 以 $\text{Cu}_2\text{O-PbO}$ 为烧结助剂, 在 550°C 排胶 90 min、 1150°C 烧结 90 min 便

表 2 主要的光固化成型陶瓷材料
Table 2 The main stereo lithography ceramic materials

Company or author	Material	Technology	Density *
Lithoz	Al_2O_3	Lithography-based ceramic manufacturing (LCM)	> 99% TD
	ZrO_2		> 99% TD
	Si_3N_4		$\approx 99\%$ TD
	TCP		75% ~ 90% TD
3D Ceramic	Al_2O_3	SLA	95% ~ 98% TD
	ZrO_2		95% ~ 99% TD
	HAP		95% ~ 98% TD
Chartier ^[54]	Al_2O_3	SLA	90% TD
Zhou and Wu ^[55, 56]	Al_2O_3	SLA	> 99% TD
	ZTA		> 99% TD
Song and Chen ^[57, 58]	Al_2O_3	Mask-image-projection-based stereolithography (MIP-SL)	93% TD
	BaTiO_3		94% TD

* TD: Theoretical density.

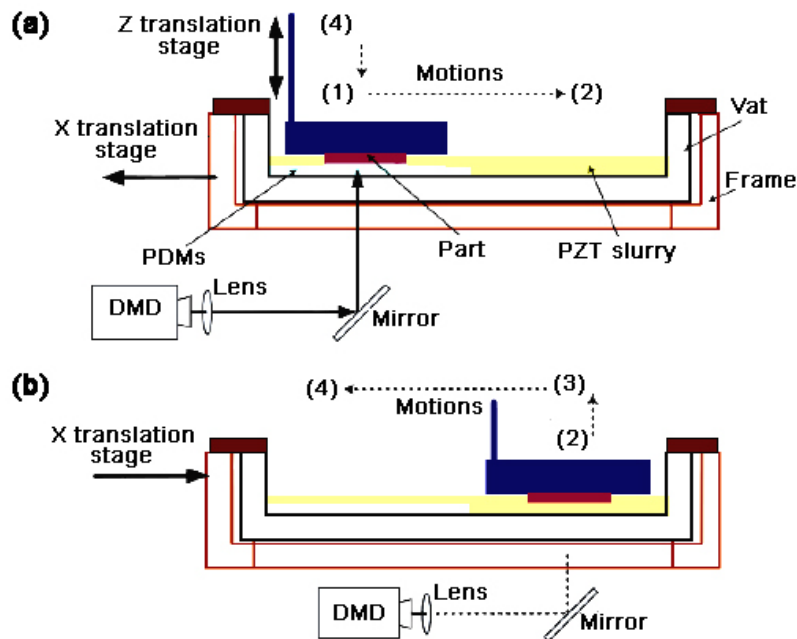


图 5 自下而上投影的 DLP 系统示意图^[53]

Figure 5 Schematic of the DLP process with the bottom to up projection^[53]

得到烧结的 PZT 陶瓷, 其体积收缩率约为 7%~8%, 相对密度最高达到 80%。

Song 等人^[57]将陶瓷流延成型技术和自下而上的掩膜投影技术相结合, 开发了一种新的基于光固化成型的掩膜投影技术 (Mask-Image-Projection-based Stereolithography, MIP-SL), 研究了 Al_2O_3 陶瓷的成型工艺, 成功制备出致密度 93% 的 Al_2O_3 陶瓷 (如图 6 所示)。Chen 等人^[58]利用 MIP-SL 技术制备出 BaTiO_3 压电陶瓷 (如图 7 所示), 其压电性能优于其他增材制造方法的制件。

奥地利 Lithoz 公司成功开发了一种 LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing) 技术^[59], 并成功制备出相对密度达到 99.3%、抗弯强度为 427 MPa 的 Al_2O_3 陶瓷 (图 8)。随后, Zanchetta 等人^[60]采用 Lithoz 公司所制造的设备, 并利用光敏陶瓷前驱体预聚物结合 DLP 光固化成型成功制备出 SiOC

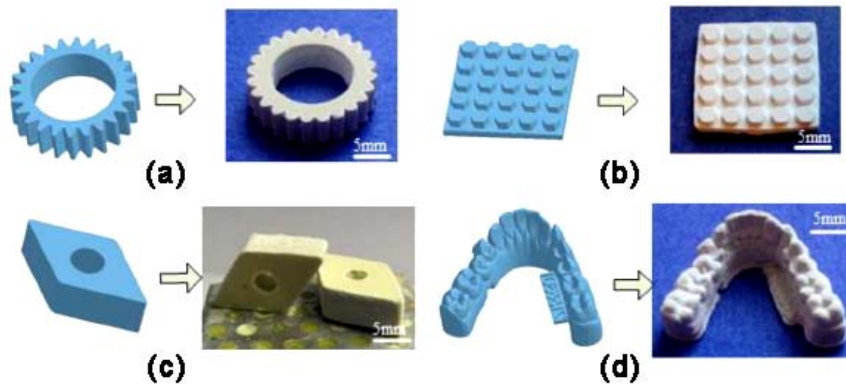


图 6 烧结前后的 Al_2O_3 陶瓷制件^[57]
Figure 6 Al_2O_3 parts with before and after sintering^[57]

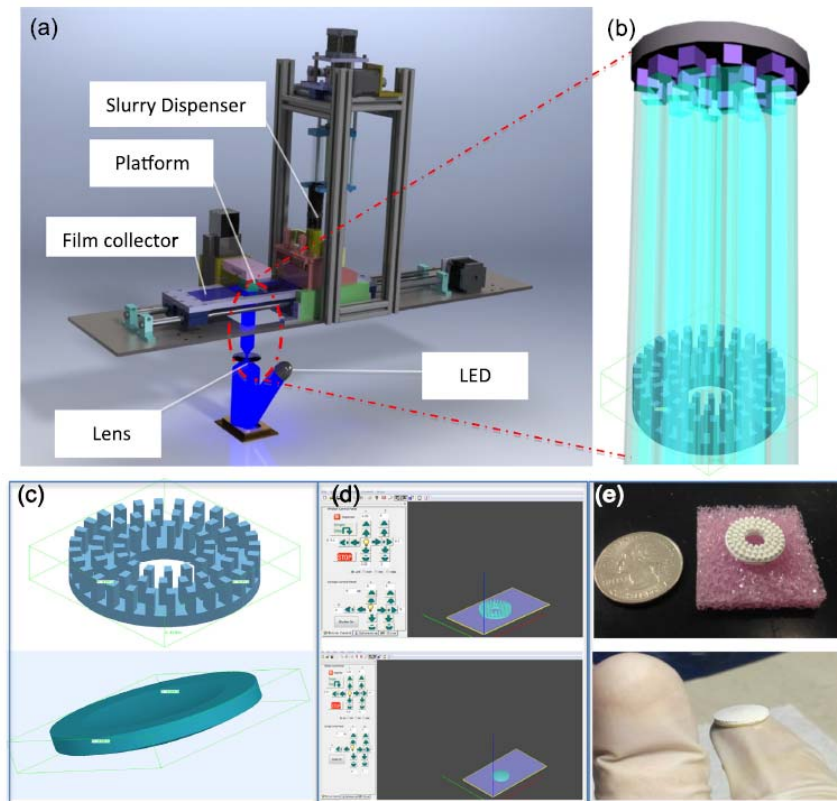


图 7 BaTiO_3 坯体制备^[58]
Figure 7 The green body preparation of BaTiO_3 ^[58]

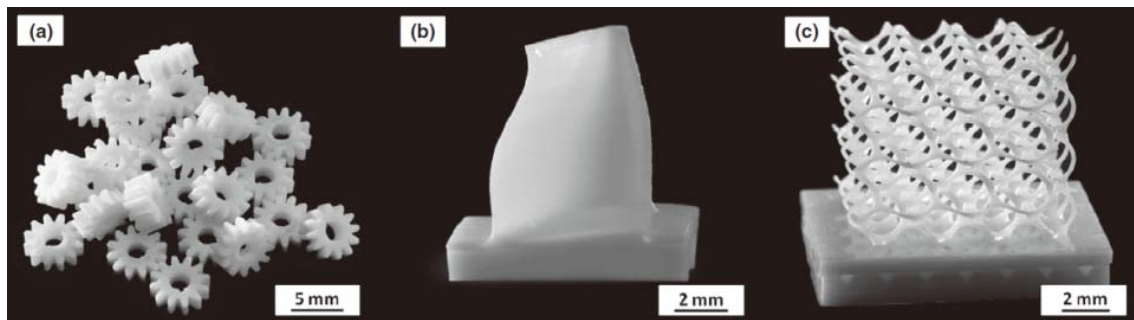


图 8 Lithoz 公司制备的 Al_2O_3 试样^[59]
Figure 8 Al_2O_3 parts prepared by Lithoz company^[59]

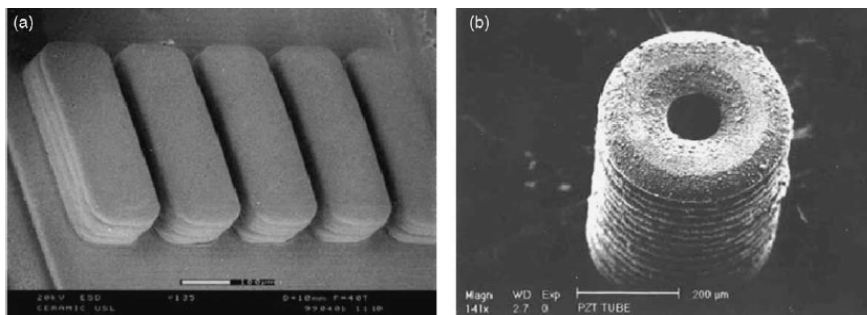


图 9 光固化成型微米级 Al_2O_3 (a) 和 PZT (b) 陶瓷坯体^[62]
Figure 9 The micron grade green body of (a) Al_2O_3 and (b) PZT ceramics by stereolithography^[62]

微型部件。LCM 技术的本质类似于 DLP 技术。

光固化成型的浆料特性及成型性的研究: Griffith 等人^[61]早在 1996 年就开展了关于陶瓷浆料的光固化增材制造技术研究, 采用 SLA 技术打印了固相含量为 40 vol% ~ 55 vol% 的 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷浆料。Sun 等人^[62]在 2002 年报道了粉末特性对 SiO_2 、 Al_2O_3 和 PZT 陶瓷浆料及其微光固化成型的影响。粉末粒径与约接近光源波长时, 散射最为严重, 而粉末与溶液的相对折射率、粉末粒径分布等同样会影响固化深度。通过建立数学模型优化工艺参数, 最终制备出长为 400 μm 、宽为 30 μm 、厚为 100 μm 的 Al_2O_3 长条坯体, 并以 20 μm 为一层打印出外径 350 μm , 内径 100 μm , 高度为 400 μm 的 PZT 微管坯体 (图 9)。

Chartier 等人^[63]在 2002 年成功制备了固含量高达 60 vol% 的 Al_2O_3 陶瓷浆料, 该体系浆料在低速时具有极大的粘度, 而当剪切速率达到 100 s^{-1} 时, 粘度降到 110 Pa·s。同时, 当光引发剂添加量超过 2 wt% 时, 反而会因为表面迅速固化而影响固化深度。之后, Chartier 团队在 2009 年采用 Kubelka-Munk 模型对 Al_2O_3 陶瓷浆料的参数性能进行优化研究^[64], 在 2011 年继续对树脂基光固化陶瓷浆料的光聚合动力学进行研究^[65], 以聚乙基丙烯酰胺 (PEAAM) 为反应低聚物、己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 为活性稀释剂、二羟甲基丙酸 (DMPA) 为引发剂进行浆料制备, 发现当 DMPA 含量为 0.5 wt%、HDDA 含量为 10 wt% ~ 15 wt% 之间时, 可获得最大的转换率。2012 年, Chartier 等人^[66]再次对 SiO_2 的光聚合动力学进行了系统研究。Chartier 团队的一系列注重对浆料特性及成型效果的研究建立了光固化成型陶瓷浆料的相关理论模型, 从而为提高成型精度奠定了基础。

Goswami 等人^[67]在 2014 年以 HDDA 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 为单体, 十氢化萘为溶剂, 三辛基氧化磷 (TOPO) 为分散剂, 系统研究了非水基 Al_2O_3 陶瓷浆料, 获得收缩率约为 25% ~ 28% 的微米级 Al_2O_3 制件 (图 10), 最优化的制备参数为: TOPO 含量 3 wt%、单体与溶剂比值为 1: 1、 Al_2O_3 固含量为 40 vol%, 光引发剂含量 0.1 wt%。同时, 他们认为温度的上升能降低浆料的

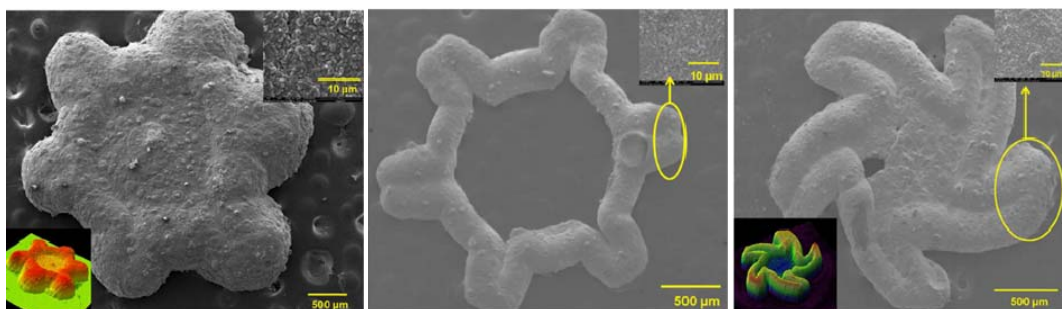


图 10 烧结后的 Al_2O_3 微型零件^[67]
Figure 10 Sintered Al_2O_3 micro-parts^[67]

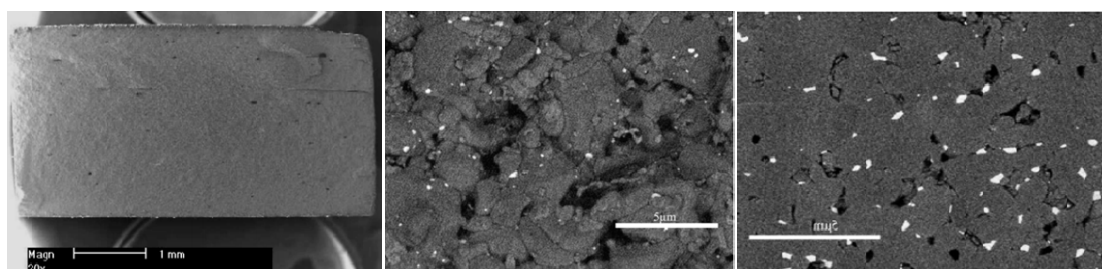


图 11 ZTA 零部件及显微结构^[68]
Figure 11 ZTA part and microstructure^[68]

粘度，有利于成型。

新型打印陶瓷浆料的研发：目前光固化成型的浆料体系主要分为陶瓷粉末-树脂基混合浆料、陶瓷粉末-水基浆料、以陶瓷先驱体作为单体和低聚物的浆料或者陶瓷粉末与先驱体混合制备的浆料。

Licciulli 等人^[68]采用锆酸盐树脂与 Al_2O_3 粉末混合制备 Al_2O_3 陶瓷浆料，系统研究了该浆料体系的成型性，在进行光固化成型及排胶烧结后，将锆酸盐树脂转换成 ZrO_2 ，制备出密度为 3.33 g/cm^3 、抗弯强度为 175 MPa 的氧化锆增韧氧化铝 (ZTA) 陶瓷 (图 11)。制件截面无明显分层，断面显微结构可看到 ZrO_2 颗粒均匀分布在呈双峰结构的 Al_2O_3 晶粒的晶界间；抛光面则可发现制件中仍存在较多气孔。Wu 等人^[69]基于 SLA 技术，研究高性能 ZTA 陶瓷的增材制造，获得与传统陶瓷制造技术性能相近的陶瓷制件 (图 12)，其密度、维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性分别达到 4.26 g/cm^3 、17.76 GPa、530.25 MPa 和 $5.72 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。



图 12 光固化增材制造的 ZTA 陶瓷制件^[69]
Figure 12 ZTA ceramic parts with the stereo lithography apparatus^[69]

Zhou 等人^[70]开发了一种新颖的水基陶瓷浆料，以硅溶胶代替去离子水制备 SiO_2 陶瓷浆料 (固含量 50 vol%)，在降低浆料粘度的同时提高了陶瓷坯体的固化强度，系统研究了浆料的固化特性，最终制备出 SiO_2 陶瓷叶轮 (图 13)。Zhou 等人^[55]采用以 PEG 作为液体介质的液体干燥法以及真空/气氛-空气二步脱脂法，在陶瓷粉体含量仅为 30 vol% 的情况下制备出了几乎完全致密的无缺陷 Al_2O_3 陶瓷刀具样品 (图 14)。

采用液相陶瓷先驱体制备光固化成型浆料的研究较少见。Eckel 等人^[71]将 Mercaptopropyl Methylsiloxane 与 Vinylmethoxysiloxane 混合，

采用光固化成型制备出大晶阵和蜂窝状陶瓷前驱体聚合物, 在 1000°C 氩气中裂解后获得了显微结构致密、约 42% 失重和 30% 线收缩的 SiOC 陶瓷制件 (图 15)。该制件的强度相当于密度相近的商业泡沫陶瓷的 10 倍, 并且在 1700°C 空气气氛下只有表面被氧化, 高温性能较为稳定。该方法也适合制备 SiC、Si₃N₄ 等难以通过粉末烧结成型的陶瓷材料。

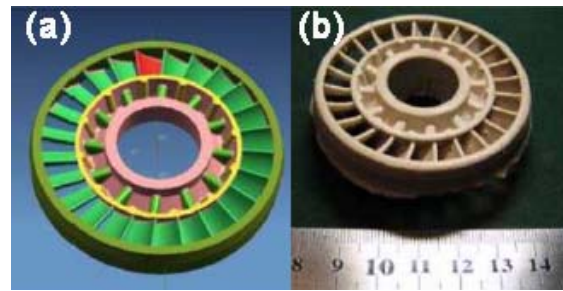


图 13 (a) 3D 打印模型和 (b) SiO₂ 陶瓷叶轮^[70]
Figure 13 (a) 3D printing model and (b) SiO₂ ceramic impeller^[70]

3.3 光固化成型技术存在的问题及发展趋势

光固化成型技术在理论上可以打印出各种复杂形状的高精密陶瓷零部件, 关键在高固含量和低粘度的陶瓷浆料配制, 这也是目前存在的难题之一。对于陶瓷粉末-树脂或者陶瓷粉末-水基的浆料体系, 提高陶瓷浆料的固相含量有利于提高制件的致密度, 减少收缩率, 但是浆料粘度也随着提高, 流动性降低, 导致难以铺料涂覆。对于陶瓷前驱体浆料体系, 浆料的稳定性较差, 难以长期保存,

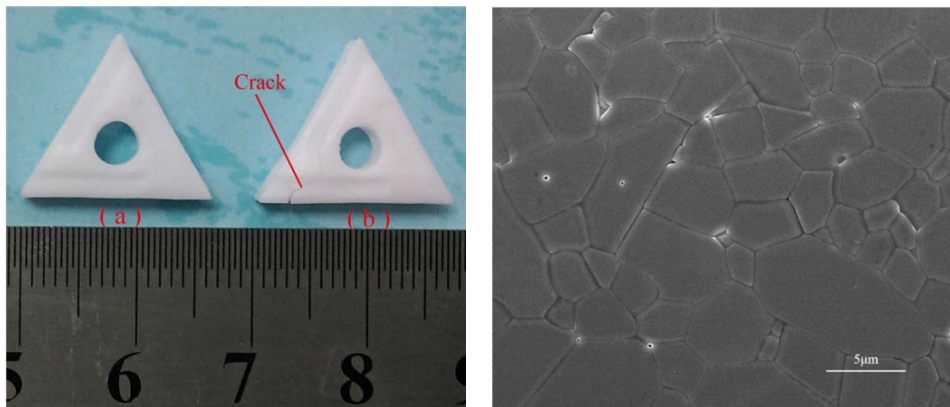


图 14 Al₂O₃ 陶瓷刀具样品及显微结构^[55]
Figure 14 Al₂O₃ ceramic tool samples and microstructure^[55]

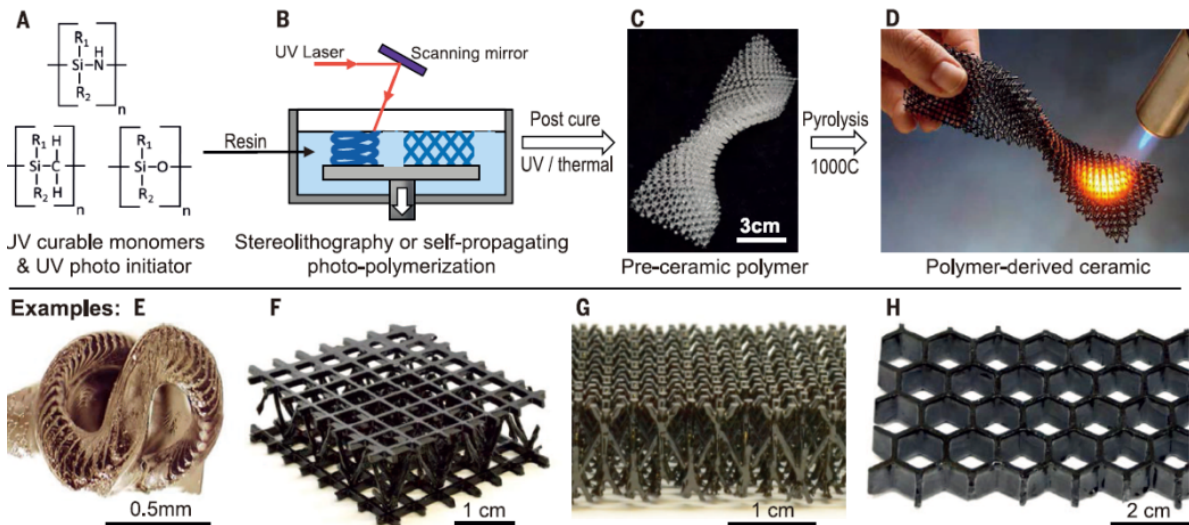


图 15 光固化成型结合陶瓷前驱体制备的 SiOC 陶瓷^[71]
Figure 15 SiOC ceramics prepared by stereolithography and ceramic precursors process^[71]

而且制备工艺复杂, 使用条件较为苛刻。

SLA 技术采用点扫描的方式进行固化成型, 成型速度较慢。DLP 技术虽然通过面扫描提高了打印效率, 但是由于受到 DMD 镜片的限制, 成型尺寸较小, 难以制造大尺寸的陶瓷零部件, 而且受重力等因素影响, 较易发生分层。

由于光固化成型技术使用了光敏树脂作为原料, 在陶瓷坯体中含有大量的有机成分, 必须经过长时间且复杂的脱脂和烧结后, 才能得到最终的陶瓷零部件。而在后处理过程中, 制件往往易出现变形、开裂等现象, 导致陶瓷性能的降低。

相对于其它增材制造技术, SLA/DLP 技术具有制作陶瓷坯体表面质量好、打印尺寸精度高、制件力学性能好等特点, 在个性化、复杂结构、高精度和高性能的陶瓷制件精密制造领域具有广阔的应用前景。研发高固相和低粘度的新型陶瓷浆料是陶瓷光固化成型技术的重要发展方向之一。光固化成型工艺的优化研究将更注重提高打印效率和打印精密度, 而 DLP 工艺将成为高精陶瓷零部件制备领域的研究热点。此外, 通过进一步研究优化脱脂工艺、浸渗引入烧结助剂及采取特殊烧结手段等后处理工艺, 将有望提高光固化成型的陶瓷制件性能。

4 陶瓷选择性激光烧结技术

4.1 SLS 技术原理及特点

选择性激光烧结技术 (SLS) 是目前主流的增材制造技术之一, 美国 Texas 大学奥斯汀分校的 Deckard 和 Beaman 最早研发并获得专利, 随后开展基于 SLS 技术的打印设备设计与生产。其工作原理如图 16 所示: 首先通过供粉和铺料设备预先铺设一层粉末; 然后根据分层和转码的模型数据所形成打印轨迹, 控制激光光源进行有选择地烧结预铺设的固体粉末; 接着, 单层打印完成, 重新铺设一层粉末进行烧结; 重复上述铺粉和打印过程, 逐层固化叠加形成所需形状的三维实体, 通过适当的后处理获得最终制件。根据烧结方式的不同, SLS 主要分成间接成型法 (Indirect Selective Laser Sintering, iSLS) 和直接成型法 (也称为选择性激光熔融技术, Selective Laser Melting, SLM)。

iSLS 技术于 1989 年研制成功, 采用低功率的激光束烧结由熔点相差较大的两种以上成分 (即基体材料和粘结剂) 组成的混合粉末材料。通过熔化熔点低的粘结剂成分 (例如尼龙、塑料等有机高分子材料), 粘结熔点高的基体成分 (一般为金属或陶瓷材料), 逐层熔融固化叠加形成三维实体的成型件, 最后往往必须通过二次高温烧结去除粘结剂, 以获得最终制件。陶瓷 iSLS 技术就是通过烧结粘结剂的方式, 使粘结剂中的陶瓷粉体固化成型, 间接实现陶瓷坯体的制造, 去除粘结剂后获得完整的陶瓷产品。其主要优点包括打印材料种类广泛、成型效率高、材料利用率高、生产周期短、无需支撑材料、应用范围广等。

SLM 技术是在 iSLS 技术基础上发展起来的, 由德国 Fraunhofer 激光技术协会于 1995 年提出, 即直接采用高功率的激光光源逐层高温烧结高熔点的粉末材料, 层层堆叠获得最终制件。陶瓷 SLM 技术的打印过程及原理与 iSLS 相似, 但打印材料不需要添加任何粘结剂, 可采用单一的陶瓷粉体, 直接实现高温烧结的陶瓷固化成型。其优点在于成型制件致密度高、尺寸精度高、

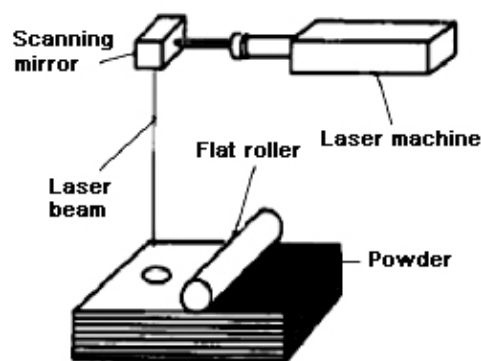


图 16 SLS 技术工作原理^[72]
Figure 16 Schematic of the SLS process^[72]

节省打印材料等。

4.2 陶瓷 SLS 成型技术研究现状及应用

打印材料是陶瓷 SLS 技术的关键。粉体的特性决定了达到预定烧结温度所需的激光输出能量密度。控制影响能量密度的激光功率、扫描速度、扫描轨迹等工艺参数与粉体的匹配程度对成型精度、打印速度、制件结构与性能以及应用等起决定性作用。目前适用于陶瓷 SLS 技术的打印材料种类有很多, 包括氧化物、氮化物、碳化物等^[73,74], 如表 3 所示。SLS 陶瓷材料一般要求粉体呈现球体结构, 平均粒径 $20\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$, 粒度分布窄, 以便为供粉和铺粉过程提供合适的流动性和良好的松装密度。基于 iSLS 技术的陶瓷材料选择范围广, 几乎包括了所有的陶瓷粉体, 关键在于采用合适的粘结剂材料体系和制备方法。iSLS 的打印材料可通过将陶瓷粉体与粘结剂机械混合的方式制备打印材料, 也可将粘结剂包裹在基体材料表面, 形成覆膜砂。后者的打印制备工艺复杂, 但是粘结剂分布均匀性好, 可最大程度减少粘结剂用量, 提高坯体的致密度。在 iSLS 的基体材料中, 只有极少部分适用于 SLM 技术。对陶瓷 SLM 打印材料的组成、形貌、粒径及分布等的要求更为苛刻, 主要的打印材料为 Al_2O_3 和 ZrO_2 及其复合材料^[75]。

现阶段陶瓷 SLS 技术的国内外研究主要集中在 iSLS/SLM 的打印材料拓展、工艺优化等方面。

华中科技大学的史玉升等人^[76]采用 SLS 技术, 在 Al_2O_3 陶瓷粉体加入适量的 SiO_2 , 激光烧结及后处理后获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复相陶瓷零件。陶瓷制件的强度和密度随 SiO_2 含量的增加而提高, 当 SiO_2 含量达到 20 vol% 时, 经过 1450°C 烧结的制件的抗弯强度达到 45 MPa, 密度为 $2.35\ \text{g}/\text{mm}^3$ 。为了获得高密度复杂形状的 Al_2O_3 陶瓷制件, 史玉升等人^[77]采用覆膜的方法制备含有粘结剂 PVA 的 Al_2O_3 复合粉体, 将 iSLS 技术和冷等静压成型相结合, 实现了 Al_2O_3 陶瓷坯体的快速成型, 坯体经过脱脂和烧结处理, 获得致密度高达 92% 的陶瓷零部件, 还提供了获得最佳致密度和强度的一套优化工艺参数: 激光功率 21 W、扫描速度 1600 mm/s、扫描间距 $100\ \mu\text{m}$ 、单层厚度 $150\ \mu\text{m}$ 等。之后, 史玉升等人^[78]又进一步拓展了 iSLS 技术的打印材料体系, 采用溶剂沉淀法制备尼龙 12 覆膜纳米 ZrO_2 的复合粉体, 同样经过 iSLS 技术和冷等静压成型相结合的方法, 在激光能量密度为 $0.415\ \text{J}/\text{mm}^2$ 时, 获得致密度高达 97%、最大维氏硬度为 1180 HV1 的 ZrO_2 陶瓷制件, 硬度值已接近传统“模压-烧结”方法获得的制件, 提出了一种实现复杂形状的难加工 ZrO_2 陶瓷零件近净成型的潜在工艺。

Shahzad 等人^[79]采用热诱导相分离法制备出均匀的球形 Al_2O_3 -聚丙烯复合粉体, 利用 iSLS 技术并结合压力浸渗、热等静压烧结等后处理工艺, 获得致密度高达 93% 理论密度的 Al_2O_3 陶瓷制件。

表 3 常用的陶瓷 SLS 打印材料
Table 3 The common ceramic SLS printing materials

Type	Material		Applicable process
Matrix material	Oxide ceramics	Al_2O_3 , ZrO_2 , and oxide composites, etc.	iSLS, partially applicable to SLM.
	Nitrogen ceramics	Si_3N_4 , AlN, TiN, and nitrogen composites, etc.	
	Carbide ceramics	SiC, B_4C , TiC, WC and carbide composites, etc.	
	Phosphate ceramics	CaPO_4 , HA, TCP, etc.	
Binder	Metals	Ni, Cu, Co, Pt, Ti, Au, stainless steel, and other alloys, etc.	iSLS
	Polymers	nylon, ABS, dextrin, epoxy resin, EVA, etc.	
	Inorganic materials	SiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, etc.	

采用相同的粉体制备方法、成型工艺和后处理方法, Shahzad 等人^[80]还成功实现了难加工 ZrO_2 陶瓷的 iSLS 烧结成型, 制件的致密度高达 92%。

以往对 iSLS 打印材料的研究主要集中在不透明粉末的外表面吸收性能上, 而对透射率高的打印材料的烧结性能研究较少。Liu 等人^[81]以 2% 酚醛树脂包覆硅粉为打印材料, 研究采用 iSLS 技术打印表面透射率超过 90% 的复合材料, 结果表明当激光线能量在 $10 J/m \sim 20 J/m$ 时, 可以成功获得孔隙率为 30% 的硅砂铸件模型。

陶瓷 SLS 技术的打印材料往往以固态粉末为主, 但也有采用液相的粘结剂与陶瓷粉体混合, 制备陶瓷混合浆料, 通过铺设浆料和激光烧结, 实现陶瓷材料的快速成型。Gahler 等人^[82]通过 ζ 电位和粘度的优化研究, 制备出具有高稳定性和流动性的 Al_2O_3 和 SiO_2 混合浆料, 采用 100 W 的 CO_2 激光器进行烧结成型, 获得 86% ~ 92% 理论密度的 $Al_2O_3-SiO_2$ 陶瓷制件, 这为陶瓷 SLS 技术的材料体系拓展提供了新思路。

目前采用 SLM 技术直接打印陶瓷材料的研究较少。直接激光烧结的陶瓷制件存在较多缺陷, 打印材料、成型工艺和后处理等都有待改进。任雨松等人^[83]基于 SLM 技术, 利用 300 W ~ 400 W 的 CO_2 激光器及优化的烧结工艺参数, 实现了 SiC 陶瓷的烧结成型, 虽然制件内部结构的纳米 SiC 晶粒尺寸基本不长大, 但是烧结过程中 SiC 产生一定的分解, 形成了纳米 Si 和 C, 而且制件表面质量较差。Deckers 等人^[84]采用 SLM 技术成功实现了 Al_2O_3 陶瓷的烧结成型, 但是相对密度只能达到 85%, 而且结构中存在较多的孔洞。Liu 等人^[85]采用 SLM 技术, 结合不同温度的激光预热处理, 实现了 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 陶瓷块体的快速成型; 但是由于 ZrO_2 陶瓷在升温和降温过程存在晶型转变, 容易出现变形、分层和开裂。此外, 该研究还指出预热和烧结温度的控制是 SLM 烧结成型的关键, 因此还必须进一步改进 SLM 成型工艺, 以提高与陶瓷材料的匹配程度。

在应用方面, 由于陶瓷 SLM 技术还相当不成熟, 难以获得高精度的陶瓷制件, 因此该技术及其所制备的陶瓷制件仍无法满足实际使用需求。

4.3 陶瓷 SLS 技术存在的问题及发展趋势

陶瓷 SLS 技术的发展尚未进入成熟阶段, 现阶段主要存在的问题主要包括以下 3 方面:

(1) 打印材料是限制陶瓷 SLS 技术快速发展的主要瓶颈之一。虽然陶瓷 iSLS 技术的基体材料选择范围广, 但是受到粘结剂的种类和用量的限制。采用有机粘结剂一般要求采用烧结温度低的低功率 CO_2 激光器。高含量的有机粘结剂有利于成型, 但陶瓷坯体密度低, 力学性能差, 热处理后易形成大量结构缺陷及明显的体积收缩。采用金属或无机粘结剂要求采用高功率的单模激光器, 虽然陶瓷坯体的相对致密度可达到 100%, 但是几乎无法去除粘结剂, 而且由于高的烧结温度, 制件容易产生翘边、变形和分层等。多成分的打印材料难以使化学组分均匀分布, 易出现局部的结构和性能差异。此外, 陶瓷 SLS 技术对打印材料的球形度要求很高, 球形度低的粉体流动性差, 不利于对铺粉均匀性及厚度的控制。采用微纳米尺寸的粉体有利于减小打印层厚, 提高成型件的精密度, 但是粉体易团聚而难以分散, 影响铺粉质量。

(2) 陶瓷 SLS 打印工艺对陶瓷材料、设备、环境等要求相当高, 打印速率低, 加工工艺复杂。对于 iSLS 技术, 成型后的陶瓷坯体存在大量的粘结剂和孔隙, 致密度低, 力学强度不足, 必须通过二次烧结排除粘结剂或孔隙, 使陶瓷完全烧结, 才能获得致密高的陶瓷制件。对于 SLM 技术, 由于陶瓷粉体直接烧结温度高, 但是陶瓷对激光能量吸收率较低, 材料脆性大, 可塑性较差, 在激光能量大、瞬间烧结温度高、局部温差大的烧结过程中, 仅仅通过调控打印工艺参数实现陶瓷块体高温烧结的难度相当大。在烧结过程中, 激光输入能量不足, 容易产生扫描线上的粉体“球化”现象, 但是当输入能量过高时, 粉末易产生飞溅, 影响打印精度, 而且会导致部分陶瓷材料的高温分解。

(3) 陶瓷 SLS 后处理主要包括低温脱脂、熔渗、常规烧结和热等静压烧结等工艺。低温脱脂是 iSLS 坯体烧结前去除有机粘结剂的必需工艺环节, 为了达到彻底去除粘结剂和保持结构完整性的目的, 低温脱脂的时间相当长。目前真空脱脂和空气脱脂的效率较低, 脱脂不彻底, 在高温烧结阶段易增加结构缺陷。此外, 脱脂后的陶瓷坯体结构强度低, 容易变形和坍塌。熔渗利用毛细管作用将第二相浸渗到坯体内部, 以填充结构中的孔隙, 提高致密度, 但是只能针对内部连通的开口孔, 无法填充闭口孔, 而且熔渗速度缓慢, 填充效果不理想, 渗入成分的均匀性难以控制。二次高温烧结由于坯体体积的明显收缩, 容易产生内应力, 导致结构的破坏, 此外, 烧结过程中, 温度分布不均匀也容易导致坯体各向收缩不一致, 进而导致坯体产生变形、微裂纹及分层等。热等静压烧结的设备条件昂贵, 工艺复杂, 烧结后的零件收缩率很大。

陶瓷 SLS 技术是特殊结构的高性能陶瓷精密制造的重要发展方向之一。随着增材制造技术与传统制造业的融合不断深化, 陶瓷 SLS 技术及产品将逐步得到普及与应用, 相关的材料、成型和后处理工艺等将不断优化和升级。研发符合应用要求的新型陶瓷打印材料是陶瓷 SLS 技术发展的核心。特别是陶瓷的纳米材料、复合材料、功能梯度材料等将是陶瓷打印材料不断提高质量的重要方向, 陶瓷打印材料的制备和应用将从单一化向系列化、标准化和绿色化发展。优化成型设备以及工艺参数以提高工艺对打印材料的匹配性和适应性是陶瓷 SLS 技术发展的关键。随着激光系统、供粉系统、气氛保护系统等软硬件条件的完善以及陶瓷材料的特性优化, 陶瓷 SLM 技术的打印材料种类将多样化, 陶瓷制件的结构致密度、表面质量、精密度和性能也将不断提高, 在更多的应用领域将逐步取代 iSLS 技术。此外, 粉体预热和烧结保温是陶瓷材料高温烧结的重要环节, 因此发展陶瓷 SLS 技术的预热系统和保温系统是急需解决的基础性问题。

5 总结与展望

增材制造技术在复杂结构高性能陶瓷零部件的精密制备领域具有巨大的应用潜力, 正在受到陶瓷制造业越来越多的关注和重视。虽然目前 3DP、SLA/DLP 和 SLS/SLM 等主流技术已制备出高致密度或高精度的陶瓷制件, 而且在打印材料体系拓展、成型工艺及设备优化、后处理工艺研究等方面也取得了一定的进展, 但是陶瓷增材制造技术的研究和应用尚不成熟, 在材料制备、工艺优化、制件性能提升等方面仍存在很多迫切需要解决的问题。随着新的成型工艺、设备及材料等研究不断发展, 增材制造技术在陶瓷领域的应用将日益广泛。此外, 结合大数据、机器人、物联网等高新技术, 陶瓷增材制造技术将在智能制造产业中创造出巨大的经济价值和社会效应。

参考文献

- [1] 沈军, 谢怀勤. 先进复合材料在航空航天领域的研发与应用[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16 (5): 737-740.
- [2] 苗赫濯, 林旭平, 齐龙浩. 先进结构陶瓷材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37 (S1): 14-19.
- [3] 李婷. 高性能陶瓷材料拓展的新天地[J]. 现代技术陶瓷, 2010, (1): 25-31.
- [4] 黄勇, 杨金龙, 谢志鹏, 等. 高性能陶瓷成型工艺进展[J]. 现代技术陶瓷, 1995, (4): 4-11.
- [5] 周竹发, 王淑梅, 吴铭敏. 陶瓷现代成型技术的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2007, 43 (12): 3-8.
- [6] 何兴容, 杨永强, 王迪, 等. 选区激光熔化直接成型个性化牙冠牙桥研究[J]. 激光技术, 2010, 34 (1): 1-4.
- [7] 张玮航, 张虎, 李英姿, 等. 3D 打印激光快速成型牙种植体的制备及其机械性能分析[J]. 吉林大学学报 (医学版), 2017, 43 (1): 52-56, 216.

- [8] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic micro-components [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 370–376.
- [9] 邓贤辉, 杨治军. 钛合金增材制造技术研究现状及展望[J]. *材料开发与应用*, 2014, (5): 113–120.
- [10] 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, 34 (9): 919–940.
- [11] ECKEL ZC, ZHOU C, MARTIN JH, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. *Science*, 2016, 351: 58–62.
- [12] OZKOL E, ZHANG W, EBERT J, et al. Potentials of the “direct inkjet printing” method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 2193–2201.
- [13] PUCCI JU, CHRISTOPHE BR, SISTI JA, et al. Three-dimensional printing: technologies, applications, and limitations in neurosurgery [J]. *Biotechnology Advances*, 2017, 35 (5) 521–529.
- [14] SINGH S, RAMAKRISHAN S, SINGH R. Material issues in additive manufacturing: a review [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, 25: 185–200.
- [15] LEWIS JA, SMAY JE, STUECKER J, et al. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2006, 89: 3599–3609.
- [16] PHILIPS NR, COMPTON BG, BEGELY MR. High strength alumina micro-beams fabricated by inkjet printing [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2012, 95: 3016–3018.
- [17] UTELA B, STORTI D, ANDERSON R, et al. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP) [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2008, 10: 96–104.
- [18] JEE HJ, SACHS E. A visual simulation technique for 3D printing [J]. *Advances in Engineering Software*, 2000, 31: 97–106.
- [19] SACHS EM, HAGGERTY JS, CIMA MJ, et al. Three-dimensional printing techniques; 美国, US 5204055 [P], 1993–04–20.
- [20] JACOBS PF. Stereolithography and other RP&M technologies: from rapid prototyping to rapid tooling [M]. USA, Dearborn : Society of Manufacturing Engineers, 1996.
- [21] JACOBS PF, REID DT. Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography [M]. USA, Dearborn : Society of Manufacturing Engineers, 1992.
- [22] DICKENS PM. Research developments in rapid prototyping [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers B*, 1995, 209 (42): 261–266.
- [23] LEONG KF, CHEAH CM, CHUA CK. Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs [J]. *Biomaterials*, 2003, 24: 2363–2378.
- [24] SUWANPRATEEB J, SUVANNAPRUK W, SANNGAM R. Self-reinforcement of three dimensionally printed polymethyl methacrylate [J]. *Polymer Testing*, 2008, 27: 711–716.
- [25] GRAU J, MOON J, UHLAND S, et al. High green density ceramic components fabricated by the slurry-based 3DP process [R] // USA, Austin: Eighth Solid Freeform Fabrication Symposium , 1997.
- [26] WANG HR, CIMA MJ, KEMAN BD, et al. Alumina-doped silica gradient-index (GRIN) lenses by slurry-based three-dimensional printing (S-3DP™) [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 349: 360–367.
- [27] SEITZ H, RIEDER W, IRSEN S, et al. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering [J]. *Journal of Biomedical Materials Research B*, 2005, 74: 782–788.
- [28] BREDT JF. Binder composition for use in three dimensional printing; 美国, US 5851465 [P]. 1998–12–22.
- [29] BREDT JF, ANDERSON TC, RUSSELL DB. Three dimensional printing materials system; 美国, US6416850 [P]. 2002–07–09.
- [30] BREDT JF, ANDERSON T, RUSSELL DB, et al. Method of three dimensional printing; 欧洲, WO 0134371 [P]. 2000–11–03.
- [31] GRAU J, CIMA M, SACHS E. Fabricating alumina molds for slip casting and 3-D printing [J]. *Ceramic Industry*, 1996, 7: 22–27.
- [32] KOHNEN AS. Drop-on-demand ink jet printing for three dimensional printer application [D]. USA, Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, B.S. thesis, 1995.
- [33] SACHS EM, CIMA MJ. CAD–casting: direct fabrication of ceramic shells and cores by three dimensional printing [J]. *Manufacturing Review*, 1992, 5: 117–126.
- [34] YOO J, CHO KM, BAE WS, et al. Transformation-toughened ceramic multilayers with compositional

- gradients [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81: 21–32.
- [35] MELCHER R, MARTINS S, TRAVITZKY N, et al. Fabrication of Al_2O_3 -based composites by indirect 3D-printing [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 572–575.
- [36] YIN XW, TRAVITZKY N, GREIL P. Three-dimensional printing of nanolaminated Ti_3AlC_2 toughened TiAl_3 - Al_2O_3 composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 2128–2134.
- [37] SUN W, DCOSTA DJ, LIN F, et al. Freeform fabrication of Ti_3SiC_2 , powder-based structures: I, integrated fabrication process [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 127: 343–351.
- [38] NAN BY, YIN XW, ZHANG LT, et al. Three-dimensional printing of Ti_3SiC_2 -based ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94: 969–972.
- [39] ZHANG W, MELCHER R, TRAVITZKY N, et al. Three-dimensional printing of complex-shaped alumina/glass composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 11: 1039–1043.
- [40] TENG WD, EDIRISINGHE MJ, EVANS JRG. Optimization of dispersion and viscosity of a ceramic jet printing ink [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 80: 486–494.
- [41] TENG WD, EDIRISINGHE MJ. Development of ceramic inks for direct continuous jet printing [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 81: 1033–1036.
- [42] JOOHO M, GRAU JE, VEDRAN K, et al. Ink-jet printing of binders for ceramic components [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 85: 755–762.
- [43] EVANS AG. Perspective on the development of high-toughness ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73: 187–206.
- [44] 付瑞国. 一种新型三维打印机喷头的研究与开发[D]. 西安: 西安交通大学硕士学位论文, 2001.
- [45] 刘海涛. 光固化三维打印成形材料的研究与应用[D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2009.
- [46] 刘厚才. 光固化三维打印快速成形关键技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2009.
- [47] 李晓燕, 张曙, 余灯广. 三维打印成形粉末配方的优化设计[J]. *机械科学与技术*, 2006, 25 (11): 1343–1346.
- [48] 李晓燕, 张曙. 三维打印成形系统的开发[J]. *机械设计*, 2005, 22 (11): 57–59.
- [49] 李晓燕, 伍咏晖, 张曙. 三维打印成形机理及其试验研究[J]. *中国机械工程*, 2006, 17 (13): 1355–1359.
- [50] GRAU J, CIMA M, SACHS E. Fabricating alumina molds for slip casting and 3-D printing [J]. *Ceramic Industry*, 1996, 7: 22–27.
- [51] WILL J, MELCHER R, TREUL C, et al. Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration [J]. *Journal of Materials Science: materials in medicine*, 2008, 19: 2781–2790.
- [52] 颜永年, 胡蕴玉. 人工骨的快速成形制造[J]. *材料导报*, 2000, 14 (2): 11–13.
- [53] CHABOK H, ZHOU C, CHEN Y, et al. Ultrasound transducer array fabrication based on additive manufacturing of piezocomposites [R] // ISFA 2012–7119. USA, St. Louis: ASME/ISCIE 2012 International Symposium on Flexible Automation, 2012.
- [54] HINCZEWSKI C, CORBEL S, CHARTIER T. Ceramic suspensions suitable for stereolithography [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 583–590.
- [55] ZHOU M, LIU W, WU H, et al. Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography-optimization of the drying and debinding processes [J]. *Ceramics International*, 2016, 42:11598–11602.
- [56] WU H, LIU W, HE R, et al. Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 968–972.
- [57] SONG X, CHEN Y, LEE TW, et al. Ceramic fabrication using mask-image-projection-based stereolithography integrated with tape-casting [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2015, 20: 456–464.
- [58] CHEN Z, SONG X, LEI L, et al. 3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 78–86.
- [59] SCHWENTENWEIN M, HOMA J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12 (1): 1–7.
- [60] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic micro-components [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 370–376.
- [61] GRIFFITH ML, HALLORAN JW. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 2601–2608.

- [62] SUN C, ZHANG X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography [J]. *Sensors and Actuators A*, 2002, 101: 364–370.
- [63] CHARTIER T, CHAPTU C, DOREAU F, et al. Stereolithography of structural complex ceramic parts [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 3141–3147.
- [64] ABOULIATIM Y, CHARTIER T, ABELARD P, et al. Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka-Munk model [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 919–924.
- [65] BADEV A, ABOULIATIM Y, CHARTIER T, et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2011, 222: 117–122.
- [66] CHARTIER T, BADEV A, ABOULIATIM Y, et al. Stereolithography process: influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics-cured depth and width [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 1625–1634.
- [67] GOSWAMI A, ANKIT K, BALASHANMUGAM N, et al. Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 3655–3665.
- [68] LICCIULLO A, CORCIONE CE, GRECO A, et al. Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1581–1589.
- [69] WU HD, LIU W, HE RX, et al. Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 968–972.
- [70] ZHOU W, LI D, WANG H. A novel aqueous ceramic suspension for ceramic stereolithography [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2010, 16: 29–35.
- [71] ECKEL ZC, ZHOU C, MARTIN JH, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. *Science*, 2016, 351: 58–62.
- [72] 左开慧, 姚冬旭, 夏咏锋, 等. 应用于陶瓷材料的快速成型技术的发展[J]. *中国材料进展*, 2015, 34 (12): 921–927
- [73] 吴琼, 陈惠, 巫静, 等. 选择性激光烧结用原材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29 (26): 78–83.
- [74] 贲玥, 张乐, 魏帅, 等. 3D 打印陶瓷材料研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30 (11): 109–118.
- [75] SHISHKOVSKY I, YADROITSEV I, BERTRAND P, et al. Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254: 966–970.
- [76] 史玉升, 程迪, 刘锦辉, 等. 选择性激光烧结 Al₂O₃/SiO₂ 复相陶瓷零件性能的研究[J]. *华中科技大学学报 (自然科学版)*, 2007, 35 (11): 20–23.
- [77] 史玉升, 刘凯, 贺文婷, 等. 选择性激光烧结/冷等静压复合制造高密度 Al₂O₃ 异形陶瓷件的研究[J]. *应用激光*, 2013, 33 (1): 1–6.
- [78] 史玉升, 刘凯, 李晨辉, 等. 氧化锆零件激光选区烧结/冷等静压复合成形技术[J]. *机械工程学报*, 2014, 50 (21): 118–123.
- [79] SHAHZAD K, DECKERS J, KRUTH JP, et al. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213: 1484–1494
- [80] SHAHZAD K, DECKERS J, ZHANG ZY, et al. Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 81–89.
- [81] LIU FR, ZHAO JJ, ZHANG Q, et al. Processing and characterizations of 2%PF/silica sand core-shell composite powders by selective laser sintering with a higher transmittance fiber laser [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2012, 60: 52–58.
- [82] GAHLER A, HEINRICH JG, GUNSTER J. Direct laser sintering of Al₂O₃-SiO₂ dental ceramic components by layer-wise slurry deposition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89: 3076–3080.
- [83] 任雨松, 花国然, 罗新华, 等. SiC 纳米陶瓷粉末激光烧结成形试验研究[J]. *激光技术*, 2006, 30 (4): 402–405
- [84] DECKERS J, MEYERS S, KRUTH JP, et al. Direct selective laser sintering/melting of high density alumina powder layers at elevated temperatures [J]. *Physics Procedia*, 2014, 56: 117–124.

[85] LIU Q, DANLOS Y, SONG B, et al. Effect of high-temperature preheating on the selective laser melting of yttria-stabilized zirconia ceramic [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 222: 61–74.

※ ※

A Review on Ceramic Additive Manufacturing (3D Printing)

HUANG Miao-Jun, WU Hai-Dong, HUANG Rong-Ji, DENG Xin, WU Shang-Hua

School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: Advanced ceramics are indispensable for the development and application of modern technologies. Conventional ceramic manufacturing techniques cannot meet the increasingly demands for rapid manufacturing for high-end ceramic products with personalized, refined, lightweight and complex. The emerging additive manufacturing (3D printing) technology has the huge potential in the field of advanced ceramic manufacturing, as is expected to break the bottleneck of the traditional ceramic technology, and opens up a new field for the applications of the key ceramic parts. Therefore, in view of the ceramic material and its rapid prototyping and the post-processing technology, this article reviews the research status of major ceramic additive manufacturing technologies, such as the three dimensional printing technology, stereolithography apparatus technology, selective laser sintering technology, etc. The article also summarizes the challenges that are needed to address for the ceramic 3D printing, as well as potential trends in this area.

Key words: Advaned ceramics; Additive manufacturing; 3D printing; Stereolithography-based additive manufacturing; Selective laser sintering.

※ ※



第一作者黄淼俊, 现为广东工业大学机电工程学院博士后。2013 年获得华南理工大学材料学博士学位。从事与生物医学陶瓷、增材制造技术以及医学应用等相关的科研工作, 擅长材料学、机械加工和生物医学等多学科交叉研究,

在陶瓷粉体制备、3D 打印技术、烧结和表面改性等工艺领域积累了丰富的经验, 现主要研究方向包括陶瓷材料制备及其增材制造技术, 发表多篇陶瓷技术领域的学术论文, 拥有授权国家发明专利 2 项。



通讯作者伍尚华, 现为广东工业大学特聘教授、博士生导师, 中央“千人计划”国家特聘专家, 广东省“引进领军人才”, 中国机械工程学会增材制造专委会、工程陶瓷专委会以及全国增材制造标准

化技术委员会成员。毕业于西安交通大学和美国阿拉巴马大学, 从事高技术陶瓷材料以及粉末冶金材料的研究与开发将近 30 年。主要研究方向包括纳米陶瓷和纳米陶瓷复合材料、陶瓷材料与金属陶瓷增材制造、陶瓷高温耐磨涂层、难加工材料的高速高效加工等。目前主持或参与十多个重要的科技项目, 已申请 150 余项美国、欧盟、日本、中国等国家和地区发明专利。