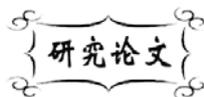


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 04-0447-11  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.05.002



## 苜烯基陶瓷料浆快速制造技术研究

黄小婷, 胡传奇, 贾志辉, 刘海林, 霍艳丽, 陈玉峰, 唐 婕, 高 楠  
中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024

**摘 要:** 本文在介绍了快速制造陶瓷材料的发展现状以及其对陶瓷材料要求的基础上, 以苜烯、陶瓷粉体、粘结剂、分散剂制备出一定固相含量的 3D 打印用陶瓷料浆, 采用 3D 打印工艺制备出陶瓷坯体, 研究了料浆的固相含量对打印坯体的影响, 并且对烧结后的打印坯体的微观结构及性能进行了表征。

**关键词:** 3D 打印; 苜烯基陶瓷料浆; 高性能陶瓷

高性能陶瓷因具有良好的机械性能、热学性能以及抗氧化等优异的物理性能, 已经广泛应用于航空、航天、石油化工、机械制造、核工业、微电子工业等领域<sup>[1,2]</sup>。目前国内外陶瓷材料的常用成型方法有注浆成型、等静压成型、注射成型、热压铸成型、流延成型、凝胶注模成型等, 这些常用的成型方法都需要根据构件的形状制备出相应的模具, 或者是依据模具成型出块状坯体或者带有简易通孔的块体坯体, 依靠后期加工达到产品尺寸。由于高性能陶瓷通常具有极高的硬度和显著的脆性, 精密加工难度大, 且产品的加工成本高、加工周期长<sup>[3-5]</sup>。随着工业的发展, 这些传统工艺难以满足产品不断更新的需求。

3D 打印制造技术 (学术界称为增量制造、增材制造、快速原型、快速制造) 是指基于离散材料逐层堆积成形的原理, 通过 CAD 设计数据采用材料逐层累加的方法制造实体零件的技术<sup>[6-9]</sup>。相对于传统的材料去除 (切削加工) 技术而言, 3D 打印是一种“自下而上”材料累加的制造方法, 且 3D 打印不必事先制造模具, 不必在制造过程中去除大量的材料即可得到最终产品<sup>[10]</sup>, 因此在生产上可以实现结构优化、节约材料、节省能源的快速制造。这种技术更适合于新产品的开发、快速单件及小批量制造、复杂形状零件的制造, 也适合于难加工材料的制造。

3D 打印技术起源于 20 世纪 80 年代。3D 打印技术的快速发展使其成为近几年国内外快速成型

收稿日期: 2017-05-03

收到修改稿日期: 2017-05-07

基金项目: 全国建筑材料行业科技创新计划。

第一作者: 黄小婷 (1988-), 女, 湖北武汉人, 工程师。E-mail: huangxiaoting@cbmamail.com.cn。

通讯作者: 陈玉峰 (1966-), 男, 河南南阳人, 高级工程师。E-mail: cheniyufeng@cbmamail.com.cn。

技术研究的重点<sup>[11-14]</sup>。目前, 3D 打印技术正在欧美掀起如火如荼的产业化发展热潮, 而中国在这个领域还欠缺影响力。尽管新材料和高端装备制造两个战略性新兴产业的落地执行, 为 3D 打印在中国的突破奠定了相关技术基础, 但是 3D 打印技术的发展仍存在瓶颈。在我国, 可适用的材料成熟度还跟不上整个 3D 打印市场的发展。目前 3D 打印耗材有限, 多为石膏、塑料、可粘接的粉末颗粒、树脂等, 无论是制造精度、复杂性还是强度等难以达到较高的要求, 一般只能应用于模型、玩具等产品领域<sup>[15,16]</sup>。与美国、德国等 3D 打印材料比较成熟的国家相比, 我国 3D 打印材料质量不稳定、品种较为单一, 部分研发的实验材料也依赖进口, 尤其是在航天航空等军工及民用的 3D 打印用高性能陶瓷材料的研究方面更是一片空白。相比于金属和聚合物材料而言, 陶瓷材料在 3D 打印中的应用更显不成熟<sup>[17]</sup>。

本文在对快速制造技术的国内研究进展进行了简要回顾的基础上, 着重介绍了中国建筑材料科学研究总院 3D 打印陶瓷材料制备技术的研究进展。根据苧烯在 48°C 以上呈现液态, 在室温下能快速固化, 且固化收缩小, 满足 3D 打印技术原理过程的特点, 本文选用苧烯作为 3D 打印用陶瓷料浆的分散介质, 以苧烯、陶瓷粉体、分散剂、粘结剂作为主要原材料构成苧烯基陶瓷料浆体系, 按照一定化学计量比研制出一种适合 3D 打印用的陶瓷料浆。结合 3D 打印工艺的研究, 为高性能陶瓷材料快速成型, 探索一种适合成型的方法。

## 1 陶瓷 3D 打印技术研究进展

目前制备陶瓷部件的 3D 打印技术主要有: 激光选区烧结 (Selective Laser Sintering, SLS)、紫外光固化成型 (Stereo-Lithography, SLA)、熔融沉积成型 (Fused Deposition Modeling, FDM)、三维打印成型 (3D Printing, 3DP) 等。根据成型方法和使用原料的不同, 每种打印技术都有自己的优缺点<sup>[18]</sup>。

### 1.1 激光选区烧结 (SLS)

SLS 技术是将难熔的陶瓷粉末包裹上高分子粘结剂, 通过激光烧结熔化高分子使粉末颗粒粘结形成陶瓷素坯, 最后进行脱脂和烧结处理得到陶瓷制件。Nelson 等人<sup>[19]</sup>分别以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚碳酸酯 (PC) 为粘结剂, 对 SiC 陶瓷粉的 SLS 工艺进行了研究。研究表明, 采用 PMMA 做粘结剂时, 成型件的烧结收缩性较小, 成型精度高; 而采用 PC 做粘结剂时, 成型件的收缩性较大, 成型过程难以控制。史玉升等人<sup>[20]</sup>以尼龙-12 作为粘结剂, 采用溶剂沉淀工艺对 ZrO<sub>2</sub> 粉体进行预处理, 使粘结剂包覆在 ZrO<sub>2</sub> 粉体表面, 得到适合激光选区烧结工艺且均匀的复合粉体, 并采用 SLS 制备 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷, 与尼龙-12/ZrO<sub>2</sub> 混合粉成型得到的样品相比, 弯曲强度和致密度均有所提高。

### 1.2 紫外光固化成型 (SLA)

SLA 是将陶瓷粉末加入到可光固化的溶液 (树脂基或水基) 中, 搅拌使陶瓷颗粒在溶液中分散均匀得到高固含量、低粘度的陶瓷浆料, 然后将所得的浆料在紫外光固化成型机上逐层固化形成素坯, 最后进行脱蜡、烧结等后处理得到陶瓷部件。周伟召等人<sup>[21]</sup>采用水基陶瓷浆料作为光敏材料在光固化成形机 SPS450B 上成形了陶瓷叶轮。所使用的浆料中包括预混液 (含硅溶胶、丙烯酰胺、N-N' 亚甲基双丙烯酰胺、丙三醇)、1173 (2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮) (光引发剂)、聚丙烯酸钠 (分散剂) 和二氧化硅陶瓷微粉, 其中二氧化硅陶瓷微粉的粒径分别为 1.8 μm、5 μm 和 8 μm, 重量比为 68%。

### 1.3 熔融沉积成型 (FDM)

FDM 是将陶瓷粉体与热塑性聚合物混合成丝状从轴线上绕出, 在温度高于聚合物熔点的液化器

中使混合丝熔融, 进而液化器将熔融的混合料通过针头挤出沉积在平台上。针头的路径由 CAD 模型控制, 第一层沉积完成后针头上升继续沉积第二层, 直到产品加工完成。Bandyopadhyay 等人<sup>[22]</sup>采用熔融二氧化硅与聚丙烯为基础的热塑性粘结剂混合, 利用熔融沉积法成型了熔融石英陶瓷预制体。陶瓷坯件经过脱脂和烧结后, 再采用无压浸渗的方法在 1150°C 将熔融 Al 熔液浸渗到陶瓷预制体中, 用以制造 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al 陶瓷/金属复合材料, 复合材料的抗压强度达到 689 MPa ± 95 MPa。

#### 1.4 三维立体打印成型 (3DP)

3DP 是由麻省理工学院的工作人员根据“层层打印、逐层叠加”的原理提出的, 是近几年为了研制高性能陶瓷而开发出的先进技术。首先利用计算机的三维模型技术设计出三维数据模型, 然后利用打印喷头喷射出粘结剂和粉料层层堆积, 或者是利用喷射头喷射陶瓷料浆层层堆积制造所需制品<sup>[23,24]</sup>。Cappi 等人<sup>[25]</sup>将 30.2 vol% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 2.3 vol% 烧结助剂以及分散剂通过高速机械球磨混合 (研磨介质为氧化铝研磨球, 研磨时间为 2 h) 获得了能够保证打印效果的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷浆料。采用直径为 28 μm 的打印针头直接三维打印成型后, 在 0.1 MPa 压力的 N<sub>2</sub> 气氛保护下, 1780°C 保温 2 h 制备出体积密度在 3.18 g/cm<sup>3</sup> 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷, 表面无明显缺陷和层裂。

## 2 茨烯基陶瓷料浆制备

根据 3D 打印工艺特点, 适用于 3D 打印的陶瓷料浆需要同时满足如下特定的性能要求: (1) 高固相、低粘度: 陶瓷料浆流动性好, 成型时较快流平, 便于快速成型; (2) 固化速度快: 陶瓷料浆的固化速率必须与打印速率相匹配, 才能满足 3D 打印的逐层累积成型制备要求; (3) 固化收缩小: 3D 打印成型重要的是精度, 因此选用的陶瓷料浆固化成型时体积收缩变化不能太大; (4) 湿态强度高: 较高的湿态强度可以保证后固化过程不产生变形、膨胀及层间剥离; (5) 溶胀小、耐溶剂性好: 打印过程中每层之间料浆要有良好的铺展性且无界面效应。

茨烯 (熔点 48°C) 在温度高于 48°C 时呈现为液态, 在室温下则迅速凝固成固态; 且茨烯的液态黏度非常接近于水, 具有很好的流动性, 能够作为分散介质使用。茨烯在室温下凝固时的体积收缩只有 3.1%, 体积变化较小, 有利于坯体近净尺寸打印成型。茨烯固态蒸汽压低, 这使得其在室温下就能够升华排除, 不需要专门的辅助其升华排除的设备<sup>[26-28]</sup>。因此, 本文采用茨烯基陶瓷料浆作为 3D 打印用陶瓷料浆体系, 来制备出满足 3D 打印工艺要求的陶瓷料浆。

要制备出适合于 3D 打印用的陶瓷料浆, 首先需要陶瓷粉体在茨烯中能分散均匀、不沉降, 并且制备的高固相陶瓷料浆还需要有较好的流体特性。目前适用于的分散剂主要为 CH 系列, 常用的有 CH3、CH5、CH6。本文以 SiC 粉体作为研究对象, 对分散剂的选择及分散剂的含量进行了研究。

### 2.1 料浆分散剂种类的选择

图 1 所示为分散剂种类对 50 vol% 固相含量碳化硅 (F1200) 料浆的表观粘度和剪切应力的影响。可以看出不同分散剂制备的料浆均存在剪切变稀现象。特别是, 从图 1 (b) 可以看出, 采用不同分散剂所制备的 45 vol% 碳化硅料浆, 剪切速率与剪切应力符合线性关系, 料浆均存在一定的屈服应力, 基本上符合宾汉流体特征。采用 CH3 以及 CH5 超分散剂所制备的料浆粘度和屈服值均较低, 分散效果好。

### 2.2 料浆分散剂含量的选择

为进一步考察不同分散剂对碳化硅的分散效果, 在 50 s<sup>-1</sup> 剪切速率下测定了加入不同含量的不

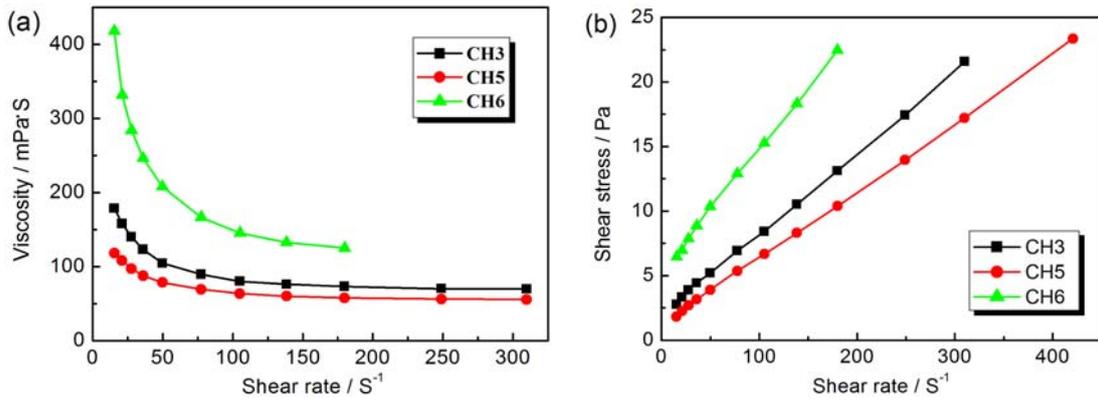


图 1 分散剂种类对 45 vol% 固相含量碳化硅 (F1200) 料浆的 (a) 表观粘度和 (b) 剪切应力的影响  
Figure 1 Effect of dispersants on (a) apparent viscosity and (b) shear stress of 45 vol% SiC slurry

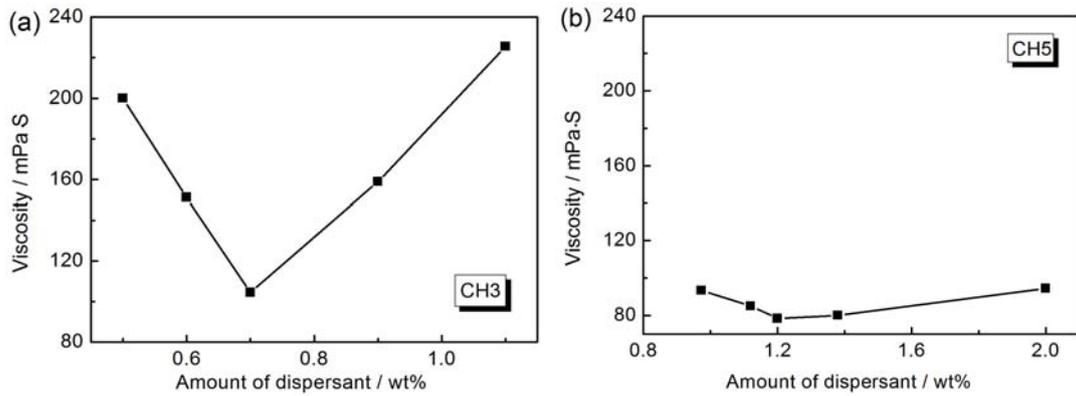


图 2 分散剂的加入量对料浆表观粘度的影响  
Figure 2 Effect of the amount of dispersant on the apparent viscosity of slurry

同分散剂后料浆的粘度, 结果示于图 2。从图 2 可以看出, 超分散剂 CH3 的最佳加入量为 0.7 wt%, 超分散剂 CH5 的最佳加入量则为 1.2 wt%。尽管这两种分散剂所分散的碳化硅料浆均能满足室温冷凝浇注成型的要求, 但采用超分散剂 CH3 分散的碳化硅料浆, 其表观粘度对分散剂加入量更为敏感, 与 CH5 相比, 其粘度也较高, 因此 CH5 是制备碳化硅/苧烯料浆合适的分散剂。

### 2.3 小结

根据以上研究, 本文选择了一条适合的料浆制备工艺: 首先将陶瓷粉体和分散剂 CH5 (加入量为陶瓷粉体的 1.2 wt%) 加入到苧烯中, 在 50°C 下球磨 12 h, 制备出固相含量为 50 vol% 的苧烯基/陶瓷料浆, 作为本项目 3D 打印陶瓷用料浆。

## 3 3D 打印设备的试制

3D 打印设备是实现陶瓷 3D 打印的基础。目前国内商业化多以工程塑料、光敏树脂 3D 打印设备为主。国际上虽有日用陶瓷材料 3D 打印技术的报道, 但陶瓷材料专用 3D 打印设备却尚未实现商业化, 因此需要针对陶瓷材料打印的特点, 对已有的桌面级工程塑料 3D 打印设备的储料系统、输送系统、打印系统等进行改进和优化, 使其适应陶瓷材料的打印要求。本文根据苧烯基陶瓷料浆的特性, 对市面的桌面级工程塑料用 3D 打印机进行了改装试制, 制备出使用于苧烯基陶瓷料浆的 3D 打印设备。

本文以桌面 3D 打印的 X/Y/Z 轴运动控制系统作为设备的运动控制主体, 将计算机设计出的三维数字模型分解成若干层平面切片, 设置合适的打印层厚、壁厚、打印速度、打印温度等参数, 转换成 3D 打印程序, 然后由 3D 打印机把陶瓷料浆按切片图形逐层叠加, 最终堆积成完整物体, 如图 3 所示。图 4 为按照设计试制的 3D 打印设备原理图, 设备硬件主要由 5 部分组成: 起支撑作用的机架和工作台、提供高压空气驱动挤出头运动挤出陶瓷材料的压缩气体、存储 3D 打印用陶瓷料浆保证料浆供应的储料罐、将步进电机的运动转换成挤出头的扫描运动的并联机构以及各种驱动电机及加热控制传感器等。

#### 4 羧基碳/碳化硅料浆的 3D 打印工艺研究

本文采用羧基陶瓷料浆作为 3D 打印用基材, 使用改装的 3D 打印设备成型制备陶瓷坯体。3D

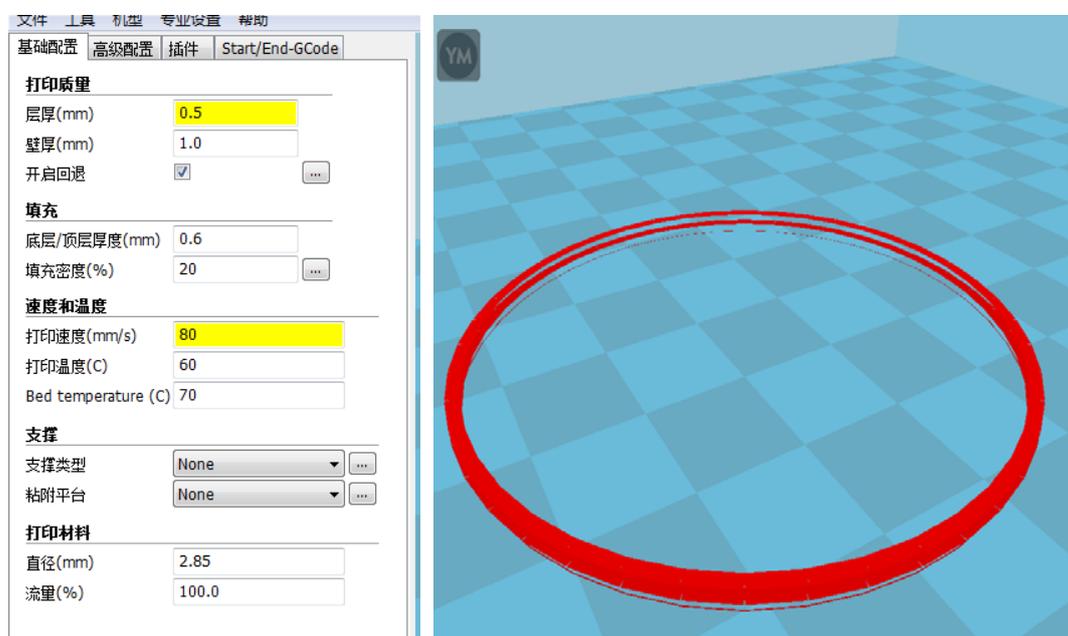


图 3 3D 打印软件设置

Figure 3 The settings of 3D printing software

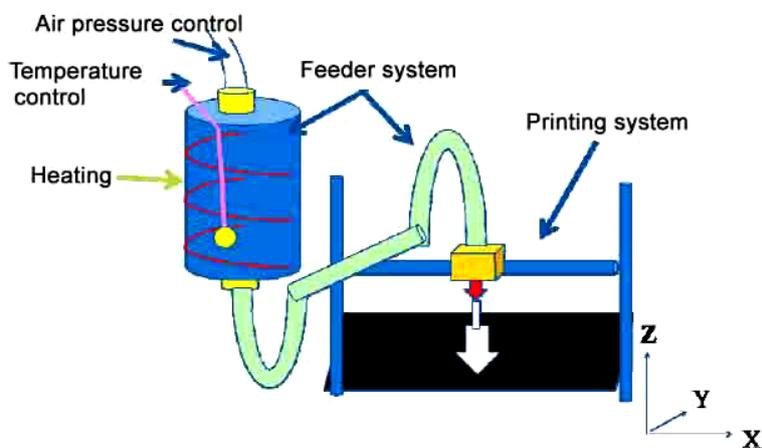


图 4 3D 打印设备原理图

Figure 4 The schematic of 3D printing equipment

打印过程是: 通过软件将 CAD 模型转换成加工程序, 然后逐层叠加打印出陶瓷坯体, 最后经过干燥、烧结得到陶瓷零部件。3D 打印工艺过程中, 软件中某些参数直接影响着打印的速度和打印的质量, 如挤出压力的控制、分层厚度的选择、打印速度的设置等。本文的研究主要包括: 打印程序的设计, 即层间厚度、填充率、打印速率等调试; 料浆的固相含量对打印的影响; 气压控制与打印速率的调控等。

#### 4.1 挤出压力的控制

压力是通过气压表和浮子流量计进行调节控制的。将压缩气体输入到储料罐, 将料浆从储料罐挤压出来, 通过输料管道从打印喷头喷射出来。理论上讲, 打印喷头口径越小, 打印坯体精度就越高。但是, 由于试验为了打印出致密度良好的陶瓷零件而选择了固相含量比较高的陶瓷浆料, 高固相含量意味着粘度会有所增加, 过小的挤出头直径会阻碍陶瓷材料的顺畅挤出。研究表明: 随着挤出压力的增加, 料浆的挤出速率不断增大。但是当压力小于 200 mL/min 时, 料浆挤出不顺畅, 打印出的陶瓷坯体呈一个个独立的点状、不连续状态; 当压力大于 200 mL/min 时, 料浆的挤出量过大, 并且打印过程中料浆挤出不稳定, 会突然挤出过量的料浆, 导致局部料浆堆积过多, 影响打印精度。

通过对气压与喷头直径之间的相关性进行的研究, 本文确定了适合的打印工艺参数: 喷头直径为 0.4 mm, 气体压力为 200 mL/min。

图 5 所示为不同挤出压力下打印的陶瓷样件。图 5 (a) 所示为采用压力大于 200 mL/min 打印的陶瓷坯体, 由于挤出压力过大, 打印的层厚大且打印过程中会出现过量的料浆挤出, 局部导致打印不均匀; 图 5 (b) 所示为采用压力小于 200 mL/min 打印的陶瓷坯体, 由于挤出压力较小, 打印过程中料浆挤出不连续; 图 5 (c) 所示为采用压力为 200 mL/min 打印的陶瓷坯体, 图 5 (d) 则为图 5 (c) 的局部放大。可以看出, 该工艺制备的陶瓷逐层堆积尺寸精度较高, 每层厚度分布均匀, 样品外形保持完好。

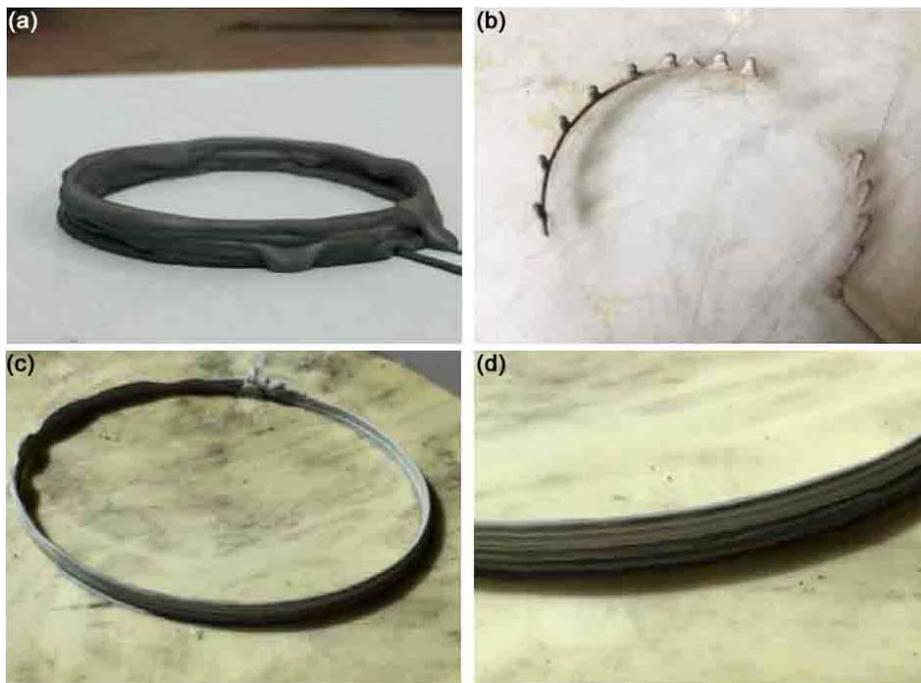


图 5 3D 打印的陶瓷坯体  
Figure 5 3D printed ceramic green bodies

#### 4.2 分层厚度的选择

层厚度是 3D 打印机在打印零件时层与层之间的距离,这种逐层叠加的工作原理不可避免地破坏了模型表面的连续性,从而产生零件形状和尺寸的误差,因此分层厚度的设置对零件的精度有很大影响。如图 6 所示,由于打印层厚的设置比实际料浆堆积层厚度小,打印过程中,随着料浆的逐层堆积,打印喷头会挤压到打印坯体上,从而破坏打印部件。但是,如果设置过高的层厚,在打印过程中则难以精准地叠层到上一层上,从而影响坯体的打印精度。因此,根据打印机的参数和料浆的打印厚度,设置合适的打印层厚,才能打印出质量好的陶瓷部件坯体。



图 6 不同分层厚度情况下打印的零件  
Figure 6 Printed components under different thickness

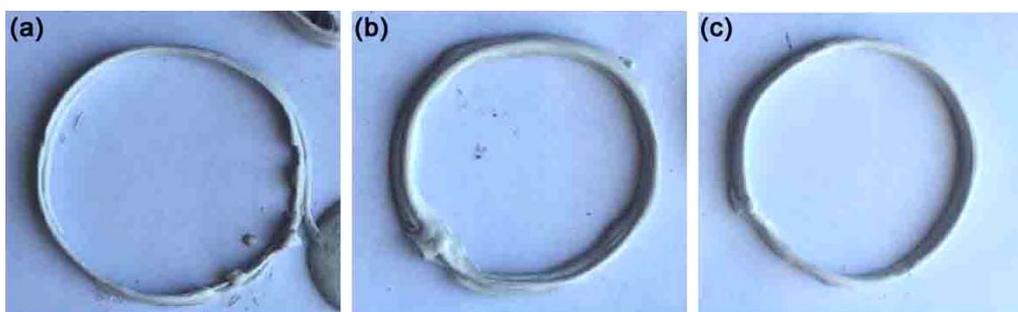


图 7 不同打印速度下打印的陶瓷零件  
Figure 7 Printed components under different print speed

#### 4.3 打印速度的设置

在打印过程中,料浆的挤出速度应与打印头的扫描速度相适应。当压力恒定(即挤出速度基本保持恒定)时,不同的扫描速度会导致打印质量的变化。当挤出头扫描速度太慢时,容易导致材料堆积,在零件表面形成疙瘩;而挤出头移动过快时,材料的挤出速度无法满足材料累加的需要,挤出的材料不能堆积成形,零件上由于材料不足会出现缺口。

图 7 所示为不同打印速度下打印的陶瓷部件坯体。图 7 (a) 是打印速度过快,出料速度不能按照设计的路径打印成型,局部位置因出料不及时,导致坯体出现空缺,不连续。图 7 (b) 是打印速度较慢,导致出料速度相对较快,挤出的陶瓷料浆过多,喷头打印过程中挤压到下层已打印好的陶瓷材料,导致材料偏离预设的轮廓线。图 6 (c) 是打印速度与料浆的出料速度相匹配,打印出来的工件表面质量较好,不同层面比较均匀。



图 8 3D 打印碳化硅陶瓷坯体局部图  
Figure 8 Local section of 3D printed SiC green body

#### 4.4 小结

采用茨烯基陶瓷料浆和以上研究所得到的打印工艺制备出的陶瓷坯体如图 7 所示。可以看出,打印的坯体逐层堆积,打印的不同层面厚度分布均匀,且精度较高,没有产生变形,且每层

之间都紧密连接, 没用缝隙。

### 5 3D 打印陶瓷部件的界面及显微结构

#### 5.1 3D 打印碳化硅陶瓷部件

图 9 为烧结后的碳化硅样品局部及断面的光学显微镜照片。从图中可以看出打印的样品层与层之间呈紧密堆积状, 没有出现层间间隙, 且保持较好的样品形态。从样品的断面图可以看出, 层与层之间没有明显的界面形成。

图 10 为烧结后的 3D 打印碳化硅陶瓷部件的断面扫描电镜 (SEM) 照片。可以看出, 烧结后的碳化硅陶瓷致密性很好, 说明在 3D 打印过程的料浆逐层堆积过程中, 料浆有良好的铺展性, 与上一层固化的坯体有良好的结合能力, 不会产生界面效应。

#### 5.2 3D 打印氧化铝陶瓷部件

以上研究得到的苧烯基陶瓷料浆 3D 打印成型技术可以推广应用到氧化铝陶瓷的 3D 打印中。采用 CH5 为分散剂 (含量为 1.2 wt%) 制备苧烯基氧化铝陶瓷料浆 (固相 45 vol%)。通过研究试制改装的 3D 打印设备及打印工艺打印出氧化铝陶瓷部件, 如图 11 和图 12 所示。可以看出, 打印出的坯体逐层堆积, 没有产生变形, 且每层之间都紧密连接, 没有缝隙。

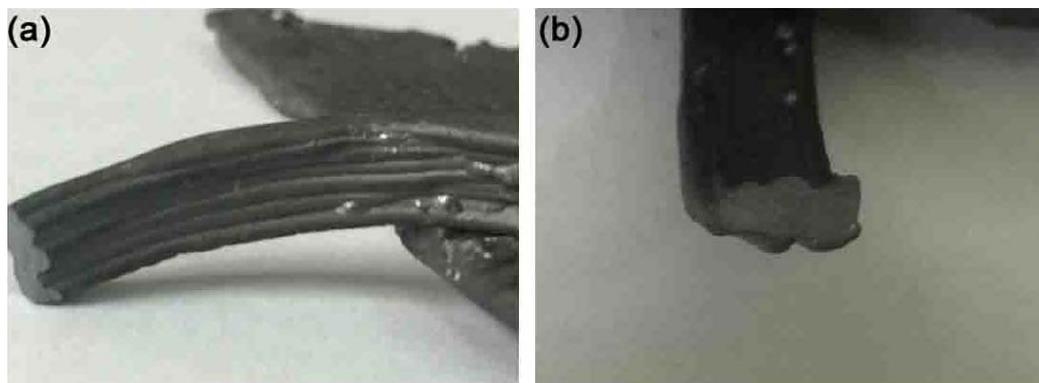


图 9 烧结后 3D 打印碳化硅陶瓷样品 (a) 局部及 (b) 截面照片  
Figure 9 Local and sectional drawings of 3D printed silicon carbide ceramics after sintering

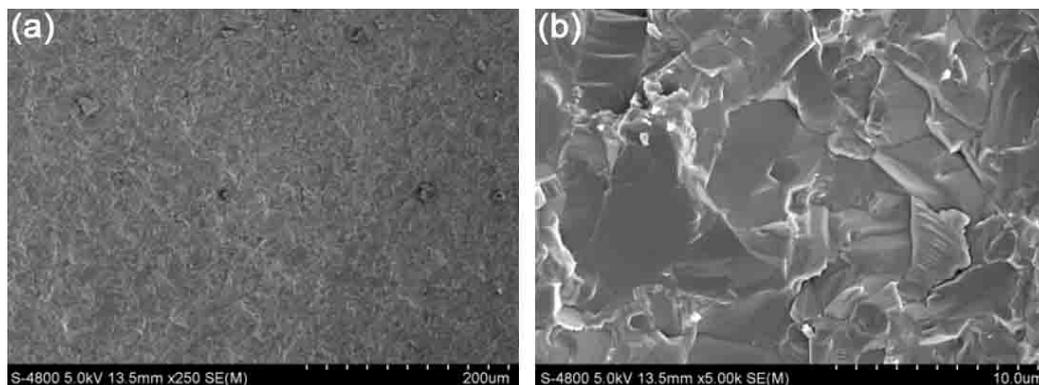


图 10 烧结后的 3D 打印碳化硅陶瓷部件的断面 SEM 图  
Figure 10 SEM diagram of 3D printed Silicon Carbide ceramic components after sintering

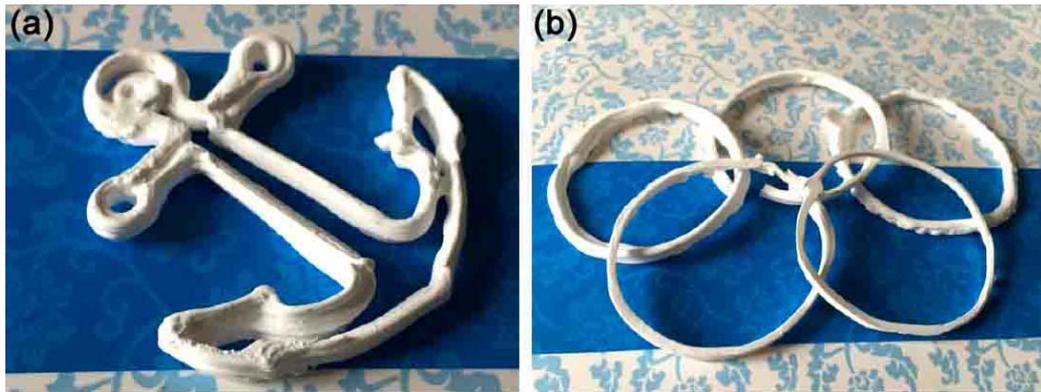


图 11 烧结后的 3D 打印氧化铝陶瓷部件  
Figure 11 3D printed alumina ceramic parts after sintering

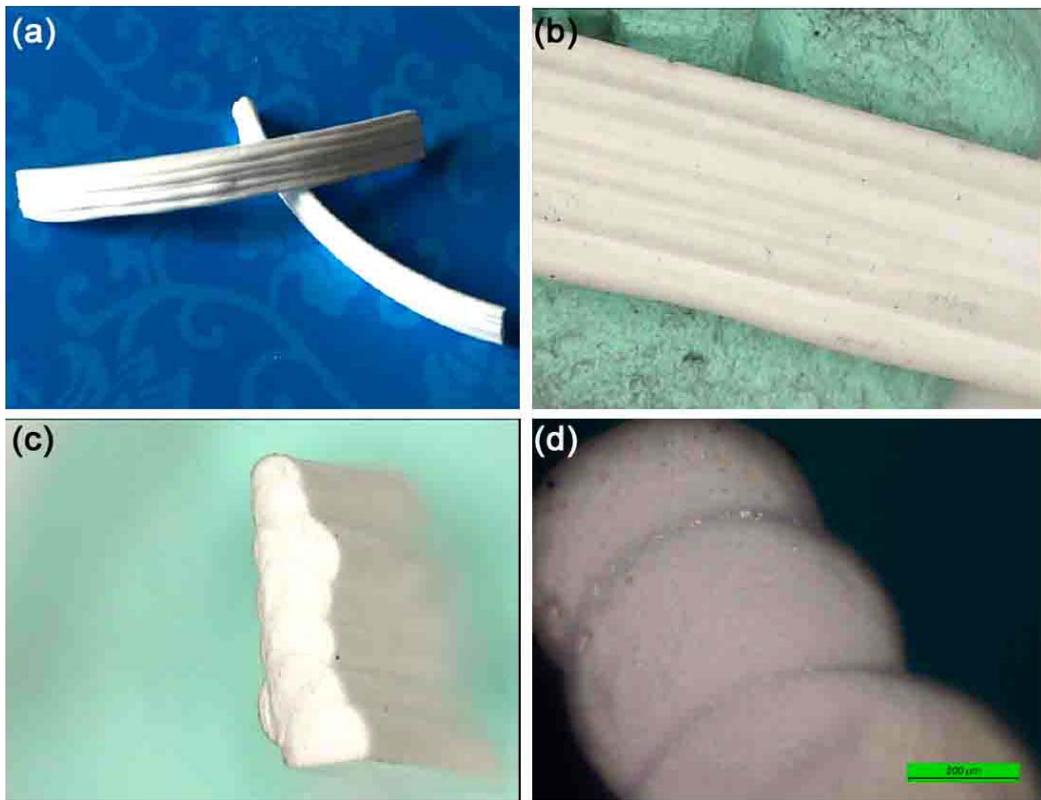


图 12 烧结后的 3D 打印氧化铝陶瓷部件微观结构  
Figure 12 Microstructures of 3D printed alumina ceramic parts after sintering

## 6 存在的问题及展望

采用本文研究得到的 3D 打印设备及 3D 打印工艺路线, 使用茨烯基陶瓷料浆可以成功打印出陶瓷制品, 制备出的陶瓷材料致密性良好。采用这一技术还可以根据设计要求, 制备出形状复杂的制品。

研究过程中发现这一 3D 打印技术还存在以下一些问题:

(1) 打印设备的试制及控制: 本研究试制的 3D 打印设备是根据茨烯基陶瓷料浆的特性对桌面 3D 打印设备进行改进而得到的。目前, 该设备的行程精度、料浆递送设计以及挤出压力控制和调节部分都未能实现精密而有效的控制, 目前还不能实现精密复杂的陶瓷部件打印。

(2) 打印工艺的控制: 如前所述, 采用本研究试制的 3D 打印设备及相应的打印工艺对苜烯基陶瓷料浆进行打印, 可以按照设计要求, 获得一定形状和精度的陶瓷制品。但是, 3D 打印工艺中挤出压力的控制、分层厚度的选择、打印速度的设置等都直接影响着打印陶瓷坯体的形状、尺寸精度以及打印过程能否正常进行。后期, 需要对打印工艺进一步研究和控制, 以提高 3D 打印的精度, 从而真正实现高性能陶瓷制品的近净尺寸打印成型。

(3) 目前, 3D 打印技术在陶瓷领域的应用还不成熟, 可用于 3D 打印的陶瓷浆料难以制备, 陶瓷粉体与结合剂的比例、pH 值、颗粒尺寸和浆料的流变性能等都将对陶瓷制品的性能产生影响。

陶瓷 3D 打印技术拥有着无可替代的优势。随着新型陶瓷浆料的开发和新型成型技术的应用, 3D 打印技术在陶瓷领域的应用将会越来越广泛。

## 参考文献

- [1] 柴威, 邓乾发, 王羽寅, 等. 碳化硅陶瓷的应用现状[J]. 轻工机械, 2012, 30 (4): 117-120.
- [2] 戴培, 周平, 王泌宝, 等. 碳化硅致密陶瓷材料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2012, 8 (4): 1-6.
- [3] BROOK RJ. 陶瓷工艺[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [4] 刘海林. 碳化硅陶瓷进展[J]. 中国建材, 2015, (6): 84-87.
- [5] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [6] 黄树槐, 肖跃加, 莫健华, 等. 快速成形技术的展望[J]. 中国机械工程, 2000, 11 (1/2): 195-200.
- [7] 刘光富, 李爱平. 快速成形与快速制模技术[M]. 上海: 同济大学出版社, 2004.
- [8] 王忠宏, 李扬, 张曼茵. 中国 3D 打印产业的现状及发展思路[J]. 经济纵横, 2013, 28 (1): 90-93.
- [9] 黄卫东. 如何理性看待增材制造 (3D 打印) 技术[J]. 新材料产业, 2013, (8): 9-12.
- [10] 邓琦林, 唐亚新, 余承业. 陶瓷零件的增材制造技术[J]. 机械工程师, 1995, 29 (2): 54-56.
- [11] SACHS E, CIMA M, WILLIAMS P, et al. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model [J]. Journal of Engineering for Industry, 1992, 114 (4): 481-488.
- [12] 伍咏晖, 李爱平, 张曙. 三维打印成形技术的新进展[J]. 机械制造, 2005, 43 (12): 62-64.
- [13] 睬步庆, 林柳兰, 陆齐, 等. 三维打印技术及系统研究[J]. 机电一体化, 2005, 11 (4): 13-15.
- [14] LAIN CXF, MO XM, TEOH SH, et al. Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer [J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 20 (1/2): 49-56.
- [15] 李涤尘, 田小永, 王永信, 等. 增材制造技术的发展[J]. 电加工与模具, 2012, (1): 20-22.
- [16] 佚名. 解密 3D 打印[J]. 工业设计, 2013, (2): 15-19.
- [17] 邓先功, 王军凯, 杜爽, 等. 发泡法、三维打印法、熔盐法制备多孔陶瓷[J]. 材料导报, 2015, 29 (5): 109-116.
- [18] BHATTACHARYYA S, AGRAWAL DC. Microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2-Gd_2O_3$  tetragonal polycrystals [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37 (7): 1387-1394.
- [19] NELSON JC, VAIL NK, BARLOW JW, et al. Selective laser sintering of polymer-coated silicon carbide powders [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34: 1641-1651.
- [20] 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.
- [21] 周伟召, 李涤尘, 陈张伟, 等. 陶瓷浆料光固化快速成型特性研究及其工程应用[J]. 航空制造技术, 2010, (8): 38-42.
- [22] BANDYOPADHYAY A, DAS K. Application of fused deposition in controlled microstructure metal-ceramic composites [J]. Rapid Prototyping Journal, 2006, 12 (3): 121-128.
- [23] FABRICHNAYA O, LAKIZA SM, KRIEGEL MJ, et al. New experimental investigations of phase relations in the  $Yb_2O_3-Al_2O_3$  and  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$  systems and assessment of thermodynamic parameters [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (10): 2855-2871.
- [24] CAIMEYy JM, REBOLLO NR, RUHLE M, et al. Phase stability of thermal barrier oxides: a comparative

