第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200722

综 合 评 述

陶瓷光固化成型技术的应用与展望

顾 玥[1,2,3]，王 功[1,2]，段文艳[1,2]，刘兵山[1,2]，李 珊[1,2]

(1. 中国科学院空间应用工程与技术中心，北京 100094；
2. 中国科学院太空制造技术重点实验室，北京 100094；3. 中国科学院大学，北京 100049)

摘 要：陶瓷材料具有强度高、抗压强度大、耐磨性、耐酸碱性等优异性能，是现代技术发展不可或缺的材料，但传统的陶瓷加工方法难以满足个性化、轻量化、复杂化的需求。增材制造技术作为一种新型成型方法，具有广泛的应用前景。光固化三维打印技术是增材制造技术的一种，具有精度高、成型速度快等优点。本文讨论了几种常用的光固化打印方法以及其在陶瓷型芯、吸波材料、透波材料和其它方面的应用，并对今后陶瓷光固化三维打印技术的前景与应用进行了展望。

关键词：陶瓷；光固化；三维打印；增材制造
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0867–11
网络出版时间：2021–04–13

Application and Prospect of Photopolymerization Technologies for Ceramics

GU Yue[1,2,3], *WANG Gong*[1,2], *DUAN Wenyan*[1,2], *LIU Bingshan*[1,2], *LI Shan*[1,2]
(1. Technology and Engineering Center for Space Utilization, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;
2. Key Laboratory of Space Manufacturing Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ceramic materials have excellent properties such as high strength, high compressive strength, wear resistance, acid and alkali resistance, *etc*.. They are indispensable materials for the development of modern technology. However, it is difficult for the conventional ceramic processing methods to meet the requirements of individualization, light mass and complexity. Additive manufacture technology as a forming method has a wide range of application prospects. Among them, photopolymerization three-dimensional printing technology has some advantages of high precision and fast speed. This paper represented several commonly stereolithography printing technologies and their main applications. In addition, the prospect and application of ceramic photopolymerization three-dimensional printing technologies were also discussed.

Keywords: ceramics; stereolithography; three-dimensional printing; additive manufacturing

陶瓷材料因其具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化、高弹性模量和抗压强度等优点，被广泛应用于化学工业、机械、电子、航空航天和生物医学工程等方面[1]。传统的陶瓷成型技术包括注射成型、压力成型、凝胶注模成型、切削加工等技术[2]，虽能满足批量化、规模化生产，但制备过程大多需要模具，且模具制备周期长且成本高，无法满足快速制备个性化复杂结构陶瓷的要求。

三维(three-dimensional，3D)打印技术又称增材制造(Additive manufacturing，AM)，增材制造技术自 1980 年代出现以来[3–4]，在科学和工程界迅速受到关注，被视为制造业的革命。3D 打印制备技术无需模具，且可实现个性化以及复杂结构的要求。3D 打印是以离散的逐点，逐线或逐层堆积成一定形状

收稿日期：2020–09–21。　修订日期：2020–11–25。
基金项目：国家重点研发项目(2018YFB1106600)；国家自然科学基金(51802319，52005479)；中国科学院空间应用工程与技术中心所长基金(NO. CSU-QZKT-2019-04)。
第一作者：顾 玥(1995—)，女，博士研究生。
通信作者：王 功(1980—)，男，博士，研究员。
段文艳(1989—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2020–09–21.　**Revised date:** 2020–11–25.
First author: GU Yue(1995–), female, Doctoral candidate.
E-mail: guyue18@csu.ac.cn
Correspondent author: WANG Gong (1980–), male, Ph.D., Researcher;
DUAN Wenyan (1989–), female, Ph.D., Associate Researcher.
E-mail: wanggong@csu.ac.cn; dwy@csu.ac.cn

零件的先进制造方法。它首先将成型件的三维模型数据通过计算机模拟切片成 2D 横截面，之后将切片后的文件传输到 3D 打印机，通过层层累积的方式获得最终样品。3D 打印是一种独特的制造理念，它可以制造出传统的制造方法难以实现的高度复杂和精细的结构[5–6]，并且由于可以在一次运行中构建许多对象，因此生产率也可以大大提高。

随着材料科学和计算机科学的日益发展，出现了一系列专门用于陶瓷成型的 3D 打印技术，包括光固化、立体光刻、双光子、选择性激光烧结、熔融沉积成型等[7–13]，可应用于陶瓷材料的 3 种状态，分别为浆料、粉末和固体，如表 1 所示。采用陶瓷粉末和固体为原料的三维成型工艺一般精度低且打印速度较慢。采用陶瓷浆料为原料的三维成型工艺制备获得的陶瓷样品精度高、表面光洁度好且成型尺寸范围较大。采用陶瓷浆料为原料的三维成型工艺主要为基于光固化技术的成型工艺，它包括立体光固化(Stereolithography，SL)、数字光处理(Digital light processing，DLP)、双光子聚合(Two-photo polymerization，TPP)3 种成型技术[14]，既可以打印低黏度的陶瓷浆料，也可以打印高黏度的陶瓷浆料或者陶瓷膏体。

表 1 陶瓷 3D 打印技术

Table 1 Ceramic 3D printing technologies

Feedstock form	Ceramic 3D printing technology type	Benefits	Drawbacks
Slurry-based	Stereolithography	Fine resolution High quality	Limited materials Slow printing
	Digital light processing		
	Two-photo polymerization		
	Inkjet printing		
	Direct ink writing		
Powder-based	Three-dimensional printing	Fine resolution High quality	Slow printing Expensive
	Selective laser sintering		
	Selective laser melting		
Bulk solid-based	Laminated object manufacturing Fused deposition modeling	A vast range of materials Low cost	Inferior surface quality and dimensional accuracy

关于陶瓷光固化成型工艺的研究大致分为以下几个方面：1) 为了获得高致密度的陶瓷材料，需调配出高固含量陶瓷膏体，国内外研究学者均在高固含量陶瓷浆料方面做了大量研究。Chartier 等[15]在 2002 年制备出氧化铝陶瓷浆料固含量(体积分数，下同)为 60%，该陶瓷浆料在剪切速率为 100 s^{-1} 时，黏度为 110 Pa·s。Bae 等[16]在 2011 年配制出固含量为 60%的熔融氧化硅陶瓷浆料，在 10 s^{-1} 的剪切速率下，黏度为 0.58 Pa·s。Zhang 等[17]配制了 60% (体积分数)的氧化铝浆料，在 200 s^{-1} 的剪切速率下，黏度为 15.4 Pa·s；胡科慧等[18]配置了氧化硅固体含量为 60%、氧化铝固体含量为 60%、氧化锆固体含量为 52%，通过改进打印设备使高固含量陶瓷浆料打印过程更加便利。2) 高折射率陶瓷粉体的光固化成型工艺研究，如氮化硅、碳化硅等难以光固化成型的陶瓷，通过掺杂、包覆或使用陶瓷前驱体方法成型高折射率陶瓷粉体。武尚华等[19]通过表面氧化氮化硅，降低粉体的折射率，改善了氮化硅的固化深度。3) 高复杂结构包括悬空结构的光固化成型，Lithoz 公司[20]在此方面进行了大量研究，打印了大量氧化铝复杂结构样品。Shuai 等[21]通过 DLP 打印技术用氧化铝陶瓷浆料打印了精细复杂的晶格结构。4) 大尺寸复杂结构的光固化成型，国内外很多公司进行了大型光固化设备的研究。如法国 Prodways 公司和 3D Ceram 公司的大尺度陶瓷打印机，但目前没有关于大尺度陶瓷打印设备的报道。5) 光固化成型获得陶瓷坯体的脱脂和烧结工艺研究，尤其是涉及尺寸较大陶瓷坯体的脱脂和烧结研究。

国内外机构都已经开展了陶瓷光固化成型工艺的研究，但是缺乏系统总结。基于此，本文主要介绍近年来陶瓷光固化成型工艺有关陶瓷的种类、成型工艺过程及性能表征等方面的研究进展，指出了光固化制备陶瓷材料目前存在的挑战，并对未来的发展趋势做了展望。

1 陶瓷光固化 3D 打印技术

光固化 3D 打印技术的原理主要是光敏材料在特定波长光的作用力发生交联聚合反应[22]。陶瓷光固化材料通常为陶瓷粉末和光敏树脂混合而成的陶瓷浆料或有机物陶瓷前驱体(Preceramic polymers，

PCPs)。陶瓷浆料由陶瓷粉体、有机物光敏树脂和极少量的添加剂组成，主要固化的是其中的光敏树脂体系，光固化成型后进行脱脂和烧结工序，将有机物光敏树脂脱除，陶瓷粉体烧结，才最终完成陶瓷样品的制备，因此，光敏树脂的含量以及光敏树脂是否和陶瓷粉体混合均匀对最终样品的质量至关重要。由于有机物陶瓷前驱体本身就是光敏聚合液态体系，因此打印出的样品经过高温热解即可形成最终产物。

1.1　立体光固化(Stereolithography，SL)

SL 是一种最早的增材制造技术。在 1986 年由 Hull[7]首次提出后，被 3D Systems 公司商业化。SL 技术是使用紫外光或电子束，在指定区域使光敏树脂或其他单体在光作用下发生聚合反应，光聚合过程通常由点到线，由线到面，然后逐层扫描，每完成 1 层，打印平台上升或下降一定厚度，刮刀进行 1 次液面的刮平，进行下一层的打印，重复此过程，最终形成样件。立体光固化技术可以达到微米级的打印分辨率，样件表面质量高，可以打印复杂结构零件。

Halloran 及其团队在 1994 年[23–24]开始了对 SL 技术的大量研究，经过大量研究认为，适用于 SL 技术的陶瓷浆料应满足以下条件[25]：有良好的流变性能；可以长期稳定存放，不会发生陶瓷粉体的沉降；有适当的黏度；陶瓷粉体均匀稳定分散在光敏树脂中，不发生团聚。不稳定的陶瓷浆料对于最终打印成品的影响很大，很容易在脱脂及烧结过程中发生层间开裂或收缩差距大的现象。

Badev 等[26]研究了不同陶瓷材料与聚合反应速率的关系，研究发现随着陶瓷粉体和光敏树脂折射率差的增大会导致光散射和吸收，从而使聚合速率下降，因此氧化硅、氧化铝等与光敏树脂折射率相差小的陶瓷粉体相比如氧化锆和碳化硅等更容易光固化成型。Badev 等的研究结论与 Halloran 的研究结论一致，关于陶瓷浆料固化能力与折射率差的关系如式(1)[16]所示。

$$C_{\mathrm{d}} = D_{\mathrm{p}} \ln\left(\frac{E}{E_{\mathrm{c}}}\right) \tag{1}$$

其中：C_{d} 是陶瓷浆料的固化深度，mm；E 是光的能量，mJ/cm^2；E_{c} 是恰好使陶瓷浆料固化的能量，mJ/cm^2；D_{p} 是衰减长度，mm。D_{p} 的大小取决于陶瓷固含量、粒径大小以及陶瓷粉体和光敏树脂的折射率差。当陶瓷固含量、粒径大小相同时，D_{p} 大小与 $\frac{1}{(\Delta n)^2}$ 成正比，因此 C_{d} 与 $\frac{1}{(\Delta n)^2}$ 也成正比，Δn 为陶瓷粉体折射率与树脂折射率之差，即当折射率差越小，固化深度越大，浆料的固化能力越强。

陶瓷浆料需满足一定条件才能应用 SL 技术，如浆料黏度大或分散不均匀，影响打印结果，但 PCPs 由于其本身就是光敏树脂体系可以很好地应用 SL 技术。Eckel 等[27]在 2015 年，通过 SL 技术光固化 SiOC 前驱体，光固化制备复杂结构如晶格结构和蜂窝结构，前驱体在高温下可裂解转化为陶瓷。通过陶瓷前驱体转化为陶瓷不需要添加烧结助剂，可以使陶瓷热机械性能提高，而且可以制备一些难以通过粉末烧结成型的陶瓷材料，其制备过程如图 1 所示。

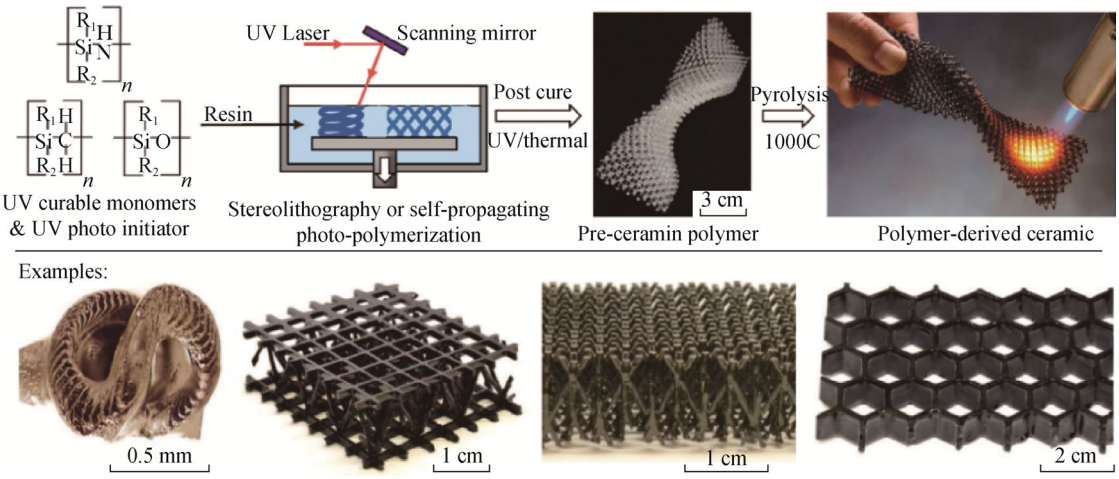


图 1　光固化陶瓷前驱体 SiOC 陶瓷[27]

Fig. 1　Process of 3D printed polymer-derived ceramics[27]

1.2　数字光处理(Digital light processing，DLP)

DLP 技术实际上是基于 SL 的掩模技术，与 SL 不同的是，DLP 采取面曝光技术，每次曝光 1 层，之后打印平台上升或下降 1 层，刮刀进行 1 次刮平，

打印下一层，重复以上操作。DLP 最初由 Nakamoto 和 Yamaguchi 在 1996 年[9]首次使用物理面具提出的。起初使用液晶显示器(Liquid crystal display，LCD)作为动态掩模发生器[28]，之后用分辨率和对比度更高的数字微镜设备(Digital mirror device，DMDs)替代，使 DLP 的分辨率达到与 SL 技术相当的微米级[29]，但打印速度远比 SL 的快得多，因此 DLP 技术可快速成型具有高精度的样件。

DLP 技术在陶瓷光固化打印中已经广泛应用了，并且可以制备出维氏硬度与传统陶瓷制备工艺相当的高密度的结构样品。Johannes Homa 等[30]在 2014 年用 Lithoz 设备打印出了复杂的氧化铝晶格结构如图 2 所示。该样品高大约 3 cm，支柱直径 500 μm。这种结构无法使用传统的浇铸或模具成型。

DLP 技术除了用于陶瓷浆料以外，近年来，在陶瓷前驱体光敏体系方面的应用也很广泛，常用的有聚硅氧烷、聚硅氮烷和聚碳硅烷等，打印成型再经高温裂解后，即形成 SiOC、SiCN 和 SiC 等陶瓷。Li 等[31]将高陶瓷产率的聚硅硼碳氮和光敏树脂混合，DLP 技术打印成型后，在高温下热裂解，获得具有复杂结构的 SiBCN 陶瓷，如图 3 所示，制备获得 SiBCN 陶瓷具有良好的热稳定性和机械性能。

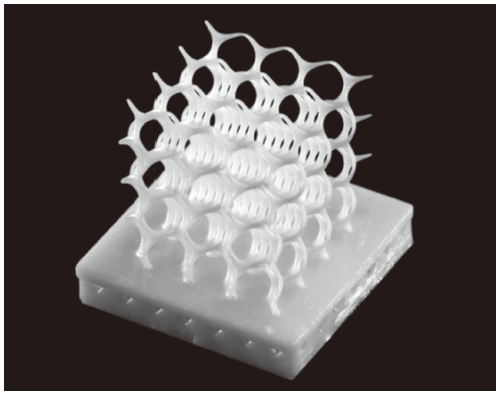


图 2 氧化铝晶格结构[30]

Fig. 2 Al_2O_3 lattice structure[30]

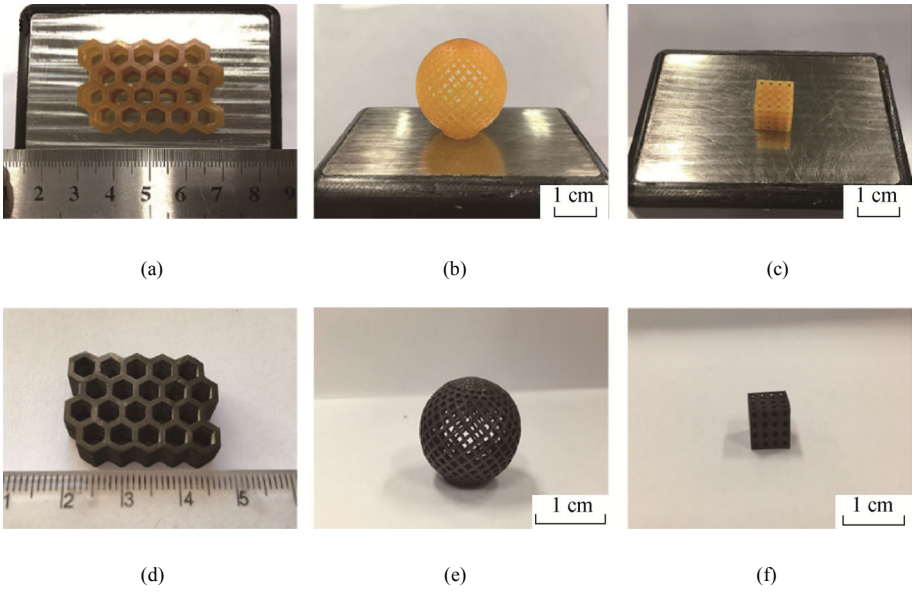


图 3 打印素坯(a、b、c)及热裂解后 SiBCN 陶瓷产物(d、e、f)[31]

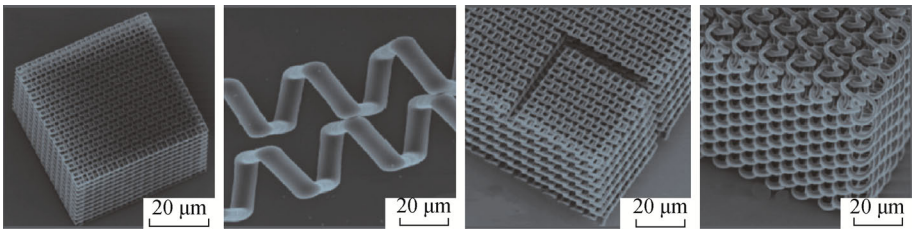
Fig. 3 The printed green components (a、b、c) and the corresponding pyrolyzed SiBCN ceramic components (d、e、f)[31]

1.3 双光子聚合(Two-photo polymerization，TPP)

近年来，TPP 的出现满足了打印纳米结构复杂零件的需求，特别是在纳米生物医学领域、纳米电子学等领域。材料化学和激光光学技术的发展，使新型纳米加工技术成为可能。在光敏树脂某特定区间，同时吸收红外(780 nm)或绿色(515 nm)激光的 2 个光子实现激活聚合[10]。TPP 可以实现聚合聚合物液体内部的亚微米级焦距，这是传统的单光子技术 SL 和 DLP 做不到的，TPP 分辨率可限制在小于 200 nm 以内。

Wu 等[32]在 1992 年通过制备简单形状高深宽比凹槽，验证了三维图案制作的可能性。之后，TPP 技术被广泛应用于光子组件和微机械领域中，图 4[33]显示了使用 TPP 技术制备的具有精细结构的复杂结构。

TPP 技术不适合于含有陶瓷粉料的不透明的浆料体系，因此不能直接用于光固化，可应用于陶瓷前驱体光敏树脂体系，经过后续高温热解即可转化为陶瓷件。



(a)　(b)　(c)　(d)

图 4　TPP 技术制备的微结构的 SEM 照片[33]

Fig. 4　SEM images of microstructures fabricated using the TPP technique[33]

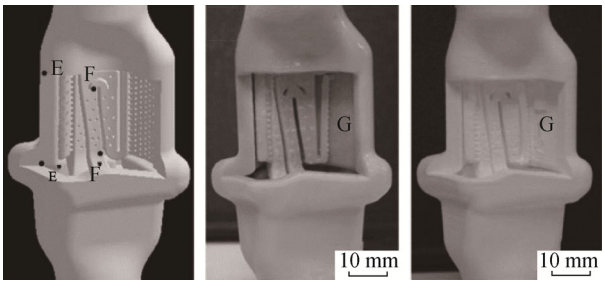
2　国内外光固化陶瓷研究进展及应用

陶瓷光固化 3D 打印技术的研究始于 20 世纪 90 年代[7]，尽管与聚合物和金属材料相比，陶瓷光固化产业起步较晚，但陶瓷光固化 3D 打印的发展迅速，国内外越来越多的研究者进行陶瓷光固化 3D 打印设备及材料的研究。不仅因为陶瓷材料的性能优异，应用前景广泛，也因为光固化陶瓷 3D 打印技术相比于其他陶瓷增材制造方法，打印精度高，并且在制备复杂形状以及高精度大型零部件方面有很大的优势[34]，光固化陶瓷打印技术及产品可以广泛应用于航天、汽车、生物医疗等领域。

2.1　光固化技术制备陶瓷型芯

超高温合金空心叶片是航空发动机的重要零部件[35]，铸造空心叶片的关键是先制造出能形成叶片复杂内腔的陶瓷型芯。陶瓷型芯的性能是决定空心叶片质量的重要因素之一。陶瓷型芯制造技术一直是空心叶片铸造中的瓶颈，它决定了空心叶片的尺寸精度，合格率和铸造成本[36]。传统陶瓷型芯制备方法复杂，主要通过热压注成型和凝胶注膜成型，需提前制备模具，且在更改叶片设计后，模具需重新制备。型芯成型后，拆开模具，经过脱脂烧结即可得到陶瓷型芯，但开模过程会对型芯素坯表面造成影响。而光固化 3D 打印技术是一次成型制造工艺，无需提前制造模具，极大缩短了制造周期。

Bae 等[37]很早就进行了陶瓷型芯的打印工作，同时开展了型芯型壳一体化的打印，更加简化了空心叶片的铸造流程。他们配制了 60%熔融氧化硅陶瓷浆料，以 100 μm 的层厚，共打印 1 046 层，设计图形及打印样品如图 5 所示[16]。

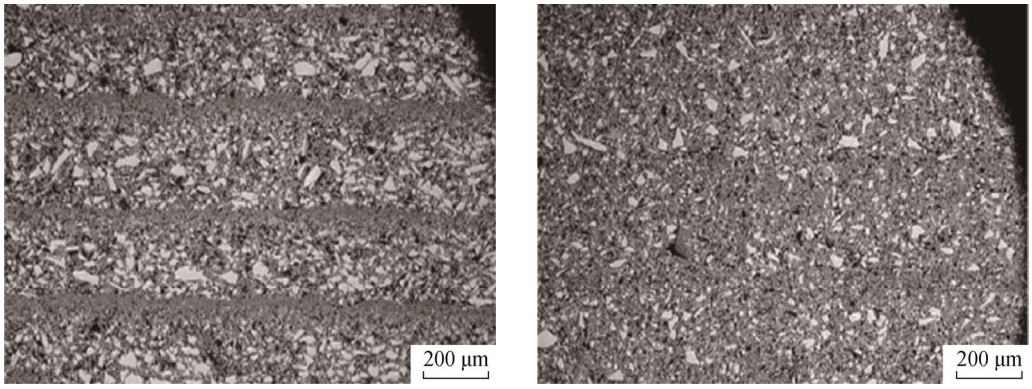


(a) STL file　(b) Ggreen body　(c) Sintered body

图 5　用于铸造复杂空心叶片的型芯型壳[16]

Fig. 5　integrally cored ceramic mold for turbine airfoil with a complex internal hollow structure[16]

Halloran 团队之后研究了熔融氧化硅陶瓷浆料打印样品烧结后的力学和热转变动力学，随着温度升高，力学强度先增大后降低，降低是由于方英石状态转变过程中形成了大量微裂纹[38]。还研究了当熔融氧化硅陶瓷浆料使用更粗或更密集的粒子，会造成差分沉积，但当使用双峰粒径分布的熔融氧化硅陶瓷浆料，可以很好地改善差分沉积现象。如图 6 所示[39]。



(a) Severe segregation in the sequential layers　(b) Much less segregation in the sequential layers

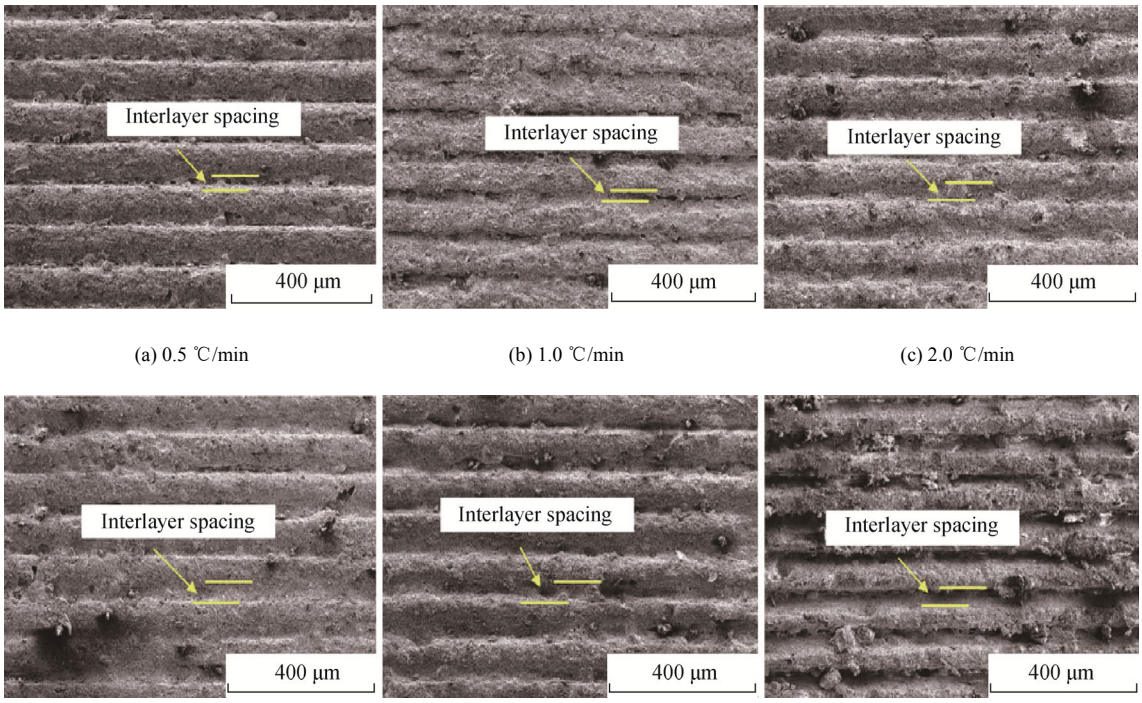
图 6　顺序层中不同差分沉积现象的 SEM 照片[39]

Fig. 6　SEM images of different segregation in the sequential layers[39]

陶瓷型芯必须满足以下条件[40]：(1) 有适当的强度，在 20~30 MPa 之间，可以抵抗高温浇铸时产生的力学和伤害；(2) 气孔率在 30%左右，便于浇铸散热且后续型芯脱除也会容易；(3) 在浇铸时热膨胀性需要足够的小，型芯的耐火性需要高于金属的浇铸温度，浇铸时型芯的变形量小。刘永胜等[41–42]主要研究氧化铝陶瓷的脱脂和烧结工艺对陶瓷型芯力学性能的影响规律。在真空烧结的条件，随着烧结温度的升高，氧化铝陶瓷颗粒粒径、收缩率、密度、弯曲强度和硬度也随着增大，气孔率反之降低。当烧结温度为 1 150 ℃时，氧化铝样条弯曲强度为 33.7 MPa，和在空气下 1 280 ℃烧结时结果类似。此外还研究了氧化铝脱脂过程对氧化铝样条结构和性能的影响[43]。随着升温速率的提高，氧化铝样条气孔的直径、收缩率、弯曲强度和硬度也随着降低，脱脂升温速率对样品层间距影响如图 7 所示。研究发现，0.5 ℃/min 是最佳的升温速率，在该脱脂程序后烧结可以得到满足条件的陶瓷型芯。

2.2　陶瓷光固化技术制备透波材料

雷达天线罩选透波材料的依据是高强度、高模量、优异的耐候性和介电性能等，其中最主要的是介电性能，包括介电常数(ε)和损耗角正切(tanδ)。材料的介电常数越低，介质损耗愈小，罩壁愈薄，被吸收的能量愈少，因而功率透过系数愈大。陶瓷(氧化铝、氧化硅、氮化硅和氮化硼等)自身具有良好的介电性能，在力学性能以及耐高温等方面有着无可比拟的优势，其基本物性如表 2 所示。透波陶瓷材料已成为高超声速飞行器天线罩、天线窗等部件的关键候选材料。如何有效提升透波陶瓷材料的耐温、透波、承载等特性是发展高超声速飞行器的关键技术之一。



(a) 0.5 ℃/min　(b) 1.0 ℃/min　(c) 2.0 ℃/min

(d) 3.0 ℃/min　(e) 4.0 ℃/min　(f) 5.0 ℃/min

图 7　在不同升温速率下脱脂的层间距 SEM 照片[43]

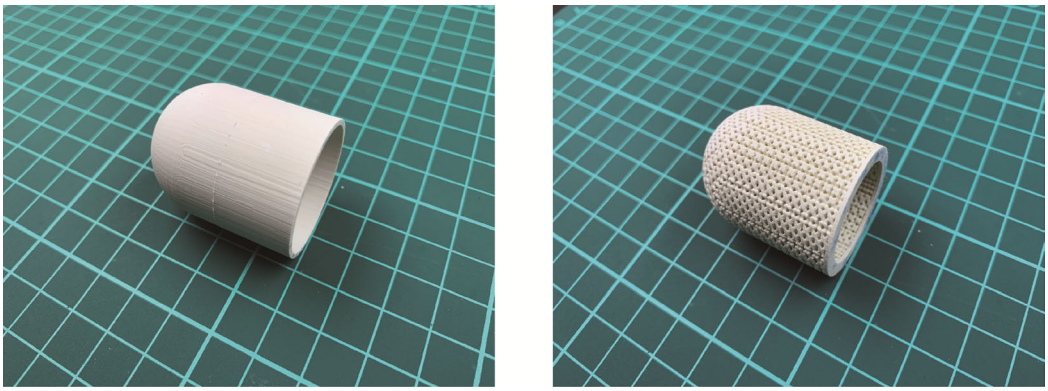
Fig. 7　SEM images of samples debound at different heating rates[43]

表 2　常用透波陶瓷材料的基本物性

Table 2　Basic physical properties of common wave transmitting ceramic materials

Materital	Density/(g·cm^{-3})	Modulus/GPa	Bending strength (25 ℃)/MPa	ε(10 GHz)		tanδ(10 GHz)	
				25 ℃	500 ℃	25 ℃	500 ℃
99%Al_2O_3	3.9	370	275	9.60	10.30	0.000 1	0.000 5
SiO_2	2.2	480	43	3.43	3.55	0.004 0	0.002 0
β-Si_3N_4	3.2	300	391	7.90	8.20	0.008 0	0.010 0
BN	2.0	70	100	8.20	4.60	0.0003 0	0.000 6

氧化铝是最早商业化的单一氧化物陶瓷透波材料，已在响尾蛇和麻雀Ⅲ等导弹上得到了成功应用[44]，其主要优点是强度高、硬度高、抗雨蚀性能好。Hatzenbichler 等[45]利用 DLP 技术制备出了 Al_2O_3 陶瓷素坯，烧结体的抗弯强度可达 510 MPa，致密度达到 99.6%。中国科学院空间应用工程与技术中心采用高固含量 Al_2O_3 陶瓷膏体为原料，使用江苏乾度智造高科技有限公司的 CeraStation 160 陶瓷打印设备获得雷达天线罩模拟件，如图 8a 所示。氧化铝陶瓷的缺点是介电(ε=9.6)性能差，热膨胀系数(α=8.4×10^{-6} ℃$^{-1}$)和弹性模量较高，缺乏足够的抗热冲击性能。多孔结构的引入可以有效降低氧化铝陶瓷的介电常数，图 8b 是带点阵结构氧化铝陶瓷天线罩模拟件。



(a)　　(b)

图 8　氧化铝雷达天线罩模拟件(a)及带点阵结构氧化铝陶瓷天线罩模拟件(b)

Fig. 8　Simulation of alumina ceramic radome (a) and alumina ceramic radome with lattice structure (b)

氮化物系列陶瓷(氮化硅、氮化硼、氧氮化硅等)自身具有良好的介电性能，与石英陶瓷相比，在力学性能以及耐高温等方面有着无可比拟的优势。然而相比于其他无机透波材料体系而言，氮化硅陶瓷的相对介电常数较高(常温 10 GHz 下，相对介电常数为 7.9，损耗角正切值为 0.008 0)，如何改善其断裂韧性及介电性能成为研究热点。降低氮化硅陶瓷介电性能的途径：(1) 制备多孔氮化硅陶瓷；(2)制备 Si_2N_2O 纳米复合材料(在 Si_3N_4 中引入 SiO_2 相，通过二者在高温下的液相烧结反应得到 Si_2N_2O 相)。何汝杰等将高陶瓷产率的聚硅氮烷和丙烯酸树脂混合，并采用光固化工艺进行成型经烧结后制备获得了长方体、蜂窝结构和晶格结构的氮化硅陶瓷[46]。王功等采用氮化硅和二氧化硅混合的陶瓷浆料作为原料，采用光固化工艺制备了氮化硅/氧化硅复相陶瓷(见图 9)。由于氮化硼陶瓷粉体为片层状，在制备陶瓷浆料时氮化硼陶瓷粉固含量较低，暂未发现光固化工艺制备氮化硼陶瓷的参考文献。

2.3　陶瓷光固化技术制备吸波材料

雷达吸波材料是指能够吸收并损耗雷达波，减少目标雷达散射截面，降低目标被发现的概率，赋予目标雷达隐身功能的一种功能材料[47]。吸波材料除了要满足阻抗匹配原则和衰减原则外，还需要满足 4 个综合要求[48–49]。(1) 入射到材料内部的电磁波在尽量薄的厚度下被快速损耗；(2) 具有足够宽的工作频带；(3) 吸波材料密度要小，质量要轻；(4) 高的力学性能和良好的高温稳定性。研究表明，多孔结构设计和多层层合板结构设计是制备结构/功能一体化吸波材料的有效方法[50–51]。

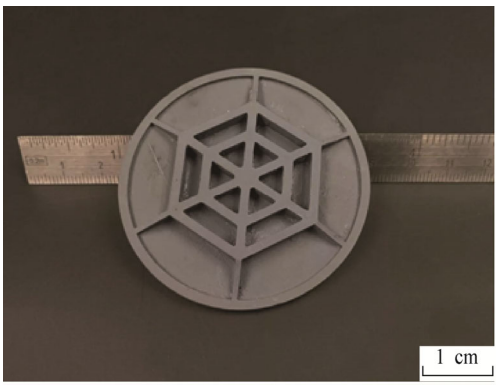


图 9　光固化工艺制备获得的氮化硅/氧化硅复相陶瓷

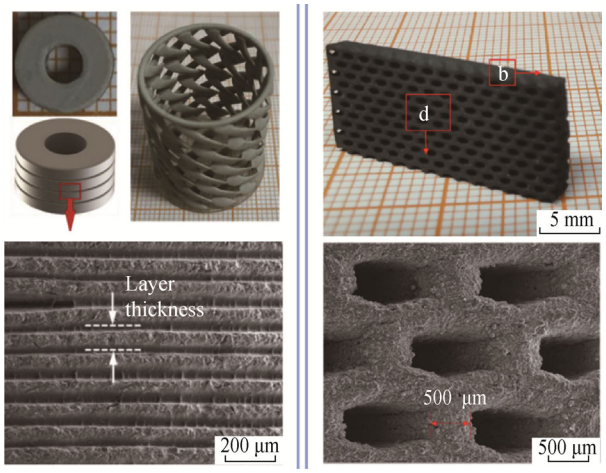
Fig. 9　Silicon nitride/silicon oxide composite ceramics prepared by photopolymerization technology

Mei 等[52]采用光固化技术获得 SiC 纳米线/丙烯酸树脂(SiCnw/ACR)复合材料，该 SiCnw/ACR 复合材料的吸波性能可以通过调节纳米硅的含量和每层打印的厚度来调节，其微结构如图 10a 所示[52]。SiCnw/ACR 复合材料具有较宽的有效吸收带宽和较高的电磁吸收效率。Mei 等[53]采用微观结构设计

与宏观结构设计相结合方法，采用光固化技术与化学气相渗透技术相结合的方法制备不同孔斜蜂窝角度的 Al_2O_3/SiC 晶须(SiCw)蜂窝复合陶瓷，陶瓷结构如图 10b 所示。当多孔斜蜂窝结构的角度为30°时，Al_2O_3/SiCw 复合材料的反射系数)最小值为–63.65 dB (99.999 9%的电磁波被吸收)有效吸收带宽覆盖整个 X 波段。陶瓷光固化技术为制备具有更广、更高微波吸收率的结构复合材料提供了新的有效途径。

2.4 陶瓷光固化技术用于太空制造

太空制造作为一项航天领域的战略性新技术，已成为各航天强国的新研究热点。月球基地建设、空间站运营、深空探测等任务对太空制造技术提出了更多的需求和更高的要求。空间任务中的特殊应用场景对制造精度、制造装置的功耗和尺寸及智能化等提出的要求也面临着技术挑战。中国科学院空间应用工程与技术中心王功等 2019 年开发了基于光固化技术的在轨精细成型装置，随长征五号 B 火箭搭载的新一代载人飞船试验船一起进入太空，并完成打印任务，图 11 是在太空环境下打印获得的样品。



(a) (b)

图 10 SiCnw/ACR 复合材料(a)及蜂窝结构 Al_2O_3/SiCw 复合陶瓷(b)[52–53]

Fig. 10 SiCnw/ACR composite (a) and honeycomb structure of Al_2O_3/SiCw composite ceramics (b) [52–53]

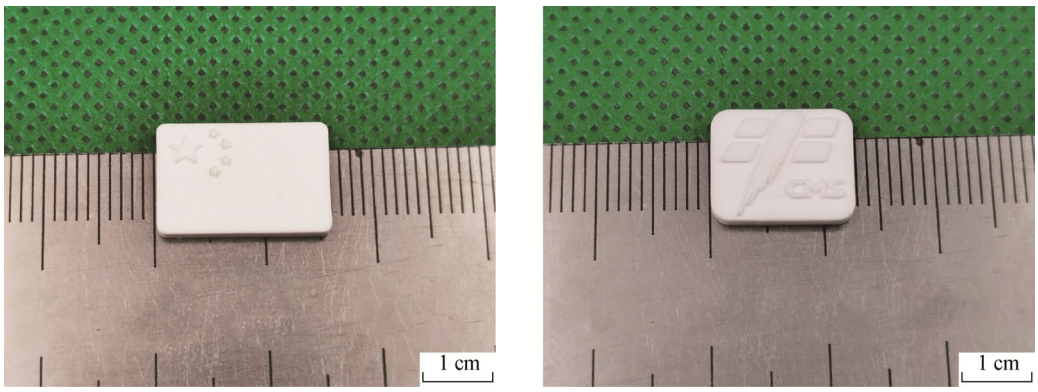


图 11 在轨精细成型装置在太空环境下打印的样品

Fig. 11 Samples printed by on orbit fine forming device in space environment

空间技术的快速发展，加快了人类空间探索的步伐，在月球上建立地外基地成为可能。许多航空航天机构都在关注附近行星的地球改造，而不仅仅是短期访问。从地球上运输沉重的建筑材料预算过高，就地资源利用技术是利用当地的矿产资源生产建筑和功能结构[54]。Liu 等[55]利用月球风化层模拟材料，通过光固化技术打印功能结构，然后在空气中烧结。烧结后试样的抗压强度和抗弯强度分别为428.1 MPa 和 129.5 MPa。材料的力学性能不仅超过以往的研究报道，而且可能满足建筑结构和功能结构的要求。Dou 等[56]采用相同打印工艺获得月球风化层模拟材料坯体，研究其在无氧环境下(氩气)的烧结行为，1 150 ℃烧结后其抗压强度和抗弯强度分别为 55.2 MPa 和 24 MPa，提高材料在无氧环境下的力学性能有待进一步的研究。

2.5 陶瓷光固化技术用于其他方面

陶瓷光固化技术除了以上应用外，还应用于很多其他功能材料方面。氮化铝陶瓷由于具备高导热性、电绝缘性、低热膨胀性和高力学强度，可以用于散热器和微电子，但复杂结构和精细结构很难通过传统工艺制备。Duan 等[57]通过 DLP 技术制备了具有导热性和力学强度的氮化铝陶瓷。使用高固含量的氮化铝陶瓷打印样品，在 1 845 ℃烧结下，导热性达到 155 W/(m·K)，弯曲强度 265 MPa 左右，收缩率在 16.5%~19.6%。Pang 等[58]研究了 3D 打印技术在电池和能源方面的应用，如电池、超级电容

器和太阳能电池。由于 3D 打印技术成型的灵活性、结构可控性和材料浪费少等优点，越来越多的研究将 3D 打印技术应用于电池领域。Cohen 等[59]通过 SLA 技术打印了具有高比表面积打的球形、圆柱形和立方体聚合物基体，之后通过电泳沉积定位法，复合形成 3 层结构，带有多孔聚合物基材的 3D LFP 电池可以以不同的 C 速率循环产生 400~500 μAh /cm^2 的放电容量。Liu 等[60]在 2018 年提出了 4D 打印，相比传统的 3D 打印，4D 打印可以成型形状更复杂的结构。通过打印弹性体聚二甲基硅氧烷基体纳米复合材料(NCs)，成型后在一定条件下变形转化为硅氧碳化物基体 NCs。实现复杂的陶瓷折纸和 4D 打印的陶瓷结构。多层弹性体衍生陶瓷未来可以应用于航空航天推进组件、太空探索等电子设备机电系统的结构使用。

3　总结与展望

陶瓷光固化成型技术在生活中的应用越来越广泛，运用 SL、DLP、TPP 技术成型的陶瓷样品表面质量高、尺寸精度高、力学性能好，在成型复杂结构和高精度结构以及陶瓷精密仪器方面有很大的应用前景。目前陶瓷光固化三维打印技术在设备、材料、后处理等方面有了很大的发展，但该技术及应用仍有很大的限制性，主要有以下几个方面：

1) 陶瓷光固化三维打印技术对陶瓷浆料状态有一定要求，制备符合打印需求的陶瓷浆料是目前需要解决的问题。大量研究表明陶瓷浆料的黏度会随着陶瓷粉固含量的增加而增加，黏度的增加，增大打印过程难度。一般要求浆料固体含量至少为 40%，固体含量越高，烧结后收缩率越小，力学强度越大。研发低黏度高固体含量的浆料是重要发展方向之一。

2) 陶瓷光固化三维打印技术对陶瓷粉折射率有一定要求。目前常用的光固化陶瓷为氧化铝、氧化硅、氧化锆等折射率较小的陶瓷粉体，折射率高的陶瓷很难用光固化成型技术，目前对于高折射率陶瓷的光固化成型的研究也有很多，通常利用掺杂、包覆或使用陶瓷前驱体的方法成型高折射率陶瓷粉体。

3) 光固化陶瓷成型高复杂、精细、有大量悬空的结构。目前通过光固化陶瓷三维打印实现了很多传统陶瓷制备工艺实现不了的结构，但仍然存在光固化不能实现的结构。三维打印的一个缺点是悬空结构需要加大量支撑，后续去除支撑繁琐，且影响打印样品表面质量。 因此，打印模型的设计对打印样品也有很大的影响。

4) 大尺度陶瓷零件的规模化生产。由于光学仪器的限制，光固化成型台面小，虽然可以使用拼接成型的方式，但会影响最终成型质量，拼接处会局部过曝，大尺度及规模化陶瓷光固化三维打印是一个亟待解决的问题。

5) 多材料以及梯度功能材料的光固化成型也是一个需要研究的方向。在很多领域，对于光固化陶瓷的要求不仅仅局限于力学强度等一般性能，还需要满足特殊的物理、化学、生物等功能，未来可以向结构功能一体化和梯度化制造以及多材料复合方向发展，将光固化 3D 打印技术与传统陶瓷工艺优势互补，进一步推动光固化陶瓷在航天、生物医疗、能源等方面的应用。

参考文献:

[1] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 661–687.

[2] BENGISU M. Engineering Ceramics[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 115–126.

[3] MARCUS H L, BEAMAN J J, BARLOW J W, et al. Solid freeform fabrication-powder processing[J]. Am Ceram Soc Bull, 1990, 69(6): 1030–1031.

[4] SACHS E, CIMA M, WILLIAMS P, et al. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model[J]. J Manuf Sci Eng, 1992, 39(1): 201–204.

[5] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(4): 231–247.
LIANG Dong, HE Rujie, FANG Daining. J Adv Ceram(in Chinese), 2017, 38(4): 231–247.

[6] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2017, 21(6): 323–347.

[7] HULL C W, LEWIS C W. Methods and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography[P]. U.S.Patent No.5 059 359, 1991.

[8] VARADAN V K, JIANG X, VARADAN V V J J W, et al. Microstereolithography and Other Fabrication Techniques for 3D Mems[M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2001.

[9] NAKAMOTO T, YAMAGUCHI K. Consideration on the producing of high aspect ratio micro parts using UV sensitive photopolymer[C]//MHS'96 Proceedings of the Seventh International Symposium on Micro Machine and Human Science, 1996: 53–58.

[10] SUN H B, KAWATA S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication[M]//NMR• 3D Analysis• Photopolymerization. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004: 169–273.

[11] DECKARD C R. Method and Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering[M]. Austin: University of Texas. 1989.

[12] CRUMP S S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects[P]. U.S.Patent No.5, 121, 329, 1992.

[13] CHUA C K, LEONG K F, LIM C S. Rapid Prototyping: Principles and Applications (with Companion CD-ROM)[M]. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2010.

[14] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2020(9): 1–12.
LIU Yu, CHEN Zhangwei. J Mater Eng(in Chinese), 2020(9): 1–12.

[15] CHARTIER T, CHAPUT C, DOREAU F, et al. Stereolithography of structural complex ceramic parts[J]. J Mater Sci，2002, 37(15): 3141–3147.

[16] BAE C J, HALLORAN J W. Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography[J]. Int J Appl Ceram Tech, 2011, 8(6): 1255–1262.

[17] ZHANG K, XIE C, WANG G, et al. High solid loading, low viscosity photosensitive Al_2O_3 slurry for stereolithography based additive manufacturing[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 203–208.

[18] HU K, WEI Y, LU Z, et al. Design of a shaping system for stereolithography with high solid loading ceramic suspensions[J]. 3D Print Add Manuf, 2018, 5(4): 311–318.

[19] HUANG R J, JIANG Q G, WU H D, et al. Fabrication of complex shaped ceramic parts with surface-oxidized Si3N4 powder via digital light processing based stereolithography method[J]. Ceram Int, 2019, 45(4): 5158–5162.

[20] SCHWENTENWEIN M, HOMA J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics[J]. Int J Appl Ceram Tech, 2015, 12(1): 1–7.

[21] SHUAI X, ZENG Y, LI P, et al. Fabrication of fine and complex lattice structure Al_2O_3 ceramic by digital light processing 3D printing technology[J]. J Mater Sci, 2020, 55(3): 1–12.

[22] JACOBS P F. Fundamentals of stereolithography[C]//1992 International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, US, 1992: 196–211.

[23] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79: 2601–2608.

[24] HALLORAN J W. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for ceramics by photopolymerization[J]. Annu Rev Mater Sci, 2016, 46(1): 19–40.

[25] HALLORAN J W, TOMECKOVA V, GENTRY S, et al. Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(14): 2613–2619.

[26] BADEV A, ABOULIATIM Y, CHARTIER T, et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography[J]. J Photoch Photobiol A, 2011, 222(1): 117–122.

[27] ECKEL Z C, ZHOU C, MARTIN J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. Science, 2016, 351(6268): 58–62.

[28] BERTSCH A, ZISSI S, JEZEQUEL J Y, et al. Microstereophotolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator[J]. Microsyst Technol, 1997, 3(2): 42–47.

[29] ZHANG A P, QU X, SOMAN P, et al. Rapid fabrication of complex 3D extracellular microenvironments by dynamic optical projection stereolithography[J]. Adv Mater, 2012, 24(31): 4266–4270.

[30] SCHWENTENWEIN M, HOMA J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics[J]. Int J Appl Ceram Tech, 2015, 12(1): 1–7.

[31] LI S, DUAN W Y, ZHAO T, et al. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(14), 4597–4603.

[32] WU E-S, STRICKLER J H, HARRELL W R, et al. Two-photon lithography for microelectronic application; proceedings of the Optical/Laser Microlithography V, F, 1992[C]//International Society for Optics and Photonics.

[33] SEET K K, MIZEIKIS V, MATSUO S, et al. Three-dimensional spiral-architecture photonic crystals obtained by direct laser writing[J]. Adv Mater, 2010, 17(5): 541–545.

[34] WU H, LI D, TANG Y, et al. Rapid fabrication of alumina-based ceramic cores for gas turbine blades by stereolithography and gelcasting[J]. J Mater Process Technol, 2009, 209(18-19): 5886–5891.

[35] GROMADA M, ŚWIECA A, KOSTECKI M, et al. Ceramic cores for turbine blades via injection moulding[J]. J Mater Process Technol, 2015, 220: 107–112.

[36] 梁启如, 吴玉胜, 刘孝福, 等. 航空发动机涡轮叶片铸造用陶瓷型芯研究进展[J]. 铸造, 2018(9): 790–793.
LIANG Qiru, WU Yusheng, LIU Xiaofu, et al. J Foundry(in Chinese), 2018(9): 790–793.

[37] BAE C-J. Integrally cored ceramic investment casting mold fabricated by ceramic stereolithography[D]. Detroit: University of Michigan, 2008.

[38] BAE C-J, KIM D, HALLORAN J W. Mechanical and kinetic studies on the refractory fused silica of integrally cored ceramic mold fabricated by additive manufacturing[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(2/3): 618–623.

[39] BAE C-J, HALLORAN J W. Concentrated suspension-based additive manufacturing-viscosity, packing density, and segregation[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(14): 4299–4306.

[40] AN G S, CHOI S W, KIM T G, et al. Amino-functionalization of colloidal alumina particles for enhancement of the infiltration behavior in a silica-based ceramic core[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 157–161.

[41] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Evolution of the microstructure and mechanical properties of stereolithography formed alumina cores sintered in vacuum[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 40(14): 4825–4836.

[42] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Effect of sintering temperature in argon atmosphere on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramic cores[J]. J Adv Ceram, 2020(9): 220–231.

[43] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Microstructure and properties of 3D-printed alumina ceramics with different heating rates in vacuum debinding[J]. Rare Met, 2020, 39: 577–588.

[44] 闫法强. 夹层结构天线罩材料的设计，制备及其宽频透波性能 [D]; 武汉理工大学, 2007.
YAN Faqiang. Design,fabrication and broadband characteristics of ceramic radome materials with sandwich structure(in Chinese dissertation).Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.

[45] HATZENBICHLER M, GEPPERT M, GRUBER S, et al. DLP-based light engines for additive manufacturing of ceramic parts; proceedings of the Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications IV, F, 2012[C]//International Society for Optics and Photonics.

[46] WANG M, XIE C, HE R, et al. Polymer-derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 102(9): 5117–5126.

[47] 张考. 飞行器对雷达隐身性能计算与分析[M]. 北京：国防工业出版社, 1997.

[48] QIN F, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles[J]. J Appl Phys, 2012, 111(6): 4–227.

[49] YIN X, KONG L, ZHANG L, et al. Electromagnetic properties of Si–C–N based ceramics and composites[J]. Int Mater Rev, 2014, 59(6): 326–355.

[50] FANG Z, LI C, SUN J, et al. The electromagnetic characteristics of carbon foams[J]. Carbon, 2007, 45(15): 2873–2879.

[51] 肖鹏, 周伟. 耐高温结构吸波碳纤维复合材料制备及性能研究[M]. 长沙：中南大学出版社, 2016.

[52] XIAO S S, MEI H, HAN D, CHENG L. 3D printed SiC nanowire reinforced composites for broadband electromagnetic absorption [J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 11475–11483.

[53] MEI H, ZHAO X, ZHOU S, et al. 3D-printed oblique honeycomb Al_2O_3/SiCw structure for electromagnetic wave absorption[J]. Chem Eng J, 2019, 372: 940–945.

[54] SANDERS G B, LARSON W E. Integration of in-situ resource utilization into lunar/mars exploration through field analogs[J]. Adv Space Res, 2011, 47(1): 20–29.

[55] LIU M, TANG W Z, DUAN W Y, et al. Digital light processing of lunar regolith structures with high mechanical properties[J]. Ceram Int, 2019, 45(5): 5829–5836.

[56] DOU R, TANG W Z, WANG L, et al. Sintering of lunar regolith structures fabricated via digital light processing[J]. Ceram Int, 2019, 45(14): 17210–17215.

[57] DUAN W Y, LI S, WANG G, et al. Thermal conductivities and mechanical properties of AlN ceramics fabricated by three dimensional printing[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(10): 3535–3540.

[58] PANG Y, CAO Y, CHU Y, et al. Additive manufacturing of batteries[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(1): 1906244.

[59] COHEN E, MENKIN S, LIFSHITS M, et al. Novel rechargeable 3D-Microbatteries on 3D-printed-polymer substrates: Feasibility study[J]. Electrochim Acta, 2018, 265: 690–701.

[60] LIU G, ZHAO Y, WU G, et al. Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures[J]. Sci Adv, 2018, 4(8): eaat0641.