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.0454-5648.20200805

综 合 评 述

“增才制造”：以增材原理推动个性化陶瓷材料“成型—成性一体化”设计

宋 路，王殿政，赵若时，马 静，沈志坚

(清华大学材料学院，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084)

摘 要：增材制造是近 10 年来全球范围内热议的话题。相比于高分子和金属材料，陶瓷的增材制造技术突破较晚，但近年来的发展也使其成为了业界一大热点。依据陶瓷增材制造发展现状与高分子和金属增材制造的发展历程，提出“增才制造”这一通过增材原理实现“成型—成性一体化”部件的理念。首先剖析增材制造“个性化”内涵的演变及这一演变的根本原因，而后分析了当前各类陶瓷增材制造技术的技术瓶颈以及这些瓶颈中蕴含的陶瓷材料“成型—成性一体化”潜力，最后指出实现陶瓷“增才制造”的可能路径与关注点。

关键词：增材制造；陶瓷材料；个性化；跨尺度结构；结构—性能关联性；三维(3D)打印
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0819–10
网络出版时间：2021–04–13

“Additive Materialization”: Promoting Customized Design in Ceramic Components with Integrated Structure & Performance via Additive Manufacturing

SONG Lu, *WANG Dianzheng*, *ZHAO Ruoshi*, *MA Jing*, *SHEN Zhijian*
(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Additive manufacturing is a worldwide hot issue during the last decade. Compared with counterparts in polymer and metal, additive manufacturing for ceramic had a relatively late breakthrough, but the development in recent years has also make it a highlight as well. In this perspective, based on state-of-the-art of ceramic additive manufacturing and the development history of polymer & metal additive manufacturing, we propose the idea of “additive materialization”, that is, making additively manufactured components with customized structure and performance simultaneously. The evolution of the connotation in “customization” in additive manufacturing will be analyzed first together with its essential causes. Then current obstacles in various ceramic additive manufacturing techniques and corresponding embedded potentials to realize additive materialization in ceramic components would be pointed out and summarized. At last, possible approaches and related focuses towards “additive materialization” would be proposed.

Keywords: additive manufacturing; ceramics; customization; multiscale structure; structure-performance relationship; three dimensional (3D) printing

从“衔泥筑巢”到“添砖加瓦”，通过逐步添加材料实现成型与制造的例子在自然界与人类社会中并不鲜见。而现代意义上的增材制造(Additive Manufacturing，又称为 3D 打印)及其前身快速成型(Rapid Prototyping，RP)则直到 20 世纪 80 年代才正式诞生，但其快速的发展势头与不断被发掘的应用

收稿日期：2020–10–26。　修订日期：2020–12–24。
基金项目：国家重点研发计划项目(2018YFB1106900，2018YFE0109100)；国家自然科学基金(51972189)。
第一作者：宋 路(1992—)，男，博士。
通信作者：沈志坚(1961—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–10–26.　**Revised date:** 2020–12–24.
First author: SONG Lu (1992–), male, Ph. D.
E-mail: songl14@tsinghua.org.cn
Correspondent author: SHEN Zhijian (1961–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shenzhijian@tsinghua.edu.cn

优势使其成为近十年科学、工业、经济和社会等诸多领域内热议的话题之一，人们甚至提出了“打印的世界”[1]这一愿景。这一古老的制造准则之所以在现代焕发出新的活力，以三维数据模型作为制造基础[2]这一特点尤为关键：一方面，虚拟数据模型在设计与调整方面的便利性与制造阶段的快速成型与无模成型(Model-free shaping)特点相结合，使得增材制造特别适用于产品原型研发与小批量生产，“个性化设计”也更容易借助增材制造加以实现；另一方面，相较于常规的减材(Subtractive)和等材(Formative)制造，增材制造具有节省材料、无需模具、免受几何形态与加工工具之间的空间冲突限制等优势，而这些优势又能通过数字制造的精确性与高成品率在实际生产中加以实践。同时，虚拟数据模型的通用性以及数字设计与制造的可分离性也使得增材制造能无缝融入当下数字化的先进制造流程之中，并与其他新兴数字技术一道助力传统制造业的革新乃至引发下一次产业革命[3]。

增材制造的快速发展离不开适用材料体系的拓展与成品部件性能的优化：高分子材料是最早开发和应用的材料体系[4]，其适用的增材制造技术种类最为丰富，应用领域也覆盖工业级与消费级市场；金属材料的增材制造起步较晚[5]但成果丰硕，应用较多的各类金属与合金目前均可通过激光或电子束熔化方法实现部件制造，且已在航天航空、人体硬组织修复等领域开展了相关应用；相比之下，陶瓷材料的增材制造虽然几乎于同期起步[6]，但直到近些年才以商业化光固化增材制造设备的推出为标志实现了初步的实用化[7]。这一里程碑式的突破迅速促使陶瓷增材制造成为世界范围内陶瓷学术研究与工业应用探索的热点之一：Web of Science 数据库中以“Ceramic Additive Manufacturing”、“Ceramic Stereolithography”和“Ceramic 3D Printing”为主题检索到的文献资料数量从 2010 年的 46 篇迅速增长到 2019 年的 522 篇，大量陶瓷增材制造设备进入市场，以个性化牙科修复体为代表的一批潜在应用正在通过跨地域、跨学科、产学研联动的合作形式加以探索。业界对陶瓷增材制造相较于陶瓷传统成型方式在无需模具、可成型复杂部件等方面的优势抱有期待，经济学界也对陶瓷增材制造领域的产业前景做出了乐观估计，相关产业产值预期将从 2017 年的不足 1 亿美元迅速增长到 2028 年的 36 亿美元[8]。

陶瓷增材制造这一相对滞后却快速发展的业态应当从 2 个角度加以看待：一方面，陶瓷增材制造在技术上的成熟度仍然不足，在应用规模与水平上仍与高分子和金属增材制造有很大差距，主要体现在难以满足对综合性能要求较高的应用场景需求。例如当前最为热门的陶瓷光固化增材制造用于牙科修复体制造的相关研究，打印的标准试样力学性能尚可，但修复体成品在边缘精度、表面粗糙度、透光性等综合性能的表现仍无法满足临床应用要求，在耗时耗能等经济因素上也难以与当前成熟的减材制造流程相抗衡[9]；另一方面，这一相对落后的业态也使陶瓷增材制造具有相应的“后发优势”，即可参考高分子与金属增材制造的发展历程与最新理念，从而明辨技术应用的核心优势而少走弯路。

据此，从增材原理的本质出发，突出通过增材方法制造兼具目标的个性化几何形态与个性化综合性能的“成型—成性一体化”陶瓷部件这一理念，这一理念已经在金属增材制造近年的发展中得到了初步的印证，将以“增才制造”加以概括。相应的阐释将从 3 方面展开：1) 增材制造的发展历程与未来能够进一步通过增材实现“增才”的核心动因；2) 当前补足陶瓷增材制造短板、实现陶瓷部件可靠成型的关键因素；3) 进一步发掘陶瓷增材制造潜能，实现个性化部件“成型—成性一体化”可能的技术路径。

1 “成型—制造—增才”：增材制造“个性化”内涵的阶段性发展

增材制造发展历程中的标志性事件是 2015 年“快速成型”这一术语正式被“增材制造”所取代[10]，这一取代意味着随着技术种类的丰富与技术水平的提高，“运用数字化的添加材料的方式进行加工”的内涵发生了根本性的扩展：快速成型仅限于通过增材方式更快地完成产品原型生产，增材制造则能直接完成实用部件的制造。与此同时，增材制造的“个性化”内涵也随着这一进化而相应拓展，即从产品原型的“个性化宏观外形设计”发展为实用部件的“个性化宏观外形设计/成型+常规微观结构/性能”。

增材制造的基本原则是“高维数据离散—低维材料堆积”，而由“成型”到“制造”的跨越正是低维材料堆积过程可控性提升的体现：在“快速成型”时期，个性化仅限于高维的宏观设计数据，而

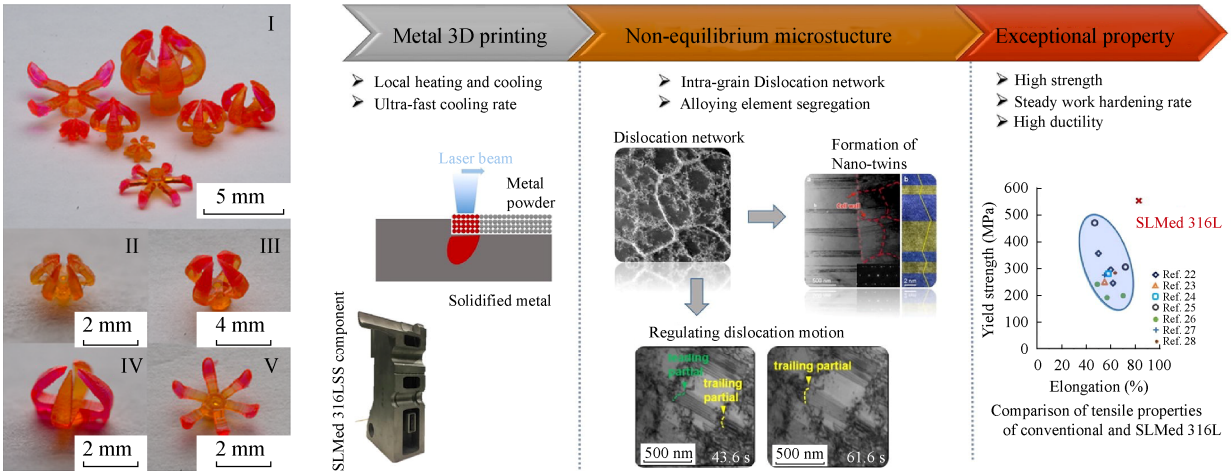
数据的离散方法与低维材料堆积方式只需满足最基本的连续介质要求、使低维材料能够堆积互联成为一个宏观实体即可；在“增材制造”时期，低维材料的堆积则需要在微观层面上进一步满足均质结构要求，主要指对微观结构与成分缺陷(裂纹、孔洞、粗糙表面、杂质及其分布等)进行有效控制以获得可控的整体性能，典型的例子包括对镁[11]、铝[12]合金等高反射率金属的增材制造技术的突破以及金属粉体在激光熔化—凝固过程中球化倾向的控制[13]。由于微观均质结构的实现，制造部件通常能具有与传统工艺制造部件相当的性能从而满足相应的部件服役条件，而外形设计个性化将为增材制造部件带来诸如轻量化、集成化等应用优势。

在未来，增材制造不应局限于被动地对标传统制造方法制备部件的性能，而应当进一步主动挖掘“个性化”的潜能，从而向“个性化宏观外形设计/成型+个性化微观结构/性能”的阶段发展。将这一通过增材方法实现个性化部件“成型—成性”一体化的阶段称为“增才制造”，其中的“才”即为材料的功能性，而“增”具体又体现在 2 点：1)“增添”，即运用增材原理制造的部件能实现传统工艺制造部件不具备的全新功能特征，从而开辟新的个性化应用场景；2)“增长”，即运用增材原理制造的部件性能相较于传统工艺制造部件有显著突破，从而更好地满足现有的个性化应用需求。

实现“增才制造”中性能特征的全新开拓与进一步提升，关键因素仍是对“高维数据离散—低维材料堆积”这一基本原则的理解与运用：在增材制造过程中，低维材料堆积形成三维实体的过程包含了材料沉积与材料连接两个环节，既可选择性沉积材料而后无差别连接(例如喷墨直写类技术)，也可无差别沉积材料而后选择性连接(例如激光烧结等使用粉末床的技术与立体光刻等使用液槽的技术)。无论是哪种方式，选择性的材料沉积或材料连接在 *XY* 平面上的精度都可至少达到百微米级，而 *Z* 方向上的层厚通常也能达到该量级。因此，理论上可将这样的单层、单个液滴、单个辐照光斑范围内的材料视为增材制造中最基本的结构单元，从而在材料沉积阶段通过对这些基本结构单元的直接调控构建微米尺度上的结构与功能差异性。另外，通过材料连接方式同样可以实现功能的个性化，这对应着使用激光、电子束等高能激活源的增材制造技术。这类技术中，高能辐照下形成的百微米级尺度熔池中的材料将在百微秒级的时间尺度内经历数千度的升温—降温过程乃至固相—液相—固相的转变，并可能伴随着与环境气氛的化学反应。这一过程严重偏离平衡态，使得急冷后的材料往往处在亚稳态，从而呈现出与传统的平衡加工过程制造的材料完全不同的微结构与性能。

因此从材料角度讲，“增才制造”是一种采用增材原理、通过对微观结构的个性化设计与调控实现具备全新或超出传统部件的性能的实用部件制造方法。相比于增材制造对微观结构的连续均质要求，“增才”的微观结构个性化设计与调控的核心是构建可控的非均质结构与相应的非均一的、依赖于空间位置的材料性能。换言之，此时制造的部件不仅仅是一系列低维材料均匀堆积而成的，而是一系列具有独有性能的微小“部件”组合而成的。通过增材这一“自下而上”的方式实现功能个性化还具有其独特性：对以切削为代表的减材制造而言，加工工具与原材料的接触只能造成接触区域有限范围内的有限转变，加工部件的整体性能仍然主要取决于原材料坯体及后续处理过程；对以锻造、铸造为代表的等材制造而言，其获得的微观结构可能因为类似的非平衡过程而具有非均质特性，但由于原材料在加工中具有较大的空间自由度，很难实现对非均质特性的局域精细控制，且这种自由度使得宏观外形的个性化设计变得不可能，或因需要模具对这一自由度加以限制而丧失外形设计的灵活性。

通过增材方式制造具备个性化功能的部件的“增才制造”在高分子材料与金属材料中已经得到了初步的实践。例如，使用多树脂喷头或多光固化树脂液槽实现高分子的多彩部件打印，这一技术与相关材料已经大量应用于科研与商业化设备方案中(图 1a)[14]；而在激光/电子束熔化制备的金属/合金部件中，大量研究都指出其中所具有的非平衡跨尺度结构，包括原子尺度上的合金元素偏聚行为、介观尺度上的五边形/六边形胞状位错网络、微观尺度上的穿层柱状晶及受激光/电子束扫描策略与参数设定影响的组织形貌等，而这样的非均质结构将对金属材料的力学性能产生显著影响，例如在 316 L 不锈钢中通过偏聚合金元素与胞状结构胞壁间的取向差对位错网络的钉扎作用而提高储存位错的能力与屈服强度，通过纳米孪生结构实现应变硬化的效果，从而打破高强度与高塑性不兼容的定律，获得远超传统不锈钢的强度—塑性综合性能(图 1b)[15]。



(a) Multimaterial polymer components with shape memory function[14]

(b) Multiscale structural features in laser additive manufactured 316L stainless steel component which breaks strength-ductility trade-off[15]

图 1 具备个性化功能性的增材制造高分子和金属部件[14–15]

Fig. 1 Customized functional polymer and metal components by additive manufacturing[14–15]

以上案例表明，对增材过程中材料行为、尤其是在微纳尺度上的行为的理解是实现非均质结构可控、构建个性化功能性的重要前提。对于陶瓷材料，在参考高分子与金属材料的成功经验的同时，也需要首先认清陶瓷增材制造当前的技术水平与独特之处，从而理清可能的发展思路并加以针对性的探索。

2 从“成型”到“制造”：陶瓷增材制造的关键技术问题

参考高分子与金属材料增材制造“成型—制造—增才”的发展三部曲，陶瓷增材制造当下的技术水平决定了实践陶瓷材料的“增才制造”的重要前提是突破当前的技术瓶颈，使陶瓷材料首先能实现真正意义上的“增材制造”。这一进步的速度则依各类陶瓷增材制造技术而有所不同。现有的陶瓷增材制造技术可以通过多种方式加以分类[16–17]：ISO 与国家标准分类方法下的 7 大类增材制造方法，即粘结剂喷射[6]、定向能量沉积[18]、材料挤出[19]、材料喷射[20]、粉末床熔融[21]、薄材叠层[22–23]与立体光固化[7, 24]均在陶瓷材料上有所应用。然而这样的分类方法是以设备布局为核心，无法直观反映材料在增材过程中演化特点的差异。因此针对陶瓷材料而言，更为常见且合理的方法是分为间接类方法与直接类方法，而区分两类方法的关键在于增材过程理论上能否直接使陶瓷的成分与致密度达到最终部件要求的水平。

2.1 间接类方法

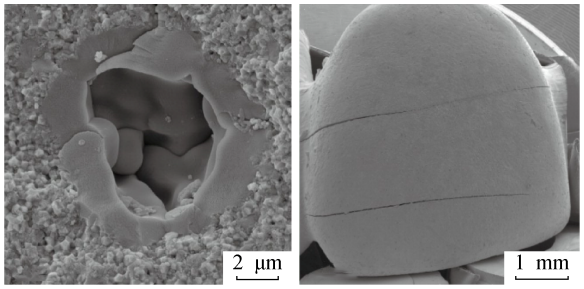
间接类方法主要指大量使用液相成分辅助进行增材制造的方法，又可进一步分为 3 类：1) 使用无机与少量有机成分配制低黏度、低固相含量的陶瓷墨水/悬浮液或无机—有机复合丝材，用于喷墨打印或挤出直写类技术；2) 使用光固化树脂单体及其他相应助剂配制成高黏度、高固相含量的陶瓷浆料，通过单体之间的固化交联形成坯体，用于最常见的陶瓷光固化增材制造；3) 作为粘结剂直接将粉床上的粉体选择性地加以粘接，用于粘结剂喷射类(即狭义的“3D 打印”)技术。间接类方法尤其是使用陶瓷墨水/悬浮液/浆料的方法是当前陶瓷增材制造科研开发与商业化应用的主流，这类方法本质上是传统的陶瓷胶态成型技术(如注射成型、流延成型等)的发展，从而使得研究者们可以充分借鉴原有经验加速材料体系的开发。

液相成分的大量使用决定了通过间接类方法增材获得的陶瓷最重要的特点：增材过程仅完成了陶瓷坯体的成型，而成型坯体必须经历热处理过程才能转变为最终部件。相应地，成型与热处理两大阶段的两大关键技术问题决定了成品性能的下限，它们同样也是陶瓷间接类增材制造方法当前由“成型”向“制造”迈进道路上的重要门槛：

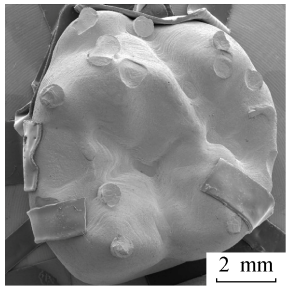
其一是粉体颗粒粒径、固相含量与堆积密度、堆积均匀性之间的矛盾。对于喷墨或直写所采用的陶瓷墨水或悬浮液而言，较低的固相含量将导致较低的固相堆积密度及较低的坯体强度，且后续的热处理过程耗时较久。对于使用高分子单体及其他助剂制备的陶瓷浆料而言，其固相含量虽然相对更高，但通常也因浆料流动性的限制而低于体积分数的 50%。进一步提高固相含量与堆积密度的努力往往又与堆积均匀

性形成新的一组矛盾：采用粒径较小的纳米粉体看似可行，但纳米粉体的无序团聚将制约其在浆料中的均匀分散，从而形成团聚体、高配位数气孔等微米级缺陷，导致光学性能、力学性能和部件可靠性的下降；微米级粉体虽然更容易分散，但粉体堆积密度更低，也容易在堆积过程中直接形成大量的大尺寸堆积缺陷(图 2a)，同样不利于获得高致密度与力学性能。因此在原料配制阶段，研究与开发的关键在于如何通过对粉体粒径分布与粉体自身团聚特性的调控同步实现陶瓷浆料的“三高”：高固相含量、高分散性与高均匀性。

其二是快速而可靠的热处理机制。受制于有限的固相含量，间接类方法制备的陶瓷坯体实质上是固相粉体颗粒与固化的液相成分两组联通网络互相嵌套的一种复合材料，因此后续的热处理通常包括了针对原始液相成分的低温干燥/脱脂与针对固相粉体颗粒的高温烧结两个过程。对于墨水/悬浮液中固含量较低的喷墨打印或挤出直写类技术而言，其主要的应用体系往往更加偏向于功能性的应用，例如微型电子器件[25−26]、生物支架[27]等，针对这类应用打印的坯体通常尺寸较为有限，且外形结构设计多呈开放的中空结构以便其他活性组分的填充或与人体软硬组织结合，其所对应的高比表面积有利于原始液相成分均匀稳定地逸出，且微观层面往往要求最终部件保留相当程度的孔隙率，因此成型坯体往往无需经历长时间的高温烧结。相比之下，使用有机浆料并以制造高性能结构陶瓷致密块体部件为目标的光固化增材制造技术所涉及的热处理过程则复杂得多，难点在于：1) 脱脂阶段有机成分的逸出往往不是简单的物理过程，而可能伴随着有机物与氧气的化学反应，这一发生在坯体内部的反应将导致局部气体压力的突然变化，使得结构可能因气相体积膨胀而出现层裂等典型缺陷(图 2b)。因此为控制气体逸出的速率，光固化增材制造的陶瓷坯体所采用的脱脂工艺往往要求相当低的升温速率(通常不超过 1 ℃/min)及在多个温度点上长时间的保温，使得整个脱脂过程耗时耗能，这既削弱了增材制造快速无模成型的优势，也不符合绿色低碳制造的理念。2) 宏观层面上，高有机物含量意味着将坯体烧结成致密部件时将发生显著的体积收缩，由于光固化是逐层进行的，层内(*XY* 平面)与层外(*Z* 方向，即制造方向)往往具有不同的收缩率及相应设定的收缩补偿系数，且浆料稳定性、固化光源与参数设置等外部因素也可能影响坯体整体均匀性，在不合理的参数设定下，最终烧结的部件可能出现翘曲变形或尺寸精度无法达到应用目标要求的情况。3) 微观层面上，高有机物含量意味着脱脂形成的大量气孔需要在烧结阶段靠陶瓷颗粒的重排与生长加以去除。为了使最终的致密部件具备高力学性能，部件中的临界缺陷尺寸需要控制在微米级以下，因此即便对于不存在层裂、去除支撑造成的表面损伤[28](图 2c)等显著缺陷的陶瓷部件，如何在坯体内部实现这一微观均匀的致密化过程而不引入异常晶粒长大、高配位数气孔等微米级缺陷也是一大难题。此外，增材制造部件的个性化外形使得放电等离子烧结(Spark plasma sintering，SPS)等通过模具夹持加压辅助烧结的快速烧结方法欠缺处理陶瓷增材制造部件的普适性，而更大型的诸如后处理热等静压烧结(Hot-isostatic pressing，HIP)设备又欠缺使用上的经济性[9]。



(a) Micron-size pores[28]　　(b) Delamination[28]



(c) Surface damage by removing support structure[9]

图 2　光固化增材制造陶瓷部件的典型缺陷[9, 28]

Fig. 2　Typical defects in stereolithography-fabricated ceramic components[9, 28]

总而言之，间接类方法仍是通过增材原理实现陶瓷实用部件最有希望的途径，理论上已能在部分对尺寸精度与机械强度要求不苛刻的场景下投入应用。解决上述的关键技术问题更多的是为了在“成性”方面有所突破以进一步满足个性化产品高性能、高可靠性与高经济性的要求。相关技术难题仍属于胶态成型领域范畴，有较好的科学理论与实践经验作为基础，相应的攻关更可能以循序渐进的方式展开。

2.2 直接类方法

直接类方法主要指定向能量沉积和粉末床熔融类方法，代表性技术为选区激光熔化技术与部分选择性激光烧结技术(由于陶瓷材料导电性普遍较差，粉体累积的电荷将导致电子束偏转，故电子束熔化技术通常不适用于陶瓷)。选区激光熔化技术中粉层中的粉体将被扫描的激光选择性熔化而后凝固从而互联形成三维实体，而不使用有机组分的选择性激光烧结技术中低熔点组分熔化并将高熔点组分黏结起来，形成复相陶瓷或进一步反应形成第二相。

采用直接类方法进行陶瓷、尤其是氧化物陶瓷的增材制造目前在技术上并不成熟，相关瓶颈问题包括：1) 陶瓷粉体的铺展。纳米粉体理论上可带来较高的精度，但实际的粉层铺展操作中纳米粉体极易团聚，导致很难获得堆积均匀的粉层[29]。2) 陶瓷对激光的吸收机制复杂。其特点之一是吸收的选择性，即氧化物陶瓷通常因高频光学支声子的共振效应而对CO_2激光(波长 10.6 μm)等远红外激光吸收较好，但由于宽度数个电子伏特(对应波长数百纳米的光子)的禁带的存在，金属增材制造中常用的波长 1 μm 左右的近红外激光室温下能被氧化物陶瓷吸收的比例通常不超过 10%，这不利于借助成熟的金属增材制造设备开展研究；特点之二是显微结构对吸收有很大影响，例如孔洞与较高的粗糙度都可导致光的多重散射与相应的吸收过程从而提高对激光的总吸收率，这导致在堆积不均匀的粉层中粉体对激光的吸收也可能处处不同；而在高温或熔化状态下，能带结构随温度的变化以及熔池对激光的反射又将导致吸收随温度的变化，增大了吸收机制的复杂程度。3) 陶瓷的热学性能。相较于金属材料，陶瓷材料通常都具有高熔点，但热导率与抗热震性远低于金属，这意味着熔池的高能量很难通过热传导迅速耗散到周边，而熔池内部的材料又无法承受快速凝固带来的热应力，导致凝固后的材料出现大量裂纹而无法作为具有一定机械强度的实用部件。一个解决思路是对陶瓷粉体进行预热，再以较小的激光能量输入实现粉体相对可控的熔化—凝固成型，但相关研究仍处于起步阶段，其普适性与实用性有待进一步考察。

总之，陶瓷增材制造的直接类方法与间接类方法相反，现阶段主要的困难在于无法实现可靠的成型，因而也很难对相应的块体部件进行进一步的实用性能评价，未来仍需对激光与陶瓷材料相互作用的科学基础以及设备布局与加工方法进行进一步探索。

3 由“增材”到“增才”：具备个性化功能的陶瓷材料增材制造发展愿景

陶瓷增材制造当前的技术水平尚不足以满足复杂场景下的应用要求。然而正如高分子与金属增材制造不断成熟并走向工业化应用的发展历程那样，当前的技术瓶颈并不妨碍陶瓷增材制造长期的发展，特别是关于进一步由“增材”迈向“增才”的“成型—成性一体化”猜想的提出。未来个性化陶瓷材料的“增才制造”可通过三大技术路线实现现有性能的提升与全新性能的开拓：“聚沙成塔”——以材料沉积方式实现个性化功能、“破茧成蝶”——以材料化学反应实现个性化功能、“点石成金”——以材料连接方法实现个性化功能。

3.1 “聚沙成塔”——以材料沉积方式实现个性化功能

通过调控沉积材料的种类、成分等特征构造个性化的复合结构是实现个性化功能最为直接的方法。如上文所述，运用这一准则理论上可以对层、液滴等基本结构单元一级进行个性化的调控，因而较适用于陶瓷增材制造的间接类方法。使用喷墨打印或挤出直写技术制备微型功能器件即是对这一准则的运用，但在需经历高温烧结以获取较高致密度的陶瓷光固化增材制造中，通过不同材料依次叠层制备层状复合材料部件这一途径目前鲜有报道。相比于传统的流延成型，采用光固化增材制造制备叠层复合材料部件理论上将具有 2 大优势：1) 相比于流延成型制备部件时在宏观外形上的局限性，光固化增材制造能够制备具备复杂几何外形的部件，这对于诸如医疗器械等个性化应用十分有利；2) 当前大部分陶瓷流延成型设备的单层层厚为数十到数百微米，而商用光固化增材制造设备可设定的最小层厚基本都可达到 50 μm 以下，结合后续烧结过程中的显著收缩，能够使获得的陶瓷叠层复合材料的单层层厚进一步缩小。

除了多料槽、基板定位、软件设定等设备软硬件问题外，光固化增材制造陶瓷叠层复合材料部件在材料上的技术难点主要在于后续的高温烧结过程：不同材料在烧结特性(如起始温度点与烧成速率)上的差异性将导致不同的致密度与烧结应力的产生，而不同材料在热膨胀系数上的差异性又将引入热膨胀失配应力，二者的叠加则是最终部件可测量的残余热应力。这些应力的作用应当从两方面

看待：宏观层面上，它们可能导致部件发生不可逆的层裂、翘曲等失效现象，这一问题在烧结特性与热膨胀系数差异较大的不同种类材料的复合体系(如 Al_2O_3–ZrO_2 叠层复合材料)中将尤为突出，因此必须加以有效控制，相应的方法包括对增材制造单一材料坯体烧结特性与热膨胀特性的测定、对浆料固含量的调整以及适当打印预制层等；而在微观层面上，致密度的差异可能导致一系列多孔层的存在，因此可以针对这些多孔层进行进一步的处理以开发新的应用，例如将这些孔隙用于其他活性物质的负载，或采用化学气相渗透(Chemical vapor infiltration，CVI)方法将孔隙用另一种材料加以填充，从而使部件的复合体系以及相应的功能特性更加丰富。

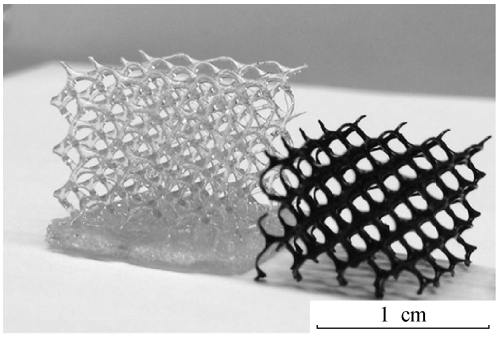
3.2　“破茧成蝶”——以材料化学反应实现个性化功能

当前陶瓷光固化增材制造所适用的材料体系中包含了一类聚合物衍生陶瓷(Polymer-derived ceramics，PDCs)，即使用陶瓷前驱体(Pre-ceramic polymers，PCPs)配制浆料，打印完成后利用热处理过程中前驱体的热解形成最终的陶瓷制品(图 3a)[30–31]。这种方法适用于 SiC 和 SiOC 等体系[32]，并可通过对前驱体成分与热处理方法的调整获得多样化的功能性。尽管适用体系数量有限，聚合物衍生陶瓷的光固化增材制造实践更重要的意义是启示了利用化学反应开辟个性化功能性的潜力。例如在浆料制备阶段有目的性地引入其他的添加剂，这些添加剂或可包含其他元素并在热处理中分解形成原位沉积物，或可与陶瓷颗粒发生进一步的化学反应形成新的复相陶瓷。此外，还可以在热解之后进一步引入新的气相或液相反应，例如使用液态硅对热解完成的 SiSiC 复合材料进行真空高温下的渗硅处理，从而获得致密部件(图 3b)[33]。总之，利用化学反应在增材制造的陶瓷部件中引入新的功能性时应跳出“为增材而增材”的束缚，在增材制造之前、之中与之后均可灵活应用相关的其他方法加以处理。

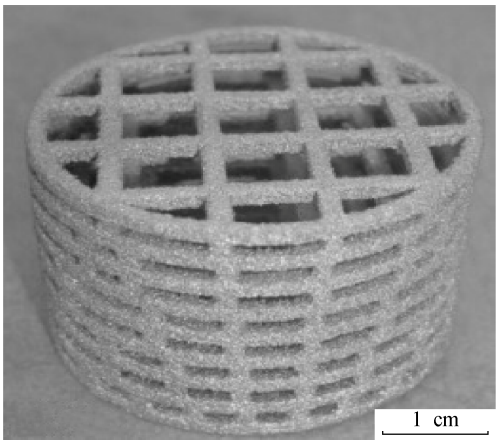
3.3　“点石成金”——以材料连接方法实现个性化功能

通过材料连接方式实现陶瓷材料的个性化功能主要指激光熔化类技术，虽然这类技术在成型方面还远未成熟，但已有的一些基础研究表明激光熔化在陶瓷“成性”方面有着巨大的潜力，原因如下：

1) 丰富的成分变化。对十余种氧化物陶瓷的对比实验表明，低氧分压气氛下的激光熔化能导致可还原及可分解的氧化物陶瓷发生物态、化学计量比与相结构的显著变化[34](表 1)：物态是否变化取决于氧化物陶瓷自身的熔沸点与其分解倾向及分解产物熔沸点的竞争；成分是否变化取决于非氧元素的可变价性；而相结构一方面取决于冷却速度是否导致非晶态材料的产生（例如典型的 Y_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 非晶在激光熔化后将转变为共晶陶瓷[35]，SiO_2 自身在激光熔化后则转变为非晶），另一方面则取决于原始的结构如何容纳产生的点缺陷及高温相种类，对应可能形成略微畸变的原始晶格结构、高温相、典型缺陷相或直接形成新的单质或化合物。部分氧化物陶瓷在熔化状态下还能与气氛直接反应。总而言之，激光熔化所产生的高温、高升降温速率与环境的低氧分压或反应性气氛条件相结合，能够将氧化物陶瓷的可还原性充分发挥出来，从而形成诸如黑色氧化锆等严重偏离化学计量比且处于亚稳态的缺陷氧化物。



(a) Stereolithography-fabricated SiOC polymer-derived ceramic 3D structure before and after pyrolysis[31]



(b) Dense SiSiC composite structure made by binder jetting additive manufacturing, pyrolysis and liquid silicon infiltration[33]

图 3　利用化学反应构建增材制造陶瓷部件功能性[31, 33]

Fig. 3　Introducing new functions into additive manufactured ceramic components via chemical reactions[31, 33]

2) 深入的结构演变。与间接类增材制造方法相比，直接类方法实现材料连接最大的不同便是结构

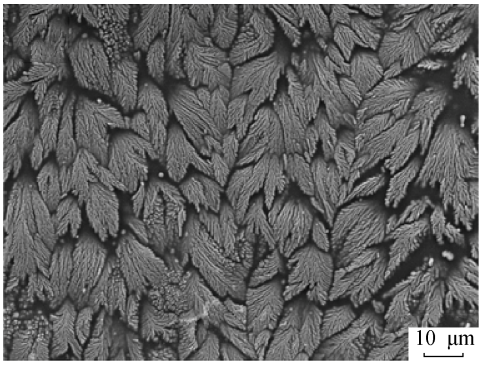
演化可深入到基本结构单元以下的尺度(图 4)：微观尺度上呈现典型的快速凝固组织特征，包括表面釉面层、粗大柱状晶、网状裂纹以及复相陶瓷中析出的枝晶等；亚晶粒尺度上呈现单个晶粒由一系列取向接近的亚晶粒并构而成，亚晶粒之间通过亚晶界加以过渡的特征[36–38]；在原子尺度上，通过还原或气氛反应引入了大量乃至过饱和浓度的氧空位与掺杂原子，而快速凝固的非平衡状态使得平衡态缺陷构型或常规的晶体学剪切行为未必能够完成，从而可能呈现亚稳态构型。这种非平衡、非均匀、跨尺度的结构特征是间接类增材制造方法无法实现的，即便与同样使用激光的金属增材制造相比，氧化物陶瓷因化学反应而带来的原子尺度结构演变的丰富性也是十分独特的。

3) 全新的结构—性能关联性。除了非化学计量比氧化物通常都具有的高可见光吸收率、室温铁磁性等特性外，成分与结构的深入演变还可在激光熔化氧化物陶瓷中引入独特的功能性。例如，在氩气保护下被激光熔化的 YSZ 可在室温下呈现 10^{-3} S/cm 的电子电导率(图 5a)[38]，这与 YSZ 通常的室温绝缘特性完全不同，且无论气氛如何，这一高电导特性都将在 400 ℃左右迅速发生不可逆的转变，说明激光熔化—凝固带来的亚稳态是产生这一高电导特性的关键因素[34]；而在氮气保护下，ZrO_2 在激光熔化时可与气氛原位反应形成 ZrN 等多种氮化物，从而可在绝缘的陶瓷基板上绘制出导电通路[39](图 5b)。

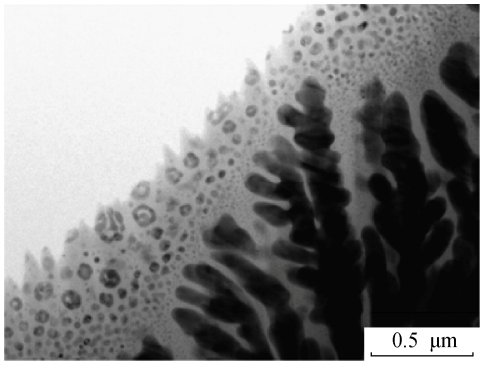
表 1 氧化物经氩气保护下的激光熔化处理后的物态、成分、相结构[34]

Table 1 Physical state, composition and phase structure of oxide ceramics after laser melting under argon protection[34]

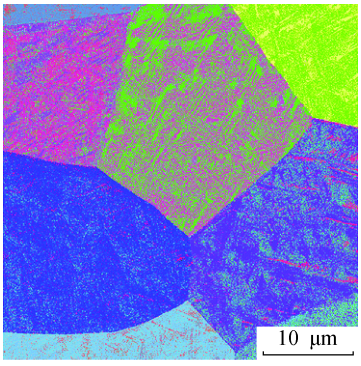
Oxides	State transformation	Composition	Product/Phase
α-Bi_2O_3	Vaporized-condensed	Unchanged	β-Bi_2O_3
ZnO (wurtzite)	Vaporized-condensed	Decomposed	Zn
α-Al_2O_3	Melted-solidified	Unchanged	Unchanged
α-SiO_2	Melted-solidified	Unchanged	Amorphous
CeO_2	Melted-solidified	Reduced	Slightly distorted
YSZ	Melted-solidified	Reduced	Slightly distorted
TiO_2 (rutile)	Melted-solidified	Reduced	Rutile + Magnéli phases
TiO_2 (anatase)	Melted-solidified	Reduced	Rutile + Magnéli phases
Fe_2O_3	Melted-solidified	Reduced	Fe_3O_4
V_2O_5	Melted-solidified	Reduced	VO_2/V_2O_4
NiO	Melted-solidified	Decomposed	Ni



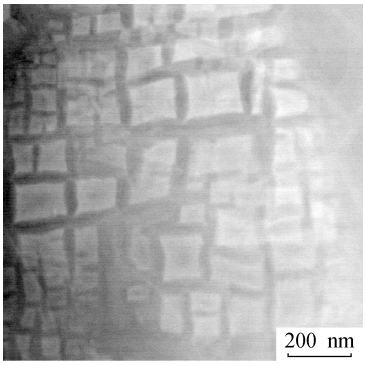
(a) Zirconia dendrite-amorphous matrix in laser melted aluminosilicate-zirconia composite[36]



(b) Outer part of dendritic crystal and nano-crystals embedded in an amorphous matrix in Fig. 4(a)[36]



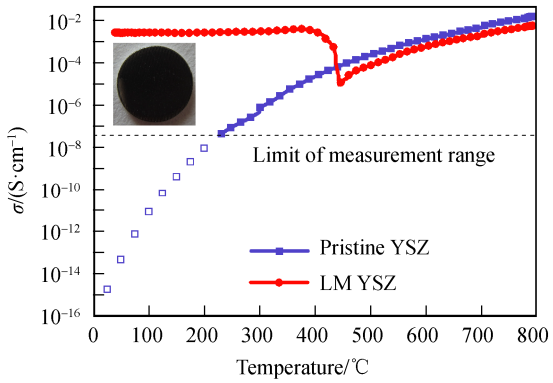
(c) Crystal orientation difference among grains and within single grain in laser melted zirconia revealed by EBSD[37]



(d) Nanodomain structure within a single grain in laser melted zirconia[38]

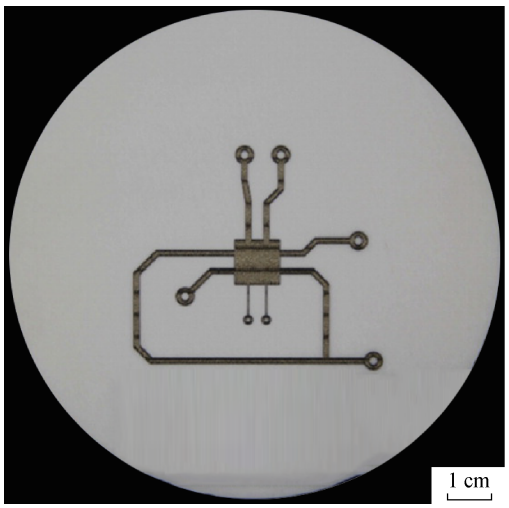
图 4 激光熔化氧化物陶瓷中的跨尺度结构[36–38]

Fig. 4 Multiscale hierarchical structure in laser melted ceramics[36–38]



Inserted: The black appearance of laser melted YSZ.

(a) Conductivity-temperature relationship of pristine YSZ and laser melted (LM) YSZ[38]



(b) Conductive melting traces on ZrO_2 by in-situ reaction between ZrO_2 and N_2 atmosphere during laser melting[39]

图 5　激光熔化氧化锆的导电性[38–39]

Fig. 5　Electrical conduction of laser melted zirconia[38–39]

总之，在激光增材制造陶瓷部件中引入的个性化功能性的核心障碍不在于如何实现“增才”，而仍在“制造”单一完整的实体部件上的技术难点，未来进一步开展的研究需要在“成性”与“成型”之间寻找合适的平衡点以实现满足宏观结构要求的部件制造。

4　结论与展望

综上所述，可以预见陶瓷增材制造的科学研究与应用开发仍将在相当长一段时间保持高热度，同时随着技术问题的逐步解决，增材制造的陶瓷部件的综合性能还将进一步提升，首先逐步达到与传统方法制造部件相近的“制造”水平，而后将进一步通过更为精细化个性化的结构调控实现具备个性化功能性陶瓷部件的“增才”。相比于高分子和金属材料，陶瓷材料成型过程与理化性质独特且所涉及的增材制造技术种类繁多，意味着陶瓷材料的“增才”能够开拓出更丰富的部件综合性能与应用领域，甚至突破对陶瓷材料与部件性能的传统认知。

对于陶瓷增材制造领域未来的发展，应当重点关注以下 3 点：

1) 辩证看待技术瓶颈与技术潜力之间的关系。从“成型”到“制造”的技术问题与从“增材”到“增才”的技术潜力实际上是一枚硬币的两面：陶瓷浆料与陶瓷坯体中颗粒的堆积问题既决定了制造部件的性能“下限”，又提供了个性化调控材料堆积以发掘性能“上限”的可能；热处理过程既影响部件的结构一体性，又提供了通过气相或固相反应引入新产物的可能；激光熔化—凝固的非平衡过程既导致了陶瓷部件因开裂而失效的风险，又提供了实现常规处理过程所无法获得的全新结构—性能关联性的可能。因此，尽管陶瓷增材制造由“增材”到“增才”的发展目前更多是一种愿景，但这一愿景在未来的实践实际上取决于当下对关键技术问题的理解与解决，核心是如何将当前陶瓷增材制造中的不可控因素转变为可控因素，再将可控因素进一步转变为可调因素。

2) 进一步打通结构陶瓷与功能陶瓷之间的边界。即利用增材制造同时优化宏观与微纳结构设计，从而使得单个陶瓷部件能够兼具更多的优良性能。例如个性化的陶瓷生物支架，既要通过合理的外形设计实现结构上的高强度与轻质化，又要利用增材过程产生的纳米级表面粗糙度获得更优异的软组织亲合等生物性能。这一边界的打通本质上是未来增材制造陶瓷部件“成型—成性一体化”的自然结果。

3) 明辨技术在未来实际应用中的核心竞争力。对整个增材制造领域而言，人们对这一新兴技术在未来制造业中扮演的角色的认识也是在不断发展的：相比于早期的“颠覆传统制造业”，当下更理性的认识是增材制造将成为传统制造业的重要补充，并进一步助推制造业的自动化、数字化与智能化。而对陶瓷增材制造而言，它同样无法完全取代传统陶瓷制造工艺的地位，而是提供了一种制造具备个性化复杂结构(既包括宏观结构，未来也将包括微观结构及其对应的功能性)陶瓷部件的方法。因此，除了不断提高陶瓷增材制造部件性能之外，还需要从更高的角度全面分析技术与产品在各个潜在应用领域中的核心竞争力，包括与传统的减材与等

材制造相结合的可能性，避免为了“增材”而“增材”，从而将陶瓷增材制造的“个性化”潜力导向真正的个性化应用需求。

参考文献:

[1] 3D printing-The printed world [EB/OL]. (2011–02–10) [2020–10–21]. https://www.economist.com/briefing/2011/02/10/the-printed-world

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 35351–2017 增材制造 术语[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[3] A third industrial revolution [EB/OL]. (2012–04–21) [2020–10–21]. https://www.economist.com/special-report/2012/04/21/a-third-industrial-revolution

[4] HULL C W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography[P]. US Patent, 4575330B1. 1986–03–11.

[5] MEINERS W, WISSENBACH K, GASSER A. Shaped body especially prototype or replacement part production[P]. DE Patent, 19649865C1. 1998–02–12.

[6] SACHS E M, HAGGERTY J S, CIMA M J, et al. Three-dimensional printing techniques[P]. US Patent, 5204055A. 1993–04–20.

[7] SCHWENTENWEIN M, SCHNEIDER P, HOMA J. Lithography-based ceramic manufacturing: A novel technique for additive manufacturing of high-performance ceramics[J]. Adv Sci Technol, 2014, 88: 60–64.

[8] Ceramics additive manufacturing markets 2017-2028 [EB/OL]. (2018–09–27) [2020–10–21]. https://www.smartechanalysis.com/reports/ceramics-additive-manufacturing-markets-2017-2028.

[9] LI H, SONG L, SUN J, et al. Stereolithography-fabricated zirconia dental prostheses: concerns based on clinical requirements[J]. Adv Appl Ceram, 2020, 119(5/6): 236–243.

[10] ISO, ASTM. ISO/ASTM 52900:2015(E) Standard terminology for additive manufacturing-general principles-terminology[S]. 2016.

[11] MANAKARI V, PARANDE G, GUPTA M. Selective laser melting of magnesium and magnesium alloy powders: A review[J]. Metals, 2016, 7(1): 10.3390/met7010002.

[12] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, et al. 3D printing of high-strength aluminum alloys[J]. Nature, 2017, 549(7672): 365–369.

[13] ZHOU X, LIU X, ZHANG D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten[J]. J Mater Process Technol, 2015, 222: 33–42.

[14] GE Q, SAKHAEI A H, LEE H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. Sci Rep, 2016, 6: 31110.

[15] LIU L, DING Q, ZHONG Y, et al. Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength-ductility trade-off[J]. Mater Today, 2018, 21(4): 354–361.

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

[17] ZOCCA A, COLOMBO P, GOMES C M, et al. Additive manufacturing of ceramics: Issues, potentialities, and opportunities[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(7): 1983–2001.

[18] BALLA V K, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2008, 5(3): 234–242.

[19] DANFORTH S. Fused deposition of ceramics: A new technique for the rapid fabrication of ceramic components[J]. Mater Technol, 1995, 10(7/8): 144–146.

[20] BLAZDELL P, EVANS J, EDIRISINGHE M J, et al. The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing[J]. J Mater Sci Lett, 1995, 14(22): 1562–1565.

[21] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254(4): 989–992.

[22] GRIFFIN C, DAUFENBACH J, MCMILLIN S. Desktop manufacturing: LOM vs pressing[J]. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73(8): 109–113.

[23] GRIFFIN C, DAUFENBACH J, MCMILLIN S. Solid freeform fabrication of functional ceramic components using a laminated object manufacturing technique[J]. Solid Freeform Fabr, 1994, 17: 17–24.

[24] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(10): 2601–2608.

[25] SUN K, WEI T S, AHN B Y, et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures[J]. Adv Mater, 2013, 25(33): 4539–4543.

[26] RUIZ-MORALES J C, TARANCÓN A, CANALES-VÁZQUEZ J, et al. Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(4): 846–859.

[27] EQTESADI S, MOTEALLEH A, MIRANDA P, et al. A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass® 3D scaffolds[J]. Mater Lett, 2013, 93: 68–71.

[28] LI H, SONG L, SUN J, et al. Dental ceramic prostheses by stereolithography-based additive manufacturing: potentials and challenges[J]. Adv Appl Ceram, 2019, 118(1/2): 30–36.

[29] 倪荣萍, 钱滨, 刘畅, et al. 陶瓷材料激光增材制造的研究现状及展望[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55, 011408.
NI Rongping, QIAN Bin, LIU Chang, et al. Laser Optoelectron Prog(in Chinese), 2018, 55: 011408.

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

[31] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents[J]. Adv Mater, 2016, 28(2): 370–376.

[32] DE HAZAN Y, PENNER D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(16): 5205–5212.

[33] FU Z, SCHLIER L, TRAVITZKY N, et al. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures[J]. Mater Sci Eng, A, 2013, 560: 851–856.

[34] SONG L, MA J, ZHANG Q H, et al. Laser melted oxide ceramics: Multiscale structural evolution with non-equilibrium features[J]. J Materiomics, 2019, 5(3): 436–445.

[35] WANG D, MA J, HE G, et al. Complex structural hierarchies observed in Y_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 eutectic ceramics prepared by laser melting[J]. J Asian Ceram Soc, 2015, 3(1): 13–17.

[36] GRÜNER D, SHEN Z. Ordered coalescence of nano-crystals during rapid solidification of ceramic melts[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(17): 5303–5305.

[37] QIAN B, XIAO C H, ZOU J, et al. Assembled nano-structures from micron-sized precursors[J]. RSC Adv, 2014, 4(58): 30754–30757.

[38] SONG L, ZHANG Q H, MA J, et al. Vacancy-ordered yttria stabilized zirconia as a low-temperature electronic conductor achieved by laser melting[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1374–1380.

[39] QIAN B, SHEN Z. Laser sintering of ceramics[J]. J Asian Ceram Soc, 2013, 1(4): 315–321.