

光敏性聚硅氮烷无溶剂陶瓷浆料的光固化 3D 打印性能

王子涵¹, 李 森¹, 刘一阳¹, 刘霆邦¹, 何 梅², 张承双², 王明存¹

(1. 北京航空航天大学化学学院, 北京 102206; 2. 西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘 要: 数字光处理(DLP)3D 打印适合制备具有精细结构的陶瓷材料, 其中, 光敏性陶瓷前驱体是可打印浆料的关键原材料。聚硅氮烷 PSZ-ViH 在异氰酸酯丙烯酸乙酯 ICA 改性后的光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH-ICA 具有最大的光固化厚度(相比于 PSZ-TViH 和 PSZ-H, PSZ-TViH 是含端乙烯基和硅氢的聚硅氮烷, PSZ-H 是含硅氢的聚硅氮烷)。液态光敏引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基磷酸乙酯 TPO-L 兼顾光固化活性与光敏性聚硅氮烷存放稳定性, 通过优化光敏剂用量[5%(质量分数)]实现了透射深度($D_p=63.09\ \mu\text{m}$)与临界曝光强度($E_c=3.94\ \text{mJ}/\text{cm}^2$)的平衡。加入陶瓷粉体的光敏性 PSZ-ViH-ICA 浆料, 光固化厚度: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Si}_3\text{N}_4 > \text{AlN}$ 。加入 SiC 粉体时光固化厚度极小(约为 $5\ \mu\text{m}$), 而加入 ZrB_2 粉体则未固化。考虑到 Si_3N_4 粉体与聚硅氮烷化学组分一致、光固化厚度适中, 本工作选其制备光敏性聚硅氮烷浆料。通过纳米级/微米级陶瓷粉体混合协同策略(5%微米级氮化硅+5%纳米级氮化硅), 维持较好的光固化活性(透射深度 $52.80\ \mu\text{m}$), 而且光固化样品密度提升至 $1.19\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。基于透射深度 D_p 与临界曝光强度 E_c 的朗伯-比尔定律模型, 确定在 DLP 打印时以透射深度的 2/3 设定层厚, 以临界曝光强度的 3 倍能量校准曝光时间, 实现了光敏性聚硅氮烷浆料对于复杂结构(如蜂窝)的高精度打印。对于光敏性陶瓷浆料的 DLP 光固化样品, 其断面形貌的 SEM 表征表明层间结合良好, 实际打印层厚与预设单层固化厚度基本一致。光敏性聚硅氮烷无溶剂氮化硅陶瓷浆料的 DLP 光固化 3D 打印为复杂氮化硅陶瓷结构提供了可行的成型技术。

关键词: 光敏性聚硅氮烷; 陶瓷浆料; 数字光处理 3D 打印; 光固化

中图分类号: TQ174.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3220-12

网络出版时间: 2026-08-18



增材制造(AM)也称 3D 打印, 是一种通过可量化的逐层沉积来制造零件的方法, 因其具有设计自由度高、无须模具、可批量定制、可构建复杂形貌组件等优势, 广泛应用于航空航天、汽车工业、生物医学、建筑等行业^[1]。由于 3D 打印的技术优势和应用需求, 迄今已研究和开发了多种 3D 打印方法, 包括选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)、立体光刻(SLA)和数字光处理(DLP)等工艺技术。其中, DLP 技术具有打印速度快、尺寸精度高、不需要模具、接近净成型、机械性能高等优势^[2]。3D 打印的工艺流程包括建模、转化为可执行 STL(StereoLithography)文件、切片处理、打印、后处理^[3]。尽管在过去的几十年增材制造技术日趋成熟, 但仍存在一些挑战性问题^[4], 如打印速度较慢(相较于传统材料成型技术)、适用的原材料

有限(3D 打印的特殊工艺过程限制了原材料范围)、复杂的后处理(还无法实现绝对的净尺寸成型, 复杂形貌反而增加了后处理复杂性)等, 这些问题限制了在工业中的应用^[5]。

3D 打印需要选择符合工艺要求的原材料, 包括聚合物、金属、陶瓷及其他复合材料等。近年来, 陶瓷材料因其耐高温、抗氧化、耐腐蚀和机械性能而被广泛用作高温结构材料和特种功能材料^[6]。3D 打印技术在制造高度复杂陶瓷部件领域具有持续的创新需求和巨大应用潜力^[7], 有望突破传统陶瓷制备技术的瓶颈(如粉末烧结技术需要高成本模具、高压高温烧结、后续复杂的机械加工、难以成型异型或多孔部件)^[8-9]。

光固化工艺(如 SLA、DLP 等)是目前精度最高的陶瓷 3D 打印技术, 可实现从毫米级到微米级的

收稿日期: 2025-09-26。 修订日期: 2025-10-29。

基金项目: 国防科工局稳定支持项目(02007000192025601)。

第一作者: 王子涵(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王明存(1972—), 男, 副教授。

Received date: 2025-09-26. Revised date: 2025-10-29.

First author: WANG Zihan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: wangzh1632025@163.com

Correspondent author: WANG Mingcun (1972—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mcwang@buaa.edu.cn

复杂结构,如蜂窝等仿生形貌结构^[10]。但与金属和高分子材料相比,陶瓷材料在 3D 打印应用中还不成熟^[11],例如对于透波多孔陶瓷精细结构,面临适用的光敏性聚硅氮烷较少、聚硅氮烷等陶瓷前驱体的制备成本偏高、基于陶瓷前驱体的陶瓷浆料工艺稳定性偏差等问题。为克服上述问题,将光固化 3D 打印与陶瓷烧结技术结合成为一种有效方法:将透波陶瓷粉体与光敏性液体聚硅氮烷通过球磨得到流动性好的均匀浆料;再通过 DLP 等 3D 打印技术成型高精度坯体;最后,热解得到最终的透波陶瓷部件(如氧化铝、氮化硅等)^[12-13]。目前,光固化陶瓷打印技术正逐步突破材料限制和工艺瓶颈,向高精度、多材料、产业化方向发展。

现在已有的 DLP 光固化氮化硅浆料主要有 2 类,需要排胶工序的光敏黏结剂浆料和不需要排胶工序的基于光敏性陶瓷前驱体浆料。前者一般以丙烯酸酯类单体为光固化黏结剂,当固体含量较大时需要刮刀辅助 DLP 打印,有水性和非水分散介质体系,光固化成型后需要排胶和排碳工序,可称之为脱脂-除碳-烧结工艺^[14];而后者以陶瓷前驱体(例如聚硅氮烷)混合丙烯酸酯为光敏性共聚树脂,DLP 成型后的热解过程无须排胶,陶瓷前驱体原位转化为目标陶瓷并成为整体陶瓷一部分,这可称之为原位热解工艺^[15]。本工作以丙烯酸酯接枝聚硅氮烷为单一型光敏树脂、以微米级-纳米级氮化硅粉体协同增强制备光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料,同时兼顾流变性(聚硅氮烷调节流变性不会降低陶瓷转化率)和光敏性(陶瓷粉体无须氧化处理光固化厚度即可达 52.80 μm)、浆料陶瓷转化率(微米级复合氮化硅粉体浆料的陶瓷转化率可达 76.7%)。

基于以上背景,本工作系统探讨了聚硅氮烷光固化陶瓷浆料的组成、DLP 打印性能、DLP 成型工艺、材料性能研究,实现了基于液体光敏性聚硅氮烷的无溶剂陶瓷浆料的制备,及其氮化硅陶瓷复杂精密结构(如蜂窝结构)的 DLP 增材制造。

1 实验

1.1 试剂与原材料

甲基二氯硅烷(纯度 99%,质量分数);甲基乙烯基二氯硅烷(纯度 98%);甲基三氯硅烷(纯度 99%);三甲基氯硅烷(纯度 99%);二甲基乙烯基氯硅烷(纯度 97%);四氢呋喃(THF)(纯度 99%);甲基丙烯酸异氰基乙酯(ICMA)(纯度 98%);丙烯酸 2-

异氰基乙酯(ICA)(纯度 98%);三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)(纯度 95%);2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO-L)(纯度 97%);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819)(纯度 98%);苯甲酰甲酸甲酯(MBF)(纯度 98%);2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP)(纯度 99%);2,2-二乙氧基苯乙酮(DEAP)(纯度 95%);氮化硅(纯度 95%,粉体粒径为 2 μm);氮化硅(纯度 99.9%,粉体粒径 20 nm);二氧化硅(纯度 99.9%,粉体粒径 5 μm);二氧化锆(纯度 99%,粉体粒径 0.4 μm);氧化铝(纯度 99%,粉体粒径 0.2 μm);氮化铝(纯度 99%,粉体粒径 2 μm);碳化硅(纯度 99%,粉体粒径 5 μm);硼化锆(纯度 99%,粉体粒径 1 μm);无水乙醇(纯度 99.7%)。以上试剂购自上海麦克林生化科技股份有限公司,没有进一步处理直接使用。氨气(NH_3)(纯度 99.9%),购自北京南飞气体科技发展有限公司。

1.2 光敏性聚硅氮烷的合成

在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷凝回流条件下,向干燥的玻璃反应釜中加入 150 mL 四氢呋喃,再依次加入 3.15 g (0.029 mol)三甲基氯硅烷、1.49 g (0.01 mol)甲基三氯硅烷、4.09 g (0.029 mol)甲基乙烯基二氯硅烷、10 g (0.087 mol)甲基二氯硅烷;搅拌下向反应釜中通入氨气,反应至 pH 接近 8,停止通入氨气。抽滤去除反应产生的氯化铵,收集滤液。减压蒸馏除去四氢呋喃,得到淡黄色透明液体 PSZ-ViH(8.5 g,产率 80.5%)。

参照以上反应条件,采用二甲基乙烯基氯硅烷、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷为原料时,得到乙烯基封端的含硅氢聚硅氮烷 PSZ-TViH。采用三甲基氯硅烷、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷为原料时,得到含硅氢聚硅氮烷 LSZ-H。

向干燥的锥形瓶中依次加入 10 g 聚硅氮烷,3 g 异氰酸酯类化学改性剂(丙烯酸 2-异氰基乙酯,ICA),室温避光搅拌 24 h,再加入光敏剂避光搅拌 10 min,即得到光固化聚硅氮烷树脂。

1.3 光敏浆料的制备

向干燥的球磨罐中加入 10 g 聚硅氮烷 PSZ-ViH、适量陶瓷粉体和氧化锆磨球,将球磨罐放入行星式球磨机中进行球磨,球磨完成后,加入 3 g 丙烯酸 2-异氰基乙酯(ICA),避光搅拌反应 24 h;加入适量三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和 0.5 g 光敏引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO-L),继续避光搅拌 10 min,即得到光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料。

1.4 光敏浆料的 DLP 打印参数测定

根据 Lambert-Beer 定律可得预测光固化厚度 C_d 的理论方程式(1)。将不同曝光时间的固化厚度代入公式, 可以计算光敏性浆料的透射深度(D_p)和临界曝光强度(E_c)。

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) = D_p (\ln E - \ln E_c) \quad (1)$$

式中: D_p 为紫外光在光敏性浆料中的透射深度, μm ; E_c 为过敏性浆料在光固化时所需要的临界曝光强度, mJ/cm^2 ; C_d 为设定曝光时间下的固化厚度, μm ; E 为代表紫外光照射到过敏性浆料表面的曝光强度, 其值为光源的光照强度与曝光时间的乘积, mJ/cm^2 。

1.5 光敏浆料的 DLP 打印成型

光敏性浆料在 DLP 型打印机 Photon Mono 4k 上进行光固化成型, 设定底层曝光时间 25 s, 层数为 3, 以确保打印件可牢固黏附在打印平台上; Z 轴抬升高度设为 8 mm, 抬升速率 2 mm/s, 回退速率 3 mm/s。打印完成后, 用乙醇将打印件上附着的未固化树脂冲洗干净, 放入超声清洗机中进一步清洗, 最后将打印件放入静态光固化机中光照 20 min 使其固化完全。

1.6 样品表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)在 iCAN9 傅里叶变换红外光谱仪(天津市能谱科技有限公司)上测试, 将聚硅氮烷液体滴在 KBr 盐片上, 检测范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、灵敏度 4 cm^{-1} , 扫描次数 16。光敏性树脂或光敏性浆料不同曝光时间的固化厚度在涂层测厚仪(HC-622)上测量, 选用铁基 F 探头和铁基准块, 在 5 个随机位置测量并取平均值。光敏性浆料的流变性能在旋转平板流变仪(DESKTOP-BKLJ9S3)上表征, 在室温进行稳态剪切速率扫描($1\sim 100\text{ s}^{-1}$, 间隔 2 s^{-1}), 得黏度—剪切速率曲线; 固定剪切速率(50 s^{-1})下进行动态温度扫描($23\rightarrow 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 得黏度—温度曲线。差示扫描量热法(DSC)分析在 Mettler-Toledo DSC1 Q2000 热分析仪上进行, 氩气 $40\text{ mL}/\text{min}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。热重(TG)分析在 Discovery TGA 55 热分析仪上进行, 氩气 $40\text{ mL}/\text{min}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。光固化打印件的密度采用阿基米德排水法进行测量, 测 5 个平行样品取其平均值。材料断面形貌通过场发射扫描电子显微镜(日立 S4800)进行表征, 样品[离子溅射仪(日立 S4800)

喷镀 Pd 层]用导电胶固定在样品台上, 加速电压 5 kV, 真空度 $\leq 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同分子结构的光敏性聚硅氮烷的光固化性能

3 种不同分子结构的液体聚硅氮烷作为光固化 3D 打印树脂分别含乙烯基和硅氢的聚硅氮烷(PSZ-ViH)、含端乙烯基和硅氢的聚硅氮烷(PSZ-TViH)、含硅氢的聚硅氮烷(PSZ-H), 合成过程在无氧条件下进行, 避免原料和产物的氧化或水解。研究硅氢($\text{Si}-\text{H}$)、乙烯基($\text{C}=\text{C}$)和两者协同作用对光固化性能的影响。

图 1 为不同分子结构聚硅氮烷的 FTIR。由图 1a 可以看出, $\text{N}-\text{H}$ ($\sigma=3385\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{Si}-\text{H}$ ($\sigma=2125\text{ cm}^{-1}$)、乙烯基中的 $\text{C}=\text{C}$ ($\sigma=1595\text{ cm}^{-1}$) 和乙烯基中 $\text{C}-\text{H}$ ($\sigma=3050\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰。在 PSZ-TViH 的傅里叶红外谱中, 发现 $\text{N}-\text{H}$ ($\sigma=3385\text{ cm}^{-1}$)、乙烯基中的 $\text{C}=\text{C}$ ($\sigma=1595\text{ cm}^{-1}$)、乙烯基中 $\text{C}-\text{H}$ ($\sigma=3050\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰; 在 PSZ-H 的红外光谱中, 发现 $\text{N}-\text{H}$ ($\sigma=3385\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{Si}-\text{H}$ ($\sigma=2125\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰。FTIR 结果表明, 所合成的聚硅氮烷结构符合设计。由图 1b 可以看出, 改性后的 PSZ-ViH-ICA 存在 $\text{C}=\text{O}$ ($\sigma=1720\text{ cm}^{-1}$) 振动峰, 这表明聚硅氮烷结构中已引入丙烯酸基团; 改性后在 2280 cm^{-1} 处出现的 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 振动峰, 表明体系中残留少量的异氰酸酯(ICA)。

图 2a 和图 2b 为改性剂 ICMA、ICA 和 TMPTA 的化学结构式。图 2c 和图 2d 分别为化学改性前后聚硅氮烷的分子结构, 化学改性引入的丙烯酸基团使聚硅氮烷具有光固化性能^[15-16]。图 2e 为聚硅氮烷 LSZ-ViH 和丙烯酸异氰基乙酯 ICA 的反应机理, 借助 $\text{N}-\text{H}$ 对异氰酸酯基的氢转移加成反应, 将光敏性丙烯酸酯基引入到聚硅氮烷分子上。

图 3 为不同光敏性聚硅氮烷的光固化厚度(光照强度 $4\text{ mW}/\text{cm}^2$, 光照时间 10 s, 改性剂 ICA/ICMA 加入量为聚硅氮烷质量的 30%(质量分数)、TMPTA 加入量为 10%, 光敏剂 TPO-L 加入量为 2%)。由图 3 可以看出, 使用 ICA 改性时, PSZ-ViH 的固化厚度最大, 约为 $532\text{ }\mu\text{m}$; 其次为 PSZ-TViH, 固化厚度约 $452\text{ }\mu\text{m}$; PSZ-H 固化厚度最小, 约 $384\text{ }\mu\text{m}$ 。使用 ICMA 改性时, 固化厚度的变化趋势与 ICA 改性相同: PSZ-ViH 的固化厚度最大, 约为 $503\text{ }\mu\text{m}$; 其次为 PSZ-TViH, 固化厚度约 $430\text{ }\mu\text{m}$; PSZ-H 固化厚度最低, 约 $360\text{ }\mu\text{m}$ 。以上结果表明, 聚硅氮烷分

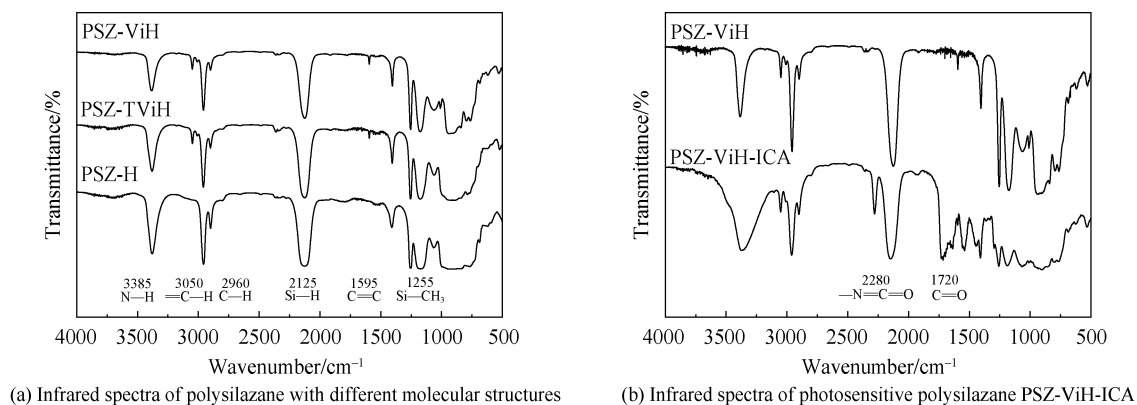


图 1 不同分子结构聚硅氮烷及光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH-ICA 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of polysilazane with different molecular structures and photosensitive polysilazane PSZ-ViH-ICA

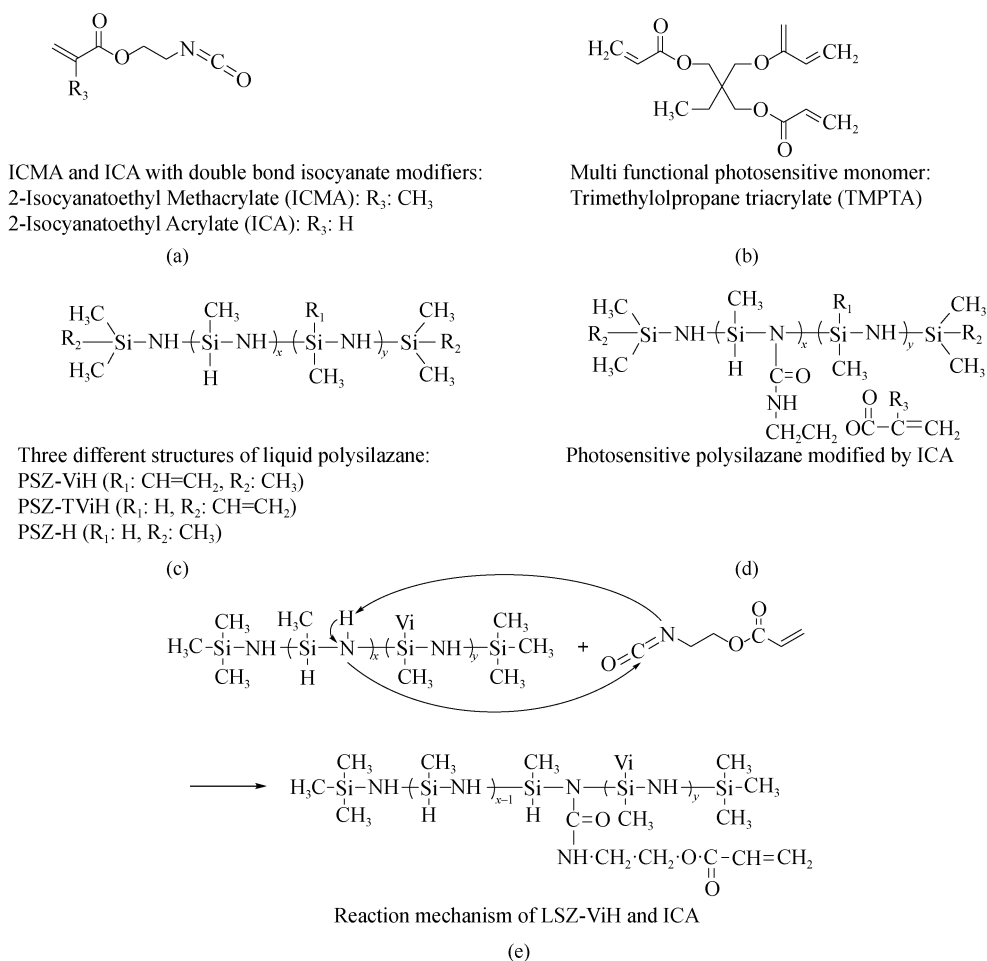


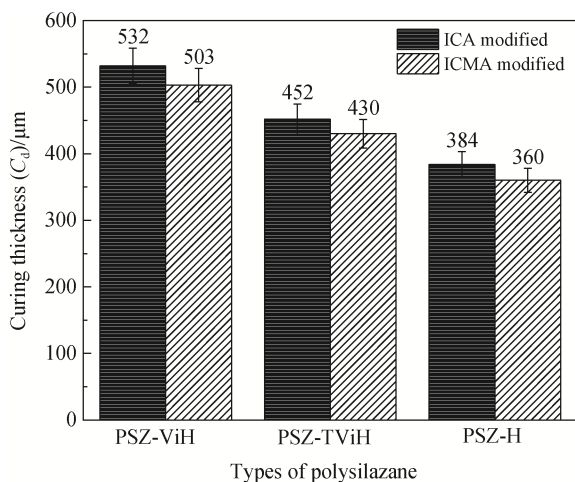
图 2 光敏性聚硅氮烷的合成原料、产物结构及合成反应机理

Fig. 2 Synthetic components, resulting structures, and synthetic mechanism of photosensitive polysilazanes

子中乙烯基的分布位置显著影响光敏性树脂的固化深度, 含乙烯基侧基的 PSZ-ViH 因其活性位点分布均匀, 导致其光固化活性较 PSZ-TViH 和 PSZ-H 要高。因此, 本工作在制备光敏性陶瓷浆料时, 将以 PSZ-ViH 为陶瓷浆料黏结剂、以 ICA 为

化学改性剂。

此外, ICA 改性的光敏性聚硅氮烷与 ICMA 改性的光敏性聚硅氮烷, 前者对应的光固化厚度高于后者, 这表明丙烯酸酯光敏性基团的光固化活性要明显高于甲基丙烯酸酯光敏性基团。



Light intensity is 4 mW/cm^2 ; light time is 10 s; modifier ICA/ICMA is 30%; modifier TMPTA is 10%; modifier Photosensitizer TPO-L is 2%.

图3 不同分子结构聚硅氮烷加入不同改性剂后得到的光敏性聚硅氮烷的光固化厚度

Fig. 3 Curing thickness of photosensitive polysilazane with different molecular structures and modified agents

2.2 光敏引发剂 TPO-L 用量对聚硅氮烷 DLP 可打印性能的影响

DLP 打印机光源波长为 405 nm、辐射光强为 4 mW/cm^2 。虽然光敏剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(俗称 819)和 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基

膦酸乙酯(简称 TPO-L)都可以有效引发光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH-ICA 的光固化;但液体 TPO-L 与光敏性聚硅氮烷是互溶的,而固体 819 引发剂较难溶解(需借助于溶剂)。因此,本工作采用 TPO-L 作为光敏性聚硅氮烷及其浆料的光敏引发剂。

在对光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH(30% ICA 改性剂,另加入 10% TMPTA 提高固化物交联密度)中加入不同含量光敏剂 TPO-L,依据 Lambert-Beer 定律拟合得到的光固化参数变化规律如图 4 所示。从图 4a 加入不同含量光敏剂 TPO-L 时光敏性聚硅氮烷的 $C_d \ln E$ 拟合曲线可以看出,随着曝光强度增加,固化厚度均呈上升趋势^[17]。对比不同光敏剂用量发现:添加 4% TPO-L 的光固化厚度 C_d 最大且增长最快;添加 6% TPO-L 的 C_d 次之,但 C_d 随曝光强度增长较缓;添加 2% TPO-L 的 C_d 最小,这是因为添加 4% TPO-L 时,光敏剂对光能的吸收与转化效率最高,有效引发聚合反应,光固化厚度最大。添加 6% TPO-L 的 C_d 介于 4% 和 2% 之间,这是因为过量的光敏剂导致表层自由基浓度过高、反应过快并迅速固化形成硬壳;同时引发光的屏蔽效应,阻碍光穿透至深层,固化厚度反而下降。添加 2% TPO-L 时引发光聚合反应的活性位点少,光固化厚度最小。

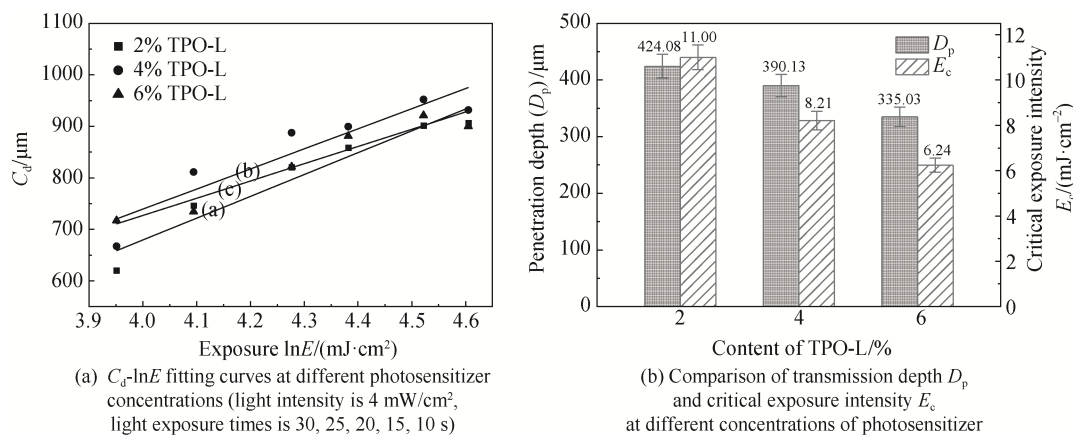


图4 不同含量 TPO-L 时光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH-ICA(30% ICA 改性剂和 10% TMPTA)的光固化参数

Fig. 4 Photopolymerization parameters of photosensitive polysilazane PSZ-ViH-ICA (30% ICA modifier and 10% TMPTA) at different concentrations of TPO-L

图 4b 为加入不同含量 TPO-L 的光敏性聚硅氮烷的透射深度 D_p 与临界曝光强度 E_c 的对比:随光敏剂 TPO-L 含量增加,透射深度 D_p 持续减小,临界曝光强度 E_c 也逐渐减小,这是由于随着 TPO-L 含量增加,光敏性聚硅氮烷对光的吸收增强,屏蔽效应导致光穿透能力下降; E_c 降低则说明高含量光敏剂可更高效地引发光固化反应。

2.3 氮化硅粉体含量和粒径对聚硅氮烷浆料光固化性能的影响

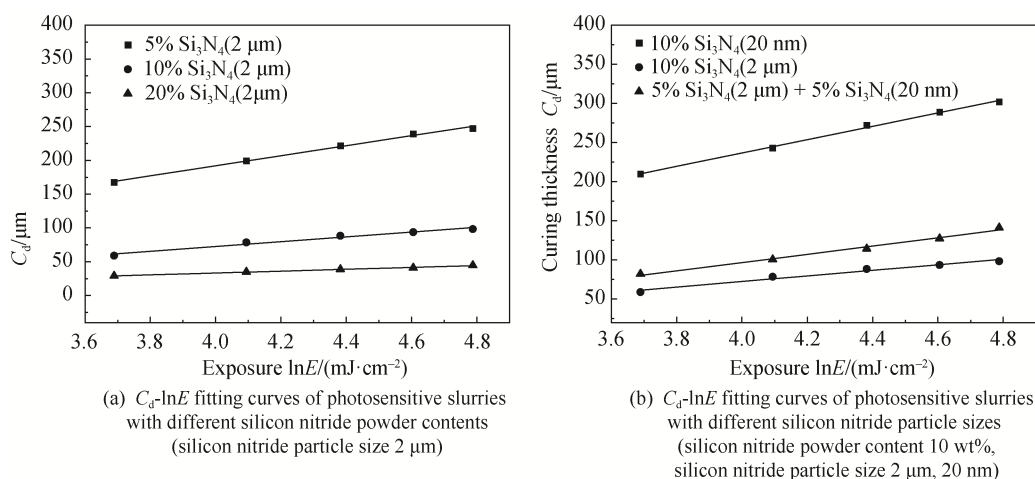
为减小光固化聚硅氮烷打印件在热解过程中的收缩,提高聚硅氮烷热解陶瓷的力学性能,可以向光敏性聚硅氮烷树脂中加入适量陶瓷粉体^[18-19]。考虑到 Si_3N_4 粉体与聚硅氮烷化学组分一致,光固化厚度适中,有利于提升最终氮化硅陶瓷材料的性能,

所以选择 Si_3N_4 粉体作为光敏性聚硅氮烷浆料的填料。

氮化硅粉体含量和粒径对光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH(30% ICA 改性剂和 10% TMPTA、5% TPO-L)光固化参数的影响,如图 5 所示。由图 5a 可见,不同氮化硅粉体含量光敏性浆料的光固化厚度均随曝光强度增加而上升,这是因为高曝光强度导致更多自由基产生,从而增加了固化厚度。此外,添加 5% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体的浆料固化厚度最大;添加 10% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体的浆料次之;添加 20% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体的浆料固化厚度最小。这是因为随着氮化硅粉体含量增多,光被浆料散射与吸收越多,穿透深度减小,导致固化厚度降低^[20]。图 6 为氮化硅粉体不同含量与不同粒径时光敏性聚硅氮烷浆料的 D_p 与 E_c 。由图 6 可以看出,随着光敏性聚硅氮烷浆料中 $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体含量由 5% 增至 20%,透射深度 D_p 由 $63.09\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $13.73\text{ }\mu\text{m}$,临界曝光强度 E_c 由 $3.94\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 升至 $8.89\text{ mJ}/\text{cm}^2$;氮化硅粉体含量增加会强化浆料对光传播的阻碍作用,需通过提高曝

光强度补偿光能损耗,以实现预期的光固化。综合考虑光敏浆料的黏度和光固化厚度,在制备光敏陶瓷浆料时氮化硅粉体加入量确定为 10%。

加入不同粒径氮化硅粉体时光敏性聚硅氮烷的 $C_d\text{-ln}E$ 拟合曲线如图 5b 所示,添加 10% 20 nm 氮化硅粉体的光敏性聚硅氮烷浆料固化厚度相对最大,添加 10% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体的聚硅氮烷浆料固化厚度相对最小,添加复合粒径氮化硅粉体(5% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体和 5% 20 nm 氮化硅粉体,配比选择:微米级粉体以简单立方堆积时其空隙率 48%,加入纳米级粉体可以填充到微米孔隙中,因此,选择混合比例接近 1:1)的聚硅氮烷浆料固化厚度居中。纳米级粉体粒径小,对光的散射和吸收相对较弱,光穿透能力强、光固化厚度最大;而微米级粉体对光的散射和吸收较强,导致固化厚度减小。微米级和纳米级粉体复合添加的聚硅氮烷浆料,纳米颗粒填充于微米颗粒间隙,光固化厚度介于含纯纳米级与纯微米级氮化硅粉体的浆料之间^[21-22]。



ICA modifier is 30%;TMPTA is 10%, TPO-L is 5%; Light intensity is $4\text{ mW}/\text{cm}^2$; Light exposure time is 30, 25, 20, 15, 10 s.

图 5 氮化硅粉体含量和粒径对光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH 浆料光固化参数的影响

Fig. 5 Effect of silicon nitride powder content and particle size on photopolymerization parameters of photosensitive polysilazane PSZ-ViH slurries

由图 6 还可以看出,添加 10% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体的聚硅氮烷浆料,光的透射深度为 $35.58\text{ }\mu\text{m}$,引发固化所需的临界曝光强度为 $7.12\text{ mJ}/\text{cm}^2$;添加 10% 20 nm 氮化硅纳米粉体的聚硅氮烷浆料透射深度最大,为 $85.27\text{ }\mu\text{m}$,临界曝光强度最小,为 $3.40\text{ mJ}/\text{cm}^2$;添加混合粉体(5% $2\text{ }\mu\text{m}$ 氮化硅粉体和 5% 20 nm 氮化硅纳米粉体)的聚硅氮烷浆料透射深度为 $52.80\text{ }\mu\text{m}$,临界曝光强度为 $6.90\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。发现添加纳米级粉体的浆料光透射性好,固化所需能量低,在相同曝光强度下固化厚度最大;微米级粉体因光散射与吸收

更显著,固化厚度最小;微米级和纳米级粉体混合时则介于两者之间,纳米级粉体有效改善了含微米级粉体浆料的光固化厚度。

2.4 光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料的流变性能

2.4.1 氮化硅陶瓷粉体含量对浆料流变性能的影响

图 7a 为添加不同含量氮化硅粉体的光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH 浆料的黏度随剪切速率变化的关系曲线,由图 7a 可以看出,随着剪切速率的增加,浆料的室温黏度基本不变,说明含氮化硅粉体的聚硅氮烷浆料接近牛顿流体^[23]。随着微米级氮化硅粉

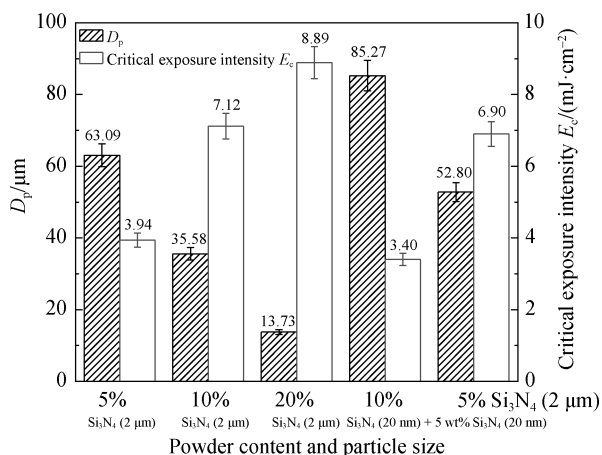
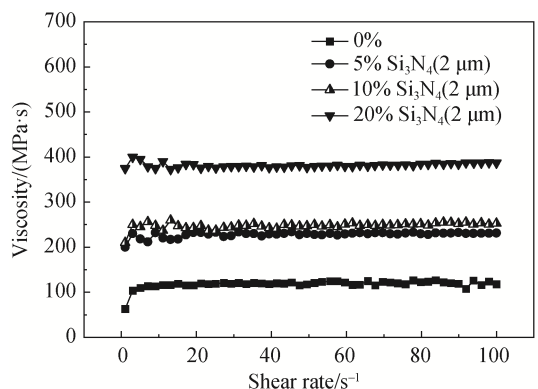
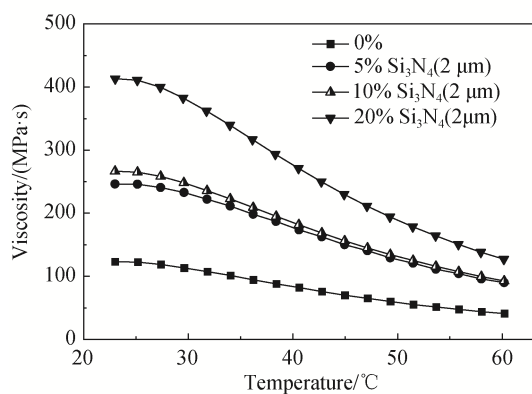


图6 氮化硅粉体不同含量与不同粒径时光敏性聚硅氮烷浆料的 D_p 与 E_c

Fig. 6 D_p and E_c of photosensitive polysilazane slurry with different contents and particle sizes of silicon nitride powder



(a) Viscosity variation of slurry with different silicon nitride powder contents varies with shear rate



(b) Viscosity variation of slurries with different silicon nitride powder contents with temperature

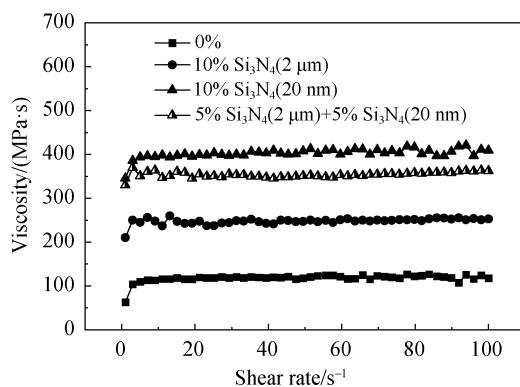
图7 光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH(30% ICA、10% TMPTA、5% TPO-L)浆料的流变性能

Fig. 7 Rheological properties of photosensitive polysilazane PSZ-ViH (30% ICA, 10% TMPTA, 5% TPO-L) slurry

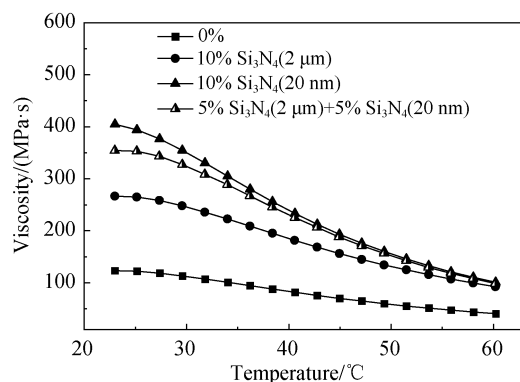
体含量增加, 浆料黏度显著升高: 未添加粉体的聚硅氮烷树脂黏度最低, 约为 120 MPa·s; 添加 5% 2 μm 粉体的浆料黏度约为 230 MPa·s; 添加 10% 2 μm 粉

体的浆料黏度升高至 250 MPa·s; 添加 20% 2 μm 粉体的浆料黏度进一步增加到 390 MPa·s。这是由于微米级粉体的加入增加了颗粒间相互摩擦阻力^[24]。由图 7b 可见, 随温度升高, 浆料黏度逐渐降低, 且粉体含量越高, 浆料黏度对温度更为敏感。这是因为氮化硅颗粒与聚硅氮烷树脂热膨胀系数存在较大差异, 温度改变时对界面应力和聚硅氮烷分子运动受限影响程度更显著。以上结果说明基于聚硅氮烷的光敏性陶瓷浆料可以在较宽的温度范围内 DLP 成型。

2.4.2 氮化硅陶瓷粉体粒径对浆料的流变性能的影响 室温下添加不同粒径氮化硅粉体的光敏性聚硅氮烷浆料的黏度随剪切速率变化的关系曲线如图 8a 所示。随剪切速率增加, 浆料黏度基本不变, 说明浆料接近牛顿流体。随着纳米粉体粒径的减小, 浆料的黏度显著增加: 未添加粉体的树脂黏度最低, 约为 120 MPa·s; 添加 10% 微米粉体的浆料黏度为 250 MPa·s; 添加 10% 20 nm 氮化硅粉体的浆料黏度为 400 MPa·s; 而添加氮化硅混合粉体(5% 2 μm 氮化



(a) Relationship curves of viscosity with shear rate for different particle size slurries



(b) Relationship curves between viscosity and temperature of different particle size slurries

图8 光敏性聚硅氮烷浆料 PSZ-ViH(30% ICA、10% TMPTA、5% TPO-L)的流变性能

Fig. 8 Rheological properties of photosensitive polysilazane slurry PSZ-ViH (30% ICA, 10% TMPTA, 5% TPO-L)

硅粉体和 5% 20 nm 氮化硅粉体)的浆料黏度显著增大,从 250 MPa·s 增大到 350 MPa·s。这是因为相较于微米粉体,纳米粉体具有更大的比表面积和更强的表面吸附活性,与聚硅氮烷分子间有更大的分子间作用力,同时更强的摩擦阻力阻碍聚硅氮烷分子的流动^[25]。

添加不同粒径氮化硅粉体的光敏性聚硅氮烷 PSZ-ViH 浆料的黏度随温度变化的关系曲线如图 8b 所示。浆料的黏度随着温度的升高而降低,浆料中粉体粒径越小,对温度的敏感度越高,随着温度的升高浆料黏度降低幅度更快,这是由于纳米颗粒与聚硅氮烷分子间有更强的分子间相互作用,温度改变时这些相互作用的减弱更快,导致浆料黏度对温度响应更敏感。

2.5 光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料的 DLP 打印成型

2.5.1 模型的打印参数设计 图 9 为利用 3ds Max 软件设计的长方体结构和蜂窝模型结构,其中,长方体结构的尺寸为 25 mm×6 mm×3 mm,蜂窝结构的单元边长为 3 mm、孔径为 5.2 mm、壁厚为 500 μm 、高度为 10 mm。将设计好的模型图形导出为 STL 格式文件,用 Anycubic Photon Workshop 软件进行切片。

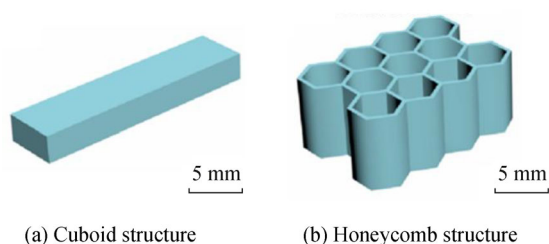


图 9 利用 3ds Max 软件设计的待打印模型结构
Fig. 9 Structure of the model to be printed designed using 3ds Max software

在光固化 3D 打印工艺中,打印参数(如层厚、曝光时间、光照强度、抬升速度及层间等待时间)对最终打印件的成型精度和层间结合强度具有决定性影响^[26-27]。本工作采用的光固化 3D 打印机光源波长为 405 nm,光照强度为 4 mW/cm²,光源精度为 35 μm ,层厚范围为 10~150 μm 。

为确保光有效穿透当前打印层并与已固化层形成有效连接,打印层厚(h)必须小于透射深度(D_p)。当 h 显著大于 D_p 时,光源能量无法充分到达打印层底部,导致层间交联不足、层间结合强度过小,会使支撑结构失效而无法有效打印。反之,若 h 远小于 D_p ,虽有助于改善阶梯效应(相邻打印层因为层厚导致的表面不连续性),但过短的层间固化时间可

能导致浆料流平不足。基于经验,层厚通常设定为透射深度值的 2/3。本工作所用光敏性聚硅氮烷浆料的层厚参数设定见表 1。

表 1 不同粉体含量与粒径树脂的打印参数

Table 1 Printing parameters of resin with different powder contents and particle sizes

Powder content and particle size	Single layer curing thickness/ μm	Single layer exposure time/s
Without Si_3N_4	50	6
5% Si_3N_4 (2 μm)	40	3
10% Si_3N_4 (2 μm)	25	5
10% Si_3N_4 (20 nm)	50	3
5% Si_3N_4 (2 μm) + 5% Si_3N_4 (20 nm)	35	5

临界曝光强度(E_c)是触发光敏树脂发生有效光聚合反应的能量阈值。曝光时间由 E_c 与光源光照强度(I)的比值($t = E_c / I$)确定。过长的曝光时间会导致光能量输入过量,引发浆料过度固化;而曝光时间不足则无法使浆料达到足够固化程度,导致固化层力学强度薄弱,易发生层间剥离或结构坍塌。本工作采用临界曝光强度 3 倍的能量(即曝光时间 $t = 3E_c / I$),具体数值列于表 1。

其余打印参数保持如下设定:底层曝光时间设定为 25 s,层数为 3 层,以确保打印件与打印平台牢固黏附,防止其在打印过程中脱落;Z 轴抬升高度为 8 mm,抬升速率为 2 mm/s,回退速率为 3 mm/s。

2.5.2 光固化打印件及其密度 图 10 为光敏性聚硅氮烷浆料 DLP 打印成品图。由图 10 可见,长方体结构表面平整;蜂窝结构轮廓清晰、壁厚均匀。

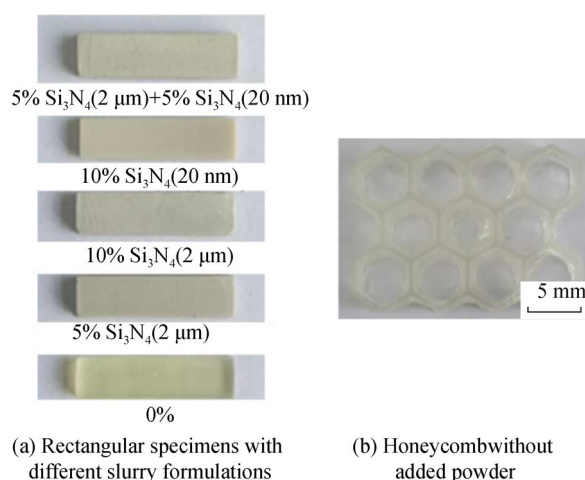


图 10 DLP 光固化打印样品
Fig. 10 DLP photopolymerization printing samples

添加不同含量和不同粒径氮化硅粉体时光敏性聚硅氮烷浆料经光固化打印后的样品密度, 如表 2 所示。由表 2 可知, 氮化硅陶瓷粉体含量增加可提升光固化样品的密度, 其中, 微纳米级混合粉体表现出更好的致密化效果: 纯聚硅氮烷(粉体含量为 0)光固化样品密度为 $1.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 微米级粉体含量 5% 和 10% 时, 密度分别是 $1.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。含 10% 纳米级粉体的光固化打印样品密度为 $1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。混合粉体(5% 微米级氮化硅+5% 纳米级氮化硅)光固化样品密度达到 $1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。尽管在陶瓷粉体加入量较少的情况下, 微纳米级粉体混合浆料对于光固化打印件密度的提高幅度不大, 但是可以期待当粉体含量较大时对于光固化件的密度提高有更大帮助。

表 2 光固化打印样品的密度

Table 2 Density of UV cured printed samples

Powder content and particle size	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Without Si_3N_4	1.15
5% Si_3N_4 (2 μm)	1.17
10% Si_3N_4 (2 μm)	1.18
10% Si_3N_4 (20 nm)	1.18
5% Si_3N_4 (2 μm) + 5% Si_3N_4 (20 nm)	1.19

2.5.3 光固化样品的形貌分析 图 11 为添加不同含量和不同粒径氮化硅粉体的光敏性浆料经 DLP 光固化样品的断面形貌, 可见层间界面结合良好, 无明显缺陷, 且实际打印层厚与预设的单层固化厚度基本一致。

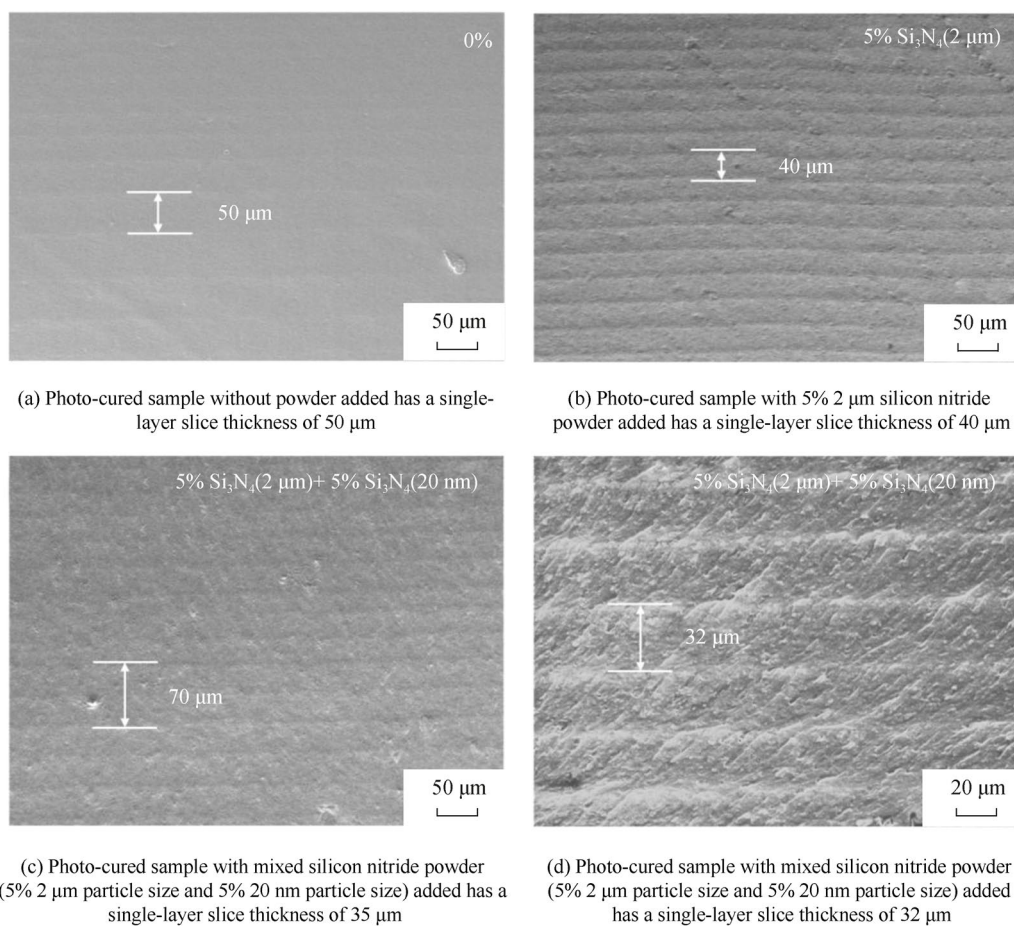


图 11 添加不同含量和不同粒径氮化硅粉体时光固化打印样品的 SEM 断面形貌

Fig. 11 Cross-sectional SEM morphology of photo-cured samples with different contents and particle sizes of silicon nitride powder

图 11a 为未添加氮化硅粉体的纯聚硅氮烷光固化样品的断面, 断面较平整, 单层之间的台阶不明显, 层间连续结合; 说明 DLP 打印参数的设定非常合理。而图 11b~图 11d 中添加氮化硅陶瓷粉体的光固化样品断面更粗糙些, 这将赋予打印件更好的韧

性; 陶瓷粉体在光敏性树脂基体中分散均匀, 无明显团聚等缺陷; 单层厚度和 DLP 打印厚度设定基本一致, 说明打印参数设置是合理的, 也是保证打印件质量的保障条件。

2.5.4 光固化打印件的热解陶瓷化 将 DLP 光

固化打印件放入管式电阻炉中,在氮气流保护下,升温到 800 °C 热解。所得陶瓷样品从宏观形状看,整体保持完整,表面无明显缺陷和裂纹。由表 3 可知:当氮化硅粉体含量为 0 时,陶瓷转化率为 71.5%;添加 5%微米级氮化硅粉体时,转化率提升至 73.1%;微米级氮化硅粉体含量增至 10%,转化率升至 75.2%;添加 10%纳米级粉体时,转化率可达 76.4%;当混合使用 5%微米级氮化硅与 5%纳米级氮化硅粉体时,陶瓷转化率可达 76.7%。由此可见,在光敏浆料中添加氮化硅粉体会提升聚硅氮烷光固化样品的陶瓷转化率,且纳米级粉体相比微米级粉体效果更好。

表 3 光固化打印件在氮气气氛下的 800 °C 热解陶瓷化产率
Table 3 Ceramic conversion rate of DLP parts during pyrolysis in nitrogen at 800 °C

Powder content and particle size	Ceramic conversion rate at 800 °C/%
Without Si ₃ N ₄	71.5
5% Si ₃ N ₄ (2 μm)	73.1
10% Si ₃ N ₄ (2 μm)	75.2
10% Si ₃ N ₄ (20 nm)	76.4
5% Si ₃ N ₄ (2 μm)+5% Si ₃ N ₄ (20 nm)	76.7

为了进一步观察热解陶瓷的微观组织形貌,采用扫描电子显微镜对其断面进行观察,结果如图 12 所示。由图 12a 可见,热解后层与层之间的界限没有热解前明显,但仍然保持了逐层打印形成的条带结构,且单层厚度明显减小,这来源于热解陶瓷化过程的尺寸收缩(DLP 打印时单层厚度 40 μm,热解后单层厚度缩小到约 20 μm)。由图 12b 可以看出,各层之间的界面已经融合,陶瓷粉体均匀分布,几乎没有分层和孔洞等缺陷。

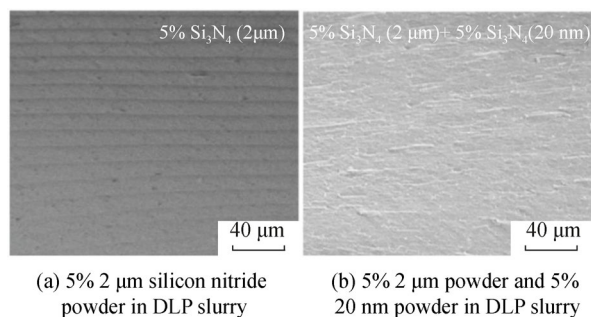


图 12 DLP 光固化打印件热解陶瓷的 SEM 断面形貌
Fig. 12 Cross-sectional SEM morphology of DLP printed samples derived ceramics

综上所述,本工作研究的光敏性无溶剂聚硅氮

烷陶瓷浆料在 DLP 成型氮化硅陶瓷材料中具有如下技术优势:无溶剂体系提高了 DLP 打印的精度(光固化件单层厚度与设定厚度一致);微纳米级氮化硅粉体协同,兼顾理想的流变性(RT~60 °C 范围内均满足 DLP 对于浆料的流变性要求)、较高的光敏性(陶瓷粉体无须氧化处理光固化厚度即可达 52.80 μm、临界曝光强度仅 6.90 mJ·cm⁻²)、较高的陶瓷转化率(微纳米复合氮化硅粉体浆料的陶瓷转化率可达 76.7%)。

3 结论

1) 聚硅氮烷分子中乙烯基的分布显著影响光敏性树脂的交联密度与固化深度。含乙烯基侧基的聚硅氮烷 PSZ-ViH 较乙烯基封端的聚硅氮烷 PSZ-TviH、异氰酸酯丙烯酸乙酯 ICA 改性后的光敏性聚硅氮烷具有更大的光固化厚度。

2) 液态 2,4,6-三甲苯甲酰基磷酸乙酯 TPO-L 兼顾固化活性与存放稳定性,是聚硅氮烷光固化浆料合适的光敏引发剂,通过优化用量实现了透射深度与临界曝光强度的平衡。

3) 氮化硅粉体因折射率低与颜色浅保证了光穿透性,适用于光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料。通过纳米级/微米级陶瓷粉体混合策略(5%微米级氮化硅+5%纳米级氮化硅),在降低光散射损耗(透射深度 52.80 μm)的同时,光固化样品密度提升至 1.19 g/cm³,验证了在光敏性聚硅氮烷浆料中微纳米粉体协同的可行性。

4) DLP 打印件的各单层之间界面结合良好,单层尺寸符合设定的打印参数。验证性热解实验表明氮化硅陶瓷粉体提高了陶瓷化率,且纳米级粉体效果更好;热解陶瓷的各层间界面结合良好,无明显的缺陷。

5) 光敏性聚硅氮烷陶瓷浆料的 DLP 光固化 3D 打印为精细多孔结构复杂氮化硅陶瓷材料提供了可行的成型技术,有望应用到高温结构陶瓷、多孔透波陶瓷、高温隔热材料、蜂窝吸能陶瓷等技术领域。

参考文献:

- [1] PRAVEENA B A, LOKESH N, BURADI A, et al. A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential[J]. Mater Today Proc, 2022, 52: 1309–1313.
- [2] DONG Y, DONG T G, YANG Z T, et al. The influences of light scattering on digital light processing high-resolution ceramic additive manufacturing[J]. Ceram Int, 2024, 50(6): 9556–9562.
- [3] ZHOU L F, MILLER J, VEZZA J, et al. Additive manufacturing: A comprehensive review[J]. Sensors, 2024, 24(9): 2668.

- [4] LIU Y Q, XIONG Z, ZHANG Y L, et al. Breakthroughs in projection-enabled additive manufacturing: From novel strategies to cutting-edge applications[J]. *Innovation*, 2023, 4(3): 100395.
- [5] MERCADO RIVERA F J, ROJAS ARCINIEGAS A J. Additive manufacturing methods: Techniques, materials, and closed-loop control applications[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2020, 109(1): 17–31.
- [6] WANG Y L, WU T B, HUANG G J. State-of-the-art research progress and challenge of the printing techniques, potential applications for advanced ceramic materials 3D printing[J]. *Mater Today Commun*, 2024, 40: 110001.
- [7] CHEN Z, SUN X H, SHANG Y P, et al. Dense ceramics with complex shape fabricated by 3D printing: A review[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(2): 195–218.
- [8] LIU K, WANG W, LIU Q, et al. Photostriction properties of PLZT (4/52/48) ceramics sintered by SPS[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(2): 2097–2102.
- [9] ZHANG F, LI Z A, XU M J, et al. A review of 3D printed porous ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(8): 3351–3373.
- [10] ZHANG J M, HU Q P, WANG S, et al. Digital light processing based three-dimensional printing for medical applications[J]. *Int J Bioprint*, 2019, 6(1): 242.
- [11] IFTEKAR S F, AABID A, AMIR A, et al. Advancements and limitations in 3D printing materials and technologies: A critical review[J]. *Polymers*, 2023, 15(11): 2519.
- [12] YANG K P, XU S Q, LI B L. The influence mechanism of nano-alumina content in semi-solid ceramic precursor fluid on the forming performance via a light-cured 3D printing method[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(68): 41453–41461.
- [13] 杨勇, 郭啸天, 唐杰, 等. 非氧化物陶瓷光固化增材制造研究进展及展望[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(3): 267–277.
YANG Yong, GUO Xiaotian, TANG Jie, et al. *J Inorg Mater*, 2022, 37(3): 267–277.
- [14] 田冲. 多孔 Si_3N_4 陶瓷的 DLP 成形及其烧结工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2024.
TIAN Chong. Study on DLP forming and sintering process of porous Si_3N_4 ceramics [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2024.
- [15] 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.
- [16] YANG Z J, SHAN J Y, HUANG Y C, et al. Preparation and mechanism of free-radical/cationic hybrid photosensitive resin with high tensile strength for three-dimensional printing applications[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138(8): 49881.
- [17] BILLERBECK K, HÄGELE C, TRÄGER J. Relation of the working curve and exposure intensity in VPP 3D-printing[J]. *Prog Addit Manuf*, 2024, 9(4): 1015–1023.
- [18] XU X H, ZHOU S X, WU J F, et al. Study of alumina ceramic parts fabricated via DLP stereolithography using powders with different sizes and morphologies[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2023, 20(2): 1167–1193.
- [19] ZHOU F L, WU J M, TIAN C, et al. Effect of thermosetting resin coating modification on the properties of Si_3N_4 ceramics prepared by vat photopolymerization[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(13): 7465–7473.
- [20] FELLER K D, MAHAN J R, FU Y Q, et al. Simulating ceramic-filled vat photopolymerization resins using Monte Carlo ray tracing[J]. *Appl Opt*, 2025, 64(15): 4207–4217.
- [21] QIAN C C, HU K H, LI J H, et al. The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(14): 7141–7154.
- [22] CHEN X T, SUN J X, GUO B B, et al. Effect of the particle size on the performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics produced by additive manufacturing[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(1): 1285–1292.
- [23] BROOKS S L, CONSTANT E J, KING O M, et al. Stereochemistry and stoichiometry in aliphatic polyester photopolymers for 3D printing tailored biomaterial scaffolds[J]. *Polym Chem*, 2022, 13(14): 2048–2056.
- [24] XU H, CAI P, GUO J X, et al. Research on additive manufacturing technology of high solid loading silica glass slurry[J]. *Mater Lett*, 2024, 373: 137057.
- [25] TERNER M. Innovative 3D-manufacturing of complex ceramic parts by means of commercial digital light processing apparatus[J]. *J Weld Join*, 2019, 37(4): 369–377.
- [26] LU Z, GAO W Z, LIU F K, et al. Vat photopolymerization based digital light processing 3D printing hydrogels in biomedical fields: Key parameters and perspective[J]. *Addit Manuf*, 2024, 94: 104443.
- [27] WANG H R, LAI Q B, ZHANG D C, et al. A systematic study on digital light processing 3D printing of 0–3 ceramic composites for piezoelectric metastructures[J]. *Research*, 2025, 8: 0595.

作者贡献声明:

王子涵: 论文构思、设计研究方法、实验方案、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、绘制图表
李森: 软件使用、设计研究方法、验证、调查研究、数据管理
刘一阳: 调查研究、数据管理
刘霆邦: 软件使用、验证、绘制图表
何梅: 实验方案、监督指导、提供资源、项目管理
张承双: 监督指导、提供资源、项目管理
王明存: 实验方案、监督指导、审阅修订、提供资源、获取资助、项目管理

3D Printing Properties of Photo-Sensitive Polysilazane Solvent-Free Ceramic Slurry in Digital Light Processing

WANG Zihan¹, LI Sen¹, LIU Yiyang¹, LIU Tingbang¹, HE Mei², ZHANG Chengshuang², WANG Mingcun¹

(1. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 102206, China;

2. Xi'an Research Institute of Aerospace Composites, Xi'an 710025, China)

Extended Abstract

Introduction Additive Manufacturing (AM), also known as 3D printing, is widely used due to its advantages such as high design freedom, no need for molds, mass customization, and the ability to construct complex shaped components. The existing 3D printing methods are developed, among which DLP technology has the advantages of fast printing speed, high dimensional accuracy, no need

for molds, close to net shape, and high mechanical performance. Ceramic materials are widely used as high-temperature structural functional materials due to their high temperature resistance, oxidation resistance, corrosion resistance, and mechanical properties. However, compared with metal and polymer materials, ceramic materials are still immature in 3D print processing, facing some problems such as limited availability of suitable raw materials, difficulty in optimizing ratios, high costs, poor process stability, and limited mechanical properties. To overcome the problems above, combining photopolymerization 3D printing with ceramic sintering technology becomes an effective method. In this study, ceramic powder and photosensitive preceramic were ground to obtain a uniform slurry with a good flowability, and then high-precision green bodies were formed through DLP.

Methods Polysilazane PSZ-ViH containing both vinyl and Si-H was prepared *via* ammonification of trimethylchlorosilane, methyltrichlorosilane, methylvinylchlorosilane, and methylhydrogendichlorosilane. Referring to the reaction conditions above, a Vi-terminated/Si-H containing polysilazane PSZ-TViH was obtained with dimethylvinylchlorosilane, methyltrichlorosilane, and methylchlorosilane as raw materials. Si-H containing polysilazane LSZ-H was obtained with trimethylchlorosilane, methyltrichlorosilane, and methylchlorosilane as raw materials. When 2-isocyanatoethyl acrylate (ICA) was used as a modifier, the reaction occurred under stirring in dark conditions at room temperature for 24 h. 2,4,6-trimethylbenzoyl phenyl phosphonic acid ethyl ester (TPO-L) was added as a photosensitizer and stirred in dark conditions for 10 min. PSZ-ViH and Si_3N_4 powders with different mass fractions were ground, ICA and TMPTA were added, and then followed by TPO-L. Finally, a photosensitive polysilazane-based ceramic slurry was obtained after stirring in the dark for 10 min.

The photosensitive slurry was photo-cured and formed on the DLP printer Photon Mono 4k. The infrared spectra were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The curing thickness of photosensitive resin or slurry at different exposure durations was measured on a coating thickness gauge (HC622) by an iron-based F probe and an iron reference block. The rheological properties of photosensitive slurries were characterized by a rotary rheometer (DESKTOP BKLJ9S3), with steady-state shear rate scanning at room temperature and dynamic temperature, respectively. The thermo-behavior was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) on a model Mettler Toledo DSC1 Q2000 thermal analyzer, and thermogravimetric analysis (TGA) on a model Discovery TGA 55 thermal analyzer with an argon gas flow rate of 40 mL/min and a heating rate of 10 °C/min, respectively. The density of photo-cured printed parts was measured by the Archimede displacement method. The cross-sectional morphology of the material was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM, Hitachi S4800), and the sample (ion sputter coated Pd layer) was fixed on the sample stage with conductive adhesive at an acceleration voltage of 5 kV and a vacuum degree of $\leq 10^{-4}$ Pa.

Results and discussion PSZ-ViH with vinyl as side groups can be chemically modified with 2-Isocyanatoethylacrylate, and PSZ-ViH-ICA shows the maximum light-curing depth compared with PSZ-TViH-ICA and PSZ-H-ICA. Liquid photoinitiator TPO-L can equilibrate light reactivity and shelf-life *via* optimizing the TPO-L amount, leading to a good balance of transition depth ($D_p=63.09\text{ }\mu\text{m}$) and threshold exposure intensity ($E_c=3.94\text{ mJ/cm}^2$). As a result, TPO-L can be chosen as a suitable photoinitiator in DLP processing for polysilazane slurry. Among the ceramic powders introduced in the slurry, the light-curing depth follows an order of $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Si}_3\text{N}_4 > \text{AlN}$. SiC slurry shows a low light-curing depth, while ZrB_2 slurry cannot be light cured totally. Silicon nitride powder is applied as a slurry additive due to the proper light-curing depth and similar chemical components compared with polysilazane adhesive. Ideal light reactivity and higher material density can be realized by synergistic effect of combination addition of micro-sized and nano-sized Si_3N_4 . Based on the model of the relationship between transition depth (D_p) and threshold exposure intensity (E_c), the processing parameters are determined (*i.e.*, the layer width is 2/3 of transition depth, the exposure time is adjusted according to three times of threshold exposure intensity). DLP printing with a high precision of polysilazane slurry can be realized for the production of complex structures (*e.g.*, cellular structure). An interlayered adhesion occurs and the width of single layer is almost equal to the setting value *via* analyzing the fracture morphology of light-curing samples with different powder contents and particle sizes.

Conclusions The distribution of vinyl groups in polysilazane molecules significantly affected the crosslinking density and curing depth. Polysilazane PSZ-ViH containing vinyl side groups had a larger photopolymerization thickness than PSZ-TViH with terminated vinyl groups due to the uniform distribution of active sites in the former.

The photosensitizer screening experiment showed that liquid 2,4,6-trimethylbenzoyl phosphate ethyl ester TPO-L balanced the photo-curing activity and storage stability. The balance between transmission depth and critical exposure intensity could be achieved *via* optimizing the TPO-L dosage, making it a suitable photosensitizer for polysilazane slurry.

Oxide/nitride powders (such as SiO_2 and Si_3N_4) could ensure a light penetration due to their low refractive index and light color, while carbide/boride powders (such as SiC and ZrB_2) could suffer from severe light attenuation due to their high refractive index and dark color. The density of the photocured sample increased to 1.19 g/cm^3 *via* mixing nano-/micro-sized ceramic powders (*i.e.*, 5% 2 μm Si_3N_4 and 5% 20 nm Si_3N_4), and reducing the light scattering loss (*i.e.*, transmission depth 52.80 μm), which verified the feasibility of micro-/nano-sized synergy in photosensitive polysilazane slurry.

Based on the theoretical model of transmission depth D_p and critical exposure intensity E_c , the processing parameters in DLP were proposed, *i.e.*, the layer thickness was set at 2/3 of the transmission depth ($h=2D_p/3$), and the exposure time was calibrated to equal to three times of the energy of the critical exposure intensity ($t=3E_c/I$), thus achieving a high-precision DLP printing of complex structures such as honeycomb.

Keywords light sensitive polysilazane; ceramic slurry; digital light processing; light-curing