

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 04-0231-17
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.05.004



陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状

梁 栋, 何汝杰, 方岱宁

北京理工大学 先进结构技术研究院, 北京 100081

摘 要: 增材制造技术在聚合物材料与结构、金属材料与结构制备中已经得到了大量应用。近年来, 陶瓷材料与结构的增材制造技术得到了初步发展, 受到了越来越多陶瓷工作者的关注。本文综述了目前几种常见的陶瓷材料与结构增材制造技术, 并预测了未来陶瓷材料与结构增材制造技术发展的主要关注点, 以期为陶瓷工作者提供关于增材制造技术一定的参考与思考。

关键词: 增材制造; 3D 打印; 陶瓷材料与结构

增材制造 (Additive Manufacturing, AM) 技术, 通常又称为 3D 打印技术 (3D Printing)、实体自由成型技术 (Solid Free-Form Fabrication)、快速成型技术 (Rapid Prototyping) 等。增材制造的概念早在 19 世纪末就已经出现, 1892 年美国学者 Blather^[1] 首次在公开场合提出了使用层叠成型方法制作地形图的构想, 这种堆叠薄层的方式制造三维形状物体的理念, 正是增材制造的核心思想。

增材制造技术的基本原理是采用离散-堆积的原料, 由零件三维数据驱动, 利用计算机模拟切片技术, 采用热源或者粘结剂的方式将材料逐点、逐线或逐面堆积成一定形状的零件和构件, 其基本工作原理如图 1 所示^[2]。相对于传统的等材与减材制造技术而言, 增材制造技术可以不受模具制作或加工工艺限制, 解决了复杂结构零件的成型问题, 并大大减少了加工工序, 缩短了加工周期。而且零件、构件结构越复杂, 增材制造的优势越显著。因此, 欧美发达国家纷纷制定了发展推动增材制造技术的国家战略和规划, 西方媒体甚至将增材制造技术誉为将带来“第三次工业革命”的新技术。我国众多高校、科研院所与企业也大量开展了增材制造技术的研究与应用工作, 并取得了十分耀眼的成果。当前, 增材制造技术已经在航天、航空、航海、核工业、交通、能源、建筑、医疗等国防与工业装备领域展现了广泛的应用前景与潜力。

增材制造技术发展至今, 按照不同技术原理分类主要有熔融沉积成型 (Fused Deposition

收稿日期: 2017-05-13

收到修改稿日期: 2017-05-17

基金项目: 中国科协青年人才托举工程 (20150102); 国家自然科学基金 (11402003)。

第一作者: 梁 栋 (1990 -), 男, 内蒙古乌海人, 博士研究生。E-mail: dl.bit@foxmail.com。

通讯作者: 何汝杰 (1985 -), 男, 安徽铜陵人, 助理研究员。E-mail: herujie@bit.edu.cn。

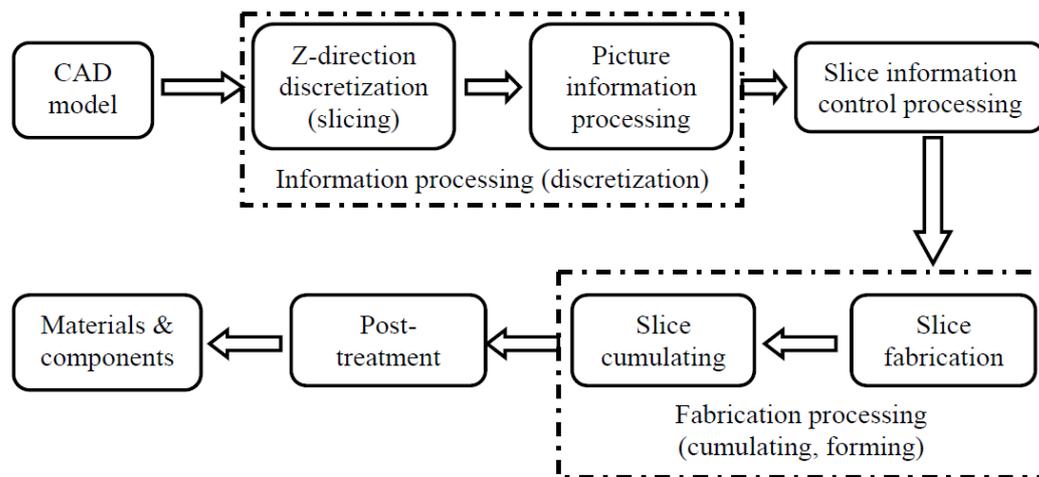


图 1 增材制造基本原理
Figure 1 Schematic diagram of additive manufacturing

Modeling, FDM)、叠层制造成型 (Laminated Object Manufacturing, LOM)、3 维打印成型 (3D Printing, 3DP)、立体光固化成型 (Stereo Lithography Apparatus, SLA)、激光选区烧结成型 (Selected Laser Sintering, SLS)、激光选区熔融成型 (Selected Laser Melting, SLM)、电子束选区熔融成型 (Electron Beam Selective Melting, EBSM)、电弧成型 (Wire and Arc Additive Manufacture, WAAM) 等。按照制造材料的类型分类, 增材制造技术可以分为聚合物材料的增材制造、金属材料的增材制造、陶瓷材料的增材制造、生物材料的增材制造等。其中聚合物材料的增材制造发展较为成熟, 金属材料的增材制造与生物材料的增材制造正在蓬勃发展, 陶瓷材料的增材制造技术刚刚开始起步。

高性能陶瓷材料在国防与工业的各个领域都有着广泛的应用。然而, 国防与工业服役条件下一般要求陶瓷材料具有一定的复杂外形。传统制造方法要么是采用陶瓷材料烧结结合后期加工的方式, 要么则采用凝胶注模成型、注浆成型、注射成型等近净尺寸成型方法。一方面, 陶瓷材料通常脆性大、硬度高, 因此加工难度较大, 且复杂形状难以加工获得; 另一方面, 传统的近净尺寸成型方式一般成型精度有限、难以获得形状特别复杂的构件, 且一般需要模具、制造成本增加。因此, 增材制造技术由于其显著的优势, 在先进陶瓷材料与结构的高精度、低成本、快速成型制造中具有广阔的应用前景。

陶瓷材料与结构的增材制造技术起步较晚, 目前技术尚不成熟。发展至今, 针对不同形态的陶瓷原料 (片材或带材、粉料、浆料或膏料等), 包括叠层制造成型、3D 打印成型、激光选区烧结、激光选区熔融、挤出成型、光固化成型等增材制造技术得到了较多研究 (如表 1)。本文将重点介绍几种有代表性的陶瓷材料与结构的增材制造工艺研究现状, 以期对陶瓷材料与结构的增材制造进行总结与归纳, 为从事陶瓷材料与结构增材制造的研究人员提供一定借鉴与参考。

表 1 陶瓷材料与结构增材制造技术
Table 1 Additive manufacturing technologies for ceramics

Raw materials	Additive manufacturing technology
Ceramic sheet and strip	LOM
Ceramic powder	3DP, SLS, SLM
Ceramic slurry and paste	EFF, DIW, SLA, DLP

1 片材与带材原料的增材制造

传统聚合物材料与金属材料的片材或带材较为常见,而陶瓷材料片材或带材较为少见。陶瓷片材或带材一般需要经过额外的传统工艺(如流延成型、辊压成型等)制备。由于其工艺复杂性,采用陶瓷片材或带材为原料的陶瓷材料增材制造工艺较为少见,早期一般主要为叠层制造工艺(LOM)。

LOM 成型原理如图 2 所示:一般先将陶瓷原料通过传统方法(如流延成型、辊压成型等)制备出层状的陶瓷片材或带材,然后将陶瓷片材或带材逐层铺于成形台上,在每层片材或带材上切割出所需的形状,叠压在一起得到三维形状生坯,最后通过高温排胶、高温烧结方式得到最终的陶瓷材料构件(图 3)^[3]。

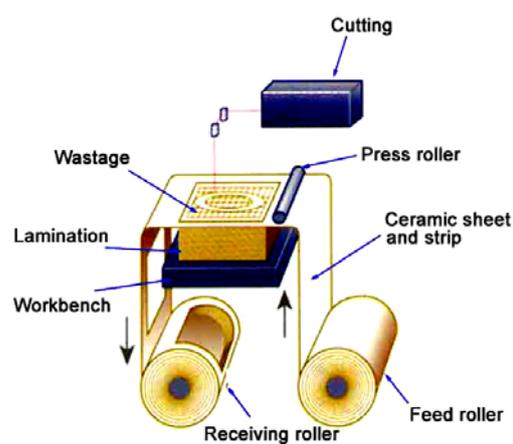


图 2 叠层制造原理

Figure 2 Schematic diagram of LOM

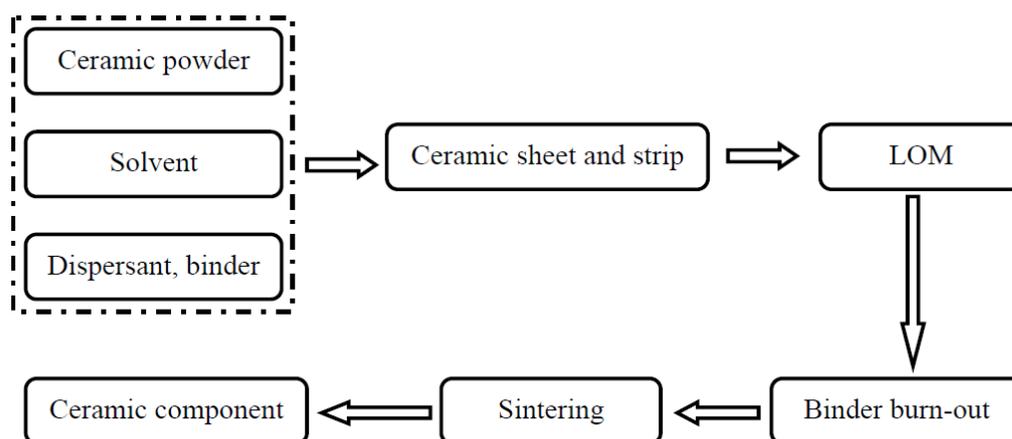


图 3 叠层制造工艺流程

Figure 3 Processing chart of LOM technology

相比于注射成型^[4]、挤出成型^[5]、辊压成型^[6]等传统的成型方法,LOM 工艺制备的陶瓷材料在较高的孔隙率下仍有较高的强度。有文献报道采用 LOM 工艺制备的 Si_3N_4 陶瓷材料强度可达 $475 \text{ MPa} \pm 34 \text{ MPa}$ ^[7]。此外,采用 LOM 工艺还可以便捷地实现层状陶瓷材料的制备。

然而,LOM 工艺也有较大的缺点:叠层制备所需的陶瓷片材或带材需要前期通过传统制备工艺获得,增加了工艺复杂性、增大了时间成本和制备成本;叠层制备的陶瓷材料性能受成型过程中每层材料间的界面结合性能影响,叠层制备的陶瓷材料极易出现层间分离、界面孔隙率高及层间收缩率差异较大等技术问题。

2 粉料原料的增材制造

陶瓷原料的初始状态一般大多为粉体,因此直接以粉体作为原料的陶瓷材料增材制造就应运而生。目前较为常见的以粉体为原料的陶瓷材料增材制造方式主要有 3D 打印工艺、激光选区烧结工

艺与激光选区熔融工艺。

2.1 3D 打印工艺

狭义的 3D 打印 (3D Printing, 3DP) 概念最早源于美国麻省理工学院的几位学生, 他们使用一台普通的喷墨打印机, 将胶水打印在铺好的粉料上, 逐层粘结堆积后形成了三维实体。他们将其命名为 3D 打印, 这一概念和方法被继承下来^[8]。

3D 打印 (或称铺粉喷胶打印, Powder Based 3D Printing, P-3DP) 一般采用陶瓷粉体原料, 在特定的储料槽中预先铺设一层陶瓷粉料, 然后使用打印喷头喷射特定的粘结剂粘结出特定的形状, 粉料通过粘结剂的作用相互粘连并于前一层粘牢, 逐层堆积粘结形成不同形状, 最终获得三维复杂形状陶瓷坯体; 坯体经高温脱胶和烧结后形成陶瓷构件 (图 4)。

多打印喷头技术的采用可使得 3D 打印技术快速成型出大尺寸陶瓷材料结构。Cesaretti 等人^[9]在 6 m × 6 m × 6 m 的打印仓中使用上百个打印喷头, 成型出大尺寸的大理石建筑材料 (图 5), 该 3D 打印设备最大可成型直径 3.5 m 的陶瓷坯体。

此外, 3D 打印技术为先驱体转化陶瓷 (Polymer Derived Ceramics, PDCs) 的实现提供了新的技术途径, 如在 3D 打印先驱体陶瓷粉末过程中, 喷射的粘结剂可部分溶解先驱体聚合物, 使先驱体充分填充于陶瓷颗粒间孔隙, 使陶瓷颗粒间粘合的更加紧密, 最终 3D 打印制备出的陶瓷坯体可以实现很高的相对密度 (达到理论密度的约 80%)^[10]。

当前关于 3D 打印成型工艺的研究较多集中于多孔生物陶瓷支架成型领域。打印过程中采用的

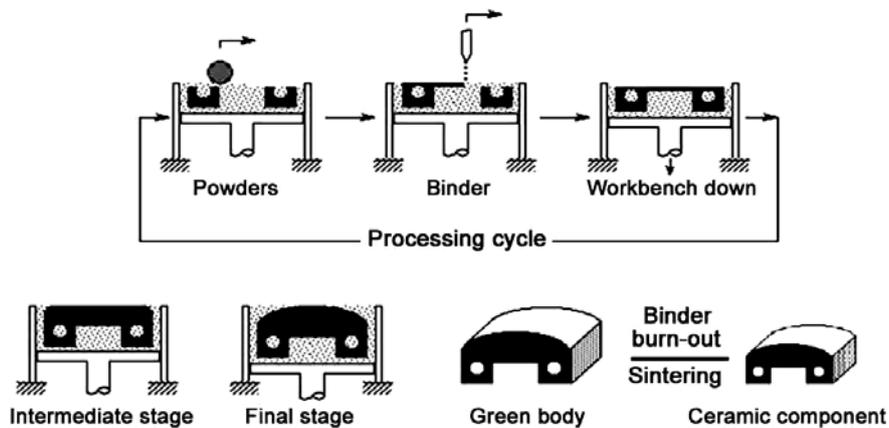


图 4 3D 打印工艺流程
Figure 4 Processing chart of 3DP technology

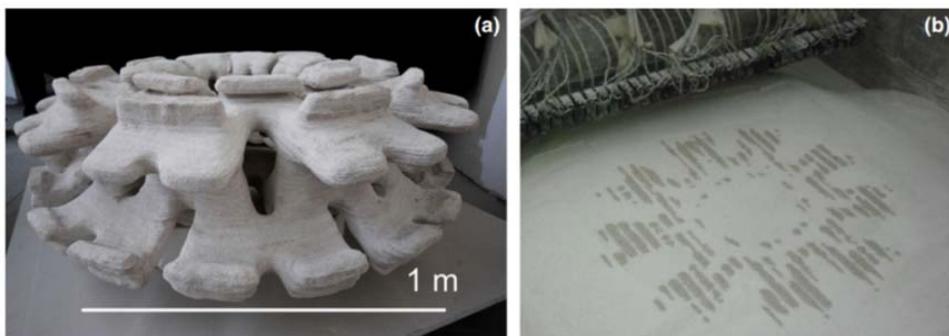


图 5 (a) 3D 打印出的大理石及 (b) 粘结剂喷射过程
Figure 5 (a) 3D printed marble and (b) the binder injection process

粘结剂主要有两类: (1) 单纯的粘接剂, 仅起到粘结陶瓷粉末作用; (2) 反应型粘接剂, 低温时可与陶瓷粉体发生反应、固化陶瓷粉末, 例如磷酸钙类陶瓷 (TCP) 粉体一般可采用磷酸作为粘结剂^[11], 在低温时磷酸可与 TCP 陶瓷反应、进一步提高陶瓷致密度。

一般情况下, 当生物陶瓷构件孔隙率大于 60%、孔径分布 50 μm ~ 1000 μm 时, 更有利于生物陶瓷植入物在植入人体后的生长结合。此外, 生物陶瓷植入骨一般还要求必须存在具有小于 10 μm 的孔, 以使生物植入骨进入生物体后具有较强的蛋白质吸附能力和离子交换能力。但是, 3D 打印工艺的成型分辨率较低, 而且后续需要除粉过程, 一般难以成型出尺寸精度小于 500 μm 的微孔, 这在一定程度上限制了 3D 打印成型的临床应用。

由于 3D 打印成型出的陶瓷坯体一般具有较高孔隙率, 因此坯体力学性能较低。Chumnanklang 等人^[12]使用 3DP 方法打印出的羟基磷灰石 (HA) 陶瓷坯体具有 20 vol% ~ 40 vol% 的微孔, 三点弯曲强度小于 1.5 MPa。Klammert 等人^[13]改进了部分打印工艺, 成型出了孔隙率达 38.4 vol% 的钙磷石 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 陶瓷坯体, 抗压强度达 23.4 MPa; 利用同样方法成型出的三斜钙磷石 (CaHPO_4) 陶瓷坯体, 孔隙率达 43.8 vol%, 抗压强度达 15.3 MPa。Pereira 等人^[14]研究了 3D 打印成型工艺对磷酸钙陶瓷坯体力学性能的影响规律, 在孔隙率为 43.1 vol% 时抗压强度为 23.8 MPa。

除了在生物陶瓷领域的应用之外, 铺粉喷胶打印还在工艺品、建筑材料、铸造砂模等领域有着广泛的应用, 部分应用已经面向市场。

目前 3D 打印成型的主要难点在于如何成型出高致密度的陶瓷坯体, 它的铺粉-粘结方式直接决定了其每层铺粉的相对密度仅有 25%, 因而导致成型出的陶瓷坯体具有较低的稳定性和相对密度。在铺粉式的 3D 打印方式中, 陶瓷粉料不仅是形成三维坯体的原材料, 而且在成型过程中起到了支撑作用, 同时为了在成型后废料方便吸除, 要求陶瓷粉料必须具有良好的流动性。为满足这个条件, 陶瓷粉料的粒径往往在 20 μm 以上。但是, 这样粒径范围的颗粒烧结活性较差, 较难烧结出致密的陶瓷材料。为了成型出致密度较高的陶瓷坯体, 通常需要通过后续热处理的方式来提高产品的致密度, 主要的方法有三类: (1) 在陶瓷粉料中添加烧结助剂, 烧结助剂在烧结时转化为高粘度的液相, 促进烧结的致密化; (2) 在成型的多孔陶瓷坯体中渗透较低熔点的液相, 或者浸渍有机物后裂解, 提高最终致密度; (3) 利用等静压等工艺处理成型后的陶瓷坯料, 通过施加外力压实坯体, 提高致密度。

Fielding 等人^[15]采用 3DP 工艺成型出磷酸钙陶瓷坯体后添加 ZnO_2 和 SiO_2 作为烧结助剂, 最终得到的成品的相对密度可达 95%。Suwanprateeb 等人^[16]采用液相烧结助剂, 经烧结后制备出致密生物陶瓷构件 (羟基磷灰石和羟基磷灰石/钙硅石玻璃复合陶瓷), 相对密度高达 97.5%。Melcher 等人^[17]首先采用 3DP 工艺成型出 Al_2O_3 陶瓷坯体, 首次烧结后孔隙率为 36%, 随后在高温下使用 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合物浸渍, 通过金属相的裂纹桥接机制, 使最终制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{CuO}$ 复合陶瓷的弯曲强度达到 236 MPa, 断裂韧度达到 $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Fu 等人^[18]使用 3DP 方法, 以 Si、SiC、糊精的混合物为原料首先成型出预制体, 随后使用有机硅树脂浸渍, 1000 $^\circ\text{C}$ 氮气气氛下裂解, 使糊精碳化、有机硅树脂裂解为无定型 SiOC, 1500 $^\circ\text{C}$ 真空烧结使 Si 变为液相, 最终制备出反应烧结碳化硅陶瓷 (RB-SiC)。Moon 等人^[19]首先以碳粉为原料, 糠醛树脂为粘结剂, 3D 打印成型出具有 48% 孔隙率的预制体, 之后在 1450 $^\circ\text{C}$ 氮气气氛下渗透液相 Si, 反应生成 RB-SiC 复合物, 由于部分碳来源于树脂的裂解, 因此该过程可以通过控制树脂的加入量来控制 SiC 的形成量, 从而制备出功能梯度材料。

通常, 3D 打印方法主要用来制备非纯相陶瓷, 难以制备纯相陶瓷 (如 Al_2O_3 、 Si_3N_4 等)。一般纯相陶瓷材料需要在打印成型出陶瓷坯体后, 继续采用冷等静压或热等静压法处理, 再进行烧结后方可获得高致密度的最终产品。Yoo 等人^[20]采用热等静压处理 3D 打印成型的 Al_2O_3 陶瓷生坯, 烧结后陶瓷材料相对密度 99.2%, 弯曲强度达 324 MPa。这种方法也适用于其它类型陶瓷, 如 Ti_3SiC_2 陶瓷材料, 所得陶瓷成品几乎完全致密。

一般 3D 打印成型的坯体致密度都较低。为了解决 3D 打印难以制备高致密度陶瓷坯体的问题, 最直接的方法便是采用粒径较细的陶瓷粉料配成流动性好的浆料, 再将打印原料沉积到粉床上, 这可以使得原料在粉床上的相对堆积密度大于 55%, 成型的生坯堆积密度增大, 进而促进后续烧结的致密化, 这类打印方法被称为 S-3DP (Slurry Based 3D printing, S-3DP) [21]。与传统 3DP 方法相比, S-3DP 工艺将陶瓷粉料变为流动性良好的陶瓷浆料, 使得粉末颗粒具有很高的堆积密度, 有利于制备致密的陶瓷材料。在粉床上铺设浆料的过程类似于传统的流延成型, 而在浆料薄层上继续铺设浆料的过程则类似于注浆成型。在“注浆”过程中, “模具”即为前一层铺浆过程后沉积所得的密实粉层, 铺浆时浆料与多孔“模具”接触, 在毛细管力作用下, 浆料在“模具”表面平铺并被吸入空隙中, 浆料中的颗粒则沉积成为一层堆积密实的粉层, 此时注浆过程中颗粒沉积于模具表面的动力学行为服从时间的平方根律。通过注浆成型法得到的打印粉层的相对密度可达 60%。此外, 由于浆料中颗粒的自由沉降过程, 每层粉层之间并没有明显的界面。在铺设浆料时, 需要用刮刀来保证特定的层厚, 但是刮刀的速度需要调节合适。由于沉降过程在当浆料与前一层粉料接触时便迅速开始, 因此刮刀速度太慢则浆料沉降过快, 会导致粉床与刮刀相撞, 刮刀速度太快则对浆料产生过大的剪切作用, 导致浆料沉降不均匀。浆料沉积后得到的密实粉层结合有机聚合物或者无机粘结剂打印出的坯体本身已经具有足够高的致密度及力学性能, 甚至无需进行后续的高温脱脂烧结步骤即可直接使用。

总体而言, 3DP 工艺优点在于成型坯体的几何形貌基本不受限制, 不需要额外设计支撑 (但是一般不能设计闭孔结构); 而且这种方法成型出的陶瓷坯体通常具有较高的孔隙率, 非常适用于打印多孔陶瓷。但是, 3DP 工艺也存在一定的缺点, 如成型精度一般不高, 打印成型出的陶瓷坯体一般致密度不高、力学性能较低, 需要额外的浸渍或等静压工艺才能实现致密陶瓷的制备, 而后者往往对材料及形状有一定的限制。这些都限制了 3DP 工艺在先进陶瓷材料与结构中的应用。

2.2 激光选区烧结与激光选区熔融

受金属材料增材制造技术的启发, 陶瓷材料的增材制造也可以采用激光选区烧结成型 (SLS) 或激光选区熔融成型 (SLM) 工艺获得, 其基本原理如图 6 所示。

同金属材料的 SLS 与 SLM 工艺类似, 陶瓷材料的 SLS 工艺是采用激光作为热源, 将陶瓷粉体加热到低于其熔点 T_m 的温度 (一般约为 $0.6T_m \sim 0.7T_m$) 进行逐层烧结, 通过刮刀逐层铺粉、烧结最终完成陶瓷构件的制备; 陶瓷材料的 SLM 工艺则是采用激光在成型过程中将陶瓷粉体完全熔化、粘结成型至最后的陶瓷构件。

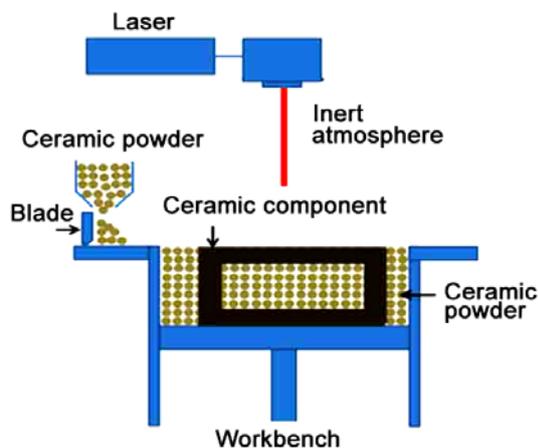


图 6 激光选区烧结与激光选区熔融原理
Figure 6 Schematic diagram of SLS and SLM

然而, 陶瓷材料一般熔点很高, 目前的激光功率较难使得陶瓷粉体完全熔化, 甚至温度都难以达到陶瓷熔点的 $0.6 \sim 0.7$ 倍。为了能够让陶瓷材料通过激光实现粘结成型, 通常采用在陶瓷粉体中混合或者表面包覆低温相 (一般为低熔点无机粘结剂或高分子), 通过激光熔化烧结粉体中混合或表面包覆的低温相, 从而间接实现陶瓷粉体之间的粘结, 成型出陶瓷坯体。一般采用低熔点无机物能够间接实现陶瓷材料的致密化, 直接成型后通常不再需要烧结; 采用低熔点高分子包覆陶瓷粉体, 激光仅仅只是将高分子熔化, 形成“胶水”粘结陶瓷颗粒, 成型后的陶瓷坯体

一般仍需要高温排胶、高温烧结处理。

Kolan 等人^[22]以丙烯酸酯为低熔点高分子粘结剂, 使用 SLS 方法制备了孔隙率为 50% 的有机玻璃生物陶瓷支架, 经后续高温 (675°C ~ 695°C) 烧结后, 孔径分布在 300 μm ~ 800 μm。Liu 等人^[23]使用羟基磷灰石与硅溶胶的混合浆料, 利用低熔点硅溶胶粘结陶瓷粉体, 制备了羟基磷灰石生物陶瓷坯体, 经 1200°C 烧结后得到孔隙率 25% ~ 32% 的生物陶瓷材料。

值得一提的是, 在生物陶瓷材料成型过程中还可以采用具有生物相容性的聚合物作为粘结剂, 如 Simpson 等人^[24]制备的 95/5L-聚乳酸乙交酯和 HA/TCP 复合材料, Tan 等人^[25]制备的 PEEK/HA 复合材料, 这类生物陶瓷材料由于采用具有生物相容性的树脂材料和陶瓷材料, 免去了后续的高温排胶烧结步骤, 成型出的陶瓷坯体可直接使用。

另一方面, SLS 工艺中由于激光作用时间短暂, 限制了陶瓷粉末烧结的传质作用, 急冷急热的温度梯度极易造成较大的热应力, 这些往往会导致成型的陶瓷坯体中出现烧结不良、致密度不高、缺陷较多的不足。因此, 在 SLS 打印的基础上, 可采用高功率的激光, 直接选区熔融陶瓷粉体 (SLM), 陶瓷材料由液相变为固相时可实现快速的致密化。如粒径为 30 μm 的氧化铝/氧化锆混合粉料在 SLM 打印中可实现极高的相对密度, 打印时首先将粉床提前预热至 1600°C, 以避免打印时激光对粉体的热冲击, 之后, 由于合金的低熔点效应, 使用激光将打印部分提高至 1860°C 开始熔融打印, 这种方法可以打印出机械性能极好的致密化陶瓷材料。但是, 这种打印方式所得到的陶瓷材料仍无法完全避免由内应力带来的裂纹等缺陷, 并且打印时的光斑熔池边缘存在着严重的渗透效应, 使得打印出的陶瓷材料表面粗糙, 打印精度较差。

史玉升等人^[26,27]采用了 SLS 工艺制备致密陶瓷。他们先将陶瓷粉体包裹粘结树脂, 然后逐层铺粉, 使用激光选区融化包裹在陶瓷颗粒外表面的树脂使得粉料粘结, 最终得到零件坯料; 针对成型后孔隙率高、不致密的特点, 他们将成型坯体进行冷等静压处理, 之后高温排胶烧结得到最终的陶瓷成品。所得的 Al₂O₃ 陶瓷材料接近完全致密, 且力学性能与传统制备方法制备的致密 Al₂O₃ 陶瓷材料相当。但是, 由于该制备过程需要采用等静压, 因而一般较难实现中空、特别复杂的形状的成型。

提高 SLS 或 SLM 成型坯体的致密度, 还可以采用陶瓷浆料代替陶瓷粉料, 提高陶瓷颗粒在粉床上的堆积密度, 该方法称为 S-SLS (Slurry Based SLS, S-SLS)^[28]。相比之下, 采用粉料为原料的 SLS 坯体较易从粉床中取出, 但采用浆料为原料的 SLS 坯体则较难从粉床中取出。

另外, SLS 与 SLM 工艺在先驱体转化陶瓷上具有广阔应用前景。采用陶瓷先驱体为原料, 在 SLS 或 SLM 工艺过程中实现先驱体的裂解转化, 最终可以实现致密化的陶瓷; 同时由于陶瓷先驱体的可设计性, 可实现具有特定功能的纳米陶瓷材料的制备。Friedel 等人^[29]使用 SiC/硅酮树脂混合物为原料, 利用激光裂解硅酮树脂成型出 SiC 预制体, 之后通过高温渗透液硅并烧结, 制得出了具有复杂结构的致密 SiC 陶瓷材料。

然而, SLS 与 SLM 工艺一般设备复杂、成本高昂。不同于金属材料 SLS 与 SLM, 目前的激光功率仍较难达到可直接实现陶瓷粉体的熔化和烧结的温度, 很难直接实现陶瓷材料的激光烧结或激光熔融; 成型过程中较大的热应力使得成型后材料致密度较低、内部缺陷较多、材料性能不佳, 这些在一定程度上限制了 SLS 工艺与 SLM 工艺在陶瓷材料增材制造中的应用。

3 浆料与膏料原料的增材制造

本质上陶瓷材料的增材制造是一种净尺寸成型方法。众所周知, 传统的陶瓷材料近净尺寸成型工艺一般大多采用胶态成型, 通过将陶瓷粉体原料与溶剂 (水系或非水系)、粘结剂等配置成具有一定固含量的陶瓷浆料或者很高固含量的陶瓷膏料后, 采用诸如注浆成型、注射成型、流延成型、凝

胶注模成型等近净尺寸成型工艺制备陶瓷坯体, 再经高温排胶、烧结最终制备出陶瓷构件。但是, 这些传统胶态成型方法大多是近净尺寸成型, 很难实现复杂形状的高精度成型。受传统陶瓷材料胶态成型方式启发, 科研工作者萌生了先将陶瓷粉体原料制备成陶瓷浆料或膏料, 再借助于增材制造方式获得高精度、复杂形状的陶瓷坯体。这就实现了增材制造与传统陶瓷工艺的完美结合, 给陶瓷材料增材制造提供了广阔的发展空间。

当前, 较为常见的以陶瓷浆料与陶瓷膏料为原料的陶瓷材料增材制造主要有挤出成型工艺、陶瓷墨水直写工艺、光固化工艺等, 其中又以光固化工艺为主。

3.1 挤出成型工艺

挤出成型 (Extrusion Free Forming, EFF) 一般采用高固含量的陶瓷浆料或膏料为原料。一般采用喷头将膏料在一定压力下挤出、堆叠, 通过自然固化、加热固化 (也有采用光固化) 等方式成型出陶瓷坯体 (图 7)。采用挤出成型工艺实现陶瓷材料构件增材制造的基本流程如图 8 所示。最早的挤出成型方式由美国桑迪亚国家实验室 Cesarano 开发, 并命名为 Robocasting^[30]。他们将陶瓷粉料制成具有高固含量的假塑性流体浆料, 浆料由喷头挤出后在空气中迅速干燥, 经历由假塑性流体向膨胀流体的转变并固化。

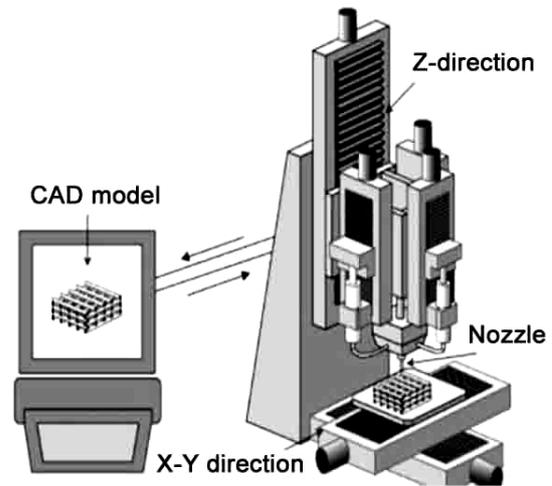


图 7 挤出成型原理
Figure 7 Schematic diagram of EFF

挤出成型还可以借鉴成熟的热塑性树脂熔融沉积增材制造方式, 首先将陶瓷粉体与热塑性树脂材料混合为浆料, 然后通过挤出喷头加热融化聚合物, 挤出成型并迅速冷却固化成生坯, 而后高温脱脂、烧结。Grida 等人^[31]将 ZrO_2 与蜡混合, 制成固含量高达 55 vol% 的挤出原料, 通过挤出喷头加热使蜡融化, 可挤出直径在 $76\ \mu m \sim 510\ \mu m$ 范围内的丝状材料。Park 等人^[32]将 HA 与聚 ϵ -己内酯 (PCL) 混合制成固含量为 40 wt% 的挤出原料, 通过打印喷头在 $100^\circ C$ 加热挤出成型出多孔生物陶瓷坯体。Kalita 等人^[33]采用挤出工艺制备了聚丙烯

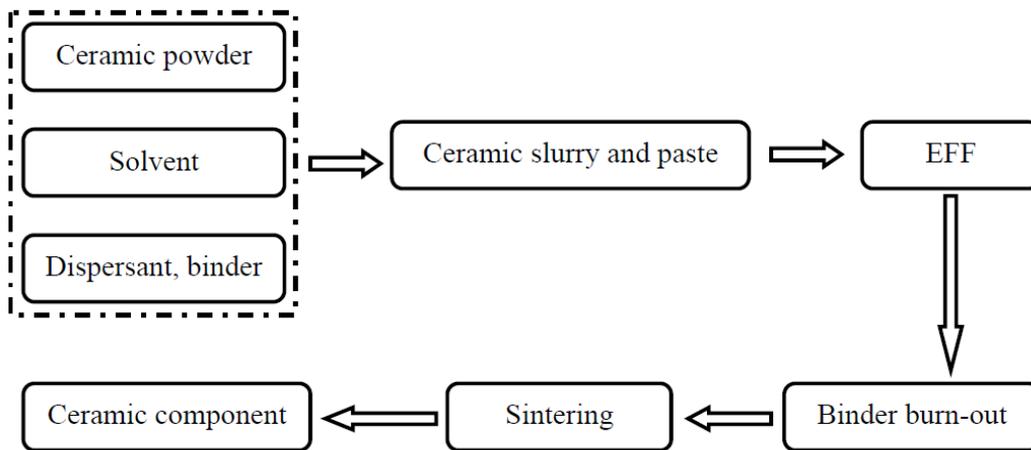


图 8 挤出成型工艺流程
Figure 8 Processing chart of EFF technology



图 9 墨水直写成型原理
Figure 9 Schematic diagram of DIW

3.2 墨水直写工艺

墨水直写工艺 (Direct Ink Writing, DIW) 与挤出成型工艺类似, 都是通过将陶瓷粉体与溶剂、粘结剂混合成浆料或者膏料, 通过一定的喷头技术挤出或注射出, 成型出所想要的陶瓷坯体形状^[35]。DIW 工艺与 EFF 工艺略有不同的是, DIW 工艺采用的陶瓷浆料的固含量比 EFF 工艺低很多, 一般采用固含量较低、粘度较低的陶瓷浆料, 或称为陶瓷墨水 (Ceramic Ink), 通过打印头打印、固化成所需形状的陶瓷坯体, 经高温排胶、烧结处理后得到所需的陶瓷材料构件。墨水直写工艺示意图如图 9 和图 10 所示。

Stuecker 等人^[36]采用墨水直写工艺制备了孔径分布于 $100\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ 范围内的莫来石多孔筛, 烧结前的生坯相对密度为 55%, 烧结后相对密度达 96%。Smay 等人^[37]采用钛酸铅墨水通过直写工艺结合浸渍环氧树脂的方式制备了锆钛酸铅压电陶瓷 (PZT) 阵列, 重复单元直径 $200\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$, 重复方式呈线性或辐射状排列, 通过调整阵列中杆的间距 ($300\ \mu\text{m} \sim 1200\ \mu\text{m}$) 来控制压电陶瓷的性能, 并在超声传感器领域得到应用, 工作频率在 $2\ \text{MHz} \sim 30\ \text{MHz}$ 。此外, 他们还使用墨水直写方法

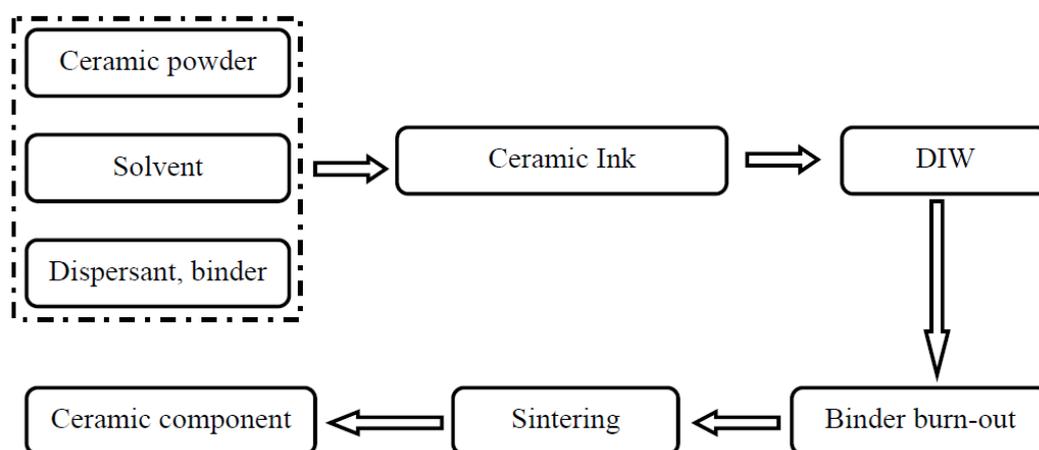


图 10 墨水直写成型工艺流程
Figure 10 Processing chart of DIW technology

烯酸/TCP 复合陶瓷坯体。

陶瓷浆料或膏料的挤出成型还可以采用多喷头挤出成型模式。美国罗格斯大学开发出了四喷头的陶瓷挤出成型设备, 每个喷头可挤出不同原料, 并在同一层中进行成型。Jafari 等人^[34]采用该设备制备出了多层压电陶瓷传感器, 每层中包含柔性和硬性的两种 PZT 陶瓷材料。

然而, 挤出成型一般需要采用较高固含量的陶瓷浆料, 甚至陶瓷膏料。高固含量的陶瓷浆料或膏料的制备较为困难, 陶瓷粉体如何良好分散以获得很高的固含量是一个较大的技术难题。其次, 较高的固含量容易在固化过程中造成较大的成型应力与成型缺陷, 从而影响最终陶瓷坯体与陶瓷材料构件的品性。

成型了 BaTiO₃/BaZrO₃/SrTiO₃ 三元复合陶瓷、Ni-BaTiO₃ 金属陶瓷材料^[38]等。

墨水直写工艺在成型多孔生物陶瓷材料方面受到了很大关注。Franco 等人^[39]使用热可逆凝胶混合 HA、TCP、双相磷酸钙为原料成型多孔生物陶瓷。Miranda 等人^[40]采用墨水直写方法制备了多孔 HA 陶瓷, 总气孔率 39%。

在 DIW 工艺过程中, 也可以在原料中加入造孔剂来获得多孔的陶瓷结构, Dellinger 等人^[41]在 HA 浆料中混入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球, 设计并成型出的陶瓷支架具有分布在三种不同直径范围的孔隙。

墨水直写工艺简单、易操作、设备成本低, 但是由于采用的是具有较低粘度、较低固含量的陶瓷浆料, 这就使得难以成型出特别复杂形状的陶瓷材料坯体, 且成型精度低。另外, 由于浆料固含量较低, 后期烧结过程收缩较大, 复杂形状难以成形。

3.3 光固化成型工艺

光固化成型是增材制造技术中被广泛应用的一种方式, 它采用光敏树脂材料在特定波长的紫外光下曝光一定时间, 从而使光敏树脂固化成型, 通过每层铺层、紫外光曝光、固化的叠层成型, 最终得到复杂形状的制品^[42]。光固化成型方法在聚合物材料的增材制造中应用最多。受聚合物材料光固化增材制造方式的启发, 陶瓷材料科研工作者将陶瓷粉体与光敏树脂、分散剂、引发剂等混合制备成具有较高固含量、高分散、低粘度的陶瓷-树脂浆料, 在特定波长的紫外光下曝光固化处理, 通过光敏树脂的固化将陶瓷颗粒粘结成所需的复杂形状陶瓷坯体, 再经高温排胶、烧结处理后得到最终的陶瓷材料构件。

光固化成型工艺目前主要分为两大类: 立体光刻成型 (Stereolithography Apparatus, SLA) 和数字光处理成型 (Digital Light Processing, DLP)。SLA 与 DLP 技术增材制造陶瓷材料构件的基本流程如图 11 所示。

(1) 立体光刻成型 (SLA): SLA 是当前应用最广泛的光固化成型技术。SLA 工艺一般是将成型台置于储料槽中, 通过上方的紫外光源照射的单体光束由点到线、再由线到面的逐渐成型的过程。每层成型后, 成型台下降一定距离, 通过刮刀铺设一层浆料后, 继续循环光固化成型 (图 12); 成型后的陶瓷坯体经后续高温排胶 (烧掉树脂)、高温烧结处理后得到最终的陶瓷材料与构件。

Kirihara 等人^[43]采用 SLA 工艺制备了不同种类的陶瓷构件, 包括用作固体氧化物燃料电池的电

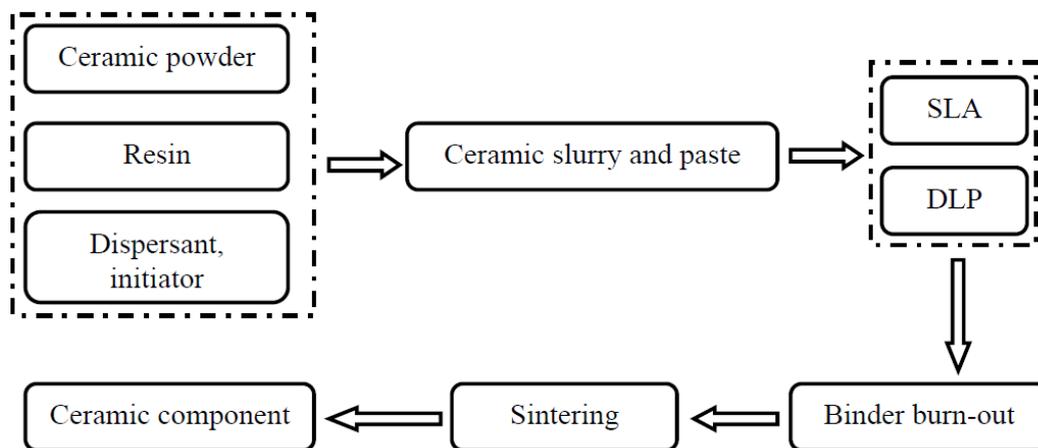


图 11 SAL、DLP 增材制造工艺流程

Figure 11 Processing chart of SLA and DLP technology

极 YSZ 陶瓷、用作光子晶体的金刚石结构 Al_2O_3 陶瓷材料、用作生物植入体 HA 陶瓷材料的。Chu 等人^[44]采用 SLA 工艺制备了具有 40% 孔隙率、正交孔结构的羟基磷灰石多孔生物陶瓷。Chartier 等人^[45]使用高固含量 (60 vol%) 的 Al_2O_3 陶瓷浆料通过 SLA 制备了多孔陶瓷坯体, 该光固化过程中的每层成型层厚 $25\ \mu\text{m}$, 成型后坯体内具有直径 1 mm 和 2 mm 的 2D 筛孔。Bian 等人^[46]采用 SLA 工艺制备了多孔 β -TCP 仿生软骨支架, 经过脱脂并烧结后, 在结构孔隙中冷冻注入并交联 I 型胶原蛋白, 成功模拟了生物体内的软骨相。Pham 等人^[47]对陶瓷先驱体聚乙烯基硅氮烷进行了一定的修饰并以此为原料 SLA 制备出了微米级的复杂结构先驱体坯体, 该坯体在氮气气氛中 600°C 热解, 得到 SiCN 微结构陶瓷。

Zhao 等人^[48,49]对 Al_2O_3 -光敏树脂浆料体系的流变学特性进行了初步的研究, 并使用 SLA 工艺, 由固含量为 40 vol%、45 vol% 的 Al_2O_3 陶瓷浆料成型、烧结制备出致密的陶瓷材料, 烧结后的致密度分别可达 95% 和 96.5%。Wu 等人^[50]也使用 SLA 工艺制备了 ZrO_2 增韧的 Al_2O_3 陶瓷材料, 烧结后致密度几乎完全致密。

SLA 工艺具有巨大的优势。首先, SLA 工艺成型精度较高, 一般能够实现高达 $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的成型精度。其次, SLA 工艺的适应性强, 几乎适用于任何陶瓷粉体, 在采用紫外光实现光固化之前, 本质上陶瓷-光敏树脂浆料的分散制备与传统陶瓷胶态成型思路完全一致, 原则上只需要能够制备出陶瓷-光敏树脂浆料, 就能够进行下一步的光固化成型。

此外, 由于 SLA 工艺直接光固化成型浆料、再经高温热处理得到陶瓷材料与构件, 这也为先驱体转化陶瓷提供了崭新的思路: 采用陶瓷先驱体使用 SLA 工艺直接成型出相应的陶瓷先驱体预制体

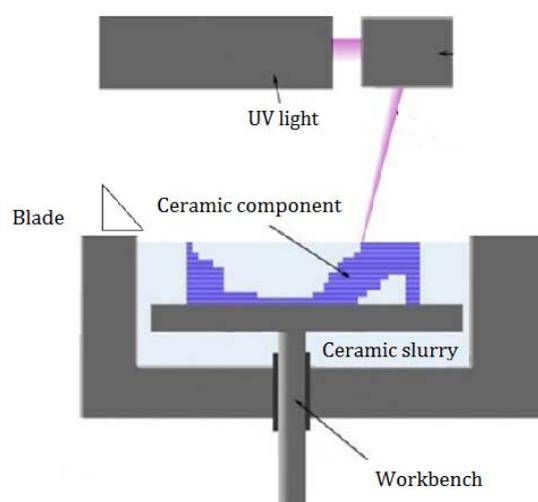


图 12 立体光刻成型原理
Figure 12 Schematic diagram of SLA

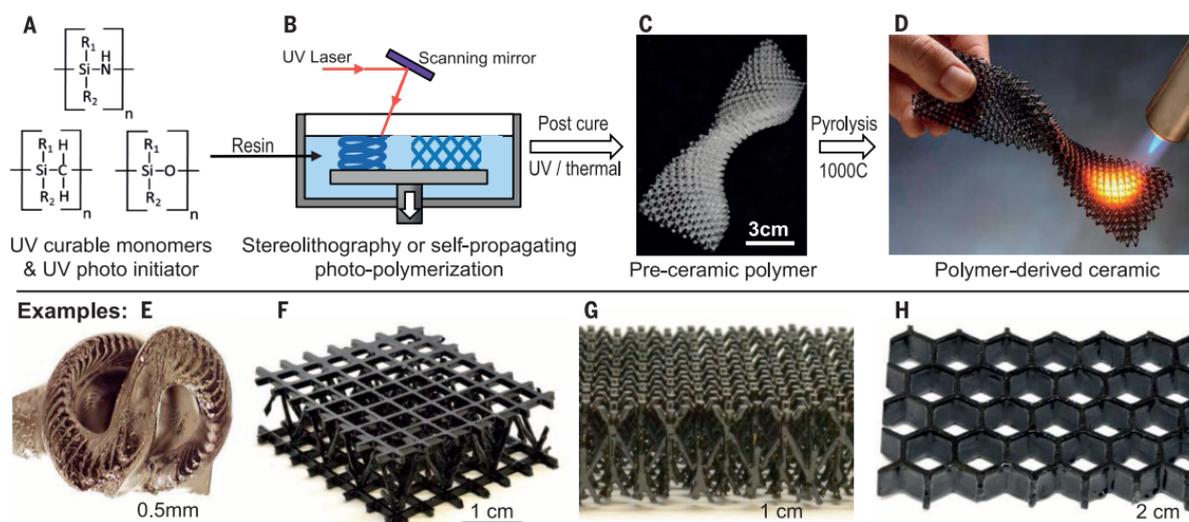


图 13 立体光刻成型制备先驱体转化陶瓷材料及构件^[51]
Figure 13 Polymer derived ceramics and components prepared using SLA^[51]

坯体, 经过高温裂解后得到先驱体转化陶瓷及构件。Schaedler 等人^[51]利用带有活性基团的硅氧烷、硅氮烷、硅碳烷及含硫添加剂的先驱体混合物, 使用 SLA 法成型出了蜂窝结构的陶瓷先驱体坯体, 之后在 1000°C 下氩气气氛中热解, 得到了可耐 1700°C 高温的 SiOC 先驱体转化陶瓷 $\text{SiO}_{1.34}\text{C}_{1.25}\text{S}_{0.15}$ 。该陶瓷的支架部分几乎完全致密 (图 13)。

正是由于具有如此明显的技术优势, SLA 在陶瓷材料增材制造领域得到了越来越多的关注, 包括奥地利、法国、美国以及国内众多科研院所、企业都开始探索陶瓷材料的 SLA 增材制造技术与设备的开发, 纷纷采用该方式成型制备了不同种类、不同结构形式的陶瓷材料与构件 (如图 14)。

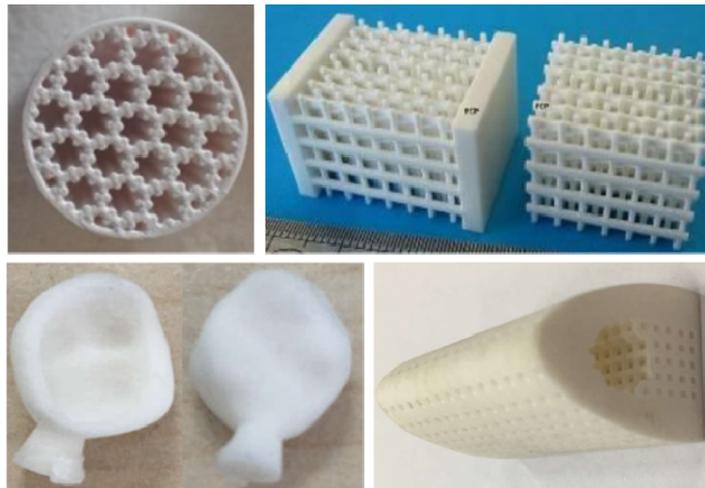


图 14 立体光刻成型制备的各类陶瓷构件
Figure 14 Ceramics components fabricated using SLA

然而, SLA 工艺也存在一些不足。由于大多数 SLA 模式采用上方光源、成型台下降的打印模式, 这就意味着料槽里需要大量的浆料才能够使得打印进行下去, 造成了一定的浆料浪费与成本提升。因此, 如果能实现下方光源、成型台上提的光固化方式, 将会使得陶瓷材料基于光固化原料的增材制造技术得到更广阔的应用与推广。正是在此需求的驱动下, 基于光固化原理的数字光处理技术得到越来越多的科研工作者与设备供应商的关注。

(2) 数字光处理成型 (DLP): DLP 是正在迅速发展的陶瓷材料及构件新型增材制造技术。它的

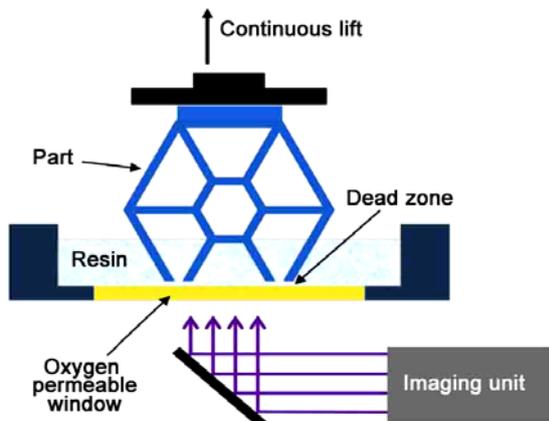


图 15 数字光处理成型原理
Figure 15 Schematic diagram of DLP

成型方向与一般的 SLA 成型相反, 紫外光由储料槽下方的投影设备将特定的图案投影到透明的储料槽底部, 通过控制成型台与储料槽底的距离保持固定的层厚并在固化后逐层向上提拉, 成型出陶瓷坯体 (图 15)。成型后的陶瓷坯体经后续高温排胶、烧结得到最终的陶瓷材料及构件。SLA 成型方法由于是紫外光束逐层扫描画图, 因此成型速度较慢。而 DLP 成型则是利用紫外光将每个成型截面的形状精确投影到打印面上, 因此精度更高, 成型速度也更快 (不需要逐层紫外光斑画图, 仅与 Z 轴提拉速度相关)。除此以外, DLP 技术由于是向上提拉打印坯体, 因此储料槽中仅需少量的打印原料便可打印, 更加节

省打印原料。事实上,已经有部分 SLA 设备开始也采用这种向上提拉的打印方式^[52]。

Hatzenbichler 等人^[53]利用 DLP 成型技术制备出了 Al_2O_3 陶瓷坯体,烧结后致密度可达 99.6%,弯曲强度可达 510 MPa。AnssariMoin 等人^[54]首先利用断面 X 射线 (CT) 技术扫描了一颗牙齿,获得了整个牙齿的 3D 模型,之后以 ZrO_2 -光敏树脂浆料为原料,使用 DLP 成型技术制备出了 ZrO_2 陶瓷牙齿,成型的 ZrO_2 牙齿具有很高的精度和质量。Mitteramskogler 等人^[55]使用 ZrO_2 含量为 45 vol% 的 ZrO_2 -光敏树脂浆料制备了 ZrO_2 陶瓷坯体,并详细研究了成型工艺参数对后续排胶开裂的影响规律,发现紫外光光照功率由长时间小功率照射瞬变至高功率短时间照射并且提高固化深度时,可减少成型的陶瓷坯体在后续高温排胶烧结过程的开裂。奥地利 Lithoz 公司开发出了一种基于 DLP 技术的 3D 打印机,并将其命名为“基于光刻的陶瓷制造技术”(Lithography Based Ceramic Manufacturing, LCM),以此为基础基于光固化原理增材制造出了一系列陶瓷材料与构件(图 16)^[56]。Homa 等人正是采用该设备成型制备出了 Al_2O_3 陶瓷坯体,烧结后材料致密度可达 99.3%,弯曲强度可达 430 MPa。2016 年,Lantada 等人^[57]首次使用 LCM 技术制备出了具有复杂结构的 Al_2O_3 陶瓷拉胀材料,烧结后坯体致密度可达 99.85%~99.95%。

北京理工大学何汝杰等人也开展了大量关于陶瓷材料 DLP 工艺增材制造的研究,系统研究了氧化物陶瓷(Al_2O_3 、 ZrO_2 、HAP、TCP 等)-光敏树脂浆料、非氧化物陶瓷(SiC 、 ZrB_2 等)-光敏树脂浆料的分散特性与流变学特性,制备的陶瓷-光敏树脂浆料固含量已可高达 60 vol%,并使用国产的 DLP 设备成型制备出了复杂结构的陶瓷坯体(如图 17),经高温排胶烧结后致密度达 98% 以上。

数字光处理工艺具有更高的成型精度、更快的成型速度以及需要更少的原料用量,因而比立体

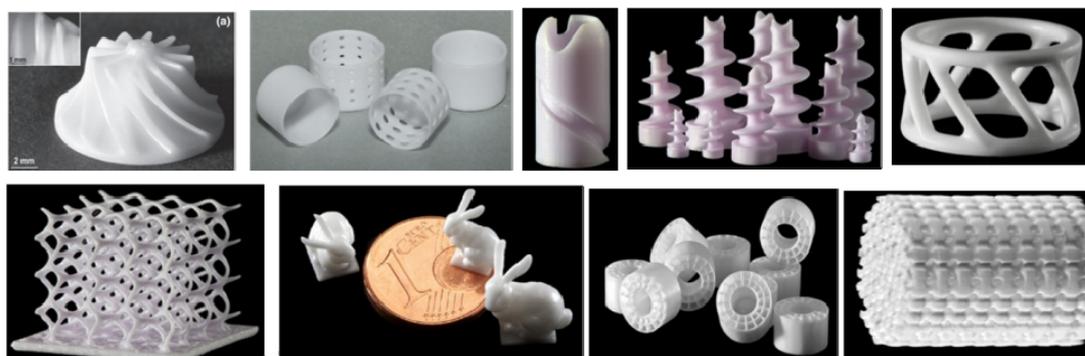


图 16 奥地利 LCM 工艺制备的各类陶瓷材料构件
Figure 16 Ceramics components fabricated using LCM



图 17 国内采用 DLP 工艺制备的各类陶瓷材料构件
Figure 17 Ceramics components fabricated using DLP in BIT

光刻工艺具有更大的应用前景。正因为此, 基于数字光处理工艺的陶瓷材料光固化增材制造技术得到越来越多的关注并发展迅速, 有望成为未来陶瓷材料增材制造技术中最主要的方式。

4 总结与展望

总而言之, 在陶瓷材料众多增材制造方法中, 基于光固化原理的增材制造方式是未来发展的主要方向。采用光固化原理、以陶瓷浆料为原料的增材制造制备陶瓷材料与结构, 又以数字光处理(DLP)工艺最具有应用与推广前景。随着设备技术的发展, 未来成型精度、成型尺寸将不再是限制陶瓷材料与结构增材制造技术发展的最主要的技术瓶颈。关于陶瓷-光敏树脂浆料的分散方法与分散机制、分散过程中粉体表面的物理化学问题、浆料的流变性特性以及光固化成型过程中与烧结过程中的控形、控形方法与形性调控机理将是今后陶瓷材料与结构增材制造发展的主要关注点。陶瓷材料与结构增材制造技术的发展必将在航天、航空、航海、核工业、交通、能源、建筑、医疗等国防与工业装备领域展现出更广阔的应用前景与潜力。

参考文献

- [1] BLANTHER JE. Manufacture of contour relief-maps; 美国, US473901 [P]. 1892-05-03.
- [2] KLOCKE F. Modern approaches for the production of ceramic components [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17: 457-465.
- [3] CUI X, OUYANG S, YU Z, et al. A study on green tapes for LOM with water-based tape casting processing [J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 1300-1304.
- [4] GIASSI L, HOTZA D, ALARCON OE, et al. Sintering and crystallization of LZSA glass powder compacts formed by injection molding [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2005, 84(6), 9301-9306.
- [5] BERTAN FM, MONTEDO ORK, RAMBO CR, et al. Extruded ZrSiO₄ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209: 1134-1142.
- [6] REITZ GM, MONTEDO ORK, ALARCON OE, et al. Roll pressed LZSA glass-ceramics [J]. *Advances in Science & Technology*, 2006, 45: 442-446.
- [7] LIU S, YE F, LIU L, et al. Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing [J]. *Materials & Design*, 2015, 66: 331-335.
- [8] SACHS EM, HAGGERTY JS, CIMA MJ, et al. Three-dimensional printing techniques; 美国, US5204055 A [P]. 1993-04-20.
- [9] CESARETTI G, DINI E, DE KESTELIER X, et al. Building components for an outpost on the lunar soil by means of a novel 3D printing technology [J]. *Acta Astronautica*, 2014, 93: 430-450.
- [10] ZOCCA A, GOMES CM, STAUDE A, et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer [J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28 (17): 2243-2252.
- [11] BERGMANN C, LINDNER M, ZHANG W, et al. 3D printing of bone substitute implants using calcium phosphate and bioactive glasses [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30: 2563-2567.
- [12] CHUMNANKLANG R, PANYATHANMAPORN T, SITTHISERIPRATIP K, et al. 3D printing of hydroxyapatite: effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2007, 27: 914-921.
- [13] KLAMMERT U, REUTHER T, JAHN C, et al. Cytocompatibility of brushite and monetite cell culture scaffolds made by three-dimensional powder printing [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5: 727-734.
- [14] PEREIRA M, RODRIGUES J, GOUVEIA B, et al. The role of shell/core saturation level on the accuracy and mechanical characteristics of porous calcium phosphate models produced by 3D-printing [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2015, 21: 43-55.
- [15] FIELDING GA, BANDYOPADHYAY A, BOSE S. Effects of silica and zinc oxide doping on mechanical

- and biological properties of 3D printed tricalcium phosphate tissue engineering scaffolds [J]. Dental Materials Official Publication of the Academy of Dental Materials, 2012, 28: 113–122.
- [16] SUWANPRATEEB J, SANNGAM R, SUVANNAPRUK W, et al. Mechanical and in vitro performance of apatite-wollastonite glass ceramic reinforced hydroxyapatite composite fabricated by 3D-printing [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2009, 20(6): 1281–1289.
- [17] MELCHER R, MARTINS S, TRAVITZKY N, et al. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing [J]. Materials Letters, 2006, 60(4): 572–575.
- [18] FU Z, SCHLIER L, TRAVITZKY N, et al. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures [J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 560: 851–856.
- [19] MOON J, CABALLERO AC, HOZER L, et al. Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP™) process [J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 298: 110–119.
- [20] YOO J, CIMA M, KHANUJA S, et al. Structural ceramic components by 3D printing [C] // Proceedings of the Forth Annual International Symposium on Solid Freeform Fabrication. USA: University of Texas, 1993: 40–50.
- [21] CURODEAU A, SACHS E, CALDARISE. Design and fabrication of cast orthopedic implants with freeform surface textures from 3-D printed ceramic shell [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 53: 525–535.
- [22] KOLAN KCR, MING CL, HILMAS GE, et al. Fabrication of 13-93 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering using indirect selective laser sintering [J]. Biofabrication, 2011, 3: 025004.
- [23] LIU FH, SHEN YK, LEE JL. Selective laser sintering of a hydroxyapatite-silica scaffold on cultured MG63 osteoblasts in vitro [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13: 439–444.
- [24] SIMPSON RL, WIRIA FE, AMIS AA, et al. Development of a 95/5 poly(L-lactide-co-glycolide)/hydroxylapatite and β-tricalcium phosphate scaffold as bone replacement material via selective laser sintering [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2008, 84B: 17–25.
- [25] TAN KH, CHUA CK, LEONG KF, et al. Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends [J]. Biomaterials, 2003, 24: 3115–3123.
- [26] LIU J, ZHANG B, YAN C, et al. The effect of processing parameters on characteristics of selective laser sintering dental glass-ceramic powder [J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16: 138–145.
- [27] LIU K, SHI Y, LI C, et al. Indirect selective laser sintering of epoxy resin-Al₂O₃ ceramic powders combined with cold isostatic pressing [J]. Ceramics International, 2014, 40: 7099–7106.
- [28] TANG HH, CHIU ML, YEN HC. Slurry-based selective laser sintering of polymer-coated ceramic powders to fabricate high strength alumina parts [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 1383–1388.
- [29] FRIEDEL T, TRAVITZKY N, NIEBLING F, et al. Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25 (2–3): 193–197.
- [30] CASARANO J. A review of robocasting technology [J]. MRS Proceedings, 1998, 133–139.
- [31] GRIDA I, EVANS JRG. Extrusion freeforming of ceramics through fine nozzles [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 629–635.
- [32] SU AP, SU HL, WAN DK. Fabrication of porous polycaprolactone/hydroxyapatite (PCL/HA) blend scaffolds using a 3D plotting system for bone tissue engineering [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2011, 34: 505–513.
- [33] KALITA SJ, BOSE S, HOSICK HL, et al. Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling [J]. Materials Science & Engineering C, 2003, 23: 611–620.
- [34] JAFARI MA, HAN W, MOHAMMADI F, et al. A novel system for fused deposition of advanced multiple ceramics [J]. Rapid Prototyping Journal, 2000, 6(3): 161–175.
- [35] LEWIS JA, SMAY JE, STUECKER J, et al. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 3599–3609.

- [36] STUECKER JN, CESARANO J, HIRSCHFELD DA. Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142: 318–325.
- [37] SMAY JE, CESARANO J, LEWIS JA. Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 5429–5437.
- [38] SMAY JE, NADKARNI SS, XU J. Direct Writing of dielectric ceramics and base metal electrodes [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4: 47–52.
- [39] FRANCO J, HUNGER P, LAUNEY ME, et al. Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 6: 218–228.
- [40] MIRANDA P, PAJARES A, SAIZ E, et al. Fracture modes under uniaxial compression in hydroxyapatite scaffolds fabricated by robocasting [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 83A: 646–655.
- [41] DELLINGER JG, CESARANO J, JAMISON RD. Robotic deposition of model hydroxyapatite scaffolds with multiple architectures and multiscale porosity for bone tissue engineering [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 82: 383–394.
- [42] HULL CW. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography; 美国, US4575330 A [P]. 1986–03–11.
- [43] KIRIHARA S. Creation of functional ceramics structures by using stereolithographic 3D printing [J]. *Transactions of JWRI*, 2014, 43: 5–10.
- [44] CHU TMG, ORTON DG, HOLLISTER SJ, et al. Mechanical and in vivo performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures [J]. *Biomaterials*, 2002, 23: 1283–1293.
- [45] CHARTIER T, CHAPUT C, DOREAU F, et al. Stereolithography of structural complex ceramic parts [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(15): 3141–3147.
- [46] BIAN W, LI D, LIAN Q, et al. Fabrication of a bio-inspired beta-tricalcium phosphate/collagen scaffold based on ceramic stereolithography and gel casting for osteochondral tissue engineering [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2012, 18: 68–80.
- [47] PHAM TA, KIM DP, LIM TW, et al. Three-dimensional SiCN ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 1235–1241.
- [48] LI K, ZHAO Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 4761–4767.
- [49] ZHANG S, SHA N, ZHAO Z. Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 1607–1616.
- [50] WU H, LIU W, HE R, et al. Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through stereolithography-based additive manufacturing [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 968–972.
- [51] ECKEL ZC, ZHOU C, MARTIN JH, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. *Science*, 2016, 351: 58–62.
- [52] HOMA J, SCHWENTENWEIN M. A novel additive manufacturing technology for high-performance ceramics [J]. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 2014, 35(6): 33–40.
- [53] HATZENBICHLER M, GEPPERT M, GRUBER S, et al. DLP-based light engines for additive manufacturing of ceramic parts [R]. 82540E–82540E–10. SPIE MOEMS-MEMS. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [54] ANSSARI MD, HASSAN B, WISMEIJER D. A novel approach for custom three-dimensional printing of a zirconia root analogue implant by digital light processing [J]. *Clinical Oral Implants Research*, 2016, 1–3.
- [55] MITTERAMSKOGLER G, GMEINER R, FELZMANN R, et al. Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics [J]. *Additive Manufacturing*, 2014, 1–4: 110–118.
- [56] <http://www.lithoz.com/en/>
- [57] HOMA J, SCHWENTENWEIN M. A novel additive manufacturing technology for high-performance ceramics [C] // OHJI T, SINGH M, MATHUR S. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies*

