

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.02.002

聚合物转化陶瓷 3D 打印技术研究进展

陈敏翼

(广东省科学技术情报研究所, 广东 广州 510030)

摘要: 聚合物转化陶瓷具有抗氧化、耐腐蚀、耐高温等优异性能, 这使其在发现以来的短短 50 年时间里得到迅速发展, 在航空航天、机械、能源、信息和微电子等领域表现出重要的应用价值。近年来, 随着 3D 打印(增材制造)技术的兴起, 3D 打印制备聚合物转化陶瓷的研究逐渐开展, 突破了聚合物转化陶瓷异形部件制备的技术瓶颈, 为聚合物转化陶瓷关键零部件的生产与应用开辟了新途径。本文针对 3D 打印技术在聚合物转化陶瓷制备领域中的应用, 重点阐述了利用立体光固化技术与墨水直写技术制备聚合物转化陶瓷的研究现状与进展, 并对今后聚合物转化陶瓷 3D 打印技术的发展进行了展望。

关键词: 聚合物转化陶瓷; 3D 打印; 立体光固化技术; 墨水直写技术

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)02-0150-07

Research Progress in 3D Printing Technology for Polymer-derived Ceramics

CHEN Minyi

(Guangdong Institute of Scientific & Technical Information, Guangzhou 510030, Guangdong, China)

Abstract: Polymer-derived ceramics have excellent properties, such as oxidation resistance, corrosion resistance and high temperature resistance, which have been developed rapidly in the last 50 years since they were proposed. They have shown potential applications in the fields of aerospace, machinery, energy, information and microelectronics. In recent years, with the development of 3D printing (additive manufacturing) technology, the development of polymer-derived ceramics with 3D printing has attracted more and more attention. This is simply because 3D printing breaks through the technical bottleneck in preparing polymer-derived ceramic parts with special shapes, thus opening up a new way to expand the production and application of polymer-derived ceramics. Aiming at the application of 3D printing technology in the preparation of polymer-derived ceramics, this paper is aimed to summarize the research status and progress in polymer-derived ceramics by using stereolithography-based 3D printing and direct ink writing. Also, the development foreground of 3D printing technology of polymer-derived ceramics in the future was prospected.

Key words: polymer-derived ceramics; 3D printing; stereolithography-based 3D printing; direct ink writing

0 引言

随着科学技术的发展, 各领域对材料的性能要求越来越高。陶瓷材料具有高硬度、耐高温、耐磨损和耐腐蚀等优良的物理性质, 被广泛用于航天航空、生物医学、机械电子、能源化工等工业技术领域^[1]。然而, 陶瓷本身固有的高硬度和脆性使其制造和加工较为困难的特点, 最终限制了

陶瓷部件的设计空间^[2]。目前, 陶瓷成型方法主要有干压成型、等静压成型、注浆成型、流延成型、注射成型、注凝成型等。这些传统方法只能成型结构简单的模型, 无法满足形状复杂的零件制造, 这限制了陶瓷成型技术的发展^[3]。

近年来, 3D 打印(增材制造)作为一种新兴的成型技术受到人们的广泛关注和高度重视^[4,5]。3D 打印技术为形状复杂的三维异形陶瓷零件的近净

收稿日期: 2019-12-26.

修订日期: 2020-01-20.

基金项目: 广东若干重点领域前沿技术跟踪和发展路径研究(2018B070717001), 广东前沿技术跟踪研究体系建设工程(20161018B1403)。

通信联系人: 陈敏翼(1986-), 男, 硕士, 助理研究员。

Received date: 2019-12-26.

Revised date: 2020-01-20.

Correspondent author: CHEN Minyi(1986-), Male, Master, Assistant research fellow.

E-mail: 2629982368@qq.com

成型提供了一种有效的方法^[6]。目前陶瓷材料的 3D 打印主要是利用立体光固化技术进行打印成型，其原理是先将陶瓷粉末与有机粘结剂混合制备陶瓷浆料，然后以逐层方式固化形成生坯，再通过脱脂等步骤去除粘结剂，最终经高温烧结形成部件^[7]。由于粘结剂的使用，这种 3D 打印技术存在一定的技术挑战，主要在于制备完全致密、无裂纹且具有较高几何保真度的陶瓷部件的难度较大，因此，相比之下，使用无粘结剂的 3D 打印聚合物转化陶瓷可避免粘结剂使用所带来的问题，并且可以通过多次浸渗裂解提升打印陶瓷部件的致密度。此外，3D 打印聚合物转化陶瓷前驱体具有分子可设计性，转化成陶瓷的温度低(可低温陶瓷化)的特点，这使得聚合物转化陶瓷成为当前的研究热点。以上几点说明研究聚合物转化陶瓷的 3D 打印技术是十分有意义的。为了更好地研究及制备 3D 打印聚合物转化陶瓷，本文主要介绍了陶瓷前驱体，重点综述了 3D 打印技术在制备聚合物转化陶瓷领域中的研究现状。

1 陶瓷前驱体和聚合物转化陶瓷

陶瓷前驱体是指通过化学合成方法制得可经热处理转化为陶瓷材料的一类聚合物。聚合物转化陶瓷(Polymer-derived Ceramics, PDCs)是将陶瓷前驱体经交联固化处理转化为热固性聚合物，再经高温裂解而制得陶瓷产物^[8,9]。与传统粉末制备陶瓷材料相比，陶瓷前驱体具有分子可设计性，即可以对其进行改性引入其他基团，从而改变其衍生出的聚合物转化陶瓷性能。陶瓷前驱体根据类型、烧结温度、烧结气氛的不同，可以制备出 Si₃N₄、SiC、BN、AlN、SiCN、SiCO、BCN、SiCNO、SiBCN、SiBCO、SiAlCN 及 SiAlCO 等多种不同类型的二元、三元和四元体系聚合物转化陶瓷。从

这些不同体系的聚合物转化陶瓷本身所具备的特性看，聚合物转化陶瓷可以在较低的温度(1000-1300 ℃)下烧结，并且具有出色的抗氧化性能和优异的高温力学性能，其耐温极限高达 1500 ℃以上^[10]；聚合物转化陶瓷还具有功能特性，例如电导率、发光、压电电阻和高化学耐久性以及生物相容性^[11-14]，在制备多孔陶瓷领域中具有得天独厚的优势。

2 3D 打印技术概述

与传统的模具成型、减材制造等成型方法不同，3D 打印是一种结合计算机辅助设计、数字化三维模型等技术，借助激光、数控等手段，将线材、浆料或粉末等离散原料层层堆叠成型的“生长”方式^[15]。3D 打印的优势在于三维结构的快速和自由制造，被广泛应用于新产品开发与单件小批量制造^[16]。目前，3D 打印技术主要有三维打印技术(3D Printing, 3DP)、光固化成型技术(Stereo Lithography Apparatus, SLA; Digital Light Proccession, DLP)、选择性激光烧结技术(Selected Laser Sintering, SLS; Selected Laser Melting, SLM)、墨水直写技术(Direct Ink Writing, DIW)等^[16]，如表 1 所示。其中，目前只有基于光固化技术和墨水直写技术用于打印聚合物转化陶瓷。

3 立体光固化 3D 打印技术制备聚合物转化陶瓷

立体光固化技术包括立体光刻(SLA)和数字光处理技术(DLP)。SLA 是一种间接增材制造技术^[18]，基于液态树脂光固化工艺，即将液态树脂(陶瓷浆料)放置进储存器，用位置编程的激光在树脂表面扫描引发光聚合达到固化目的，进而制备陶瓷打印生坯，经脱脂与烧结可制得打印陶瓷部

表 1 主流的 3D 打印技术^[16,17]
Tab.1 Mainstream 3D printing technologies ^[16,17]

Process	Technology	Materials
Material extrusion	Fused deposition modeling (FDM) Direct ink writing (DIW)	Solid organic materials, such as ABS, PLA, etc.
Material jetting	There dimension printing (3DP) Ink ietprinting (IJP)	Solid or liquid organic, inorganic and metal, such as photosensitive resin, wax, gypsum, etc.
Laser polymerization	Stereo lithography apparatus (SLA) Digital light proccession (DLP)	Liquid organic materials, such as photosensitive resin, etc.
Laser melting	Selective laser sintering (SLS) Selective laser melting (SLM) Laser engineered net-shaping (LENS)	Solid organic, metal and inorganic materials, such as nylon, titanium alloy, stainless steel, alumina powder, etc.
Material adhesion	Manufacturing (LOM)	Solid organic, metal and inorganic materials, such as paper, wood chips, stainless steel, etc.

件。SLA 打印机分为自上而下和自下而上两种类型。自上而下的打印机激光在平台的上方,打印过程中每固化一层就辊压一层,同时平台下降一层。自下而上的打印机激光在平台底部,打印过程中,不暴露激光,技术更加安全^[19],打印过程是每固化一层,平台就向上升一层,在此过程中,树脂由于重力作用会自动填充固化树脂和平台的间隙,故不需要辊子。DLP 的原理是先把影像信号经过数字处理,然后再把光投影出来。具体来说就是 DLP 投影技术应用数字微镜晶片(DMD)作为主要处理元件来实现数字光学处理过程。DLP 与 SLA 最大的区别是:DLP 为面成型,成型速度快;SLA 技术是逐点扫描,成型速度慢,但无论采用 SLA 还是 DLP,一个立体光固化系统都必须包含可光固化的低聚物或单体,以及能够有效吸收一定波长的光并产生自由基或阳离子的光引发剂。

SLA/DLP 技术的关键在于浆料具有良好的流变性和光固化特性。当以陶瓷浆料为原材料时,由于陶瓷粉末和树脂间的折射率相差比较大,这会影响树脂的固化速度,导致打印精度较差,配制高固含量陶瓷浆料的难度也较大。而以陶瓷前驱体为原材料时,陶瓷前驱体多为液体,且侧链基团可设计性较强,可通过改性引入可光固化的基团,实现对陶瓷前驱体的光固化成型。这就使得光固化打印聚合物转化陶瓷有效地避免了上述陶瓷浆料打印的问题(低固含量、低固化速度与打印精度)。立体光固化 3D 打印聚合物转化陶瓷的流程如图 1 所示。

目前基于立体光固化 3D 打印技术制备聚合物转化陶瓷的方法主要有以下四种。

(1) 通过带可光固化官能团的物质对陶瓷前驱体进行化学改性,即将可光固化基团接枝于陶瓷前驱体的侧链,然后用 SLA 打印。如 Tuan Anh Pham 等人^[20]用甲基丙烯酸异氰基乙酯(IEM)与乙

烯基聚硅氮烷(KiON VL-20)以 1:4 比重混合,对乙烯基聚硅氮烷改性引入可光固化的官能团,基于双光子吸收交联工艺进行成型,然后在氮气气氛下于 600 °C 下热解,制备得到复杂微结构的 SiCN 陶瓷,并探究了防止热解后样品尺寸变形的办法,发现通过加入纳米级二氧化硅作为填料可以降低热解后样品尺寸的变形,当加入 40wt.% 的纳米级二氧化硅时,样品热解过程中从基底滑动而表现出相对各向同性的收缩。

Li Yi-He 等人^[21]用异氰酸 1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙酯(BAEI)对聚乙烯基硅氮烷进行改性,再引入可光固化的官能团,制得丙烯酸改性的聚硅氮烷,利用双光子吸收立体光刻技术成功打印了复杂微结构 SiCN 基陶瓷。Erika Zanchetta 等人^[22]采用经过可光固化改性的甲基-倍半硅氧烷(MK)和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(TMSPM)为原料,按 4:1 的比重,以乙醇和四氢呋喃为溶剂,混合均匀后在酸性条件下水解 12 h,旋蒸溶剂后加入樟脑醌胺类自由基光引发剂,制备得 MK-TMSPM 浆料,再使用 SLA 3D 打印技术打印样品;样品在氮气气氛中于 1000 °C 下热解和烧结,制备得密度约为 2.2 g/cm³ 的 SiOC 陶瓷;热解后的样品表面非常光滑没有缺陷,结构没有任何变形,伴随着 25% 的线性收缩和 48.6% 的质量损失,抗压强度为 0.686±0.105 MPa。

通过改性方法制备可光固化的陶瓷前驱体,再利用立体光固化 3D 打印技术制备陶瓷部件,其优点在于可以使用单一的高产率陶瓷前驱体作为固化源,但其缺点是改性需要的时间较长,改性工艺流程较为复杂。

(2) 使用两种可光固化的低聚物混合物作为打印浆料,而后使用 SLA 打印制备复杂形状陶瓷部件。Zak C. Eckel 等人^[23]通过混合疏丙基-甲基硅氧烷与乙烯基甲氧基硅氧烷,并加入 UV 自由基

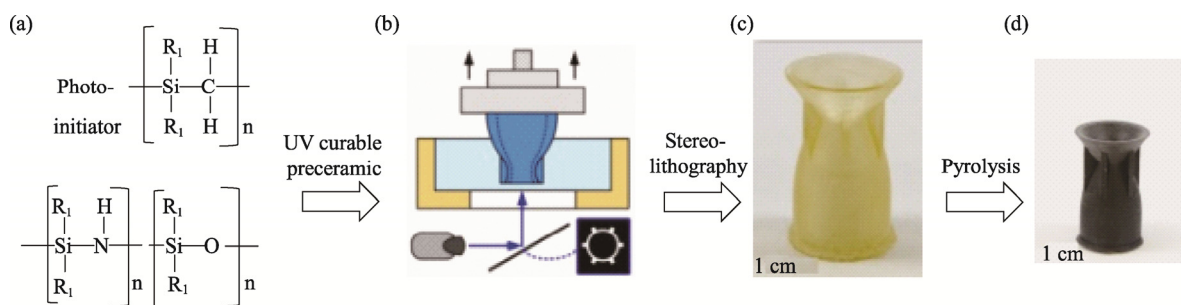


图 1 立体光固化 3D 打印聚合物转化陶瓷的流程: (a) 陶瓷前驱体; (b) 立体光固化; (c) 打印坯体; (d) 热解
Fig. 1 Flow chart of 3D printing polymer-derived ceramics with stereo lithography-based 3D printing: (a) preceramic polymers, (b) stereo lithography-based 3D printing, (c) printing body and (d) pyrolysis

光引发剂、自由基抑制剂和 UV 吸收剂来配制 UV 可固化硅氧烷树脂体系。所得硅氧烷树脂混合物用于台式立体光刻 3D 打印机,在没有加入 UV 吸收剂的情况下使用自蔓延光聚合物波导技术(SPPW)制备格子和蜂窝状结构陶瓷。通过 3D 打印技术和 SPPW 使得复杂形状聚合物结构在 1000 °C 的氩气氛围中热解,所制得的 SiOC 陶瓷结构完全致密,没有空隙或表面裂纹,伴随着 42% 的质量损失和 30% 的线性收缩。陶瓷前驱体在热解过程中会有小分子逸出,导致打印后的模型在烧结过程中有大的体积收缩和质量损失。对此, Jacob M. Hundley 等人^[24]用硫丙基甲基硅氧烷和乙烯基甲氧基硅氧烷的混合物作为浆料,加入光引发剂、紫外线抑制剂和紫外线吸收剂,再通过 SLA 和 DLP 打印机打印了一些在陶瓷应用中具有典型代表性的几何形状样品,最终经高强度紫外线曝光室进行后固化后,在最高温度 1000 °C 的氩气气氛中热解,得到无孔隙或开裂等缺陷的无定型 SiOC 陶瓷,热解后的样品平均质量损失为 41%。通过 X 射线微型计算机断层扫描仪对样品进行几何表征,比较了 CAD 模型、打印模型和烧结后的模型尺寸,显示出均匀线性收缩率和体积收缩率分别为 29.7±1.2 %、64.9±1.6 %。

使用混合物作为打印浆料需要两种组分(两种含硅低聚物/聚合物或含硅化合物)。低聚物/聚合物和有机聚合物具有不同的官能团,这些官能团在紫外光照射下发生聚合反应而交联在一起。这两种组分在光聚合交联反应期间通过硫醇-乙烯基或丙烯酸酯-乙烯基共聚,因此这种方法的缺点是需要特定的官能团,适用范围较窄。

(3) 通过可光固化的陶瓷前驱体混合多功能丙烯酸酯,然后用 SLA 打印。如 Y. de Hazan 等人^[25]用 SLA 3D 打印技术研究了由烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)、烯丙基甲基氢化聚碳硅烷(AMHPCS)和多功能丙烯酸酯(HDDA、BDDA)按不同比例组成的紫外线固化系统,并探究了该紫外线固化系统的光交联机理。Y. de Hazan 以 1:1 和 1:2 的比例混合 AHPCS 和 1,4 丁二醇二丙烯酸酯溶液,利用立体光固化技术成功打印出复杂形状、高精度的三维结构样品。通过在氩气下于 1300 °C 下热解和烧结,样品转化为富含碳化硅的陶瓷,保留了原始形状,其体积收缩分别为 35% 和 50%,质量损失分别为 63% 和 80%。由 AHPCS 和甲基丙烯酸酯按一定比例混合,加入液态 LTM 光引发剂打印的多孔微球,经 1200 °C 热处理和 5%

氢氟酸蚀刻后,得到表面积为 177 m²/g 和孔隙溶剂为 0.33 cm³/g 的碳化硅材料。此研究发现所得聚合物转化陶瓷的组成和形态高度依赖于陶瓷前驱体和丙烯酸酯的类型和组成浓度。

Yuelong Fu 等人^[26]首先将甲基-倍半硅氧烷(MK)与 3-甲基丙烯酸丙酯(MEMO)的混合物溶于四氢呋喃与三丙二醇单甲醚的混合溶液中,在酸性条件下促进水解,同时掺加正丙醇锆与异丙醇钛,以实现金属元素在陶瓷前驱体中原子水平的掺杂;然后向混合溶液中掺加三羟甲基丙烷三丙烯酸酯作为活性稀释剂,既能降低混合溶液的粘度,又能提升其固化性能,制备出 3D 打印聚合物转化陶瓷浆料;最后再使用 DLP 3D 打印技术制得八面体桁架结构,在 1200 °C 氮气气氛下热解,获得总质量损失 55.9wt.%、线性收缩 35.4% 和密度为 2.1 g/cm³ 的 SiOC 陶瓷。该 SiOC 陶瓷具有 7.61 GPa 的硬度和 0.124 MPa 的压缩强度,热解陶瓷均匀收缩而不产生任何可见的裂缝,内部通道互连而不会阻塞。此研究工作证明将特定的金属醇盐引入至立体光固化 3D 打印有机硅光敏树脂中,可以有效提升 SiOC 陶瓷的力学强度。

(4) 将可光固化的陶瓷前驱体与不可光固化的、高陶瓷产量的陶瓷前驱体混合,然后用 SLA/DLP 技术打印。这种方法是 Johanna Schmidt 等人^[27]在 2017 年第一次提出。该研究团队使用液体光固化硅氧烷(TEGO RC 711, Evonik Industries, 德国)和两种高陶瓷产量的硅树脂(Silres 601 和 H44, Wacker Chemie A.G., 德国)作为陶瓷前驱体聚合物,以甲苯为共混物的溶剂,经不同的比例混合。以 Irgacure 819 作为光引发剂和 E133 作为光吸收剂,研究了光引发剂,光吸收剂和暴露时间对陶瓷前驱体光固化性能的影响,继而优化了硅树脂的配方组成与 DLP 3D 打印参数。此研究探究了陶瓷前驱体与丙烯酸树脂的质量比对陶瓷产率与热解后收缩率的影响,当掺加 24wt.% 的 RC 711 时,陶瓷产率高达 60.2wt.%,且打印部件的轮廓分明。利用 DLP 3D 打印制备具有复杂体系结构的开尔文单元(四开体面)结构组件,3D 打印制得的 SiOC 聚合物转化陶瓷的结构较为致密,且无裂缝、孔隙等缺陷。

4 墨水直写 3D 打印技术制备聚合物转化陶瓷

墨水直写 3D 打印技术使用喷嘴将油墨挤出到

平台上形成二维层, 逐次添加随后的层以产生三维结构。油墨溶液可能包括各种可印刷的材料, 包括聚合物溶液、有机-无机混合物、凝胶以及单体树脂等。为了高精度地打印, 墨水在挤出后需要像实心一样保持其形状以及支撑随后的层, 而且油墨需要在挤压时流动平稳时具有较低的粘度。对于可光固化材料, 需要在后处理步骤中应用紫外光, 促进层间反应, 减少分层现象。因此, 需要根据印刷部件的应用情况仔细选择材料和后处理。

墨水直写 3D 打印技术打印聚合物转化陶瓷最重要的是控制浆料的流变性, 理想的流变性有利于防止长丝挤出后的变形和防止挤出过程中堵塞喷嘴。一般使用甲基-倍半硅氧烷聚合物作为二氧化硅源, 疏水性气相二氧化硅作为油墨流变改性剂, 异丙醇作为溶剂, 通过加入纤维或其他惰性填料配置一定流变性的油墨, 用来打印生物陶瓷支架或其他支架。如 Giovanni Pierin 等人^[28]首先以甲基-倍半硅氧烷 $[(CH_3)_{0.96}(OR)_{0.04}SiO_{1.5}]_n$ 为陶瓷前驱体、异丙醇(IPA)为溶剂、Dabco T12N 金属催化剂为交联固化剂, 按比例混合后搅拌直到凝胶化, 将固化后的交联产物球磨过筛制得甲基-倍半硅氧烷细粉末; 然后将甲基-倍半硅氧烷细粉末作为填充物与溶解在异丙醇的甲基-倍半硅氧烷树脂混合, 同时掺加氧化石墨烯, 制备 3D 打印陶瓷前驱体浆料; 最后用墨水直写 3D 打印制备横向尺寸为几毫米的多孔 SiOC 陶瓷支架。经 200 °C 热处理后, 样品结构没有发生变形, 体积收缩约 35%; 经 1000 °C 热解后, 体积收缩约 42%, 总气孔率约为 64vol.%, SiOC 支架的抗压强度约为 2.5 MPa。此研究表明: 加入少量的氧化石墨烯后, 可增加聚合物的黏度和减少热解后的收缩和裂纹, 增加结构的机械稳定性。交联后的收缩减少到 13%, 热解后的总收缩减少到约 55vol.%, 加入氧化石墨烯的 SiOC 支架的抗压强度可提升至 3.1 MPa。

Andrea Zocca 等人^[29]用聚甲基倍半硅氧烷粉末($<100\ \mu m$)作为二氧化硅源, 氧化锌和碳酸钙作为干燥粉末, 加入气相二氧化硅配置两种适用于可通过喷嘴挤出细丝($350\ \mu m$ 直径)的浆料。用墨水直写 3D 打印技术打印出生物陶瓷支架, 经 1200 °C 热解后得到锌黄长石生物陶瓷支架, 支架具有良好的机械性能, 在氮气下热解时, 其抗压强度高达 2.5 MPa。当没加锌黄长石填充料时, 样品表面产生大量裂纹, 这主要是由于坯体在热解

过程中产生的体积收缩和气体释放所导致的; 当打印浆料中掺加锌黄长石作为填充料时, 经裂解制得的支架试样的裂纹消失。

L Fiocco 等人^[30]用聚甲基倍半硅氧烷为二氧化硅源, 二氧化硅和方解石粉末作为填料配置浆料, 通过墨水直写 3D 打印支架生坯, 经 350 °C 热处理后交联, 然后在 600 °C 空气中热解, 获得二氧化硅-方解石复合陶瓷支架, 其开孔率约为 56-64%、抗压强度为 2.9-5.5 MPa, 且具有良好的生物相容性。热解后的支架截面没有缺陷, 但是表面存在少数的裂纹。

Giorgia Franchin 等人^[31]研发出一种用于直写成型技术的复杂形状短纤维陶瓷基复合浆料。使用甲基-倍半硅氧烷为粘合剂和陶瓷原料, 被切成 $100\ \mu m$ 长和 $7.5\ \mu m$ 厚的碳纤维为增强材料, 碳化硅粉末作为惰性填料, 制备出适用于挤出细丝($<1\ mm$ 直径)且含有相对高含量纤维($>30\ vol.\%$)的浆料。打印出晶格结构的样品。在 1000 °C 的氮气中热解, 得到 75%孔隙率和 4 MPa 抗压强度的 SiOC 基复合材料。研究表明: 当浆料没有添加碳化硅粉末时, 样品热解后会产生大量的裂纹; 而当浆料中加入碳化硅粉末时, 样品热解后几乎没有裂纹产生, 原因可能是碳纤维的存在阻碍了样品在热解时的收缩, 而陶瓷材料不能吸收变形产生的能量, 只能通过基体和碳纤维之间产生裂纹释放应力。由于在打印过程中喷嘴产生的剪切应力, 该方法具有在挤出方向上定向纤维的效果, 并首次用于制备陶瓷基复合材料。

综上所述, 墨水直写 3D 打印聚合物转化陶瓷最明显的问题是样品热解过程中会产生裂纹, 但这个问题通过添加惰性填料可以得到明显的解决。

此外, 香港城市大学吕坚教授^[32]利用墨水直写 3D 打印技术, 用二氧化锆纳米颗粒掺杂的聚二甲基硅氧烷复合材料, 构建出 3D 弹性体结构。这种结构柔软且具有弹性, 可拉伸至超过本身 3 倍的长度, 并可使用金属丝让其折叠变形, 形成蝴蝶、悉尼歌剧院、玫瑰、裙子等折纸结构。利用打印制得的弹性体的柔性特质, 设计出一种自动拉伸装置, 让 3D 弹性体结构的基底拉伸产生预应力, 在其上面打印出主结构。当预应力释放后, 主结构发生变形, 形成了 4D 打印所需的弹性体结构, 热处理后可转化为 4D 陶瓷。接着他们实现了陶瓷折纸结构。3D 打印的弹性体结构可以在金属

丝的辅助下折叠变形, 经过热处理弹性体转化为陶瓷, 然后金属丝被硝酸销蚀掉, 最后只剩下陶瓷结构。4D 陶瓷热处理只需 1000 °C 即可完成, 而传统陶瓷粉末烧结则需要 1600 °C, 甚至更高温度, 因此 4D 打印工艺成本相对低廉。研究人员认为, 如将新技术应用于太空探索领域, 有望将 3D 打印前驱体折叠起来以节省空间, 进入太空后再展开获得需要的结构。

5 结论与展望

比起传统的基于粉末制备陶瓷的方法, 陶瓷前驱体低温热解衍生出的可以是三元体系、四元体系甚至五元体系的聚合物转化陶瓷, 这些聚合物转化陶瓷具有更好的抗氧化性能和机械性能, 且能够在较低温度转化成陶瓷成品, 具有成本低等优点。传统的成型方法(例如纤维纺丝, 发泡, 热压, 挤出, 注射)明显限制了陶瓷前驱体的发展, 而 3D 打印技术有近净成型、无模制造、可定制性、快速原型制造等优点, 有望突破陶瓷成型及复杂零件制造的瓶颈期。虽然 3D 打印聚合物转化陶瓷给制备复杂高性能的陶瓷零部件提供了新方法, 减少了工艺, 降低了成本, 但起步慢, 仍有很多缺点, 主要表现如下:

(1) 陶瓷前驱体在光固化方面方法单一, 而且开发可光固化的陶瓷前驱体种类较少。

(2) 陶瓷前驱体在烧结热解过程中有小分子逸出, 导致不致密, 而且伴随严重的收缩问题。

(3) 对于间接固化的前驱体, 成型的胚体在烧结过程中容易坍塌变形。

(4) 目前适用于墨水直写 3D 打印的材料种类较少。

综合以上情况, 未来 3D 打印聚合物转化陶瓷趋势应该在开发可光固化陶瓷前驱体、提高陶瓷前驱体产率和减少收缩以及提高其性能等方面进行研究。

参考文献:

- [1] 沈军, 谢怀勤. 先进复合材料在航空航天领域的研发与应用[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(5): 737-740.
SHEN J, XIE H Q. Materials Science & Technology, 2008, 16(5): 737-740.
- [2] HUNDLEY J M, ECKEL Z C, SCHUELLER E, et al. Geometric characterization of additively manufactured polymer derived ceramics [J]. Additive Manufacturing, 2017, 18: 95-102.
- [3] BERMAN B. 3-D printing: the new industrial revolution [J]. Business Horizons, 2012, 55(2): 155-162.
- [4] 李婷. 高性能陶瓷材料拓展的新天地[J]. 现代技术陶瓷, 2010, 31(1): 25-31.
LI T. Advanced Ceramics, 2010, 31(1): 25-31.
- [5] 黄勇, 杨金龙, 谢志鹏, 等. 高性能陶瓷成型工艺进展[J]. 现代技术陶瓷, 1995, (4): 4-11.
HUANG Y, YANG J L, XIE Z P, et al. Advanced Ceramics, 1995, (4): 4-11.
- [6] TRAVITZKY N, BONET A, DERMEIK B, et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(6): 729-754.
- [7] ANDREA Z, PAOLO C, CYNTHIA M G, et al. Additive Manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(7): 1983-2001.
- [8] IONESCU E, KLEEBE H J, RIEDEL R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41: 5032-5052.
- [9] 涂建勇, 穆阳阳, 许海龙, 等. 聚合物先驱体转化法制备多孔陶瓷的研究进展[J]. 航空材料学报, 2019, 39(4): 1-11.
TU J Y, MU Y Y, XU H L, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(4): 1-11.
- [10] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer - derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(7): 1805-1837.
- [11] TOMA L, KLEEBE H J, MATHIS M M, et al. Correlation between intrinsic microstructure and piezoresistivity in a SiOC, polymer-derived ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(3): 1056-1061.
- [12] KIM K J, EOM J H, KIM Y W, et al. Electrical conductivity of dense, bulk silicon-oxycarbide ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(5): 1355-1360.
- [13] LI X Q, WANG K W, MA B S, et al. Effect of acrylic acid additive on electric conductivity of polymer-derived amorphous silicon carbonitride [J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 7971-7976.
- [14] PERALE G, GIORDANA C, DANIELE F, et al. A novel process for the manufacture of ceramic microelectrodes for biomedical applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(1): 37-43.
- [15] 黄森俊, 伍海东, 黄容基, 等. 陶瓷增材制造(3D 打印)技术研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(4): 20-38.
HUANG M J, WU H D, HUANG R J, et al. Advanced Ceramics, 2017, 38(4): 20-38.

- [16] 卢秉恒, 李涤尘. 增材制造(3D 打印)技术发展[J]. 机械制造与自动化, 2013, 42(4): 1-4.
LU B H, LI D C. Machine Building & Automation, 2013, 42(4): 1-4.
- [17] PUCCI J U, CHRISTOPHE B R, SISTI J A, et al. Three-dimensional printing: technologies, applications, and limitations in neurosurgery [J]. Biotechnology Advances, 2017, 35(5): 521-529.
- [18] OVERMEYER L, NEUMEISTER A, KLING R. Direct precision manufacturing of three-dimensional components using organically modified ceramics [J]. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2011, 60(1): 267-270.
- [19] RAYNA T, STRIUKOVA L. From rapid prototyping to home fabrication: how 3D printing is changing business model innovation [J]. Technological Forecasting and Social Change, 2015, 102: 214-224.
- [20] PHAM T A, KIM D P, LIM T W, et al. Three-dimensional SiCN ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(9): 1235-1241.
- [21] LI Y H, AHN K D, KIM D P. Synthesis and properties of UV curable polyvinylsilazane as a precursor for micro-structuring [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(3): 245-249.
- [22] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents [J]. Advanced Materials, 2016, 28(2): 370-376.
- [23] ECKEL Z C, ZHOU C, MARTIN J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. Science, 2016, 351(6268): 58-62.
- [24] HUNDLEY J M, ECKEL Z C, SCHUELLER E, et al. Geometric characterization of additively manufactured polymer derived ceramics [J]. Additive Manufacturing, 2017, 18: 95-102.
- [25] HAZAN Y D, PENNER D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(16): 5205-5212.
- [26] FU Y, XU G, CHEN Z, et al. Multiple metals doped polymer-derived SiOC ceramics for 3D printing [J]. Ceramics International, 2018, 44(10): 11030-11038.
- [27] SCHMIDT J, COLOMBO P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(1): 57-66.
- [28] PIERIN G, GROTTA C, COLOMBO P, et al. Direct ink writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(7): 1589-1594.
- [29] ZOCCA A, FRANCHIN G, ELSAYED H, et al. Direct ink writing of a preceramic polymer and fillers to produce hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) bioceramic scaffolds [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(6): 1960-1967.
- [30] FIOCCO L, ELSAYED H, BADOCCO D, et al. Direct ink writing of silica-bonded calcite scaffolds from preceramic polymers and fillers [J]. Biofabrication, 2017, 9(2): 025012.
- [31] FRANCHIN G, WAHL L, COLOMBO P. Direct ink writing of ceramic matrix composite structures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 4397-4401.
- [32] LIU G, ZHAO Y, WU G, et al. Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures [J]. Science Advances, 2018, 4: 1-10.