SiC陶瓷增材制造技术的研究及应用进展

王长顺^{1,2†}, 吴思琪^{1,2†}, 闫春泽^{1,2*}, 史玉升^{1,2*}, 邬国平³, 韩潇⁴

1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心, 武汉 430074;

3. 宁波伏尔肯科技股份有限公司, 宁波 315104;

4. 北京空间机电研究所, 北京 100094

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: c_yan@hust.edu.cn; shiyusheng@hust.edu.cn

2021-10-28 收稿, 2021-12-17 修回, 2022-02-07 接受, 2022-02-11 网络版发表

国家自然科学基金-航天先进制造技术研究联合基金(U2037203)资助

摘要 碳化硅(SiC)陶瓷材料具备优异的力学、热学、光学性能, 在国防工业和国民生产中应用广泛. 然而, 传统陶瓷成形工艺在制备复杂SiC构件时面临周期长、成本高、复杂结构成形难等问题. 增材制造(additive manufacturing)理论上可成形任意复杂结构, 为复杂陶瓷构件的制备提供了有效手段, 目前SiC陶瓷增材制造已成为本领域近年来的研究热点. 本文针对SiC陶瓷增材制造的研究及应用进展进行了系统总结, 详细论述SiC增材制造的原料设计与制备方法、工艺与装备、后处理技术、模拟仿真、性能评测及典型应用等内容, 并对SiC陶瓷增材制造技术的未来发展进行了展望.

关键词 增材制造, 碳化硅, 复杂构件, 有限元模拟

碳化硅(silicon carbide, SiC)陶瓷材料具有耐高温、抗氧化、耐磨损、耐腐蚀、高比模量和比强度等优良性能^[1-5], 在航空、航天、核能和汽车等众多重要领域应用广泛. 传统SiC陶瓷成形工艺包括等静压、流延成型、注射成型、注浆成型、凝胶注模等, 通常采用模具辅助成形, 烧结后还需进行机加工处理得到所需SiC产品^[6]. 近年来, 轻量化空间光学反射镜等高性能SiC构件的复杂度越来越高, 对陶瓷成形工艺提出了更高的要求. 然而, 传统成形工艺常需借助模具, 在制备复杂轻量化SiC构件时周期长、成本高, 且大尺寸构件通常需通过拼接方法获得, 导致废品率高, 某些内部复杂结构很难甚至无法制造. 增材制造(additive manufacturing, AM)技术无需模具, 采用逐层叠加制造的原理, 理论上可整体成形任意复杂结构, 是实现复杂陶瓷

构件整体化、轻量化、复杂化成形的有效途径. 如图1所示, SiC增材制造工艺的原料可以分为粉末、浆料/膏体、丝材、片材等. 粉末成形工艺包括激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)和三维喷印(three-dimensional printing, 3DP); 浆料/膏体成形工艺包括光固化(stereolithography, SL)和墨水直写成形(direct ink writing, DIW); 丝材增材成形工艺一般指熔融沉积成形(fused deposition modeling, FDM); 片材增材成形工艺一般指薄材叠层成形(laminated object manufacturing, LOM).

目前, 基于增材制造的SiC复杂构件整体成形工艺通常包括以下步骤: 首先, 设计并制备增材适应性原料, 包括粉末、浆料/膏体、丝材和片材等; 然后, 通过增材制造工艺成形得到具有复杂结构的SiC陶瓷坯体; 再对

引用格式: 王长顺, 吴思琪, 闫春泽, 等. SiC陶瓷增材制造技术的研究及应用进展. 科学通报, 2022, 67: 1137-1154

Wang C S, Wu S Q, Yan C Z, et al. Research and applications of additive manufacturing technology of SiC ceramics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1137-1154, doi: [10.1360/TB-2021-1113](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1113)

图1 SiC增材制造工艺示意图。(a) SLS; (b) 3DP; (c) SL; (d) DIW; (e) FDM; (f) LOM

Figure 1 The SiC additive manufacturing technologies. (a) SLS; (b) 3DP; (c) SL; (d) DIW; (e) FDM; (f) LOM

SiC陶瓷坯体进行碳化处理得到SiC陶瓷预制体;最后,对SiC陶瓷预制体进行烧结(包括反应烧结、化学气相渗透、先驱体浸渍裂解等),得到最终的SiC陶瓷制品。增材制造工艺既决定了原料的设计与制备方法,还关系到后续碳化和烧结工艺路线的制定。SiC材料和增材制造技术均被纳入“十四五”产业科技创新相关发展规划,是相关国家科研攻关、“卡脖子”核心技术突破与产业布局的基石。然而, SiC陶瓷增材制造在研发与推广应用上仍存在较多难点与挑战:增材制造成形SiC陶瓷构件的精度和力学性能与传统工艺相比仍存在一定差距,大型一体化(米级尺寸)或小型精细化(微米级精度)SiC构件的增材制造仍存在一定技术难题;增材制造工艺与材料间的内在联系尚不明确,如何通过工艺调控实现材料形状、性能的协同控制仍是当前亟待解决的问题; SiC陶瓷构件增材制造还未建立完整的工艺和评价标准,工业化应用推广仍存在一定难度。为此,本文系统总结了国内外SiC陶瓷增材制造技术的研究及应用进展,详细论述了原材料设计与制备方法、增材制造工艺与装备、后处理技术、模拟仿真、性能评测等内容,简要说明了增材制造复杂SiC构件的典型应用,最后展望了SiC增材制造技术未来的发展趋势。希望可以为本领域的科研和工业生产人员提供一定的参考与指导,突破SiC陶瓷增材制造中的科学与技术难题,进一步推广增材制造SiC陶瓷的应用。

根据本团队前期的研究成果,结合国内外最新研

究进展,我们提出了SiC陶瓷增材制造技术的整体研究思路以及对应的预期研究成果(图2)。首先,从SiC陶瓷增材制造的整体需求出发,研究原材料的设计理论与制备方法。根据相互适应和匹配性原则,由材料特性选取并研究与其匹配的SiC陶瓷坯体增材制造工艺。SiC陶瓷坯体整体增材制造后,研究合适的坯体后处理技术,实现SiC陶瓷构件的致密化。通过研究仿真模拟技术,对原材料制备、增材制造、后处理等工艺过程进行整体优化与反馈。最后,根据不同应用场景和需求,对增材制造SiC构件进行相关性能评测,确保满足应用需求。通过上述研究思路,可获得材料与增材制造工艺、后处理技术、模拟仿真方法和性能评测方法等一系列预期成果。下面对增材适应性原料的设计与制备、SiC陶瓷增材制造工艺与装备、坯体的后处理工艺、增材制造及后处理过程的仿真模拟方法、构件性能评测方法等方面的国内外最新研究进展分别进行详细论述。

1 增材适应性原料的设计与制备

为了保证SiC陶瓷坯体良好的增材制造性能,需对SiC陶瓷原料进行设计与制备,以满足相应的增材制造工艺需求。目前,用于增材制造的SiC陶瓷原料可分为以下几类。(1) SiC微粉: SiC微粉的生产工艺成熟、产量高、成本低,微米级或亚微米级SiC粉末是当前SiC陶瓷增材制造应用最广泛的原料。(2) 碳材料: 炭黑、

图2 SiC增材制造技术的总体研究思路及预期成果

Figure 2 General research ideas and expected results of SiC ceramic via additive manufacturing

石墨、石油焦等,这类材料适用于以反应烧结为工艺的SiC陶瓷坯体的成形,反应烧结过程中的产物为次生SiC相,增强与基体的结合性。(3) 有机树脂:环氧树脂、酚醛树脂、光敏树脂等,这类材料既可充当SiC陶瓷坯体的黏结剂,也可在碳化后充当碳源。(4) 强化相:碳纤维(carbon fiber, C_f)、SiC晶须(SiC whisker, SiC_w)和SiC纤维(SiC fiber, SiC_f)等,可用作SiC陶瓷复合材料的增强相。(5) 陶瓷先驱体:聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)、三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3 , MTS)等,PCS可以在浆料体系中直接成形坯体或作为先驱体浸渍裂解工艺的原料,MTS则是目前较为常用的化学气相渗透原料,可通过有机物中Si和C进行近化学计量比1:1设计,还可通过修饰异元素进一步拓宽SiC陶瓷的应用范围。(6) 助剂:硅烷偶联剂、助流剂、光引发剂、分散剂、烧结助剂等。为了更好地成形SiC陶瓷坯体,需要根据不同增材制造工艺的特点对原料进行设计制备,使其可以直接用于增材制造。根据材料形态的差别,可将增材制造专用SiC原料分为粉末、浆料/膏体、丝材和片材等。

1.1 增材制造专用SiC粉末

以粉末为原料的SiC增材制造工艺包括SLS和3DP,这两种工艺是制备中大型SiC陶瓷复杂构件的理想工艺,二者均在粉床上完成陶瓷坯体的成形,由铺粉辊来完成粉末的输送和铺展,因此要求粉末具有较好的铺展性能,受粉末的流动性和松装密度影响较大。通常来说,适用于粉床的粉末粒径分布为10~90 μm ,在满足粉末铺展性能的前提下,SiC粉末的粒径越小越好^[7],但粉末粒径过小时会导致粉床的松装密度急剧下降。所以,

用于SLS技术和3DP技术的粉末,要综合考虑流动性和松装密度进行原料体系设计与制备。不同的是,SLS技术以激光为能量源,粉床由SiC(或碳材料)粉末和有机黏结剂复合粉末组成,而3DP技术则是通过喷射黏结剂将SiC(或碳材料)粉末黏结起来。

用于SLS的SiC原料需要在SiC(或碳材料)粉末中添加低熔点有机黏结剂,SLS原料中的黏结剂添加要适量。当黏结剂用量较低时,陶瓷颗粒的结合强度较弱,易导致坯体开裂和分层;黏结剂用量高时,在SLS增材制造过程中会产生较大的热应力和次级烧结而对坯体强度与精度产生负面影响^[8],且会导致SiC坯体在碳化过程中收缩较大、变形甚至开裂。因此,在SiC坯体强度和致密度满足要求的前提下,黏结剂的用量要尽可能低。SLS粉末的制备方法包括机械混合法和黏结剂包覆法。机械混合法是将陶瓷粉末和黏结剂粉末直接进行机械混合,效率高,是目前应用最广泛的SLS制粉方法^[9,10]。但该方法对粉末粒度和形貌有一定要求,粉末粒径较小或形貌不规则易使得粉末团聚且流动性差,影响铺粉效果。黏结剂包覆法是将陶瓷粉末和聚合物黏结剂粉末加入有机溶剂中,充分溶解、搅拌、球磨,将陶瓷粉末涂覆黏结剂层,并通过进一步的干燥、破碎和筛分获得黏结剂包覆陶瓷粉,粒度分布均匀、流动性好,包括溶解沉淀法和溶剂蒸发法^[11,12]。

本课题组开展了一系列SiC陶瓷SLS增材制造的研究。Zhu等人^[13]采用溶剂蒸发法制备了 C_f 含量高达70%(体积百分比)的酚醛树脂覆膜粉末,经SLS成形后的坯体体积密度、开孔率、抗弯强度分别可达0.475 g/cm^3 、68.89%和5.13 MPa。Fu等人^[14]在上述材料体系中加入硅粉,从而在后续反应烧结中减少碳化

后的连续碳相,以降低残硅和残碳.通过溶剂蒸发法制备的 C_f 覆膜粉末具有良好的铺展性和松装密度,以及优良的SLS成形性.相比较而言,Zou等人^[15]通过机械混合法制备的SiC微粉/ C_f /环氧树脂复合粉末中 C_f 含量仅为4.55%(质量百分比),当 C_f 含量过高时,复合粉末的团聚现象较为严重,难以铺展.但溶剂蒸发法制备SLS粉末的步骤较为繁琐,而机械混合法则较为简单易行,所以目前科研和生产中所使用的SLS专用SiC粉末的制备方法仍以机械混合法为主.如西安交通大学Song等人^[16]通过在SiC微粉/环氧树脂体系中添加球状石墨,以优化后续反应烧结过程,最终制得的SiC陶瓷抗弯强度最高可达348 MPa.

相较于SLS,3DP成形不需要向粉末中添加有机黏结剂.该特点使得3DP专用SiC粉末的制备较为容易,仅需要考虑陶瓷粉末本身的铺展性能和松装密度,通过粉末颗粒级配、喷雾干燥等方法即可得到流动性和松装密度均符合使用要求的粉末.以色列金属研究所Fleisher等人^[17]直接采用机械混合的SiC/ B_4C 复合粉末完成了SiC陶瓷的3DP增材制造,其中 B_4C 充当反应过程中的助剂,可促进液相烧结,减少残硅量.西北工业大学成来飞团队^[18]采用喷雾干燥法制备了球形SiC_w造粒粉使SiC陶瓷坯体可顺利通过3DP成形.该方法使球形粉内部的晶须实现了互相搭接,可发挥晶须强韧化的作用,但是弱化了球与球之间的机械锁和效应,为后续致密化工艺提出了较大挑战.

1.2 增材制造专用SiC浆料/膏体

SiC浆料/膏体主要用于SL和DIW工艺,浆料/膏体的设计与制备要综合考虑分散性、稳定性、流变性和固化能力等.目前,浆料/膏体的制备以球磨法为主,根据相应增材制造工艺对浆料/膏体性能的要求对球磨时间、球磨转速和球料比等工艺参数进行调控即可.以SiC微粉为主体材料进行设计的增材制造浆料/膏体材料体系最为常见,所使用的SiC微粉的粒径通常为0.5~10 μm .在液相基质中,纤维/晶须等强化相材料的分散性远远优于粉末,因此浆料/膏体的设计更容易添加短切纤维或晶须等难分散材料,较为先进的陶瓷先驱体材料在浆料中也可以得到灵活应用.用于光固化成形的SiC陶瓷浆料/膏体以光敏树脂为基质,同时还要加入光引发剂、分散剂和防沉剂等添加剂对浆料/膏体的光固化适应性进行调控.

北京理工大学何汝杰团队^[19~22]系统研究了树脂单

体、分散剂、粉末粒径、固含量和球磨时间等对SL浆料的分散性、稳定性与流变性的影响机制;并揭示了光吸收度、粉末粒径和形貌对SiC陶瓷浆料固化能力的影响规律.紫外光照射在陶瓷颗粒上,一部分紫外光被陶瓷颗粒吸收,而另一部分被反射,反射的紫外光作用于光引发剂才能引起光敏树脂发生交联反应进而使浆料固化,因此陶瓷颗粒的光吸收度将会很大程度上决定其固化能力.SiC的光吸收性较强,远远高于 Al_2O_3 和 ZrO_2 等白色陶瓷粉末,因此SiC陶瓷浆料的设计与制备直接影响SiC陶瓷坯体的光固化成形性.中国科学院上海硅酸盐研究所Zhang等人^[23]采用球磨法制备了短切碳纤维固含量为20.86%(体积百分比)的浆料,表现出良好的光固化成形性.

用于DIW的SiC陶瓷浆料/膏体的设计与制备可以更加灵活,需要满足以下几点^[24]:(1)具有良好的剪切稀变行为,能够从喷头中顺利挤出不发生堵塞;(2)具有良好的黏弹性,从喷头挤出后可快速固化保持形状;(3)固含量尽可能高,以减弱SiC坯体在后续处理过程中的体积和形状变化.在进行DIW成形时,纤维、晶须或纳米线等通过喷嘴挤出时展现出独特的取向性,从而使得最终制得的SiC陶瓷基复合材料具有良好的力学性能.西安交通大学鲁中良团队^[25,26]研究了 C_f 在DIW过程中的取向行为,探究了 C_f 的取向与喷嘴直径和剪切力之间的关系.中南大学张斗团队^[27,28]通过在PCS先驱体中添加SiC微粉和SiC_w用以调控SiC坯体的线性收缩, SiC_w在挤出过程中展现了良好的取向性.

1.3 增材制造专用SiC丝材

SiC/树脂复合丝材的制备通常包括粉末干燥、混合球磨、挤出成丝这3步,然后便可以用于FDM打印制备坯体,其中SiC的含量最高可达60%(质量百分比)^[29].FDM丝材制备过程较为繁琐,固含量难以提高,因此基于FDM制备SiC陶瓷的报道较少.Baux等人^[30]直接采用聚乙烯醇/弹性体打印陶瓷坯体,再通过浸渍的方法引入SiC陶瓷先驱体,最终制得了SiC陶瓷.该思路相较于其他SiC的增材制造工艺而言,并没有突出优势,潜在应用价值难以发掘.值得注意的是,FDM打印连续纤维复合材料备受关注,连续纤维增强聚合物复合材料已经可以通过FDM稳定成形.西北工业大学Mei等人^[31]首先采用陶瓷先驱体、聚己内酯和聚乳酸制备了复合丝材,通过FDM在线浸渍连续 C_f 制备了SiC陶瓷坯

体, 完成了连续纤维增强SiC陶瓷基复合材料的制备, 拉伸强度可达 120.2 ± 4.5 MPa.

1.4 增材制造专用SiC片材

LOM片材的制备过程通常包括陶瓷薄片制备和黏结剂涂覆. 在薄片成形前需要预先准备陶瓷浆料, 一般包括SiC粉、烧结助剂、黏结剂和水等, 通过球磨将浆料充分混合, 然后采用流延或压延成形, 得到的陶瓷薄片要具有一定的柔性. 有机涂敷黏结剂要与薄片具有良好的结合性, 使用喷涂设备将其涂覆在陶瓷薄片的两面. 2004年, Weisensel等人^[32]尝试以碳化后的纸张为原料, 通过涂敷黏结剂层制备了用于LOM的生物碳纸材. 中国科学院上海硅酸盐研究所Zhong等人^[33]采用SiC微粉、碳化硼、炭黑为原料, 以丁酮/醇作为溶剂, 混入黏合剂和增塑剂制备了可用于LOM成形的SiC胶带. LOM技术制备的SiC陶瓷层间结合较差, 导致力学性能降低, 同时LOM片材的制备较为复杂, 因此目前相关研究报道较少.

2 SiC陶瓷构件的增材制造工艺

2.1 粉末增材制造工艺

2.1.1 激光选区烧结

SiC陶瓷的SLS示意图如图1(a)所示, 其以CO₂激光作为热源, 将制备好的SiC粉末置于成形缸, 由铺粉辊完成粉床的铺平, 激光逐层扫描粉末层实现SiC复杂构件坯体的烧结. 在SLS成形过程中, 未被烧结的粉末保持松散堆积状态, 可对制件悬空部分起到支撑作用, 剩

余粉末还可以重复使用, 减少了原料浪费. 激光作用于粉床时, 黏结剂吸收激光能量而熔融或软化, 其黏度随温度的升高而降低, 与周围的颗粒接触润湿, 固化后使得陶瓷粉末黏合为一体. 但是, 激光对机械混合粉末和黏结剂包覆粉末具有不同的作用机理: 机械混合粉末的烧结过程中既有黏结剂颗粒的均匀接触, 也有黏结剂与陶瓷粉颗粒的非均匀接触; 黏结剂包覆粉末烧结过程中只有黏结剂颗粒间的接触. 均质材料的结合率远高于非均质材料, 黏结剂包覆粉末的烧结率高于相同类型和用量的机械混合粉末的烧结率. 因此, 黏结剂包覆粉的SLS成形能力较好, 但制粉周期长, 对设备要求高. Zhu等人^[13]通过SLS成形酚醛包覆碳纤维粉末, 坯体的强度可达5.13 MPa; 而Zou等人^[15]通过机械混合SiC/碳纤维/环氧树脂粉末, SLS成形后的坯体强度仅为1.25 MPa. 坯体强度对SLS成形大型复杂SiC坯体的后处理具有较大影响, 良好的坯体强度可降低SiC构件破损风险. 另外, SLS成形SiC坯体的精度与强度同时受激光扫描速度、激光扫描间距、粉层厚度和粉末床温度等因素影响, 在进行SLS成形前需通过试验确定最佳工艺参数组合. SLS粉末床是松散的堆积状态, 紧靠铺粉辊产生的切向挤压力, 粉床堆积密度仅有小幅度提高, 故SiC陶瓷坯体呈多孔状态, 需进行浸渍增密等后处理工艺提高坯体致密度. SLS制备的SiC陶瓷坯体具有良好的精度, 强度较高, 可采用液相渗硅(图3(a))、先驱体浸渍裂解(图3(b))等烧结工艺实现致密化.

2.1.2 三维喷印

3DP是一种粉末床增材制造技术^[35], 又被称为黏结剂喷射技术(binder jetting, BJ). 如图1(b)所示, 3DP

图3 SLS制备SiC工艺路线. (a) 酚醛树脂包覆C_f复合粉末SLS成形结合液相渗硅制备SiC陶瓷^[13]; (b) SiC/环氧树脂复合粉末SLS成形结合先驱体浸渍裂解制备SiC陶瓷^[34]

Figure 3 SLS process for preparing SiC. (a) Preparing SiC ceramics by SLS and liquid silicon infiltration with phenolic resin coated C_f powder^[13]; (b) preparing SiC ceramics by SLS and precursor infiltration and pyrolysis with SiC/epoxy powder^[34]

成形是通过黏结剂喷射固结和陶瓷粉末层沉积叠层完成的^[36], 铺粉辊铺好粉层后, 喷嘴沿截面数据规划的路径移动, 同时喷射黏结剂。然后, 粉床下降一层, 随后新的粉层被铺展开, 循环上述过程, 完成三维实体打印。由于黏结剂不能完全固结, 3DP制备的SiC坯体还需要进行后固化处理。3DP成形的关键在于黏结剂与固体粉末颗粒之间的黏结作用, 黏结剂墨水与粉末层的润湿性直接影响坯体的精度和强度^[35,37]。在黏结剂喷射过程中, 黏合剂液滴以一定的速度下落到粉层表面^[38], 液滴与粉层表面形成接触角, 粉末颗粒间的孔隙形成了毛细管, 为黏结剂提供了浸入粉层的通道, 黏结剂在毛细力的驱动下浸入粉层内部, 黏结剂黏度高时, 与粉层润湿性差, 粉末黏结效果不佳, 导致坯体整体强度不高; 黏结剂黏度过低时, 会黏结多余的粉末, 造成打印尺寸“失真”^[39]。松散的粉末可能会由于过快的黏结剂下落速度冲击而飞溅, 对坯体表面粗糙度产生影响。受液态黏结剂在粉末间的任意流动行为影响, 3DP技术成形SiC坯体的表面精度较差, 但其在尺寸大SiC构件成形上的优势要明显高于其他增材制造技术。图4为采用3DP及后处理工艺得到的复杂SiC构件。

2.2 浆料/膏体增材制造工艺

2.2.1 光固化

SL工艺一般指点曝光的光固化成形, 以光敏树脂为原料, 在紫外光的选择性扫描下, 引发光敏树脂的交联反应而固化^[41], 浆料通过刮刀完成铺覆, 紫外光聚焦到浆料表面, 通过点-线-面过程得到所需的三维结实

体。光固化在成形过程中受热量影响较小, 因此精度更高。数字光投影(digital light projection, DLP)技术衍生于SL工艺, 由点曝光转变为面曝光。DLP的成形台一般为自下而上的“提拉式”结构, 相较于“下沉式”结构, 提拉过程中由于重力作用, 成形件与成形台间容易剥离, 因此DLP难以成形大尺寸构件。SL/DLP制备SiC构件可分为间接法和直接法: 间接法先是通过SL打印模具, 再注模成型^[42-45]; 直接法则是由SL/DLP直接成形坯体^[19-23,46-48]。鲁中良等人^[44,45]提出了一种光固化-凝胶注模-液相渗硅相结合的思路, 成功制备了SiC空心涡轮叶片。SL间接法制备SiC陶瓷存在着工艺流程长和工艺成本高的问题, 相关研究正逐渐减少, 直接法受到更为广泛的关注。早在2016年, 美国Harvard Robotics Laboratory的Eckel等人^[49]采用光固化打印陶瓷先驱体, 裂解后获得了SiOC陶瓷(图5(a))。中国科学院上海硅酸盐研究所黄政仁团队^[47,48]以新型先驱体超支化聚碳硅烷(LHBPCS)为原料, 采用光固化结合气氛裂解制备了线性烧收缩率为18.3%~25.1%的SiC陶瓷, C、Si等元素可近化学计量控制。中国科学院上海硅酸盐研究所Zhang等人^[23]制备了一种光固化短切碳纤维料浆, 最大固含量为20.86%, 坯体脱脂后的线性收缩为22%~27%, 液相渗硅烧结件的密度、抗弯强度和断裂韧性分别为2.75 g/cm³、262.6 MPa和1.8 MPa m^{1/2}。北京理工大学何汝杰团队^[20-22]成功制备了以SiC微粉为原料的光固化浆料, 采用光固化结合先驱体浸渍裂解的方法得到了SiC陶瓷(图5(b)), 最高抗弯强度可达204.6 MPa。西安交通大学李涤尘团队^[50,51]等通过光固化打印了金刚石坯体, 结合液相渗硅制备了最高抗弯强度可达460 MPa(图5(c))。

2.2.2 墨水直写工艺

DIW又被称为自动注浆成形(robotcasting或robotic deposition), 浆料储存在料盒中, 在机械螺杆挤出或气压装置的压力下从喷嘴中挤出, 层层堆叠构建三维实体^[52]。DIW构筑模型的尺度已经可以由微观(10⁻⁶ m)到宏观范围(1 m)^[52-54]。除了前面提到的墨水性能, 打印参数(压力、速度)和环境条件(温度、湿度)对坯体成形也有较大影响。鲁中良团队^[24,26]系统研究了喷嘴直径对碳纤维浆料直写取向性的影响, 提出了一种DIW制备高取向碳纤维增强SiC陶瓷复合材料的方法, 越靠近壁面, 剪切速率越大, 纤维排列越整齐; 同时, 喷嘴直径越小, 纤维取向性越强。最终SiC试样的抗弯强度为274±13 MPa, 断裂韧性为5.82±0.25 MPa m^{1/2}。美国康

图4 3DP结合气相渗硅制备的复杂SiC构件(a)^[40]和SiC镜坯(b)^[18]
Figure 4 Complex SiC component (a)^[40] and SiC mirror (b)^[18]
fabricated by 3DP and chemical vapor infiltration

图5 SL制备SiC工艺路线。(a)陶瓷先驱体SL成形结合裂解制备SiC^[49]；(b)SiC微粉SL成形先驱体浸渍裂解制备SiC构件^[21]；(c)金刚石微粉SL成形与液相渗硅制备SiC零件^[50,51]

Figure 5 SL process for preparing SiC. (a) Preparing SiC by SL and pyrolysis with ceramic precursor^[49], (b) preparing SiC parts by SL and precursor infiltration and pyrolysis with SiC powder^[21], (c) preparing SiC components by SL and liquid Si infiltration^[50,51]

奈尔大学Larson等人^[55]以SiC胶体和硼聚碳硅烷(BPCS)陶瓷先驱体共混制备陶瓷浆料,通过DIW与液相烧结制备SiC光学构件。中南大学张斗团队^[27,28]报道了SiC晶须/PCS浆料的墨水直写工艺, SiC晶须在打印过程中高取向排列,具有良好的打印性。短碳纤维、SiC晶须和SiC纳米线在打印过程中的取向性揭示了一种普遍的机制,即直写过程的剪切力驱动纤维材料定向排列。DIW制备的陶瓷精度较差、缺陷较多,因此精细复杂SiC构件的DIW成形较为困难。李涤尘、鲁中良团队^[56]提出了一种DIW成形连续C_f增韧碳化硅陶瓷的方法(图6),采用同轴挤出的方式使得SiC浆料与连续C_f共同挤出成形SiC陶瓷“芯-壳”结构,结合先驱体浸渍裂解工艺制得连续C_f/SiC复合材料,其最大弯曲强度和断裂韧性分别为146 MPa和3.77 MPa·m^{1/2}。该方法充分展现了DIW工艺成形连续纤维增强陶瓷基复合材料的潜能,具有较好的应用前景。

2.3 丝材增材制造工艺

熔融沉积(FDM)是一种以丝材为原料的增材制造工艺,所用的丝材通常为热塑性材料,如聚乳酸

(PLA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚醚醚酮(PEEK)及其复合材料等。随着聚合物/金属复合丝材及聚合物/陶瓷复合丝材的开发与应用, FDM也可以被用来制备金属或陶瓷材料构件。FDM的成形原理较为简单,热熔性丝材通过喷嘴时被加热到熔点以上,在运动部件及挤出装置的驱动下熔融、挤出、堆积、固化。FDM需要成品丝材为原料,高固含量陶瓷丝材在制备和打印时均面临一定困难,因此当前通过FDM成形的主要为陶瓷基复合材料^[29,57,58]。值得注意的是,随着FDM打印连续纤维增强聚合物复合材料的兴起,人们渐渐发现了连续纤维增强SiC陶瓷的潜力^[30,59,60]。如图7所示,西北工业大学Mei等人^[31]以陶瓷先驱体和热塑性树脂混合制备丝材,通过FDM成形、热解、化学气相沉积等工艺制备了连续纤维增强SiC陶瓷材料构件,致密化处理后的连续纤维增强SiC陶瓷强度可达120.2±4.5 MPa。

2.4 片材增材制造工艺

薄片叠层成形(LOM)是一种以片材为原料,通过激光切割二维截面,热压辊涂敷黏结剂,层层叠加制备

图6 DIW制备连续纤维增强SiC^[56]. (a) 连续纤维DIW成形设备及工艺原理; (b) 连续纤维/陶瓷层“芯-壳”结构; (c) 连续C_f/SiC复合材料样件
Figure 6 Continuous fiber reinforced SiC prepared by DIW^[56]. (a) Continuous fiber DIW forming equipment and process principle; (b) continuous fiber/ceramic layer core-shell structure; (c) continuous C_f/SiC composite samples

图7 FDM制备连续纤维增强SiC^[31]. (a) 连续纤维FDM成形工艺原理; (b) 连续C_f/SiC蜂窝结构
Figure 7 Continuous fiber reinforced SiC prepared by FDM^[31]. (a) Process principle of FDM forming continuous fiber; (b) continuous C_f/SiC honeycomb structures

三维实体的增材制造工艺^[61,62]. LOM所使用的片材包括纸、织物、陶瓷带材等^[63-65]. 2007年, Windsheimer等人^[66]制备了SiC粉/纤维素浆复合陶瓷纸, 通过LOM成形结合液相渗硅, 得到的SiC陶瓷抗弯强度为150~315 MPa, 断裂韧性为1.3~3.8 MPa m^{1/2}. LOM片材的制备较为复杂、切割后的片材难以回收利用, LOM成形陶瓷层间分离明显、精度较差, 故SiC陶瓷LOM增

材制造的研究较少.

3 SiC陶瓷增材制造坯体的后处理工艺

增材制造成形的SiC坯体具有特定的内部微观结构和外部形状, 需要进一步烧结或致密化工艺来获得所需的性能. 增材制造成形的SiC坯体的孔隙率较高且具有复杂的外形, 无压烧结、热压烧结等均不太适用于其致密化后处理. 目前, 应用较多的后处理工艺包括: 碳化、液/气相渗硅(liquid/gas silicon infiltration, G/LSI)、化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)和先驱体浸渍裂解(precursor impregnation and pyrolysis, PIP)等.

3.1 碳化

碳化是指在惰性气氛保护下(如氮气、氩气等), 加热使SiC陶瓷坯体中的黏结剂分解的过程, 这一步通常需要根据坯体的组成确定具体的碳化工艺路线, 还需要确定有机黏结剂完全转变为碳时对应的温度. 碳化主要为有机黏结剂在惰性气氛条件下的高温分解, 涉及脱水、碳网收缩及碳结构形成等过程, 反应较为复杂, 热解碳可作为反应烧结过程中的碳源. 对于反应烧结SiC来说, 碳化后的SiC预制体中要有一定的碳含量, 因此经常要用有机碳源(如酚醛树脂、呋喃树脂等)对SiC预制体进行多次浸渍-固化-碳化处理得到理想的碳

含量。而对于CVI或PIP等工艺得到的SiC来说,在氧气条件下进行脱脂处理会导致SiC预制体溃散,碳化后的残余碳可保证SiC预制体具有一定强度以进行后续过程。

3.2 反应烧结

(1) 液相渗硅(LSI). LSI是一种快速制备致密化SiC陶瓷的反应烧结工艺^[67]。在真空条件、硅熔点(1410℃)以上,液态硅沿着由孔隙形成的毛细管通道渗透到碳预制件中,与热解碳反应,形成新的SiC相^[68]。液相渗硅的渗透机制受孔隙形态、尺寸以及C-Si反应进程的影响,C-Si反应会堵塞毛细管通道,减缓渗透速度^[69,70],同时导致一定数量的残余Si或C,不利于SiC复合材料的抗氧化和蠕变性能。此外,LSI温度过高可能会对碳纤维造成损伤,从而影响C_f/SiC产品的力学性能。LSI过程中的C-Si反应机制主要有两种:溶解-沉淀机制和扩散机制。溶解-沉淀机制指碳溶解在液态硅中,达到饱和后SiC晶粒沉淀析出,该过程为放热反应,会引起局部温度升高。扩散机制是指碳在溶于液相硅的过程形成碳硅基团,C-Si基团在固液界面吸附饱和后,通过非均质形核和晶体生长形成SiC层,初期SiC层生长较快,随着反应的逐步进行,碳、硅扩散系数逐步降低,反应速率降低。

(2) 气相渗硅(GSI). GSI也是一种基于C-Si反应的烧结工艺,将液态硅替换成气态硅进行渗透和反应。相比LSI,GSI的反应速度降低,渗透速度增加^[71],因此更有利于提高渗透深度,反应较为完全。较低的反应速度利于C-Si反应产生的热量缓慢释放,避免反应过程中坯体内部能量蓄积而开裂。但气相渗硅的致密化速率较慢,难以实现构件致密化。GSI过程中气态硅扩散至C-Si反应界面,生成SiC层并逐渐加厚,该过程与LSI过程的扩散机制较为相似,当连续致密的SiC层形成后,气态硅渗透阻力增大,最终气态硅冷却凝聚在SiC预制体孔隙中。

(3) 化学气相渗透(CVI). CVI将气源(先驱体气与载气)定向送到预制体结构中通过化学反应沉积所需产物。例如,将甲基三氯硅烷(CH₃SiCl₃,MTS)、氢气和氩气分别作为前体、载体和稀释气体。MTS由氢气通过鼓泡的方法输送到沉积室,然后MTS气体渗透到SiC预制体中经历一系列复杂的化学反应生成致密的SiC层^[72]。在氢气气氛条件下,MTS以Si-C键断裂分解反应为开始,然后以分子、自由基和分子自由基化学反应

进行,烷烃化合物的生成经历CH₃、C₂H₆、C₂H₄和C₂H₂的主要路径。CVI生成的SiC纯度高,结晶度高,不会对碳纤维产生损伤,工作温度较低,有利于保持预制体的几何结构。因此,CVI是制备复杂形状C_f/SiC的理想近净成形工艺。然而,CVI反应速度慢、制备周期长、生产成本低、且残留孔隙率高(10%~15%),难以制备厚壁(>4 mm)构件^[73]。

(4) 先驱体浸渍裂解(PIP). PIP包括有机陶瓷先驱体的浸渍和裂解两个步骤:利用聚碳硅烷(PCS)溶液真空或压力浸入预制体,固化后在惰性气氛中高温裂解获得SiC,其优点是热解温度(1400℃)较低,对设备要求不高。但PIP工艺过程中有机先驱体的体积收缩较大,残余孔隙高达10%~20%,因此需要进行多个PIP循环以实现构件的致密化,但材料性能难以提高。通常情况下,由于PIP工艺较为繁琐,不适合生产大型复杂SiC构件。PCS裂解生成SiC的过程主要包括脱氢缩合、三维网络形成、Si-H、C-H键断裂、无定形网络形成、非晶陶瓷生成,随温度提高,非晶陶瓷逐渐结晶,结晶度逐渐提高^[73,74]。

4 SiC陶瓷增材制造及后处理过程的仿真模拟

近年来,为了更加深入理解材料设计制备、增材制造及后处理工艺过程,提高增材制造SiC陶瓷构件各方面性能,SiC陶瓷增材制造的模拟仿真技术逐渐引起科研工作者的重视。

4.1 SiC复合材料组成设计与制备铺粉过程的仿真模拟

使用仿真手段对SiC陶瓷材料进行模拟计算,可以更为方便地自定义材料微结构与组成性质,避免了由于碳化硅材料本身缺陷产生的误差,为实验提供相应的参考依据。在SiC陶瓷基复合材料微结构参数化建模方面,国内外学者也开展了一系列相关研究。汪海滨团队^[75,76]通过合理的等效将纤维增韧结构简化,建立了多尺度碳纤维增韧微结构有限元模型,并分析了微结构关联参数等对材料宏观性能的影响,结果证实模拟与实验吻合较好。在DIW成形制备SiC陶瓷材料中,采用纤维等第二增强相可实现陶瓷材料的强韧化,取向纤维能提高打印零件局部区域的强度和韧性,为制备各向异性结构陶瓷基复合材料提供了有利条件。Le-wick团队^[77,78]通过模拟验证DIW纤维/树脂混合油墨中短纤维在剪切力作用下挤出排列取向,但定量分析和

计算的研究还需进一步深入。

针对SLS的SiC陶瓷增材制造过程中复合材料铺粉造成的各向异性问题, 研究人员采用离散元法模拟对粉末颗粒动态移动规律进行了一系列的研究。张江涛等人^[79,80]以陶瓷粉末为研究对象, 建立了陶瓷粉末流动的离散元方法模型, 模拟了辊轮振动方向、振幅和频率对粉床密实度、均匀度和平整度等质量问题的影响。Ratsimba等人^[81]研究发现, SLS中陶瓷粉末床的粗糙度是粉末床质量的敏感指标, 通过三维光学轮廓测定法确定并使用离散元方法模拟陶瓷粉末床堆积密度。

4.2 SiC构件增材制造过程的仿真模拟

SLS成形工艺原理涉及激光束对粉床表面的热辐射原理、成形机理和流体压缩三大方面, 其中涉及复杂的材料特性以及诸多工艺参数, 因此采用仿真模拟成为一种可靠手段, 受到国内外专家和学者的广泛关注。由于碳化硅陶瓷SLS过程温度场变化迅速而复杂, 采用实验方法很难获得动态温度场和变化模式等工艺过程情况信息, 而使用有限元手段进行工艺过程模拟可根据加工过程施加多种条件和参数, 模拟增材制造过程及其中的各种场的变化, 使得有限元仿真更加接近真实状况, 对理解其成形过程具有重要参考价值。Shuai等人^[82]建立了纳米陶瓷粉末SLS过程中动态温度场的数学模型, 使用ANSYS参数设计语言实现了具有高斯分布的移动激光热源的动态加载。建立的模型考虑了热物理参数随温度的变化, 分析了激光热源在不同速度下运动时三维瞬态温度场的变化规律。王元震^[83]根据SLS过程的传热方式及流动特点, 通过计算各参数建立了陶瓷材料、高斯热源数值以及复合材料熔融状态下的几何流动模型, 采用有限元方法实现陶瓷材料成形过程中温度场的数值模拟, 探究温度场变化规律以及与应力应变场的本构关系。

4.3 后处理过程的仿真模拟

(1) 反应烧结熔渗过程的仿真模拟。将熔融硅渗透到SiC多孔坯体结构中的LSI工艺是生产陶瓷最常见的后处理技术之一。然而, 由于反应烧结熔渗过程涉及温度、流动、传热和化学反应等诸多因素, 尽管经过几十年的发展, 熔融硅的渗透行为仍未得到充分理解, 采用模拟仿真手段可以对复杂的反应过程进行模拟, 对实验过程进行预测。Dutka^[84]提出了陶瓷材料多孔预制件在烧结过程中的熔渗数值模型, 将有限元方法和稳

定的隐式有限差分时间格式应用于Richards方程的离散化, 该研究为液体硅渗入复杂几何形状的多孔碳化硅预制件的计算机建模提供了一些指导。Hofbauer等人^[85]建立了LSI熔渗过程的数值模型, 该模型能够在合理的计算机时间内优化含有复杂成分的熔体浸渗过程, 同时使用一个特殊的测量炉对模型进行验证, 为三维模拟熔渗动力学和热过程提供了指导。

(2) CVI化学气相渗透的仿真模拟。除LSI工艺, CVI工艺可精细控制SiC陶瓷构件薄膜厚度, 使复合材料具有优异的性能, 其过程模拟相应的动力学参数同时受到流体动力学、原料气体组成和温度分布的影响, 同样较为复杂, 目前对此的相关研究报道还较少。Guan等人^[86]结合气相和表面动力学建立了建立一个完整的二维综合输运模型来模拟CVI垂直管式反应器中的速度、温度、浓度分布, 提出的仿真策略可用于不同的材料系统。Allendorf和Kee^[87]提出了一个描述相互作用的气相、表面化学和流体动力学反应堆模型, 探究了流动和温度对沉积速率、均匀性及膜组成的影响。Jong和Meyyappan^[88]使用黏附系数方法来估计自由基(如 CH_3 、 SiCl_3 等)的沉积速率, 提出了系统的碳化硅CVI的数学模型。

5 增材制造SiC构件的性能评测

增材制造SiC构件性能评测是整体研究思路中的一个重要环节, 用于验证最后构件是否满足结构功能的相关需求。

5.1 力学性能

增材制造SiC构件强度满足要求是其应用的关键所在, 传统的弯曲测试、压缩测试和断裂韧性测试等实验手段是评测碳化硅构件力学强度与韧性最常用的方法之一^[13,14,89], 针对碳化硅点阵结构, 研究人员通过单轴压缩试验, 充分地分析了影响点阵结构力学性能的一些因素, 如孔隙率^[27]和单胞结构^[34]等。张斗团队^[27]采用DIW-PIP工艺结合法制备了SiC基陶瓷桁架点阵结构, 发现结构中相互连通的孔隙提高了界面结合强度, 从而提高了SiC组分的机械强度。成凤团队^[34]通过SLS结合PIP制备碳化硅颗粒/碳化硅(SiCp/SiC)点阵结构, 研究发现点阵结构的力学性能随倾斜支撑角度的增加而提高。除传统常见的实验方法外, 近年来, 研究人员重视结合有限元手段测评碳化硅构件力学性能。D'Angelo等人^[90]采用有限元分析来研究SiC陶瓷多孔

结构的形态特征对其压缩力学性能的影响, 结果表明采用适当和特定加工参数可在给定的总孔隙率值下制备具有更高强度的陶瓷多孔结构. Chen等人^[91]采用实验与有限元模拟对比的方法研究了具有不同倾角的C/SiC点阵夹芯板结构的压缩破坏行为. 数值模拟结果表明, 在弹性屈曲和夹芯剪切屈曲后, 层间脱层发生在面板和点阵夹芯之间的连接处. Liang等人^[92]研究了SiC空心点阵结构的力学性能, 从有限元模拟计算的结果来看, 三角形空心支杆存在应力集中, 在整个碳化硅结构中采用圆形空心支杆会具有较小的应力均匀分布, 从而提高了SiC空心点阵结构的力学性能. 除常温力学性能外, 陶瓷基复合材料的热稳定性也是其工程应用的重要条件之一, Wen等人^[93]探究SiC构件在高温热冲击过程中的应力响应和失效机制, 建立了SiC陶瓷材料有限元模型, 通过瞬态分析来分析热残余应力和热冲击应力.

5.2 热学性能

由于耐高温特性, SiC陶瓷构件在航空航天热防护等领域具有广泛应用, 除采用传统方式测试其热导率、传热系数外^[94], 有限元模拟在测试其传热性能方面同样发挥了重要作用. 高宇^[95]对四棱锥点阵复合材料结构建立了相应的有限元模型, 运用ANSYS软件计算了点阵复合材料结构在瞬态热载荷作用下的温度场和应力场分布, 分析其导热机理及沿点阵支杆的温度分布规律. 曾涛等人^[96]基于离散坐标辐射模型和层流模型, 提出了梯度点阵结构传热系数的计算方法, 建立了C/SiC陶瓷基梯点阵结构在传导、辐射、对流换热多种耦合条件下的三维传热模型. 计算方法与实验结果进行了对比验证, 结果吻合较好. Islamoglu^[97]研究了传热装置中SiC陶瓷管稳态传热时的温度分布和温差引起的热应力. 采用有限元法计算了温度场和应力场, 根据有限元分析结果, 讨论了轴向非均匀对流换热系数对温度和热应力的影响. Badri等人^[98]通过基于离散尺度方法进行大规模有限元模拟实验, 分析了不同拓扑结构和孔隙率的SiC点阵结构陶瓷内的传导-辐射耦合特性, 实验结果更好地表明了辐射在传导-辐射耦合中的重要作用.

5.3 光学性能

SiC空间反射镜的应用需满足重量需求与光学性能需求. 除高频动态干涉仪检测空间反射镜面形精

度、振动实验测试振动稳定性、重力静置实验测试应力释放稳定性等一系列实验验证方法外, 采用有限元模拟方式同样能够考察碳化硅空间反射镜是否满足重力下的面形、刚体位移等静力学和随机振动、模态、正弦等动力学的需求. Guo等人^[99]对SiC反射镜组件离散建立有限元模型, 分析了有限元模型的有效性, 对空间反射镜在3种典型载荷条件下的力学响应进行了分析. 结果表明, 一阶固有频率、图形误差PV值和强度完全满足反射镜的设计要求. Wang等人^[100]利用正交试验设计和Patran/Nastran有限元分析软件提出了一种基于BP神经网络的反射镜结构优化预测模型. 该神经网络模型能够足够准确地预测反射镜的特性, 从而优化反射镜的结构参数, 同时也可应用于其他结构优化. Bai等人^[101]提出了一种基于模式叠加理论和Zernike多项式拟合相结合的方法, 建立了光学表面误差的动态响应与微振动扰动之间的关系, 可以直接预测微振动对光学系统像差的影响.

6 增材制造SiC陶瓷构件的应用进展

粉材成形工艺(SLS和3DP)具有材料范围广、原料易制得的特点, 其中SLS成形SiC构件的精度和性能均较好, 适于成形中型尺寸(0.6~1.5 m)高强度SiC构件, 3DP工艺精度稍差, 但成形大尺寸SiC构件(>1.5 m)具有突出优势. SL/DLP工艺精度高, 但成形大尺寸构件较为困难, 因此适于成形小尺寸高精度SiC构件. DIW和FDM工艺可成形连续纤维增强SiC陶瓷基复合材料, 未来将以制备连续纤维增强SiC构件为主. LOM工艺因为原材料制备困难, 目前渐渐淡出人们视线. 在实际应用中, 可以根据应用场景对材料、构件尺寸、精度和强度的要求选择合适的增材制造工艺. 下文列举了目前应用较为成功的增材制造SiC陶瓷构件的实例.

6.1 空间反射镜

空间光学遥感器是天基信息获取系统的核心硬件, 光学反射镜及其支撑结构是成像系统的关键部件, 其性能直接影响空间光学遥感系统的成像能力. 为了有效提高望远镜的分辨率, 必须增加光学镜的口径, 大型光学反射镜的轻量化成为必然趋势, 但其结构可能会变得异常复杂. SiC陶瓷材料作为从20世纪70年代发展起来的光学反射镜材料, 凭借其比刚度大、热导率高、热变形系数小以及稳定性好等综合品质, 成为大口径轻量化空间光学反射镜及支撑结构的理想材料,

并已在国内外航天领域得到广泛应用. 增材制造技术无需工装夹具或模具, 可成形复杂结构构件, 是实现超轻量化、大型复杂SiC空间反射镜整体成形的有效手段. 本团队^[102~106]于2016年提出一种大型复杂高强SiC构件多激光SLS增材制造新思路, 采用SLS或3DP增材制造工艺整体成形大型复杂C_f/C预制体, 再通过液相渗硅法成形出相应的大型复杂高强C_f/SiC复合材料构件, 获中国(CN106927846B^[102]、CN106187195A^[103])、美国(US11021402)^[104]、日本(JP6859441)^[105]、俄罗斯(RU2728429)^[106]发明专利. 制备出最大直径>1.6 m的大型轻量化复杂空间遥感卫星反射镜镜坯(图8(a)), 试样抗弯强度为266 MPa、断裂韧性为3.48 MPa m^{1/2}、弹性模量为300 GPa、相对密度>99%、热膨胀系数为4.51×10⁻⁶ K⁻¹、热导率为82.78 W/(m K).

6.2 光刻机用精密SiC陶瓷部件

SiC陶瓷因其出色的综合性能, 在光刻机装备应用上具有很大潜力, 然而大尺寸、复杂异形、高精密的SiC部件对传统加工方法提出了严苛的要求, 对其在光刻机上的应用造成了阻碍. 目前, 只有少数几个国家的企业(如日本Kyocera、美国CoorsTek)可以将SiC陶瓷部件用于光刻机装备中. 我国集成电路行业起步晚, 在装备制造上一直受限于国外发达国家. 中国建筑材料科学研究总院通过多年技术攻关, 以凝胶注模和机械加工技术为核心解决了大尺寸、薄壁、中空等复杂结构的SiC部件的制造难题, 但目前仍面临生产效率低、废品率高、生产成本高等问题^[107]. 如图8(b)所示, 本团队^[13~15]通过SLS技术结合反应烧结, 研制了一系列光刻机关键部件, 推动了我国集成电路关键装备的发展. 相比于传统工艺流程, 增材制造的引入使得SiC复杂部件

的生产更趋于快速、高精度, 且成品率高, 降低了光刻机装备的制造成本.

6.3 航空发动机叶片

对于航空发动机而言, SiC复合材料可以显著降低发动机重量, 提高推重比. 镍基高温合金密度为8~9 g/cm³, 耐高温极限<1150°C, 推重比最高可到14, 而SiC复合材料的密度约为3 g/cm³, 能承受>1300°C的高温, 推重比可达15, SiC陶瓷复合材料被认为是最有潜力的涡轮叶片材料^[108]. 第五代航空发动机涡轮进口温度将达到1950~2150°C, 因此对新型耐高温结构材料和先进制造工艺的需求日益增长^[109]. 纤维增强SiC陶瓷基复合材料成为制造航空发动机空心涡轮叶片最具前景的候选材料之一, 如图8(c)所示, 鲁中良团队^[44]使用SLA成型空心涡轮叶片模具, 再通过凝胶注模获得短切C_f/酚醛树脂坯体, 然后通过化学腐蚀去除光敏树脂模具, 最终对C_f/酚醛树脂坯体碳化及反应烧结制备了C_f/SiC陶瓷基复合材料涡轮叶片.

7 展望

(1) SiC增材制造构件向微纳尺度方向发展. 随着SiC陶瓷增材制造技术发展, 微纳尺度高性能SiC陶瓷构件越来越受到关注. 双光子聚合技术(two-photon polymerization, TPP)在亚微米分辨率处理方面和加工精细复杂陶瓷零件方面独具优势, 为实现该目标提供了可能性. Pham等人^[110]首次报道了采用TPP技术制造亚微米分辨率的3D SiCN纳米/微陶瓷微结构. Colombo等人^[111]报道了通过TPP技术在微米尺度上制备复杂、高度多孔的基于预陶瓷聚合物SiOC金刚石结构. 但是适用于双光子的光固化陶瓷树脂有较高的技术要

图8 典型增材制造SiC构件. (a) SLS技术结合LSI制备的SiC反射镜; (b) SLS技术结合LSI制备的SiC方镜; (c) SL技术结合凝胶注模和LSI制备的SiC空心涡轮叶片^[44]

Figure 8 Typical additive manufacturing SiC components. (a) SiC reflector fabricated by SLS combined with LSI; (b) SiC mirror fabricated by SLS combined with LSI; (c) SiC hollow turbine blade fabricated by SL combined with gelcasting and LSI^[44]

求, 包括高透明度和低黏度, 同时保持较高的陶瓷含量。因此, SL和DLP工艺中常用的“不透明”陶瓷浆料不能与TPP一起使用。此外, TPP仅在微尺度上生产尺寸非常小的零件, 由于其超精密的精度, 通常需要更长的生产时间。如何生产TPP适应性SiC陶瓷浆料, 缩短打印时间、提升打印效率是需要继续深入研究解决的问题。

(2) SiC增材制造构件向大尺度方向发展。从国内外研究现状分析可看出, 增材制造技术在整体成形复杂结构SiC构件方面具备巨大优势, 但目前增材制造SiC陶瓷构件的尺寸偏小, 仍无法整体制造某些领域所需的大型高性能碳化硅陶瓷复合材料构件。3DP增材制造技术在制备1500~2300 mm大型碳化硅构件方面具有较大优势, 是制备大型碳化硅陶瓷构件的潜力发展方向, 但如何解决大型数据模型处理效率低、打印坯体强度低和精度控制难等问题, 是3DP成形大型构件投入实际应用的关键所在。

(3) SiC增材制造构件向轻量化方向发展。增材制造轻量化点阵结构在金属和聚合物方向已得到深入广泛的研究^[112~114], 但目前SiC点阵结构设计及增材制造方面的研究还较为少见。Chen等人^[115]采用聚碳硅烷/正己烷溶液和DIW技术制备了不同尺寸的三维点阵结构碳化硅陶瓷, 具备合适黏弹性和热解热缩性的可打印溶液决定了预陶瓷SiC聚合物的三维结构完整性。目前, 增材制造SiC陶瓷点阵结构设计理论与强度的直接量化关系及失效机理目前尚未得到充分研究, 是未

来的重要研究方向之一。

(4) SiC增材制造构件向复合材料方向发展。SiC陶瓷提升其强度和韧性的一大重要途径则是采用复合材料设计。碳纤维、碳化硅纤维复合增强可克服陶瓷材料断裂韧性差的缺点。成来飞团队^[15]采用喷雾干燥制备SiC晶须球形粉, 通过3DP和CVI技术制备了SiC晶须增强SiC陶瓷基复合材料, 使构件的韧性得到提高。除添加目前研究较多的上述材料外, 其他复合相的加入也得到了学者的关注。在接下来的研究中, 采用纳米化纤维作为增强相, 以及研发流动性好、松装密度高的增材适应性纤维复合原料是未来发展的重点方向。

(5) SiC增材制造构件向材料-结构-功能一体化的智能化方向发展。SiC陶瓷高温稳定性好, 吸波能力强, 可结合增材制造实现复杂结构设计优势, 制备耐高温、吸波和轻量化的材料-结构-功能一体化构件, 在导热、隐身等复杂环境场景下具有广泛应用。Mei等人^[116]采用增材制造技术与直接CVI相结合的方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 晶须(SiC_w)蜂窝复合材料, 从而实现了吸波复合材料的优化。与聚合物、金属材料相似, 在实现结构构件和功能构件制备基础上, 未来SiC陶瓷将向变形、变性能、变功能的4D打印智能化构件方向发展。相比于聚合物和金属材料, SiC陶瓷智能构件的4D打印研究尚处于初步阶段, 但随着SiC陶瓷增材制造技术的发展, 未来4D打印SiC陶瓷构件必将成为该领域的一个重要研究方向。

参考文献

- Ramírez-Rico J, Singh M, Zhu D, et al. High-temperature thermal conductivity of biomorphic SiC/Si ceramics. *J Mater Sci*, 2017, 52: 10038–10046
- Han D, Mei H, Xiao S, et al. A review on the processing technologies of carbon nanotube/silicon carbide composites. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 3695–3708
- Liu C, Cheng L, Mei H, et al. Influence of oxidation on fatigue life of a carbon/silicon carbide composite in water vapor containing environments. *Ceram Int*, 2009, 35: 1397–1402
- Du J, Zhang H, Geng Y, et al. A review on machining of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites. *Ceram Int*, 2019, 45: 18155–18166
- Fu H, Zhu W, Zheng S W, et al. Effects of load on friction and wear properties of C_f/SiC composites prepared by SLS (in Chinese). *Chin Mech Eng*, 2019, 30: 2604–2610 [傅华, 朱伟, 郑沈威, 等. 载荷对激光选区烧结 C_f/SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响. *中国机械工程*, 2019, 30: 2604–2610]
- Sing S L, Yeong W Y, Wiria F E, et al. Direct selective laser sintering and melting of ceramics: A review. *Rapid Prototyping J*, 2017, 23: 611–623
- Chakrabarti O P, Ghosh S, Mukerji J. Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide. *Ceram Int*, 1994, 20: 283–286
- Chen A N, Chen J Y, Wu J M, et al. Porous mullite ceramics with enhanced mechanical properties prepared by SLS using MnO_2 and phenolic resin coated double-shell powders. *Ceram Int*, 2019, 45: 21136–21143
- Subramanian K, Vail N, Barlow J, et al. Selective laser sintering of alumina with polymer binders. *Rapid Prototyping J*, 1995, 1: 24–35
- Liu K, Shi Y, Li C, et al. Indirect selective laser sintering of epoxy resin- Al_2O_3 ceramic powders combined with cold isostatic pressing. *Ceram Int*,

- 2014, 40: 7099–7106
- 11 Yan C, Shi Y, Yang J, et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing. *J Mater Process Technol*, 2009, 209: 5785–5792
 - 12 Wu J M, Chen A N, Liu M Y, et al. Preparation of ceramic materials used for selective laser sintering and related forming methods (in Chinese). *Mater Chin*, 2017, 36: 575–582 [吴甲民, 陈安南, 刘梦月, 等. 激光选区烧结用陶瓷材料的制备及其成型技术. 中国材料进展, 2017, 36: 575–582]
 - 13 Zhu W, Fu H, Xu Z, et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 4604–4613
 - 14 Fu H, Zhu W, Xu Z, et al. Effect of silicon addition on the microstructure, mechanical and thermal properties of C_f/SiC composite prepared via selective laser sintering. *J Alloys Compd*, 2019, 792: 1045–1053
 - 15 Zou Y, Li C H, Hu L, et al. Effects of short carbon fiber on the macro-properties, mechanical performance and microstructure of SiSiC composite fabricated by selective laser sintering. *Ceram Int*, 2020, 46: 12102–12110
 - 16 Song S, Gao Z, Lu B, et al. Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering. *Ceram Int*, 2020, 46: 568–575
 - 17 Fleisher A, Zolotaryov D, Kovalevsky A, et al. Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration. *Ceram Int*, 2019, 45: 18023–18029
 - 18 Lv X, Ye F, Cheng L, et al. Fabrication of SiC whisker-reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing and chemical vapor infiltration technology. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39: 3380–3386
 - 19 Ding G, He R, Zhang K, et al. Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography. *Ceram Int*, 2020, 46: 4720–4729
 - 20 Ding G, He R, Zhang K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102: 7198–7209
 - 21 He R, Ding G, Zhang K, et al. Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis. *Ceram Int*, 2019, 45: 14006–14014
 - 22 Ding G, He R, Zhang K, et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror. *Ceram Int*, 2020, 46: 18785–18790
 - 23 Zhang H, Yang Y, Hu K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of lightweight and high-strength C_f/SiC ceramics. *Addit Manuf*, 2020, 34: 101199
 - 24 Chen L, Tang X W, Zhou H, et al. Direct ink writing, inkjet printing and direct laser writing techniques and their applications in microelectronics (in Chinese). *Mater Rev*, 2017, 31: 158–164 [陈燎, 唐兴伟, 周涵, 等. 墨水直写、喷墨打印和激光直写技术及其在微电子器件中的应用. 材料导报, 2017, 31: 158–164]
 - 25 Lu Z, Xia Y, Miao K, et al. Microstructure control of highly oriented short carbon fibres in SiC matrix composites fabricated by direct ink writing. *Ceram Int*, 2019, 45: 17262–17267
 - 26 Xia Y, Lu Z, Cao J, et al. Microstructure and mechanical property of C_f/SiC core/shell composite fabricated by direct ink writing. *Scripta Mater*, 2019, 165: 84–88
 - 27 Xiong H, Chen H, Zhao L, et al. SiC_w/SiC_p reinforced 3D-SiC ceramics using direct ink writing of polycarbosilane-based solution: Microstructure, composition and mechanical properties. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39: 2648–2657
 - 28 Xiong H, Chen H, Chen Z, et al. 3D-SiC decorated with SiC whiskers: Chemical vapor infiltration on the porous 3D-SiC lattices derived from polycarbosilane-based suspensions. *Ceram Int*, 2020, 46: 6234–6242
 - 29 Liu W, Wu N, Pochiraju K. Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2018, 108: 1–11
 - 30 Baux A, Jacques S, Allemand A, et al. Complex geometry macroporous SiC ceramics obtained by 3D-printing, polymer impregnation and pyrolysis (PIP) and chemical vapor deposition (CVD). *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41: 3274–3284
 - 31 Mei H, Yan Y, Feng L, et al. First printing of continuous fibers into ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102: 3244–3255
 - 32 Weisensel L, Travitzky N, Sieber H, et al. Laminated object manufacturing (LOM) of SiSiC composites. *Adv Eng Mater*, 2004, 6: 899–903
 - 33 Zhong H, Yao X, Zhu Y, et al. Preparation of SiC ceramics by laminated object manufacturing and pressureless sintering. *J Ceram Sci Technol*, 2015, 6: 133–140
 - 34 Zhang K, Zeng T, Xu G, et al. Mechanical properties of SiC_p/SiC composite lattice core sandwich panels fabricated by 3D printing combined with precursor impregnation and pyrolysis. *Compos Struct*, 2020, 240: 112060
 - 35 Sachs E, Cima M, Cornie J. Three-dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *CIRP Ann*, 1990, 39: 201–204
 - 36 Derby B. Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing. *Engineering*, 2015, 1: 113–123
 - 37 Uhland S A, Holman R K, Morissette S, et al. Strength of green ceramics with low binder content. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84: 2809–2818

- 38 Creagh L T, McDonald M. Design and performance of inkjet print heads for non-graphic-arts applications. *MRS Bull*, 2003, 28: 807–811
- 39 Butscher A, Bohner M, Hofmann S, et al. Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing. *Acta Biomater*, 2011, 7: 907–920
- 40 Terrani K, Jolly B, Trammell M. 3D printing of high-purity silicon carbide. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 1575–1581
- 41 Jacobs P F. *Rapid Prototyping & Manufacturing—Fundamentals of Stereo Lithography*. Southfield: Society of Manufacturing Engineers, 1992
- 42 Cui Z Z, Li D C, Qiao G J, et al. Preparation of complex-shape SiC ceramic composites parts derived from phenolic resin template (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2006, 23: 138–143 [崔志中, 李涤尘, 乔冠军, 等. 利用酚醛树脂制备复杂形状碳化硅复合材料零件. *复合材料学报*, 2006, 23: 138–143]
- 43 Lu F, Lu Z L, Li D C, et al. Rapid manufacture of high relative-density and complex structure components of silicon carbide by RMI-PIP process (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41: 1180–1184 [陆峰, 鲁中良, 李涤尘, 等. RMI-PIP法快速制作高致密度碳化硅复杂结构零件. *硅酸盐学报*, 2013, 41: 1180–1184]
- 44 Lu Z L, Lu F, Cao J W, et al. Fabricating hollow turbine blades using short carbon fiber-reinforced SiC composite. *Int J Adv Manuf Technol*, 2013, 69: 417–425
- 45 Lu Z L, Lu F, Cao J W, et al. Manufacturing properties of turbine blades of carbon fiber-reinforced SiC composite based on stereolithography. *Mater Manuf Process*, 2014, 29: 201–209
- 46 Tian X, Zhang W, Li D, et al. Reaction-bonded SiC derived from resin precursors by stereolithography. *Ceram Int*, 2012, 38: 589–597
- 47 Zhong X, Pei X, Miao Y, et al. Accelerating the crosslinking process of hyperbranched polycarbosilane by UV irradiation. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 3263–3270
- 48 Chen J, Wang Y, Pei X, et al. Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield. *Ceram Int*, 2020, 46: 13066–13072
- 49 Eckel Z C, Zhou C, Martin J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, 351: 58–62
- 50 Chen R, Lian Q, He X, et al. A stereolithographic diamond-mixed resin slurry for complex SiC ceramic structures. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41: 3991–3999
- 51 Chen R, Lian Q, Li D, et al. Stereolithographic additive manufacturing diamond/SiC composites with high thermal conductivity for electronic 3D-packaging applications. *Ceram Int*, 2021, 47: 14009–14020
- 52 Lewis J A, Gratson G M. Direct writing in three dimensions. *Mater Today*, 2004, 7: 32–39
- 53 Lewis J A, Smay J E, Stuecker J, et al. Direct Ink writing of three-dimensional ceramic structures. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 3599–3609
- 54 Wang X F, Sun Y H, Peng C Q, et al. Suspensions designed for direct ink writing. *J Inorg Mater*, 2015, 30: 1139–1147
- 55 Larson C M, Choi J J, Gallardo P A, et al. Direct ink writing of silicon carbide for microwave optics. *Adv Eng Mater*, 2016, 18: 39–45
- 56 Li S, Sui Y N, Miao K, et al. Research on preparation and properties of direct ink writing of continuous carbon fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composites (in Chinese). *Aerosp Manuf Technol*, 2021, 64: 36–41, 51 [李赛, 随雨浓, 苗恺, 等. 基于直写成型的连续碳纤维增韧碳化硅复合材料制备与性能研究. *航空制造技术*, 2021, 64: 36–41, 51]
- 57 Singh R, Singh N, Amendola A, et al. On the wear properties of Nylon6-SiC-Al₂O₃ based fused deposition modelling feed stock filament. *Compos Part B-Eng*, 2017, 119: 125–131
- 58 Xu C Y, Tan J, Yang W M, et al. Research of technological parameters of ceramic matrix composites by FDM screw molding (in Chinese). *Plast Sci Technol*, 2018, 46: 15–18 [徐常有, 谭晶, 杨卫民, 等. 基于FDM螺杆式3D打印陶瓷基复合材料成型工艺参数的研究. *塑料科技*, 2018, 46: 15–18]
- 59 Gao B B. The first space 3D printing comparison between China and the US (in Chinese). *Dual Use Technol Prod*, 2020, 8: 28–32 [高彬彬. 中美首次太空3D打印对比. *军民两用技术与产品*, 2020, 8: 28–32]
- 60 Shi B, Shang Y, Zhang P, et al. Dynamic capillary-driven additive manufacturing of continuous carbon fiber composite. *Mater*, 2020, 2: 1594–1604
- 61 Tari M J, Bals A, Park J, et al. Rapid prototyping of composite parts using resin transfer molding and laminated object manufacturing. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 1998, 29: 651–661
- 62 Parandoush P, Lin D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Compos Struct*, 2017, 182: 36–53
- 63 Das A, Madras G, Dasgupta N, et al. Binder removal studies in ceramic thick shapes made by laminated object manufacturing. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23: 1013–1017
- 64 Krinitcyn M, Fu Z, Harris J, et al. Laminated object manufacturing of *in-situ* synthesized MAX-phase composites. *Ceram Int*, 2017, 43: 9241–9245
- 65 Luong D X, Subramanian A K, Silva G A L, et al. Laminated object manufacturing of 3D-printed laser-induced graphene foams. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707416
- 66 Windsheimer H, Travitzky N, Hofenauer A, et al. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites. *Adv Mater*,

- 2007, 19: 4515–4519
- 67 Roger J, Guesnet L, Marchais A, et al. SiC/Si composites elaboration by capillary infiltration of molten silicon. *J Alloys Compd*, 2018, 747: 484–494
- 68 Marchais A, Roger J, Le Petitcorps Y. Capillary infiltration of hexadecane in packed SiC powder and in SiC/SiC preforms: Pore description and calculation of molten Si infiltration. *Ceram Int*, 2016, 42: 7774–7780
- 69 Einset E O. Capillary infiltration rates into porous media with applications to Silcomp processing. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79: 333–338
- 70 Margiotta J C, Zhang D, Nagle D C, et al. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure. *J Mater Res*, 2008, 23: 1237–1248
- 71 Yan C L, Liu R J, Zhang C R, et al. Preparation of C/SiC composites by gaseous Si infiltration (in Chinese). *Aeronaut Manuf Technol*, 2014, 6: 66–71 [严春雷, 刘荣军, 张长瑞, 等. 气相渗硅制备C/SiC复合材料. 航空制造技术, 2014, 6: 66–71]
- 72 Ganz M, Dorval N, Lefebvre M, et al. *In situ* optical analysis of the gas phase during the deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1654–1661
- 73 Wang P, Liu F, Wang H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiCf/SiC composites. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35: 2743–2750
- 74 Guo W M, Xiao H N, Lei H B, et al. Densification of recrystallized silicon carbide prepared by precursor impregnation and pyrolysis process. *J Chin Silic Soc*, 2010, 38: 1514–1518
- 75 Wang H B, Zhang W H, Yang J G, et al. Numerical computing of effective modulus of woven C/C-SiC composites including porosities and micro-cracks (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2008, 3: 182–189 [汪海滨, 张卫红, 杨军刚, 等. 考虑孔隙和微裂纹缺陷的C/C-SiC编织复合材料等效模量计算. 复合材料学报, 2008, 3: 182–189]
- 76 Xu Y J, Zhang W H, Wang H B. Efficient prediction of effective elastic properties of multi-phase and multi-layer plain weave CMC-SiC with multi-scale homogenization (in Chinese). *J Mater Sci Eng*, 2008, 4: 526–529 [许英杰, 张卫红, 汪海滨. 多元多层平纹机织CMC-SiC弹性常数的多尺度均匀化高效预测方法. 材料科学与工程学报, 2008, 4: 526–529]
- 77 Lewicki J P, Rodriguez J N, Zhu C, et al. 3D-printing of meso-structurally ordered carbon fiber/polymer composites with unprecedented orthotropic physical properties. *Sci Rep*, 2017, 7: 43401
- 78 Peng J, Lin T L, Calvert P. Orientation effects in freeformed short-fiber composites. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 1999, 30: 133–138
- 79 Zhang J T, Tan Y Q, Bao T, et al. Discrete element simulation for effects of roller's vibrations on powder spreading quality (in Chinese). *China Mech Eng*, 2020, 31: 1717–1723 [张江涛, 谭援强, 包涛, 等. 滚筒振动对铺粉质量影响的离散元模拟. 中国机械工程, 2020, 31: 1717–1723]
- 80 Zhang J T, Tan Y, Bao T, et al. Discrete Element simulation of the effect of roller-spreading parameters on powder-bed density in additive manufacturing. *Materials*, 2020, 13: 2285
- 81 Ratsimba A, Zerrouki A, Tessier-Doyen N, et al. Densification behaviour and three-dimensional printing of Y_2O_3 ceramic powder by selective laser sintering. *Ceram Int*, 2021, 47: 7465–7474
- 82 Shuai C, Feng P, Gao C, et al. Simulation of dynamic temperature field during selective laser sintering of ceramic powder. *Math Comput Model Dyn Syst*, 2013, 19: 1–11
- 83 Wang Y Z. Study on the technology of hydroxyapatite composite artificial bone scaffold based on SLS (in Chinese). Master Dissertation. Harbin: Northeast Forestry University, 2020 [王元震. 基于SLS的羟基磷灰石复合材料人工骨支架工艺研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020]
- 84 Dutka V A. Numerical modeling of liquid-phase infiltration in the process of sintering ceramic composites. *J Superhard Mater*, 2014, 36: 105–116
- 85 Hofbauer P J, Raether F, Rädlein E. Finite element modeling of reactive liquid silicon infiltration. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40: 251–258
- 86 Guan K, Gao Y, Zeng Q, et al. Numerical modeling of SiC by low-pressure chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane. *Chin J Chem Eng*, 2020, 28: 1733–1743
- 87 Allendorf M D, Kee R J. A model of silicon carbide chemical vapor deposition. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 841–852
- 88 de Jong F, Meyyappan M. Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition. *Diamond Relat Mater*, 1996, 5: 141–150
- 89 Zou Y, Li C H, Tang Y, et al. Preform impregnation to optimize the properties and microstructure of RB-SiC prepared with laser sintering and reactive melt infiltration. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40: 5186–5195
- 90 D'Angelo C, Ortona A, Colombo P. Finite element analysis of reticulated ceramics under compression. *Acta Mater*, 2012, 60: 6692–6702
- 91 Chen Y, Zhang L, Zhao Y, et al. Mechanical behaviors of C/SiC pyramidal lattice core sandwich panel under in-plane compression. *Compos Struct*, 2019, 214: 103–113
- 92 Liang X, Li Y, Yang J, et al. Influence of template strut morphology on the mechanical performance of SiC reticulated porous ceramics. *Ceram Int*, 2020, 46: 16820–16826
- 93 Wen Z, Zhang X H, Yue X, et al. FEM analysis of the stress response and failure mechanism of SiC-coated C_f /SiC composites during thermal shock. *Ceram Int*, 2021, 47: 21996–22005
- 94 Kang E S, Kim Y W, Nam W H. Multiple thermal resistance induced extremely low thermal conductivity in porous SiC-SiO₂ ceramics with

- hierarchical porosity. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41: 1171–1180
- 95 Gao Y. Numerical simulation on temperature and stress field of ceramic matrix lattice composite materials (in Chinese). Master Dissertation. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2020 [高宇. 陶瓷基点阵复合材料温度场和应力场数值模拟. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020]
 - 96 Zeng T, Du C L, Cheng S, et al. Heat transfer performance of C/SiC sandwich composites with graded lattice cores (in Chinese). *J Harbin Univ Sci Technol*, 2017, 22: 129–134 [曾涛, 杜长龙, 成凤, 等. C/SiC陶瓷基梯度点阵复合材料结构传热性能. 哈尔滨理工大学学报, 2017, 22: 129–134]
 - 97 Islamoglu Y. Finite element model for thermal analysis of ceramic heat exchanger tube under axial non-uniform convective heat transfer coefficient. *Mater Des*, 2004, 25: 479–482
 - 98 Badri M A, Favennec Y, Jolivet P, et al. Conductive-radiative heat transfer within SiC-based cellular ceramics at high-temperatures: A discrete-scale finite element analysis. *Finite Elem Anal Des*, 2020, 178: 103410
 - 99 Guo S, Zhang G, Li L, et al. Effect of materials and modelling on the design of the space-based lightweight mirror. *Mater Des*, 2009, 30: 9–14
 - 100 Wang Z, Zhang J, Wang J, et al. A back propagation neural network based optimizing model of space-based large mirror structure. *Optik*, 2019, 179: 780–786
 - 101 Bai S J, Tong W M, Huang Y F, et al. Dynamic surface error response analysis of large-aperture space mirror. In: Proceedings of the 8th Applied Optics and Photonics China. SPIE Digital Library, 2019. 113410
 - 102 Yan C Z, Zhu W, Fu H, et al. Method of preparation carbon fiber reinforced carbon-silicon carbide composite part (in Chinese). PRC Patent, CN106927846B, 2018-05-04 [闫春泽, 朱伟, 傅华, 等. 一种C/C-SiC复合材料零件的制备方法及其产品. 中国专利, CN106927846B, 2018-05-04]
 - 103 Liu J, Fu W H, Liu K, et al. A method for preparing silicon carbide ceramic parts by laser selective sintering process (in Chinese). PRC Patent, CN106187195A, 2016-12-07 [刘洁, 付旻慧, 刘凯, 等. 采用激光选区烧结工艺制备碳化硅陶瓷件的方法. 中国专利, CN106187195A, 2016-12-07]
 - 104 Yan C Z, Zhu W, Fu H, et al. Method of preparation carbon fiber reinforced carbon-silicon carbide composite part. US Patent, US11021402, 2021-06-01
 - 105 Yan C Z, Zhu W, Fu H, et al. Method of preparation carbon fiber reinforced carbon-silicon carbide composite part. JP Patent, JP6859441, 2021-03-29
 - 106 Yan C Z, Zhu W, Fu H, et al. Method of preparation carbon fiber reinforced carbon-silicon carbide composite part. RU Patent, RU2728429, 2020-07-29
 - 107 Liu H L, Huo Y L, Hu C Q, et al. Preparation of high precision SiC components for lithography equipment (in Chinese). *Adv Ceram*, 2016, 37: 168–178 [刘海林, 霍艳丽, 胡传奇, 等. 光刻机用精密碳化硅陶瓷部件制备技术. 现代技术陶瓷, 2016, 37: 168–178]
 - 108 Song Y D, Gao X G, Sun Z G. Progress on fatigue hysteresis mechanisms and models of aero-engine ceramic matrix composites (in Chinese). *J Nanjing Univ Aeronaut Astronaut*, 2019, 51: 417–426 [宋迎东, 高希光, 孙志刚. 航空发动机陶瓷基复合材料疲劳迟滞机理与模型研究进展. 南京航空航天大学学报, 2019, 51: 417–426]
 - 109 Liu Q M, Huang S Z, He A J. Application requirements and challenges of CMC-SiC composites on aero-engine (in Chinese). *J Mater Eng*, 2019, 47: 1–10 [刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战. 材料工程, 2019, 47: 1–10]
 - 110 Pham T, Kim D P, Lim T W, et al. Three-dimensional SiCN Ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1235–1241
 - 111 Colombo P, Schmidt J, Franchin G, et al. Additive manufacturing techniques for fabricating complex ceramic components from preceramic polymers. *Am Ceram Soc Bull*, 2017, 96: 16–23
 - 112 Maskery I, Aboulkhair N T, Aremu A O, et al. Compressive failure modes and energy absorption in additively manufactured double gyroid lattices. *Addit Manuf*, 2017, 16: 24–29
 - 113 Yang L, Yan C, Cao W, et al. Compression-compression fatigue behaviour of gyroid-type triply periodic minimal surface porous structures fabricated by selective laser melting. *Acta Mater*, 2019, 181: 49–66
 - 114 Abueidda D W, Bakir M, Abu Al-Rub R K, et al. Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures. *Mater Des*, 2017, 122: 255–267
 - 115 Chen H, Wang X, Xue F, et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 5294–5300
 - 116 Mei H, Yang W, Zhao X, et al. *In-situ* growth of SiC nanowires@carbon nanotubes on 3D printed metamaterial structures to enhance electromagnetic wave absorption. *Mater Des*, 2021, 197: 109271

Summary for “SiC陶瓷增材制造技术的研究及应用进展”

Research and applications of additive manufacturing technology of SiC ceramics

Changshun Wang^{1,2†}, Siqi Wu^{1,2†}, Chunze Yan^{1,2*}, Yusheng Shi^{1,2*}, Guoping Wu³ & Xiao Han⁴¹ State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;² Engineering Research Center of Ceramic Materials for Additive Manufacturing, Ministry of Education, Wuhan 430074, China;³ Ningbo FLK Technology Co., Ltd., Ningbo 315104, China;⁴ Beijing Institute of Space Mechanics and Electricity, Beijing 100094, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: c_yan@hust.edu.cn; shiyusheng@hust.edu.cn

Silicon carbide (SiC) ceramic material shows significant application prospects in engineering and technical fields, such as aerospace, nuclear energy, and automobile industry engineering, due to its excellent mechanical, thermal, and optical properties. It is also key to the breakthrough of national scientific research and important strategic equipment. In recent years, the requirement of high-performance SiC ceramic components with complicated shapes, such as lightweight space optical mirrors, is becoming increasingly stringent, pushing the need for ceramic processing techniques. Traditional manufacturing techniques for SiC ceramic components include slip casting, isostatic pressing, and injection molding, etc. However, these processing methods have certain restrictions, including the requirement of molds and tools, time-consuming steps, high cost, and incapability to prepare SiC ceramic parts with complex shapes and arbitrary geometries. Additive manufacturing (AM) technology has provided a new development direction for the preparation of SiC ceramic. Different from the conventional processing methods, AM is performed in a layer-by-layer fashion to fabricate the components from a computer-aided design model. It theoretically allows the production of complex-shaped SiC ceramic parts without the requirement of molds, thus overcoming the shortcomings of the conventional methods in fabricating complicated ceramic components. The AM technique has become an effective way to achieve lightweight SiC ceramic formation and integration of complex SiC ceramic components. Currently, the AM of SiC ceramics has become a research hotspot in this field.

In this review, the recent advances in the research and applications of SiC ceramics prepared by AM are systematically summarized and discussed, including the material design and fabrication methods, processes and equipment, post-processing technology, finite element simulation, performance evaluation, and desired applications. After briefly introducing the general research ideas and expected results of SiC ceramics via additive manufacturing, the design and preparation methods of AM-based SiC materials, including SiC powder, slurry/paste, filament, and laminate, are described in detail. Subsequently, the common AM process of SiC ceramics is introduced, including selective laser sintering, three-dimensional printing, stereolithography, direct ink writing, fused deposition modeling, and laminated object manufacturing. Further, post-treatment processes of the green body for AM-based SiC ceramics are presented, including carbonization, liquid/gas silicon infiltration, chemical vapor infiltration, and precursor impregnation and pyrolysis. In addition, this paper summarizes the finite element simulation of AM and post-treatment process for SiC ceramics and illustrates the performance evaluation methods of SiC ceramic components, including their mechanical, thermal, and optical performances. Typical applications of AM-based SiC ceramic components are elaborated as well. Finally, the outstanding challenges, future directions, and potential perspectives related to AM-prepared SiC ceramics are proposed. In the future, the AM-prepared SiC components will develop toward the advanced directions, such as the SiC ceramics with micro- or macroscale structures, lightweight SiC ceramics, the application of SiC composite material, and the material-structure-function combination for SiC ceramics. The purpose of this paper is to provide a significant reference for the research of complex SiC ceramic components fabricated via AM.

additive manufacturing, silicon carbide, structural components, finite element simulationdoi: [10.1360/TB-2021-1113](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1113)