

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.04.002

氧化物陶瓷激光选区烧结熔融成型研究进展

徐晓强, 邱金勇, 黄道伟

(季华实验室, 广东 佛山 528200)

摘要: 激光选区烧结熔融技术(SLS/SLM)作为增材制造技术的主要手段, 在制备复杂结构件、减少制作周期、降低生产成本等方面具有明显优势, 陶瓷材料在汽车、医疗、航空、航天、电池等领域具有很大的应用前景, 以激光烧结技术成型氧化物陶瓷, 能够极大扩展陶瓷的应用领域。目前, 制约陶瓷烧结技术发展的主要因素为专用材料制备技术不够成熟、传统 SLM 设备无法满足使用要求等。综述了氧化物陶瓷激光选区烧结熔融技术的各种工艺原理及研究结果; 从材料属性、铺粉方式、加热温度、成型质量等方面简要介绍了国内外氧化物陶瓷激光烧结成型研究成果, 分析了制约其成型效果的主要原因; 最后, 对激光烧结技术在氧化物陶瓷制造方面的应用进行了展望。

关键词: 氧化物陶瓷; 激光选区烧结熔融; 成型工艺

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)04-0551-16

Research Progress in Selective Laser Sintering Melting of Oxide Ceramics

XU Xiaoliang, QIU Jinyong, HUANG Daowei

(Jihua Laboratory, Foshan 528200, Guangdong, China)

Abstract: As one of the main means of additive manufacturing technology, laser selective sintering/melting technology has obvious advantages in fabricating complex structural parts, shortening manufacturing cycle and reducing production cost. Ceramic materials have great prospects in automobile, medical treatment, aerospace, battery and other fields. Forming oxide ceramics by using stimulated light sintering technology can greatly expand the application field. Currently, the fabrication technology for special materials is not mature and the traditional SLM equipment cannot meet the requirements. In this article, the process principles and research progress of oxide ceramic laser selective sintering melting technology will be summarized, in terms of material properties, powder laying mode, heating temperature and forming quality. The main reasons for restricting the forming effect will be discussed. Finally, the application of laser sintering technology in oxide ceramic manufacturing is prospected.

Key words: oxide ceramics; selective laser sintering and melting; forming process

0 引言

陶瓷材料因其高耐磨性、低介电性能、优异的化学稳定性, 在结构件领域具有重要的应用价值, 同时在功能器件上也具有广泛的应用前景, 如目前常用的压电陶瓷、透明陶瓷、陶瓷传感器、

燃料电池^[1]等。然而, 陶瓷的传统成型方法主要为模具成型、注射成型、流延成型等, 导致其存在开发周期长、成本高、难以控制微结构等缺点。因此, 研究新型高性能复杂结构陶瓷的成型工艺就显得极为迫切。

增材制造技术^[2]是通过计算机辅助设计将三

收稿日期: 2022-04-07。

修订日期: 2022-05-11。

基金项目: 季华实验室自立项目(X200181TM200); 山东省自然科学基金(ZR201702090118)。

通信联系人: 徐晓强(1993-), 男, 硕士。

Received date: 2022-04-07.

Revised date: 2022-05-11.

Correspondent author: XU Xiaoliang (1993-), Male, Master.

E-mail: 295513499@qq.com

维实体零件进行切片,逐层叠加累积制造获得复杂结构零件的先进技术。其在提高生产效率、降低生产成本方面具有极大优势,被广泛应用于航空、航天、医疗、核电新能源等领域。目前,常用的陶瓷增材制造技术主要有喷墨打印技术、分层实体成型技术、光固化成型技术、激光选区烧结熔融技术^[3]。本文着重介绍用于制备陶瓷材料的激光选区烧结熔融技术,分析了制约成型效果的主要原因。

1 陶瓷激光选区烧结熔融技术

1.1 氧化锆材料成型

氧化锆陶瓷熔点为 2700 °C,同时具有良好的耐磨性、耐腐蚀性、生物相容性,其在结构陶瓷和功能陶瓷方面均具有广泛的应用。纯氧化锆由于强度低,在烧结时容易产生相变收缩,导致制品开裂,因而通常需要添加一定量的氧化钇保持相结构稳定^[4]。其主要成型方法包括流延成型、注射成型、模具压制成型等,但是,这些方法成本较高,限制了其进一步发展。增材制造技术包括光固化、喷墨直写等浆料技术^[5-7],但该方法会导致其致密度降低,往往需要结合排胶烧结、静压、渗透等后处理技术提高致密度,因而难以获得高精度、高性能、高致密度的氧化锆元件。鉴于此,许多科研人员开展了激光选区烧结熔融^[8]直接制备氧化锆陶瓷元件研究。

Bertrand 等^[9]采用 Phenix 系统 50 W 光纤激光 PM 100 设备,氧化铝辊轴进行铺粉,根据模型设计打印出如图 1(a)、(b)、(c)所示的块体。其中,打印过程中氧化锆颜色的变化是由氧空位缺失造成的,这可以通过 200 °C 以上空气气氛加热复原,为了提高致密度应该选择小粒度 YSZ 粉体。然而,当颗粒粒径小于 1 μm 时的粉体会产生团聚,因此,制备合适粒度的粉体是陶瓷激光选区烧结熔融成型的关键。

Klocke 等^[10]采用水基氧化锆浆料进行刮浆铺粉、激光干燥、打印成型,其工作原理如图 2 所示,打印效果如图 3 所示。结果表明,随着激光功率从 11.0 W 减少到 6.8 W,扫描速度从 50 mm·s⁻¹ 增加到 2000 mm·s⁻¹,其表面粗糙度逐渐降低,强度也逐渐降低,由于高能量密度下的高粗糙度与刮浆系统接触,导致层厚达到一定值后无法继续成型,且随着扫描速度的增加,致密度降低。研究发现,通过优化浆料、工艺或系统

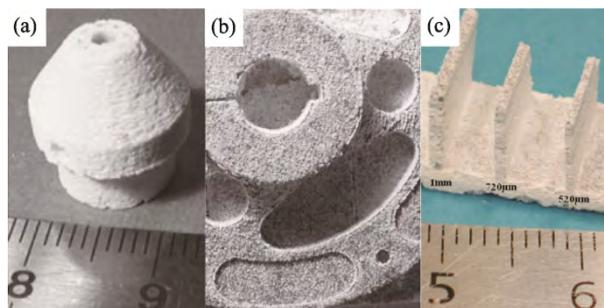


图 1 SLS/M 技术制造的纯氧化锆 3D 物体^[9]:

(a) 椎体; (b) 涡轮叶片; (c) 墙体

Fig. 1 Pure zirconia 3D objects manufactured by SLS/M technology^[9]: (a) cone, (b) turbine blade and (c) walls

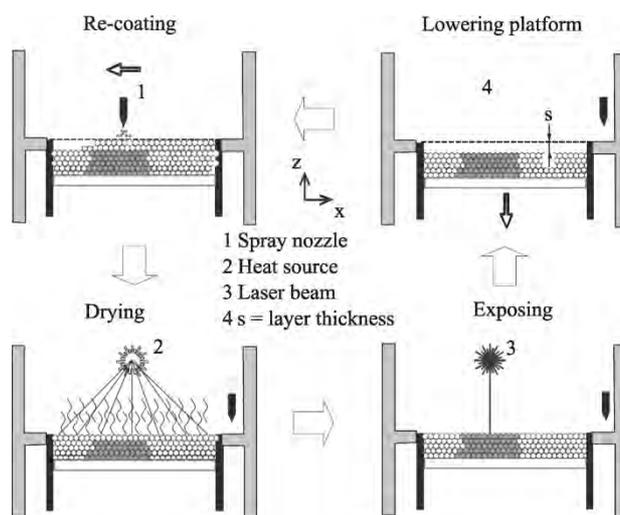


图 2 刮浆激光烧结的工艺过程^[10]

Fig. 2 Scraping laser sintering process^[10]

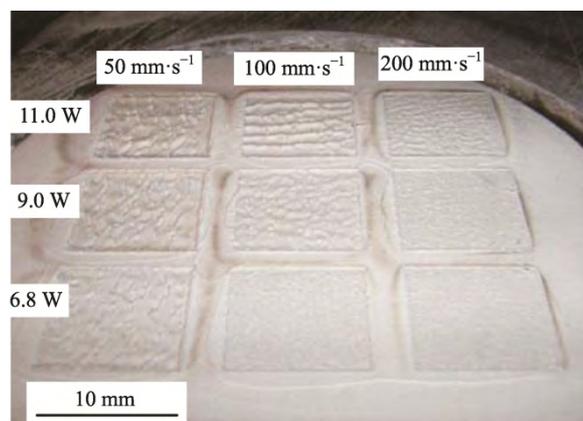


图 3 激光功率和扫描速度的变化^[10]

Fig. 3 Variation of laser power and scan velocity^[10]

设备可以提高致密度,从而可以打印复杂结构,实现浆料激光烧结技术应用。

Liu 等^[11]采用德国 MCP Realizer SLM 250 设

备研究了 1 μm 波长光纤激光器对氧化锆粉末选择性熔融的影响,刮刀铺粉工作原理如图 4 所示。试验得到 30 W、60 W、90 W 下相对密度、边缘长度与曝光时间的曲线,分别如图 5 所示。在相同能量密度情况下,激光功率相对于扫描速度对体积形变的变化更敏感。不均匀分布的高斯光斑输入导致熔化和冷却过程中不同的体积收缩,最终导致了有序微裂纹。在熔融过程中发生了单斜晶体和立方晶体向四方晶体的转变,经过优化工艺最终成功制备出相对致密度达到 88%、显微硬度达到(1209±262) HV₅₀₀、体积 5 mm×5 mm×5 mm 的块体和直径 30 mm 的涡轮体,如图 6 所示。

此外, Liu 等^[12]还研究了预热温度对 YSZ 激光熔融的影响。首先,采用 Nd:YAG 激光器为加热源实现 1500 °C ~ 2500 °C 的高温预热;然后,用高斯光纤激光器进行打印成型,其工作原理如图 7 所示。由于打印过程急冷导致粉末间隙中的空气无法完全逸出,形成孔隙;中心熔合区和边缘之间存在较大的温差,冷却速度也不相同,表

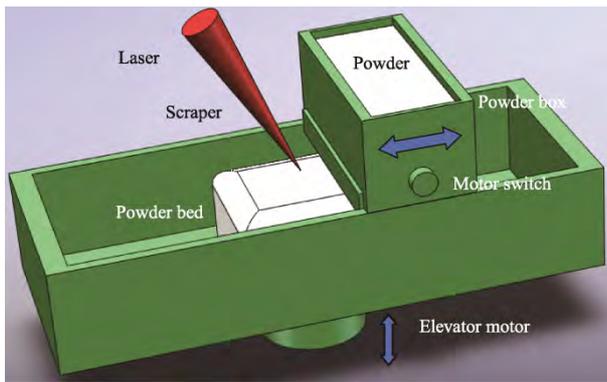


图 4 刮刀铺粉工作原理^[11]

Fig. 4 Working principle of scraper powder spreading^[11]

面变形导致水平裂纹;由于拉应力的作用,在扫描路径的中心区域容易产生垂直裂纹,裂纹连接形成连续垂直裂纹,如图 8 所示。

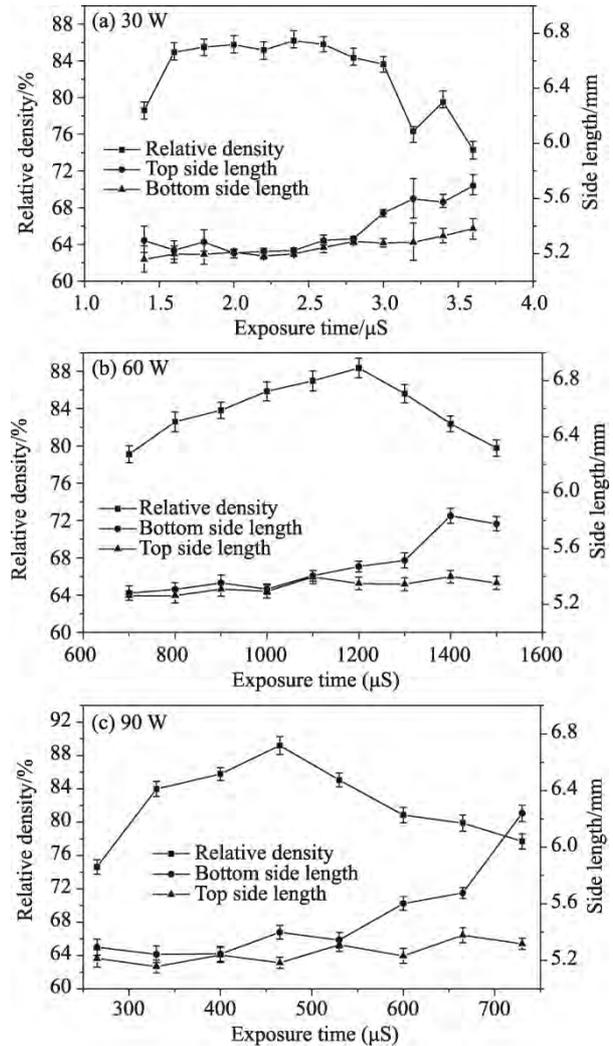


图 5 相对密度和边缘长度与曝光时间曲线图^[11];

(a) 30 W; (b) 60 W; (c) 90 W

Fig. 5 Relative density and side length versus exposure time^[11]: (a) 30 W, (b) 60 W and (c) 90 W

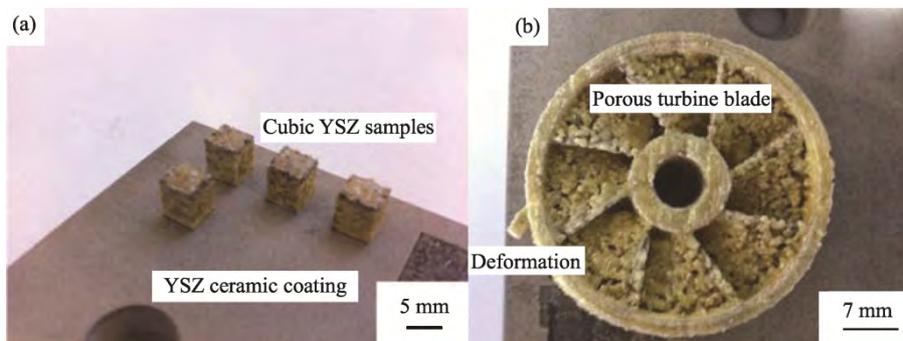


图 6 刮刀铺粉激光打印结果^[11]: (a) 立方体; (b) 涡轮体

Fig. 6 Laser printing results of scraper powder spreading^[11]: (a) cubic and (b) turbine

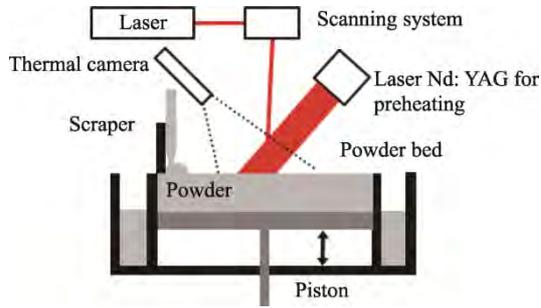


图 7 光纤激光预热原理图^[12]

Fig. 7 Schematic diagram of fiber laser preheating^[12]

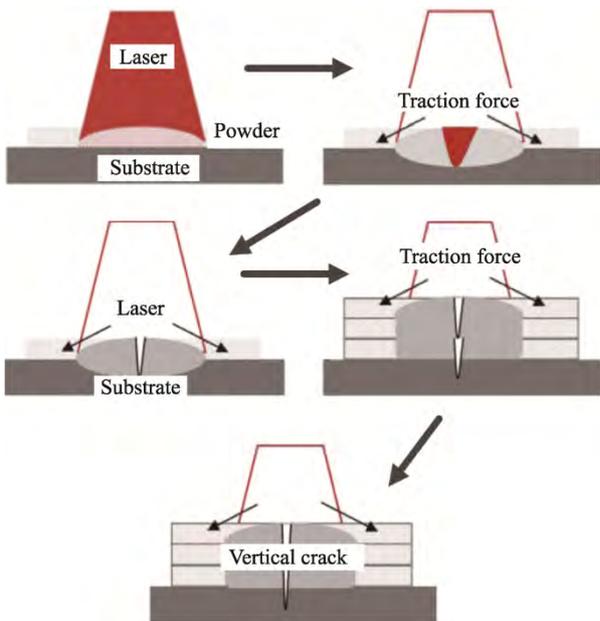


图 8 垂直裂纹产生机理^[12]

Fig. 8 Mechanism of vertical crack^[12]

高温预热可将有序裂纹转换为无序小裂纹，预热至 1500 °C 以上能够制备得到相对密度在 90% 以上的 YSZ 样品。图 9 为不同预热温度与 YSZ 裂纹变化情况。随着温度的升高，裂纹有所减少，表明高温预热过程能够抑制裂纹的产生。然而，在实验中为了避免刮刀和料斗的

损坏，无法进行连续的高温预热，在整个过程中无法一直保持理想的预热温度，从而导致变形和裂纹的产生。因此，需要对铺粉和扫描策略进行优化，使整个打印过程一直保持在较高的预热温度。

Ferrage 等^[13]主要研究了 1.06 μm 波长下石墨对 8YSZ 激光吸收率的影响，其采用 300 W 光纤激光器、辊轴方式铺粉，并用分光光度计测量不同石墨添加量下的吸光度，得到如图 10 所示的曲线。结果表明，石墨的添加能够显著提高陶瓷对 1.06 μm 波长的激光吸收率，采用 0.75 wt.% 石墨含量的 YSZ 粉打印，所打印的 YSZ 件如图 11(a) 所示。经过工艺优化后打印得到较好的陶瓷件如图 11(b)，其致密度达到 96.6%。

Guan 等^[14]采用永年激光 YLMS-120 设备，其工作原理如图 12 所示。采用 1 μm 波长激光选择性熔融制备了 YSZ。结果显示，在 SLM 过程中氩气气氛下不存在单斜相，缺氧环境阻碍了四方相向单斜相的转变，因而氧化锆呈现灰色，经过在空气气氛下热处理后颜色变为白色，并出现单斜相，如图 13 所示。研究发现，在空气气氛下采用高功率、高速度多次扫描方式来完全熔融氧化锆陶瓷以减少裂纹、孔隙是可行的。

综上，氧化锆陶瓷激光选区烧结熔融打印还存在一些问题，例如：激光吸收率低、微裂纹较多、烧结不完全、变形等。因此，还需要研究人员从粉体、设备、工艺方面进一步改进。首先，要制备适合于打印的专用粉体，并对光纤激光器具有较高的吸收率；其次，改进打印设备、铺粉方式、预热温度来抑制缺陷；最后，通过工艺优化来提高打印效果。

1.2 氧化铝材料成型

氧化铝陶瓷作为目前应用最广的工业陶瓷，熔点高达 2054 °C，具有多种晶型，最稳定结构主要为 α-Al₂O₃，具有机械强度高、硬度高、耐磨、

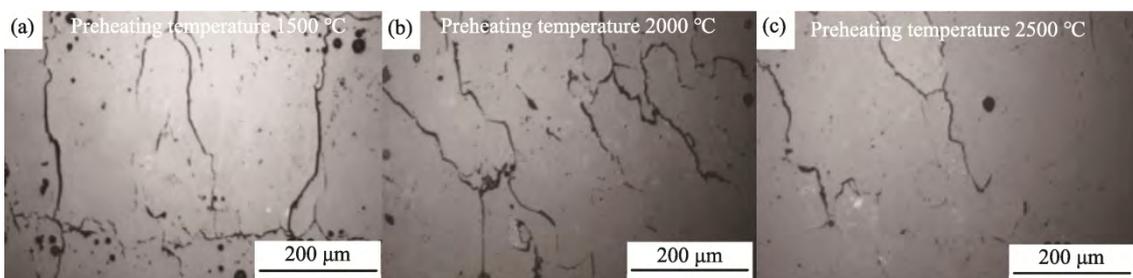


图 9 不同预热温度与 YSZ 裂纹变化情况^[12]

Fig. 9 Different preheating temperatures and YSZ crack changes^[12]

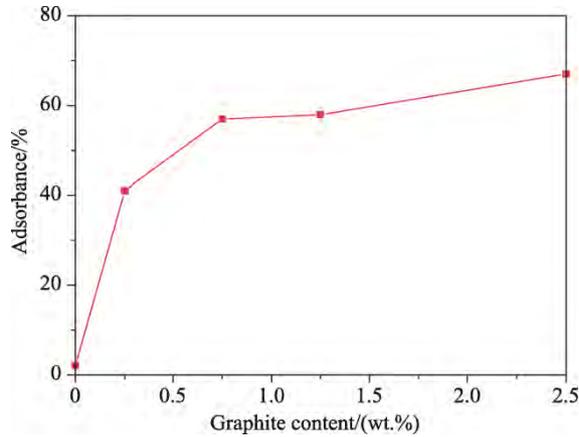


图 10 石墨含量与激光吸收率关系^[13]
Fig. 10 Laser absorbance versus the content of graphite^[13]

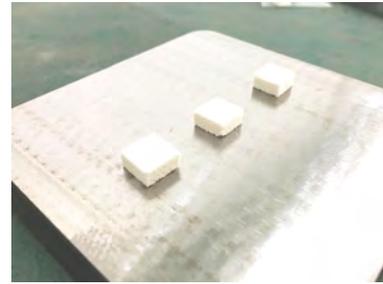


图 13 120 W、200 mm·s⁻¹ 下打印结果^[14]
Fig. 13 Printing results at 120 W and 200 mm·s⁻¹^[14]

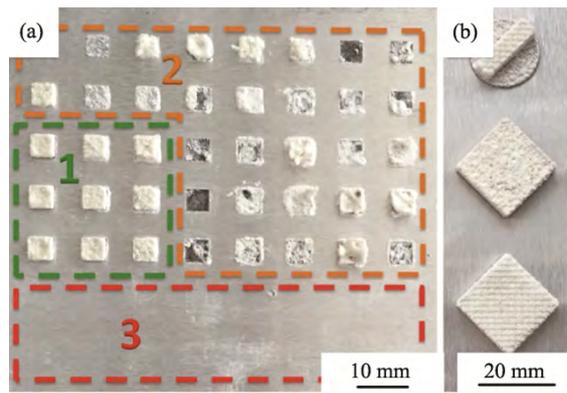


图 11 筛选试验组(a)及最佳打印组(b)打印效果^[13]
Fig. 11 Screening test group (a) and best printing group (b) printing effect^[13]

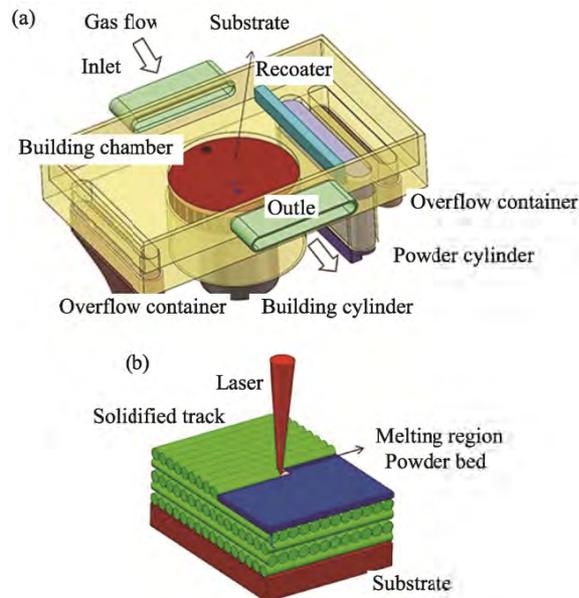


图 12 YLMS-120 设备原理图^[14]
Fig. 12 Schematic diagram of the YLMS-120 device^[14]

耐腐蚀、耐高温等优异性能，被广泛应用于机械、建筑、电子元件、生物医学、化工等领域。然而，氧化铝难以加工成型，尤其在制造复杂结构、高精度陶瓷件时，往往需要开模、切割、打磨等，成本高昂、费时费力。目前，在增材制造领域，氧化铝陶瓷主要采用光固化、DLP 等^[15-18]技术进行制备，且往往需要结合其他技术进行后处理来提高致密度。因此，为了制备高致密度氧化铝陶瓷，降低制备成本，研究人员积极开展激光选区烧结熔融氧化铝陶瓷^[19-20]的研究。

Wu 等^[21]采用气溶胶喷雾技术沉积氧化铝浆料，经过 CO₂ 激光选择性熔融制备致密氧化铝陶瓷，其工作原理如图 14 所示。结果表明，随着激光功率的增加，氧化铝块体由多孔的微观结构转变为完全致密的微观结构。通过减小激光扫描速度或激光束直径，可提高激光能量密度，促进氧化铝粉层的激光致密化。当功率为 40 W 时，亚微米颗粒熔化成液相，液相流动填充氧化铝颗粒之间的孔隙，凝固形成致密的微观结构，通过液相烧结进一步促进了氧化铝粉层的烧结和致密化，如图 15 所示。其最佳激光参数为：光束直径 2 mm、扫描速度 4 mm·s⁻¹、功率 70 W。打印效果如图 16 所示。

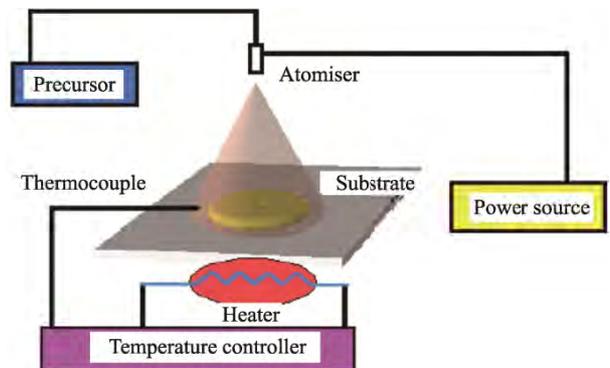


图 14 气溶胶沉积装置示意图^[21]
Fig. 14 Schematic illustrations of the aerosol deposition apparatus^[21]

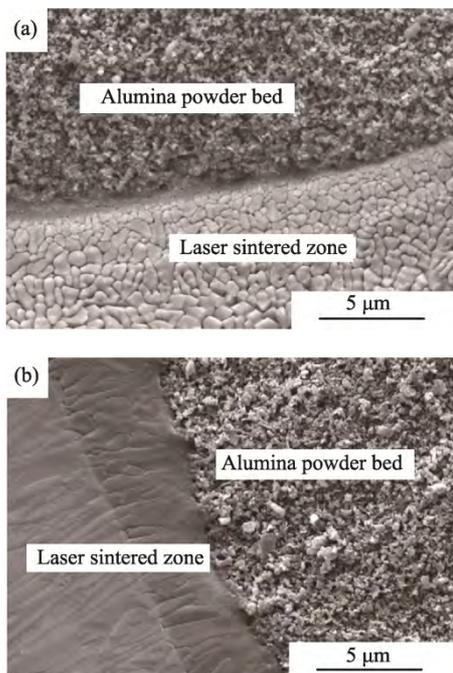


图 15 激光扫描速度(a) $4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和(b) $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的致密化粉末层的 SEM 照片^[21]
 Fig. 15 SEM picture of powder beds densified using laser scanning speeds of (a) $4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ and (b) $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[21]

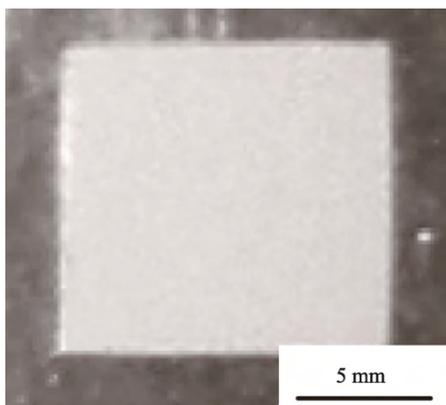


图 16 激光致密氧化铝陶瓷的打印结果^[21]
 Fig. 16 Printing results of laser-densified alumina ceramic^[21]

王薇等^[22]采用 Nd:YAG 激光器进行试验。其采用正交试验极差法得到工艺参数对成形表面形貌的影响程度的关系为：扫描速度(v) > 搭接量(H) > 激光功率(P)。最佳工艺参数为：扫描速度 $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、激光功率 40 W、搭接量 0.4 mm。此时可以得到气孔少的表面形貌，有效地改善烧结质量，能够烧结出致密并具有枝状组织的陶瓷，如图 17 所示，但仍可观察到其表面存在微裂纹。

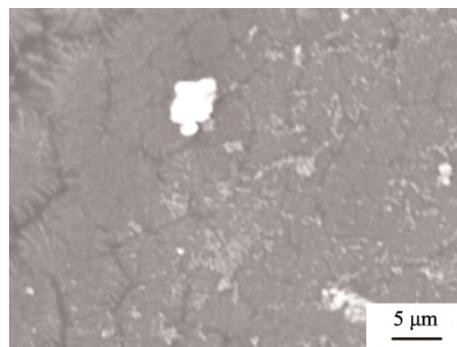


图 17 优化工艺参数下的烧结层形貌($v = 15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)^[22]
 Fig. 17 Sintering layer morphology under optimal process parameters at the scanning speed of $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[22]

Deckers 等^[23]采用电泳沉积、高密度粉床预热和激光扫描相结合的方法，直接对氧化铝粉末进行激光烧结熔融，如图 18 所示。通过电泳沉积过程，在圆柱形沉积电极沉积高密度粉层，再通过 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的预热温度，降低激光输入功率即可使粉末烧结。通过降低热梯度，减少陶瓷急冷产生的熔池，从而避免大熔池产生的大颗粒，最终制备得到晶粒粒径小于 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 、致密度为 85% 的陶瓷件。但是，这种方法制备的陶瓷精度差，存在很多孔隙和裂纹，如图 19 所示。

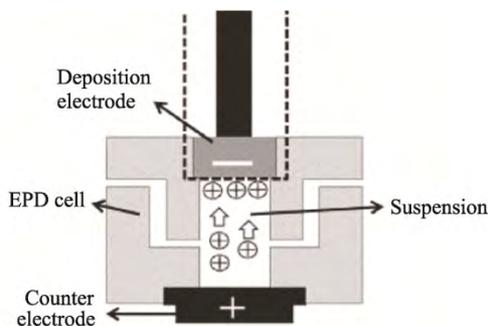


图 18 电泳沉积电池^[23]
 Fig. 18 Electrophoretic deposition cell^[23]

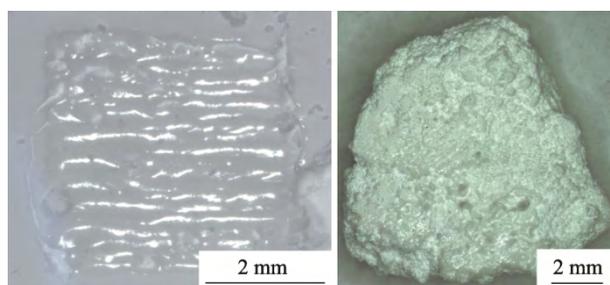


图 19 氧化铝粉末打印效果^[23]
 Fig. 19 Printing effect of alumina powder^[23]

Liu 等^[24]、陈鹏^[25]采用 B₄C 作为添加剂改善氧化铝激光烧结的微观结构和力学性能，采用不同参数直接烧结氧化铝粉与 B₄C 的混合物成形氧化铝致密陶瓷。研究表明，B₄C 使得 d-SLS 加工窗口大幅扩大，通过优化激光扫描速度可以改善烧结表面的粗糙度，由于钉扎效应，碳化硼的加入降低了氧化铝溶体的表面张力，增加了液相传质，提高了陶瓷件的致密度。随着 B₄C 含量的增加，氧化铝陶瓷表面逐渐平整，如图 20 所示。此外，试样烧结收缩和致密度随 B₄C 含量的增加而增加，当 B₄C 含量为 7 wt.% 时，烧结试样的抗压强度达到最大值，热处理后试样的密度达到 1.4 g·cm⁻³，如图 21 所示。

Ye 等^[26]以 Al₂O₃、Al 和环氧树脂 E12 混合粉末为原料，采用 SLS 技术与反应键合相结合的方法制备了具有自成型孔洞的 Al₂O₃ 陶瓷。由于反应键合工艺中存在 Al 氧化的特殊过程，氧化过程中的体积膨胀小，可自发形成孔隙和改善结合力。因此，尺寸变化率降低，孔隙率变化小，弯曲强度提高。当 Al 添加量为 22.5 wt.% 时，

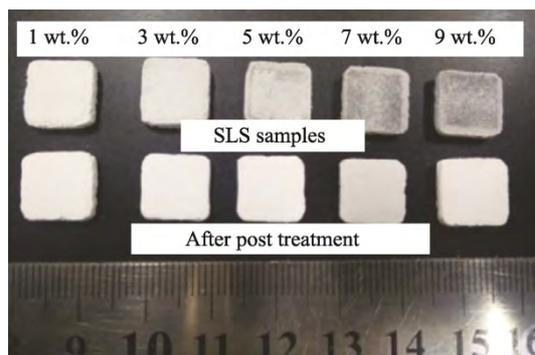


图 20 不同 B₄C 含量打印效果^[24]
Fig. 20 Different B₄C content printing results^[24]

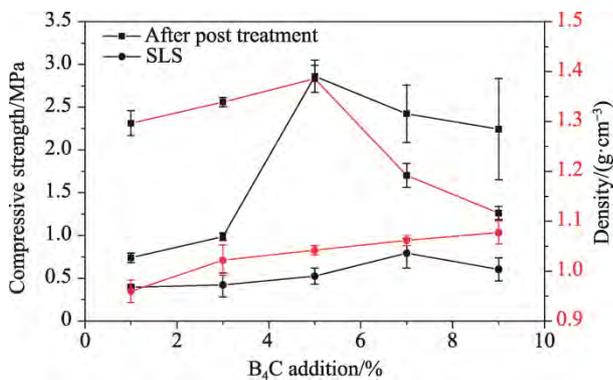


图 21 不同 B₄C 含量下氧化铝烧结收缩与致密度^[24]
Fig. 21 Sintering shrinkage and densification of alumina with different B₄C content^[24]

坯体烧结收缩率为 0.99%、孔隙率为(54.5±0.2)%，最大抗弯强度为(10.8±0.6) MPa，是未添加 Al 试样的 6.8 倍，最后制备得到如图 22 所示的样件。

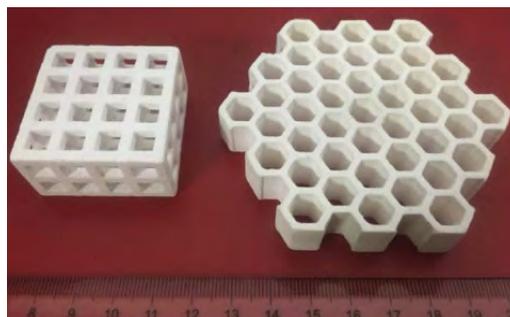


图 22 氧化铝陶瓷成型结果(Al=22.5 wt.%)^[26]
Fig. 22 Alumina ceramic molding results (Al=22.5 wt.%)^[26]

闫以帅^[27]采用激光选区熔融技术对氧化铝陶瓷熔融成型过程进行模拟和仿真，研究关键工艺参数对陶瓷材料 SLM 成型效果的影响。基于温度场、应力场有限元分析理论，通过建立陶瓷材料有限元模型，实现材料性能非线性处理及相变潜热处理。分析认为，成型过程宽度方向的拉应力导致水平裂纹的产生与延展，光斑前端由于温度和升温速率方面的较大差异产生垂直裂纹，上层和下层的温差导致最大的热应力易出现在试件边缘与基板的连接处，从而发生翘曲变形。另外，还比较了单向扫描策略和“岛状”扫描策略差异，打印结果如图 23 所示。“岛状”扫描策略具有更均匀的温度场分布。通过比较不同预热温度下的温度场发现，预热温度越高，温度场的升温 and 冷却过程越平缓，从而减少了温度和应力集中，能够减少裂纹和变形缺陷。采用浆料预置粉层平整均匀，成型质量得到改善。

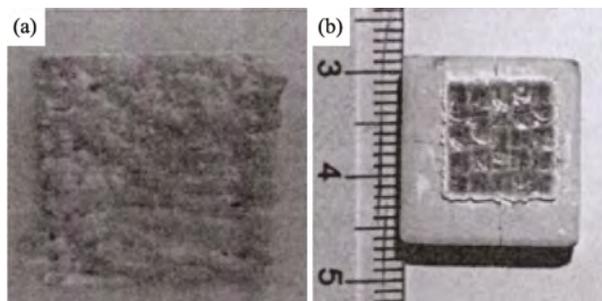


图 23 扫描策略及打印结果：(a) 单向扫描；
(b) 岛状扫描^[27]

Fig. 23 Scanning strategy and printing results: (a) unidirectional scanning and (b) island scanning^[27]

张凯等^[28-29]从熔池角度出发,开展陶瓷 SLM 设备及工艺参数研究。该自主设计 SLM 设备采用高频感应加热的方法对陶瓷进行预热至 1000 °C,采用氧化铝辊轴装置进行铺粉,最后进行打印,如图 24(a)、(b)所示。平行裂纹可能是在凝固过程产生的,在成型过程中,粉体发生瞬间凝固,由于凝固方向与收缩方向相反,当由收缩产生的拉伸变形超过临界值时,样品沿晶界产生开裂,SLM 过程由点到线到面成型过程不断累积,最终形成平行裂纹。拉应力裂纹的不断扩展可能是形成垂直裂纹的主要原因,熔池不稳定诱导初始裂纹,激光扫描过程的温度差导致的热应力逐渐累积形成拉应力,经过不断扩展形成宏观垂直裂纹。通过增加预热温度、调整工艺参数、细化晶粒组织、调整扫描策略等方式,能有效抑制裂纹的产生。

1.3 氧化锆/氧化铝混合材料

通常,使用纯氧化铝或纯氧化锆粉末是在激光加工过程中形成裂纹的主要原因之一,为了进一步减少裂纹并获得更精细的结构,研究者采用氧化铝和氧化锆的混合粉末通过激光选区烧结熔融制备氧化铝—氧化锆共晶陶瓷。采用该方式能将熔融温度降至 1860 °C,在凝固时形成细晶(共

晶)组织,降低 SLM 过程的热应力,最终形成的氧化铝与氧化锆复合陶瓷力学性能优于单独组分的陶瓷。

Shishkovsky 等^[30]研究了激光烧结熔融技术制备氧化锆—氧化铝多孔陶瓷的工艺参数,发现随着扫描速度的降低,激光功率越大,单层膜越厚,单层间会发生很大变形,不适用于制备 3D 结构。此外,在氩气下打印的陶瓷呈黑色,如图 25(a);空气中则呈现亮灰色,经过空气热处理后能转变为白色,如图 25(b)。但为了获得稳定四方相的 ZrO_2 ,需要在缺氧或真空环境下进行。尽管在打印样品中还存在气孔、裂纹等缺陷,上述试验仍然表明激光烧结熔融制备氧化锆—氧化铝陶瓷具有一定可行性。

Jan 等^[31-32]研究了球形氧化铝—氧化锆混合粉及非球形氧化铝—氧化锆混合粉的激光熔融成型效果。其采用 1000 W 的 CO_2 激光器作为加热源对粉末预热至 1600 °C 以上,以 150 W 的 Nd:YAG 作为成型源将混合粉末完全熔融,其工作原理如图 26 所示。研究表明,通过高温预热能够有效降低陶瓷在 SLM 过程中的温差,从而显著降低热应力。同时,粉末形状对成型效果影响很

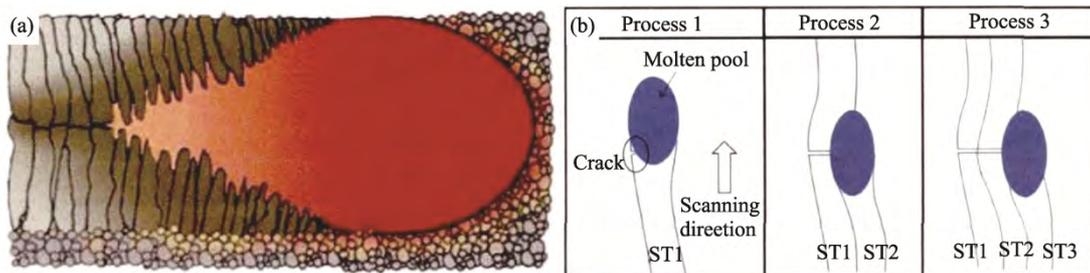


图 24 (a) 平行裂纹扩散原理; (b) 垂直裂纹扩展过程原理^[29]

Fig. 24 Principles of crack propagation: (a) parallel crack and (b) vertical crack^[29]

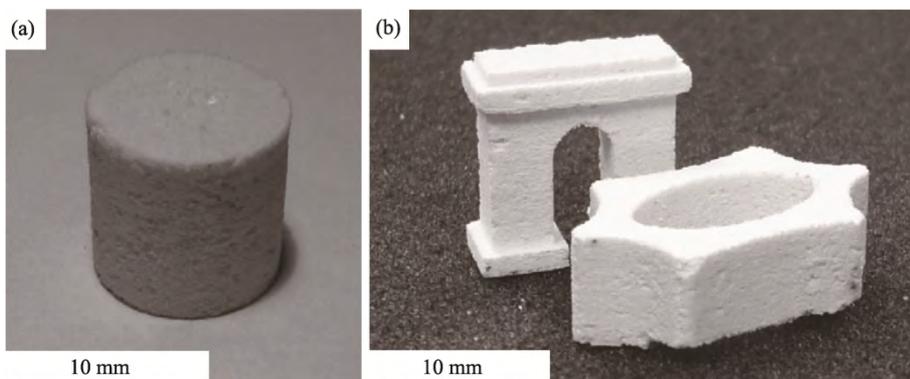


图 25 (a) SLS 技术制备刚玉滤芯; (b) SLM 技术制备氧化锆件^[30]

Fig. 25 (a) Corundum filter element prepared with SLS technology, (b) Zirconia parts prepared with SLM technology^[30]

大,如图 27 所示。采用球形混合粉能显著降低孔隙率,最终制造出致密度几乎为 100%、抗折强度超过 500 MPa 的无裂纹陶瓷件,最终打印出如图 28 所示的陶瓷件。

刘治^[33]通过试验研究了氧化铝—氧化锆混合粉在 SLM 成形过程中粉末原料、凝固参数、温度场环境、成型组织、材料性能之间的关系。其认为陶瓷粉末粒度 < 1 μm 时会产生团聚现象,引起内部缺陷和孔洞,而粉末形貌对材料无明显影响,这与铺粉层厚有关。在完全熔融的情况下,激光扫描速率越快,陶瓷材料的组织细化程度越高,性能越好,而对材料的晶相结构无明显影响。采用激光功率为 150 W、扫描速度为 4000 mm·min⁻¹ 的高速往复扫描 1 min 进行预热,优选出无明显裂纹组织均匀共晶陶瓷的最佳工艺

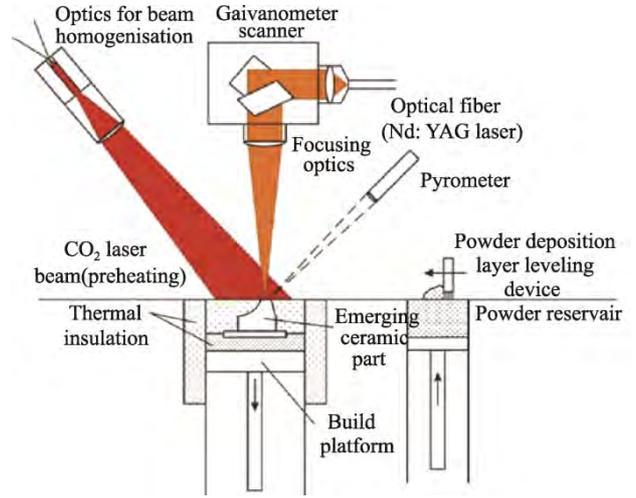


图 26 激光预热工作原理^[31]
Fig. 26 Working principle of laser preheating^[31]

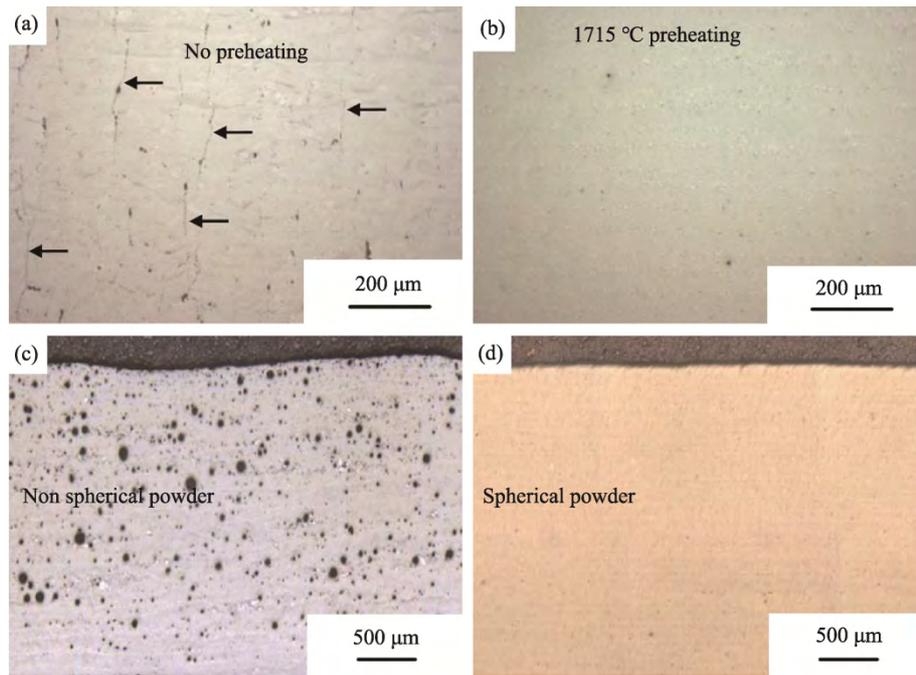


图 27 氧化锆和氧化铝混合粉末不同状态下打印效果^[31]
Fig. 27 Printing effect of zirconia and alumina mixed powder in different states^[31]

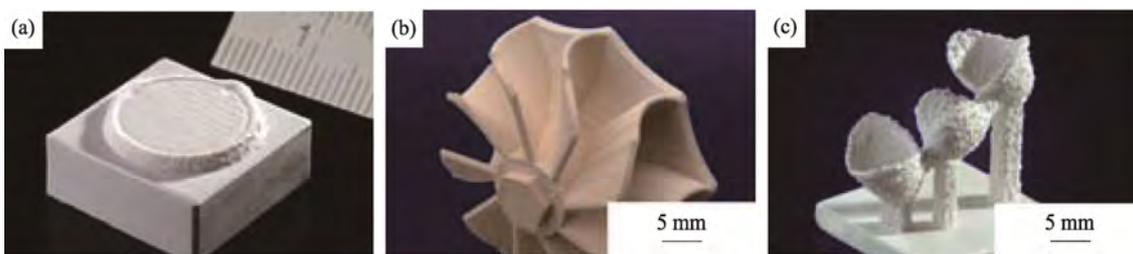


图 28 氧化锆和氧化铝粉末打印结果^[32]: (a) 圆形试样; (b) 涡轮增压器的涡轮; (c) 牙齿修复的框架
Fig. 28 Printing results of zirconia and alumina powder^[32]: (a) Round specimen, (b) turbine of a turbocharger, (c) framework for a dental restoration

参数为激光功率 200 W、扫描速度 100 mm·min⁻¹、光斑直径 10 mm，成型效果如图 29 所示。



图 29 氧化铝/氧化锆混合粉 SLM 打印成型效果^[33]
Fig. 29 SLM printing effect of alumina / zirconia mixed powder^[33]

卢凡^[34]针对 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷直接激光沉积中的开裂及气孔问题，通过掺杂不同粒径和比例的 SiC 颗粒及优化工艺参数来抑制裂纹和气孔缺陷。实验表明，大粒径 SiC 颗粒(45 μm ~

90 μm)相比小粒径(4 μm ~ 10 μm)具有更好的裂纹抑制效果。当激光功率为 410 W ~ 460 W、扫描速度为 400 mm·min⁻¹ ~ 500 mm·min⁻¹、送粉速率为 2.8 g·min⁻¹ ~ 3.0 g·min⁻¹、Z 轴提升量为 0.3 mm 时，可实现表面无裂纹的方形、圆环、叶片结构件的成型，如图 30 所示。其气孔率最低达到 0.03%，复合陶瓷弯曲强度为(120±17) MPa，压缩强度为(304±68) MPa。

1.4 其他材料

由于直接激光烧结熔融技术具有直接一体化成型、无需脱脂后处理以及能够打印复杂结构件的优势，也有许多研究者采用此种技术制备其他氧化物陶瓷。

Ratsimba 等^[35]研究了氧化钇粉体的激光烧结工艺，采用 SLS 技术制备包括球体和开环在内的复杂形状陶瓷。结果如图 31 所示，得到最佳打印功率为 63 W、扫描间距为 50 μm。在上述工艺参数下，制备得到各种复杂形状结构件，如图 32 所示。

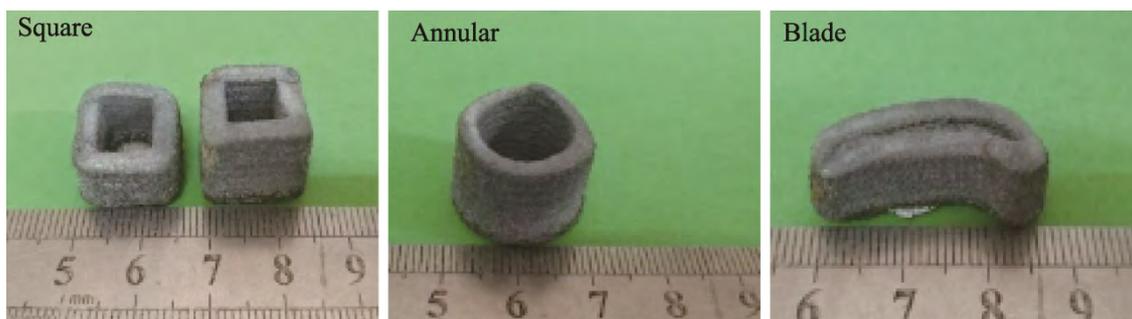


图 30 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶陶瓷直接激光沉积成型效果^[34]
Fig. 30 Effect of direct laser deposition of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics^[34]

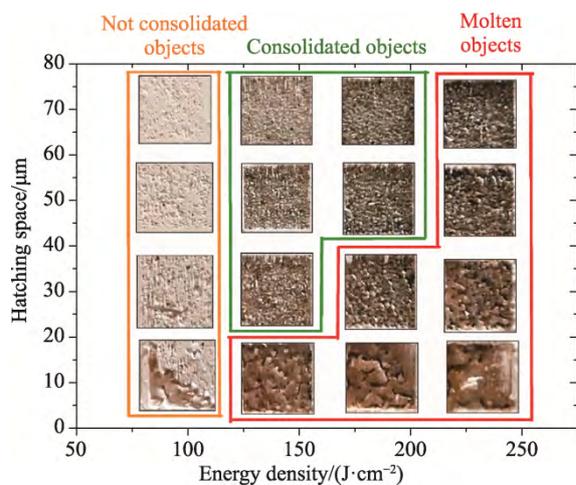


图 31 氧化钇粉体激光工艺成型效果^[35]
Fig. 31 Effect of yttrium oxide powder laser forming process^[35]

其中，浅灰色为未经热处理、白色为经 1750 °C 空气热处理、黑色为经 1750 °C 真空热处理，孔隙率由未经热处理时的 41% 显著降至 31%。

Wei 等^[36]采用 SLS 技术制备具有超高孔隙率的复杂结构 Si₃N₄ 陶瓷，其采用 CO₂ 激光器为成型源。研究发现，Si₃N₄ 由竹结构的非晶态 SiO₂ 纳米纤维簇、堆叠的 SiO₂ 纳米球和光滑的 α-Si_{3.72}N₄ 纳米线组成的微绒毛连接而成。其中，弯曲的 SiO₂ 纳米纤维是通过硅蒸气和氧气液化产生的 SiO₂ 纳米液滴经相互接触、润湿和扩散机制生长而成。相比之下，孤立的 SiO₂ 纳米液滴与相邻的纳米液滴结合形成堆叠结构。α-Si_{3.72}N₄ 纳米线是由硅蒸汽和氮气在气—固机制下冷凝而成。



图 32 氧化钇粉体在不同处理条件下的打印效果^[35]
Fig. 32 Printing effect of yttrium oxide powder under different treatment conditions^[35]

Zhang 等^[37]将直接激光烧结与预热工艺结合制备 BaTiO₃ 陶瓷，采用 CO₂ 激光器为光源，设备结构如图 33 所示。制备得到如图 34 所示的黑色陶瓷件。通过将直接 SLS 工艺与激光预热工艺相结合，降低了 BaTiO₃ 粉末激光烧结过程中的温度梯度和热应力，其表面可形成完全致密的 h-BaTiO₃ 层，相对密度大于 97%，没有孔隙或微裂缝，但是外形较差，平均晶粒尺寸为 120 μm，介电常数在 10 kHz-10 MHz 范围内为 200 ~ 1800。

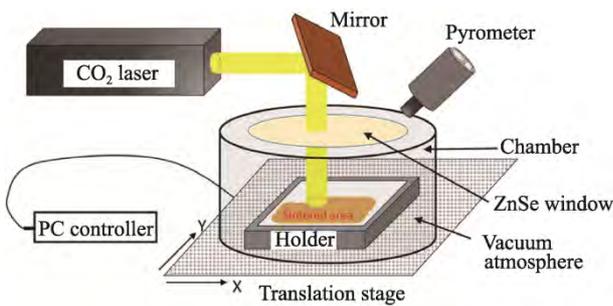


图 33 CO₂ 激光器预热烧结原理图^[37]
Fig. 33 Schematic diagram of preheating and sintering of CO₂ laser^[37]

Mu 等^[38]采用激光烧结熔融结合固相反应烧结技术，开发了一种新型快速激光反应烧结工艺，能够实现陶瓷的微观结构控制，可获得完全致密和高孔隙率的结构件，其过程如图 35 所示。其以 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 和 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} 为原材料，通过前驱体浆料挤出成型，CO₂ 激光打印成

型方法，成功制备了致密度大和多孔无裂纹的质子陶瓷，具有良好的电导率，如图 36 所示。

Silva 等^[39]采用聚合物前驱体法合成非晶态 Li_{0.5}LaO_{0.5}TiO₃ 前驱体粉末，再用激光进行加工成型，并与传统烧结工艺进行了比较。结果显示，

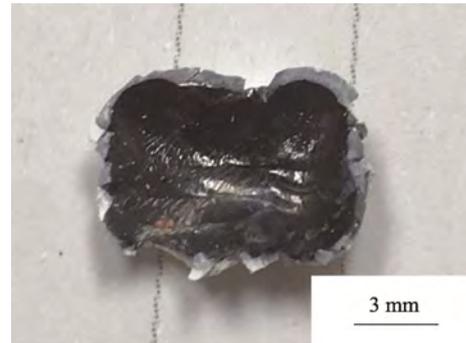


图 34 BaTiO₃ 打印效果^[37]
Fig. 34 BaTiO₃ Printing results^[37]

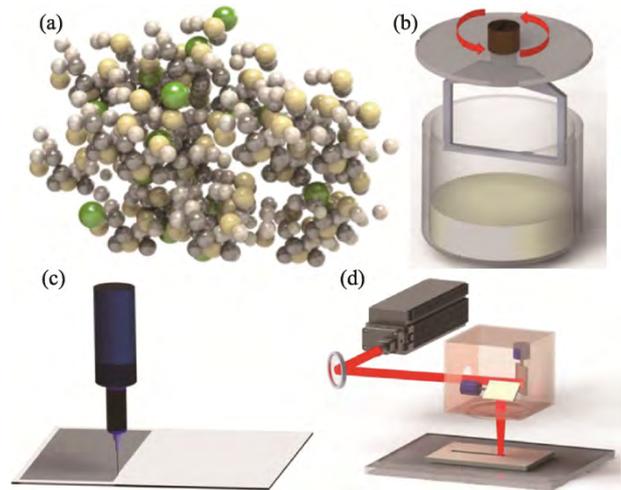


图 35 快速激光反应烧结工艺^[38]
Fig. 35 Rapid laser reaction sintering process^[38]

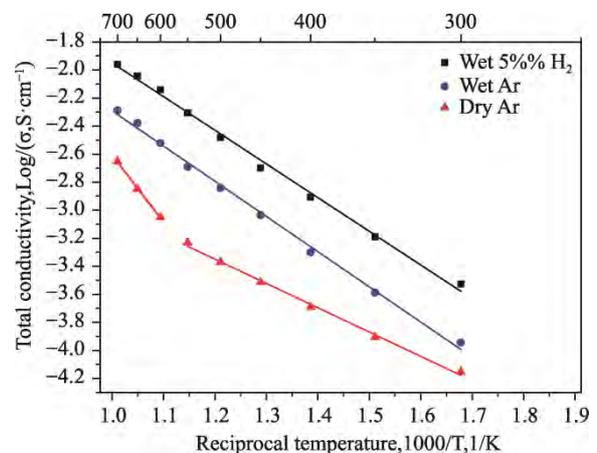


图 36 电导率—温度曲线^[38]
Fig. 36 Conductivity versus temperature^[38]

两种工艺都能获得单相高致密陶瓷,如图 37 所示。而激光烧结可以极大地缩短加工时间,得到晶粒粒度更小的陶瓷。

Liu 等^[40-41]采用基于熔体生长的激光 3D 打印技术,合成了直径为 4 mm~5mm、高度在 250 mm 以上的大型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ 三元共晶陶瓷棒。其采用最大功率 1500 W 连续性 CO_2 激光器高温预热,同时,在基板底部采用井式炉不间断 700 °C 加热,打印后继续扫描加热,每次降低 10 W 往复加热,如图 38(a)所示。结果显示,凝固缺陷得到有效抑制,共晶样品的相对密度大于 98%,如图 38(b)、(c)所示。所打印共晶陶瓷的沉积态组织均匀性较差,采用热处理工艺可改善组织均匀性。经 1500 °C、300 h 热处理后,组织不均匀性得到消除,聚落和带状组织完全消失,形成均匀的网状共晶组织。热处理过程中组织粗化明显,主要表现为不连续粗化、连续粗化和组织聚结三种形态。激光打印 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷的共晶间距随热处理时间的增加呈线性增加,表明激光 3D 打印 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷的粗化行为符合 Graham-Kraft 模型。

2 影响陶瓷成型的主要因素及缺陷抑制方法

2.1 材料属性

陶瓷粉体形状对增材制造影响很大^[42-47],主要是因为其流动性。一般,球形度越好的粉体,其流动性越好,越容易实现铺粉打印;同时,粉体粒径也是影响打印效果的主要因素,粒径越小,粉体团聚现象越严重,很难用刮刀铺粉方式打印。通常,粉体粒径在 20 μm ~60 μm 适合刮刀铺粉打印;1 μm ~10 μm 适合辊轴铺粉打印;1 μm 以下适合用浆料的形式刮浆、静电喷涂方式来打印。为了减少打印过程的裂纹及孔洞,粒径越小越有利。

2.2 布粉方式

金属材料一般采用橡胶刮刀铺粉来打印,对陶瓷而言,刮刀铺粉过程粉体呈疏松状态,同时,陶瓷粉体比大部分金属密度低,在打印过程很容易飞溅,造成每层的凹陷,陶瓷没有长时间的液相熔融过程,很容易造成孔洞等缺陷,难以打印出具有一定高度的陶瓷件^[48-50]。辊轴铺粉

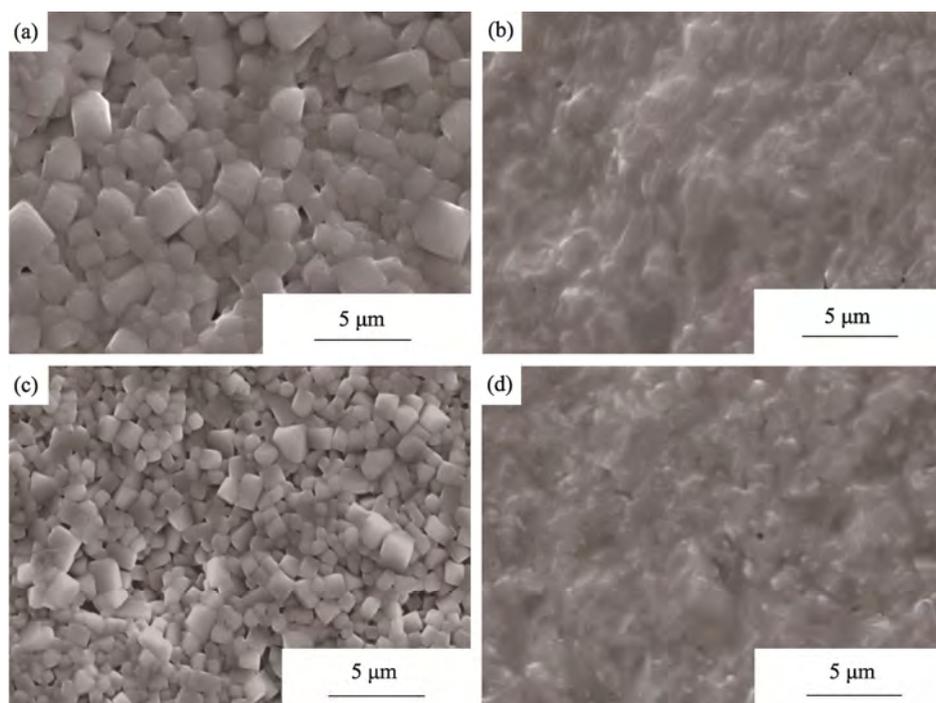


图 37 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体成型 SEM 照片^[39]: (a)和(b)为常规烧结; (c)和(d)为激光烧结
Fig. 37 SEM images of (a) and (b) the conventionally sintered and (c) and (d) the laser sintered $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ powder molding^[39]

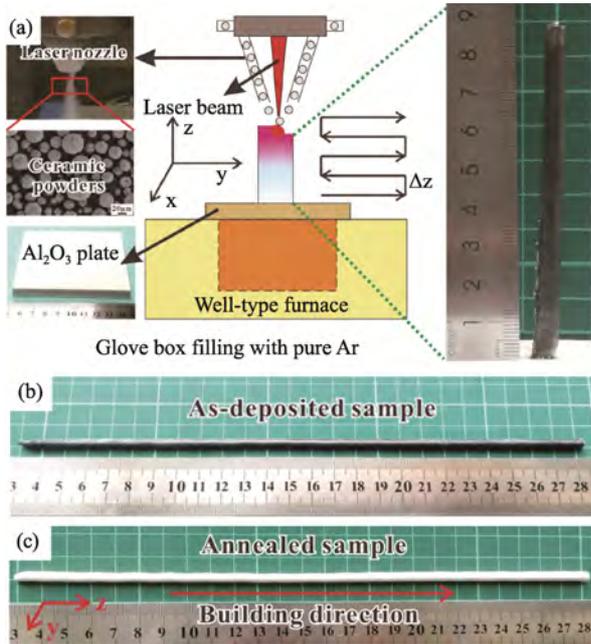


图 38 (a) CO₂ 激光器高温预热原理；
(b) Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ 三元共晶陶瓷沉积样；
(c) Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ 退火样^[40]

Fig. 38 (a) High temperature preheating principle of CO₂ laser, (b) Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ ternary eutectic ceramic deposition sample, (c) Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ annealed sample^[40]

能够通过辊轴转动将粉末压实，从而提高陶瓷粉末的堆积密度，减少打印过程的飞溅，能够打印具有一定高度的陶瓷件。静电喷雾、刮浆等浆料布粉技术使用了黏结剂、分散剂等有机物，能够加强粉体颗粒联接，使得粉体堆积更紧密，打印过程

也不会造成飞溅，适于制备复杂结构的陶瓷。但是，仅优化布粉方式并不能解决陶瓷的裂纹等缺陷。

2.3 加热温度

陶瓷裂纹的产生主要是由于陶瓷在打印过程中急冷急热、没有经过充分的液相渗透，造成激光扫描过程的热应力和温度梯度过大。因此，在增材制造中通常通过高温预热的方式来减少裂纹的产生^[51-53]。表 1 是目前国内外设备能够实现的预热方式与效果，主要的加热方式有热电偶加热、电阻加热、电子束加热、高频感应加热、激光加热等。由于氧化物陶瓷熔点很高，基本在 2000 °C 以上，需要预热至 1000 °C 以上才能减少裂纹，而金属除了高温合金外大部分熔点在 1000 °C 以上，金属仅需要预热至 500 °C 左右就可以实现无裂纹。

2.4 激光工艺参数

激光工艺参数也是影响陶瓷成型的主要因素之一^[54-59]，不同的工艺参数最终实现的打印效果也不同。由于陶瓷对激光波长的吸收率存在明显差异，采用波长 10.6 μm 的 CO₂ 激光进行打印时所需功率很低，而采用波长为 1.06 μm 的光纤激光器进行打印时所需功率则较高，这是由材料对波长的吸收率所决定的。同时，光斑大小也是影响陶瓷成型效果的重要因素，为了实现复杂结构、高精度的打印效果，光斑越小越好，光斑越小，能量越集中，有利于实现复杂结构的打印成型。扫描速度也是影响成型效果的另一重要因素。

表 1 增材制造中不同预热方式、温度及效果

Tab. 1 Different preheating methods, temperatures and effects in additive manufacturing

Institutions	Mode	Temperature/°C	Area	Forming effect
SLM Solution 280	Thermocouple	550	D= 10 cm	
Guangzhou Sailing Ltd.	Electron beam	1300	Molding bin size	
Nanjing University of Technology	High frequency induction	1100	100 mm×100 mm	No crack
Northwest University of Technology	Laser	> 1000	—	
Fraunhofer Institute	Laser	1800	20 mm×30 mm	H < 3 mm no crack
University of Leuven	Resistance wire	800	—	Exist cracks
The Fourth Military Medical University	Laser	1800	D=10 mm	No obvious crack
Belfomobria University of Engineering and Technology	Laser	1500–2000	—	Crack decreasing

激光功率、光斑大小共同决定的能量密度是影响成型效果的主要因素。此外，激光扫描重叠率即扫描间距、扫描策略、铺粉层厚、打印气氛等因素也是影响陶瓷成型效果的重要因素。这些因素的共同作用能够减少打印缺陷，由于工艺参数很多，需要不断地进行优化以实现最佳工艺组合。

3 结 语

激光选区烧结熔融技术在快速成型、实现复杂结构等方面具有极大优势，其在金属、尼龙材料方面已被广泛应用，但是在陶瓷材料上还需要进一步研究，主要是设备、工艺不够成熟，成型影响因素过多，缺陷难以完全消除等问题。因此，需要进一步开展粉体材料开发、设备优化、工艺稳定性优化、表面粗糙度改善、微观结构控制等方面的研究。现阶段该技术仍然存在一些问题，还难以实现工业化应用，但随着研究的不断深入，材料、设备逐步改进，工艺技术不断优化，激光烧结理论机理不断补充完善，陶瓷激光选区烧结熔融技术将推动陶瓷材料的进一步应用，具有广阔的市场前景。

参考文献：

- [1] MARY S A, MEISENKOTHEN F, GARDNER P, et al. Aerosol Jet[®] printing of functionally graded SOFC anode interlayer and microstructural investigation by low voltage scanning electron microscopy [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 295–303.
- [2] BOURELL D L. Perspectives on additive manufacturing [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46: 1–18.
- [3] SING S L, YEONG W Y, WIRIA F E, et al. Direct selective laser sintering and melting of ceramics: A review [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23(3): 611–623.
- [4] 陈守刚, 尹衍升, 周春华, 等. 氧化锆相变稳定机制的研究进展及应用[J]. *硅酸盐通报*, 2004(3): 73–76.
CHEN S G, YIN Y S, ZHOU C H, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004(3): 73–76.
- [5] 顾凯杰. 氧化锆陶瓷浆料制备及其光固化增材制造研究[D]. 南京航空航天大学, 2019.
- [6] FERRAGE L, BERTRAND G, LENORMAND P, et al. A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: Alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite [J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2017, 53(1): 11–20.
- [7] 周汝垚, 帅茂兵, 蒋驰. 陶瓷材料增材制造技术研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(1): 67–72.
ZHOU R Y, SHUAI M B, JIANG C. *Materials Reports*, 2016, 30(1): 67–72.
- [8] SHAHZAD K, DECKERS J, ZHANG Z, et al. Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(1): 81–89.
- [9] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 989–992.
- [10] KLOCKE F, DERICHS C, ADER C, et al. Investigations on laser sintering of ceramic slurries [J]. *Production Engineering*, 2007, 1(3): 279–284.
- [11] LIU Q, SONG B, LIAO H L. Microstructure study on selective laser melting yttria stabilized zirconia ceramic with near IR fiber laser [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2014, 20(5): 346–454.
- [12] LIU Q, DANLOS Y, SONG B, et al. Effect of high-temperature preheating on the selective laser melting of yttria-stabilized zirconia ceramic [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 222: 61–74.
- [13] FERRAGE L, BERTRAND G, LENORMAND P. Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 472–478.
- [14] GUAN J R, WANG Q P, ZHANG X W, et al. Selective laser melting of yttria-stabilized zirconia [J]. *Materials Research Express*, 2018, 6(1): 015402.
- [15] 李克航. 采用光固化成型技术制备氧化铝陶瓷的研究[D]. 天津大学, 2017.
- [16] WILKENS-HEINECKE J, HAZAN Y D, POPULOH S, et al. Fabrication and characterisation of cellular alumina articles produced via radiation curable dispersions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(10): 2173–2185.
- [17] VARGHESE G, MORAL M, GARCÍA-CASTRO M, et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing [J]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2018, 57(1): 9–18.
- [18] SCHWENTENWEIN M, HOMA J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 12(1): 1–7.
- [19] FAYED E M, ELMESALAMY A S, SOBIH M, et al.

- Characterization of direct selective laser sintering of alumina [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 94(5): 2333–2341.
- [20] SHAHZAD K, DECKERS J, KRUTH J P, et al. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213(9): 1484–1494.
- [21] WU Y Q, DU J, CHOY K L, et al. Laser densification of alumina powder beds generated using aerosol assisted spray deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(16): 4727–4735.
- [22] 王蔚, 刘永贤, FUH Jerry Ying Hsi. SLS 工艺参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷烧结质量的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(3): 417–420.
- WANG W, LIU Y X, FUH J Y H. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(3): 417–420.
- [23] DECKERS J, MEYERS S, KRUTH J P, et al. Direct selective laser sintering/melting of high density alumina powder layers at elevated temperatures [J]. *Physics Procedia*, 2014, 56: 117–124.
- [24] LIU R Z, PENG C, WU J M, et al. Effects of B_4C addition on the microstructure and properties of porous alumina ceramics fabricated by direct selective laser sintering [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19678–19685.
- [25] 陈鹏. 氧化铝陶瓷直接激光选区烧结成型工艺及机理研究[D]. 华中科技大学, 2019.
- [26] DONG Y, JIANG H Y, CHEN A N, et al. Porous Al_2O_3 ceramics with spontaneously formed pores and enhanced strength prepared by indirect selective laser sintering combined with reaction bonding [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15159–15166.
- [27] 闫以帅. 氧化铝陶瓷材料激光选区熔化成形过程模拟与实验研究[D]. 南京理工大学, 2017.
- [28] 张凯. 氧化物陶瓷材料激光选区熔化成形机理与试验研究[D]. 南京理工大学, 2019.
- [29] ZHANG K, LIU T T, LIAO W H, et al. Influence of laser parameters on the surface morphology of slurry-based Al_2O_3 parts produced through selective laser melting [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 24(2): 333–341.
- [30] SHISHKOVSKY I, YADROITSEV I, BERTRAND P, et al. Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 966–970.
- [31] WILKES J, HAGEDORN Y C, MEINERS W, et al. Additive manufacturing of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic components by selective laser melting [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2013, 19(1): 51–57.
- [32] YVES-CHRISTIAN H, JAN W, WILHELM M, et al. Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting [J]. *Physics Procedia*, 2010, 5: 587–594.
- [33] 刘治. 选择性激光熔覆氧化铝/氧化锆共晶陶瓷材料的实验研究[D]. 第四军医大学, 2015.
- [34] 卢凡. 直接激光沉积成形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶陶瓷缺陷抑制方法[D]. 大连理工大学, 2019.
- [35] RATSIMBA A, ZERROUKI A, TESSIER-DOYEN N, et al. Densification behavior and three-dimensional printing of Y_2O_3 ceramic powder by selective laser sintering [J]. *Ceramics International*, 2020, 47(6): 7465–7474.
- [36] WEI Z H, CHENG L J, MA Y X, et al. Direct fabrication mechanism of pre-sintered Si_3N_4 ceramic with ultra-high porosity by laser additive manufacturing [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 173: 91–95.
- [37] ZHANG X, WANG F, WU Z P, et al. Direct selective laser sintering of hexagonal barium titanate ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(3): 1271–1280.
- [38] MU S L, ZHAO Z Y, LEI J C, et al. Engineering of microstructures of protonic ceramics by a novel rapid laser reactive sintering for ceramic energy conversion devices [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 320: 369–377.
- [39] SILVA J H L, ALVES Y G S, ALMEIDA A, et al. Study of the ionic conductivity of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ laser-sintered ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5619–5625.
- [40] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, et al. Preparation of large-size $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic ceramic rod by laser directed energy deposition and its microstructure homogenization mechanism [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 85(26): 218–223.
- [41] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, et al. One-step additive manufacturing and microstructure evolution of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramics by laser directed energy deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(6): 3547–3558.
- [42] 刘春磊, 郑雯, 吴甲民, 等. 高性能陶瓷激光选区烧结成形技术研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2021, 42(1): 64–73.
- LIU C L, ZHENG W, WU J M, et al. *Advanced*

- Ceramics, 2021, 42(1): 64–73.
- [43] 曹继伟, 王沛, 刘志远, 等. 基于粉末成形的激光增材制造陶瓷技术研究进展[J]. 无机材料学报, 2022, 37(3): 241–254.
- CAO J W, WANG P, LIU Z Y, et al. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(3): 241–254.
- [44] 申仲琳, 苏海军, 刘海方, 等. 超高温氧化物陶瓷激光增材制造技术与缺陷控制研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 668–679.
- SHEN Z L, SU H J, LIU H F, et al. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 668–679.
- [45] CHEN A N, WU J M, LIU K, et al. High-performance ceramic parts with complex shape prepared by selective laser sintering: A review [J]. Advances in Applied Ceramics, 2018, 117(2): 100–117.
- [46] SUTTON A T, KRIE WALL C S, LEU M C, et al. Powder characterization techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2017, 12(1): 3–29.
- [47] GHIUTA I, GATTO A, BASSOLI E, et al. The influence of powder particle and grain size on parts manufacturing by powder bed fusion [J]. Materials Science Forum, 2019, 941: 1585–1590.
- [48] WANG L, YU A B, LI E, et al. Effects of spreader geometry on powder spreading process in powder bed additive manufacturing [J]. Powder Technology, 2021, 384: 211–222.
- [49] SHAHEEN M Y, THORNTON A R, LUDING S, et al. The influence of material and process parameters on powder spreading in additive manufacturing [J]. Powder Technology, 2021, 383: 564–583.
- [50] ZHANG J T, TAN Y Q, BAO T, et al. Discrete element simulation of the effect of roller-spreading parameters on powder-bed density in additive manufacturing [J]. Materials (Basel), 2020, 13(10): 2285.
- [51] MÜLLER A V, SCHLICK G, NEU R, et al. Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000 °C [J]. Nuclear Materials and Energy, 2019, 19: 184–188.
- [52] YAN W T, MA W X, SHEN Y X. Powder sintering mechanisms during the pre-heating procedure of electron beam additive manufacturing [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101579.
- [53] BUCHBINDER D, MEINERS W, PIRCH N, et al. Investigation on reducing distortion by preheating during manufacture of aluminum components using selective laser melting [J]. Journal of Laser Applications, 2014, 26(1): 012004.
- [54] ZHANG H D, LEBLANC S. Processing Parameters for Selective Laser Sintering or Melting of Oxide Ceramics [M]// SHISHKOVSKY I. Additive Manufacturing of High-performance Metals and Alloys. London: Intech Open, 2018.
- [55] SING S L, YEONG W Y, WIRIAF E, et al. Direct selective laser sintering and melting of ceramics: A review [J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(3): 611–623.
- [56] GROSSIN D, MONTÓN A, NAVARRETE-SEGADO P, et al. A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium Phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites [J]. Open Ceramics, 2021, 5: 100073.
- [57] MU S L, HUANG H, ISHII A, et al. Rapid laser reactive sintering for sustainable and clean preparation of protonic ceramics [J]. ACS Omega, 2020, 5(20): 11637–11642.
- [58] SCHAPPO H, PIAIA L, HOTZA D, et al. Selective laser sintering of biomaterials and composites state of the art and perspectives [J]. Materials Science Forum, 2020, 1212: 278–283.
- [59] HE R J, ZHOU N P, ZHANG K Q, et al. Progress and challenges towards additive manufacturing of SiC ceramic [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(4): 637–674.

(编辑 梁华银)