

[综述·专论]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2021.06.001

增材制造技术在陶瓷制备中的应用

刘全景, 刘 禹

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要:笔者综述了5种应用较为广泛的增材制造技术在陶瓷材料制造方面的应用发展,鉴于不同增材制造技术对原材料的局限性,均需要对陶瓷生坯后处理以增强其性能。其中:立体光固化成型法通过在陶瓷树脂中添加纤维、纳米管等方式提高陶瓷强度,但高固相单一组分陶瓷树脂的制备依然是一个研究热点;选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)/选择性激光熔融(selective laser melting, SLM)技术通过高低熔点双陶瓷打印和后期浸渗处理解决孔隙问题,但由于热量传递的不确定性,打印精度问题则大大制约SLS/SLM技术的发展;粘结剂喷射技术通过使用流动性好的粉体和高润湿性的粘结剂来制备致密陶瓷,但其打印过程较为复杂,各打印参数的相互配合依然有待提高;熔融沉积成型技术可打印具有生物相容性的陶瓷体,被应用在生物医疗方面,但如何实现复杂结构人骨的打印及3D模型准确构造有待进一步地研究;数字光处理技术因其打印精度高被应用于小而结构复杂的陶瓷体打印,但其打印光强较低,因此提高设备性能和研究固化波长较宽的高固相浆料是今后研究、改进的方向。

关 键 词:增材制造;陶瓷制备;胶体加工;陶瓷致密性;粘结剂喷射

中图分类号:TQ174.1;TH140.7

文献标志码:A

文章编号:1005-2895(2021)06-0001-06

Application of Additive Manufacturing Technology in Ceramic Preparation

LIU Quanjing, LIU Yu

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: The application development of five widely used additive manufacturing technologies in ceramic material manufacturing were introduced. In view of limitations of different additive manufacturing technologies on raw materials, post-treatment of ceramic green body was needed to enhance its properties. Among them stereolithography improved the strength of ceramics by adding fibers, nanotubes to ceramic resin, but high-solid single-component ceramics preparation of resin is still a research hotspot. Selective laser sintering/melting technology solved the problem of pores through high and low melting point dual ceramic printing and post-impregnation treatment, but due to the uncertainty of heat transfer, printing accuracy issues greatly restrict SLS/SLM technology; binder jetting technology prepared dense ceramic by using a powder with good fluidity and a binder with high wettability, but its printing process is more complicated, so the coordination of its various printing parameters still needs to be improved; fused deposition molding technology can print biocompatible ceramic bodies used in biomedical applications, but how to achieve the manufacture of complex human bones and the accurate construction of 3D models remains to be studied; digital light processing technology is applied to small and complex structures due to its high printing accuracy ceramic body printing, but its printing light intensity is low, so improving the performance of equipment and studying the high solid phase slurry with a wider curing wavelength are two research directions that need to be improved.

Keywords: AM(additive manufacturing); ceramic preparation; colloidal processing; ceramic compactness; binder jetting

增材制造 AM 技术(即 3D 打印技术)是 20 世纪 80 年代后期发展起来的新型制造技术,其成型材料众

多,包括金属、有机高分子材料、复合材料甚至是生命材料^[1]。增材制造技术具有个性化定制功能,摆脱了

收稿日期:2021-01-21;修回日期:2021-06-20

第一作者简介:刘全景(1996),男,江苏淮安人,硕士,主要研究方向为陶瓷在线混合。E-mail:1940438850@163.com

传统加工过程对模具的依赖,颠覆了各种装备的设计制造途径,使许多产品制造出现革命性变化,促进我国工业向创新驱动模式发展。历经 40 年的发展,增材制造技术在机械电子、航空航天、能源材料和生物工程等领域展现了重要价值及广阔的应用前景。

陶瓷材料作为一种结构材料,具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损,及抗压强度高等优点,在多个领域均有广泛应用^[2]。传统的陶瓷成型途径有:凝胶铸造成型、注射成型和干压成型等^[3]。然而,现有的陶瓷加工技术得到的简单几何形状陶瓷制品制约了陶瓷制品的发展,满足不了当前的工程需求^[4]。随着对复杂几何结构陶瓷体的需求增大,人们对增材制造技术在陶瓷制造方面的研究越来越多。目前陶瓷体制造的 AM 技术主要有:立体光固化成型法(stereo lithography apparatus, SLA)、选择性激光烧结/熔融(SLS/SLM)、粘结剂喷射(binder jetting)、熔融沉积成型(fused deposition modeling, FDM)和数字光处理成型(digital light processing, DLP)。课题组主要讨论了这些 AM 技术在陶瓷体制造中的应用发展,分析了他们的优缺点,并介绍了针对这些技术在实际应用中出现问题的一些解决方案。

1 立体光固化成型(SLA)在陶瓷制备中的应用

立体光固化成型法 SLA 是 1977 年 Swainson 提出的一种制造概念,随后 Kodama 真正实现了这一工艺,其设备简图如图 1 所示。

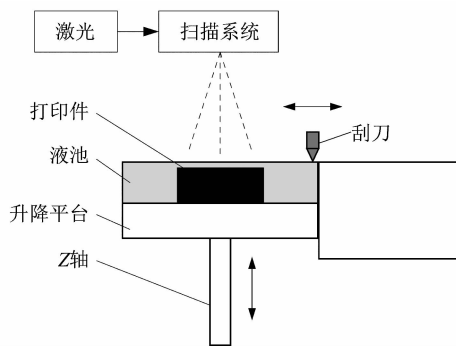


图 1 SLA 设备简图

Figure 1 Sketch of SLA equipment

如图 1 所示,紫外光按既定路径运动照射,固化一定厚度的光敏材料,随后 Z 轴下移,刮刀给工件表面覆盖上新层,重复这一操作,陶瓷制品逐渐累积成型。

SLA 技术在陶瓷制备方面的应用,被认为是一种优于传统方式的工艺^[5]。SLA 工艺的原材料主要是液态树脂与陶瓷粉末混合后的陶瓷树脂,由 SLA 工艺制

备的陶瓷样品与传统工艺相比,不仅延续了陶瓷制体力学性能好的特点,同时还保证了制品的表面质量以及尺寸精度。然而,使用 SLA 技术打印陶瓷制体也存在着许多的制约^[6]。利用 SLA 技术制备陶瓷制体时,不同的浆料需要对应不同波长的紫外光,这就对制造环境提出了更高要求,同时提高了制造成本;另外 SLA 技术使用的陶瓷树脂黏度应小于 $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,以保证浆料具有一定流动性,这就使得大多数陶瓷树脂的固体体积百分比低于 40%^[7-8],导致这些陶瓷树脂的样品在经历脱脂烧结后,大多会出现剧烈的收缩与变形,严重时甚至会导致整个陶瓷体的崩溃^[9]。目前解决这一问题的主要方法是改变陶瓷树脂中的材料。Liu 等^[10]和 Wu 等^[11]通过在氧化铝中添加氧化锆来增强陶瓷的韧性,其原理是 t-ZrO₂ 相与 m-ZrO₂ 相在外应力作用下相互转换并消耗能量,这是通过改变陶瓷体内部晶相实现对陶瓷体的增强;另外将一些预制好的材料加入陶瓷浆料中也是很多研究者增强 SLA 技术制备的陶瓷体的选择,例如添加短纤维^[12-13]、纳米管^[14]和晶须^[15]等材料,这些微米尺寸的添加物不会大幅增加陶瓷树脂的黏度,也不会改变陶瓷体的晶相,仅仅通过添加物自身抵抗应力,以达到增韧目的。

2 选择性激光烧结/熔融(SLS/SLM)在陶瓷制备中的应用

选择性激光烧结(SLS)技术由 Carl Ckard 于 1989 年首次提出,其工作原理如图 2 所示。辊筒将储粉仓中的粉末平整的铺在粉床中,激光通过扫描系统有选择性地烧结粉末,随后成型活塞下降,辊筒重新铺设粉末,通过层层堆积形成所需零件。

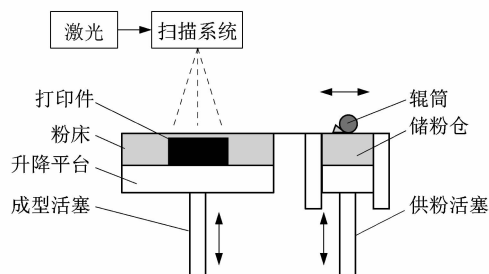


图 2 SLS/SLM 设备简图

Figure 2 Sketch of SLS/SLM equipment

SLS 技术运用于陶瓷体制备时分为含有添加剂和不含添加剂 2 种。含添加剂的粉末在激光加热时,添加剂熔融并粘结陶瓷颗粒形成整体,从而获得生坯件^[16];不含添加剂的固体粉末一般由 2 种陶瓷粉末混合而成,激光加热时,低熔点的粉末受热熔化,粘结高

熔点的陶瓷颗粒。与含有添加剂粉末的制造方式相比,此时低熔点粉末充当了添加剂熔融粘结高熔点陶瓷颗粒的角色,这样操作的优点是省去了脱脂步骤^[17]。区别于SLS技术,选择性激光熔融(SLM)虽然保留了激光加热的特性,但该技术不需要添加粘结剂,而是通过加热使全部粉体熔融并相互粘黏,随后层层累积获得陶瓷体^[18]。SLS/SLM技术具有应用材料多、损耗率低和工艺简单等特点,相较于其他增材制造方式,其成型速度快,可重复性高。但该工艺方式主要存在2个严重限制其在工业上推广的问题:①在SLS技术中,添加剂的去除留下了孔隙,降低了成型件的力学性能;②成型精度低,表面粗糙度高。针对因添加剂去除产生孔隙的问题,较为有效的解决方式有:Zou等^[19]在使用SLS工艺制备出碳化硅生坯后,将生坯浸入含有纳米炭黑的酚醛树脂中,使打印陶瓷体的孔隙被渗满,随后进行烧结,制备了具有较高堆积密度的陶瓷体;Chen等^[20-21]使用具有低熔点的陶瓷颗粒受热熔融,粘黏高熔点的陶瓷颗粒,以达到提高陶瓷体的致密性的目的。针对SLS/SLM技术制备的成型件精度差的问题,研究者主要从粉末粒径、激光功率、激光光束直径、激光移动速度和单层烧结厚度^[22]等工艺参数选取的角度寻求解决方案,随着模型分析软件的发展,通过研究SLS/SLM工艺及涉及到的物理场,建立烧结模型进行仿真,大大改善了成型件的精度问题^[23]。另外成型陶瓷体的热/冷等静压、浸透和高温煅烧等后处理步骤也是改善制品精度的有效办法。

3 粘结剂喷射在陶瓷制备中的应用

粘结剂喷射增材制造工艺方式最早于1993年由麻省理工提出^[24],其生产过程依旧是分层堆积成型,对于陶瓷体零件的某一层,首先通过旋转的辊筒播撒一层陶瓷粉末,随后喷墨打印头在粉床上按规定路径运动并喷射液体粘结剂,通过这样的方式逐层堆积,获得设定好的零件^[25],其原理简图如图3所示。

粘结剂喷射工艺可作用的材料多种多样,包含陶瓷材料、金属粉末、生物材料和聚合物(聚乳酸、聚环氧乙烯)等。针对陶瓷体制备的加工,粘结剂喷射工艺理论上可以运用到任何的陶瓷粉末上。与SLS/SLM工艺相同,粘结剂喷射工艺在陶瓷体制备方面同样存在着制造陶瓷体生坯强度低、零件精度差,后期需要对样件进行后处理的问题。现有研究中,改善上述问题主要从陶瓷粉末,粘结剂的选择,印刷参数设定,设备自身精度和后处理来解决^[26]。其中陶瓷粉末主要从其流动性、粒径和润湿性等方面影响着打印效果:

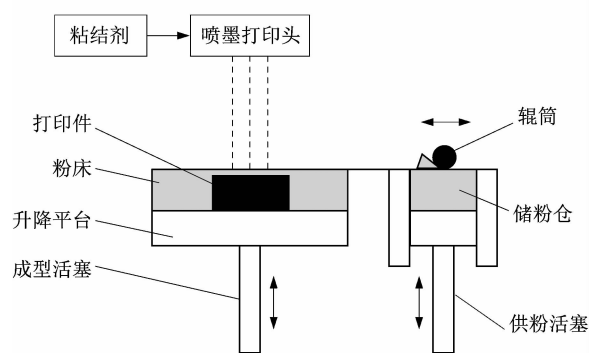


图3 粘结剂喷射设备

Figure 3 Binder-jetting equipment

球状的粉末流动性好,能够顺利而均匀地铺展在粉床中,但是球状粉末在经过送料辊时会被挤压变形,反而产生不好的影响;相反不规则的粉末由于内部摩擦的原因,变得更为致密,有利于陶瓷体的打印^[27]。陶瓷粉末粒径一般选用大于20 μm 的粗粉,其流动性更好,而细粉则易受到范德华力的影响形成块体^[28]。具有较好润湿性的陶瓷粉末更适用于粘结剂喷射工艺,粘结剂喷射在粉体上时可以使接触到粘结剂的粉末紧密的连接在一起。用于粘结剂喷射工艺的粘结剂通常选用的是液体粘合剂与固体粘合剂混合体。一般液体粘合剂有聚乙烯醇、纤维素等,固体粘合剂有滑石等。这样的粘合剂混合体可以通过液体粘合剂触发固体粘合剂与陶瓷粉末之间的粘合反应,从而更好的增强陶瓷体的强度^[29]。粘结剂喷射工艺的印刷参数主要有单层粉体层厚、粘合剂饱和度和印刷方向等。一般选择略大于粉末粒径的单层粉体层厚^[30];样品单层最大尺寸平行于粘结剂喷头运动方向^[31];粘合剂的饱和度则需要视对应的陶瓷粉体而定。后处理方面,由于打印的陶瓷生坯中含有粘结剂,因此烧结步骤是必不可少的,另外还需要进行除粉、浸润等工艺保证陶瓷体的强度和精度。

4 熔融沉积成型(FDM)在陶瓷制备中的应用

熔融沉积成型(fused deposition modelling, FDM)工艺于1988年美国学者Dr. Scott Crump首次提出,因其容易实现、打印速度快和较低的成本,被广泛运用于有机高分子材料的3D增材制造^[32]。通常运用于FDM技术的主要是热塑性的高分子材料,这些高聚物被制作成线状原料,如图4所示,这些线材通过FDM打印机的喷嘴加热熔融,并被挤出喷嘴,伴随着喷头的运动,在基底面上层层沉积形成设计好的形状,最终制成需要的零件。

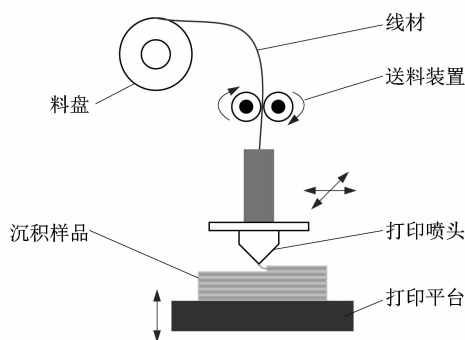


图4 熔融沉积成型简图

Figure 4 Sketch of fused deposition molding equipment

随着材料技术的发展,越来越多的生物兼容性好、熔融温度低且力学性能优良的高聚物材料的涌出使 FDM 技术与陶瓷体制备出现契机,这项研究的成果主要运用在生物医学方面^[33]。研究者们通过结合 PLA、ABS 与羟基磷灰石,采用 FDM 技术制备人造骨,并将其植入患者体内,通过植入物刺激骨骼的生长,这项技术帮助下走出了天然人骨短缺和异种骨骼排斥的困境^[34]。相较于其他的增材制造方式,FDM 技术在人体陶瓷骨骼制备方面具有成本低和无需支撑材料的优点^[35];同时研究表明人骨的抗压强度在 4 ~ 12 MPa,通过调整这些人造骨的孔隙率,在经过脱脂工艺后,其抗压强度可达 16 MPa,同时收缩率在 8% 左右,这就极大的保证了实际样品与设计模型几何形状的相似性^[36]。但 FDM 技术制备的陶瓷初体依然需要经历脱脂烧结,这就带来了开裂和变形的問題。目前解决这些问题的途径主要通过修改 3D 模型的设计和陶瓷生坯烧结方式的改进上。

5 数字光处理技术(DLP)在陶瓷制备中的应用

数字光处理技术(DLP)于 1977 年由 Larry Hornback 率先提出,时隔 19 年,由 Texas Instruments 将其商业化^[37]。DLP 技术的原理简图如图 5 所示,其原理和 SLA 技术基本相似。DLP 与 SLA 技术的具体区别在于 DLP 技术采用宽波段的投影光将所需样品的截面图像放映在光敏浆料表面,逐层累积获得样品。DLP 核心组件是 DLP 芯片,即数字显微镜设备,该组件直接决定了样品的几何形貌及打印精度^[38]。

DLP 技术打印样品具有精度高、时间短的优点,在陶瓷体打印方面的应用主要集中在小型及复杂结构产品上^[39]。DLP 技术运用于陶瓷制备时,由于其光强度较低,光引发剂与自由基交联聚合反应较差^[40],导致固化不彻底,通常以在浆料中加入粘结剂的方式解决

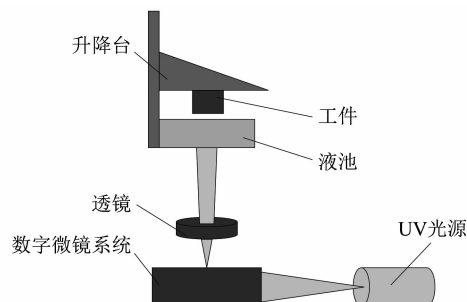


图5 数字光处理打印设备

Figure 5 Digital light processing equipment

这一问题^[41]。添加粘结剂的陶瓷浆料进行 DLP 3D 打印,初始的光固化过程使得样品具有一定的保形能力,随后置于烘箱中进行加热,发挥粘结剂的粘结作用,使生坯几何形状固定,再进行脱脂烧结步骤。但众多的研究表明,烧结后的样品依然存在开裂、变形和收缩的问题^[42-43]。因此和 SLA 技术一样,提高打印陶瓷浆料的固含量和合适的脱脂烧结方式依然是 DLP 技术的研究热点。

6 结语

笔者综述了 5 种目前常见的陶瓷增材制造方式,分析了各种方式的优缺点和在陶瓷体打印方面的应用,通过众多研究者的研究成果说明了采用增材制造方式制备陶瓷体是完全可以实现的。与传统陶瓷制备方式相比,AM 技术可以实现更多复杂几何结构的陶瓷体制备,满足了陶瓷材料在各个领域中应用的发展需求。同时我们也该看到,AM 技术制备的陶瓷体依然存在众多的不足之处,在陶瓷制造中广泛运用 AM 技术仍然存在很多障碍。例如生产时间长,力学性能低于传统方式制造的陶瓷,后处理出现开裂收缩等;另外较大尺寸(例如几米)的陶瓷件仍然很难用 AM 技术制备。综上所述,未来 AM 技术在陶瓷体制备领域的研究应主要集中在浆料研制和后处理方面,同时还需改进成型技术,以实现较短时间内完成接近设计模型的陶瓷体制备。

参考文献:

- [1] 卢秉恒. 增材制造技术——现状与未来[J]. 中国机械工程, 2020, 31(1): 19.
- [2] 王志永, 赵宇辉, 赵吉宾, 等. 陶瓷增材制造的研究现状与发展趋势[J]. 真空, 2020, 57(1): 67.
- [3] FRANKS G V, TALLON C, STUART A R, et al. Colloidal processing: enabling complex shaped ceramics with unique multiscale structures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 458.
- [4] PENG E W, ZHANG D W, DING J. Ceramic robocasting: recent

- achievements, potential, and future developments [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): e1802404.
- [5] LEE J M, SING S L, ZHOU M, et al. 3D bioprinting processes: a perspective on classification and terminology [J]. *International Journal of Bioprinting*, 2018, 4(2): 134.
- [6] SAMBELL R A J, BOWEN D H, PHILLIPS D C. Carbon fibre composites with ceramic and glass matrices [J]. *Journal of Materials Science*, 1972, 7(6): 664.
- [7] HE R X, LIU W, WU Z W, et al. Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(3): 3412–3416.
- [8] KOMISSARENKO D A, SOKOLOV P S, EVSTIGNEEVA A D, et al. Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts [J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2350.
- [9] SONG S Y, PARK M S, LEE D, et al. Optimization and characterization of high-viscosity ZrO₂ ceramic nanocomposite resins for supportless stereolithography [J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107960.
- [10] WU Z W, LIU W, WU H D, et al. Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 207: 1–10.
- [11] LIU X Y, ZOU B, XING H Y, et al. The preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 937–944.
- [12] YUNUS D E, HE R, SHI W T, et al. Short fiber reinforced 3D printed ceramic composite with shear induced alignment [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11766–11772.
- [13] SHI Y, HAUSHERR J M, HOFFMANN H, et al. Inspection of geometry influence and fiber orientation to characteristic value for short fiber reinforced ceramic matrix composite under bending load [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4): 1291–1303.
- [14] WANG W L, BI J Q, WANG S R, et al. Microstructure and mechanical properties of alumina ceramics reinforced by boron nitride nanotubes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(13): 2277–2284.
- [15] SONG N, ZHANG H B, LIU H, et al. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(9): 6786–6790.
- [16] WEN S F, SHEN Q W, WEI Q S, et al. Material optimization and post-processing of sand moulds manufactured by the selective laser sintering of binder-coated Al₂O₃ sands [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 225: 95.
- [17] SUBRAMANIAN K, VAIL N, BARLOW J, et al. Selective laser sintering of alumina with polymer binders [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 1(2): 24–35.
- [18] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 989–992.
- [19] ZOU Y, LI C H, TANG Y H, et al. Preform impregnation to optimize the properties and microstructure of RB-SiC prepared with laser sintering and reactive melt infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5186–5195.
- [20] CHEN A N, GAO F, LI M, et al. Mullite ceramic foams with controlled pore structures and low thermal conductivity prepared by SLS using core-shell structured polyamide12/FAHSs composites [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15538–15546.
- [21] LI M, CHEN A N, LIN X, et al. Lightweight mullite ceramics with controlled porosity and enhanced properties prepared by SLS using mechanical mixed FAHSs/polyamide12 composites [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20803–20809.
- [22] WANG W L, CHEAH C M, FUH J Y H, et al. Influence of process parameters on stereolithography part shrinkage [J]. *Materials & Design*, 1996, 17(4): 205–213.
- [23] MOKRANE A, BOUTAOUS M, XIN S H. Process of selective laser sintering of polymer powders: Modeling, simulation, and validation [J]. *Comptes Rendus Mécanique*, 2018, 346(11): 1087–1103.
- [24] SACHS E, CIMA M, WILLIAMS P, et al. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model [J]. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 1990, 39(1): 201–204.
- [25] GAYTAN S M, CADENA M A, KARIM H, et al. Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 6610–6619.
- [26] LÜ X Y, YE F, CHENG L F, et al. Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12615.
- [27] SUWANPRATEEB J, SANNGAM R, PANYATHANMAPORN T. Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2010, 30(4): 610–617.
- [28] SPILLMANN A, SONNENFELD A, Von ROHR P R. Flowability modification of lactose powder by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(S1): S16–S20.
- [29] CHUMNANKLANG R, PANYATHANMAPORN T, SITTHISERIPRATIP K, et al. 3D printing of hydroxyapatite: effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27(4): 914–921.
- [30] BREDT J F, CLARK S, GILCHRIST G. Three dimensional printing material system and method: US7087109 [P]. 2006-08-08.
- [31] CASTILHO M, DIAS M, GBURECK U, et al. Fabrication of computationally designed scaffolds by low temperature 3D printing [J]. *Biofabrication*, 2013, 5(3): 035012.
- [32] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 172.