立体光固化 3D 打印成型碳化硅陶瓷的烧结特性

崔聪聪¹ 李 珊² 李 伟¹ ,包建勋¹ ,张 舸¹ ,王 功²

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,长春 130033;2. 中国科学院空间应用工程与技术中心,北京 100094)

摘要: 立体光固化(SLA)作为碳化硅陶瓷材料 3D 打印的主流方法之一,具有广泛的应用前景。本文针对立体光固 化成型的碳化硅素坯,进行了脱脂与反应熔渗试验,通过烧结过程中密度、强度、收缩率、微观结构的变化,研究了 立体光固化成型碳化硅素坯的烧结特性。结果表明:脱脂后样品具有较低的烧结收缩率,特别是增材方向,为 0.88% 脱脂后的坯体强度为 0.26 MPa;光敏(UV)树脂的残留热解碳(PyC)呈网状结构连接碳化硅颗粒,热解碳 局部出现断裂,同时样品沿打印层间出现微裂纹;反应熔渗后残留热解碳与硅反应生成 β -SiC,连续相硅填充孔隙 与层间微裂纹,样品体积密度为 2.79 g/cm³ 抗弯强度为 183.99 MPa。

关键词: 立体光固化;碳化硅;反应熔渗;3D 打印;微观结构;反射镜

中图分类号: TQ174

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.20210517.008

文章编号:1001-1625(2021)06-1937-06

Sintering Characteristics of SiC Ceramics Prepared by Stereolithography 3D Printing

文献标志码:A

CUI Congcong¹, LI Shan², LI Wei¹, BAO Jianxun¹, ZHANG Ge¹, WANG Gong²

(1. Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China;

2. Technology and Engineering Center for Space Utilization , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100094 , China)

Abstract: Stereolithography (SLA) , as one of the main methods of 3D printing of SiC ceramics materials , has a wide range of applications. In this paper , the experiments of debinding and reactive melt infiltration (RMI) were carried out on the SiC prepared by stereolithography. The sintering characteristics of the SiC were studied through the changes of density , strength , shrinkage , and microstructure. The results show that , the shrinkage of the sample is low after debinding , especially along the additive direction , which is only 0.88%. The strength of the sample after debinding is 0.26 MPa. The residual pyrocarbon (PyC) formed by the UV resin is connected with SiC particles in a network structure. The pyrocarbon locally breaks and microcracks appear along with the printed layers. The residual pyrocarbon reacts with silicon to form β -SiC after reactive infiltration and the silicon fills the pores and microcracks. The density of the sample is 2.79 g/cm³ , and the bending strength is 183.99 MPa.

Key words: stereolithography; SiC; reactive melt infiltration; 3D printing; microstructure; mirror

0 引 言

碳化硅陶瓷材料具有优越的热稳定性和良好的比刚度,是作为空间反射镜基体的理想材料^[1-2]。20 世 纪70 年代至今,碳化硅反射镜在世界范围内得到了广泛应用,并取得了丰硕的研究成果^[3]。目前,大型光电 成像系统在分辨率、稳定性等方面愈发苛刻的高指标要求,使碳化硅反射镜向大口径、轻量化的研制方向不 断迈进^[4]。个性化、精细化、轻量化、复杂化的现实需求也使碳化硅反射镜的结构愈发复杂,传统的成型(如 注浆成型、压力成型、凝胶注模成型等)与加工方法在周期、精度、可实现性等方面面临巨大挑战。

3D 打印技术^[5]也称增材制造技术(additive manufacturing),是借助计算机自动化控制以材料层层累加

收稿日期: 2021-03-10;修订日期: 2021-04-26

基金项目: 吉林省创新创业人才资助项目(2020010)

作者简介: 崔聪聪(1987—), 男, 助理研究员。主要从事碳化硅陶瓷的研究。E-mail: cuicongconghit@126. com

通信作者:张 舸,研究员。E-mail: zhanggeciomp@126.com

的方式实现复杂零件快速制造的技术。将 3D 打印技术应用于碳化硅反射镜的制造中,可以使反射镜设计 更加自由化 同时缩短制造周期,从而解决复杂结构陶瓷部件的制备问题。

国内外学者采用三维打印(3DP)^[6]、浆料直写(DIW)^[7]、激光选区烧结(SLS)^[8]、立体光固化(SLA)^[9] 等3D打印技术已实现了碳化硅陶瓷材料及部件的成功制备。其中,立体光固化技术是基于光敏聚合原理, 实现陶瓷粉体或前驱体的固化成型,具有成型精度高、样件表面质量好的特点^[10]。Ding等^[11]对碳化硅浆料 进行立体光固化成型,之后通过前驱体浸渍裂解(PIP),成功制备出碳化硅反射镜毛坯; Chen等^[12]对碳化硅 前驱体溶液进行立体光固化成型后,将成型素坯在氮气气氛下加热至1000℃,成功制得碳化硅样品。但通 过前驱体转化制得的碳化硅样品致密度一般不高,难以满足光学反射镜的使用要求,另外陶瓷产率和SiO₂、 SiOC 杂质等问题也限制了陶瓷前驱体的应用。Zhang等^[13]采用立体光固化对碳纤维浆料进行成型,之后对 碳纤维预制体进行反应熔渗试验,成功制备出致密度较高的碳化硅反射镜毛坯,但对烧结过程中微观结构的 演变及层间效应导致的方向性差异尚缺少更深入地研究。此外,基于立体光固化制备碳化硅材料的过程中, 大多通过引入碳纤维或酚醛树脂等手段提升材料性能,对单一碳化硅颗粒体系烧结过程中性能与结构的变 化研究较少。

本文采用立体光固化技术对碳化硅陶瓷浆料进行了成型,之后对成型素坯进行了脱脂及反应熔渗试验, 在不引入任何强化手段的前提下研究了烧结过程中样品微观结构及性能的演变过程,验证了立体光固化结 合反应熔渗制备碳化硅反射镜的可行性,也对打印工艺的改进提供了一定参考。

1 实 验

1.1 实验过程

采用粒径(D_{50}) 约为 58 μm 的 α-SiC 粉体与光敏树 脂进行混合,光引发剂选用对 405 nm 波段敏感的 Ig819 配制成固相体积分数为 47% 的立体光固化打印 浆料。采用江苏乾度智造高科技有限公司研制的工业型 光固化 3D 打印机 CeraFactory 进行素坯打印成型。打印 参数为单层层厚 50 μm ,每层的曝光强度为 90 mW/cm², 曝光时间 1.9 s,得到碳化硅素坯样条。α-SiC 粉体的 粒度分布如图 1 所示,颗粒形貌如图 2 所示。

将样条放入真空烧结炉中进行脱脂烧结,以 1 ℃/min的升温速率升温至600 ℃,保温0.5 h,之后 以10 ℃/min的升温速率升温至1650 ℃,保温0.5 h



后随炉冷却,完成脱脂烧结。取足量的硅粉与脱脂烧结后的样条一同放入真空烧结炉进行反应熔渗,以 10 ℃/min 的升温速率升温至1550 ℃,保温20 min 后随炉冷却,完成反应熔渗。烧结工艺曲线如图3 所示。



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 分析和测试

采用 STA449F3 综合热分析仪测试立体光固化 3D 打印样品的 TG 与 DSC 曲线。

采用 OLYMPUS BX51M 金相显微镜观察反应熔渗后碳化硅样品的金相组织。对反应熔渗后的样品进行抛光处理,观察抛光表面。

采用 Phenom ProX 台式扫描电子显微镜分析样品的微观结构。

采用 PTX-FA110 电子天平测试样品重量 采用数显卡尺测试样品尺寸。参考国家标准 GB/T 25995—2010 《精细陶瓷密度和显气孔率试验方法》测试反应熔渗后的样品密度。

采用 DDL10 万能力学试验机,参考国家标准 GB/T 6569—2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》对样品进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 热分析

由于立体光固化过程引入的光敏树脂含量较高,脱脂烧结中光敏树脂的碳化过程将直接影响脱脂素坯的质量。为了得到合适的脱脂工艺,对立体光固化成型的素坯进行 TG 与 DSC 分析,如图 4 所示。

从图 4 可以看出样品在 400 ~ 500 ℃ 剧烈失重 对应位置的 DSC 曲线也存在明显的热反应 ,说明光敏树 脂的热解过程主要集中在 400 ~ 500 ℃。此外 100 ℃ 附近存在较小的吸热峰 ,对应位置样品重量无明显变 化 ,这表明立体光固化过程中光敏树脂固化不完全 ,在加热过程中出现了热固化。因此 ,脱脂工艺确定为以 1 ℃ /min 的升温速率升温至 600 ℃ ,降低光敏树脂固化与热解过程的应力 ,600 ℃ 之后提高升温速率完成 脱脂。







图 5 非增材(X、Y) 与增材(Z) 方向的脱脂收缩率 Fig. 5 Shrinkage fraction of carbonized sample with different direction

2.2 烧 结

图 5 为脱脂烧结后样品非增材方向(X、Y)与增材方向(Z)的宏观收缩率。脱脂后的线收缩率低于 5%, 尤其是增材方向仅有 0.88% 非增材方向的收缩明显大于增材方向。结合立体光固化的成型过程,单层浆 料曝光时同步固化,层间由于浆料的铺展过程,树脂固化存在时间差,这就导致了样品层间树脂的结合强度 较弱。结合强度的方向性差异导致了脱脂过程收缩率的不同^[14],单层树脂结合强度高,脱脂过程树脂热解 收缩,有利于非增材方向上的碳化硅颗粒相互聚集,表现为收缩率偏高;层间树脂结合强度低,脱脂过程树脂 生产的热解碳(PyC)更倾向于在层间发生微观断裂,从而降低层间的收缩应力,表现为收缩率偏低。这也说 明立体光固化成型的碳化硅素坯在脱脂过程中更容易造成层间破坏。

图 6 和图 7 给出了样品成型态、脱脂态与反应熔渗后的体积密度与抗弯强度。可以看出立体光固化成型的样品具有较高的初始抗弯强度,为13.01 MPa,此时样品强度主要来自固化后的树脂,同时由于光敏树脂的存在,成形态的体积密度大于脱脂后样品的体积密度。脱脂之后,光敏树脂转变为残留热解碳,样品抗弯强度下降为 0.26 MPa。反应熔渗后孔隙被硅填充,样品体积密度为 2.79 g/cm³,抗弯强度为 183.99 MPa。







图 7 立体光固化成型、脱脂与反应熔渗后样品的抗弯强度 Fig. 7 Bending strength of samples after SLA, debinding and RMI

2.3 微观结构

立体光固化成型后样品的微观形貌如图 8 所示。表面单层的微观结构中(图 8(a))可见碳化硅颗粒与固化后的光敏树脂结合情况良好,局部存在成型过程中因浆料裹气形成的气孔^[9]; 层间断口的微观结构中(图 8(b))可清晰分辨 3D 打印的层间界限^[15],断口处的树脂基体局部存在微裂纹。



图 8 成型素坯的表面及断口形貌 Fig. 8 Microstructure of the SiC green body

图 9 为脱脂烧结后样品单层与层间的微观结构形貌。单层的微观结构(图 9(a))显示脱脂后碳化硅颗 粒紧密接触,光敏树脂形成的残留热解碳均匀分布于碳化硅颗粒形成的孔隙之间,形成网状结构将碳化硅颗 粒相互连接。层间的微观结构(图 9(b))可以看出由于样品层间结合力较弱,在局部易于形成微裂纹。分 析认为,脱脂烧结过程中光敏树脂裂解体积收缩,形成的热解碳依附于碳化硅颗粒表面,牵引碳化硅颗粒相 互靠近,当碳化硅颗粒相互接触时,颗粒无法继续收缩,热解碳在结合脆弱的部位发生微观断裂(图 9(c))。 另外,网状的残留热解碳将碳化硅颗粒相互连接,是脱脂坯体宏观强度的主要来源^[8],但由于光敏树脂的残 碳率一般较低^[16],加之局部热解碳存在微观断裂,使得样品脱脂后强度偏低。



图 9 脱脂坯体的微观结构 Fig. 9 Microstructure of the debinding SiC body

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 10 给出了反应熔渗后样品的金相照片,反应熔渗后材料主要由碳化硅与硅两相组成,碳化硅颗粒分散于连续相硅中(图 10(a))。图 10(b)显示初生的 α -SiC 粒度相对均匀,形貌不规则,互相之间存在一定的间隙。由树脂热解碳与硅结合生成的次生 β -SiC 尺度较小,存在较为规则的表面,主要出现在初生 α -SiC 颗粒的表面^[17] 在连续硅中形成局部碳化硅颗粒的聚集。



图 10 反应熔渗后坯体的微观结构 Fig. 10 Microstructure of the RMI SiC body

图 11 给出了反应熔渗后样品局部断口的背散射电子扫描照片 ,图中离散的深色部分为碳化硅颗粒 ,浅 色的连续相为硅。中间较宽的连续相硅中基本没有碳化硅颗粒存在 ,这是脱脂过程形成的层间微观裂纹在 反应熔渗过程中被熔融硅填充形成。可以看出微裂纹被硅填充后由于缺少碳化硅颗粒 ,出现较大的解理面 (图 11(b)),存在碳化硅颗粒的位置解理面小而密集。说明微裂纹的存在 ,在一定程度上降低了反应熔渗 后材料的力学性能。



图 11 反应熔渗后坯体的断口照片 Fig. 11 Fracture morphologies of the RMI SiC body

基于立体光固化方法制得碳化硅材料的线收缩率与抗弯强度如表1所示。与传统方法相比,通过立体 光固化获得的样品性能明显偏低^[18]。对比表1信息可知:在后处理方式上,前驱体浸渍裂解(PIP)与液相烧 结(LPS)由于材料致密度不高,导致样品抗弯强度较低;通过树脂或碳纤维成型预制体后,再经反应熔渗制 得的样品具有相对较高的强度,但制备过程存在较大的收缩;采用碳化硅颗粒进行成型,再结合反应熔渗较 为理想,可在收缩率较低的情况下获得较高的样品强度。由于本研究中未引入任何强化手段,大量残留硅的 存在降低了烧结体性能^[19],一般脱脂烧结后通过浸渍酚醛树脂等含碳物质,有利于样品性能的提升^[20],这 一点将在后续的研究工作中进一步验证。此外,从反应熔渗后的金相与断口照片未发现明显孔隙,说明烧结 后样品具有良好的致密度,验证了立体光固化结合反应熔渗制备碳化硅反射镜的可行性。

3D printing	Post-treatment	Sample	Material	Shrinkage/%	Bending strength/MPa	Ref.
SLA	RMI	α -SiC/ β -SiC	α-SiC	< 5	183.99	This work
SLA	RMI	α -SiC/ β -SiC	phenolic epoxy acrylate resin , phenolic resin	>25	127.8	[16]
SLA	PIP	α-SiC	α -SiC , PCS	<7	142.1 ~184.2	[9]
SLA	RMI	β -SiC/Si/C _f	C_{f}	>20	262.6	[13]
SLA	PIP	α-SiC	$\alpha\mathchar`{\rm SiC}$, PCS , ${\rm Al}_2{\rm O}_3$, ${\rm Y}_2{\rm O}_3$	—	165.2	[11]
	LPS	α-SiC/YAG	$\alpha\mathchar`{\rm SiC}$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$, ${\rm Y}_2{\rm O}_3$	—	77	
SLA	PIP	α -SiC/ β -SiC	α -SiC , PCS	—	184.2	
	RMI	α -SiC/ β -SiC/Si/C	$\alpha\mathchar`-\!\!\!\operatorname{SiC}$, resin polymers	—	210.4	[15]

表1 光固化成型碳化硅的线收缩率与抗弯强度

Table 1 Shrinkage fraction and bending strength of SiC based SLA

3 结 论

(1) 立体光固化 3D 打印成型的碳化硅素坯样品中光敏树脂存在固化不完全现象 热分析在 100 ℃出现 吸热峰。光敏树脂的热解过程主要集中在 400 ~ 500 ℃ 温度区间内样品失重明显 同时伴随剧烈的热效应。

(2) 立体光固化 3D 打印成型的碳化硅素坯样品具有较高的初始强度,为13.01 MPa。样品的脱脂收缩 率较低,小于 5% 特别是增材方向仅为 0.88%。反应熔渗后样品致密度良好,体积密度为 2.79 g/cm³,抗弯 强度为 183.99 MPa。

(3) 立体光固化成型后样品中光敏树脂与碳化硅颗粒结合情况良好,断口处可见清晰的层间界限。脱 脂后局部的残留热解碳出现微观断裂,同时较低的层间结合力导致了微裂纹的产生。反应熔渗后残留热解 碳与硅反应生成 β-SiC 残余硅填充孔隙与层间微裂纹。通过浸渍酚醛树脂等含碳物质可有效改善坯体微 观形貌,提升样品性能。

参考文献

- ZHANG Y M, ZHANG J H, HAN J C, et al. Large-scale fabrication of lightweight Si/SiC ceramic composite optical mirror [J]. Materials Letters, 2004, 58(7/8): 1204-1208.
- [2] LOGUT D, BREYSSE J, TOULEMONT Y, et al. Light weight monolithic silicon carbide telescope for space application [C]//Optical Systems Design 2005. Proc SPIE 5962, Optical Design and Engineering II, Jena, Germany. 2005, 5962: 59621Q.
- [3] ZHANG G, CUI C C, DONG B C, et al. Fabricating of Φ4 m CIOMP-SiC mirror blank [C] //Proc SPIE 10837, 9th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Large Mirrors and Telescopes, Chengdu, China. 2019, 1083701.
- [4] BOUGOIN M, LAVENAC J, PAMPLONA T, et al. The SiC structure of the EUCLID NISP instrument [C]//Proc SPIE 10562, International Conference on Space Optics: ICSO 2016, Biarritz, France. 2017, 10562: 105624J.
- [5] SACHS E, CIMA M, CORNIE J. Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model [J]. CIRP Annals, 1990, 39(1): 201-204.
- [6] ZOCCA A, LIMA P, DIENER S, et al. Additive manufacturing of SiSiC by layerwise slurry deposition and binder jetting (LSD-print) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(13): 3527-3533.
- [7] CHEN H H, WANG X F, XUE F D, et al. 3D printing of SiC ceramic: direct ink writing with a solution of preceramic polymers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(16): 5294-5300.
- [8] ZHU W, FU H, XU Z F, et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14): 4604-4613.
- [9] HE R J , DING G J , ZHANG K Q , et al. Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis [J]. Ceramics International , 2019 , 45(11): 14006–14014.
- [10] 刘 雨 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程 2020 48(9):1-1-2.
 LIU Y, CHEN Z W. Research progress in photopolymerization-based 3D printing technology of ceramics [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(9): 1-12 (in Chinese).
- [11] DING G J, HE R J, ZHANG K Q, et al. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror [J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 18785–18790.

(下转第1949页)

LI Q , ZHANG S , ZHAO D Y , et al. Process and properties of 3D printing silica ceramic cores for hollow turbine blades [C]//2019 China Foundry Activity Week Proceedings. Wuhan , 2019: 886-890 (in Chinese).

- [9] WAN W, YANG J, ZENG J Z, et al. Aqueous gelcasting of silica ceramics using DMAA [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1257-1262.
- [10] WANG Y Y, WANG Z Y, LIU S H, et al. Additive manufacturing of silica ceramics from aqueous acrylamide based suspension [J]. Ceramics International , 2019, 45(17): 21328-21332.
- [11] 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.
- [12] 焦守政 齐 文 陈 松 等.分散剂及粉体粒径对光固化氧化铝陶瓷浆料粘度及制件性能的影响[J].硅酸盐通报 ,2020 ,39(1): 260-265.

JIAO S Z , QI W , CHEN S , et al. Effect of dispersant and powder particle size on viscosity and samples properties of photocured alumina ceramic slurries [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society , 2020 , 39(1): 260-265 (in Chinese).

[13] 赵心宇. Ugi-Alg/SiO₂ 的协同作用及其对 Pickering 乳液稳定性和流变性能的影响[D]. 海口: 海南大学 2018: 7-40.
 ZHAO X Y. The synergy of Ugi-Alg/SiO₂ and its effect on the stability and rheological properties of Pickering emulsions [D]. Haikou: Hainan University ,2018: 7-40 (in Chinese).

(上接第1942页)

- [12] CHEN J S, WANG Y J, PEI X L, et al. Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield [J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 13066–13072.
- [13] ZHANG H, YANG Y, HU K H, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of lightweight and high-strength C_f/SiC ceramics [J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101199.
- [14] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Effect of debinding temperature under an argon atmosphere on the microstructure and properties of 3D-printed alumina ceramics [J]. Materials Characterization, 2020, 168: 110548.
- [15] BAI X J, DING G J, ZHANG K Q, et al. Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics [J]. Open Ceramics ,2021 ,5: 100046.
- [16] TIAN X Y, ZHANG W G, LI D C, et al. Reaction-bonded SiC derived from resin precursors by stereolithography [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 589-597.
- [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 [J]. Ceramics International, 2019, 45(14): 18023-18029.
- [18] LUO Z H, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Influence of phenolic resin impregnation on the properties of reaction-bonded silicon carbide [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, 10(3): 519-526.
- [19] LIU K, WU T, BOURELL D L, et al. Laser additive manufacturing and homogeneous densification of complicated shape SiC ceramic parts [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 21067-21075.
- [20] 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.

^{886-890.}