

SiC 陶瓷的 3D 打印成形与致密化新进展

殷杰^{1,2}, 耿佳毅^{1,2}, 王康龙¹, 陈忠明¹, 刘学建^{1,2}, 黄政仁^{1,2,3}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 光电学院, 北京 101408; 3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要: SiC 陶瓷具有高强度和良好的热稳定性, 在航空航天、热端部件等领域有着广泛的应用前景。随着对大尺寸和复杂形状 SiC 陶瓷需求的日益增长, 3D 打印技术在制造周期、成本及可靠性等诸多方面明显优于传统减材、等材制造方法, 越来越受到重视。3D 打印方法众多, 各具特点: 立体光刻(Stereolithography, SLA)技术可以实现高精度和优良的表面质量, 但实际操作中往往需要设计支撑结构, 再加上残余应力和低固含量等问题, 极大限制了其发展; 激光选区烧结(Selective laser sintering, SLS)技术具有较强的材料普适性, 适用于高分子、金属和陶瓷等多种材料, 可实现大尺寸快速成形, 且制造成本较低, 但其成形素坯表面质量较低, 需进行后续加工; 熔融沉积(Fused deposition modeling, FDM)技术制备的 SiC 陶瓷材料可借助反应烧结实现致密化, 但成形素坯存在层间结合强度低、表面有较明显条纹等缺陷, 并且成形速度相对较慢, 不适合构建大型零件, 因此在实际生产中受到限制。本文综述了近五年来 3D 打印 SiC 陶瓷的最新研究进展, 讨论了成形素坯的后续高温致密化处理方法及其基本物理性能, 并展望了 3D 打印 SiC 陶瓷材料的未来前景。新型 3D 打印技术及其与多种打印方式的融合将在陶瓷宏微观结构的精细化中发挥重要作用, 或将成为未来的重要发展趋势。

关键词: SiC 陶瓷; 3D 打印; 激光选区烧结; 致密化; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)03-0245-11

Recent Advances in 3D Printing and Densification of SiC Ceramics

YIN Jie^{1,2}, GENG Jiayi^{1,2}, WANG Kanglong¹, CHEN Zhongming¹,
LIU Xuejian^{1,2}, HUANG Zhengren^{1,2,3}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: SiC ceramics exhibit high strength and thermal stability, rendering them highly suitable for applications in space and thermal components. However, the growing demand for large-sized and complex-shaped SiC ceramics necessitates advanced manufacturing techniques. In comparison to traditional reduction and equal material manufacturing methods, 3D printing technology offers significant advantages in various aspects, such as manufacturing cycle, effective cost, and reliability. There are many 3D printing methods, each with distinct characteristics. Stereolithography (SLA) is capable of achieving high precision and superior surface quality. However, its practical applications often necessitate

收稿日期: 2024-07-19; 收到修改稿日期: 2024-10-05; 网络出版日期: 2024-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20563, 52073299, 52172077); 国家重点研发计划(2022YFB3706300)

National Natural Science Foundation of China (U23A20563, 52073299, 52172077); National Key R&D Program of China (2022YFB3706300)

作者简介: 殷杰(1986-), 男, 研究员. E-mail: jieyin@mail.sic.ac.cn

YIN Jie (1986-), male, professor. E-mail: jieyin@mail.sic.ac.cn

通信作者: 黄政仁, 研究员. E-mail: zhrhuang@mail.sic.ac.cn

HUANG Zhengren, professor. E-mail: zhrhuang@mail.sic.ac.cn

special design of support structures. Additionally, issues such as residual stress and low solid content significantly hinder its further development. Selective laser sintering (SLS) exhibits strong material compatibility, which is suitable for a wide range of materials, including polymers, metals and ceramics. This technology enables large-scale rapid prototyping at low manufacturing costs. But its surface quality of the formed billet is typically insufficient, which needs additional post-processing. Fused deposition modeling (FDM) though facilitates the preparation of SiC ceramics *via* reaction sintering, proves unsuitable for constructing large components which restricts its applicability in actual production contexts, due to its inadequate interlayer bonding strength coupled with pronounced surface striations and slower forming speeds. This paper reviews the latest research progresses of 3D-printed SiC ceramics and analyzes the subsequent high-temperature densification treatments of green bodies, along with their fundamental physical properties. Finally, it proposes some prospects of 3D printing of SiC ceramic materials, and strengthens integration of new 3D printing technologies and various printing methods for fine regulation of ceramics' macro- and micro-structures.

Key words: SiC ceramic; 3D printing; selective laser sintering; densification; review

SiC 陶瓷具有高强度、高导热、低热膨胀系数、耐磨损、化学稳定性好等优异性能,是耐受极端应用环境的理想候选材料,在航空结构件、空间光学元件、先进核能、精细化工和半导体等诸多领域发挥了不可替代的作用。国防尖端领域及国民经济主战场对大尺寸、复杂形状、高性能 SiC 陶瓷的需求愈加迫切,而 SiC 的强共价键属性给其成形制造带来了极大的挑战。对于形状复杂的 SiC 陶瓷构件,传统的机械加工方法周期长、成品率较低,这导致其制造成本较高。采用注浆或注凝等方法成形虽然能够简化二次机械加工,但对模具的依赖程度依然较高,在大尺寸部件的整体式制造过程中,常常面临气孔夹杂、翘曲开裂等瓶颈问题。基于这些挑战,3D 打印 SiC 陶瓷技术应运而生。

3D 打印,又称增材制造(Additive manufacturing),是基于离散-堆积的基本原理,将三维数字模型转化为连续叠加的二维切片模型,再通过计算机编程控制逐层叠加,最终获得三维实体构件。与传统成形技术相比,3D 打印具有无需模具,原料可重复使用以及宏微观结构设计灵活等显著优势,这使其在陶瓷材料的多尺度设计制造、结构功能一体化构建等方面展现出广阔的应用前景。例如,3D 打印技术可以用于制造超轻量化和力学稳定性佳的支撑结构件,并且适用于严苛工况的复杂结构高性能微型反应器、燃烧器和涡轮叶片等^[1]。本文综述了 SiC 陶瓷 3D 打印成形及其致密化处理的研究现状,并展望了该新兴领域的发展前景。

1 SiC 陶瓷的间接打印成形方法

SiC 陶瓷在加热过程中不会发生熔化,而是在

2700 °C 以上的高温直接升华,因此无法通过直接打印获得高致密烧结体,只能采取间接打印的方法,先实现成形,再通过热处理实现致密化。典型的陶瓷 3D 打印成形技术主要包括 FDM^[2-4]、浆料直写(Direct ink writing, DIW)^[5-7]、SLA^[8-9]与 SLS^[10-12]等(图 1)。

1.1 熔融沉积(FDM)

FDM 技术原理如图 1(a)所示:热塑性丝状原料由长丝供应机构推入热熔喷嘴,在喷嘴中加热熔化后挤出并涂覆在工作平台上,经快速冷却形成薄层,该层截面成形后,平台按预设高度下降,继续熔融涂覆下一层,最终形成三维构件。对于 FDM 制备的 SiC 陶瓷,首先需要开发出高质量的有机/无机复合丝材,这通常需要热塑性黏结剂、SiC 粉体以及分散剂进行复合制备。常用的热塑性黏结剂包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺和聚乳酸等。Baux 等^[2]采用聚乙烯醇/弹性体材料打印多孔素坯,然后联用前驱体浸渍热解(Precursor infiltration and pyrolysis, PIP)与化学气相渗透(Chemical vapor infiltration, CVI),制备出具有多级孔结构的 SiC 陶瓷。西北工业大学^[14]首次报道了一种采用连续碳纤维 FDM 制备纤维增强陶瓷的新方法。该方法首先采用热塑性树脂和陶瓷前驱体来制备 FDM 所用的丝材,然后将其与一束连续碳纤维同时喂料打印,最终制备的连续纤维增强 SiC 陶瓷的拉伸强度可达(120.2±4.5) MPa。中国科学院上海硅酸盐研究所^[15]开发了一种可用于 FDM 的混合物,由 SiC 粉体、炭黑粉体、高密度聚乙烯和乙烯醋酸乙烯酯共聚物作为有机黏结剂,硬脂酸作为表面活性剂,石蜡作为润滑剂

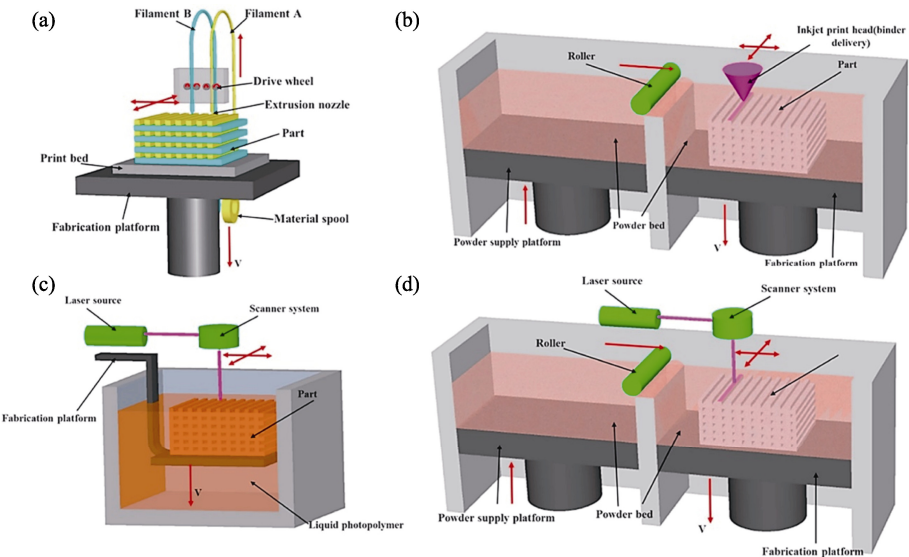


图 1 典型陶瓷 3D 打印成形技术示意图^[13]

Fig. 1 Schematic diagrams of typical 3D printing technology for ceramics^[13]
(a) Fused deposition modeling; (b) Direct ink writing; (c) Stereolithography; (d) Selective laser sintering

制备而成,如图 2 所示。当 SiC 与炭黑质量比为 60 : 40、固相体积分数为~60%时,反应烧结致密化后,获得的 SiC 陶瓷的弯曲强度和弹性模量分别为 (310.41 ± 39.32) MPa 和 (346.3 ± 22.8) GPa。随后,该研究团队还开展了结构功能一体化特性研究,在 SiC 基体表面通过激光熔覆沉积了光学功能层,获得了良好的光学特性。

1.2 浆料直写(DIW)

DIW 技术原理如图 1(b)所示:高黏度浆料作为油墨原料储存在料盒中,并与喷嘴相连,喷嘴在计算机控制下进行三维运动,通过机械螺杆或气压装置将浆料推过喷嘴,直接沉积获得所需结构。由于

浆料具有高固体负荷和高黏弹性,其形状能够在打印过程中保持稳定,无需额外支撑(如打印支架、液体缸等)。Wen 等^[16]研究了烧结温度、固相含量和碳添加量对 DIW 制备 SiC 陶瓷微观结构和力学性能的影响。研究表明,当烧结温度为 2200 ℃、固相体积分数为 40%时,所制备的 SiC 陶瓷相对密度为 94%,弯曲强度为 406.1 MPa。保持烧结温度不变继续提高固相含量,由于 SiC 颗粒分散不均匀, SiC 陶瓷的致密度和力学性能反而降低。Xiong 等^[17]为保持聚合物前驱体转化为陶瓷过程中的形状并减少缺陷,向前驱体浆料中添加 SiC 晶须、SiC 颗粒作为增强体。通过“前驱体原料-球磨-离心-直写-固化-

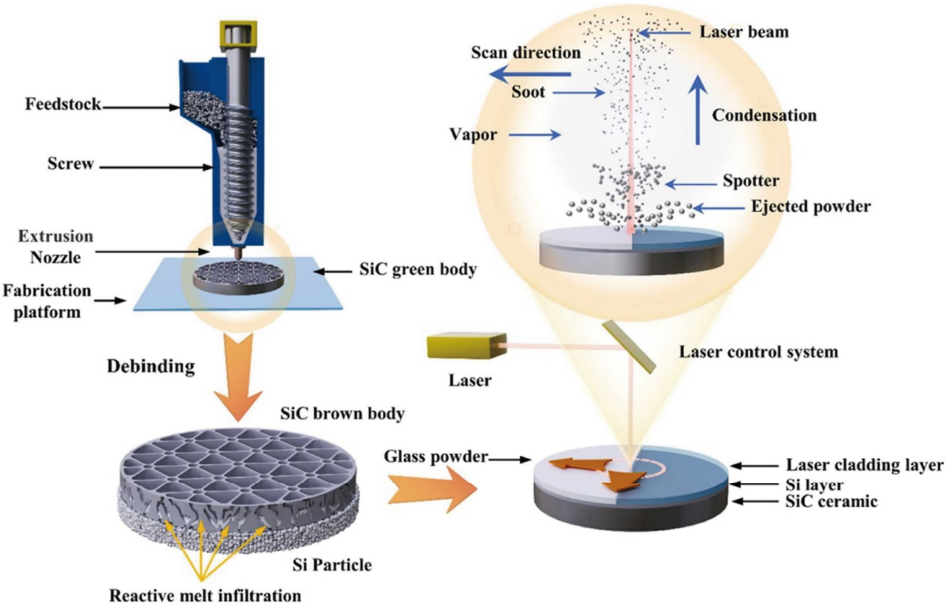


图 2 SiC 反射镜制备工艺示意图^[15]

Fig. 2 Schematic diagram of SiC mirror preparation process^[15]

烧结”的制备链条, 获得了低收缩率、复杂结构的 SiC 陶瓷, 如图 3 所示。Xia 等^[18]首次报道了一种采用 DIW 制备具有核壳结构的碳纤维增强 SiC 陶瓷的方法, 通过共挤喂料棒的方式使 SiC 浆料与碳纤维共同成形为“芯-壳”结构。DIW 可以实现挤出碳纤维的高度取向, 再结合 PIP 制备的碳纤维增强 SiC 陶瓷的最大弯曲强度和断裂韧性分别为 146 MPa 和 $3.77 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Liu 等^[19]为改善陶瓷浆料浸透性差而难以填充碳纤维内部的问题, 采用超声辅助纤维分离技术, 将两根超声杆浸入陶瓷浆料中, 借助超声波产生的高频振荡降低浆料的表面张力, 极大改善了碳纤维与陶瓷浆料的润湿性, 纤维束的每根单丝得以充分展开并浸润陶瓷浆料。采用 DIW 结合低温热压工艺最终制备的连续碳纤维增强 ZrB_2 -SiC 复合材料的弯曲强度、断裂韧性和断裂功最高分别为 388.3 MPa、 $10.04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 2380 J/m^2 。

1.3 立体光刻(SLA)

SLA 技术是一种利用光敏陶瓷浆料在紫外光照射下发生交联聚合反应, 从而实现逐层固化成形的技术(图 1(c))。光敏陶瓷浆料通常采用聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚硅氮烷等为原料, 经高温热解后可分别转化为 SiC、SiOC、SiCN 陶瓷^[20-22]。数字光处理(DLP)是基于掩膜的面曝光 SLA 技术。DLP 利用数字微镜元件将截面图形投影到陶瓷浆料表面, 其被紫外光照射后逐层固化, 因此打印效率高。而 SLA 则是使用紫外激光束在陶瓷浆料表面由点到线, 再由线到面完成固化成形, 打印效率远低于前者。Tang 等^[23]

采用梯度 SiO_2 来改善陶瓷光敏浆料的固化厚度、流变性能和沉降性能, 成功制备出一种高固含量、低黏度、低沉降速率、高固化厚度且适用于光固化成形的 SiC 陶瓷浆料, 并利用 DLP 打印出复杂形状的 SiC 陶瓷素坯。Liu 等^[24]采用 SLA 结合液相反应熔渗(Reactive melting infiltration, RMI)工艺制备出具有优异力学性能和复杂结构的 SiC 陶瓷(图 4)。通过调整浆料的固含量和浸渍酚醛树脂策略, 获得有机/无机复合的 SiC 浆料。基于此, 开展了高精度光固化成形及致密化处理工艺研究, 进一步优化了 SiC 陶瓷的微观结构, 显著提升了其力学性能。最终制备出的 SiC 陶瓷的密度和弯曲强度分别为 2.85 g/cm^3 和 234.8 MPa。

1.4 激光选区烧结(SLS)

SLS 是一种基于典型的粉末床逐层堆积原理实现成形的技术(图 1(d))。在铺粉阶段, 粉末的均匀性和高流动堆积性是影响素坯成形质量的关键因素。粉体流动性取决于其内禀物理参数, 包括颗粒形态和粒度分布等。一般来说, 球形度高的粉体具有较高的堆积密度, 成形的素坯密度就越高。粒度分布的选择主要考虑两方面因素: 第一, 选择粒度分布较窄、球形度较高、颗粒较大的粉体以保证其流动性^[25-26]; 第二, 选择具有双峰分布的粉体颗粒, 较小的颗粒会填充较大颗粒堆积形成的孔隙, 从而提高素坯的堆积密度。但学术界尚未建立统一的粉体流动性表征方法, 常用于表征粉体流动特征参数有休止角(AOR)、豪斯纳比、卡尔指数、剪切力等。这些参数

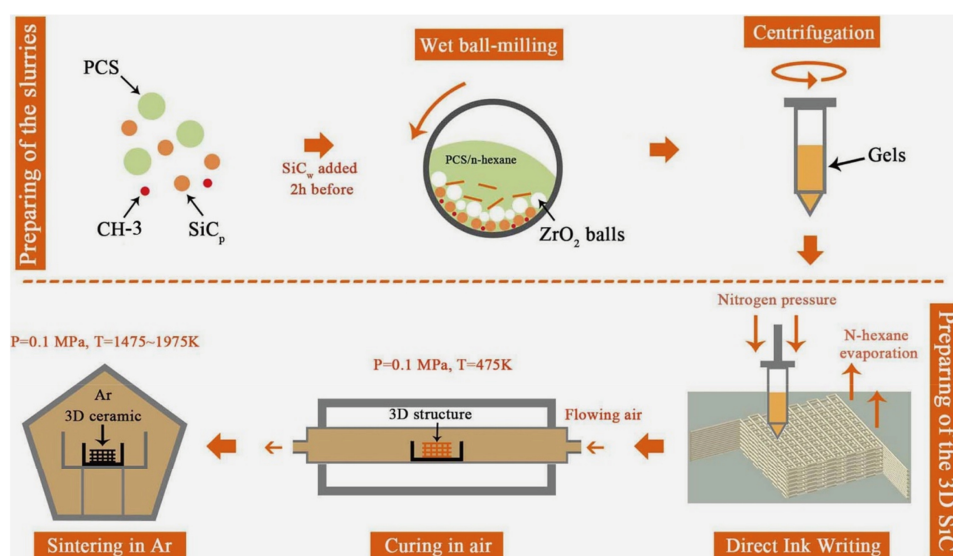
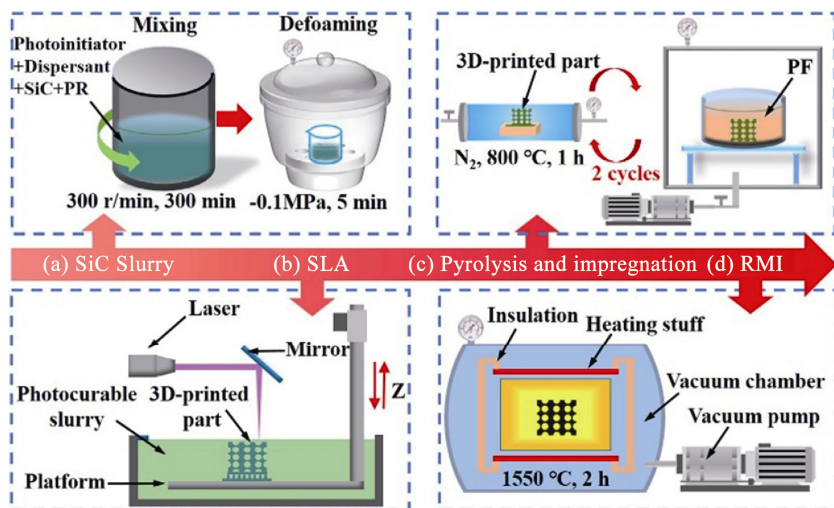


图 3 聚碳硅烷(PCS)基凝胶制备 3D-SiC 陶瓷示意图^[17]

Fig. 3 Schematic illustration of the fabrication process of 3D-SiC using PCS-based gels^[17]

图4 基于SLA和RMI的SiC陶瓷制备工艺^[24]Fig. 4 Fabrication process of SiC ceramic based on SLA and RMI^[24]
(a) Preparation of SiC slurry; (b) SLA; (c) Pyrolysis and impregnation; (d) RMI

从不同角度反映粉体的流动性: AOR 反映粉体的摩擦特性, 豪斯纳比反映粉体的可压缩性, 卡尔指数综合反映粉体的流动特性, 剪切力则反映粉体的内摩擦特性^[27-29]。

基于空间光学系统、高性能制动系统以及航空发动机热端部件等潜在应用, 华中科技大学史玉升团队^[30]和中国科学院上海硅酸盐研究所黄政仁团队^[31]均开展了利用 SLS 方法制备高性能 SiC 陶瓷的原创性研究。这些研究获得了力学、热学性能优良的 SiC 陶瓷。SLS 打印后, 通过清粉处理获得形状复杂的点阵结构素坯, 再合理利用碳化和渗硅增密处理, 获得高强度的轻质点阵结构 Si/SiC 陶瓷(图 5)。

在上述典型 3D 打印技术中, 基于粉末床技术的 SLS 具有材料种类丰富、无需支撑结构、材料利用率高以及成形效率高等优点, 能够有效兼顾“尺寸-精度-速度”的综合特征, 非常适合面向复杂

应用场景的 SiC 陶瓷的技术开发。因此, 在前述间接打印成形 SiC 陶瓷素坯的基础上, 后文进一步讨论通过热处理对其致密化的研究工作。

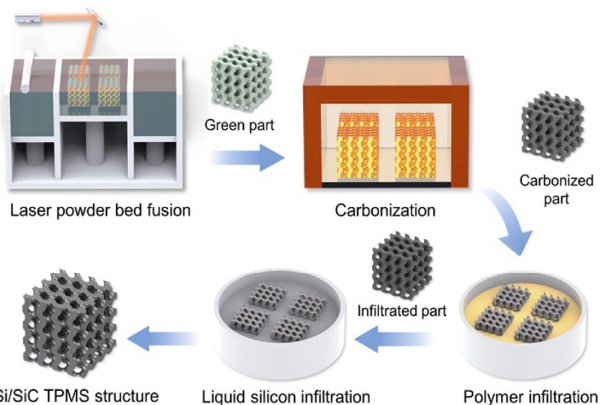
2 激光选区烧结 SiC 素坯的致密化热处理

激光选区烧结制备的 SiC 陶瓷素坯主要存在密度较低和气孔率较高等问题, 需要对其进行热处理以提高服役性能。目前, 常用的致密化热处理手段主要包括液相反应熔渗、先驱体浸渍热解、常压烧结致密化以及化学气相渗透等。

2.1 液相反应熔渗(RMI)

RMI 最早由 Popper 等^[32]在 20 世纪 50 年代提出。液相反应熔渗 SiC 的基本原理为: 在毛细管力的作用下, 熔融硅(或硅蒸气)渗透到含碳源的多孔素坯中, 硅与碳源在高温作用下原位反应生成 β -SiC 并与素坯中原有的 SiC 结合形成连续骨架结构^[33], 多孔素坯中的孔隙一部分被硅碳反应膨胀填充, 一部分被熔融硅填充。多孔素坯的孔道结构和碳源的种类及含量是影响反应烧结制备 SiC 陶瓷的关键因素。武七德团队^[34-35]提出碳密度(ρ_C , g/cm³)和烧结体理论密度(ρ_s , g/cm³)的概念, 即素坯中的碳元素主要来源于 SiC 中的碳、碳源和黏结剂高温热解碳, 多孔素坯的碳密度和烧结体理论密度可用公式(1, 2)计算。

$$\rho_C = \left(F_{SiC} \frac{M_C}{M_{SiC}} + F_C + F_A x_C \right) \rho_d \quad (1)$$

图5 SLS 技术制备 Si/SiC 点阵结构流程示意图^[30]Fig. 5 Schematic illustration of the procedure for fabricating Si/SiC lattice structures by SLS technology^[30]

$$\rho_s = \left(1 - \frac{\rho_C M_{SiC}}{M_C \rho_{SiC}}\right) \rho_{Si} + \frac{\rho_C M_{SiC}}{M_C} \quad (2)$$

式中: ρ_d 为素坯密度; F_{SiC} 、 F_C 和 F_a 分别为素坯中 SiC、碳源和黏结剂的质量分数; M_{SiC} 和 M_C 分别为 SiC 和 C 的摩尔质量; x_C 为黏结剂高温热解的残碳率; ρ_{SiC} 和 ρ_{Si} 分别为 SiC 和 Si 的理论密度。可见, 若要获得高密度的反应烧结 SiC 陶瓷, 多孔素坯的碳密度需要尽可能大。但添加过量碳时, 碳源难以分散均匀, 坯体内部会出现碳源集中的区域。这些区域会因剧烈的硅碳反应产生膨胀效应, 从而堵塞浸渗通道, 导致 SiC 陶瓷体出现“夹生”或“黑心”现象。此外, 在烧结过程中产生的 CO 和 SiO 气体如果未能及时排出, 可能会导致坯体压力过大, 从而引发开裂甚至炸裂^[36]。

RMI 制备 SiC 陶瓷工艺具有烧结温度低、烧结时间短、生产效率高、烧结尺寸变化小等优点, 并能够制备复杂形状的大尺寸 SiC 陶瓷部件。但其内部的游离硅常导致 SiC 陶瓷制品弯曲强度低(≤ 100 MPa)、脆性大(断裂韧性 ≤ 1 MPa·m^{1/2}), 且当服役温度超过 1400 °C 时, 烧结体的强度会随着游离硅的熔化而迅速下降。同时, 游离硅的存在也使得基体的耐酸碱腐蚀性能变差^[37]。科研人员通过优化碳源的种类、含量及尺寸, 多孔素坯的孔隙率, 烧结制度, 以及素坯中原有的 SiC 粒径等来降低反应烧结 SiC 陶瓷中游离硅的含量。

李连跃等^[36]发现, 随着炭黑含量的增加, 游离

硅的含量逐渐减少, 反应烧结 SiC 陶瓷的密度和弯曲强度呈现先升后降的趋势, 其最高值分别为 3.093 g/cm³ 和 227.5 MPa。当炭黑含量过多时, 烧结体炸裂, 内部出现“夹生”现象。黄清伟等^[38]研究了素坯碳含量、成形压力及碳粉粒度对反应烧结 SiC 陶瓷的显微组织和性能的影响, 发现对于相同含量的碳粉, SiC 陶瓷的强度与密度随碳粉粒度的增大而降低。而随着成形压力的增大, SiC 陶瓷的强度与密度呈现先增后降的趋势, 当成形压力为 140 MPa 时, 两者分别达到了最高值 310 MPa 和 3.11 g/cm³。Wu 等^[39]使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为造孔剂来改善浸渗通道, 发现小粒径的 PMMA 不仅能减小反应烧结体中游离硅的尺寸, 还能显著提高力学性能, 密度和抗弯强度最高可达 3.10 g/cm³ 和 794 MPa。

使用 RMI 制备的 SiC 陶瓷烧结前后尺寸变化(通常为 1%~3%)小于常压固相致密化制备的 SiC 陶瓷(~20%), 因此 RMI 降低了致密化过程的收缩均匀性和裂纹缺陷控制的难度, 整体上提高了制造方法的稳定性、可靠性。结合 SLS 成形工艺, 这一方法易于制造大尺寸、复杂形状的构件, 已成为目前 3D 打印 SiC 陶瓷的主流致密化热处理手段。Chen 等^[12]以酚醛树脂、碳纤维与 α -SiC 粉体混合物为原料, 采用 SLS+RMI 工艺, 在有效利用激光-粉末热作用机理的基础上实现了一步致密化, 从而高效可靠地制备了轻质 SiC 复合材料, 具体技术方法如图 6 所示。研究发现, 引入 α -SiC 粉体不仅能够改善

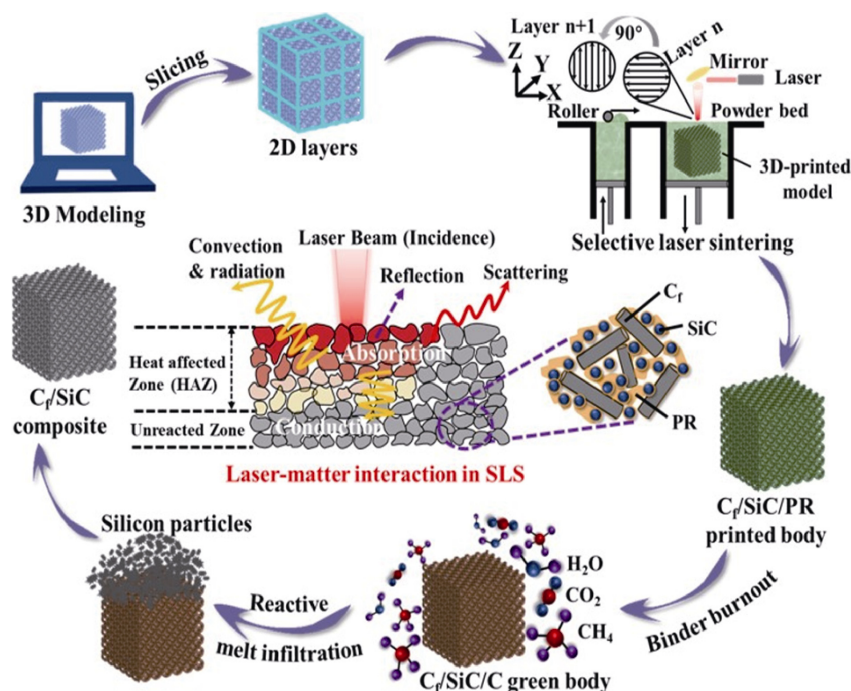


图 6 SiC 复合材料的制备原理图(SLS+RMI)^[12]

Fig. 6 Schematic diagram of the fabrication principles of SiC composites (SLS+RMI)^[12]

复合粉体流动性,降低成形素坯孔隙率,还有效避免了形成团聚态“硅湖”,提高了材料微观结构的均匀性,降低了游离硅含量。Liu 等^[40]也联用 SLS 和 RMI 工艺制备了力学性能优异的 SiC 陶瓷。素坯碳含量(或称等效碳密度)对材料性能造成了显著影响(图 7)。随着素坯碳密度的增加,烧结体的密度和弯曲强度基本呈现先上升后下降的趋势,其游离硅含量减少且分布更加均匀;而当碳密度达到一定峰值时,烧结体的微观结构存在气孔和反应不完全的碳。

2.2 前驱体浸渍热解(PIP)

PIP 工艺是在一定压力(正压或负压)和温度条件下,通过毛细管力将前驱体溶液渗透到素坯内部,经过固化交联并在惰性气氛或真空下高温热解,实现前驱体到无机陶瓷相的原位转变。由于前驱体在高温热解过程中会失去小分子并形成孔隙,单次 PIP 无法实现素坯的致密化,一般需重复多个周期来获得较高的致密度。PIP 工艺烧结温度较低,微观结构与组分可设计性强,能够满足特定性能需求,易于净尺寸制备复杂构件,因此广泛用于制备陶瓷复合材料。Pelanconi 等^[41]采用 SLS+PIP 工艺制

备了复杂结构的 SiC 陶瓷构件(图 8)。首先使用聚酰胺粉末 SLS 获得多孔素坯,然后使用前驱体聚碳硅烷浸渍热解,由于每次热解增密作用有限,设置了 7 个 PIP 循环周期,最终获得的 SiC 陶瓷的弯曲强度和孔隙率分别为 24 MPa 和 10%。Zhong 等^[42]重复循环 9 个 PIP 周期后,制备的 SiC 复合材料弯曲强度和断裂韧性分别为 (535.3 ± 7.2) MPa、 (16.8 ± 1.5) MPa·m^{1/2},碳纤维和基体间的结合力较强。Zou 等^[43]采用不含或含 30%(质量分数)纳米炭黑颗粒的酚醛树脂溶液作为前驱体,对 SLS 成形的多孔素坯进行 PIP 和 RMI 处理。结果发现浸渍热解后,素坯的孔径明显减小,气孔率显著降低。浸渍热解 30% 纳米炭黑颗粒的酚醛树脂溶液后,反应烧结 SiC 陶瓷的残余孔隙和残碳量相对较少,其力学性能优于浸渍酚醛树脂的 RMI-SiC。PIP 工艺操作便捷,但由于裂解过程中会产生大量闭气孔,此方法获得的陶瓷致密度往往很难超过 90%,从而影响了 SiC 陶瓷的服役性能。

2.3 常压烧结

常压烧结也称无压烧结,即在正常环境大气压中烧结致密化。陶瓷坯体中需添加烧结助剂,根据烧结过程中是否产生液相分为常压固相烧结和常压液相烧结^[44-46]。

2.3.1 常压固相烧结

早在 1974 年美国科学家就发现在亚微米级的 β -SiC 中添加 2%(质量分数)的硼与碳作烧结助剂时,在 2000~2100 °C 惰性气氛下可烧结得到相对密度为 95% 的 SiC 陶瓷;在 α -SiC 原料中添加少量的硼与碳也能实现 SiC 陶瓷的常压致密化烧结。而 Shaffer^[47]指出硼在 SiC 中的溶解极限为 0.2%(质量分数),无需过多添加即可促进烧结致密化。为此, Maddrell^[48]进一步研究了烧结助剂硼、碳含量以及 SiC 粉体粒径对常压烧结致密化的影响,发现硼和碳共同促进了致密化,而单独加入任何一种都不会促进

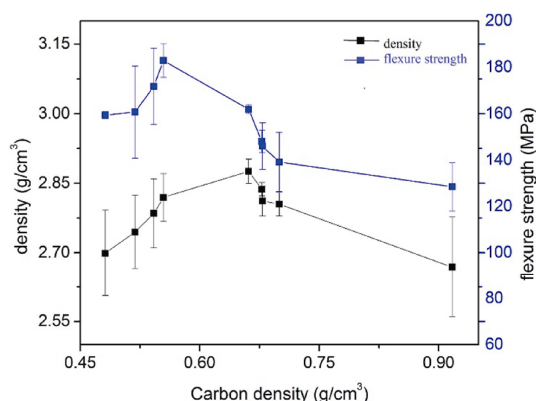


图 7 碳密度对 SLS+RMI 工艺制备的 SiC 陶瓷的密度和抗弯强度的影响^[40]

Fig. 7 Effects of carbon density on densities and flexure strengths of SiC ceramics fabricated by SLS+RMI^[40]

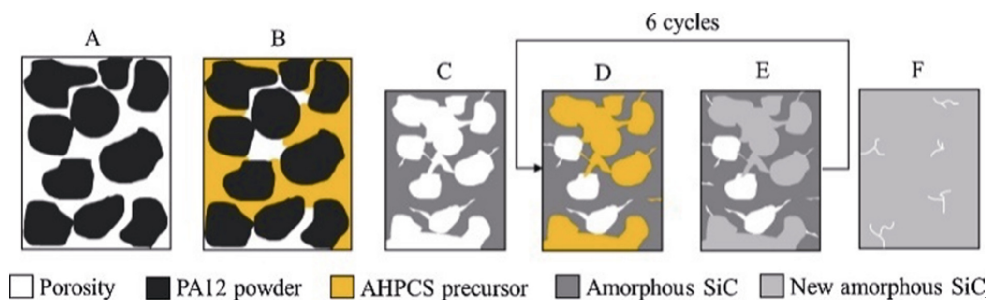


图 8 SLS 结合 7 次 PIP 制备 SiC 陶瓷^[41]

Fig. 8 Preparation of SiC ceramics by SLS combined with 7 PIPs^[41]

致密化,或者说无法完全实现高致密化。这是因为烧结驱动力为粉体颗粒表面能(γ_{sv})与多晶烧结体晶界能(γ_{gb})之差,当其满足公式(3)时才能促进烧结。

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_{sv}} < \sqrt{3} \tag{3}$$

硼的作用是与 SiC 固溶,降低 γ_{gb} ,添加量通常为 0.2%~0.5%(质量分数);碳的作用是与 SiC 粉体颗粒表面的 SiO₂ 发生还原反应,提高 γ_{sv} ,添加量需要根据 SiC 粉体中的氧含量来确定。只有当烧结助剂硼和碳同时存在时,才具有较大的烧结驱动力来促进致密化烧结。

目前,针对 3D 打印 SiC 陶瓷开展常压固相烧结的相关研究尚处于起步阶段,本课题组^[49]采用 SiC 颗粒级配技术,通过 SLS 和冷等静压(CIP)实现素坯成形,并进一步与 PIP 工艺相结合,所得 SiC 陶瓷的密度和弯曲强度分别可达 2.69 g/cm³ 和 150.3 MPa。与传统压力成形手段相比,由于采用了粒径更大(>5 μm)的起始颗粒作为原料,致密化的驱动力相对不高,难以达到常压烧结致密化阶段的特征高线收缩率。3D 打印 SiC 陶瓷的常压固相烧结致密化仍然是目前研究的重要挑战之一。

2.3.2 常压液相烧结

相比于常压固相烧结的扩散传质,液相烧结以毛细黏性流动方式传质,比固相烧结所需的能量低很多,因而在较低的温度(1850~2000 ℃)下就能实现 SiC 陶瓷的致密化烧结。同时由于液相助剂的润滑作用,陶瓷的断裂韧性往往也较高。固相烧结与液相烧结 SiC 陶瓷的性能对比如表 1 所示^[50]。

关于液相烧结的机理,目前文献已对其进行了广泛的研究和探讨,形成了较为系统的理论,经典的液相致密化机制^[51-52]主要包括以下三个阶段(图 9)。

(1)液相生成与颗粒重排

烧结助剂在高温环境中形成液相,液相润湿颗粒表面并渗入颗粒间隙,固相颗粒在液相表面张力与毛细管力的作用下发生物质迁移,从杂乱无章的无序排列变成紧密堆积排列,烧结体的致密度迅

速增大^[50]。液相含量、润湿性、烧结温度等因素共同影响烧结过程,其中,液相与固相颗粒间的润湿性影响最大,润湿性越大,颗粒重排的速率越大。

(2)固相溶解与析出

在固相溶解的过程中,不同颗粒大小及曲率半径的部位溶解于液相的平衡浓度不尽相同。小颗粒或表面曲率半径越大的部位溶解速度越快,并不断在大颗粒表面析出,大颗粒逐渐长大,颗粒间的距离变小,进一步促进了烧结体的致密化。Biswas 等^[53]和 Perevislov^[54]的研究表明,在烧结过程中,主要通过烧结助剂溶解形成液相以及在 SiC 晶粒表面生成 SiO₂ 进行质量传输。随着烧结的进行,具有高曲率半径的 SiC 晶粒(或小晶粒)开始在液相中溶解,达到溶解极限后,又在晶种或较大的 SiC 晶粒处析出。

(3)骨架形成及固相烧结

经历上述两个阶段后,固相颗粒互相连接形成骨架,此时固相烧结主要由晶界扩散过程控制。由于扩散传质的速率远低于液相黏性流动传质的速率,烧结体不会发生较大的收缩,致密化速度明显变慢。

目前,针对液相烧结 3D 打印 SiC 素坯实现致密化的研究工作还处于起步阶段,Bai 等^[9]对 SLA 成形的 SiC 素坯开展了液相烧结研究,但获得的 SiC 陶瓷致密度不高(78.2%),弯曲强度也仅为 77 MPa。这主要与成形素坯的孔隙率较高有关。与其它成形方法类似,3D 打印后再采用液相辅助致密化,容易引起主相 SiC 晶粒快速长大,增加宏观结构调控的难度,这往往降低了其物理性能。

2.4 化学气相渗透(CVI)

借助 CVI 工艺实现致密化时,需将 SiC 素坯置于沉积炉中,采用甲基三氯硅烷等作为原料,经高温热解、缩聚之后沉积在多孔素坯内部,通过不断沉积填充孔隙,逐步实现致密化。采用 CVI 工艺制备的 SiC 陶瓷具有高纯度、高硬度、耐高温及化学稳定性好等特性,已广泛应用于新型半导体、先进核能、精细化工等关键领域。孙国帅等^[55]联用 CVI 与渗 Si 致密化工艺制备 C/SiC 复合材料,生成了直径 2~5 μm 的 SiC 颗粒,其尺寸均匀且表面粗糙,呈典型层状生

表 1 固相烧结和液相烧结 SiC 陶瓷对比^[50]

Table 1 Characteristics of solid-phase sintered and liquid-phase sintered SiC ceramics^[50]

Sintering method	Sintering temperature/℃	Mechanical property	Fracture mechanism	Mass transfer
Solid-phase sintering	2000–2200	High flexure strength, low fracture toughness, and being sensitive to cracks	Transgranular fracture	Diffusion
Liquid-phase sintering	1850–2000	High flexure strength and fracture toughness	Intergranular fracture	Viscous flow

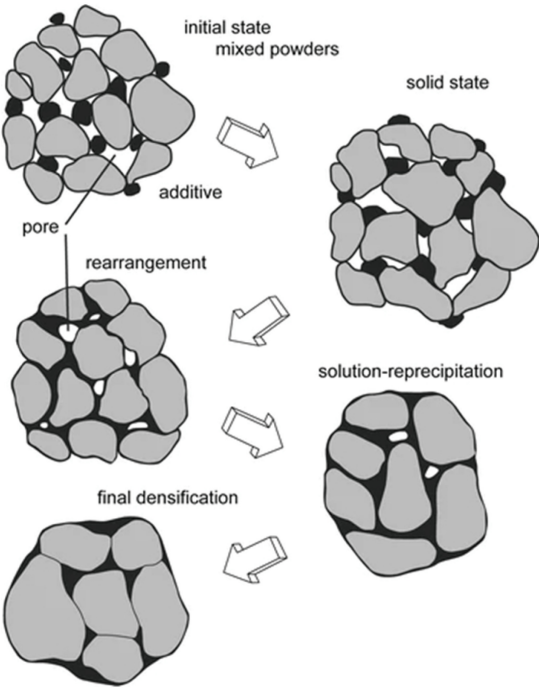


图 9 液相烧结过程的微观结构变化示意图^[52]
Fig. 9 Schematic diagram of the microstructural changes in the liquid-phase sintering process^[52]

长特征, C/SiC 复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 247.50 MPa 和 10.08 MPa·m^{1/2}。Liu 等^[56]通过优化 CVI-SiC 的沉积速率和沉积量, 获得了密度更高、孔隙率更低、微观结构更均匀的 SiC 复合材料, 并最终提升了其力学性能。目前, 通过 3D 打印结合 CVI 的方法来获得致密 SiC 陶瓷复合材料的研究较少。Terrani 等^[57]采用黏结剂喷射结合 CVI 工艺, 获得了热导率和弯曲强度分别为 37 W·(m·K)⁻¹ 和 297 MPa 的 SiC 陶瓷。CVI 技术除了可以生成高纯度 SiC, 同时针对含有碳纤维相的体系, 采用 CVI

技术往往能有效保护纤维不受损伤, 从而提高复合材料韧性, 但其存在制备周期长、成本高的缺点。

3 3D 打印 SiC 陶瓷材料综合性能

3D 打印陶瓷材料的相关性能研究, 目前主要关注以下几个方面。力学性能, 包括弯曲强度、弹性模量; 热学性能, 包括热导率、热膨胀系数; 其他一些功能特征属性, 包括吸波、光学及辐射等。

目前, 采用 3D 打印成形并烧结致密化的 SiC 陶瓷材料, 弯曲强度最高可达到 400~500 MPa, 与传统致密化方法(如热压烧结)相比并没有明显优势^[9, 15], 弹性模量也与传统方法相当^[15], 但已能够较好地满足多种服役工况下的关键需求。

目前, 与传统制备手段相比, 3D 打印在热学性能方面也并未展现出突出优势^[12, 58]。总体而言, 3D 打印制备的 SiC 陶瓷材料的热导率通常约为 100 W·(m·K)⁻¹, 而传统工艺制备的 SiC 的热导率通常可以大于 200 W·(m·K)⁻¹^[12, 58]。但 3D 打印在制造复杂形状 SiC 制品时具备的低成本、快速制造的优势, 以及最终材料相对不低的热导率, 依然能够使其在军民多种实际应用中发挥不可替代的作用。

目前, 针对 3D 打印制备的 SiC 陶瓷材料的吸波功能特性也已有相关研究。其中 Wang 等^[59]制备了在 X 波段具备 3.2 GHz 有效吸收带宽和-54 dB 最小反射损耗的性能优异的复杂结构 SiC 陶瓷。表 2 总结了目前常用的 SiC 陶瓷 3D 打印制备方法最终得到的材料性能、各自的优势以及面临的挑战。

表 2 3D 打印制备 SiC 陶瓷的力学性能、优势以及面临的挑战^[16, 23, 39, 60]
Table 2 Mechanical properties, advantages and challenges of SiC ceramics by 3D printing techniques^[16, 23, 39, 60]

Additive manufacturing process	Mechanical property	Advantage	Challenge	Ref.
FDM	Bulk density: 3.12 g/cm ³ Flexure strength: 465 MPa	Being simple, efficient preparation process and low requirements for equipment	Poor surface roughness, additional support for complex structures, and obvious step effect of layered structure	[60]
DIW	Bulk density: 3 g/cm ³ Flexure strength: 406.1 MPa	High adaptability of raw materials, simple preparation process, and low manufacturing cost	Dimensional restrictions, and low precision	[16]
SLA	Bulk density: 2.85 g/cm ³ Flexure strength: 234.8 MPa	High printing accuracy and surface finish, enabling design of macro- and micro-structures	Low green body strength, additional support structures required for complex structures, and toxic photosensitive resins	[23]
SLS	Bulk density: 3.1 g/cm ³ Flexure strength: 794 MPa	High molding efficiency, and recoverable powder	High thermal stress, and being prone to defects	[39]

4 总结与展望

3D 打印技术可按序堆积离散型粉体或浆料等原料,从而高效可靠地制造高性能、异形 SiC 陶瓷构件。因此,随着大尺寸、复杂形状 SiC 陶瓷材料的应用需求不断增多,3D 打印技术近年来受到了广泛关注。陶瓷材料的高熔点决定其往往只能通过间接打印先成形,再借助高温热处理来获得致密烧结体。与传统陶瓷成形方法类似,通过 3D 打印将原料构建成素坯的过程中,包含了多种有机、无机复合原料,所以其界面相容性、混合均匀性等相互作用机制就显得尤为重要。

与等材、减材制造等技术的发展历史类似,科研人员开发了多种 3D 打印(即增材制造)技术,并推动了这些技术的快速发展。其中,FDM 通过加热有机物至熔融态以包裹无机物,然后在高温状态下将该复合原料从喷嘴中以细丝形态挤出;SLA 采用大量有机光敏树脂和无机 SiC 原料复合,使得紫外光能够穿透一定深度进行固化,从而实现良好的成形特性;基于粉末态原料堆积打印的 SLS 则采用有机热塑性高分子和无机原料精准复合的手段,与上述两种方法相比,能够显著降低黏结剂的含量,避免成形素坯在裂解过程中产生大量气孔、裂纹等缺陷。SLS 能够兼顾“尺寸-精度-速度”的综合特征,为高可靠致密化提供关键技术保障,最终实现大尺寸、复杂形状、高性能 SiC 陶瓷复合材料部件的可靠研制及性能优化提升。

进一步精细化陶瓷 3D 打印技术能够更好地实现形状-性能(形性)的协同控制,成为未来的重要发展趋势之一。可以对原料的颗粒度进一步优化,制备多功能、高性能的复合型陶瓷前驱体,以及通过机械控制手段提升精准性,或促进上述若干要素的有机结合等。此外,可将各种 3D 打印技术融合发展(如激光 FDM 工艺),协调多种打印方法以实现更为精确的形性控制。同时,通过增减材一体化技术,制造过程也将变得更加高效可靠。在材料工艺和机械制造科学家、工程师的密切配合下,采用 3D 打印技术制备的先进 SiC 陶瓷部件必将在越来越多的关键应用领域大显身手,不断展现出新的活力和强大的竞争力。

参考文献:

- [1] ZOCCA A, COLOMBO P, GOMES C M, *et al.* Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(7): 1983.
- [2] 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). *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(6): 3274.
- [3] SHEN T, XIONG H, LI Z, *et al.* Fused deposition fabrication of high-quality zirconia ceramics using granular feedstock. *Ceramics International*, 2021, **47**(24): 34352.
- [4] CHEN A, SU J, LI Y, *et al.* 3D/4D printed bio-piezoelectric smart scaffolds for next-generation bone tissue engineering. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2023, **5**(3): 032007.
- [5] SHAHZAD A, LAZOGLU I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: recent achievements and future challenges. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **225**: 109249.
- [6] JIANG Q, YANG D, YUAN H, *et al.* Fabrication and properties of Si₂N₂O-Si₃N₄ ceramics via direct ink writing and low-temperature sintering. *Ceramics International*, 2022, **48**(1): 32.
- [7] HOSSAIN S S, LU K. Recent progress of alumina ceramics by direct ink writing: ink design, printing and post-processing. *Ceramics International*, 2023, **49**(7): 10199.
- [8] TANG J, CHANG H, GUO X, *et al.* Preparation of carbon fiber-reinforced SiC ceramics by stereolithography and secondary silicon infiltration. *Ceramics International*, 2022, **48**(17): 25159.
- [9] BAI X, DING G, ZHANG K, *et al.* Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics. *Open Ceramics*, 2021, **5**: 100046.
- [10] HE R, ZHOU N, ZHANG K, *et al.* Progress and challenges towards additive manufacturing of SiC ceramic. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(4): 637.
- [11] HASSANIN H, ESSA K, ELSHAER A, *et al.* Micro-fabrication of ceramics: additive manufacturing and conventional technologies. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(1): 1.
- [12] CHEN X, YIN J, HUANG L, *et al.* Microstructural tailoring, mechanical and thermal properties of SiC composites fabricated by selective laser sintering and reactive melt infiltration. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(4): 830.
- [13] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, *et al.* Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 2018, **143**: 172.
- [14] MEI H, YAN Y, FENG L, *et al.* First printing of continuous fibers into ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(6): 3244.
- [15] LI F F, MA N N, CHEN J, *et al.* SiC ceramic mirror fabricated by additive manufacturing with material extrusion and laser cladding. *Additive Manufacturing*, 2022, **58**: 102994.
- [16] WEN J, ZENG T, PAN X, *et al.* Effect of solid loading and carbon additive on microstructure and mechanical properties of 3D-printed SiC ceramic. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19**(6): 3007.
- [17] 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. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(8): 2648.
- [18] XIA Y, LU Z, CAO J, *et al.* Microstructure and mechanical property of C/SiC core/shell composite fabricated by direct ink writing. *Scripta Materialia*, 2019, **165**: 84.
- [19] LIU Y, CHENG Y, MA D, *et al.* Continuous carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC composites fabricated by direct ink writing combined with low-temperature hot-pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(9): 3699.
- [20] LI Z, CHEN Z, LIU J, *et al.* Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, **15**(2): 163.

- [21] ECKEL Z C, ZHOU C, MARTIN J H, *et al.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, **351**(6268): 58.
- [22] FU S, ZHU M, ZHU Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: an overview. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**(4): 457.
- [23] TANG J, GUO X, CHANG H, *et al.* The preparation of SiC ceramic photosensitive slurry for rapid stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7516.
- [24] LIU T, YANG L, CHEN Z, *et al.* Effects of SiC content on the microstructure and mechanical performance of stereolithography-based SiC ceramics. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **25**: 5184.
- [25] FU X, HUCK D, MAKEIN L, *et al.* Effect of particle shape and size on flow properties of lactose powders. *Particuology*, 2012, **10**(2): 203.
- [26] LU H, GUO X, LIU Y, *et al.* Effect of particle size on flow mode and flow characteristics of pulverized coal. *KONA Powder and Particle Journal*, 2015, **32**: 143.
- [27] JULIANO P, MUHUNTHAN B, BARBOSA-CÁNOVAS G V. Flow and shear descriptors of preconsolidated food powders. *Journal of Food Engineering*, 2006, **72**(2): 157.
- [28] KRANTZ M, ZHANG H, ZHU J. Characterization of powder flow: static and dynamic testing. *Powder Technology*, 2009, **194**(3): 239.
- [29] SCHÜSSELE A, BAUER-BRANDL A. Note on the measurement of flowability according to the European Pharmacopoeia. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, **257**(1/2): 301.
- [30] WU S, YANG L, WANG C, *et al.* Si/SiC ceramic lattices with a triply periodic minimal surface structure prepared by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*, 2022, **56**: 102910.
- [31] CHEN X, YIN J, LIU X, *et al.* Effect of laser power on mechanical properties of SiC composites rapidly fabricated by selective laser sintering and direct liquid silicon infiltration. *Ceramics International*, 2022, **48**(13): 19123.
- [32] POPPER P, DAVIES D G S. The preparation and properties of self-bonded silicon carbide. *Powder Metallurgy*, 1961, **4**(8): 113.
- [33] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in B₄C-SiC-Si infiltrated composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179**(9): 2875.
- [34] 邓明进. 高性能反应烧结碳化硅陶瓷材料制备及其性能研究. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2010.
- [35] 武七德, 朱齐, 吴小兵, 等. 素坯结构对 RBSC 材料性能的影响. 武汉理工大学学报, 1996, **18**(3): 34.
- [36] 李连跃, 孙洪鸣, 田素贵, 等. 炭黑含量对反应烧结碳化硅组织与性能的影响. 中国陶瓷工业, 2017, **24**(1): 18.
- [37] LI S, ZHANG Y, HAN J, *et al.* Random chopped fibers in reaction bonded SiC composite: morphology, etching and reinforcing properties. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, **551**: 104.
- [38] 黄清伟, 乔冠军, 高积强, 等. 生坯制备参数对反应烧结碳化硅显微组织与性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2001, **30**(2): 149.
- [39] WU Q, YANG C, ZHANG H, *et al.* Fabrication and characterization of reaction-bonded silicon carbide with poly(methyl methacrylate) as pore-forming agent. *Ceramics International*, 2013, **39**(5): 5295.
- [40] LIU K, WANG J, WU T, *et al.* Effects of carbon content on microstructure and mechanical properties of SiC ceramics fabricated by SLS/RMI composite process. *Ceramics International*, 2020, **46**(14): 22015.
- [41] PELANCONI M, COLOMBO P, ORTONA A. Additive manufacturing of silicon carbide by selective laser sintering of PA12 powders and polymer infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(10): 5056.
- [42] ZHONG H, WANG Z, ZHOU H, *et al.* Properties and microstructure evolution of C_f/SiC composites fabricated by polymer impregnation and pyrolysis (PIP) with liquid polycarbosilane. *Ceramics International*, 2017, **43**(10): 7387.
- [43] 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. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 5186.
- [44] ZHAO H, LIU W, LV X, *et al.* β -SiC nano-particles enhanced thermal conductivity of pressureless solid-phase sintering SiC. *Ceramics International*, 2024, **50**(2): 2772.
- [45] WANG K, YIN J, CHEN X, *et al.* Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC ceramics fabricated via selective laser printing and precursor impregnation and pyrolysis. *Ceramics International*, 2024, **50**(3): 4315.
- [46] XING Y, WU H, LIU X, *et al.* Grain Composition on solid-state-sintered SiC ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(11): 1167.
- [47] SHAFFER P T B. The SiC phase in the system SiC-B₄C-C. *Materials Research Bulletin*, 1969, **4**(3): 213.
- [48] MADDRELL E R. Pressureless sintering of silicon carbide. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, **6**(4): 486.
- [49] WANG K, YIN J, CHEN X, *et al.* Effect of particle grading on properties of silicon carbide ceramics by selective laser printing combined with solid phase sintering at atmospheric pressure. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(7): 754.
- [50] 陈宇红, 韩凤兰, 吴澜尔. 碳化硅陶瓷的无压烧结技术. 宁夏工程技术, 2002, **1**(1): 32.
- [51] KINGERY W D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. *Journal of Applied Physics*, 1959, **30**(3): 301.
- [52] GERMAN R M, SURI P, PARK S J. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(1): 1.
- [53] BISWAS K, RIXECKER G, ALDINGER F. Gas pressure sintering of SiC sintered with rare-earth(III)-oxides and their mechanical properties. *Ceramics International*, 2005, **31**(5): 703.
- [54] PEREVSILLOV S N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives. *Glass and Ceramics*, 2013, **70**(7/8): 265.
- [55] 孙国帅, 刘荣军, 曹英斌, 等. CVI-GSI 工艺制备 C/C-SiC 复合材料的组成结构与力学性能. 材料工程, 2017, **45**(12): 58.
- [56] LIU R, WANG F, ZHANG J, *et al.* Effects of CVI SiC amount and deposition rates on properties of SiC/SiC composites fabricated by hybrid chemical vapor infiltration (CVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) routes. *Ceramics International*, 2021, **47**(19): 26971.
- [57] TERRANI K, JOLLY B, TRAMMELL M. 3D printing of high-purity silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(3): 1575.
- [58] 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **792**: 1045.
- [59] WANG C, CHEN X, WANG Z, *et al.* A novel mullite anti-gyroid/SiC gyroid ceramic metastructure based on digital light processing 3D printing with enhanced electromagnetic wave absorption and mechanical properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(8): 1212.
- [60] LI F, ZHU M, CHEN J, *et al.* High-strength and low-silicon SiC ceramics prepared by extrusion molding 3D printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(2): 617.