

激光增材制造超高温氧化物陶瓷孔隙缺陷 形成及抑制研究进展

余升阳, 苏海军, 姜 浩, 余明辉, 姚佳彤, 杨培鑫

(西北工业大学 凝固技术全国重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 超高温氧化物陶瓷凭借优异的高温强度、高温组织稳定性、抗氧化和耐腐蚀等特性, 有望成为在高温氧化环境下长期服役的新一代超高温结构材料, 在航空航天领域具有广泛的应用前景。激光增材制造(Laser Additive Manufacturing, LAM)技术具有快速近净成型、无需模具以及灵活制造复杂形状等优点, 近年来被应用于超高温氧化物陶瓷的制备并成为研究热点。然而陶瓷在 LAM 过程中极易产生孔隙缺陷, 其不仅不利于试样的后续沉积, 而且易恶化成型样件表面质量与力学性能。本文首先概述了选区激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)、激光粉末床熔融(Laser Power Bed Fusion, LPBF)和激光定向能量沉积(Laser Directed Energy Deposition, LDED)三种 LAM 技术的基本原理及工艺特点, 重点分析了 LAM 超高温氧化物陶瓷过程中的孔隙缺陷特征、熔池流动特点及孔隙缺陷的形成机理, 并从工艺参数优化、外场辅助和第二相掺杂三个方面详细阐述了 LAM 超高温氧化物陶瓷孔隙缺陷抑制的研究进展。最后, 总结了 LAM 超高温氧化物陶瓷实现工程化应用面临的挑战, 并在成型缺陷抑制、粉末特性和后续热处理工艺等方面展望了该领域的发展趋势和突破点。

关 键 词: 超高温氧化物陶瓷; 激光增材制造; 孔隙形成机理; 孔隙抑制; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)09-0944-13

A Review of Pore Defects in Ultra-high Temperature Oxide Ceramics by Laser Additive Manufacturing: Formation and Suppression

YU Shengyang, SU Haijun, JIANG Hao, YU Minghui, YAO Jiatong, YANG Peixin

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ultra-high temperature oxide ceramics, known for their outstanding high-temperature strength, microstructural stability, oxidation and corrosion resistance, are anticipated to serve as the next generation of ultra-high temperature structural materials, suitable for prolonged use in high-temperature oxidizing environments, and are expected to have broad application potential in the aerospace sector. In recent years, laser additive manufacturing (LAM) technology has emerged as a prominent method for the preparation of ultra-high temperature oxide ceramics,

收稿日期: 2024-11-11; 收到修改稿日期: 2025-01-07; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFB3714502); 国家自然科学基金(52130204, 52174376); 陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-220, 2024GX-YBXM-400, 2024GX-ZDCYL-03-03); 航空科学基金(20220042053001)
National Key Research and Development Program of China (2024YFB3714502); National Natural Science Foundation of China (52130204, 52174376); Key R&D Project of Shaanxi Province (2024GX-YBXM-220, 2024GX-YBXM-400, 2024GX-ZDCYL-03-03); Aeronautical Science Foundation of China (20220042053001)

作者简介: 余升阳(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: yushengyangabc@163.com
YU Shengyang (2001-), male, Master candidate. E-mail: yushengyangabc@163.com

通信作者: 苏海军, 教授. E-mail: shjnpu@nwpu.edu.cn
SU Haijun, professor. E-mail: shjnpu@nwpu.edu.cn

characterized by advantages such as rapid near-net shaping, mold-free production, and high flexibility for fabricating complex-shaped parts, thereby establishing itself as a significant research hotspot. However, ceramics are highly prone to pore defects during LAM process, which not only hinders the subsequent deposition of samples but also leads to deterioration in the surface quality and mechanical properties of formed parts. This review firstly provides an overview of the basic principles and process characteristics of three LAM techniques, including selective laser sintering (SLS), laser powder bed fusion (LPBF), and laser directed energy deposition (LDED). It focuses on characteristics of pore defects, flow characteristics of molten pool, and formation mechanism of pore defects in the LAM of ultra-high temperature oxide ceramics. Furthermore, their research progress in suppressing pore defects is detailed from three aspects: optimization of process parameters, outfield assistance, and second-phase doping. Finally, their challenges associated with achieving practical engineering applications are summarized, along with prospective development trends and breakthrough points in the field, focusing on suppression of forming defects, powder characteristics and subsequent heat treatment.

Key words: ultra-high temperature oxide ceramic; laser additive manufacturing; pore formation mechanism; pore suppression; review

随着航空航天领域的快速发展, 新型航空发动机对高转速、高温承载力、长时稳定服役等工作特性提出了更高的要求。其中, 提升高温结构材料的承温极限和高温性能可以显著提高航空发动机的推重比。目前, 推重比大于 10 的航空发动机涡轮前进口温度已超过 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1], 而航空领域普遍采用的镍基单晶高温合金承温极限仅为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右^[2], 无法满足航空发动机的发展需求。C/C 复合材料具有密度低、热膨胀系数小、强度高优点, 但它在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上易氧化的特性又限制了其在超高温富氧环境的应用^[3]。超高温陶瓷复合材料是以前过渡金属(Zr、Hf、Ta 等)与 C、N、B 结合的二元化合物为基体, 颗粒和纤维等为增强相的一类复合材料, 具有良好的抗氧化性、高热导率、适度的热膨胀系数以及高温下的高硬度等优点^[4-5]。然而, 该材料较低的损伤容限和较高的密度, 以及制备成本高、周期长等特点, 又限制了其工程化应用^[6-7]。因此, 迫切需要研究和开发新一代轻质、高强度、耐高温和抗氧化的超高温结构材料。

基于熔体生长的超高温氧化物共晶陶瓷具有本征抗氧化特性, 基体与增强相同时从熔体中析出并耦合生长的方式极大地消除了晶界及界面非晶相, 同时形成了洁净且结合牢固的相界面^[8]。这些特征使超高温氧化物共晶陶瓷在接近熔点的高温环境中仍能保持优异的力学性能(抗弯强度、抗蠕变性等), 并具有突出的微观结构稳定性和耐腐蚀性^[9]。例如, 定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3(\text{GAP})$ 共晶陶瓷的微观组织在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下长时间热暴露基本保持不变, 硬度和断裂韧性也基本稳定^[10]; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})$ 共晶陶

瓷在 $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热暴露 1000 h, 其晶粒亦未明显长大^[11]。目前, 超高温氧化物共晶陶瓷的制备技术主要有 Bridgman 法^[11]、边界外延生长法^[12]、微拉法^[13]和激光悬浮区熔法^[14-15]等。传统的定向凝固技术大多需要借助特定模具, 降低了成型的灵活性。另外, 超高温氧化物陶瓷的高熔点和硬脆特性又制约了通过机械加工制备复杂形状样件。因此, 上述制备技术大多仅能制备出简单形状的陶瓷样件, 并且制备时间长、能耗高, 极大地限制了高性能氧化物陶瓷的实际应用。针对航空航天领域的迫切需求, 开发高效、高质量制备超高温氧化物陶瓷的近净成型技术刻不容缓。

增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术作为一种独特的加工技术, 其成型工艺已受到广泛关注^[16-17]。AM 技术采用“离散-堆积”的制造模式, 成型过程通常是从下到上逐层进行, 不受模具限制, 能够直接快速地制备出复杂结构的高致密零件, 与传统的减材制造技术截然不同^[18-20]。LAM 技术作为 AM 技术的重要分支之一, 包括 SLS、LPBF、LDED, 目前已被广泛应用于制备航空航天用金属材料, 如制备主承力飞机钛合金加强框、超高强度钢飞机起落架^[21]、C919 飞机翼肋缘条^[22]等大型飞机部件, 以及火箭发动机燃烧室铜衬套整体构件^[23]等。近年来, LAM 技术已被逐渐应用于高分子材料^[24]、陶瓷^[25-27]、复合材料^[28]等多种材料的一步快速成型。该技术对于制备高熔点熔体自生陶瓷材料具有巨大的发展潜力。但是在 LAM 过程中, 分层堆积和快速熔化凝固通常会导致成型件内部和顶部存在一定数量的孔隙缺陷, 这将严重影响超高温陶瓷零件的综

合性能^[29]。

本文首先概述了三种 LAM 技术的工作原理及技术特点,然后重点探讨了 LAM 超高温氧化物陶瓷在孔隙缺陷的形态特征、熔池流动行为、孔隙形成机理及抑制方法等方面的研究进展。最后,展望了 LAM 超高温氧化物陶瓷领域的未来发展方向和突破点。

1 激光增材制造(LAM)技术概述

1.1 选区激光烧结(SLS)

SLS 技术利用激光束按特定模式对粉末材料进行逐层扫描和加热,粉末颗粒在激光照射下熔化后迅速固化,进而逐步构建出三维实体零件,其技术原理如图 1(a)所示^[30]。该技术的完整流程包括 CAD 模型创建和数据处理、粉末铺设、激光烧结以及后处理步骤^[31]。

相对于传统粉末烧结技术, SLS 技术加工材料范围更广,包括塑料、金属、陶瓷和部分复合材料等。此外, SLS 技术工艺简单、无需模具,能快速成型复杂结构陶瓷样件,图 1(b)为采用 SLS 技术制备得到的氧化物陶瓷样件^[32]。与后续 LPBF 技术相比, SLS 技术由于需要加热粉末至接近熔点才能实现烧结,其烧结过程相对较慢,并且在加工初期需添加黏结剂,后续还需进行脱脂和热处理等工序。因此,在制备高精度、高强度且高致密度的陶瓷样品过程中,依旧需要克服众多难题^[19]。

1.2 激光粉末床熔融(LPBF)

LPBF 技术是基于 SLS 技术发展而来,与 SLS 技术相似,都采用铺粉的方式进行激光扫描^[33],因此也被称为选区激光熔化(Selective Laser Melting,

SLM)技术,其技术原理如图 2(a)所示^[34]。除保留 SLS 技术的优点外, LPBF 技术还具有独特的优势。在成型过程中, LPBF 技术无需黏结剂,利用更高功率的激光束能够完全熔化粉末材料并使其迅速固化,从而形成所需结构。这不仅缩短了生产周期,而且避免了去除黏结剂而产生的大量气孔缺陷。因此, LPBF 技术能够制备得到致密度更高和力学性能更好的零件^[34-35]。图 2(b~d)为采用 LPBF 技术制备得到的氧化物陶瓷样件^[36-38]。

然而, LPBF 技术具有光斑直径小和沉积层厚度薄的特点,在加工过程中热应力累积较高,容易形成裂纹、孔洞等缺陷,从而限制了制备样件的尺寸和复杂度。

1.3 激光定向能量沉积(LDED)

LDED 是一种粉末输送和激光熔覆同步进行的 LAM 技术(图 3(a))^[39]。在加工过程中,高能激光束按照预设的扫描路径与基板或已形成的沉积层相互作用,形成熔池。在此过程中,原材料粉末在惰性气流的辅助下被连续输送到熔池中并熔化。随着激光束的移动,熔池也随之移动,先前形成的熔池则迅速凝固,从而形成新的沉积层。每完成一层沉积层后,激光头会提升一个层厚的高度,并开始下一层的加工。不断重复上述过程,逐层沉积,直到最终形成目标构件。

基于同步送粉的特点, LDED 技术能够在同一样件中制造不同成分的梯度结构材料^[40-41],与 LPBF 技术相比,其加工效率更高,能够成型大尺寸复杂样件。然而,该技术也面临试样易开裂、粉末材料利用率低、成型精度较差等诸多挑战。图 3(b~d)为采用 LDED 技术制备得到的氧化物陶瓷样件^[42-44]。上述三种代表性 LAM 技术特点对比如表 1 所示^[45-46]。

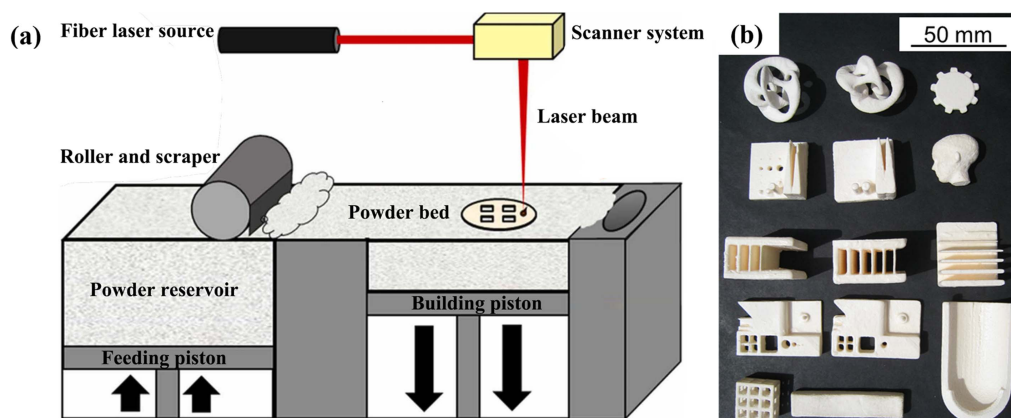


图 1 SLS 工作原理示意图及制备的陶瓷样件照片^[30, 32]

Fig. 1 Schematic diagram of SLS and pictures of fabricated ceramic samples^[30, 32]

(a) Schematic diagram^[30]; (b) Complicated Al_2O_3 ceramics fabricated by SLS^[32]

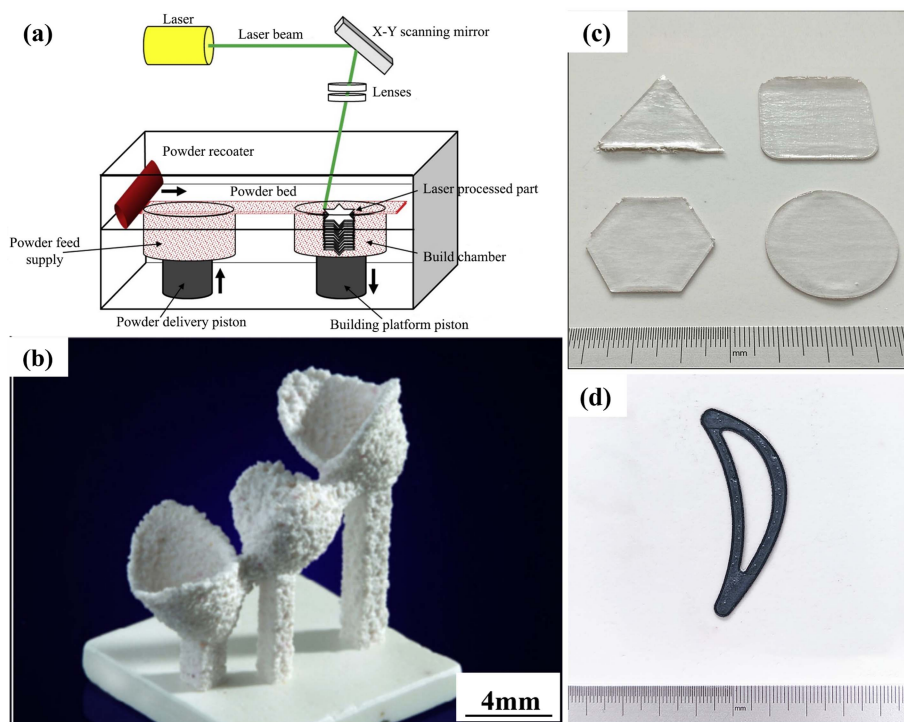
图 2 LPBF 工作原理示意图及制备的陶瓷样件^[34, 36-38]

Fig. 2 Schematic diagram of LPBF and pictures of fabricated ceramic samples^[34, 36-38]
 (a) Schematic diagram^[34]; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite ceramics^[36]; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic ceramics of different shapes^[37]; (d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramic^[38]

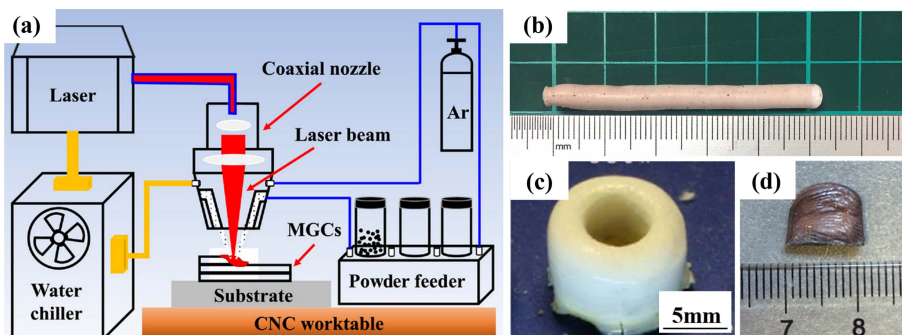
图 3 LDED 工作原理示意图及制备的陶瓷样件^[39, 42-44]

Fig. 3 Schematic diagram of LDED and pictures of fabricated ceramic samples^[39, 42-44]
 (a) Schematic diagram^[39]; (b) Rod-shaped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$ ceramics^[42]; (c) Hollow cylindrical $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ceramics^[43]; (d) Thin-walled $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramics^[44]

表 1 三种代表性 LAM 技术特点对比^[45-46]Table 1 Comparative analysis of three representative LAM technologies^[45-46]

Technology	Powder feeding method	Applied material	Power/W	Manufacturing precision	Features
SLS	Powder bed melting	Polymers, metals, ceramics, wax, precoated sand	10–200	Low	Rough surface, low geometrical accuracy, macro-porous structure
LPBF	Powder bed melting	Metals, polymers, ceramics	50–1000	High	Being limited to manufacture small objects, very fine resolution
LDED	Blow powder by gas	Metals, polymers, ceramics	100–3000	Low	Large-scale components, low powder utilization rate

2 孔隙特征及形成机理

在 LAM 过程中, 高能激光束对粉末材料逐层扫描, 从而形成熔池并迅速凝固, 这是一个局部快速加热和冷却的循环过程^[47]。其中, 熔融陶瓷的流动, 能量、质量和动量的传递以及非平衡熔化和凝固都发生在熔池中, 因此熔池在这个过程中起着至关重要的作用。此外, 熔池内部的温度场分布复杂, 且含有一定浓度的气体, 在加工过程中易形成孔隙和裂纹。其中, 孔隙是决定陶瓷质量的关键因素之一, 其形成不利于后续沉积, 而且易导致成型样件的表面质量与力学性能恶化^[48]。因此, 有必要研究 LAM 制备共晶陶瓷过程中熔池的流动行为, 揭示孔隙的形成机理, 探索成型高致密度高性能陶瓷材料的优选工艺。

2.1 孔隙形态特征

在逐层沉积的过程中, 孔隙不仅会影响制备过程中熔池的稳定性, 而且会恶化成型试样的性能。在 LAM 超高温氧化物陶瓷中, 主要存在气孔和缩孔两种孔隙缺陷。气孔形状通常较圆或细长, 而缩孔一般呈不规则形状且孔壁粗糙。

Wang 等^[49]利用 CO_2 激光熔融掺有 ZrO_2 的 Al_2O_3 基难熔陶瓷, 分析了不同工艺参数对孔隙缺陷的影响。结果表明, 在低扫描速率下, 激光熔区固液界面处迅速出现类圆形气孔, 并且由于材料蒸发, 熔池上部区域产生不规则缩孔, 如图 4(a)所示。Liu 等^[50]采用波长为 $1\ \mu\text{m}$ 的光纤激光器研究了氧化钇稳定氧化锆陶瓷的微观结构, 从图 4(b)可以看出, 试样的纵截面上存在较大的椭球状气孔。这说明陶瓷颗粒未完全熔化, 颗粒间出现孔隙缺陷并降低样品密度。Niu 等^[51]分析了 LDED 技术制备的大尺寸 Al_2O_3 陶瓷样品的微观结构, 在晶界处观察到大椭球状气孔与小球形气孔, 其中大椭球状气孔的长轴和短轴尺寸分别约为 10 和 $3\ \mu\text{m}$, 并且大椭球状孔隙的长轴方向与沉积高度方向一致。Yan 等^[52-53]通过 LDED 制备了薄壁状 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 样件, 发现在薄壁件顶部分布了较多不规则缩孔与较少上窄下宽的喇叭状气孔(图 4(c, d)), 而薄壁件中部主要分布着气孔, 缩孔较少(如图 4(e, f))。

此外, 在 LAM 超高温氧化物陶瓷过程中还可能形成匙孔。高能激光束和材料相互作用时, 激光加热引起的局部温度超过沸腾温度导致材料汽化, 汽化产生的反冲压力将熔体向下推动, 从而形成匙孔^[54]。相比于气孔和缩孔, 匙孔通常在熔池中心形成, 呈深而窄的钥匙状孔洞。由于金属熔点普遍低

于陶瓷材料, 因此这种孔隙缺陷在金属材料的 LAM 中较为常见, 但在陶瓷中并不多见。Xiong 等^[55]研究了激光离焦位移对成型样件微观结构与缺陷的影响, 在负离焦状态下存在呈漏斗状的熔池和匙孔(图 5(a)), 而且随着正离焦状态的转变, 熔池变浅, 匙孔消失(图 5(b))。

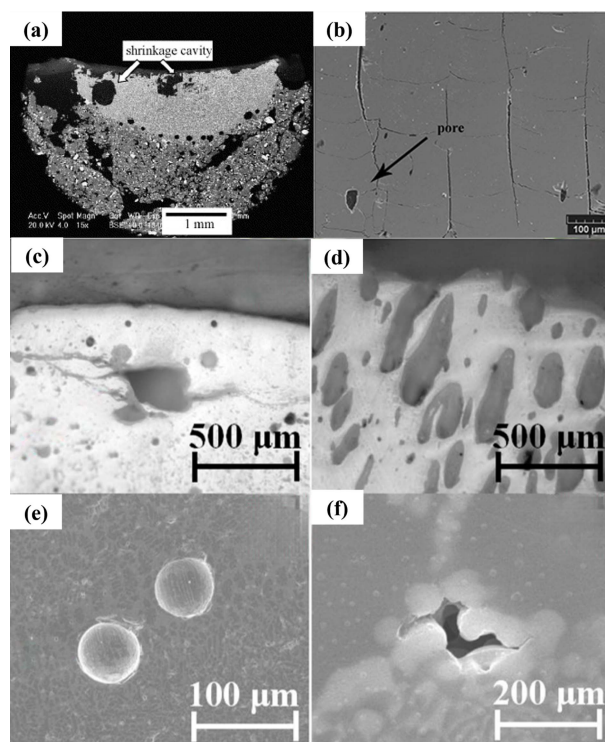


图 4 LAM 制备过程中出现的孔隙缺陷^[49-50, 53]

Fig. 4 Pore defects during LAM preparation^[49-50, 53]

(a) Round-like pores and irregular shrinkage^[49]; (b) Ellipsoidal pores^[50]; (c) Shrinkage cavities on top^[53]; (d) Elongated gas holes on top^[53]; (e) Internal round gas holes^[53]; (f) Internal shrinkage cavities^[53]

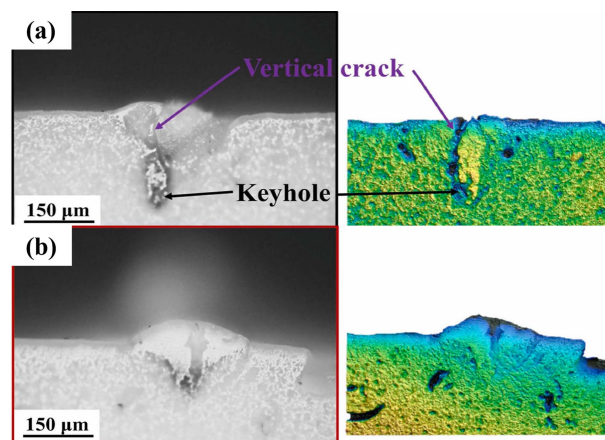


图 5 LAM 中激光离焦位移对孔隙缺陷的影响^[55]

Fig. 5 Effect of laser defocus displacement on pore defects in LAM^[55]

(a) Negative defocus state; (b) Positive defocus state

2.2 熔池流动行为

高能激光束扫描熔化粉末层是一个非常复杂的热物理过程, 涉及到温度场、应力场、熔池热力学和微观组织演化等^[56]。其中, 熔池流动行为对于研究熔池凝固后的材料几何形态、微观结构、表面特性, 尤其是内部孔隙缺陷的形成机制具有决定性作用。

熔池流动行为涉及温度演化、流体动力学和界面运动等因素。在温度分布不均匀的情况下, 熔池形成了表面张力梯度, 并在表面张力和熔池体积力的作用下产生流场。熔池内部的熔体主要受到浮力、重力、Marangoni 力以及反冲压力这四个作用力, 而 Marangoni 力是熔池流动的主要驱动力。

熔池中的表面张力通常随温度而变化。Marangoni 对流存在流出和流入两种模式^[57], 如图 6(a, b)所示^[58]。在流出模式下, 表面张力 σ 随熔池温度 T 的升高而减小, 即 $d\sigma/dT < 0$ 。由于激光束的能量呈高斯分布, 熔池温度在中心最高, 边缘最低, 因此熔池边缘的表面张力最大, 中心的表面张力最小, 导致熔体从熔池中心流向边缘。当表面张力温度系数 $d\sigma/dT > 0$ 时, 表面张力随温度的升高而增大, 称为流入模式。熔池中心的温度和表面张力最大, 并向外围逐渐降低, 于是, 熔池中心和边缘之间的表面张力差驱动熔体流向中心。与流入模式相比, 流出模式更有利于气泡的逸出。Li 等^[58]在流出模式

下, 模拟了熔池在 LDED 过程中的 Marangoni 对流。当激光功率为 100 W 时, 最大对流速度(1.02 m/s)位于漩涡中心区域附近(图 6(c))。

LAM 过程中的输入激光能量密度通过影响粉末熔化量和表面张力系数而对熔池特征尺寸和温度有显著影响, 并通过改变 Marangoni 力和反冲压力来影响熔池的自然波动^[59]。Li 等^[57]基于流体力学计算建立了陶瓷粉末 LPBF 的三维高保真物理模型, 通过设置不同激光功率模拟单道熔池形貌。模拟的熔池流动结果与实验观察结果一致, 熔池形貌均随着激光功率的增加而逐渐变得规则, 如图 7(a)所示。

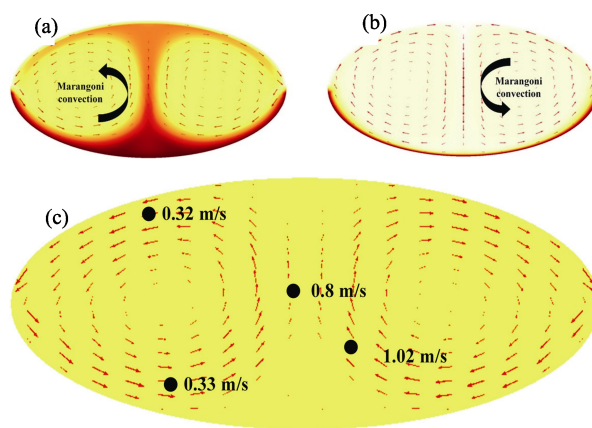


图6 熔池中的 Marangoni 对流^[58]

Fig. 6 Marangoni convection in the molten pool^[58]

(a) Outflow mode; (b) Inflow mode; (c) Marangoni convection velocity

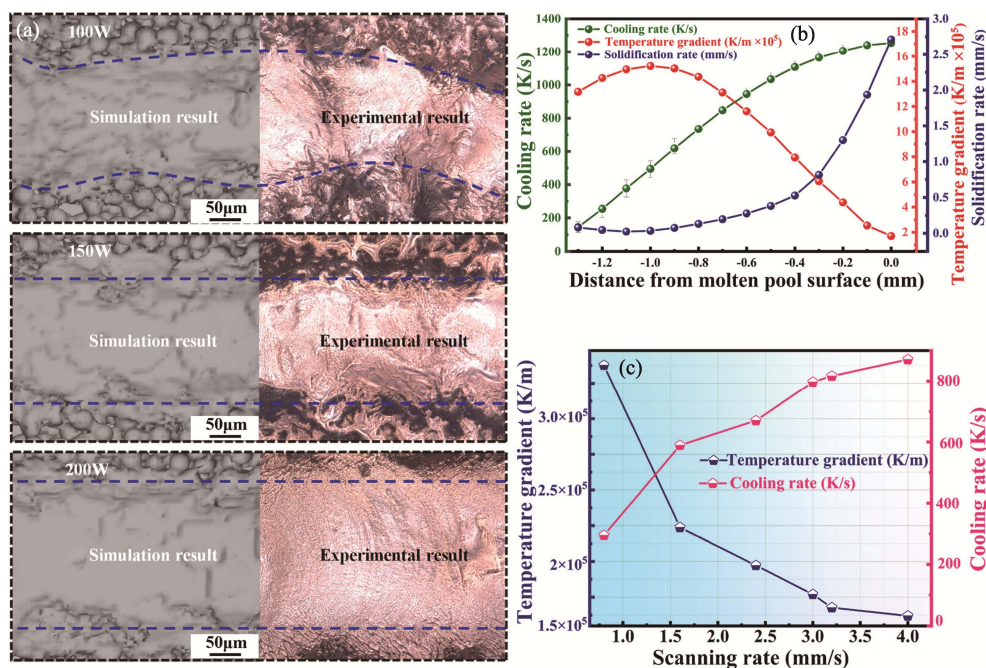


图7 熔池温度分布和激光能量密度对熔池的影响^[42, 57]

Fig. 7 Influence of molten pool temperature distribution and laser energy density on the molten pool^[42, 57]

(a) Comparison between the experimental and the simulation results of the single melt track morphology^[57]; (b) Temperature gradient, cooling and solidification rates at vertical distances from the molten pool surface center^[42]; (c) Temperature gradient and cooling rate at different scanning rates^[42]

Shen 等^[42]利用红外热像仪并结合有限元模拟对 LDED 熔池的温度分布进行了研究,结果表明熔池温度梯度从底部到顶部减小了一个数量级,但是凝固和冷却速率逐渐增大(图 7(b))。当扫描速率增大时,熔池中同一参考点的温度梯度减小,冷却速率增大(图 7(c))。

在快速熔化凝固过程中,气体首先被释放到熔池中,然后在 Marangoni 力的作用下被排出形成气泡,并由低温区向高温区迁移^[60]。熔池黏度影响着熔池内部的流动行为、热传递和熔质分布,进而影响所制备材料的微观结构和性能。熔池黏度受温度、化学成分、熔池中的悬浮颗粒等多种因素影响,而对于 LAM 超高温氧化物陶瓷而言,温度对黏度的影响很大。黏度通常随温度的升高而降低,熔池的流动性增强,有助于熔池的均匀分布,从而减少缺陷。气泡的迁移速率与熔池的黏度密切相关^[25]。熔池的黏度越高,气泡运动速度越慢,越易被固液界面捕获,在熔覆层内部形成孔隙,并在沉积层表面形成凹坑^[61]。

2.3 孔隙形成机理

在 LAM 过程中,熔池中不可避免地存在少量气体,从而在凝固过程中形成孔隙缺陷。通常认为这些气体的主要来源有:陶瓷粉末或基板中残留的气体熔化后被释放到熔池中^[62-63];一些陶瓷粉末原料的制备方法(如熔体溅射法)可能在粉末内部形成孔隙^[64];粉末中存在的低熔点杂质在成型过程中蒸发和汽化,容易在熔池中产生气体^[53, 65]。此外,由于 LDED 技术采用惰性气体输送粉末原料,粉末将高速冲击熔池表面,同时在熔池表面张力的作用下包裹一层气体。因此,当粉末进入熔体时,会将部分气体带入熔池。Yan 等^[53]研究了上述几种气体来源方式在 LDED 中对气孔形成的影响程度,采用相同工艺参数制备了不同 Al_2O_3 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 薄壁件。通过分析各薄壁件的孔隙率,证明粉末撞击熔池表面时,带入熔池的气体是样品内部形成孔隙的主要原因。

与晶粒形核类似,气孔的形成也经历了形核长大阶段。随着气体进入熔池,熔池气体浓度增加;气体浓度达到熔池气体溶解度的临界值后,会在固液界面附近成核并形成气泡^[66]。在随后的长大过程中,如果气泡内部压力大于熔池压力,气泡尺寸就会增大,并在 Marangoni 力和浮力的共同作用下克服陶瓷熔体的黏滞阻力,从高表面张力的低温区域向上迁移到低表面张力的高温液体区域^[62],即从固液界面向熔池顶部移动。气泡向上移动伴随着小气泡的扩散聚合,从而形成一些尺寸较大的气泡;若气泡的运动速度小于熔池的凝固速度,气泡将无法从熔池中逸出而形成气孔缺陷,如图 8 所示^[61]。

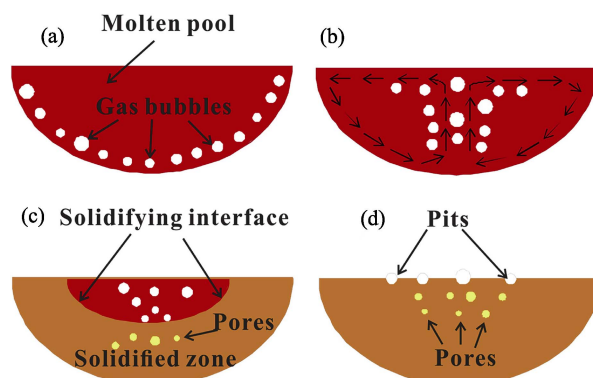


图 8 气孔形成示意图^[61]

Fig. 8 Schematic diagrams of the formation of pores^[61]

(a) Formation of bubbles at the solid-liquid interface; (b) Upward movement of bubbles under the Marangoni force; (c) Formation of pores by bubbles trapped at the front of the solidification interface; (d) Formation of pits by some bubbles trapped at the solid-liquid interface

通常,可以用 Stokes 定律推导的黏度公式来表述气泡的运动速度,其表达式如式(1)所示^[67]:

$$v = \frac{2}{9} R^2 g \frac{\rho_m - \rho_b}{\eta} \quad (1)$$

其中, v 为气泡运动速度, R 为气泡尺寸, g 为重力加速度, ρ_m 为熔池密度, ρ_b 为气泡密度, η 为熔池黏度。由式(1)可知,气泡运动速度与气泡尺寸成正比,与熔池黏度成反比。因此,小气泡扩散聚合而成的大气泡更有可能从熔池中逸出,温度更高的熔池也更有利于提高气泡运动速度。此外,由于粉末束直径大于激光光斑直径,部分粉末会落在激光辐射范围之外的熔池中,而熔池温度较低,使得部分粉末无法熔化,在 Marangoni 力的作用下向熔池边缘移动,从而形成额外孔隙^[53, 60, 67]。

缩孔的形成一般是由材料从液态到固态转变的体积收缩所致。熔池凝固过程中,随着温度降低,初生相首先形核长大,周围残余液相依附于初生相凝固收缩。在没有液相及时补充的情况下,凝固收缩产生的孔洞逐渐扩大为缩孔。此外,由于顶层材料在加工结束后与环境直接接触,温度迅速降低,表面熔体快速凝固并形成封闭区域。之后,表层以下的熔体才开始凝固。当液相在封闭区域形成之前无法填满整个熔池时,最终凝固区域即中心区域的孔洞无法被填充,从而形成缩孔^[52, 68],如图 9 所示。

3 LAM 超高温氧化物陶瓷孔隙缺陷控制

孔隙缺陷作为 LAM 氧化物陶瓷的主要凝固缺陷之一,对陶瓷材料的性能影响重大。它不仅会降

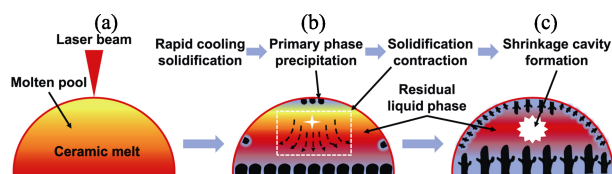
图9 缩孔形成示意图^[68]

Fig. 9 Schematic diagrams of the formation of shrinkage cavity^[68]

(a) Laser beam scanning ceramic powder to form molten pool; (b) Nucleation and growth of the primary phase while solidification and contraction of the surrounding residual liquid phase; (c) Gradual enlargement of holes produced by solidification and contraction into shrinkage cavity

低陶瓷材料的力学性能, 而且容易诱发微裂纹的形成和扩展, 甚至导致成型样件开裂, 这极大地限制了超高温氧化物陶瓷在实际工程中的应用^[69]。因此, 寻找有效的孔隙缺陷控制策略已成为国内外的研究焦点, 目前的研究工作主要围绕工艺参数优化、外场辅助和第二相掺杂等方面展开。

3.1 工艺参数优化

LAM 超高温氧化物陶瓷的工艺参数会影响熔池的形成、粉末的熔化、材料的堆叠以及最终样件的质量和性能, 其主要工艺参数包括激光参数(功率、离焦量、光斑直径)、扫描速率、扫描策略(扫描路径、搭接率、振荡模式)、粉末特性(粒度、球形度、流动性)、层间提升量及冷却时间、送粉速率、水氧含量和环境压力等^[70]。通过优化这些工艺参数, 可以抑制成型样件中的孔隙缺陷, 提高 LAM 超高温氧化物陶瓷的样件质量和性能。

激光功率和扫描速率决定了激光能量密度, 即决定了陶瓷粉末的熔化程度。激光能量密度过小, 不能使粉末完全熔化或致密化烧结, 容易出现气孔、微裂纹等缺陷; 激光能量密度过大, 容易在试样内部产生过大热应力, 导致裂纹甚至开裂。合理调控激光功率与扫描速率能够很好地抑制孔隙缺陷。Li 等^[57]研究了激光功率对 LPBF 制备陶瓷样件的影响, 结果表明激光功率较低(100 W)时, 熔池内温度低, 熔体密度和熔池黏度较高, 流动性较差, 因此熔体很难渗透到陶瓷颗粒之间的孔隙中, 热量无法通过热对流向下传递, 所成型的单道中存在大量孔隙。随着激光功率增加, 成型质量明显提高。Liu 等^[25, 61]采用 LPBF 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ 三元共晶陶瓷, 结果表明, 当扫描速率为 12 mm/min 时, 裂纹、气孔等凝固缺陷得到有效抑制, 而当扫描速率增加到 12 mm/min 以上时, 样品表面粗糙度显著增加, 相对密度也不断下降, 如图 10 所示。通过改变激光能量密度(即同时改变激光功率和扫描速率)发现, 激光能量密度较低时, 气泡运动速度慢, 容易被固液界面捕获形成孔隙。随着激光能量密度增加, 陶瓷粉末完

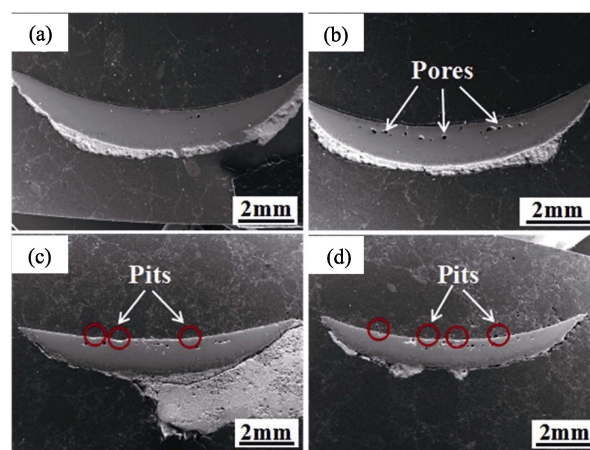
图10 不同扫描速率下制备的共晶陶瓷横截面 SEM 照片^[61]

Fig. 10 SEM images of transverse sections of eutectic ceramics prepared with different scanning speeds^[61]

(a) 12 mm/min; (b) 18 mm/min; (c) 24 mm/min; (d) 30 mm/min

全熔化, 且气泡运动速度快, 逸出时间长, 有效抑制了气孔缺陷。然而, 激光能量密度过大时会出现裂纹。Huang 等^[71]使用 LDED 技术直接制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ 复合陶瓷, 发现低速扫描增加了熔池冷却时间, 有利于抑制孔隙形成, 但晶粒尺寸较大。增加扫描速率能够细化晶粒和抑制裂纹, 但也导致了凝固速度和熔池黏度增加, 不利于气体的及时排出, 从而提高了样品孔隙率。Yan 等^[53]通过正交实验得出 LDED 工艺参数对孔隙率的影响程度: 激光功率>扫描速率>送粉速率, 并得到了孔隙率的优化工艺窗口。

扫描策略对熔池的稳定性及流动行为影响很大。这方面的研究主要集中在金属材料^[72-73], 研究者们对顺序扫描、之字形扫描、岛状扫描以及层间旋转扫描等多种策略进行了探讨。其中, 采用 67°的层间旋转扫描策略在减少孔隙和裂纹缺陷以及提升材料性能方面表现最为突出。摆动沉积策略^[74]能够将样品中的 LOF(Lack of Fusion)孔由不规则形态转变为球形, 减少应力集中, 改善成型样品性能。激光表面重熔^[75]最初作为一种表面改性技术, 也能够降低样品孔隙率和表面粗糙度。然而, 目前扫描策略在陶瓷领域的研究还少有报道。Mishra 等^[76]采用 LDED 技术制备 Al_2O_3 陶瓷样件, 通过三种不同的扫描策略(0°、45°和 67°)在两个连续层之间旋转, 并构建三维渲染体图像, 以直观表现孔隙度及其分布, 如图 11 所示。结果表明, 当扫描角度为 45°和 67°时, 孔隙分布趋于均匀, 致密度由 85%提升至 95%, 内部裂纹得到控制。

相比于不规则形状的粉末颗粒, 使用球形粉末颗粒进行 LAM 能够显著降低孔隙率^[77]。制备陶瓷球形粉末所用方法主要有喷雾造粒法和等离子球化法。前者容易在粉末内部形成孔隙和杂质, 后者理

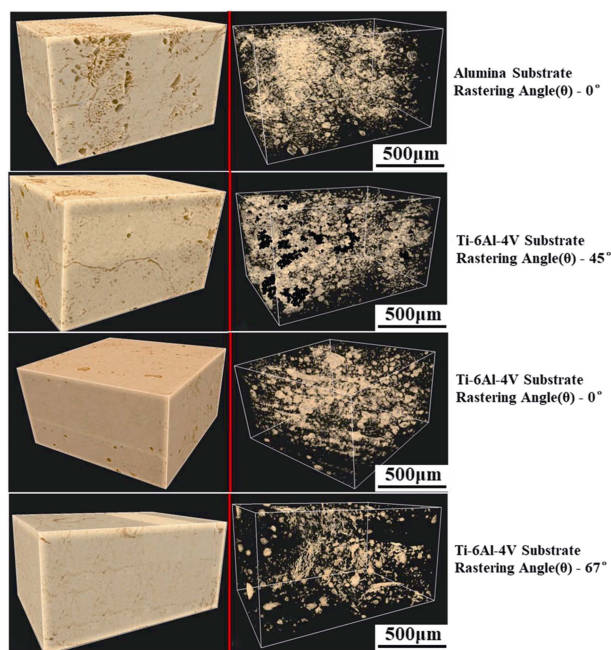


图 11 基于同步辐射的微计算机断层扫描获得 Al_2O_3 样品的三维固体质量分布^[76]

Fig. 11 3D solid mass distribution in Al_2O_3 samples obtained by synchrotron radiation based micro-computed tomography^[76]

论上能够生产完全致密的球形陶瓷粉末, 所制备样品也不易出现孔隙, 但是成本昂贵。Jiang 等^[27]采用等离子体球化氧化铝粉(Plasma Spheroidized Alumina Powder, PSAP)和不规则氧化铝粉(Irregular Alumina Powder, IAP)制备了棒状和薄壁 Al_2O_3 陶瓷。PSAP 制备的棒状 Al_2O_3 陶瓷接近全致密, 无孔隙和微裂纹, 抗弯强度达到 (276.6 ± 22.9) MPa, 而 IAP 制备的 Al_2O_3 陶瓷易在晶界处形成 LOF 孔, 并且样品表面存在微裂纹。此外, 通过采用 PSAP 结合降低线能量密度和补充额外的激光能量输入的方式, 制备了宽度为 30 mm 的无裂纹薄壁 Al_2O_3 陶瓷, 相对密度接近 99%。

流动性好的粉末可以更好地与熔池混合, 有助于维持熔池的均匀性和稳定性, 从而减少孔隙的形成。其中, 送粉速率对粉末的流动性有显著影响。Shen 等^[78]研究了不同送粉速率下成型样件的微观组织, 如图 12 所示。结果表明, 随着送粉速率的增加, 样件的带状组织变得规则, 层间宽度略有减小, 规则的片层状和棒状共晶组织增多, 孔隙更加细小均匀且数量减少。

3.2 外场辅助

为了减小加工过程中的热应力和温度梯度并改善粉末的流动性, 在样件成型之前对基板进行预热, 能够使熔池的加热与冷却过程变得更为温和, 从而在一定程度上减小热应力并抑制缺陷产

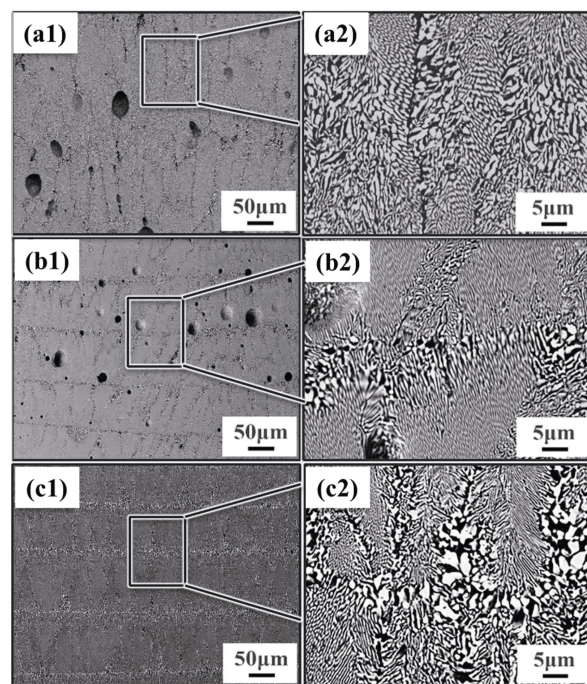


图 12 不同送粉速率($c > b > a$)下样件纵截面微观组织^[78]

Fig. 12 Microstructures of the longitudinal sections of the specimens at different powder feeding rates ($c > b > a$)^[78]
(a2-c2) Corresponding magnified microstructures

生。Wilkes 等^[77]在至少 1600 °C 的高温预热下, 采用 LPBF 制备了致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷, 孔隙得到明显抑制, 抗弯强度超过 500 MPa, 陶瓷横截面如图 13 所示。Liu 等^[79]研究了 LPBF 在不同预热温度(250、1500、2000、2500 °C)下的成型效果, 结果表明, 经过高温预热制备的样品相对密度可达 90%~91%, 并且在激光功率较低时, 提高预热温度也能有效减少气孔数量。Liu 等^[80]通过在加工前预热基板, 并在成型后的共晶样品顶表面采用小功率激光的往复扫描等方式降低了冷却速率, 样件相对密度可达 98.7%。不同于高温预热, Wu 等^[81]为减弱热积累, 使用循环水冷却基板, 制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷, 冷却速率提高了 300 倍, 共晶间距减小了 78.1%, 样件的显微硬度和断裂韧性分别提高了 10.6%和 8.5%。

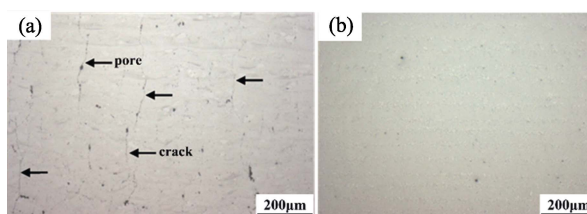


图 13 用不同类型的粉末制成的两个 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷试样的横截面^[77]

Fig. 13 Cross-sections of two $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramic specimens made using different types of powders^[77]
(a) No preheating; (b) Preheating at 1715 °C

超声振动辅助 LAM 也能很好地抑制超高温氧化物陶瓷内部的孔隙缺陷,这是因为超声波的搅拌作用和破碎作用能降低熔池黏度,使气泡更容易从熔池中分离出来。Hu 等^[82]在 LDED 过程中引入超声振动来制备 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 块体,发现超声振动促进了材料的均匀分布,降低了热梯度,减少了孔隙与裂纹,并且细化了晶粒结构,从而提升了材料的力学性能。Yan 等^[52-53, 83]采用超声辅助 LDED 技术制备了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷。结果表明,当超声功率超过 120 W 时,陶瓷的孔隙率在 1.15%~1.20% 范围内且变化不大。当超声功率为 180 W 时,孔隙率最小,仅有 $(0.10 \pm 0.05)\%$,所制备样品在超声前后的孔隙变化如图 14 所示。然而,与高温预热类似,随着沉积高度增加,超声振动辅助效果会发生衰减甚至失效,因此该方法的应用场景有限,尚不适用于较大尺寸陶瓷样件的成型^[84]。

3.3 第二相掺杂

除了上述从外部调控 LAM 过程中孔隙缺陷的方法外,还可以通过第二相掺杂从氧化物陶瓷内部来改善其材料特性,调控凝固组织,从而抑制孔隙出现。Pfeiffer 等^[85]通过 LPBF 制备掺杂纳米氧化锰的 Al_2O_3 陶瓷,发现激光吸收率提高了 80.9%,陶瓷相对密度达到了 98.6%。同时, Verga 等^[86]采用激光 LPBF 制备氧化铝增韧氧化锆(ATZ)样件,加入碳粉

后增强了激光和材料的相互作用,样件相对密度可达 96%。

目前,已有大量针对联用第二相掺杂和 LDED 技术制备氧化物陶瓷的研究^[29, 41, 67, 87-90]。通过掺杂不同含量的 SiC 颗粒制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷,如图 15 所示^[88]。结果表明, SiC 颗粒能够较完整地保留在基体中,且与相界面结合良好^[87]。此外,掺入 SiC 颗粒能够提高熔池温度,增强熔池对流和扰动,为气泡提供排出通道,从而将试样的孔隙率由 11.71%降低至 0.20%^[88]。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷中引入 C 纤维,可以提升熔池的冷却速度,并为 ZrO_2 的优先成核和凝固提供形核位点,有助于减小共晶间距,制备的样品共晶间距和断裂韧性分别达到 $(50 \pm 5) \text{ nm}$ 和 $(8.7 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[89]。掺杂 TiO_2 可与 Al_2O_3 反应获得原位合成的 Al_2TiO_5 相,由于其较低的热膨胀系数,样件内部热应力大大降低,有效抑制了裂纹的产生^[90]。与 SiC 颗粒类似,掺入 TiC 颗粒也能够使熔池温度升高和扰动加剧,从而提高了气体逸出速率。同时, TiC 颗粒以不规则形状的未熔粒子形式存在,能够击穿熔池中的气泡使其溶解,在一定程度上降低了孔隙率^[67]。

综上所述,国内外研究人员通过优化加工工艺、外场辅助和第二相掺杂等方式,在一定程度上抑制了 LAM 超高温氧化物陶瓷样件内的孔隙和裂纹等凝固缺陷,并提高了陶瓷的力学性能。然而,制备大尺寸、无缺陷、高性能的复杂陶瓷样件还存在巨大的挑战与发展空间。

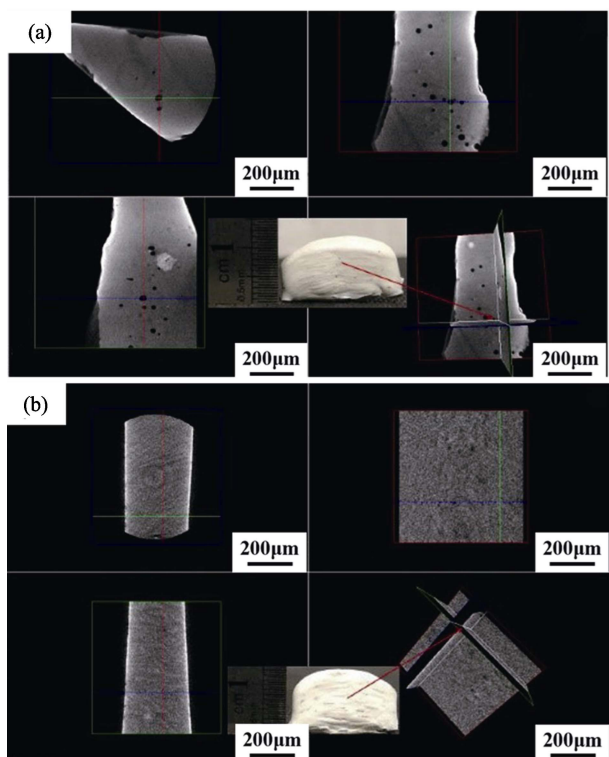


图 14 超声辅助对孔隙率的影响^[53]

Fig. 14 Effect of assisted ultrasonic on porosity^[53]

(a) Without ultrasonic addition; (b) With ultrasonic addition

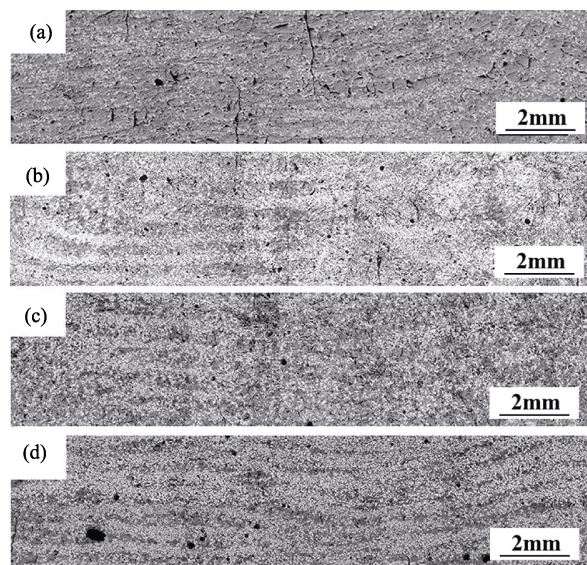


图 15 不同 SiC 颗粒含量(质量分数)的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷样品纵截面的 SEM 照片^[88]

Fig. 15 SEM images of longitudinal sections of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramic specimens with different SiC particle contents (mass fraction)^[88]

(a) 10%; (b) 15%; (c) 20%; (d) 25%

4 结论与展望

超高温氧化物陶瓷因其优异的热稳定性、耐腐蚀性和高温力学性能在高温富氧等极端恶劣环境下展现出巨大的应用前景。LAM 技术为超高温氧化物陶瓷的快速低成本制备提供了新的技术方案,并在国内外研究人员的探索下取得了显著进展。通过优化调整加工过程中的温度与应力分布,该技术不仅增强了材料的加工性能,而且显著提高了其力学性能,实现了接近全致密、形状复杂的陶瓷样品的制备。

然而,当前 LAM 超高温氧化物陶瓷仍面临孔隙缺陷难以消除的挑战,限制了其在实际工程应用中的推广。因此,未来本领域的研究工作需要对 LAM 超高温氧化物陶瓷的材料、设备、工艺等基础科学研究和工程应用领域展开深入探讨和突破。

1) 研究 LAM 超高温氧化物陶瓷凝固缺陷的形成机理及调控方式。孔隙、裂纹等凝固缺陷的存在严重影响了陶瓷材料的综合性能,也限制了大尺寸复杂陶瓷样件的制备,阻碍了其实际应用。目前制备无缺陷的高性能陶瓷样件面临着巨大的挑战。因此,有必要进一步揭示 LAM 超高温氧化物陶瓷的凝固缺陷形成机理,并发展有效的缺陷抑制方法。

2) 探寻适合 LAM 超高温氧化物陶瓷的粉末。目前所用的商售陶瓷粉末的规格和化学成分并不完全适用于 LAM,其流动性较差,球形度较低,容易在加工过程中发生团聚现象。采用喷雾造粒所制备的粉末由于内部易出现杂质和孔隙,会在激光熔化时释放出气体,孔隙率有一定程度上升。等离子球化所制备的粉末能很好地改善这一点,但是生产成本较高,且粉末的再生质量不佳。因此,开发 LAM 超高温氧化物陶瓷专用粉末材料是解决组织性能缺陷的重要方法之一。

3) 发展先进的 LAM 超高温氧化物陶瓷后续热处理技术。在 LAM 金属中,热处理能够在很大程度上调控样件的凝固缺陷和组织性能并提高材料的可加工性,但目前尚未开展对于超高温氧化物陶瓷样件的热处理研究。探索超高温氧化物陶瓷的热处理技术,揭示热处理工艺对超高温氧化物陶瓷凝固缺陷和组织性能的影响机制,对于促进 LAM 超高温氧化物陶瓷走向实际应用至关重要。

参考文献:

- [1] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向. 航空材料学报, 1998, **18**(4): 52.
- [2] 张健, 王莉, 王栋, 等. 镍基单晶高温合金的研发进展. 金属学报, 2019, **55**(9): 1077.
- [3] WINDHORST T, BLOUNT G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials & Design*, 1997, **18**(1): 11.
- [4] MONTEVERDE F, SAVINO R. Stability of ultra-high-temperature ZrB₂-SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(16): 4797.
- [5] TAN M, CHEN X W, YANG J S, *et al.* Microstructure and oxidation behavior of ZrB₂-SiC ceramics fabricated by tape casting and reactive melt infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(8): 955.
- [6] TANG S, DENG J, WANG S, *et al.* Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **465**(1/2): 1.
- [7] ZHANG X H, WANG Y M, CHENG Y, *et al.* Research progress on ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(6): 571.
- [8] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, *et al.* Research progress on ultrahigh temperature oxide eutectic ceramics by laser additive manufacturing. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(3): 255.
- [9] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, *et al.* A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K. *Nature*, 1997, **389**(6646): 49.
- [10] SU H, SHEN Z, MA W, *et al.* Comprehensive microstructure regularization mechanism and microstructure-property stability at 1773 K of directionally solidified Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic ceramic composite. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **256**: 110647.
- [11] NAKAGAWA N, OHTSUBO H, MITANI A, *et al.* High temperature strength and thermal stability for melt growth composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(8): 1251.
- [12] BORODIN V A, STAROSTIN M Y, YALOVETS T N. Structure and related mechanical properties of shaped eutectic Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) composites. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **104**(1): 148.
- [13] WAKU Y. A new ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K. *Advanced Materials*, 1998, **10**(8): 615.
- [14] LIU Y, SU H, TAN X, *et al.* Unveiling crystallographic texture in laser floating zone melted Al₂O₃/YAG eutectic ceramic by seed-crystal inducing. *Ceramics International*, 2024, **50**(20): 40185.
- [15] ZHAO D, SU H, HAO S, *et al.* Insight into faceted-nonfaceted transition of directionally solidified eutectic ceramic composites by laser floating zone melting and infrared imaging. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **277**: 111372.
- [16] CHEN J, SU R, ZHAI X, *et al.* Improving the accuracy of stereolithography 3D printed Al₂O₃ microcomponents by adding photoabsorber: fundamentals and experiments. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **27**: 757.
- [17] ZHAI X, CHEN J, SU R, *et al.* Vat photopolymerization 3D printing of Al₂O₃ ceramic cores with strip-shaped pores by using polyamide 6 fiber template. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(8): 5400.
- [18] WANG L K, FENG J Z, JIANG Y G, *et al.* Direct-ink-writing 3D printing of ceramic-based porous structures: a review. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(10): 1133.
- [19] 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. 复合材料学报, 2021, **38**(3): 668.
- [20] DONG X, WU J, ZHOU Q, *et al.* Mechanical and dielectric properties of Si₃N₄-SiO₂ ceramics prepared by digital light processing based 3D printing and oxidation sintering. *Ceramics International*, 2023, **49**(18): 29699.
- [21] 王华明, 张述泉, 王向明. 大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战(邀请论文). 中国激光, 2009, **36**(12): 3204.
- [22] 林鑫, 黄卫东. 高性能金属构件的激光增材制造. 中国科学: 信息科学, 2015, **45**(9): 1111.

- [23] WOOD S. 3D printing in outer space NASA 3D prints first full-scale copper rocket engine part. *Materials Australia*, 2015, **48(2)**: 42.
- [24] THIELE M, KUTLU Y, DOBBELSTEIN H, *et al.* Direct generation of 3D structures by laser polymer deposition. *Journal of Laser Applications*, 2021, **33(2)**: 022002.
- [25] LIU H, JIANG H, CHEN Q, *et al.* Insights into the applicability of laser energy density in directly preparing Al_2O_3 -based eutectic ceramics by laser additive manufacturing. *Ceramics International*, 2024, **50(2)**: 3381.
- [26] LIU H, SU H, SHEN Z, *et al.* Insights into high thermal stability of laser additively manufactured $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramics under high temperatures. *Additive Manufacturing*, 2021, **48**: 102425.
- [27] JIANG H, SU H, YU M, *et al.* Insights into the influence of powder particle shape on forming process and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic fabricated by laser directed energy deposition. *Additive Manufacturing*, 2024, **81**: 103984.
- [28] HU Y, NING F, WANG X, *et al.* Laser deposition-additive manufacturing of *in situ* TiB reinforced titanium matrix composites: TiB growth and part performance. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, **93(9)**: 3409.
- [29] NIU F, WU D, MA G, *et al.* Additive manufacturing of ceramic structures by laser engineered net shaping. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2015, **28(6)**: 1117.
- [30] NAVARRETE-SEGADO P, FRANCES C, TOURBIN M, *et al.* Powder bed selective laser process (sintering/melting) applied to tailored calcium phosphate-based powders. *Additive Manufacturing*, 2022, **50**: 102542.
- [31] 郭洪飞, 高文海, 郝新, 等. 选择性激光烧结原理及实例应用. 新技术新工艺, 2007(6): 60.
- [32] DECKERS J P, SHAHZAD K, CARDON L, *et al.* Shaping ceramics through indirect selective laser sintering. *Rapid Prototyping Journal*, 2016, **22(3)**: 544.
- [33] CHEN Q, SU H K, JIANG H, *et al.* Progress of ultra-high temperature oxide ceramics: laser additive manufacturing and microstructure evolution. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(7)**: 741.
- [34] LU Y, ZHOU Y, WEN P, *et al.* Effect of laser power on microstructure and mechanical properties of K418 nickel-based alloy prepared by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **27**: 2964.
- [35] MULLEN L, STAMP R C, BROOKS W K, *et al.* Selective Laser Melting: a regular unit cell approach for the manufacture of porous, titanium, bone in-growth constructs, suitable for orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, **89B(2)**: 325.
- [36] YVES-CHRISTIAN H, JAN W, WILHELM M, *et al.* Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting. *Physics Procedia*, 2010, **5**: 587.
- [37] SHEN Z, SU H, YU M, *et al.* Large-size complex-structure ternary eutectic ceramic fabricated using laser powder bed fusion assisted with finite element analysis. *Additive Manufacturing*, 2023, **72**: 103627.
- [38] SHEN Z, SU H, YU M, *et al.* Enhanced 3D printing and crack control in melt-grown eutectic ceramic composites with high-entropy alloy doping. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, **209**: 64.
- [39] HUANG Y F, WU D J, YU X X, *et al.* Cracking mechanism in laser directed energy deposition of melt growth alumina/aluminum titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(7)**: 4358.
- [40] WU D, SHI J, NIU F, *et al.* Direct additive manufacturing of melt growth $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ functionally graded ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(6)**: 2957.
- [41] WU D K, YU X X, ZHAO Z Y, *et al.* Direct additive manufacturing of TiCp reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic functionally graded ceramics by laser directed energy deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2718.
- [42] SHEN Z, SU H, JIANG H, *et al.* Predicting rapid growth behavior in solidified eutectic ceramic composites using infrared thermal imaging and thermal field simulation during laser directed energy deposition. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **283**: 111619.
- [43] NIU F, WU D, MA G, *et al.* Rapid fabrication of eutectic ceramic structures by laser engineered net shaping. *Procedia CIRP*, 2016, **42**: 91.
- [44] FAN Z, ZHAO Y, TAN Q, *et al.* Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$ ternary eutectic components prepared by laser engineered net shaping. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 24.
- [45] GU D, SHI X, POPRAWA R, *et al.* Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing. *Science*, 2021, **372(6545)**: eabg1487.
- [46] DADKHAH M, TULLIANI J M, SABOORI A, *et al.* Additive manufacturing of ceramics: advances, challenges, and outlook. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(15)**: 6635.
- [47] SU H, LIU H, JIANG H, *et al.* One-step preparation of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramics with large size and irregular shape by directed energy deposition. *Additive Manufacturing*, 2023, **70**: 103563.
- [48] ZHANG K, MENG Q, QU Z, *et al.* A review of defects in vat photopolymerization additive-manufactured ceramics: characterization, control, and challenges. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(3)**: 1361.
- [49] WANG A H, WANG W Y, XIE C S, *et al.* Microstructural characteristics of Al_2O_3 -based refractory containing ZrO_2 induced by CO_2 laser melting. *Applied Surface Science*, 2004, **221**: 293.
- [50] LIU Q, SONG B, LIAO H. Microstructure study on selective laser melting yttria stabilized zirconia ceramic with near IR fiber laser. *Rapid Prototyping Journal*, 2014, **20(5)**: 346.
- [51] NIU F, WU D, LU F, *et al.* Microstructure and macro properties of Al_2O_3 ceramics prepared by laser engineered net shaping. *Ceramics International*, 2018, **44(12)**: 14303.
- [52] YAN S, WU D, NIU F, *et al.* Effect of ultrasonic power on forming quality of nano-sized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramic via laser engineered net shaping (LENS). *Ceramics International*, 2018, **44(1)**: 1120.
- [53] YAN S, HUANG Y, ZHAO D, *et al.* 3D printing of nano-scale $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramic: principle analysis and process optimization of pores. *Additive Manufacturing*, 2019, **28**: 120.
- [54] QU M, GUO Q, ESCANO L I, *et al.* Mitigating keyhole pore formation by nanoparticles during laser powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing Letters*, 2022, **3**: 100068.
- [55] XIONG Z, ZHANG K, ZHU Z, *et al.* Effect of laser focus shift on the forming quality, microstructure and mechanical properties of additively manufactured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 35948.
- [56] RAZAVYKIA A, BRUSA E, DELPRETE C, *et al.* An overview of additive manufacturing technologies—a review to technical synthesis in numerical study of selective laser melting. *Materials*, 2020, **13(17)**: 3895.
- [57] LI S, LIU D, MI H, *et al.* Numerical simulation on evolution process of molten pool and solidification characteristics of melt track in selective laser melting of ceramic powder. *Ceramics International*, 2022, **48(13)**: 18302.
- [58] LI F, LIU Z, LI B, *et al.* Pore formation model for direct laser deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(1)**: 207.

- [59] LIANG Z, LIAO Z, ZHANG H, *et al.* Improving process stability of electron beam directed energy deposition by closed-loop control of molten pool. *Additive Manufacturing*, 2023, **72**: 103638.
- [60] LIU Z, MA C, CHANG Z, *et al.* Formation mechanism and quantitative analysis of pores in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic different structures by laser additive manufacturing. *Ceramics International*, 2023, **49(10)**: 16099.
- [61] LIU H, SU H, SHEN Z, *et al.* Effect of scanning speed on the solidification process of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramics in a single track by selective laser melting. *Ceramics International*, 2019, **45(14)**: 17252.
- [62] TRIANTAFYLIDIS D, LI L, STOTT F H. Mechanisms of porosity formation along the solid/liquid interface during laser melting of ceramics. *Applied Surface Science*, 2003, **208**: 458.
- [63] OLIETE P B, PEÑA J I. Study of the gas inclusions in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ eutectic fibers grown by laser floating zone. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304(2)**: 514.
- [64] SUSAN D F, PUSKAR J D, BROOKS J A, *et al.* Quantitative characterization of porosity in stainless steel LENS powders and deposits. *Materials Characterization*, 2006, **57(1)**: 36.
- [65] ZHAO D K, BI G J, CHEN J, *et al.* Melt-grown behaviour of heat treated high-purity alumina ceramics prepared by laser directed energy deposition. *Ceramics International*, 2024, **50(1)**: 1777.
- [66] WILCOX W R, KUO V H S. Gas bubble nucleation during crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 1973, **19(4)**: 221.
- [67] WU D, YU X, ZHAO Z, *et al.* One-step additive manufacturing of TiCp reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramics composites by laser directed energy deposition. *Ceramics International*, 2023, **49(8)**: 12758.
- [68] HUANG Y, WU D, ZHAO D, *et al.* Investigation of melt-growth alumina/aluminum titanate composite ceramics prepared by directed energy deposition. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2021, **3(3)**: 035101.
- [69] ZHANG K, MENG Q, ZHANG X, *et al.* Quantitative characterization of defects in stereolithographic additive manufactured ceramic using X-ray computed tomography. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **118**: 144.
- [70] 姚佳彤, 苏海军, 姜浩, 等. 氧化物共晶陶瓷激光增材制造裂纹缺陷形成及抑制研究进展. *材料工程*, 2024, **52(5)**: 34.
- [71] HUANG Y, WU D, ZHAO D, *et al.* Process optimization of melt growth alumina/aluminum titanate composites directed energy deposition: effects of scanning speed. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101210.
- [72] ZHAO J, SUN L, JI P, *et al.* The effect of scanning strategies on the microstructure and mechanical properties of M2052 alloy manufactured by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **27**: 7084.
- [73] DAS T, KUMAR B R, SAHOO B K, *et al.* Implementation of different scanning strategy to improve the mechanical and wear properties of 15-5 PH stainless steel fabricated by laser-directed energy deposition. *Materials Today Communications*, 2024, **38**: 108533.
- [74] GAO L, BHATTACHARYYA J, LIN W, *et al.* Tailoring material microstructure and property in wire-laser directed energy deposition through a wiggle deposition strategy. *Additive Manufacturing*, 2023, **77**: 103801.
- [75] DOS SANTOS PAES L E, PEREIRA M, XAVIER F A, *et al.* Understanding the behavior of laser surface remelting after directed energy deposition additive manufacturing through comparing the use of iron and inconel powders. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, **70**: 494.
- [76] MISHRA G K, PAUL C P, RAI A K, *et al.* Experimental investigation on laser directed energy deposition based additive manufacturing of Al_2O_3 bulk structures. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 5708.
- [77] 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. *Rapid Prototyping Journal*, 2013, **19(1)**: 51.
- [78] SHEN Z, SU H, LIU Y, *et al.* Laser additive manufacturing of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ eutectic ceramic composite: powder designs and crack analysis with thermo-mechanical simulation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(14)**: 6583.
- [79] LIU Q, DANLOS Y, SONG B, *et al.* Effect of high-temperature preheating on the selective laser melting of yttria-stabilized zirconia ceramic. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, **222**: 61.
- [80] LIU H, SU H, SHEN Z, *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. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **85**: 218.
- [81] WU D, LIU H, LU F, *et al.* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ eutectic ceramic prepared by laser additive manufacturing with water-cooled substrate. *Ceramics International*, 2019, **45(3)**: 4119.
- [82] HU Y, NING F, CONG W, *et al.* Ultrasonic vibration-assisted laser engineering net shaping of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bulk parts: effects on crack suppression, microstructure, and mechanical properties. *Ceramics International*, 2018, **44(3)**: 2752.
- [83] YAN S, WU D, NIU F, *et al.* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramic via ultrasonic-assisted laser engineered net shaping. *Ceramics International*, 2017, **43(17)**: 15905.
- [84] 牛方勇, 于学鑫, 赵紫渊, 等. 熔体自生陶瓷激光直接能量沉积增材制造研究进展. *材料工程*, 2022, **50(7)**: 1.
- [85] PFEIFFER S, MAKOWSKA M, FLORIO K, *et al.* Selective laser melting of thermal pre-treated metal oxide doped aluminum oxide granules. *Open Ceramics*, 2020, **2**: 100007.
- [86] VERGA F, BORLAF M, CONTI L, *et al.* Laser-based powder bed fusion of alumina toughened zirconia. *Additive Manufacturing*, 2020, **31**: 100959.
- [87] 吴东江, 杨策, 吴楠, 等. SiC 颗粒掺杂对激光直接成形 Al_2O_3 陶瓷裂纹敏感性的影响. *光学 精密工程*, 2012, **20(7)**: 1551.
- [88] WU D J, LU F, ZHAO D K, *et al.* Effect of doping SiC particles on cracks and pores of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramics fabricated by directed laser deposition. *Journal of Materials Science*, 2019, **54(13)**: 9321.
- [89] YAN S, WU D, HUANG Y, *et al.* C fiber toughening $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic via ultrasonic-assisted directed laser deposition. *Materials Letters*, 2019, **235**: 228.
- [90] NIU F, WU D, HUANG Y, *et al.* Direct additive manufacturing of large-sized crack-free alumina/aluminum titanate composite ceramics by directed laser deposition. *Rapid Prototyping Journal*, 2019, **25(8)**: 1370.