

# 聚合物前驱体转化陶瓷增材制造技术研究趋势与挑战

苑景坤, 熊书锋, 陈张伟

(深圳大学 增材制造研究所, 深圳 518110)

**摘要:** 近年来, 增材制造技术作为一种新兴的制造技术受到了广泛关注。该技术在高性能陶瓷材料的成型制造领域具有巨大的发展潜力, 有望突破传统陶瓷加工和生产的技术瓶颈, 极大提升高性能陶瓷产品的设计和制备的自由度, 从而为高性能陶瓷材料制造技术的发展提供变革性的推动力。前驱体转化陶瓷通过化学方法制得聚合物, 再经热处理转化为陶瓷材料。聚合物前驱体充分利用了自身良好的可加工性特点, 实现了目标结构的预成型, 并通过热处理工艺获得传统陶瓷工艺难以获得的先进陶瓷材料。而聚合物前驱体材料与增材制造技术的结合更受到了极大关注。本文在介绍聚合物前驱体增材制造技术特点的基础上, 系统阐述了聚合物前驱体增材制造技术的研究与应用前沿的现状与趋势, 并分析了聚合物前驱体增材制造技术面临的挑战以及未来发展方向。

**关键词:** 聚合物前驱体; 前驱体转换陶瓷; 增材制造; 3D 打印; 先进陶瓷; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Research Trends and Challenges of Additive Manufacturing of Polymer-derived Ceramics

YUAN Jingkun, XIONG Shufeng, CHEN Zhangwei

(Additive Manufacturing Institute, Shenzhen University, Shenzhen 518110, China)

**Abstract:** As an emerging manufacturing technology, additive manufacturing technology, also known as 3D printing technology, has received extensive attention in recent years. Additive manufacturing technology has great potential in the industry of high-performance ceramics. It is expected to break the technical bottle neck of the traditional manufacturing technologies used for ceramic fabrication and greatly improve the flexibility of design and manufacturing of high-performance ceramics. This will provide a transformative impetus for the development of the manufacturing technology of the high-performance ceramic materials. Polymer-derived ceramics (PDCs) are a class of polymers obtained by chemical methods and can be transformed into ceramics by heat treatments, *i.e.*, pyrolysis. Due to the good machinability and formability of the PDC materials themselves, the pre-forming of the designed target structures can be easily realized. These structures might not be possible with traditional ceramic manufacturing. Therefore, the combination of PDCs and additive manufacturing technology has attracted great attention from

收稿日期: 2022-09-02; 收到修改稿日期: 2022-10-10; 网络出版日期: 2022-10-19

基金项目: 广东省高校重点领域专项(2022ZDZX3017); 国家自然科学基金面上项目(51975384, 52075343); 广东省特支计划(2021TQ05Z151); 深圳市科技项目(JCYJ20190808144009478, 20200731211324001, GJHZ20210705141803011) Key-Area Research Program of Universities in Guangdong (2022ZDZX3017); National Natural Science Foundation of China (51975384, 52075343); Special Support Plan of Guangdong Province (2021TQ05Z151); Basic Research Foundation of Shenzhen Science and Technology Program (JCYJ20190808144009478, 20200731211324001, GJHZ20210705141803011).

作者简介: 苑景坤(1985-), 男, 博士. E-mail: yuanjk@szu.edu.cn

YUAN Jingkun (1985-), male, PhD. E-mail: yuanjk@szu.edu.cn

通信作者: 陈张伟, 教授. E-mail: chen@szu.edu.cn

CHEN Zhangwei, professor. E-mail: chen@szu.edu.cn

researchers. This review introduces characteristics of the additive manufacturing technology used for preceramics. Based on that, the present research status, trends and applications are also systematically described and discussed. The challenges and future directions of the additive manufacturing of polymer-derived ceramics are given for the guidance of future development.

**Key words:** polymer precursor; polymer-derived ceramics; additive manufacturing; 3D printing; high-performance ceramics; review

航空航天、电子信息、高端装备、生物医药等领域的快速发展对特种陶瓷零部件的成型要求愈加苛刻,传统制备工艺已难以满足复杂结构功能一体化陶瓷制造需求<sup>[1-2]</sup>。而且传统制备工艺还面临需要事先制造模具、周期长、成本高等挑战,同时还容易导致样件产生孔隙、开裂、变形等缺陷问题<sup>[3]</sup>。因此,如何改进陶瓷材料零部件的成型工艺受到了越来越多研究者的关注。

将基于层层累加成型的增材制造技术应用于陶瓷成型,弥补了传统制备工艺的上述不足,为陶瓷零部件的成型和制造提供了全新的途径<sup>[1,4]</sup>。二十世纪九十年代初 Marcus 等<sup>[5]</sup>首次提出了陶瓷增材制造技术。聚合物先驱体成分与增材制造技术工艺均有极大的可设计性,因此二者的结合可以赋予陶瓷材料成型更多的可能性<sup>[6-7]</sup>。本文将关注聚合物先驱体增材制造的研究现状以及未来的发展趋势,包括聚合物先驱体材料的研究、增材制造技术的发展及未来聚合物先驱体增材制造发展面临的问题与挑战。

## 1 聚合物先驱体转化陶瓷及其特点

陶瓷先驱体一般指经过高温热解后能够转变为无机陶瓷相的有机聚合物材料。其在大分子主链或侧基包含硅、硼、氮等元素,在一定条件下可发生交联,随后在 1000 °C 左右热解得到陶瓷相。

相对于传统的固相或液相陶瓷制备方法,聚合物先驱体转化陶瓷(Polymer Derived Ceramics, PDCs)具有以下特点<sup>[8-9]</sup>: (1)可以从微观结构和元素角度对陶瓷的性能进行设计,通过调节官能团的数量和种类实现对陶瓷功能的调控;(2)可成型和加工性高,可以用于制备各类纤维、涂层和复杂形状器件;(3)制备温度较低,一般在 1000 °C 以内通过热解即可转化为陶瓷产物,实现陶瓷化;(4)热解后的陶瓷组分均匀,耐高温、抗氧化性能较好,可靠性高。目前比较常见的 PDCs 主要有二元、三元和多元陶瓷体系,比如 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiCN、SiOC、SiBCN、SiBCO 等。需要强调的是,先驱体材料的微观结构和元素组成对最终陶瓷产物的物理和化学性能具有至关重

要的影响,因此对其配方的设计和调控也是目前该领域研究的热点之一<sup>[8,10-11]</sup>。

## 2 增材制造技术与陶瓷先驱体

增材制造技术(Additive Manufacturing, AM)通常被称为 3D 打印技术。该技术主要基于离散原理,将三维实体模型进行切片分层数据处理,再通过层层累加的材料堆积过程制造三维零件。近年来,陶瓷材料增材制造技术得到国内外各研究单位的广泛关注与研究:国外如意大利帕多瓦大学、奥地利 Lithoz 公司、德国弗劳恩霍夫研究所、美国 GE、波音公司;国内如西安交通大学、华中科技大学、西北工业大学、清华大学、北京理工大学、哈尔滨工业大学、大连理工大学、广东工业大学、南京航空航天大学、山东大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、深圳大学等。

与传统制造方法相比,增材制造技术在制造复杂结构零部件方面具有独特的优势。而将增材制造应用于陶瓷材料制备与成型也为陶瓷零件的制造开辟了全新的途径。不同材料适用于不同类型的增材制造技术,如图 1 所示。

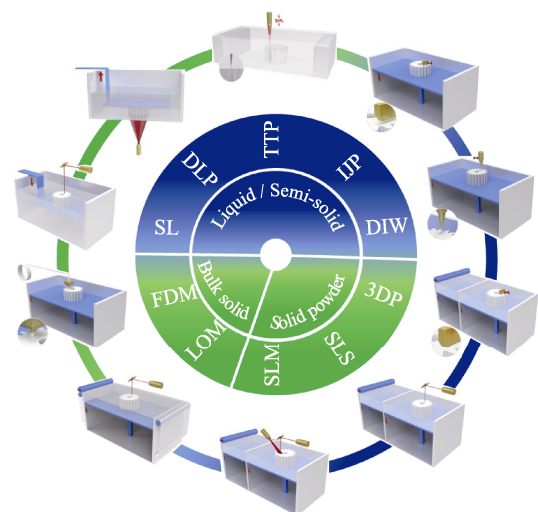


图 1 陶瓷增材制造技术分类示意图及其适用材料<sup>[1]</sup>  
Fig. 1 Additive manufacturing technologies for ceramic production and applicable material forms<sup>[1]</sup>

目前,陶瓷材料增材制造技术按照原材料的形态可分为三类<sup>[1-2,12-13]</sup>:(1)基于液态或者半固态材料的陶瓷增材制造技术,主要包括光固化技术(如立体光刻 Stereolithography, SL; 数字光处理 Digital Light Processing, DLP; 双光子聚合 Two-Photon Polymerization, TPP)、喷墨打印技术(Inkjet Printing, IJP)和挤出直写技术(Direct Ink Writing, DIW)等;(2)基于粉状固态材料的黏接剂喷射技术(Binder Jetting, BJ)、激光选区烧结技术(Selective Laser Sintering, SLS)、激光选区熔化技术(Selective Laser Melting, SLM);(3)基于固态材料的熔融沉积造型技术(Fused Deposition Modeling, FDM)和分层实体制造技术(Laminated Object Manufacturing, LOM)等。

2016年, Eckel等<sup>[14]</sup>将陶瓷先驱体与3D打印工艺结合在一起,兼具了陶瓷先驱体转化技术与3D打印成型工艺的技术优势,成为该领域最令人瞩目的报道(图2)。借助增材制造技术,能够突破传统陶瓷加工和生产的技术瓶颈,增加陶瓷部件的设计和制作的自由度,为高性能陶瓷材料制造与成型技术的发展提供变革性的推动力。由此可见,先驱体陶瓷增材制造技术有望成为陶瓷3D打印领域的下一个里程碑,对于实现先进陶瓷的低温域、定制化的生产与制备具有重要的意义。而就增材制造技术与陶瓷先驱体的融合而言,两种最佳的增材制造技术分别是光固化技术与挤出直写技术<sup>[2,15]</sup>。

### 3 陶瓷先驱体的增材制造

#### 3.1 增材制造用陶瓷先驱体材料的发展

当前陶瓷先驱体增材制造研究可以选择的陶瓷先驱体的种类还相对有限,大多数为硅基先驱体材料<sup>[8]</sup>,对应的陶瓷化转化产物也主要以SiOC<sup>[16-18]</sup>、SiC<sup>[19-20]</sup>、SiCN<sup>[21-23]</sup>、SiBCN<sup>[24]</sup>等陶瓷材料为主。

Yang等<sup>[25]</sup>合成了一种新型的紫外光固化SiOC陶瓷先驱体,并向其中引入SiC晶须,而后利用DLP 3D打印技术,制备出各种具有复杂结构的陶瓷坯体,在1000℃热解即可获得SiOC陶瓷以及SiOC-SiC<sub>w</sub>陶瓷复合材料。采用3D打印工艺成型的构件表面光滑,结构清晰。对于打印获得的SiOC-SiC<sub>w</sub>陶瓷复合材料,可以观察到SiC晶须均匀地分布在SiOC-SiC<sub>w</sub>陶瓷复合材料中,并且在热解过程中保持原有形貌。SiOC与SiOC-SiC<sub>w</sub>陶瓷复合材料的抗压强度分别为(77.5±10.2)、(98.4±12.3)MPa,这也证实了引入碳化硅晶须对于SiOC陶瓷的收缩率控制以及复合材料机械性能的提升具有十分重要

的作用。

He等<sup>[26]</sup>合成了一种新型的液态光敏硅基陶瓷先驱体(EPS-丙烯酸聚合物),并3D打印制备了SiOC陶瓷点阵结构。在3D打印过程中,引入非光敏羟基硅油(HPMS)以促进副产物气体的释放。相比之下,引入HPMS的样品比未引入的样品具有更好的形貌以及更高的抗压强度。Wang等<sup>[27]</sup>也利用陶瓷先驱体聚合物改性的方法,制备了一系列新型的陶瓷先驱体,这也代表了一种灵活、快速的制备高性能陶瓷先驱体的技术路线,可以在各种工程领域得到广泛应用,特别是在恶劣环境和高温下应用的承载材料。通过增材制造技术,陶瓷可以在一系列尺度与维度上实现高精度定制化制造,这为航空航天、汽车、能源转换和化学工程等行业应用提供了新的价值。

Guo等<sup>[26,28-29]</sup>制备了具有良好的水相容性和优异的紫外光敏性的 $\gamma$ -甲基丙烯氧丙基三甲氧基(KH570)改性HPMS陶瓷先驱体,通过对不同配方的陶瓷先驱体的光固化性能研究,确定HPMS、KH570和双三羟甲基丙烷丙烯酸酯(DI-TMPTA)的最佳质量比。以无机盐(硝酸铜、硝酸镍及硝酸钴)为金属源,采用DLP法成功制备了三种不同金属掺杂的SiOC陶瓷点阵结构(Cu/SiOC、Ni/SiOC和Co/SiOC复合材料),如图3所示。金属掺杂SiOC陶瓷点阵具有高分辨率的微观结构、独特的表面形貌以及均匀的金属元素分布。以无机金属盐为金属源掺杂的SiOC陶瓷与以金属聚合物为金属源掺杂的SiOC陶瓷形成的金属微晶的形貌和分布没有明显差异,表明无机金属盐是一种新型有效的金属源,可用于制备金属改性PDCs。

Pearce等<sup>[30]</sup>将低成本FDM技术与PDC工艺相结合,成功制备出线宽为200~250 $\mu\text{m}$ 的三维陶瓷结构,这也为具有几何稳定性、高温高强的陶瓷的定制化制造提供了新的技术路径。按此方法,几乎所有的3D打印聚合物均能制备出不同密度与结构的陶瓷产物,甚至可以制备出厚度<100 $\mu\text{m}$ 的陶瓷涂层。另外,可以选择以熔丝制造为基础的聚合物,用于加工制造广泛的PDC,如热交换器、散热器、骨组织生长支架、化学/气体过滤器等。Xiong等<sup>[19-20]</sup>采用挤出直写技术研究了引入SiC<sub>w</sub>/SiC<sub>p</sub>、烧结温度对SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>基陶瓷物相组成、组织结构以及性能的影响。结果表明,通过向PCS中引入不同含量的SiC<sub>w</sub>/SiC<sub>p</sub>,最终获得了稳定性良好的复杂三维结构(图4)。在喷嘴径向剪应力减小的作用下,所得产物中出现了具有核壳结构的特征区域。所得点阵结构的机械性能显示SiC<sub>w</sub>/SiC<sub>p</sub>含量对三维SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>基陶瓷矩阵的最终强度发挥着至关重要的作用。

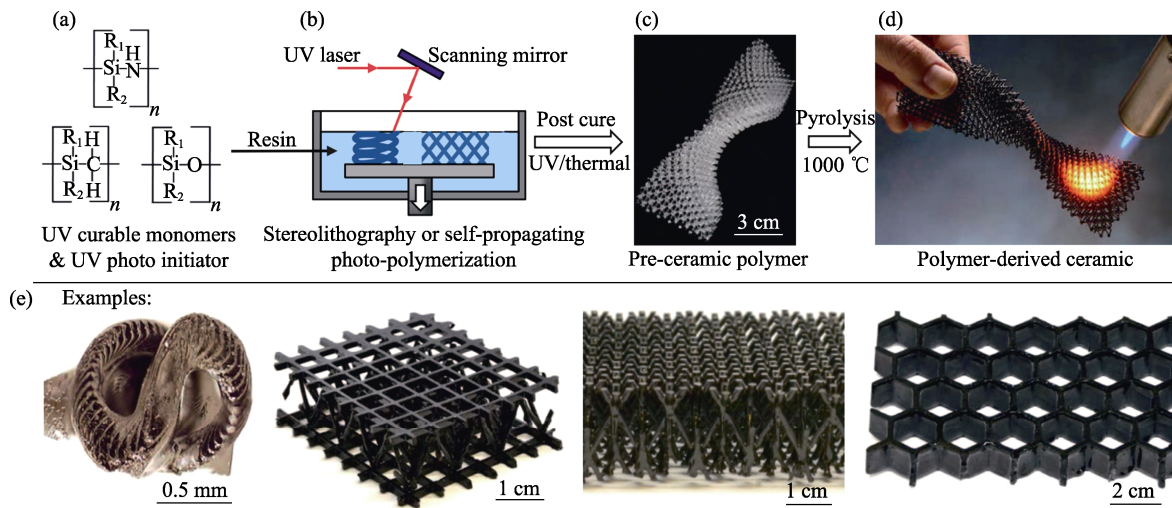


图 2 聚合物先驱体转化陶瓷的增材制造过程与实例<sup>[14]</sup>  
 Fig. 2 Additive manufacturing of polymer-derived ceramics<sup>[14]</sup>.  
 (a) UV-curable preceramic monomers and photoinitiator; (b) SL printing process; (c) As-printed parts;  
 (d) As-pyrolyzed ceramic; (e) Examples of final parts

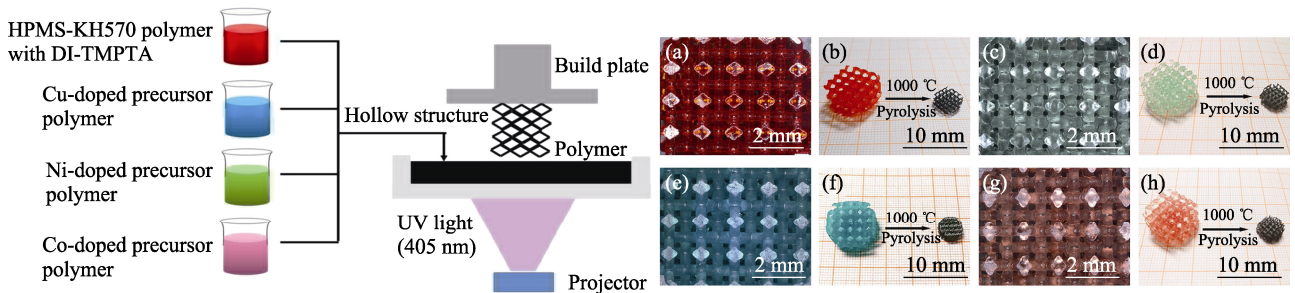


图 3 四种不同的陶瓷先驱体的 DLP 3D 打印工艺示意图(左)及实物照片和显微照片<sup>[28]</sup>  
 Fig. 3 Schematic diagram (left) of DLP printing process of four different preceramic polymers, and optical microscopic images and photographs of the printed structures<sup>[28]</sup>  
 (a, c, e, g) Optical microscopic images of the printed structures; (b, d, f, h) Photographs of the printed structures before and after pyrolysis

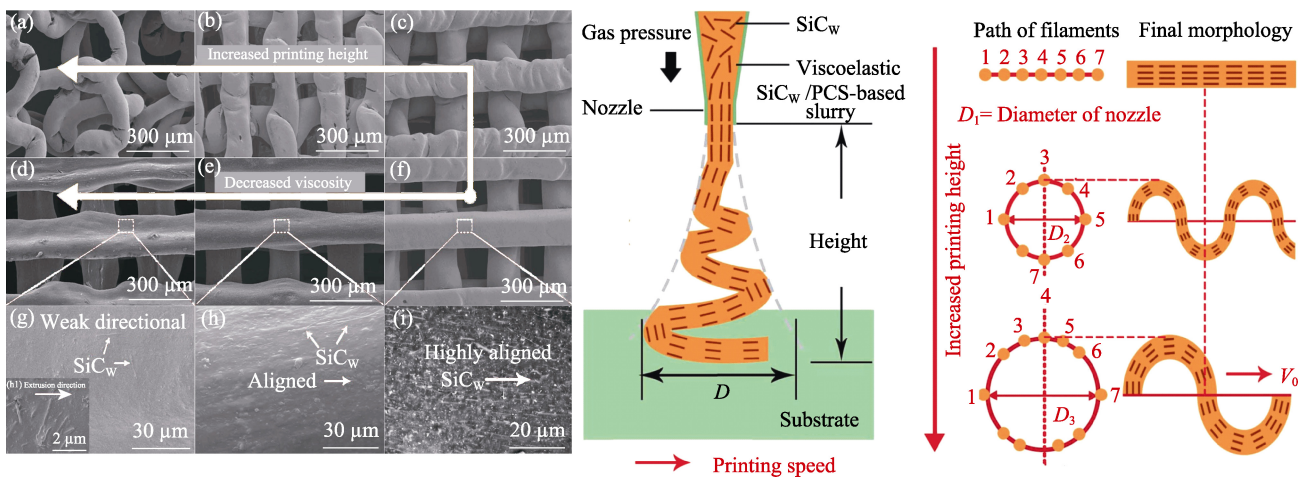


图 4  $\text{SiC}_w/\text{SiC}$  矩阵在不同打印高度或不同固体负载悬浮液下的 SEM 照片(左)及其示意图(右)<sup>[19]</sup>  
 Fig. 4 SEM images of  $\text{SiC}_w/\text{SiC}$  lattices under different printing height or using suspensions with different solid loading (left) and schematic illustration of the morphology of extruded filaments with different printing height (right)<sup>[19]</sup>  
 (a-c) Printed with 62.3% solid loading (in vol.); (d-f) Printed with 57.7%, 59.9% and 62.3% solid loadings (in vol.);  
 (g-i) Enlarged views of the squares in (d-f)

Xiao 等<sup>[31]</sup>在 DLP 3D 打印中, 用一定量的 CNTs 作为吸光剂, 同时使用丙烯酸酯单体对聚硅氮烷陶瓷先驱体进行修饰, 并利用优化后的打印参数制备了具有复杂结构的 SiCN 陶瓷。结果表明引入碳纳米管能够有效地调节光固化厚度, 提高打印精度。与之前报道的光固化陶瓷先驱体聚合物相比, 在 1300 °C 热解后样品的线收缩率、孔隙率和陶瓷收率都有所提高, 且在 1400 °C 高温热解所得的陶瓷构件具有更高的抗弯强度和模量。结合 SiCN 陶瓷独特的介电性能和 3D 打印技术, 制备具有特定功能周期性三维结构的致密陶瓷, 可获得适合航空航天应用的超轻高强吸波元件。He 等<sup>[32-33]</sup>利用 DLP 3D 打印技术, 以陶瓷先驱体聚硅氮烷(PSZ)为原料制备了多种构型的氮化硅陶瓷部件, 并探究了打印与热解工艺对其性能的影响。结果表明, 最佳热解温度为 1400 °C, 其中二维结构的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷蜂窝的抗压强度和弹性模量分别为 65.5 和 768.5 MPa, 三维结构 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷矩阵的抗压强度和弹性模量分别为 5.12 和 2.1 MPa。Giovanni 等<sup>[34]</sup>以一种硅基陶瓷先驱体为原料, 利用直写式 3D 打印工艺制备了具有复杂三维结构的 SiOC 陶瓷构件, 并通过向硅基陶瓷先驱体引入氧化石墨烯薄片, 制备出石墨烯-SiOC 复合陶瓷构件, 这也证明了该种先驱体材料与打印工艺能够满足具有悬浮支撑和精细结构组件的制备需求。所获得的 SiOC 支架具有良好的抗压强度 ((2.5±0.97) MPa), 与无氧化石墨烯支架相比, 引入少量氧化石墨烯薄片的打印支架在裂解过程中具有良好的结构保留能力, 能够有效地抑制收缩变形以及裂缝的产生。

Colombo 等<sup>[17, 35-40]</sup>也一直在从事陶瓷先驱体材料 3D 打印的研究。他们采用挤出直写工艺与模板剂相结合的工艺, 制备了多种具有复杂构型的陶瓷点阵构件, 同时对多尺度孔隙结构实现了调控<sup>[17, 40]</sup>。他们还研发了能够适用于 DLP 光固化工艺的陶瓷先驱体材料体系, 最终成型了一系列具有高密度且几乎无裂纹的 SiOC 陶瓷点阵<sup>[35-36]</sup>。他们采用了双光子聚合技术进行微纳结构的打印, 在 Z 方向上可实现约 100 μm 的成型精度, 特征尺寸可低至 450 nm(图 5), 且热解后获得了结构致密并完全转变的 SiOC 陶瓷, 展现出优异的机械、热学和化学耐受性<sup>[38]</sup>。

深圳大学陈张伟团队近年来开展了陶瓷先驱体光敏树脂的制备及其光固化 3D 打印工艺的研究。基于溶胶凝胶原理合成了 Zr/Ti 共掺的低黏度高固化强度的有机硅光敏树脂, 利用 DLP 3D 打印制备了点阵结构陶瓷先驱体, 在高温、氮气环境下裂解得到了致密的点阵结构 SiOC 陶瓷, 并对先驱体树脂的陶瓷化过程进行了热力学分析, 表征了物相组成以及微观组织结构的演变<sup>[41-44]</sup>。结果表明, 点阵结构陶瓷的压缩强度随着裂解温度的升高而得到明显提高, 而且较高浓度的金属掺杂进一步提高了其压缩强度。此外, 利用金属醇盐合成了锆基光敏树脂, 并通过优化树脂各成分的配比, 得到了适用于光固化 3D 打印的新型锆基光敏树脂, 并成功制备出具有高比强度的多孔点阵结构 ZrOC 陶瓷, 相关结果如图 6 所示<sup>[45]</sup>。比较经不同裂解温度处理后的宏观照片可以发现, 裂解后产品收缩均匀, 表面光滑, 内部无堵塞与塌陷, 其收缩率随裂解温度的上升而不断提高, 对应的产物机械性能也不断提高。

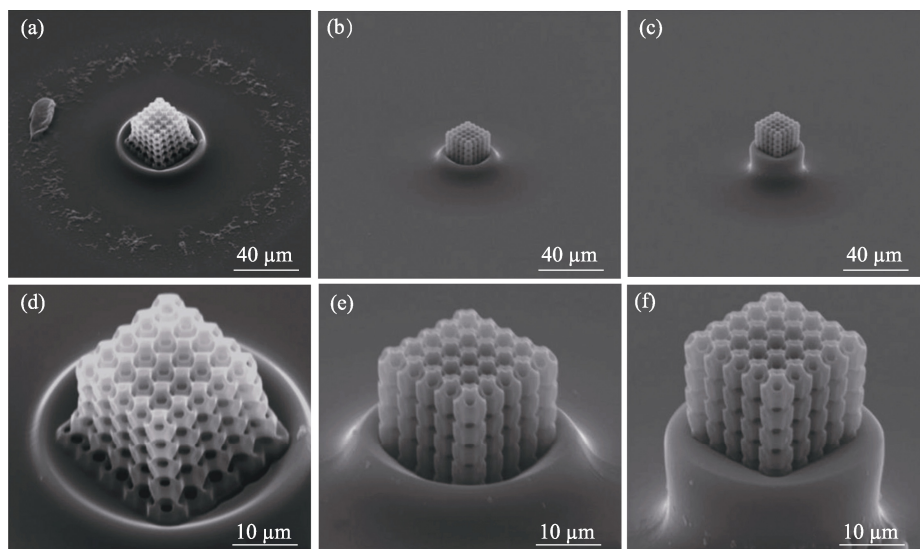
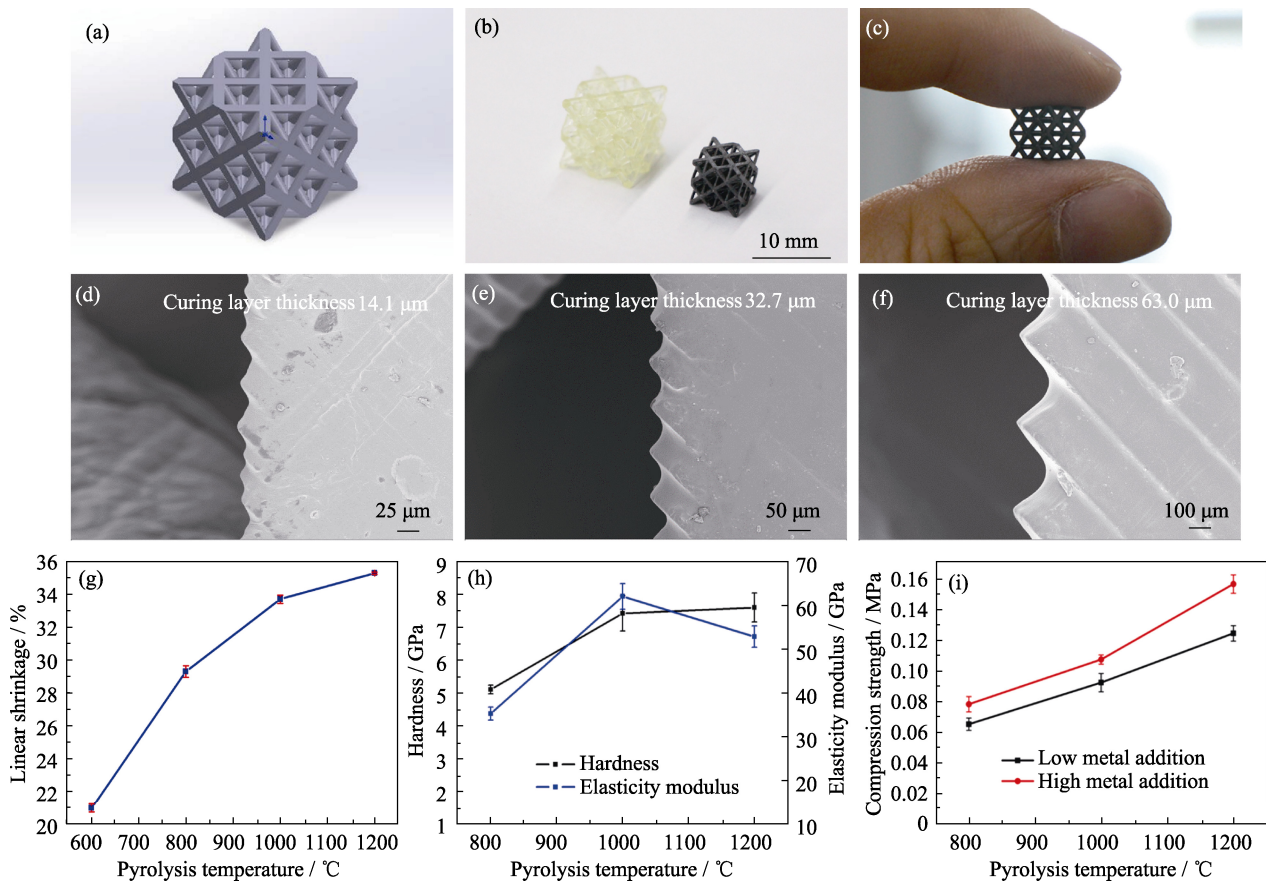


图5 1000 °C 热解处理后的开尔文点阵结构的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of Kelvin cell structures pyrolyzed at 1000 °C<sup>[38]</sup>

(a-c) Kelvin cell structures pyrolyzed at 1000 °C on support pillars with increasing height, to reduce shrinkage constraints from the glass substrate during pyrolysis; (d-f) Magnification of the samples shown in the upper row

图 6 3D 打印双金属掺杂前驱体的照片及机械性能<sup>[41]</sup>Fig. 6 Pictures and mechanical properties of 3D printing of bimetal-doped precursor<sup>[41]</sup>

(a-c) Lattice CAD model, resin and SiOC ceramics; (d-f) SEM images of different curing layer thickness; (g-i) Mechanical properties

针对现有光固化陶瓷前驱体材料配方与工艺普遍较为复杂的问题, 陈张伟团队<sup>[3, 44]</sup>基于三种含有不同官能团/取代基的商用廉价有机聚硅氧烷陶瓷前驱体作为硅源, 提出以简单的物理混溶工艺制备有机硅陶瓷前驱体光敏树脂的方法, 重点围绕陶瓷前驱体光敏树脂的流变性能、稳定性能、打印性能及热解成瓷质量等关键性能与机理进行研究, 形成了兼顾轻质高强和结构精度要求的点阵陶瓷打印工艺与烧制制度, 对轻质高强结构和性能实现了调控。陈张伟团队成功设计并制备了多种点阵结构, 热解成瓷后生成结构完整、表面精细、接近完全致密且具备极高碳氧比的前驱体转化 SiOC 陶瓷, 获得表观密度为  $0.33 \text{ g/cm}^3$ , 比强度高达  $5.74 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$  的八角点阵结构 SiOC 陶瓷, 显著优于文献报道的具有相似密度的材料结构体系(图 7)。该研究为复杂结构陶瓷前驱体零件轻质高强化提供了有力的理论和工艺支撑。

由于陶瓷前驱体聚合物打印件在陶瓷化过程中会脱去有机官能团, 这些有机官能团热解形成的小分子气体会从结构中溢出, 并且这种溢出通常是连续和无序的, 易导致样品开裂、变形和坍塌等缺陷,

难以获得比较好的尺寸精度和表面形貌, 以及较大的样品尺寸。这也是目前前驱体转化陶瓷增材制造面临的一个重要挑战。针对此类问题, 陈张伟等<sup>[46-47]</sup>从聚合物热解的特点出发, 通过在光敏树脂配方中引入低熔点或其他有机添加剂, 利用添加剂在热解过程中持续产生的小分子气体形成的物理微通道, 为其他大分子热解形成的气体的溢出提供流畅的途径, 进而减少甚至避免了开裂、变形和坍塌的发生, 从而获得了具有较高精度、良好表面形貌、较小变形缺陷和较大致密厚度与尺寸的前驱体转化陶瓷热解件。目前, 利用该方法, 引入添加剂的样品已可获得高精度表面形貌, 蜂窝骨架厚度超过 2 mm 和实体厚度超过 5 mm 的陶瓷件(图 8)。该方法与其他控制开裂、变形的制备方法, 如热压、热等静压和等离子烧制相比, 具有工艺简单、操作方便、周期短和低成本的优势。

### 3.2 陶瓷前驱体材料增材制造技术的发展

近年来, 有关陶瓷前驱体增材制造技术也有了一定发展。先前, 陶瓷前驱体的增材技术手段主要是以光固化工艺以及直写式成型为主, 而最近有多种新的技术手段被用于陶瓷前驱体材料的增材制造。

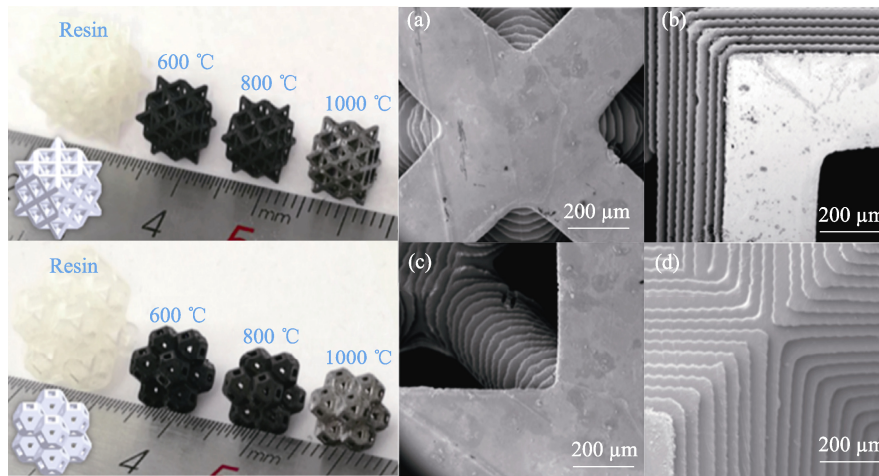


图 7 点阵模型及打印件裂解后的宏(左)微(右, (a~d))观结构<sup>[44]</sup>

Fig. 7 CAD models and optical images of the samples after printing and pyrolysis (left column), SEM images of the samples' skeleton surface after pyrolysis (right two columns, (a-d))<sup>[44]</sup>

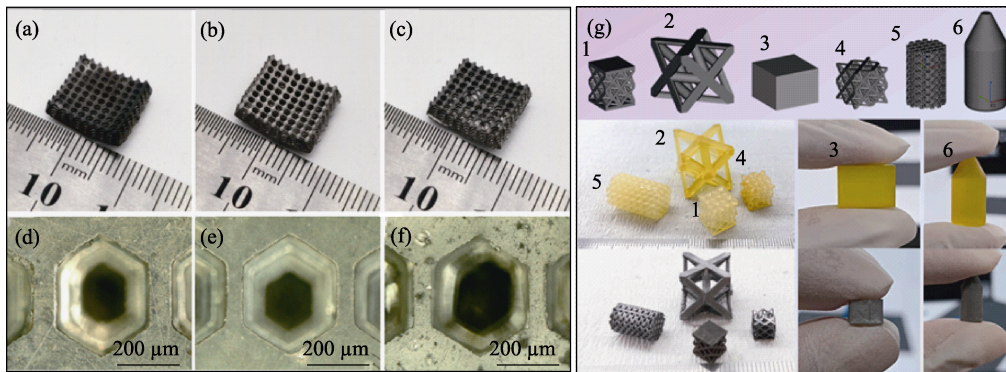


图 8 引入不同比例硅油添加剂的 SiOC 陶瓷热解样件的宏观(a~c)与微观(d~f)形貌照片<sup>[46]</sup>, (g)添加适当比例酚醛树脂制备的样件的 CAD 模型、打印素坯与热解后样件宏观实物图<sup>[47]</sup>

Fig. 8 (a-c) Optical images of the SiOC ceramic samples with different proportion of silicone oil additive, (d-f) closer looks of the corresponding samples in (a-c)<sup>[46]</sup>, and (g) CAD models, green and pyrolyzed samples with the addition of phenolic resin additive<sup>[47]</sup>

2015 年提出的连续液面成型工艺(Continuous Liquid Interface Production, CLIP)<sup>[48]</sup>利用氧阻聚效应在聚二甲硅氧烷(PDMS)薄膜上方形成了不固化的液态树脂区域, 也称为“死区”, 在 Z 轴方向进行打印工作时无需停顿, 从而使工件成型速度相对于传统 3D 打印技术提升了 50~100 倍。而且基于它在 Z 轴方向连续成型的特点, 工件在 Z 轴方向的性能和表面质量得到了很大的改善。目前, 许多研究者也开始尝试用 CLIP 技术打印陶瓷先驱体材料, 并已取得了相关研究进展<sup>[49-52]</sup>。

Mahmoudi 等<sup>[53-54]</sup>提出了一种借助于触变性载体浴进行聚合物陶瓷先驱体增材制造的新工艺, 即在同一浴槽打印与交联固化后, 将所打印的部件从浴槽中取出并热解为最终的陶瓷部件(图 9), 由于在打印过程中不会产生层间界面, 所以打印完成后的一步固化过程有利于提高机械性能。尽管该研究只是针对 SiOC 体系进行了研究, 但是这一打印技

术可以很容易地扩展到其他陶瓷先驱体体系, 诸如 SiC, SiCN, SiBCN 等。打印完成之后, 再经过交联与热解, 具有特定构型的陶瓷先驱体坯体即可转化为最终的陶瓷构件。通过向其中添加短切陶瓷纤维和/或功能性纳米颗粒, 该成型工艺也可以很容易地扩展到陶瓷复合材料。同时, 得益于支撑凝胶的低成本, 该技术的应用规模还可以进一步扩大。

3D 打印技术的不断进步已经使其分辨率极限达到了微米-纳米级别, 利用三维亚微米级特征尺寸效应可以获得微尺度晶格材料、超材料、光子晶体和微纳机电系统(NEMS/MEMS)等器件<sup>[55]</sup>。微纳尺度 3D 打印在复杂三维微纳结构、高深宽比微纳结构以及复合材料三维微纳结构制造方面具有突出的潜能和优势<sup>[56]</sup>。但是实现陶瓷先驱体亚微米复杂结构的成型目前还比较困难, 相关报道较少, 且由于缺乏合适的前驱体、裂解收缩较大以及陶瓷化温度较低(低于完全陶瓷化温度), 陶瓷化和成型效果不好。

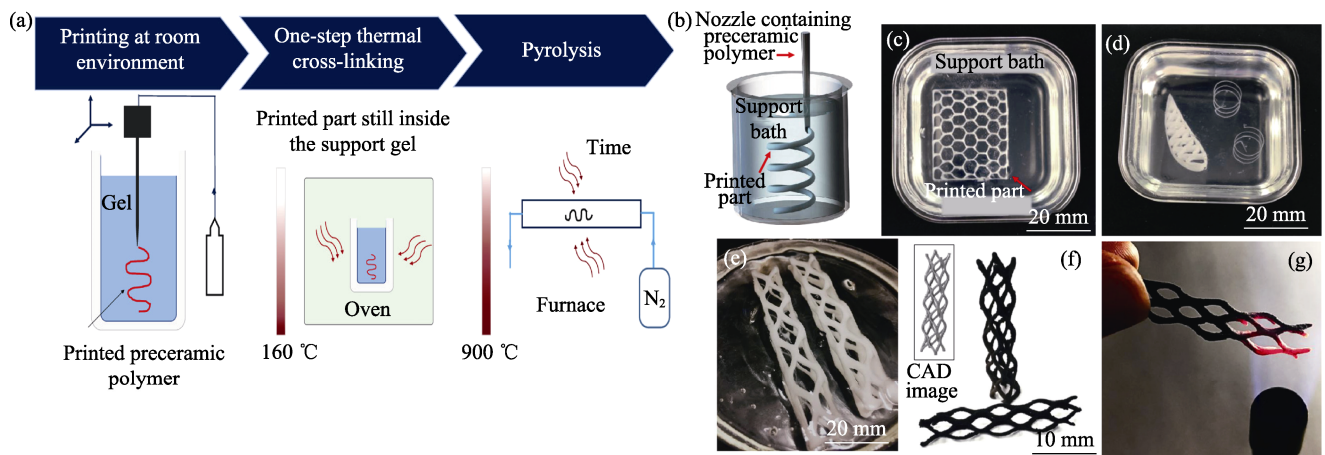


图 9 支撑凝胶内的 3D 打印陶瓷前驱体的工艺流程示意图(a)及其打印示例(b)、打印样品(c-e)、热解样品(f, g)<sup>[53]</sup>

Fig. 9 Schematic of 3D printing of polymer-derived ceramics inside a support gel (a), illustration of the printing (b), printed samples (c-e), and pyrolyzed samples (f, g)<sup>[53]</sup>

Kim 等<sup>[57]</sup>基于双光子聚合激光直写提供了一种有效的解决方案,是目前最有效的一种微纳尺度 3D 打印技术。不同于传统的微立体光刻的支架或光子晶体(是一种单光子微立体光刻工艺),双光子聚合激光直写打印是基于双光子聚合原理(或者多光子吸收)。Georgia 等<sup>[58]</sup>研发了一种聚硅氧烷陶瓷前驱体,并利用双光子聚合 3D 打印工艺进行了成型。成型得到的陶瓷前驱体坯体在 1000 °C 惰性气氛下进行热裂解,得到 200 μm×200 μm×200 μm 的 SiO<sub>2</sub> 陶瓷微结构(图 10)。在陶瓷前驱体转化的过程中,各个维度呈现出各向同性收缩的趋势,线性收缩率在 32%~38%之间。相对较低的收缩率可归因于该类陶瓷前驱体自身的分子结构,易引起快速的交联,从而导致较高的陶瓷产率,这意味着采用该类前驱体材料有望实现陶瓷构件的可控制备。通过优化光能量密度、打印路径与切片厚度等双光子聚合打印的工艺参数,裂解后所得到陶瓷构件的孔隙率很低。基于测试长方体结构的打印结果,选择特定的打印配置进行复杂三维结构的制作,最终成功打印并热解制备了微喷嘴尖端。到目前为止,大多数的支架或光子晶体微结构都是由 PDCs 的双光子聚合打印出来的,其线性收缩率几乎都大于 50%。这也证明了陶瓷微结构可以在陶瓷微喷嘴等多个部件得到应用。

近年来,4D 打印逐渐成为智能制造领域中的一个新热点。所谓 4D 打印是指采用 3D 打印所得的三维物体,在特定的环境和激励下(如电、光、磁、水、热及声音等),其物理特性及功能(结构、形态、尺寸等)可以随时间的变化而发生自我转变。然而,3D 打印陶瓷前驱体通常难以变形,从而在一定程度上阻碍了陶瓷 4D 打印的发展。为了克服这一限制,香港

大学吕坚院士团队<sup>[59]</sup>开发了可实现弹性形变的聚二甲基硅氧烷纳米复合材料,它可以通过 3D 打印成型具有变形能力的坯体,而后通过裂解最终转化为 SiOC 陶瓷材料,使得具有复杂结构的陶瓷构件的动态变形成为可能,如图 11 所示。前驱体的几何灵活性使其可在自主变形结构、航空推进组件、空间探索、电子设备和高温微电子机械系统等领域得到广泛应用。

表 1 总结了部分代表性的前驱体转化陶瓷材料、打印工艺以及相关打印效果和性能等,从表中可以看出,目前前驱体转化陶瓷的增材制造以光固化(如 DLP)技术和 SiOC 材料为主。产瓷率一般低于 50%,只有少部分能够达到 80%以上,且具有较高致密度。但是整体表观密度均在 2.5 g/cm<sup>3</sup> 以内,具有一定的轻质结构特性。此外,大部分样件在热解后基本上都会产生较大的线性 and 体积收缩。

## 4 聚合物前驱体增材制造技术的发展趋势

目前,陶瓷前驱体增材制造技术已成为陶瓷材料界以及增材制造领域最受关注的研究热点之一,但是相关研究还有诸多的问题亟需解决<sup>[68-69]</sup>,主要包括下列几个方面。

### 1) 需要进一步丰富材料体系

目前,有关于陶瓷前驱体增材制造的研究,仍集中在 SiOC、SiCN、SiC 等陶瓷前驱体体系。相较于陶瓷前驱体的总体种类与数量而言,目前被关注的这些体系可以说只是九牛一毛。未来还需要进一步拓展与丰富能够适用于增材制造的陶瓷前驱体的体系,诸如在高温陶瓷、透明陶瓷、超硬陶瓷等多个



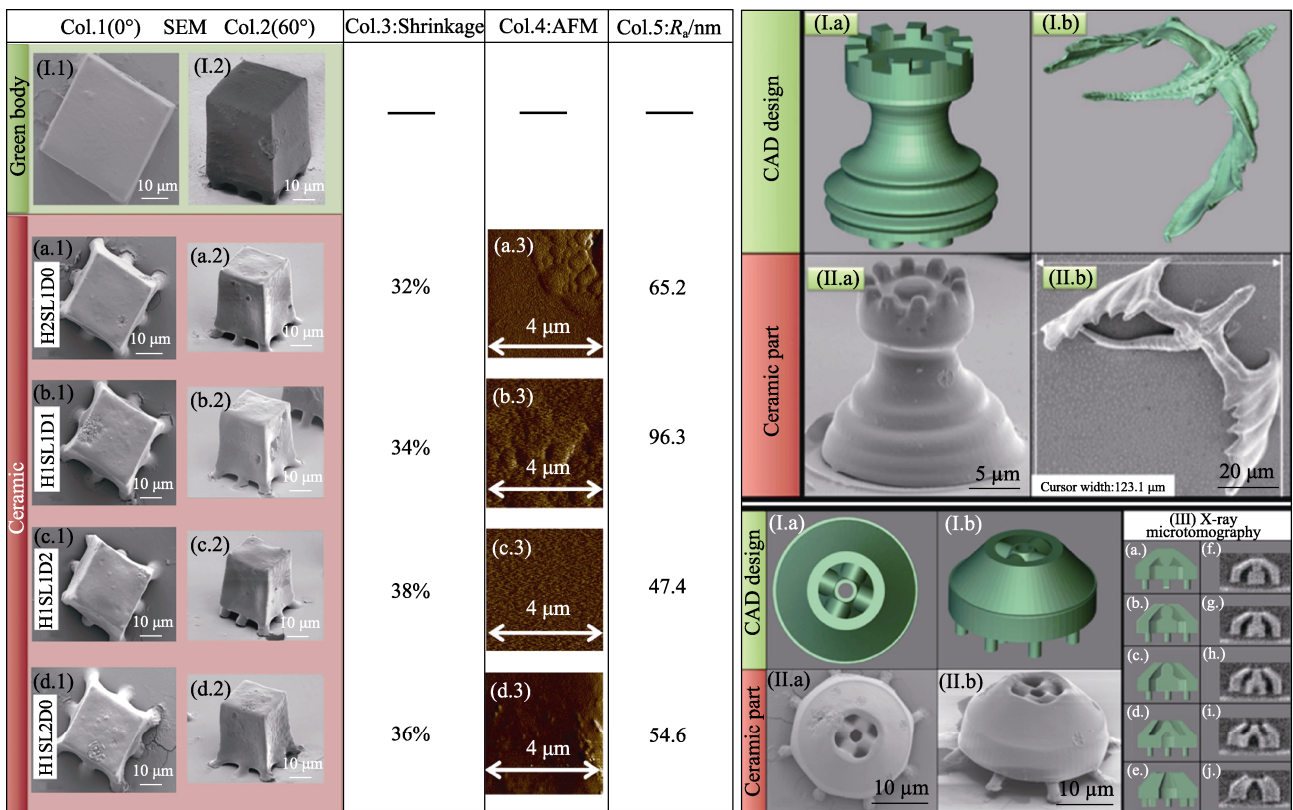


图 10 不同参数打印的陶瓷立方体的 SEM 和 AFM 照片以及 CAD 设计<sup>[58]</sup>

Fig. 10 CAD design of the nozzle compared with the final pyrolysed part and SEM images<sup>[58]</sup>

Left: SEM images and AFM images (Col.1, 2 and 4) of ceramic cubes printed with different parameters, with the measured corresponding mean values of the linear shrinkage (Col.3) and the average roughness (Col.5). Upper-right: CAD designs of two different structures and final pyrolysed parts. Lower-right: CAD design of the nozzle compared with the final ceramic part with their SEM images at 0°(I.a and II.a) and 60°(I.b and II.b), and their corresponding X-ray microtomographies from different angles (a-j)

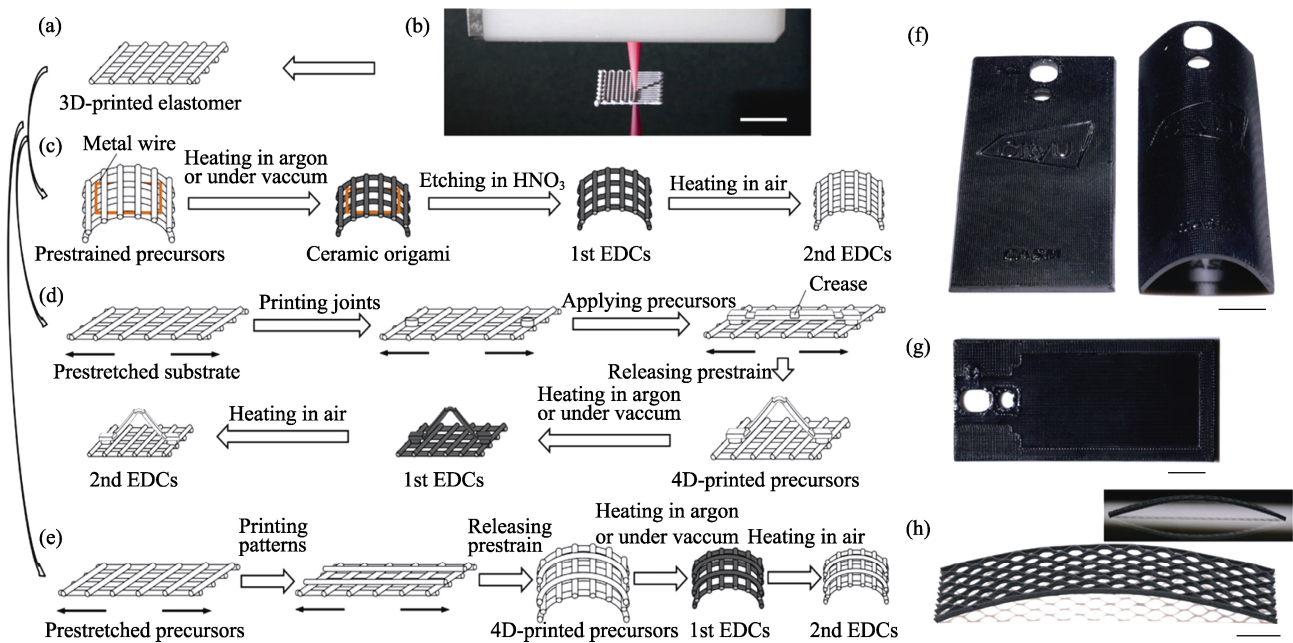


图 11 4D 打印过程示意图及其成型构件<sup>[59]</sup>

Fig. 11 Origami and 4D printing of PDCs via DIW-morphing-heat treatment method<sup>[59]</sup>

(a) 3D printed elastomeric lattices; (b) Optical image of DIW; (c) Origami of ceramic structures; (d, e) Two 4D printing methods together with heat treatment; (f) Flat and curved cellphone back plate; (g) Top view of flat plate; (h) Curved ceramic honeycomb; Inset indicates the curvature of the honeycomb. Scale bars: 1 cm

表 1 部分前驱体转化陶瓷材料所使用的 3D 打印工艺和热解样件的性能总结

Table 1 Summary of various 3D printing techniques used for different PDC materials and their properties after pyrolysis

Material	AM Tech.	Ceramic yield/% (in mass)	Monolith/ skeleton porosity/%	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Linear shrinkage/ %	Compressive strength/MPa	Tensile strength/ GPa	Hardness/ GPa	Elastic modulus/ GPa	Ref.
SiCN	DLP	80	0	2.28	20	—	—	10	78	[60]
SiCN	DLP	25.3	6.9	2.167	62.9	>50	—	—	>33	[31]
SiOC	DLP	44.1	1.5	2.1	35.4	0.124–0.156	—	~7.61	—	[41]
SiOC	DLP	40.1	0	2.1	51.5	10	1.9	—	3.1	[61]
SiOC	DIW	94	0	—	8	56.4	—	—	28.9	[62]
SiOC	DIW	—	0	—	55(vol)	~3.1	—	—	—	[34]
SiOCN	DIW	77	50	1.05	—	0.3–0.9	—	—	—	[63]
SiOC	SLS	82	0	2.64	3	220	—	—	—	[64]
SiOC	DIW	31.3–58.84	86.5	1.97	46.7(vol)	2.92	—	—	—	[65]
SiOC	DLP	29.63	3.64	1.60	42.01	19.08	—	5.82	46.4	[44]
SiOC	BJ3DP	16.5	19	1.84	22.2	20	—	—	—	[66]
SiOC	DLP	~30	47	1.95	30	12.9	—	—	—	[67]

应用方向,以满足更多高性能陶瓷体系成型的需求。此外,还应该进一步探索将陶瓷前驱体增材制造与陶瓷基复合材料的制备相结合的可能性,从而实现较大尺度或多维度的增强相,如连续纤维、二维/三维织物等复合材料的增材制造。

### 2) 需要进一步创新增材制造技术

由于陶瓷前驱体自身理化性能的限制,能够适用于增材制造的技术方案还是以光固化或直写式成型手段为主。相较于传统陶瓷的制备技术而言,这些技术虽然在某些方面具有一定的优势,但是仍然存在一定的短板,诸如成型速度低、成型幅面小、成型精度不足等问题。因此,未来需要对增材制造技术进一步进行革新与发展,以适应更多应用背景的需求。

### 3) 需要进一步提升控形控性水平

陶瓷前驱体增材制造技术的优势在于成型过程自由可控,但是这里所指的成型过程主要是前驱体坯体的成型过程。而由前驱体向陶瓷产物转变的过程将决定最终产品的结构与性能。如何做到“形”与“性”的定向调控,实现目标产物的定制化制备,将决定最终陶瓷前驱体增材制造技术所能达到的高度。未来需要结合前驱体材料的成分设计、陶瓷化转变过程的控制、陶瓷产物的后处理工艺等多个工艺过程最终实现控形控性,为结构功能一体化前驱体转化陶瓷部件的定向制备与生产提供指导。

## 参考文献:

- [1] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 661.
- [2] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展. *材料工程*, 2020, **48(9)**: 1.
- [3] 陈张伟. 多孔陶瓷的增材制造及构性表征与关系研究. *现代技术陶瓷*, 2021, **42(1/2)**: 43.
- [4] LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, *et al.* Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 2021, **116**: 100736.
- [5] MARCUS H L, BEAMAN J J, BARLOW J W, *et al.* Solid freeform fabrication-powder processing. *American Ceramic Society Bulletin*, 1990, **69(6)**: 1030.
- [6] CHAUDHARY R P, PARAMESWARAN C, IDREES M, *et al.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: materials, technologies, properties and potential applications. *Progress in Materials Science*, 2022, **128**: 100969.
- [7] GREIL P. Polymer derived engineering ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 2000, **2(6)**: 339.
- [8] XIA A, YIN J, CHEN X, *et al.* Polymer-derived Si-based ceramics: recent developments and perspectives. *Crystals*, 2020, **10(9)**: 824.
- [9] 骆春佳, 宋燕, 周睿, 等. 高性能陶瓷聚合物前驱体研究新进展. *高分子通报*, 2019, **10**: 53.
- [10] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, *et al.* Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(7)**: 1805.
- [11] FU S, ZHU M, ZHU Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: an overview. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(4)**: 457.
- [12] CAO J W, WANG P, LIU Z Y, *et al.* Research progress on powder-based laser additive manufacturing technology of ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(3)**: 241.
- [13] 熊鼎宇, 屈飘, 朱中琪, 等. 陶瓷挤出和喷射增材制造技术研究进展. *机械工程学报*, 2021, **57(17)**: 253.
- [14] ECKEL Z C, ZHOU C, MARTIN J H, *et al.* 3D printing additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, **351(6268)**: 58.
- [15] 吴甲民, 杨源祺, 王操, 等. 陶瓷光固化技术及应用. *机械工程学报*, 2020, **56(19)**: 221.
- [16] YANG W, YANG D, MEI H, *et al.* 3D printing of PDC-SiOC@SiC twins with high permittivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(11)**: 5437.
- [17] HUANG K, ELSAYED H, FRANCHIN G, *et al.* 3D printing of polymer-derived SiOC with hierarchical and tunable porosity. *Additive Manufacturing*, 2020, **36**: 101549.

- [18] XU X, LI P, GE C, *et al.* 3D printing of complex-type SiOC ceramics derived from liquid photosensitive resin. *ChemistrySelect*, 2019, **4(23)**: 6862.
- [19] XIONG H, ZHAO L, CHEN H, *et al.* 3D SiC containing uniformly dispersed, aligned SiC whiskers: printability, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **809**: 151824.
- [20] XIONG H, CHEN H, ZHAO L, *et al.* SiC<sub>w</sub>/SiC<sub>p</sub> 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.
- [21] GYAK K W, VISHWAKARMA N K, HWANG Y H, *et al.* 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, **4(8)**: 1393
- [22] JANA P, SANTOLIVUDO O, ORTONA A, *et al.* Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(7)**: 2732.
- [23] AZARNOUSH S, LAUBSCHER F, ZOLI L, *et al.* Additive manufacturing of SiCN ceramic matrix for SiC fiber composites by flash pyrolysis of nanoscale polymer films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(6)**: 1855.
- [24] IVANOVA O, WILLIAMS C, CAMPBELL T. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. *Rapid Prototyping Journal*, 2013, **19(5)**: 353.
- [25] YANG J, YU R, LI X, *et al.* Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology. *Ceramics International*, 2021, **47(13)**: 18314.
- [26] HE C, MA C, LI X, *et al.* Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101366.
- [27] WANG X, SCHMIDT F, HANAOR D, *et al.* Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: a versatile stereolithographic approach assisted by thiolene click chemistry. *Additive Manufacturing*, 2019, **27**: 80.
- [28] MA C, HE C, WANG W, *et al.* Metal-doped polymer-derived SiOC composites with inorganic metal salt as the metal source by digital light processing 3D printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, **15(3)**: 294.
- [29] HE C, LIU X, MA C, *et al.* Digital light processing fabrication of mullite component derived from preceramic precursor using photosensitive hydroxysiloxane as the matrix and alumina nanoparticles as the filler. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(11)**: 5570.
- [30] KULKARNI A, SORARU G D, PEARCE J M. Polymer-derived SiOC replica of material extrusion-based 3-D printed plastics. *Additive Manufacturing*, 2020, **32**: 100988.
- [31] XIAO J, LIU D, CHENG H, *et al.* Carbon nanotubes as light absorbers in digital light processing three-dimensional printing of SiCN ceramics from preceramic polysilazane. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 19393.
- [32] WANG M, XIE C, HE R, *et al.* Polymer-derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(9)**: 5117.
- [33] 何汝杰, 周妮平, 张可强, 等. SiC 陶瓷材料增材制造研究进展与挑战. *现代技术陶瓷*, 2021, **42(1/2)**: 1.
- [34] PIERIN G, GROTTA C, COLOMBO P, *et al.* Direct ink writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(7)**: 1589.
- [35] SCHMIDT J, COLOMBO P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(1)**: 57.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] BRIGO L, SCHMIDT J E M, GANDIN A, *et al.* 3D nanofabrication of SiOC ceramic structures. *Advanced Science*, 2018, **5(12)**: 1800937.
- [39] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, *et al.* Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents. *Advanced Materials*, 2016, **28(2)**: 370.
- [40] SCHMIDT J, BRIGO L, GANDIN A, *et al.* Multiscale ceramic components from preceramic polymers by hybridization of vat polymerization-based technologies. *Additive Manufacturing*, 2019, **30**: 100913.
- [41] FU Y, XU G, CHEN Z, *et al.* Multiple metals doped polymer-derived SiOC ceramics for 3D printing. *Ceramics International*, 2018, **44(10)**: 11030.
- [42] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 661.
- [43] RASAKI S A, XIONG D, XIONG S, *et al.* Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: a systematic review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(3)**: 442.
- [44] 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.
- [45] FU Y, CHEN Z, XU G, *et al.* Preparation and stereo lithography 3D printing of ultralight and ultrastrong ZrOC porous ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **789**: 867.
- [46] LIU J, XIONG S F, MEI H, *et al.* 3D printing of complex-shaped polymer-derived ceramics with enhanced structural retention. *Materials and Manufacturing Processes*, 2022, **37(11)**: 1267.
- [47] XIONG S F, LIU J, CAO J W, *et al.* 3D printing of crack-free dense polymer-derived ceramic monoliths and lattice skeletons with improved thickness and mechanical performance. *Additive Manufacturing*, 2022, **57**: 102924.
- [48] TUMBLESTON J R, SHIRVANYANTS D, ERMOSHKIN N, *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 2015, **347**: 1349.
- [49] DE BEER M P, VAN DER LAAN H L, COLE M A, *et al.* Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning. *Science Advances*, 2019, **5(1)**: eaau8723.
- [50] KRUNER B, ODENWALD C, TOLOSA A, *et al.* Carbide-derived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for supercapacitor electrodes. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, **1(7)**: 1588.
- [51] JANUSZIEWICZ R, TUMBLESTON J R, QUINTANILLA A L, *et al.* Layerless fabrication with continuous liquid interface production. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113(42)**: 11703.
- [52] JOHNSON A R, CAUDILL C L, TUMBLESTON J R, *et al.* Single-step fabrication of computationally designed microneedles by continuous liquid interface production. *PLOS ONE*, 2016, **11(9)**: e0162518.
- [53] MAHMOUDI M, WANG C, MORENO S, *et al.* Three-dimensional printing of ceramics through "carving" a gel and "filling in" the precursor polymer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(28)**: 31984.
- [54] MINARY M, MAHMOUDI M. 3D printing polymer-derived ceramics using a thixotropic support bath. *American Ceramic Society Bulletin*, 2021, **100(3)**: 32.

- [55] 兰洪波, 李滌尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印. 中国科学, 2015, **45(9)**: 919.
- [56] VAEZI M, SEITZ H, YANG S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, **67(5)**: 1721.
- [57] KIM W S, HOUBERTZ R, LEE T H, *et al.* Effect of photoinitiator on photopolymerization of inorganic-organic hybrid polymers (ORMOCER (R)). *Journal of Polymer Science*, 2004, **42(10)**: 1979.
- [58] KONSTANTINOU G, KAKKAVA E, HAGELUEKEN L, *et al.* Additive micro-manufacturing of crack-free PDCs by two-photon polymerization of a single, low-shrinkage preceramic resin. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101343.
- [59] LIU G, ZHAO Y, WU G, *et al.* Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures. *Science Advances*, 2018, **4(8)**: eaat0641.
- [60] GYAK K W, VISHWAKARMA N K, HWANG Y H, *et al.* 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, **4(8)**: 1393.
- [61] BRODNIK N R, SCHMIDT J, COLOMBO P, *et al.* Analysis of multi-scale mechanical properties of ceramic trusses prepared from preceramic polymers (Revision prepared for additive manufacturing). *Additive Manufacturing*, 2020, **31**: 100957.
- [62] KEMP J W, HMEIDAT N S, COMPTON B G. Boron nitride-reinforced polysilazane-derived ceramic composites *via* direct-ink writing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(8)**: 4043.
- [63] ROMAN-MANSO B, MOYANO J J, PEREZ-COLL D, *et al.* Polymer-derived ceramic/graphene oxide architected composite with high electrical conductivity and enhanced thermal resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(5)**: 2265.
- [64] FRIEDEL T, TRAVITZKY N, NIEBLING F, *et al.* Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(3)**: 193.
- [65] HUANG K, ELSAYED H, FRANCHIN G, *et al.* 3D printing of polymer-derived SiOC with hierarchical and tunable porosity. *Additive Manufacturing*, 2020, **36**: 101549.
- [66] ZOCCA A, GOMES C M, STAUDE A, *et al.* SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer. *Journal of Materials Research*, 2013, **28(17)**: 2243.
- [67] FENG Y R, GUO X, HUANG K, *et al.* Enhanced electromagnetic microwave absorption of SiOC ceramics targeting the integration of structure and function. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(13)**: 6393.
- [68] 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.
- [69] SINGH S, RAMAKRISHNA S, SINGH R. Material issues in additive manufacturing: a review. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, **25**: 185.