

引用格式: 江龙, 龙重雨, 刘志远, 等. 3D 打印聚合物转化 SiOC(Fe) 陶瓷及其结构性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(1): 89-99.  
JIANG Long, LONG Chongyu, LIU Zhiyuan, et al. 3D printing of SiOC(Fe) polymer-derived ceramics and their structure-performance [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(1): 89-99.

## 3D 打印聚合物转化 SiOC(Fe) 陶瓷及其结构性能

江 龙, 龙重雨, 刘志远, 刘长勇, 陈张伟\*

(深圳大学 机电与控制工程学院 增材制造研究所, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 将聚合物前驱体转化 SiOC(Fe) 陶瓷技术与光固化 3D 打印技术结合, 成功开发出一种乙烯基二茂铁(VcFe)改性的聚合物前驱体光敏树脂。该树脂兼具较低黏度、高光敏性和良好固化强度, 能够成形具有复杂几何结构和微纳特征的前驱体模型。在 1000 °C 氩气气氛中裂解, 获得形状完整、收缩均匀的 SiOC(Fe) 陶瓷部件(质量保留率为 45.27%, 密度为 1.89 g/cm<sup>3</sup>, 线收缩率为 32.94%)。同时系统研究裂解过程中的物相演变规律与体积收缩规律特性, 并表征陶瓷产物硬度(1000 °C 裂解后硬度达 5.93 GPa)。本研究验证光固化 3D 打印技术结合聚合物前驱体转化陶瓷技术制备复杂结构 SiOC(Fe) 陶瓷的可行性, 为该技术的应用提供指导。

**关键词:** 3D 打印; 聚合物前驱体; SiOC(Fe) 陶瓷

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000104

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000104

中图分类号: V254.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)01-0089-11

## 3D printing of SiOC(Fe) polymer-derived ceramics and their structure-performance

JIANG Long, LONG Chongyu, LIU Zhiyuan, LIU Changyong, CHEN Zhangwei\*

(Additive Manufacturing Institute, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

**Abstract:** Integration of polymer-derived SiOC(Fe) ceramic technology with 3D printing successfully enables the development of a photosensitive polymer precursor resin modified with vinyl-ferrocene (VcFe). This resin combines low viscosity, high photosensitivity, and excellent curing strength, enabling fabrication of precursor models with complex geometric structures and micro-nano features. Following pyrolysis at 1000 °C in an argon atmosphere, structurally intact and uniformly shrunken SiOC(Fe) ceramic components are obtained, with a mass retention rate of 45.27%, a density of 1.89 g/cm<sup>3</sup>, and a linear shrinkage of 32.94%. The study systematically investigates phase evolution and volumetric shrinkage behavior during pyrolysis and characterized the ceramic hardness (achieving 5.93 GPa after pyrolysis at 1000 °C). This work effectively validates the feasibility of fabricating complex-structured SiOC(Fe) ceramics *via* 3D printing combined with polymer-derived ceramic technology, providing guidance for its practical application.

**Key words:** 3D printing; polymer precursor; SiOC(Fe) ceramics

高性能陶瓷因兼具有高硬度、高强度、优异耐磨性、耐高温和耐酸碱腐蚀等特性, 广泛应用于航空航天、生物医学、机械电子、能源化工等领域<sup>[1]</sup>。

然而, 传统陶瓷成形技术难以满足精细化与复杂化结构的制备需求, 严重制约高性能陶瓷产品的开发与应用<sup>[2]</sup>。

近年来,增材制造(3D 打印)技术作为一种新兴的成形制造技术受到广泛关注和高度重视<sup>[3]</sup>。其通过逐层堆叠实现复杂结构无模具成形<sup>[4-6]</sup>,为陶瓷加工带来新机遇。但主流陶瓷颗粒打印存在高折射率<sup>[7]</sup>、分散均匀性差<sup>[8]</sup>、黏度难以调控<sup>[9-10]</sup>等问题,而聚合物前驱体转化陶瓷(PDCs)技术可有效突破上述瓶颈。化学方法制备的 PDCs 经热处理可转化为陶瓷材料的聚合物<sup>[11-12]</sup>。其具有分子可设计<sup>[2,13-15]</sup>、低温裂解(900~1000 °C)<sup>[11]</sup>、组分均匀<sup>[16]</sup>及高温稳定<sup>[17-19]</sup>等优点,与 3D 打印技术结合可明显拓展复杂结构陶瓷的制备路径。SiOC 陶瓷作为典型 PDCs 材料,兼具力学性能与耐高温特性<sup>[20-21]</sup>,在隔热、催化等领域应用潜力显著。同时 Fe 元素的加入可以赋予陶瓷新功能。

国内外学者对掺杂 Fe 前驱体转化陶瓷技术进行研究。Hojamberdiev 等<sup>[22]</sup>通过乙酰丙酮铁改性聚甲基半硅氧烷,制备出具有软磁性能的 SiFeOC 陶瓷;Chen 等<sup>[23]</sup>采用乙酰丙酮铁掺杂的聚甲基倍半硅氧烷为前驱体,通过热分解法原位制备了多壁碳纳米管、SiC 纳米晶与无定形 SiO<sub>2</sub> 的复合材料。研究证实,该前驱体改性策略是获得优异微波吸收性能的关键;计晓琴等<sup>[24]</sup>以木质素为前驱体原料,柠檬酸铁为催化剂,氢氧化钾为活化剂,经 800 °C

活化制备出的陶瓷碳极材料中 Fe<sup>3+</sup>能有效催化游离碳向有序碳结构转化。

基于上述研究现状,本研究通过单因素实验优化活性稀释剂(TMPTA)、光引发剂 819 和乙烯基二茂铁(VcFe)的含量,确定适用于数字光处理(digital light processing, DLP)光固化 3D 打印的前驱体树脂配方;系统研究 Fe 掺杂前驱体树脂的打印成形性、裂解过程中的物相演化规律及陶瓷产物的结构性能,最终制备出形状完整、收缩均匀的 SiOC(Fe)陶瓷部件。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究以液态聚甲基硅氧烷(MSE100, SiO<sub>2</sub> 质量分数 70%)为硅源,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲硅烷(MEMO, 纯度 97%)作为硅烷偶联剂,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为活性稀释剂和交联单体,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(光引发剂 819, 纯度>97%)为光引发剂,乙烯基二茂铁(VcFe, 纯度 97%)为 Fe 源,盐酸(HCl, 质量分数 37%)用于调节溶液的 pH 值。实验材料信息如表 1 所示。

表 1 实验材料信息  
Table 1 Experimental material information

Reagent name	Molecular formula	Product type	Specification(purity)
Liquid polymethylsiloxane	(CH <sub>3</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O) <i>n</i>	MSE100	70%SiO <sub>2</sub>
3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si	MEMO	97%
Trimethylolpropane triacrylate	(H <sub>2</sub> C=CHCOOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	TMPTA	GC
Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> P	819	>97%
Vinylferrocene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Fe	VcFe	97%
Hydrochloric acid	HCl	HCl	37%

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验流程

前驱体光敏树脂制备流程(图 1)为:首先将聚甲基硅氧烷 MSE100 与 MEMO 进行混合,加入 0.1 mol/L 的稀盐酸溶液调解溶液的 pH 值,在常温下搅拌 60 min,获得混合溶液 A。然后将活性稀释剂加入混合溶液 A 中搅拌 60 min 获得混合液 B,待到两者完全充分混合后加入光引发剂 819,获得前驱体光敏树脂。最后在前驱体光敏树脂中加入乙烯基二茂铁即制备掺杂 Fe 前驱体光敏树脂。

#### 1.2.2 测试与表征

采用旋转流变仪(MCR92)测量前驱体树脂的黏度。采用 UV-LED 固化系统(XM-210)测量固化厚度。采用 DLP 光固化 3D 打印机(Skyline)打印素坯,并在管式气氛烧结炉(OTF-1200X-S)内进行素坯热解。采用同步热分析仪(STA 8000)在氩气气氛中对素坯进行热重分析。采用 X 射线光电子能谱仪(PHI 5000 Versaprobe II)分析前驱体陶瓷的元素组成。采用 X 射线衍射仪(Rigaku MiniFlex600)对前驱体陶瓷进行物相分析。采用扫描电子

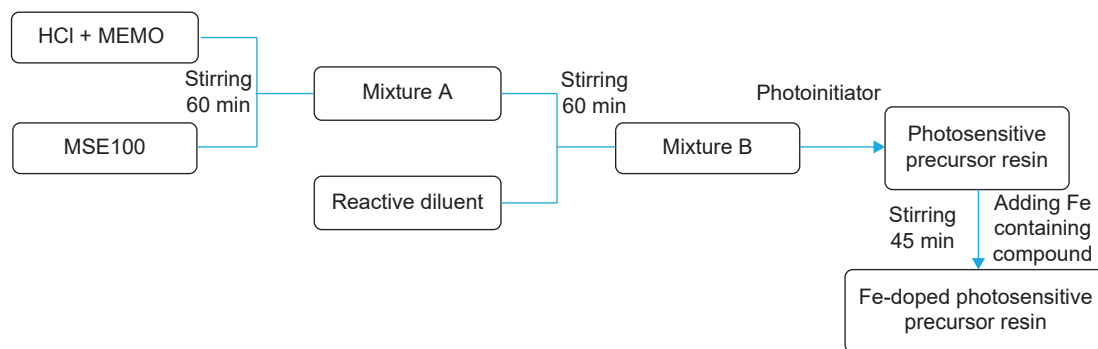


图 1 掺杂 Fe 前驱体光敏树脂合成流程图

Fig. 1 Flowchart of the synthesis of photosensitive resin doped with Fe precursor

显微镜(FEI Quanta 450 FEG)对前驱体陶瓷的微观形貌进行表征。采用傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS 50)分析陶瓷前驱体在固化前后和不同温度裂解后陶瓷材料的键合信息。采用拉曼光谱测试系统(LABRAM HR800)研究前驱体陶瓷中游离态碳结构变化。采用全自动显微硬度仪(FM-ARS9000)测量热解后陶瓷前驱体硬度。

## 2 结果与分析

### 2.1 活性稀释剂、光引发剂和铁化合物对前驱体树脂固化性能的影响

#### 2.1.1 TMPTA 含量

TMPTA 作为多官能团活性稀释剂,可调节树脂黏度并参与交联固化。图 2 为室温下不同含量 TMPTA(15%、20%、25%、30%、35%、40%,质量分数,下同)前驱体树脂在不同剪切速率下的黏度变化。由图 2 可知,在剪切速率  $100 \text{ s}^{-1}$  时,含有 15% TMPTA 树脂黏度为  $13.09 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,含 40% TMPTA 树脂黏度为  $18.97 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,随着活性稀释剂含量增

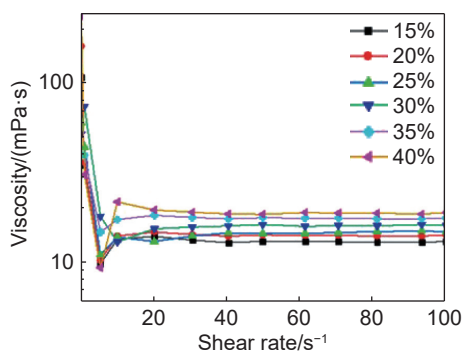
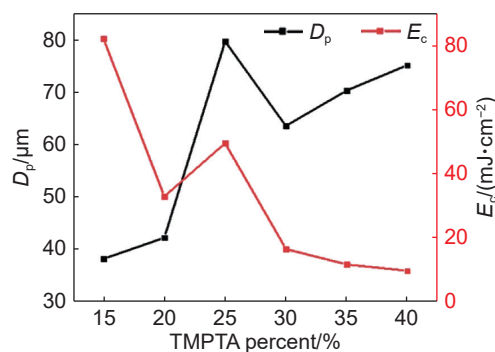


图 2 不同质量分数 TMPTA 前驱体树脂的黏度变化(保存 3 h)

Fig. 2 Viscosity changes of TMPTA precursor resins with different mass fractions (stored for 3 hours)

加黏度呈轻微上升趋势,但所有配方树脂黏度均不算高,均具备良好打印流动性。

TMPTA 的含量对前驱体树脂的光固化性能的影响如图 3 所示。随着 TMPTA 含量增加,前驱体树脂临界曝光值( $E_c$ )整体呈现下降趋势,透射深度( $D_p$ )呈现上升趋势。原因是:TMPTA 含量增加,单位体积参与光固化的 TMPTA 浓度上升,所需固化能量下降,因此  $E_c$  下降;随着 TMPTA 浓度上升,在紫外光照射下更多的 TMPTA 参与聚合固化厚度更深,因此  $D_p$  上升。

图 3 不同质量分数 TMPTA 前驱体树脂的光固化性能变化  
Fig. 3 Change of light curing properties of TMPTA precursor resin with different mass fractions

综合考虑固化模型强度、陶瓷产率和光固化性能等因素,选择 30% TMPTA 作为最优活性稀释剂含量,此时前驱体树脂黏度为  $16 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,透射深度值为  $63.8 \mu\text{m}$ ,临界曝光值为  $38.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ,固化薄膜兼具良好强度和韧性。

#### 2.1.2 光引发剂含量

基于 30% 活性稀释剂 TMPTA 配方,研究光引发剂 819 含量(0.5%、1%、2% 和 3%,质量分数,下同)对前驱体光敏树脂光固化性能的影响,不同含量光引发剂前驱体树脂的透射深度和临界曝光值如图 4 所示。

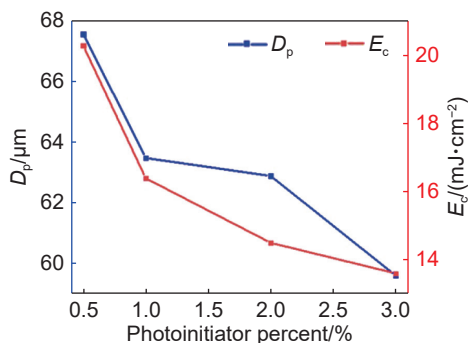


图4 不同质量分数光引发剂下前驱体树脂光固化性能变化

Fig. 4 Change of photocuring properties of precursor resin under different mass fractions of photoinitiator

随着前驱体光敏树脂中光引发剂含量增加,透射深度和临界曝光值均呈下降趋势:透射深度  $E_c$  从  $20.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (光引发剂含量 0.5%) 下降到  $13.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  (光引发剂含量 3%); 临界曝光值  $D_p$

从  $67.6 \mu\text{m}$  (光引发剂含量 0.5%) 下降到  $59.6 \mu\text{m}$  (光引发剂含量 3%)。出现  $E_c$  和  $D_p$  下降的原因是随着单位体积内的光引发剂浓度上升,在紫外光线的照射下更多的自由基引发活性稀释剂的聚合反应,因此能在更低的曝光能量下引起前驱体树脂的固化,同时固化后的前驱体树脂薄片阻碍更深距离的前驱体树脂的固化行为。综合考虑固化速率和固化均匀性,选择 1% 光引发剂 819 作为最优含量。

### 2.1.3 乙烯基二茂铁 (VcFe) 含量的影响

乙烯基二茂铁是一种金属有机物,其化学性质稳定,难溶于水且对紫外线有一定吸收作用。DLP 成形工艺要求前驱体树脂中无沉淀,且固化后树脂薄片完整无褶皱或开裂,兼具良好强度和韧性。基于以上要求进行不同含量 (1.5%、3%、4.5%、6%、7.5%, 质量分数,下同) VcFe 对前驱体树脂薄膜强度和平整性影响研究,实验结果见表 2。

表2 不同 VcFe 掺杂量下固化薄膜的强度和平整性

Table 2 Strength and flatness of the cured films at different VcFe doping levels

Mass fraction of VcFe/%	Whether the solution has precipitated	Strength of the cured film	Film smoothness
1.5	Clear without precipitation	High hardness, general toughness	Smooth surface
3	Clear without precipitation	High hardness, general toughness	Smooth surface
4.5	Clear without precipitation	High hardness, good toughness	Smooth surface
6	Clear without precipitation	Moderate hardness, good toughness	Smooth surface
7.5	Clear without precipitation	Low hardness	Wrinkles occur

由表 2 可知,随着前驱体光敏树脂中 VcFe 的含量提升薄膜的硬度呈现下降趋势,同时韧性改善。图 5 为 6% 和 7.5% VcFe 固化的照片。6% VcFe 薄膜表面均匀平整,无明显缺陷 (图 5(a)); 7.5% VcFe 的薄膜 (图 5(b)) 表面出现褶皱无法满足后续打印需求。综合考虑,选择 6% VcFe 作为最优 Fe 源含量。

综上,本研究选用前驱体光敏树脂的最优配方

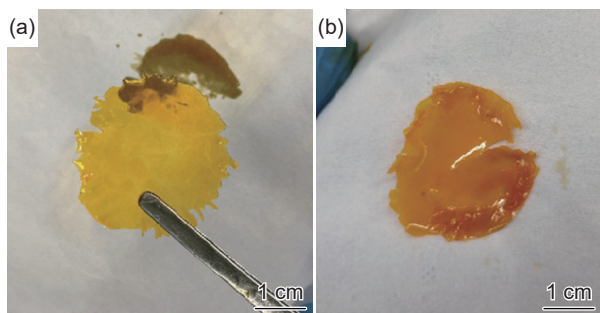


图5 6%(a)和 7.5%(b) VcFe 掺杂量固化薄膜  
Fig. 5 Cured films with 6% (a) and 7.5% (b) VcFe doping amount

为: MSE100(硅源)、MEMO(偶联剂)、30% 的 TMPTA(活性稀释剂)、1% 的 819(光引发剂)和 6% 的 VcFe(Fe 源)。

### 2.2 掺杂 VcFe 前驱体树脂的黏度稳定性

树脂黏度随保存时间的变化规律直接影响打印稳定性。图 6 为 6% VcFe 前驱体树脂黏度在室温下随时间变化曲线。由图可知,树脂黏度随保存时间延长逐渐上升,从保存 12 h 的  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  上升至 156 h 的  $900 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由于 DLP 打印要求树脂黏度不高于  $600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (避免模型脱落),因此树脂需在保存 120 h 内完成打印。

前驱体树脂黏度变化对打印质量影响如图 7 所示。保存 48 h 的前驱体树脂 (图 7(a)) 打印的八角点阵模型颜色较为均匀、不透明,表面紫外光交联充分。保存 132 h 的前驱体树脂 (图 7(b)) 打印的八角点阵模型呈透明状,说明交联程度降低,这是由于树脂黏度升高,显著降低了链增长和交联反应的效率,从而导致最终的交联程度降低。

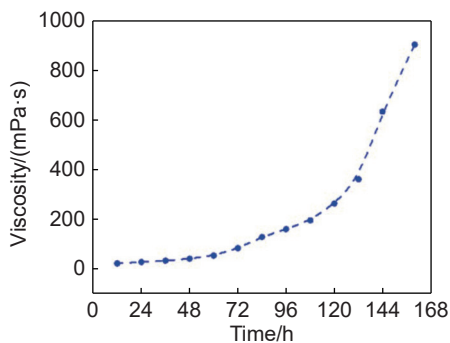


图 6 掺杂 VcFe 前驱体树脂黏度随时间变化曲线图

Fig. 6 Viscosity curve of VcFe doped precursor resin over storage time

### 2.3 乙烯基二茂铁改性的前驱体树脂打印成形

在进行光固化 3D 打印前, 测量前驱体光敏树脂光固化性能参数  $D_p$  和  $E_c$ , 两者关系如图 8 所示。经过拟合计算得到掺杂 6%VcFe 前驱体光敏树脂的透射深度为  $127.99 \mu\text{m}$ , 临界曝光值为  $2340.65 \text{ mJ/cm}^2$ 。

根据上述参数设置 DLP 光固化 3D 打印工艺 (如表 3 所示), 成功打印出八角点阵 (图 9)、达尔文晶胞结构和齿轮模型, 所有模型表面完整、无缺陷, 验证了树脂的优异成形性。

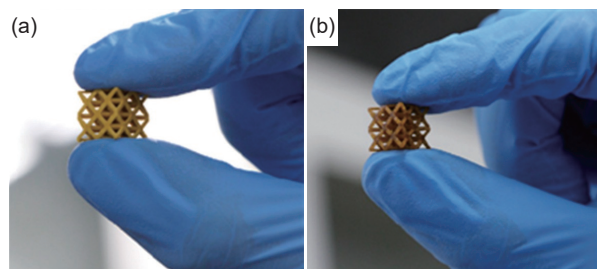


图 7 保存 48 h(a)和 132 h(b)打印的八角点阵结构  
Fig. 7 Octagonal lattice structure printed after 48 h (a) and 132 h (b)

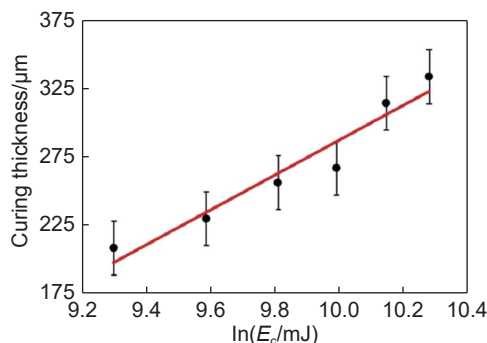


图 8 掺杂 6%VcFe 前驱体树脂  $E_c$  与  $D_p$  关系图

Fig. 8 Diagram for  $E_c$  and  $D_p$  of 6%VcFe doped precursor resin

表 3 掺杂 6%VcFe 前驱体树脂的打印参数

Table 3 Printing parameters for 6%VcFe doped precursor resin

VcFe mass fraction/%	Bottom exposure time/s	Exposure time per layer/s	Current exposure coefficient	Layering thickness/ $\mu\text{m}$	Inclined pulling speed/( $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Return speed/( $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )
6	60	50	160	50	100	300
6	75	60	160	100	100	300

### 2.4 前驱体树脂的陶瓷化过程

利用同步热分析仪在氩气氛下对固化树脂、MSE100、MEMO、TMPTA 和 VcFe 组分的失重情况进行分析, 结果见图 10。树脂失重可分为 4 个阶

段: (1)在室温至  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  阶段, 质量损失 8.71%, 主要源于树脂内部缩聚产生的水分挥发和 TMPTA 初步分解; (2)在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  至  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  阶段, 质量损失为 44.42%, 这部分主要由 MSE100、TMPTA 和 MEMO

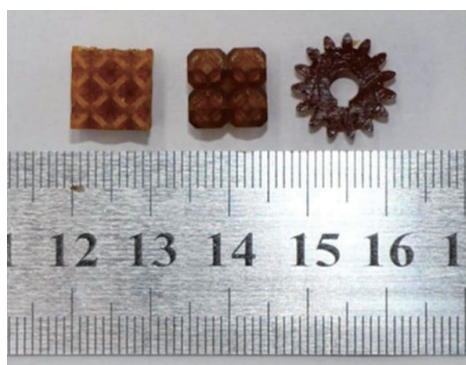


图 9 前驱体树脂打印模型图

Fig. 9 Printed models of precursor resin

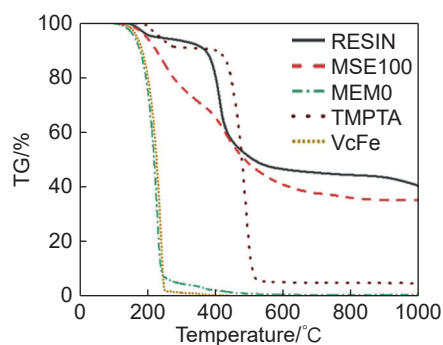


图 10 掺杂 VcFe 的前驱体树脂热重曲线

Fig. 10 Thermogravimetric curves of the precursor resin doped with VcFe

有机基团集中分解阶段所致；(3)在 600 °C 至 875 °C 阶段，质量损失为 2.51%，对应 MSE100 中甲基和氢原子的逐步释放；(4)在 875 °C 至 1000 °C 阶段，质量损失为 3.88%，主要为 VcFe 分解并与 Si 结合生成  $\text{Fe}_3\text{Si}$  的过程。1000 °C 时前驱体树脂的产瓷率为 40.48% 左右。

图 11 为固化树脂及经过 600、800 °C 和 1000 °C 裂解后陶瓷产物的红外光谱图。2975  $\text{cm}^{-1}$  处 Si—H 振动峰，经 600~800 °C 的裂解处理后从陶瓷产物中消失。1727  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O— $\text{CH}_3$  振动峰及 1404  $\text{cm}^{-1}$  处 C=C—H 振动峰在 600 °C 裂解后基本完全消失，表明有机基团发生分解；1272  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 振动峰在 800 °C 裂解后消失，进一步证实有机相的去除；随着裂解温度升高，1033  $\text{cm}^{-1}$  处 Si—O—Si 网络特征峰宽化，表明无机 Si—O—Si 骨架形成，树脂向陶瓷转化。870~760  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si— $\text{CH}_3$  吸收峰随着温度升高逐渐减弱，表明其向  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子转化。随着裂解温度的升高，对应的裂解产物中，化学键的含量增加，从而造成各个吸收峰逐渐消失。红外光谱结果证实，1000 °C 裂解可实现树脂的完全有机-无机转化，形成以 Si—O—Si 为主体的无机陶瓷网络。

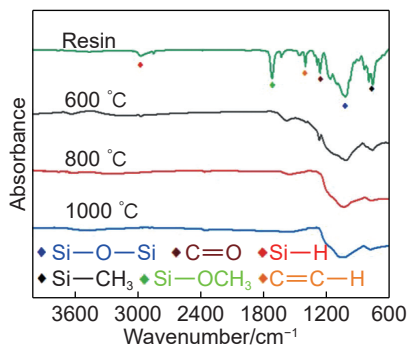


图 11 不同裂解温度下的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra at different pyrolysis temperatures

对 600、800 °C 和 1000 °C 裂解陶瓷及固化树脂进行拉曼光谱分析，结果见图 12。在 1335  $\text{cm}^{-1}$  的 D 峰对应无定型碳的缺陷振动，1605  $\text{cm}^{-1}$  处的 G 峰对应石墨型碳的面内振动，D 峰和 G 峰的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可表征碳结构的有序性。固化树脂几乎没有 1335  $\text{cm}^{-1}$  和 1605  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰，表明其为无序有机碳结构；随着裂解温度升高，G 峰强度逐渐降低，D 峰强度略有上升，D 峰和 G 峰的比值逐渐上升；1000 °C 吸收峰半宽高减小，表明陶瓷中无定型碳含量降低，有序碳结构占比上升。

不同裂解温度下陶瓷产物的 XRD 谱图见图 13。由图可知，所有裂解温度下 23° 处均存在宽

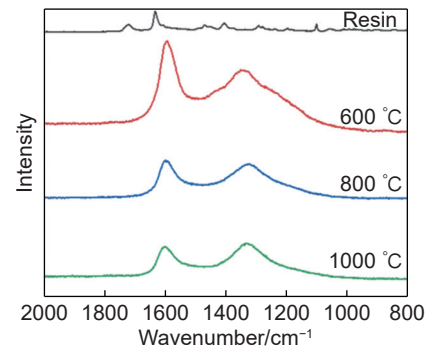


图 12 不同裂解温度下前驱体陶瓷的拉曼光谱分析图

Fig. 12 Raman spectrum analysis of precursor ceramics at different pyrolysis temperatures

峰，对应  $\text{SiO}_2$  的特征峰，表明样件已经陶瓷化。800 °C 时在 45° 处出现微弱的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  特征峰，1000 °C 时，该峰显著增强，表明高温促进  $\text{Fe}_3\text{Si}$  晶体析出，这一现象证实乙烯基二茂铁 (VcFe) 在裂解过程中参与陶瓷相的演变。 $\text{Fe}_3\text{Si}$  相的形成涉及 Fe 和 Si 元素扩散与反应。VcFe (乙烯基二茂铁) 提供 Fe 元素，而聚甲基硅氧烷 (MSE100) 和硅烷偶联剂 (MEMO) 提供 Si 源，在裂解过程中，有机组分分解释放出活性 Fe 和 Si。在 600~1000 °C 裂解时，Fe 原子从 VcFe 分解产物中迁移，与 Si—O 网络中 Si 原子或游离 Si 发生固相反应。未检测到其他 Fe 化合物 (如  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 的特征峰，证实 VcFe 中的 Fe 元素完全转化为  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相。结合 EDS 与 XPS 分析 (2.5.2 节)， $\text{Fe}_3\text{Si}$  晶体在陶瓷中均匀分布，为  $\text{SiOC(Fe)}$  陶瓷赋予潜在的磁性能或力学增强效果。

## 2.5 $\text{SiOC(Fe)}$ 陶瓷的结构与性能表征

### 2.5.1 陶瓷形貌

裂解陶瓷的形貌和完整性受裂解温度直接影响，为获得低孔隙率、高致密度和结构完整形貌良好的陶瓷模型，设计两种裂解温度制度 (图 14)，关键参数见表 4。图 15 和图 16 分别为两种制度下陶

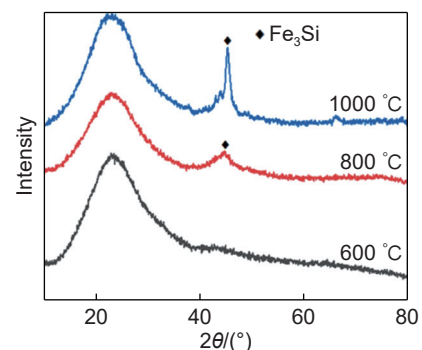


图 13 不同裂解温度下前驱体陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 13 XRD patterns of precursor ceramics at different pyrolysis temperatures

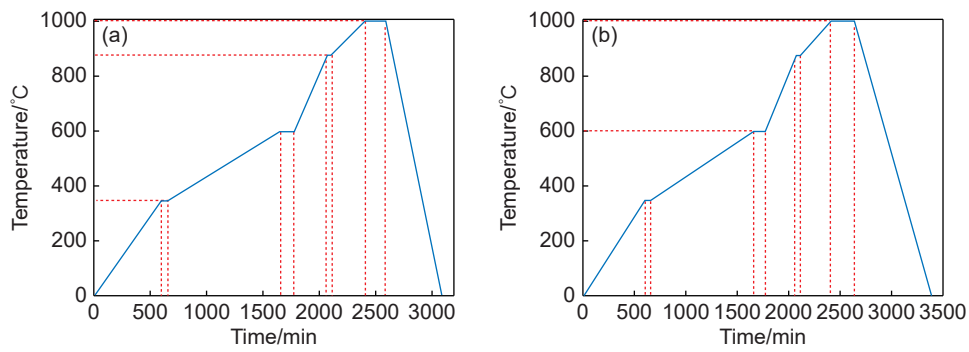


图 14 不同陶瓷裂解制度 (a)第一种裂解制度;(b)第二种裂解制度

Fig. 14 Different ceramic pyrolysis regimes (a) the first pyrolysis regime; (b) the second pyrolysis regime

表 4 不同陶瓷裂解温度制度差异

Table 4 Different pyrolysis regimes for different ceramics

Difference in pyrolysis regimes	Pyrolysis regime of Fig.14 (a)	Pyrolysis regime of Fig.14 (b)
1000 °C holding time	180 min	240 min
Cooling rate from 1000 °C to room temperature	2 °C/min	1.25 °C/min
Total time of pyrolysis	3400 min	3090 min

瓷产物的 SEM 形貌

按图 14(a)升温工艺裂解的陶瓷见图 15, 按图 14(b)升温曲线裂解的陶瓷见图 16。从图 15 可

知, 在点阵结构连杆交界处(图 15(a))与晶胞结构表面(图 15(b))均出现明显裂纹, 这是由保温时间不足、降温速率过大导致内应力集中所致; 图 16 中

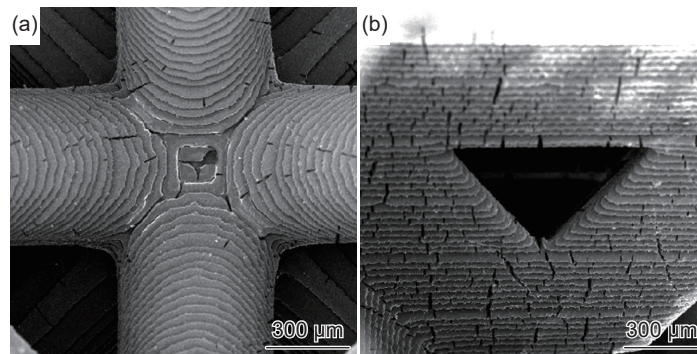


图 15 裂解后陶瓷样品观测(升温曲线为图 14(a)) (a)点阵结构连杆交界处;(b)晶胞结构表面

Fig. 15 Microstructures of ceramic samples after pyrolysis process shown in Fig.14 (a) (a) cross-linking point of lattice structure linkages; (b) surface of cell structure

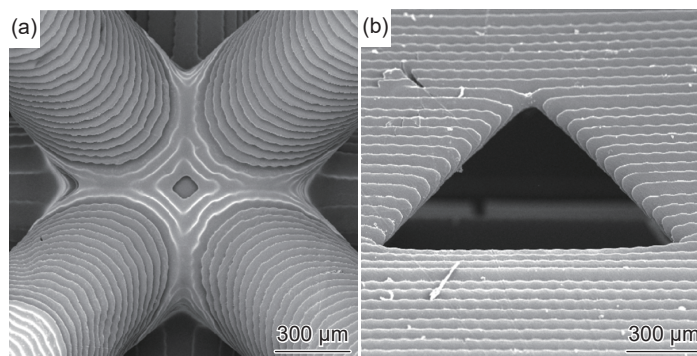


图 16 裂解后陶瓷样品观测(升温曲线为图 14(b)) (a)点阵结构连杆交界处;(b)晶胞结构表面

Fig. 16 Microstructures of ceramic samples after pyrolysis process shown in Fig.14(b) (a) cross-linking point of lattice structure linkages; (b) surface of cell structure

无明显裂纹,表面平整致密。延长保温时间可充分释放内应力,降低降温速率可减少温度梯度引发的收缩不均,有效改善陶瓷体开裂情况,因此,图 14(b)裂解制度可作为最优裂解工艺。

### 2.5.2 元素组成与分布

使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析陶瓷的元素组成,结果如表 5 所示。陶瓷中 Si、O、C、Fe 的

原子占比分别为 16.14%、35.08%、47.99%、0.79%, Fe 元素成功保留且含量与设计值(6%VcFe)匹配。

图 17 为 1000 °C 掺杂 VcFe 陶瓷 EDS 面扫描图。可以看到 Fe 元素(图 17(d))在陶瓷中分布均匀,无明显团聚;Si、O、C 元素(图 17(c)、(e)、(f))呈连续分布,与 XRD 结果一致。结合 X 射线衍射分析,Fe 原子以  $Fe_3Si$  晶体形式均匀分布在陶瓷内部。

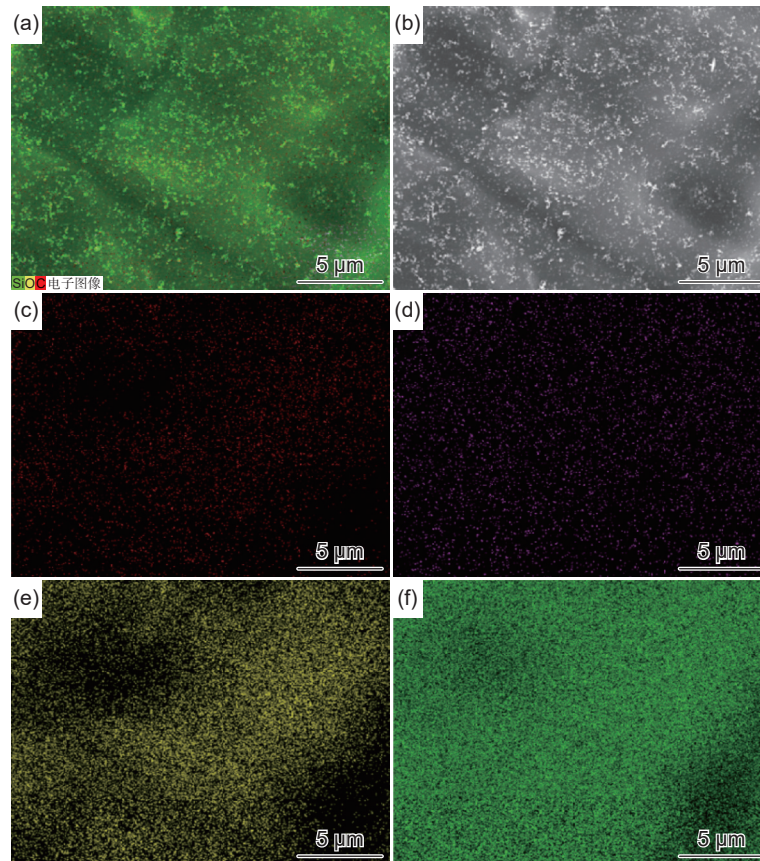


图 17 1000 °C 裂解后 SiOC(Fe) 陶瓷 EDS 面扫描图 (a) 元素的整体分布; (b) 电子图像; (c) C 元素分布; (d) Fe 元素分布; (e) O 元素分布; (f) Si 元素分布

Fig. 17 EDS surface scan image of VCFe-doped ceramics at 1000 °C (a) represents the overall distribution of elements; (b) represents the electron image; (c) C element distribution; (d) Fe element distribution; (e) O element distribution (f) Si element distribution

XPS 结果(表 5)显示陶瓷中 Fe 原子含量为 0.79%, 且 EDS 面扫描(图 17)证实 Fe 元素均匀分布, 这为 Fe 和 Si 的均匀接触和反应提供了基础。失重第 4 阶段的失重峰值温度(约 900~1000 °C)与 XRD 中  $Fe_3Si$  衍射峰出现的温度范围(800~1000 °C)重叠, 表明失重不仅来自有机物分解, 也反映了 Fe-Si 反应的动力学过程。

### 2.5.3 陶瓷物理性能及硬度

陶瓷在裂解过程中存在质量损失、体积收缩、密度和硬度变化的情况。图 18 为不同裂解温度下陶瓷质量剩余率、线收缩率、密度的变化

表 5 XPS 测定 1000 °C 裂解温度下掺杂 VcFe 的前驱体陶瓷元素含量

Table 5 XPS determination of the proportion of precursor ceramic elements doped with VcFe at 1000 °C pyrolysis temperature

Element	Atomic fraction/%
Si	16.14
O	35.08
Fe	0.79
C	47.99
Total	100

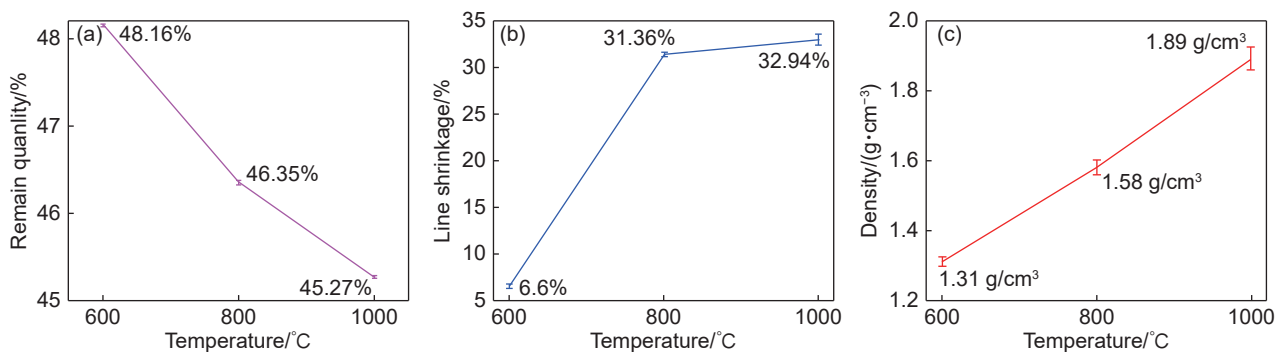


图 18 PDC-SiOC(Fe) 在不同裂解温度后的物理性能 (a)质量保留率; (b)线收缩率; (c)密度

Fig. 18 Changes of physical properties of PDC-SiOC(Fe) after pyrolysis at different temperatures (a) mass retention rate; (b) linear shrinkage rate; (c) density

情况。随着裂解温度从 600 °C 升至 1000 °C, 质量保留率从 48.16% 降至 45.27%; 线收缩率从 600 °C 的 6.6% 增至 1000 °C 的 32.94%, 密度从 600 °C 的 1.31 g/cm<sup>3</sup> 升至 1000 °C 的 1.89 g/cm<sup>3</sup>, 致密化程度显著提升。图 19 为不同烧结温度下陶瓷产物的硬度变化。硬度在 600 °C 时仅为 1.77 GPa, 随温度升高逐渐增至 1000 °C 的 5.93 GPa。这是由于高温促进 SiOC 陶瓷骨架致密化与 Fe<sub>3</sub>Si 晶体析出, 二者协同提升陶瓷硬度。1000 °C 陶瓷的硬度值高于传统 SiOC 陶瓷(约 4~5 GPa), 证实 Fe 掺杂的增强效果。

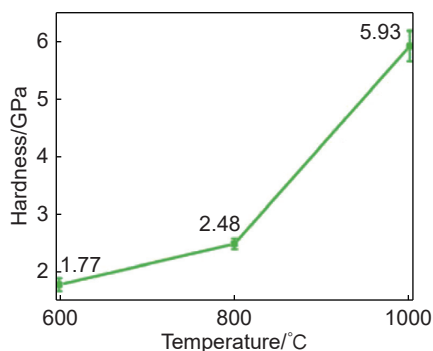


图 19 PDC-SiOC(Fe) 在不同裂解温度后的硬度

Fig. 19 Hardness of PDC-SiOC(Fe) parts after pyrolysis at different temperatures

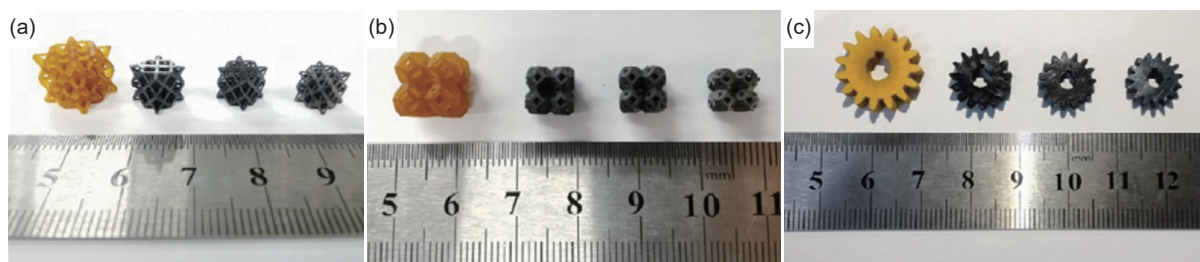


图 20 打印树脂样件及 600、800、1000 °C 裂解温度下的陶瓷样件 (a)八角点阵模型; (b)晶胞结构模型; (c)齿轮结构模型  
Fig. 20 Printed resin parts and the pyrolyzed parts at temperatures of 600, 800 °C and 1000 °C (a) octagonal lattice model; (b) cell structure model; (c) gear structure model

### 3 样件展示

图 20 展示出八角点阵模型、晶胞结构模型和齿轮结构模型的打印树脂样件及 600、800、1000 °C 裂解温度下的陶瓷样件, 三种模型均成功设计并打印。在氩气氛围下分别进行经过 600、800、1000 °C 的热解成瓷, 获得了表面质量良好, 结构复杂的完整八角点阵及晶胞结构模型, 以及结构保持良好, 无明显裂纹的齿轮结构模型。

### 4 结论

(1) 通过单因素实验确定前驱体光敏树脂的最优配方: MSE100 为硅源, 30% TMPTA 为活性稀释剂, 1% 光引发剂 819 为光引发剂, 6% VcFe 为 Fe 源。该树脂黏度低(15~18 mPa·s)、光固化性能优异( $E_c=2340.65$  mJ/cm<sup>2</sup>,  $D_p=127.99$  μm), 可通过 DLP 技术打印复杂结构前驱体模型。

(2) 优化 SiOC(Fe) 陶瓷的裂解工艺: 1000 °C 保温 240 min, 降温速率 1.25 °C/min。延长保温时间与降低降温速率可有效释放内应力, 避免陶瓷开裂, 制备出结构完整、表面致密的陶瓷部件。

(3) 裂解过程中, 前驱体树脂经四阶段失重实

现有机-无机转化: 600 °C 前完成有机基团分解, 800~1000 °C 析出  $\text{Fe}_3\text{Si}$  晶体; 1000 °C 陶瓷主体为无定型的 SiOC 陶瓷,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  晶体均匀分布, 无其他杂相生成。

(4) 1000 °C 裂解的 SiOC(Fe) 陶瓷综合性能优异: 质量保留率 45.27%, 密度  $1.89 \text{ g/cm}^3$ , 线收缩率 32.94%, 硬度 5.93 GPa。

#### 参考文献:

- [1] PAWARK. New trends in manufacturing in ceramic industry[J]. *International Journal of Ceramics and Ceramic Technology*, 2016, 2(1): 18-20.
- [2] FU Y L, XU G, CHEN Z W, et al. Multiple metals doped polymer-derived SiOC ceramics for 3D printing[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11030-11038.
- [3] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(4): 231-247.  
LIANG D, HE R J, FANG D N. Development of additive manufacturing of ceramics[J]. *Advanced Ceramics*, 2017, 38(4): 231-247.
- [4] PHAM D T, GAULT R S. A comparison of rapid prototyping technologies[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 1998, 38(10/11): 1257-1287.
- [5] 卢秉恒, 李涤尘. 增材制造(3D 打印)技术发展[J]. *机械制造与自动化*, 2013, 42(4): 1-4.  
LU B H, LI D C. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. *Machine Building & Automation*, 2013, 42(4): 1-4.
- [6] WONG K V H A. A review of additive manufacturing[J]. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 2012(1): 208760.
- [7] CAO J W, IDREES M, TIAN G Q, et al. Complex SiC-based structures with high specific strength fabricated by vat photopolymerization and one-step pyrolysis[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 48: 102430.
- [8] LI Z W, CHEN Z, LIU J Q, et al. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, 15(2): 163-177.
- [9] BADEV A, ABOULIATIM Y, CHARTIER T, et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2011, 222(1): 117-22.
- [10] CHEN Z W, LI J J, LIU C B, et al. Preparation of high solid loading and low viscosity ceramic slurries for photopolymerization-based 3D printing[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11549-11557.
- [11] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(7): 1805-1837.
- [12] HUNDLEY J M, ECKEL Z C, SCHUELLER E, et al. Geometric characterization of additively manufactured polymer derived ceramics[J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 18: 95-102.
- [13] SUTTON D, ERNY T, GREIL P, et al. Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane/boron-derived matrix[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(7): 1831-1840.
- [14] ROCHA R M, BRESSIANI J C, BRESSIANI A H A. Ceramic substrates of  $\beta$ -SiC/SiAlON composite from pre-ceramic polymers and Al-Si fillers [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 13929-13936.
- [15] VIJAY V, BIJU V M, DEVASIA R. Active filler controlled polymer pyrolysis—a promising route for the fabrication of advanced ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14): 15592-15596.
- [16] 骆春佳, 宋燕, 周睿, 等. 高性能陶瓷聚合物先驱体研究新进展[J]. *高分子通报*, 2019(10): 53-63.  
LUO C J, SONG Y, ZHOU R, et al. The progress in polymer precursors for high performance ceramics[J]. *Polymer Bulletin*, 2019(10): 53-63.
- [17] HARSHE R, BALAN C, RIEDEL R. Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(12): 3471-3482.
- [18] IONESCU E, LINCK C, FASEL C, et al. Polymer-derived SiOC/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites with excellent high-temperature stability[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93: 241-250.
- [19] LIU C Q, PAN R, HONG C Q, et al. Effects of Zr on the precursor architecture and high-temperature nanostructure evolution of SiOC polymer-derived ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(3): 395-402.
- [20] XIA K D, LU C X, YANG Y. Improving the oxidation resistance of carbon fibers using silicon oxycarbide coatings[J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(3): 236-243.
- [21] GURLO A, IONESCU E, RIEDEL R, et al. The thermal conductivity of polymer-derived amorphous Si-O-C compounds and nano-composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99: 281-285.
- [22] HOJAMBERDIEV M, PRASAD R M, FASEL C, et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic  $\text{Fe}_3\text{Si}$ - and  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ -containing SiOC ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013,

33(13/14): 2465-2472.

- [23] CHEN L X, ZHAO J, WANG L, et al. *In-situ* pyrolyzed polymethylsilsesquioxane multi-walled carbon nanotubes derived ceramic nanocomposites for electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11756-11764.

- [24] 计晓琴, 孙德林, 余先纯, 等. Fe<sup>3+</sup>掺杂活化木质素基木材陶瓷的制备及电化学性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(20): 3390-3395.

JI X Q, SUN D L, YU X C, et al. Preparation and electrochemical performance of Fe<sup>3+</sup>-doped activated lignin basic woodceramics[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(20):

3390-3395.

收稿日期: 2025-06-10; 录用日期: 2025-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(51975384); 广东省普通高校重点领域专项(2022ZDZX3017); 广东省特支计划科技人才项目(2021TQ05Z151); 广东省自然科学基金面上项目(2024A1515010049); 深圳大学国防基础科研培育基金(GFPY-YB-2024-03)

通讯作者: 陈张伟(1985—), 男, 博士, 教授, 研究方向为增材制造, 联系地址: 广东省深圳市深圳大学汇星楼 1010(518060), E-mail: [chen@szu.edu.cn](mailto:chen@szu.edu.cn)

(本文责编: 王俊丽)