

# 3D 打印材料及其应用概述\*

陈双 吴甲民<sup>†</sup> 史玉升<sup>††</sup>

(华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

2018-10-23 收到

<sup>†</sup> email: jiaminwu@hust.edu.cn

<sup>††</sup> email: shiyusheng@hust.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20181104

## General introduction of 3D printing materials and their applications

CHEN Shuang WU Jia-Min<sup>†</sup> SHI Yu-Sheng<sup>††</sup>

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**摘要** 3D 打印材料是 3D 打印技术重要的物质基础, 种类范围主要包括聚合物材料、金属材料、陶瓷材料等。文章首先简要介绍了目前 3D 打印的各类常见材料, 然后分别介绍了它们的特点、性能要求及相关应用情况。最后, 结合研究的最新进展, 对 3D 打印新材料及其前景进行展望。

**关键词** 3D 打印, 聚合物, 金属, 陶瓷

**Abstract** The materials are significant for 3D printing technology. To date, 3D printing materials have mainly contained polymers, metals and ceramics. First, various materials commonly used in 3D printing are briefly introduced. Second, their characteristics, property requirements and related application status are described. Finally, prospects of some novel 3D printing materials are given based on latest research progress.

**Keywords** 3D printing, polymer, metal, ceramics

## 1 引言

3D 打印技术, 也被称为增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术, 是一项起源于 20 世纪 80 年代集机械、计算机、数控和材料于一体的先进制造技术<sup>[1]</sup>。该技术的基本原理是根据三维实体零件经切片处理获得的二维截面信息, 以点、线或面作为基本单元进行逐层堆积制造, 最终获得实体零件或原型。增材制造区别于传统的减材(如切削加工)和等材(如锻造)制造方法, 可以实现传统方法无法或很难达到的复杂结构零件的制造, 并大幅减少加工工序, 缩短加工周期<sup>[2]</sup>, 因

此得到了世界各地科研工作者的广泛关注。

3D 打印技术最早应用于各类原型的快速制造, 故在早期也被称为快速原型技术(Rapid Prototyping, RP)<sup>[3]</sup>。早期的 3D 打印技术由于材料种类的限制, 大多使用有机高分子材料, 其机械、化学性能大多难以满足实际应用的需求。随着材料技术与装备技术的发展, 将该技术应用于终端零件制造的愿望越来越迫切, 因此不仅对 3D 打印装备提出了更高的要求, 对 3D 打印材料各项性能的要求也日益提高。

3D 打印材料是 3D 打印技术重要的物质基础, 它的性能在很大程度上决定了成形零件的综合性能。发展至今, 其材料种类已经十分丰富, 主要种类包括聚合物材料、金属材料、陶瓷材料

\* 国家自然科学基金(批准号: 51605177)资助项目; 中央高校基本科研业务费专项资金项目(批准号: 2018KFYYXJJ030)

等。本文将结合几种3D打印材料研究及应用的最新进展,分别对3D打印用聚合物材料、金属材料 and 陶瓷材料进行介绍。

## 2 3D打印用聚合物材料

3D打印用聚合物材料主要包括光敏树脂、热塑性塑料及水凝胶等。纸张<sup>[4]</sup>、淀粉、糖<sup>[5]</sup>、巧克力<sup>[6]</sup>等也可纳入聚合物材料的范畴,部分学者及企业对其进行了3D打印研究,但因篇幅所限文中不进行展开介绍。

光敏树脂是最早应用于3D打印的材料之一<sup>[7]</sup>,适用于光固化成形(Stereolithography Apparatus, SLA),主要成分是能发生聚合反应的小分子树脂(预聚体、单体),其中添加有光引发剂、阻聚剂、流平剂等助剂,能够在特定的光照(一般为紫外光)下发生聚合反应实现固化<sup>[8]</sup>。光敏树脂并不算一种新的材料,与其原理类似的光刻胶、光固化涂料、光固化油墨等已经在电子制造<sup>[9, 10]</sup>、全息影像<sup>[11]</sup>、胶粘剂<sup>[12]</sup>、印刷<sup>[13]</sup>、医疗<sup>[14]</sup>等领域得到广泛应用。在涂料领域,光固化技术因具有固化速度快、固化性能优异、少污染、节能等优点被认为是一种环境友好的绿色技术。但应用于3D打印的树脂固化厚度(一般 $>25\ \mu\text{m}$ )明显大于传统涂料的涂布厚度(一般 $<20\ \mu\text{m}$ ),其在配方组成上与传统的光固化涂料、油墨等有所区别。

按照聚合体系划分,可以分为自由基聚合和阳离子聚合,两者的聚合机理和依靠的活性基团各不相同。自由基聚合依靠光敏树脂中的不饱和双键进行聚合反应,而阳离子聚合依靠光敏树脂中的环氧基团进行聚合反应。自由基聚合体系固化速度快,原料成本低,但在空气中存在一定程度的氧阻聚效应<sup>[15]</sup>,会对固化性能及零件性能产生影响;阳离子聚合体系则无氧阻聚效应,固化收缩小甚至无收缩,但对水分很敏感,且原料成本较高,所以目前3D打印中使用的光敏树脂以自由基聚合体系为主。

3D打印用光敏树脂主要采用的是自由基聚合的丙烯酸酯体系<sup>[8]</sup>。商业化的丙烯酸酯有多种类

型,需要根据不同的需求对配方进行调整。总体而言,3D打印用的光敏树脂有以下几点要求:(1)固化前性能稳定,一般要求可见光照射下不发生固化;(2)反应速度快,更高的反应速率可以实现高效率成形;(3)粘度适中,以匹配光固化成形装备的再涂层要求;(4)固化收缩小,以减少成形时的变形及内应力;(5)固化后具有足够的机械强度和化学稳定性;(6)毒性及刺激性小,以减少对环境及人体的伤害。

除此之外,在一些特殊的应用场合还会有一些其他的需求,如应用于铸造的光敏树脂要求低灰分甚至无灰分<sup>[16]</sup>,再如应用牙科矫形器或植入物制造的树脂要求对人体无毒或可生物降解等性能<sup>[17]</sup>。目前市面上销售的光敏树脂种类多样,能够满足不同领域的需求。

热塑性聚合物是最常见的3D打印材料之一,常见的3D打印用热塑性聚合物有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚乳酸(PLA)、尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚己内酯(PCL)、聚苯砜(PPSF)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚醚醚酮(PEEK)等。

根据3D打印方法的不同,要求材料的形态也有所不同。熔融沉积成形(Fused Deposition Modeling, FDM)使用的是丝材,激光选区烧结(Selective Laser Sintering, SLS)则使用的是粉材。由于工业上常用的聚合物原料大多以颗粒为主,制成丝材或粉材都要进行二次加工,提高了3D打印耗材的使用成本,目前也有一些单位开始研发以颗粒为原料的3D打印装备<sup>[18]</sup>。下面对几种有代表性的材料进行介绍。

PLA和ABS是FDM最常用的耗材,因价格便宜而十分普及。ABS是常见的工程塑料,具有较好的机械性能,但3D打印条件要求苛刻,在打印过程中容易产生翘曲变形,且易产生刺激性气味。PLA是可降解的环保塑料,打印性能较好,是一种较为理想的3D打印热塑性聚合物,已广泛应用于教育、医疗、建筑、模具设计等行业。此外,PLA还具有良好的生物相容性,加入羟基磷灰石改性的PLA可用于组织工程支架

的制造<sup>[19]</sup>。

PA是一种半晶态聚合物,经SLS成形后能得到高致密度且高强度的零件,是SLS的主要耗材之一。SLS中所使用的PA需具有较高的球形度及粒径均匀性,通常采用低温粉碎法制备得到。通过加入玻璃微珠、粘土、铝粉、碳纤维等无机材料可制备出PA复合粉末<sup>[20]</sup>,这些无机填料的加入能显著提高某些方面的性能,如强度、耐热性能、导电性等,以满足不同领域的应用需求。

PCL是一种无毒、低熔点的热塑性塑料,PCL丝材主要作为儿童使用的3D打印笔的耗材,因成形温度较低(80~100°C)而有较高的安全性。值得一提的是,PCL具有优异的生物相容性和降解性,可以作为生物医疗中组织工程支架的材料<sup>[21]</sup>,通过掺杂纳米羟基磷灰石等材料还能够改善力学性能及生物相容性<sup>[22]</sup>。此外PCL材料还具有一定的形状记忆效应<sup>[23]</sup>,在4D打印方面有一定的潜力。

TPU是一种具有良好弹性的热塑性聚合物,其硬度范围宽且可调,有一定的耐磨性、耐油性,适用于鞋材、个人消费品、工业零件等的制造。结合3D打印技术可以制造出传统成形工艺难以制造的复杂多孔结构,使得制件拥有独特且可调控的力学性能。采用SLS工艺打印的多孔结构TPU鞋垫的弹性性能和使用强度已达到市场使用标准<sup>[24]</sup>。

PEEK是一种半晶态聚合物,具有高熔点(343°C)和优异的力学性能,生物相容性也十分出色,是目前研究较热的3D打印材料<sup>[25, 26]</sup>。纯PEEK的杨氏模量为 $3.86 \pm 0.72$  GPa,经碳纤维增强后可达 $21.1 \pm 2.3$  GPa,与人骨的杨氏模量最为接近,可以有效避免植入人体后与人骨产生的应力遮挡以及松动现象,是一种理想的骨科植入物材料。采用3D打印技术制造的PEEK植入物(图1)能够很好地满足不同患者不同病情的个性化植入物定制需求,目前国内3D打印PEEK植入物已经在临床上取得了较好的效果<sup>[27]</sup>。

水凝胶是一种具有交联三维网络的高分子结构,能够吸收并保持大量的水分(可达99%)<sup>[29]</sup>。

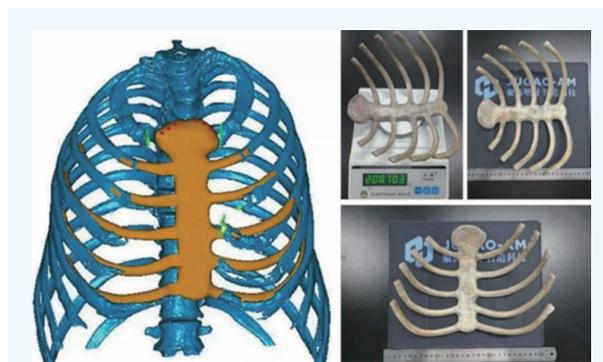


图1 胸骨假体CAD模型及实物<sup>[28]</sup>

根据聚合物来源的不同,可分为天然水凝胶与合成水凝胶。前者如明胶、琼脂、海藻酸钠等具有较高的溶胀性,机械性能相对较差,限制了其应用范围<sup>[30]</sup>。后者由于水凝胶的成分、结构、交联度可调,使得合成水凝胶的各项性能可以在较大范围内进行调控;同时,合成水凝胶重复性好,能够进行大规模的生产制造,因此得到国内外研究人员的广泛关注。

传统的水凝胶已经在制造隐形眼镜、创伤修复中取得了较多的应用<sup>[31]</sup>。水凝胶作为组织工程的理想材料,在该领域的应用前景十分广阔。除此之外,水凝胶还可以作为传感器的材料,这是利用了它的膨胀行为和扩散系数随着周围环境变化的特性<sup>[32]</sup>。传统水凝胶成形主要依靠模具,无法制造复杂结构;采用3D打印技术成形水凝胶,不仅能够实现复杂形状的制造,还能实现复杂孔隙甚至梯度结构的制造,使得3D打印的水凝胶具有传统制造方式无法获得的性能。此外,水凝胶中可以加入活细胞,使得3D打印人体器官成为可能<sup>[33]</sup>。

水凝胶的3D打印方法包括光固化成形<sup>[34]</sup>及直写成形(Direct Ink Writing, DIW)<sup>[35]</sup>。用于光固化形成的水凝胶成分与光敏树脂类似,包括溶剂、单体、交联剂、光引发剂等,可以添加无机填料以实现水凝胶性能的调控。直写成形是3D打印水凝胶更普及的一种形式。打印时将水凝胶置于注射器中,采用电脑根据设计的结构控制注射器运动及挤出,挤出的水凝胶在外界条件的刺激(温度、水分、pH、光照等)下固化。为了满足3D打

印的要求，通常要求水凝胶的固化速度足够快，或者流变性能满足在打印时不发生变形，才能实现成功的打印<sup>[36]</sup>。目前，商业化的水凝胶打印材料较少，大多数都处于实验室研制阶段。

### 3 3D打印用金属材料

根据2018年的 *Wohlers Report* 报道<sup>[37]</sup>，金属增材制造产业有了明显发展。文中指出，2017年售出1768套金属3D打印设备，相比2016年的983套增长了将近80%。作为3D打印中非常重要的材料，金属材料在汽车、模具、能源、航空航天、生物医疗等行业中都有广阔的应用前景。

3D打印金属材料主要有粉末形式和丝材形式。粉末材料是最常用的材料，可用于激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)、激光近净成形(Laser Engineered Net Shaping, LENS)、电子束选区熔化(Electron Beam Melting, EBM)等多种3D打印工艺；丝材则适合于电弧增材制造(Wire and Arc Additive Manufacture, WAAM)等工艺。

为了满足3D打印的工艺需求，金属粉末必须满足一定的要求。粉末的流动性是粉末的重要特性之一，所有使用金属粉末作为耗材的3D打印工艺在制造过程中均涉及粉末的流动，金属粉末的流动性直接影响到SLM、EBM中的铺粉均匀性和LENS中的送粉稳定性，若流动性太差会

造成打印精度降低甚至打印失败。粉末的流动性受粉末粒径、粒径分布、粉末形状、所吸收的水分等多方面的影响，一般为了保证粉末的流动性，要求粉末是球形或近球形，粒径在十几微米到一百微米之间，过小的粒径容易造成粉体的团聚，而过大的粒径会导致打印精度的降低<sup>[38]</sup>。此外，为了获得更致密的零件，一般希望粉体的松装密度越高越好，采用级配粉末比采用单一粒径分布的粉末更容易获得高的松装密度。目前3D打印所使用的金属粉末的制备方法主要是雾化法<sup>[39]</sup>。雾化法主要包括水雾化法和气雾化法两种，气雾化制备的粉末相比于水雾化粉末纯度高、氧含量低、粉末粒度可控、生产成本低以及球形度高，是高性能及特种合金粉末制备技术的主要发展方向。

3D打印所使用的金属丝材与传统的焊丝相同<sup>[40]</sup>，理论上凡能在工艺条件下熔化的金属都可作为3D打印的材料。丝材制造的工艺很成熟，材料成本相比粉材要低很多。

按照材料种类划分，3D打印金属材料可以分为铁基合金、钛及钛基合金、镍基合金、钴铬合金、铝合金、铜合金及贵金属等。

铁基合金是3D打印金属材料中研究较早、较深入的一类合金，较常用的铁基合金有工具钢、316L不锈钢、M2高速钢、H13模具钢和15-5PH马氏体时效钢等。铁基合金使用成本较低、硬度高、韧性好，同时具有良好的机械加工性，特别适合于模具制造。3D打印随形水道模具是铁基合金的一大应用，传统工艺异形水道难以加工，而3D打印可以控制冷却流道的布置与型腔的几何形状基本一致(图2)，能提升温度场的均匀性，有效降低产品缺陷并提高模具寿命<sup>[41, 42]</sup>。

钛及钛合金以其显著的比强度高、耐热性好、耐腐蚀、生物相容性好等特点，成为医疗器械、化工设备、航空航天及运动器材等领域的理想材料。然而钛合金属于典型的难加工材料<sup>[44]</sup>，加工时应力大、温度高，刀具磨损严重，限制了钛合金的广泛应用。而3D打印技术特别适合钛及钛合金的制造，一是3D打印时处于保护气氛

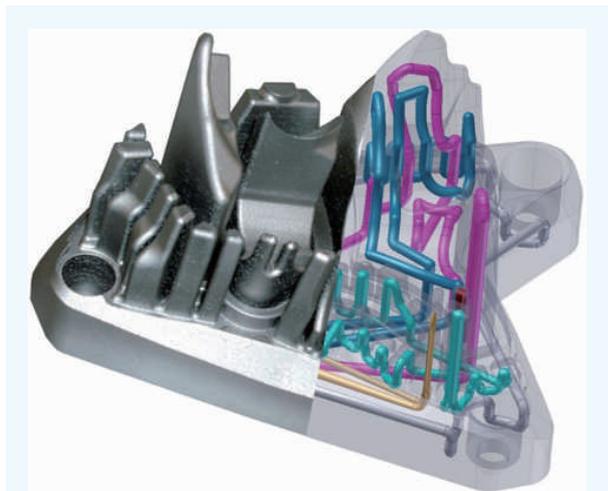


图2 模具随形冷却流道示意图<sup>[43]</sup>

环境中, 钛不易与氧、氮等元素发生反应, 微区局部的快速加热冷却也限制了合金元素的挥发<sup>[45]</sup>; 二是无需切削加工便能制造复杂的形状, 且基于粉材或丝材材料利用率高, 不会造成原材料的浪费, 大大降低了制造成本。目前3D打印钛及钛合金的种类有纯Ti、Ti6Al4V(TC4)和Ti6Al7Nb, 可广泛应用于航空航天零件(图3)<sup>[46]</sup>及人工植入体<sup>[47]</sup>(如骨骼, 牙齿等)。

镍基合金是一类发展最快、应用最广的高温合金<sup>[49]</sup>, 其在650~1000°C高温下具有较高的强度和一定的抗氧化腐蚀能力, 广泛用于航空航天、石油化工、船舶、能源等领域。例如, 镍基高温合金可以用在航空发动机的涡轮叶片与涡轮盘。常用的3D打印镍基合金牌号有Inconel 625、Inconel 718及Inconel 939等。

钴基合金也可作为高温合金使用, 但因资源缺乏, 发展受限。由于钴基合金具有比钛合金更良好的生物相容性, 目前多作为医用材料使用, 用于牙科植入体和骨科植入体的制造<sup>[50]</sup>。目前常用的3D打印钴基合金牌号有Co 212、Co 452、Co 502和CoCr28Mo6等。

铝合金密度低, 耐腐蚀性能好, 抗疲劳性能较高, 且具有较高的比强度、比刚度, 是一类理想的轻量化材料。3D打印中使用的铝合金为铸造铝合金, 常用牌号有AlSi10Mg、AlSi7Mg、AlSi9Cu3等。韩国通信卫星Koreasat-5A及Koreasat-7使用了SLM制造的AlSi7Mg轻量化部件(图4), 不仅由原来的多个零件合成一个整体制造, 零件重量比原设计降低22%, 制造成本降低30%, 生产周期缩短1—2个月<sup>[51]</sup>。

其他金属材料如铜合金、镁合金、贵金属等需求量不及以上介绍的几种金属材料, 但也有其相应的应用前景。铜合金的导热性能良好, 可以制造模具的镶块或火箭发动机燃烧室。NASA采用3D打印技术制造了由GRCop-84铜合金内壁和镍合金外壁构成的燃烧室<sup>[52]</sup>, 内壁采用SLM工艺制造, 再以电子束熔丝沉积完成外壁的制造。该燃烧室经过全功率点火测试后, 仍然保持良好的形状, 证明了3D打印工艺在节约大量时间和工



图3 3D打印的C919中央翼缘条<sup>[48]</sup>



图4 通讯卫星上使用的3D打印轻量化构件<sup>[51]</sup>

艺成本的基础上, 取得了与传统工艺同样的效果。镁合金是目前实际应用中最轻的金属, 且具有良好的生物相容性和可降解性, 其杨氏模量与人体骨骼也最为接近, 可作为轻量化材料或植入物材料。但目前镁合金3D打印工艺尚不成熟<sup>[53]</sup>, 没有进行大范围的推广。贵金属如金、银、铂等多应用于珠宝首饰等奢侈品的定制, 应用范围比较有限。

形状记忆合金(Shape Memory Alloy, SMA)是一类形状记忆材料, 具有在受到某些刺激(如热、机械或磁性变化)时“记忆”或保留先前形状的能力。SMA在机器人、汽车、航空航天、生物医疗等领域有着广阔的应用前景<sup>[54]</sup>。NiTi合金是目前发展比较成熟的SMA, 但NiTi合金是难加工材料。将3D打印技术应用于SMA零件的制造,

不仅有望解决SMA的加工难题,还能实现传统工艺无法实现的复杂点阵结构的制造。近年来有不少学者对NiTi合金的SLM工艺进行了探索并取得了一定的成果。目前,SLM打印的NiTi合金零件已经显示出良好的形状记忆效应<sup>[55]</sup>,在8次压缩循环后具有约5%的可恢复应变。此外,SLM成形的NiTi样品的形状记忆行为与时效工艺高度相关<sup>[56]</sup>,经350°C—18 h时效的样品展现出了几乎完美的超弹性。

#### 4 3D打印用陶瓷材料

陶瓷材料是人类使用的最古老的材料之一,但在3D打印领域属于比较“年轻”的材料。这是因为陶瓷材料大多熔点很高甚至无熔点(如SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),难以利用外部能场进行直接成形,大多需要在成形后进行再处理(烘干、烧结等)才能获得最终的制品,这便限制了陶瓷材料3D打印的推广。然而其有硬度高、耐高温、物理化学性质稳定等聚合物和金属材料不具备的优点,在航天航空、电子、汽车、能源、生物医疗等行业有广泛的应用前景。作为一种无须模具的成形方式,3D打印比传统的成形方式有更高的结构灵活性,有利于陶瓷的定制化制造或提高陶瓷零件的性能。下面分别以传统陶瓷和先进陶瓷介绍3D打印中的陶瓷材料。

传统陶瓷可以定义为组成硅酸盐工业的那些陶瓷制品<sup>[57]</sup>,主要包括粘土、水泥及硅酸盐玻璃等。传统陶瓷的原料多为天然的矿物原料,分布广泛且价格低廉,适合于日用陶瓷、卫生陶瓷、耐火材料、磨料、建筑材料等的制造。传统陶瓷

的成形大多需要模具,将3D打印工艺应用于陶瓷或玻璃制品的制造中,可以实现陶瓷制品的定制化,提高附加值,并有可能赋予其独特的艺术价值。

粘土矿物是应用最为广泛的陶瓷原料,其特性是与水混合之后具有可塑性,这种可塑性是许多常用的成形工艺的基础。将粘土加入适量的水制成可塑性良好的陶泥后,便可以进行挤出3D打印。采用挤出3D打印工艺制造的陶瓷器件能够保留3D打印工艺特有的层纹,具有独特的美感。成形后的陶瓷坯体经过烘干、烧结、上釉之后就能得到陶瓷器件。这种工艺和耗材成本不高,适合于教育及文化创意行业。

将上述挤出3D打印设备进行放大,便可采用混凝土作为耗材进行房屋建筑的3D打印。为保证3D打印建筑的顺利实施,3D打印中所使用的混凝土材料比传统混凝土要求更高<sup>[58]</sup>,如传输和挤出过程中要有足够的流动性,挤出之后要有足够的稳定性,硬化后要有足够的强度、刚度和耐久性等。3D打印混凝土不仅可以应用于非线性、自由曲面等复杂形状建筑的建造,在未来空间探索中有望就地采用资源进行基地的建造<sup>[59]</sup>(图5)。

以高岭土、堇青石等作为原料的多孔或蜂窝陶瓷常用作催化剂载体、过滤装置,采用SLS或三维喷印(Three-Dimensional Printing, 3DP)成形出宏观复杂孔道,利用造孔剂进一步获得微观多孔结构,可以获得兼具宏观及微观孔隙结构的多孔陶瓷<sup>[61]</sup>。SLS和3DP均以粉体作为原材料,要求陶瓷粉末的流动性良好,3DP用粉末可以采用喷雾造粒得到,SLS粉末因需加入低熔点粘结剂,可采用机械混合法或覆膜法进行制备<sup>[62]</sup>。

覆膜砂是铸造产业中常用的造型材料,但传统的覆膜砂需要借助模具进行成形,模具的形状复杂程度有限且生产成本高,不适合小批量铸件的生产。3D打印技术可以实现铸型(芯)的整体制造,省去了传统铸型(芯)多块拼接的过

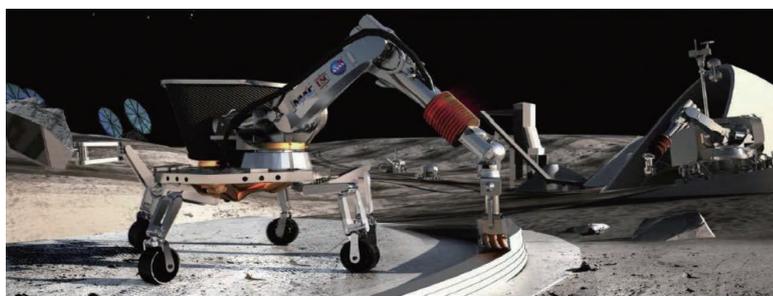


图5 NASA ACME 计划:太空3D打印建筑物假想图<sup>[60]</sup>

程, 节约时间成本的同时, 提高了铸件精度<sup>[63]</sup>。

玻璃是一种非晶态材料, 其成形方式与陶瓷材料不同, 由于玻璃在成形时处于熔融态, 通常以吹制、压制、拉制、辊压或铸造等方式进行成形。较为成功的玻璃3D打印工艺是FDM工艺<sup>[64]</sup>, 打印时熔融玻璃储存在高温坩埚中, 通过挤出头挤出冷凝成形。该工艺可以实现透光性良好的玻璃制品, 但由于目前玻璃打印的条件较为苛刻, 尚未获得普及。

先进陶瓷是一类采用高纯度原料、可以人为调控化学配比和组织结构的高性能陶瓷, 相比传统陶瓷在力学性能上有显著提高并具有传统陶瓷不具备的各种声、光、热、电、磁功能<sup>[65]</sup>。先进陶瓷从用途上可分为结构陶瓷和功能陶瓷。结构陶瓷常用来制造结构零部件, 要求有较高的硬度、韧性、耐磨性和耐高温性能; 功能陶瓷则用来制造功能器件, 如压电陶瓷、介电陶瓷、铁电陶瓷、敏感陶瓷、生物陶瓷等。从化学成分上先进陶瓷可以分为氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷等。为了获得更高性能的陶瓷, 不仅需要对其成分进行优化改良, 也对制造工艺提出了更高的要求。成形作为陶瓷制造中重要的一环, 3D打印先进陶瓷也受到了越来越多研究者的关注。

氧化物陶瓷物理化学性能稳定, 烧结工艺比较简单, 是陶瓷3D打印研究最多的材料。适用氧化物陶瓷的3D打印工艺种类也最多, 3DP、SLS、FDM、DIW、SLA、SLM、LENS等工艺均可用于氧化物陶瓷的成形。

基于粉体的3DP和SLS利用液态或低熔点有机粘结剂进行成形, 由于得到素坯致密度较低, 在烧结过程中难以实现完全的致密化, 多用于成形多孔陶瓷; SLS与等静压技术结合的工艺<sup>[66, 67]</sup>和基于浆料的SLS工艺<sup>[68, 69]</sup>都可有效提高了素坯的致密度, 实现致密氧化物陶瓷的制造。

FDM的耗材是陶瓷粉体与热塑性高分子混合制得的丝材, 一般固含量在50 vol%以上, 但因制丝成本高、制件精度低等原因, FDM

工艺很少使用。

DIW使用的耗材为适合于挤出的陶瓷膏体, 多用于羟基磷灰石、磷酸钙、生物玻璃等生物陶瓷的组织工程支架制造。将经过亲水处理的纳米石英粉末、四乙二醇二甲醚和PDMS混合制得适合打印的陶瓷墨水, 通过DIW打印、干燥和烧结后, 可制造出高透明度的石英玻璃<sup>[70]</sup>(图6)。

陶瓷的SLA技术最早是从陶瓷的流延成形和凝胶注模技术发展而来<sup>[71, 72]</sup>, 制件精度高、表面质量和性能好, 是目前3D打印技术中发展和推广最快的技术, 一些公司已经推出了商业化的3D打印设备及配套耗材<sup>[73-75]</sup>。SLA陶瓷材料以高固含量陶瓷光敏浆料/膏体为主, 常用材料有氧化硅、氧化铝、氧化锆、羟基磷灰石、磷酸钙、锆钛酸铅等。虽然适用于SLA的氧化物陶瓷种类比较丰富, 但如何使用SLA技术制造出复杂形状的透明陶瓷一直是一个难题。德国卡尔斯鲁厄理工学院<sup>[76]</sup>以高纯度纳米熔融石英和光敏树脂的混合物作为原料, 利用SLA技术制造出素坯, 经过1300°C烧结制得具有高透光性的透明熔融石英玻璃制品(图7)。

直接SLS<sup>[77]</sup>、SLM<sup>[78]</sup>和LENS<sup>[79]</sup>技术具有一些相同点, 均是利用高能激光束烧结或熔化氧化物陶瓷粉末进行成形, 但目前这些方法尚不成熟, 存在热应力大、制件易产生缺陷、精度较低等

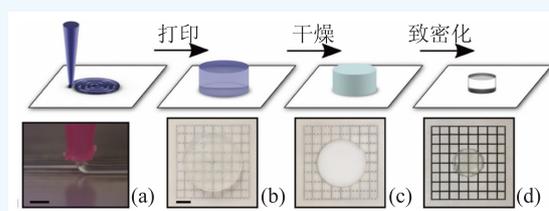


图6 DIW技术制备透明石英玻璃流程图<sup>[70]</sup>

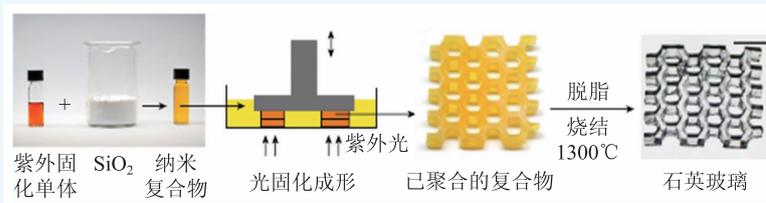


图7 SLA技术制备透明石英玻璃流程图<sup>[76]</sup>

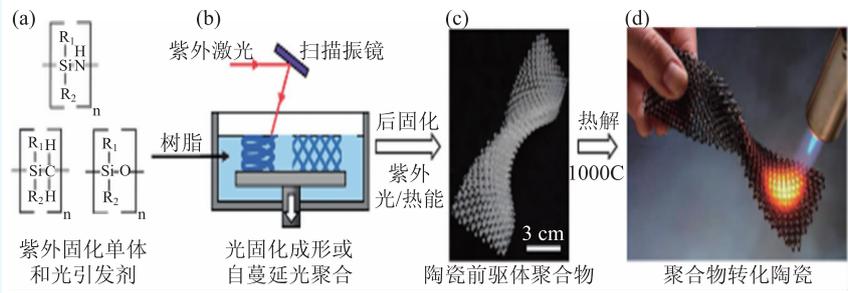


图8 SLA制备SiOC前驱体陶瓷流程图<sup>[83]</sup>

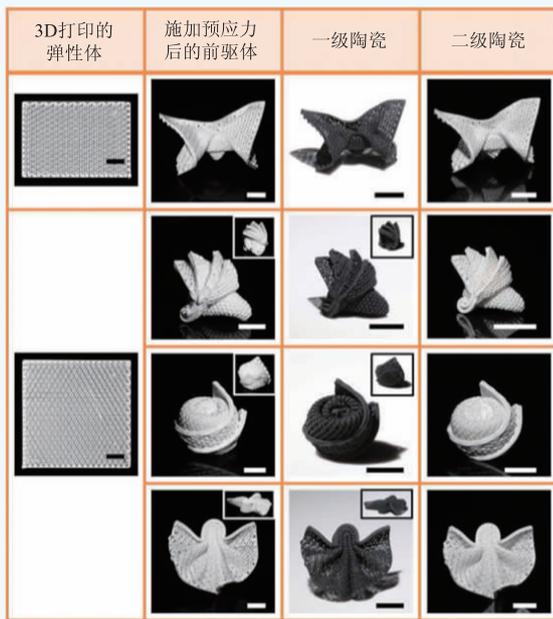


图9 4D打印的弹性前驱体衍生陶瓷折纸结构<sup>[84]</sup>

问题。

碳化物和氮化物陶瓷是非氧化物陶瓷的代表，具有高温力学性能优异、热稳定性良好、硬度高等优点，但目前碳化物和氮化物是3D打印的难点，主要原因如下：(1)碳化物、氮化物熔点很高甚至无熔点，难以采用高能束直接熔化成形；(2)碳化物、氮化物在高温环境下易与氧发生反应生成低温相，影响制件的高温性能；(3)3D打印中所使用的大多为有机粘结剂，成形后有机械残碳难以完全去除，影响致密化过程。目前较有效的碳化物、氮化物3D打印方法主要有SLS、DIW和SLA。

SLS是目前研究较多的碳化物和氮化物的3D打印方法。SLS使用的碳化物、氮化物的材料主

要包含无机粉体和有机粘结剂，无机粉体可以是碳化物、氮化物本身(可含助烧剂)或者能够通过化学反应转化为目标陶瓷材料的前驱体(如Si、SiO<sub>2</sub>、C等)。在制备素坯后，通过一定的后处理得到所需的碳化物、氮化物陶瓷零件。例如SiC陶瓷可以

通过两种方式获得：一是通过SLS技术成形出以Si和SiC为主的骨架，之后向骨架中浸渗树脂、热解后生成多孔碳，最后通过渗硅得到SiC陶瓷<sup>[80]</sup>；二是通过成形高分子骨架，热解之后得到C骨架，然后通过渗硅得到SiC陶瓷<sup>[81]</sup>。然而这两种方式都不能确保反应完全进行得到纯SiC相，其中的残Si或者残C都会对SiC陶瓷的性能产生负面影响。

DIW和SLA技术所使用的材料多为聚合物陶瓷前驱体，在成形后利用裂解反应得到目标陶瓷。陶瓷前驱体的常用类型有聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硼氮烷、聚氧烷等，相应裂解产物为碳化硅、氮化硅(碳氮化硅)、氮化硼和硅氧碳<sup>[82]</sup>。美国HRL实验室<sup>[83]</sup>通过SLA技术成形出复杂结构的前驱体聚合物，热解后得到强度及耐热性能优异SiOC陶瓷(图8)。香港城市大学吕坚教授团队<sup>[84]</sup>采用弹性硅橡胶(PDMS)与纳米氧化锆混合制得陶瓷膏体，采用DIW技术成形后得到具有弹性的陶瓷前驱体，该前驱体能够在经过设计的受力方式下产生预期的变形，再经过高温裂解后得到SiOC陶瓷制品(图9)，在全球首次实现了陶瓷的4D打印。

## 5 结束语

3D打印材料发展至今，经历了从聚合物材料、金属材料到陶瓷材料的发展过程。目前每个领域仍不断有新材料出现，体现了3D打印技术的活力。尽管目前3D打印材料的类别已经涉及大部分材料体系，但能够成功应用于3D打印的

材料与现在庞大的材料体系相比也仅仅是沧海一粟。面对未来3D打印结构功能一体化的发展趋势,需要在3D打印新材料、3D打印新技术和3D打印新装备等方面进行不断创新。除了3D打印新材料的开发外,3D打印材料的标准化和产业化

也是3D打印材料发展所面临的重要课题。随着3D打印材料、工艺、装备的持续发展,3D打印技术将更有力地支撑我国向制造强国迈进的步伐。

## 参考文献

- [1] 魏青松. 增材制造技术原理及应用. 北京: 科学出版社, 2017
- [2] Stampfl J, Hatzebichler M. Additive manufacturing technologies // CIRP Encyclopedia of Production Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014
- [3] 黄树槐, 肖跃加, 莫健华等. 中国机械工程, 2000, 11(1): 195
- [4] 周文秀, 韩明, 黄树槐等. 材料导报, 2002, 16(3): 59
- [5] He Y, Qiu J, Fu J *et al.* Microfluidics & Nanofluidics, 2015, 19(2): 447
- [6] Godoi F C, Prakash S, Bhandari B R. Journal of Food Engineering, 2016, 179: 44
- [7] Hull C W. U.S. Patent 4,575,330, 1986-3-11
- [8] Bártolo P J. Stereolithography: materials, processes and applications. Springer Science & Business Media, 2011
- [9] Dill F H, Hornberger W P, Hauge P S *et al.* Electron Devices IEEE Transactions on, 1975, 22(7): 445
- [10] Campo A D, Greiner C. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2007, 17(6): 81
- [11] Booth B L. Applied Optics, 1975, 14(3): 593
- [12] 蒋龙平, 李润卿, 刘翠华. 中国胶粘剂, 2003, 12(1): 55
- [13] 陈明, 洪啸吟. 涂料工业, 1999, (12): 30
- [14] Mendes L C, Tedesco A D, Miranda M S. Polymer Testing, 2005, 24(4): 418
- [15] Studer K, Decker C, Beck E *et al.* Progress in Organic Coatings, 2003, 48(1): 92
- [16] Cheah C M, Chua C K, Lee C W *et al.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2005, 25(3-4): 308
- [17] Melchels F P W, Feijen J, Grijpma D W. Biomaterials, 2010, 31(24): 6121
- [18] Kraibühler H, Duffner E. U.S. Patent 9,724,875, 2017-8-8
- [19] 张海峰, 杜子婧, 毛曦媛等. 国际骨科学杂志, 2016, 37(1): 57
- [20] 闫春泽, 史玉升, 杨劲松等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7): 170
- [21] Williams J, Adewunmi A R, Flanagan C *et al.* Biomaterials, 2005, 26(23): 4817
- [22] Thomas V, Jagani S, Johnson K *et al.* J. Nanosci. Nanotechnol., 2006, 6(2): 487
- [23] Bai Y, Jiang C, Wang Q *et al.* Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 522
- [24] 陈锦锋, 张李超, 张楠等. 塑料科技, 2017, 45(12): 61
- [25] Wu W, Geng P, Li G *et al.* Materials, 2015, 8(9): 5834
- [26] Vaezi M, Black C, Gibbs D M *et al.* Molecules, 2016, 21(6): 687
- [27] 刘婷婷. 中华医学信息导报, 2017, 32(12): 7
- [28] <http://www.jugao-am.com/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=15&id=143>
- [29] Peppas N A, Hilt J Z, Khademhosseini A *et al.* Advanced Materials, 2006, 18(11): 1345
- [30] Malda J, Visser J, Melchels F P *et al.* Advanced Materials, 2013, 25(36): 5011
- [31] 翟茂林, 哈鸿飞. 大学化学, 2001, 16(5): 22
- [32] Beebe D J, Moore J S, Bauer J M *et al.* Nature, 2015, 404(6778): 588
- [33] Mironov V, Kasyanov V, Drake C *et al.* Regenerative Medicine, 2008, 3(1): 93
- [34] Cruise G M, Scharp D S, Hubbell J A. Biomaterials, 1998, 19(14): 1287
- [35] Barry III R A, Shepherd R F, Hanson J N *et al.* Advanced Materials, 2009, 21(23): 2407
- [36] Highley C B, Rodell C B, Burdick J A. Advanced Materials, 2015, 27(34): 5075
- [37] <https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2018/06/04/wohlers-report-2018-3d-printer-industry-rises-21-percent-to-over-7-billion/#6412a1d12d1a>
- [38] 韩寿波, 张义文, 田象军等. 粉末冶金工业, 2017, 27(6): 44
- [39] 陈仕奇, 黄伯云. 粉末冶金技术, 2004, 22(5): 297
- [40] 余振宇. 金属丝材电弧焊3D打印工艺及应用研究. 华中科技大学, 2016
- [41] [https://www.eos.info/press/customer\\_case\\_studies/salcomp](https://www.eos.info/press/customer_case_studies/salcomp)
- [42] [https://www.eos.info/press/customer\\_case\\_studies/fwb](https://www.eos.info/press/customer_case_studies/fwb)
- [43] <http://www.renishaw.com.cn/zh/industrial-applications-of-renishaw-metal-additive-manufacturing-technology--15256>
- [44] Che-Haron C H. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 118(1): 231
- [45] 韩昌骏. 激光选区熔化成形多孔金属及其复合材料骨植入体研究. 华中科技大学, 2018
- [46] 吕冬兰. 世界有色金属, 2018, (5): 230
- [47] Biemond J E *et al.* Journal of Materials Science: Materials in

- Medicine, 2013, 24(3): 745
- [48] <http://news.carnoc.com/list/241/241459.html>
- [49] 《工程材料实用手册》委员会. 工程材料实用手册, 第2卷, 变形高温合金 铸造高温合金-第2版. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [50] Vandembroucke B, Kruth J. Rapid Prototyping Journal, 2013, 13(4): 196
- [51] <https://www.thalesgroup.com/en/worldwide/space/press-release/koreasat-5a-and-7-telecom-satellites-include-largest-3d-printed-parts>
- [52] Gradl P R, Protz C, Greene S E *et al.* Development and Hot-fire Testing of Additively Manufactured Copper Combustion Chambers for Liquid Rocket Engine Applications. Aiaa/sae/asee Joint Propulsion Conference, 2017
- [53] Manakari V, Parande G, Gupta M. Metals - Open Access Metallurgy Journal, 2016, 7(1): 2
- [54] Jani J M, Leary M, Subic A *et al.* Materials & Design, 2014, 56(4): 1078
- [55] Taheri A M, Saedi S, Turabi A S *et al.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 68: 224
- [56] Saedi S, Turabi A S, Andani M T *et al.* Journal of Alloys & Compounds, 2016, 677: 204
- [57] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to ceramics. New York: Wiley, 1976
- [58] 丁烈云, 徐捷, 覃亚伟. 土木工程与管理学报, 2015, 32(3): 1
- [59] 王功, 刘亦飞, 程天锦 等. 空间科学学报, 2016, 36(4): 571
- [60] <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20170011110>
- [61] 魏青松, 唐萍, 吴甲民 等. 华中科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(6): 46
- [62] 吴甲民, 陈安南, 刘梦月 等. 中国材料进展, 2017, 36(7): 575
- [63] 杨力, 史玉升, 沈其文 等. 铸造, 2006, 55(1): 20
- [64] Klein J, Stern M, Franchin G *et al.* 3D Printing and Additive Manufacturing, 2015, 2(3): 92
- [65] 江东亮. 精细陶瓷材料. 北京: 中国物资出版社, 2000
- [66] 史玉升, 刘凯, 李晨辉 等. 机械工程学报, 2014, 50(21): 118
- [67] Chen A N, Wu J M, Liu K *et al.* Advances in Applied Ceramics, 2017, 117(2): 100
- [68] Tang H H, Yen H C. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(3): 981
- [69] Mühler T, Gomes C M, Heinrich J *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(1): 18
- [70] Nguyen D T, Meyers C, Yee T D *et al.* Advanced Materials, 2017, 29(26): 1701181
- [71] Hinczewski C, Corbel S, Chartier T. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(6): 583
- [72] Chartier T, Penarroya R, Pagnoux C *et al.* Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(6): 765
- [73] <http://www.3dceram-cn.com/>
- [74] <https://admateceurope.com/>
- [75] <http://www.lithoz.com/>
- [76] Kotz F, Arnold K, Bauer W *et al.* Nature, 2017, 544(7650): 337
- [77] Liu R Z, Chen P, Wu J M *et al.* Ceramics International, 2018, 44(16): 19678
- [78] Fan Z, Lu M, Huang H. Ceramics International, 2018, 44(8): 9484
- [79] 马广义, 王江田, 牛方勇 等. 中国激光, 2015, 42(1): 143
- [80] Meyers S, Leersnijder L D, Vleugels J *et al.* Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(11): 3709
- [81] Zhu W, Fu H, Xu Z *et al.* Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14): 4604
- [82] Riedel R, Chen I W. 7. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, Ceramics Science and Technology, Set. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014
- [83] Eckel Z C, Zhou C, Martin J H *et al.* Science, 2016, 351(6268): 58
- [84] Liu G, Zhao Y, Wu G *et al.* Science Advances, 2018, 4(8): eaat0641

## 读者和编者

## 《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美, 本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰, 色泽饱满, 富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用, 均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: [physics@iphy.ac.cn](mailto:physics@iphy.ac.cn); 联系电话: 010-82649470; 82649029

《物理》编辑部