

激光 3D 打印玻璃研究进展

杨玥¹, 钱滨², 刘畅¹, 邱建荣²

¹浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

²浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 简要介绍 3D 打印技术的原理,以数字模型文件为基础,运用可黏合材料,通过逐层打印的方式构造物体。重点介绍 3D 打印玻璃的研究现状,包括非激光式 3D 打印玻璃和激光式 3D 打印玻璃,分析 3D 打印玻璃研究目前存在的问题。通过对原理与应用的详细介绍进一步加深对激光 3D 打印玻璃技术的认知。最后对激光 3D 打印玻璃技术进行了总结与展望。

关键词 激光制造; 玻璃; 选区激光熔化; 光固化立体成形

中图分类号 TQ171.7

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.011409

Progress in 3D Laser Printing of Glass

Yang Yue¹, Qian Bin², Liu Chang¹, Qiu Jianrong²

¹School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

²College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Principles of 3D printing techniques are briefly introduced. Based on the digital model file, the object is constructed by means of adhesive material, which is printed layer by layer. Then the research status of 3D printing glass is highlighted, including 3D printing glass with or without laser. Problems existing in the study of 3D printed glass are described. We further deepens the cognition of laser 3D printing glass technology through the detailed introduction of principle and application. Finally, we make a summary and future prospect about the emerging technique.

Key words laser manufacturing; glass; selective laser melting; stereo lithography apparatus

OCIS codes 140.3390; 350.3390

1 引言

3D 打印^[1-2](3DP)是一种快速成型技术,是以数字模型文件为基础,运用可黏合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。学术上也称为“添加制造”“增材制造”或“增量制造(AM)”。3D 打印技术的概念最早起源于 20 世纪 70 年代末到 80 年代初期。其发展过程中的一个里程碑是由 Hull 于 1986 年提出光固化成形(SLA),用紫外激光将高分子聚合物固化并逐层叠加,并在同年创立了世界上

第一家 3D 打印公司 3D Systems。1988 年 Crump 发明了熔融沉积成形(FDM)并成立 Stratays 公司。1989 年 Dechard 发明了选择性激光烧结(SLS)。1993 年 Sachs 发明了一种全新的 3D 打印技术,通过向金属、陶瓷等粉末喷射黏结剂的方式将材料逐片成形,然后进行烧结,该技术类似于喷墨打印,制作速度快,价格低廉。

近几年,3D 打印具有节约材料、装置便捷、可打印物品形状灵活、打印零件精密、生产率高、生产成本低等优点,发展迅速并逐渐走向大众、走进人们的

收稿日期: 2017-08-22; 收到修改稿日期: 2017-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51472091)、中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理重点实验室开放基金(SKLLHLP1701)

作者简介: 杨玥(1992—),女,硕士研究生,主要从事 3D 打印方面的研究。E-mail: 21526066@zju.edu.cn

导师简介: 邱建荣(1964—),男,博士,教授,主要从事飞秒激光与材料相互作用、信息功能材料、低维纳米结构与功能复合材料方面的研究。E-mail: qjr@zju.edu.cn(通信联系人)

生活。随着技术的不断发展与进步,3D 打印的优势日益突显,应用领域已覆盖航天科技、汽车、电子、房屋建筑、医用器件、服饰等方面。

目前 3D 打印主流材料主要为金属、树脂、塑料和陶瓷等,玻璃材料仍处于研究阶段。玻璃是人们日常生活、生产、科技领域中常见的用品,拥有卓越的力学性能、化学/热稳定性、电/热绝缘性,以及无与伦比的光学性能。但是传统玻璃的生产工艺效率低,成品率差,不能满足复杂形状的需求,而 3D 打印玻璃不仅能提高成品率,还能充分利用 3D 打印的优势制造出形状复杂的玻璃工件,以满足特殊需求。

2 3D 打印玻璃

2.1 非激光 3D 打印玻璃技术

相比于陶瓷、金属等材料,玻璃材料用于 3D 打印的难度更大,这是由于玻璃材质熔点高,一般玻璃液体固化成型需要经过保温、退火等步骤,需精确控制温度以避免发生玻璃炸裂等情况^[3]。实现高精度成形控制是玻璃 3D 打印中一个较大难题。目前已报道的成形控制有熔融沉积成形(FDM)^[4]、黏结剂喷射打印成形(3DP)^[5-6]、玻璃粉激光烧结/熔融(SLS/SLM)^[7]和光固化立体成形(SLA)^[8]。

Marchelli 等^[6]采用麦芽糖糊精作为黏结剂,将玻璃粉(质量分数为 4/5)、砂糖(质量分数为 1/10)和麦芽糖糊精(质量分数为 1/10)混合形成玻璃混合物,采用 3D 打印方式,通过喷墨打印头喷射含有水、乙醇和食物着色剂等黏结剂的助活剂,打印出立体物件。随后对打印出的样件进行后处理,首先缓慢升温至 200~500 °C 并保温一段时间,将有机黏结剂(砂糖、麦芽糖糊精)去除,再升至热处理峰值温度并保温一段时间,使玻璃颗粒能够完全熔合,随后自然冷却。在该配方下,烧结后样件的收缩率高达 50% 以上。图 1(a)显示了不同温度处理后样件的收缩程度,最左边的样件为采用平均粒径 115 μm 的玻璃粉体打印出的坯件,依次往右的样件则是经过热处理后的样件,热处理温度从左往右依次上升,最右边的样件热处理温度为 760 °C。样件的孔隙率随热处理温度也有所变化,经过 760 °C 热处理后样件的孔隙率达到了最小值 36%,制件密度为 2.41 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。另外,通过研究不同粒径大小的玻璃粉体时发现,粒径大的粉体打印出的样件表面粗糙,层与层之间的纹理较厚,如图 1(b)所示。

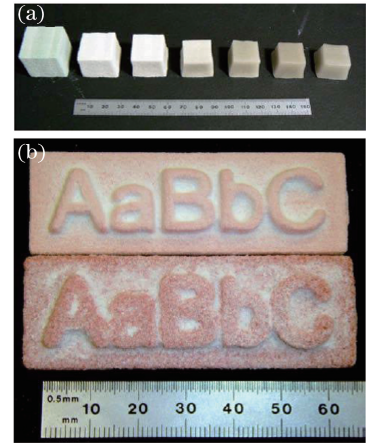


图 1 (a)打印样件的收缩照片;

(b)不同粒径玻璃粉打印出的样品(标尺均为毫米级)^[6]
Fig. 1 (a) Shrinkage photo of printed samples; (b) printed samples using glass powders with different particle sizes (both scales of millimeter-level)^[6]

Klein 等^[9]则采用熔态玻璃挤出成形方法,其独特的 3D 打印喷嘴能够在一定高度水平上保持连续挤出熔融玻璃,通过控制喷嘴移动的速度差产生不同的形状,如图 2(a)~(c)所示。由图 2(d)和(e)的扫描电镜(SEM)图可知,打印出的样件表面平滑且拥有较高的光学透明度。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所增材制造研究团队于 2015 年研发了玻璃熔融沉积成形材料及工艺技术,并针对玻璃高温熔融成型工艺开发了耐高温、高精度 Al_2O_3 陶瓷喷嘴及桌面级成型装备(原型),通过优化 3D 打印工艺,解决了工况温度高和工艺稳定性差的问题,成功实现了多种微结构成型,特征尺寸小于 50 μm ,打印线速度可达 10 mm/s ^[10],如图 3 所示。

2.2 激光 3D 打印玻璃技术

近些年利用激光对玻璃进行 3D 打印加工的研究正逐年增加。加工技术包含激光玻璃粉激光烧结/熔融和立体光固化。SLS 已被应用于金属^[11]、陶瓷^[12]和高分子聚合物^[13],玻璃虽难度较大但也同样适用。Lee^[5]用单斜晶体 HBO_2 作为黏结剂与氧化铝-硅硼玻璃粉复合,利用 SLS 打印出陶瓷玻璃复合物,随后在 600~1000 °C 下进行热处理。结果发现,900 °C 热处理后所得陶瓷玻璃样件的密度和抗弯强度最高,如图 4 所示。

Klocke 等^[7]利用 SLS 工艺对平均粒径 30 μm 且粒径分布较宽的硼硅玻璃粉直接加工,研究了激光功率、层厚、扫描速度等工艺参数对打印样件密度及表面粗糙度的影响。结果发现,激光功率过高

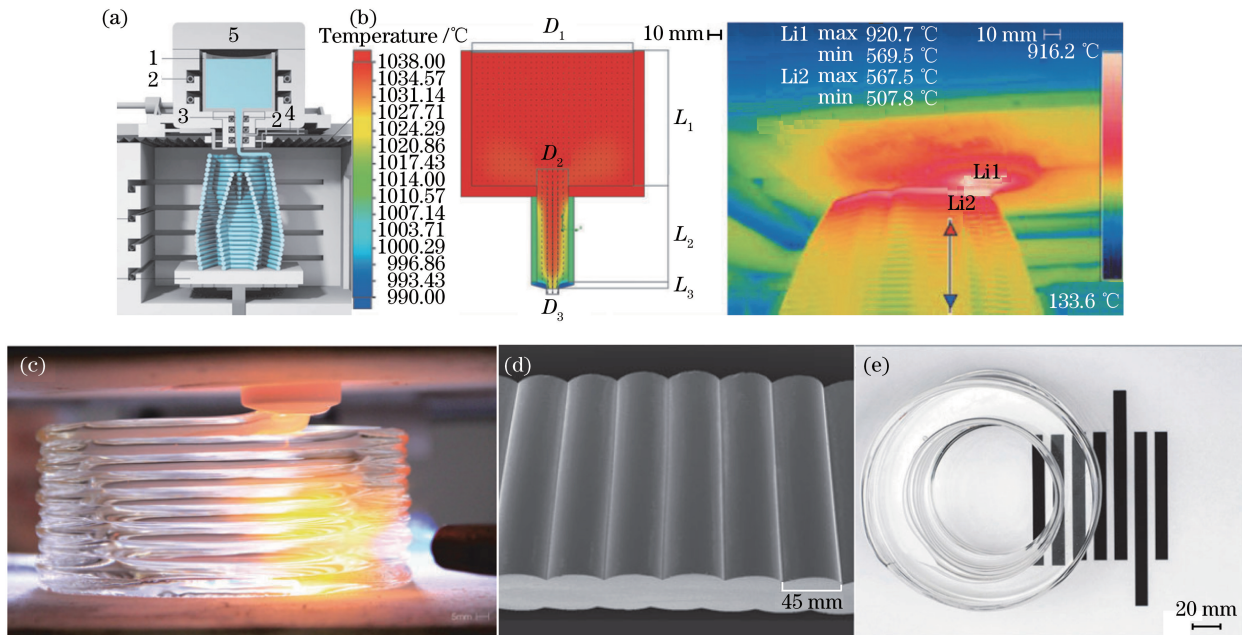


图 2 (a)打印体系构造截面图;(b)打印过程中的温度分布;(c)喷嘴打印;
(d)制件扫描电镜图;(e)制件光学透明度(高 70 mm 的圆柱俯视图)

Fig. 2 (a) Structure cross section of printing system; (b) temperature distribution in the printing process;
(c) nozzle printing; (d) SEM image of a sample; (e) optical transparency of printed parts (top view of a 70-mm-tall cylinder)

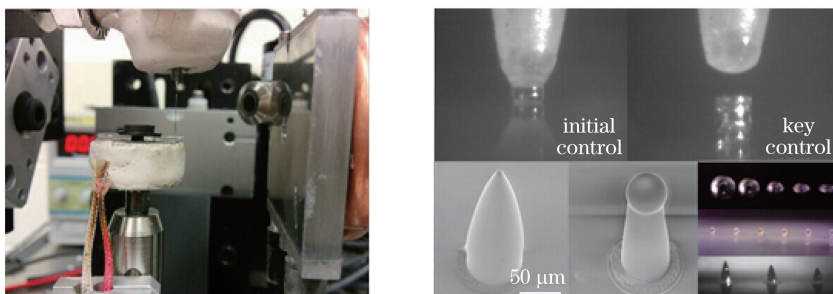


图 3 3D 玻璃打印系统及过程控制

Fig. 3 3D glass printing system and process control

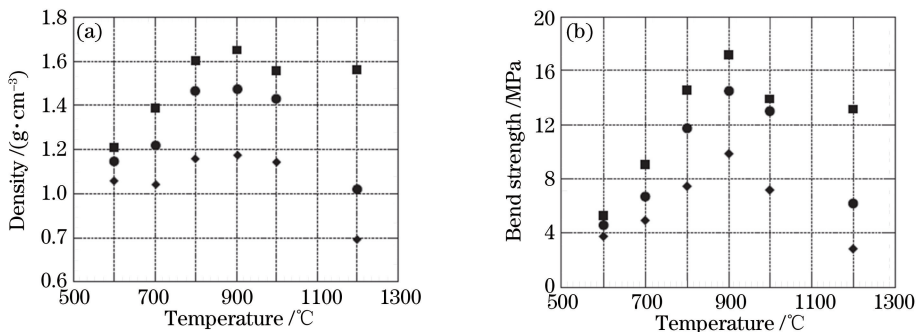


图 4 烧制温度对陶瓷玻璃的(a)密度以及(b)抗弯强度的影响

Fig. 4 Effect of firing temperature on (a) density and (b) bend strength of SLS alumina-glass composites

时打印出的样件裂缝较为明显(如图 5 所示);层厚过大时样件表面粗糙度较高;扫描速度过快时样件密度有所下降;且打印出的样品经 600~800 °C 热

处理后存在明显收缩。

Luo 等^[14]将 SLM 应用于钠钙玻璃打印,通过用激光器照射玻璃粉的一个固定点研究不同激光能

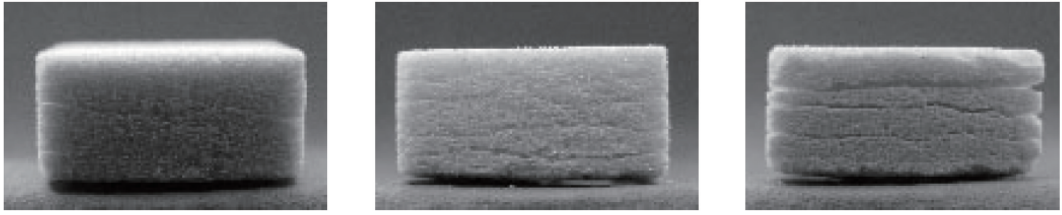


图5 缺件表面及裂缝情况随打印激光功率增加而变化

Fig. 5 Change of missing part surface and break as laser power increasing

量下粉体熔融聚集的情况,发现熔融聚集后颗粒尺寸与激光能量正相关;研究了单层打印情况,优化参数后打印出一块类似墙体的玻璃块。

由于利用 3DP、SLM、SLS 等 3D 打印成形方法打印出的玻璃样件都或多或少都存在失透且机械性能较差等问题,Kotz 等^[8]采用光固化立体方法进行加工。将平均直径为 40 nm 的氧化硅粉分散在以甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)单体为主的混合溶液中形成玻璃浆料,单体发生自由基聚合反应固化成形后经热处理将有机黏结剂去除,再在 1300 °C 下烧结形成密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的无孔隙无裂缝玻璃样件。最终得到的 3D 打印玻璃器件透明度较高(大于 66%),且通过掺杂 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 VCl_3 、 AuCl_3 等金属盐能够实现玻璃着色。

利用 SLM 方法打印玻璃的原理与金属打印类似,其主要成形原理是:采用铺粉装置将一层玻璃粉体平铺在基板上或已成形的零件上表面,控制系统通过控制高能激光束按照相应的层截面轮廓在玻璃粉层上扫描,使玻璃粉末熔化并与基板或零件下面已经成形的部分熔合。当一层截面熔化完成后,工作台下降一个打印层厚,随后铺粉装置再铺一层玻璃粉体,进行新一轮熔化打印,如此反复直至零件打印完成。将打印出的坯件放入炉子中,按照设定好的温度、焙烧气氛和压力进行热处理。SLM 方法打

印玻璃是最有希望实现 3D 玻璃精密打印的新技术。

利用 SLA 方法打印玻璃的主要原理是:以玻璃树脂浆料(玻璃粉体分散在光敏单体中,根据需要添加其他材料)为原料,通过紫外激光使树脂逐层固化成形。方法多样,如:

1) 利用计算机控制激光器发出的紫外激光束按照零件的切片轮廓信息对玻璃树脂扫描,使被扫描部分的光敏树脂发生聚合(固化)反应,形成薄层截面。当一层玻璃树脂固化完成后,工作台下降一个层厚的高度,在固化好的部分上面再覆盖一层玻璃树脂,刮刀将液面刮平,然后进行下一层扫描,如此反复直到零件制作完成。

2) 当玻璃树脂黏度较高、流动性较差时,可采用倒置式打印。工作台浸没在树脂中,紫外光按零件切片轮廓信息从下往上照射使之固化,当一层薄层固化完成后,工作台上升一个层厚,进行新一轮固化,如此反复,直至零件打印完成。将打印出的坯件放入炉子中,按照设定好的温度、焙烧气氛和压力进行热处理。这个过程分为两个阶段:根据选用的有机物加热到特定温度脱去坯体中的有机物,这是十分敏感且易出现缺陷的阶段;加热到 1000 °C 以上实现致密化、形成玻璃,烧结完成等冷却后便可得到最终的玻璃产品,如图 6 所示。

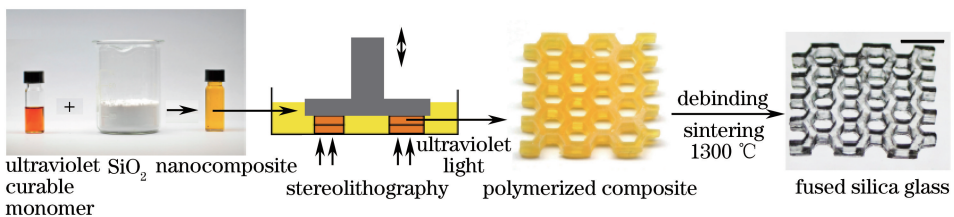


图6 玻璃光固化立体成形示意图

Fig. 6 Schematic of stereo lithography apparatus of glass

笔者所在的课题组在国内较早开展了激光 3D 打印玻璃的研究和探索。通过分散机将平均粒径为 50 nm 的气相 SiO_2 粉体分散在甲基丙烯酸羟乙酯(光敏单体)、四乙二醇二丙烯酸酯(交联剂)和安息

香二甲醚(光引发剂)的混合溶剂中,形成流动性良好的液态玻璃浆料。将玻璃浆料置于模具中用紫外灯照射使其固化,验证了该浆料用于光固化立体成形的可行性。随后以该玻璃浆料为原料,利用光固

化快速成型机,在激光功率为 70 mW、扫描速率为 $2000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 下打印出块状坯体,通过后续热处理排脂,最终在 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 得到透明玻璃块体,如图 7 所示。由图 8 测得样品的吸收光谱可见,最终得到的玻璃样品在可见光范围内有吸收,证明了其良好的透光性。

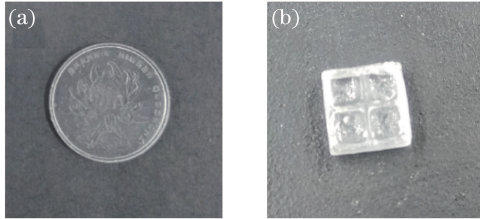


图 7 玻璃样品。(a)紫外灯照射固化玻璃样品;
(b)激光 3D 打印玻璃样品(样品均已热处理)

Fig. 7 Glass samples. (a) Glass sample under UV curing;

(b) glass sample using 3D printing method
(both samples have been made heat treatment)

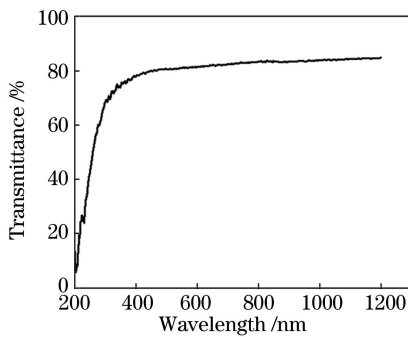


图 8 激光 3D 打印玻璃样品的透射光谱

Fig. 8 Transmittance spectrum of 3D glass sample

3.3 激光 3D 打印玻璃应用

激光 3D 打印玻璃具有十分广泛的应用前景。传统方法制备具有精细结构的玻璃时需要采用氢氟酸刻蚀或激光刻蚀,制备过程危险、环境污染大、能耗高且效率低下,而 3D 打印玻璃的优点不言而喻,既可打印结构复杂、精细度高的精美玻璃制品,又可应用于打印精密光学元器件。

3.3.1 精美光学饰品

玻璃一般外观上给人晶莹剔透的感觉,可用于制作精美工艺品,如饰品挂件和摆件等,一直为人们所喜爱,甚至作为国宝。传统的模压法难以制备内部具有异形孔洞的结构。图 9 是用激光 3D 打印制备的城堡大门,整个结构只有毫米级,显示了 3D 打印玻璃技术用于个性化工艺品的前景。

3.3.2 Micro-TAS(微化学分析器)

近年来微化学分析器广泛用于身体检查等。传统的飞秒激光刻蚀技术,除了需要使用昂贵的飞秒激

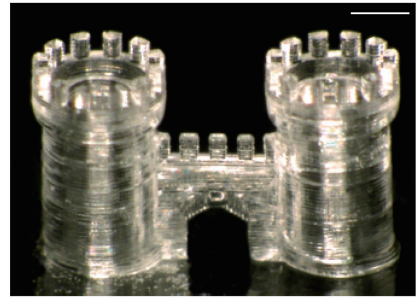


图 9 微立体光刻城堡大门(尺度条为 $270 \mu\text{m}$)

Fig. 9 Microstereo lithography of hollow castle gate
(scale bar of $270 \mu\text{m}$)

光系统外,还存在流路表面粗糙、孔径不均等诸多问题。而采用激光 3D 打印玻璃技术,可以实现如图 10 所示的任意形状的复杂三维流路,因此有望在相关领域得到广泛应用。

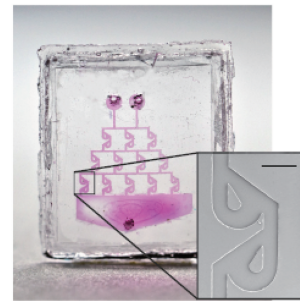


图 10 微立体光刻微流体芯片(插图尺度条为 $200 \mu\text{m}$)

Fig. 10 Microstereo lithography of an exemplary
microfluidic chip (inset scale bar of $200 \mu\text{m}$)

3.3.3 光学元器件

传统微光学器件的构建一般采用模压法。首先需要制备精密的模具,然后将加热到一定温度的玻璃热压,以形成具有一定几何结构的构建,整个过程相对比较耗时。而激光 3D 打印可以直接形成二维甚至三维结构,实现特定衍射等功能。图 11 为激光

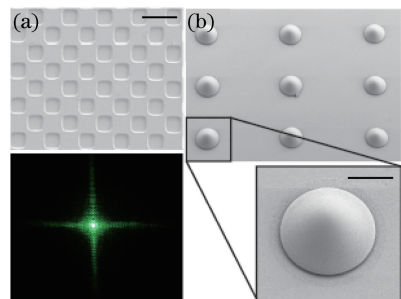


图 11 光学器件。(a)微光衍射结构;(b)灰度级显微镜头
(尺度条均为 $100 \mu\text{m}$)

Fig. 11 Optical device. (a) Micro-optical diffractive structure;
(b) microlens fabricated using greyscale lithography
(both scale bars of $100 \mu\text{m}$)

3D 打印玻璃的结构,可分别起微光栅和微透镜阵列的作用。今后如果 3D 打印的分辨率能进一步提高到亚波长,则有望实现三维光子晶体结构。

4 结束语

3D 打印塑料或金属等材料的技术越来越成熟,3D 打印技术在玻璃上的应用也逐渐被关注。激光 3D 打印玻璃技术拓宽了 3D 打印所能适用的材料种类,使玻璃这种古老的材料再次焕发出新的生机。

将玻璃应用于 3D 打印过程中有几个要素十分重要。1) 玻璃喂料的组分及组分之间的合理配比;2) 所用玻璃粉体颗粒的尺寸形貌;3) 打印参数的设置,如层厚的设定及合适的激光功率;4) 打印完的后处理工艺,预烧时的温度梯度设置,最终烧结的操作方式,简单形貌的样品可通过直接烧结,而复杂的样品则需通过埋粉来降低烧结过程中的形变;5) 最终成品的机械性能和光学性能则是衡量玻璃制件的关键因素,若打印玻璃制品的性能达不到实际应用的标准,则玻璃 3D 打印失去与传统玻璃制法的竞争力。

目前玻璃 3D 打印仍存在诸多问题,如打印精度低、产品在热处理过程中存在形变等。而且目前利用激光 3D 打印出的玻璃样件尺寸较小,离实际应用和商业化还有一定的距离。有关激光 3D 打印玻璃的技术仍处于研发阶段,但可以预见,将来的应用前景十分广泛,除了可打印结构复杂、精细度高的精美玻璃制品之外,还可用于打印微流控芯片、光学衍射器件、透镜等精密光学原件。

参 考 文 献

- [1] Lin X C, Liu H G. Continuous liquid interface production 3D printing technology and its application in fabrication of architecture models[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(8): 0816002
林宣成, 刘华刚. 连续液面成型 3D 打印技术及建筑模型制作[J]. *光学学报*, 2016, 36(8): 0816002.
- [2] Zhai J H, Wang Q B, Wei X H, *et al.* Repair of scraper conveyor sprocket based on metal 3D printing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44 (4): 0402007.
翟建华, 王乾宝, 魏晓华, 等. 基于金属 3D 打印的刮板输送机链轮修复技术[J]. *中国激光*, 2017, 44 (4): 0402007.
- [3] Gu Z Q, Li Y P, Song L, *et al.* A new type of glass 3D printing scheme [J]. *Electronic Technology & Software Engineering*, 2017(1): 15-161.
顾钊铨, 李玉普, 宋磊, 等. 一种新型玻璃 3D 打印方案[J]. *电子技术与软件工程*, 2017(1): 159-161.
- [4] Susanne K, Steve S, Guy A, *et al.* 3D printing of transparent glass[C]// 2012 International Conference on Digital Printing Technologies, 2012: 277-570.
- [5] Lee I S. Rapid full densification of alumina-glass composites fabricated by a selective laser sintering process [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(22): 1907-1911.
- [6] Marchelli G, Prabhakar R, Storti D, *et al.* The guide to glass 3D printing: Developments, methods, diagnostics and results [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2011, 17(3): 187-194.
- [7] Klocke F, McClung A, Ader C. Direct laser sintering of borosilicate glass[J]. *The Proceedings of the 15th Annual Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2004: 214-219.
- [8] Kotz F, Arnold K, Bauer W, *et al.* Three-dimensional printing of transparent fused silica glass [J]. *Nature*, 2017, 544(7650): 337-339.
- [9] Klein J, Stern M, Franchin G, *et al.* Additive manufacturing of optically transparent glass [J]. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2015, 2(3): 92-105.
- [10] 宁波材料技术与工程研究所. 宁波材料所玻璃 3D 打印技术及装备研究取得进展[EB/OL]. (2015-04-10) [2017-08-22]. http://www.cas.cn/syky/201504/t20150407_4332699.shtml.
- [11] Hao L, Dadbakhsh S, Seaman O, *et al.* Selective laser melting of a stainless steel and hydroxyapatite composite for load-bearing implant development[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(17): 5793-5801.
- [12] Shishkovsky I, Yadroitsev I, Bertrand P, *et al.* Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 966-970.
- [13] Mazzoli A, Moriconi G, Pauri M G. Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering[J]. *Materials and Design*, 2007, 28(3): 993-1000.
- [14] Luo J, Pan H, Kinzel E C. Additive manufacturing of glass [J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2014, 136(6): 061024.