

3D打印与陶瓷白皮书1.0

Whitepaper of 3D Printing and Ceramic 1.0

发布：
Published by:



合作方：
Partner:



深圳大学
增材制造研究所
Additive Manufacturing
Institute • SZU

随时查看白皮书请关注“3D科学谷”微信公众号: [cn_3dsciencevalley](https://www.cn_3dsciencevalley.com)

www.3dsciencevalley.com

Version ID:20200131

3D科学谷核心竞争力-整合力量与影响力 Core Strength – Integrative the Power and Influence





陶瓷材料与陶瓷加工技术

传统陶瓷或普通陶瓷是指以粘土以及某天然矿物为原料，经过粉碎混合、成型、焙烧等统一所制得的制品。

先进陶瓷是指采用高度竞选或合成的原料，具有精确控制的化学组成，按照便于控制的制造技术加工，便于进行结构设计，并具有优异特性的陶瓷材料。



结构陶瓷

01

高熔点氧化物, 如: Al_2O_3 、 ZrO_2 ...

碳化物, 如: SiC 、 WC 、 TiC 、 B_4C ...

氮化物, 如 Si_3N_4 、 BN 、 AlN ...

硼化物, 如 ZrB_2 ...

硅化物, 如 MoSi_2 、 ZrSi ...

功能陶瓷

02

电功能陶瓷, 如: 绝缘陶瓷、介电陶瓷、压电陶瓷、半导体陶瓷...

磁功能陶瓷, 如: 软磁铁氧体、硬磁铁氧体...

光功能陶瓷, 如: 透明陶瓷...

敏感陶瓷, 如: 热敏陶瓷、压敏陶瓷、光敏陶瓷...

生物、化学功能陶瓷, 如: 载体用陶瓷、生物陶瓷...

3 先进陶瓷成型与加工技术-坯体成型

粉体制备

坯体成型

坯体烧结

精密加工

传统工艺

- 干法压制成型
- 塑性成型
- 浆料成型

3D打印成型

- 光固化成型
- 喷墨打印成型
- 直写成型
- 粘结剂喷射
- 选区激光烧结
- 熔融沉积成型等



精度高
自由设计
无需模具
可控制造复杂结构

信息来源：深圳大学 陈张伟教授
3D打印零件图片：Tethon 3D

4 先进陶瓷成型与加工技术-陶瓷坯体烧结

粉体制备

坯体成型

坯体烧结

精密加工

坯体烧结是指把成形坯体转变成致密体的工艺过程。

烧结状态

- 固态烧结
- 液相烧结

烧结压力

- 常压烧结
- 无压烧结
- 真空烧结
- 热压烧结
- 热等静压烧结
- 气氛烧结

特殊加热原理

- 微波烧结
- 放电等离子烧结
- 自蔓延烧结

5 先进陶瓷成型与加工技术-陶瓷坯体烧结



影响烧结程度的因素

先进陶瓷材料的应用

高强陶瓷：机床主轴轴承、模具等

电子陶瓷：穿戴电子、智能设备外壳、传统电子陶瓷器件、新能源汽车电池隔膜等



超硬陶瓷：防弹装备等

高温陶瓷：燃气轮机叶片、超高温透平叶片等

生物陶瓷：关节、义齿等

光学陶瓷：发光器、传感器、激光器件等

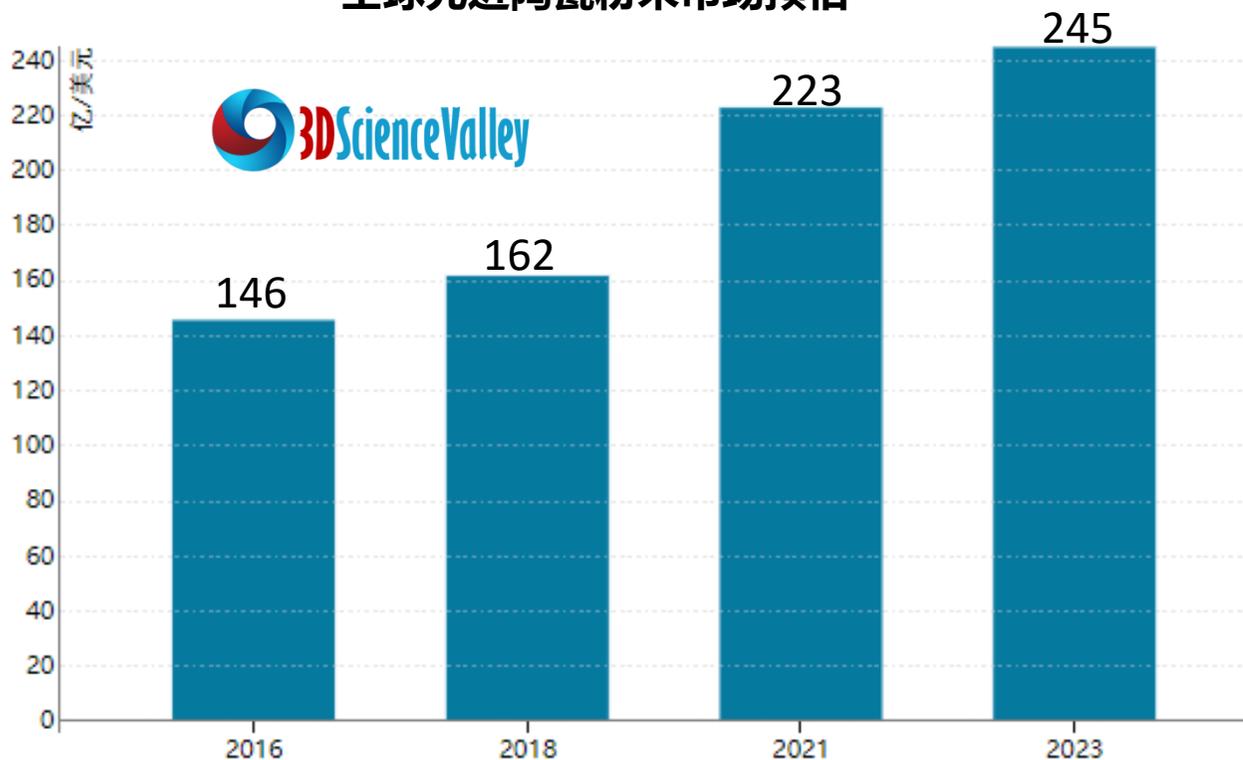


陶瓷市场情况

7 全球先进陶瓷材料市场

根据BCC Research的预测，全球先进陶瓷粉末、纳米级陶瓷粉末市场将由2018年的162亿美元，增长至2023年的245亿美元。2018-2023年期间年复合增长率为8.6%。

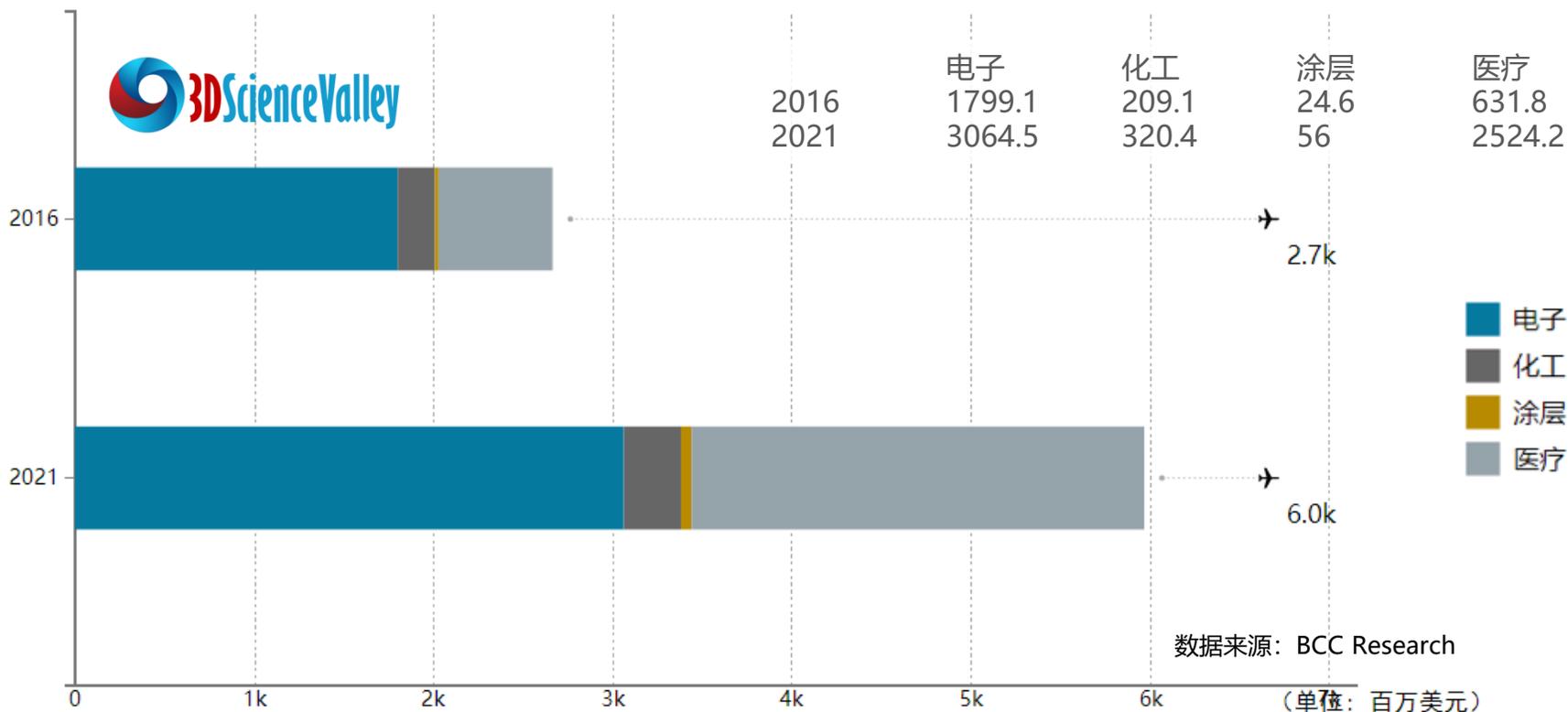
全球先进陶瓷粉末市场预估



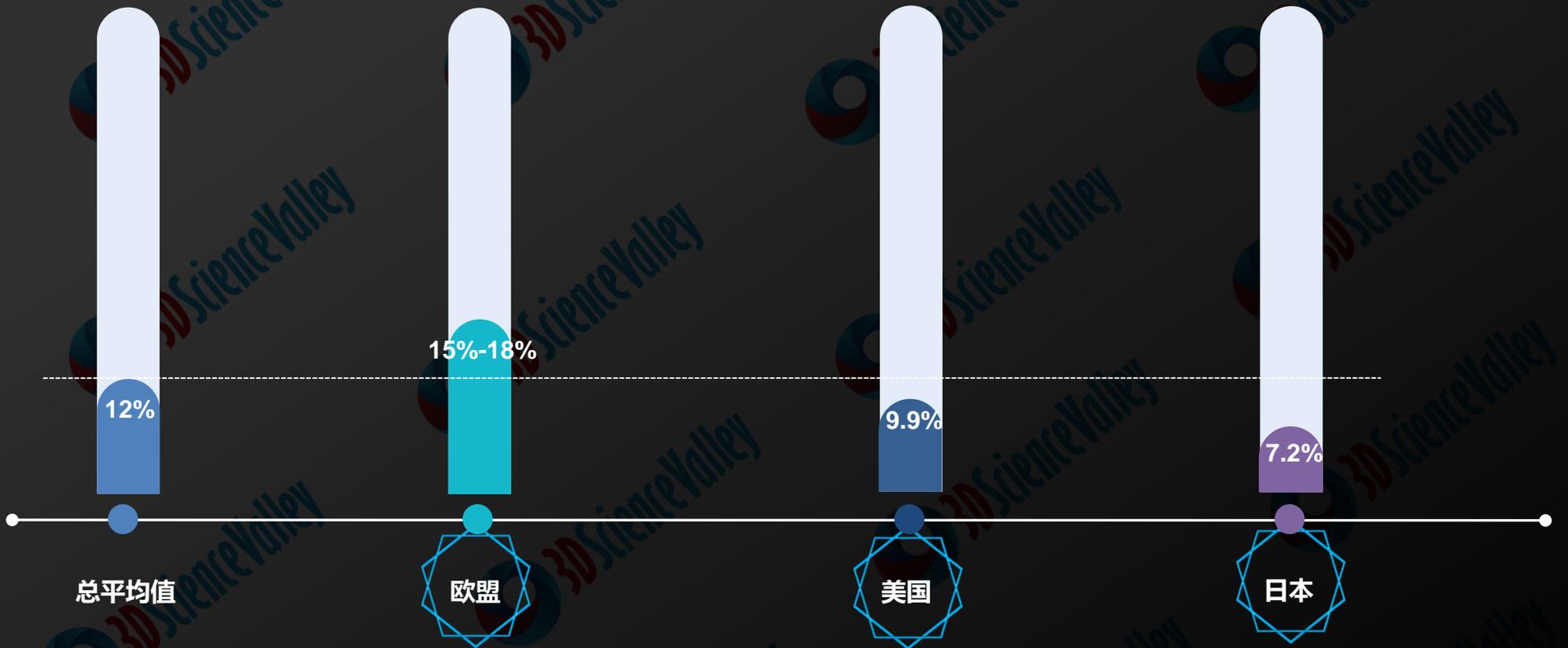
数据来源：BCC Research

从全球功能陶瓷粉末产值预测数据来看，电子类陶瓷粉末占据大半市场份额，医疗类陶瓷粉末增长速度最快。

全球功能陶瓷粉末产值预测



9 国际先进陶瓷市场年平均增长率



主要生产国包括德、法、瑞典、意大利，德国生产和消费了欧洲先进陶瓷市场的37%。欧盟国家在部分细分应用和机械装备应用领域处于领先。

全球第二大先进陶瓷生产基地与最大的消费国，因此许多产品需从日本、欧洲及中国进口。在航空航天、核能领域的应用处于领先地位。

先进陶瓷最大生产国，占世界先进陶瓷约一半市场份额。热敏、压敏、磁敏、气敏、光敏等功能陶瓷逐步垄断国际市场。

10 中国先进陶瓷产业分布情况

国内先进结构陶瓷产业主要集中在广东、江苏、山东以及湖南、浙江、江西、河南、辽宁等地，其中广东、江苏、山东、江西、湖南五省的结构陶瓷集中度高，在技术和产品方面具有竞争力。



山东

- 淄博
- 山东工陶瓷
 - 淄博华创
- 潍坊
- 潍坊华美
- 东营
- 山东国瓷
- 济南
- 山东圣泉



江苏

- 宜兴
- 江苏陶研所
- 常州
- 江苏金盛
- 南京
- 久吾高科



湖南

- 新化
- 鑫星电陶
- 娄底
- 安地亚斯电子陶瓷
- 醴陵
- 湖南正阳



江西

- 萍乡
- 萍乡龙发
 - 金源陶瓷
- 九江
- 江西赛瓷
- 景德镇
- 海川特陶



广东

- 深圳
- 丁鼎陶瓷
- 佛山
- 佛陶所
- 潮州
- 潮州三环
- 汕头
- 东方锆业

高纯氧化铝



典型应用

低端：
集成电路基板等

中高端：
锂电池隔膜等

碳化硅



典型应用

半导体晶片
晶体管、电阻
磨料
燃气轮机叶片

氧化锆



典型应用

医用：
义齿、植入物

结构陶瓷、涂料
燃料电池

氮化硅



典型应用

轴承
刀具、刃具
超高温燃气透平
太阳能电池

基础化工和金属行业

陶瓷粉末

陶瓷产品

电子、通讯、汽车、
医疗等应用领域

MLCC



蜂窝陶瓷



金源陶瓷
博泰化工填料
新安工业



陶瓷材料、产品研发院所

中科院宁波材料技术与工程研究所
中科院上海硅酸盐研究所
上海材料研究所

基础化工和金属行业

陶瓷粉末

陶瓷产品

电子、通讯、汽车、
医疗等应用领域

陶瓷插芯



医疗 (植入物、义齿)





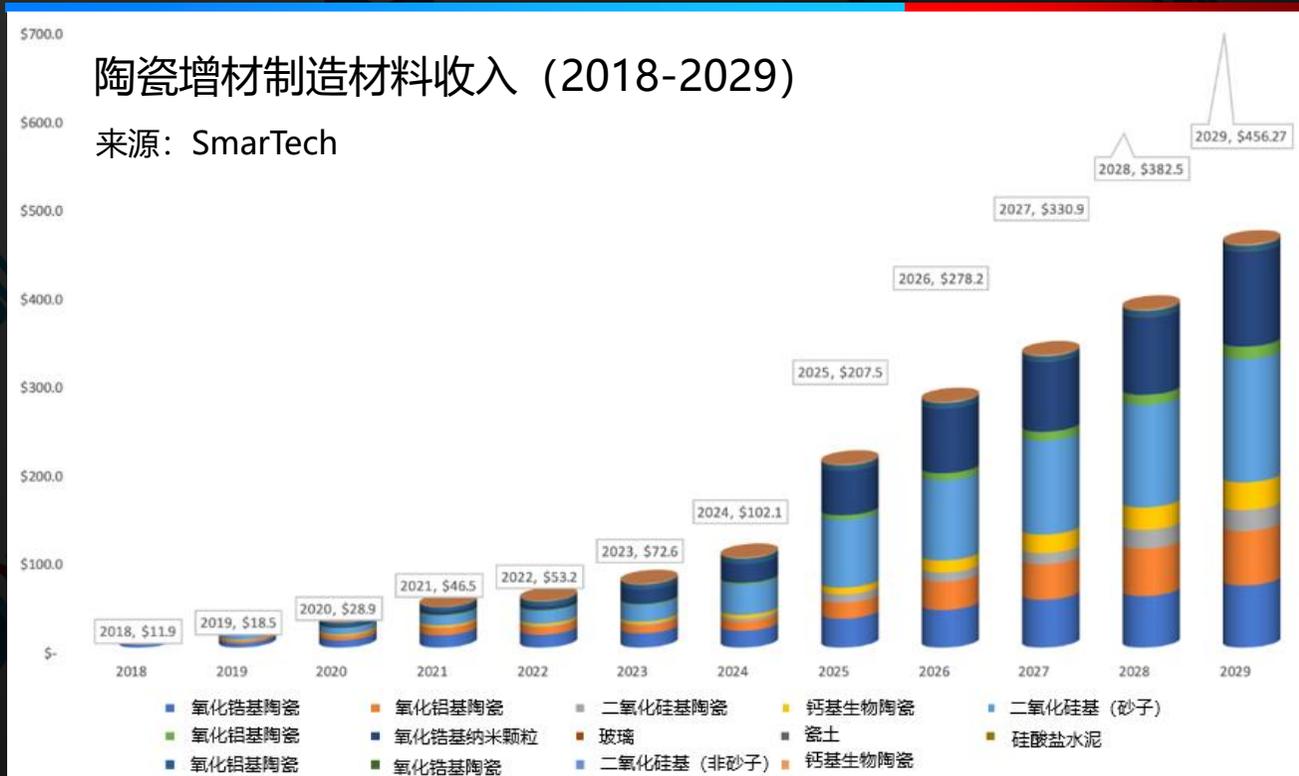
陶瓷3D打印技术

13 3D打印陶瓷材料收入预测、市场机遇及挑战

报告显示陶瓷增材制造的应用将在2025年之后经历一个增长拐点。主要原因是，陶瓷增材制造3D打印技术将逐渐成熟，市场上存在足够支撑这一技术应用发展的生产需求。

从中长期来看，3D打印陶瓷部件的**附加价值**将推动用户对于陶瓷增材制造硬件和材料的需求。对于工程陶瓷、先进陶瓷材料的应用来说，这一趋势体现的更为明显。

培育市场对这一技术的需求是其中一项挑战。许多生产陶瓷部件的企业，尤其是制造先进陶瓷部件的企业，都可以从为增材制造而设计（DfAM）的高附加值陶瓷部件中获益匪浅，但企业仍需培养增材制造思维，开发真正**高价值**的3D打印陶瓷部件。



典型陶瓷3D打印技术分类（按工艺）

1

光聚合工艺

LITHOZ

3DCERAM
Advanced Ceramics

ADMATEC
Additive Manufacturing Technologies

LONGER

PORIMY
博力迈科技

迅实科技

.....

2

其他

直写成型

材料喷射 (NJP)

XJET

* 基于液体材料

粘结剂喷射

voxeljet | 维捷

* 基于粉末材料

选区激光烧结

熔融沉积制造

* 基于线材

.....

成形方法	能量源	样件尺寸	精度	速度	直接/间接	后处理	支撑	表面质量	原材料费	工艺费用	主要应用
光聚合 (SLA)	激光	50 μm –100 cm	μm	慢	间接	脱脂烧结	需要	高	高	中	结构陶瓷
光聚合 (DLP)	激光	100 μm –50 cm	μm	中	间接	脱脂烧结	需要	高	高	中	结构陶瓷
双光子聚合	激光	1 μm –1 mm	nm– μm	慢	间接	脱脂烧结	需要	高	高	高	功能陶瓷
喷墨打印	热能	100 μm –10 mm	mm	慢	间接	脱脂烧结	不需要	高	中	低	结构陶瓷
直写成型	热能	100 μm –100 cm	μm –mm	中	间接	脱脂烧结	需要	低	低	低	功能/生物陶瓷

成形方法	能量源	样件尺寸	精度	速度	直接/间接	后处理	支撑	表面质量	原材料费	工艺费用	主要应用
粘结剂喷射	热能	10 mm– 100 cm	μm– mm	中	间接	脱脂烧结	不需要	中	中	中	结构陶瓷
选区激光烧结	激光	10 mm– 100 cm	μm– mm	中	间接	脱脂烧结	不需要	低	低	高	结构/生物陶瓷
选区激光熔化	激光	10 mm– 100 cm	μm– mm	中	直接	---	不需要	低	低	高	结构陶瓷
分层实体制造	激光	100 mm– 100 cm	μm– mm	高	间接	脱脂烧结	不需要	中	中	低	结构陶瓷
熔融沉积	热能	100 mm– 10 cm	mm	中	间接	脱脂烧结	不需要	低	中	中	功能陶瓷

- 工业级陶瓷3D打印技术和设备门槛较高，成本也较高，需要从设备、原材料、烧结、后处理等多方紧密配合研究；
- 打印效率还需进一步提升，生产流程更加简单化、自动化和一体化；
- 光固化和粘接剂喷射3D打印工艺为目前较优的陶瓷打印工艺，特别是光固化工艺具有较好的成型效果；
- 目前3D打印陶瓷还存在表面质量不够理想，精度较低等问题。可从陶瓷材料成型理化规律入手，研究新型陶瓷3D打印工艺予以解决；
- 针对新兴应用，研发新型3D打印用高性能陶瓷材料。

18 3D打印陶瓷技术发展路线图

光固化陶瓷3D打印技术在航空、医疗领域应用；

粘结剂喷射3D打印技术在模具、铸造型芯制造中的应用得到加强；
生产级陶瓷3D打印系统与材料的研发；

更低成本与更高精度的3D打印技术进入市场。

粘结剂喷射与光固化3D系统制造单件或小批量陶瓷零件的应用逐渐增加；

批量生产技术进入市场；

材料挤出技术在低成本陶瓷零件生产中的应用增加；

应用领域扩展至汽车、牙科、能源、电子等；

粘结剂3D打印陶瓷模具与铸造型芯的广泛应用。

大型跨国消费品制造商大规模使用3D打印制造传统陶瓷零件；

商用级玻璃3D打印技术进入；

医疗与航空陶瓷3D打印技术的应用得到加强；

陶瓷3D打印在牙科、电子、能源等高潜力领域的得到验证与应用；

陶瓷3D打印材料成本显著降低；

低成本、高性能陶瓷3D打印系统的产能、尺寸以及打印过程自动化程度继续提升；

陶瓷粘结剂喷射系统在高通量生产中的应用得到增强。

2017-2021

2021-2025

2025-2028

**代表性
陶瓷3D打印研究成果、知识产权**

前驱体转化陶瓷3D打印

2016年美国HRL实验室采用光固化3D打印技术制备出任意形状超强前驱体转化陶瓷SiOC等结构件，论文发表在Science期刊上。

HRL研发了可兼容与光固化/3D打印的树脂配方，使用这种技术3D打印的超强陶瓷材料能够承受超过1700摄氏度高温，在3D打印后经过过火可以生成致密的陶瓷部件。该技术能够产生任意多边形陶瓷部件，强大且无温度弹性，陶瓷表面无任何加工，不需铸造或嵌塞。

该技术的突破意义在于，之前3D打印陶瓷的典型技术一方面不能产生特别复杂的零件，像版画一样往往易产生裂缝现象。另一方面大多数陶瓷3D打印机也仅限于“氧化物陶瓷材料”低熔点陶瓷打印。HRL使用的精密光固化快速成形过程，可以3D打印致密和耐用陶瓷部件。



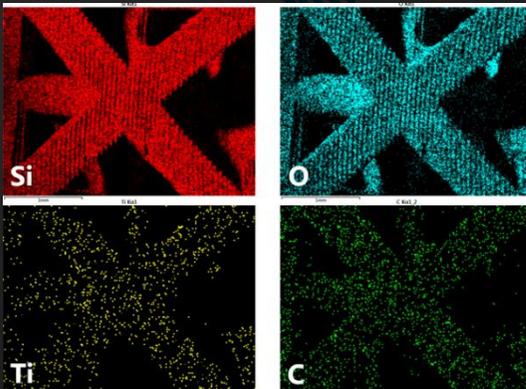
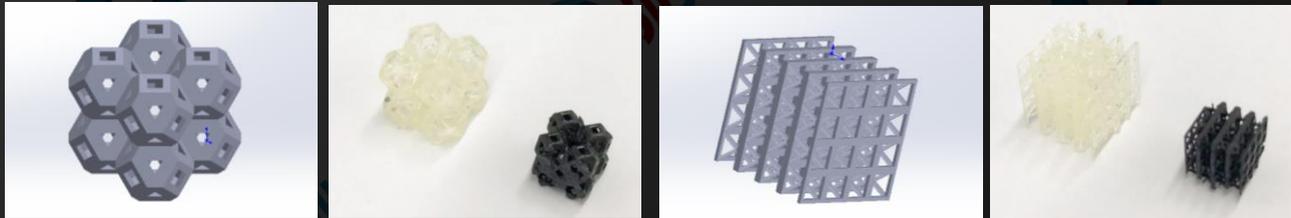
20 3D打印陶瓷技术研究成果

深圳大学增材制造研究所

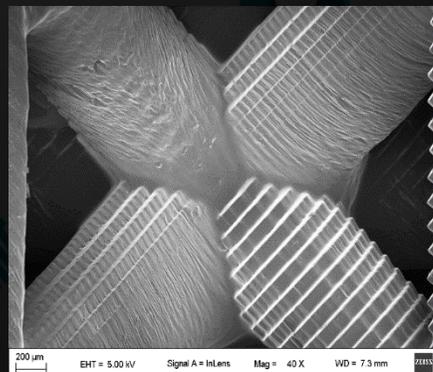
在Ceram. Int.发表国内首篇光固化打印制备前驱体转化陶瓷 (SiOC) 论文。



高温裂解后陶瓷样品出现一定量的纳米晶；
随着裂解温度升高，样品结晶性增加。



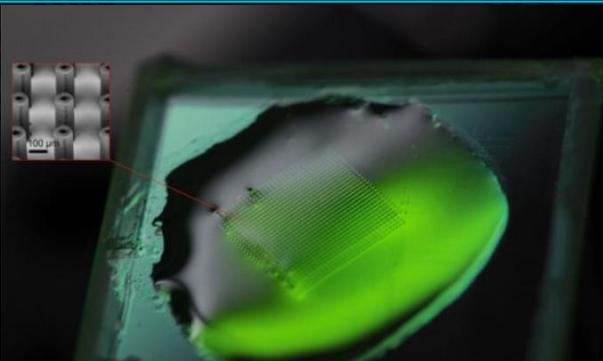
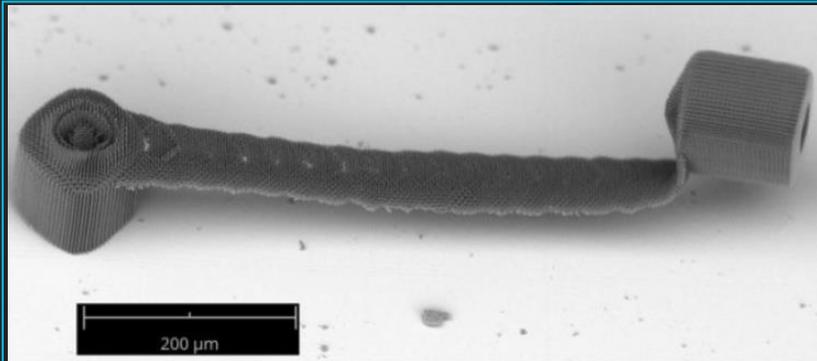
钛元素分布均匀，质量分数达到0.6wt%，比树脂结构提高了10倍



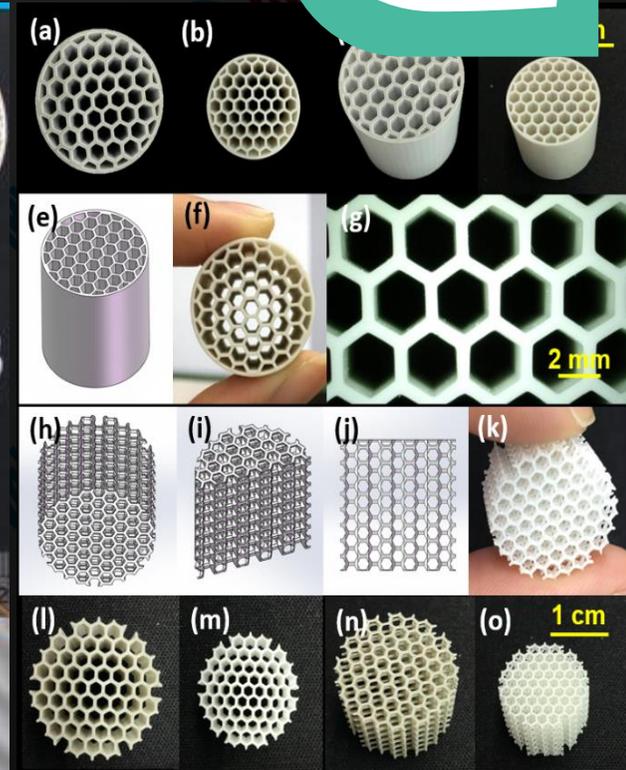
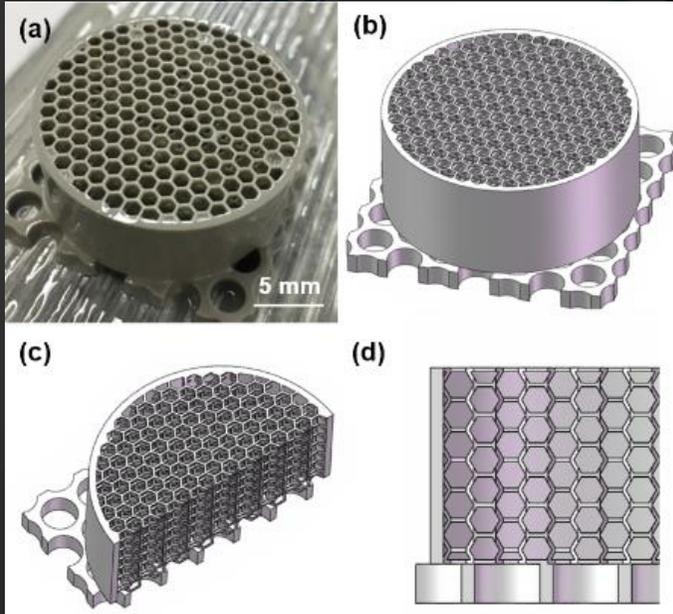
21 3D打印陶瓷技术研究成果

香港中文大学和美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室 (LLNL) 等科研机构的研究人员开发了一种新的纳米级3D打印技术-飞秒投影双光子光刻 (FP-TPL)，该技术能够在不牺牲分辨率的情况下实现微小结构的高速制造，与已有的双光子光刻 (TPL) 技术相比，新技术的打印速度快一千倍。

在实验过程中，研究人员在小于100微米*100微米的基底中打印了1毫米长的悬垂结构，由于液体和固体的密度大约相同，打印速度快，悬垂结构在制造时没有塌陷。除了悬垂结构，研究人员还打印了微柱、长方体、线和螺旋等结构对FP-TPL技术进行验证。打印材料为常规的聚合物前驱体，但研究人员认为该技术也适用于制造前驱体聚合物生成的金属和陶瓷。



*Scalable submicrometer additive manufacturing.
Science 04 Oct 2019: Vol. 366, Issue 6461, pp. 105-109.*



氧化物陶瓷/堇青石/正硅酸锂

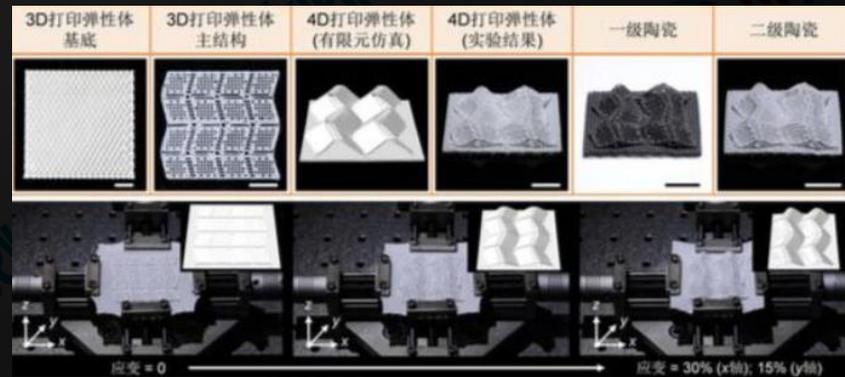
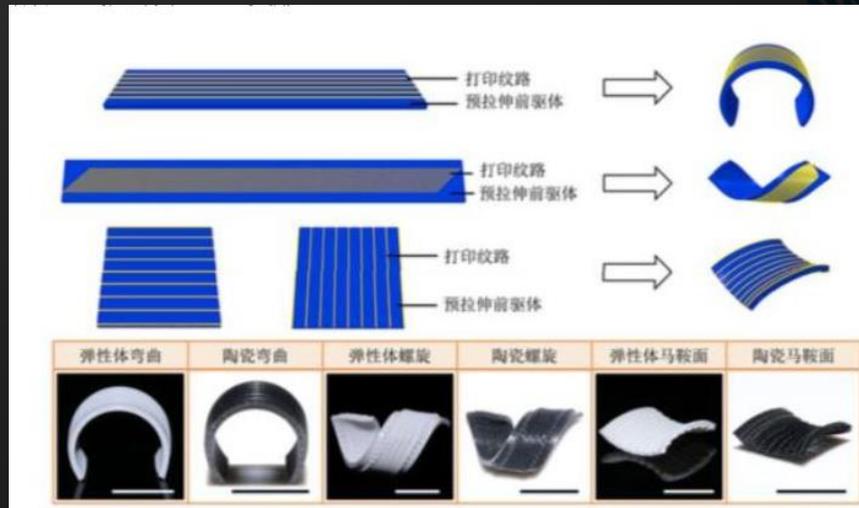
深圳大学增材制造研究所

采用DLP技术能够制造高尺寸精度和极复杂结构的
多孔陶瓷零部件

23 3D打印陶瓷技术研究成果

香港城市大学吕坚教授研究组全球首次实现了陶瓷的 4D 打印，这种 4D 打印结合了 3D 打印，自变形组装，和弹性体衍生陶瓷，在大尺寸陶瓷结构的形状复杂程度，机械强度，制造成本，和适应复杂环境能力上实现了突破，有望广泛应用在太空探索，3C 电子产品，航空发动机，防弹军事装备，和高温微机电系统等领域中。

4D 打印技术之前大都应用在聚合物材料中，之前报道的可以 3D 打印的陶瓷前驱体材料通常较难发生自变形，限制了陶瓷 4D 打印的发展。吕坚教授研究组从材料出发，开发了不同系统的硅胶基质纳米复合弹性体材料作为陶瓷前驱体。这些弹性体材料的特性使其可以完成从 3D 打印到变形的过程，并且最终转变为陶瓷结构，从而逐步实现打印陶瓷折纸结构和 4D 打印陶瓷。



Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures. Science Advances 17 Aug 2018:Vol. 4, no. 8, eaat0641

美国的大型国防合约商雷神公司（Raytheon Company）探索了通过FDM熔融沉积技术来实现陶瓷产品的3D打印。在长宽比为至少2:1的陶瓷中使用添加剂以制成长丝，然后通过FDM技术进行3D打印使得陶瓷产品具有纹理化的微结构和表面，并可以增强自然界中不存在的物理和化学性质。

这种方法可以合成具有自然界中不存在的新材料，通过利用陶瓷的各向异性特性，这种方法可以获得单晶材料。此外，还可以通过纤维增强来实现增强的微结构。这其中，添加剂可包括任何结晶材料，合成材料或聚合物材料。合适的添加剂包括白榴石，二硅酸锂，氮化硅，玻璃（例如二氧化硅）或其任何组合。通过HIP热等静压过程能够进一步减少或消除可能残留的任何残余孔隙。HIP过程降低了孔隙率并增加了陶瓷材料的密度，此外，HIP过程还可以改善陶瓷产品的机械性能。



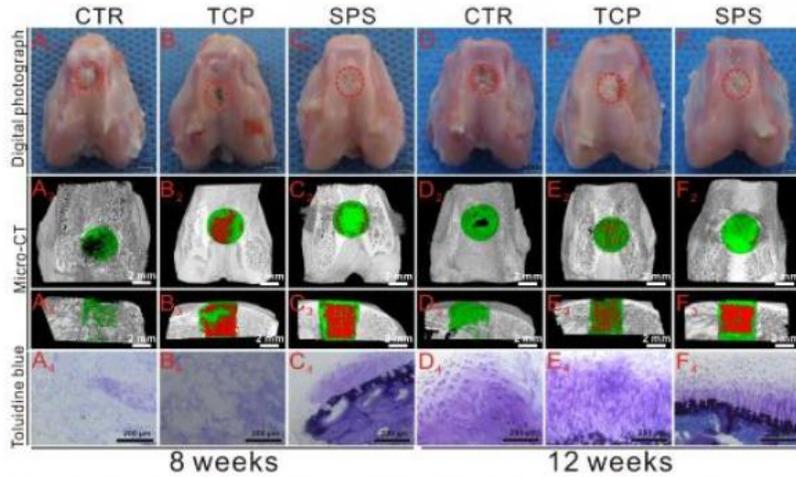


图: 3D打印硅磷酸锂 (SPS) 生物陶瓷支架显示出良好的骨-软骨界面修复效果, A1-C4材料植入8周, (A1-4)空白对照组, (B1-4)TCP组, (C1-4) SPS组; D1-F4材料植入12周, (D1-4)空白对照组, (E1-4)TCP组, (F1-4)SPS组, SPS生物陶瓷支架组较空白对照组和TCP组显著促进骨-软骨及其界面的修复, Theranostics 2018;8:1940-1955.

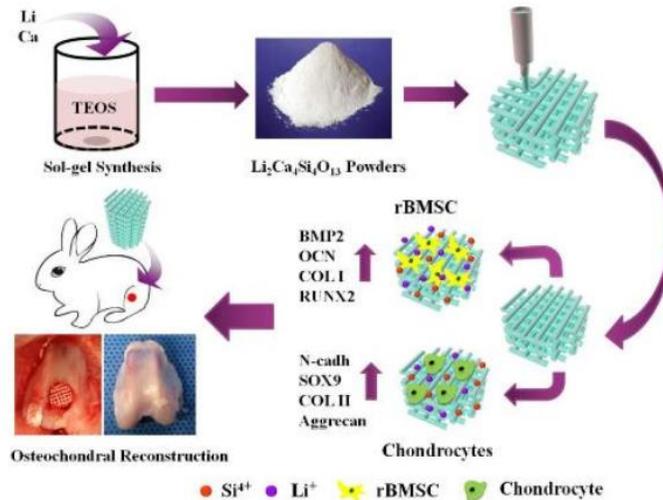


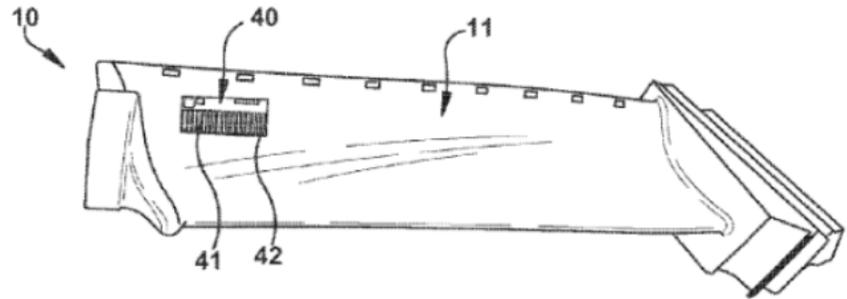
图: 3D打印硅磷酸锂 (Li4Ca4Si4O13) 生物陶瓷支架用于骨-软骨修复示意图, Biomaterials 2018; Doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.04.005.

相关研究成果发表于 *Biomaterials* (2018; Doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.04.005) 期刊, 并申请发明专利一项。

中国科学院上海硅酸盐研究所研究员吴成铁与常江带领的研究团队在3D打印生物陶瓷支架用于骨-软骨再生及骨肿瘤治疗方面取得了系列研究进展, 并在这些研究基础上, 在3D打印功能性生物陶瓷支架方面取得了系列进展。该研究团队利用溶胶凝胶法合成多元硅酸钙锂(Li₄Ca₄Si₄O₁₃)生物陶瓷, 并通过3D打印方法制备了其多孔生物陶瓷支架, 得到的硅酸钙锂支架形貌可控、大小均一, 其抗压强度可以通过控制孔径大小来调控。硅酸钙锂生物陶瓷的离子产物对软骨细胞的增殖和表型的维持起积极作用, 对骨髓间充质干细胞的成骨分化起显著的促进作用。同时, 体内研究结果表明, 硅酸钙锂生物陶瓷支架在骨-软骨缺损模型中成功地修复了骨-软骨, 实现了多离子联合作用促进软骨和软骨下骨修复的效果, 在骨-软骨修复领域具有良好的应用前景。

2017年1月17日GE获得批准的专利中，公开了用于制造涡轮机部件上的应变传感器的方法。该方法包括涡轮部件的外部表面规划，和如何将陶瓷材料沉积到外部表面指定的位置上。专利还公开了一种监测涡轮部件的方法，该方法包括形成至少两个参考点的应变传感器。

应变传感器的陶瓷粉体通过自动化的3D打印增材制造工艺沉积到叶片表面上，陶瓷材料可以包括热障涂层如氧化钇及稳定的氧化锆。而一些特殊的涡轮部件位置上则不需要热障涂层。而完成应变传感器的制造则需要不同设备之间的配合，包括气溶胶喷射机（例如，Optomec气溶胶和透镜系统）、微喷机（如Ohcraft或nScript公司的微笔或3Dn），以及 MesoScribe Technologies技术公司的等离子喷涂设备 MesoPlasma。



来源：US9546928B2

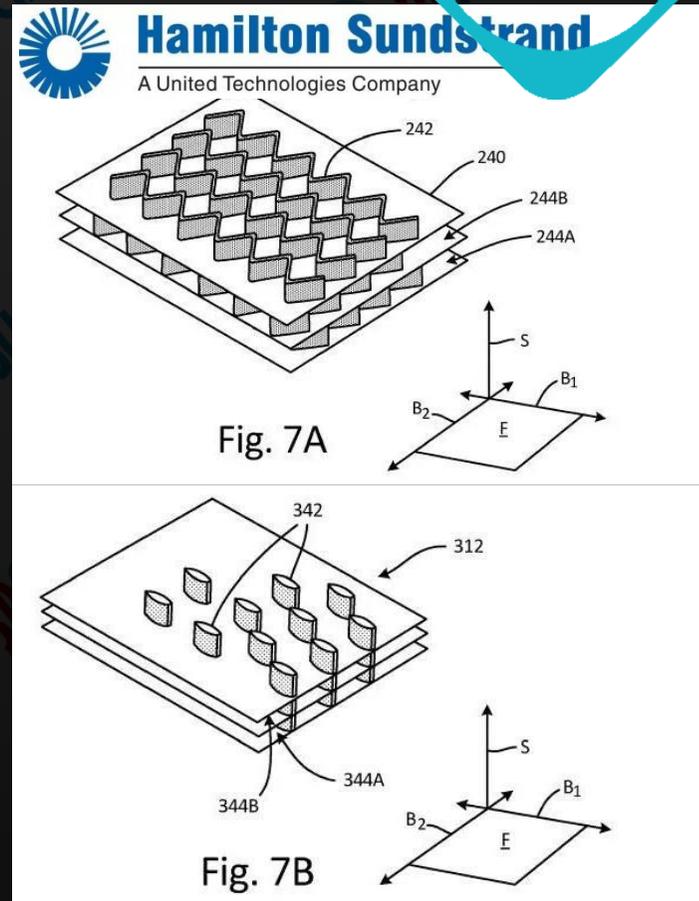
27 3D打印陶瓷技术知识产权

热交换器

Hamilton Sundstrand (UTC联合技术的子公司) 通过逐层增材制造技术来构建陶瓷高温板翅式逆流热交换器, 采用的3D打印技术为层叠对象制造 (LOM)。通过在垂直于板堆叠方向 (即, 沿逆流平面) 的方向上堆叠层压带来完成, 以形成生坯组件, 然后将其烧制以形成整体式陶瓷热交换器。

在现有的逆流热交换器中, 全陶瓷设计在垂直 (即板堆叠) 构建方向上通过增材制造LOM工艺是不可制造的。由于制造歧管所需的复杂几何形状, 包括难以处理每个带层中的细长条带和有效地提供与各个逆流通道的连接所需的相对宽的开口。因此, 垂直构造的逆流芯的歧管必须与芯分开制造, 然后机械连接。这产生了材料界面 (例如, 金属/陶瓷界面), 产生不希望的热膨胀和收缩差异。此外, 高导热陶瓷的机械加工本身是困难且昂贵的。

根据3D科学谷的市场研究, Hamilton Sundstrand通过添加支撑轴向翅片的横向翅片, 构建了根据LOM工艺构造的横流式热交换器。为了消除整个组件中的显著的材料差异和机械界面, 第一歧管和第二歧管组件可以整体地形成。



为3D打印技术而设计的结构。
来源: US10415901B2

与金属和聚合物相比，陶瓷难以加工成复杂的形状。传统陶瓷加工中存在的孔隙和不均匀性，将影响强度，引发裂纹。与金属相比，脆性陶瓷几乎没有抵抗断裂的能力。这些加工挑战限制了陶瓷材料的应用。

几种商业上可用的3D打印陶瓷技术包括光固化技术、选区激光烧结、粘结剂喷射等。但这些技术都受限于制造速度，包括受到后续脱脂等后处理工艺所需时间的影响。此外这些技术仍无法克服孔隙率的挑战，并且许多3D打印工艺会引入较大的热梯度，从而容易导致陶瓷破裂。

HRL 实验室研发的前驱体陶瓷3D打印技术，包括前驱体陶瓷聚合物材料，该材料在打印其可以通过热处理将聚合物部分转化为陶瓷材料。通常这些陶瓷前聚合物在分子主链中包含硅（Si），且所得材料包含Si。已知的陶瓷前驱体聚合物有多种，HRL 试验的实例包括聚硅氮烷，硼烷改性的氢化聚硅氮烷，聚硅烷，聚碳硅烷，硅树脂，聚乙烯基硼嗙，聚硼氮烯和十硼烷基聚合物。这些陶瓷前驱体聚合物已用于形成特定的基于聚合物的结构，随后可对其进行热处理（热解或烧结），在优选的实施方案中，得到的陶瓷结构是完全致密，即99%或更高的理论密度。

热保护

电子

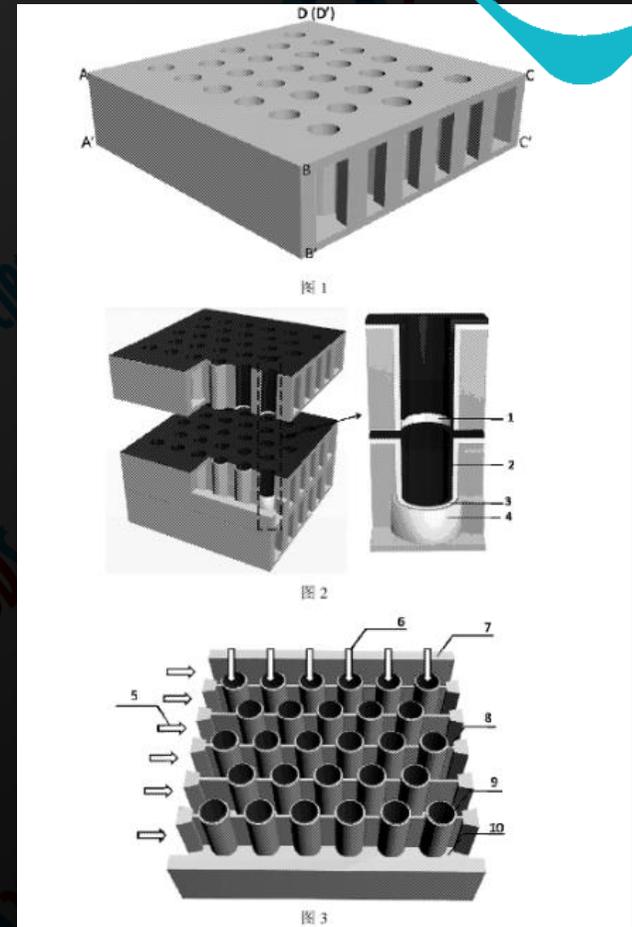


由热解得到的陶瓷部件的侧视图
来源：US20190077921

3D打印制备无连接体阳极支撑固体氧化物燃料电池堆的方法

随着全球经济总量的不断提高，传统的燃烧化石燃料提供动力的方式给环境造成了巨大的压力，而固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种可以避免燃烧过程、不受卡诺循环限制而直接把燃料内的化学能转化为电能的设备，与燃气轮机联合发电，发电效率高达70%，且余热质量高，若再合理利用余热，其热效率可达80%以上。SOFC具有高效率 and 低排放的优势，属于与环境兼容的新能源技术。

山东理工大学研发了一种3D打印制备无连接体阳极支撑固体氧化物燃料电池堆的方法。该方法以阳极陶瓷粉体与光敏树脂的混合浆料为原料，利用3D打印制备立体通道蜂窝型阳极支撑基体；采用浸渍法得到阳极支撑固体氧化物燃料电池，按阴极-阳极-阴极的方式有效接触对接密封，串联后形成无连接体阳极支撑固体氧化物燃料电池堆。在该方法中，多块阳极支撑固体氧化物燃料电池是串联的，无需连接体，不仅节省时间、简化工序，减小了电池堆空间，提高单位体积功率密度，也保证了电池堆较高的电性能和长期稳定性。



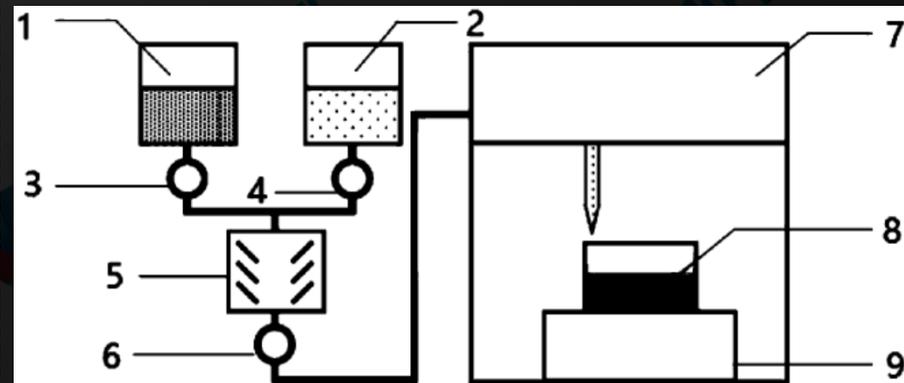
来源：PCT/CN2019/079470

一种氮化硅基复合材料天线窗及其制备方法

哈尔滨工业大学研发了一种氮化硅基复合材料天线窗及其制备方法，根据天线窗的介电常数随厚度的变化规律的要求，确定孔隙率随厚度的变化规律，进而确定制备氮化硅基复合材料的陶瓷浆料固相含量随厚度的变化规律。

在3D打印过程中，根据陶瓷浆料固相含量随厚度的变化规律，控制含有陶瓷相的第一浆料和水溶胶的加入质量，逐层打印，获得陶瓷浆料凝胶块，经低温冷冻，真空冷冻干燥，烧结降温后即可获得具有介电梯度的氮化硅基复合材料，经加工制备成氮化硅基复合材料天线窗。

以上涉及到的氮化硅基复合材料天线窗一体化制备，消除界面应力，在使用中安全可靠，工艺简单，能够满足不同宽频透波的要求。

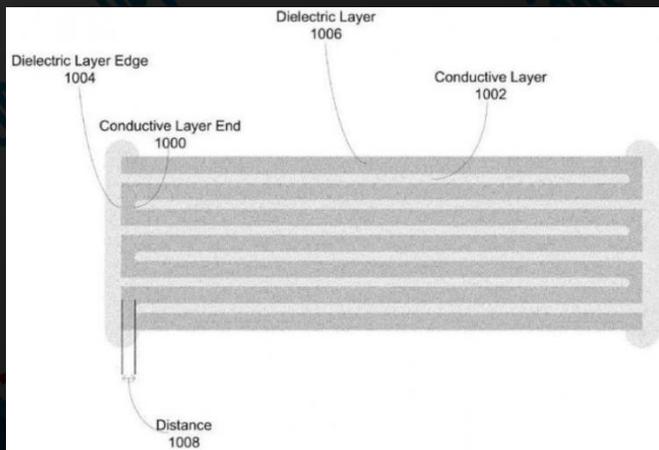


来源：CN108789770

实现多层陶瓷电容器复杂设计的3D打印技术

VQ RESEARCH 研发了一种使用增材制造-3D打印技术来改进多层陶瓷电容器 (MLCC) 的方法, 可以实现复杂的多层陶瓷电容器设计, 获得提升MLCC的电压极限, 增加导电层和/或电介质层表面积等优势。

该技术能够在几何上优化多层陶瓷电容器 (MLCC)。在3D打印过程中, 陶瓷浆料、导电材料、铁氧体浆料和碳电阻浆料被沉积到基底上。这些材料可以在高温下烧结, 因此适于整体制造。与传统方法相比, 3D打印技术制造的电容器更精确, 并且过程是可重复的, 具有更高的几何和空间分辨率, 并可以产生更高密度的组件, 而材料浪费更少。该技术的主要优势在于可以制造以往不可能实现的复杂形状, 用于提升产品的规格和/或结构完整性。

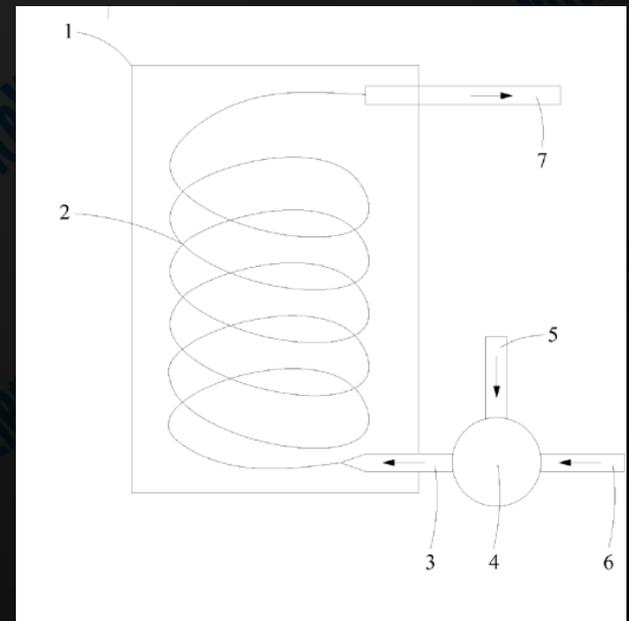


来源: US20190214196

用于氟化反应的微通道反应器及其制备方法

陶瓷材质加工要求较高，通常采用模压法制备，制备微通道磨具，在制备的陶瓷板上压制留下通道，然后去烧结得到微通道反应器，其代表为德国3M的无压烧结碳化硅微通道反应器。这种模压法对工艺设备要求很高，只有极少数企业具有生产能力，价格很高，极大地限制陶瓷微通道反应器的使用和推广。因此，陶瓷材料通过传统方法以制备微通道反应器的操作困难，难以实现。

深圳市一正科技有限公司研发了一种微通道反应器的3D打印技术，以解决现有技术中存在的通过传统方法制备陶瓷型微通道反应器而存在的操作困难的问题。通过3D打印技术可快速制备具有精细结构的微通道反应器，特别是用于复杂结构的三维陶瓷微通道反应器的制备，微通道反应器的制备方便快捷。通过将微通道反应器由陶瓷材料制成，具有很大的比表面积和换热性能，能够安全、高效的进行氟化反应，反应快速，效率高，连续生产，易于实现工业化放大，实现产业化。



来源：PCT/CN2019/079470

一种大尺寸个性化生物活性陶瓷植入体的制备方法

与金属材料相比，陶瓷材料具有极好的耐磨性和抗腐蚀性。磷酸三钙生物活性陶瓷材料不仅具有良好的生物活性，而且还具有促进骨组织再生和新生血管形成的作用。

华南理工大学研发了一种大尺寸个性化生物活性陶瓷植入体的制备方法。该制备方法包括如下步骤：(1)高固相含量、低有机添加剂生物活性陶瓷浆料的制备；(2)自主设计定制成型环境控制系统，进行成型-固化匹配打印；(3)支架干燥和烧结，得大尺寸个性化生物活性陶瓷植入体。

该方法通过采用高固相含量陶瓷浆料，结合定制的适用于无机陶瓷打印的成型环境控制系统进行挤出式打印。解决了常温下挤出成型工艺对于高度大于10cm的大尺寸、不规则形状陶瓷支架难以成型的问题，而且可以实现100 μ m小孔结构的精确控制，得到高强度的生物活性陶瓷植入体。该方法对于推进3D打印陶瓷植入体的临床应用具有重要意义。



来源：201910432001.6

34 3D打印陶瓷技术知识产权

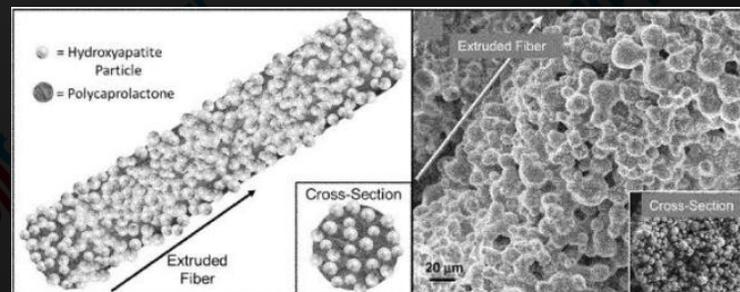
骨科

美国西北大学和伊利诺斯大学健康大学的Ramilie N. Shah博士研究团队研发了一种可在相对低温环境下进行3D打印的生物活性陶瓷油墨，可用于制造植入体内的骨再生支架，支架具有超高弹性，材料中含有高比例的羟基磷灰石。

这款油墨材料可以在相对较低的温度（例如，室温）下配制和3D打印，所以可以在墨水中添加生物活性因子（例如蛋白质，肽，生长因子和基因）和/或药物化合物，在此温度下制造的3D打印结构不会发生热诱导降解。

低温处理的另一个优势是，可以配制具有高生物活性陶瓷含量的油墨。例如，生物活性陶瓷含量占油墨总重量的60%-90%。另外，允许与水凝胶和含有活细胞的水凝胶等对温度敏感材料一起用于3D打印。

3D打印技术在骨再生组织工程支架制造领域具有优势，因为它提供了构成支架的各层的规则几何构图，支架的孔隙率、孔径和孔互连性可以被精确的控制和调整。



来源：US20180243484

一种基于立体光固化快速成型技术制备牙科氧化锆修复体的方法

上海交通大学医学院附属第九人民医院研发了一种基于立体光固化快速成型技术制备牙科氧化锆修复体的方法，包括：(1)将氧化锆陶瓷粉体、分散剂加入到光固化树脂预混液中，充分球磨后加入光引发剂再次球磨，得到陶瓷浆料；(2)将陶瓷浆料置于真空干燥器中抽真空排除气泡，随后进行3D打印；将得到的牙科氧化锆修复体清洗、干燥，随后进行脱脂、烧结，最后染色、上釉，即可。

该方法工艺简单，快速方便，生产效率高，同时解决了传统切削加工生产工艺原材料浪费严重的问题；制备得到的牙科氧化锆修复体密度高，机械强度高，满足口腔修复的临床要求，具有良好的应用前景。

Group	Flexural strength (MPa)					Average flexural strength	S/N ratio (dB)
	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5		
1	641.758	509.379	671.218	665.251	623.955	622.312	55.74
2	793.032	795.333	783.841	793.888	769.976	787.236	57.92
3	596.097	617.355	796.744	710.319	715.291	687.161	56.60
4	787.640	837.032	793.573	857.409	770.957	809.322	58.14
5	722.365	763.616	760.734	816.226	767.956	766.159	57.67
6	825.381	863.123	812.706	912.397	870.663	856.854	58.64
7	744.183	787.898	826.505	761.473	703.530	764.718	57.63
8	766.095	756.192	856.654	852.357	683.273	782.914	57.78
9	762.884	616.565	766.878	757.131	697.844	720.260	57.06

最优打印条件下得到的陶瓷试件的三点抗弯强度

来源：CN109574657

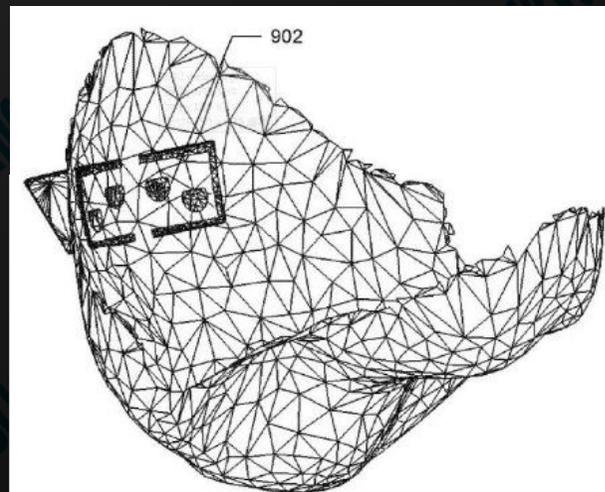
隐形牙齿矫正器陶瓷附件

牙科正畸企业LightForce Orthodontics通过陶瓷3D打印技术，开发了直接制造陶瓷隐形矫正器附件（CCAA）的应用，有望克服现有技术在安装中存在的“飞边”问题和矫正器佩戴过程中存在的变形问题。

LightForce使用数字光处理（DLP）、材料喷射等3D打印技术和陶瓷浆料来制造陶瓷附件。在安装时，这些陶瓷3D打印附件被放置在在间接转移托盘中，然后利用树脂材料粘合到牙齿表面。

根据LightForce，3D打印直接制造陶瓷附件的方法具有以下优势：

- 1) 需要去除的过量粘结剂材料大大减少，可以使用更少的填充树脂，所需树脂材料层更薄；
- 2) 产生更精确的附件形状；
- 3) 附件不会因按安装后的去除“飞边”程序而被损坏；
- 4) 由于陶瓷附件的耐磨性比传统树脂附件高，因此不会在矫正器取出与更换时受到磨损、改变形状，减少矫正过程中更换附件的需要。

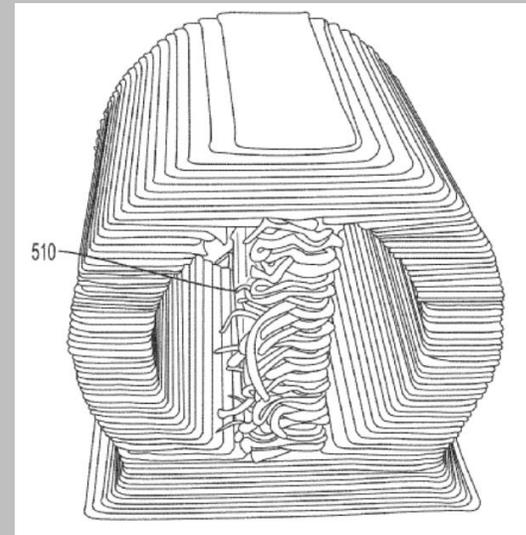


来源：US20190377327

通过3D打印和模板化晶粒生长制造工程化微结构的陶瓷

纹理化陶瓷材料可以提供独特的定制属性，使用现有的3D打印技术（例如，自动浇铸robocasting和粘合剂喷射）目前无法使用带纹理的3D陶瓷材料。雷神公司在陶瓷中使用纵横比至少为2:1的添加剂形成长丝，然后通过FDM 3D打印可以使陶瓷具有带纹理的微结构和表面，以及增强的物理和化学性质，而这是自然界不存在的。

通过上述陶瓷丝材可以形成纹理化的陶瓷制品或具有功能性的制品。在陶瓷丝挤出过程中，陶瓷基体内的颗粒通过剪切应力取向。挤出的长丝被送入3D打印机，然后通过FDM，颗粒保持由打印方向决定的方向。在随后的热处理过程中，存在于组合物中的聚合物粘合剂被除去，陶瓷制品被致密化。在此过程中形成具有致密，纹理化陶瓷和工程微观结构的陶瓷。



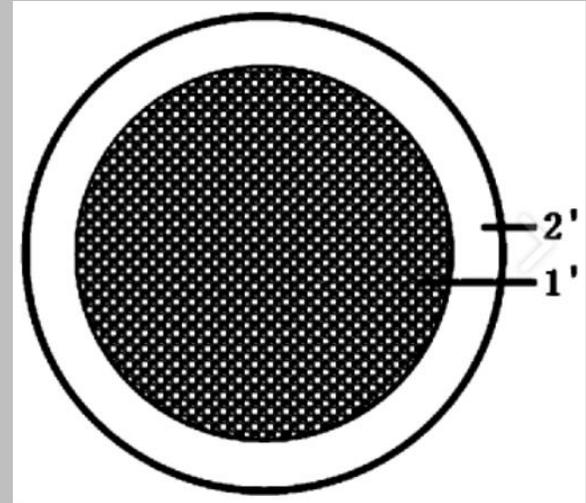
使用氧化钇+ Si₃N₄晶须批料及FDM 3D打印技术制造的陶瓷圆柱体,510部分为支撑。

来源: US20190010091

一种燃料元件的制备方法

熔盐堆是第四代核电六种候选堆型之一，具有无水冷却、高温输出、常压工作、高能量密度和热稳定性好等优点，适用于缺水、干旱地区。固态燃料熔盐堆是一种新型熔盐堆的概念设计，其能充分发挥传统包覆颗粒燃料和传统MSR高温熔盐的优势，其堆内燃料元件被称为熔盐堆燃料元件。现有的燃料元件的制备方法包括在燃料区的外面包覆一层无燃料外壳，过程复杂，原料利用率低，导致制备成本高昂。

为了解决上述现有技术存在的燃料元件的制备方法成本高昂的问题，中国科学院上海应用物理研究所研发了一种燃料元件的制备方法。包括以下步骤：提供3D打印原料，该3D打印原料为陶瓷和/或金属通过3D打印设备利用3D打印原料打印球壳，该球壳的顶端具有一个开口，以提供无燃料外壳模具；提供基体材料，将燃料颗粒和基体材料装于无燃料外壳模具，得到燃料预成型体；利用3D打印原料将燃料预成型体的球壳的开口封住，得到燃料成型体；对燃料成型体进行热处理，得到燃料元件，该燃料元件包括由燃料颗粒和基体材料混合形成的燃料区和由3D打印原料形成的无燃料外壳。



熔盐堆燃料元件为包覆结构，包括燃料区1'和无燃料外壳2'。

来源：CN109360671

一种3D打印碳纤维增韧碳化硅陶铝复合材料及其制备方法

苏州宏久航空耐热材料科技有限公司研发了一种3D打印碳纤维增韧碳化硅陶铝复合材料，由碳化硅颗粒、铝合金基体和镀镍短切碳纤维组成，其中碳化硅颗粒体积分数为50~80%，铝合金基体体积分数为10~49%，短切碳纤维体积分数为1~10%；所述的碳化硅颗粒粒径为5~40 μm ；所述的镀镍短切碳纤维长度为0.1~1mm，镀镍层厚度为0.5~3 μm 。

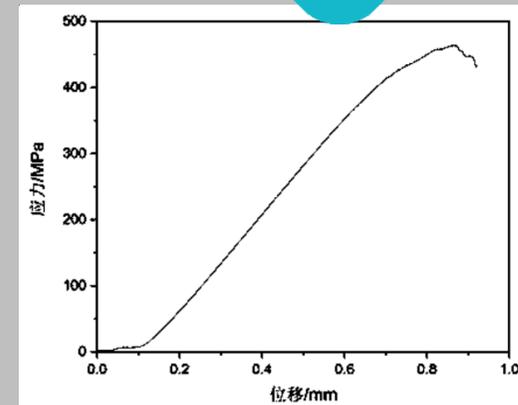
此3D打印碳纤维增韧碳化硅陶铝复合材料通过3D打印技术制备碳纤维增韧碳化硅陶瓷多孔预制体，经过干燥-烧结后，得到碳纤维增韧碳化硅多孔陶瓷体，最后通过真空气压浸渗铝合金制得。

该方法不仅解决了传统铝基复合材料制备方法制备周期长、制品尺寸受限、工序复杂等问题，还有效对3D打印制备的铝基复合材料进行了增韧补强，显著提高了其结构稳定性和性能可靠性。

航空航天

电子封装

精密仪器



3D打印碳纤维增韧碳化硅陶铝复合材料的弯曲强度应力-位移曲线图；

来源：CN109627028

3D打印纳米陶瓷增强合金技术

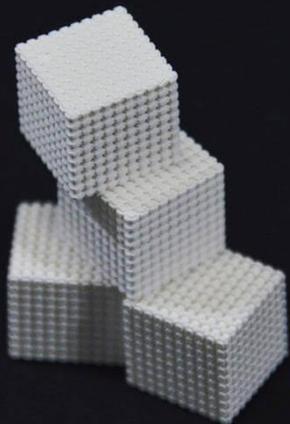
纳米陶瓷增强镍基高温合金在高温下具有良好的组织稳定性和使用可靠性，在整个高温合金领域占有重要的地位，被广泛地用来制造航空喷气发动机、各种工业燃气轮机的最热端部件。

航空发动机最重要的性能参数之一是推重比。随着航空事业的发展，现代航空发动机不断追求更高的推重比。随着推重比的增加，必然导致高性能航空发动机涡轮进口温度进一步提高，解决发动机热端部件材料的耐热问题越来越凸显其重要性。

目前纳米陶瓷颗粒增强镍基高温合金传统加工方法主要有粉末冶金法、铸造、喷射沉积法、原位复合法等，这些方法都在处理材料组织的微观晶体结构方面存在一定的局限。

思莱姆智能科技纳米陶瓷颗粒增强镍基高温合金制备方法采用的是选区激光熔化 (SLM) 3D打印技术，克服了传统制备方法的局限，改善了颗粒团聚和界面结合问题，并且可以加工成复杂零件的形状，而无需工装夹具或模具的支持，同时在这个过程中，材料利用率高。

来源：CN104745887A与CN104745894A



前沿陶瓷3D打印应用

3D打印技术:

DPC 陶瓷打印、粘结剂喷射技术

陶瓷芯的打印

Eagle Engineered Solutions通过 Direct Print Ceramic (DPC)直接打印陶瓷核心技术来生产陶瓷芯，内含涡轮叶片复杂的冷却通道，与3D打印的熔模一起配合使用。



粘结剂喷射技术3D打印陶瓷模具

日本的AGC在青岛的分公司通过voxeljet-维捷的粘结剂喷射技术3D打印陶瓷模具。AGC开发了3D打印用陶瓷成型材料Brightorb, 通过3D打印的陶瓷模具，用来铸造不锈钢产品。



图片：AGC的陶瓷粉末



42 铸造-陶瓷芯

3D打印技术：
LCM技术-基于光聚合工艺

为了在铸造金属涡轮叶片时可以形成高复杂的内部冷却通道结构，使用陶瓷铸造型芯是非常必要的。铸造叶片冷却后，叶片从模具中取出，同时内部的陶瓷型芯需要溶解掉。目前设计的陶瓷铸造型芯越来越复杂，而通过传统的注射成型方式无法实现如此高复杂结构的陶瓷型芯。与传统的注射成型制造叶片型芯技术相比，3D打印技术是一种无需模具的生产制造技术。因此3D打印技术可以绕过传统工艺必须的、昂贵而又复杂的模具制造部分。

Lithoz公司的LithaCore 450 是一种可以3D打印制备高精度、高细节陶瓷叶片型芯的材料。烧结后的叶片型芯产品具有非常低的热膨胀率、较高的孔隙率、优异的表面质量和优良的洗滤性等优点。典型的应用有：用来生产单晶镍基合金的涡轮叶片的铸造型芯；定向凝固铸造型芯；等轴铸造型芯。



通过 LCM 技术生产的陶瓷叶片型芯。具有以下特性：

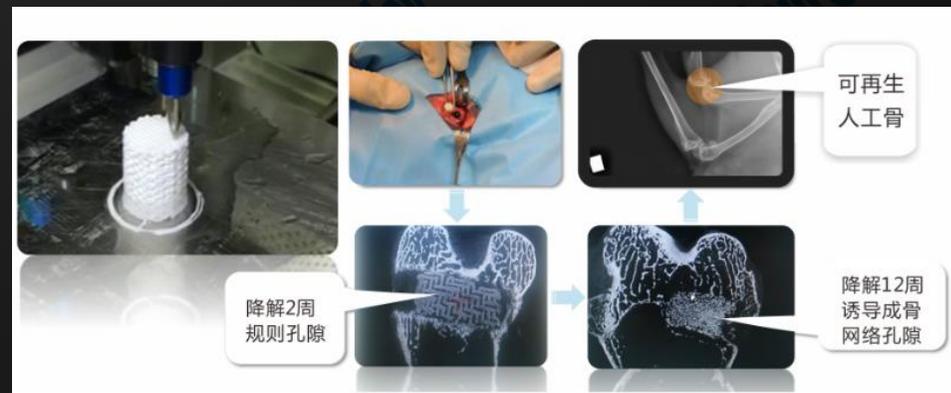
- (1) 优良尺寸重复性和公差
- (2) 最大尺寸可达 300mm
- (3) 表面光洁度 $Ra < 3 \mu m$ ，保证合金铸件内部通道的表面质量
- (4) 高复杂结构，如机翼最薄处可达 $200 \mu m$

3D打印技术：
无丝3D打印技术

骨修复支架

2018年2月2日,一例3D打印可降解人工骨修复长段骨缺损手术在中国西安西京医院成功实施。西安点云生物科技有限公司采用无丝3D打印技术,采用通过国家生物安全性检测的生物陶瓷复合材料,定制出与患者股骨远端长段骨缺损形状相符的多孔生物陶瓷人工骨。

对于骨缺损修复所需要的多孔生物支架植入物,点云生物通过独创的无丝3D打印技术从自由度很高的零维点状材料开始,精细调控植入物的材料成分比例、孔径、孔结构、连通性和孔隙率等多种对于骨再生具有重要意义的参数。



图片来源：西安点云

44 义齿

3D打印技术：
DLP - 基于光聚合工艺

陶瓷牙冠、嵌体

牙科企业贝格 (BEGO) 推出了制造永久性单冠、嵌体的3D打印材料 VarseoSmile Crown plus, 这是一种陶瓷填充混合材料, 专用于3D打印, 贝格开发了配套的打印参数。



- 使用标准工具易于研磨和抛光
- 根据公认的VITA *经典色调, 提供七种色调: A1, A2, A3, B1, B3, C2, D3
- 满足IIa **类医疗设备的要求



图片来源: BEGO

45 5G 天线

3D打印技术： 纳米射流

特拉华大学 (UDEL) 安装了XJet的纳米射流陶瓷3D打印设备，用于开发5G 天线部件。一般来说，推出5G网络一直是一项挑战，因为它的信号比3G或4G网络对干扰更敏感。这意味着为了实现更快的5G网络，需要更多的天线来维持连接。而现有天线昂贵，是5G网络扩展的一个很大的障碍。3D打印更便宜但性能更高的天线，这可能会改变游戏规则。

纳米射流3D打印技术解决了研究小组在实现材料特性和几何特征所必需的两方面需求。该技术能够实现每个通道内壁的细节特征，具有保持波方向所需的精度和平滑度，尤其是XJet的陶瓷是一种各向同性，100%密度的陶瓷，具有正确的介电常数，不会“吸收”和削弱信号。这对于5G天线来说尤为重要，因为任何微小的容差变化都可能导致信号转移到错误的位置。



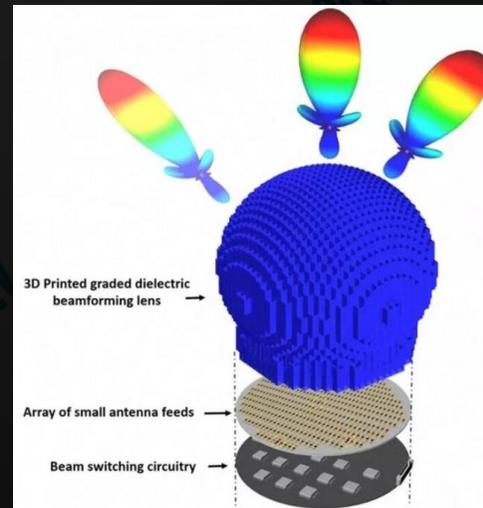
CELLULAR - PASSIVE ANTENNA LENS FOR 5G

Challenges:

- Need for geometrical complexity not produced at present
- Need for high density and high uniformity

XJet Advantages:

- Complex geometry
- Smooth surfaces, high accuracy, fine details and thin walls
- High density and high uniformity providing required consistent dielectric constant to ensure perfect electromagnetic wave reflection
- Enabler of small cost-effective 5G antennas



图片来源: XJET

46 高附加值工业零件

3D打印技术：
粘结剂喷射

voxeljet-维捷的粘结剂喷射3D打印设备可以灵活地生产复杂的大尺寸陶瓷零部件，例如：过滤器、催化转化器、熔模铸造型芯等，可加工平均粒径在40 – 200 微米之间的陶瓷粉末，构建尺寸达1,000 x 600 x 500 毫米，根据所选粉末的不同，粘结粉末材料可重复使用。

英国化学巨头庄信万丰（JM），从10年前就开始研究不同的增材制造技术，最终将重心放在了粘合剂喷射陶瓷3D打印技术上。庄信万丰与voxeljet-维捷密切合作，优化陶瓷3D打印机，并委托voxeljet-维捷建立了陶瓷3D打印工厂。

在粘结剂喷射3D打印工艺中，后续烧结陶瓷粉末本身会产生多孔部件，而具有定制孔隙率的陶瓷正是庄信万丰在开发陶瓷3D打印应用中所需要的，多孔陶瓷部件可用于许多功能和结构应用。多孔的密度是可以通过改变工艺参数来调整的，实现45%至70%的相对密度。粘合剂喷射陶瓷3D打印技术的一个优点是构建区域的尺寸优于许多其他陶瓷3D打印方法，在同一次打印过程中可以生产多个复杂的零件，他们开发的陶瓷部件尺寸范围从几毫米到50-100毫米。



图片来源：维捷

47 高附加值工业零件

3D打印技术：
LCM技术-基于光聚合工艺

静态混合器

静态混合器管内部的混合单元是实现混合器功能的关键部分。陶瓷材料因具有耐高温和耐化学腐蚀的综合性能，是适合制备混合器混合单元内部通道的材料。目前制造中存在的主要困难是，使用高性能陶瓷材料制备内部混合单元这种几何形状高难度复杂的产品。

Lithoz公司使用基于光聚合工艺的（LCM）3D打印技术和氧化铝陶瓷浆料，实现尽可能少的流体分散路径的设计方案，制备出了高效的陶瓷管内部混合单元。

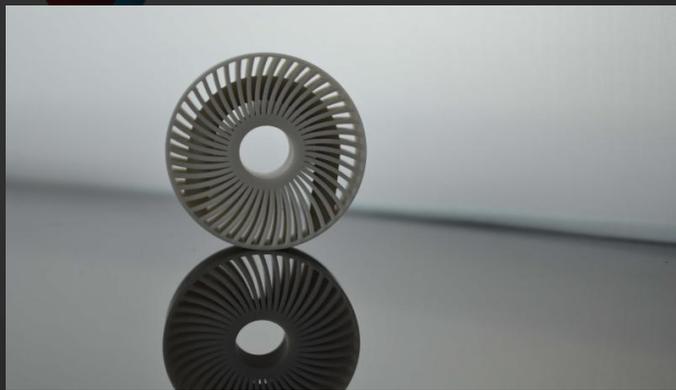


3D打印的静态混合器中的管内部混合单元，表面粗糙度达到 $0.4\mu\text{m}$ 左右。

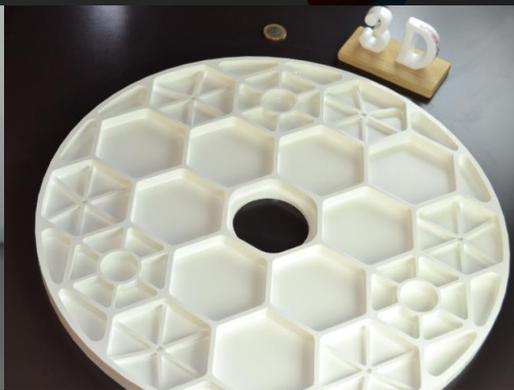
图片来源：Lithoz

48 光聚合工艺陶瓷3D打印的“大”趋势

3D打印技术：
SLA-基于光聚合工艺



图a.氮化硅陶瓷3D打印零件



图b. 450毫米的3D打印氧化铝卫星镜



图c. 500x500x35毫米的蜂窝陶瓷

2019年市场上出现了面向批量定制化生产或大尺寸先进陶瓷零件生产的光聚合工艺3D打印设备。例如：图a、图b、图c中的陶瓷3D打印零件，由3DCeram公司的SLA陶瓷3D打印设备制造的，该设备加工尺寸达600*600*300毫米，配有4个激光源。



复合材料3D打印结构件仿真

49 复合材料3D打印结构件有限元仿真计算应用

复合材料的基体材料分为金属和非金属两大类。非金属基体主要有合成树脂、橡胶、陶瓷、石墨、碳等。3D打印技术和打印材料技术的发展使复合材料制备结构件通过3D打印增材制造方法实现成为了可能。

工程问题对承担较大载荷复合材料结构件需要进行校核设计，在模型制备之前利用有限元分析仿真会大大提高产品设计效率，以及通过优化设计方法给出好的设计空间和材料分布，这些对于计算3D打印结构性能以及指导3D打印复合材料的分布具有一定指导意义。

复合材料结构有限元计算方法：

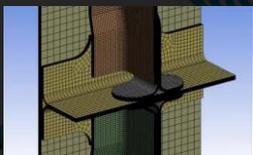
来源：



多种复合材料微元结构

微观方法

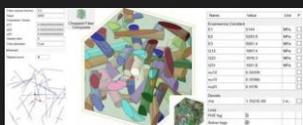
该方法是最详细的复合材料计算方案，定义纤维几何在基体中的角度、位置、材料属性并进行计算。



复合材料层合板设计

微观中尺度方法

该方法通过铺层设计、定义单层厚度、材料属性、铺层纤维角度等进行表达复合材料的设计，这种方法通常以层合板复材计算为主。中尺度计算方法能够进行的复合材料应力、应变、失效模式判定、层间失效、剥离等分析。



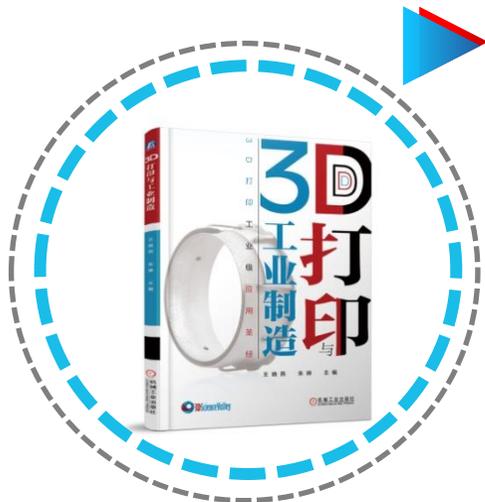
短切纤维复合材料均质化

宏观方法

该方法通常用于不考虑层间评估的整体应力、模态、屈曲等分析中。其中一种是通过计算微观胞元均质化材料参数转化为宏观各向异性或者非各向异性计算参数的方法，这使得复合材料产品初始设计和结构性能仿真具有了更好的依据。

敬请关注3D科学谷微信公众号，或参考3D科学谷出版物（京东、当当有售）

《3D打印与工业制造》
京东售书链接



3D科学谷官方网站



3D科学谷微信公众号



3D科学谷三千人QQ群



3D科学谷系列白皮书



免责声明

- 本书中包含的数据、部分内容来源于网络或其他公开资料，版权归原作者所有。任何以盈利为目的使用，所产生的后果由使用者自己承担。
- 本书中所有引用的数据都已标明出处，如任何个人或单位认为内容存在侵权之处，请及时与我们联系，3D科学谷将及时给予处理。
- 3D科学谷力求内容的严谨性，但限于时间和人力因素，书中难免有不足之处，如存在失误、失实，敬请您不吝赐教、指正。我们热忱欢迎各界专业人士免费加入3D科学谷交流平台。
- 本书内容仅作交流学习之用，不构成任何投资建议，请读者仅供参考。