

液态金属物质科学与技术研究丛书

液态金属3D打印技术 原理及应用

刘 静 王 磊 著

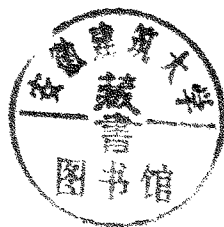
LIQUID ME

 上海科学技术出版社

液态金属物质科学与技术研究丛书

液态金属 3D 打印技术 原理及应用

刘 静 王 磊 著



LIQUID METAL

 上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

液态金属 3D 打印技术: 原理及应用 / 刘静, 王磊著.
—上海: 上海科学技术出版社, 2019. 1
(液态金属物质科学与技术研究丛书)
ISBN 978-7-5478-4151-8

I. ①液… II. ①刘… ②王… III. ①新材料应用—
研究 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 190048 号

液态金属 3D 打印技术: 原理及应用

刘 静 王 磊 著

上海世纪出版(集团)有限公司 出版、发行
上 海 科 学 技 术 出 版 社
(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235 www.sstp.cn)
浙江新华印刷技术有限公司印刷
开本 787×1092 1/16 印张 14.25 插页 4
字数 220 千字
2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷
ISBN 978-7-5478-4151-8/TG·99
定价: 128.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题, 请向工厂联系调换

序

液态金属如镓基、铋基合金等是一大类物理化学性质十分独特的新兴功能材料,常温下呈液态,具有沸点高、导电性强、热导率高、安全无毒等属性,并具备常规高熔点金属材料所没有的低熔点特性,其熔融状态下的塑形能力更为快捷打造不同形态的功能电子器件创造了条件。然而,由于国内外学术界以往在此方面研究的缺失,致使液态金属蕴藏着的诸多新奇的物理、化学乃至生物学特性长期鲜为人知,应用更无从谈起。这种境况直到近年才逐步得到改观,相应突破为众多新兴学科前沿的发展提供了十分重要的启示和极为丰富的研究空间,正在催生出一系列战略性新兴产业,将有助于推动国家尖端科技水平的提高乃至人类社会物质文明的进步。

早在2001年前后,时任中国科学院理化技术研究所研究员的刘静博士就敏锐地意识到液态金属研究的重大价值,他带领团队围绕当时在国内外均尚未触及的液态金属芯片冷却展开基础与应用探索,以后又开辟出系列新的研究方向,他在清华大学创建的实验室随后也取得众多可喜成果。这些工作涉及液态金属芯片冷却、先进能源、印刷电子与3D打印、生命健康以及柔性智能机器等十分宽广的领域。经过十多年坚持不懈的努力,由刘静教授带领的理化所与清华大学联合实验室在世界上率先发现了液态金属诸多有着重要科学意义的基础现象和效应,发明了一系列底层核心技术和装备,建立了相应学科的理论与技术体系,系列工作成为领域发展开端,成果在国内外业界产生了持续广泛的影响。

当前,随着国内外众多实验室和工业界研发机构的纷纷介入,液态金属研究已从最初的冷门发展成当前备受国际瞩目的战略性新兴科技前沿和热点,科学及产业价值日益显著。可以说,一场研究与技术应用的大幕已然拉开。毫无疑问,液态金属自身蕴藏着十分丰富的物质科学属性,是一个基础探索与实际应用交相辉映、极具发展前景的重大科学领域。然而,遗憾的是,国内外学术界迄今在此领域却缺乏相应的系统性著述,这在很大程度上制约了研究与应用的开展。

为此,作为国际常温液态金属物质科学领域的先行者和开拓者,刘静教授及其合作者基于实验室十七八年来的研究积淀和第一手资料,从液态金属学科发展的角度出发,系统而深入地提炼和总结了液态金属物质科学前沿涌现出的代表性基础发现和重要进展,形成了本套丛书,这是十分及时而富有现实意义的。

《液态金属物质科学与技术研究丛书》的每一本著作均系国内外该领域内的首次尝试,学术内容崭新独到,所涉及的学科领域跨度大,基本涵盖了液态金属近年来衍生出来的代表性科学与应用技术主题,具有十分重要的科学意义和实际参考价值。丛书的出版填补了国内外相应著作的空白,将有助于学术界和工业界快速了解液态金属前沿研究概况,为进一步工作的开展和有关技术成果的普及应用打下基础。为此,我很乐意向读者推荐这套丛书。

周 远

中国科学院院士

中国科学院理化技术研究所研究员

前 言

3D 打印(又称“增材制造”)作为一种先进制造技术,通过“分层制造、增量成型”的加工方式满足人们对实体物品的个性化、定制化需求,被认为是“第三次工业革命”的重要引擎。随着首份国家级 3D 打印发展计划《国家增材制造产业发展推进计划(2015—2016 年)》的发布以及《中国制造 2025》规划纲要的出台,以数字化设计和制造为基础,与互联网商业服务和先进材料技术紧密融合的 3D 打印技术,必将给传统制造业带来颠覆式变革。加快 3D 打印技术研发和产业化应用,对于提升我国制造业自主创新能力,抢占未来科技和产业制高点,推进制造业转型升级与经济发展方式转变,实现制造业强国的建设目标具有重要意义。

金属材料 3D 打印技术作为 3D 打印制造体系中较具前沿性和工程应用潜力的技术,是加快发展智能制造新技术、新装备的重点发展方向之一。其中,专用金属打印材料、工艺技术水平与制造装备及核心器件的创新研发和成果转化是关键。目前可用于 3D 打印的金属材料主要为高熔点金属粉末,以激光或高能电子束作为加工热源,需要功率调控、送粉机构、高真空或惰性气体保护等配套装置。与传统加工方法相比,现有金属 3D 打印技术虽极具优势,但仍存在成型温度高、能源消耗大、金属液固相变过程复杂、工艺影响因素多、设备维护费用昂贵等不足,且无法顾及与非金属材料在熔点温度上的巨大差异,难以用于直接打印终端功能性器件,特别是含有电子功能的器件制造仍需另外安装电路板、布线及组装电子元件。

在长达十多年研究低熔点液态金属的探索与实践过程中,我们有幸于国内外最早意识到液态金属在 3D 打印以及更广层面上的先进制造中的重大价值,先后提出一系列全新的学术思想和技术理念,如液态金属材料基因组、液相 3D 打印、液态金属印刷电子学、金属/非金属/生物材料混合 3D 打印、柔性电子悬浮 3D 打印、植入电子或骨骼在体 3D 打印等,并于 2012—2014 年间推出了一系列硬件打印机原型或其产品化装备,部分成果正逐步形成一定规模的市场化。系列原创性突破一经发表就在国际上引发重要反响,被国际众多

知名科学新闻或专业网站如 MIT Technology Review, IEEE Spectrum, Discover, ASME Today, Fox News, Geek, Asian Scientist, Phys Org, Chemistry World, CCTV 等广泛专题评介,部分工作入围“2014 年两院院士评选中国十大科技进展新闻”(全国 20 项)、美国科技界奥斯卡“2015 R&D 100 Awards Finalists”(全球 200 项),以及入选“2015 年中关村十大科技创新成果奖”等。近期,我们欣喜地看到,全球在液态金属增材制造领域的研究已然风生水起,展示出一个极具活力和发展前景的新兴科技前沿。正是在这样的背景下,促成了我们将以往工作整理出版的初衷,愿能由此促成液态金属 3D 打印这一新兴领域的可持续健康发展,为液态金属 3D 打印技术的进步贡献微薄之力。

本书集中介绍的液态金属,学术上也称低熔点金属,有别于传统的金属 3D 打印材料,具体指的是一大类熔点低于 300°C 的金属材料或由此制备的功能材料。前文已指出,低熔点金属,特别是在常温条件下呈液态的金属,近期在先进制造领域已呈现异军突起之势,展示出了大量独特的技术优势,且研究和应用还在不断快速增长。研究和开发以低熔点液态金属为成型材料的 3D 打印技术及相关设备,突破传统金属 3D 打印材料的形状和高温限制,可实现常温条件下金属与非金属功能材料的复合打印,推动相应技术和设备的产业化,必将在广阔领域如可穿戴电子设备、柔性显示器、可伸缩天线以及更多范畴功能器件的快速制造方面大有作为,将大大有助于充分发挥 3D 打印技术在智能生产和灵巧制造领域中的示范和带动作用,推动先进制造技术和人类生产、生活方式的变革,实现中国制造业的智能升级和创新驱动。

全书内容反映的主要是笔者实验室近年来的工作,同时对国际上涌现出的一些相关典型成果也作了必要介绍。其间,实验室许多同志为此做出了大量贡献,如不完全列出的包括:博士后于永泽、路金蓉、衣丽婷、汤剑波、刘福军,研究生郑义硕士、张琴硕士、金超博士、李海燕博士,以及青年教师高云霞博士、王倩博士等;研究工作开展过程中,实验室先后得到中国科学院院长基金、中国科学院前沿局 3D 打印项目与人才基金、北京市科委增材制造项目以及国家自然科学基金 No. 91748206 等的支持。谨在此一并致谢。

由于时间仓促,加之作者水平有限,本书不足和挂一漏万之处,恳请读者批评指正。

刘 静 王 磊

2018 年 6 月

目录

Contents

序 前 言

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 3D 打印及其全球产业发展现状	1
1.3 3D 打印产业规模与发展趋势	3
1.4 液态金属与 3D 打印	3
1.5 液态金属 3D 打印研究态势	5
1.6 我国 3D 打印产业面临的机遇与挑战	12
1.7 未来展望	14
参考文献	14
第2章 液态金属 3D 打印墨水材料	19
2.1 引言	19
2.2 液态金属的材料特征	21
2.3 液态金属的基本性质	22
2.4 液态金属的氧化特性	25
2.5 液态金属的润湿性和电导率特性	27
2.6 高性能液态金属打印墨水	29
2.7 材料基因组计划	32
2.8 本章小结	33
参考文献	33
第3章 液态金属 3D 打印材料基因组	39
3.1 引言	39

3.2	液态金属材料基因组计划的提出	40
3.3	设计新型液态金属材料的基本途径	41
3.4	理论研究方法	45
3.5	实验研究方法	51
3.6	理论与计算挑战	53
3.7	本章小结	54
	参考文献	54
第 4 章	液态金属的热学与流体驱动特性	60
4.1	引言	60
4.2	金属液滴升降温特性及过冷度研究	61
4.3	低熔点合金 $\text{Bi}_{35}\text{In}_{48.6}\text{Sn}_{16}\text{Zn}_{0.4}$ 的特性	66
4.4	液态金属流体驱动特性	72
4.5	电磁场中电解液的运动特性	74
4.6	电磁场中液态金属的旋转特性	76
4.7	本章小结	84
	参考文献	85
第 5 章	低熔点金属熔融沉积打印方法	89
5.1	引言	89
5.2	低熔点金属直接 3D 打印成型原理	90
5.3	低熔点金属直接 3D 打印成型方法	91
5.4	低熔点金属 3D 打印性能	92
5.5	打印参数对液态金属堆积过程的影响	93
5.6	打印件性能评估	98
5.7	本章小结	100
	参考文献	100
第 6 章	低熔点金属液相 3D 打印技术	102
6.1	引言	102
6.2	低熔点金属的气压式 3D 打印	103
6.3	打印环境液相冷却技术	108
6.4	液相冷却与气相冷却方法的比较	113

6.5 未来的液相 3D 打印机架构	115
6.6 本章小结	115
参考文献	116
第 7 章 金属与非金属材料复合式 3D 打印技术	118
7.1 引言	118
7.2 复合 3D 打印现状	118
7.3 金属-非金属复合式 3D 打印技术	120
7.4 立体电路的 3D 打印与封装	122
7.5 液态金属电池的复合式打印	124
7.6 本章小结	131
参考文献	132
第 8 章 液态金属悬浮 3D 打印技术	134
8.1 引言	134
8.2 悬浮打印成型原理	134
8.3 悬浮 3D 打印过程	136
8.4 悬浮 3D 打印成型件结构特征	138
8.5 液态金属悬浮打印成型应用	141
8.6 本章小结	142
参考文献	143
第 9 章 注射式液态金属 3D 打印技术	145
9.1 引言	145
9.2 电路设计与成型原理	146
9.3 注射式打印制备过程	147
9.4 柔性基体 3D 打印成型	149
9.5 柔性基体流道打印	152
9.6 液态金属灌注	154
9.7 三维柔性电路成型	156
9.8 本章小结	157
参考文献	157

第 10 章 液态金属腐蚀打印技术	159
10.1 引言	159
10.2 液态金属腐蚀实验	160
10.3 液态金属腐蚀特定基底情形	162
10.4 液态金属腐蚀问题讨论	168
10.5 液态金属腐蚀雕刻原理	168
10.6 液态金属腐蚀打印技术刻画	169
10.7 液态金属腐蚀机理分析	172
10.8 本章小结	175
参考文献	175
第 11 章 液态金属喷墨打印立体电路技术	178
11.1 引言	178
11.2 液态金属喷墨打印技术原理	179
11.3 液滴尺寸对金属墨水黏附性的影响	182
11.4 液态金属图案的增材制造	183
11.5 电子线路与器件的打印和测试	189
11.6 液态金属喷墨打印技术在智能家居中的应用	193
11.7 本章小结	197
参考文献	198
第 12 章 液态金属终端功能器件广义性 3D 打印技术	202
12.1 引言	202
12.2 用于广义性 3D 打印的墨水和墨水之间的打印兼容性	203
12.3 生物体中植入电子结构的在体 3D 打印	206
12.4 注射式 3D 打印金属骨水泥	208
12.5 本章小结与展望	210
参考文献	211
索引	214

第1章

绪论

1.1 引言

3D打印技术是推动我国制造业转型升级换代,实现由“制造业大国”向“制造业强国”转变的关键技术^[1],其中低熔点金属3D打印是未来先进制造技术的重大发展方向之一。本章介绍了国际3D打印产业的发展现状,剖析了我国3D打印产业所面临的机遇和挑战,简述了当前3D打印特别是低熔点金属3D打印技术的研究现状。迄今为止,最为通行的3D打印大多使用单一类别材料,或金属或非金属,尚不易实现对跨度较大的多类材料同时打印,这主要是因各种材料在物理化学特性特别是如熔点、黏附性以及彼此间相容性上存在的巨大差异所致。不同于传统技术理念,近年来发展起来的低熔点金属3D打印或称液态金属3D打印将有助于打破这一技术瓶颈。

1.2 3D打印及其全球产业发展现状

3D打印,也称为增材制造(additive manufacturing, AM)。美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)将增材制造定义为“与减材制造方法相反,依据三维模型数据,自下而上、逐层累加材料来制造目标物体的方法”^[2]。广义上说,以设计数据为基础,把墨水(如液体、粉末、线材等)累加起来形成实物结构的制造方法,均可看作是增材制造技术^[3]。图1.1比较了传统电路制造工艺与属于增材制造范畴的印刷电子方法的区别^[4]。可以看出,相比于传统电路制造中不可或缺的诸如光刻、曝光、刻蚀、清洗等复杂的流程,印刷电子的工艺要简单许多,只需将打印材料在基底上不断累加即

可。此外,在传统电路制造工艺中,刻蚀和清洗两个步骤会消耗大量的材料,造成很大浪费,而在印刷电子工艺中则没有这个问题。

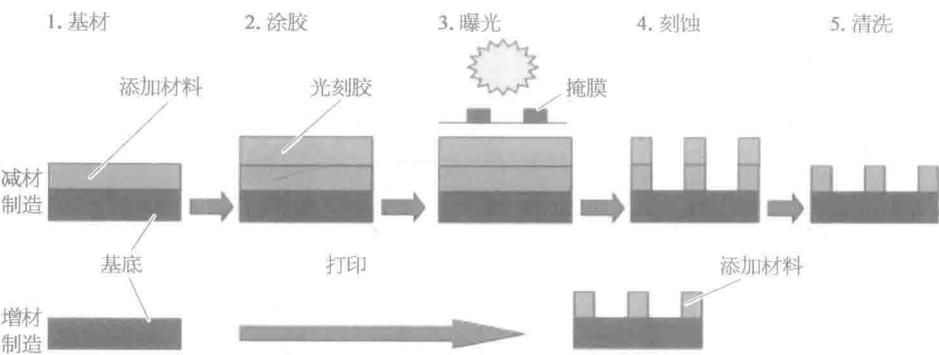


图 1.1 减材制造与增材制造工艺的基本区别^[4]

3D 打印技术在组织工程^[5, 6]、微流道^[7]、电子线路和器件^[8]等领域有着十分广泛的应用前景^[9]。

随着新一轮科技革命和产业变革的兴起,世界各国争先恐后地将 3D 打印技术作为发展智能制造的切入点,通过政策规划、产业布局、科技创新和技术突破等组合措施,实现与网络信息技术的深度融合,以树立起本国制造业在全球竞争中的新优势。2012 年,为重振其先进制造业的全球领导地位,美国国家科学与技术委员会(National Science and Technology Council, NSTC)发布《先进制造业国家战略计划》,并宣布启动《国家制造创新网络计划》。首家创新机构——国家增材制造创新中心(National Additive Manufacturing Innovation Institute, NAMII)的建立,标志着美国率先启动了 3D 打印技术的国家级产业助推计划。2013 年,德国推出《德国工业 4.0 战略规划实施建议》,提出通过“信息物理系统”(cyber physical systems, CPS)实现生产过程中人与机器的实时互通,构建网络化和数字化的智能制造模式。为推动 3D 打印技术在实现工业 4.0 的建设过程中发挥更大的作用,德国政府通过《3D 打印技术的现实分析与发展纲要》总结、分析了本国 3D 打印技术的发展现状,并对未来 10 年的发展方向做出了宏观布局。与此同时,为了对接德国的工业 4.0 发展计划,2015 年欧盟发布了最新的“3D 打印标准化路线图”,明确 3D 打印技术在欧盟发展战略中的重要性,深度阐述了产业标准化对于降低能源消耗、提高产品质量和完善服务机制的重要作用,并对 3D 打印技术、产业的未来发展方向做出了整体规划,期望建立起欧盟在全球 3D 打印领域的领先地位。其他

一些科技强国,如英国、澳大利亚、日本和韩国等也纷纷出台相关计划、政策并成立专业机构,旨在推动以3D打印技术为核心的先进制造业快速发展,达成构建完善技术研发与产业转化体系,提升各自在3D打印领域国际竞争力的目标。总的说来,全球正在兴起一轮以3D打印为标志性发展技术的科技与产业革命。

1.3 3D打印产业规模与发展趋势

2012年,在英国《经济学人》杂志发表的《第三次工业革命》一文中,3D打印技术被认为是推动第三次工业革命的重要指标之一,由此引发人们对该技术的广泛高度关注^[10]。随着相关研究成果的获得、推广与应用,全球3D打印技术产业一如所预见的那样进入快速成长阶段,比如美国《时代》周刊就曾将3D打印产业列为“美国十大增长最快的工业”之一^[11]。在美国3D打印技术专业服务咨询公司 Wohlers Associates 发布的一份权威报告 Wohlers Report 中显示^[12],2014年全球3D打印市场规模达到41.03亿美元,2015年为51.65亿美元,增长率为25.9%,2016年为60.63亿美元,增长率为17.4%。在技术应用与行业消费方面,2014年工业应用以17.5%的占有率在3D打印领域中占据主导地位,全球一共安装了79 602台工业级3D打印机,其中美国在价值5 000美元以上的设备拥有量中占38.1%,日本占9.3%,中国则以9.2%的占比超越德国的8.7%排名第三。可以看出3D打印技术与设备在工业领域的应用将迎来爆发式增长,主要的应用领域包括消费电子(16.6%)、汽车(16.1%)、航空航天(14.8%)、生物医学(13.1%)以及学术研究(8.2%)等^[13]。随着金属打印工艺与材料研究的不断进步,未来3D打印技术在电子电路、航空航天和医疗领域的广泛应用将成为一种趋势。此外,在普及化的道路上,结合移动互联网、云计算和大数据等信息技术的发展,将形成以3D打印为关键通用技术的新型智能生产和生活方式,实现3D打印产业的跨越式发展。事实上,这一趋势从全球3D打印设备的市场演变情况上即可略见一斑(图1.2)。

1.4 液态金属与3D打印

虽然金属3D打印技术早已问世,并逐步形成由材料供应、软件开发、设备

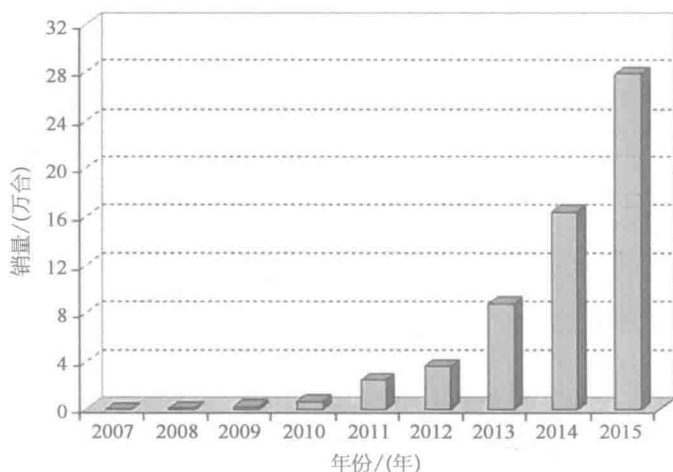


图 1.2 近年来全球 3D 打印机的销量变化趋势^[14]

制造与技术服务等环节构成的金属 3D 打印产业价值链,但现有技术、装备尚只适用于高熔点金属粉末或线材的打印成型,在特殊耗材开发、柔性功能器件制备、机电混合打印技术、成本控制等纵向产业链整合方面存在着几乎是难以逾越的技术壁垒,因而当前的金属 3D 打印尽管意义重大,也只能在特殊行业发挥作用。正是基于这样的考虑,也源于十多年来在液态金属领域的长期实践经验,笔者实验室在国际上率先提出液态金属印刷电子与 3D 打印的学术理念和技术思想^[15],并研发出一系列制造装备乃至推出市场化产品,相应成果引发持续广泛的反响。此后,国内外围绕液态金属 3D 打印乃至功能器件制造的研发活动逐渐进入如火如荼的阶段。可以说,一个有着巨大生命力的先进制造领域正在形成。

将液态金属与 3D 打印技术相结合的优势在于,由于低熔点金属墨水的引入,使得整个制造过程可与非金属材料进行交替打印,实现各种电子电路功能器件比如可穿戴设备的快速成型,使得目标终端装备的全程自动制造与组装成为可能。相应研究成果有望改变传统电子及集成电路的制造规则,为现代电子工业的发展提供变革性途径,且整个过程快速、绿色化、低成本;同时,此类技术也将显著加快柔性智能机器与高仿生机器人的研制进程,对于发展超越传统的柔性电源和机械动力系统极具价值。不难看到,基于现代 3D 打印产业所面临的材料、设备及应用等领域的技术挑战,着力推动研发超越传统的液态金属 3D 打印技术、原料墨水以及普及型桌面打印装备,将为满足航空航天、

生物医疗、文化创意等领域的重大需求,推动 3D 金属打印最终从小众走向大众,继而为实现产业的爆发提供充足动力和物质基础。

1.5 液态金属 3D 打印研究态势

1.5.1 功能电子电路的桌面式 3D 打印

中国科学院理化技术研究所科研小组首次研制出了室温下直接生成功能电子电路乃至 3D 机电器件的液态金属桌面式自动打印机原型(图 1.3)^[15],为新技术向普及化推进迈出了关键性的一步^[16]。这是在国内文献中首次明确提出液态金属 3D 打印并研制出有一定实用性 3D 打印设备的尝试。值得一提的是,该项研究还展示了同时打印金属和非金属封装材料的基本理念和技术可行性(图 1.4),并促成了后续混合 3D 打印技术的提出。

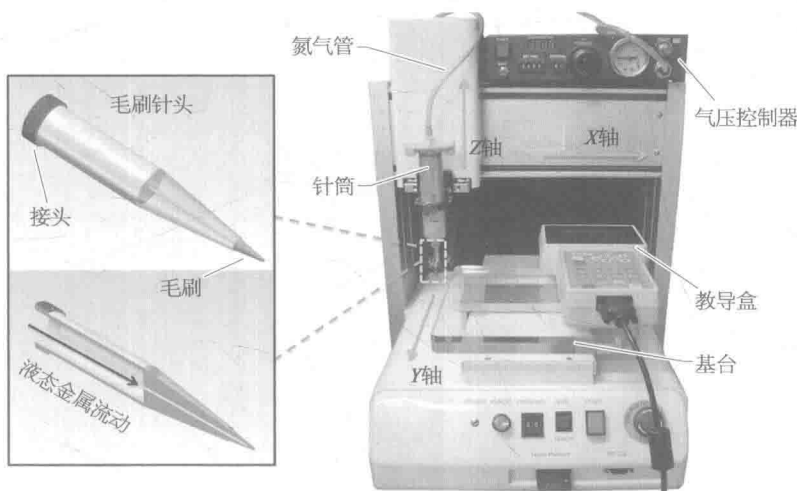


图 1.3 液态金属桌面 3D 打印系统原型机及其多孔芯体打印头^[15]

在研究中,科研人员基于对液态金属输运及打印机理的深入解析,提出了旨在确保高精度印刷线宽的多孔芯体打印技术,筛选出与液态金属油墨黏性相匹配的纸质基底,并研制出可突破液态金属高表面张力限制的电子打印机原型,提出了有别于传统电路板(printed circuits board, PCB)技术内涵的纸上印刷电路(printed-circuits-on-paper, PCP)概念^[16]。应用该系统,只需提前设定好控制程序,即可在普通的铜版纸上自动打印出电路、天线、RFID(radio

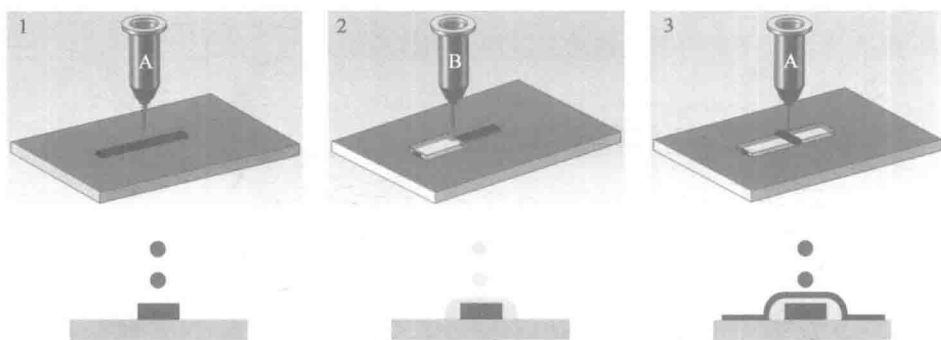


图 1.4 液态金属 3D 多层电子线路或机电器件制造过程原理^[15]

frequency identification) 等电子器件并实现封装(图 1.5); 特别是通过设置各类导电或绝缘类油墨间的层叠组合程序, 还可实现 3D 机电复合系统的直接打印, 这一特性并不为以往技术所具备。已有的 3D 打印方法大多只能实现模型自身的打印, 尚不能完成包含电子功能在内的器件制造任务, 可在室温下同时打印电气系统乃至机械及封装部件的液态金属印刷电子学为此带来了新希望^[16]。

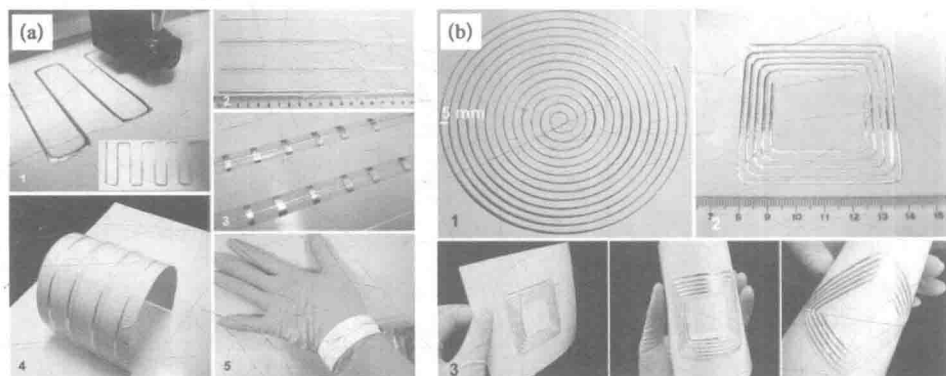


图 1.5 利用毛刷气动系统直接在铜版纸上印刷的液态金属结构^[15]

a1. 电阻打印过程; a2. 所印刷的直导线, 包括被封装完好的液态金属导线; a3. 所印刷的多层结构; a4. 纸上 3D 金属结构; a5. 所制作的简易功能器件。b1. 印刷的电感线圈; b2. 所打印的 RFID 天线; b3. 展示了封装后金属结构的良好柔性。

液态金属桌面打印方法的成功实现及所引申出的打印工具, 为电子器件的个性化制造创造了条件, 有可能影响到未来电子技术的发展模式^[16]。正如国际上一些科学媒体所评论的那样, “印刷电子对于制造业有着直接而重要的