第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200562

综 合 评 述

玻璃 3D 打印技术研究进展

张 导，肖文戈，邱建荣

(浙江大学光电科学与工程学院，现代光学仪器国家重点实验室，杭州 310027)

摘 要：3D 打印是一种以数字模型文件为基础，运用计算机辅助逐层打印的方式构造三维物体的技术，近年来受到国内外的普遍关注，发展迅猛。介绍了 3D 打印玻璃技术的发展现状，内容包括熔融沉积、选择性激光烧结、立体光刻、数字光处理、墨水直写等玻璃 3D 打印技术，总结玻璃 3D 打印技术在各方面的应用，分析玻璃 3D 打印技术目前存在的问题，最后对玻璃 3D 打印技术进行了总结和展望。

关键词：三维(3D)打印；玻璃；熔融沉积；选择性激光烧结；立体光刻
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0807–12
网络出版时间：2021–04–12



Research Progress on Glass 3D Printing: A Review

ZHANG Dao, *XIAO Wenge*, *QIU Jianrong*
(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Hangzhou 310027, China)

Abstract: 3D printing technique, which is based on digital model files and use of computer-aided layer by layer printing to construct 3D objects, has attracted recent attentions. In this review, we introduced recent development on 3D printing glass techniques, including fused deposition, selective laser sintering, stereo lithography, digital light processing, ink direct writing, *etc*.. In addition, we also discussed the application of 3D printing glass in various aspects, analyzed the current problems of 3D printing glass techniques, and gave a prospect on 3D printing glass techniques.

Keywords: three dimensional (3D) printing technique; glass; fused deposition; selective laser sintering; stereo lithography

3D 打印，又称为“增材制造”或“增量制造”，是一种以数字模型文件为基础，运用计算机辅助一层一层打印的方式构造三维物体的技术[1]。1983 年，Hull 发明了光固化成型技术，并在 1986 年申请了专利。该技术是通过紫外光固化高分子量聚合物，将它们层层堆叠成三维物体[2]。同年，Hull 在加利福尼亚州成立了 3D Systems 公司，致力于将光固化技术商业化。三十多年后的今天，3D 打印技术由于其具有节省物料、生产效率高、打印物体灵活、打印精度高、生产成本低等优点得到了迅速的发展。常见的 3D 打印技术，例如熔融沉积(FDM)、选择性激光烧结(SLS/M)、立体光刻成型(SLA)、数字光处理(DLP)、墨水直写技术(DIW)[3–5]等已广泛应用于工业设计、模具制造、服装、汽车、建筑和航空航天等众多领域[1, 6–9]。

相对于金属、树脂、塑料、陶瓷等主流的 3D 打印材料[10–11]，玻璃 3D 打印的难度更大，目前还处于研究阶段。玻璃由于其优异的光学性能、机械性能、电/热绝缘性和化学稳定性，得到了广泛的应用[12–13]，应用于化学、生物、光学等众多领域[14–17]。玻璃 3D 打印技术不仅可以生产出形状和结构复杂的玻璃部件，而且还能制造传统玻璃加工技术难以

收稿日期：2020–07–30。　修订日期：2020–08–26。
基金项目：国家自然科学基金项目(2018YFB1107200)；国家重点研发项目 (51772270)；武汉光电国家研究中心开放基金 (2018WNLOKF)。
第一作者：张 导(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：邱建荣(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–07–30.　**Revised date:** 2020–08–26.
First author: ZHANG Dao (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 761194064@qq.com
Correspondent author: QIU Jianrong (1964–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: qjr@zju.edu.cn

实现的具有亚毫米级加工精度的物件。结合高精度和个性化结构制造的特点，玻璃 3D 打印可以创造出新的功能玻璃材料。

以下主要介绍各种玻璃 3D 打印技术的进展，讨论玻璃 3D 打印技术目前存在的问题，并对其在个性化打印、光学元件、微流控芯片等领域的应用进行了总结和归纳。

1 3D 打印玻璃技术

1.1 熔融沉积成型

熔融沉积成型技术(FDM)，是一种适用于制造复杂形状零件的增材制造技术[18–23]。使用熔融沉积技术用于 3D 打印玻璃的步骤如下：利用一个计算机控制的加热喷嘴根据生产物件的截面轮廓信息沿 *x*-*y* 平面移动，在打印过程中，玻璃被加热到熔融状态，并通过管道输送到喷嘴被挤压喷出，选择性地涂敷在工作台上后迅速冷却，形成一个薄薄的轮廓。在打印完 1 层切片后，工作台将再向下移动 1 层。重复上述过程，直至物件打印完成[24–25]。

在上述过程中，喷嘴的温度控制是打印物件能否成功的关键。通常喷嘴喷出玻璃的温度要高于玻璃的软化温度。如果温度过高，则打印物件容易变形，导致精度下降。如果温度太低，打印喷嘴会被堵塞，难以进行打印[26–27]。

Klein 等[28]设计了一个系统用于钠钙玻璃的3D打印。在这个系统中，喷嘴可以以一个恒定的速度连续不断地挤出熔融状态的玻璃，通过控制喷嘴的移动就可以打印出不同形状的玻璃物件。采用该方法打印的玻璃器件具有较平滑的表面和很高的光学透过率。

Baudet 等[29]使用熔融温度较低的硫系玻璃作为材料进行了 3D 打印(图 1a、图 1b)。研究人员研究了打印的玻璃样品烧结前后的化学性质，发现其化学性质和热性能与普通的硫系玻璃没有明显差异(图 1c、图 1d)。研究结果表明 3D 打印是一种能够制造复杂光学器件包括传统技术无法实现的几何和结构的多材料光纤预制棒的技术。

2015 年，中国宁波材料技术与工程研究所的研究团队研发了一个耐高温且具有高精度的氧化铝喷嘴的桌面级 3D 打印机[30]。使用该系统，成功打印了特征尺寸小于 50 μm 的各种微米级的玻璃部件，线性打印速度达到 10 mm/s，成功解决了玻璃打印过程中操作温度高、工艺稳定性差的问题。

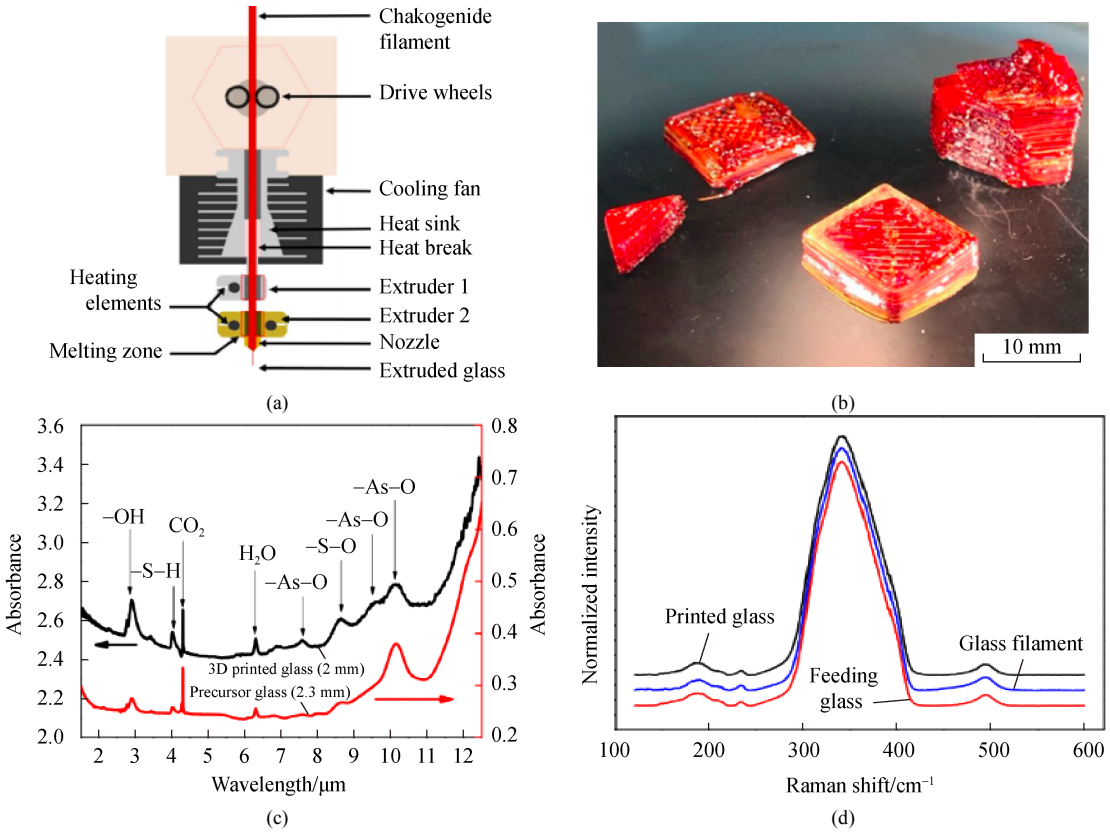


图 1 (a) 3D 打印系统示意图；(b)成型器件图；(c) 3D 打印的玻璃和玻璃前驱体的吸收光谱；(d) Raman 光谱[29]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the 3D printing system; (b) Forming device diagram; (c) Absorption spectra of 3D-printed glass and glass precursors; (d) Raman spectroscopy[29]

使用 FDM 技术可以制造出一些结构简单的玻璃器件。但是目前利用该技术进行玻璃复杂结构的 3D 打印仍然面临着许多挑战。首先，使用技术必须要有一套温度控制系统对喷嘴的温度进行精密的控制，否则熔融玻璃就难以顺利的从喷嘴中挤压出来，从而导致打印失败[31–32]。此外，该技术打印出来的玻璃器件的 Z 轴层间粘附性差，每层打印的边缘有明显的“阶梯效应”，这会使打印的玻璃器件的精度下降，影响最终产品的质量[20, 25]。最后，由于技术和材料的限制，打印物件的机械强度也会较低，难以达到行业要求的标准[33–34]。

1.2　选择性激光烧结技术

随着激光加工技术的快速发展，激光用于玻璃 3D 打印的研究在逐渐增多[35–37]。选择性激光烧结技术是一种使用高功率激光选择性地熔化粉末材料的 3D 打印技术。与金属的选择性激光烧结技术原理相似，利用玻璃粉末也可实现玻璃的 3D 打印。具体打印原理如下：在基板或模压件的表面铺洒一层玻璃粉。然后，控制高功率的激光束，根据软件设计的层切面轮廓对玻璃粉末层进行扫描融化。在一层截面层熔融固化后，工作台向下移动，另一层玻璃粉末被重新铺洒到基板或模压件的表面上。重复上述过程，直到器件被打印完成。最后，在合适的温度、时间和压力下对打印器件进行热处理得到最终打印的器件[38–40]。

Klocke 等[14]使用选择性激光烧结技术直接加工平均粒径为 30 μm 且粒径分布很宽的硼硅酸盐玻璃粉。Klocke 等[14]研究了激光功率、层厚、扫描速度等工艺参数对打印样品密度和表面粗糙度的影响。结果表明，当激光功率过大时，样品会出现裂纹。当玻璃粉末铺洒厚度过大时，样品的表面粗糙度较高。随着扫描速度的提高，样品密度也会减小。这是激光在较短的时间内引入过大的热量有关。

与陶瓷和金属材料相比[14, 41–43]，玻璃材料更难使用 3D 打印技术进行加工，其原因是玻璃是热导率低、内应力大的材料，在打印过程中容易产生裂纹，克服这些问题需要精确控制打印过程中熔融玻璃的温度。

Luo 等[44–46]将选择性激光烧结技术用于钠钙硅玻璃的 3D 打印(如图 2a 所示)。首先用激光熔融了玻璃粉末混合物，研究了玻璃粉末在不同激光能量下的聚集情况。优化参数以后，利用选择性激光烧结技术进行 3D 打印，制备一块透明玻璃物体(如图 2b 所示)，此块状物体的透明度可与用传统方法生产的玻璃媲美。此外，进一步研究了关键工艺参数对打印玻璃形貌和光学性能的影响。最后，设计并打印了几种光学器件，如图 2c～图 2e 所示。从这些器件照片中可以观察到，器件的表面质量较差，需要进行二次加工才能使用。此外，这些器件的边缘还出现了球化和翘曲现象。这些都是选择性激光烧结技术打印玻璃亟需解决的问题。

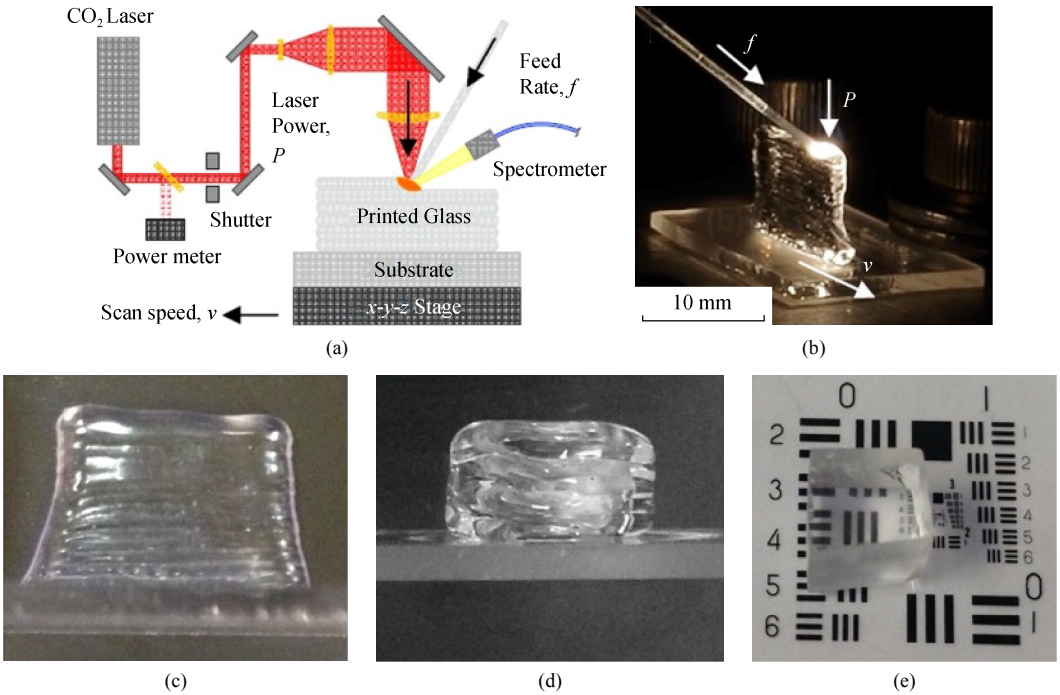


图 2　(a) 3D 打印系统；(b) 3D 打印过程；(c～e) 3D 打印的器件[45–46]

Fig. 2　(a) 3D printing systems; (b) 3D printing process; (c–e) 3D printed devices[45–46]

选择性激光烧结技术为玻璃 3D 打印提供了一种新的方法，具有广阔的应用前景。该技术可用于玻璃工艺品的制造，但要用于生产高精度的光学器件，其精度还有待提高[45–46]。

1.3 光固化成型技术

光固化成型 3D 打印技术分为两种。一种是立体光刻技术(SLA)，另一种是数字光处理技术(DLP)。两种技术的原理是相同的，都是通过使用紫外光固化树脂实现三维物体的构造，不同之处在于两者的实现方式不同。

DLP 技术是一种使用投影仪将光敏树脂一层一层固化，从而创建 3D 打印物件的快速成型技术[47–48]。在打印过程中，首先通过 3D 打印软件将三维模型水平切片，然后投影仪将三维模型第 1 层的形状光纹一层层投影到光敏树脂上使其固化。在第 1 层打印完成后，打印平台与打印物件同时升高，投影仪将三维模型的下一层的形状模式投射到光敏树脂上再次使其固化，重复上述过程，最终得到完整的三维打印物件[48]。

相对于 DLP 技术，SLA 技术不需要使用投影仪。它是一种使用紫外激光器将光敏树脂逐层固化以创建 3D 打印物件的 3D 打印技术。立体光刻技术不能对切片同时进行固化，它是利用激光逐点扫描光敏树脂进行固化成型的。立体光刻 3D 打印机的主要组件与数字光处理 3D 打印机类似，都包括一个可升降打印平台，第 1 层光敏树脂固化后，平台升高一定距离，然后用激光逐点固化第 2 层，重复这个过程，直到三维物件打印完成[49–50]。

采用光固化成型技术可以制造出尺寸小、精度高、透过性能和机械性能优良的玻璃器件。因此，光固化成型技术也被认为是最有希望实现 3D 玻璃精密打印的一项技术。采用光固化成型技术打印玻璃器件的关键在于其浆料，配置出来的浆料必须要在掺入足够多的玻璃原材料的同时具有良好的流变性能。目前报道出来符合上述要求的树脂浆料较少，因此可供打印材料的单一也是目前限制光固化成型技术应用于 3D 打印玻璃器件的原因之一。

在 2017 年，Kotz 等[50]使用 SLA 技术进行了二氧化硅玻璃的 3D 打印。首先，将平均直径为 40 nm 的纳米二氧化硅颗粒分散在含有甲基丙烯酸酯单体的混合有机溶液中，制备出浆料，并用 3D 打印设备打印出玻璃的前驱体结构。然后对玻璃前驱体进行热处理。进一步在 1 300 ℃进行脱脂和致密化处理，制造出无孔、无裂纹、透明的玻璃样品(如图 3 所示)。此外，演示了该技术在制造玻璃微流控器件以及在玻璃器件中掺杂金属离子[如 $Cr(NO_3)_3$、VCl_3 和 $AuCl_3$]等方面的应用。

为了打印出具有复杂三维结构的零件，通常需要为零件添加支撑结构，但是，支撑结构的去除是一个比较大的挑战。目前常用的去除支撑结构的方法有：在切片过程中选择易去除的支撑结构；使用有机溶剂或者抛光设备小心的除去打印零件中的支撑结构。使用支撑结构会增加打印零件的成本和时间，而且在处理支撑结构的过程也容易损坏打印零件，因此在进行 3D 打印过程中应尽量减少支撑结构的使用[50–52]。

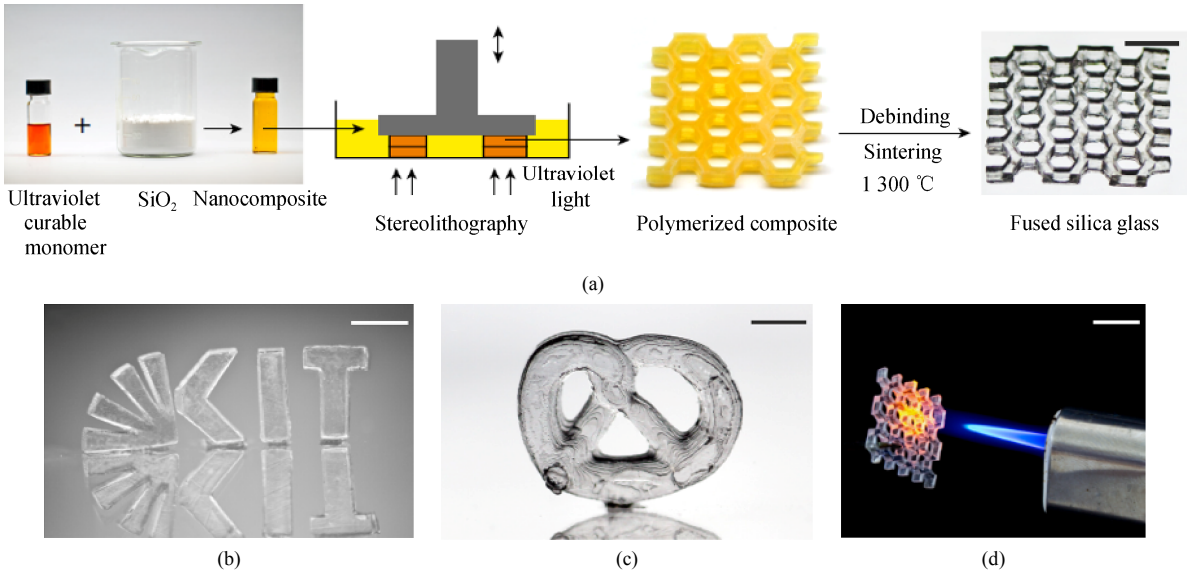


图 3 玻璃光固化成型示意图[51]

Fig. 3 Schematic diagram of glass photocuring stereotyping[51]

Liu 等[52–53]通过将平均粒径为 50 nm 的气相二氧化硅纳米颗粒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)和苯-二甲醚(光引发剂)的混合溶剂中，开发出了适用于立体光刻 3D 打印的浆料。在 70 mW 的激光功率照射和 2 000 mm/s 的扫描速率下，3D 打印机可以快速的把玻璃前驱体打印出来。然后将其浸入异丙醇中 1 min，去除表面附着物。然后对玻璃前驱体进行热处理，去除里面的有机物，最后在 1 250 ℃烧结形成无气孔、无裂纹、透明的玻璃样品。玻璃样品在可见光范围内的透光率高达 80%，证实了其良好的光学性能。此外，Liu 等通过将排完脂的玻璃前驱体浸泡在稀土离子(Eu^{3+}、Tb^{3+}和 Ce^{3+})的溶液中，成功的在玻璃中掺杂进了这些稀土离子。结果表明，在 255 nm 紫外光照射下，玻璃发出红光、绿光和蓝光。这一结果表明通过 3D 打印可以设计制备玻璃器件的形状和功能。

Zhang 等[54]采用 Liu 等[52–53]的方法制备了适用于立体光刻 3D 打印的浆料。随后，在该浆料中加入了适当质量百分数比的 YAG：Ce 荧光粉，制备出了可光固化、高固含量的“非晶态纳米二氧化硅+荧光粉”浆料。该复合浆料经过 3D 打印成型、排脂、还原烧结等步骤即可得到量子效率甚至高达 95%、颜色可调的荧光转换体(如图 4 所示)。基于石英玻璃的荧光转换体的物理化学稳定性优异且热导率较高，不但能够在经历 1 200 ℃高温或者 200 ℃水热处理后不发生性能改变，而且可以承受高达 346 W/cm^2 的 455 nm 激光辐照，在大功率 LED 或者 LD 照明领域显示出了巨大的应用潜力。

SLA 技术和 DLP 技术的一个重要区别在于打印速度。由于立体光刻技术是采用激光逐点扫描光敏树脂进行固化成型，其速度会比较慢[41, 55]。如果采用更高的激光扫描率来提高打印的速度，就会影响产品的整体强度，并可能使固化成型后的处理变得很复杂。相比之下，数字光处理技术可以同时光固化整个层的表面，没有边缘和内部区域的差别，打印速度大大提高。例如，打印相同的 3D 模型文件，数字光处理技术只需要 40 min，而立体光刻可能需要 6 h 来完成打印过程。

Moore 等[56]提出了一种简单的玻璃 3D 打印技术，该技术依赖于对液态树脂的相分离。使用包含醇盐无机前驱体、光活性单体混合物和光吸收剂的树脂为打印原材料，运用 DLP 打印机打印出了具有高分辨率和多氧化物化学成分的复杂三维结构的玻璃。该树脂浆料在 DLP3D 打印机的紫外光线照射下，树脂单体会形成网状结构，形成聚合物，含玻璃的分子会填满这个网状结构的空隙(如图 5a~图 5d)。此外，研究人员还发现，通过改变紫外光照射的强弱，可以控制打印物孔径的大小：弱光会导致孔隙增大，强光会产生小孔。最后，研究人员把 DLP 打印及制备出来的胚体先放在 600 ℃的高温下烧去聚合物树脂形成玻璃前驱体，然后在 1 000 ℃高温下将玻璃前驱体烧制成致密的玻璃。在烧制过程中，物体会出现明显的收缩，但会逐渐变成坚硬和透明的玻璃(如图 5e、图 5f)。该技术的应用前景非常的广泛，例如在设计催化剂的载体、色谱中的单体、或者在恶劣环境中应用的过滤器和过滤膜，其可以看作是将现代自动化数字控制与传统制造工艺相结合的典范。

Cooperstein 等[57]研发了一种用于 3D 打印透明二氧化硅玻璃器件的油墨。首先用商用的数字光处理 3D 打印机打印出胚体，然后将打印出来的胚体放在 50 ℃条件下干燥 5 d。最后，在 800 ℃烧结 60 min 后，得到透明的二氧化硅玻璃器件。扫描电子显微镜(SEM)显示该器件的表面非常的光滑。

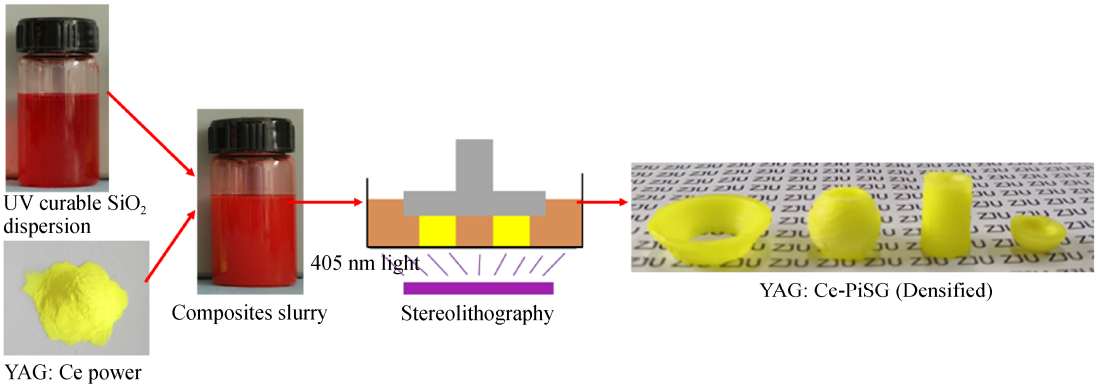


图 4　3D 打印荧光转换器示意图[55]

Fig. 4　Schematic diagram of 3D printing color converters[55]

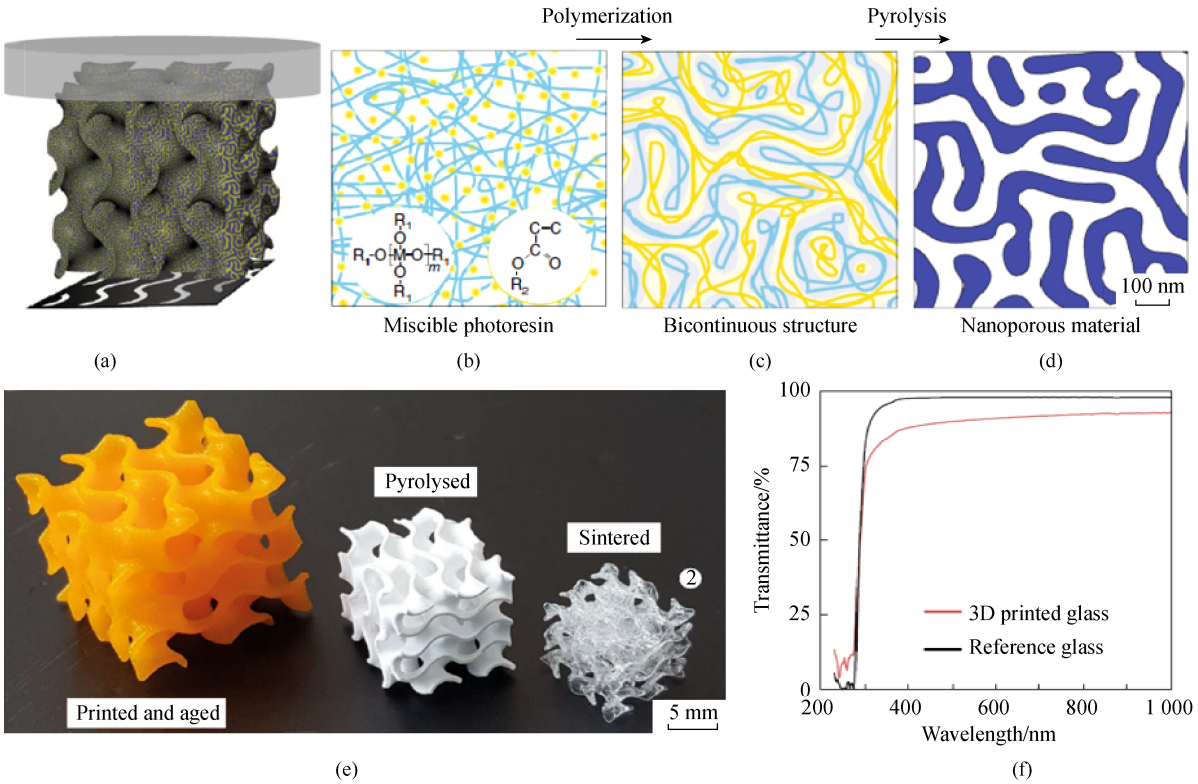


图 5 (a～d) 3D 打印成型过程；(e) 3D 打印成型器件的不同阶段；(f) 3D 打印玻璃和普通玻璃的透射光谱[56]

Fig. 5 3D printing process (a–d); Different stages of 3D printed devices (e); Transmission spectra of 3D-printed glass and ordinary glass (f) [56]

与 SLA 技术相比，DLP 技术在速度和精度方面具有明显的优势[49]。尽管如此，DLP 技术由于是采用像素化投影进行光固化成型，其打印器件的尺寸受到投影仪或液晶显示屏的限制，因此它还不能完全代替 SLA 技术。相比之下，立体光刻 3D 打印机是不同的，理论上不会受到打印尺寸的限制。

1.4 墨水直写技术

墨水直写技术(DIW)最近兴起的一种 3D 打印技术。这种技术是通过挤压半固态油墨材料从打印喷嘴中喷出，选择性的覆盖在工作台上，然后，油墨通过蒸发或温度变化引起的相变迅速凝固成型。在打印完一层切片后，工作台将向下移动，重复上述过程进行打印，直至打印胚体打印完成。最后，胚体经过一系列热处理和烧结工艺最终制造出需要的器件[58–59]。采用 DIW 技术打印玻璃器件的关键在于其浆料的配置：1) 配置的墨水必须具有良好的流变性能和塑造形状；2) 配置的墨水在干燥致密化过程中不能产生孔隙且有机物能完全去除[60]。和熔融沉积成型相比，采用墨水直写技术的优点在于打印玻璃器件时对加工环境要求低，无需加热，在常温下就可以进行。

Nguyen 等[61]用纳米二氧化硅粉末为打印材料制备出了用于 3D 打印的有机浆料。先用墨水直写技术打印出预先设定的胚体，胚体经过热处理和烧结处理后制备出玻璃器件。结果显示，这种方法可以打印出多种光学性能优良的微结构玻璃器件。Destino 等[62]以溶胶-凝胶为原料，使用 DIW 技术法制备了透过率高达 90%，光学性能良好的二氧化硅玻璃。Dudukovic 等[63]开发了一个可以调节油墨流变性能的系统，运用该系统实现了空间折射率变化的多材料二氧化硅-二氧化钛玻璃的 3D 打印。

最近，Sasan 等[64]使用 GeO_2-SiO_2 为原料打印出了光学性能优良的玻璃器件。首先研究了如何通过调节二氧化锗和二氧化硅两者的比例来控制玻璃的折射率的方法，并打印出了具有优良光学性能的玻璃器件(如图 6a 所示)。此外，对打印的 GeO_2-SiO_2 玻璃器件进行了表征，结果显示，这些玻璃器件在化学成分、光学透射率和折射率方面与传统方法制备的玻璃一致(如图 6b、图 6c 所示)。

采用 DIW 技术在打印玻璃时不需要太高的温下即可进行，无需温度就可以制备出透明度好，无孔隙，亚毫米级别尺寸的玻璃件。DIW 技术的优点是对加工环境要求低，在常温下即可进行，无需激光、紫外线的辐射。但是，打印器件的精度通常受

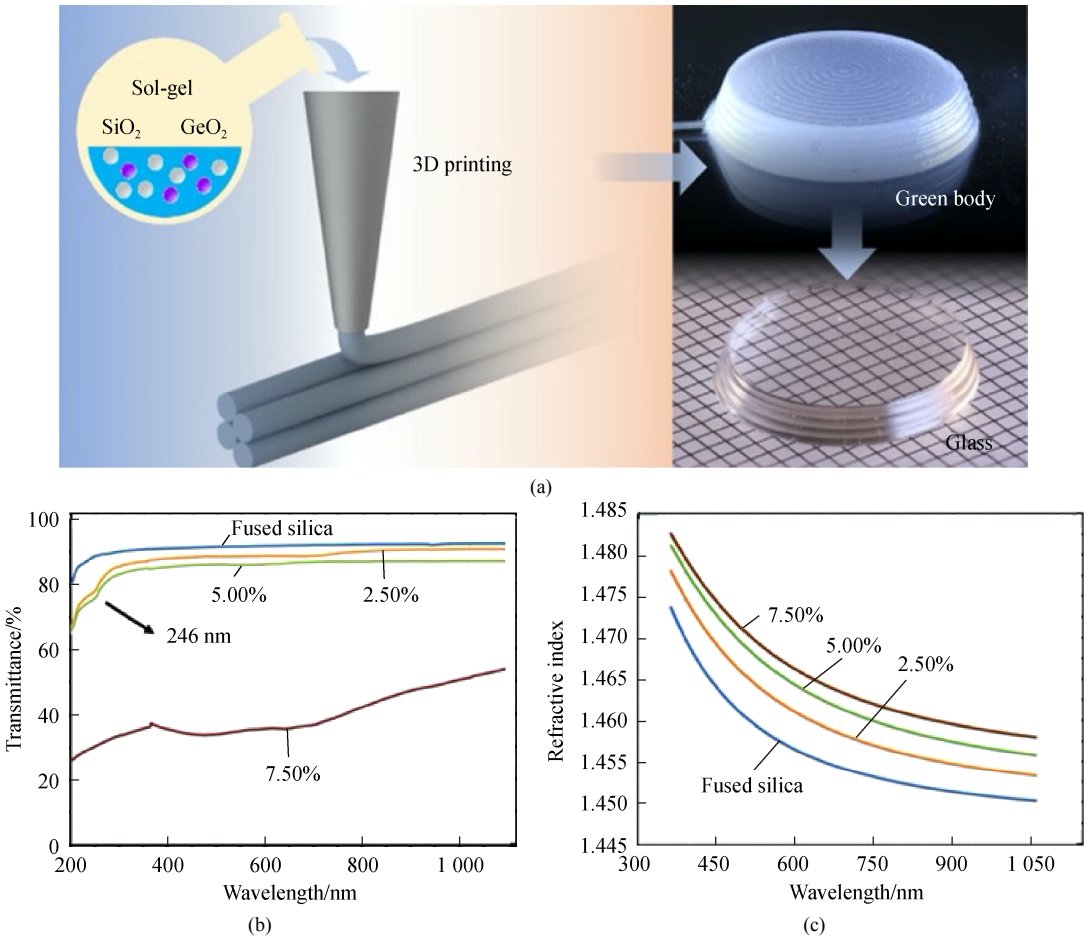


图 6　(a) 3D 打印成型过程示意图；(b)普通二氧化硅玻璃和掺杂不同含量 GeO_2-SiO_2 玻璃的透射光谱；(c)普通二氧化硅玻璃和掺杂不同含量 GeO_2-SiO_2 玻璃的色散光谱[64]

Fig. 6　(a) Schematic diagram of the 3D printing process; (b) Transmittance spectra of ordinary silica glass and GeO_2-SiO_2 glass doped with different contents; (c) Dispersion spectra of ordinary silica glass and GeO_2-SiO_2 glass doped with different contents[64]

喷嘴直径的限制，而沉积的图案受喷嘴移动路径的限制，这些问题的限制严重阻碍了 DIW 技术的创新和应用[58, 64]。

2　应用和挑战

随着 3D 打印技术的飞速进步，各种玻璃 3D 打印技术得到了快速的发展。与传统玻璃制造方法相比，玻璃 3D 打印技术有两大优势。首先，玻璃 3D 打印技术可以生产出传统玻璃无法制造的复杂形状和结构的玻璃器件。其次，玻璃 3D 打印技术可以使玻璃材料可以在亚毫米级进行高精度加工。这 2 个优势使得 3D 打印玻璃技术被广泛应用于制造精美玻璃饰品[65–66]、光学元件[17, 54, 59]和微流控芯片[17, 67]等领域。

2.1　玻璃饰品

由于玻璃材料具有很高的透明度，被广泛用于制作各种形状和大小不同的装饰物，如挂件、手镯和项链等。传统的模压成型很难制造出具有中空结构的玻璃器件，而使用 3D 打印技术则十分的容易。图 7 展示了 3D 打印技术制备的一些玻璃器件。这些结果表明玻璃 3D 打印技术在个性化工艺品的制造中展示出了巨大的潜在应用[65–66]。

2.2　光学器件

传统的微光学器件的制造一般采用模压法。其首先需要制备成精密的模具，然后将熔融的玻璃加入到模具中进行热压，以形成具有一定几何结构的玻璃器件。整个过程不仅耗时繁琐，而且在亚毫米尺寸上，传统工艺是难以对玻璃器件进行加工[50, 56]。

但是，使用玻璃 3D 打印技术可以轻易克服上述困难。3D 打印光学器件不需要昂贵的模具和大量的后期处理[68–70]。由于没有传统的设计和制造工艺限制，3D 打印独特的加工过程将大大提高了生产光学器件的速度和灵活性。此外，玻璃 3D 打印技术

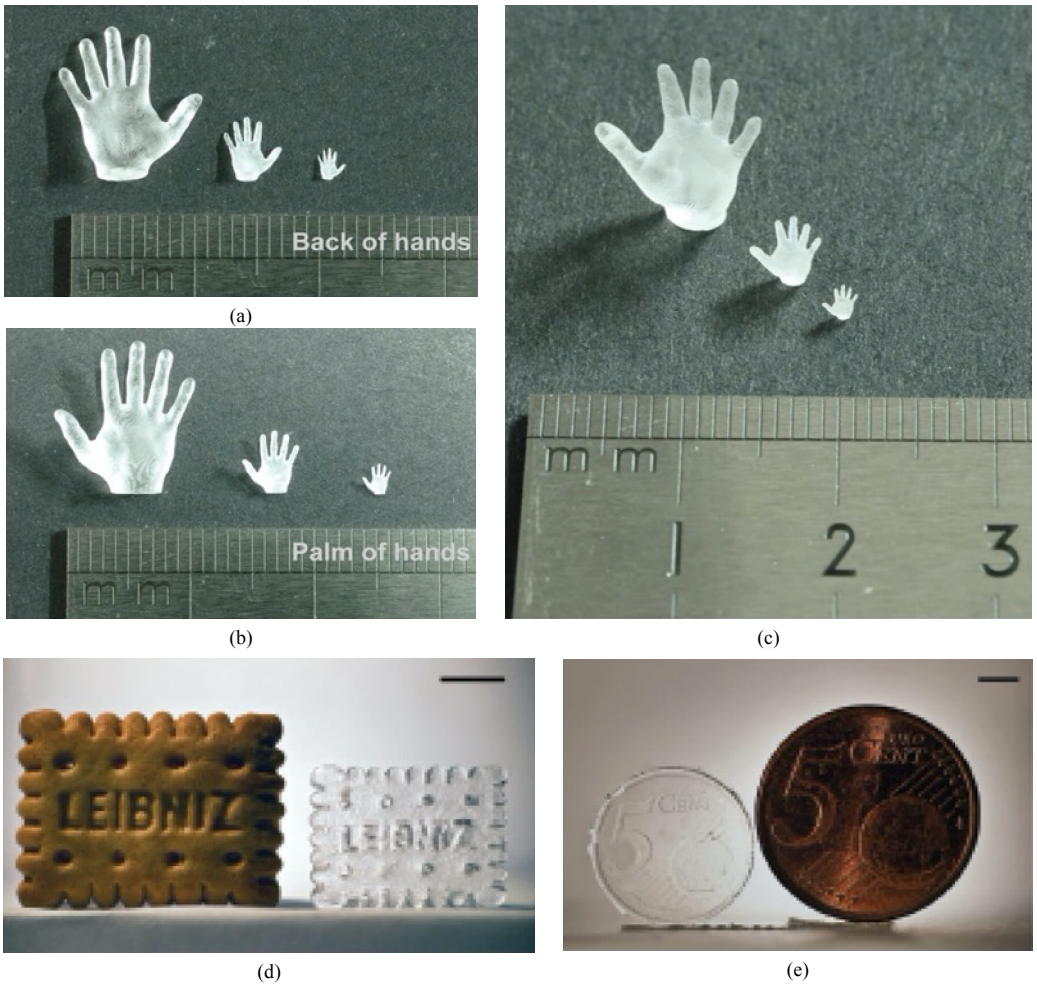
可以生产出传统玻璃无法制造的复杂形状和结构的玻璃器件。这是使用传统的制造方法无法实现的。例如，3D 打印技术可以用来制造可以折射率渐变的透镜，这将有望于取代用于传统的昂贵的曲面透镜加工技术[71–73]。

使用玻璃 3D 打印技术制造光学元器件一般有两种方式。第一是直接制备出二维或者三维结构的光学元器件，实现特定的衍射、散射等功能。图 8a 和图 8b 所示的是玻璃 3D 打印技术制造出来的光学元器件[71]。第二是与其他材料相结合，制造出与玻璃的复合材料。例如折射率呈梯度分布的光学元器件或者用于白光 LED 照明的荧光转换器(如图 8c 所示)[54]。

2.3 微流控芯片

微流控(Microfluidics)，又称其为芯片实验室(Lab-on-a-Chip)或微流控芯片技术，是一种精确控制和操控微尺度流体流动的器件。这种技术可以把生物、化学、医学分析过程的样品制备、反应、分离、检测等基本操作单元集成到一块微米尺度的芯片上，自动完成分析全过程[74–75]。由于在生物、化学、医学等领域的巨大潜力，微流控芯片已广泛应用于生物、化学、医学、流体、电子、材料、机械等学科交叉的众多研究领域[76–78]。

目前主流的微流控制造材料是聚二甲基硅氧烷(PDMS)，但是 PDMS 是热弹性聚合物材料，该类材料具有疏水性。因此，将水溶液引入微通道存在一定的困难，虽然 PDMS 进行表面改性可以避免上述问题，但这无疑会增加制造成本。此外，PDMS 不适用于高压操作，因为高压容易改变通道的几何形状并发生泄漏。PDMS 微流控芯片批量加工的成本也很高昂。玻璃具有良好的物理化学稳定性，是 PDMS 的理想代替材料[66, 79–82]。将 3D 打印技术用于制造微流控芯片可以在几个小时内实现微型流体通道的快速制造，这有利于微流控芯片设计的快速迭代，加快基于微流控研究的创新速度。图 9 展示了几种用玻璃 3D 打印技术制作的微流控玻璃芯片。



(a) (b) (c) (d) (e)

图 7 各种 3D 打印玻璃器件[65–66]

Fig. 7 Various 3D-printed glass devices[65–66]

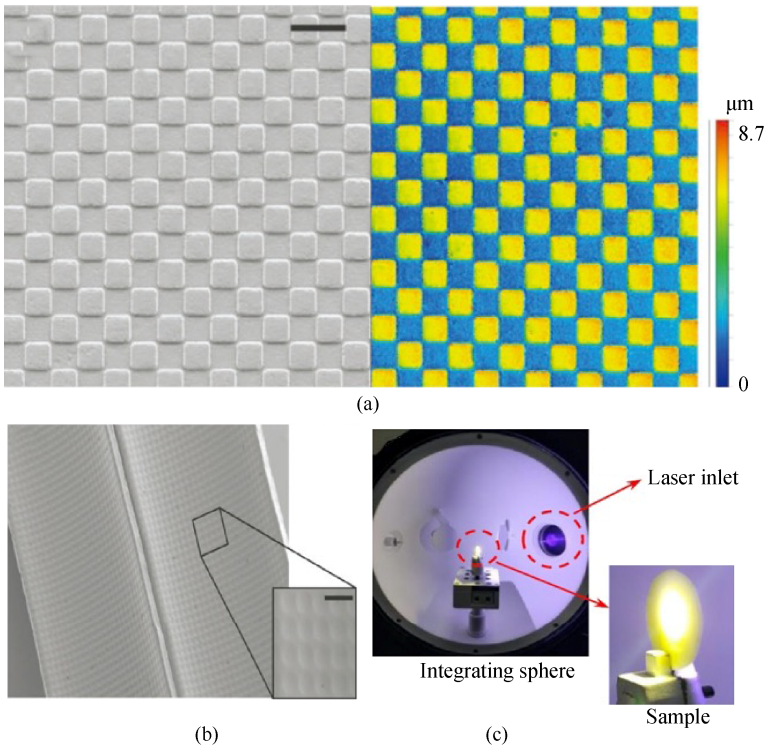


图 8　微方阵的白光干涉现象(a)；微光学透镜阵列(b)；荧光转换器件的激光照明演示示意图(c)[54, 71]

Fig. 8　White light interference phenomenon of microsquares (a); LLL lens array (b) and Schematic diagram of laser illumination demonstration for color converter devices (c) [54, 71]

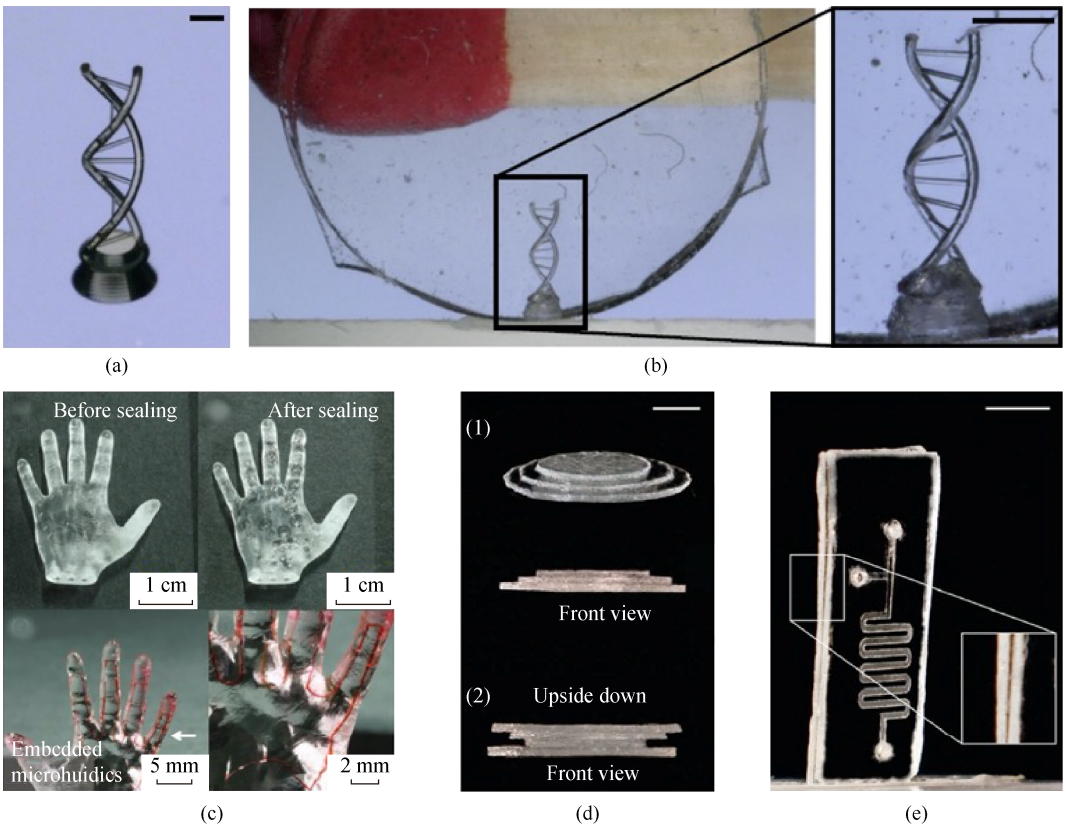


图 9　(a) 3D 打印的 DNA 双螺旋结构；(b)石英玻璃里面的逆 DNA 双螺旋结构(c)玻璃 3D 打印的手；(d)多层玻璃结构；(e)微流控芯片管道[17, 65–66]

Fig. 9　(a) 3D printed DNA double helix structure; (b) Reverse DNA double helix structure in quartz glass; (c) Glass 3D-printed hand; (d) Multilayer glass structure; (e) Microfluidic chip[17, 65–66]

2.4 挑战

玻璃作为 21 世纪最重要的材料之一，从人人拥有的智能手机到为数十亿家庭提供互联网接入的光纤组件，玻璃在日常生活中的应用随处可见。尽管 3D 打印技术具有众多优点，但目前可供 3D 打印使用的材料的选择却仍然有限，主流的 3D 打印材料还是金属和塑料，玻璃材料还难以实现 3D 打印。

玻璃制品很难用 3D 打印技术制造除了主要归因于玻璃自身的性质外，尤其是其高热稳定性，玻璃 3D 打印技术还面临共同的难点还在于：与金属或陶瓷相比，打印的玻璃制品对透明度要求很高，为了达到高透过率必须烧结到全密度，否则内部存在孔隙和不均匀会导致光散射，从而导致玻璃不透明。

在熔融沉积技术中，普通玻璃通常需要加热到 1 000 ℃以上且需要精准的控温装置来确保物体的成功打印。即使如此，由于熔融沉积自身技术的限制，打印出来的物体依然存在打印时间长、精度低、强度低等问题。在选择性激光烧结技术中，由于使用的材料是玻璃粉末而导致打印物体的表面质量差，需要进行二次加工才能使用。此外，3D 打印机使用到高功率的激光器和高质量的光学设备成本高昂。光固化技术打印出来的玻璃制品具有高精度、高稳定性和良好的光学透过率等优点，被认为是 3D 打印玻璃最具有前景的技术之一。但是，该技术目前可供打印的材料单一，只有二氧化硅材料一种，这严重限制了该技术的使用。在墨水直写技术中，精度通常受到喷嘴直径的限制，而沉积的图案受喷嘴移动路径的限制。此外，打印的胚体需要相当长的时间进行干燥处理，这也限制严重阻碍了墨水直写 3D 打印技术的创新和应用。

3 总结

随着 3D 打印技术的发展，人们对将 3D 打印技术应用于玻璃制品的研究越来越感兴趣。玻璃的 3D 打印技术不仅拓宽了 3D 打印材料的范围，还为高精度复杂玻璃结构的制造提供了一种全新的便捷的方法。3D 打印技术也使玻璃这种古老的材料在新的领域(如光学元件、微流控芯片制造等)中重新焕发出新的生机。然而，玻璃 3D 打印技术仍面临诸多挑战，如打印材料的选择有限、打印过程耗时长、精度有限、成本高等。此外，在实际应用中，打印玻璃器件的光学和力学性能还有待提高。玻璃 3D 打印技术目前仍然处于研究阶段，距离大规模的商业化应用还有很长的一段路需要走。尽管如此，我们依然相信随着玻璃 3D 打印技术的快速发展，在不久的将来会对玻璃制品的制造产生深远的影响。

参考文献:

[1] HULL C W. Apparatus for production of three–dimensional objects by stereolithography[P]. US Patent, 4575330A, 1986–03–11.

[2] JARIWALA S H, LEWIS G S, BUSHMAN Z J, et al. 3D Printing of Personalized Artificial Bone Scaffolds[J]. 3D Print Addit Manuf, 2015, 2(2): 56–64.

[3] SHIRAZI S F S, GHAREHKHANI S, MEHRALI M, et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing[J]. Sci Technol Adv Mater, 2015, 16(3): 033502.

[4] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective[J]. Compos Part B: Eng 2017, 110(FEB.): 442–458.

[5] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2017, 21(6): 323–347.

[6] BOSE S, VAHABZADEH S, BANDYOPADHYAY A. Bone tissue engineering using 3D printing[J]. Mater Today, 2013, 16(12): 496–504.

[7] GROSS B C, ERKAL J L, LOCKWOOD S Y, et al. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences[J]. Anal Chem, 2014, 86(7): 3240–3253.

[8] LIU N, GUO H, FU L, et al. Three–dimensional photonic metamaterials at optical frequencies[J]. Nat Mater, 2008, 7(1): 31–37.

[9] RENGIER F, MEHNDIRATTA A, VON TENGG-KOBLIGK Het al. 3D printing based on imaging data: review of medical applications[J]. Int J Comput Assist Radiol Surg, 2010, 5(4): 335–341.

[10] YAP C Y, CHUA C K, DONG Z L, et al. Review of selective laser melting: Materials and applications[J]. Appl Phys Rev, 15, 2(4): 041101.

[11] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective[J]. Compos Part B: Eng, 2017, 110: 442–458.

[12] IKUSHIMA A J, FUJIWARA T, SAITO K. Silica glass: A material for photonics[J]. J Appl Phys, 2000, 88(3): 1201–1213.

[13] FRIEND J, TAN H H, SPENCER M J S, MORISHITA T, et al. Density functional theory calculations of phenol-modified monolayer silicon nanosheets[J].Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 2013, 8923(22): 551–555.

[14] BILLIET T, GEVAERT E, SCHRYVER T, et al.The 3D printing of gelatin methacrylamide cell-laden tissue-engineered constructs with high cell viability[J]. Biomaterials, 2014, 35(1): 49–62.

[15] ELVIRA K S, CASADEVALL I, SOLVAS X, et al. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis[J]. Nat Chem, 2013, 5(11): 905–915.

[16] KOTZ F, PLEWA K, BAUER W, et al. Liquid glass: A facile soft replication method for structuring glass[J]. Adv Mater, 2016, 28(23): 4646–4650.

[17] KOTZ F, RISCH P, ARNOLD K, et al. Fabrication of arbitrary three-dimensional suspended hollow microstructures in transparent fused silica glass[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1439.

[18] HUANG J, CHEN Q, JIANG H, et al. A survey of design methods for material extrusion polymer 3D printing[J]. Virtual Phys Prototyping,

2020, 15(2): 148–162.

[19] KUZNETSOV V E, SOLONIN A N, TAVITOV A G, et al. Increasing of strength of FDM (FFF) 3D printed parts by influencing on temperature-related parameters of the process[J]. Rapid Prototyping J, 2018, 26: 107–121.

[20] ÆWIK£A G, GRABOWIK C, KALINOWSKI K, et al.The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts[J]. IOP Conference Series: Mater Sci Eng, 2017, 227(1): 012033.

[21] WITTBRODT B, PEARCE JM. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components[J]. Add Manuf, 2015, 8: 110–116.

[22] THIRUNAHARY S, KETHAM M M R, AKHIL H,et al. A critical review on of 3D printing materials and details of materials used in FDM[J]. Int J Scient Res Sci, Eng Technol, 2017, 3(2): 353–361.

[23] POLAK R, SEDLACEK F, RAZ K. Determination of FDM printer settings with regard to geometrical accuracy[C]//Proceedings of the 28th International DAAAM Symposium 2017, 2017: 0561–0566.

[24] SOOD A K, OHDAR R K, MAHAPATRA S S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts[J]. Mater Design, 2010, 31(1): 287–295.

[25] ZAKI R M, CLEMENT S, Kaser S, et al. Direct 3D-printing of phosphate glass by fused deposition modeling[J]. Mater Design, 2020, 108957: 1264–1275.

[26] CHOI Y H, KIM C M, JEONG H S, et al. Influence of bed temperature on heat shrinkage shape error in FDM additive manufacturing of the abs–engineering plastic[J]. World J Eng Technol, 2016, 4(3): 186–192.

[27] SOARES J B, FINAMOR J, SILVA F P, et al.Analysis of the influence of polylactic acid (PLA) colour on FDM 3D printing temperature and part finishing[J]. Rapid Prototyping J, 2018, 24(8): 1305–1316.

[28] KLEIN J, STERN M, FRANCHIN G, et al. Additive manufacturing of optically transparent glass[J]. 3D Print Add Manuf, 2015, 2(3): 92–105.

[29] BAUDET E, LEDEMI Y, LAROCHELLE P, et al. 3D-printing of arsenic sulfide chalcogenide glasses[J]. Opt Mater Exp, 2019, 9(5): 2307.

[30] Engineering Niomta. Progress has been made in research on 3Dprinting technology and equipment for glass at Ningbo Institute ofMaterials Technique and Engineering. 2015, available at cas.cn/syky/201504/t20150407_4332699.shtml.

[31] MOHAN N, SENTHIL P, VINODH S, et al. A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process[J]. Virtual Phys Prototyp, 2017, 12(1): 47–59.

[32] HAMBALI R H, CHEONG K M, AZIZAN N. Analysis of the influence of chemical treatment to the strength and surface roughness of FDM[J]. IOP Conference Series: Mater Sci Eng, 2017, 210: 012603.

[33] CERETTI E, GINESTRA P, NETO P I, et al. Multi-layered scaffolds production via fused deposition modeling (FDM) using an open source 3d printer: Process parameters optimization for dimensional accuracy and design reproducibility[J]. Procedia CIRP, 2017, 65: 13–18.

[34] KIENDL J, GAO C. Controlling toughness and strength of FDM 3D-printed PLA components through the raster layup[J]. Compo Part B: Eng, 2020, 180: 107562.1–107562.6.

[35] VOET V S D, STRATING T, SCHNELTING G H M, et al. Biobased acrylate photocurable resin formulation for stereolithography 3D printing[J]. ACS Omega, 2018, 3(2): 1403–1408.

[36] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. Appl Surface Sci, 2007, 254(4): 989–992.

[37] RAO H, GIET S, YANG K, et al. The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting[J]. Mater Design, 2016, 109: 334–346.

[38] RAO J H, ZHANG Y, FANG X, et al. The origins for tensile properties of selective laser melted aluminium alloy A357[J]. Add Manuf, 2017, 17: 113–122.

[39] YADROITSEV I, BERTRAND P, SMUROV I. Parametric analysis of the selective laser melting process[J]. Appl Surface Sci, 2007, 253(19): 8064–8069.

[40] AHMED N. Direct met al fabrication in rapid prototyping: A review[J]. J Manuf Proc, 2019, 42: 167–191.

[41] KLOCKE F, MCCLUNG A, ADER C. Direct laser sintering of borosilicateglass[J]. The Proceedings of the 15th Annual solid Free form Fabrication Symposium. 2004, 34: 214–219.

[42] WU D, ZHAO Z, ZHANG Q, et al.Mechanics of shape distortion of DLP 3D printed structures during UV post-curing[J]. Soft Matter, 2019, 15(30): 6151–6159.

[43] RAHMANI R, ROSENBERG M, IVASK A, et al. Comparison of mechanical and antibacterial properties of TiO2/Ag ceramics and Ti6Al4V–TiO_2/Ag composite materials using combined SLM–SPS techniques[J]. Metals, 2019, 9(8): 874.

[44] TEY C F, TAN X, SING S L,e t al. Additive manufacturing of multiple materials by selective laser melting: Ti-alloy to stainless steel via a Cu-alloy interlayer[J]. Add Manuf, 2020, 31: 2214–8604.

[45] LUO J, PAN H, KINZEL E C. Additive manufacturing of glass[J]. J Manuf Sci Eng, 2014, 136(6): 061024.

[46] GU B, HELVAJIAN H, PIQUÉ A, et al. Additive manufacturing of glass for optical applications[C]//Laser 3D Manuf III, San Francisco, California, United States, 2016: 97380.

[47] LUO J, GILBERT L J, QU C, et al. Additive manufacturing of transparent soda-lime glass using a filament–fed process[J]. J Manuf Sci Eng, 2017, 139(6): 061006.

[48] HONG H, SEO Y B, KIM DY, et al. Digital light processing 3D printed silk fibroin hydrogel for cartilage tissue engineering[J]. Biomaterials, 2020, 232: 119679.

[49] KIM S H, YEON Y K, LEE JM, et al. Precisely printable and biocompatible silk fibroin bioink for digital light processing 3D printing[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1620.

[50] MANAPAT J Z, MANGADLAO J D, TIU B D，et al. High-strength stereolithographic 3D printed nanocomposites: Graphene oxide metastability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(11): 10085–10093.

[51] KOTZ F, ARNOLD K, BAUER W, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass[J]. Nature, 2017, 544(7650): 337–339.

[52] YU E A, YEOM J, TUTUM C C, et al. Evolutionary decomposition for 3D printing[C]//Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference, 2017: 1272–1279.

[53] LIU C, QIAN B, LIU X, et al.Additive manufacturing of silica glass using laser stereolithography with a top–down approach and fast debinding[J]. RSC Adv, 2018, 8(29): 16344–16348.

[54] LIU C, QIAN B, NI R, et al.. 3D printing of multicolor luminescent glass[J]. RSC Adv, 2018, 8(55): 31564–31567.

[55] ZHANG D, XIAO W, LIU C, et al. Highly efficient phosphor-glass composites by pressureless sintering[J]. Nat Commun, 2020, 11(1):

2805.

[56] KOMISSARENKO D A, SOKOLOV P S, EVSTIGNEEVA A D, et al. Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts[J]. Materials (Basel) , 2018, 11(12): 2350.

[57] MOORE D G, BARBERA L, MASANIA K, et al.Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins[J]. Nat Mater, 2020, 19(2): 212–217.

[58] COOPERSTEIN I, SHUKRUN E, PRESS O, et al. Additive manufacturing of transparent silica glass from solutions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 18879–18885.

[59] LI V C, DUNN C K, ZHANG Z, et al. Direct ink write (DIW) 3D printed cellulose nanocrystal aerogel structures[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 8018.

[60] KO S H, PAN H, GRIGOROPOULOS C P, et al. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of met al nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2007, 18(34): 345202.

[61] PARK B K, KIM D, JEONG S, et al. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(19): 7706–7711.

[62] NGUYEN D T, MEYERS C, YEE T D, et al. 3D-printed transparent glass[J]. Adv Mater, 2017, 29(26): 170118.

[63] DESTINO J F, DUDUKOVIC N A, JOHNSON M A, et al. 3D printed optical quality silica and silica-titania glasses from sol-gel feedstocks[J]. Adv Mater Technol, 2018, 3(6): 1870024.

[64] DUDUKOVIC N A, WONG L L, NGUYEN D T, et al. Predicting nanoparticle suspension viscoelasticity for multimaterial 3D printing of silica-titania glass[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(8): 4038–4044.

[65] SASAN K, LANGE A, YEE T D, et al. Additive manufacturing of optical quality germania-silica glasses[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(5): 6736–6741.

[66] KOTZ F, PLEWA K, BAUER W, et al. Liquid glass: A facile soft replication method for structuring glass[J]. Adv Mater, 2016, 28(23): 4646–4650.

[67] LIN Z, XU J, SONG Y, et al. Freeform microfluidic networks encapsulated in laser-printed 3D macroscale glass objects[J]. Adv Mater Technol, 2020, 5(2): 1900989.

[68] KOTZ F, RISCH P, HELMER D, et al. High-performance materials for 3D printing in chemical synthesis applications[J]. Adv Mater, 2019, 31(26): e1805982.

[69] YUK H, ZHAO X. A new 3D printing strategy by harnessing deformation, instability, and fracture of viscoelastic inks[J]. Adv Mater, 2018, 30(6): 1704082.

[70] LOWELL D, GEORGE D, LUTKENHAUS J, et al. Flexible holographic fabrication of 3D photonic crystal templates with polarization control through a 3D printed reflective optical element[J]. Micromachines (Basel), 2016, 7(7): 128.

[71] JONUŠAUSKAS L, JUODKAZIS S, MALINAUSKAS M. Optical 3D printing: bridging the gaps in the mesoscale[J]. J Opt, 2018, 20(5): 053001.

[72] KOTZ F, SCHNEIDER N, STRIEGEL A, et al. Glassomer-processing fused silica glass like a polymer[J]. Adv Mater, 2018, 30(22): e1707100.

[73] THIELE S, ARZENBACHER K, GISSIBL T, et al. 3D-printed eagle eye: Compound microlens system forfoveated imaging[J]. Sci Adv 2017(3): e1602655.

[74] COOK K, CANNING J, LEON-SAVAL S, et al. Air-structured optical fiber drawn from a 3D-printed preform[J]. Opt Lett, 2015, 40(17): 3966–3969.

[75] GISSIBL T, THIELE S, HERKOMMER A, et al. Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives[J]. Nat Photon, 2016, 10(8): 554–560.

[76] BHATTACHARJEE N, URRIOS A, KANG S, et al. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics[J]. Lab Chip ,2016, 16(10): 1720–1742.

[77] HE Y, WU Y, FU J Z, et al. Developments of 3D printing microfluidics and applications in chemistry and biology: a review[J]. Electroanalysis, 2016, 28(8): 1658–1678.

[78] LEE J M, ZHANG M, YEONG W Y. Characterization and evaluation of 3D printed microfluidic chip for cell processing[J]. Microfluidics Nanofluidics, 2016, 20(1): 1–15.

[79] WEISGRAB G, OVSIANIKOV A, COSTA P F. Functional 3D printing for microfluidic chips[J]. Adv Mater Technol, 2019, 4(10): 1900275.

[80] WONG I, HO C M . Surface molecular property modifications for poly(dimethylsiloxane) (PDMS) based microfluidic devices[J]. Microfluid Nanofluidics, 2009, 7(3): 291–306.

[81] KIM H T, JEONG O C. PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma[J]. Microelectron Eng, 2011, 88(8): 2281–2285.

[82] ALMUTAIRI Z, REN C L, SIMON L. Evaluation of polydimethylsiloxane (PDMS) surface modification approaches for microfluidic applications[J]. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2012, 415: 406–412.