电场驱动喷射沉积3D打印

钱垒¹, 兰红波^{1*}, 赵佳伟¹, 周贺飞¹, 邹淑亭¹, 朱晓阳¹, 李涤尘²

1. 青岛理工大学青岛市3D打印工程研究中心, 青岛 266033;

2. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049

* E-mail: hblan99@126.com

收稿日期: 2017-07-31; 接受日期: 2018-02-26; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(批准号: 51775288)、国家自然科学基金“纳米制造的基础研究”重大研究计划(编号: 91023023)和山东省重点研发计划(编号: 2018GGX103022)资助项目

摘要 多材料多尺度3D打印是当前增材制造的前沿方向、研究难点和亟待突破的关键技术, 它在组织工程、新材料、新一代电子产品、OLED、印刷电子、软体机器人等诸多领域有着非常广泛的应用, 但是现有的增材制造技术在实现多材料跨尺度3D打印面临许多挑战性难题. 材料喷射沉积成形技术在实现多材料多尺度3D打印具有非常突出的优势和巨大的潜能, 本文提出一种电场驱动喷射沉积3D打印新方法, 它突破了现有材料喷射沉积3D打印在打印材料、接收衬底、喷嘴材料、跨尺度制造等方面的一些不足和限制性, 尤其是结合多喷头技术, 能够实现跨尺度多材料复杂三维结构一体化制造. 首先, 阐述了该方法的基本原理, 并通过理论分析和数值模拟揭示了其成形机理; 随后, 通过系统的实验研究, 验证了电场驱动喷射沉积3D打印对于衬底(或者已打印结构)材质、打印高度和位置、导电和非导电喷嘴、打印材料普适性, 以及所提出的两种工作模式在实现跨尺度制造方面的可行性和有效性; 最后, 通过4个典型打印案例, 展示了提出的电场驱动喷射沉积3D打印在实现异质、跨尺度复杂三维结构化制造的能力和突出优势, 证明了它在实现多材料多尺度3D打印方面的可行性和有效性. 本研究为探索低成本多材料跨尺度3D打印提供了一种全新的解决方案.

关键词 电场驱动喷射沉积, 3D打印, 增材制造, 电流体动力学, 多材料多尺度, 材料喷射

1 引言

多材料多尺度结构的制造是当前制造科学的前沿、研究难点以及亟待突破的技术. 目前新材料(功能梯度材料、超材料、仿生材料、多孔材料、智能材料、复合材料等)、组织工程(组织支架、毛细血管、组织器官)、微纳机电系统、新一代电子产品(嵌入式电子产品、印刷电子、柔性电子、可穿戴设备、结构

电子产品)、软体机器人、物联网RFID、航空航天、仿生制造等诸多领域对于多材料、宏/微跨尺度复杂结构一体化制造有着非常广泛的科学和实际工程需求. 但是, 现有的制造技术在实现多材料多尺度结构制造方面面临巨大的挑战. 增材制造(3D打印)具有以下4个方面突出的能力和优势: (1) 形状复杂性; (2) 材料复杂性; (3) 层次复杂性; (4) 功能复杂性, 3D打印为多材料跨尺度复杂三维结构制造提供了一种全新的解决方

引用格式: 钱垒, 兰红波, 赵佳伟, 等. 电场驱动喷射沉积3D打印. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 773–782

Qian L, Lan H B, Zhao J W, et al. Electric-field-driven jet deposition 3D printing (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 773–782, doi: 10.1360/N092017-00255

案, 并且已经显示出巨大的潜能和广阔的工程应用前景^[1-5].

经过近30年的发展, 3D打印技术正从传统的控形向控性发展, 从单材匀质打印向多材料、功能梯度材料、纳米复合材料、嵌入异质结构(电子元器件等)等多材料3D打印发展, 从宏尺度向微尺度和宏/微/纳跨尺度3D打印方向发展(增材制造具有跨越从微观结构到零件级宏观结构的多个尺度进行制造的能力), 目标是实现功能驱动的“材料-结构-器件”的一体化制造, 通过多材料多尺度3D打印实现“创材”、“创物”和“创生”^[4-6]. 例如, 功能结构电子就是一种典型的多材料多尺度3D打印产品, 打印材料包括结构材料(塑料、聚合物、陶瓷、金属等)、导电材料(导电银浆、纳米银导电墨水等)、介电材料(各种绝缘材料)、半导体材料等多种材料, 打印结构特征结构尺寸涵盖宏/微/纳多尺度和跨尺度. 组织支架和组织器官、功能梯度结构/材料、超材料、仿生材料、软体机器人、印刷电子等对于多材料多尺度3D打印提出更高的要求^[7-14].

但是, 现有的3D打印技术大多局限于单材料打印, 尤其是还难以实现宏/微/纳多尺度和跨尺度复杂三维异质结构制造. 与其他3D打印工艺相比, 材料喷射沉积3D打印在多材料多尺度结构制造方面已经显示出突出优势和潜能. 但是, 传统喷墨打印的打印材料受限, 所适用的材料墨水黏度较低(通常小于30 mPa s), 目前打印图形的分辨率一般难以突破20 μm . 电流体动力喷射打印(electrohydrodynamic jet printing, 电喷印)是2007年由Park和Rogers等提出和发展的一种基于电流体动力学(EHD)的微液滴喷射成形技术, 具有材料兼容性好、成本低、结构简单、分辨率高等优点. 目前国内外学者在电流体喷印、电流体直写方面已经开展了非常深入的研究, 在许多方面取得了很大的突破. Huang等人^[15-17]将电流体动力直写技术应用于柔性电子等产品打印, 在特定材质衬底上打印高分辨率的纳米纤维, 用于制作可拉伸/柔性电子器件; Zhang等人^[18-20]利用电流体动力3D打印制作组织工程支架; Han等人^[21]利用石蜡材料的相变特性, 打印出亚10 μm 的高深比柱状阵列结构(深宽比达到8). 虽然电喷印技术具有很高的打印精度和分辨率, 但是它目前在打印材料、喷嘴材料、接收衬底、成形件高度、打印稳定性、共形打印等方面还存在诸多的不足和局限性, 尤其是还难以实现宏/微尺度结构一体化打印(喷嘴与衬

底的距离一般被限定在3 mm以内)^[22,23]. 为了解决现有3D打印在多材料多尺度复杂三维结构制造的难题, 实现异质多材料、宏/微多尺度一体化制造, 亟待需要开发多材料多尺度3D打印新工艺和新材料, 并寻求关键技术和工程应用方面的突破.

2 电场驱动喷射沉积3D打印基本原理及其工作模式

2.1 基本原理

电场驱动喷射沉积3D打印系统主要包括以下功能模块: 打印喷头、提取电极、衬底(基材)、高压脉冲电源、X-Y位移台、Z向位移台、背压控制单元、材料供给单元等. 图1展示了电场驱动喷射沉积3D打印系统的总体结构示意图. 其中提取电极与高压脉冲电源的正极相连, 提取电极的中心设置通孔, 打印喷头的喷嘴穿过提取电极的中心孔; 打印喷头与提取电极通过连接架固定在Z向位移台上, 打印喷头的顶(上)部分别与背压控制单元和材料供给单元相连; 背压控制单元用于精准调节喷嘴处弯液面的形状以及挤出打印材料的流量; 材料供给单元用于补充打印喷头内消耗的打印材料.

不同于传统的压力驱动型喷射3D打印和电流体动力喷射打印, 电场驱动喷射沉积3D打印是一种基于电场驱动的高分辨率喷射沉积成形的新工艺, 其基本原理如图2所示. 提取电极与高压电源正极相连接, 使其具有高电势, 当Z向位移台带动打印喷头和提取电极靠近衬底时, 带正电的提取电极将与衬底产生相互作用. 提取电极与衬底之间会产生静电感应, 导致衬底内部的电荷重新分布, 负电荷将被吸引到面对提取电极的衬底上表面, 正电荷受排斥移动到远离提取电极的衬底下表面, 如图2(a)所示. 电荷位置的变化将改变原本电场分布, 受衬底上表面负电荷吸引, 提取电极与目标衬底间的电场增强. 所形成电场将在喷嘴处引发电流体动力学现象, 驱动打印材料喷射到目标衬底上, 如图2(b)所示. 具体过程: (1) 一旦提取电极与衬底间形成稳定的电场, 在背压作用下被挤压到喷嘴尖端位置的液体将受到电场的影响, 液体被极化, 并导致正电荷聚集在表面; (2) 在电场力、表面张力、黏滞力和气体背压等的综合作用下弯液面被逐渐拉长(主要作用力是切向电场力), 形成泰勒锥; (3) 当单个脉冲电

图 1 电场驱动喷射沉积3D打印总体结构示意图

图 2 电场驱动喷射沉积3D打印基本原理

压作用下电场力克服液体表面张力等阻力后,带正电荷的液体从泰勒锥顶部喷射,形成极细的锥射流(射流直径通常比喷嘴尺寸小1~2个数量级);(4)脉冲电压结束后,电场消失,锥射流停止喷射,已喷射出来的液体在液体表面张力作用下聚集成极小的微液滴;(5)结合位移台的运动(或者打印喷头的运动),实现微液滴在衬底上的精准沉积。在衬底上完成第一层图形的打印后,Z向位移台提升一个打印层厚的高度。重复上述

过程,直至完成整个三维实体结构的制造。打印过程中提取电极、喷嘴和衬底(已打印实体)三者间距离需维持恒定。合理控制打印层厚使提取电极与衬底(或已打印实体)距离恒定,确保两者之间形成稳定的电场,从而确保打印过程的稳定性和可靠性。

通过引入提取电极连接高压电源正极使其具有高电势,在提取电极和衬底(或已打印实体)间形成稳定电场,克服了传统电喷印的3个主要问题和不足:(1)

电喷印打印过程中随着打印喷头高度变化, 导电喷嘴与接地电极的距离不断发生变化, 从而导致电场力不断地发生变化, 严重影响微液滴喷射的稳定性, 导致打印稳定性和一致性变差; (2) 传统的电喷印导电喷嘴与(导电)衬底的距离一般被限定在3 mm以内(超过这个临界高度, 通常难以形成稳定喷射), 因此, 无法实现更大尺寸零件制造; (3) 导电喷嘴直接与高压电源正极相连接, 致使液滴带大量正电荷, 带电液滴在衬底上不断积聚(尤其是绝缘材质衬底), 严重影响电场稳定性, 导致打印过程稳定性差. 电场驱动喷射沉积3D打印被打印液体材料与高压正极不直接接触, 而是通过极化作用产生少量正电荷, 能够有效地减少和避免带电液滴积累效应对电场稳定性的影响.

因此, 提出的电场驱动喷射沉积3D打印具有以下几个方面的突出优势: (1) 适用于导电和非导电喷嘴, 克服传统电喷印必须使用导电喷嘴的限制; (2) 适用于导电和非导电(甚至绝缘)衬底; (3) 突破了传统电喷印打印成形件高度的限制, 真正能够实现宏/微跨尺度制造; (4) 可供打印材料广泛, 尤其能够实现细胞和生物活性组织材料的打印(电喷印导电喷嘴直接连接高压电源, 一些生物活性材料等的打印受到限制); (5) 打印过程中电场稳定性好, 确保了打印过程的稳定性和可靠性; (6) 喷嘴位于提取电极下方, 有利于缩短喷嘴与目标打印位置的距离, 减小射流分散对打印精度的影响, 并且能显著减少卫星液滴的产生, 提高打印的精度和稳定性; (7) 能够实现在非平整表面、曲面、3D结构上共形打印.

2.2 两种工作模式

不同于传统的宏尺度3D打印和微尺度3D打印, 对于宏/微跨尺度3D打印(宏结构形状和微纳特征结构一体化打印), 打印过程必须同时兼顾打印精度和打印效率. 为了确保电场驱动喷射沉积3D打印真正能够实现多(跨)尺度复杂三维结构的一体化打印, 更好地满足3D打印实际工程的要求, 我们提出并定义了电场驱动喷射沉积3D打印两种全新的工作模式: 脉冲锥射流模式(pulsed cone-jet mode)和连续锥射流模式(continuous cone-jet mode). 在实际打印过程中, 根据被打印物体的特征尺寸以及几何形状等信息, 分别采用不同的打印模式. 采用脉冲锥射流模式打印微特征结构, 确保被打印微特征结构的精度/分辨率(精度优先); 采用

连续锥射流模式打印宏观形状特征, 在满足精度前提下实现高效打印(兼顾精度, 效率优先). 图3分别展示了电场驱动喷射沉积3D打印两种工作模式原理示意图.

脉冲锥射流模式下采用脉冲直流电压(pulsed DC-voltage), 单个脉冲电压作用下, 喷嘴处液体经历形变-喷射-收缩的过程, 最终产生一个微液滴. 一方面利用极细射流可以形成远小于喷嘴尺寸的微液滴, 另一方面通过对脉冲持续时间和脉冲间隔时间的精准控制实现微液滴精确按需喷射沉积. 连续锥射流模式下采用直流电压(DC-voltage), 持续的电场力驱动液体在喷嘴处形成稳定的泰勒锥, 射流不间断喷射, 打印材料以连续细线形式喷射沉积在衬底或已打印完成的实体上. 连续锥射流模式下打印能够显著提高打印效率. 因此, 结合电场驱动喷射沉积3D打印的高精度和提出的工作模式, 电场驱动喷射沉积3D打印能够同时兼顾打印精度和打印效率, 为实现多尺度或者跨尺度3D打印奠定重要的基础.

3 数值模拟

利用有限元仿真软件(COMSOL MULTIPHYSICS)进行喷嘴周围电场分布和强度的数值模拟, 以期更深入地揭示电场驱动喷射沉积3D打印的实现机理. 为了更加全面地展示提取电极与衬底之间静电感应作用, 分别研究了无衬底、玻璃衬底、铜片衬底3种情况下的喷嘴周围的电场分布和强度, 如图4所示. 在没有衬底的情况下, 由于没有接地的对电极, 提取电极发出的电场线向四周发散, 喷嘴尖端弯液面处电场强度较小, 不足以驱动喷射. 在有衬底情况下, 电场分布发生变化, 自提取电极发出的电场线部分终止于衬底上表面, 并且提取电极与衬底之间的电场强度显著增强, 喷嘴尖端处电场强度提高尤为显著. 不同的衬底对于电场提高的程度也有所不同, 导电性能良好铜片衬底

图3 两种工作模式的原理示意图. (a) 脉冲锥射流模式; (b) 连续锥射流模式

图 4 使用不同衬底时喷嘴周围电场分布和强度. (a) 无衬底; (b) 玻璃衬底; (c) 铜片衬底

所形成的电场强度高于绝缘衬底玻璃. 其原因是相比于绝缘衬底, 导电衬底中有大量的自由电荷, 处于电场中的导电衬底达到静电平衡时, 大量自由电荷在导电衬底(导体)表面聚集, 使得提取电极发散的电场线更多地终止于导电衬底. 因此, 使用导电衬底时能够在提取电极和衬底间获得更强的电场, 为液滴喷射提供更大的驱动力. 数值模拟的结果一方面显示使用各种不同材质衬底都能够在提取电极与衬底间形成所需的稳定电场, 另一方面也证实了前面理论分析的正确性, 以及所提出方法的可行性和有效性.

4 实验研究

为了进一步验证电场驱动喷射沉积3D打印对于衬底(或者已打印实体)材质、打印高度和位置、导电和非导电喷嘴、打印材料的普适性, 突破了传统材料喷射沉积(尤其是电喷印)在该方面的局限性, 以及证实所提出的两种工作模式适用于跨尺度制造的可行性和有效性, 开展系统的实验验证研究.

4.1 不同材质衬底

与传统电流体动力喷射打印技术相比, 电场驱动喷射沉积3D打印具有不受衬底材质约束限制的优势. 电流体动力喷射3D打印通常需要采用接地导电电极作为目标衬底(或者在非导电基材下表面涂覆导电层, 或者使用导电支撑). 静电感应现象作用适用于各种物质, 理论上本文提出的电场驱动喷射沉积3D打印适用于任意材质的衬底, 不受衬底导电性能和介电强度等物理性能的限制. 图5分别展示了3种不同材质的衬底: 导体铜片、半导体硅片、绝缘体玻璃片均能在喷嘴处形成泰勒锥和一定长度稳定的锥射流. 理论分析和实

图 5 使用不同衬底时喷嘴处喷射情况. (a) 铜片; (b) 硅片; (c) 玻璃片

验结果均显示, 该工艺适用于多种不同类型和各种材质的衬底, 对于打印使用的基材/基底具有非常好的普适性. 因此, 该技术克服了传统电喷印需要衬底具有导电性或者需要导电支撑的限制, 极大拓展了该技术的应用范围和领域. 同时为在任意材质实体表面(将实体作为目标衬底)打印提供了先决条件, 为电场驱动喷射沉积3D打印技术在不同打印高度和位置工作奠定了基础.

4.2 不同打印高度和位置

传统的电喷印技术中导电喷嘴与衬底的距离一般不超过3 mm, 因此, 其打印零件的最大成形高度不超过3 mm, 从原理上电喷印难以实现宏/微跨尺度结构的制造. 电场驱动喷射沉积3D打印突破了电喷印成形高度的限制, 能够实现宏/微跨尺度制造. 当在提取电极上施加高压电时, 只需将其靠近目标衬底(或已完成打印实体), 在静电感应的作用下即可在两者间形成打印所需电场. 结合衬底材质不受限的优势, 该技术能够实现在任意实体表面或者曲面进行共形打印, 而且不受打印高度和位置的限制.

图6(a)和(b)分别展示了喷嘴在不同打印高度时,

图6 喷嘴处于不同高度和位置均能稳定可靠的打印

电场驱动喷射沉积3D打印均能实现稳定和可靠的打印. 为了充分展示打印高度不受限制的特点, 在打印平台上不断叠放玻璃片作为目标衬底观察打印过程中的泰勒锥形状和锥射流的稳定性. 实验过程中提取电极与喷嘴间的距离1.5 mm, 提取电极与目标衬底的距离5 mm, 玻璃片厚度从0 mm不断增加至40 mm. 当堆叠的玻璃片厚度超过40 mm后(图6(b)), 在相同的工艺参数(例如电压)下, 电场驱动喷射沉积3D打印仍能实现稳定喷射. 实验结果显示电场驱动喷射沉积3D打印具有不受打印高度限制的独特优势, 能够在任意高度位置表面上打印, 真正实现宏/微跨尺度3D打印. 电场驱动喷射沉积3D打印另外一个突出的优势就是能够实现共形打印, 即在非平整衬底、曲面衬底或者任意形状衬底或者表面上都能够实现稳定可靠的打印. 实验使用斜面作为打印的目标衬底, 喷嘴与斜面垂直, 仍然能够观察到稳定的锥射流, 如图6(c)所示. 因此, 电场驱动喷射沉积3D打印在宏/微跨尺度制造和高精度共形打印方面具有非常突出的优势.

4.3 导电和非导电喷嘴

喷嘴是决定打印精度和成形件质量的关键工艺要素, 通常较小尺寸的喷嘴能够获得更高的打印精度(分辨率). 由于喷嘴制作工艺限制, 亚微尺度内径喷嘴很难由金属材料制造, 多采用玻璃拉制而成. 而传统电喷印在使用玻璃材质非导电喷嘴时, 面临许多限制. 由于喷嘴不再作为电极使用, 电场驱动喷射沉积3D打印对于所使用喷嘴材料也就没有了限制, 因此可以选用导电喷嘴和非导电喷嘴等多种不同类型和材质的喷嘴. 分别采用聚丙烯(PP)塑料针头和不锈钢金属针头作为喷嘴, 实验结果显示均能实现稳定可靠打印, 如图7所示.

电场驱动喷射沉积3D打印可以根据所选喷嘴材

图7 使用导电和非导电喷嘴均能实现稳定可靠的打印. (a) 不锈钢金属喷嘴; (b) 聚丙烯塑料喷嘴

质和结构等, 设计提取电极的结构和尺寸, 以获得最佳打印效果和质量. 例如, 当采用绝缘喷嘴时, 打印过程中提取电极与喷嘴距离很近时也不会出现放电现象, 可以使提取电极内径接近甚至等于喷嘴外径. 这样在喷嘴尖端能够获得更高的电场强度, 以更大的电场力驱动更高黏度液体喷射. 因此, 该工艺几乎允许使用任意材料和结构类型的喷嘴, 并且可以根据所用喷嘴, 灵活设计提取电极, 这极大拓展了该技术的应用范围和领域.

4.4 不同打印材料

电场驱动喷射沉积3D打印可供打印的材料种类非常广泛, 几乎没有限制, 包括各种有机聚合物材料、生物材料、纳米复合材料、金属材料、导电材料、非导电材料等; 尤其是可供打印材料的黏度范围非常宽泛, 目前我们已经实现了黏度高达8000 mPa s超高黏度材料的打印. 分别采用光敏树脂、纳米导电银浆、聚己内酯(PCL)、导电银胶4种打印材料, 打印的结果如图8所示, 实验结果显示均能打印出高精度(分辨率高)和高质量(线宽粗糙度)图形. 使用光敏树脂、纳米导电银浆和PCL打印细线图案时, 尽管三者黏度差异很大, 但通过调整工艺参数, 打印图案最高分辨率均能达到10 μm 以下. 并且PCL材料常温下为固态, 其熔点为56 $^{\circ}\text{C}$ ~64 $^{\circ}\text{C}$, 采用热熔融型电场驱动喷射沉积3D打印技术, 可以轻松打印出亚微尺度的高度有序的细丝. 导电银胶常温下黏度8000 mPa s, 并且起导电作用的银颗粒尺寸较大, 选用内径为250 μm 的喷嘴, 打印出线宽200 μm 的图形, 并具有非常好的形貌和线粗糙度.

传统电喷印技术难以打印导电材料, 特别是高黏度导电材料, 例如使用电喷印打印导电银胶材料时, 由于导电喷嘴与导电衬底之间距离很小, 高导电性、高黏度的导电银浆射流会使两者间出现放电甚至短路, 难以保证打印的稳定性和连续性. 电场驱动喷射沉

图8 使用不同打印材料所打印的细线图案. (a) 光敏树脂; (b) 纳米银浆; (c) 聚己内酯; (d) 导电银胶

积3D打印喷嘴与高压电源不直接相连接, 即便射流使得喷嘴与目标衬底相连, 也不会出现放电短路现象. 此外, 不接高压的喷嘴为生物活性材料打印提供了一个更为安全的环境, 减少对细胞损伤, 在细胞打印、生物活性组织等生物3D打印领域具有非常好的应用前景. 因此, 电场驱动喷射沉积3D打印对于打印材料具有非常好的普适性, 突破了现有3D打印工艺对于打印材料存在的限制的不足.

4.5 工作模式

仅仅通过改变工艺参数, 就能在电场驱动喷射沉积3D打印两种工作模式(脉冲锥射流和连续锥射流)之间实现快速切换. 脉冲锥射流模式打印下打印材料以点的形式喷射沉积在衬底或已打印实体结构上(基于按需微滴喷射成形), 一个脉冲形成一个微液滴, 微液滴的直径由脉冲持续时间、背压、喷嘴内径、电压等确定, 液滴间距与脉冲间隔时间(周期)、位移台移动速度等有关, 合理地控制液滴喷射与位移台移动, 能确保喷射液滴在设定位置的精确沉积. 图9(a)展示了位移台在不同移动速度条件下, 脉冲锥射流模式打印的点阵图案(点的直径为50~60 μm), 随着位移台速度降低, 微液滴间距也相应地减小. 连续锥射流模式打印材料以线的形式喷射沉积在衬底或已完成实体上, 打印线宽与电压、背压、喷嘴内径、位移台速度等工艺参数有关. 图9(b)展示了连续锥射流模式下打印的细线阵列图案, 线宽为100 μm, 相邻细线间距为0.5 mm.

5 案例研究

以下通过4个典型的实际打印案例, 展示电场驱动喷射沉积3D打印在多尺度和多材料3D打印方面的能

图9 不同工作模式下打印的点阵和线图案. (a) 脉冲锥射流模式; (b) 连续锥射流模式

力: (1) 变线宽微细线(一维结构); (2) 高深宽比微米“墙”结构(二维结构); (3) 高分辨率精准可控的组织工程支架(三维结构); (4) 3D结构电子(多层次异质三维结构). 实验中所使用结构参数如下: 提取电极内径3 mm, 外径10 mm, 厚度200 μm, 提取电极与喷嘴尖端距离2 mm, 喷嘴与目标打印位置保持恒定0.5 mm间距.

5.1 变线宽微细线

微细线线宽对于打印结构的分辨率及性能具有重要的影响, 通过控制工艺参数我们可以使用合适宽度的细线来构建实体. 选用高黏度液态光敏树脂为打印材料(材料属性如表1所示), 使用同一内径为60 μm的导电喷嘴, 分别打印出线宽5~100 μm的图案, 如图10所示. 打印细线的线宽特征尺寸跨越1个数量级, 而且具有非常好的表面质量(形貌和线宽粗糙度)和一致性. 电场驱动喷射沉积3D打印技术可以根据实际需要打印不同线宽的图形, 或者以特定分辨率的细线构建实体, 在打印图案的变尺寸方面具有非常强的可控性, 大大提高了该技术的打印能力.

5.2 高深宽比微尺度墙结构

基于热熔融电场驱动喷射沉积3D打印能够打印熔融聚合物材料. 选用表1所示的聚己内酯为打印材料, 采用热熔融型电场驱动喷射沉积3D打印制造出高深宽比微尺度“墙”结构. 打印工艺参数如下: 电压2.8 kV, 气压15 kPa, 位移台移动速度10 mm/s, 加热温度80℃. 打印出宽度50 μm, 高度500 μm“墙”结构, 深宽比达到10:1, 如图11是微尺度“墙”结构SEM的照片.

热熔融型电场驱动喷射沉积3D打印将打印材料适用范围从液态扩展到固态. 尤其对于热塑性聚合物材料, 打印材料被喷射出来后立即冷却固化, 不会出

表 1 打印材料属性

材料	导电性	熔点 (°C)	密度 (kg/m ³)	黏度 (Pa s)	表面张力 (N/m)
光敏树脂	绝缘	—	1.09×10^3	0.8	3.6×10^{-2}
聚己内酯	绝缘	56~64	1.15×10^3	30	4.5×10^{-2}
导电银胶	常温固化导电	—	3.45×10^3	8	5.2×10^{-2}

图 10 采用同一喷嘴(内径60 μm)打印变线宽微细线

图 11 高深宽比微尺度“墙”结构

现液态材料流动铺展的问题, 非常容易实现叠层打印, 它在打印超高深宽比微结构方面具有特别突出的优势.

5.3 组织工程支架

组织工程支架是为细胞生长输送营养及排泄代谢产物的三维多孔结构, 具有典型的宏/微跨尺度特征. 理想的支架必须具备可控的孔隙率、孔的大小和孔的分布, 这决定着向支架内细胞供给氧气和养分的效果. 而当前普遍使用的制作技术很难达到组织工程实际应用对孔结构的一致性和精度的要求. 采用热熔成型电场驱动喷射沉积3D打印技术, 合理控制喷射出的高分辨率细丝分布, 可以打印出具有理想孔隙率的有序三维多孔结构. 选用具有良好生物降解性能的聚己内酯(PCL)作为支架的打印材料, 打印工艺参数设置如下: 电压2.8 kV, 气压20 kPa, 位移台移动速度5 mm/s, 加热温度80℃. 打印的组织工程支架SEM如图12所示, 支

架的总体尺寸4 mm×4 mm, 线宽50 μm, 周期300 μm, 支架高度为300 μm. 实验结果证实了电场驱动喷射沉积3D打印在宏/微跨尺度打印方面具有非常突出的能力.

5.4 3D结构电子

3D结构电子是一种典型的多材料多尺度产品, 它在航空航天、国防、生物医疗等诸多领域有着非常广泛的应用. 然而如何实现3D结构电子产品高效低成本制造是当前所面临的挑战性难题. 基于多喷头的电场驱动喷射沉积3D打印为3D电子打印提供了一种切实有效的方法. 本案例选用光敏树脂(黏度800 mPa s)和导电银胶(黏度8000 mPa s)两种打印材料(表1), 光敏树脂用于构建3D结构电子的实体部分, 导电银胶用于嵌入元器件的导线互联. 打印光敏树脂的工艺参数: 电压3.2 kV, 气压50 kPa, 位移台速度30 mm/s; 打印导电银浆的工艺参数: 电压2.0 kV, 气压20 kPa, 位移台速度3 mm/s. 如图13所示, 成形件基体为圆台结构, 底面直径15 mm, 顶面直径11 mm, 高度4 mm, 所用材料为上述光敏树脂; 圆台顶面使用导电银浆打印出螺旋线状导线, 线宽为300 μm, 并具有良好的表面质量和连续性. 导电银胶常温下即可快速固化, 不需要加热等后处理流程, 不会损坏打印件.

6 结论

多材料多尺度3D打印是当前增材制造的前沿方向、研究难点和亟待突破技术, 本文提出一种基于电

图 12 组织工程支架

图 13 多材料多尺度3D结构电子器件

场驱动喷射沉积3D打印新方法,它突破了现有材料喷射沉积3D打印在打印材料、接收衬底、喷嘴、跨尺度制造等方面的限制,尤其是结合多喷头技术,能够实现跨尺度多材料复杂三维结构一体化制造,为低成本多材料跨尺度3D打印提供了一种全新的解决方案.本文通过理论分析、数模模拟、实验验证研究和典型打印案例的系统研究,得到以下的结论.

(1) 电场驱动喷射沉积3D打印采用一种全新的电场生成方式,即提取电极作为电场正极与高压脉冲电源正极相连,不再需要接地的对电极.因此,该方法适用于不同材质的衬底(或实体)、不同材料喷嘴、不同

的打印高度和位置、以及多种打印材料,工艺普适性好,应用领域几乎不受限制.

(2) 提出了脉冲锥射流和连续锥射流两种工作模式,分别以点和线的形式构建实体,同时兼顾打印精度和打印效率.脉冲锥射流模式能够通过按需喷射微滴实现高分辨率打印,用于打印微特征结构;连续锥射流模式下以连续细线高效构建宏观实体,用于打印宏观特征结构.为实现多尺度或者跨尺度3D打印奠定重要的基础.

(3) 使用同一内径为60 μm的喷嘴,分别打印出线宽5~100 μm的变线宽图形;深宽比达10:1微米墙结构;高分辨率和精准可控的三维生物支架;多材料跨尺度特性的3D结构电子产品.

(4) 电场驱动喷射沉积3D打印在实现异质、跨尺度复杂三维结构化制造方面的具有非常突出能力和优势,为多材料跨尺度3D打印制造提供了一种全新工业级的解决方案.

参考文献

- Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials. *Nat Mater*, 2015, 14: 23–36
- Gibson I, Rosen D W, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. 2nd ed. New York: Springer, 2015. 1–12
- Campbell J, McGuinness I, Wirz H, et al. Multimaterial and multiscale three-dimensional bioprinter. *J Nanotechnol Eng Med*, 2015, 6: 021001
- 程凯, 兰红波, 邹淑亭, 等. 多材料多尺度3D打印主动混合喷头的研究. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47: 149–162
- 史玉升, 张李超, 白宇, 等. 3D打印技术的发展及其软件实现. *中国科学: 信息科学*, 2015, 45: 197–203
- 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度3D打印. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45: 919–940
- MacDonald E, Wicker R. Multiprocess 3D printing for increasing component functionality. *Science*, 2016, 353: aaf2093
- Ota H, Emaminejad S, Gao Y, et al. Application of 3D printing for smart objects with embedded electronic sensors and systems. *Adv Mater Technol*, 2016, 1: 1600013
- Truby R L, Lewis J A. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, 2016, 540: 371–378
- Bartlett N W, Tolley M T, Overvelde J T B, et al. A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion. *Science*, 2015, 349: 161–165
- Wehner M, Truby R L, Fitzgerald D J, et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots. *Nature*, 2016, 536: 451–455
- Lewis J A, Ahn B Y. Three-dimensional printed electronics. *Nature*, 2015, 518: 42–43
- Kong Y L, Tamargo I A, Kim H, et al. 3D printed quantum dot light-emitting diodes. *Nano Lett*, 2014, 14: 7017–7023
- Joe Lopes A, MacDonald E, Wicker R B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyping J*, 2012, 18: 129–143
- Huang Y A, Duan Y, Ding Y, et al. Versatile, kinetically controlled, high precision electrohydrodynamic writing of micro/nanofibers. *Sci Rep*, 2014, 4: 5949
- Duan Y Q, Huang Y A, Yin Z P, et al. Non-wrinkled, highly stretchable piezoelectric devices by electrohydrodynamic direct-writing. *Nanoscale*, 2014, 6: 3289–3295

- 17 Huang Y A, Bu N, Duan Y, et al. Electrohydrodynamic direct-writing. *Nanoscale*, 2013, 5: 12007–12017
- 18 Zhang B, He J, Li X, et al. Micro/nanoscale electrohydrodynamic printing: From 2D to 3D. *Nanoscale*, 2016, 8: 15376–15388
- 19 He J, Xia P, Li D. Development of melt electrohydrodynamic 3D printing for complex microscale poly (ϵ -caprolactone) scaffolds. *Biofabrication*, 2016, 8: 035008
- 20 Qu X, Xia P, He J, et al. Microscale electrohydrodynamic printing of biomimetic PCL/nHA composite scaffolds for bone tissue engineering. *Mater Lett*, 2016, 185: 554–557
- 21 Han Y, Wei C, Dong J. Super-resolution electrohydrodynamic (EHD) 3D printing of micro-structures using phase-change inks. *Manuf Lett*, 2014, 2: 96–99
- 22 Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat Mater*, 2007, 6: 782–789
- 23 Onses M S, Sutanto E, Ferreira P M, et al. Mechanisms, capabilities, and applications of high-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Small*, 2015, 11: 4237–4266

Electric-field-driven jet deposition 3D printing

QIAN Lei¹, LAN HongBo¹, ZHAO JiaWei¹, ZHOU HeFei¹, ZOU ShuTing¹,
ZHU XiaoYang¹ & LI DiChen²

¹*Qingdao Engineering Research Center for 3D Printing, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;*

²*State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

Multi-scale and multi-material 3D printing technique has been considered as a revolutionary technology and next-generation manufacturing tool which can really fulfill the “creating material” and “creating life”, especially subvert traditional product design and manufacturing scheme. However, very few of the established additive manufacturing processes have now the capability to fully implement the multi-scale and multi-material fabrication. It is still a significant challenging issue for existing additive manufacturing technologies to implement the multi-material and multi-scale 3D printing for fabricating heterogeneous and hierarchical structured object at full scale ranging from nano to macro-scale. This paper presents a novel 3D printing technique, electric-field-driven jet deposition 3D printing, which offers a promising and feasible approach to really fulfill multi-scale and multi-material additive manufacturing at low cost. Two new printing schemes, which include pulsed cone-jet mode and continuous cone-jet mode, are proposed herein considering both accuracy and efficiency for multi-scale manufacturing. The experimental results have demonstrated and verified the unique and outstanding advantages of the proposed 3D printing process which involve good universality, and are almost unrestricted in terms of arbitrary substrates (conductive, nonconductive, non-planar, curve, etc.), various solutions and melted materials printed, conductive and non-conductive nozzles, stand-off distance between the nozzle and substrate, and the flexibility to macro/micro fabrication. These four typical cases have shown that the electric-field-driven jet deposition 3D printing provides a promising and effective method to implement the multi-material and multi-scale 3D printing at low cost for fabricating heterogeneous and hierarchical structured object at full scale ranging from micro to macro-scale. As a result, this study offers a novel solution for fulfilling multi-scale and multi-material 3D printing at low cost and good universality as well as high resolution.

electric-field-driven jet deposition, 3D printing, additive manufacturing, EHD, multi-material and multi-scale, material jetting

doi: [10.1360/N092017-00255](https://doi.org/10.1360/N092017-00255)