



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104526838 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410840236.6

(22)申请日 2014.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104526838 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 宁波伏尔肯陶瓷科技有限公司
地址 315104 浙江省宁波市鄞州投资创业
中心金源路666号

(72)发明人 邬国平 李妙妙 谢方民

(74)专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事
务所(普通合伙) 33228
代理人 李迎春

(51)Int.Cl.
B28B 1/00(2006.01)
C04B 35/63(2006.01)

(56)对比文件

CN 104193345 A,2014.12.10,说明书第3-32段.

CN 102627448 A,2012.08.08,说明书第4-23段.

CN 104140259 A,2014.11.12,全文.

JP 2003063874 A,2003.03.05,全文.

US 2009160104 A1,2009.06.25,全文.

审查员 李冲

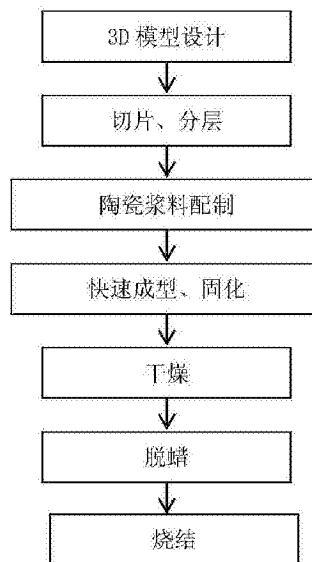
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

陶瓷3D打印成型的方法

(57)摘要

本发明公开一种陶瓷3D打印成型的方法,包括以下步骤:(1)构建目标零件的三维模型;(2)分层处理,将分层数据导入制造程序中;(3)制备陶瓷浆料;(4)将配制的陶瓷浆料加入到3D打印机中制得陶瓷快速成型的坯体;(5)将坯体在固化温度下固化10~60min后,置于烘箱中干燥;(6)将干燥后的坯体进行脱蜡、烧结制得目标零件;本发明工艺简单、设备成本低,在挤出过程中可减小陶瓷浆料中粉末颗粒的间距,致密度高,且不受陶瓷颗粒种类和零件形状的限制,适合制备各种陶瓷材料、各种复杂形状的陶瓷制品。



1. 一种陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)构建目标零件的三维模型,将数据模型转换为STL格式文件;

(2)用快速成型机的分层软件对STL格式文件进行分层处理,然后将分层数据导入制造程序中;

(3)将陶瓷粉末、去离子水、分散剂、消泡剂和固化剂混合均匀并球磨1~8h,然后将球磨后的浆料在真空除泡机中进行真空除泡10~60min制备成陶瓷浆料;

(4)将配制的陶瓷浆料加入到3D打印机的料筒中,将料筒温度加热到50~250℃,保温5~30min;3D打印机的喷头在制造程序的控制下,根据步骤(2)中的分层数据挤出陶瓷浆料成挤出丝并打印出截面薄层,挤出丝中的固化剂在固化温度下开始固化,形成截面薄层的实体,通过层层堆积,制得陶瓷快速成型的坯体;

(5)将坯体在固化温度下固化10~60min后,置于烘箱中于40~80℃干燥10~60min;

(6)将干燥后的坯体进行脱蜡、烧结制得目标零件;

步骤(3)中所述陶瓷浆料中,陶瓷粉末的含量为10~95wt%;固化剂含量为0.1~20wt%;分散剂的含量为0.1~10wt%;消泡剂的含量为0.1~10wt%;余量为去离子水;

所述的固化剂为水溶性溶胶;所述水溶性溶胶为明胶、硅溶胶、海藻酸钠、琼脂糖中的一种。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述的陶瓷粉末为氧化铝陶瓷、氧化锆陶瓷、反应碳化硅陶瓷、无压碳化硅陶瓷、碳化硼陶瓷中的一种。

3. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述陶瓷粉末的平均粒径为0.5~100μm。

4. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述水溶性溶胶为琼脂糖。

5. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述喷头的喷孔直径为60μm~5mm,料筒加热温度为50~250℃,挤出后固化温度为-30℃~120℃,陶瓷浆料挤出速度为0.5~100mm/s,挤出丝与丝之间的间距为0.01~10mm。

6. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述的分散剂为氨水、四甲基氢氧化铵、柠檬酸盐、聚丙烯酸盐、六磷偏酸钠、聚醚酰亚胺、阿拉伯树胶、三聚磷酸钠、聚乙二醇、水玻璃、三乙醇胺、聚羧酸铵盐、聚乙烯亚胺(PEI)中的一种。

7. 根据权利要求1所述的陶瓷3D打印成型的方法,其特征在于:所述的消泡剂为正辛醇、正丁醇、磷酸三丁酯、烷基硅油、乙二醇中的一种。

陶瓷3D打印成型的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种陶瓷3D打印成型的方法。

背景技术

[0002] 陶瓷材料具有优异的力学性能(高强度、高硬度、高耐磨性)、热学性能(耐高温、低热膨胀系数及抗热震性)以及化学稳定性,广泛应用于石油化工、钢铁冶金、机械电子、航空航天、能源环保、核能、汽车、高温窑炉等工业领域。目前陶瓷材料成型方法主要有:挤压成型、注射成型、等静压成型、流延成型等,这些工艺制备构件时,需根据构件的形状制备具有相应形状的模具,若构件的结构稍有变化,就需要重新制备模具或需要对试样进行机械加工,因而加大了制备成本。而且受到模具的限制,这些工艺适合制备形状简单的制品。随着工业的发展,这些传统成型工艺已不能满足某些特殊领域的要求。快速成型技术(RP)是近年来快速发展的一种新型成型工艺,该工艺利用计算机CAD软件设计构件,通过软件分层离散和数控成型系统,利用激光束、热熔喷嘴等方式将金属粉末、陶瓷粉末、塑料、组织细胞等特殊材料进行逐层堆积粘结,最终叠加成型,制造出实体产品。该工艺与传统成型方法相比,具有以下特点:(1)可以制备形状复杂的制品;(2)成型过程中无需任何模具或模型参与,使过程更加集成化,制造周期缩短,生产效率高;(3)成型体几何形状及尺寸可通过计算机软件处理系统随时改变,无需等待模具的设计制造,大大缩短新产品开发时间;(4)可制备结构微小的电子陶瓷制品等优点。因此,近年来快速成型技术受到广泛的关注。

[0003] 目前快速成型技术主要有立体光刻造型技术(SLA)、选择性激光烧结(SLS)、分层实体制造(LOM)、三维打印(3DP)等。目前已有关于陶瓷材料快速成型的报道,如专利号CN101391896A的“一种复杂陶瓷零件的快速制造工艺”采用将陶瓷粉末与液态光敏树脂均匀混合制备陶瓷浆料,然后在光固化成型机中进快速成型制备陶瓷素坯(SLA)。专利号CN101890480“一种陶瓷型芯快速成型制造方法”将低温强化剂与陶瓷粉料混合均匀,得到用于SLS快速成型的陶瓷烧结粉料,用陶瓷烧结粉料进行SLS快速成型得到陶瓷型芯生坯,并对生坯进行强化前预处理、脱脂、预烧、烧结得到陶瓷型芯(SLS)。专利号CN101391896A“一种复杂陶瓷零件的快速制造工艺”以涂有高分子粘结剂的陶瓷薄膜为原料,在薄材叠层制造快速成型系统上成型三维的陶瓷零件初坯,将陶瓷零件初坯覆上包套后进行冷等静压处理,最后进行脱脂、烧结、后处理,得到陶瓷零件(LOM)。专利号CN1368386A“基于快速成型的人工生物活性骨骼的复合制造方法”中在快速成型机上制作一个带有可控加热系统的加热容器,容器底部开一个0.2mm的材料压出孔,将乳化糖加入加压容器实现分层制造,得到乳化糖人工骨反型(3DP)。

[0004] 立体光刻造型技术(SLA)制备陶瓷材料由于所用的液态光敏树脂成本高、可选择范围小、树脂有一定毒性、设备昂贵等而没有得到广泛应用;现有的选择性激光烧结(SLS)、三维打印(3DP)制备陶瓷材料存在陶瓷粉末颗粒之间间距大,坯体致密度低,在高温烧结过程中无法致密化,陶瓷性能受影响的问题;分层实体制造(LOM)技术对陶瓷基片要求高、多余部分材料去除困难。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上现有技术的缺点:提供一种工艺简单、设备成本低,在挤出过程中可减小陶瓷浆料中粉末颗粒的间距,致密度高,且不受陶瓷颗粒种类和零件形状的限制,适合制备各种陶瓷材料、各种复杂形状的陶瓷制品的陶瓷3D打印成型的方法。

[0006] 本发明的技术解决方案如下:一种陶瓷3D打印成型的方法,包括以下步骤:

[0007] (1)构建目标零件的三维模型,将数据模型转换为STL格式文件;

[0008] (2)用快速成型机的分层软件对STL格式文件进行分层处理,然后将分层数据导入制造程序中;

[0009] (3)将陶瓷粉末、去离子水、分散剂、消泡剂和固化剂混合均匀并球磨1~8h;然后将球磨后的浆料在真空除泡机中进行真空除泡10~60min制备成陶瓷浆料;

[0010] (4)将配制的陶瓷浆料加入到3D打印机的料筒中,将料筒温度加热到50~250℃,保温5~30min;3D打印机的喷头在制造程序的控制下,根据步骤(2)中的分层数据挤出陶瓷浆料成挤出丝并打印出截面薄层,挤出丝中的固化剂在固化温度下开始固化,形成截面薄层的实体,通过层层堆积,制得陶瓷快速成型的坯体;

[0011] (5)将坯体在固化温度下固化10~60min后,置于烘箱中于40~80℃干燥10~60min;

[0012] (6)将干燥后的坯体进行脱蜡、烧结制得目标零件。

[0013] 作为优化,步骤(3)中所述陶瓷浆料中,陶瓷粉末的含量为10~95 wt%;固化剂含量为0.1~20wt%;分散剂的含量为0.1~10wt%;消泡剂的含量为0.1~10wt%;余量为去离子水。

[0014] 所述的陶瓷粉末为氧化物陶瓷(如氧化铝陶瓷、氧化锆陶瓷、氧化镁陶瓷)、碳化物陶瓷(如反应碳化硅陶瓷、无压碳化硅陶瓷、碳化硼陶瓷、碳化钛陶瓷、碳化锆陶瓷)、氮化物陶瓷(氮化硅陶瓷、氮化硼陶瓷、氮化铝陶瓷、氮化钛陶瓷)、生物陶瓷、玻璃陶瓷中的一种或几种。

[0015] 作为优选,所述的陶瓷粉末为氧化铝陶瓷、氧化锆陶瓷、反应碳化硅陶瓷、无压碳化硅陶瓷、碳化硼陶瓷中的一种。

[0016] 所述陶瓷粉末的平均粒径为0.5~100μm。

[0017] 所述的固化剂为水溶性溶胶(如明胶、硅溶胶、海藻酸钠、琼脂糖)、有机单体(如丙烯酰胺)和交联剂(亚甲基双丙烯酰胺)、热塑性材料(如石蜡以及聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯等热塑性树脂)。

[0018] 作为优化,所述的固化剂为水溶性溶胶。

[0019] 作为进一步优化,所述水溶性溶胶为明胶、硅溶胶、海藻酸钠、琼脂糖中的一种。

[0020] 作为最优化,所述水溶性溶胶为琼脂糖。

[0021] 所述喷头的喷孔直径为60μm~5mm,料筒加热温度为50~250℃,挤出后固化温度为-30℃~120℃,陶瓷浆料挤出速度为0.5~100mm/s,挤出丝与丝之间的间距为0.01~10mm。

[0022] 所述的分散剂为氨水、四甲基氢氧化铵、柠檬酸盐、聚丙烯酸盐、六磷偏酸钠、聚醚

酰亚胺、阿拉伯树胶、三聚磷酸钠、聚乙二醇、水玻璃、三乙醇胺、聚羧酸铵盐、聚乙烯亚胺(PEI)中的一种。

[0023] 所述的消泡剂为正辛醇、正丁醇、磷酸三丁酯、烷基硅油、乙二醇中的一种。

[0024] 本发明首次将3D打印技术结合水溶性凝胶的固化特性,应用于陶瓷材料的快速制造工艺,不受陶瓷材料和零部件形状的限制,可以快速成型出精度高、相对密度高的陶瓷材料。为复杂形状陶瓷材料的制备提供了新的工艺方法,大大降低了复杂形状陶瓷零部件的研发周期和成本,实现了陶瓷材料的快速无模制造。

[0025] 本发明的有益效果是:本发明利用水溶性凝胶的固化特性,在水基陶瓷浆料中加入一定量的固化剂,利用3D打印成型工艺制备各种形状复杂的陶瓷部件。本发明工艺简单、设备成本低,在挤出过程中可减小陶瓷浆料中粉末颗粒的间距,致密度高,且不受陶瓷颗粒种类和零件形状的限制,适合制备各种陶瓷材料、各种复杂形状的陶瓷制品,为陶瓷零件的快速成型提供了一种新的方法。

附图说明

[0026] 图1 本发明陶瓷3D打印成型的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0027] 下面用具体实施例对本发明做进一步详细说明,但本发明不仅局限于以下具体实施例。

[0028] 实施例一

[0029] 如图1所示,本发明的工艺步骤包括:

[0030] 1)三维模型的建立。根据实际需求,用Pro/E或AutoCAD软件构造零件的三维模型,并将三维模型数据转换为STL格式文件;

[0031] 2)采用快速成型机的分层软件将三维模型进行分层处理,分层后的数据导入制造程序中;

[0032] 3)取250g反应结合碳化硅原料粉(炭粉与 α -SiC以质量比为1:4~99混合),0.306g氨水、40g去离子水搅拌30min后,加入1.8g磷酸三丁酯、1.5g明胶,在高速球磨机中球磨2h;

[0033] 4)将球磨后的浆料在真空除泡机中于-0.08MPa真空下除泡10min;

[0034] 5)将除泡后的浆料置于快速成型机(优选为电机推动微注射式3D打印机)的料筒中,开始加热料筒,设置料筒加热温度为70~100℃;保温20min后快速成型机的喷头在制造程序的控制下,根据步骤(2)中的分层数据挤出陶瓷浆料成挤出丝并打印出截面薄层,挤出丝在室温(25℃)下固化,形成截面薄层的实体,通过层层堆积,制得陶瓷快速成型的素坯;所述挤出丝直径为60 μ m~5mm,陶瓷浆料挤出速度为0.5~100mm/s,挤出丝与丝之间的间距为0.01~10mm。

[0035] 6)将固化成型的素坯在60℃下干燥30min,然后在80℃下干燥30min,使素坯完全干燥;

[0036] 7)干燥后的素坯进行脱蜡。脱蜡温度曲线为:从室温升温至160℃保温1h,然后升温至600℃保温1h,接着升温至850℃保温2h;

[0037] 8)反应烧结。将脱蜡后的素坯包埋在Si粒中,在真空下进行反应烧结;烧结温度曲

线为：从室温升温至600℃，然后升温至1000℃，接着升温至1550℃保温2h即可，烧结密度达到3.05g/cm³以上。

[0038] 实施例二

[0039] 本实施例与实施例一不同的是，在步骤3)中采用的陶瓷粉末为氧化铝陶瓷粉末，固化剂为琼脂糖，在步骤8)中烧结为：从室温以2℃/min的速率升温至500℃，然后以10℃/min的速率升温至800℃，接着以8℃/min的速率升温至1700℃保温2h，得到的氧化铝陶瓷烧结密度为3.85 g/cm³以上。

[0040] 实施例三

[0041] 本实施例与实施例一不同的是，在步骤3)中采用的陶瓷粉末为氧化锆陶瓷粉末，固化剂为有机单体丙烯酰胺和交联剂亚甲基双丙烯酰胺，在步骤8)中烧结为：从室温以2℃/min的速率升温至500℃，然后以10℃/min的速率升温至800℃，接着以8℃/min的速率升温至1460℃保温3h，得到氧化锆陶瓷的烧结密度为5.55 g/cm³以上。

[0042] 本发明基于3D打印成型技术制备陶瓷零部件的工艺方法，通过在水基陶瓷浆料中添加固化剂，在3D打印机中快速成型，通过干燥、脱蜡、烧结得到所需形状的陶瓷材料。本发明基本原理是利用水溶性凝胶物质的凝胶固化特性，在水基陶瓷浆料中加入一定量的凝胶固化剂，球磨混合后真空除泡，将所得陶瓷浆料置于3D打印机(优选为电机推动微注射式3D打印机)料筒内，通过对料筒加热改善浆料的粘度和流动性，陶瓷浆料在步进机推动下从针头挤出，挤出丝在一定的温度下固化后，通过层层叠加快速成型为复杂零件素坯。最后通过干燥、脱蜡、烧结得到陶瓷零部件。该方法可以成型各种复杂形状的陶瓷坯体，无需模具，无需后期去料处理，工艺简单，成本低。

[0043] 以上仅是本发明的特征实施范例，对本发明保护范围不构成任何限制。凡采用同等交换或者等效替换而形成的技术方案，均落在本发明权利保护范围之内。

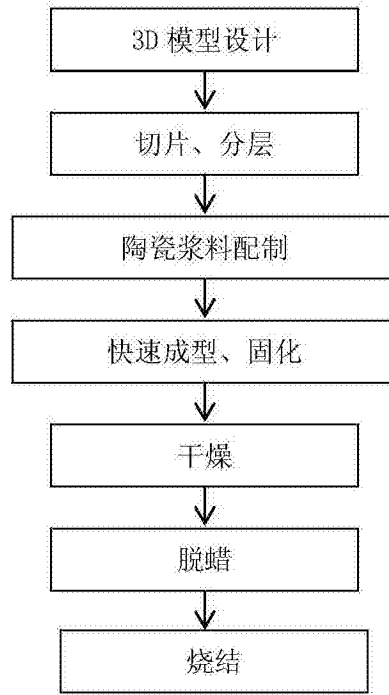


图1