



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106380162 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201610807416.3

(56)对比文件

(22)申请日 2016.09.07

CN 103819164 A, 2014.05.28,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105481329 A, 2016.04.13,

申请公布号 CN 106380162 A

US 2008187711 A1, 2008.08.07,

(43)申请公布日 2017.02.08

CN 103992088 A, 2014.08.20,

(73)专利权人 济南大学

审查员 宋贝

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄
西路336号

(72)发明人 李慧芝 李冬梅 许崇娟

(74)专利代理机构 济南誉丰专利代理事务所

(普通合伙企业) 37240

代理人 李茜

(51)Int.Cl.

C04B 28/14(2006.01)

B33Y 70/00(2015.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料
的制备

(57)摘要

本发明公开了一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法，其特征在于，首先将石膏粉制备成粒径在30~100 μm 范围内的造粒石膏粉体；然后在研磨机中，按质量百分比加入，造粒石膏粉体：80%~88%，邻甲酚型酚醛环氧树脂：2%~8%，硬脂酸钙：0.2%~1.5%，尿素：0.1%~1.0%，开启研磨机转速在200转/分钟，研磨40min，丙酮：6%~15%，各组分之和为百分之百，研磨机转速在200转/分钟，再研磨20min，干燥，得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料，所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。该材料在三维印刷3D打印机上可直接成型，球形度高，流动性好，成型精度高，而且具有制备工艺简单，条件易于控制，生产成本低，易于工业化生产。

B
CN 106380162 B

CN

1. 一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法,其特征在于,该方法具有以下工艺步骤:

(1) 造粒石膏粉体制备:在反应器中,按质量百分比加入,水:50%~60%,脲醛树脂:0.5%~2.0%,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:38%~48%,强力搅拌、反应40~60min,再加入草酸:0.1%~1.0%,各组分之和为百分之百,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100 μm 范围内;

(2) 用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,按质量百分比加入,造粒石膏粉体:80%~88%,邻甲酚型酚醛环氧树脂:2%~8%,硬脂酸钙:0.2%~1.5%,尿素:0.1%~1.0%,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:6%~15%,各组分之和为百分之百,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的石膏粉体的粒径在0.5~5.0 μm 范围内。

3. 根据权利要求1所述的一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的喷雾干燥,进风口温度控制在85°C,出风口温度控制在70°C,进风流量220 m^3/h 。

4. 根据权利要求1所述的一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的邻甲酚型酚醛环氧树脂与尿素的质量比在1:0.1~0.2之间。

5. 根据权利要求1所述的一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法所制备的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,其特征在于,所述用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料在三维印刷打印机上3D成型条件时,从喷头喷射溶剂丙酮。

一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于三维印刷(3DP)工艺快速成型粉体材料的制备方法，属于快速成型的材料领域，特别涉及一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 石膏是单斜晶系矿物，是主要化学成分为硫酸钙(CaSO₄)的水合物。通常为白色、无色，无色透明晶体称为透石膏，有时因含杂质而成灰、浅黄、浅褐等色。条痕白色。透明。玻璃光泽，解理面珍珠光泽，纤维状集合体丝绢光泽。相对密度2.3。石膏粉是五大凝胶材料之一，在国民经济中占有重要的地位，广泛用于建筑、建材、工业模具和艺术模型、化学工业及农业、食品加工和医药美容等众多应用领域，是一种重要的工业原材料。对于特殊的工业模具和艺术模型通过3D打印成型具有成型精度高，成本低，速度快等优点。

[0003] 3D打印是通过模型设计和打印设备把材料逐层堆积成型为三维产品的技术，又称作增材制造。3D打印融合了数字建模、机电控制、信息技术、材料科学与化学等诸多前沿领域，是“第三次工业革命”的核心技术之一。3D打印技术已在航空航天、生物医药、建筑、工艺品制造等领域逐步拓宽，其方便快捷、提高材料利用率等优势不断显现，不断推动传统制造业的转型升级。

[0004] 3D打印材料是3D打印的物质基础，决定着3D打印的泛用性，也是当前制约3D打印发展的瓶颈。3D打印材料的种类已从最初的高分子材料(ABS、PLA、PC、PVC、光敏树脂)拓展到金属(各种合金，应用于航空航天、医疗等高端领域)、陶瓷(各种无机非金属材料)等。根据成型原理，3D打印用材被限定为粉体状、丝状、层片状、液体状，它们各自的适应不同的3D打印方式。3D打印粉体材料适用三维印刷工艺(3DP)和选择性激光烧结(SLS)，目前关于3D打印用粉体材料的制备方法也有相关报道，中国专利201510125390X公开一种3D打印二氧化锆粉体成型材料的制备方法；中国专利2015101260246公开了一种3D打印快速成型锆铝碳陶瓷粉体材料的制备，由于无机非金属材料具有高强度、高硬度、耐高温、低密度、化学稳定性好、耐腐蚀等优异特性，在航空航天、汽车、生物等行业有广泛应用，其在3D打印领域里的需求量会迅猛增加，因此，选择性激光烧结3D打印无机非金属粉体材料实现商品化具有十分重要意义和广阔的市场。

[0005] 三维印刷(3DP)工艺，就是今天的3D打印，是美国麻省理工学院Emanual Sachs等人研制的。E.M.Sachs于1989年申请了3DP(Three-Dimensional Printing)专利，该专利是非成形材料微滴喷射成形范畴的核心专利之一。3DP工艺与SLS工艺类似，采用粉末材料成形，如陶瓷粉末，金属粉末。所不同的是材料粉末不是通过烧结连接起来的，而是通过喷头用粘接剂(如硅胶)将零件的截“印刷”在材料粉末上面。用粘接剂粘接的零件强度较低，还须后处理。具体工艺过程如下：上一层粘结完毕后，成型缸下降一个距离(等于层厚：0.013～0.1mm)，供粉缸上升一高度，推出若干粉末，并被铺粉辊推到成型缸，铺平并被压实。喷头在计算机控制下，按下一建造截面的成形数据有选择地喷射粘结剂建造层面。铺粉辊铺粉

时多余的粉末被集粉装置收集。如此周而复始地送粉、铺粉和喷射粘结剂，最终完成一个三维粉体的粘结。未被喷射粘结剂的地方为干粉，在成形过程中起支撑作用，且成形结束后，比较容易去除。但这种成型工艺也有一定的局限性，胶粘剂的用量大，不好控制，胶粘剂容易堵塞喷头。

[0006] 本发明通过对石膏粉体材料进行造粒，将高分子的胶粘剂涂层到造粒石膏粉体材料表面，得到的涂层后石膏粉体材料可以直接采用3DP成型。成型过程中不需要喷洒胶粘剂，只需要喷洒少量的溶剂即可。优点是胶粘剂用量大大减少，在后续煅烧过程中减少环境污染，产品的品质高。本申请的工艺制备的粉体材料粒径均匀，球形度高，流动性好，适合3DP工艺3D打印成型。此外，本专利提供的方法简单，成本低。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法，快速成型粉体在喷洒溶剂可直接三维印刷快速成型；

[0008] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0009] 一种用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备方法，其特征在于，该方法具有以下工艺步骤：

[0010] (1)造粒石膏粉体制备：在反应器中，按质量百分比加入，水：50%~60%，脲醛树脂：0.5%~2.0%，加热溶解，冷却后，加入石膏粉体：38%~48%，强力搅拌、反应40~60min，再加入草酸：0.1%~1.0%，各组分之和为百分之百，搅拌溶解，然后喷雾干燥，得到造粒石膏粉体，其粒径在30~100 μm 范围内；

[0011] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备：在研磨机中，按质量百分比加入，造粒石膏粉体：80%~88%，邻甲酚型酚醛环氧树脂：2%~8%，硬脂酸钙：0.2%~1.5%，尿素：0.1%~1.0%，开启研磨机转速在200转/分钟，研磨40min，丙酮：6%~15%，各组分之和为百分之百，研磨机转速在200转/分钟，再研磨20min，干燥，得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料，所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。

[0012] 在步骤(1)中所述的石膏粉体的粒径在0.5~5.0 μm 范围内；

[0013] 在步骤(1)中所述的喷雾干燥，进风口温度控制在85℃，出风口温度控制在70℃，进风流量220 m^3/h 。

[0014] 在步骤(2)中所述的邻甲酚型酚醛环氧树脂与尿素的质量比在1:0.1~0.2之间最优。

[0015] 本发明所述的颗粒度测试方法是采用激光粒度仪测得的粒度当量直径尺寸。

[0016] 本发明的另一目的是提供用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料在3D打印机上成型的应用，特点为：将用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料加入到供粉缸中，喷头内装入溶剂丙酮。具体工艺过程如下：喷头喷洒丙酮于用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料上，材料表面的胶粘剂溶解使其粘结，上一层粘结完毕后，成型缸下降一个距离（等于层厚：0.010~0.1mm），供粉缸上升一高度，推出若干粉末，并被铺粉辊推到成型缸，铺平并被压实。喷头在计算机控制下，按下一建造截面的成形数据有选择地喷射溶剂丙酮建造层面。铺粉辊铺粉时多余的粉末被集粉装置收集。如此周而复始地送粉、铺粉和喷射丙酮，最终完成一个三维粉体的粘结。未被喷射丙酮的地方为干粉，在成形过程中起支撑作用，且成形结束后，比较

容易去除。

[0017] 本发明与现有技术比较,具有如下优点及有益效果:

[0018] (1)本发明获得的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,不需要喷洒粘结剂,喷头只喷洒溶剂可直接成型,使胶粘剂用量大大降低,提高产品的品质高。

[0019] (2)本发明获得的本发明获得的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,颗粒的粒径均匀,球形度高,流动性好,适合3DP工艺3D打印成型;由这种快速成型粉末材料可以制造薄壁模型或微小零部件,制造出产品具有表面光泽度高,精度高等特点。

[0020] (3)本发明获得的本发明获得的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,具有制备工艺简单,条件易于控制,生产成本低,易于工业化生产,又具有低碳环保和节约能源等优势。

具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:5L,脲醛树脂:80 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:4500 g,强力搅拌、反应50min,再加入草酸:8g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100μm范围内;

[0023] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:85 g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:5 g,硬脂酸钙:1.0 g,尿素:0.5 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:12 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120μm的范围内。

[0024] 实施例2

[0025] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:5L,脲醛树脂:50 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:4000 g,强力搅拌、反应40min,再加入草酸:5g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100μm范围内;

[0026] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:800 g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:80 g,硬脂酸钙:5 g,尿素:2 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:140 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120μm的范围内。

[0027] 实施例3

[0028] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:10L,脲醛树脂:100 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:9000 g,强力搅拌、反应60min,再加入草酸:10g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100μm范围内;

[0029] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:88g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:4 g,硬脂酸钙:0.2 g,尿素:0.1 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:10 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120μm的范围内。

[0030] 实施例4

[0031] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:5L,脲醛树脂:40 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:5000 g,强力搅拌、反应50min,再加入草酸:4g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100 μm 范围内;

[0032] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:840 g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:20 g,硬脂酸钙:15 g,尿素:10 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:150 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。

[0033] 实施例5

[0034] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:5L,脲醛树脂:80 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:4500 g,强力搅拌、反应50min,再加入草酸:8g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100 μm 范围内;

[0035] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:86 g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:3g,硬脂酸钙:0.3g,尿素:0.3 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:13 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。

[0036] 实施例6

[0037] (1)造粒石膏粉体制备:在反应器中,分别加入,水:10L,脲醛树脂:150 g,加热溶解,冷却后,加入石膏粉体:9500 g,强力搅拌、反应50min,再加入草酸:15g,搅拌溶解,然后喷雾干燥,得到造粒石膏粉体,其粒径在30~100 μm 范围内;

[0038] (2)用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的制备:在研磨机中,分别加入,造粒石膏粉体:850 g,邻甲酚型酚醛环氧树脂:50 g,硬脂酸钙:10 g,尿素:5 g,开启研磨机转速在200转/分钟,研磨40min,丙酮:120 mL,研磨机转速在200转/分钟,再研磨20min,干燥,得到用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料,所得到的用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料的粒径为30~120 μm 的范围内。

[0039] 使用方法:将用于三维印刷工艺成型石膏粉体材料加入到三维印刷成型3D打印机的供粉缸中,喷头中加入丙酮。具体工艺过程如下:从喷头喷射溶剂丙酮,将粉体材料表面的胶粘剂溶解,使粉体粘结在一起,上一层粘结完毕后,成型缸下降一个距离(等于层厚:0.010~0.1mm),供粉缸上升一高度,推出若干粉末,并被铺粉辊推到成型缸,铺平并被压实。喷头在计算机控制下,按下一建造截面的成形数据有选择地喷射溶剂丙酮建造层面。铺粉辊铺粉时多余的粉末被集粉装置收集。如此周而复始地送粉、铺粉和喷射丙酮,最终完成一个三维粉体的粘结。未被喷射丙酮的地方为干粉,在成形过程中起支撑作用,且成形结束后,比较容易去除。