

3D

打印

3D 打印 丛书

成型材料

章峻 司玲 杨继全 著

杨继全 主审



3D 打印丛书

3D 打印

成 型 材 料

章 峻 司 玲 杨继全 | 著
杨继全 | 主审

图书在版编目(CIP)数据

3D打印成型材料 / 章峻, 司玲, 杨继全著. — 南京:
南京师范大学出版社, 2016. 5

ISBN 978 - 7 - 5651 - 2377 - 1

I. ①3… II. ①章… ②司… ③杨… III. ①立体印刷—印刷材料 IV. ①TS802

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 246386 号

书 名	3D打印成型材料
著 者	章 峻 司 玲 杨继全
主 审	杨继全
责任编辑	居红云
出版发行	南京师范大学出版社
地 址	江苏省南京市宁海路 122 号(邮编:210097)
电 话	(025)83598919(总编办) 83598412(营销部) 83598297(邮购部)
网 址	http://www.njnup.com
电子信箱	nspzbb@163.com
照 排	南京理工大学印刷照排中心
印 刷	扬中市印刷有限公司
开 本	787 毫米×960 毫米 1/16
印 张	12.25
字 数	207 千
版 次	2016 年 5 月第 1 版 2016 年 5 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978 - 7 - 5651 - 2377 - 1
定 价	30.00 元

出 版 人 彭志斌

南京师大版图书若有印装问题请与销售商调换
版权所有 侵犯必究

前 言

纵观历史,许多新技术都曾改变了我们的生活,尤其是蒸汽机、装配线和个人计算机都有着自己的产业转型时期。如今,互联网革命刚刚完成,网络世界的发展正呈现出温柔“进化”的趋势,而以 3D 打印为代表的第三次工业革命即将发生。3D 打印是指通过建立许多极薄的层将数字化电脑模型变成固态物体的一系列技术。近 30 年来,某些行业已使用 3D 打印机制造概念模型、快速原型或母模。现在,这项技术的应用逐渐变得广泛,越来越多的先行者使用 3D 打印机制造成品或零件。

材料是工业技术发展的基础,人们生产制品所采用的材料是否先进,能直接反映出当时社会的生产水平。人类社会从落后到先进的发展进程,实际上也可以看作是材料发展的历程。典型的例子可以从人类社会发展的标志看出:石器时代、青铜时代、铁器时代,直到现在的以新材料作为代表的新技术革命时代。

材料是 3D 打印的物质基础和关键要素,不同技术中应用的材料也不尽相同,虽然现实生活中材料有成千上万种,但是 3D 打印材料有其特定的要求及性质,本书主要介绍当前应用于 3D 打印中的主流材料及部分新型材料。

本书内容共分 8 章。第 1 章简要介绍 3D 打印材料的基本知识,包括 3D 打印材料简介、要求、分类等;第 2 章介绍高分子材料,包括尼龙类、橡胶类、聚乳酸、聚碳酸酯等;第 3 章介绍金属材料,包括铝材料、钛合金、不锈钢等;第 4 章介绍光敏树脂材料,包括光固化机理、环氧树脂、丙烯酸酯等;第 5 章介绍无机非金属材料,包括陶瓷材料、石膏材料、彩色砂岩材料等;第 6 章介绍生物材料,包括干细胞材料、生物细胞材料、硅胶材料等;第 7 章介绍新型 3D 打印材料,包括碳纳米管材料、石墨烯材料、高弹性材料等;第 8 章介绍 3D 打印材料的前景与展望。



本书由南京师范大学章峻、司玲、杨继全编写。其中李振帅、程楚涵、王敏彤参加编写；全书由杨继全审稿，司玲校对。在编写过程中得到许多教师和研究生的帮助，冯春梅、李娜、褚红燕、陈玲、郑梅等为本书的编写均提供了帮助，在此一并表示感谢。

本书在编写过程中，参考了大量的相关资料，除书中未注明的参考文献外，其余的参考资料主要有：公开出版的各类报纸、刊物和书籍；因特网上的检索。本书中所采用的图片、模型等素材，均为所属公司、网站或个人所有，本书引用仅为说明之用，绝无侵权之意，特此声明。在此向参考资料的各位作者表示谢意！

本书获得国家自然科学基金(61273243、51175268、11102090)、江苏省重大科技支撑与自主创新基金(BE2012201)、江苏省科技支撑计划(工业)重点项目(BE2013012、BE2014009)、江苏省科技成果转化专项资金重大项目(BA20130518)等支持。

由于作者水平有限，书中的疏漏和错误在所难免，恳请读者批评指正，多提宝贵意见，使之不断完善，作者在此预致谢意。

目 录

第 1 章 简 介	1
1.1 3D 打印材料简介	2
1.2 3D 打印材料要求	3
1.3 3D 打印材料的分类	4
第 2 章 3D 打印高分子材料	5
2.1 耐用性尼龙材料	7
2.1.1 耐用性尼龙材料简介	7
2.1.2 耐用性尼龙材料的性能	9
2.1.3 耐用性尼龙材料在 3D 打印中的应用	11
2.2 尼龙玻纤	16
2.2.1 尼龙玻纤简介	16
2.2.2 尼龙玻纤的性能	19
2.2.3 尼龙玻纤在 3D 打印中的应用	20
2.3 橡胶类材料	22
2.3.1 橡胶简介	22
2.3.2 橡胶的性能	23
2.3.3 橡胶类材料在 3D 打印中的应用	27
2.4 ABS 材料	31
2.4.1 ABS 材料简介	31
2.4.2 ABS 材料的性能	32



2.4.3	ABS 材料在 3D 打印中的应用	33
2.4.4	可用于 3D 打印的其他 ABS 系列改性材料	34
2.5	聚乳酸材料	47
2.5.1	聚乳酸材料简介	47
2.5.2	聚乳酸材料的性能	48
2.5.3	聚乳酸材料在 3D 打印中的应用	49
2.6	聚碳酸酯材料	51
2.6.1	聚碳酸酯材料简介	51
2.6.2	聚碳酸酯材料的性能	52
2.6.3	聚碳酸酯材料在 3D 打印中的应用	54
2.6.4	聚碳酸酯材料的改性	56
2.6.5	PC/ABS 合金材料	57
2.6.6	PC-ISO 材料	60
2.7	聚亚苯基砜材料	62
2.7.1	聚亚苯基砜材料简介	62
2.7.2	聚亚苯基砜材料的性能	63
2.7.3	聚亚苯基砜材料在 3D 打印中的应用	66
2.8	聚醚酰亚胺材料	67
2.8.1	聚醚酰亚胺材料简介	67
2.8.2	聚醚酰亚胺材料的性能	68
2.8.3	聚醚酰亚胺材料在 3D 打印中的应用	71
2.9	高抗冲聚苯乙烯支撑材料	72
	本章小结	73
	思考题	73
第 3 章	3D 打印金属材料	75
3.1	铝材料	76
3.1.1	铝及铝合金简介	76
3.1.2	铝及铝合金的性能	77
3.1.3	铝及铝合金材料在 3D 打印中的应用	79



3.2 钛合金	81
3.2.1 钛及钛合金简介	81
3.2.2 钛及钛合金的性能	82
3.2.3 钛及钛合金在 3D 打印中的应用	83
3.3 镀银和镀金	86
3.3.1 镀银和镀金的简介	87
3.3.2 镀银和镀金的性能	87
3.3.3 镀银和镀金在 3D 打印中的应用	90
3.4 不锈钢	91
3.4.1 不锈钢的简介	91
3.4.2 不锈钢的性能	92
3.4.3 不锈钢在 3D 打印中的应用	93
3.5 其他金属材料	94
3.5.1 镍基合金	94
3.5.2 钴铬合金	95
3.5.3 液态金属材料	96
3.5.4 稀缺飞机材料	97
本章小结	97
思考题	98
第 4 章 3D 打印光敏树脂材料	99
4.1 光固化技术简介及固化机理	100
4.1.1 光固化技术简介	100
4.1.2 光固化机理	102
4.1.3 光敏树脂材料的组成	105
4.2 常用的光敏树脂	108
4.2.1 环氧树脂	108
4.2.2 丙烯酸酯	114
4.2.3 Objet Polyjet 光敏树脂材料	116
4.2.4 DSM Somos 系列光敏树脂	117
本章小结	119



思考题	120
第 5 章 3D 打印无机非金属材料	121
5.1 陶瓷材料	123
5.1.1 陶瓷材料的简介	123
5.1.2 陶瓷材料的性能	123
5.1.3 陶瓷材料在 3D 打印中的应用	124
5.2 石膏材料	127
5.2.1 石膏材料简介	127
5.2.2 石膏材料的性能	128
5.2.3 石膏材料在 3D 打印中的应用	129
5.3 彩色砂岩材料	131
5.3.1 彩色砂岩材料简介	131
5.3.2 彩色砂岩材料的性能	132
5.3.3 彩色砂岩材料在 3D 打印中的应用	132
5.4 淀粉材料	134
5.4.1 淀粉材料的简介	134
5.4.2 淀粉材料的性能	134
5.4.3 淀粉材料在 3D 打印中的应用	135
本章小结	136
思考题	137
第 6 章 3D 打印生物材料	138
6.1 干细胞材料	139
6.1.1 干细胞材料的简介	139
6.1.2 干细胞材料的性能	140
6.1.3 干细胞材料在 3D 打印中的应用	140
6.2 生物细胞材料	141
6.2.1 生物细胞材料的简介	141
6.2.2 生物细胞材料的性能	142
6.2.3 生物细胞材料在 3D 打印中的应用	143



6.3 硅胶材料	147
6.3.1 硅胶材料的简介	147
6.3.2 硅胶材料的性能	147
6.3.3 硅胶材料在 3D 打印中的应用	149
6.4 人造骨粉材料	149
6.4.1 人造骨粉材料的简介	149
6.4.2 人造骨粉材料的性能	150
6.4.3 人造骨粉材料在 3D 打印中的应用	150
本章小结	151
思考题	151
第 7 章 新型 3D 打印材料	152
7.1 食用材料	152
7.2 聚丙烯及模拟聚丙烯材料	155
7.3 碳纳米管材料	158
7.4 石墨烯材料	161
7.5 高弹性材料	162
7.6 其他新型材料	164
7.6.1 秸秆材料	164
7.6.2 砂糖材料	166
本章小结	167
思考题	167
第 8 章 3D 打印材料的前景与展望	168
参考文献	171
参考答案	177

第1章 简介

材料被称为现代工业的骨肉,自古以来就是人类生存和发展的基础。纵观历史,材料已成为时代划分的重要标准——石器时代、青铜时代、铁器时代都是以每个时代出现的代表性材料而命名的,可见人类对材料的认识和利用能力,决定了人类的社会形态和生活质量。人类文明史实际上就是一部材料发展的历史。

近年来,3D 打印技术不断地引发全球产业界的高度重视,主要国家加大了研发和技术转移的支持力度,产业规模快速增长,企业数量明显增加,产品价格进一步下降,产品类型逐渐增多,软件平台建设和专业领域应用成为关注的焦点。3D 打印技术的快速发展使其成为近几年国内外战略新兴产业支持的重点。3D 打印材料是 3D 打印技术发展的重要物质基础和关键要求,也是当前制约 3D 打印发展的瓶颈,在某种程度上,材料的发展决定着 3D 打印能否有更广泛的应用和发展。例如,近日美国的一家材料公司宣布开发出两类适用于航空航天领域的 3D 打印聚合物材料:OXFAB - N 和 OXFAB - ESD,使得 3D 打印的 PEKK 材料首次应用于航空航天和工业应用领域。目前,3D 打印材料主要包括工程塑料、光敏树脂、橡胶类材料、金属材料 and 陶瓷材料等,而其中高分子材料应用尤其广泛,常见的有尼龙类材料、Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) 类材料、Polycarbonate (PC) 类材料等。随着 3D 打印技术的迅猛发展,3D 打印在航天、医学、食品、建筑、生化、工业制造、文物保护、配件饰品等领域的应用越来越广泛和深入。如图 1.1 为 3D 打印技术的主要应用领域。

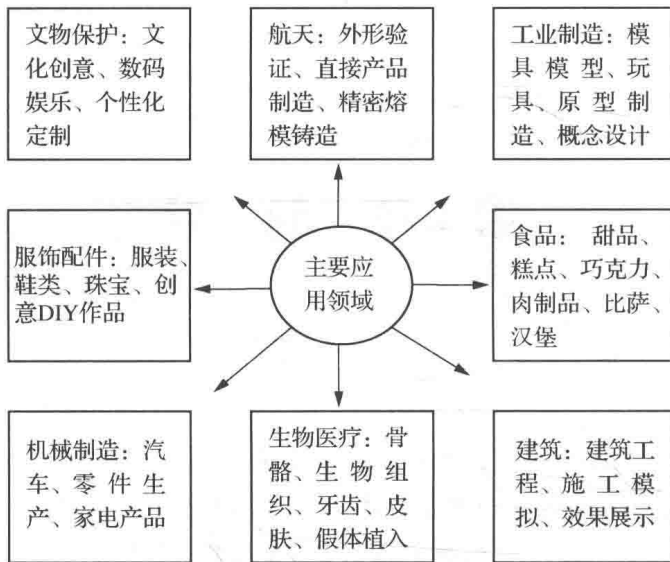


图 1.1 3D 打印技术的主要应用领域

1.1 3D 打印材料简介

3D 打印制造技术是一种跨学科交叉技术,其中材料是该项技术的核心,一种材料的出现直接决定了制造技术、成型工艺、设备结构、成型件的性能等。从 1982 年立体光刻技术(SLA)的出现到当今的三维印刷(3DP)成型技术,都是由于某一种新材料的出现而引起的,所以说 3D 打印技术的兴起和发展,离不开 3D 打印材料的发展。3D 打印有多种工艺种类,如 SLS、SLA、FDM、3DP、DLP 等。3D 打印成型工艺的特殊性决定了不同成型工艺对其材料均有特殊的要求,如 SLA 工艺要求对某一波段的光比较敏感的光敏树脂;SLS 要求颗粒度较小的粉末;LOM 要求易切割的片材;FDM 要求可熔融的线材;3DP 则要求不但有颗粒度较小的粉末,同时还要求有黏度较好的黏结剂。表 1.1 列出了不同工艺及其可应用的基本材料。

表 1.1 不同工艺及其可应用的基本材料

类型	累积技术	基本材料
挤压	熔融沉积式(FDM)	热塑性材料、共晶系统金属、可食用材料
线型	电子束自由成型制造(EBF)	几乎任何合金



(续表)

类型	累积技术	基本材料
粒状	直接金属激光烧结(DMLS)	几乎任何合金
	电子束熔化成型(EBM)	钛合金
	选择性激光熔化成型(SLM)	钛合金、钴铬合金、不锈钢、铝
	选择性激光烧结(SLS)	热塑性塑料、金属粉末、陶瓷粉末
	选择性热烧结(SHS)	热塑性粉末
粉末层喷头 3D 打印	石膏 3D 打印(PP)	石膏
层压	分层实体制造(LOM)	纸、金属膜、塑料薄膜
光聚合	立体光刻技术(SLA)	光硬化树脂
	数字光处理(DLP)	光硬化树脂

当然,不同的打印材料是针对不同的应用的,目前 3D 打印材料还在丰富中,材料的丰富和发展也是 3D 技术能够普及的关键。

1.2 3D 打印材料要求

目前,国内外都加大了对 3D 打印材料研究的投入,其在材料方面的工作主要体现在以下几个方面:

(1) 开发满足不同用途要求的多品种 3D 打印材料,如直接成型金属件的 3D 打印材料和医用的、具有生物活性的 3D 打印材料等。

(2) 建立材料的性能数据库,开发性能更加优越、无污染的 3D 打印材料。

(3) 利用计算机对材料的成型过程和成型性能进行模拟、分析。

3D 打印工艺对其成型材料的要求一般有以下几点:

(1) 有利于快速、精确地加工原型零件。

(2) 快速成型制件。

(3) 尽量满足产品对强度、刚度、耐潮湿性、热稳定性能等的要求。

(4) 应该有利于后续处理工艺。

3D 打印有四个应用目标:概念型、测试型、模具型、功能零件。其对成型材料的要求也不同,具体如下:



(1) 概念型对材料成型精度和物理化学特性要求不高,主要要求成型速度快。如对光敏树脂,要求其具有较低的临界曝光功率、较大的穿透深度和较低的黏度。

(2) 测试型对于成型后的强度、刚度、耐温性、抗蚀性能等有一定要求,以满足测试要求。如果用于装配测试,则对成型件有一定的精度要求。

(3) 模具型要求材料适应具体模具制造要求,如强度、硬度。如对于消失模铸造用原型,要求材料易于去除,烧蚀后残留少、灰分少。

(4) 功能零件则要求材料具有较好的力学和化学性能。

1.3 3D 打印材料的分类

1. 按成型和工艺实现方法分类

第一类:粉末、丝状材料高能束烧结或融化成型(SLS、SLM 和 EBM)等。

第二类:丝材挤出热熔成型(FDM)。

第三类:液态树脂光固化成型(SLA)。

第四类:液体喷印成型(3DP)。

第五类:分层片材实体制造(LOM)。

2. 按材料形态分类

液态材料:SLA,光敏树脂(聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、不饱和聚酯树脂、光敏稀释剂等)。

固态粉末:SLS,非金属粉(蜡粉、塑料粉、覆膜陶瓷粉等),金属粉(不锈钢粉、钛金属粉等)。

固态片材:LOM,纸、塑料、金属铂+黏结剂。

固态丝材:FDM,蜡丝、ABS 丝、PLA 丝等。

3. 按照材料的化学性能分类

可分为高分子材料、金属材料、光敏树脂材料、无机非金属材料、生物材料等。

本书按照第 3 种方法对 3D 打印材料进行分类介绍。

第 2 章 3D 打印高分子材料

高分子化合物是一类由数量巨大的一种或多种结构单元通过共价键结合而成的化合物。高分子材料是指以高分子化合物为基础的材料。

自 20 世纪 50 年代以来,高分子材料在国民经济中得到了迅猛的发展,种类日趋繁多,产量不断增大。以体积产量计算,高分子材料已远远超越金属材料 and 无机陶瓷材料,跃居材料行业的首位。而近年来 3D 打印的兴起,也为高分子材料提供了一个全新的应用舞台。当前,高分子类 3D 打印材料已成功应用在航天航空、建筑、文物保护等多个领域中。尼龙类、ABS 类、PC 类材料是 3D 打印最常用的高分子材料。除作为主体材料直接打印成成品外,环氧树脂等高分子材料还可以作为黏结剂,配合其他材料应用于 3D 打印的多个相关领域。

1. 高分子材料的优势

高分子材料在 3D 打印领域具有其他材料无可比拟的优势。

(1) 3D 打印作为一种新兴的产品加工手段,其个性化的生产思路必然导致加工手段多种多样,所制备的产品种类、性质各具特色。因此,其对材料的物理、化学性能的要求也千差万别。3D 打印的发展使得有各种满足打印专一性需求的不同物理、化学性能的材料不断出现。而高分子材料本身具有种类繁多、性质各异、可塑性强的特点。通过对不同的聚合物单元结构、单元种类的选择和数量的调节,不同结构单元的共聚及配比,可以轻松获得不同物理、化学性能的粉末化、液态化、丝状化的新型高分子材料,从而实现 3D 打印材料的多样性和专一性功能。

(2) 高分子材料具有熔融温度低的优点,且多数高分子熔体属非牛顿流体,触变性能好,从而极大地满足了 3D 打印中 FDM 打印工艺的需要。而 FDM 工



艺由于具备不使用激光、设备成本低、维护简单、成型速度快、后处理简单等优点,一直是 3D 打印技术推广应用的主力,所以用于 FDM 打印工艺的高分子 3D 打印材料也是目前高分子 3D 打印材料研究的重点。此外,高分子 3D 打印材料由于其较低的烧结温度,在 SLS 打印工艺中也具有加工能耗小、设备要求低的优势。

(3) 高分子材料具有轻质高强的优点,尤其部分工程塑料,其机械强度可以接近金属材料,而密度只略大于 1。其较小的自重和高支撑力为打印镂空制品提供了便利。此外,轻质高强的特点也使其成为打印汽车零件和运动器材的首选。

(4) 高分子材料价格便宜,在体积价格方面远胜金属材料,而且可加工性能更好,因此在 3D 打印材料中具有很高的性价比。

上述优势使高分子材料成为使用最广泛、研究最深入、市场化最便利的一类 3D 打印材料。

2. 高分子材料的特性

高分子材料在 3D 打印中的应用大多采用 FDM 技术,根据打印工艺的实际要求,一般需要高分子材料具有以下特性:

(1) 良好的触变性。高分子熔体在从打印喷头中高速喷出时,只有熔体具备良好的流动性方能顺利、准确地喷射至指定位置(即打印位置);而当熔体材料到达打印位置时,则要求熔体有较高的黏度而无法随意流动,才能够保证材料固定在打印位置不会变形、移动。这就要求高分子熔体在高剪切速率时具有较小的黏度,而在低剪切速率时具备较大的黏度,即要求高分子材料必须具备良好的触变性。FDM 技术能够广泛应用于 ABS 等高分子材料正是由于材料的良好触变性。而普通尼龙等材料则更多使用选择性激光烧结技术(SLS)进行打印。

(2) 合适的硬化速度。使用 FDM 技术进行 3D 打印时,采用熔体打印,因此高分子材料的硬化速度至关重要。硬化速度太快,材料容易在喷头附近硬化,易造成喷头阻塞,损坏设备;硬化速度不够,由于必须在下一层硬化后再进行上一层的打印,因此将严重影响打印效率和制品质量。

(3) 较小的热变形性和热收缩率。FDM 工艺和 SLS 工艺均是在高温下加工,在低温下成型,且成型过程不像传统高分子加工工艺有模具等束缚定型。高分子材料的热收缩率和热变形性要高于金属和陶瓷材料。因此,选择热变形性



和热收缩率小的材料或在高分子材料中添加玻璃纤维等纤维材料作为 3D 打印材料,减小制品的热变形性和热收缩率就显得尤为重要。

2.1 耐用性尼龙材料

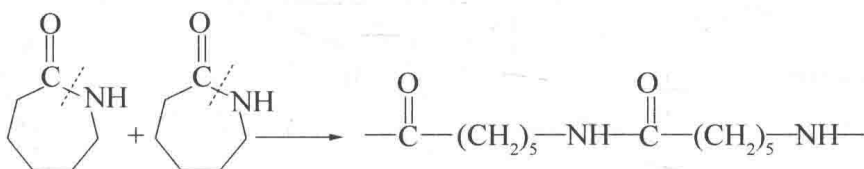
2.1.1 耐用性尼龙材料简介

“尼龙”(Nylon)又叫聚酰胺纤维,英文名 Polyamide(简称 PA),密度 1.15 g/cm^3 ,是分子主链上含有重复酰胺基团($-\text{NHCO}-$)的热塑性树脂总称。尼龙外观为白色至淡黄色颗粒,制品表面有光泽且坚硬。尼龙包括脂肪族 PA,脂肪-芳香族 PA 和芳香族 PA。其中,脂肪族 PA 品种多,产量大,应用最广泛,其命名由合成单体具体的碳原子数而定。其主要结构单元及合成反应式如下:

尼龙的主要结构单元为



合成反应式为



尼龙的品种众多,其主要品种有尼龙-66、尼龙-610、尼龙-1010 等。尼龙塑料有很好的耐磨性、韧性和抗冲击强度,可用作具有自润滑作用的齿轮和轴承的制备。尼龙耐油性好,阻透性优良,无嗅、无毒,也是性能优良的包装材料,可长期存装油类产品,制作油管等。尼龙-6 和尼龙-66 主要用作合成纤维,含芳香基团的尼龙纺丝得到的纤维称为芳纶,其强度可同碳纤维媲美,是重要的增强材料,在航天工业中被大量使用。尼龙的不足之处是在强酸或强碱条件下不稳