

3D 打印类岩石材料的实验优化研究

赵弘^{1*}, 吴婷婷¹, 徐泉², 赵毅鑫³

1 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室/新能源研究院, 北京 102249

3 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083

* 通信作者, ttabmmjj@163.com

收稿日期: 2017-07-13

国家自然科学基金面上项目(51575528)资助

摘要 3D打印被誉为工业制造 2025 的一项关键技术, 已在高强度钢材、高温合金、塑料橡胶上取得不同程度的工业化应用, 也是当前发展热点。然而, 3D打印在石油岩芯领域仍然存在较多技术难点, 例如岩芯的高获得成本及较低的重复一致性等均是制约其进一步发展的关键因素。本文首次尝试从 3D 打印材料组合出发, 通过类材料的方法展开研究。首先通过对几种常用类岩石类材料及页岩粉的性质分析, 成功选择出了一种适用于 3D 打印的岩芯材料组合。结合响应面法进一步分析了不同配比对类岩石类材料渗透率、孔隙度和凝结时间的影响。最后结合中心组合设计(CCD)对模型进行优化, 成功得到最佳的配方配比方案, 并与真实数据进行比较, 结果显示拟合效果较好。

关键词 类岩石类材料; 3D 打印技术; 响应面法; 中心组合设计; 人造岩芯

0 引言

3D打印(3D Printing, 又称三维打印)作为第三次工业革命的代表性技术之一, 越来越多地受到人们关注^[1], 已广泛应用于材料、机械、电子、软件等领域^[2]。在航空航天方面, 美国 Aero Met 公司制备的 F/A-18E/F 战机翼根吊环, 其疲劳寿命是要求值的 4 倍, 静力加载到 225% 仍未被破坏^[3]。在生物植入件方面, 利用 Ni、Ti 金属制备的载重植入体, 其多孔和功能梯度结构与人体具有良好的相容性, 使用寿命可高达 7 年~12 年^[4-7]。在医疗方面, 3D 打印的个体化支架、器官或肿瘤模型等, 其生物力学性能与正常状态非常接近^[8-11]。

3D 打印技术能否有更广泛的应用领域取决于打印材料的发展是否能适应打印技术的要求^[12]。目前广泛

应用的 3D 打印材料有光敏树脂、工程塑料、金属材料、橡胶类材料、陶瓷类材料等, 除此之外, 还有少量的人造骨粉材料、彩色石膏材料、细胞生物材料以及食品类材料等^[13]。

如何准确地表征与直观地显示固体内部的复杂结构是解决诸多工程实际问题的基础和关键。在石油、天然气和矿业工程领域中, 能否高效安全地开采储层中的石油、天然气、煤层气和矿物资源依赖于对地下储层结构及地应力场的准确认知与科学描述^[14-18]。

在石油科学技术研究中, 岩芯的勘探与研究作为一个重要的课题, 一直以来备受关注。岩体介质深埋于地下, 其内部有复杂的孔隙、裂隙结构、由地应力及开采应力引发的结构演化与形变、流体渗流、应力-渗流相互作用等物理力学过程, 利用现有的方法和技术条件, 难以准确地获知, 定量表征难度更

引用格式: 赵弘, 吴婷婷, 徐泉, 赵毅鑫. 3D 打印类岩石材料的实验优化研究. 石油科学通报, 2017, 03: 399-412

ZHAO Hong, WU Tingting, XU Quan, ZHAO Yixin. Optimization of rock-like materials for 3D printing. Petroleum Science Bulletin, 2017, 03: 399-412. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.03.037

大^[19]。传统的岩石结构面原位取样或原位剪切试验有制作过程中结构面表面形态容易破坏、上下盘吻合度差、取样周期长、成本高、不能进行大量的结构面直剪实验等缺点^[20]，导致岩芯探测难度大、成本高、可靠性低等，亟待发展人造岩芯制造技术。研究发现，影响人造岩芯性能的物性参数主要有渗透率、孔隙度和孔道半径等。

常规的优化方法是通过改变单一变量，逐个评估确定材料配比，不仅实验工作量大，而且结果可靠性还差。响应面法是数学方法和统计方法相结合的产物，以较少的实验次数对多个变量进行建模分析，优化相应模型。中心组合设计(Central Composite Design, CCD)是国内外近年来兴起的一种基于统计技术的优化方法，具有实验次数少，精度高，预测性好等优点，已成功应用于医药学等领域^[21-23]。

本文根据3D打印技术对打印材料的要求^[24]，对现有的类岩石材料进行分析研究，从中选取出适合3D打印的类岩石材料，并基于不同对比对渗透率、孔隙度及凝结时间的影响进行优化。

1 实验设计

中心组合试验设计(CCD)，又称二次回归旋转设计，应用各影响因子的二次多项式来预测其对评价指标的作用^[25]，将传统的插值方式与全因子或部分因子设计相结合，在全因子或部分因子设计的试验点之外，增加位于设计空间中心的试验点。在沿着通过试验中心且平行于各个坐标轴的直线上，选取距离中心 $\pm\delta$ 距离的设计点^[26]，分析他们对设计结果的影响，从而得出非线性的关系式(1)，用来表示输入变量 x 与输出变量 y 的关系。

$$y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

其中 n 为试验次数， α_0 为常数项待定系数， α_i 为一次项待定系数， α_{ij} 为二次项待定系数， $\delta = \pm\sqrt{F}$ ， F 为全因子或部分因子设计的试验点数。若设计变量个数为 n ，每个设计变量分量取 l ，则试验点的个数为 l^n 。以 $n=3$ ， $l=3$ 为例，中心组和试验点的分布形式如图1所示。

1.1 实验材料

3D打印技术对材料一般有如下要求：(1)有利于快速、精确地加工原型零件；(2)快速成型件接近最

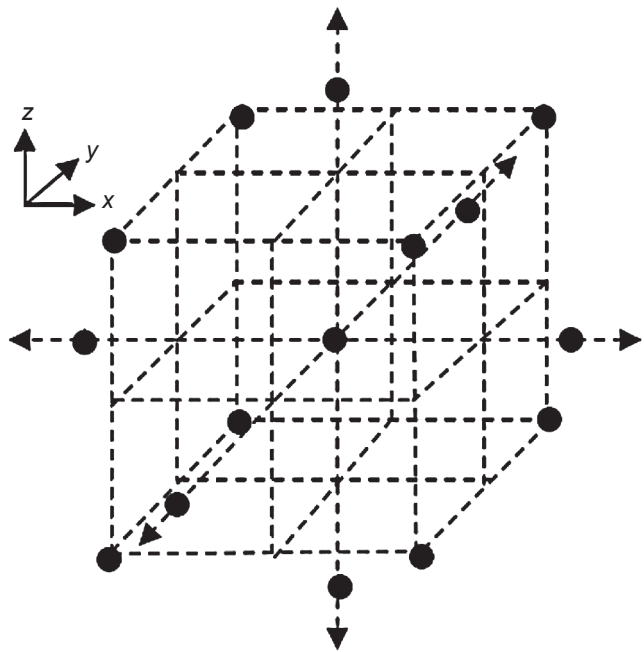


图1 中心组合设计

Fig. 1 Central Composite Design

终要求，尽量满足对强度、刚度、耐潮湿性、热稳定性性能等要求；(3)有利于后续的处理工艺^[27-29]。

石膏以其来源广、成本低等特性被广泛应用于3D打印工业生产中^[30-32]，与其他材料相比石膏具有以下优势：

- (1)表面光滑饱满，粉末颗粒易于调整，打印质量可以保证；
- (2)颜色洁白，且便于上色，可实现彩色打印；
- (3)质地细腻，具有良好的装饰性和加工性；
- (4)制造成本低，加工的性价比高；
- (5)安全环保，无毒害性。

普通水泥通常初凝时间较长且早期的强度略低，但是速凝水泥不仅具有良好的耐腐蚀性、耐热性、后期强度发展高且二次水化反应慢等特点，还提高了初凝时间及早期的强度。

因此，本文选择石膏粉和水泥作为打印材料。所选石膏粉和水泥的基本特征及适用范围如表1和表2所示。

1.2 不同对比对渗透率及孔隙度的影响

1.2.1 实验设计及操作

结合响应面法，以石膏、水泥的质量与水的体积为响应变量，分别以 A 、 B 、 C 表示，岩石的渗透率、孔隙度为分析指标，以 $R1$ 、 $R2$ 表示。当石膏的质量范围为5 g~15 g，水泥质量5 g~15 g，水的体积

6 mL~12 mL时, 试验分析水平及因素如表 3 所示。得到 9 组不同的配比方案, 如表 4 所示。

实验操作如下:

(1) 取样

按照表 4 所确定的配比, 用电子秤称取各种材料。

(2) 拌匀

将石膏、水泥依次倒入搅拌器中, 然后边搅拌边倒入水, 直到搅拌均匀。

(3) 填料

将搅拌均匀的材料填入 3D 打印机的挤出装置中, 边放入边搅拌, 防止类岩石材料凝结。

(4) 打印

将装好料的挤出装置固定在 3D 打印机上, 将材料从挤出装置中挤压出来, 并在底盘上进行加热处理, 加快类岩石材料的凝结速度, 使之快速成型。

(5) 清洗器具

打印完成后, 迅速对实验所用器件进行清理、养护, 防止类岩石材料凝结在器具上, 造成不必要的损坏。

表 1 实验材料 - 石膏粉

Table 1 The experimental materials—gypsum powder

石膏粉	
型号规格	高强硬度特白石膏粉-B
抗折强度 /MPa	9.5
凝结时间 /min	初凝: 6~8 终凝: 20~30
性能特点	成型强度高; 成型表面光洁度优良; 成型前流动性良好等。

表 2 实验材料 - 水泥

Table 2 The experimental materials—cement

水泥	
型号规格	FDB-401 速凝型
性能特点	快速凝结; 无毒、无害、无污染

表 5 检测条件

Table 5 Measure conditions

检测环境	使用仪器	执行标准	测试条件
温度: 26 °C ± 2 °C 相对湿度: 40%	岩样钻取机 样品切磨机 HPP 高压孔渗仪	《岩芯分析方法》 SY/T5336-2006	氮气

1.2.2 实验结果及分析

试验所需检测条件如表 5 所示, 得到相应渗透率及孔隙度值如表 6 所示, 经高压渗透实验后的样品如图 2 所示。

实验中选取的石膏粉的密度为 2.8 g/cm³~3.0 g/cm³, 水泥的密度为 3.0 g/cm³~3.15 g/cm³。为保证混合物表面的平整度, 取石膏的质量比例大于水泥的质量比例。分别将水泥和石膏单独与水混合进行实验发现, 水灰比为 0.45 时, 混合物的收缩值最小^[33]; 膏水比为 1:1.4 时, 混合物既有较好的流动性, 又能保证一定的耐压强度^[34]。根据这一结果, 确定石膏、水泥、水按 1.4:1:1.45 的比例混合, 水的质量比例近似为 35%, 当水的质量比例小于 35% 时, 无法保证混合物的流动性。

用响应面分析法进行优化分析^[35], 由于孔隙度、渗透率系统存在弯曲, 所以选取二阶模型, 更加接近

表 3 实验水平及因素

Table 3 Test levels and factors

水平 \ 因素	石膏/g	水泥/g	水/mL
-1	5	5	6
0	10	10	9
1	15	15	12

表 4 配比方案

Table 4 The solution composition

实验次数	石膏/g	水泥/g	水/mL
1	10	10	9
2	5	10	12
3	15	15	9
4	5	10	6
5	15	5	9
6	5	15	9
7	15	10	12
8	10	15	12
9	5	5	9

表 6 正交表

Table 6 Orthogonal array

实验号	渗透率/($10^{-3}\mu\text{m}^2$)(R1)	孔隙度/%(R2)	视密度/(g/cm^3)
1	2.090 5	37.98	1.416 1
2	4.091 6	41.32	1.345 2
3	0.537 7	30.57	1.493 3
4	3.023 7	31.65	1.559 4
5	6.692 1	39.64	1.430 1
6	4.235 0	38.49	1.437 4
7	1.562 0	35.82	1.436 1
8	4.340 8	36.89	1.420 0
9	0.542 1	33.34	1.433 1

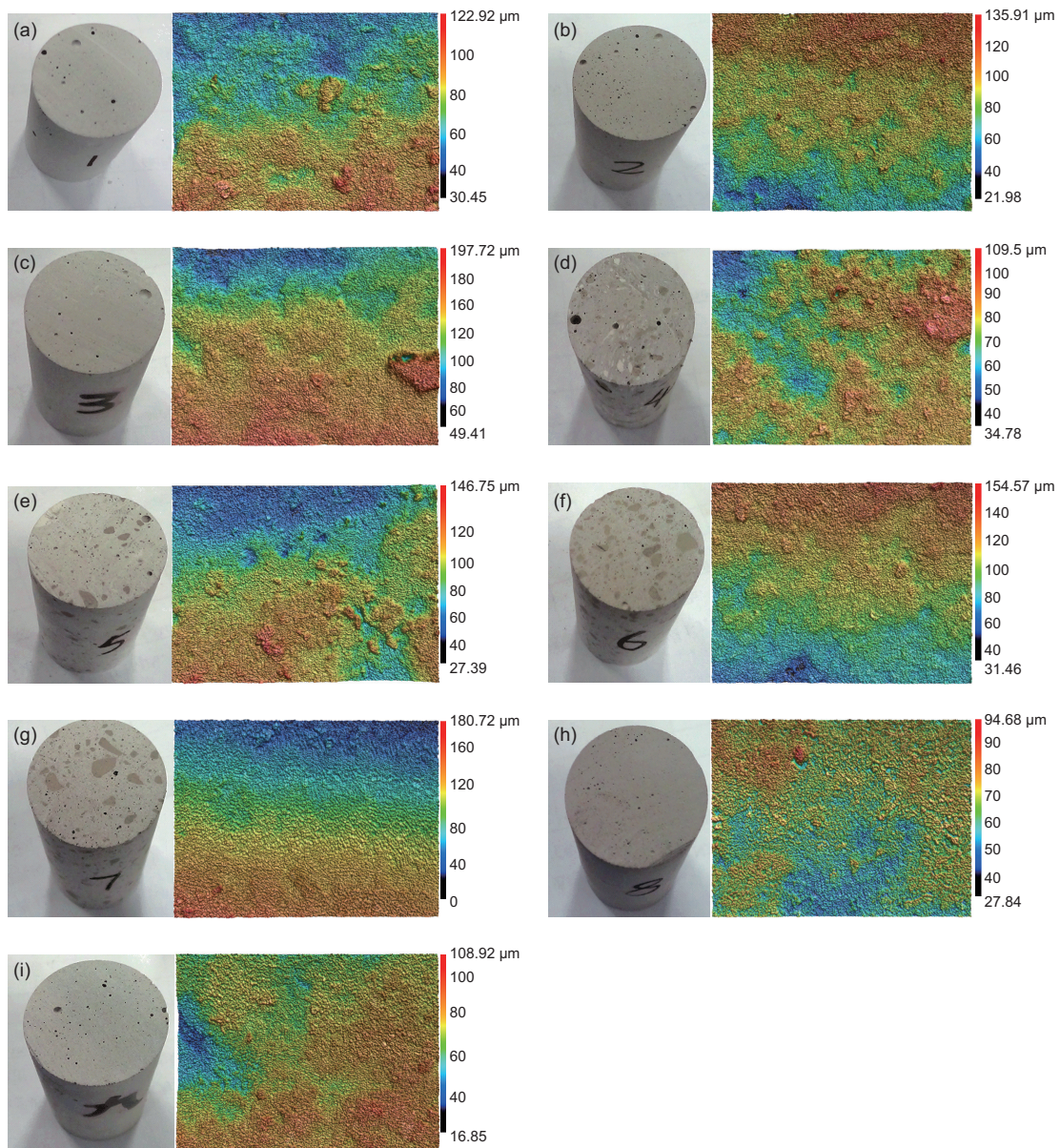


图 2 试样表面视图

Fig. 2 The sample surface view

于实际系统。分别以 A 、 B 、 C 代表石膏、水泥、水的质量，以 R_1 、 R_2 表示孔隙度及渗透率，建立拟合方程：

$$R_1 = 3.78876 + 1.73777 \times A - 0.63098 \times B - 1.09064 \times C - 0.098464 \times A \times B - 0.77963 \times A \times C + 0.16584 \times B \times C \quad (2)$$

$$R_2 = -0.89000 + 2.72000 \times A + 1.63400 \times B + 2.83330 \times C - 0.14220 \times A \times B - 0.15267 \times A \times C + 0.16584 \times B \times C \quad (3)$$

渗透率及孔隙度的实验值与拟合值对比情况如图 3 所示，拟合方程中渗透率、孔隙度的方差分析如表 7 和表 8 所示。由图表分析可得，拟合曲线可近似等价于

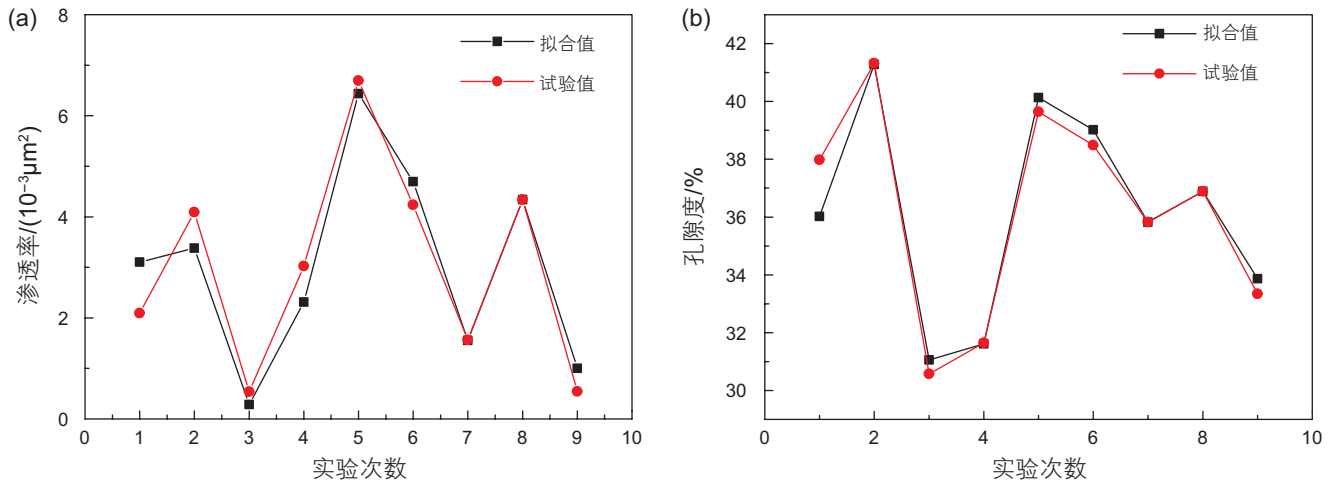


图 3 实验值与拟合值对比

Fig. 3 Test value and fitting value contrast

表 7 渗透率的方差分析

Table 7 Permeability analysis of variance

变差来源	平方和	自由度	均方	F_0
回归	30.57	6	5.09	3.94
因素 $A-A$	0.36	1	0.36	0.28
因素 $B-B$	1.51	1	1.51	1.17
因素 $C-C$	0.83	1	0.83	0.64
因素 AB	24.24	1	24.24	18.75
因素 AC	2.81	1	2.81	2.17
因素 BC	3.67	1	3.67	2.84
残差	2.59	2	1.29	
总和	33.15	8		

表 8 孔隙度的方差分析

Table 8 Analysis of variance of porosity

变差来源	平方和	自由度	均方	F_0
回归	102.77	6	17.13	7.01
因素 $A-A$	0.96	1	0.98	0.40
因素 $B-B$	3.84	1	3.84	1.57
因素 $C-C$	13.15	1	13.15	5.38
因素 AB	50.55	1	50.55	20.69
因素 AC	10.91	1	10.91	4.47
因素 BC	0.27	1	0.27	0.11
残差	4.89	2	2.44	
总和	107.66	8		

实际系统的方程。

由表7和表8可知,对试样的渗透率影响:石膏>水>水泥;对孔隙度的影响:水>石膏>水泥;综合分析对渗透率与孔隙度的影响:石膏>水>水泥。类岩石类材料的渗透率、孔隙度与石膏、水泥、水的含量关系如图4和图5所示。该结论与试样表面粗糙度分析相一致,证明拟合合理。

2 凝结时间优化实验

2.1 实验操作及结果

选取表4所示9组配比方案进行打印实验,得到各配比材料的初凝时间和终凝时间,如表9所示。

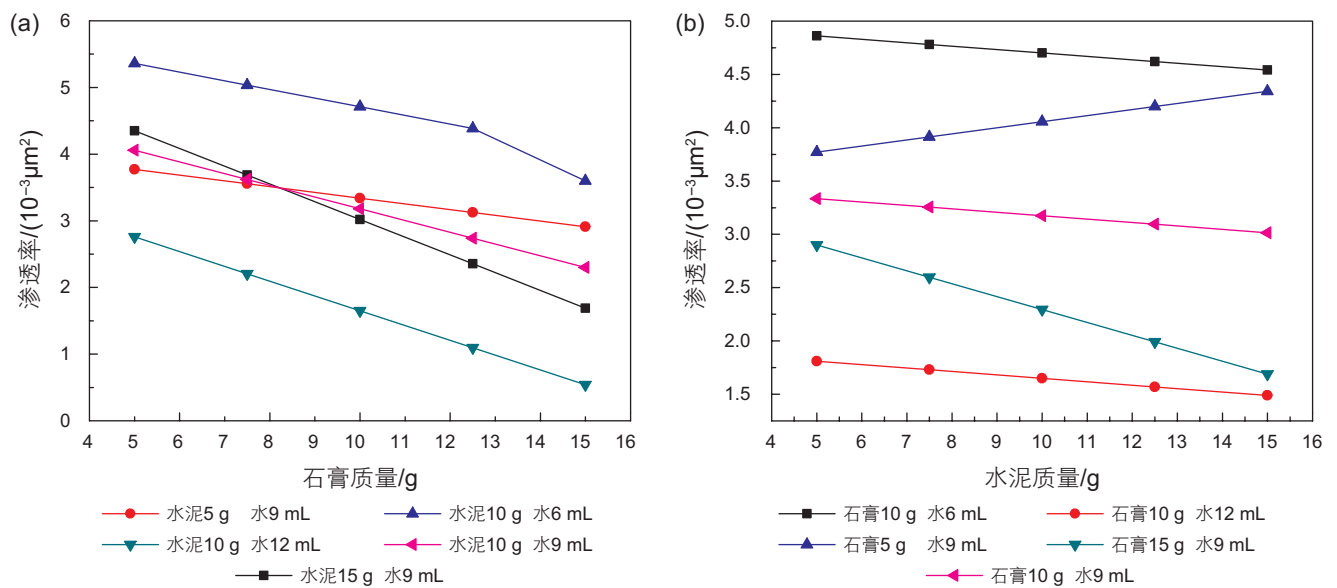


图4 渗透率与石膏、水泥、水含量关系

Fig. 4 The relationship between permeability and composition content of gypsum, cement and water

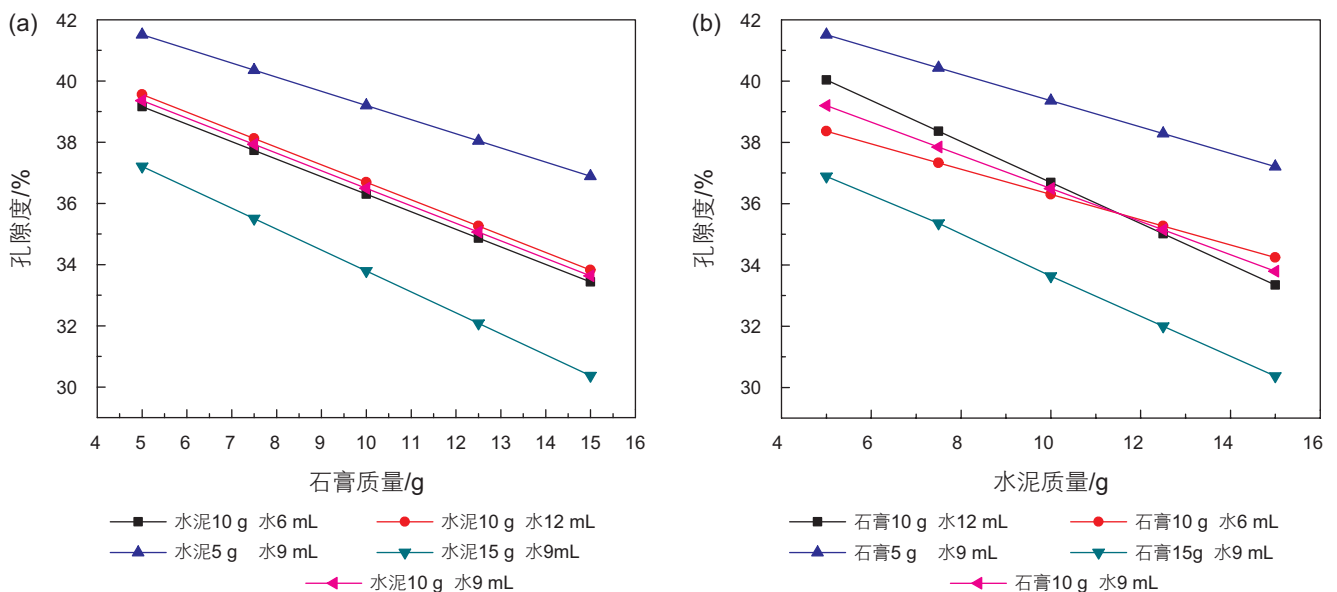


图5 孔隙度与石膏、水泥、水含量关系

Fig. 5 The relationship between porosity and composition content of gypsum, cement and water

表 9 凝结时间

Table 9 Setting time

实验次数	初凝时间/s	终凝时间/s
1	7	11
2	38	49
3	4	13
4	7	13
5	2	10
6	7	11
7	6	8
8	5	11
9	10	17

分别以 A 、 B 、 C 代表石膏、水泥和水的质量，用响应面分析法^[35]对实验值进行二次函数的回归拟合，建立初凝时间 $Rt1$ 、终凝时间 $Rt2$ 的回归模型，其表达式分别为：

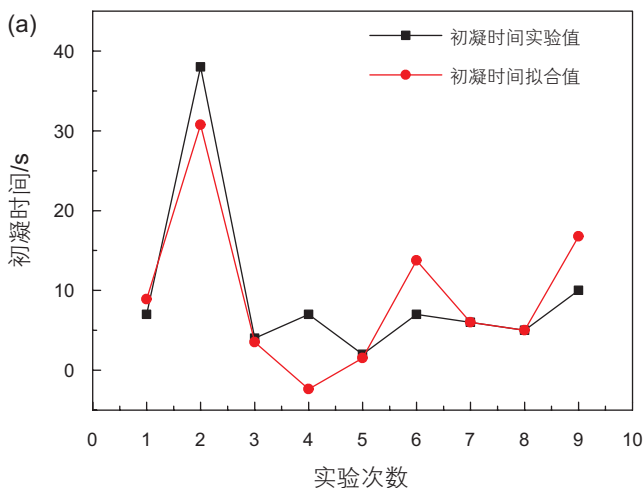
$$Rt1 = -116.19737 + 1.83421 \times A + 7.32895 \times B + 15.92544 \times C + 0.050000 \times A \times B - 0.40088 \times A \times C - 0.87544 \times B \times C \quad (4)$$

$$Rt2 = -119.27632 + 4.00789 \times A + 6.26053 \times B + 17.49561 \times C + 0.090000 \times A \times B - 0.67456 \times A \times C - 0.81228 \times B \times C \quad (5)$$

2.2 实验结果分析

2.2.1 材料与初凝时间关系分析

(1) 将凝结时间的实验值与拟合值进行比较，如图 6 所示，虽然存在差别，但大致围绕在预测值左右，可以认为拟合方程合理。



(2) 如图 7 所示，以材料 A(石膏)输出值的学生化残差为横坐标^[36]，以其百分比为纵坐标，其输出值(初凝时间)围绕在直线上下无规律分布，可近似看成是一条直线。输出值在各个区间内的布情况如表 10 所示，由此可见，虽然拟合存在一定的误差，但材料 A(石膏)的凝结时间可近似看作正态分布曲线。

(3) 当以凝结时间的预测值为横坐标，学生化残差为纵坐标时，所描绘的点围绕残差值等于 0 的直线上下随机散布，且都分布在 $(-2, 2)$ 之间，没有任何系统趋势。认为回归直线与原观测值的拟合情况良好，材料 A(石膏)的质量与初凝时间有较为明显的线性关系。初凝时间预测值与学生化残差图如图 8 所示。

(4) 以材料 A(石膏)初凝时间的测定值为横坐标，预测值为纵坐标做图。剔除无效点后，预测值在测定值的上下附近分布，可近似拟合为一条直线，凝结时间在 2 s~40 s 之间，如图 9 所示。

(5) 以实验次数为横坐标，学生化残差为纵坐标，剔除不合理的点之后，发现残差值无规律的分布在 $(-2, 2)$ 之间，由此可以认为预测值的拟合方程基本符合实际系统，学生化残差的运行结果如图 10 所示。

综上所述，材料 A(石膏)初凝时间的实验值与预测值在合理误差范围内，其质量比例与初凝时间基本符合线性相关关系。水泥实验分析得到与图 6~图 10 相近的结果，说明，水泥的质量、水的体积与初凝时间也符合线性相关关系。

2.2.2 材料之间相互作用关系

(1) 当材料 A(石膏)在区间范围内分别取 5 g、10 g、15 g 时，材料 B(水泥)与材料 C(水)之间的相互

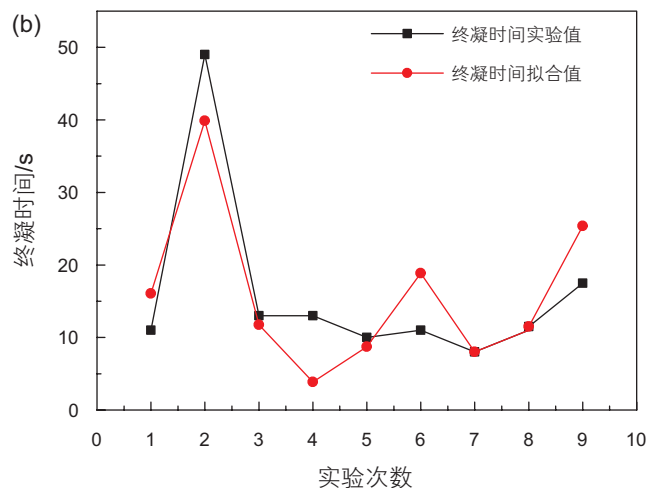


图 6 凝结时间的实验值与拟合值

Fig. 6 Setting time of the experimental value and fitting value

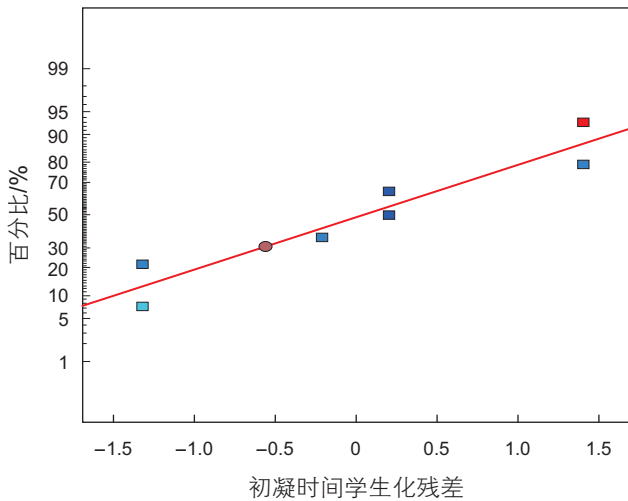


图7 材料A(石膏)初凝时间残差与百分比图
Fig. 7 The residual (gypsum) initial setting time vs percentage figure of material A (gypsum)

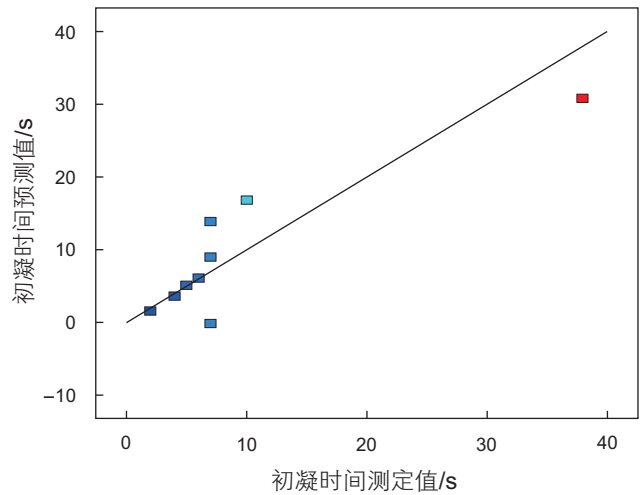


图9 材料A(石膏)初凝时间预测值与测定值图
Fig. 9 The measured value and prediction of initial setting time of material A (gypsum)

表10 频率检验

Table 10 Frequency check

ζ	(-1,1)	(-1.5,1.5)	(-2,2)
P	0.41	0.76	0.88
$[P]$	0.68	0.87	0.95

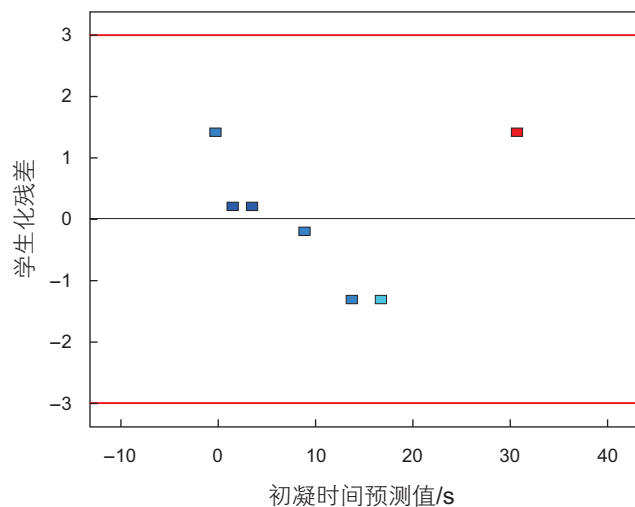


图8 材料A(石膏)初凝时间的残差与预测值
Fig. 8 The predictive values vs residuals of initial setting time of material A (gypsum)

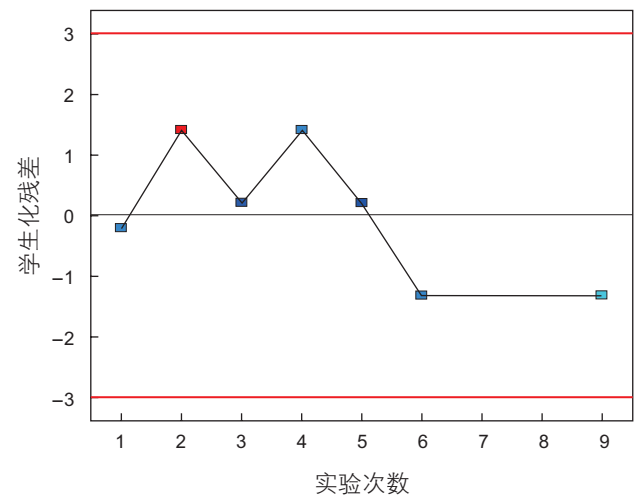


图10 材料A(石膏)残差
Fig. 10 The residuals of material A (gypsum)

影响如图11所示。

由图11可知,当材料A(石膏)为5g时,在水泥和水的取值范围内,等高线基本成水平分布,此时凝结时间随水泥质量变化不显著,但随着水的体积增加,

水与水泥的交互作用显著增加。当石膏取10g,等高线的切线角度增大,且出现圆心,即石膏取10g左右时凝结时间达到最佳状态。当石膏取15g时,水泥与水的交互作用下降,凝结时间基本随水泥质量的增加而增大。

综上所述,当材料A(石膏)的质量取值一定时,材料B(水泥)的质量与材料C(水)的体积呈线性相关关系,且这种交互作用在石膏质量的取值范围内先减小后增大。随着材料A(石膏)质量的改变,混合物的初凝时间也随之变化,且变化趋势呈二次分布,变化率先减小后增大,当石膏质量取10g左右时,变化率

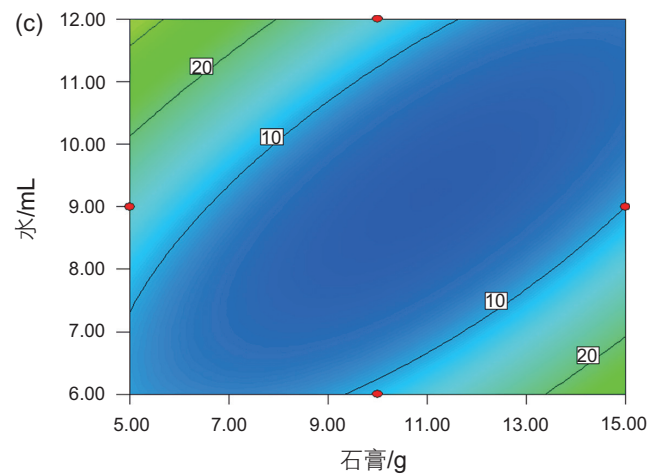
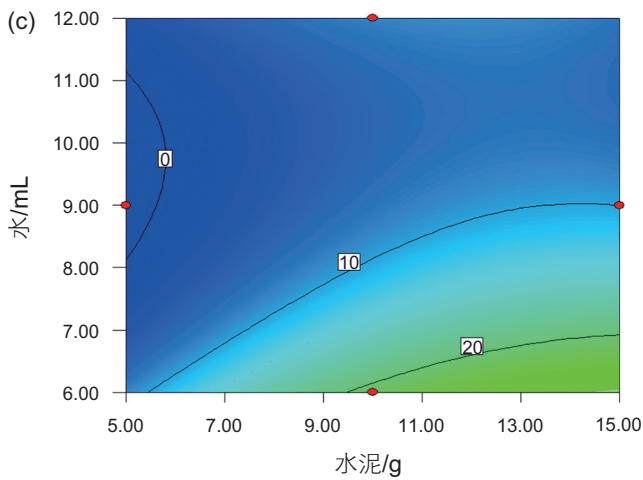
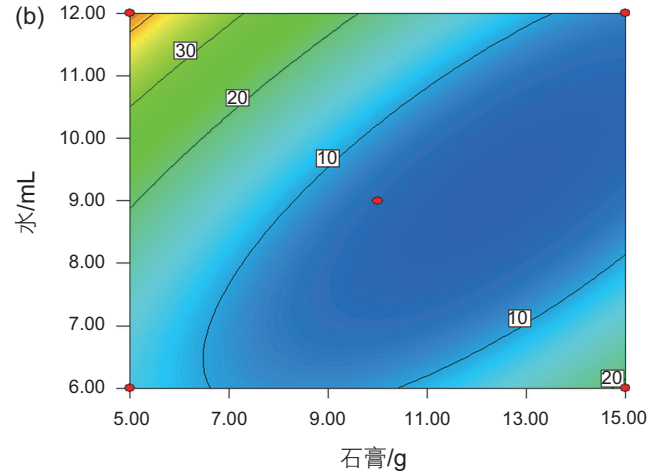
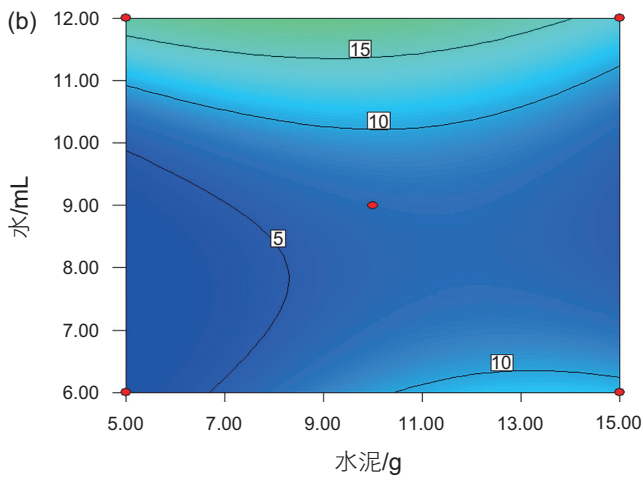
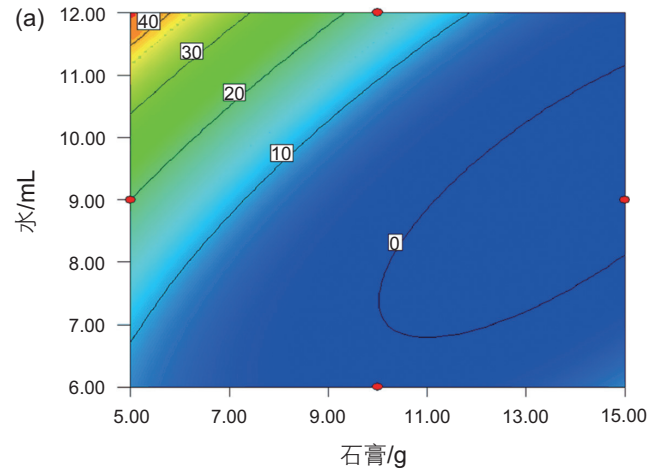
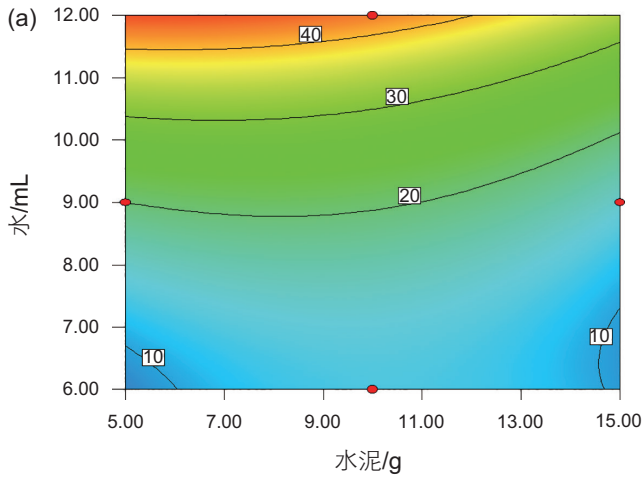


图 11 水泥与水等高线图

(a) 石膏 5 g; (b) 石膏 10 g; (c) 石膏 15 g

Fig. 11 Cement and water contour map

(a) gypsum 5 g; (b) gypsum 10 g; (c) gypsum 15 g

图 12 石膏与水等高线图

(a) 水泥 5 g; (b) 水泥 10 g; (c) 水泥 15 g

Fig. 12 Gypsum contour map with water

(a) cement 5 g; (b) cement 10 g; (c) cement 15 g

最小，达到最佳凝结时间。

(2) 当材料B(水泥)在区间范围内取 5 g、10 g、15 g 时，材料A(石膏)与材料C(水)之间的相互影响如图

12 所示。

结果发现，当材料B(水泥)的值一定时，材料A(石膏)与材料C(水)的质量呈线性相关关系，且相

关性大于水泥与水,即石膏的水溶性更好。

随着材料B(水泥)质量的改变,混合物的初凝时间也随之变化,且变化趋势呈二次分布,当材料B(水泥)的质量在5 g左右,石膏与水的交互作用最小,初凝时间达到最佳。

(3)当材料C(水)在区间范围内取不同值时,材料A(石膏)与材料B(水泥)之间的相互影响,初凝时间的三维响应曲线如图13所示,纵坐标为初凝时间。

从图中可以看出,当水取6 mL或12 mL时,石膏和水泥的质量变化呈二次函数关系,交互作用较为显著,当水为9 mL时,石膏和水泥的交互作用明显降低,且在材料A(石膏)为9 g,材料B(水泥)为5 g时出现最低点,即凝结时间最快。因此在混合物的配比中,加入的水量较少或较多时,将出现难以混合均匀或凝结时间较长等问题,这将影响打印件的表面粗糙度。

当水含量小于20%时,混合物难以均匀搅拌,凝结产物的硬度和表面粗糙度都难以得到保障。水含量大于50%时,将大大增加混合物凝结时间,无法在打印过程完成材料的迅速凝结,无法达到打印材料的硬度标准,甚至引起坍塌等现象的发生。

综上所述,根据中心组合设计,利用二次函数的拟合方程^[37-39],得到21种优化方案,如表11所示。其中A为石膏质量,单位是g,B为水泥质量,单位是g,C为水的体积,单位mL,R1、R2分别为初凝时间和终凝时间,单位为s。

在喷头直径为2 mm,出料速度为 $30\text{ mm/s} \pm 10\text{ mm/s}$ 的条件下,为满足x、y轴方向收缩量为0.1 mm~0.2 mm,z轴方向的收缩量不大于0.2 mm的打印要求^[40],材料的初凝时间应在1 s~3 s之间,终凝时间在3 s~5 s之间。这样既不至于堵塞打印喷头,又能保证打印件不坍塌堆叠。据此选择初凝时间较短,终凝时间合理,且期望值也较小的6组优化设计进行进一步的实验验证。根据这6组的实验配比,在同等条件下重新实验,验证结果如表12所示,初凝时间、终凝时间的预测值与实验值的拟合柱形图如图14和图15所示。

从表12及图14和图15可以看出,这6组优化参数所对应的初凝时间和终凝时间与实验结果非常接近,相对误差都在4%左右,说明所建立的模型精确、可靠。其中第6组实验(石膏9.35 g、水泥5 g、水6.12 mL)初凝时间最短,期望最小,虽然终凝时间较前5项长一点,但对打印效果并无明显影响,因此最终选择由该比例配制而成的类岩石材料为3D打印机的打印材料。

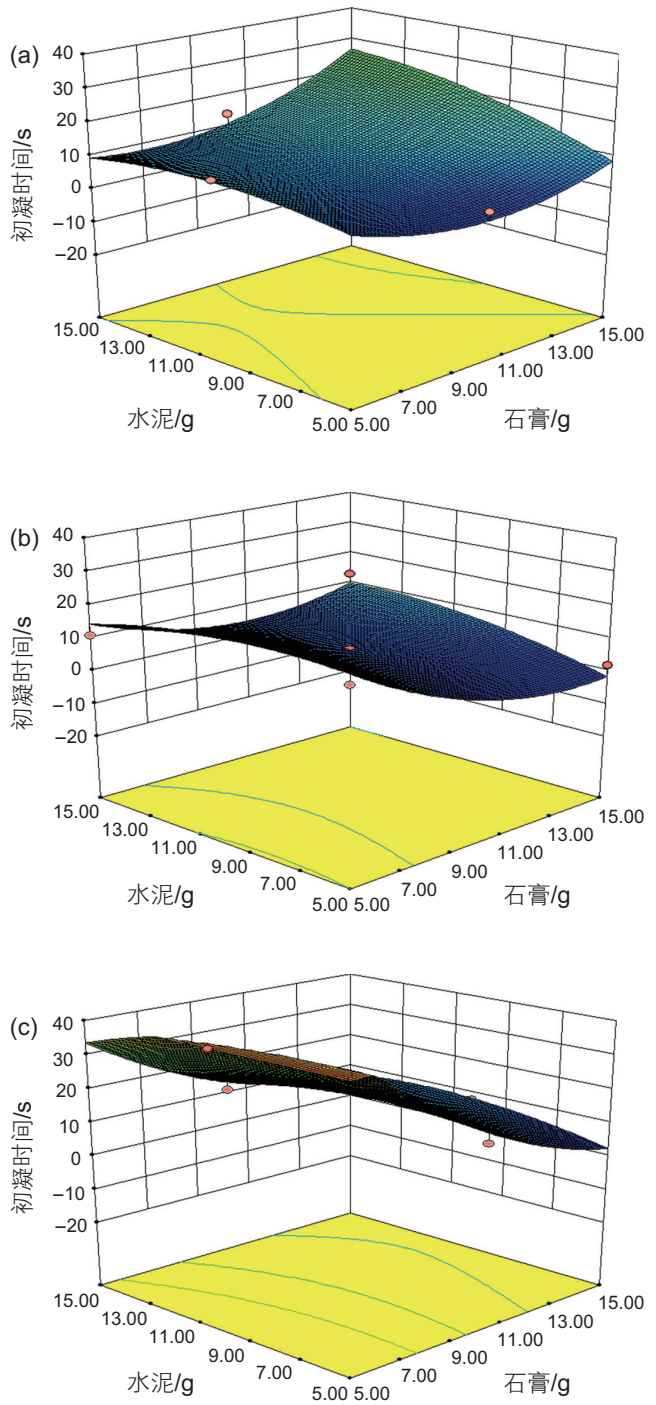


图13 石膏与水泥三维响应曲面图

(a) 水6 mL; (b) 水9 mL; (c) 水12 mL

Fig. 13 Gypsum and cement 3D response surface figure

(a) water 6 mL;(b) water 9 mL;(c) water 12 mL

以石膏10 g、水泥10 g、水6 mL作为空白组与最佳配比组做比较。空白组的拉压比为1.27,最佳配比组的拉压比为1.52。可见优化后的材料凝结时间更短,抗压强度更高,拉压比更大,如图16和图17所示。

表 11 优化方案列表

Table 11 Optimization scheme list

实验号	A	B	C	R1	R2	期望
1	8.69	5.00	6.00	1.989 1	1.417 6	0.963
2	8.63	5.00	6.00	2.034 1	1.383 3	0.963
3	9.08	5.00	6.00	1.740 0	1.664 7	0.963
4	8.73	5.01	6.00	1.990 4	1.474 9	0.963
5	9.20	5.00	6.00	1.678 5	1.750 1	0.962
6	9.25	5.00	6.12	1.420 7	2.027 5	0.961
7	15.00	5.00	11.19	0.100 4	3.313 3	0.957
8	15.00	5.00	11.06	-0.201 4	3.411 5	0.955
9	15.00	5.00	11.03	-0.264 5	3.433 6	0.955
10	14.99	5.14	11.06	0.100 1	3.686 7	0.952
11	13.75	15.00	10.64	5.853 2	0.100 0	0.939
12	13.73	15.00	10.68	5.855 2	0.099 2	0.939
13	13.78	15.00	10.60	5.853 2	0.997 8	0.939
14	13.78	15.00	10.67	5.879 1	0.045 8	0.939
15	14.20	15.00	10.17	6.307 5	0.100 1	0.934
16	14.34	15.00	10.08	6.557 6	0.100 1	0.932
17	12.26	15.00	10.00	5.151 6	1.916 7	0.924
18	10.50	15.00	8.34	5.277 1	2.791 1	0.911
19	10.53	15.00	8.16	5.489 2	2.662 0	0.911
20	9.29	15.00	7.38	6.174 1	2.445 8	0.906
21	8.02	15.00	6.56	7.375 4	1.582 1	0.904

表 12 验证实验条件及结果

Table 12 Validation test conditions and results

推荐参数			预测初凝时间/s	预测终凝时间/s	实际初凝时间/s	实际终凝时间/s	相对误差 1/%	相对误差 2/%
石膏/g	水泥/g	水/mL						
8.67	5.00	6.00	1.989 09	1.417 59	2.05	1.47	3.06	3.69
8.63	5.00	6.00	2.034 09	1.383 34	2.16	1.36	6.19	1.69
9.08	5.00	6.00	1.739 98	1.664 74	1.67	1.72	4.02	3.32
8.73	5.01	6.00	1.990 43	1.474 87	1.92	1.53	3.34	3.73
9.20	5.00	6.00	1.678 46	1.750 07	1.74	1.71	3.67	2.29
9.35	5.00	6.12	1.420 66	2.027 50	1.44	2.11	1.36	4.07

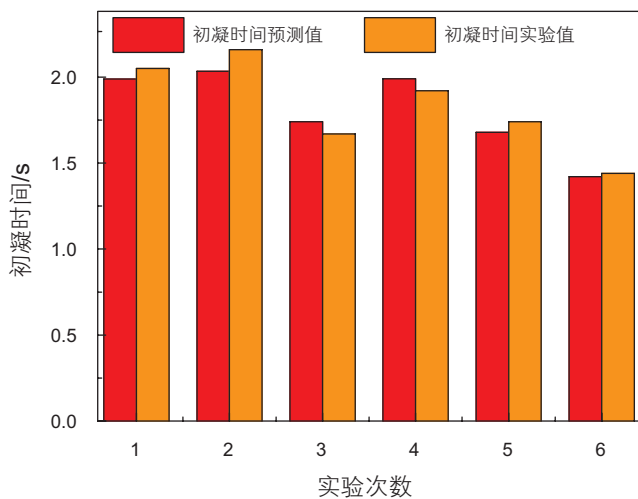


图 14 初凝时间拟合情况柱形图

Fig. 14 Initial setting time fitting bar charts

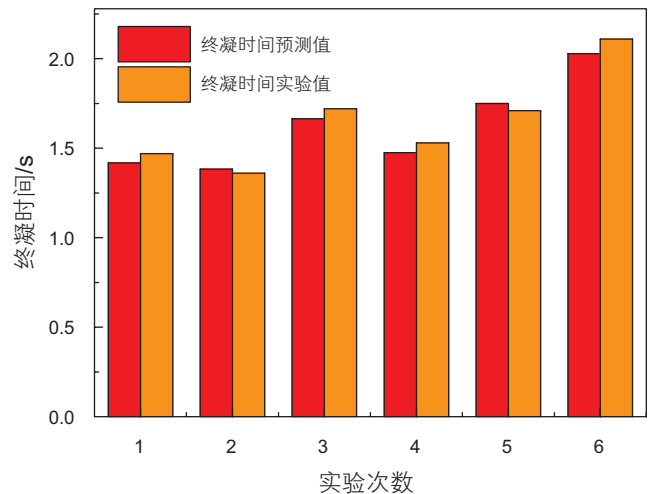


图 15 终凝时间拟合柱形图

Fig. 15 The final setting time fitting bar chart

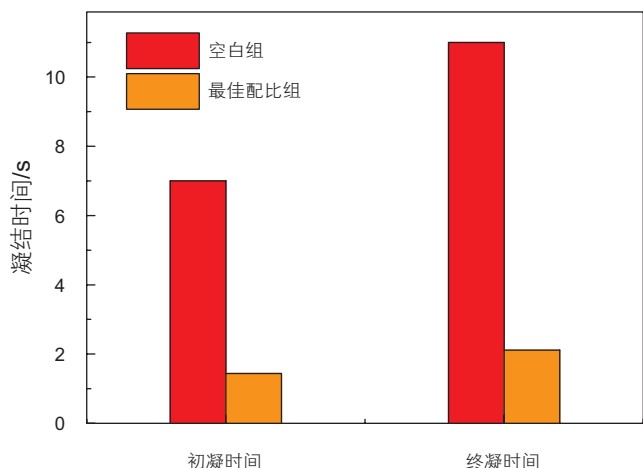


图 16 最佳配比组与空白组凝结时间对比

Fig. 16 The optimal proportion compared with blank group setting time

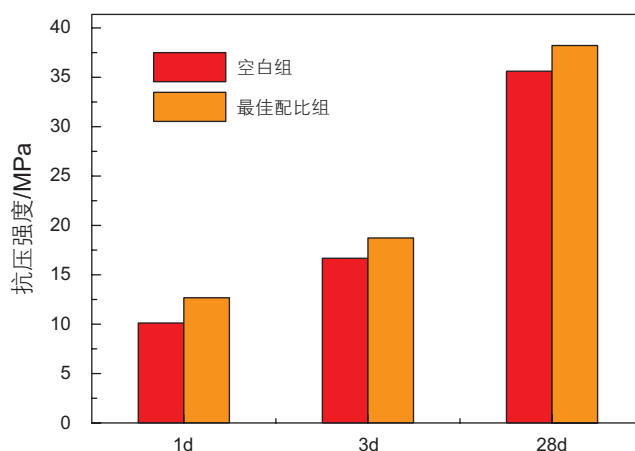


图 17 最佳配比组与空白组抗压强度对比

Fig17 The optimal proportion compared with blank group compressive strength

3 结论

通过以上实验分析可得结论如下:

(1) 适应 3D 打印的类岩石类材料为高强硬度特白石膏粉-B 和 FDB-401 速凝型水泥。

(2) 随着石膏质量增加、水泥质量减少、水质量减

少, 渗透率呈上升趋势; 随着石膏质量增加、水泥质量增加、水质量增加孔隙度呈上升趋势。

(3) 各因素中石膏对渗透率和孔隙度的影响最大, 水泥的影响最小。

(4) 当石膏、水泥、水按照 9.35 g、5 g、6.12 mL 配比混合时, 材料凝结时间短, 抗压强度高, 打印效果最符合实验要求。

参考文献

- [1] 王忠宏, 李扬帆, 张曼茵. 中国 3D 打印产业的现状及发展思路[J]. 经济纵横, 2013, (1): 90-93. [WANG Z H, LI Y F, ZHANG M Y, et al. China's present situation and development of 3D printing industry[J]. Economic Review, 2013, (1): 90-93.]
- [2] WALTERS P, DAVIES K. 3D printing for artists: Research and creative practice[J]. Journal of the Norwegian Print Association, 2010, (1):12-15.
- [3] VANDENBROUCKE B. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts[J]. Rapid Prototyping Journal, 2007, 13: 196-203.
- [4] VAMSI KRISHNA B, XUE W C, BOSE S, et al. Engineered porous metals for implants[J]. JOM, 2008 (5) : 45-48.
- [5] VAMSI KRISHNA B, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants[J]. Acta Biomaterialia, 2007, (3): 997-1 006.
- [6] ZHANF B. Preliminary study on some properties of Co-Cr dental alloy formed by selective laser melting technique[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Mater Sci Ed), 2012, 27: 665-668.
- [7] 费群星, 张雁, 谭永生, 等. 激光近净成形 Ni-Cu-Sn 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, (36): 2 052-2 056. [FEI Q X, ZHANG Y, TAN Y S, et al. Laser near net forming of Ni-Cu-Sn alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, (36): 2 052-2 056.]
- [8] FISCHBACH C, CHEN R, MASTSUMOTO T, et al. Engineering tumors with 3D scaffolds [J]. Nat Methods, 2007, 4(10): 855-860.
- [9] DING C, QIAO Z, JIANG W, et al. Regeneration of a goat femoral head using a tissue-specific, biphasic scaffolds fabricated with CAD/CAM technology [J]. Biomaterials, 2013, 34(28): 6 706-6 716.
- [10] CIOCCA L, DONATI D, FANTINI M, et al. CAD-CAM-generated hydroxyapatite scaffolds to replace the mandibular condyle in sheep: Preliminary results [J]. J Biometer Apply, 2013, 28(2): 207-218.
- [11] LEE J Y, CHOL B, WU B, et al. Customized biomimetic scaffolds created by indirect three-dimensional printing for tissue engineering [J]. Bio fabrication, 2013 ,5(4): 045 003-045 011.
- [12] TIM O. 7 things you should know about 3D printing [EB/OL]. [2013-05-22]. <http://net.educause.edu/ir/library/pdf/ELI7086.pdf>.

- [13] 李涤尘, 田小永, 王永信, 等. 增材制造技术的发展[J]. 电加工与模具, 2012, (S1): 20–22. [LI D C, TIAN X Y, WANG Y X, et al. Add material manufacturing technology development [J]. Electro Machining & Mold, 2012, (S1): 20–22.]
- [14] 周新桂, 操成杰, 袁嘉音. 储层构造裂缝定量预测与油气渗流规律研究现状和进展[J]. 地球科学进展, 2003, 18: 398–404. [ZHOU X G, CAO C J, YUAN J Y. Quantitative forecasting reservoir structural fractures and oil and gas seepage law research status and progress[J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18: 398–404.]
- [15] 侯泉林, 李会军, 范俊佳, 等. 构造煤结构与煤层气赋存研究进展[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42: 1 487–1 495. [HOU Q L, LI H J, FAN J, et al. Tectonic coal structure and occurrence of coal bed methane (CBM) is reviewed[J]. Scientia Sinica(Terrae), 2012, 42: 1 487–1 495.]
- [16] ZHANG L K, WANG Z L, QU Z H, et al. Physical simulation experiment of gas migration in sandstone porous media[C]. Acta Geol Sin, 2007, 81: 539–544.
- [17] MAZUMDER S, WOLF K. Differential swelling and permeability change of coal in response to CO₂ injection for ECBM[C]. Int J Coal Geol, 2008, 74: 123–138.
- [18] SONG H Z, ZENG H R, SUN J X, et al. Methods of server tectonic fracture prediction and its application[C]. Seismol Geol, 1999, 21: 205–213.
- [19] 鞠杨, 谢和平, 郑泽民, 等. 基于 3D 打印技术的岩体复杂结构与应力场的可视化方法[J]. 科学通报, 2014, 59: 3 109–3 119. [JU Y, XIE H P, ZHENG Z M, et al. Based on 3D printing visualization method of complex structure and stress field of rock mass[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59: 3 109–3 119.]
- [20] 罗战友, 杜时贵, 黄曼, 等. 一种直剪试验结构面模型的制作方法: 中国, CN200910154781.9 [P]. 2010–06–02. [LUO Z Y, DU S G, HUANG M, et al. A kind of direct shear test method of structural plane model: China CN200910154781.9 [P]. 2010–06–02.]
- [21] ISMAIL A, SOUTANE S, GHOUL M. Optimization of the enzymatic synthesis of butyl glucoside using response surface methodology[J]. Bioethanol Prog, 1998, 14(6): 874–878.
- [22] OOIKAASL P, WILKINSON E C, TRAMPER J. Medium optimization for spore production of coniothyrium minivans using statistically based experimental designs [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1999, 64(1): 92–100.
- [23] 张志荣, 王建新, 吕剑, 等. 中心组合设计法优化 3',5'-二辛酰基-氟苷药质体制备工艺[J]. 药学学报, 2001, 36(6): 456–461. [ZHANG Z R, WANG J X, LV J, et al. Central composite design method to optimize 3, 5-dactyl acyl fluorine nucleoside drugs plasmid preparation technology[J]. Acta Pharmaceutical Sonica, 2001, 36(6): 456–461.]
- [24] 丘北上. “第三次工业革命”的力量[J]. 中国经济信息, 2012, (2): 18–19. [QIU B S. The power of the third industrial revolution[J]. China Economic Information, 2012, (2): 18–19.]
- [25] 翁德凯, 程寓, 夏玲玲. 基于结合面的立式加工中心进给系统的动态特性分析[J]. 机械设计与制造, 2012(3): 130–132. [WENG D K, CHENG Y, XIA L L. The dynamic characteristics analysis of feeding system of a vertical machining center based on conjoint interfaces[J]. Machinery Design & Manufacture, 2012(3): 130–132.]
- [26] 马宝胜. 响应面方法在多种实际优化问题中的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2007. [MA B S. Application of response surface method to several practical optimization problems[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007.]
- [27] BERDT J F, ANDERSON T C. Three-dimensional printing materials system: US Patent, No. 6416850[P]. 2002.
- [28] SACHS E M, CYMA M J, CARADONNA M A, et al. Jetting layers of powder the formation of fine powder beds thereby: US Patent, No.6596224[P].2003.
- [29] SHEN J. Material system for use in three-dimensional printing: US Patent, No.7049363[P].2006.
- [30] 刘力源, 类岩石材料的配制方法与加工制作. [EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-991529215414.html>. [LIU L Y. Class preparation method of rock material and processing production. [EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-991529215414.html>.]
- [31] 张永莉, 霍书娟, 高建平, 等. 硫酸钙复合生物材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2006,(1):57–58. [ZHANG Y L, HUO S J, GAO J P, et al. Calcium sulfate composite biomaterials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, (1): 57–58.]
- [32] 陈洁. 3D 打印一个时代的开启[J]. 高科技与产业化, 2013,(4):37–38. [CHEN J. 3D printing the opening of an era[J]. High-Technology & Industrialization, 2013, (4): 37–38.]
- [33] 张巨松, 杨奇, 李宗阳. 水灰比/矿物外加剂对水泥的收缩变形实验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2012, 28(03): 521–526. [ZHANG J S, YANG Q, LI Z Y. Water /cement ratio mineral admixture on cement shrinkage deformation experiment[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2012, 28(03): 521–526.]
- [34] 张万胜. 石膏模具生产中的质量控制[J]. 江苏陶瓷, 2004, 37(01): 32–37. [ZHANG W S. Quality control in gypsum mold production [J]. Jiangsu Ceramics, 2004, 37(01): 32–37.]
- [35] 隋允康, 宇慧平. 响应面方法的改进及其对工程优化的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011. [SUI Y K, YU H P. Improvement of response surface method and its application to engineering optimization[M]. Beijing: Science Press, 2011]
- [36] 赵开斌. 关于学生化残差的一点笔记[J]. 淮北煤师院学报, 2002,(4):10–13. [ZHAO K B. A little note about students the residuals[J]. Journal of Huaibei coal teacher's college, 2002, (4): 10–13.]

- [37] KAMAS I, MCMAHON C A. A response surface method based on weighted regression for structural reliability analysis[J]. Probabilistic Engineering Mechanics, 2005, 20(1): 11–17.
- [38] GAVIN H P, YAU S C. High-order limit state functions in the response surface method for structural reliability analysis[J]. Structural Safety, 2008, 30(2): 162–179.
- [39] 朱静, 郭军, 陆鑫森. 一种新的结构可靠性计算方法—响应面法[J]. 上海交通大学学报, 1995, 29(2): 26–31. [ZHU J, GUO J, LU X S. A new method of structural reliability calculation of the response surface method[J]. Journal of Shanghai Jiao tong University, 1995, 29(2): 26–31.]
- [40] 王康, 黄筱调, 陈勇, 等. 喷墨式水泥 3D 打印喷头泥浆流动规律分析[J]. 机械设计与制造工程, 2015, 45(05): 28–31. [WANG K, HUANG X T, CHENG Y, et al. Analysis of mud flow pattern of inkjet cement 3D printing sprinkler [J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2015, 45(05): 28–31].

Optimization of rock-like materials for 3D printing

ZHAO Hong¹, WU Tingting¹, XU Quan², ZHAO Yixin³

1 College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 State Key Laboratory of Heavy Oil/New Energy Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 College of Resources & Safety Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

Abstract 3D printing is regarded as a key technology in “made in China 2025” and has been applied in high strength steel, high temperature alloys, plastic rubber etc. But 3D printing still has not been used in petroleum industry because of many technical challenges. For example, artificial core manufacturing faces the obstacles of high production cost and low sample repeatability. Here a potential technological solutions for artificial core manufacturing were discussed. The characteristics of several rock materials and shale powders were analyzed, and a core material candidate for 3D printing was selected out. The influence of components ratios of the materials on rock permeability, porosity and setting time was studied by the response surface method. The central composite design (CCD) was used to optimize the model and a material with best component ratio was gained. The simulation results fit well with the experiment.

Keywords rock-like material; 3D printing; response surface method; central composite design; artificial core

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.03.037

(编辑 马桂霞)