

新技术与 产品开发

SLS 工艺制造的高分子原型材料选择

刘洪军¹, 李亚敏², 黄乃瑜³

1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050;
3. 华中科技大学 塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 面向快速铸造工艺的激光选择性烧结 (SLS) 工艺制造可以制造可烧蚀的高分子快速原型, 结合熔模铸造工艺能够实现金属零件的无模快速铸造。选择既适合激光烧结工艺又满足铸造要求的高分子材料是快速铸造工艺的前提。在系统地比较和分析了常用高分子材料的特性, 并进行了粉末激光烧结实验后, 选择了聚苯乙烯 (PS) 材料作为快速铸造用 SLS 原型的粉末原材料。

关键词: 选择性激光烧结; 高分子; 快速铸造; 聚苯乙烯

中图分类号: TQ320.66⁺8 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5770 (2006) 06-0061-03

Selection of Polymer Material for SLS Prototype for Rapid Casting Process

LIU Hong-jun¹, LI Ya-min², HUANG Nai-yu³

1. State Key Lab. of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Key Lab. of Non-ferrous Metal Alloys, The Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
3. Plastic Forming Simulation and Die & Mold Tech., Huazhong University of Sci. and Tech., Wuhan 430074, China)

Abstract: The polymer rapid prototype made by selective laser sintering (SLS) process could be burned out, so the metallic parts could be rapidly manufactured without moulds by combing casting process with SLS prototype. It is the precondition of rapid casting process to select polymer material that meet the case of both laser sintering and casting process. The characteristics of common polymer materials are compared and analyzed systematically, and the laser sintering experimentation of polymer material powder is carried out, in which polystyrene (PS) is selected to be the raw material of SLS prototype powder for rapid casting process.

Keywords: Selective Laser Sintering (SLS); Polymer; Rapid Casting Process; Polystyrene

激光选择性烧结 (SLS) 快速铸造工艺可烧蚀的材料广泛, 从金属、陶瓷到高分子材料, 几乎可以利用所有可制成粉末的材料进行原型制作^[1,2]。其中, 高分子材料由于粉末容易制备、所需烧结能量小、烧结工艺简单、原型质量好, 成为广泛应用的 SLS 原型原材料。利用高分子材料可熔融或者烧蚀的特点, 将 SLS 原型看作蜡模, 借鉴熔模铸造工艺, 可以实现金属零件的快速铸造。

用于快速铸造工艺的高分子原材料必须同时满足选择性激光烧结工艺和后续精密铸造工艺的要求, 不仅要易于烧结, 原型尺寸和形状精确且机械性能较好; 而且在精密铸造过程中容易从铸型中去除。高分子材料种类繁多, 因此筛选出合适的高分子原材料是快速铸造工艺的前提。本文根据 SLS 原型烧结设备、

原型质量和铸造工艺对高分子原型材料的要求, 对高分子材料的种类、摩尔质量、特征转变温度、熔融粘度和热分解特性进行分析和比较, 并对若干高分子材料进行激光烧结试验, 从中选择合适的高分子材料作为快速铸造用 SLS 原型的粉末原材料。

1 快速铸造工艺对高分子原型材料的要求

首先, 选择性激光烧结设备要求高分子原型材料的粉末结块温度尽可能低。高分子粉末发生烧结时, 表面瞬时温度要超过材料的粘流温度; 而粉末层激光扫描区的瞬时温度与激光扫描速度成反比关系, 高分子材料的粘流温度越低, 要求扫描区的瞬时温度越低, 在激光器提供的能量相同的情况下, 粉末层的烧结速度越快。因此在较低的激光功率条件下, 从原型制作效率的角度出发, 要求高分子粉末的粘流温度不

超过 200 °C。

其次, SLS 工艺要求高分子粉末在表面受热烧结时收缩小, 冷却后产生的内应力小, 这样才能从根本上使得到的 SLS 原型尺寸精确, 不发生变形。因此粉末材料在激光扫描时最好只发生表面的部分熔融, 实现粒子的粘结; 如果瞬时受热粉末迅速熔化, 流动性很好, 除造成尺寸不准确之外, 还使制造的原型形状要求的棱角部分变得圆滑, 使形状不精确。另外, 原型在烧结后需要进行后处理和铸造工艺的操作, 所以还必须具备一定的强度。实际工艺中一般要达到 5.0~8.0 MPa 才能满足要求。

最后, 铸造工艺要求在一个较低的温度范围内不发生分解, 只发生粘流, 而且熔体粘度低, 流动性好; 在粘流状态下, 高分子熔体与铸造型壁的润湿性差, 不粘附或者少粘附铸造型壳内壁; 在达到一定温度时能迅速分解, 分解后残余灰分少, 不影响精密铸造件的质量。

2 面向快速铸造工艺的高分子材料的选择

2.1 根据高分子材料种类进行筛选

高分子材料按照使用性能可以分为橡胶、纤维和塑料。根据 SLS 工艺对材料制作粉末和原型件的性能要求, 橡胶和纤维均不适合于激光烧结工艺; 因此, 高分子材料中只有塑料才最有可能成为 SLS 粉末材料的选择对象。塑料按照其热行为又可分为热塑性和热固性塑料。由于原型在激光扫描过程和铸造过程中至少需要两次受热熔融和冷却固化过程; 因此, 热固性塑料不符合工艺要求, SLS 需要的高分子材料应该是热塑性塑料。常见的热塑性塑料有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、尼龙 (PA)、聚氯乙烯 (PVC) 等。

2.2 根据高分子材料的摩尔质量进行筛选

高分子材料的摩尔质量较高时, 其具有较好的力学性能; 又因为摩尔质量存在多分散性, 所以其熔点、玻璃化转变温度 T_g 、溶解度等不像低分子化合物有确定的值, 往往是一个区域范围。

高分子材料的力学性能随摩尔质量增大而提高, 但是聚合度达到 600 以上后, 其力学性能基本上不再增加。摩尔质量多分散性也与高分子的物理力学性能有密切关系。对同一平均摩尔质量的高分子材料, 摩尔质量分布窄, 力学性能好, 强度高; 摩尔质量分布宽, 其中摩尔质量较低部分因流动性大, 使高分子成形时流动性好, 且制品的柔韧性好, 但使强度降低。

高分子材料的摩尔质量和熔体表观粘度服从如下关系式^[3]

$$\eta_0 = k (M_w)^n \tag{1}$$

式中, η_0 是熔体的表观粘度, M_w 为材料的重均摩尔质量, k 、 n 是常数。

每种高分子材料都有各自特定的临界摩尔质量 M_c 。摩尔质量小于 M_c 时, $n=1$; 摩尔质量大于 M_c 时, $n=3.4$ 。由于实际作为结构材料使用的高分子材料的摩尔质量一般都远大于临界摩尔质量, 所以 $n=3.4$ 。这意味着熔体粘度对摩尔质量的变化非常敏感, 摩尔质量只要有很小的变化, 粘度就会产生很大的变化。如果选择的高分子材料的摩尔质量过大, 分子间作用力大, 材料的熔融粘度就增大, 给 SLS 烧结过程和铸造工艺带来困难; 因此在满足力学性能的前提下, 尽量选择摩尔质量偏低的聚合物。综合考虑激光烧结和铸造工艺的需要, 就 PS 材料来说, 重均摩尔质量为 50 kg/mol 比较适合于快速铸造工艺。

2.3 根据高分子材料的玻璃化转变温度 T_g 和粘流温度 T_f 进行筛选

在原型制作过程中, 有两个温度的控制非常关键。一个是激光扫描前烧结室和粉末的预热温度, 这个温度应该控制在粉末的结块温度 T_c 。(当相邻粉末颗粒不易分散, 形成结块时的温度被认为是结块温度) 以下 5~10 °C。烧结过程中, 预热温度控制在这个温度范围内, 高分子原型既容易清理, 又能避免变形。对于非晶态高分子, 一般在 T_g 时粉末开始形成结块, 因此 T_c 一般可取为 T_g 。对于高结晶度的高分子材料, 观察不到明显的玻璃化转变, 在 T_f 以下几乎没有高弹态, 理论上 $T_f=T_c$, 但实际上 T_f 和 T_c 也有一定的温度区间, 随结晶度的低高而大小不同。由于受到设备本身的限制, 预热温度一般不超过 100 °C, 因此对高结晶度的 PE 和 PP 材料来说, 预热温度和 T_c 间的范围较大, 激光选择性烧结工艺相对难度较大。另一个关键温度指的是粘流温度。高分子原型的烧结是粉末在激光作用下表面间发生相互粘结而形成的。因此表面温度一定要达到材料的粘流温度; 但又要避免温度太高, 粉末过度熔融, 影响原型精度和形状。不同高分子材料粘流温度不同, 要根据工艺和设备对粘流温度的要求选择合适的高分子材料。对非晶态高分子材料来说, T_g 和 T_f 之间的差值要小, 这样激光扫描加热时预热的粉末会迅速上升至粘流温度而发生烧结; 因此, T_g 和 T_f 之间的差值最好控制在 150 °C 以内。

表 1 列出一些高分子材料的 T_g 和 T_f ^[3,4], 从表 1 看, PS、PVC、PMMA 的 T_g 和 T_f 都合适。

表 1 一些高分子材料的 T_g 和 T_f Tab 1 T_g and T_f of several polymer materials

| 高分子材料种类 | 玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$ | 粘流温度 $T_f/^\circ\text{C}$ |
|---------|----------------------------|---------------------------|
| PE | -85 | 170~200 |
| PVC | 87 | 165~190 |
| PS | 100 | ~170 |
| PP | -10 | 220~250 |
| PMMA | 110 | 190~250 |
| PA | 50 | 250~270 |

2.4 根据高分子材料的熔融粘度进行筛选

熔融粘度 η_0 表征了烧结时高分子材料熔体的流动性, 与高分子原型的密度高低、尺寸精度密切相关。一般说来, 在相同的条件下, 熔融粘度低的高分子材料比熔融粘度高的材料更容易制得密度高的原型; 但熔融粘度过低会使粉末在烧结过程中过度熔化流动, 高分子原型件的尺寸精度和形状难以精确。这提出了一个问题, 熔融粘度为多少才适合于 SLS 的工艺和原型质量要求。

Frenkel J 认为, 烧结高分子材料的速度可近似由两个相邻粒子的“结合”速度表示^[5]。

$$\left[\frac{x}{r}\right]^2 = \left[\frac{3}{2}\right] \times \left[\frac{\delta}{r\eta_a}\right] \quad (2)$$

式中, x 为烧结颈的半径, μm ; r 为粉末颗粒的半径, μm ; δ 为材料的表面张力; t 为烧结某点所需要的时间; η_a 为材料熔体的表观粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

根据式 (2) 可大略推算出激光可以烧结高分子材料的最大容许表观粘度。假设粉末颗粒为均一直径 0.1 mm , 即 $r=0.05\text{ mm}$; 粉末烧结作用的时间一般取为 20 ms ^[6]; 高分子的表面张力 δ 一般在 $0.02\sim 0.03\text{ N/m}$ ($180\text{ }^\circ\text{C}$), 取其值为 0.025 N/m 。如果烧结颈半径大于颗粒半径 $1/10$ 时颗粒之间才能形成足够的强度, 那么经过计算可得: $\eta_a \leq 1\ 500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。也就是说在粉末在激光作用时材料的表观粘度要小于 $1\ 500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 才能烧结。

经测量, 激光的照射可以使被扫描粉末的温度瞬间升高 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 烧结室的预热温度一般在 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$; 因此, 粉末表面的温度在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。

根据文献[7]提供的表观粘度数据表明, 在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PS 和 PA 较适于 SLS 烧结工艺。如果通过改变激光的能量密度或者烧结参数而使粉末烧结温度场变化, 仍可根据粘度的要求选择其它烧结材料。

2.5 根据高分子材料的热分解特性筛选

根据文献[8]可知, PS、PP 等具有良好热分解性能, 受热能够迅速分解, 几乎没有残余物质, 适合于

后续的铸造工艺要求; 而 PC、ABS 等塑料由于热分解残余物质较多, 不适于作 SLS 烧结粉体材料。

3 高分子粉末材料的烧结试验

为了更好地对高分子材料进行选择 and 比较, 并对前面的性能分析进行验证, 进行激光烧结实验是最直观的检验方法。选取 PP、PE、PS、PA 和熔模铸造用蜡进行单层粉末激光烧结试验。烧结实验参数: 激光功率 12.5 W , 扫描速度 $1\ 700\text{ mm/s}$, 铺粉厚度 0.1 mm , 激光能量密度 73.5 mJ/mm^2 。

实验结果: PP 很难烧结, 烧结体强度低, 收缩大; PE 能够进行烧结, 烧结体中有很多孔隙, 有一定的收缩和变形, 韧性较好; PS 烧结情况良好, 试样表面较好, 稍显粗糙, 收缩变形较小, 强度中等; PA 粉末能够很好烧结, 烧结体强度和韧性好, 试样收缩严重, 有翘曲现象; 蜡烧结情况良好, 试样表面光洁度较好, 变形较大, 翘曲严重, 形状精度差。

从实际烧结情况来看, 无定型或者低结晶度材料, 如 PS、PE、蜡等都可以进行激光烧结; 对于结晶度和熔点都很高的 PP 来说, 很难成功地烧结; 尼龙 (PA) 可以烧结出强度、韧性和表面质量都较好的原型, 但是收缩翘曲比较明显, 精度较差; 此外, PA 的熔点为 $204\text{ }^\circ\text{C}$, 对快速成形机的能量提供提出了更高的要求。

4 结语

根据对高分子特征指标的分析 and 激光烧结试验, 综合考虑烧结工艺和铸造过程的要求, 选择 PS 作为本研究的高分子烧结粉末的基体材料。该材料的性质基本符合金属零件快速铸造对 SLS 原型材料的要求, 与其它常用高分子材料比较具有良好的综合性能。

参 考 文 献

- Pham D T, Gault R S. Int J Machine Tool Manufacture, 1998, 38: 1257
- Diop S F. Characterization of the selective laser sintering (SLS) rapid prototyping process: [dissertation]. Louisville: University of Louisville, USA, 1997
- 王梓杰, 王淑芝. 高分子物理及化学. 北京: 中国轻工业出版社. 1992
- 何曼君. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社. 1990
- Frenkel J. J Phys (USSR), 1955, 26: 1205
- Christan Nelson J. Ind. Eng Chem Res, 1993, 32 (10): 2307
- 金日光. 高聚物流变学及其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社. 1986
- 高家武, 周福珍, 刘士昕等. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990

(本文于 2006-03-13 收到)