

文章编号: 1001-3806(2016)04-0526-05

糖基材料选择性激光烧结实验研究

杨来侠, 刘旭, 薛英保

(西安科技大学 机械工程学院, 西安 710054)

摘要: 为了开发应用于食品、医药及生物工程的新型选择性激光烧结快速成型材料, 采用热重/差示扫描热法对蔗糖进行了热重-差热分析; 利用 SLS300 快速成型机对蔗糖粉末以及淀粉-蔗糖混合粉末进行烧结实验分析, 并评价了烧结质量。结果表明, 蔗糖的最终升温温度在 187℃ ~ 220℃ 时能保证良好的成型质量, 利用淀粉对蔗糖改性后的混合材料烧结成型质量优于单一蔗糖粉的烧结, 其尺寸精度为 2.1%, 最大弯曲强度为 0.5620MPa, 满足一般食品强度要求, 这对于 3-D 打印技术在食品领域应用具有一定意义。

关键词: 激光技术; 快速成型; 选择性激光烧结; 蔗糖

中图分类号: TG156.99; TF124

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.04.015

Experimental study about selective laser sintering based on sugar material

YANG Laixia, LIU Xu, XUE Yingbao

(College of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to develop new material applied in food, medicine and biological engineering based on selective laser sintering rapid prototyping, the sucrose was used to carry out thermal gravity and differential-thermal analysis by thermal gravity/differential calorimetry. Sucrose powder and starch-sucrose mixed powder was sintered by using SLS300 rapid prototyping machine and after experimental analysis, the sinter quality was assessed. The results show that when the heating temperature is between 187℃ and 220℃, sucrose can guarantee good forming quality. The modified sugar mixture material by starch can accumulate forming and its surface quality is better than that of single sugar powder sintering molding. The dimension error is 2.1% and the maximum bending strength is 0.5620MPa. It meets the requirements of the general strength of food. The study has important significance for 3-D printing technology application in the field of food.

Key words: laser technique; rapid prototyping; selective laser sintering; sucrose

引言

在现有的快速成型技术(3-D 打印)中, 选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)因为具有成型速度快、精度高、材料选择面广和适用于多种用途的特点, 而得以迅速发展, 是目前一种比较成熟的快速成型技术^[1]。选择性激光烧结工艺基本原理是借助精确引导的激光束使粉末材料烧结熔融后凝固形成 3 维原型或制件。即成型机构按照计算机输出的原型分层轮廓, 采用激光束在指定路径上有选择性地扫描, 并熔融工作台上均匀铺层的粉末材料, 使扫描区域内的粉末粘在一起, 而未在该区域内的粉末仍然是松散的。

当一层扫描完毕, 向上或向下移动工作台, 控制完成新一层烧结, 全部烧结后去掉多余的粉末, 便获得原型零件。

目前, SLS 成型材料主要有金属材料、聚合物材料、陶瓷材料等, 但是 SLS 法目前所用材料大多数在成型过程中都有不良气体排放, 成型件强度精度低, 一般价格都比较贵, 造成生产成本较高^[2-3]。目前为止, 国内外鲜见有使用蔗糖作为 SLS 法的成型材料, 而蔗糖与其它材料相比, 具有来源广泛、价格低廉的特点, 并且在加工过程中无污染, 所致产品可食用, 并且在未来 3-D 打印与生物工程应用中也潜伏着巨大的作用。因此, 本文中拟使用蔗糖粉末材料验证其进行选择性激光烧结的可行性, 分析蔗糖烧结机理, 在不违背其绿色可食用的前提下, 通过选择添加合适的添加剂对蔗糖粉料进行改性, 使其更易成型, 并研究了不同工艺参量下成型件的精度和强度变化规律。

项目基金: 陕西省自然科学基金资助项目(2012JZ7001); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点资助项目(12JK0663)

作者简介: 杨来侠(1961-), 女, 教授, 博导, 主要从事快速成型与模具制造方面的研究与开发。

E-mail: laixiyang@yahoo.com

收稿日期: 2015-05-04; 收到修改稿日期: 2015-05-14

1 实验部分

1.1 主要原材料

本实验的主要原材料为云南省昌宁恒盛糖业有限责任公司的蔗糖,广东梅州可其山农民合作社的淀粉。

1.2 主要仪器与设备

主要仪器设备有:陕西恒通智能机器制造有限公司的 XJRPSLS300 型激光快速成型机(激光类型为 CO₂ 激光器,波长 10.6 μm,激光功率 0W ~ 60W 可调,最大成型尺寸 300mm × 300mm × 275mm);陕西力创材料检测有限公司的 PLD-5KN 型生物力学疲劳试验机,如图 1 所示;瑞士 Metler 公司的 EXSTAR TG/DTA7000 热重-差热分析仪;广州市旭朗机械设备有限公司的 XL-10B 万能粉碎机;吉林省永利激光科技有限公司的 YL = S-3 型激光功率计;SYNTEK 公司的游标卡尺(0mm ~ 150mm)。

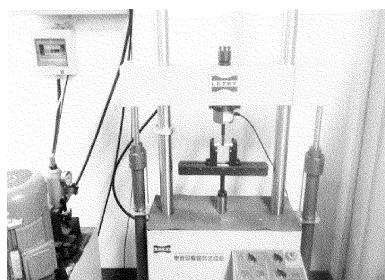


Fig. 1 Biomechanical fatigue testing machine

1.3 试样制备

使用万能高速粉碎机粉碎后的蔗糖粉末,平均粒径小于 178 μm,采用快速成型机,保持扫描速率 2000mm/s、分层厚度 0.2mm、扫描间距 0.2mm 等工艺参量不变,利用激光功率计分别设定激光功率 20W, 22W 和 25W,依次激光烧结 60mm × 30mm × 12mm 的长方体制件,观察分析其成型状态及原因。

1.4 性能测试

进行热重/差示扫描量热法(thermal gravity-differential scanning calorimetry, TG/DSC)分析:将待测蔗糖研磨成均匀粉末,取适量样品置于三氧化二铝坩埚中,以氮气为氛,氮气流速 50mL/min,空坩埚为参比,控制升温速率分别为 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min 和 40°C/min,升温范围 30°C ~ 300°C,放入热重-差热分析仪中进行分析。

进行相对误差测量:将蔗糖粉末(在万能粉碎机上粉碎成粉末,其粉末的粒径在 150 μm 左右)与淀粉(粒径在 5 μm ~ 35 μm 左右)按一定比例混合后制备复合粉末材料,利用 SLS300 快速成型机,设定预热温度 70°C,激光功率 20W,扫描速率 2200mm/s,铺粉层厚 0.25mm,扫描间距 0.20mm,轮廓扫描速率 1500mm/s,制作出的糖基 SLS 尺寸精度测试件,测试件尺寸如图

2 所示;利用游标卡尺测量出糖基材料所制件的各尺寸数据并计算出尺寸精度。

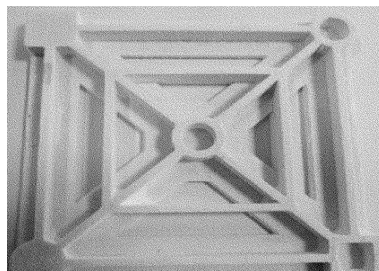


Fig. 2 Pieces of accuracy test

进行弯曲强度测量:根据 GBT9341-2000 标准,结合现有抗疲劳试验机设计出抗弯件标准模型,如图 3 所示,采用 SLS300 快速成型机,设置 7 组不同能量密度,每组 5 个,制备糖基抗弯测试件,利用生物力学疲劳试验机(最大静态和动态负荷 ±5kN,静态负荷测量精度 ±0.5%,变形测量精度 ±0.5%,位移测量范围 ±50mm),控制方式为位移控制,试验速率 8mm/min,跨度 100mm,采取手动停止方式,测量计算其弯曲强度值,取每组 5 个试样弯曲强度的均值作为该组的弯曲强度。

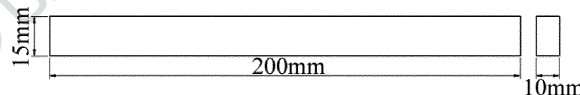


Fig. 3 Strength test model

2 试验结果与讨论

2.1 TG/DSC 试验分析

晶体物质具有固定的熔点,因此,升温速率的变化并不会引起蔗糖熔点的变化,而在 4 组样品的 DSC 曲线图中,图 4 中熔融峰的起始点均在 187°C 左右,由此可知,此批蔗糖样品的熔点为 187°C。

图 5 为蔗糖粉末在不同升温速率下的热重分析曲线图。在 TG 图中呈现出明显的台阶,通常将台阶解释为效应前后的质量变化。由图可以看出,蔗糖样品最快在 220°C 左右时质量就开始发生变化,并且随着加热速率的升高,粉末失重的起始点也逐渐后移,当加热速率达到 40°C/min 时,失重现象到 240°C 左右才开始。由此可知蔗糖粉末最快在 220°C 后,蔗糖就开始分解,并且伴随着明显的失重现象,失重 50% 左右^[4]。

因此,在蔗糖 SLS 的成型过程中,应使蔗糖升温的最终温度保持在熔化与发生分解的温度点之间,这样才能保证蔗糖既不会因温度过低未熔化而不能成型,也不会因温度过高而导致发生化学反应,生成焦糖甚至是炭化。由上例实验可知,此批蔗糖的熔化点在

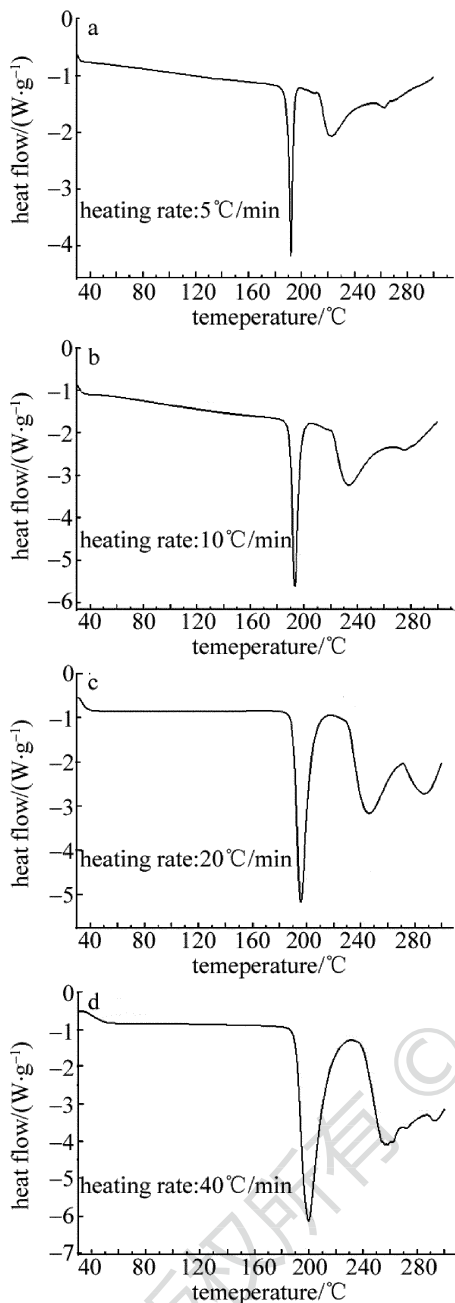


Fig. 4 DSC figure under different heating rates

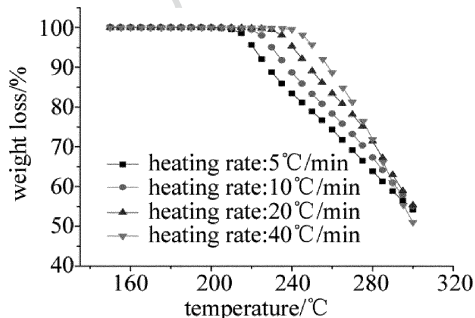


Fig. 5 TG curves under different heating rates

187℃,而分解点会因升温速率的不同而不同,但在220℃之前蔗糖都是稳定的。因此,蔗糖在激光的照射下最终升温到187℃~220℃之间是合理的。

2.2 纯蔗糖粉末烧结实验分析

通常物质升温所需热量有热力学公式:

$$Q = cm\Delta T = cm(T_2 - T_1) \quad (1)$$

式中, Q 为物质升温所需的热量; c 为比热容; m 为质量; T_1 和 T_2 分别为物质初始温度和变化后温度。

单位时间内,激光作用物质的体积 V 为激光扫描过的面积与分层厚度之积,即:

$$V = d_1 \times v \times h_0 \quad (2)$$

式中, d_1 为激光光斑直径; v 为激光扫描速率; h_0 为分层厚度。

而在单位时间内, Q 即为激光功率 P ,将(2)式代入(1)式,因此,蔗糖在激光照射下最终的温度为:

$$T_2 = \frac{P}{\rho(d_1 v h_0)} + T_1 \quad (3)$$

式中, ρ 为蔗糖密度。烧结件的成型质量与激光所产生的能量有密切的关系,而激光所能产生的能量与激光参量有关^[5-7],TEXA大学的NELSON等人定义激光能量密度为:

$$E = P/(\pi v d) \quad (4)$$

式中, P 为激光功率, v 为激光扫描速率, d 为扫描间距。在本实验中,扫描间距始终为0.2mm。因此激光功率或者扫描速率的改变都会使功率密度发生变化,使蔗糖最终的升温温度 T_2 改变,从而产生不同的烧结效果,已知激光光斑直径 $d_1 = 0.35\text{mm}$,蔗糖密度 $\rho = 0.722\text{g/cm}^3$,质量热容 $c = 1.211\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,室温环境 $T_1 = 24^\circ\text{C}$,将上述工艺参量代入式中,得到激光功率在20W,22W,25W时蔗糖烧结最终温度为183℃,198℃和222℃。

如图6所示,在功率20W情况下,最终升温温度

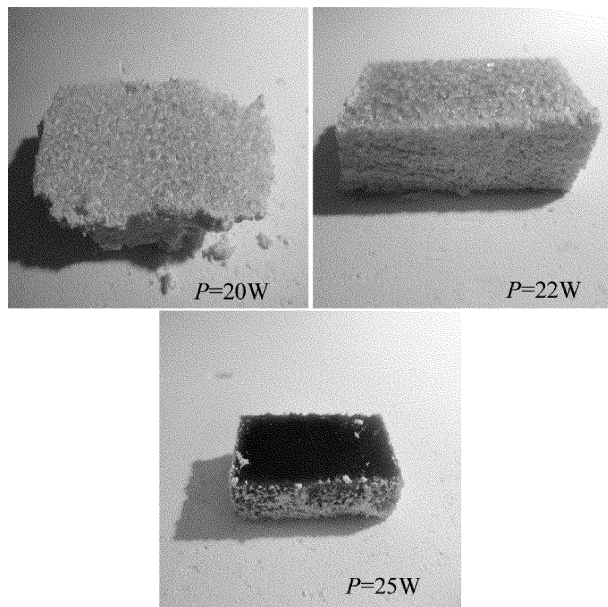


Fig. 6 Sintered sample under different laser powers

为 183℃, 低于此批蔗糖的熔点 187℃, 粉料熔融不够充分或未能熔融, 导致粉料之间粘结不牢, 层与层之间连接松散, 很难成型。在功率 22W 情况下, 最终升温温度为 198℃, 处于 187℃ ~ 220℃ 制件, 所得制件粘结比较牢固, 成型较好, 但是其仅具有一定形状, 尺寸精度较差, 表面凹凸不平, 在功率 25W 情况下, 最终升温温度为 222℃, 高于 220℃, 制件颜色较深, 是蔗糖发生焦化所致。

2.3 蔗糖淀粉复合粉料精度计算及分析

尺寸精度用尺寸误差来表征, 根据尺寸偏差公式 $A = \frac{D_1 - D_0}{D_0} \times 100\%$ (其中, D_0 为设计尺寸; D_1 为测试件的实际尺寸) 计算测试件尺寸精度如表 1 所示。表中 R 为精度测试件边角圆半径偏差, R_1 为精度测试件中心圆内径偏差, R_2 为精度测试件中心圆外径偏差。

从表 1 中可以看到, 蔗糖与淀粉按一定比例混合

Table 1 Accuracy test table

parameter	side		thickness		high	angle circle	center circle		square hole		square hole diameter		base
	x	y	x	y	z	R	R_1	R_2	x	y	x	y	z
error/%	-0.58	-4.12	0.8	6.4	2.4	-4.4	-2.4	-2.13	-3.2	-5.1	-2.3	-3.1	15
average error/%	2.1												

后粉末材料的 SLS 成型件的平均尺寸精度为 2.1%, 其成型表面质量远远优于纯蔗糖粉的烧结, 由于淀粉的加入, 降低粉料中蔗糖含量, 淀粉烧结不会熔融, 蔗糖含量低, 在烧结时就不会产生坑洼, 此时蔗糖的作用相当于粘结剂作用, 将淀粉粘结。这里的尺寸精度误差包括 SLS 成形过程中的误差、清粉及测量时的误差。在 SLS 烧结蔗糖混合粉末的过程中, 成型平面 x - y 精度主要与烧结时提供的能量有关^[8]。因此, 在加工过程中应尽量使用高的扫描速率。扫描速率越大, 激光与粉末的作用时间越短, 瞬间产生的温度较低, 使得热影响区较小, 对成型尺寸越小, 该影响规律对于平面尺寸 xy 方向能起到减小收缩尺寸的作用, 而成型高度方向 z 的尺寸偏差一直为正值, 可以通过提高成型缸与供粉缸伺服电机的运动精度, 来减少制件高度方向上的误差^[9]。

2.4 蔗糖淀粉复合粉料弯曲强度计算及分析

根据弯曲强度公式 $\sigma = \frac{3FS}{2bh^2}$ (其中, F 为最大弯曲线力, S 为跨距, b 为试样宽度, h 为试样厚度), 计算各组试样弯曲强度如表 2 所示。

Table 2 Result of flexural experiment

energy density/ ($J \cdot mm^{-2} \cdot s^{-1}$)	average load/ N	bending strength/ MPa
0.020	1.0837	0.1734
0.0254	1.7754	0.2840
0.0292	1.8502	0.2963
0.0373	2.2750	0.3641
0.0445	3.0750	0.4925
0.0521	3.1378	0.5020
0.0563	3.5126	0.5620

由表 2 可以看出, 随着能量密度的增大, 抗弯试样断裂时的最大负荷值也随着增大, 弯曲强度也由 0.1734MPa 增大到 0.5620MPa。在能量密度较低时,

蔗糖材料虽然可以烧结成形, 但由于烧结不充分, 致密性较差, 孔隙率较高, 因此强度较低^[10]。随着能量密度的逐步增加, 粉末吸收的热量增多, 致密度也随之上升, 强度增大。当能量密度达到 0.0614J/mm² 时, 制件过程中产生了起火现象, 随后变黑炭化, 烧结不能正常进行。因此, 在合理的工艺参量下, 制件的强度是随着能量密度的增大而增大的。

由于以糖基为材料所制得的零件主要应用在食品领域与艺术欣赏品领域, 所以其尺寸精度完全可以满足, 弯曲强度也能够满足要求; 以糖粉和淀粉为原料制成的零件既满足了小孩子的好奇心, 也能够满足人们对艺术的追求。

3 结 论

(1) 通过 TG/DSC 曲线分析, 蔗糖的熔化温度为 187℃, 而在 220℃ 后开始分解, 升温到 300℃ 以上, 失重超过 50%。由此推断出在使用 SLS 法进行蔗糖粉末的烧结过程中, 蔗糖的最终升温温度在 187℃ 至 220℃ 时能保证良好的成型质量, 并利用公式和实验对此进行了验证, 结果表明, 在合理的功率密度下, 蔗糖粉末升温至上述温度区间内可以烧结表面质量、强度均适中的成型件。

(2) 采用选择性激光烧结机, 利用淀粉对蔗糖改性后的混合材料是可以累加成型的, 并且其成型表面质量优于单一蔗糖粉的烧结, 同时所用淀粉材料环保、廉价, 也拓宽了快速成型所用材料的领域。

(3) 对蔗糖淀粉粉末所制得零件进行尺寸精度及抗弯强度测量, 所得结果为: 制件尺寸精度为 2.1%, 最大弯曲强度为 0.5620MPa, 弯曲强度随能量密度的增加而升高, 其强度值满足食品模型的要求。

参 考 文 献

[1] SUN Sh W, ZHANG J, ZHENG H Zh. The precision research of PS

- parts based on SLS [J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2007, 19(1):26-28 (in Chinese).
- [2] LI D Ch, TIAN X Y, WANG Y X, *et al.* Development of additive manufacturing technology [J]. *Electromachining & Mould*, 2012, 32(s1):20-22 (in Chinese).
- [3] YANG L X, HONG H X, YAO X S, *et al.* Experimental study on success of selective laser sintering [J]. *Laser Technology*, 2015, 39(1):114-118 (in Chinese).
- [4] YAO X Sh. Study on the laser sintering process of carbohydrate-based material [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2014:17-20 (in Chinese).
- [5] SHI Y Sh, HUANG Sh H, ZHOU Z D, *et al.* The analysis of main factors on the SLS forming performance [C]// The Chinese Mechanical Engineering Society Annual Meeting and Academic Conference Proceedings of the 9th National Special Processing. Beijing: China Machine Press, 2001:323-327 (in Chinese).
- [6] REN N F, LUO Y, XU M L, *et al.* Effect of laser energy density on the dimension of nylon12/HDPE product [J]. *Laser Technology*, 2010, 34(4):561-564 (in Chinese).
- [7] PAUL R, ANAND S. Process energy analysis and optimization in selective laser sintering [J]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2012, 31(4):429-437.
- [8] YANG L X, XUE Y B. Based on sls rapid prototyping parts glycosylation performance analysis [J]. *Machine Tool Technology Mechatronics And Information Engineering*, 2014, 644/645:4905-4908.
- [9] SHI Y Sh, LIU J H, YAN Ch Z, *et al.* Powder material selective laser rapid prototyping technology and its application [M]. Beijing: Science Press, 2012:37-39 (in Chinese).
- [10] WANG Ch Y, CHEN Y. The coupling research of selective laser sintering polystyrene' process parameters [J]. *Applied Laser*, 2014, 34(4):305-309 (in Chinese).

版权所有 © 《激光技术》编辑部

版权所有 ©