

文章编号: 1001-3806(2016)05-0767-05

选区激光烧结聚苯乙烯粉的基础实验研究

杨来侠, 刘旭

(西安科技大学 机械工程学院, 西安 710054)

摘要: 为了探寻选区激光烧结工艺参量对聚苯乙烯粉烧结质量影响的规律, 并通过工艺参量的优化来提高其烧结精度与强度, 采用对聚苯乙烯粉进行热重/差示扫描量热法实验分析、利用 SLS300 快速成型机对聚苯乙烯粉烧结等方法, 进行了理论分析和实验验证, 发现烧结温度在 150℃ ~ 260℃ 之间时, 试样烧结尺寸精度较高。结果表明, 聚苯乙烯粉烧结件的 x 向和 y 向尺寸精度受工艺参量影响较小, 而 z 向尺寸精度受工艺参量影响较大; 弯曲强度表现为随激光功率、扫描间隔、分层厚度的增大而减小的变化趋势。这对于工艺参量优化选择来提高聚苯乙烯粉的烧结质量提供了实验依据。

关键词: 激光技术; 材料; 快速成型; 选择性激光烧结; 聚苯乙烯

中图分类号: TG156.99; TF124 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.05.031

Experimental study about polystyrene powder based on selective laser sintering

YANG Laixia, LIU Xu

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

Abstract: In order to explore effects of process parameters of selective laser sintering on polystyrene powder and improve the strength and accuracy of polystyrene (PS) powder by the improved process parameters, thermal gravity/differential scanning calorimetry analysis was made to study thermal properties of PS powder. Sintering experiment of powder was carried out by SLS300 rapid molding machine. After theoretical analysis and experimental verification, the samples had high precision when sintering temperature was between 150℃ and 260℃. The results show that the effects of process parameters on dimensional precision of x axis and y axis are small, the effect on dimensional precision of z axis is great. Bending strength decreases with the increase of laser power, scanning interval and layer thickness. The study provides experimental basis to improve sintering quality of PS by the optimization of process parameters.

Key words: laser technique; material; rapid prototyping; selective laser sintering; polystyrene

引言

选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)法采用激光器作能源,使用的材料多为粉末材料。加工时,首先将粉末预热到稍低于其熔点的温度,然后在刮平棍子的作用下将粉末铺平;激光束在计算机控制下根据分层截面信息进行有选择地烧结,一层完成后再进行下一层烧结,全部烧结完后去掉多余的粉末,则可以得到烧结好的零件^[1-3]。

聚苯乙烯(polystyrene, PS)粉是热塑性材料,其制得的原型件经过处理后可用于熔模铸造。然而,由于市场上不同牌号的 PS 粉的合成工艺以及添加填料的

不同而导致它们之间的性能差别很大,同时,由于 PS 粉自身性质,其烧结效果并不是很理想,所得制件强度较低,且由于 PS 粉在烧结过程中的收缩变形造成尺寸误差^[4-7]。目前快速铸造用的 PS 粉因其成型件的低强度,也并未市场化,各大高校及科研机构也正针对 PS 粉改性及成型工艺进行着研究,鉴于此,作者以 PS 粉为研究对象,采用热重/差示扫描量热分析法分析了其热学特性,探究了其尺寸精度随工艺参量一般变化规律,从 z 向精度分析计算了合理的烧结温度范围,并实验总结了烧结强度随工艺参量的变化规律。

1 实验

1.1 主要原材料、仪器及设备

主要原材料采用的是西安交通大学快速成型中心生产的 PS 粉。

主要实验仪器有热重/差示扫描量热分析仪:EXSTAR TG/DTA7000,瑞士 Metler 公司;激光快速成型机:XJRPSLS300 型,陕西恒通智能机器制造有限公司;

基金项目:国家八六三高技术研究发展计划资助项目(2015AA042503)

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:2015-06-02;收到修改稿日期:2015-06-30

生物力学疲劳试验机:PLD-5KN型,陕西力创材料检测有限公司;激光功率计:YL=S-3型,吉林省永利激光科技有限公司;数显游标卡尺:0mm~150mm,SYN-TEK公司。图1为XJRPSLS300快速成型机。

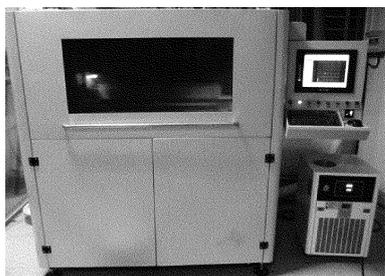


Fig. 1 Rapid prototyping machine of XJRPSLS300

1.2 试样制备

实验中经筛选的PS粉颗粒直径约为150 μ m,利用XJRP SLS300快速成型机(激光器类型为CO₂激光器,激光束直径0.3mm,功率调节范围0W~60W,最大成型尺寸为300mm×300mm×275mm),预热温度75 $^{\circ}$ C保持不变,利用激光功率计分别调节激光功率15W,20W,25W,30W,分层厚度分别为0.15mm,0.20mm,0.25mm和0.30mm,设置不同扫描速率依次烧结60mm×30mm×6mm长方体试样。

采用XJRPSLS300快速成型机,在激光功率20W,预热温度75 $^{\circ}$ C、轮廓补偿半径0.15mm、铺粉速率50mm/s等工艺参量不变情况下,选取分层厚度(0.15mm,0.20mm,0.25mm)、扫描间距(0.25mm,0.28mm,0.30mm)、扫描速率(1500mm/s,2000mm/s,2300mm/s)三因素三水平下制备共计27组PS粉抗弯试验件,对每组标号为1,2,...,27。基于ISO 178:2010《塑料-弯曲性能的测定》,抗弯试验件尺寸造为60mm×10mm×4mm,根据抗弯试验要求,每组试样制备5个,为了保证每组5个试样性能一致5个试样制备时,并行排列、同时成型,所得弯曲试样如图2所示。

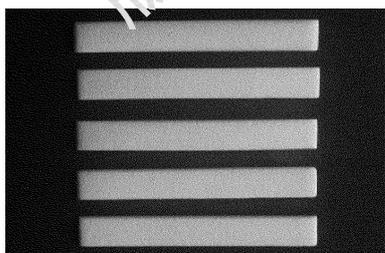


Fig. 2 Bent sample

1.3 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PS粉末置于三氧化二铝坩埚中,以氮气为氛,空坩埚为参比,控制升温速率分别为5 $^{\circ}$ C/min,10 $^{\circ}$ C/min,20 $^{\circ}$ C/

min和40 $^{\circ}$ C/min,升温范围30 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C,放入热重/差示扫描量热分析仪中进行分析。

尺寸精度测量如下:采用数显游标卡尺分别测量不同工艺参量下所制备的60mm×30mm×6mm长方体试样的长*l*、宽*b*、高*h*,并计算各自尺寸精度,尺寸精度为实际值与理论值的比值。

弯曲强度测试如下:采用生物力学疲劳试验机(型号PLD-5kN,生产厂商是西安力创材料检测技术有限公司)对所制备的抗弯试样进行3点弯曲试验,支撑跨距*S*=64mm,支撑辊半径为*R*₂=5mm,施力辊半径*R*₁=5mm,速率为2mm/min,测其最大弯曲力,对每个试样不同位置处多次测其宽度和厚度,取其平均值作为*b*和*h*,最大弯曲力*F*由疲劳试验机获得,根据公式 $\sigma = 3FS / (2bh_0^2)$,求取每个试样弯曲强度,取各组5个试样弯曲强度平均值作为该组的弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 TG/DSC分析

图3为PS粉的DSC曲线图,如图3a(样品质量为8.6mg,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min,加热温度30 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C)所示,在400 $^{\circ}$ C时,出现一个较大的吸收峰,对照图4中的热重(thermal gravity, TG)曲线,表明在此温度区间内PS粉发生了剧烈分解。如图3b(样品质量为10.08mg,升温速率均为5 $^{\circ}$ C/min,加热温度30 $^{\circ}$ C~240 $^{\circ}$ C)所示,在110 $^{\circ}$ C出现较小的吸收峰,这表明PS粉的玻璃化转变温度为110 $^{\circ}$ C。

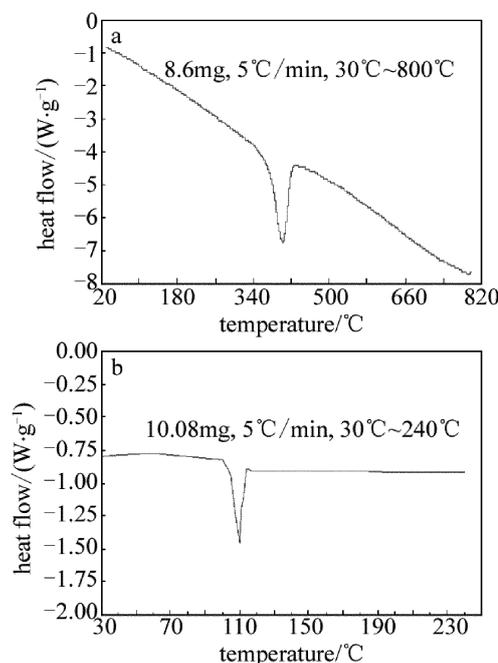


Fig. 3 DSC curve of PS

图4为不同升温速率下的PS粉的TG曲线,如图4所示,在不同的升温速率下,PS分解温度范围不同,

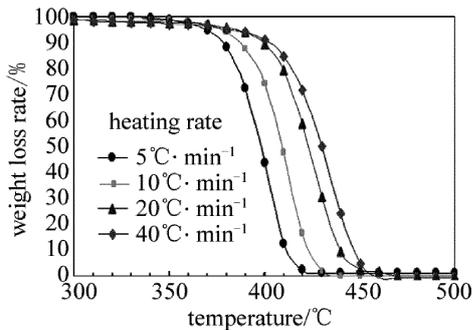


Fig. 4 TG curve of PS

升温速率越低, PS 粉分解温度越低, 表 1 为不同升温速率下的 PS 粉分解温度范围。在 40°C/min 升温速率下, 分解起始温度为 380°C, 在 5°C/min 升温速率下, 分解起始温度为 350°C。由于 PS 粉属于无定型聚合物, 没有固定的熔点, 其熔点一般在 120°C ~ 180°C, 理论可加工温度在玻璃化转变温度与分解温度之间, 因此可得此 PS 粉的加工温度范围区间在 110°C ~ 350°C。

Table 1 Decomposition temperature range

heating rate/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	5	10	20	40
decomposition temperature/ $^{\circ}\text{C}$	350 ~ 420	360 ~ 430	370 ~ 450	380 ~ 460

2.2 尺寸精度分析

针对于选择性激光烧结工艺的成型机理, x 向和 y 向尺寸精度主要来自于机器自身的精度以及材料相变变形, 而 z 向尺寸精度还受所接收激光能量的影响。由于 PS 粉自身性质, 在烧结时材料由熔融态固化时收缩变形会引起 x 向和 y 向尺寸变小, 但是 PS 粉收缩率较小, 由此在不同工艺参量下, 试样长宽尺寸精度变化不大, 但是 z 向尺寸精度在不同工艺参量下往往由于所受激光能量的不同而变化较大; 所受激光能量较大时, 能量传递至底层产生过深烧结, 引起 z 向尺寸变大; 所受激光能量较小时, 能量难以向底层传递而烧结不足, z 向尺寸较小^[8,9]。以激光功率 30W、分层厚度 0.3mm、扫描间隔 0.3mm, 不同扫描速率工艺参量下的尺寸误差为例, 图 5 为该工艺参量下长宽尺寸精度随扫描速率的变化规律, 图 6 为高度尺寸精度随扫描

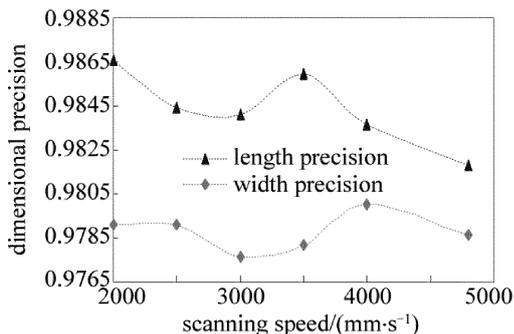


Fig. 5 Relationship between length and width precision and scanning speed

速率变化规律。由图 5 所示, 长宽尺寸精度随扫描速率分别在 0.9865 和 0.9785 上下波折起伏, 而图 4 所示的高度相对误差变化规律, 由 1.22 左右变化至

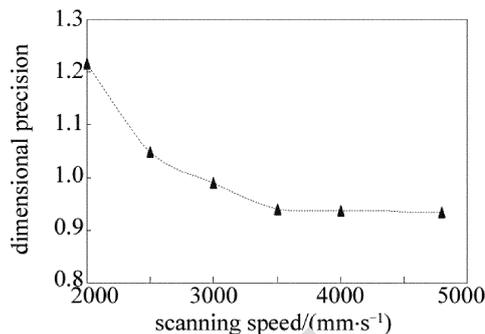


Fig. 6 Relationship between vertical precision and scanning speed

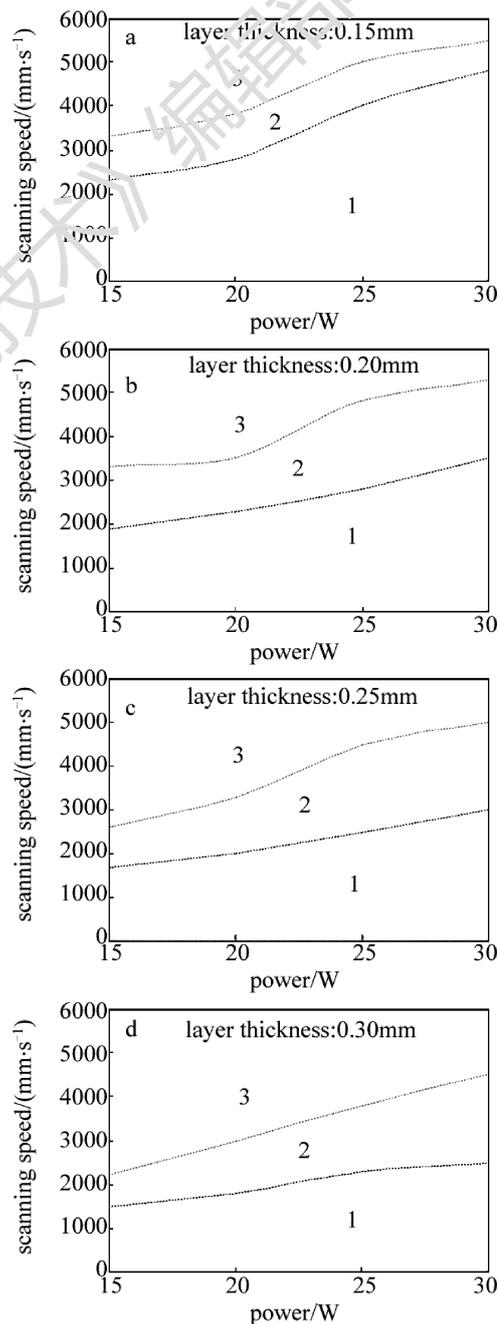


Fig. 7 Effects of different process parameters

0.94 左右,这表明随着扫描速率的增大,烧结高度由大于理论高度逐渐小于理论高度,变化明显。因此对于 PS 烧结,需首先保证 z 向精度。

图 7 是以高度相对误差在 ± 0.04 为指标的实验中所得的不同工艺参量范围图,图中上下两条曲线分别代表扫描速率极限。以图 7a 为例,针对于不同工艺参量下,PS 烧结工艺参量范围整体可以分为 3 个区域,即过烧区 1、过渡区 2、微熔区 3^[10-11]。过烧区 1 区扫描速率偏小,在同样的激光功率、分层厚度及扫描间隔下,所接收的激光能量较大,所透射的深度较大,因此过烧区 z 向尺寸普遍高于理论值。过渡区 2 扫描速率适中,激光能量可以很好地保证每层的 z 向尺寸。微熔区 3 扫描速率较大,相应的所接收的激光能量较小,能量难以传递到各层底部,造成烧结不足, z 向尺寸普遍低于理论值。

PS 粉的烧结过程是 PS 粉接收激光能量熔化以及激光能量在各层传递的过程。在激光进行每层烧结时,同一烧结层不同深度所接收的激光能量是不均衡的,每层粉料上表面所接收的激光能量较大,下表面所接收的激光能量较小,为保证每层 z 向尺寸,从上表面透射到下表面的激光能量必须保证能够使下表面的粉料烧结成型,故需要较大的激光能量,但是激光能量过大会因此 z 向过深烧结以及每层粉料上表面的过度烧结分解,因此就需要合适的激光能量密度。

激光能量密度为: $E = P/(vd)$ ^[12],其中 P 为激光功率, v 为激光扫描速率, d 为扫描间距,此公式包含激光功率、扫描速率和扫描间距 3 个参量,未包含分层厚度 b ,如果将分层厚度 b 引入公式,便可得到单位体积粉料

所接收的能量,记为激光体能量密度 $E_v = P/(vdb)$ 。

物质升温满足的热力学公式:

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

式中, Q 为热量, c 为比热容, m 为质量, T_1 为初始温度, T_2 为最终温度, ΔT 为温差。

而在单位时间内 $Q = P, P$ 为激光功率, $m = \rho vdb, \rho$ 为粉体密度,得到:

$$\Delta T = E_v/(c\rho) \quad (2)$$

将图 7 中过渡区 2 的扫描速率和激光功率两个工艺参量带入(2)式,取扫描间隔 $d = 0.3\text{mm}$,比热容 c 取为 $1.3\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,密度 ρ 取为 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$,可得 ΔT 范围为 $100^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$,粉体初始温度 $T_1 = 50^\circ\text{C}$,因此 T_2 范围为 $150^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$,即在此温度范围内 PS 烧结最终温度在此范围时,烧结伴有较好的 z 向精度。

2.3 弯曲强度分析

由表 2 所示,样件弯曲强度最大为第 1 组试样,弯曲强度为 11.71MPa ,最小为第 27 组试样,弯曲强度为 2.04MPa ,第 1 组弯曲强度较大,说明该工艺参量下 PS 粉末接受能量较大,熔融的比较充分,而第 27 组强度较小,说明 PS 粉接收的能量较小,仅粉末表层熔融,粘结的不牢固,试样相对于 PS 注塑件弯曲强度 $39.2\text{MPa} \sim 51.94\text{MPa}$,还有较大的差距,这主要是工艺参量的选取不合理导致制件致密性较差,样件内部存在大量的孔隙,同时在 3 个工艺参量不同水平影响下,试样弯曲强度发生了较大的变化,表明工艺参量的选取对制件弯曲强度有着较大的影响,因此,研究不同工艺参量耦合下弯曲强度的变化规律对于提高弯曲强度有重要的指导作用。

Table 2 Bending strength of specimen

group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
σ/MPa	11.71	6.06	5.21	5.39	5.45	3.29	5.93	4.17	3.103	8.55	5.06	2.79	7.87	4.01	2.41	
group	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	24	25	26	27
σ/MPa	6.16	2.80	2.41	6.60	3.89	2.45	5.74	3.84	2.72	5.64	3.37	2.04	2.72	5.64	3.37	2.04

图 8 为扫描间隔与扫描速率耦合情况下对弯曲强度的影响,在扫描速率一定时,弯曲强度随扫描间隔的

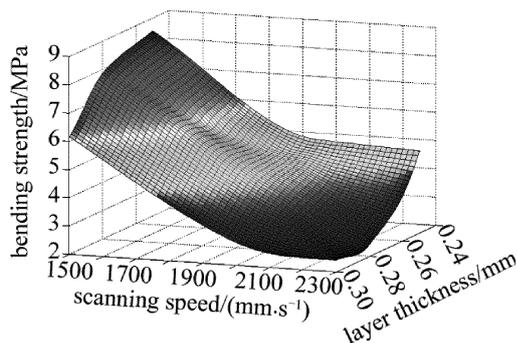


Fig. 8 Effects of scanning interval and scanning velocity on bending strength

增大而减小,在扫描间隔一定时,弯曲强度随扫描速率的增大而减小。从激光能量密度的角度来看,激光功率一定时,扫描速率和扫描间隔越大,单位体积 PS 粉所接收的激光能量就越小,导致粉料不能充分熔融流动而粘结在一块,仅仅是靠粉料表面微熔部分粘结在一起,微观组织上其内部孔隙又大又多^[13],因此弯曲强度呈现随扫描速率和扫描间隔增大而逐渐变小的趋势。

图 9 为扫描速率与层厚耦合情况下对弯曲强度的影响,在扫描速率一定的条件下,弯曲强度随层厚增加而逐渐降低;在层厚一定的条件下,随着扫描速率的增加,弯曲强度呈现逐渐变小的趋势。在激光功率和扫

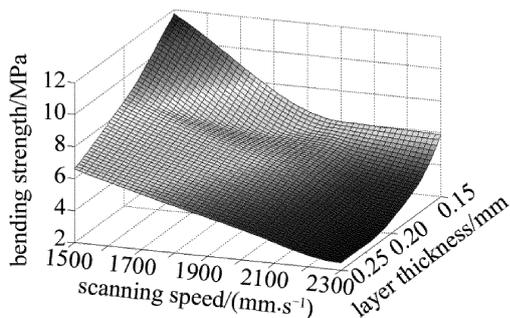


Fig. 9 Effects of scanning interval speed and layer thickness on bending strength

扫描速率一定时,即激光能量密度 E 一定,层厚越大,激光体能量密度 E_v 就越小,激光能量就难以透射到该层底部,造成底部粉料微熔或未熔融;同理在在激光功率和层厚一定时,扫描速率越大,激光能量密度 E 就越小^[14-15],进而激光能量体密度 E_v 就越小,单位粉料接收的粉料就越小,因此,弯曲强度呈现随扫描速率和层厚增大而逐渐变小的趋势。

图 10 为扫描间隔与层厚耦合情况下对弯曲强度的影响,在扫描间隔一定时,弯曲强度随层厚的增加而逐渐减小后保持不变。在层厚一定时,随着扫描间隔的增加,弯曲强度逐渐降低,其原因是扫描间隔的增大减小了激光能量密度 E ,层厚增大减小了激光体能量体密度 E_v 。

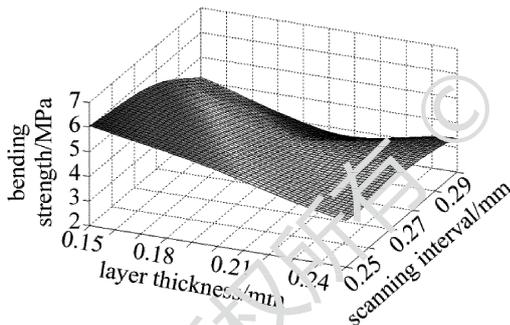


Fig. 10 Effects of scanning interval and layer thickness on bending strength

3 结论

(1)通过 TG/DSC 实验分析,PS 粉玻璃化温度为 110°C ,分解温度最小为 350°C ,因此可以得出其理论加工温度为 $110^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$,在不同加热速率下分解温度不同,约在 450°C 分解完全。

(2)PS 粉烧结件的 x 向和 y 向尺寸精度主要受机器精度及自身特性的影响,实际值略低于理论值,受工艺参量影响较小,而 z 向尺寸精度受工艺参量影响较大,实际值由高于理论值到低于理论值变化。

(3)针对 PS 粉选择性激光烧结,其工艺参量组合可以分为 3 个区域:过烧区、过渡区以及微熔区。过渡

区烧结件可以有良好的 z 向精度,结合实验与公式计算,该区域烧结温度在 $150^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 。

(4)烧结件的弯曲强度受工艺参量影响较大,大致表现为随激光功率、扫描间隔、分层厚度的增大而减小的变化趋势。

参考文献

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] DU Y Y, SHI Y Sh, WEI Q S. Technology and simulation of cold isostatic pressing of selective laser sintered parts[J]. Laser Technology, 2014, 38(1):96-100(in Chinese).
- [4] 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).
- [5] DONG Q, WANG Ch Y, QIAN Q B. The research of the influential factors on polystyrene parts size accuracy base on Selective laser sintering[J]. Plastic Industry, 2010, 38(4):93-95(in Chinese).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] REN N F, LUO Y, XU M L. Effect of laser energy density on the dimension12/HDPE product [J]. Laser Technology, 2010, 34(4):561-564(in Chinese).
- [9] XIE X L, XIAO H P. The research of reduce sintering shrinkage on polystyrene powder[J]. Journal of Nanchang Institute of Aviation Industry (Natural Science Edition), 2004, 18(3):69-71(in Chinese).
- [10] ZHANG J, XU Zh F, ZHENG H Zh, *et al.* Study on the selective laser sintering process of polystyrene/ Al_2O_3 nano-composites [J]. Mechanical Science and Technology, 2006, 25(1):15-17(in Chinese).
- [11] DECKERS J, SHAHZAD K, VLEUGELS J, *et al.* Isostatic pressing assisted indirect selective laser sintering of alumina components [J]. Rapid Prototyping Journal, 2012, 18(5):409-419.
- [12] RATNDEEP P, SAM A. Process energy analysis and optimization in selective laser sintering [J]. Journal of Manufacturing Systems, 2012, 31(4):429-437.
- [13] 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).
- [14] YAN C Z, SHI Y S, YANG J S, *et al.* Preparation and selective laser sintering of nylon-coated metal powder for the indirect SLS process [J]. Rapid Prototyping Journal, 2009, 15(5):355-360.
- [15] ZHU P L, XU Zh F, YU H, *et al.* Effects of process parameters on the forming of coated sand by selective laser sintering [J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences Edition), 2012, 26(1):104-108(in Chinese).