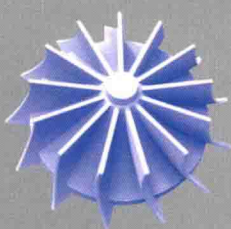
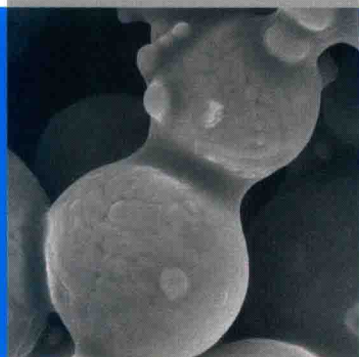


# 激光选区烧结 3D打印高分子及其复合材料

闫春泽 史玉升 朱 伟 杨劲松 著



 科学出版社

# 激光选区烧结 3D 打印高分子 及其复合材料

闫春泽 史玉升 朱 伟 杨劲松 著

科学出版社

北 京

# 版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303

## 内 容 简 介

本书对激光选区烧结增材制造高分子及其复合材料的制备、成形机理、成形工艺与性能调控进行全面系统的论述。全书共8章,第1章对激光选区烧结技术与材料的研究和应用现状进行概述;第2章论述高分子及其复合粉末的激光选区烧结机理;第3章论述高分子粉末材料特性,如表面张力、粒径及其分布、黏度、分子量等对激光选区烧结成形的影响规律;第4章论述影响高分子激光选区烧结成形精度的两个现象;第5章论述非晶态高分子,如聚苯乙烯粉末材料等的制备与激光选区烧结;第6章论述晶态高分子,如尼龙12粉末材料等的激光选区烧结;第7章论述激光选区烧结直接制备与成形热塑性高分子复合材料;第8章论述激光选区烧结间接制备与成形热固性高分子复合材料。

本书可供从事增材制造技术领域研究的科技人员参考,也适合高等院校相关专业的师生阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

激光选区烧结3D打印高分子及其复合材料/闫春泽等著. —北京:科学出版社,2018.11

ISBN 978-7-03-059770-0

I. ①激… II. ①闫… III. ①立体印刷—印刷术—研究 ②高分子材料—复合材料—研究 IV. ①TS853 ②TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第262340号

责任编辑:李建峰 王晶/责任校对:董艳辉

责任印制:彭超/封面设计:苏波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉市首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

开本:787×1092 1/16

2018年11月第一版 印张:15 1/2

2018年11月第一次印刷 字数:365 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

3D 打印,属于增材制造,是一项集机械、计算机、控制、材料等多学科交叉的数字化先进制造技术。该技术采用分层制造并叠加的原理,理论上可成形任意复杂结构,因此将传统的面向制造工艺的零部件设计变为面向性能的全新设计。3D 打印技术工艺多种多样,其中粉末材料激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)技术具有成形材料广、材料利用率高、无需支撑等优点,能够迅速成形出结构复杂又具有一定功能的零部件,是最具发展前景的 3D 打印技术之一。

华中科技大学快速制造中心从 20 世纪 90 年代开始研究 SLS 技术,进行了长期的基础和应用研究,取得了一系列科研成果,并在国内外得到广泛应用,为关键行业核心产品的快速自主开发和小批量制造提供了有力手段,显著缩短了企业新产品的研制周期,取得了显著的经济社会效益。为了培养 SLS 技术专业人才,促进该技术的推广应用,作者凝练总结了本团队在该领域的前期研究成果,形成了这本《激光选区烧结 3D 打印高分子及其复合材料》。

本书以几十年来从事 SLS 技术的科研成果为基础,同时涵盖该领域的国际最新研究进展,兼顾不同知识背景读者的要求,既保证内容新颖,反映最新研究成果,又有理论知识探讨和应用实例。因此,本书既适用于不同领域的工程技术人员,也可作为相关专业在校师生的参考书。

本书涉及内容广泛,部分是作者及其团队的最新研究工作,且还在继续深入研究和不断探索之中,对一些问题的理解还不够透彻,加之作者的学术水平和知识面有限,因此书中难免存在不妥之处,望同行专家和读者批评指正。

闫春泽于华中科技大学  
2018 年 4 月

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 激光选区烧结概述	1
1.2 激光选区烧结高分子材料研究进展	5
第 2 章 高分子激光选区烧结机理	17
2.1 激光选区烧结热力学	17
2.2 激光选区烧结物理模型	18
第 3 章 高分子材料的特性对激光选区烧结成形的影响	27
3.1 表面张力	27
3.2 粒径	28
3.3 粒径分布	30
3.4 粉末颗粒形状	31
3.5 黏度	33
3.6 材料本体强度	36
3.7 聚集态结构	37
第 4 章 影响高分子激光选区烧结成形件精度的两个现象	43
4.1 次级烧结	43
4.2 Z 轴“盈余”	47
第 5 章 非晶态高分子材料的制备及其激光选区烧结	51
5.1 聚苯乙烯的激光选区烧结成形及处理	51
5.2 苯乙烯-丙烯腈共聚物的激光选区烧结成形及后处理	58
5.3 激光选区烧结成形熔模及其精密铸造工艺	68
第 6 章 晶态性高分子材料的制备与激光选区烧结	77
6.1 窄粒径分布近球形尼龙粉末的制备及激光选区烧结成形	77

---

6.2	尼龙 12 的激光选区烧结工艺及其制件性能 .....	89
6.3	降低尼龙粉末激光烧结预热温度的研究 .....	99
6.4	低等规度聚丙烯粉末的激光选区烧结研究 .....	112
<b>第 7 章</b>	<b>激光选区烧结直接制备与成形热塑性高分子复合材料 .....</b>	<b>126</b>
7.1	钛酸钾晶须/尼龙 12 复合材料的制备及其 SLS 成形工艺研究 .....	126
7.2	金属铝增强尼龙 12 复合粉末的制备与 SLS 成形工艺研究 .....	135
7.3	金属铜增强尼龙 12 复合粉末的制备与 SLS 成形工艺研究 .....	152
7.4	纳米二氧化硅/尼龙 12 复合粉末的制备及其 SLS 成形工艺研究 .....	157
7.5	蒙脱石/尼龙 12 复合粉末的制备及其 SLS 成形工艺研究 .....	166
7.6	碳纤维/尼龙 12 复合材料的制备及其 SLS 成形工艺研究 .....	174
<b>第 8 章</b>	<b>激光选区烧结间接制备与成形热固性高分子复合材料 .....</b>	<b>194</b>
8.1	激光选区烧结制备不锈钢/环氧树脂复合材料 .....	194
8.2	激光选区烧结制备碳纤维/尼龙 12/环氧树脂三相复合材料 .....	218

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 激光选区烧结概述

### 1.1.1 激光选区烧结技术的发展概况

激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)技术借助计算机辅助设计与制造,采用分层制造叠加原理,将粉末材料直接成形为三维实体零件,不受成形零件形状复杂程度的限制,不需任何工装模具<sup>[1-6]</sup>。SLS 技术属于增材制造(additive manufacturing, AM, 又称 3D 打印)技术中的一种,是由美国得克萨斯大学的研究生 Carl DeCard 于 1986 年发明的。美国得克萨斯大学于 1988 年研制成功第一台 SLS 样机,并获得这一技术的发明专利,于 1992 年授权美国 DTM 公司(现已并入美国 3D Systems 公司)将 SLS 系统商业化<sup>[7]</sup>。目前,德国 EOS 公司<sup>[8]</sup>和美国 3D Systems 公司<sup>[9]</sup>是世界上 SLS 系统及其成形材料的主要提供商。在国内,北京隆源自动成形系统有限公司从 1993 年开始研究 SLS 技术,并于 1994 年初成功研制出国产化 AFS 系列激光快速成形机<sup>[10]</sup>,在 1998 年底华中科技大学也研制出了 HRPS 系列 SLS 成形机<sup>[11]</sup>,这两家单位的 SLS 成形设备及材料均已实现产业化。国内研究 SLS 技术的还有南京航空航天大学、西北工业大学和中北大学等,其中中北大学成功研制出变长线扫描的 SLS 设备<sup>[12]</sup>。

### 1.1.2 激光选区烧结的工艺原理及特点

SLS 工艺过程如图 1-1 所示。首先将零件三维实体模型文件沿 Z 向分层切片,并将零件实体的截面信息储存于 stl 文件中;然后在工作台上用铺粉辊铺一层粉末材料,由 CO<sub>2</sub> 激光器发出的激光束在计算机的控制下,根据各层截面的 CAD 数据,有选择地对粉末层进行扫描,在激光扫描的区域,粉末材料烧结在一起,未被激光照射的粉末仍呈松散状,作为成形件和下一层粉末的支撑;一层烧结完成后,工作台下下降一个截面层(设定的切片厚度)的高度,再进行下一层铺粉、烧结,新的一层和前一层自然地烧结在一起;这样,当全部截面烧结完成后除去未被烧结的多余粉末,便得到所设计的三维实体零件。如图 1-1 所示,激光扫描过程、激光开关与功率、预热温度及铺粉辊、粉缸移动等都是计算机系统的精确控制下完成的。

相对于其他快速成形技术,SLS 技术的特点如下:

(1) 成形材料非常广泛。从理论上讲,任何能够吸收激光能量而降低黏度的粉末材料都可以用于 SLS,这些材料可以是高分子、金属、陶瓷粉末。

(2) 应用范围广。成形材料的多样性,决定了 SLS 技术可以使用各种不同性质的粉末材料来成形,从而满足不同用途的复杂零件。SLS 可以成形用于结构验证和功能测试

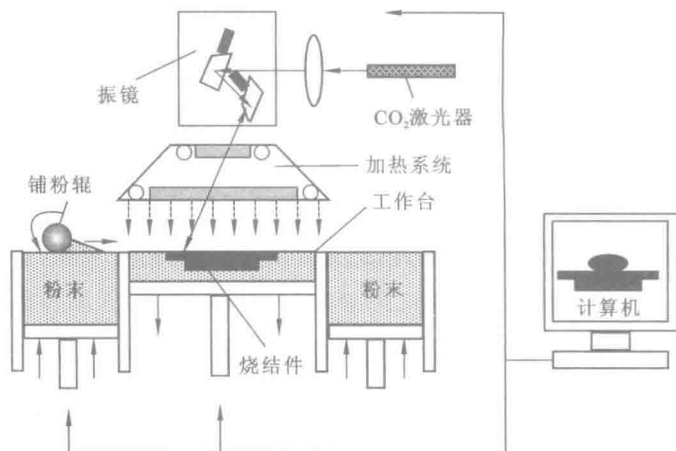


图 1-1 SLS 工艺过程示意图

的塑料原型件及功能件,可以通过直接法或间接法来成形金属或陶瓷功能零件。目前,SLS 成形件已广泛用于汽车、航空航天、医学生物等领域。

(3) 材料利用率高。在 SLS 过程中,未被激光扫描到的粉末材料还处于松散状态,可以重复使用。因此,SLS 技术具有较高的材料利用率。

(4) 无需支撑。由于未烧结的粉末可对成形件的空腔和悬臂部分起支撑作用,SLS 技术不必像光固化成形 (stereo lithography apparatus, SLA) 和熔融沉积成形 (fused deposition modeling, FDM) 那样需要另外设计支撑结构。

### 1.1.3 激光选区烧结成形材料的发展概述

成形材料是 SLS 技术发展中的关键环节之一,它对烧结件的力学性能、化学性能、精度及其成形速度起着决定性作用,直接影响烧结件的用途及 SLS 技术与其他快速成形技术的竞争力。因此,在国外,在 SLS 技术方面有影响力的公司,如美国 3D Systems、德国 EOS 公司等,都在大力研究并出售 SLS 成形材料,有很多科研机构和一些从事材料生产的专业公司,如意大利 CRP 公司<sup>[18]</sup>,也加入到 SLS 成形材料的研发当中。在国内,SLS 成形材料的研究相对滞后,目前还处于起步阶段,华中科技大学、北京隆源自动成形系统有限公司、南京航空航天大学及中北大学等是国内 SLS 成形材料的主要研发单位。但是,目前国内材料与国外先进的 SLS 成形材料相比,无论在粉末的烧结性能上还是成形件的强度、精度等方面都存在非常大的差距。至今,国内外已开发出多种 SLS 成形材料,按材料性质可分为以下几类:金属基粉末材料、陶瓷基粉末材料、覆膜砂、高分子基粉末材料等。

一般来说,SLS 系统配备的激光器的功率都较小,不足以直接熔化高熔点金属粉末,而是采用间接法来制备金属零件,这种方法使用的金属粉末材料含有低熔点黏结剂,激光器通过扫描熔融这些低熔点黏结剂来成形金属初始形坯。间接法 SLS 用金属/黏结剂复合粉末材料主要有两大类,一类是用高分子作为黏结剂的复合粉末,包括用有机高分子包覆金属粉末材料制得的覆膜金属粉末<sup>[14-19]</sup>(如 3D Systems 公司的 RapidSteel、LaserForm 系列高分子覆膜金属粉末)及金属粉末与有机高分子的机械混合粉末<sup>[20-24]</sup>(如华中科技



大学刘锦辉等研制的环氧树脂/金属复合粉末)。以这种金属/高分子黏结剂复合粉末成形的金属零件坯(green part)中往往存在大量的空隙,形坯强度、致密度非常低。因此,形坯需要经过适当的后续处理工艺才能最终获得具有一定强度和致密度的金属零件。后处理的一般步骤为脱脂、高温烧结、熔渗金属或浸渍树脂等。近期,华中科技大学的刘锦辉等<sup>[21]</sup>提出采用脱脂、冷等静压、高温烧结、热等静压的后处理程序来制备金属零件,由于这种后处理程序得到的零件具有较高的致密度(98%以上),不存在不同物质间的界面问题,因此具有较高的力学性能。然而,这种后处理程序步骤较多,形坯件变形较大,最终金属零件的精度很难得到控制。另一类是用低熔点金属粉末作为黏结剂的复合粉末(如EOS公司的DirectSteel和DirectMetal系列金属混合粉末材料),如低熔点金属黏结剂Cu、Sn等,此类黏结剂在成形后继续留在零件形坯中。由于低熔点金属黏结剂本身具有较高的强度,形坯件的致密度、强度都较高,因此不需要通过脱脂、高温烧结等后处理步骤就可以得到性能较高的金属零件。

在SLS工艺中,陶瓷零件同样是通过间接法成形制造的。在激光烧结过程中,利用熔化的黏结剂将陶瓷粉末黏结在一起,形成一定的形状,然后通过适当的后处理工艺来获得足够的强度。常用的黏结剂有以下三类:①有机黏结剂,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),用PMMA包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、SiC等陶瓷粉末材料,经激光烧结成形后,经脱脂及高温烧结等后处理可以快捷地制造精密铸造用陶瓷型壳和工程陶瓷零件<sup>[25-28]</sup>;②无机黏结剂,如磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ),在烧结时熔化、分解、生成 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 继续与陶瓷基体 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应,最终生成 $\text{AlPO}_4$ , $\text{AlPO}_4$ 是一种无机黏结剂,可将陶瓷粉末黏结在一起<sup>[29]</sup>;③金属黏结剂,如铝粉,在烧结过程中铝粉熔化,熔化的铝可将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末黏结在一起,还有一部分铝会在激光烧结过程中氧化,生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并释放出大量热,促进 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔融、黏结。目前陶瓷基粉末的激光烧结工艺尚不成熟,还没有实现商品化。

覆膜砂与铸造用热型砂类似,采用酚醛树脂等热固性树脂包覆锆砂、石英砂的方法制得,如3D System公司的SandForm Zr。在激光烧结过程中,酚醛树脂受热产生软化、固化,使覆膜砂黏结成形<sup>[30-31]</sup>。由于激光加热时间很短,酚醛树脂在短时间内不能完全固化,烧结件的强度较低,须对烧结件进行加热处理,处理后的烧结件可用作铸造用砂型或砂芯来制造金属铸件。

高分子材料与金属、陶瓷材料相比,具有成形温度低、烧结所需的激光功率小等优点,而且其表面能低、熔融黏度较高、没有金属粉末烧结时较难克服的球化效应,因此高分子粉末最早在SLS工艺中得到应用,也是目前应用最多、最成功的SLS材料。表1-1、表1-2、表1-3分别是2008年3D Systems公司、EOS公司及CRP公司公布的SLS成形材料及其主要性能指标。

表 1-1 3D Systems 公司的 SLS 成形材料及其主要性能指标<sup>[9]</sup>

材料型号	材料类型	抗拉强度	弹性模量	断裂伸长率	主要特点	用途
		/MPa	/MPa	/%		
DuraForm PA	尼龙粉末	44	1600	9	热稳定性和化学稳定性好	塑料功能件

续表

材料型号	材料类型	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%	主要特点	用途
DuraForm GF	玻璃微珠/ 尼龙粉末	38.1	5 910	2	热稳定性和化学稳定性好	塑料功能件
DuraForm AF	添加铝粉的 尼龙粉末	35	3 960	1.5	金属外观,较高的硬度、 尺寸稳定性	塑料功能件
DuraForm EX	—	48	1 517	5	较高的硬度、冲击强度	塑料功能件
DuraForm Flex	—	1.8	7.4	110	抗撕裂性优异、粉末回 收率高等	塑料功能件
DuraForm SHT	尼龙复合材料	51	5 725	4.5	耐高温性高、各向异性的 力学性能	塑料功能件
DuraForm PP100	聚丙烯	22	1 350	20~75	优异的耐化学腐蚀性, 高韧性、疲劳性能	塑料功能件
CastForm	聚苯乙烯粉末	2.8	1 604	—	成形性能优良	失蜡铸造
SandForm Zr	覆膜锆砂	2.1	—	—	成本低	铸造型壳和型芯
LaserForm ST-200	覆膜不锈钢粉末	435(渗铜)	137 000	6	与不锈钢性能相近	金属模具和零件
LaserForm A6	覆膜 A6 钢和 碳化钨末	610(渗铜)	138 000	2~4	与工具钢性能相近	金属模具

表 1-2 EOS 公司的 SLS 成形材料及其主要性能指标<sup>[8]</sup>

材料型号	材料类型	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%	主要特点	用途
PA2200	尼龙粉末	45	1 700	20	热稳定性和化学稳定性好	塑料功能件
CarbonMide	碳纤维/尼龙复 合粉末	—	—	—	非常高的硬度及强度	塑料功能件
PA3200GF	玻璃微珠/尼龙 复合粉	48	3 200	6	热稳定性和化学稳定性好	塑料功能件
PrimeCast 100	聚苯乙烯粉末	1.2~5.5	1 600	0.4	成形性能优良	失蜡铸造
Quartz 4, 2/5, 7	酚醛树脂覆膜砂	—	—	—	成本低	铸造型壳和型芯
Alumide	加铝粉的尼龙粉	45	3 600	3	刚性好,金属外观	金属模具和零件
DirectSteal 20	不锈钢细粉末	600	130 000	—	制造注塑模具和金属 零件	金属模具和零件
DirectSteal H20	合金钢粉末	1100	180 000	—	与工具钢性能相近	金属模具和零件
DirectMetal 20	青铜粉	400	80 000	—	—	金属模具和零件

表 1-3 CRP 公司的 SLS 成形材料及其主要性能指标<sup>[13]</sup>

材料型号	材料类型	抗拉强度	弹性模量	断裂伸长率	主要特点	用途
		/MPa	/MPa	/%		
WindForm XT	尼龙/碳纤维复合粉末	77.85	7 320	2.6	高硬度、强度、抗撕裂性	塑料功能件
WindForm FX	尼龙粉末	49	1 357	44	高韧性	塑料功能件
WindForm GF	玻璃微珠/尼龙复合粉	47	4 412	2.5	热稳定性和化学稳定性好	塑料功能件
WindForm PS	聚苯乙烯粉末	—	—	—	成形性能优良	失蜡铸造
WindForm Pro	铝粉/玻璃微珠/尼龙复合粉	53	4 965	2.92	高硬度、高热变形温度	塑料功能件

## 1.2 激光选区烧结高分子材料研究进展

与其他快速成形技术相比, SLS 技术的突出优点是可以处理多种材料, 包括高分子、金属和陶瓷。由于高分子材料与金属及陶瓷材料相比, 具有成形温度低、烧结激光功率小、精度高等优点, 成为应用最早、应用最多、最成功的 SLS 成形材料, 在 SLS 成形材料中占有重要地位, 其品种和性能的多样性以及各种改性技术也为它在 SLS 方面的应用提供了广阔的空间。SLS 技术要求高分子材料能制成平均粒径为  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  的固体粉末材料<sup>[32-33]</sup>, 在吸收激光后熔融(或软化、反应)而黏结, 且不会发生剧烈降解。目前, 用于 SLS 的高分子材料主要是热塑性高分子及其复合材料, 热塑性高分子又可分为晶态和非晶态两种。

### 1.2.1 非晶态高分子

非晶态高分子在玻璃化温度( $T_g$ )时, 大分子链段运动开始活跃, 粉末开始黏结、流动性降低。因此, 在 SLS 过程中, 非晶态高分子粉末的预热温度不能超过  $T_g$ , 为了减小烧结件的翘曲, 通常略低于  $T_g$ 。当材料吸收激光能量后, 温度上升到  $T_g$  以上而发生烧结。非晶态高分子在  $T_g$  时的黏度较大, 而根据高分子烧结机理 Frenkel 模型的烧结颈长方程可知, 烧结速率是与材料的黏度成反比的, 这造成非晶态高分子的烧结速率很低, 烧结件的致密度、强度较低, 成多孔状, 但具有较高的尺寸精度。在理论上, 通过提高激光能量密度可以增加烧结件的致密度, 但实际上过高的激光能量密度往往会使高分子材料剧烈分解, 烧结件的致密度反而下降; 另外, 这也使次级烧结现象加剧, 烧结件的精度下降。因此, 非晶态高分子通常用于制备对强度要求不高但具有较高尺寸精度的制件。

#### 1. 聚碳酸酯

聚碳酸酯(polycarbonate, PC)树脂具有突出的冲击韧性和尺寸稳定性、优良的机械强度和电绝缘性, 使用温度范围宽, 耐蠕变性良好、耐候性、低吸水性、无毒性、自熄性良好, 是一种综合性能优良的工程塑料。在 SLS 技术发展初期, PC 粉末就用作 SLS 成形材

料,也是研究报道较多的一种高分子激光烧结材料<sup>[34-47]</sup>。1993 年美国 DTM 公司(现并入 3D Systems 公司)的 Denucci<sup>[34]</sup>将 PC 粉末和熔模铸造用蜡进行了比较,认为 PC 粉末在快速制作薄壁和精密零件、复杂零件、需要耐高低温的零件方面具有优势。1996 年 Sandia Natl 实验室的 Atwood 等<sup>[35]</sup>也采用 SLS 技术对 PC 粉末制作熔模铸造零件进行了研究,从烧结件的应用、达到的精度、表面光洁度及后处理等方面讨论了采用 PC 粉末的可行性,PC 粉末的激光烧结件在熔模铸造方面获得成功应用。为了合理控制烧结工艺参数,提高 PC 烧结件的精度和性能,许多学者对 PC 粉末在烧结中的温度场进行了研究。美国得克萨斯大学的 Nelson 等<sup>[36]</sup>建立了一维热传导模型,用以预测烧结工艺参数和 PC 粉末性能参数对烧结深度的影响。英国利兹大学的 Berzins 和 Childs 等<sup>[37-38]</sup>、美国克莱姆森大学的 Williams 和 Deckard<sup>[39]</sup>、北京航空航天大学的赵保军和施法中<sup>[40]</sup>也做了类似的工作,他们分别提出了不同的模型来模拟 PC 粉末在激光烧结过程中能量的传递、热量的传输和一些相关问题。香港大学的 Ho 等<sup>[41-43]</sup>在探索用 PC 粉末烧结塑料功能件方面做了很多工作,他们研究了激光能量密度对 PC 烧结件形态、密度和拉伸强度的影响,试图通过提高激光能量密度来制备致密度、强度较高的功能件。虽然提高激光能量密度能大幅度提高烧结件的密度和抗拉强度,但过高的激光能量密度反而会使烧结件强度下降、尺寸精度变差,还会产生翘曲等问题;他们还研究了石墨粉对 PC 烧结行为的影响,发现加入少量的石墨能显著提高 PC 粉末的温度。香港大学的 Fan 等<sup>[44]</sup>对激光选区烧结过程中 PC 粉末移动对烧结件微观形貌的影响进行了研究。华中科技大学的黎志冲等<sup>[45]</sup>、史玉升等<sup>[46]</sup>、汪艳<sup>[47]</sup>从另一个角度探讨了 PC 粉末在制备功能件方面应用的可能性,他们采用环氧树脂体系对 PC 烧结件进行后处理,经过后处理的 PC 烧结件的力学性能有了很大的提高,可用作性能要求不太高的功能件。

因为 PC 具有较高的玻璃化温度,所以在激光烧结过程中需要较高的预热温度,粉末材料容易老化,烧结不易控制。目前,PC 粉末在熔模铸造中的应用逐渐被聚苯乙烯粉末所替代。

## 2. 聚苯乙烯

EOS 公司和 3D Systems 公司分别于 1998 年、1999 年推出了以聚苯乙烯(polystyrene, PS)为基体的商品化粉末烧结材料 PrimeCast™和 CastForm™。这种烧结材料同 PC 相比,烧结温度较低,烧结变形小,成形性能优良,更适合熔模铸造工艺,因此 PS 粉末逐渐取代了 PC 粉末在熔模铸造方面的应用。之后,3D Systems 公司又推出商品名为 TureForm™的丙烯酸-苯乙烯共聚物粉末材料。由于这些材料都是专利产品,文献报道较少。2007 年英国卡迪夫大学的 Dotchev 等<sup>[48]</sup>研究了影响 CastForm™SLS 成形件精度的因素,并给出了提高这种材料 SLS 成形件精度的几种途径。2008 年香港大学的 Fan 等<sup>[49]</sup>研究了二氧化硅填充 TureForm™在激光选区烧结过程中的熔融行为。

由于 PS 的 SLS 成形件的强度很低,不能直接用作功能零件,国内多位研究者试图通过各种不同途径来增加 PS 烧结件的强度。郑海忠等<sup>[50-52]</sup>和张坚等<sup>[53]</sup>利用乳液聚合方法制备核-壳式纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PS 复合粒子,然后用这种复合粒子来增强 PS 的 SLS 成形件。研究表明,纳米粒子较好地分散在分子基体中,烧结件的致密度和强度得到提高。然而,他们都没有给出在增加烧结件致密度的同时,烧结件的精度如何变化。一般来说,

较低的致密度是非晶态高分子 SLS 成形件强度低的根本原因,而从机理上讲,通过添加无机填料不能提高烧结件的致密度,因而认为在保持较好精度的前提下,添加无机填料很难对非晶态高分子的 SLS 成形件有增强作用。因此,华中科技大学的史玉升等<sup>[54]</sup>提出先制备精度较高的 PS 初始形坯,然后用浸渗环氧树脂的后处理方法来提高 PS 烧结件的致密度,从而使 PS 烧结件在保持较高精度的前提下,致密度、强度得到大幅提升,可以满足一般功能件的要求。此外,华中科技大学的史玉升等<sup>[55]</sup>提出先制备 PS 和尼龙(PA)的复合粉末,然后通过 SLS 成形得到 PS/PA 合金,以此来提高 PS 烧结件的强度。由于 PS 与 PA 之间极性相差较大,他们使用 PS-g-MAH(马来酸酐的接枝共聚物)作为相容剂来增加这两种高分子的相容性。最终他们成功制备出了这种合金粉末的 SLS 成形件,成形件的抗拉强度达到 14 MPa,可以满足一般功能件的要求。

### 3. 高抗冲聚苯乙烯

目前,PS 由于其较低的成形温度及较高的成形件精度,逐渐取代 PC,成为 SLS 最常用的非晶态高分子,但其 SLS 成形件强度较低,不易成形复杂、薄壁零件。针对这种问题,杨劲松等<sup>[56]</sup>提出使用高抗冲聚苯乙烯(high impact polystyrene, HIPS)粉末材料来制备精密铸造用树脂模,研究了 HIPS 的烧结性能及其烧结件的力学性能和精度。结果表明,HIPS 同样具有较好的烧结性能,但其烧结件的力学性能比 PS 烧结件高得多,可以用来成形具有复杂、薄壁结构的零件。杨劲松等同时研究了 HIPS 烧结件的渗蜡后处理工艺及以 HIPS 树脂模作为熔模的精密铸造工艺,并最终得到结构精细、性能较高的铸件。华中科技大学史玉升等<sup>[57]</sup>同样先由 SLS 制备 HIPS 初始形坯,再通过浸渗环氧树脂的后处理方法,制备了精度较高、力学性能可以满足一般要求的 HIPS 功能零件。

### 4. 聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)主要用作间接法 SLS 制造金属或陶瓷零件用高分子黏结剂,美国得克萨斯大学的研究者<sup>[33]</sup>使用 PMMA 乳液通过喷雾干燥法制备高分子覆膜金属或陶瓷粉末,这种覆膜粉末材料中 PMMA 的体积分数在 20%左右。PMMA 覆膜粉末材料已经成功用于通过间接法 SLS 制备多种材料(包括氧化铝陶瓷、铜、碳化硅、磷酸钙等)的成形零件<sup>[25-28]</sup>。

## 1.2.2 晶态高分子

晶态高分子的烧结温度在熔融温度( $T_m$ )以上,由于在  $T_m$  以上晶态高分子的熔融黏度非常低,其烧结速率较高,烧结件的致密度非常高,一般在 95%以上。因此,当材料的本体强度较高时,晶态高分子烧结件具有较高的强度。然而,晶态高分子在熔融、结晶过程中有较大的收缩,同时烧结引起的体积收缩也非常大,这就造成晶态高分子在烧结过程中容易翘曲变形,烧结件的尺寸精度较差。目前,尼龙(nylon, PA)是 SLS 最为常用的晶态高分子,另外也有其他一些晶态高分子(如聚丙烯、高密度聚乙烯、聚醚醚酮等)用于 SLS 技术。

### 1. 尼龙

尼龙是一种晶态高分子,其粉末经激光烧结能制得高致密度、高强度的烧结件,可以

直接用作功能件,因此受到广泛关注。3D Systems 公司、EOS 公司及 CRP 公司都将尼龙粉末作为激光烧结的主导材料,分别推出商品名为 DuraForm PA、PA2200、WindForm FX 的纯尼龙粉末材料。1997 年香港大学的 Gibson 和 Shi<sup>[58]</sup>研究了包括尼龙在内不同高分子材料的烧结工艺,探讨了影响烧结件性能的因素。2001 年利兹大学的 Childs 和 Tontowi<sup>[59-60]</sup>对尼龙粉末的激光烧结成形做了大量工作,他们研究了粉末床温度对烧结件密度的影响,并采用实验和模拟两种方法研究了尼龙 12 及玻璃微珠填充尼龙 11 的激光烧结行为。2003 年美国密歇根大学的 Das 等<sup>[61]</sup>使用尼龙 6 来烧结成形生物组织工程三维支架。2003 年华中科技大学的 Lin 等<sup>[62]</sup>研究了尼龙 1010 的激光烧结工艺及性能。2005 年中国工程物理研究院的许超等<sup>[63]</sup>以尼龙 1212 为烧结材料,分析了烧结过程中激光与尼龙材料作用的物理过程,研究了预热温度、激光功率、扫描速率、扫描间距及铺粉参数等因素对尼龙材料烧结成形质量的影响。2006 年英国拉夫堡大学的 Zarringhalam 等<sup>[64]</sup>研究了激光烧结对尼龙 12 烧结件的结晶形态、微观结构、化学结构(分子量)及力学性能的影响,结果表明,尼龙 12 的  $\gamma$  型晶体的熔点是随加工条件的变化而变化的,相应的微观结构也随之发生变化;而尼龙 12 烧结件及使用过的尼龙 12 粉末的分子量都比未用过的尼龙 12 粉末的分子量高。同在 2006 年,英国拉夫堡大学的 Ajoku 等<sup>[65]</sup>研究了制造方向对尼龙 12 激光烧结件力学性能的影响。2007 年爱尔兰国立大学的 Caulfield 等<sup>[66]</sup>研究了 SLS 工艺参数对 DuraForm PA 烧结件力学性能的影响。2008 年智利的 Jorge 等<sup>[67]</sup>建立了弹性张量刚度系数与尼龙 12 SLS 成形件致密度的关系。

## 2. 尼龙复合粉末材料

与金属及陶瓷相比,高分子更容易通过改性、复合等手段来提高材料的某些性能,从而可以扩展其应用领域。尼龙粉末已被证明是目前 SLS 技术直接制备塑料功能件的最好材料,而通过先制备尼龙复合粉末、再烧结得到的尼龙复合材料烧结件具有一些比纯尼龙烧结件更加突出的性能,可以满足不同场合和用途对塑料功能件性能的需求。与非晶态高分子不同,晶态高分子的烧结件已接近完全致密,因而致密度不再是影响其性能的主要因素,添加无机填料可以大幅度提高其某些方面的性能,如力学性能、耐热性等。

近几年,尼龙复合粉末材料成为 3D Systems 公司、EOS 公司及 CRP 公司重点开发的烧结材料,新产品层出不穷。3D Systems 公司推出了系列尼龙复合粉末材料 DuraForm GF、Copper PA、DuraForm AF、DuraForm HST 等。其中,DuraForm GF 是用玻璃微珠作为填料的尼龙粉末,该材料具有良好的成形精度和外观质量;Copper PA 是铜粉和尼龙粉末的混合物,具有较高的耐热性和导热性,可直接烧结注塑模具,用于聚乙烯(polyethylene,PE)、聚丙烯(polypropylene,PP)、PS 等通用塑料制品的小批量生产,生产批量可达数百件;DuraForm AF 是铝粉和尼龙粉末的混合粉末材料,其烧结件具有金属外观和较高的硬度、模量等。EOS 公司有玻璃微珠/尼龙复合粉末 PA3200GF、铝粉/尼龙复合粉末 Alumide,及 2008 年最新推出的碳纤维/尼龙复合粉末 CarbonMide。CRP 公司也推出了玻璃微珠/尼龙复合粉末 WindForm GF、铝粉/玻璃微珠/尼龙复合粉末 WindForm Pro,以及碳纤维/尼龙复合粉末 WindForm XT。

此外,SLS 用尼龙复合粉末材料也成为该领域学者研究的热点课题之一。2004 年英

国利物浦(Liverpool)大学的 Gill 和 Hon<sup>[68]</sup>研究了碳化硅粉末对尼龙烧结材料的影响。2005 年汪艳<sup>[47]</sup>研究了玻璃微珠、硅灰石、滑石粉等无机填料改性尼龙 12 激光烧结材料的特性。2006 年美国密歇根大学的 Chung 和 Das<sup>[69]</sup>研究了由 SLS 制备的玻璃微珠填充尼龙 11 功能梯度材料的成形工艺及性能。2006 年美国的 Baumann 等<sup>[70]</sup>使用二氧化钛粉末改性尼龙的 SLS 成形件。2007 年意大利马尔凯技术大学(Technical University of Marche)的 Mazzoli 等<sup>[71]</sup>研究用于 SLS 的铝粉填充尼龙粉末材料的特性。2007 年英国拉夫堡大学的 Savalani 等<sup>[72]</sup>由羟基磷灰石/尼龙复合粉末通过激光选区烧结得到具有生物活性的复杂骨骼移植结构。2008 年英国伦敦玛丽王后大学的 Zhang 等<sup>[73]</sup>也对具有生物活性的羟基磷灰石/尼龙复合材料 SLS 成形件的特性及动态力学性能进行了研究。2008 年杨劲松<sup>[74]</sup>通过钛酸钾晶须来增强尼龙 12 的 SLS 成形件。上述学者使用的无机填料包括玻璃微珠、碳化硅、铝粉、硅灰石等都是微米级填料,这些微米级填料一般会使得尼龙 SLS 成形件的模量、硬度等得到提高,而冲击强度却大幅下降。目前,高分子纳米材料成为学术界研究的热点领域,添加少量的纳米填料就可以使高分子材料的抗拉强度、模量、硬度及热稳定性等同时得到提升,而冲击性能可以保持<sup>[75-77]</sup>。近年,一些研究者试图将纳米材料用于增强尼龙 SLS 成形件,并取得了一定进展。2004 年美国得克萨斯农工大学的 Kim 及 Creasy<sup>[78]</sup>研究了黏土/尼龙 6 纳米复合材料的烧结特性,认为黏土使尼龙 6 熔体黏度增大,从而降低了烧结速率和烧结件的密度,进而得出纳米复合材料的激光选区烧结需要比纯尼龙材料更高的预热温度及激光功率的结论,然而这些结论都是在烘箱加热烧结实验中获得,需要通过 SLS 实验来验证。2005 年华中科技大学的汪艳等<sup>[79-81]</sup>将累托石与尼龙 12 的混合粉末进行 SLS 成形,在烧结过程中尼龙 12 分子链插入累托石层间结构中,形成插层型纳米复合材料,使得 SLS 成形件的抗拉强度、冲击强度等得到提高。美国密歇根大学的 Chung 和 Das 分别在 2005 年<sup>[82]</sup>及 2008 年<sup>[83]</sup>研究了纳米二氧化硅与尼龙 11 混合粉末的烧结参数及烧结性能,但发现机械混合法无法将纳米二氧化硅均匀分散于高分子基体中。

目前,用于 SLS 的无机填料/尼龙复合粉末的制备方法通常有两种。一种是机械混合法<sup>[79-83]</sup>,即将无机填料和尼龙粉末机械混合得到复合粉末。无机填料在极性和密度上与尼龙粉末存在较大差别,因此机械混合法很难将它们混合均匀,尤其是极易团聚的纳米填料,机械混合法根本不能将其以纳米尺寸分散在尼龙基体中。另外一种为深冷冲击粉碎法<sup>[78]</sup>,是通过传统方法得到尼龙纳米材料粒料,再将其在极度低温条件下粉碎成适合 SLS 成形的粉末材料。这种方法虽然可以将纳米粒子均匀分散,但其制备的粉末材料通常具有较大的粒径、较宽的粒径分布和极度不规则的粉末形状,这些对 SLS 成形件的精度是非常不利的。

### 3. 其他晶态高分子

晶态高分子中除了尼龙在 SLS 技术中得到广泛应用,该领域学者也对其他一些晶态高分子的激光选区烧结特性及其烧结件性能进行了研究。而这些研究主要集中在高分子 SLS 成形件在生物学上的应用。2000 年英国伯明翰大学的 Rimell 和 Marquis<sup>[84]</sup>研究了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的 SLS 工艺及其烧结件在临床上的应用。2006 年英

国拉夫堡大学的 Savalani 等<sup>[85]</sup>研究了一种羟基磷灰石(HA)增强高密度聚乙烯(HDPE)生物活性材料(商品名为 HAPEX<sup>®</sup>)的 SLS 工艺,对比了 CO<sub>2</sub> 激光器和 Nd:YAG 激光器对材料烧结性能的影响。2006 年英国拉夫堡大学的 Hao 等<sup>[86]</sup>也研究了 HA/HDPE 复合材料的 SLS 工艺,最后得出结论:SLS 非常适合用来成形具有生物活性的、结构复杂的 HA/HDPE 人造骨骼及组织工程支架。2007 年巴西的 Salmoria 等<sup>[87]</sup>研究了尼龙/HDPE 共混粉末的 SLS 成形工艺,结果表明,只要选择合适的高分子特性(熔融黏度、激光吸收率等)、粉末特性(粒径分布等)及最佳的烧结参数,通过 SLS 成形尼龙/HDPE 共混件是可行的。2007 年英国帝国理工学院的 Simpson 等<sup>[88]</sup>研究了具有生物活性的聚丙交酯-乙交酯共聚物/HA 及聚丙交酯-乙交酯共聚物/ $\beta$ -磷酸三钙复合材料的 SLS 工艺,并烧结得到用于骨骼移植的三维支架。2008 年新加坡南洋理工大学的 Wiria 等<sup>[89]</sup>研究了使用 SLS 技术成形聚乙烯醇/HA 生物复合材料的生物组织工程支架。2008 年香港大学的 Zhou 等<sup>[90]</sup>研究了通过 SLS 技术成形聚 L-丙交酯/纳米羟基磷灰石复合材料的生物组织工程支架。

聚醚醚酮(poly(ether-ether-ketone), PEEK)是一种半晶态高分子,具有非常高的力学性能、耐热性(熔点为 330~385 °C)、耐磨性及抗化学物质腐蚀性能。近年来,一些学者研究了 PEEK 的 SLS 成形工艺及烧结件的应用。1999 年美国学者 Schultz 等<sup>[91]</sup>研究了 PC-PEEK 合金材料的 SLS 成形工艺。在 2003 年<sup>[92]</sup>及 2005 年<sup>[93-94]</sup>,新加坡南洋理工大学的 Tan 等研究了 PEEK/HA 生物活性复合材料的 SLS 成形工艺。2004 年德国斯图加特大学的 Wagner 等<sup>[95]</sup>研究炭黑添加剂对 PEEK 烧结性能的影响。在 2005 年<sup>[96]</sup>及 2007 年<sup>[97]</sup>,德国巴伐利亚激光中心的 Rechtenwald 等和 Schmidt 等研究了 PEEK 的 SLS 成形工艺,他们认为烧结 PEEK 时为了避免翘曲必须将预热温度升高到 340 °C 左右(接近 PEEK 的熔点),现在只有德国 EOS 公司推出商品化成形 PEEK 材料的 SLS 系统。

### 1.2.3 激光选区烧结高分子材料的未来研究趋势

(1) 生物组织工程支架、人造骨骼等都具有非常复杂的个性化结构,这些复杂的个性化生物结构往往很难通过传统的制造方法来获得。而 SLS 技术可以使用多种材料快速制造出各种结构复杂的零件,其制造过程不受零件复杂度的影响,因而非常适用于生物制造。与金属及陶瓷材料相比,高分子及其复合材料在 SLS 生物制造上具有以下三个方面的优势:

① 高分子及其复合材料与生物硬组织的相容性更高,其强度与生物硬组织的强度在同一个数量级上。通过将高分子与其他材料复合来获得与生物硬组织相同的力学及生物学性能相似的高分子复合材料是一个非常具有前景的研究方向。

② 可以更加灵活地设计、合成各种具有生物可降解性、生物可吸收性及生物相容性的高分子及其复合材料。

③ 在 SLS 成形方面,高分子及其复合材料具有成形温度低、烧结所需的激光功率小、烧结成形件的精度高等优点。



因此,制备能适用于 SLS 工艺,且具有生物活性的高分子及其复合材料成为未来该领域研究的焦点之一。

(2) 使用纳米级填料来增强高分子的 SLS 成形件,可以在使其冲击强度保持不变或略有上升的同时,其他性能如抗拉强度、硬度、模量、耐热性等得到大幅提升。因此,研究适用于 SLS 的纳米高分子复合粉末材料也成为未来该领域的研究热点之一。而在制备 SLS 用纳米填料/高分子复合粉末材料时,如何将极易团聚的纳米填料以纳米尺度分散在聚合物基体中成为研究中的难点。

### 参 考 文 献

- [1] KUMAR S. Selective laser sintering: A qualitative and objective approach. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2003, 55(10): 43-47.
- [2] PHAM D T, DIMOV S, LACAN F. Selective laser sintering: Applications and technological capabilities. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacturing*, 1999, 213(5): 435-449.
- [3] KRUTH J P, WANG X, LAOUI T, et al. Lasers and materials in selective laser sintering. *Rapid Prototyping Journal*, 2003, 23(4): 357-371.
- [4] UPCRAFT S, FLETCHER R. The rapid prototyping technologies. *Assembly Automation*, 2003, 23(4): 318-330.
- [5] JUSTER N P. Rapid prototyping using the selective sintering process. *Assembly Automation*, 1994, 14(2): 14-17.
- [6] DIOP S F. Characterization of the selective laser sintering (SLS) rapid prototyping process [PhD Dissertation]. Louisville: University of Louisville, 1996.
- [7] UPCRAFT S, FLETCHER R. The rapid prototyping technologies. *Assembly Automation*, 2003, 23(4): 318-330.
- [8] EOS GMBH ELECTRO OPTICAL SYSTEM. Data sheets. [http://www.eos.info/systems/solutions/plastic/materials/material management](http://www.eos.info/systems/solutions/plastic/materials/material%20management)[2013-3-10].
- [9] 3D Systems corporation. Data sheets. <https://www.3dsystems.com/materials/plastic>[2017-10-9].
- [10] 北京隆源自动成型系统有限公司. 产品目录. <http://www.lyafs.com.cn/products.aspx?t=0> [2017-10-9].
- [11] 武汉华科三维科技有限公司. 产品目录. <http://www.huake3d.com/product.asp>[2017-10-9].
- [12] 朱林泉, 白培康, 朱水森. 快速成型与快速制造技术. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [13] CRP Technology. Data sheets. <http://www.windform.com/windform-high-performing-features.html>[2017-10-9].
- [14] DALGARNO K W, STEWART T D. Manufacture of production injection mould tooling incorporating conformal cooling channels via indirect selective laser sintering. *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2001, 215(10): 1323-1332.
- [15] JOEL W B, Neal K V. Binder compositions for laser sintering process: US, 6048954. 2000-4-11.
- [16] SHISHKOVKII L V, Kupriyanov N L. Thermal fields in metal-polymer powder compositions during laser treatment. *High Temperature*, 1997, 35(5): 722-726.
- [17] STEWART T D, DALGARNO K W, CHILDS T H C. Strength of the DTM RapidSteel™ 1.0