



国家科学技术学术著作出版基金资助
湖北省学术著作出版专项资金资助项目
3D打印前沿技术丛书

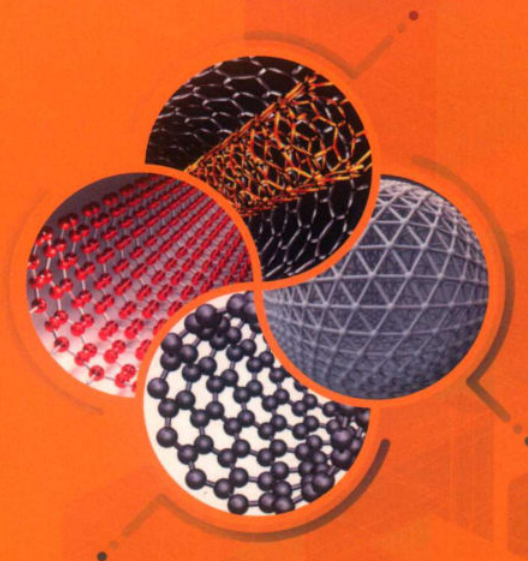
丛书顾问◎卢秉恒 丛书主编◎史玉升

3D打印材料

(下册)

史玉升 闫春泽 周 燕 著
吴甲民 汪 艳 余圣甫

3D DAYIN CAILIAO



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>



国家科学技术学术著作出版基金资助
湖北省学术著作出版专项资金资助项目
3D打印前沿技术丛书

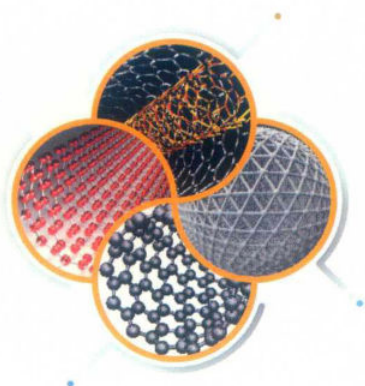
丛书顾问◎卢秉恒 丛书主编◎史玉升

3D打印材料

(下册)

史玉升 闫春泽 周 燕 ◎著
吴甲民 汪 艳 余圣甫

3D DAYIN CAILIAO



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了3D打印材料的制备理论和技术及其应用。其主要内容包括3D打印材料概述、3D打印高分子材料——粉材、3D打印高分子材料——液材、3D打印高分子材料——丝材、3D打印金属材料、3D打印陶瓷材料、3D打印材料应用案例等。本书具有系统性、全面性、普遍性和新颖性,图文并茂,既有理论研究,又有实际应用,是一本对3D打印材料的研究和应用极具实用价值的参考书。

本书可供3D打印领域的工程技术人员阅读,也可作为相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

3D打印材料:上、下册/史玉升等著. —武汉:华中科技大学出版社,2019.3

(3D打印前沿技术丛书)

ISBN 978-7-5680-5028-9

I. ①3… II. ①史… III. ①立体印刷-印刷术 IV. ①TS853

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第052311号

3D打印材料(上、下册)

3D Dayin Cailiao(Shang,XiaCe)

史玉升 闫春泽 周 燕 著
吴甲民 汪 艳 余圣甫

策划编辑:张少奇

责任编辑:程 青

封面设计:原色设计

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

电话:(027)81321913

邮编:430223

录 排:武汉楚海文化传播有限公司

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:33.5

字 数:682字

版 次:2019年3月第1版第1次印刷

定 价:280.00元(含上册、下册)



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

下册目录

第4章 3D打印高分子材料——丝材	(269)
4.1 高分子丝材熔融沉积成形原理及过程	(269)
4.1.1 熔融沉积成形原理	(269)
4.1.2 材料成形过程分析	(270)
4.1.3 高分子材料加工的热力学转变	(273)
4.1.4 熔融沉积成形工艺对高分子材料的性能要求	(276)
4.2 熔融沉积成形中的高分子成形材料	(278)
4.2.1 ABS丝材	(278)
4.2.2 聚乳酸丝材	(282)
4.2.3 聚碳酸酯及其合金丝材	(285)
4.2.4 尼龙丝材	(287)
4.3 熔融沉积成形中的支撑材料	(288)
4.3.1 支撑材料概述	(288)
4.3.2 可剥离性支撑材料	(289)
4.3.3 水溶性支撑材料	(294)
参考文献	(297)
第5章 3D打印金属材料	(299)
5.1 金属材料的3D打印技术及其原理	(299)
5.1.1 激光选区熔化技术	(299)
5.1.2 电弧熔丝沉积成形	(302)
5.2 金属材料的3D打印成形机理	(304)
5.2.1 激光能量传递	(304)
5.2.2 金属对激光能量的吸收	(306)
5.2.3 金属粉末对激光的吸收	(309)
5.2.4 SLM成形过程温度、应力及应变场	(312)
5.2.5 熔池动力学及稳定性	(325)
5.3 SLM用金属粉材	(327)
5.3.1 粉材粒径对成形性的影响	(327)
5.3.2 粉材球形度对成形性的影响	(336)
5.3.3 粉材氧含量对成形性的影响	(337)
5.3.4 常用的3D打印用金属及合金粉材	(339)
5.4 3D打印金属粉材性能及组织特征	(340)

5.4.1	SLM 金属粉材冶金特点	(340)
5.4.2	SLM 制件表面粗糙度与尺寸精度	(377)
5.4.3	典型金属粉材 3D 打印组织特征及其力学性能	(408)
5.5	电弧熔丝沉积成形用金属丝材	(431)
5.5.1	金属丝材设计制备技术	(431)
5.5.2	金属丝材性能表征	(433)
5.6	电弧熔丝沉积成形制件组织与性能	(434)
5.6.1	多轴向管道制件组织与性能	(434)
5.6.2	典型制件修复组织与性能	(439)
	参考文献	(443)
第 6 章	3D 打印陶瓷材料	(447)
6.1	陶瓷材料的 3D 打印技术及原理	(447)
6.1.1	陶瓷液材 SLA 技术及原理	(448)
6.1.2	陶瓷粉材 3DP 技术及原理	(449)
6.1.3	陶瓷粉材 SLM 技术及原理	(450)
6.1.4	陶瓷片材 LOM 技术及原理	(451)
6.1.5	陶瓷丝材 FDM 技术及原理	(452)
6.1.6	陶瓷粉材 SLS 技术及原理	(452)
6.2	陶瓷材料的 SLS 成形机理	(454)
6.3	SLS 成形用陶瓷材料制备	(456)
6.3.1	SLS 成形用陶瓷粉材及黏结剂	(456)
6.3.2	SLS 成形用复合陶瓷粉末的制备方法	(458)
6.3.3	复合陶瓷粉末及 SLS 成形陶瓷的性能	(461)
	参考文献	(485)
第 7 章	3D 打印材料应用案例	(491)
7.1	3D 打印高分子粉材应用案例 1	(491)
7.2	3D 打印高分子粉材应用案例 2	(493)
7.3	3D 打印高分子粉材应用案例 3	(494)
7.4	3D 打印高分子丝材应用案例	(496)
7.5	3D 打印高分子液材应用案例	(497)
7.6	3D 打印金属粉材应用案例 1	(498)
7.7	3D 打印金属粉材应用案例 2	(501)
7.8	3D 打印金属丝材应用案例 1	(503)
7.9	3D 打印金属丝材应用案例 2	(507)
7.10	3D 打印金属丝材应用案例 3	(508)
7.11	3D 打印陶瓷粉材应用案例 1	(508)
7.12	3D 打印陶瓷粉材应用案例 2	(509)
7.13	3D 打印陶瓷粉材应用案例 3	(510)

第 4 章 3D 打印高分子材料——丝材

高分子丝材主要用于熔融沉积成形(fused deposition modeling, FDM)技术, FDM 采用热能加热热塑性高分子材料,并从喷头挤出熔融材料从而逐层堆积出实体零件。FDM 技术具有工艺简单、安全环保、成本低、材料利用率高、适合办公环境使用等特点,现已成为商业化最成熟、应用最广泛的 3D 打印技术之一。高分子材料在 FDM 技术应用中占据着重要地位,对 FDM 技术的发展起着决定性作用。本章内容主要包括:①熔融沉积成形原理及高分子材料成形过程;②熔融沉积成形过程中的成形材料;③熔融沉积成形过程中的支撑材料。

4.1 高分子丝材熔融沉积成形原理及过程

4.1.1 熔融沉积成形原理

FDM 是 3D 打印技术中的一种典型成形方法,它涉及机械、数控、高分子材料和计算机等技术。其成形原理如图 4-1 所示。

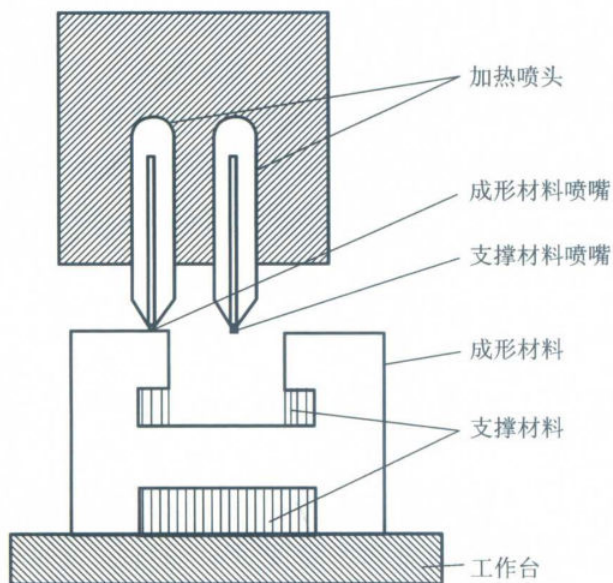


图 4-1 FDM 技术原理图

成形过程中,丝状(直径一般为 1.75 mm 或 3 mm)的热塑性材料通过喷头加热而熔化,喷头底部带有微细喷嘴(直径一般为 0.2~0.8 mm),使材料以一定的压力挤喷出来。同时喷头沿水平面做二维移动,挤出的材料与前一层熔接在一起,一个层面沉积完成以后,工作台按照预定的增量下降一个层的厚度,再继续熔融沉积,直至完成整个实体造型。

4.1.2 材料成形过程分析

目前,应用于 FDM 工艺的材料基本上是热塑性塑料,粒状的热塑性塑料首先需要经过挤出机挤出拉丝制成丝材才能用于 FDM 成形,下面对挤出过程和 FDM 成形过程进行具体分析。

4.1.2.1 螺杆挤出过程

FDM 所用的丝材直径为 1.75 mm,要求直径均匀(精度为 ± 0.05 mm)、表面光滑、内部密实,无中空、表面疙瘩等缺陷,另外在性能上要求柔韧性好。FDM 所用丝材的成形方法可以称得上精密挤出成形。

精密挤出是通过对制品工艺的控制、挤出机的优化设计、新型成形辅机的应用及机电精密控制等手段,显著提高挤出成形制品精度的成形方法。制品精度主要指几何精度、重复精度和机能精度。几何精度包括尺寸精度和形状、位置精度,它是精密成形所要解决的主要问题;重复精度主要反映挤出制品在轴向的尺寸稳定性;机能精度指成形制品的力学性能、光学性能、热学性能、表面质量等,不同制品所要求的机能精度不同。

用单螺杆挤出机连续挤出塑料时,出料有时快时慢的现象,引起产率波动。产率波动是挤出生产的主要问题之一,它会引起制品横截面尺寸忽大忽小,从而导致丝材直径不均匀。假定塑料在螺槽中是等温状态下均匀的牛顿流体,则挤出机体积流量的理论计算公式为

$$Q = \frac{\pi^2 D^2 n h \sin \theta \cos \theta}{2} - \frac{\pi D h^3 \sin^2 \theta \cdot P}{12 \eta_1 L} - \frac{\pi^2 D^2 \delta^3 \epsilon \tan \theta \cdot P}{12 \eta_2 E L} \quad (4-1)$$

式中:Q 为体积流量(cm^3/s);D 为螺杆外径(cm);n 为螺杆转速(r/s);h 为计量段螺槽深(cm); θ 为螺旋角($^\circ$);E 为螺棱宽度(cm);L 为螺杆计量段长度(cm); δ 为螺杆与机筒间隙(cm); ϵ 为螺杆偏心距校核因数,通常取 1.2;P 为螺杆计量段末段物料压力(Pa); η_1 为螺槽中熔融物料黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); η_2 为间隙中熔融物料黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。

由此可知,体积流量随转速的增加而增加,随着压力增加而减小。而黏度又

受温度影响,所以,在设备固定的情况下,温度、压力、转速是影响流率的主要因素。

1. 温度的影响

挤出制品的质量很大程度上取决于挤出机螺杆头部熔体的温度波动 ΔT_m 。 ΔT_m 取决于物料的自身性能和制品的要求。研究发现: ΔT_m 达到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 时仍能在最终制品中检测到某种缺陷。为了使塑料挤出过程顺利进行,以提高效率,关键问题之一是控制好料筒各段温度。较高的料筒温度使物料黏度降低,高分子材料黏度和温度的关系可以用阿伦尼乌斯方程表示为

$$\eta = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4-2)$$

式中: E_a 为黏流活化能(kJ/mol); R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); A 为常数; T 为热力学温度。

2. 螺杆转速的影响

螺杆转速是挤出成形中极为重要的工艺参数之一。转速增加,剪切速率增大,有利于物料均化。但增加转速还需考虑主机的负载能力和熔体压力范围,否则物料还未塑化即被送入机头,会造成质量下降。因此,刚启动机器时螺杆转速通常调得较小,加料量也较少,待物料由机头挤出后,慢慢提高转速及加大进料量。在此同时要密切观察主机电流、熔体压力的大小,直至达到设定转速。提高转速即可大幅度地提高挤出机的产率。

3. 压力的影响

在挤出过程中,由于料流的阻力、螺杆槽深度的改变,滤网、过滤板、口模的阻力将在物料内部建立起一定的压力。压力是塑料变为熔融状而得到均匀熔体,最后挤出致密制件的重要条件之一。增加熔体压力,则熔体体积压缩,分子链堆集紧密,黏度增大,流动性减小,挤出量下降,但产品密实,有利于提高产品质量。

4. 温度、压力和流量波动的相互影响

对于精密挤出过程来说,要求系统具有稳定的流量、恒定的压力、恒定的温度,挤出物具有均匀的物理化学性能。因而,改变其中任意参数就可以改变制件质量。然而这些变量不是独立的。例如压力的波动会引起流量的波动,温度的波动将引起黏度的波动,而黏度的波动又将引起压力波动以及流量波动。为了保证挤出制件的质量,必须尽可能减少以上参数的波动。

1) 压力波动和流量波动的相互影响

通过口模段的流量取决于在口模前建立起来的压力。如表 4-1 所示,压力的微小变化能使流量产生很大的变化。

表 4-1 压力波动 1% 时塑料的流量波动

塑料名称	温度/℃	剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围	非牛顿指数 n	流量波动
高抗冲聚苯乙烯	170	100~7000	0.21	5.00%
	190	100~7000	0.20	4.76%
	210	100~7000	0.19	5.26%
ABS 树脂	170	100~5500	0.25	4.00%
	190	100~6000	0.25	4.00%
	210	100~7000	0.25	4.00%

2) 温度波动和压力波动的相互影响

考察流量保持不变而温度有波动这样一种假定情况。对牛顿流体来说,温度变化将引起黏度变化,而对于幂律流体,其将引起非牛顿指数 n 的改变。为了保持恒定的流量,压力必须变化。如果存在压力波动而没有温度波动,那么几乎可以确定同时存在流量波动。

5. 挤出过程黏弹性效应影响

在挤出成形时,高分子材料的黏弹性会导致入口效应、离模膨胀。

1) 入口效应

口模入口处,熔料从直径较大的流道进入直径较小的流道,流线发生收缩,这一过程具有过渡状态特点,它的扰动要在流过相当于几倍管道直径的长度后才消失,这时高分子材料熔体的流动才可视作稳态剪切流动。

2) 离模膨胀

挤出过程中,挤出物离开口模后其横截面尺寸因弹性回复而大于口模尺寸的现象叫离模膨胀,也就是收缩后紧接着的膨胀。离模膨胀对制品的尺寸精度和形状都会有影响。这种影响必须在口模工艺参数设计和工艺条件控制中解决。适当地提高熔体温度有利于减轻离模膨胀程度。在实际生产中,只要生产能顺利进行,能生产出合格的制品,温度还是应尽量控制得低些。适当的牵引速度可以抵消离模膨胀的影响。然而,牵引速度也不能太大,否则,制品就会出现各向异性。

4.1.2.2 熔融沉积成形过程

FDM 的加料系统采用一对夹持轮将直径为 1.75 mm 的丝材送入加热腔入口,在温度达到丝材的软化点之前,丝材与加热腔之间有一段间隙不变的区域,称为加料段。随着丝材表面温度升高,物料开始熔融,形成一段丝材直径逐渐变小直到完全熔融的区域,称为熔化段。在物料被挤出口模之前,有一段完全由熔融物料充满机筒的区域,称为熔融段。在这个过程中,丝材本身既是原料,又要起到

活塞的作用,把熔融态的材料从喷嘴中挤出。FDM 加料系统结构如图 4-2 所示。

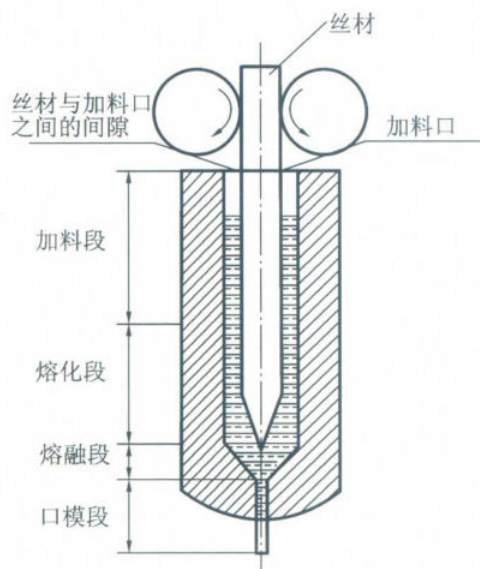


图 4-2 FDM 加料系统结构示意图

4.1.3 高分子材料加工的热力学转变

4.1.3.1 高分子材料的力学状态和热转变

高分子材料在整个加工过程中历经了如图 4-3 所示的形态变化。

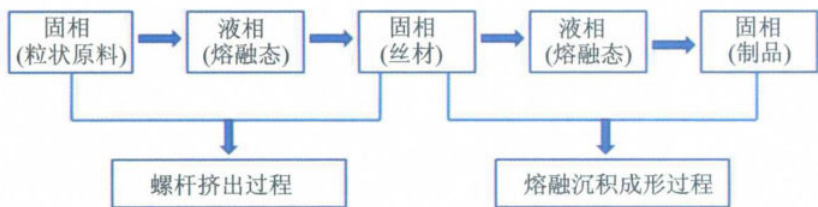


图 4-3 高分子材料在加工过程中的形态变化

用高分子材料的力学性质反映高分子材料所处的物理状态,通常用温度-形变(或模量)曲线(又称为热-力学特性曲线)来表示。这种曲线反映了形变特征与高分子材料所处的物理状态之间的关系,如图 4-4 所示。

首先,对高分子材料而言,引起高分子材料聚集态转变的主要因素是温度。形变的发展是连续的,说明了非结晶高分子材料三种聚集态的转变不是相转变。当温度低于玻璃化转变温度 T_g 时,高分子材料处于玻璃态,呈现为刚硬固体。此时,高分子材料的主价键和次价键所形成的内聚力使材料有相当大的力学强度,热运动能小,分子间作用力大,大分子单键内旋被冻结,仅有原子或基团的热振动,外力作用尚不足以使大分子或链段做取向位移运动。因此,形变主要由键角

变形所引起,形变值小,在极限应力内形变具有可逆性,内应力和弹性模量均大,形变和形变恢复与时间无关(瞬时的),且随温度的变化很小。所以,玻璃态固体的形变属于普通弹性形变,称普弹形变,但若温度低到一定程度,很小的外力即可使大分子链发生断裂,相应的温度为脆化温度,这会使材料失去使用价值。

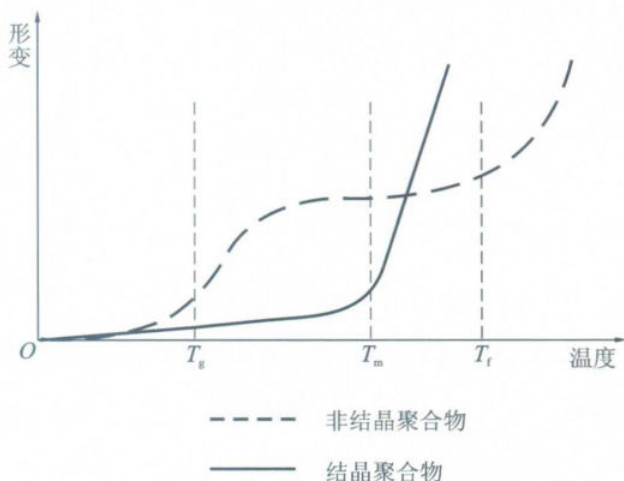


图 4-4 结晶和非结晶高分子材料的温度-形变曲线

当温度在玻璃化转变温度 T_g 与黏流温度 T_f 之间时高分子材料处于高弹态,呈现类橡胶性质。这时,温度较高,链段运动已活化(即解冻),但链状分子间的相对滑移运动仍受阻滞,外力作用只能使链段做取向位移运动。因此,形变是由大分子构象舒展引起的,形变值大,内应力和弹性模量均小;除去外力后,由于链段无规则热运动而导致大分子的卷曲构象恢复,即恢复了最大构象熵状态,形变仍是可逆的。而且,在玻璃化转变温度 T_g 与黏流温度 T_f (或熔融温度 T_m) 之间靠近黏流温度 T_f (或熔融温度 T_m) 一侧,高分子材料的黏度很大。

当温度达到或高于高分子材料的黏流温度 T_f (非结晶高分子材料)或熔融温度 T_m (结晶高分子材料)时,高分子材料处于黏流态,呈现为高黏性熔体(液相)。在这种状态下,分子间作用力能与热运动能的数量级相同,热能进一步激化了链状分子间的相对滑移运动,这时高分子材料的两种运动单元同时显现,使聚集态(液态)与相态(液相结构)的性质一致了。外力作用不仅使得大分子链做取向位移运动,而且使链与链之间发生相对滑动。因此,高黏度熔体在力的作用下表现出持续不断的不可逆形变,称为黏性流动,亦称为塑性形变。这时,冷却高分子材料就能将形变永久保持下来。

当温度升高到高分子材料的分解温度 T_d 附近时,将引起高分子材料分解,以致降低制品的物理力学性能或引起外观不良等。非结晶高分子材料的三种聚集态,仅仅是动力学性质上的差异(因分子热运动形式不同),而不是物理相态上或热力学性质上的区别,故常称为力学三态。一切动力学因素,如温度、力的大小和作用时间等的改变都会导致其性质的相应转变。

在 FDM 工艺中,口模段温度总是控制在黏流温度 T_f (或熔融温度 T_m)以上,分解温度 T_d 以下。

4.1.3.2 高分子材料的黏弹性

在 FDM 成形过程中,高分子材料经历了由固相到液相(熔融和流动),再从液相变为固相(冷却固化)的多次变化过程。高分子材料在不同的力学状态会表现出不同的黏弹性行为。

根据经典的黏弹性理论,加工过程中线型高分子材料的总形变 $\epsilon(t)$ 可以看成普弹形变 ϵ_1 、延迟高弹形变 ϵ_2 和黏性形变 ϵ_3 三部分的综合,可用下式表示:

$$\epsilon(t) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t}) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (4-3)$$

式中: σ 为作用外力; t 为外力作用时间; E_1 、 E_2 分别为高分子材料的普弹形变模量和延迟高弹形变模量; η_2 、 η_3 分别表示高分子材料延迟高弹形变和黏性形变时的黏度。图 4-5 所示直观地展现了高分子材料在外力作用下形变随时间变化的发展过程。

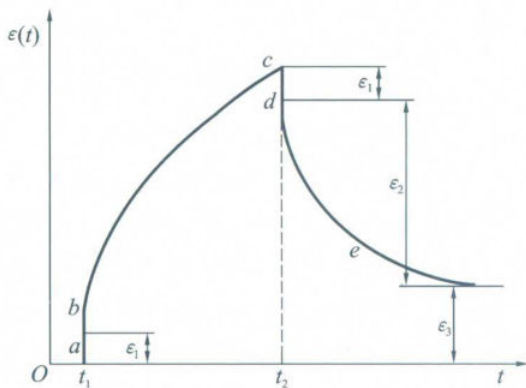


图 4-5 高分子材料的蠕变曲线

在 t_1 时刻,高分子材料受到外力作用产生的普弹形变如图中 ab 段所示, ϵ_1 很小;当到达 t_2 时刻外力解除后,普弹形变立刻恢复(图中 cd 段)。在外力作用时间 $t(t=t_2-t_1)$ 内,延迟高弹形变和黏性形变如图中 bc 段所示。外力在 t_2 时刻解除后,经过一定时间,延迟高弹形变 ϵ_2 完全恢复,如图中 de 段所示,而黏性形变 ϵ_3 则作为永久形变存留于高分子材料中。

在通常的加工条件下,高分子材料形变主要由延迟高弹形变和黏性形变(或塑性形变)组成,从形变性质来看,其包括可逆形变和不可逆形变两种成分。

下面考察高分子材料的形变特征与加工温度以及时间的关系。

从式(4-3)容易看到,随着温度升高,高分子材料的黏度下降,即 η_2 和 η_3 都降低,这时 ϵ_2 和 ϵ_3 形变值均增加。当加工温度高于 T_f (或 T_m)时,高分子材料处于黏流态,形变主要以黏性形变为主。这时,一方面高分子材料黏度低,流动性好,易

成形;另一方面由于黏性形变的不可逆性,降低了制品的弹性收缩,提高了制品形状和几何尺寸的稳定性。

值得注意的是,在式(4-3)中,随着外力作用时间 t 延长,延迟高弹形变 ϵ_2 和黏性形变 ϵ_3 均增加,但 ϵ_3 随时间增加成比例地增加,而 ϵ_2 增大的趋势逐渐减少。可见延长外力作用时间,可逆形变能部分地转变为不可逆形变,从而减少制品的收缩变形。

进一步地,高分子材料在加工过程中的形变都是在外力和温度共同作用下,大分子形变和重排的结果。由于高分子材料大分子的长链结构和大分子运动的逐步性质,高分子材料分子在外力作用时与应力相适应的任何形变都不可能在瞬间完成。通常将高分子材料在一定温度下,从受外力作用开始,大分子的形变经过一系列的中间状态过渡到与外力相适应的平衡态的过程看成一个松弛过程,相应的松弛时间记为 τ 。

那么,式(4-3)又可以写成

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \frac{\sigma}{\eta_3}t \quad (4-4)$$

式中: $\tau = \eta_2/E_2$,其数值等于应力松弛到最初应力值 $1/e$ (即 36.79%)时所需的时间。

由于松弛过程的存在,材料的形变必然落后于应力的变化。高分子材料对外力响应的这种滞后现象称为“滞后效应”或“弹性滞后”。

挤出成形时,滞后效应将会导致离模膨胀现象。

熔融沉积成形时,滞后效应会引起制件收缩和变形。因为细丝从喷嘴出来后骤冷,使大分子堆积得较松散,以后又进一步地进行着大分子链的重排运动,使堆积逐渐紧密,导致密度增加、体积收缩。制品体积收缩的程度随冷却速度增大而变得严重,因此加工过程急冷(骤冷)对制件的质量通常是不利的。体积收缩不但引起制品的形状和几何尺寸不稳定,严重的收缩不均匀还会在制品中产生过大的内应力,引起制品翘曲变形,甚至开裂。对于结晶高分子材料(如尼龙、聚丙烯),由于高分子材料逐渐形成结晶结构而使制品产生更大的体积收缩。所以 FDM 选材时优先考虑非结晶高分子材料,从而排除结晶收缩带来的影响。

在熔融沉积成形过程中,提高成形温度,延长成形材料处于熔融态时在液化管中受压挤出过程停留的时间,有利于减少材料的可逆形变,增加不可逆形变成分,从而降低材料在成形过程中的收缩量,提高制件的形状和几何尺寸稳定性。同时减缓熔体沉积到成形面后的冷却速度,有利于降低制件在室温条件下的体积收缩。

4.1.4 熔融沉积成形工艺对高分子材料的性能要求

无论是成形材料还是支撑材料,在进行 FDM 工艺之前,首先都要经过挤出机

挤出制成直径 1.75 mm 的丝材,所以需满足挤出成形方面的要求。此外,针对 FDM 的工艺特点,高分子材料还应满足以下要求。

1. 熔体黏度

材料的熔体黏度低,流动性好,有助于材料顺利挤出,但是流动性太好的材料将导致流延的发生。而材料的流动性差,则需要很大的送丝压力才能挤出,会增加喷头的启停响应时间,从而影响成形精度。

2. 熔融温度

熔融温度低可以使材料在较低温度下挤出,有利于提高喷头和整个机械系统的寿命,可以减少材料在挤出前后的温差,减少热应力,从而提高制件的精度。但熔融温度低的高分子材料通常耐热性较差,若对制件的耐热性有较高要求,则应选择耐热性好且热稳定性好的高分子材料。如果熔融温度与分解温度相隔太近,将使成形温度的控制变得极为困难。

3. 收缩率

成形材料收缩率大会使制件在 FDM 成形过程中产生内应力,导致制件翘曲变形甚至导致层间剥离;支撑材料收缩率大会使支撑结构产生变形而起不到支撑作用。所以,材料的收缩率越小越好,可以提高模型或产品的尺寸精度,一般要求其线性收缩率小于 1%。

4. 力学性能

从 FDM 工艺角度来看,丝材进料方式要求丝材具有较好的抗弯强度、抗压强度、抗拉强度及较好的柔韧性,这样在驱动摩擦轮的牵引和驱动力的作用下不会发生断丝和弯折现象。成形丝材的力学性能是影响 FDM 制件力学性能的主要因素,而支撑材料只要保证在成形过程中不轻易折断即可。

5. 黏结性

FDM 工艺是基于分层制造的一种工艺,层与层之间往往是零件强度最薄弱的地方,黏结性好坏决定了零件成形以后的强度。黏结性过低,有时,成形过程会因热应力导致层与层之间的开裂。对于可剥离性支撑材料,则应与成形材料之间形成较弱的黏结力。

6. 吸湿性

材料吸湿性高,将会导致材料在高温熔融时因水分挥发而影响成形质量。所以,用于成形的丝材应干燥保存。

由以上材料特性对 FDM 工艺的影响来看,FDM 对成形材料的关键要求是熔体黏度适宜、熔融温度低、力学性能好、黏结性好、收缩率小。对于水溶性支撑材料,要保证良好的水溶性,应能在一定时间内溶于水或碱性水溶液。

4.2 熔融沉积成形中的高分子成形材料

目前,用于 FDM 的成形材料主要有 ABS 树脂和聚乳酸,此外还有尼龙、聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、聚苯砜、聚醚醚酮等。不同的材料由于其特有的性能而在不同的领域得到应用。

4.2.1 ABS 丝材

ABS 树脂具有强度高、韧度大、耐冲击、易加工等优点,以及良好的电绝缘性能、抗腐蚀性能、耐低温性能和着色性能等,在家用电器、汽车行业、玩具工业等领域具有广泛的应用。ABS 树脂因具有良好的热熔性和易挤出性,是最早应用于 FDM 打印的高分子耗材,目前仍是 FDM 最常用的成形材料之一,具有打印过程稳定、制件强度较高和韧度大的优点。美国 Stratasys 公司研发了多种用于 FDM 的 ABS 改性材料。ABS-plus 是专用 3D 打印材料,具有环境稳定性好、收缩率和吸水率低等优点,ABS-plus 制件的强度为标准 ABS 树脂模塑件强度的 20%~40%。ABS-M30 制件强度为标准 ABS 树脂模塑件强度的 25%~70%,层间结合能力强,可打印功能零件。ABS-M30i 是一种具有生物相容性的 3D 打印材料,广泛应用于医疗、制药及食品包装行业,其制件能通过 γ 射线或环氧乙烷进行消毒。ABSi 是一种半透明材料,可作为汽车尾灯防护罩等产品的成形材料。

由于纯 ABS 丝材在打印过程中存在遇冷收缩率大、制件易翘曲变形、易发生层间剥离等问题,其应用受到限制。同时,由于 ABS 丝材打印温度高达 230℃,可能导致材料部分分解而产生异味,打印过程又耗能。为了获得打印性能优良的 ABS 丝材,ABS 树脂牌号的选择十分重要,采用共混改性、填充改性等手段可进一步提高丝材的各项性能指标,并获得功能化的 ABS 丝材。

4.2.1.1 ABS 树脂牌号的选择

ABS 树脂一般由 50%(质量分数,下同)以上的苯乙烯、25%~35%的丙烯腈和适量的丁二烯组成,三种组分各显其能,使其具有优良的综合性能。如图 4-6 所示,丙烯腈赋予 ABS 树脂良好的耐化学腐蚀性、耐油性和一定的刚度及表面硬度,丁二烯提高了 ABS 树脂的韧度、耐冲击性和耐寒性,苯乙烯则使 ABS 树脂具有良好的介电性能、加工流动性以及小的表面粗糙度及高强度。

三种单体苯乙烯、丙烯腈和丁二烯的聚合产生了具有复杂两相结构的三元共聚物,其中苯乙烯-丙烯腈共聚物形成连续相,聚丁二烯为分散相。ABS 树脂的各项性能主要取决于构成 ABS 树脂的三种组分的质量分数和相结构形态。这使产品设计具有很大的灵活性,并且由此产生了上百种不同品质的 ABS 材料。这些不

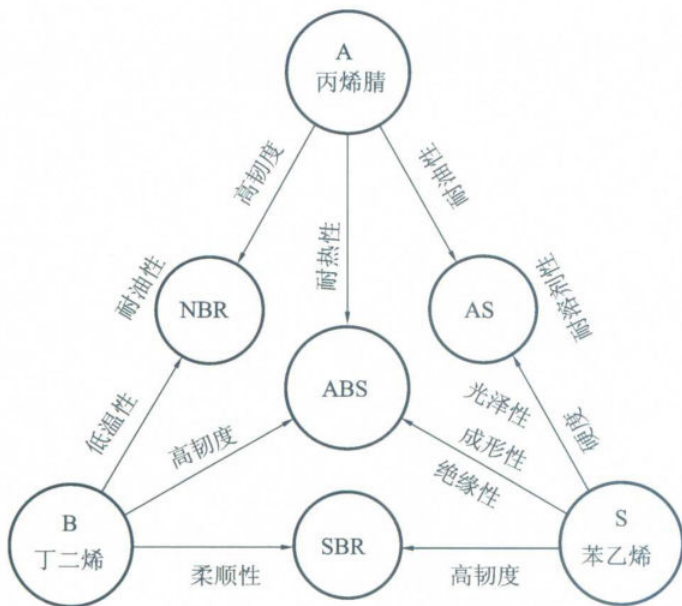


图 4-6 ABS 三元共聚物的组分特性

同品质的材料提供了不同的特性,例如从中到高的抗冲击性,从低到高的表面粗糙度和流动性等。

ABS 树脂中的橡胶含量即橡胶粒子在 ABS 树脂中所占质量分数是影响 ABS 树脂性能的重要因素。增加橡胶质量分数,就会减小拉伸模量、屈服强度和硬度。图 4-7 所示为抗拉强度和拉伸模量与橡胶质量分数的关系曲线。ABS 树脂中的橡胶质量分数一般在 10%~30%。图 4-8 所示是橡胶质量分数与抗弯强度的关系,图 4-9 所示是橡胶质量分数与熔体流动速率的关系。由图 4-7、图 4-8、图 4-9 可见,ABS 树脂的抗拉强度、拉伸模量、抗弯强度和熔体流动速率均随橡胶质量分数的增加而下降。橡胶质量分数高的 ABS 树脂,分子链的柔顺性好,容易扩散,在 FDM 成形中有利于提高层间黏结强度,因此通常选用橡胶质量分数较高的 ABS 树脂制备用于 FDM 的丝材。

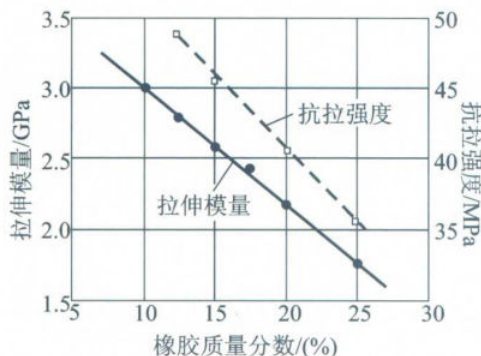


图 4-7 抗拉强度、拉伸模量与橡胶质量分数的关系

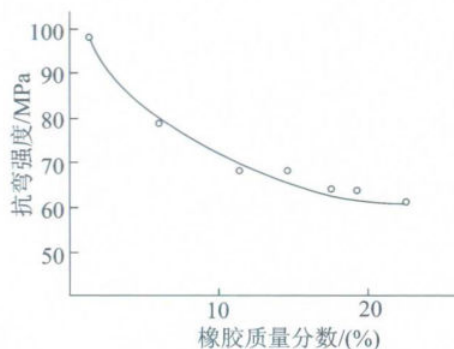


图 4-8 橡胶质量分数与抗弯强度的关系

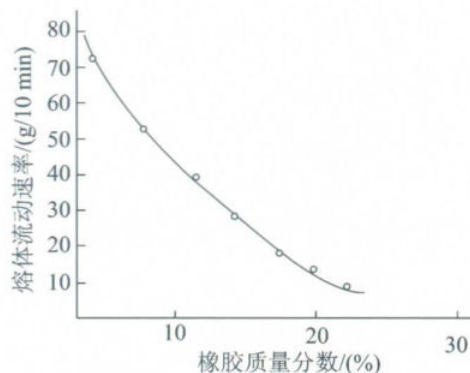


图 4-9 橡胶质量分数与熔体流动速率的关系

ABS 树脂有适合用于各种成形工艺的牌号,其中使用最多的工艺是注射成形,其次是挤出成形。适用于挤出成形树脂的熔体流动速率比注塑成形的要小。

4.2.1.2 ABS 丝材的制备

ABS 树脂属于无定形高分子材料,无明显熔点,成形后无结晶。ABS 的熔程较宽,成形温度一般控制在 $180 \sim 230^{\circ}\text{C}$,超过 250°C 会出现降解,甚至产生有毒的挥发性物质。ABS 树脂的熔融黏度适中,在熔融状态下的流变特性为非牛顿型。ABS 树脂在成形加工时流动性对温度不敏感,所以成形温度较容易控制。根据树脂种类不同,ABS 树脂线膨胀系数一般为 $(6.2 \sim 9.5) \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,成形收缩率一般为 $0.3\% \sim 0.8\%$ 。

以中国台湾奇美公司生产的 ABS756、ABS757 为原料制备 FDM 丝材。ABS757 经挤出成形制得的丝材的线径均匀性、表面质量、强度都很好,但将该丝材应用到开放式的 FDM 系统上时,丝材经 FDM 喷头挤出后很快固化并冷却,堆积时发生脱层现象,打印工艺性能不好。

ABS756 在进行挤出拉丝时,挤出温度对丝材的表面质量和精度有一定的影响。表 4-2 所示是 ABS756 挤出成形时的各段温度。

表 4-2 ABS756 挤出成形温度设置

实验序号	加料段/ $^{\circ}\text{C}$	压缩段/ $^{\circ}\text{C}$	计量段/ $^{\circ}\text{C}$	口模段/ $^{\circ}\text{C}$
1	185	190	200	215
2	190	195	200	215
3	195	200	215	220

实验发现 3 号条件对 ABS756 的挤出拉丝效果最好,丝材打印性能良好。FDM 用 ABS 丝材的典型性能指标如表 4-3 所示。