

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.011

气相沉积 CF 改性 PS 的选择性激光烧结^{*}

杨来侠, 陈梦瑶, 赵贞慧

(西安科技大学机械工程学院, 西安 710054)

摘要: 由于普通碳纤维 (CF) 对聚苯乙烯 (PS) 烧结件弯曲强度的改善有限, 在前期理论及实验基础上, 对 CF 材料做气相沉积处理, 制备 PS/CF 复合材料, 再进行选择性激光烧结 (SLS) 实验, 验证其增强效果; 然后, 改变经气相沉积法处理的 CF 与 PS 的配比, 分析 CF 含量对制件强度及精度的影响; 最后结合扫描电子显微镜 (SEM) 观察烧结件断面内部结构并进行分析。结果表明, 经气相沉积处理的 CF 含量为 10% 时复合材料的弯曲强度较高, 达 10.17 MPa, 比纯 PS 制件提高约 76.3%。微观形貌 SEM 显示, 随着 CF 含量的增加, 孔隙量增加, 从而导致 SLS 烧结件的强度降低。

关键词: 选择性激光烧结; 聚苯乙烯; 气相沉积处理; 碳纤维; 弯曲强度

中图分类号: TG439.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0052-05

Selective Laser Sintering Experiment of Polystyrene Modified by Vapor Deposited CF

Yang Laixia, Chen Mengyao, Zhao Zhenhui

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

Abstract : Due to the improvement of bending strength of polystyrene (PS) sintered parts was limited by ordinary carbon fiber (CF), based on the basis of previous theory and experiment, the CF was treated with vapor deposition method. Composites of PS reinforced with CF were prepared. Then prototyping experiments were carried out to demonstrate the reinforcement effect ; then, the influence on bending strength owe to the content of CF was analyzed by changing mixing ratios. At last, the internal structure of sintered parts was observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the optimal ratio is composites of PS reinforced with 10% vapor deposited CF, of which the bending strength is up to 10.17 MPa, about 76.3% higher than that of PS. The micro morphology SEM shows that the pore volume increases with the increase of CF content, which leads to the lower strength of SLS sintered parts.

Keywords : selective laser sintering ; polystyrene ; vapor deposited ; carbon fiber ; bending strength

选择性激光烧结 (SLS) 技术^[1], 是基于材料叠层累加的成型原理, 将经切片软件进行分层处理的烧结件模型导入到计算机内, 启动自动成型系统, 在电机的驱动下, 激光束按照程序所规定的路线进行精确的扫描烧结零件, 每进行一层粉末的激光烧结, 成型缸下降一个层厚, 供粉缸上移相同的高度, 铺粉辊子往复运动一次, 将供粉缸上移的粉末送至成型缸内, 完成当前层的铺粉; 由于激光的烧结作用, 粉末先熔融再固化, 相互粘结形成试样的一层; 层层累加, 直至整个烧结件加工完成^[2]。SLS 工艺成型速度快, 成本低, 相对于传统加工方法, 制造工艺简单、成型精度高、大大降低生产成本和时间^[3]; 材料选择方面, SLS 的粉末选择范围较广, 有粉末自身可提供支撑、可直接烧结零件等诸多优点, 发展速度迅猛。

聚苯乙烯 (PS) 结构为大分子链的侧基苯环呈无规则排列, 决定了其较低的玻璃化转变温度、性脆等^[4]特点。当被加热到玻璃化转变温度以上时变软流动, 冷却时变硬, 基于此性质, PS 材料得以应用于 SLS 工艺。又因其属于非晶态聚合物, 收缩率小、成型过程中流动性较好、激光烧结性能较好、价格便宜、烧结件的尺寸精度较高等众多优点, 在 SLS 工艺下应用较为广泛, 但烧结件为多孔结构, 当加工零件为薄壁型零件时, 力学性能较差, 难以满足功能件和快速模具制造对强度的要求^[5-6]。

目前发展较为成熟的增强方法主要是对烧结件进行渗蜡后处理或渗入环氧树脂, 但强度提高的

^{*} 863 计划项目 (2015AA042503)

联系人: 杨来侠, 教授, 博导, 主要从事快速成型与模具制造研究

收稿日期: 2017-06-12

幅度有限,而且依赖于人工打磨的方式来提高原型件的表面光洁度^[7]。因此,针对大型薄壁零部件,在成型之初就需要达到足够的强度,以便顺利从成型设备中取出,故本课题主要任务是提高未经过后处理的 PS 制件的烧结强度,以满足大型复杂零件在后续工艺及其应用中的强度要求。

为了提高 PS 粉烧结件的强度,学者们在 PS 粉自身的改性方面进行了多方面的研究。通过查阅资料发现,在聚合物基体中加入 CF 材料可以大幅提高塑料材料的强度,但是关于向 PS 基体粉末中增添 CF 来提高烧结件力学性能的研究甚少,因此,笔者希望通过 CF 改性 PS 来提高 SLS 制件的强度是一个可探讨的有效途径^[8-9]。针对 SLS 工艺,材料弯曲强度对其影响最大,决定着最终烧结件能否从快速成型机中完好的取出。CF 是一种新型纤维材料,由沥青、聚丙烯腈纤维或粘胶原丝经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料,含碳量在 90% 以上。CF 与 PS 两种材料混合后烧结成零件,其界面之间存在剪切力,使得原本作用到 PS 材料上的力传导到 CF 上,CF 的高强度被充分利用,最终达到增强烧结件弯曲强度的目的^[10]。

基于 SLS 成型工艺特点,通过查阅资料,前期实验选择了普通 CF 作为无机增强材料,进行 SLS 实验,确定了适合 PS/CF 复合材料的工艺参数范围^[11],得到弯曲强度较高时的工艺参数组合、各工艺参数对烧结件弯曲强度的影响,有效地提高了 PS 烧结件的弯曲强度。但强度改善的结果与期待值还有一定的距离^[12]。进一步查阅文献发现,限制 PS/CF 复合材料烧结件强度进一步提高的主要原因有:(1)基体粉末 PS 熔融程度低,仅表面发生微熔;(2)CF 材料在 PS 颗粒之间几乎呈游离状,界面结合力低。其解决方法可以通过对 CF 进行气相沉积处理,提高与基体粉末 PS 的界面结合力。气相沉积处理,是在高温还原性气氛中,使 CF 表面发生还原反应生成沉积膜或长出晶须,从而增强 CF 与 PS 粉末界面结合力。资料显示,通过气相沉积处理后的 CF 复合材料,剪切强度可以提高 2 倍以上^[13],相对于其它表面处理法,气相沉积处理法最为高效。

从增加复合材料界面结合力出发,将普通 CF 换为经气相沉积处理的 CF,制备经气相沉积处理 CF 后的 PS/CF 复合材料,再进行 SLS 实验,验证其增强效果^[14]。并改变气相沉积 CF 与 PS 的配比,分析气相沉积处理后的 CF 含量对制件强度及精度

的影响;最后通过扫描电子显微镜 (SEM) 来观察处理后的 PS/CF 复合材料烧结件内部结构。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS 粉:120 目,上海和昇塑料有限公司;

经气相沉积处理的 CF:200 目,青岛索信进出口有限公司。

1.2 主要仪器及设备

激光快速成型机:XJRPSLS300 型,陕西恒通智能机器制造有限公司;

数显游标卡尺:0~150 mm,太欣半导体股份有限公司;

多功能静力学试验机:WAW-100B 型,济南中路昌试验机制造有限公司;

SEM:S-3000N 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

为去除杂质及大粒径粉末,将 PS 粉末及气相沉积处理过的 CF 分别用筛孔大小为 100 目的细筛多次筛分备用;然后将气相沉积处理过的 CF 分别按质量分数 10%,15%,20%,25%,30% 与 PS 混合均匀。

依据 GB/T 1446-2005,建立 80 mm×10 mm×4 mm 的弯曲试样件模型,采用激光快速成型机烧结试样。为降低因成型机本身造成的系统误差,每组工艺参数下同时成型 5 个烧结件。

1.4 性能测试

尺寸测量:用数显游标卡尺多次测量试样长、宽、高 3 个方向的尺寸,取平均值作为实际尺寸,并计算每个试样的尺寸相对误差,因为其可以反映实际尺寸值与理论尺寸的偏离程度,取其均值作为该组工艺参数下试样的尺寸相对误差。相对误差按式 (1) 计算。

$$\zeta = \frac{A - A_0}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ζ ——相对误差;

A ——试样实际尺寸;

A_0 ——设计模型的理论尺寸。

弯曲强度测试:在多功能静力学试验机下对各组试样进行 3 点弯曲试验,取每组 5 个试样弯曲强度均值作为该组的弯曲强度。弯曲强度按式 (2) 计算。

$$\sigma = \frac{3FS}{2bh^2} \quad (2)$$

式中: σ ——弯曲强度, MPa;

F ——烧结件所能承受的最大弯曲力, N;

S ——跨距,取 64 mm;

b ——试样中心位置宽度平均值;

h ——试样中心位置高度平均值。

SEM 分析: 将所制备的 PS/GF 复合粉末烧结件机械折断, 然后对折断面进行喷金处理, 最后在 SEM 下通过不同倍数的放大来观察断裂面的内部结构, 进行分析。

2 结果与讨论

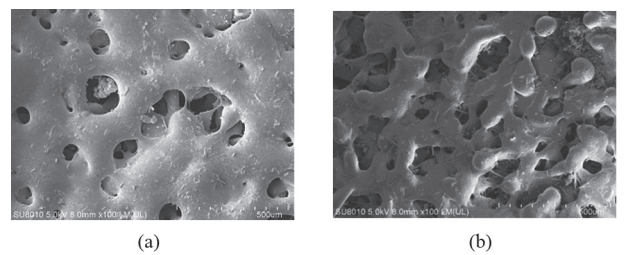
2.1 CF 经气相沉积处理对弯曲强度的影响

为了对比经过气相沉积处理的 CF 和普通 CF 对 PS 烧结件弯曲强度的影响, 结合前期所做 PS/普通 CF 复合粉末烧结实验, 选取强度最高时的工艺参数, 即预热温度、激光功率、扫描间距、扫描速度、层厚依次为 85℃, 25 W, 0.32 mm, 1 800 mm/s, 0.18 mm, 进行 PS/CF 复合粉末的 SLS 实验^[15]。

表 1 为相同工艺参数条件下纯 PS 制件、含 10% 普通 CF 制件和含 10% 气相沉积 CF 的复合材料 SLS 制件的弯曲强度。由表 1 知, 经气相沉积处理的 CF 具有更好的增强效果, 比纯 PS 制件强度提高约 76.3%。

表 1 弯曲强度测试结果 MPa			
试样号	PS	PS/普通 CF	PS/气相沉积 CF
1	7.11	8.49	10.66
2	5.40	7.16	9.63
3	5.48	7.25	10.10
4	5.61	7.47	10.34
5	5.24	7.10	10.12
平均值	5.77	7.49	10.17

图 1 为含 10% 气相沉积 CF 和 10% 普通 CF 的复合粉末制件 SEM 照片。对比图 1a 和图 1b 可以发现: (1) 经气相沉积处理的 CF 复合粉末制件断面的孔洞形状比较规则, 近似为圆形, 而含 10% 普通 CF 复合粉末制件断面的孔洞无规则排列; (2) 含 10% 普通 CF 复合粉末制件中孔洞远大于含 10%



a—含 10% 气相沉积 CF 复合粉末; b—含 10% 普通 CF 复合粉末

图 1 气相沉积 CF 和普通 CF 复合粉末制件 SEM 照片

气相沉积 CF 复合粉末制件; (3) 经气相沉积处理后的 CF 与基体材料 PS 更好地结合为一体, 而普通 CF 更多地裸露在制件的孔隙中, 被 PS 基体熔融包覆的程度很低。

这是因为经气相沉积处理后的 CF, 表面的沉积膜有效增加了与 PS 之间的结合力, 提高相容性, 使其与 PS 粉末更好地结合在一起, 从而使弯曲强度提高。

2.2 气相沉积 CF 含量对烧结件弯曲强度的影响

为了研究经气相沉积法处理的 CF 含量对复合粉末烧结件弯曲强度的影响, 特进行配比试验。文献显示, 因 CF 的加入会导致粉末流动性变差, 因此其添加量一般低于 30%^[16], 实验选择的气相沉积处理的 CF 含量分别为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%。工艺参数的选取同 2.1 部分。表 2 为不同配比复合材料的弯曲强度测试结果。

表 2 不同配比复合材料的弯曲强度测试结果	
气相沉积 CF 质量分数 / %	弯曲强度均值 / MPa
0	5.77
10%	10.17
15%	8.69
20%	6.73
25%	4.76
30%	3.56

由表 2 可得, 经气相沉积处理的 CF 含量不超过 20% 时, 其复合材料 SLS 烧结件的弯曲强度高于纯 PS 烧结件; 当经气相沉积处理的 CF 含量高于 20% 时, 复合材料烧结件的弯曲强度略低于纯 PS 烧结件。复合材料烧结件的弯曲强度随 CF 含量的增加先增大后减小; 当 CF 质量分数为 10% 时 SLS 烧结件弯曲强度最高, 为 10.17 MPa。

2.3 气相沉积 CF 含量对烧结件尺寸精度的影响

为分析经气相沉积法处理的 CF 含量对 PS 烧结件尺寸精度的影响, 分别测量了弯曲试样长、宽、高三个方向的尺寸, 取多次测量的平均值计算各方向尺寸的相对误差值, 结果如表 3 所示。

表 3 不同配比复合材料烧结件的尺寸相对误差 %			
气相沉积 CF 含量	长度 L 相对误差	宽度 B 相对误差	高度 H 相对误差
0	-1.30	2.40	25.30
10	-1.10	2.55	14.45
15	-1.25	1.80	12.75
20	-1.25	0.65	8.80
25	-1.30	0.40	4.95
30	-1.20	-0.20	3.60

由表 3 可知, 在气相沉积 CF 含量 0~30% 范围内, PS/CF 复合粉末制件的长度相对误差的变化

范围是 $-1.30\% \sim -1.10\%$, 宽度相对误差在 $-0.20\% \sim 2.55\%$, 高度相对误差在 $3.60\% \sim 25.30\%$ 。为描述 CF 含量对三个方向尺寸精度的影响程度, 引入平均变化率 (相对误差值 / 气相沉积 CF 含量), 计算长、宽、高三个方向的相对误差的平均变化率分别为 0.003 , -0.087 , -0.723 。可以看出, 经气相沉积处理的 CF 含量对 PS 烧结件高度尺寸的影响最为显著, 而对长、宽尺寸的影响较小。图 2 为长、宽、高尺寸相对误差与气相沉积 CF 的含量关系图。

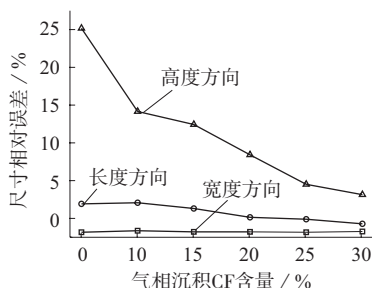


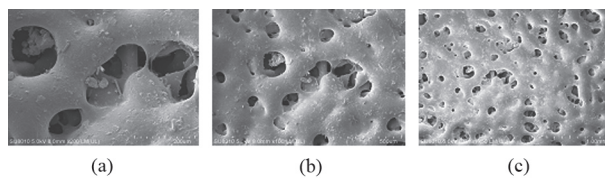
图2 气相沉积CF含量与各方向尺寸相对误差

结合表3和图2可知, 含经气相沉积处理的CF复合粉末制件的长度相对误差均为负值, 说明制件在长度的方向表现为尺寸收缩, 而宽度相对误差的值正负均有, 高度相对误差均为正值。宽度和高度方向的尺寸误差的绝对值均在CF含量为30%时达到最小值, 由此说明CF的加入在一定程度上提高了PS制件的尺寸精度, 高度方向体现更为明显。这种现象的产生是由于CF材料优良的热传导性能所引起的, CF均匀分散在PS基体材料中, 在激光照射的瞬间, 热量迅速经CF向四周传递, 避免在激光照射局部富集, 从而降低了温度梯度, 缓解了PS熔融后沿高度方向生长。CF的含量越多, 导热散热的速度也就越快, 烧结件尺寸精度就越好。

2.4 烧结件微观形貌SEM分析

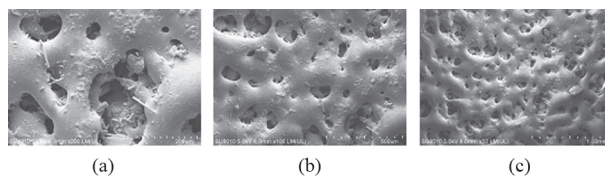
图3~图5分别为气相沉积CF质量分数10%, 20%, 30%的PS/CF复合材料烧结件的SEM照片。其放大倍数依次为200倍、100倍、50倍。

结合图3、图4和图5可以看出, 含10%的气相沉积处理的CF制件断面多孔, 且孔的形状可近似为圆形或椭圆形, 排列较规则, 部分相邻的孔之间有连通现象, CF均匀分布于PS基体中。当气相沉积CF含量为20%时, 一部分孔的形状变得不规则, 且孔隙变大, 当气相沉积CF含量增加到30%时, 孔隙更大更不规则。随着气相沉积处理CF含量的增加, 孔隙量由少至多, 导致SLS烧结件的弯曲强



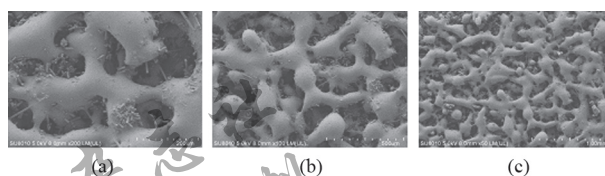
a—放大200倍; b—放大100倍; c—放大50倍

图3 含10%气相沉积CF的复合粉末烧结件断面形貌



a—放大200倍; b—放大100倍; c—放大50倍

图4 含20%气相沉积CF的复合粉末烧结件断面形貌



a—放大200倍; b—放大100倍; c—放大50倍

图5 含30%气相沉积CF的复合粉末烧结件断面形貌

度降低。

3 结论

(1) 在相同工艺参数条件下, 经气相沉积处理的CF的增强效果优于普通CF, 含10%气相沉积CF的PS/CF制件强度比纯PS制件强度提高约76.3%。

(2) 工艺参数相同的条件下, 随着经气相沉积CF含量的增加, 其烧结件弯曲强度呈现先增后减趋势; 当气相沉积CF含量为10%时, 烧结件强度最高, 为10.17 MPa。

(3) 气相沉积CF的含量改变对PS烧结件高度尺寸的影响最为显著, 而对长、宽尺寸的影响较小。

(4) SEM分析表明, 随着气相沉积CF含量的增加, 孔隙量越多, 从而导致SLS烧结件的强度降低。

参考文献

- [1] Huang Y, Leu M C, Mazumder J, et al. Additive manufacturing: Current state, future potential, gaps and needs, and recommendations[J]. ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2015, 137(1): 14 001.
- [2] 贾礼宾, 王修春, 王小军. 选择性激光烧结技术研究与应用进展[J]. 信息技术与信息化, 2015(11): 172-175.
Jia Libin, Wang Xiuchun, Wang Xiaojun. The research and application progress of selected laser sintering technology[J]. Information Technology and Informatization, 2015(11): 172-175.
- [3] 汪艳. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究[D]. 武汉:

- 华中科技大学,2005.
- Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and the properties of sintered parts[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology,2005.
- [4] 侯文顺. 高聚物生产技术[M]. 北京:高等教育出版社,2007.
- Hou Wenshun. Polymer production technology[M]. Beijing:Higher Education Press,2007.
- [5] 闫春泽. 聚合物及其复合粉末的制备与选择性激光烧结成型研究[D]. 武汉:华中科技大学,2009.
- Yan Chunze. A preparation of polymer and its composite powders and their selective laser sintering[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology,2009.
- [6] Shi Yusheng, Li Zhichong, Sun Haixiao, et al. Development of a polymer alloy of polystyrene(PS) and polyamide(PA) for building functional part based on selective laser sintering(SLS)[J]. Journal of Materials:Design & Applications,2004,218(14):299-306.
- [7] 石琴. 选择性激光烧结用复合蜡粉的制备与成型工艺研究[D]. 太原:中北大学,2014.
- Shi Qin. The preparation of composite wax powder and Its study on the technology of selective Laser Sintering[D]. Taiyuan:North University of China,2014.
- [8] 张云波,乔雯钰,张鑫鑫. 3D打印用高分子材料的研究与应用进展[J]. 上海塑料,2015(1):1-5.
- Zhang Yunbo, Qiao Wenyu, Zhang Xinxin. Research and application progress of polymer materials used in 3D printing[J]. Shanghai Plastics, ,2015(1):1-5.
- [9] 张海道,何敏,郭建兵,等. 相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响[J]. 高分子学报,2014(3):378-383.
- Zhang Haidao, He min, Guo Jianbing, et al. Effects of compatibilizer on performance of long glass fiber reinforced polystyrene composites[J]. Acta Polymerica Sinica,2014(3):378-383.
- [10] 侯静强,周晓东. 聚合物接枝纳米聚苯乙烯/碳纤维复合材料的制备与力学性能研究[J]. 塑料科技,2009,37(2):32-34.
- Hou Jingqiang, Zhou Xiaodong. Research on preparation and mechanical properties of polymer grafting carbon nanofibers / polystyrene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2009,37(2):32-34.
- [11] 许玉强. 碳纤维增强热塑性树脂复合材料的制备与研究[D]. 大连:大连理工大学,2013.
- Xu Yuqiang. Preparation and research of carbon fiber reinforced thermoplastic composites[D]. Dalian:Dalian University of Technology,2013.
- [12] 杨来侠,赵贞慧. PS/CF复合粉末激光选区烧结工艺研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(5):43-46.
- Yang Laixia, Zhao Zhenhui. Study on process of PS / CF composite powders based on selective laser sintering[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(5):43-46.
- [13] 季春晓,刘礼华,曹文娟. 碳纤维表面处理方法的研究进展[J]. 石油化工技术与经济,2011,27(2):57-61.
- Ji Chunxiao, Liu Lihua, Cao WenJuan. Advance on research of carbon fiber surfacetreatment methods[J]. Techno-Economics in Petrochemicals,2011,27(2):57-61.
- [14] 于月民,于丽艳. 碳纤维增强聚苯乙烯形状记忆复合材料的弯曲性能[J]. 机械工程材料,2009,33(2):19-24.
- Yu Yuemin, Yu Liyan. Bending property of carbon fiber reinforced polystyrene shape memory composite[J]. Materials for Mechanical Engineering,2009,33(2):19-24.
- [15] 闫春泽,史玉升,魏青松,等. 碳纤维/尼龙复合粉末选择性激光烧结工艺参数研究[C]//第13届全国特种加工学术会议,南昌,2009:496-498.
- Yan Chunze, Shi Yusheng, Wei Qingsong, et al. Investigation into the processing parameters of selective laser sintering carbon fiber / nylon composite powders[C]//The Thirteenth National Conference on special processing, Nanchang,2009:496-498.
- [16] 王国全,王秀芬. 聚合物改性[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.
- Wang Guoquan, Wang Xiufen. Polymer modification[M]. Beijing:China Light Industry Press,2000.

苏宁推出可循环塑料快递箱

我国快递业务量已经连续6年保持50%以上的高速增长,但快递垃圾也与日俱增。随着行业对绿色物流的重视,环保包材开始越来越多地出现。继菜鸟推出可降解快递袋和拉链式快递纸箱后,苏宁近期推出了可循环使用的塑料快递箱。

快递员在投递货物时,经收件人开箱验货后,会将这些塑料快递箱带走,进行循环使用。

苏宁物流方面介绍,“封箱扣”为环保材质,由于其寿命是一次性的,一旦箱子被打开就会损坏“封箱扣”,以保证所

寄物品的安全性。此外,纸箱上方贴有隐私面单,收件人的电话号码被隐去了中间4位,收件人收货时,相应的面单也可以便捷地撕去。

据介绍,每个环保快递箱可以循环使用2000次。相比快递纸箱,塑料快递箱的造价更高,但据苏宁物流介绍,一个环保快递箱循环使用17次就能收回成本。目前环保快递箱还未适用于所有商品,主要针对3C、母婴、超市等品类,对于其他品类的商品,消费者在收货时,也可以将快递纸箱交由快递员带回再利用,而消费者可以获得相应的积分奖励。

(中塑在线)