

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.012

聚醚砜/煤矸石复合材料激光烧结工艺

曲芳^{1,2}, 翟秦¹, 刘锦辉¹, 李昊霖³, 李亦聪³

(1. 黑龙江科技大学机械工程学院, 哈尔滨 150022; 2. 黑龙江省光学三维测量与检测重点实验室, 哈尔滨 150016;
3. 东北林业大学机电工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 为将大量煤矸石进行合理处置和充分利用, 利用选择性激光烧结技术对煤矸石粉末进行二次开发再利用, 这一举措消除了煤矸石带来的环境污染, 保护了珍贵的土地资源, 具有重要的研究意义和现实价值。采用选择性激光烧结技术制备聚醚砜(PES)树脂/煤矸石复合材料成型件(CPES), 探究烧结工艺参数中的粉床预热温度、激光功率对成型件力学性能及显微组织的影响规律。以激光功率、扫描速度、扫描间距、分层厚度为试验因子, 以成型件的冲击强度、断裂伸长率为试验指标, 选用四因素三水平正交试验, 由试验结果可知: 煤矸石质量分数为33.3%, 粉床预热温度为78℃, 激光功率为17W, 扫描速度为2000mm/s, 扫描间距为0.2mm, 分层厚度为0.1mm时, CPES复合材料烧结件冲击强度为177.592kJ/m², 断裂伸长率为1.09%, 较纯PES材料烧结件冲击强度提高5.1%, 断裂伸长率减小63.19%, 满足GJC4(A)型矿用低浓度甲烷传感器使用要求, 有助于在各种突发矿难情况下, 减小井下极端环境中探测传感器变形量, 在较大的冲击载荷作用下保证传感器的安全, 提高井下探测效率, 保证井下探测质量。

关键词: 选择性激光烧结; 复合材料; 烧结工艺; 力学性能; 尺寸精度

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0069-08

Laser Sintering Process of Coal Gangue/Polyethersulfone Resin Composites

Qu Fang^{1,2}, Zhai Qin¹, Liu Jinhui¹, Li Haolin³, Li Yicong³

(1. School of Mechanical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China;
2. Key Laboratory of Optical 3D Measurement and Testing in Heilongjiang Province, Harbin 150016, China;
3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract : In order to dispose of and fully utilize a large amount of coal gangue, selective laser sintering technology was used for secondary development and reuse of coal gangue powder. This measure eliminates environmental pollution caused by coal gangue and protects precious land resources, which has important research significance and practical value. The selective laser sintering technology was used to prepare coal gangue/polyethersulfone(PES) resin composite molded parts (CPES), and the effects of powder bed preheating temperature, and laser power on the mechanical properties and microstructure of the molded parts were investigated in the sintering process parameters. Using laser power, scanning speed, scanning distance, and layer thickness as experimental factors, and the impact strength and fracture elongation of the formed part as experimental indicators, a four factor and three level orthogonal experiment were selected. The experimental results show that the coal gangue content is 33.3%, the preheating temperature of the powder bed is 78℃, the laser power is 17W, the scanning speed is 2000mm/s, the scanning distance is 0.2mm, and the layer thickness is 0.1mm. The impact strength of CPES composite sintered parts is 177.592kJ/m², and the elongation at break is 1.09%, which is 5.1% higher than that of pure PES sintered parts, and the elongation at break is reduced by 63.19%. This meets the requirements for the use of GJC4 (A) type low concentration methane sensor in mining, and helps to reduce the deformation of the sensor in extreme underground environments in various sudden mining disasters, ensuring the safety of the sensor under large impact loads, improve the efficiency of underground exploration and ensure the quality of underground exploration.

Keywords : selective laser sintering ; composite material ; laser sintering process ; mechanical property ; dimensional accuracy

基金项目: 黑龙江省教育厅基本科研业务费项目(2022-KYYWF-0537和2022-KYYWF-0562), 黑龙江省博士后科研启动基金项目(2023BSH07), 国家自然科学基金面上项目(52074111), 黑龙江省自然科学基金项目(JJ2020YX0400)

通信作者: 曲芳, 副教授, 博士后, 主要研究方向为先进制造与装备技术

收稿日期: 2023-07-05

引用格式: 曲芳, 翟秦, 刘锦辉, 等. 聚醚砜/煤矸石复合材料激光烧结工艺[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 69-76.

Qu Fang, Zhai Qin, Liu Jinhui, et al. Laser sintering process of coal gangue/polyethersulfone resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 69-76.

近年来,一种综合性能优异的热塑性聚合物聚醚砜(PES)树脂得到许多领域的广泛关注,是不可多得的特种塑料之一,其优异的耐热性、耐水解性、耐冲击性、抗蠕变性、难燃性使其在井下探测领域具有较大的优势。然而PES材料硬度较低、受较大冲击载荷时变形量较大,如能利用PES材料作为黏接剂,包覆在力学性能优异、线膨胀系数小的基体材料附近,利用选择性激光烧结技术制备高强增韧复合材料,可提高复合材料的力学性能和质量稳定性^[1],进而保证井下探测效率,提高井下救援质量。该材料目前在矿用输送设备关键部件上得到有效利用,如用树脂基增强复合材料生产的刮板代替原有金属锻造刮板,可减少中部槽磨损带来的经济损失,降低刮板质量,降低生产成本^[2],减轻井下工作人员劳动强度^[3],有利于矿井实现高产增效^[4]。

对于我国现存近10亿吨,且每年还将排出的1亿吨煤矸石,为了消除其带来的环境污染,珍惜宝贵的土地资源,保护人类生存环境,并遵照“十三五”期间我国对新时代能源体系的要求,将大量煤矸石进行合理处置和充分利用,采用选择性激光烧结技术对煤矸石粉末进行二次开发再利用,真正实现“变废为宝”。选择性激光烧结(SLS)技术是一种3D打印技术,是目前发展最好、应用最为广泛的一种粉末材料融合技术^[5],可用于功能零件和模具的快速制造;特殊零件的小批量、个性化定制;与三维逆向扫描技术相结合,实现现有制件的修复及重建;单一及复合材料的烧结成型;新型高分子材料的研究及开发。高分子材料成型工艺的发展可以推动社会的发展,强化经济效益和社会效益的快速提升^[6-7]。

高分子材料按照来源不同进行划分,包含天然高分子材料和合成高分子材料。其中:合成高分子材料又可分为塑料、合成橡胶和合成纤维三种^[8]。对于这三种合成高分子材料,国内、外均开展了深入研究,英国帝国化学工业公司的Patel等^[9]研究了芳香族—主链半结晶型热塑性高分子材料,发现其优良的抗蠕变和抗疲劳性能,且其综合力学性能高于常规热塑性高分子材料,适合在高承载条件下长期使用^[10]。Buonocore等^[11]利用无溶剂缩聚合成新型超支化聚酰胺酯(HBP),制备了不同含量的HBP改性环氧树脂复合材料,使其冲击强度和剪切强度值均有所提高。国内学者对于高分子及其复合粉

末烧结件也进行了大量的试验研究。Gao等^[12]在绿色混凝土生产中使用煤矸石作为粗骨料,利用煤矸石的多孔结构为混凝土中的空气和液体提供更多的传输通道,有利于保温和提高矸石混凝土的耐久性能。Zhang等^[13]研究了煤中黏土矿物与煤矸石的相互作用机制以及与活性煤矸石混合的水泥基材料的耐久性能,推动了煤矸石在水泥基建筑材料中的再利用进程,减少其环境负担和负面影响。

采用SLS技术制备PES树脂/煤矸石复合材料成型件(CPES),探究CPES组分配比、粉床预热温度、激光功率对成型件力学性能及显微组织的影响规律,并对CPES材料烧结件进行断面微观形貌表征,揭示煤矸石粉末对复合材料成型件熔融及结晶过程的影响规律,将煤矸石粉末二次开发再利用,真正实现“变废为宝”。

1 CPES复合材料SLS机理

粉末集合体在一定温度下进行加热,粉末相互结合并发生收缩变形并逐渐致密化的过程称为烧结^[14]。烧结过程是粉末成型的关键,烧结工艺直接决定了烧结质量,烧结过程中材料的内在组成结构变化直接影响烧结件的组织和性能。由文献[15]可知,库津斯基研制了液滴烧结模型,并假设颗粒呈规则球体,在烧结过程中颗粒一直不断地作相对运动,如图1所示。

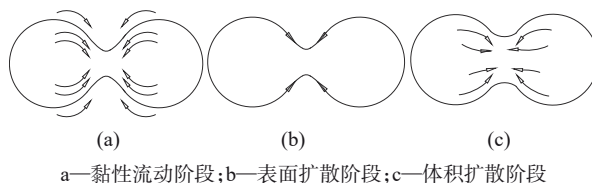


图1 SLS机理模型

随着烧结温度的不断升高,在内部应力作用下,颗粒沿空位方向不断移动,即为黏性流动阶段,如图1a所示;之后颗粒处于表面扩散阶段,颗粒向空位方向继续移动,颗粒间中心距不发生改变,如图1b所示;随着空位逐渐被填满,颗粒继续移动,相邻颗粒之间形成了烧结颈,处于体积扩散阶段,颗粒间中心距发生改变,如图1c所示。由于选择性激光烧结过程中,激光束的照射是一个瞬时的过程,PES粉末吸收热量后,表面温度迅速升高,达到临界值后PES粉末熔化,包裹煤矸石颗粒后冷却并彼此黏结,从而形成一层复合材料烧结面,随着高度方向的不累积最终形成成型件三维实体。

根据煤矸石综合热分析可知,煤矸石材料熔点

在 1 030 ~ 1 150 °C 之间,而 PES 树脂材料熔点为 203 ~ 210 °C,煤矸石与 PES 树脂复合材料选择性激光烧结时,随着烧结温度的升高,PES 树脂粉末处于熔融状态,以黏接剂的形式包覆在煤矸石粉末附近,冷却凝固后形成 CPES,这一烧结过程具备理论可行性。煤矸石包括掘进矸石和水洗矸石,掘进矸石硬度值为莫氏硬度 3 ~ 7,粒度 200 ~ 300 mm;而水洗矸石硬度为莫氏硬度 2 ~ 5,粒度不大于 200 mm,该材料属于多孔轻质建筑材料,烧制普通砖或多孔砖后,线膨胀系数为 $(5 \sim 10) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,具有自重轻、相对强度高、保温、抗震性好等优点。PES 树脂材料具有良好的加工性能,尺寸稳定性高,线膨胀系数小,仅为 $2.7 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,固化后体积变化小,这是其他热固性塑料所不具备的,还可作为防腐蚀材料,制成涂料、复合材料、模压材料等。

由于煤矸石粉末呈不规则块状,且熔点较高,在选择性激光烧结过程中可作为 CPES 的支撑结构,而煤矸石冲击强度高于 PES 树脂,因此,可提高纯 PES 树脂成型件的冲击性能。同时,煤矸石线膨胀系数小,可减小井下探测传感器保护装置的热变形量,减少热应力的产生,避免传感器关键零部件产生裂纹,在较大的冲击载荷作用下保证探测传感器的安全,满足温度压力传感器不同安装位置的需求^[16],提高传感器的使用寿命,保证井下探测质量。

2 CPES 复合材料选择性激光烧结试验

2.1 主要原材料

煤矸石:不规则形状粉末,平均粒径 325 目,河南亨盛环保公司;

PES 树脂:Y1201p60,不规则形状粉末,平均粒径 1 200 目,安徽天念材料股份有限公司。

2.2 主要仪器及设备

高速混合设备:ZGH-350 型,常州永旭干燥设备有限公司;

简支梁冲击试验机:JB-5 型,邦亿精密量仪(上海)有限公司;

喷金试验机:ETD-2000 型,北京博远微纳科技有限公司;

高精度电子游标卡尺:德国 LUBOSHI 型,宁波得力工具有限公司;

3D 德国光学轮廓仪:Bruker Countor GTK 型,深圳市科时达电子科技有限公司;

Coxem 电子显微镜:EM-30 型,北京欧波同光

学技术有限公司。

2.3 试件制备

将两种粉末分别放入恒温干燥箱中烘干 24 h,干燥温度设置为 50 °C,干燥后的两种粉末按照不同组分配比混合并进行单因素实验,研究 CPES 复合材料烧结成型件力学性能及显微组织的变化规律,共进行 7 组实验,每组试验重复 5 次,取试验结果的平均值,其中:煤矸石质量含量(与 CPES 质量份数比)分别为 0% (0:1),50% (1:1),40% (1:1.5),33.3% (1:2),28.6% (1:2.5),16.7% (1:5),9.1% (1:10),对不同组分配比的 CPES 复合材料利用高速混合机进行混合,在转速为 280 r/min 的情况下混合 15 min。冲击性能测试试验需要制备复合材料冲击标准件,依照 GB/T 1843-2008 制取,标准件尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。烧结件断裂伸长率测试试验需要制备 CPES 复合材料的拉伸标准件,依照 GB/T 1040-2006 制取,标准件尺寸为 150 mm × 10 mm × 4 mm,试样均在工作腔中冷却至室温后取出。

2.4 性能测试

(1) CPES 复合材料成型件冲击性能实验。

采用简支梁冲击试验机,按照 GB/T 1843-2008 中的规定,每组测量 5 个试件,取试验结果的平均值,并计算标准差反映组内个体间的离散程度,试验中使用简支梁 4 J 的冲击能量,冲击跨距为 62 mm,试样类型为无缺口试样。

(2) CPES 复合材料成型件断裂伸长率测试。

按照 GB/T 2951.9-1997 中规定,测量 CPES 复合材料标准件的断裂伸长率,每组试验重复 5 次,取断裂伸长率的平均值,烧结件断裂伸长率测试试验采用高精度电子游标卡尺,计算公式按式(1)进行:

$$e = \frac{L_a - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: e 为材料的断裂伸长率,%; L_0 为成型试样原有长度,mm; L_a 为成型试样断裂时的长度,mm。

(3) CPES 复合材料成型件表面及断面微观结构分析测试。

CPES 复合材料烧结件表面形貌表征:采用光学轮廓仪进行,放大倍率 0.5 ~ 200 倍,点分辨率 0.19 nm,线分辨率 0.14 nm,可编程控制 XY150 mm 自动样品台,对烧结件表面三维形貌建模,并测量表面粗糙度,凹坑深度和凹坑直径。

CPES 复合材料烧结件断面形貌表征:采用喷金试验机对烧结件断面进行喷金处理,处理后试件

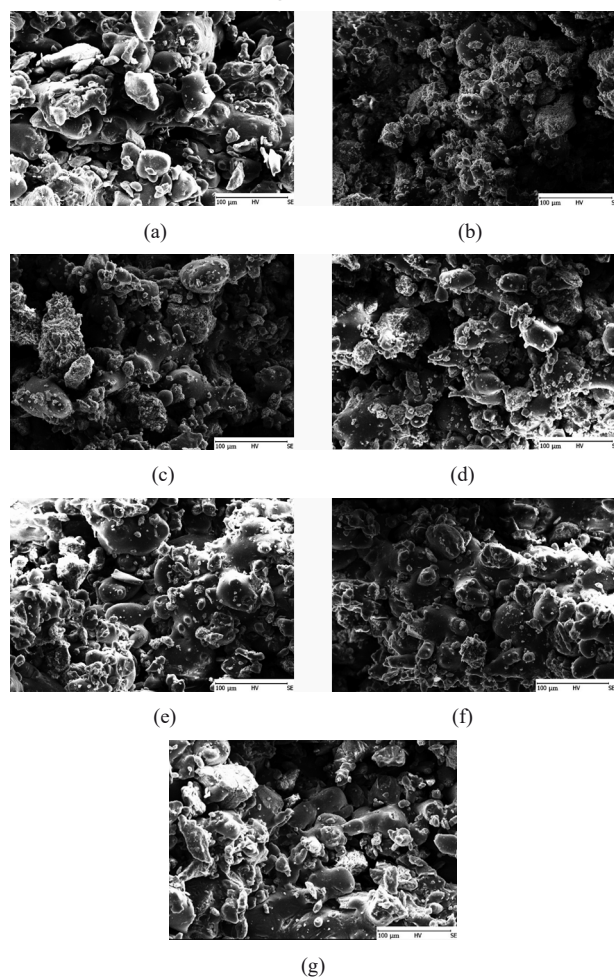
粘贴导电胶,利用电子显微镜观察烧结件断面微观形貌,放大倍数200倍。

3 结果与讨论

3.1 烧结工艺参数对CPES复合材料标准件性能的影响

(1) 组分配比对标准件显微组织的影响。

煤矸石质量分数(含量)分别为0%, 9.1%, 16.7%, 28.6%, 33.3%, 40%, 50%的CPES烧结件断面形貌表征如图2a~2g所示。



a—0%; b—9.1%; c—16.7%; d—28.6%; e—33.3%; f—40%; g—50%

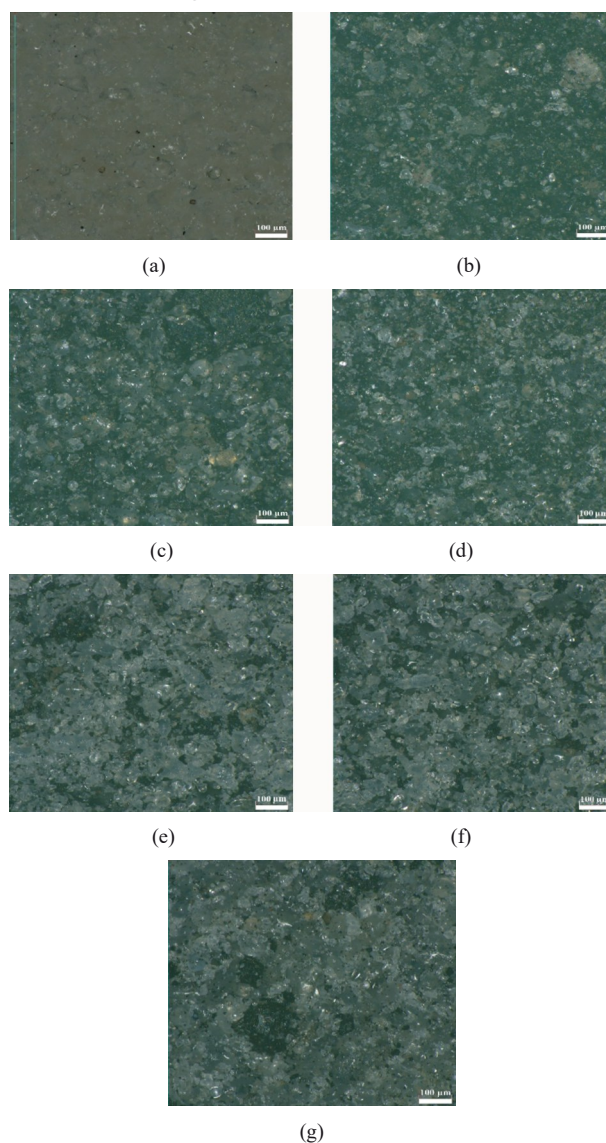
图2 煤矸石含量不同时CPES烧结件断面显微组织SEM图

在CPES烧结件中,当煤矸石质量分数为9.1%, 16.7%时,如图2b,2c所示,在烧结参数作用下,由于PES树脂熔点较煤矸石低,因此PES树脂吸收热量后先熔化,而煤矸石颗粒熔点较高未熔化,熔化后的PES树脂材料作为黏结剂,将周围的煤矸石颗粒黏接在一起,形成少量烧结颈,颗粒间结合度增加。相比纯PES树脂的烧结件,如图2a所示,随着煤矸石颗粒的加入,成型件孔隙较纯PES树脂增多,致密度降低,颗粒内部界面结合力变弱,大孔隙尺寸

减小,冲击强度提高。当煤矸石质量分数大于16.7%时,如图2d,2e所示,成型件断面中连续的大片烧结颈数量比例逐渐增多,未被熔化的微小颗粒数量减少,晶粒界面结合力增强,烧结件致密度提高,使得成型件冲击强度增加。当煤矸石质量分数大于40%时,如图2f,2g所示,随着煤矸石含量的不断增加,PES树脂含量持续降低,与煤矸石粉末的黏接作用降低,烧结件断面孔隙增大,未被烧结的粉末数量增加,烧结件致密度降低,因此由CPES复合材料显微组织图可知煤矸石含量应控制在33.3%。

(2) 组分配比对标准件表面质量的影响。

煤矸石质量分数分别为0%, 9.1%, 16.7%, 28.6%, 33.3%, 40%, 50%的CPES烧结件表面形貌表征如图3a~3g所示。



a—0%; b—9.1%; c—16.7%; d—28.6%; e—33.3%; f—40%; g—50%

图3 煤矸石含量不同时CPES复合材料烧结件表面形貌表征

由图3a可知,纯PES材料烧结件表面孔隙尺寸较小、烧结质量优异,颗粒间融合效果较好,结合表1可知,此时烧结件表面粗糙度 R_a 值最小,表面最光滑。由图3b~图3g可知,烧结件表面孔隙尺寸逐渐增大,碎屑及未融合颗粒数量逐渐增多,颗粒致密度逐渐减小,至煤矸石质量分数为40%和50%时,颗粒间隙增加幅度较明显,颗粒融合效果降低,影响了复合材料的烧结质量。结合表1可知,烧结件表面粗糙度逐渐增加,至煤矸石质量分数为50%时,表面粗糙度大幅增加,表面烧结质量大幅降低。这是由于随着煤矸石粉末增加,PES粉末逐渐减少,而PES粉末在复合粉末中作为黏接剂,将两种粉末融合起来,因此,PES粉末含量降低后,复合材料的融合程度逐渐降低,进而影响烧结质量。

表1 煤矸石不同含量时CPES复合材料烧结件表面粗糙度

性能	0	9.1%	16.7%	28.6%	33.3%	40%	50%
表面粗糙度/ μm	71.92	73.60	84.14	105.53	131.28	147.81	188.50

(3) 粉床预热温度、激光功率对标准件力学性能的影响。

①粉床预热温度对标准件冲击强度的影响。

当激光烧结功率为15 W,煤矸石质量含量(PES/煤矸石质量份数比)为33.3%(2:1),粉床预热温度为72~80℃时,对CPES材料烧结件进行冲击性能试验,试验共进行5组,每组试验重复5次,并计算标准差反映组内个体间的离散程度。烧结件的平均冲击强度如图4所示,由图4可知,粉床预热温度为78℃时,平均冲击强度最高,为175.278 kJ/m²。

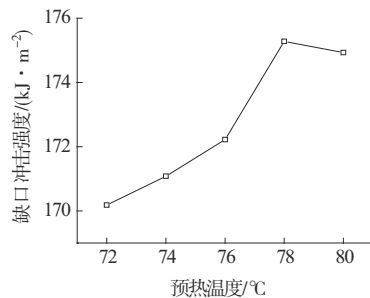


图4 不同预热温度时CPES烧结件的缺口冲击强度

②粉床预热温度对标准件断裂伸长率的影响。

图5分别为不同预热温度时拉伸件的断裂伸长率,由图5可知,随着粉床预热温度的增加,拉伸件断裂伸长率逐渐增加,这是由于粉床预热温度低于78℃时,PES材料处于玻璃态,此时PES材料为刚性固体状,与玻璃相似,在外力作用下,发生较小的

形变,此时,PES/煤矸石复合材料的断裂伸长率虽不断增加,但增加的幅度较小。至粉床预热温度达到78℃时,PES材料充分软化,与煤矸石黏接效果达到最佳,此时复合材料烧结件的断裂伸长率达到玻璃态的最大值。烧结件在受到冲击载荷作用后,其长度会因为载荷的增加而逐渐增大,横截面尺寸逐渐减小,断面收缩率逐渐增加,以此来抵抗烧结件自身的断裂破坏。当粉床预热温度超过78℃时,PES材料作为非晶聚合物,将由玻璃态向高弹态转变,形变量明显增加,因此,PES/煤矸石复合材料断裂伸长率大幅增加,链段运动但整个分子链不产生移动,此时复合材料烧结件受较小的力就会产生较大的变形,外力去除后,形变可完全恢复,高弹态是高分子所持有的力学状态。

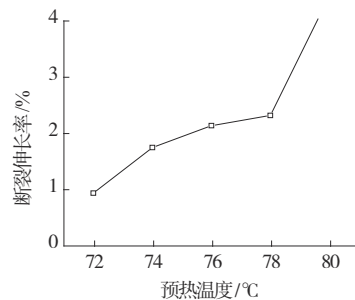


图5 不同预热温度时CPES烧结件的断裂伸长率

③激光功率对标准件冲击强度的影响。

当粉床预热温度为78℃,煤矸石质量含量(PES/煤矸石质量份数比)为33.3%(2:1),激光烧结功率为10,15,20,25,30 W时,对CPES烧结件进行力学性能试验,烧结件的冲击强度如图6所示。由图6可知,激光烧结功率为10~20 W时,烧结件的冲击强度不断增加,其中,激光烧结功率为15~20 W时,烧结件冲击强度增加的幅度较大,高于烧结功率为10~15 W时。当激光烧结功率为20 W时,烧结件冲击强度最高,为175.631 kJ/m²。而当激光功率高于20 W时,烧结粉末出现板结现象,影响了复合材料烧结件的烧结质量,复合材料烧结件

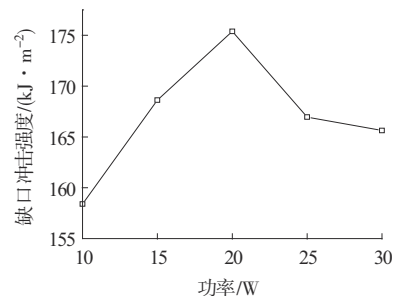


图6 不同烧结功率时CPES烧结件的缺口冲击强度

CPES的冲击强度大幅降低。

④激光功率对标准件断裂伸长率的影响。

图7所示分别为不同激光烧结功率时冲击件的断裂伸长率,由图7可知,随着激光烧结功率的增加,冲击件断裂伸长率逐渐增加。这是由于当激光器输出光斑面积相同时,激光烧结功率越大,激光的能量密度越大,边界处粉末材料吸收的能量越多,熔融粘接的粉料越多,熔池的宽度和高度亦显著增加,进而产生更高的输入能量,传递给被辐射的PES材料,这会导致更多的PES粉末发生软化,提高与煤矸石材料的熔融质量。

由图7可知,当激光功率为10 W时,激光能量密度较小,此时PES材料未能充分吸收激光的输入能量,与煤矸石材料的融合过程不够充分,因此烧结件断裂伸长率较小。当激光烧结功率为10~15 W时,烧结件断裂伸长率小幅增加。当激光烧结功率逐渐增加到15~20 W时,激光能量密度增大,此时PES材料利用激光的输入能量,与煤矸石材料进一步融合,此时断裂伸长率大幅增加。当烧结功率增大到一定程度后,即功率大于20 W后,烧结件吸收激光输入能量的过程变得缓慢,出现一个较稳定的状态,此时烧结件的断裂伸长率趋于稳定状态,增长幅度较小。此时,激光能量密度的提升对烧结件致密度的改善作用不再明显,并逐渐趋于稳定。虽然激光能量密度的升高有利于材料吸收更多的能量,使粉末熔融烧结更加充分,流动分布更加均匀,烧结件致密度更高,但当激光能量密度达到一定值后,会加快烧结材料升温气化的速度,产生的气流也会带走激光作用区域周围的部分粉末,导致目标成型区域的粉末材料不足,影响烧结质量的进一步提升。

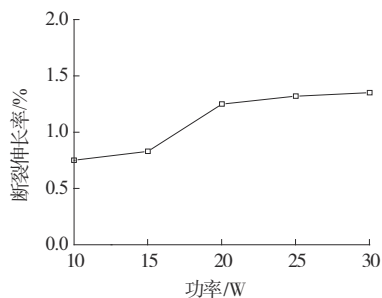


图7 不同激光功率时烧结件的断裂伸长率

3.2 正交试验

正交试验设计是由日本统计学家田口玄一设计出来的,将正交试验选择的水平组合列成表格,

称为正交试验表。在正交试验中,研究因素多、试验水平高,根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验,这些有代表性的点具备了“均匀分散、齐整可比”的特点。同时,正交试验设计可以最大限度地减少实验次数,缩短试验周期,同时获得明确可靠的结论,是一种分式析因设计方法^[17],更是一种高效率、快速经济的实验设计方法。在选区激光烧结成形过程中,激光功率、扫描速度、扫描间距、分层厚度均为重要的影响因素,其中激光功率影响粉末充分融化并黏结,使复合材料界面结合能力增强,从而提高烧结件冲击强度;扫描速度对烧结温度影响较大,直接影响烧结件的烧结质量;而扫描间距和分层厚度则要兼顾成形效率和成形件的强度、精度,在满足后者的前提下,使用较大扫描间距和分层厚度有利于提高烧结成形效率。

(1) 正交试验方案设计。

运用Design-expert 10.0软件进行试验设计,运用方差分析法获得CPES复合粉末成型件的最优工艺参数组合,选用四因素三水平的正交试验表,以激光功率 x_1 、扫描速度 x_2 、扫描间距 x_3 、分层厚度 x_4 为试验因子,以标准件的冲击强度 y_1 、断裂伸长率 y_2 为试验指标,选用四因素三水平正交试验,根据单因素试验结果,确定各试验因素水平,正交试验各因素水平编码表见表2,正交试验结果见表3。

表2 因素水平表

水平	x_1/W	$x_2/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	x_3/mm	x_4/mm
1	15	1 800	0.1	0.1
2	17	2 000	0.15	0.15
3	19	2 200	0.2	0.2

表3 正交试验表

序号	x_1/W	$x_2/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	x_3/mm	x_4/mm	$y_1/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$y_2/\%$
1	1	1	1	1	162.167	1.43
2	2	1	2	3	170.528	1.94
3	3	1	3	2	185.542	3.76
4	1	2	2	2	170.817	1.88
5	2	2	3	1	177.592	1.09
6	3	2	1	3	170.471	2.45
7	1	3	3	3	180.2	4.09
8	2	3	1	2	168.445	3.99
9	3	3	2	1	170.962	4.31

(2) 单一指标试验结果与分析。

极差 R 分析见表4。由表4中的极差 R 值可以得出对CPES烧结件冲击强度的影响由大到小的顺序分别为 x_3, x_1, x_2, x_4 。对CPES烧结件断裂伸长率影响由大到小顺序分别为 x_4, x_2, x_1, x_3 。

表4 极差分析表

指标	来源	x_1/W	$x_2/(mm \cdot s^{-1})$	x_3/mm	x_4/mm
y_1	$\bar{K}_{31}$	166.77	167.11	167.10	168.27
	$\bar{K}_{32}$	172.19	172.96	171.10	172.77
	$\bar{K}_{33}$	172.66	171.54	175.78	171.74
	R_3	5.89	5.85	8.68	4.5
	因素主次: x_3, x_1, x_2, x_4 较优组合: $x_{13}x_{22}x_{33}x_{42}$				
y_2	$\bar{K}_{41}$	0.247	0.238	0.262	0.683
	$\bar{K}_{42}$	0.234	0.181	0.271	0.321
	$\bar{K}_{43}$	0.351	0.413	0.282	0.282
	R_4	0.117	0.232	0.02	0.401
	因素主次: x_4, x_2, x_1, x_3 较优组合: $x_{12}x_{22}x_{31}x_{43}$				

(3) 试验结果方差分析。

为进一步明确试验条件下各因素对烧结件冲击强度、断裂伸长率的影响是否显著,对正交试验结果进行方差分析,结果见表5。通过对烧结件冲击强度各因素水平进行方差分析可知,激光功率、扫描速度、扫描间距、分层厚度对烧结件冲击强度影响显著($P < 0.05$)。对断裂伸长率的各因素水平进行方差分析可以看出,激光功率、扫描速度对断裂伸长率影响显著($P < 0.05$),扫描间距、分层厚度对断裂伸长率影响不显著($P > 0.05$)。

表5 方差分析表

指标	来源	离差平方和	自由度	均方	F值	P值
y_1	x_1	100.90	2	50.45	732.12	0.026 1
	x_2	152.17	2	76.09	656.78	0.031 7
	x_3	261.74	2	130.87	1 899.19	0.016 2
	x_4	39.59	2	19.80	287.30	0.041 7
	误差	0.69	2	0.35		
	总和	330.93	7			
y_2	x_1	0.045	2	0.023	200.15	0.0499
	x_2	0.07	2	0.035	310.85	0.040 1
	x_3	1.389E-3	2	6.944E-4	0.050	0.053 9
	x_4	0.018	2	9.128E-3	81.02	0.078 3
	误差	0.11	5	0.022		
	总和	0.11	7			

(4) 正交试验工艺参数优化。

在制备 CPES 的过程中,提高烧结件的冲击韧性、弹性、塑性,对于制备井下探测设备中的传感器保护装置具有一定的研究意义和现实价值,可以有效减小井下恶劣、极端环境中探测传感器的变形量,在较大的冲击载荷作用下保证探测传感器的安全,进而提高井下探测效率,保证井下探测质量,为煤矿井下安全提供保障。因此,要以 PES/煤矸石复合材料烧结件的冲击强度、断裂伸长率为试验指标,以提高烧结件的冲击强度,减小烧结件的断裂

伸长率为优化原则,应用 Design-Expert 10.0 软件对正交试验结果进行优化。由试验结果可知:PES/煤矸石复合材料激光烧结最优工艺参数组合(对应试验组为5)为:激光功率(x_1)17 W、扫描速度(x_2)2 000 mm/s、扫描间距(x_3)0.2 mm、分层厚度(x_4)0.1 mm,此时,试验结果为:冲击强度 177.592 kJ/m²,断裂伸长率 1.09%。

3.3 验证试验

利用 SLS 技术打印 CPES 复合材料和纯 PES 材料的 GJC4 (A)型矿用低浓度甲烷传感器保护装置,如图8所示。通过力学性能测试可知,CPES 复合材料传感器保护装置冲击强度为 180.45 kJ/m²,断裂伸长率为 1.06%;纯 PES 材料传感器保护装置冲击强度为 171.69 kJ/m²,断裂伸长率为 2.88%。CPES 复合材料烧结件较纯 PES 材料烧结件冲击强度提高 5.1%,断裂伸长率减小 63.19%。

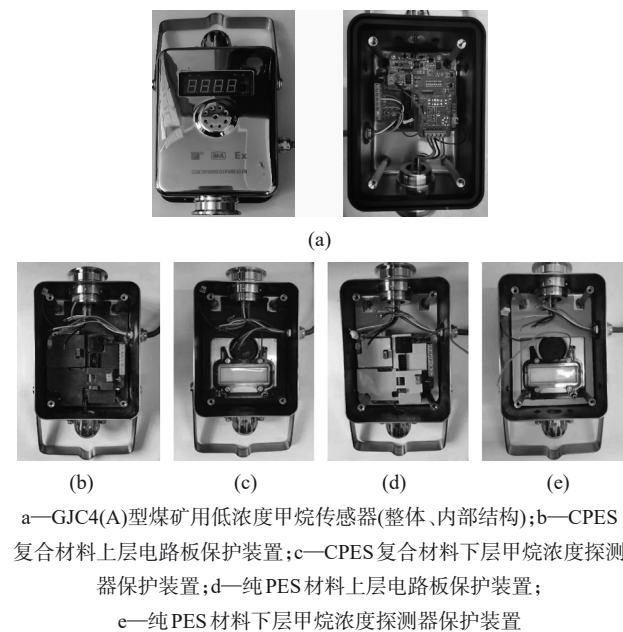


图8 CPES复合材料和纯PES材料矿用低浓度甲烷传感器保护装置

试验数值与优化数值对比结果,见表6。由表中的验证试验结果可知,优化结果准确可信。

表6 验证试验与优化结果对比

项目	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/%
优化值	177.592	1.09
试验值	180.45	1.06
差值/%	1.61	2.75

4 结论

(1)对不同粉床预热温度、组分配比、激光烧结功率的 PES/煤矸石复合材料烧结件进行单因素预实验、表面及断面微观形貌表征,研究不同组分配

比、激光烧结功率、粉床预热温度对CPES烧结件的冲击强度、断裂伸长率和显微组织的影响,确定试验因子的取值范围为:煤矸石质量含量(PES/煤矸石质量份数比)为33.3% (2:1),激光烧结功率为15~20 W,粉床预热温度为78 °C,烧结件为冲击标准件,尺寸为80 mm×10 mm×4 mm;拉伸标准件,尺寸为150 mm×10 mm×4 mm。

(2)以激光功率 x_1 、扫描速度 x_2 、扫描间距 x_3 、分层厚度 x_4 为试验因子,以烧结件的冲击强度 y_1 、断裂伸长率 y_2 为试验指标,进行四因素三水平正交试验,确定PES/煤矸石复合材料激光烧结最优工艺参数组合(对应试验组为5)为:激光功率17 W、扫描速度2 000 mm/s、扫描间距0.2 mm、分层厚度0.1 mm,试验结果为冲击强度为177.592 kJ/m²,断裂伸长率为1.09%。

(3)利用SLS技术打印CPES复合材料和纯PES材料的GJC4 (A)型矿用低浓度甲烷传感器保护装置,由试验结果可知:CPES复合材料传感器保护装置冲击强度为180.45 kJ/m²,断裂伸长率为1.06%;纯PES材料传感器保护装置冲击强度为171.69 kJ/m²,断裂伸长率为2.88%。CPES复合材料烧结件较纯PES材料烧结件冲击强度提高5.1%,断裂伸长率减小63.19%。

参考文献

- [1] 吴帆. 聚醚砜对碳纤维增强氰酸酯树脂基复合材料的增韧改性研究[D]. 西安:长安大学, 2022.
Wu F. Study on toughening modification of carbon fiber reinforced cyanate ester resin matrix composites by polyethersulfone[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.
- [2] 赵国强, 康凤翠, 黄永华, 等. 高分子材料快速原型3D打印技术发展述评[J]. 塑料工业, 2022, 50(6):5-9.
Zhao G Q, Kang F C, Huang Y H, et al. Review of the development of rapid prototyping 3D printing technology for polymer materials [J]. Plastic Industry, 2022, 50(6):5-9.
- [3] 吴立忠, 刘帅, 赵学强. 高分子材料在矿用输送设备中的研究与发展[J]. 新疆有色金属, 2022(5):107-108.
Wu L Z, Liu S, Zhao X Q. Research and development of polymer materials in mining transportation equipment[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2022(5):107-108.
- [4] 王凯, 柏广峰, 张豫. 煤矿反应型高分子材料研究现状及发展趋势[J]. 煤炭与化工, 2022, 45(6):129-135.
Wang K, Bai G F, Zhang Y. Research status and development trends of reactive polymer materials in coal mines[J]. Coal and Chemical Industry, 2022, 45(6):129-135.
- [5] 孔祥忠. SLS成型技术工艺原理及应用[J]. 中国新技术新产品, 2021(1):64-66.
- [6] 阳志荣, 郑超, 唐舫成, 等. 基于新型高分子材料的加工成型技术应用[J]. 工艺技术, 2022(12):150-152.
Yang Z R, Zheng C, Tang F C, et al. Application of processing and forming technology based on new polymer materials[J]. Process Technology, 2022(12):150-152.
- [7] 郭旭, 张博, 夏世豪, 等. 基于高分子材料合成与应用的绿色化工发展研究[J]. 天津化工, 2023, 37(2):8-10.
Guo X, Zhang B, Xia S H, et al. Research on the development of green chemical industry based on the synthesis and application of polymer materials[J]. Tianjin Chemical Industry, 2023, 37(2):8-10.
- [8] 周冀. 高分子材料基础[M]. 北京:国防工业出版社, 2007.
Zhou J. Fundamentals of polymer materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [9] Patel P, Hull T R, McCabe R W, et al. Mechanism of thermal decomposition of PEEK from a review of decomposition studies[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:709-718.
- [10] 刘炼. 三种典型工程塑料老化行为与摩擦学性能研究[D]. 北京:机械科学研究总院, 2022.
Liu L. Study on the aging behavior and tribological properties of three typical engineering plastics[D]. Beijing: General Institute of Mechanical Science, 2022.
- [11] Buonocore G G, Schiavo L, Attianese I, et al. Hyperbranched polymers as modifiers of epoxy adhesives[J]. Composites Part B-Engineering, 2013, 53:187-192.
- [12] Gao S, Zhang S M, Guo L H. Application of coal gangue as a coarse aggregate in green concrete production[J]. Materials, 2021, 14(22):1 990-1 996.
- [13] Zhang Y L, Ling T Ch. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement based materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234(20):117-124.
- [14] 李玉龙, 胡盆东, 李康. 粉末冶金激光烧结机理的探讨[J]. 兵器材料科学与工程, 1992, 15(8):10-14.
Li Y L, Hu P D, Li K. Discussion on the mechanism of powder metallurgy laser sintering[J]. Weapons Materials Science and Engineering, 1992, 15(8):10-14.
- [15] 闫春泽. 聚合物及其复合粉末的制备与选择性激光烧结成形研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2009.
Yan C Z. Study on the preparation and selective laser sintering of polymer and its composite powder[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [16] 王岳嵩, 尤洪华, 颜崇浙, 等. 一种采用环氧树脂保护的进气温度压力传感器:CN201520837678.5[P]. 2016-03-16.
Wang Y S, You H H, Yan C Z, et al. An air inlet temperature and pressure sensor protected by epoxy resin: CN201520837678.5 [P]. 2016-03-16.
- [17] 王学深. 正交试验设计法[J]. 山西化工, 1989(3):53-58.
Wang X S. Orthogonal experimental design method[J]. Shanxi Chemical Industry, 1989(3):53-58.