

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.012

选择性激光烧结尼龙 12 / 碳酸钙复合材料的成型工艺 *

赵松¹, 龚林²

(1. 西京学院机电技术系, 西安 710123; 2. 西安科技大学机械工程学院, 西安 710054)

摘要: 采用选择性激光烧结技术制备了纯尼龙 (PA)12, PA12 / 碳酸钙 (CaCO_3) 和 PA12 / 硅烷偶联剂 KH-550 改性碳酸钙 (CaCO_3) (PA12 / CaCO_3 / KH-550) 复合烧结件。在相同工艺参数下研究了这 3 种烧结件的成型质量 (Z 向尺寸精度、弯曲强度和拉伸强度)。在单层厚度 0.15 mm、扫描间距 0.28 mm 下研究了激光功率、扫描速度和预热温度对 PA12 / CaCO_3 / KH-550 烧结件成型质量的影响。结果表明, 相比未改性的 CaCO_3 , 经 KH-550 改性的 CaCO_3 在一定程度上提高了 PA12 烧结件的成型质量; 在实验取值范围内, PA12 / CaCO_3 / KH-550 烧结件的弯曲强度和拉伸强度随激光功率和预热温度的增大而增大, 随扫描速度的增大而降低, 而 Z 向尺寸相对误差随激光功率和预热温度的增大表现出由负值逐渐向正值发展, 随扫描速度的增大表现出由正值向负值发展; 激光功率对烧结件成型质量影响最大, 扫描速度影响次之, 预热温度影响最小; 确定了激光功率 25 W、扫描速度 2 000 mm/s、预热温度 85℃ 为最佳工艺参数, 此时烧结件 Z 向尺寸相对误差为 -0.02%、弯曲和拉伸强度分别为 30.3、26.4 MPa。

关键词: 选择性激光烧结; 尼龙 12; 碳酸钙; 硅烷偶联剂; 强度; 尺寸精度

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0061-04

Forming Process of Selective Laser Sintering Nylon 12 / Calcium Carbonate Composite

Zhao Song¹, Gong Lin²

(1. Department of Mechanical and Electrical Technology, Xijing University, Xi'an 710123, China;

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

Abstract: Pure nylon (PA) 12, PA12 / calcium carbonate (CaCO_3) and PA12 / CaCO_3 modified by silane coupling agent KH-550 (PA12 / CaCO_3 / KH-550) composite sintered parts were prepared by selective laser sintering technology. The molding quality (Z direction size precision, bending strength and tensile strength) of the three sintered parts were studied under the same process parameters. Under the layer thickness of 0.15 mm and scanning interval of 0.28 mm, the effects of laser power, scanning speed, preheating temperature on the molding quality of PA12 / CaCO_3 / KH-550 sintered parts were studied. The results show that compared with untreated CaCO_3 , the CaCO_3 treated with KH-550 can improve the molding quality of PA12 sintering parts to some extent. In the range of experimental value, the bending strength and tensile strength increase with the increase of laser power and preheating temperature and decrease with the increase of scanning speed, and the relative error of Z direction size shows gradually from negative to positive development along with the increase of laser power and preheating temperature, shows gradually from positive to negative development along with the increase of scanning speed. Laser power is one of the biggest influence factors on the molding quality of the parts, the second is scanning speed, the third is preheating temperature. Laser power of 25 W, scanning speed of 2 000 mm and preheating temperature of 85℃ are the best process parameters, at this time the relative error of Z direction size is -0.02%, the bending strength of the parts is 30.3 MPa and the tensile strength is 26.4 MPa.

Keywords: selective laser sintering; nylon 12; calcium carbonate; silane coupling agent; strength; size precision

快速成型技术作为一种新型的高新制造技术已在全球范围内广泛使用, 选择性激光烧结技术 (SLS) 是其中重要的一种技术, 在分层技术的前提下可将粉末状原料加工成三维实体件^[1]。可用于 SLS 技术中的原料主要有高分子树脂粉、金属粉、蜡粉、覆膜砂等, 其中高分子树脂粉依靠其良好的加工性能和力学性能被大量的应用于工业生产中,

尼龙 (PA)12 粉便是其中的一种^[2]。PA12 粉是一种热塑性材料, 其相对密度较小, 属于晶态聚合物, 虽然自身具有较高的强度, 但应用于快速成型技术中

* 西京学院科研基金项目 (XJ150215)

联系人: 赵松, 助教, 硕士, 主要从事 CAD/CAM 应用及材料成型技术研究

收稿日期: 2016-10-31

的PA12烧结件的成型质量(制件强度、尺寸精度)还有待提高^[3]。碳酸钙(CaCO_3)作为一种无机填料,其粒子尺寸小,比表面积较大,与聚合物有着较强的界面结合力,因此常被用于塑料的填充改性^[4]。鉴于此,笔者以PA12粉和 CaCO_3 粉为原料研制了一种用于SLS成型的PA12复合粉料,首先研究了 CaCO_3 及其表面改性对PA12复合烧结件尺寸精度及强度的影响,然后研究了激光功率、扫描速度、预热温度对PA12/偶联剂改性 CaCO_3 复合烧结件尺寸精度和强度的影响,为PA12复合烧结件作为功能件的工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12粉:东莞明聚塑胶有限公司;
轻质 CaCO_3 粉:江西盛泰化工有限公司;
硅烷偶联剂:KH-550,东莞昱信塑化有限公司;
无水乙醇:深圳市东港田化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平:AL104型,瑞士Mettler公司;
新型密封式粉碎机:广州市旭朗机械设备有限公司;
多功能搅拌机:HRY-77型,深圳泓润源圆田机械实业有限公司;
SLS快速成型机:XJRPSLS300型,光斑直径0.3 mm,成型精度 $\leq \pm 1$ mm,最大成型尺寸300 mm $\times$ 300 mm $\times$ 275 mm,陕西恒通智能机器有限公司;

静力学实验机:CMT4304型,西安力创材料检测技术有限公司;

数显游标卡尺:FS-0601型,精度0.02 mm,香港五羊工具有限公司。

1.3 试样制备

将一定量KH-550溶于无水乙醇中,再加入定量 CaCO_3 粉,均匀混合后于120℃烘干并粉碎,筛选出1250目的 CaCO_3 粉^[5]。然后将PA12粉和偶联剂改性的 CaCO_3 粉按质量比8:2加入到多功能搅拌机中,以800 r/min的转速均匀混合10 min,制备PA12/ CaCO_3 /KH-550复合粉料。采用相同工艺制得PA12/ CaCO_3 和纯PA12粉料。

在同一工艺参数下利用SLS快速成型机对3种不同粉料进行烧结,同时在单层厚度0.15 mm、扫描间距0.28 mm条件下,分别调节机器预热温度、激光功率和激光的扫描速度对PA12/ CaCO_3

/KH-550复合粉料进行烧结,每次加工的烧结件为5个,其中尺寸精度测试用烧结件尺寸为40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 40 mm、弯曲强度测试用烧结件尺寸为80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm、拉伸强度烧结件尺寸参照GB/T 1040-1992,设计成哑铃状。为保证每组中5个烧结件性能一致,在烧结成型过程中将5个烧结件模型并行排列,同时成型^[6]。

1.4 性能测试

尺寸精度测试:鉴于烧结成型过程中3种粉料和工艺参数对烧结件X和Y向(即长度和宽度)的尺寸影响不大,且X、Y向尺寸精度明显高于Z向(高度)尺寸精度,故利用数显游标卡尺只对成型的烧结件Z向尺寸进行测量,并计算相应的尺寸相对误差。

弯曲强度测试:利用静力学实验机对成型的烧结件进行3点弯曲试验,试验中跨距为64 mm,支撑辊半径为5 mm,加载速率为2 mm/min,对每个烧结件的宽度和高度进行多次测量,利用弯曲强度公式求出每个烧结件的弯曲强度,并计算各组的平均值^[7]。

拉伸强度测试:利用静力学实验机对成型的烧结件进行拉伸试验,试验中拉伸速率为50 mm/min,利用拉伸强度公式求得各个烧结件的拉伸强度,所得值为5个烧结件的平均值。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 及其表面改性对PA12烧结件的影响

表1为3种不同粉料烧结件的尺寸精度和强度。由表1可以看出,PA12/ CaCO_3 烧结件的Z向尺寸相对误差相对于纯PA12烧结件相差很小,且弯曲和拉伸强度均有所降低,这是由于较小粒径的 CaCO_3 粉末之间的相互团聚现象较为严重,与PA12结合较差,导致Z向尺寸相对误差基本没有变化,同时团聚现象影响到粉末熔融态流动导致熔化程度较低,从而造成弯曲和拉伸强度降低。PA12/ CaCO_3 /KH-550烧结件的Z向尺寸相对误差较纯PA12烧结件的低,即尺寸精度有一定提高,这是由于KH-550作为一种偶联剂加强了PA12与 CaCO_3 之间的界面结合,使得激光向下传递时的能量削弱程度降低,产生的内应力减小,Z向尺寸相对误差降低,同时PA12与 CaCO_3 之间的相互结合大大削弱了 CaCO_3 之间的团聚现象,改善了粉末熔融态流动使得熔化程度较高,从而提高了弯曲强度和拉伸强度^[8]。

表 1 3 种不同粉料烧结件的尺寸精度和强度

项 目	PA12	PA12 / CaCO ₃	PA12 / CaCO ₃ / KH-550
Z 向尺寸相对误差 / %	-0.04	-0.038	-0.025
弯曲强度 / MPa	25.4	22.6	29.4
拉伸强度 / MPa	20.7	17.9	25.8

2.2 工艺参数对 PA12 / CaCO₃ / KH-550 烧结件的影响

由以上分析可知, KH-550 的加入可以改善 PA12 / CaCO₃ 烧结件的性能, 使其尺寸精度和强度均优于纯 PA12 烧结件, 因此, 以 PA12 / CaCO₃ / KH-550 复合烧结件为研究对象, 选用 SLS 中比较重要的工艺参数——激光功率、扫描速度和预热温度, 研究了它们对 PA12 复合烧结件性能的影响。

图 1 为不同激光功率下 PA12 复合烧结件的尺寸精度和拉伸及弯曲强度。由图 1 可以看出, 随着激光功率的增大, 烧结件的 Z 向尺寸相对误差出现了正负值, 随着激光功率的增加, Z 向尺寸相对误差首先从负值沿着减小的方向变化, 而后从正值沿着增大的方向变化。这是由于当激光功率较低时, 复合粉体接收到的能量较小, 出现烧结不足、粉末易掉落现象^[9]; 当激光功率增大时, 该现象得到减弱, 但当激光功率继续增大后, 粉末接收到的能量足够大, 出现过深烧结、高度逐渐变大现象。另外, 激光功率越大, 烧结件弯曲强度和拉伸强度均越高, 这是由于激光的总能量越大, 粉末接收到的能量则越高, 烧结过程中的熔合致密化程度越高, 制件强度越高。

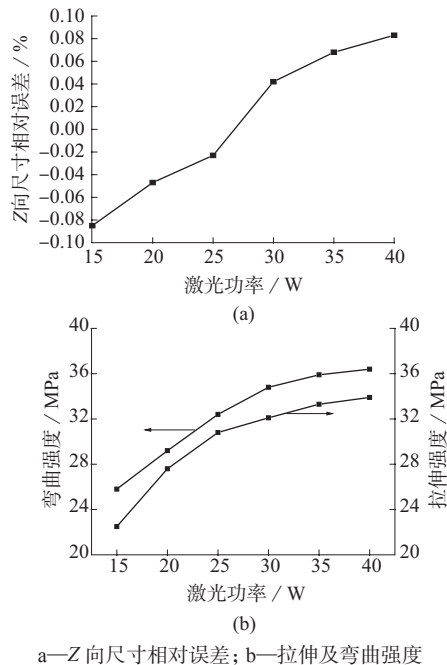
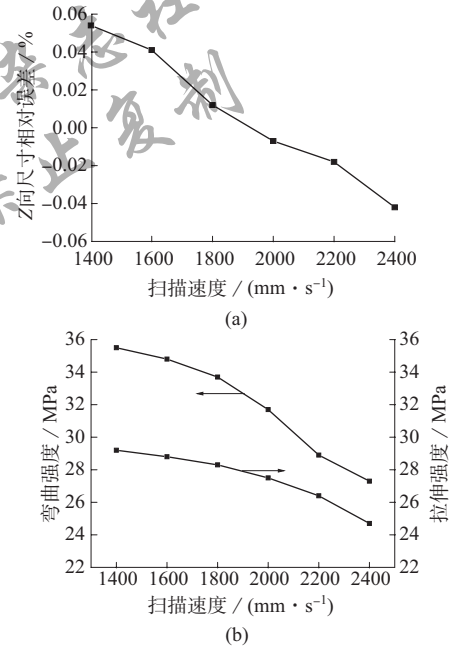


图 1 不同激光功率下 PA12 复合烧结件的尺寸精度和强度

图 2 为不同扫描速度下 PA12 复合烧结件的尺寸精度和拉伸及弯曲强度。从图 2 可以看出, 随着扫描速度的增大, 烧结件的 Z 向尺寸相对误差首先从正值沿着减小的方向变化, 而后从负值沿着增大的方向变化。这是由于当扫描速度较低时, 粉末被照射的时间变长, 接收到的能量较高, 出现粉末烧结过度致使 Z 向尺寸高于设计尺寸; 当扫描速度增大时, 烧结过度的粉末较少, Z 向尺寸逐渐趋于设计尺寸; 当扫描速度继续增大后, 粉末接收到的能量不足以使粉末颗粒之间结合, 出现掉粉现象, Z 向尺寸低于设计尺寸。此外, 扫描速度越大, 烧结件的弯曲强度和拉伸强度则越低, 这是由于在激光功率一定的条件下, 扫描速度的大小决定了粉末在单位时间内接收能量的大小, 扫描速度越快, 接受的能量越低, 粉末的熔合致密化程度较低, 强度越低。



a—Z 向尺寸相对误差; b—拉伸及弯曲强度

图 2 不同扫描速度下 PA12 复合烧结件的尺寸精度和强度

图 3 为不同预热温度下 PA12 复合烧结件的尺寸精度和拉伸及弯曲强度。从图 3 可以看出, 随着预热温度的升高, 烧结件的 Z 向尺寸相对误差首先从负值沿着减小的方向变化, 而后从正值沿着增大的方向变化。这是由于预热温度较低时在烧结过程中被烧结粉末的表面温度较高, 而底层粉末的温度较低, 上下层之间的温度差产生内应力造成翘曲现象, 同时较低预热温度下分子的活性较低、流动性能较差易产生粘接不牢掉粉现象, Z 向尺寸相对误差低于设计尺寸; 当预热温度增大时, 翘曲现象和掉

粉现象得到改善, Z向尺寸相对误差趋于设计尺寸; 当预热温度继续增大后, 较高预热温度下的分子活性大大提高, 流动性增强, 烧结深度变大, Z向尺寸相对误差高于设计尺寸。同时可以看出, 预热温度越高, 烧结件的弯曲强度和拉伸强度则越高, 这是由于加工过程中粉末分子的流动性增强, 黏度降低, 而黏性流动是粉末的烧结机理^[10], 所以粉末的熔合致密化程度高, 烧结件的强度随之变高。

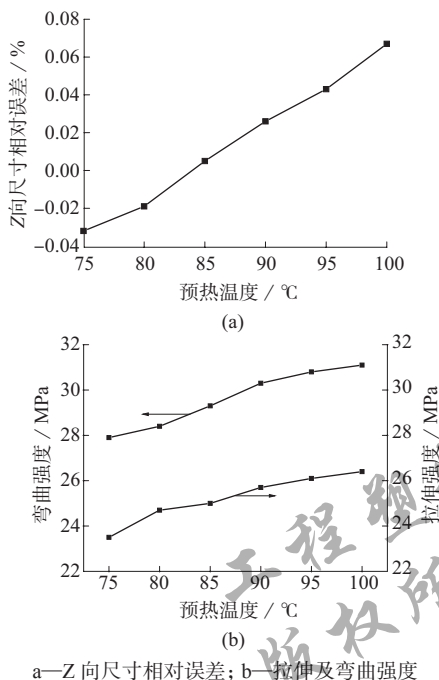


图3 不同预热温度下PA12复合烧结件的尺寸精度和强度

从上述3个工艺参数的实验数据波动情况可以看出, 激光功率、扫描速度、预热温度3个工艺中, 激光功率对烧结件尺寸精度和强度影响较大、扫描速度次之、预热温度较小。从图1~图3可以看出弯曲强度高于拉伸强度, 且总体上看弯曲强度约为拉伸强度的1.2倍, 分析其原因有两个方面: ① PA12本身的弯曲强度高于拉伸强度且为1.2~1.7倍; ② 三点弯曲实验中烧结件受到一半的压力和一半的拉力, 上表面的双向受压状态会使得弯曲强度高于拉伸强度^[11]。

烧结件质量均建立在实际零件尺寸与设计尺寸一致的基础上, 在不能保证尺寸精度的情况下再高的强度没有实际意义, 因此以Z向尺寸相对误差为第1实验指标、强度为第2实验指标考虑时, 从上述实验数据可以得出最佳工艺参数组合为激光功率25 W、扫描速度2000 mm/s、预热温度85°C, 在该组工艺参数下烧结件Z向尺寸相对误差为-0.02%、弯曲强度为30.3 MPa、拉伸强度为26.4 MPa。

3 结论

(1) 与纯PA12烧结件相比, PA12/CaCO₃烧结件的Z向尺寸相对误差基本没有变化, 但弯曲强度和拉伸强度均降低; 而PA12/CaCO₃/KH-550烧结件Z向尺寸相对误差较纯PA12烧结件有所减小, 同时弯曲强度和拉伸强度有所提高。

(2) 在实验取值范围内, PA12/CaCO₃/KH-550烧结件的弯曲强度和拉伸强度随激光功率和预热温度的增大而增大, 随扫描速度的增大而降低, 而其Z向尺寸相对误差随激光功率和预热温度的增大表现出从负值向正值的变化过程, 随扫描速度的增大表现出从正值向负值的变化过程。

(3) 激光功率对PA12/CaCO₃/KH-550烧结件的质量影响最大、扫描速度次之、预热温度最小。在激光功率25 W、扫描速度2000 mm/s、预热温度85°C下, PA12/CaCO₃/KH-550烧结件的Z向尺寸相对误差为-0.02%、弯曲强度为30.3 MPa、拉伸强度为26.4 MPa。

参考文献

- [1] 王广春, 赵国群. 快速成型与快速模具制造技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004:1-2.
Wang Guangchun, Zhao Guoqun. Rapid prototyping and rapid tooling technology and its application[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2004:1-2.
- [2] 肖慧萍. 尼龙-6/聚苯乙烯体系复合材料的选择性激光烧结[J]. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2008, 22(3):85-89.
Xiao Huiping. The selective laser sintering of nylon-6 / polystyrene composite materials[J]. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Science Edition, 2008, 22(3):85-89.
- [3] 吴琼, 陈惠, 巫静, 等. 碳纤维/尼龙12复合粉体的制备及选择性激光烧结行为[J]. 功能材料, 2016, 47(4):174-177.
Wu Qiong, Chen Hui, Wu Jing, et al. Preparation and selective laser sintering behavior of carbon fiber / polyamide 12 composite[J]. Functional Materials, 2016, 47(4):174-177.
- [4] 杨冰, 许颖, 季君晖, 等. 双层包覆改性碳酸钙在高填充聚酯中的应用[J]. 塑料, 2014, 43(1):4-7.
Yang Bing, Xu Ying, Ji Junhui, et al. Application of double-coated surface modification of calcium carbonate in highly filled composite material[J]. Plastics, 2014, 43(1):4-7.
- [5] 乔辉, 王树建, 刘维松, 等. 偶联剂对聚丁烯-1/碳酸钙复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):114-118.
Qiao Hui, Wang Shujian, Liu Weisong, et al. Influences of coupling agents on properties of polybutene-1 / calcium carbonate composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):114-118.

等成型质量问题,有效地提高了中控面板 IMF 产品的膜成型良品率,为同类产品的设计和生提供了有益参考。

参考文献

- [1] Martinez A, Castany J, Mercado D. Characterization of viscous response of a polymer during fabric IMD injection process by means a spiral mold[J]. Measurement, 2011, 44(10):1 806-1 818.
- [2] 李志刚,贾慧芳,李刚,等. 鼠标外壳模外装饰贴膜技术工艺参数分析 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(8):52-55.
Li Zhigang, Jia Huifang, Li Gang, et al. Analysis of process parameters in mouse shell film pasting based on outside mold decoration[J]. Engineering Plastic Application, 2013, 41(8):52-55.
- [3] 李彦甲. IMD 薄膜热成型性能试验研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
Li Yanjia. Experimental study on thermoformability of IMD film [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [4] 鞠开阳. 温度对 IMD 膜 PET 材料液压成形影响的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
Ju Kaiyang. Study on the effects of temperature on the hydraulic forming of IMD film PET material[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [5] 廖化. IMD 膜片压力胀形与金属合模复合成型研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
Liao Hua. Study on the forming of pressure bulging composite metal mold of IMD film[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.
- [6] 钟世云,王小冬,杨乔治,等. 特殊注塑工艺在汽车工业中的应用及发展 [J]. 中国塑料, 2001, 15(5):9-13.
Zhong Shiyun, Wang Xiaodong, Yang Qiaozhi, et al. Application of special injection molding techniques in automotive industry and their development[J]. China Plastic, 2001, 15(5):9-13.
- [7] 刘色荣,林有希,卢月美,等. 工艺参数对模内覆膜注塑件翘曲变形的影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):46-51.
- [8] 乐云霞. IMD 膜片上图案变形的评价方法研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
Le Yunxia. Study on the method of the deformation evaluation of the pattern on the IMD film[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [9] 李桂芹. 汽车仪表罩壳 IMF 斜曲面膜热定型成型模具设计 [J]. 塑料工业, 2016, 44(8):44-48.
Li Guiqin. Design of heat setting mold for IMF oblique curved surface mask for automobile instrument hood[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(8):44-48.
- [10] Butt M S, Bai J, Wan X, et al. Mechanical and degradation properties of biodegradable Mg strengthened poly-lactic acid composite through plastic injection molding[J]. Materials Science and Engineering C, 2017, 70:141-147.
- [11] Jamsheed M, Rahman M A, Moyeed M A, et al. Design and analysis of plastic injection mould for CAM BUSH with submarine gate[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(4-5):2 083-2 093.
- [12] Min Yongan, Zhou Quan, Luo Yi, et al. Tempering process to improve hardness uniformity of plastic mould steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2012, 19(12):53-58.
- [13] 王鑫,杜林芳. IMD 注射模具设计要点探讨 [J]. 塑料, 2015(3): 95-97.
Wang Xin, Du Linfang. Discussion on design points of IMD injection mold[J]. Plastics, 2015(3):95-97.
- [14] 贾玉龙. 汽车内饰 IMD 成型工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
Jia Yulong. Research on in-mold decoration molding process in automotive interior[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [9] 姜乐涛,白培康,赵娜,等. 基于 SLS 技术的精铸蜡粉成型件尺寸精度研究 [J]. 铸造, 2015, 64(1):9-12.
Jiang Letao, Bai Peikang, Zhao Na, et al. Study on dimensional accuracy of sintered part of investment casting wax powder based on SLS technology[J]. Foundry, 2015, 64(1):9-12.
- [10] 杨来侠,龚林. 碳酸钙改性聚苯乙烯的初步选择性激光烧结实验 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):49-53.
Yang Laixia, Gong Lin. Preliminary selective laser sintering experiment of polystyrene modified by calcium carbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):49-53.
- [11] 金宗哲,岳雪梅. 拉伸强度与弯曲强度的关系及弯曲强度尺寸效应 [J]. 现代技术陶瓷, 1997(3):29-33.
Jin Zongzhe, Yue Xuemei. Relationship between tensile strength and flexural strength and size effect on flexural strength[J]. Advanced Ceramics, 1997(3):29-33.

(上接第 64 页)

- [6] 杨来侠,龚林. 选择性激光烧结聚苯乙烯 / 玻璃纤维制件成型精度研究 [J]. 塑料科技, 2016, 44(7):38-41.
Yang Laixia, Gong Lin. Study on precision of PS / GF parts molded by SLS[J]. Plastics science and technology, 2016, 44(7):38-41.
- [7] 徐林,史玉升,闫春泽,等. 选择性激光烧结铝 / 尼龙复合粉末材料 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(3):25-30.
Xu Lin, Shi Yusheng, Yan Chunze, et al. Selective laser sintering of aluminum / nylon 12 composite powder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3):25-30.
- [8] 杨学莉,于磊,刘文广,等. 偶联剂对 PBS / 碳酸钙晶须复合材料力学性能与热稳定性的影响 [J]. 中国塑料, 2015, 29(6):28-33.
Yang Xueli, Yu Lei, Liu Wenguang, et al. Effect of coupling agent on mechanical properties and thermal stability of PBS / calcium carbonate whisker composites[J]. China Plastics, 2015, 29(6):28-33.