

PA/Cu 复合粉末激光烧结成型机理研究

陈爱武

(中北大学, 山西省光电信息与仪器工程技术研究中心, 太原 030051)

摘要 分析了尼龙(PA)/Cu 复合粉末激光烧结成型机理, 详细讨论了表面张力、粘度、粉料流动性、粒度分布和颗粒形貌、吸收率/反射率等材料特性及激光参数、铺粉厚度、保护气氛、粉床预热温度等工艺参数对制件成型质量的影响。

关键词 选择性激光烧结 液相烧结 成型机理 材料特性 工艺参数

聚合物材料在各个领域的应用日趋广泛, 逐步成为其它常用材料如金属和无机非金属材料的替代品。这是由于聚合物材料自身具有诸多优点, 如电绝缘、绝热、透明、柔软、易成型等。但不断拓展的应用对聚合物材料的性能提出了更高的要求, 这些应用要求材料具有导电、导热、耐光、耐辐射、高刚性和高表面硬度等性能。随着聚合物复合材料的发展, 通过填充不同的材料使聚合物复合材料达到特定的性能成为可能。将金属与聚合物组合而得的金属填充聚合物材料, 一方面可以赋予聚合物以金属的优点, 大大改善聚合物的导热、导电性能; 另一方面又能保持聚合物的某些优点, 如低成本、易加工、耐腐蚀等。因此, 在要求材料具有高硬度、高模量、导热、导电、抗静电、电磁屏蔽等性能的应用中具有较大潜力。

快速成型(RP)技术自20世纪80年代末问世以来获得了迅速发展。选择性激光烧结(SLS)是RP技术的一个重要组成部分。SLS技术可以制成几何形状任意复杂的制件或模具, 而不受传统机械加工方法中刀具无法到达某些型面的限制, 制造过程中既不需要设计模具也不需要传统的刀具或工装等, 成型速度快; 用于模具制造可以大大地缩短产品开发周期, 降低费用; 成型材料多样性是SLS最显著的特点, 理论上历经激光加热后能在粉末间形成原子联接的粉末材料都可作为SLS成型材料。尼龙(PA)中添加适量的金属粉可以提高成型件的热变形温度, 改善其导电、导热性能, 可用于一些概念型、测试型的模具制造。笔者现主要探讨PA1212/Cu复合粉末的SLS成型机理, 分析材料特性和工艺参数对制件成型质量的影响, 提出控制和解决烧结过程中出现问题的措施, 以改善烧结质量及实现制件的精密成型, 并用自备成型设备试烧结了不同比例PA1212/Cu复合粉末的制件, 对探讨进行了验证。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1212: 东莞明聚塑胶有限公司;

还原Cu粉: 北京永恒金属材料厂;

偶联剂: KH-550, 盖州市润泉化工有限责任公司;

光吸收剂: EVERSORB12(二苯甲酮类), 东莞市海丽商贸有限公司;

表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠, 石家庄市海森化工有限公司;

流动剂: 自制。

1.2 主要仪器设备

450×450点扫描快速成型机: 北京北方恒利有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): TC500C型, 英国剑桥公司;

电子拉力试验机: PDL-5000N型, 上海莱华试验仪器销售有限公司。

1.3 试验过程

验证试验配方见表1。

表1 试验配方表

配方编号	组分质量分数/%				
	Cu粉	PA1212	偶联剂	流动剂	光吸收剂
1	10	余量	0.2	0.4	0.1
2	20	余量	0.3	0.35	0.15
3	40	余量	0.4	0.3	0.2
4	60	余量	0.5	0.35	0.25
5	80	余量	0.6	0.2	0.3

将PA1212、Cu粉、添加剂按表1比例加入高速混合机中, 搅拌混合均匀, 筛分, 得到复合粉末。搅拌过程中, 搅拌速度要用中低速度, 如果速度过高, PA1212就会受热粘连, 产生拉丝。

烧结试验采用正交设计法, 如表 2 所示, 对 PA1212/Cu 复合粉末材料采用不同工艺参数进行烧结, 以烧结密度为主要性能指标, 研究主要工艺参数对激光烧结成型性能的影响。

表 2 正交实验因素水平表

水平	因 素			
	(A) 激光功率/W	(B) 扫描速度/mm·s ⁻¹	(C) 铺粉层厚/mm	(D) 预热温度/℃
1	12	1200	0.10	85
2	13	1300	0.15	90
3	14	1400	0.20	95

2 结果与讨论

2.1 烧结成型机理

比较一致的看法认为粘流是有机粉末材料的主要烧结成型机理。粘流机理是美国学者弗伦克尔 (Frenkel) 于 1945 年提出的, 他用两颗带有粘性液滴的对心运动模型(如图 1)来模拟粉末颗粒的烧结过程, 并由此建立了两液滴“粘结”的速率方程^[1]:

$$\frac{x}{a}^2 = \frac{3}{2\pi} \frac{\gamma}{a\eta} t \tag{1}$$

式中: x ——烧结颈半径;
 a ——颗粒半径;
 γ ——表面张力;
 η ——熔体粘度;
 t ——烧结时间。

由式(1)可以看出, 粉末粒径、表观粘度、烧结时间都是影响烧结速率(x/a)的因素, 可通过调节 PA 熔体的流动性来改善它的烧结性能。

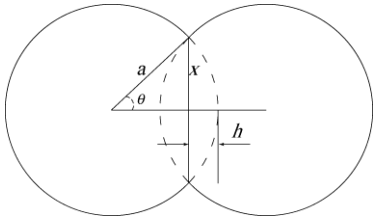


图 1 两液滴粘结模型

假设金属表面原子静止地处在平衡位置, 在垂直于表面的方向上, 三维平移对称性被破坏, 表面附近形成不同于晶体内部的电子态, 这必然影响表面原子的排列, 导致在表面区建立起与晶体内不同的自洽势, 其主要特征是形成一个表面偶电层。若没有表面的影响, 则电子云的密度是均匀的, 由于表面的存在, 具有较大动能的电子能通过隧道效应穿过表面势垒, 在临近表面的金属外有稀疏的电子云, 而临近表面的金属内的电子云密度有所降低, 因而形成如图 2 所示的偶电层^[2]。PA 分子结构中的酰胺

基使整个分子链具有强极性, 也就是分子中正电荷中心和负电荷中心不重合, 当有外电场存在时, 极性分子中的正、负电荷中心会在电场的影响下发生变化。金属 Cu 与 PA 具有不同的电子带结构, 它们相接触时会发生电子转移形成双电层, 这种双电层产生的静电力导致粘结成型。

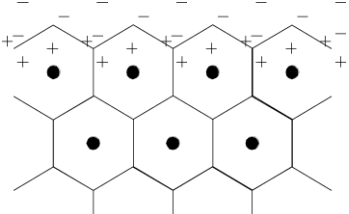


图 2 偶电层

PA/Cu 复合粉末材料在激光烧结过程中经物理熔融、化学交联, 最后成型。其烧结过程大致上可划分为 3 个界限不十分明显的阶段。第一阶段是 PA 熔融液相生成; 第二阶段是金属 Cu 粒子调整位置, 重新排列; 第三阶段固相形成, 使颗粒彼此粘结。其过程如图 3 所示。这种烧结方法的动力是液相表面张力和固液界面张力。激光烧结致密化程度取决于第一阶段生成的液相粘度及液相对固相的润湿性。一般认为, 液相烧结时液相以占烧结体体积的 20% ~ 50% 为宜^[3]。

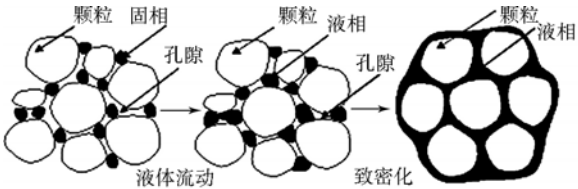


图 3 烧结面液相烧结的典型阶段

2.2 影响成型质量的因素

2.2.1 材料特性

(1) 表面张力

在 SLS 过程中, 液相对固相颗粒的充分润湿是烧结成功的关键。

如图 4 所示, 液相对固相的润湿度与固 - 液界面张力 σ_{s-l} 、固 - 气界面张力 σ_{s-g} 及液 - 气界面张力 σ_{l-g} 有关, 且润湿度可以用接触角 θ 来表征^[2], 即

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}} \tag{2}$$

从式(2)可以看出, 润湿度与接触角 θ 有关, 而 θ 值与各界面张力的相对大小有关。若 $\sigma_{s-g} > \sigma_{s-l}$, $\cos \theta$ 为正值, 则 $\theta < 90^\circ$, 液相能较好地润湿

固相。此时,随着 θ 的减小,液相对固相的润湿度提高,且当 θ 达到 0° 时实现完全润湿。若 $\sigma_{s-l} < \sigma_{s-v}$, $\cos \theta$ 为负值,则 $\theta > 90^\circ$,液相易“球化”,液相对固相的润湿度有限。

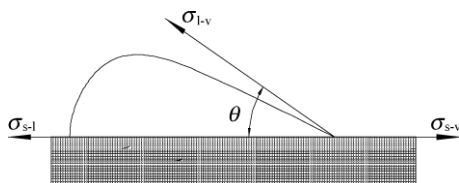


图4 润湿和润湿角

(2) 粉料流动性

PA/Cu 复合粉末的流动性直接影响到铺粉以后粉层的密度和表面质量,从而影响到成型件的精度和力学性能,成型粉末铺粉原理如图5所示。

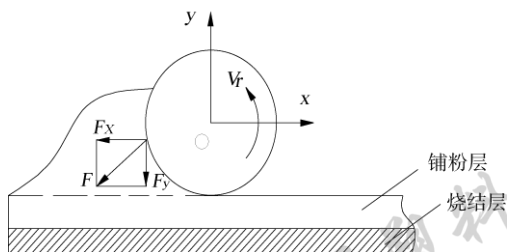


图5 铺粉原理示意图

在辊筒所施外力作用下,松散粉末的颗粒位置发生变化,颗粒间隙变小,小颗粒向间隙处填充,使整个粉末层形成较致密的堆积,其致密化过程如图6所示。一般RP机铺粉密度为本征密度的50%~70%,具体数值与材料种类、表面状态及铺粉工艺有关^[4]。

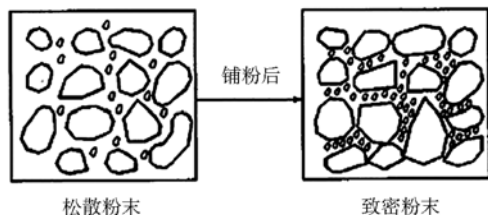


图6 铺粉致密过程示意图

(3) 粒度分布和颗粒形貌

根据烧结驱动力理论可知,若颗粒尺寸越小,烧结驱动力越大,若颗粒的几何形状越不规则,烧结的驱动力越大^[2]。

在SLS工艺中,粉末颗粒的最大直径必须小于铺粉厚度,否则无法铺粉。若颗粒尺寸均一,不利于提高粉末松装密度;若颗粒尺寸过小,颗粒容易团聚,增加铺粉难度。粉末的颗粒尺寸影响粉床的初始空隙率及烧结件的表面粗糙度和特征精度,粒度分布范围取1~100 μm 呈正态分布,大部分的粉末

粒度都接近粉末的平均粒径。粉末的颗粒尺寸还影响相邻颗粒之间的烧结率。Frenkel 模型表明:烧结率与烧结时间、表面张力成正比,与材料的粘度、颗粒尺寸成反比。因此,随着粉末颗粒尺寸的减小,烧结率增加。图7为Cu粉质量分数为40%的PA1212/Cu复合粉末烧结试样的SEM照片(白颗粒为PA1212颗粒,黑颗粒为Cu颗粒)。

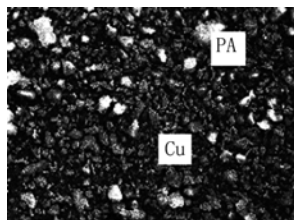


图7 PA/Cu 粉末烧结试样的SEM照片

由图7可看出,Cu粉团聚现象不明显,其填充了PA1212颗粒间的空隙,提高了松装密度,但两种粉分布不均匀,需改进混粉方法。

(4) 粘度

在SLS成型中,除了良好的润湿条件外,液相的粘度必须足够低,以便成功包覆固相颗粒,故固液混合体系的整体流动特性对烧结成型具有重要作用。对于液相烧结而言,固液混合体系的宏观粘度 η 与固相颗粒体积分数 ϕ/ϕ_m 及基准粘度 η_0 有关,文献[5]给出以下经验公式:

$$\eta = \eta_0 [1 - (\phi/\phi_m)]^{-2} \quad (3)$$

其中, η_0 是指固相颗粒完全熔化时的液相粘度。文献[6]认为,颗粒粘结质量受 η 的控制, η 必须足够低,才能充分包覆固相颗粒;但固液混合体系的 η 不能过低,以防止烧结过程中的“球化”现象。因此,在SLS过程中应综合控制固液比率及 η 的大小,以获得适宜的固液混合体系的 η 。

2.2.2 工艺参数

SLS的工艺参数和材料特性是相辅相成的,两者共同决定和影响材料的成型机理。

(1) 激光参数

SLS采用激光作为热源来烧结金属粉末成型,故激光参数(包括激光功率、扫描速率、扫描间距、扫描矢径等)是最基本的工艺参数,国内外的学者对此作过大量定性研究。众多研究结果表明:①激光功率过低,生成的液相量偏少,熔体粘度较高,致使烧结恶化;激光功率过高,液相过量,会使烧结熔池过热严重,产生较大的热应力,导致变形和开裂^[7]。②扫描速率越高,越易引起“球化”现象,且

烧结件的拉伸强度、尺寸精度和表面粗糙度也越差^[6]。③扫描间距对烧结试样的表面形态有较大影响,而其它激光参数的影响相对较小,且扫描间距愈小,烧结件的表面粗糙度愈好^[8]。④扫描矢径越短,连续脉冲之间的温度衰减减小,这样一方面可以获得较高的局部净能量,以改善烧结性;另一方面可以减少能量起伏和温度落差,从而降低烧结件内部的残余热应力^[5]。图 8 是激光功率由低到高的烧结件,由图 8 可看出激光功率低时,烧结件层与层间联结不致密,随着功率的不断提高,烧结件的致密度、表面粗糙度变好。

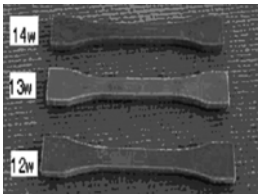


图 8 不同激光功率的烧结件

(2) 铺粉厚度

一般而言,铺粉厚度越薄,制件的制作精度越高,但制作时间也越长,而铺粉厚度太薄,也会给铺粉带来困难;铺粉厚度越厚,烧结体“台阶”效应越明显,形状误差越大,表面质量也越差。对于相同的铺粉厚度,采用变厚度法的精度比等厚度的方法高。即在形状变化大或精度要求高的地方铺粉厚度薄些,在形状变化小或精度要求低的地方铺粉厚度厚些,这样可兼顾烧结精度和制作时间两方面的要求^[9]。在实际铺粉过程中,考虑到松散状态下的粉末在激光烧结时会出现明显的收缩现象,故应充分考虑粉末收缩效应对烧结件形状精度的影响,逐层保留适当的尺寸收缩余量,有利于最终尺寸精度的提高。图 9 是铺粉过薄造成的铺粉轴对烧结件的拖动,结果不能成型。

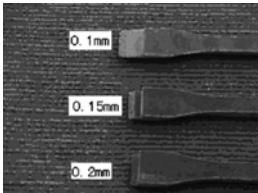


图 9 铺粉厚度过薄的烧结件

(3) 保护气氛

在 SLS 过程中,烧结作业环境中氧含量的高低是影响致密化程度和显微结构的重要因素,应注意避免金属粉末表面发生氧化。虽然表面氧化层能增加金属粉末的热吸收率,但与纯金属粉末相比,金

属氧化物的表面能更低,故在液相烧结阶段,固相和液相之间难以形成足够的润湿,这对于烧结不利。因此,在 SLS 过程中采用适当的保护气氛对于提高烧结质量是大有裨益的。氮气、氩气、氢气及其混合气体常被用作保护气氛。需要指出的是,保护气氛须合理选择,添加的金属不同,要求的保护气氛也不尽相同^[10]。

(4) 粉床预热温度

SLS 的烧结工作台一般是以钢板为基底,粉末在上面逐层烧结而成,基底钢板加快了冷却速度,过快的冷却速度导致亚稳相的生成,并且阻碍合金元素的充分扩散^[5]。因此,合理的粉床预热温度对于提高烧结致密度、降低残余热应力及减少烧结件翘曲变形是有利的。粉床预热温度须合理选择,不能过高,否则未被激光扫描到的粉末也会结块,使得未烧结的粉末难以被分开^[11]。

2.3 烧结试样的微观组织

图 10、图 11 分别为 Cu 粉质量分数为 40% 和 60% 时粉末烧结件的横断面 SEM 照片。由图 10、图 11 可看出,随着 Cu 粉比例的提高,粘结剂不能充分润湿粘结 Cu 颗粒,烧结空隙率不断加大。Cu 粉质量分数为 40% 时,经过表面处理的 Cu 粉与 PA1212 界面结合较好。由于 Cu 粉的存在阻止了 PA1212 大面积的结晶,Cu 粉镶嵌在 PA1212 晶体之间,有效减小了烧结表面的表面张力,使宏观收缩量减小。当 Cu 粉质量分数达到 60% 时,已经影响到 PA1212 之间的连接,产生了大量空隙,更有一些 Cu 粉聚集在一起,严重阻碍了 PA1212 熔体之间的相互粘结,导致力学性能大幅下降。

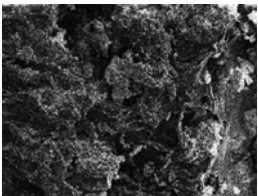


图 10 Cu 粉质量分数为 40% 的 PA/Cu 烧结试样断面 SEM 照片(500 倍)

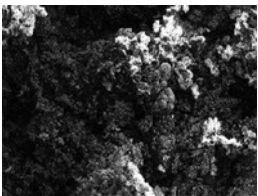


图 11 Cu 粉质量分数为 60% 的 PA/Cu 烧结试样断面 SEM 照片(500 倍)

图 12 为 Cu 粉质量分数为 40% 时粉末烧结试样微观组织的 SEM 照片,放大倍数为 4500 倍。图

中黑色区域为 Cu 相(A 区);包覆在其外围的灰白色区域则为 PA1212 相(B 区)。由图 12 可见,充当结构金属的 Cu 粉仍保持其固相核心,而充当粘结剂的 PA1212 熔化形成的液相已完全渗入 Cu 颗粒之间,并将其充分包覆和粘结。SLS 过程中 PA1212 粉末熔化形成的液相已充分将 Cu 颗粒包覆、润湿,这将加速固相颗粒重排,并促进激光烧结致密化。经过激光烧结后的 Cu 粉在烧结体内仍然保持原有的形态。

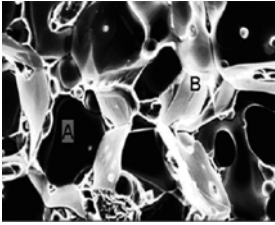


图 12 PA/Cu 激光烧结试样 SEM 照片(4500 倍)

3 结论

(1) 在适当的功率范围内,烧结件质量随着激光功率的增加而提高,但是激光功率超过某一数值后,增加激光功率会使烧结件发生翘曲变形,从而使得烧结过程无法进行下去;在一定激光功率下,减慢扫描速率,注入烧结区域的能量密度提高,最终导致生成的液相量明显增多,粉层收缩加剧,致使烧结件出现翘曲变形,当然烧结过程亦无法顺利进行。

(2) 选择经偶联剂表面处理的 Cu 粉对 PA1212 进行物理共混改性。通过试验发现 Cu 粉的填充改

善了烧结过程中的翘曲变形问题, Cu 粉含量(在一定范围内)越高,收缩越小,烧结件尺寸精度越好。

参考文献

- [1] 朱林泉,白培康.快速成型与快速制造技术[M].北京:国防工业出版社,2003:8-10,86-99,137.
- [2] 史玉升,郭婷,刘锦辉,等.尼龙/Cu 复合粉末选择性激光烧结成型[J].华中科技大学学报:自然科学版,2007,35(8):90-92.
- [3] 白培康,朱林泉,程军,等.复合有机材料激光烧结成型性能试验研究[J].华北工学院学报,1999,20(1):1-4.
- [4] bdolreza simchi, Frank pel zoldt, Hal iko pohl. Direct metal laser sintering: Material considerations and mechanism s of particle bonding[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 2001, 37(2):49-61.
- [5] 果世驹.粉末烧结理论[M].北京:冶金工业出版社,1998.
- [6] Nikolay K Tolochko. Absorbance of powder materials suitable for laser sintering[J]. Rapid Prototyping Journal, 2002, 6(3):155-160.
- [7] hatterjee A N, Kumar S, Saha P, et al. An experimental design approach to selective laser sintering of low carbon steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136:151-157.
- [8] 顾冬冬,沈以赴,潘琰峰,等.直接金属粉末激光烧结成形机制的研究[J].材料工程,2004(5):42-48.
- [9] 邓琦林,方建成.选择性激光烧结粉末的参数分析[J].制造技术与机床,1997(10):26-29.
- [10] Mukesha garwala, David bourell, Joseph beaman, et al. Direct selective laser sintering of metals[J]. Rapid Prototyping Journal, 1995, 1(1):26-36.
- [11] 王建宏,白培康,刘斌.复合尼龙粉末改性及激光烧结成型工艺试验研究[J].中国机械工程,2006,17:239-241.

RESEARCH ON MECHANISM OF SELECTIVE LASER SINTERING OF PA/Cu POWDER

Chen Aiwu

(Engineering Technology Research Center of Shanxi Province for Opto-Electronic Information and Instrument,
North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Sintering mechanism of PA/Cu powders during selective laser sintering(SLS) process was analyzed. The effects of material properties such as surface tension, viscosity, particle size and its distribution, and absorbance/reflectivity together with the processing parameters such as laser parameters, layering thickness of powders, atmospheric control, bed preheating temperature on sintering parts quality were discussed.

KEYWORDS selective laser sintering, liquid phase sintering, sintering mechanism, property, processing parameter

杭州湾跨海大桥风障障条采用 PC

杭州湾跨海大桥工程2003年11月18日开工,2008年6月完工通车,并将借助风障条减缓风速,提高行车安全性。杭州湾跨海大桥地处钱塘江的喇叭口,如遇东风或东南风时,喇叭口将形成“窄管”效应——风力翻倍。同时,大桥南北航道桥高度近60m,也会增强海上风力。并且杭州湾跨海大桥所跨越水域气象条件复杂,台风及突发性小范围灾害性天气时有发生。因此,杭州湾跨海大桥将利用风障条提高

行车安全性。杭州湾跨海大桥工程指挥部的消息显示,风障障条采用聚碳酸酯(PC)耐力板,设计使用寿命20年,工程共需2万条风障条。同济大学建设工程质量检测站完成的风洞试验报告证明:在风速53~56m/s反复作用下,障条无发生裂缝破损。安装风障条最高可将风速降低8.1m/s。即在11级暴风条件下,风障条可将桥面风速降至8级左右,可以保证通车。目前,北航道桥圆弧型风障条已经开始安装,工程预计在今年12月底完工。(塑机)