

粉末回用对选择性激光烧结聚酰胺硬度和冲击韧性的影响

黎振华, 朱飞, 徐慧燕, 李自良, 滕宝仁, 张晓伟

昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093

摘要 选择性激光烧结(SLS)是增材制造技术中的一种,在聚酰胺 2200(PA2200)的 SLS 成形过程中,大量的粉末没有被烧结,这部分未烧结粉末的回用对降低成本具有重要意义。然而,未烧结粉末的性能因成形过程中高温的影响而发生改变,回用次数对成形件性能的影响规律尚不明确。使用 EOS P110 3D 打印系统和 EOS PA2200 粉末系统考察了粉末回用次数对 SLS PA2200 成形件硬度和冲击韧性的影响。结果表明:随着回用次数增加,回用粉末的熔点升高;当回用次数超过 2 次后,成形件内部未熔粉末和孔洞的数量增多,成形件韧性和硬度下降;粉末回用次数不超过 2 次时,成形件的冲击韧性下降得较少,硬度得到一定提高。

关键词 材料; 选择性激光烧结; 聚酰胺 2200; 粉末回用; 冲击韧性; 硬度

中图分类号 TB324

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0502010

Effect of Powder Recycling on Hardness and Impact Toughness of Polyamide Formed by Selective Laser Sintering

Li Zhenhua, Zhu Fei, Xu Huiyan, Li Ziliang, Teng Baoren, Zhang Xiaowei

School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract Selective laser sintering (SLS) is a kind of additive manufacturing technology. A large amount of powders are not sintered during the SLS forming of polyamide 2200 (PA2200), and the reuse of the unsintered powders is important for reducing the cost. However, the high temperature during the SLS process changes the performance of unsintered powders, and the effect of powder recycling on the properties of the formed samples is not yet clear. The influences of powder recycling times on hardness and impact toughness of the sintered samples are systematically investigated with the help of EOS P110 system and EOS PA2200 powders. The results show that the melting point of the recycled powders increases with the increase of recycling times of the powders. When the recycling times exceeds two, the unmelted powders and pores inside the formed samples increase, and the toughness and hardness of the formed samples decrease. When the recycling times of powders is less than two, the impact toughness of the formed samples declines slightly and its hardness increases.

Key words materials; selective laser sintering; polyamide 2200; powder recycling; impact toughness; hardness

OCIS codes 160.5470; 140.3390; 350.3390

1 引言

选择性激光烧结(SLS)以粉末为原材料,首先获取零件的 3D 模型切片数据,然后通过激光分层烧结零件层片实体和轮廓,以逐层叠加的方式完成

零件的制造^[1-3]。作为一种典型的 3D 打印技术, SLS 能够直接制造具有一定强度的零件,受到了广泛关注。

聚酰胺 12 (PA12)是常用的 SLS 材料^[4-5]。 PA2200 粉末是德国 EOS GmbH 公司基于 PA12

收稿日期: 2017-12-12; 收到修改稿日期: 2018-01-02

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金(2016ZZX044)、云南省分析测试基金(2016M20152130070)

作者简介: 黎振华(1976—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事增材制造、3D 打印与新材料方面的研究。

E-mail: lzhkust@sina.com

开发的一种材料,成形后具有良好的力学性能。但其价格较高,限制了它的应用。在 SLS 过程中,大量粉末并未参与成形,回用这部分未成形的粉末,对于提高材料的利用率及降低成本具有重要意义。

粉末特性对 SLS 成形件性能具有重要影响^[6-7]。在 SLS 成形过程中,粉末经历预热、烧结、冷却过程,且大部分时间处于接近其熔融温度的环境中,回用使得粉末反复经历这个过程。一些研究已经注意到成形过程对粉末形态及其热学性能、分子结构、熔化黏度的影响^[8-13],但有关粉末回用次数对成形件性能,尤其是冲击韧性和硬度影响的研究还比较少。Kuehnlein 等^[14]研究了 PA2200 粉末回用对成形件拉伸性能的影响,结果表明,成形件的抗拉强度和延伸率随着回用次数的增加而降低。Dadbakhsh 等^[15]分析了 PA2200 粉末回用对烧结过程中粉末的结合行为以及烧结件的显微组织、拉伸性能和剪切性能的影响;结果表明,粉末回用使得成形件内部的孔洞增多,结晶度减小,抗拉强度和剪切强度下降。采用 SLS 制备的 PA2200 成形件通常用作机械设计原型、手板、模具和医疗导板、建筑模型等,它们对成形件的硬度和韧性都有较高要求。因此,系统地研究粉末回用次数对成形件硬度和韧性的影响,对分析粉末回用的可行性具有指导作用。本文以 PA2200 粉末为原材料,使用 EOS P110 3D 打印设备打印成形件,系统研究了粉末回用次数对成形件冲击韧性和硬度的影响,以期 SLS 3D 打印过程中粉末的循环利用提供参考。

2 实验过程

2.1 成形设备与原材料

使用 EOS GmbH 公司的 P110 SLS 成形设备,以 EOS GmbH 公司的 PA2200 粉末为原材料进行打印。

2.2 成形过程与工艺参数

P110 SLS 成形设备使用 CO₂ 激光器成形,成形过程采用氮气作为保护气体。首先将粉床预热到 150 °C,保温 30 min,然后升温到 168 °C 开始打印。打印过程中,粉床温度保持在 168 °C。每次试样成形时间约为 6 h,成形完毕后试样在成形仓中自然冷却至室温后取出,对表面进行喷砂处理。未参与成形的粉末直接回用作为下一次打印的原材料。粉末回用 8 次,连同全新粉末一共进行了 9 次成形,获得 9 批次成形试样。除了对 8 次回用粉和新粉进行分析外,还对成形件表面粘附粉的形貌和特性进行了分析。各批次成形的工艺参数相同,如表 1 所示。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

Laser power / W	Scan spacing / mm	Layer thickness / mm	Preheating temperature / °C	Scan speed / (mm · s ⁻¹)
30	0.15	0.1	168	1500

2.3 试样的形状与尺寸

依据 GB/T 3398.1—2008 进行硬度测试,硬度试样的形状与尺寸如图 1(a) 所示;依据 GB/T 1843—2008 进行冲击试验,冲击试样的形状与尺寸如图 1(b) 所示。

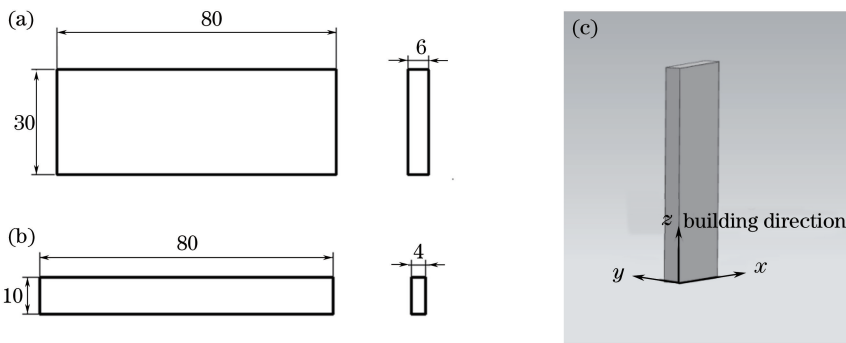


图 1 (a) 硬度试样的形状与尺寸;(b) 冲击试样的形状与尺寸;(c) 试样成形方向示意图

Fig. 1 (a) Shape and size of hardness samples; (b) shape and size of impact samples;

(c) schematic of sample forming direction

SLS 3D 打印是一种逐层叠加的成形方法,层与层之间容易出现缺陷,从而影响结合强度^[16-17]。为充分考察粉末回用次数对粉末特性的改变所导致的成

形件性能的改变,试样在成形仓中都采用图 1(c) 所示的布置方式,即成形件长度方向与成形层叠加的方向一致,而冲击力方向按照标准垂直于试样长度方向。

2.4 粉末颗粒与试样断口的形貌

使用 ZEISS EVO 18 扫描电镜观察新粉、各批次回用粉、试样表面粘附粉的形貌,以及冲击试样断口的形貌。

2.5 差示扫描量热仪分析

使用 NETZSCH STA449F3 差示扫描量热仪 (DSC)对新粉、各批次回用粉和试样表面的粘附粉进行分析。在氮气保护下,10 mg 粉末以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到 250 °C,再以相同的速率降到室温。

2.6 力学性能实验

硬度实验在 HBE-3000A 电子布氏硬度计上进行,冲击实验在 JBT-50 冲击试验机上进行。

3 结果与分析

3.1 回用次数对粉末颗粒形貌的影响

图 2 为新粉、第 1 次回用粉、第 8 次回用粉和粘附粉的形貌。可见,新粉和回用粉的颗粒形貌、尺寸和分布变化不大,这表明 8 次回用基本没有改变粉末的形态。与新粉和回用粉比较,粘附粉的尺寸和分布也没有明显差别,但是出现了少数表面光滑的球形颗粒,这是因为成形过程中粘附粉靠近试样,温度更接近 PA2200 的熔融温度,分子链的活动性增加,在表面张力的作用下颗粒趋于圆形,表面变得光滑。

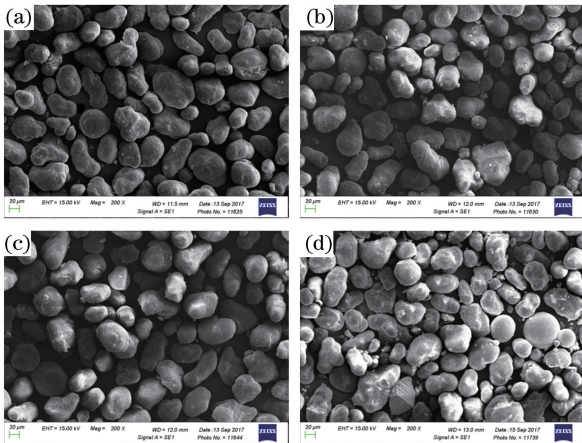


图 2 PA2200 粉末的形貌。(a)新粉;(b)第 1 次回用粉;(c)第 8 次回用粉;(d)粘附粉

Fig. 2 Morphology of PA2200 powders. (a) Virgin powders; (b) the first recycled powders; (c) the eighth recycled powders; (d) adhered powders

3.2 回用对熔点的影响

图 3 为新粉、典型回用粉和粘附粉的 DSC 测试结果。可见:所有的粉末都只有一个熔融峰;新粉的熔点为 188.1 °C,经一次回用之后熔点上升到

191.0 °C;随着回用次数增多,回用粉的熔点基本保持在 191.0 °C 附近;粘附粉的熔点比回用粉的熔点高,达到 192.6 °C。根据 DSC 结果获得的结晶度表明:新粉的结晶度为 52.0%;第 1 次和第 2 次回用粉的结晶度有轻微的增加,之后随着回用次数增加,结晶度保持在 51.0% 附近;粘附粉的结晶度为 42.7%,如表 2 所示。

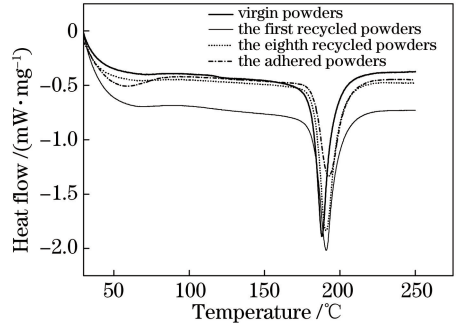


图 3 不同粉末的 DSC 测试结果

Fig. 3 DSC test results of different powders

表 2 不同粉末的熔点和结晶度

Table 2 Melting point and crystalline of different powders

Powders	Melting point / °C	Crystallinity / %
Virgin powders	188.1	52.0
The first recycled powders	191.0	53.0
The second recycled powders	190.6	53.0
The third recycled powders	191.6	51.6
The fourth recycled powders	191.3	51.7
The fifth recycled powders	191.0	51.4
The sixth recycled powders	191.1	51.5
The seventh recycled powders	191.0	51.3
The eighth recycled powders	191.3	51.5
Adhered powders	192.6	42.7

新粉、回用粉和粘附粉都只有一个熔融峰,且熔点相差不大,表明回用粉和粘附粉的晶体结构没有发生变化。回用粉的熔点比新粉高 2~3 °C,而粘附粉的熔点又比回用粉的熔点高。这是由于未烧结回用粉在成形过程中经历高温时,PA12 分子同时发生断裂和交联反应,开始以断裂为主,分子链变短,结晶度增加,导致粉末熔点升高;随着回用次数增加,交联反应开始逐渐占据主导地位,导致结晶度开始减小,但分子链变长,相对分子质量增大^[18],粉末熔点依然保持比新粉高 2~3 °C。粘附粉靠近成形件,成形过程中经历的温度比成形仓中其他位置处未烧结粉的温度更高,有利于交联反应的进行,导致结晶度大幅减小,相对分子质量大幅增加^[18],从而

使得粉末熔点明显升高。

3.3 回用对成形件冲击韧性与断口形貌的影响

图 4 为回用次数对成形件试样冲击韧性的影响。可见,从新粉到第 8 次回用粉,试样的冲击韧性

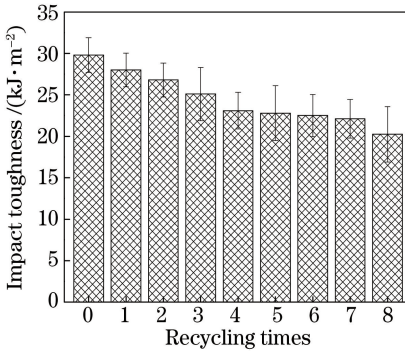


图 4 回用次数对试样冲击韧性的影响
Fig. 4 Effect of recycling times on impact toughness of samples

逐渐减小。

图 5 是采用新粉和回用粉成形的试样的冲击断口形貌。由图 5 可见:新粉和回用粉成形的试样的冲击断口均呈典型的脆性断裂特征,但新粉成形的试样的断口均匀,只有少量的未熔颗粒和孔洞,在高倍扫描电镜下呈典型的 PA12 冲击脆性断口;第一次回用粉成形的试样的断口也较为均匀,断口形貌与新粉成形的试样类似;随着回用次数增加,试样断面上未熔颗粒和孔洞逐渐增多,在高倍扫描电镜下观察,未熔合的光滑孔洞壁在断面上的比例越来越大;第 8 次回用粉成形的试样的断口中下部发生了未熔粉末颗粒的聚集。这表明,回用次数增加了成形件中未熔颗粒和孔洞的数量,这是导致成形件韧性下降的直接原因。由于试样是在长度方向通过逐层叠加成形的,所以层与层之间的结合强度对冲击韧性有较大的影响。

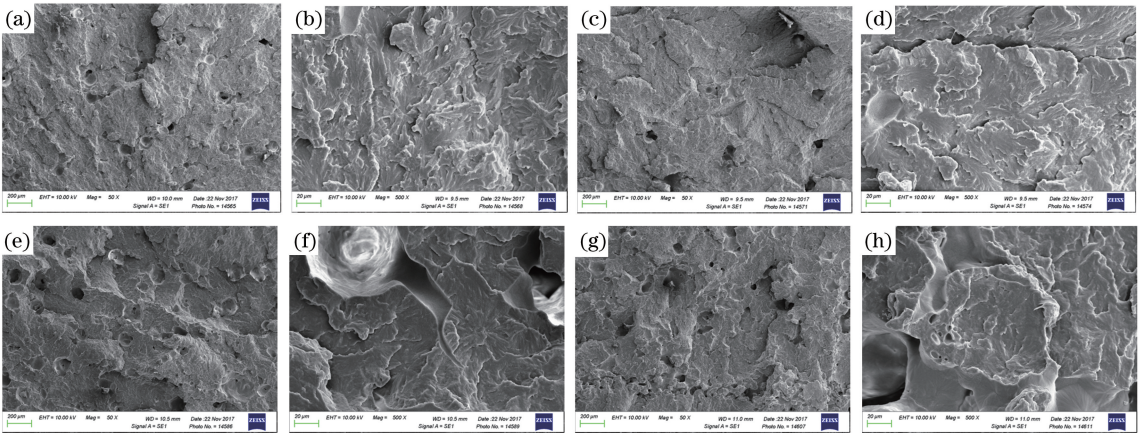


图 5 成形件的冲击断口形貌。(a)(b)新粉成形件;(c)(d)第 1 次回用粉成形件;
(e)(f)第 4 次回用粉成形件;(g)(h)第 8 次回用粉成形件

Fig. 5 Impact fracture morphology of the formed samples. (a)(b) Formed sample with virgin powders;
(c)(d) formed sample with the first recycled powders; (e)(f) formed sample with the fourth recycled powders;
(g)(h) formed sample with the eighth recycled powders

PA2200 粉末是一种 PA12 粉末,在 SLS 成形过程中,回用粉反复经历预热和冷却,在高温下分子链发生断裂和交联反应。其中,分子链断裂使相对分子质量减小,熔化黏度减小,而交联反应使相对分子质量增加,熔化黏度增大。分子链的断裂和交联反应几乎同时进行,但开始时主要以分子链断裂为主,达到一定时间后,交联反应占据主导地位^[13]。对于回用粉来说,随着回用次数增加,粉末经历高温的时间也随之增加,分子链由以断裂为主转变为以交联反应为主。

粉末的 DSC 分析结果表明,回用粉的熔点高于新粉的熔点,而粘附粉的熔点又明显高于回用粉的

熔点。回用次数的增加使得粉末熔点逐渐增大,且高熔点的粘附粉逐渐增多,这就意味着在相同的激光输入能量密度下,越来越多的粉末不能完全熔化,这导致成形件中的未熔颗粒增加,成形件的孔洞增多,影响粉末的成形结合和烧结层之间的结合。这些原因导致回用粉成形件中未熔颗粒和孔洞随着回用次数增加而明显增多,层间结合变差。因此,随着粉末回用次数增加,回用粉成形件断口上未熔颗粒和孔洞数不断增多,冲击韧性下降。

3.4 粉末回用对成形件硬度的影响

图 6 为回用次数对成形件硬度的影响。可见:第 1 次回用和第 2 次回用时,成形件的硬度比新粉

成形件的硬度高;随着回用次数增加,成形件的硬度又逐渐降低。

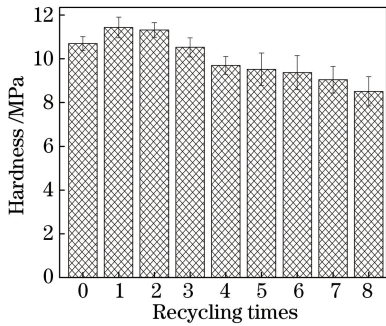


图6 回用次数对成形件硬度的影响

Fig. 6 Effect of recycling times on hardness of formed samples

成形件硬度的变化是多种因素影响的结果。相对于新粉,回用粉在预热和成形过程中经历高温,一方面会使粉末中的水分减少,成形时分子间的结合力增强,硬度增加^[19];另一方面,高温下PA12分子链会同时发生断裂和交联反应。其中,分子链断裂使相对分子质量减小,熔化黏度减小,而交联反应使相对分子质量增加,熔化黏度增大^[13]。分子链的断裂和交联反应几乎同时进行,但是开始时主要以分子链断裂为主,达到一定时间后,交联反应占据主导地位。成形件硬度的变化规律表明:对于一次回用粉,分子链断裂占主导地位,使得PA12的熔化黏度变小,成形件的结晶度和致密度提高^[18],使得一次回用粉成形件的硬度比新粉成形件的硬度高;随着回用次数增加,PA12的交联程度逐渐增加,粉末的熔化黏度逐渐变大,导致成形件的致密度和结晶度下降,硬度随着回用次数的增加而逐渐减小。

4 结 论

PA2200在SLS成形时,回用的未烧结合成粉在成形仓较高温度的作用下性能发生变化,熔点升高。但在8次回用周期内,回用粉的形貌和结构没有发生明显变化。随着粉末回用次数增加,成形件的冲击韧性逐渐下降,这主要归因于回用粉末经历高温而导致的粉末熔化黏度增加和熔点升高,使得成形件中未熔颗粒和孔洞的数量增加,劣化了层间的结合性能。

粉末一次回用对提高成形件的硬度具有一定作用,但随着回用次数增加,成形件的硬度下降。原因是第1次回用时PA12分子链的断裂占主导地位,

有利于提高成形件的结晶度和致密度;而随着回用次数增加,PA12分子链的交联程度逐渐增加,使得成形件的致密度和结晶度下降,从而导致硬度随着回用次数增加而逐渐减小。

在SLS过程中,PA12粉末回用次数不超过2次时,成形件的冲击韧性下降较少,硬度有一定提高。

参 考 文 献

- [1] Pham D T, Gault R S. A comparison of rapid prototyping technologies[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 1998, 38(10/11): 1257-1287.
- [2] Zhai J H, Wang Q B, Wei X H, *et al.* Repair of scraper conveyor sprocket based on metal 3D printing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(4): 0402007.
翟建华, 王乾宝, 魏晓华, 等. 基于金属3D打印的刮板输送机链轮修复技术[J]. *中国激光*, 2017, 44(4): 0402007.
- [3] Bo F X, He B, Zong X M. Selective laser sintering process of coated sands[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 091405.
薄夫祥, 何冰, 蹤雪梅. 覆膜砂选择性激光烧结工艺[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091405.
- [4] Zhang S, Xu Y S, Sun S S, *et al.* A review on the progress of 3D printing materials[J]. *China Plastics*, 2016, 30(1): 7-14.
张胜, 徐艳松, 孙姗姗, 等. 3D打印材料的研究及发展现状[J]. *中国塑料*, 2016, 30(1): 7-14.
- [5] Ren J W, Liu J S. Research progress on the major materials by selective laser sintering[J]. *Machinery Design & Manufacture*, 2010(11): 266-268.
任继文, 刘建书. 选择性激光烧结主要成型材料的研究进展[J]. *机械设计与制造*, 2010(11): 266-268.
- [6] Schmid M, Amsdo A, Wegener K. Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering[J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(17): 1824-1832.
- [7] Schmid M, Kleijnen R, Vetterli M, *et al.* Influence of the origin of polyamide 12 powder on the laser sintering process and laser sintered parts[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(5): 462.
- [8] Zhang J, Adams A. Understanding thermal aging of non-stabilized and stabilized polyamide 12 using 1H solid-state NMR [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 134: 169-178.
- [9] Haerst M J, Wolf R, Schönberger M, *et al.* Ageing processes in laser sintered and injection moulded PA12 following hygienic reprocessing [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2015, 21(3): 279-286.

- [10] Dotchev K, Wan Y. Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process [J]. Rapid Prototyping Journal, 2009, 15(3): 192-203.
- [11] Cai C, Yi G B, Chen X D. The development of study on nylon ageing mechanism [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(4): 42-47.
蔡琤, 易国斌, 陈旭东. 尼龙老化机理研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(4): 42-47.
- [12] Wudy K, Drummer D, Kühnlein F, *et al.* Influence of degradation behavior of polyamide 12 powders in laser sintering process on produced parts [J]. Journal of Cell Science, 2014, 1593(1): 691-695.
- [13] Pham D T, Dotchev K D, Yusoff W A Y. Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process [J]. Journal of Mechanical Engineering Science, 2008, 222(11): 2163-2176.
- [14] Kuehnlein F, Drummer D, Rietzel D, *et al.* Degradation behavior and material properties of PA12-plastic powders processed by powder based additive manufacturing technologies [C] // Annals of DAAAM & Proceedings. Vienna: DAAAM International, 2010.
- [15] Dadbakhsh S, Verbelen L, Verkinderen O, *et al.* Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts [J]. European Polymer Journal, 2017, 92: 250-262.
- [16] Caulfield B, Mchugh P E, Lohfeld S. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182(121): 477-488.
- [17] Hofland E C, Baran I, Wismeijer D A, *et al.* Correlation of process parameters with mechanical properties of laser sintered PA12 parts [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017 (5): 4953173.
- [18] Zarringhalam H, Hopkinson N, Kamperman N F, *et al.* Effects of processing on microstructure and properties of SLS nylon 12 [J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 435(4): 172-180.
- [19] Drummer D, Wudy K, Drexler M. Influence of energy input on degradation behavior of plastic components manufactured by selective laser melting [J]. Physics Procedia, 2014, 56: 176-183.