

# 选择性激光烧结法制备聚合物/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料

Preparation of Polymer /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nano-composites by Selective Laser Sintering

张 坚<sup>1,2</sup>, 徐志锋<sup>2</sup>, 郑海忠<sup>2</sup>, 黄因慧<sup>1</sup>

(1 南京航空航天大学, 南京 210016; 2 南昌航空工业学院, 南昌 330034)

ZHANG Jian<sup>1,2</sup>, XU Zhi-feng<sup>2</sup>, ZHENG Hai-zhong<sup>2</sup>, HUANG Yin-Hui<sup>1</sup>

(1 Nanjing University of Aeronautics & Astronautic, Nanjing 210016, China;

2 Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

**摘要:** 介绍了一种新的简单实用的制备大块聚合物/无机纳米复合材料的方法, 即探索性地采用选择性激光烧结 (SLS) 法来制备聚合物/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合材料。结果表明, 以表面已预处理的聚合物与纳米粒子  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合粉料作为 SLS 用粉, 在一定的激光烧结工艺参数条件下, 可将其烧结成纳米粒子均匀分散在聚合物基体中的块体材料; 并可通过控制激光功率和扫描速度等激光烧结工艺参数获得不同性能的聚合物/纳米复合材料。

**关键词:** 纳米复合材料; 选择性激光烧结; 聚合物; 制备; 烧结工艺

**中图分类号:** TB33    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381 (2004) 05-0036-04

**Abstract:** A new practical method for preparation of bulk polymer/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composites by selective laser sintering (SLS) was introduced. The results show that under the proper processing parameter conditions, surface pretreatment polymer and nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mixture powders can be produced into bulk polymer/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composites, which nano-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles are uniformly located within polymer matrix, and different properties of polymer/nano-composite can be obtained by controlling laser power, scanning speed and other factors.

**Key words:** nano-composites; selective laser sintering; polymer; preparation; sinter process

纳米复合材料 (Nano-composites) 概念是 20 世纪 80 年代初由 Roy 和 Kominers 等人提出来的。它是指两相 (或多相) 材料微观结构中至少有一相的一维尺寸达到 1~100nm 的材料<sup>[1]</sup>。而聚合物/无机纳米复合材料是以聚合物为基体 (连续相), 填充纳米尺度的颗粒所形成的新型高分子复合材料<sup>[2]</sup>; 由于无机纳米粒子与聚合物诸多优良特性的结合, 使得聚合物/无机纳米复合材料呈现出不同于常规聚合物复合材料的特性<sup>[3]</sup>, 表现出良好的力学性能与光、电、热、磁等特性, 并可形成重要的多功能新材料<sup>[4,5]</sup>。采用纳米技术对聚合物进行改性成为科学研究的热点前沿。但如何制备出适合需要的高性能、多功能的复合材料则一直是研究的关键和难点。近年来主要的制备方法有: 溶胶-凝胶法、纳米微粒与高分子直接共混法、插层法、原位聚合法等<sup>[6-8]</sup>, 这些方法各具特色, 各有其适用范围。但核心都是要对复合体系中纳米微粒的几何尺寸、空间分布和体积百分比等进行有效的控制, 尤其是要通过对影响制备过程的热力学、反应动力学等因素的控制, 来保证复合体系的某一组成相至少一

维尺寸在纳米尺度范围内<sup>[9]</sup>。目前常用的制备方法所得的纳米粒子在高聚物中的分布很不均匀, 且很难阻止纳米粒子的聚集增大; 在制备的块体材料中存在很多缺陷, 很难获得大面积或较厚的有机/无机纳米复合材料。因此, 开发一种简单实用的大块纳米复合材料制备方法, 对开展聚合物/无机纳米复合材料的研究不仅具有重要的理论意义, 而且具有很大的实用价值。

本工作介绍了一种新的复合方法。选择性激光烧结 (Selective Laser Sintering, SLS)<sup>[10]</sup>是针对粉体材料的一种快速成形技术 (1986 年提出思想, 1992 年开始商品化), 其独特的运用分层制造理念, 激光瞬态能量输入机制为任意形状的纳米块体材料制备提供了一种新的制备途径<sup>[11]</sup>。作为一种新的材料制造技术, 能根据 CAD 模型利用激光能量直接将粉末材料烧制制备成任意形状的实体。就粉末材料而言, 任何受热后能够粘结的粉末都可以用作为 SLS 烧结的原材料, 其范围已覆盖高分子粉末、陶瓷粉末、金属粉末及其复合粉末。SLS 的逐层粉料供给方式为提高烧结过程

中材料的致密度提供了技术支持<sup>[12-14]</sup>。本工作基于选择性激光烧结快速成形技术,对预先已表面处理的聚合物和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子混合粉料进行了块体形状的聚合物/无机纳米复合材料制备的试验研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料

聚合物 HB1 粉料(华中科技大学快速制造中心生产,热塑性材料)以高分子粉末为主要成分,加入少量的无机填充物、润滑剂、抗氧剂;平均粒径小于  $150\mu\text{m}$ (过筛处理),密度  $0.918\text{g}/\text{cm}^3$ 。

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (江苏河海纳米科技股份有限公司生产)平均粒径小于  $60\text{nm}$ 。

硅烷偶联剂 KH550(辽宁盖县化工厂生产)用于粉末的表面改性。

### 1.2 复合材料的制备

将适量的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入到水中,用超声波振荡,使其均匀分散;聚合物 HB1 的表面改性在高速混合器中进行,偶联剂以少量溶剂溶解后,缓慢加到不断搅拌的表面已处理的聚合物中,配成水溶液后,在一定的温度下将聚合物和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子搅拌混合(其中纳米  $5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ,质量分数),搅拌速度  $30\text{r}/\text{min}$ ,用超声波分散  $30\sim 60\text{min}$ ;搅拌至胶体状态后,混合粉用烘箱干燥( $95\pm 5$ ),即可作为 SLS 的粉料。

选择性激光烧结是采用武汉湖滨机电技术产业有限公司生产的 HRPS-A 快速成形机。SLS 的原理见图 1 所示。选择性激光烧结的烧结过程是先对原料室中的 SLS 粉料辅助加热到高分子材料的熔点或软化点以下的温度( $100\pm 2$ ),随后在工作台上铺展一层已均匀混合纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的聚合物 HB1 粉末( $150\mu\text{m}$ ),激光器在计算机的控制下按照试件的某一层信息进行有选择的逐层烧结,直至整个试件全部烧结完成。

选择性激光烧结的工艺参数如下:激光能量  $20\sim$

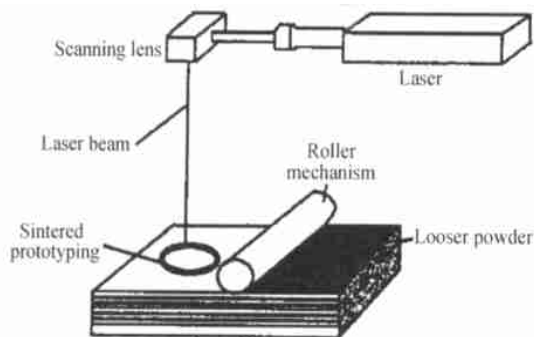


图 1 选择性激光烧结原理图

Fig. 1 Schematics of the SLS process

$33\text{W}$ ,扫描速度  $500\sim 3000\text{mm}/\text{s}$ ,扫描间距  $0.1\text{mm}$ ,烧结层厚  $0.1\text{mm}$ ,扫描路径为变向扫描。

### 1.3 主要的仪器设备及测试方法

塑料洛氏硬度计, XHR-150 型, 辽宁营口产; 冲击试验机, XJJ-50 型, 河北承德产, 冲击韧性试验按 GB1451—1983 测定; 扫描电子显微镜(能谱仪+背散射衍射仪), 荷兰/FEI 公司 Quanta200(英国牛津公司 Inca 型), 断裂面和烧结表面经喷金后在 SEM 下进行观察。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 聚合物与纳米粒子混合粉料激光烧结成形控制

选择性激光烧结的工艺参数主要有激光功率、扫描间距、扫描速度、扫描方式等,它们直接影响加工层复合粉料的温度场分布,烧结成形过程温度场的分布变化,是影响烧结制品质量的主要因素,也是确定 SLS 工艺参数的重要依据。

SLS 有直接法和间接法两种烧结方法,采用直接法对聚合物与纳米粒子的混合粉料进行激光烧结成形。首先,对纯纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉进行烧结试验,具有较大比表面积微细粉末在激光冲击波作用下产生飞溅现象,激光功率越大,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  无机粒子产生的飞溅越严重;同时伴随有强烈爆炸产生的噼啪噼啪的声音。实验表明纯纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  无机粒子由于高熔点,激光能量不能将其熔化或软化,在小激光功率条件下不能进行有效的烧结成形,但与其低熔点、大颗粒粉料烧结时所不同的飞溅现象却有助于进一步打破团聚。

聚合物与纳米粒子混合粉料在烧结时,熔融温度低的聚合物粉料在激光的照射下,吸收能量,加热流动,易发生熔融固化和烧结成形。纳米粒子与聚合物混合粉料选择性激光烧结直接成形的工艺参数如表 1 所示。

选择性激光烧结成形中,其“烧结”从本质上来说是一种热过程。控制激光照射能量,使处光斑边缘的粉末颗粒熔化而与相邻粉末颗粒发生熔结,同时光斑中心处的粉末颗粒不致碳化和气化。在这一过程中,粉末与激光相互作用,吸收激光能量,随后通过能量的传递使粉末的温度升高,粉末颗粒存在多次热交换和物质的扩散与流动。通过物质的扩散与流动,完成粉末的烧结过程。在铺设的粉末层上参与烧结的每一个几何对应点,一般都要经历二次或二次以上的烧结。选择性激光烧结过程中激光束快速移动所产生的瞬间烧结迅速冷却的特点,与传统烧结方法有足够的时间、空间使材料经受扩散等致密化的驱动力作用过程相比,有利于获得纳米复合材料。

实验表明,通过合理选取激光功率、扫描间距、扫

表 1 激光烧结直接成形的工艺试验

Table 1 Technics test of laser sinter directly

Sample	Power/ W	Scan velocity/ ( mm · s <sup>-1</sup> )	Layer thickness/ mm	Scan path
Shaping ( whole)	28 ~ 30	800 ~ 1500	0. 1	T ransforming scan
Warping	28 ~ 30	500 ~ 800	0. 1	T ransforming scan
Burning	> 32	1500 ~ 3000	0. 1	T ransforming scan
Unable shaping	> 35 or < 10	500 ~ 3000	0. 1	T ransforming scan

描速度、扫描路径和铺粉厚度等工艺参数，采取对粉体进行预热以降低冷却过程中的温度梯度等措施，可直接制备聚合物/ 无机纳米块体复合材料。

2. 2 烧结纳米块体材料的 SEM

图 2a 是激光功率为 30W 的烧结试件的扫描电镜照片。从图中可以看出，粉料直接成形，聚合物为连

续相，纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子是分散相，以单个粒子的形式存在，平均粒径小于 100nm。图 2b 是激光功率为 12W 的烧结试件的扫描电镜照片。可以清楚地看到：纳米粒子基本没有团聚，纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子均匀分散在聚合物中。

区别于其他烧结方式，选择性激光烧结的最大特

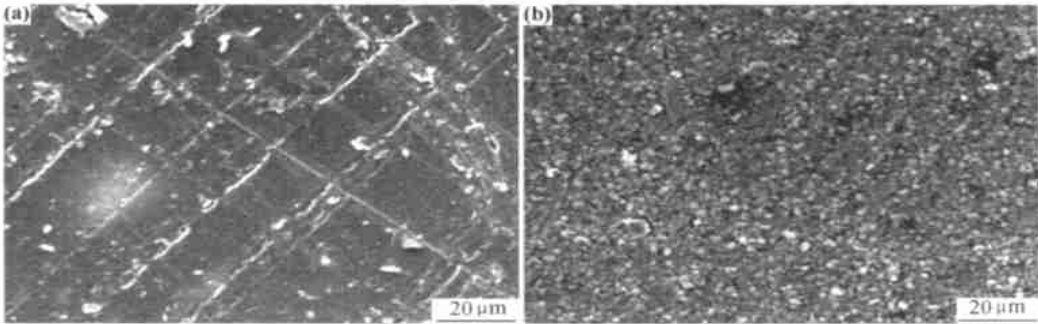


图 2 聚合物/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合材料烧结块体的 SEM 照片 (a) 烧结激光功率 30W; (b) 烧结激光功率 12W  
Fig. 2 SEM of bulk polymer / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composites (a) sintering power 30W; (b) sintering power 12W

点就是极大地缩短了烧结时间，即瞬时熔化，急速冷却；激光烧结是一种由点 线 面一体的“堆砌式”烧结过程，激光光斑内能量密度的高斯曲线型分布致使光斑尺寸范围内的粉末温度升高并不一致，从而表现在烧结层面上的不均匀致密化过程。同时，SLS 技术的激光能量瞬时工作机制所产生的极高的温度梯度保证了烧结过程中颗粒在固-液-固相变过程中保持纳米颗粒的原始晶粒尺寸不变化或在较小范围内变化。分散于基体中的刚性粒子在激光烧结过程中被瞬间高能熔化的聚合物基体所包裹，随之快速急冷的聚合物形成内部交链网络起阻隔作用，网络内外的纳米粒子也难以相互聚集变大；纳米粒子被牢牢地固定在聚合物基体中，保证了均匀混合在聚合物基体中的无机纳米粒子不发生团聚，从而获得纳米粒子在聚合物基体中的均匀分布。

另一方面，利用纳米粒子在激光冲击波作用下的飞溅现象，可进一步打破团聚，使其在聚合物基体中均匀分散。较高的激光能量，也有利于提高聚合物的扩散和流动，促进了纳米粒子在基体中的分散。

2. 3 烧结纳米块体材料的力学性能

在扫描速度、扫描路径、扫描间距及铺粉厚度等其他工艺参数一定的条件下，激光功率和烧结件的洛氏硬度、强度之间的关系如图 3 所示。可以看出，激光功率在 20 ~ 30W 之间时，纳米复合材料的洛氏硬度随着激光功率的增加而提高，但激光功率超过 30W 时，洛氏硬度随着激光功率的增加而有所降低；激光

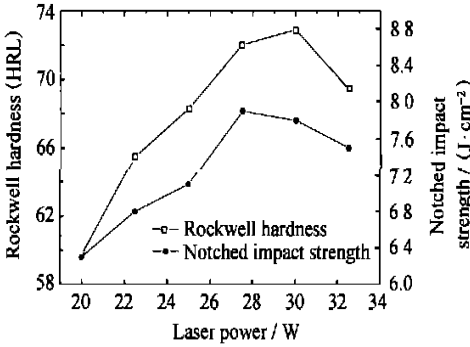


图 3 激光功率对烧结制品的洛氏硬度与缺口抗冲击强度影响  
Fig. 3 Effect of laser power on HRL and strength of sinter products

功率在 20 ~ 27.5W 之间时, 纳米块体材料的缺口抗冲击强度随着激光功率的增加而增加。但激光功率超过 27.5W 时, 缺口抗冲击强度却有所下降, 采用 30W 和 32.5W 激光功率烧结的试件在做缺口抗冲击强度试验时, 均发生脆断的现象。

由于采用激光直接烧结法, 聚合物粉末直接完全熔化, 粉末材料在高温下通过不同的扩散途径使颗粒间接接触界面扩大、孔洞缩小、致密化程度较高, 冷却凝固后更趋坚硬。烧结试件具有一定的机械强度。同时, 由于纳米粒子的小尺寸、大比表面积等特性, 使得无机粒子和聚合物之间存在很大的相互作用界面, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子对聚合物起到增韧、增强的作用。但激光功率高于 30W, 粉末吸收的激光能量超过了材料气化所需的能量, 烧结时聚合物粉末被碳化和烧损甚至气化, 聚合物的长链结构被打断从而变脆, 大大降低了烧结件的质量。

### 3 结论

(1) 采用选择性激光烧结法制备出了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀分散在聚合物基体中的聚合物/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合块体材料。

(2) 通过对激光烧结工艺参数的综合控制, 可以制得不同性能的聚合物/无机纳米复合材料; 在 SLS 的扫描速度、扫描间距、扫描路径和铺粉厚度一定的条件下, 激光功率对纳米复合材料的洛氏硬度和缺口抗冲击性能等力学性能具有显著的影响; 激光功率为 30W 和 27.5W 时, 纳米复合材料的洛氏硬度和缺口抗冲击强度最好。

试验表明, 用选择性激光烧结(SLS) 法制备聚合物基  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合材料是一种简单实用的新方法, 其烧结复合机理还有待于进一步研究和探讨。

#### 参考文献

- [1] TSENG CHEN-RUI, et al. Crystallization kinetics and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene/clay nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 2097—2107.
- [2] 余晴春, 黄海燕, 等. PEG/VXG 纳米复合材料的新研制方法 [J]. *材料工程*, 2001, (3): 42—44.
- [3] 李笛信, 黄白云. 聚合物/无机物纳米复合材料研究现状 [J]. *材料导报*, 2002, 5: 55—58.
- [4] KATHURIA Y P. Microstructuring by Selective Laser Sintering of Metallic Powder [J]. *Surface and Coating Technology*, 1999, 116: 643—647.
- [5] 郝向阳, 刘吉平, 等. 聚合物基纳米复合材料的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 7: 38—41.
- [6] HOCKIN H K XU, et al. Effect of thermal cycling on whisker-reinforced dental resin composites [J]. *Journal of Materials Science in Medicine*, 2002, 13: 875—883.

- [7] 肖泳, 等. 聚环氧乙烷/ $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_3$  纳米复合材料的制备及性能 [J]. *材料工程*, 2001, (3): 7—9.
- [8] 余希林, 宋国君, 等. 插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料及其应用进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 1: 32—37.
- [9] 杨华明, 曹建红, 等. 无机粒子/聚合物复合材料的结晶行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (3): 68—71.
- [10] DONG GUO, et al. Gelcasting based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47: 383—387.
- [11] 李鹏, 等. 选择性激光烧结的原理及应用 [J]. *材料导报*, 2002, 6: 55—58.
- [12] NIU H J and CHANG I T H. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41 (1): 25—30.
- [13] MURALI K, et al. Direct selective laser sintering of iron-graphite powder mixture [J]. *J Materials Technology*, 2003, 136: 179—185.
- [14] FISCHER P, et al. Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd: YAG laser source [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 1651—1662.

基金项目: 江西省材料科学与工程研究中心基金资助项目 (ZX200301020)

收稿日期: 2004-02-27; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 张坚 (1961-), 男, 南京航空航天大学博士研究生, 南昌航空工业学院教授, 主要从事特种加工及激光快速成形研究, 联系地址: 江西南昌上海路 173 号, 南昌航空工业学院院办 (330034)。

\* \* \* \* \*

(上接第 15 页)

#### 参考文献

- [1] JARRETT R N, TIEN J K. Effect of cobalt on structure, microchemistry and properties of a wrought nickel-base superalloy [J]. *Metall Trans A*, 1982, 13A: 1767—1774.
- [2] TIEN J K, HOWSON T E, CHEN G L, XIE X S. Cobalt availability and superalloys [J]. *JOM*, 1980, 10: 12—20.
- [3] STEPHENS J R. NASA's activities in the conservation of strategic aerospace materials [R]. Cleveland: NASA Lewis Flight Center, 1980.
- [4] NABarro f r n, DE Villiers h l. The physics of creep [D]. London: Taylor & Francis, 1995.
- [5] YUAN C, GUO J T, YANG H C, WANG S H. Deformation mechanism for high temperature creep of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39: 991—997.
- [6] GUO J T, YUAN C, YANG H C, LUPINC V, MALDINI M. Creep-rupture behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32A: 1103—1110.

收稿日期: 2003-09-05; 修订日期: 2004-03-09

作者简介: 袁超 (1966-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高温合金研究, 联系地址: 沈阳市文化路 72 号, 中国科学院金属研究所高温合金研究部 (110016)。