

# 尼龙 12/ 铜复合粉末材料及其选择性激光烧结成形

Nylon12/ Copper Composite Powder for Application in  
Selective Laser Sintering

闫春泽, 史玉升, 杨劲松, 刘锦辉, 黄树槐

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

YAN Chun-ze, SHI Yu-sheng,

YANG Jing-song, LIU Jin-hui, HUANG Shu-huai

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould

Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**摘要:** 通过溶剂沉淀法制备了尼龙 12 覆膜铜复合粉末材料, 并制备了机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末材料。通过扫描电子显微镜(SEM)对两种粉末材料的微观形貌进行了观察, 对两种粉末的选择性激光烧结(SLS)成形件的强度及翘曲变形行为进行了对比研究。结果表明: 尼龙 12 覆膜铜复合粉末材料中尼龙 12 包覆均匀, 无裸露 Cu 粉存在, 而机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末材料中尼龙 12 颗粒是零散地非均匀性分散在 Cu 粉颗粒中。在尼龙 12 含量及烧结工艺参数相同的条件下, 尼龙 12 覆膜铜复合粉末 SLS 成形件的拉伸强度及弯曲强度是机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末 SLS 成形件的两倍以上, 翘曲变形也明显小于机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末的 SLS 成形件。

**关键词:** 快速成形技术; 选择性激光烧结; 尼龙 12 覆膜铜复合粉末材料; 溶剂沉淀法

中图分类号: TG148 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0048-04

**Abstract:** Nylon12-coated copper powder composite was prepared by solvent-precipitation method. Microcosmic appearance of the composite was observed using SEM. The strength and warpage behavior of the selective laser sintered parts of nylon12-coated copper powder and mechanically mixed nylon12/copper powder were compared. The results show that nylon12 coats the particles of Cu powder evenly and there is hardly bared particle of Cu powder in the nylon12-coated copper powder. At the same nylon12 mass fraction of 20% and laser energy density, the tensile strength and flexural strength of green parts made from coated copper powder are both about twice higher than those of parts made using mechanically mixed nylon12/ copper powder, and the warpage degree of green parts of nylon12 coated copper powder is obviously smaller than that of parts made from mechanically mixed nylon12/ copper powder.

**Key words:** rapid prototyping; selective laser sintering; nylon12-coated copper powder composite; solvent-precipitation method

选择性激光烧结成形(Selective Laser Sintering, SLS)是一种用激光作为热源来烧结粉末材料成形的快速成形技术(Rapid Prototyping, RP), SLS 技术借助于计算机辅助设计与制造, 采用分层制造叠加原理, 将固体粉末材料直接成形为三维实体零件<sup>[1]</sup>。基于 SLS 技术的快速制模技术与传统的模具制作过程相比, 具有制模周期短、成本低、快速响应市场和用户需求的变化、使产品快速投放市场等优点, 特别是对于形状比较复杂的中小型模具, 如具有随形冷却流道的注塑模具, 具有独特的优势<sup>[2,3]</sup>。尼龙 12/ 铜复合粉末材料具有优良的导热性和可烧结性能, 非常适合由 SLS

直接成形注塑模具初始形坯, 经过浸渗耐高温环氧树脂、打磨等后处理工序, 用于各种通用塑料制品的小批量生产, 具有速度快、成本低、可采用随形冷却流道等诸多优点<sup>[4-6]</sup>。

SLS 用聚合物/金属复合粉末材料的制备方法有机械混合法和覆膜法两种。机械混合法是将聚合物粉末和金属粉通过一定的混合设备进行机械混合, 其工艺相对简单, 也最为常用<sup>[7,8]</sup>。而覆膜法则是通过特殊工艺将聚合物包覆在金属粉颗粒的外表面, 其工艺复杂, 技术含量较高。目前, 国内外的研究主要集中在甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其共聚物<sup>[9,10]</sup>或热熔

胶<sup>[11]</sup>覆膜金属粉末材料的制备上。本研究通过溶剂沉淀法来制备尼龙 12 覆膜 Cu 粉复合粉末材料,并将尼龙 12 覆膜 Cu 粉复合粉末材料与机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末材料的微观形貌、SLS 成形件的强度及翘曲变形行为进行了对比研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

尼龙 12 粒料,德国 Degussa 公司产品; Cu 粉,平均粒度约为 300 目,北京沃泰技术发展责任公司产品; 酒精,化学纯,市售。

### 1.2 粉末材料的制备

将尼龙 12 粒料、Cu 粉、乙醇按质量比 2: 8: 6 投入带夹套的不锈钢压力釜中,密封缓慢升温至 150℃ 左右,使尼龙 12 完全溶于乙醇中,在剧烈搅拌下,以一定的速度冷却至室温,得到粉末悬浮液。通过减压蒸馏,对已冷却的悬浮液进行固-液分离,得到的乙醇可以重复回收利用,所得聚集体经真空干燥后,球磨、过筛,即可得到适宜粒度分布的尼龙覆膜 Cu 粉复合粉末材料(简称覆膜粉)。利用相同的工艺,不添加 Cu 粉,制备纯尼龙粉末。将纯尼龙粉末和 Cu 粉按质量比 2: 8 在球磨机中混合 2~ 3h,即得尼龙 12/ Cu 机械混合复合粉末材料(简称为机械混合粉)。

### 1.3 SLS 成形

使用华中科技大学快速制造中心研制的 HRPS-III 型激光烧结系统(CO<sub>2</sub> 激光器)对复合粉末材料进行烧结成形。激光能量密度定义为单位面积上应用的相对激光能量,可以由式(1)计算<sup>[12]</sup>:

$$W = \frac{P}{H \cdot v} \quad (1)$$

式中:  $W$  为激光能量密度(Energy density);  $P$  为激光功率(Laser power);  $v$  为激光扫描速率(Laser beam speed);  $H$  为扫描间距(Scan spacing)。将  $v$  设为 2000mm/s;  $H$  设为 0.1mm;  $P$  设定范围 10~ 20 W,因而,  $W$  的变化范围为 0.05~ 0.10J/mm<sup>2</sup>,单层厚度设为 0.08mm。

### 1.4 翘曲变形的表征

本工作通过测量烧结件的翘曲角来考察覆膜粉和机械混合粉烧结过程中的翘曲变形。图 1 为翘曲角的示意图,其中  $O$  代表翘曲面的球心;  $D$  代表翘曲量;  $L$  代表弦长。可以看出翘曲角的范围为 0~ 90°,翘曲角越小,表示烧结件的翘曲变形越大。

翘曲角可以通过式(2)来计算求得<sup>[13]</sup>:

$$\alpha = 2\arcsin\left(\frac{4DL}{L^2 + 4D^2}\right) \quad (2)$$

式中  $D$  和  $L$  可直接由烧结件测量得到。

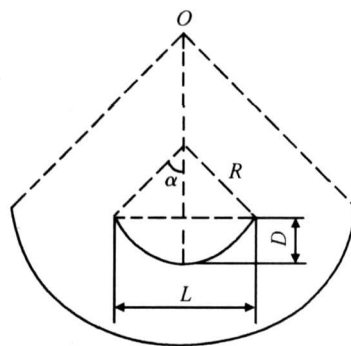


图 1 翘曲角示意图

Fig. 1 Schematic of warpage angle

### 1.5 测试分析

用荷兰 FEI 公司 Sirion 200 型扫描电子显微镜观察其颗粒形貌、粒径分布;采用承德试验机有限责任公司 XWW-20 系列电子万能试验机,按 GB/T 9341- 2000 测量弯曲强度,按 GB/T 1040- 1992 测量拉伸强度。

## 2 结果讨论

### 2.1 粉末的微观形貌分析

图 2b 是覆膜粉的 SEM 照片,可以看出覆膜粉末颗粒多数呈长柱状,这是由于 Cu 粉颗粒的形状(图 2a)呈长条树枝状,尼龙 12 在冷却重结晶时,以 Cu 粉颗粒作为成核剂,逐渐包覆在 Cu 粉颗粒外表面,因而形成与 Cu 粉形状相近的形貌;覆膜粉末中尼龙 12 包覆分布均匀,无裸露 Cu 粉存在,且粒径主要分布在 20~ 55μm 之间。图 2c 为机械混合粉末的微观形貌,可以看出尼龙 12 颗粒是零散地非均匀性分散在 Cu 粉颗粒中。

### 2.2 覆膜粉与机械混合粉烧结件性能对比

#### 2.2.1 强度

图 3、图 4 分别为覆膜粉末与机械混合粉末烧结件的弯曲强度、拉伸强度随激光能量密度的变化曲线。可以看出,覆膜粉末和机械混合粉末烧结件的弯曲强度、拉伸强度都是随激光能量密度的增大而增大的,而在尼龙 12 质量分数同为 20% 的情况下,覆膜粉末烧结件的弯曲强度、拉伸强度在同一激光能量密度下分别比机械混合粉末烧结件的弯曲强度、拉伸强度高得多,约在两倍以上。这主要有以下原因:

(1) 从图 2b, c 可以看出,覆膜粉末中 Cu 粉完全为尼龙 12 所包覆,而在机械混合粉末中 Cu 粉是裸露在外面的。因而,在接受激光扫描时,覆膜粉末基本上相当于尼龙 12 本身接受激光扫描,而机械混合粉末是尼龙 12 与 Cu 粉同时接受激光扫描。由于聚合物对

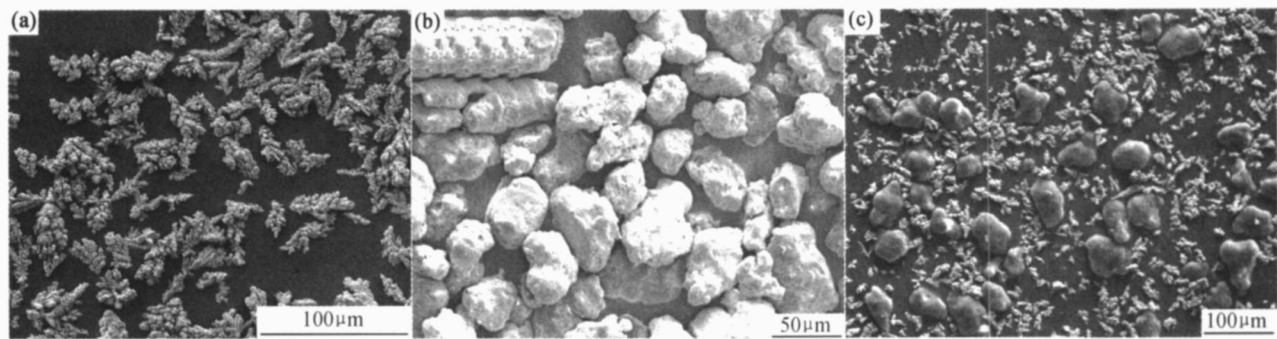


图 2 SEM 微观照片 (a) 铜粉; (b) 尼龙 12 覆膜铜复合粉末; (c) 机械混合尼龙 12/ 铜复合粉末  
Fig. 2 SEM micrographs of copper powder (a), nylon12-coated copper powder (b) and mechanically mixed nylon12/ copper powder (c)

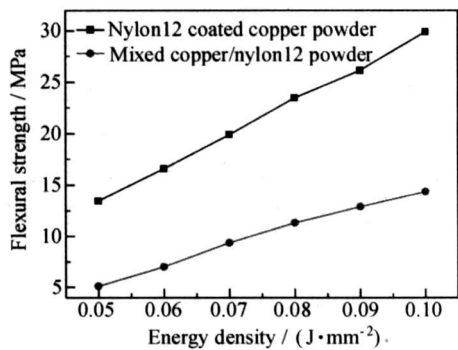


图 3 尼龙 12 覆膜铜粉及机械混合尼龙 12/铜复合粉 SLS 成形件的弯曲强度随激光能量密度的变化曲线  
Fig. 3 Variations of the flexural strength of SLS parts made from nylon12 coated copper and mixed copper/nylon12 powder with energy density

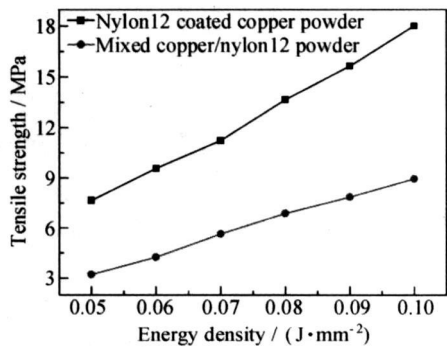


图 4 尼龙 12 覆膜铜粉及机械混合尼龙 12/铜复合粉 SLS 成形件的拉伸强度随激光能量密度的变化曲线  
Fig. 4 Variations of the tensile strength of SLS parts made from nylon12 coated copper and mixed copper/nylon12 powder with energy density

粉末的 SLS 成形过程如图 6 所示, 其中黑色部分代表尼龙 12, 白色为铜粉颗粒。由于尼龙 12 与 Cu 粉的密度相差较大, 难于混合均匀, 容易造成偏聚(如图 5 烧结前的虚框所示区域)。在激光扫描时, 由于此区尼龙 12 颗粒少, 形成黏结弱区(如图 5 烧结后的虚框所示区域), 因而形成强度的弱点, 造成烧结件的强度大幅降低。由于烧结尼龙 12 将 Cu 粉完全包覆, 因而烧结后, 尼龙 12 分布均匀, 如图 6 所示, 故烧结件具有相对高的强度。

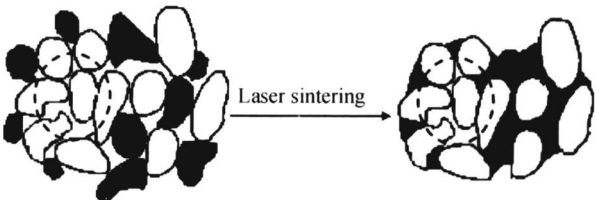


图 5 机械混合尼龙 12/铜复合粉末的 SLS 烧结示意图  
Fig. 5 Selective laser sintering process of mixed copper/nylon12 powder

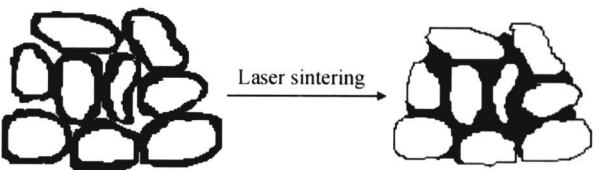


图 6 尼龙 12 覆膜铜复合粉末的 SLS 烧结示意图  
Fig. 6 Selective laser sintering process of nylon12-coated copper powder

(3) 覆膜粉末在激光作用下, 基本上是同类表面(尼龙 12 表面)发生黏结, 其烧结机理类似 Frenkel 的流动黏结理论<sup>[15]</sup>, 不存在对异质表面的浸润和铺展过程, 而机械混合粉末中尼龙 12 颗粒在激光作用下既要完成与 Cu 粉表面的黏附, 又要完成彼此之间的联结, 在极短的激光扫描时间内, 黏结效果不及覆膜粉末, 因此坯强度相对较低。

2 2 2 翘曲变形行为

于波长为 10. 6μm 的 CO<sub>2</sub> 激光的吸收率远高于金属粉末对于该波段的激光吸收率<sup>[14]</sup>, 所以, 造成覆膜粉末对激光能量的吸收率明显高于机械混合粉末的吸收率, 因此在激光能量密度相同情况下, 覆膜粉末中的尼龙 12 温度升高较大, 烧结速率较快, 烧结件强度较高。

(2) 图 5 为机械混合粉末的 SLS 成形过程, 覆膜

在相同的预热温度 140℃ 下, 考察覆膜粉末和机械混合粉末在 SLS 成形过程中翘曲角随激光能量密度的变化, 结果如图 7 所示。可以看出, 不管是覆膜粉末还是机械混合粉末, 翘曲角都是随激光能量密度的增大而减小的, 也就是说, 增大激光能量, 烧结件的翘曲变形增大, 这是由于激光能量越大, 烧结速率加快, 烧结层收缩增大, 产生更大的收缩应力, 因而烧结件的翘曲变形增大。由图 7 可以看出, 在同一激光能量密度的情况下, 覆膜粉末烧结件的翘曲变形要明显小于机械混合粉末烧结件(覆膜粉末的翘曲角大于机械混合粉末的翘曲角)。烧结过程中由非均匀收缩产生的收缩应力是引起烧结件翘曲变形的主要原因。由于机械混合粉末中存在偏聚区域, 在激光烧结时, Cu 粉聚集的区域收缩很小, 而尼龙 12 聚集的区域收缩很大, 因而产生较大的收缩应力, 烧结层的翘曲变形较大。而在覆膜粉末中, 尼龙 12 均匀包覆在 Cu 粉外表面, 因而烧结时, 收缩较均匀, 收缩应力较低, 烧结层的翘曲变形较小。

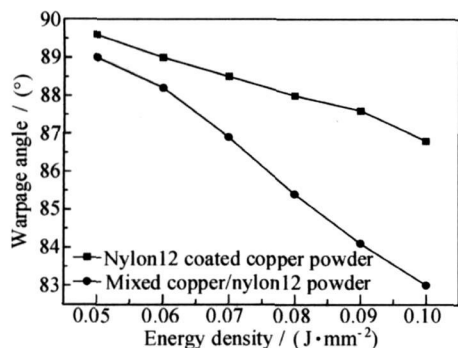


图 7 尼龙 12 覆膜铜粉及机械混合尼龙 12/ 铜复合粉 SLS 成形件的翘曲角随激光能量密度的变化曲线

Fig. 7 Variations of warpage angle of SLS parts made from nylon12 coated copper and mixed copper/nylon12 powder with energy density

### 3 结论

(1) 由溶剂沉淀法制备的尼龙 12 覆膜 Cu 粉中, 尼龙 12 包覆分布均匀, 无裸露 Cu 粉存在, 粉末粒径分布在 20~ 55μm 之间。说明溶剂沉淀法是一个较好的覆膜工艺, 具有工艺简单、设备要求低、覆膜均匀等优点。

(2) 在尼龙 12 含量及烧结工艺参数相同的条件下, 尼龙 12 覆膜 Cu 粉的 SLS 成形件的拉伸强度及弯曲强度是机械混合尼龙 12/ 铜复合粉 SLS 成形件的两倍以上, 翘曲变形也明显小于机械混合尼龙 12/ 铜复合粉 SLS 成形件。说明尼龙 12 覆膜 Cu 粉更适宜于通过 SLS 来制备注塑模具初始形坯。

### 参考文献

- [1] SANJAY K. Selective laser sintering: a qualitative and objective approach [J]. JOM, 2003, 55(3): 43– 47.
- [2] LIM C S, CHANDRASEKARAN M, TAN Y K. Rapid tooling of powdered metal parts [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 2001, 37(2): 63– 66.
- [3] FERREIRA J C, MATEUS A. Studies of rapid soft tooling with conformal cooling channels for plastic injection moulding [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142: 508– 516.
- [4] KRUTH J P, WANG X, LAOUI T, et al. Lasers and materials in selective laser sintering [J]. Assembly Automation, 2003, 23: 357– 371.
- [5] KING D, TANSEY T. Alternative materials for rapid tooling [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 121(2– 3): 313– 317.
- [6] DIMOY S S, PHAM D T, LACAN F, et al. Rapid tooling applications of the selective laser sintering process [J]. Assembly Automation, 2001, 12(4): 296– 302.
- [7] MAZZOLI A, MORICONI G, PAURI G M. Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering [J]. Materials and Design, 2007, 28(3): 993– 1000.
- [8] LIU Jin-hui, SHI Yu-sheng, LU Zhong-liang, et al. Rapid manufacturing metal parts by laser sintering admixture of epoxy resin/iron powders [J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(10): 988– 994.
- [9] BEAMAN J J, BARLOW J W, BOURELL D L, et al. Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing [M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. 134– 135.
- [10] BALASUBRAMANIAN B. Study of the selective laser sintering of metal-polymer powders [D]. Austin: Chemical Engineering Department, the University of Texas at Austin, 1996.
- [11] 白培康, 高建峰. 用于激光烧结快速成型金属模具的覆膜金属粉末材料 [P]. 中国专利: 01122273. 5, 2002-01-30.
- [12] NELSON C J. Selective laser sintering: a definition of the process and an empirical sintering model [D]. Austin: Chemical Engineering Department, the University of Texas at Austin, 1993.
- [13] SHI Y, LI Z, SUN H, et al. Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts [J]. Proc Instn Mech Engrs, 2004, 218: 247– 252.
- [14] TOLOCHKO N K, LAOUI T, KHLOPKOV Y V, et al. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering [J]. Rapid Prototyping Journal, 2000, 6(3): 155– 160.
- [15] MARTIN SUN MING-SHEN. Physical modeling of the selective laser sintering process [D]. Austin: Chemical Engineering Department, the University of Texas at Austin, 1991.

基金项目: 国家科技型中小企业创新基金(05C262142011059)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-09-28

作者简介: 闫春泽(1975–), 男, 博士研究生, 主要从事快速成形高分子材料研究。联系地址: 湖北武汉华中科技大学主校区快速成形中心(430074)。E-mail: yesoar@163.com