选择性激光烧结尼龙材料及其挡水板制件性能研究

丁浩亮[1]　栾　宇[2]　李　凡[1]　魏　赛[1]　闫春泽[3]

（1　航天材料及工艺研究所,北京　100076）

（2　北京宇航系统工程研究所,北京　100076）

（3　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）

文　摘　采用 SLS 尼龙 12 设计并成形了某箭体低承载挡水板薄壁结构,重点就 SLS 尼龙 12 及其碳纤维增强材料的力学、热学、断口微观形貌以及制件 SLS 工艺参数进行了研究。研究表明,选用牌号 X1556 尼龙 12 作为挡水板材料,其无缺口冲击强度 81.2 kJ/m^2,断裂伸长率 26.9%,烧结窗口温度差 26.0℃,材料具备良好的抗冲击强度、断裂韧性和较宽的烧结窗口温度范围。优化设置成形工艺参数,如预铺粉起始温度为 155℃,预铺粉保持温度 168℃,加工温度 169℃,填充速度 4 000 mm/s,成形的挡水板制件外观良好,并且该制件通过了防水及耐热试验考核验证,为 SLS 尼龙成形技术在航天领域中的拓展应用打下基础。

关键词　选择性激光烧结,尼龙 12,挡水板,箭体结构,考核验证

中图分类号:TB33　　DOI:10. 12044/j. issn. 1007-2330. 2019. 02. 010

Properties of Selective Laser Sintered Nylon Material and its Water Retaining Plates

DING Haoliang[1]　LUAN Yu[2]　LI Fan[1]　WEI Sai[1]　YAN Chunze[3]

（1　Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing　100076）

（2　Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering, Beijing　100076）

（3　State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan　430074）

Abstract　SLS nylon 12 is used to design and produce a low-bearing capacity and thin-wall water retaining plate structure for the launch vehicle body.The mechanical, thermal, fracture microstructure and SLS processing parameters of SLS nylon 12 and its carbon fiber reinforced materials are emphatically studied. Studies have shown that using nylon 12 powder with the brand X1556 as the material of the water retaining plates,the unnotched impact strength of the material is 81.2 kJ/m^2, the elongation at break is 26.9%, and the temperature difference of the sintering window is 26.0℃. The material has good impact strength, fracture toughness and a wide range of sintering window temperatures. In addition, the forming process parameters are optimized, such as a pre-powder starting temperature of 155℃, a pre-powder holding temperature of 168℃, a processing temperature of 169℃, and a filling speed of 4 000 mm/s, whereby the formed water retaining plates have a good appearance. The plates have passed the assessment and verification of the water retaining and heat resistance tests, which have laid the foundation for the expansion and application of SLS nylon producing technology in the aerospace industry.

Key words　Selective laser sintering, Nylon 12, Water retaining plates, Launch vehicle body, Assessment and verification

0　引言

选择性激光烧结(SLS)是一种以激光为热源烧结粉末材料的快速成形技术[1],它不受零件形状复杂限制,无需任何工装模具,可将固体粉末直接烧结

收稿日期:2018-05-20

基金项目:国家重点研发计划(2018YFB1106700)

第一作者简介:丁浩亮,1982 年出生,硕士,主要从事高性能热塑性复合材料及成型工艺研究工作。E-mail:dinghl826@ 126.com

成三维实体零件[2-3],可满足航天领域中低承载功能零件的多品种、小批量的成形需求,且材料利用率高、加工周期短,应用前景广阔。尼龙是目前SLS技术制备塑料功能件最好的材料[4-5],其中SLS尼龙12制件具备密度小(约1.0 g/cm^3)、吸水率低(<1.0%)及饱和吸水后制件尺寸稳定性好的优点。

华中科技大学[6]已采用溶剂沉淀法制备了SLS用纳米SiO2/PA12复合粉末以及SLS尼龙12覆膜铝粉,并与广东银禧科技股份有限公司合作,实现了SLS尼龙及其增强材料的产业化。美国橡树岭国家实验室通过向打印级热塑性颗粒中添加碳纤维,成形了无人机机翼结构[7]。德国EOS公司开发的牌号PA3200GF尼龙粉末,用于增材制造壳体和热应力零件[8]。

本文采用SLS尼龙成形某箭体低承载薄壁结构挡水板制件,对SLS尼龙12及其碳纤维增强材料的力学、热学、断口微观形貌以及制件SLS工艺参数进行了探索性研究,并开展了防水及耐热试验考核验证。

1 试验

1.1 主要原材料

尼龙12粉末:X1556,德国赢创工业集团;SP301,广东银禧科技股份有限公司;FS3200PA,湖南华曙高科技有限责任公司;碳纤维增强尼龙粉末:SP305CF,广东银禧科技股份有限公司。

1.2 主要设备和仪器

选择性激光烧结设备:HK P320(含HUST 3D软件系统),武汉华科三维科技有限公司;电子万能试验机:CMT5205,美特斯工业系统(中国)有限公司;冲击试验机:HIT50.PC,德国Zwick集团;热导率测试仪:DTC-300,美国TA仪器公司;洛氏硬度仪:TH320,时代集团公司;同步热分析仪:SDT Q600,美国TA仪器公司;扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG650,美国FEI公司。

1.3 性能测试

密度按GB/T1463—2005测试;拉伸性能按GB/T1040.2—2006测试,拉伸速率5 mm/min;弯曲性能按GB/T9341—2008测试,弯曲速率2 mm/min;压缩性能按GB/T14208.3—2009测试,变形量40%;无缺口冲击强度(简支梁)按GB/T1043.1—2008测试;洛氏硬度按GB/T3398.2—2008测试;热导率按GB/T10295—2008测试;吸水率按GB/T1034—2008测试;扫描电镜(SEM):对拉伸试样断口进行喷金,分析微观形貌;差示扫描量热(DSC):测试升降温均在氮气氛围下进行,升温时自室温以10℃/min的速率升到400℃保温5 min以去除热历史,再以5℃/min速率降温到室温,再以10℃/min的速率升到400℃,记录DSC曲线;热失重(TGA):氮气下,自室温以10℃/min的速率升温到800℃,记录TGA曲线。

2 结果与讨论

2.1 挡水板材料特性

2.1.1 基础性能对比

采用SLS成形方法加工尼龙12及碳纤维增强材料性能试样,性能测试结果见表1。

表1 尼龙12及碳纤维增强材料性能测试结果

Tab.1 Performance test results of nylon 12 and carbon fiber reinforced material

材料牌号	密度/g·cm^{-3}	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	泊松比	弯曲		压缩[1)]		无缺口冲击强度/kJ·m^{-2}	洛氏硬度	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	吸水率/%
						强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa				
X1556	1.00	50.5	2.04	26.9	0.64	48.2	1.33	79.2	1.93	81.2	87.4	0.27	0.55
SP301	0.94	40.6	1.50	9.60	0.34	32.9	0.91	67.3	1.78	22.0	82.5	0.25	0.64
FS3200PA	1.01	42.4	1.49	34.2	0.46	34.6	1.14	77.2	1.57	11.4	84.8	0.28	0.62
SP305CF	1.00	52.5	3.92	4.57	0.65	53.7	1.95	73.5	3.08	32.0	74.7	0.34	0.78

注:1)压缩强度为试样40%变形量。

由表1可知,由三个牌号尼龙12材料性能对比发现,X1556的物理、力学综合性能较优,其中无缺口冲击强度达到81.2 kJ/㎡,表现出突出的冲击韧性;吸水率为0.55%,较低,有利于制件防水;热导率为0.27 W/(m·K),具有绝热特性,有利于制件的气动环境下耐热。另外,SP301密度为0.94 g/cm^3,最低,这是由于其烧结成形后存在较高的孔隙率,致密度低,进而造成其综合性能衰减。

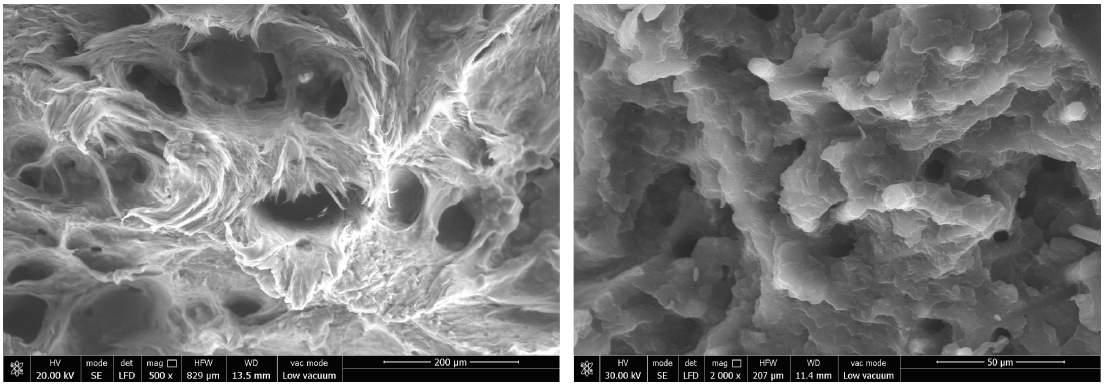
SP305CF能较X1556性能对比发现,拉伸、弯曲和压缩的强度与模量有所提升,但提升不明显,这可能与碳纤维含量、纤维长度有关;SP305CF断裂伸长率及无缺口冲击强度显著降低,这说明SP305CF韧性不足,表现出明显的脆性断裂特征;而SP305的热导率和吸水率略微升高,这说明其耐热性和防水效果略低于X1556。

由上分析,X1556的物理、力学综合性能最佳,SP305CF性能次之,初选作挡水板用料。

2.1.2 断口微观形貌

对X1556和SP305CF材料拉伸试样断口SEM照片如图1所示。

由图1可知,X1556断口形貌较为粗糙,出现“拉丝”现象,为韧性断裂;SP305CF断口形貌较为光滑,为脆性断裂特征,工程应用存在风险。该两种材料断裂形式与表1的断裂伸长率测试结果相一致。



(a) X1556　　(b) SP305CF

图 1　X1556 和 SP305CF 拉伸试样断口 SEM 照片

Fig.1　Fracture surfac of X1556 and SP305CF Tensile sample

2.1.3　热性能

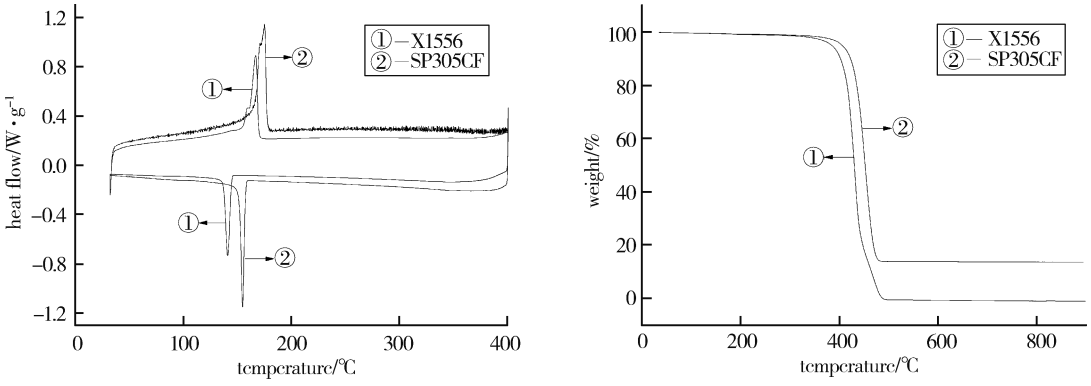
X1556 和 SP305CF 粉末其典型温度值见表 2，DSC 和 TGA 曲线如图 2 所示。

由表 2 及图 2(a)可知，SP305CF 较 X1556 有略高的熔融峰温度和结晶峰温度，吸热和放热峰显著，这是由于 SP305CF 中含有的碳纤维其导热特性所致；而 X1556 的烧结窗口温差 26.0℃较 SP305CF 高 6.4℃，显示出较宽的加工温度范围，为成形工艺参数的设计提供了依据；由表 2 及图 2(b)可知，SP305CF 较 X1556 有较高的分解温度，耐热性较好，其分解温度达到 485℃，800℃ 后其质量残留趋于稳定达 13.7%，残留粉为氮气气氛下未能完全烧尽的碳灰分，而 X1556 在 485℃已热分解完全。

表 2　X1556 和 SP305CF 粉末热性能典型温度

Tab. 2 Typical temperatures of powder thermal properties of X1556 and SP305CF powder　　℃

粉末牌号	融熔峰温度 T_m	结晶峰温度 T_c	烧结窗口温差 $\triangle T$	T_d^5	T_d^{50}	T_d^{95}	T_d^{max}
X1556	165.3	139.3	26.0	382.2	426.9	470.8	427.6
SP305CF	173.1	153.5	19.6	407.3	452.8	453.9	454.1



(a) DSC　　(b) TGA

图 2　X1556 和 SP305CF 两种粉末 DSC 及 TGA 曲线

Fig.2　DSC and TGA curves of X1556 and SP305CF powders

2.2　挡水板成形工艺参数设置及优化

2.2.1　挡水板成形工艺流程图

挡水板 SLS 成形工艺流程见图 3。尼龙新粉应充分静置去除粉末静电影响，粉末置入铺粉缸后设置预热温度，设备预热 1 h 以上并稳定，充分预热以保持温度场均匀，避免后期引起零件翘曲变形。模型预处理的同时，对挡水板进行实体零件转换，适当旋转

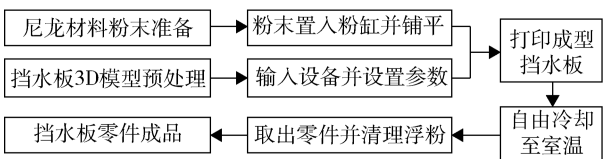


图 3　挡水板 SLS 成形工艺流程图

Fig.3　SLS flow chart of water retaining plates

模型以选取理想加工方位放置。烧结完成后,设备粉床整体自由冷却至室温后取出零件,先用毛刷清理零件表面多余粉末,再用压缩空气吹去难以刷去的粉末。

2.2.2 挡水板成形工艺参数

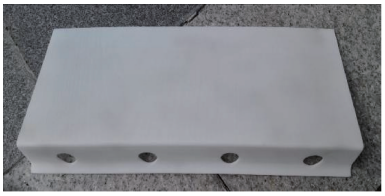
采用 X1556 及 SP305CF 分别制造挡水板的工艺参数见表 3。

表 3 X1556 和 SP305CF 粉末成形挡水板工艺参数设置

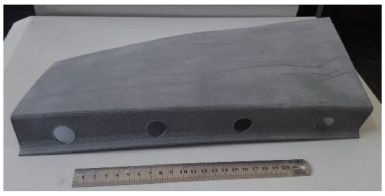
Tab.3 Processing parameter settings for X1556 and SP305CF powders

粉末牌号	预铺粉起始温度/℃	预铺保持温度/℃	预铺粉层厚度/mm	加工温度/℃	填充速度 mm/s	轮廓速度 mm/s	填充功率/W	轮廓功率/W	扫描间距/mm	单层厚度/mm	扫描方式
X1556	155	168	6.0	169	4000	800	40	7	0.3	0.12	*xy* 交替
SP305CF	120	164	6.0	164	4500	1200	36	7	0.3	0.10	*xy* 交替

X1556 的烧结窗口为 139.3~165.3℃,表 3 设置的预铺温度及加工温度成形的挡水板[图 4(a)],其外观良好,未出现翘曲变形;SP305CF 的烧结窗口为 153.5~173.1℃,由表 3 发现 SP305CF 成形设置了较低的预热温度和加工温度,这导致材料受热熔融不充分,进而成形的挡水板会出现翘曲变形缺陷,如图 4(b)所示。因而,预热起始温度应提高至 160~165℃,预热保持温度应提高至 165~172℃,加工温度应略高于 173.1℃。



(a) X1556成形的挡水板



(b) SP305CF成形的挡水板

图 4 X1556 和 SP305CF 两种粉末成形的挡水板外观

Fig.4 Appearance of X1556 and SP305CF water retaining plates

另外,SP305CF 中含 20wt%的碳纤维(长度 80~150 μm,直径 2~5 μm),该纤维属细纤维结构并随机分布于尼龙粉末中。挡水板成形过程中,碳纤维的取向导致单层产生较大的收缩应力,可调高加工温度来抑制收缩应力,如 175~178℃。此外,SP305CF 挡水板在成形过程中未翘曲,是在冷却过程中出现了明显的翘曲,这说明层间应力是翘曲主要原因。而层间应力过大,由于碳纤维可能存在跨层结构,可通过采用更高目数的碳纤维粉末降低跨层的出现;层厚度过小,层间烧结缝隙数量增加,应力增大,可适当增加单层厚度(如 0.15 mm)来降低翘曲。

2.3 挡水板的地面验证考核

采用 X1556 尼龙材料成形的挡水板,开展了地面挡水和热烧蚀试验。其中,挡水试验模拟了箭体级间经受雨水、冷凝水淋袭环境,观察水流的流淌痕迹及挡水效果;而热烧蚀试验模拟了挡水板在经历飞行热环境下的适应性,记录了耐热试验时挡水板表面温度变化。结果表明,X1556 成形的挡水板适应箭体级间结构的复杂安装边界,可有效将水流与结构隔离开,挡水效果明显,并且初步验证满足飞行热环境要求,待进一步进行相关研制试验考核后实施应用。

3 结论

(1)挡水板材料需具备良好的抗冲击强度及断裂韧性,较宽的烧结窗口温度范围,例如 X1556 其物理、力学综合性能较优,其中无缺口冲击强度 81.2 kJ/m^2,断裂伸长率 26.9%,烧结窗口温度差 26.0℃;

(2)挡水板制件为避免产生翘曲变形缺陷,需设置合理的增材制造成形工艺参数,例如 X1556 其预铺粉起始温度 155℃,预铺粉保持温度 168℃,加工温度 169℃,填充速度 4 000 mm/s,成形的制件外观良好;

(3)挡水板制件需适应箭体结构复杂的安装条件,可有效挡水并满足飞行热环境要求,采用 X1556 成形的制件初步通过了地面验证考核,为 SLS 尼龙制件在航天领域中的拓展应用打下基础。

参考文献

[1] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 纳米二氧化硅增强尼龙 12 选择性激光烧结成形件[J]. 材料研究学报,2009,23(01):103-107.

[2] 汪艳,史玉升. 滑石粉填充尼龙 12 的选择性激光烧结成型[J]. 现代塑料加工应用,2009,21(05):23-25.

[3] 郭志飞,张虎. 增材制造技术的研究现状及其发展趋势[J]. 机床与液压,2015,43(05):148-151.

[4] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(I)材料研究的进展[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(07):170-174.

[5] 刘鹏. 选择性激光烧结用尼龙复合材料研究进展[J]. 广东化工,2015,42(20):32-33.

[6] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 尼龙 12 覆膜铝粉激光烧结成形件的性能研究[J]. 材料科学与工艺,2009,17(05):608-611.

[7] 蒋立新,易翔翔,邵洁. 3D 打印技术的发展及在军工领域的应用[J]. 中国军转民,2013(12):58-62.

[8] 郭池,陈号. 选择激光烧结材料研究进展[J]. 山东工业技术,2015(12):249.