

间接 SLS 金属件的树脂增强研究

陈继兵, 史玉升, 刘锦辉, 黄笔武, 黄树槐

(华中科技大学塑性成形模拟及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 间接选择性激光烧结制造的金属零件毛坯经脱脂和高温烧结, 所得零件存在大量的孔隙, 故其致密度和强度较差, 本文采用改性环氧树脂对上述方法制造的零件进行致密化浸渗, 并采用 DSC、TGA 和 SEM 分析方法研究了不同配比的树脂渗剂的浸渗及渗后零件的力学性能。结果表明, 渗剂环氧树脂和酚醛树脂的比例为 2:1 时, 所得零件的性能最佳, 此时最佳渗入温度和固化温度分别为 100℃ 和 160℃, 渗入后零件的耐热温度达 200℃, 而且零件的致密度也得到提高, 浸渗前后零件的拉伸强度分别为 7.64MPa 和 29.51MPa。该方法对制造注塑模具具有一定的参考价值。

关键词: SLS; 改性环氧树脂; 浸渗; 致密度

中图分类号: TF124; TB333 **文献标识码:** A

选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)是 20 世纪 90 年代发展起来的快速成型与制造技术之一, 它是采用一种红外激光束有选择地对粉末材料进行烧结以成型三维零件的一种快速成形方法^[1]。间接 SLS 制造金属零件所用的粉末材料是金属粉末和高分子粉末的混合物, 激光束照射上述混和粉末时, 高分子粉末作为粘结剂熔化并粘结金属粉末颗粒, 从而逐层叠加生成三维零件^[2~4]。

由于粉末松散堆积粘结成形, 因此成形后的金属零件存在大量的孔隙, 强度很低, 不能够满足实际应用要求, 因此必须对零件进行后处理。对于高温条件使用的金属零件, 采用熔渗金属的后处理方法提高其致密度, 这种方法一般在高温(1200℃左右)条件下进行, 零件容易产生收缩和变形, 精度无法保证, 而且工艺复杂, 成本高^[5]。对于低温(200℃左右)条件下使用的零件, 则采用浸渗耐高温树脂的后处理方法, 以得到满足要求的低成本金属/树脂复合材料零件, 这种浸渗方法的优点是零件精度无损失, 工艺简单, 成本低, 应用领域较广。

目前, 德国 EOS 公司采用环氧树脂浸渗金属

零件, 虽然提高了零件的表面光洁度, 但耐热性差, 只能耐 120℃^[6]。而美国 Drexel 大学 Jack G. Zhou 等分别采用酚醛树脂、环氧树脂和丙烯酸树脂作为浸渗材料, 浸渗后的零件强度提高不大, 而且耐热性也较差, 零件通常只能在 150℃ 温度下使用^[7]。为此, 本文针对以上不足研究一种耐高温的高分子浸渗材料及其浸渗工艺, 以克服目前浸渗高分子材料的金属毛坯件耐热性差、强度低的缺陷。

1 试验

1.1 试验原料

电解铁粉(一300目)(北京沃德莱泰); 环氧树脂粉末(1514m)(岳阳石化); 酚醛树脂(无锡树脂厂); 3(或4)-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐, 简称甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)(青山起源)。

1.2 试样制备

首先将环氧树脂粉末和普通电解铁粉按一定配比混和均匀作为制造金属零件的原料, 拉伸试样毛坯在华中科技大学自行研制的 HRPS-II 型

收稿日期: 2005-08-22

基金资助项目: 湖北省自然科学基金创新群体项目(2004ABC001); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放基金项目(200506123102A)

作者简介: 陈继兵, 男, 1979 年生, 硕士研究生。

SLS 成型系统上成型, 成型参数为: 激光能量 20W; 扫描速度 2000mm/s; 烧结间距 0.1mm; 烧结层厚 0.1mm, 形成后的毛坯如图 1 所示。然后, 毛坯在还原性气氛(H_2)条件下, 加热脱脂, 最高温度为 800℃。脱脂坯在 1200℃ 进行高温烧结, 保温时间为 1h。

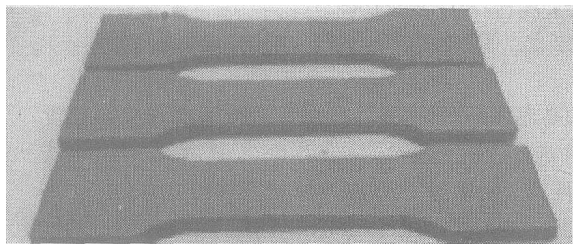


图 1 拉伸试样烧结毛坯示意图

1.3 浸渗树脂的配比

将环氧树脂: 酚醛树脂分别按质量比 1:0、2:1、1:1 和 1:2 的配比进行混和, 然后再分别加入一定量的甲基四氢邻苯二甲酸酐作为固化剂混和, 配制成渗剂。

1.4 浸渗和固化

将不同配比的渗剂在 60℃ 的温度下搅拌均匀, 同时在 60℃ 的温度下预热金属毛坯, 然后逐渐将毛坯和渗剂同时加热至 100℃, 并完成浸渗。

将渗好的试样分别放在 120℃、140℃、160℃ 和 180℃ 温度下的恒温箱中保温固化, 固化时间分别为 2、4、6 和 8h。

1.5 测试

分别采用 Perking ElmerTGA7 和 DSC7 型分析仪对树脂材料进行热失重和示差扫描热分析, 并采用 sirion200 型扫描电镜(SEM)分析试样断裂面的显微组织, 拉伸试验在德国 Zwick/Roell Z010 型电子万能力学试验机上进行, 加载速度为 3mm/min。

2 结果与讨论

2.1 树脂的浸渗

2.1.1 浸渗温度

流体的粘度会随温度的升高而降低, 而且粘度降低会提高流体的润湿性和流动性, 有利于浸渗。故将环氧树脂和酚醛树脂在 80℃ 按上述不同配比混和制成渗剂。图 2 是浸渗树脂在对应温度下的粘度曲线, 在升温至 100℃ 过程中, 树脂的粘

度迅速降低, 但是继续升温时, 粘度降低变缓, 到 130℃ 时, 粘度开始基本不变。对固化产物进行 DSC 分析显示(见图 3), 渗剂在 101℃ 有一个放热峰, 表明在此时开始发生固化反应。继续升温至 140℃ 时, 粘度反而增大, 表明固化反应的程度已经大于粘度降低的程度了, 故不宜再继续升温。由此可以得出结论, 浸渗应该选择在 100℃ 下进行。

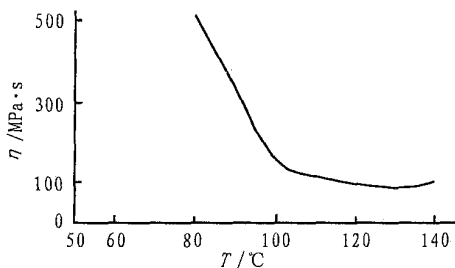


图 2 浸渗树脂的粘度曲线

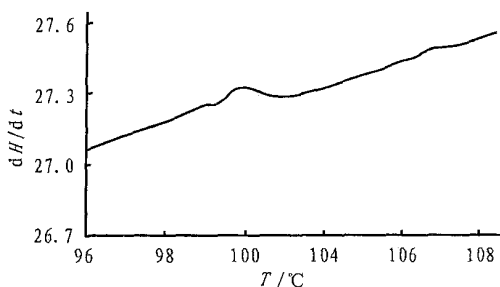


图 3 树脂固化反应的 DSC 曲线

2.1.2 树脂比对零件性能的影响

在 100℃ 下浸渗零件时, 浸渗方法是将零件直接浸入渗剂中, 并将其上表面露出液面, 这是由于在浸渗过程中, 零件的表面产生大量的气泡可以从上表面排出, 有利于渗剂浸渗到零件里面。将浸渗不同配比树脂的金属试样分别在 160℃ 下进行固化, 然后进行拉伸测试, 结果如表 1 所示。由表 1 可见, 在环氧树脂与酚醛树脂配比为 1:0 时, 拉伸强度最大, 比原来提高了 6 倍左右; 在 2:1 时, 强度次之, 只提高了 4 倍左右; 而在 1:2 时强度最小, 表明酚醛树脂用量影响了固化效果。配比为 1:0 的树脂在上述条件下固化后, 树脂的分解温度曲线如图 4 所示, 可以看出树脂在 150℃ 温度下开始分解。因此不能满足做注塑模的要求。而配比为 2:1 的树脂在 200℃ 温度下不分解, 如图 5 所示, 故选用该种配比的树脂用于金属零件的固化, 应该可以满足工作温度为 200℃ 的使用要求。

2.1.3 固化温度

表 1 浸渗不同树脂配比的拉伸性能

配比	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%
1:0	46.80	2.303	6.54
2:1	29.51	2.279	5.48
1:1	17.16	2.115	4.13
1:2	12.64	1.746	2.60

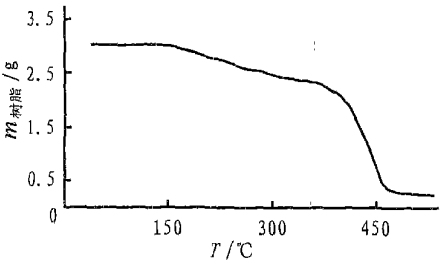


图 4 配比为 1:0 的树脂固化物 TGA 曲线

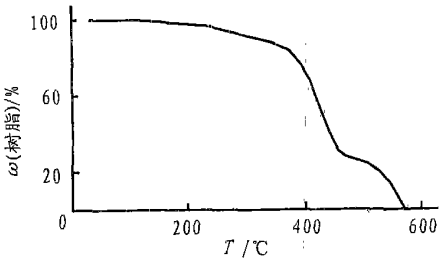


图 5 配比为 2:1 的树脂固化物的 TGA 曲线

为了确定最佳固化温度,首先选用树脂配比为 2:1 的试样进行试验。将浸渗后的试样分别放

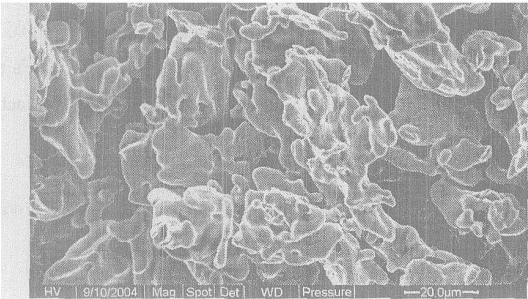
在 120℃、140℃、160℃ 和 180℃ 固化,固化时间分别是 2、4、6 和 8h。结果如表 2 所示,在 160℃ 温度固化 6h 的强度最好,为 29.51MPa,而没有浸渗树脂的试样强度为 7.64MPa,相当于提高了 4 倍左右。而在 180℃ 温度固化试样,表面出现严重的碳化现象,表明固化温度过高,因此固化温度选择为 160℃。

表 2 不同固化温度和时间的试样拉伸强度

固化时间 /h	拉伸强度/MPa		
	120℃	140℃	160℃
2	9.36	9.93	11.13
4	11.89	12.82	17.40
6	18.23	19.76	29.51
8	20.96	22.05	24.59

2.2 零件的微观组织

图 6 是通过扫描电镜观察浸渗前后拉伸断裂面的微观组织。图 6a)是烧结件没有渗树脂的拉伸断面 SEM 照片,从该图可以看出,暗色为烧结件的孔隙,亮色是金属网架之间的粘结,虽然金属网架间有熔融粘接,但彼此之间仍存在孔隙。因此强度低。从图 6b)可以看到,孔隙(暗色部分)已经被渗入的环氧树脂(亮色部分)所填充,而且环氧树脂与金属颗粒网架紧密粘结一起,形成了一个密实的网络结构。



a) 渗树脂前



b) 渗树脂后

图 6 拉伸试样断面的 SEM 照片

烧结后的试样具有很多孔隙和空洞(图 6a)),而浸渗后试样的大量孔隙都已经被渗剂填充(图 6b)),填充的树脂对零件主要起了两方面的作用,一是在受到拉力的时候,树脂起粘结作用,进一步增强金属网架间的联系,提高抗拉能力;二是树脂填充金属网架间的孔隙,使孔隙间变得更加充实,从而阻挡了网架颗粒间的运动和外界

的压力,而不是单纯的填充零件的孔隙,从而增强了试样的力学性能。图 7 是浸渗树脂后的零件(叶轮)照片,该零件可作为实际应用的注塑模使用。

3 结论

在本文的试验条件下,浸渗树脂环氧/酚醛的

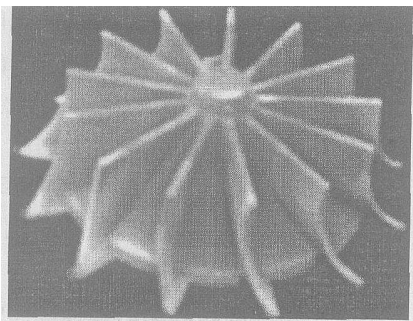


图 7 浸渗树脂后的叶轮零件

最佳配比为 2:1, 最佳浸渗温度和固化温度分别为 100℃ 和 160℃, 最佳固化时间为 6h。经树脂浸渗后, 不但提高了金属件的致密度, 增强了金属网架之间的联系, 而且使这种金属/高分子复合材料零件的拉伸强度提高了 4 倍, 并能够耐 200℃ 的温度。采用本文的方法可以制造金属/树脂复合材料注塑模和功能零件。

参考文献:

[1] 张坚, 徐志锋, 郑海忠, 黄因慧. 选择性激光在快速

制模中的应用[J]. 模具工业, 2004, 6: 45~48.

[2] Laoui T, Froyen L, Kruth J P. Effect of mechanical alloying on selective laser sintering of WC-9Co powder [J]. Powder Metallurgy, 1999, 42(3): 203~209.

[3] Robet Irving. Taking a powder: laser processing [J]. Inter J Powder Metallurgy, 2000, 36(4): 69~77.

[4] 陈森昌, 黄树槐, 史玉升. 选择性激光烧结间接成型金属件及其在机械工业中应用[J]. 机械工程材料, 2002, 26(8): 1~7.

[5] 潘琰峰, 沈以赴, 顾冬冬, 胥橙庭. 选择性激光烧结技术的发展现状[J]. 工具技术, 2004, 38(6): 3~7.

[6] Khaing M W, Fuh J Y H, Lu L. Direct metal laser sintering for rapid tooling: processing and characterization of EOS parts [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 113: 269~272.

[7] Jack G Zhou, Monnappa Kokkengada, Zongyan He, et al. Low temperature polymer infiltration for rapid tooling [J]. Materials and Design, 2004, 25: 145~154.

Resin Strengthened Metal Parts Manufactured by Indirect SLS

CHEN Ji-bing, SHI Yu-sheng, LIU Jin-hui, HUANG Bi-wu, HUANG Shu-huai

(State Key Lab of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract: Metal green parts fabricated by indirect selective laser sintering (SLS) normally have low density and mechanical properties because they consist of metal skeleton and pores after decomposition and high temperature sintering. Modified epoxy resin is used to infiltrate and density the parts to improve their mechanical properties. The infiltration processes of different composition resins and the mechanical properties of infiltrated parts are investigated by means of differential scan calorimetry (DSC), thermal gravity analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that optimal mechanical properties of the parts are obtained when the proportion of epoxy to phenolic resin is 2:1, and the resin is infiltrated and cured at 100℃ and 160℃ respectively. The density of the parts is greatly improved, the tensile strength is 29.51MPa, which is about 20MPa more than that before infiltration and the heat resistant temperature reaches 200℃. The plastic injection mold can be manufactured with reference to this approach.

Keywords: Selective laser sintering; Modified epoxy resin; Infiltration; Density

?? 科技信息 ??

日本开发出抗腐蚀高硬度不锈钢

日本大同特殊钢日前开发出了同时具备高硬度和高耐腐蚀性的不锈钢。作为不锈钢, 实现了最高水平的洛氏硬度 (Rockwell hardness) 60HRC, 作为耐海水钢, 达到了使用最广泛的 SUS316 级耐腐蚀性。该公司将于 2005 秋开始, 向汽车配件和半导体制备设备部件领域供应样品, 主要用于轴承、压力与流量控制阀门等产品, 力争 2007 年度实现 5 亿日元的销售额。

为了提高高硬度不锈钢的耐腐蚀性, 一般添加铬但铬会使淬火和回火处理后硬度下降, 因此添加量受到限制。氮和铬一样, 也具有提高不锈钢耐腐蚀性的效果, 但由于氮在添加时处于气体状态, 其添加量最高是不锈钢的 0.1% 左右。

为了突破氮气添加量的制约, 该公司开发出了新的制法——“加压诱导熔解铸造法”。以强制方式将耐压容器中被加压到 16 个大气压的氮添加到熔融钢中, 在熔融钢凝固时尽可能地控制氮排出。由此, 达到在不锈钢中添加约 0.6% 的氮。