

碳纳米管增强选择性激光烧结用覆膜砂制备及后处理

王鹏伟^{1,2} 于瑞龙^{1,2} 周英伟^{1,2} 马月婷^{1,2} 李延海^{1,2} 刘加军^{1,2} 高天娇^{1,2} 张海东^{1,2} 尹绍奎^{1,2} 张鑫^{1,2}

(1. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 沈阳 110022; 2. 高端装备铸造技术全国重点实验室, 沈阳 110022)

摘要 选用碳纳米管为纳米填料, 二苯甲烷双马来酰亚胺和热塑性酚醛树脂为复合粘结剂制备了覆膜砂, 用于选择性激光烧结(SLS)成形, 以制造复杂结构砂型(芯)。测试了SLS试样的抗拉强度、发气量和精度, 并对后处理工艺进行了研究。结果表明, 与传统覆膜砂相比, 复合树脂覆膜砂的抗拉强度和精度更高。在满足相同的强度要求的情况下, 复合树脂覆膜砂可以采用更低含量的黏结剂, 从而降低发气量, 减少气孔缺陷并提高铸件质量。

关键词 碳纳米管; 覆膜砂; 选择性激光烧结(SLS)

中图分类号 TQ317; TB332

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240335

Preparation and Baking Process of Coated Sand Reinforced by Carbon Nanotubes for Selective Laser Sintering

WANG Pengwei^{1,2}, YU Ruilong^{1,2}, ZHOU Yingwei^{1,2}, MA Yueting^{1,2}, LI Yanhai^{1,2}, LIU Jiajun^{1,2},
GAO Tianjiao^{1,2}, ZHANG Haidong^{1,2}, YIN Shaokui^{1,2}, ZHANG Xin^{1,2}

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., CAM, Shenyang 110022; 2. National Key Laboratory of High-end Equipment Foundry Technology, Shenyang 110022)

Abstract: Taking carbon nanotubes as nanofiller and diphenylmethane dimaleimide and thermoplastic phenolic resin serving as composite binder, coated sand was prepared for selective laser sintering (SLS) in order to fabricate intricate structure sand molds (cores). The tensile strength, gas evolution, and accuracy of SLS specimens were tested, and post-processing procedures were investigated. The results indicate that the composite resin-coated sand exhibits superior tensile strength and accuracy in comparison to traditional coated sand. With equivalent strength requirements, the composite resin-coated sand can utilize binder with a lower content, thereby reducing gas evolution, minimizing porosity defects, and enhancing casting quality.

Key Words: Carbon Nanotubes, Coated Sand, Selective Laser Sintering (SLS)

传统的砂型(芯)制造方法生产过程复杂,且生产周期漫长,特别是复杂铸件砂型(芯),其尺寸即使有微小的偏差,也会产生使铸件达不到精度要求、切削余量大等问题,造成原料大量浪费,降低生产效率和经济效益。因此,快速高效地生产高质量的砂型(芯)是一个迫切需要解决的问题^[1]。

增材制造(AM)技术可快速地制造出具有复杂形状的零件,用于在短时间内制造单件或小批量具有复杂外部形状和内部结构的砂型^[2-5]。选区激光烧结(SLS)是增材制造技术的一种^[6],几十年来,研究者在SLS领域围绕设备开发、工艺和材料开发进行了大量研究工作^[7-16]。

目前,SLS技术已经在型砂铸造领域得到了成功应用^[17-18],以覆膜砂为烧结材料在SLS成形机上直接完成复杂砂型(芯)的生产过程,节省了大量工装设备

(成型机、制芯机、运输设备等),突破了传统砂型(芯)制作难度大、生产周期长的问题^[19-25]。

由覆膜砂制成的砂型(芯)具有较高的强度和优异的表面质量,适用于各种铸造工艺。20世纪末,研究者将覆膜砂作为烧结材料应用于SLS技术,生产出了用于铸造的砂型(芯)^[26-27],并对这项技术进行了全面的研究。CASALINO G等^[28-29]研究了SLS工艺参数对烧结件表面质量、精度和强度的影响,确定了工艺参数的最佳组合,从而提高了烧结质量。SALMORIA G V等^[30]分析了烧结颗粒粒度与烧结件质量的关系,发现由较小颗粒组成的烧结零件的烧结程度、抗拉强度和致密度都有所提高。CHIVEL Y等^[31]研究了烧结过程中激光的强度变化和热量扩散对烧结试样的影响,发现当能量密度达到0.25 J/mm²时,烧结质量最佳,保证了均匀的

收稿日期:2024-08-23; 修订日期:2024-09-14

第一作者简介:王鹏伟,男,1995年出生,工程师,E-mail: wpw_neu@163.com

引用格式:王鹏伟,于瑞龙,周英伟,等. 碳纳米管增强选择性激光烧结用覆膜砂制备及后处理[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(10): 1479-1483.

WANG P W, YU R L, ZHOU Y W, et al. Preparation and baking process of coated sand reinforced by carbon nanotubes for selective laser sintering[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(10): 1479-1483.

能量吸收。

随着科技的不断进步,航空航天、汽车、工程机械等行业对高端铸件的需求大幅增加。以航空航天高端铝合金铸件为例,其通常由复杂的内管路组成,壁厚约为 3 mm,各结构之间均有严格的位置关系,略有偏差即可能导致铸件报废,因此对砂型的强度和精度要求很高^[3]。SLS 技术能够实现无模快速成型复杂精密砂型。然而,其独特的成形方法和工艺特点带来了一些需要解决的问题,如试样强度和发气量之间的平衡。此外,试样的初始强度较低,需要后固化工艺来提高强度。这在实际生产中可能使得部分精密结构在后续处理过程中损坏、变形,导致铸件尺寸精度超差和表面质量降低。

本研究选用碳纳米管作为纳米填料,以二苯甲烷双马来酰亚胺和热塑性酚醛树脂为复合粘结剂,采取冷法制备覆膜砂,以提高 SLS 砂型的力学性能,解决 SLS 砂型强度与发气量的平衡问题,优化后固化工艺,通过测试覆膜砂 SLS 试样的强度、发气量和精度来表征其性能,旨在为相关生产和研究提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料和设备

使用的硅砂和热塑性酚醛树脂由彰武联信铸造硅砂有限公司提供;乌洛托品(六亚甲基四胺)、硬脂酸钙、无水乙醇、二苯甲烷双马来酰亚胺和多壁碳纳米管来自国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯。

1.2 覆膜砂的制备

制备覆膜砂工艺如下:将原砂在烘箱中 90 °C 预热 0.5 h,酚醛树脂和乙醇以 1:1 的比例,在 70 °C 下边加热边搅拌,直至酚醛树脂全部溶解;将预热好的原砂置于混砂机中,边搅拌边加入酚醛树脂的乙醇溶液,搅拌均匀后加入硬脂酸钙(酚醛树脂质量的 8%),搅拌均匀,得到覆膜砂;将覆膜砂置于烘箱,烘干后取出,破碎过筛;将多壁碳纳米管和二苯甲烷双马来酰亚胺加入到过筛后的覆膜砂中,混合均匀。

1.3 后期处理

由于 SLS 制成的砂型初始强度较低,砂型中的薄壁等精密薄弱部位在铸造加工过程中容易因液态金属流动的影响而产生变形或断裂,严重影响铸件品质甚至导致铸件加工失败。因此,需要采用适当的后固化工艺,进一步提高强度。本研究采用玻璃珠填料加热后固化。通过比较后固化砂型的强度和发气量,以此来获得优化的后处理工艺。烘烤加热后固化工艺过程如下:将 SLS 试样用玻璃珠填埋并放置于烘箱中,迅速加热到烘烤温度,烘烤温度在 150~200 °C,并保温 3 h,

随后在烘箱中自然冷却。

1.4 试样和性能测试方法

按照 GB/T 2684-2025 设计“8”形标准试样。使用 AFS-300 选区激光烧结成型机制备试样,激光功率为 16.5 W,扫描速度为 1.5 m/s。使用无锡市三峰仪器设备有限公司的 SWY 数显液压强度试验机测试试样的拉伸性能,使用 GET-III 智能发气性测试仪测试试样在 850 °C 下的发气量。对于抗拉强度和发气量,测试 5 个试样并取平均值。使用 BLOOK/Eue 手持式三维扫描仪对 SLS 试样进行扫描,测试其精度。通过 Apreo 2C 扫描电镜(SEM)观察覆膜砂的微观形貌和 SLS 试样的断口。通过 NETZSCH STA449 F3 差示扫描量热法(DSC)研究了在后处理过程中覆膜砂的凝固特性。DSC 测量在氩气保护下进行,加热速率为 10 °C/min,温度范围为从室温到 250 °C。

2 试验结果与讨论

2.1 SLS 试样的性能表征

为了探究覆膜砂制备工艺中热塑性酚醛树脂、二苯甲烷双马来酰亚胺和多壁碳纳米管的最佳比例,制备了一系列的覆膜砂试样来比较其性能。这些试样用 P_xB_y 来命名,其中 P_x 代表酚醛树脂及其含量, B_y 代表二苯甲烷双马来酰亚胺及其含量,如 P2B25 代表酚醛树脂含量为 2%,二苯甲烷双马来酰亚胺含量为 25%。在覆膜砂成分中,酚醛树脂含量为酚醛树脂占原砂的质量分数,二苯甲烷双马来酰亚胺含量为二苯甲烷双马来酰亚胺占树脂的质量分数,乌洛托品含量为酚醛树脂的 18%,硬脂酸钙含量为酚醛树脂的 6%,多壁碳纳米管含量为二苯甲烷双马来酰亚胺的 3%。上述覆膜砂的性能通过测量其 SLS 试样的抗拉强度、灼烧减量和发气量来评估,具体参数见表 1。

表 1 覆膜砂性能参数

Tab.1 Performance parameters of coated sand

试样名称	抗拉强度/MPa	灼烧减量/%	发气量/(mL·g ⁻¹)
P1.6B20	3.333	1.75	12.41
P1.8B20	3.343	2.11	12.81
P2B20	3.946	2.38	13.07
P2.2B20	3.932	2.67	13.50
P2.4B20	3.866	2.86	14.50
P2B10	2.935	2.27	12.93
P2B15	3.320	2.31	12.75
P2B25	3.527	2.43	14.27
P2B30	3.232	2.46	14.90

TCS 为传统覆膜砂,与 P2B20 具有相同的酚醛树脂含量和乌洛托品含量,将 P2B20 和 TCS 应用于 SLS,对 SLS 试样进行测试,性能参数见表 2。可以看出,P2B20 试样的抗拉强度大于 TCS 试样的抗拉强度,且高温膨胀

表 2 P2B20 和 TCS 的 SLS 试样性能参数

Tab.2 Performance parameters of P2B20 and TCS SLS

specimens				
名称	抗拉强度/ MPa	发气量/ (mL·g ⁻¹)	灼烧减 量/%	高温膨胀 力/N
P2B20	3.946	13.07	2.38	28.6
TCS	3.023	13.01	2.21	34.4

力更低,因此在实际生产过程中,满足相同的强度要求下,可以采用更低的黏结剂含量。通过这种方式来降低发气量,减少气孔缺陷,从而提高铸件质量。

图 1 为 P2B20 和 P2B20 的 SLS 试样的 SEM 结构。从图 1a 可以看出,P2B20 的表面酚醛树脂膜完好无破损,且酚醛树脂膜薄厚均匀,这是因为冷法制备工艺能够更好地在砂粒表面形成均匀的酚醛树脂膜,从而提高砂型(芯)的强度。

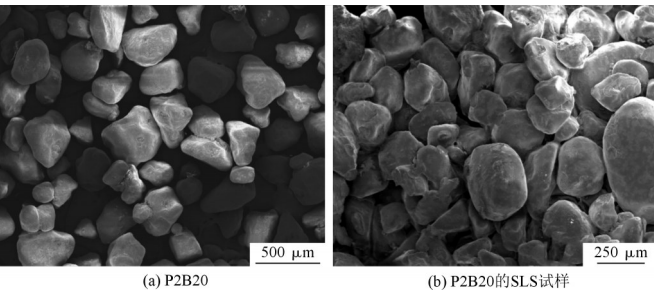


图 1 P2B20 及其 SLS 试样的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of P2B20 coated sand and its SLS specimens

在 P2B20 中,酚醛树脂与二苯甲烷双马来酰亚胺发生相分离形成双相结构达成提高强度的效果。在烧结固化前,复合树脂体系处于均相,当烧结反应开始时,温度的升高为相分离提供热力学条件;反应过程中树脂分子量增加,复合树脂相容性降低,为相分离提供动力学条件。当二苯甲烷双马来酰亚胺含量较低时,共混体系会形成富酚醛树脂为连续海相,富二苯甲烷双马来酰亚胺为分散岛相的海岛相结构。随着含量提高,共混体系转为双连续相,最终会出现相反转。不同的相结构会呈现出不同的宏观性能,其中双连续相体现出最高的强度,这也解释了为何随着二苯甲烷双马来酰亚胺含量的提高,试样的抗拉强度先升高后降低的原因。纳米材料通常具有比表面积大、纵横比高、表面能高等特点,并且由于小尺寸效应、表面效应等影响使得纳米材料拥有独特的力学、电学和热学特性。纳米填料可以在较低加入量下显著改善复合材料的力学性能和热稳定性。碳纳米管通过桥联、拔出、断裂等方式消耗断裂能量,以提高 SLS 成形件强度。在树脂微裂纹拓展过程中,碳纳米管的桥接效应会抑制裂纹进一步扩大,树脂断裂过程由脆性断裂转变为韧性断裂。同时,碳纳米管具有良好的拉伸力学性能,在受到外力作用时,作用于树脂的载荷从树脂基体转移至碳纳米

管,从而提高复合树脂的强度。最后,碳纳米管有利于吸热,对于激光烧结技术而言,可以使激光的传热更加均匀深入,覆膜砂更加均匀有效地烧结固化,增强砂粒间的粘结强度。

2.2 SLS 试样的精度

为了研究 P2B20 和 TCS 应用于 SLS 工艺的成形件精度,分别使用 P2B20 和 TCS 制备同一 SLS 试样,得到的 SLS 试样分别用 P2B20M 和 TCSM 表示,使用手持式三维扫描仪对 SLS 试样进行扫描,扫描结果见表 3 和图 2。

表 3 P2B20M 和 TCSM 的三维尺寸扫描结果

Tab.3 3D scanning results of P2B20M and TCSM specimens mm

名称	尺寸误差	
	P2B20M	TCSM
+平均	0.218 9	0.376 9
-平均	0.131 4	0.447 3

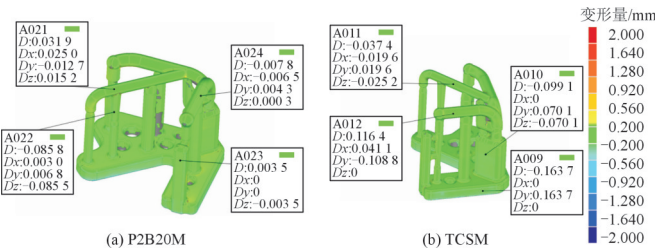


图 2 P2B20M 和 TCSM 的 SLS 试样的三维扫描结果图

Fig.2 3D scanning results of SLS specimens of P2B20M and TCSM

从扫描结果可以看出,P2B20M 试样尺寸误差保持在±0.2 mm 左右,TCSM 的缺量较大,平均负误差达到了 0.447 3 mm。SLS 试样的精度通常受激光功率、扫描速度、烧结间距等工艺参数的影响。在 SLS 成形过程中,覆膜砂表面的树脂膜受热熔融并粘结,如果树脂未能有效熔化,会在烧结体内留下孔隙,易产生分层,导致烧结质量下降,反之会造成砂型(芯)局部过烧现象,容易产生收缩翘曲变形。烧结热影响区内不均匀的热传导,是 SLS 成型件产生卷曲、错层等变形行为的重要因素。碳纳米管有利于吸热,可以使激光的热传导更加均匀深入,砂粒表面的树脂薄膜可以更好地烧结固化,形成良好的粘结桥,增强两层砂粒间的粘结强度,减少变形行为^[32]。除热传导外,在烧结过程中产生的热应力和残余应力相互作用,也会导致成形件产生变形,提高 SLS 成形件的强度,可以降低应力的影响,同时减少成形件在烧结过程中受到未烧结覆膜砂挤压产生的变形。综上,P2B20M 和 TCSM 试样尺寸误差的差异可归结于更加均匀的热传导与更高的成形强度的共同作用。

2.3 后处理工艺对 SLS 试样性能的影响

表 4 为 SLS 试样在不同烘烤温度下的抗拉强度和发气量,试样均使用 P2B20 制备。在金属铸造过程中,

黏结剂在高温下热分解,并产生大量气体。气体逸出会严重影响金属铸件的质量。固化后的SLS砂型的发气量随烘烤温度的升高,出现下降趋势。在固化过程中,会产生和释放大量气体,有效去除砂型中的小分子有机残留物。较高的烘烤温度促使更多的气体释放,从而确保在随后的金属铸造过程中产生更少的气体。然而,过高的烘烤温度会使树脂分解和碳化而导致SLS砂型强度降低。

表4 不同烘烤温度下的SLS试样的抗拉强度和发气量

Tab.4 Tensile strength and gas evolution of SLS specimens at different baking temperatures

烘烤温度/℃	抗拉强度/MPa	发气量/(g·mL ⁻¹)
150	1.047	15.50
160	2.771	14.60
170	3.052	13.71
180	3.527	13.33
190	3.946	13.07
200	3.017	12.94

在相同的烘烤时间下,SLS试样的抗拉强度随着温度的升高而增大,直至190℃达到最大值,随着温度的进一步升高,抗拉强度开始下降,这是因为极高的温度会引起酚醛树脂的严重分解或碳化,从而导致强度急剧下降。覆膜砂受热过程中主要发生的反应分为以下3个阶段:首先,随着温度的升高,树脂受热熔融,六亚甲基四胺(Methenamine)与树脂的残余水分反应生成甲醛和氨气。其次,生成的甲醛与酚醛树脂发生缩合反应使得酚醛树脂分子由线型结构转变为体型结构。最后,在酚醛树脂消耗掉由六亚甲基四胺放出甲醛的过程中,酚醛树脂渐渐完全硬化,完成热塑性树脂向热固性树脂的转换过程。温度过高会导致粘结颈处较薄的部分因为温度过高而发生烧损,从而使分子链断裂,并导致抗拉强度进一步降低,DSC结果(见图3)也证明了上述理论。在DSC测试中,P2B20的曲线在160℃附近出现一个吸热峰,175℃出现一个放热峰,这两个峰是由树脂的固化反应所引起的。在160℃后处理的试样的第1个固化峰(在160℃附近)消失,第二个固化峰(175℃)略有下降,说明只有第一阶段固化反应

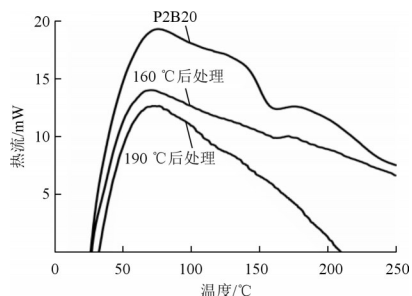


图3 P2B20和不同烘烤温度下SLS试样的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of P2B20 coated sand and SLS specimens at different baking temperatures

完成。经过190℃后处理的试样两个固化峰全部消失,表明经过190℃的烘烤后,两个固化反应都已完成。

3 结 论

(1)在相同的粘结剂含量下,碳纳米管增强复合树脂覆膜砂抗拉强度高于传统覆膜砂,在铸造过程中满足相同的强度要求下,复合树脂覆膜砂可以采用更低的黏结剂含量,以此降低发气量,从而提高铸件质量。

(2)在相同的SLS工艺参数下,复合树脂覆膜砂试样精度更高,尺寸误差在±0.2 mm之内,相比之下,传统覆膜砂试样精度较差,平均负误差达到了-0.447 3 mm。

(3)将烘烤温度控制在合适的温度(190℃左右)可以获得最高的抗拉强度,同时降低发气量。

参 考 文 献

- [1] SHI Y S, ZHANG J L, WEN S F, et al. Additive manufacturing and foundry innovation[J]. China Foundry, 2021, 18(4): 286-295.
- [2] CHHABRA M, SINGH R. Rapid casting solutions: A review[J]. Rapid Prototyping Journal, 2011, 17: 328-350.
- [3] 史玉升. 3D打印技术的工业应用及产业化发展[J]. 机械设计与制造工程, 2016, 45(1): 11-16.
- [4] 王华明. 高性能大型金属构件激光增材制造:若干材料基础问题[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2 690-2 698.
- [5] YANG Y R, LI L, ZHAO J. Mechanical property modeling of photosensitive liquid resin in stereolithography additive manufacturing: Bridging degree of cure with tensile strength and hardness[J]. Materials & Design, 2019, 162: 418-428.
- [6] DECKARD, CARL R. Method and apparatus for producing parts by selective sintering. US: US4863538[P], 1989-03-28.
- [7] 宋彬, 蔡永生, 徐宏, 等. 3D打印技术在双金属发动机缸体快速熔模精密铸造中的应用[J]. 金属加工(热加工), 2017(7): 56-59.
- [8] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, et al. 3D printing of ceramics: A review [J]. Journal of European Ceramic Society, 2019, 39: 661-687.
- [9] WU H H, CHEN K, LI Y F, et al. Fabrication of natural flake graphite_ceramic composite parts with low thermal conductivity and high strength by selective laser sintering [J]. Applied Sciences-Basel, 2020, 10(4): 1 314-1 327.
- [10] FAN Z T, HUANG N Y, YI Y, et al. Investigating on casting mold (or core) making with coated sand by the selected laser sintering[J]. China Foundry, 2004, 1(2): 122-126.
- [11] FAN Z T, HUANG N Y, XIAO Y J. Accuracy analysis of the part made by selected laser sintering[J]. China Foundry, 2004, 1(1): 49-52.
- [12] 樊自田, 黄乃瑜, 宋象军, 等. 提高SLS覆膜砂铸型(芯)强度的措施[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(2): 1-4.
- [13] 樊自田, 黄乃瑜, 陈宗孟. 基于选择性激光烧结技术的快速铸造[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(5): 7-9.
- [14] 闫春泽, 史玉升, 魏青松, 等. 激光选区烧结3D打印技术[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2019.
- [15] 任继文, 彭蓓. 选择性激光烧结技术的研究现状与展望[J]. 机械设计与制造, 2009(10): 266-268.
- [16] YANG L, TANG S Y, FAN Z T, et al. Rapid casting technology based on selective laser sintering[J]. China Foundry, 2021, 18(4): 296-306.
- [17] 李彬, 廖慧敏, 曾明, 等. 3D打印在砂型铸造中的应用及发展现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(9): 953-957.
- [18] 冯月雪, 孙玉成, 李娜, 等. 覆膜砂选区激光烧结后处理试验研究[J]. 热加工工艺, 2024, 53(19): 55-59.