

青年园地

激光选区烧结尼龙 12 的老化及微观结构演变

唐明晨¹, 陈鹏¹, 傅华¹, 詹军², 余勇², 闫春泽¹

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

(2. 湖北三环智能科技有限公司, 湖北 武汉 430074)

摘要: 材料的老化是影响激光选区烧结(SLS)制件性能与精度的重要因素, 其本质原因与材料内部的微观结构变化有重要关系。因此, 着重探讨尼龙 12(PA12)的老化机制及经过不同次 SLS 工艺处理后的粉末及其对应制件的晶体结构、元素化学状态及性能变化。结果表明, 老化的 PA12 粉末的 XRD 图谱呈现类似 Brill 转变的峰值合并现象, 由此导致了老化粉末熔点的提高, 且经过 3 次重复利用的粉末的烧结窗口扩大至 31.00 °C。X 射线光电子能谱分析证实了固态和熔态缩聚反应的存在, 其使得老化粉末具有较高的成核温度。差示扫描量热实验的结果表明, 采用 PA12 老化粉末制备的制件出现了结晶延迟现象, 而且随着 PA 粉末老化程度的增加, 固态缩聚使其结晶度不断降低。

关键词: 增材制造; 激光选区烧结; 尼龙 12; 老化; 微观结构演变

中图分类号: TQ342+.1; TG665 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)11-1053-08

Aging and Microstructure Evolution of Polyamide-12 during Selective Laser Sintering

TANG Mingchen¹, CHEN Peng¹, FU Hua¹, ZHAN Jun², SHE Yong², YAN Chunze¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. Hubei Sanhuan Intelligent Technology Co., Ltd., Wuhan 430074, China)

Abstract: Materials aging is an important factor influencing the properties and surface accuracy of components fabricated by selective laser sintering (SLS) technology, the underlying cause is the microstructure changes of materials. Therefore, this work emphatically studied the mechanism of polyamide-12 (PA12) aging, and the changes of crystal structure, chemical states of elements and properties of the aged powders and the corresponded components after SLS process. The results show that the XRD patterns of the aged powders appear the peaks like Brill transition, resulting in the improvement of melting temperature of the aged powder. Moreover, the sintering window of the PA12 powder recycled for three times is expanded to 31.00 °C. X-ray photoelectron spectroscopy spectra demonstrates the presence of solid and melt state polycondensation, which results in higher nucleation temperatures of aged powders. Meanwhile, the crystallization delay phenomenon of components fabricated with aged powders is observed by differential scanning calorimetry. With the increase of aging level of PA12 powder, its crystallinity is generally reduced by solid state polycondensation.

Key words: additive manufacturing; selective laser sintering; PA12; aging; microstructure evolution

1 前言

激光选区烧结(selective laser sintering, SLS)是增材制造技术中最成熟且被广泛使用的方法之一。它是通过激光选择性地逐层烧结粉末材料以获得最终功能件^[1]。其主要优点之一是在不借助任何工具的条件下即可制造出高复杂度零件, 这种特性有助于该技术成功应用于个性化定制假体和组织工程支架等多个领域^[2, 3]。

目前, 越来越多的结晶或无定形热塑性聚合物材料都可以通过 SLS 技术^[4-6]加工处理。尼龙系列, 尤其是

收稿日期: 2019-04-04 修回日期: 2019-05-24

基金项目: 湖北省科技创新重大专项(2017AAA109, 2016AAA109); 广东创新创业团队项目(2013C071); 武汉市国际科技合作计划项目(2017030209020252)

第一作者: 唐明晨, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 闫春泽, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: c_yan@hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201904009

尼龙 12(PA12)及其复合材料,是目前应用最多、最广泛的 SLS 材料。大多数商业化的 SLS 材料基体都是 PA12,如 3D SYSTEMS 公司生产的 DuraForm GF 和 DuraForm HST Composite,以及 EOS 公司生产的 PA 3200GF 等^[5]。SLS 用粉末材料的性质很大程度上影响着最终成形件的性能^[7]。对 SLS 技术来说,材料的熔融起始温度和结晶起始温度之间应具有较大的烧结窗口,从而有效削弱零件翘曲。而且,具有较高熔化焓的材料可以避免周围粉末的二次烧结。

为了防止零件翘曲并获得较高的尺寸精度,在整个 SLS 工艺中应始终存在加热效应,包括预热阶段、加工阶段和随后的缓慢冷却阶段。在 SLS 工艺处理过程中,PA12 粉末长时间处于接近材料熔点的粉床温度且经历了冷却循环,这导致工艺结束后材料性能变差。当被重复利用时,为了确保零件具有良好的性能,回收的粉末必须与 30%~50% (质量分数)的原始粉末进行混合,导致 SLS 工艺总制造成本增加。因此,明确 PA12 粉末在微观结构水平上的老化机理并促进其再循环利用具有重要意义。

为了更好地理解 SLS 工艺过程中 PA12 粉末的老化机理,Bernard 等^[8]结合热重分析实验与热降解质谱相关分析得出,PA12 的主要降解中间产物为 C_2H_6 、NO 和 CH_2O ,并且还检测到 HCN 的存在。Goodridge 等^[9]研究了激光烧结制件在粉床中的储存条件和时间对拉伸性能的影响。出乎意料的是,在研究涉及的各种存储条件下,SLS 制件的强度在低于 5 周的时间范围内均得到了提高。由此,他们认为这是由于物理老化效应使 PA12 非晶区的极性酰胺基团重排,阻碍了 PA12 的吸湿效应,从而促进了制件性能的提高。文献[10]和[11]研究了初始和经过预热的 PA12 粉末的热导率,并建立了计算模型探讨 SLS 工艺过程中的传热机制,为有效且精确的热控制提供了基础。

虽然一些研究工作已经建立了 SLS 工艺中 PA12 粉末的质量标准,但 PA12 粉末潜在的老化机理尚未得到深入研究。本文通过研究 SLS 过程中成型室内 PA12 粉末性质的恶化与其晶体结构、分子链结构及元素化学状态的关系来探讨老化机理。

2 实验

2.1 原材料及试样的制备

实验所用的 PA12 粉末牌号为 VESTOSINT X1556 (Evonik AG 公司)。采用的 SLS 设备型号为 HK P320 (华科三维),该设备配备有 55 W 的 CO_2 激光器,实验过程中无保护气体,本研究使用的工艺参数如表 1 所示。

实验过程中,从成型室里回收使用过的粉材用于下一个制件的成形。在整个加热和冷却成型周期后,从成型室中收集恶化的粉末样品和测试件,将经历过不同加热冷却周期数而回收的旧粉及其相应的测试件作为研究对象。未使用的粉末标记为原始粉末,通过原始粉末成形的部件标记为原始部件;经过一次循环使用的粉末标记为粉末 1,其对应的成形部件标记为部件 1;经过两次循环使用的粉末标记为粉末 2,其对应的成形部件标记为部件 2;其余部分以相同方式标记。在 SLS 加工之前,所有样品均在 80 °C 下干燥 24 h。

表 1 SLS 工艺参数

Table 1 The process parameters of SLS

Bed temperature /°C	Laser power/W	Scan velocity /(mm/s)	Scan spacing /mm	Layer thickness/mm
167	18	4000	0.3	0.1

2.2 测试与表征

采用 DHR-2 型旋转流变仪(TA Instruments, 美国)测定 PA12 粉末样品的零剪切粘度,使用该设备时要求液体或熔融材料样品在 2 个平行板间受连续的稳态剪切变形(样品直径为 25 mm,两平行板间的距离小于 1000 μm)。具体步骤为:首先在平行板之间添加适量的粉末样品,加热至 200 °C 并保持 1 min 以保证粉末完全熔化,然后开始收集测试数据。采用 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(BRUKER OPTICS, 德国)对 PA12 粉末及其对应的 SLS 制件的分子链进行分析,通过傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FI-IR)谱图吸收带的位置和吸光度来监测材料化学微结构的变化。采用日本 Shimadzu-Kratos Corporation 开发的 AXIS-ULTRA DLD-600W 型 X 射线光电子光谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对 PA12 粉末及其对应的 SLS 制件各元素的化学状态进行分析。为了补偿表面电荷,所有结合能都参考处于 285 eV 的脂肪族 C 1s 的中性碳峰。为了研究材料老化和 SLS 加工引起的价键结构变化,记录了 C 1s, N 1s 和 O 1s 的窄扫光谱,并采用 XPSPEAK 4.1 版软件进行峰值拟合。采用具有 PIXcel 检测器的 X'pert3 型粉末 X 射线衍射仪(PANalytical BV, 荷兰)分析 PA12 粉末及 SLS 制件的多晶型和结晶特征,使用 Cu $K\alpha$ 辐射, 2θ 范围为 9°~36°,扫描速度为 3 (°)/min。相对结晶度 X_c 用式(1)计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ΔH_m 是材料的熔融焓, ΔH_m^0 是 PA12 粉末 100% 结晶时的熔融焓。采用 Diamond DSC 型差示扫描量热仪(PerkinElmer Instruments, USA)对 PA12 粉末及其对应的

SLS 制件的结晶熔融过程进行分析, 加热和冷却速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在氮气保护下从 110 至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分析约 5 mg 的样品。PA12 材料 100% 结晶时的熔融焓取 209.3 J/g [12]。定量数据如起始熔点、熔融焓等的计算, 测量 3 次计算后取均值。

3 结果与讨论

3.1 粉末老化对流变行为的影响

在分子激光选区烧结过程中, 制件成形的驱动力是由材料的表面张力提供, 且此过程中加热时间非常短, 导致在非常窄的时间跨度内会发生粒子聚结 [13]。粉末材料粘度的起始值, 即零剪切粘度, 对于颗粒聚结至关重要。对零剪切粘度的测量, 实验中使用了流变学测试来代替凝胶渗透色谱, 其优点在于可以观察 PA12 粉末材料在熔融状态下的动态缩聚行为, 而缩聚行为是由分子量及链构象的变化引起的。图 1 显示了原始粉末和粉末 1、粉末 2、粉末 3 样品的零剪切粘度 (η_0^* , 剪切速率低于 0.01 s^{-1}) 随时间的变化情况。分析图 1 发现, 粘流曲线呈现显著增长, 表明其具有显著的熔融态缩聚行为 [14, 15]。此外, 通过图 1 很容易观察到不同粉末样品剪切粘度曲线在斜率上的变化差异, 这可能是由于温和的老化效应降低了材料的水分含量, 从而导致 PA12 粉末粘弹特性的快速演变 [16]。材料的水分含量越低, 水解速率就越低, 从而使材料酰胺键的净形成率升高。当粉末过度使用, 即经历多次 SLS 烧结工艺后, 由于材料的固态缩聚反应, 剩余的活性羧基和胺基变得非常稀少。因此, 粉末 3 的剪切粘度变化明显比其他粉末样品要慢, 表明粉末 3 的缩聚速率显著减慢, 并且之后的过程主要取决于反应性端基的扩散速率。

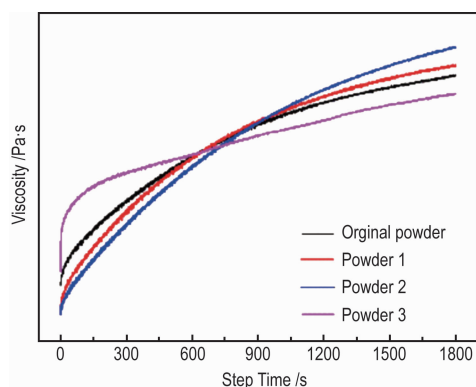


图 1 PA12 粉末在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的零剪切粘度与时间的关系

Fig. 1 Relationship between zero-shear viscosity and time of PA12 powder at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

流变学测试表明, PA12 粉末在 SLS 工艺过程中的缩聚反应在固态和熔融态下均会发生, 这对 SLS 工艺的加

工性和制件的性能至关重要。一方面, 通过缩聚反应使材料重均分子量增加可以补偿 SLS 制件的性能劣化; 另一方面, 缩聚反应也会使 PA12 粉末的烧结能力下降, 同时使其熔体粘度升高, 进而导致制件的表面质量下降。更重要的是, 粘度的升高不仅限制了聚合物链段排列成延伸构象, 而且还限制了氢键之间的有序堆叠。

3.2 粉末老化对分子链构造的影响

PA12 粉末和 SLS 制件的红外光谱谱图如图 2 所示。由图 2a 可知, PA12 粉末在大约 3304 cm^{-1} 处的强吸收带是氢键 N—H 的伸缩振动, 其在大约 3097 cm^{-1} 处的峰及 SLS 制件红外光谱在大约 3083 cm^{-1} 处 (图 2b) 的峰均出现肩形, 这是由 N—H 伸缩振动峰 ($\nu(\text{N—H})$) 在酰胺-II模式的谐波下出现的费米共振造成的。图 2a 中大约 1641 cm^{-1} 和 1565 cm^{-1} 处的峰分别对应酰胺-I 带 (Amide-I) 和酰胺-II 带 (Amide-II), 因为它们具有固定的位置和较高的强度。有研究 [16] 通过计算和实验表明, 酰胺-I 带主要由 $\nu(\text{C=O})$ ($70\%\sim 85\%$) 和 $\nu(\text{C—N})$ ($10\%\sim 20\%$) 组成, 而酰胺-II 带是由 N—H 弯曲振动峰 ($\delta(\text{N—H})$) ($40\%\sim 60\%$)、 $\nu(\text{C—N})$ ($20\%\sim 40\%$) 和 $\nu(\text{C=O})$ (10%) 所组成的。烷烃 CH_2 在 1463 cm^{-1} 处的振动对老化现象不敏感且在氧化期间不会改变, 因此该谱带可以用作参考, 以确定其他特征谱带的变化。

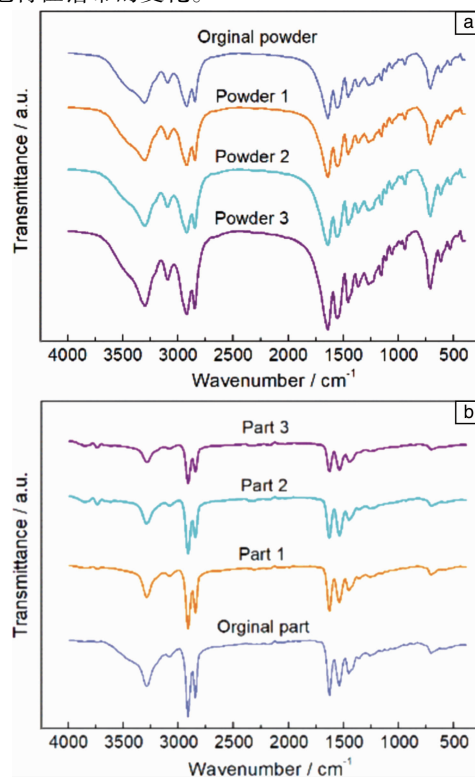


图 2 红外光谱 (FT-IR) 图: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末; (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 2 FT-IR spectra: (a) PA12 powders of different aging degrees; (b) their corresponding SLS parts

通过图 2 不难发现, PA12 粉末的这些特殊酰胺对应的吸收带($\nu(\text{N—H})$ 、 $\nu(\text{N—H})$ 的费米共振、酰胺-I 和酰胺-II) 的强度在老化后都一致增强了; 而 SLS 制件则表现出完全相反的趋势。实际上, 氢键的吸电子作用可以降低 N—H 键和 C=O 键的电子云密度, 从而导致较低的键合力系数并降低振动频率, 最终获得更强和更宽的吸收峰值^[17]。因此, 以上分析表明了粉末和制件的不同 γ 晶相结构中(参见 3.4 节), 老化粉末具有更有序的氢键链填充, 而由老化粉末制造的 SLS 制件晶体结构则更加无序。

此外, 经过 SLS 工艺处理后, 已烧结部分发生了 $\nu(\text{N—H})$ 和 $\nu(\text{CH}_2)$ 红移的现象。这在一定程度上解释了经过 SLS 的特殊处理会改变分子链构象以及相邻分子链之间氢键的键合方式。这两个谱带中较低的频率是由于激光烧结后形成了有序链构象(XRD 图谱中的单个 γ 峰)^[18], 这可以归因于 SLS 过程中熔体的缓慢冷却速率(存留有加热效应而减缓冷却速度)。此外, 通过其他特征谱带(酰胺-I, 酰胺-II 和酰胺-VI) 中出现的一致变化也证实了这一结论。

图 2a 中, 红外光谱在 1368, 1158, 1062 和 946 cm^{-1} 处存在峰值, 而相应吸收峰在图 2b 中显著减弱甚至消失。这意味着一些酰胺基团被氧化并发生断链反应。在 PA12 中, 与氮相邻的亚甲基的 C—H 键是最弱键, 因此大多数氧化反应都在这些 C 上进行^[19]。衍生自氢过氧化物的烷氧基十分不稳定并且可能导致 β 断裂, 它们还能够吸收氢气并产生不稳定的醇, 而这些醇可以分解成伯酰胺和醛^[20]。这些反应可致 PA12 制件分子量的降低和力学性能的降低。

3.3 粉末老化对元素化学状态的影响

通过原始 PA12 粉末的 XPS 光谱(图 3)可以看出, 在 284.9 eV(C 1s)、399.7 eV(N 1s) 和 531.3 eV(O 1s) 处可以观察到 3 个明显的峰, 还可以观察到明显的 Si 化学轨道, 这很可能源自于材料中所含的 SiO_2 , 它可以促进 SLS 粉末的流动。还可以发现, 经过 SLS 工艺过程后, 出现了几个新的峰, 可能是 PA12 粉末在 SLS 工艺中的专用抗氧化剂的特征峰^[21]。PA12 粉末是通过溶解沉淀技术制备的, 即高温高压将 PA12 颗粒溶解, 低压降温结晶析出得到 PA12 粉末材料。当粉末从过饱和的溶液中沉淀时, 添加的抗氧化剂以晶核的形式析出并涂覆有一层 PA12。然而, XPS 测试检测的是样品中 2~5 nm 厚度的部分, 与 PA12 粉末 10~100 μm 的粒径相比可忽略不计。因此, 在粉末的 XPS 光谱中几乎检测不到添加的试剂。

图 4 为不同老化程度的 PA12 粉末及其对应的 SLS 制件的 O 1s 窄扫 XPS 光谱图。由图 4a 可以看出, 显然在

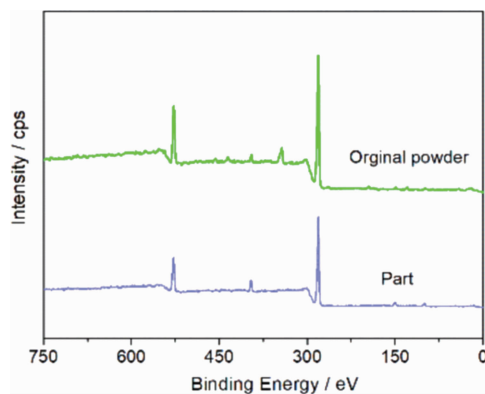


图 3 原始粉末及其 SLS 制件上记录的宽扫 XPS 光谱

Fig. 3 Wide-scan XPS spectra recorded on original powder and its corresponding SLS part

533.2 和 531.3 eV 存在两个 O 1s 峰值, 相对于原始 PA12 粉末具有几乎相同的光电子强度。过去的研究中表明, 单键和双键氧对应峰有着大约 1.5 eV 的显著偏移, 并且实验和理论数据均明确指出了较低的结合能是由双键氧引起的^[22]。通过这一结论可以判断, 结合能较低处的峰对应 C=O, 另一个结合能较高处的峰对应 C—O。

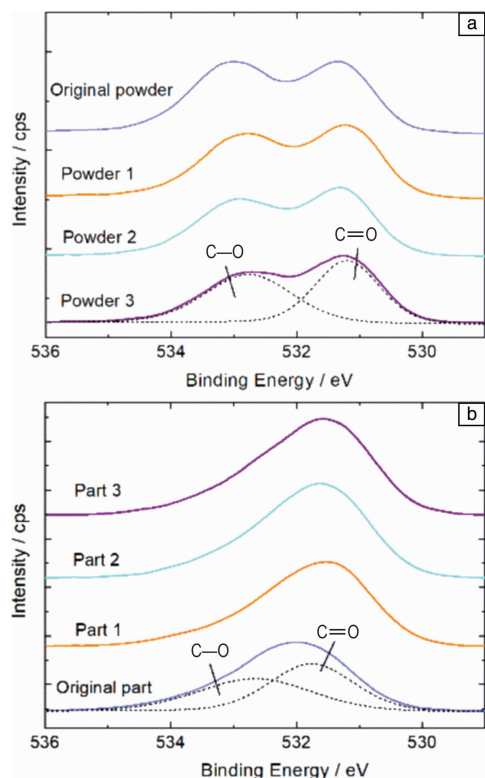


图 4 O 1s 窄扫 XPS 光谱: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末(虚线是与相邻彩色线相关的拟合结果); (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 4 O 1s core level XPS spectra: (a) PA12 powders of different aging degrees (the dotted curves are the fitting results associated with adjacent colored lines); (b) their corresponding SLS parts

如图 4a 所示, 随着粉末的老化, C—O 对应峰相对强度下降同时伴随着负化学位移, 而 C=O 对应峰的峰值没有出现明显变化。应当注意的是, 聚酰胺是通过羧基与胺基的脱水缩合形成的, 在此过程中, 胺基的 N—H 和羧基的 C—O 被破坏并形成新的酰胺键。因此, 在从羧酸盐变化到羰基的过程中, 结合能中的负化学位移必然伴随着 C—O 峰相对于 C=O 峰的强度减弱, 这就意味着 C—O 断裂且其数量减少。与其他研究相同^[23], 以上分析证明了缩聚反应(主要是固态缩聚反应)确实发生在未烧结的老化粉末中。而在图 4b 中, SLS 制件的 XPS 光谱仅存在单峰, 说明与粉末老化过程相比, SLS 过程使 C—O 峰有着显著的负移位。这表明缩聚反应(熔体态缩聚反应)也

发生在 SLS 熔体中, 并且其程度比固态缩聚反应更强, 因为分子链在粘性熔融状态下比固态更容易移动。

不同老化程度的 PA12 粉末及其对应的 SLS 制件的 N 1s 窄扫 XPS 光谱如图 5 所示。原始 PA12 粉末的 N 1s 峰的结合能处于 399.7 eV 处, 这是典型的酰胺, 与之前的研究具有一致性^[24]。粉末老化后, 没有明显的化学位移。这是由于从—NH₂到 N—H 的缩聚作用引起的变化可忽略不计。然而, 经过 SLS 工艺处理之后, 制件的 N 1s 峰的结合能出现轻微的正化学位移(远低于 +1 eV), 这表明氮原子周围的电子云密度存在轻微的消耗。基于电负性理论, 属于分子间氢键的羰基的吸电子效应相对温和, 可以用于解释观察到的轻微正化学位移。

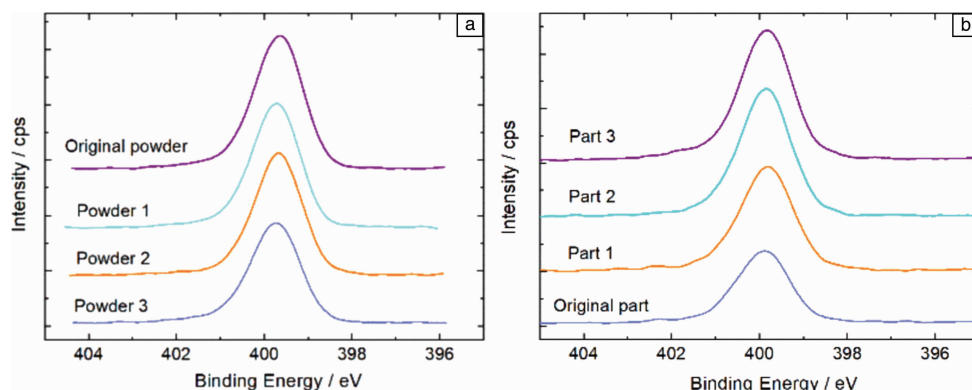


图 5 N 1s 窄扫 XPS 光谱: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末; (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 5 N 1s core level XPS spectra: (a) PA12 powders of different aging degrees; (b) their corresponding SLS parts

不同老化程度的 PA12 粉末及其对应的 SLS 制件的 C 1s 窄扫 XPS 光谱如图 6 所示, 其光谱可以大致分为 4 个部分。其中, 最低的结合能的峰处于 285 eV 处, 这一峰值包含脂肪族 CH₂ 相关产物, 并可以作为内部的能量标准; 与 CH₂ 所连接的拟合峰为 C—N; 288.0 eV 处的峰是由羰基碳原子产生的; 在约 289 eV 处的小峰值可能是由 C=O 的偏移引起的。通过比较粉末 XPS 光谱(图 6a)与制件(图 6b)XPS 光谱可以发现, 烧结后 CH₂

和 C—N 峰有着显著的增强。这一结果是由快速的链增长以及熔融态缩聚形成酰胺基团引起的。从 SLS 制件的光谱可以看出, 在 C=O 峰的左侧逐渐出现接近于它的较小的峰, 这是氢键对 C=O 的吸电子效应造成的, 与上面讨论的 N 1s 峰轻微正移的原因相同。此外, 由老化(固态缩聚)引起的 CH₂ 峰的增强没有 SLS 工艺处理带来的影响那么明显, 表明固态的缩聚度不如熔融态高。

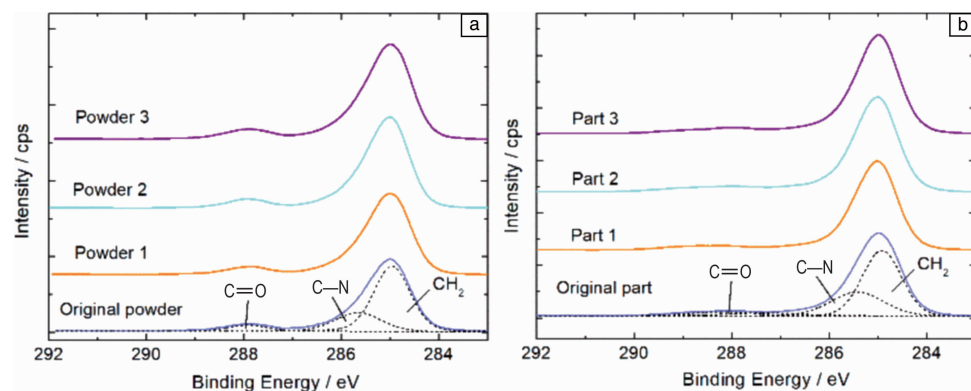


图 6 C 1s 窄扫 XPS 光谱: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末(虚线是与相邻彩色线相关的拟合结果); (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 6 C 1s core level XPS spectra: (a) PA12 powders of different aging degrees (the dotted curves are the fitting results associated with adjacent colored lines); (b) their corresponding SLS parts

3.4 粉末老化对晶体结构的影响

PA12 粉末及其 SLS 制件的 XRD 图谱如图 7 所示, 显示了老化的 PA12 粉末及其 SLS 制件的多晶型和晶体结构变化。PA12 包含 α 和 γ 相, γ 相通常为稳定相, 与其它一些短链聚酰胺不同^[26]。 α 相中的 PA12 分子链是以反平行的方式取向, 具有延伸的反式链构造; 而在 γ 相中, 分子链是以平行的方式取向, 在酰胺基团周围有扭曲的螺旋形构造^[21]。对于原始的 PA12 粉末, (001) 和 (200) 衍射峰为 γ 相特征峰, 其晶面间距分别为 4.21 和 4.06 Å。而对应晶面间距为 4.79 及 3.92 Å 的弱衍射峰归属于 α 相^[27, 28]。从图 7a 可看出, 经过几次加热冷却循环后, $\gamma(001)$ 的衍射峰向右移动, 同时 $\gamma(200)$ 的衍射峰逐渐变得难以区分并最终消失。这种现象与峰值合并的 Brill 转变过程^[29] 非常相似, 还有研究指出, 该现象的原因是层内和层间的链间距离是相等的, 这一解释也被广泛认可^[30]。随着粉末老化的不断加深, 优先晶体结构的趋势逐渐显现。这是由于酰胺链段在高预热温度(接近 PA12 的熔点)下的强活动性, 促进了其经历长时间热相互作用时的链段重排^[31]。图 2a 中老化粉末的红外光谱中特殊酰胺对应吸收带增强也说明老化粉末氢键链更有序。

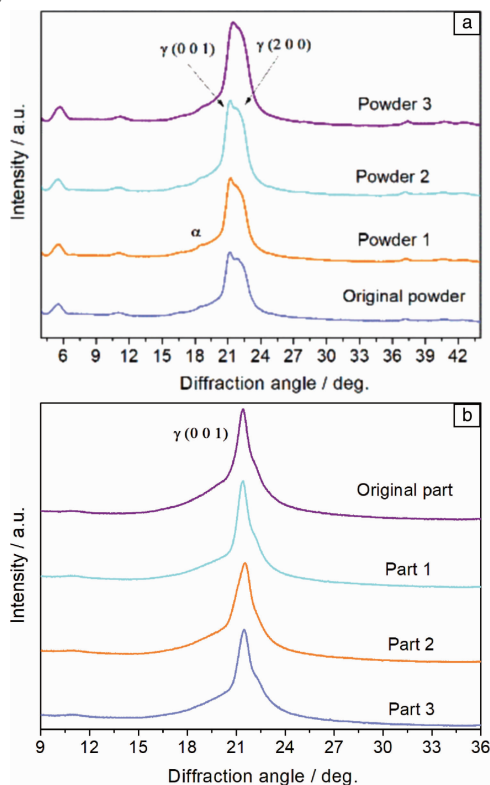


图 7 XRD 图谱: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末; (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 7 XRD patterns: (a) PA12 powders of different aging degrees; (b) their corresponding SLS parts

SLS 工艺制备的制件 XRD 图谱只显示了单个 $\gamma(001)$ 峰, 且随着材料老化程度的增加, 衍射强度逐渐减小。事实上, SLS 聚酰胺系列粉末的特定生产技术(通常是在高温高压条价下, 在乙醇溶剂中进行溶解沉淀^[29])在一定程度上促进了少量 α 相结构和其他亚稳态相 $\gamma(200)$ 的形成, 这与其它一些高压结晶技术有着相同的特征^[32]。然而, 由于 SLS 工艺在大气压下结晶缓慢, 为了形成更加稳定的 γ 相, PA12 的晶体结构发生了变化。但粉末老化后, 优先形成的 $\gamma(001)$ 衍射强度降低, 这是因为老化的粉末具有更大的分子量和更高的粘度^[11](固态及熔态缩聚反应), 降低了分子链的移动性, 导致晶体结构更加无序。图 2b 中老化粉末制备的构件的红外光谱中特殊酰胺对应吸收带强度减弱, 也说明晶体结构更加无序。

3.5 粉末老化对结晶熔化过程的影响

图 8 为 PA12 粉末及其 SLS 制件的 DSC 测试结果, 定量的测试数据分别列于表 2 和表 3。不同老化程度的 PA12 粉末都有着相对尖锐且单一的吸热峰, 如图 8a 所示, 其熔融的峰值温度约在 182~183 °C。这一结果与文献[33]相互验证: 未经过 SLS 工艺处理的 PA12 粉末 γ 相晶体的熔融温度为 172~185 °C。如图 8b 所示, 经过 SLS 工艺处理后, 原始制件的 DSC 曲线出现两个峰, 其中较小的峰代表了制件较高的熔点, 是由未熔化的粉末产生的, 而较大的峰可能是由熔融结晶所造成的。然而, 对于制件 2 和制件 3 的 DSC 曲线, 其未熔化部分的峰则难以识别, 这表明由不同老化程度粉末制备的制件存在不同程度的颗粒熔化现象^[34]。从图 8a 可以看出, 老化粉末的峰值熔融温度略有提高, 表明结晶重组导致了优选晶形的出现, 这与 XRD 图谱(峰值合并现象)的结果一致。相反, 粉末的熔化焓 ΔH_m 显示出下降的趋势, 说明老化粉末的结晶度较低。由此可以得出, 结晶度的降低表明熔融温度的轻微增加是由结晶重组引起的, 而不是结晶度的变化。事实上, 熔化焓降低可能导致周围粉末发生更严重的二次烧结, 从而影响 SLS 制件的表面精度, 如出现橘皮现象^[11]。与原始制件相比, 制件 1、制件 2、制件 3 的尺寸精度均有所降低, 且它们微观结构的边界变得更加难以界定。

聚合物的结晶速率主要由两个方面决定: 成核和晶体生长。一方面, 在相同温度下, 由于存在固态缩聚现象, 原始粉末的分子热运动比老化粉末的更加剧烈, 且成核相对困难。也就是说, 对于低分子量粉末而言, 成核相对不稳定, 并且分子的热运动容易破坏成核。另一方面, 当分子量增加到一定程度时, 链段的流动性严重降低, 晶体的生长速率也会大大降低。因此, 可以得出一个关于分子量的平衡点, 在该平衡点处, 由成核和晶

体生长所贡献的总结晶速率为最大值。对于 SLS 制件的结晶过程, 由于经历了两次熔化过程(即 SLS 工艺和 DSC 加热熔融态缩聚过程), 其分子量有很大程度增加。因此, SLS 制件的结晶主要受晶体生长过程的控制, 这导致其结晶出现推迟, 与表 3 中的数据一致, 制件的结晶熔、结晶起始温度、结束温度、峰值温度均逐渐降低。由表 2 中的数据可知, 粉末老化后烧结窗口变宽, 这有利于 SLS 加工, 出现这一现象是因为用于测试的老化粉

末已经产生了一定的老化效应。

在熔融 PA12 粉末的结晶期间, 由于老化所导致的较高熔体粘度会削弱链段活性, 从而降低链段向熔核的扩散速率。这可能会阻碍链段的有序排列, 并导致由老化粉末制成的制件整体规整性降低。由此表明原始粉末制备的构件的链段比老化粉末的折叠更加有序。因此, 熔融老化粉末的结晶放热有所减少, 且由老化粉末制成的 SLS 制件的熔点较低。

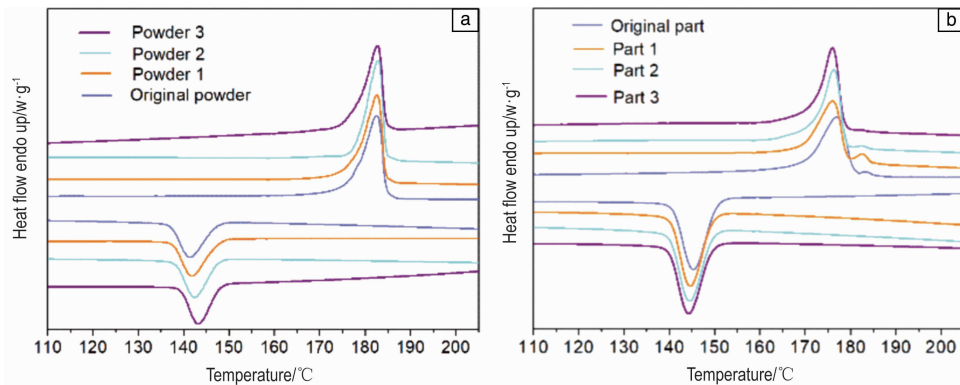


图 8 DSC 热分析图: (a) 不同老化程度的 PA12 粉末; (b) 其对应的 SLS 制件

Fig. 8 DSC thermograms: (a) PA12 powders of different aging degrees; (b) their corresponding SLS parts

表 2 PA12 粉末热性能的定量数据

Table 2 Quantitative data of thermal properties for PA12 powders

PA12 powders	Peak melting point/°C	Melting enthalpy/(J/g)	Peak crystallization point/°C	Crystallization enthalpy/(J/g)	Crystallinity X_c /%	Sintering window/°C
Original powder	182.36	96.61	141.44	-45.02	46.14%	29.96 (147.14~177.10)
Powder 1	182.54	95.18	141.95	-44.53	45.46%	29.92 (147.54~177.46)
Powder 2	182.54	94.01	142.45	-44.72	44.94%	30.31 (147.55~177.86)
Powder 3	182.86	84.06	142.79	-42.86	40.16%	31.00 (147.32~178.32)

表 3 SLS 制件热性能的定量数据

Table 3 Quantitative data of thermal properties for SLS parts

SLS parts	Peak melting point/°C	Peak crystallization point/°C	Crystallization onset/°C	Crystallization end/°C	Crystallization enthalpy/(J/g)
Original part	177.01	145.28	150.44	140.80	-47.66
Part 1	176.35	144.64	149.53	140.40	-46.65
Part 2	176.03	144.44	149.51	140.25	-46.56
Part 3	176.08	144.26	149.33	140.11	-45.93

4 结 论

(1) 经过 SLS 工艺处理的 PA12 粉末 XRD 图谱出现类似于 Brill 转变的峰值合并, 使 PA12 粉末的起始熔点更高并在一定程度上拓宽了老化粉末的烧结窗口。

(2) 在 PA12 粉末 SLS 工艺处理的过程中, 发生了固态和熔融态缩聚反应, 导致老化的 PA12 粉末有较高的成

核温度且 SLS 制件出现结晶延迟现象。此外, 由固态缩聚引起的老化粉末的熔化焓降低可能导致周围的粉末发生更严重的二次烧结, 影响 SLS 制件的表面精度。

(3) 对于粉末和制件中不同的 γ 相结构, 老化粉末的氢键链填充越有序, 则其对应 SLS 制件的就会越无序, 与它们的熔点变化趋势相反。

(4) 在 SLS 工艺过程中, 由于存在熔融态缩聚反应,

使得熔体粘度增大,限制了分子链的移动性,阻碍其有序排列,导致结晶放热减少,由老化粉末制备的 SLS 制件熔点更低。

参考文献 References

- [1] GOODRIDGE R D, TUCK C J, HAGUE R J M. Progress in Materials Science[J], 2012, 57(2): 229-267.
- [2] WILLIAMS J M, ADEWUNMI A, SCHEK R M, *et al.* Biomaterials [J], 2005, 26(23): 4817-4827.
- [3] HAGUE R. 2nd International Conference on Rapid Manufacturing[C], Loughborough University, 2007.
- [4] CHEN B, WANG Y, BERRETTA S, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2017, 52(10): 6004-6019.
- [5] BERRETTA S, EVANS K E, GHITA O. European Polymer Journal [J], 2015, 68: 243-266.
- [6] ZHU W, YAN C, SHI Y, *et al.* Materials & design[J], 2015, 82: 37-45.
- [7] WANG G, WANG P, ZHEN Z, *et al.* Materials & design[J], 2015, 87: 656-662.
- [8] BERNARD S, YOUINOU L, GILLARD P. Journal of Loss Prevention in the Process Industries[J], 2013, 2(6): 1493-1500.
- [9] GOODRIDGE R D, HAGUE R J M, Tuck C J, Polymer Testing[J], 2010, 29(4): 483-493.
- [10] DILLER T T, YUAN M Q, BOURELL D L, *et al.* Rapid Prototyping Journal[J], 2015, 21(1): 2-13.
- [11] WEGNER A, MIELICKI C, GRIMM T, *et al.* Polymer Engineering and Science[J], 2014, 54(7): 1540-1554.
- [12] GOGOLEWSKI S, CZERNIAWSKA K, GASTOREK M. Colloid and Polymer Science[J], 1980, 258(10): 1130-1136.
- [13] ISHIKAWA T, NAGAI S, KASAI N. Polymer Science Part B[J], 1980, 18(6): 1413-1419.
- [14] BLONDEL P, BRIFFAUD T, WERTH M. Macromolecular Symposia [J], 1997, 122(1): 243-248.
- [15] SCHAFFER M A, MCAULEY K B, CUNNINGHAM M F, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2003, 42(13): 2946-2959.
- [16] KRASSIMIR D, WAN Y. Rapid Prototyping Journal[J], 2009, 15 (3): 192-203.
- [17] CZARNECKI M A, WU P, SIESLER H W. Chemical Physics Letters [J], 1998, 283(5/6): 326-332.
- [18] BARTH A, ZSCHERP C. Quarterly Reviews of Biophysics[J], 2002, 35(4): 369-430.
- [19] PHAM D T, DOTCHEV K D, YUSOFF W A Y. Mechanical Engineering[J], 2008, 222(11): 2163-2176.
- [20] LI R, HU X. Polymer Degradation and Stability[J], 1998, 62(3): 523-528.
- [21] RHEE S, WHITE J L. Journal of Polymer Science Part B[J], 2002, 40(12): 1189-1200.
- [22] GARCÍA-VALDEZ O, LEDEZMA-RODRÍGUEZ R, SALDÍVAR-GUERRA E, *et al.* Polymer[J], 2014 (10): 2347-2355.
- [23] KRUTH J P, LEVY G, KLOCKE F, *et al.* CIRP Annals-Manufacturing Technology[J], 2007, 56(2): 730-759.
- [24] YAMADA Y, KIM J, MATSUO S, *et al.* Carbon[J], 2014(70): 59-74.
- [25] JANSEN R J J, VAN BEKKUM H. Carbon [J], 1995(8): 1021-1027.
- [26] PEPIN J, GAUCHER V, LEFEBVRE J M, *et al.* Polymer [J], 2016, 101(Suppl. C): 217-224.
- [27] DENCHEVA N, NUNES T G, OLIVEIRA M J, *et al.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics[J], 2005, 43(24): 3720-3733.
- [28] HUANG Y, LI W, YAN D. European Polymer Journal[J], 2003, 39 (6): 1133-1140.
- [29] MURTHY N S. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics [J], 2006, 44(13): 1763-1782.
- [30] KRIMM S, BANDEKAR J. Advances in Protein Chemistry[J], 1986, 38: 181-364.
- [31] SKROVANEK D J, HOWE S E, PAINTER P C, *et al.* Macromolecules[J], 1985, 18(9): 1676-1683.
- [32] HIRAMATSU N, HASHIDA S, HIRAKAWA S. Japanese Journal of Applied Physics[J], 1982, 21(4): 651-654.
- [33] ROY S, DAS T, ZHANG L, *et al.* Polymer[J], 2015, 58(Suppl. C): 153-161.
- [34] MAJEWSKI C, ZARRINGHALAM H, HOPKINSON N. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacture [J], 2008, 222(9): 1055-1064.

(编辑 惠 琼)



特约撰稿人闫春泽

闫春泽: 华中科技大学教授, 2018 年至今任材料成形与模具技术国家重点实验室副主任, 2019 年至今任增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心主任。长期

从事粉末床熔融激光增材制造技术研究。近 5 年, 以第一或通讯作者在 *Nano Today*, *Acta Mater*, *Scr Mater*, *Int J Mach Tool Manu*, *Compos Sci Technol* 等期刊发表 SCI

论文 50 多篇 (ESI 高被引 2 篇), SCI 他引 1300 余次; 授权发明专利 40 项 (包括第一发明人授权美、日、欧发明专利 5 项); 以第一作者出版专著、教材 5 部; 成果获

国家技术发明二等奖 (排 2)、国家科技进步二等奖 (排 3)、中国十大科技进展 (核心成员)、湖北省技术发明一等奖 (排 3)。