



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104308072 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201410467968. 5

(22) 申请日 2014. 09. 16

(71) 申请人 南昌航空大学

地址 330000 江西省南昌市丰和南大道 696 号

(72) 发明人 芦刚 毛蒲 严青松 卢百平 余欢

(74) 专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111 代理人 刘凌峰

(51) Int. Cl.

B22C 1/00 (2006. 01)

B22C 1/22 (2006. 01)

B22C 1/02 (2006. 01)

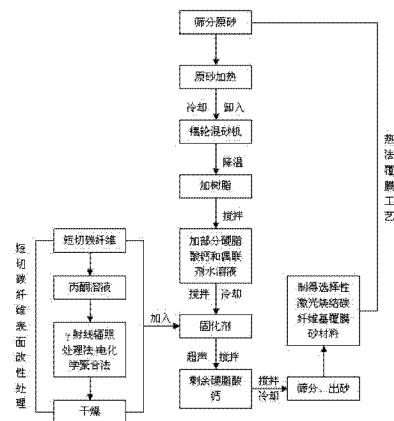
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料及其制备方法;碳纤维基覆膜砂材料组份为短切碳纤维、原砂、有机粘结剂、固化剂、润滑剂、偶联剂和分散剂;其制备方法为:对短切碳纤维进行表面改性处理,再按以下流程制备:原砂加热—加树脂—加部分硬脂酸钙和配制好的偶联剂水溶液—加含短切纤维的乌洛托品固化剂—加剩余硬脂酸钙—冷却—筛分出砂,得产品。本发明的优点是:(1)碳纤维起热传导作用,一定程度上限制了烧结件整体的收缩,减少成型过程中的翘曲现象;(2)覆膜砂经过激光烧结熔融后可显著提高了树脂覆膜砂的热稳定性,促进烧结层内局部及层间连接处的酚醛树脂固化反应,明显提高激光烧结成形件的初坯强度。



1. 用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其组成成分为:原砂 90~95%、短切碳纤维为 2.5~5.0%、有机粘结剂 2.5~3%、固化剂 0.375~0.51%、润滑剂为 0.0015~0.0018%、偶联剂为 0.0025~0.003% 和分散剂为 0.1125~0.153%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述短切碳纤维,其含碳量 $\geq 95\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述原砂为球形或极似球形的宝珠砂,角形系数 ≤ 1.1 ,成分为 $Al_2O_3 \geq 75\%$, $Fe_2O_3 \leq 5\%$, $TiO_2 \leq 5\%$,耐火度为 1800 ~ 2000 $^{\circ}C$,热膨胀率为 0.13% (1000 $^{\circ}C$ 加热 10 分钟),平均粒径小于 0.212mm,粒度组成 40 ~ 80 目。

4. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述有机粘结剂为热塑性固体酚醛树脂,软化点为 80 ~ 90 $^{\circ}C$,游离酚含量 $\leq 1.8\%$,聚合速度为(150 $^{\circ}C$) 58 ~ 70s,呈黄色、透明块状。

5. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述固化剂为乌洛托品(六亚甲基四胺),白色结晶粉末。

6. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述润滑剂为硬脂酸钙,均匀细微的白色粉末。

7. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述偶联剂为硅烷类偶联剂 KH-550,无色透明液体。

8. 根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,其特征在于:所述分散剂为羟丙基甲基纤维素 HPMC 分散剂。

9. 一种根据权利要求 1 所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤一:采用 γ 射线辐照处理法或电化学聚合法对短切碳纤维进行表面改性处理;

步骤二:采用热法覆膜工艺,将原砂进行筛分得到所需的粒径的砂粒,再将其加热到 180 $^{\circ}C$ ~ 200 $^{\circ}C$,将原砂冷却到 140 $^{\circ}C$ ~ 160 $^{\circ}C$ 后卸入混砂机中,待原砂温度降至 110 $^{\circ}C$ ~ 130 $^{\circ}C$ 时,将树脂加入其中,使得原砂与树脂充分混合并均匀覆膜;

步骤三:将步骤一处理后的短切碳纤维按一定的比例加入到乌洛托品固化剂中,用超声振动搅拌,使得短切碳纤维均匀的分散在固化剂溶液中;

步骤四:在步骤二所得覆膜砂中加入部分硬脂酸钙和配制好的偶联剂水溶液,搅拌一段时间,待覆膜砂温度降至 100 $^{\circ}C$ 左右时,再将步骤三添加了短切碳纤维的乌洛托品固化剂加入覆膜砂中,使得树脂在热作用下进行固化反应,形成一种不熔不溶的物质,将砂粒牢固地粘结在一起,制得碳纤维基酚醛树脂覆膜砂;

步骤五:将剩余硬脂酸钙加入已配制的覆膜砂中,充分混合均匀,放砂,水冷至室温,破碎、筛分,即可得到选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂。

用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新型材料领域，具体涉及一种用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 选择性激光烧结技术(SLS)，是一种以激光作为可控热源，将粉末材料选择性烧结的实体自由成形技术(Solid Freeform Fabrication, SFF)，它采用离散、堆积成型原理，借助计算机辅助设计与制造，通过将零件的三维 CAD 模型进行分层切片处理，获得每一层的截面轮廓信息，再将固体粉末材料进行烧结，使得层与层之间互相粘接，逐步叠加，从而快速得到三维实体。不受零件形状结构复杂程度的制约，不需要任何工装模具，且制造周期短生产成本低。覆膜砂是用于选择性激光烧结快速成形技术的常用材料之一，其表面被酚醛树脂等各种添加材料包覆着，在激光烧结快速成形时，通过激光加热酚醛树脂使其受热熔化后冷却固化，从而使覆膜砂粘结形成砂芯。

[0003] 随着对铸件薄壁轻量化、形状复杂化、尺寸精度和表面质量等要求的不断提高，利用 SLS 技术制备的复杂砂型(芯)在组织结构、力学性能、尺寸精度和表面质量等方面还有一定差距。由于覆膜砂的导热性差，激光束照射时间短，覆膜砂烧结件普遍存在着烧结初强度偏低和表面质量差等缺陷，而且粘结剂的含量较高，造成砂型(芯)的发气量大，透气性和溃散性差，难以满足高质量高性能复杂铸件的生产要求。

[0004] 碳纤维具有低密度、高强度、高模量、耐高温、抗化学腐蚀、低电阻、高导热、低热膨胀、耐化学辐射和良好的生物相容性等特性。此外，还具有纤维特有的柔曲性和可编性，它的比强度和比模量均优于其他无机纤维。采用碳纤维强化覆膜砂材料，在激光烧结的过程中，碳纤维原则上不参与激光与粉末材料之间的相互作用，只是作为成分中的一相起到热传导的作用，提高覆膜砂材料的导热性和导电性。此外，由于碳纤维的存在，必然对覆膜砂的致密化起到了一定的影响，在一定程度上限制了烧结件整体的收缩，保证了烧结件的尺寸精度。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供了一种用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料及其制备方法；该方法以碳纤维作为覆膜砂材料重要的增强体，碳纤维是由不完全石墨结晶沿纤维轴向排列的一种多晶纤维，具有增强覆膜砂激光烧结件的致密性的优点，同时得到的 SLS 覆膜砂烧结件具有较高的力学性能及尺寸精度。

[0006] 本发明所用的主要实验材料：

用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料，其组成成分为：原砂 90~95%、短切碳纤维为 2.5~5.0%、有机粘结剂 2.5~3%、固化剂 0.375~0.51%、润滑剂为 0.0015~0.0018%、偶联剂为 0.0025~0.003% 和分散剂为 0.1125~0.153%。

[0007] 短切碳纤维：含碳量 $\geq 95\%$ ，平均直径为 $7\sim 10\mu\text{m}$ ，长度为 $1\sim 2.5\text{mm}$ ，抗拉强度为

3.6~3.8 GPa,生长率为 1.5%,模量为 220-240 GPa,体积密度为 1.76 g/cm³。

[0008] 原砂:球形或极似球形的宝珠砂,角形系数 ≤ 1.1 ,成分为 $Al_2O_3 \geq 75\%$, $Fe_2O_3 \leq 5\%$, $TiO_2 \leq 5\%$,耐火度为 1800~2000℃,热膨胀率为 0.13% (1000℃加热 10 分钟),平均粒径小于 0.212mm,粒度组成 40~80 目。

[0009] 有机粘结剂:热塑性固体酚醛树脂,软化点为 80~90℃,游离酚含量 $\leq 1.8\%$,聚合速度为(150℃)58~70s,呈黄色、透明块状,经粉碎、碾磨成粉末,过 100 目筛后包装待用,型号为 PF-1904。

[0010] 固化剂:乌洛托品(六亚甲基四胺),白色结晶粉末,熔点为 119~122℃,约在 263℃升华。

[0011] 润滑剂:硬脂酸钙,均匀细微的白色粉末,熔点大于 140℃,细度为 200 目筛通过率 $\geq 99.0\%$ 。

[0012] 偶联剂:硅烷类偶联剂 KH-550,无色透明液体,沸点为 217℃。

[0013] 分散剂:羟丙基甲基纤维素(HPMC)分散剂。

[0014] 本发明首先对短切碳纤维进行表面改性处理,再按以下覆膜工艺流程制备碳纤维基覆膜砂材料:原砂加热—加树脂—加部分硬脂酸钙和配制好的偶联剂水溶液—加含短切纤维的乌洛托品固化剂—加剩余硬脂酸钙—冷却—筛分出砂,得到选择性激光烧结碳纤维基覆膜砂材料。

[0015] 本发明所述的用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤一:采用 γ 射线辐照处理法或电化学聚合法对短切碳纤维进行表面改性处理。

[0016] 步骤二:采用热法覆膜工艺,将原砂进行筛分得到所需的粒径的砂粒,再将其加热到 180℃~200℃,将原砂冷却到 140℃~160℃后卸入混砂机中,待原砂温度降至 110℃~130℃时,将树脂加入其中,使得原砂与树脂充分混合并均匀覆膜。

[0017] 步骤三:将步骤一处理后的短切碳纤维按一定的比例加入到乌洛托品固化剂中,再加入 HPMC 分散剂,通过超声振动搅拌,使得短切碳纤维均匀的分散在固化剂溶液中。

[0018] 步骤四:在步骤二所得覆膜砂中加入部分硬脂酸钙和配制好的偶联剂水溶液,搅拌一段时间,待覆膜砂温度降至 100℃左右时,再将步骤三添加了短切碳纤维的乌洛托品固化剂加入覆膜砂中,使得树脂在热作用下进行固化反应,形成一种不熔不溶的物质,将砂粒牢固地粘结在一起,同时短切碳纤维也均匀的分布在覆膜砂粒中,制得碳纤维基酚醛树脂覆膜砂。

[0019] 步骤五:将剩余硬脂酸钙加入已配置的覆膜砂中,充分混合均匀,放砂,水冷至室温,破碎,筛分即可得到选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂。

[0020] 本发明提供了一种用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料,与传统方式配制的覆膜砂材料相比具有以下优点:

(1) 在激光烧结的过程中,碳纤维原则上不参与激光与粉末材料之间的相互作用,只是作为成分中的一相起到热传导的作用。此外,由于碳纤维的存在,必然对树脂覆膜砂的致密化起到了一定的影响,在一定程度上限制了烧结件整体的收缩;

(2) 由于短切碳纤维的加入,在一定程度上提高了树脂覆膜砂材料颗粒内部的传热速率,这对于加速碳纤维周围覆膜砂温度的均匀化,进而缩小烧结区域的温度梯度,减少成型

过程中的翘曲现象是十分有利的；

(3) 覆膜砂经过激光烧结熔融后,其粘度显著降低,呈粘流态。而温度越高,其粘度越低,越有利于粉末颗粒的致密化。但是温度过高会使覆膜砂产生热分解,从而降低烧结件的力学性能。短切碳纤维的加入显著提高了树脂覆膜砂的热稳定性,促进了烧结层内局部及层间连接处的酚醛树脂固化反应。其次,短切碳纤维的加入起到了承载应力的作用,从而达到了增强覆膜砂烧结成形件初坯强度的效果。

[0021] 总之,本发明采用短切碳纤维增强选择性激光烧结覆膜砂材料,由于树脂覆膜砂与短切碳纤维表面产生了化学的键合,使覆膜砂的热稳定性得到了提高,短切纤维对覆膜砂的增强效果十分明显,选择性激光烧结碳纤维基覆膜砂烧结件具有初强度高,溃散性好,发气量小的优点,可用于选择性激光烧结结构复杂、性能要求高的铸件,特别是用于选区激光烧结技术整体成形复杂的覆膜砂型(芯)并结合熔模铸造在高性能大型复杂薄壁铸件快速精密成型方面具有优越性,对于提升航空航天、汽车工业和其它科学领域的快速响应制造能力具有巨大的应用价值和广阔前景。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明选择性激光烧结碳纤维基覆膜砂材料的制备流程图。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

一种用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料按以下步骤进行：

步骤一：采用 γ 射线辐照处理法对短切碳纤维进行表面改性处理,首先将直径为 $7\mu\text{m}$ 、长度为 2.5mm 的短切碳纤维放入丙酮溶液中,清洗 48h 后干燥,再将其浸入装有活性官能基团浓度为 2mol/L 的三缩四乙二醇丙酮溶液的辐照瓶中,将辐照瓶 2 个通气孔的一端持续通氮气 2 min,待排除瓶中氧气后密封,放在 $\text{Co}\gamma$ 射线辐照源中,按 200kGy 的辐照剂量进行共辐照接枝改性。待短切碳纤维辐照处理后,再用丙酮清洗后放在真空烘箱中于 50°C 干燥 12 h 备用。

[0024] 步骤二：采用热法覆膜工艺,将角形系数 ≤ 1.1 的球形或极似球形的宝珠砂进行筛分得 70/270 目的五筛制砂 1000g,将固态热塑性酚醛树脂粉碎成粒径为 $60\mu\text{m}$ 的均匀酚醛树脂粉末。再将宝珠砂加热到 180°C ,过 50s 将宝珠砂冷却到 150°C 后卸入摆轮式混砂机中,待宝珠砂温度降至 120°C 时,将 25g 酚醛树脂(占宝珠砂重的 2.5%)加入其中,在混砂机中搅拌 80s,使得宝珠砂与酚醛树脂充分混合并均匀覆膜。

[0025] 步骤三：将步骤一处理过的短切碳纤维称取 35g (占宝珠砂重的 3.5%)加入 3.75g 六亚甲基四胺(占酚醛树脂粉末的质量分数为 15%)配制的水溶液中,再加入 0.12gHPMC 分散剂(占六亚甲基四胺的质量分数为 3.0%),通过超声振动搅拌,使得短切碳纤维均匀的分散在六亚甲基四胺溶液中。

[0026] 步骤四：在步骤二所得覆膜砂中加入 1.5g 部分硬质酸钙(占酚醛树脂的质量分数为 6.0%)和 0.25g 偶联剂水溶液(占酚醛树脂粉末的质量分数为 1%,配成质量分数为 10%的水溶液),混砂机搅拌 35s。待覆膜砂温度降至 110°C 时,再将步骤三添加了短切碳纤维的六亚甲基四胺溶液加入覆膜砂中,混砂机搅拌 80s,制得碳纤维基酚醛树脂覆膜砂。

[0027] 步骤五:再将 1.5g 剩余硬质酸钙(占酚醛树脂的质量分数为 6.0%)加入已配制的覆膜砂中,混砂机搅拌 60s 充分混合均匀,放砂,水冷至室温,破碎、筛分,即可得到选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂。

[0028] 实施例 2

一种用于选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂材料按以下步骤进行:

步骤一:采用电化学聚合处理法对短切碳纤维进行表面改性处理,首先将直径为 $7\mu\text{m}$ 、长度为 1.5mm 的短切碳纤维放入丙酮溶液中清洗 48h 后,再以硫酸为电解质,去离子水为溶剂,加入质量分数为 1% 的单体配成电解液,然后以碳纤维为阳极,石墨为阴极,在室温条件下,按 90 mA 聚合电流进行电解聚合 60s 后,再用去离子水对短切碳纤维表面进行清洗,从而除去表面残留的电解质离子及未聚合的单体,最后将其放入真空烘箱中于 50°C 干燥 12 h 备用。

[0029] 步骤二:采用热法覆膜工艺,将角形系数 ≤ 1.1 的球形或极似球形的宝珠砂进行筛分得到 70/200 目的四筛制砂 1000g,将固态热塑性酚醛树脂粉碎成粒径为 $60\mu\text{m}$ 的均匀酚醛树脂粉末。将宝珠砂加热到 200°C ,过 50s 将宝珠砂冷却到 160°C 后卸入摆轮式混砂机中,待宝珠砂温度降至 130°C 时,将 30g 酚醛树脂(占宝珠砂重的 3.0%)加入其中,在混砂机中搅拌 100s,使得宝珠砂与酚醛树脂充分混合并均匀覆膜。

[0030] 步骤三:将步骤一处理过的短切碳纤维称取 50g (占宝珠砂重的 5.0%) 加入 5.1g 六亚甲基四胺(占酚醛树脂粉末的质量分数为 17%) 配制的水溶液中,再加入 0.12gHPMC 分散剂(占六亚甲基四胺的质量分数为 3.0%),通过超声振动搅拌,使得短切碳纤维均匀的分散在六亚甲基四胺溶液中。

[0031] 步骤四:在步骤二所得覆膜砂中加入 1.5g 部分硬质酸钙(占酚醛树脂的质量分数为 6.0%) 和 0.3g 偶联剂水溶液(占酚醛树脂粉末的质量分数为 1%, 配成质量分数为 10% 的水溶液),混砂机搅拌 35s。待覆膜砂温度降至 110°C 时,再将步骤三添加了短切碳纤维的六亚甲基四胺溶液加入覆膜砂中,混砂机搅拌 100s,制得碳纤维基酚醛树脂覆膜砂。

[0032] 步骤五:再将 1.5g 剩余硬质酸钙(占酚醛树脂的质量分数为 6.0%)加入已配制的覆膜砂中,混砂机搅拌 60s 充分混合均匀,放砂,水冷至室温,破碎、筛分,即可得到选择性激光烧结的碳纤维基覆膜砂。

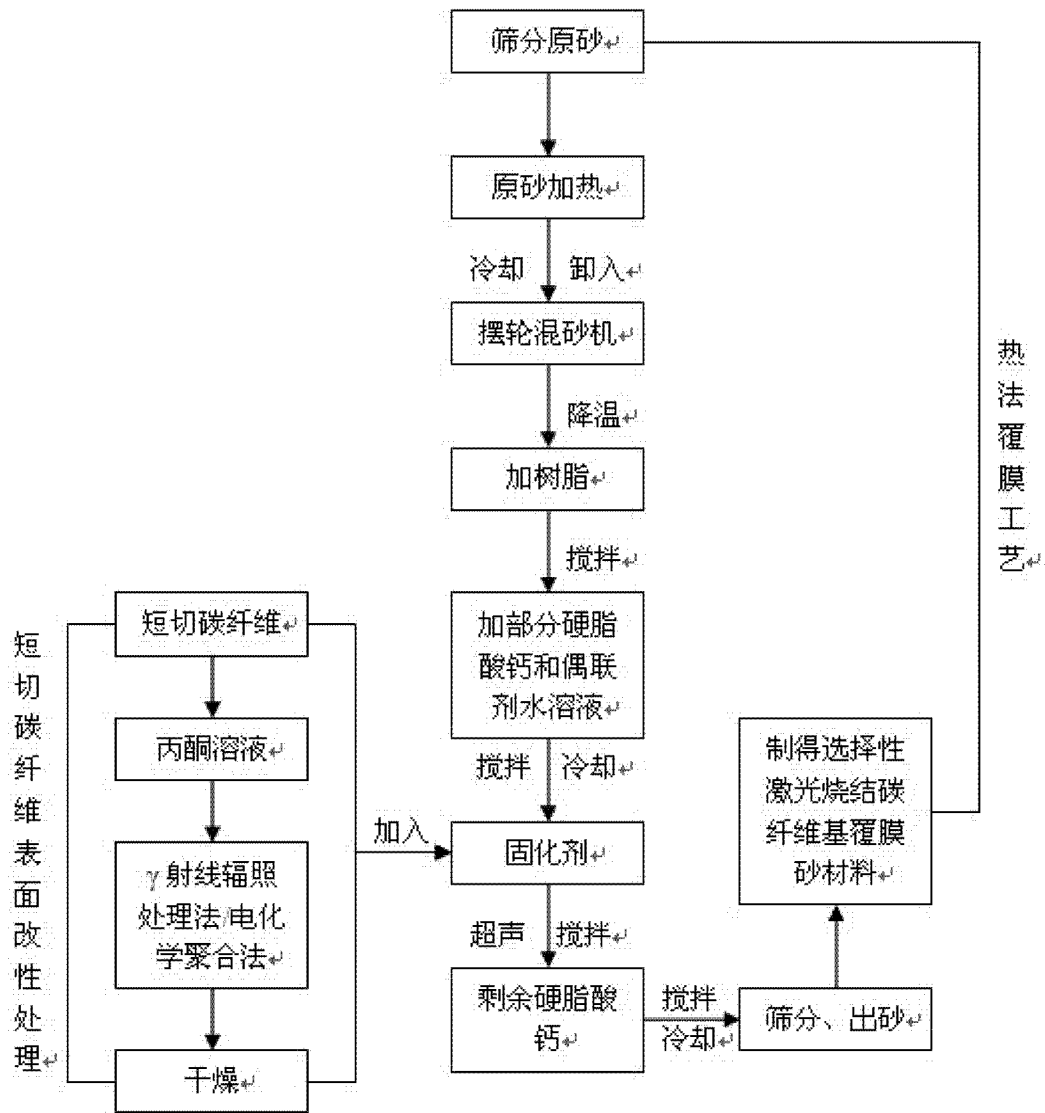


图 1