

工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料配比的研究

姜苗¹, 张伟^{2*}, 聂万富², 晁宇琦²

(1. 胜利油田长龙橡塑有限责任公司, 山东 东营 257000; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:结合现有橡胶挤出机喂料和挤出方式研发出适用于工业陶瓷粉末-聚合物共混喂料的3D打印成型方法。通过对不同工业陶瓷粉末与聚合物配比的共混喂料进行扫描电子显微镜、熔体流动性和表观粘度分析得出,当工业陶瓷粉末的体积分数为0.680 0,即质量分数为0.922 3时,共混喂料的综合性能最佳,打印坯体和烧结制品满足设计要求。

关键词:工业陶瓷粉末; 聚合物; 3D打印; 共混喂料; 体积分数; 熔融指数; 表观粘度

中图分类号: TQ330.6⁺6; TP391.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)09-0691-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0691



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

3D打印也称为快速成型制造,又称增材制造。该技术在20世纪80年代由美国麻省理工学院提出^[1-2],是通过建立数字模型并利用具有粘性的材料(由工业陶瓷粉末、金属粉末和聚合物材料等组成)经过层层叠加成型的方式制备出成型制品的技术。3D打印技术是以数字建模、材料研究分析和三维信息处理等为基础的前沿技术,打破了传统的固有成型模式^[3-6]。

目前随着3D打印技术的不断发展,工业陶瓷3D打印技术已应用到实际生产中。工业陶瓷制品,特别是对于一些结构复杂、精度要求较高的个性化制品,其3D打印技术无论是在成本、加工效率还是在成型质量方面均具有显著优势^[7]。早在1993年,美国麻省理工学院就利用掺有粘结剂的工业陶瓷粉末打印出工业陶瓷坯体^[8]。随着3D打印技术的不断发展,在2015年法国3D Ceram公司将激光光固化快速成型技术用于工业陶瓷3D打印,研究出了第1台工业陶瓷3D打印机,从而进一步推进了工业陶瓷3D打印技术的开发和应用,使得研究者对工业陶瓷3D打印产生了浓厚的兴趣^[9]。

本课题综合市面上桌面级3D打印机的优缺点,并结合现有的橡胶挤出机喂料和挤出方式,研发出一种适用于工业陶瓷粉末-聚合物共混喂料的3D打印成型方法。其中工业陶瓷粉末-聚合物

共混喂料的制备是工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印成型极为关键的工艺。制备3D打印共混喂料要求选择合适的聚合物作为粘结剂,并且工业陶瓷粉末与聚合物应有适当的配比(质量或体积比)。若聚合物含量过大,会导致陶瓷制品脱脂-烧结时收缩率过大甚至烧结失败;若聚合物含量过小,共混喂料的流动性和粘结性差,会导致在3D打印过程中出现堵料或陶瓷坯体分层甚至打印不成型。因此,在制备工业陶瓷粉末-聚合物3D打印喂料时,工业陶瓷粉末与聚合物的配比极其重要,共混喂料的制备不仅要有理论支撑,还需要通过准确的试验进行验证。

本工作通过将不同配比的工业陶瓷粉末和聚合物混炼并经过粉碎、挤出、干燥等工艺,制备颗粒均匀的工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料,并对其进行扫描电子显微镜(SEM)、熔体流动性和表观粘度分析,以期得到最佳共混喂料配比,为后续的打印成型研究奠定基础。

1 工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的分散混合理

工业陶瓷粉末与聚合物分散混合的目的是减小共混物颗粒,使聚合物粘结剂能够均匀地包覆陶瓷粉末。分散混合过程(如图1所示)是一个复杂的过程,在混合过程中发生各种物理-力学和化学作用。聚合物在混炼过程中在剪切热和传热的作用塑化、熔融,在流场作用下分散并与工业

作者简介:姜苗(1976—),女,江苏赣榆人,胜利油田长龙橡塑有限责任公司工程师,学士,主要从事橡塑制品的研发工作。

*通信联系人(qustzhangwei@163.com)

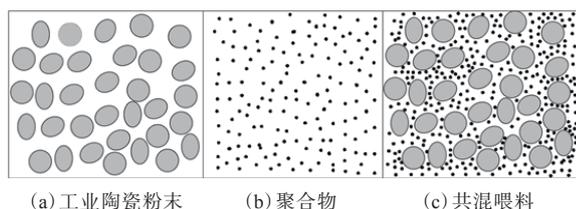


图1 工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的分散混合过程

陶瓷粉末混合,工业陶瓷粉末最终克服聚合物的内聚力,被聚合物所包覆。

2 实验

2.1 主要原材料

工业陶瓷粉末(成分和性能见表1,SEM照片见图2),牌号TGP-M100,江苏天行新材料有限公司产品。

表1 工业陶瓷粉末的成分和性能

| 项目 | 数值 | 项目 | 数值 |
|--------------------------------|--------------|--|--------------|
| 成分质量分数 $\times 10^2$ | | K ₂ O | ≤ 0.001 |
| ZrO ₂ | ≤ 99.95 | MgO | ≤ 0.001 |
| SiO ₂ | ≤ 0.001 | 性能 | |
| Na ₂ O | ≤ 0.002 | 粒度/ μm | 16.56 |
| Fe ₂ O ₃ | ≤ 0.001 | 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 9.74 |

注:ZrO₂, SiO₂, Na₂O, Fe₂O₃, K₂O和MgO分别为二氧化锆、二氧化硅、氧化钠、三氧化二铁、氧化钾和氧化镁。

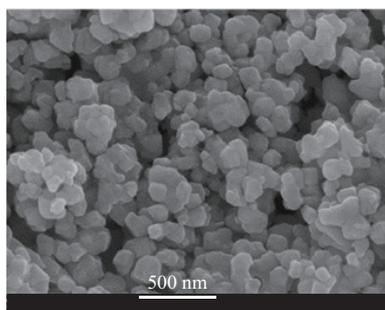


图2 工业陶瓷粉末的SEM照片

聚合物粘结体系的组分和性能见表2。

2.2 主要设备和仪器

ZRPC-300型破碎机,宁波中瑞阳塑料机械有限公司产品;SY-07型密炼机,东莞市双业机械设备有限公司产品;SJ4525型挤出机,余姚市绿岛橡塑机械设备有限公司产品;FA1004型电子天平,上海平轩科学仪器有限公司产品;DZF-6050B型真空干燥箱,上海力辰仪器科技有限公司产品;JSM-

表2 聚合物粘结体系的组分和性能

| 组分 | 密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 热分解 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 作用 |
|-----|--|-------------------------------|------------------------|-----------|
| PW | 0.90 | 180 | 62 | 填充相/调节润湿性 |
| PLA | 1.30 | 315 | 165 | 调节粘性 |
| PE | 0.96 | 190 | 92 | 调节流动性 |
| PP | 0.89 | 325 | 175 | 调节强度和流动性 |
| POM | 1.39 | 230 | 180 | 调节流动性 |
| SA | 0.96 | 235 | 65 | 活化剂 |
| PC | 1.19 | 230 | 145 | 调节强度 |

注:PW, PLA, PE, PP, POM, SA和PC分别为石蜡、聚乳酸、聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、硬脂酸和聚碳酸酯。

IT300型SEM,日本电子株式会社产品;RH2000型毛细管流变仪,英国马尔文仪器有限公司产品。

2.3 试验方案

根据经验公式(1)可求得工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料中工业陶瓷粉末的体积分数:

$$\varphi = \frac{m_p}{\rho_p} / \left(\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_b}{\rho_b} \right) \quad (1)$$

$$\rho_b = \frac{m_b}{V_b} \quad (2)$$

式中, φ 为工业陶瓷粉末体积分数, m_p 和 m_b 分别为工业陶瓷粉末和聚合物的质量, ρ_p 和 ρ_b 分别为工业陶瓷粉末和聚合物的密度, V_b 为聚合物的体积。

在共混喂料为100 g,工业陶瓷粉末密度为5.85 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0的条件下,假设聚合物(粘结体系)整体质量为1,结合表2设PW, PLA, PE, PP, POM, SA和PC的质量分别为 m_1 — m_7 ,密度分别为 ρ_1 — ρ_7 ,可以求得聚合物的体积为:

$$V_b = \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots + \frac{m_7}{\rho_7} \quad (3)$$

求得 $V_b = 0.954\ 528\ \text{cm}^3$,利用公式(2)得到 $\rho_b = 1.047\ 6\ \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,再利用公式(1)得到 $m_p = 92.23\ \text{g}$, $m_b = 7.77\ \text{g}$ 。

以上阐明了共混喂料中工业陶瓷粉末质量分数与体积分数的换算。

为了能够得到最佳性能的工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料,通过流动性测试和分析,确定对工业陶瓷粉末的质量分数分别为0.950 0, 0.922 3, 0.900 0和0.860 0进行进一步研究。根据计算,得出上述4种共混喂料的工业陶瓷粉末的体积分数分别为0.772 8, 0.680 0, 0.617 1和0.523 8。

3 结果与讨论

3.1 SEM分析

工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的外观如图3所示,不同配比的共混喂料的SEM照片如图4所示。



图3 工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的外观

从图4可以看出:工业陶瓷粉末在聚合物粘结剂体系中分布较均匀,因而本研究共混喂料制备工艺合理;工业陶瓷粉末体积分数为0.772 8时,其含量过大,导致其部分粉末未能完全地被聚合物包覆;工业陶瓷粉末体积分数为0.523 8时,其含量过小,导致其在聚合物中分布较稀松,进而致使后续脱脂-烧结过程中出现陶瓷制品收缩率较大甚至烧结失败的现象;工业陶瓷粉末与聚合物理想的分布状态是:工业陶瓷粉末在互相触碰的条件下,聚合物能够充分地分布在工业陶瓷粉末间隙中,本研究工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0时能满足该要求。

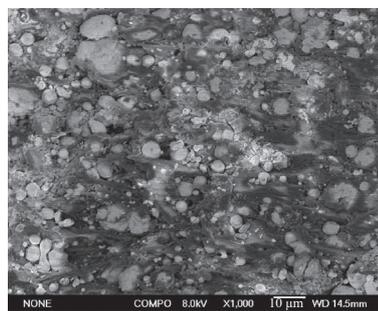
3.2 融体流动性分析

熔融指数是衡量聚合物粘结性能的直观指标,利用毛细管流变仪测得体积分数为0.772 8, 0.680 0, 0.617 1和0.523 8的工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的熔融指数(测试温度为185℃,载荷为25 N)分别为1.37, 2.95, 3.64和4.51 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可以看出,聚合物含量越大,共混喂料的熔融指数越大,即流动性越好,说明聚合物占比对共混喂料的流动性影响较大。

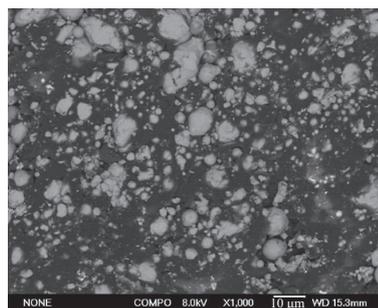
3.3 表观粘度分析

利用毛细管流变仪测试175, 180, 185和190℃下工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料表观粘度随剪切速率的变化,结果如图5所示。

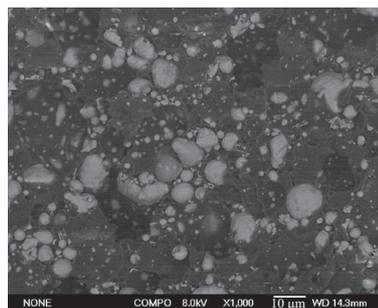
从图5可以看出,当剪切速率越大时,共混喂料的表观粘度就越小,说明共混喂料是具有剪切变稀特性的非牛顿流体。剪切变稀现象也称为切



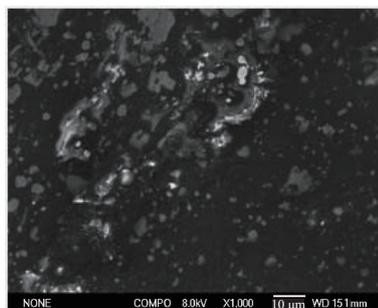
(a)工业陶瓷粉末体积分数为0.772 8



(b)工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0



(c)工业陶瓷粉末体积分数为0.617 1



(d)工业陶瓷粉末体积分数为0.523 8

图4 不同配比的工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的SEM照片

力变稀,它是一种假塑性流体(包括聚合物熔体和聚物流体等)加工过程中剪切应力越大则表观粘度越小的现象。

当剪切速率在 107 s^{-1} 内,剪切速率对共混喂料

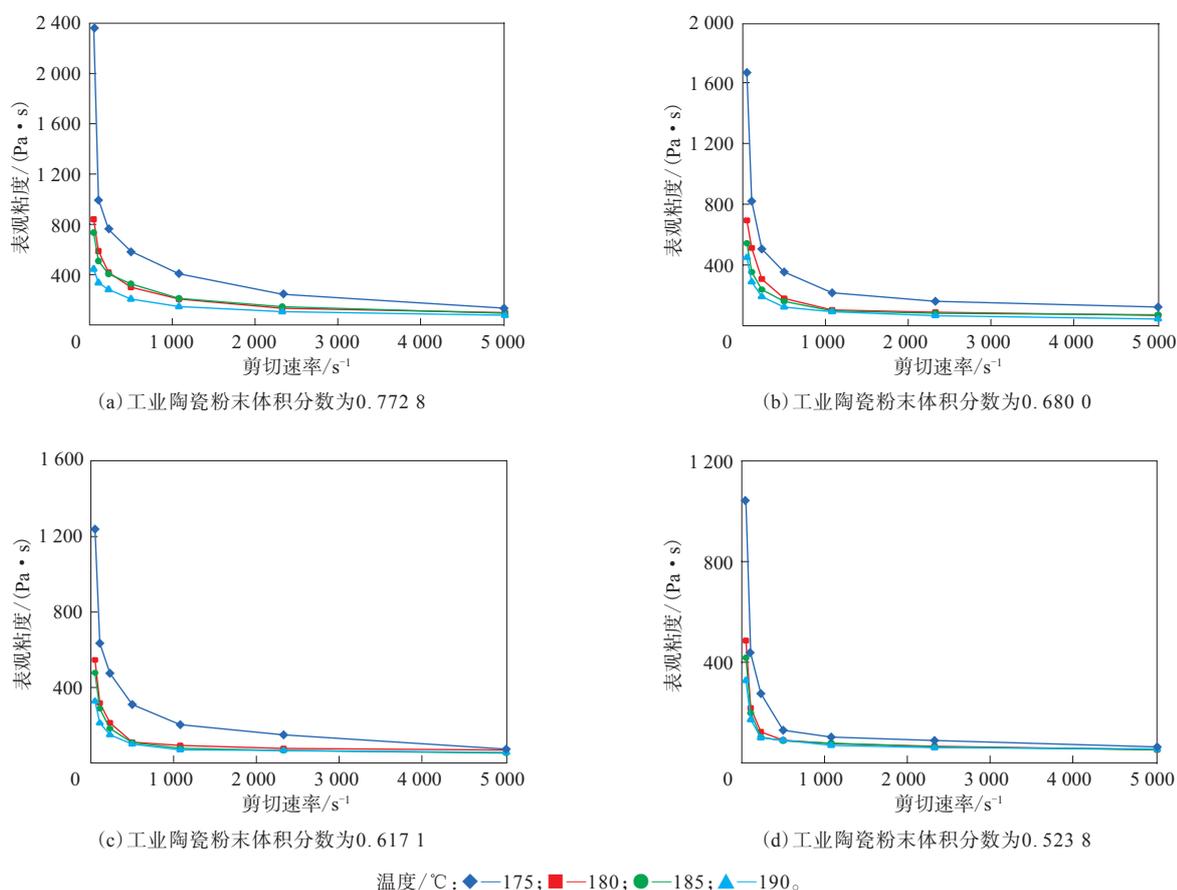


图5 工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的表现粘度-剪切速率曲线

的表现粘度的影响较大,即共混喂料的表现粘度随着剪切速率的增大而骤降,且温度越高,共混喂料的表现粘度越小。当剪切速率达到 500 s^{-1} 后,剪切速率对共混喂料的表现粘度的影响大大降低,共混喂料的表现粘度随着随剪切速率的增大而趋于稳定。

共混喂料的表现粘度与工业陶瓷粉末含量有直接关系,即随着工业陶瓷粉末含量的减小而减小。说明增大聚合物含量能减小共混喂料的粘度,进而改善其流动性。工业陶瓷粉末体积分数为0.772 8时,共混喂料具有较大的表现粘度,说明其流动性较差。

共混喂料在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表现粘度比在 $180, 185$ 和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表现粘度均要大,可以得出本研究共混喂料的3D打印温度应高于 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在同一剪切速率时,工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0,0.617 1和0.523 8的共混喂料在 $180, 185$ 和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表现粘度均小于在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表现粘度,且这3组共

混喂料在 $180, 185$ 和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表现粘度基本相同,说明流动性相当。

综合分析,工业陶瓷粉末体积分数为0.772 8时,聚合物含量较小,共混喂料的流动性和粘结性较差,后续3D打印过程中坯体会出现分层甚至不成型的现象;工业陶瓷粉末体积分数为0.617 1和0.523 8时,聚合物含量较大,共混喂料虽然具有较好的粘结性和流动性,但烧结陶瓷制品的收缩率较大,性能较差,无法满足需求。总结得出,共混喂料适宜的工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0。

由工业陶瓷粉末体积分数为0.680 0的共混喂料通过螺杆挤出式3D打印机打印出的工业陶瓷坯体如图6所示,其烧结制品业满足产品要求。

4 结论

当工业陶瓷粉末的体积分数为0.680 0,即质量分数为0.922 3时,工业陶瓷粉末-聚合物共混3D打印喂料的综合性能最佳,打印坯体和烧结制



图6 优化配比工业陶瓷粉末-聚合物共混喂料的3D打印坯体

品满足设计要求。

参考文献:

- [1] 马北越,张博文,于景坤,等. 3D打印技术及先进应用研究进展[J]. 材料研究与应用,2016,10(4):234-236.
- [2] 张胜,徐艳松,孙姗姗,等. 3D打印材料的研究及发展现状[J]. 中国塑料,2016,30(1):7-14.
- [3] 边慧光,晁宇琦,胡纪全. PLA/金属粉末混合物对3D打印成型制品的影响[J]. 中国塑料,2017,31(10):78-82.
- [4] 汪传生,蔡宁,边慧光,等. 基于粉体喂料3D打印机的热塑性聚氨酯弹性体成型工艺参数研究[J]. 橡胶工业,2019,66(2):138-141.
- [5] 岳敏,李红伟,李海燕. 3D打印在弹性体领域的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(10):795-798.
- [6] Hou X, Hu Y, Grinthal A, et al. Liquid-based Gating Mechanism with Tunable Multiphase Selectivity and Antifouling Behaviour[J]. Nature,2015,519(7541):70-73.
- [7] Chen Z, Li Z, Li J, et al. 3D Printing of Ceramics: A Review[J]. Journal of the European Ceramic Society,2018,39(4):661-687.
- [8] 贲玥,张乐,魏帅,等. 3D打印陶瓷材料研究进展[J]. 材料导报,2016,30(21):109-118.
- [9] 李牧瑶,高宇,郭艺烁,等. 可低温打印的新型聚酯型3D打印材料的合成与性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(5):538-542.

收稿日期:2020-04-16

Study on Blending Ratio of Industrial Ceramics Powder and Polymer for 3D Printing Feed

JIANG Miao¹, ZHANG Wei², NIE Wanfu², CHAO Yuqi²

(1. Shengli Oilfield Changlong Rubber and Plastic Co., Ltd, Dongying 257000, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The 3D printing molding method suitable for industrial ceramic powder-polymer blending feed was developed based on the existing rubber extruder feeding and extrusion methods. By scanning electron microscopy, melt flowability and apparent viscosity analysis of the blending feeds with different ratio of industrial ceramic powder and polymer, it was found that when the volume fraction of industrial ceramic powder was 0.680 0, that was, a mass fraction of 0.922 3, the overall performance of the blending feed was the best, and the printed blank and sintered product met the design requirements.

Key words: industrial ceramics powder; polymer; 3D printing; blending feed; volume fraction; melt index; apparent viscosity

高芳烃环保橡胶增塑剂装置开车 日前,由寰球东北工程公司承担设计的辽宁宝来生物能源有限公司30万t·a⁻¹高芳烃环保橡胶增塑剂装置高压加氢部分产出合格产品,标志着该装置一次开车成功。目前,该装置已处于稳定运行状态。

该装置采用脱固、两段溶剂精制、高压加氢三段工艺路线,将廉价的催化油浆加工成环保橡胶增塑剂,产品性能达到欧盟法规要求。据项目负责人介绍,该项目的实施有助于缓解橡胶企业在

环保增塑剂方面严重依赖进口的局面,经济效益显著。该装置采用的油浆溶剂精制和高压加氢工艺路线国内外还未见相关报道。

该项目于2018年6月开展设计,期间项目组先后克服了没有运行经验可循、产品分布不确定、基础数据不完整等不利因素,如期完成设计工作。在建设 and 开工期间,克服新冠疫情影响,坚持完成现场“三查四定”,最终顺利完成施工和开工工作。

(摘自《中国化工报》,2020-07-06)