doi:10.3969/j.issn.1006-8023.2024.03.012

核桃壳/酚醛树脂生物质复合材料选择性激光烧结工艺参数研究

李亦聪,李健,郭艳玲*
(东北林业大学 机电工程学院,哈尔滨 150040)

摘　要:黑龙江省作为农林业大省,盛产核桃,这种果壳来源丰富且产量高,同时也伴随着大量农业废弃物的产生。为改善这一现状,需要对废弃核桃壳进行合理资源利用。选取废弃核桃壳作为粉末基体材料,将碳含量丰富的酚醛树脂粉作为黏结剂,制备用于选择性激光烧结的核桃壳/酚醛树脂生物质复合材料,不仅可以扩大生物质复合材料粉体的种类,还可以通过该技术的三维性,定制复杂结构的多孔碳前驱体,在海水淡化、新能源方面作出贡献。建立四因素三水平的正交试验方案,通过方差分析法和综合加权评价法,探讨激光功率、扫描速度、扫描间距和分层厚度 4 因素对烧结件密度、弯曲强度和 Z 轴精度的影响规律,确定最优激光烧结工艺参数组合,使用扫描电镜(scanning electron microscope,SEM)对成型件烧结断面进行表征。试验结果表明,激光功率对烧结件密度、弯曲强度和 Z 轴精度的影响最大,扫描速度对烧结件密度和弯曲强度的影响最小,扫描间距对 Z 轴精度影响最小;最优工艺参数组合为激光功率 10 W、扫描速度 2 m/s、扫描间距 0.1 mm、分层厚度 0.12 mm。

关键词:选择性激光烧结;生物质复合材料;工艺参数;弯曲强度;扫描电镜
中图分类号:S784;TB332　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1006-8023(2024)03-0125-10

Study on Selective Laser Sintering Process Parameters of Walnut Shell/ Phenolic Resin Biomass Composite Material

LI Yicong, LI Jian, GUO Yanling*
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Heilongjiang Province, as a major agricultural and forestry province, is rich in walnuts. This kind of shell is rich in source and high in yield. At the same time, it is accompanied by a large number of agricultural wastes. In order to improve this situation, it is necessary to make rational use of waste walnut shells. In this experiment, waste walnut shell was selected as the powder matrix material, and phenolic resin powder with rich carbon content was used as the binder to prepare walnut shell / phenolic resin biomass composites for selective laser sintering. It can not only expand the types of biomass composite powder, but also customize the porous carbon precursor with complex structure through the three-dimensional nature of the technology, and contribute to seawater desalination and new energy. The orthogonal experimental scheme of four factors and three levels was established. The influence of laser power, scanning speed, scanning spacing and layer thickness on the density, bending strength and Z-axis accuracy of sintered parts was discussed by variance analysis and comprehensive weighted evaluation method. The optimal combination of laser sintering process parameters was determined, and the sintering section of the molded parts was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The experimental results showed that the laser power had the greatest influence on the density, bending strength and Z-axis accuracy of the sintered parts. The scanning speed had the least influence on the density and bending strength of the sintered parts. The factor that had the least influence on the Z-axis accuracy was the scanning spacing. The optimal process parameter combination is: laser power 10 W, scanning speed 2 m / s, scanning spacing 0.1 mm, layered thickness 0.12 mm.

Keywords: Selective laser sintering; biomass composite materials; process parameters; bending strength; scanning electron microscope

收稿日期:2023-09-12
基金项目:国家自然科学基金项目(52075090);黑龙江省重点研发项目(GA21A403);中央高校基本科研基金(2572021BF01)。
第一作者简介:李亦聪,硕士研究生。研究方向为增材制造。E-mail: 86863534341@qq.com
*通信作者:郭艳玲,博士,教授。研究方向为增材制造。E-mail: nefugyl@hotmail.com
引文格式:李亦聪,李健,郭艳玲. 核桃壳/酚醛树脂生物质复合材料选择性激光烧结工艺参数研究[J]. 森林工程, 2024, 40(3):125-134.

LI Y C, LI J, GUO Y L. Study on selective laser sintering process parameters of walnut shell / phenolic resin biomass composite material[J]. Forest Engineering, 2024, 40(3):125-134.

0 引言

选择性激光烧结技术(Selective Laser Sintering, SLS),有着成型精度高,加工工艺简便等优点,在目前的 3D 打印技术中,其应用最为广泛和成熟[1-2],该技术运用计算机建模软件及 STL(STereoLithography)切片模型,采取粉面逐层叠加的方式,利用激光对粉床进行选择性烧结从而形成三维实体[3]。可以在较短时间内对形状复杂且结构稳定的金属、陶瓷和高分子等不同材料的零件进行加工[4-5],在激光烧结试验中,烧结件的效果主要取决于工艺参数,因此良好的工艺参数对于烧结件的成型效果至关重要[6-7]。

高分子基材料作为 SLS 主要粉体材料,仍面临着一些问题和挑战,例如种类较少、功能缺乏和生产成本高[8]。相比之下,生物质复合材料作为新兴的 SLS 粉体材料,具有低成本和低耗能的优点,并且尺寸精度高,制备工艺简单[9]。Li 等[10]将稻壳和聚酰胺混合制备了新型生物质复合材料,将其应用于熔模铸造,显著提升铸件成型质量。Idriss 等[11]制备了花生壳/聚醚砜复合材料,并通过渗蜡后处理将烧结件的弯曲强度提升至 15.7 MPa,较其他生物质耗材,强度有很大提升。Zhang 等[12]对碳纳米管/木塑复合材料进行激光烧结试验,并通过微波后处理提升烧结件力学强度。这些生物质复合材料结合了生物质特性以及高分子材料的性能,其烧结件坚硬耐磨、使用寿命长,并且和木材相比,具有更好的稳定性,可循环利用,扩大了应用制造的材料范围[13-15]。

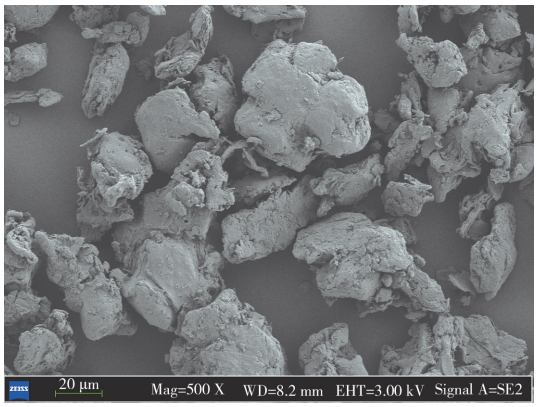
黑龙江省富含大量核桃坚果资源,这种坚果富含丰富的脂肪、蛋白质和矿物质,具有较高营养价值,这不仅扩大了市场的需求,同时也增加了废弃核桃壳的产生,引发环境污染等问题。因此,需要加大对废弃核桃壳的资源利用[16-17]。核桃壳相较于松子壳、榛子壳等其他果壳,颗粒较大并且表面质地坚硬,与稻壳、竹材和木材相比,更易于加工粉碎,加工后颗粒形状近似球形,可大大提升粉末的流动性,从而进一步提高 SLS 中铺粉的平整效果[18-19]。

酚醛树脂是一种由酚类化合物和醛类化合物缩聚形成的一类树脂,与 PES、聚乳酸等材料相比,其 C 元素含量更多,是较为优秀的碳源,具备做复杂结构碳电极的潜质,同时也是一种被广泛应用的黏结剂,因其具有良好的耐热性能、机械性能等优点而运用于工业生产、交通运输及电子通信等各个领域[20-21]。本研究以核桃壳粉末为基体材料,热固性酚醛树脂作为黏结剂,制备核桃壳/酚醛树脂生物质复合粉体材料并用于选择性激光烧结,采用正交试验法[22-23]、方差分析[24-25]和综合加权评价法[26]对烧结件密度、弯曲强度及 Z 轴精度进行试验数据分析,从而得出最优的 SLS 工艺参数组合,并以此烧结获得具备复杂结构的电极前驱体,为后续碳电极的制备提供理论与试验基础。

1 试验部分

1.1 原材料

核桃壳粉末粒径约为 20 μm,球状颗粒,如图 1 所示,其主要成分为木素、纤维素以及半纤维素,富含 C、H、O、N 和 S 等元素[27],试验选取的核桃壳来自黑龙江省大兴安岭废弃林场。



Mag=500X 为测试放大倍数;WD=8.2 mm 为工作距离;EHT=3.000 kV 为工作电压;Signal A=SE2 为测试模式为二次电子。下同

Mag = 500X is the test magnification ; WD = 8.2 mm is the working distance ; EHT = 3.000 kV is the working voltage ; Signal A = SE2 is the test mode for the secondary electron, The same below

图 1 核桃壳粉末微观电镜图

Fig. 1 Microscopic electron microscopy of walnut shell powder

酚醛树脂型号为 2123 热固性,粒径约为 5~20 μm,片状颗粒,如图 2 所示,产自山东济南大晖化工科技有限公司。

1.2 复合材料制备

将核桃壳放入 SHR-50A 高速混合机进行破壳打碎得到核桃壳粉末,并用 ZS-350 振荡筛对其进行筛选,随后将核桃壳粉放入 DHG-9241 恒温干燥箱,干燥温度设定为 100 ℃,时间为 12 h,同样对酚醛树脂粉末进行干燥处理,干燥温度设定为 40 ℃,时间为 12 h;将干燥后的核桃壳/酚醛树脂复合粉末

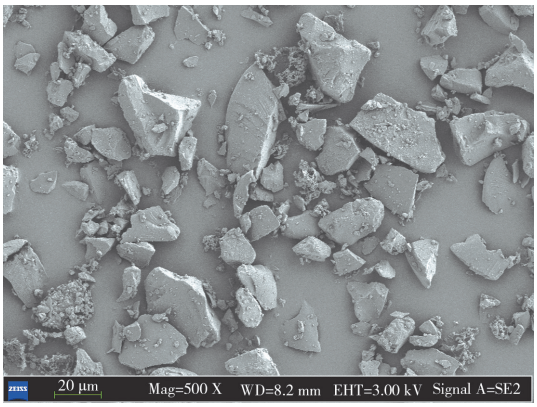


图 2　酚醛树脂粉末微观电镜图

Fig. 2 Microscopic electron microscopy of phenolic resin powder

放入 STH-50 kg 立式混色机,其质量比 3∶7,混合处理过程为低速状态下混合 20 min,然后在高速状态下混合 5 min,防止在机械混合过程中粉体温度过高而导致粉末颗粒粘连成块,需要保证混合机中粉体温度不高于 35 ℃,最终得到核桃壳/酚醛树脂复合粉末。

1.3　SLS 预试验

对制备好的核桃壳/酚醛树脂粉末进行 SLS 预试验,保证烧结件可成型且具备一定的力学性能,在前期的大量工作中,确定基本的烧结参数范围,即激光功率 8~12 W,扫描速度 1.8~2.2 m/s,扫描间距 0.10~0.15 mm,分层厚度 0.08~0.12 mm。

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)可以有效分析粉末的热性能[28],图 3 为核桃壳/酚醛树脂混合粉末 DSC 曲线,其玻璃化转化温度约为 66 ℃,经过多次试验确定,设定核桃壳/酚醛树脂复合材料较为适宜的激光烧结预热温度为 66 ℃。

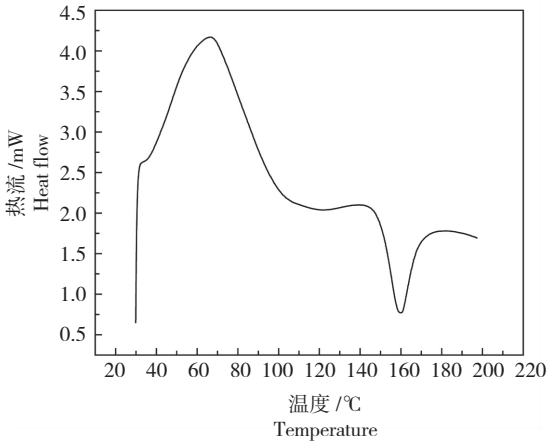


图 3　核桃壳/酚醛树脂复合粉末 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of walnut shell/phenolic resin composites power

2　工艺参数分析及优化

2.1　测试方法

2.1.1　密度测试及表征

采用游标卡尺量取弯曲烧结件的长、宽和高,分别记为 l、w、h,使用分析天平测量

每个烧结件质量 m,利用式(1)计算成型密度,取 5 组式样测量结果平均值为最终结果。

$$\rho = \frac{m}{lwh}。\tag{1}$$

式中,ρ 为烧结件密度,g/cm^3。

2.1.2　弯曲强度测试及表征

采用电子万能试验机(Byes3003,邦亿精密量仪(上海)有限公司)测试标准弯曲件的弯曲强度,测试件弯曲试样采用国家标准 GB/T 9341—2008,测试式样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,5 个式样一组,取平均值作为测量结果,其余测试参数为跨距 60 mm,位移速度为 5 mm/s,激光烧结后弯曲式样件均使用数显游标卡尺进行测量。

2.1.3　Z 轴精度测试及表征

Z 轴精度测试及表征,用数显游标卡尺测量每个测试件 Z 轴高度 h,最终结果取 5 组式样平均值,利用式(2)计算 Z 轴精度误差。

$$\sigma = \left(1 - \frac{|h_g - h|}{h}\right) \times 100\%。\tag{2}$$

式中:σ 为烧结件的尺寸精度,%;h_g 为成型件的设计尺寸,mm。

2.2　正交试验设计与结果

在 SLS 试验中,激光功率、扫描速度、扫描间距和分层厚度是影响粉末成型的最关键因素,以这 4 个主要因素为试验因素,设计四因素三水平的正交试验,见表 1。

9 组烧结件的试验结果,见表 2,可以看到第 8 组烧结件密度最大,第 9 组烧结件弯曲强度最大,第 3 组试验烧结件 Z 轴精度最高。

2.3　方差分析

在正交试验中,通常利用方差分析对数据进行分析,方差反映的是因素离散程度,方差越大,表示试验因素对试验指标影响越大,同理,方差越小,表示试验因素对试验指标影响越小。式(3)—式(5)是方差分析法中用到的计算公式。

$$m_{ij} = \frac{k}{n}M_{ij}。\tag{3}$$

$$R_j = \mathrm{Max}\{m_{ij}\} - \mathrm{Min}\{m_{ij}\}。\tag{4}$$

表1 正交试验方案表

Tab. 1 Orthogonal test table

编号 Number	激光功率(A)/W Laser power	扫描速度(B)/(mm·s^{-1}) Scanning speed	扫描间距(C)/mm Line advance	分层厚度(D)/mm Layer thickness
1	A_1(8)	B_1(1 800)	C_1(0.100)	D_1(0.08)
2	A_1(8)	B_2(2 000)	C_2(0.125)	D_2(0.10)
3	A_1(8)	B_3(2 200)	C_3(0.150)	D_3(0.12)
4	A_2(10)	B_1(1 800)	C_2(0.125)	D_3(0.12)
5	A_2(10)	B_2(2 000)	C_3(0.150)	D_1(0.08)
6	A_2(10)	B_3(2 200)	C_1(0.100)	D_2(0.10)
7	A_3(12)	B_1(1 800)	C_3(0.150)	D_2(0.10)
8	A_3(12)	B_2(2 000)	C_1(0.100)	D_3(0.12)
9	A_3(12)	B_3(2 200)	C_2(0.125)	D_1(0.08)

表2 正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal experiment

编号 Number	弯曲强度/MPa Bend strength	密度/(g·cm^{-3}) Density	Z轴精度(%) Z-axis accuracy
1	0.719	0.607	82.25
2	0.340	0.529	92.25
3	0.057	0.441	93.75
4	0.760	0.602	85.50
5	0.646	0.599	88.75
6	0.785	0.605	87.50
7	0.727	0.592	83.00
8	0.920	0.635	86.00
9	0.923	0.628	81.50

$$S_j = \frac{k}{n}\sum_{i=1}^{k} m_{ij}^2 - \frac{1}{n}T^2。 \quad (5)$$

式中：m_{ij}为因素j的第i个水平的均值；n为试验的次数；k为水平数；M_{ij}为第j列水平号为i的和；R_j为极差；S_j为方差；T为测量的数据之和。

2.3.1 密度方差分析

由表3与图4数据分析可知，激光功率(A)以12 W最优，激光功率增加会使得激光能量密度增大，较高的能量密度可以增强酚醛树脂颗粒的熔融效果，故制件密度增加。扫描速度(B)以1 800 mm/s最优，扫描速度较低时，粉末颗粒吸收的能量密度就越高，制件密度因此增加。激光扫描间距(C)以0.100 mm最优，激光扫描间距越低，粉末颗粒接受愈多的能量，成形密度也就越大。分层层厚(D)以0.08 mm最好，粉末颗粒分层层厚越小，加工层粉末颗粒预热越充分，激光选区烧结过程也越充分，较小的分层层厚可获得较大的烧结密度。从方差(S)分析可知，激光功率(A)对制件成形密度影响最为显著，其余依次为激光扫描间距(C)、分层厚度(D)、扫描速度(B)。从密度的评价指标来看，其最优工艺参数组合为激光功率12 W、扫描速度1 800 mm/s、扫描间距0.100 mm、分层厚度0.08 mm，即$A_3B_1C_1D_1$。

由表3中数据可以绘制成形件密度与加工参数四因素的关系柱状图，如图4所示。

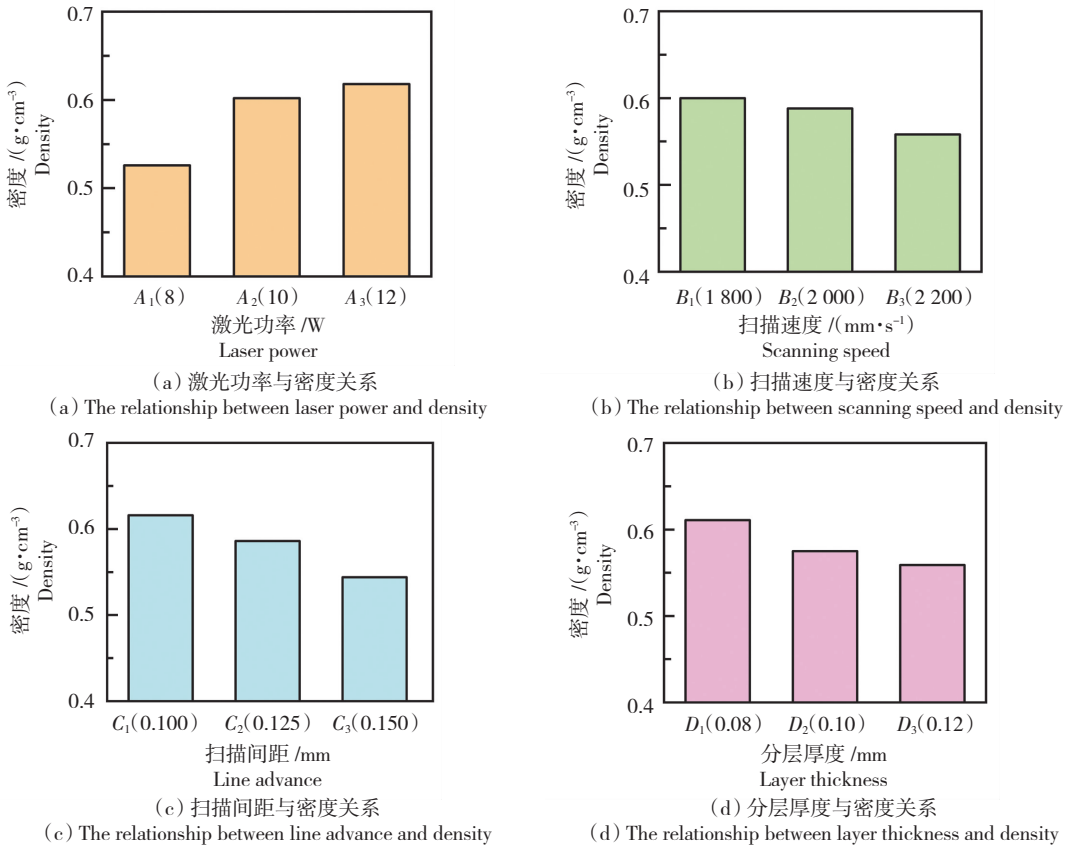
表3 密度方差分析

Tab. 3 Density variance analysis

因素 Factor	激光功率(A)/W Laser power	扫描速度(B)/(mm·s^{-1}) Scanning speed	扫描间距(C)/mm Line advance	分层厚度(D)/mm Layer thickness
M_1	1.578	1.800	1.848	1.833
M_2	1.806	1.764	1.758	1.725
M_3	1.854	1.674	1.632	1.677
m_1	0.526	0.600	0.616	0.611
m_2	0.602	0.588	0.586	0.575
m_3	0.618	0.558	0.544	0.559
R_j	0.092	0.042	0.072	0.052
S_j	0.015	0.003	0.008	0.004

注：M_i(i=1,2,3)为当前因素下水平为i的密度之和；m_i(i=1,2,3)为当前因素下水平为i的密度均值。

Note：M_i(i=1, 2, 3) is the sum of the density of level i under the current factor. m_i(i=1, 2, 3) is the density mean of level i under the current factor.



(a) 激光功率与密度关系
(a) The relationship between laser power and density

(b) 扫描速度与密度关系
(b) The relationship between scanning speed and density

(c) 扫描间距与密度关系
(c) The relationship between line advance and density

(d) 分层厚度与密度关系
(d) The relationship between layer thickness and density

图 4　成型件密度与四因素关系图

Fig. 4 Relation diagram of density and four factors

2.3.2　弯曲强度方差分析

由表 4 和图 5 的数据可得,激光功率(A)以 12 W 最优,粉末吸收能量与激光功率大小呈正相关,激光功率变大,粉体吸收热量增多,颗粒黏接越牢固,扫描速度(B)以 1 800mm/s 为最优,烧结过程中,扫描速度愈慢,选区部分吸收能量越多,烧结件强度越高。扫描间距(C)选取 0.100 mm 最优,较小的扫描间距会增加粉末单位面积上的激光密度,故弯曲强度增大。分层厚度(D)以 0.08 mm 最优,较小的分层厚度会使得垂直方向粉末越致密。通过方差(S)分析可得,激光功率(A)是影响烧结件弯曲强度的最主要的因素,其次是扫描间距(C),分层厚度(D)以及扫描速度(B)。从弯曲强度评价指标来看,其最优工艺参数组合为激光功率 12 W、扫描速度 1 800 mm/s、扫描间距 0.100 mm、分层厚度 0.08 mm,即 $A_3B_1C_1D_1$。

由表 4 中数据可以绘制成形件弯曲强度与加工参数四因素的关系柱状图,如图 5 所示。

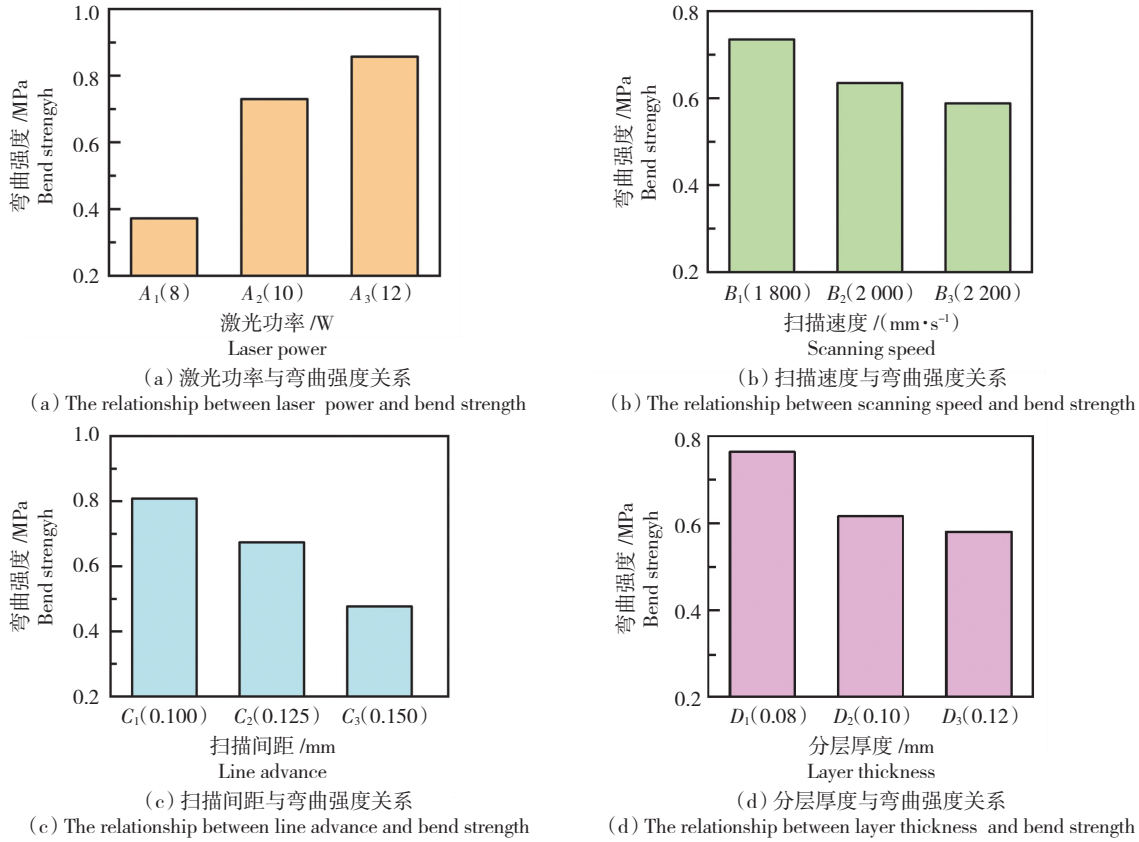
表 4　弯曲强度方差分析

Tab. 4 Bend strength variance analysis

因素 Factor	激光功率/W Laser power	扫描速度/(mm·s^{-1}) Scanning speed	扫描间距/mm Line advance	分层厚度/mm Layer thickness
M_1	1.116	2.205	2.424	2.289
M_2	2.190	1.905	2.022	1.851
M_3	2.571	1.764	1.431	1.737
m_1	0.372	0.735	0.808	0.763
m_2	0.730	0.635	0.674	0.617
m_3	0.857	0.588	0.477	0.579
R_j	0.485	0.147	0.331	0.184
S_j	0.380	0.030	0.167	0.057

注:$M_i(i=1,2,3)$为当前因素下水平为 i 的弯曲强度之和;$m_i(i=1,2,3)$为当前因素下水平为 i 的弯曲强度均值。

Note: $M_i(i=1, 2, 3)$ is the sum of the bending strength of i under the current factor. $m_i(i=1, 2, 3)$ is the mean value of bending strength at the level of i under the current factor.



(a) 激光功率与弯曲强度关系
(a) The relationship between laser power and bend strength

(b) 扫描速度与弯曲强度关系
(b) The relationship between scanning speed and bend strength

(c) 扫描间距与弯曲强度关系
(c) The relationship between line advance and bend strength

(d) 分层厚度与弯曲强度关系
(d) The relationship between layer thickness and bend strength

图 5 成型件弯曲强度与四因素关系图

Fig. 5 Relation diagram of bend strength and four factors

2.3.3 *Z* 轴精度方差分析

由表 5 与图 6 可知,激光功率(*A*)以 8 W 最优,激光功率愈小,*Z* 轴余盈越小。而扫描速度(*B*)以 2 000 mm/s 最优,过小的扫描速度会导致粉末吸收热量过大,从而 *Z* 轴误差变大;而过大的扫描速度会导致粉末吸收能量不足,致使 Z 方向尺寸减小。扫描间距(*C*)以 0.150 mm 最好,若扫描间距超过激光束光斑直径,则不会产生相互交叉的激光光束,对 *Z* 轴方向的影响也相应变小。分层厚度(*D*)以 0.12 mm 最好,在合理范围内,较小的分层厚度会导致 *Z* 轴方向过深的烧结效果,从而 Z 轴精度误差也就越大。利用方差(*S*)分析,激光功率是对 *Z* 轴精度影响最大的因素,因此从 *Z* 轴精度的评价效果来看,最优的工艺参数为激光功 8 W、扫描速度 2 000 mm/s、扫描间距 0.150 mm、分层厚度 0.12 mm,即 $A_1B_2C_3D_3$。

由表 5 中数据可以绘制成形件 *Z* 轴精度与加工参数四因素的关系柱状图,如图 6 所示。

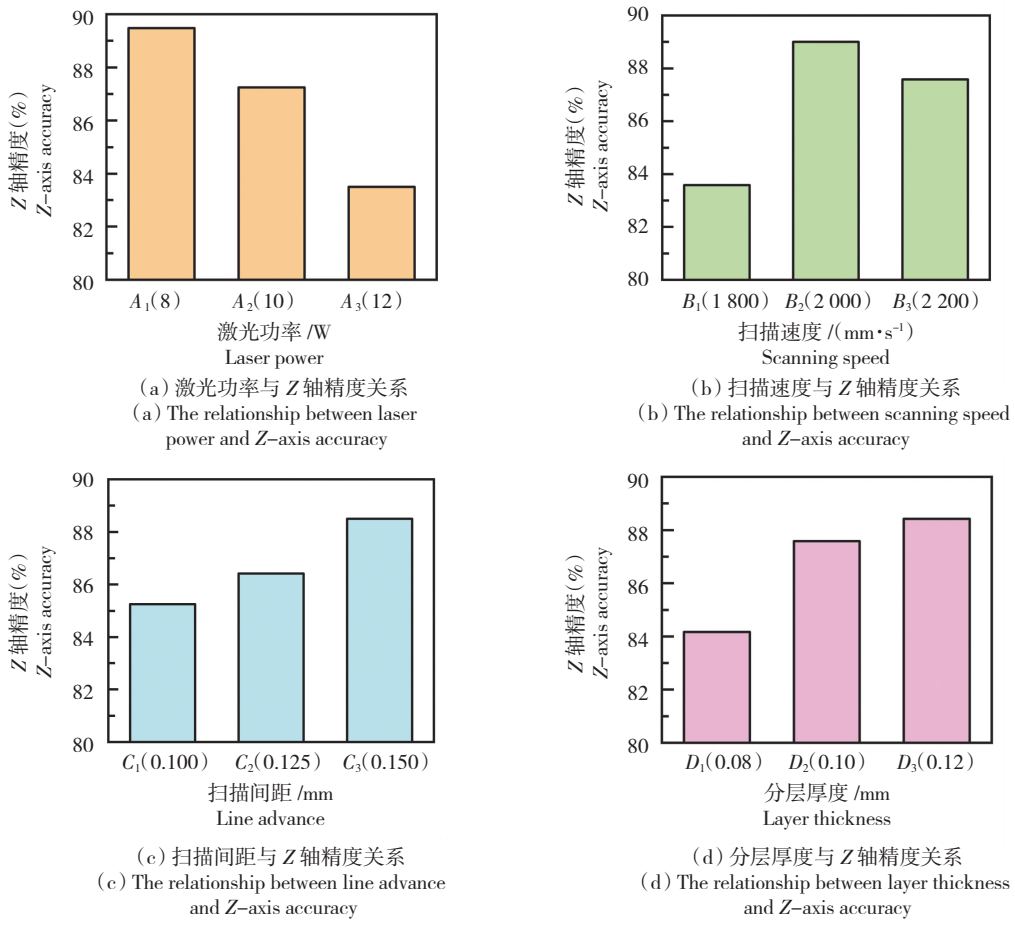
表 5 *Z* 轴精度方差分析

Tab. 5 *Z*-axis accuracy variance analysis

因素 Factor	激光功率/W Laser power	扫描速度/(mm·s^{-1}) Scanning speed	扫描间距/mm Line advance	分层厚度/mm Layer thickness
M_1	268.431	250.749	255.750	252.501
M_2	261.750	267.000	259.251	262.749
M_3	250.500	262.749	265.500	265.251
m_1	89.477	83.583	85.250	84.167
m_2	87.250	89.000	86.417	87.583
m_3	83.500	87.583	88.500	88.417
R_j	5.917	5.417	3.250	4.250
S_j	86.147	47.005	16.437	30.601

注:$M_i(i=1,2,3)$为当前因素下水平为 i 的 *Z* 轴精度之和;$m_i(i=1,2,3)$为当前因素下水平为 i 的 *Z* 轴精度均值。

Note: $M_i(i=1, 2, 3)$ is the sum of the *Z*-axis accuracy of level i under the current factor. $m_i(i=1, 2, 3)$ is the mean value of *Z*-axis accuracy with level i under the current factor.



(a) 激光功率与 Z 轴精度关系
(a) The relationship between laser power and Z-axis accuracy

(b) 扫描速度与 Z 轴精度关系
(b) The relationship between scanning speed and Z-axis accuracy

(c) 扫描间距与 Z 轴精度关系
(c) The relationship between line advance and Z-axis accuracy

(d) 分层厚度与 Z 轴精度关系
(d) The relationship between layer thickness and Z-axis accuracy

图 6　成型件 Z 轴精度与四因素关系图

Fig. 6 The relationship between Z-axis accuracy and four factors of molded parts

2.3　加权评价法及参数优化

综合加权方法是对多个影响试验结果的单独因素重新加权,制定一个合理的计算方式,从而进行综合评选确定均衡的技术参数。密度和弯曲强度虽然作为关联指标,但在烧结过程中,影响成型件弯曲强度的因素还有烧结层的厚度和层之间的黏合效果等,并不能将其与密度相互替代,因此可将密度和弯曲强度这 2 个变量分别作为独立指标进行分析。通过式(6)—式(8)将弯曲强度、Z 轴精度和密度进行无纲量转化。

$$\mu_1 = \frac{\sigma_i - \sigma_{\min}}{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}。\tag{6}$$

$$\mu_2 = \frac{\delta_i - \delta_{\min}}{\delta_{\max} - \delta_{\min}}。\tag{7}$$

$$\mu_3 = \frac{\rho_i - \rho_{\min}}{\rho_{\max} - \rho_{\min}}。\tag{8}$$

式中:μ_1、μ_2、μ_3 分别为弯曲强度、Z 轴精度、密度无量纲转化值;σ_i、δ_i、ρ_i 分别为弯曲强度、Z 轴精度、密度中相应的数据;$\sigma_{\min}$、$\delta_{\min}$、$\rho_{\min}$ 为对应数据中的最小值;$\sigma_{\max}$、$\delta_{\max}$、$\rho_{\max}$ 为对应数据中的最大值。

在考虑烧结件能否满足使用需求时,首先要考虑的是他的力学强度,其次是精度,密度并不是烧结件性能研究的重点因素,因此将弯曲强度、Z 轴精度以及密度的权重设定为 $\lambda_1 = 0.40$,$\lambda_2 = 0.40$,$\lambda_3 = 0.2$。综合加权得分值如式(9)所示。

$$\omega = \lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 + \lambda_3\mu_3。\tag{9}$$

式中:ω 为综合加权得分后的数值;λ_1、λ_2、λ_3 分别为对应的权重。综合加权分析的试验结果见表 6。由表 6 可以看出,四因素的极差排序为 $R_A > R_B > R_C > R_D$,即激光功率对成形件综合变化幅度的影响最大,其次是扫描速度 、扫描间距、分层厚度。方差排序为 $S_A > S_B > S_C > S_D$,即激光功率对成形件综合影响最大,扫描速度次之,然后是扫描间距,而分层厚度对成形件的综合影响最小。最终确定烧结最优工艺参数为激光功率 12 W、扫描速度 2 m/s、扫描间距 0.1 mm、分层厚度 0.12 mm。

表 6 综合加权法下的正交试验结果

Tab. 6 Orthogonal experimental results under comprehensive weighting method

编号 Number	*A*	*B*	*C*	*D*	弯曲强度/MPa Bend strength	*Z* 轴精度(%) *Z*-axis accuracy	密度/(g·cm^{-3}) Density	综合加权 Aggregative weight
1	A_1(8)	B_1(1 800)	C_1(0.100)	D_1(0.08)	0.719	82.25	0.607	0.416
2	A_1(8)	B_2(2 000)	C_2(0.125)	D_2(0.10)	0.340	92.25	0.529	0.527
3	A_1(8)	B_3(2 200)	C_3(0.150)	D_3(0.12)	0.057	93.75	0.441	0.400
4	A_2(10)	B_1(1 800)	C_2(0.125)	D_3(0.12)	0.760	85.50	0.602	0.538
5	A_2(10)	B_2(2 000)	C_3(0.150)	D_1(0.08)	0.646	88.75	0.599	0.590
6	A_2(10)	B_3(2 200)	C_1(0.100)	D_2(0.10)	0.785	87.50	0.605	0.617
7	A_3(12)	B_1(1 800)	C_3(0.150)	D_2(0.10)	0.727	83.00	0.592	0.436
8	A_3(12)	B_2(2 000)	C_1(0.100)	D_3(0.12)	0.920	86.00	0.635	0.646
9	A_3(12)	B_3(2 200)	C_2(0.125)	D_1(0.08)	0.923	81.50	0.628	0.496
K_1	1.344	1.389	1.680	1.503				
K_2	1.746	1.764	1.560	1.581				
K_3	1.578	1.512	1.425	1.584				
k_1	0.448	0.463	0.560	0.501				
k_2	0.582	0.588	0.520	0.527				
k_3	0.526	0.504	0.475	0.528				
R	0.134	0.125	0.085	0.027				
S	0.030	0.023	0.010	0.003				

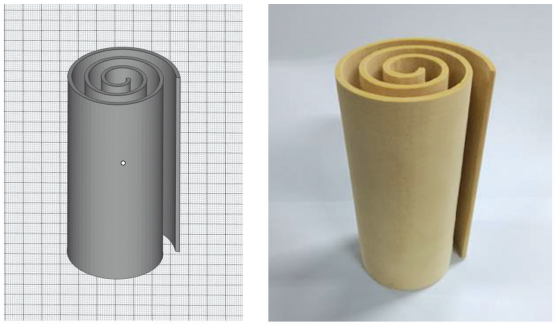
注:K_i(i=1,2,3)为当前因素下水平为 i 的综合加权数值之和;k_i(i=1,2,3)为当前因素下水平为 i 的综合加权数值均值。

Note: K_i(i=1, 2, 3) is the sum of the comprehensive weighted values of the level i under the current factor. k_i(i=1, 2, 3) is the comprehensive weighted mean value of level i under the current factor.

3 打印件及烧结断面 SEM 表征

3.1 打印件

图 7 为最优工艺参数 $A_3B_2C_1D_3$ 组合下电极前驱体模型和打印件,其表面整洁,成形效果较好。设计模型 *Z* 轴尺寸为 113.81 mm,实际打印 *Z* 轴尺寸为 128.60 mm,*Z* 轴精度误差约 13%,这是因为酚醛树脂/核桃壳粉末具备一定的导热性能,在打印过程中产生 *Z* 轴盈余,由材料本身的性质决定,不可避免,势必会对成型件的 *Z* 轴精度产生影响。



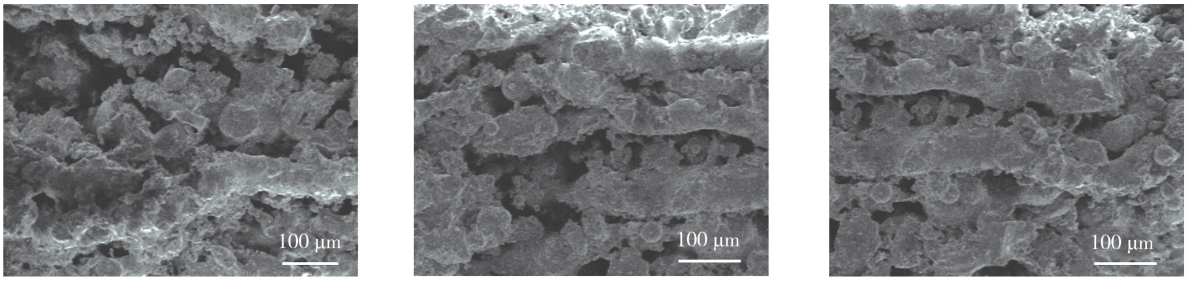
(a) 电极模型 (a) Electrode model　　(b) 打印件 (b) Printer model

图 7 模型及打印件

Fig. 7 Models and printer models

3.2 烧结断面 SEM 表征

通过综合加权结果,在较差工艺参数($A_1B_3C_3D_3$)、一般工艺参数($A_1B_2C_2D_2$)、最优工艺参数($A_3B_2C_1D_3$)下,酚醛树脂/核桃壳复合粉末烧结件的断面 SEM 图如图 8 所示。



(a) 较差工艺参数 (a) Poor process parameters　(b) 一般工艺参数 (b) General process parameters　(c) 最优工艺参数 (c) Optimal process parameters

图 8 不同工艺参数下核桃壳/酚醛树脂烧结断面 SEM 图

Fig. 8 SEM diagram of walnut shell / phenolic resin sintering section under different process parameters

由图 8 可以看出,较差工艺参数($A_1B_3C_3D_3$)下,烧结件断面存在大量孔隙,颗粒之间烧结不充分,严重阻碍层与层之间的黏结效果,几乎看不到烧结层;一般工艺参数($A_1B_2C_2D$)下,可以看到逐渐减少的孔隙以及较为明显的烧结层结构;最优工艺参数($A_3B_2C_1D_3$)下,酚醛树脂/核桃壳复合粉末熔融的更加充分,层与层之间黏结更紧密,孔隙率进一步减小,烧结件的致密度提升,所以弯曲强度和密度因此提升。

4　讨论

本研究选取核桃壳与酚醛树脂质量比为 3∶7,通过机械混合法制备了核桃壳/酚醛树脂生物质复合材料,在预热温度 66 ℃的条件下进行 SLS 试验,利用方差分析法探究了不同激光功率、扫描速度、扫描间距、分层厚度下烧结件密度、弯曲强度和 Z 轴精度的变化规律,通过综合加权法进行参数优化,得到以下结论。

1)激光功率对烧结件密度、弯曲强度以及 Z 轴精度的影响最为显著,激光功率的大小是影响粉末吸热量的直接因素。扫描速度对烧结件密度和弯曲强度的影响最小,对 Z 轴精度影响最小的因素是扫描间距。

2)酚醛树脂/核桃壳烧结件最优工艺参数组合为 $A_3B_2C_1D_3$,即激光功率 10 W、扫描速度 2 m/s、扫描间距 0.1 mm、分层厚度 0.12 mm。

【参　考　文　献】

[1] 冯淑莹,张慧梅. 选择性激光烧结的研究进展[J]. 江西化工,2020(4):56-57.
FENG S Y, ZHANG H M. Research progress of selective laser sintering[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2020(4): 56-57.

[2] 甘鑫鹏,王金志,费国霞,等. 选择性激光烧结 3D 打印粉体材料研究进展[J]. 化工新型材料,2020,48(8):27-31,41.
GAN X P, WANG J Z, FEI G X , et al. Progress on polymer material for SLS 3D printing[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(8):27-31, 41.

[3] 宫玉玺,王庆顺,朱丽娟,等. 选择性激光烧结成形设备及原材料的研究现状[J]. 铸造,2017,66(3):258-262.
GONG Y X, WANG Q S, ZHU L J, et al. Review on the progress of forming equipment and materials for SLS[J]. Foundry, 2017, 66(3): 258-262.

[4] 吴琼,陈惠,巫静,等. 选择性激光烧结用原材料的研究进展[J]. 材料导报,2015,29(S2):78-83.
WU Q, CHEN H, WU J, et al. Research progress of raw materials for selective laser sintering[J]. Materials Reports, 2015, 29(S2): 78-83.

[5] 鲍飞,封雪平,缪锋,等. 激光工艺参数对选择性激光烧结覆膜砂初坯强度的影响[J]. 铸造技术,2018,39(4):790-793.
BAO F, FENG X P, MIAO F, et al. Influence of laser parameters on the strength of selective laser sintered coated sand mold[J]. Foundry Technology, 2018, 39(4): 790-793.

[6] 魏小华. 选择性激光烧结技术中的精度研究[J]. 铸造技术,2016,37(8):1698-1700.
WEI X H. Research on precision of selective laser sintering technology[J]. Foundry Technology, 2016, 37(8): 1698-1700.

[7] RUBAN W, VIJAYAKUMAR V, DHANABAL P, et al. Effective process parameters in selective laser sintering [J]. International Journal of Rapid Manufacturing, 2014, 4(2/3/4): 148.

[8] 冯东,王博,戚方伟,等. 选择性激光烧结用聚合物基材料制备研究进展[J]. 化工进展,2021,40(8):4290-4304.
FENG D, WANG B, QI F W, et al. Research progress in the preparation of polymer-based materials for selective laser sintering[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(8): 4290-4304.

[9] 黄品歌,张艳,孟毅,等. 生物质基天然纤维包装材料的研究现状及发展趋势[J]. 包装学报,2022,14(5):66-74.
HUANG P G, ZHANG Y, MENG Y, et al. Research status and development trend of biomass-based natural fiber packaging materials[J]. Packing Journal, 2022, 14(5): 66-74.

[10] LI H L, GUO Y L, TONG S H, et al. Study on selective laser sintering process and investment casting of rice husk/Co-Polyamide (Co-PA hotmelt adhesive) composite[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2023, 36(6): 2311-2331.

[11] IDRISS A I B, LI J, GUO Y L, et al. Improved sintering quality and mechanical properties of peanut husk powder/polyether sulfone composite for selective laser sintering [J]. 3D Printing and Additive Manufacturing, 2023, 10(1): 111-123.

[12] ZHANG Y H, CUI Y H, WANG S A, et al. Effect of microwave treatment on bending properties of carbon nanotube/wood plastic composites by selective laser sintering[J]. Materials Letters, 2020, 267: 127547.

[13] YU Y Q, GUO Y L, JIANG T, et al. Study on process and parameter optimization of selective laser sintering of walnut shell composite powder[J]. BioResources, 2018, 13(2):3017-3029.

[14] 李健,赵一锦,赵永政,等. 基于木塑 SLS 的图片转浮雕模型 3D 打印及后处理研究[J]. 森林工程,2017,33(4):70-73.
LI J, ZHAO Y J, ZHAO Y Z, et al. 3D printing and afterprocessing research based on wood-plastic SLS images turning to emboss model[J]. Forest Engineering, 2017, 33(4): 70-73.

[15] 闫承琳,刘东,刘子昕,等. 基于木塑基耗材的增材制造技术研究进展[J]. 林业工程学报,2022,7(4):22-30.
YAN C L, LIU D, LIU Z X, et al. Research progress of additive manufacturing technology and equipment for wood-plastic consumables[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 22-30.

[16] 陈宝贵. 黑龙江省森工林区核桃楸资源现状与发展对策[J]. 中国林副特产,2012(3):67-69.
CHEN B G. The resource current situation and development strategy of *Juglans mandshurica* Maxim. in the forest industry region of Heilongjiang[J]. Forest by-Product and Speciality in China, 2012(3): 67-69.

[17] 何英思. 黑龙江省森林特产资源开发利用现状[J]. 林业勘查设计,2011(4):15-16.
HE Y S. Status of forest unique resources development and utilization specialty in Heilongjiang Province[J]. Forest Investigation Design, 2011(4): 15-16.

[18] 张东东,王雪梅,赵蝴蝶等. 核桃壳研究进展及其在纺织印染领域的应用展望[J]. 染整技术,2022,44(10):9-13.
ZHANG D D, WANG X M, ZHAO H D, et al. Research progress of walnut shells and prospect of its application in textile printing and dyeing field[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2022, 44(10):9-13.

[19] 辛宗生,郭艳玲. 基于 SLS 快速成形的木塑材料性能的研究[J]. 黑龙江工程学院学报,2015,29(2):41-45.
XIN Z S, GUO Y L. A study of the properties of rapidly-prototyped wood-plastic composites based on SLS[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Technology, 2015, 29(2): 41-45.

[20] 孙鑫,王刚,凌芳. 酚醛树脂的研究进展及发展趋势[J]. 上海化工,2022,47(1):59-63.
SUN X, WANG G, LING F. Research progress and development trend of phenolic resin[J]. Shanghai Chemical Industry, 2022, 47(1): 59-63.

[21] 薛斌,张兴林. 酚醛树脂的现代应用及发展趋势[J]. 热固性树脂,2007,22(4):47-50.
XUE B, ZHANG X L. Application and development trend of phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2007, 22(4): 47-50.

[22] 杨来侠,王勃,杨繁荣. 工艺参数对 PS/CF 混合粉末 SLS 烧结件尺寸精度的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(3):44-49.
YANG L X, WANG B, YANG F R. Effects of process parameters on dimensional accuracy of PS/CF hybrid powder sintering parts based on SLS[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 44-49.

[23] 李振杰,何家房,刘宇,等. 正交试验法优化叠层线圈式磁耦合机构参数[J]. 哈尔滨理工大学学报,2022,27(6):41-50.
LI Z J, HE J F, LIU Y, et al. Parameter optimization of solenoid and double D-pads by orthogonal experiment[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2022, 27(6): 41-50.

[24] NAIJU C D, MANOJ P K, GEORGE T T, et al. Study on the effect of process parameters on reciprocating wear behavior of components produced by selective laser sintering (SLS)[J]. Advanced Materials Research, 2012, 488/489: 1424-1428.

[25] WU H H, SUN Y, PENG J H, et al. Effect of processing parameters on dimensional accuracy and bending strength of graphite flake/phenolic resin powder mixture in SLS process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2019, 233(13): 4497-4507.

[26] 庞广富,陶权,余鹏. 基于综合加权评分法的空气滤清器注塑成型优化[J]. 塑料科技,2022,50(1):103-107.
PANG G F, TAO Q, YU P. Optimization of injection molding of air cleaner based on synthetic weighted mark method[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(1): 103-107.

[27] 郑志锋,邹局春,花勃,等. 核桃壳化学组分的研究[J]. 西南林学院学报,2006,26(2):33-36.
ZHENG Z F, ZOU J C, HUA B, et al. Study on the constituents of walnut shell[J]. Journal of Southwest Forestry College, 2006, 26(2): 33-36.

[28] WAY Y, PUWANTO H, AICHOUNI M, et al. Investigation into the differences thermal properties of SLS polymer powder materials using differential scanning calorimetry (DSC)[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 548/549: 53-56.