



Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/8225>

To cite this version :

Fan XU, Xin LI, Denis DEFAUCHY, Gilles REGNIER - Coalescence modeling and experimental validation of sintering of thermoplastic polyamide fibers - Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering - Vol. 29, p.177-181 - 2013

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : scienceouverte@ensam.eu



热塑性尼龙纤维烧结过程建模及实验验证

徐凡^{1,2}, 李昕³, Gilles REGNIER¹, Denis DEFAUCHY¹

1. Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, PIMM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

2. Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3, UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 01, France

3. 上海交通大学, 材料科学与工程学院, 上海市闵行区东川路 800 号, 200240

摘要: 为了研究热塑性聚合物粉末的烧结合并过程, 在 Frenkel、Eshelby 和 Pokluda 等人模型的基础上建立 2D 数学模型, 同时用尼龙纤维 (长度远大于直径, 可视为无限长) 进行烧结实验, 观察其横截面的合并过程。将数学模型预测结果与实验结果以及 Constrained Natural Element Method (C-NEM) 数值模拟结果进行对比, 其结果基本一致, 所获得的数学模型和实验结果可为烧结合并过程的数值模拟和理论研究提供依据。

关键词: 烧结; 热塑性纤维; 2D 模型; 合并过程; 表面张力; 粘滞力

中图分类号: TB324

文献标识码: A

Coalescence modeling and experimental validation of sintering of thermoplastic polyamide fibers

Fan XU^{1,2}, Xin LI³, Gilles REGNIER¹, Denis DEFAUCHY¹

1. Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, PIMM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

2. Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3, UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 01, France

3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, No.800, Dongchuan Road, Minhang District, Shanghai, 200240, P.R. China

Abstract: In order to study the coalescence mechanisms of thermoplastic polymer powders, a 2D mathematical model has been established based on Frenkel, Eshelby and Pokluda's model. Sintering experiments have been carried out by using two polyamide fibers that can be considered as infinite cylinders with its length much larger than the diameter. 2D mathematical model has been validated through comparison with results of sintering experiments as well as Constrained Natural Element Method (C-NEM) coalescence simulation. This consistence shows that the proposed coalescence model and experimental results can provide a reference for the numerical simulation of sintering process.

Keywords: sintering; thermoplastic fiber; 2D model; coalescence; surface tension; viscous force

引言

烧结通常被定义为固相颗粒在表面张力作用下合并形成均匀熔体的过程，在陶瓷和金属材料的加工中被广泛应用，但其在聚合物加工中的应用同样具有研究意义。聚合物烧结在很多工业加工过程中是必不可少的，比如颗粒预制件、粉末涂层、分散性涂层、冷压成型、滚塑成型等^[1-3]。其中新兴的高分子材料选择性激光烧结制造技术 (SLS) 可以实现零部件的快速成形，同时具有较高的成形灵活性，产品质轻等优点，广泛应用于航空航天工业^[4]。

为了更好的发展热塑性聚合物烧结技术，深入了解其烧结合并机理是必不可少的。本文主要研究热塑性聚合物高温下的烧结聚合过程。在 Frenkel^[5]、Eshelby^[6]和 Pokluda^[7]等人烧结模型的基础上建立 2D 数学模型，同时用尼龙纤维（长度远大于直径，可视为无限长）进行烧结实验，观察其横截面的合并过程。实验结果与数学模型进行对比，验证模型的精确性，从而为烧结过程的数值模拟如 C-NEM^[8]方法提供依据。

1. 2D 纯粘性理论模型

在 Frenkel、Eshelby 和 Pokluda 等人模型的基础上，我们针对无限长柱状纤维的烧结过程建立 2D 数学模型。两纤维的横截面形状演化如 Fig. 1 所示，同 Frenkel、Eshelby 和 Pokluda 等人的模型一样，我们也假定在烧结过程中两纤维的横截面始终保持圆形，只考虑表面张力和粘滞力的平衡。

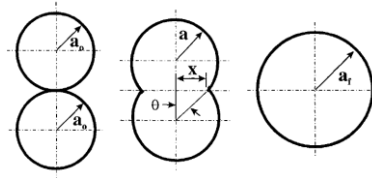


Fig. 1 Schematic sintering sequence for two cylinders, where a , a_0 , a_f , x and θ are the cylinder radius, initial cylinder radius, final cylinder radius, sintering neck radius and sintering angle^[3]

烧结合并区域的面积和周长可表达为

$$\begin{cases} S(t) = (2\pi - 2\theta + \sin 2\theta) a(t)^2 \\ l(t) = 4(\pi - \theta) a(t) \end{cases} \quad (1)$$

假定烧结过程材料密度恒定，由质量守恒可得

$$S(t) = S_0 = 2\pi a_0^2 \quad (2)$$

由此可以得到圆柱半径 $a(t)$ 与烧结角 $\theta(t)$ 的关系

$$a(t) = a_0 \left(\frac{\pi}{\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

对时间求导得

$$\frac{d[a(t)]}{dt} = a_0 \left[\frac{\sqrt{\pi} \sin^2 \theta}{(\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta)^{\frac{3}{2}}} \right] \theta' \quad (4)$$

假设流场可以拉伸，则有

$$\nabla \mathbf{u} = \begin{bmatrix} -\dot{\varepsilon} & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon} \end{bmatrix} \quad (5)$$

其中，假设应变率 $\dot{\varepsilon}$ 在整个区域恒定，近似表达为

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \approx \frac{\frac{d}{dt}[(a(t) \cos \theta)]}{a(t)} = \left[\frac{(\theta - \pi) \sin \theta}{\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta} \right] \theta' \quad (6)$$

形变张量 $\mathbf{D}$ 定义为

$$\mathbf{D} = 1/2 (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (7)$$

对于牛顿流体，偏应力张量 $\boldsymbol{\tau}$ 可表示为

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta \mathbf{D} \quad (8)$$

粘滞力做功 W_v 表达为

$$W_v = \iint_S (\boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}) dS = \iint_S (2\eta \mathbf{D}) : \mathbf{D} dS = \iint_S 4\eta \dot{\varepsilon}^2 dS = 8\pi\eta a_0^2 \dot{\varepsilon}^2 \quad (9)$$

其中， S 为整个烧结区域的面积， η 为材料的粘度。

表面张力做功 W_s 定义为

$$W_s = -\Gamma \frac{d[l(t)]}{dt} = 4\Gamma a_0 \sqrt{\pi} \left[\frac{\sin \theta \cdot \cos \theta + (\pi - \theta) \cos^2 \theta}{(\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta)^{\frac{3}{2}}} \right] \theta' \quad (10)$$

其中， Γ 为材料的表面张力系数。

与 Frenkel 模型相同，只考虑表面张力和粘滞力的做功平衡

$$W_v = W_s \quad (11)$$

经过变换推导后得到如公式(12)所示的描述烧结合并过程的数学模型中

$$\theta' = \frac{\Gamma}{\eta a_0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\frac{\left(\cos^2 \theta + \frac{\sin \theta \cdot \cos \theta}{\pi - \theta} \right) (\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta)^{\frac{1}{2}}}{\sin^2 \theta (\pi - \theta)} \right] \quad (12)$$

初始条件为 $\theta(0) = \theta_0 = 0$.

公式(12)存在平凡解 $\theta = 0$ ，接近零点时奇异，需要使用特殊的数值方法进行求解。下面介绍一种求解方法。

对于 $\theta \rightarrow 0$ ，Taylor 公式有如下近似

$$\begin{cases} \sin \theta = \theta \\ \cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2} \end{cases} \quad (13)$$

从而，趋近于零时，公式(12)变形为

$$\theta' = \frac{\Gamma}{\eta a_0} \left[\frac{1}{2\pi\theta^2} + \frac{1}{2\pi^2\theta} \right] + O(\theta) \quad (14)$$

忽略小量，选择近似项得到

$$\begin{cases} \theta' = \frac{\Gamma}{\eta a_0} \frac{1}{2\pi\theta^2} \\ \theta(0) = 0 \end{cases} \quad (15)$$

考虑到 $\theta > 0$ 和初始条件，求解公式(15)得到

$$\theta(t) = \left(\frac{3\Gamma}{2\eta a_0 \pi} t \right)^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

选择无量纲时间： $\tau = \frac{\Gamma}{\eta a_0} t$ ，得到

$$\theta(\tau) = \left(\frac{3}{2\pi} \tau \right)^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

从而得到烧结颈随时间变化公式为

$$\frac{x}{a} = \sin \theta = \sin \left[\left(\frac{3}{2\pi} \tau \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (18)$$

在此基础上使用自动步长的 Runge-Kutta-Fehlberg 积分方法可以求得烧结角 $\theta(t)$ 随时间变化的解。此纯粘性理论模型适用于牛顿流体的烧结过程。

2. 实验方法及设备

本研究选用 ASSO 公司生产的直径为 0.24mm 的尼龙纤维作为实验材料，其主要成分为 PA66。因为所选取的试样长度远远大于直径，所以可将其视为无限长圆柱体，研究其横截面上的二维烧结过程，与 2D 数学模型进行对比验证。

2.1 材料参数测定

所建立的数学模型(12)中涉及到材料粘度 η 和表面张力 Γ 两个参数需要确定。这两个参数对烧结过程有重大影响,所以在与实验结果对比时,需要在数学模型中带入同一试样的相对精确的参数值。聚合物的烧结通常在其熔点或者玻璃转化点之上。本研究分别通过相应的实验测量了材料的熔点、粘度以及表面张力。

通过差示扫描量热法(DSC)测量材料的熔点,结果如 Fig. 2 所示,该材料的熔点为 210°C.

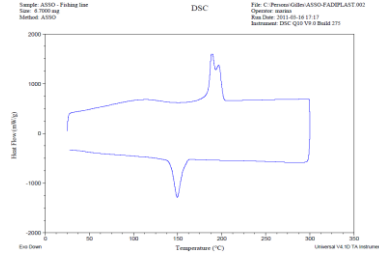


Fig. 2 DSC measurement of ASSO fiber

我们在此熔点温度进行动态力学分析(DMA)测量纤维的粘度。粘度对剪切率的曲线如 Fig. 3 所示。

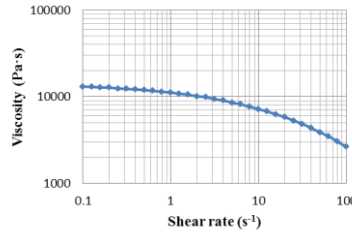


Fig. 3 DMA frequency sweep test of ASSO fiber at 210°C

因为聚合物颗粒烧结合并过程的剪切率在牛顿流体平台内,所以根据 Fig. 3, 我们得到熔点下材料的粘度为 13100 Pa·s。

表面张力可由垂滴法进行测量。使用接触角测定仪 GBX Digidrop 测量纤维熔融状态液滴形状如 Fig. 4 所示。

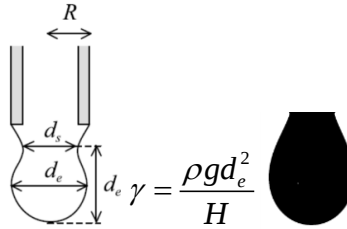


Fig. 4 Shape of ASSO fiber drop using GBX Digidrop device

表面张力测量结果如 Fig. 5 所示。图中可以看出,测量曲线有所波动,但是其走势趋于稳定、收敛,在熔点温度下,表面张力的统计值为 103.7 mN/m。

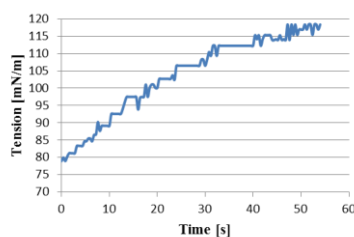


Fig. 5 Surface tension of ASSO fiber

2.2 烧结实验

烧结实验在林肯科学仪器公司(Linkam Scientific Instruments Ltd)生产的烧结炉 Cambridge Shearing System (CSS450) 中进行，烧结炉通过中央处理器控制。与光学显微镜 Olympus BH-2 相连的数码相机 JAI 以每秒拍摄一张照片的速度记录烧结过程。

Fig. 6 为 ASSO 纤维烧结实验示意图。为使纤维始终保持竖直状态，我们将纤维的一端粘在由特氟龙（聚四氟乙烯）制成的矩形底座的一侧上。特氟龙底座满足两个主要条件：比 ASSO 纤维熔点高(327°C)；低导热率从而减小对纤维侧面的热效应。实验观察方向如 Fig. 6 中蓝色箭头所示。红色箭头表示在试样两端的均匀热源。

实验过程中的主要风险是在熔点进行烧结时，两根纤维可能会弯曲甚至崩塌。最重要的是要始终保持纤维竖直。为了防止纤维崩塌，一方面在热源和纤维底部之间留有 0.5mm 的距离；另一方面控制加热速率尽可能慢，从而得到均一的温度环境。另一个难点是：由于纤维尺寸属毫米级，因此很难将其固定在热室中想要的精确位置。此外，保持环境的稳定非常重要。

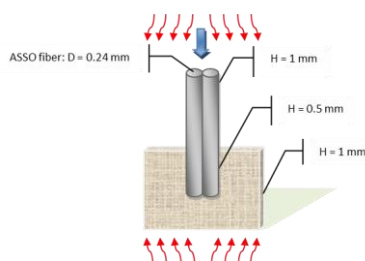


Fig. 6 Schematic diagram of sintering experiment of ASSO fibers

Fig. 7 中展示了两根纤维合并过程的不同阶段。



t=0 s

t=10 s

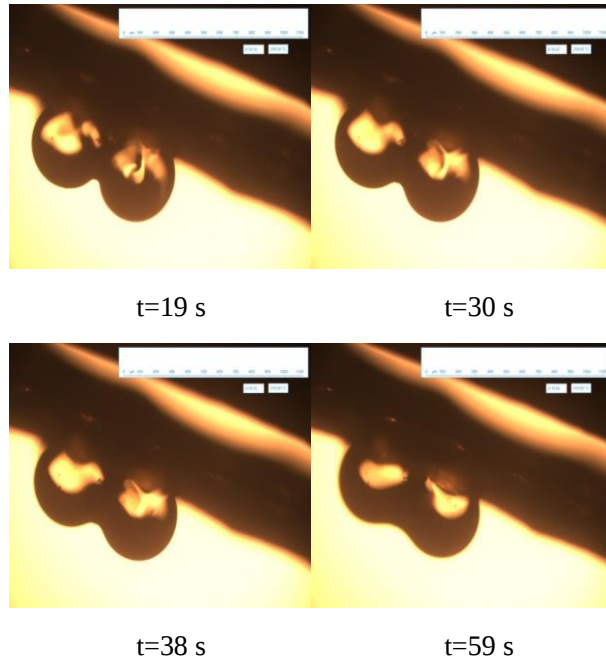


Fig. 7 Sintering sequence of ASSO fibers at 210°C

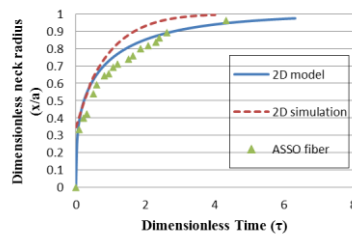


Fig. 8 Comparison of the experimental results with 2D mathematical model and C-NEM coalescence simulation

将 2.1 中得到的材料参数带入所建立的数学模型中求得 $\theta(t)$ ，与实验结果相比较，同时与法国巴黎高科 PIMM 实验室开发的 C-NEM 数值模拟进行对比（见 Fig. 8）。可以看到，所建立的数学模型比数值模拟更加接近实验数据，最大误差约 7%，在所接受的范围之内。实验烧结过程稍慢于数学模型，可能原因是受到纤维一端胶水的影响，但是在合并的最终阶段和数学模型符合的很好。这说明我们所建立的模型可以较精确的预测纤维的烧结合并过程，能够为数值模拟的改进提供理论参考。

3. 结论

为了研究热塑性聚合物粉末的烧结合并机理，为数值模拟提供理论参考，本文在 Frenkel、Eshelby 和 Pokluda 等人模型的基础上建立适用于牛顿流体的 2D 纯粘性数学模型预测其烧结过程：

$$\theta' = \frac{\Gamma}{\eta a_0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\frac{\left(\cos^2 \theta + \frac{\sin \theta \cdot \cos \theta}{\pi - \theta} \right) (\pi - \theta + \sin \theta \cdot \cos \theta)^{\frac{1}{2}}}{\sin^2 \theta (\pi - \theta)} \right]$$

使用成分为 PA66 的尼龙纤维进行烧结实验。研究纤维横截面上的二维烧结过程，得到合并过程曲线，以验证所建立的数学模型。另一方面，分别测定了纤维的熔点、粘度和表面张力，代入数学模型中求得相应材料的理论烧结过程曲线。

将数学模型预测结果与实验结果进行对比，其结果基本一致，最大误差约 7%，在允许误差范围内。所获得的数学模型可以较精确的预测纤维的烧结合并过程，能够为数值模拟提供理论依据。

致谢

本研究在法国巴黎高科 Arts et Métiers ParisTech 的 PIMM 国家实验室的 Gilles REGNIER 教授和 Denis DEFAUCHY 的指导下完成。感谢他们给予的帮助和支持。本课题由法国热塑性粉末激光制造项目 (FUI FADIPLAST) 提供资金支持，该项目由法国多家航空航天企业 Dassault Aviation, MDBA, Thales, Polyshape, SolutionF 等共同参与。

参考文献

- [1] Bisaria, M.K., Takacs, E., Bellehumeur, C.T., Vlachopoulos, J., Anatomy of a rotomolding cycle, *Rotation*, 3, (4), 12, 1994.
- [2] Mazur, S., Coalescence of polymer particles. In: *German RM, Messing GL, Cornwall RG (eds) Polymer powder technology*. John Wiley & Sons, New York, 157–216, 1995.
- [3] Bellehumeur, C.T., Kontopoulou, M., Vlachopoulos, J., The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheol Acta*, 37:270–278, 1998.
- [4] Kimble, L.L., Selective laser sintering process, Applications of a new manufacturing technology. *American Society of Mechanical Engineers, Production Engineering Division (Publication) PED*, 50:73-80, 1991.
- [5] Frenkel, J., Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys.*, 9:385–391, 1945.
- [6] Eshelby, J.D., Discussion in paper by Shaler A.J., Seminar on the kinetics of sintering. *Metals Trans*, 185:806–807, 1949.
- [7] Pokluda, O., Bellehumeur, C.T., Vlachopoulos, J., A modification of Frenkel's model for sintering. *AIChE J*, 43:3253–3256, 1997.
- [8] Yvonnet, J., Ryckelynck, D., Lorong, P., Chinesta, F., A new extension of the natural element method for non-convex and discontinuous problems: the constrained natural element method (C-NEM). *Int. J. Numer. Meth. Engng*, 60:1451–1474, 2004.

作者简介

徐凡(1986~)，男，法国洛林大学(Université de Lorraine) LEM3-UMR CNRS 国家实验室博士在读。法国巴黎高科 Arts et Métiers ParisTech 科学硕士。武汉大学工学学士。

电子邮件: fanxu0502@gmail.com

联系电话: +33 6 31 84 56 17 (法国)