

鳞片石墨粉末选择性激光烧结成型工艺研究

吴海华 李腾飞* 肖林楠 熊盼

三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要 将选择性激光烧结成型技术应用于酚醛树脂/鳞片石墨混合粉末的成型中,以酚醛树脂粉末作为粘接剂,制作出具有高导电、高导热等优良性能的功能器件。揭示了此类混合粉末激光烧结成型的机理,利用有限元法分析了激光烧结成型过程中热影响区的变化规律,并确定了一组合理的烧结成型工艺参数。基于该参数组合,实现了多孔石墨骨架的快速制备,验证了工艺的可行性。

关键词 激光技术; 选择性激光烧结; 工艺参数; 有限元法; 热影响区; 多孔石墨骨架

中图分类号 TH145.1+3; TF124 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.101409

Research on Forming Process of Flake Graphite Powder by Selective Laser Sintering

Wu Haihua Li Tengfei Xiao Linnan Xiong Pan

Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design & Maintenance, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China

Abstract The selective laser sintering technology is applied to the formation of phenolic resin/flake graphite hybrid powder by using the phenolic resin powder as the binder and the functional devices with excellent properties such as high conductivity, high thermal conductivity, and so on are produced. The forming mechanism of such hybrid powder via laser sintering is clarified. The finite element method is used to analyze the variation of the heat affected zone during the laser sintering process, and a set of reasonable process parameters for sintering are determined. Based on the combination of the aforementioned parameters, the rapid preparation of porous graphite skeleton is realized, which verifies the feasibility of the above-mentioned process.

Key words laser technique; selective laser sintering; process parameter; finite element method; heat affected zone; porous graphite skeleton

OCIS codes 140.3380; 140.3390; 350.3390

1 引言

我国是石墨资源大国,石墨资源储量丰富。但是,长期以来我国一直处于出口原矿粉和初级石墨制成品而大量进口深加工制成品的被动局面^[1]。鳞片石墨是一种典型的不易加工成型的矿产资源,存在易碎、自粘接能力弱、粒径小等问题。将石墨粉末与金属粉末、陶瓷粉末或树脂混合可制作复合材料。杨辉等^[2]介绍了铜/石墨复合材料的多种加工方法,如粉末冶金法、液相浸渍法和搅拌铸造法等。蒋阳等^[3]利用热压工艺制备了石墨/氧化锆增韧氧化铝(ZTA)自润滑陶瓷基复合材料。冀晓燕等^[4]进行了树脂/石墨质子交换膜燃料电池(PEMFC)双极板连续模压工艺的研究。杜建文等^[5]利用有机基轧膜成型法制备出了石墨/铜复合材料。Zhao等^[6]通过沉淀法制备了膨胀石墨与氧化亚铜复合材料。Özerol等^[7]用化学试剂制备了聚苯胺石

收稿日期: 2016-06-24; 收到修改稿日期: 2016-06-27; 网络出版日期: 2016-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(51575313)、湖北省自然科学基金(2014CFB678)

作者简介: 吴海华(1970—),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事石墨增材制造及其工程应用技术方面的研究。

E-mail: 652146213@qq.com

* 通信联系人。E-mail: 1052074219@qq.com

墨复合材料。这些方法大多工艺繁琐、过程复杂,且无法控制石墨粉末的分布。而使用选择性激光烧结(SLS)成型石墨粉末的工艺相对简单,且可以控制石墨的空间分布。Chen等^[8]首先运用SLS技术,以石墨为材料打印了高强度的燃料电池双极板。Bourella^[9]进行了关于石墨材料SLS打印燃料电池双极板的进一步研究。本文选用酚醛树脂/鳞片石墨混合粉末作为烧结材料,使用SLS技术打印多孔石墨骨架,再将其与其他材料进行复合,制作高导电、高导热等性能优良的功能器件。

前期研究发现,当激光功率 P 、扫描速度 V 、扫描间距 L 和分层厚度 D 设置不合理时,石墨粉末无法成型。石墨本身具有较高的导热系数,在激光扫描成形过程中其热量会向四周传递,从而形成较大的热影响区。当热影响区的温度过高时,酚醛树脂粉末会出现明显的烧蚀现象,使得石墨粉末难以粘接在一起。当热影响区的温度偏低时,由于未达到酚醛树脂粉末的固化点,混合粉末无法烧结成型。因此,合理的热影响区温度分布对酚醛树脂/石墨混合粉末烧结成型工艺至关重要。本文在酚醛树脂/石墨混合粉末烧结成型机理的基础上,利用有限元法分析了不同的成型工艺参数组合对热影响区的影响,最终制备出了多孔石墨骨架。

2 烧结成型机理

将天然鳞片石墨粉末和热固性酚醛树脂粉末按照一定的比例混合均匀,制成所需的3D打印材料,其中天然鳞片石墨粉末的质量分数为62.5%,其余为热固性酚醛树脂。图1为使用热重分析仪确定的石墨/酚醛树脂混合料的热重分析(TG)曲线图。混合料到A点时失重1.25%,这一阶段挥发了结晶水与未完全干燥的水分;AB段是固化段,该阶段的失重是酚醛树脂在固化时发生脱水反应引起的^[10];BC段是稳定阶段,这一阶段混合料不断吸热升温;C点之后开始有明显失重现象,这是酚醛树脂吸热升高到一定温度后快速分解烧蚀引起的。图1中A点是混合料开始固化的温度节点,C点是开始烧蚀的温度节点,C点之后酚醛树脂发生烧蚀而失去粘接效果,使石墨粉末不易粘接。

在激光束的照射下,混合料受热,酚醛树脂达到相变温度后熔融固化,以二维蜂窝状粘结在石墨片之间,使天然鳞片石墨粉末粘接成一体,如图2所示。

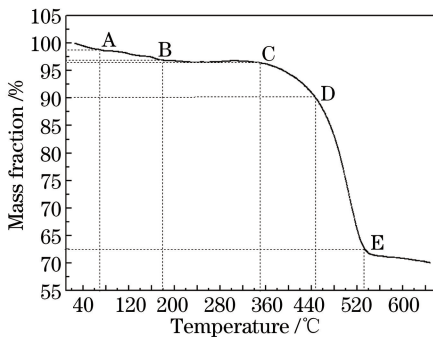


图1 混合料 TG 曲线

Fig. 1 TG curve of mixture

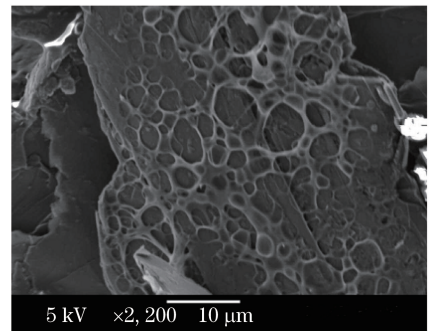


图2 石墨烧结 SEM 图

Fig. 2 SEM image of sintered graphite

3 有限元热分析

3.1 热物性参数和相变潜热的处理

SLS属于瞬态传热的过程,过程中系统的温度、热流率、热边界条件以及材料的导热系数、对流换热系数等热物性参数随时间都有明显变化。天然鳞片石墨粉末与热固性酚醛树脂粉末混合物的热物性参数见表1。

表1 混合料的热物性参数

Table 1 Thermophysical parameters of mixture

$T / ^\circ\text{C}$	20	100	150	200	250	300	350	400	500
Specific heat $C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg})$	619	632	650	668	682	694	710	695	677
Density $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	983	1002	1020	1031	1030	1025	1019	1012	998
Thermal conductivity $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C})$	23.4	26.6	28.0	30.6	32.9	35.5	36.6	33.4	29.5

3.2 模型简化

为了建立数学模型,通过对激光烧结过程中主要影响因素的分析,作出如下假设^[11]。

1) 快速成型机的激光加工部分是一个半封闭的环境,在预热保温的环境下,熔池与空气的换热主要通过缓慢的自由对流,对流换热系数小。随着烧结过程的进行,环境温度逐渐升高,流向空气的热量越来越少,故可忽略表面对流换热的影响。

2) 混合物中石墨熔点高,烧结过程中不会融化,只考虑酚醛树脂的影响。粉末在激光扫描烧结过程中的相变潜热对烧结区域的温度场影响很小,可以忽略,故导热过程中可认为无内热源的作用。

3) 所使用激光器为 CO_2 气体激光器,波长为 $10.6 \mu\text{m}$,穿透能力较差,且粉床表面疏松,激光照射时可忽略表面反射与透射。利用 APDL 语言模拟移动热源,设定时间步长值,通过循环加载来实现光斑的移动,从而实现动态加载热流密度。

3.3 模拟方案

为了研究不同的激光功率与激光扫描速度对混合料热影响区的影响,对单条烧结道进行建模分析。有限元模型尺寸为 $0.004 \text{ m} \times 0.002 \text{ m} \times 0.001 \text{ m}$,热分析单元为 solid70,网格大小为光斑直径的 $1/4$,尺寸为 $0.0001 \text{ m} \times 0.0001 \text{ m}$ 。

为了进一步分析扫描间距对热影响区的影响,对多烧结道进行了建模分析,并从结果中找到合适的分层厚度。有限元模型尺寸为 $0.004 \text{ m} \times 0.003 \text{ m} \times 0.001 \text{ m}$,网格尺寸为 $0.0001 \text{ m} \times 0.0001 \text{ m}$ 。激光扫描区域为表面中心 $0.0012 \text{ m} \times 0.0006 \text{ m}$ 的矩形范围。激光光斑是直径为 0.4 mm 的圆形光斑,采用光栅扫描的方式进行扫描。

4 分析与讨论

随着激光扫描的进行,热影响区的大小在经过一个较短的时间后会达到稳态,其尺寸和形状基本不变^[12],因此热影响区达到稳态时的宽度就是所在烧结道的宽度。在选择合理的工艺参数时,需要增大热影响区,以增大重复熔融区,从而保证制件的强度^[13],同时又可避免过大的烧蚀区对制件强度的削弱。

4.1 单条烧结道模拟分析

第 30 子步的热影响区如图 3 所示,其中蓝色线围起来的区域为固化区域,红色线围起来的区域为烧蚀区域。

从图 3 可以看出,不同功率对应的热影响区分布差别较大。随扫描速度的增加,热影响区变细变窄。这是由于扫描速度增加时,激光与粉末的作用时间减少,使得输入粉床的能量减少,导致温度降低、烧蚀区域减小,而扫描速度过快也会导致温度不能充分向四周扩散,从而使热影响区变窄。

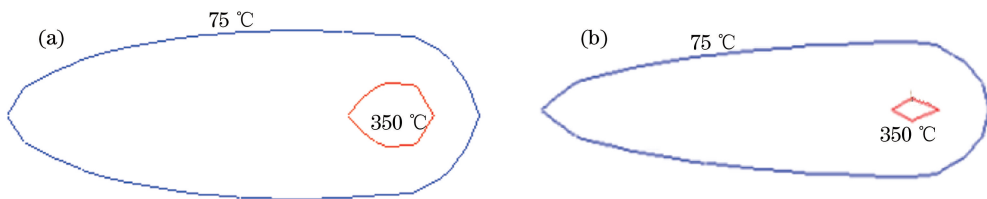


图 3 不同扫描速度下的等温线分布($P=20 \text{ W}$)。(a) $V=1000 \text{ mm/s}$; (b) $V=2000 \text{ mm/s}$

Fig. 3 Isotherm distributions at different scanning speeds ($P=20 \text{ W}$). (a) $V=1000 \text{ mm/s}$; (b) $V=2000 \text{ mm/s}$

当扫描速度分别为 $1000, 1500, 2000, 2500, 3000 \text{ mm/s}$ 时,热影响区宽度及烧蚀区域宽度见表 2。从表 2 可知,热影响区宽度与烧蚀区域宽度均随扫描速度的增加而减小。当扫描速度为 1000 mm/s 和 1500 mm/s 时,烧蚀区过宽,这对材料强度有较大削弱作用。当扫描速度为 3000 mm/s 时,激光与粉末作用时间短,热影响区宽度与光斑直径接近,输入粉床的能量不足,导致部分粉末不能成型。当速度为 2000 mm/s 与 2500 mm/s 时,烧蚀区较小,不到热影响区的 $1/5$,热影响区较宽,因此这两个速度值相对合适。

表 2 扫描速度对热影响区的影响

Table 2 Influence of scanning speed on heat affected zone

Scanning speed $V / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	1000	1500	2000	2500	3000
Heat affected zone width /mm	0.60	0.52	0.46	0.44	0.42
Ablation zone width /mm	0.23	0.17	0.09	0.005	0

选取扫描速度为 2000 mm/s, 当激光功率分别为 10, 15, 20, 25, 30 W 时, 热影响区宽度及烧蚀区域宽度见表 3。从表 3 可知, 随着激光功率的增大, 热影响区的宽度均匀增大。当功率大于 20 W 时, 烧蚀区域宽度随着功率的增加而变大。当激光功率小于 20 W 时, 没有出现烧蚀现象, 但热影响区的宽度较小, 存在能量不足的问题。当功率为 25 W 与 30 W 时, 烧蚀区很大, 均超过了热影响区的 1/3, 对材料强度有较大削弱作用, 因此功率取 20 W 相对合适。

表 3 激光功率对热影响区的影响

Table 3 Influence of laser power on heat affected zone

Laser power P / W	10	15	20	25	30
Heat affected zone width /mm	0.38	0.42	0.46	0.51	0.55
Ablation zone width /mm	0	0	0.09	0.20	0.26

4.2 多烧结道温度场分析

根据单条烧结道的分析结果, 取激光功率为 20 W、扫描速度为 2000 mm/s, 研究扫描间距对热影响区的影响, 主要分析重复熔融区在表面和深度方向的大小变化。

当扫描间距为 0.2 mm 时, 热影响区示意图如图 4 所示。该图是第三烧结道的第 39 子步和第四烧结道的第 52 子步两个热影响区的拟合示意图, 两个子步所在位置的横坐标相同。在图 4(a) 中, H 是两相邻烧结道间的重复熔融区深度, 可以看出任意一条烧结道的深度都大于 H 。若 H 小于分层厚度, 则该层会有部分粉末不能烧结。 H 越大, 成型件层与层之间的重复熔融区越大, 层间结合力也越强。

重复熔融区在模型表面的宽度决定了烧结道与烧结道间的粘接强度, 它的存在是烧结成型的前提, 若重复熔融区太小, 则成型件强度低。从图 4(b) 可以看出, 两条烧结道间的重复熔融区宽度很大, 不存在没有重复熔融区的情况。

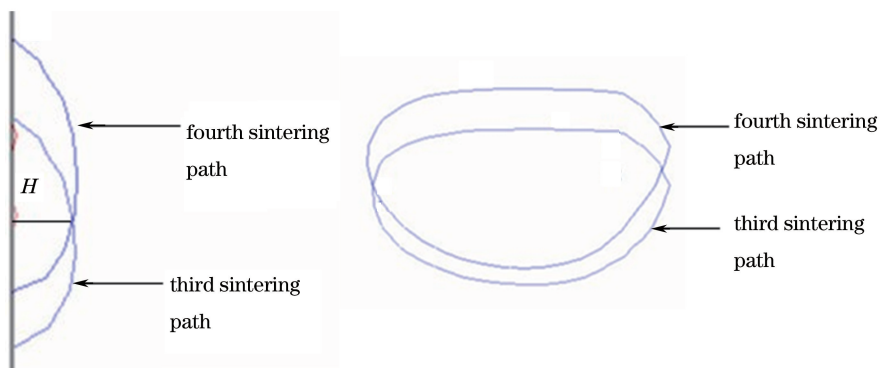


图 4 扫描间距为 0.2 mm 的热影响区示意图。(a)纵切面; (b)表面

Fig. 4 Schematic diagram of heat affected zone at a scanning spacing of 0.2 mm. (a) Longitudinal section; (b) surface

当扫描间距为 0.1, 0.2, 0.3 mm 时, 重复熔融区深度见表 3。随着扫描间距的增大, 重复熔融区的深度变浅, 烧结道数相应减少, 间接缩短了扫描时间, 使输入粉末的总能量变少, 而烧结道之间距离的增加也使能量分布得更疏散, 从而使温度降低、深度变浅。当扫描间距为 0.3 mm 时, 重复熔融区的深度仅有 0.1 mm, 受设备分层精度的限制, 分层厚度很难小于 0.1 mm, 此时层与层之间的结合力非常弱, 不能成型。当扫描间距为 0.1 mm 时, 两烧结道间的相互影响比较强, 重复熔融区很深, 产生很大的 Z 轴盈余^[14], 导致烧蚀区变大。因此选择扫描间距为 0.2 mm, 此时既能保证层间的结合力, 又能避免两烧结道相隔太近而使烧蚀区过大。一般的分层厚度为 0.1~0.2 mm, 当扫描间距为 0.2 mm 时, 可以选择分层厚度为 0.1 mm。

表 4 扫描间距对重复熔融区的影响

Table 4 Influence of scanning spacing on repeated melting zone

Scanning spacing D /mm	0.1	0.2	0.3
Depth of repeated melting zone H /mm	0.27	0.15	0.10

4.3 检验工艺参数组合

根据模拟结果,选出一组合适的工艺参数组合为:激光功率 20 W,扫描速度 2000 mm/s,扫描间距 0.2 mm,分层厚度 0.1 mm。对该组合重新进行有限元分析,在单烧结道模拟中,热影响区宽度为 0.46 mm,烧蚀宽度为 0.09 mm;在多烧结道模拟中,重复熔融区深度为 0.15 mm,满足 SLS 技术的成型工艺要求。

5 实 例

根据上述工艺参数组合,打印了尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm 的测试工件和多孔石墨骨架。

为了减少偶然误差,打印测试工件时一次打印 6 个样品,分别测试抗弯强度并取平均值。6 个样品的抗弯强度见表 5,求平均值得到抗弯强度为 1.702 MPa。

表 5 抗弯强度测试结果

Table 5 Test results of bending strength

Serial number	1	2	3	4	5	6
Bending strength /MPa	1.79	1.67	1.57	1.58	1.80	1.80

选择直径为 1 mm 的金刚石结构打印多孔石墨骨架,金刚石电脑辅助设计(CAD)模型如图 5(a)所示,使用 SLS 成型机打印出的实际模型如图 5(b)所示,可以看出实物模型打印完好。

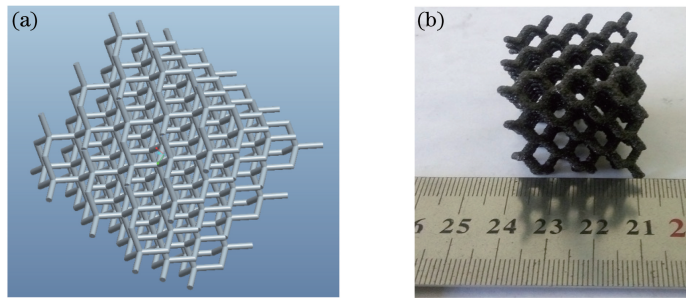


图 5 多孔石墨骨架实例。(a)金刚石 CAD 模型;(b)实物模型

Fig. 5 Examples of porous graphite skeleton. (a) Diamond CAD model; (b) physical model

6 结 论

分析了酚醛树脂/鳞片石墨混合粉末的固化机理,找出了固化与烧蚀的温度区间。在此基础上,利用有限元法研究了热影响区的变化规律,并确定了激光功率为 20 W、扫描速度为 2000 mm/s、扫描间距为 0.2 mm、分层厚度为 0.1 mm 的工艺参数。利用该工艺参数组合实现了多孔石墨骨架的快速制备,证明了酚醛树脂/鳞片石墨混合粉末 SLS 成型工艺的可行性,为后续研究奠定了基础。但还有许多不足之处,如在模拟时对条件作了多种假设与简化,这可能导致模拟与实物存在差异;在模拟仿真时数据不够多,选出的参数组合可能不是最佳组合等,这些还有待进一步研究与完善。

参 考 文 献

- 1 朱日岭. 低价出口原料,高价进口产品中国石墨会成下一个“稀土”吗?[J]. 中国经济周刊, 2014(23): 62-63.
- 2 Yang Hui. Research on the forming of copper-graphite-SiC composite[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2015.
杨 辉. 铜-石墨-碳化硅复合材料的成形研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2015.
- 3 Jiang Yang, Xia Yonghong, Chen Jigui. Study on friction and wear properties of graphite-ZTA self-lubrication ceramic composites[J]. Powder Metallurgy Technology, 1999, 17(4): 273-276.

- 蒋 阳, 夏永红, 程继贵. 石墨/ZTA 自润滑陶瓷基复合材料摩擦学特性的研究[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 273-276.
- 4 Ji Xiaoyan. Study on continuous compression molding process and application performance of resin/graphite proton exchange membrane fuel cell bipolar plates[D]. Jinan: Shandong University, 2014.
冀晓燕. 树脂/石墨 PEMFC 双极板连续模压工艺及应用性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- 5 Du Jianwen, Chen Jigui, Zhan Hailin, *et al.* Preparation and properties of graphite/copper composites made by tape calendaring method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2014, 24(3): 29-33.
杜建文, 程继贵, 詹海林, 等. 轧膜成形制备石墨/Cu 复合材料及其性能研究[J]. 粉末冶金工业, 2014, 24(3): 29-33.
- 6 Zhao Q, Wang J, Li Z, *et al.* Preparation of Cu_2O /exfoliated graphite composites with high visible light photocatalytic performance and stability[J]. Ceramics International, 2016, 42(11): 13273-13277.
- 7 Özerol E A, Şenkal B F, Okutan M. Preparation and characterization of graphite composites of polyaniline[J]. Microelectronic Engineering, 2015(146): 76-80.
- 8 Chen S. Fabrication of PEM fuel cell bipolar plate by indirect selective laser sintering[D]. Austin: University of Texas, 2006.
- 9 Bourell D L, Leu M C, Chakravarthy K, *et al.* Graphite-based indirect laser sintered fuel cell bipolar plates containing carbon fiber additions[J]. CIRP Annals Manufacturing Technology, 2011, 60(1): 275-278.
- 10 Hu Shuyi, Huang Bizhong. Analysis of DTA/TG curve of phenolic resin dipped wood powder[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2000, 20(1): 47-51.
胡淑宜, 黄碧中. 酚醛树脂浸渍木粉 DTA/TG 曲线解析[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 47-51.
- 11 Wang Xiang, Cui Rui, Yang Hao. Theoretical and experimental studies on three-dimensional temperature field of selective laser sintering of engineering plastics powder[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(1): 0103005.
王 翔, 崔 瑞, 杨 浩. 工程塑料粉末激光烧结三维温度场的理论和实验研究[J]. 中国激光, 2011, 38(1): 0103005.
- 12 Chen Jing, Tan Hua, Yang Hai'ou, *et al.* Evolution of molten pool shape in the process of laser rapid forming[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(3): 442-446.
陈 静, 谭 华, 杨海欧, 等. 激光快速成形过程中熔池形态的演化[J]. 中国激光, 2007, 34(3): 442-446.
- 13 Hu Jiangbo. Study of stress and deformation for multilayer of PA6 powder in selective laser sintering [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
胡江波. PA6 粉末多层选区激光烧结应力与变形研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- 14 Yan Chunze. Preparation of polymer and its composite powders and their selective laser sintering[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
闫春泽. 聚合物及其复合粉末的制备与选择性激光烧结成形研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.