

选择性激光烧结与凝胶注模成型制备高强度 低导热系数石墨/陶瓷复合材料

吴海华*, 孙瑜, 陈奎, 李亚峰

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 利用凝胶注模成型工艺将采用选择性激光烧结技术制备的多孔石墨预制体与含莫来石的陶瓷浆料进行复合,经冻干和烧结后得到了石墨/莫来石复合材料;测试分析了各试样的性能,确定了莫来石陶瓷相的合理烧结工艺。结果表明,多孔石墨预制体的开气孔率为 60%,密度为 $0.518 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,导热系数约为 $1.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,抗弯强度为 1.7 MPa。烧结后莫来石的最大相对密度为 80.4%,抗压强度为 28.3 MPa,抗弯强度为 27.5 MPa,导热系数为 $2.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。多孔石墨预制体的后处理可避免复合区域出现裂纹及两相结合不佳的现象,大幅增强了复合材料的整体性与界面结合性。

关键词 激光技术; 选择性激光烧结; 凝胶注模成型; 复合材料; 导热系数; 力学强度

中图分类号 TF124

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.091404

Fabrication of High Strength and Low Thermal Conductivity Graphite/ Ceramic Composites by Selective Laser Sintering and Gelcasting

Wu Haihua*, Sun Yu, Chen Kui, Li Yafeng

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

Abstract By the gelcasting process, the porous graphite preform prepared by selective laser sintering is mixed with mullite ceramic slurry, and after freeze drying and sintering, the graphite/mullite composite is obtained. The performance of each sample is tested and analyzed, and the suitable sintering process is determined. The results show that the open porosity, density, thermal conductivity, and bending strength of the porous graphite preform are 60%, 0.518 g/cm^3 , $1.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and 1.7 MPa, respectively. For the sintered mullite ceramics, the relative density is 80.4%, the compressive strength is 28.3 MPa, the bending strength is 27.5 MPa, and the thermal conductivity is $2.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The post-processing of porous graphite preforms can avoid the occurrence of cracks in the combination zone and the poor combination of two phases, and the integrity and interfacial bonding of composites are greatly enhanced.

Key words laser technique; selective laser sintering; gelcasting; composite; thermal conductivity; mechanical strength

OCIS codes 140.3390; 160.6030

1 引言

快速成型制造技术无任何模具与刀具等传统加工工具的情况下,通过计算机辅助设计能够快速精确地制造具有复杂结构的实体模型。快速成型制

造方法已从过去的几种发展至数十种。目前,光固化成型、选择性激光烧结(SLS)、分层实体制造及熔融沉积成型等是快速成型制造技术中发展较为成熟且被广泛应用的技术。其中,SLS成型的材料使用范围广,成型速度快、精度高。然而,SLS的分层制

收稿日期: 2018-11-11; 修回日期: 2018-11-22; 录用日期: 2018-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(51575313)

* E-mail: wuhaihua@ctgu.edu.cn

造工艺特性使得此工艺制备的坯体大多致密度不大,难以达到工业制品的使用需求^[1-4]。Shahzad等^[5]利用SLS在氮气保护下制得相对密度仅有34%的氧化铝/聚丙烯坯体。Maeda等^[6]利用SLS对WC-Co粉末进行激光烧结,坯体的最大相对密度仅48%左右。

石墨具有优异的耐酸碱、耐高温以及低密度和高润滑性等特性,被广泛应用于工业、航空航天和核能等领域^[7-8]。然而,石墨为典型层状结构脆性材料,在加工时易崩碎且磨损刀具。常规的机械加工方法仅能满足形状简单的石墨件,难以获得形状复杂的石墨功能结构件。SLS的出现为制备复杂形状的石墨功能结构件提供了良好的解决方法。吴海华等^[9-11]研究发现,以天然鳞片石墨作为粉体、酚醛树脂颗粒作为粘接剂,利用SLS制备的石墨预制体致密度不大且内部结构疏松多孔。这种多孔的坯体结构为SLS石墨预制体与其他材料的复合创造了可能。

本文采用SLS与凝胶注模成型工艺成功制备了石墨/莫来石复合材料,确定了两种快速成型工艺结合的可行性;分析和表征了两种工艺分别制备的多孔石墨预制体与烧结莫来石。最后,通过对石墨骨架的后处理大幅增强了复合材料的整体性与界面结合性。

2 实验

复合材料制备工艺路线图如图1所示。以天然鳞片石墨与酚醛树脂的混合物为粉体,利用SLS快速制备多孔石墨预制体;同时,运用凝胶注模成型工艺快速制备丙烯酸酯体系的水基莫来石陶瓷浆料,再以注浆的方式将莫来石陶瓷浆料注入多孔石墨预制体,待固化后经冷冻干燥和烧结后制得石墨/莫来石复合材料。

2.1 多孔石墨预制体的制备

将天然鳞片石墨与热固性酚醛树脂粉末按比例混合后放入SLS成型机,将石墨骨架模型的.stl切片文件导入机器,设置分层厚度为0.2 mm,填充速度为 $1500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,填充功率为20 W,填充间距为0.1 mm,轮廓功率为6 W,轮廓速度为 $800 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,预热温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,进行石墨骨架试样的制备。

2.2 多孔石墨预制体的后处理

后处理工艺为高温碳化和真空浸渍硅溶胶,具体工艺为:1) 高温碳化。将多孔石墨预制体放

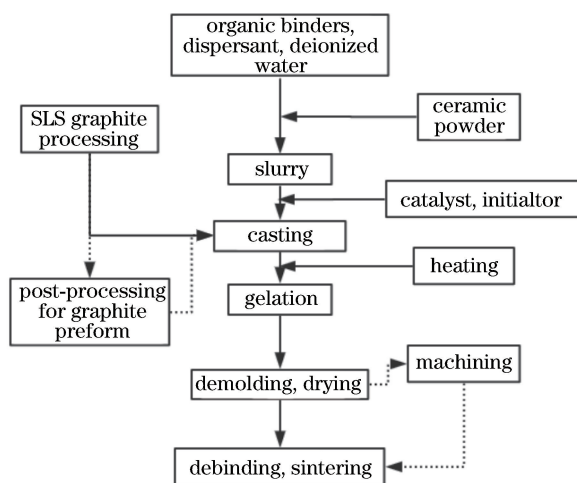


图1 复合材料制备工艺路线图

Fig. 1 Flow chart of fabrication process of composite

入真空碳化炉进行碳化,抽真空至压力小于 200 Pa ,先以 $60 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,保温1 h后随炉冷却。2) 真空浸渍硅溶胶。将碳化后的多孔石墨预制体放入真空箱内浸渍纳米硅溶胶,浸渍时的真空度为 100 Pa ,保压时间为15 min,完成后放入干燥箱进行干燥。

2.3 莫来石陶瓷浆料的制备

凝胶注模成型过程所用材料见表1。其中,高纯电熔莫来石粉末莫来石的堆积密度按 $3.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 计算。按照有机单体和交联剂质量比例为12:1、有机物质量分数为15%、固相体积分数为50%称量相应质量的有机单体与交联剂;以陶瓷粉末为参照,称量质量分数为1%的分散剂,2%的烧结助剂。将称量好的有机单体、交联剂与分散剂放入去离子水中搅拌均匀后制得预混液,将称取的莫来石粉末与烧结助剂加入预混液,用电动搅拌机搅拌,搅拌时间大于120 min。

表1 凝胶注模成型过程所用材料

Table 1 Materials used in gelcasting process

Material	Application	Purity
Acrylamide	Monomer	Analytical reagent
N, N'-methylene-bis-acrylamide	Crosslinker	Analytical reagent
Sodium polyacrylate	Dispersant	Chemical pure
Ammonium persulfate	Initiator	Analytical reagent
Tetraethyl ethylenediamine	Catalyst	Chemical pure
Fused mullite powder	Ceramic powder	Industrial pure

2.4 复合材料的注浆与烧结

将处理好的多孔石墨预制体放入无孔模具,以

陶瓷浆料为参照,加入质量分数为2%的引发剂过硫酸铵和催化剂四乙基乙二胺至陶瓷浆料混合均匀,将其浇注到放有多孔石墨骨架的模具。当陶瓷浆料完全固化后,将陶瓷湿坯进行真空冷冻干燥,坯体预冻温度为 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,预冻时间为2 h,干燥真空度小于100 Pa且干燥时间大于24 h,干燥完成后进行真空烧结。

2.5 性能表征

采用微控电子拉力试验机(JB-126B型,上海久滨仪器有限公司,上海)测定试样的力学强度,加载速度为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,按三点抗弯强度公式计算抗弯强度值;其中,石墨试样的尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,支撑点间距为50 mm,陶瓷试样的尺寸为 $35\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,支撑点间距为30 mm。采用DRE-III型导热系数测量仪测量试样在常温下的导热系数,试样是直径为50 mm,高度为15 mm的圆柱。利用阿基米德排水法测量试样的开气孔率与密度。上述测试试样个数均为5,最终结果取平均值。采用热分析仪(TGA5500型,沃特世科技有限公司,上海)测试氮气下分析凝胶注模

成型陶瓷坯体的热失重行为。BT-9300HT采用日本电子JSM-7500F冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观形貌。

3 结果与分析

3.1 多孔石墨预制体的孔隙分布及性能

多孔石墨预制体图及其表面SEM图如图2所示。从图2(a)可以看出,类金刚石型多孔石墨预制体的最小特征尺寸为2 mm,宏观孔洞最大为5 mm。利用真空法测得多孔石墨预制体的开气孔率为60%,密度为 $0.518\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。多孔石墨预制体较大的开气孔率导致其致密度较小且强度不大,导热系数约为 $1.01\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,抗弯强度约为2.7 MPa。从图2(b)、(c)可以看出,多孔石墨预制体由若干鳞片石墨层状堆积,酚醛树脂颗粒因激光能量作用下软化并将周围石墨片粘接起来。这种石墨的层状搭接成型方式使得预制体表面及内部存在很多分布均匀的微小孔洞,最小孔洞的直径为 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$,整体孔隙组成结构是基于宏观-微观的双模态孔隙结构。

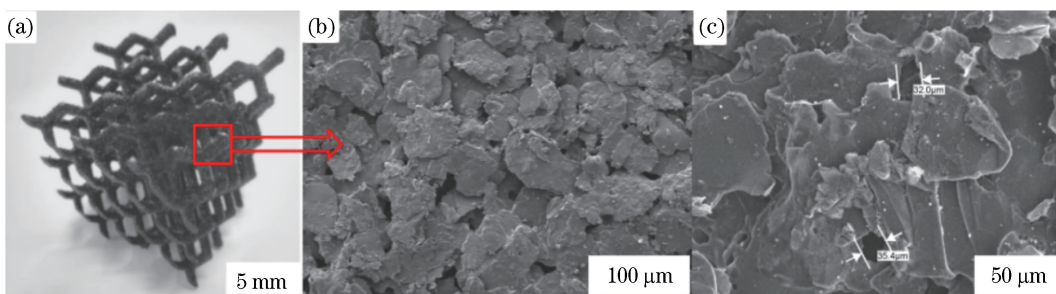


图2 多孔石墨预制体及其表面SEM图。(a)预制体图;(b)放大60倍的SEM图;(c)放大600倍的SEM图

Fig. 2 Porous graphite preform and its surface SEM image. (a) Image of preform; (b) SEM image magnified by 60 times; (c) SEM image magnified by 600 times

3.2 凝胶注模成型陶瓷坯体的热重分析与烧结工艺优化

凝胶注模成型的陶瓷坯体内部存在一定量的有机物,在进行高温烧结时,如果直接升温至烧结温度,坯体内部有机物在快速升温的过程中因剧烈烧蚀分解而产生大量气体,最终导致试样开裂。凝胶注模成型坯体的热重曲线如图3所示。可以看出,当温度为 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,试样失重严重,此阶段坯体内有机物发生热解;当温度大于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热重曲线趋于平缓,有机物烧蚀过程基本结束。为避免试样烧结开裂,将高温烧结分为低温区域有机物的烧蚀阶段和高温区域陶瓷相的烧结阶段。优化的陶瓷高温烧结工艺曲线如图4所示。在室温至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的

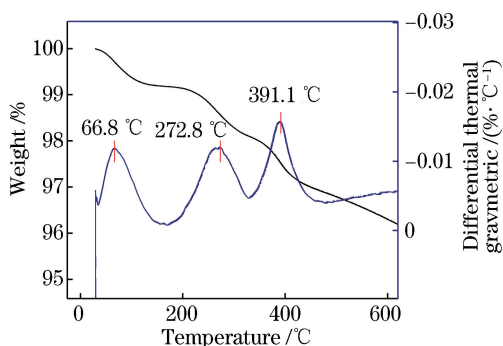


图3 凝胶注模成型坯体的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curve of greenbody for gelcasting过程中,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 并保温30 min,以除去坯体内部残留的水分。再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升

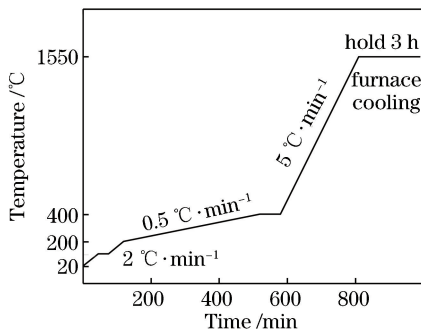


图4 优化的陶瓷高温烧结工艺曲线

Fig. 4 Curve of optimized high temperature sintering process of ceramics

温速度将坯体升温至 200 °C,在有机物烧蚀阶段的升温速度为 0.5 °C · min⁻¹并在 400 °C 保温 1 h。以 5 °C · min⁻¹的升温速度将坯体升温至 1550 °C 并保温 3 h 后随炉冷却至室温。

3.3 烧结后的陶瓷的状态及性能

烧结后莫来石试样如图 5 所示,其中,右边试样的固相体积分数为 50%,烧助剂 MgO 的质量分数为 2%,左图为直接烧结后开裂试样。烧结后的陶瓷材料主晶相为莫来石,另外还存在少量的 MgAl₂O₄ 相。由 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相图^[12]可知,镁铝尖晶石晶体是在缓慢冷却过程中由液相析晶而形成的。因 Al³⁺和 Si⁴⁺离子在晶界处扩散速率较小、烧结阻力较大,添加 MgO 烧助剂后在烧结时液相的存在为 Al³⁺和 Si⁴⁺离子的重排与传质提供了条件,材料烧结速率、烧结体的致密化速度和密度得到增大^[13]。测得烧结后的莫来石陶瓷相对密度最高达到 80.4%,抗压强度为 28.3 MPa,抗弯强度为 27.5 MPa,导热系数为 2.35 W · m⁻¹ · K⁻¹。

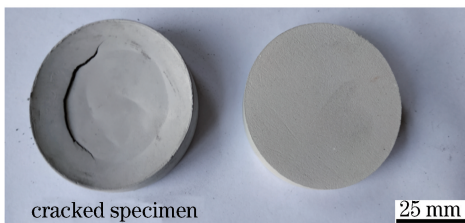


图5 烧结后莫来石试样

Fig. 5 Sintered mullite specimens

3.4 不同后处理工艺对石墨骨架及复合材料的影响

不同后处理下石墨预制体的性能见表 2。可以看出,石墨预制体经碳化后的密度基本不变,力学强度与导热系数略有增大。在高温碳化过程中,多孔石墨骨架内部的酚醛树脂颗粒部分转变为玻璃碳并

表2 不同后处理下石墨预制体的性能

Table 2 Properties of graphite preform under different post-processing

Post-processing	Density / (g · mL ⁻¹)	Bending strength / MPa	Thermal conductivity / (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
None	0.45	1.7	1.01
Carbonization	0.48	4.3	1.25
Infiltration with silica sol	0.89	11.6	1.50

伴随各向同性的收缩,碳化后酚醛树脂的残碳率约为 70%^[14-15],石墨预制体的质量与体积均减小,最终整体的密度未发生明显变化。酚醛树脂颗粒经历热分解并形成聚合碳,其与石墨基体内部形成碳基键合结合,代替了之前由粘接力形成的机械结合,且玻璃碳的导热系数大于固化后的酚醛树脂,碳化后石墨预制体的力学强度与导热系数均得到增大。碳化后石墨预制体内与外界连接的开气孔在真空压力的作用下被硅溶胶填充,明显增大了多孔石墨预制体的致密度,力学强度与导热系数也随之增大。

后处理前后的复合材料与复合界面 SEM 图如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,石墨与莫来石的热膨胀系数不一致使得在加热过程中石墨骨架强度不足,难以约束膨胀的莫来石相造成石墨骨架的变形与开裂,固相烧结完成后两者界面结合性差,陶瓷的微量收缩使得石墨与陶瓷的结合面出现分离。从图 6(b)、(c)可以看出,经处理后的石墨骨架强度得到足够提升,并且在石墨/莫来石复合材料的高温烧结过程中填充于石墨内部的高活性 SiO₂^[16]与莫来石两者之间烧结,增强两者的界面结合性,复合材料整体性得到有效提升。从图 6(d)可以看出,在石墨/莫来石的界面处鳞片石墨上附着细小的陶瓷颗粒,微观层面形成石墨与陶瓷的相互渗透区,宏观界面处无明显的裂纹与分离等缺陷。复合材料的密度为 1.35 g · cm⁻³、抗压强度为 27.6 MPa,导热系数为 2.13 W · m⁻¹ · K⁻¹,其强度与现有模具石墨相近,密度和导热系数均小于现有模具石墨。

4 结 论

通过烧结工艺的优化与石墨坯体的后处理,复合材料的整体性与界面结合性能均得到增强,最终制得了石墨/莫来石复合材料,其密度为 1.35 g · cm⁻³,抗压强度为 27.6 MPa,导热系数为 2.13 W · m⁻¹ · K⁻¹,具有较好的应用前景。同时,证明采用 SLS 与凝胶注模成型工艺制备石墨/莫

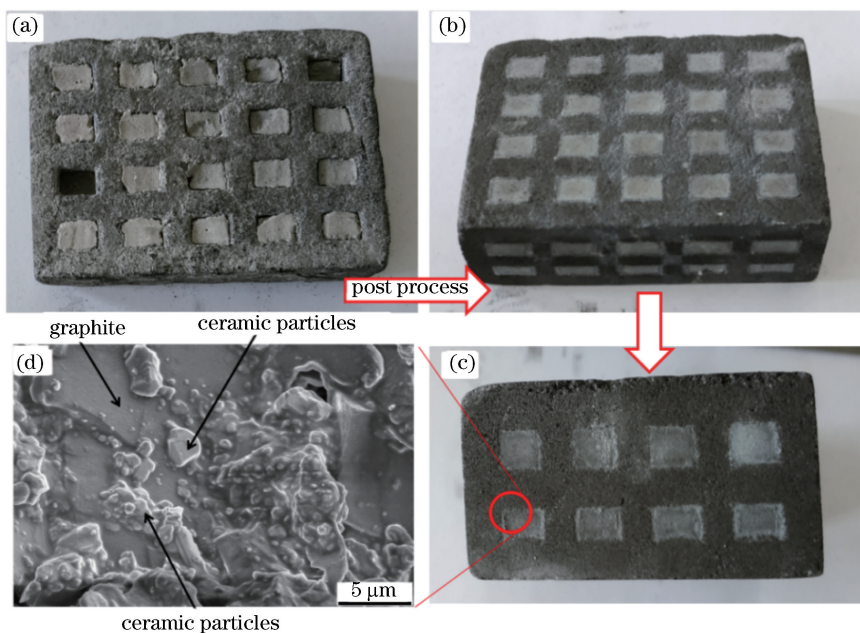


图 6 后处理前后的复合材料与复合界面 SEM 图。(a)后处理前的复合材料；
(b)后处理后的复合材料；(c)复合试样的侧视图；(d)复合界面 SEM 图

Fig. 6 Composites before and after post-processing and SEM image of composite interface. (a) Composite before post-processing; (b) composite after post-processing; (c) side view of composite specimen; (d) SEM image of composite interface

来石复合材料的可行性。然而,现有的工作仅关注工艺可行性和改善复合性能的研究,后续需要关注石墨/莫来石复合材料的抗氧化性与其导热系数和力学强度调控的研究。

参 考 文 献

- [1] Kumar S, Kruth J P. Composites by rapid prototyping technology [J]. *Materials & Design*, 2010, 31(2): 850-856.
- [2] Huang S H, Liu P, Mokasdar A, *et al.* Additive manufacturing and its societal impact: a literature review [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67 (5/6/7/8): 1191-1203.
- [3] Pham D T, Gault R S. A comparison of rapid prototyping technologies [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 1998, 38(10/11): 1257-1287.
- [4] Kruth J P, Levy G, Klocke F, *et al.* Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing [J]. *CIRP Annals*, 2007, 56(2): 730-759.
- [5] Shahzad K, Deckers J, Kruth J P, *et al.* Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213 (9): 1484-1494.
- [6] Maeda K, Childs T H C. Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 149(1/2/3): 609-615.
- [7] Wang Q, Han X H, Sommers A, *et al.* A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, 35 (1): 7-26.
- [8] Huang J F, Zeng X R, Li H J, *et al.* Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites [J]. *Carbon*, 2004, 42(8/9): 1517-1521.
- [9] Wu H H, Xiao L N, Wang J, *et al.* Preparation and performance of conductive composites embedded in honeycomb-like graphite skeletons [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011417.
吴海华, 肖林楠, 王俊, 等. 内嵌类蜂窝石墨骨架导电复合材料的制备与性能 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 011417.
- [10] Wu H H, Yan J N, Li T F, *et al.* Experimental study on molding precision for graphite/phenolic resin mixed powders processed by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54 (8): 081405.

- 吴海华, 鄢俊能, 李腾飞, 等. 石墨/酚醛树脂混合粉末选择性激光烧结成型精度实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(8): 081405.
- [11] Wu H H, Li T F, Xiao L N, *et al.* Research on forming process of flake graphite powder by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(10): 101409.
- 吴海华, 李腾飞, 肖林楠, 等. 鳞片石墨粉末选择性激光烧结成型工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(10): 101409.
- [12] Montanaro L, Perrot C, Esnouf C, *et al.* Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 83(1): 189-196.
- [13] Souto P M, Menezes R R, Kiminami R H G A. Sintering of commercial mulite powder: effect of MgO dopant [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(1): 548-553.
- [14] Manocha L M, Bhatt H, Manocha S M. Development of carbon/carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised pan fibers [J]. *Carbon*, 1996, 34(7): 841-849.
- [15] Tzeng S S, Chr Y G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2/3): 162-169.
- [16] Jia G Y, Deng Y X. Investigation on the gelation process of silica sol [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23(6): 91-93.
- 贾光耀, 邓育新. 硅溶胶凝胶化过程的研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(6): 91-93.