文章编号: 1004-0609(2008)10-1864-08

# 碳化硅陶瓷预制体的选区激光烧结及真空压力渗铝

徐志锋,余 欢,郑玉惠,蔡长春,严青松

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘 要:提出采用选区激光烧结法(SLS)制备碳化硅(SiC)陶瓷预制体,探讨SiC陶瓷表面改性对激光烧结成形性的 影响,进行SiC陶瓷粉末的激光烧结成形工艺实验,并对SiC陶瓷激光烧结件进行热脱脂和真空压力渗铝。结果表 明:SiC陶瓷表面经硅烷偶联剂KH-570(5%)改性处理后的激光烧结成形性得到很大的改善;同时,所添加粘结剂 中的无机磷酸二氢氨含量控制在 8%,其激光能量密度在 0.10~0.12 J/mm<sup>2</sup>范围内均能烧结成形,而激光能量密度 0.11 J/mm<sup>2</sup>的烧结件密度为 2.31 g/cm<sup>3</sup>,抗弯强度达到 0.81 MPa。对SiC陶瓷激光烧结件的热脱脂和真空压力渗铝 后的XRD和OM分析表明:脱脂过程中生成的SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>是陶瓷预制体的新粘结剂;而真空浸渗过程中也仅有微量的 AlPO<sub>4</sub>新生成相,并没有其它的残留物;且SiC陶瓷分布均匀,大小颗粒相互搭配,组织致密。此外,其外形形状 与CAD模型吻合,可实现SiC<sub>p</sub>/Al复合材料的近净成形。

关键词:碳化硅陶瓷;预制体;选区激光烧结;表面改性;激光能量密度 中图分类号:TN 249,TB 333 文献标识码: A

# Preform of SiC ceramic particles by SLS and vacuum-pressure infiltration of Aluminium

XU Zhi-feng, YU Huan, ZHENG Yu-hui, CAI Chang-chun, YAN Qing-song

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** A novel method for fabricating the silicon carbide ceramic preforms by using selective laser sintering (SLS) technology was proposed. The sintering properties with SiC surface modification, the sintering characteristic of SiC ceramic powders, and the debinding and infiltration process of SiC preforms were studied. The results show that the sintering characteristics of SiC ceramic powders with silane coupling reagent KH-570 are greatly improved. And then the contents of inorganic binder NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> are limited to 8%. The energy density is within the scope of 0.10–0.12 J/mm<sup>2</sup>. The density and bending strength of sintering samples under energy density of 0.11 J/mm<sup>2</sup> is 2.31 g/cm<sup>3</sup> and 0.81 MPa, separately. The prepared samples, when debinded and infiltrated, were characterized by XRD and OM. It can be inferred that the SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is a sort of new binder in debinding samples, and a few of new AlPO<sub>4</sub> phases are formed in the infiltrated process, and not only the composites dense but also SiC particles are distributed homogenously. In addition, the figure and size of prepared products are in accord with its CAD model.

Key words: silicon carbide ceramic; preforms; selective laser sintering; surface modification; laser energy density

碳化硅(SiC)陶瓷颗粒增强铝(镁)基复合材料具有 高的比强度、比刚度、导热性好、低密度以及可调配 的热膨胀系数等优点而广泛应用在航空、航天及国防 工业等领域,受到各国的高度重视<sup>[1]</sup>。而熔体浸渗法 具有工艺简单,性能稳定,成本低及近净成形等特点, 是目前制备陶瓷增强金属基复合材料得到实用并广泛 商业化的方法<sup>[2-3]</sup>,其中如何获得高质量陶瓷颗粒预制 体是熔体浸渗法的关键技术之一,其对复合材料的浸

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0650121); 航空自然科学基金资助项目(00H56009)

收稿日期: 2008-02-28; 修订日期: 2008-06-23

通讯作者: 徐志锋, 教授; 电话: 0791-3953300; 传真: 0791-3953300; E-mail: xu\_zhf@163.com

渗过程和最终组织将产生重要的影响。但目前国内外 还主要是围绕用传统的去除成形或模压成形工艺<sup>[4-5]</sup>, 该工艺成形难度大,废品率高,制造周期长等,特别 是对复杂形状的陶瓷预制体制备尤为困难。

本研究提出采用选区激光烧结(SLS)来制备陶瓷 颗粒预制体<sup>[6]</sup>。SLS是一种基于离散/堆积成形原理, 集计算机、数控、激光和新材料等新技术为一体的快 速制造三维实体的新型数字化快速成形技术<sup>[7]</sup>,其制 备工艺简单及独特的分层制造理念为任意复杂形状的 预制体的快速制备提供了技术支持,具有十分重要的 工程实用价值。但目前用作SLS成形粉末的研究大多 还集中在高分子材料和金属材料,陶瓷材料的SLS工 艺尚不成熟,国内外基本上都处于研究阶段<sup>[8-13]</sup>。例 如NELSON等<sup>[14]</sup>采用单一的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)或聚碳酸酯(PC)作粘结剂进行了成形工艺研 究; 邓琦林等<sup>[15-17]</sup>采用磷酸二氢氨(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)作为氧 化铝粉末的烧结黏结剂,以增加烧结件的强度。但普 遍存在选用的粘结剂性能不佳,加入量过多 (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>含量达到 20%~30%),因无机NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等 在高温处理时不会挥发而部分残留在预制体中,这在 很大程度上影响了最终制件的成形精度和强度,制约 了其SLS工艺的进展。

本文作者采用了硅烷偶联剂KH-570 对SiC陶瓷 表面作改性处理,选用了有机环氧树脂与无机 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>双粘接剂,进行了双颗粒尺寸的SiC陶瓷粉 末的激光烧结成形工艺研究,并对激光烧结制件进行 了热脱脂和真空压力浸渗处理。对获得的SiC<sub>p</sub>/Al复合 材料进行了微观组织和相组成的测试分析。

## 1 实验

#### 1.1 实验材料

研究选用豫白鸽公司生产的 α 型 SiC 陶瓷颗粒, 纯度大于 97.0%,平均粒径分别为 13 和 83 μm。硅烷 偶联剂 KH-570,南京康普顿曙光有机硅化工有限公 司。磷酸二氢氨粉末(分析纯),广东汕头西陇化工厂。 硬脂酸锂粉末,上海远航试剂厂。 双酚 A 型环氧树 脂粉末,武汉理工大学低温加工制粉。及分析纯的无 水乙醇、氨水和冰醋酸等。

#### 1.2 实验设备与分析表征

HRPS-ⅢA快速成形系统(武汉滨湖机电技术产 业有限公司),激光类型为射频CO<sub>2</sub>,波长 10.6 μm, 激光器功率 0~50 W, 扫描速度 500~4 000 mm/s, 激光 烧结颗粒尺寸一般均小于 100 μm。

真空压力浸渗设备采用自制的 VCPC-II 型真空 气压浸渗设备。其主要的技术指标为真空度<1 kPa, 最大充填压力1 MPa,最高温度1000 ℃,其中,气 体充填、卸载速度均可最小调节到1 kPa/s,压力可在 0~1.0 MPa 内任意调节;温度误差±5 ℃。

采用了美国尼高力 FT-IR200 傅里叶红外光谱仪 进行了 SiC 陶瓷表面改性前后的结构分析,采用德国 莱卡 PEA-124 型图像分析仪、德国 Bruker D8advance 型X 衍射分析仪分别观测分析复合材料的金相组织及 相结构,用电子分析天平采用排水法测量 SiC 陶瓷烧 结件密度,采用济南试金集团有限公司电子万能材料 实验机 WDW-50 型测试烧结试样的抗弯强度。

#### 1.3 实验

1.3.1 SiC 陶瓷粉末的表面改性

由于激光烧结铺粉层的原始密度不高,为获得高 体分SiC<sub>p</sub>/Al复合材料,本实验采用了平均粒径为 13 和 83 µm SiC陶瓷颗粒(按 1:2 质量比均匀混合),合适 尺寸大小和质量比例的SiC颗粒的搭配有利于SiC陶瓷 颗粒体积分数的提高。将混合后的SiC陶瓷置入硅烷偶 联剂KH-570、无水乙醇配成的溶液中,在超声波清洗 器中搅拌 10 min;待混合液变成乳白色悬浊液后,用 冰醋酸调节pH值至 4,再用电动搅拌器搅拌 40 min; 待悬浊液的颜色变淡,再用氨水调节pH值至 10;等混 合液体变浑浊,放入恒温水浴锅中加热,在温度 90~95 ℃保温 45 min;最后,将得到的膏状体放入电热恒温 鼓风干燥箱中烘干,即得到偶联改性的SiC陶瓷粉末。 1.3.2 SiC 陶瓷成形粉末的配制

粘结剂的种类、加入量对激光烧结成形精度和成 形件的强度有着重要的影响。采用单一的无机 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>用量大,烧结后的残留量大,无法在后处理 过程中完全脱除,且热脱脂后的残余物多;同时,粘 结剂含量过多,在后处理过程中容易产生开裂和变形 等缺陷。因此,必须降低其加入量。而仅用高分子材 料作粘接剂,在预制体的热脱脂和预烧结过程中,因 在高温下有机物容易挥发而造成烧结件溃散而无法后 处理。本研究采用了环氧树脂与NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>双粘接剂, 硬脂酸锂粉末用作润滑剂以及其它填料。其中,SiC 陶瓷成形粉末中的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、环氧树脂及硬脂酸锂分 别按 8%、6%、2%的比例加入,并采用高速球磨机在 高速下混合均匀。

1.3.3 SiC 陶瓷预制体的选区激光烧结

在扫描间距 0.1 mm、铺粉层厚 0.15 mm、预热温度 100 ℃的条件下,进行了 SiC 陶瓷成形粉末的选区激光烧结成形工艺实验。主要考察激光能量密度对 SiC 陶瓷成形粉末的烧结成形性的影响规律。

#### 1.3.4 热脱脂及真空压力浸渗

将烧结件放入坩埚电阻炉中,缓慢升温至 700 ℃ 进行热脱脂处理,保温 60 min 后,随炉冷却。将脱脂 后的 SiC 陶瓷预制体放入 VCPC-II 型真空气压浸渗设 备(见图 1),并加入适量的铝合金锭,密封装置后抽真 空至 1 kPa 以下,升温至设定的温度,再充入气体加 压至 0.5 MPa,保压 15 min 后,卸压,试样随炉冷却。



图1 真空气压浸渗装置示意图

**Fig.1** Schematic diagram of vacuum-pressure infiltration apparatus: 1—Seating shoe; 2—Down kettle; 3—Furnace; 4,10 — Pressure sensor; 5—Perform; 6—Metal melting; 7— Graphite crucible; 8—Thermocouple; 9—Pressure meter; 11— Upper kettle; 12—Relief valve; 13,17—Pneumatic film switch valve; 14—Computer; 15—Gas storage facilities; 16—Vacuum pump; 18—Locking apparatus

# 2 讨论及分析

#### 2.1 SiC 陶瓷表面改性对激光烧结成形性的影响

陶瓷材料的激光烧结成形是通过低熔点的粘结剂 烧结熔化相互粘结在一起而成形的,合适的粘结剂种 类及尽可能少的含量有利于最终粘结剂的去除和成形 尺寸的精度控制;否则,在热脱脂过程中容易产生开 裂、收缩变形等缺陷。实验采用 8%的NH4H2PO4粉末、 6%的环氧树脂粉末双粘接剂,直接用未改性的SiC陶 瓷进行激光烧结成形困难,甚至无法成形。这主要是 在激光烧结成形过程中,因粉末中占大多数的SiC陶 瓷材料的反射率高,激光束照射到SiC颗粒表面的激光 大部分被反射,热量快速耗散,导致烧结区域内的粘接 剂所能吸收的能量减少而使其熔化不充分; NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 粘结剂在激光"急热速冷"瞬态温度的作用熔化后流 动性不好,致使其分散不均匀,烧结过程中容易存在 局部疏松结构和较多的空洞,不能充分起到粘接作用; 而环氧树脂的红外光吸收率高,熔点低,受激光作用 迅速变为熔融状态,流动性较好,但其与SiC陶瓷表面 存在极性差异,浸润性差,导致SiC陶瓷颗粒与有机粘 接剂界面粘接不牢,在局部区域存在空缺,导致无法 将陶瓷颗粒完全有效粘结起来,造成激光烧结件强度 差,不能烧结成形。而采用KH-570 硅烷偶联剂对SiC 陶瓷表面改性处理后,改善了SiC与环氧树脂界面黏结 强度,激光烧结成形性得到很好的改善。图 2 所示为 KH-570 表面改性前后SiC成形粉末的红外光谱。



#### 图 2 SiC 成形粉末的 IR 谱

**Fig.2** Infrared absorption spectrum of SiC powders: (a) No treatment; (b) Surface modification with silane coupling reagent KH-570

图 2(b)中,经KH-570 改性处理的SiC陶瓷粉体在 2 964 cm<sup>-1</sup>和 2 920 cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰是亚甲基CH<sub>2</sub>伸

缩振动形成的,这表明含有亚甲基团的硅烷偶联剂被 引入到该复合体系中。 图 2(b)中还可以看出:在波数 为1 583 cm<sup>-1</sup>处有新出现的强伸缩振动吸收峰,归属 于甲基丙烯酸基的羰基带来的。更为重要的是,在 1 184 cm<sup>-1</sup>处发现吸收峰是Si—C伸缩振动形成的,这进 一步证明硅烷体系键合到了SiC陶瓷中。而 1 012 cm<sup>-1</sup> 处出现的小吸收峰是P—O伸缩振动形成的; 800~1 000 cm<sup>-1</sup>有 1 个较强的吸收峰,是环氧键吸收峰和 Si—O—Si振动吸收峰重叠所致;上述实验证据说明 KH-570 由于水解和共缩聚与SiC陶瓷颗粒之间形成了 化学键,偶联剂化学吸附于粒子表面。

KH-570 是一种重要的硅烷偶联剂(RSiX<sub>3</sub>), R为 3-(甲基丙烯酰氧)丙基, X为OCH<sub>3</sub>, 在进行偶联时, 首先X基团水解形成硅醇,生成Si—OH基团,然后这 些基团上的羟基与SiC颗粒表面的少量羟基发生脱水 反应,形成氢键并缩合成—SiO—M共价键。同时硅烷 小分子的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的膜覆盖 在粉体颗粒表面,使无机粉体表面有机化或物理缠绕, 从而将两种性质差异很大的材料牢固地结合起来, 使 无机粉体和有机粘结剂分子之间建立起具有特殊功能 的"分子桥", SiC陶瓷表面由原来的亲水性变为亲油 疏水性;用KH-570的两种不同反应性基团,可以形成 无机相-偶联剂-有机相的结合层,从而提高了SiC陶瓷 材料与环氧树脂的界面相容性, 使与碳化硅陶瓷与聚 合物界面之间获得较好的黏结强度。很明显,激光烧 结快速熔化的环氧树脂有机粘接剂通过粘性流动能很 快地包覆在SiC颗粒表面,有利于其均匀分散及阻止熔 池过度膨胀扩张,提高了烧结过程中SiC陶瓷颗粒之间 的粘结固化性能,提高烧结强度,从而易于烧结成形。 即改性后的SiC陶瓷颗粒在激光烧结工艺中主要是通 过环氧树脂的粘接来提高强度而实现烧结成形的。

### 2.2 激光能量密度对 SiC 陶瓷成形性的影响

在激光烧结成形工艺参数中,激光功率和扫描速 度是决定粉体材料能否发生熔凝的主要参数,对烧结 过程和成形质量的影响尤为显著。为更好地揭示选区激光烧结过程工艺参数的综合效应规律,引入了激光能量密度的概念。由NELSON等<sup>[18]</sup>提出的能量密度 公式:

$$E_{\rm D} = \frac{P_{\rm L}}{\pi v d_{\rm x}} f \tag{1}$$

其中 P<sub>L</sub>为激光功率; v为扫描速度; d<sub>x</sub>为扫描间距; f为修正系数。

对于确定的粉末,扫描间距一定,则激光功率(P) 和扫描速度(v)的比值(P/v)直接反映能量密度的变化 趋势。改变激光功率与扫描速度的匹配关系,实质上 就是改变激光能量密度的大小。

在扫描间距 0.1 mm、铺粉层厚 0.15 mm、预热温度 100 ℃的条件下,激光能量密度对SiC陶瓷激光烧结成形的影响如表 1 所列。其中,激光能量密度( $E_D$ ) < 0.04 J/mm<sup>2</sup>, SiC陶瓷粉末不能烧结成形, $E_D$ = 0.04~0.10 J/mm<sup>2</sup>区间易产生错层、分层缺陷,成形件强度低,容易掉粉; $E_D$ =0.10~0.12 J/mm<sup>2</sup>区间成形精度好,有较好的黏结强度; $E_D$ =0.12~0.13 J/mm<sup>2</sup>区间因烧结温度过高,烧结时存在冒黑烟的现象,导致粘接剂的烧损、气化,烧结件存在严重的翘曲变形和开裂; $E_D$ >0.13 J/mm<sup>2</sup>易起火燃烧,无法进行烧结。

激光烧结成形与否取决于激光能量密度的大小。 在其他工艺参数一定的情况下,激光功率和扫描速度 共同确定了激光能量密度的大小。烧结温度随激光烧 结工艺参数的变化会发生明显的改变,激光功率和扫 描速度共同决定了激光烧结区域的温度分布。激光功 率越大,扫描速度越低,即激光能量密度越大,粉末 的加热温度高和热作用时间长,粘结剂在高温作用下 熔化后流动性较好,有利于烧结过程中物质的扩散迁 移,通过粘性流动逐渐填充颗粒之间的间隙,有利于 颗粒与颗粒之间及烧结层与固化层之间很好的连接, 有利于 SiC 陶瓷预制体的成形,从而使制件在组织和 性能上趋于均匀。但过高的激光能量也影响预制体的 成形性,高的温度使粉层中有机粘接剂产生太大的收 缩,影响烧结体的精度,严重时还会使混合粉末出现 烧损和气化,从而导致翘曲变形和开裂,其至于燃烧, 而无法烧结。

表1 激光能量密度对碳化硅陶瓷激光烧结成形的影响

 Table 1
 Experimental results obtained within range of energy density

-					
Energy density/(J·mm <sup>-2</sup> )	< 0.04	0.04-0.10	0.10-0.12	0.12-0.13	0.13
Characteristic	No moldings	Defective tightness and layers-built	Moldings	Crack, warping and serious shrinkage	Burning, no sintering

激光功率越小,扫描速度越高,其激光能量密度 越小,而成形粉末是在高能激光的瞬时作用下"分时"、 "分域"进行的<sup>[19]</sup>;表面粉末相互传递温度不充分, 使得粉末加热温度不够,粘接剂在短时间内难以烧结 完全,仍有未熔的粘接剂粉末存在,影响颗粒之间、 烧结层与固化层之间的连接,甚至出现错层、分层缺 陷;冷却固化后的结构较其它部位疏松,导致烧结层 与固化层之间的黏结疏松。同时,由于激光烧结时间 很短,表面粉末向下传递不充分,致使熔池较浅,液相 流动和扩散减少,而熔体的快速冷却凝固,减少了熔 体流动渗透时间,易发生错层,甚至脱层现象,致使 成形件的强度太低以及分层。

适宜的激光能量密度,即合理的激光功率和扫描 速度配比,可以使有机熔体在表面张力和扩散力的作 用下,充分向四周流动和层间渗透,逐渐填满颗粒之 间的间隙,使 SiC 颗粒相互之间连接紧密,同时,又 保证了层与层之间连接,减少烧结体的收缩和变形。 选择合适的激光能量密度对烧结有着重要的意义。

#### 2.3 激光烧结件的密度和抗弯强度

表 2 所列为激光能量密度为 0.11 J/mm<sup>2</sup>条件下的 烧结件的密度和抗弯强度, SiC陶瓷预制体的密度为 2.31 g/cm<sup>3</sup>,而其抗弯强度达到 0.81 MPa。

表 2 激光能量密度为 0.11 J/mm<sup>2</sup>的激光烧结件的密度和抗 弯强度

		D 1'	1	0		•
Toble 2	,	Ronding	atronath	ot i	antoring	cnoolmon
I ADIC 4		Denume	Sucusui	OI 3	SILLELINE	SDECHIER
		0			0	- r · · ·

Energy density/(J·mm <sup>-2</sup> )	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Bending strength /MPa
0.11	2.31	0.81

实际上,在这种相对小能量密度的激光烧结条件 下,微米级陶瓷颗粒的激光烧结还仅是一种素坯粘结, 陶瓷颗粒主要是通过在成形粉末中的低熔点粘结剂及 填料依靠吸收激光能量熔融而局部粘结在一起的。 SLS技术是先逐层铺粉,然后激光束依据分层的切片 截面信息来对粉末逐层扫描,扫描到的低熔点粘结剂 粉末烧结固化,相邻的SiC颗粒相互粘结在一起;而激 光烧结上一层因固化所留下的孔隙,在下一层重新的 铺粉过程中,铺入的SiC颗粒由于铺粉辊筒的运动而加 以填补,使得颗粒排列更加致密,有利于提高烧结件 的致密度。由于NH4H2PO4粘结剂在激光作用下的热分 解不充分及流动不均匀,其对激光烧结坯体强度的贡 献不大。而热固性环氧树脂粘结剂在激光作用下熔化 后流动性较好,其有利于颗粒与颗粒之间及烧结层与 固化层之间很好的连接,同时,环氧树脂粘合力高, 其高粘合力是由于结构中含有羟基、醚基和极为活泼 的环氧基的缘故。羟基和醚基的极性使得环氧树脂分 子和相邻表面之间产生电磁引力,而环氧基能与介质 表面,特别是与改性SiC表面上的游离键起反应生成化 学键,从而产生交联形成具有网状立体机构的大分子, 用极高的粘合力把SiC颗粒牢牢地结合在一起,进而使 陶瓷颗粒粘合成形;另外,环氧树脂在固化中不产生 低分子产物,固化后具有优良的物理机械性能,也可 以进一步加强烧结件的机械强度。即在环氧树脂含量 仅 6%的条件下,激光烧结预制体的抗弯强度可达到 0.81 MPa,完全满足SiC陶瓷预制体的后处理所需的强 度要求。

图 3 所示为激光能量密度为 0.11 J/mm<sup>2</sup>(激光功率 和扫描速度配比为 42.5 W, 1 200 mm/s)的SiC陶瓷激 光烧结件。可以看出:激光烧结件外形轮廓清晰,颗 粒相互之间连接紧密,其几何尺寸与CAD模型尺寸吻 合,实现SiC陶瓷颗粒的选区激光烧结成形。



图 3 碳化硅陶瓷激光烧结制件

Fig.3 Sintering specimen of silicon carbide ceramic

#### 2.4 SiC 陶瓷预制体的热脱脂及真空压力浸渗

区别于激光烧结的逐点、逐行和逐层的不完全和 不充分快速烧结方法,热脱脂是一种完全且充分的烧 结方式。脱脂后的SiC陶瓷预制体XRD谱(图 4)结果表 明,其主要组成相: *a*-SiC,及少量的SiO<sub>2</sub>和 SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>磷 酸盐,其中*a*-SiC存在 2 种 6H和 8H内部结构不同的 *a*-SiC粒子,其仅对称旋转次数不同。

环氧树脂在超过温度 700 ℃的条件下就能完全 烧损去除,而且在高温处理时残留很少。而NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 无机粘结剂在 700 ℃热脱脂的条件下,首先分解生成 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,即 (4)



图 4 热脱脂后 SiC 预制体的 XRD 谱 Fig.4 XRD pattern of SiC performs after debinding

 $2NH_4H_2PO_4 - P_2O_5 + 2NH_3(g) + 3H_2O(g)$ (2)

充分熔化的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>形成的玻璃相,具有较强的 粘性,其同时与SiC陶瓷表面的SiO<sub>2</sub>反应生成SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>磷 酸盐。

SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3) 或

 $SiO_2+2NH_4H_2PO_4$  —  $SiP_2O_7+2NH_3(g)+3H_2O(g)$ 

而SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>是一种无机粘结剂,能耐1700℃以上的高温,它使陶瓷预制体的强度有明显提高。足够的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>含量是保证脱脂件的强度的前提条件,实验表明,8%无机NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>就可以满足强度要求,热脱脂后的预制体抗弯强度达到1.03MPa,保证了热脱脂和真空浸渗过程中的预制体的强度,其形状保持完好。

真空压力浸渗是一种渗流条件极好,铸造缺陷少的浸渗方法<sup>[20]</sup>。在气压 0.6 MPa,820 ℃条件下浸渗制得的SiC<sub>p</sub>/Al复合材料试件如图 5 所示,试件外形



图 5 SiC<sub>p</sub>/Al复合材料试件照片 Fig.5 Photo of specimen of SiC<sub>p</sub>/Al composites

轮廓清晰。制件的浸渗过程主要通过铝合金从外面补充填满孔隙,金属铝液在外加压力作用下,克服毛细管阻力,沿着预制体内的细小孔隙缓慢流动,最终将空隙完全填充,而不是靠制件本身的收缩;因此,得到的零件填充密实,缺陷少,而且尺寸变化很小,其几何尺寸与 CAD 模型尺寸吻合。

对SiC<sub>p</sub>/Al复合材料进行了X射线衍射分析,其 XRD谱如图 6 所示。由图可知,XRD谱中主要为Al 和SiC的衍射峰,另外仅有少量的Si及微量由磷酸盐与 铝反应生成的AlPO<sub>4</sub>衍射峰,并没有其它的残留物。



图 6 SIC<sub>p</sub>/AI复合材料的XRD管 Fig.6 XRD pattern of SiC<sub>p</sub>/Al composites

在铝合金浸渗过程中可能存在以下反应:

 $3SiO_2 + 4Al - 3Si + 2Al_2O_3 \tag{5}$ 

 $Al_2O_3 + SiP_2O_7 - SiO_2 + 2AlPO_4 \tag{6}$ 

反应生成的AIPO4能改善铝合金与陶瓷颗粒之间的粘结强度。界面反应形式主要受溶解扩散机制控制影响,接触时间越长,作用温度越高,扩散到界面的元素就越多,反应程度也就越大。而在真空小于1kPa、温度1093 K、保压时间15 min的浸渗工艺条件下,SiC 陶瓷颗粒与渗入的熔融铝液实际接触的时间较短,浸渗过程中的界面反应得到很大程度上的抑制,避免了其它界面反应。

通过对激光烧结预制体的真空压力浸渗制得了 SiC陶瓷体积分数 60%的SiC<sub>p</sub>/Al复合材料。其SiC陶瓷 颗粒的分布如图 7 所示。在SiC<sub>p</sub>/Al复合材料微观组织 图中,暗灰色、棱角分明的为增强相SiC陶瓷颗粒,白 色、连续的为铝合金基体。从图中明显地可以看出: Al液渗透均匀,SiC陶瓷颗粒呈均匀随机分布,小尺寸 SiC颗粒均匀分布在大尺寸SiC颗粒周围,SiC陶瓷颗粒 大 小 搭 配 及 排 列 分 布 均 匀 。 这 主 要 得 益 于



图7 SiC<sub>p</sub>/Al复合材料的微观组织

Fig.7 Microstructure of SiC<sub>p</sub>/Al composites

SiC 陶瓷预制体的选区激光烧结的方式,这种逐层烧结,层层叠加的烧结方式是致使 SiC 陶瓷颗粒排列分布均匀的主要成因。

同时,由图 7 还可以看出:复合材料中无明显的 气孔和缩孔等铸造缺陷。这主要是真空压力浸渗方式 使铝合金浸渗时具有良好的渗流性,铝合金充分渗透 填充到了仅几个微米的颗粒间隙内。同时,这种真空 压力浸渗条件下所需浸渗的压力相对较小,浸渗过程 中,SiC 陶瓷颗粒之间并不易发生滑移,表现在预制 体不发生变形。最终,实现了复合材料的近净成形。

# 3 结论

1) 采用KH-570 硅烷偶联剂(5%)对SiC陶瓷表面 改性处理后,SiC陶瓷的激光烧结成形性得到很大改 善,且粘结剂中无机NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的含量控制在8%。

2) SiC陶瓷成形粉末采用NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和环氧树脂双 粘结剂,在扫描间距 0.1 mm、铺粉层厚 0.15 mm及预 热温度 100 ℃的烧结条件下,得到了SiC陶瓷成形粉 末烧结成形的激光能量密度区域;激光能量密度在 0.10~0.12 J/mm<sup>2</sup>区烧结成形性好,而在激光能量密度 为 0.11 J/mm<sup>2</sup>的烧结件的密度为 2.31 g/cm<sup>3</sup>,抗弯强度 达到了 0.81 MPa。且烧结件的尺寸形状与CAD模型尺 寸吻合,激光烧结是制备陶瓷预制体的一种简单有效 方法。

3) 激光烧结件在热脱脂后形成的SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>无机粘 结剂使陶瓷预制体的强度有明显提高,其抗弯强度为 1.03 MPa。保证了热脱脂和真空浸渗过程中的预制体 的强度,且没有其它残留物;经真空压力浸渗后,获 得了SiC陶瓷体积分数为 60%的SiC<sub>p</sub>/Al复合材料。其 SiC陶瓷分布均匀,大小颗粒搭配均匀,组织致密,实 现了SiC<sub>p</sub>/Al复合材料的近净成形。

#### REFERENCES

- 李新林,王慧远,姜启川.颗粒增强镁基复合材料的研究现 状及发展趋势[J].材料科学与工艺,2001,9(2):219-224.
   LI Xin-lin, WANG Hui-yuan, JIANG Qi-chuan. The present status and developing trends of particulate reinforced magnesium matrix composites[J]. Materials Science & Technology, 2001, 9(2): 219-224.
- [2] RODRY' GUEZ-REYES M, PECH-CANUL M I, PARRAS-MEDE'CIGO E E. Effect of Mg loss on the kinetics of pressureless infiltration in the processing of Al-Si-Mg/SiC<sub>p</sub> composites[J]. Materials Letters, 2003, 57: 2081–2089.
- [3] MURTY B S, THAKUR S K, DHINDAW W B K. On the infiltration behavior of Al, Al-Li, and Mg melts through SiC<sub>p</sub> bed[J]. Metall Mater Trans A, 2000, (31): 319–325.
- [4] PECH-CANUL M I, MAKHLOUF M M. Processing of Al-SiC<sub>p</sub> metal matrix composites by pressureless infiltration of SiC<sub>p</sub> performs[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, 8(1): 35–52.
- [5] BALCH D K, FITZGERALD T J, MICHAUD V J, MORTENSEN A, SHEN Y L, SURESH S. Thermal expansion of metals reinforced with ceramic particle and microcellular foams[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27: 3700-3717.
- [6] 徐志锋,余 欢,蔡长春,胡美忠,俞子荣,严青松,万 红,郑玉惠. CN 1318167C[P]. 2005-08-09.
  XU Zhi-feng, YU Huan, CAI Chang-chun, HU Mei-zhong, YU Zi-rong, YAN Qing-song, WAN Hong, ZHENG Yu-hui. CN 1318167C[P]. 2005-08-09.
- [7] WANG X C, LAOUI T, BONSE J, KRUTH J P, LAUWERS B, FROYEN L. Direct selective laser sintering of hard metal powder: Experimental study and simulation[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2002, 19: 351–357.
- [8] 韩 召,曹文斌,林志明,李江涛,冯 涛.陶瓷材料的选区 激光烧结快速成形技术研究进展[J].无机材料学报,2004, 19(4):705-713.

HAN Zhao, CAO Wen-bin, LIN Zhi-ming, LI Jiang-tao, FENG Tao. Progress on rapid prototyping of ceramic parts by selective laser sintering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(4): 705–713.

[9] 赵 靖, 马文江, 曹文斌, 李艳红, 李江涛, 葛昌纯. 氮化硅 陶瓷粉末的选区激光烧结[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(11): 1038-1041.
ZHAO Jing, MA Wen-jiang, CAO Wen-bin, LI Yan-hong, LI Jiang-tao, GE Chang-chun. Selective laser sintering of coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic powders[J]. Journal of University of Science and

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic powders[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(11): 1038–1041. manufacturing of silicon carbide composites[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1): 37-40.

[11] 徐文武,史玉升,黄树槐,刘锦辉,程 迪,郭 婷.选择性激光烧结碳化硅及铝合金氧化入渗[J].中国有色金属学报,2006,16(11):1950-1954.
 XU Wen-wu, SHI Yu-sheng, HUANG Shu-huai, LIU Jin-hui,

CHENG Di, GUO Ting. Selective laser sintering of SiC and oxidative infiltration of Al-alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(11): 1950–1954.

- [12] 白培康,方明伦. 包覆不锈钢粉末激光烧结深度的影响因素
  [J]. 中国有色金属学报,2007,17(6):940-944.
  BAI Pei-kang, FANG Ming-lun. Effects of laser processing parameters on sintering depth of polymer-coated stainless steel powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 940-944.
- [13] BERTRAND P, BAYLE F, COMBE C, GOEURIOT P, SMUROV I. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering[J]. Applied Surface Science, 2007, 254: 989–992.
- [14] CHRISTIAN N J. Selective laser sintering a definition of the process and an empirical sintering model[D]. Austin, TX: University of Texas 1993.
- [15] 邓琦林, 胡德金, 许黎明. 激光烧结陶瓷粉末成形零件的机 理分析和实验研究[J]. 激光杂志, 2001, 22(5): 57-59.
   DENG Qi-lin, HU De-jin, XU Li-ming. Mechanism analysis and experimental research on forming parts by laser sintering ceramic powders[J]. Laser Journal, 2001, 22(5): 57-59.

- [16] HO H C H, GIBSON I, CHEUNG W L. Effects of energy density on morphology and properties of selective laser sintered polycarbonate[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 89/90: 204–210.
- [17] NIU H J, CHANG I T. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 25–30.
- [18] NELSON J C, VAIL N K, BARLOW J W. Selective laser sintering of polymer-coatde silicon carbide powders. Industrial & engineering chemistry research[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(5): 1641–1651.
- [19] XU Zhi-feng, ZHANG Jian, ZHENG Hai-zhong, CAI Chang-chun, HUANG Yin-hui. Morphology and mechanical properties of PS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites based on selective laser sintering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2005, 21(6): 866–870.
- [20] 徐志锋, 余 欢, 蔡长春, 胡美忠, 严青松, 万 红, 郑玉惠. 真空变压力浸渗法制备高体积分数SiC<sub>p</sub>/Al复合材料[J]. 中国 有色金属学报, 2006, 16(9): 1551–1557.
  XU Zhi-feng, YU Huan, CAI Chang-chun, HU Mei-zhong, YAN Qing-song, WAN Hong, ZHENG Yu-hui. Preparation of high volume fraction SiC<sub>p</sub>/Al composites by vacuum-adjustable pressure infiltration process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(9): 1551–1557.

(编辑 陈爱华)