

黏结剂喷射增材制造结合液硅反应熔渗制备 SiC_w/SiC 陶瓷的 微观组织和力学性能

胡时东, 冯琨皓, 王启航, 袁嘉明, 毛贻桅, 蔡道生, 魏青松

(华中科技大学材料科学与工程学院材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: SiC 陶瓷凭借其高强度、高硬度和低密度等优势, 在航空航天、核电工业等领域有着广阔的应用前景。但由于 SiC 加工难度高、韧性低, 阻碍了其广泛应用。为解决上述问题, 本研究采用黏结剂喷射增材制造(BJAM)结合液硅反应熔渗技术(LSI)制备了不同碳化硅晶须含量(SiC_w)的 SiC_w/SiC 复合材料。结果表明, 当 SiC_w 含量达到 7.5% (体积分数)时, 材料的弯曲强度和断裂韧性达到最大值分别为 215.29 MPa 和 $3.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 硬度则在 SiC_w 为 5%达到 23.06 HV 的峰值。但当 SiC_w 含量继续升高后, 材料内部残余硅相含量提升, 力学性能发生恶化。对打印初坯进行 2 次增碳可有效降低材料内部硅相含量, 弯曲强度、断裂韧性和硬度最大分别提升 10.15%、10.46%和 10.58%。引入的 SiC_w 通过偏折裂纹、拔出和折断等方式起到了对复合陶瓷材料的增强增韧作用。

关键词: 黏结剂喷射; 碳化硅; 碳化硅晶须; 液硅反应熔渗; 断裂韧性; 增材制造

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3159-10

网络出版时间: 2023-07-20



Microstructure and Mechanical Properties of SiC_w/SiC Ceramics Prepared by Binder Jetting Additive Manufacturing Combined with Liquid Silicon Infiltration

HU Shidong, FENG Kunhao, WANG Qihang, YUAN Jiaming, MAO Yiwei, CAI Daosheng, WEI Qingsong

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC) ceramic has a broad application prospect in aerospace and nuclear power industries due to its advantages of high strength, high hardness and low density. However, the processing difficulty and low toughness of SiC hinder its application. To solve the problems above, SiC_w/SiC composites containing different silicon carbide whiskers (SiC_w) were prepared via binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration. The experimental results show that the flexural strength and fracture toughness of the composite can be 215.29 MPa and $3.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ when SiC_w content is 7.5% (in volume fraction), and the hardness is 23.06 HV at 5% SiC_w . However, the residual silicon phase content within the composite elevates, and the mechanical properties deteriorates when SiC_w content further increases. The two carbonization processes to the green parts effectively reduce Si phase content and increase the flexural strength, fracture toughness, and hardness by 10.15%, 10.46%, and 10.58%, respectively. SiC_w is added as a reinforcing and toughening agent for the composite ceramic via deflection cracking, pulling out and fracturing.

Keywords: binder jetting; silicon carbide; silicon carbide whisker; reaction sintering; fracture toughness; additive manufacturing

收稿日期: 2023-04-26。 修订日期: 2023-06-01。

基金项目: 武汉市科技项目(2020010602012037); 湖北省重点研发项目(2020BAB049)。

第一作者: 胡时东(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 魏青松(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-26. Revised date: 2023-06-01.

First author: HU Shidong (1999—), male, Master candidate.

E-mail: m202170989@hust.edu.cn

Correspondent author: WEI Qingsong (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wqs_xn@hust.edu.cn

碳化硅是一种具有高硬度、耐磨损、低热膨胀、低密度等优良性能的先进陶瓷材料,在航空航天、耐磨密封件、空间反射镜、核电工业等领域具有广泛的应用前景^[1–5]。伴随着 SiC 陶瓷应用领域的不断拓宽,各种复杂的服役环境对其综合性能提出了更加严苛的要求。由于 SiC 是一种由 Si—C 键组成的强共价键化合物,在使其具有高强度、高硬度等优势的同时,也让 SiC 陶瓷很难兼有高韧性和高延展性且难以进行精密加工。上述劣势严重制约了 SiC 作为结构材料的应用^[6–7]。为此, SiC 结构陶瓷强化处理和复杂结构一体化成形成为近年来的研究热点。

在 SiC 陶瓷内部引入纳米级第二相(如纳米颗粒、晶须、纤维等)是提高 SiC 陶瓷强度和韧性的有效方式^[8–11]。其中,碳化硅晶须(SiC_w)是一种具有优异的抗拉强度(10 GPa)、弹性模量(480 GPa)和耐高温性能(接近 2 000 °C)的单晶增强材料^[12–13]。相较于连续纤维(如碳纤维、碳化硅纤维等), SiC_w 在高温氧化环境下具有更好的抗氧化性能和蠕变抗性,且不存在因纤维编织产生的性能各向异性等问题^[14–16]。SiC_w 的增韧效果主要取决于晶须含量、质量(纯度、形状、长径比等)以及晶须在基体中的分散程度等因素。Gao 等采用凝胶注模结合液硅反应熔渗的方式制备出最高弯曲强度和断裂韧性分别为 339 MPa 和 6.2 MPa·m^{1/2} 的 SiC_w/SiC 复合材料零件^[7]。董绍明等通过热等静压烧结合 25% (体积分数)的 SiC_w 的 SiC 微粉得到强度和韧性分别达 791 MPa 和 5.66 MPa·m^{1/2} 的 SiC_w/SiC 复相陶瓷,较不含 SiC_w 的烧结件分别提升 36%和 52%^[17]。然而,上述方式在成形复杂陶瓷结构零件时,制造周期较长且通常需要借助模具,增加了新产品的开发成本,这限制其在复杂陶瓷结构件制造上的应用,而增材制造技术可在无模具条件下实现复杂陶瓷构件的快速成形,为 SiC_w/SiC 复杂构件的制备提供了一种新的解决方法。

黏结剂喷射增材制造(BJAM)是一种基于粉末床工艺的增材制造技术,其成形原理是利用喷头选择性喷射液体黏结剂逐层打印离散粉末以实现零件快速制造的目的^[18–19]。BJAM 可在无模具条件下实现复杂 SiC_w/SiC 预制体的近净成形,极大地缩短了复杂陶瓷构件的制造周期。但由于 BJAM 所制得的打印初始形状坯体(简称初坯)致密度较低(约 50%),通常需要对初坯进行后处理从而使材料的力学性能达到服役要求。液硅反应熔渗技术是一种能实现

SiC 结构陶瓷近净成形的工艺,具有烧结温度低、成本低和可加工大型零件等优势,原理是利用负压使高温熔融硅在毛细力作用下渗入多孔碳坯体以反应生成二次 β-SiC 从而实现零件的粘接和致密化^[20–21]。液硅反应熔渗技术避免了因高温(大于 1 850 °C)烧结造成的零件体积收缩大^[22]和 SiC_w 损伤等问题,同时由于引入的热解碳反应生成二次碳化硅为 SiC_w 提供了适度的界面结合,有利于晶须拔出、晶须桥接和裂纹偏转^[23–24]。但液硅反应熔渗结束后将在烧结件内部残留部分力学性能较差(强度不大于 100 MPa,断裂韧性不大于 1.0 MPa·m^{1/2})的游离硅^[25]。通过提高 BJAM 初坯的密度或对初坯进行适当的增碳处理可有效降低烧结件内部残余硅的含量,进而提高零件的力学性能^[26–27]。由于 SiC_w 尺寸小(直径小于 1 μm),且为棒状,晶须间容易因静电力和液桥力相互缠结,因而过高体积分数的 SiC_w 将严重降低 SiC_w/SiC 复合粉末的流动性^[28]和堆积密度^[23, 29],进而降低 BJAM 初坯的密度,并对最终烧结件的密度和力学性能产生恶劣影响^[30]。因此有必要确定 BJAM 工艺中 SiC_w 的最佳比例以获得最佳的力学性能。

本研究采用 BJAM 技术快速制造含不同 SiC_w 体积分数的 SiC_w/SiC 复合材料的初坯,随后通过浸渗并热解酚醛树脂的方式对打印初坯进行增碳处理,最终结合液硅反应熔渗技术实现对 SiC_w/SiC 初坯的致密化处理以得到近乎完全致密的 SiC_w/SiC 复合材料零件。对上述制备的 SiC_w/SiC 复合材料零件的力学性能(弯曲强度、断裂韧性和硬度)进行测试和表征,探究 SiC_w 对复合材料物相组成的影响以及其发挥的增强增韧机制,得到最佳的 SiC_w 添加比例。

1 实验

1.1 样品制备

图 1 为 SiC_w/SiC 复合材料的制备工艺流程。由 SiC_w/SiC 复合粉体制备、黏结剂喷射增材制造、酚醛树脂浸渗、热解增碳和液硅反应熔渗 5 个主要步骤组成。图 2 为 SiC_w 和 SiC 的形貌和粒径分布。

1) SiC_w/SiC 复合粉体制备

将体积分数分别为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0% 的 β-SiC_w (平均直径为 500 nm,密度为 3.21 g/cm³, L₅₀ 为 8.32 μm)、0.3% (质量分数)分散剂 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)和 0.1%抗结剂气相二氧化硅混合在去离子水中,并超声分散 1 h 以消除晶须间的缠结现

象。将分散后的浆料与 $\alpha\text{-SiC}$ 微粉(D_{50} 为 $53.9\ \mu\text{m}$, 密度为 $3.21\ \text{g/cm}^3$)混合加入球磨罐, 以去离子水为介质, 转速 $180\ \text{r/min}$ 湿磨 $6\ \text{h}$; 再将球磨后的复合浆料取出烘干、粉碎和过筛, 最后得到含不同 SiC_w 体积分数的 SiC_w/SiC 复合粉体。

2) 黏结剂喷射成形

使用搭载 RICOH GEN6 型压电喷头的 EASY-II 型黏结剂喷射成形打印机对 SiC_w/SiC 复合粉体进行

打印成形, 所用黏结剂为水基黏结剂, 主要成分为去离子水、聚乙烯醇和丁二酸。打印开始前, 工作缸下降 $150\ \mu\text{m}$ 的层厚^[31], 送粉缸上升, 由反转辊轮运送复合粉末到成形区域, 喷头对模型当层区域进行喷射打印, 循环往复, 直至打印结束。打印完成后, 将粉末床连同基板一并取出, 放入 $130\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中对黏结剂固化 $2\ \text{h}$, 以去除黏结剂中的水分; 最后取出基板、清粉, 得到多孔的初坯。

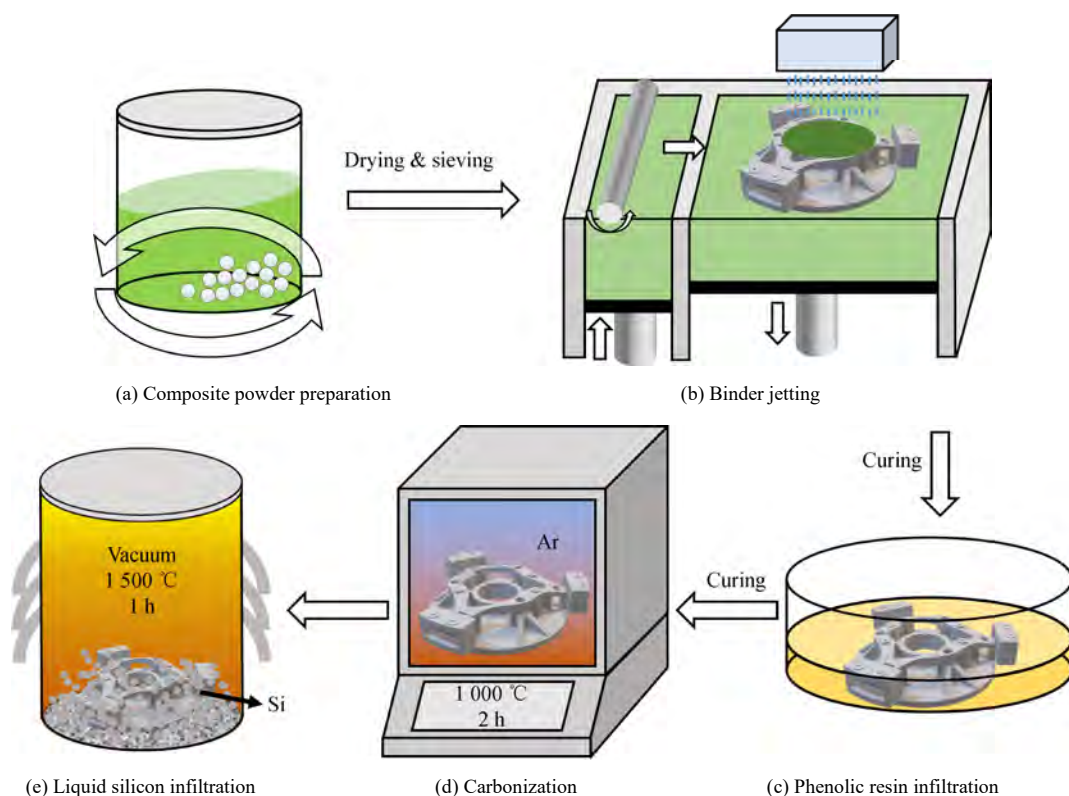


图 1 SiC_w/SiC 复合材料的制备工艺流程图

Fig. 1 Sketch of the preparation process of SiC_w/SiC composite

3) 浸渗与增碳

选用高残碳率的 THC-400 型热固性酚醛树脂与无水乙醇配置成 50%(质量分数)的酚醛树脂/乙醇增碳溶液。将打印初坯浸入上述溶液, 并在真空环境下保压 $2\ \text{h}$ 。取出充分浸渗酚醛树脂溶液的初坯并放入 $190\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中对酚醛树脂进行 $5\ \text{h}$ 的固化。固化完成后再将初坯放入高温管式炉中, 在 $1000\ ^\circ\text{C}$ 的高温氩气气氛中热解 $2\ \text{h}$ 得到热解碳包覆的多孔增碳件, 部分零件将重复 1 次增碳步骤得到 2 次增碳件。

4) 液硅反应熔渗

在增碳步骤完成后, 将增碳件放入石墨坩埚中, 并用适量硅粉将其覆盖, 然后将石墨坩埚置入真空烧结炉中。在 $1500\ ^\circ\text{C}$ 的高温无压环境中, 硅粉受热熔化并在毛细力的作用下渗入多孔增碳件中与热

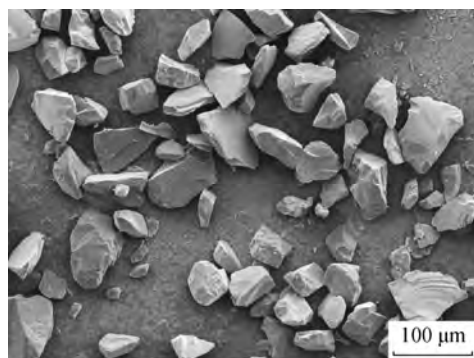
解碳反应生成 2 次碳化硅并填充剩余孔隙完成液硅反应熔渗过程。

1.2 SiC_w/SiC 复合陶瓷表征

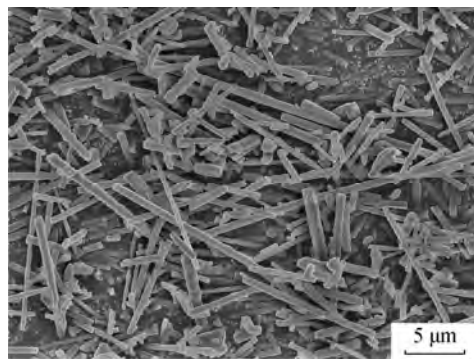
采用 Archimedes 排水法测试材料的密度和孔隙率, 并计算相对密度。粉末休止角与堆积密度的测量分别参考国标 GB/T 11986—1989《表面活性剂粉体和颗粒休止角的测量》^[32]和 GB/T 1636—2008《塑料能从规定漏斗流出的材料表观密度的测定》^[33]。使用 Mastersizer 3000 型激光粒度仪测量碳化硅颗粒的粒径分布。使用 ImageJ 软件计算 200 根 SiC_w 长度得到 SiC_w 的长度分布。使用 LEICA DM750M 型光学显微镜和 JSM-7600F 型扫描电子显微镜观察粉末和材料的微观结构。使用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。采用

Zwick/Roell Z010 万能力学试验机通过三点弯曲法测试 SiC 陶瓷材料的弯曲强度, 待测样品尺寸为 $36\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高), 跨距为 30 mm, 压头加载速率为 0.05 mm/min。采用 Zwick/Roell Z010 型力学性能测试试验机, 通过单边切口梁法 (SENB 法) 测试材料的断裂韧性, 待测样品尺寸为

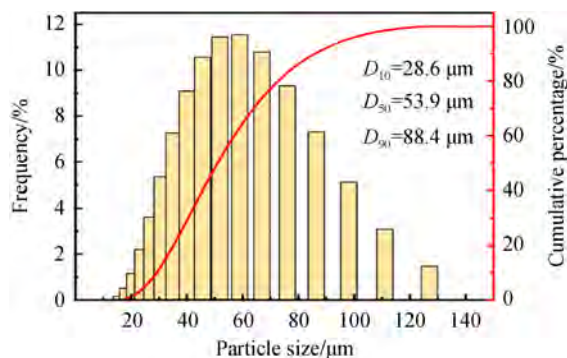
$20\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高), 切口深度为 1 mm、宽度约为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、跨距为 16 mm、压头加载速率为 0.05 mm/min。采用 430VSD 型显微 Vickers 硬度仪对抛光样品表面进行显微硬度测试, 加载载荷为 0.5 kg, 保压 10 s。弯曲强度、断裂韧性和硬度至少测量 5 次取平均值。



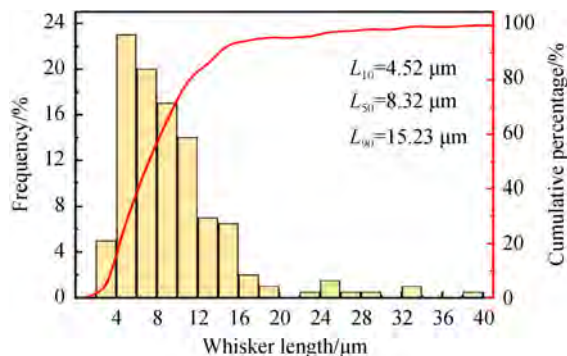
(a) SiC particles



(c) SiC whiskers



(b) Size distribution of SiC particles



(d) Length distribution of SiC whiskers

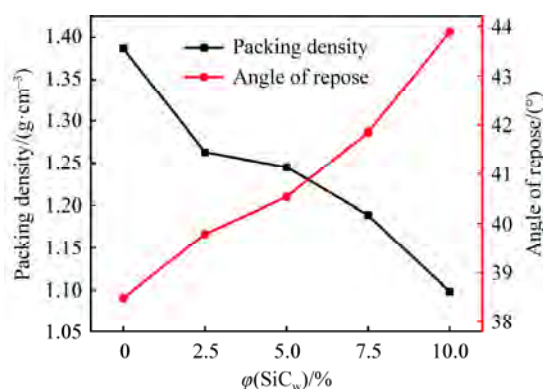
图2 碳化硅颗粒和碳化硅晶须的 SEM 照片及其粒径/长度分布

Fig. 2 SEM images of SiC particles and SiC whiskers and their particle size/length distribution

2 结果与讨论

2.1 SiC_w 含量对复合粉体性能的影响

图 3 为不同 SiC_w 体积分数下 SiC_w/SiC 复合粉体的堆积密度和休止角。由图 3 可见, 当粉体中不含 SiC_w 时, 粉末的堆积密度最高且休止角最小, 此时粉末的流动性和铺展性能最好。而当粉体中 SiC_w 的体积分数增加后, 复合粉体的堆积密度和休止角均出现明显的恶化。当 SiC_w 体积分数达到 10% 后, 粉体的堆积密度和休止角分别从 1.38 g/cm^3 减小到 1.11 g/cm^3 和从 38.49° 增大到 43.88° , 变幅达 19.6% 和 14.0%。复合粉体堆积密度和休止角的恶化主要是由 SiC_w 较低的堆积密度 (0.613 g/cm^3) 和较差的流动性造成的, 而复合粉体性能的恶化将直接影响打印初坯的密度。



ϕ —Volume fraction.

图3 不同 SiC_w 含量复合粉体的堆积密度和休止角Fig. 3 Packing density and angle of repose of composite powder with different SiC_w content

2.2 SiC_w 含量对 BJAM 初坯微观结构的影响

图 4 为不同 SiC_w 体积分数下 BJAM 初坯在高度

方向上的显微形貌 SEM 照片。由图 4 可见,无 SiC_w 组的初坯均由 SiC 颗粒通过黏结剂粘接形成,颗粒间排列较为紧密。但随着 SiC_w 体积分数的上升,初坯逐渐出现更多更大的孔洞缺陷,严重影响了初坯的致密度,其中:10% SiC_w 组初坯表面布满了 SiC_w 并出现多个直径在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上的介观孔洞。粉末床在铺设过程中,由于晶须间相互缠结和团聚阻碍了符合粉体的正常流动,其无法均匀填充粉末床,从而形成了孔洞。上述原因造成了高体积分数下 SiC_w

的 BJAM 初坯密度较低的问题,导致后续液硅反应熔渗时硅相的富集,进而恶化材料的综合力学性能。但高孔隙率的初坯容易在浸渗过程时吸收更多的酚醛树脂/乙醇增碳溶液,从而增加增碳件内部热解炭含量。由图 4 还可以看出, SiC 颗粒的表面形貌,无 SiC_w 组 SiC 颗粒表面较为光滑,而 10% SiC_w 组的颗粒表面则在黏结剂的粘结下均匀布满了 SiC_w ,这些 SiC_w 将对复合材料的强度和韧性起到重要的作用。

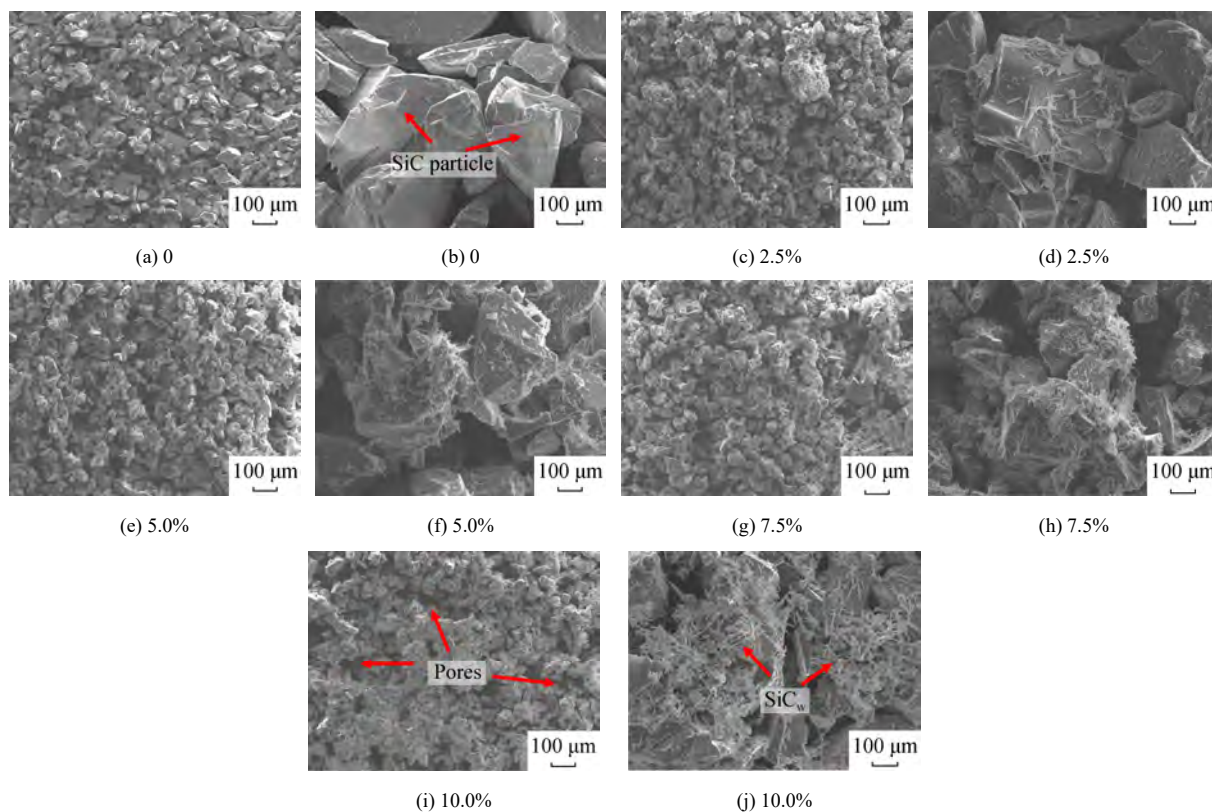
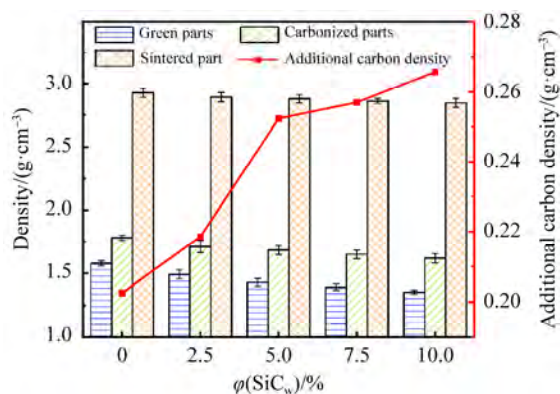


图 4 BJAM 初坯的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of BJAM green parts

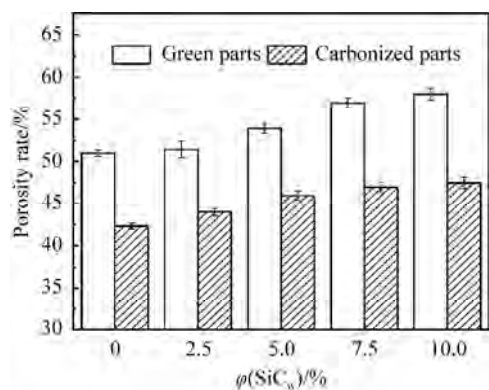
2.3 SiC_w/SiC 复合材料零件密度变化

图 5 为不同 SiC_w 体积分数下 SiC_w/SiC 复合材料零件的初坯密度、增碳件密度和烧结件密度。由图 5 可见,因复合粉体堆积密度和休止角的恶化,直接导致较高 SiC_w 体积分数下的 SiC_w/SiC 复合材料零件的密度出现了明显的下降。其中,10% SiC_w 组的样品初坯、增碳件和烧结件的密度分别为 1.35 、 1.62 g/cm^3 和 2.85 g/cm^3 ,较不含 SiC_w 的样品分别降低 14.55%, 9.01% 和 2.73%。密度变幅的降低可认为是由于较高 SiC_w 体积分数下打印初坯致密度较低,增碳步骤中增碳溶液浸渗更加容易,使其在增碳后碳密度(0.27 g/cm^3)高于不含

SiC_w 组的样品(0.20 g/cm^3),增碳件内更高的热解碳含量将在后续烧结过程中与熔融硅反应生成更多的二次碳化硅,弥补了部分因粉体铺设性能下降造成的烧结件密度的降低。图 5b 为 5 种 SiC_w 体积分数下 SiC_w/SiC 复合材料零件初坯和增碳件的孔隙率。 SiC_w 含量的提升造成了初坯孔隙率的提升,10% SiC_w 组的样品初坯孔隙率达 58.01%,明显高于无 SiC_w 组(50.98%)。经过增碳处理,增碳件的孔隙率降低至 42%~48% 之间,但高 SiC_w 组增碳件的孔隙率仍然较高,这导致了 2.5 节中高 SiC_w 组试样经液硅反应熔渗后残留了较高比例的硅相。



(a) Variation of density and additional carbon density of SiC_w/SiC composites



(b) Porosity rate of green parts and carbonized parts

图5 SiC_w 对 SiC_w/SiC 零件密度与孔隙率的影响

Fig. 5 Effect of SiC_w on density and porosity of SiC_w/SiC materials

2.4 SiC_w/SiC 复合材料力学性能

图6为5种 SiC_w 体积分数下复合材料烧结件的弯曲强度、断裂韧性和硬度。由图6可见,随着 SiC_w 含量逐渐提高,复合陶瓷零件的弯曲强度和断裂韧性呈现先增加后减小的趋势。其中, SiC_w 为7.5%时的弯曲强度和断裂韧性均达到最大值分别为 (215.29 ± 4.63) MPa 和 (3.250 ± 0.078) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,相较于不含 SiC_w 组的复合陶瓷分别提高27.1%和14.0%,此时 SiC_w 增强增韧效果最为明显。复合材料的硬度与弯曲强度和断裂韧性的变化趋势相近,在 SiC_w 体积分数为5%时达到约 (23.06 ± 0.48) GPa 的最大值后逐步下降。当 SiC_w 含量继续增加后,3项指标均下降。这主要归因于 SiC_w 含量的增加加剧了晶须缠结和团聚,导致复合材料初坯和增碳件密度下降,最终试样经液硅反应熔渗后残硅量增加,从而恶化了性能。

2.5 SiC_w/SiC 复合材料相组成

图7对比了5种 SiC_w 体积含量下 SiC_w/SiC 烧结件打印方向上经表面抛光得到的光学显微镜照

片,其中白色为渗硅反应烧结引入的残余硅相,其余为 SiC 粉末和碳硅反应烧结生成的二次碳化硅相,硅相含量通过ImageJ软件计算图中白色硅相占比得到。可发现,当材料内部中不含 SiC_w 时,材料烧结件内部的残硅相体积比例为26.11%,而当 SiC_w 含量逐步提升后,材料的残硅相逐步提升,最终在含10% SiC_w 样品中达到35.09%。残硅相含量的提升是由于在高体积 SiC_w 分数下的 SiC_w/SiC 增碳件的密度低于低体积 SiC_w 分数的增碳件,在完成液硅反应熔渗烧结后,硅相含量增加明显,这将明显降低复合材料的综合力学性能,但由于 SiC_w 的引入,复合材料的弯曲强度和断裂韧性出现了先增后减的趋势。

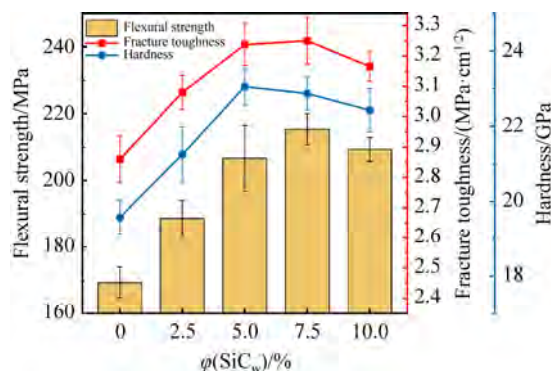


图6 SiC_w 对 SiC_w/SiC 复合材料力学性能的影响

Fig. 6 Effect of SiC_w on the mechanical properties of SiC_w/SiC composites

图8为5种 SiC_w 含量组样品经表面抛光后的XRD物相分析结果,结果表明 SiC_w/SiC 复合材料均由碳化硅相和硅相组成。由于高 SiC_w 体积分数组的初坯和增碳件密度较低且孔隙率较高,因此样品中硅相的衍射峰强度出现较为显著的增强,这与复合材料的密度和光镜结果相互印证。

2.6 SiC_w 的强韧化机理

图9为 SiC_w/SiC 复合材料断面处的裂纹扩展图。图中黄色箭头所指方向为裂纹扩展方向,当裂纹扩展到碳化硅晶须周围时,由于晶须强度高于裂纹尖端应力,裂纹发生偏折和分叉,延长了裂纹的扩展路径,从而起到了增韧的目的。

图10为展现晶须的折断、拔出和桥连行为的SEM照片。由图10可见,由于硅的力学性能显著低于碳化硅,因此材料在发生断裂时,裂纹更容易沿着连续的硅相扩展,当裂纹通过 SiC_w 时, SiC_w 凭借其高于 SiC 颗粒和硅相的弹性模量和强度,在裂纹周围发生偏转,延长了裂纹的扩展路径,进而

增大了断口的表面积。如果裂纹尖端的应力超过了晶须的强度,则会折断晶须,从而导致裂纹分支,同时也释放了集中在裂纹尖端的应力并抑制了基体中的裂纹扩展。而当材料断裂时, SiC_w 在裂纹后方首先通过桥连的方式连接裂纹两侧,阻碍了两侧基体的分离,增大了断裂所需要的应力,当断裂引

发的剪应力过大时, SiC_w 从基体的一侧拔出,进一步消耗了断裂的能量;但当 SiC_w 体积分数过高引发残硅量增加后,残硅相的连接更加紧密,裂纹更容易绕过 SiC_w 进行扩展,此时 SiC_w 很难充分发挥增强增韧的作用,复合材料的强度和韧性因此出现下降。

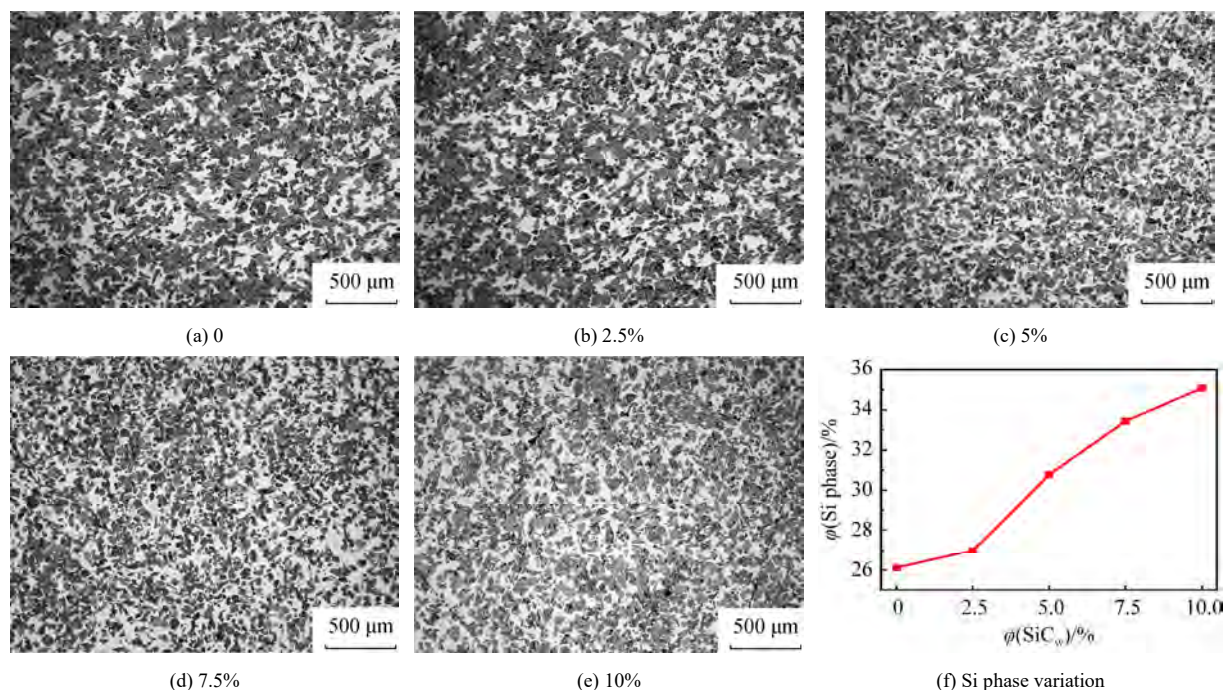


图 7 不同 SiC_w 体积分数条件下复合材料抛光表面光镜图

Fig. 7 Polished surface OM images of composites at different SiC_w volume fractions

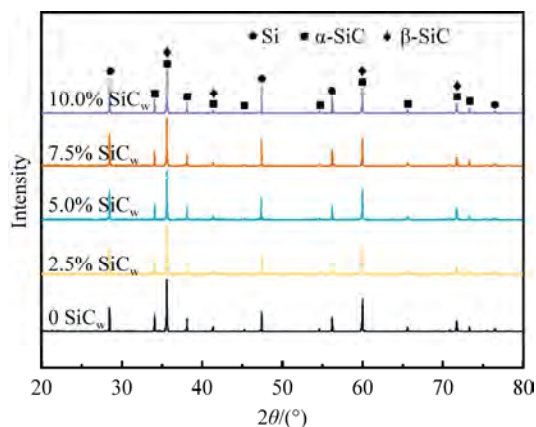


图 8 不同 SiC_w 添加量下的 SiC_w/SiC 复合材料 XRD 谱

Fig. 8 XRD spectra of SiC_w/SiC composites with different SiC_w addition

2.7 SiC_w/SiC 复合陶瓷力学性能的优化

由于 SiC_w 含量的提升最终导致残硅量的增加,降低了复合材料的力学性能,因此可通过增加增碳次数的以降低硅相含量的方式从而进一步提高材料的综合力学性能。本工作在对打印初坯进行 1 次增

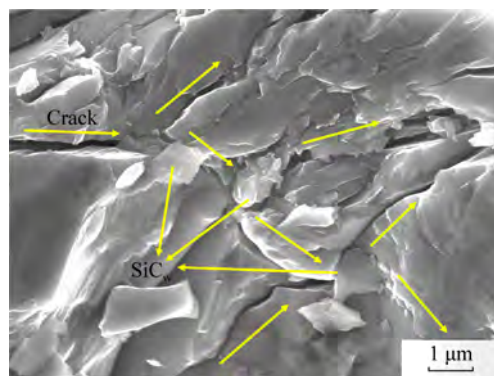


图 9 断面处裂纹扩展图

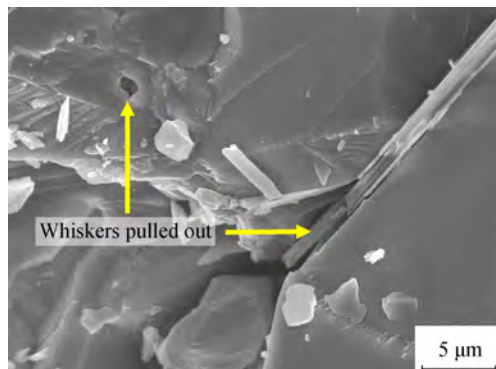
Fig. 9 Crack extension at fracture surface

碳处理后重复增碳处理 1 次,即通过提高增碳件内部碳密度的方式增加反应烧结件内部形成二次碳化硅的含量从而降低了烧结件内部的残硅量。

图 11 对比了 1 次增碳和 2 次增碳对复合陶瓷材料密度和力学性能的变化规律。由图 11a 可见,2 次增碳烧结件的密度较 1 次增碳有约 $0.06 \sim 0.08 \text{ g/cm}^3$ 的小幅度提升,这表明复合材料内部



(a) Whiskers fractured



(b) Whiskers pulled out

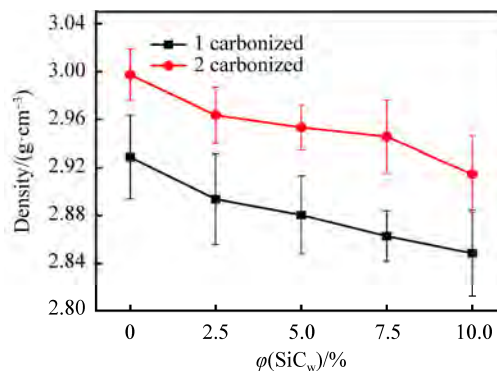


(c) Whiskers bridging

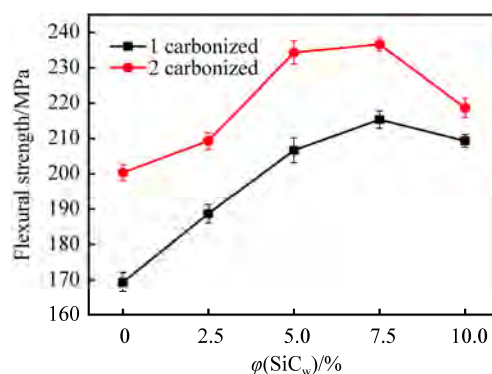
图 10 晶须的折断、拔出和桥连行为的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of fractured, pulled out, and bridging behaviors of whiskers

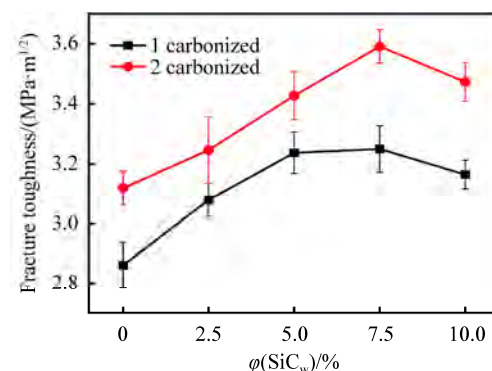
密度较低的硅相含量下降, 密度较高的碳化硅相含量上升。由图 11b~图 11d 可见, 弯曲强度、断裂韧性和硬度也呈现相同的变化规律, 相较 1 次增碳处理的样品, 2 次增碳处理样品的弯曲强度、断裂韧性和显微硬度平均提升 22.01 MPa、 $0.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 2.23 GPa, 最大值可达 $(237.14 \pm 6.96) \text{ MPa}$ 、 $(3.590 \pm 0.056) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $(25.49 \pm 0.36) \text{ GPa}$, 最大值较一次碳化最佳性能提升 10.15%、10.46% 和 10.58%, 显著提升了 SiC_w/SiC 复合材料的各项力学性能。虽然增加打印初坯的增碳处理次数可有效提高复合材料的综合力学性能, 但过多的增碳操作可能会使热解



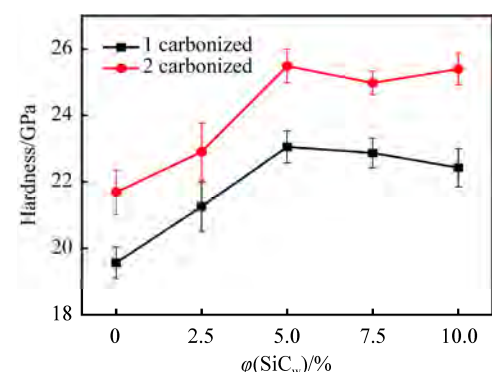
(a) Density



(b) Flexural strength



(c) Fracture toughness



(d) Hardness

图 11 2 次碳化处理的烧结件密度和力学性能

Fig. 11 Density and mechanical properties of sintered parts with two carbonization processes

碳堵塞材料坯体内部的毛细通道, 阻碍液硅反应熔渗烧结时熔硅的渗入, 从而产生微孔, 降低材料的强度和韧性^[34-35]。

3 结论

1) SiC_w 含量的提升恶化了 SiC_w/SiC 复合粉体的堆积密度和流动性, 使 10% (体积分数) 组初坯密度较无 SiC_w 组下降 14.55% 至 1.35 g/cm³。而初坯密度的降低导致材料经液硅反应熔渗后残余硅含量上升至 35.09%, 对材料的力学性能产生不利影响。

2) 随着 SiC_w 比例的升高, 复合材料弯曲强度、断裂韧性和硬度分别达到 (215.29±4.63) MPa、(3.250±0.078) MPa·m^{1/2} 和 (23.06±0.48) GPa 的最大值, 当 SiC_w 含量的继续升高则降低了复合材料的综合力学性能。而 2 次增碳烧结件的 3 项力学性能, 弯曲强度、断裂韧性和硬度最大值较 1 次碳化的烧结件分别提升 10.15%、10.46% 和 10.58%。

3) 当裂纹尖端应力较小时, SiC_w 通过偏折裂纹以延长其扩展路径的方式起到增韧目的。而当裂纹尖端应力过大时, SiC_w 通过折断、拔出和桥连等方式进一步消耗裂纹能量, 从而起到增强增韧目的。

参考文献:

- [1] HARRIS C I, SAVAGE S, KONSTANTINOV A, et al. Progress towards SiC products[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 184(1-4): 393-398.
- [2] Kimoto T, Cooper J A. *Physical Properties of Silicon Carbide*[M]. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014: 11-38.
- [3] 王零森. 特种陶瓷[M]. 2版. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [4] 侯永改, 张国锋, 李文凤. SiC 耐磨材料制备的研究进展[J]. *耐火材料*, 2010, 44(3): 223-227.
- [5] HOU Yonggai, ZHANG Guofeng, LI Wenfeng. Refractories (in Chinese), 2010, 44(3): 223-227.
- [5] SPITSBERG I, STEIBEL J. Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2005, 1(4): 291-301.
- [6] 肖汉宁, 高朋召. 高性能结构陶瓷及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] GAO Z W, LV X Y, YE F, et al. Improving mechanical properties of SiC_w/SiC composite by phase content optimization via reactive melt infiltration[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(22): 33712-33721.
- [8] KHODAEI M, YAGHOBI ZADEH O, BAHARVANDI H R, et al. The effect of nano-TiO₂ additions on the densification and mechanical properties of SiC-matrix composite[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6477-6483.
- [9] GAO Z W, LV X Y, CHENG L F, et al. Combination of gel-casting and reactive melt infiltration for rapid fabrication of SiC_w/SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 14375-14381.
- [10] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 412(1-2): 177-181.
- [11] ZHAN J M, YAO X H, LI W H, et al. Tensile mechanical properties study of SiC/graphene composites based on molecular dynamics[J]. *Comput Mater Sci*, 2017, 131: 266-274.
- [12] 周延春, 常昕, 夏非, 等. 碳化硅晶须的高温稳定性[J]. *中国科学院研究生院学报*, 1992, 9(3): 318-323.
- [12] ZHOU Yanchun, CHANG Xin, XIA Fei, et al. *J Graduate Sch Chin Acad Sci (in Chinese)*, 1992, 9(3): 318-323.
- [13] PETROVIC J J, MILEWSKI J V, ROHR D L, et al. Tensile mechanical properties of SiC whiskers[J]. *J Mater Sci*, 1985, 20(4): 1167-1177.
- [14] ISHIKAWA T. *Advances in inorganic fibers*[M]//Polymeric and Inorganic Fibers. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005: 109-144.
- [15] CADY C, HEREDIA F E, EVANS A G. In-plane mechanical properties of several ceramic-matrix composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(8): 2065-2078.
- [16] NIE J J, XU Y D, ZHANG L T, et al. Microstructure and tensile behavior of multiply needled C/SiC composite fabricated by chemical vapor infiltration[J]. *J Mater Process Technol*, 2009, 209(1): 572-576.
- [17] 董绍明, 江东亮, 谭寿洪, 等. 高温等静压烧结碳化硅基复相陶瓷的强化与增韧[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(1): 61-65.
- [17] DONG Shaoming, JIANG Dongliang, TAN Shouhong, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 1999, 14(1): 61-65.
- [18] 魏青松. 增材制造技术原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [19] MAO Y W, LI J W, LI W, et al. Binder jetting additive manufacturing of 316L stainless-steel green parts with high strength and low binder content: binder preparation and process optimization[J]. *J Mater Process Technol*, 2021, 291: 117020.
- [20] Ealey M A, Weaver G Q, Ealey M A. Developmental history and trends for reaction-bonded silicon carbide mirrors[J]. *Churchill Livingstone*, 1996, 2857: 66-72.
- [21] SINGH M, BEHRENDT D R. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics[J]. *Mater Sci Eng A*, 1994, 187(2): 183-187.
- [22] KHODAEI M, YAGHOBI ZADEH O, NAGHAVI ALHOSSEINI S H, et al. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(7): 2215-2231.
- [23] SONG N, ZHANG H B, LIU H, et al. Effects of SiC whiskers on the mechanical properties and microstructure of SiC ceramics by reactive sintering[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 6786-6790.

- [24] XUE R, LIU P, ZHANG Z J, et al. Improvement of toughness of reaction bonded silicon carbide composites reinforced by surface-modified SiC whiskers[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 18150–18156.
- [25] PAIK U, PARK H C, CHOI S C, et al. Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 334(1–2): 267–274.
- [26] 李辽毅. 碳化硅陶瓷三维喷印成形与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- LI Liaoyi. Research on three-dimensional jet printing formation and properties of silicon carbide ceramics (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [27] OH J W, PARK J, NAHM S, et al. SiC–Si composite part fabrication via SiC powder binder jetting additive manufacturing and molten-Si infiltration[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2021, 101: 105686.
- [28] ARAI S, TSUNODA S, YAMAGUCHI A, et al. Effects of short-glass-fiber content on material and part properties of poly(butylene terephthalate) processed by selective laser sintering[J]. *Addit Manuf*, 2018, 21: 683–693.
- [29] LI S, ZHANG Y M, HAN J C, et al. Fabrication and characterization of SiC whisker reinforced reaction bonded SiC composite[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(1): 449–455.
- [30] DU W C, REN X R, PEI Z J, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: A literature review on density[J]. *J Manuf Sci Eng*, 2020, 142(4): 040801.
- [31] FENG K H, HU S D, LI L Y, et al. Preparation of low residual silicon content Si–SiC ceramics by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(13): 5446–5457.
- [32] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会.GB/T 11986-1989表面活性剂粉体和颗粒休止角的测量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [33] 全国塑料标准化技术委员会.GB/T 1636-2008塑料能从规定漏斗流出的材料表观密度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [34] FLEISHER A, ZOLOTARYOV D, KOVALEVSKY A, et al. Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(14): 18023–18029.
- [35] CRAMER C L, ELLIOTT A M, LARA-CURZIO E, et al. Properties of SiC-Si made via binder jet 3D printing of SiC powder, carbon addition, and silicon melt infiltration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(11): 5467–5478.