

# 碳化硅增强金属基复合材料的新型制备工艺

## New Preparation Technology of Silicon Carbide Particles Reinforced Metal Matrix Composites

高性能陶瓷纤维国家地方联合工程研究中心 张 冀 陈金梅 冉 申 代建勇 张 寅 管铜林  
苏州赛菲集团有限公司

**[摘要]** 综述碳化硅增强金属基复合材料的几种主要制备方法,重点阐述了创新性的以 $\beta$ -SiC球形纳米粉体为增强相,利用金属粉末注射成型工艺制备碳化硅增强金属基复合材料的原理、流程和优点。对产品性能进行测试,并与国外产品进行对比,结果表明产品具有高精度、高性能、低成本、耐盐雾性好等优点。最后对碳化硅增强金属基复合材料的发展和应用进行了展望。

**关键词:** 碳化硅增强金属基复合材料 金属粉末注射成型  $\beta$ -SiC球形纳米粉体

**[ABSTRACT]** Main preparation technologies of silicon carbide particles reinforced metal matrix composites are briefly introduced, focusing on the principle, process and advantages of preparation of silicon carbide particle reinforced aluminum matrix composites by metal powder injection molding technology and  $\beta$ -SiC spherical nanometer powders as reinforced phase. Product performance is tested, which compared with the foreign product, and the results show that the product has many advantages such as high precision, high performance, low cost, good resistance to salt fog and so on. Finally, the development and application of silicon carbide reinforced metal matrix composites are prospected.

**Keywords:** Silicon carbide particles reinforced metal matrix composite Metal powder injection molding  $\beta$ -SiC spherical nanometer powder

现代高技术的发展对材料性能的要求日益提高,单一材料已很难满足综合性能的要求,材料的复合化是材料发展的必然趋势之一。金属基复合材料兼具金属与非金属的综合性能,其韧性、耐磨性、热膨胀、导电性等机械物理性能比单一材料优异。近年来,有关金属基复合材料的制备方法、金属基与增强体之间界面反应的规律、控制界面反应的方法等的相关报道有很多,并取得了许多重要的成果,大大推动了金属基复合材料的发展和应用<sup>[1-2]</sup>。

碳化硅颗粒增强金属基复合材料具有比强度高、比

刚度高、热膨胀系数小、导热性能好和耐磨性能高等优异性能,在航空航天、军事等领域和汽车、机械制造、运动器材、电子等民用工业具有广泛的应用前景<sup>[3-4]</sup>。但是碳化硅陶瓷颗粒与作为基体的金属合金之间润湿性差,要通过对增强颗粒进行表面处理、添加合金元素等途径改善二者的润湿性,并且需要专门的设备或者复杂的工艺过程<sup>[5]</sup>,造成复合材料的成本增加<sup>[6]</sup>,限制了其产业化应用。苏州赛菲集团有限公司利用自主研发的 $\beta$ -SiC球形纳米陶瓷粉体,借用金属粉末注射成型制备出了具有高精度、高性能、低成本、耐盐雾性好等优点的新型碳化硅颗粒增强金属基复合材料,具有广阔的工业化应用前景。

### 1 金属基陶瓷复合材料的主要制备方法

金属基陶瓷复合材料是20世纪60年代末发展起来的,目前常见的制备方法有粉末冶金法、铸造法、喷射沉积技术、原位复合法、高能超声复合法等。

#### 1.1 粉末冶金法

粉末冶金法是最早用于制备金属基颗粒复合材料的工艺方法,主要是将金属粉末和增强颗粒混合均匀,经压制、烧结及轧制、挤压等工序锻造成所需形状的复合材料<sup>[7]</sup>。其优点在于复合温度低,从而减轻了基体与增强相界间的反应,增强体粒度和体积比可以大范围调整,增强体的选择余地大。缺点是:设备昂贵、工艺复杂、成本高、生产效率低、增强体与基体尺寸相差大、材料密度和形态不够理想等。

#### 1.2 铸造法

常用于制备碳化硅颗粒增强金属基复合材料的铸造法主要有搅拌铸造法和挤压铸造法。搅拌铸造法是将增强体加入到基体金属液中,通过高速旋转的搅拌器使液相和固相均匀混合,然后浇入到铸型中。这种方法具有成本低、便于一次形成复杂工件,所需设备相对简单,能够适应批量生产等优点。但仍存在一些问题,如在搅拌过程中陶瓷颗粒的偏聚问题、陶瓷颗粒在液体中分布的均匀性问题、界面反应问题等,以及在搅拌的过程中容易引入气体,致使产品内部产生气孔,而且利用这种方法制备金属基复合材料,颗粒增强相的体积分数

受到限制<sup>[8-9]</sup>。挤压铸造法首先将增强体做成预制块,放入模具,再浇入基体合金熔液,随后加压,使基体熔液渗入预制块成锭。挤压铸造法可制备出形状和最终制品相同或相似的产品,可降低乃至消除颗粒界面反应,增强相的体积分数在较大范围内可调。但是挤压铸造不易制备形状复杂的制件,当浸渗压力很大时,对模具和所制件的完整性有很大的影响。

### 1.3 喷射沉积技术

喷射沉积法<sup>[10]</sup>是使金属熔体和陶瓷增强相颗粒在雾化器内混合,然后被雾化喷射到水冷的基体上成型。该方法兼有粉末冶金和传统铸造成形双重优点,工艺周期短,成形速度快,但也存在着设备昂贵,孔隙率高,原材料损失大等缺点。

### 1.4 原位复合法

原位复合法<sup>[11-12]</sup>是增强体从金属基体中直接原位生成的一种方法,目前报道的原位合成技术主要有原位热压技术、XD技术(Exothermic Dispersion)、CVD技术、DIMOX技术和熔体浸渍技术和反应结合技术及SHS技术等。在该方法中原位生成的增强体与金属基体界面能有良好的结合,生产相的热力学稳定性好,增强体与金属基体之间的润湿和界面反应也得到很好解决。但是原位复合法工艺也存在工艺过程较难掌握,增强相的成分和体积分数不易控制等缺点。

### 1.5 高能超声复合法

高能超声复合法<sup>[13]</sup>是通过高能超声在煤质中传播产生许多基本效应,这些基本效应又引发一系列的次级效应,在这些次级效应中起主要作用的是声空化和声流。采用该方法制备金属基复合材料,能在极短的时间内使增强相在基体中达到较好的分散,并兼具除气和除渣的作用。超声能引起固液界面能的变化导致润湿性的改善,声空化泡崩溃时产生的强烈冲击波使团聚物分散开,同时在具有较高速度和加速度的声流效应的协同作用下,高能超声可使增强体在基体金属中均匀弥散分布。在超声波的作用下,熔体粘度的下降,使气泡上浮除气,进而降低复合材料制品中的气孔率,改善材料的力学性能<sup>[14]</sup>。但这种方法也存在局限性:超声发生装置功率小,一方面造成生产效率低,另一方面也影响增强体的分布状况;超声变幅杆端部的高温腐蚀与空化腐蚀,不仅影响了超声装置的正常使用,而且也常污染了基体合金成分,甚至会产生不利于材料性能的化合物。

## 2 金属粉末注射成型法

以上碳化硅颗粒增强金属基复合材料制备工艺在不同程度上都有工艺繁琐、成本高、不易制成复杂形状等缺陷,而且一些制备方法目前只适合于实验室研究,

难以真正实现工业化量产,从而导致碳化硅颗粒增强金属基复合材料未能得到大范围的实际应用。同时由于碳化硅陶瓷与金属之间存在反应,产生不利的新物质,迄今所选用的金属和碳化硅陶瓷制成的复合材料的体系还很有限。因此,如何将碳化硅陶瓷与金属进行均相复合,提高材料的性能,寻求一种工艺简单,生产效率高,低成本并且能够兼顾润湿性、分散性和除气除渣的金属基复合材料的新制备方法是当今世界研究的热点问题之一。

苏州赛菲集团有限公司下属子公司——苏州赛力菲陶纤有限公司,自从成功开发出 $\beta$ -SiC球形纳米粉体后,结合金属粉末注射成型技术,经过反复试验,成功制备出了金属基纳米复合材料精密构件。由于产品具有高精度、高性能、低成本、耐盐雾性高等优点,很快被用户认可、接受。

### 2.1 工艺原理及流程

近年来,金属粉末注射成型法在制造具有复杂形状、均匀组织结构和高性能、高强度、高精度的近净型产品方面显示了独特的优势而引起人们的极大兴趣<sup>[15]</sup>。大多可以制成粉末的任何金属或合金均可用此法制造零件,这种方法可实现全自动化连续作业,生产效率高,材料利用率高<sup>[16]</sup>。与传统工艺相比,具有精度高、组织均匀、性能优异及生产成本低等特点,其产品广泛应用于电子信息工程、生物医疗器械、办公设备、汽车、机械、五金、体育器械、钟表业、兵器及航空航天等工业领域。但目前用注射法制备纳米陶瓷金属复合材料技术,在国内外报道甚少。

金属粉末注射成型法工艺流程为:金属粉末+有机粘结剂→混炼→注射成型→脱脂→烧结→成品。首先将金属粉末与有机粘结剂均匀混炼,经制粒后在加热塑化状态下用注射成型机注入模腔内固化成形,然后用化学或热分解的方法将成形坯中的粘结剂脱除,最后经烧结致密化得到最终产品。苏州赛力菲陶纤有限公司在金属粉末中添加了 $\beta$ -SiC球形纳米粉体,再用快速注射成型工艺制备成品,如图1所示。图2为 $\beta$ -SiC球形纳米粉的SEM图,由于 $\beta$ -SiC球形纳米粉具有粒径小、分布均匀、比表面积大、高硬度、良好的自润滑、高热

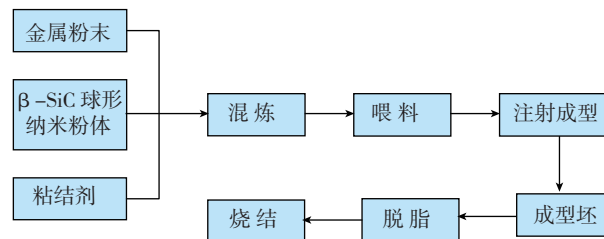


图1 工艺流程

Fig.1 Process flow diagram

传导率和低膨胀系数,最后所得产品具有比强度高、比刚度高、热膨胀系数小、导热性能好、耐磨性、耐盐雾、耐腐蚀性高等优异性能。表1为以注射成型法和其他主要加工方法制备的陶瓷金属复合材料精密零件的性能对比。

## 2.2 工艺特点

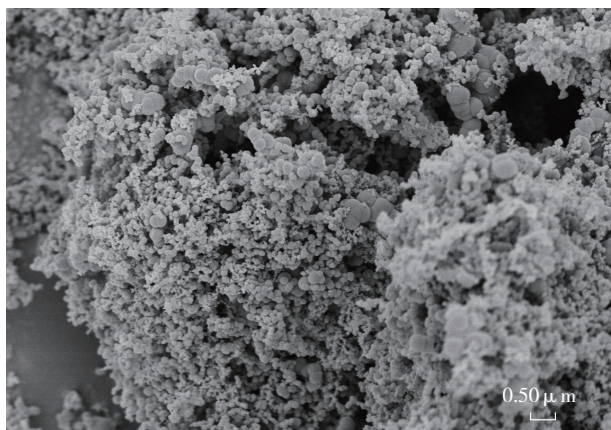


图2  $\beta$ -SiC球形粉末的SEM照片

Fig.2 SEM of  $\beta$ -SiC spherical nanometer powders

表1 陶瓷金属复合材料精密零部件主要加工方法性能对比

制造工艺 项目	精密铸造	传统粉末冶金	传统机械加工	金属复合纳米陶瓷
相对密度 /%	92~96	80~85	100	85~99 (与陶瓷有关)
产品形状	二维复杂形状	二维简单形状	简单	三维复杂形状
产品重量 /g	$\leq 1000$	$\leq 3000$	任意	$\leq 400$
机械性能	优	劣	优	特优
功能特性	差	差	一般	优
产品价格	低	中	高	低
量产性能	低	中	差	高

以  $\beta$ -SiC 球形纳米粉体为增强相,用快速注射成型技术制备金属基纳米陶瓷复合材料具有以下突出特点:

(1) 实现金属与纳米碳化硅陶瓷的均质复合,如图3所示省去了传统的金属-碳化硅熔炼做成棒材或板材等中间环节,也避免了车铣刨磨等繁琐的机械加工工序,极大地提高了生产效率,降低能耗和减少原材料使用;

(2) 产品中添加球形纳米陶瓷粉,制得的产品具有多种优异特性;

(3) 粉末快速成形过程几乎不产生废料,避免了材料的浪费;

(4) 由于采用模具成形,所生产的产品一致性好;

(5) 由于采用近净成形注射技术,所生产的产品精

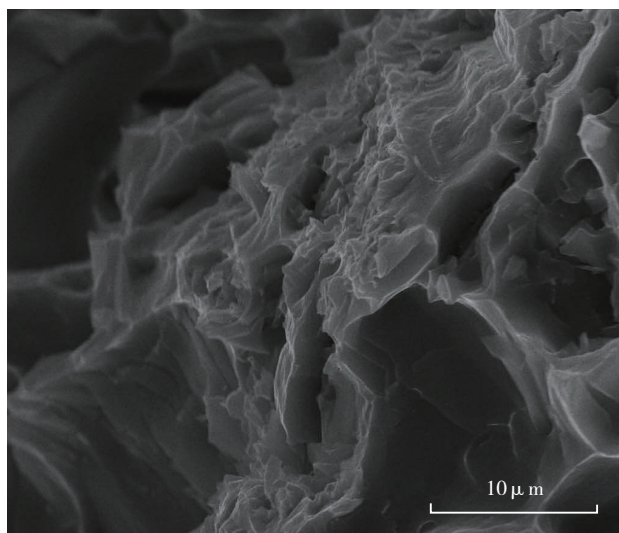


图3 由注射成型法制备的碳化硅增强金属基复合材料断面形貌

Fig.3 Fracture surface of silicon carbide reinforced metal matrix composite by injection molding in the preparation

密度高,可以制作多种陶瓷金属复合材料精密异形构件。

## 3 性能测试

(1) 按照 GB/T228.1-2010《金属拉伸试验第一部分:室温试验方法》进行了常温下纳米碳化硅陶瓷金属基复合材料的拉伸性能的测试,设备为万能力学试验机。

(2) 按照 GB/T7314-2005《金属室温压缩试验方法》进行了常温下纳米碳化硅陶瓷金属基复合材料的压缩性能的测试,设备为万能力学试验机。

(3) 按照 GB/T4340.1-2009《金属维氏硬度试验方法》进行了常温下纳米碳化硅陶瓷金属基复合材料的硬度性能的测试,设备为硬度测试机。

(4) 按照 GB/T10125-2012《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》进行了纳米碳化硅陶瓷金属基复合材料的盐雾环境测试,设备为盐雾腐蚀试验箱。

表2为苏州赛力菲陶纤有限公司研发的金属基纳米陶瓷复合材料与美国 Parmatech 公司、日本大太平洋金属株式会社、德国 BASF 等公司的粉末注射不锈钢材料的性能对比。从表中可以看出赛力菲中试样品 316L 和 17-4 PH(烧结态)在屈服强度、抗拉强度、延伸率、密度、硬度等方面与国外产品相差不大。17-4PH(H.T)产品性能与德国 BASF 相当,在强度指标上与美国 Parmatech 公司、日本大太平洋金属株式会社的产品尚有一定的差距,但苏州赛力菲陶纤有限公司的产品价格仅为进口同类产品的 1/2,因此在价格方面具有十分明显的优势。

此外,苏州赛力菲陶纤有限公司所开发出的纳米碳化硅陶瓷金属基复合材料可耐盐雾 1200h(超过军标 200h),如图4所示,抗霉菌超过 35 天(超过军标 7 天)。

### 4 应用及展望

随着碳化硅颗粒增强金属基复合材料性能的不断发展和完善,其在民用领域、军事领域、机械化工领域的应用也越来越广泛。如目前已研究出高性能的碳化硅颗粒增强铝基复合材料,具有优良的耐高温性、尺寸稳定性、力学性能等,可以作为航空航天、高速列车制动盘、汽车等工业产品或设备零件的原材料。苏州赛力菲



(1) 试验前样品状态



(2) 试验 2000h 后样品状态

图4 纳米SiC-陶瓷金属基精密构件耐盐雾试验

Fig.4 Resistance to salt fog test of nanometer SiC - ceramic metal precision components

表2 产品性能与粉末注射不锈钢类材料性能比较

厂商	合金 *	屈服强度 $R_{p0.2}/MPa$	UTS $R_m/MPa$	延伸率 $A_{10}/%$	密度 $(g \cdot cm^{-3})$	硬度
美国 Parmatech 公司	316L	180	500	50	7.80	67 HRB
	17-4 PH As-sintered	730	900	6	7.60	25 HRC
	17-4 PH Heat-treated (H900)	1100	1200	5	7.60	36 HRC
德国 BASF	316L	180	510	50	7.9	120 HV10
	17-4 PH (A.S)	720	950	6	7.6	320 HV10
	17-4 PH (H.T)	950	1100	5		370 HV10
日本大平 洋金属株 式会社	316L	180	510	50	7.80	75 HRB
	17-4 PH (A.S)	730	920	6	7.60	320 HV10
	17-4 PH (H.T)	1000	1200	5		380 HV10
赛力菲 中试样品	316L	182	510	49	7.85	125 HV10
	17-4 PH (A.S)	710	950	7	7.65	310 HV10
	17-4 PH (H.T)	950	1050	6		370 HV10

陶纤有限公司创新性的用金属粉末快速注射成型法来制备碳化硅颗粒增强金属基复合材料,解决了复合材料制备过程中金属与纳米碳化硅陶瓷增强体的润湿性差、复合不均匀等问题,具有工艺简单、成本低廉、产品综合性能好等特点,应用前景十分广泛,但目前产品还处于中试阶段,仍需进一步优化工艺,提高性能,尽快实现大规模产业化生产。

### 参考文献

[1] 郝斌,段先进,崔华,等.金属复合材料的发展现状与展望.材料导报,2005,19(7): 64-68.

[2] 黄大千,童华.金属复合材料的界面分析.分析测试学报,1997,16(2): 57-60.

[3] Hashim J, Looney L, Hashimi M S J. Metal matrix composites: production by the stir casting method. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92(93): 1-7.

[4] 桂满昌,王殿斌,张洪.颗粒增强铝基复合材料在汽车上的应用.机械工程材料,1996,20(5): 30-33.

[5] 郝斌,王洪斌,蔡元华,等.颗粒增强金属基复合材料制备工艺评述.热加工工艺,2005,(4): 62-66.

[6] 王基才,尤显卿,郑玉春,等.颗粒增强金属基复合材料的研究现状及展望.硬质合金,2003,20(1): 51-56.

[7] 肖明亮,李亚利,梁勇,等.纳米SiC颗粒增强铝基复合材料研究.金属学报,1996,32(6): 658-662.

[8] Gomina M, Fourvel P, Osterstock F, et al. Crack propagation resistance of a fibrous C/SiC composite (in French). Rev Phys Appl, 1988, 23: 183-191.

[9] 王文明,潘复生,曾苏民.搅拌法铸造制备SiCp/Al复合材料的研究现状.轻合金加工技术,2004,32(4): 1-4.

[10] 樊建中,桑吉梅,石力开.颗粒增强铝基复合材料的研制、应用与发展.材料导报,2001,15(10): 55-57.

[11] 申玉田,崔春翔,孟凡斌.高强度高导电率Cu-Al2O3复合材料的制备.金属学报,1999,35(8): 888-892.

[12] 董晟全,郭永春,李高宏,等.纳米AlN颗粒增强铝基复合材料的制备与力学性能研究.热加工工艺,2002(3): 43-44.

[13] 张燕瑰,胡志君,吴进.碳化硅颗粒增强Al基复合材料的新型制备工艺.精密成形工程,2011,3(1): 39-42.

[14] 张从阳,李文珍,朱巧博,等.超声复合分散法制备镁基纳米复合材料的关键技术.铸造技术,2013,34(8): 965-968.

[15] 贺毅强,陈振华,陈志钢,等.金属粉末注射成型的原理与发展趋势.材料科学与工程学报,2013,31(2): 317-322.

[16] 熊运昌,杨萍,丁文伟.金属粉末注射成型技术及应用.热加工工艺,2003(3): 34-36.

(责编 小城)