

SiC/SiC 陶瓷基复合材料 研究及应用

Research and Application of SiC/SiC Ceramic Matrix Composites

中航复合材料有限责任公司 邱海鹏 陈明伟 谢巍杰



邱海鹏

中航工业集团公司一级专家, 中航复材首席专家, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事, 中国硅酸盐学会测试技术分会理事, SAMPE 北京分会常务理事。长期从事碳基和陶瓷基复合材料制造技术研究。获得中航工业科技进步二等奖 1 项, 三等奖 2 项, 获国家专利 3 项。在国内外期刊和学术会议上发表论文 80 余篇。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料是指在 SiC 陶瓷基体中引入 SiC 纤维作为增强材料, 形成以引入的 SiC 增强纤维为分散相, 以 SiC 陶瓷基体为连续相的复合材料。SiC/SiC 陶瓷基复合材料保留了 SiC 陶瓷耐高温、高强度、

SiC/SiC 陶瓷基复合材料保留了 SiC 陶瓷耐高温、高强度、抗氧化、耐腐蚀、耐冲击的优点, 同时兼具 SiC 纤维增强增韧作用, 克服了 SiC 陶瓷断裂韧性低和抗外部冲击载荷性能差的先天缺陷。SiC/SiC 复合材料具有低密度、高温性能稳定、低氦渗透率和优异的辐照稳定性, 在航空、航天、核能等领域具有广泛的应用前景。

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.14.094

抗氧化、耐腐蚀、耐冲击的优点, 同时兼具 SiC 纤维增强增韧作用, 克服了 SiC 陶瓷断裂韧性低和抗外部冲击载荷性能差的先天缺陷。SiC/SiC 复合材料作为一种综合性能优异的高温热结构材料, 在航空、航天核能领域具有广泛的应用前景, 成为目前各个西方国家的研究热点^[1-5]。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料通常由 SiC 纤维、界面层、SiC 陶瓷基体和热防护涂层组成。本研究就 SiC/SiC 陶瓷基复合材料各组成部分、制备工艺、加工工艺和应用情况进行介绍。

原材料

SiC 纤维具有耐高温、抗氧化、抗蠕变、力学性能优异等特点, 与

聚合物、金属和陶瓷基体相容性良好, 是研制高性能复合材料(特别是高温结构材料)的关键纤维增强材料。目前 SiC 纤维的制备工艺主要有化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposited, CVD 法)、先驱体转化法(Preceramic Polymer Pyrolysis, 3P 法)、微粉烧结法(Powder Sintering, PS 法)和化学气相反应法(Chemical Vapor Reaction, CVR 法)等, 目前实现工业化生产的主要是先驱体转化法。

先驱体转化法制备 SiC 纤维的历程可分为 3 代, 如表 1 所示: 第 1 代为以日本碳公司(Nippon Carbon)的 Nicalon 200 纤维和宇部兴产(Ube Industries)的 Tyranno LOX-M 纤维

为代表的高氧碳 SiC 纤维,1 代纤维均采用氧化交联方式,最终纤维中的氧质量分数为 10%~15%,当使用温度达到 1200℃以上,纤维中的 SiC_xO_y 相发生分解反应,纳米 SiC 晶体长大,导致力学性能急剧下降。第 2 代纤维以日本 Nippon Carbon 公司的 Hi-Nicalon 纤维和 Ube Industries 公司的 Tyranno LOX-E、Tyranno ZM 和 Tyranno ZE 等低氧、高碳含量 SiC 纤维为代表,主要采用电子束交联,第 2 代 SiC 纤维中氧的质量分数降低,自由碳的质量分数相对较高, SiC 晶粒尺寸较第 1 代大,纤维使用温度由 1200℃提高到 1300℃。第 3 代 SiC 纤维以 Nippon Carbon 的 Hi-Nicalon Type S、Ube Industries 的 Tyranno SA 以及 Dow Corning 的 Sylramic 等牌号的近化学计量比 SiC 纤维为代表,在组成上接近 SiC 化学计量比,游离碳和杂质氧含量明显降低,在结构上表现为高结晶度的 SiC 多晶结构,其耐高温能力大幅提升至 1700℃^[6-8]。

目前国内 SiC 纤维研究单位主要有国防科技大学、厦门大学等,生产厂家主要有苏州赛力菲陶纤有限公司(简称苏州赛力菲)。在国家大力支持和科研工作者努力下,已经实现连续第 1 代 SiC 纤维工程化生产,基本突破第 2 代 SiC 纤维制备关键技术,未来 2~3 年时间内可实现连续

第 2 代 SiC 纤维工程化生产(年产能吨级)。

根据制备工艺的不同, SiC/SiC 陶瓷基复合材料的基体 SiC 陶瓷原材料来源也有所差异,主要包括聚碳硅烷(PCS)、 SiCl_4 、聚二甲基硅烷等。其中 PCS 在国内主要由国防科技大学和苏州赛力菲生产,对 SiCl_4 和聚二甲基硅烷,多数化工厂家均有销售。因此有关 SiC 陶瓷原材料的研究和生产,本文不再赘述。

界面层

界面层是连接 SiC 纤维和 SiC 基体的桥梁,理想的界面层主要有以下 3 个方面作用。

(1) 抑制由于化学渗透和物理收缩对纤维造成的损伤。

(2) 缓解纤维与基体由于本征结构差异引起的热应力问题。

(3) 调解纤维和基体间的结合强度,有利于纤维拔出、界面分离、裂纹偏转等能量耗散机制的发挥,增强复合材料韧性^[9]。

基于上述分析, SiC/SiC 复合材料的界面层多采用具有层状结构、性能稳定的材料构成,常见的界面层材料包括以下 3 类。

(1) 热解碳界面层(PyC)。PyC 界面层为典型的层状结构,通过裂纹在界面层内部的偏转,实现裂纹尖

端应力释放,进而提高材料的韧性。PyC 界面层制备工艺成熟,设备商业化程度较高,成本较低,是目前应用最为广泛的界面层材料。然而 PyC 界面层抗氧化能力较差,限制了其在高温氧化工况下的应用。

(2) 氮化硼界面层(BN)。BN 与 PyC 均具有层状结构,BN 在氧化媒介中 900℃时开始发生氧化反应,其氧化性能较 PyC 大幅提升。BN 界面层制备工艺较为复杂,对设备要求较高,制备成本较高。

(3) 复合界面层($(X-Y)_n$)。该类界面层以 $(\text{SiC}-\text{PyC})_n$ 为代表,综合了 SiC 抗氧化性能优异和 PyC 涂层层状结构易于裂纹偏转的综合优势,具有一定的应用前景。

热防护涂层

由于 SiC/SiC 复合材料作为热结构材料应用工况多为高温、水气、氧气环境,要求热防护涂层能够实现 SiC/SiC 复合材料和环境隔绝,长时间保护内部材料。热防护涂层的需要必须考虑以下几点。

(1) 热膨胀系数与 SiC 基体匹配。

(2) 氧扩散率要低。

(3) 饱和蒸汽压要低,避免高温挥发。

(4) 涂层和 SiC 基体结合力要

表1 国外SiC纤维的基本性能

类别	纤维牌号	生产厂家	直径/ μm	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	最高耐热温度/℃
第1代	Nicalon 200	Nippon Carbon	14	2.55	3.0	200	1200
	Tyranno Lox-M	Ube Industries	11	2.48	3.3	185	1200
第2代	Hi-Nicalon	Nippon Carbon	12	2.74	2.8	270	1600
	Tyranno Lox-E	Ube Industries	11	2.39	2.9	200	1300
	Tyranno ZM	Ube Industries	11	2.48	3.4	200	1300
	Tyranno ZE	Ube Industries	11	2.55	3.5	233	1400
第3代	Tyranno SA1	Ube Industries	11	3.02	2.8	375	>1900
	Tyranno SA3	Ube Industries	7.5	3.10	2.9	375	>1900
	Sylramic	Ube Industries4	10	3.05	3.2	400	>1800
	Sylramic iBN	Ube Industries	10	3.05	3.5	400	>1800
	Siboramic	Dow Corning	12~14	1.85	4.0	290	>1800
	Hi-Nicalon Type-S	Nippon Carbon	12	3.05	2.5	400	>1800

好。

(5) 涂层结构均匀、致密、相结构稳定^[10-11]。

基于上述要求, SiC/SiC 陶瓷基复合材料热防护涂层主要由单层涂层体系和复合涂层体系组成。其中单层涂层体系主要包括 SiC、Si₃N₄ 和莫来石 (3Al₂O₃ · 2SiO₂) 等类型涂层。复合涂层体系一般包括面层、过渡层、密封层等组成部分, 如图 1 所示是 NASA 在 HSR-EPM 计划中研制的复合涂层, 该涂层面层材料由 HfO₂ 或 ZrO₂ 构成, 中间层由莫来石等组成, 其耐温能力高达 1650℃。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料制造工艺

SiC/SiC 陶瓷基复合材料的制造工艺主要包括聚合物浸渍裂解工艺 (Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP)、化学气相渗透工艺 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 和反应浸渗工艺 (Reaction Infiltration, RI) 等。日本和法国分别以 PIP 和 CVI 技术

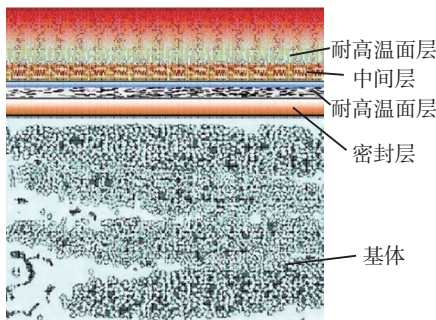


图1 NASA开发的新型复合涂层

见长, 德国在 RMI 技术领域技术世界领先, 美国以 CVI 和 PIP 技术为主, 3 种制备工艺的优缺点如表 2 所示。

目前在 SiC/SiC 陶瓷基复合材料制造工艺领域领先的研究机构主要有法国 Boreleaux 大学、美国 Oak-Ridge 国家实验室和日本 Osaka Prefecture 大学等。其中法国 Boreleaux 大学和美国 Oak-Ridge 长期从事化学气相渗透技术, 通过控制温度梯度和气体流场, 实现纤维预制体沿温度梯度方向均匀沉积化学气相渗透, 可以获得高致密度的 SiC/SiC 复合材料, 进而实现大尺寸、复杂形状构件的制备。日本 Osaka Prefecture 大学等研究机构针对 PIP 工艺的弱点, 采用基体掺杂和先驱体改性等工艺, 提高了 SiC/SiC 复合材料的高温性能, 特别是抗氧化能力。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料加工工艺

由于 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的硬度大, 特别是材料由基体、纤维等多部分构成, 具有明显的各向异性, 加工后 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的表面形貌、尺寸精度和位置精度等对构件的安全性、可靠性和使用寿命等都有重要影响, 已成为制约 SiC/SiC 陶瓷基复合材料构件工程化应用的主要瓶颈之一。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料的加工主要包括切边、钻孔、三维成型和微槽成型等内容。加工工艺主要包括

机械加工、水射流加工、激光加工 3 类。机械加工主要依靠高硬度金刚石等刀具磨削进行加工, 其优点在于加工尺寸易于控制, 加工表面质量高。缺点在于刀具磨损严重, 难以进行小尺寸结构的精加工。水射流加工依靠高压水射流中的超硬磨粒高速冲击实现陶瓷基复合材料构件的加工, 无热影响, 但是易引起崩边等结构缺陷及损伤, 分辨率大于 0.5mm, 多适用于粗加工。激光加工主要利用极高能量密度激光束照射到复合材料表面, 光能在极小的照射面积上转化为高密度的热能, 进而使加工表面局部温度急剧升高, 导致材料熔化甚至气化, 熔化物借助气化蒸气迅喷射出来实现蚀除。其优点在于其非接触性不存在工具磨损问题, 因此加工一致性较好。但是由于激光加工表面热影响区偏大, 产生的微裂纹会在材料使用的应力循环过程中产生缓慢扩展, 成为影响材料及构件的安全性和稳定性的隐患。

SiC/SiC 陶瓷基复合材料应用情况

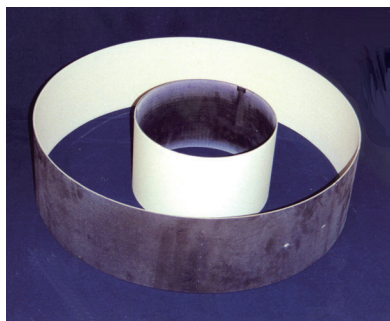
SiC/SiC 复合材料具有低密度、高温性能稳定、低氦渗透率和优异的辐照稳定性, 在航空、航天、核能等领域具有广泛的应用前景。

SiC/SiC 复合材料在航空领域的应用主要包括发动机燃烧室内衬、燃烧室筒、喷口导流叶片、机翼前缘、涡轮叶片和涡轮壳环等部位。图 2(a)、图 2(b) 分别为 SiC/SiC 复合材料燃烧室内衬、涡轮叶片试验件。

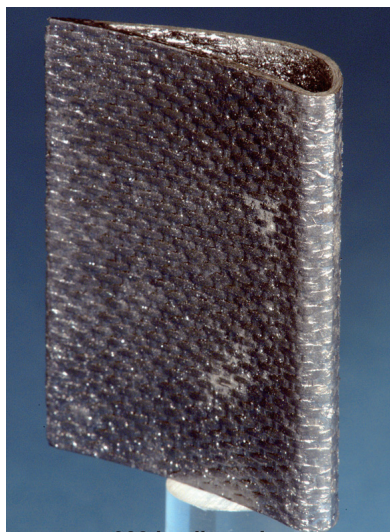
20 世纪 80 年代, 法国率先研制出牌号为 CERASEPR 系列的 SiC/SiC 复合材料, 并成功应用 M88-2 发动机喷管外调节片和 F100 型发动机调节片上 (见图 3)。随后各个国家持续加大对 SiC/SiC 复合材料制造技术领域投入, 如 NASA 的 HIPTET、HSR/EPM 和 UEET 计划, 日本的 AMG 计划等, SiC/SiC 复合材料制造

表2 SiC/SiC陶瓷基复合材料几种主要制造工艺的特点

制备工艺	工艺路线	优点	劣势
CVI	气相先驱体高温裂解, 在纤维表面沉积获得致密化复合材料	纤维损伤较小, 制备的陶瓷基体纯度高、晶型完整	沉积速率低, 制造周期长, 成本高, 复合材料孔隙率高
PIP	聚合物有机先驱体 (溶液) 浸渍至纤维预制体内部, 进而高温裂解生成陶瓷基体	处理温度较低, 近净成型, 能够制备复杂大尺寸构件	陶瓷收率低, 制造周期长, 材料孔隙率高
RMI	液态金属或合金利用毛细管效应填充至纤维预制体中, 通过化学反应生成基体相	工艺简单, 反应速度快, 制备周期短, 致密化程度较高	处理温度较高, 制备过程中残留有一定体积的金属, 影响复合材料的性能



(a) 燃烧室内衬



(b) 涡轮叶片

图2 航空发动机SiC/SiC复合材料试验件

技术逐渐成熟,应用范围也日益广泛。据报道, SiC/SiC 复合材料目前已经成功应用于 F110-GE-129 发动机尾喷管(见图 4)、F136 发动机涡轮叶片、F414 发动机和 CFM LEAP X 发动机涡轮壳环等构件。

2005 年, Hyper-Therm 公司在 NASA 的 IHPTET 计划支持下,完成第 1 套 SiC/SiC 复合材料火箭发动



图3 F100航空发动机调节片



图4 F110-GE-129发动机尾喷管

机推力室的研制,通过温度 2370℃、压力 2.7MPa、时间 30s 的热试车考核, Allied Signal Composites 公司研制的 SiC/SiC 复合材料翼前缘通过 1150℃、200 次燃烧试验循环的考核。

SiC/SiC 复合材料在核能领域的研究主要集中在日本、美国和欧盟等国家和地区,目前正逐步开展辐照测试、力学性能测试、热物理性能测试、化学相容性测试等方面的研究。

国内 SiC/SiC 复合材料构件研制始于 20 世纪 80 年代,主要研制单位包括中航工业复材中心、航天材料及工艺研究所、西北工业大学、国防科大等单位,目前已经具备构件研制和小批量生产能力,但在工程产业化方面与西方发达国家尚存在明显差距。

结论

(1) SiC/SiC 复合材料具有低密度、高温性能稳定、低氦渗透率和优异的辐照稳定性,在航空、航天、核能等领域具有广泛的应用前景。

(2) 国内已经突破第 2 代 SiC 纤维和 SiC/SiC 复合材料研制关键技术,具备了构件研制和小批量生产能力,但在工程产业化方面与西方发达国家尚存在明显差距。

参考文献

[1] Naslain R. Design, preparation and

properties of non-oxide cmcs for application in engines and nuclear reactors: an overview. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.

[2] Evans A G, Marshall D B. The mechanical behavior of ceramic matrix composites. Acta Materialia, 1989, 37(10): 2567-2583.

[3] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与设计. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[4] Chen M W, Qiu H P, Jiao J. Preparation of high performance SiC/SiC composites through PIP process. Key Engineering Materials, 2013, 544:43-47.

[5] 梁春华. 纤维增强陶瓷基复合材料在国外航空发动机上的应用. 航空制造技术, 2006(3):40-45.

[7] Ishikawa T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature. Composites Science and Technology, 1994, 51(2):135-144.

[8] 张卫中, 陆佳佳, 马小民, 等. 连续 SiC 纤维制备技术进展及其应用. 航空制造技术, 2012(4):105-107.

[9] 刘海韬, 程海峰, 王军, 等. SiC/SiC 复合材料界面相研究进展. 材料导报, 2010, 24(1):10-15.

[10] Bhatt R T, Choi S R, Cosgriff L M, et al. Impact resistance of environmental barrier coated SiC/SiC composites. Materials Science and Engineering, 2007, 476(1-2):20.

[11] Lee K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000, 122(4): 632-636.

(责编 亿霖)