

碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的发 展现状及其在航空发动机上的应用

邹 豪, 王 宇, 刘 刚, 赵 龙, 包建文

(中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

[摘要] 碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(SiC/SiC CMC)具有低密度、高强高模、耐高温抗氧化、抗蠕变、抗热冲击、耐腐蚀、材料热膨胀系数小等性能优点,在航空发动机上具有巨大的应用潜力。从碳化硅纤维、制备工艺、界面相和涂层等方面综述了国内外SiC/SiC CMC的发展现状,并基于SiC/SiC CMC的性能特点对其在航空发动机燃烧室火焰筒、混合器、涡轮罩环/静子叶片/转子叶片、喷管调节片等热端部件上的应用情况进行了介绍。

关键词: 碳化硅纤维; 陶瓷基复合材料; 界面相; 涂层; 航空发动机

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2017.15.076



邹 豪

硕士、工程师。中航复合材料有限责任公司项目主管,主要从事航空树脂基及陶瓷基复合材料预研课题及型号攻关项目管理工作。

连续碳化硅纤维具有高强度、高模量,高温下抗氧化、抗蠕变性能好,与陶瓷基体相容性良好等性能特点,是制备高性能陶瓷基复合材料的重要增强体^[1-2]。连续碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(SiC/SiC CMC)是目前国际公认的最有潜力的发动机热结构材料之一,保留了碳化硅纤维高强高模、耐高温、抗蠕变、耐腐蚀、材料热膨胀系数小等优点,同时克服了碳化硅陶瓷断裂韧性低和抗冲击性能差的缺陷^[3]。随着航空燃气涡轮发动机推重比的不断提高,对热端部件的耐温要求也越来越高,热端部件的工作温度已超出现有的传统高温合金材料耐高温、耐腐蚀和抗氧化的极限。SiC/SiC CMC密度低,仅为高温合金的1/3~1/4;在不使用空气冷却和环境障涂层的情况下,工作温度可达1200℃以上,潜

在使用温度可达1600℃。高温合金的比强度和比模量在高于1050℃时急剧下降,而SiC/SiC CMC比强度和比模量随温度升高而增加,在高于1050℃的使用环境中,与高温合金相比优势显著。因而, SiC/SiC CMC是用于航空发动机燃烧室/加力燃烧室、涡轮、尾喷管等热端部件的理想材料,其研究和发展对提高我国航空发动机的性能具有重要意义。

SiC/SiC CMC的发展现状

1 碳化硅纤维的发展现状

SiC/SiC CMC通常由碳化硅纤维、碳化硅陶瓷基体、基体与纤维之间的界面相和环境障涂层组成。碳化硅纤维在SiC/SiC CMC中起到主要的增强增韧作用。随着世界上对航空发动机热端部件耐温要求的不断提高,耐温能力1200℃以上的碳

化硅纤维作为 SiC/SiC CMC 最关键的原材料,已成为各国研究重点。

制备碳化硅纤维主要有 4 种方法:先驱体转化法^[4]、化学气相沉积法^[5]、超微细粉高温烧结法^[6]和活性碳纤维转化法^[5]。目前只有先驱体转化法和化学气相沉积法实现了商品化,而先驱体转化法一直是制备连续束丝碳化硅纤维的最主要方法。

1975 年, Yajima 教授等^[7-9]开创了先驱体转化法制备连续碳化硅纤维的方法,工艺流程如图 1 所示,包括先驱体合成、熔融纺丝、不熔化处理与高温烧结 4 大工序。

此后,西方国家开展了大量基于先驱体转化法制备碳化硅纤维的基础研究和应用研究。国外先驱体转化法制备的碳化硅纤维根据纤维化学组成的不同可以分为 3 代^[10](基本情况见表 1)。

1.1 第一代碳化硅纤维

第一代为高氧碳含量碳化硅纤维,主要有日本碳公司(Nippon Carbon)生产的 Nicalon 系列纤维(代表牌号为 Nicalon NL-200)^[11]和日本宇部兴产公司(Ube Industries)生产的 Tyranno Lox-M 纤维^[12]。

Nicalon NL-200 纤维直接采用 Yajima 方法,原纤维在氧化交联过程中引入氧原子形成大量 Si—O 键,得到不熔化纤维;在高温烧结过程

中,先是不熔化纤维在约 800 °C 时反应生成自由碳,而后在约 1300 °C 自由碳与纤维中的 Si—O 键反应形成 Si—C 键,最终纤维由细小的 β-SiC 晶粒(<3nm)、晶粒间的玻璃态 SiO_xC_y 相和游离碳颗粒(约 1nm)组成,纤维中氧含量为 10%~15%。宇部兴产公司在 PCS 先驱体中引入了钛醇盐,生成钛碳硅烷先驱体,然后采用 Yajima 方法制备了 Tyranno

Lox-M 纤维。

第一代纤维含有较多玻璃态 SiO_xC_y 相,在 1000 °C 以上的空气环境中 SiO_xC_y 相发生分解反应,产生 SiO 和 CO 气体并逸出,与此同时 β-SiC 纳米晶粒迅速长大,在高温下热力学不稳定从而分解产生了大量孔洞和裂纹,导致纤维强度急剧下降,严重限制了其应用^[13-14]。

1.2 第二代碳化硅纤维

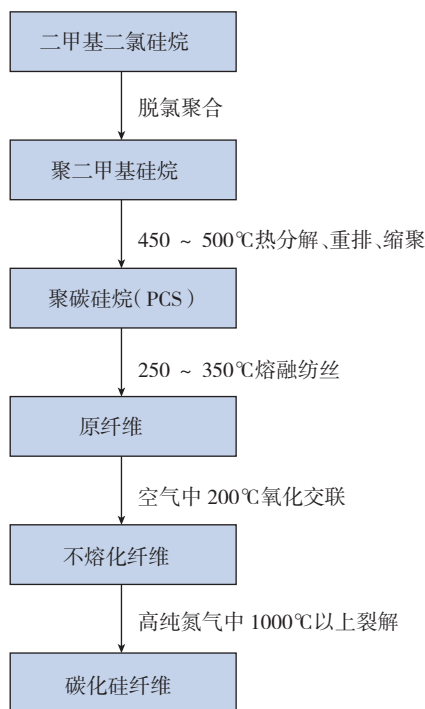


图1 先驱体转化法制备碳化硅纤维的工艺流程
Fig.1 Processing route of the polymer-derived SiC fibers

表 1 国外3代碳化硅纤维的基本情况

| 类别 | 代表商品牌号 | 生产厂家 | 成分组成 /% | 纤维直径 / μm | 密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 拉伸强度 /GPa | 拉伸模量 /GPa | 耐热温度 / $^{\circ}\text{C}$ |
|-----|----------------|----------------|---|----------------------|--|-----------|-----------|---------------------------|
| 第一代 | Nicalon NL-200 | Nippon Carbon | Si _{56.5} C _{31.2} O _{12.3} | 14 | 2.55 | 3 | 200 | 1200 |
| | Tyranno Lox-M | UBE Industries | Si ₃₄ C ₃₂ O ₁₂ Ti ₂ | 11 | 2.48 | 3.3 | 285 | 1200 |
| 第二代 | H-Nicalon | Nippon Carbon | Si _{62.5} C ₃₇ O _{0.5} | 12 | 2.74 | 2.8 | 270 | 1300 |
| | Tyranno ZE | UBE Industries | Si _{58.5} C _{38.5} O ₂ Zr ₁ | 11 | 2.55 | 3.5 | 233 | 1300 |
| 第三代 | H-Nicalon S | Nippon Carbon | Si ₆₉ C ₃₁ O _{0.2} | 12 | 3.05 | 2.5 | 400 | > 1500 |
| | Tyranno SA | UBE Industries | Si ₆₈ C ₃₂ Al _{0.6} | 11 | 3.02 | 2.8 | 375 | > 1700 |
| | Sylramic | Dow Corning | Si ₆₇ C ₂₉ O _{0.8} B _{2.3} N _{0.47} I _{2.1} | 10 | 3.05 | 3.2 | 400 | > 1700 |

由于晶粒间含氧 SiO_xC_y 相存在导致碳化硅纤维在高温下热力学不稳定,需要通过降低纤维中的氧含量来提高纤维的高温力学性能。日本碳公司和日本宇部兴产公司分别在无氧气氛中采用电子辐照对原纤维进行不熔化处理,使 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键发生交联反应形成 $\text{Si}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{C}$ 键,制得了低氧高碳含量的第二代碳化硅纤维,命名为 Hi-Nicalon 纤维^[11]和 Tyranno Lox-E、Tyranno ZE 纤维^[15]。以 Hi-Nicalon 纤维为例,其微观结构为 85% 的 β -SiC 晶粒(5~10nm)、11% 的游离碳颗粒(约 5nm)和 4% 的玻璃态 SiO_xC_y 相。与第一代纤维相比,Hi-Nicalon 的 SiC 晶粒尺寸较大,氧含量降低,游离碳含量相对较高,可以在 1200~1300℃ 的空气环境中保持热稳定^[16-17]。

由于电子辐照进行不熔化处理的成本较高,宇部兴产公司放弃了 Tyranno Lox-E 和 Tyranno ZE 纤维的产业化,在 Tyranno Lox-M 纤维制备工艺的基础上,用 Zr 代替 Ti,通过空气气氛下不熔化处理制备了含 Zr 的 Tyranno ZMI 纤维,其氧含量较 Tyranno Lox-M 纤维有所降低^[18]。

1.3 第三代碳化硅纤维

为进一步提高碳化硅纤维的使用温度,日本和美国分别开发了近化学计量比的第三代碳化硅纤维,纤维中的杂质氧、游离碳含量进一步降低,接近碳化硅的化学计量比。

日本碳公司在 Hi-Nicalon 纤维工艺的基础上,对高温烧结工艺进行了改进:在 1500℃ 下 H_2 气氛中烧结去除不熔化纤维中的富余碳,从而获得 C/Si 化学计量比为 1.05 的纳米尺度晶粒(约 20nm)的 Hi-Nicalon S 纤维^[19]。日本宇部兴产公司采用聚铝碳硅烷先驱体,在空气中进行固化交联得到不熔化纤维,然后在惰性气氛中 1500~1700℃ 下去除纤维中多余的碳和氧,在高于 1800℃ 下

进一步烧结得到含铝的六棱柱状晶 Tyranno SA^[20]。美国 Dow Corning 公司在 Tyranno Lox-M 纤维工艺的基础上,用甲基聚二硅氮烷和氢化聚硅氮烷作为先驱体,在 1400℃ 下去除纤维中多余的碳和氧,引入硼作为烧结助剂高温烧结制成含硼的多晶 Sylramic 纤维^[21]。第三代碳化硅纤维在制备过程中,通过无氧气氛下高温处理去除富余碳和氧,并引入烧结助剂有效阻止纤维晶粒的过大生长及多孔结构的形成,提高了纤维的致密化程度和耐高温性能,该类纤维在空气环境中 1300~1800℃ 时仍具有良好的热稳定性。

1.4 国内碳化硅纤维发展现状

目前国外三代碳化硅纤维都已经实现工业化与商品化,并形成了适合于不同性能要求的产品全系列。而我国对碳化硅纤维的研究起步较晚,其研究和应用相对落后。

国防科技大学经过多年的研究,制备出了不同耐温特性和不同功能的系列连续碳化硅纤维。与国外三代碳化硅纤维相对应,不同系列碳化硅纤维分别为 KD-I 型、KD-II 型和 KD-SA 型,纤维的各项性能达到或接近国外同类产品水平。与日本三代碳化硅纤维相比,国防科技大学研制的碳化硅纤维在技术路线上相似,但对部分工艺进行了改进,其中 KD-II 纤维采用了化学气相固化(Chemical Vapor Curing, CVC)工艺,与电子辐照进行不熔化处理工艺相比,化学气相固化工艺设备简单,且纤维的制造成本大大降低^[2]。

厦门大学通过电子辐照和热化学交联的方式,实现了碳化硅原丝纤维的非氧气氛交联,制得低氧含量的交联纤维,再经过高温烧成制得低氧含量的高耐温碳化硅纤维,制得的碳化硅纤维性能接近日本同类产品水平^[22]。

2011 年苏州赛力菲陶纤有限公司采用与国防科技大学类似的工艺

实现了第一代碳化硅纤维的产业化,并以“赛力菲-SLF”为商品名进行销售^[23]。

总体来说,经过多年的研制,国内碳化硅纤维已经突破了纤维制备的各项关键技术,综合性能达到或接近国外同类产品水平,但在商业化生产规模与批次间质量稳定性等方面还需开展进一步工作。

2 SiC/SiC CMC 制备工艺

国外陶瓷基复合材料的制备工艺经过几十年的发展已经趋于成熟,主要包括化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)工艺、聚合物先驱体浸渍裂解(Polymer Infiltration and Py-rolysis, PIP)工艺和熔渗(Melt Infiltration, MI)工艺^[24-26]。

2.1 CVI 工艺

CVI 工艺流程(见图 2)主要是:将纤维预制体置于沉积炉中,气态先驱体通过扩散、对流等方式进入预制体内部并吸附在纤维表面,在一定温度下生成固态的碳或陶瓷组分沉积于纤维表面形成涂层,生成的气态副产物向外扩散;随着沉积的进行,纤维表面的涂层越来越厚,首先对纤维束内纤维之间的空隙进行填充,待束内空隙填满后,继续沉积的涂层组分进行纤维束间空隙的填充,最终各涂层相互重叠,成为材料内的连续相基体^[27-28]。

CVI 法的主要优点是:(1)基体的沉积过程中反应温度及压力较低,对纤维基本无损伤;(2)反应过程缓慢连续,材料内部残余应力小,基体具有完整晶型,力学性能优异;(3)得到的复合材料外形基本由预制体决定,能实现近净成型,制备形状复杂的部件;(4)在同一沉积炉中,可依次进行界面相、基体以及构件表面涂层的沉积,制备变组分或变密度的复合材料,实现材料的优化设计。

CVI 法的主要缺点有:(1)沉积速率较慢,制造成本高;(2)气态先驱体从预制体表面向内部扩散,预制

体表面沉积速度大于内部,导致表面空隙封闭,内部空隙无法继续沉积,且沉积过程中气态副产物易在预制体内部残留形成孔隙,因而材料的孔隙率较高,不适合制备厚壁部件;(3)沉积过程包含极其复杂的热力学和动力学过程,工艺较为复杂。

2.2 PIP工艺

PIP法工艺流程如图3所示,将液态陶瓷先驱体浸渍到真空、密封的纤维编织体内,液态先驱体经过干燥或交联固化,在惰性气体保护下或真空环境下高温裂解,原位转化成陶瓷基体^[29]。由于先驱体裂解过程中气态副产物逸出及裂解后基体收缩,单次裂解过程的陶瓷收缩率较低,制备过程需重复多次浸渍-裂解过程才能实现材料的致密化。

该工艺的优点包括:(1)裂解过程温度较低,对纤维的损伤较小;(2)基体可设计性强,能够通过设计先驱体组分制备组分、结构可控的陶瓷基体;(3)通过液态先驱体在预制体内均匀浸渍后裂解,得到的材料一致性较好;(4)可在数次浸渍-裂解周期后得到易加工的中间产品,进行精细加工后再进行进一步致密化,适合制备形状复杂的大型构件。

该工艺的缺点在于:(1)液态先驱体在干燥和裂解过程中体积收缩明显,产生的应力会对纤维造成损伤;(2)致密化过程需要经过多次浸渍裂解处理,制备周期较长;(3)裂解过程中易在预制体内部形成孔隙,得到的材料孔隙率较高。

2.3 MI工艺

MI法的工艺过程主要分为4个步骤(见图4):(1)在预制体中的纤维表面沉积形成界面相,以降低后续融渗过程对纤维的损伤;(2)在预制体内形成一定量的多孔热解碳(PyC)基体;(3)在高温真空环境中,将液态熔融硅渗入预制体内;(4)熔融硅与PyC发生反应,最终生成连续致密的SiC基体^[30]。

该工艺简单,能够通过一次成型得到致密的基体,材料孔隙率低于2%,而且预制体与构件之间结构尺寸变化较小,可快速、低成本制备近净成型复杂形状构件。

该工艺的主要问题在于:熔渗过程温度较高,对纤维损伤较大;在熔融浸渗过程中,金属与氧气等反应形成致密氧化物膜,阻碍金属进一步反应而在材料内部形成残留,可能会影响复合材料的高温稳定性。

2.4 国内外制备工艺进展

各国在SiC/SiC CMC制备工艺方面均开展了大量研究,其中日本主

要开展PIP工艺的研究;法国以CVI技术为主,且技术水平属国际领先;德国在MI技术领域技术世界领先;美国在PIP、CVI和MI工艺上均有较高的研究水平^[30]。

美国、法国等国家已经将SiC/SiC CMC系列化,表2中不完全统计了美国GE公司、NASA和法国SNECMA公司研发的SiC/SiC CMC体系及其在高温长时间下的性能^[31]。研究表明,现阶段SiC/SiC CMC能够在高温下承受较高的载荷并保持长时间的化学稳定性。

我国对于SiC/SiC CMC的PIP、

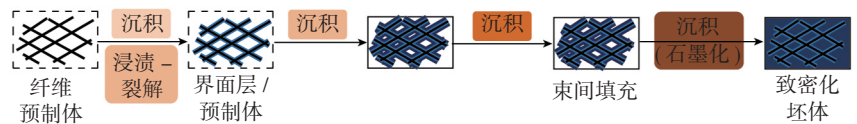


图2 CVI工艺流程
Fig.2 CVI processing route

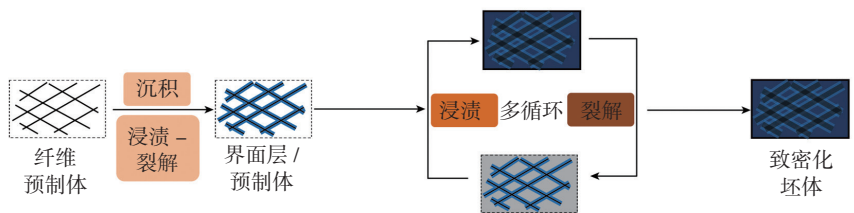


图3 PIP工艺流程
Fig.3 PIP processing route

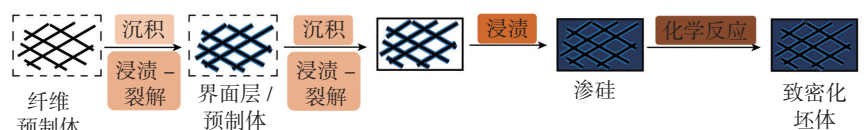


图4 MI工艺流程
Fig.4 MI processing route

表2 国外不同型号SiC/SiC CMC及其性能

| 研制机构 | 牌号 | 纤维类型 | 制备工艺 | 室温拉伸强度 /MPa | 失效时长 |
|----------|-----------------|--------------|---------|-------------|--------------|
| 美国GE公司 | Hypercomp PP-HN | Hi-Nicalon | MI | 321 | >1000h/1200℃ |
| | Hypercomp SC-HN | Hi-Nicalon | MI | 358 | >1000h/1200℃ |
| 美国NASA | N22 | Sylramic | CVI+MI | 400 | ~500h/1204℃ |
| | N24-A | Sylramic-iBN | CVI+MI | 450 | ~500h/1315℃ |
| | N24-B | Sylramic-iBN | CVI+MI | 450 | ~500h/1315℃ |
| | N24-C | Sylramic-iBN | CVI+MI | 310 | >1000h/1315℃ |
| | N26 | Sylramic-iBN | CVI+PIP | 330 | ~300h/1450℃ |
| 法国SNECMA | A410 | Hi-Nicalon | CVI | 200-315 | 600h/1200℃ |
| | A416 | Hi-Nicalon-S | CVI | 200-315 | 200h/1400℃ |

CVI 和 MI 制备工艺均有研究,其中航空工业复材中心和北京航空材料研究院主要以 PIP 工艺与 MI 工艺为主;西北工业大学以 CVI 工艺为主,并在前期研究基础上,开发出了“CVI+PIP”混合工艺,大幅缩短了构件的制备周期^[32];上海硅酸盐所和中南大学在 MI 工艺方面取得了显著的技术突破,上海硅酸盐所对传统 MI 工艺进行了革新,制备的复合材料力学性能接近美国同类材料^[30,33-34]。经过多年努力,材料性能和整体研究水平已接近或达到国际先进水平,但构件的工程化技术还有待于进一步优化。

3 SiC/SiC CMC界面相

界面相位于纤维与基体之间的结合处,是调节纤维与基体之间相互关系进而提高复合材料综合性能的关键因素。对于需要在高温氧化环境中使用的 SiC/SiC CMC 而言,界面相可以保护纤维在与基体的高温复合过程中不受或少受损伤,尽可能保留纤维强度,同时避免造成过强的界面结合;将外加载荷有效地通过基体传递给纤维,充分发挥纤维的承载能力和增强作用;缓解纤维与基体之间因热膨胀系数不匹配形成的热应力;在裂纹扩展时发生界面解离,偏转基体裂纹,耗散裂纹能量,起到增韧作用^[35]。SiC/SiC CMC 的界面相多采用具有层状结构、性能稳定的材料构成,主要分为热解碳(PyC)、BN 和复合((X-Y)n)界面相 3 类。

PyC 界面相呈高度各向异性,具有典型的层状结构,与纤维表面结合坚固。基体微裂纹通过界面相时,在界面相内部以扩散的方式偏移,每一基体裂纹产生大量更细小的裂纹,有利于应力的释放,可有效提高复合材料失效强度和韧性。Miller^[36]等研究了 PyC 界面相厚度对 SiC/SiC CMC 力学性能的影响,研究表明复合材料强度随界面相厚度的增大先提高后降低,界面相的理想厚度为

0.1~0.2 μm。然而 PyC 在 500℃的有氧环境中即开始发生氧化反应,容易引起 SiC/SiC CMC 界面失效,这严重限制了材料在高温有氧环境下的使用寿命。在 PyC 中添加硼,在一定程度上可以提高 PyC 界面相的抗氧化性^[37]。

BN 界面相主要结构为六方氮化硼(h-BN),具有与 PyC 类似的层状结构^[38]。研究认为 BN 界面层厚度大于 0.25 μm 时,复合材料在断裂时开始出现纤维拔出现象,界面相开始起到明显的增韧作用,当界面相厚度达到 0.4 μm 时,增韧效果较佳^[39]。此外,BN 在有氧环境 500~900℃下氧化生成的粘稠状 B₂O₃ 能弥合裂纹,有效阻止氧原子向纤维内部的进一步扩散,因此 BN 界面相的抗氧化

性较 PyC 有明显改善^[40]。

复合界面相由((X-Y)n)复合结构组成,其中最常用的是(SiC-PyC)n 体系。SiC 的加入使得界面相具备了优异的抗氧化性能,同时作为界面相内层的 SiC 与纤维及外层 PyC 结合均较为紧密,提高了界面相与纤维的结合强度,使裂纹在各亚层热解碳界面层内部扩展,有利于增强复合材料的韧性。

以上 3 类界面相主要通过采用 PIP 和 CVI 等工艺在纤维表面形成涂层的方式制备,其在 SiC/SiC CMC 中的应用情况如表 3^[40-41] 所示。

4 SiC/SiC CMC涂层

SiC/SiC CMC 表面在高温干燥的环境下可以形成一层致密、稳定的 SiO₂ 薄膜,保护材料内部不被进一步

表3 界面相在SiC/SiC CMC中的应用情况

| 界面相类型 | 纤维预制品类型 | 制备工艺 | 界面相厚度 / μm | 室温拉伸强度 / MPa | 室温弯曲强度 / MPa |
|----------|-----------------|------|------------|--------------|--------------|
| PyC | 2D-Nicalon | CVI | 0.10 | 145 | — |
| | 2D-Nicalon | CVI | 0.13 | — | 420 |
| | 2D-Nicalon | PIP | 0.04 | 136 | 350 |
| | 1D-Hi-Nicalon | PIP | 0.10 | — | 703 |
| | 2D-Hi-Nicalon | CVI | 0.10 | — | 505 |
| | 2D-Hi-Nicalon | CVI | 0.15 | 256 | — |
| | 2D-Hi-Nicalon | PIP | 0.04 | — | 230 |
| | 2D-Hi-Nicalon | PIP | 0.06 | 210 | 190 |
| | 3D-Hi-Nicalon | CVI | 0.40 | — | 860 |
| | 2D-Tyranno SA | CVI | 0.02 | — | 380 |
| | 2D-Tyranno SA-3 | CVI | 0.08 | 272 | 356 |
| | 2D-Tyranno SA | CVI | 0.10 | — | 606 |
| | 2D-Tyranno SA | CVI | 0.16 | 230 | — |
| BN | 2D-Nicalon | CVI | 0.50 | 220 | — |
| | 1D-Hi-Nicalon | PIP | 1.20 | 276 | — |
| | 2D-Hi-Nicalon | CVI | 0.40 | — | 563 |
| | 2D-Hi-Nicalon | PIP | 0.40 | 280 | 450 |
| | 1D-Tyranno SA | PIP | — | 190 | — |
| | 2D-Sylramic | PIP | — | 360 | — |
| (C-SiC)1 | 2D-Nicalon | PIP | — | — | 483 |
| (SiC-C)3 | 3D-Nicalon | CVI | — | — | 530 |
| (SiC-C)1 | 2D-Hi-Nicalon | CVI | — | 325 | 640 |
| (C-SiC)1 | 3D-Hi-Nicalon | PIP | — | — | 660 |
| (SiC-C)1 | 2D-Tyranno SA | CVI | — | — | 495 |
| (SiC-C)6 | 2D-Tyranno SA | CVI | — | 340 | 580 |
| (SiC-C)6 | 2D-Tyranno SA | CVI | — | 290 | — |

氧化。但在发动机热端部件高温、水氧、腐蚀、燃气冲刷等复杂工作环境下,材料表面生成的 SiO_2 易与高温水蒸汽反应生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,使得SiC/SiC CMC表面稳定性急剧恶化从而导致材料失效^[42]。通过在SiC/SiC CMC表面涂覆环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBC),能够在材料和外部环境间建立屏障,减小发动机工作环境对材料性能的影响,提高SiC/SiC CMC的可靠性。

环境障涂层材料应具备熔点高、结构致密、表面稳定性良好、氧渗透能力低、化学稳定性和耐腐蚀性较好、高温下不发生相变以及与基体材料机械结合力较好、热膨胀系数相近等特点^[43]。针对SiC/SiC CMC,一般采用氧化物或氧化物混合陶瓷涂层。根据涂层结构和成分的不同,环境障涂层的发展可以分为3代:

第一代涂层为单层莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$)结构,具有良好的抗热震和抗热腐蚀性能,美国NASA Glenn团队通过等离子喷涂工艺制备的莫来石涂层在 1000°C 下高压腐蚀环境中可以保持150h而不发生失效^[44]。但莫来石涂层中的 SiO_2 成分在高温水氧环境下易生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 并挥发,从而留下多孔的 Al_2O_3 结构导致涂层失效。为此,NASA在莫来石表面增加YSZ成分对 SiO_2 的挥发进行抑制,研制的莫来石+YSZ体系涂层在 1300°C 水氧环境下氧化失效前可保持100h^[45]。但YSZ和莫来石的热膨胀系数不匹配,会导致涂层在高温环境下产生热应力并出现裂纹。

为解决第一代环境障涂层存在的问题,美国NASA Glenn团队发展了第二代涂层^[46]。该涂层由黏结层/中间层/面层3层结构组成:黏结层成分为Si,有效地增强了涂层和基体间的结合;中间层为莫来石或莫来石+BSAS($\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$);面层材料为BSAS,抗氧化性较莫来

石和YSZ有所提升,且热膨胀系数较小、与莫来石匹配性较好,提升了涂层体系的稳定性。这种涂层体系能够在 1300°C 下保持1000h以上。但面层材料BSAS在超过 1300°C 时会与 SiO_2 形成玻璃相,进而发生损耗,因而在超过 1400°C 的水蒸气环境下,涂层体系会发生过早失效^[47]。

为进一步提高环境障涂层的使用温度,美国NASA进行了第三代环境障涂层的研究,认为部分稀土硅酸盐由于与莫来石热膨胀系数相近,且高温时不发生相变,是替代BSAS作为涂层面层的理想候选材料^[48]。近年来,研究者在稀土硅酸盐应用于环境障涂层方面开展了大量研究。Khan等^[49]认为 Yb_2SiO_5 和 Er_2SiO_5 涂层结构致密、组分一致性好,在 1500°C 下表现出良好的稳定性,在环境障涂层材料方面具有应用潜力。Xiang等^[50]认为 $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 高温水蒸气环境下稳定性好、延展性好、模量低、热导率低、热膨胀系数与莫来石接近,适于作为环境障涂层材料。此外, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Lu_2SiO_5 等稀土硅酸盐也在环境障涂层方面具备应用前景^[51]。

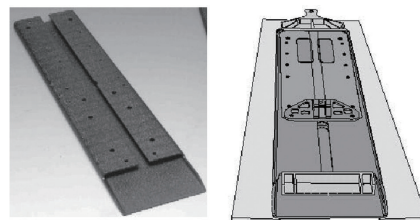
SiC/SiC CMC在航空发动机领域的应用情况

鉴于SiC/SiC CMC在热结构应用上的巨大潜力,自20世纪50年代起,欧美国家就已展开了SiC/SiC CMC在航空发动机热端部件上的应用尝试,其中法国SNECMA公司和美国GE公司在该领域研究起步最早,技术成熟度及应用程度较高,产业化相对成熟。

20世纪80年代初,法国SNECMA公司针对航空发动机喷管部位对高温材料的需求,开展了陶瓷基复合材料的应用研究,研制出了Cerasedr A300 SiC/SiC CMC^[52]。20世纪90年代,开发了采用自愈合技术的Cerasedr A410 SiC/SiC CMC,目前

已在M88-2E4研制型发动机上成功地完成了喷管内调节片试验。随后,在20世纪90年代中期,SNECMA公司与PW公司在F100发动机的喷管部件上开展了SiC/SiC CMC的工程化研究应用,将CERASEPR A410喷管密封调节片安装在F100-PW-229和F100-PW-220发动机上通过了地面加速任务试验;并将SiC/SiC CMC混合器应用于CFM56发动机(见图5)。此外,SNECMA公司还在积极地开发CERASEP系列SiC/SiC CMC燃烧室火焰筒^[29,53]。

GE公司自20世纪80年代末期开始SiC/SiC CMC制备研究,并在美国政府IHPTET、EPM(Enabling Propulsion Materials)、UEET(Ultra Efficient Engine Technology Program)以及NGLT(Next Generation Launch Technology)等项目的支持下,进一步发展了SiC/SiC CMC制备技术,并



(a) F100-PW-229 发动机喷管密封调节片

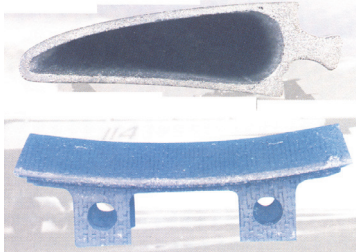


(b) CFM56 发动机混合器

图5 SNECMA公司在航空发动机结构上对SiC/SiC CMC的应用

Fig.5 Application of SiC/SiC CMC on gas turbines by SNECMA

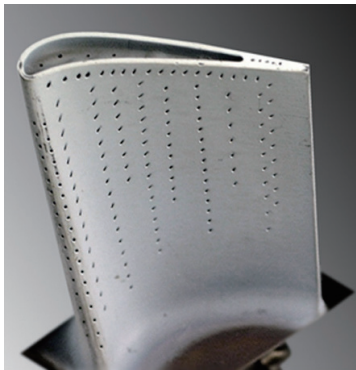
对 SiC/SiC CMC 在航空发动机热端部件上的应用进行了大量的验证工作。GE/Allison 公司在 INPTET 计划 JTDE 验证机上验证了 SiC/SiC CMC 涡轮后框架前缘插件和级间缘板(见图 6 (a)); 在 XTC76/3 上验证了 SiC/SiC CMC 燃烧室火焰筒(见图 6 (b)); 在 XTC77/1 上验证了空心 SiC/SiC CMC 高压涡轮静子叶片(见图 6 (c))。GE 公司还联合 Honeywell 公司在 INPTET 计划验证机 XTC97 上验证了 SiC/SiC CMC 高温升燃烧室^[53]。



(a) 涡轮部件



(b) 燃烧室火焰筒



(c) 高压涡轮静子叶片

图6 GE/Allison公司在航空发动机热端部件上对SiC/SiC CMC进行的验证

Fig.6 Validation of SiC/SiC CMC in gas turbines hot-structural parts by GE/Allison

在过去的 40 多年中, GE 公司一直致力于 SiC/SiC CMC 在航空发动机热端部件上的推广应用。2015 年, GE 公司开始在 GENx 大涵道比发动机验证机上开展燃烧室火焰筒内外环、第一级高压涡轮罩环、第二级涡轮导向器、涡轮转子叶片等整套 SiC/SiC CMC 热端部件的耐久性试验; 并在拟进行适航取证的 GE9X 发动机上应用了上述 SiC/SiC CMC 热端部件; 2016 年, GE 公司还将 SiC/SiC CMC 第一级高压涡轮罩环配装在 CFM LEAP 发动机上完成了首飞, 完成了 CMC 结构件在商用发动机上的首次应用^[54]。

除此之外, PW 公司也分别与 GE 公司和 SNECMA 公司合作, 在多型发动机上对 SiC/SiC CMC 热端部件进行了考核和验证; Solar 公司在美国政府项目的支持下, 开展了 CMC 的研究, 并于 1997~2004 年间对 SiC/SiC CMC 燃烧室内衬进行了数万小时的考核评价^[55]; 英国 R·R 公司在 Trent 1000 发动机上试验了 SiC/SiC 高压涡轮叶片和外罩部件; 多家日本企业也在 AMG 计划和 ESPR 计划中, 对 SiC/SiC CMC 燃烧室内衬、隔热屏、涡轮叶片、涡轮转子等热端部件进行了设计和试验(见图 7)^[53]。

国内从事 SiC/SiC CMC 结构件研制的单位有航空工业复材中心、北京航空材料研究院、西北工业大学、航天材料及工艺研究所、国防科学技

术大学等^[33,56]。其中西北工业大学研制的燃烧室浮壁模拟件和尾喷管调节片构件已通过了航空发动机环境的初步验证和短时考核, 国防科技大学研制的调节片也通过了相关试车考核^[29,57]。但总体来说, 国内的 SiC/SiC CMC 在产业化和应用等方面仍与西方发达国家存在明显差距。

结论

(1) 随着航空燃气涡轮发动机推重比的不断提高, 燃烧室/加力燃烧室、涡轮、尾喷管等热端部件的工作温度也越来越高, 现有的传统高温合金材料已经无法满足航空发动机热端部件耐高温、抗腐蚀性和抗氧化的需求。SiC/SiC CMC 具备比强度高、比模量高、热稳定性好、抗热冲击能力强等特点, 在高温使用环境下较传统高温合金具有明显的优势, 是发动机热端部件应用上最具有应用潜力的结构材料。

(2) 国外 SiC/SiC CMC 经过多年的发展, 已经进入工程应用阶段, 目前已在多种型号航空发动机的燃烧室火焰筒/内衬/隔热屏、混合器、涡轮罩环/静子叶片/转子叶片、喷管调节片/密封片等热端部件上实现了考核验证或装机应用, 极大地促进了航空发动机向更高推重比的发展。国内 SiC/SiC CMC 的材料性能和整体研究水平已基本达到国外先进水平, 但在产业化和应用等方面仍存在差距。

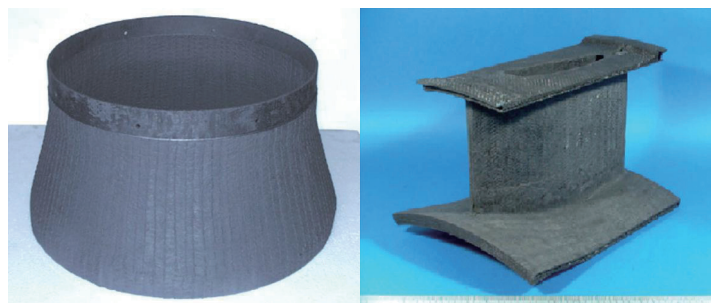


图7 ESPR计划下开发的SiC/SiC CMC燃烧室火焰筒和涡轮叶冠
Fig.7 SiC/SiC CMC combustor liner and turbine shroud in ESPR

参考文献

- [1] 赵大方,王海哲,李效东. 先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究进展[J]. 无机材料学报, 2016(6): 1097-1104.
- ZHAO Dafang, WANG Haizhe, LI Xiaodong. Development of polymer-derived SiC fiber[J]. Journal of Inorganic Material, 2016(6): 1097-1104.
- [2] 王浩,王军,宋永才,等. 先驱体转化连续 SiC 纤维研究进展[J]. 航空制造技术, 2014(6): 41-44.
- WANG Hao, WANG Jun, SONG Yongcai, et al. Research progress of polymer-derived continuous silicon carbide fibers[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(6): 41-44.
- [3] 邱海鹏,陈明伟,谢巍杰. SiC/SiC CMC 研究及应用[J]. 航空制造技术, 2015(4): 94-97.
- QIU Haipeng, CHEN Mingwei, XIE Weijie. Research and application of SiC/SiC ceramic matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(4): 94-97.
- [4] 冯春祥,薛金根,宋永才. SiC 纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(1): 15-19.
- FENG Chunxiang, XUE Jin'gen, SONG Yongcai. The progress of research on silicon carbide fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2003, 28(1): 15-19.
- [5] 薛金根,龙剑峰,宋永才,等. 碳化硅纤维制备技术研究进展[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 41-44.
- XUE Jin'gen, LONG Jianfeng, SONG Yongcai, et al. Research progress in SiC fiber production technology[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2001, 24(3): 41-44.
- [6] 楚增勇,冯春祥,宋永才,等. 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 193-201.
- CHU Zengyong, FENG Chunxiang, SONG Yongcai, et al. Advances in the polymer-derived continuous SiC fibers[J]. Journal of Inorganic Material, 2002, 17(2): 193-201.
- [7] YAJIMA S, HAYASHI J, OKAMURA K. Pyrolysis of a polyborodiphenylsiloxane[J]. Nature, 1977, 266: 521-522.
- [8] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. Nature, 1976, 261: 683-685.
- [9] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURA K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor[J]. Nature, 1978, 273: 525-527.
- [10] 陈建军,彭志勤,董文钧,等. 先驱体制备 SiC 纤维的发展历程与研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(1): 35-42.
- CHEN Jianjun, PENG Zhiqin, DONG Wenjun, et al. Development and progress of polymer-derived SiC fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(1): 35-42.
- [11] ISHIKAWA T. Recent developments of the SiC fiber nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature[J]. Composites Science and Technology, 1994, 51(2): 135-144.
- [12] OKAMURA K. Ceramic fibres from polymer precursors[J]. Composites, 1987, 18(2): 107-120.
- [13] LAFFON C, FLANK A M, LAGARDE P, et al. Study of Nicalon-based ceramic fibers and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(4): 1503-1512.
- [14] PORTE L, SARTRE A. Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fiber[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(1): 271-275.
- [15] JOHNSON D W, EVANS A G, GOETTLER R W. Ceramic fibers and coatings: Advanced materials for the twenty-first century[M]. Washington DC: National Academy Press, 1998.
- [16] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of the three generations of small diameter silicon carbide fibers[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(3): 823-839.
- [17] HOCHET N, BERGER M H, BUNSELL A R. Microstructural evolution of the latest generation of small diameter SiC-based fibers tested at high temperature[J]. Journal of Microscopy, 1997, 185(2): 243-258.
- [18] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K. Production mechanism of polyzirconocarbosilane using zirconium (IV) acetylacetonate and its conversion of the polymer into inorganic materials[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(1): 161-166.
- [19] ISHIKAWA H. Recent advances in nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S[J]. Annales de Chimie Science des Matiaux, 2000, 25(7): 523-528.
- [20] MORISHITAW K, OCHIAI S, OKUDA H, et al. Fracture toughness of a crystalline silicon carbide fiber (Tyranno-SA3)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(8): 2571-2576.
- [21] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of the three generations of small diameter silicon carbide fibers[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(3): 823-839.
- [22] 陈江溪,何国梅,何旭敏,等. SiC 陶瓷纤维高聚物先驱体的研究进展[J]. 功能材料, 2004, 35(6): 679-682.
- CHEN Jiangxi, HE Guomei, HE Xumin, et al. Development of polymer precursors to SiC ceramic fiber[J]. Journal of Functional Material, 2004, 35(6): 679-682.
- [23] 马小民,冯春祥,田秀梅,等. 国产连续碳化硅纤维的进展及应用[J]. 高科技纤维与应用, 2013, 38(5): 47-50.
- MA Xiaomin, FENG Chunxiang, TIAN Xiumei, et al. The latest development and application on domestic continuous silicon carbide fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2013, 38(5): 47-50.
- [24] LUO Z, ZHOU X G, YU J S, et al. Mechanical properties of SiC/SiC composites fabricated by PIP process with a new precursor polymer[J]. Ceramics International, 2014, 40: 1939-1944.
- [25] YANG W, ARAKI H, KOHYAMA A. Effects of heat treatment on the microstructure and flexural properties of CVI-Tyranno-SA/SiC composite[J]. Ceramics International, 2007, 33: 141-146.
- [26] 谢征芳,陈朝辉,肖加余. 先驱体陶瓷[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 7-12.
- XIE Zhengfang, CHEN Chaohui, XIAO Jiayu. Precursor-derived ceramic[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2000, 16(6): 7-12.
- [27] 焦健,刘善华. 化学气相渗透工艺(CVI)制备陶瓷基复合材料的进展研究[J]. 航空制造技术, 2015(14): 101-104.
- JIAO Jian, LIU Shanhua. Progress in ceramic matrix composites fabricated by chemical vapor infiltration (CVI) process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(14): 101-104.
- [28] FITZER E, FRITZ W, SCHOCH G. The chemical vapor impregnation of porous solids modeling of the CVI process[J]. Journal de Physique IV, 1991(2): 143-150.
- [29] 周新贵. PIP 工艺制备陶瓷基复合材料的研究现状[J]. 航空制造技术, 2014(6): 30-34.
- ZHOU Xingui. Research status of

- ceramic matrix composites via PIP process[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(6): 30-34.
- [30] 董绍明, 胡建宝, 张翔宇. SiC/SiC 复合材料 MI 工艺制备技术[J]. *航空制造技术*, 2014(6): 35-40.
- DONG Shaoming, HU Jianbao, ZHANG Xiangyu. Melt infiltration process for SiC/SiC composites[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(6): 35-40.
- [31] 焦健, 陈明伟. 新一代发动机高温材料—陶瓷基复合材料的制备、性能及应用[J]. *航空制造技术*, 2014(7): 52-59.
- JIAO Jian, CHEN Mingwei. New generation of high-temperature material for engine-preparation, property and application of ceramic matrix composites [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(7): 52-59.
- [32] 闫联生, 李贺军, 崔红, 等. 连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(1): 60-63.
- YAN Liansheng, LI Hejun, CUI Hong, et al. Advances of continuous fiber reinforced silicon carbide matrix ceramic composites[J]. *Materials Review*, 2005, 19(1): 60-63.
- [33] 陈明伟, 谢巍杰, 邱海鹏. 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37(6): 393-402.
- CHEN Mingwei, XIE Weijie, QIU Haipeng. Recent progress in continuous SiC fiber reinforced SiC ceramic matrix composites[J]. *Advanced Ceramics*, 2016, 37(6): 393-402.
- [34] ROSSO M. Ceramic and metal matrix composites: routes and properties[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 175(1-3): 364-375.
- [35] 蔡利辉, 马青松, 刘海韬, 等. 连续纤维增强碳化硅复合材料界面区研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5): 5878-5883.
- CAI Lihui, MA Qingsong, LIU Haitao, et al. Research progress in interfacial zone of continuous fiber reinforced SiC composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(5): 5878-5883.
- [36] MILLER J H, LIAW P K, LANDS J D. Influence of fiber coating thickness on fracture behavior of continuous woven Nicalon[®] fabric-reinforced silicon-carbide matrix ceramic composites[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, 317: 49.
- [37] 刘毅佳, 马拯. 陶瓷基复合材料界面相设计[J]. *固体火箭技术*, 2003, 26(4): 60-63.
- LIU Yijia, MA Zheng. Design of the fiber/matrix interphase in ceramic matrix composite (CMC)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(4): 60-63.
- [38] 周洋, 周万城, 罗发, 等. SiC/SiC 复合材料 BN 界面相研究进展 [J]. *材料导报 (综述篇)*, 2013, 27(7): 10-15.
- ZHOU Yang, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Research progress of boron nitride interphases in SiC_f/SiC composites[J]. *Materials Review A*, 2013, 27(7): 10-15.
- [39] FUTAKAWA M, TANABE Y, WAKUI T, et al. Dynamic effect on strength in SiC_f/SiC_m composite[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2001, 25(1): 29-40.
- [40] 李俊生, 张长瑞, 李斌. 陶瓷基复合材料中氮化硼界面相研究进展 [J]. *材料导报*, 2011, 25(9): 14-21.
- LI Junsheng, ZHANG Changrui, LI Bin. Advances in boron nitride interphases in ceramic matrix composites[J]. *Materials Review*, 2011, 25(9): 14-21.
- [41] 刘海韬, 程海峰, 王军, 等. SiC_f/SiC 复合材料界面相研究进展 [J]. *材料导报 (综述篇)*, 2010, 24(1): 10-15.
- LIU Haitao, CHENG Haifeng, WANG Jun, et al. Study on the interphase of the continuous SiC fiber reinforced SiC composites [J]. *Materials Review A*, 2010, 24(1): 10-15.
- [42] 王岭, 焦健, 焦春荣. 陶瓷基复合材料环境障涂层研究进展 [J]. *航空制造技术*, 2014(6): 50-53.
- WANG Ling, JIAO Jian, JIAO Chunrong. Research progress of environmental barrier coatings for SiC ceramic matrix composites[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(6): 50-53.
- [43] 路明辉, 冯志海, 周延春. 硅基非氧化物陶瓷表面环境障涂层的研究进展 [J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(2): 107-118.
- LU Minghui, FENG Zhihai, ZHOU Yanchun. Recent research progress on environmental barrier coatings for non-oxide ceramics[J]. *Journal of Ceramics*, 2015, 36(2): 107-118.
- [44] LEE K N, JACOBSON N S, MILLER R A. Refractory oxide coatings on SiC ceramics[J]. *Materials Research Society Bulletin*, 1994, 14: 35-38.
- [45] LEE K N. Key durability issues with mullitebased environmental barrier coatings for Si-based ceramics[R]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2000.
- [46] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133(11): 1-7.
- [47] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1299-1306.
- [48] LEE K N, FOX D S. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramic [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(10): 1705-1715.
- [49] KHAN Z S, ZOU B L, HUANG W Z, et al. Synthesis and characterization of Yb and Er based monosilicate powders and durability of plasma sprayed Yb₂SiO₅ coatings on C/C-SiC composites[J]. *Materials Science and Engineering (B)*, 2012, 177(2): 184-189.
- [50] XIANG H M, FENG Z H, LI Z P, et al. Crystal structure, mechanical and thermal properties of Yb₄Al₂O₉: a combination of experimental and theoretical investigations[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(6): 2491-2499.
- [51] XU Y, HU X X, XU F F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5847-5855.
- [52] PREWO K M, BRENNAN J J, LAYDEN G K. Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, 65(2): 305-313.
- [53] 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 [J]. *航空制造技术*, 2006(3): 40-45.
- LIANG Chunhua. Applications on foreign gas turbines of fiber reinforced CMC[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2006(3): 40-45.
- [54] CORMAN G S, LUTHRA K L. Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and applications[M]//Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Amsterdam: Elsevier Inc., 2015.
- [55] ROODE M V, PRICE J, KIMMEL J, et al. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2007, 129: 21-30.
- [56] 刘巧沐, 黄顺洲, 刘佳, 等. 高温材料研究进展及其在航空发动机上的应用 [J]. *燃气涡轮试验与研究*, 2014, 27(4): 51-56.
- LIU Qiaomu, HUANG Shunzhou, LIU Jia, et al. Progress and application of high temperature