

高致密反应烧结SiC_f/SiC复合材料的微观结构与性能*

胡建宝¹,杨金山¹,张翔宇¹,丁玉生¹,周海军¹,高乐¹,王震¹,何平¹,董绍明^{1,2}

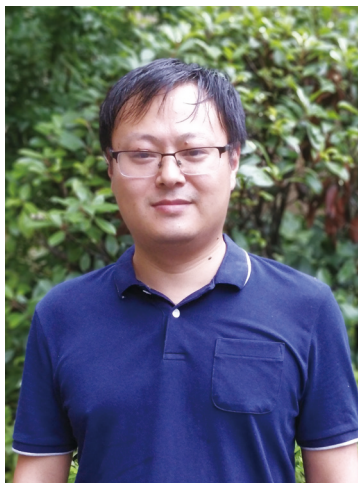
(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所结构陶瓷与复合材料工程研究中心,上海 201800;

2. 上海基因组工程研究院,上海 201800)

[摘要] SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料是航空发动机热结构部件的关键材料。基于国产 KD-II 碳化硅纤维,利用反应熔渗工艺制备了高致密的 SiC_f/SiC 复合材料,研究了其微观结构、常温/高温力学性能、热物理性能和高温长时氧化稳定性。反应熔渗制备的 SiC_f/SiC 显气孔率仅为 1.6%,室温弯曲强度为(521±89) MPa,1200℃高温弯曲强度为(576±22) MPa,呈非脆性断裂特征,具有优异的高温力学稳定性。厚度方向常温热导率高达 41.7W/(m·K),1300℃热导率为 18.9W/(m·K)。SiC_f/SiC 复合材料经 1200℃氧化 1000h 仍保持非脆性断裂特征,弯曲强度为(360±54) MPa,仅下降 19%,仍保持非脆性断裂特征。反应烧结制备的 SiC_f/SiC 复合材料具备优异的耐高温抗氧化性能,有望满足航空发动机热端部件对 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料的应用需求。

关键词: 陶瓷基复合材料; SiC_f/SiC; 反应熔渗; 抗氧化; 长寿命

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2018.14.016



胡建宝

博士,副研究员,主要研究方向为陶瓷基复合材料的结构设计、制备与性能调控,陶瓷基复合材料的工程化应用,承担国家自然科学基金青年基金等多项基金,发表论文 20 余篇。

高性能航空发动机要求高推力、高推重比的同时,对减少 NO_x 和 CO 等排放的环保指标要求也越来越苛刻,导致发动机的增压比、燃烧室温度、涡轮温度等不断提升^[1]。目前高温合金的使用温度已接近极限,难以满足新一代先进航空发动机的设计要求。连续纤维增强陶瓷基复合材料,尤其是 SiC 纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC),具有耐高温、密度低、高比强度、抗氧化、耐烧蚀、高可靠性等优点,可有效实现结构减重 50%~70%,提高工作温度 200℃以上,并可大幅降低冷却气体用量,提高发动机工作效率和推重

比,是新一代航空发动机热端部件的理想材料^[2-4]。

SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料典型制备工艺包括化学气相沉积(CVI)、聚合物浸渍-热解(PIP)、熔体反应渗透法(RMI/MI)等工艺^[2]。相比于 CVI 和 PIP 工艺,RMI/MI 工艺具备周期短、成本低的优点,制备的 SiC_f/SiC 复合材料致密度高,显气孔率一般小于 3%。致密的基体结构能显著提高 SiC_f/SiC 复合材料的抗破坏能力和热导率,降低外部氧化组分进入材料内部的概率,进而提高 SiC_f/SiC 复合材料在高温氧化环境下的服役寿命^[5-6]。目前,RMI/MI 工艺制备的 SiC_f/SiC 燃烧室内衬、涡轮外环、涡轮导向叶片等已成功应用于航空发动机热端部件中^[7-8]。

本文基于国产二代碳化硅纤维

* 基金项目: 国家自然科学基金(51502323),上海市基础研究重点项目(14JC1406200),上海市科委资助上海材料基因组平台项目(16DZ2260600)。

(KD-II),利用 RMI 工艺制备了高致密的 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料。研究了 RMI-SiC_f/SiC 的微观结构、常温 / 高温力学性能、热物理性能及高温抗氧化性能。

试验及方法

1 材料

试验所用 SiC_f/SiC 复合材料为 RMI 工艺制备的二维层状 SiC_f/SiC 复合材料。纤维预制体由 6 层五枚缎国产碳化硅(KD-II, 国防科技大学)纤维布经叠层而成。纤维表面沉积 BN/SiC 界面相 / 涂层, BN 界面厚度约为 400nm。BN 界面相起裂纹偏转及应力传递作用, SiC 起到保护纤维及界面相作用。沉积界面及保护层的纤维预制体浸渍 SiC/C 浆料用以填充纤维束间及层间孔隙。干燥后的样品经 1500℃液相硅反应熔渗 1h, 结束后随炉冷却。

2 力热性能表征

测试使用的 SiC_f/SiC 复合材料分别来自两块平板样品, 一块样品用于测试常温、高温力学性能及热物理性能, 另一块用于静态氧化试验。

利用阿基米德排水法测定 SiC_f/SiC 复合材料的体密和显气孔率。室温 3 点弯曲强度在 Instron 5566 材料试验机上进行, 样品尺寸为 2.5mm × 5mm × 60mm, 跨距 40mm, 加载速率 0.5mm/min, 性能数据为测试 5 根试条后取平均值。1200℃高温弯曲强度样品尺寸为 2.00mm × 3.75mm × 40mm, 测试设

备为 SDM-20 电液伺服疲劳试验机(长春机械科学院有限公司)。采用 3 点弯曲法测试材料的弹性模量, 在弹性范围内, 通过材料载荷 - 挠度方程计算获得。材料常温和高温弯曲应变根据载荷 - 位移数据计算获得, 计算公式如下:

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

其中, ε_f 为弯曲应变, D 为样品中心最大弯曲位移, d 为样品厚度, L 为跨距。

采用激光脉冲法导热系数测定仪(上海硅酸盐研究所自制)测试 SiC_f/SiC 复合材料的热导率。热扩散系数测试样品采用直径为 10mm、厚度为 2mm 的圆片, 比热测试样品的尺寸采用直径为 5mm、厚度为 1mm 的圆片(高温量热仪, MHTC 96 法国), 测试温度为室温至 1300℃。25~1200℃热膨胀系数采用热机械分析仪(TMA 403 F3 德国耐驰)测定, 样品尺寸为 3mm × 3mm × 25mm。

3 静态氧化试验

将表面裸露的 SiC_f/SiC 复合材

料置于氧化铝管式炉中, 在 1200℃空气气氛下最高氧化 1000h, 测定残留力学性能以表征 RMI-SiC_f/SiC 的抗氧化性和热稳定性, 样品尺寸和测试方法与室温弯曲强度测试相同。

4 显微结构分析

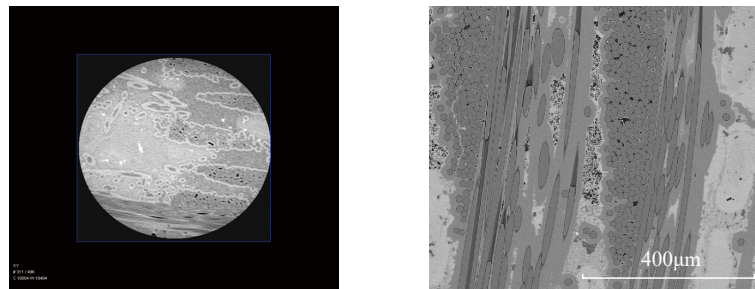
利用微焦点 CT (Micro-CT 400)、场发射扫描电镜(S-4800)对 RMI-SiC_f/SiC 的微观结构及断口形貌进行观察。

结果与讨论

1 微观结构

RMI-SiC_f/SiC 复合材料体密为 2.83g/cm³, 显气孔率仅为 1.6%, 气孔率远小于 CVI 和 PIP 工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料, 与 GE 和 NASA 反应熔渗制备的 SiC_f/SiC 致密度相当^[7,9]。从图 1 材料的显微结构可以看出, 气孔仅分布于纤维束内部, 气孔源于 CVI 沉积 SiC 密闭的束内孔隙。纤维束间完全被浸渍引入的 SiC 粉、反应生成的 SiC 以及部分未反应的游离硅填充, 无明显孔隙。

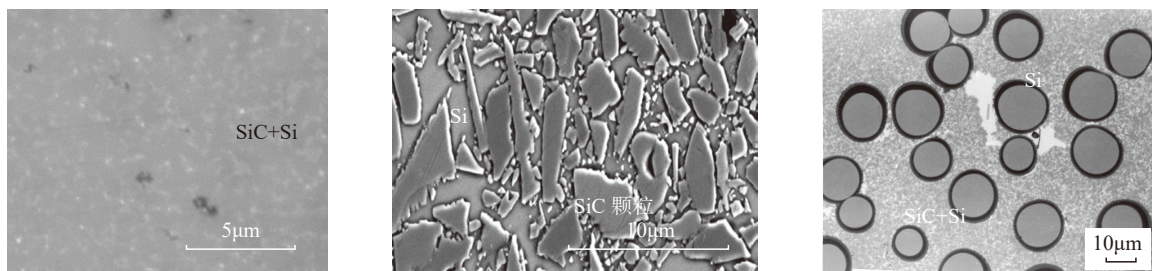
图 2 (a) 为反应形成的 SiC 基



(a) CT (b) SEM

图1 RMI-SiC_f/SiC的显微结构

Fig.1 Microstructure of RMI-SiC_f/SiC composite



(a) RMI-SiC_f/SiC 复合材料基体 (b) NASA (c) GE

图2 RMI-SiC_f/SiC基体结构对比

Fig.2 Comparison of matrix structure of RMI-SiC_f/SiC

体的显微结构,游离硅分布于 SiC 网络中,尺度呈纳米级。图 2 (b) 为 NASA 利用 Slurry-casting 结合 MI 工艺制备的 SiC_f/SiC 的基体结构,其游离硅为微米尺寸^[7]。GE 利用 prepreg 工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料的基体游离硅尺寸相对较小,如图 2 (c) 所示^[10]。与 NASA 和 GE 反应烧结制备的 SiC_f/SiC 复合材料基体结构相比,RMI 工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料游离硅尺寸更小。硅尺寸的降低有利于提高基体的力、热性能及复合材料在高温条件下的抗蠕变性能。此外,部分束间基体,因浆料填充不完全的原因,存在少量超过微米尺寸的游离硅。

2 常温力学性能

SiC_f/SiC 复合材料的室温 3 点弯曲强度为 (521 ± 89) MPa,弹性模量为 (225 ± 11) GPa,如表 1 所示。SiC_f/SiC 呈现典型的非脆性断裂特征(图 3)。总体来讲, SiC_f/SiC 的应力-应变曲线可分为 4 个典型阶段,如图 3 虚线所示。第一阶段为弹性阶段,材料保持完整。随应力的增加,基体出现裂纹,界面发生脱粘,纤维开始桥连裂纹(第二阶段)。应力水平进一步增加后,裂纹进一步增值,直至裂纹饱和,裂纹间的桥连纤维完全脱粘,此时纤维单独承力(第三阶段),对应曲线呈一定弹性特征,主要是因为纤维的弹性变形所致。当应力超过纤维强度时,纤维逐渐断裂,曲线斜率出现一定的下降,直至材料完全断裂(第四阶段)^[9]。RMI-SiC_f/SiC 的最终断裂应变为 (0.71 ± 0.13)%,表明材料具备较高的断裂韧性和可靠性。

图 4 为 RMI-SiC_f/SiC 复合材料的断口形貌,可以看出,纤维拔出长度较长,约为 20~100μm,长的纤维拔出有利于提高材料的断裂韧性,对应于图 3 较高的断裂应变值。

3 高温力学性能

相比于传统镍基合金, SiC_f/SiC

表1 RMI-SiC_f/SiC物理和力学性能

纤维体积分数 /%	温度 /℃	密度 / (g·cm ⁻³)	显气孔 /%	弯曲强度 /MPa	弹性模量 /GPa
32	25	2.83	1.6	521 ± 89	225 ± 11
32	1200	—	—	576 ± 22	153 ± 40

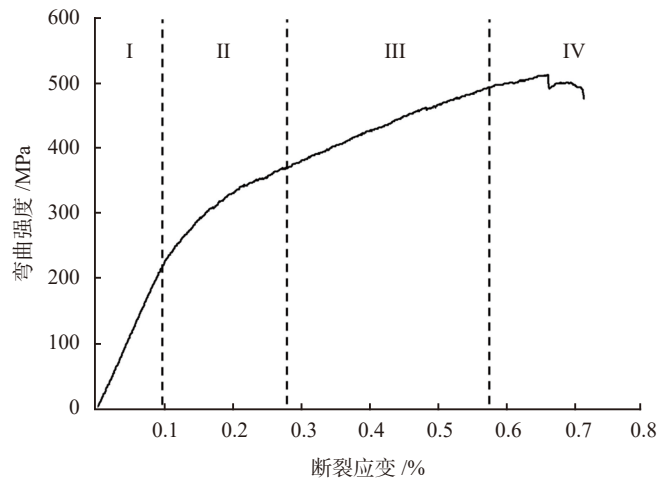


图3 RMI-SiC_f/SiC的应力-应变曲线

Fig.3 Flexural stress-strain curves of RMI-SiC_f/SiC

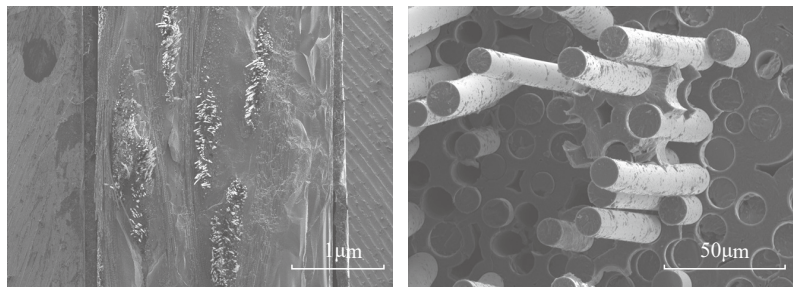


图4 RMI-SiC_f/SiC复合材料的断口形貌

Fig.4 SEM image of fracture surface of RMI-SiC_f/SiC composite

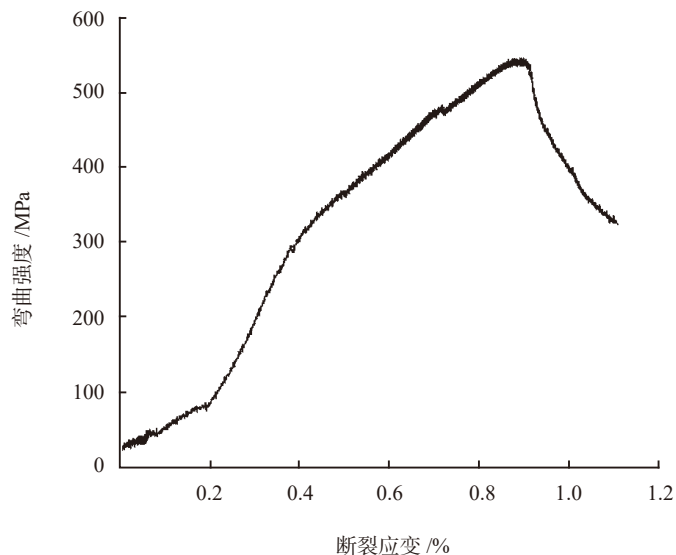


图5 RMI-SiC_f/SiC 1200℃的弯曲应力-应变曲线

Fig.5 Flexural stress-strain curves of RMI-SiC_f/SiC at 1200℃

复合材料可在 1200 °C 高温下长期使用,其高温力学性能对于设计陶瓷基复合材料构件的服役温度及应力水平至关重要^[1]。RMI-SiC_f/SiC 复合材料在 1200 °C 下弯曲强度为 (576 ± 22) MPa (图 5),与常温弯曲强度相当,断裂应变也基本保持不变,仅弹性模量略微下降。基体中游离硅的存在降低高温下基体的力学性能,进而导致复合材料高温弹性模量的下降。总体来讲,高温力学性能表明反应烧结制备的高致密 SiC_f/SiC 复合材料具有优异的高温力学稳定性,可满足 1200 °C 较高载荷条件下使用的需求。

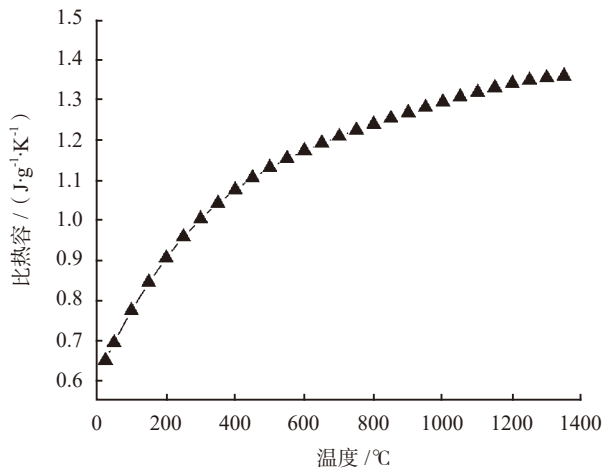
4 热物理性能

SiC_f/SiC 复合材料室温至 1300 °C 的热物理性能如表 2 和图 6 所示。由于制备的 SiC_f/SiC 复合材

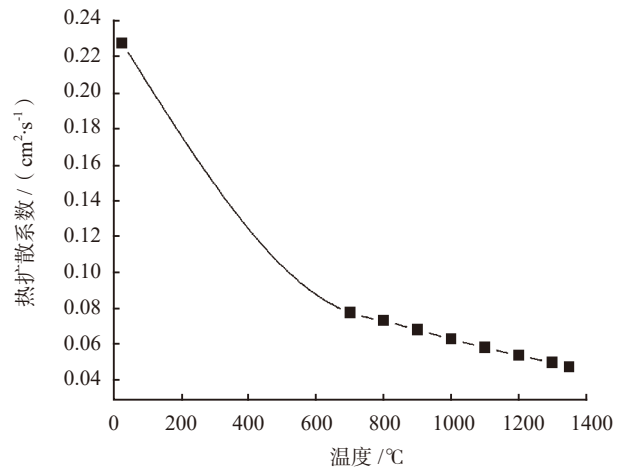
表2 RMI-SiC_f/SiC的热物理性能

性能	25 °C	1000 °C	1200 °C	1300 °C
密度 / (g·cm ⁻³)	2.83	—	—	—
比热 / (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.651	1.293	1.338	1.353
热扩散系数 ⊥ / (mm ² ·s ⁻¹)	22.72	6.29	5.38	4.97
热导率 ⊥ / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	41.7	22.9	20.3	18.9
热膨胀系数 // (25~1200 °C) / (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	—	4.92	4.97	—

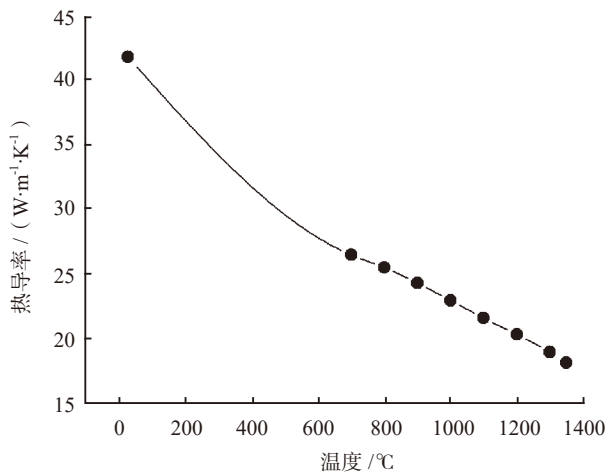
注: ⊥ 为厚度方向; // 为纤维方向。



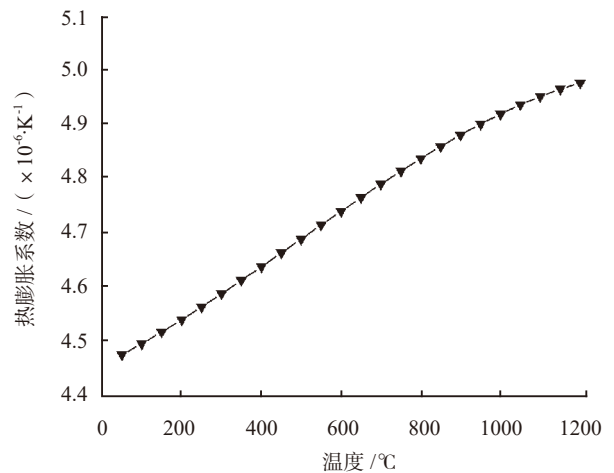
(a) 比热容



(b) 热扩散系数 ⊥



(c) 热导率 ⊥



(d) 热膨胀系数 //

图6 RMI-SiC_f/SiC的热物理性能

Fig.6 Thermal properties of RMI-SiC_f/SiC composite

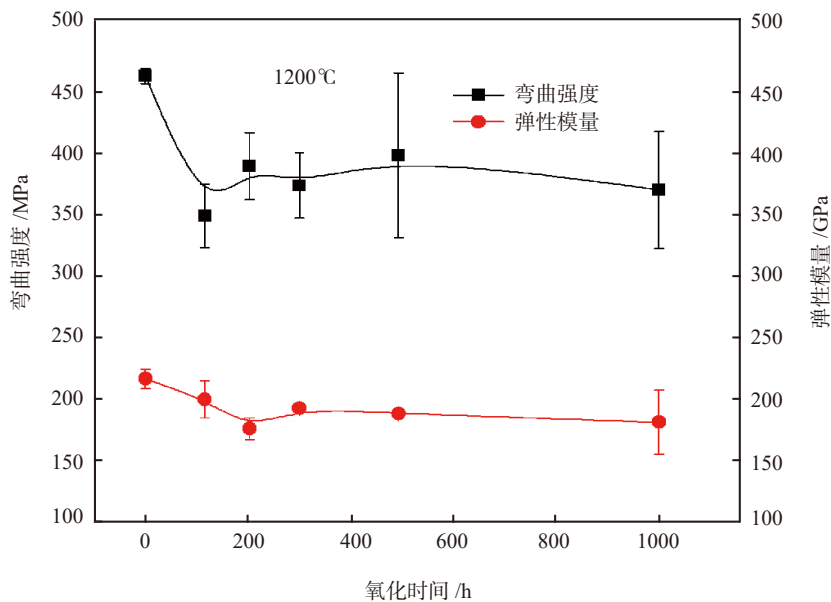
料的厚度仅为 4mm,本试验中材料的热膨胀系数测定为面内方向(纤维方向)的热膨胀系数,热导率为层间热导率,即垂直纤维(材料厚度)方向。复合材料的面内热膨胀系数与 β -SiC 的热膨胀系数相近,层间热导率随温度的升高而逐渐降低。室温条件下 SiC_f/SiC 复合材料层间热导率为 41.7W/(m·K),1300℃时热导率降至 18.9W/(m·K),热导率高于 GE 公司基于 Hi-Nicalon 纤维反应熔渗工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料(室温层间热导率为 24.7W/(m·K))^[7]。较高的热导率得益于致密的结构以及纳米尺寸分布的游离硅。高的热导率有利于减小构件因热梯度产生的应力,提高复合材料的服役寿命^[12-14]。

5 热稳定性

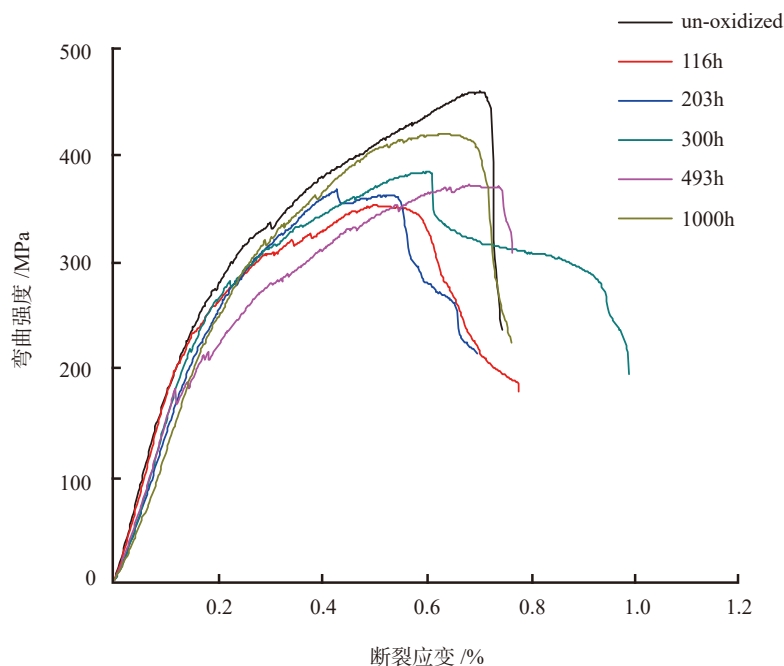
RMI-SiC_f/SiC 复合材料经 1200℃ 空气环境中氧化不同时间后残留力学性能和断裂曲线如图 7 所示。1200℃ 仅氧化早期阶段(116h)出现约 19% 的强度下降,随后性能随氧化时间延长基本保持不变,弹性模量呈类似趋势。从图 7(b)的弯曲应力-应变曲线可以看出,即使经过 1000h 长时间氧化,复合材料仍呈非脆性断裂特征,弯曲强度为(360±54)MPa,断裂应变仍保持 0.59% 的水平。长时氧化结果表明,反应熔渗制备的 SiC_f/SiC 具备在 1200℃ 以上温度氧化条件长时服役的能力,可满足航空发动机热端部件对材料长寿命抗氧化的要求。

结论

以国产二代 SiC 纤维为增强体,利用反应熔渗工艺制备出高致密的 SiC_f/SiC 复合材料,材料密度高达 2.83g/cm³,显气孔率仅为 1.6%,基体游离硅呈纳米尺度。RMI-SiC_f/SiC 复合材料室温弯曲强度为(521±89)MPa,1200℃ 高温



(a) 力学性能 - 氧化时间



(b) 弯曲应力 - 应变

图7 RMI-SiC_f/SiC 的静态氧化稳定性

Fig.7 Oxidation stability of RMI-SiC_f/SiC composite

弯曲强度为(576±22)MPa,断裂应变与室温结果一致,约为 0.7%,具有优异的高温力学稳定性。高致密 RMI-SiC_f/SiC 复合材料具有较高的氧化稳定性,1200℃ 氧化

1000h 残留强度保留 80%,未显现出氧化脆化趋势。制备的 RMI-SiC_f/SiC 复合材料综合性能有望满足航空发动机热端部件对材料耐高温长寿命抗氧化的要求。

参考文献

- [1] 高铁, 洪志亮, 杨娟. 商用航空发动机陶瓷基复合材料部件的研发应用及展望[J]. 航空制造技术, 2014, 57(6): 14–21.
- GAO Tie, HONG Zhiliang, YANG Juan. Application and prospect of ceramic matrix composite component for commercial aircraft engine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(6): 14–21.
- [2] 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, 57(6): 35–40.
- DONG Shaoming, HU Jianbao, ZHANG Xiangyu. Melt infiltration process for SiC/SiC composite[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(6): 35–40.
- [3] OHNABE H, MASAKI S, ONOZUKA M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(4): 489–476.
- [4] HARBIG M C, JASKWIAK M H, KISER J D, et al. Evaluation of ceramic matrix composite technology for air craft turbine engine applications[C]//Proceeding of 41st American Institute of Aeronautics and Astronautics Aerospace Sciences Meeting and Aerospace Exposition. Texas, 2013.
- [5] BRENAN J J. Interfacial characterization of a slurry cast melt-infiltrated SiC/SiC ceramic-matrix composite[J]. Acta Materials, 2000, 48(18/19): 4619–4628.
- [6] HEIDENREICH B. Melt infiltration process, in ceramic matrix composites-fiber reinforced ceramics and their applications[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: 113–139.
- [7] CORMAN G S, LUTHRA K L. Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerComp™)[M]//Handbook of ceramic composites. Boston: Kluwer Academic publishers, 2004: 99–115.
- [8] ROOD M, PRICE J, KIMMEL J. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluation[J]. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, ASME, 2007, 129(1): 21–30.
- [9] DICARLO J A, YUN H M, MORSCHER G N, et al. SiC/SiC composites for 1200 °C and above [M]//Handbook of ceramic composites. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004: 77–98, 107–108.
- [10] LUTHRA K L. Emerging application and challenges in using ceramic at General Electric [R]. GE Global Research, 2011.
- [11] DICARLO J A. Advances in SiC/SiC composites for aero-propulsion[R]. NASA, 2013.
- [12] ROBERT J B, ANKUR H P, MICHAEL C H. Design consideration for ceramic matrix composite vanes for high pressure turbine applications[C]//Proceeding of ASEM Turbo EXPO 2013: Turbine Technical Conference and Exposition. San Antonio, 2013.
- [13] JOHN R, ZAWADA L P, KROIPA J L. Stress due to temperature gradients in ceramic-matrix-composite aerospace components[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(1): 161–168.
- [14] BREWER D. HSR/EPM combustor materials development program[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 261(1/2): 284–291.

通讯作者: 董绍明, 研究员、博士生导师, 研究方向为纤维增强陶瓷基复合材料的制备科学研究及工程应用技术开发, E-mail: smdong@mail.sic.ac.cn。

Microstructure and Properties of Melt-Infiltrated SiC_f/SiC Ceramic Matrix Composite

HU Jianbao¹, YANG Jinshan¹, ZHANG Xiangyu¹, DING Yusheng¹, ZHOU Haijun¹, GAO Le¹,
WANG Zhen¹, HE Ping¹, DONG Shaoming^{1,2}

- (1. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China;
2. Shanghai Institute of Genomics, Shanghai 201800, China)

[ABSTRACT] SiC_f/SiC ceramic matrix composite is the key material of thermal structural component of turbine. Highly dense KD-II SiC fiber reinforced SiC_f/SiC composite was fabricated by melt infiltration of silicon. The microstructure, mechanical properties, thermal properties and oxidation resistance under 1200 °C or above were studied. The porosity of melt-infiltrated SiC_f/SiC is only 1.6%. The flexural strength of SiC_f/SiC composite at room temperature and 1200 °C are (521±89) and (576±22)MPa, respectively. SiC_f/SiC composite shows non-brittle failure characteristic. The thermal conductivities of thickness direction at room temperature and 1300 °C are 41.7W/(m·K) and 18.9W/(m·K). The flexural strength of melt-infiltrated SiC_f/SiC composite oxidized for 1000h at 1200 °C is (360±54)MPa, which is only decreased by 19%. The melt-infiltrated SiC_f/SiC composite possess excellent oxidation stability, which is promised to be used as thermal structural material in turbine energy.

Keywords: Ceramic matrix composite; SiC_f/SiC; Melt infiltration; Oxidation resistance; Long service time

(责编 李丹)