

Ct/SiC 陶瓷基复合材料的发展与应用现状

Development and Application of Ct/SiC Ceramic Matrix Composites

张玉娣, 周新贵, 张长瑞

(国防科技大学航天与材料工程学院

先进陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

ZHANG Yu-di, ZHOU Xin-gui, ZHANG Chang-rui

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of

Aerospace and Materials Engineering, National University of

Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 介绍了 Ct/SiC 复合材料的制备工艺, 分析了各种制备工艺的优、缺点。描述了 Ct/SiC 复合材料近年来在航空涡轮发动机、热保护系统、光学结构及光学反射镜以及刹车片系统等领域的应用发展状况。对当前 Ct/SiC 复合材料研究存在的问题进行了分析, 指出提高 Ct/SiC 陶瓷基复合材料抗氧化性仍是未来发展的一个重要研究方向。

关键词: 陶瓷基复合材料; Ct/SiC; 工艺; 应用

中图分类号: TQ34 .74

文献标识码: A

文章编号: 1001-4381(005) 04-0060-04

Abstract: The several fabrication processes of Ct/SiC ceramic matrix composite(CMC) were introduced. The advantage and disadvantage of every process was analyzed. The discussion was put emphasis on development and application of Ct/SiC composite, such as aeronautic turbine engine, thermal protective system, optical structure and mirror, brake system and so on. Some current problems that lie in study of Ct/SiC composites were analyzed, it was put forward that how to improve the oxygenation resistance of Ct/SiC composites is still an important research and development direction in the future.

Key words: CMC; Ct/SiC; process; application

陶瓷材料作为一种结构材料, 因其具有高强度、高硬度、耐磨损、耐高温和抗腐蚀等优异性能, 且能应用于某些高温和苛刻环境中, 被誉为“面向 21 世纪的新材料”^[1], 受到了越来越多的关注。

碳化硅具有良好的高温性能、抗蠕变性能和低的热膨胀系数, 使之成为航空航天器热结构材料的主要候选材料^[1], Ct/SiC 复合材料是其中的一个重要材料体系。大量文献资料表明, Ct/SiC 复合材料具有耐高温和抗热震性能、高耐磨性和硬度、耐化学腐蚀特性、高导热、低热膨胀系数 ($1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 等优异的性能, 世界主要发达国家都在积极开展 Ct/SiC 陶瓷基复合材料的研究, 并大大地拓宽了其应用领域。它主要应用于光学系统、空间技术、燃烧炉、燃烧器、交通工具(刹车片、阀)、能源技术(热交换)等领域。

1 Ct/SiC 复合材料的制备方法^[3]

1.1 泥浆浸渍/热压法

泥浆浸渍/热压法是制备纤维增强玻璃和低熔点

陶瓷基复合材料的传统方法, 是最早用于制备纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMCs)的方法。制备工艺是将纤维浸渍在含有基体粉料的浆料中, 通过缠绕将浸有浆料的纤维制成无纬布, 经切片、叠加、热模压成型和热压烧结后制得复合材料。

日本 Nakano Kikuo 等人通过泥浆浸渍/热压法制备 Ct/SiC 复合材料^[4]。在真空条件下, 其室温弯曲强度和断裂韧性分别为 40 MPa 和 $13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; 在 $1400 \sim 1600$ 时分别为 600 MPa 和 $0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 由于断裂转移和界面结合减弱导致纤维拔出的增加, 高温下材料的力学性能得以提高。

该方法由于以下不足而使其应用范围受到限制^[5]: (1) 对于三维纤维增强复合材料, 热压对纤维易造成损伤; (2) 由于热压工艺的局限, 难以制得形状复杂的大型构件, 因此它只能制备一维或二维的纤维增强复合材料。

1.2 化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI)

化学气相渗透法是 20 世纪 60 年代中期, 在化学气相沉积(CVD)基础上蓬勃发展起来的方法, CVD

广泛用于涂层工艺,是一种成熟的技术。二者的区别在于 CVD 主要从外表面开始沉积,而 CVI 则是通过孔隙渗入预制体内部沉积。

常规的 CVI 工艺是等温 CVI,它具有能在同一反应炉中同时沉积多个或不同形状的预制件的优点,但主要缺陷是只能沉积简单的薄壁件,对于粗厚型件内部往往出现孔洞,存在致密性差,材料沉积不均匀的问题,同时其工艺周期特别长,材料制备成本较高。为了降低成本,缩短工艺周期和优化工艺,陆续出现了脉冲法、热梯度法、压差温度梯度法等。北京航空材料研究院提出了一种位控化学气相沉积法来制备 Cf/SiC 材料,制备的复合材料致密性好,当纤维的体积分数约为 50% 时,材料的密度达到 $1.44\text{g}/\text{cm}^3$,为理论密度的 96%。此外还有激光 CVI(LCVI)法、强制流动热梯度 CVI 法(FCVI)、微波 CVI 法(MWCVI)等等,应用这些工艺,可制备零维到三维的形状稍微复杂的陶瓷材料构件^[6,7]。

NASA 研究中心研制的涡轮泵即是通过化学气相渗透法制得的二维碳纤维增强碳化硅材料,在模拟的涡轮泵使用环境下测试的 Cf/SiC 复合材料的性能比较稳定,当加载到疲劳损伤时,材料断裂是韧性的,而非灾难性的断裂^[8]。

西北工业大学选用日本 Toray 公司生产的 T-300(1K)碳纤维,利用三维编织的方法制备出预制体,采用等温 CVI 方法制备碳纤维增韧碳化硅复合材料,材料的弯曲强度和断裂韧性的最大值分别达到 50MPa 和 $16.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。此工艺的特点是在较低温度(1000℃)下,能够沉积出熔点高达 3000℃ 的基体,可避免纤维与基体间的高温化学反应,沉积过程对骨架无损伤,从而可保证结构的完整性,并可制造复杂形状的制件^[9]。

1.3 液相硅浸渍法(Liquid Silicon Infiltration, LSI)

液相硅浸渍工艺是指在真空条件下,固体硅在 1600℃ 下熔融成液态硅,通过多孔碳/碳坯体中的气孔的毛细作用渗透到坯体内部与碳基体反应生成碳化硅基体。通过控制硅的用量可以得到 C/C-SiC 复合材料或者 C/Si/SiC 复合材料。

采用液相硅浸渍工艺可以制备大尺寸、复杂的薄壁结构组件,工艺时间短,材料来源广泛,可以近净成型,成本较低;然而 LSI 工艺的不足之处在于制备 Cf/SiC 复合材料时,由于熔融 Si 与基体 C 发生反应的过程中,不可避免地会与碳纤维发生反应,纤维被浸蚀导致性能下降;同时,复合材料中还残留有一定量的 Si,导致复合材料抗蠕变性能降低。

德国 Donier 公司采用 LSI 工艺制备短切碳纤维增强碳化硅材料,制备出的 Cf/SiC 复合材料力学性能和热学性能结合较好,被用作轻质反射镜基座材

料,它保留了 C/C 复合材料的力学性能,而且,与传统的制备 Cf/SiC 复合材料的工艺相比,制造成本低,生产周期短^[10]。

1.4 聚合物浸渍裂解法(Precursor Infiltration Pyrolysis, PIP)

聚合物浸渍裂解法又称先驱体转化法或先驱体裂解法,是近年来发展起来的一种纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺。与溶胶-凝胶相似,先驱体转化法也是利用有机先驱体在高温下裂解而转化为无机陶瓷基体的一种方法。溶胶-凝胶法主要用于氧化物陶瓷基复合材料,而先驱体转化法主要用于非氧化物陶瓷,目前主要以碳化物和氮化物为主,采用合适的聚合物裂解和多次浸渍的方法还可以减小复合材料的气孔率和提高复合材料的力学性能^[11]。

先驱体裂解法的优点是可制备形状比较复杂的异型构件;裂解时温度较低,材料制备过程中对纤维造成的热损伤和机械损伤比较小。但是由于高温裂解过程中小分子溢出,材料的孔隙率高,很难制备出完全致密的材料;且从有机先驱体转化为无机陶瓷过程中材料体积收缩大,收缩产生的内应力不利于提高材料的性能。另外,为了达到较高的致密度,必须经过多次浸渗和高温处理,制备周期长^[11]。

国防科学技术大学采用先驱体液相浸渍工艺制备单向及三维编织连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料。制得的三维四向结构的碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料力学性能优异。复合材料的弯曲强度达 570MPa,断裂韧性为 $18.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,材料的密度为 $1.7\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ^[13]。

Cf/SiC 材料的各种工艺均有其固有的缺点。例如,采用 PIP 裂解生成的 SiC 为基体,一般为无定型,所制备材料的力学性能低;而采用 CVI 工艺,材料的制备周期特别长,成本较高,因此目前有人将 CVI-PIP 工艺联用,这样可在多方面改善单种工艺制备材料的不足。意大利有人采用 CVI+PIP 联合方法制备 SiC/SiC 陶瓷基复合材料,在较短的时间内制备出性能较好的复合材料^[14]。国内除航天部等单位外,国防科技大学也在开展这方面的研究,且取得了一定的研究进展^[15]。另外,也有将 CVI 与 LSI 联用制备 Cf/SiC 复合材料的报道。

2 Cf/SiC 复合材料的应用现状

2.1 航空燃气涡轮发动机的应用

要提高燃气涡轮发动机的效率,就必须提高工作温度,其关键是找到能承受更高温度的结构材料,特别是发动机叶片材料。Cf/SiC 复合材料在高温下有足够的强度,且有良好的抗氧化能力和抗热震性,非常

适合作为高温结构材料^[16]。

使用 C/SiC 复合材料不仅能减轻质量、延长使用寿命,同时具有很低的操作损耗。NASA Lewis 研究中心制备的 C/SiC 涡轮发动机在燃烧环境及相应热机械载荷作用下其材料的耐热和力学疲劳性能良好,耐高含氢气体环境性能优越^[17]。因此 C/SiC 复合材料目前被广泛应用于军事和商业运载器,包括应用在涡轮发动机的消耗管道、涡轮泵旋转体、喷管等^[17, 18]。欧洲一些研究机构也研制了 C/SiC 复合材料发动机喷管和燃烧室部件。

2.2 热保护系统(Thermal Protection System, TPS)的应用

在航天领域,当飞行器进入大气层后,由于摩擦产生的大量热量,将导致飞行器受到严重的烧蚀,为了减小飞行器的这种烧蚀,需要一个有效的隔热体系。在热结构材料的构件中包括航天飞机和导弹的鼻锥、导翼,机翼和盖板等^[19, 20]。C/SiC 复合材料是制作抗烧蚀表面隔热板的较佳候选材料之一,它具有质轻耐用的特点。目前,欧洲正集中研究载人飞船及可重复使用的飞行器的可简单装配的热结构及热保护材料,其中 C/SiC 复合材料是一种重要材料体系,并已达到很高的生产水平。在美国,用 C/SiC 复合材料制备的 TPS 可用于航天操作工具和航天演习工具,Al-
liedSignal 复合材料公司生产的 C/SiC 材料在高温环境测试中显示出优异的性能。波音公司通过测试热保护系统大平板隔热装置,也证实了 C/SiC 复合材料具有优异的热机械疲劳特性。

此外,国外几家研究机构合作进行一项新的可重复进入的运载器技术计划。这项计划为国际空间站(ISS)的拯救运载器提供了技术可能。也对未来空间运输系统(TETRA)提出了一系列的研究计划,其中包括热结构 C/SiC 复合材料的研制,可重复使用的陶瓷热保护系统、导航系统、智能化探测监视系统及在重新进入过程中的气体热力学等,其中热保护系统很多部件采用 C/SiC 陶瓷基复合材料。

2.3 高温连接件的应用

C/SiC 热结构材料的机械连接技术近年来已经取得了相当程度的进展。主要应用于连接固定热的外表面和航空框架结构中冷的衬垫,及用作密封装置。未来的空间运输系统和超音速的航天飞机中均要求热保护系统和装置能够耐高热的机械和空气动力载荷,大多数结构和元件需要固定系统, C/SiC 复合材料高温连接件能够满足热性能和力学性能的要求,这些材料将由 CVI 法制得,能够在-100~1800 范围内使用,拉伸强度大于 30MPa。目前可生产的连接件尺寸在 8~1 mm 范围内,在连接件上涂上一层抗氧化涂层可使它适用于氧化气氛中。由于金属材料的

热性能和化学性能不稳定,及单相陶瓷太脆的缺点,因此 C/SiC 复合材料的应用成为必然。C/SiC 陶瓷材料已经被制成螺钉和其他连接件。

在欧洲的一项发展计划中,热结构材料的先进连接技术已经发展得非常成熟,应用 C/SiC 热结构材料连接,能够防止超音速气流干扰,且能够在高温下密封,模拟测试结果证明连接技术可以满足实际高温环境和必要的飞行标准。

另外,美国资源国际公司最近开发出一种粘接技术,可将 C/SiC 复合材料在低温下连接到金属材料上,这种粘接技术称为 S-Bond。该公司的超钎焊(Super Braze)活性合金被熔化,要连接的这种材料被化学激活,这使得部件润湿并产生粘结,其胶结强度达 40MPa。C/SiC 复合材料被粘接到高导电性金属(如铜和铝)上,得到的高温复合材料用于组成质量轻、热膨胀系数低的部件,部件由于纤维网的作用而变得坚韧。这种高温复合材料适合应用于温差特别大的航空航天结构件,诸如宇宙镜组合件,它的一边有冷却部件暴露于非常高的热通量和温度下,而另一边温度偏低,这种粘接技术在美国国家航天局的资助下已经研制多年^[21]。

2.4 光学和光机械结构中的应用

C/SiC 复合材料除了具有优良的高温性能,而且在恶劣环境下工作的超轻光学系统中,其光学和光机械结构同样具有重要的应用前景。C/SiC 复合材料是一种轻质高强的工程材料,它有着可调的力学和热学性能,与传统的粉末基体陶瓷相比,由于其韧性的提高和可忽略的体积收缩,设计非常自由。到目前为止, C/SiC 已经用于制造超轻反射镜、微波屏蔽反射镜等光学结构部件^[22]。另外,由于 C/SiC 具有优异的力学性能,同时它的高热导性与其合适的热膨胀系数结合较好,因此其热稳定性也比其他反射镜基座材料优越,被广泛应用于光学系统中的结构材料及反射镜支撑体系,如反射镜底座。

德国 Donier 公司(Donier Satellite Systems, DSS)制备的 C/SiC 复合材料反射镜作为空间望远镜主镜,直径 630mm,质量仅为 4kg,目前可制作最大尺寸达 3m 的大型反射镜,可望用作美国下一代空间望远镜(NGST)用反射镜^[23]。加拿大国家研究理事会也在利用碳纤维增强碳化硅复合材料(C/SiC)技术来制成一种高性能的光学机械结构。碳和碳化硅涂层可连接到表面并进行抛光形成反射表面, SiC : Si : C 比率是(50%~60%) (0%~30%) (10%~0%),密度为 2.7g/cm³, 杨氏模量 E 为 40~60 GPa,多方面显示了类似于 NGST 所要求轻质和较大硬度的结构,这种材料用于固体推进导弹的保护性材料。

除上述应用外, C/SiC 复合材料由于其低密度、

高强度以及良好的耐磨性等性能也被逐渐用于高速飞行器和高速汽车、火车上的刹车系统。国外一些航天中心和设计研究机构采用液态硅浸渗的方法制备的 Cf/SiC 复合材料正考虑用于制造汽车的刹车片。在这种刹车盘中,刹车片表面之间具有冷却通道,这种结构可以改善刹车盘的散热性,大幅度提高刹车系统的寿命。此外德国 SGL CARBON GROUP 公司生产的 Cf/SiC 复合材料也被应用于刹车片系统。通过应用 Cf/SiC 复合材料刹车片,刹车片的质量小于以前使用的钢刹车片质量的 50%,刹车系统中其他组件的质量同样能够减轻 50% 左右,这样不但能够大幅度减少费用,同时也能明显提高刹车系统的功能,因此 Cf/SiC 复合材料应用在刹车系统是一个潜在的大市场。

此外,Cf/SiC 复合材料还应用在超高音速飞行器中,在原子能反应堆中 Cf/SiC 复合材料可用做核燃料的包封材料,还可用作火箭尾喷管的喷嘴及飞机驾驶员的防弹用品等领域。

3 结束语

近年来 Cf/SiC 复合材料的研究已经取得了很大的进展,世界上很多发达国家如美国、德国和日本等国都在 Cf/SiC 复合材料的研究方面投入较多,已研制出成品,并将其应用于航空、航天、军事等领域。由于 Cf/SiC 复合材料的优异性能,它必将成为 21 世纪一项重要的材料研究方向。但是,目前 Cf/SiC 复合材料制备工艺还不完善,而且与其他如 SiCf/SiC 陶瓷基复合材料相比,在抗氧化性能方面还有待于进一步提高,因此如何提高 Cf/SiC 陶瓷基复合材料的抗氧化性仍是未来研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] [日]宗保重行.近代陶瓷[M].上海:同济大学出版社,1988.
- [2] 何新波,杨辉,张长瑞,等.先驱体转化-热压烧结 Cf/SiC 复合材料的致密化机理[J].材料科学与工程,2000,20(3):358—360,370.
- [3] 何新波,杨辉,张长瑞,等.连续纤维增强陶瓷基复合材料概述[J].材料科学与工程,2000,20(1):73—78,6.
- [4] NAKANO, KIKUO. Fabrication and mechanical properties of carbon fiber-reinforced silicon carbide composites[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, 100(4): 47—475.
- [5] 王零森,黄培云.特种陶瓷[M].长沙:中南工业大学出版社,1994.
- [6] 梁波.反应合成法制备先进陶瓷[J].材料科学与工艺,2000,8(3):84—87.
- [7] 朱时珍,李俊红,于晓东.连续碳纤维增强碳化硅复合材料的制备与性能研究[J].北京理工大学学报,2000,20(4):4—5.
- [8] SANOKAWA YUTAKA. Application of continuous fiber reinforced silicon carbide matrix composites to a ceramic gas turbine

- model for automobiles[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1997, (4): 1—8.
- [9] 徐立同. CVI 法制备三维碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(10): 485—489.
- [10] HARNISCH B. Ultralight weight C/SiC mirrors and structures[J]. ESA Bulletin 95, 1998, (8): 148—15.
- [11] DURAN A, APARICIO M. Reinfiltration processes for polymer derived fiber reinforced ceramics[J]. Key Engineering Materials, 1997, 117—131(1): 87—94.
- [12] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等.先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究[J].材料科学与工程,2001,19(4):110—115,11.
- [13] 马江.先驱体液相浸渍工艺制备纤维增强碳化硅基复合材料[D].长沙:国防科技大学,2000.
- [14] ORTONA A. SiC-SiC CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimization[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51—53: 159—163.
- [15] 宋麦丽,王涛.高性能 C/SiC 复合材料的快速制备[J].新型碳材料,2001,16(1):57—60.
- [16] 葛明龙,田昌义,孙纪国.碳纤维增强复合材料在国外液体火箭发动机上的应用[J].导弹与航天运载技术,2003,64(4):—6.
- [17] ECKEL A J. Thermal shock fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1991, 73(7—8): 1500—1508.
- [18] TRABANDT U, WULZ H G, SCHMID T. CMC for hot structures and control surfaces of future launchers[J]. Key Engineering Mater, 1999, 164—165: 445—450.
- [19] IMUTA M, GOTOH J. Development of high temperature materials including CMCs for space application[J]. Key Engineering Mater, 1999, 164—165: 439—444.
- [20] HERBELL, THOMAS P. Composites in high speed turbines for rocket engines[A]. High temperature high performance materials for rocket engines and space application proceeding[M]. Warrendale: Minerals, Metals and Materials Soc (TMS), 1995. 13—20.
- [21] 戴钺. C/SiC 复合材料连接到金属上[J]. 现代材料动态, 2000, (7): 14.
- [22] CLAUS MULLER, ULRICH PAPENBURG. C/SiC high precision lightweight components for optomechanical applications[M]. Bellingham: The International Society for Optical Engineering(SPIE), 2001.
- [23] PAPENBURG U. Optical and optomechanical ultra-light weight C/SiC components[A]. SPIE International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instruments[C]. Denver: The International Society for Optical Engineering(SPIE), 1999. 16—131.

收稿日期: 2003-08-25; 修订日期: 2004-03-10

作者简介: 张玉娣(1976—),女,博士研究生,主要研究方向为陶瓷基复合材料,联系地址:湖南长沙国防科技大学航材院重点实验室(410073)。