

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

New Generation of High-Temperature Material for Engine—Preparation, Property and Application of Ceramic Matrix Composites

中航工业复合材料技术中心先进复合材料国防科技重点实验室 焦健 陈明伟



焦健

毕业于德国斯图加特大学, 获得化学博士学位; 之后在美国能源部橡树岭国家实验室从事博士后研究工作。现任中航工业复合材料技术中心技术发展部副部长, 负责公司陶瓷基及碳基复合材料专业相关工作, 承担、参与了多项基础研究、预先研究及型号攻关项目, 发表学术论文 40 余篇。

航空发动机市场主要由民用航空发动机市场和军用航空发动机市场两部分构成。就民用航空发动机市场而言, 降低燃油消耗, 提高发动机使用寿命是众多发动机制造商关注的焦点。以波音 787- 梦想号客

目前, 国内在陶瓷基复合材料构件领域的研究尚处于起步阶段, 从高性能纤维制备、复合材料制备 / 加工工艺到构件设计, 尚不能满足航空发动机热端构件工程化应用需求, 必须依托发动机设计、构件研制和原材料研制等单位, 通过强强联合、协同攻关, 形成陶瓷基复合材料产学研的合力, 加速我国陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件上的应用。

机为例, 由于使用了超过 50% 的先进复合材料, 油耗下降了 20% 左右。根据英国宇航专家 Andrew Walker 教授预测, 截至 2020 年飞机飞行燃油成本还会进一步下降 29%~31%, 其中 17%~19% 源于发动机, 特别是受益于陶瓷基复合材料的广泛应用。就军用发动机市场而言, 进一步提高发动机推重比, 降低服役成本等是现阶段各国研究的重点。现有推重比 10 一级的发动机涡轮进口温度均达到了 1500℃, 如 M88-2 型发动机涡轮进口温度达到 1577℃, F119 型发动机涡轮进口温度达到 1700℃左右, 而目前正在研制的推重比 12~15 的发动机涡轮进口平均温度将超过 1800℃以上, 这远远超过了高温合金

及金属间化合物的使用温度。目前, 耐热性能最好的镍基高温合金材料工作温度达到 1100℃左右, 而且必须采用隔热涂层, 同时设计先进的冷却结构。因此, 现有的高温合金材料体系已经难以满足先进航空发动机, 要发展具有更高推重比的航空发动机, 必须开发新型轻质、高强度、耐高温、长寿命的发动机热端部件材料。陶瓷基复合材料能够满足上述要求, 成为能够替代高温合金在发动机高温部件上应用最具有应用潜力的材料^[1-3]。

美国、欧盟、日本等国家围绕陶瓷基复合材料相继开展了多个国家级的研究计划, 如 NASA 的 IHPTET (High Performance Turbine

Engine Technology)、UEET (Ultra-Efficient Engine Technology) 计划、日本的 AMG (Advanced Materials Gas-Generator) 计划等,重点开展高温结构陶瓷基复合材料的研究,以期能够将发动机热端部件的服役温度提高到 1650℃甚至更高^[4-6]。目前,研究较多的主要是连续纤维增强陶瓷基复合材料,主要有碳纤维增强碳化硅(C_f/SiC)、碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)以及氧化物/氧化物陶瓷基复合材料。经过几十年的发展,陶瓷基复合材料已经在高温涡轮叶片、高温燃烧室、调节/密封片等部件上

进行了相关典型件测试,甚至实现工程化应用。

本文将重点介绍陶瓷基复合材料的基本概念,阐述陶瓷基复合材料制备的主流工艺,综述陶瓷基复合材料的性能水平,列举陶瓷基复合材料的应用实例。

陶瓷基复合材料的基本概念

陶瓷基复合材料是指在陶瓷基体中引入增强材料,形成以引入的增强材料为分散相,以陶瓷基体为连续相的复合材料。其中分散相可以为

连续纤维、颗粒或者晶须。目前,研究较多的是连续纤维增强的陶瓷基复合材料,本文主要介绍连续纤维增强陶瓷基复合材料。连续纤维增强陶瓷基复合材料保留了陶瓷材料耐高温、抗氧化、耐磨耗、耐腐蚀等优点的同时,充分发挥陶瓷纤维增强增韧作用,克服了陶瓷材料断裂韧性低和抗外部冲击载荷性能差的先天缺陷。

陶瓷基复合材料通常由增强纤维、界面层和陶瓷基体 3 部分组成,其性能由各部分本身性能及相互作用共同决定。下面将详细介绍各部分的主要材料及对陶瓷基复合材料

表1 常用陶瓷纤维的基本性能

种类	生产厂家	商品牌号	组成(质量分数)/%	纤维直径/μm	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa
碳纤维	Toray	T300	—	7.0	1.76	3.53	230
		T700SC	—	7.0	1.80	4.90	230
		T800HB	—	5.0	1.81	5.49	294
		T1000GB	—	5.0	1.80	6.37	294
		M40JB	—	5.0	1.77	4.41	377
		M60JB	—	5.0	1.94	3.82	588
	Toho Tenax	HTA G30-500	—	7.0	1.76	3.92	235
		UT500G30-700	—	6.9	1.80	4.81	240
		IM600	—	5.0	1.80	5.79	285
		HM35	—	6.7	1.79	2.94	345
		UM40	—	4.8	1.79	4.90	380
		UM80	—	4.1	1.97	3.33	650
	Mitsubishi Rayon	TR30S	—	7.0	1.79	4.41	235
		TR50S	—	7.0	1.82	4.90	240
		MR50	—	6.0	1.80	5.30	290
		HS40	—	5.0	1.85	4.11	450
碳化硅纤维	Nippon Carbon	Nicalon NL-200/201	Si _{56.5} C _{31.2} O _{12.3}	14	2.55	3	220
		H-Nicalon	Si _{62.4} C _{37.1} O _{0.5}	14	2.74	2.8	270
		H-Nicalon S	Si _{68.9} C _{30.9} O _{0.2}	12	3.10	2.6	420
	UBE Industries	Tyranno Fiber ZMI	Si _{56.1} C _{34.2} O _{8.7} Zr _{1.0}	11	2.48	3.4	200
		Tyranno Fiber LoxM	Si _{55.4} C _{32.4} O _{10.2} Ti _{2.0}	11	2.48	3.3	187
		Tyranno Fiber S	Si _{50.4} C _{29.7} O _{17.9} Ti _{2.0}	8.5/11	2.35	3.3	170
	Dow Corning	Sylramic	Si _{66.6} C _{28.5} O _{0.8} B _{2.3} N _{0.4} Ti _{2.1}	10	2.95	3.4	386
氧化物纤维	3M	Nextel 720	Al ₂ O ₃ :85; SiO ₂ :15	10~12	3.4	2.1	260
		Nextel 610	Al ₂ O ₃ :>99	10~12	3.9	3.1	380
		Nextel 055	Al ₂ O ₃ :73; SiO ₂ :27	10~12	3.03	2.0	193
		Nextel 440	Al ₂ O ₃ :70; SiO ₂ :28; B ₂ O ₃ :2	10~12	3.05	2.0	190

性能的影响。

1 增强纤维

纤维作为复合材料的主要承力部分,对材料的性能具有决定性作用。其影响因素包括:纤维型号、纤维的体积含量以及纤维的编织方法等。其中在航空发动机热端部件上应用或具有潜在应用的主要有C纤维、SiC纤维、氧化物纤维等(表1)^[7-12]。

常见的纤维预制体采用2D、2.5D、3D等多种编织方法。Glenn研究中心比较了编织方式对符合材料性能的影响。在同种PIP+CVI工艺条件下,2D和2.5D的预制体制备的复合材料的室温、1450℃的力学性能相似,但采用2.5D预制体制备的材料的热导率明显高于采用2D预制体的材料。

2 陶瓷基体

陶瓷基体是复合材料重要的组成部分之一,其主要成分和结构对材料综合性能具有重要的影响。一方面,陶瓷基体最先暴露于工作环境中,需承受温度、粒子、水氧等服役环境的考核;另一方面,在外部冲击载荷作用下陶瓷基体最先承力并出现裂纹,其裂纹扩展方式是影响复合材料稳定性的重要因素。能够用作陶瓷基复合材料基体的陶瓷主要有3类:(1)以石英玻璃为代表的玻璃陶瓷基体,如钙铝硅酸盐玻璃、锂

铝硅酸盐玻璃、镁铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐及石英玻璃,该类基体本身耐温性能较差,一般不适于作为航空发动机热端构件材料应用;(2)以Al₂O₃基为代表的氧化物基体材料,如Al₂O₃、钇铝石榴石、ZrO₂·TiO₂基、ZrO₂·Al₂O₃基等材料体系,氧化物纤维增强氧化物陶瓷基复合材料具有广阔的应用前景,但受制于氧化物纤维的发展水平,限制了这类陶瓷基体材料在航空发动机热端构件上的应用;(3)以SiC基陶瓷为代表的非氧化物基体,包括SiC、Si₃N₄、BN以及Si-C-B-N复相陶瓷等,该类材料具有强度高、硬度高、耐高温性能优异的特点,特别是与制备技术较为成熟的C纤维和SiC纤维相容性较好,因此在航空发动机热端部件上取得了广泛的应用^[13-15]。

3 界面层

界面层是连接增强相纤维和连续相基体的纽带,界面层组分和结构决定纤维与基体之间的结合强度,决定了增韧效果(图1)。陶瓷基复合材料在外部载荷作用下的断裂行为主要包括裂纹偏转、微裂纹形成、界面解离、纤维断裂以及纤维拔出等形式,其中纤维拔出是最重要的能量释放途径,而界面解离是纤维由基体拔出的前提条件。若界面结合力较强,陶瓷纤维难以起到增韧的效果,导

致材料在外部载荷冲击下出现脆性断裂;若界面结合强度过低,基体无法通过界面将外部载荷传递到陶瓷纤维上,难以起到增强的作用。陶瓷基复合材料的可设计性很大程度源于界面层,理想的界面层应具有以下功能^[16]:(1)在制备过程中抑制或阻止物理收缩和化学反应对陶瓷纤维损伤;(2)缓解纤维与基体间界面残余热应力;(3)在复合材料遭受外部载荷冲击时,将载荷由基体传递至纤维,起到载荷传递作用;(4)改善界面结合强度,充分发挥界面解离、纤维拔出等能量耗散机制,使复合材料断裂时呈现假塑性特征(图2)^[17]。

界面层是影响陶瓷基复合材料力学性能直接和关键因素之一,因此受到了众多陶瓷基复合材料研制单位的重视,近年来用于复合材料制备的界面层体系主要有以下3类:

(1)热解碳界面层(PyC)。PyC具有典型的层状结构,裂纹能够在界面层内部实现多次偏转,扩展裂纹扩散的途径,有利于应力的释放,起到增强材料韧性的作用。Miller等^[18]研究了PyC厚度对SiC_r/SiC陶瓷基复合材料力学性能的影响,研究表明PyC界面层理想的厚度为0.1~0.2 μm。然而PyC抗氧化性能较差,在有氧环境下500℃时开始发生氧化,限制了复合材料的使用寿命。

(2)BN界面层。BN与PyC具有类似的层状结构,其抗氧化性能优于PyC。NASA的Lewis研究中心研究了BN界面层厚度对SiC陶瓷基复合材料的增韧机理,认为BN界面层厚度大于0.25 μm时,复合材料中开始出现纤维拔出现象。西北工业大学周洋等人对BN界面层的制备工艺详细总结^[19]。

(3)复合界面层。该界面层由((X-Y)_n)复合结构组成,以(SiC-PyC)_n界面层体系为代表。复合界面层能够综合SiC涂层和PyC涂层

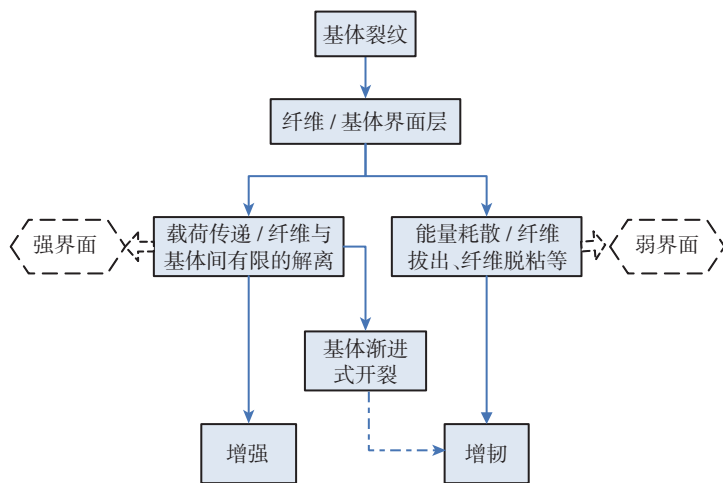


图1 界面层设计与复合材料力学性能的关系

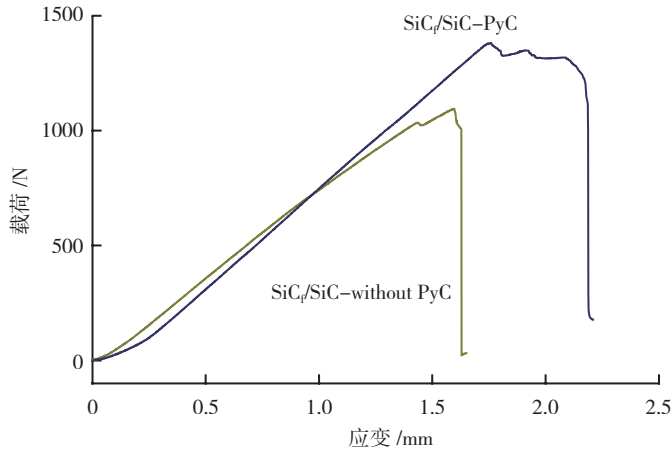


图2 PyC界面层对弯曲载荷作用下SiC_f/SiC复合材料断裂行为的影响^[17]

的优点,既具有 SiC 优异的抗氧化性能,又能够使裂纹在层状结构 PyC 界面层内部扩展,有利于增强复合材料的韧性^[20]。表 2 和表 3 分别为复合界面体系对 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料力学性能的影响以及界面层体系对氧化物/氧化物陶瓷基复合材料力学性能的影响。

4 陶瓷基复合材料的优势

相对于其他材料体系,陶瓷基复合材料具有以下优点:

(1) 轻质。陶瓷基复合材料密度低(仅为高温合金的 1/3~1/4),可

用于燃烧室、调节片/密封片等部件,能够直接减轻质量 50% 左右。

(2) 耐高温。陶瓷基复合材料的工作温度高达 1650℃,能够简化甚至省去冷却结构,优化发动机结构,提高发动机工作温度和使用寿命。在无冷却结构的条件下,可以在 1200℃长期使用。

(3) 优异的高温抗氧化性能。陶瓷基复合材料能够在高温环境,甚至是有氧环境下保持较高的稳定性,降低了热防护涂层的研制和应用成本。

(4) 优异力学性能。通过制备工艺优化,特别是界面层组分和结构设计,陶瓷基复合材料的力学性能相对于单相陶瓷而言,有了质的提升。中航工业复合材料技术中心的陈明伟^[17]、李秀倩^[22]等制备的 SiC_f/SiC 和 C_f/SiC 陶瓷基复合材料弯曲强度分别达到 498MPa 和 595MPa,表现出优良的力学性能。

陶瓷基复合材料的制备工艺

经过近几十年的发展,陶瓷基复合材料的制备工艺已经趋于成熟,部分技术成果已经成功应用到航空发动机热端部件上。这些工艺主要包括(表 4):

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

CVI 工艺是由化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)工艺发展而成。CVI 工艺流程主要为:将先驱体和载气按照特定比例通入沉积室中,通过气体扩散作用或由压力差产生的定向流动将气态先驱体扩散至纤维预制体内部,进而在纤维表面裂解和沉积,实现纤维预制体的致密化。该过程包含极其复杂的热力学和动力学过程,需要控制的工艺参数较多。该工艺的优点是制备过程中纤维损伤较小,制备的陶瓷基体纯度高、晶型完整,复合材料的力学性能较高。但其缺点同样明显,制造周期长、成本高、制备的复合材料孔隙率高。

(2) 聚合物浸渍裂解工艺(Polymer Infiltration and Pyrolysis process, PIP)。

PIP 工艺是近些年来研究较多、发展迅速的陶瓷基复合材料制备工艺之一。该工艺以聚合物液相先驱体(或溶液)为浸渍剂,通过多循环交联固化、高温裂解,获得致密化的复合材料。该工艺最先用于以沥青或树脂高聚物先驱体制备 C_f/C 复合材料,逐渐推广到陶瓷基复合材料制

表2 (SiC-PyC)n复合界面体系对SiC_f/SiC陶瓷基复合材料力学性能的影响^[20]

材料名称	制备工艺	界面层组成	弯曲强度 /MPa	拉伸强度 /MPa
2D-Nicalon SiC _f /SiC	PIP	(C-SiC)1	—	483
3D-Nicalon SiC _f /SiC	CVI	(SiC-C)3	—	530
2D-Hi Nicalon SiC _f /SiC	CVI	(SiC-C)1	325	640
2D-Hi Nicalon SiC _f /SiC	RS	(C-SiC)1	—	251
2D-Hi Nicalon SiC _f /SiC	RS	(BN-SiC)1	—	330
3D-Hi Nicalon SiC _f /SiC	PIP	(C-SiC)1	—	660
2D-Tyranno SA SiC _f /SiC	CVI	(SiC-C)1	—	495
2D-Tyranno SA SiC _f /SiC	CVI	(SiC-C)6	340	580
2D-Tyranno SA SiC _f /SiC	CVI	(SiC-C)6	290	—
3D-KD-I SiC _f /SiC	RS+PIP	(C-SiC)1	—	545

表3 界面层体系对氧化物/氧化物陶瓷基复合材料力学性能的影响^[21]

涂层类型	基体	纤维类型	纤维体积含量 /%	拉伸强度 /MPa
LaPO ₄	Al ₂ O ₃	Nextel 610	20	198 ± 12 (RT)
				143 ± 7 (RT, after 1200℃, 100h)
Uncoated	Al ₂ O ₃	Nextel 610	20	45 ± 20 (RT)

表4 陶瓷基复合材料制备工艺比较

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
SIHP	纤维束首先涂覆浆料,进而缠绕、铺叠、模压、热压烧结获得致密化复合材料	工艺简单,成本低,制备周期短,制备材料致密度高	高温高压并添加烧结助剂,对纤维损伤较大,难以制备复杂大尺寸构件
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

备领域,并已经具备较高的技术成熟度。该工艺优点包括:能够通过先驱体组分设计制备组分、结构可控的单相或者复相陶瓷;裂解温度较低,降低热处理过程对纤维的损伤;能够实现近净成型,减少后期加工成本,能够制备形状复杂的大型构件。缺点在于:聚合物先驱体裂解过程伴随较大的体积收缩,对纤维造成一定损伤;单次循环陶瓷收率较低,需要经多循环浸渍裂解处理,制造周期较长;制备的陶瓷基复合材料孔隙率较高。据最新研究报道,采用液相聚合物先驱体为浸渍剂,能够大幅降低复合材料的孔隙率^[23]。

(3) 浆料浸渍热压法(Slurry Infiltration and Hot-Pressing process, SIHP)。

该工艺是最早应用于陶瓷基复合材料制备的传统方法,工艺流程为:首先将陶瓷纤维浸渍于含有陶瓷基体的浆料中,将表面涂覆浆料的纤维缠绕至滚筒,进而制成无纬布,经切片、叠加、热模压成型和热压烧结后,获得致密化的复合材料。该工艺简单,成本较低。但热压工艺容易使纤维造成损伤,降低了复合材料的力学性能;此外,该工艺多用于制备一维或二维复合材料,难以制备大型陶瓷基复合材料构件。

(4) 熔体浸渗工艺(Reactive Melt Infiltration, RMI)。

熔体浸渗工艺最早应用于金属基复合材料的制备,其基本原理为将金属(Si、Al等)或合金加热到熔融液态,然后在一定的工艺条件下渗透至纤维预制体内部,进而发生反应生成陶瓷基体。该工艺最大的优点为能够通过一次成型制备致密且基本无缺陷的基体,而且预成型件与构件之间结构尺寸变化较小,被认为是快速、低成本制备近净成型复杂形状构件的有效途径。其缺点在于:在熔融浸渗过程中,金属与氧气等发生化学反应,形成致密氧化物膜,阻碍已经渗透到复合材料内部的金属进一步反应而残留在复合材料内部。研究表明该工艺制备的复合材料一般残留有5%~30%(体积)金属,成为影响复合材料高温工作环境下稳定性的隐患^[24-25]。

各国对陶瓷基复合材料工艺都进行了详细的研究,其中日本拥有聚碳硅烷(PCS)和连续SiC纤维制备技术,主要开展PIP工艺制备纤维增强SiC复合材料的研究,特别是在SiC_f/SiC复合材料制备上具有较高的研究水平;法国以CVI技术为主,且技术水平属国际领先;德国以RMI和PIP技术为主,特别是RMI技术世界领先;美国对PIP、CVI和RMI工艺均有研究,且均有较高的研究水平,特别是RMI工艺,已经成为GE公司陶瓷基复合材料制备的主流工艺。

陶瓷基复合材料的研究及应用现状

1 陶瓷基复合材料的研究进展

表5和表6列举了SNECMA、GE、EADS、MT Aerospace(MT)等制造商制备的2D C_f/SiC和SiC_f/SiC陶瓷基复合材料的基本性能(数据直接摘自相关文献)^[25]。各制造商采用的原料、制备工艺均有所不同,因此材料性能差异较大。就弯曲强度和压缩强度而言,SNECMA和EADS分别采用CVI工艺和PIP工艺制备的2D C_f/SiC复合材料弯曲强度均高于450MPa,压缩强度亦高于450MPa。但无论采用CVI工艺还是PIP工艺,所制备材料的孔隙率均较高,一定程度上影响了复合材料的性能。此外,采用二代Hi-Nicalon SiC纤维制备的SiC_f/SiC复合材料综合性能明显优于一代Nicalon纤维制备的复合材料^[26]。

表7列举了氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的基本性能,现阶段该材料体系面临最大的问题是氧化物纤维本征性能以及界面层相容性问题。COI Ceramics公司以Nextel610为增强纤维,以氧化铝为基体制备复合材料弯曲强度达到352MPa,为现阶段报道的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料中性能较为优异者,此外GE、DLR、UCSB等厂商在该领域亦开展了大量的研究工作。

2 陶瓷基复合材料的考核及应用

20世纪80年代初,法国SNECMA公司率先开展陶瓷基复合材料在航空发动机喷管部位的应用研究,先后研制出了Cerasepr A300和Sepcarbinoxr A262碳化硅基复合材料。随后美国、日本等也不断加大该领域的支持,特别是近几年美国在F414发动机上开展了SiC_f/SiC复合材料涡轮转子的验证工作,这代表陶瓷基复合材料应用范围已经拓展到了发动机的转动件,使用陶瓷基复合

表5 2D C_f/SiC陶瓷基复合材料的基本性能^[21]

制备工艺		CVI		PIP		RMI	
		C _f /SiC	C _f /SiC	C _f /SiC	C _f /C-SiC	C _f /C-SiC	C _f /SiC
材料		C _f /SiC	C _f /SiC	C _f /SiC	C _f /C-SiC	C _f /C-SiC	C _f /SiC
制造商		SNECMA	MT	EADS	DLR	SKT	SGL
密度 / (g·cm ⁻³)		2.1	2.1~2.2	1.8	1.9~2.0	>1.8	2.0
孔隙率 / %		10	10~15	10	2~5	—	2
拉伸强度 / MPa		350	300~320	250	80~190	—	110
杨氏模量 / GPa		90~100	90~100	65	50~70	—	65
压缩强度 / MPa		580~700	450~550	590	210~320	—	470
弯曲强度 / MPa		500~700	450~500	500	160~300	130~240	190
层内剪切强度 / MPa		35	45~48	10	28~33	14~20	—
纤维体积分数 / %		45	42~47	46	55~65	—	—
热膨胀系数 / (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	∥	3 ^a	3	1.16 ^d	-1~2.5 ^b	0.8~1.5 ^d	-0.3
	⊥	5 ^a	5	4.06 ^d	2.5~7 ^b	5.5~6.5 ^d	-0.03~1.36 ^e
热导率 / (W·(mK) ⁻¹)	∥	14.3~20.6	14	11.3~12.6 ^b	17.0~22.6 ^c	12~22	23~12 ^f
	⊥	6.5~5.9 ^a	17	5.3~5.5 ^b	7.5~10.3 ^c	28~35	—
比热容 / (J·(kgK) ⁻¹)		620~1400	—	900~1600 ^b	690~1550	—	—

注:(a) RT~1000℃ ;(b) RT~1500℃ ;(c) 200~1650℃ ;(d) RT~700℃ ;(e) 200~1200℃ ;(f) 20~1200℃。

表6 2D SiC_f/SiC陶瓷基复合材料的基本性能^[21]

制备工艺		CVI		CVIa		MI-Prepreg		MI-Slurry Cast	
		Nicalon	1400	Hi-Nicalon	1200	Hi-Nicalon	1200	Hi-Nicalon	1200
制造商		SNECMA				General Electric (GE)			
纤维种类		Nicalon		Hi-Nicalon		Hi-Nicalon		Hi-Nicalon	
温度 / °C		23	1400	23	1200	25	1200	23	1200
密度 / (g·cm ⁻³)		2.5	2.5	2.3	—	2.8	—	2.7	—
孔隙率 / %		10	10	13	—	<2	—	6	—
拉伸强度 / MPa		200	150	315	—	321	—	358	271
杨氏模 / GPa		230	170	220	—	285	243	—	—
比例极限应力 / MPa		—	—	—	—	167	165	120	130
层内剪切强度 / MPa		35	45~48	10	28~33	14~20	—	—	—
纤维体积含量 / %		40	—	—	—	20~25	—	35	—
热膨胀系数 / (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	∥	3	3 ^b	—	—	3.57	3.73	3.74	4.34
	⊥	1.7	3.4 ^b	—	—	4.07	4.15	3.21	3.12
热导率 / (W·(mK) ⁻¹)	∥	19	15.2 ^b	—	—	33.8	14.7	30.8 ^c	14.8 ^c
	⊥	9.5	5.7 ^b	—	—	24.7	11.7	22.5	11.8
比热容 / (J·(kgK) ⁻¹)		620	1200 ^b	—	—	710	1140	700	2660 ^c

注:(a) Si-B-C 自愈合基体;(b) 1000℃ ;(c) 发动机测试数据。

表7 氧化物复合材料体系与性能^[26]

材料体系	Nextel312/AS	Nextel550/AS	Nextel610/AS	Nextel720/AS	Nextel312/Mullite +5%(W/W) ZrO ₂
密度 / (g·cm ⁻³)	2.30	2.41	2.82	2.60	—
拉伸强度 / MPa	125	148	366	220	—
拉伸模量 / GPa	31.0	40.0	124	75.6	—
弯曲强度 / MPa	159	168	352	216	235
弯曲模量 / GPa	48.3	57.9	141	98.6	—
压缩强度 / MPa	—	44.1	141	80	—
压缩模量 / GPa	—	157	270	186	—

材料已成为新一代发动机的典型标志。以下将从材料考核、模拟考核及发动机试车考核等3个不同层次介绍国外陶瓷基复合材料的应用发展概况。

美国、法国等国家在陶瓷基复合材料研究较早,并已经将材料体系系列化。现阶段对材料的主要考核条件主要为气氛(空气、水氧)和温度(1200~1500℃),以考核寿命为判断标准。表8不完全统计了美国NASA和法国SNECMA公司生产的陶瓷基复合材料体系及其材料级性能考核结果。研究表明,陶瓷基复合材料能够承受较高的热冲击和外部载荷冲击,至少是在中温中载条件下,能够保持优异的化学稳定性,可以应用于航空发动机热端部件。

随着材料性能逐渐提高以及制备工艺的逐渐成熟,多国开展了陶瓷基复合材料典型件和模拟件的模拟考核。美国NASA UEET计划开展了SiC_f/SiC的涡轮叶片模拟件的制备及考核工作。模拟考核环境为:考核燃气气流为0.5kg/s,考核压力为6atm(1atm=0.10MPa),考核过程中最高温度为1320℃,时间为50h。考核后结果发现, SiC_f/SiC复合材料叶片经高温燃气考核后,除部分部位由于高温合金分解沉积外,叶片本身未出现可视冲刷、氧化及剥落痕迹,而高温合金叶片已出现明显损坏^[27]。

另一个典型的考核实例为美国Solar Turbines Incorporated以3M生产的Nextel 720纤维为增强相,以A-N720氧化铝基陶瓷为基体制备的氧化物燃烧室外衬最长经历了109循环25404h考核(图3)^[28]。研究表明,采用氧化物陶瓷基复合材料制备的燃烧室内衬能够经历长时间的热载荷冲击,表现出优异的高温稳定性(图3(a)和图3(b)为氧化物燃烧室外衬考核前后形貌图)。

经过多种类、多批次的模拟考核后,陶瓷基复合材料在多种型号发动

表8 国外不同型号陶瓷基复合材料及其性能

材料牌号	研制机构	材料体系	纤维类型	使用温度/℃	考核条件
N22	美国 NASA	SiC _f /SiC	Sylramic	1204	1204℃ / 空气 / 103MPa 断裂寿命 500h
N24-A	美国 NASA	SiC _f /SiC	Sylramic-iBN	1315	1315℃ / 空气 / 103MPa 断裂寿命 500h
N24-C	美国 NASA	SiC _f /SiC	Sylramic-iBN	1315	1315℃ / 空气 / 103MPa 断裂寿命大于 1000h
N26	美国 NASA	SiC _f /SiC	Sylramic-iBN	1427	1450℃ / 空气 / 69MPa 断裂寿命大于 300h
A410	法国 SNECMA	自愈合 SiC _f /SiBC	Hi-Nicalon	1200	1200℃ / 空气 / 120MPa/ 0.25Hz 拉拉疲劳寿命大于 600h
A416	法国 SNECMA	自愈合 SiC _f /SiBC	Hi-Nicalon-S	1400	1400℃ / 空气 / 120MPa/ 0.25Hz 拉拉疲劳寿命大于 200h
A500	法国 SNECMA	自愈合 C _f /SiBC	T300	1200	1200℃ / 空气 / 120MPa/ 0.25Hz 拉拉疲劳寿命约 100h

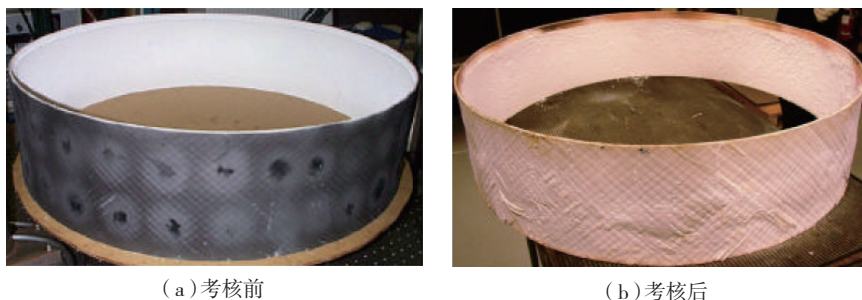


图3 Solar Turbines Incorporated制备的氧化物燃烧室外衬考核前后形貌^[28]

机上进行了考核,并实现了应用。表9中不完全统计了陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用部位及其效果。

我国陶瓷基复合材料发展需解决的问题及建议

国内主要开展相关研究的单位主要包括中航复材、西北工业大学、国防科大等单位。由于我国陶瓷基复合材料的研究起步较晚,与美国、法国等西方先进国家尚存在较大差距。要实现陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件上的应用,亟需解决以下问题:

(1) 建立基于陶瓷基复合材料的设计准则。

陶瓷基复合材料结构与高温合金具有本质的区别,因此不能简单套

用前期高温合金构件设计的原理和模型,因此需要针对纤维预制体、基体、界面和表面等众多组成单元开展多层次、多尺度的结构设计研究,建立基于陶瓷基复合材料本征结构和功能的设计准则。

(2) 加强陶瓷基复合材料本征结构与失效机理研究,建立寿命预测模型。

材料损伤失效是陶瓷基复合材料在航空发动机热端部位应用研究的重要内容,材料损伤失效意味着其功能不能达到材料本征性能或者设计值,严重时会引起构件及发动机失效等严重后果。因此必须基于陶瓷基复合材料的特点及服役环境,研究损伤和失效机制,进而对陶瓷基复合材料寿命进行评估和预测。

(3) 突破陶瓷基复合材料全产

表9 陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用研究

发动机型号	材料体系	应用部位	效果
M88-2	SPECARBINOX® A262 C _r /SiC 复合材料	外调节片	于 2002 年开始投入批生产,在国际上首次实现了陶瓷基复合材料在发动机上的应用
F119	SiC 复合材料	矢量喷管内壁板和外壁板	有效减重,从而解决飞机重心后移问题
F414	SiC 复合材料	燃烧室	能够提供较大的温升,较长的寿命,需要的冷却空气较少
F100	SiC _r /SiC	密封片	累计工作时间 1300h,1200℃ /100h,减重 60%。SiC _r /SiC 材料比金属密封片具有更好的抗热机械疲劳性能
F100-PW-229	SiC 基密封片	密封片	在 Pratt & Whitney (FL)和 Arnold (TN)空军基地进行了 600h 以上的地面试车试验,并在 2005 年和 2006 年通过 F-16 和 F-15E 试飞试验
F110	SiC _r /SiC	调节片	累计工作时间 500h,1200℃ /100h,增加推力 35%。取样性能测试结果表明, SiC _r /SiC 无明显损伤
XTC76/3	SiC _r /SiC	燃烧室火焰筒	火焰筒壁可以承受 1589K 温度
XTC 77/1	SiC 复合材料	燃烧室火焰筒,高压涡轮静子叶片	改进了热力和应力分析;质量减轻,冷却空气量减少
XTC 97	SiC 复合材料	燃烧室	在目标油气比下获得了较小的分布因子
XTE76/1	SiC _r /SiC	低压涡轮静子叶片	提高了强度和耐久性,明显减少了冷却空气需要量
EJ200	SiC _r /SiC	燃烧室、火焰稳定器和尾喷管调节片	通过了军用发动机试验台、军用验证发动机的严格审定,在高温高压燃气下未受损伤
Trent800	SiC 复合材料	扇形涡轮外环	可大幅度节省冷却气量、提高工作温度、降低结构重量并提高使用寿命
F136 (配套 F35)	CMC	涡轮 3 级导向叶片	耐温能力可达 1200,重量仅有镍合金的 1/3。可能是陶瓷基复合材料在喷气发动机热端部件上得到的首次商业应用
Trent	CMC	尾椎	截至 2013 年 1 月,运行 73h,未有热或结构应力问题发生
Leap-X ^[29]	CMC	低压涡轮导向叶片	质量仅为传统材料的 1/2 甚至更轻,但可以耐 1200℃ 以上的高温,并且不需要冷却,易于加工

业链中的关键技术。

陶瓷基复合材料结构件的研发,涉及到纤维等原材料研发、预制体编织、基体致密化、材料的精确加工与装配、环境屏障涂层制备、无损检测及考核验证等多个环节,各环节的关键技术均取得突破才能推动整个行业的进一步发展。

结束语

陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件上具有广泛的应用前景,在国外已经成功应用于众多发动机型号并实现工程化生产。目前,国内在陶瓷基复合材料构件领域的研究尚处于起步阶段,从高性能纤维制备、复合材料制备 / 加工工艺到构件设计,尚不能满足航空发动机热端构件工程化应用需求,必须依托发动机设计、构件研制和原材料研制等单位,通过强强联合、协同攻关,形成陶瓷基复合材料产学研的合力,加速我国

陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件上的应用。

参考文献

[1] Kodama H, Miyoshi T. Fabrication and fracture behavior of novel SiC ceramics having rodlike grains. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992 (75): 1558-1561.

[2] Padture N P. In situ-toughened silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 77: 519-523.

[3] Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A. Vapor phase fabrication and properties of continuous filament ceramic composites. *Science*, 1991, 253(6):1104-1109.

[4] Continuous Fiber Ceramic Ceramic Composite (CFCC) Program, Office of Industrial Technologies, US Department of Energy, January, 1997.

[5] Holmquist M, Lundberg R, Razzell T. Development of ultra high temperature ceramic composites for gasturbine combustors. *ASME*, 97-GT-413, 1997.

[6] Stephens R, Hecht R J, Johnson A M. Material requirements for the high speed civil transport. *ISABE* 1993, 1: 701-710.

[7] 张伟刚. 化学气相沉积: 从烃类气

体到固体碳. 北京: 科学出版社, 2008.

[8] Lavaste V, Berger M H, Bunsell A R. Microstructure and mechanical characteristics of alpha-alumina based fiber. *Journal of Materials Science*, 1988, 30: 4215-4236.

[9] Takeda M, Sakamoto J, Imai Y. Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1994, 15(4): 133-141.

[10] Ishikawa T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature. *Comp Sci Technol*, 1994, 51(2): 135-144.

[11] Peebles L H J. Carbon fibers: structure and mechanical properties. *International Materials Reviews*, 1994, 39(2): 75-92.

[12] 刘洪丽. 新型结构陶瓷的制造工艺——先驱体转化法及其应用. 北京: 机械工业出版社, 2011.

本文共有参考文献 29 篇,因篇幅有限,未能一一列出,如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 亦非)