

氧化物陶瓷基复合材料研究进展

韩桂芳 陈照峰 张立同 成来飞 徐永东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

文 摘 从基体和纤维的选择、制备工艺等几方面综述了国内外氧化物陶瓷基复合材料的研究现状,着重阐述了溶胶—凝胶法、化学气相渗透法、反应熔体浸渗法、先驱体浸渗热解法、电泳沉积法、浆料浸渗热压和浆料浸渗结合氧化物先驱体浸渗热解法等氧化物基复合材料制备工艺原理及其优缺点。并提出了发展氧化物陶瓷基复合材料应解决的关键问题。

关键词 氧化物,陶瓷基复合材料,制备工艺

Progress of Research in Oxide Ceramic Matrix Composites

Han Guifang Chen Zhaofeng Zhang Litong Cheng Laifei Xu Yongdong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The present research status in oxide ceramic matrix composites at home and abroad are reviewed. The principles and characteristics of processing oxide ceramic matrix composites, including sol-gel process, chemical vapor infiltration, reactive melt infiltration, precursor infiltration pyrolysis, electrophoretic deposition, slurry infiltration-hot pressing and slurry infiltration-oxide precursor infiltration pyrolysis are elaborated. Key problems in developing oxide ceramic matrix composites are proposed.

Key words Oxide, Ceramic matrix composites, Processing

1 前言

连续纤维增韧的低密度、高比强、高比模、耐高温、抗氧化、可靠性好的各种基体的长寿命复合材料是高性能航空发动机材料的发展方向。陶瓷基复合材料(CMC)是其中使用温度最高(1 650)而密度($2.5 \text{ g/cm}^3 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$)最低的结构材料,其应用目标是替代密度大于 8.0 g/cm^3 的镍基或单晶镍合金作为发动机的燃烧室、火焰稳定器、内锥体、尾喷管、蜗轮外环以及高压涡轮、低压涡轮等部件。当 SiC/SiC 复合材料在航空发动机上成功地通过了演示验证之后,人们开始关注抗氧化性能更好、成本更低的氧化物纤维增韧氧化物陶瓷基复合材料,有可能在

1 000 ~ 1 300 的燃气环境中长期使用。近年来,国内外对氧化物 CMC 的研究比较活跃,美国也把氧化物 CMC 作为重点发展项目^[1]。

2 材料的选择

2.1 基体选择

氧化物 CMC 的基体材料多为高熔点金属氧化物,主要考虑其熔点、弹性模量、晶体结构、挥发性、抗蠕变性和抗氧化性等因素^[2]。此外,基体材料还应与纤维之间有良好的界面相容性^[3]。目前,氧化物 CMC 的基体主要有: - Al_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)、 ZrO_2 、YAG (钇铝石榴石)、LAS (锂铝硅)和 BAS (钡铝硅)等,部分氧化物陶瓷性能见表 1^[4]。

收稿日期:2002-06-17;修回日期:2003-01-13

韩桂芳,1979 年出生,硕士研究生,主要从事氧化物陶瓷基复合材料的研究工作

表 1 几种氧化物陶瓷性能

Tab.1 Properties of oxide ceramic matrixes

氧化物 CMC 基体	密度 / g·cm ⁻³	熔点 /	线膨胀系数 / 10 ⁻⁶ K	弹性模量 / GPa	拉伸模量 / MPa
Al ₂ O ₃	5.63	2 050	8.4	0.375	255
ZrO ₂	5.6	2 700	7.7	0.169	147
YAG	4.57	1 970	8.0~9.0	-	-
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3.16	1 828	5.5	0.417	-

LAS、BAS 等玻璃陶瓷因其高温软化特点,复合材料制备工艺具有烧结温度低、压力小,对纤维损伤小等优点^[5],但其使用温度低于 1 200 。 - Al₂O₃ 硬度高、耐化学腐蚀,有优良的高温介电性能而被广泛用作氧化物 CMC 重要的基体候选材料^[6],但 - Al₂O₃ 高温抗蠕变性差,1 200 / 时蠕变速率达 2.8 × 10⁻⁷ s⁻¹。ZrO₂ 被称之为金属陶瓷,但是升温和降温过程发生相变,不适于高温下作为 CMC 基体材料。莫来石熔点高、密度低、线膨胀系数小,高温物理化学性能稳定,且有优良的抗蠕变和抗热震性能。类似于莫来石结构的复合氧化物及其熔点见表 2,此类复合氧化物具有共格晶界,这种晶界能有效地抑制高温下位错的扩展^[7]。从表中可以看出,该类复合氧化物的熔点都很高。氧化物一般在高温下晶粒长大倾向显著,而 YAG 线膨胀系数小,高温化学稳定性好,晶粒不易长大,可使复合材料高温稳定性好。莫来石与 YAG 被认为是重要的氧化物 CMC 基体材料,而对莫来石的研究更为活跃。

表 2 类莫来石结构复合氧化物组成及熔点

Tab.2 Structures and melting points of mullite-like compounds

复合氧化物	熔点/
2V ₂ O ₃ ·GeO ₂	>1 200
3Sc ₂ O ₃ ·2TiO ₂	1 350
3Al ₂ O ₃ ·2GeO ₂	1 530
2Y ₂ O ₃ ·GeO ₂	>2 000
2Sm ₂ O ₃ ·ZrO ₂	2 190

2.2 纤维选择

对于增强 CMC 纤维,高温力学性能是重要的衡量指标,同时纤维还应具有密度低、直径小、比强度和比模量高等特点,在氧化性气氛或其它有害气体中具有较高的强度保持率,能满足加工性能和使用性能的要求^[8]。

日本住友公司供应的 Altex 和三井矿山公司的宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

Almax 都是直径约 10 μm 的多晶氧化铝纤维,具有强的耐化学腐蚀性,但由于多晶氧化物纤维是离子晶体,滑移面多,加之高温下晶粒异常长大,因此抗蠕变性能差,使用温度低于 1 200 。美国 3M 公司生产的 Nextel 720 纤维由 55 % (体积分数,下同)的莫来石和 45 % 的氧化铝组成,具有针状莫来石环绕细晶氧化铝的结构,有效地改善了纤维的抗蠕变性,可在 1 300 下长期使用,是目前高温性能最好的多晶氧化物纤维,也是国际上研究高性能氧化物 CMC 的首选增韧材料^[9]。

美国 General Atomics 公司生产的 YAG 单丝和 Saphikon 公司生产的 sapphire 单晶纤维直径大于 100 μm,弹性模量为 470 GPa,单晶氧化物纤维不存在晶粒长大导致纤维性能下降的问题,因此抗蠕变性好,使用温度达到 1 400 以上^[9],有较大的发展潜力。但目前制备单晶氧化物纤维的工艺复杂,导致其价格昂贵,且由于直径大,抗剪切性能差,不能织造成织物使用。

3 氧化物 CMC 制备技术

目前,对 C、SiC 纤维增韧非氧化物 CMC 的制备理论基础与工艺的研究已经相当深入,而对氧化物 CMC 制备技术的研究还处在探索阶段^[10]。其主要制备工艺如下。

3.1 溶胶—凝胶法(Sol—Gel)

Sol—Gel 是把纤维预制体置于氧化物陶瓷有机先驱体制成的溶液中,然后进一步水解、缩聚形成凝胶,凝胶经干燥和高温热处理后形成氧化物 CMC。Sol—Gel 法的优点是:(1) 烧结温度低,对纤维的损伤小;(2) 基体化学均匀性高;(3) 在裂解前,经过溶胶和凝胶两种状态,容易对纤维及其编织物进行浸渗和赋型,因而便于制备连续纤维增强复合材料^[11]。该工艺的不足在于致密周期较长,且制品在热处理时收缩大、气孔率高、强度低。

3.2 化学气相渗透法(CVI)

CVI 是在化学气相沉积方法的基础上发展起来的一种制备 CMC 的方法。先驱体随主气流流经反应炉中的多孔体时,借助于扩散或对流等传质过程向多孔体内部转移,生成固体产物并放出气体副产物。其突出优点是:(1) 能在较低的温度下获得基体;(2) 能制备出硅化物、碳化物、硼化物、氮化物和氧化物,并能实现微观尺寸上成分设计;(3) 能制备

出形状复杂、近尺寸和纤维体积分数高的制品；(4)常压或低压下进行,对纤维损伤小^[12]。陈照峰^[13]采用 $\text{AlCl}_3 - \text{SiCl}_4 - \text{H}_2 - \text{CO}_2$ 气相系统,在减压 CVI 条件下先在 550 制备出氧化铝—氧化硅 CMC,然后在 1 260 高温处理获得了刚玉—莫来石 CMC,但是制备周期长,产品成本高。

3.3 反应熔体浸渗(RMI)

熔体浸渗最早用于金属基复合材料的制备,根据熔体是否与预制体发生反应可分为直接熔体浸渗和反应熔体浸渗。RMI 是在一定的气氛下,熔融金属(Si、Al 等)通过毛细管作用浸入多孔的预制体中,与气氛反应生成基体,其制备原理见图 1^[14]。该法能一次形成致密且基本无缺陷的基体,预成型件与最终产品之间尺寸变化极小,并能在一定程度上保持纤维骨架的形状和纤维的强度^[15]。但在浸渗过程中,金属与氧反应形成致密氧化物膜,阻碍渗透到预制体内部的金属进一步氧化而残留在复合材料内部,降低了材料的高温力学性能。



图1 RMI制备复合材料示意图

Fig.1 Schematic of the composite fabricated by RMI

3.4 先驱体浸渗热解法(PIP)

PIP 是通过液相先驱体(由溶解在适当溶剂中的金属有机分子组成或金属无机盐)多次浸渗纤维预制体后,固化热解制备氧化物 CMC 的方法。它的优点是:(1)可以在相对低的温度合成基体,同时可以通过多次浸渗热解实现致密化,避免了高温烧结致密化,减轻了制备过程中对纤维的损伤;(2)能实现三维近尺寸成型,制备复杂构件;(3)可以很方便地引入第二相,实现基体微观和宏观尺度的成分设计。张福平^[16]采用正硅酸乙酯和异丙醇铝作为先驱体,经多次循环浸渗热解,再结合高压浸渗,制备出的 Nextel 720/ 莫来石 CMC,三点弯曲强度达 108 MPa,采用 SiC 界面层,其强度提高到 244 MPa。该工艺的缺点是制备周期长,需要多次循环浸渗才能实现致密化,先驱体热处理过程中有很大的体积收缩,基体中裂纹较多。

3.5 电泳沉积法(EPD)

EPD 是由英国 Birmingham 大学的 P. A. Trusty 等提出的制备氧化物 CMC 的一种新工艺^[17]。其原理是在酸性溶液中, Al_2O_3 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 混合胶粒因吸附大量的 H^+ 而带正电荷,胶体粒子在直流电场的作用下向阴极移动, H^+ 在预制体内得到电子生成 H_2 ,而氧化物留在预制体内部形成基体。氧化物纤维一般不导电,可把预制体固定在导电的阴极板上。EPD 法是制备高质量的复合材料,尤其是制备两种氧化物基体的高温结构材料的很有潜力的工艺^[18]。C. Kaya^[19]将纳米勃母石和无定形的 SiO_2 颗粒分散在水中制成悬浮液,利用 EPD 法得到坯体,然后再用压力浸渗提高其致密度,在 1 200 烧结 2 h 后制备出相对密度为 81 %的 Nextel 720/ 莫来石 CMC。但此法所制得的复合材料在热处理时有较大的体积收缩,且气孔率高,需热压才能制得较致密的复合材料。

3.6 浆料浸渗结合氧化物先驱体浸渗热解法(SI—OPIP)

SI—OPIP 是目前制备氧化物 CMC 的主要方法,其工艺流程见图 2^[20]。先将低粘度的浆料采用压力辅助浸渗的方法通过纤维预制体,经过低温热处理后再次浸渗氧化物先驱体溶液,然后热解,反复多次,以提高复合材料致密度。该工艺缩短了制备周期,但不适于制备复杂形状的构件。

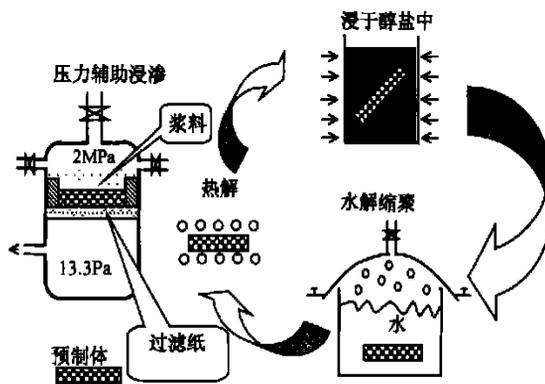


图2 SI—OPIP法制备复合材料工艺流程图

Fig.2 Flow chart of the composite fabricated by SI—OPIP

3.7 浆料浸渗热压(SI—HP)

SI—HP 是通过先驱体浆料对纤维束或纤维布预浸获得预浸料,干燥后多片预浸料堆垛热压烧结,温度接近或超过玻璃软化点时加压,利用玻璃的粘性流动达到致密化,工艺流程见图 3^[21],连续纤维增

韧的玻璃陶瓷基复合材料基本上都采用此法制备。T. Radsick^[22]等人利用此法制备出 Nextel 720/莫来石 CMC, 其室温弯曲强度达到 88 MPa。B. Saruhan^[23]用化学合成的高活性的莫来石粉制成浆料, 使致密化温度降低, 从而减轻了对纤维的损伤。但是纤维束内和束间基体分布不均, 导致该法制备的平板构件和异型构件性能相差悬殊, 而且材料性能的方向性强, 层间抗剪切能力差, 所以热压法在三维或多维复杂形状构件制造方面不具优势。

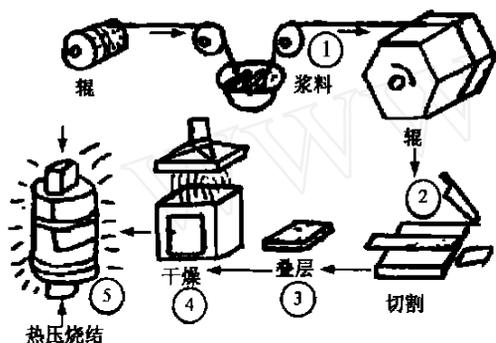


图3 SI—HP法制备复合材料工艺流程图

Fig. 3 Flow chart of the composite fabricated by SF-HP

4 结语

开发高性能纤维是研究重点。具有高强、良好的强度保持率和优良的抗蠕变性能的纤维是 CMC 应用于各种高温环境中的决定因素。开发出高性能的氧化物纤维, 集中体现在: (1) 提高纤维高温抗蠕变性, 从而提高氧化物 CMC 的使用温度和高温使用寿命; (2) 提高纤维纯度, 一方面可以减少杂质含量, 改善纤维高温性能, 另一方面也可以减少纤维内部缺陷, 提高纤维强度; (3) 加快产业化, 使 YAG 纤维和 Saphikon 纤维产业化, 降低成本, 以满足工程应用低成本的要求。

制备技术的突破。目前的制备技术都不能使氧化物 CMC 潜力得到充分发挥。高温、高压制备技术尽管可以获得致密复合材料, 但对纤维损伤大; 低温、低压制备技术对纤维损伤小, 但基体空隙率高, 都不利于复合材料的强度的提高。发展新的制备工艺, 使其能够在低温、低压条件下制备出高致密度的复合材料是氧化物 CMC 的重要的研究方向。

参考文献

1 Götter W R et al. Oxide-oxide continuous fiber ceramic composites for gas turbine applications. In: American Society of Mechanical Engineers (Paper) 1995, Proceeding of the international gas turbine and aeroengine congress and exposition, ASME, New York, NY, USA, 9PP95-GF-386

2 Raj R. Fundamental research in structure ceramics for service near 2 000 . J. Am. Ceram. Soc. , 1993 ; 76 (9) : 2 147 ~ 2 174

3 赵东林. 陶瓷基复合材料及其制造工艺. 西安工程学院学报, 1998 ; 20 (2) : 36 ~ 38

4 斯温 M V 主编, 郭景坤等译. 材料科学与技术丛书第十一卷 陶瓷的结构与性能. 科学出版社, 1998 : 454

5 张波. BAS 玻璃陶瓷基体及复合材料制备与性能. 博士论文, 西安: 西北工业大学, 1996

6 Munro R G. Evaluated material properties for sintering alpha-alumina. J. Amer. Ceram. Soc. , 1997 ; 80 (8) : 1 919 ~ 1 928

7 Clegg W J , Kelly A , Pitchford J E. Composites for use at high temperature. Key Engineering Materials , 1999 ; 161 ~ 163 : 315 ~ 320

8 徐永东. 三维碳/碳化硅复合材料的制备与性能. 博士论文, 西安: 西北工业大学, 1996

9 Johnson W D. Ceramic fibers and coatings : advanced materials for the twenty-first century. In : committee on advanced fibers for high-temperature ceramic composites. 1998 : 22

10 Richard E T. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites. Composites : Part A , 1999 ; 30 : 429 ~ 437

11 谢征芳等. 溶胶—凝胶法制备复合材料用氧化铝基体及涂层研究. 宇航材料工艺, 1999 ; 29 (2) : 30 ~ 37

12 尹洪峰. LPCVI - C / SiC 复合材料结构与性能的研究. 博士论文, 西安: 西北工业大学, 2000

13 陈照峰. Al₂O₃ - SiO₂ 系氧化物的 CVD (CVI) 过程机理及工艺探索. 博士论文, 西安: 西北工业大学, 2002 : 85 ~ 93

14 Fared A S , Schiroky G H , Kennedy C R. Development of BN / SiC duplex fiber coatings for fiber reinforced alumina matrix composites fabricated by directed metal oxidation. Ceramic. Eng. Sci. Proc. , 1993 ; 14 (9 ~ 10) : 794 ~ 801

15 曹永福. 陶瓷基复合材料的研究进展. 昆明理工大学学报, 1997 ; 22 (2) : 59 ~ 65

16 张福平. PIP 法制备三维纤维增韧莫来石基复合材料的探索. 硕士论文, 西安: 西北工业大学, 2002

17 Trusty P A et al. Novel techniques for manufacturing woven fiber reinforced ceramic matrix composites. I. Preform fabrication. Materials and Manufacturing Processed , 1995 ; 10 (6) : 1 215 ~ 1 226

18 Boccaccini A R , Ponton C B. Processing ceramic-matrix composites using electrophoretic deposition. JOM , 1995 ; 47 (10) : 34 ~ 37

(下转第 20 页)

cial damage in EB-PVD thermal barrier coatings due to thermal cycling. *Materials Science and Engineering*, 1997; 231:34 ~ 41

18 Bi Xianfang, Xu Huibin, Gong Shengkai. Investigation of the failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coating Technology*, 2000; 130: 122 ~ 127

19 Guo Hongbo, Xu Huibin, Bi Xianfang, Gong Shengkai. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ composite coating by EB-PVD. *Materials Science and Engineering: A*, 2002; 325:389 ~ 393

20 Strauss D, Miller G, Schumacher G et al. Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD-TBC. *Surface and Coating Technology*, 2001; 135:196 ~ 201

21 Guo Hongbo, Gong Shengkai, Xu Huibin. Evaluation of hot-fatigue behaviors of EB-PVD gradient thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 2002; 325:261 ~ 269

22 Sohn Y H, Kim J H, Jordan E H, Gell M. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms. *Surface and Coating Technology*, 2001; 146: 70 ~ 78

23 黄乾尧,李汉康. 高温合金. 冶金工业出版社, 2000: 9 ~ 150

24 Metzner, Christoph, Scheffel. Special aspects concerning the electron beam deposition of multi-component alloys. *Surface and Coating Technology*, 2001; 146:491 ~ 497

25 山口正治,马越佑吉. 金属间化合物. 科学出版社, 1991:1 ~ 48

26 仲增墉,叶恒强. 金属间化合物. 机械工业出版社, 1992:1 ~ 10

27 Guo Hongbo, Gong Shengkai, Zhou Chungeng, Xu

Huibin. Investigation on hot-fatigue behaviors of gradient thermal barrier coatings by EB-PVD. *Surface and Coating Technology*, 2001; 148:110 ~ 116

28 Movchan M, Rudy Yu. Composition, structure and properties of gradient thermal barrier coatings (TBCs) produced by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). *Materials and Design*, 1998; 19:253 ~ 258

29 Schulz U, Schmucker M. Microstructure of ZrO_2 thermal barrier coatings applied by EB-PVD. *Materials Science and Engineering: A*, 2000; 276: 1 ~ 8

30 Yanar N M, Meier G H, Pettit F S. The influence of platinum on the failure of EB-PVD YSZ TBCs on NiCoCrAlY bond coats. *Scripta Materialia*, 2002; 46:325 ~ 330

31 Matthews A, Young S J, Joseph M et al. Partially yttria-stabilized zirconia coatings produced under plasma-assisted EB-PVD with bipolar pulsed bias and under electron bombardment-assisted positive bias conditions. *Surface and Coating Technology*, 1997; 94:123 ~ 130

32 Walter, Mark E, Eigermann B. The mechanical response of three EB-PVD thermal barrier coating microstructures. *Materials Science and Engineering: A*, 2000; 282:49 ~ 58

33 Khor K A, Dong Z L, Gu Y W. Influence of oxide mixtures on mechanical properties of plasma sprayed functionally graded coating. *Thin Solid Films*, 2000; 368:86 ~ 92

34 Khor K A, Gu Y W. Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 2000; 372:104 ~ 113

35 Gao Pengtao, Meng L J, Dos santos M P et al. Study of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers. *Vacuum*, 2002; 64:267 ~ 273

(编辑 任涛)

(上接第 11 页)

19 Kaya C, Gu X, Al-Dawery I, Butler E G. Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002; 3(1): 35 ~ 44

20 Levi C G, Yang James Y. Processing and performance of an all-oxide ceramic composites. *Journal of America Ceramic Society*, 1998; 81(8): 2 077 ~ 2 086

21 Martin S, Hartmut S. Thermal ceramic degradation of fiber coatings in mullite-fiber-reinforced mullite composites. *Journal of*

America Ceramic Society, 1997; 80(8): 2 136 ~ 2 140

22 Radsick T, Saruhan B, Schneider H. Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000; 20(5): 545 ~ 550

23 Saruhan B. Simple and effective processing route for fabricating a continuous fiber reinforced ceramic matrix composite. *Materials Technology*, 1995; 10(11 ~ 12): 238 ~ 241

(编辑 马晓艳)