

反应烧结碳化硅陶瓷航天器燃烧室的研制

陈明和 傅桂龙 张中元 周建华

(南京航空航天大学机电工程学院, 南京 210016)

摘要: 采用反应烧结碳化硅陶瓷制备形状较复杂且尺寸精度要求高的某航天器燃烧室。研制结果表明: 用反应烧结碳化硅陶瓷制备某航天器燃烧室是合适的, 其强度随 Si 含量的变化而有较大变化, 在本文试验条件下, 制件的最佳 Si 含量为 10.5%; 该方法适于制备使用温度在 1500 以下尺寸精度要求高的高温结构件。

关键词: 反应烧结; 碳化硅陶瓷; 航天器; 燃烧室

中图分类号: V257 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(1999)04-0058-05

高温结构陶瓷中, 碳化硅陶瓷因其优良的高温力学性能、较小的热膨胀系数、高导热率、良好的抗热冲击及比重轻(只有重金属比重的三分之一)等一系列优点而被世界各国材料学界广泛重视。碳化硅陶瓷在火箭发动机中的试用已取得良好结果。如美国采用反应烧结碳化硅制造发动机定子和燃烧器。西德利用反应烧结碳化硅陶瓷制造进口涡形管和燃烧器^[1]。

根据烧结方式的不同, 碳化硅陶瓷可以分为常压烧结、热压烧结和反应烧结三种方式。常压烧结和热压烧结的共同弱点就是烧结过程中陶瓷制品的尺寸不稳定, 这给后续的机械加工带来困难。反应烧结碳化硅在致密过程中制件的尺寸变化小于 1%^[2], 很适合于制造复杂形状且尺寸精度要求高的零件。某航天器燃烧室的结构较复杂, 尺寸精度要求高, 采用反应烧结碳化硅陶瓷来制造具有实际意义。

1 碳化硅陶瓷的组织性能及应用

反应烧结碳化硅和烧结、热压碳化硅一样都是致密材料。英国 Refel 反应烧结碳化硅的平均晶粒大小为 0.5 ~ 5mm。硅相均匀分布, 占体积 10% 左右。某些反应烧结碳化硅的硅相呈连续分布。所有碳化硅陶瓷都是以穿晶断裂为主。其强度主要取决于碳化硅晶粒的大小, 同晶界相关系较小。碳化硅陶瓷的断裂源主要是大晶粒、表面连通孔隙和某些夹杂。在烧结 α -碳化硅和烧结 β -碳化硅中, 断裂都同 α 相的异常长大有关。表 1 为国内外几种碳化硅的性能^[3]。

碳化硅陶瓷的高温蠕变速率小, 在高温长时间使用组织稳定; 强度较少受到环境如氧化

收稿日期: 1999-05-27; 修订日期: 1999-08-17

作者简介: 陈明和(1962-), 男, 工学硕士, 工程师

的影响。碳化硅常用作飞机、航天器、火箭等的燃烧器部件、火箭喷嘴及轴承、滚珠、机械密封等。用碳化硅制造航天器燃烧室可以说是物尽其用了。

表 1 国内外几种碳化硅的性能

Table1 Properties of SiC ceramics at home and abroad

Bond type	Properties				
	Density /g · cm ⁻³	Bending strength /MPa	Elastic strength E/GPa	Coefficient of thermal expansion /mm · °C ⁻¹	Coefficient of thermal conductivity /W · mK ⁻¹
Reaction bonding (REFEL)	3.10	530	420	4.3	30
Normal bonding (Hexoloy, SA)	3.10	460	410	4.02	30
Hot pressing (Shanghai, SSA)	3.22	710	—	4.8	35

2 反应烧结碳化硅燃烧室的研制

2.1 研制要求

图 1 为所研制航天器燃烧室的零件简图,该制件有较高的制造精度要求。其技术要求为:在压力 2.0MPa 下持续 15min,制件无任何损坏;在压力 1.2MPa 下,保压 15min,制件无任何泄漏;零件可在温度不低于 1500℃,压力大于 0.8MPa 条件下连续工作 30h,制件无明显磨损(高温腐蚀)。

2.2 研制工艺流程

反应烧结碳化硅燃烧室的研制工艺流程为:

SiO₂ / C $\xrightarrow{\text{高温、氩气}}$ 合成 SiC $\xrightarrow{\text{除杂质}}$ SiC 微粉 $\xrightarrow{\text{混磨}}$ 等静压成型素坯 $\xrightarrow{\text{预烧}}$ 素坯 $\xrightarrow{\text{机加工}}$ 粗加工 $\xrightarrow{\text{反应烧结}}$ 磨削加工(精加工) 成品

2.2.1 碳化硅微粉的制备

高纯度细碳化硅微粉用气凝二氧化硅和燃气碳黑合成,其反应式为 SiO₂ + 3C = β-SiC + 2CO。采用粒度为 18~22nm 的 SiO₂, 30~35nm 的碳黑,在 1400~1500℃ 的温度下,通氩气保护,反应 4h,获得 2~4μm 的纯 β-SiC 粉。原料中加入微量的 α-SiC 微粉可抑制 SiC 的长大。因为碳化硅的纯度对其制件的高温性能如强度、应力破坏寿命及抗氧化有很大影响。故安排去除杂质工序。由文献[4]得知 SiC 颗粒尺寸与反应能力密切相关,单一的颗粒尺寸在成型时不能得到好的充填效果。控制最佳的颗粒尺寸分布是得到最大的复验性好的强度所要求的,因此,本项目要求 SiC 颗粒尺寸有一定的级配。本研制采用 4 种颗粒尺寸的级

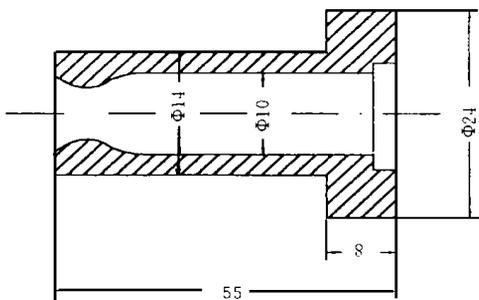


图 1 航天器燃烧室

Fig.1 Spacecraft combustion chamber

配。其中最细颗粒尺寸占40%，以确保制件烧结时的反应能力和制件的强度。

2.2.2 碳化硅坯件的成型

该制件的成型采用冷等静压成型方法。与模压法比较,这种方法具有可以成型形状复杂的零件,使制件密度均匀,并可获得接近完全致密的材料的优点。本制件采用湿袋模具的冷等静压方法成型。成型坯件的尺寸按零件图留有适当余量。另外,成型的坯件在保证粗加工强度的前提下保留有一定的孔隙度,以便下一步反应烧结工序的顺利进行。

2.2.3 碳化硅制件的反应烧结

所谓反应烧结,是通过多孔坯件同气相或液相发生化学反应,使坯件质量增加,孔隙减小,并烧结成具有一定强度和尺寸精度的成品的工艺。同其它烧结工艺比较,反应烧结在致密过程中的尺寸变化小,可以制造尺寸精确的制品。对于反应烧结的SiC特别适合于塑性成形方法成型(如冷静压和模压等)。其塑化剂可用热固性树脂如酚醛树脂。不必像其他陶瓷的生产那样在成形后除去塑化剂。因为塑化剂是提供与硅反应的碳源的载体。

本反应烧结碳化硅是用按一定颗粒尺寸级配的SiC微粉与石墨混合成素坯后,暴露在高温下熔融或使Si成气相。硅与碳反应在原处生成SiC, SiC与原来的SiC颗粒粘结在一起,留下的气孔由金属Si填充。压坯应具有足够的孔隙度,保证渗硅过程的完成,避免表面形成不透气的SiC阻止反应的继续进行。液相硅的浸渍速度正比于孔径。但是,过粗的SiC颗粒会使强度降低。可采用在浸渍前通气相SiO与碳反应生成SiC的方法来增大孔径,气相渗硅的办法不会使孔隙封闭。SiO蒸气可通过SiC和SiO₂反应来产生。在气相反应后,液硅的浸渍速度大为提高,反应烧结后的制品一般含有90%~92%的SiC和8%~10%的Si。其制件的强度和弹性模量取决于SiC颗粒尺寸分布和Si的百分数。

2.2.4 坯件及制件的粗、精加工

制件的素坯用切削加工方法,留下适当的余量为后续的磨削加工。磨削加工用特制的夹具及金刚石刀具进行。加工方法及刀具的使用应充分考虑机械加工对陶瓷材料强度的影响。在素坯切削加工时应特别注意装夹方式及进给量以免留下微裂纹而埋下隐患。最后的磨削加工应分几步进行,逐渐减小磨料的粒度,清除相当的表面坯料以除去前一步所产生的表面伤痕,从而避免对成品强度产生影响。

2.3 关键工艺的工艺参数

2.3.1 素坯制作工艺参数

制作素坯的目的是为下一步粗加工(机械加工)作准备,其原则是素坯有一定的强度,并使切削加工易于进行,同时使素坯有一定的孔隙度。成型素坯用冷等静压的湿袋成形方式。其冷等静压压力为250MPa。素坯的预烧结温度为1350~1400。烧结时间为1.5~2h。

2.3.2 制件的反应烧结

制件在专用的碳化硅反应烧结炉中进行。液相硅通过毛细作用渗入多孔坯件中。液相的平衡高度 h 按文献[5] $h = 2\tau\cos\theta / \rho gr$,式中 τ 为表面张力, ρ 为液体密度, θ 为湿润角, r 为毛细管半径。浸渍的动力学由液相硅通过坯件孔隙的粘性流动过程控制。液体硅的浸渍速度为: $v^2 = t\tau\cos\theta / 2\eta$,式中 η 为液体粘度; t 为时间。

确定烧结温度为1600~1650,烧结时间为1.5~2h。

2.4 碳化硅燃烧室制件的性能

碳化硅燃烧室制件的性能如表 2 所示。图 2 为碳化硅燃烧室制件的强度曲线。表 3 为不同 Si 含量时的性能。

表 2 SiC 燃烧室的性能

Table 2 Properties of SiC combustion chamber

Density / $g \cdot cm^{-3}$	Gas hole rate / %	Bending strength / MPa	Coefficient of thermal expansion / $mm \cdot ^{-1}$	Coefficient of thermal conductivity / $w \cdot mk^{-1}$
3.1	< 5	450	4.5×10^{-6}	40

表 3 不同硅含量反应烧结 SiC 的性能

Table 3 Properties of reaction bonded SiC (According to different silicon content)

Silicon content (volume) / %	Elastic modoule / GPa	Bending strength / MPa
20	375	365
18	380	418
12	400	435
10	420	450

2.5 制件的性能试验

从表 3 和图 2 曲线可以看出, 反应烧结碳化硅的强度在 1500 以下变化不大, 在 1500 以上强度下降较多, 这是因为温度与制件中硅的熔点相近的缘故。另外制件中硅含量增多, 强度也会变差。

根据研制要求, 碳化硅燃烧室制件必须经过强度、气密、高温、急冷急热等性能试验。

2.5.1 强度试验

对制件施加 2.0MPa 气压, 持续 30min, 制件保持完好。

2.5.2 气密性能试验

在分别为 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5MPa 压力下进行水中气密性能试验。在每一压力下保持 10min, 未见制件有任何泄漏。

2.5.3 急冷急热循环试验

模拟该制件的实际使用条件进行急冷急热循环试验, 即将制件在室温中置于电炉中加热至 1300 , 快速置于水中冷却, 冷却速率 400 /min。如此循环 10 次。制件经超声波检测, 制件完好无损。

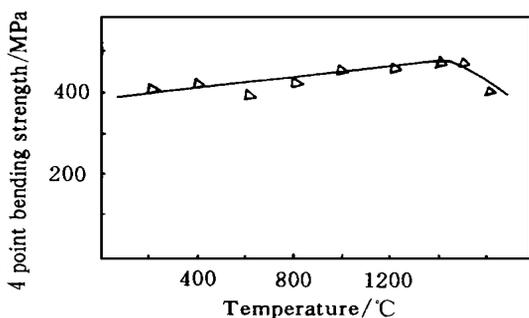


图 2 反应烧结 SiC 强度曲线

Fig. 2 Curves of reaction bonded SiC bending strength

2.5.4 高温试验

将经过 2.5.1 ~ 2.5.3 各项试验的制件用于等航天器的地面模拟装机高温试验,即制件在温度 1500 , 压力为 0.8 MPa 情形下连续工作 30h。试验后制件完好,满足性能要求。

3 结论

由某航天器燃烧室研制过程可以得出如下结论:

(1) 用反应烧结碳化硅制备形状较复杂、尺寸精度要求高的高温结构件是现实的,且比用其它烧结方式的碳化硅来制备具有明显的优越性;

(2) 反应烧结碳化硅陶瓷的强度随着结构中 Si 含量的变化而有较大变化,因而制备中应严格控制 Si 含量。在本文试验条件下,最佳 Si 含量为 10.5%;

(3) 反应烧结碳化硅陶瓷在 1500 以下时的高温强度稳定,故适于制备使用温度在 1500 以下的高温结构件。

参考文献:

- [1] DAVID W, Richerson. Modern Ceramic Engineering Properties and Use in Design, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982. 135 ~ 140
- [2] 徐秀芳、宪文. 现代陶瓷工程. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992. 230 ~ 235
- [3] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能. 北京: 科学出版社, 1987. 150 ~ 156
- [4] 邱关明. 新型陶瓷. 北京: 兵器工业出版社, 1993. 15 ~ 30
- [5] 殷声. 现代陶瓷及其应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1990, 63 ~ 66

Development of reaction bonded SiC ceramics spacecraft combustion chamber

CHEN Ming-he FU Gui-long ZHANG Zhong-yuan ZHOU Jian-hua

(College of Mech. and Elec. Engineering, NUA A, Nanjing 210016, China)

Abstract: The process of the application of reaction bonded SiC ceramics to the manufacture of spacecraft combustion chamber was investigated. The results showed that spacecraft combustion chamber made from reaction bonded SiC ceramics is acceptable and results of the experiment is satisfactory. The strength of parts with reaction bonded SiC ceramics is changing with silicon content. Under the this article testing condition, the optimum silicon content is 10.5%. The method of reaction bonded SiC ceramics is suited for manufacture parts of complicated structure and higher size precision.

Key words: SiC ceramics; spacecraft; combustion chamber; reaction bonding