

MI SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料的蠕变性能及损伤机理

张立¹, 管皞阳¹, 郑琪宁¹, 洪智亮², 王佳璇¹,
邢宁¹, 李玫¹, 刘永胜¹, 张程煜¹

(1. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072; 2. 中国航发商用航空发动机有限责任公司, 上海 200241)

摘要: 随着航空发动机的服役环境日益严苛, SiC_f/SiC 在高温空气/水氧环境中的服役温度和应力亟需提升。为此, 研究人员尝试采用自愈基体改性的方法提升 SiC_f/SiC 复合材料的抗氧化性能和抗蠕变性能。本工作研究了熔体渗透工艺(MI)制备的碳化硅纤维平纹布增强的 SiYBC 改性碳化硅复合材料(MI SiC_f/SiC-SiYBC)在空气中的拉伸蠕变性能及损伤机理, 蠕变温度为 1300、1350 和 1400 °C, 应力为 60~120 MPa。结果显示: 在 1300~1400 °C 范围内, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变断裂时间(t_u)与应力、温度密切相关, 随温度或应力升高而降低。当蠕变应力高于比例极限应力(σ_{PLS})时, 基体开裂, 氧气会进入材料内部侵蚀纤维和 BN 界面, 使其发生氧化退化, 大幅降低 t_u 。此时由于基体完全开裂, 载荷主要由纤维承担, t_u 受纤维的抗蠕变性能控制。当蠕变应力低于 σ_{PLS} 时, t_u 较长, 载荷由纤维和基体共同承担, t_u 则受纤维和基体两者的抗蠕变性能共同控制。随着温度从 1300 °C 升高至 1400 °C, 基体氧化物等物相填充界面间隙, 导致界面黏结, 促进裂纹张开和扩展。

关键词: SiC_f/SiC-SiYBC; 蠕变; 氧化; 损伤机制

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0023-08

Creep Properties and Damage Mechanisms of SiC_f/SiC-SiYBC Prepared by Melt Infiltration

ZHANG Li¹, GUAN Haoyang¹, ZHENG Qining¹, HONG Zhiliang², WANG Jiaxuan¹,
XING Ning¹, LI Mei¹, LIU Yongsheng¹, ZHANG Chengyu¹

(1. Key Laboratory of Ultra-High Temperature Structural Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. AECC Commercial Aircraft Engine Co., Ltd., Shanghai 200241, China)

Abstract: As aeroengines operate in gradually harsher service environments, enhancement of the service temperature and stress tolerance of SiC_f/SiC is in great demand to ensure its proper work in high-temperature air/water-oxygen environments. Previously, researchers have initiated efforts to modify the matrix through self-healing techniques to enhance the oxidation resistance and creep resistance of SiC_f/SiC composites, but whether it can be modified for more severe conditions remained unknown. Here, SiYBC modified SiC_f/SiC composites (MI SiC_f/SiC-SiYBC) were prepared by melt infiltration (MI), and their tensile creep properties and damage mechanisms in air at temperatures of

收稿日期: 2024-06-13; 收到修改稿日期: 2024-09-02; 网络出版日期: 2024-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(U2241239); 国防科技基础加强计划(2023-JCJQ-LB-071)

National Natural Science Foundation of China (U2241239); Basic Strengthening Program of China (2023-JCJQ-LB-071)

作者简介: 张立(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: li.zhang0606@mail.nwpu.edu.cn

ZHANG Li (1999-), male, Master candidate. E-mail: li.zhang0606@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 张程煜, 教授. E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn

ZHANG Chengyu, professor. E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn

1300, 1350, and 1400 °C with applied stresses ranging from 60 to 120 MPa were explored. The composites were reinforced with plain woven fabric of silicon carbide fibers, while the matrix was prepared by melt infiltration process. The results demonstrate that the creep rupture time (t_u) is significantly influenced by stress and temperature, exhibiting a decrease with increasing temperature or stress. When test creep stress exceeds the proportional ultimate stress (σ_{PLS}), the matrix cracking facilitates oxygen ingress into the material, leading to erosion of the fiber and BN interfaces and subsequent oxidative degradation, which markedly reduces t_u . As a result, the matrix is fully fractured, and the load is mainly supported by the fibers, whose creep resistance becomes the principal factor influencing performance. Conversely, when the creep stress is below σ_{PLS} , t_u is extended, with the load being borne by the fibers and the matrix, which is controlled by the combined creep resistance of fibers and matrix. Additionally, as the temperature increases from 1300 to 1400 °C, the generated oxides fill the gap of the matrix/fiber interface, enhancing interfacial bonding and facilitating crack propagation and growth.

Key words: SiC_f/SiC-SiYBC; creep; oxidation; damage mechanism

碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料(SiC_f/SiC)克服了高温合金耐温低、密度大和陶瓷材料脆性大、可靠性差等缺点,成为发展新一代航空发动机热端部件的关键材料^[1-4]。为满足航空发动机热端部件耐高温、高载荷和高服役稳定性的要求,蠕变性能成为衡量 SiC_f/SiC 应用价值的重要指标。美国 and 法国等国家系统研究了 SiC_f/SiC 的拉伸蠕变性能,掌握了以二代(Hi-Nicalon、Tyranno ZM 等)和三代(Hi-Nicalon Type S、Sylramic-iBN 等)碳化硅纤维编织体为增强体的化学气相渗透(CVI)和非反应熔体渗透(MI)等工艺制备的 SiC_f/SiC 的蠕变行为。例如,在 1315 °C/103 MPa 条件下,MI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC 和 MI-Hi-Nicalon Type S-SiC_f/SiC 的蠕变断裂时间分别超过 800 h^[5]和 500 h^[6]。美国国家航空航天局(NASA)采用 CVI 工艺制备面向导向叶片等部件的 SiC_f/SiC,以满足超过 1400 °C 的服役温度需求,在 1450 °C/69 MPa 条件下,其蠕变断裂时间为 300 h^[7],CVI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC 在 1650 °C/35 MPa 条件下的蠕变断裂时间为 100 h。

航空发动机热端部件不仅受到复杂的热动、气动和机械等载荷作用,还会受到高温燃气引起的水氧腐蚀作用。在高温水氧环境中, SiC_f/SiC 中的 BN 界面和 SiC 纤维易与高温水蒸气反应,生成 SiO(OH)₄、H₃BO₃、SiO 等气态产物与 SiO₂ 玻璃相^[8-9],从而显著缩短蠕变断裂时间。为提高材料抗高温蒸汽氧化和其它环境产物侵蚀的能力,通常需要在 SiC_f/SiC 表面制备环境屏障涂层(EBC)。经过 30 余年, EBC 从莫来石、钡锶铝硅酸盐(BSAS)等发展到当前的稀土硅酸盐材料体系^[10]。在航空发动机长时燃气服役条件下, EBC 会产生氧化、相变、开裂和孔洞等物理化学变化。此外, SiC_f/SiC 的非均质特性

和孔洞等缺陷导致其表面的应变不均匀,局部应力集中,从而引起 EBC 剥落^[11],对 SiC_f/SiC 的保护失效。因此,在 SiC_f/SiC 基体中引入抗水氧组分是提高 SiC_f/SiC 本征抗水氧腐蚀能力的有效手段。国内研究者 He 等^[12]和 Li 等^[13]采用 MI 工艺在 SiC_f/SiC 中引入 Si 和 Y 元素,制备出硅酸钇改性 SiC_f/SiC 基体。在 1000~1400 °C 的水氧环境下,改性基体中生成的 Y₂SiO₅ 和 Y₂Si₂O₇ 相,提高了材料的抗水氧腐蚀能力。为进一步提升 SiC_f/SiC 的抗水氧腐蚀能力,Zhang 等^[14]和高雨晴等^[15]通过 MI 工艺将 B、Y 元素引入 SiC_f/SiC 基体,制备 SiC_f/SiC 复合材料(MI SiC_f/SiC-SiYBC)。在 1300~1500 °C 的水氧环境下,该基体可生成耐水氧的 Y₂Si₂O₇ 相和自愈合硼硅酸盐玻璃,二者有效保护复合材料的组分,减缓纤维氧化,并填充基体裂纹。

在此基础上,本工作在空气中对 MI SiC_f/SiC-SiYBC 进行拉伸蠕变试验,蠕变温度范围为 1300~1400 °C,应力范围为 60~120 MPa。利用扫描电子显微镜(SEM)观察蠕变断口形貌,利用电子能谱分析仪(EDS)分析元素变化,研究了 MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变损伤机理,并与国外二、三代 SiC_f/SiC 及相近材料的蠕变性能进行对比。

1 实验方法

1.1 实验材料

以 Cansas3300 SiC 纤维布为增强体制备 MI SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料。纤维预制体采用二维(2D)平纹编织结构,并在 z 向添加补强穿刺纤维。采用 CVI 工艺制备 BN 界面和 SiC 基体,通过浆料浸渗(SI)结合 MI 工艺将 B₄C 和 Si-Y 合金引入 SiC_f/SiC 中,反

应生成 SiYBC 基体。MI SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料的密度为 $(2.91 \pm 0.04) \text{ g/cm}^3$, 孔隙率为 $(1.83 \pm 0.37)\%$ 。图 1 显示了 MI SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料的微观组织, 包含 SiC 纤维、BN 界面相、CVI SiC 基体和 MI SiYBC 基体。MI SiYBC 基体主要由 SiC 相、Y-B-C 相和 Si-B-C 相组成。Si-B-C 相包含 SiB₄、B₁₂(C, Si, B)₃、SiC 和残余 Si 相^[15]。

1.2 性能测试

利用电子蠕变试验机(RDL50, 中机试验装备股份有限公司)进行拉伸蠕变试验, 试验环境为空气, 蠕变温度范围为 1300~1400 °C, 应力范围为 60~120 MPa, 升温速率为 6 °C/min, 试验中温度波动小于 3 °C。当温度升至试验温度后, 保温 10 min。待温度稳定后, 采用载荷控制模式加载, 加载速率为 1 kN/min。试样形状和尺寸如图 2(a)所示。

使用电子万能试验机(DDL 100, 中机试验装备股份有限公司)测试 MI SiC_f/SiC-SiYBC 的室温拉伸性能, 获得材料的抗拉强度 $\sigma_{\text{UTS}} = (276 \pm 25) \text{ MPa}$, 比例极限应力 $\sigma_{\text{PLS}} = (107 \pm 14) \text{ MPa}$ 。室温拉伸试样的形状和尺寸见图 2(b), 平行试样数量为 5。对于未发生蠕变断裂的试样, 测量其室温下的剩余拉伸强度。

采用 XRD(D8 Advance, 德国)分析试样的物相组成。利用 SEM(TESCAN MIRA3, 捷克)观察试样的蠕变断口形貌和基体损伤, 并借助 EDS(Oxford X-MaxN, 英国)分析微区成分。利用透射电子显微

镜(TEM, TalosF200X, 美国)分析试样的微观形貌、高分辨像和选区电子衍射(SAED)。

2 实验结果

2.1 蠕变断裂时间

表 1 为 MI SiC_f/SiC-SiYBC 的拉伸蠕变断裂时间(t_u)。在相同温度下, t_u 随着应力增加而减小。例如, 蠕变温度为 1400 °C 且应力为 60 MPa 时, t_u 超过 1000 h; 而当应力增加至 85 MPa 或 100 MPa 时, t_u 仅为数小时。保持应力不变, 当蠕变温度从 1300 °C 增加至 1400 °C 时, t_u 亦显著缩短。在 1300 °C/100 MPa 条件下, MI SiC_f/SiC-SiYBC 能够保持 >1000 h 蠕变而不发生断裂; 当温度升高至 1350 °C, t_u 缩短到 24.18 h; 当温度升高至 1400 °C 时, t_u 仅为 3.78 h。

表 1 还列出了文献报道的国内外相关材料的 t_u ^[5,7,16-22]。可以看出: MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 优于国产二代 CVI-Cansas-II-SiC_f/SiC, 但仍不如国产三代 CVI-Cansas3300-SiC_f/SiC。例如, 蠕变温度为 1400 °C, 应力为 100 MPa 时, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 为 3.78 h, CVI-Cansas-II-SiC_f/SiC 的 t_u 仅为 1.60 h, 而 CVI-Cansas3300-SiC_f/SiC 的 t_u 为 82 h, 表明采用 CVI 工艺制备的 SiC_f/SiC 的 t_u 优于 MI-SiC_f/SiC-SiYBC。此外, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 也优于 CVI-Hi-Nicalon-SiC_f/SiC 和含硼基体的 Enhanced CVI-Hi-Nicalon-SiC_f/SiC。与国外三代 SiC_f/SiC 相比, 当应力 <100 MPa 时, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 优于 MI-Hi-Nicalon Type S-SiC_f/SiC 和 MI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC; 当应力 >100 MPa 时, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 则短于国外三代 SiC_f/SiC。

2.2 剩余拉伸性能

测试未发生蠕变断裂的 MI SiC_f/SiC-SiYBC 试样的剩余拉伸强度, 发现经过 1300 °C/100 MPa-1000 h、1350 °C/70 MPa-500 h、1350 °C/85 MPa-500 h 和 1400 °C/60 MPa-1000 h 条件蠕变后试样的室温抗拉强度分别为 83、100、92 和 76 MPa。根据室温抗拉强度对材料的剩余拉伸强度进行归一化处理, 得到抗拉强度保持率。如图 3 所示, 在不同条件下蠕变后, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的剩余拉伸强度显著低于原始材料。随着应力增大, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的抗拉强度保持率呈下降趋势。

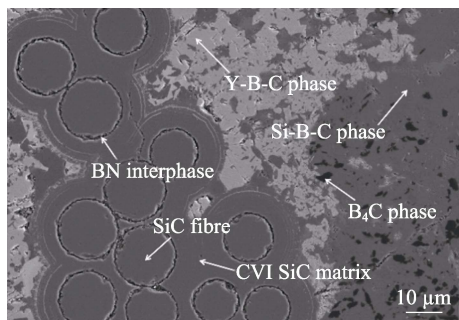


图 1 MI SiC_f/SiC-SiYBC 复合材料的微观组织
Fig. 1 Microstructure of MI SiC_f/SiC-SiYBC composites

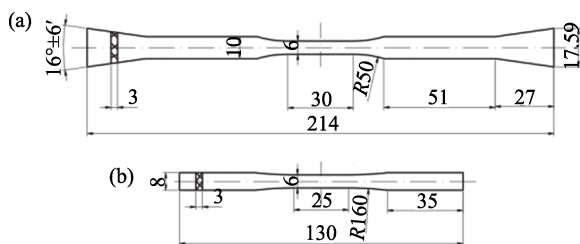


图 2 蠕变和室温拉伸试样的形状和尺寸
Fig. 2 Shape and size of (a) creep specimen and (b) room temperature tensile specimen
Unit: mm

表 1 MI SiC_f/SiC-SiYBC 和国内外相关材料在空气中的蠕变断裂时间对比

Table 1 Comparison of creep rupture time of MI SiC_f/SiC-SiYBC and related materials in air at home and abroad

Material	Process	Fiber	Temperature/°C	Stress/MPa	Creep rupture time/h	Source
SiC _f /SiC-SiYBC	MI	Cansas3300	1300	100	>1000	This work
			1300	120	52.70	
			1350	70	>500	
			1350	85	>500	
			1350	100	24.18	
			1400	60	>1000	
			1400	70	195.12	
			1400	85	1.32	
			1400	100	3.78	
SiC _f /SiC ^[17]	CVI	Cansas-II	1200	110	>560	Northwestern Polytechnical University, China
			1300	100	70	
			1400	100	1.60	
SiC _f /SiC ^[18]	CVI	Cansas3300	1300	100	>800	
			1350	80	>1000	
			1400	100	82	
SiC _f /SiC ^[19]	CVI	Hi-Nicalon	1300	75	111.10	DuPont Lanxide Composites, America
			1300	120	0.83	
Enhanced SiC _f /SiC ^[16]	CVI	Hi-Nicalon	1300	90	5.28	
			1300	150	0.23	
SiC _f /SiC ^[5,20]	MI	Hi-Nicalon Type S	1315	69	315	GE
			1315	103	190	
			1400	69	150	
			1400	103	38	
SiC _f /SiC ^[5,7,21]	MI	Sylramic-iBN	1204	165	1269	
			1315	103	500	
	CVI	Sylramic-iBN	1450	86	>300	
SiC _f /SiC ^[22]	CVI	Hi-Nicalon Type S	1400	120	>200	SNECMA, France

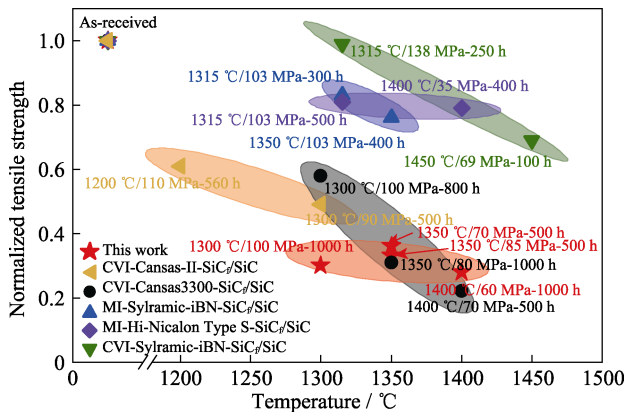


图 3 本工作与国内外相关 SiC_f/SiC 蠕变后的剩余拉伸强度^[5, 7, 17-18]

Fig. 3 Residual tensile strength after creeping of this work and related SiC_f/SiC at home and abroad^[5, 7, 17-18]

例如, 1350 °C/70 MPa 蠕变 500 h 后, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的抗拉强度保持率为 36%, 当应力增大至 85 MPa, 抗拉强度保持率降至 33%。

图 3 为国产二代 CVI-Cansas-II-SiC_f/SiC^[17]、国产三代 CVI-Cansas3300-SiC_f/SiC^[18]、国外三代 MI-Hi-Nicalon Type S-SiC_f/SiC^[5]和 MI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC^[5]等材料的抗拉强度保持率。MI SiC_f/SiC-SiYBC 的抗拉强度保持率低于国产三代 CVI-Cansas3300-SiC_f/SiC, 这与 MI 基体中存在游离硅有关。游离硅在高温下可与界面或纤维发生反应, 从而降低材料的抗蠕变性能。此外, MI-Hi-Nicalon Type S-SiC_f/SiC 和 MI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC 的抗拉强度保持率高于 70%, CVI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC 在 1315 °C/138 MPa 条件下蠕变 250 h 后的抗拉强度几乎没有下降, 这可能与 Hi-Nicalon Type S 和 Sylramic-iBN 纤维的高结晶度、优异的抗蠕变性能以及原位自生长 BN 涂层有关^[5]。

2.3 蠕变损伤形貌

图 4 为 MI SiC_f/SiC-SiYBC 在不同蠕变条件下的典型断口形貌和基体开裂情况。观察断口发

现,蠕变过程中产生了氧化区和瞬断区。氧化通常发生在材料表面或穿刺纤维附近,氧化区几乎观察不到纤维拔出现象。在 1400 °C/70 MPa 蠕变条件下,MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 为 195.12 h,其断口中心瞬断区的纤维拔出长度较短,这说明纤维和基体之间结合强度较高(图 4(a))。由图 4(d)可见,基体裂纹数量较少,仅少量横向基体裂纹分布在 MI 基体中。当蠕变应力增大到 100 MPa 时, t_u 缩短,氧化区面积减小,瞬断区纤维拔出长度增大(图 4(b))。与此同时,MI 基体中的横向裂纹数量显著增加(图 4(e))。在 1350 °C/100 MPa 蠕变条件下,材料制备过程中引入的穿刺纤维导致材料内部发生严重氧化,瞬断区可见长纤维拔出(图 4(c)),并且部分裂纹扩展至 90° 纤维束内(图 4(f))。上述结果说明:MI SiC_f/SiC-SiYBC 的基体损伤主要发生在 MI 基体中,且随着温度升高和应力增大而加剧,表明 MI 基体是影响 MI SiC_f/SiC-SiYBC 蠕变性能的关键因素。

为进一步研究 MI SiC_f/SiC-SiYBC 在蠕变过程中的氧化损伤情况,观察了不同条件下断口的氧化区。1300 °C/100 MPa 蠕变 1000 h 后,氧化区内纤

维基本无拔出。放大观察损伤纤维,发现纤维/基体界面处的孔隙被一种浅色物质填充(图 5(a))。根据该区域的 EDS 分析结果(C : O : Si : B : Y=29.4 : 32.9 : 28.1 : 0.5 : 9.2, 原子比)可知,该物质为 SiC、SiO₂ 与含 Y 氧化物的混合物。研究表明,1100 °C 以上的高温空气环境适合产生低透氧性硅酸钇(Y₂SiO₅ 和 Y₂Si₂O₇)^[12,14]。随着氧化过程的进行,纤维束间的硅酸钇、SiC 和熔融 SiO₂ 逐渐混合均匀,形成 Y-Si-O 相。因此,可以推测白色氧化物由硅酸钇、SiC 和 SiO₂ 组成。当蠕变温度为 1350 °C 时,纤维束截面覆盖了大量熔融氧化物,使纤维完全失去承载能力(图 5(b))。同时,纤维边缘出现少量白色块状氧化物,主要分布在界面。随着温度继续升高,1400 °C/70 MPa 蠕变 195.12 h 后,纤维表面的熔融氧化物厚度显著增加,界面处存在少量白色颗粒状氧化物(图 5(c))。当应力增大至 100 MPa 时,纤维和界面氧化形成孔洞,导致纤维断口平齐(图 5(d))。EDS 分析表明该区域的氧化产物为 SiO₂。综上所述,随着温度升高,SiC 纤维的氧化损伤加剧,硼硅酸盐玻璃和硅酸钇等氧化产物会加速纤维氧化失效。

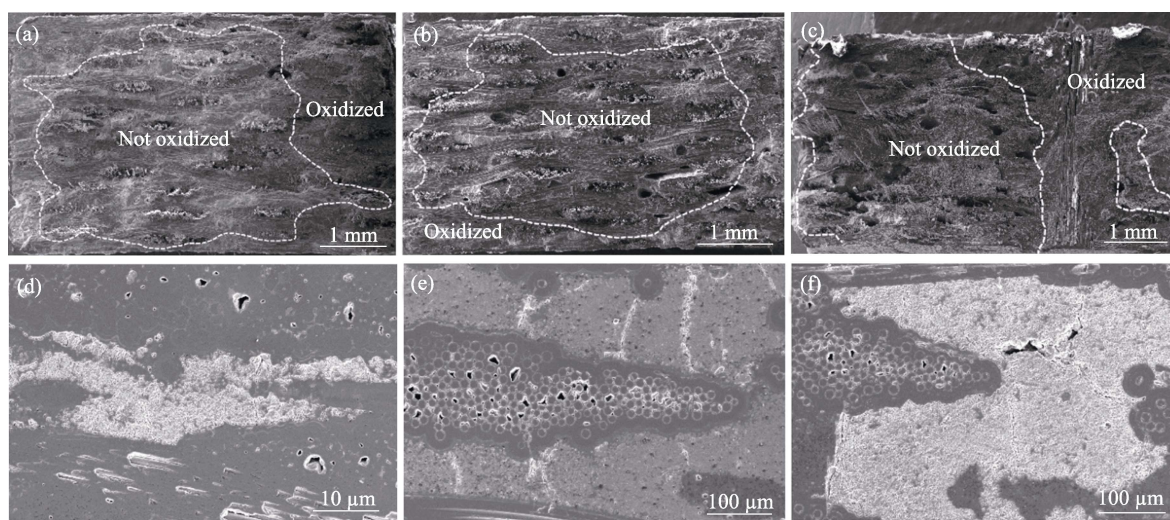


图 4 MI SiC_f/SiC-SiYBC 在不同蠕变条件下的蠕变断口和裂纹分布

Fig. 4 Creep fractures and crack distributions of MI SiC_f/SiC-SiYBC at different creep conditions

Creep fractures: (a) 1400 °C/70 MPa, 195.12 h; (b) 1400 °C/100 MPa, 3.78 h; (c) 1350 °C/100 MPa, 24.18 h
Crack distributions: (d) 1400 °C/70 MPa, 195.12 h; (e) 1400 °C/100 MPa, 3.78 h; (f) 1350 °C/100 MPa, 24.18 h

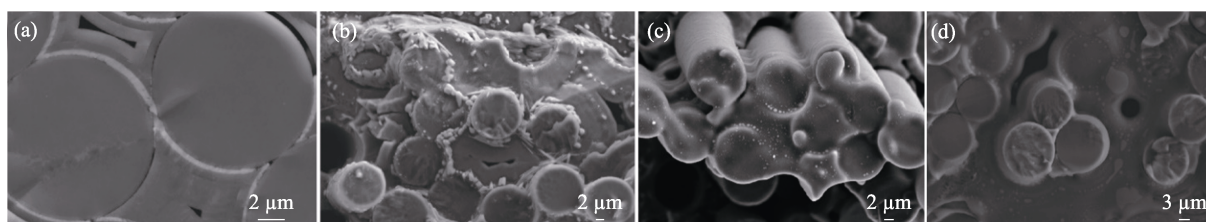


图 5 MI SiC_f/SiC-SiYBC 在不同蠕变条件下的氧化损伤

Fig. 5 Oxidative damages of MI SiC_f/SiC-SiYBC at different creep conditions

(a) 1300 °C/100 MPa, 1000 h; (b) 1350 °C/100 MPa, 24.18 h; (c) 1400 °C/70 MPa, 195.12 h; (d) 1400 °C/100 MPa, 3.78 h

2.4 物相变化与微观结构分析

为确定蠕变后 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ 的物相, 采用 XRD 分析了在 100 MPa、1300~1400 °C 条件下蠕变后的试样, 结果如图 6 所示。蠕变后, 材料主要氧化生成 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相和 Y_2O_3 相, 并且 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相的峰强随着蠕变时间延长而显著增强。同时, SiO_2 相的衍射峰也逐渐增多、增强。

图 7 为蠕变前后 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ 氧化区界面的 TEM 照片、HRTEM 照片和 SAED 图案。从图 7(a, e) 可以看出, 原始 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ 的界面相由 BN 晶粒和无定形相构成, 并且 BN 颗粒呈涡层状特征, 其衍射环为多晶环。蠕变后, BN 相发生氧化, 界面处生成 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相。通过标定 SAED 图案可知, $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 为单晶, 属于三斜晶系, 且晶体为简单点阵(图 7(f))。等轴状 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒分布在褶皱状的非晶相中, $\text{SiC}(111)$ 晶面的晶面间距为 0.25 nm

(图 7(g))。

此外, 图 8 显示, 蠕变后 SiC 纤维的晶粒尺寸 (13.63 nm) 大于原始尺寸 (12.84 nm), 这说明纤维中

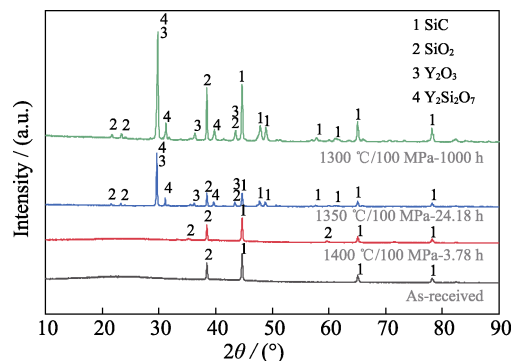


图 6 100 MPa、不同蠕变温度下 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ 的物相变化

Fig. 6 Phase changes of MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ after creep at 100 MPa and different temperatures

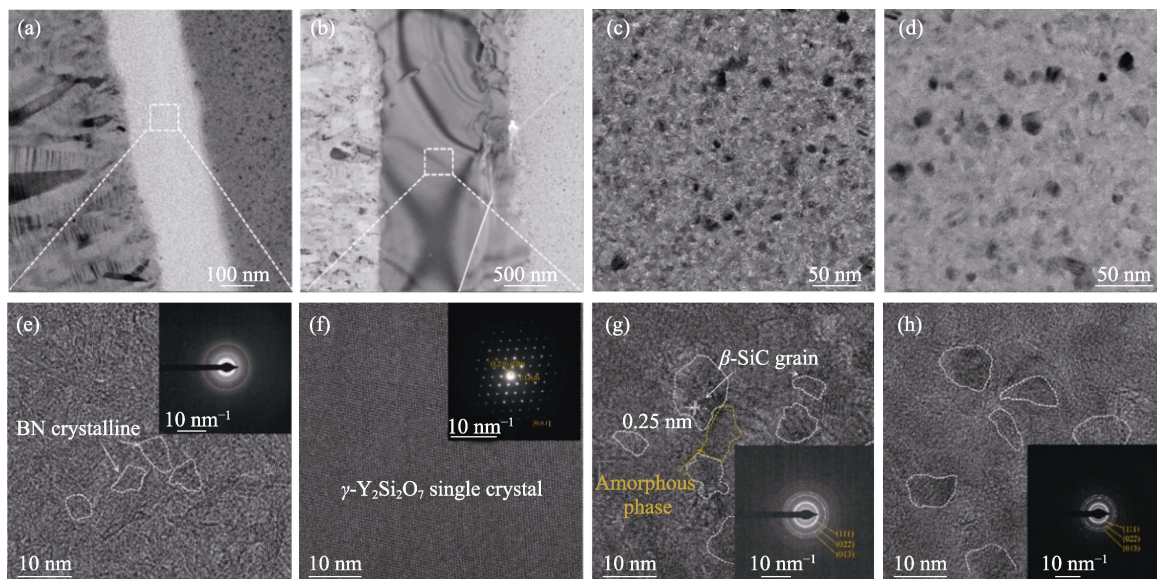


图 7 蠕变前后氧化区的界面和纤维 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of the interface and fiber in the oxidation zone before and after creep

As-received: (a, c) TEM, (e, g) HRTEM images and SAED patterns of (a, e) interface and (c, g) fiber

Creep at 1400 °C/70 MPa: (b, d) TEM, (f, h) HRTEM images and SAED pattern of (b, f) interface and (d, h) fiber

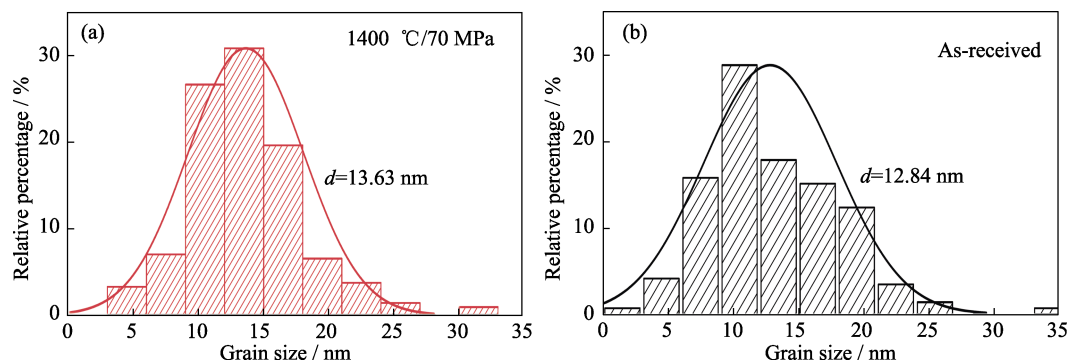


图 8 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$ SiC 纤维的晶粒尺寸变化图

Fig. 8 Grain size changes of SiC fibers in MI $\text{SiC}_f/\text{SiC-SiYBC}$

(a) After creep at 1400 °C/70 MPa for 195.12 h; (b) As-received

的 SiC_xO_y 非晶相在蠕变时转变为 β -SiC 晶粒, 并发生粗化, 从而降低纤维的蠕变性能。

3 分析与讨论

实验结果表明, MI SiC_f/SiC-SiYBC 在 1300~1400 °C 的拉伸蠕变性能和损伤行为与应力、温度密切相关。

当蠕变应力低于 σ_{PLS} , MI 基体轻微开裂(图 4(d)), 氧气对内部 SiC 纤维和 BN 界面的侵蚀较弱, t_u 较长, 此时蠕变行为由纤维和基体共同控制。而当蠕变应力高于 σ_{PLS} , MI 基体严重开裂, 失去承载能力, 横向基体裂纹增多(图 4(e)), 氧气进入材料内部, 引起纤维、界面和基体的氧化退化, 并形成界面黏结(图 5(d))。随着蠕变应力逐渐增大, MI 基体的开裂程度加剧, t_u 减小, 此时蠕变行为主要由纤维主导。

综上所述, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变损伤主要表现为 MI 基体开裂、BN 界面与 SiC 纤维的氧化退化、硼硅酸盐玻璃填充界面孔隙以及纤维断裂等。MI SiC_f/SiC-SiYBC 在 1300~1400 °C 的氧化损伤与这些损伤模式有关。

在 1300 °C 时, MI 基体基本不开裂, SiC 纤维和 BN 界面的氧化损伤发展缓慢, 纤维主要发生被动氧化, 其表面 SiO₂ 层较薄且致密, 氧化物填充界面孔隙(图 5(a)), 阻止氧化性气体进一步侵蚀内部纤维, 因此 1300 °C 下的 t_u 较长。而在 1350 °C 时, 纤维表面氧化层增厚并开裂, 氧气通过裂纹和孔隙进入材料内部, 导致纤维和界面氧化加剧。随着蠕变的进行, MI 基体中的 Y 原子逐渐扩散至内部纤维和界面处, 与 B₂O₃、熔融 SiO₂ 和 SiC 等反应生成硼硅酸盐玻璃和 Y₂Si₂O₇ 相, 使纤维和基体完全黏结, 界面形成强结合(图 5(b))^[23]。当温度升高至 1400 °C 时, SiC 基体和纤维的氧化速率显著增加^[24], 纤维束表面覆盖大量熔融 SiO₂(图 5(c, d)), 熔融 SiO₂ 能够迅速封填界面孔隙, 抑制纤维进一步氧化。然而, 随着蠕变的进行, SiO₂ 玻璃相会在裂纹尖端处形成应力集中^[7], 从而显著缩短蠕变寿命, 因此 1400 °C 下的 t_u 较短。

此外, SiC 纤维在 1300~1400 °C 的高温氧化将显著缩短 t_u 。在氧化过程中, 纤维主要发生 SiC_xO_y 非晶相的分解和 SiC 晶粒的长大。在 1350 °C 以下, SiC 纤维的氧化过程主要受氧扩散控制^[25]。此时纤维中的 SiC_xO_y 非晶相、游离碳和 β -SiC 晶粒氧化生成 SiO₂, 并伴随 CO 和 CO₂ 的释放。气体逸出导致纤维内部形成孔洞和裂纹, 进而为氧气进入纤维内

部提供通道。随着蠕变温度从 1300 °C 升高到 1350 °C, 纤维表面氧化层逐渐增厚, 同时氧化层中的 SiO₂ 由非晶态转变为晶态。Presser 等^[26]发现非晶态 SiO₂、SiC 和结晶态 SiO₂ 的热膨胀系数依次增大, 该差异将导致氧化层进一步开裂。当蠕变温度为 1400 °C 时, SiC 纤维的氧化过程由氧化反应控制, SiC/SiO₂ 界面处的孔隙增多, 并且纤维表面氧化层出现贯穿性裂纹, SiO₂ 结晶度和晶粒尺寸增大(图 7), 使纤维氧化速率进一步加快。

根据复合材料的蠕变断裂时间和蠕变损伤分析可知, SiC 纤维和 MI 基体是影响 MI SiC_f/SiC-SiYBC 蠕变性能的关键因素。结合 2.1 节分析, 在 1300~1400 °C 范围内, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变性能优于国内外二代 CVI SiC_f/SiC, 这可能是由于 Cansas3300 纤维比 Cansas-II 和 Hi-Nicalon 具有更低的 C/Si 比和氧含量^[27], 并且 MI 基体中的自愈合组分也有助于改善复合材料的 t_u 。然而, MI 基体中较多的残余 Si 和裂纹在蠕变过程中会显著缩短材料的 t_u 。因此, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变性能低于 CVI-Cansas3300-SiC_f/SiC。与 MI-Hi-Nicalon Type S-SiC_f/SiC 和 MI-Sylramic-iBN-SiC_f/SiC 相比, 当应力小于 σ_{PLS} (如 70、100 MPa, 接近国外的 69、103 MPa 应力水平)时, MI 基体缓慢开裂, 硼硅酸盐玻璃等迅速填充基体裂纹和界面孔隙, SiC 纤维氧化损伤较小, 使得 MI SiC_f/SiC-SiYBC 具有更长的 t_u 。当应力高于 σ_{PLS} (如 120 MPa)时, MI 基体严重开裂, SiC 纤维迅速氧化退化, 导致 t_u 显著降低。此外, Hi-Nicalon Type S 和 Sylramic-iBN 纤维优异的抗蠕变性能也将增加 MI SiC_f/SiC 的 t_u 。

4 结论

1)在 1300~1400 °C 范围内, MI SiC_f/SiC-SiYBC 的 t_u 随温度升高或应力增加而降低。与国外同代材料相比, MI SiC_f/SiC-SiYBC 在较低应力(如 70 和 85 MPa)服役时, 其 t_u 更长, 甚至优于国外同代材料水平。

2)MI SiC_f/SiC-SiYBC 的蠕变损伤主要包括基体开裂、BN 界面与 SiC 纤维的氧化退化、硼硅酸盐玻璃和硅酸钇填充界面孔隙等。

3)MI SiC_f/SiC-SiYBC 在 1300~1400 °C 的蠕变行为与温度和应力密切相关。当应力高于 σ_{PLS} 时, 随着温度升高, 基体逐渐开裂, 硼硅酸盐玻璃和硅酸钇等填充 SiC 纤维和 BN 界面的孔隙, 造成界面黏

结, 导致基体裂纹进一步扩展。

参考文献:

- [1] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战. *材料工程*, 2019, **47(2)**: 1.
- [2] 李崇俊. SiC/SiC 复合材料及其应用. *高科技纤维与应用*, 2013, **38(3)**: 1.
- [3] ALMANSOUR A. Characterizing ceramic-matrix composites to improve durability. *American Ceramic Society Bulletin*, 2016, **95(5)**: 35.
- [4] KOWBEL W, BRUCE C A, TSOU K L, *et al.* High thermal conductivity SiC/SiC composites for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, **283**: 570.
- [5] BHATT R T, HALBIG M C. Creep properties of melt infiltrated SiC/SiC composites with Sylramic™-iBN and Hi-Nicalon™-S fibers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19(2)**: 1074.
- [6] DICARLO J A, ROODE M V. Ceramic composite development for gas turbine engine hot section components. ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air, Barcelona, 2006: 221.
- [7] BHATT R T, KISER J D. Creep behavior and failure mechanisms of CVI and PIP SiC/SiC composites at temperatures to 1650 °C in air. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(13)**: 6196.
- [8] CHRISTENSEN V L, ZOK F W. Insights into internal oxidation of SiC/BN/SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(2)**: 1561.
- [9] VAUGHN W L, MAAHS H G. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73(6)**: 1540.
- [10] 黄璇璇, 郭双全, 姚改成, 等. 航空发动机 SiC/SiC 复合材料环境障碍涂层研究进展. *航空维修与工程*, 2017(2): 28.
- [11] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(3)**: 1747.
- [12] HE F, CAO Y J, LIU Y S, *et al.* Self-healing and failure behavior of yttrium silicate coated SiC_f/SiC composites in air at elevated temperatures. *Ceramics International*, 2023, **49(3)**: 5335.
- [13] LI J X, LIU Y S, HE F, *et al.* Preparation and properties of SiC/SiC-SiYC with excellent water-oxygen corrosion resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(14)**: 6606.
- [14] ZHANG B H, LIU Y S, GAO Y Q, *et al.* Water and oxygen corrosion resistance of SiC_f/SiC-SiYBC composites prepared by reactive melt infiltration at 1300 °C–1500 °C. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, **21(2)**: 1094.
- [15] 高雨晴. 反应熔渗法制备抗水腐蚀 Si-Y-C 陶瓷基复合材料的工艺研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2021.
- [16] ZHU S J, MIZUNO M, NAGANO Y, *et al.* Creep and fatigue behavior in an enhanced SiC/SiC composite at high temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81(9)**: 2269.
- [17] JING K K, GUAN H Y, ZHU S Y, *et al.* Tensile creep behavior of Cansas-II SiC_f/SiC composites at high temperatures. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(2)**: 177.
- [18] 管皞阳. 国产三代 2D-SiC_f/SiC 的高温拉伸蠕变性能及损伤机理. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2024.
- [19] ZHU S J, MIZUNO M, KAGAWA Y, *et al.* Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites: a review. *Composites Science and Technology*, 1999, **59(6)**: 833.
- [20] LAMON J. Properties and characteristics of SiC and SiC/SiC composites//KONINGS R J M, STOLLER R E. *Comprehensive nuclear materials*. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2020: 400.
- [21] MORSCHER G N. Tensile creep of melt-infiltrated SiC/SiC composites with unbalanced Sylramic-iBN fiber architectures. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, **8(2)**: 239.
- [22] LACOMBE A, SPRIET P, HABAROU G, *et al.* Ceramic matrix composites to make breakthroughs in aircraft engine performance. 50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Palm Springs, 2009: 2675.
- [23] HE F, LIU Y S, LI J X, *et al.* The impact of water and oxygen contents on the corrosion performance of yttrium silicate modified SiC_f/SiC composites under high temperature conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(4)**: 2065.
- [24] JACOBSON N S, MYERS D L. Active oxidation of SiC. *Oxidation of Metals*, 2011, **75(1)**: 1.
- [25] NARUSHIMA T, GOTO T, IGUCHI Y, *et al.* High-temperature oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen at 1823 to 1923 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73(12)**: 3580.
- [26] PRESSER V, NICKEL K G. Silica on silicon carbide. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2008, **33(1)**: 1.
- [27] 曲诚诚. 国产 SiC 纤维的性能表征及抗氧化行为研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2021.