

1100 °C 水氧环境下 Mini-SiC_f/BN/SiC 的 基体/界面/纤维一体化氧化机制

戚 芳¹, 刘 辉¹, 吴郑敏¹, 陆 毅¹, 吴雯雯², 王 震¹

(1. 乌镇实验室, 桐乡 314000; 2. 陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710000)

摘 要: SiC_f/SiC 复合材料具备耐高温、抗氧化、高强度等特性, 在航空航天热防护领域具有重要应用前景。在服役条件下, 材料需长期承受热、水、氧等多种环境因素的耦合作用, 其失效机理和损伤规律极为复杂。本研究以 SiC_f/BN/SiC 迷你复合材料(Mini-SiC_f/BN/SiC)为试材, 通过多尺度宏/微观表征手段, 探究其在 1100 °C 水氧耦合环境下的循环氧化行为, 重点分析基体/界面/纤维一体化氧化机制。结果表明: 氧化初期, 试材基体表面生成无定型 SiO₂ 玻璃层, 表面相对光滑; 随着氧化过程的持续, SiO₂ 结晶度逐渐提高, 导致氧化层局部剥落, 表面粗糙度先减小后增大。X 射线显微镜分析结果表明, 经循环氧化处理后, 试材内部产生大量微小缺陷, 缺陷总数呈数量级增加(约 107 倍), 小尺寸缺陷主要分布于基体表面, 且氧化产物对缺陷起到一定填充作用。试材拉伸性能在循环氧化前后未发生显著变化, 平均拉伸强度分别为(328.47±32.84)和(343.27±35.71) MPa, 这表明“强基体-弱界面”的协同氧化增韧机制仍有效。具体而言, 平行于纤维轴方向, 界面层和附近基体、纤维生成的 SiO₂ 和硼硅酸盐玻璃能够填充缺陷; 垂直于纤维轴方向, 基体内形成的动态“外层多孔可牺牲层-中层致密 SiO₂-内层 SiC 基体”三维防护屏障, 构成了基体/界面/纤维一体化氧化机制, 可显著缓解热-水-氧环境下循环氧化对材料的侵蚀。

关 键 词: Mini-SiC_f/BN/SiC; 循环氧化; 高温水氧环境; 多尺度表征; 氧化机制

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0340-09

Matrix/Interface/Fiber Integrated Oxidation Mechanism of Mini-SiC_f/BN/SiC in Water-oxygen Environment at 1100 °C

QI Fang¹, LIU Hui¹, WU Zhengmin¹, LU Yi¹, WU Wenwen², WANG Zhen¹

(1. Wuzhen Laboratory, Tongxiang 314000, China; 2. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710000, China)

Abstract: SiC_f/SiC composites exhibit advantages such as high-temperature resistance, oxidation resistance and high strength, making them a “star” candidate material in the field of aerospace thermal protection. Under operational conditions, these materials are subjected to prolonged multiple coupled fields such as heat, water and oxygen, exhibiting complex failure mechanisms and damage evolution patterns. This study investigated the integrated oxidation mechanism of the matrix/interface/fiber in Mini-SiC_f/BN/SiC composites under cyclic oxidation at 1100 °C in a water-oxygen coupled environment by using multi-scale macro/micro characterization techniques. The results

收稿日期: 2025-06-12; 收到修改稿日期: 2025-08-08; 网络出版日期: 2025-08-26

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3707700) National Key R&D Program of China (2022YFB3707700)

作者简介: 戚 芳(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: qif@wuzhenlab.com

QI Fang (1996-), female, Master candidate. E-mail: qif@wuzhenlab.com

通信作者: 王 震, 研究员. E-mail: wangz@wuzhenlab.com

WANG Zhen, professor. E-mail: wangz@wuzhenlab.com

showed that during the initial oxidation stage, an amorphous SiO₂ glass layer with relatively smooth morphology formed on the material surface. However, with an increase in crystallinity, localized spallation occurred in the oxide layer, causing the surface roughness to initial decrease and subsequent increase. X-ray microscope results showed that numerous micro-defects were generated within the material after cyclic oxidation, and the number of defects increased by orders of magnitude (about 107 fold). Majority of these micro-defects were mainly distributed on the matrix surface, and the oxidation products played a certain filling role in these defects. The tensile strength showed no significant variation before ((328.47±32.84) MPa) and after ((343.27±35.71) MPa) cyclic oxidation, indicating continued effectiveness of the synergistic toughening mechanism of “strong matrix-weak interface”. These observations indicate that an integrated oxidation protection mechanism involving matrix, interface and fiber exists in the Mini-SiC_f/BN/SiC, which is predicated on the filling of defects by SiO₂ and borosilicate glass generated by its interface layer and adjacent matrix with fibers in the direction parallel to the fiber axis. Dynamic “outer porous sacrificial layer–middle dense SiO₂–inner SiC matrix” is a three-dimensional protective barrier of the matrix in the direction perpendicular to the fiber axis. This dual-protection system substantially alleviates material degradation under cyclic thermal water oxidative conditions.

Key words: Mini-SiC_f/BN/SiC; cyclic oxidation; high-temperature water-oxygen environment; multi-scale representation; oxidation mechanism

SiC_f/SiC 复合材料是以 SiC 纤维为增强体, SiC 陶瓷为基体, 并以 BN、SiC 或 PyC(热解碳)等作为界面相的一种陶瓷基复合材料。该材料因具备耐高温、抗氧化、高强度和轻质量等性能, 被应用于航空发动机燃烧室内衬、高压涡轮外环及喷管等高温热端部件^[1-3]。然而, 在高温服役过程中, SiC_f/SiC 复合材料需承受高温水氧耦合环境的侵蚀^[4-5]。因此, 研究其在高温水氧环境下的损伤演化及失效机理, 对提升其服役性能具有重要意义。目前, 已有许多学者针对 SiC_f/SiC 复合材料在高温水氧下的氧化行为开展了研究。吴守军^[6]研究表明, 1000 °C 以上, 水氧环境加快了 SiC_f/SiC 复合材料的氧化, 且氧化速率随 H₂O/O₂ 分压比或温度的升高而显著增加。Wang 等^[7]研究了 SiC_f/SiC 复合材料在 500~1100 °C 范围内的水氧腐蚀行为, 发现 900 °C 以上, SiC 氧化生成的 SiO₂ 可封闭孔隙, 从而阻止其进一步氧化并有效保留材料的力学性能。Christensen 等^[8]研究表明, 在 1000 °C 水蒸气环境下, SiC/BN/SiC 复合材料中结晶态 BN 挥发留下的孔隙会被纤维/基体表面形成的 SiO₂ 填充直至封闭, 这一过程由反应动力学控制。Zhang 等^[9]研究发现, SiC_f/SiC 复合材料经 1300 °C 水氧环境腐蚀 120 h 后, 形成的液态非晶 SiO₂ 填充界面氧化留下的孔隙并与纤维产生强结合; 同时, SiO₂ 相变引发的层内应力累积会使其开裂, 进而破坏纤维, 最终导致材料失效。上述研究主要集中于块状陶瓷基复合材料的水氧腐蚀行为。但在

实际服役条件下, 材料会承受热物理与化学损伤的耦合作用, 其失效机理和损伤规律极为复杂。尤其是块状陶瓷基复合材料, 由于其由多个不同方向和排列的纤维束组成, 多尺度、非均匀的结构特点决定了其复杂的多尺度损伤耦合特性。

相比于块状陶瓷基复合材料, 由单个纤维束和基体组成的迷你复合材料在基本尺度上与其对应, 且在高温水氧环境下的失效机理相似, 可准确表征其不同服役环境下的结构和性能。迷你复合材料具有制作成本低、实验效率高、性能表征准确和失效机理研究便利等优点, 是一种极具潜力的研究体系。Chen 等^[10]研究了高温长时热处理对 Mini-SiC_f/SiC 复合材料力学性能的影响。结果表明, 在 1200 °C 以上, 随着热处理时间的延长, 纤维损伤程度加剧, 材料力学性能持续恶化, 断口处纤维拔出长度逐渐缩短。Emmanuel 等^[11]研究了水热环境对含 Y₂Si₂O₇ 界面层的 Mini-SiC_f/SiC 复合材料的影响。研究发现, 氧化后材料的拉伸强度保持率和纤维拔出率较高, 表明该界面层有效维持了弱纤维–基体界面结合; 扫描电子显微镜结果也显示拉伸端口处纤维脱黏现象明显。

尽管已有研究关注热/水/氧处理对迷你复合材料结构和力学性能的影响, 但对其宏/微观多尺度精细化表征仍显不足。在实际服役中, 高温热端部件不断承受热循环过程, 导致材料氧化损伤、微观结构变化及力学性能退化, 因此研究其高温水氧循环

氧化行为至关重要。本研究以 Mini-SiC_f/BN/SiC 为试材,通过循环氧化的实验方法,探究其在 1100 °C 水氧环境、不同循环氧化时间下的氧化机制。采用 X 射线衍射仪、激光共聚焦显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析、拉伸强度等手段,从宏观和微观角度对材料的微观结构演化及损伤失效机理进行多尺度精细化分析。特别是利用 X 射线显微镜(XRM)扫描分析 Mini-SiC_f/BN/SiC 在同一位置的氧化情况,对其内部裂纹、气孔等缺陷分布特征和结构演化规律进行三维可视化表征。从基体/界面/纤维一体化的角度,多尺度探究了该复合材料的氧化机制。

1 实验方法

1.1 材料制备与处理

本实验采用第三代 SiC 纤维(福建立亚新材料有限公司)作为增强体,利用化学气相渗透(CVI)工艺在其表面沉积 BN 界面层及 SiC 基体,制备得到 Mini-SiC_f/BN/SiC。为研究该材料在高温水氧环境下的循环氧化行为,对其进行了不同时间的循环氧化实验。首先,将 Mini-SiC_f/BN/SiC 试材剪成长度为 50 mm 的样条,称重并记录其初始质量,然后将其置于管式炉(SLGL-1200,上海钜晶精密仪器制造有限公司)中,在 1100 °C、90% H₂O-10% O₂(体积分数)水氧环境下进行循环氧化实验。以 20 h 为一个循环氧化周期,总氧化时间为 100 h,实验过程中记录样品的质量变化。对不同循环氧化时间考核后的样品进行表征。其中,测试表面粗糙度时,需将试样折断,收集掉落的单束 Mini-SiC_f/BN/SiC 进行测试。材料的断面和表面经镶嵌、磨抛制样后进行微观结构表征。断面镶嵌样在磨抛过程中,使用游标卡尺测量其高度并控制研磨量,分别磨抛至距材料一端 1 和 10 mm 的位置,具体位置如图 1(a)所示。拉伸试样件示意图如图 1(b)所示,试样长度为 50 mm,试验长度为 25 mm,采用 AB 胶将试样和尼龙夹具黏接固定。

1.2 测试方法

采用赛多利斯 BSA124S-CW 型电子天平称量 Mini-SiC_f/BN/SiC 的质量变化。采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)表征材料的物相组成,设备参数设置为:管电压 45 kV,步长 0.02°,扫描范围 2 θ =10°~80°,扫描速率 10 (°)/min。采用德国蔡司 LSM900 型激光共聚焦显微镜(LSCM)观察单束 Mini-SiC_f/BN/SiC 的表面形貌,并获得表面三

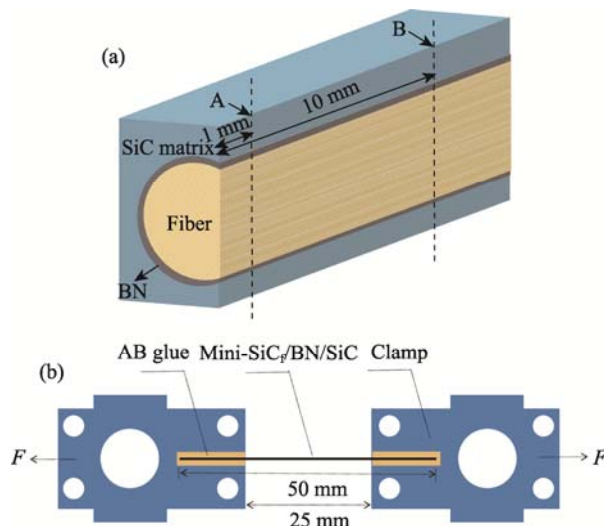


图 1 Mini-SiC_f/BN/SiC 的测试示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the test for Mini-SiC_f/BN/SiC
(a) Location of SEM test; (b) Tensile test specimen

维图和表面粗糙度 S_a 。设备物镜倍数为 50 $\times$,选取表征区域为 38 μm $\times$ 76 μm 。采用德国蔡司 Sigma 300 型场发射扫描电镜(FE-SEM)分析材料截面的原始形貌。采用荷兰飞纳 Phenomenon 型台式扫描电子显微镜(SEM)分析材料的微观形貌和能谱(EDS)。采用长春方锐科技有限公司 WDW-100 型电子万能试验机对复合材料进行拉伸测试,加载速率为 0.2 mm/min。采用德国蔡司 Xradia 610 versa 型 X 射线显微镜(XRM)分析材料的内部结构,扫描模式为 bin2,曝光时间为 1 s,空气情况下电压和功率分别为 80 kV 和 10 W,分辨率为 1.50 μm 。基于 VG Studio 软件进行三维重建,采用阈值分割的方式获取缺陷和基体等组分的微结构信息,以分析缺陷分布特征。

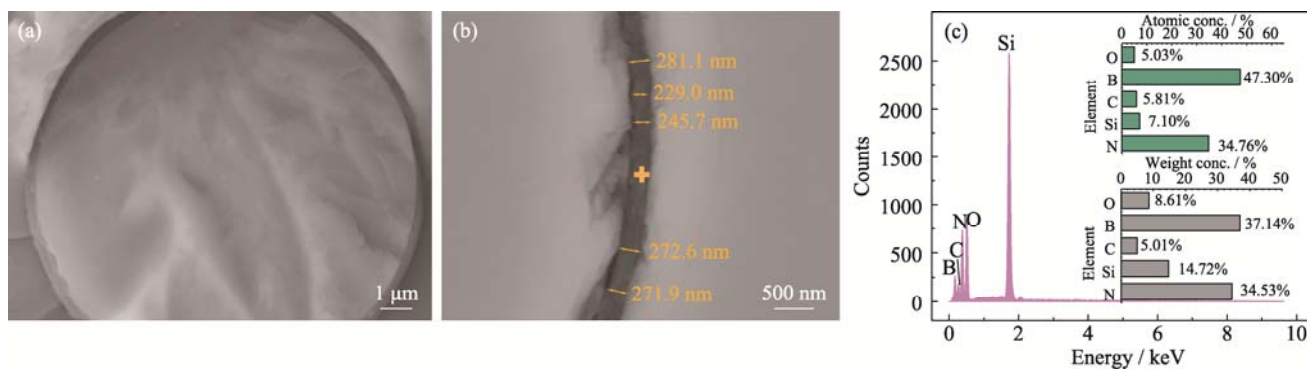
2 结果与讨论

2.1 样品微观结构

Mini-SiC_f/BN/SiC 的断口微观形貌如图 2 所示,BN 界面相与纤维和基体的结合均较为紧密,BN 界面层厚度为 200~300 nm,呈现出较明显的层状结构。EDS 分析表明,BN 界面中主要含有 B 和 N 元素,并检测到 5.03%(原子分数)的 O 元素,推测为制备过程中反应气体或设备环境引入的氧污染。此外,还检测到微量 Si 和 C 元素,这可能是 EDS 分析时电子束穿透深度达到邻近 SiC 基体区域,受到基体信号干扰的结果。

2.2 Mini-SiC_f/BN/SiC 的氧化行为

记录三个 Mini-SiC_f/BN/SiC 试材的质量变化与

图2 原始 Mini-SiC_f/BN/SiC 的 SEM 照片(a, b)和 EDS 图谱(c)Fig. 2 SEM images (a, b) and EDS pattern (c) of the original Mini-SiC_f/BN/SiC composite

氧化时间的关系,结果如图3所示。试材质量逐渐增加,其中氧化0~20 h内增重较明显,随着氧化时间延长,增重速率逐渐变小;当氧化达到80~100 h时,质量曲线趋于平缓。试材的平均质量变化率呈抛物线规律,经100 h循环氧化后,质量增加了3.06%,说明Mini-SiC_f/BN/SiC的氧化增重对试材的质量变化起主导作用。

对Mini-SiC_f/BN/SiC基体表面分别进行SEM、LSCM和XRD表征,结果如图4~图6所示。SEM照片显示,未经氧化的材料表面呈交错的棒状,较为粗糙(图4(a)),利用LSCM测得其 S_a 为1.472 μm 。氧化20 h后,由于SiC在氧化初期生成的产物呈无定型玻璃态,材料表面变得相对光滑, S_a 减小至1.241 μm (图5(c, d))。随着循环氧化时间进一步延长,试材表面SiO₂衍射峰(PDF#82-1406)逐渐增强(图6),说明SiO₂氧化层的生长和发育逐渐完善,由无定型向结晶态转变,形成更有序的晶体结构,其结晶度不断提高。与此同时,基体的 S_a 不断增大。虽然SiC与水氧气氛反应生成Si(OH)₄和H₂等气体逸出,导致氧化层表面出现气孔、微裂纹并局部剥落,但整体仍保持相对光滑和完整。

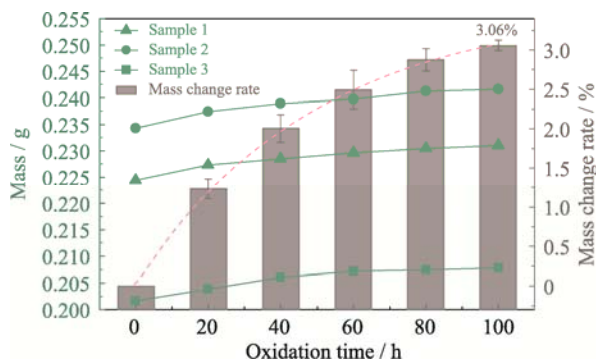


图3 Mini-SiC_f/BN/SiC 的质量变化与循环氧化时间的关系
Fig. 3 Relationship between mass change and cyclic oxidation time of Mini-SiC_f/BN/SiC

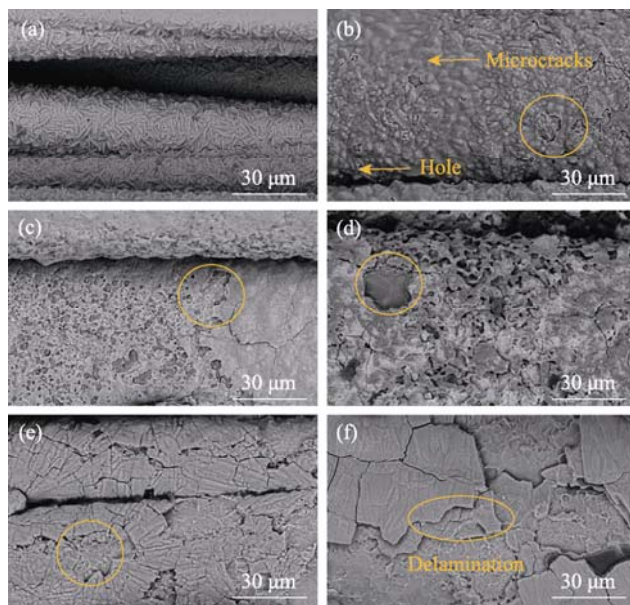


图4 循环氧化不同时间的 Mini-SiC_f/BN/SiC 表面 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of Mini-SiC_f/BN/SiC surface after cyclic oxidation for different time

(a) 0 h; (b) 20 h; (c) 40 h; (d) 60 h; (e) 80 h; (f) 100 h

当氧化时间为40~60 h时(图4(c, d)),试材表面变得疏松多孔。这是由于结晶态SiO₂与SiC的热膨胀系数存在数量级差异,引起热应力,从而导致SiO₂氧化层破裂并生成微裂纹^[12-14]。随着微裂纹的扩展,氧化层与基体界面处产生界面剪切应力,引起氧化层滑移甚至局部剥落^[15],使得 S_a 不断增大。当氧化时间为80~100 h时, SiO₂衍射峰变得更加尖锐,材料表面出现宽度较大的粗裂纹,并相互连接成网格状结构,同时伴随氧化物分层剥落现象。氧化物分层剥落使基体再次暴露于水氧环境中,水氧气氛通过孔隙、微裂纹、氧化层等途径沿垂直于纤维轴方向扩散,进而形成新的氧化程度较低的氧化层。这一过程不断重复,构建了动态更新的“外层多孔可牺牲层-中层致密SiO₂-内层SiC基体”三维防护屏障。这不仅周期性地消耗和剥离了局部氧浓度

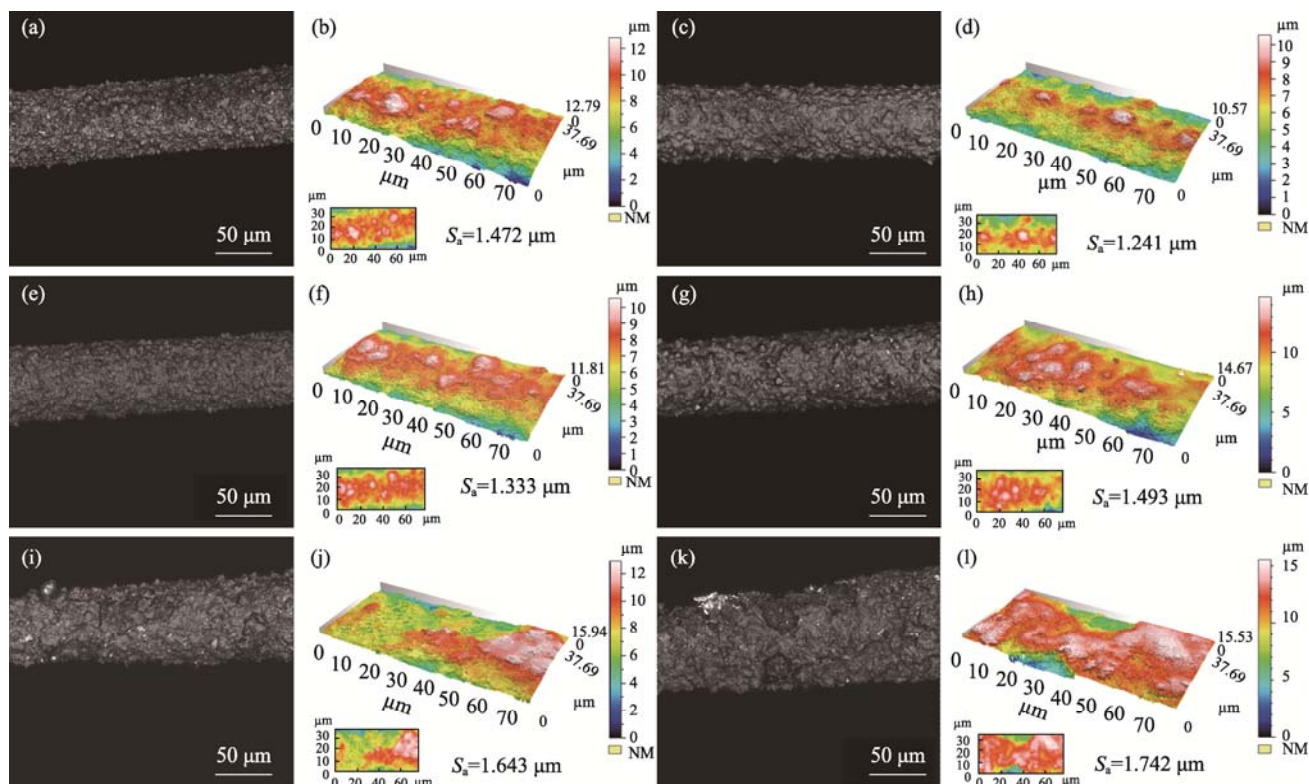


图 5 循环氧化不同时间的 Mini-SiC_f/BN/SiC 的表面形貌、三维图和粗糙度

Fig. 5 Surface morphologies, 3D images and roughnesses of Mini-SiC_f/BN/SiC after cyclic oxidation for different time (a, b) 0 h; (c, d) 20 h; (e, f) 40 h; (g, h) 60 h; (i, j) 80 h; (k, l) 100 h

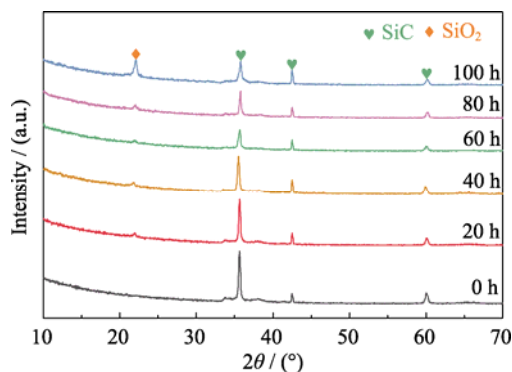


图 6 循环氧化不同时间的 Mini-SiC_f/BN/SiC 表面 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of Mini-SiC_f/BN/SiC surface after cyclic oxidation for different time

梯度, 还抑制了氧化反应沿垂直于纤维轴方向的进一步发展。结合图 3 和图 4 还可看出, 在氧化腐蚀过程中, 材料的质量变化呈现复杂的竞争机制: 一方面, 氧化物的持续形成导致材料增重; 另一方面, 活性氧化产物挥发和氧化层剥落造成质量损失。两者之间的动态平衡使得材料的增重速率逐渐变缓。总体上, 平均质量变化率遵循抛物线规律, 表明扩散控制占主导地位, 但微观尺度上 SiO₂ 层的剥落现象揭示了水氧腐蚀反应的动态竞争过程: 从初始反应控制阶段转变为以扩散控制为主导, 并伴随反

应-扩散的动态竞争。

对不同循环氧化时间下 Mini-SiC_f/BN/SiC 的截面进行 SEM 表征与分析, 结果如图 7 和图 8 所示。

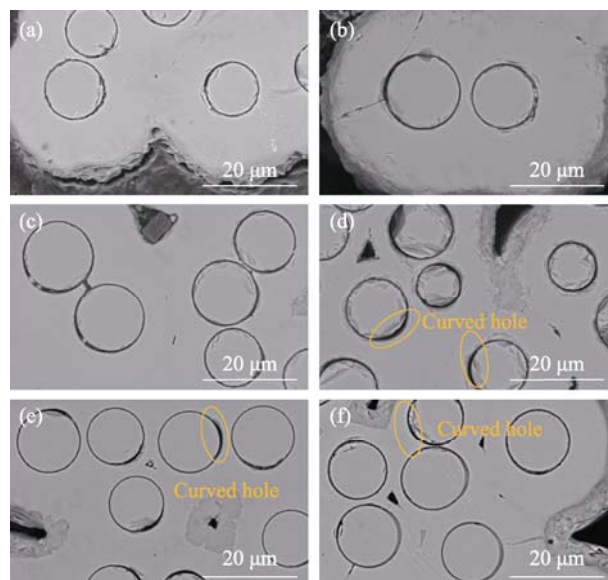


图 7 循环氧化不同时间的 Mini-SiC_f/BN/SiC 中部(距端头 10 mm)位置的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the middle part of Mini-SiC_f/BN/SiC (10 mm from the end) after cyclic oxidation for different time (a) 0 h; (b) 20 h; (c) 40 h; (d) 60 h; (e) 80 h; (f) 100 h

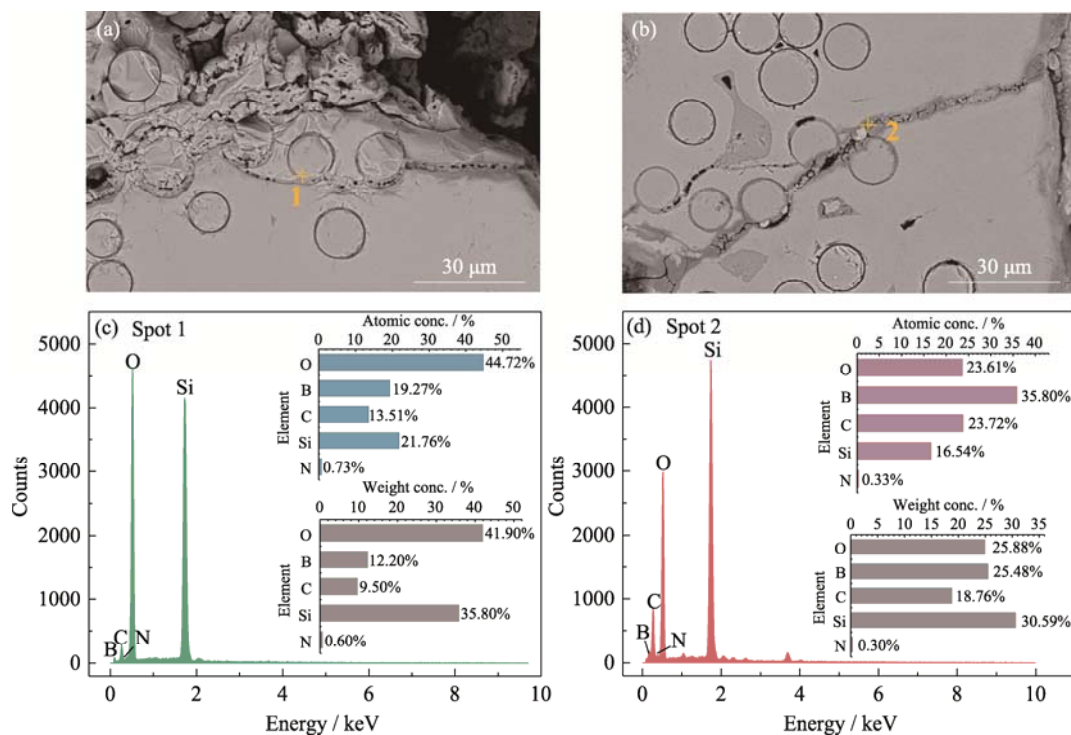


图8 氧化 100 h 后 Mini-SiC_f/BN/SiC 近端头(距端头 1 mm)位置的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig. 8 SEM images and EDS patterns of Mini-SiC_f/BN/SiC near the tip (1 mm away from the tip) after oxidation for 100 h (a, b) SEM images; (c) EDS-spot 1; (d) EDS-spot 2

由图 7(a~c)可知, 当氧化 0~40 h 时, Mini-SiC_f/BN/SiC 中部(距端头 10 mm)位置的 BN 界面层较完整。氧化至 60~100 h 时, BN 界面层氧化挥发发现象明显加剧, 出现了明显的弧形孔洞(图 7(d~f))。结合图 8 氧化 100 h 后 Mini-SiC_f/BN/SiC 近端头位置的 SEM 和 EDS 结果可知, 近端头处材料的氧化程度显著高于内部, 其基体内存在弧形孔洞和裂纹等缺陷, 且缺陷附近填充有 O、B、Si、C 等元素组成的氧化物。这说明缺陷附近除了基体 SiC 外, 还包含由界面层两侧的基体和纤维氧化生成的 SiO₂ 和进一步反应生成的硼硅酸盐(B₂O₃·xSiO₂)。但由图可知, 此时缺

陷并未被完全弥合, 相对于沿垂直于纤维轴方向的扩散, 氧化气氛更易通过孔洞和裂纹等缺陷沿平行于纤维轴方向进入材料内部。

2.3 高温水氧考核前后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的 XRM 扫描分析

为进一步深入分析 Mini-SiC_f/BN/SiC 内部的缺陷状态变化, 选取易被严重氧化的近端头部分进行 XRM 扫描测试, 观察其同一位置氧化前后内部裂纹、气孔等缺陷分布特征和三维结构变化, 结果如图 9~图 11 所示。其中, 不同颜色代表 0~0.0001 mm³

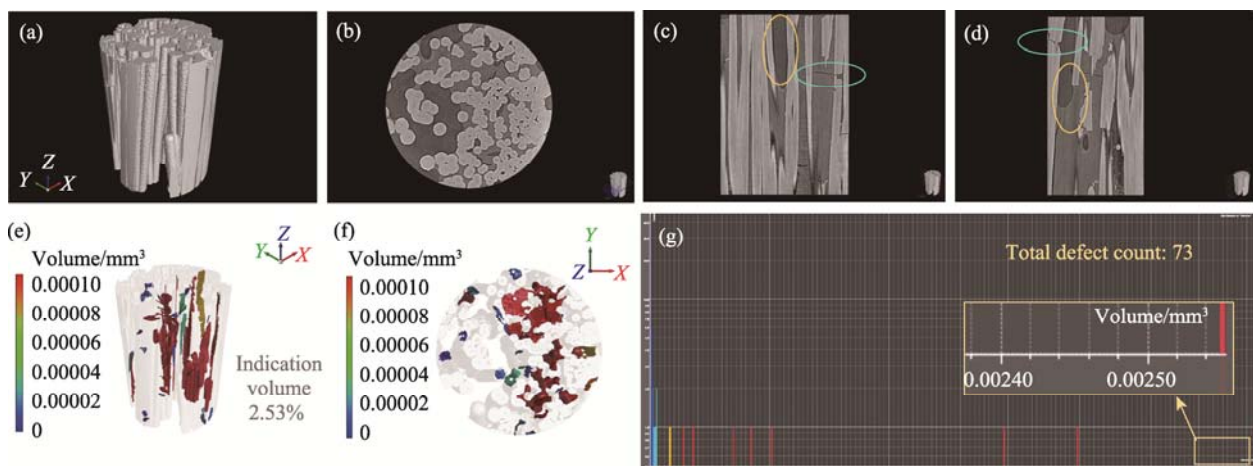
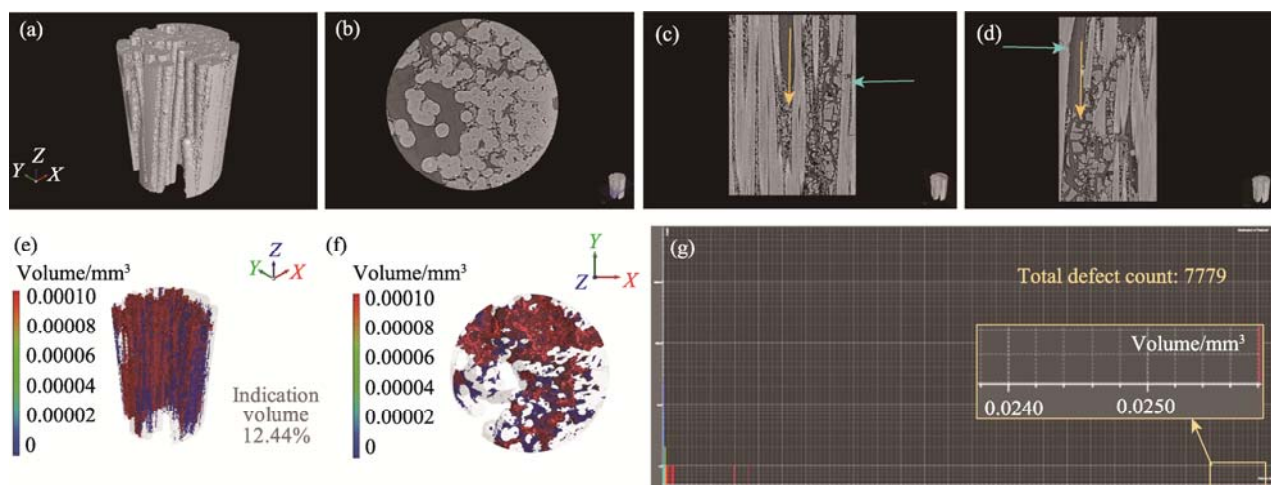


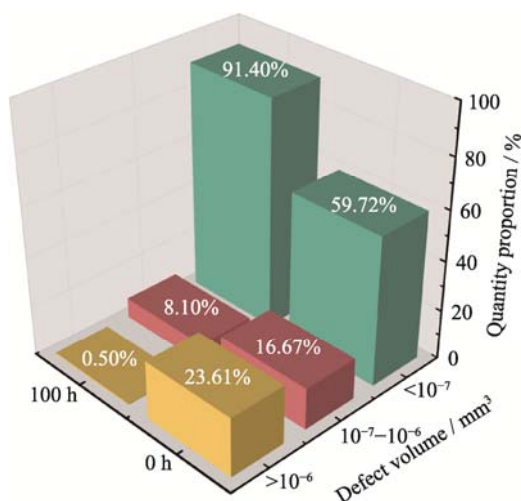
图9 氧化前 Mini-SiC_f/BN/SiC 的 XRM 分析结果

Fig. 9 XRM analyses of Mini-SiC_f/BN/SiC before oxidation

(a) Overall diagram; (b-d) Slice diagrams; (e, f) Defect distribution diagrams; (g) Defect statistical diagram

图 10 氧化 100 h 后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的 XRM 分析结果Fig. 10 XRM analyses of Mini-SiC_f/BN/SiC after oxidation for 100 h

(a) Overall diagram; (b-d) Slice diagrams; (e, f) Defect distribution diagrams; (g) Defect statistical diagram

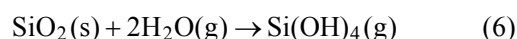
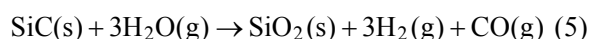
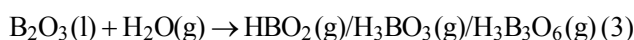
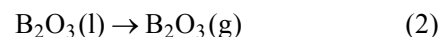
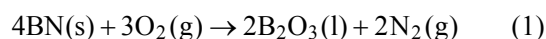
图 11 氧化 0 和 100 h 后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的不同尺寸缺陷体积占比分析Fig. 11 Analysis of the proportion of defect volume with different sizes in Mini-SiC_f/BN/SiC after oxidation for 0 and 100 h

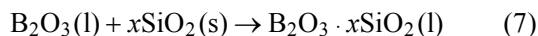
区间内不同体积的缺陷, 大于 0.0001 mm^3 的缺陷均标为红色。由图 9 可知, 氧化前 Mini-SiC_f/BN/SiC 内部存在分布较不均匀的微裂纹或孔隙等原始缺陷, 且主要分布于纤维束间的基体部分。这可能是由于 CVI 工艺制备 SiC 基体时, 已沉积的 SiC 基体堵塞了内部孔隙与外部的通道, 也可能是 CVI 冷却过程中形成的温度梯度、热应力以及局部损伤^[16]导致的微裂纹和孔隙。经 100 h 循环氧化后, 如图 10(a~d) 所示, 材料内部产生大量缺陷, 尤其在基体表面和原始缺陷附近, 表明水氧气氛通过基体表面和缺陷沿平行和垂直于纤维轴的方向扩散至材料内部。氧化前后内部缺陷提取和三维可视化分析结果如图 9(e~g) 和图 10(e~g) 所示, 氧化后缺陷分布显著增

密且趋于均匀, 氧化前材料内部缺陷占材料的体积比为 2.53%, 氧化后增至 12.44%, 内部缺陷明显增多。缺陷统计结果显示, 总缺陷数量由 73 个增加到 7779 个, 增长了约 106 倍。氧化前缺陷体积在 $0 \sim 0.0025 \text{ mm}^3$ 范围内, 氧化后缺陷体积在 $0 \sim 0.025 \text{ mm}^3$ 范围内, 表明材料内部出现了较大缺陷。结合不同尺寸缺陷体积占比分析(图 11)可知, 氧化后微小缺陷显著增加, 其中体积 $>10^{-6} \text{ mm}^3$ 的较大尺寸缺陷的占比减小, 而体积 $<10^{-7} \text{ mm}^3$ 的小尺寸缺陷的占比从 59.72% 增加到 91.40%。这与氧化后总缺陷数量跨数量级增加, 并且组分氧化生成的多孔氧化物缺陷数量大、缺陷尺寸小密切相关。此外, 水氧气氛通过原始缺陷快速扩散至材料内部, 氧化生成物能够在一定程度上填充缺陷。但由于 CVI 工艺的技术局限性, 制备的复合材料孔隙率较高, 而这些孔隙未能被氧化物完全弥合, 成为水氧气氛的扩散通道。随着氧化时间的延长, 水氧气氛将不断通过孔隙和缺陷对材料内部造成氧化损伤。

2.4 热-水-氧耦合环境下材料氧化机制分析

在 1100°C 水氧环境中, Mini-SiC_f/BN/SiC 的组分会与氧化气氛发生一系列物理和化学反应, 导致材料的质量和微观结构发生变化。本实验的 Mini-SiC_f/BN/SiC 可能经历以下反应^[17-20]:





反应(1~3)是 BN 组分的氧化反应,主要产物是 B_2O_3 。在高温水氧环境中, B_2O_3 易通过反应(2, 3)挥发,导致材料失重。反应(4, 5)为 SiC 的氧化反应,主要产物为具有自愈合作用的 SiO_2 ,能够阻碍材料被进一步氧化,并引起材料增重^[21]。此外, SiO_2 会与水蒸气反应生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 并挥发,如反应(6)所示,从而持续消耗氧化层,引起材料失重。研究表明,由于 SiO_2 的生成速度大于 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的挥发速度, SiC_f/SiC 复合材料在水蒸气环境下整体出现增重现象,且水分压越高,增重效果越明显^[6]。反应(7)显示, SiC 和 BN 的协同氧化可形成低挥发性、低氧扩散系数的硼硅酸盐玻璃^[22],从而降低 B_2O_3 的挥发性,同时提高 SiO_2 的流动性,促进材料内部缺陷的填充。结合本实验结果可知,在 1100 ℃、90% H_2O -10% O_2 (体积分)条件下, Mini-SiC_f/BN/SiC 的质量变化是各个增重和失重反应综合作用的结果,其腐蚀机制由初始反应控制阶段转变为扩散控制主导阶段。

此外,各组分的氧化会引起材料内部微观结构的变化,并形成缺陷,为水氧气氛的扩散提供路径。结合本实验结果,可以推断 1100 ℃热-水-氧耦合环境下 Mini-SiC_f/BN/SiC 的氧化机制,如图 12 所示。氧化气氛主要通过孔洞、孔隙、裂纹等路径向材料内部侵蚀,且扩散方向主要为垂直和平行于纤维轴的两个方向。研究表明, BN 的起始氧化温度约为 800 ℃,而 SiC 在 900 ℃以上开始氧化生成 SiO_2 ^[23]。因此, Mini-SiC_f/BN/SiC 的氧化反应首先发生在材料端头的 BN 界面相处,氧化气氛从平行于纤维轴的方向对材料产生氧化损伤。随着温度升高至 1100 ℃, SiC 开始氧化,此时水氧气氛从平行和垂直于纤维轴的方向对材料进行氧化损伤。一方面,水氧气氛从暴露于材料表面的端头位置沿 BN 界面氧化形成的环形孔洞向平行于纤维轴的方向扩散。但由于 BN 界面与其两侧的 SiC 基体和纤维会同时

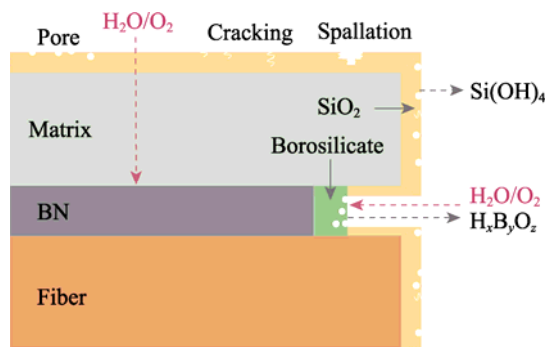


图 12 1100 ℃水氧环境中 Mini-SiC_f/BN/SiC 的氧化机制
Fig. 12 Oxidation mechanism of Mini-SiC_f/BN/SiC in 1100 ℃ water oxygen environment

氧化形成具有填充作用的 SiO_2 玻璃和硼硅酸盐玻璃,导致该方向上的氧化损伤受到抑制。另一方面,水氧气氛通过氧化外层 SiC 基体并沿垂直于纤维轴的方向向材料内部扩散。而 SiC 基体经“氧化-扩散-开裂-剥落”的过程及“氧化-缺陷-再氧化”的循环,最终在垂直于纤维轴方向上动态形成“三维防护屏障”:外层多孔可牺牲层、中层致密 SiO_2 和内层 SiC 基体,从而阻碍水氧气氛在基体内的扩散。这两个方向上纤维/基体/界面相的协同效应显著减缓了热-水-氧耦合环境对材料的侵蚀。

2.5 高温水氧考核前后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的拉伸强度

对氧化前后的 Mini-SiC_f/BN/SiC 进行拉伸强度测试,结果如图 13 所示。未氧化(0 h)试材的平均拉伸强度为 (328.47 ± 32.84) MPa,循环氧化 100 h 后,平均拉伸强度为 (343.27 ± 35.71) MPa,拉伸性能未发生显著变化。由拉伸断口形貌(图 14(a~d))分析可知,氧化前后样品断口均呈台阶状,并均有明显的纤维桥联、界面脱黏、纤维拔出和裂纹偏转等现象。此外,图 14(e, f)显示,氧化 100 h 后,试材拉伸断口处的 BN 界面相保持结构完整且无孔洞缺陷,氧含量为 9.32%(原子分数)。结合图 2 结果,说明高温水氧环境导致试材中端部位的界面发生了轻微氧化。值得注意的是,试材拉伸断口处的氧含量显著低于端头区域,且力学性能未因此显著下降。上述结果表明,经历 1100 ℃水氧考核 100 h 后,试材中端仍能维持良好的界面稳定性,基体与界面相的“强基体-弱界面”的协同氧化增韧机制仍然有效。这表明,平行于纤维轴方向上玻璃相对缺陷的填充,以及垂直于纤维轴方向上基体构建的“外层多孔可牺牲层-中层致密 SiO_2 -内层 SiC 基体”三维防护屏障,这两者的协同效应显著缓解了热-水-氧耦合环境对材料的侵蚀,并保持了界面层、基体与纤维之间的稳定协同作用。

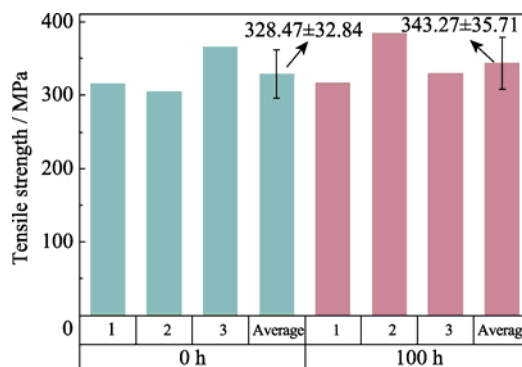


图 13 氧化前后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的拉伸强度柱状图
Fig. 13 Tensile strength histogram of Mini-SiC_f/BN/SiC before and after oxidation

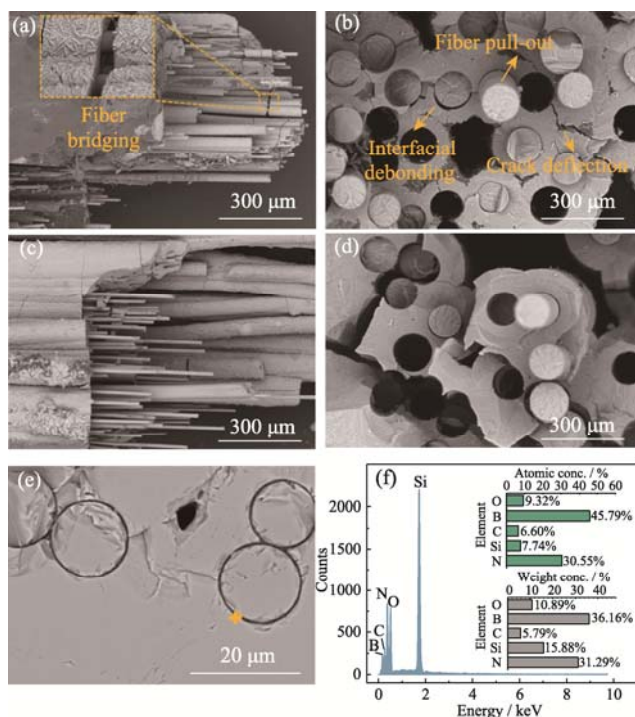


图 14 氧化前后 Mini-SiC_f/BN/SiC 的拉伸断口形貌及 EDS 分析

Fig. 14 Tensile fracture morphologies and EDS analyses of Mini-SiC_f/BN/SiC before and after oxidation
(a, b) 0 h; (c-f) 100 h

3 结论

本研究在 1100 °C、90% H₂O-10% O₂(体积分数)条件下,通过多尺度表征,分析了 Mini-SiC_f/BN/SiC 的基体/界面/纤维一体化氧化机制,主要结论如下。

(1)随着循环氧化时间的延长, SiC 表面初期形成的无定型 SiO₂ 逐渐结晶化,导致氧化层出现局部剥落, S_a 值先减小后增大。氧化过程的腐蚀机制从氧化初期的反应控制转为扩散控制为主导。

(2)XRM 结果表明,经循环氧化后材料内部缺陷总数呈数量级增加,以 10⁻⁷ mm³ 以下的小尺寸缺陷为主,占比从 59.72%增加到 91.40%。大部分缺陷分布于基体表面,且氧化产物对微裂纹或孔洞等原始缺陷起到一定填充作用,但未能完全弥合,致使其仍可作为氧化气氛的扩散通道。

(3)材料在循环氧化前后的拉伸性能变化不显著,分别为(328.47±32.84)和(343.27±35.71) MPa。这说明,平行于纤维轴方向的界面层及邻近基体和纤维生成的 SiO₂ 和硼硅酸盐玻璃对缺陷的填充,以及垂直于纤维轴方向的“外层多孔可牺牲层-中层致密 SiO₂-内层 SiC 基体”动态三维防护屏障,共同构成了基体/界面/纤维一体化氧化机制,可显著缓解热-水-氧耦合环境下循环氧化对材料的侵蚀。

参考文献:

- [1] 沙建军, 代吉祥, 张兆甫. 纤维增韧高温陶瓷基复合材料(C_f/SiC/SiC)应用研究进展. 航空制造技术, 2017(19): 16.
- [2] LU Z L, YUE J L, FU Z Y, *et al.* Microstructure and mechanical performance of SiC_f/BN/SiC mini-composites oxidized at elevated temperature from ambient temperature to 1500 °C in air. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(8): 2821.
- [3] CHEN M W, QIU H P, XIE W J, *et al.* Research progress of continuous fiber reinforced ceramic matrix composite in hot section components of aero engine. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, **678**: 012043.
- [4] CHEN X H, WU W J, SUN Z G, *et al.* Modeling the effect of oxidation on the creep behavior of SiC/PyC/SiC mini-composites under wet oxygen atmosphere. *Applied Composite Materials*, 2021, **28**: 297.
- [5] 王衍飞, 刘荣军, 张金, 等. SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料制备技术研究进展. 材料工程, 2025, **53**(4): 52.
- [6] 吴守军. 3D SiC/SiC 复合材料热化学环境行为. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2006.
- [7] WANG L Y, LUO R Y, CUI G Y, *et al.* Oxidation resistance of SiC_f/SiC composites with a PyC/SiC multilayer interface at 500 °C to 1100 °C. *Corrosion Science*, 2020, **167**: 108522.
- [8] CHRISTENSEN L V, DIAZ G O, SKILLETT R, *et al.* Influence of BN microstructure on oxidation of SiC/BN/SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **108**(3): e20230.
- [9] ZHANG J, LIU R J, JIAN Y J, *et al.* Degradation mechanism of SiC_f/SiC composites after long-time water vapor and oxygen corrosion at 1300 °C. *Corrosion Science*, 2022, **197**: 110099.
- [10] CHEN B, REN K, WANG Y G. Evolution of mechanical properties of mini-SiC_f/SiC composites at high temperatures over a long period of time. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(9): 971.
- [11] EMMANUEL E B, THOMAS S K, PAVEL M, *et al.* SiC_f/SiC mini-composites with yttrium disilicate fiber coatings: oxidation in steam. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(5): 3132.
- [12] NASIRI A N, PATRA N, NI N, *et al.* Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(14): 3293.
- [13] WANG P, WANG Q L, ZHANG X Y, *et al.* Oxidation behavior of SiC_f/SiC composites modified by layered-Y₂Si₂O₇ in wet oxygen environment. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(8): 904.
- [14] PARTHASARATHY A T, PRZYBYL P C, HAY S R, *et al.* Modeling environmental degradation of SiC-based fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(5): 1725.
- [15] 张悦. 陶瓷基复合材料基体氧化行为研究. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2021.
- [16] 汪海滨, 张卫红, 杨军刚, 等. 考虑孔隙和微裂纹缺陷的 C/C-SiC 编织复合材料等效模量计算. 复合材料学报, 2008, **25**(3): 182.
- [17] JIANG L Y, PANG S Y, YANG C, *et al.* Preparation and oxidation behaviors of C/SiC-BN composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(7): 779.
- [18] PARK J D, JUNG I Y, KIM G H, *et al.* Oxidation behavior of silicon carbide at 1200 °C in both air and water-vapor-rich environments. *Corrosion Science*, 2014, **88**: 416.
- [19] WILLEMIN S, CARMINATI P, JACQUES S, *et al.* Identification of complex oxidation/corrosion behaviours of boron nitride under high temperature. *Oxidation of Metals*, 2017, **88**(3): 247.
- [20] 陈婧, 吕熙睿, 张佳平, 等. CVI+PIP 复合工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的微观结构和水氧腐蚀行为研究. 陶瓷学报, 2022, **43**(6): 1030.
- [21] 向宇, 余金山, 王洪磊, 等. 碳化硅纤维高温抗氧化性研究进展. 硅酸盐通报, 2022, **41**(9): 3234.
- [22] NIU Z B, LI Z, XIAO P, *et al.* Influence of h-BN as additive on microstructure and oxidation mechanism of C/C-SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4634.
- [23] 秦刚, 邹顺, 蒋龙, 等. 碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料研究进展综述. 陶瓷学报, 2023, **44**(3): 389.