复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0120-07

疲劳氧化环境中 3D SiC_f/SiC 复合材料损伤演变

张 钧*[1,2]，栾新刚[1]，成来飞[1]，张立同[1]
（1. 西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室，西安 710072；
2. 西安石油大学 材料科学与工程学院，西安 710065）

摘 要： 研究了疲劳氧化环境中 3D SiC_f/SiC 复合材料损伤演变，并对该环境中 SiC_f/SiC 复合材料的失效机制进行了分析。结果表明，疲劳氧化环境中 3D SiC_f/SiC 复合材料的损伤主要为：基体开裂；热解碳界面相脱粘、氧化及取向性排列；纤维断裂、氧化及其结构的改变。这些损伤使氧化性气体通过基体开裂形成的裂纹不断氧化复合材料内部；界面相脱粘和取向性排列使纤维更容易拔出；纤维的氧化、纤维中无定形碳的增多以及 SiC 晶粒的长大导致纤维强度降低。

关键词： SiC_f/SiC 复合材料；疲劳；氧化；损伤
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Damage evolution in 3D SiC_f/SiC composites in fatigue - oxidation environment

ZHANG Jun*[1,2], LUAN Xin'gang[1], CHENG Laifei[1], ZHANG Litong[1]
(1. National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The damage evolution in 3D SiC_f/SiC composites in the fatigue - oxidation environment was investigated, and the failure mechanism of SiC_f/SiC in such environments was also discussed. The results indicate that the main damages in SiC_f/SiC composites in fatigue - oxidation environments include: cracking of SiC matrix; debonding, oxidation and ordering of pyrolytic carbon (PyC) interphase; fracture, oxidation and change in microstructure of the fiber. The composite interior is oxidized by the oxidizing atmosphere infiltrating the composites through the cracking matrix. The fibers are pulled out more easily due to the debonding and ordering of PyC interphase. The strength of the fibers is decreased because of the oxidation of the fibers, the increase of the amorphous carbon and the growth of the SiC grain in the SiC fiber.

Keywords: SiC_f/SiC composites; fatigue; oxidation; damage

与单相陶瓷材料相比，SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料具有对裂纹不敏感、不发生灾难性断裂等特征，因此在未来高性能航空发动机中具有非常广阔的应用前景。欧洲、美国和日本都已在某些型号航空发动机中采用部分 SiC_f/SiC 复合材料构件，并取得了良好的应用效果[1-3]。因此在我国开展 SiC_f/SiC 复合材料基础和应用研究，显得尤为迫切和必要。

对服役材料来说，航空发动机环境是一个非常复杂和苛刻的环境，不仅包含氧气、水蒸气、碳氧化合物、碳水化合物、硫化物等多种氧化腐蚀气氛，还包括弯曲、拉伸、剪切、压缩、疲劳和蠕变等多种应力。直接研究材料在航空发动机环境中的力学行为，不仅影响因素众多，难以把握重点，更会大幅增加材料的研究成本。而针对性地研究材料在典型模拟环境中的行为特征，不仅有利于控制成本，而且可以掌握材料在服役环境中失效的控制因素。

航空发动机燃料的燃烧产物中，一般包含 10% 的水蒸气[4]。已有的研究结果表明，水蒸气的存在能够提高 SiC 的氧化速率[5-10]。然而目前对于 SiC_f/SiC 复合材料氧化行为的研究，主要集中在空气或干氧环境中[11-16]，关于 SiC_f/SiC 在含水蒸气

收稿日期： 2009-02-23；**收修改稿日期：** 2009-06-23
基金项目： 国家自然科学基金(90716023)；西安石油大学科技基金研究项目(Z08102)
通讯作者： 张 钧，博士，讲师，主要从事陶瓷基复合材料研究 E-mail：zhangjun_xa@yahoo.com.cn

环境(湿氧环境)中的氧化行为报道不多。成来飞等[17]研究了 SiC_f/SiC 复合材料在含水蒸气风洞中的氧化行为，结果表明，由于水蒸气的存在，加速了纤维和基体表面 SiO_2 的形成，但减少了热解碳界面相的氧化。More[6-8]等研究了以 BN 为界面相的 SiC_f/SiC 复合材料在水蒸气中的氧化行为，发现复合材料性能的下降不仅与 SiO_2、硼硅玻璃以及气态产物等的形成有关，而且与材料中的硼含量以及相互连通的孔隙数量也有很大关系。这些工作虽然研究了 SiC_f/SiC 复合材料在湿氧环境中的氧化行为，但均未涉及“应力”这一对材料失效起重要作用的影响因素，因此还不能揭示 SiC_f/SiC 复合材料在航空发动机环境中的失效机制。

本文作者通过自行建立的实验平台，模拟典型航空发动机环境——疲劳氧化环境，即湿氧气氛与疲劳应力耦合的环境，并研究了三维 SiC_f/SiC 复合材料(3D SiC_f/SiC)在此模拟环境中的损伤演变特征，以期获得该材料在疲劳氧化环境中的失效机制。

1　实验过程

1.1　材料制备

采用三维编织方法将 Hi-Nicalon SiC 纤维(SiC_f)编织成纤维预制体，预制体中纤维体积分数为 40%。通过等温化学气相沉积方法制备 3D SiC_f/SiC 复合材料。为了降低该类陶瓷基复合材料中纤维与基体的界面结合强度以改善复合材料的力学性能，一般需要在纤维与基体之间制备界面相。本文中以丙烯为气源，850℃分解，在 SiC_f 预制体上制备一层热解碳(PyC)界面相；以三氯甲基硅烷为反应气体，氢气为载气，氩气为稀释气，1100℃反应生成 SiC 基体。复合材料最终气孔率为 10%。

1.2　性能测试

SiC_f/SiC 复合材料制备完成后将其加工成所需形状的试样，然后安装在西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室研制的“等效环境模拟系统”中进行性能测试。该系统具备同时进行加热、施加各种形式的应力以及多种成分气体的功能。本实验测试温度为 1300℃，应力形式为拉-拉疲劳应力，应力水平为 90 MPa±30 MPa，加载方式为正弦波，频率为 1 Hz。实验时模拟环境气氛总压为 100 kPa，其中水蒸气、氧气和氩气的分压分别为 15、8 和 77 kPa。实验一直持续到复合材料发生断裂失效为止。复合材料断裂后立即停止加热，同时切断氧化性气体的输入，并通入氩气对试样进行保护。

1.3　显微结构分析

温度降到室温后卸下试样，用 ISOMET™低速切割机切取 SiC_f/SiC 复合材料断口，并在 JSM-6460 扫描电镜下进行断口分析。沿纤维束轴向从复合材料上切下薄片，制成透射电镜样品后在 JEM-3010 透射电镜下拍摄高分辨透射电镜(HRTEM)照片，分析实验前后复合材料界面相区和纤维的显微结构。

2　实验结果与分析

图 1 给出了 3D SiC_f/SiC 复合材料在上述疲劳应力下的载荷-位移曲线。可以看出，在循环应力下加载和卸载过程形成了载荷-位移的滞后回线。这种滞后效果在第一个循环应力周期中最为明显，此后随着循环次数的增加，滞后效果逐渐减轻。

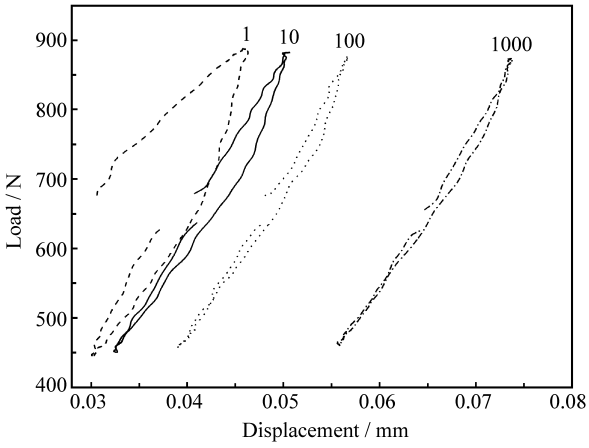


图 1　3D SiC_f/SiC 复合材料循环载荷下载荷-位移曲线

Fig. 1　Load-displacement curves of 3D SiC_f/SiC under cycled stress

一般认为，循环载荷下复合材料载荷-位移滞后回线的形成，与复合材料内部损伤的积累有关。SiC_f/SiC 复合材料是由 SiC 纤维、SiC 基体和热解碳界面相复合而成，因此对复合材料损伤演变的研究也应该从这三种组元入手。

2.1　基体损伤

当复合材料所承受的应力超过基体开裂应力之后，基体便开裂产生裂纹。本实验中所采用的 3D SiC_f/SiC 复合材料基体开裂应力为 108 MPa[18]，而实验中 3D SiC_f/SiC 复合材料所承受的疲劳应力为 90 MPa±30 MPa，其最高应力超过了基体开裂应力，因此复合材料在实验过程中必然出现基体开裂。

图 2 给出了 3D SiC_f/SiC 复合材料基体开裂不同时期的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出，裂纹从表层基体萌生，在两层基体之间发生偏转后向纤维方向扩展。裂纹的扩展不但在界面相区产生脱粘，而且使两层 SiC 基体之间产生分层(图 2(b))。基体开裂使 3D SiC_f/SiC 复合材料刚度不断降低，同时为氧化性气体侵入复合材料内部提供了通道，直接影响了复合材料的抗氧化性能和持续时间。

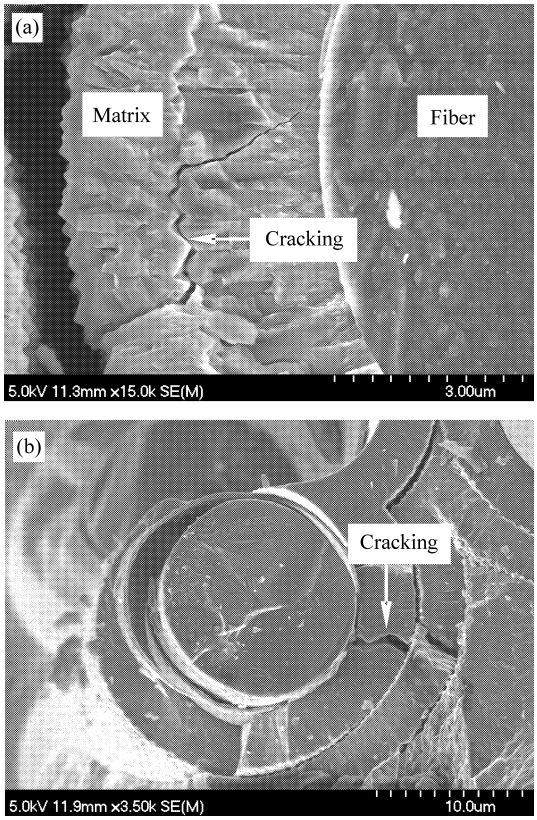


图 2　3D SiC_f/SiC 基体开裂初期(a)和完全开裂(b)

Fig. 2　Initial (a) and final (b) stage of matrix cracking in 3D SiC_f/SiC

2.2　界面相损伤

如上所述，当基体裂纹扩展到界面相区时，会在界面相区产生脱粘。脱粘有可能发生在基体与热解碳界面，也有可能发生在热解碳与纤维界面，如图 3 所示。

基体开裂以及界面相区脱粘使热解碳界面相和纤维直接暴露在氧化性气氛中，引起界面相和纤维氧化。图 4 给出了不同时期界面相区氧化形貌的演变过程。其中图 4(a)为未氧化时的热解碳界面相，厚度约为 200 nm，并且在局部区域与基体发生脱粘。图 4(b)为氧化一段时间后热解碳界面相，可以看出热解碳已经变得很薄，大约为 50 nm，纤

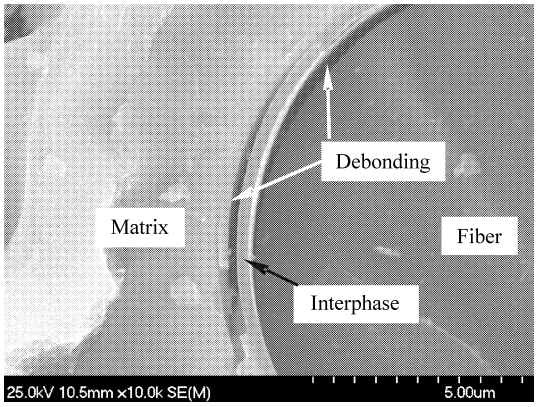


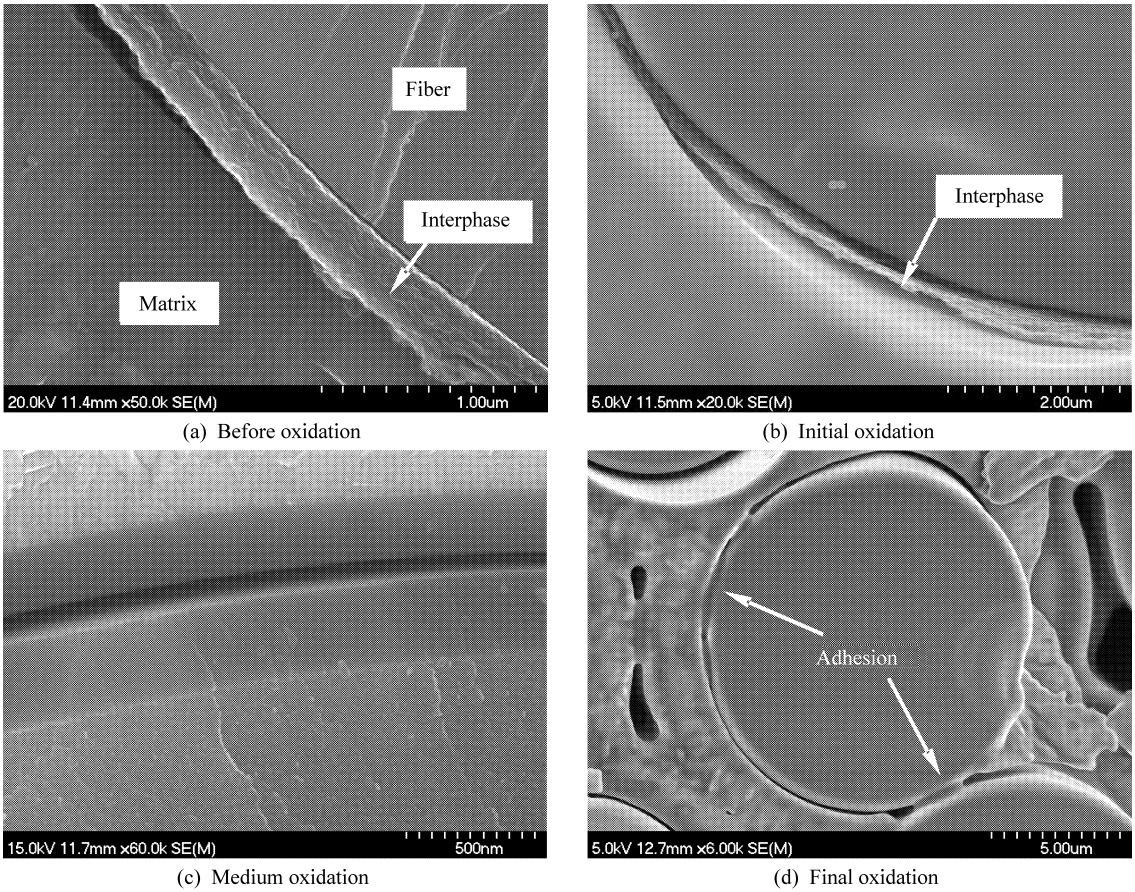
图 3　$SiC_f/PyC/SiC$ 界面区脱粘

Fig. 3　Debonding of the interphase in $SiC_f/PyC/SiC$

维与基体也表现出氧化的迹象。随着氧化的进行，靠近裂纹处的热解碳界面相完全消失，在纤维与基体之间产生间隙，同时纤维和基体被氧化的厚度达到 200 nm 左右(图 4(c))。当纤维和基体上生成的氧化膜足够厚时，基体与纤维发生粘连，两者之间的间隙被封填。甚至在某些基体非常薄的区域，纤维与纤维之间也发生粘连(图 4(d))。

研究表明[12-13]，高温下由于 SiC 基体和 SiC 纤维氧化生成 SiO_2，封填了部分基体裂纹以及热解碳氧化后在纤维与基体之间形成的间隙(图 4(d)可以观察到间隙被封填)，因此虽然靠近裂纹的热解碳被消耗掉，然而远离裂纹的热解碳界面受保护未被氧化，仍然影响着复合材料的性能。图 5 给出了疲劳氧化实验前后 3D SiC_f/SiC 复合材料在热解碳与基体界面相区的高分辨透射电镜照片。从图 5 可以看出，在靠近基体处，热解碳界面相呈高度取向排列。这种高度取向排列的石墨片层组织在疲劳氧化前厚度约为 5～10 nm(图 5(a))，而疲劳氧化后厚度则增加到 50 nm 左右(图 5(b))。由此可见，在高温和应力共同作用下，热解碳界面相中的无定形碳将逐渐向取向程度更高的石墨片层组织转变。进一步观察还发现，热解碳取向化程度提高的区域仅发生在基体与热解碳结合部位，热解碳中心区域以及热解碳与纤维结合部位的无定形碳结构变化并不大。

热解碳界面相在基体附近的高度取向化转变，使得石墨片层的排列方向更加趋向于一致，这种变化有利于纤维从基体中拔出。图 6 为 3D SiC_f/SiC 复合材料疲劳氧化后的断口形貌。从图 6 可以看出，经过疲劳后纤维拔出数量相当多，拔出长度也比较长(如图 6(a))。在拔出的纤维表面上，粘附着

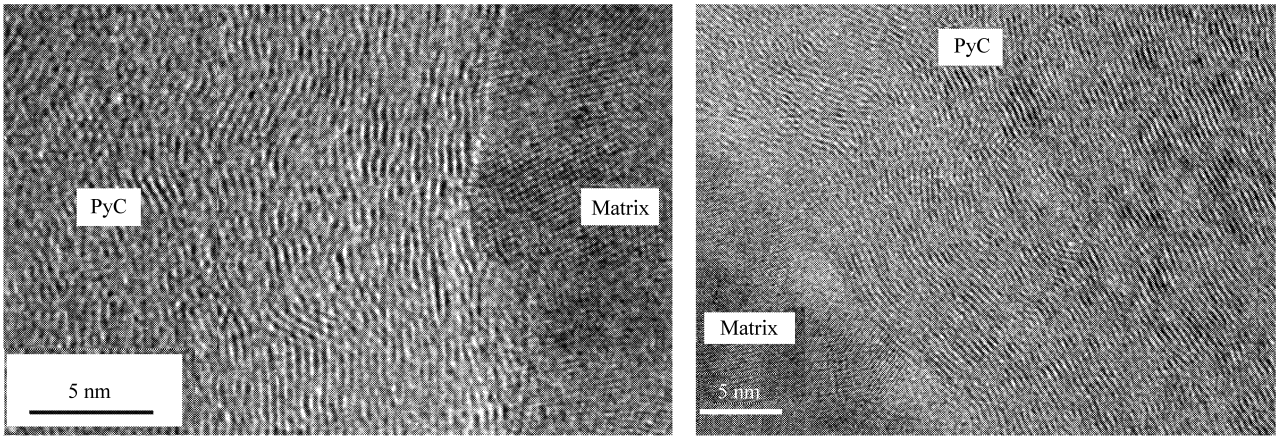


(a) Before oxidation　(b) Initial oxidation

(c) Medium oxidation　(d) Final oxidation

图 4　3D SiC_f/SiC 界面相区氧化过程

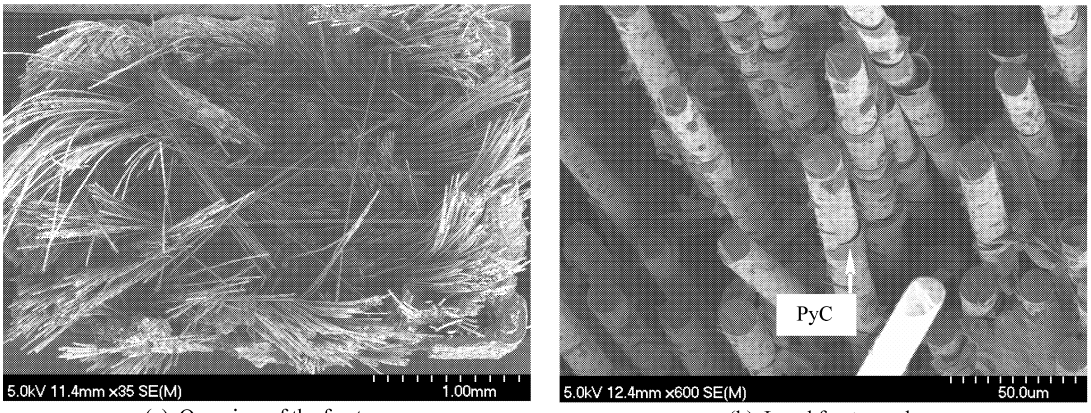
Fig. 4　Evolution of the interphase oxidation in 3D SiC_f/SiC



(a) Before fatigue　(b) After fatigue

图 5　疲劳氧化前后 PyC/SiC 界面相区 HRTEM 照片

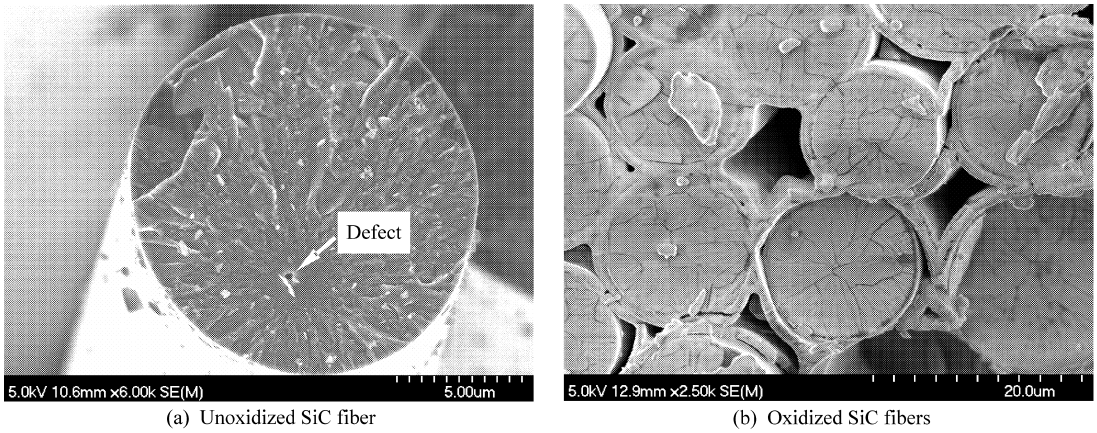
Fig. 5　HRTEM images of the PyC/SiC interface before and after fatigue－oxidation test



(a) Overview of the fracture　　(b) Local fractograph

图 6　疲劳氧化后 3D SiC_f/SiC 断口纤维拔出

Fig. 6　Pulling-out of SiC fibers in 3D SiC_f/SiC after fatigue-oxidation test



(a) Unoxidized SiC fiber　　(b) Oxidized SiC fibers

图 7　3D SiC_f/SiC 未氧化及氧化纤维断口 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of the unoxidized and the oxidized fracture of SiC fibers in 3D SiC_f/SiC

未被氧化掉的热解碳(如图 6(b))。

2.3　纤维损伤

2.3.1　纤维断裂

由于三维编织方法和化学气相沉积工艺本身的限制，3D SiC_f/SiC 复合材料内部存在大量带有尖角的孔隙，因此复合材料在受力过程中，孔隙附近会形成应力集中。当应力集中出现在纤维束中的薄弱环节上时，会引发某些纤维首先断裂。图 7(a)为 Hi-Nicalon SiC 纤维典型断裂形貌。可以看出，纤维失效起源于纤维内部的一个缺陷。裂纹在此缺陷处形成后开始缓慢扩展，对应于缺陷周围的光滑区域。当裂纹尺寸达到一定尺度则出现失稳扩展，随着裂纹扩展速率的增加，其能量释放率增加，裂纹不断产生分枝，形成了外围比较粗糙的河流状花样。

2.3.2　纤维氧化

复合材料失效时，并不是所有纤维同时断裂，而是某些薄弱纤维首先断裂，然后通过应力再分配，将其所承担的载荷分担给周围其他纤维，引起其他纤维承载增加甚至断裂，因此复合材料中纤维的断裂是逐次进行的。在氧化性气氛中，先断裂的纤维断口就会被氧化。图 7(b)为 3D SiC_f/SiC 复合材料局部断口被氧化的形貌。可以看出，纤维断口表面发生严重氧化，生成的 SiO_2 将纤维与基体粘结在一起，并且冷却时在纤维断口表面产生大量热失配裂纹。

后断裂的纤维虽然在断裂前还继续承载，但当氧化性气氛通过裂纹扩散到界面相区时，在消耗热解碳的同时，还沿着纤维轴向向纵深方向扩散，引起纤维轴向的氧化。图 8 为 Hi-Nicalon SiC 纤维轴

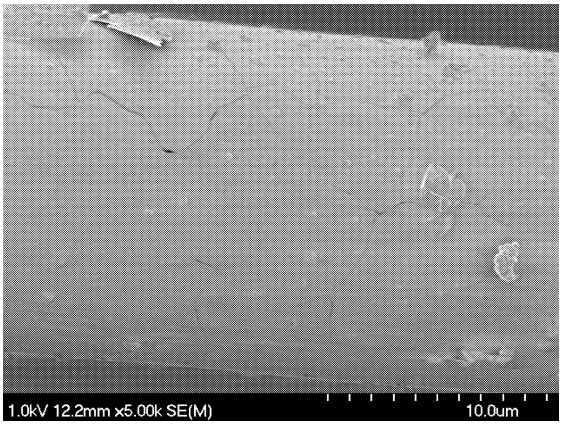


图 8　SiC 纤维的轴向氧化

Fig. 8　Longitudinal oxidation of SiC fiber

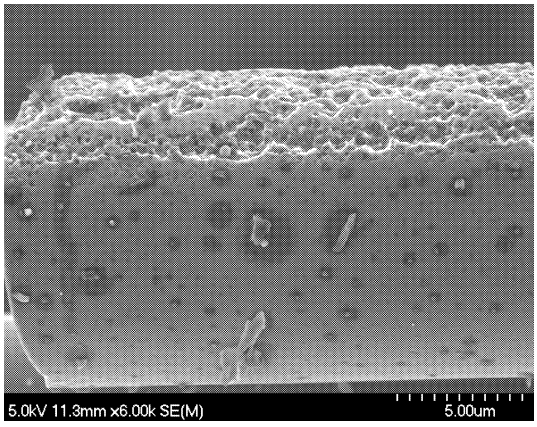


图 9　SiO_2 膜从 SiC 纤维表面撕裂

Fig. 9　Fear of SiO_2 film from SiC fiber

向表面的氧化形貌。可以看出，纤维表面覆盖有一层比较均匀的 SiO_2 膜。纤维表面氧化膜的形成，使纤维有效承载面积减小，造成纤维强度降低。

当纤维表面生成的 SiO_2 膜足够厚时，会把纤维与基体连成一体。这种情况下当纤维从基体中拔出时，纤维表面的氧化硅将被撕裂，从而在纤维表面形成新的机械剥落损伤，如图 9 所示。

2.3.3　纤维结构变化

Hi-Nicalon SiC 纤维由纳米尺度的 β-SiC 晶粒、过量无定形碳以及少量非晶态相 SiO_xC_y 组成。高温下 SiC 纤维存在如下反应[19]：

$$SiO_xC_{y(s)} \rightarrow CO_{(g)} + C_{(s)} + SiO_{(g)} \quad (1)$$

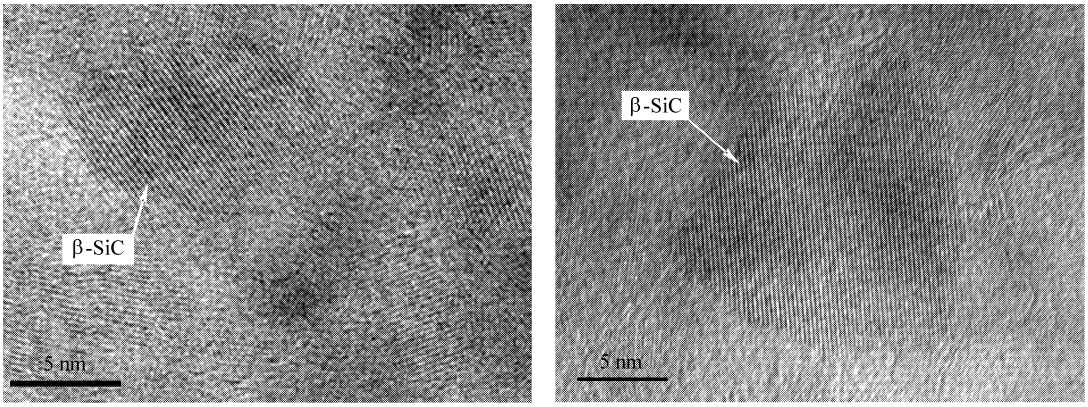
$$SiO_{(g)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)} \quad (2)$$

一方面生成的 SiO 和 CO 气体从纤维内部逸出，使得纤维内部形成微孔洞，结构的完整性遭到破坏，强度受到很大影响。另一方面，无定形碳的强度很低，相当于材料中的气孔或缺陷，因此反应(1)中生成的碳增加了纤维中无定形碳的总量，也对 SiC 纤维强度造成负面影响。

非晶态 SiO_xC_y 属于亚稳态结构，体系具有较高能量。当温度升高时，非晶态会向热力学较稳定的晶态转变。因此，在高温条件下，根据反应(1)和(2)，SiO_xC_y 相会向 β-SiC 晶态转变，造成纤维中 SiC 晶粒长大。图 10 给出了疲劳氧化实验前后 Hi-Nicalon SiC 的高分辨照片，从图 10 可以看出，SiC 晶粒直径由实验前的 7～10 nm 增加到实验后的 15～17 nm。高温下 Hi-Nicalon SiC 纤维中晶粒的长大，也会造成纤维强度降低。

2.4　疲劳环境中 SiC_f/SiC 复合材料失效机制

模拟航空发动机的典型环境——疲劳氧化环境是应力与氧化性气氛相互耦合的环境。当 SiC_f/SiC 复合材料服役在这种环境中时，其基体在应力作用



(a) Before fatigue　　(b) After fatigue

图 10　疲劳氧化前后 Hi-Nicalon SiC 纤维 HRTEM 照片

Fig. 10　HRTEM images of Hi-Nicalon SiC fiber before and after testing

下产生开裂，为氧化性气体进入复合材料内部提供通道。基体裂纹的扩展，一方面引起界面相区发生脱粘，另一方面也使得靠近裂纹的热解碳界面相被氧化。远离裂纹而未被氧化的界面相在高温和应力的共同作用下由乱层石墨结构逐渐转变为高度取向性排列。这种结构上的转变有利于纤维从基体中拔出。

作为复合材料中载荷的主要承担者，SiC 纤维在应力作用下首先会在某些薄弱环节发生断裂。然后通过应力再分配，使得周围其他纤维的载荷增加甚至断裂。在此过程中，一方面氧化性气体与 SiC 纤维表面发生反应，使得纤维实际有效的承载面积减小。另一方面，在高温作用下纤维中无定形碳数量的增多和 SiC 晶粒的长大，均使纤维本身强度不断降低。随着断裂纤维数量的增加，当剩余纤维不足以承担外界载荷时，SiC_f/SiC 复合材料失效。

3　结　论

（1）疲劳应力环境中基体开裂，界面相脱粘、氧化及取向性排列，纤维断裂、氧化及本身结构的改变是 SiC_f/SiC 复合材料中的主要损伤形式。

（2）基体开裂为氧化性气体进入复合材料内部提供通道；界面相脱粘和取向性排列有利于纤维拔出；纤维的氧化、纤维中无定形碳的增多以及 SiC 晶粒的长大导致纤维强度降低。

参考文献：

[1] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.

[2] Imuta M, Gotoh J. Development of high temperature materials including CMCs for space application [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 439-444.

[3] Voorde M H, Nedel M R. CMCs research in Europe and the future potential of CMCs in industry [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1996(3): 3-21.

[4] Jacobson N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(1): 3-28.

[5] Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon [J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36: 3770-3778.

[6] More K L, Tortorelli P F, Walker L R. Effects of high water vapor pressures on the oxidation of SiC-based fiber-reinforced composites [J]. Materials Science Forum, 2001, 369-372: 385-394.

[7] More K L, Tortorelli P F, Ferber M K, et al. Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(1): 211-213.

[8] More K L, Tortorelli P F, Walker L R, et al. Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures [J]. ASME, 2002, A4: 155-162.

[9] Opila E J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 625-636.

[10] Opila E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1238-1248.

[11] Davies I J, Ishikawa T, Suzuki N, et al. Tensile and in situ fiber properties of 3-D SiC/SiC-based composite tested at elevated temperature in vacuum and air with and without an oxidation protection system [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1998, 19(3): 275-282.

[12] Filipuzzi L, Camus G, Naslain R, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials Ⅰ: An experimental approach [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(2): 459-466.

[13] Filipuzzi L, Naslain R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials Ⅱ: Modeling [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(2): 467-480.

[14] Naslain R, Guette A, Rebillat F, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(24): 7303-7316.

[15] Naslain R, Pailler R, Bourrat X, et al. Non-oxide ceramic composites with multilayered interphase and matrix for improved oxidation resistance [J]. Key Engineering Materials, 2001, 206-213: 2189-2192.

[16] Windisch C F, Henager C H, Springer G D, et al. Oxidation of the carbon interface in Nicalon-fiber-reinforced silicon carbide composite [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(3): 569-574.

[17] Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, et al. Oxidation behavior of three-dimensional SiC/SiC composites in air and combustion environment [J]. Composites Part A, 2000, 31(9): 1015-1020.

[18] 张　钧. 热力氧化环境中 CFCC-SiC 复合材料微结构演变及损伤机理 [D]. 西安：西北工业大学，2007.

[19] Chollon G, Pailler R, Naslain R, et al. Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon) [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(2): 327-347.

（编辑：孙丽娟）