

平纹编织SiC_f/SiC复合材料的中温蠕变断裂时间及损伤机制

朱思雨 张巧君 洪智亮 荆开开 管崑阳 程赞勋 刘永胜 王波 张程煜

Creep rupture time and damage mechanisms of a plain woven SiC_f/SiC composite at intermediate temperature

ZHU Siyu, ZHANG Qiaojun, HONG Zhiliang, JING Kaikai, GUAN Haoyang, CHENG Zanlin, LIU Yongsheng, WANG Bo, ZHANG Chengyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220211.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型

A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage
复合材料学报. 2021, 38(10): 3432–3442 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

ZrB₂-SiC/(C/C)复合涂层材料微观结构与静态氧化特性

Microstructure and static oxidation performance of ZrB₂-SiC/(C/C) composite coating
复合材料学报. 2019, 36(9): 2163–2168 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190402.001>

2D-SiC_f/SiC复合材料抗拉强度统计分布规律

Statistical distribution of tensile strength of a 2D-SiC_f/SiC composite
复合材料学报. 2019, 36(2): 434–440 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.005>

液态SiBCN前驱体转化陶瓷的抗氧化性能及机制

Oxidation behavior and mechanism of SiBCN ceramics derived from liquid polymer precursor
复合材料学报. 2019, 36(4): 905–913 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180827.001>

平纹编织SiC/SiC复合材料多尺度建模及强度预测

Multi-scale modeling and strength prediction of plain woven SiC/SiC composites
复合材料学报. 2019, 36(10): 2380–2388 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181112.001>

考虑界面效应的GFRP复合材料蠕变模型

Creep model of GFRP composites considering interface effect
复合材料学报. 2021, 38(11): 3682–3692 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210119.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220211.001

平纹编织 SiC_f/SiC 复合材料的中温蠕变断裂时间及损伤机制



分享本文

朱思雨¹, 张巧君², 洪智亮³, 荆开开¹, 管崑阳¹,
程赞歆¹, 刘永胜^{1,4}, 王波⁵, 张程煜^{*1}

(1. 西北工业大学 材料学院, NPU-SAS 联合研究中心, 西安 710072; 2. 西安航空制动科技有限公司, 兴平 713106;
3. 中国航发商用航空发动机有限责任公司, 上海 200241; 4. 西北工业大学 超高温结构复合材料国家级重点实验室,
西安 710072; 5. 西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

摘要: 碳化硅纤维增强碳化硅复合材料 (SiC_f/SiC) 是制造下一代航空发动机热结构件的关键材料, 中等温度 (~800℃) 下, SiC_f/SiC 的蠕变断裂时间 t_u 显著下降。为此, 研究了平纹编织 SiC_f/SiC (2D-SiC_f/SiC) 在空气中 500~1 000℃ 的蠕变性能及损伤机制, 应力水平为 100~160 MPa。利用 SEM、TEM 和 EDS 分析了断口形貌、微观组织和化学成分。结果表明: 2D-SiC_f/SiC 的 t_u 与温度和应力水平有关。相同温度下, 2D-SiC_f/SiC 的 t_u 随着应力增加而变短。当温度为 800℃、蠕变应力大于基体开裂应力 (PLS) 时, 2D-SiC_f/SiC 发生中温脆化现象, 其 t_u 下降。2D-SiC_f/SiC 的中温脆化机制为基体开裂、BN 界面氧化和 SiO₂ 替代 BN 界面导致的强界面/基体结合。2D-SiC_f/SiC 的 t_u 与应力在对数坐标下呈线性关系, 且在过渡应力时发生线性转变, 过渡应力与 PLS 一致。提高 PLS 能够有效提高 SiC_f/SiC 的 t_u 。

关键词: SiC_f/SiC 复合材料; 蠕变断裂时间; BN 界面; 氧化; 损伤机制

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)01-0464-08

Creep rupture time and damage mechanisms of a plain woven SiC_f/SiC composite at intermediate temperature

ZHU Siyu¹, ZHANG Qiaojun², HONG Zhiliang³, JING Kaikai¹, GUAN Haoyang¹, CHENG Zanlin¹,
LIU Yongsheng^{1,4}, WANG Bo⁵, ZHANG Chengyu^{*1}

(1. NPU-SAS Joint Research Center, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Aviation Brake Technology Co., Ltd., Xingping 713106, China; 3. AECC Commercial Aircraft Engine Co., Ltd., Shanghai 200241, China; 4. Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 5. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composites (SiC_f/SiC) have great potential to be used in the thermal structure of next-generation aero-engines. The creep rupture time t_u of SiC_f/SiC significantly reduced at intermediate temperatures (~800℃). Therefore, this paper investigated the creep rupture behaviors of a plain weave SiC_f/SiC (2D-SiC_f/SiC) at 500℃, 800℃ and 1 000℃ with stresses of 100 MPa to 160 MPa in air. The morphology, microstructure and compositions of the crept specimens were observed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and an energy dispersive analysis system. The results show that the t_u of 2D-SiC_f/SiC is closely related to the applied temperatures and stresses. At the same temperature, t_u decreases with the

收稿日期: 2021-11-22; 修回日期: 2022-01-10; 录用日期: 2022-01-20; 网络首发时间: 2022-02-14 10:31:46

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220211.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51572224; U2241239); 高等学校学科创新引智计划 (BP0820014); 国家重点研发计划 (2017YFB1103504)

National Natural Science Foundation of China (51572224; U2241239); Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (BP0820014); National Key Research and Development Program of China (2017YFB1103504)

通信作者: 张程煜, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料的高温力学性能 E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn

引用格式: 朱思雨, 张巧君, 洪智亮, 等. 平纹编织 SiC_f/SiC 复合材料的中温蠕变断裂时间及损伤机制 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 464-471.

ZHU Siyu, ZHANG Qiaojun, HONG Zhiliang, et al. Creep rupture time and damage mechanisms of a plain woven SiC_f/SiC composite at intermediate temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 464-471(in Chinese).

increasing stresses at constant temperatures. When the temperature is 800℃ and the stress is greater than the proportional limit stress (PLS), embrittlement takes place for the 2D-SiC_f/SiC, which means the t_u and the total creep strain are much shorter than those at 500℃ and 1 000℃. The embrittlement mechanisms involve matrix cracking, oxidation of BN and formation of strong fiber/matrix interphase bonding by the filling of SiO₂, as well as for the 2D-SiC_f/SiC at intermediate temperatures. t_u vs. the applied stress follows linear relationship in logarithmic axis, whose transition appears when the applied stress equals to PLS.

Keywords: SiC_f/SiC composites; creep rupture time; BN interphase; oxidation; damage mechanisms

连续碳化硅纤维增强碳化硅复合材料 (SiC_f/SiC) 具有轻质、耐高温、高比模、抗氧化等优点, 成为制造下一代航空发动机和核反应堆高温热结构部件的重要材料^[1-4]。为满足高温长时使用的要求, 美、日、法等国家 SiC_f/SiC 的蠕变性能进行了大量研究。SiC_f/SiC 蠕变时基体开裂后, 纤维桥接基体裂纹, 纤维蠕变引起基体裂纹进一步发展。同时, 航空发动机燃气环境中或核反应堆发生失水事故时, 氧和水蒸气能通过基体裂纹进入 SiC_f/SiC, 与复合材料组元发生氧化等反应导致蠕变断裂时间 t_u 显著降低^[5]。因此, SiC_f/SiC 的氧化及 t_u 主要由纤维和基体等组元决定^[6]。随着低氧含量、近化学计量比 SiC 纤维的发展应用, SiC_f/SiC 的最高使用温度提高到 1 400℃ 以上, 且 t_u 显著提高^[7]。例如, 美国国家航空航天局用 Sylramic-iBN、Super Sylramic-iBN 等纤维制备的 SiC_f/SiC, 1 482℃/103 MPa 时的时间大于 300 h^[8]。同时, SiC 基体也由化学气相渗透 (CVI)、先驱体浸渗 (PIP) 和反应熔体浸渗 (MI) 等简单工艺发展到 CVI/PIP 和 CVI/MI 等组合工艺, 基体致密度显著提高, SiC_f/SiC 的比例极限应力可高达 200 MPa 以上^[7], 其蠕变性能进一步提高。另外为避免基体损伤后环境对材料的氧化和腐蚀, 通过界面和基体改性能够有效地提高材料的抗氧化性能^[7-10], 通过表面制备环境屏障涂层能够有效阻止含水介质对材料的腐蚀^[11], 从而改善材料的蠕变性能。

为满足航空发动机和核用 SiC_f/SiC 热端部件长时间服役要求, 除了最高使用温度外, 还必须关注 SiC_f/SiC 在中温 (500~1 000℃) 下的蠕变性能。在该温度范围, BN 或热解碳界面可被氧化而消耗, 生成的 SiO₂ 造成纤维/基体界面强结合、SiC_f/SiC 发生脆化、 t_u 显著下降^[11]。同时, 航空发动机和核反应堆 SiC_f/SiC 构件的服役过程中无法回避该温度区间^[5, 12-14], 因此, 研究 SiC_f/SiC 的中等温度蠕变性能和断裂机制成为该材料研究的重要内容。为此, 本研究测试了国产二代平纹编织 SiC_f/SiC (2D-SiC_f/SiC) 在空气中的蠕变性能, 蠕变

温度为 500、800 和 1 000℃, 应力为 100~160 MPa。通过 SEM、EDS 和 TEM, 观察了断口形貌、微区成分和微观结构, 以揭示其中温蠕变断裂机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本试验所用材料为国产 2D-SiC_f/SiC 复合材料, 增强体为福建立亚新材料有限公司生产的二代 Cansas 3200 SiC 纤维平纹布, 使用化学气相沉积在纤维表面制备 BN 界面, 由 CVI 工艺制备 SiC 基体。材料的纤维体积分数、孔隙率和密度分别为 35vol%、12% 和 2.5 g·cm⁻³。

1.2 拉伸和蠕变试验

在电子万能试验机 (DNS-100, 长春机械科学研究院) 开展了室温拉伸试验, 拉伸试样如图 1(a) 所示, 其中 R 为过渡圆半径。根据室温拉伸应力-应变曲线, 计算出抗拉强度 (UTS) 和比例极限应力 (PLS)。根据偏移应变法获得 PLS, 即通过应力-

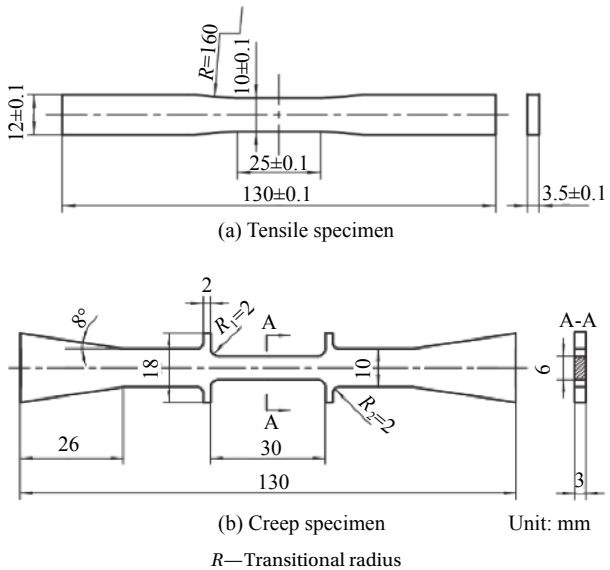


图 1 平纹编织碳化硅纤维增强碳化硅复合材料 (2D-SiC_f/SiC) 的拉伸和蠕变试样尺寸与形状

Fig. 1 Dimensions and shape of the tensile and creep testing of plain weave silicon carbide fiber reinforced silicon carbide composites (2D-SiC_f/SiC)

应变曲线的拉伸应变轴上偏移应变 ε_0 ，绘制与线性段的平行直线，平行线与拉伸应力-应变曲线交点对应的应力为 PLS，其中 $\varepsilon_0=5\%\sigma_{p0.05}/E$ ($\sigma_{p0.05}$ 为 ε_0 为 0.05% 时的应力， E 为弹性模量)。

蠕变试验在电子蠕变松弛试验机 (RDL50，长春机械科学研究院) 上进行，试验环境为大气。蠕变试样如图 1(b) 所示。将试样加热至试验温度 (500、800 和 1 000℃)，保温 30 min 后开始试验，蠕变应力为 100~160 MPa。获得蠕变曲线，得到稳态蠕变速率 $\dot{\varepsilon}$ 和蠕变断裂时间 t_u 。

1.3 微观组织分析

采用扫描电子显微镜 (SEM，ZEISS Sigma 300，德国) 观察试样断口形貌。利用配备有能谱仪 (EDS) 系统的高分辨透射电子显微镜 (TEM，FEI Talos F200X，美国) 分析典型蠕变试样的微区成分和微观结构。TEM 由聚焦离子/电子双束电镜 (FIB，FEI Helios G4 CX，美国) 制备。

2 实验结果

2.1 2D-SiC_f/SiC 的拉伸性能

在室温下进行拉伸试验，得到材料的应力-应变曲线如图 2 所示。可知 2D-SiC_f/SiC 的室温 UTS 为 (222±7) MPa、PLS 为 (115±13) MPa。据此，本试验所采用的蠕变应力为低于 PLS 的 100 MPa，PLS 附近的 110 MPa 和 120 MPa 及高于 PLS 的 160 MPa。

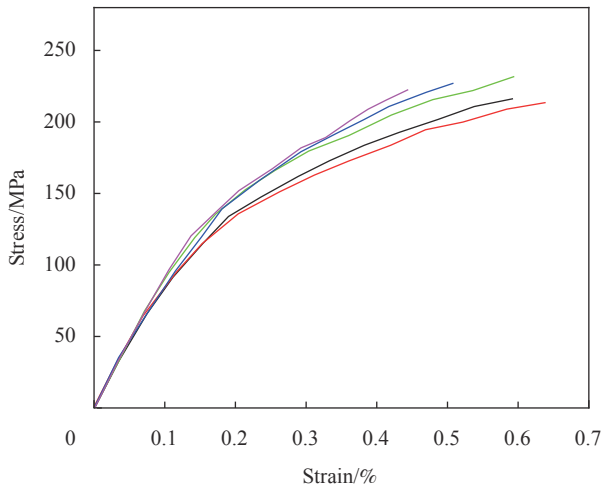


图2 2D-SiC/SiC 的室温拉伸应力-应变曲线
Fig.2 Tensile stress-strain curves of 2D-SiC_f/SiC at room temperatures

2.2 2D-SiC_f/SiC 蠕变性能

图 3 为国产 2D-SiC_f/SiC 复合材料在 120 MPa 不同温度条件下的蠕变曲线。这些曲线由减速蠕

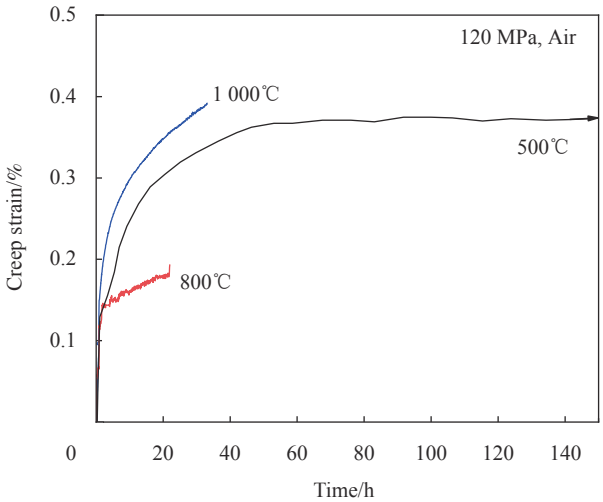


图3 2D-SiC_f/SiC 在 120 MPa 不同温度条件下的蠕变曲线
Fig.3 Creep curves at 120 MPa under different temperatures for 2D-SiC_f/SiC composite

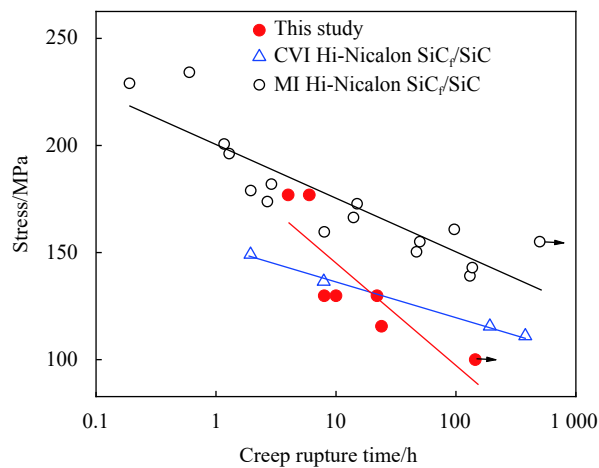
变和稳态蠕变两阶段组成。随着温度升高， t_u 及断裂应变发生明显变化。800℃ 的 t_u 和断裂应变显著低于其他温度，该现象表明，国产 2D-SiC_f/SiC 复合材料发生了中温脆化现象^[5]。

表 1 列出了国产 2D-SiC_f/SiC 复合材料在不同温度和应力下的蠕变性能。可知，在相同温度下，应力越大， t_u 越小， $\dot{\varepsilon}$ 增大。在不同应力下，2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 的 t_u 远低于 500℃ 和 1 000℃， $\dot{\varepsilon}$ 处于 $10^{-9} s^{-1}$ 。如应力为 120 MPa 时，500℃ 的 t_u 为 490 h，1 000℃ 的 t_u 为 33 h，而 2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 的 t_u 平均为 ~13.5 h。王西等^[15] 研究了国产二代 SiC_f/SiC 的 1 200℃ 真空拉伸蠕变性能，表明蠕变应力为 120 MPa 时，其蠕变断裂时间为 89 h，

表 1 2D-SiC _f /SiC 的中温蠕变性能			
Table 1 Creep properties of 2D-SiC _f /SiC at intermediate temperature			
Temperature/ ℃	Stress/ MPa	Rupture time/h	Steady-state creep strain rate/s ⁻¹
500	110	500+	4.0×10 ⁻¹⁰
	120	490	7.1×10 ⁻¹⁰
	160	64	1.4×10 ⁻⁸
800	100	145+	1.2×10 ⁻⁹
	110	24	3.9×10 ⁻⁹
	120	22	5.4×10 ⁻⁹
	120	10	9.0×10 ⁻⁹
	120	8	7.3×10 ⁻⁹
	160	4	7.9×10 ⁻⁹
	160	6	9.1×10 ⁻⁹
1 000	100	195+	9.1×10 ⁻¹⁰
	110	119	5.3×10 ⁻⁹
	120	33	1.7×10 ⁻⁸

远高于本文 800℃/120 MPa 的 t_u , 这与材料氧化有关。

图 4 为国产 2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 的蠕变应力与 t_u 曲线, 同时也显示了由 NASA 采用 CVI 和 MI 制备的两种 Hi-Nicalon SiC_f/SiC 的结果^[5,15]。可见, 国产 2D-SiC_f/SiC 的 t_u 与 CVI Hi-Nicalon SiC_f/SiC 接近, 表明国产 2D-SiC_f/SiC 的蠕变性能达到国外同类材料的水平。另外, 国产 2D-SiC_f/SiC 的 t_u 低于 MI Hi-Nicalon SiC_f/SiC, 说明 SiC_f/SiC 的 t_u 与基体制备工艺密切相关。



CVI—Chemical vapor infiltration; MI—Melt infiltration
图 4 2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 的应力-蠕变断裂时间曲线

Fig. 4 Stress-creep rupture time curves of 2D-SiC_f/SiC at 800℃

2.3 2D-SiC_f/SiC 断口形貌

SiC_f/SiC 在氧化环境中的蠕变断口上一般包含 2 类特征区域^[16]。第一类区域断口平齐, 基本无纤维拔出现象, 第二类区域有明显的纤维拔出, 断口不平整。Morscher 等^[17]研究了 2D-SiC_f/SiC 复合材料的疲劳和蠕变断口, 认为第一类断口平齐的特点说明断裂时, 裂纹可穿过纤维而不发生偏转, 生成 SiO₂ 替换 BN 界面导致纤维/基体界面结合强度增加, 对应于裂纹扩展区, 也称氧化区。

在第二类区域, BN 界面未发生氧化, 断裂时裂纹发生偏转, 引起纤维拔出, 对应于蠕变断裂过程中的瞬时断裂区。因此根据断口特点可分析 SiC_f/SiC 的损伤和断裂机制。

当应力大于 PLS 时, 材料基体发生开裂, 氧和水蒸气通过基体裂纹进入材料内部发生氧化反应。本文使用的 2D-SiC_f/SiC 的 PLS 约为 115 MPa, 故选择图 5 所示的蠕变应力为 120 MPa (大于 PLS) 的典型试样断口进行分析。可见, 500℃ 时, 断口的氧化区面积最大 (图 5(a)), 断口平整, 瞬断区有明显纤维拔出的现象。1 000℃ 时, 氧化区面积次之, 中心区域的纤维拔出长度较其他温度明显增加 (图 5(c)), 而 800℃ 蠕变断裂后, 试样的氧化区面积最小 (图 5(b))。由此可见, t_u 与氧化区面积有关, 氧化区面积越大, t_u 越长。

为进一步分析断裂机制, 对上述断口的氧化区进行分析, 如图 6 所示。在 3 个条件下, 氧化区均看不到纤维拔出, 纤维与基体处于同一平面。500℃ 和 800℃ 蠕变断裂后, 氧化区表面洁净, 说明基体氧化程度不明显。1 000℃ 断口上能看到纤维和基体表面覆盖一层物质。如前所述, 氧化区与裂纹扩展相关, 温度较低 (500℃ 和 800℃) 时, SiC 基体氧化速率慢。在 1 000℃ 时, 可形成大量的液态 SiO₂ 覆盖裂纹表面。从图 5 还可看到, 不同蠕变条件下, SiC_f/SiC 的纤维/基体界面结合状态不同。如图 6(a) 所示 500℃ 断口上的纤维/基体界面清晰, 表明纤维/基体界面损伤不大。800℃ 断口上的基体/纤维界面上能看到大量孔洞 (图 6(b))。这些孔洞主要分布于纤维之间接触点, 且纤维之间发生了明显粘结, 表明基体/纤维界面结合强度增加。1 000℃ 断口的纤维/基体界面形貌同图 6(a)。800℃ 时 t_u 下降应与基体/纤维界面变化有关。

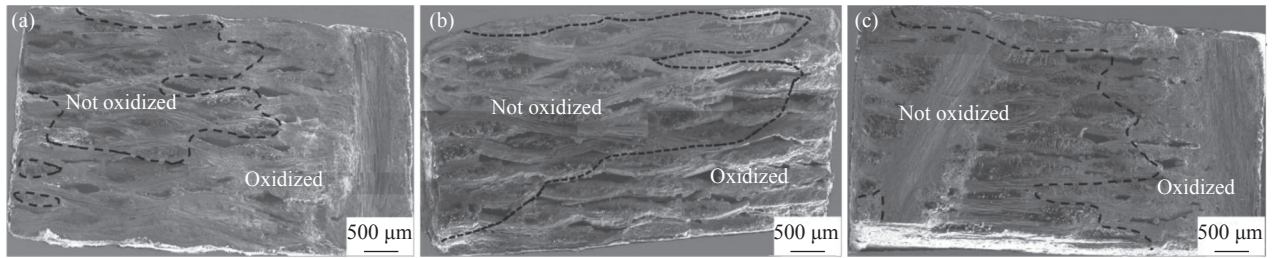


图 5 2D-SiC_f/SiC 试样的蠕变断口 SEM 图像: (a) 500℃/120 MPa, 蠕变断裂时间 t_u =490 h;
(b) 800℃/120 MPa, t_u =22 h; (c) 1 000℃/120 MPa, t_u =33 h

Fig. 5 SEM images of fracture surface of 2D-SiC_f/SiC specimen: (a) 500℃/120 MPa, creep rupture time t_u =490 h;
(b) 800℃/120 MPa, t_u =22 h; (c) 1 000℃/120 MPa, t_u =33 h

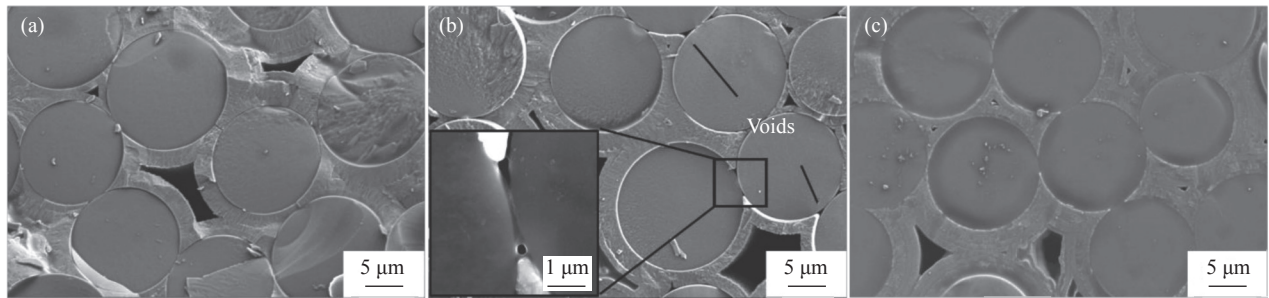


图6 蠕变应力为 120 MPa 时, 不同蠕变温度下 2D-SiC_f/SiC 试样断口氧化区的 SEM 图像: (a) 500 °C; (b) 800 °C 及区域孔洞放大照片; (c) 1 000 °C

Fig. 6 SEM images of the oxidation zones of 2D-SiC_f/SiC crept at different temperatures with stress of 120 MPa:
(a) 500 °C; (b) 800 °C and enlarged image of the voids; (c) 1 000 °C

2.4 2D-SiC_f/SiC 微观组织

图 7 为原始 2D-SiC_f/SiC 的 TEM 图像。可见, SiC 纤维由 β-SiC 晶粒和非晶相构成, β-SiC 晶粒大小为约 8 nm。界面由准各向同性的涡轮层状 BN 组成^[18], 厚度为约 70 nm, 界面结合良好。

图 8 为 2D-SiC_f/SiC 的 800 °C/120 MPa 蠕变断裂试样的氧化区 TEM 图像。可见, 纤维与基体形态与图 7 相同, 表明纤维和基体未发生明显变化。SiC 基体与 BN 界面处观察到空隙, 且被某种物质填充。对图 8(a) 中的界面区域进行 EDS 分析表明, 该区域的硅氧原子量比 Si : O=27 : 54 (即 1 : 2), 说明界面上形成了 SiO₂, 与文献 [19-20] 结果一致。该空隙处于 SiC 基体与 BN 界面间, 说明 SiO₂ 来自于 SiC 基体氧化。图 8(b) 显示了图 8(a) 的 N、O、Si 和 C 的元素分布图, 能够看到 BN 界面中存在

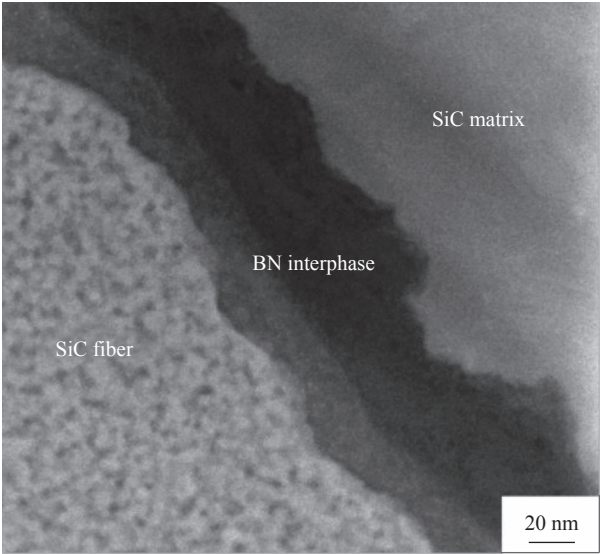


图7 原始 2D-SiC_f/SiC 的界面 TEM 图像

Fig. 7 TEM image of the interface of the as-received 2D-SiC_f/SiC

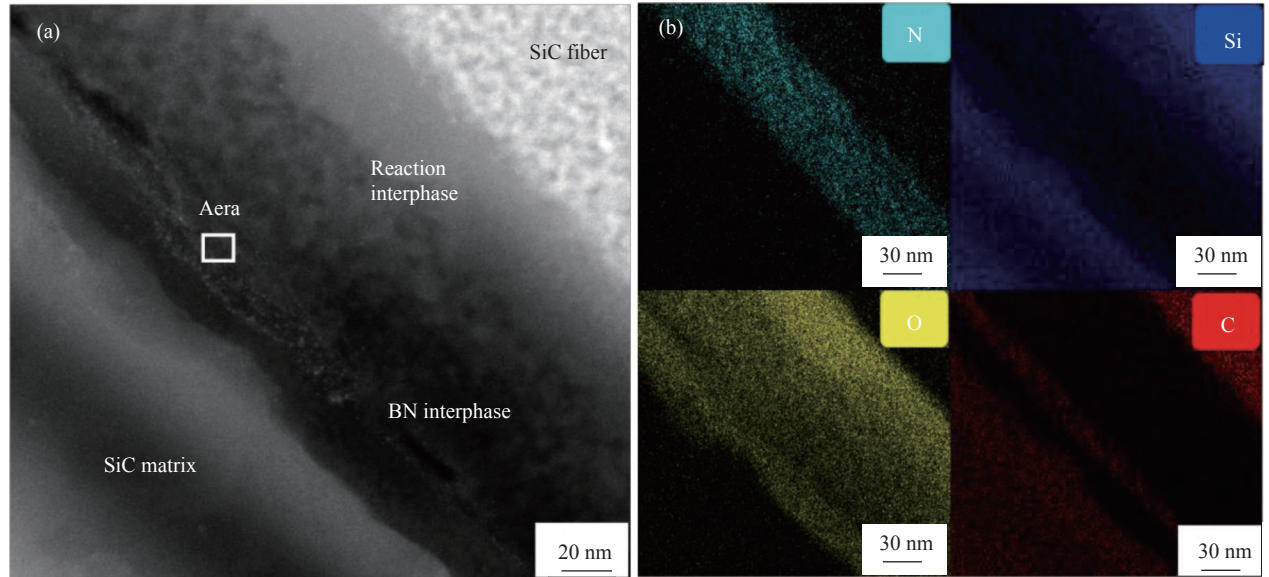


图8 2D-SiC_f/SiC 在 800 °C/120 MPa 蠕变断裂后氧化区的界面 TEM 图像和成分分布: (a) TEM; (b) N、Si、O 和 C 元素的 EDS 图像

Fig. 8 TEM and EDS images of the interface of the embrittlement area for the 2D-SiC_f/SiC crept at 800 °C/120 MPa:
(a) TEM image; (b) EDS images showing the distribution of element N, Si, O and C

厚约 50 nm 的富氧层。这些界面中的残余氧与 SiC 纤维的氧富集于此,与 BN 发生氧化形成含 Si、O 的由亚稳态非晶物质组成的反应层^[21],且与纤维结合较好。

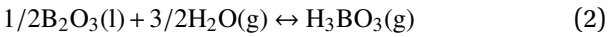
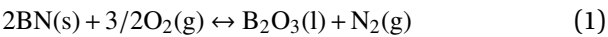
3 分析与讨论

3.1 温度对 2D-SiC_f/SiC 蠕变断裂时间的影响

前面结果表明,2D-SiC_f/SiC 的蠕变损伤包括基体开裂、BN 界面消耗, SiC 基体氧化、SiO₂ 填充界面裂纹和纤维断裂等。2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 的 t_u 显著低于其他两个温度的现象与这些损伤模式有关。蠕变引起的基体裂纹会提供空气进入材料内部的通道而导致氧化。

500℃ 时, SiC 基体基本不发生氧化, BN 氧化速率非常低^[22]。在该温度下蠕变过程中, 2D-SiC_f/SiC 发生基体开裂后, 空气中的水分和氧气等氧化性气氛进入材料内部后, 产生的氧化损伤发展缓慢, 因此, 500℃ 的 t_u 长, 随之断口上氧化区面积也较大。

800℃ 时, 空气中的水分和氧气通过 2D-SiC_f/SiC 的基体缺陷和基体裂纹等损伤进入 2D-SiC_f/SiC 内部。该温度下 SiC 氧化速度高于 500℃, 但是其氧化速率很低^[23-24], 形成的 SiO₂ 少, 无法完全填充裂纹, 从而导致这些氧化气氛能够在较短时间遇到 BN 界面, 发生如下反应:



导致 BN 界面氧化而被消耗。进一步与基体氧化形成的 SiO₂ 反应生成硼酸, 以气体形式逸出, 形成图 8(a) 所示的界面空隙。BN 界面被消耗后, SiC 基体氧化生成的 SiO₂ 填充该空隙, 代替了原有 BN 界面, 粘结纤维与基体, 使得纤维之间或纤维/基体界面结合增加 (图 6(b)), 强界面结合使基体裂纹能够快速扩展^[25], 即使碰到纤维也不发生偏转^[26], 导致 2D-SiC_f/SiC 在 800℃ 蠕变能够在很短时间发生蠕变断裂。蠕变过程主要表现为基体裂纹快速扩展, 纤维和基体蠕变为主的蠕变应变增加缓慢, 导致 t_u 和蠕变总应变显著降低。

1 000℃ 时, SiC 基体的氧化速率显著增加^[23]。基体裂纹表面可生成大量的熔融态 SiO₂, 这也能从图 6(c) 得到证明。熔融流动的 SiO₂ 能起到封填 2D-SiC_f/SiC 的裂纹和空隙等损伤或缺陷的作用^[27], 从而降低空气中的水分和氧气进入材料内部的速度,

延缓材料的氧化过程, 从而降低材料的损伤发展速度。此外, 测试温度接近于 2D-SiC_f/SiC 的制备温度, 此时材料内残余应力几乎可以忽略, 基体张开程度降低^[28]。这两个因素会降低氧扩散到材料内部的速率^[19], 因此, 2D-SiC_f/SiC 在 1 000℃ 的 t_u 高于 800℃。

综上所述, 2D-SiC_f/SiC 的中温 (800℃) 蠕变脆化机制为基体开裂, BN 界面氧化消耗, SiC 基体氧化形成 SiO₂ 替代 BN 界面导致强界面/基体结合。

3.2 应力对 2D-SiC_f/SiC 蠕变断裂时间的影响

2D-SiC_f/SiC 的 t_u 与应力关系可以用下式描述^[29]:

$$t_u = B\sigma^{-N} \tag{3}$$

其中: B 为常数; σ 为应力; N 为应力指数。

使用式 (3) 拟合得到图 9 所示的 t_u 与蠕变应力的关系。图中也列出了文献报道的相关材料的中温蠕变断裂的研究结果。可以发现, 对数坐标下, t_u 与蠕变应力呈线性关系, 且在不同的应力范围内, t_u 与蠕变应力的线性关系发生转变。线性关系转折对应的应力为过渡应力。相关研究^[25]发现 MI Sylramic SiC_f/SiC 复合材料在 815℃ 下的过渡应力最高, 可达 165 MPa; MI Hi-Nicalon SiC_f/SiC 复合材料的 815℃ 和 880℃ 的 t_u , 其过渡应力为 150 MPa。本实验的结果表明, 国产 2D-SiC_f/SiC 的过渡应力为约 120 MPa。由表 1 可知, 本文使用 2D-SiC_f/SiC 复合材料的 PLS 约为 115 MPa (可视为基体开裂应力), 与过渡应力相当, 同时对比表明国外部分研究人员^[25] 试验所用材料的 PLS 与过渡应力亦相等。说明 SiC_f/SiC 复合材料在不同应力下的断裂机制是以 PLS 为界线。

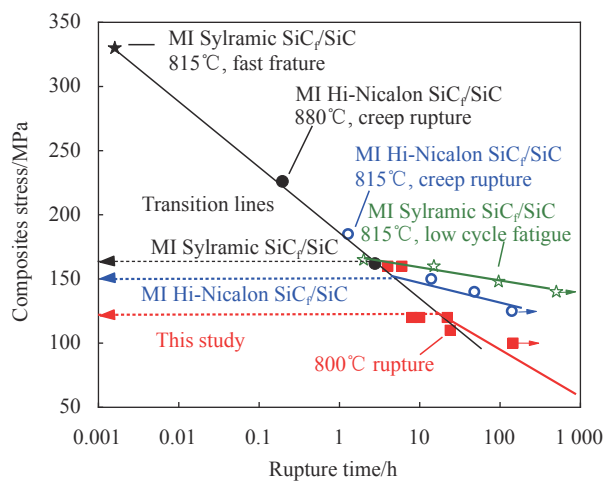


图 9 SiC_f/SiC 复合材料应力-蠕变断裂时间图
Fig. 9 Stress-creep rupture time diagram of the SiC_f/SiC composites

当蠕变应力低于 PLS 时, 基体开裂轻微, 因此界面氧化和纤维断裂等 SiC_f/SiC 蠕变损伤发展缓慢, t_u 长。当应力高于 PLS 时, 蠕变过程中首先会形成基体裂纹, 进一步导致 BN 界面消耗, SiC 基体氧化及 SiO_2 填充界面裂纹等蠕变损伤, 导致纤维断裂, SiC_f/SiC 的 t_u 降低。因此呈现出图 9 所示的以 PLS 为过渡应力的线性转折现象。

上述结果表明基体损伤是影响 t_u 的重要因素。为了增加 t_u , 须提高 SiC_f/SiC 的 PLS。PLS 与基体制备工艺有关。CVI SiC_f/SiC 的 PLS 远远小于 MI $\text{SiC}_f/\text{SiC}(160\sim 220\text{ MPa})^{[30]}$ 。故国产 2D- SiC_f/SiC 的中温 t_u 与 CVI Hi-Nicalon SiC_f/SiC 相当, 低于 MI Hi-Nicalon SiC_f/SiC (图 4)。

4 结论

(1) 平纹编织碳化硅纤维增强碳化硅复合材料(2D- SiC_f/SiC) 的蠕变性能与温度及应力水平密切相关, 且达到国外类似材料水平。2D- SiC_f/SiC 发生中温脆化现象, 其 800°C 的蠕变断裂时间远低于 500°C 和 $1\,000^\circ\text{C}$ 。2D- SiC_f/SiC 的蠕变断裂时间随应力增加而缩短。

(2) 2D- SiC_f/SiC 的中温蠕变脆化机制为基体开裂、BN 界面氧化消耗、 SiC 基体氧化形成 SiO_2 替代 BN 界面导致强界面/基体结合。

(3) 800°C 时, 2D- SiC_f/SiC 的蠕变断裂时间与应力密切相关, 二者在对数坐标下呈线性关系。蠕变应力与比例极限应力相当时, 发生线性关系转变。提高比例极限应力能够有效提高 SiC_f/SiC 的蠕变断裂时间。

参考文献:

- [1] SCHMIDT S, BEYER S, KNABE H, et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications[J]. *Acta Astronautica*, 2004, 55(3-9): 409-420.
- [2] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(2): 1-6.
ZHANG Litong, CHENG Laifei. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(2): 1-6(in Chinese).
- [3] WANG X, SONG Z, CHENG Z, et al. Tensile creep properties and damage mechanisms of 2D- SiC_f/SiC composites reinforced with low-oxygen high-carbon type SiC fiber[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(14): 4872-4878.
- [4] 李世波, 徐永东, 张立同. 碳化硅纤维增强陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2001, 15(1): 45-49.
LI Shibao, XU Yongdong, ZHANG Litong. Study on silicon carbide fibers reinforced ceramic matrix composites[J]. *Materials Review*, 2001, 15(1): 45-49(in Chinese).
- [5] MORSECHER G N, CAWLEY J D. Intermediate temperature strength degradation in SiC/SiC composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14-15): 2777-2787.
- [6] 李锦涛, 王波, 杨扬, 等. 考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(10): 3432-3442.
LI Jintao, WANG Bo, YANG Yang, et al. A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(10): 3432-3442(in Chinese).
- [7] DICARLO J A. Advances in SiC/SiC composites for aerospace propulsion[M]. New York: John Wiley & Sons, LTD., 2014: 217-235.
- [8] BHATT R T. Creep and cyclic fatigue durability of 3D woven SiC/SiC composites with (CVI+PIP) hybrid matrix[C]//Advanced Ceramic Matrix Composites: Science and Technology of Materials, Design, Applications, Performance and Integration. NASA:Washington D.C., 2017.
- [9] NASLAIN R R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, 29(9-10): 1145-1155.
- [10] GALLET S L, REBILLAT F, GUETTE A, et al. Influence of a multilayered matrix on the lifetime of $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}$ minicomposites[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(6): 2089-2097.
- [11] BHATT R T, CHOI S R, COSGRIFF L M, et al. Impact resistance of environmental barrier coated SiC/SiC composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 476(1-2): 8-19.
- [12] SULLIVAN R M. Time-dependent stress rupture strength of Hi-Nicalon fiber-reinforced silicon carbide composites at intermediate temperatures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(8): 1885-1892.
- [13] BREWER D. HSR/EPM combustor materials development program[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 261(1-2): 284-291.
- [14] UDAYAKUMAR A, RAOLE P M, BALASUBRAMANIAN M. Synthesis of tailored 2D SiC_f/SiC ceramic matrix composites with BN/C interphase through ICVI[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417(1-3): 363-366.

- [15] 王西, 王克杰, 柏辉, 等. 化学气相渗透2D-SiC_f/SiC复合材料的蠕变性能及损伤机理[J]. 无机材料学报, 2020, 35(7): 817-821.
WANG Xi, WANG Kejie, BAI Hui, et al. Creep properties and damage mechanism of 2D-SiC_f/SiC composites prepared by CVI[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 817-821(in Chinese).
- [16] RUGGLES-WRENN M B, JONES T P. Tension-compression fatigue of a SiC/SiC ceramic matrix composite at elevated temperature[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines & Power, 2012, 134(9): 091301.
- [17] MORSCHER G N, OJARD G, MILLER R, et al. Tensile creep and fatigue of Sylramic-iBN melt-infiltrated SiC matrix composites: Retained properties, damage development, and failure mechanisms[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(15): 3305-3313.
- [18] DUGNE O, PROUHET S, GUETTE A, et al. Interface characterization by TEM, AES and SIMS in tough SiC (ex-PCS) fibre-SiC (CVI) matrix composites with a BN interphase[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(13): 3409-3422.
- [19] HEREDIA F E, MCNULTY J C, ZOK F W, et al. Oxidation embrittlement probe for ceramic-matrix composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(8): 2097-2100.
- [20] MORSCHER G N. Tensile stress rupture of SiC_f/SiC_m minicomposites with carbon and boron nitride interphases at elevated temperatures in air[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(8): 2029-2042.
- [21] ZHOU J, CHENG L F, YE F, et al. Effects of heat treatment on mechanical and dielectric properties of 3D Si₃N₄/BN/Si₃N₄ composites by CVI[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5305-5315.
- [22] JACOBSON N S, MORSCHER G N, BRYANT D R, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: II, boron nitride layers in composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(6): 1473-1482.
- [23] JACOBSON N S, MYERS D L. Active oxidation of SiC[J]. Oxidation of Metals, 2011, 75(1): 1-25.
- [24] LAROCHELLE K J, MORSCHER G N. Tensile stress rupture behavior of a woven ceramic matrix composite in humid environments at intermediate temperature—Part I[J]. Applied Composite Materials, 2006, 13(3): 147-172.
- [25] MORSCHER G N, HURST J, BREWER D. Intermediate temperature stress rupture of a woven Hi-Nicalon, BN interphase, SiC matrix composite in air[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(6): 1441-1449.
- [26] XU W B, ZOK F W, MCMEEKING R M, et al. Model of oxidation-induced fiber fracture in SiC/SiC composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(11): 3676-3683.
- [27] LIU 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[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(8): 2821-2827.
- [28] HUI M, CHENG L. Comparison of the mechanical hysteresis of carbon/ceramic-matrix composites with different fiber preforms[J]. Carbon, 2009, 47(4): 1034-1042.
- [29] ZHU S, MIZUNO M, KAGAWA Y, et al. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites: A review[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(6): 833-851.
- [30] MORSCHER G N, GYEKENYESI J Z, BHATT R T. Damage accumulation in 2D woven SiC/SiC ceramic matrix composites[C]//Mechanical, Thermal and Environmental Testing and Performance of Ceramic Composites and Components. Ohio Aerospace Institute, NASA Glenn Research Center: Cleveland, 2000.