

带BSAS体系EBC的SiC/SiC复合材料在1300°C水氧耦合气氛中的损伤行为



曹鑫鑫^{1,2}, 栾新刚¹, 王钰磊², 张紫琦², 李建章², 成来飞¹

1. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072

2. 西安鑫鑫陶瓷复合材料股份有限公司 陶瓷基复合材料制造技术国家工程研究中心, 陕西 西安 710118

摘要:为满足具有更高涡轮进口温度的新一代高性能航空发动机的长时稳定服役需求,带有环境屏障涂层(EBC)的连续SiC纤维增强增韧SiC陶瓷基(SiC/SiC)复合材料逐渐在其热端部件上得到应用。针对带有EBC的SiC/SiC复合材料在模拟燃气环境中的服役行为,本文开展了带钡锶铝硅酸盐(BSAS)体系EBC的SiC/SiC复合材料在1300°C水氧耦合环境下氧化腐蚀试验,研究其微观组织结构演变、内部缺陷特征、重量变化率及力学性能演变规律,揭示其损伤机制。EBC中的裂纹为湿氧气扩散提供通道,到达硅黏结层后促使其上表面出现氧化腐蚀孔洞,从而削减了EBC的屏障防护寿命。研究发现,带BSAS体系EBC的SiC/SiC复合材料在1300°C水氧耦合环境下的氧化腐蚀服从扩散控制,EBC提供了有效的屏障防护效果,保护SiC/SiC复合材料免遭严重的氧化腐蚀损伤。微观力学分析结果表明,一定时间的考核服役后,基材近表面处和中心处纤维的承载能力均有所提高,经300h氧化腐蚀考核后,EBC保护下SiC/SiC基材的力学性能表现为提高。

关键词: SiC/SiC 复合材料; 环境屏障涂层; 水氧耦合环境; 氧化腐蚀损伤; 力学性能

中图分类号: V257

文献标识码: A

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2024.12.009

连续SiC纤维增强增韧SiC陶瓷基(SiC/SiC)复合材料具有高比强度、高比模量、低密度、耐高温、抗疲劳等一系列优异的性能,逐渐在具有更高涡轮进口温度的新一代高性能航空发动机热端部件上得到应用^[1-5]。然而, SiC/SiC复合材料在服役过程中面临恶劣的服役环境(如高温、水蒸气、熔盐等)与复杂载荷,易发生氧化腐蚀损伤,导致服役性能下降^[6-7]。为隔绝氧化腐蚀性介质对SiC/SiC复合材料的侵蚀,研究者提出在其表面制备环境屏障涂层(EBC)^[8-11],为其提供屏障保护作用,延长其服役寿命。

美国国家航空航天局(NASA)通过推进材料快速研究(HSR-EPM)计划发展了带钡锶铝硅酸盐(BSAS)体系EBC涂层^[8],将制备有BSAS体系EBC涂层的SiC/SiC燃烧室外衬安装在Centaur 50S燃气涡轮机上考核,试验条件为1200°C、燃气压力为10⁵Pa,累计运行了13937h^[12]。对比

不带涂层的SiC/SiC燃烧室外衬考核结果,BSAS体系EBC涂层将服役寿命提升了近三倍。EBC涂层逐渐成为SiC/SiC复合材料在航空发动机热端部件应用中不可或缺的重要组成部分。国外研究者对EBC涂层开展了大量研究。国内因SiC/SiC复合材料起步较晚,2010年后才逐渐开展EBC的相关研究。西北工业大学超高温结构复合材料实验室团队^[13]采用溶胶-凝胶法在C/SiC复合材料表面制备BSAS涂层并进行性能表征,研究发现BSAS涂层具有较好的抗水氧及熔盐腐蚀的能力^[14-15],可对基材提供有效保护。焦春荣等^[16-17]开展BSAS粉体制备研究,采用大气等离子喷涂法在C/SiC表面制备BSAS体系涂层,研究发现热膨胀系数失配是导致其发生开裂失效的主要原因。Cui Yongjing等^[18]在SiC/SiC复合材料表面制备了BSAS体系EBC涂层,研究了高温水蒸气对EBC涂层的侵蚀,考核前后

收稿日期: 2024-04-30; 退修日期: 2024-08-02; 录用日期: 2024-10-09

基金项目: 航空科学基金(2021Z057053001)

引用格式: Cao Xinxin, Luan Xingang, Wang Yulei, et al. Damage behavior of SiC/SiC composites with BSAS-based EBC in wet oxygen atmosphere at 1300°C[J]. Aeronautical Science & Technology, 2024, 35(12): 67-77. 曹鑫鑫, 栾新刚, 王钰磊, 等. 带BSAS体系EBC涂层的SiC/SiC复合材料在1300°C水氧耦合气氛中的损伤行为[J]. 航空科学技术, 2024, 35(12): 67-77.

涂层结合强度的变化。西安鑫垚陶瓷复合材料股份有限公司的陶瓷基复合材料制造技术国家工程研究中心联合西北工业大学、山东大学与中国航发商发,系统地开展了BSAS体系EBC涂层的大气等离子喷涂法制备工艺研究、性能表征与考核评价,取得了较多进展^[19-20],为其最终应用奠定基础。目前国内学者已在SiC/SiC复合材料制备的试验件甚至构件表面成功制备BSAS体系EBC涂层,并进行相关考核测试,但对于带BSAS体系EBC涂层的SiC/SiC复合材料的损伤机制研究较少。为了获得BSAS体系EBC涂层的损伤行为及涂层保护下SiC/SiC复合材料的性能演变,并进一步为EBC涂层性能改进及SiC/SiC复合材料服役寿命提高提供数据支撑及理论指导,有必要对带BSAS体系EBC涂层的SiC/SiC复合材料在燃气模拟环境下的损伤行为及性能衰退进行研究。

针对更高涡轮进口温度的新一代高性能航空发动机,考虑其典型热端部件长时稳定服役温度目标在1200°C以上,本文选取BSAS系EBC涂层的长时稳定服役温度1300°C,选取水氧耦合气氛模拟燃气环境中的化学介质作为考核评价条件。采用大气等离子喷涂方法在SiC/SiC复合材料表面制备BSAS体系EBC涂层(SiC/SiC-EBC),研究其在1300°C水氧耦合环境下的氧化行为,通过微结构演变、内部缺陷特征、重量变化规律及力学性能演变,建立SiC/SiC-EBC的损伤模型,揭示其失效机制。

1 试验方法

1.1 试样制备

本试验选取2D平纹编织SiC/SiC复合材料作为研究对象,在其表面制备BSAS体系EBC涂层。2D SiC/SiC复合材料采用化学气相渗透工艺(CVI)制备,以福建立亚新材料有限公司生产的三代SiC纤维作为增强体,其物理性能见表1,氮化硼(BN)界面相的厚度约为500nm。所制备的SiC/SiC复合材料平均密度为2.66g/cm³,平均气孔率为9%。机械加工出试验所需的三点弯试样,尺寸为70mm×6mm×3.5mm。制备好的试样先置于无水乙醇中进行超声清洗,然后放入烘箱中烘干,取出进行EBC涂层的制备。

EBC涂层所用粉体为商用粉体,硅粉、莫来石(Mullite)粉及BSAS粉的粒径分别为15~75μm、45~89μm和25~96μm。采用大气等离子喷涂设备(Axial III)在SiC/SiC三点弯试样的6个表面依次制备Si黏结层、Mullite中间层和BSAS面层,涂层喷涂信息详见表2。所获得的带BSAS体系EBC涂层的SiC/SiC复合材料如图1(a)所示,标记为

表1 SiC纤维的物理性能

Table 1 Physical properties of SiC fiber

材料	直径/μm	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ GPa	断裂 应变/%	密度/ (g/cm ³)
SiC纤维	14	3.5	369	0.9	3.00

表2 EBC涂层制备信息

Table 2 Preparation information of EBC

涂层	喷枪移动速/ (mm/s)	喷涂 距离/mm	功率/kW	厚度/μm
Si黏结层	1000	235	108	约100
Mullite中间层	1000	130	120	约150
BSAS面层	1000	155	115	约100

SiC/SiC-EBC。

1.2 准静态水氧耦合气氛考核

水氧耦合气氛试验所用设备为自行改造的高温管式炉:高温管式炉+水氧气氛发生装置^[9],设备具体细节如图1(b)所示。管式炉为合肥科晶材料技术有限公司生产的GSL 1600X型管式炉,其量程为25~1500°C;水氧气氛发生装置可提供水氧耦合气氛(12000Pa H₂O: 8000Pa O₂: 80000Pa Ar, 10⁵Pa)。试验温度选择1300°C,氧化总时间为300h,在0、5h、10h、30h、50h、70h、100h、150h、200h、250h、300h各个时间点取样,冷却至室温后进行称重,记录试验过程中试样的重量变化。为了更好地表征SiC/SiC-EBC的氧化性能,选择试样的单位面积重量变化进行研究,试样表面积选择为14.36cm²。

采用三点弯曲试验方法测试试样的室温弯曲强度,所用设备为深圳SANS材料检测有限公司生产的CMT4304型电子万能试验机,加载速率为0.5mm/min,试样跨距为56mm,跨厚比为16:1。采用扫描电子显微镜(SEM)观察试样的表面形貌、断口特征及截面形貌。采用X射线三维成像系统对试样的内部微观结构进行无损检测,用系统自带软件计算试样的三维孔隙体积及体积分数,设备参数为:X射线管电压160kV,断层扫描厚度为0.5mm,三维分辨率为2~10μm。采用纳米压痕技术测试EBC涂层及SiC/SiC复合材料中各组元的弹性模量,载荷选取为10mN,最高载荷下保持时间为2s。

2 结果与讨论

2.1 SiC/SiC-EBC的微结构演变

SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合气氛中考核前后的表面形貌如图2所示。图2(a)显示为典型的等离子喷涂制备涂层形貌,半熔融颗粒堆积在一起形成一定厚度的涂

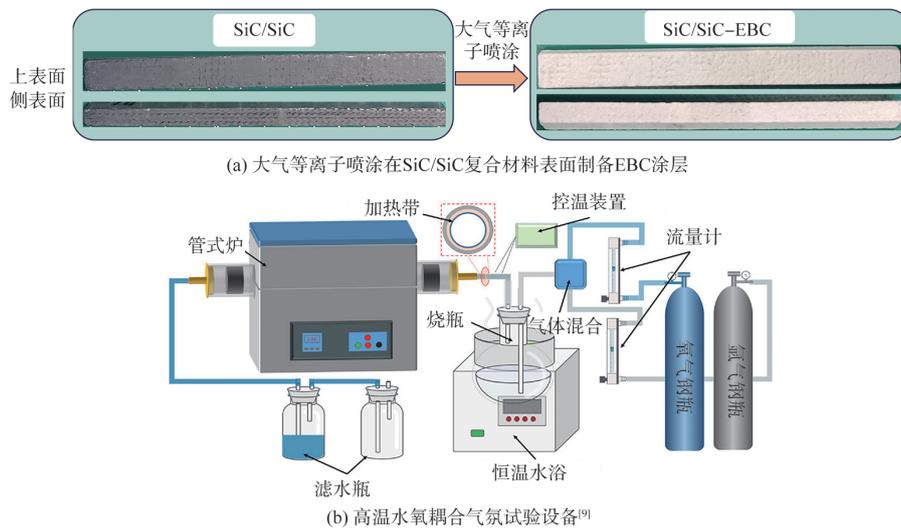


图1 SiC/SiC-EBC 试样制备及其高温水氧耦合气氛考核

Fig.1 Preparation of SiC/SiC-EBC sample and its examination in high-temperature wet oxygen atmosphere

层;表面形貌放大后可观察到裂纹的存在,为喷涂后涂层从高温冷却至室温过程中形成。试样在1300°C水氧耦合气氛中经过100h考核后的表面形貌如图2(b)所示,表面涂层整体形貌未发生明显改变,局部放大观察后发现有点状晶形成,并且在针状晶周围出现孔隙,导致涂层致密性发生下降。经过1300°C考核300h后,试样的整体表面形貌未发生明显改变,针状晶依然存在。

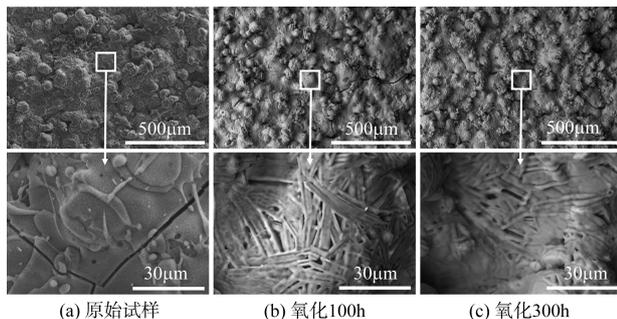


图2 SiC/SiC-EBC 试样在1300°C水氧耦合环境下考核前后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of SiC/SiC-EBC samples before and after examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

图3是SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧耦合气氛考核100h和300h后的截面形貌。试样经过100h考核后的截面形貌如图3(a)所示,在BSAS面层截面形貌中观察到裂纹的存在(见图3(a1)),裂纹扩展进入Mullite中间层中,这说明涂层面层裂纹可作为水氧耦合气氛向试样内部扩散的通道。高温水蒸气易与硅发生反应形成气态产物,使其发生衰退^[21]。如图3(a2)所示,在Mullite层与硅层之间发现

了孔隙存在,这是因为高温水蒸气与硅反应形成 SiO_2 产物的同时,还可继续与 SiO_2 反应形成气态产物,气态产物挥发导致氧化腐蚀孔隙出现。继续对试样内部进行观察(见图3(a3)),发现硅层与SiC/SiC基材结合紧密,并未发生氧化腐蚀损伤。

试样经过300h考核后的截面形貌如图3(b)所示,相比于100h考核后的结果,试样的整体截面形貌并未发生明显改变。BSAS面层的裂纹依然存在,但Mullite层与硅层之间的腐蚀孔隙尺寸增大,随着氧化时间的增加,硅层的氧化腐蚀损伤逐渐加剧。Mullite层与硅层之间形成的腐蚀孔隙减小了两层之间的结合面积,进而会降低两层之间的结合强度,上述情况易导致涂层在Mullite层与硅层之间发生剥落。图3(b3)显示硅层与SiC/SiC基材结合良好,这表明EBC涂层能有效保护SiC/SiC基材免受氧化腐蚀性气氛侵蚀。

图4是SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧耦合环境下考核100h和300h后的棱角处截面形貌。与试样远离棱角处的截面形貌相比,棱角处形貌发生了明显变化。由于棱角处易形成应力集中,因此BSAS面层中的裂纹不仅扩展至Mullite层,还继续向材料内部进行扩展(见图4(a)),裂纹的作用导致硅层与SiC/SiC基材的结合处发生分离。由于裂纹充当了氧化腐蚀性气氛的扩散通道,氧气与高温水蒸气易沿着裂纹向材料内部扩散,导致硅层内部发生氧化腐蚀损伤,硅层与基材结合处同样发生氧化腐蚀损伤(黄色圆圈标注)。对近表面处的SiC/SiC基材进行观察发现,界

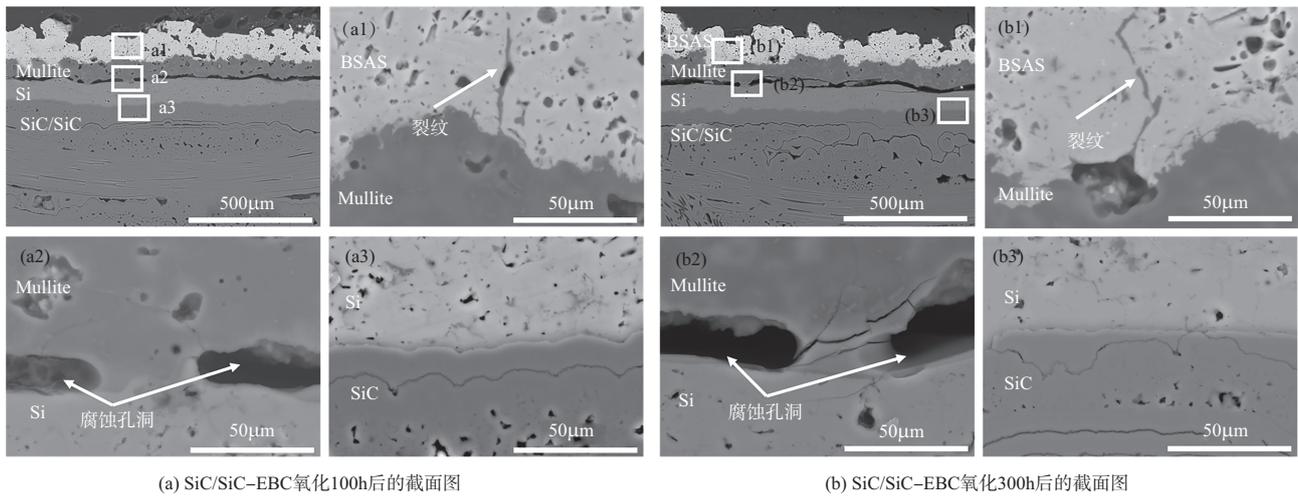


图3 SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧耦合环境下考核100h和300h后的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of SiC/SiC-EBC samples after 100h's and 300h's examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

面、纤维及基体并未发生氧化腐蚀损伤。随着考核时间增加到300h,试样的截面形貌如图4(b)所示。试样棱角处整体截面形貌并未发生明显改变,但硅层与SiC/SiC基材结合处的孔隙增加,EBC涂层与基材之间的结合紧密性发生破坏,这对基材长期服役将产生不利影响。但经过300h考核后,EBC涂层仍未发生剥落,仍然可以为基材提供保护作用,基材近表面处未发生氧化腐蚀损伤也证明了其效果。

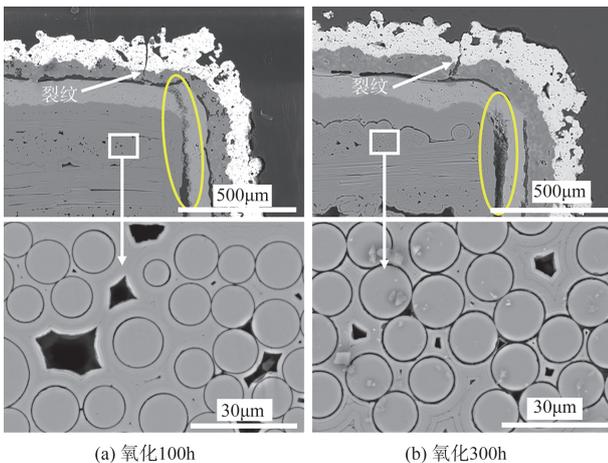


图4 SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合环境中经过100h和300h考核后的棱角处截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies at corners of SiC/SiC-EBC samples after 100 h's and 300h's examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

2.2 SiC/SiC-EBC内部缺陷分析

采用X射线三维成像系统对SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合气氛中经过300h考核前后的内部缺陷变

化进行表征。为了深入探究硅层上表面氧化腐蚀孔隙的形成状态,采用切片法获得了硅层内部截面形貌变化,结果如图5所示。制备态的硅层较为致密,硅层表面光滑无孔隙等缺陷;经过300h氧化考核后,硅层表面出现了孔隙(见图5(a)),这是因为水氧耦合气氛通过涂层中的裂纹等缺陷扩散到硅层,导致这些位置的硅发生氧化腐蚀形成孔隙。为了获得Si层内部腐蚀孔隙状态,对硅层内部不同深度位置($D1 < D2 < D3$)进行切片观察(见图5(b))。在D1位置的硅层表面观察到腐蚀孔隙,此处腐蚀孔隙尺寸较小,数量较少且分散分布(白色圆圈标注);位于D2位置的硅层表面的腐蚀孔隙尺寸较大,数量较多,不同孔隙出现了相互连接的现象;在更深处的硅层表面(D3位置),腐蚀孔隙尺寸较小,数量较少(白色圆圈标注)。上述现象说明,当水氧耦合气氛通过涂层中裂纹等缺陷扩散至硅层,即与缺陷下方的硅发生氧化反应形成 SiO_2 ,之后高温水蒸气继续与 SiO_2 反应形成腐蚀孔隙,水氧耦合气氛通过孔隙向四周不断扩散,同时伴随着反应的不进行,腐蚀孔隙体积不断增大,造成不同位置腐蚀孔隙逐渐发生连接。由于制备态硅层内部存在孔隙,且上表面 SiO_2 氧化物生成时间不同,经过300h氧化腐蚀后,硅层中的氧化腐蚀孔洞类似水滴形状。黏结层上表面从切片截面形貌中孔隙分布状态来看,仍有大部分硅层未被氧化腐蚀,仍然与Mullite中间层保持着紧密结合,这也是SiC/SiC-EBC试样经过300h考核后涂层未发生剥落的原因。

SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧耦合环境考核300h后,EBC涂层发生了明显的氧化腐蚀损伤,而EBC涂

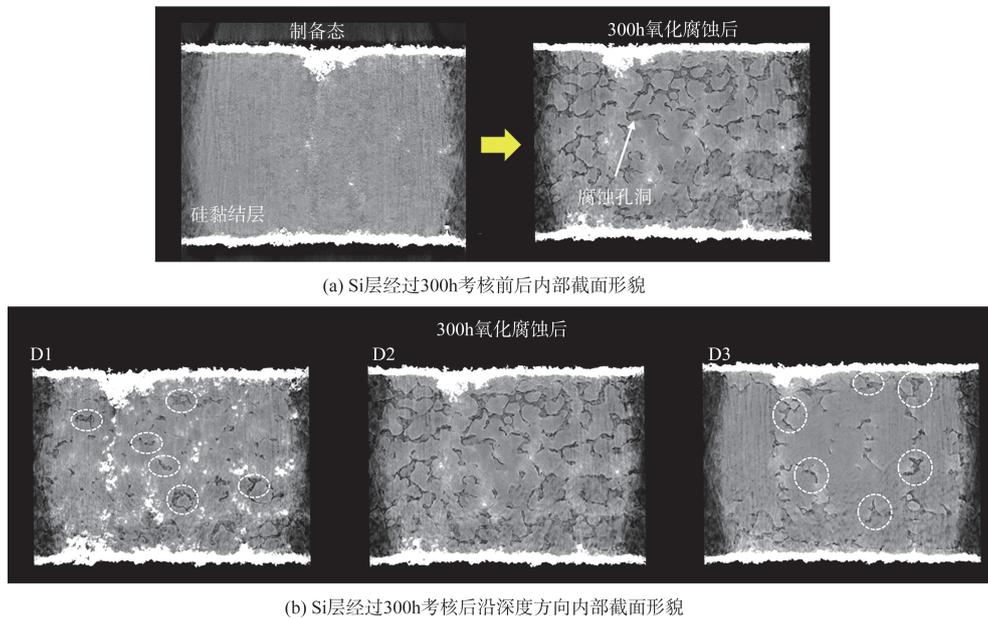


图5 SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合环境中经过300h考核后Si层内部腐蚀孔隙变化形貌

Fig.5 Morphology changes of corrosion pores of Si coating in SiC/SiC-EBC samples after 300h's examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

层保护下SiC/SiC基材并未发生明显的氧化腐蚀损伤。为了进一步对SiC/SiC基材内部孔隙变化进行分析,采用X射线三维成像系统分析表征基材内部孔隙变化,并计算了最大孔隙体积及孔隙百分数,结果如图6所示。图6(a)是经过1300°C、300h考核过程中基材内部孔隙分布信息,基材内部孔隙主要是纤维束之间的大孔隙及纤维束内部的小孔隙,在考核过程中基材内部纤维束之间的孔隙会发生变化,相邻的孔隙会发生连接,基材内部层与层之间的孔隙存在微小变化。基材内部最大孔隙体积变化如图6(b)所示,经过0、100h、200h及300h氧化考核后, SiC/SiC基材内部最大孔隙体积分别为 7.41mm^3 、 7.26mm^3 、 7.17mm^3 及 8.76mm^3 ;图6(c)是基材内部孔隙体积分数变化,经过0、100h、200h及300h氧化考核后, SiC/SiC基材内部最大孔隙体积分别为12.57%、12.72%、12.40%及15.55%。通过比较基材内部缺陷分布及变化情况,发现在1300°C考核200h以前,基材内部缺陷并未发生明显变化,在经过300h氧化考核后,基材内部最大缺陷及缺陷体积分数增大。通过前面对SiC/SiC-EBC试样微观形貌观察发现,EBC涂层保护下SiC/SiC基材并未发生明显的氧化腐蚀损伤,即认为氧化300h后缺陷体积分数增加不是氧化腐蚀损伤引起的。推测认为, SiC/SiC基材在考核过程中热应力将得到缓解,热应力的重新分配将通过缺陷的调整来实现,这个过程需要时间,故200h考核以前基材内部缺陷的变化较小,300h考核后内部

缺陷变化较大。

2.3 SiC/SiC-EBC重量变化

图7(a)为SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合气氛经过300h考核后的重量变化曲线。为了进行对比,还引用了Luan Xingang等^[22]研究的SiC/SiC在1300°C水氧耦合环境下的考核结果及洪智亮等^[23]研究的SiC/SiC在1300°C空气环境下的考核结果。对于SiC/SiC-EBC,在氧化初始阶段,其重量快速增加,之后随着考核时间的增加,其重量增加速率逐渐减小。经过300h氧化考核后, SiC/SiC-EBC试样的重量变化为 $5.80\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 0.46\text{mg}/\text{cm}^2$ 。SiC/SiC在1300°C不同环境下的重量增加也存在不同,在水氧耦合气氛下的重量变化小于空气气氛下的重量变化,这主要与高温水蒸气的作用有关,高温水蒸气会导致氧化产物挥发,使得SiC/SiC衰退加剧。SiC/SiC-EBC与SiC/SiC在相同试验条件下进行氧化重量变化对比发现,EBC涂层能隔绝大部分水氧耦合气氛对SiC/SiC复合材料的侵蚀,使得SiC/SiC-EBC的氧化增重小于SiC/SiC。

对SiC/SiC-EBC在1300°C水氧耦合环境下的氧化动力学进行分析,将试样单位面积重量变化进行平方,并重新做出其与时间的关系曲线,结果如图7(b)所示。在初始氧化阶段(0~70h),试样重量变化的平方与时间呈线性相关,结合其重量变化与时间的关系(见图7(a)),发现其重量变化曲线符合抛物线变化规律,即试样在初始氧化阶段发生

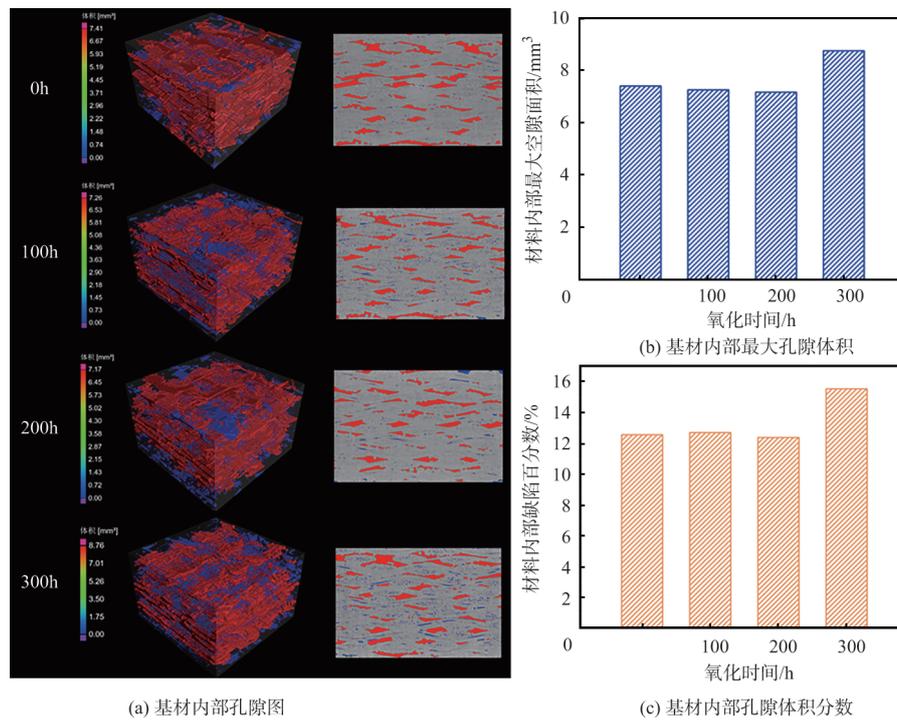


图6 SiC/SiC-EBC 试样在 1300°C 水氧耦合环境中经过 300h 考核后 SiC/SiC 基材内部孔隙分布、最大孔隙体积及孔隙百分数

Fig.6 Internal pore distribution, maximum pore volume and pore percentage of SiC/SiC substrate in SiC/SiC-EBC samples after 300h's examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

氧化反应导致重量快速增大,在氧化物生成后,试样的重量增加速率逐渐减小,表明氧化由最初的反应控制转变为扩散控制。但值得注意的是,试样重量变化的平方与时间的关系并不是一直呈线性关系,当氧化时间超过 70h 后,试样重量变化的平方与时间逐渐呈现抛物线变化关系,这看起来与氧化由扩散控制相悖。但是结合前面观察到的微结构演变(见图 3 和图 5),发现由于硅层被氧化腐蚀形成孔洞,导致其发

生氧化反应的表面积随着时间不断增加,但在计算时,仍按照最初硅层的表面积(14.36cm²)进行计算,因此,试样重量变化的平方随时间呈现抛物线关系。这也侧面验证了 SiC/SiC-EBC 试样在 1300°C 水氧耦合气氛中内部硅黏结层不断被氧化腐蚀,且腐蚀区表面积随着考核时间增加而增加,经过 300h 考核后硅层上表面腐蚀区的表面积为 19.81cm²,相比于制备态, Si 层腐蚀区表面积增加了 38%。

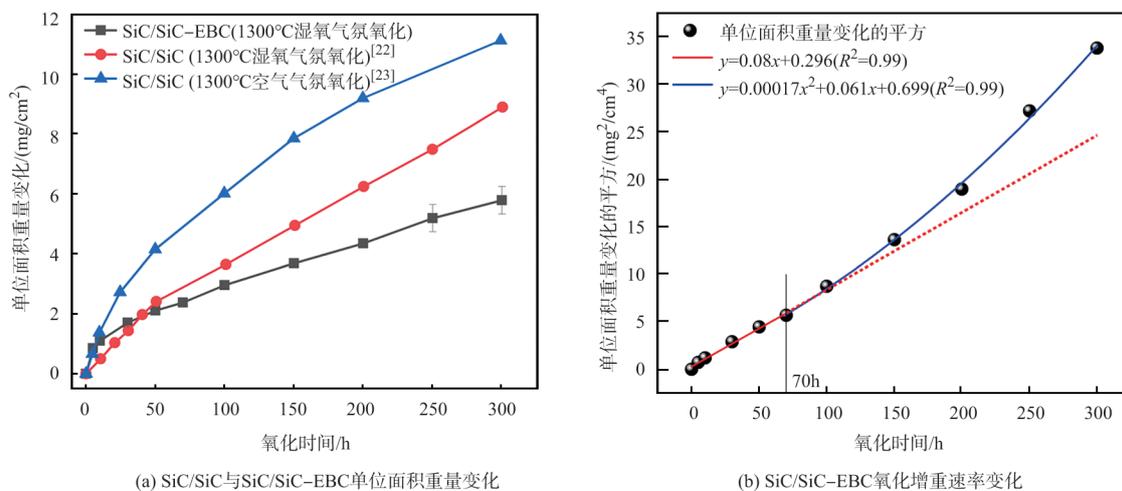


图7 SiC/SiC-EBC 与 SiC/SiC^[22-23] 在 1300°C 环境下经过 300h 考核后重量变化

Fig.7 Weight changes of SiC/SiC-EBC and SiC/SiC^[22-23] after 300h's examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

2.4 SiC/SiC-EBC力学性能变化

对考核前后的SiC/SiC-EBC进行弯曲强度测试, 试样的载荷-位移曲线如图8所示。与原始试样的载荷-位移曲线比较发现, SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧耦合气氛考核100h和300h后, 其最大载荷及应变均有所增大。相比于原始试样的弯曲强度(541MPa±16MPa), 经过100h和300h考核后试样的弯曲强度分别为605MPa±43MPa和633MPa±29MPa。上述结果表明, SiC/SiC-EBC试样经过1300°C水氧考核后的力学性能得到提高。

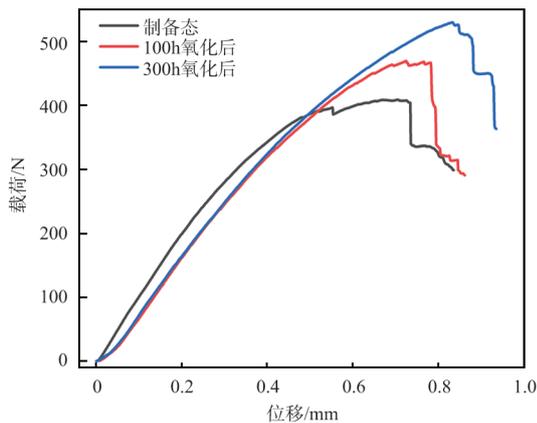
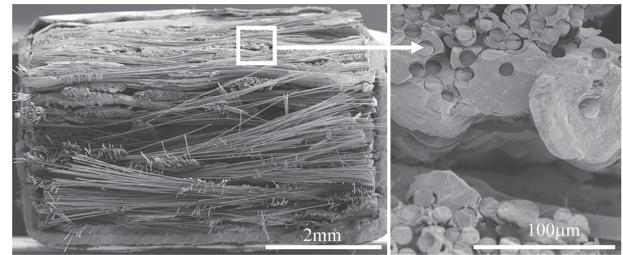


图8 SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合环境中考核前后载荷-位移曲线

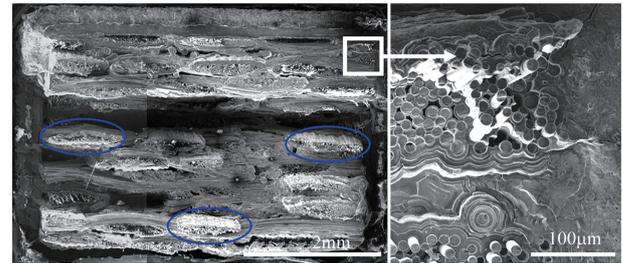
Fig.8 Load-displacement curves of SiC/SiC-EBC samples before and after examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

考核前后SiC/SiC-EBC试样的断口形貌如图9所示。图9(a)是原始试样的断口形貌, 断口形貌分层两个区域, 区域1纤维发生断裂, 纤维无明显拔出, 区域2纤维拔出明显。经过1300°C、100h考核后的断口形貌如图9(b)所示, 断口形貌中出现纤维束整束拔出断裂(蓝色圆圈标注), 纤维束内部部分纤维呈现拔出断裂, 部分纤维断裂, 无明显拔出。试样经过1300°C、300h考核后, 断口形貌中观察到纤维束整束拔出断裂(蓝色圆圈标注), 且纤维束内部出现纤维拔出断裂现象, 纤维拔出长度较长。比较考核前后试样的断口形貌发现, 随着考核时间增加, 试样表现出更为优异的承载能力。

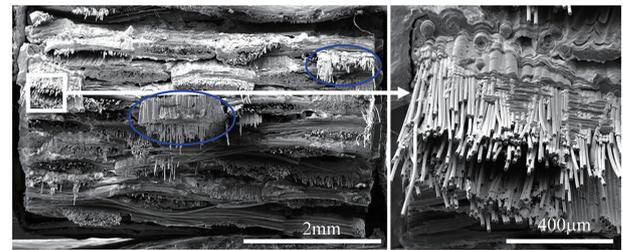
采用纳米压痕测试仪测试EBC涂层和SiC/SiC基材的模量, 测试结果如图10所示。对SiC/SiC基材不同区域进行测试时, 选取近表面处的SiC纤维和SiC基体(SiC_f-E和SiC_m-E)及中心处的SiC纤维和SiC基体(SiC_f-C和SiC_m-C)。图10(a)是SiC/SiC-EBC试样氧化考核前后纳米压痕



(a) 原始试样



(b) 氧化100h



(c) 氧化300h

图9 SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合环境中考核前后断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of SiC/SiC-EBC samples before and after examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

测试的载荷-位移曲线, 根据材料的加载和卸载曲线, 采用下面公式可以计算其弹性模量

$$S = \frac{dP}{dH} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

式中, S 为卸载刚度; A 为接触面积; ν 为材料的泊松比, 细节见文献[24]; ν_i 为压头材料的泊松比, 取为0.07; E 为涂层的弹性模量; E_r 为材料的约化弹性模量; E_i 为压头材料的弹性模量, 取为1140GPa。

通过图10(a)和图10(b)得到SiC/SiC-EBC试样的模量变化, 见表3。BSAS面层在经过100h和300h氧化考核后的模量分别为79GPa±4GPa和33GPa±1GPa, 相比于制备态的模量(80GPa±2GPa), 100h考核后BSAS面层并未发生模量下降, 经过300h后模量才发生剧烈下降。经过100h和

300h 考核后, Mullite 层的模量由 $173\text{GPa}\pm 18\text{GPa}$ 下降到 $136\text{GPa}\pm 9\text{GPa}$ 和 $138\text{GPa}\pm 1\text{GPa}$, 不同于 BSAS 面层, Mullite 层的模量在 100h 考核后即发生下降, 之后随着考核时间增加, 其模量维持稳定, 不发生下降。经过 100h 氧化考核后, 硅层的模量由 $161\text{GPa}\pm 23\text{GPa}$ 下降到 $120\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$, 之后随着考核时间增加, 其模量继续下降至 $71\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$ 。陶瓷涂层的模量与其内部缺陷有关, 模量随着内部缺陷增加而下降。BSAS 面层在 1300°C 下发生晶粒生长并伴随孔隙出现(见图 2), 同时还遭受湿氧气氛侵蚀, 内部缺陷增加使得其模量下降; Mullite 中间层受湿氧气氛影响较小, 经过 100h 考核后模量下降, 可能与其受到高温影响有关, 之后其内部缺陷几乎不发生变化; Si 黏结层因受到湿氧气氛不断侵蚀, 导致其内部缺陷增加, 模量不断下降。

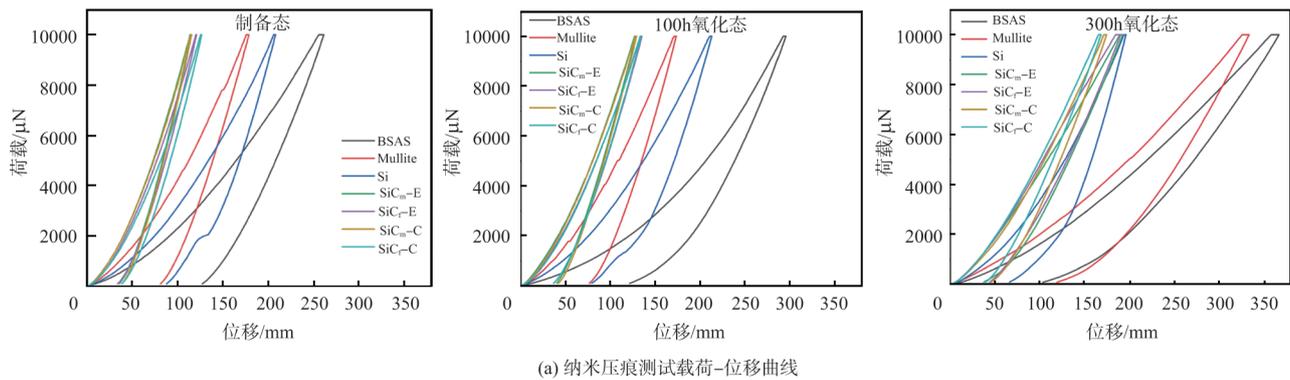
经过 1300°C 下 100h 和 300h 考核后, SiC/SiC 基材内部纤维及基体的模量均发生下降(见表 3)。SiC_f-E 的模量由 $352\text{GPa}\pm 7\text{GPa}$ 下降到 $187\text{GPa}\pm 1\text{GPa}$ 和 $132\text{GPa}\pm 7\text{GPa}$, SiC_f-C 的模量由 $338\text{GPa}\pm 19\text{GPa}$ 下降到 $190\text{GPa}\pm 1\text{GPa}$ 和

$159\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$; SiC_m-E 的模量由 $412\text{GPa}\pm 12\text{GPa}$ 下降到 $205\text{GPa}\pm 1\text{GPa}$ 和 $124\text{GPa}\pm 1\text{GPa}$, SiC_m-C 的模量由 $413\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$ 下降到 $204\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$ 和 $158\text{GPa}\pm 5\text{GPa}$ 。通过对比纤维及基体模量变化可知, 经过 100h 考核后, 近表面处纤维与中心处纤维模量变化一致, 经过 300h 考核后, 中心处纤维模量高于边缘处纤维, 基体模量的变化也符合上述规律。上述情况说明, 1300°C 热处理导致纤维与基体的模量发生下降, 随着热处理时间的增加, 边缘处纤维与基体的模量下降大于中心处的模量下降。

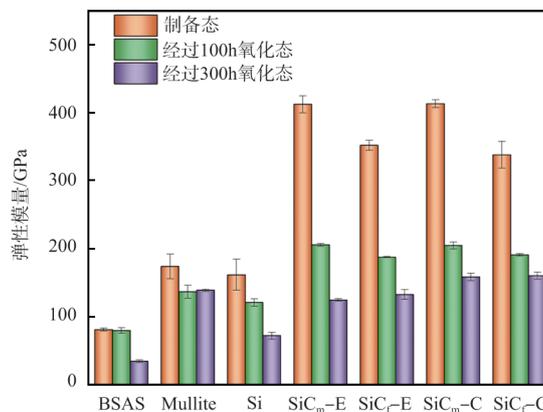
由于 EBC 涂层保护下 SiC/SiC 基材内部并没有发生氧化腐蚀损伤, 基材内部纤维和基体模量的下降可能与高温热处理有关^[25-26]。在经过 1300°C 考核后, SiC/SiC-EBC 试样的剩余强度均发生上升, 这可能与纤维和基体的承载能力有关^[27]

$$\frac{P_f}{P_m} = \frac{E_f}{E_m} \cdot \frac{V_f}{1 - V_f} \quad (3)$$

式中, P_f 和 P_m 分别为纤维和基体所承受的载荷; E_f 和 E_m 分别为纤维和基体的模量; V_f 为纤维体积分数。



(a) 纳米压痕测试载荷-位移曲线



(b) 材料考核前后模量变化

图 10 SiC/SiC-EBC 试样在 1300°C 水氧耦合环境中考核前后纳米压痕测试

Fig.10 Nanoindentation test of SiC/SiC-EBC samples before and after examination in wet oxygen atmosphere at 1300°C

表3 SiC/SiC-EBC试样在1300°C水氧耦合环境中考核前后弹性模量变化

Table 3 Elastic modulus changes of SiC/SiC-EBC samples before and after examination wet oxygen atmosphere at 1300°C

弹性模量/GPa	BSAS	Mullite	Si	SiC _m -E	SiC _f -E	SiC _m -C	SiC _f -C
制备态	80±2	173±18	161±23	412±12	352±7	413±5	338±19
100h氧化后	79±4	136±9	120±5	205±1	187±1	204±5	190±1
300h氧化后	33±1	138±1	71±5	124±1	132±7	158±5	159±5

从式(3)可以看出,纤维的体积分数一定, P_f/P_m 与 E_f/E_m 呈正比关系。制备态SiC/SiC基材近表面处 E_f/E_m 为0.85,中心处 E_f/E_m 为0.81。基材经过1300°C考核100h和300h后,近表面处 E_f/E_m 为0.91和0.93,中心处 E_f/E_m 为1.06和1.00。对比发现基材近表面处和中心处纤维的承载能力均有所提高,结合纤维与基体并未发生氧化腐蚀损伤,因此EBC涂层保护下SiC/SiC基材的力学性能得到提高。

3 结论

SiC/SiC-EBC在1300°C水氧耦合气氛下进行了长达300h的考核,系统研究了其考核过程中的微结构演变、重量及力学性能变化后,可以得出以下结论:

(1) 在BSAS体系EBC涂层中,面层裂纹的存在为水氧耦合气氛扩散到材料内部提供了通道,导致硅层上表面出现了腐蚀孔洞,这降低了硅层与Mullite层的结合面积,使得涂层在长时间服役过程中易在此处发生剥落。

(2) SiC/SiC-EBC的氧化增重远小于SiC/SiC的氧化增重。SiC/SiC-EBC的单位面积重量随时间变化曲线并不严格服从抛物线规律,这与硅层氧化腐蚀表面积随考核时间增加而增大有关,经过300h考核后硅层上表面腐蚀区的表面积为19.81cm²。相比于制备态,硅层腐蚀区表面积增加了38%,但计算其单位面积重量变化时仍是按照原始硅层表面积进行。因此, SiC/SiC-EBC的氧化受扩散机制控制。

(3) 在EBC涂层保护下, SiC/SiC复合材料并未受到明显的氧化腐蚀损伤,经过300h考核后的剩余弯曲强度反而出现了略微上升。从微观力学研究纤维与基体的性能变化发现,考核后SiC/SiC基材近表面处和中心处纤维的承载能力均有所提高。BSAS体系EBC涂层在1300°C水氧耦合气氛下对SiC/SiC复合材料基材的环境屏障效果良好,起到了良好的防护作用, EBC涂层保护下的SiC/SiC复合材料在1300°C水氧耦合环境中具有优异的服役能力。

AST

参考文献

- [1] Song Chaokun, Ye Fang, Cheng Laifei, et al. Long-term ceramic matrix composite for aeroengine [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(9): 1343-1374.
- [2] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003, 46(1):24-32.
Zhang Litong, Cheng Laifei, Xu Yongdong. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003, 46(1):24-32.(in Chinese)
- [3] 蒙怡, 杨胜春, 毕宜春, 等. SiC纤维束及SiC/SiC小复合材料力学性能试验方法研究[J]. 航空科学技术, 2023, 34(10):17-23.
Meng Yi, Yang Shengchun, Bi Yichun, et al. Study on Mechanical Properties of SiC Fiber Bundle and SiC/SiC Mini Composite[J]. Aeronautical Science & Technology, 2023, 34(10):17-23.(in Chinese)
- [4] 焦健, 陈明伟. 新一代发动机高温材料:陶瓷基复合材料的制备、性能及应用[J]. 航空制造技术, 2014, 57(7):62-69.
Jiao Jian, Chen Mingwei. New generation of high-temperature material for engine: preparation, property and application of ceramic matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(7):62-69. (in Chinese)
- [5] 郭广达, 成来飞, 叶昉. 航空发动机热结构部件的RMI工艺研究进展[J]. 航空科学技术, 2022, 33(8):1-8.
Guo Guangda, Cheng Laifei, Ye Fang. Research progress of rmi process for aero-engine thermal structural components[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(8): 1-8. (in Chinese)
- [6] Wu Shoujun, Cheng Laifei, Zhang Litong, et al. Corrosion of SiC/SiC composite in Na₂SO₄ vapor environments from 1000 to 1500°C[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(9): 1396-1401.
- [7] Zok F W, Maxwell P T, Kawanishi K, et al. Degradation of a SiC-SiC composite in water vapor environments [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1927-1941.
- [8] Lee K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133: 1-7.
- [9] Xiao Shikang, Li Jianzhang, Huang Panxin, et al. Evaluation of environmental barrier coatings: A review [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2023, 20(4): 2055-

- 2076.
- [10] Chen Zhilin, Tian Zhilin, Zheng Liya, et al. $(\text{Ho}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ high-entropy ceramic with low thermal conductivity, tunable thermal expansion coefficient, and excellent resistance to CMAS corrosion [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(8): 1279-1293.
- [11] Tejero-Martin D, Bennett C, Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(3): 1747-1768.
- [12] Kimmel J, Miriyala N, Price J, et al. Evaluation of CFCC liners with EBC after field testing in a gas turbine [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14-15): 2769-2775.
- [13] 吴雅惠, 成来飞, 王一光, 等. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 环境隔离涂层的制备与耐腐蚀性能表征[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(8):1299-1305.
- Wu Yahui, Cheng Laifei, Wang Yiguang, et al. Fabrication of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ environmental barrier coatings and characterization of their corrosion resistance[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(8):1299-1305. (in Chinese)
- [14] 陆永洪, 王一光, 刘佳, 等. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系环境屏障涂层的制备与抗水氧腐蚀性能表征[J]. *材料导报*, 2014, 28(6):69-73.
- Lu Yonghong, Wang Yiguang, Liu Jia, et al. Fabrication and water-vapor corrosion resistance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coatings[J]. *Materials Reports*, 2014, 28(6):69-73. (in Chinese)
- [15] 胡飞, 王一光, 刘佳, 等. $\text{Ba}_x\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系环境障碍涂层材料在 1000°C 空气环境下的抗熔盐腐蚀性能研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(4):4-7.
- Hu Fei, Wang Yiguang, Liu Jia, et al. Research on molten salt corrosion resistance behavior of barium-strontium aluminosilicates environmental barrier coating at 1000°C in air[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(4):4-7. (in Chinese)
- [16] 焦春荣, 焦健, 陈大明, 等. BSAS 喷涂粉体制备工艺及其对涂层性能的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(8):51-57.
- Jiao Chunrong, Jiao Jian, Chen Daming, et al. Preparation of BSAS powders and its effect on properties of coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8):51-57. (in Chinese)
- [17] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 等. BSAS 环境障涂层抗水蒸汽性及其失效机理[J]. *失效分析与预防*, 2011, 6(1):44-49.
- He Shimei, Mou Rende, Lu Feng, et al. Vapor resistance and failure mechanism of BSAS environment barrier coatings[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2011, 6(1):44-49. (in Chinese)
- [18] Cui Yongjing, Guo Mengqiu, Wang Changliang, et al. Preparation and water-vapour corrosion behaviour of BSAS environmental barrier coatings fabricated on ceramic matrix composites [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 449(15): 128953.
- [19] Wang Ziyuan, Cao Xinxin, Hong Zhiliang, et al. Failure behavior of SiC/SiC with BSAS-based EBC in gas combustion environment [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(14): 25041-25051.
- [20] Cao Xinxin, Luan Xingang, Wang Yulei, et al. Oxidation and corrosion behavior of 2D laminated SiC/SiC with Si/mullite/BSAS EBC in dry oxygen/water vapor at 1200°C [J]. *Corrosion Science*, 2023, 219: 111237.
- [21] Cheng Mingchu, Cutler I B. Vaporization of silica in steam atmosphere [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, 62(11-12): 593-596.
- [22] Luan Xingang, Zou Yun, Hai Xiaohu, et al. Degradation mechanisms of a self-healing SiC(f)/BN(i)/[SiC-B₄C] composite at high temperature under different oxidizing atmospheres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 3804-3813.
- [23] 洪智亮, 张巧君, 李开元, 等. SiC/SiC 复合材料在高温空气中的氧化行为[J]. *材料工程*, 2021, 49(5):144-150.
- Hong Zhiliang, Zhang Qiaojun, Li Kaiyuan, et al. Oxidation behavior of SiC/SiC composites in air at high temperature[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(5):144-150. (in Chinese)
- [24] Harder B J, Almer J, Lee K N, et al. In situ stress analysis of multilayer environmental barrier coatings [J]. *Powder Diffraction*, 2009, 24(2): 94-98.
- [25] Olson D H, Deijkers J A, Quiambao-Tomko K, et al. Evolution of microstructure and thermal conductivity of multifunctional environmental barrier coating systems [J]. *Materials Today Physics*, 2021, 17: 100304.
- [26] Han Xiao, Chen Xihui, Ding Junjie, et al. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Cansas-II SiC/PyC/CVI-SiC mini-composites [J]. *Ceramics*

International, 2022, 48(1): 1077-1089.

[27] 乔生儒. 复合材料细观力学性能 [M]. 西安: 西北工业大学出版社. 1997.

Qiao Shengru. Micromechanical properties of composite [M].

Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1997. (in Chinese)

Damage Behavior of SiC/SiC Composites with BSAS-based EBC in Wet Oxygen Atmosphere at 1300°C

Cao Xinxin^{1,2}, Luan Xingang¹, Wang Yulei², Zhang Ziqi², Li Jianzhang², Cheng Laifei¹

1. *Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*

2. *National Engineering Research Center of Ceramic Matrix Composites Manufacture Technology, Xi'an Golden Mountain Ceramic Composite Co., Ltd., Xi'an 710118, China*

Abstract: To meet the demand for long and stable service of new-generation high-performance aero-engines with higher turbine inlet temperatures, continuous SiC fiber reinforced and toughened SiC ceramic matrix (SiC/SiC) composites with environmental barrier coatings (EBC) are gradually being applied to hot-end components. For the service behavior of SiC/SiC composites with EBC in simulated gas environments, the oxidation and corrosion experiment of SiC/SiC composites with BSAS-based EBC in wet oxygen atmosphere at 1300°C was carried out in this paper. The microstructure evolution, internal defects characteristic, weight change rate and mechanical properties evolution law were studied to reveal its damage mechanism. Cracks in the EBC acted as channels for wet oxygen atmosphere diffusion into the internal part, which reached the Si bonding layer and prompted corrosion pores to appear on its upper surface, thus cutting down the barrier protection life of the EBC. It was found that the oxidation of SiC/SiC composites with barium strontium aluminosilicate (BSAS) EBC in wet oxygen atmosphere at 1300°C obeyed diffusion control. SiC/SiC composites under the protection of the EBC did not suffer from significant oxidation and corrosion damage. The load-bearing capacity of SiC fibers at the near surface and the center of the SiC/SiC substrate was increased after a certain time of assessment service according to the result of micromechanical analysis. Therefore, the mechanical properties of SiC/SiC substrates protected by EBC were improved after 300h of oxidation and corrosion.

Key Words: SiC/SiC composites; EBC; wet oxygen atmosphere; oxidation and corrosion damage; mechanical properties

Received: 2024-04-30; **Revised:** 2024-08-02; **Accepted:** 2024-10-09

Foundation item: Aeronautical Science Foundation of China (2021Z057053001)