

青年园地

Y₂O₃ 改性 SiC 陶瓷高温水氧行为研究

张俊敏^{1,2,3}, 陈小武^{1,2}, 杨金山^{1,2}, 张翔宇^{1,2}, 阚艳梅^{1,2},
廖春景^{1,2}, 胡建宝^{1,2}, 周海军^{1,2}, 董绍明^{1,2}

- (1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)
(2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷及复合材料工程研究中心, 上海 200050)
(3. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 200031)

摘要: 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)因高温水氧侵蚀致使力学性能急剧下降, 限制了其热端部件在航空发动机中的长寿命服役。研究证实, 该侵蚀主要表现为 SiC 基体和纤维与水、氧气反应生成气相 Si(OH)₄, 导致质量耗散。因此, 从组分、结构调控角度提升 SiC 耐水氧侵蚀性能已成为研究热点。对比研究了添加和未添加 Y₂O₃ 对 SiC 陶瓷水氧侵蚀行为的影响。与 SiC 陶瓷相比, SiC-Y₂O₃ 陶瓷的氧化速率及挥发速率均明显下降, 且随着氧化温度的升高, 两者差距愈发明显, 可见添加 Y₂O₃ 后 SiC 陶瓷的耐水氧侵蚀性能得到明显改善。氧化后的陶瓷微观结构表明, SiC-Y₂O₃ 陶瓷氧化层明显更薄且更致密, 进一步分析表明这主要由 Y 组分在陶瓷表面的迁移以及聚集所致。在侵蚀过程中, 陶瓷内部的 Y₂O₃ 会向 SiC 陶瓷表面迁移, 并与 SiO₂ 反应形成 β-Y₂Si₂O₇, 并逐渐聚集形成连续的 Y₂Si₂O₇ 层。因此, 在氧化层与 SiC 陶瓷交界处形成了一个富 Y₂Si₂O₇/富 Y₂O₃ 层。多层含 Y 氧化层在陶瓷表面形成水氧阻挡屏障, 有效抑制了水氧介质向陶瓷内部的渗透与侵蚀。该研究结果为 SiC_f/SiC 复合材料的耐水氧结构设计与调控提供了重要思路。

关键词: SiC 陶瓷; 高温水氧环境; 水氧行为; 耐水氧侵蚀机理; 连续 Y₂Si₂O₇ 层

中图分类号: TB332; V23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0456-08

引用格式: 张俊敏, 陈小武, 杨金山, 等. Y₂O₃ 改性 SiC 陶瓷高温水氧行为研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 456-463.

ZHANG J M, CHEN X W, YANG J S, *et al.* Oxidation Behavior in Wet Oxygen Environment of Y₂O₃ Modified SiC Ceramics[J]. Materials China, 2023, 42(6): 456-463.

Oxidation Behavior in Wet Oxygen Environment of Y₂O₃ Modified SiC Ceramics

ZHANG Junmin^{1,2,3}, CHEN Xiaowu^{1,2}, YANG Jinshan^{1,2}, ZHANG Xiangyu^{1,2},
KAN Yanmei^{1,2}, LIAO Chunjing^{1,2}, HU Jianbao^{1,2},
ZHOU Haijun^{1,2}, DONG Shaoming^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)
(2. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)
(3. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

收稿日期: 2022-09-08 修回日期: 2022-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51902328, 52172111);
国家科技重大专项(2017-IV-0005-0042); 上海市科技
创新行动计划项目(21511104800, 21511103200)

第一作者: 张俊敏, 男, 1996 年生, 博士研究生

通讯作者: 陈小武, 男, 1990 年生, 副研究员,

Email: xwchen@mail.sic.ac.cn

董绍明, 男, 1962 年生, 中国工程院院士,

博士生导师, Email: smdong@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209013

Abstract: The mechanical properties of continuous silicon carbide fiber reinforced silicon carbide matrix composites (SiC_f/SiC) decrease rapidly under high-temperature wet oxygen environment due to the corrosion from wet oxygen, which limits the long-life service of the hot end components in aero-engines. It is confirmed that the corrosion of SiC generates gas phase Si(OH)₄, which leads to mass dissipation. Therefore, it has been a research hotspot that how

to improve the wet-oxidation resistance in terms of composition and structure regulation. This paper contrasted the oxidation behaviors of SiC ceramics with and without Y_2O_3 addition under wet oxygen environment. Compared with SiC ceramics, the oxidation rates and the volatilization rates of SiC- Y_2O_3 ceramics decrease significantly and the difference between the two becomes more obvious with the increase of oxidation temperature. It can be seen that the wet-oxidation resistance of SiC ceramics is improved dramatically by adding Y_2O_3 . The microstructures analyses show that the oxide layer of SiC- Y_2O_3 ceramics is thinner and denser. The further analyses indicate that these results from the migration and aggregation of Y-contained phase towards the surface of SiC- Y_2O_3 ceramics. During the oxidation process, the Y_2O_3 in the ceramic can migrate to the surface and react with SiO_2 to form β - $Y_2Si_2O_7$. Finally, the β - $Y_2Si_2O_7$ aggregates on the surface of the oxide layer to form a continuous β - $Y_2Si_2O_7$ layer. Therefore, a $Y_2Si_2O_7$ / Y_2O_3 -rich layer is formed at the junction of the oxide layer and the ceramic matrix. The multilayer Y-contained layers can inhibit the corrosion of wet oxygen spreading to the inner matrix. This study provides important ideas for the design and regulation of wet-oxidation resistant SiC_f/SiC composites.

Key words: SiC ceramics; high-temperature wet oxygen environment; wet-oxidation behavior; wet-oxidation resistance mechanism; continuous $Y_2Si_2O_7$ layer

1 前言

连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)具有密度低、耐高温、非脆性断裂等优点,在航空发动机热端部件领域具有重要的应用价值^[1-3]。SiC_f/SiC 复合材料在高温空气环境下具有优异的抗氧化性能,这是因为 SiC 基体被氧化后会在基体表面形成一层致密的 SiO_2 氧化层,它可以阻碍氧气向材料内部渗透与扩散^[4,5]。然而 SiC_f/SiC 复合材料的真实服役环境为高温燃气环境,在此环境下, SiO_2 氧化层与燃气环境中的 H_2O 结合形成挥发性的 $Si(OH)_4$,致使致密氧化层逐渐疏松、剥离,从而加速材料的氧化侵蚀。水氧侵蚀已成为 SiC_f/SiC 复合材料服役性能迅速恶化的重要因素^[6-8]。为了提升 SiC_f/SiC 复合材料在高温水氧环境下的服役可靠性,通常采取在材料表面涂覆环境障碍涂层(environmental barrier coatings, EBCs)的方法^[9-11],然而 EBCs 因异物撞击或热应力等因素易出现开裂甚至剥落的问题^[12,13]。从提升材料服役可靠性的角度,对 SiC_f/SiC 组元(如纤维、界面相与基体)进行耐水氧结构设计具有重要研究价值。在 SiC_f/SiC 结构组成中, SiC 基体体积占比为 60%~70%,是保护纤维和界面相免受外界作用的重要组元。因此,对 SiC 基体进行耐水氧改性是 SiC_f/SiC 复合材料领域的重要研究方向,引起了国内外研究者的广泛关注。

在中温(800~1000℃)环境中,将含硼材料引入到 SiC 基体中可以提升材料的耐水氧侵蚀性能^[14,15]。Si—B 氧化产物形成的玻璃相可以有效愈合裂纹,阻碍水氧介质侵入。然而,当温度超过 1000℃时,硼硅酸盐玻璃挥发剧烈,降低了 Si—B 氧化相愈合裂纹的能力,会导致材料的水氧侵蚀损伤加剧^[16,17]。因此,需要寻找新的途径来改善 SiC 基体在高温水氧环境(>1200℃)下的耐水氧侵蚀性能。有研究发现^[18-20],在液相烧结 α -SiC (LPS-SiC)的氧化过程中,作为烧结助剂的稀土氧化物

(Re_2O_3)会与表面氧化层中的 SiO_2 反应形成稀土硅酸盐($Re_2Si_2O_7$)。与 SiO_2 相比, $Y_2Si_2O_7$ 与 SiC 具有更好的热膨胀系数匹配程度^[11,21,22],并且在高温水氧环境下具有更高的热化学稳定性^[23-25]。因此,引入 Y_2O_3 可能是一种提升 SiC 基体耐高温水氧侵蚀性能的潜在方法。然而,以往的研究集中在高温空气条件下 LPS-SiC 陶瓷的氧化行为, $Y_2Si_2O_7$ 的形成对材料耐水氧侵蚀性能的影响尚不清楚。此外,对 $Y_2Si_2O_7$ 在氧化过程中的形成机理也缺乏进一步的研究。

本研究将 Y_2O_3 作为改性组分引入到 SiC 陶瓷中,以期改善它在高温水氧环境下的稳定性。结果表明,与 SiC 陶瓷相比, Y_2O_3 改性 SiC(SiC- Y_2O_3)陶瓷的氧化速率和挥发速率均明显下降,且氧化层更加致密而且更薄。 Y_2O_3 的引入可以有效改善 SiC 陶瓷的耐水氧侵蚀性能,并且改善作用随着氧化温度的升高而逐渐增强。这与 Y_2O_3 在水氧侵蚀过程中的结构演化密切相关。氧化过程中,Y 组分向陶瓷表层迁移与富集,从而形成 $Y_2Si_2O_7$ 等多层含 Y 氧化层结构:最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 层以及内部的富 $Y_2Si_2O_7$ /富 Y_2O_3 层。该氧化层有效抑制了水氧介质向陶瓷内部的渗透与侵蚀,为 SiC_f/SiC 复合材料耐水氧结构设计提供了重要思路。

2 实验

2.1 材料制备

采用流延法结合反应熔渗工艺制备 SiC- Y_2O_3 陶瓷。首先制备出流延所用浆料,将 SiC 粉体(99.99%,粒径 0.5~0.7 μm)、 Y_2O_3 粉体(99.99%,粒径约 50 nm)球磨混合均匀, SiC 与 Y_2O_3 的质量比为 4:1,并选用乙醇做溶剂、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)做粘结剂。随后采用流延工艺制备出厚度约 500 μm 的浆料片,将 8 层浆料片叠层并加压固化,最后在 900℃及氩气气氛下裂解形成多孔陶瓷坯体。将多孔坯体浸渍在酚醛树脂中,再次固化裂解形成含碳的 SiC- Y_2O_3 多孔预制体。

最后, 在 1500 °C 下将熔融硅浸渗到多孔预制体中, 得到致密的 SiC-Y₂O₃ 陶瓷。用同样的方法制备了不含 Y₂O₃ 的 SiC 陶瓷作为对比样。

2.2 氧化实验及微观结构表征

采用常规机械切削方法将陶瓷制成规格为 5 mm×5 mm×3 mm 的试样。氧化实验分别在常压、不同温度 (1200, 1300 和 1400 °C) 下进行, 气氛为流动的 O₂/H₂O (300 mL·min⁻¹ O₂+200 mL·min⁻¹ H₂O)。升温速率和降温速率均为 10 °C·min⁻¹。在氧化过程中, 样品放置在氧化铝坩埚中, 为避免氧化铝坩埚带来的污染, 选用同种方法制备的 SiC 陶瓷板做垫片。每氧化 10 h 后, 取出一块样品并采用准确度为 ±0.01 mg 的分析天平称量一次。记录样品的单位面积质量变化。

通过 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany) 分析样品氧化前后的物相变化。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU8200, 日立, 日本) 以及 X 射线能量色散光谱仪 (EDS) 对样品的微观结构进行表征。

3 结果与讨论

图 1 展示了 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的微观结构以及物相组成, 可以看出该陶瓷主要由 3 种物相组成, 分别是 SiC、Y₂O₃ 以及 Si, 其中 Si 源于反应烧结的残余硅。借助 SEM 以及 EDS 分析可以发现, 3 种物相均弥散分布在陶瓷基体中, 不同的是, 白色的 Y₂O₃ 相出现了一定程度的团聚。采用元素分析的方法测出 SiC 陶瓷及 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的元素含量分别为 SiC_{0.9} 和 SiY_{0.07}C_{0.91}O_{0.15}, 采用阿基米德排水法计算出 SiC 陶瓷以及 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的开口气孔率分别为 (1.16±0.05)% 和 (0.5±0.18)%。

图 2 显示了不同氧化温度下 SiC 以及 SiC-Y₂O₃ 陶瓷在水氧环境中的质量变化, 可以看出两种陶瓷均表现为质量增加。随着氧化温度的升高, 两种陶瓷增重更加明显。但与 SiC 陶瓷相比, SiC-Y₂O₃ 陶瓷质量增加更加缓慢。在高温水氧环境下, 氧化过程中可能引起材料质量变

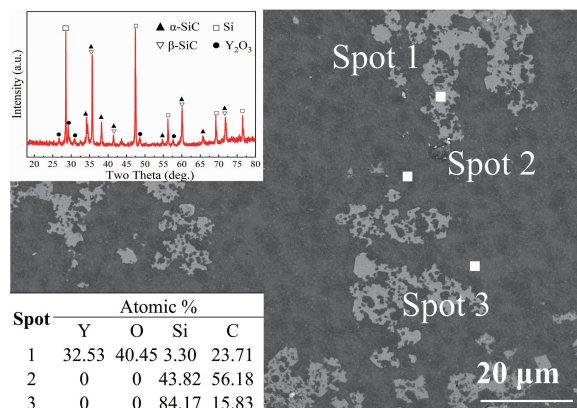


图 1 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的微观结构及物相组成

Fig. 1 Microstructure and phase composition of SiC-Y₂O₃ ceramics

化的物理化学反应主要有 SiC 和 Si 的氧化以及 SiO₂ 的挥发^[7, 26]。SiY_xC_yO_z 陶瓷 (x, y, z 分别为 Y, C, O 与 Si 的原子比) 的水氧腐蚀动力学可以通过式 (1) ~ 式 (4) 进行描述^[27]:

$$t = \frac{\alpha^2 k_p}{2k_1^2} \left[-\frac{2k_1 \Delta w_1}{\alpha k_p} - \ln \left(1 - \frac{2k_1 \Delta w_1}{\alpha k_p} \right) \right] \quad (1)$$

$$\Delta w_2 = -\beta k_1 t \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{MW_{\text{SiO}_2} + x/2 MW_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{(1 + 3x/4 - z/2) MW_{\text{O}_2} - y MW_{\text{C}}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{MW_{\text{SiY}_x\text{C}_y\text{O}_z}}{MW_{\text{SiO}_2} + x/2 MW_{\text{Y}_2\text{O}_3}} \quad (4)$$

其中, t 为氧化时间; α 、 β 为常数; Δw_1 指氧化层生成导致的氧化增重; Δw_2 指氧化层挥发导致的氧化失重; k_p 指抛物线氧化速率常数, 单位为 $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; k_1 指线性挥发速率常数, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; MW 指物质的摩尔质量。将式 (1) ~ 式 (4) 与实验数据进行拟合, 计算出 SiC 陶瓷和 SiC-Y₂O₃ 陶瓷在不同温度下的氧化速率常数 k_p 及挥发速率常数 k_1 , 如表 1 所示。可以发现, 两种陶瓷的氧化速率和挥发速率均随着温度的升高明显增加。SiC-Y₂O₃ 陶瓷的氧化速率和挥发速率均明显低于 SiC

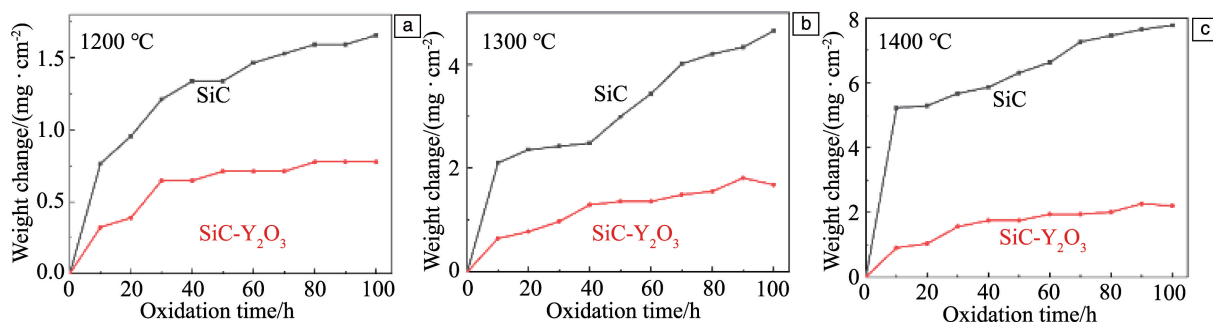


图 2 不同温度下 SiC 及 SiC-Y₂O₃ 陶瓷在水氧环境中的质量变化曲线: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C

Fig. 2 Weight changes of SiC and SiC-Y₂O₃ ceramics oxidized at different temperatures under O₂/H₂O environment: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C

表1 SiC 和 SiC- Y_2O_3 陶瓷在不同温度下的氧化速率常数 k_p 以及挥发速率常数 k_i

Table 1 Oxidation rate constants (k_p) and volatilization rate constants (k_i) of SiC ceramic and SiC- Y_2O_3 ceramic at different temperatures

Materials	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	$k_p / (\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$k_i / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
SiC ceramics	1200	0.076	0.008
	1300	0.234	0.013
	1400	1.887	0.070
SiC- Y_2O_3 ceramics	1200	0.022	0.003
	1300	0.051	0.006
	1400	0.113	0.013

陶瓷。尤其是在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下, SiC- Y_2O_3 陶瓷的氧化速率常数和挥发速率常数分别仅为 SiC 陶瓷的 6.0% 和 18.6%, 在高温水氧环境下表现出更高的稳定性。这些结果表明 Y_2O_3 的引入可以有效提高 SiC 陶瓷的耐水氧侵蚀性能。

SiC 及 SiC- Y_2O_3 陶瓷在不同温度下氧化 100 h 后的表面形貌如图 3 所示。当氧化温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, SiC 陶瓷氧化层基本保持完整, 在氧化层中可以清晰地看到大量结晶相和一些裂纹, EDS 结果表明该结晶相为方石英。裂纹的产生是由于方石英与 SiC 基体的热膨胀系数差异较大(图 3a) [21, 22]。随着氧化温度的升高, SiC 陶瓷氧化层中的孔洞和裂纹明显增加, 氧化层逐渐疏松, 可以看到氧化层内部也已经受到严重侵蚀, 这是由于温度升高, 水蒸气对 SiO_2 的侵蚀加剧(图 3b 和 3c)。相比之下, SiC- Y_2O_3 陶瓷的氧化层更为致密、完整, 即使氧化温度升高, 氧化层仍然保持较好的致密程度(图 3d~3f)。此外, SiC- Y_2O_3 陶瓷氧化层表面出现了颗粒状白色第二相, EDS 结果表明这可能是 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 白色第二相的含量随着氧化温度的升高逐渐增加, 且第二相颗粒尺寸也明显变大。在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 100 h 后, 氧化层表面的第二相相互接触, 形成了一层连续的第二相层。白色第二相的出现可能与 SiC- Y_2O_3 陶瓷在水氧环境下的氧化机制密切相关。

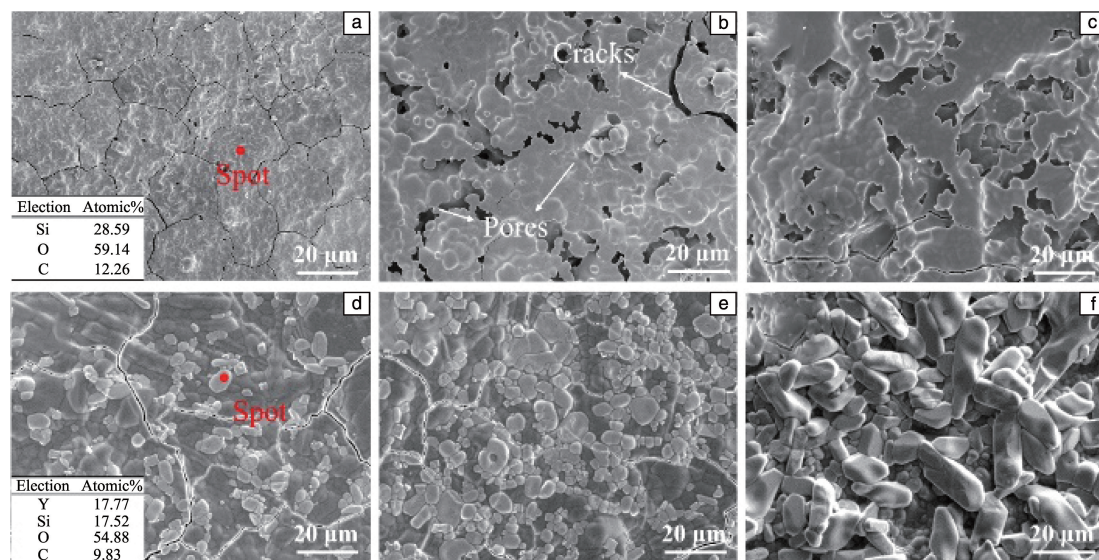
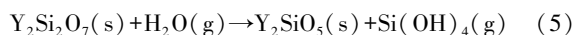


图3 SiC(a~c)及 SiC- Y_2O_3 (d~f)陶瓷在 1200 $^{\circ}\text{C}$ (a, d), 1300 $^{\circ}\text{C}$ (b, e), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (c, f) 氧化 100 h 后的表面形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface morphologies of oxide layers of SiC (a~c) and SiC- Y_2O_3 (d~f) ceramics oxidized at 1200 $^{\circ}\text{C}$ (a, d), 1300 $^{\circ}\text{C}$ (b, e), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (c, f) for 100 h

为了进一步分析氧化过程中氧化层的物相变化, 分析了两种陶瓷在不同温度下氧化 100 h 后的物相组成, 如图 4 所示。氧化后的 SiC 陶瓷出现了新相——方石英, 由此可进一步确定其氧化层由方石英相组成。随着氧化温度的升高, XRD 衍射花样中仅探查到方石英相, 这表明 SiC 陶瓷的氧化加剧, 氧化层过厚使得内部基体信息无法被检测到。而氧化后的 SiC- Y_2O_3 陶瓷中除了方石英外还发现了 $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 这一新的物相, 表明其氧化层由方石英和 $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 组成。随着氧化温度的升高, $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 SiO_2 的最强峰的强度比值逐渐变大, 表明氧化层中

$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的含量相应增加。根据 Y_2O_3 - SiO_2 相图(图 5) [28] 可以发现, 当 SiO_2 含量更高时, 在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上 Y_2O_3 可以直接与 SiO_2 反应生成 $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 这表明 $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是在氧化过程中直接形成的, 而且在冷却过程中没有发生相变。与 SiO_2 相比, $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数更接近 SiC, 可以有效降低氧化层中的热应力。此外, 尽管 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在高温水氧环境下会选择性地挥发出 SiO_2 , 如式(5):



但 Klemm [23] 研究发现, 在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 、气流速率为 100 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、水蒸气分压为 28 kPa 的环境中, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的挥发速率仅

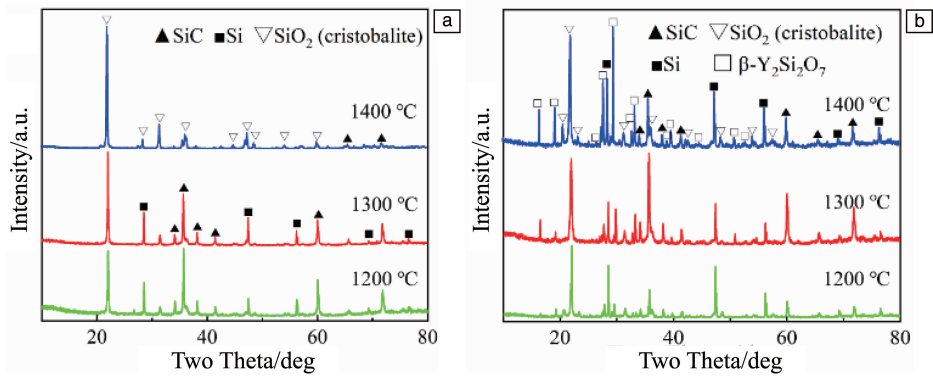


图 4 SiC 陶瓷(a)和 SiC-Y₂O₃ 陶瓷(b)在不同温度下氧化 100 h 后的物相组成

Fig. 4 Phase composition of SiC (a) and SiC-Y₂O₃ (b) ceramics oxidized at different temperatures for 100 h

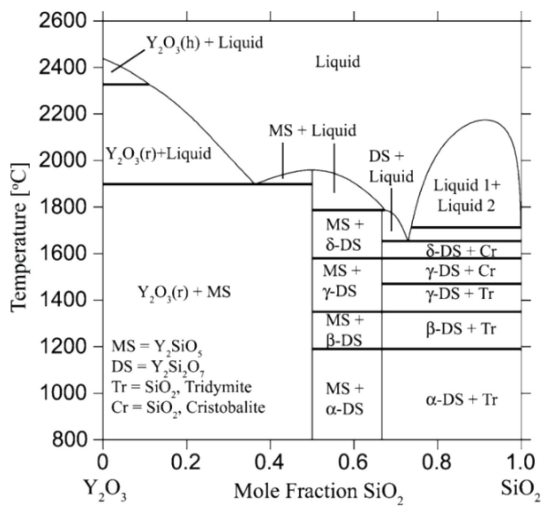


图 5 Y₂O₃-SiO₂ 相图^[28]

Fig. 5 Phase diagram of Y₂O₃-SiO₂^[28]

为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 远低于 SiO_2 的挥发速率 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这表明在高温水氧环境下, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 表现出比 SiC 更佳的高温稳定性。因此, SiC-Y₂O₃ 陶瓷氧化层中 $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的形成显然有利于减缓氧化介质 ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) 对陶瓷基体及氧化层的侵蚀。

为了比较 SiC 及 SiC-Y₂O₃ 陶瓷在不同温度下的氧化腐蚀程度, 对两种陶瓷氧化层的截面形貌进行了表征(图 6)。在 1200 °C 下, 两种陶瓷氧化层均保持致密; 但在更高温度下, SiC 和 SiC-Y₂O₃ 陶瓷氧化层形貌则截然不同。随着温度的升高, SiC 陶瓷氧化层变得更加疏松多孔, 呈“海绵状”; 而 SiC-Y₂O₃ 陶瓷氧化层在更高温度的水氧侵蚀作用下仍保持较好的致密程度。表 2 展示了两种陶瓷在不同温度下氧化后的氧化层厚度, 可以发现, 在 3 个温度下 SiC-Y₂O₃ 陶瓷氧化层厚度均明显低于 SiC 陶瓷, 且厚度差距随着氧化温度的升高进一步拉大。SiC 陶瓷氧

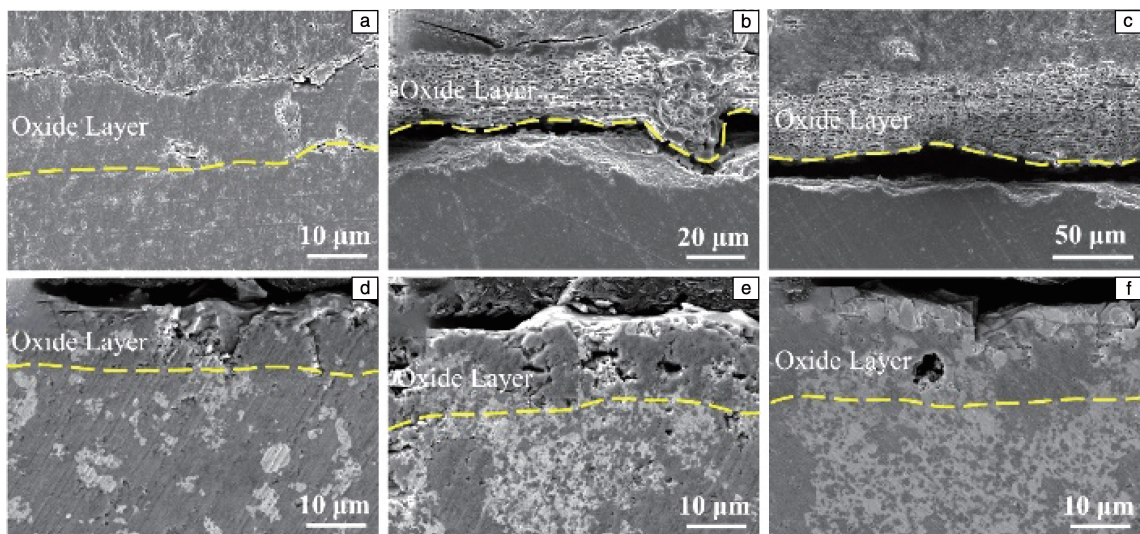


图 6 SiC(a~c)及 SiC-Y₂O₃(d~f)陶瓷在不同温度下氧化 100 h 后的截面形貌 SEM 照片: (a, d)1200 °C, (b, e) 1300 °C, (c, f) 1400 °C

Fig. 6 SEM images of the cross-sectional morphologies of oxide layers of SiC (a~c) and SiC-Y₂O₃ (d~f) ceramics oxidized at different temperature for 100 h: (a, d) 1200 °C, (b, e) 1300 °C, (c, f) 1400 °C

表2 SiC 和 SiC- Y_2O_3 陶瓷在不同温度下氧化 100 h 后的氧化层厚度Table 2 Oxide layer thickness of SiC and SiC- Y_2O_3 ceramics oxidized at different temperature for 100 h

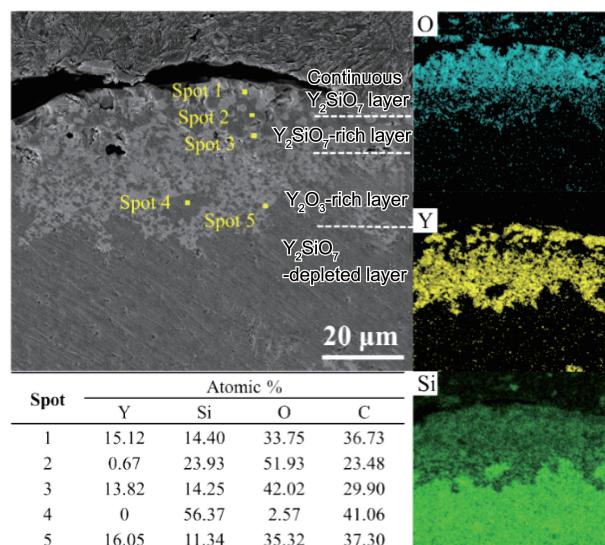
Materials	Oxidation layer thickness/ μm		
	1200 $^{\circ}C$	1300 $^{\circ}C$	1400 $^{\circ}C$
SiC ceramics	13.43	29.24	54.76
SiC- Y_2O_3 ceramics	9.74	12.22	15.21

化层厚度随着氧化温度的升高迅速增加, 由 1200 $^{\circ}C$ 的 13.43 μm 增加到 1400 $^{\circ}C$ 的 54.76 μm 。这是由于氧化温度的升高促进了 SiC 的氧化以及 SiO_2 的挥发, 导致 SiC 陶瓷氧化层变得疏松多孔, 氧化介质可以通过孔洞快速侵蚀内部基体。相比之下, SiC- Y_2O_3 陶瓷氧化层厚度增加较为缓慢, 从 1200 $^{\circ}C$ 的 9.74 μm 增加到 1400 $^{\circ}C$ 的 15.21 μm 。较薄且更致密的氧化层说明 SiC- Y_2O_3 陶瓷受水氧侵蚀程度更轻, 这也解释了 SiC- Y_2O_3 陶瓷在高温水氧环境下增重缓慢的原因。

此外, 氧化后的 SiC- Y_2O_3 陶瓷表层区域出现了白色含钇相富集以及 Y_2O_3 向 $Y_2Si_2O_7$ 转变的现象。随着氧化温度的升高, 富集现象更加明显。当氧化温度高于 1300 $^{\circ}C$ 时, 在陶瓷表层区域形成了明显的富钇区; 而当温度升高至 1400 $^{\circ}C$, 在氧化层表面甚至形成了连续的 $Y_2Si_2O_7$ 层。显然, 富钇区的形成以及最外表面 $Y_2Si_2O_7$ 层的形成是提升 SiC- Y_2O_3 陶瓷耐水氧侵蚀性能的关键因素。

图 7 显示了 SiC- Y_2O_3 陶瓷在 1400 $^{\circ}C$ 下氧化 100 h 后的富钇区分布。含钇相包括 Y_2O_3 和氧化后形成的 β - $Y_2Si_2O_7$ 。通过 EDS 和 XRD 分析确定了富钇区的化学组成和分布, 主要可以分成 3 个区域: 最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 层、氧化层下方的富 $Y_2Si_2O_7$ 层和富 Y_2O_3 层。其中最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 层由 β - $Y_2Si_2O_7$ 晶粒组成, 而富 $Y_2Si_2O_7$ 层则是由 β - $Y_2Si_2O_7$ 相和 SiO_2 相组成, 富 $Y_2Si_2O_7$ 层的 $Y_2Si_2O_7$ 颗粒较小且较为分散, 而最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 层中 $Y_2Si_2O_7$ 颗粒更大且相互连接。最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 和富 $Y_2Si_2O_7$ 层共同构成了 SiC- Y_2O_3 陶瓷的氧化层。富 Y_2O_3 层则是氧化层下方的部分基体区域, 由大量 Y_2O_3 和 SiC 组成。此外, 由于大量 Y_2O_3 向陶瓷表层富集, 在富钇区下面形成了一个贫钇区。

根据以上分析, 提出了 SiC- Y_2O_3 陶瓷含钇相富集模型图, 主要由 3 部分组成, 如图 8 所示。首先是 SiC 被氧化形成 SiO_2 氧化层, 由于基体与氧化层之间存在 Y 的浓度梯度差异, 为了降低混合自由能, 基体中的 Y_2O_3 向氧化层中迁移, 如图 8a 所示。随后, 由于 Y_2O_3 在 SiO_2 中的溶解度极低, 迁移到氧化层中的 Y_2O_3 会与 SiO_2 反

图7 1400 $^{\circ}C$ 氧化 100 h 后 SiC- Y_2O_3 陶瓷中含钇相的分布Fig. 7 Distribution of Y-contained phase in SiC- Y_2O_3 ceramics after oxidation at 1400 $^{\circ}C$ for 100 h

应形成 β - $Y_2Si_2O_7$, 并析出结晶。由于氧化导致 SiO_2 不断形成以及氧化层中 β - $Y_2Si_2O_7$ 的析出, 使得基体与氧化层之间一直存在 Y 浓度梯度差异^[29], 基体中的 Y 不断向表面迁移, 从而形成了富钇区以及贫钇区, 如图 8b 所示。最后, 氧化层中的 β - $Y_2Si_2O_7$ 继续向氧化层表面迁移, 形成了连续的 $Y_2Si_2O_7$ 层(图 8c), 从而在 SiC- Y_2O_3 陶瓷表层区域构建了多层次可以阻碍水氧侵蚀的屏障: 最外层的 $Y_2Si_2O_7$ 层以及内部的富 $Y_2Si_2O_7$ /富 Y_2O_3 层。 $Y_2Si_2O_7$ 层可以有效隔绝氧化介质对 SiC- Y_2O_3 陶瓷的侵蚀破坏, 起到类似于环境障碍涂层的作用, 而内部的富 $Y_2Si_2O_7$ /富 Y_2O_3 层也可以作为抑制氧化介质向内部 SiC 基体扩散的第二道屏障。由于氧化过程中含钇相的富集机制, SiC- Y_2O_3 陶瓷耐水氧侵蚀性能得到有效提升。含钇相的富集主要依赖于 Y 的迁移, 因此 Y_2O_3 对改性陶瓷耐水氧侵蚀性能的改善程度和氧化温度也密切相关, 上述结果表明, 随着氧化温度的升高, 水氧介质对基体以及氧化层的侵蚀会明显加剧。而对于 SiC- Y_2O_3 陶瓷, 由于氧化温度提升也加快了 Y 的迁移和聚集, 使得阻碍水氧侵蚀的屏障可以更加快速地形成, 尤其是最外层 $Y_2Si_2O_7$ 层的形成可以有效地抑制水蒸气对氧化层的破坏, 这也解释了为什么 SiC- Y_2O_3 陶瓷在 1400 $^{\circ}C$ 下仍可保持较低的水氧腐蚀程度。

4 结 论

本实验研究了 Y_2O_3 的引入对 SiC 陶瓷耐水氧侵蚀性能的影响, 结果表明, SiC- Y_2O_3 陶瓷的氧化速率及挥发速率均明显低于 SiC 陶瓷。随着温度的升高, 两者差距

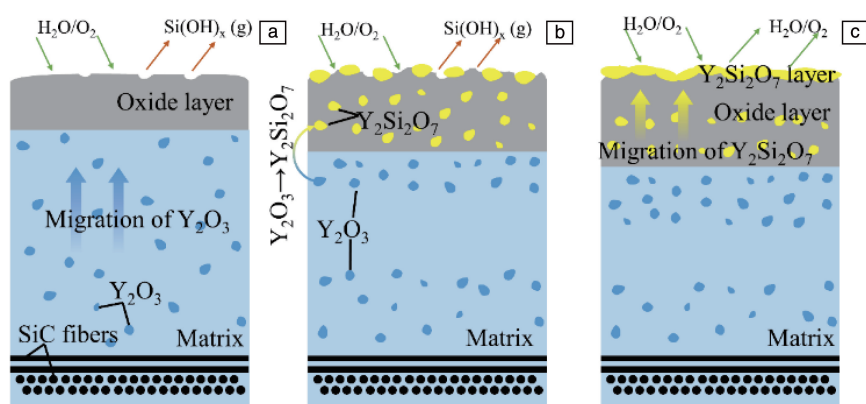


图 8 SiC-Y₂O₃陶瓷耐水氧侵蚀机理示意图: (a) Y₂O₃ 向氧化层迁移, (b) Y₂Si₂O₇ 的形成, (c) Y₂Si₂O₇ 向氧化层表面迁移

Fig. 8 Schematic diagram of the mechanism of wet-oxidation resistance of SiC-Y₂O₃ ceramics: (a) the migration of Y₂O₃ into the oxide layer, (b) the generation of Y₂Si₂O₇, (c) the further migration of Y₂Si₂O₇ into the surface of the oxide layer

进一步加大。氧化后陶瓷的微观结构表明, 氧化 100 h 后 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的氧化层明显比 SiC 陶瓷更加致密, 且这一现象随着氧化温度的升高更加明显。这是由于氧化过程中 SiC-Y₂O₃ 陶瓷表面形成了可以阻碍水氧侵蚀的屏障, 包括最外层的 Y₂Si₂O₇ 层以及内部的富 Y₂Si₂O₇/富 Y₂O₃ 层, 有效提升了 SiC-Y₂O₃ 陶瓷的耐水氧侵蚀性能。进一步分析了水氧屏障形成的机理, 基体中的 Y₂O₃ 向氧化层中迁移, 并与 SiO₂ 反应形成 β-Y₂Si₂O₇, 氧化层中的 Y₂Si₂O₇ 进一步向表面迁移, 并形成连续的 Y₂Si₂O₇ 层。此外, 氧化温度升高可以促进 Y₂O₃ 的迁移富集, 使得 SiC-Y₂O₃ 陶瓷在高温水氧环境下仍可表现出较轻微的水氧侵蚀程度。综上所述, Y₂O₃ 的引入可有效提升 SiC 陶瓷的耐水氧侵蚀性能。本研究可为提升 SiC_r/SiC 复合材料在高温水氧环境下的稳定性提供指导。

参考文献 References

- [1] MORSCHER G N, DICARLO J A, KISER J D, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2010, 7(3): 276-290.
- [2] PADTURE N P. Nature Materials[J], 2016, 15(8): 804-809.
- [3] HALBIG M C, JASKOWIAK M H, KISER J D, *et al.* Evaluation of Ceramic Matrix Composite Technology for Aircraft Turbine Engine Applications[C]//41st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Texas: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [4] FILIPUZZI L, CAMUS G, NASLAIN R, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 1994, 77(2): 459-466.
- [5] FILIPUZZI L, NASLAIN R. Journal of the American Ceramic Society[J], 1994, 77(2): 467-480.
- [6] TORTORELLI P F, MORE K L. Journal of the American Ceramic Society[J], 2003, 86(8): 1249-1255.
- [7] MORE K L, TORTORELLI P F, FERBER M K, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2000, 83(1): 211-213.
- [8] SHOUJUN W, LAIFEI C, LITONG Z. Corrosion Science[J], 2013, 66: 111-117.
- [9] CAO G, WANG S Q, DING Z Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 601: 154284.
- [10] YUAN M, LIU L, WANG J, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(20): 29919-29928.
- [11] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Journal of the European Ceramic Society[J], 2005, 25(10): 1705-1715.
- [12] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2003, 86(8): 1299-1306.
- [13] YUE X, XUNXUN H, FANGFANG X, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(8): 5847-5855.
- [14] NASLAIN R, GUETTE A, REBILLAT F, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2004, 177(2): 449-456.
- [15] VIRICELLE J P, GOURSAT P, BAHLOUL-HOURLIER D, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2000, 63(2): 507-515.
- [16] RUGGLES-WRENN M B, DELAPASSE J, CHAMBERLAIN A L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2012, 534: 119-128.
- [17] LUAN X G, XU X, ZOU Y, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(10): 6239-6255.
- [18] RODRIGUEZ-ROJAS F, ORTIZ A L, GUIBERTEAU F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2010, 30(15): 3209-3217.
- [19] CHOI H J, LEE J G, KIM Y W. Journal of the American Ceramic Society[J], 2002, 85(9): 2281-2286.
- [20] JENSEN R P, LUECKE W E, PADTURE N P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2000, 282(1): 109-114.
- [21] APARICIO M, DURÁN A. Journal of the American Ceramic Society[J], 2000, 83(6): 1351-1355.
- [22] BO L, QUANYIN L, DINAN D. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2016, 27(3): 2206-2211.

- [23] KLEMM H. Journal of the American Ceramic Society[J], 2010, 93(6): 1501-1522.
- [24] MAIER N, NICKEL K G, RIXECKER G. Journal of the European Ceramic Society[J], 2007, 27(7): 2705-2713.
- [25] GOLDEN R A, MUELLER K, OPILA E J. Journal of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(8): 4517-4535.
- [26] BUNKER B. Journal of Non-Crystalline Solids [J], 1994, 179: 300-308.
- [27] WANG Y G, FEI W F, AN L N. Journal of the American Ceramic Society[J], 2006, 89(3): 1079-1082.
- [28] CUPID D M, SEIFERT H J. Journal of Phase Equilibria and Diffusion [J], 2007, 28(1): 90-100.
- [29] CLARKE D, LANGE F. Journal of the American Ceramic Society[J], 1980, 63(9/10): 586-593.
- (编辑 吴 锐)



特约撰稿人赵俊鹏

赵俊鹏: 1983 年生, 华南理工大学教授、博士生导师。2005 年和 2010



特约撰稿人陈小武

年分别于中国科学技术大学获化学专业学士和博士学位, 其中 2007 至

2009 年公派至希腊理论与物理化学研究所联合培养; 后分别于德国马普胶体与界面研究所、沙特阿卜杜拉国王科技大学从事博士后研究; 2015 年入职华南理工大学。主要研究方向为高分子合成方法学, 包括阴离子聚合、有机催化聚合、生物质及可降解高分子合成、高分子功

能化等。发表论文 75 篇, 获授权发明专利 10 项, 主持包括优秀青年科学基金在内的国家自然科学基金 4 项, 主持国家重点研发计划课题 1 项。

陈小武: 工学博士, 中国科学院上海硅酸盐研究所副研究员。主要从事航空热端用纤维增强陶瓷基复合材料研究,

已在 *Corrosion Science*, *Journal of the American Ceramic Society*, *Journal of the European Ceramic Society* 等学术期刊上发表论文 10 余篇, 获授权发明专利 7 项。作为项目负责人承担了科技部重点研发计划课题、国家自然科学基金青年基金、上海市自然科学基金等科研项目。