

引用格式: 刘玥豆, 王旭, 刘玲, 等. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 基复合材料的高温自愈合行为研究[J]. 中国材料进展, 2025, 44(3): 217-225.

LIU Y D, WANG X, LIU L, *et al.* Research on the High Temperature Self-Healing Behavior of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Based Matrix Composites[J]. Materials China, 2025, 44(3): 217-225.

特约专栏

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 基复合材料的高温自愈合行为研究

刘玥豆^{1,2}, 王旭^{1,2}, 刘玲^{1,2}, 马壮^{1,2}, 杨茗佳³

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

(2. 北京理工大学冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

(3. 北京星航机电装备有限公司, 北京 100074)

摘要: SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料满足新一代航空发动机高推重比的发展要求, 但在发动机内部高温恶劣环境下, 需用环境障涂层对该复合材料进行防护。目前环境障涂层在服役过程中不可避免地会产生裂纹, 因此, 需要开发一种具有自愈合能力的环境障涂层, 在裂纹出现时及时修复。以 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料为基础, 分别采用放电等离子烧结和无压烧结制备了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷, 开展了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 基复合材料的自愈合行为研究, 并探究了该复合材料作为自愈合环境障涂层材料的可行性。结果表明, 向 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷中添加 SiC 第二相时, 含 5% 和 10% (质量分数, 下同) SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合材料在空气中 1100 °C 热处理 1 h 后, 由于表面的 SiC 氧化形成 SiO_2 , SiO_2 的填充作用以及反应引起的体积膨胀促进了裂纹愈合; 而在 1300 °C 下热处理, SiC 大量氧化产生较大体积膨胀, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合材料内部反而出现新的裂纹。而向 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷中添加 Yb_2SiO_5 第二相可以促进材料致密化和裂纹愈合, 当 Yb_2SiO_5 添加量为 50% 时, 复合材料的裂纹愈合效率最高, 约为 78%, 主要可归因于具有较高热膨胀系数的 Yb_2SiO_5 受热膨胀, 对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 产生压应力, 促进了裂纹愈合。

关键词: $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 复合材料; 自愈合; 裂纹; 环境障涂层

中图分类号: TQ174.1; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)03-0217-09

Research on the High Temperature Self-Healing Behavior of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Based Matrix Composites

LIU Yuedou^{1,2}, WANG Xu^{1,2}, LIU Ling^{1,2}, MA Zhuang^{1,2}, YANG Mingjia³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(3. Beijing Xinghang Electro-Mechanical Equipment Co., Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: SiC_f/SiC ceramic matrix composites meet the high thrust-to-weight ratio requirements of next-generation aero-engines but require environmental barrier coatings for protection under extreme high-temperature conditions. Current environmental barrier coatings inevitably develop cracks during service, necessitating self-healing coatings for autonomous crack repair. In this study, based on $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 were fabricated via spark plasma sintering and pressureless sintering, respectively. The self-healing behavior of these composites was investigated to evaluate their feasibility as environmental barrier coating materials. Results show that adding 5wt% ~ 10wt% SiC to $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ promoted crack healing after 1 h at 1100 °C in air, driven by SiO_2 formation from SiC oxidation, which filled cracks through volume expansion. However, at 1300 °C, excessive SiC oxidation caused significant volumetric stress, generating new cracks within the composites. Yb_2SiO_5 addition enhanced material densification and crack healing. The composite with 50wt% Yb_2SiO_5 achieved optimal healing efficiency (78%), attributed to thermally induced compressive stress from higher thermal expansion coefficient of Yb_2SiO_5 . This stress faci-

收稿日期: 2024-08-27 修回日期: 2025-02-18

第一作者: 刘玥豆, 女, 2002 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘玲, 女, 1982 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: richard@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202408019

lity promotes crack healing.

tated crack closure in the $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ matrix.

Key words: $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; composite material; self-healing; crack; environmental barrier coating

1 前言

航空发动机是航空工业快速发展的基石,过去几十年里常采用镍基高温合金作为航空发动机标准热端部件材料。然而,随着燃气涡轮发动机向着高推重比方向发展,涡轮前端进口温度不断提高,新一代燃气涡轮发动机热端部件表面温度可达 1400 °C 以上,而传统镍基高温合金极限使用温度在 1100 °C 左右,难以满足使用要求。 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料具备密度低、耐高温、力学性能优异、抗氧化等特点^[1,2],有望代替传统镍基高温合金作为航空发动机高温热端部件的候选材料。

在空气气氛下, SiC_f/SiC 具有优异的抗氧化性^[3],这归因于 SiC 氧化可形成致密 SiO_2 层,阻挡氧气的继续侵入。但在高流速水蒸气反复冲刷的环境中, SiC_f/SiC 表面稳定性发生急剧恶化(通称水氧腐蚀)。 SiO_2 层与水蒸气进一步反应生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,导致 SiC_f/SiC 表面持续暴露在燃气环境中,加快其消耗速率,最终使陶瓷部件尺寸线性减小,引发力学性能急剧衰退,造成 SiC_f/SiC 材料的失效。因此,需引入环境障涂层保护 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料,提高该复合材料在航空发动机服役环境中的稳定性^[4]。

NASA Glenn 中心的研究表明^[5],裂纹是引起环境障涂层失效的主要原因。目前的环境障涂层在服役过程中,会不可避免地出现裂纹^[6,7],这些裂纹向内生长会损害涂层的完整性,降低它保护热端部件免受水蒸气影响的能力,最终导致热端部件失效并缩短发动机的使用寿命。针对环境障涂层在服役过程中产生裂纹的问题,研究人员提出了赋予环境障涂层一定自愈合能力的方法,即在裂纹出现时及时地修复,减缓涂层的破坏,从而提高环境障涂层的服役寿命及稳定性^[8-10]。因此,本文以 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料为基础,分别加入 SiC 及 Yb_2SiO_5 制备 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合材料,研究该复合材料在高温下的自愈合行为,分析 2 种复合材料在高温下的裂纹愈合机制,评价 2 种复合材料作为自愈合环境障涂层材料的可行性,为提升环境障涂层的耐高温水氧腐蚀能力和服役寿命提供优化方案。

2 实验

2.1 材料制备

以 Yb_2O_3 和 SiO_2 粉末(粒径为 500 nm,购自北京华

威锐科有限公司)为原料,分别制备 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 陶瓷粉体。将去除结晶水的 Yb_2O_3 和 SiO_2 按物质的量的比 1:2 和 1:1 分别称取球磨混合,磨球为氧化锆球,介质为无水乙醇,球料质量比为 4:1,转速为 250 r/min,球磨时间为 10 h。结束后,将得到的浆料置于旋蒸瓶中旋蒸,使浆料中的无水乙醇快速挥发。将得到的浆料置于 80 °C 的烘箱保温 12 h 去除残余无水乙醇,取出样品放入玛瑙研钵中破碎,获得 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 陶瓷粉体,其中 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 粉体的纯度为 99.7%, Yb_2SiO_5 粉体的纯度为 99.5%。

采用放电等离子烧结法制备含 5% 和 10% (质量分数,下同) SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷块体。首先将 SiC(粒径为 500 nm,购自北京华威锐科有限公司)与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 粉体按照质量比进行混合,混合步骤与前文一致。利用放电等离子烧结炉对混合粉体进行烧结,以 40 °C/min 从室温升至 1550 °C,保温 5 min,真空度保持在 10 Pa,施加压力为 30 MPa。

采用无压烧结法制备 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Yb_2SiO_5 以及含 25%、50% 和 75% (质量分数,下同) Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体。首先将 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 粉体按照设计的质量比进行混合,混合步骤与前文一致。使用压片机和 45# 钢制模具在 2.5 MPa 下保压 3~5 min 预压成型,即可得到初步成型的压胚,将得到的压胚在常温下放置 24 h 后置于马弗炉中煅烧,煅烧步骤为:以 5 °C/min 从室温升至 1600 °C 保温 10 h,随后随炉冷却至室温后取出,即可得到较为致密的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Yb_2SiO_5 以及含 25%、50% 和 75% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体。

2.2 物相与组织表征

采用德国布鲁克 AXS 有限公司的 X 射线衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)对复合材料的物相进行测定,测试条件为: Cu-K α 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 4 (°)/min,扫描范围 10°~90°。

采用日本高新技术株式会社的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对复合材料的微观形貌进行观察,采用扫描电镜自带的能谱仪(X-ray energy dispersive spectrometer, EDS)研究复合材料的元素分布,测试条件为真空环境,施加电压为 15 kV,工作距离为 15 mm。

2.3 自愈合性能表征

首先使用维氏硬度试验机在 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷

和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷上引入压痕裂纹, 压痕载荷为 9.8 N, 保压时间为 20 s。随后进行陶瓷块体的自愈合性能测试, 将带有压痕的陶瓷放入马弗炉中, 升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 升至目标温度后保温一定时间, 然后自然冷却至室温, 记录热处理前后裂纹长度。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合材料的自愈合行为

3.1.1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合材料的自愈合现象

图 1 为含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在空气中 1100 $^\circ\text{C}$ 氧化 1 h 前后的 XRD 图谱。从图 1a 和 1c 可以看出, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的 XRD 图谱与标准 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (PDF#82-0734) 及 SiC (PDF#39-1196) 的 XRD 图谱特征峰吻合较好, 表明放电等离子烧结后, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷均由 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 SiC 组成, 烧结过程中未发生化学反应或相变。从图 1b 和 1d 中可以看出, 经 1100 $^\circ\text{C}$ 氧化 1 h, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的 XRD 图谱中, SiC 特征峰强度均下降, 表明 SiC 部分氧化, 但在该复合陶瓷氧化 1 h 后的图谱中未观察到 SiO_2 氧化峰。

图 2 为含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在空气中 1100 $^\circ\text{C}$ 氧化 1 h 前后的显微组织, 对不同区域进行 EDS 分析, 结果见表 1。结合显微组织和化学元素组成可以看出, 灰色相(点 2 和点 4)中 Yb 和 Si 原子比接近 1:1, 表明灰色相为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 弥散分布的黑色相(点 1 和点 3)中 C 元素含量相较于灰色相更高, 表明黑色相为 SiC。氧化前含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷表面均存在由压痕引入的裂纹, 经 1100 $^\circ\text{C}$ 氧化 1 h,

陶瓷表面的裂纹完全消失, 表明裂纹均完全愈合。同时, 对比氧化前后黑色相(点 1 和点 3)的元素含量发现, Yb 和 Si 原子比在氧化前后基本没有变化, 但 O 元素原子数分数从 7.61% 提高至 30.64%, 这表明部分 SiC 被氧化成 SiO_2 。由于 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的临界烧结温度为 1225 $^\circ\text{C}$ ^[11], 且热处理后未观察到明显的晶界, 因此可排除是因烧结效应引起的裂纹愈合, 表明表面裂纹愈合是由 SiC 氧化引起的。

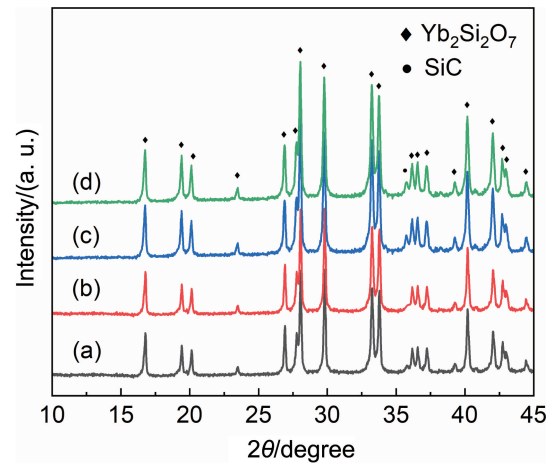


图 1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在空气中 1100 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 前后 XRD 图谱: (a) 含 5% SiC, 热处理前; (b) 含 5% SiC, 热处理后; (c) 含 10% SiC, 热处理前; (d) 含 10% SiC, 热处理后

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC ceramics before and after heat treatment at 1100 $^\circ\text{C}$ in air for 1 h: (a) containing 5wt% SiC, before heat treatment; (b) containing 5wt% SiC, after heat treatment; (c) containing 10wt% SiC, before heat treatment; (d) containing 5wt% SiC, after heat treatment

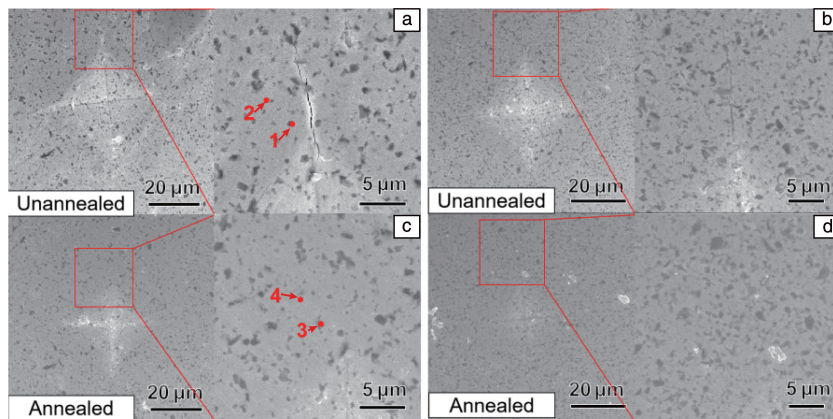


图 2 在空气中 1100 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 前后 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷块体表面 SEM 照片: (a) 含 5% SiC, 热处理前; (b) 含 10% SiC, 热处理前; (c) 含 5% SiC, 热处理后; (d) 含 10% SiC, 热处理后

Fig. 2 SEM images of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC composite ceramic blocks before and after heat treatment at 1100 $^\circ\text{C}$ in air for 1 h: (a) containing 5wt% SiC, before heat treatment; (b) containing 10wt% SiC, before heat treatment; (c) containing 5wt% SiC, after heat treatment; (d) containing 10wt% SiC, after heat treatment

表 1 图 2a 和 2c 中标记点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of points marked in fig. 2a and 2c (at%)

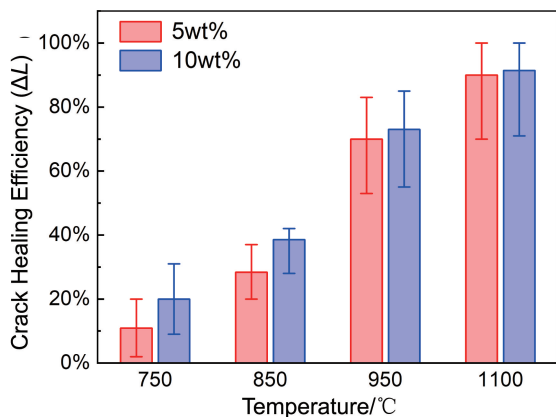
	Yb	Si	O	C
Point 1	5.34	37.47	7.61	49.58
Point 2	16.09	19.02	24.71	40.18
Point 3	4.54	36.47	30.64	28.35
Point 4	18.09	19.07	45.78	17.06

为了探究温度对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合材料裂纹愈合能力的影响, 分别在含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷表面引入 10 个压痕, 即 40 个裂纹, 之后分别在 750, 850, 950 和 1100 °C 下对复合材料进行热处理, 并测量热处理 1 h 前后复合陶瓷表面的裂纹长度。裂纹长度使用 ImageJ 软件内置的分段线测量工具检测, 从而确定裂纹的愈合效率。为了减少测量误差, 计算了 40 个裂纹的平均愈合效率, 裂纹平均愈合效率用 ΔL 表示, 可通过式(1)计算:

$$\Delta L = \frac{L_{\text{non-healed}} - L_{\text{healed}}}{L_{\text{non-healed}}} \quad (1)$$

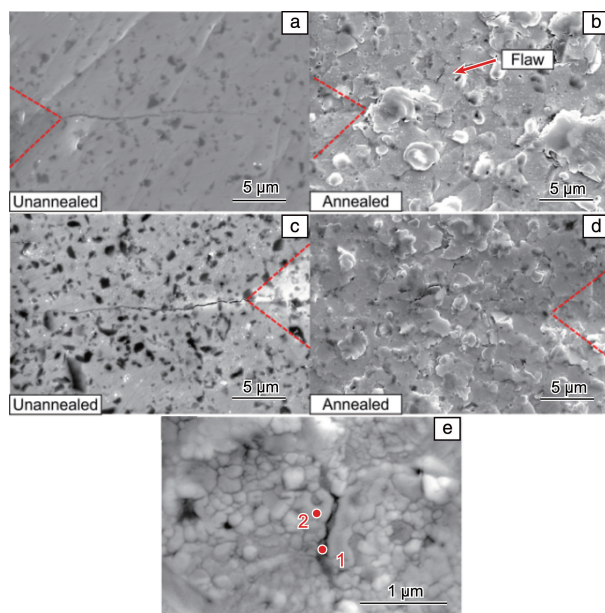
式中, $L_{\text{non-healed}}$ 和 L_{healed} 为热处理前和后的平均裂纹长度。

图 3 为含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在不同温度下氧化 1 h 后的裂纹愈合效率。当热处理温度为 750 °C 时, 含 5% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷平均愈合效率为 11%, 含 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷平均愈合效率为 20%, 在此温度下, 含 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的裂纹愈合效率约为含 5% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的 2 倍。随着温度的升高, 裂纹愈合效率逐渐提高, 相同温度下含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -

图 3 不同温度下热处理 1 h 后, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷块体的裂纹愈合效率Fig. 3 Crack healing efficiency of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC composite ceramic blocks containing 5wt% and 10wt% SiC after heat treatment at different temperatures for 1 h

SiC 复合陶瓷的裂纹愈合效率差距也逐渐减小。当热处理温度为 1100 °C 时, 含 5% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的平均愈合效率为 90%, 含 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的平均愈合效率为 91%, 裂纹愈合效率较高且差距较小, 裂纹基本完全愈合。

此外, 结合环境障涂层的实际服役温度分析, 设置热处理温度为 1300 °C, 研究了含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在更高温度的裂纹愈合行为。图 4 为含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷在 1300 °C 氧化 1 h 前后的显微组织。结果表明, 含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷块体的自愈合现象相似, 氧化 1 h 后, 压痕引起的裂纹已完全愈合, 在 SiC 颗粒所在位置发现大量氧化产物, 且相比于 SiC 颗粒, 氧化产物的体积明显增大。此外, 与 1100 °C 热处理后裂纹的愈合情况不同, 在 1300 °C 下复合陶瓷表面产生了新的微小裂纹。对比 1300 °C 下含 5% 和 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷的自愈合现象发现, 含 10% SiC 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷表面生成了更多的非晶态氧化产物, 且表面微小裂纹更多, 这些裂纹被非晶态氧化产物所填充, 如图 4e 所示。对裂纹区域进行 EDS 分析, 结果如表 2 所

图 4 在空气中 1300 °C 热处理 1 h 前后 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC 复合陶瓷块体的 SEM 照片: (a) 含 5% SiC, 热处理前; (b) 含 10% SiC, 热处理前; (c) 含 5% SiC, 热处理后; (d) 含 10% SiC, 热处理后; (e) 氧化产物填充裂纹Fig. 4 SEM images of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -SiC composite ceramic blocks before and after heat treatment at 1300 °C in air for 1 h: (a) containing 5wt% SiC, before heat treatment; (b) containing 10wt% SiC, before heat treatment; (c) containing 5wt% SiC, after heat treatment; (d) containing 10wt% SiC, after heat treatment; (e) oxidation product filling crack

示, 裂纹旁的晶粒(点2) Yb 和 Si 的原子比约为 1:1, 表明这些晶粒为 Yb₂Si₂O₇; 裂纹中非晶态物质(点1)的 O 原子百分比较高, 表明它为 SiC 高温氧化生成的 SiO₂。

表2 图4e 标记点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of points marked in fig. 4e (at%)

	Yb	Si	O
Point 1	2.05	35.81	62.14
Point 2	21.70	23.00	56.31

3.1.2 Yb₂Si₂O₇-SiC 复合材料的裂纹愈合机制

图5为 Yb₂Si₂O₇-SiC 复合材料表面裂纹愈合机制示意图, 当在复合材料表面上施加作用力时, 裂纹从压痕四角向外延伸, 穿过 Yb₂Si₂O₇ 晶粒。在空气中加热时, 暴露在复合材料表面的 SiC 颗粒发生氧化, 形成非晶态 SiO₂, 由于 SiC 含量较少(5%~10%)且弥散分布在基体中, 故氧化生成的 SiO₂ 无法完全覆盖整个复合材料表面。若 1 mol 的 SiC 氧化反应产生 1 mol 的非晶 SiO₂, 则产生的非晶态 SiO₂ 与反应的 SiC 之间的体积比(V_{SiO_2}/V_{SiC})为:

$$\begin{aligned} \frac{V_{SiO_2}}{V_{SiC}} &= \frac{M_{SiO_2} \times 1 \text{ mol}}{D_{SiO_2}} \div \frac{M_{SiC} \times 1 \text{ mol}}{D_{SiC}} \\ &= \frac{60.08 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol}}{2.4 \text{ g/cm}^3} \div \frac{40.1 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol}}{3.21 \text{ g/cm}^3} \\ &= \frac{25.03}{12.49} \approx 2 \end{aligned} \quad (2)$$

式中, V 、 D 和 M 分别是物质的体积、密度和摩尔质量。计算结果表明, 非晶产物 SiO₂ 的体积是 SiC 的 2 倍, SiC 氧化后体积膨胀, 对裂纹产生压应力使裂纹愈合, 同时形成的非晶态 SiO₂ 对裂纹有填充作用。

在 1300 °C 下氧化时, SiC 氧化速率较快, 产生了较大的体积膨胀, 压应力在裂纹存在区域可以抑制裂纹扩展, 但是在无裂纹区域, 较大压应力使材料开裂, 这会在复合材料中形成新的裂纹。裂纹的存在会成为氧气侵入的通道, 对环境障涂层的使用不利, 因此控制 SiC 的氧化速率非常重要。综上所述, Yb₂Si₂O₇-SiC 复合材料裂纹愈合机制可归因于 SiC 氧化成 SiO₂ 发生体积膨胀而产生的压应力以及氧化产物玻璃相 SiO₂ 填充裂纹。

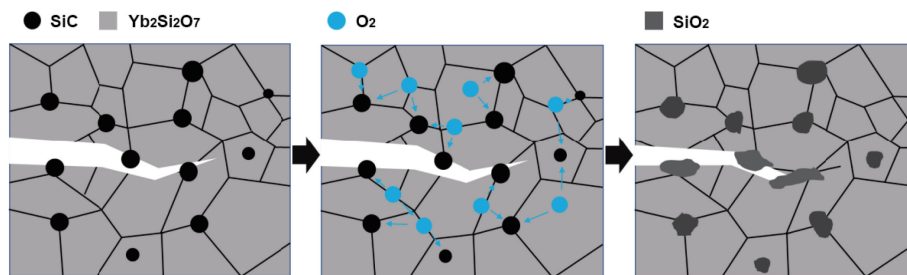


图5 Yb₂Si₂O₇-SiC 复合陶瓷块体高温处理时表面裂纹愈合机制示意图

Fig. 5 Schematic diagram of surface crack healing mechanism of Yb₂Si₂O₇-SiC composite ceramic blocks during high-temperature treatment

3.2 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 复合材料的自愈合行为

3.2.1 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 复合材料的自愈合现象

图6为烧结态 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 陶瓷块体的 XRD 图谱, 仅检测到单斜 Yb₂Si₂O₇ 相 (PDF#82-0734) 和单斜 Yb₂SiO₅ 相 (PDF#40-0386) 的衍射峰, 表明烧结后没有发生相变, 均为单相材料, 证明了 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 具有良好的高温相稳定性。

图7为 1600 °C 下烧结 10 h 后的 Yb₂SiO₅、Yb₂Si₂O₇ 和 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 复合陶瓷块体的表面显微组织, 从图中看出采用无压烧结法制备的 Yb₂Si₂O₇、Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 复合陶瓷块体较为致密, 其中 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 陶瓷块体的相对密度约为 98.8%, Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 复合陶瓷块体的相对密度均在 99.5% 以上, 高于单相 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 陶瓷块体的相对密度。对图 7c 中不同颜色的晶粒进行 EDS 分析(结果列于表 3), 其中浅色晶粒的 Yb 和 Si 原子比接近 1:1, 深色晶粒的 Yb 和

Si 原子比接近 2:1, 表明浅色晶粒为 Yb₂SiO₅, 深色晶粒为 Yb₂Si₂O₇。

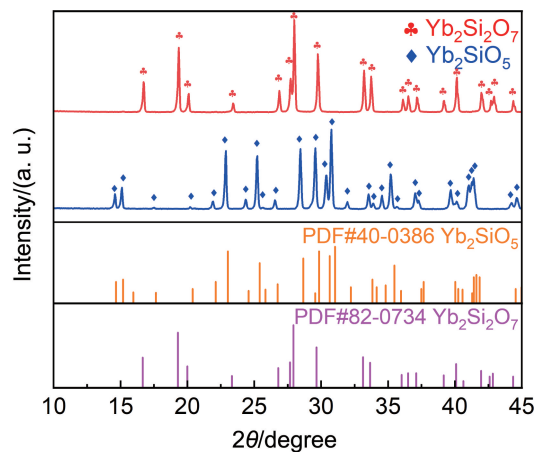


图6 1600 °C 烧结 10 h 后 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 陶瓷块体 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of Yb₂SiO₅ and Yb₂Si₂O₇ ceramic blocks after sintering at 1600 °C for 10 h

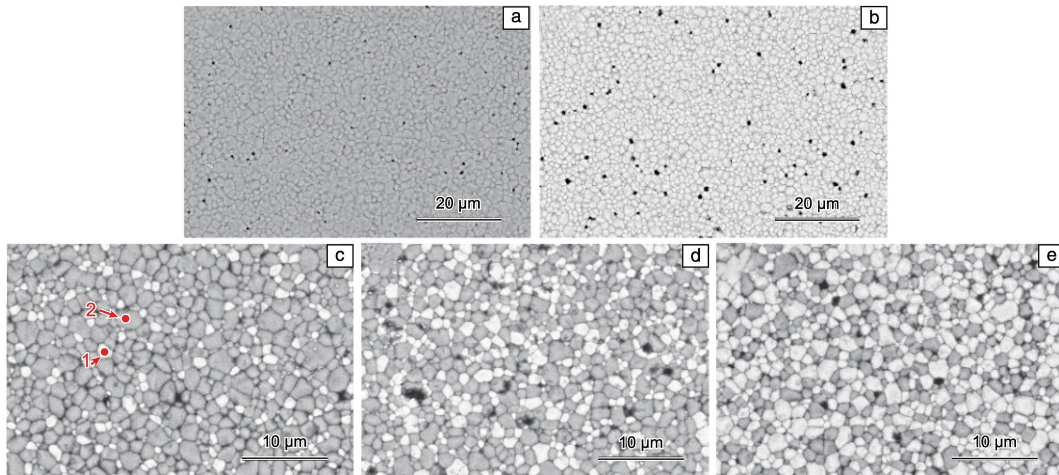


图 7 1600 °C 烧结 10 h 后陶瓷块体的显微组织: (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (b) Yb_2SiO_5 , (c) 含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 , (d) 含 50% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 , (e) 含 75% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5

Fig. 7 Microstructure of ceramic blocks after 10 h sintering at 1600 °C: (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (b) Yb_2SiO_5 , (c) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 containing 25wt% Yb_2SiO_5 , (d) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 containing 50wt% Yb_2SiO_5 , (e) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 containing 75wt% Yb_2SiO_5

表 3 图 7c 标记点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of points marked in fig. 7c (at%)

	Yb	Si	O	$n_{\text{Yb}} : n_{\text{Si}}$
Point 1	28.66	14.20	57.14	2.01
Point 2	22.70	21.00	56.31	1.08

采用维氏硬度试验机在陶瓷块体上引入微裂纹, 分析裂纹在热处理过程中的自愈合行为。图 8 为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷在 1350 °C 热处理 10 h 前后相同区域的 SEM 照片。从图 8a 和 8c 中可以看出, 在压应力的作用下, 两个样品的压痕周围都形成了微裂纹; 而在热处理后, 从图 8b 和 8d 中可以看出, 添加 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷出现了明显的裂纹愈合现象, 而 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷块体的愈合情况较差。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体在热处理前的平均裂纹长度分别为 (32.6 ± 2.1) 和 (30.3 ± 2.6) μm , 热处理后平均裂纹长度分别为 (26.5 ± 1.8) 和 (10.2 ± 1.2) μm , 且均未生成新裂纹, 表明含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体具有优异的裂纹自愈合性能。使用 EDS 分析裂纹愈合区域的元素组成, 结果如表 4 所示。含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体裂纹周围深灰色晶粒 (点 1, 点 3) Yb 与 Si 的原子比与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相似, 白色晶粒 (点 2, 点 4) Yb 与 Si 的原子比与 Yb_2SiO_5 相似, 且热处理后所有点的元素比例都与热处理前同位置的比例大致相同, 表明热处理前后含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体未发生明显的成分变化。此外, 通过 XRD 分析了含 25% Yb_2SiO_5 的复合材

料热处理前后的相组成, 结果如图 9 所示, 1350 °C 热处理 10 h 前后的 XRD 图谱基本一致, 所有衍射峰都对应于单斜 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相和 Yb_2SiO_5 相, 排除了因相变引起的裂纹愈合。

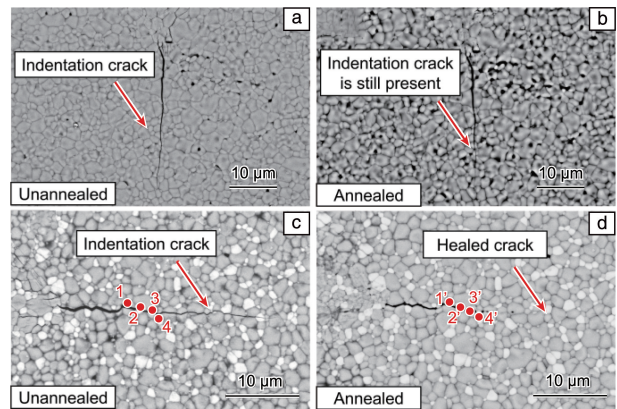


图 8 1350 °C 下热处理 10 h 前后陶瓷块体表面的裂纹愈合: (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 热处理前; (b) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 热处理后; (c) 含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 , 热处理前; (d) 含 25% Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 , 热处理后

Fig. 8 Crack healing on the surface of ceramics blocks before and after heat treatment at 1350 °C for 10 h: (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, before heat treatment; (b) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, after heat treatment; (c) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 containing 25wt% Yb_2SiO_5 , before heat treatment; (d) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 containing 25wt% Yb_2SiO_5 , after heat treatment

图 10 为陶瓷表面裂纹愈合效率随 Yb_2SiO_5 含量的变化柱状图。从图中可以看出, 不含 Yb_2SiO_5 的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷块体也发生了裂纹愈合, 但裂纹愈合效率仅在 19% 左右。当 Yb_2SiO_5 含量为 25% 时, 复合材

表4 图8c和8d标记点的EDS分析结果

Table 4 EDS analysis results of points marked in fig. 8c and 8d(at%)

Before thermal ageing				After thermal ageing			
Spectrum location	Yb	Si	O	Spectrum location	Yb	Si	O
Point 1	20.49	19.63	59.88	Point 1'	20.54	19.79	59.67
Point 2	27.67	13.27	59.06	Point 2'	27.78	13.35	58.87
Point 3	21.23	19.84	58.93	Point 3'	21.48	20.13	58.39
Point 4	28.43	13.98	57.59	Point 4'	28.67	14.01	57.32

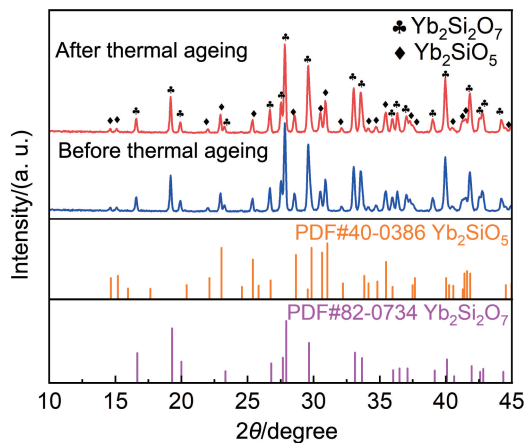


图9 含25% Yb₂SiO₅的Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅复合陶瓷块体在1350 °C热处理10 h前后的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ composite ceramic blocks containing 25wt% Yb₂SiO₅ before and after heat treatment at 1350 °C for 10 h

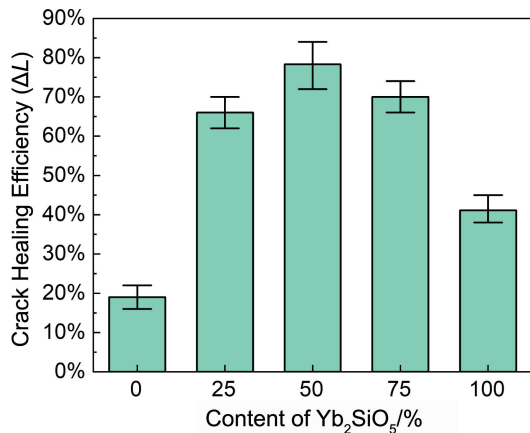


图10 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅复合陶瓷块体裂纹愈合效率与Yb₂SiO₅含量的关系

Fig. 10 Relationship between crack healing efficiency and Yb₂SiO₅ content of Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ composite ceramic blocks

料裂纹愈合效率为66%；当Yb₂SiO₅含量为50%时，复合材料裂纹愈合效率最高，约为78%；当Yb₂SiO₅含量为75%时，复合材料裂纹愈合效率下降，但下降幅度较小。结果表明，在Yb₂Si₂O₇中添加Yb₂SiO₅可以提高材

料的裂纹愈合性能，添加25%和50% Yb₂SiO₅均可以获得较好的裂纹愈合性能，但添加量存在阈值限制，过多的Yb₂SiO₅添加量将使裂纹愈合效率降低。

3.2.2 Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅复合材料的自愈合机制

固态烧结过程中内应力的变化对于材料在高温热处理条件下微观结构变化及裂纹愈合至关重要。在复合材料系统中，烧结应力和热失配应力是影响裂纹愈合的主要因素^[12]。因此，需要讨论二者对材料致密化和裂纹愈合行为的影响。

烧结应力是复合材料致密化和裂纹愈合的其中一个驱动力。烧结应力与表面和晶界能有关，可表示为^[13, 14]：

$$\sigma_s = \frac{2\gamma}{r} + \frac{2\gamma_{gb}}{G} \quad (3)$$

式中， γ 是颗粒表面能， r 是粒子间曲率半径， γ_{gb} 是晶界能， G 是晶粒尺寸。在Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅复合陶瓷系统中，通过SEM照片确定Yb₂Si₂O₇和Yb₂SiO₅陶瓷晶粒尺寸为1.75~2.15 μm，粒子间曲率半径为0.36~1.53 μm。根据晶粒形态和材料物理特性的研究，可以假设晶界能为0.3 J/m²，颗粒表面能为1 J/m²，计算的烧结应力在1.6~6 MPa^[15, 16]。由式(3)可知，晶粒尺寸越大，烧结应力越小，由于Yb₂Si₂O₇比Yb₂SiO₅的晶粒粒径大，Yb₂Si₂O₇的烧结应力较小，在促进致密化和裂纹愈合时不占主导作用，因此在单相Yb₂SiO₅和Yb₂Si₂O₇材料中，Yb₂SiO₅经1350 °C热处理10 h的裂纹愈合效率高于Yb₂Si₂O₇。

复合材料致密化和裂纹愈合的另一个驱动力是热失配应力。研究表明^[17]，如果基体和第二相之间的热膨胀系数不匹配，复合材料系统中会产生内应力，显著影响材料的致密度和烧结效率。在Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅复合陶瓷系统中，Yb₂SiO₅的热膨胀系数(7.3×10⁻⁶ K⁻¹)远高于Yb₂Si₂O₇(4.2×10⁻⁶ K⁻¹)，因此Yb₂Si₂O₇晶粒上的热失配应力表现为压应力。对于两相复合体系，假设Yb₂SiO₅相为球形且具有各向异性，热失配应力可由式(4)近似计算^[18]：

$$\sigma = \frac{x(\alpha_M - \alpha_D)(T_i - T_r)}{\frac{2x(1 - 2\nu_D) + (1 + \nu_D)}{2E_D(1 - x)} + \frac{1 - 2\nu_M}{E_M}} \quad (4)$$

式中, 下标 D 和 M 分别表示双硅酸盐和单硅酸盐。 E_D 和 E_M 分别表示 $Yb_2Si_2O_7$ 和 Yb_2SiO_5 的杨氏模量, 分别为 145 和 130 GPa^[11]; ν_D 和 ν_M 分别表示 $Yb_2Si_2O_7$ 和 Yb_2SiO_5 的泊松比, 分别为 0.3 和 0.27^[19]; α_D 和 α_M 分别表示 $Yb_2Si_2O_7$ 和 Yb_2SiO_5 的热膨胀系数; T_r 表示室温, 为 298 K; T 表示热处理时保温温度; x 表示 Yb_2SiO_5 的体积分数, Yb_2SiO_5 质量分数为 25%, 50% 和 75% 时对应的体积分数分别为 24.2%, 48.4% 和 72.6%。热失配应力与 Yb_2SiO_5 体积分数的关系曲线如图 11 所示, 结果表明, 随着 Yb_2SiO_5 体积分数的增大, 热失配应力先增大后减小, 这与裂纹愈合效率趋势一致, 因此含 50% Yb_2SiO_5 的 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合材料裂纹愈合效率最高。同时, 通过式 (4) 计算可知, 含 25%, 50% 和 75% Yb_2SiO_5 的 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体的热失配应力分别为 96, 134 和 109 MPa, 远高于烧结应力, 表明热失配应力是影响裂纹愈合行为的主要因素。

图 12 为 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合材料的裂纹愈合机制示意图。当在复合材料表面上引入压痕时, 在应力作用下裂纹从压痕的对角线开始形成, 通过 $Yb_2Si_2O_7$ 和 Yb_2SiO_5 的晶粒穿晶扩展, 同时部分裂纹也沿着晶界扩展。一方面, Yb_2SiO_5 的晶粒尺寸小于 $Yb_2Si_2O_7$, 在 1350 °C 加热过程中, 烧结应力会在 Yb_2SiO_5 晶粒上形成。同时, 破裂的 Yb_2SiO_5 晶粒发生热膨胀, 可以修复 Yb_2SiO_5 晶粒中穿晶扩展的裂纹。另一方面, 热膨胀系数的差异引起

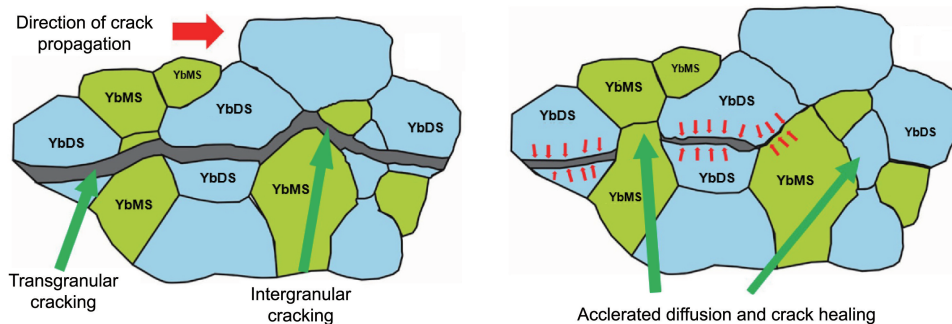


图 12 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 (YbMS-YbDS) 复合陶瓷块体表面裂纹愈合机制示意图

Fig. 12 Diagram of crack healing mechanism in $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 (YbMS-YbDS) composite ceramic blocks

4 结论

(1) $Yb_2Si_2O_7$ -SiC 具有良好的自愈合能力, 含 5% 和 10% (质量分数, 下同) SiC 的 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体在空气中 1100 °C 热处理 1 h 可将裂纹完全愈合, 主要是 SiC 氧化形成的 SiO_2 引起的体积膨胀以及 SiO_2 填充裂纹促使裂纹愈合。 $Yb_2Si_2O_7$ -SiC 复合材料裂纹愈合效率随温度的升高而提高。经 1300 °C 热处理, SiC 大量氧化, 产生较大体积膨胀, 含 5% 和 10% SiC 的 $Yb_2Si_2O_7$ -

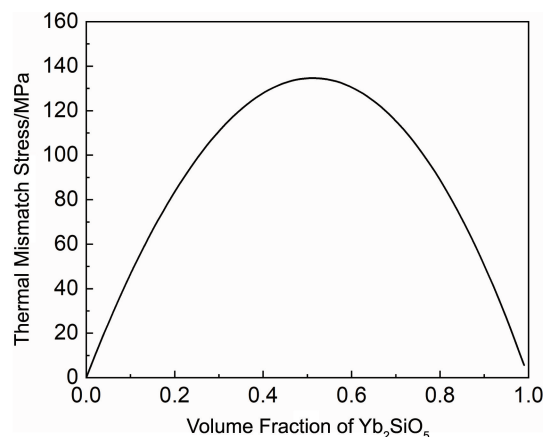


图 11 $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合陶瓷块体热失配应力与 Yb_2SiO_5 体积分数的关系曲线

Fig. 11 Relationship curve between thermal mismatch stress of $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 composite ceramic blocks and volume fraction of Yb_2SiO_5

系统中产生热失配应力, Yb_2SiO_5 向 $Yb_2Si_2O_7$ 施加压应力, 促进 $Yb_2Si_2O_7$ 晶粒中的裂纹发生愈合。综上所述, 在烧结应力、热膨胀和热失配应力的多重作用下, 复合材料发生了裂纹的自愈合。此外计算发现, $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合材料系统的热失配应力远大于烧结应力, 并且无热失配应力的单组分 $Yb_2Si_2O_7$ 和 Yb_2SiO_5 陶瓷块体的裂纹愈合情况不明显, 共同体现了热失配应力在裂纹愈合过程中起到了重要的作用。

SiC 复合材料内部反而出现新的裂纹。

(2) 添加相为 Yb_2SiO_5 时, 可进一步促进 $Yb_2Si_2O_7$ 材料致密化和裂纹愈合, 当 Yb_2SiO_5 添加量为 50% 时, $Yb_2Si_2O_7$ - Yb_2SiO_5 复合材料的裂纹愈合效率最高, 主要可归因于具有较高热膨胀系数的 Yb_2SiO_5 受热膨胀, 对 $Yb_2Si_2O_7$ 产生压应力, 促进了裂纹愈合。

参考文献 References

- [1] ZHAO Z, LIAO W, CHEN J, *et al.* Journal of Advanced Ceramics [J], 2024, 13(9): 1291-1336.

