

碳化硅复合材料的水氧腐蚀机理

曾雨琪¹, 李 归², 宋 阁¹, 罗 潇¹, 黄晶琪², 陈文博², 李 坚¹, 徐友良¹, 曹学强²

(1. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412000; 2. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 为阐明碳化硅复合材料(SiC_f/SiC)航空发动机燃气环境中被 H_2O 和 O_2 的腐蚀机理, 本工作研究了 SiC_f/SiC 复合材料在水热(无氧)和水氧耦合环境的腐蚀行为。结果表明, SiC_f/SiC 复合材料连通孔隙是腐蚀介质/产物的进出通道; 在 200 °C 无氧水热环境中, SiC 被水腐蚀是一个体积膨胀过程, 形成乳白色产物 H_2SiO_3 ; 在 1 300 °C 水氧耦合腐蚀环境中, SiC_f/SiC 复合材料的纤维与界面层被腐蚀, 结构变疏松, 腐蚀中间产物为 H_2SiO_3 , 最终产物为方石英 SiO_2 。

关键词: 碳化硅; 复合材料; 水氧腐蚀

中图分类号: TB306 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1978-09

网络出版时间: 2024-05-27



碳化硅纤维增强的碳化硅复合材料(SiC_f/SiC)在航空发动机领域有重大应用前景。与高温合金相比, 其密度小($\leq 3 \text{ g/cm}^3$, 为高温合金的 1/3 左右)、耐高温($\geq 1\,350\text{ °C}$, 超过高温合金 200 °C), 可大幅降低航空发动机高温部件质量、降低冷却气需求、提高燃气温度, 是替代高温合金的理想材料^[1-5]。如果热端部件都采用 SiC_f/SiC , 发动机整体质量可降低 30% 以上, 燃气温度提升到 1 800 °C 以上。

SiC_f/SiC 在高温干燥环境中具有很高强度、良好稳定性。航空发动机的燃气含水量 5% (质量分数)~8%, 而且富含氧。在航空发动机服役环境下, SiC_f/SiC 的稳定性急剧下降, 导致裸基体无法在航空发动机上使用^[6-8]。突破这一问题的有效途径是在 SiC_f/SiC 的表面制备具有良好抗水氧腐蚀性能的环境障涂层(EBCs), 即通过涂层的方法将燃气阻隔、减少水氧腐蚀^[9-10]。到目前为止已发展了三代 EBCs, 粘结层是 Si (熔点 1 410 °C), 顶层都是硅酸盐材料(熔点 $> 1\,700\text{ °C}$), 水氧腐蚀不可避免。第一代 EBCs 材料以莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和钡锶铝硅酸盐($\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, BSAS)为主^[11]; 第二代 EBCs 采用莫来石作为中间层, BSAS 作为面层^[12-13];

第三代 EBCs 是稀土硅酸盐(Yb_2SiO_5 , $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)^[14-15]。目前, EBCs 的不足是使用温度不高($\leq 1\,350\text{ °C}$)、被水氧腐蚀、长期稳定性差。

在水氧条件下, SiC_f/SiC 的腐蚀机理, 可以用如下反应式描述^[16-19]:



在反应式(2)中, 认为 Si(OH)_4 是高温下有微量挥发性的化合物, 容易被发动机的高速燃气流带走, 导致反应无法达到平衡、 SiC_f/SiC 被持续腐蚀和消耗。 Si 具有金属和非金属性质的两性元素, Si(OH)_4 也可以表达为酸即正硅酸 H_4SiO_4 。常温下, Si(OH)_4 是固体, 是一个不稳的定化合物, 在加热的情况下逐步脱水生成偏硅酸 H_2SiO_3 和多硅酸 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^[20]。

目前, 有关 EBCs 研究的文献表明^[7-8], 鲜有 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀过程是反应式(1)和反应式(2), 详细反应过程尚不明确。了解 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀过程可以为 SiC_f/SiC 及其 EBCs 的设计提供新的思路。

本工作研究了在有 O_2 和无 O_2 环境下, SiC_f/SiC 与 H_2O 反应过程, 发现 SiC_f/SiC 在无 O_2 环境下与

收稿日期: 2023-10-10。 修订日期: 2024-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U2241238), 中国航发集团自主创新专项基金项目(ZZCX-2017-016)。

第一作者: 曾雨琪(1994—), 女, 硕士。

通信作者: 陈文博(1991—), 男, 博士, 副研究员;

曹学强(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-10. Revised date: 2024-01-11.

First author: ZENG Yuqi (1994—), female, Master.

E-mail: nikki27@163.com

Correspondent author: CHEN Wenbo (1991—), male, PH.D., Associate Professor.

CAO Xueqiang (1964—), male, PH.D., Professor.

E-mail: wchen@whut.edu.cn; xciao@whut.edu.cn

H₂O 反应生成 H₂SiO₃, 观察到 H₂SiO₃ 在加热过程中逐渐挥发; 在有 O₂ 环境下, 最终产物是 SiO₂。

1 实验

1.1 SiC_f/SiC 复合材料

SiC_f/SiC 由崇义恒毅陶瓷复合材料有限公司生产。SiC_f/SiC 制备过程简述如下: KD-II SiC 纤维束编织成三维四向的骨架^[21], 纤维体积含量占复合材料的 40% (质量分数)~50%。通过化学气相沉积(CVD)方法在 SiC_f 纤维表面沉积裂解石墨(PyC)作为界面层, 厚度 0.3~0.5 μm。纤维束编织体通过前驱体浸渍裂解方法(PIP)沉积 SiC 基体, 前驱体是聚碳硅烷。

SiC_f/SiC 试样用去离子水超声清洗去除表面粘附的颗粒物, 用酒精浸泡清洗表面油污, 110 °C 烘箱保温 3 h 以上。

1.2 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀

有 2 种方法模拟 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀, 即水环境以及水-氧耦合环境:

1) 水环境——水热腐蚀

采用水热反应模拟 SiC_f/SiC 被水腐蚀的过程。SiC_f/SiC 样品尺寸 28 mm×17 mm×5 mm, 质量 4.91 g; 聚四氟乙烯(PTFE)内胆容积 20 mL, 加入 13 mL 去离子水, SiC_f/SiC 样品放入内胆并浸泡在去离子水中, 内胆的上部还残留 7 mL 的空气。水热釜在 200 °C 烘箱中保温 2 450 h, 水热釜内部压强大概是 2 MPa。水热腐蚀结束后, 取出内胆的水溶液, 外观为乳白色, 在 35 °C 烘箱中吹干, 剩余的白色粉末做晶体结构、组成和形貌分析。

2) 水-氧耦合环境——水氧腐蚀

SiC_f/SiC 试样尺寸 60 mm×7 mm×5 mm。用氧化铝铝基封闭式管式炉模拟 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀过程, 水蒸气和 O₂ 气的体积比为 90:10, 炉管内压强为常压, 1 300 °C 保温 50~200 h, 每 50 h 取样观察一次。

1.3 样品表征

采用美国 Quantachrome Poremaster 压汞仪分析 SiC_f/SiC 孔隙结构, 最大压强 410 MPa, 对应孔径 3.5 nm。SiC_f/SiC 试样尺寸 9 mm×9 mm×6 mm。为了降低复合材料不平整的表面测试结果的影响, 在测试之前, 试样表面用平面磨床磨平整、抛光至表面粗糙度 Ra≤2 μm。用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析 SiC_f/SiC 水氧腐蚀产物的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 Zeiss EO 10 型扫描电子显微镜分析 SiC_f/SiC 及其水氧腐蚀产物的形貌和成分。用 Leeman Prodigy 7

型电感耦合等离子仪测量溶解在水溶液中的水热腐蚀产物中的 Si 含量。用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析水热腐蚀产物中 Si 和 O 的电子态。用 Netzsch STA449F3 型热重-差热分析仪分析水热腐蚀产物的热稳定性, 测试条件: 升温速率为 5 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 SiC_f/SiC 的组织结构和孔隙分布

图 1 为 SiC_f/SiC 的组织结构和孔隙分布。由图 1b 可以看出, SiC_f 纤维表面的界面层 PyC, 纤维拔出现象是复合材料具有很高的强度和断裂韧性的原因。由图 1a 和图 1c 可以看出, 样品表面存在较多几十微米至毫米大小的孔隙, 而内部孔隙为微米级。由图 1d 可以看出, 复合材料的总体积孔隙率 5.4%。孔径在 191.00~1.00 mm 之间的粗孔占 2.5% (体积分数), 对应着复合材料表面孔隙(图 1a)和内部的大孔隙(图 1c)。尺寸在 0.850~191.000 μm 之间的微孔很少, 仅占 0.1%, 该部分的孔隙来源于基体内部的微裂纹, 该部分微裂纹是由于聚碳硅烷前驱体在裂解过程中由于体积收缩而产生的。孔隙在 12.00~0.85 μm 之间的孔隙来源于 SiC_f 纤维与 SiC 基体之间的界面孔隙; 孔隙小于 12 nm 的纳米孔, 是由于液态汞在高压下向复合材料内部渗透时将复合材料缓慢胀破而产生的, 不属于复合材料的本征孔隙。

航空发动机热端部件的薄壁件, 如动叶片、导向叶片、涡轮外环、大弯管、火焰筒和尾喷管密封片, 都是采用 SiC_f 纤维布堆叠、在 z 轴方向用 SiC_f 纤维缝合的方式制备, 如图 2 所示。由于在前驱体浸渍过程中不能完全充满纤维编织体, 因此复合材料内部必然会残留孔隙。复合材料内部的大孔隙存在于 3 个部位:

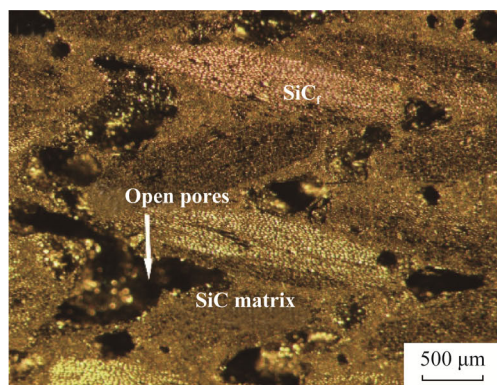
1) 前驱体浸渍过程中残留的孔隙, 即图 1a 和图 1c 中的大孔隙, 这种类型的孔隙没有固定形状。

2) 纤维布与纤维布之间的缝隙产生层状孔, 如图 2 中纤维布之间的缝隙。纤维布与纤维布之间的结合来源于 2 个作用, 即 z 方向的缝合纤维(用⊥SiC_f 表示)以及纤维布之间的 SiC 基体。SiC_f 长度方向(用//SiC_f 表示)的强度往往很高, 是航空发动机热端部件受力最大的方向, 如叶片、尾喷管密封片和火焰筒的长度方向。

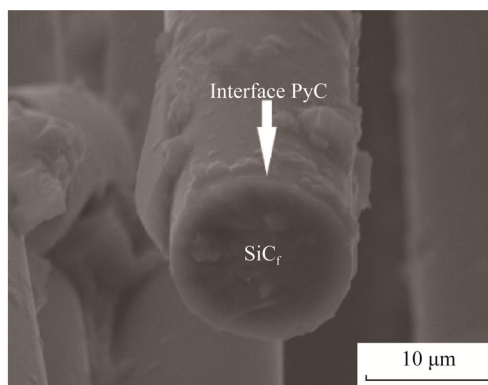
3) z 方向的缝合孔。z 方向缝合线与纤维布之间往往有一些较大的缝隙, 在前驱体浸渍过程中会残留下来。航空发动机热端部件的表面需要机械加工

才能达到精度要求, 表面的缝合线基本都被磨削、断裂。因此, 复合材料表面向内部厚度 0.3~0.5 mm

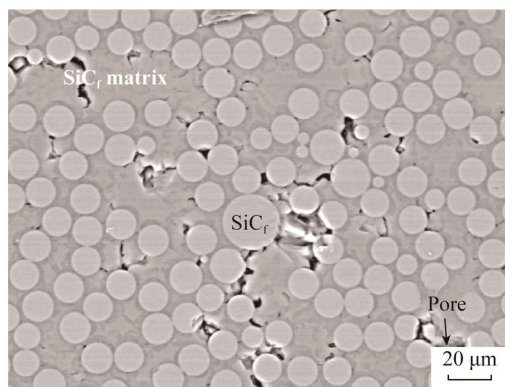
的纤维层是强度最弱的部位, 容易剥离, 也是最容易被水氧腐蚀的部位。



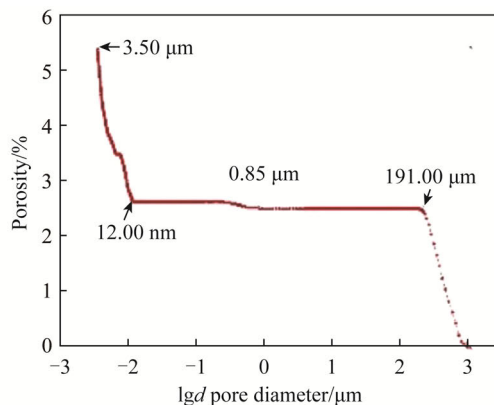
(a) Optical image of SiC_f/SiC surface



(b) SEM image of SiC_f/SiC fracture surface



(c) Cross-sectional SEM images of SiC_f/SiC



(d) Pore distribution statistical maps of SiC_f/SiC

d is pore diameter.

图 1 SiC_f/SiC 复合材料的表面光学照片、断裂面 SEM、截面 SEM 照片和孔隙分布

Fig. 1 Surface optical, fracture surface SEM, cross-sectional SEM images and pore distribution statistical maps of SiC_f/SiC

复合材料的连通孔隙就是腐蚀性气体的通道。在水氧腐蚀过程中, 观察到腐蚀产物主要存在于以上 3 个部位。

3a 可见, 经过水热腐蚀后, 将复合材料切割、抛光, 内部孔隙填满了白色腐蚀产物(图 3c), 水溶液(图 3b)也变成了乳白色胶体(图 3d)。复合材料内部孔隙中的白色腐蚀产物充满孔隙, 说明 SiC 腐蚀是一个体积膨胀过程; 还有部分孔隙里没有腐蚀产物, 说明还有部分孔隙是闭孔, 水溶液无法进入那些孔隙。通过 ICP 方法分析乳白色胶体中的 Si 含量达到 1 045.4 mg/L。

腐蚀试样切开后暴露出内部结构, 镶嵌在环氧树脂中, 然后逐级抛光到 1 μm , 截面形貌见图 4。由于腐蚀试样大孔隙比较多, 内部会渗透一些镶嵌用的环氧树脂。复合材料内部变疏松、脆, 无法精细抛光。纤维还比较完整(图 4b 和图 4c), 发生腐蚀的主要是基体, 基体碎屑化、在抛光的过程中发生脱落, 纤维与基体之间产生大孔隙。复合材料内部的大孔隙充满了腐蚀产物(图 4a 和图 4d)。

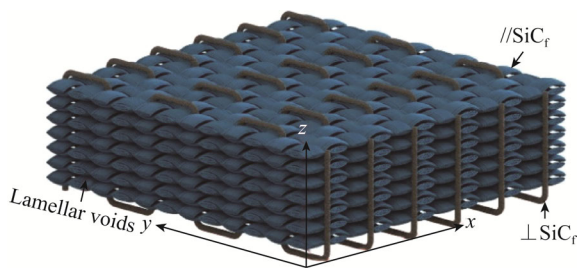


图 2 2D- SiC 纤维布通过 z 轴方向缝合形成纤维编织体结构
Fig. 2 2D- SiC fiber cloths are punctured with SiC fiber in z -direction, forming a SiC_f braid

2.2 SiC_f/SiC 的水热腐蚀

复合材料在水热处理前后的外观见图 3。由图

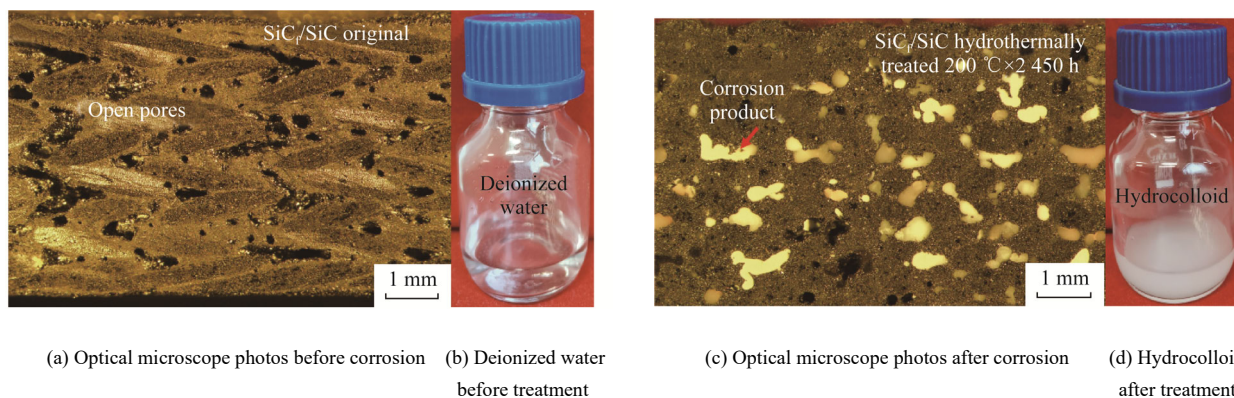


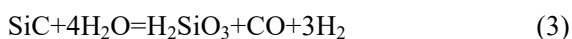
图 3 SiC_f/SiC 复合材料 200 °C 水热腐蚀 2 450 h 前后的的光镜和腐蚀物外观照片
Fig. 3 Optical microscopy and photos of SiC_f/SiC before and after 200 °C hydrothermal corrosion for 2 450 h

表 1 图 4d 中不同位置的 EDS 元素含量测量

Table 1 Elemental composition of positions by energy spectra (EDS) in Fig. 4 (d)

Positions	Mole fraction/%		
	O	Si	C
A	39.80	29.62	30.58
B	35.56	30.17	34.27
C	33.34	34.54	32.12
D	34.28	32.51	33.21
E	36.75	31.78	31.47
F	13.77	25.08	61.15
G	7.00	47.89	45.11
H	6.71	40.72	52.57
I	10.52	29.30	60.18
J	9.03	35.06	55.91

通过 EDS 分析腐蚀试样内部的 O、Si 和 C 的含量,复合材料和腐蚀产物各随机选 5 个点(图 4d)。点 A~点 E 是腐蚀产物聚集区即图 3c 中的白色区域,元素含量(摩尔分数)平均值 O、Si、C 为 35.95、31.72、32.33;点 F~点 J 是纤维或基体,元素含量平均值 O、Si、C 为 9.01、35.61、54.98。腐蚀产物中的 O 和 C 含量中,有一部分来源于镶嵌的环氧树脂,含量信息没有价值,但可以看出,腐蚀产物的 Si 含量很高。大孔隙以外的部位即点 F~点 J, O 含量低很多,说明腐蚀程度低很多,这一现象说明,复合材料的腐蚀主要发生在内部多孔的部位。采用的水热釜有 13 mL 水,水的上面是 6 mL、0.1 MPa 的空气;加热到 200 °C 后,水蒸气分压 1.6 MPa,空气分压 0.16 MPa。水热釜中,空气含量与水蒸气含量相比可以忽略,近似于 1 个无氧环境。在无氧环境下, SiC 和 C 都可能发生如下反应:



SiC_f 纤维被水热腐蚀后失去韧性, 体积膨胀。

由图 4c 可以看出, 一根纤维的界面层 PyC 已被腐蚀产生孔隙, 纤维出现径向裂纹; 图 4b 中的纤维已看不到界面层。

复合材料经过 200 °C 水热腐蚀 2 450 h 后生成的水溶液胶体(图 3d), 在 35 °C 烘箱中吹干后形成的粉末 SEM 照片见图 5a, 粉末的球化程度比较高, 直径在 0.5~2.0 之间。随机选 4 个直径比较大的颗粒做 EDS 元素分析, O/Si 原子个数比为 2.9, 化学组成接近 SiO₂·H₂O 或偏硅酸 H₂SiO₃。

干燥粉末的 XRD 谱见图 5b, 只有 1 个强度比较弱的衍射峰, 结晶度低, 基本处于无定型状态。综合考虑 EDS 和 XRD 分析结果, 粉末的晶体结构是 SiO₂·xH₂O (PDF 38-0448)。

图 6 为水热腐蚀产物干燥粉末的 XPS 谱。由图 6a 可见, Si_{2p} 结合能峰的形状不对称, 可以分解为 2 个峰, 2 个峰对应的结合能分别为 102.5 eV 和 103.5 eV, 中间值 102.7 eV。Si_{2p} 有 2 种电子组态即 $\text{Si}_{2p}^{\frac{1}{2}}$ 和 $\text{Si}_{2p}^{\frac{3}{2}}$, 两者的结合能相差 1 eV^[22]。纯 SiO₂ 无论是晶体还是无定型体, 其 Si_{2p} 结合能都是相同的。晶态和非晶态 SiO₂ 都由 [SiO₄] 四面体组成, Si_{2p} 轨道的电子云分布状态相同, 而且具有单一的结合形式。图 6b 中 O_{1s} 结合能分解为 2 个峰, 峰值分别为 531.8 eV 和 532.2 eV。EDS 分析表明, 粉末的组成是 SiO₂·H₂O。其中, Si_{2p} 只有一种化学状态, O_{1s} 有 2 种化学状态即 Si—O 和 Si—O—H。结合能 532.2 eV 的 O_{1s} 属于硅溶胶中 H₂O 的 O, 与硅溶胶的金属离子种类关系不大, 如 Na₂SiO₃·5H₂O、CaSiO₃·2H₂O、MgSiO₃·2H₂O、Ca₃(HSiO₄)₂ 和 Ca₃(HSiO₃)₂·5H₂O^[23]。结合能稍低的 O_{1s} 峰即 531.8 eV, 属于 [SiO₄] 四面体中的 O。

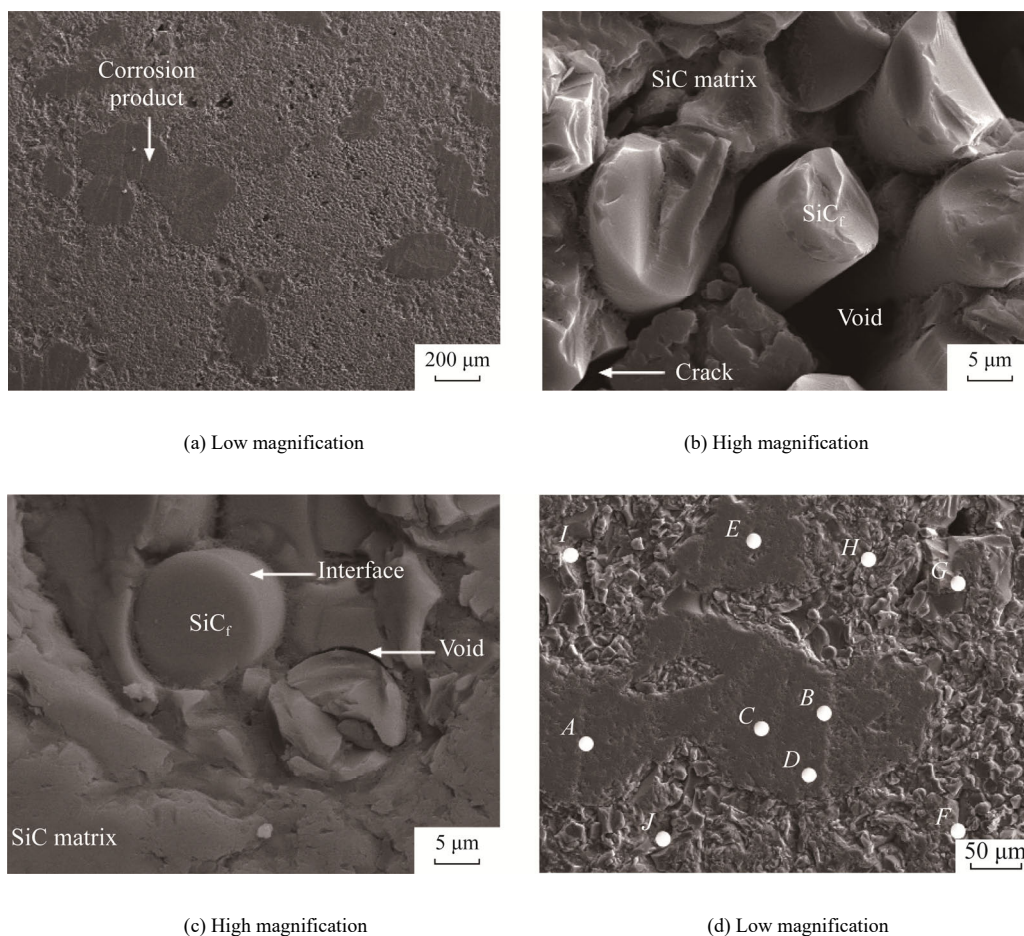
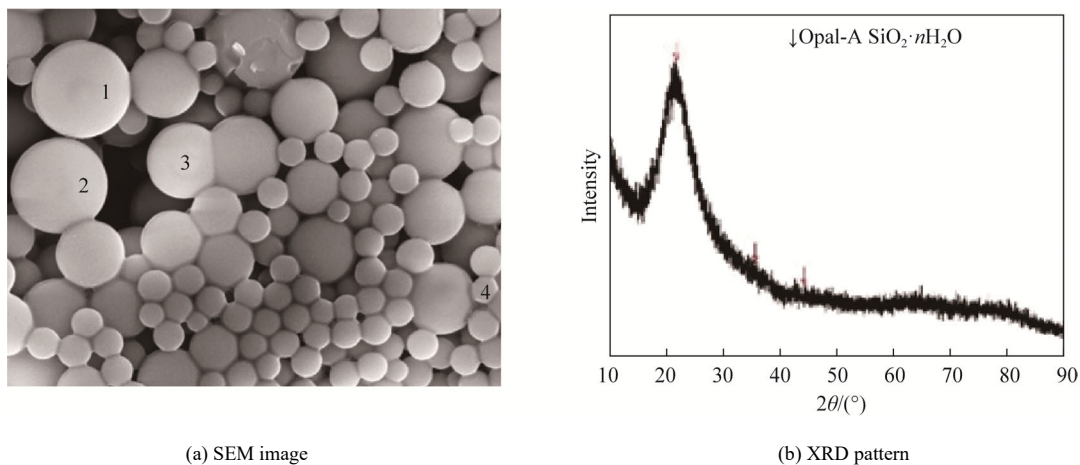
图 4 SiC_f/SiC 复合材料经过 200 °C 保温 2 450 h 水热腐蚀后的截面形貌Fig. 4 Surface morphology of SiC_f/SiC composite after hydrothermal treatment at 200 °C for 2 450 h图 5 SiC_f/SiC 复合材料经过 200 °C 保温 2 450 h 水热腐蚀后的水溶液胶体 35 °C 干燥成粉末Fig. 5 Dried powder formed after the hydrocolloid (Hydrothermal treatment of SiC_f/SiC composite at 200 °C for 2 450 h)

图 7 为空气气氛条件下水热腐蚀产物干燥粉末 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TGA–DSC 曲线。由图 7 可见，在室温到 1 450 °C 之间，随着温度的升高，一直是一个质量损失过程，至 1 450 °C 的总质量损失率为 7.5%。质量损失曲线上，80 °C 左右有 1 个微弱的质量损失过程，对应着粉末失去吸附水。干燥粉末 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

中的 H_2O 如果全部失去而且粉末不挥发，质量损失率应为 23.1%。因此，至 1 450 °C， $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量损失仅占 H_2O 含量的 1/3。质量损失曲线中有 2 个质量损失明显的阶段，即 586~983 °C 和 $\geq 1\,334$ °C；在室温~586 °C 以及 983~1 334 °C 之间的质量损失率都比较小。无论 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解失去 H_2O 还是挥发，

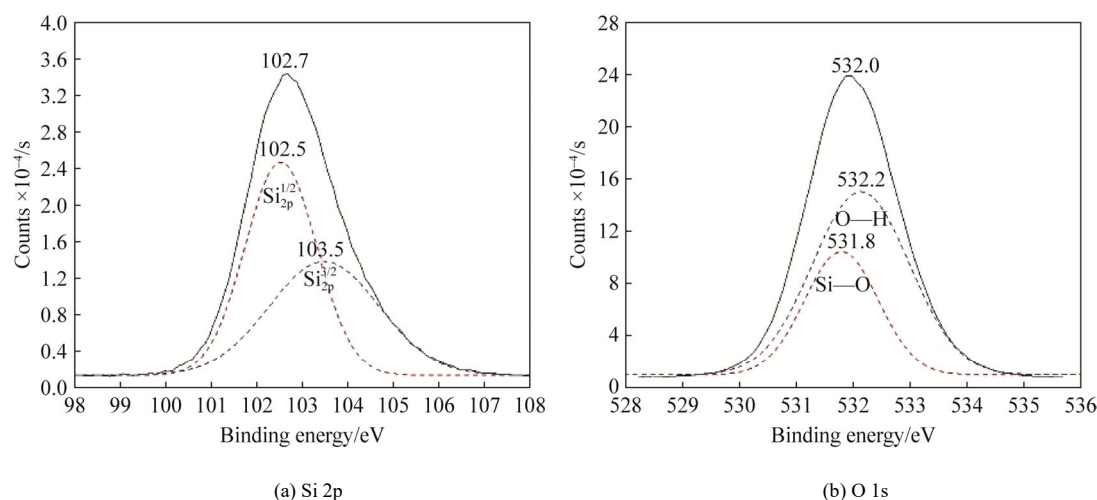


图 6 SiC_f/SiC 复合材料经过 200°C 保温 2450 h 水热腐蚀后的胶体在 35°C 干燥成粉末的 XPS 谱
Fig. 6 XPS of dried powder formed after hydrocolloid (hydrothermal treatment of SiC_f/SiC composite at 200°C for 2450 h)

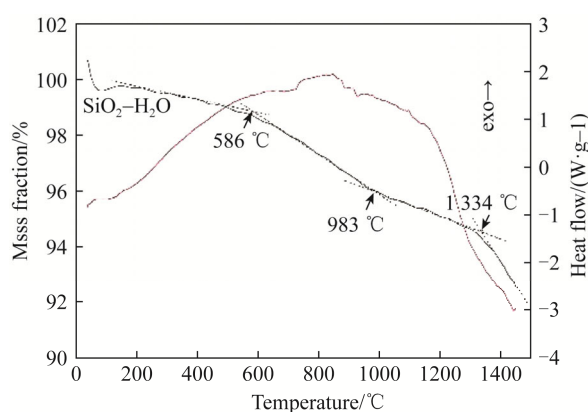


图 7 SiC_f/SiC 复合材料经过 200°C 保温 2450 h 水热腐蚀后的水溶液胶体 35°C 的 TGA-DSC 曲线
Fig. 7 TGA-DSC curves of dried powder formed after hydrocolloid (Hydrothermal treatment of SiC_f/SiC composite at 200°C for 2450 h)

都是吸热过程。但是, DSC 分析表明, 在 983°C 以下是 1 个放热过程。干燥粉末 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 分

析表明是一个无定型体, 在加热过程中不仅分解 H_2O 、挥发, 而且发生结晶, 结晶过程在 $983 \sim 1334^\circ\text{C}$ (图 7 的 TGA 曲线拐点) 之间结束, 呼应了相关文献报导的结论, 即无定型 SiO_2 完全结晶的温度是 1200°C 左右^[24-25]。

2.3 SiC_f/SiC 的水氧腐蚀

复合材料在 1300°C 水氧腐蚀 0~200 h 后的外观及厚度变化见图 8。由图 8 可见, 随着水氧腐蚀的时间延长, 生成的白色产物越多, 试样的厚度也越来越大, 厚度从 4.85 mm (水氧腐蚀前) 增长到 6.66 mm (水氧腐蚀 200 h), 表明水氧腐蚀是一个体积膨胀的过程, SiC_f 纤维布($\perp\text{SiC}_f$)之间的间隙也增大。另外, 还可以看到复合材料的缝合线($\perp\text{SiC}_f$)部位比其他部位腐蚀更严重, 腐蚀 150 h 后出现垂直于纤维布的裂纹, 说明水氧腐蚀性气体沿着缝合线内部的孔隙向复合材料内部扩散。经过 XRD 分析(图 8c), 证明白色腐蚀产物是纯方石英 SiO_2 (PDF 39-1425)。

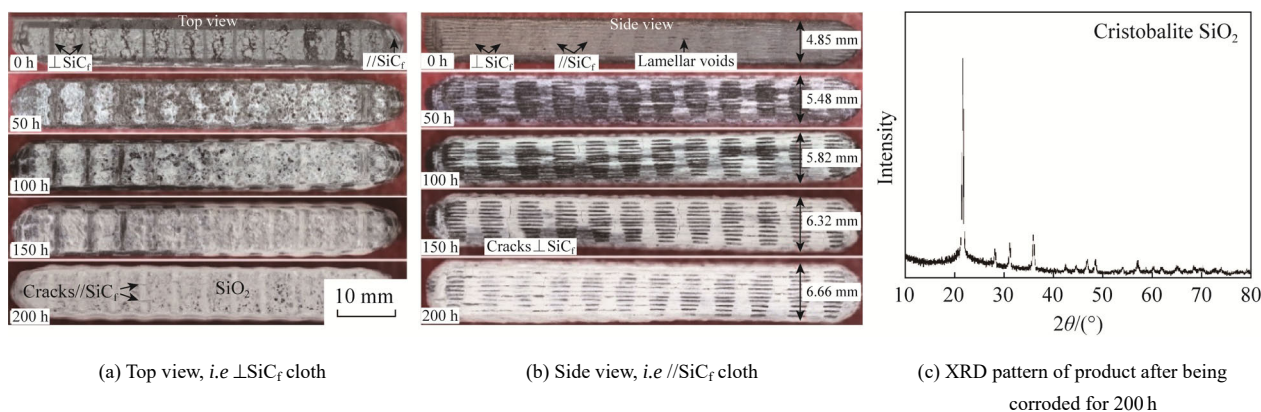


图 8 经过 1300°C 水氧腐蚀 0~200 h 后 SiC_f/SiC 复合材料试样的外观形貌和 XRD 谱
Fig. 8 Morphology and XRD spectra of SiC_f/SiC after corrosion by $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ for 200 h at 1300°C

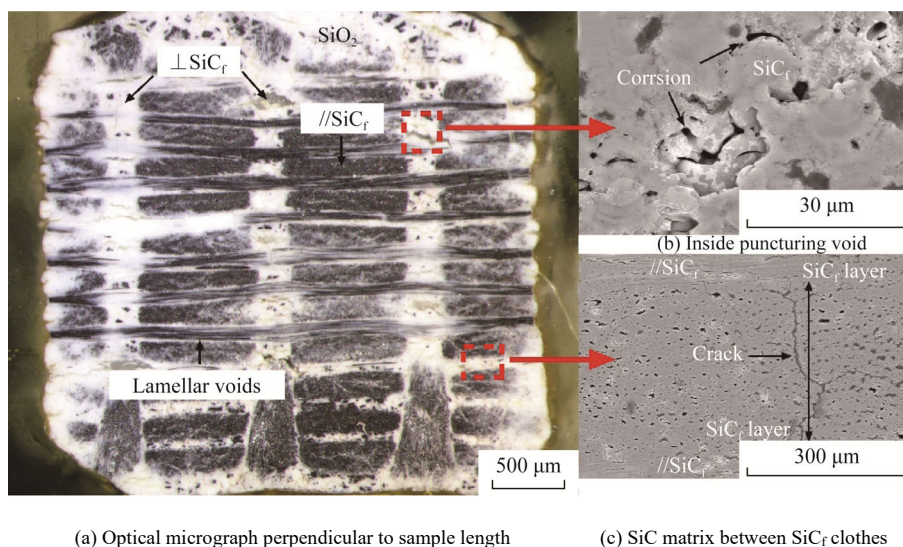


图 9 经过 1 300 °C 水氧腐蚀 200 h 后 SiC_f/SiC 复合材料试样的内部结构
Fig. 9 Inter-structure of SiC_f/SiC corroded by H₂O–O₂ for 200 h at 1 300 °C

将腐蚀 200 h 的样品沿着垂直于样品长度方向切割、抛光，端面内部结构见图 9。由图 9a 可以看出，端面可以看到 3 条缝合线(⊥SiC_f)，缝合线内部的 SiC_f 纤维已基本腐蚀成 SiO₂。缝合线内部腐蚀产物的 SEM 照片见图 9b，纤维发生了严重腐蚀、变得疏松。另外，纤维布(//SiC_f，图 9a)之间的 SiC 基体腐蚀很严重、形成了左右贯通的层状孔洞，这些孔洞是 SiC_f 纤维布之间的 SiC 基体被腐蚀、生成挥发性产物后留下的，孔洞内残留的腐蚀产物疏松、有裂纹(图 9c)。

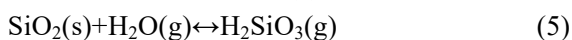
图 8 和图 9 表明，复合材料内部的连通孔隙是水氧腐蚀通道，腐蚀最严重的是 SiC_f 纤维布的缝合线以及纤维布之间的基体，腐蚀产物是方石英。

2.4 SiC_f/SiC 水氧腐蚀机理

SiC_f/SiC 在水氧环境下的腐蚀是一个复杂过程。本工作首先研究了 SiC_f/SiC 被水腐蚀的现象，在无氧的环境中腐蚀产物是 H₂SiO₃，即反应式(3)和反应式(4)。水氧同时存在时，H₂SiO₃ 是一个腐蚀的过程产物，最终产物是 SiO₂，反应过程可能有 2 种：

1) 如反应式(3)和反应式(4)，产物 H₂SiO₃ 不仅挥发而且发生分解、生成 SiO₂；

2) 如反应式(1)和反应式(2)，SiC 首先与 O₂ 反应生成 SiO₂，然后 SiO₂ 再与 H₂O 反应生成 H₂SiO₃。这是一个可逆过程如反应式(5)：



反应式(5)朝 H₂SiO₃ 方向或 SiO₂ 方向发展，决定于气流速率。当腐蚀环境中的气流速率很高时，比如发动机的燃气环境，气流速度最高达到 3.5 Mach

(发动机喷口)，是一个没有平衡的反应，促使反应式(5)向 H₂SiO₃ 方向发展、复合材料被消耗、减薄。在实验室通过管式炉进行的水氧腐蚀试验，气流速度很慢，近似于静态，H₂SiO₃ 的分解速度要大于生成速度，所以 SiC_f/SiC 的腐蚀产物是 SiO₂，腐蚀过程是一个膨胀而不是减薄的过程。确定反应式(3)的产物有 H₂SiO₃，但不确定是否有 CO 和 H₂。SiC 与 H₂O 的反应还有可能是：



SiC 与 H₂O 的反应产物是 CO+H₂ 或者 CH₄，需要通过气相色谱–质谱联用方法来确定。

3 结论

1) SiC_f/SiC 复合材料的连通孔隙是腐蚀性气体的通道，无法避免腐蚀介质/产物的进出。

2) 在 200 °C 无氧水热环境中，SiC 被水腐蚀是一个体积膨胀过程，形成乳白色产物 H₂SiO₃。

3) 在 1 300 °C 水氧耦合腐蚀环境中，SiC_f/SiC 复合材料发生体积膨胀，形成裂纹；纤维与界面层被腐蚀，结构变疏松；腐蚀产物为方石英 SiO₂。

参考文献：

- [1] 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. Aeronaut Manuf Technol, 2014, 57(7): 62–69.
- [2] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 1–10.
LIU Qiaomu, HUANG Shunzhou, HE Aijie. J Mater Eng, 2019, 47(2): 1–10.
- [3] 张俊敏, 陈小武, 廖春景, 等. SiC_f/SiC 复合材料的 RMI 制备方法以

- 及微观结构和性能优化[J]. 无机材料学报, 2021, 36(10): 1103–1110.
ZHANG Junmin, CHEN Xiaowu, LIAO Chunjing, et al. *J Inorg Mater*, 2021, 36(10): 1103–1110.
- [4] RICHARDS B T, YOUNG K A, DE FRANCQUEVILLE F, et al. Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor[J]. *Acta Mater*, 2016, 106: 1–14.
- [5] 范栋, 钟鑫, 王亚文, 等. 富铝 CMAS 对稀土硅酸盐环境障涂层的腐蚀行为与机制研究[J]. 无机材料学报, 2023, 38(5): 544–553.
FAN Dong, ZHONG Xin, WANG Yawen, et al. *J Inorg Mater*, 2023, 38(5): 544–553.
- [6] NARUSHIMA T, GOTO T, IGUCHI Y, et al. High-temperature oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen at 1 823 to 1 923 K[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(12): 3580–3584.
- [7] OPILA E J. Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(3): 730–736.
- [8] CAPPELEN H, JOHANSEN K H, MOTZFELDT K, et al. Oxidation of Silicon Carbide in Oxygen and in Water Vapour at 1500 degrees C[J]. *Acta Chem Scand*, 1981, 35a: 247–254.
- [9] ZOU B L, KHAN Z S, FAN X Z, et al. A new double layer oxidation resistant coating based on $\text{Er}_2\text{SiO}_5/\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ deposited on C/SiC composites by atmospheric plasma spraying[J]. *Surf Coat Technol*, 2013, 219: 101–108.
- [10] FAN W J, ZOU B L, FAN C Y, et al. Fabrication and oxidation resistant behavior of plasma sprayed $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coating for C/SiC composites at 1673 K[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(1): 392–398.
- [11] LEE K N. *Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC* [M]. John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [12] XU J, SARIN V K, DIXIT S, et al. Stability of interfaces in hybrid EBC/TBC coatings for Si-based ceramics in corrosive environments[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 49: 339–349.
- [13] LEE K N, ZHU D M, LIMA R S. Perspectives on environmental barrier coatings (EBCs) manufactured via air plasma spray (APS) on ceramic matrix composites (CMCs): A tutorial paper[J]. *J Therm Spray Technol*, 2021, 30(1): 40–58.
- [14] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(10): 1705–1715.
- [15] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(3): 1747–1768.
- [16] ZHU D M. Environmental barrier coating development for SiC_f/SiC ceramic matrix composites: recent advances and future directions[C]// 40th Jubilee Symposium: Engineered Ceramics-Current Status and Future Prospects International Conference and Exhibition on Advanced Ceramics and Composites, 2016.
- [17] VABEN R, BAKAN E, GATZEN C, et al. Environmental barrier coatings made by different thermal spray technologies[J]. *Coatings*, 2019, 9(12): 784.
- [18] WANG Y, MENG J S, LIU S Y, et al. Environmental barrier coatings—Challenges and opportunities[J]. *J Aerosp Sci Technol*, 2018, 6(3): 17–29.
- [19] XU Y, HU X X, XU F F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective[J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 5847–5855.
- [20] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(下册, 第三版)[M]. 南京高等教育出版社, 1993: 586–592.
- [21] CAO S Y, WANG J, WANG H. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II SiC fibers[J]. *Mater Sci Eng A*, 2016, 673: 55–62.
- [22] 邹学禄, 刘宝远. 硅酸盐玻璃表面光电子能谱(XPS)的计算机解析方法及其应用[J]. 大连轻工业学院学报, 1985, 4(1): 8–14.
ZOU Xuelu, LIU Baoyuan. *J Dalian Inst Light Ind*, 1985, 4(1): 8–14.
- [23] CLARKE T A, RIZKALLA E N. X-ray photoelectron spectroscopy of some silicates[J]. *Chem Phys Lett*, 1976, 37(3): 523–526.
- [24] 莫腾腾, 宋宁, 谢刚, 等. 高温下高纯二氧化硅的结晶过程研究[J]. 轻金属, 2015(4): 49–52.
MO Tengting, SONG Ning, XIE Gang, et al. *Light Met*, 2015(4): 49–52.
- [25] LIU J, WANG Q H, LI Y W, et al. Inhibiting crystallization of fused silica ceramic at high temperature with addition of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11394–11404.

Corrosion Mechanism of Silicon Carbide Composite by $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$

ZENG Yuqi¹, LI Gui², SONG Ge¹, LUO Xiao¹, HUANG Jingqi², CHEN Wenbo², LI Jian¹, XU Youliang¹, CAO Xueqiang²

(1. Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Aero Engine Corporation of China, Hunan Zhuzhou 412000, China;

2. Wuhan University of Technology, State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction SiC_f/SiC ceramic matrix composites can replace high-temperature alloys in manufacturing high-temperature structural parts of aerospace engines due to their excellent properties. In a gas environment, SiC_f/SiC composite materials have a challenge from corrosion by water vapor and oxygen. The specific process of SiC_f/SiC corrosion by water vapor–oxygen coupling is not yet clarified. Therefore, investigating its corrosion behavior is of extremely important significance in guiding the protection of SiC_f/SiC from corrosion and ensuring the application of high-temperature components.

In this paper, the water-oxygen corrosion behavior of SiC_f/SiC was simulated via hydrothermal corrosion experiment in water environment and water–oxygen corrosion experiment in water–oxygen coupling environment, respectively.

Methods In the hydrothermal corrosion experiment, SiC_f/SiC was placed in deionized water in a closed container and kept in an oven at 200 °C for 2 450 h. The pressure inside the container was approximately 2 MPa. After the corrosion was completed, the aqueous solution was taken out and dried in an oven at 35 °C, and the dried powder was characterized. In the water-oxygen corrosion

experiment, SiC_f/SiC was placed in a closed high-temperature furnace tube, and water vapor–oxygen mixed gas (A volume ratio of 90%:10%) was injected into the furnace tube. The pressure inside the furnace tube was normal pressure, the temperature was maintained at 1 300 °C for 50–200 h.

The crystal structure of water-oxygen corrosion products was analyzed by X-ray diffraction (XRD, Smart Lab., Japan). The morphology and composition of SiC_f/SiC and its corrosion products were determined by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Co., Germany). The Si content in hydrothermal corrosion products dissolved in aqueous solution was measured by inductively coupled plasma (ICP, Leeman Prodigy 7, USA). The electronic states of Si and O in the hydrothermal corrosion products were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCALAB 250Xi, XPS). The thermal stability of hydrothermal corrosion products was analyzed by thermal gravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA–DSC, Netzsch Co., Germany).

Results and discussion Based on the observation of the microstructure, the connected pores of SiC_f/SiC composite materials are the entry and exit channels for corrosion media/products. Corrosion products mainly exist in three types of areas, *i.e.*, pores remaining during the precursor impregnation process, lamellar holes produced in the gaps between fiber cloths, and suture holes in the *z* direction.

In a hydrothermal environment at 200 °C, the corrosion of SiC_f/SiC in water is a volume expansion process, the matrix becomes loose, and the pores are filled with corrosion products. After hydrothermal corrosion for 2 450 h, the Si content in the milky white colloid measured is 1 045.4 mg/L. According to the EDS analysis, the O/Si atomic number ratio is 2.9, and the chemical composition is close to H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The comprehensive analysis by XRD (PDF 38-0448) and XPS (O 1s has two chemical states, namely Si–O and Si–O–H) indicates that the milky white product is H_2SiO_3 .

In the water-oxygen coupled corrosion environment at 1 300 °C, the fibers and interface layers of the SiC_f/SiC composite material are corroded, and cracks are formed. After corrosion for 200 h, the thickness of the sample expands from 4.85 mm to 6.66 mm, which is increased by 37%. The internal structure of the sample becomes loose, the corrosion intermediate product is H_2SiO_3 , and the final product is cristobalite SiO_2 .

Conclusions This article studied the corrosion process of SiC_f/SiC composite materials in hydrothermal (oxygen-free) and water–oxygen coupling environments. The connected pores of SiC_f/SiC composite materials were channels for corrosive media/products, which could not be avoided. In an oxygen-free hydrothermal environment at 200 °C, the corrosion of SiC_f/SiC by water was a volume expansion process, forming a milky white product H_2SiO_3 . In a water–oxygen coupled corrosion environment at 1 300 °C, the SiC_f/SiC composite material expanded in volume and formed cracks. The fibers and interface layers were corroded and the structure became loose. The corrosion product was cristobalite SiO_2 .

Keywords silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix; ceramic matrix composite; water vapor corrosion