

管状 C/SiC 复合材料高温空气氧化 行为与宏细观建模研究

全文心, 余艺平, 方冰, 李伟, 王松

(国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 氧化损伤是影响火箭发动机用 C/SiC 复合材料喷管寿命的主要因素之一。为准确评估 C/SiC 复合材料喷管的氧化损伤, 本研究以近似喷管结构的管状 C/SiC 复合材料为实验对象, 研究了管状 C/SiC 复合材料在高温 (900~1300 °C) 空气环境下的氧化行为, 包括其组成、结构及力学性能的演变规律, 发现管状 C/SiC 复合材料在该高温空气环境下表现出受扩散控制的氧化特征, 质量与剩余强度随时间呈幂函数下降趋势, 下降速率与温度正相关。在此基础上, 从氧化动力学与传质学理论角度出发, 建立了管状 C/SiC 复合材料细观/宏观尺度氧化模型, 模拟了管状 C/SiC 复合材料高温空气氧化过程, 并预测了材料的质量与剩余强度。模型预测结果与实验数据拟合程度较高, 可为 C/SiC 复合材料喷管的寿命评估提供参考。

关键词: C/SiC 复合材料; 高温氧化; 氧化模型; 寿命预测

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0920-09

Oxidation Behavior and Meso-macro Model of Tubular C/SiC Composites in High-temperature Environment

QUAN Wenxin, YU Yiping, FANG Bing, LI Wei, WANG Song

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Oxidation damage is one of the main factors affecting the life of C/SiC composite nozzle used in rocket engines. To accurately predict the oxidation damage of C/SiC composite nozzle, we explored the oxidation behavior of the tubular C/SiC composites which had a similar shape to nozzle. Evolution of their composition, structure, and mechanical properties was investigated at different temperatures ranging from 900 to 1300 °C. The results showed that the tubular C/SiC composites exhibited diffusion-controlled oxidation characteristics under the high-temperature environment. Their mass and residual strength decreased as a power function with time, and decline rate was positively correlated with temperature. Moreover, based on the theory of oxidation kinetics and mass transfer, a macro-meso oxidation model was established to simulate the oxidation process of tubular C/SiC composites in high-temperature environment to timely predict the evolution of their mass and residual strength. Consequently, all the predicted results of the model fitted well with the experimental data. Our investigation consolidate that this macro-meso oxidation

收稿日期: 2024-01-02; 收到修改稿日期: 2024-03-13; 网络出版日期: 2024-03-30

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2023JJ30634); 国家重点实验室基金(6142907230202)

Natural Science Foundation of Hunan Province (2023JJ30634); State Key Laboratory Program (6142907230202)

作者简介: 全文心(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: quanwenxin18@nudt.edu.cn

QUAN Wenxin (2000-), male, Master candidate. E-mail: quanwenxin18@nudt.edu.cn

通信作者: 王松, 研究员. E-mail: wangs0731@163.com

WANG Song, professor. E-mail: wangs0731@163.com

model is powerful to predict the oxidation behavior and the life-span of C/SiC composite nozzle.

Key words: C/SiC composite; high-temperature oxidation; oxidation model; life prediction

连续碳纤维增强碳化硅(C/SiC)复合材料具有低密度、耐高温、高强韧、抗热震、高化学稳定性、低热膨胀系数及高设计容限等一系列优异性能,是火箭发动机喷管的极佳候选材料^[1-2]。20世纪70年代法国欧洲动力协会(SEP)首次成功研制了C/SiC复合材料喷管,之后该材料逐渐被广泛应用于航空航天领域^[3],如欧洲Ariane上面级HM7低温发动机就采用该材料作为喷管延伸段^[4];我国也将该材料喷管成功应用于以“远征三”为代表的多型火箭发动机^[5]。但目前C/SiC复合材料喷管在火箭发动机高温燃气环境中氧化损伤对其工作寿命的影响尚不确定,这极大地制约了其后续发展应用。

不同于高温金属喷管材料,C/SiC复合材料由于本身存在微裂纹、孔隙及缺陷等,从而表现出复杂的氧化损伤特性。国内外对C/SiC复合材料的高温氧化特性研究可归纳为两个方面^[6-23]:(1)表征测试材料的物化性能、微观形貌、元素含量等,得到大量实验数据,结合仿真手段分析C/SiC复合材料的氧化机理和性能变化规律;(2)探讨C/SiC复合材料的微观氧化机制,根据其微观-细观几何特征,基于氧化动力学和传质学理论,建立氧化模型,以模拟其氧化行为和准确预测其寿命。但传统实验研究的对象多为小尺寸的长方体条状试样,暴露的表面与实际往往不符。以喷管为例,其在实际工作过程中仅喷管内外壁面暴露于燃气或空气中,与传统实验过程中长方体小试样条暴露多个表面不同,导致实际产品的数据与实验样条数据差异较大。在氧化建模方面,现有研究大多建立的是C/SiC复合材料微观和细观层面的氧化模型,与宏观材料构件(如喷管)还有差异,难以对C/SiC复合材料宏观构件的性能变化进行准确预测。

为此,本研究设计了一种近似火箭发动机喷管结构的C/SiC复合材料管状样品,限制其氧化表面仅为内外壁面,研究了其在高温空气环境下的氧化行为,并结合结构特征,基于氧化动力学和传质学理论,建立了C/SiC复合材料管件的宏细观氧化模型,并预测了样品的性能变化。

1 实验方法

1.1 原料与样品

增强纤维: T300B-3000-40B 碳纤维由日本东丽

公司生产。**碳纤维平纹布:** 委托宜兴市新立织造公司以 T300B-3000-40B 碳纤维编制,纤维布面密度为 (200 ± 6) g/m²。**固态聚碳硅烷(PCS):** 由宁波众兴新材料科技有限公司提供,为浅黄色透明固体,软化点 200~230 °C,与二甲苯按质量比 1:1 配制成溶液备用。

C/SiC 复合材料管状样品制备: 采用前驱体浸渍裂解(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)工艺^[5],将碳纤维平纹布在石墨芯模表面缠绕成型,圆管织物厚度约 4 mm,经过多次循环 PIP 复合(浸渍-裂解),圆管密度大于 1.9 g/cm³,最后机械加工成所需长度的管状样品(图1),内径为 60 mm,壁厚为 2 mm,长度为 120 mm,密度为 1.95 g/cm³,C 纤维体积分数为 50%。管件两端口使用碳化硅微粉作为填料封边,以减少高温加热时氧化性气氛从两端截面处进入而发生氧化。

1.2 高温空气氧化实验

将 C/SiC 复合材料管状样品置于 900~1300 °C 马弗炉(KBF1700,加热精度为 5 °C)中进行高温空气氧化处理,直至管状 C/SiC 复合材料强度基本丧失,每个温度下取 4 个时间点的样品(包含加热前初始样品),检测样品在高温空气氧化前后的质量变化,计算材料的质量保留率 η_m 。

将氧化后的复合材料管材中间部分切割成宽 10 mm 的环状样品,测量其尺寸,并用万能力学试验机(INSTRON 5982,测试精度为 5 N)测定样品的环拉伸强度(图2),根据公式(1)计算样品氧化前后的环拉伸强度 R_m ,并计算材料的强度保留率 η_R 。

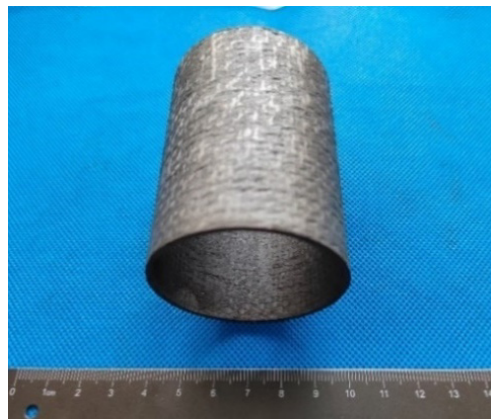


图1 管状 C/SiC 复合材料样品

Fig. 1 Tubular specimen of C/SiC composite

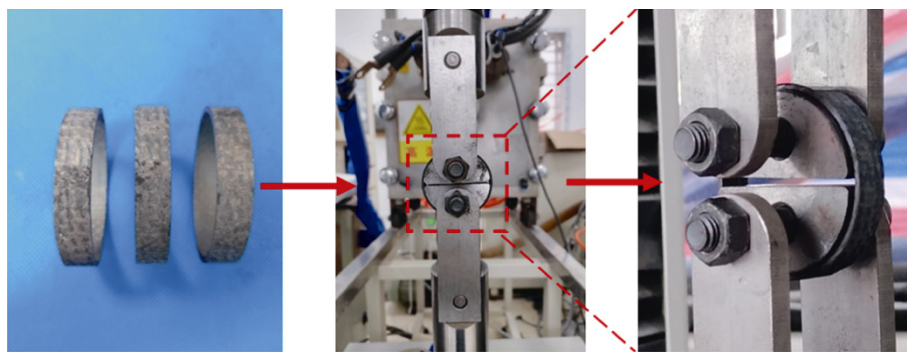


图2 管状 C/SiC 复合材料环的拉伸实验

Fig. 2 Ring tensile experiment of C/SiC composite

$$R_m = \frac{F_m}{2\delta H} \quad (1)$$

其中, F_m 表示样品拉伸至断裂过程中所承受的最大载荷, δ 表示壁厚, H 表示高度。

1.3 微观形貌表征

使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, MIRA4 LMH)及其能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 表征 C/SiC 复合材料管状样品的表面、截面、拉伸断口的 C 纤维断裂和拔出状况、C 纤维与 SiC 基体的氧化状况、C 纤维氧化深度等微观形貌特征, 分析其在空气中的高温氧化行为, 提出 C/SiC 复合材料氧化机理。

1.4 高温空气氧化细观模型

对于 C/SiC 复合材料管状样品在高温空气环境中的氧化机理, 可看作 C 纤维氧化与 SiC 基体氧化相结合的、带有复合材料结构特征的耦合作用结果。

对 C 纤维来说, 在 900~1300 °C 高温空气氧化气氛下, C 纤维的氧化可看作受 O_2 气相扩散控制的 C- O_2 反应, 假设该反应为一级反应, 在反应时刻 t , 单位面积上 C 相的氧化失重为^[24]:

$$\omega_C = \int_0^t M_C K c_{O_2} dt \quad (2)$$

其中, M_C 为 C 的相对原子质量, K 为反应速率常数, c_{O_2} 表示 C 相界面处 O_2 的浓度。

大量研究证明^[25], SiC 的氧化符合直线-抛物线规律, 一般使用经典的 Deal-Grove 模型来表征 SiC 的氧化过程, 其氧化层的生长满足如下关系式:

$$Z^2 + AZ = Bt \quad (3)$$

其中, Z 为氧化层厚度, A 为线性速率常数, B 为抛物线速率常数。

本研究中的实验均可看作长时间氧化过程, 氧化层生长主要表现为抛物线规律^[26], 即可忽略公式(3)中的线性部分 AZ , 且由于 O_2 扩散是反应快慢的主导因素, 忽略反应产物对外扩散产生的限速影响,

随着氧化反应的进行, 生成的 SiO_2 氧化物层的厚度 Z 与氧化时间 t 之间满足^[27]:

$$Z^2 = Bt = \frac{2c_0 D_{SiO_2}}{N_0} \cdot t \quad (4)$$

其中, c_0 表示外界大气中氧气的平衡浓度, D_{SiO_2} 表示 O_2 在 SiO_2 中的扩散系数, N_0 是进入氧化物层的每单位体积氧化剂分子的数量。

反应进行到时刻 t 时, 单位面积上 SiC 的增重可表示为:

$$\omega_{SiC} = \frac{Z \rho_{SiO_2} (M_{O_2} - M_C)}{M_{SiO_2}} \quad (5)$$

其中, ρ_{SiO_2} 为 SiO_2 氧化物层的密度, M_{O_2} 、 M_C 、 M_{SiO_2} 分别为 O_2 、C、 SiO_2 的相对分子/原子质量。

随着温度升高, SiC 的热膨胀效应会使基体中的裂纹逐渐愈合, 同时 SiC 氧化生成的氧化物也会填补裂纹(图 3)。

相比于 SiC 基体的热膨胀效应, 温度变化导致的 C 纤维体积变化对裂纹宽度的影响可以忽略。进一步考虑 SiC 氧化对裂纹的封闭作用, 在氧化时刻 t 、深度 Z 处裂纹的宽度可表示为^[8]:

$$e(z, t) = e_0 - \alpha_{SiC} l \Delta T - 2Z \left(1 - \frac{\rho_{SiO_2} M_{SiC}}{\rho_{SiC} M_{SiO_2}} \right) \quad (6)$$

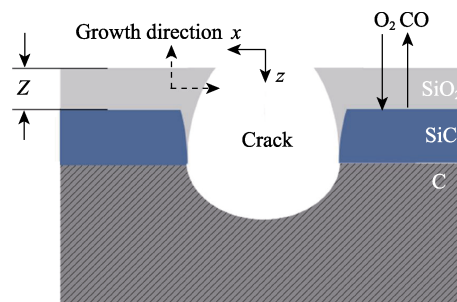


图3 SiC 基体热膨胀与氧化愈合裂纹示意图

Fig. 3 Crack healed through thermal expansion and oxidation of SiC matrix

其中, e_0 为室温下裂纹宽度, α_{SiC} 为 SiC 线性热膨胀系数, l 为反应单元体上的平均裂纹长度(与 C 纤维和 SiC 基体的体积分数有关)。

模型建立时需根据 SEM 照片测定, 若管状 C/SiC 复合材料的微裂纹宽度约为 $1 \mu\text{m}$, 纤维半径约为 $3 \mu\text{m}$ 时, 空气中氧气分子的平均自由程约为 10^{-7} 量级。根据扩散类型判据可知: 当满足 $0.1\lambda \leq e \leq 100\lambda$ 时, 氧气在材料中的扩散属于混合型扩散。扩散系数满足^[24]:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_F} + \frac{1}{D_K} \quad (7)$$

在 O_2 -CO 二元传质体系中, 氧气的摩尔通量由界面处的氧化反应和浓度梯度产生的扩散共同提供, 可表示为^[8]:

$$N_{\text{O}_2} = -cD_{\text{O}_2} \frac{\partial \chi_{\text{O}_2}}{\partial z} + \chi_{\text{O}_2} (N_{\text{O}_2} + N_{\text{CO}}) \quad (8)$$

其中, N_{O_2} 、 N_{CO} 分别为 SiC 裂纹中 O_2 和 CO 的扩散通量, c 为外界大气中气体的总浓度, χ_{O_2} 为氧气的摩尔分数。

当氧气在 SiC 基体微裂纹与 C 纤维氧化通道中扩散时(图 4), 根据氧化动力学理论, 结合 SiC 基体与 C 纤维的氧化反应方程, 由公式(8)可得氧气在 C/SiC 复合材料微裂纹和纤维氧化通道中的浓度分布分别满足:

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{3cD_{\text{O}_2}}{\chi_{\text{O}_2} - 3} \frac{\partial \chi_{\text{O}_2}}{\partial z} \right] = -\frac{3}{2} \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \frac{B}{eZ} \quad (9)$$

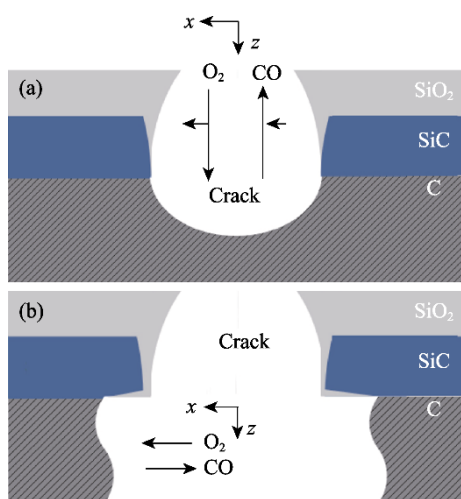


图 4 氧气在 SiC 裂纹中的扩散(a)与在 C 纤维氧化通道中的扩散(b)

Fig. 4 Diffusion of oxygen in SiC cracks (a) and oxidation channel of carbon fibers (b)

$$\frac{d}{dx} \left[-\frac{cD_{\text{O}_2}^x}{1 + \chi_{\text{O}_2}^x} \frac{\partial \chi_{\text{O}_2}^x}{\partial x} \right] = 0 \quad (10)$$

且由于在 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 温度区间内, C 纤维的氧化过程由扩散控制, 氧气摩尔分数随扩散进程 x/L' 的分布方程满足:

$$\chi_{\text{O}_2}^x \left(\frac{x}{L'} \right) = (1 + \chi_{\text{O}_2})^{1 - \frac{x}{L'}} - 1 \quad (11)$$

1.5 高温空气氧化宏观模型

管状 C/SiC 复合材料的强度与其内部 C 纤维的氧化程度紧密相关, 根据材料截面微观形貌分析, 在截面深度方向, 材料的氧化深度可以近似表示材料的氧化进程。将 C 纤维在单位时间 dt 内的质量损失等效为沿受力截面向内的氧化深度 $d\xi$, 从而计算其强度变化, 如图 5 所示。

管状 C/SiC 复合材料的质量变化还可以表示为:

$$\Delta W = S \rho_C V_C d\xi = N_C S M_C dt \quad (12)$$

其中, S 表示氧化反应面积。

由公式(8)和公式(11)可知, 氧气的扩散通量与氧化深度之间满足:

$$N_{\text{O}_2} = \frac{cD_{\text{O}_2}}{\xi} \ln(1 + \chi_{\text{O}_2}) \quad (13)$$

故对于 C/SiC 复合材料管状样品, 在忽略 SiC 基体对抗拉强度的贡献情况下, 材料的强度保留率可表示为:

$$\eta_R(t) = \frac{S_t}{S_0} = 1 - \frac{2}{\delta} \sqrt{\frac{4\beta c D_{\text{O}_2} M_C}{\rho_C V_C} \ln(1 + \chi_{\text{O}_2}) t} \quad (14)$$

其中, β 为结合实验数据引入的修正因子。由于复合材料内部复杂多孔, 真实的氧化深度 ξ 并不是沿截面径向的直线距离, 往往是氧化深度的若干倍, 因此结合实验数据引入修正因子对模型进行修正。

管状 C/SiC 复合材料高温氧化后的质量变化主要表现为 C 纤维的氧化失重和 SiC 基体的氧化增重:

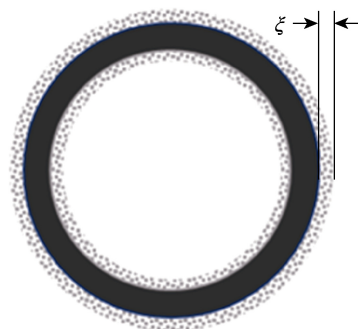


图 5 管状 C/SiC 复合材料管材等效氧化深度示意图

Fig. 5 Equivalent oxidation depth of tubular C/SiC composite

$$\eta_m(t) = 1 - \frac{W_C - W_{SiC}}{\rho v S \delta} = 1 - C_1 \sqrt{t} \quad (15)$$

由公式(15)可知,在一定温度下,材料的强度保留率随时间延长呈幂函数下降趋势,并且随着温度升高,下降趋势变大。

当复合材料内 C 纤维完全氧化时,由于 SiC 的氧化表现为增重效应,且对材料强度的影响可以忽略不计,可认为此时 C/SiC 复合材料管状样品的强度和质量达到最低,氧化过程停止。

2 结果与讨论

2.1 高温氧化行为

分别对管状 C/SiC 复合材料在 900~1300 °C 高温空气气氛下加热不同时间后的质量保留率和强度保留率(图 6(a, c))进行函数拟合,结果如图 6(b, d)所示。质量保留率 η_m 和强度保留率 η_R 与氧化时间 t 之间近似满足 $(1-\eta)^2 \propto t$ 的关系,线性拟合度较高。材料的质量和剩余强度在 900~1300 °C 区间均表现为持续下降,下降速率随氧化温度升高而增大,随氧化时间延长逐渐减小,且温度越高,下降速率随时间延长的减缓趋势越明显,表现出幂函数下降趋势,

与文献中使用 C/SiC 板条状样品进行高温氧化实验时的性能衰减趋势近似。但管状 C/SiC 复合材料在 900~1300 °C 温度区间氧化时没有出现失重速率随温度上升而下降的现象,下降速率与温度呈正相关^[11-13,17]。

2.2 微观氧化形貌

2.2.1 表面微观氧化形貌

对管状 C/SiC 复合材料的表面氧化形貌进行 SEM 表征,在 900~1300 °C 温度区间,经过高温空气氧化后,裸露在材料表面的 C 纤维氧化消失,留下凹槽,周围的 SiC 基体变化不明显,但根据 EDS 分析材料表面元素可知,基体表面主要由硅和氧组成。图 7 为 1100 °C-4h 处理后的 C/SiC 复合材料表面微观形貌与元素分布图,原子比 Si : O : C = 35 : 56 : 9,氧化产物中硅氧比近似 1 : 2,结合氧化反应方程和相关文献可知,氧化产物为 SiO₂^[24]。

2.2.2 断口微观氧化形貌

对比室温下和 900~1300 °C 高温空气氧化后管状 C/SiC 复合材料拉伸断口的微观形貌,分析断口处 C 纤维的拔出和断裂情况以及断口整体的形状。在室温下,管状 C/SiC 复合材料的拉伸断口表现出明显的韧性断裂特征,断口处纤维大量拔出,

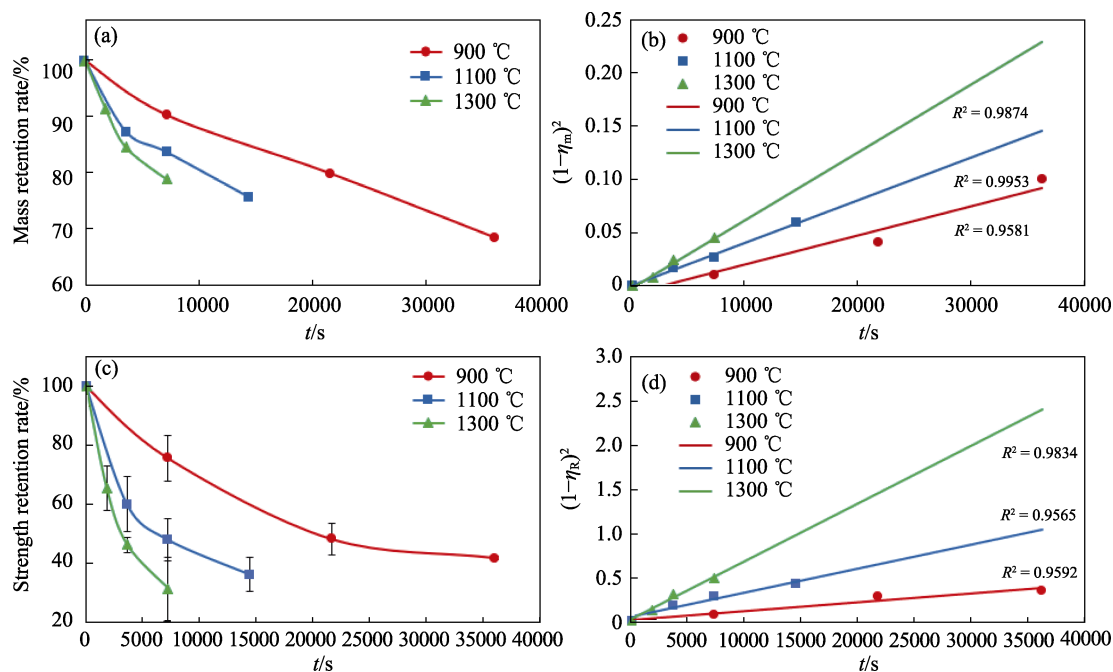


图 6 管状 C/SiC 复合材料高温空气氧化质量保留率(a)、 $(1-\eta_m)^2-t$ 关系曲线(b)、强度保留率(c)和 $(1-\eta_R)^2-t$ 关系曲线(d)

Fig. 6 Mass retention rate (a), function fitting of $(1-\eta_m)^2$ with t (b), strength retention rate (c), and function fitting of $(1-\eta_R)^2$ with t (d) for tubular C/SiC composites after high-temperature air oxidation

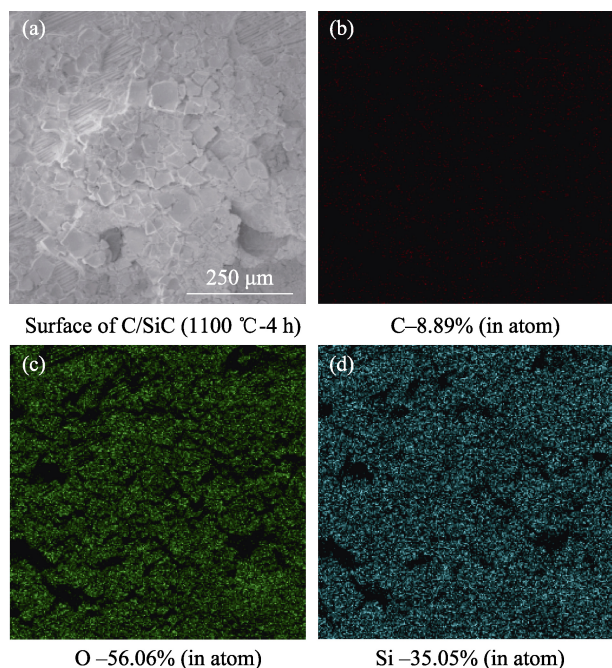


图 7 管状 C/SiC 复合材料表面形貌与元素分布

Fig. 7 Morphology and distributions of elements on the surface of tubular C/SiC composite

断口整体呈撕裂状, 材料的强度主要由 C 纤维提供, 表示材料在室温下具有较好的韧性; 但经过高温空气氧化后, 拉伸断口表现出明显的脆性断裂特征, 大量纤维束氧化消失, 材料强度主要由脆性的 SiC 基体及其氧化物支撑, 断口整体较平整, 且随着氧化温度的升高, 纤维含量降低, 断口的脆性断裂特征越明显, 材料向脆性转变(图 8)。

进一步放大观察断口处纤维束的氧化状况(图 9)发现, 管状 C/SiC 复合材料在 900~1300 °C 温度区间高温空气环境下氧化时, 纤维束内的氧化区域区分明显, 可分为未氧化区、正在氧化区、氧化完全区。C 纤维从表层向内部逐层氧化消失, 氧化完全区纤维彻底氧化留下基体和孔洞, 正在氧化区的纤维明显变细, 未氧化区的纤维结构完整。可以看出, 正在氧化区的面积狭小, 没有大股纤维束氧化变细的现象, 符合由氧气扩散控制所表现出来的氧化现象^[8,11-13]。

2.2.3 截面微观氧化形貌

管状 C/SiC 复合材料在 900~1300 °C 高温空气氧化后, 从材料截面的整体来看, C 纤维一般表现为从内外两侧表面向中心氧化的趋势, 氧化区域逐渐向内侧蔓延, C 纤维氧化消失产生孔洞(图 10)。但在材料内部, C 纤维发生的氧化并不均匀, 氧化过程不是严格的逐层向内进行, 氧气可能通过纤维束间大体积的孔隙和缺陷迅速扩散, 越过其外层的纤维, 直接腐蚀材料内部纤维(图 10(b)), 在外层

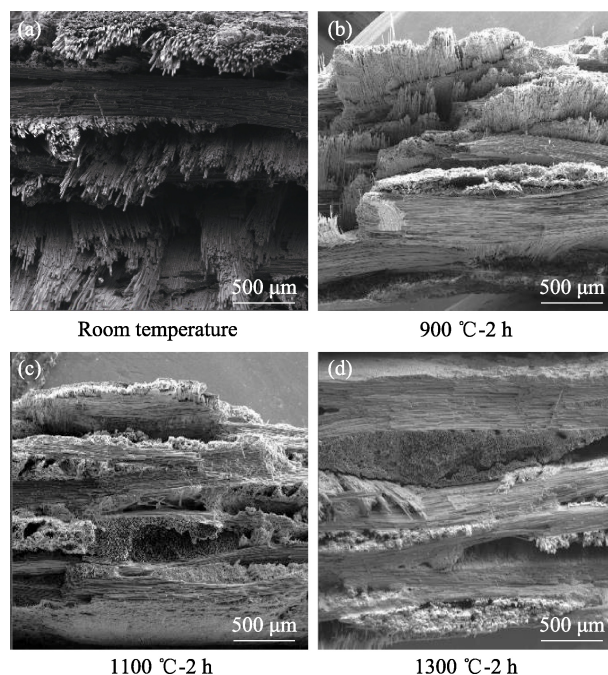


图 8 管状 C/SiC 复合材料高温空气氧化拉伸断口微观形貌

Fig. 8 Microstructures at fractures of tubular C/SiC composites after high-temperature air oxidation

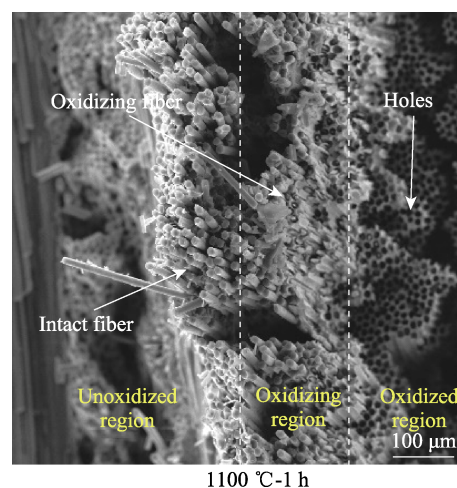


图 9 管状 C/SiC 复合材料纤维束的高温空气氧化断口特征形貌

Fig. 9 Microstructures at fractures of carbon fibers in tubular C/SiC composites after high-temperature air oxidation

纤维束比较完整的情况下, 内部纤维束已经发生了氧化。

进一步使用 EDS 分析管状 C/SiC 复合材料截面的氧元素分布情况。在高温空气环境下, 材料整体上由外向内发生氧化, 由于复合材料复杂无规律的内部结构, 不同位置的氧化程度并不一致, 但可以看到深度方向上材料氧化的整体进度, 氧化区域之间存在较明显的界线。对比不同氧化温度和氧化时间下管状 C/SiC 复合材料截面处的氧含量分布,

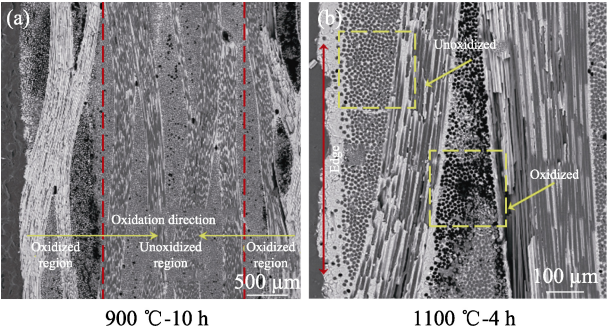


图 10 管状 C/SiC 复合材料的高温空气氧化截面特征形貌
Fig. 10 Microstructures of cross-sections of tubular C/SiC composites after high-temperature air oxidation

可以发现,材料的氧化程度和氧化深度整体上与氧化的温度和时间成正比,如图 11 所示。

2.3 模型计算结果

2.3.1 氧气浓度分布

根据公式(4),计算空气气氛中不同温度的抛物线速率常数 B ,如表 1 所示。

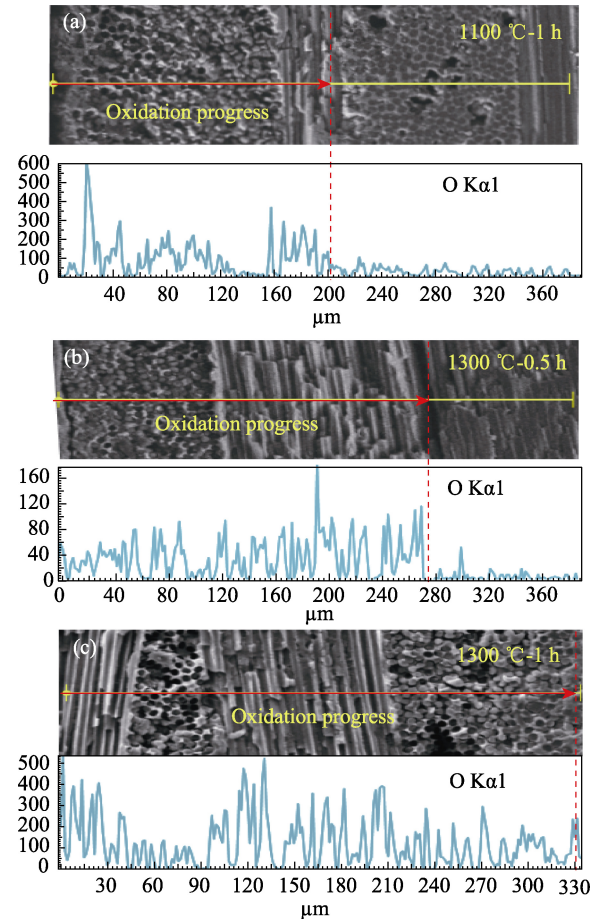


图 11 在 1100 °C-1 h(a)、1300 °C-0.5 h(b)和 1300 °C-1 h(c)高温空气氧化后管状 C/SiC 复合材料的截面氧元素含量的 EDS 分布
Fig. 11 EDS distributions of oxygen contents at cross sections of tubular C/SiC composites after 1100 °C-1 h (a), 1300 °C-0.5 h (b) and 1300 °C-1 h (c) high-temperature air oxidation

表 1 SiC 空气氧化抛物线速率常数

Table 1 Parabolic rate constant of SiC in air oxidation						
Parameter	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	
$B/(nm^2 \cdot min^{-1})$	1.05	10.29	39.48	84.84	163.17	

由表 1 可知, SiC 在 900 °C 基本上不发生氧化反应。900 °C 以上, B 近似呈指数上升, 表面 SiC 的氧化速率迅速增大。

根据富勒经验公式^[28]和 Knudsen 扩散定律^[29]分别计算 Fick 扩散系数与 Knudsen 扩散系数, 代入公式(7), 得到氧气在管状 C/SiC 复合材料基体微裂纹和纤维氧化通道中的有效扩散系数:

$$D_{O_2}^z = \left(\frac{1}{9.702 \times 10^{-10} T^{1.75}} + \frac{1}{0.542 e T^{0.5}} \right)^{-1} \quad (16)$$

$$D_{O_2}^x = \left(\frac{1}{9.702 \times 10^{-10} T^{1.75}} + \frac{1}{0.542 r T^{0.5}} \right)^{-1} \quad (17)$$

根据边界条件, 对氧化时刻 $t = 10\text{ h}$ 时氧气在 SiC 微裂纹中的浓度分布进行求解, 计算结果如表 2 所示。

假设外界为纯氧环境, 即 $\chi_0 = 1$, 根据公式(9), 求解得到不同温度下氧气的摩尔分数 $\chi_{O_2}^z$ 与其一阶导数 $\chi_{O_2}^z / \partial z$ 沿裂纹深度方向的分布, 如图 12(a, b) 所示。

由计算结果可知, 氧气浓度在通过裂纹时几乎不发生变化, 可以认为, 在 900~1300 °C 不同氧化条件下, 裂纹中 SiC 基体的氧化反应对氧气浓度的影响可以忽略不计, 氧气在裂纹中的浓度分布可认为与入口处一致, 不随裂纹深度发生变化。

结合公式(10)和(11), 计算得到氧气摩尔分数随扩散进度的分布, 如图 12(c)所示。

2.3.2 质量保留率和强度保留率

根据实验数据, 计算 900、1100、1300 °C 三个温度下的修正因子 β , 如表 3 所示。

将修正因子 β 带入公式(14), 计算可得材料的强度保留率随氧化时间的变化关系曲线, 并带入实验数据进行对比, 如图 13(a)所示。

表 2 氧化 10 h 的参数计算结果

Table 2 Parameters of oxidation for 10 h			
Parameter	900 °C	1100 °C	1300 °C
$D_{O_2}^z/(m^2 \cdot s^{-1})$	3.18×10^{-5}	3.53×10^{-5}	3.86×10^{-5}
$B/(nm^2 \cdot s^{-1})$	0.0175	0.658	2.720
$Z/\mu m$	0.0251	0.1539	0.3129
$e/\mu m$	1.980	1.835	1.658
$R_{O_2}^z/(mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1})$	1.937×10^{-2}	1.128×10^{-2}	2.880×10^{-1}

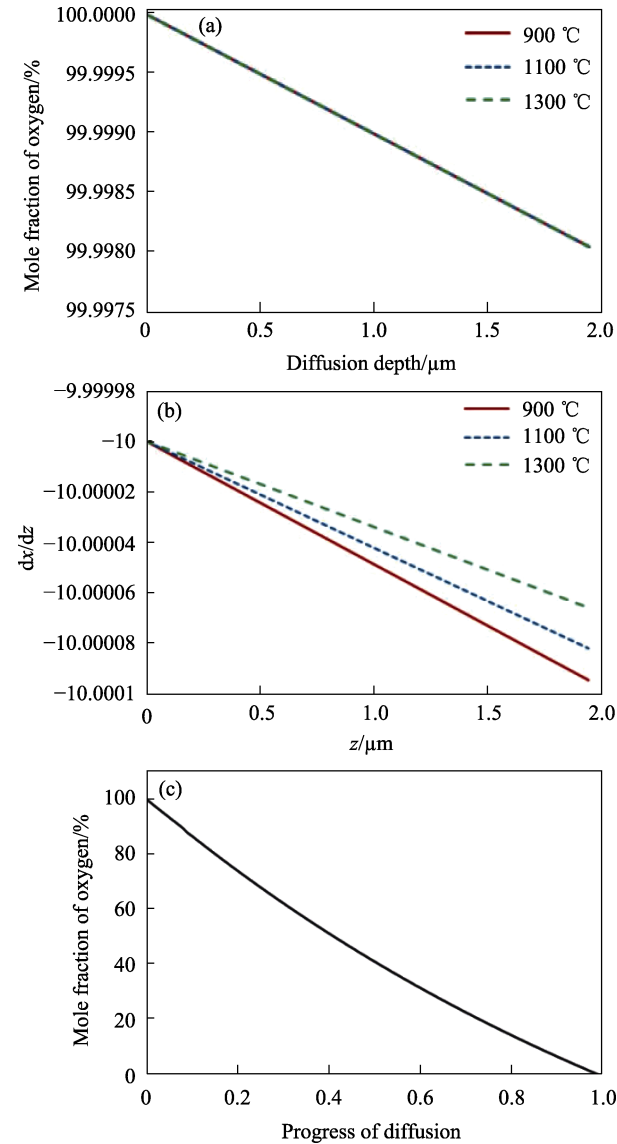


图 12 SiC 基体微裂纹中氧气的摩尔分数分布(a)、氧气摩尔分数的梯度分布(b)及氧气摩尔分数随扩散进度的分布(c)
Fig. 12 Distributions of mole fraction of oxygen (a), gradient of mole fraction (b) and mole fraction with diffusion progress (c) in microcracks of SiC matrix

表 3 等效氧化深度修正因子			
Table 3 Modifying factor of equivalent oxidation depth			
Modifying factor	900 °C	1100 °C	1300 °C
β	1.2×10^{-5}	3.1×10^{-5}	6.0×10^{-5}

与前述氧化实测结果(图 6)相比, 模型对材料强度保留率的预测效果较好, 计算结果数据与实验数据吻合。由于材料的强度存在下限阈值, 而计算过程中忽略了 SiC 基体的强度, 所以对接近下限时的强度预测与实际数据相比稍有偏差, 但整体来说, 该模型可对 900~1300 °C 区间强度保留率随时间变化作较准确的预测。

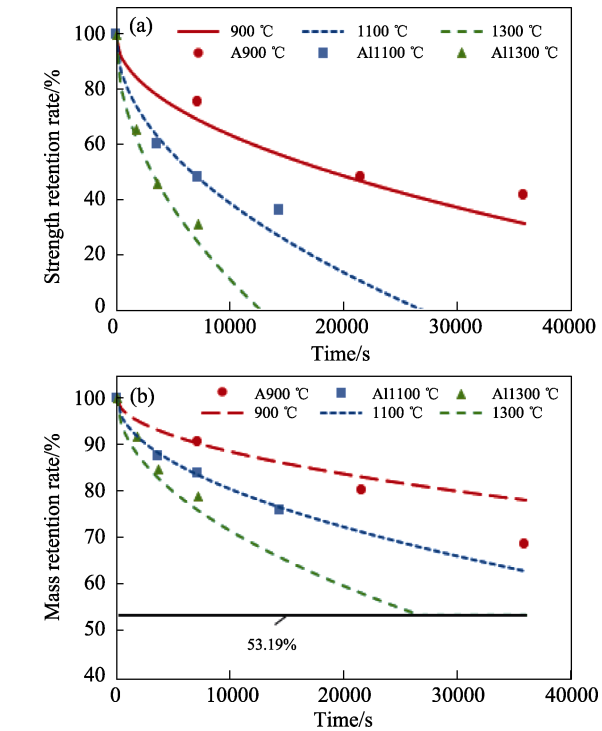


图 13 强度保留率(a)与质量保留率(b)的预测结果
Fig. 13 Predicted results of strength retention rate (a) and mass retention rate (b)

根据公式(15)绘制材料质量保留率随时间变化的关系曲线(图 13(b)), 根据材料的基本参数计算质量保留率的最小值, 带入实验数据进行对比, 可见模型对材料质量保留率的预测准确性较好。对温度区间两端氧化结果的预测稍有偏差, 可能是由于在实验温度区间边界, 材料的氧化机理存在转变的情况。整体上看, 模型的预测结果基本与实验测试数据吻合, 能较好地预测材料在 900~1300 °C 温度区间质量随时间变化的趋势。

3 结论

- 1)在 900~1300 °C 高温空气环境下, 管状 C/SiC 复合材料的质量保留率、强度保留率均呈幂函数下降趋势, 下降速率随氧化时间延长而减缓, 随氧化温度增加而加快。
- 2)所建立的管状 C/SiC 复合材料细观氧化模型和质量传递模型可对材料细观结构中氧气的扩散分布和氧化过程作较精确的计算模拟。通过模型计算发现, 在高温空气环境下, 管状 C/SiC 复合材料中的氧气浓度梯度主要受 C 纤维氧化的影响, SiC 基体的氧化对氧气浓度的影响不大。
- 3)利用建立的管状 C/SiC 复合材料宏观氧化模型对材料在高温空气环境氧化后的质量和强度变化

进行预测,与实验数据进行对比,模型的预测精度较高。

参考文献:

- [1] 栾新刚. 3D C/SiC 在复杂耦合环境中的损伤机理与寿命预测. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2007.
- [2] 张紫煜. 陶瓷基复合材料应用. 中国科技投资, 2016, **18**: 308.
- [3] XU Y, ZHANG W. Numerical modelling of oxidized microstructure and degraded properties of 2D C/SiC composites in air oxidizing environments below 800 °C. *Materials Science and Engineering*, 2011, **528(27)**: 7974.
- [4] LACOMBE A, PICHON T, LACOSTE M. High temperature composite nozzle extensions: a mature and efficient technology to improve upper stage liquid rocket engine performance. 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Cincinnati, 2007: 5471.
- [5] 张立同, 成来飞, 梅辉, 等. 陶瓷基复合材料. 北京: 中国铁道出版社, 2020: 12–42.
- [6] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨. 复合材料学报, 2007, **2**: 1.
- [7] HALBIG M C, MCGUFFIN-CAWLEY J D, ECKEL A J, *et al.* Oxidation kinetics and stress effects for the oxidation of continuous carbon fibers within a microcracked C/SiC ceramic matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **2**: 519.
- [8] 成来飞, 栾新刚, 张立同, 等. 超高温结构复合材料服役行为模拟: 理论与方法. 北京: 化学工业出版社, 2020: 174–237.
- [9] CHEN X, SUN Z, CHEN P, *et al.* Modeling thermal expansion behavior of 2.5D C/SiC composites in air oxidizing environments between 400 °C and 800 °C. *Applied Composite Materials*, 2020, **6**: 861.
- [10] MEI H, TAN Y, CHANG P, *et al.* Simplified approach to study oxidative damage of C/SiC composites induced from notch defects. *Ceramics International*, 2019, **45(17)**: 22464.
- [11] LAMOUREUX F, CAMUS G, THEBAULT J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I. experimental approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **8**: 2049.
- [12] LAMOUREUX F, NASLAIN R, JOUIN J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: II, theoretical approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **8**: 2058.
- [13] SULLIVAN R M. A model for the oxidation of carbon silicon carbide composite structures. *Carbon*, 2005, **43(2)**: 275.
- [14] ZHAO C, TU Z, MAO J. The dynamic thermophysical properties evolution and multi-scale heat transport mechanisms of 2.5D C/SiC composite under high-temperature air oxidation environment. *Composites Part B*, 2023, **263**: 110831.
- [15] DING J, SUN Z, CHEN X, *et al.* A progressive oxidative damage model of C/SiC composites under stressed oxidation environments. *Applied Composite Materials*, 2021, **28(5)**: 1609.
- [16] 颜淮. C/SiC 复合材料微观氧化损伤分析. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2021.
- [17] CHEN P, NIU X, CHEN X, *et al.* Modeling the failure time and residual strength of C/SiC composites under stress-oxidation environment. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2020, **4**: 212.
- [18] ZHAO C, TU Z, MAO J. Thermal-oxidation coupled analysis method for unidirectional fiber-reinforced C/SiC composites in air oxidizing environments below 1000 °C. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2023, **143**: 106678.
- [19] ECKEL A J, CAWLEY J D, PARTHASARATHY T A. Oxidation kinetics of a continuous carbon phase in a nonreactive matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **4**: 972.
- [20] OPILA E J, SERRA J L. Oxidation of carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites at reduced oxygen partial pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **7**: 2185.
- [21] XIANG Y, CAO F, PENG Z, *et al.* Evolution of microstructure and mechanical properties of PIP-C/SiC composites after high-temperature oxidation. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, **3**: 370.
- [22] SU F, HUANG P, WU J, *et al.* Creep behavior of C/SiC composite in hot oxidizing atmosphere and its mechanism. *Ceramics International*, 2017, **12**: 9355.
- [23] DRAWIN S, BACOS M, DORVAUX J, *et al.* Oxidation model for carbon-carbon composites. 4th Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization, Cleveland, 1992: 5016.
- [24] 国义军, 石卫波, 曾磊, 等. 高超声速飞行器烧蚀防热理论与应用. 北京: 科学出版社, 2019: 112.
- [25] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 1965, **12**: 3770.
- [26] FILIPUZZI L, NASLAIN R, JAUSSAUD C. Oxidation kinetics of SiC deposited from CH₃SiCl₃/H₂ under CVI conditions. *Journal of Materials Science*, 1992, **12**: 3331.
- [27] SONG Y, DHAR S, FELDMAN L C. Modified deal grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 2004, **9**: 4953.
- [28] FULLER E N, SCHETTLER P D, GIDDINGS J C. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1966, **5**: 18.
- [29] KNUDSEN M. The laws of molecular flow and of inner friction flow of gases through tubes. *Journal of Membrane Science*, 1995, **1**: 23.