复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 4 期 8 月 2009 年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0136-05

SiC 涂层 C/C 复合材料在 1300℃湿氧环境中的疲劳行为

刘持栋，成来飞*，栾新刚，张伟华
（西北工业大学 超高温结构复合结构材料重点实验室 西安 710072）

摘 要： 在半圆柱型氧化模式的基础上，建立了具有 SiC 涂层 C/C 复合材料在湿氧环境中的疲劳失效模型。在高温湿氧环境下，C/C 复合材料的疲劳失效主要受到氧化深度的控制，而影响氧化深度的主要参数是涂层表面裂纹的宽度。对此疲劳失效模型，讨论分析实验温度以及外加应力对裂纹宽度的影响，考虑了疲劳载荷引起的材料模量变化对裂纹宽度的影响。在 90、105、120、135 和 150 MPa 疲劳应力下的材料在 1300℃湿氧环境中的平均寿命分别为 48660、32645、22078、12332 和 4786 循环。进行了实验数据与模型计算值的对比，实测寿命与预测结果吻合良好。另外，本模型在外加应力较大、实验时间较短条件下的预测数据与实验结果最为接近。

关键词： C/C 复合材料；疲劳；高温性能；腐蚀；计算建模
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Fatigue behavior of SiC coated C/C composites in wet oxygen atmosphere at 1300℃

LIU Chidong, CHENG Laifei*, LUAN Xingang, ZHANG Weihua
(National Key Lab of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on the half-cylinder oxidation regime, a model was developed to simulate the fatigue behavior of the SiC coated C/C composite in wet oxygen atmosphere. Under the current experimental conditions, the fatigue failure of the C/C composite was primarily controlled by the oxidation depth, which is mostly affected by the crack width of the coating. The effects of temperature and the applied stress were discussed. Modulus reduction effect on the crack width, which caused by fatigue, is also considered. The composite mean lives under 90, 105, 120, 135 and 150 MPa are 48660, 32645, 22078, 12332 and 4786 cycles, respectively. Comparisons are conducted between the experimental and simulation data. The experimental and simulative results agree fairly well. Besides, the calculation is close to the practical results when the applied stress is sufficiently high and the test time is short.

Keywords: C/C composites; fatigue; high-temperature properties; corrosion; computational modeling

碳纤维增强碳基复合材料(C/C)是优良的热结构-功能一体化材料。C/C 材料具有一系列优异性能，如低密度、高比强度/模量、高热稳定性、低热膨胀系数、高导热导电能力、耐烧蚀、摩擦系数稳定等，特别是其强度随温度的升高不但不降低，反而有所提高，是理想的航天航空高温材料之一。目前 C/C 复合材料已经成功地应用于导弹头锥、固体火箭发动机喷管、航天飞机热结构部件、军/民用飞机、汽车等领域[1]。

但是，未作抗氧化处理的 C/C 复合材料在 400℃左右的氧化性气氛中就开始氧化，而且氧化速率随着温度升高而迅速增大，其承载能力随着氧化失重迅速降低。在材料表面采用陶瓷防护涂层是有效的解决方法。近十几年来，国内外众多学者研究并开发了多种抗氧化涂层，其中应用最广泛的是化学气相沉积(CVD)SiC 涂层[2-6]。SiC 陶瓷涂层具有较好的抗氧化效果，理论上具备 1700℃的防护能力。而在实际应用中，C/C 复合材料不仅受到外界氧化性气氛的腐蚀，而且还会受到复杂的交变载荷作用。外加应力在一定条件下会导致陶瓷涂层开裂，使得涂层的防氧化作用降低。

SiC 涂层 C/C 材料的氧化失效一直以材料的失重率作为表征(即热重分析)，其力学性能只能在实验之后进行；对于循环载荷方面的研究大多也仅限

收稿日期： 2008-07-03；**收修改稿日期：** 2008-11-04
基金项目： 国家 973 计划项目(2006CB600908)
通讯作者： 成来飞，教授，研究方向：陶瓷基复合材料 E-mail: chenglf@nwpu.edu.cn

于常温以及高温惰性环境。本文中结合高温氧化、疲劳加载实验，详细分析了疲劳载荷对氧化失效的加速作用，对此类材料体系在实际应用中的环境性能做了模拟实验，并在前人建立的 C/C 氧化模型的基础上，考虑了循环载荷对 SiC 涂层裂纹及材料模量的影响，建立了具有 SiC 涂层防护的 C/C 复合材料在高温氧化性环境下的疲劳失效模型。并将模拟结果与实验数据进行了对比分析。

1 实 验

1.1 C/C 试样的制备

采用平纹编织法将 T300 碳纤维编织成碳布，并将碳布叠层得到二维碳纤维预制体。采用天然气(甲烷体积含量为 98%)作为先驱体，采用热梯度化学气相渗透技术沉积碳基体。最终经过热处理制得板状 C/C 材料。采用线切割将板材加工成狗骨状试样(试样尺寸参见图 1)。材料的铺层面平行于拉伸方向，其中铺层的 0°方向平行于拉伸方向。材料的基本物理参数见表 1。

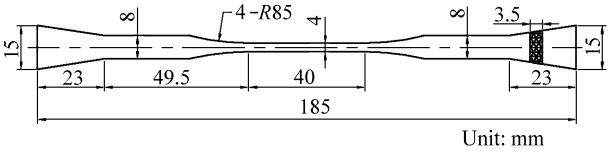

图 1 狗骨状 C/C 试样的尺寸

Fig. 1 Drawing of the as-received C/C specimen

采用三氯甲基硅烷作为先驱体，在制备温度 T_P= 1100℃下沉积 SiC 涂层，涂层厚度 $L\approx100$ μm。由于 C/C 基体与 CVD SiC 之间热膨胀系数的差异，在室温下 SiC 涂层受到拉应力从而产生微裂纹，裂纹一般源于编织孔穴，其形貌及分布特征已被广泛报道[3-4, 7-14]。

1.2 实验设备及测试分析

高温可控环境实验炉和试样的安装示意图如图 2 所示。首先将实验炉内充满氩气并缓慢加热至 1300℃，保温 10 min 后，将炉内气氛调节为 81.2%氩气、12.8%水蒸气、6.0%氧气。当试样断裂时炉内气氛立即切换为纯氩气。疲劳实验在 Instron 8801 液压伺服机(英国 Instron Ltd.)上进行。采用频率 f=3 Hz 的正弦波加载，疲劳应力比($\sigma_{min}/\sigma_{max}$)为 0.1。取 σ_{max} 为 90、105、120、135 和 150 MPa 5 种应力水平进行试验。每组实验至少重复 3 次，取算术平均值。

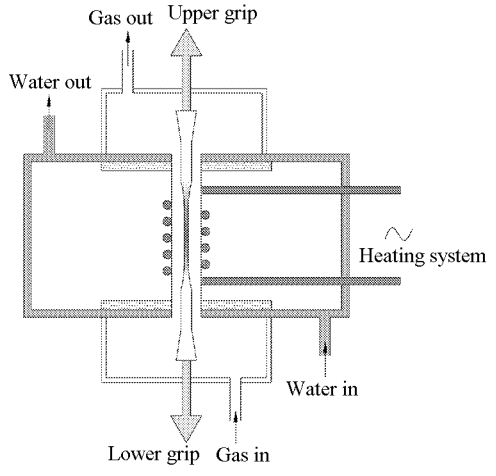

图 2 高温可控实验炉和试样安装示意图

Fig. 2 Schematic of test equipment and specimen setup

2 结果与讨论

2.1 C/C 材料的应力氧化失效判据

为方便起见，设 C/C 复合材料的横截面(垂直于加载方向)为圆面，圆面半径为 R，见图 3。

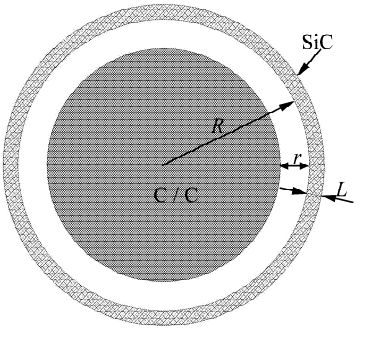

图 3 受到氧化损伤的 C/C 复合材料截面示意图

Fig. 3 Schematic of the oxidized carbon/carbon cross section

表 1 C/C 复合材料的基本物理参数

Table 1 Physical properties of the C/C composite

Density ρ/(g·cm^{-3})	Tensile strength σ_0/MPa	Elastic modulus E_0/GPa	Porosity/%	Failure strain/%
1.75	264.2	67.3	11	0.72

材料经过时间 t 的应力氧化实验后，C/C 材料的氧化深度为 r。则复合材料的失效判据为

$$S_0/S_t = \sigma_0/K\sigma_{\max} \tag{1}$$

其中：$S_0 = \pi R^2$ 为原始试样截面积；$S_t = \pi(R-r)^2$ 为实验时间 t 后的有效承载面积；$\sigma_{\max}$ 为最大循环载荷；K 为应力集中系数。当此式成立时，C/C 复合材料处于失效的临界状态。

2.2　碳相质量消耗的半圆柱模型

Jacobson 等人研究了具有 CVD SiC 涂层保护的 C/C 材料的高温氧化机制[15]。他们指出，在温度高于 1000℃时，碳相的氧化主要是由扩散控制。在不考虑外加应力的条件下，碳相的氧化过程主要包括以下 4 步：氧化性气氛扩散进入 SiC 裂纹；氧化性气氛与 SiC 裂纹内壁反应生成 SiO_2；碳基体、碳纤维与氧化性气氛发生反应生成 CO；CO 通过 SiC 裂纹扩散至外界。

碳相的氧化反应主要有

$$2C(s)+O_2(g)=2CO(g) \tag{2}$$

$$C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g) \tag{3}$$

然而，CO 气体在扩散通过裂纹时又会与 O_2 发生反应：

$$CO(g)+O_2(g)=CO_2 \tag{4}$$

根据以上反应机制，Jacobson 等人建立了半圆柱型氧化模型，如图 4，并根据 CO_2 的摩尔流量计算出了碳相的质量损耗[15]：

$$dW_C/dt = M_C DP w l \Big/ \left\{ R'TL\left[1-\left(\frac{x_f}{L}\right)\right]\right\} \tag{5}$$

其中：W_C 为碳相的质量损耗；M_C 为碳的摩尔质量；R' 为气体常数；w 为 SiC 涂层裂纹宽度；l 为裂纹长度；D 为氧化性气体的扩散系数；P 为氧化性气体的分压；L 为裂纹深度；x_f 为与温度有关的常数。

在此模型中，氧化空洞为半圆柱型，则碳相的质量消耗可以由半圆柱的半径（即氧化深度）r 和材料的密度 ρ 计算[16]：

$$dW_C/dt = \rho \cdot dV/dt = \rho[d(\pi r^2 l/2)/dt] \tag{6}$$

联立式(5)和式(6)并解得

$$r = \sqrt{2M_C DP w t \Big/ \left\{ \pi\rho R'TL\left[1-\left(\frac{x_f}{L}\right)\right]\right\}} \tag{7}$$

由式(7)可见，在一定的温度和材料属性条件下，影响 r 值的主要参数是 SiC 涂层的宽度 w。

2.3　影响涂层宽度 w 的因素

根据 Ogbuji 等人[17]的研究，SiO_2 的形成对裂纹宽度的影响可以忽略不计。那么在当前实验中，

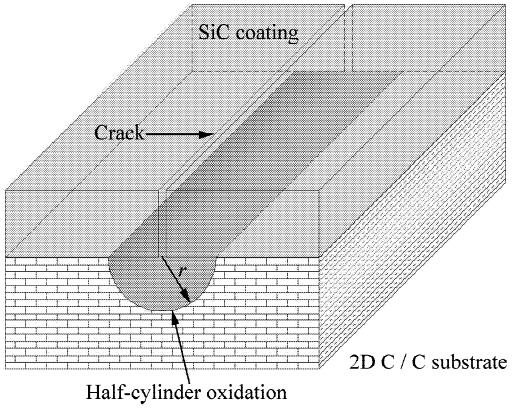

图 4　碳相氧化消耗的半圆柱模型

Fig. 4　Half-cylinder oxidation model of SiC coated C/C

影响 w 的主要因素是实验温度 T 和外加应力 σ。令 w_T 为实验温度 T 下 SiC 涂层的裂纹宽度（无外加应力），Δw 为由于应力作用引起的裂纹宽度增大量。根据热力学测试数据，SiC 的热膨胀系数约为 $6.1\times10^{-6}\ K^{-1}$。经过 CVD 工艺沉积 SiC 涂层后，SiC 在室温下受到拉应力并产生开裂。在高温下，SiC 裂纹会有一定程度的闭合。当材料不受外加载荷作用时，在温度 T 下的涂层裂纹宽度可以由下式计算：

$$w_T = \Delta\alpha s(T_P - T) \tag{8}$$

其中：$\Delta\alpha$ 为 SiC 与 C/C 复合材料的热膨胀系数之差；s 为裂纹间距；T_P 为涂层制备温度。

当受到外加拉应力作用时，复合材料会沿应力方向伸长。若认为 SiC 涂层是理想脆性材料，并根据 Mall 等人[18]的研究假设疲劳裂纹均垂直于拉伸方向，则当外加拉应力为 σ 时涂层上的裂纹宽度将在 w_T 的基础上增大

$$\Delta w_t = s \cdot \sigma/E_t \tag{9}$$

其中 E_t 为实验时间 t 时的材料模量。

C/C 复合材料受到循环载荷作用时，由于应力作用导致材料内部的物理损伤，如基体开裂、纤维断裂以及界面脱粘等，这些损伤模式均会使材料模量下降。根据 Karandikar 等人的研究，二维编织复合材料的模量衰减与最大疲劳应力的关系为[19]

$$-\frac{1}{E_0}\frac{dE_t}{dN} = A\left[\frac{\sigma_{\max}^2}{E_0^2[1-(E_t/E_0)]}\right]^n \tag{10}$$

式中：N 为循环数；$N=ft$；A 和 n 为一定实验条件下的常数。

由以上分析可得，在最大循环应力为 $\sigma_{\max}$、实验时间为 t 时，涂层裂纹宽度为

$$w_{T,t} = w_T + \Delta w_t \tag{11}$$

根据式(1)、(7)和(11)，便可建立具有 SiC 涂层保护的 C/C 复合材料高温氧化性环境中的疲劳失效模型。

2.4 实验结果与模型的比较

选取 5 个应力水平分别进行实验，实验结果与模拟结果如图 5 所示。可见，从最大应力为 90～150 MPa，复合材料在高温氧化性气氛下的疲劳寿命近似于线性降低，预测寿命与实验值较为吻合。

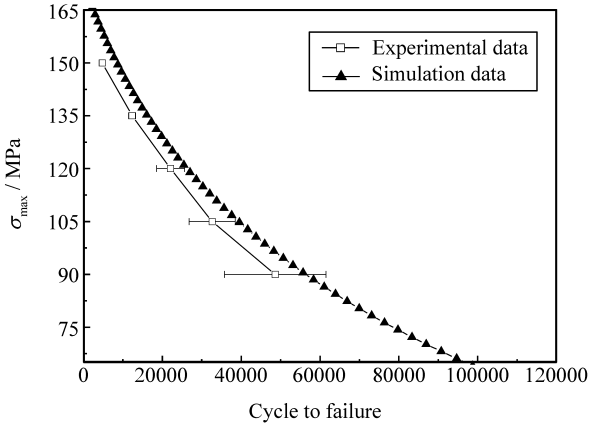

图 5 1300℃湿氧环境中 SiC 涂层 C/C 复合材料的疲劳氧化实验数据与模拟数据的对比

Fig. 5 Comparison between experimental (fatigue-stressed oxidation of the SiC coated C/C composites conducted at 1300℃ in wet oxygen atmosphere) and simulation data

值得注意的是，实验在 $T=1300$℃下进行，而 SiC 的制备温度为 $T_P=1100$℃。对于具有较大热膨胀系数的 SiC 涂层来说，制备后的热应力将会使冷却后的涂层表面出现裂纹。理论上，裂纹将在重新加热至制备温度以上时完全闭合。意即在外加载荷低于一定值的条件下，涂层裂纹处于闭合状态，根据本文模型计算的复合材料寿命将会无限高。然而在实验中，SiC 涂层会与外界气氛发生如下反应：

$$SiC(s)+3H_2O(g)=SiO_2(s)+CO(g)+3H_2(g) \tag{12}$$

$$2SiC(s)+3O_2(g)=2SiO_2(s)+2CO(g) \tag{13}$$

水蒸气容易与 SiO_2 反应生成 SiOH 型产物，从而破坏 SiO_2 的网格结构[20]。水蒸气通过在这种被破坏的网格结构内的扩散，进而到达 C/C 基体并造成氧化损伤，复合材料最终将会破坏。因此，本模型在外加应力较大、实验时间较短条件下的预测数据与实验结果最为接近。

另外，实验结果表明，外加应力越小，材料寿命的分散性越大。对于实际材料，通过 CVD 技术沉积出的 SiC 涂层表面包含大量微裂纹，并且裂纹源一般处于二维编织孔洞，微裂纹并非等间距排列，其宽度也大小不一。在外加应力较小的实验中，涂层裂纹的这种不均匀性对实际寿命的影响较大。随着应力的增大，Δw_t 的变化占据主要地位，应力大小成为影响裂纹宽度的主导条件，寿命的分散性逐渐下降。

根据失效判据式(1)，应力集中系数 K 是决定整体预测值的关键参数。本文中采用的 K 值较低，因此预测寿命总是高于实验值。K 值不仅是应力集中系数，在应用中，它也可以融入实际操作中的安全系数。当对系统的安全性要求较高时，可以适当提高 K 值，降低预测寿命，减少发生灾难性破坏的概率。

3 结 论

(1) 在半圆柱型氧化模式的基础上建立了 SiC 涂层 C/C 复合材料的疲劳氧化失效模型。C/C 的氧化是导致失效的主要原因。SiC 涂层裂纹宽度是影响氧化性气体扩散的主导因素，而影响裂纹宽度的参数主要有外界温度与外加载荷。在给定的实验条件下，外加载荷越大，涂层裂纹宽度越大，材料的疲劳寿命越低。

(2) 在 90～150 MPa 间选取 5 种疲劳应力水平进行了 1300℃下的疲劳应力氧化实验，并将实验值与模型预测值进行了对比，实测寿命与预测结果吻合良好。本模型在外加应力较大、实验时间较短条件下的预测数据与实验结果最为接近。

参考文献：

[1] Buckley J D, Edie D D. Carbon - carbon materials and composites [M]. New Jersey, USA: Noyes Publications, 1993: 6-14.

[2] Fu Q, Li H, Shi X, et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation [J]. Scripta Materialia, 2005, 52(9): 923-927.

[3] 成来飞，张立同，徐永东，等. C/C 复合材料复合防氧化涂层材料及其制备方法 [J]. 西北工业大学学报，1998，16(1)：129-132.
Cheng Laifei, Zhang Litong, Xu Yongdong, et al. Preparation of a multi - layer coating for carbon/carbon composites [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1998, 16

(1): 129-132.

[4] 王　标，李克智，李贺军，等. 包埋浸渗/气相沉积二步法在C/C复合材料表面制备SiC涂层[J]. 无机材料学报，2007，22(4)：737-741.
Wang Biao, Li Kezhi, Li Hejun, et al. SiC coating prepared by a two-step technique of pack cementation and CVD on carbon/carbon composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(4): 737-741.

[5] 张　勇，周声劭，夏金童. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术，2004，23(4)：20-25.
Zhang Yong, Zhou Shengmai, Xia Jintong. Progress in research on high temperature oxidation resistance of carbon/carbon composites [J]. Carbon Techniques, 2004, 23(4): 20-25.

[6] 徐志淮，李贺军. CVD生长SiC涂层工艺过程的正交分析研究[J]. 兵器材料科学与工程，2000，23(5)：35-40.
Xu Zhihuai, Li Hejun. Orthogonal analysis of CVD SiC coating processing [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(5): 35-40.

[7] Li H, Fu Q, Shi X, et al. SiC whisker-toughened SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2006, 44(3): 602-605.

[8] 李　龙，曾燮榕，李贺军，等. 炭/炭复合材料用SiC-Glass涂层的高温氧化机理[J]. 复合材料学报，2007，24(5)：113-118.
Li Long, Zeng Xierong, Li Hejun, et al. Oxidation mechanism of SiC-glass coating for protecting carbon/carbon composites from oxidation at high temperatures [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 113-118.

[9] Fu Q, Li H, Shi X, et al. Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K [J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 431-434.

[10] Li K, Hou D, Li H, et al. Si-W-Mo coating for SiC coated carbon/carbon composites against oxidation [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9598-9602.

[11] 刘兴昉，黄启忠，苏哲安，等. 化学气相反应法制备SiC涂层[J]. 硅酸盐学报，2004，32(7)：906-910.
Liu Xingfang, Huang Qizhong, Su Zhe'an, et al. Preparation of SiC coating by chemical vapor reaction [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(7): 906-910.

[12] 黄　敏，李克智，李贺军，等. 碳/碳复合材料SiC/Al-Si涂层微观结构及抗氧化性能研究[J]. 材料工程，2007(4)：43-46.
Huang Min, Li Kezhi, Li Hejun, et al. Research on microstructure and oxidation resistance of SiC/Al-Si coating for carbon-carbon composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2007(4): 43-46.

[13] Huang J, Li H, Zeng X, et al. Preparation and oxidation kinetics mechanism of three-layer multi-layer-coatings-coated carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5379-5385.

[14] Sakai A, Kitamori N, Nishi K, et al. Preparation and characterization of SiC-coated C/C composites using pulse chemical vapor deposition (pulse-CVD) [J]. Materials Letters, 1995, 25(1/2): 61-64.

[15] Jacobson N S, Leonhardt T A, Curry D M, et al. Oxidative attack of carbon/carbon substrates through coating pinholes [J]. Carbon, 1999, 37(3): 411-419.

[16] Jacobson N S, Roth D J, Rauser R W, et al. Oxidation through coating cracks of SiC-protected carbon/carbon, NASA/TM-2007-214834 [R]. Cleveland, Ohio: NASA, 2007.

[17] Ogbuji L, Opila E. A comparison of the oxidation-kinetics of SiC and Si_3N_4 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(3): 925-930.

[18] Mall S, Engesser J. Effects of frequency on fatigue behavior of CVI C/SiC at elevated temperature [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(7/8): 863-874.

[19] Karandikar P G, Chou T W. Damage development and moduli reductions in Nicalon-calcium aluminosilicate composites under static fatigue and cyclic fatigue [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(7): 1720-1728.

[20] Yin X, Cheng L, Zhang L, et al. Oxidation behaviors of C/SiC in the oxidizing environments containing water vapor [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 348(1/2): 47-53.