

考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型

李锦涛 王波 杨扬 张程煜

A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage

LI Jintao, WANG Bo, YANG Yang, ZHANG Chengyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米 Al_2O_3 -碳纤维多尺度增强聚酰胺基复合材料的制备及力学性能

Preparation and mechanical properties of nano Al_2O_3 -carbon fiber multi-scale reinforced polyamide composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 493–500 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.003>

利用外方内圆模型预测单向连续纤维增强树脂基复合材料的横向弹性模量

Prediction of transverse elastic modulus of unidirectional continuous fiber reinforced resin composites using the model of circle-in-square

复合材料学报. 2018, 35(8): 2110–2115 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170920.003>

平纹编织SiC/SiC复合材料多尺度建模及强度预测

Multi-scale modeling and strength prediction of plain woven SiC/SiC composites

复合材料学报. 2019, 36(10): 2380–2388 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181112.001>

一种改进的基于两单胞模型的三维角联锁机织复合材料弹性性能数值预测方法及实验验证

An improved numerical prediction method of elastic properties based on two unit-cells models for 3D angle-interlock woven composites and experimental verification

复合材料学报. 2021, 38(11): 3718–3727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

弹塑性多尺度分析的实现及其在颗粒增强复合材料中的应用

Implementation of elastic-plastic multi-scale analysis and application in particle reinforced composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1934–1943 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161202.003>

稀土Ce接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响

Effect of rare earth Ce grafted carbon nanotubes-carbon fiber multi-scale reinforcement on interfacial properties of epoxy matrix composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2789–2797 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200805.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型



分享本文

李锦涛¹, 王波^{*1,2}, 杨扬¹, 张程煜³

(1. 西北工业大学 航空学院, 西安 710072; 2. 陕西省冲击动力学及工程应用重点实验室, 西安 710072;

3. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

摘要: 分析了化学气相渗透 (CVI) 工艺制备的陶瓷基复合材料的氧化损伤演化规律, 基于基体的微裂纹分布规律及界面、纤维、基体等组分氧化历程, 建立了考虑温度、氧化时间影响的纤维和单胞两个尺度的弹性模量预测模型。预测结果表明, 碳纤维 (C_f)/SiC 和 SiC 纤维 (SiC_f)/SiC 复合材料的拉伸弹性模量随氧化温度升高和氧化时间的增长, 下降趋势越明显。通过复合材料高温氧化后的力学性能试验, 验证了弹性性能预测模型的正确性: BN 界面的 SiC_f/SiC 材料在 1 000℃ 不同时间氧化后预测结果与试验结果误差不超过 2%; PyC 界面的 C_f/SiC 在 700℃ 不同时间氧化后预测结果与试验结果误差不超过 7%。

关键词: 陶瓷基复合材料; 化学气相渗透 (CVI); 氧化; 多尺度; 弹性模量

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)10-3432-11

A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage

LI Jintao¹, WANG Bo^{*1,2}, YANG Yang¹, ZHANG Chengyu³

(1. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Impact Dynamics and Engineering Applications, Xi'an 710072, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The oxidation damage evolution law of ceramic matrix composites prepared by chemical vapor infiltration (CVI) process was analyzed. Considering the effects of temperature and oxidation time, prediction models of elastic modulus about fiber and cell were established based on the distribution of microcracks in matrix and the oxidation process of interface, fiber and matrix. The prediction results show that the tensile elastic moduli of carbon fiber (C_f)/SiC and SiC fiber (SiC_f)/SiC composites decrease more obviously with the increase of temperature and oxidation time. The elastic prediction model was verified by the tensile tests of the composites after high temperature oxidation. The error between the prediction results and the test results of SiC_f/SiC composites with BN interphase after oxidation at 1 000 °C for different time is no more than 2%, and the error between the prediction results and the test results of C_f/SiC composites with PyC interphase after oxidation at 700 °C for different time is no more than 7%.

Keywords: ceramic matrix composites; chemical vapor infiltration (CVI); oxidation; multi-scale; elastic modulus

连续纤维增强碳化硅基复合材料 (碳纤维 (C_f)/SiC 或 SiC 纤维 (SiC_f)/SiC 复合材料) 具有耐高温、抗氧化、耐磨耗、耐腐蚀等优点, 是目前国际公认的热结构领域的重要候选材料之一^[1], 在

航空航天领域具有广阔的前景。材料应用于航空发动机燃烧室火焰筒、尾喷管调节片、空天飞行器机翼前缘、涡轮叶片和涡轮外环等热端部位^[2]时, 往往经历 700~1 300℃ 的高温氧化环境。建立

收稿日期: 2021-04-23; 录用日期: 2021-06-21; 网络首发时间: 2021-06-29 15:16:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB1103504); 国家自然科学基金 (51572224)

通信作者: 王波, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为复合材料力学 E-mail: b.wang@nwpu.edu.cn

引用格式: 李锦涛, 王波, 杨扬, 等. 考虑氧化损伤的陶瓷基复合材料弹性模量多尺度预测模型 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3432-3442.

LI Jintao, WANG Bo, YANG Yang, et al. A multi-scale prediction model of elastic modulus for ceramic matrix composites considering oxidation damage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(10): 3432-3442(in Chinese).

陶瓷基复合材料的氧化损伤模型,并预测含氧化损伤材料的弹性性能具有重要的工程应用价值。

C_f/SiC 材料的氧化机制研究开始于 20 世纪 90 年代,已经得到了大量的研究成果。Lamoureux 等^[3]研究了 2D C_f/SiC 在 700~1 500℃ 下的氧化机制和氧化后微观形貌变化,表明该材料氧化时以纤维和界面氧化为主,基体只在高温时起阻碍氧化的作用。Yang 等^[4]建立了考虑纤维氧化的复合材料细观力学模型,并验证了以复合材料制备产生的初始裂纹为 O₂ 通道的氧化损伤规律。

SiC_f/SiC 材料的氧化研究更多地处于试验并定性给出变化规律这一阶段,研究发现 BN 界面的 SiC_f/SiC 材料在 1 200℃ 下氧化 20 h 后基体与纤维无明显变化,只有界面发生氧化^[5],对于 SiC_f/SiC 的氧化研究多着眼于界面厚度、界面材料的对比^[6],对于 SiC 纤维和基体,只作为高温时阻塞氧气通道的考虑因素。

对于陶瓷基复合材料弹性性能的预测方面,研究者做了大量的工作。惠新育等^[7]从纤维和单胞两个尺度分别考虑了平纹编织 SiC_f/SiC 材料纤维和基体的分布规律,建立了室温下弹性性能的多尺度有限元模型,预测了材料拉伸应力应变曲线。LIU 等^[8]分析了纤维、基体和孔隙的分布,结合材料的热膨胀系数,从纤维、单胞两个尺度建立了考虑温度变化的 SiC_f/SiC 平纹编织材料多尺度弹性性能有限元模型,预测了材料的弹性模量并加以试验验证。对于 SiC_f/SiC 材料氧化后弹性模量的分析预测工作还未见公开报道。

本文针对化学气相渗透 (CVI) 工艺的平纹编织陶瓷基复合材料,在前人研究工作的基础上,给出了材料初始裂纹分布规律,又考虑了复合材料单胞尺度上的组分非均匀特点,建立了考虑氧化损伤的多尺度弹性模量预测模型,对氧化后拉伸模量进行了分析,得出了材料模量随温度和氧化时间的变化规律,并通过试验进行了验证。

1 陶瓷基复合材料氧化

C_f/SiC 和 SiC_f/SiC 复合材料的氧化机制不同。对于 PyC 界面的 C_f/SiC 复合材料,其氧化过程为:首先是 PyC 界面的氧化,直至暴露出纤维;随后 PyC 界面氧化,同时裂纹处的碳纤维和 SiC 基体氧化,碳纤维直径减小,基体厚度增加。研究结果表明 SiC 氧化速率极慢 (1 000℃ 下 50 h 氧化 0.17 μm^[9]),碳纤维氧化速率较快 (700℃ 下 20 h

部分纤维因氧化烧蚀断开^[10]),因此只讨论纤维和界面氧化。

BN 界面的 SiC_f/SiC 复合材料,其氧化过程为:首先是 BN 界面的氧化,直至暴露出纤维;随后 BN 界面氧化,同时裂纹处的纤维和基体发生氧化,氧化层逐渐增厚;随后裂纹处纤维和基体氧化层增厚至堵塞氧化通道,此时过程中 BN 界面氧化越来越缓慢。不同组分材料的氧化模型如下:

1.1 热解碳和碳纤维的氧化

热解碳在 400~700℃ 下是由氧化反应控制的均匀氧化,在 700~1 000℃ 下是由氧气扩散控制的非均匀氧化^[11]。文献 [12] 得到氧化反应控制时不同温度下碳的氧化速率 (m/s):

$$k_C = \frac{0.79}{RT} \exp\left(-\frac{80 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$
 (1)

其中: R=8.314 J/(mol·K) 为理想气体常数; T 为绝对温度。

对 PyC 界面的 C_f/SiC 材料,在氧化过程中认为热解碳与纤维轴向氧化速率相同,同时应考虑到氧化造成纤维直径减小,纤维径向氧化速率是碳纤维轴向的 1/10^[13]。这里认为纤维氧化时直径为均匀减小^[14],由此可得纤维氧化部分的截面积折减系数:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{10r_f - k_C t}{10r_f}\right)^2$$
 (2)

其中: r_f 为纤维半径; t 为氧化时间。

1.2 SiC 的氧化

对于 SiC 材料,氧化层的厚度增长遵循由 Deal 和 Grove^[15] 给出的线性抛物线定律:

$$h_{SiC}^2(t) + Ah_{SiC}(t) = Bt$$
 (3)

其中: B 为抛物线速率常数,其大小表示在扩散控制阶段氧化层增长快慢; B/A 为线性速率常数,表示在反应速率控制阶段氧化层增长速率。求解可得 SiC 氧化厚度:

$$h_{SiC}(t) = \sqrt{\frac{A^2}{4} + Bt} - \frac{A}{2}$$
 (4)

空气中 SiC 的氧化速率常数见表 1 所示。

1.3 BN 的氧化

BN 在 800~1 000℃ 下也是均匀氧化,氧化速率见下式所示 (m/s)^[16]:

$$k_{BN} = 2.16 \exp\left(-\frac{227 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$
 (5)

表 1 空气中 SiC 的氧化速率常数^[9]

Table 1 Rate constants for oxidation of SiC in air	
Parameter	Value
A/m	$A = 1.91 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{75.7\text{kJ/mol}}{RT}\right)$
B/(m ² ·s ⁻¹)	$B = 3.01 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{-94.3\text{kJ/mol}}{RT}\right)$

Notes: B—Parabolic rate constant, which indicates the oxidation rate controlled by the rate of oxygen diffusion; B/A—Linear rate constant, which is the growth rate of oxide layer controlled by the rate of reaction.

对 BN 界面的 SiC_f/SiC 材料在实际氧化过程中还应考虑两个方面：(1) 炉温从 800℃(BN 从 800℃ 开始氧化^[17]) 升到目标温度过程中界面的氧化情况，同时由于 SiC 氧化极慢^[9]，因此认为升温过程中 SiC 不氧化，即对 BN 界面的 SiC_f/SiC 复合材料不考虑 800℃ 及以下温度的氧化；(2) 炉温保持在目标温度时，SiC 氧化造成的 O₂ 通道逐渐封闭，界面氧化速度减慢情况。

1.3.1 升温过程中的氧化

对第一个问题，根据上面给出的 BN 氧化速率公式，可得刚到达预定氧化温度时，BN 沿径向的提前氧化厚度 h_{BN} ：

$$h_{BN} = \int_{t_1}^{t_2} k_{BN} dt \tag{6}$$

其中， t_1 和 t_2 分别表示升至 800℃ 和目标温度的时间，起始温度为常温 25℃，升温速率为 5℃/min。

当目标温度为 1 000℃ 时，计算得到 $h_{BN}=0.677\text{ }\mu\text{m}$ ，大于界面厚度 0.1 μm ，说明在基体开始氧化时，纤维也已经暴露出来同步氧化。

1.3.2 保温过程中的氧化

定义闭合程度 β 是对因氧化造成的界面氧气通道封闭程度的定量度量(假设不考虑氧化对基体中裂纹的影响)，表达式为

$$\beta = \frac{h - 2h_{SiC}}{h} \tag{7}$$

其中， h 表示界面厚度。当 $\beta=0$ 时表明氧气通道完全闭合， $\beta=1$ 时表明氧气通道完全开放， $0<\beta<1$ 时氧气通道部分闭合。

则对于界面的轴向氧化距离：

$$d = \int_0^t (\beta k_{BN} + h_{BN}) dt, 0 \leq t \tag{8}$$

在降温过程中，由于降温速度较快，不考虑界面的氧化，图 1 为计算得到的不同氧化时间后

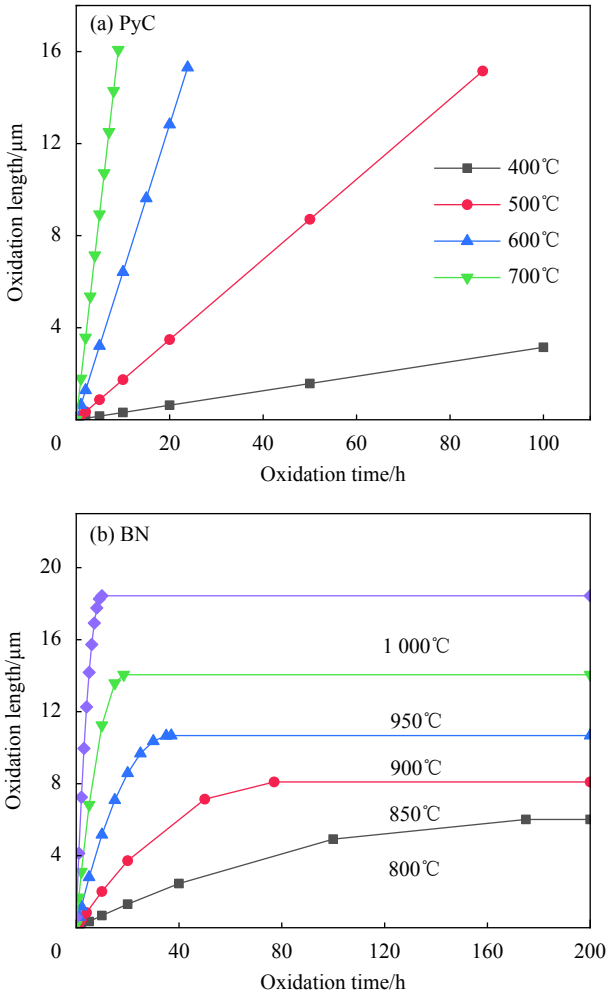


图 1 空气氧化下 PyC 和 BN 界面氧化损伤随氧化时长和氧化温度变化的预测

Fig. 1 Oxidation damage prediction of PyC and BN interphase varied with oxidation temperature and time in air

界面的氧化程度。可以看出，PyC 界面的 C_f/SiC 材料在 400~700℃ 范围内，同一温度下界面氧化速率保持不变，但随着温度升高，界面氧化速率提高很多。BN 界面的 SiC_f/SiC 材料在 800~1 000℃ 温度范围内，随着温度升高界面氧化速率提高很多；随着温度的升高，氧化通道封闭的时间缩短，但界面的氧化长度变长；由于氧化通道封闭的原因，不同的温度下界面的氧化长度均达到某一恒定值。热解碳界面在 700℃ 氧化和 BN 界面在 1 000℃ 是各自氧化损伤最显著的环境^[11, 18]，因此试验选定在这种条件下进行。

2 陶瓷基复合材料弹性性能预测模型

在纤维和复合材料单胞两个尺度建立了弹性性能预测模型。

2.1 陶瓷基复合材料初始裂纹间距

由于纤维的热膨胀系数低于基体的热膨胀系数, 复合材料从制备温度降到室温时, 基体会产生轴向应力, 从而产生垂直于纤维轴向的微裂纹。该轴向应力满足^[19]:

$$\sigma_{zm} = E_m \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left[\frac{E_{fL}}{E_0} \right] \left[\frac{V_f'}{1 - \nu_m} \right] \Omega \tag{9}$$

其中: E_{fL} 和 E_m 分别为纤维和基体的轴向模量; V_f' 为纤维束内部纤维的体积分数; ν_m 为基体的泊松比。对于泊松比接近的纤维和基体, 有

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1 - 2\nu_m}{1 - \nu_m} \right) \left(1 - \frac{E_0}{E_{fL}} \right) \\ \lambda_2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_0}{E_{fL}} \right) \end{aligned} \right\} \tag{10}$$

$$\Omega \text{ 为纤维和基体热失配产生的应变, 有} \tag{11}$$
$$\Omega = (\alpha_{fL} - \alpha_m) \Delta T$$

式中: ΔT 为制备温度与常温的差值, 已知 C_f/SiC 制备温度为 $900^{\circ}C$ ^[14], SiC_f/SiC 制备温度为 $1\,000^{\circ}C$ ^[20]; α_m 、 α_{fL} 分别为基体和纤维轴向的热膨胀系数; E_0 满足:

$$E_0 = E_{fL} V_f' + E_m (1 - V_f' - V_p') \tag{12}$$

其中, V_p' 为纤维束内部孔隙率。

根据 AC 理论^[21], 基体裂纹产生的数目服从三参数泊松分布函数。复合材料在制备温度下无初始热应力, 可得应力 σ 下总长 L_s 的等截面复合材料内部基体裂纹数^[21]:

$$N(\sigma, L, A) = \frac{L_s}{2\delta_r} \left(\frac{\sigma - \sigma^*}{\sigma_r - \sigma^*} \right)^{\rho} \tag{13}$$

其中: A 为截面积; σ^* 为基体启裂应力; σ_r 为特征应力; δ_r 为应力是 σ_r 时的界面脱粘长度; ρ 为 Weibull 模数。 σ^* 和 δ_r 满足:

$$\sigma^* = \left(\frac{6\tau_{Ru} \Gamma_m V_f'^2 E_{fL} E_0^2}{V_m E_m^2 r_f} \right)^{1/3} \tag{14}$$

其中: τ_{Ru} 为界面剪切强度; Γ_m 为基体的断裂能; V_m' 为基体相对纤维束的体积分数。

$$\delta_r = \frac{V_m' E_m r_f \sigma_r}{2V_f' E_0 \tau_{Ru}} \tag{15}$$

根据孙志刚等^[11]的研究可知热解碳界面剪切强度为 15 MPa, BN 界面剪切强度为 21 MPa^[22]。

而平均裂纹间距 L 满足:

$$L = \frac{\Lambda \delta_r}{1 - \exp[-N(\sigma, 2\delta_r, A)]} \tag{16}$$

其中, Λ 为无量纲参数。对研究材料来说 $\Lambda=2.1$, $\rho=1.5$, $\sigma_r=350$ MPa, $\Gamma_m=2.38$ J/m²^[20, 23]。对于从式 (9)~(12) 中得到的热应力, 根据式 (13)~(16) 和表 2 数据即可得到平均裂纹间距。对于 C_f/SiC , $L=42.9\,\mu m$; 对于 SiC_f/SiC , $L=58.3\,\mu m$ 。

2.2 陶瓷基复合材料纤维束弹性性能

建立如图 2 所示细观模型。图中 L 为平均裂纹间距, d 为界面的轴向氧化长度, h 为界面厚度, 设剪力场长度为 m , 外加应力为 σ 。

当 $0 \leq x \leq d$ 时, 该段基体不承受拉应力, 因此轴向拉应力全部由纤维承担, 考虑到纤维的氧化损伤, 有纤维轴向应力 σ_{fL} 满足:

$$\sigma_{fL} = \frac{\sigma}{V_f' (1 - \alpha)} \tag{17}$$

由于氧化对 SiC 纤维损伤极小, 因此对于 SiC 纤维, 截面积折减系数 α 忽略不计。

当 $d \leq x < d + m$ 时, 由于该段界面的存在, 产生有随位置变化的剪力场, 在剪应力 τ 作用下纤维将一部分拉力传给基体, 在未发生界面脱粘的情况下有

$$\sigma_{fL}(x) = \frac{\sigma}{V_f' (1 - \alpha)} - \frac{2}{r_f} \int_d^x \tau dx \tag{18}$$

$$\sigma_m(x) = \frac{2r_f}{R^2 - r^2(x)} \int_d^x \tau dx \tag{19}$$

其中: $r(x)$ 为剪力场径向半径, 保证纤维和基

表 2 陶瓷基复合材料纤维束中组分材料的弹性常数^[20, 24-25]

Table 2 Elastic constants of components in the strand of ceramic matrix composites^[20, 24-25]

Component	Modulus/GPa			Possion's ratio	Volume fraction/vol%	Coefficient of thermal expansion/(10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	
	E_{fL}	E_{fT}	G_{fLT}	ν_{fLT}		α_L	α_T
C fiber	140	13.8	9.0	0.2	78	-0.3	3.1
SiC fiber	270	270	108	0.25	78	3.5	3.5
SiC matrix	350	350	146	0.2	20	4.6	4.6

Notes: E_{fL} and E_{fT} —axial and radial tensile moduli of fiber; G_{fLT} —Transverse shear moduli of fiber; α_L and α_T —Coefficients of axial and radial thermal expansion; ν_{fLT} —Absolute values of the ratio of radial strain to axial strain.

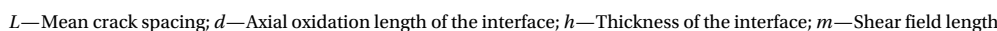


Fig. 2 Three-cylinder model of ceramic matrix composites at fiber scale

$$G_{\text{LT}} = G_{\text{m}} + \frac{V_{\text{f}}'}{1/(G_{\text{fLT}} - G_{\text{m}}) + V_{\text{m}}'/2G_{\text{m}}} \quad (33)$$

其中： ν_m 、 ν_f 分别为基体和纤维的泊松比； G_{LT} 和 G_{fLT} 分别为纤维束和纤维在垂直纤维方向面内的剪切模量； k_m 、 k_f 分别为基体和纤维的体积模量，式 (32) 只用于各向同性组分材料。

为计算简便，将碳化硅纤维和基体视为各向同性材料，其体积模量 k 满足：

$$k_i = \frac{E_i}{3(1-2\nu_i)}, i = f, m \tag{34}$$

对碳纤维和 SiC 基体来说，沿纤维方向面内的泊松比 ν_{LT} 皆为 0.2，因此认为其组装的纤维束 ν_{LT} 也是 0.2。表 2 列出了纤维束中组分的相关数据。

2.3 陶瓷基复合材料单胞弹性性能

根据电镜照片给出一种 CVI 工艺下纤维束通用单胞模型，如图 3 所示。

图 4 将纤维束和基体划分成单胞结构后借鉴 SA 模型^[29] 将单胞分成无数层二维薄片，这样就将复杂力学问题转化成平面应力问题。

在单胞沿纬向纤维截面上，有

$$zy_1(y) = -\frac{h_f}{2} \cos \frac{\pi y}{a_{yt}} \tag{35}$$

$$zy_2(y) = \frac{h_f}{2} \cos \frac{\pi y}{a_f + g_f} \tag{36}$$

其中，

$$a_{yt} = \frac{\pi a_f}{2 \left[\pi - \cos^{-1} \left(\frac{2z_{yt}}{h_f} \right) \right]} \tag{37}$$

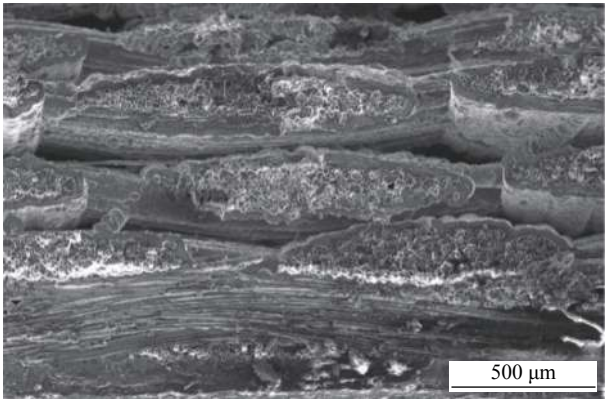
$$z_{yt} = \frac{h_f}{2} \cos \frac{\pi a_f}{2(a_f + g_f)} \tag{38}$$

由此，有

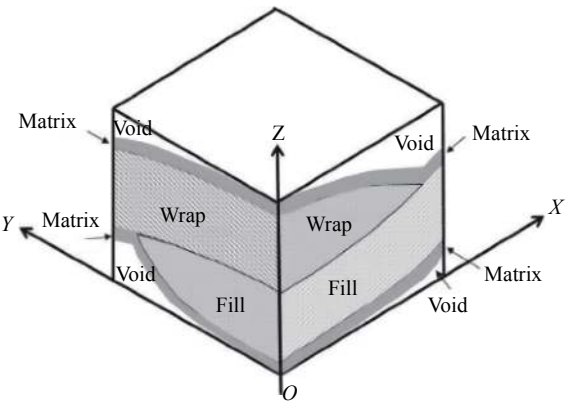
$$hy_1(y) = \begin{cases} \frac{h_f + h_m}{2} - zy_2(y), & 0 \leq y < a_n \\ \frac{h_f}{2} \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_f + g_f} \right) + \frac{h_m}{2}, & a_n \leq y \leq \frac{a_f + g_f}{2} \end{cases} \tag{39}$$

$$hy_2(y) = h_w \tag{40}$$

$$hy_3(y) = \begin{cases} zy_2(y) - zy_1(y), & 0 \leq y < a_f/2 \\ 0, & a_f \leq y \leq (a_f + g_f)/2 \end{cases} \tag{41}$$



(a) Fracture section of SiC_f/SiC composites



(b) Unit cell of ceramic matrix composites

图 3 SiC_f/SiC 材料显微照片和陶瓷基复合材料单胞模型

Fig. 3 Micrographies of SiC_f/SiC composites and unit cell of ceramic matrix composites

$$hy_4(y) = \begin{cases} \frac{h_f + h_m}{2} - zy_1(y), & 0 \leq y < \frac{a_{yt} \arccos \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_w + g_w} \right)}{\pi} \\ \frac{h_w}{2} \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_w + g_w} \right) + \frac{h_m}{2}, & \frac{a_{yt} \arccos \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_w + g_w} \right)}{\pi} \leq y \leq \frac{a_f + g_f}{2} \end{cases} \tag{42}$$

同理，对于沿经向纤维截面，有

$$zx_1(x,y) = \frac{h_w}{2} \cos \frac{\pi x}{a_{xt}} - hy_1(y) + \frac{h_m}{2} \tag{43}$$

$$zx_2(x,y) = \frac{h_w}{2} \cos \frac{\pi x}{a_w + g_w} - hy_1(y) + \frac{h_m}{2} \tag{44}$$

其中，

$$a_{xt} = \frac{\pi a_w}{2 \cos^{-1} \left(\frac{2z_{xt}}{h_w} \right)} \tag{45}$$

$$z_{xt} = -\frac{h_w}{2} \cos \left[\frac{\pi a_w}{2(a_w + g_w)} \right] \tag{46}$$

由此，有

$$hx_1(x,y) = \begin{cases} \frac{h_w+h_m}{2} - z_{x1}(x,y), & 0 \leq x < \frac{a_{xt} \arccos \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_f + g_f} \right)}{\pi} \\ \frac{h_f}{2} \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_f + g_f} \right) + \frac{h_m}{2}, & \frac{a_{xt} \arccos \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_f + g_f} \right)}{\pi} \leq x \leq \frac{a_w + g_w}{2} \end{cases} \tag{47}$$

$$hx_2(x,y) = \begin{cases} z_{x1}(x,y) - z_{x2}(x,y), & 0 \leq y < a_w/2 \\ 0, & a_w \leq y \leq (a_w + g_w)/2 \end{cases} \tag{48}$$

$$hx_3(x,y) = hy_3(y) \tag{49}$$

$$hx_4(x,y) = \begin{cases} z_{x2}(x,y) - hx_3(x,y) + \frac{h_w+h_m}{2} + h_f, & 0 \leq x < a_n \\ \frac{h_w}{2} \left(1 - \cos \frac{a_n}{a_w + g_w} \right) + \frac{h_m}{2}, & a_n \leq x \leq \frac{a_w + g_w}{2} \end{cases} \tag{50}$$

在得到几何尺寸参数之后，可根据上面得到的物理参数组建单胞的刚度矩阵：

$$A_{ij} = \frac{1}{V} \int_0^{(a_f+g_f)/2} dy \int_0^{(a_w+g_w)/2} \left[\sum_{k=1}^4 hx_k(x,y) (\bar{Q}_{ij})_k \right] dx \tag{51}$$

其中：V为单胞体积； $\bar{Q}_{ij}$ 为整体坐标下的等效刚度矩阵。

根据图3和文献[28]，可以给出单胞结构的几何参数如表3所示。

在SA模型下，对于单一组分来说，可以简化为单向板问题，因此对于 $\bar{Q}_{ij}$ 有

$$\bar{Q}_{11} = \frac{\bar{E}_{fL}}{1 - \bar{\nu}_{fTL} \bar{\nu}_{fLT}} \tag{52}$$

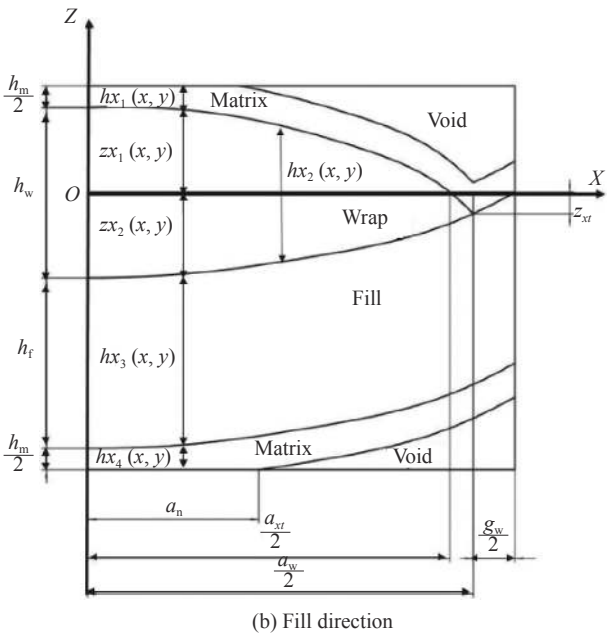
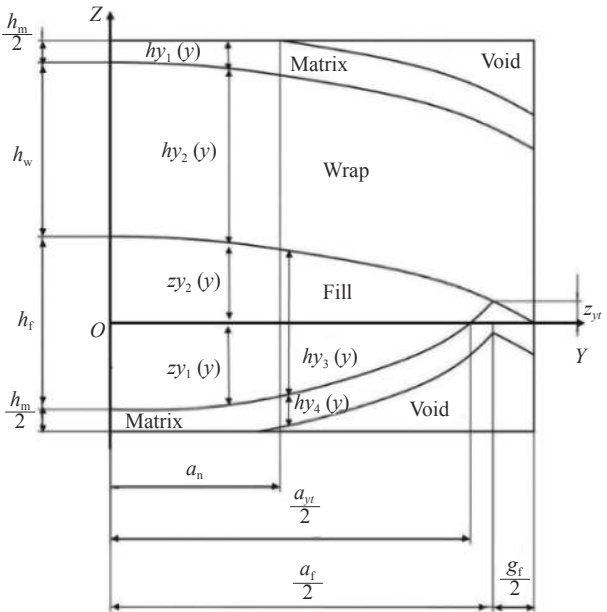


图4 陶瓷基复合材料单胞沿纬向和经向纤维截面
Fig. 4 Cross section of ceramic matrix composites unit cell: wrap direction and fill direction

$$\bar{Q}_{12} = \frac{\bar{E}_{fL} \bar{\nu}_{fTL}}{1 - \bar{\nu}_{fTL} \bar{\nu}_{fLT}} \tag{53}$$

$$\bar{Q}_{22} = \frac{\bar{E}_{fT}}{1 - \bar{\nu}_{fTL} \bar{\nu}_{fLT}} \tag{54}$$

表3 陶瓷基复合材料单胞的几何参数
Table 3 Geometric parameters of the unit cell of ceramic matrix composites

Composite	g_f/mm	g_w/mm	a_f/mm	a_w/mm	h_f/mm	h_m/mm	h_w/mm	a_n/mm
C _f /SiC	0.18	0.18	0.96	0.96	0.08	0.01	0.08	0.16
SiC _f /SiC	0.18	0.18	1.07	1.07	0.20	0.08	0.20	0.40

$$\bar{Q}_{66} = \bar{G}_{\text{ILT}}$$

(55)

其中对于不同的组分，整体坐标下的等效工程弹性常数可通过已知的局部坐标下工程弹性常数坐标变换得到。

由上面可以得到单胞的刚度矩阵，而需要的拉伸模量满足：

$$E = A_{11} \left(1 - \frac{A_{12}^2}{A_{11}A_{22}} \right)$$

(56)

不同温度氧化后复合材料的弹性模量随氧化时间的变化曲线如图 5 所示。可以看出，PyC 界面的 C_f/SiC 材料在 400~700℃ 下，同一温度下模量下降速率基本保持不变，随着温度升高，模量下降速率提高。BN 界面的 SiC_f/SiC 材料在 800~1 000℃ 下氧化时间较短时，随着温度升高弹性模量下降速率提高。但随氧化时长增加，氧化通道封闭导致模量下降速率逐渐降低。由于温度越高氧化通道封闭速度越快，可以看到 1 000℃ 下模量随氧化时间增加最终保持在 206.5 GPa，950℃ 下曲线也有趋近于于某一个固定值的趋势，这主要是由于氧化通道完全封闭后，材料的弹性模量不再发生变化。

3 陶瓷基复合材料试验

3.1 陶瓷基复合材料氧化试验

本文研究的复合材料均为 CVI 工艺制备的平纹编织结构，其纤维体积分数为 40%。其中 BN 界面的 SiC_f/SiC 材料增强体为国产 2 代碳化硅纤维，纤维直径 14 μm，BN 界面和 SiC 基体由化学气相渗透制备，BN 界面厚度为 0.1 μm。将 SiC_f/SiC 试样放入 KSL-1200X 箱式炉 (厂商：合肥科晶) 进行氧化试验。将试件分组随炉升温至 1 000℃，升温速率为 5℃/min，在 1 000℃ 下氧化处理 1 h、2.5 h 和 4 h 三组材料。氧化后称量各组试样重量，对比氧化前后质量差异。

试件氧化前后质量变化见表 4。可以看到氧化导致试样失重，但失重率先增大后减小。对于这一现象的解释是：已知 BN 和 SiC 的氧化都会导

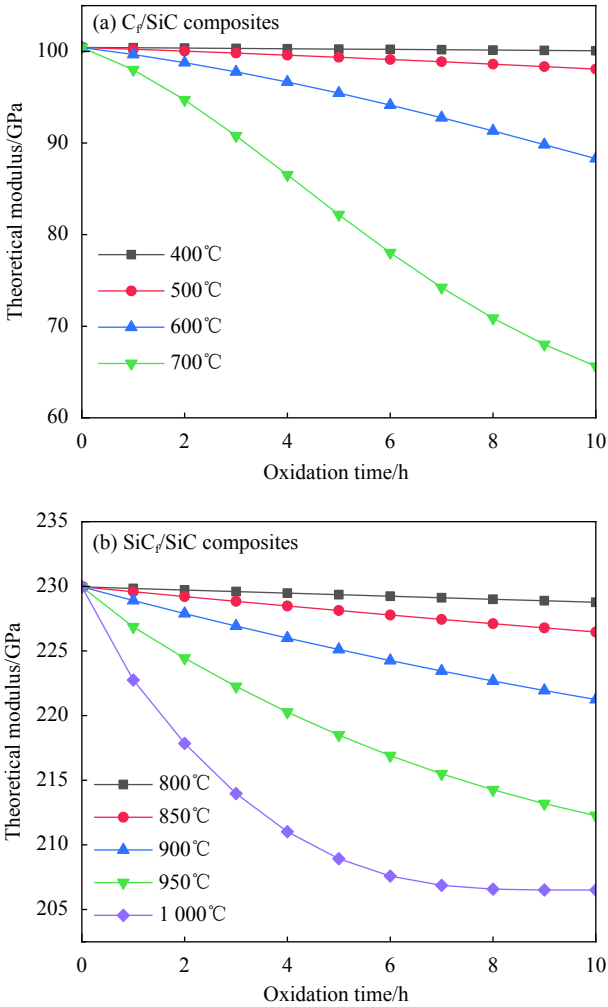
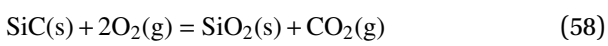
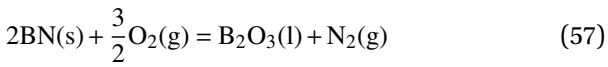


图 5 空气氧化下平纹编织陶瓷基复合材料弹性模量随氧化时长和氧化温度变化的预测

Fig. 5 Prediction of elastic modulus of plain woven ceramic matrix composites varied with oxidation temperature and time in air

致试样重量增加，两者反应方程式如下 [9, 16]：

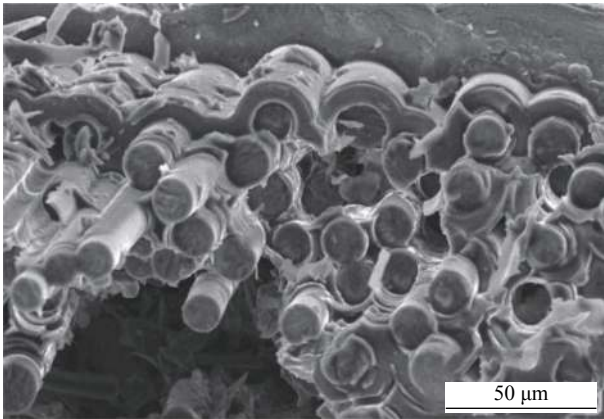


同时液态 B₂O₃ 在高温下有一定的蒸发，这种情况会造成试样减重。根据前面的氧化前后称重情况及图 6 中氧化 4 h 后在界面处有孔洞产生，而纤维和基体无明显变化这一现象，可以很明显

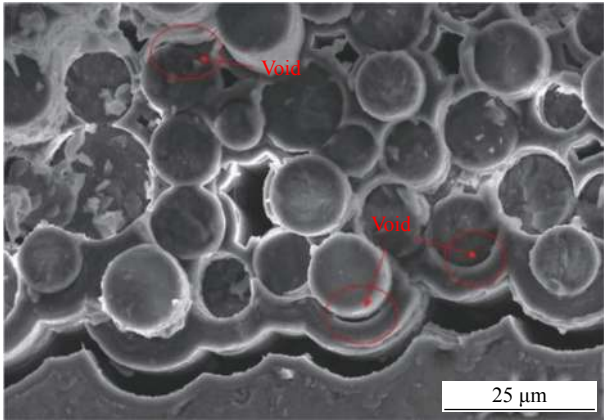
表 4 BN 界面的 SiC_f/SiC 材料氧化前后质量变化

Table 4 Mass changes of SiC_f/SiC with BN interphase before oxidation and after oxidation

Oxidation time/h	Mass before oxidation/g	Mass after oxidation/g	Loss-mass rate/%
1	10.2482	10.2363	0.12
2.5	10.2624	10.2468	0.15
4	10.5446	10.5337	0.10



(a) Unoxidized



(b) Oxidation 4 h

图6 SiC_f/SiC材料断面SEM图像

Fig. 6 SEM images of SiC_f/SiC composites fracture sections

看到氧化作用对象主要是BN，而且随着氧化时间增长，B₂O₃的蒸发量逐渐下降，说明BN的氧化

速度在降低。这是因为SiC与SiO₂的摩尔体积比为1:1.8，所以SiC的氧化会造成界面氧化通道变窄，最终导致界面氧化速度降低，甚至造成氧化通道封堵，界面氧化停止，文献[6]的工作证实了这样的推断。

3.2 陶瓷基复合材料氧化后拉伸性能试验

BN界面的SiC_f/SiC材料氧化后在DDL100电子万能试验机(厂商:中机试验)上进行拉伸试验,拉伸速率为0.5 mm/min,测试试件氧化后拉伸模量;PyC界面的C_f/SiC材料采用文献[14]中的数据。弹性模量的预测结果与试验结果对比见表5和表6。

表5 700℃空气氧化PyC界面的C_f/SiC弹性模量预测结果
Table 5 Prediction of elastic modulus of C_f/SiC with PyC interphase at 700℃ in air

Specimen	1	2, 3	4
Oxidation time/h	0	4	6
Experimental modulus/GPa	103.47	92.3	74.24
Theoretical modulus/GPa	100.43	86.52	78.03
Error/%	-2.94	-6.26	5.1

可以看出,对BN界面的SiC_f/SiC材料在1 000℃下氧化不同时长后的模量预测结果比较准确,而对PyC界面的C_f/SiC材料的预测结果与文献中的试验结果偏差不大,误差不大于7%。结果表明对于界面氧化损伤导致的模量下降是可以预测的;对PyC界面的C_f/SiC材料预测结果与文献结果偏差较大,是由于纤维氧化损伤的分析误差引起的。

表6 1 000℃空气氧化BN界面的SiC_f/SiC弹性模量预测结果

Table 6 Prediction of elastic modulus of SiC_f/SiC with BN interphase at 1 000℃ in air

Oxidation time/h	Experimental modulus/GPa	Average modulus/GPa	Theoretical modulus/GPa	Error/%
0	229.26,233.09,234.43	232.26	229.96	-0.99
1	216.17,219.22,221.14	218.84	222.75	1.79
2.5	213.26,216.81,221.05	217.04	215.78	-0.58
4	207.27,208.30,213.88	209.82	211.02	0.57

4 结论

(1) PyC界面的碳纤维(C_f)/SiC材料在400~700℃温度范围内,同一温度下氧化后弹性模量下降速率基本保持不变;随温度升高,弹性模量下降速率提高。

(2) BN界面的SiC纤维(SiC_f)/SiC材料在800~1 000℃温度范围内氧化时间较短时,随着温度升高模量下降速率提高;但随氧化时长增加,氧化通道封闭导致模量下降速率逐渐降低,弹性模量

趋于某一定值。

(3) 陶瓷基复合材料氧化后的弹性模量预测模型有较高的准确度:对PyC界面的C_f/SiC材料误差不大于7%,对BN界面的SiC_f/SiC材料误差不大于2%。

参考文献:

[1] 陈明伟,谢巍杰,邱海鹏.连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J].现代技术陶瓷,2016,37(6):393-402.

- CHEN Mingwei, XIE Weijie, QIU Haipeng. Recent progress in continuous SiC Fiber reinforced SiC ceramic matrix composites[J]. *Advanced Ceramics*, 2016, 37(6): 393-402(in Chinese).
- [2] 陈西辉, 孙志刚, 牛序铭, 等. SiC/SiC复合材料氧化退化研究进展[J]. *推进技术*, 2020, 41(9): 2143-2160.
- CHEN Xihui, SUN Zhigang, NIU Xuming, et al. Research progress of oxidation degradation of SiC/SiC composites[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(9): 2143-2160(in Chinese).
- [3] LAMOUROUX F, CAMUS G, THEBAULT J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I, Experimental approach[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(8): 2049-2057.
- [4] YANG C P, JIAO G Q, WANG B. Modeling oxidation damage of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2011, 27(3): 382-388.
- [5] WING B L, HALLORAN J W. Subsurface oxidation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers in SiC/SiC ceramic matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 17499-17505.
- [6] National Research Council. Ceramic fibers and coatings: Advanced materials for the twenty-first century[M]. Washington: National Academic Press, 1998: 83-114.
- [7] 惠新育, 许英杰, 张卫红, 等. 平纹编织SiC/SiC复合材料多尺度建模及强度预测[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(10): 2380-2388.
- HUI Xinyu, XU Yingjie, ZHANG Weihong, et al. Multi-scale modeling and strength prediction of plain woven SiC/SiC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(10): 2380-2388(in Chinese).
- [8] LIU X, SHEN X L, GONG L D, et al. Multi-scale thermodynamic analysis method for 2D SiC/SiC composite turbine guide vanes[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2018, 31(1): 117-125.
- [9] RAMBERG C E, CRUCIANI G, SPEAR K E, et al. Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° to 1100°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 2897-2911.
- [10] MA X K, YIN X W, FAN X M, et al. Evolution of mechanical and electromagnetic interference shielding properties of C/SiC during oxidation at 700°C [J]. *Carbon*, 2020, 157: 1-11.
- [11] 孙志刚, 王振剑, 宋迎东. 无应力氧化下C/SiC复合材料弹性性能模拟及验证[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 172-179.
- SUN Zhigang, WANG Zhenjian, SONG Yingdong. Verification and prediction of elastic modulus of C/SiC composites under non-stress oxidation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 172-179(in Chinese).
- [12] LAMOUROUX F, BOURRAT X, NASALAIN R, et al. Structure/oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites[J]. *Carbon*, 1993, 31(8): 1273-1288.
- [13] GLIME W H, CAWLEY J D. Oxidation of carbon fibers and films in ceramic matrix composites: A weak link process[J]. *Carbon*, 1995, 33(8): 1053-1059.
- [14] 杨成鹏, 矫桂琼, 王波, 等. 2D-C/SiC复合材料的氧化损伤及刚度模型[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(3): 175-181.
- YANG Chengpeng, JIAO Guiqiong, WANG Bo, et al. Oxidation damages and a stiffness model for 2D-C/SiC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(3): 175-181(in Chinese).
- [15] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(12): 3770-3778.
- [16] NATHAN J, SERENE F, ARTHUR M, et al. High-temperature oxidation of boron nitride: I, Monolithic boron nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(2): 393-398.
- [17] PODOBEDA L G, TSAPUK A K, BURAVOV A D. Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions[J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1976, 15(9): 696-698.
- [18] ZHAO D L, FAN X M, YIN X W, et al. Oxidation behavior of tyranno ZMI-SiC Fiber/SiC-SiBC matrix composite from 800 to 1200°C [J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1367.
- [19] BERNARD B, JOHN W H, ANTHONY G E. Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics[J]. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*, 1986, 34(2): 167-189.
- [20] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料-模拟、表征与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- ZHANG Litong. Fiber-reinforced silicon carbide ceramic composites-modelling, characterization & design[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2009(in Chinese)
- [21] AHN B K, CURTIN W A. Strain and hysteresis by stochastic matrix cracking in ceramic matrix composites[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1997, 45(2): 177-209.
- [22] UDAYAKUMAR A, SRI GANESH A, RAJA S, et al. Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(6): 1145-1153.
- [23] 陶永强, 矫桂琼, 王波, 等. 2D编织陶瓷基复合材料应力-应变行为: 分析预测[J]. *工程力学*, 2009, 26(10): 221-227.
- TAO Yongqiang, JIAO Guiqiong, WANG Bo, et al. Stress-strain behavior in 2D weave ceramic matrix composite: Analysis predictions[J]. *Engineering Mechanics*, 2009,

26(10): 221-227(in Chinese).

[24] 王西, 王克杰, 柏辉, 等. 化学气相渗透2D-SiCf/SiC复合材料的蠕变性能及损伤机理[J]. 无机材料学报, 2020, 35(7): 817-821.

WANG Xi, WANG Kejie, BAI Hui, et al. Creep properties and damage mechanisms of 2D-SiCf/SiC composites prepared by CVI[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 817-821(in Chinese).

[25] 聂荣华, 矫桂琼, 王波. 二维编织C/SiC复合材料的热膨胀系数预测[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2): 109-114.

NIE Ronghua, JIAO Guiqiong, WANG Bo. Prediction on coefficient of thermal expansion for 2-D braided C/SiC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2): 109-114(in Chinese).

[26] 高庆, 康国政. 短纤维复合材料应力传递的修正剪滞理论[J]. 固体力学学报, 2000, 21(3): 198-204.

GAO Qing, KANG Guozheng. The revised shear-lag theory for stress transfer in short fiber composites[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2000, 21(3): 198-204(in Chinese).

[27] 李艳茹, 程忠庆, 姜海波. 利用外方内圆模型预测单向连续纤维增强树脂基复合材料的横向弹性模量[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2110-2115.

LI Yanru, CHENG Zhongqing, JIANG Haibo. Prediction of transverse elastic modulus of unidirectional continuous fiber reinforced resin composites using the model of circle-in-square[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(8): 2110-2115(in Chinese).

[28] HASHIN Z. Analysis of composite materials—A survey[J]. Journal of Applied Mechanics, 1983, 50(3): 481-505.

[29] NAIK N K, GANESH V K. Prediction of on-axes elastic properties of plain weave fabric composites[J]. Composites Science and Technology, 1992, 45(2): 135-152.