

碳纤维增韧陶瓷基复合材料高温氧化性能研究进展：氧化机制、氧化损伤实验与模型

方国东 王章文 李赛 王兵 孟松鹤

Review of high-temperature oxidation properties for carbon fiber toughened ceramic matrix composites: Oxidation mechanisms, oxidation damage experiments and models

FANG Guodong, WANG Zhangwen, LI Sai, WANG Bing, MENG Songhe

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240418.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

复合材料学报. 2021, 38(10): 3432–3442 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210629.002>

陶瓷基复合材料三维有效应力强度失效模型

Effective stress based three-dimensional strength failure model for ceramic matrix composites

复合材料学报. 2019, 36(12): 2912–2919 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190408.001>

国产聚丙烯腈基高强高模碳纤维电化学氧化表面处理工艺

Electrochemical oxidation surface treatment of domestic polyacrylonitrile-based high strength and high modulus carbon fiber

复合材料学报. 2018, 35(9): 2449–2457 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.002>

PEK-C膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料的力学性能

Mechanical properties of PEK-C interlayer toughened carbon fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2019, 36(5): 1083–1091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.002>

微波烧结TiC/Ti6Al4V复合材料的高温氧化行为

High temperature oxidation behavior of microwave sintering TiC/Ti6Al4V composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 135–141 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160407.002>

超高温氧化物陶瓷激光增材制造技术与缺陷控制研究进展

Research progress on laser additive manufacturing technology and its defect control for ultra-high temperature oxide ceramics

复合材料学报. 2021, 38(3): 668–679 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201022.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳纤维增韧陶瓷基复合材料高温氧化性能研究进展: 氧化机制、氧化损伤实验与模型



分享本文

方国东*, 王章文, 李赛, 王兵, 孟松鹤

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 碳纤维增韧陶瓷基复合材料兼具陶瓷材料优良的抗氧化腐蚀性能和碳纤维材料增强增韧的力学性能, 已成为最有潜力的高超声速飞行器热防护候选材料。碳纤维增韧陶瓷基复合材料在多物理场耦合服役环境下的高温氧化损伤失效机制对热防护材料设计及性能表征与评价至关重要, 也一直是国内外学者研究的热点。本文从高温氧化机制、耦合失效实验、高温氧化模型 3 个方面对 C/SiC 和 C/ZrB₂-SiC 复合材料进行详细论述和总结, 对相应的研究方法的局限性和适用范围进行分析和评价, 并展望了碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化损伤研究的发展趋势, 进而为碳纤维增韧陶瓷基复合材料在热力氧耦合条件下的热/力响应及性能评价研究起到指导作用。

关键词: 碳纤维增韧陶瓷基复合材料; 氧化机制; 损伤失效; 实验; 氧化模型

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)09-4518-17

Review of high-temperature oxidation properties for carbon fiber toughened ceramic matrix composites: Oxidation mechanisms, oxidation damage experiments and models

FANG Guodong*, WANG Zhangwen, LI Sai, WANG Bing, MENG Songhe

(Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Carbon fiber toughened ceramic matrix composites inherit the excellent mechanical properties of carbon fibers and the high oxidation and corrosion resistance of ceramics, become the most promising candidate thermal protection materials for hypersonic vehicles. The high-temperature oxidation mechanisms and damage mechanical behaviors of carbon fiber toughened ceramic matrix composites in coupled service environments are important topics in the study of design, property characteristic and evaluation of thermal protection material. This provides a detailed discussion and summary of the research and analysis methods employed to characterize the oxidation damage of C/SiC and C/ZrB₂-SiC composites in three aspects: High-temperature oxidation mechanisms, coupled failure experiment, and high-temperature oxidation model. The limitations and applicability of various research methods are analyzed and evaluated. In addition, the development trend of investigation of oxidation damage in carbon fiber toughened ceramic matrix composites is provided. It provides guidance for the study of thermal/mechanical response analysis and performance evaluation of carbon fiber toughened ceramic matrix composites in the thermal/mechanical/oxygen environment.

Keywords: carbon fiber toughened ceramic matrix composites; oxidation mechanism; damage failure; experiment; oxidation model

收稿日期: 2024-02-22; 修回日期: 2024-03-20; 录用日期: 2024-04-03; 网络首发时间: 2024-04-19 18:08:31

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240418.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (12090034); 黑龙江省自然科学基金 (YQ2021A004)

National Natural Science Foundation of China (12090034); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (YQ2021A004)

通信作者: 方国东, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为编织复合材料力学和多场耦合数值计算 E-mail: fanggd@hit.edu.cn

引用格式: 方国东, 王章文, 李赛, 等. 碳纤维增韧陶瓷基复合材料高温氧化性能研究进展: 氧化机制、氧化损伤实验与模型 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(9): 4518-4534.

FANG Guodong, WANG Zhangwen, LI Sai, et al. Review of high-temperature oxidation properties for carbon fiber toughened ceramic matrix composites: Oxidation mechanisms, oxidation damage experiments and models[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(9): 4518-4534(in Chinese).

我国在《中国的航天》白皮书中明确指出：“探索外层空间，扩展对地球和宇宙的认识”是我国航天事业发展的宗旨。发展可重复使用空天机动飞行器 (Space maneuver vehicle, SMV) 是探索外层空间，实现空间利用的重要手段之一，将直接推动我国“空间应用”和“深空探测”的步伐，是一项战略性、标志性的重大科技工程。在进入/再入大气层过程中，保护 SMV 内部电子元器件免受气动加热带来极端温度的影响，开发和使用热防护系统 (Thermal protection systems, TPS) 中性能优良的热防护材料至关重要。20 世纪 50 年代至今，针对不同 SMV 对 TPS 的需求通过技术创新开发了多种热防护材料，如图 1 所示^[1]。

在“阿波罗”飞船登月后，美国提出了天地往返可重复使用飞行器的概念。以美国为首的航天大国掀起了探测月球和火星的热潮，许多科研机构 and 私营企业一直在寻求研发可以用于多种空间任务、维护和维修需求最小的可重复使用的航天器^[2-4]。为了可重复性使用航天器在高焓、中低热

流、长时间条件下气动外形不变，要求热防护材料在 1 000~2 800℃ 的高温下能够保持非烧蚀或低烧蚀状态^[5]。传统的烧蚀热防护是以材料自身的质量损伤达到防热的目的，无法满足可重复性使用航天器的热防护要求。碳纤维增韧陶瓷基复合材料结合了 C/C 复合材料卓越的高温力学性能和高温陶瓷材料优异的抗氧化性能^[1-3]，尤其在热力氧耦合的极端环境中表现出的优越的耐烧蚀和力学性能^[6]，作为可重复使用热防护材料得到了极大的关注^[7]。碳纤维增韧陶瓷基复合材料的种类很多，其中基体为 SiC 或含有 SiC 组分材料表现出优良的防热性能。因此，国内外很多单位，国外如美国空军研究实验室、意大利陶瓷科学技术研究所、美国宇航局 (NASA) 格伦研究中心和国内的西北工业大学、哈尔滨工业大学、国防科技大学、上海硅酸盐研究所、航天材料及工艺研究所等单位，对 C/SiC 和基体含 SiC 的碳纤维增韧陶瓷基复合材料的制备、性能表征和分析方面开展了大量的研究工作。

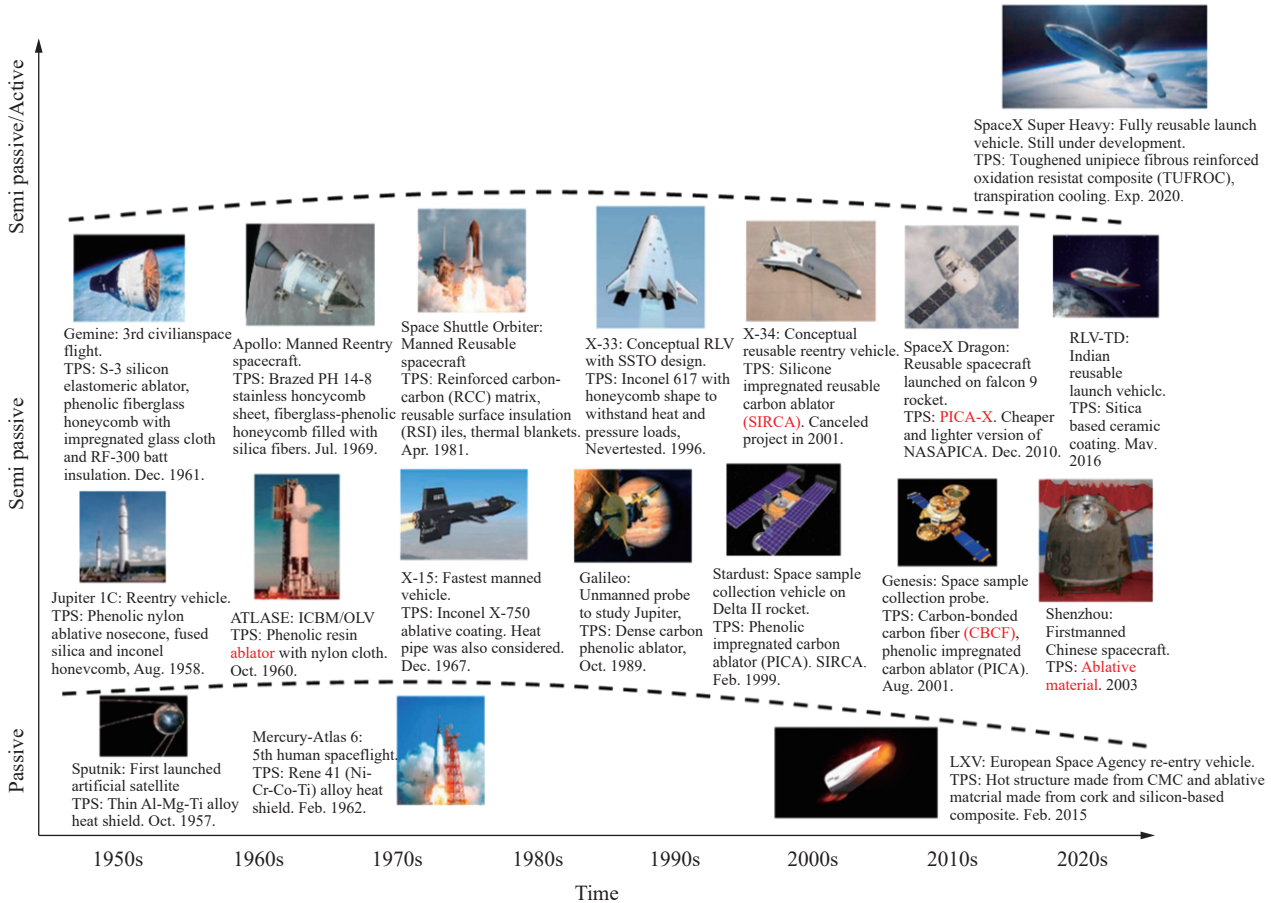


图 1 热防护系统与热防护材料^[1]
Fig. 1 Thermal protection systems and materials^[1]

本文以 C/SiC 和 C/ZrB₂-SiC 复合材料两种典型的碳纤维增韧陶瓷基复合材料为对象, 详细综述、归纳和分析了该类复合材料的高温氧化机制、氧化损伤力学实验和氧化损伤模型三方面的研究工作, 并展望了碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化损伤研究的发展趋势。

1 国内外研究现状及分析

1.1 高温氧化机制研究

1.1.1 碳化硅基陶瓷高温氧化机制

1.1.1.1 无应力氧化实验研究

在无应力高温氧化实验研究方面, 如图 2(a) 和 2(b) 所示, 主要是基于热重分析 (TGA)^[8]、电镜扫描 (SEM)^[9-10] 以及 X 射线衍射 (XEDS)^[11] 等测试手段, 研究不同氧化条件下材料的宏微观物理状态以及化学成分的演化。

SiC 在低温富氧和高温缺氧条件下会分别出现

被动氧化和主动氧化机制, 在 SiC 基体中添加 ZrB₂ 可以拓宽材料服役的温度范围, 在低温、中温和高温区分别形成 B₂O₃(l)、SiO₂(s, l) 和 ZrO₂(s) 氧化膜, 协同实现整个服役温区内非烧蚀的目标^[5]。随着制备工艺和实验设备和技术不断进步, 还有很多相关的高温氧化实验研究文献报道^[12]。通过高温氧化实验可分析材料的氧化特性 (如氧化速率、活化能、动力学方程等) 以及微观结构的变化 (如氧化物的生成、裂纹、孔隙的形成等), 这些为建立理论建模和数值计算提供了实验基础。

1.1.1.2 陶瓷被动氧化理论和数值模型

(1) DG 模型

在陶瓷被动氧化理论模型方面, 具有代表性的氧化模型是 1965 年 Deal 和 Grove 联合发表的 DG 模型^[13]。DG 模型通过在不同物质层界面处考虑扩散和化学反应过程, 建立相应的质量守恒方程, 并联立几何关系求解。DG 模型还讨论了扩

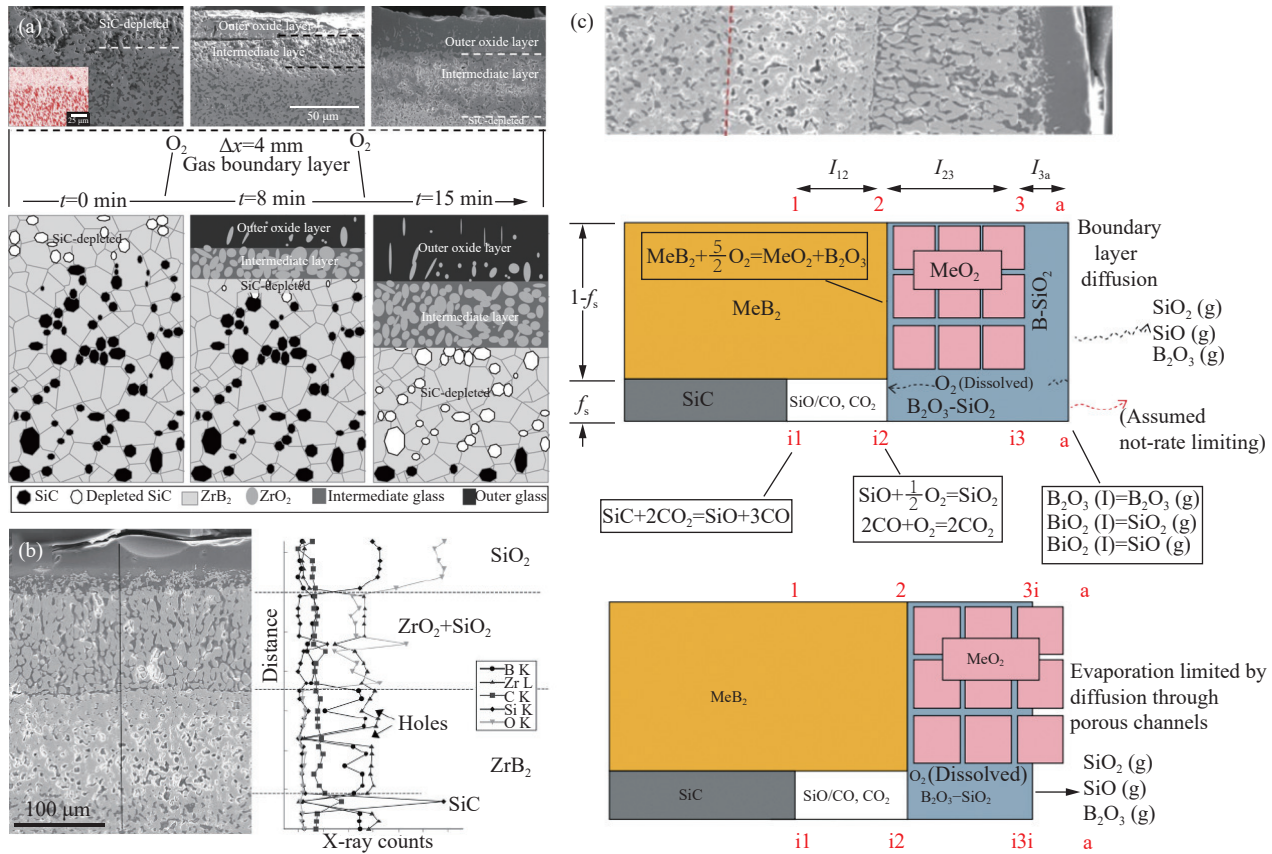


图2 ZrB₂-SiC 高温氧化行为: (a) 采用 DNE-TGA 分析 ZrB₂-SiC 在 1600℃ 空气氧化不同时间后的材料微结构演化^[8]; (b) 基于 SEM 与 XEDS 的 ZrB₂-SiC 在 1627℃ 空气中氧化后扫描分析结果^[11]; (c) 基于实验结果建立氧化产物演化模型示意图^[16]

Fig. 2 High temperature oxidation behavior of ZrB₂-SiC: (a) DNE-TGA was used to analyze the microstructure evolution of ZrB₂-SiC after oxidation in air at 1600℃ for different times^[8]; (b) Scanning analysis results of ZrB₂-SiC after oxidation in air at 1627℃ based on SEM and XEDS^[11]; (c) Schematic diagram of oxidation product evolution model based on experimental results^[16]

散速率与反应速率的关系,主要有两种:当反应速率小于扩散速率时,氧化层厚度随着氧化时间呈线性增加;当氧化速率大于扩散速率时,随着氧化层厚度的增加,扩散路径变长,氧化层厚度随着氧化时间呈抛物线增加。DG模型对单质硅的氧化过程进行了描述,抓住了硅氧化问题的基本规律,被后续研究者广泛借鉴。

(2) 被动氧化模型

Raj^[14]基于一维模型研究了Si以及SiC在不同晶体方向上的氧化速率,发现快反应面和慢反应面的氧化速率存在差异,但是在研究中多采用平均值表征氧化速率。Fahrenholtz^[15]基于热力学模型,研究了ZrB₂-SiC双相陶瓷在高温氧化环境中氧化反应顺序、氧化物成分和生成率、以及耗尽层的形成机制。在这些研究的基础上,Parthasarathy等^[16-17]发展了系统的Si、SiC和ZrB₂-SiC的氧化动力学参数计算模型,如图2(c)所示。随着材料微观组织演变模拟计算方法的发展, Ma等^[18]、Chen等^[19]以及Zhang等^[20]分别基于相场法、反应分子动力学和第一性原理分析了SiC的氧化行为。但是这些模型只考虑了氧化过程以及氧化对变形的影响,忽略了氧化过程中的力学作用对化学过程的作用。

Zumpicchiati等^[21]、Dong等^[22]建立了应力对扩散系数影响的模型,发现应力对扩散系数的影响不可忽略。Loeffel等^[23]、Chen等^[24]研究发现应力水平会影响化学反应,模型中采用平均应力描述了整体应力水平。Zhou等^[25]基于蠕变本构描述了ZrB₂陶瓷的氧化过程、Zhao等^[26]、Wang等^[27]基于热力学框架引入应力依赖的化学势模型分别研究了SiC氧化和金属氧化生长过程中力学的影响。这些研究建立了SiC类材料抗氧化膜形成、演化和消失的数理模型,构成了被动氧化的理论框架,为陶瓷基复合材料的氧化机制研究奠定了理论基础。

(3) 基于数据驱动的预测模型

由于缺乏理论方法来分析在多因素作用环境中材料氧化的进展,目前在力平衡、热扩散和质量传递方程同时求解方面存在极大挑战^[28]。然而,基于数据驱动的机器学习方法不需要控制方程来模拟材料的物理响应,为预测多场耦合氧化行为带来了突破性解决思路。Bianco等^[29-30]采用氧化表征文献中创建的多维数据库训练机器学习(ML)模型,准确预测了暴露在空气中的超高温陶瓷材

料的氧化层厚度,如图3(a)和3(b)所示。研究表明,数据驱动的方法可以充分利用已有的实验数据,挖掘已有数据的规律对氧化行为进行预测,从而减少了复杂和昂贵的实验数量。

1.1.2 C/SiC和C/ZrB₂-SiC复合材料高温氧化机制

C/SiC和C/ZrB₂-SiC复合材料由于引入了纤维,其高温氧化行为也更加复杂。

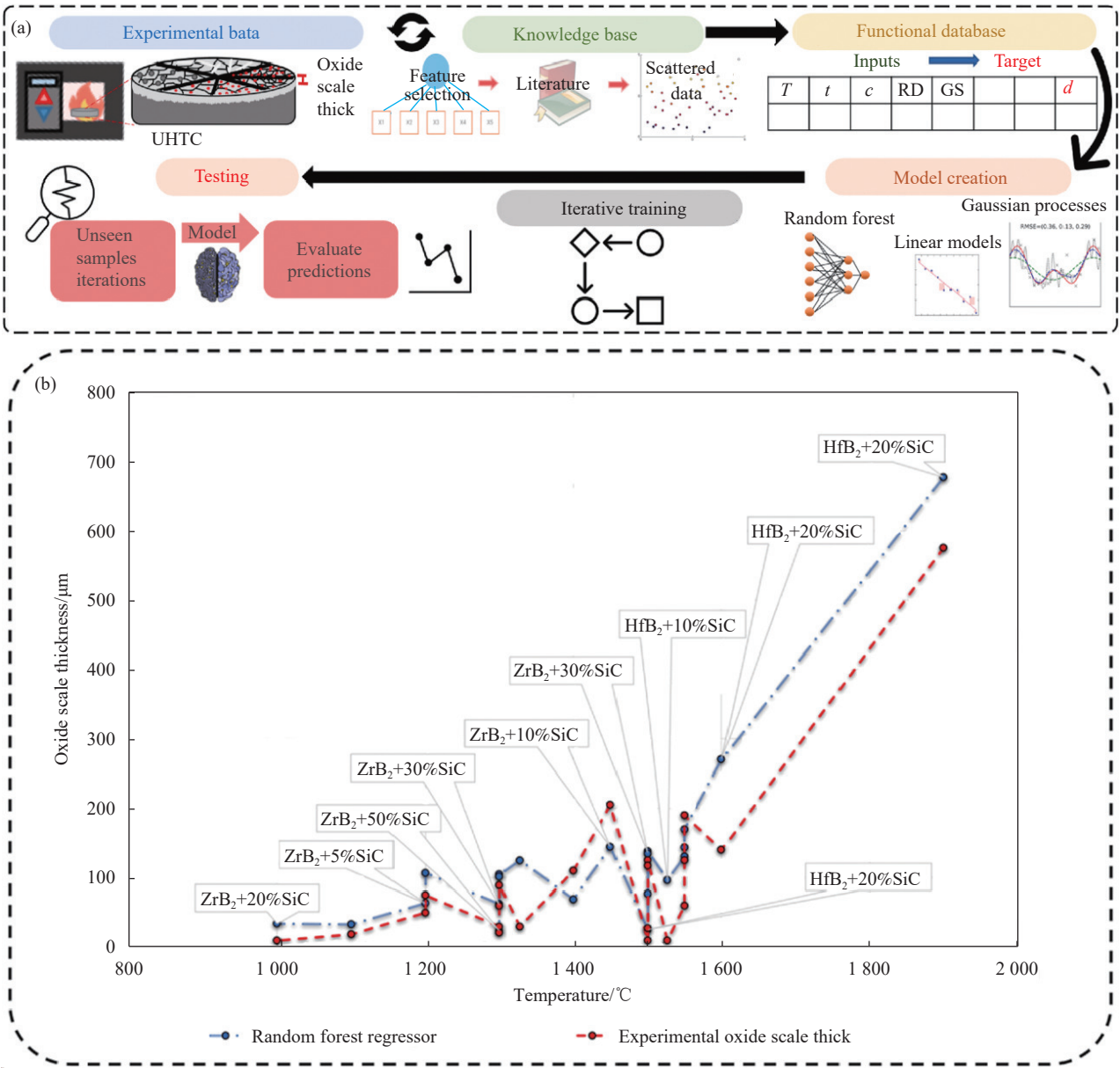
1.1.2.1 C/SiC复合材料高温氧化机制

Halbig等^[31]分别测试了碳纤维和C/SiC复合材料在不同温度下的氧化失重行为,如图4(a)和4(b)所示。Opila和Serra^[32]研究了C/SiC复合材料惰性氧化时表面SiO₂氧化层厚度与氧分压、氧化温度 and 时间的函数关系。由于C/SiC复合材料的制造工艺限制、复合材料间的热匹配性能差异,复合材料内部存在大量初始裂纹和孔隙。已有研究证实这些初始缺陷会诱导氧化,给氧气向内部扩散提供氧化通道,最终在裂纹尖端形成碳纤维的氧化区,出现表面氧化状态^[31,33],如图4(c)和4(d)所示。

已有研究发现,C/SiC复合材料的氧化行为状态大致分为3个阶段:(1)500~800℃,反应控制氧化过程,氧气通过初始缺陷提供的氧化通道扩散到内部与纤维发生反应,并随着温度的升高反应加快。这个阶段,失重率随温度升高而增加,在800℃左右,氧化失重率达到最高;(2)800~1100℃,C/SiC复合材料随着温度的升高逐渐释放热残余应力,并在热膨胀作用下微裂纹逐渐闭合,反应控制逐渐转化为扩散控制。扩散是浓度梯度作用的结果,这一特点由扩散系数决定。扩散系数包含两部分:分子扩散和Knudsen扩散,而这两种扩散类型依赖于裂纹(孔隙)尺寸,裂纹尺寸又与环境温度和材料的热膨胀系数相关。这个温度区间,纤维将会继续氧化;(3)当温度达到1100℃,基体显著氧化,富氧环境下颗粒状SiO₂沿着裂纹壁生长,氧化失重率不断降低,在1300℃形成连续致密氧化膜,弥合裂纹使复合材料整体失重率达到最低。当温度高于1600℃时,SiO₂氧化膜便具有流动性,而流动的氧化膜对内部材料无法起到稳定的保护作用。

1.1.2.2 C/ZrB₂-SiC复合材料高温氧化机制

当氧化温度高于1600℃时,ZrB₂-SiC双相陶瓷氧化后生成的SiO₂(l)-ZrO₂(s)为稳定氧化膜。因此,C/ZrB₂-SiC复合材料拓宽了C/SiC复合材料的服役温度区间。Vinci等^[34]研究了单向C/ZrB₂-



UHTC—Ultra high temperature ceramics; T —Temperature; c —Composition; RD—Relative densification; GS—Grain size; d —Thickness of oxide layer

图 3 数据驱动的方法在陶瓷氧化损伤研究中的应用^[29-30]: (a) 使用从文献中提取的实验数据库训练机器学习 (ML) 以预测氧化损伤; (b) 模型预测氧化层厚度随温度变化和实际值的比较

Fig. 3 Application of data-driven methods in the study of ceramic oxidation damage^[29-30]: (a) Machine learning (ML) trained by the experimental database extracted from the literature to predict oxidative damage; (b) Comparison of model prediction and actual oxide scale thickness values vs. temperature

SiC 复合材料在 1 650℃ 下氧化过程, 发现当陶瓷基体中 SiC 含量大于 15% 才形成致密硼硅酸盐保护膜。Vinci 等^[35] 研究了室温至 1 550℃ 空气氧化条件下 C/ZrB₂-SiC 复合材料的比例变化, 如图 5(a) 所示。发现质量变化信息包含碳氧化失重和基体氧化增重的竞争^[35], 表明当温度高于 1 200℃ 时氧化显著, 但氧化膜仍可以有效保护内部碳纤维的氧化, 如图 5(b) 所示。Zhang 等^[36] 采用氧乙炔烧

蚀测试研究了 C/ZrB₂-SiC 复合材料在 1 800℃ 下氧化层微观结构的变化, 如图 6(a) 所示。结果表明, 氧化层的微结构以及演化主要由温度决定, 在 1 800℃ 下试样表面微结构由表向里可分为玻璃层、氧化层和耗尽层。另外, 通过单向 C/ZrB₂-SiC 复合材料的氧化实验还发现了材料的氧化行为与纤维的取向有关, 如图 6(b) 所示^[34]。因此对于具有复杂纤维预制体结构的陶瓷基复合材料, 其高温

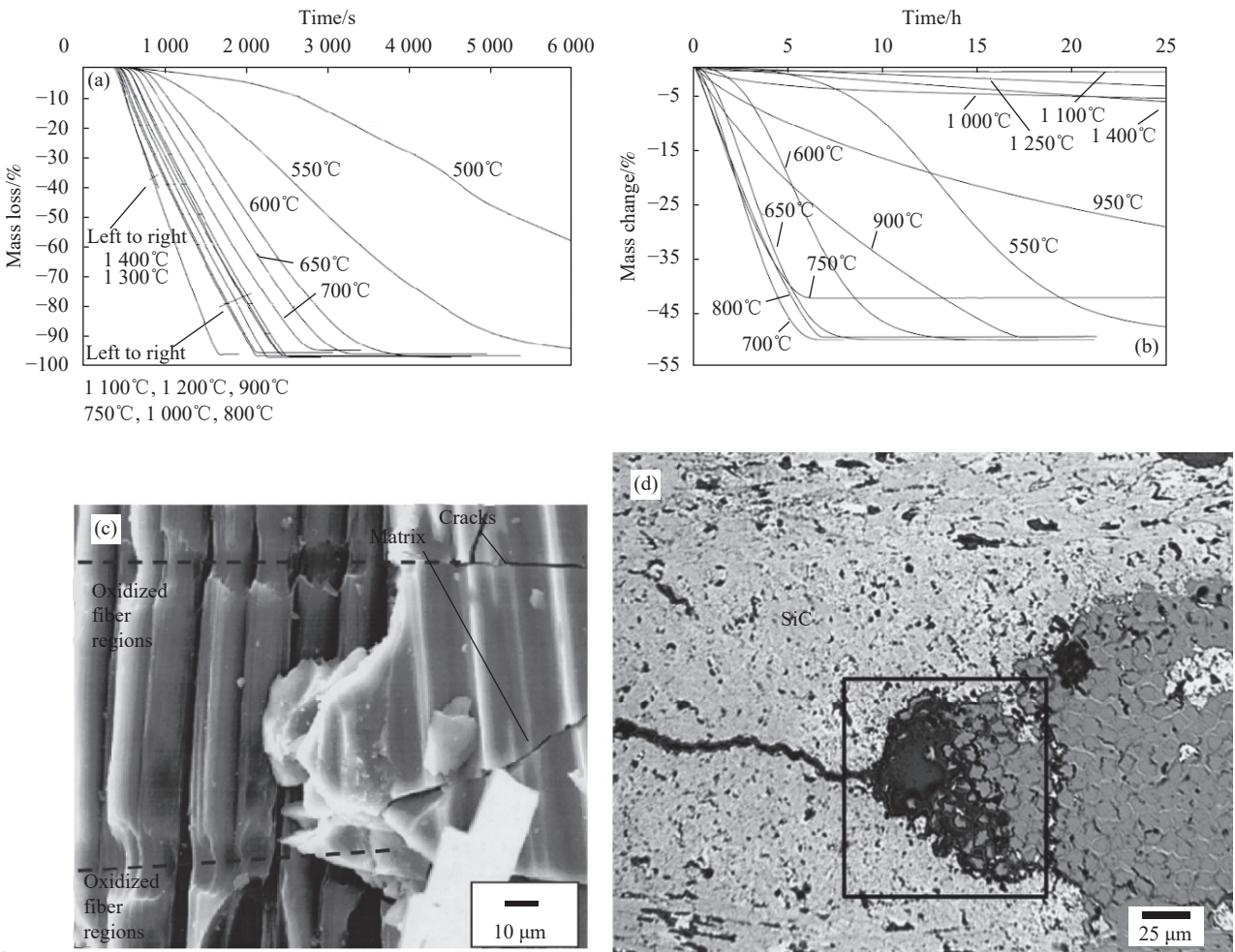


图4 碳纤维与 C/SiC 复合材料的高温氧化行为: (a) T300 碳纤维的恒温氧化失重曲线^[31]; (b) 平纹 C/SiC 复合材料的恒温氧化失重曲线^[31]; (c) 基体裂纹提供氧气通道诱导局部纤维的氧化^[31]; (d) 在裂纹尖端形成的碳纤维消耗区^[33]

Fig. 4 High temperature oxidation behavior of carbon fiber and C/SiC composite: (a) Isothermal oxidation mass loss curves of T300 carbon fiber^[31]; (b) Isothermal oxidation mass loss curves of plain C/SiC composite^[31]; (c) Matrix crack provides oxygen channel to induce local fiber oxidation^[31]; (d) Carbon fiber consumption zone formed at the crack tip^[33]

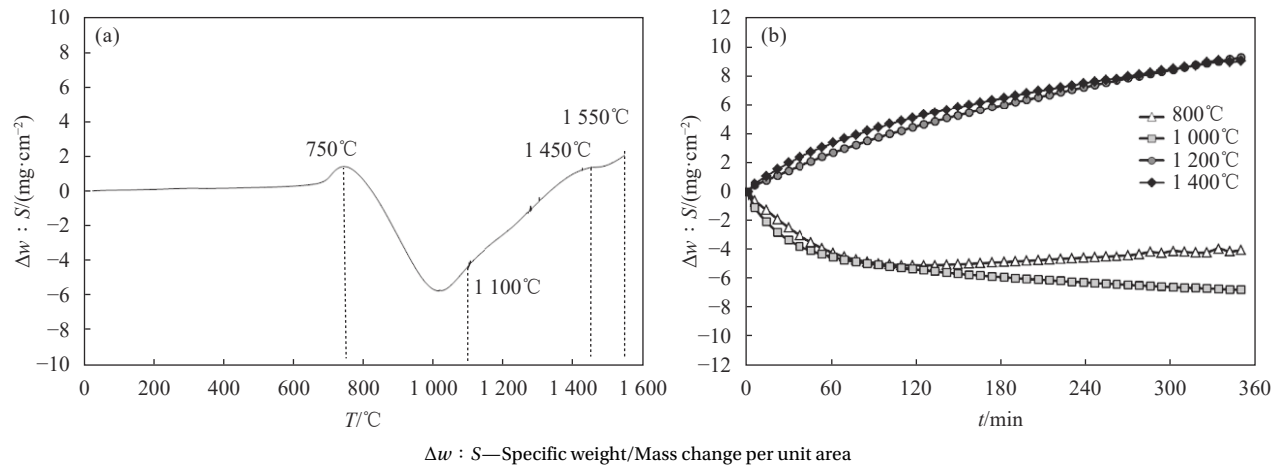


图5 C/ZrB₂-SiC 复合材料的氧化失重^[36]: (a) 试样的比例随温度的变化曲线; (b) 碳氧化失重和基体氧化增重的竞争

Fig. 5 Oxidation mass loss of C/ZrB₂-SiC composites^[36]: (a) Curve of specific gravity of samples with temperature; (b) Competition between carbon oxidation mass loss and matrix oxidation mass gain

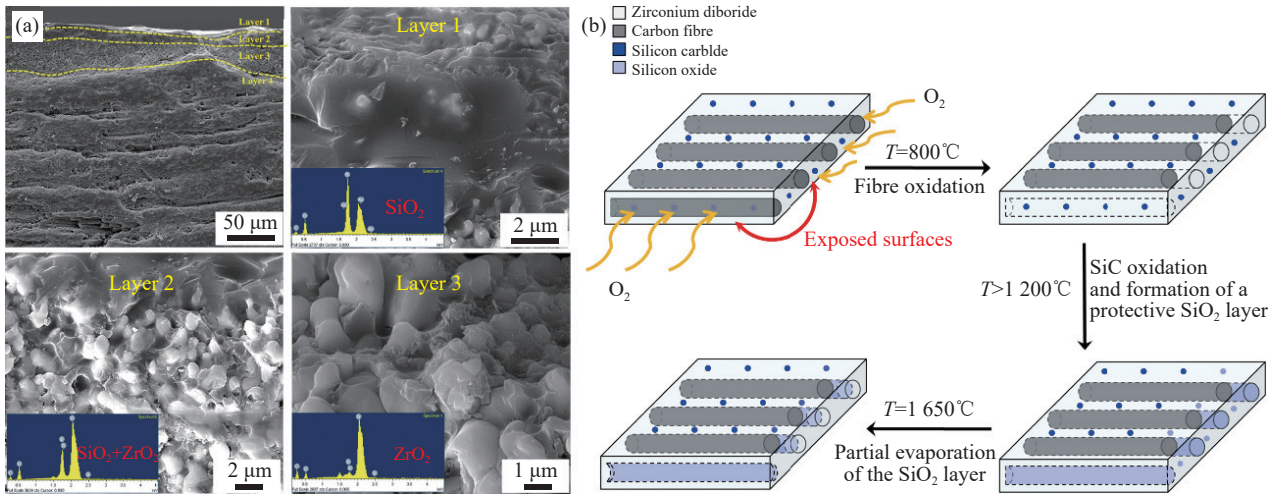


图 6 C/ZrB₂-SiC 复合材料的高温氧化行为: (a) 不同深度的氧化层微结构成分与形貌^[36]; (b) 轴向纤维和横向纤维在空气中的氧化行为示意图^[34]

Fig. 6 High temperature oxidation behavior of C/ZrB₂-SiC composites: (a) Microstructure composition and morphology of oxide layers at different depths^[36]; (c) Oxidation behavior of axial fibers and transverse fibers in air^[34]

氧化行为具有显著的局部特征。同时, 有很多研究工作是通过改变基体的组分配比^[34, 37-38]、进行基体材料改性^[39-40]等方式, 进一步提升了 C/ZrB₂-SiC 复合材料的抗氧化性能, 而其氧化机制会更为复杂。

因此, 对于具有复杂纤维织构和基体组分的 C/ZrB₂-SiC 复合材料, 研究纤维强韧化与基体抗氧化的协同关系还存在很多挑战, 也制约了该材料的微细观结构设计。

1.2 氧化损伤力学实验研究

1.2.1 无应力/应力氧化行为实验研究

碳纤维增韧陶瓷基复合材料在高温、应力和氧化腐蚀等作用下, 由于材料组分、物相和微细观结构等变化, 材料的失效行为变得非常复杂。而理解高温氧化损伤与失效行为之间的相互作用, 对建立碳纤维增韧陶瓷基复合材料多场耦合失效

分析方法至关重要。关于碳纤维增韧陶瓷基复合材料的高温失效研究, 主要还是基于宏观实验。由于高温实验成本较高, 考虑氧化影响以及在高温氧化环境下进行加载研究的实验更少, 因此目前对碳纤维增韧陶瓷基复合材料高温失效的研究数据依然很欠缺。

由 C/SiC 复合材料的高温氧化机制发现初始裂纹会提供氧化通道, 裂纹面扩展位置处碳纤维完全氧化, 导致 C/SiC 复合材料力学性能衰退^[31, 33]。Opila 和 Serra^[32] 发现随着温度升高, 无应力条件下初始裂纹受热膨胀和氧化体积膨胀共同作用下逐渐弥合, C/SiC 复合材料高温力学性能会有所提高, 如图 7(a)~7(c) 所示。Zhang 等^[41] 发现在有氧环境下 C/SiC 复合材料的拉伸强度比真空环境下显著降低, 并通过剪切测试验证了氧化对强度的劣化作用^[42]。Cheng 等^[43-44] 分别在惰性和空气

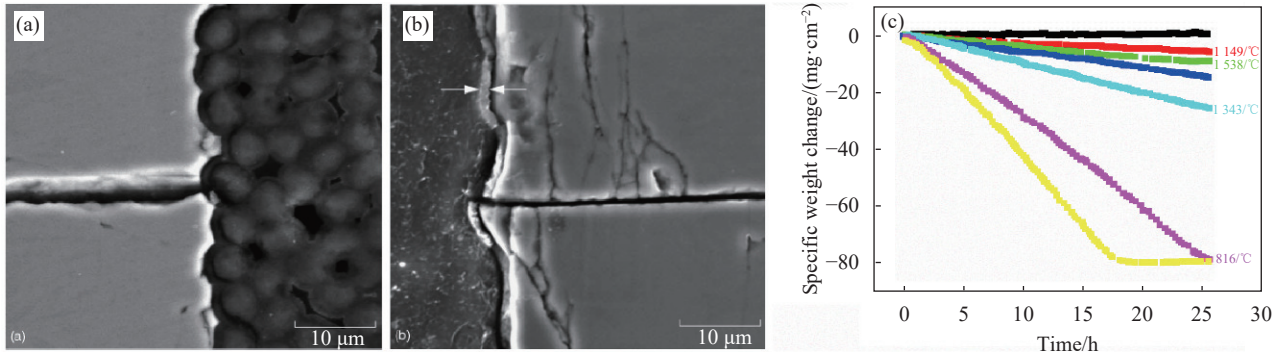


图 7 C/SiC 复合材料的裂纹闭合行为^[32]: ((a), (b)) 高温氧化后基体裂纹弥合; (c) 裂纹闭合导致性能提升

Fig. 7 Crack closure behavior of C/SiC composites^[32]: ((a), (b)) Crack closure in SiC matrix after high temperature oxidation; (c) Crack closure leads to improved performance

气体环境下,对二维平纹 C/SiC 复合材料拉伸和弯曲断裂行为进行了实验研究,发现在惰性气氛中弯曲强度表现出与拉伸强度相似的温度依赖性,但在高温空气中弯曲强度和拉伸强度表现出不同的温度依赖性。这表明,在纤维氧化损伤的诱导下, C/SiC 复合材料的裂纹偏转、界面脱粘以及纤维拔出等增韧机制发生了改变。Cheng 等^[44]对 C/SiC 复合材料在室温至 1 800℃ 空气中的弯曲行为进行了研究,发现在温度高于 400℃ 时,氧化损伤降低了碳纤维的抗拉强度;在温度高于 1 300℃ 时 SiC 基体发生氧化而生成 SiO₂,提高了界面附着力;在温度高于 1 600℃ 时 SiC 基体被明显氧化而产生开裂。因此,保护碳纤维免受氧化是 C/SiC 复合材料在 400~1 300℃ 长期应用的关键,而在 1 600℃ 以上的氧化环境中应用 C/SiC 复合材料的主要挑战是提高基体的抗氧化性。针对 C/ZrB₂-SiC 复合材料,研究工作主要是关于高温无氧环境下材料的热力响应和损伤模式^[37]、热冲击后的残余力学性能^[35],而缺乏揭示高温氧化对复合材料强度性能、失效模式以及增韧机制的影响。

为了深入研究外载荷对碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化的影响, Halbig 等^[31]开展了在空气环境下感应加热的应力氧化实验,结果表明,拉伸应力降低了裂纹闭合效应,裂纹愈合温度升高。Luan 等^[45]通过对 C/SiC 复合材料的拉伸蠕变行为研究,发现应力会增加内部缺陷,纤维氧化与裂纹扩展互相诱导,载荷会导致损伤机制发生转变,如图 8(a)~8(c) 所示。因此为了建立氧化损伤模型,需要知道材料在实际载荷作用下的损伤行为。

对于脆性材料,载荷作用下会产生新损伤,

如图 9(a) 所示,并且裂纹的产生和演化与纤维结构、界面参数、组分含量和性能等因素有关^[46-47]。因此引入纤维后,基体内裂纹的分布特征显著影响着 C/SiC 和 C/ZrB₂-SiC 复合材料的氧化行为。对于具有复杂微结构的 C/SiC 和 C/ZrB₂-SiC 复合材料,其氧化行为与环境温度和局部结构相关。Micro-CT 作为全场无损检测技术,可以获取材料内部的微结构变化特征,被广泛应用于复合材料的损伤表征。Micro-CT 最初被研究者用来表征和统计陶瓷基复合材料的孔隙特性^[48-49],随着实验设备的不断更新进步,有文献将 Micro-CT 结合原位加载研究了微结构对复合材料中裂纹的产生和演化的影响^[50-51]。然而仅有极少数的研究单位自主研发基于 CT 的高温加载实验平台,分析了陶瓷基复合材料在高温氧化环境和力学加载耦合下的实时损伤行为^[50, 52-54],如图 9(b) 和 9(c) 所示。因此,目前国内外依然缺乏采用原位 CT 等先进观测分析手段表征材料实时氧化损伤的研究工作,需要进一步发展基于原位观测的氧化损伤分析方法。

1.2.2 冲击损伤后氧化行为研究实验

可重复使用飞行器的热防护材料服役生命周期包括起飞、在轨、再入、着陆和地面运行 5 个阶段,其中一些阶段对材料的抗冲击性能有具体要求。2022 年美国战略与国际研究中心 (CSIS) 在新发表的白皮书中提出了一种反高超音速武器的新概念:充满灰尘的“微粒弹头”,其本质是通过高超声速飞行器自身的极端速度导致热防护材料结构损坏或不可预测的空气动力学效果,达到拦截的目的。由于热防护材料表面所处的服役环境复杂,表面损伤对材料整体防隔热功能、高温

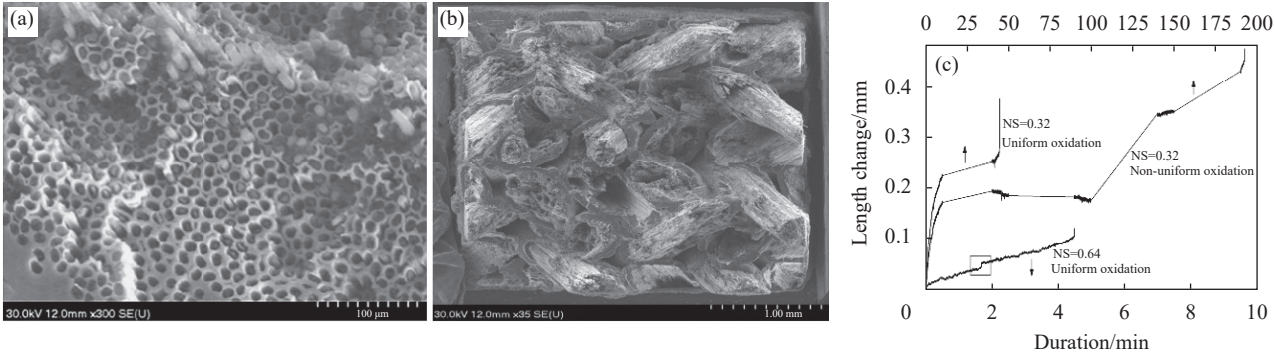


图 8 C/SiC 复合材料的应力氧化行为^[45]: (a) 均匀与非均匀氧化共存形貌 (归一化应力 NS=0.32); (b) 非均匀氧化形貌 (归一化应力 NS=0.64); (c) 在不同应力氧化机制下 C/SiC 复合材料的长度变化

Fig. 8 Stress oxidation behavior of C/SiC composites^[45]: (a) Uniform/non-uniform fiber oxidation coexistence (Normalized stress NS=0.32); (b) Non-uniform fiber oxidation (NS=0.64); (c) Length changes of C/SiC composites under different stress oxidation mechanisms

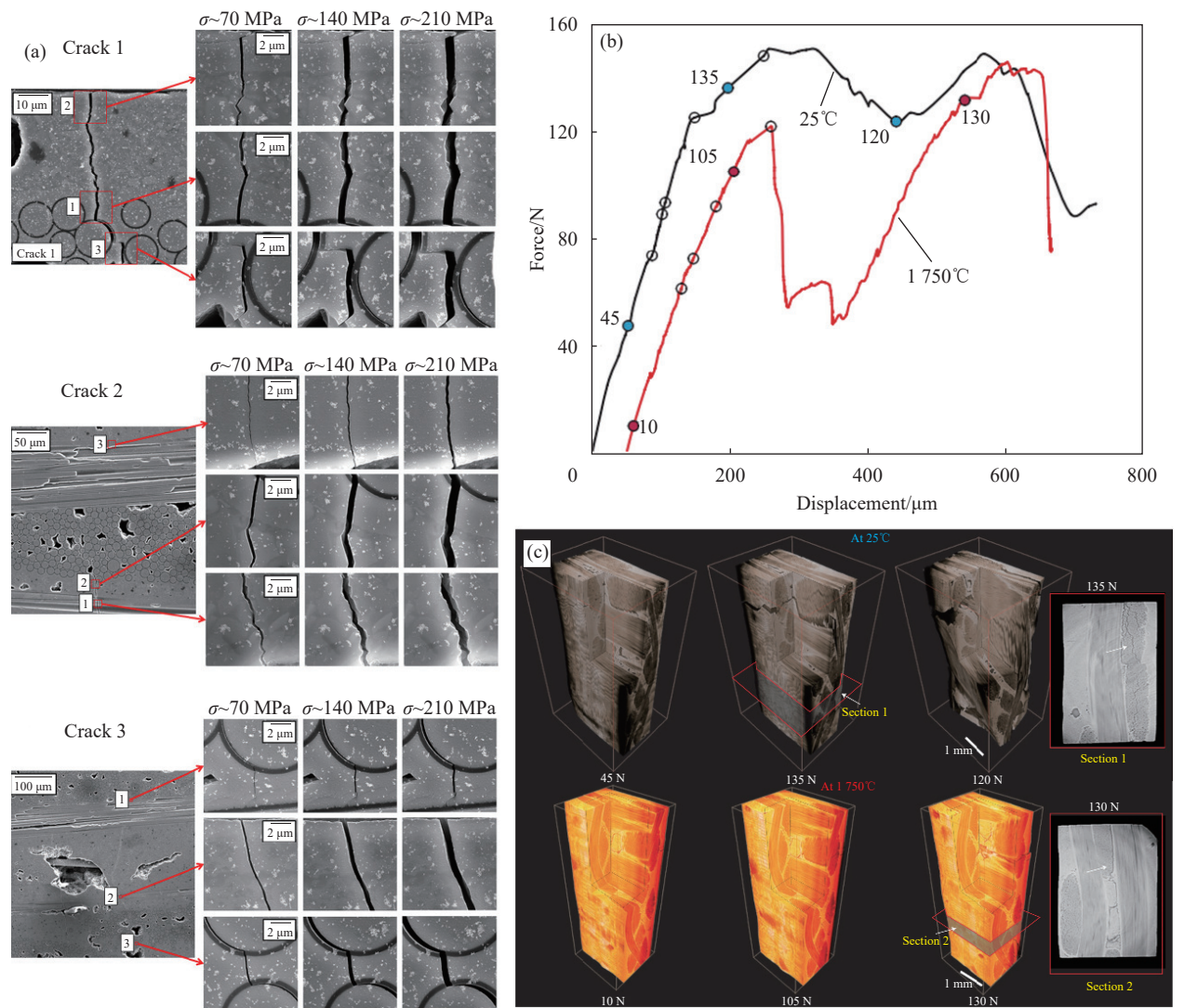


图9 C/SiC 复合材料的耦合失效行为: (a) 拉伸载荷作用下裂纹的演化与局部纤维结构相关^[47]; ((b), (c)) 基于原位 Micro-CT 表征 SiC/SiC 的应力氧化力学行为和结构特征^[53]

Fig. 9 Coupling failure behavior of ceramic matrix composites: (a) Evolution of cracks under tensile load is related to local fiber structure^[47]; ((b), (c)) Characterization of stress oxidation mechanical behavior and structural characteristics of SiC/SiC based on in-situ Micro-CT^[53]

氧化行为和结构稳定性的影响至关重要。NASA 针对可重复使用飞行器的防隔热材料开展了大量的低速和高速冲击实验^[55-56]。在低速冲击情况下材料表面会出现微裂纹或者冲击嵌入材料内部,在高速冲击情况下会贯穿材料并且对冲孔正、背面附近区域造成大面积分层损伤。在哥伦比亚号航天飞机失事后,国内外突显出前所未有的与陶瓷基复合材料部件制造缺陷和环境/力学耦合损伤有关的担忧。

与金属合金材料不同,陶瓷基复合材料在服役过程中受到冲击后不能发生塑性变形吸收冲击能量,容易在材料表面形成裂纹或者产生陶瓷层的剥落。为了进一步研究冲击损伤对陶瓷基复合

材料高温氧化行为的影响, Xue 等^[57] 对航天飞机关键部位所用的 SiC 涂层 C/C(SiC-C/C) 复合材料进行了冲击损伤和氧乙炔烧蚀研究, 如图 10(a) 所示。结果表明烧蚀面积、烧蚀边界和烧蚀速率均受到冲击速度的影响, 涂层与 C/C 复合材料基材之间的界面形态是影响涂层损伤深度和高温冲击损伤后 C/C 复合材料结构使用时间的重要因素。 Yao 等^[58] 用 SiC 涂层损伤面积和等温氧化质量损失表征了 C/SiC 复合材料低速冲击后的损伤及其冲击损伤后的氧化行为, 如图 10(b) 所示。研究发现随着冲击能量在 0 J 到 5 J 增加时, 氧化机制由扩散控制的局部氧化逐渐转变为反应控制的均匀氧化。

这些研究结果表明冲击从两个方面影响陶瓷基复合材料: (1) 内部开裂和分层导致力学性能下降; (2) 涂层功能退化导致氧化性能的严重退化。

1.3 氧化损伤模型研究

在采用动力学分析实验获得材料表观动力学参数基础上, 目前已经发展了各种理论计算与数值模型来模拟碳纤维增韧陶瓷基复合材料的氧化损伤力学行为, 主要包括宏观氧化模型、细观氧化模型、多尺度氧化模型和应力氧化耦合失效模型。

1.3.1 宏观氧化模型

在宏观模型研究方面, Sullivan^[59]将 C/SiC 复合材料视为连续均匀材料, 基于多孔介质理论和质量守恒方程建立了宏观氧化模型, 描述了碳的氧化和整体复合材料的失重。Halbig 等^[60]采用有限差分的方法对不同温度下的氧化主控因素(反应速率、扩散速率)进行了计算研究, 如图 11(a)

所示。国义军等^[5]建立考虑基体主动、被动以及氧化状态互相转化时的通用烧蚀数理模型, 计算了 C/SiC 复合材料的氧化动力学参数。基体氧化会使裂纹弥合, 进而导致氧气的扩散速率降低。而强度退化主要是由于纤维氧化后力学性能衰退, 导致复合材料的有效承载面积减少。

宏观氧化模型是预测纤维增韧陶瓷基复合材料氧化行为的实用方法, 但是宏观氧化模型输入参数的物理意义不清晰。首先, 宏观氧化模型参数需要通过实验获取, 难以在复杂载荷工况下应用。其次, 宏观氧化模型不适用于具有复杂微观结构的材料氧化建模, 不能直观地反映氧化对复合材料局部状态的影响。

1.3.2 细观氧化模型

在细观模型研究方面, Lamouroux 等^[61]通过细观氧化建模分析了氧气沿预制裂纹向内部扩散与基体内部碳纤维发生氧化反应的复杂过程。在

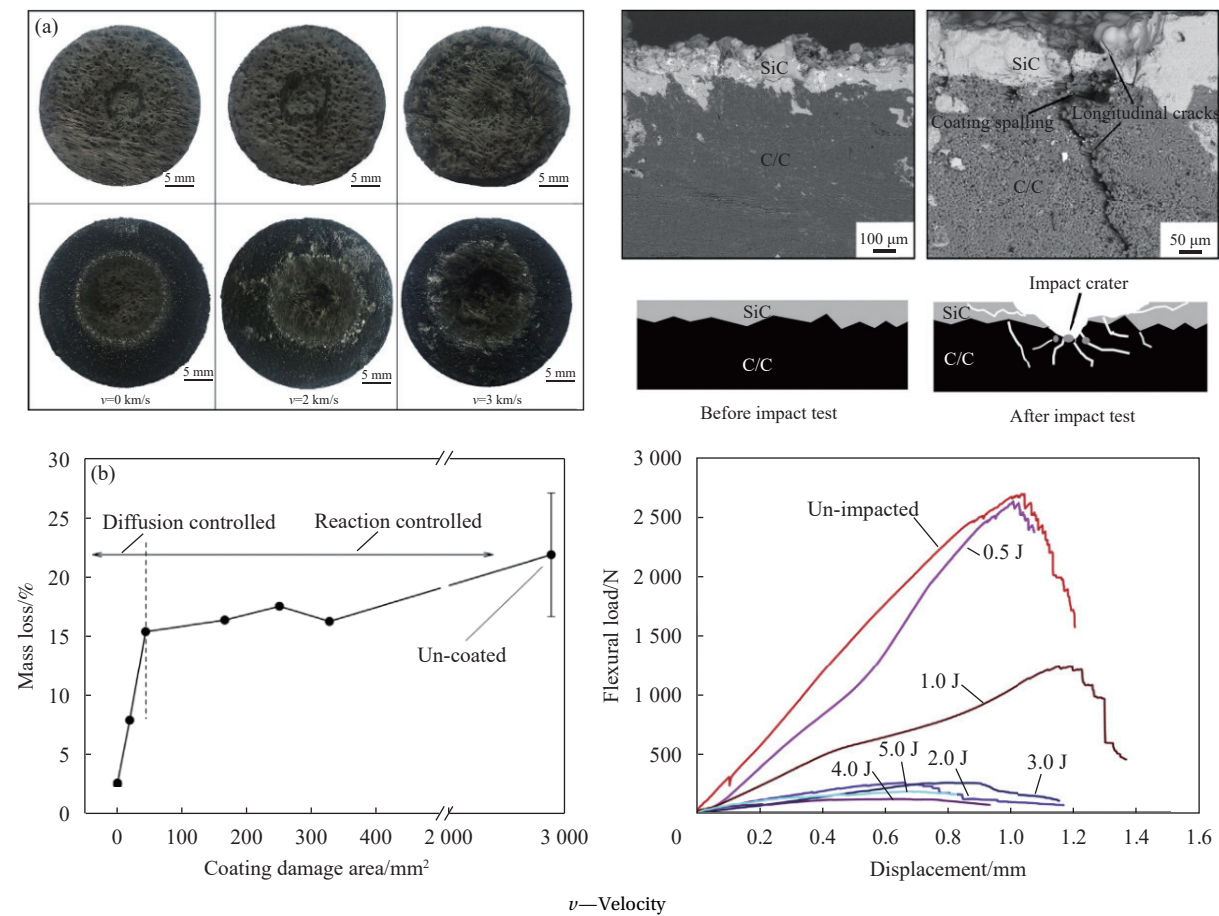
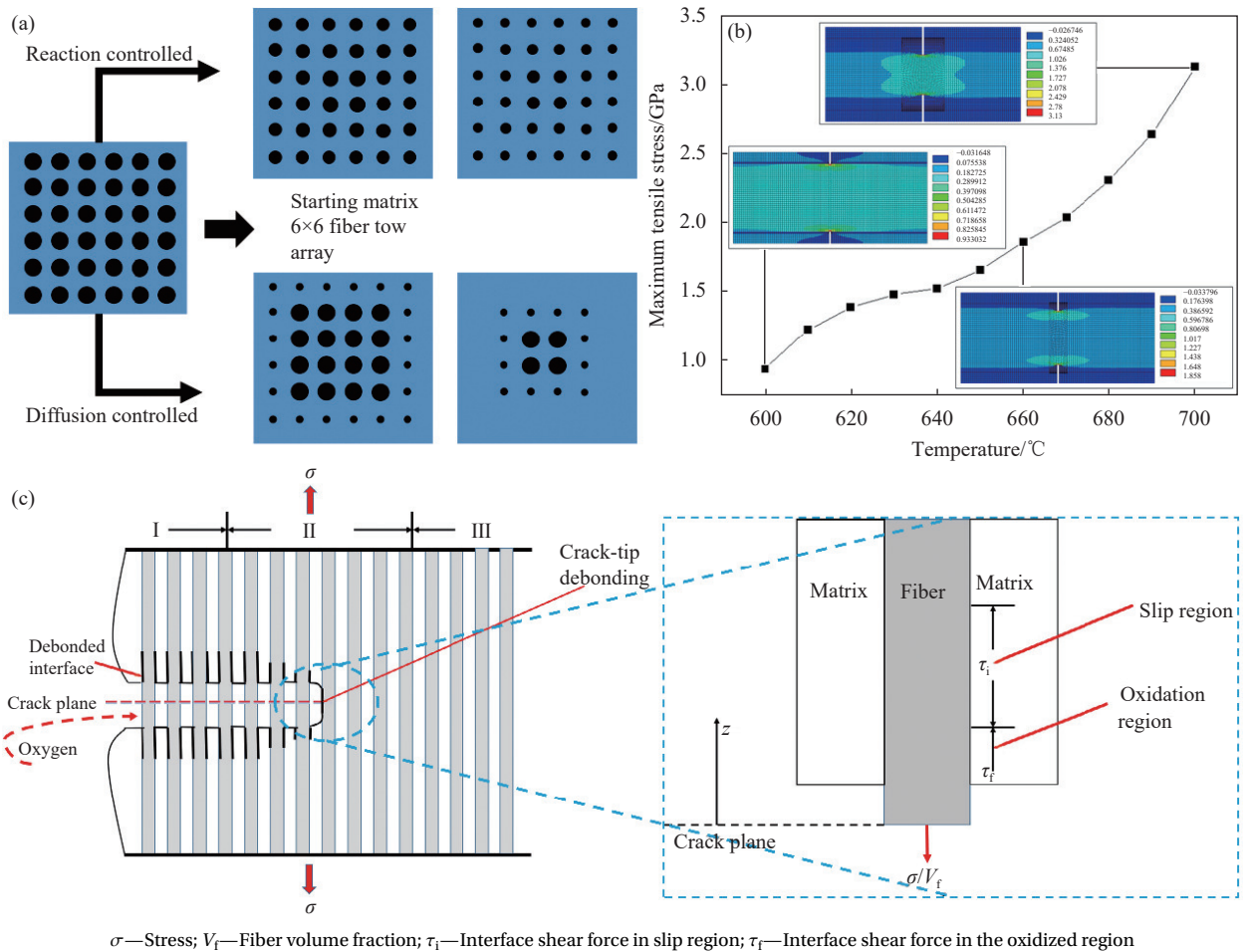


图 10 陶瓷基复合材料冲击损伤实验以及剩余性能研究: (a) 氧乙炔冲击后 C/C 复合材料和 SiC-C/C 复合材料氧化测试与损伤表征^[57]; (b) 氧化质量损失与涂层冲击损伤面积的关系以及 C/SiC 复合材料剩余弯曲性能^[58]

Fig. 10 Impact damage experiment and residual performance study of ceramic matrix composites: (a) Oxidation test and damage characterization of oxyacetylene on C/C composites and SiC-C/C composites after impact^[57]; (b) Relationship between oxidation mass loss and impact damage area of coating and C/SiC residual bending properties of composites^[58]



σ —Stress; V_f —Fiber volume fraction; τ_i —Interface shear force in slip region; τ_o —Interface shear force in the oxidized region

图 11 陶瓷基复合材料的宏观细观氧化模型: (a) 基于不同控制因素的宏观氧化模型^[60]; (b) 建立考虑预制裂纹的纤维横向氧化细观有限元模型^[62]; (c) 基于剪滞理论的细观氧化损伤模型^[65]

Fig. 11 Macro and meso scale oxidation models of ceramic matrix composites: (a) Macro oxidation model based on different control factors^[60]; (b) Meso finite element model of fiber transverse oxidation considering prefabricated cracks^[62]; (c) Meso oxidation damage model based on shear lag theory^[65]

不考虑基体氧化对气体扩散影响的前提下, Xu 等^[62]也建立了具有预制裂纹的 C/SiC 复合材料有限元单胞, 计算出了纤维径向氧化后形成的轮廓线, 进而预测了单胞的剩余最大拉伸应力, 如图 11(b) 所示。Sun 等^[63]结合质量损失率和强度失效模型研究了单裂纹、随机多裂纹下不同环境因素对 C/SiC 复合材料氧化剩余强度的影响。

还有一类是基于剪滞理论的细观建模方法, 例如 Casas 和 Martinez-Esnaola^[64]提出了一种考虑界面氧化的蠕变-氧化模型, 该模型可以很好地计算出氧化长度。Li 等^[65]基于剪滞理论建立了考虑界面脱粘滑移、氧化温度和时间基体开裂应力计算模型, 研究了纤维和基体内的应力分布, 如图 11(c) 所示。在此模型的基础上, Deng 等^[66]进一步考虑了热残余应力对基体开裂应力的影响。然而, 这类基于剪滞理论的建模方法不包含氧化动力学

信息, 并且假设基体完全开裂, 不适用于应力极限低于比例极限条件下材料的力学行为表征。

1.3.3 多尺度氧化模型

多尺度氧化模型是结合材料在不同尺度的主要特征所建立的分析模型。针对气体浓度分布很难确定的问题, Lee 和 Sundararaghavan^[67]认为氧传输的主要机制是浓度和压力梯度通过基体中的孔隙(或裂纹)驱动气体扩散, 提出了一种用于解决惰性多孔 SiC 基体中碳纤维氧化问题的非线性宏-微观耦合二维有限元模型(图 12(a)), 利用宏观均匀性条件导出了微观模型的等效扩散系数, 并且宏观模型通过使用连续场来模拟氧的扩散过程, 如图 12(b) 所示。然而纤维氧化使得基体内部孔隙率增大, 浓度梯度通过基体内部孔隙驱动扩散气体的能力会发生改变, 但是在该耦合分析模型中并未考虑孔隙演化与纤维氧化的相互作用机制。

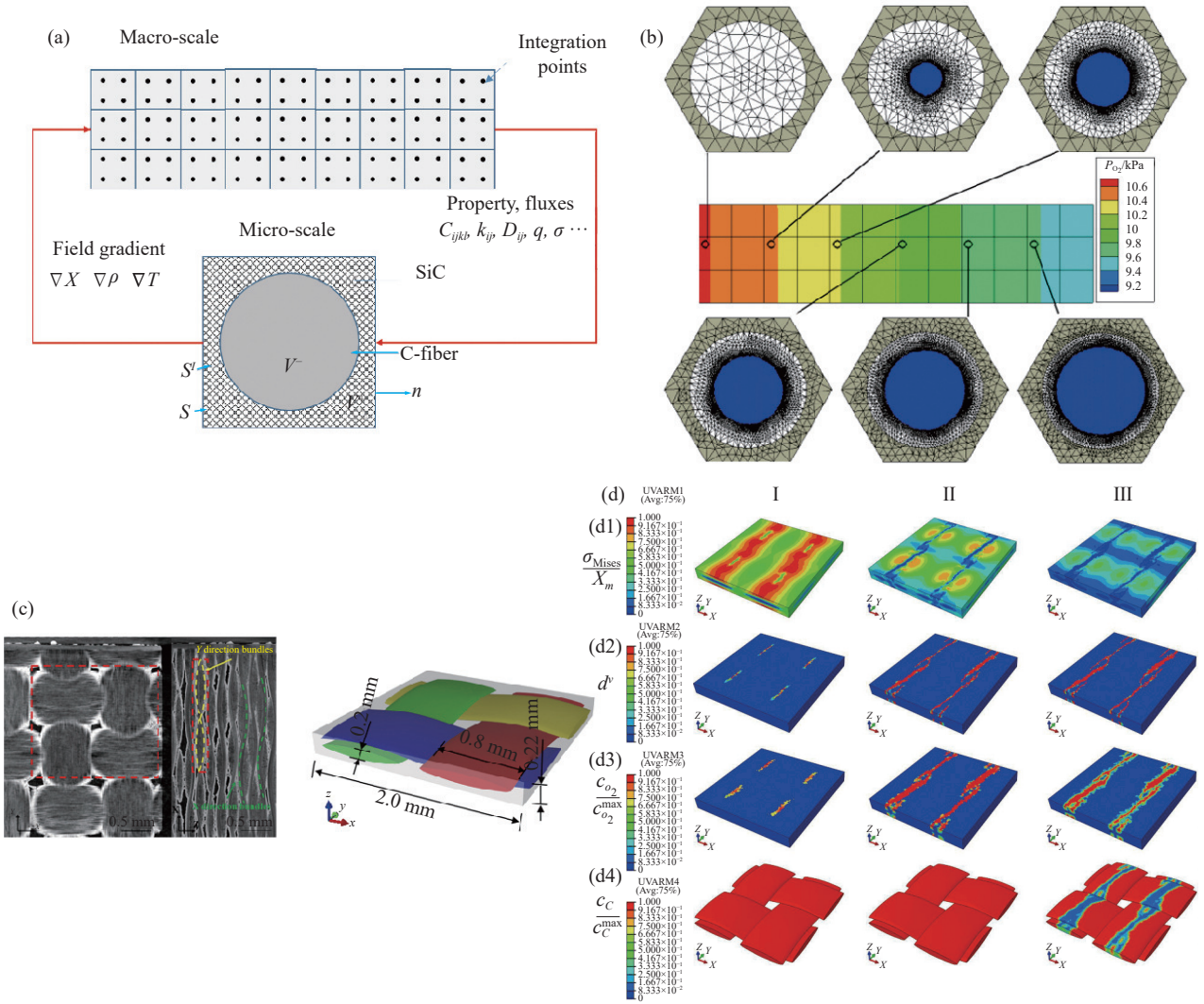
值得关注的是，上述的宏细观以及多尺度氧化损伤模型，在关于力和氧化耦合作用建模时，主要是考虑了氧化反应对材料性能的劣化影响。从大量的实验研究可以发现存在外部载荷对材料的氧化失效的影响并且较为显著，因此无应力氧化模型在陶瓷基复合材料的剩余力学性能表征方面存在明显的局限性。

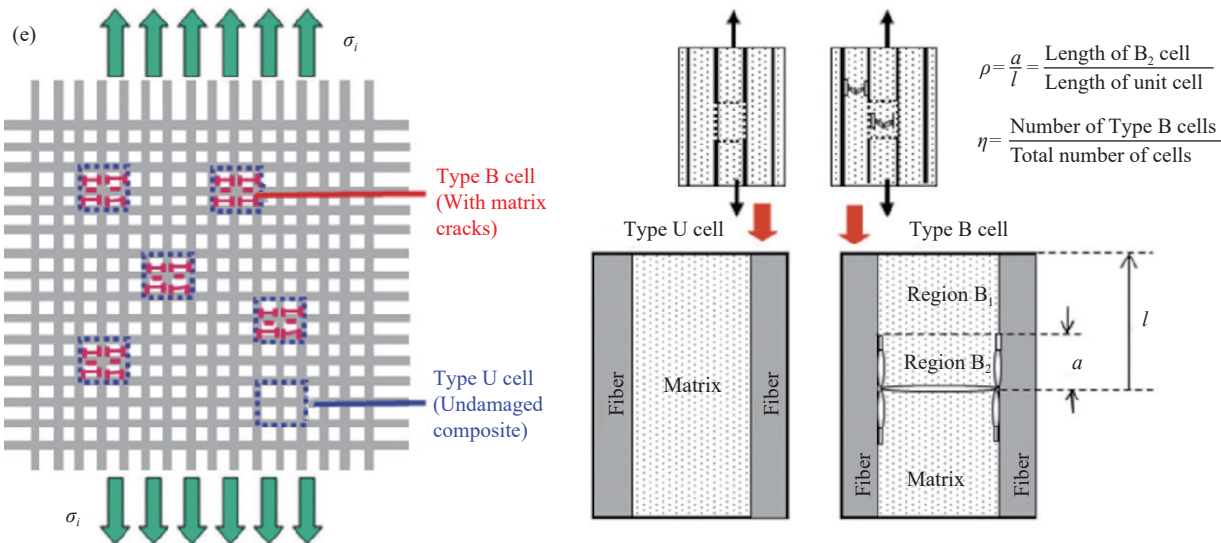
1.3.4 应力氧化耦合失效模型

为了考虑力学因素对氧化反应的影响，Mei等^[68]建立了综合考虑物理和化学机制作用的宏观应变演化模型，该模型可以用来预测应变限制下的C/SiC使用寿命，模型中温度和应力是通过改变陶瓷基复合材料的裂纹张开位移来改变其氧化动力学机制。Luan等^[69]基于前期的应力氧化实验结果建立了多承载区模型，将温度、载荷和氧化等因素纳入到裂纹宽度方程中，但模型中没有考虑高应力下纤维脱粘导致基体裂纹的额外张开，

因此当载荷较大时预测结果高于实验值。以上模型考虑了力学加载和基体内氧化扩散的耦合作用，但是纤维增韧陶瓷基复合材料的几何形状十分复杂，载荷作用不仅会造成初始损伤的演化，还有导致新损伤的萌生，且损伤依赖于局部应力、材料性能和微结构等诸多因素。

为了考虑载荷作用下基体损伤演化对氧气扩散的影响，Zhao等^[26]采用线弹性的损伤本构描述基体的裂纹状态，并假设氧气分子的扩散系数是损伤因子的函数，建立起了氧化程度依赖的损伤本构，模拟了下C/SiC复合材料细观单胞的耦合损伤，如图12(c)和12(d)所示。但是该模型的温度适应性局限于900℃以下，碳纤维的氧化程度由基体裂纹内氧气扩散的控制，模型中并未考虑基体的氧化。然而对于纤维增韧陶瓷基复合材料，900℃以下并非被感兴趣的温度范围。实际服役的环境温度会超过SiC的氧化温度，并且随着温





P_{O_2} —Oxygen partial pressure; ∇X —Displacement gradient; $\nabla \rho$ —Density gradient; ∇T —Temperature gradient; C_{ijkl} —Stiffness coefficient; K_{ij} —Thermal conductivity; D_{ij} —Diffusion coefficient; q —Net flux; n —External normal direction; S, S' —Outer and inner boundaries; V^* —Volume occupied by fibers; V^* —Volume occupied by materials other than fibers; p —Length ratio; η —Number ratio

图 12 陶瓷基复合材料的耦合失效模型: (a) 非线性宏-微观耦合二维有限元模型^[68]; (b) 氧气浓度计算结果^[68]; (c) 基于 Micro-CT 建立的细观单元模型^[26]; (d) 基于用户子程序的氧化损伤模拟云图^[26]; (e) 结合氧化动力学和渐进损伤模型的失效分析方法^[71]

Fig. 12 Coupling failure model of ceramic matrix composites: (a) Nonlinear macro micro coupled two-dimensional finite element model^[68]; (b) Oxygen concentration calculation^[68]; (c) Meso model based on Micro-CT^[26]; (d) Oxidation damage cloud figure simulated by user subroutine^[26]; (e) Failure analysis method combining oxidation kinetics and asymptotic damage models^[71]

度的升高，氧化机制会发生改变。建立考虑基体被动氧化的热力氧耦合模型对准确预测中高温(900℃ 以上)环境下的纤维增韧陶瓷基复合材料力学行为十分重要。

另外，也有学者通过量化裂纹来表征应力对氧化的影响。Chen 等^[70]采用裂纹宽度与应力函数关系对含基体裂纹氧化动力学模型中的初始基体裂纹宽度进行修正，建立了应力氧化动力学模型，并且研究发现在基体裂纹愈合之前，裂纹底部的氧气浓度差异不大。Santhosh 等^[71]聚焦于被动氧化，考虑了氧化产物对氧化速率的影响。结合氧化动力学和渐进损伤模型，提出了一种考虑基体氧化蠕变的微观建模方法，如图 12(e) 所示，其中应力对氧化行为的影响是通过裂纹数量描述。

为了满足极端复杂的服役环境，会进一步对碳纤维增韧陶瓷基复合材料开展微观结构设计 and 组分调控的研究工作，从而会对碳纤维增韧陶瓷基复合材料力学损伤和氧化损伤耦合失效分析模型提出更大的挑战。

2 总结与展望

2.1 现状总结

(1) 高温氧化机制研究

通过静态和动态氧化测试结合微观观测技

术揭示了 SiC 组分主、被动氧化机制以及 ZrB₂-SiC 的全温区非烧蚀的形成机制。在高温氧化机制的理论基础上，又发展了陶瓷材料氧化膜形成、演化和损失的数理计算模型，构成了系统的惰性氧化理论框架。引入纤维后，陶瓷基复合材料内部的孔隙、裂纹以及纤维氧化后的孔洞成为氧气向内部运输的通道。随着温度和氧分压的变化，存在反应和扩散控制的这两种不同的氧化主控因素。通过形态学分析揭示了陶瓷基复合材料的氧化行为与环境温度和局部结构相关。

(2) 氧化损伤力学实验研究

在碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化后剩余强度测试方面，氧化损伤累积会弱化碳纤维增韧陶瓷基复合材料内部的裂纹偏转、界面脱粘以及纤维拔出的增韧机制，导致用于结构的材料力学性能降低和功能失效。氧化后碳纤维增韧陶瓷基复合材料的剩余强度具有温度依赖性。氧化在陶瓷基体尚未形成氧化愈合的保护机制的“中高等”温度条件(约 1 100℃)下是最具破坏性的。

与无应力氧化条件下相比，在应力氧化中拉伸载荷作用下的裂纹扩展与纤维氧化会互相诱导。局部的拉伸应力会延迟裂纹闭合的时间和促进纤维的暴露氧化，进而改变裂纹扩散控制的氧化机

制, 最终碳纤维增韧陶瓷基复合材料表现出显著的耦合失效特征。

目前国内外在评估表面冲击损伤对碳纤维增韧陶瓷基复合材料高温氧化行为影响方面的研究十分缺乏, 然而已有研究量化了冲击能量与碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化行为的关联性。冲击损伤通过改变氧化控制因素, 进而影响碳纤维增韧陶瓷基复合材料的整体防隔热性能, 这严重限制了可重复使用飞行器的发展。

(3) 氧化损伤模型研究

在微观尺度组分氧化数据、细观尺度结构损伤和宏观尺度力学性能退化规律的分析基础上, 发展了各种计算模型来模拟碳纤维增韧陶瓷基复合材料的氧化行为。

在宏观模型方面, 主要是通过多孔介质理论和质量守恒方程建立了均质连续氧化模型, 揭示了反应/扩散控制特征和应力效应, 在一定温度范围内成功预测了复合材料的失重情况。但是宏观模型不能解释碳纤维增韧陶瓷基复合材料局部的氧化损伤行为, 这些氧化行为强烈依赖于复杂的局部微细观结构特征。

微细观模型可以采用适当的均质化技术实现尺度之间的信息传递。氧化动力学建模能够可靠地将组分氧化特性引入到具体微细观模型中来研究碳纤维增韧陶瓷基复合材料氧化行为和氧化后的剩余力学性能。

针对具有复杂微结构的异形结构件, 建立耦合微观氧化行为和宏观扩散过程的多尺度模型, 可以同时模拟出均匀化尺度氧气浓度分布和组分材料尺度氧化损伤程度。目前的耦合多尺度模型中主要考虑了氧化行为对纤维的损伤作用, 缺乏考虑孔隙演化与纤维氧化的相互作用机制, 也缺乏考虑基体氧化和载荷作用下基体损伤演化对气体扩散的影响。

2.2 研究展望

热防护用碳纤维增韧陶瓷基复合材料具有典型的多组分、多尺度和多物理场耦合特性, 对材料组成、成型工艺、载荷环境等因素非常敏感。因此, 研究高温环境下碳纤维增韧陶瓷基复合材料耦合氧化损伤表征的实验和氧化模型需要有更进一步的发展。

(1) 在氧化损伤实验方面, 应研究能够模拟温度、气体流量以及粒子冲刷等自然极端服役环境

的测试设备和具有更高空间分辨率和相位分辨率的原位观测技术。

(2) 在氧化模型方面, 应重视服役环境中不同类型损伤的多种物理机制竞争和相互作用机制, 进而建立更适合描述物理化学耦合过程的计算方法。从热力学的角度来看, 力学损伤、化学损伤等不同形式的损伤都存在能量耗散, 而能量耗散是材料性能衰退不可逆性的基本测度和主要特征。能量耗散可以在不可逆热力学的背景下通过熵增来量化, 允许将多种竞争和协同原因的退化机制结合起来。最有优势的是这些退化机制可以用物理可测的量来明确表达, 因此采用结合实验测试和熵增理论建模来表征碳纤维增韧陶瓷基复合材料的氧化损伤是具有较大潜力的发展方向。

参考文献:

[1] UYANNA O, NAJAFI H. Thermal protection systems for space vehicles: A review on technology development, current challenges and future prospects[J]. *Acta Astronautica*, 2020, 176: 341-356.

[2] SAIROCZAK D, SMITH H. A review of design issues specific to hypersonic flight vehicles[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2016, 84: 1-28.

[3] 关春龙, 李垚, 赫晓东. 可重复使用热防护系统防热结构及材料的研究现状 [J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(6): 7-11.

GUAN Chunlong, LI Yao, HE Xiaodong. Research status of structures and materials for reusable TPS[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2003, 33(6): 7-11(in Chinese).

[4] 包为民. 可重复使用运载火箭技术发展综述 [J]. 航空学报, 2023, 44(23): 629555.

BAO Weimin. A review of reusable launch vehicle technology development[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2023, 44(23): 629555(in Chinese).

[5] 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 [M]. 北京: 科学出版社, 2019: 12.

GUO Yijun, SHI Weibo, ZENG Lei, et al. Mechanism of ablative thermal protection applied to hypersonic vehicles[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd., 2019: 12(in Chinese).

[6] SHVYDYUK K O, NUNES-PEREIRA J, RODRIGUES F F, et al. Review of ceramic composites in aeronautics and aerospace: A multifunctional approach for TPS, TBC and DBD applications[J]. *Ceramics*, 2023, 6(1): 195-230.

[7] WEI F, ZHANG Y, LEI L, et al. High-frequent pulsing ablation of C/C-SiC-ZrB₂-ZrC composite for different cycles to 2000 times in plasma[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(2): 553-562.

[8] MILLER-OANA M, CORRAL E L. High-temperature iso-

- thermal oxidation of ultra-high temperature ceramics using thermal gravimetric analysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2): 619-626.
- [9] GRIGORIEV O N, STEPANENKO A V, VINOKUROV V B, et al. ZrB₂-SiC ceramics: Residual stresses and mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4720-4727.
- [10] TIWARI M, SINGH V K. Influence of SiC content to control morphology of in-situ synthesized ZrB₂-SiC composite through single-step reduction process[J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111251.
- [11] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14-15): 2757-2767.
- [12] CHO Y J, LU K. High temperature oxidation behaviors of bulk SiC with low partial pressures of air and water vapor in argon[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108795.
- [13] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(12): 3770-3778.
- [14] RAJ R. Chemical potential-based analysis for the oxidation kinetics of Si and SiC single crystals[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(9): 2926-2934.
- [15] FAHRENHOLTZ W G. Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(1): 143-148.
- [16] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(1): 338-349.
- [17] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(17): 5999-6010.
- [18] MA Y, YAO X, HAO W, et al. Oxidation mechanism of ZrB₂/SiC ceramics based on phase-field model[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(10): 1196-1202.
- [19] CHEN X, SUN Z, CHEN Z, et al. ReaxFF molecular dynamics simulation of oxidation behavior of 3C-SiC in O₂ and CO₂[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 191: 110341.
- [20] ZHANG P, ZHANG Y, CHEN G, et al. High-temperature oxidation behavior of CVD-SiC ceramic coating in wet oxygen and structural evolution of oxidation product: Experiment and first-principle calculations[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 556: 149808.
- [21] ZUMPICCHIAT G, PASCAL S, TUPIN M, et al. Finite element modelling of the oxidation kinetics of Zircaloy-4 with a controlled metal-oxide interface and the influence of growth stress[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 209-221.
- [22] DONG X, FANG X, FENG X, et al. Diffusion and stress coupling effect during oxidation at high temperature[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(1): 44-46.
- [23] LOEFFEL K, ANAND L. A chemo-thermo-mechanically coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction[J]. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27(9): 1409-1431.
- [24] CHEN L, YUEMING L. A coupled mechanical-chemical model for reflecting the influence of stress on oxidation reactions in thermal barrier coating[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(21): 215305.
- [25] ZHOU Z, PENG X, WEI Z. A thermo-chemo-mechanical model for the oxidation of zirconium diboride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(2): 629-636.
- [26] ZHAO Y, CHEN Y, HE C, et al. A damage-induced short-circuit diffusion model applied to the oxidation calculation of ceramic matrix composites (CMCs)[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127: 105621.
- [27] WANG H, SHEN S. A chemomechanical coupling model for oxidation and stress evolution in ZrB₂-SiC[J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(7): 1267-1278.
- [28] RULKO T A, PICKARD D N, RADOVITZKY R. Fully-coupled multiphysics simulations of the thermo-mechanical oxidation of ceramics for spacecraft heat shields[C]//AIAA SCITECH 2024 Forum. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2024: 0029.
- [29] BIANCO G, NISAR A, ZHANG C, et al. Predicting oxidation damage in ultra high-temperature borides: A machine learning approach[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 29763-29769.
- [30] BIANCO G, NISAR A, ZHANG C, et al. Predicting oxidation damage of ultra high-temperature carbide ceramics in extreme environments using machine learning[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(12): 19974-19981.
- [31] 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[J]. *Journal of the American ceramic society*, 2008, 91(2): 519-526.
- [32] OPILA E J, SERRA J L. Oxidation of carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites at reduced oxygen partial pressures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(7): 2185-2192.
- [33] JACOBSON N S, CURRY D M. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon[J]. *Carbon*, 2006, 44(7): 1142-1150.
- [34] VINCI A, ZOLI L, SCITI D. Influence of SiC content on the oxidation of carbon fibre reinforced ZrB₂/SiC composites at 1500 and 1650°C in air[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 3767-3776.

- [35] VINCI A, ZOLI L, LANDI E, et al. Oxidation behaviour of a continuous carbon fibre reinforced ZrB₂-SiC composite[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 129-138.
- [36] ZHANG D, HU P, DONG S, et al. Oxidation behavior and ablation mechanism of C_f/ZrB₂-SiC composite fabricated by vibration-assisted slurry impregnation combined with low-temperature hot pressing[J]. *Corrosion Science*, 2019, 161: 108181.
- [37] ZOLI L, SCITI D. Efficacy of a ZrB₂-SiC matrix in protecting C fibres from oxidation in novel UHTCMC materials[J]. *Materials & Design*, 2017, 113: 207-213.
- [38] VINCI A, REIMER T, ZOLI L, et al. Influence of pressure on the oxidation resistance of carbon fiber reinforced ZrB₂/SiC composites at 2000 and 2200°C [J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109377.
- [39] ZHAO Z, LI K, LI W. Ablation behavior of ZrC-SiC-ZrB₂ and ZrC-SiC inhibited carbon/carbon composites components under ultrahigh temperature conditions[J]. *Corrosion Science*, 2021, 189: 109598.
- [40] KOU S, MA J, MA Y, et al. Microstructure and flexural strength of C/HfC-ZrC-SiC composites prepared by reactive melt infiltration method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(5): 1864-1873.
- [41] ZHANG Y, ZHANG L, CHENG L, et al. Tensile behavior and microstructural evolution of a carbon/silicon carbide composite in simulated re-entry environments[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 473(1-2): 111-118.
- [42] ZHANG Y, ZHANG L, LIU Y, et al. Oxidation effects on in-plane and interlaminar shear strengths of two-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites[J]. *Carbon*, 2016, 98: 144-156.
- [43] CHENG T, WANG X, ZHANG R, et al. Tensile properties of two-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites at temperatures up to 2300°C[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(3): 630-635.
- [44] CHENG T. Insights into fracture mechanisms and strength behaviors of two-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites at elevated temperatures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(1): 71-86.
- [45] LUAN X, CHENG L, ZHANG J, et al. Effects of temperature and stress on the oxidation behavior of a 3D C/SiC composite in a combustion wind tunnel[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(4): 678-684.
- [46] MORSCHER G N. Stress-dependent matrix cracking in 2D woven SiC-fiber reinforced melt-infiltrated SiC matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(9): 1311-1319.
- [47] SEVEVNER K M, TRACY J M, ZHE C, et al. Crack opening behavior in ceramic matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(10): 4734-4747.
- [48] FENG Y, FENG Z, LI S, et al. Micro-CT characterization on porosity structure of 3D C_f/SiC_m composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(11): 1645-1650.
- [49] CHATEAU C, GELEBART L, BORNERT M, et al. In situ X-ray microtomography characterization of damage in SiC_f/SiC minicomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(6): 916-924.
- [50] GOULMY J P, CATY O, REBILLAT F. Characterization of the oxidation of C/C/SiC composites by X-ray micro-tomography[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5120-5131.
- [51] AI S, SONG W, CHEN Y. Stress field and damage evolution in C/SiC woven composites: Image-based finite element analysis and in situ X-ray computed tomography tests[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(4): 2323-2334.
- [52] MAZARS V, CATY O, COUEGNAT G, et al. Damage investigation and modeling of 3D woven ceramic matrix composites from X-ray tomography in-situ tensile tests[J]. *Acta Materialia*, 2017, 140: 130-139.
- [53] BALE H A, HABOUB A, MACDOWELL A A, et al. Real-time quantitative imaging of failure events in materials under load at temperatures above 1600°C [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 40-46.
- [54] CHENG T, ZHANG R, PEI Y, et al. Tensile properties of two-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites at temperatures up to 1800°C in air[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2019, 31: 100546.
- [55] LEISER D B, CHURCHWARD R, KATVALA V, et al. Advanced porous coating for low-density ceramic insulation materials[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(6): 1003-1010.
- [56] GROSCH D, BERTRAND F. Thermal protection system (TPS) impact experiments[C]//47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Newport, Rhode Island: AIAA, 2006: 1780.
- [57] XUE L, LI K, JIA Y, et al. Effects of hypervelocity impact on ablation behavior of SiC coated C/C composites[J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 151-156.
- [58] YAO L, LYU P, BAI G, et al. Influence of low velocity impact on oxidation performance of SiC coated C/SiC composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20470-20477.
- [59] SULLIVAN R M. A model for the oxidation of carbon silicon carbide composite structures[J]. *Carbon*, 2005, 43(2): 275-285.
- [60] HALBIG M C. Stressed oxidation and modeling of C/SiC in oxidizing environments[C]//25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2001: 625-632.

- [61] LAMOUREUX F, NASLAIN R, JOUIN J M. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: II, theoretical approach[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 1994, 77(8): 2058-2068.
- [62] XU Y, ZHANG P, LU H, et al. Numerical modeling of oxidized C/SiC microcomposite in air oxidizing environments below 800℃: Microstructure and mechanical behavior[J]. [Journal of the European Ceramic Society](#), 2015, 35(13): 3401-3409.
- [63] SUN Z, NIU X, WANG Z, et al. Verification and prediction of residual strength of C/SiC composites under non-stress oxidation[J]. [Journal of Materials Science](#), 2014, 49(23): 8192-8203.
- [64] CASAS L, MARTINEZ-ESNAOLA J M. Modelling the effect of oxidation on the creep behaviour of fibre-reinforced ceramic matrix composites[J]. [Acta Materialia](#), 2003, 51(13): 3745-3757.
- [65] LI L. Modeling matrix cracking of fiber-reinforced ceramic-matrix composites under oxidation environment at elevated temperature[J]. [Theoretical and Applied Fracture Mechanics](#), 2017, 87: 110-119.
- [66] DENG Y, LI W, MA J, et al. Thermal-mechanical-oxidation coupled first matrix cracking stress model for fiber reinforced ceramic-matrix composites[J]. [Journal of the European Ceramic Society](#), 2021, 41(7): 4016-4024.
- [67] LEE S, SUNDARATAGHAVAN V. Multi-scale modeling of moving interface problems with flux and field jumps: Application to oxidative degradation of ceramic matrix composites[J]. [International Journal for Numerical Methods in Engineering](#), 2011, 85(6): 784-804.
- [68] MEI H, CHENG L, ZHANG L, et al. Modeling the effects of thermal and mechanical load cycling on a C/SiC composite in oxygen/argon mixtures[J]. [Carbon](#), 2007, 45(11): 2195-2204.
- [69] LUAN X, CHENG L, XIE C. Stressed oxidation life prediction of 3D C/SiC composites in a combustion wind tunnel[J]. [Composites Science and Technology](#), 2013, 88: 178-183.
- [70] CHEN X, SUN Z, LI H, et al. Modeling the effect of oxidation on the residual tensile strength of SiC/C/SiC mini composites in stressed oxidizing environments[J]. [Journal of Materials Science](#), 2020, 55(8): 3388-3407.
- [71] SANTHOSH U, AHMAD J, OIARD G, et al. A synergistic model of stress and oxidation induced damage and failure in silicon carbide-based ceramic matrix composites[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 2021, 104: 4163-4182.