

DOI:10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2025.04.004

氧化环境下 C/SiC 复合材料力学性能模拟和验证

齐梓政

(南京航空航天大学 振动工程研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 为了研究 C/SiC 复合材料壁板结构高温下剩余刚度的预测方法, 基于气固反应动力学的原理建立 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 C/SiC 复合材料氧化动力学模型, 预测材料的质量损失率随时间和温度的变化趋势; 利用刚度平均法计算壁板结构的力学性能参数, 并将高温拉伸试验得到的弹性模量与理论预测的弹性模量加以对比, 得到材料性能参数计算试验件在不同温度下的模态。研究结果表明: 所提出的方法能较好地预测高温下 C/SiC 复合材料的力学性能。

关键词: 高温环境; C/SiC 复合材料; 氧化机制; 弹性模量; 热模态

中图分类号: TP391.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2025)04-0021-05

Simulation and Validation of Mechanical Properties of C/SiC Composite under Oxidizing Environment

QI Zizheng

(Institute of Vibration Engineering Research, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To study the predicting method of the residual stiffness of C/SiC composite in high-temperature oxidation environments, a kinetic model for the oxidation of C/SiC composites at $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ was established based on the principle of gas-solid reaction kinetics, and the variation of the mass loss rate of the material with time and temperature was predicted. The mechanical property parameters of the wall plate structure were calculated using the stiffness averaging method, and the modulus of elasticity obtained from the high temperature tensile test was compared with the theoretically predicted modulus of elasticity. The modal frequencies of the wall panel structure at different temperatures are calculated based upon the material property parameters. The research results show that the proposed method can better predict the mechanical properties of C/SiC composites at high temperatures.

Keywords: high temperature environment; C/SiC composite; oxidation mechanism; elastic modulus; thermal modes

0 引言

陶瓷基复合材料是以陶瓷为基体与各种纤维复合的一类复合材料, 具有高比强度、高比刚度、耐高温、抗氧化、热稳定性好等优点, 是航空航天领域的理想高温复合材料^[1], 被广泛应用于高超声速飞行器的表面热防护系统和燃烧室热防护部件设计中^[2-4]。

$400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 碳纤维开始发生氧化; $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时碳化硅基体也会发生氧化, 致使复合材料的力学性能下降^[5]。目前学者们已经普遍认识到 C/SiC 复合材料的氧化损伤是影响其性能和寿命的关键^[6-7], 而层合板又是复合材料中的典型结构, 因此籍永青等^[8]以复合材料层合板为研究对象, 开展了含预制分层层合板的静拉伸试验及静强度预测方法研究。高温氧化环境下复合材料力

学性能的研究对揭示高温下复合材料的氧化机制和损伤过程具有重要意义^[9-12]。

本文研究 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时高温氧化作用下 C/SiC 复合材料壁板结构刚度的预测方法, 建立计算公式并与单向拉伸实验得到的模量进行对比。同时, 计算复合材料试验件分别在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化后的模态频率和振型, 反映氧化时间和氧化温度对复合材料在高温下力学性能的影响^[13]。

1 复合材料氧化动力学模型

C/SiC 复合材料中的碳纤维在氧化的过程中, 实际上是碳氧发生化学反应引起了质量变化和纤维失效。在整个氧化过程中, 既有气相的扩散(裂纹、孔隙的形成和影响), 又有化学反应。这两个过程的相对速率极大地影响氧化过程的性质, 在不同温度下, 复合材料受两个过程中相对速

基金项目: 国家自然科学基金项目(12072153)

作者简介: 齐梓政(1999—), 男, 河北保定人, 硕士研究生, 研究方向为复杂结构动力学, qzzheng@nuaa.edu.cn。

率较小的过程控制^[14-15]。

1.1 碳氧反应控制的氧化动力学模型

当温度低于 700 ℃ 时,气体反应物传质依赖于气相本体,可以认为扩散供氧无限快,顶端的氧气浓度与外界的氧气浓度相同,在此阶段时,C/SiC 复合材料的氧化速率受碳氧化反应控制。

在 400 ℃ ~ 700 ℃ 碳氧反应控制复合材料的氧化阶段,C/SiC 复合材料的质量损失率与温度和时间的关系表达式为

$$\lambda_r = \frac{\Delta W}{W} = \frac{K_0 X_0 P S_{\text{eff}} M_c}{RTW} \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) \cdot t \quad (1)$$

式中: K_0 为与反应速率相关的常数,m/s; X_0 为环境的氧气体积分数; P 为大气压,Pa; R 为气体常数,J/(mol·K); E_r 为反应活化能,kJ/mol; T 表示温度,℃; t 为时间; W 为试样的质量; M_c 为摩尔质量; S_{eff} 表示碳的有效反应面积,与试样的质量有关。由式(1)可知,复合材料的质量损失率与反应时间呈线性关系。

1.2 氧气扩散控制的氧化动力学模型

当温度在 700 ℃ ~ 1 000 ℃ 范围,氧化速率随温度升高而加快以及基体裂纹的逐渐愈合,碳纤维表面的氧气量减小到不足以供应碳氧完全反应,因此纤维的氧化反应受氧气扩散控制。

在 700 ℃ ~ 1 000 ℃,C/SiC 复合材料的质量损失率公式可以表示为

$$\lambda_r = \frac{\Delta W}{W} = \frac{S_{\text{eff}} N_c M_c}{W} \times \left(\sqrt{\frac{4\lambda(T^{\frac{1}{2}} - T_c^{\frac{3}{2}}/T_c)}{N_c} \frac{P}{RT} \ln[1 + X_0(0)] t - L_c} \right) \quad (2)$$

式中: λ 为与初始状态有关的常数; L_c 为涂层裂纹深度; T_c 为基体开裂温度,而一般 C/SiC 复合材料开裂温度为 1 030 ℃。

2 氧化情况下弹性性能分析

当复合材料在 400 ℃ 以上的工作环境中时,氧气通过基体中的孔隙和微裂纹进入到材料内部与碳纤维发生反应,材料的损失是由碳纤维和界面的氧化造成。假设氧化前后复合材料的总体积保持不变,则氧化后纤维体积含量 V'_f 为

$$V'_f = V_f - \lambda_r \rho_c / \rho_f \quad (3)$$

式中: V_f 为氧化前的纤维体积含量; ρ_c 和 ρ_f 分别为复合材料和纤维的密度; λ_r 为材料的质量损失率。

采用刚度平均法对氧化后 C/SiC 复合材料单

层板的微观尺度模型的力学性能参数进行计算。假定复合材料是由两个均匀无限大各向异性的材料组成的,即纤维和基体材料。利用两种材料的弹性常数计算复合材料的等效弹性常数,其中弹性常数通过加权平均的方式计算,加权系数是各向异性材料的体积分数。该方法是一种常用的计算复合材料弹性性质的方法。

对于复合材料单层,独立的工程弹性常数只有 4 个,一般取 E_L 、 E_T 、 G_{LT} 、 ν_{LT} ,刚度系数 Q_{ij} 与单层内的工程弹性常数的关系为

$$\begin{cases} Q_{11} = \frac{E_L}{1 - \nu_{LT}\nu_{TL}} \\ Q_{22} = \frac{E_T}{1 - \nu_{LT}\nu_{TL}} \\ Q_{12} = \frac{\nu_{LT}E_L}{1 - \nu_{LT}\nu_{TL}} = \frac{\nu_{LT}E_T}{1 - \nu_{LT}\nu_{TL}} \\ Q_{66} = G_{LT} \end{cases} \quad (4)$$

在 C/SiC 复合材料微观尺度模型中,刚度平均主要是碳纤维、碳化硅基体以及孔隙的刚度平均,可表示为

$$\mathbf{Q}_c = V_f \mathbf{Q}_f + V_m \mathbf{Q}_m + V_p \mathbf{Q}_p \quad (5)$$

式中: $\mathbf{Q}_f$ 、 $\mathbf{Q}_m$ 、 $\mathbf{Q}_p$ 分别表示碳纤维、碳化硅基体以及孔隙的刚度矩阵, V_f 、 V_m 、 V_p 分别表示纤维、基体、孔隙的体积含量。

通过对 C/SiC 复合材料的各个组分材料的柔度矩阵 $\mathbf{S}$ 求逆,可以得到碳纤维、碳化硅基体以及孔隙的刚度矩阵,然后推导出材料的总体刚度矩阵 $\mathbf{Q}_c$ 。

在 400 ℃ ~ 1 000 ℃ 空气环境下,由于碳纤维和氧气发生氧化,会导致纤维体积含量的变化。联立上式,得到氧化后复合材料的刚度矩阵为

$$\mathbf{Q}'_c = \mathbf{Q}_f \left(V_f - \frac{\rho_c}{\rho_f} \lambda_r \right) + \mathbf{Q}_m (1 - V_f - V_0) \quad (6)$$

对于一个拥有 n 层平衡、对称铺层的层合板,其刚度矩阵 $\mathbf{Q}$ 由在层合板坐标系中叠加每一层单层板的刚度矩阵得到。叠加时,每一层单层板刚度矩阵需要乘上该单层的厚度比 h_k/h 。这里 h 为层合板的厚度, h_k 为第 k 层单层板的厚度。

$$\mathbf{Q} = \sum_{k=1}^n \frac{h_k}{h} \mathbf{Q}_k \quad (7)$$

3 氧化环境下力学性能数值模拟

为了得到 C/SiC 陶瓷基复合材料在不同温度和氧化时间下的刚度衰减规律,并用于计算该类材料的热机械疲劳损伤,利用刚度平均法对复合

材料在高温氧化后的力学性能进行数值模拟。

模拟时用到的材料参数如表 1 所示。把相关参数代入氧化动力学的模型,可以得到材料在高温下的质量损失率随温度和时间变化情况,如图 1 所示。可以看出 400 ℃~700 ℃时质量损失率随温度不断上升,700 ℃时质量损失率达到了最大值,700 ℃~1 000 ℃时,氧气扩散逐渐成为影响质量损失率的决定性因素,质量损失率呈现下降趋势。氧化的时间越长,质量损失率越高。

表 1 C/SiC 复合材料初始材料性能

材料参数	符号	数值
纤维纵向弹性模量/GPa	E_{f1}	221
纤维横向弹性模量/GPa	E_{f2}	13.8
纤维剪切弹性模量/GPa	G_f	9
纤维主泊松比	ν_f	0.2
碳化硅基体弹性模量/GPa	E_m	180
碳化硅泊松比	ν_m	0.25
碳纤维体积分数	V_f	0.40
碳化硅基体体积分数	V_m	0.50
C/SiC 复合材料密度/(kg/m ³)	ρ_c	2 000
纤维密度/(kg/m ³)	ρ_f	1 800
碳纤维活化能/(kJ/mol)	E_r	100.464

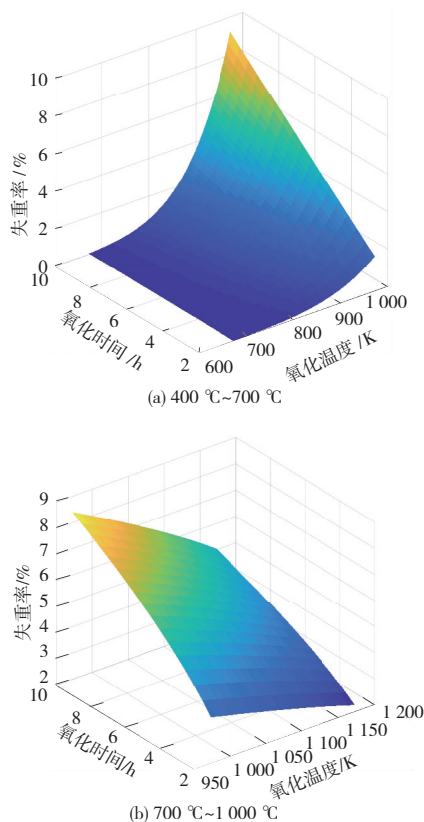


图 1 400 ℃~1 000 ℃质量损失率变化情况

基于初始材料性能参数和氧化后的质量损失率,利用刚度平均法计算可以得到 C/SiC 复合材料的力学性能随温度和时间变化情况,复合材料单层的主方向弹性模量随氧化温度和氧化时间的变化如图 2 所示。

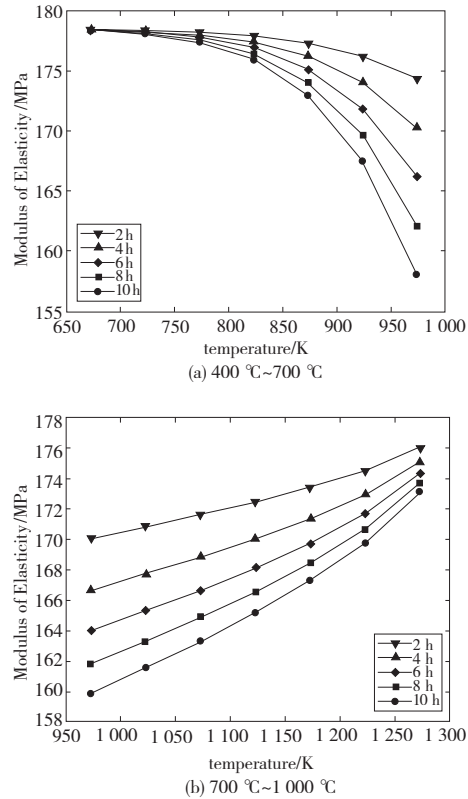


图 2 400 ℃~1 000 ℃复合材料单层主方向弹性模量与温度的关系曲线

从图 2 中可以看出,在这两个温度区间中由于控制氧化反应快慢的原因不同,致使弹性模量会有不同的变化规律。在 400 ℃~700 ℃时,材料的主方向弹性模量随温度的升高呈非线性下降趋势,且氧化时间越长,弹性模量的下降越明显,模量的下降总体上与时间是呈线性的。在 700 ℃~1 000 ℃,当氧化时间一定时,主方向的弹性模量 E_L 随温度的升高而增大,且 700 ℃~900 ℃时增长呈线性,900 ℃~1 000 ℃时弹性模量增长速度加快。

4 实验和有限元分析

4.1 结构模型

陶瓷基复合材料层合板的宏观力学性能呈现为各向异性,开展实验时需要考虑不同的受力方向。制备好的单向 C/SiC 复合材料,经机械加工得到一块矩形板,按照图 3 所示设计样式的尺寸要求,将其切割成骨状试验件。

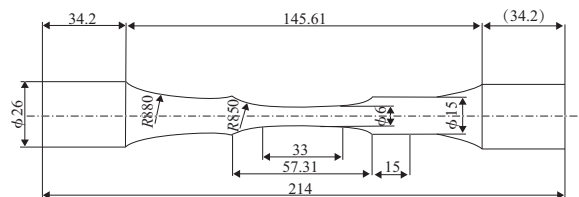


图3 复合材料试验件尺寸

制备出的 C/SiC 复合材料试验件如图 4 所示。C/SiC 复合材料的纤维含量、编织结构、性能分布对复合材料的性能影响很大,因此有必要进行重复实验以验证材料性能的稳定性。



图4 陶瓷基复合材料试验件实物

4.2 实验分析结果

将试验件在电磁感应加热炉中进行无应力氧化实验,在 650 °C 和 800 °C 环境下对实验件进行 2 h、4 h、6 h 的高温处理,然后用处理后的试验件进行高温拉伸试验,利用引伸计测量试验件的线应变,并计算出拉伸弹性模量,每种工况使用 2 个试验件进行重复实验并计算平均值。实验前后利用天平测量试验件的质量变化,由此建立复合材

料质量损失率在某一温度下随氧化时间的变化关系,实验时的情况如图 5 所示。

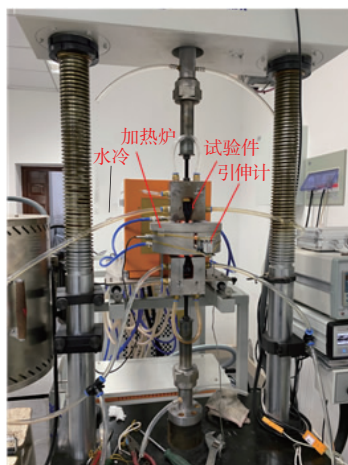


图5 复合材料高温实验现场

利用分析氧化环境下复合材料弹性性能的刚度平均法,对氧化后的试验件的弹性模量进行了预测,给出了 650 °C 和 800 °C 下复合材料的轴向弹性模量理论预测值与实验值对比的情况,如图 6 所示。可以看出,理论预测值略大于实验值,这是由于复合材料在制备过程中不可避免的有一定的损伤,导致纤维和基体的实际模量有所下降,氧化时间越长,轴向弹性模量衰减越快,但总体上理论预测值与实验结果基本吻合。

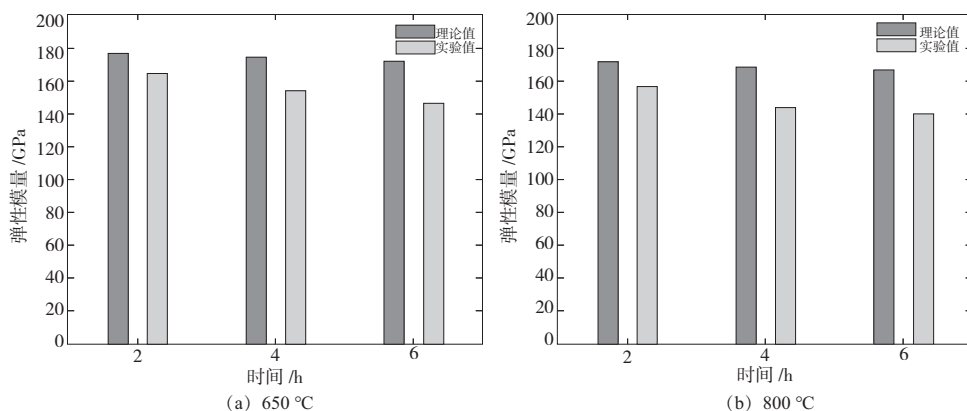


图6 650 °C和800 °C高温下弹性模量预测结果

4.3 模态结果分析

对于氧化实验中的试验件,基于 ABAQUS 进行结构的动力学计算,使用常规壳单元建立有限元模型,通过网格来表示 3D 空间中的 2D 的板或曲面。

将 C/SiC 复合材料初始材料性能代入无应力氧化环境下复合材料力学性能的计算公式,得到

650 °C 和 800 °C 下在氧化后复合材料层合板的等效工程弹性常数。将氧化后的力学参数输入有限元模型,以此计算高温氧化实验中需要关注的自由模态频率和振型。由于试样是由对称铺层的碳纤维制成,因此在有限元模拟得到的响应中存在板的模态振型,其固有频率对应的振型如图 7 所示。

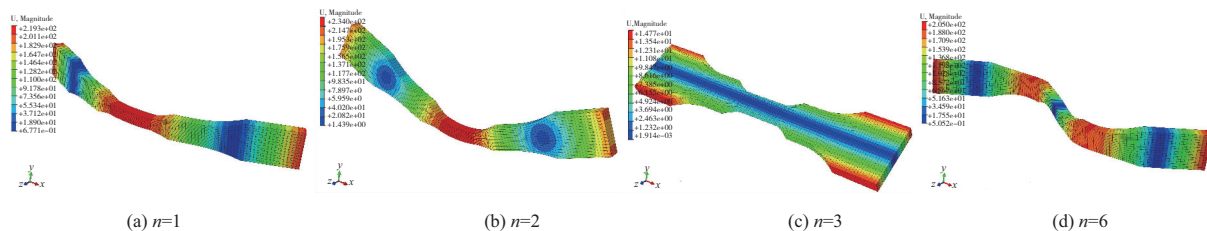


图7 试验件模态振型计算结果

由图7中可以看出尽管不同温度下氧化后的力学性能参数不同,但是试验件的各阶模态振型具有相似的性质,其对应的固有频率变化规律如图8所示。

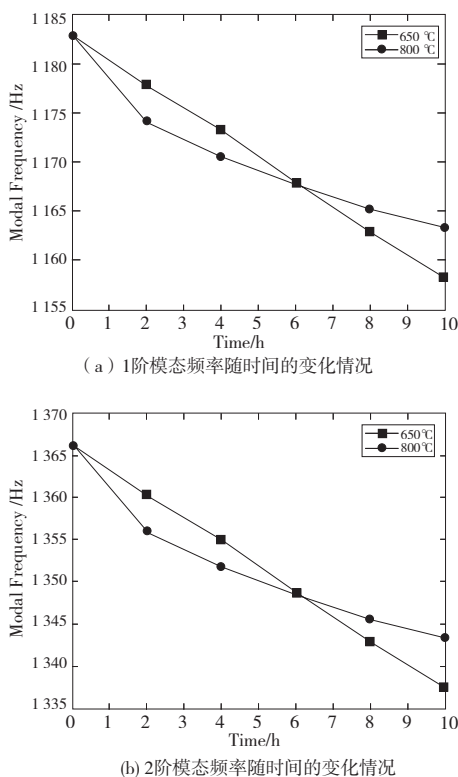


图8 固有频率的有限元计算结果

从图8中可以看出随着氧化时间的增加,650 °C的固有频率呈线性下降趋势,而800 °C时固有频率下降的速度随氧化时间增加而变慢,这可能是由于在此温度区间氧化动力学模型靠氧气扩散控制,随着氧化时间的增加,试验件制备时的孔隙和微裂纹发生热膨胀,氧气进入内部发生反应的速度减慢,力学性能的衰减速度变慢,所以延缓了固有频率的下降速度。

5 结语

1) 本研究得到了 C/SiC 复合材料单层在 400 °C ~ 1 000 °C 的氧化动力学模型,推导出了复

合材料的质量损失率随氧化温度和氧化时间的变化规律。

2) 利用刚度平均法推导出了复合材料层合板的力学性能参数,得到了复合材料单层在高温烧蚀环境下氧化一定时间后的剩余刚度计算方法。通过拉伸实验得到了复合材料的力学性能参数,并将理论值与实验值进行了对比,结果表明该方法能够预测出复合材料氧化后的力学性能。

3) 代入复合材料壁板在不同氧化温度和氧化时间下的力学性能参数,通过仿真计算得到了复合材料的固有振型和频率。结果表明在高温下复合材料的频率随着时间增加而减小。

参考文献:

- [1] 王鸣,董志国,张晓越,等. 连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术,2014,57(6):10-13.
- [2] LAMOUROUX F, CAMUS G, THÉBAULT 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.
- [3] 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.
- [4] ZHAO Y Y, XIA H Y, TANG R, et al. A low cost preparation of C/SiC composites by infiltrating molten Si into gelcasted pure porous carbon preform[J]. Ceramics International, 2015, 41(5): 6478-6487.
- [5] 尹洪峰. 功能复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [6] 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.
- [7] 张长瑞,郝元恺. 陶瓷基复合材料: 原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [8] 籍永青,徐颖,游彦宇. 含分层复合材料层合板拉伸剩余强度研究[J]. 机械制造与自动化, 2021, 50(2): 51-54.
- [9] 相华,成来飞,魏玺,等. 基于因素分析的 C/SiC 复合材料氧化动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1335-1340, 1346.

(下转第36页)

- large diameters [M]//Insights and Innovations in Structural Engineering, Mechanics and Computation. Taylor & Francis Group, Boca Raton: CRC Press, 2016: 578-583.
- [56] BARTSCH H, HOFFMEISTER B, FELDMANN M. Investigations on the fatigue behavior of end plate connections with prestressed bolts [J]. Procedia Structural Integrity, 2019, 19: 395-404.
- [57] 乔乔, 李晓秀, 周江伟, 等. 螺栓连接预紧力对结构疲劳性能的影响[J]. 失效分析与预防, 2021, 16(3): 166-172.
- [58] AJAEI B B, SOYOZ S. Effects of preload deficiency on fatigue demands of wind turbine tower bolts[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2020, 166: 105933.
- [59] ZHENG M P, LIU Z F, YAN X, et al. Initial losing behavior of pre-tightening force for threaded fastener during repeated tightening [J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 134: 106021.
- [60] 黄华, 王永和, 魏泰, 等. 摩擦和常温蠕变对风电螺栓预紧力松弛的敏感性分析[J]. 太阳能学报, 2023, 44(1): 289-296.
- [61] 罗忠, 石宝龙, 张小霞, 等. 拧紧工艺的螺栓连接结构预紧力变化规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2023, 44(2): 215-222.
- [62] 马磊. 压电式高频微小载荷疲劳试验机研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [63] LI J K, LIU Y J, WANG Q Y, et al. Effect of temperature and loading frequency on the fatigue behavior of Ti-17 [J]. Key Engineering Materials, 2015, 664: 131-139.
- [64] 林辉, 徐升桥. 加载频率对高强钢筋疲劳试验的影响研究[J]. 铁道标准设计, 2018, 62(2): 89-93.
- [65] 王桂全. 高低频率对钢制抽油杆条件疲劳强度的影响及其确定方法[J]. 石油工业技术监督, 2016, 32(8): 42-44.
- [66] 童乐为, 袁一鑫, 牛立超, 等. 荷载频率对结构钢及其焊接节点疲劳寿命的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2021, 49(1): 1-7.
- [67] MILOŠEVIĆ I, RENHART P, WINTER G, et al. Validation of a new high frequency testing technique in the VHCF regime - Fatigue properties of a 42CrMoS4 and X5CrNiCuNb16-4 steel [J]. International Journal of Fatigue, 2018, 112: 198-205.
- [68] 衣鸿飞, 鲁连涛, 张继旺, 等. 加载频率对钢铁材料超长寿命疲劳性能的影响[J]. 机械, 2011, 38(9): 69-72.
- [69] 胡远培, 洪友士. 加载频率对高强钢超高周疲劳行为的影响[C]//第三届中国超高周疲劳学术会议摘要集. 成都: [出版者不详], 2016: 34.
- [70] SCHNEIDER N, BÖDECKER J, BERGER C, et al. Frequency effect and influence of testing technique on the fatigue behaviour of quenched and tempered steel and aluminium alloy [J]. International Journal of Fatigue, 2016, 93: 224-231.
- [71] BERCHTOLD M, KLOPFER I. Fatigue testing at 1 000 Hz testing frequency [J]. Procedia Structural Integrity, 2019, 18: 532-537.
- [72] 杨旭, 王亚兵, 雷宏刚. 不同应力幅下高强螺栓的疲劳破坏特征研究[J]. 太原理工大学学报, 2016, 47(2): 239-243.
- [73] 焦晋峰, 贾朋朋, 刘勇, 等. 临界应力比下 M24 高强螺栓的常幅疲劳性能试验研究[J]. 太原理工大学学报, 2019, 50(6): 749-755.
- [74] LIU Y Z, CHEN J, ZHANG X F, et al. Fatigue behaviour of blind bolts under tensile cyclic loads [J]. Journal of Constructional Steel Research, 2018, 148: 16-27.
- [75] MEHMANPARAST A, LOTFIAN S, VIPIN S P. A review of challenges and opportunities associated with bolted flange connections in the offshore wind industry [J]. Metals, 2020, 10(6): 732.
- [76] 周震. 螺栓防松方法在风电领域中的应用[J]. 科技传播, 2011, 3(17): 132-133.

收稿日期: 2023-08-14

(上接第 25 页)

- [10] 王玲玲, 王坤杰, 张小龙, 等. 高温氧化及颗粒冲蚀对 C/C-SiC 复合材料使用性能的影响[J]. 航空材料学报, 2022, 42(4): 75-82.
- [11] 陈伟华, 王丽燕, 张晗翌, 等. 高温空气下 C/SiC 复合材料力学性能测试[J]. 国防科技大学学报, 2021, 43(6): 26-32, 48.
- [12] 孙佳佳, 赵飞, 刘显刚, 等. SiC 及其复合材料氧化行为研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(6): 469-476.
- [13] 王振剑. 氧化环境下陶瓷基复合材料力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [14] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003, 46(1): 24-32.
- [15] 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.

收稿日期: 2023-10-11