

高温陶瓷氧化损伤及高温力学性能预报

丁学忠, 唐立强

(哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: ZrO_2-SiC 陶瓷材料在高温环境下发生氧化, 介绍了复合材料在高温环境下氧化行为及复合材料组元变化规律; 利用质量守恒方程及在固体区域内的体积守恒情况, 推导出材料发生高温环境下各组分的体积分数随温度的变化规律; 根据 Eshelby 等效夹杂理论, 结合 Arrhenius 方程及细观力学理论研究了 ZrO_2-SiC 陶瓷在高温环境下的氧化行为, 预报了高温下复合材料的力学性能, 给出了弹性模量与孔隙率随温度变化的规律, 为进一步研究陶瓷材料高温环境下的力学行为提供依据。

关键词: 高温陶瓷; 氧化; Eshelby 等效理论; 模量预报
中图分类号: O34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2011)01-0025-05

Oxidative Damage of High Temperature Ceramics and High Temperature Mechanical Properties Prediction

DING Xue-zhong, TANG Li-qiang

(College of Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract ZrO_2-SiC ceramic materials will be oxidized in high temperature. The high temperature oxidation behavior and variation-component of the composite materials were described. The main oxide products and the variation-component of the composite materials under high temperature were investigated combining with mass conservation equation and the solid volume conservation of solid phase. Based on the Eshelby equivalent inclusion theory, this article combines Arrhenius Equation and the Micro-mechanics Theory to study the oxidation behavior of ZrO_2-SiC ceramics in the high temperature, forecast mechanical properties of composite materials in the high temperature, and give the rules of the elastic modulus and void ratio by variation of temperature, which will provide a basis for further research on the high temperature ceramic materials.

Key words high-temperature ceramics; high temperature oxidation; Eshelby equivalent inclusion theory; modulus prediction

0 引 言

近年来, 随着军事科技的快速发展, 以高超声速、高机动的远距离精确打击为主要技术特征的高超声速武器出现和发展将给人类社会带来极为深远

的影响^[1]. 然而, 高温、高载荷、高氧化烧蚀环境对武器装备材料的耐温极限和耐久性提出了苛刻的要求^[2], 高温陶瓷材料由于其良好的耐高温性近年来得到了广泛的应用, 因此成为力学与材料科学领域研究的热点^[3-7]. 本文在现有实验观测的基础上研究了 ZrO_2-SiC 陶瓷在高温化境下的氧化行为, 结

收稿日期: 2010-01-06
作者简介: 丁学忠(1978—), 男, 工学硕士, 助理研究员, E-mail: dingxz@163.com;
唐立强(1948—), 男, 博士, 教授, 博士生导师.

合 Arrhenius 方程及细观力学理论, 给出了增强相、气孔相与基体相随温度变化的规律. 根据 Esheby 等效夹杂理论^[8-9], 预报了高温下复合材料的力学性能, 并给出高温陶瓷材料弹性模量与孔隙率随温度变化的规律.

1 研究背景

在高温环境下, ZrB_2 的氧化稳定性高于 SiC. SiC 将首先氧化, 这将阻止基体 ZrB_2 的氧化. 在高温低氧分压下, SiC 将发生活性氧化, 导致 SiC 耗尽层的出现. 氧化层结构中除了 SiC 耗尽层还有多孔层、再结晶层和表面层. 多孔层的形成是由于生成的高气压气态氧化物 (如 SiO_2 、 B_2O_3 等) 不能及时排出而聚集在氧化层的内部, 当其压力超过周围环境的气压就会产生气孔.

SiC 在 1300°C 以上时发生明显的氧化反应, 生成的 SiO_2 填充了氧化层的孔洞、裂纹等缺陷, 并覆盖了氧化层的表面, 阻碍了氧的进入从而显著提高了材料的抗氧化性能. 生成的 SiO_2 一直能保护到 1885°C 而不发生大量挥发. 在 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 温度范围内, 添加 SiC 有助于改善 ZrB_2 的抗氧化性^[10]. 在 2200°C 下, 材料表面产生大量气孔和裂纹, 这是由于高蒸汽压的气态氧化物的逸出形成的. XRD 的分析结果表明氧化层的表面主要由 ZrO_2 组成, 没有发现 SiO_2 相, 这说明 SiO_2 在高温下因为快速挥发而失去抗氧化保护能力. 在 2400°C 下, 只有在接近未氧化的原始材料区域有少量 Si 元素; Zr 元素在整个氧化层中分布非常均匀, 氧化层非常致密, 与未氧化的材料之间没有明显的差别.

2 组元变化规律

针对材料 $ZrB_2-20\text{SiC}$ 材料, 根据反应方程, 在高温氧化条件下, 有:

$$\phi_{z1} + \phi_{z2} + \phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_g = 1 \quad (1)$$

其中: ϕ_{z1} 、 ϕ_{z2} 分别为 ZrB_2 基体氧化前后初始相与生成相 (ZrO_2) 的体积分数; ϕ_{s1} 、 ϕ_{s2} 为增强相 SiC 在氧化反应前后初始相与生成相的体积分数; ϕ_g 为材料内部生成气孔相的体积分数. 选择线性升温关系: $\theta = \theta_0 + \theta' t$

则高温条件组元材料的体积分数在氧化反应过程中的质量守恒方程为

$$\rho_{z1} \partial \phi_{z1} / \partial t = -J_z, \quad \rho_{s2} \partial \phi_{s2} / \partial t = -J_s (1 - \Gamma_z) \quad (2)$$

$$\rho_s \partial \phi_s / \partial t = -J_s \Gamma_s \quad (3)$$

其中: $\phi_s = \phi_{s1} + \phi_{s2}$; ρ_s 为增强材料的密度; ρ_{z1} 、 ρ_{z2} 为基体材料氧化前后的密度; Γ_z 为基体材料的气化系数; Γ_s 为增强材料的气化系数.

温度对反应速率的影响满足 Arrhenius 方程:

$$\left. \begin{aligned} J_z &= J_z^0 \phi_{z1} \exp \left[-\frac{E_z}{R\theta(t)} \right] \\ J_s &= J_s^0 \phi_{s1} \exp \left[-\frac{E_s}{R\theta(t)} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中: E_z 、 E_s 分别为基体和增强材料的活化能; R 为普适气体常数, J_z^0 、 J_s^0 分别为实验常数, θ 为温度函数.

由式 (3) 得到基体材料初始相和生成相的关系:

$$\phi_{z2}(t) = [\phi_{z1}^0 - \phi_{z1}(t)] \frac{\rho_{z1}}{\rho_{z2}} (1 - \Gamma_z) \quad (5)$$

其中 ϕ_{z1}^0 为不发生氧化反应基体材料初始相的体积分数.

增强材料在氧化反应过程中的动力学方程为

$$\left. \begin{aligned} \phi_{s1}(\theta, t) &= \frac{\phi_s(\theta, t) - \phi_s^0 (1 - \Gamma_s)}{\Gamma_s} \\ \phi_{s2}(\theta, t) &= \frac{1 - \Gamma_s}{\Gamma_s} [\phi_s^0 - \phi_s(\theta, t)] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

其中, ϕ_s^0 、 ϕ_s 表示氧化反应前后增强相的体积分数.

将式 (4) 分别代入式 (2)、(3) 中, 有:

$$\phi_{z1}(t) = \phi_{z1}^0 \exp \int_0^t -\frac{J_z^0}{\rho_{z1}} \exp \left[-\frac{E_z}{R\theta(\tau)} \right] d\tau \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \phi_s &= (1 - \Gamma_s) \phi_s^0 + \Gamma_s \phi_s^0 \exp \int_0^t - \\ &\frac{J_s^0}{\rho_s} \exp \left[-\frac{E_s}{R\theta(\tau)} \right] d\tau \end{aligned} \quad (8)$$

由上述推导, 可以得到组元材料的体积分数随温度和时间变化的函数关系.

3 细观性能预报

根据 Esheby 等效夹杂理论可知, 在一定温度环境下, 当无限远处作用均匀外载 σ^0 时, 初始相材料内部的体平均应力 σ^b 为

$$\sigma^{z1}(\theta, t) = C^0 (\epsilon^0 + \tilde{\epsilon})$$

式中: C^0 为初始相材料的弹性常数; ϵ^0 为没有发生相变时外载引起的均匀应变; $\tilde{\epsilon}$ 为相变夹杂之间相互作用引起的平均扰动应变.

在生成的固体相夹杂介质中的平均应力场

σ^{z2} 为

$$\sigma^{z2}(\theta, t) = C^1 (\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^1) = \\ C^0 (\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^1 - \varepsilon^*) \\ \varepsilon^1 = S_1 \varepsilon^*$$

式中: C^1 为生成的固体相材料的弹性模量; S_1 是固相夹杂的四阶 Eshelby 张量^[11]; ε^1 为单个夹杂引起的扰动应变; ε^* 为夹杂的等效本征应变。

在气孔相夹杂介质中的平均应力 σ^g 为

$$\sigma^g(\theta, t) = C^0 (\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^2 - \varepsilon^{**}) = 0 \\ \varepsilon^2 = S_2 \varepsilon^{**}$$

式中: S_2 为气孔夹杂的 4 阶 Eshelby 张量^[6]; ε^2 是单个夹杂引起的扰动应变; ε^{**} 是气孔夹杂的等效本征应变。材料的体平均应力场为

$$\bar{\sigma}(\theta, t) = \varphi_{s1} \sigma^{z1} + \varphi_{s2} \sigma^{z2} + \varphi_g \sigma^g$$

这里假设热化学反应生成的气孔为开孔形式, 忽略气体相对空隙的压力。通过推导得到夹杂的本征应变:

$$\varepsilon^* = -(\Delta C S_1 + C^0)^{-1} \Delta C (I + ((1 - \varphi_g) I - \\ \varphi_{s2} k \Delta C)^{-1} (\varphi_{s2} k \Delta C + \varphi_g I)) \varepsilon^0 \\ \varepsilon^{**} = -(S_2 - I)^{-1} (I + ((1 - \varphi_g) I - \\ \varphi_{s2} k \Delta C)^{-1} (\varphi_{s2} k \Delta C + \varphi_g I)) \varepsilon^0$$

其中 $k = (S_1 - I) (\Delta C S_1 + C^0)^{-1}$ 材料体平均应变场为

$$\bar{\varepsilon}(\theta, t) = \varepsilon^0 + \varphi_{s2} \varepsilon^* + \varphi_g \varepsilon^{**}$$

初始相材料的弹性模量实际上与温度和持续时间有关, 考虑这个因素的变化, 对计算结构的内部热应力场有重要的作用, 材料弹性模量随温度 θ 和时间 t 变化关系为

$$E_{z1}(\theta, t) = E_b^0 a^{(0)}, a^{(0)} = \exp(-a \Delta \theta) \quad (9)$$

$$\Delta \theta = \Delta \theta + P \int_0^t \exp[-Q(t - \tau)] \Delta \theta(\tau) d\tau \quad (10)$$

其中: $\Delta \theta = \theta - \theta_0$, a 和 P, Q 是由实验确定的, 一般来说对所有的烧蚀材料 P, Q 是常数, $P = 1.56 \times 10^{-4} / s$, $Q = 2.5 \times 10^{-4} / s$ 而 a 是与材料类型有关的系数。

在均匀外应力场作用下求出平均应变场, 利用以上的结果, 最终可以得到材料随温度和时间变化的宏观高温力学性能。

组元材料的弹性常数可表示为

$$E_{11} = \varphi_s E_f(t) + (1 - \varphi_s) E_m(t)$$

图 1 为利用式 (9) 计算了 ZrB₂ - 20SiC 复合材料在升温速率分别为 1.5 和 10 的情况下, 基体弹性模量的变化曲线, 可见, 基体材料的弹性模量随温度的增加而减小, 初始阶段降低相对较为缓慢, 进入高

温氧化温度后材料性能受相变和气孔的影响变化较大, 弹性模量减小很快, 是由于生成气孔的缘故, 当热解结束以后焦炭的体积分数达到最大值, 而焦炭的性能与初始相材料的性能相近, 从而使弹性模量又升高。而对于硅基材料来说由于热解生成了多孔介质, 弹性模量基本处于下降趋势, 直到材料体积烧蚀过程结束。

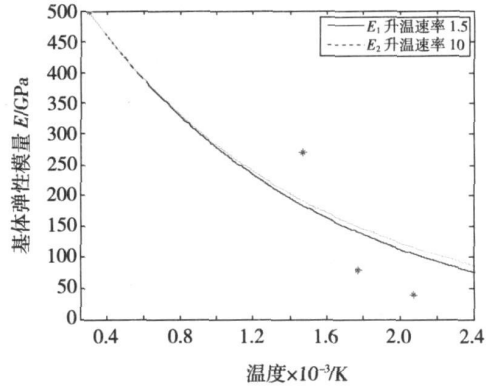


图 1 基体材料弹性模量随温度变化曲线

当温度均匀变化 $\Delta \theta(t)$ 时, 初始相材料的平均热应力为

$$\sigma^{z1} = C^0(\theta, t) \tilde{\varepsilon}$$

在生成的固体相夹杂介质中的平均热应力为

$$\sigma^{z2} = C^1(\tilde{\varepsilon} + \varepsilon^1 - \alpha^*) = C^0(\tilde{\varepsilon} + \varepsilon^1 - \alpha^* - \varepsilon^*) \\ \varepsilon^1 = S_1(\alpha^* + \varepsilon^*)$$

式中 α^* 是初始相和生成相材料之间的热失配应变, 且 $\alpha^* = (\alpha_{s2} - \alpha_{s1}) \Delta \theta$, α_{s1}, α_{s2} 分别是初始相和生成相材料的热膨胀系数。

在气孔相夹杂介质中的平均应力为

$$\sigma^g = C^0(\tilde{\varepsilon} + \varepsilon^2 - \varepsilon^{**}) = 0 \quad \varepsilon^2 = S_2 \varepsilon^{**} \quad (11)$$

假设气孔为开孔形式, 忽略气体相对空隙的压力。

整理得到:

$$\tilde{\varepsilon} = ((1 - \varphi_g) I - \varphi_{s2} (S_1 - I) k)^{-1} (\varphi_{s2} (S_1 - I) (k (S_1 - I) - I) \alpha^*) \quad (12)$$

其中: $k = (\Delta C S_1 + C^0)^{-1} \Delta C$, $\Delta C = C_1 - C_0$

材料相变引起材料体平均热应变场 $\langle \varepsilon \rangle$ 的变化为

$$\langle \varepsilon(\theta, t) \rangle = \varphi_{s2} \alpha^* - \varphi_{s2} (\Delta C S_1 + C^0)^{-1} (\Delta C \tilde{\varepsilon} + \\ \Delta C (S_1 - I) \alpha^*) - \varphi_g (S_2 - I)^{-1} \tilde{\varepsilon} \quad (13)$$

利用式 (11) ~ (13), 可以解出基体材料在高温氧化条件下的热膨胀系数随温度和时间变化的规律:

$$\alpha = \alpha_{s1} + \langle \varepsilon \rangle / \Delta \theta \quad (14)$$

其中热膨胀系数的分量形式 $\alpha_j = (\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}, 0, 0, 0)^T$, 对于夹杂相统计均匀分布的烧蚀材料存在 $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$.

4 结果与讨论

对于 $ZrB_2-20SiC$ 复合材料, 取计算参数如表 1 所示.

表 1 $ZrB_2-20SiC$ 基本参数表

Property	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$J_0/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	$(E_A/R)\text{K}$	η	ξ
SiC	3.21×10^3	8×10^4	1.9×10^4	—	—
ZrB_2	6.09×10^3	9×10^3	1.9×10^4	—	—
ZrO_2	5.60×10^3	—	—	0.001	—
B_2O_3	2.15×10^3	—	—	—	0.8

图 2、图 3 为利用式 (5) 和式 (7) 分别计算了基体初始相和基体生成相体积分数在不同温度变化梯度的情况下随温度变化的曲线. 由图 2 和图 3 可以看出, 当温度超过 1400K 以后, 基体初始相的体积分数迅速减少而基体生成相所占体积分数迅速增加.

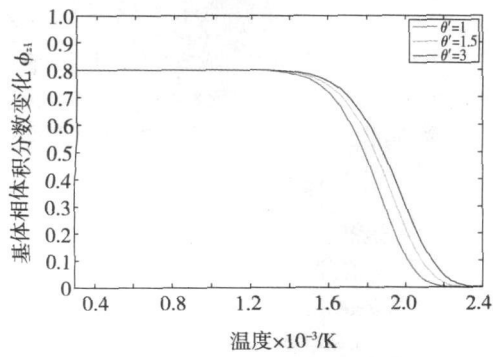


图 2 基体材料初始相体积分数随温度变化曲线

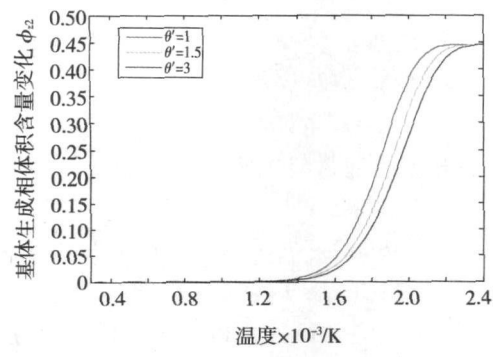


图 3 基体材料生成相体积分数随温度变化曲线

图 4、图 5 为利用式 (6) 分别计算了在不同温度

变化梯度的情况下, 增强体初始相体积含量和增强体生成相体积含量随温度的变化曲线. 由图可见, 温度在 0~800K 区间, 增强体未发生变化, 当温度在 800~1400K 区间变化时, 增强体发生迅速变化.

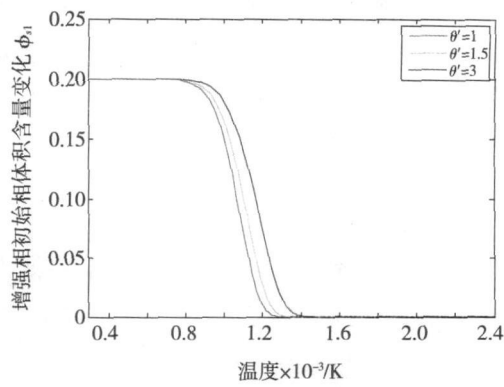


图 4 增强体初始相随体积分数随温度变化曲线

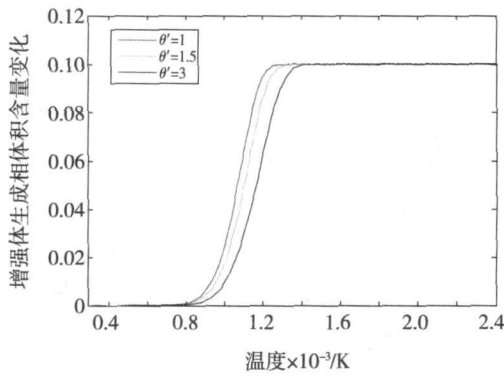


图 5 增强体生成相体积分数随温度变化曲线

图 6 为计算了复合材料气体相随温度的变化曲线, 由图可见, 气体相在 1300℃ 左右上升减缓, 出现平台, 这是由于 SiC 在 1300℃ 以上发生明显的氧化反应, 阻碍了氧的进入. 随着温度的升高, SiC 体积分首先衰减, 生成的 SiO_2 填充了氧化层的孔洞、裂纹等缺陷, 并覆盖了氧化层的表面, 阻碍了氧的进入, 对 ZrB_2 起到了保护作用.

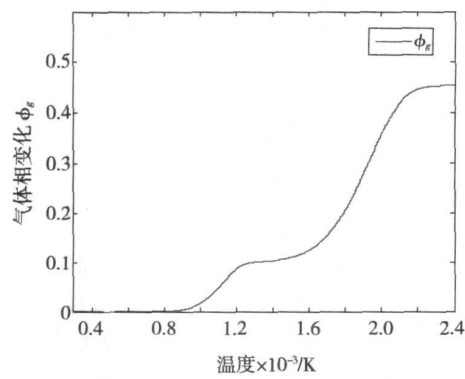


图 6 气体相随温度变化曲线

从图 7 图 8 中可以看出, 等效模量随孔隙率 f_p 的增加而衰减, 这与实验事实是吻合的; 随着扩散系数比 $\frac{D_c}{D}$ 的增加, 等效模量亦随之衰减, 体现了氧扩散对模量的影响。

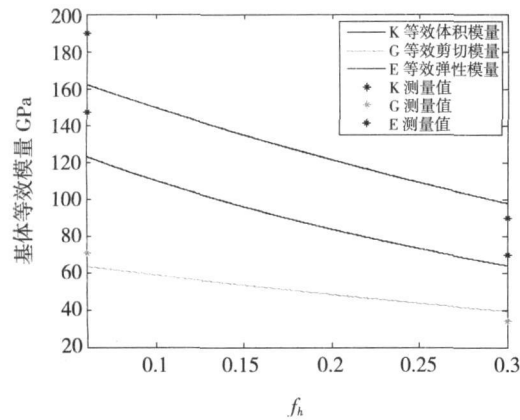


图 7 等效模量与孔隙率的关系

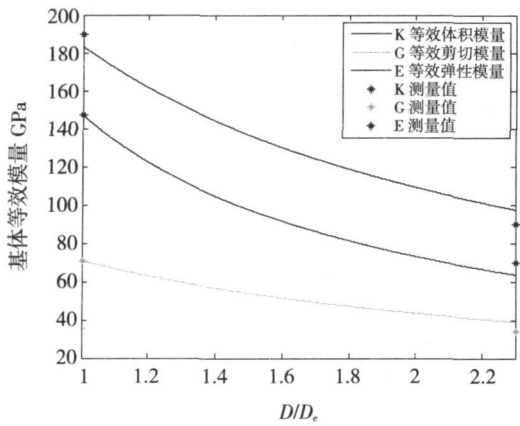


图 8 等效模量与扩散系数比的关系

5 结 语

高温防热陶瓷作为新兴的防热材料受到越来越

广泛的重视, 是高超声速飞行器设计的基础问题之一。尽管大批学者在这个领域获得了突出的成果, 但大量的理论问题仍然没有得到解决, 很多在极端环境下材料的本质变化仍然没有共识, 试验手段仍然受到很大的限制。本文所给出的弹性模量与孔隙率随温度变化的规律, 为进一步高温陶瓷材料的高温力学性能提供了借鉴和重要依据。

参 考 文 献:

[1] 康志敏. 高超声速飞行器发展战略研究 [J]. 现代防御技术, 2000, 28(4): 27-33.

[2] 杨亚政, 杨嘉陵, 方岱宁. 高超声速飞行器热防护材料与结构的研究进展 [J]. 应用数学和力学, 2008, 29(1): 47-53.

[3] 丁学忠, 唐立强. 短纤维增强复合材料动态剪切模量及热膨胀系数预报 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2010(1): 75-78.

[4] DMITRIENKO Y I. Thermomechanical Behavior of Composite Materials and Structures under High Temperatures 1. Materials [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 453-461.

[5] DMITRIENKO Y I. Thermomechanical Behavior of Composite Materials and Structures under High Temperatures 2. Structures [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 463-471.

[6] 梁军, 杜善义, 许兴利, 等. 含缺陷纤维增强复合材料热膨胀系数预报 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 1997, 29(3): 36-38.

[7] 梁军, 杜善义. 防热复合材料高温力学性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 73-77.

[8] ESHELBY J.D. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion and Related Problems [J]. Proceedings of the Royal Society, 1957, 240(A): 367-396.

[9] 刘熠, 黄筑平, 王仁. 关于非线性基体中 Eshelby 等效夹杂方法适用性的讨论 [J]. 力学学报, 1997, 29(4): 506-511.

[10] TRIPP W C, GRAHAM H C. The High-Temperature Oxidation Behavior of a HfB₂ 20vol % SiC Composite [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1971, 118(7): 1195-1199.

[11] MURA T. Micromechanics of Defects in Solids [M]. Netherlands Martinus Nijhoff, 1982, 237-253.

(编辑: 温泽宇)