

# C/SiC 复合材料与抗氧化陶瓷涂层的优化匹配

杨彦龙<sup>1</sup>, 张凯峰<sup>2</sup>, 曹生珠<sup>2</sup>, 汤富领<sup>1</sup>, 薛红涛<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工及再利用国家重点实验室, 兰州 730050;  
2. 真空技术与物理国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** **目的** 快速筛选与 C/SiC 复合材料界面热应力最低匹配的抗氧化涂层材料。**方法** 在原用于单层陶瓷材料热冲击计算模型的基础上改造建立了一个简易但能合理解释热冲击下抗氧化涂层失效的解析模型。采用有限元模型对解析模型得到的界面热应力加以验证, 二者结果基本一致。**结果** 当裂纹长度小于 30  $\mu\text{m}$  时, 裂纹对涂层-基体界面热应力的影响几乎可以忽略, 然而, 当涂层表面预制长度大于 30  $\mu\text{m}$  的微裂纹或增加涂层中的微裂纹密度均能够有效降低涂层-基体界面的热应力, 提高涂层在服役条件下的断裂临界温差, 改善涂层材料的抗热震性, 提高涂层的使用寿命。利用该解析模型计算出各温度下涂层-基体体系具体的断裂临界温差, 并预测涂层-基体体系最危险的工作温度区间。**结论** 解析模型可以用来方便地计算涂层材料的热应力和断裂临界温差, 从而筛选出热应力最小匹配的涂层材料。C/SiC 复合材料的抗氧化涂层中预制长度大于 30  $\mu\text{m}$  的微裂纹, 可有效提高涂层抗热震性能。

**关键词:** 有限元; C/SiC 复合材料; 热冲击; 涂层; 界面热应力

**中图分类号:** TG174.4; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0291-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.033

## Optimal Matching of Anti-oxidation Ceramic Coatings with C/SiC Composites

YANG Yan-long<sup>1</sup>, ZHANG Kai-feng<sup>2</sup>, CAO Sheng-zhu<sup>2</sup>, TANG Fu-ling<sup>1</sup>, XUE Hong-tao<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.State Key Laboratory of Vacuum Technology and Physics, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to quickly select the anti-oxidation coating materials on the C/SiC composites with the minimum interfacial thermal stress. An easy-used analytical model based on the thermal shock calculation model previously used for single-layer ceramic materials was established, which could reasonably explain the failure of oxidation resistant coating under thermal shock. The thermal stress obtained by the analytical model was verified by the finite element model and the results were

收稿日期: 2020-03-21; 修订日期: 2020-04-15

Received: 2020-03-21; Revised: 2020-04-15

基金项目: 真空技术与物理国家级重点实验室开放基金 (ZWK1706); 国家自然科学基金 (11764027)

**Fund:** The Open Fund from National Key Laboratory of Science and Technology on Vacuum Technology and Physics (ZWK1706) and National Natural Science Foundation of China (11764027)

作者简介: 杨彦龙 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为计算材料学。

**Biography:** YANG Yan-long (1993—), Male, Master, Research focus: computational materials science.

通讯作者: 汤富领 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为计算材料学及功能材料设计。邮箱: tfl@lut.edu.cn

**Corresponding author:** TANG Fu-ling (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: computational materials science, functional materials design. E-mail: tfl@lut.edu.cn

引文格式: 杨彦龙, 张凯峰, 曹生珠, 等. C/SiC 复合材料与抗氧化陶瓷涂层的优化匹配[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 291-297.

YANG Yan-long, ZHANG Kai-feng, CAO Sheng-zhu, et al. Optimal matching of anti-oxidation ceramic coatings with C/SiC composites[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 291-297.

consistent. When the crack length was less than 30  $\mu\text{m}$ , the effect of the crack on the interfacial thermal stress of the coating-substrate was almost negligible. However, the micro-cracks with the pre-fabrication length over 30  $\mu\text{m}$  or the increase of crack density on the coating surface could effectively reduce the coating-substrate interfacial thermal stress and improve the critical fracture temperature difference of the coating under service conditions, strengthening the thermal shock resistance of coating materials and increasing the service life of coatings. The particular critical fracture temperature difference of the coating-substrate system was calculated at different initial temperature by this analytical model and the most dangerous working temperature range of the coating-substrate system was predicted. The analytic model can easily calculate thermal stress and critical fracture temperature difference of coating materials, thus screening out optimal matching of anti-oxidation coating material with C/SiC composites. The crack with pre-fabrication length over 30  $\mu\text{m}$  in the anti-oxidation coating material of C/SiC composite can effectively improve the thermal shock performance of coating.

**KEY WORDS:** finite element; C/SiC composite; thermal shock; coating; interfacial thermal stress

碳纤维增强碳化硅复合材料 (C/SiC) 具有抗烧蚀性能好、密度低、强度高和断裂韧性好等特点, 在航空航天领域具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。航空航天技术的发展对 C/SiC 复合材料性能的要求也不断提高。由于纤维与基体之间的热膨胀不匹配, C/SiC 复合材料在制备过程中会产生许多空隙和微裂纹<sup>[3]</sup>。在高温氧化性环境中, 基体和纤维容易发生相互促进的氧化反应<sup>[4-6]</sup>, 导致 C/SiC 复合材料的性能严重下降, 限制了其在高温下的广泛应用。因此, 自 20 世纪 70 年代以来, 为改善 C/SiC 复合材料的抗氧化性能, 人们展开大量研究。目前, 制备抗氧化涂层被认为是解决 C/SiC 复合材料高温氧化问题、延长使用寿命的有效途径<sup>[7-8]</sup>。

由 Kingery 的临界应力断裂理论<sup>[9]</sup>可知, 当材料所受的热应力大于材料的强度时, 材料会产生裂纹。为了在 C/SiC 复合材料表面筛选最适合的抗氧化涂层材料, 必须要得到材料在使用条件下的热应力。涂层中的热应力分布测试方法主要有 X 射线衍射法、钻孔法、硬度法、中子衍射法、剥层法、Almen 试验法、曲率变化法等<sup>[10-12]</sup>。除两种衍射法是在无损条件下进行, 其他方法均属于有损检测。而两种衍射法的重复性较差, 所以涂层中的热应力分布测试缺乏可靠的试验方法和标准, 目前涂层界面热应力的测试和评估还是相当困难的, 有时甚至是不可能的。理论计算的模拟方法中, 通常采用可信度高但过程复杂的有限元方法来计算界面热应力, 但筛选如此多的涂层材料和繁杂的部件结构也面临计算量太大的问题。针对这个问题, 本文建立了解析模型来计算材料在使用条件下的界面热应力。另外, 其他研究者<sup>[13]</sup>对一些可能作为 C/SiC 复合材料涂层的材料 (氮化物、碳化物、硼化物和硅化物) 做了分析, 从熔点、氧化性及涂层的制备方法等方面进行了讨论。然而, 材料的物理性能对环境温度很敏感<sup>[14]</sup>, 当受到较高热应力或温度急剧变化时, 涂层会随时产生裂纹, 发生剥蚀失效<sup>[15-16]</sup>。在实际应用中, 环境温度会不可避免地发生变化, 该研究却忽略了这一因素。

为解决这些问题, 本文在单层陶瓷材料热冲击损伤模型的基础上<sup>[17]</sup>, 依据涂层的实际受热条件和材料的热-力-损伤基本原理, 建立了不同初始温度下的抗氧化涂层-基体的热冲击解析模型 (如图 1)。采用解析模型, 计算了裂纹长度和裂纹密度对涂层-基体界面热应力和断裂临界温差的影响。由于有限元计算方法更为精确, 本文采用一种有限元模型 (如图 2) 验证解析模型, 热应力结果基本一致。最后利用解析模型计算一系列陶瓷材料与 C/SiC 复合材料匹配的界面热应力, 为设计以 C/SiC 复合材料为基体匹配的涂层材料种类提供了指导和理论依据。

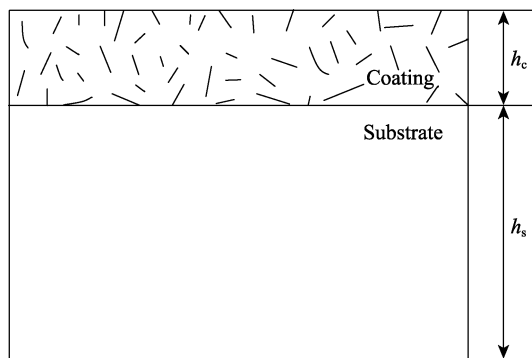


图 1 解析模型裂纹涂层-基体结构示意图

Fig.1 Sketch map of analytic model: coating-substrate with cracks

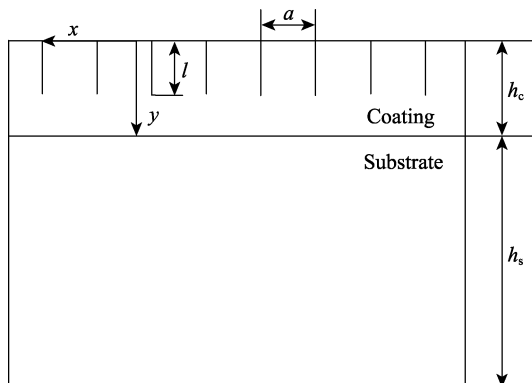


图 2 有限元裂纹涂层-基体结构模型

Fig.2 Finite element model: coating-substrate with cracks

1 计算模型

1.1 结构模型

在工程应用中,基体的厚度远远大于涂层与过渡层的总和,因此三层材料可以看作涂层通过过渡层粘附在半无限大平板基体上。在一般的热载荷条件下,忽略过渡层,两层系统可以大大简化为平面应力应变问题<sup>[18]</sup>。建立了不同初始温度下的抗氧化涂层-基体的热冲击解析模型(图 1),还利用 COMSOL Multiphysics 软件,建立涂层-基体的有限元模型(图 2),以对比和验证解析模型的结果。基体与涂层材料的性能参数见表 1。在涂层表面沿 y 轴方向预制裂纹长度为 l,裂纹间距 a=250 μm(假设在 250×250×250 μm<sup>3</sup> 的体积内有 1 条裂纹,则裂纹密度 N=6.4×10<sup>10</sup> m<sup>-3</sup>),涂层厚度 h<sub>c</sub> 为 500 μm,基体厚度 h<sub>s</sub> 为 3000 μm,涂层

基体厚度比 η=h<sub>c</sub>/h<sub>s</sub>=1/6,模型宽度设为 8000 μm,长度设定无限。

1.2 涂层-基体的热损伤解析模型理论推导

为了解释陶瓷材料热冲击损伤,李卫国等<sup>[17]</sup>建立了半无限大单层材料的热损伤模型。该模型通过第二抗热震参数引入热冲击断裂临界温差,建立了半无限大单层陶瓷材料热冲击断裂临界温差随初始温度的关系。本文的解析模型考虑了抗氧化涂层在服役环境中剧烈的温度变化,材料内外热膨胀不匹配引起的热应力使涂层产生裂纹失效的情况。基于 Kingery 的临界应力断裂理论<sup>[9]</sup>:当温度骤变(Δt)引起的热冲击应力超过材料的固有强度时,则发生涂层的瞬时断裂。如图 1 所示,模型中涂层内裂纹是均匀随机分布的,并且裂纹空间分布也是随机的,符合裂纹在脆性固体中的实际分布状态。

表 1 HfB<sub>2</sub> 陶瓷涂层与 C/SiC 复合材料的性能参数<sup>[19-20]</sup>  
Tab.1 Performance parameters of HfB<sub>2</sub> ceramic coating and C/SiC composite<sup>[19-20]</sup>

Material		HfB <sub>2</sub>	C/SiC
E(t)/GPa	See Eq.(2)		270-t×0.2×exp(-1800/t)
E <sub>0</sub> /GPa	440		
ν	0.12		0.25
C(t)/(cal·mol <sup>-1</sup> )	73+7.8×10 <sup>-3</sup> (t+273.15)-2.3×106×(t+273.15)		58+2.4×t+8.5×10 <sup>-4</sup> t <sup>2</sup> (20~450 °C) 725-1.2×t(450~700 °C)
K <sub>IC</sub> /(MPa·m <sup>1/2</sup> )	3.7		
ρ/(kg·m <sup>-3</sup> )	7231-0.092×t-4.5×10 <sup>-5</sup> t <sup>2</sup> (20~1227 °C)		2000-1.8×10 <sup>-4</sup> ×t(20~1400 °C)
k/(W·m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	77		10
α/°C <sup>-1</sup>	-4.8×10 <sup>-6</sup> +2.266×10 <sup>-9</sup> t		5×10 <sup>-8</sup>

假设单一涂层内各向应力状态相同,即沿基体表面均匀分布,在 xy 平面上各向应力相同,在垂直与基体表面方向上(z 向)无应力,基体无塑性变形,在以上条件下建立了半无限大双层陶瓷涂层-基体的热冲击损伤模型。计算得到涂层表面的温度瞬时增加 Δt,涂层-基体界面引起的热应力可以表示为<sup>[21]</sup>:

σ<sub>H</sub> =  $\frac{E_s E_c \Delta \alpha \Delta t}{E_s (1-\nu_c^2) + \eta E_c (1-\nu_s^2)}$  (1)

其中,厚度比 η=h<sub>c</sub>/h<sub>s</sub>, E<sub>i</sub> 杨氏模量, h<sub>i</sub> 为厚度, Δα=α<sub>s</sub><sup>\*</sup>-α<sub>c</sub><sup>\*</sup>, α<sub>i</sub><sup>\*</sup>=(1+ν<sub>i</sub><sup>2</sup>)α<sub>i</sub>, Δα 为热膨胀系数之差, ν<sub>i</sub> 为泊松比,下标 i 取 c 和 s,分别表示涂层和基体。

陶瓷材料的杨氏模量和温度的关系可以表达如下<sup>[22]</sup>:

E(t) = E<sub>0</sub> - Ate <sup>$\frac{-t_m}{t}$</sup>  + B(t - Dt<sub>m</sub> + |t - Dt<sub>m</sub>|)e <sup>$\frac{-t_m}{t}$</sup>  (2)

其中 E<sub>0</sub> 为 0 °C 无裂纹时材料的杨氏模量; A、B、D 分别为材料的常数,分别为 2.54、1.9、0.363; t<sub>m</sub> 为材料的熔点。当裂纹均匀分布在陶瓷材料中时,杨氏模量可以用如下公式表示<sup>[23]</sup>:

E(N,l) = E<sub>0</sub>  $\left(1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{3}\right)^{-1}$  (3)

式(3)中, l 为裂纹半长, N 为裂纹密度。忽略裂纹对泊松比的影响,结合考虑裂纹和温度对陶瓷杨氏模量的影响,得到如下公式:

E(t,N,l) = E(t)  $\left(1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{3}\right)^{-1}$  (4)

式(4)中, E(t) 为与温度相关的材料的杨氏模量,具体见公式(2)。将式(4)代入式(1),可以得到温度和裂纹对涂层与基体界面热应力的影响:

σ<sub>1</sub> =  $\frac{E_s \Delta \alpha \Delta t}{E_s (1-\nu_c^2) + \eta \left( E(t) \left(1 + \frac{16(1-\nu_c^2)Nl^3}{3}\right)^{-1} \right) (1-\nu_s^2)}$  ×  $\left( E(t) \left(1 + \frac{16(1-\nu_c^2)Nl^3}{3}\right)^{-1} \right)$  (5)

基于临界应力断裂理论<sup>[9]</sup>,当热冲击引起的热应

力超过材料的强度时,涂层产生裂纹,进而引起机械剥蚀。考虑到材料在不同初始温度  $t$  下产生裂纹和断裂的温度(临界断裂温度  $t'$ )不同,断裂临界温差  $\Delta t_c$  表示材料临界断裂温度  $t'$  与初始温度  $t$  之差。对式(1)进行转化,得到式(6),为涂层在服役温度下的热冲击断裂临界温差:

$$\Delta t = \frac{(E_s(1-\nu_c^2) + \eta E_c(1-\nu_s^2))\sigma_f(t, N, l)}{E_s E_c \Delta \alpha} \quad (6)$$

温度及材料损伤对材料强度的影响,利用式(7)热-损伤强度模型表示<sup>[24]</sup>:

$$\sigma_f(t, N, l) = \sigma_{th}^f(t) \sigma_0^f / \sigma_{th}^0 = \left( \frac{K_{IC}^2 E(t, N, l)}{2E(1-\nu^2)l} \left( 1 - \frac{\int_0^t C(t)dt}{\int_0^m C(t)dt} \right) \right)^{1/2} \quad (7)$$

$\sigma_{th}^0$  为参考温度下材料的初始强度,  $\sigma_{th}^f(t)$  为与温度相关的材料断裂强度,  $\sigma_0^f$  为参考温度下材料的断裂强度。 $C(t)$  为恒压热容,  $K_{IC}$  为断裂韧性,  $E(t, N, l)$  为与温度和损伤相关的材料的杨氏模量(式(4))。

基于脆性材料在不同温度下断裂的主要机制不同:室温下,破坏主要表现为已有裂纹的突然扩展;高温下,表现为广泛分布的显微结构损伤的积累过程。假设高温下的损伤仅为裂纹的积累,为了讨论不同的温度状态下材料中裂纹密度的影响,假设裂纹形核随温度的关系如式(8)所示<sup>[24-25]</sup>。

$$N(t) = N_0 (t/t_0)^a \quad (8)$$

$N_0$  为裂纹初始密度,  $a$  为微裂纹密度随温度变化的材料参数,假设  $a=0.7$ <sup>[24-25]</sup>。将式(4)、(7)、(8)代入式(6),得到式(9),表示在考虑温度和损伤情况下的断裂临界温差。

$$\Delta t_c = \frac{\left( \frac{E_s(1-\nu_c^2) + \eta E(t) \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N_0(t/t_0)^a l^3}{3} \right)^{-1}}{E_s E(t) \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N_0(t/t_0)^a l^3}{3} \right)^{-1}} \right) (1-\nu_s^2)}{E_s E(t) \left( 1 + \frac{16(1-\nu^2)N_0(t/t_0)^a l^3}{3} \right)^{-1}} \Delta \alpha^* \times \left( \frac{K_{IC}^2 E(t, N, l)}{2E(1-\nu^2)l} \left( 1 - \frac{\int_0^t C(t)dt}{\int_0^m C(t)dt} \right) \right)^{1/2} \quad (9)$$

## 2 结果及分析

### 2.1 裂纹长度对涂层-基体界面应力的影响

建立有限元模型验证上述解析模型。有限元模型的建立过程复杂,计算量大,但计算结果相当可靠。下面以  $\text{HfB}_2\text{-C/SiC}$  复合材料体系为例,用两种模型探讨升温条件下裂纹状态(裂纹密度、平均裂纹长度)对涂层-基体界面热应力的影响,并比较分析两种模

型的结果。

图3是利用有限元建立的涂层-基体(裂纹密度  $N_0=6.4 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ )在初始温度为  $700^\circ\text{C}$ 、升温  $300^\circ\text{C}$ 、时间为  $4 \text{ ms}$ (此时界面热应力达到平衡)时,即涂层表面温度达到  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{HfB}_2\text{-C/SiC}$  复合材料的界面热应力。研究发现,边缘部分热应力较高,中间区域应力较低,这也恰好解释了实验中当涂层-基体在热震条件下,边缘区域涂层容易脱落,而中间区域可能仅仅只产生裂纹。文献[26]描述了样品边缘区域涂层脱落、中间区域产生裂纹的实验现象。为了与半无限大涂层-基体解析模型对照,建立了涂层宽度为  $50 \text{ mm}$  的有限元模型,与涂层宽度为  $8000 \mu\text{m}$  的有限元模型比较,发现两模型横坐标 0 处(中心处)对应的界面热应力相同,区别仅仅是涂层宽度为  $50 \text{ mm}$  时的区域变大。因此为了减小计算区域,缩短计算时长,在后续热应力研究过程中,仅讨论有限元模型横坐标为 0 的中心区域的涂层-基体界面热应力。

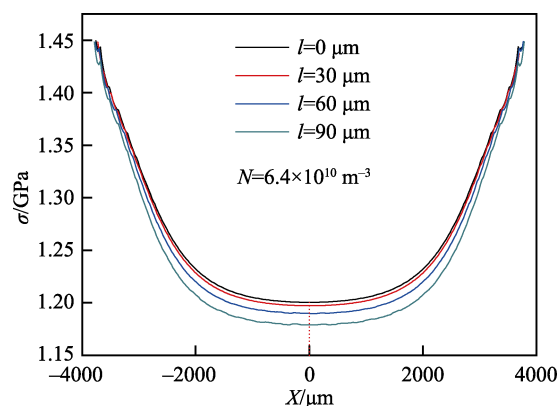


图3 有限元模型计算的裂纹密度相同、裂纹长度不同时的界面热应力

Fig.3 Interfacial thermal stress calculated by the finite element model under the same crack density and different crack length

在同样的实验条件下,由解析模型(公式(5))计算得到界面热应力结果,如图4所示。对比图3与图4两种模型的结果可以看出,裂纹长度在  $0 \sim 30 \mu\text{m}$  时,裂纹长度对中心区域界面热应力影响很小,这说明较短的裂纹对提高材料的韧性有限,材料不易发生形变,不易于应力释放;而裂纹长度超过  $30 \mu\text{m}$  时,随着裂纹长度的增大,界面热应力减小,因此较长微裂纹可以提高材料的韧性,对材料性能的影响是不可忽略的。工程应用中也出现了类似的报道<sup>[27]</sup>。

对比图3和图4,还得到两种模型的涂层裂纹长度与界面热应力的定量关系,如图4插图所示。发现两种模型计算得到的界面热应力都在  $1.2 \text{ GPa}$  左右,随裂纹长度的增加,界面热应力都有不同程度的降低。解析模型得出的结果比有限元方法得到的略大,这可能因为在解析模型中假设的裂纹分布角度、位置是随机的,而有限元模型中裂纹的分布是有序的、周

期性的,随着裂纹长度的增加,裂纹的分布状态对材料热应力的影响增加。因此,解析模型的结果具有统计性,更能反映工程应用中涂层中裂纹的实际平均分布状态。

图 4 显示,随着初始温度的升高,界面热应力先升高后下降,这是由于热冲击初始温度较低时,涂层材料的弹性模量高,界面热应力随着初始温度升高而升高,直到初始温度升高到 800 °C 时,涂层材料韧性增强,杨氏模量降低,导致界面热应力开始下降。通过以上分析,验证了解析模型的可靠性。

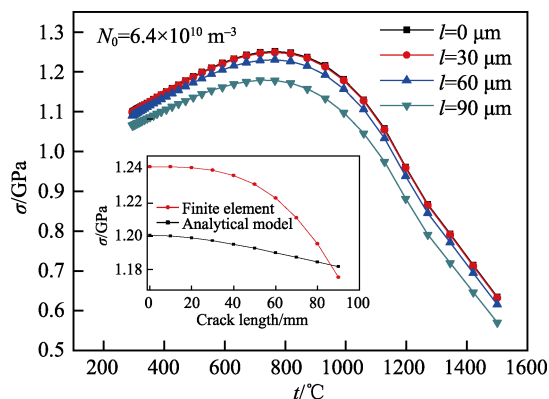


图 4 解析模型计算的裂纹密度相同、裂纹长度不同时的界面热应力

Fig.4 Interfacial thermal stress calculated by the analytical model under the same crack density and different crack length

## 2.2 裂纹密度对热应力的影响

图 5 为升温条件下, HfB<sub>2</sub> 涂层预制不同密度的长度为 40 μm 的裂纹,采用解析模型(方程(5))得到的裂纹密度与涂层-基体界面热应力关系。在一定范围内,裂纹密度越大,界面热应力越小。较高的裂纹密度可以提高材料的韧性和抗热震性能<sup>[16,27-28]</sup>,从而降低涂层应力失配。在热冲击条件下,裂纹的扩展对热应力具有一定的释放作用,涂层中的高密度裂纹

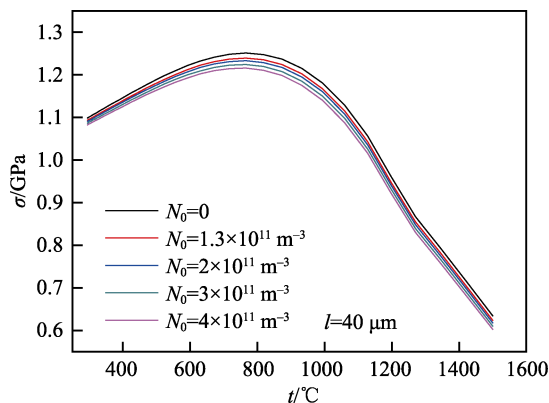


图 5 解析模型得到的裂纹长度相同、裂纹密度不同时的热应力

Fig.5 Thermal stress obtained by the analytical model under the same crack length and different crack density

可以提供更多的扩展路径,裂纹扩展的能量释放率更大,因此提高裂纹密度对于改善材料的热冲击性能具有重要作用。

## 2.3 裂纹密度和长度对断裂临界温差的影响

图 6 和图 7 是在升温条件下,利用解析模型(方程(9))得到的断裂临界温差随热冲击初始温度的变化情况。断裂临界温差表现出随初始温度的升高而先减小后上升的趋势,主要原因是随着材料温度的升高,脆性材料裂纹的形核、扩展和合并的方式不一样。从图 6 和图 7 都可以发现,高温下裂纹密度和裂纹长度对断裂临界温差的影响要比低温下大,主要因为材料室温下破坏是由于已存在的裂纹突然发生扩展所致,而高温破坏是广泛分布的材料组织损伤的累积过程。由图 6 可知,当涂层材料无裂纹时,断裂临界温差最低,很容易在热冲击过程中发生断裂;随着裂纹密度的增加,断裂临界温差有很大的提高,因为高密度裂纹可以提供更多的扩展路径,裂纹在扩展过程中

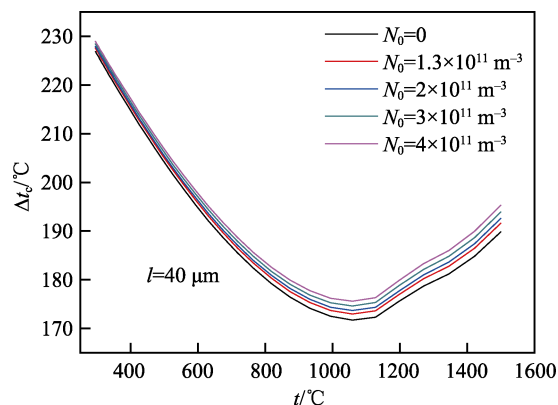


图 6 解析模型得到的裂纹长度相同、裂纹密度不同时的断裂临界温差

Fig.6 Critical fracture temperature difference obtained by the analytical model under the same crack length and different crack density

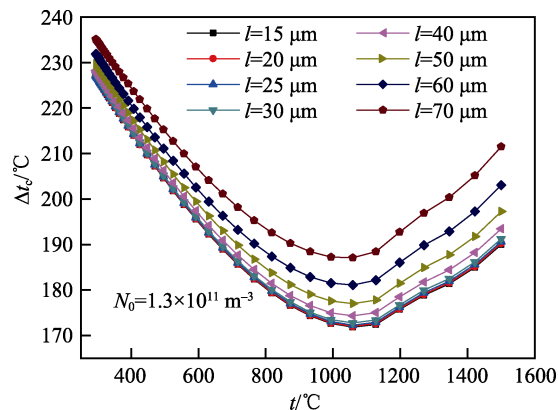


图 7 解析模型得到的裂纹密度相同、裂纹长度不同时的断裂临界温差

Fig.7 Critical fracture temperature difference obtained by the analytical model under the same crack density and different crack length

会与不同扩展趋势的裂纹相遇而产生阻碍,因此高裂纹密度对于提高热冲击性能有重要的作用<sup>[29]</sup>。

图7表明,裂纹长度在10~30  $\mu\text{m}$  情况下,裂纹长度对断裂临界温差影响很小,可能是较短的微裂纹在与正在扩展的主裂纹相遇时,较低的总表面能无法较大改变裂纹的扩展路径。然而裂纹长度超过30  $\mu\text{m}$  时,可以较大程度地改变主裂纹的扩展路径,新形成的裂纹表面降低了热弹性应变能,甚至使主裂纹停止扩展。因此,增加裂纹长度,也可以有效提高断裂临界温差<sup>[27]</sup>。通过图6和图7可以发现,  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  复合材料应用在环境温度为1100  $^{\circ}\text{C}$  的条件下,涂层材料的强度及断裂应变较低,加速了裂纹的形成及扩展,断裂临界温差最小,也就是说当环境温度为1100  $^{\circ}\text{C}$  时,环境温度突然改变,涂层很容易产生扩展裂纹,导致失效。在工程应用中,应该特别注意该温度条件下的温度变化,也可以为涂层预制适量的裂纹,以此延长涂层的使用寿命。

## 2.4 筛选与 C/SiC 复合材料热应力最小匹配的涂层材料

以热应力为定量指标,利用解析模型很容易系统计算陶瓷涂层材料  $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{AlN}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 C/SiC 复合材料的匹配性。根据热应力断裂理论,选择与 C/SiC 复合材料搭配的热应力最小的材料。因为 C/SiC 复合材料在高温下,  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等氧化性分子很容易穿过裂纹,与 C/SiC 复合材料反应,因此假定候选的涂层材料无裂纹。涂层材料的性能参数来源于文献[18-20,30-34]。

采用解析模型得到图8,可知  $\text{ZrO}_2$  与 C/SiC 复合材料匹配时表现出最低热应力,大量的实验结果也表明  $\text{ZrO}_2$  具有较小的热膨胀系数和杨氏模量,这个结果可以为工程应用提供指导。并且图8中筛选出的次最优的涂层匹配材料是  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  涂层具有较小的热应力,相同条件下能较好地保护碳基材料,

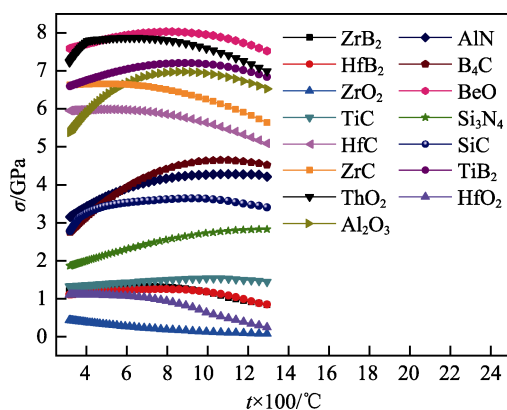


图8 以 C/SiC 复合材料为基体的不同涂层材料热应力对比  
Fig.8 Comparison of thermal stress of different coating materials on C/SiC composites

这在文献[35-36]中也有提及。

应该说明的是,上述抗氧化涂层材料种类繁多,实际应用中部件的结构更加复杂,实验代价高昂。如果采用有限元计算筛选优秀的抗氧化涂层材料,商业应用必须要有昂贵的仿真计算平台以及软件使用版权,必须是经验丰富的工程师才可以进行建模计算,并且由于涂层较薄导致网格划分得很细,计算过程耗时较多。本文中的解析模型使用简便,物理意义明确,结果相对可靠,计算量很小,对使用者的要求少,还可以用来考察其他层状材料的热冲击性能,有利于推广使用,这是其优势所在。

## 3 结论

1) 在单层涂层材料热冲击模型的基础上建立了涂层-基体材料复合体系的热冲击解析模型,并用有限元模型对其加以验证。相比有限元模型,这种解析模型可以更方便地计算涂层材料的热应力和断裂临界温差,从而筛选出热应力最小匹配的涂层材料。

2) 在抗氧化涂层中预制长度大于30  $\mu\text{m}$  或适量密度的微裂纹,有助于提高抗氧化涂层的最低断裂临界温差,降低体系温度变化时的涂层损伤,改善抗氧化涂层的热冲击性能。

## 参考文献:

- [1] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Materials science and engineering: A, 2005, 412(1-2): 177-181.
- [2] 白瑀, 汤富领, 杨彦龙, 等. C/SiC 喷管及其超高温抗氧化涂层烧蚀行为模拟研究[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 305-311.  
BAI Yu, TANG Fu-ling, YANG Yan-long, et al. Ablation simulation on C/SiC nozzle and ultra-high temperature ceramic surface coatings[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 305-311.
- [3] LI W, CHEN Z H. Pore geometry of 3D-Cf/SiC composites by mercury intrusion porosimetry[J]. Ceramics international, 2009, 35(2): 747-753.
- [4] KOUSAALYA A B, KUMAR R, PACKIRISAMY S. Characterization of free carbon in the as-thermolyzed Si-BCN ceramic from a polyorganoborosilazane precursor[J]. Journal of advanced ceramics, 2013, 2(4): 325-332.
- [5] LODHE M, BABU N, SELVAM A, et al. Synthesis and characterization of high ceramic yield polycarbosilane precursor for SiC[J]. Journal of advanced ceramics, 2015, 4(4): 307-311.
- [6] WANG Y, CHEN Z, YU S J. Ablation behavior and mechanism analysis of C/SiC composites[J]. Journal of materials research and technology, 2016, 5(2): 170-182.
- [7] SARKISOV P D, POPOVICH N V, ORLOVA L A, et al. Barrier coatings for type C/SiC ceramic-matrix composites[J]. Glass and ceramics, 2008, 65(9): 366-371.

- [8] CHENG L, XU Y, ZHANG L, et al. Oxidation behavior of C-SiC composites with a Si-W coating from room temperature to 1500 °C[J]. *Carbon*, 2000, 38(15): 2133-2138.
- [9] KINGERY W D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38(1): 3-15.
- [10] KESLER O, FINOT M, SURESH S, et al. Determination of processing-induced stresses and properties of layered and graded coatings: experimental method and results for plasma-sprayed Ni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Acta materialia*, 1997, 45(8): 3123-3134.
- [11] HOWARD S J, TSUI Y C, CLYNE T W. The effect of residual stresses on the debonding of coatings—I. A model for delamination at a bimaterial interface[J]. *Acta metallurgica et materialia*, 1994, 42(8): 2823-2836.
- [12] MATEJICEK J, SAMPATH S, DUBSKY J. X-ray residual stress measurement in metallic and ceramic plasma sprayed coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 1998, 7(4): 489-496.
- [13] YANG X, ZHAO H C, FENG C. High-temperature protective coatings for C/SiC composites[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2014, 2(4): 305-309.
- [14] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(13-14): 2405-2414.
- [15] TZIMAS E, MÜLLEJANS H, PETEVES S D, et al. Failure of thermal barrier coating systems under cyclic thermomechanical loading[J]. *Acta materialia*, 2000, 48(18-19): 4699-4707.
- [16] BAHR H A, FISCHER G, WEISS H J. Thermal-shock crack patterns explained by single and multiple crack propagation[J]. *Journal of materials science*, 1986, 21(8): 2716-2720.
- [17] LI W, LI D, CHENG T, et al. Temperature-damage-dependent thermal shock resistance model for ultra-high temperature ceramics[J]. *Engineering fracture mechanics*, 2012, 82: 9-16.
- [18] SCHULZE G W, ERDOGAN F. Periodic cracking of elastic coatings[J]. *International journal of solids and structures*, 1998, 35(28-29): 3615-3634.
- [19] LI W, LI D, ZHANG C, et al. Modelling the effect of temperature and damage on the fracture strength of ultra-high temperature ceramics[J]. *International journal of fracture*, 2012, 176(2): 181-188.
- [20] WACHTMAN J B, TEFFT W E, LAM D G, et al. Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides[J]. *Physical review*, 1961, 122(6): 1754.
- [21] CAO N Y, KAGAWA Y, LIU Y F. Stress analysis of a barb test for thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(14): 3413-3418.
- [22] LI W, YANG F, FANG D. Thermal shock modeling of ultra-high temperature ceramics under active cooling[J]. *Computers & mathematics with applications*, 2009, 58(11-12): 2373-2378.
- [23] KRSTIC V D. Effect of microstructure on fracture of brittle materials: unified approach[J]. *Theoretical and applied fracture mechanics*, 2006, 45(3): 212-226.
- [24] LI W G, LI D Y, YAO X F, et al. Damage mode effects on fracture strength of ultra-high temperature ceramics[J]. *Frontiers of materials science in China*, 2010, 4(3): 255-258.
- [25] LI W, LI D, CHENG T, et al. Temperature-damage-dependent thermal shock resistance model for ultra-high temperature ceramics[J]. *Engineering fracture mechanics*, 2012, 82: 9-16.
- [26] 王铀, 王超会. 纳米结构热喷涂涂层制备、表征及其应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2017: 124.  
WANG You, WANG Chao-hui. Preparation, characterization and application of nanostructured thermal spray coating[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2017: 124.
- [27] MAI Y I U W, LAWN B R. Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: II, Theoretical fracture mechanics model[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(4): 289-294.
- [28] 刘洲庠, 于金鑫, 李强. 热障涂层陶瓷层/TGO 界面开裂行为的有限元模拟[J]. *表面技术*, 2017(7): 70-76.  
LIU Zhou-xiang, YU Jin-xin, LI Qiang. Finite element simulation of ceramic layer/TGO interfacial crack on thermal barrier coating[J]. *Surface technology*, 2017(7): 70-76.
- [29] WU C W, CHEN G N, ZHANG K, et al. The effect of periodic segmentation cracks on the interfacial debonding: study on interfacial stresses[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201(1-2): 287-291.
- [30] WANG R, LI W, LI D, et al. An ascending thermal shock study of ceramics: size effects and the characterization method[J]. *Materials chemistry and physics*, 2018, 203: 34-39.
- [31] LI W, YANG F, FANG D. The temperature-dependent fracture strength model for ultra-high temperature ceramics[J]. *Acta mechanica sinica*, 2010, 26(2): 235-239.
- [32] CAO X Q, VASSEN R, STÖVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 1-10.
- [33] WUCHINA E, OPEKA M, CAUSEY S, et al. Designing for ultrahigh-temperature applications: the mechanical and thermal properties of HfB<sub>2</sub>, HfC<sub>x</sub>, HfN<sub>x</sub> and αHf(N) [J]. *Journal of materials science*, 2004, 39(19): 5939-5949.
- [34] LI W, WANG R, LI D, et al. A model of temperature-dependent Young's modulus for ultrahigh temperature ceramics[J]. *Physics research international*, 2011: 1-3.
- [35] KABLOV E N, ZHESTKOV B E, GRASHCHENKOV D V, et al. Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under exposure to high-enthalpy flow[J]. *High temperature*, 2017, 55(6): 873-879.
- [36] 杨章富, 程旭东, 张子军, 等. 纳米氧化锆基热障烧蚀复合涂层的制备与研究[J]. *表面技术*, 2007, 36(1): 42-44.  
YANG Zhang-fu, CHENG Xu-dong, ZHANG Zi-jun, et al. Preparation and study of nano-zirconium oxide-based thermal barrier ablation composite coating[J]. *Surface technology*, 2007, 36(1): 42-44.