

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181130001

涂层孔隙对基体碳/碳材料的氧化损伤模拟

周述光¹, 刘 骁², 国义军²

(1. 中国空气动力研究与发展中心 空气动力学国家重点实验室, 绵阳 621000; 2. 中国空气动力研究与发展中心 计算空气动力学研究所, 绵阳 621000)

摘 要: 碳/碳(C/C)复合材料广泛应用于高超声速飞行器, 其表面有碳化硅(SiC)基的保护涂层, 旨在将氧气与底层基体C/C隔离。涂层中存在的孔隙成为氧气直达底层C/C材料的通道。C/C材料被氧化, 侵蚀出空穴, 严重时造成局部热防护失效。针对原有的气体扩散两步模型进行了改进, 去掉了O₂/CO反应界面固定的限制, 考虑了空穴中扩散的影响, 提出了折合孔隙深度与弯曲因子的处理方法。采用改进模型模拟涂层下面C/C材料氧化空穴半径, 计算值与试验测量值吻合良好, 验证了模型的有效性。改进模型可用于预测涂层保护的基体C/C材料的氧化空穴尺寸和评估氧化损伤。

关键词: 氧化损伤; 保护涂层; 孔隙; 碳/碳; 碳化硅

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)02-0154-09

Simulation of Oxidation Damage of Coating Crack on Carbon/Carbon Matrix Materials

ZHOU Shuguang¹, LIU Xiao², GUO Yijun²

(1. State Key Laboratory of Aerodynamics, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China; 2. Computational Aerodynamics Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

Abstract: Carbon/carbon(C/C) composites are widely used for hypersonic aircraft. Their surfaces are coated with silicon carbide (SiC) matrix composites to cut off the air from the C/C substrate underneath. Cracks in protective coatings become pathways for oxygen to the C/C substrate. The C/C substrate was eroded by oxygen and then cavities were formed. In severe cases, the cavities can cause the failure of the local thermal protection system. This paper modified the original two-step diffusion-controlled oxidation model by removing the restriction that the interface of the O₂/CO reaction was fixed. The effect of gas diffusion in the void was considered. The treatment of equivalent pore depth and tortuosity factor was also proposed. The modified model was used to simulate the radii of oxidation cavities within the C/C substrate. Numerical results agree well with experimental results, which verifies the validity of the model. The improved model can be utilized to predict the geometry dimension of oxidation cavities and evaluate oxidation damage.

Keywords: oxidation damage; protective coating; crack; carbon/carbon; silicon carbide

0 引 言

碳/碳(C/C)复合材料具有密度低、耐高温、高强度、高断裂韧性、高导热等优异特性而被广泛应用于高超声速飞行器。C/C材料在高温有氧环境下容易氧化, 通常表面有碳化硅(SiC)基保护

涂层, 将空气与C/C材料隔离。如美国航天飞机的机翼前缘和鼻帽的热防护材料为增强碳/碳(RCC), 其表面有SiC基保护涂层^[1]。SiC若服役于设计的高温有氧环境, 则氧化生成SiO₂保护膜, 极大降低环境氧气向材料内部扩散、渗透的

收稿日期: 2018-11-30; 修回日期: 2019-04-10

通信作者: 周述光(1981—), 男(汉), 助理研究员, 博士; 研究方向: 高超声速热防护; E-mail: zsg2015@mail.ustc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(11702311)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(11702311)

引用格式: 周述光, 刘骁, 国义军. 涂层孔隙对基体碳/碳材料的氧化损伤模拟[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 154-162.

ZHOU S G, LIU X, GUO Y J. Simulation of oxidation damage of coating crack on carbon/carbon matrix materials[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 154-162.

速率,从而实现涂层对下层的碳基材料热防护作用。

美国航天飞机在大约飞行 10 至 15 次后,其机翼前缘表面涂层因腐蚀会出现小的针孔^[2],这就给航天飞机的可靠性及安全性带来了一定的隐患风险。针对此问题,NASA 在上世纪 90 年代就进行过专门研究^[3]。此外,材料制备中的孔洞,构件制造过程中的缝隙,或者涂层与基体材料由于热匹配性造成的龟裂^[4]等隐秘缺陷(下文统称孔隙,可视为具有一定长度的微裂纹)也是重复使用高超声速飞行器的一个重大隐患。如 2003 年“哥伦比亚号”航天飞机在发射过程中,左机翼前缘 RCC 隔热瓦因外力作用而脱落,使非隔热结构直接暴露在外,并被快速烧蚀掉,导致在返回地面过程中高温气体进入机体内部,酿成事故^[5-7]。其中一个重要的原因是由于航天飞机多次重复使用过程中,表面涂层下面已形成许多空穴^[8],表层失去下面的支撑,乃至于经不起泡沫的撞击。热防护材料里面的孔隙不仅使得材料的力学性能下降^[9-10],而且还为氧气直入内部基体 C/C 材料提供了快速通道,如图 1 所示。底层 C/C 材料被氧化,生成空穴,若空穴尺寸和分布超过一定限度,将降低涂层与基体材料的结合强度,这就可能造成热防护层局部剥落,从而造成严重的安全问题,这就是所谓的氧化损伤。

国外对热防护层氧化损伤建模研究开展较早,针对表面覆盖 SiC 基涂层的 RCC 复合材料的氧化损伤,Medford 建立了 O_2 对 C/C 材料直接氧化的模型^[3],包含如下过程:① O_2 通过 SiC 孔隙向内扩散;②SiC 孔隙壁面氧化生成 SiO_2 ;③氧化 C/C 材料,包括基质碳和纤维碳;④CO 通过 SiC 孔隙向外扩散。Fillipuzzi 设计了碳纤维外面化学气相沉积 SiC 的氧化热重测量试验^[11],并建立了气态产物为 CO 或 CO_2 的一维的氧化模型^[12],预测值与试验结果量级相当。Eckel 对于非反应基材中的连续碳相材料进行了研究^[13],建立了 C 氧化的反应控制模型和扩散控制模型(按气态产物 CO、 CO_2 、CO+ CO_2 细分为 3 类)。Eckel 设计了碳纤维外面沉积 SiC 的等圆柱烧蚀孔的后退量氧化试验,并认为大部分氧化情况为扩散控制。在此基础上,Jacobson 根据 RCC 氧化试验的微结构^[14],考虑到 CO 与 O_2 更容易反应,提出了气体扩散两步模型^[15]:孔隙某处 CO 与 O_2 反应生成 CO_2 ;

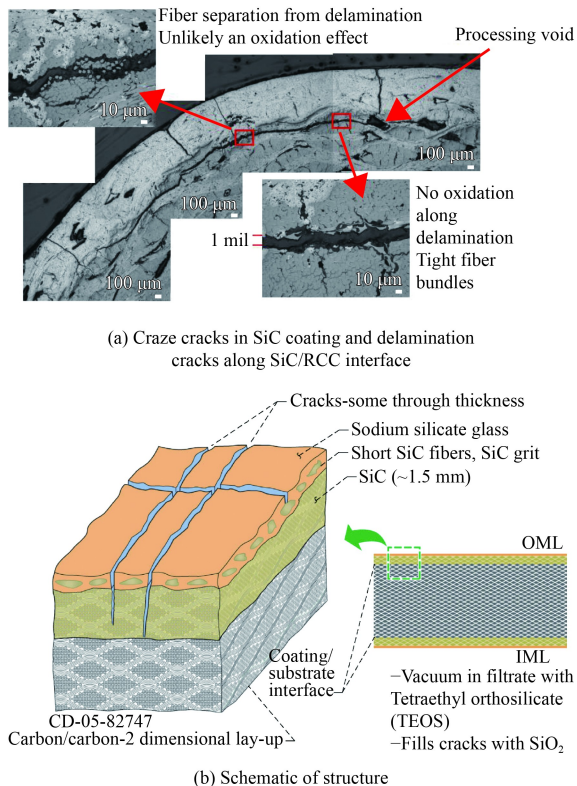


图 1 RCC 结构与氧化防护系统^[7-8]

Fig.1 RCC structure and oxidation protection system^[7-8]

CO_2 以氧化剂形式向内扩散,与内部 C/C 反应生成 CO, CO_2 向外扩散带走 C/C。考虑到龟裂孔隙的走向弯曲、形状多变,Jacobson 引入了弯曲因子的概念,对于机械加工的缝隙的情况,它的弯曲因子保持与龟裂孔隙的一致。

国内在 C/C 复合材料表面涂层技术方面也开展了大量的研究^[16-18],主要围绕材料制备和性能表征两方面。在高超声速飞行器可重复使用需求下,材料热震考核试验表明热膨胀匹配性处理不好是涂层龟裂的主要因素。近年来,针对涂层皱曲的仿真模拟研究^[19]以及保护涂层里孔隙率和各向异性建模研究^[20]也在逐步开展。但国内关于复合材料孔洞氧化机理^[21]方面的研究还很少,张伟刚^[22]根据 Fillipuzzi 和 Eckel 的研究,进一步探索发现 SiC 沉积在碳纤维表面的质量对氧化影响很大。而围绕涂层由于存在孔隙而致使氧气对底部 C/C 复合材料氧化,侵蚀成空穴,这类问题的建模仿真研究目前国内尚未见到报道。一方面,建模仿真需要建立在大量的复合材料试验数据之上;另一方面,由于重复使用高超声速飞行器在国内还未出现,以前还没有这方面的需求。随着

美国 X-37B 轨道器的发展以及其它航天强国在这方面的潜在需求, 保护涂层-C/C 复合材料由于孔隙的存在造成的氧化损伤问题还有待研究。此外, 相似问题还存在于航空发动机涡轮叶片的热障涂层, 由于存在高温水氧对涂层的侵蚀作用, 面临的问题甚至更加严酷^[23-24]。

Jacobson 采用弯曲因子描述自然龟裂是合理的, 但对于机械加工出的缝隙并不合适。此外, 在 Jacobson 的模型中, 孔隙里的 O_2/CO 反应界面是固定不变的。事实上, 随着氧化的进行, 界面会向内推进。鉴于此, 针对 Jacobson 所提出的模型进行了以下 3 个方面改进: O_2/CO 反应界面的位置伴随反应进程向内移动, 允许移至空穴中; 氧化空穴随时间而增长, 将空穴等效为孔隙, 修正扩散路径长度, 即气体扩散的孔隙深度不断增长; 对于机械加工的缝隙, 改进模型中将其弯曲因子设置为 1, 以符合实际情况。基于改进模型, 研究了 O_2/CO 界面位置的时变特性, 以及缝隙宽度对氧化空穴半径的影响等。计算结果与实验结果相吻合, 验证了改进模型的有效性。该模型可以应用于有保护涂层的 C/C 复合材料的氧化损伤的空穴尺寸预测和评估。

1 模型

1.1 模型框架

若温度在 1255 K 以下, 那么 SiC 氧化影响可以忽略^[25], 在此温度之上, 当氧气充足时 SiC 氧化生成凝聚相的 SiO_2 , 相比 C/C, 其反应速率较低。依据 Boudouard 平衡关系^[26], 并根据碳氧化的热力学数据^[27], 基于吉布斯自由能计算作出埃林汉图(见图 2), 当温度低于 973 K, 碳的氧化主

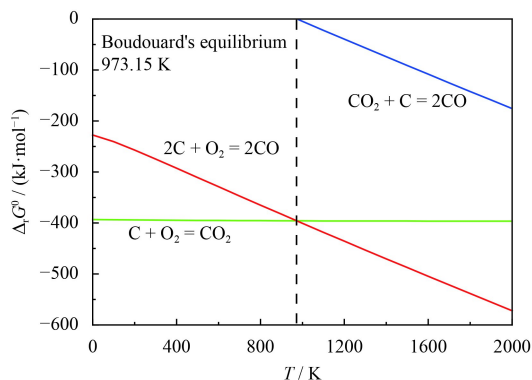
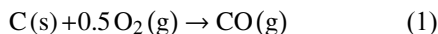


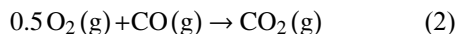
图2 碳氧化的埃林汉图

Fig.2 Ellingham diagram for carbon oxidation

要生成 CO_2 ; 当温度超过 973 K 时, 更容易生成 CO 。

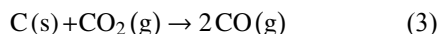


然而, O_2 、 CO 、 CO_2 之间的热化学平衡使得更易于发生如下反应



因此, O_2 和 CO 是不能同时存在于同一地方, 否则会立即生成 CO_2 。反应 (2) 中, CO 与 CO_2 、 O_2 与 CO_2 可以共存。两步扩散模型的框架如图 3 所示, 矩形区域标识为孔隙, 半圆形区域标识为空穴。开始时, 1 个单位分子氧 O_2 在 $x=0$ 处与 C 反应生成 2 个单位 CO ; CO 向外扩散, 在 $x=x_f$ 处与 1 个单位 O_2 反应生成 2 个单位 CO_2 , 此后, 再无 O_2 越过 x_f 向内扩散; 无浓度梯度情况下分子扩散的各向机会均等, 1 单位 CO_2 向内扩散, 它具有氧化性, 作为 O_2 的载体以氧化剂形式氧化 C, 生成 1 单位 CO , 维持了 CO 供应量的不变; 另 1 单位 CO_2 向外扩散, 作为 C 的载体以气态形式挥发掉, 消耗掉 C; 气态组分的分子扩散与 Knudsen 扩散等决定了 x_f 位置。碳的氧化模型由两步氧化过程组成:

① 碳/气体界面



② O_2/CO 界面 (距离孔隙底部为 x_f)

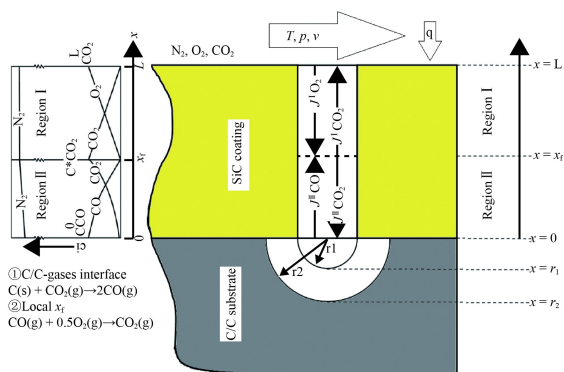
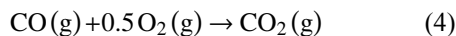


图3 SiC 涂层孔隙中气体扩散控制氧化 C/C 材料的模型

Fig.3 Diffusion control model of C/C oxidation damage by gases through crack in SiC coating

1.2 流率方程

气态组分 i ($i = CO, CO_2, O_2$) 的流率可表述为:

$$J_i = D_i^{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_i^{\text{eff}} c_i \quad (5)$$

其中,第一项为扩散项,第二项为对流项。式中, D_i^{eff} 为气相有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; c_i 为组分 i 的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; x 为距离缝隙底部的位置, m , 向外表面为正; v_i^{eff} 为摩尔平均速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 定义为:

$$v_i^{\text{eff}} = \frac{\sum_j c_j v_j}{\sum_j c_j} = \frac{\sum_j J_j}{c_T} \quad (6)$$

式中, c_T 为总的浓度。边界条件为:

$$\begin{cases} x=0: & c_{\text{CO}} = c_{\text{CO}}^0, & c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2}^0 \\ x=x_f: & c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2}^*, & c_{\text{CO}} = 0, & c_{\text{O}_2} = 0 \\ x=L: & c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2}^L, & c_{\text{CO}_2} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

式中, L 为孔隙深度, m 。

区域 I 里有流率关系 $J_{\text{O}_2}^I = -J_{\text{CO}_2}^I$, 所以式 (5) 的对流项为 0。这个区域里的 O_2 与 CO_2 流率分别为:

$$J_{\text{O}_2}^I = -D_{\text{O}_2} \frac{\partial c_i}{\partial x} = -D_{\text{O}_2} \frac{c_{\text{O}_2}^L}{L - x_f} \quad (8)$$

$$J_{\text{CO}_2}^I = -D_{\text{CO}_2} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}}{\partial x} = D_{\text{CO}_2} \frac{c_{\text{CO}_2}^*}{L - x_f} \quad (9)$$

其中, x_f 可通过 x_f/L 确定。式 (8) 和 (9) 大小相等, 负负相反, 由此可以推导出在 $x = x_f$ 处的 CO_2 浓度为:

$$c_{\text{CO}_2}^* = \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CO}_2}} c_{\text{O}_2}^L \quad (10)$$

根据反应式 (3) 的化学计量数可知区域 II 中存在对流项, CO 、 CO_2 的流率满足:

$$J_{\text{CO}}^{\text{II}} = -2J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \quad (11)$$

而区域 II 总流率为:

$$\sum_i J_i = J_{\text{CO}} + J_{\text{CO}_2} = -J_{\text{CO}_2} = 0.5 J_{\text{CO}} \quad (12)$$

根据式 (5) 可知 CO_2 的流率为:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = -D_{\text{CO}_2} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}}{\partial x} - \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_T} J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \quad (13)$$

其中, c_T 简化为常量。对式 (13) 分离变量, 并在 $(x=0, c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2}^0)$ 与 $(x=x_f, c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2}^*)$ 之间积分, 得到:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = -\frac{D_{\text{CO}_2} c_T}{x_f} \ln \left(\frac{c_T + c_{\text{CO}_2}^*}{c_T + c_{\text{CO}_2}^0} \right) \quad (14)$$

实际上, $c_{\text{CO}_2}^* \gg c_{\text{CO}_2}^0$, 因此可进一步简化, 并结合式 (10) 可得:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = -\frac{D_{\text{CO}_2} c_T}{x_f} \ln \left(1 + \frac{D_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}^L}{D_{\text{CO}_2} c_T} \right) \quad (15)$$

由前面 CO 和 O_2 之间的质量平衡关系, 可得:

$$J_{\text{CO}}^{\text{II}} = -2J_{\text{O}_2}^I \quad (16)$$

联立式 (16) 与式 (11), 可得:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = J_{\text{O}_2}^I \quad (17)$$

联立式 (7)、(15) 和 (8), 可得:

$$-\frac{D_{\text{CO}_2} c_T}{x_f} \ln \left(1 + \frac{D_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}^L}{D_{\text{CO}_2} c_T} \right) = -D_{\text{O}_2} \frac{c_{\text{O}_2}^L}{L - x_f} \quad (18)$$

可解得:

$$\frac{L}{x_f} = 1 + \frac{D_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}^L}{D_{\text{CO}_2} c_T} \left[\ln \left(1 + \frac{D_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}^L}{D_{\text{CO}_2} c_T} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

氧气通过孔隙与底层碳反应, 侵蚀出相当大的氧化空穴, 这一区域里 CO_2 的稳态流率在极坐标下可表示为:

$$\frac{d}{dr} (r J_{\text{CO}_2}) = 0 \quad (20)$$

设 β 为积分常数, 可得:

$$J_{\text{CO}_2} = \frac{\beta}{r} \quad (21)$$

类似于式 (13), 氧化空穴中的 CO_2 流率为:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = -D_{\text{CO}_2} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}}{\partial r} - \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_T} J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \quad (22)$$

分离变量, 积分可得:

$$\beta \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = -D_{\text{CO}_2} c_T \ln \left(\frac{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_2}}{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_1}} \right) \quad (23)$$

当 $r = r_1$ 时, 式 (21) 表达的流率变为:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = -\frac{D_{\text{CO}_2} c_T}{r_1} \ln \left(\frac{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_2}}{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_1}} \right) \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \quad (24)$$

孔隙底部即空穴顶部的单位面积上通过的 CO_2 的量近似相等, 方向相反, 则由式 (18) 与式

(24) 可得:

$$-\frac{2r_1 l D_{\text{CO}_2} c_T}{x_f} \ln \left(\frac{c_T + c_{\text{CO}_2}^*}{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_1}} \right) = -\frac{\pi r_1 l D_{\text{CO}_2} c_T}{r_1} \ln \left(\frac{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_2}}{c_T + c_{\text{CO}_2}^{r_1}} \right) \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \quad (25)$$

同样, $c_{\text{CO}_2}^{r_2}$ 接近为 0, 最后简化可得:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} A' = \frac{D_{\text{CO}_2} \pi l c_{\text{CO}_2}^*}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + (c_T + c_{\text{CO}_2}^*) \left(\frac{\pi x_f}{2r_1 c_T} \right)} \quad (26)$$

式中, $A' = \pi r_1 l$ 为孔隙顶部面积。随时间变化的半径 r_2 为:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{r_2 d(\pi r_2 l)}{dt} = \frac{M_C}{\rho_C} J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} A' = \frac{M_C}{\rho_C} \frac{D_{\text{CO}_2} \pi l c_{\text{CO}_2}^*}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + (c_T + c_{\text{CO}_2}^*) \left(\frac{\pi x_f}{2r_1 c_T} \right)} \quad (27)$$

式中, M_C 为碳的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ρ_C 为碳的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。简化对数函数后, 分离变量可得:

$$\left[\frac{r_2 \ln(r_2) - r_2 \ln(r_1) + \frac{\pi x_f}{2r_1 c_T}}{r_2 (c_T + c_{\text{CO}_2}^*)} \right] dr_2 = \frac{M_C D_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}^*}{\rho_C} dt \quad (28)$$

从 $(t=0, r_2=r_1)$ 到 $(t=t, r_2=r_2)$ 之间积分, 可得最终空穴半径的隐式方程

$$t = \frac{\rho_C}{M_C D_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}^*} \left[\frac{r_2^2}{2} \ln(r_2) - \frac{r_2^2}{4} - \frac{r_2^2}{2} \ln(r_1) + \frac{r_2^2}{2} (c_T + c_{\text{CO}_2}^*) \left(\frac{\pi x_f}{2r_1 c_T} \right) + \frac{r_1^2}{4} - \frac{r_1^2}{2} (c_T + c_{\text{CO}_2}^*) \left(\frac{\pi x_f}{2r_1 c_T} \right) \right] \quad (29)$$

随着氧化的进行, 空穴越来越大, O_2/CO 反应界面向底部移动, 甚至可以到达空穴内部, 这就需要合理描述不断变化的界面。此外, 为了继续应用式 (19), 需要处理好孔隙与空穴的关系。应用流率平衡关系采用将空穴转换成孔隙的方法, 即令空穴中与孔隙中的 CO_2 的流量相等, 以孔隙宽度 w 折算出深度 x , 将此深度叠加到孔隙厚度 L 上。

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = -D_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{tr}}}{\partial r} - \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{tr}}}{c_T^{\text{tr}}} J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \quad (30)$$

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = -D_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{II}}}{\partial x} - \frac{c_{\text{CO}_2}^{\text{II}}}{c_T^{\text{II}}} J_{\text{CO}_2}^{\text{II}}$$

由式 (16) 和式 (17), 可得 $c_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = c_T^{\text{tr}}/3$, $c_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = c_T^{\text{II}}/3$, 则:

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = -\frac{3}{4} D_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{tr}}}{\partial r} \quad (31)$$

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = -\frac{3}{4} D_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{II}}}{\partial x}$$

流量维持平衡, 即 $J_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \pi r = J_{\text{CO}_2}^{\text{II}} w$, 则:

$$-\frac{3}{4} D_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{tr}}}{\partial r} \pi r = -\frac{3}{4} D_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \frac{\partial c_{\text{CO}_2}^{\text{II}}}{\partial x} w \quad (32)$$

等物质的量的气体浓度与所占体积成反比, 设 $c_T^{\text{tr}} \pi r^2 l = c_T^{\text{II}} w x l = n_T$, l 为孔隙长度, 令 $D_{\text{CO}_2}^{\text{tr}} = D_{\text{CO}_2}^{\text{II}}$, 则有:

$$\frac{\pi r}{\pi r^2 l} \frac{\partial n_T}{\partial r} = \frac{w l}{w x l} \frac{\partial n_T}{\partial x} \quad (33)$$

整理得 $r dr = x dx$ 。从 $(r_1, 0)$ 到 (r_2, x) 积分可得:

$$x = \sqrt{r_2^2 - r_1^2} \quad (34)$$

最终获得随时间实时变化的孔隙折算厚度, 即 $\tilde{L} = (x + L)$, 以 $\tilde{L}$ 代替文中 L 。

1.3 扩散模型

某一组分在混合气体中的分子浓度梯度引起的扩散系数近似可表示为^[28]:

$$D_{1,(2,\dots,i)} = \frac{1}{\sum_{i \neq 1} \frac{n_i}{x_i} (x_i/D_{1-i})} \quad (35)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

式中, x_i 和 n_i 分别为组分 i 的摩尔分数和摩尔数; $D_{1,(2,\dots,i)}$ 为组分 1 在混合气体中的扩散系数; D_{1-i} 为组分 1 与组分 i 的双组份扩散系数, 可以根据 Chapman-Enskog 关系^[29] 获得:

$$D_{1-2} = \frac{1.8583 \times 10^{-7} T^{3/2} \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_D p} \quad (36)$$

M_1 为组分 1 的相对分子量; p 为混合气体总的压力, atm; σ_{12} 为双分子碰撞直径, Å; Ω_D 为碰撞对扩散的积分, 为无量纲量。

孔隙通常很小, 需要考虑 Knudsen 扩散效应^[28]:

$$D_{\text{Kn}} = \frac{4}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\bar{r}}{2} \quad (37)$$

式中, D_{Kn} 为 Knudsen 扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\bar{r}$ 这

里取孔隙宽度, m ; M 为气体组分的相对分子量; R 为通用气体常数。综合扩散系数 (D_{com}) 由 Bosanquet 公式^[30] 给出:

$$D_{\text{com}} = \left(D_{\text{Kn}}^{-1} + D_{1-2}^{-1} \right)^{-1}$$

(38)

自然龟裂的孔隙, 内部形状多变、走向弯曲, 气体有效扩散面要比多孔介质的横截面小很多, 距离也更长, 考虑这种效应后的有效扩散系数为^[31-32]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\phi}{\tau} D_{\text{com}}$$

(39)

式中, D_{eff} 为有效扩散系数; ϕ 为保护层中

孔隙率; τ 为孔隙弯曲因子。孔隙里的气体组分在混合气体中的有效扩散系数为分子扩散、Knudsen 扩散、孔隙率、孔隙弯曲因子等的综合结果。

2 模拟结果与讨论

2.1 气体扩散

首先采用固定孔隙深度和固定区域 I 与区域 II 分界位置的式 (22) 计算, 参考文献 [15] 给出的扩散系数为双组分形式, 这里采用多组分形式, 计算结果见表 1。由于采用了 O_2 、 N_2 、 CO_2 3 组分的缘故, 得到的扩散系数略小, 而得到的 L/x_f 略大。

表 1 不同模型 O_2 和 CO_2 的扩散系数及区域 I 与区域 II 分界位置对比

Table 1 Comparison of diffusivities for O_2 and CO_2 , and interfaces between regions I and II

Temperature / K	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}(\text{reference})/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{CO}_2, \text{N}_2}(\text{reference})/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{O}_2, \text{Air}}(\text{reference})/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{CO}_2, \text{Air}}(\text{reference})/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$L(\text{reference})/$ x_f	$L(\text{reference})/$ x_f
1273	2.38×10^{-4}	1.86×10^{-4}	2.25×10^{-4}	1.80×10^{-4}	2.13	2.17
1373	2.70×10^{-4}	2.11×10^{-4}	2.55×10^{-4}	2.05×10^{-4}	2.13	2.17
1473	3.03×10^{-4}	2.38×10^{-4}	2.87×10^{-4}	2.30×10^{-4}	2.13	2.17
1573	3.38×10^{-4}	2.65×10^{-4}	3.20×10^{-4}	2.57×10^{-4}	2.13	2.17

图 4 为试样孔隙深度设定为 0.78 mm, 缝隙宽设定为 1.05 mm 时, 由 Jacobson 模型与修改后的折算厚度模型计算出的 O_2/CO 界面位置。Jacobson 模型中界面 x_f 固定 ($x_f\text{-fix}$), 不随反应进程而变化, 它与原始涂层厚度 ($L\text{-fix}$) 比例固定, 而折算厚度模型计算得到的孔隙厚度 ($L\text{-relax}$) 随空穴半径 (r) 增大而增大, 且能反映出真实界面 ($x_f\text{-relax}$) 实时移动过程, 随时间累积而不断向底部移动, 很快就越过涂层孔隙进入到空穴中 ($x_f\text{-relax} < 0$)。

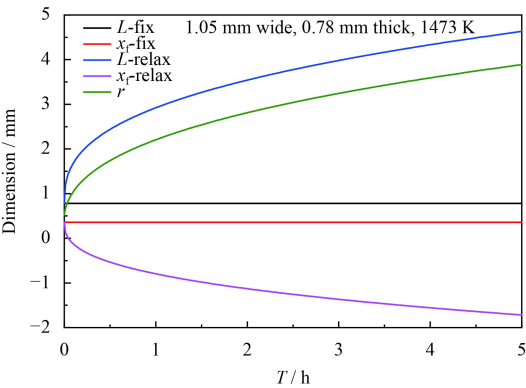


图 4 Jacobson 模型与折算厚度模型计算的几何尺寸

Fig.4 Geometry dimensions computed by Jacobson model and the modified model

2.2 空穴半径预测

为了更好地表征氧化损伤, 这里选择毫米级孔隙进行对比研究, 基于气体扩散方法建立的模型也可应用于微米级孔隙, 如 Eckel 建立的一维孔隙气体扩散模型和专门设计的等直碳纤维氧化后退验证试验^[13]。图 5 为对比试验的部分试样, 在表面涂层上机械加工出狭缝^[15, 33], 狭缝底部为半圆柱形, 缝隙宽度分别为 0.25、0.51 和 1.02 mm。由于模拟的是狭缝底部的氧化情况, 而不是整个涂层下的氧化情况, 因此涂层中孔隙率 ϕ 取值为 1。对于人为制造的缝隙, 形状规则, 不存在弯弯曲曲的走向, 因此只需要考虑分子扩散和 Knudsen 扩散, 不需要考虑孔隙形状对扩散的影响, 即孔隙弯曲因子 τ 取值为 1, 则有 $\phi/\tau = 1$ 。图 6 为试样氧化损伤试验测试图像 (非 1:1 比例), 其中,

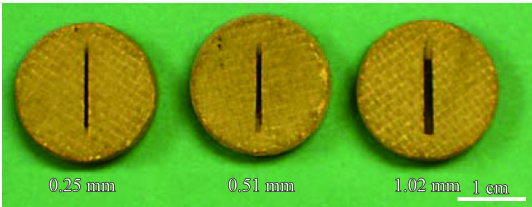


图 5 RCC 圆形试件上机械加工的狭缝^[33]

Fig.5 Machined slots in RCC buttons^[33]

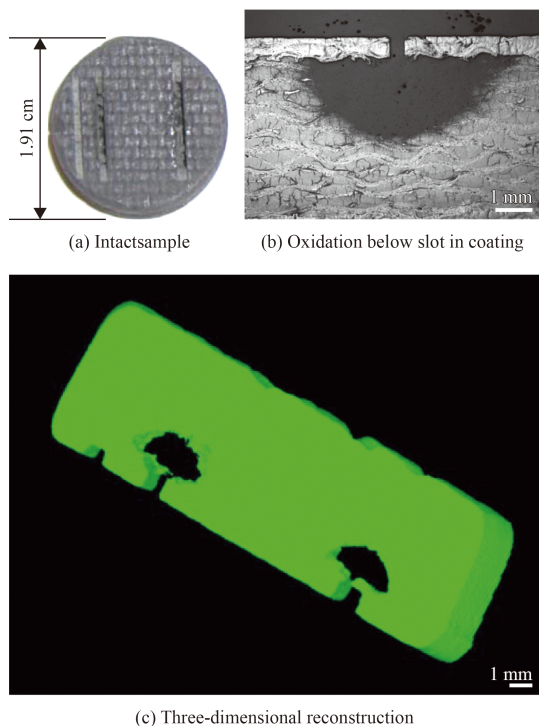


图6 原始试样的氧化损伤及其剖面与重构图^[33]

Fig.6 Oxidation damage of intact sample, oxidation below slot in coating and three-dimensional reconstruction^[33]

图6(a)为未氧化的原始试件,图6(b)为氧化空穴局部截面剖视图,采用图像技术可以提取近似面积,进而计算出半圆形空穴的半径,图6(c)为三维重构的试样。

图7为1473 K时计算结果与试验结果^[15]对比,其中,试样缝隙深度(涂层平均厚度)为0.78 mm,孔隙长8 mm、缝隙宽1.05 mm;计算采用Jacobson模型,在不修正缝隙深度情况下,弯曲因子对氧化空穴半径的影响。随着弯曲因子增大,有效扩散系数降低,氧化性气体(O_2 和 CO_2)向内扩散的流量减小,氧化空穴也随之减小。当 $\tau = 3$ 时的模拟结果与参考文献的试验结果接近。

图8给出了2种缝隙宽度下采用Jacobson模型和改进模型的模拟结果与试验结果的比较。与图7对照可知, Jacobson模型选用的 τ 值在3附近,而且他在所有计算中保持这个近似值不变^[15]。采用修正孔隙深度模型,根据实际情况保持 $\tau = 1$ 不变,可见模拟值与试验值吻合良好。与原有的 Jacobson模型相比,修改后的模型在长时间预测方面稍好一些。图8(a)和图8(b)比较而言,相同气氛条件下,宽缝隙的氧化空穴半径大,一方面是初始半径大,另一方面是进入到内部的氧气的量更多。

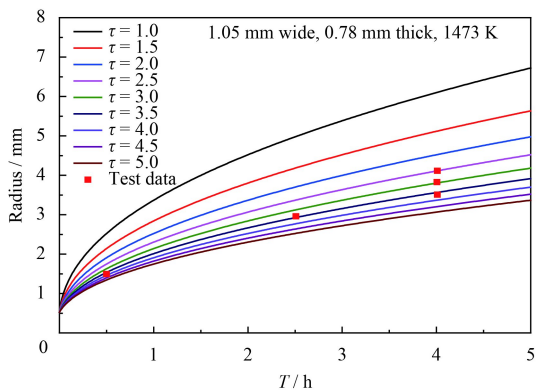
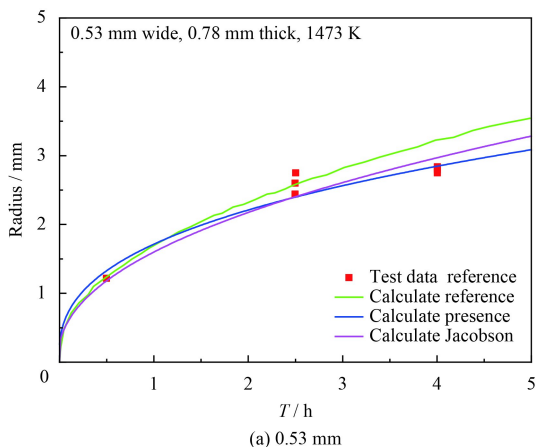
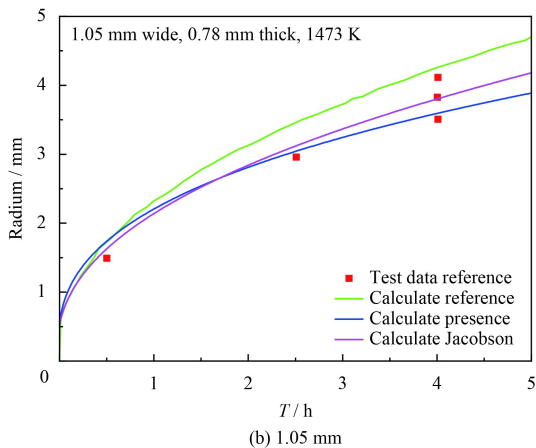


图7 Jacobson模型中不同孔隙弯曲程度对氧化空穴半径的影响

Fig.7 Effects of tortuosity factors on oxidation cavity growth based on Jacobson model



(a) 0.53 mm



(b) 1.05 mm

图8 改进模型中不同缝隙宽度下氧化空穴半径与时间关系

Fig.8 Oxidation cavity growth in different crack widths based on the modified model

表2给出了在1473 K温度下不同缝隙宽度和氧化时间的试验测量结果与改进后模型预测结果。所有试样在加热炉中进行等温试验^[33],气氛由瓶装空气提供,维持在101 325 Pa,流量为1.67 L/s。

表 2 1473 K 气氛中 SiC 涂层-RCC 氧化空穴半径

Table 2 Measured and calculated radii of oxidation cavity for SiC-coated RCC specimens with machined slots in 1473 K gases ambient

	Width of slot / mm	Measured radius (reference) / mm	Calculated radius (presence) / mm
0.5 hour exposure	0.26±0.02	0.99±0.07	1.02
	0.53±0.02	1.22±0.03	1.33
	0.81±0.02	1.51±0.03	1.57
	1.08±0.02	1.69±0.04	1.76
2.5 hour exposure	0.44±0.08	2.38±0.01	2.25
	0.59±0.08	2.60±0.16	2.49
	1.05±0.07	2.96±0.04	3.04

模拟结果采用缝隙平均宽度计算。测量值为采用图像处理技术, 根据氧化空穴的近似面积计算出有效半径。预测值与测量值接近, 相对误差除个别为 9% 以外, 其它在 3%~6% 之间。

表面有保护涂层的增强碳碳材料在实际应用中, 高温下氧气通过涂层孔隙对下层基材的氧化情况比文中介绍的模型及验证情况要更加复杂, 相关的研究可参考 Jacobson 文献 [15]。

3 结 论

基于原有的气体扩散两步模型进行了改进, 并模拟了试验情况, 得到以下结论:

(1) 在改进模型中采用流量平衡关系将空穴半径折合为孔隙深度, 计算与试验的结果验证了该方法的有效性。修改后的模型可以应用于有保护涂层的基体 C/C 复合材料的氧化损伤的空穴尺寸预测。

(2) 在改进模型中考虑到试样表面机械加工的狭缝不应存在孔隙形状效应, 因此弯曲因子取值为 1。采用改进模型得到模拟值与试验测量值吻合较好, 表明改进模型的有效性。

(3) 基于改进模型的数值结果表明, O₂/CO 反应界面的位置随表面涂层下面的 C/C 材料的持续氧化而不断向下移动, 甚至可能由孔隙移至空穴中。

参考文献

[1] WILLIAMS S D, CURRY D M, CHAO D, et al. Analysis of the shuttle orbiter reinforced carbon- carbon oxidation protection system[R]. NASA/TM- 104792, 1994.

[2] JACOBSON N S. Space shuttle pinhole formation mechanism studies[R]. NASA/TM-1998-208659, 1998.

[3] MEDFORD J E. Prediction of in-depth oxidation distribution of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges[C]. 12th AIAA Thermophysics Conference, Albuquerque, N. Mex, AIAA77- 0783, 1977.

[4] TATSUO Y, TOMOKO A. A mechanical approach to cracking of oxidation resistance film of TPS structures[C]. AIAA 1997-45342, IAF, 48th International Astronautical Congress, Turin, Italy, 1997.

[5] TITOV E V, ZHONG J Q, LEVIN D A, et al. Simulation of crack growth due to carbon oxidation in high-temperature gas environments[C]. 18th AIAA Computational Fluid Dynamics Conference, Miami, Florida, AIAA 2007-4469.

[6] NASA Commissioned the Columbia Accident Investigation Board. Columbia crew survival investigation report[R]. NASA/SP-2008. 565.

[7] TALLANT D R, SIMPSON R L, JACOBSON N S. Analysis of carbon/carbon fragments from the Columbia tragedy[R]. NASA/TM-2005-214021.

[8] CHAN K S, LEE Y D, JR HUDAK S J. Model for the effect of fiber bridging on the fracture resistance of reinforced-carbon-carbon[R]. NASA/CR-2009- 215947, 2009.

[9] JR KNIGHT N F, RAJU I S, SONG K. Fracture mechanics analyses of subsurface defects in reinforced carbon-carbon joggles subjected to thermo- mechanical loads[C]. 52nd Structural Dynamics and Materials Conference, Denver, Colorado, AIAA 2011-2050, 2011.

[10] 刘娜. 碳/碳复合材料表面烧蚀的多尺度数值模拟[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.

LIU N. Multiscale modeling of surface ablation on carbon/carbon composites[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014 (in Chinese).

[11] FILIPUZZI L, CAMUS G, NASLAIN R, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: I, An experimental approach[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 1994, 77(2): 459-466.

[12] FILIPUZZI L, NASLAIN R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: II, Modeling[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 1994, 77(2): 467-480.

[13] ECKEL A J, CAWLEY J D, PARTHASARATHY T A. Oxidation kinetics of a continuous carbon phase in a nonreactive matrix[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 1995, 78(4): 972-980.

[14] JACOBSON N S, CURRY D M. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon[J]. *Carbon*, 2006(7): 1142-1150.

[15] JACOBSON N S, ROTH D J, RAUSER R W, et al. Oxidation through coating cracks of SiC-protected

- carbon/carbon[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203: 372-383.
- [16] 候党社, 李克智, 李贺军, 等. C/C 复合材料高温长寿命抗氧化复合涂层研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 213-218.
- HOU D S, LI K Z, LI H J, et al. Investigation of the multi-coating for high temperature and long life oxidation protection of C/C composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 213-218 (in Chinese).
- [17] 李贺军, 薛晖, 付前刚, 等. C/C 复合材料高温抗氧化涂层的研究现状与展望[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(4): 339-342.
- LI H J, XUE H, FU Q G, et al. The research status and prospect of anti-oxidation coatings for carbon/carbon composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(4): 339-342 (in Chinese).
- [18] 杨鑫, 黄启忠, 苏哲安, 等. C/C 复合材料的高温抗氧化防护研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2014, 44(1): 1-15.
- YANG X, HUANG Q Z, SU Z A, et al. Review of recent progress on oxidation protection for C/C composites at high temperature[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2014, 44(1): 1-15 (in Chinese).
- [19] 何伶俐, 张坤, 陈光南. 热障突出皱曲现象的数值模拟研究[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(2): 46-49.
- HE L R, ZHANG K, CHEN G N. Numerical simulation on wrinkling phenomenon of thermal barrier coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(2): 46-49 (in Chinese).
- [20] 赵扬, 林莉, 马志远, 等. 基于随机介质理论的热障涂层随机孔隙模型构建[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(2): 78-81.
- ZHAO Y, LIN L, MA Z Y, et al. Establishing TBC random pore model based on random media theory[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(2): 78-81 (in Chinese).
- [21] 国义军, 桂业伟, 童福林, 等. 碳/碳化硅复合材料烧蚀机理和计算方法研究[J]. *空气动力学学报*, 2012, 31(1): 22-26.
- GUO Y J, GUI Y W, TONG F L, et al. Research on ablating mechanism of C/ZrC composite materials[J]. *Acta Aerodynamica Sinica*, 2012, 31(1): 22-26 (in Chinese).
- [22] 张伟刚, 成会明, 沈祖洪, 周本濂. 碳化硅抗氧化涂层的失效分析[J]. *新型碳材料*, 1998, 13(2): 11-15.
- ZHANG W G, CHENG H M, SHEN Z H. The failure analysis of oxidation-resistant SiC coating[J]. *New Carbon Materials*, 1998, 13(2): 11-15 (in Chinese).
- [23] 何箐, 吴鹏, 王瑞军, 等. 模拟服役环境下热障涂层损失趋势的红外原位检测技术[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(4): 19-26.
- HE Q, WU P, WANG R J, et al. Infrared thermography in-situ inspection for damage trend of TBCs in simulated service environment[J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(4): 19-26 (in Chinese).
- [24] 张伟华, 成来飞, 刘永胜, 等. CVD-BC_x 在水氧环境中的自愈合机理[J]. *航空材料学报*, 2014, 34(1): 27-33.
- ZHANG W H, CHENG L F, LIU Y S, et al. Self-heating mechanism of CVD-BC_x under water and oxygen environments[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2014, 34(1): 27-33 (in Chinese).
- [25] MEDFORD J E. Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon for space shuttle leading edges[C]. 10th AIAA Thermophysics Conference, Denver, Colorado, AIAA75-0730, 1975.
- [26] PANERAI F, MARTIN A, MANSOUR N N, et al. Flow-tube oxidation experiments on the carbon preform of PICA[C]. 44th AIAA Thermophysics Conference, San Diego, California, AIAA 2013-2769, 2013.
- [27] CHASE Jr M W. NIST-JANAF thermochemical tables (4th Ed)[M]. New York: Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 9, 1998.
- [28] WELTY J R, RORRER G L, FOSTER D G. Fundamentals of momentum, heat and mass transfer (6th Ed.)(J]. New York: WILEY, 2013: 448-453.
- [29] BIRD R B, STEWART W E, LIGHTFOOT E N. Transport phenomena[M]. New York: John Wiley, 2002: 526, 866.
- [30] ZALC J M, REYES S C, IGLESIA E. The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 2947-2960.
- [31] WAKAO N, SMITH J M. Diffusion in catalyst pellets[J]. *Chemical Engineering Science*, 1962, 17(11): 825-834.
- [32] DELGADO J M P Q. Heat and mass transfer in porous media[M]. New York: Springer, 2012: 250.
- [33] JACOBSON N S, ROTH D J, RAUSER R W, et al. Oxidation through coating cracks of SiC-protected carbon/carbon[R]. NASA/TM-2007-214834, 2007.