

# 升温热冲击环境下超高温陶瓷材料抗热震性能的热-损伤模型

李卫国<sup>1</sup> 李定玉<sup>1</sup> 王如转<sup>1</sup> 方岱宁<sup>2</sup>

(重庆大学 400030 重庆)<sup>1</sup> (北京大学 100871 北京)<sup>2</sup>

**摘要:** 在现有的抗热震理论基础上考虑到超高温陶瓷材料热物理性能对温度的敏感性及其在服役历程中随温度的演化,建立了适用于升温服役环境下表征超高温陶瓷材料抗热震性能的热-损伤模型。该模型考虑了微裂纹尺寸、密度、热冲击环境温度等因素对材料抗热震性能的影响。利用此模型研究了超高温陶瓷材料在升温服役环境下损伤以微裂纹形核规律演化时对其抗热震性能的影响。从理论上验证了基于材料微结构设计思想在制备超高温陶瓷材料时,引进一定密度一定尺寸微裂纹并控制其随温度演化规律以形核方式进行,既可以使材料保持较高的强度又能大幅度提升材料的抗热震性能。

**关键词:** 超高温陶瓷; 抗热震性能; 损伤; 微裂纹

**中图分类号:** O346      **文献标识码:** A

## 1 引言

高超音速飞行器因其具有尖锐形鼻尖和翼前沿、在大气中服役时间长、气动加热严重,所以对飞行器的热防护材料提出了严格的要求,尤其对力/热耦合下热防护材料的可靠性提出了苛刻要求。超高温陶瓷作为可满足使用要求的热防护材料,具有高熔点(>3000℃),且在2000℃以上有氧环境下还能保持良好的化学及物理稳定性<sup>[1-2]</sup>。然而目前对超高温陶瓷还缺乏足够科学的认识,若干重大基础问题还未能解决,从而制约了这类材料的研制和使用。

研究表明,热冲击是造成陶瓷材料破坏的重要原因之一<sup>[3-4]</sup>,陶瓷材料的抗热震性能取决于其力学性能和热学性能,并且还受构件的几何形状和环境

介质等因素的影响。所以研究陶瓷材料的抗热震性能必须考虑其力学、热学性能在各种热环境及其外界约束条件下的综合表现。目前诸多学者对陶瓷材料的抗热震性能无论在理论上还是实验上均开展了大量的研究工作。文献[5]用压痕淬火(水)的方法研究了一种超高温陶瓷材料的抗热震性能。测量了材料相关的力学性能如断裂韧性、硬度及R曲线行为;同时包括从室温到1800℃的热物理性能如热膨胀系数、热传导系数、热扩散率及比热容;建立了同时考虑残余应力和热应力的相关理论模型。文献[6]~[7]研究了表面换热系数对陶瓷材料抗热震性能的影响,并通过仿生设计的思想在陶瓷表面成功引入了仿蜻蜓翼膜表面的超疏水纳米结构,使陶瓷材料的抗热震性能得到大幅提高。文献[8]通过对三种典型试件的热震实验研究,阐明了高温应用时

**基金项目:** 国家自然科学基金重大研究计划项目及国家自然科学基金青年基金资助项目(10702035; 11172336; 90916009)

**来稿日期:** 2011-06-24

**修回日期:** 2011-12-11

**第一作者简介:** 李卫国,男,1976年生,博士,重庆大学资源及环境科学学院副教授、硕士生导师;研究方向——材料的本构关系、材料高温力学性能及强韧化理论。

**E-mail:** wgli@cqu.edu.cn

考虑材料性质的温度相关性对评价陶瓷材料抗热震性能的重要性。以上卓有成效的工作大大加深了人们对高温陶瓷材料抗热震性能的认识和科学理解,推动了具有良好抗热震性能的超高温陶瓷材料的研制进程。在理论上已建立一些较为人们普遍接受和广泛引用的抗热震性能评价理论<sup>[3,4,9]</sup>,一些新的抗热震性能评价理论也在不断出现<sup>[10-11]</sup>。然而,目前虽然对抗热震性能有一定的理论解释,但许多研究者的研究表明抗热震性能的实验数据和目前通常采用的抗热震性能参数之间缺少定量的联系,影响陶瓷材料抗热震性能的一些重要因素还未能抗热震性能评价中得以体现。

已有研究表明,随着温度的升高,控制脆性材料断裂的主要机制会发生变化。脆性材料的室温破坏是由于已经存在的裂纹的突然扩展所致,而高温破坏是一个广泛分布的显微结构损伤的累积过程<sup>[12]</sup>。并且研究表明,在制备超高温陶瓷材料时在材料中引入一定密度及一定长度的微裂纹,不仅能保持较高的材料强度,而且可大幅度提高材料的抗热震性能<sup>[13]</sup>。因此对作为热防护材料的超高温陶瓷材料,鉴于其在整个服役历程中温度变化幅度大及其热物理性能参数对温度的敏感性,在表征其抗热震性能在整个使役历程中的变化时,不但需要考虑热环境对其抗热震性能的影响,而且需要考虑损伤及其演化对其抗热震性能的影响。目前利用抗热震参数公式表征材料抗热震性能时鲜有同时考虑环境温度及损伤共同影响的,已有抗热震性能评价理论已不能很好的表征其抗热震性能在整个服役历程中的变化,更不能满足全面了解其抗热震性能的要求。因此迫切需要建立可以考虑热环境、损伤及其演化共同影响的适用于超高温环境的抗热震性能评价方法。

通过考虑温度、损伤及其演化对超高温陶瓷材料热物理性能的影响,建立了适用于升温热冲击环境下超高温陶瓷材料的抗热震性能表征模型,并利用此模型研究了在升温服役环境下微裂纹的形核规律及陶瓷材料尺寸等因素对其抗热震性能的影响。本研究可为基于材料微结构设计思想设计出具有良好抗热震性能的超高温陶瓷材料提供理论依据。

## 2 抗热震性能的热-损伤模型理论推导

作为高超声速飞行器热防护材料的超高温陶瓷材料常常面临着剧烈的热冲击作用。急剧升温过程中,陶瓷材料的表面温度比内部温度高,表面有

膨胀趋势。这一趋势会受到内部材料约束而使表面材料处于压应力状态内部处于拉应力状态。当热应力达到其断裂强度时将导致材料破坏。文献[9]引入第二抗热震参数  $R'$  来表征材料的抗热震性能,如式(1)所示:

$$R' = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} k \quad (1)$$

其中:  $\sigma_f$  为材料强度;  $E$  为杨氏模量;  $\alpha$  为热膨胀系数;  $\nu$  为泊松比;  $k$  为热导率; 热导率对超高温陶瓷材料抵抗热冲击破坏的能力影响显著,是评价陶瓷材料抗热震性能的一个重要参数,特别是在评价其整个温度跨度的抗热震性能时。

而与  $R'$  相对应的热冲击断裂临界温差  $\Delta T_c$  则可以表示为<sup>[14]</sup>

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f(1-\nu)k}{0.31ht_s E\alpha} \quad (2)$$

其中:  $h$  为平面陶瓷薄板的半厚;  $t_s$  为表面热传递系数。

鉴于热环境对超高温陶瓷材料的物理性能影响非常显著<sup>[8]</sup>,在表征超高温陶瓷材料的抗热震性能时,必须考虑材料参数与温度的相关性。所以对式(1)、式(2)进行的修正如下

$$R' = \frac{\sigma_f(T+\Delta T_c)(1-\nu)}{E(T+\Delta T_c)\alpha(T+\Delta T_c)} k(T+\Delta T_c) \quad (3)$$

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f(T+\Delta T_c)(1-\nu)k(T+\Delta T_c)}{0.31ht_s E(T+\Delta T_c)\alpha(T+\Delta T_c)} \quad (4)$$

其中:  $T$  为受热冲击时的初始环境温度;  $\sigma_f(T+\Delta T_c)$ 、 $k(T+\Delta T_c)$ 、 $E(T+\Delta T_c)$ 、 $\alpha(T+\Delta T_c)$  分别为  $T+\Delta T_c$  温度下材料对应的强度、热导率、杨氏模量、热膨胀系数; 由于温度对泊松比  $\nu$  影响较小,忽略了  $\nu$  随温度的变化; 弹性模量与温度的关系为<sup>[11]</sup>

$$E = E_0 - B_0 T e^{-\frac{T}{T_m}} + B_1 (T - B_2 T_m + |T - B_2 T_m|) e^{-\frac{T}{T_m}} \quad (5)$$

其中:  $E_0$  为  $0^\circ\text{C}$  时的弹性模量;  $T_m$  为材料的熔点;  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  为材料常数。由式(4)可得不同热冲击初始温度  $T$  对应的断裂临界温度  $T'$  为

$$T' = T + \Delta T_c \quad (6)$$

此外,考虑到陶瓷的耐热冲击性有两层含义:一是由于受热冲击使材料中原来存在的微裂纹扩展,导致强度降低;二是由于热冲击本身的作用引起了新

裂纹的形核而导致强度降低。对于后者, 裂纹对材料的破坏或剥落损伤等作用有重要意义<sup>[15]</sup>。超高温陶瓷材料的高温破坏是一个广泛分布的显微结构损伤的累积过程, 因此在表征其抗热震性能在整个服役历程中的变化时不但需要考虑热环境对其抗热震性能的影响, 而且需要考虑损伤及其演化对其抗热震性能的影响。

根据现有研究结果可知, 温度及损伤对超高温陶瓷材料强度的影响可采用式(7)所示的热-损伤强度模型<sup>[16]</sup>表征

$$\sigma(T, N, l) = \sigma_{th}(T) \sigma_0^f / \sigma_{th}^0$$

$$= \left( \frac{K_{ic}^2 E(T, N, l)}{2E_0(1-\nu^2)l} \left[ 1 - \frac{\int_0^T C_p(T) dT}{\int_0^{T_m} C_p(T) dT} \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

其中:  $\sigma_{th}(T)$  为初始损伤状态下对应的温度相关性强度;  $\sigma_0^f$  为室温下与损伤相关的强度;  $\sigma_{th}^0$  为室温

下初始损伤状态对应的强度;  $C_p(T)$  为  $T$  温度下对应的定压热容;  $E_0$ 、 $\nu$ 、 $K_{ic}$  分别为室温下初始损伤状态对应的弹性模量、泊松比、断裂韧性;  $l$  为裂纹的半长;  $E(T, N, l)$  为不同温度下考虑温度、损伤及其积累作用下的弹性模量。

参考已有文献[17]对材料中均匀分布裂纹对材料弹性模量影响建立的表征式, 并进一步考虑温度的影响可得

$$E = E(T) \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{3} \right]^{-1} \quad (8)$$

其中:  $E(T)$  为无裂纹存在时温度相关的弹性模量, 可用式(5)表征;  $N$  为单位体积中裂纹数, 即裂纹密度;  $l$  为裂纹的半长;  $\nu$  为泊松比。

将式(7)和式(8)代入式(3)即可得既考虑温度又考虑损伤影响的升温服役环境下的第二抗热震参数, 如下式所示

$$R'(T, N, l) = \frac{\sigma_f(T + \Delta T_c, N, l) k(T + \Delta T_c) (1 - \nu)}{E(T + \Delta T_c, N, l) \alpha(T + \Delta T_c)} = \frac{\left( \frac{K_{ic}^2}{2E_0(1-\nu^2)l(T + \Delta T_c)} \left[ 1 - \frac{\int_0^{T + \Delta T_c} C_p(T) dT}{\int_0^{T_m} C_p(T) dT} \right] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left( E(T + \Delta T_c) \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)N(T + \Delta T_c)l^3(T + \Delta T_c)}{3} \right]^{-1} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\cdot \frac{k(T + \Delta T_c)(1 - \nu)}{\alpha(T + \Delta T_c)} \quad (9)$$

将式(9)代入式(4)即得对应的考虑热环境和损伤影响的热冲击断裂临界温差  $\Delta T_c$  为:

$$\Delta T_c = \frac{R'(T, N, l)}{0.31ht_s} = \frac{\left( \frac{K_{ic}^2}{2E_0(1-\nu^2)l(T + \Delta T_c)} \left[ 1 - \frac{\int_0^{T + \Delta T_c} C_p(T) dT}{\int_0^{T_m} C_p(T) dT} \right] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left( E(T + \Delta T_c) \left[ 1 + \frac{16(1-\nu^2)N(T + \Delta T_c)l^3(T + \Delta T_c)}{3} \right]^{-1} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\cdot \frac{k(T + \Delta T_c)(1 - \nu)}{0.31ht_s \alpha(T + \Delta T_c)} \quad (10)$$

### 3 结果与讨论

采用上述得到的热-损伤抗热冲击阻力参数表

达式, 利用文献[2]、[18]、[19]中的相关材料参数随温度变化的实验结果(见表1), 对超高温陶瓷—硼化钪(HfB<sub>2</sub>)的抗热震性能进行了计算分析。

为了研究微裂纹形核规律对超高温陶瓷材料抗热震性能的影响, 计算中假设损伤形核演化与温度的关系如(11)所示。其中  $N(T)$  为温度  $T$  时材料的微裂纹密度,  $N_0$  为室温  $T_0$  时的初始微裂纹密度,  $a$  是微裂纹密度随温度变化关系的参数

$$N(T) = N_0 (T/T_0)^a \quad (11)$$

已有研究表明, 超高温陶瓷材料的弹性模量和强度对微裂纹的扩展演化均非常敏感, 不利于维持较高的材料强度; 而当微裂纹尺寸小于一定数值时, 微裂纹的形核演化对强度的影响较小, 即强度对较小尺寸微裂纹的积累不敏感, 但对弹性模量的影响却相对较明显<sup>[16]</sup>。对式(9)分析可知, 通过微结构设计的方法, 控制损伤的演化模式以微裂纹形核模式进行, 可以提高  $\sigma_i(T + \Delta T_c, N, l)$  与  $E(T + \Delta T_c, N, l)$  两者的数值比值从而使超高温陶瓷材料的抗热震性能得到改善, 同时使材料保持较高的强度。

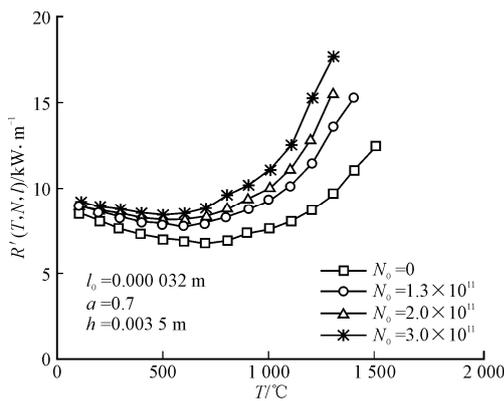


图1 损伤以形核规律演化时, 式(9)计算得到的第二抗热震性能参数  $R'(T, N, l)$  与热冲击初始温度  $T$  的关系曲线

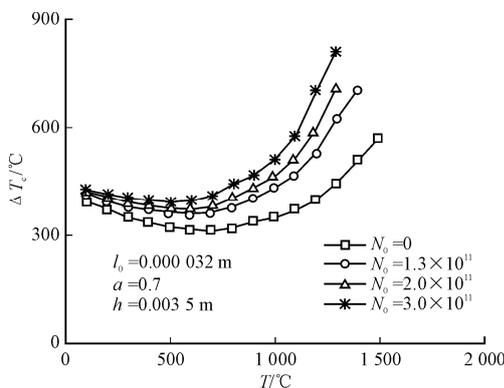


图2 损伤以形核规律演化时, 式(10)计算材料的临界断裂温差  $\Delta T_c$  与热冲击初始温度  $T$  的关系曲线

从图1、图2可知: 超高温陶瓷材料的抗热震性能参数、临界断裂温差与热冲击初始温度、损伤

表1 硼化钆的材料参数

材料参数	取值(表达式)
$E(T)$ /GPa	见式(5)
$E_0$ /GPa	440.733
$B_0, B_1, B_2$	2.54, 1.9, 0.363
$\sigma_0$ /MPa	448
$N$	0.12
$K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>	3.7
$T_m$ /°C	3400
$C_p(T)$ /cal · mol <sup>-1</sup>	73.346+7.824×10 <sup>-3</sup> (T+273.15) -2.301×10 <sup>6</sup> (T+273.15) <sup>-2</sup>
$t_s$ /kW·m <sup>2</sup> ·°C <sup>-1</sup>	20
$k$ /W(m·°C) <sup>-1</sup>	-8.3455×ln(T)+127.68
$\alpha$ /°C <sup>-1</sup>	(2ln(T)-5)×10 <sup>-6</sup>

状态之间有着密切联系。随着热冲击初始温度的提高, 微裂纹的存在可以大大提高超高温陶瓷材料的抗热震性能, 特别是热冲击危险初始温度区域的抗热震性能。微裂纹密度越大, 同等条件下其相应的抗热震性能越好。因此, 在陶瓷材料中引入一定密度较小尺寸的微裂纹, 或者控制损伤只以较小尺寸的微裂纹的形核模式演化, 可以显著提高陶瓷材料的抗热震性能。大量的实验也证实了微裂纹的存在可以大大提高材料的抗热震性能<sup>[20]</sup>, 这是因为微裂纹的存在降低了弹性模量, 因此极端热环境中产生的微裂纹有助于材料抗热震性能的提高<sup>[13]</sup>。

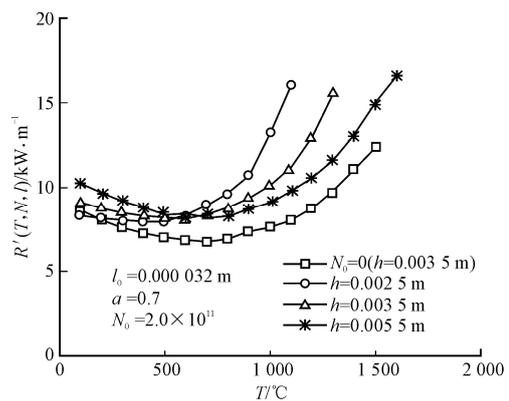


图3 损伤以形核模式演化时不同厚度陶瓷薄板第二抗热震性能参数  $R'(T, N, l)$  与热冲击初始温度  $T$  的关系曲线

从图3可以知: 在热冲击初始温度较低时陶瓷薄板越厚其对应的抗热震性能参数  $R'$  越大; 但是随着初始温度的升高情况刚好相反, 陶瓷薄板越薄其抗热震性能参数  $R'$  越大。但相对于无损伤情况, 微裂纹的存在提高了材料的抗热震性能, 特别是危险

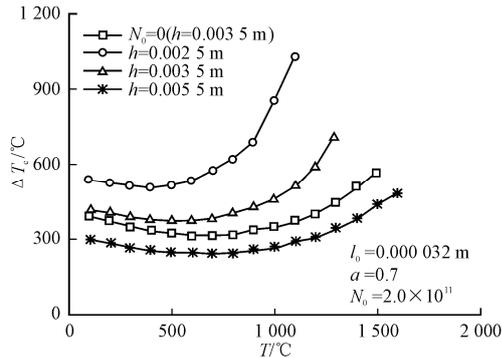


图4 损伤以形核模式演化时不同厚度薄板承受的临界断裂温差  $\Delta T_c$  与热冲击初始温度  $T$  的关系曲线

区域的抗热震性能。而从图4可以看出,陶瓷薄板的厚度越厚其能承受的临界断裂温差越小。当薄板厚度较大时,材料能承受的临界断裂温差反而比无损伤情况下较薄的薄板的断裂温差小。因此在实际热防护结构设计中,使用微裂纹增韧的超高温陶瓷材料时,必须考虑材料厚度对材料抗热震性能的影响。

## 4 结论

本文基于超高温陶瓷材料热物理性能对温度的敏感性,及超高温陶瓷材料强度随温度的演化规律,建立了在升温情况下表征超高温陶瓷材料抗热震性能的热-损伤模型。该模型考虑了微裂纹尺寸、密度、损伤演化及热冲击环境温度等对超高温陶瓷材料抗热震性能的影响。研究结果验证了以下结论。

- 1) 随着初始温度的升高,微裂纹的存在可以大大提高超高温陶瓷材料的抗热震性能,特别是热冲击危险初始温度区域的抗热震性能。
- 2) 损伤以形核模式演化时,在热冲击初始温度较低时厚度越大的陶瓷薄板对应的抗热震性能参数越大。但随着热冲击初始温度的升高,板厚越薄其对应的抗热震性能参数却越大。同时在整个热冲击初始温度跨度范围内,相同情况下陶瓷薄板的厚度越大材料能承受的临界断裂温差越小。

因此,可以通过微结构设计的方法在超高温陶瓷材料中引进一定密度的具有较小尺寸的微裂纹,或控制其损伤以较小尺寸微裂纹的形核模式演化,可以既能达到大幅提高其抗热震性能同时又保持较高的材料强度的目的。

## 参考文献

[1] Gach M, Ellerby D, Irby E, et al. Processing, properties and arc

jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5925-5937.

[2] 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  $\alpha$ Hf(N) [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5939-5949.

[3] Kingery W D. Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials [J]. Journal of The American Ceramic Society, 1955, 38 (1): 3-15.

[4] Hasselman D P H. Strength behaviour of polycrystalline alumina subjected to thermal shock [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1970, 53: 490-495.

[5] Liang J, Wang Y, Fang G D, et al. Research on thermal shock resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493: 695-698.

[6] Liu Q N, Meng S H, Jiang C P, et al. Critical biot's number for determination of the sensitivity of spherical ceramics to thermal shock [J]. Chinese Physics Letter, 2010, 27: 088104.

[7] Song F, Meng S H, Xu X H, et al. Enhanced thermal shock resistance of ceramics through biomimetically inspired nanofins [J]. Physics Review Letter, 2010, 104: 125502.

[8] Han J C, Wang B L. Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature [J]. Acta Materialia, 2011, 59: 1373-1382.

[9] Hasselman D P H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1969, 52: 600-604.

[10] Zhou Z H, Ding P D, Tan S H, et al. A new thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 405: 272-276.

[11] Li W G, Yang F, Fang D N. Thermal shock modeling of ultra-high temperature ceramics under active cooling [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2009, 58: 2373-2378.

[12] 田蔚. 材料物理性能[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2004.

[13] Swain M V. R-Curve behavior and thermal shock resistance of ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73: 621-628.

[14] Green J D. An introduction to the mechanical properties of ceramics [M]. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1998.

[15] 张锦, 张乃恭. 新型复合材料力学机理及其应用 [M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 1993.

[16] 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.
- [17] Krstic V D, Erickson W H. A model for the porosity dependence of Young's modulus in brittle solids based on crack opening displacement [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22: 2881-2886.
- [18] Zou J, Zhang G J, Kan Y M, et al. Pressureless sintering mechanisms and mechanical properties of Hafnium diboride ceramics with pre-sintering heat treatment [J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 159-162.
- [19] Knacke O, Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances [M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [20] Garvie R C, Goss M F, Marshall S, et al. Designing advanced refractories with monoclinic zirconia polycrystals[J]. Materials Science Forum, 1988, (34/36): 681-688.