C/YAG 复合材料的抗烧蚀性能研究

单柏荣,马青松,曾宽宏

(国防科技大学 a. 空天科学学院 b. 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室,长沙 410073)

摘要:目的 对 C/YAG 复合材料的烧蚀性能和烧蚀机理进行研究。方法 以高固相含量 Y₂O₃-Al₂O₃ 溶胶为原 料,低成本的碳纤维针刺毡为增强体,通过浸渍-干燥-热处理工艺制备 C/YAG 复合材料,利用 SEM 和 XRD 对烧蚀后材料的微观结构和物相组成进行分析。结果 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.05 g/s 和 0.12 mm/s。结论 C/YAG 复合材料高的质量烧蚀率和线烧蚀率主要归因于氧乙炔焰高热流和强剪切力作用。 烧蚀后材料的微观形貌可以分为中心区、过渡区和边缘区三个区域。其中烧蚀中心区主要受到热化学腐蚀 和机械剥蚀的作用,而过渡区和边缘区主要受到热化学腐蚀和热物理侵蚀的作用。

关键词: 钇铝石榴石; 碳纤维针刺毡; 抗烧蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.005 中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2019)10-0027-05

Anti-ablation Properties of C/YAG Composite

SHAN Bo-rong, MA Qing-song, ZENG Kuan-hong

(a. College of Aerospace Science and Engineering, b. Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha, 410073, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the ablation properties and mechanism of C/YAG composite **Methods** The composite was prepared through impregnation-drying-heat treatment route with Y_2O_3 -Al₂O₃ sols of high solid content as precursor and low-cost 3D carbon fiber needled felt as reinforcement. The composition and microstructure of the ablated sample were characterized with XRD and SEM, respectively. **Results** The linear and mass ablation rate of C/YAG composites were 0.05 g/s and 0.12 mm/s, respectively. **Conclusion** The high linear and mass ablation rate of C/YAG composites are mainly ascribed to the powerful shearing scouring of oxyacetylene torch in high heat flux. The microstructure of the ablated sample can be divided into three regions which are center region, transition region and border region. Thermo-chemical erosion and mechanical erosion are the main ablation behaviors in the center region; while thermo-chemical erosion and thermo-physical erosion are the main ablation behaviors in the transition region and the border region.

KEY WORDS: yttrium aluminum garnet; carbon fiber needled felt; anti-ablation property

多晶钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂, YAG),由于其光学性 能优异,被认为是一种重要的固态激光基质材料^[1-3]。 另外,由于其具有熔点高(1970℃)、硬度高、蠕变 速率低、氧扩散系数低、化学稳定性高等优点,YAG 陶瓷也是一种理想的高温结构候选材料^[4-12]。然而, YAG 单体陶瓷的断裂韧性低(~2 MPa·m^{1/2}),严重阻 碍了其作为结构陶瓷的实际应用^[12-13]。已有研究通过 超高压烧结和定向凝固技术来提高 YAG 陶瓷的韧性, 获得了纳米晶 YAG 陶瓷和 Al₂O₃/YAG^[14-15]、Al₂O₃/ YAG/ZrO₂^[16]共晶复合陶瓷,但是增韧结果并不理想。

连续纤维已被证明能够明显提高单体陶瓷的断 裂韧性,但到目前为止,还未发现纤维增强 YAG 的

收稿日期: 2019-03-15; 修订日期: 2019-04-18

作者简介:单柏荣(1993-),男,硕士,主要研究方向为陶瓷基复合材料。

研究报道。笔者课题组前期以碳纤维针刺毡^[17]为增强体,通过"溶胶浸渍-干燥-热处理(SIDH)"技术路线,制备出力学性能优异的 C/YAG 复合材料,其断裂韧性是 YAG 单体陶瓷 2 倍以上,且具有较好的高温抗氧化和高温热稳定性能。这归因于 3D 结构的纤维预制件以及以高固相含量 Y₂O₃-Al₂O₃ 溶胶为原料的制备技术^[18]。

对于飞行器而言,在高温环境下的烧蚀将严重威胁其使用安全性和稳定性。C/YAG 复合材料作为一种潜在的高温热结构材料,有望应用于航天飞机等飞行器设备,因此研究其在高温下的抗烧蚀性能是必要的。通过深入分析复合材料的抗烧蚀机理,有利于更好地评价其抗烧蚀性能,并为改善复合材料的抗烧蚀性能提供理论依据。基于此,文中以碳纤维针刺毡增强 YAG(C/YAG)复合材料为研究对象,研究其在氧乙炔焰中的烧蚀性能和烧蚀机理。

1 实验

1.1 材料制备

所用 Y₂O₃-Al₂O₃溶胶与文献[18]的一样。所用碳 纤维针刺毡是由 T300 纤维平纹布和 T700 短切纤维 网胎组成。一层 0°铺排平纹布和一层短切网胎,再 一层 90°铺排平纹布和一层短切网胎,组成一个单 元。若干单元叠层达到所需厚度后,在厚度方向上 针刺使其成为一个整体即得到针刺毡,其纤维体积分 数为 24%。

碳纤维针刺毡先在 1400 ℃下进行热处理,以去除表面胶,然后真空浸渍 Y₂O₃-Al₂O₃ 溶胶。在溶胶中浸泡 4 h 后,取出针刺毡,在 200 ℃下干燥 4 h 后,在惰性气氛中高温热处理 1 h。经过 38 个周期的"浸渍-干燥-热处理",获得较为致密的 C/YAG 复合材料^[17]。复合材料的表观密度为 3.46 g/cm³,总孔隙率为 10.8%。

1.2 测试方法

氧乙炔焰烧蚀试验方法依据 GJB 323A—96 进行,氧气流量为 1512 L/h,乙炔流量为 1116 L/h。实验采用 DR6130 烧蚀仪对 C/YAG 复合材料进行氧乙 炔烧蚀测试。样品尺寸为 30 mm×30 mm×4 mm,喷嘴内径为 2 mm,喷嘴与样品的距离约为 10 mm。火焰烧蚀方向与碳毡的 z 方向平行(针刺方向),烧蚀时间为 30 s。采用烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率表征材料的抗烧蚀性能。

用扫描电镜(SEM, Quanta FEG 250)观察 C/YAG 复合材料烧蚀前后的微观结构,并辅助以能量散射谱(EDS)分析基体元素组成。用 XRD 仪(Bruker D8 advance)测试烧蚀后表面陶瓷颗粒的物相组成,扫描速度 4 (°)/min,扫描范围为 10°~80°。

2 结果与讨论

2.1 烧蚀性能

C/YAG 复合材料烧蚀宏观形貌如图 1 所示。可 以看到,烧蚀前,复合材料表面光滑平整,致密的 YAG 基体覆盖其上(见图 1a)。30 s 的烧蚀后,C/YAG 复合材料被破坏,复合材料的中心区域出现了一个烧 蚀坑,烧蚀中心周围能观察到大量的白色物质,并呈 放射状粘附在复合材料边缘,形成玻璃态花边,而烧 蚀坑边缘的外层区域几乎未受影响(见图 1b)。



 a烧蚀前
 b烧蚀后

 图 1 复合材料烧蚀前后的光学照片

经红外测温仪测量,烧蚀中心最高温度高达 2700 ℃,复合材料的表面最高温度达 2000 ℃。根据 烧蚀前后样品厚度和质量的变化,得到复合材料的质 量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.05 g/s 和 0.12 mm/s。根 据氧乙炔焰烧蚀分布规律^[19]以及复合材料微观形貌 差异,将烧蚀后的样品分为三个区域:中心区域、过 渡区域和边缘区域。

C/YAG 复合材料烧蚀中心 SEM 照片和 EDS 能谱 如图 2 所示。从图 2a 中可以看出,烧蚀中心受到来 自氧乙炔焰猛烈的热化学和热物理损伤,断裂的碳纤 维和破裂的气泡在复合材料表面散乱分布。碳纤维被 烧成锥形,纤维束之间的陶瓷基体被完全消耗。网胎 区的碳纤维被氧乙炔焰直接剪断,并疏松杂乱分布 (见图 2b)。这主要是因为网胎区大多为短切纤维, 纤维体积分数低,排列混乱,而且制备成复合材料后 闭孔较多,这些闭孔在氧乙炔焰冲蚀过程中提供通 道,使网胎区容易发生剥蚀现象。平纹布中的纤维束 被整齐地烧断,纤维端部呈现针尖状(见图 2c)。这 种针状结构的形成, 主要与 C 纤维的热物理特性有 关。C 纤维具有高导热性, 纤维前端的热量会迅速沿 碳纤维的纵向方向传递。随着烧蚀过程的进行, YAG 基体被不断冲刷带走,导致C纤维不断暴露在热侵蚀 环境中。同时,C纤维与 YAG 基体的界面会形成涡 流,涡流会聚集热量,加速烧蚀过程。随着时间的推 移,暴露在热侵蚀环境下的C纤维前端比末端持续时 间更长,导致C纤维前端变得越来越尖锐,从而形成 了针状结构。因此, 热化学腐蚀和机械剥蚀是中心区 烧蚀的主要机理。



图 2 C/YAG 复合材料烧蚀中心 SEM 照片和 EDS 能谱

虽然 YAG 基体被大量冲刷带走,但仍有一些球 形陶瓷颗粒(见图 2d)和破碎的陶瓷气泡(见图 2a) 附着在纤维上。从放大后的微观结构(见图 2e)可 以看到,陶瓷球的表面由许多白色大颗粒组成,颗粒 大小约 10 μm。

烧蚀后材料表面陶瓷颗粒的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看到,直到熔融也没有出现除 C 和 YAG 外的新相衍射峰。结合 EDS 谱图(见图 2f)可以得到, 氧乙炔焰冲蚀后形成的陶瓷颗粒为 YAG 相。这种现 象一方面说明 YAG 基体在高温高压氧乙炔焰作用下 转移并聚集。伴随着晶粒长大,没有被冲蚀掉的基体 烧结成为球形陶瓷。另一方面也说明制备的 YAG 基 体在远超熔点的熔融状态下不分相,具有很好的相稳 定性。



图 3 烧蚀后材料表面陶瓷颗粒 XRD

C/YAG 复合材料烧蚀过渡区的 SEM 形貌如图 4 所示。由图 4a 可见,复合材料的过渡区较中心区域 更为完整,YAG 基体的保留率明显增多,这是由于 剪切冲刷环境较温和造成的。由图 4b 可见,与中心 区域相同的是,过渡区的纤维尖端依旧很锋利,基体 下面的碳纤维仍然暴露出明显的氧化损伤。不同的 是,复合材料表面被不连续的玻璃态层所覆盖。较低 的表面温度和较弱的冲刷力是造成这种形态的原因。 此外,在试样表面还发现了一些微裂纹。这是由于最 初的冷却速度约为 1000 ℃/s,当样品从氧乙炔焰上 移开,表面和内部基体之间的温差导致微裂纹生成 并传播。



图 4 C/YAG 复合材料烧蚀过渡区 SEM 照片

C/YAG 复合材料烧蚀边缘区的 SEM 形貌如图 5 所示。可以看出,氧乙炔火焰对边缘烧蚀区的攻击最轻。未观察到裸露的碳纤维和裂纹,说明 YAG 基体

能有效抵抗氧乙炔火焰在边缘烧蚀区域的侵蚀。烧蚀 后的表面覆盖着一层致密的陶瓷,陶瓷为颗粒状且不 连续,表面有一些气孔,这是由燃烧过程中产生气体 (CO, CO₂)的释放造成。低温导致该区域的轻度氧 化,纤维与 YAG 基体的热失配导致纤维断裂。因此, 热化学腐蚀和热物理侵蚀是过渡区和边缘区烧蚀的 主要机理。



图 5 C/YAG 复合材料烧蚀边缘区 SEM 照片

2.2 烧蚀机理

C/YAG 复合材料的烧蚀是一个复杂的过程,是 高温、高压和高速燃气引起的包括热化学腐蚀、热物 理侵蚀和机械剥蚀共同作用的结果。热化学腐蚀是指 材料与高温燃气中氧的非均质反应。热物理侵蚀与材 料的比热容、导热系数和热膨胀有关,热导率高、比 热容大有利于材料的抗烧蚀。机械剥蚀是指由氧乙炔 焰集中剪切力引起的基体和增强体的剥落。

首先,经红外测温仪测量,氧乙炔焰火焰温度接近 2700 ℃,复合材料表面最高温度达 2000 ℃。根据 热化学基本原理和吉布斯自由能计算,烧蚀过程中会 发生以下化学反应: 2C(s)+O₂(g)→2CO(g),C(s)+ O₂(g)→CO₂(g)。碳纤维不能抵抗氧的侵蚀,会发生化 学腐蚀现象。烧蚀产物的蒸发能吸收大量热量,有助 于降低表面温度,减少烧蚀对碳纤维的氧化消耗。

其次,C/YAG复合材料的热导率低(3.2 W/(m·K))^[20]。 在烧蚀试验中,由于复合材料的导热系数较低,导致 其温度梯度较大。再加上 YAG 与 C 纤维的热膨胀系 数相差很大,在超高温度下热应力难以释放,产生强 的热物理侵蚀。复合材料中不同成分的热失配产生了 裂纹和孔洞,为氧乙炔焰剪切力提供了许多作用点。

第三,YAG 熔点为 1970 ℃,远低于氧乙炔火焰 的温度,而且在烧蚀过程中,气体以 11 m/s 的速度流 动。烧蚀中心处极高的温度和氧乙炔焰强大的剪切力 会导致低黏度液态 YAG 被不断冲刷消耗。由于缺乏 有效的 YAG 玻璃层的保护,导致 C/YAG 复合材料中 的纤维不断暴露在燃烧气体中。碳纤维被大量氧化, 从而产生更多的孔道和微裂纹,为氧乙炔焰提供通 道,加剧烧蚀进程。

第四,与热压制备的复合材料相比,采用浸渍-干燥-热处理法制备的复合材料因常压和相对低温制 备而较松散,C/YAG 复合材料的总孔隙率和开孔率 较大,这不利于复合材料的耐烧蚀性。

通过上述分析,在氧乙炔焰高的气压和强剪切力 条件下,氧化生成气态产物和高温冲蚀带走 YAG 基 体,都会使质量烧蚀率和线烧蚀率变大。基体的自保 护能力和复合材料的传热能力是决定复合材料烧蚀 性能的关键因素。在 YAG 基体中引入 ZrO₂、ZrB₂等 高熔点相或在表面喷涂上一层超高温涂层,有望提高 C/YAG 复合材料的抗烧蚀性能。

3 结论

通过氧乙炔焰烧蚀分布规律以及复合材料烧蚀 后微观结构,探讨了复合材料在氧乙炔焰环境下的烧 蚀机理,得到如下结论。

1) C/YAG 复合材料在氧乙炔焰烧蚀过程中发生的反应是 C 的氧化。

2)复合材料烧蚀后厚度方向主要分为中心区、 过渡区和边缘区三层。其中烧蚀中心区主要受到热化 学腐蚀和机械剥蚀的攻击,而过渡区和边缘区主要受 到热化学腐蚀和热物理侵蚀的攻击。

3) 在烧蚀过程中, C/YAG 复合材料表面形成了 熔融的 YAG 层, 保护内部材料不受氧化性气氛的侵 蚀。在氧乙炔焰高气压和强剪切力的作用下, YAG 基体被冲蚀带走, 使材料的质量烧蚀率和线烧蚀率变 大。在基体中引入高熔点相或在表面喷涂超高温涂层 有望提高 C/YAG 复合材料的抗烧蚀性能。

参考文献:

- IKESUE A, KAMATA K. Effects of Neodymium Concentration on Optical Characteristics of Polycrystalline Nd: YAG Laser Materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1921-1926.
- [2] BACHMANN V, RONDA C, MEIJERINK A. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG: Ce[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(10): 2077-2084.
- [3] HUANG Z, ZHANG L, PAN W. Antisite Defect in Nonstoichiometric Yttrium Aluminum Garnet: Experimental

and First-principles Calculation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(3): 783-790.

- [4] ZARZECKA M, BUĆKO M M, BRZEZIŃSKA-MIE-CZNIK J, et al. YAG Powder Synthesis by the Modified Citrate Process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 593-597.
- [5] LAINE R, MARCHAL J, SUN H, et al. A New Y₃Al₅O₁₂ Phase Produced by Liquid-feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP)[J]. Advanced Materials, 2005, 17(7): 830-833.
- [6] WYNNE R, DANE J L, FAN T Y. Thermal Coefficients of the Expansion and Refractive Index in YAG[J]. Applied Optics, 1999, 38(15): 3282-3284.
- [7] KAZAKOVA L I, KUZ'MICHEVA G M, SUCHKOVA E M. Growth of Y₃Al₅O₁₂, Crystals for Jewelry[J]. Inorganic Materials, 2003, 39(9): 959-970.
- [8] PARTHASARATHY T A, MAH T I, KELLER K. Creep Mechanism of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 75(7): 1756-1759.
- [9] FRITSCH M, KLEMM H, HERRMANN M, et al. Corrosion of Selected Ceramic Materials in Hot Gas Environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16): 3557-3565.
- [10] CORMAN G S. Creep of Yttrium Aluminium Garnet Single Crystals[J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12(6): 379-382.
- [11] KUKLJA M M, PANDEY R. Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82(10): 2881-2886.
- [12] MEZEIX L, GREEN D. Comparison of the Mechanical Properties of Single Crystal and Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2006, 3(2): 166-176.

- [13] PALMERO P, BONELLI B, FANTOZZI G, et al. Surface and Mechanical Properties of Transparent Polycrystalline YAG Fabricated by SPS[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(7): 2589-2597.
- [14] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. High-temperature Strength and Thermal Stability of a Unidirectionally Solidified Al₂O₃/YAG Eutectic Composite[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(5): 1217-1225.
- [15] NIE Y, ZHANG M, LIU Y, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃/YAG Eutectic Ceramic Grown by Horizontal Directional Solidification Method[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 657(5): 184-191.
- [16] OELGARDT C, ANDERSON J, HEINRICH J G. Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂(AYZ) Eutectic Composition Ceramic Microcomposites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(3): 649-656.
- [17] SHAN B R, MA Q S, ZENG K H. Microstructure and Mechanical Properties of Carbon Fiber Needled Felt Reinforced Sol Derived YAG Composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 381-387.
- [18] SHAN B R, MA Q S, ZENG K H. Fabrication of Three-dimensional Carbon Fiber Preform Reinforced YAG Composites from a Sol with High Solid Content[J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 4478-4482.
- [19] PAVELIC V, TANBAKUCHI R, UYEHARA O A, et al. Experimental and Computed Temperature Histories in Gas Tungsten Arc Welding in Thin Plates[J]. Welding Journal, 1969, 48 (7): 295-305.
- [20] PADTURE N P, KLEMENS P G. Low Thermal Conductivity in Garnets[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 80(4): 1018-1020.