

ZrB₂-SiC 的制备方法和性能研究

孙新 陈海坤 卢新坡 李军平 胡继东

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 由于在极端环境中的优异物理化学性能,ZrB₂基超高温陶瓷材料成为未来空天领域最具前途的候选材料之一,尤其是 ZrB₂-SiC 材料近几年更成为研究热点。本文对 ZrB₂-SiC 材料的制备、烧结致密化和力学性能等研究做了综合评述,重点对制备方法与使用性能间的关系进行了相关介绍。

关键词 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷,制备方法,力学性能

Fabrication and Properties of ZrB₂-SiC Based Ultra-High Temperature Ceramics

Sun Xin Chen Haikun Lu Xinpo Li Junping Hu Jidong

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) have become potential candidate materials in the fields of future hypersonic flights and reusable launch vehicles due to their excellent physical and chemical properties in the extreme environments. In recent years, much research focus on the preparation and properties of ZrB₂-SiC composites. This paper introduces the present research of fabrication process, densification behavior, and estimated the mechanical properties of zirconium diboride composites.

Key words ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic, Fabrication, Mechanical properties

0 引言

ZrB₂具有高熔点(3 245℃)、高硬度和优良的导电、导热等性能,并且对熔融金属具有化学惰性,是一种性能优异的陶瓷材料。为了满足超高温极端环境下的使用要求,发挥超高温陶瓷材料的优势,许多研究者开展了材料的氧化烧蚀性能研究。单相 ZrB₂由于在 800℃左右形成 B₂O₃玻璃相而具有较好的抗氧化性能,但是 B₂O₃在 1 200℃以上会因蒸气压增加而大量挥发,从而失去对表面的保护,而导致抗氧化性能急剧降低。因此,ZrB₂材料不能在高温氧化环境下长时间使用^[1-3]。

SiC 的加入可以显著提高 ZrB₂的抗氧化性能。ZrB₂-SiC 复合材料在 1 200℃以上氧化性能明显好于单相 ZrB₂材料。这是因为在 1 200℃左右,SiC 会氧化形成玻璃相的硅酸盐,这一方面会替代挥发的硼酸盐对试样表面起到保护作用,另一方面会与氧化硼形成一种黏度更大、能更有效阻止环境中的氧进入基

体的硼硅酸盐。此外,添加 SiC 还可以提高 ZrB₂的烧结性能,抑制基体颗粒的异常长大,从而改善材料的力学和烧蚀、热冲击性能^[4-7]。

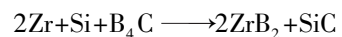
本文主要对 ZrB₂-SiC 材料的制备方法及相关性能研究工作进行了评述。

1 制备方法

1.1 原位合成

原位反应热压法充分利用了原料间反应产生的热量,以降低烧结温度,再通过热压致密化工艺得到所需的复合材料。由于复合材料的原料是在制备中原位合成的,从而避免了外界杂质元素的污染。

Zhang 等人以 Zr 粉, Si 粉和 B₄C 粉等为原料,在 1 900℃, 30 MPa, 60 min 条件下采用原位合成的方法成功的制备了 ZrB₂-SiC 材料^[8]。



材料的弯曲强度为(506±43) MPa,断裂韧度达到 4.0 MPa·m^{1/2}。通过 SEM 观察复合材料微观形

收稿日期: 2011-09-30

作者简介:孙新,1984 年出生,博士,工程师,主要从事高性能陶瓷及陶瓷基复合材料研究。E-mail: sunxinhit@126.com

貌,结果表明原位生成的 ZrB_2 及 SiC 比原始的 Zr 、 Si 粉末的长度方向尺寸分别有所增加。为了揭示材料的相组成分布,提出了材料的微观形成机制模型。在反应热压烧结过程中, B_4C 中的 B 原子及 C 原子分别与 Zr 原子和 Si 原子反应,进而原位生成 ZrB_2 和 SiC 。其微观形成机制如图 1 所示。

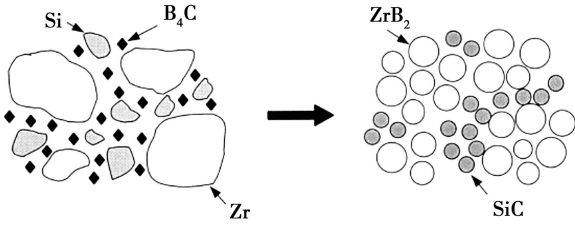


图 1 原位合成过程中 ZrB_2 - SiC 材料的微观形成机制^[8]

Fig. 1 Microstructure formation mechanism of the ZrB_2 - SiC composite in the reaction-synthesis process

Zimmermann 等^[9]以 ZrH_2 、 B_4C 和 Si 在 $1\ 890^\circ C$ 、 $30\ MPa$ 、 $10\ min$ 条件下制备了 $ZrB_2 - 27SiC$ 。Monteverde^[10]也以 Hf 、 Si 和 B_4C 在 $1\ 900^\circ C$ 、 $50\ MPa$ 、 $20\ min$ 条件下成功制备了 $HfB_2 - 22SiC$ 。原位合成的最大优点是可以采用低成本的原始材料获得分散较好且颗粒细小的材料。

1.2 无压烧结

ZrB_2 的无压烧结与热压烧结相比,具有成本低、效率高等特点,单一的 ZrB_2 无法采用无压烧结致密,因为六方结晶结构的 ZrB_2 会沿着某一方向生长而引入气泡,即晶粒的粗化比致密化更容易发生。因此无压烧结一般要加入烧结助剂,如低熔点氧化物或者金属等,烧结温度大约在 $1\ 800^\circ C$ 左右^[11-13],然而这些烧结助剂的存在提高了致密化的动力,同时使颗粒和孔隙的增长更快,限制了致密度,致密度仅为 95% ,尤其是在 $1\ 800^\circ C$ 以下烧结时, B_2O_3 严重促进颗粒的增长并降低致密度^[14-15]。也有研究表明可以加入难熔金属如添加 $1\ wt\%$ 的 Re 或 $Cr+Ti$ 在 $2\ 200^\circ C$ 保持 $1\ h$ 可以达到 100% 的致密度^[16]。金属 Cr 的添加导致了复合材料的膨胀及开裂,而 Fe 的加入可以在 $1\ 800^\circ C$ 得到 93% 的相对致密度。这些过渡金属的添加虽然降低了烧结温度,达到了一定的致密化,但是相应的熔点、硬度及高温力学性能都明显降低。Yan 等^[7]利用碳热还原法制备了纳米级的 $ZrB_2 - SiC$ 并以 B_4C 和 Mo 为烧结助剂考察了其无压烧结性能。无压烧结可以不受单向压力的限制,容易获得形状复杂的试样块体,但是烧结过程中一般温度较高、时间较长且较难致密。

Shi C Zhang 等人通过无压烧结方法制备出完全致密的 $ZrB_2 - (10vol\% \sim 30vol\%) SiC$ 陶瓷材料^[17]。

研究了加入的 C 、 SiC 含量及 SiC 原始粉末粒径对材料力学性能的影响。微观结构分析表明 C 的过量添加(超过 SiC 含量的 $10wt\%$)会引起其在晶界的聚集,影响材料的弯曲强度。当 C 添加量为 $5wt\%$ 时,材料的弹性模量、硬度、弯曲强度及断裂韧性均随着 SiC 含量的增加而升高。研究表明,降低 ZrB_2 及 SiC 原始粉末的粒径,改变 SiC 添加相的形貌同样会对材料的弯曲强度产生影响。文章同时研究了 SiC 粒径对无压烧结 $ZrB_2 - SiC$ 材料的弯曲强度的影响, C 含量为 $5wt\%$ 时,加入 SiC 粒径为 $1.05\ \mu m$ 时具有最高的室温弯曲强度,约为 $600\ MPa$ 。

经过理论计算,最少需要加入 $2.8wt\%$ 的 C 反应除去 SiC 颗粒表面的 SiO_2 。 C 加入量为 $10wt\%$ 时会引起其在晶界的聚集。过量及不足的 C 的添加均会影响 $ZrB_2 - SiC$ 材料的弯曲强度。当 C 含量为 $5wt\%$ 时,材料能够烧结接近完全致密,获得最高的弯曲强度。

热压烧结 $ZrB_2 - SiC$ 的强度随着加入的 SiC 粒径的减小而增加。然而对于无压烧结 $ZrB_2 - SiC$ 来说,随着烧结时间的增加,较细的 SiC 颗粒($0.45\ \mu m$)在烧结过程中会出现长大的现象,并不能得到较高的力学性能。异常长大的 SiC 以及 ZrB_2 与 SiC 间因线胀系数不匹配而产生的应力,均会使 ZrB_2 颗粒间产生较大的拉应力,在晶粒内部产生的残余应力会降低 $ZrB_2 - SiC$ 材料的弯曲强度。

Shi C. Zhang 同时研究了无压烧结 $ZrB_2 - 10\% \sim 30\% SiC$ 的致密化行为。开始时加入 B_4C 作为无压烧结助剂,但烧结过程中生成的硅硼玻璃相引起了晶粒的粗化,这会严重阻碍材料的致密化。经过热力学计算,加入了 C 与 B_4C 的混合粉体作为烧结助剂,使得材料能够在低于 $1\ 950^\circ C$ 的温度下通过固相烧结达到完全致密。

1.3 放电等离子

SPS(烧结)近来也常被用作 UHTCs 材料的烧结致密化研究。利用直流脉冲电流瞬间产生的放电等离子体,使烧结体内部颗粒均匀加热,快速跳过表面扩散阶段,以减少晶粒的生长,是近年来新发展的一种快速、高温、高致密度的材料制备技术,与传统的烧结方法相比可大大缩短烧结时间、降低烧结能耗,而且制备的材料晶粒细小,性能优异。Monteverde 等^[18]利用放电等离子烧结方法在 $2\ 100^\circ C$ 、 $30\ MPa$ 、 $2\ min$ 工艺条件下制备了 $HfB_2 - 30SiC$ 复合材料。

Ipek Akin 等^[19]用 SPS 方法,在 $1\ 800 \sim 2\ 100^\circ C$ / $180 \sim 300\ s$ / $20\ MPa$ 条件下成功制备了 $ZrB_2 - SiC$ 材料。 SiC 含量及烧结温度对 $ZrB_2 - SiC$ 材料的致密度的影响如图 2 所示。结果表明,当 SiC 含量为 $20\% \sim$

60%时,材料的致密度达到99%以上,材料的最高硬度约为26.8 GPa,同时获得了较高的断裂韧性。

Medri 等用 SPS 和热压方法制备了 $ZrB_2+30vol\% ZrC+10vol\% SiC$ 复合材料。热压条件下,在 $1870^\circ C$ 加入 $3.7vol\% Si_3N_4$ 为烧结助剂,致密度仅为 90% TD。而 SPS 在 $1750\sim 2050^\circ C$ 不同的保温时间下(小于 60 min)均可以达到材料的高致密化。Wang 等用 SPS 制备出 SiC 晶须增强的 ZrB_2 基 UHTCs。 $1550^\circ C$ 制备的 ZrB_2-SiC 材料致密度高达 97% TD,弯曲强度和断裂韧度分别达到 545 MPa 和 $6.81 MPa\cdot m^{1/2}$ 。采用反应 SPS 的方法,Zhao 等利用 Zr、Si 和 B_4C 粉作为起始原料,在 $1450^\circ C/30 MPa/3 min$ 下制备出密度达 98.5% TD 的 ZrB_2-SiC 复相陶瓷。显微结构分析表明原位生成的 ZrB_2 和 SiC 颗粒分布均匀,平均粒径分别为 < 5.0 和 $1.0 \mu m$ ^[20]。

Xu 等^[21]分别采用放电等离子烧结及热压烧结的方法对 ZrB_2-SiC 材料的致密化过程进行了研究,获得了致密度较高的 ZrB_2-SiC 材料。放电等离子烧结及热压烧结的温度分别为 $1600^\circ C$ 和 $1800^\circ C$ 。通过分析两种烧结方式的收缩曲线分别对材料的致密化行为进行了研究。

从目前的研究进展看,SPS 烧结大多用于实验室条件下对高致密度材料性能的研究,实际应用的 UHTCs 材料大多通过热压烧结致密化。

Guo^[25]研究了在 ZrB_2-SiC 热压烧结过程中,来自于 ZrB_2 原料及富碳烧结环境所引入的碳空位对于材料的物相组成、微观结构及力学性能的影响。研究表明,由 ZrB_2 原始粉体所引入的碳空位能够有效的去除氧空位、细化结构以及提高材料的硬度,但也会降低材料的韧性。另一方面,由富碳烧结环境所引入的碳空位能够诱发第二相 ZrC 的形成,保持材料较粗大的微观结构,同样降低材料的韧性。他们对热压烧结 ZrB_2-SiC 陶瓷提出两条建议:(1)通过控制 ZrB_2 原始粉体中的氧含量能够获得较为细小的微观结构;(2)为了防止烧结过程中碳的引入,材料的烧结致密化的过程应在较低的温度下进行。

Fahrenholtz 等^[26]对 $ZrB_2-30SiC$ 材料组织和性能进行了系统研究,结果见图 3。可看出,随着 ZrB_2 晶粒的增大,材料的强度变化不大,而随着 SiC 晶粒的增大,材料的强度逐渐降低。Rezaie 等^[27]认为材料内部临界裂纹尺寸取决于 SiC 的晶粒大小,因而可以直接反应复合材料体系强度值的大小。

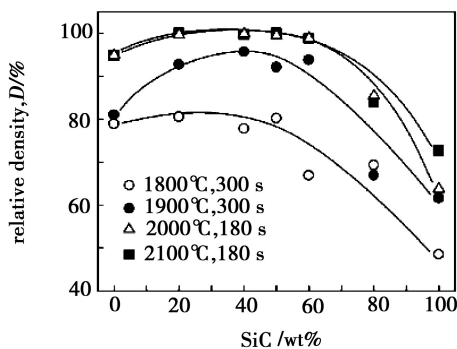


图2 SiC 含量及烧结温度对 ZrB_2-SiC 材料的致密度的影响^[19]

Fig. 2 Effect of SiC content and sintering temperature on relative density of the ZrB_2-SiC composites^[19]

1.4 热压烧结

对于不添加任何烧结助剂的 ZrB_2-SiC (SiC 含量为 $2vol\% \sim 30vol\%$) 复合材料来说,热压烧结温度均为 $1900^\circ C$ 或更高。研究发现,采用合适的烧结助剂可以降低材料的烧结温度。例如通过引入 Si_3N_4 ^[22-23] 和 $MoSi_2$ ^[24], $HfB_2-19SiC$ 和 $ZrB_2-15SiC$ 可以在 $1850^\circ C$ 和 $1820^\circ C$ 温度下烧结致密,相对密度均为 99% 以上。

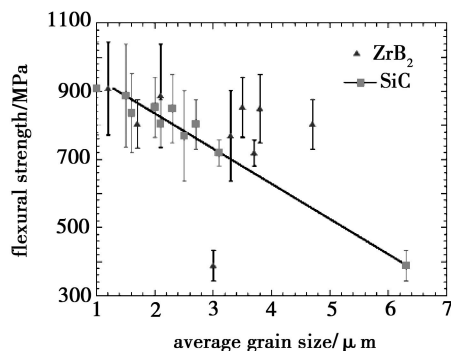
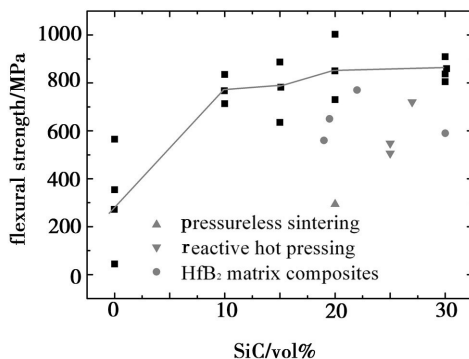


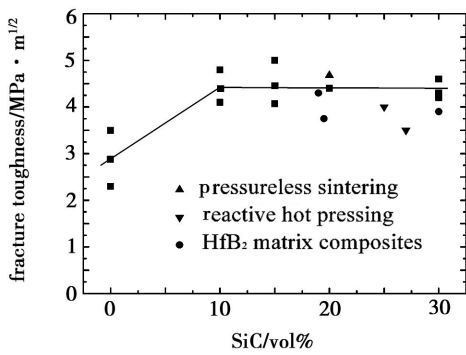
图3 ZrB_2 和 SiC 晶粒尺寸对 $ZrB_2-30SiC$ 弯曲强度的影响^[26]

Fig. 3 Flexural strength of $ZrB_2-30SiC$ as a function of ZrB_2 and SiC grain size^[26]

ZrB_2-SiC 材料体系的强度不仅与第二相 (SiC) 颗粒尺寸有关,而且还与其含量有很大关系,如图 4 所示。



(a) Flexural strength



(b) Fracture toughness

图4 SiC 颗粒含量对硼化物基复合材料性能的影响^[27]

Fig. 4 Properties of MB₂ matrix composites vs. volume of SiC ^[27]

随着 SiC 含量的增加,材料的弯曲强度逐渐增加,且当 SiC 含量为 10vol% 时增加幅度最为明显。同时还可以看出,原位反应和无压烧结制备的材料强度均较热压方法制备的材料偏低。SiC 的引入同样也可以提高材料的断裂韧性,但是随着 SiC 含量的增加,韧性值增加趋势不明显。无压烧结材料的韧性值与热压烧结材料的韧性值相当,而原位反应获得的材料体系断裂韧性值相对较低。

1.5 其他方法

Songlin Ran 等^[28]将 ZrH₂、B、SiC、B₄C 混合粉末通过通电烧结的方法成功制备出完全致密的 ZrB₂-

20vol% SiC 材料。在合成及烧结过程中,ZrH₂粉末逐渐由 ZrH₂分解成 ZrH_m,然后金属 Zr 与 B 元素反应生成 ZrB₂基体。通过球磨来减小 ZrH₂的粒径可以在烧结过程中促使自蔓延反应的发生,进而提高材料的致密度。利用通电烧结法获得的材料表现出了少量的织构结构,大约有小于 17% 左右的 ZrB₂颗粒的(001)晶面平行于压力及电流方向。由于 ZrB₂晶粒的定向排布,材料表现出了各相异性的力学性能。利用 PECS 方法材料在 5 min 内温度就提高到了 1 900℃,获得了优异的弯曲强度(901 ~ 937 MPa)。在平行于压力方向,材料的硬度及断裂韧性分别为 19.7 ~ 19.8 GPa 和 4.0 ~ 4.7 MPa·m^{1/2};而在垂直于压力方向上,材料的硬度及断裂韧性分别为 20.2 ~ 21.3 GPa 和 3.8 ~ 3.9 MPa·m^{1/2}。

Wei 等^[29]利用流延、铺层及热压结合的方法成功制备出了 ZrO₂为界面的 ZrB₂-SiC 层状材料。在平行于铺层方向,材料的弯曲强度及断裂韧性分别为 (561±20) MPa 及 (14.1±0.3) MPa·m^{1/2},对于垂直于铺层方向,弯曲强度及断裂韧性分别为 (432±18) MPa 及 (5.8±0.3) MPa·m^{1/2}。与单纯的 ZrB₂-SiC 相比材料平行铺层方向的力学性能有较大的提高。其中主要的增韧机制主要归功于裂纹扩展过程的偏转及桥联,以及新生成的为裂纹增韧,这样可以大大提升裂纹扩展路径提高断裂功。

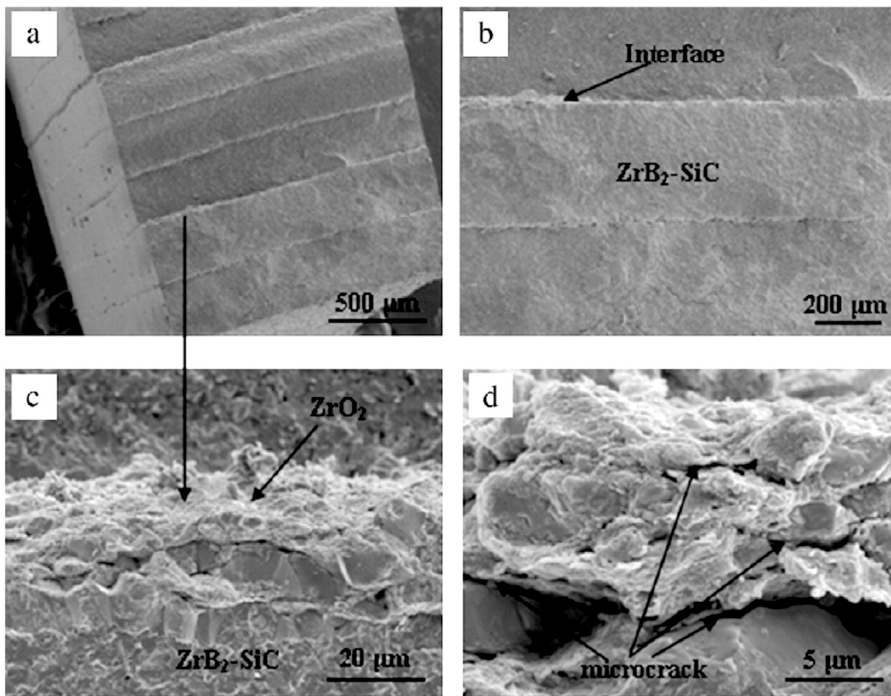


图5 层状 ZrB₂-SiC 材料的断口形貌 SEM 照片

Fig. 5 Fracture surface of laminated ZrB₂-SiC composites

2 结语

由于 ZrB₂较为难烧结,因此需要研究不同的制备

工艺来获得较为致密,性能优异的材料。传统的烧结制备工艺虽然较为成熟,但总会有一定的局限性,大

大的限制了 ZrB₂基超高温陶瓷的应用,因此需要尝试新的工艺及方法制备高性能的陶瓷材料。随着航空航天天的迅速发展,ZrB₂基超高温陶瓷材料必将会得到更为广阔的应用前景。

参考文献

[1] William G F, Hilmas G E. NSF-AFOSR joint workshop on future ultra-high temperature materials [R]. NSF Grant DMR-0403004, 2004

[2] Upadhyaya K Y, Hoffmann W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications[J]. Am. Ceram. Soc. Bull. 1997, 76 (12): 51-56

[3] Bronson A, Ma Y T, Mutso R. Compatibility of refractory metal boride/oxide composites at ultrahigh temperatures[J]. J. Elec. Soc., 1992, 139 (11): 3183-3196

[4] Clougherty E V, Pober R L, Kaufman L. Synthesis of oxidation resistance metal diboride composites [J]. Trans. Met. Soc. AIME., 1968, 242: 1077-1082

[5] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces; theoretical considerations and historical experience[J]. J. Mater. Sci., 2004, 39 (19): 5887-5904

[6] Kuriakose A K, Margrave J L. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures [J], J. Electrochem. Soc., 1964, 111 (7): 827-831

[7] Zhang Hui, Yan Yongjie, Huang Zhengren, et al. Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics; the effect of B₄C content [J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 559-562

[8] Zhang Guojun, Deng Zhenyan, Naoli Kondo, et al. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC composites [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(9) 2330-2332

[9] Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G, et al. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics [J]. J. Euro. Ceram. Soc., 2007, 27: 2729-2736

[10] Monteverde F. Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics; "in situ" synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite [J]. Comp. Sci. Tech., 2005, 65: 1869-1879

[11] Chown. The hot pressing of zirconium diboride. Science of ceramics [J]. The British Ceramic Society Academic Press., 1968, 4: 53-67

[12] Monteverde Bellosi. A Microstructure and properties of a HfB₂-SiC composite for ultra high temperature applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 331-336

[13] Guicciardi M S, Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 346: 310-319

[14] Coble R L, Hobbs H A. Sintering in investigation of boride compounds for very high temperature applications [R]. NTIS Report AD 428006, Edited by L. Kaufman, E. V. Clougherty. Federal Scientific and Technical Information, Springfield, VA, 1973: 82-100

[15] Kisliy P S, Zaverukha O V. Theory and technology of 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第2期

sintering, thermal, and chemicothermal treatment processes [J]. Powder Metallurgy of Metal Ceramics, 1970, 9(7): 549-551

[16] Cech B, Olivierus P, Sejbál J. Sintering of zirconium boride with activating additions [J]. Powder Metallurgy, 1965, 8 (15): 142-151

[17] Zhang S C, Hilmas G E, William G. Fahrenholtz. Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(2): 450-456

[18] Monteverde, Melandri C, Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30 vol. % SiC composite consolidated by spark plasma sintering [J]. Mater. Chem. Phys., 2006, 100 (2/3): 513-519

[19] Ipek Akin, Mikinori Hotta, Filiz Cinar Sahin, et al. Microstructure and densification of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29: 2379-2385

[20] 陈思敏, 杨雅慧, 郭启龙. ZrB₂基超高温陶瓷的强韧化研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2011, 177: 21-27

[21] Zhang X, Xu L, Han W, et al. Microstructure and properties of silicon carbide whisker reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramics [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(1): 156-161

[22] Martínez J J M, Rodríguez A D, Monteverde F, et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials [J]. J. Euro. Ceram. Soc., 2002, 22: 2543-2549

[23] Monteverde F, Bellosi A. Microstructure and properties of an HfB₂-SiC composite for ultrahigh temperature applications [J]. Adv. Eng. Mater., 2004, 6(5): 331-336

[24] Monteverde F, Bellosi A, Scatteia L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 485(1/2): 415-421

[25] Guo Wei Ming, Yang Zhen Guo, Zhang Guo Jun. Effect of carbon impurities on hot-pressed ZrB₂-SiC ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2011, 94(10): 3241-3244

[26] Fahrenholtz, Hilmas G E, Talmy I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90 (5): 1347-1364

[27] Rezaie A, Fahrenholtz W G., Hilmas G E. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC [J]. J. Mater. Sci., 2007, 42: 2735-2744

[28] Ran Songlin, Omer Van der Biest, Jef Vleugels. ZrB₂-SiC composites prepared by reactive pulsed electric current sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 2633-2642

[29] Wei Chun Cheng, Zhang Xinghong, Hu Ping, et al. Microstructure and mechanical properties of laminated ZrB₂-SiC ceramics with ZrO₂ interface layers [J]. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 30: 173-176

(编辑 任涛)