

# ZrB<sub>2</sub>基超高温陶瓷材料的抗热震性能

屈 强<sup>1</sup> 蔡正谊<sup>1</sup> 韩文波<sup>2</sup>

(1 中国运载火箭技术研究院研发中心,北京 100076)

(2 哈尔滨工业大学复合材料研究所,哈尔滨 150001)

**文 摘** 通过水淬法对原位合成与热压烧结制备的组分为 ZrB<sub>2</sub>-20%(体积分数,下同)SiC-6.05%ZrC 陶瓷材料的热震性能进行了研究。对比了不同热震温差、室温水(25℃)与沸水冷却环境、单次与五次循环热震次数以及高温氧化对原位合成试样抗热震性能的影响。计算了原位合成与热压烧结两种工艺制备的同组分试样的抗热震参数,结合试验结果探讨了材料的抗热震机理。结果表明,原位合成试样的抗热震性能优于热压烧结试样。

**关键词** 抗热震性能, ZrB<sub>2</sub>, 裂纹, 残余强度

## Thermal Shock Property of ZrB<sub>2</sub>-Based Ultra-High Temperature Ceramics

Qu Qiang<sup>1</sup> Cai Zhengyi<sup>1</sup> Han Wenbo<sup>2</sup>

(1 Research and Development Center, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076)

(2 Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** The thermal shock behavior of ZrB<sub>2</sub>-20%SiC-6.05%ZrC composites fabricated with in-situ method and hot-pressing was studied by means of quenching into water from high temperatures. The effects of thermal shock temperature differences, cool (25℃ of bath temperature) and boiling water as cooling medium, single and five cyclic shocks and high temperature oxidation on thermal shock resistance of samples fabricated through in-situ method were investigated. The thermal shock resistance parameters of samples fabricated through in-situ method and hot pressing were compared and then the mechanism of thermal shock resistance was also discussed. The results show that thermal shock property of in-situ sample was better than that of hot-pressing sample.

**Key words** Thermal shock resistance, ZrB<sub>2</sub>, Cracking, Residual strength

### 1 引言

超高温陶瓷材料一般是指过渡族金属的硼化物和碳化物及其二元和三元复相陶瓷,比如 ZrB<sub>2</sub>、ZrC、HfB<sub>2</sub>、HfC、TaC 等,所具有的良好的高温强度、抗氧化和抗热冲击等综合性能,能够胜任于包括高超声速长时飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境,其应用对象包括飞行器鼻锥、翼前缘、发动机热端等各种关键部位或部件<sup>[1~4]</sup>。

大量研究表明,向 ZrB<sub>2</sub> 中添加 SiC 作为第二相,不但可以有效地提高力学性能<sup>[5~7]</sup>,而且对改善抗氧化性能有显著作用<sup>[8~10]</sup>。然而,未来飞行器的热防护系统服役时不但需要满足力学和抗氧化性能的要求,还要能够承受外部温度突变引起的热应力,故有必要开展 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷材料的抗热震性能研究。

目前针对陶瓷材料的抗热震性能主要采用水淬法进行,根据临界热震温差评价抗热震性能的优劣。

超高温陶瓷材料大都具有很强的共价键,因而难于烧结致密化,目前制备超高温陶瓷材料的主要方法是热压烧结。为了得到致密化的材料往往需要高温高压的烧结环境,晶粒容易长大。原位合成工艺作为一种相对较新的方法制备超高温陶瓷材料,该工艺通过原始粉末之间的化学反应得到最终稳定的材料。在基体中反应生成的增强相热力学性能稳定并具有优良的力学性能,增强相与界面无杂质污染,能显著改善材料中两相界面的结合状况,界面结合强度高,材料具有优良的热力学稳定性和较好的承载能力。

本文主要采用原位合成与热压烧结制备组分相同 ZrB<sub>2</sub>-20%(体积分数,下同)SiC-6.05%ZrC<sup>[11]</sup>

收稿日期:2009-09-20

作者简介:屈强,1981 年出生,博士,主要从事热防护系统方面的研究工作。E-mail:quqianghit@gmail.com

的  $ZrB_2$  基超高温陶瓷材料,在不同的冷却介质、热震温差以及热震循环次数下进行抗热震测试,深入研究各种因素对材料抗热震性能的影响,以探讨其抗热震机理。

## 2 实验

### 2.1 抗热震实验材料

热压烧结与原位合成工艺制备  $ZrB_2$  基超高温陶瓷材料的具体过程见文献[12]。抗热震性能研究选取的四种材料分别为 1 900、1 850、1 800℃ 原位合成试样 ZSZ1900、ZSZ1850、ZSZ1800,1850℃ 热压烧结试样(HP1850)。四组试样的组分相同,均为  $ZrB_2 - 20\%SiC - 6.05\%ZrC$ 。

### 2.2 热物理性能测试

线胀系数测试是依据 GB/T 16535—2008 在美国 anter 公司生产的 MODEL 1252 热膨胀系数测试仪上进行测试,测试温度为 20~1 800℃。弹性模量与泊松比测试依据 ASTM E1876—99 在比利时 IMCE 公司生产 RFDA HTVP 1750—C 设备上采用动态测量方法——敲击共振法测试获得。

### 2.3 水淬热震试验

由于试样热震后其残余强度会显著衰减,所以残余强度法是测试材料抗热震性常用的方法之一[13~16]。采用水淬法,以残余强度为指标考核各种材料的抗热震性能。热震试样的尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm,表面磨平并用粒径约为 1 μm 的金刚石粉抛光。首先将试样放入设定好温度的马弗炉中保温 10 min,使试样受热均匀,然后迅速放入冷却介质中,完成一次热震。如需多次热震,则循环该步骤即可。试样清洗后用扫描电镜观察表面形貌,采用三点弯曲法测试残余强度,再用扫描电镜观察断口形貌。为了保证实验可靠性,每个温差至少取 5 个试样。热震后的样品在 80℃ 烘干后在室温下测定其残余强度。

为了研究冷却介质对原位合成试样抗热震性能的影响,对 ZSZ1900 试样分别以室温水与沸水为冷却介质中进行了单次热震,为了进一步研究循环次数对热震性能的影响,又在室水中进行了五次循环热震。热震温差选择为 300、400、500、600、900 和 1 200℃。

为了对比原位合成试样与热压烧结试样的抗热震性能。对试样 ZSZ1900、ZSZ1850、ZSZ1800、HP1850 以室温水为冷却介质进行了单次热震,热震温差分别选择为 300、400、500、600 和 900℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 冷却介质与循环次数对原位合成试样抗热震性能的影响

#### 3.1.1 冷却介质的影响

图 1 给出了热震后试样的残余强度随热震温差

的变化曲线。可以看到以沸水为冷却介质的试样的残余强度与初始强度相比没有变化,这主要是由于沸水对于试样的冷却完全靠汽化吸热,而室温水对于试样的冷却包括室温水升温和汽化两部分,所以沸水环境导致试样不能立即冷却。材料的抗热震性能受对流换热系数影响很大,沸水环境的对流换热系数低于室温水环境,弱化了热震对试样的影响程度。所以沸水不能准确的表征材料的抗热震性能。

以室温水为冷却介质的热震实验中,残余强度在热震温差为 400℃ 时急剧降低,表明该材料的临界热震温差介于 300~400℃。这一结果也与文献[17]中  $ZrB_2 - SiC$  的结果 385℃ 相似。而当达到材料的临界温差后,残余强度随着热震温差的进一步增大也不会继续降低。

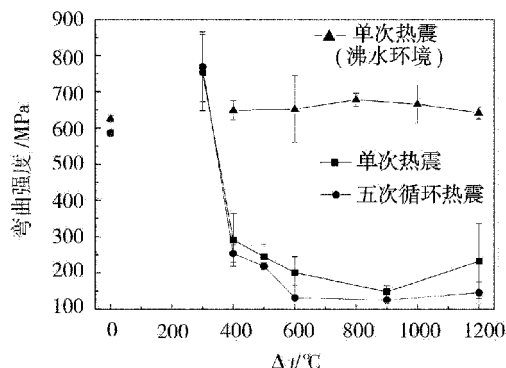
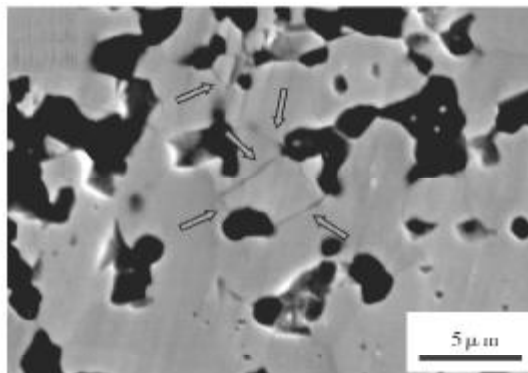


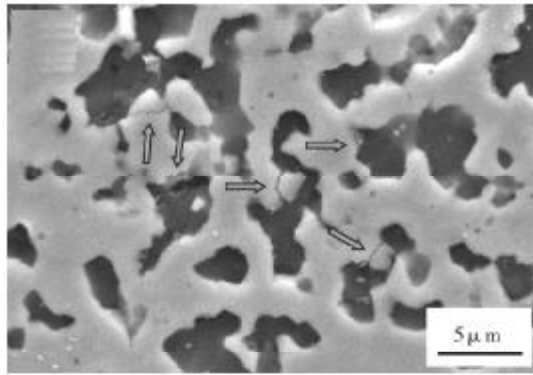
图 1 ZSZ1900 弯曲强度与热震温差曲线

Fig. 1 Flexural strength curves of ZSZ1900 thermally shocked as function of thermal shock temperature differences

图 2 给出了热震温差分别为 600 与 900℃ 的试样的扫描电镜照片,可以看出热震在试样表面形成了许多裂纹,而且这些裂纹都萌生于  $ZrB_2$  与  $SiC$  的界面处,且向  $ZrB_2$  晶粒内部延伸。这主要是因为  $ZrB_2$  线胀系数大于  $SiC$ ,所以在降温时  $ZrB_2$  晶粒内部受到拉应力而形成裂纹。



(a) 600℃



(b) 900°C

图2 ZSZ1900 单次热震后表面照片

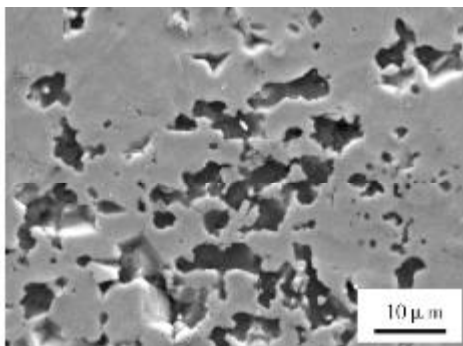
Fig.2 Polished cross sections of ZSZ1900 after thermal shock

### 3.1.2 循环次数的影响

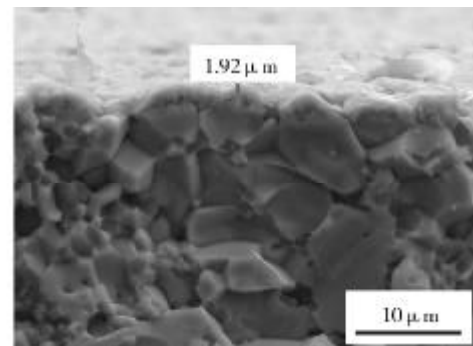
对比单次热震与五次循环热震结果,单次热震后弯曲强度明显下降,但是随着循环次数的增多强度并没有进一步下降。文献[18~19]表明,材料经历热

震试验后,其弹性模量也会显著降低,造成热震时在材料表面作用的热应力也显著降低,所以对材料的进一步损伤减小,使得残余弯曲强度没有进一步下降。

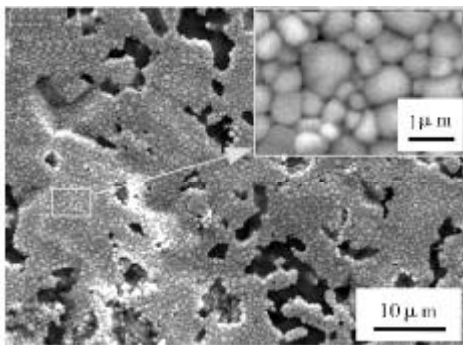
在残余强度随热震温差变化曲线中还发现无论是单次热震还是五次循环热震,热震温差为 1 200°C 试样的弯曲强度都高于 900°C。图 3 给出了热震温差为 900 和 1 200°C 试样的表面和断口扫描电镜照片,在图中可以发现试样在炉内加热时  $ZrB_2$  均发生了氧化,生成  $ZrO_2$  晶粒与  $SiO_2$  玻璃相。热震温差为 900°C 的试样表面氧化层厚度仅为 1.92  $\mu m$ ,而热震温差为 1 200°C 的试样表面氧化层厚度达到了 7~9  $\mu m$ 。生成的大量氧化物钝化了表面裂纹,降低了裂纹的敏感性。此外, $ZrO_2$  的弹性模量为 200 GPa,而内部基体材料的弹性模量为 517 GPa,所以表面氧化层会降低热震应力。表面  $ZrO_2$  的线胀系数为  $10.8 \times 10^{-6}/K$ ,高于内部基体材料的  $7.86 \times 10^{-6}/K$ ,所以冷却时会对内部基体产生压应力。这些因素都随着氧化层厚度的增加而有利于试样残余弯曲强度的提高。



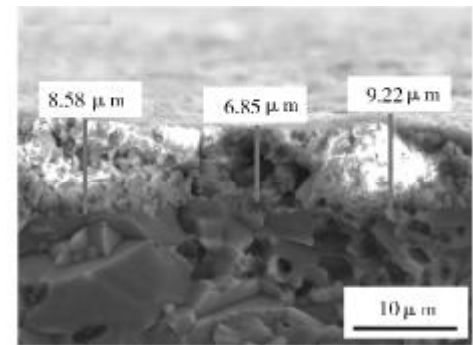
(a) 900°C 的表面形貌



(b) 900°C 的断口形貌



(c) 1 200°C 的表面形貌



(d) 1 200°C 的断口形貌

图3 ZSZ1900 单次热震后表面及断口照片

Fig.3 Polished and fracture cross sections of ZSZ1900 after thermal shock

### 3.2 不同制备方法抗热震性能的对比

图 4 给出了四种材料残余弯曲强度随热震温差的变化曲线。可见 ZSZ1850、ZSZ1800 和 HP1850 的残余强度在热震温差小于 400°C 时没有明显变化,当

热震温差增至 500°C 时残余强度急剧下降,说明 ZSZ1850、ZSZ1800 和 HP1850 的临界温差都在 400~500°C。而 ZSZ1900 的临界温差在 300~400°C。

在高于四组试样各自的临界温差环境进行热震

时,原位合成 ZSZ1850、ZSZ1800 和 ZSZ1900 三组试样相似,残余强度都趋于定值,没有明显变化,而热压烧结 HP1850 在高于临界温差进行热震,残余强度随热震温差的增大而进一步降低。可见在相同热震温差进行热震,热压烧结试样的损伤要高于原位合成试样,所以在高于临界温差热震后,热压烧结的残余弯曲强度最低。

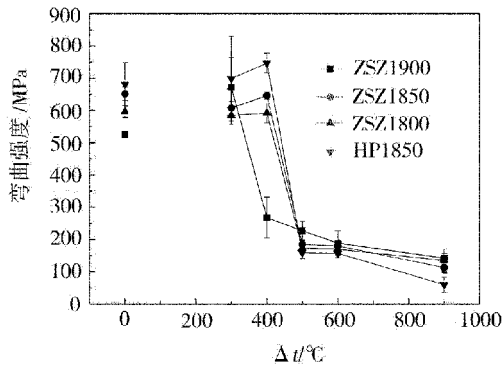


图4 四种材料弯曲强度与热震温差曲线

Fig.4 Flexural strength curves of samples thermally shocked as function of thermal shock temperature differences

### 3.3 抗热震机理与性能评价

陶瓷材料的抗热震性能研究始于 20 世纪 50 年代,至今已提出了多种评价理论<sup>[20~22]</sup>,但广为接受的

还是热震瞬时断裂和热震损伤两大类。热震瞬时断裂的度量采用临界温度函数,该温度就是引起临界热应力的临界温差,称之为抗热震参数  $R$ 。热震损伤是以弹性应变能和断裂能作为热震损伤的判据,导出材料的抗热震损伤参数  $R^IV$ ,其值越大,抗热震损伤能力越强。Hasselmann 从断裂力学观点出发建立了断裂开始和裂纹扩展的统一理论,建立了热震裂纹稳定因子  $R^{st}$ 。表 1 给出了四种材料用于计算抗热震参数的相关性能。表 2 中算出了几种热震评价的参数,其中  $R$  的计算结果与实验完全一致。ZSZ1900 的初始强度低,弹性模量大,所以  $R$  低于其他三个试样,所以 ZSZ1900 的临界温差在 300~400°C,而其他三组试样的临界温差在 400~500°C。 $R^IV$  与  $R^{st}$  表征了抗热震损伤能力和保持热震裂纹稳定的能力。四组材料中 HP1850 的抗热震损伤因子和热震裂纹稳定因子都是最低的。残余弯曲强度比值结果同样表明,热压烧结试样热震后降幅最大。根据断裂力学的知识,脆性材料的破坏主要包括裂纹的形核与扩展两个阶段。由于原位合成试样中存在大量的低界面能界面,所以所需的形核功要高于热压烧结试样。而材料抵抗裂纹扩展的能力与断裂韧性成正比,所以原位合成试样抵抗裂纹扩展的能力也优于热压烧结试样。

表 1 四种材料用于计算抗热震参数的相关性能

Tab.1 Relative properties of samples for calculation of thermal shock resistance parameters

| 试样      | 弯曲强度<br>/MPa | 断裂韧性<br>/MPa·m <sup>1/2</sup> | 弹性模量<br>/GPa | 泊松比  | 线胀系数<br>/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> | 致密度<br>/% |
|---------|--------------|-------------------------------|--------------|------|---|-----------|
| ZSZ1900 | 526          | 6.50                          | 517          | 0.15 | 7.00                                      | 99.6      |
| ZSZ1850 | 652          | 7.28                          | 527          | 0.13 | 6.94                                      | 99.0      |
| ZSZ1800 | 597          | 6.98                          | 297          | 0.22 | 6.92                                      | 97.2      |
| HP1850  | 681          | 5.65                          | 497          | 0.17 | 7.62                                      | 98.2      |

表 2 四种材料的抗热震参数

Tab.2 Thermal shock resistance parameters of samples

| 材料      | $R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} / K$ | $R^IV = \frac{\left(\frac{K_{IC}}{\sigma}\right)^2}{1-\nu} / \mu m$ | $R^{st(1)} = \left(\frac{\gamma}{\alpha^2 E}\right)^{1/2} / (\mu m^{1/2} \cdot K)$ |
|---------|--|---|--|
| ZSZ1900 | 123.54                                   | 179.65  | 1270.2   |
| ZSZ1850 | 155.09                                   | 143.30  | 1407.7   |
| ZSZ1800 | 226.57                                   | 175.25  | 2401.8   |
| HP1850  | 149.25                                   | 82.930  | 1055.1   |

注:1)计算  $R^{st}$  时, $\gamma$  根据 Irwin 等式转换为断裂韧性和弹性模量的函数, $K_{IC}^2 = 2\gamma E$ 。

图 5 给出了四组试样在热震温差 900°C 的表面形貌照片,可见裂纹扩展也与热震裂纹稳定因子结果一致,热压烧结试样中的裂纹扩展最严重,裂纹的深

度与宽度远高于原位合成试样。而 ZSZ1800 的热震裂纹稳定因子最高,产生的裂纹也最微弱,这是由于 ZSZ1800 中存在气孔,起了钝化裂纹、减小应力集中



的作用,热震裂纹形核及扩展受到抑制,所以适量孔

隙率有助于改善抗热震损伤性能。

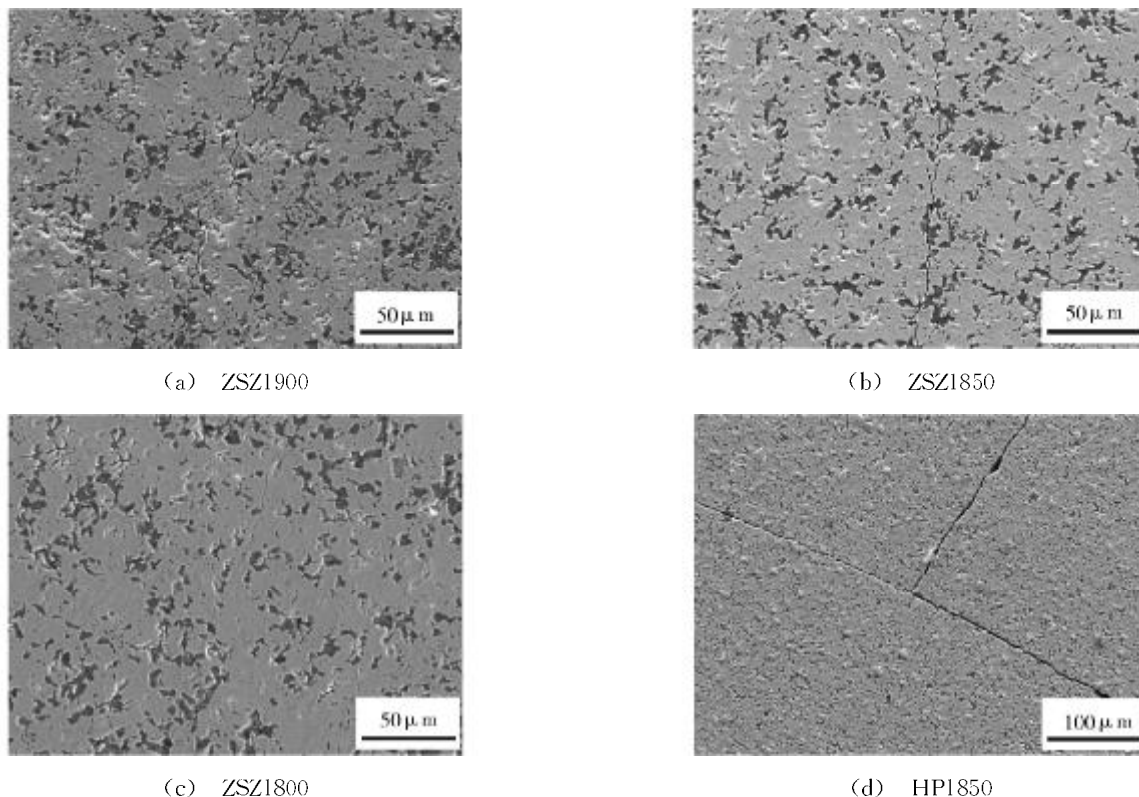


图5 热震在试样表面造成的裂纹  
Fig.5 Cracks induced by thermal shock

#### 4 结论

对于原位合成与热压烧结制备的  $ZrB_2 - 20\%$   $SiC - 6.05\%ZrC$  材料,在低于材料临界温差的热震温差进行热震试验时,材料的残余强度不降低,而在高于材料临界温差时,由于  $ZrB_2$  与  $SiC$  的线胀系数不匹配,而在  $ZrB_2$  晶粒内产生裂纹,残余强度显著降低。随着热震温差的进一步升高,原位合成试样的残余强度没有明显变化,热压烧结试样的残余强度会持续降低。由于单次热震后材料弹性模量降低,所以多次循环热震不会显著降低材料的残余强度。材料在热震前发生氧化有助于减弱热震对材料的损伤。原位合成试样的抗热震损伤能力和热震裂纹稳定能力明显好于热压烧结试样。试样中适量的孔洞能够钝化裂纹、减小应力集中,使热震裂纹形核及扩展受到抑制,有助于改善抗热震损伤性能。

#### 参考文献

- 1 Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007; 90(5): 1 347~1 364
- 2 Bronson A, Ma Y T, Mutso R. Compatibility of refractory metal boride/oxide composites at ultrahigh temperatures. *Journal of Electrochemical Society*, 1992; 139(11): 3 183~3 196

- 3 Scatteia L, Riccio A, Rufolo G. Ultra high temperature ceramic materials for sharp hot structures. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2005; 3 266: 1~16
- 4 Canel J, Zaman J, Bettembourg J. Composite zirconium silicides through an in-situ process. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006; 3(1): 23~31
- 5 Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 2003; 346: 310~319
- 6 Monteverde F. Beneficial effects of an ultra fine  $\alpha-SiC$  incorporation on the sinterability and mechanical properties of  $ZrB_2$ . *Applied Physics A*, 2006; 82: 329~337
- 7 Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 2004; 87: 1 170~1 172
- 8 Upadhyaya K Y, Hoffmann W P. Materials for ultra-high temperature structural applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 1997; 76(12): 51~56
- 9 Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2 000°C hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*, 2004; 39: 5 887~5 904

(下转第 36 页)