

超高温陶瓷的研究进展

郭强强 冯志海 周延春

(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 超高温陶瓷在极端环境中能够保持稳定的物理和化学性质,被认为是高超声速飞行器和大气层再入飞行器鼻锥和前缘最有前途的候选热防护材料。本文系统评述了超高温陶瓷(主要是过渡金属硼化物、碳化物和氮化物)在粉体合成、致密化、力学性能等方面的研究进展。对超高温陶瓷研究中存在的一些问题作出初步总结,希望对超高温陶瓷的进一步研究和应用起到积极的推动作用。

关键词 超高温陶瓷,粉体合成,致密化,力学性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.05.001

Progress on Ultra-High Temperature Ceramics

GUO Qiangqiang FENG Zhihai ZHOU Yanchun

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

Abstract Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) are regarded as the most promising thermal protective materials for the nose and leading edge of hypersonic or re-entry vehicles due to their stability of physical and chemical properties in extreme environment. The progress on UHTCs is reviewed in detail, including powder synthesis, densification and mechanical properties. Also, some problems exist in the material studies are preliminarily summarized. It is expected that this review will provide some guidance for stimulating further research and practical applications of the UHTCs.

Key words Ultra-high temperature ceramics, Powder synthesis, Densification, Mechanical property

0 引言

超高温陶瓷(UHTCs)通常指熔点超过 $3\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在极端环境中保持稳定的物理和化学性质的一类特殊陶瓷材料,通常包括过渡金属硼化物、碳化物、氮化物及其复合材料。极端环境一般指高温、反应气氛(如原子氧,等离子体等)、机械载荷和磨损等组成的综合环境。随着航空航天技术的迅猛发展和实现空天一体化的迫切需要,高超声速飞行器是近年来许多国家航空航天部门发展的重点领域。在长时间高超声速巡航、跨大气层飞行和大气层再入等极端环境下,飞行器机翼前缘和鼻锥等关键部件在飞行过程中与大气剧烈摩擦,产生极高的温度。如Falcon计划中机翼前缘的驻点区域温度可以超过 $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1],此

外火箭喷嘴口、吸气增强推进系统和发动机进气道在飞行过程中也要承受高热载荷和机械载荷。目前,极少材料能够在如此剧烈的氧化对流环境中保持结构和尺寸的完整性。因此,如何设计和制备有着良好的抗氧化性、抗烧蚀性、抗热震性并保持一定高温强度的超高温热防护材料成为新型空天飞行器亟待解决的重要技术问题。

目前有望在 $1\ 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度使用的材料一般有难熔金属材料、陶瓷基复合材料、C/C复合材料等。难熔金属材料密度高、加工性能和抗氧化性差,不适合作为高超声速飞行器鼻锥和前缘等部位的热防护材料。C/C复合材料是一种良好的结构/功能一体化材料,已成功用于制造导弹的弹头部件、航天飞机防

收稿日期:2015-05-20

作者简介:郭强强,1989年出生,硕士,主要从事超高温陶瓷材料的研究工作。E-mail:qqguo@outlook.com

热结构部件以及航空发动机的热端部件,但 C/C 复合材料在高温下容易发生氧化,这限制了它在超高温领域,尤其是在可重复使用飞行器上的应用。陶瓷基复合材料,特别是过渡金属硼化物和碳化物,由于具有高熔点、高硬度、高热导率和适中的热胀系数,具有良好的抗烧蚀性和化学稳定性,被认为是高超声速飞行器和再入式飞行器的鼻锥和前缘等部位最具前途的热防护材料^[2-3]。

总的来说,UHTCs 的生命周期一般包括两个阶段:制备和应用(图 1)^[4]。以硼化物 UHTCs 为例,在制备阶段,以过渡金属氧化物(MeO_2 ,如 ZrO_2 和 HfO_2)或过渡金属(Me ,如 Zr 和 Hf)和硼源化合物(如 B 、 B_2O_3 、 B_4C 等)为原料,利用化学反应合成过渡金属硼化物粉体(MeB_2 ,如 ZrB_2 和 HfB_2)。然后采用无压、热压或放电等离子烧结等方法将硼化物粉体制成块体材料。此外,采用反应热压烧结(RHP)的方法可以将粉体合成和致密化过程合二为一制备块体材料。在应用阶段,在由高温、反应气氛、载荷、烧蚀等因素所构成的极端环境下工作时(如长时间高超声速巡航、跨大气层飞行和大气层再入等), MeB_2 又易被氧化,生成 MeO_2 和 B_2O_3 ,如图 1 所示^[4]。在整个过程中,超高温陶瓷的制备和性能研究是超高温陶瓷更加深入研究和应用的基础,得到了研究者的广泛关注。

本文系统评述了超高温陶瓷(主要是过渡金属硼化物、碳化物和氮化物)在粉体合成、致密化、力学性能等方面的研究进展。初步总结了超高温陶瓷研究中的一些问题,希望对超高温陶瓷的进一步研究和应用起到积极作用。



图 1 硼化物 UHTCs 的生命周期^[4]

Fig. 1 Life cycle of diboride-based UHTCs

1 超高温陶瓷体系

为了能够在航空航天飞行器上应用,超高温陶瓷首先必须具有较高的熔点,其次还应具有较低的密度。在众多材料中,过渡金属硼化物、碳化物和氮化物较好的符合了这一要求(图 2),它们的熔点都在 3 000℃ 以上,其中密度较低的 ZrB_2 陶瓷(6.12 g/cm^3)更是得到了科研工作者的广泛关注。然而,除了高熔点和低密度外,在极端环境下服役的陶瓷材料还要在

高温强度、蠕变、热膨胀、抗氧化、抗热震和抗烧蚀等方面具有良好的性能。

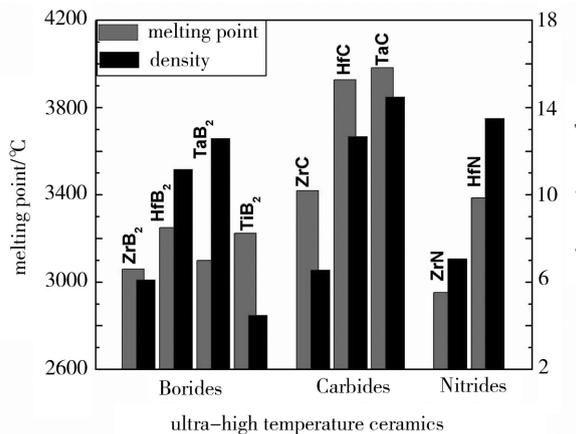


图 2 硼化物、碳化物和氮化物 UHTCs 的熔点和密度^[7]

Fig. 2 Melting point and density for borides, carbides and nitrides

1.1 硼化物陶瓷

超高温硼化物陶瓷主要有 HfB_2 、 ZrB_2 、 TaB_2 和 TiB_2 ,最近也有研究人员对 YB_4 陶瓷进行了研究。这些陶瓷材料都由较强的共价键构成,具有高熔点、高硬度、高强度、低蒸发率、高热导率和电导率等特点。

硼化物陶瓷中 ZrB_2 和 HfB_2 是目前研究最为广泛的 UHTCs,抗氧化性较差是限制其广泛应用的主要障碍。研究表明在 $\sim 1\ 100^\circ\text{C}$ 以下 ZrB_2 表面会形成具有保护性的液态 B_2O_3 层, $\sim 1\ 100^\circ\text{C}$ 以上 B_2O_3 便开始蒸发,当温度接近 $1\ 860^\circ\text{C}$ 时, B_2O_3 层便出现大的孔洞和通道,使 ZrB_2 表面发生氧化。通过添加 SiC 制备的 ZrB_2 -SiC 复合材料有着更好的综合性能,如较高的二元共晶温度、良好的热导率、良好的抗氧化性能以及较高的强度^[5-8]。 ZrB_2 -SiC 复合材料在高温氧化时材料表层会形成硼硅酸盐保护层,该保护层可以保持其抛物线氧化规律到超过 $1\ 600^\circ\text{C}$ 。一些添加物,如 $MoSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 TaB_2 等,也被用作提高 ZrB_2 和 HfB_2 抗氧化性的第二相,主要是由于添加这些第二相后高温下材料表层形成了高熔点玻璃相,阻止了氧气向材料内部的扩散^[7]。具有纤维独石结构的 ZrB_2 -SiC 陶瓷最大温度变化范围为 $\sim 1\ 400^\circ\text{C}$ 时也不发生破坏,表现出良好的抗热震性^[9]。此外,NASA 最近批准了关于 SiC 增强硼化物 UHTCs 专利转让的决定,并寻求工业生产和商业上的合作,可见该体系 UHTCs 研究的成熟,未来可能有望用于民用领域^[10]。

TiB_2 具有良好的机械性能、耐磨、耐高温、化学稳定性好,尤其是较低的密度和热膨胀系数,使得 TiB_2 在航空航天领域有着很大优势。在过去几十年里,科研人员主要致力于 TiB_2 的致密化、提高断裂性和高温性能的研究。纯相 TiB_2 在 400°C 氧化形成 $TiBO_3$,随后 $TiBO_3$ 进一步和 O_2 发生反应形成 TiO_2 和 B_2O_3 。

由于 B_2O_3 在高于 900°C 时即开始挥发,块体表层的多孔 TiO_2 不具备保护性^[11]。通过添加含 Si 烧结助剂或第二相,如 Si、SiC、 $MoSi_2$ 、 Si_3N_4 等,可以使其在高温下生成熔点较高的硼硅酸盐覆盖在材料表面,从而提高材料的抗氧化性。如添加 2.5wt% 的 Si_3N_4 可以使 TiB_2 保持抛物线氧化规律至 1200°C , 添加 20vol% ~ 25vol% 的 SiC 可以使材料的使用温度提高到近 2000°C ^[12]。

YB_4 的熔点高达 2800°C , 氧化产物为 Y_2O_3 , 其熔点也高达 2145°C 。此外 YB_4 还具有较低的密度 (4.36 g/cm^3) 和较低的弹性模量 (350 GPa), 因此 YB_4 被认为是很有前途的超高温热防护材料。以往对 YB_4 的研究主要局限于其晶体结构以及物理性能, 如辐射性能、电性能、磁性能和中子吸收性能等。 YB_4 粉体还没有商业化生产, 也很少有报告研究其合成方法。最近, B_4C/C 热还原法被用来合成 YB_4 。Zaykoski 等^[13] 使用 Y_2O_3 和 B_4C/C 在 1800°C 加热 2 h 来合成 YB_4 , 然而在反应中会有少量 YBO_3 和 YB_2C_2 等杂质。他们还在 1800°C 和 20 MPa 的氩气环境下, 用热压法制备了几乎完全致密的 YB_4 块体材料并测试了相关性能。Li 等人^[14] 用 Y_2O_3 和 B_4C 为原料制备了纯净的 YB_4 陶瓷粉体, 并研究了温度和起始原料比例对反应的影响。对于 YB_4 块体材料和复合材料的力学性能(弹性模量、断裂韧性等)、抗氧化、抗烧蚀和抗热震等方面的研究还少有报道。

1.2 碳化物陶瓷

碳化物陶瓷中,能够在超高温环境下应用的有 ZrC 、 HfC 、 TaC 和 TiC 等。这类陶瓷有着非常高的熔点,在升温或降温过程中不发生固态相变,还有着较好的抗热震性和较高的高温强度,但碳化物 UHTCs 的断裂韧性较低,抗氧化性能差。

在碳化物 UHTCs 之中, ZrC 价格便宜并且具有高熔点、高硬度、优良的导电性、导热性等性能,是非常有前景的材料。纯相 ZrC 在高温时抗氧化性能较差,在空气中加热到 800°C 开始严重氧化,形成 ZrO_2 和 C,随着温度升高到 1100°C , C 继续和氧气反应生成 CO 或 CO_2 。 ZrC 表面的氧化层具有两部分:含 C 量低的疏松多孔的外层和含 C 量高的内层,这种氧化层并不能阻止氧的扩散,因此纯相的 ZrC 抗氧化性能较差。 ZrC 一般与其他材料复合使用,如 $ZrC-MoSi_2$ 、 $ZrC-ZrB_2$ 、 $ZrC-SiC$ 、 $ZrC-ZrO_2$ 和 $ZrC-Mo$ 等,第二相添加剂在提高 ZrC 的抗氧化性和烧结性能的同时,还能够有效的抑制基体晶粒的长大并引入残余应力,提高材料的强度和韧性。如 Haga 等人^[15] 在碳管炉中氩气和一氧化碳气体保护下, $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ 制备了 $ZrC-ZrO_2$ 复合材料,当 ZrO_2 含量为 40vol% 时,弯

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 5 期

曲强度和断裂韧度达到最高值,分别为 320 MPa 和 $5.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

HfC 陶瓷有着较高的熔点和硬度、相对低的线胀系数,较好地满足了极端条件下的使用要求,缺点主要是抗氧化性能较差。 HfC 在 1400°C 以下受化学反应控制,其氧化层包括外部有孔层和内部无孔层,有孔层厚度随氧化时间呈线性增加,无孔层碳含量高于有孔层;在 $1400\sim 2060^\circ\text{C}$ 时为气体扩散控制阶段。为了改善抗氧化性, Courtright 等人^[16] 通过添加 Ta 和 Pr 来提高 HfC 的抗氧化性。加入 Ta 在 1800°C 测试时,内层氧化为 HfO_2 , 外层氧化为 Ta_2O_5 ; 温度高于 1800°C 时,内层为 HfO_2 , 外层为致密的 $Ta_2Hf_6O_{19}$, 提高了其抗氧化能力;通过加入 Pr, 在高温下氧化生成 $Hf_2Pr_2O_7$ 结构也同样能提高其抗氧化能力。 HfC 还可以被用作 C/C 复合材料的热防护涂层,提高其抗烧蚀性能。

TaC 由于有着高熔点、低密度、高硬度和良好的高温性能,已经在切削工具、电子材料、研磨材料、导弹结构材料、固体火箭发动机喉衬材料等领域得到广泛应用,尤其是其良好的抗烧蚀性、抗热震性能使其在超高温热防护领域有着广泛的前景。但是 TaC 本身韧性差、抗氧化性能差,其实际应用在很大程度上受到了限制。Desmaison-Brut 等人^[17] 的研究表明在 $750\sim 850^\circ\text{C}$, TaC 表面会生成多孔的 Ta_2O_3 (熔点 1872°C), 无法抑制氧的扩散。但在相同条件下, HfC 表面会生成熔点较高的 HfO_2 和致密的化合物 HfO_xC_y , 相比而言 HfC 具备更好的抗氧化性。在较低的氧分压下, TaC 的抗氧化性能更好,因为氧分压较低时, HfC 表面会形成 HfO_2 , 而 TaC 表面则不会氧化。对于 TaC 在高温条件下的氧化机理还要进一步的探究。

1.3 氮化物超高温陶瓷

氮化物超高温陶瓷如 ZrN 、 HfN 和 TaN 也有着良好的性能。过渡金属氮化物都有着较高的熔点,并且此类难熔氮化物的熔点还与环境气压有关。例如, HfN 在 0.1 MPa 下的熔点是 3390°C , 而在 8.0 MPa 时熔点为 3810°C 。在 ZrN 和 TiN 中也存在类似现象^[18-20]。由于火箭发动机推进系统工作时会产生很高的压力 ($10\sim 20\text{ MPa}$), 因此这些难熔金属氮化物可以做成相关部件以满足使用要求。然而,并不是所有难熔氮化物都适合在高温高压的氧化环境下工作。例如 Ti、Nb、Ta 及其化合物在氧化时形成的氧化物的熔点都相对较低 (Ta_2O_5 熔点最高为 1887°C), 在高温高压和冲击载荷等多种因素的作用下,材料表面的氧化物极易熔化并从材料表面除去,烧蚀率大大提高。

过渡金属氮化物在切削工具表面硬化层上也有

着重要的应用。Leverenz 等人^[21]的研究表明,与 TiC 和 TiN 相比,HfN 由于具有较高的热硬度和抗氧化性、更好的化学惰性和与基体材料匹配的热胀系数,因此更加适合用来做 WC-Co 工具的涂层。Desmaison-Brut 等人^[22]制备了气孔率为 5% 的 HfN 陶瓷,测得其室温下的弯曲强度为 350 MPa,弹性模量为 420 GPa。对于 ZrN 陶瓷,Alexandre 等人^[23]测得 2% 气孔率的 ZrN 陶瓷室温下的弯曲强度为 330 MPa,弹性模量为 380 GPa。

与超高温硼化物和碳化物陶瓷相比,对于氮化物 UHTCs 抗氧化性能的研究相对较少。Suni 等人^[24]研究了厚度为 250 nm 的 HfN 薄膜在干燥和潮湿环境下 450 ~ 800℃ 的抗氧化性能。研究发现,在干燥条件下,HfN 薄膜氧化遵循抛物线规律,XRD 测试表明氧化产物是 HfO₂,其氧化受氧气的扩散控制。而在潮湿的环境中,其氧化过程则更加复杂。Desmaison 等人^[22]采用热等静压烧结法(HIP)制备了相对密度为 96% 的 HfN 陶瓷,并用热重法研究了氧分压为 20 ~ 100 kPa、755 ~ 950℃ 的氧化行为。研究表明,当温度高于 800℃ 时,HfN 开始氧化,其氧化遵循线性规律,并且随着氧分压的增加氧化速率更快。在较高的温度下,其氧化产物是一层多孔的 HfO₂层。Caillot 等人^[25]研究了厚度为 30 μm 的 ZrN 薄膜在氧分压为 6.67 ~ 66.7 kPa,温度为 550 ~ 700℃ 下的氧化,发现其氧化过程遵循线性规律,氧化层中含有 Zr 和 ZrO₂。

2 粉体合成研究

通过比较可以发现,UHTCs 粉体(包括 MeB₂、MeC、MeN 等)的合成方法有很多相似之处,例如 UHTCs 粉体大都可以采用直接合成法、碳热还原法、高温自蔓延法、机械合金化法、陶瓷前躯体裂解法、液相法等来合成(图 3)。

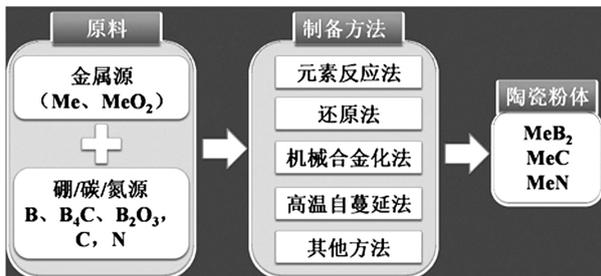


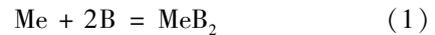
图3 UHTCs 粉体的合成方法^[4]

Fig. 3 Methods for synthesis of UHTCs

2.1 元素反应法

元素反应法[反应(1)]是合成 MeB₂的最简单的方法,也是最早开始研究的方法。过渡金属的高氧亲和性要求反应必须在惰性气体或者真空下进行,以避免产生氧化物杂质。此外,反应(1)是高度放热反应

(298 K 时合成 ZrB₂和 HfB₂的 ΔG_{rxn}分别为-318 和-325 kJ),反应放出的热可以达到 Zr 和 Hf 的熔点(分别为 1 850℃ 和 2 225℃)并引发自蔓延反应,因此也可以用自蔓延高温合成(SHS)来合成 MeB₂。SHS 法合成的粉体缺陷含量高,有利于陶瓷的致密化过程。反应(2)是合成 MeC 的方法之一,该方法获得的 MeC 粉体纯度较高,方法简单,但是由于该方法制备的粉体粒径较粗,并且 Me 金属单质成本高,细 Me 粉体活性高易燃烧,因此该方法并不适合工业化生产 MeC 粉体。反应(3)是用氮化金属法制备过渡金属氮化物的化学方法之一,如使用 N₂可以在 1 600℃ 左右,用石墨、碳黑或金属镁等还原剂来实现氮化^[26],但是这一反应也存在缺点,如反应温度高、时间长、获得的粉体粗大。



2.2 还原法

还原法是目前商业高纯 UHTC 粉体(主要为硼化物和碳化物)的主要合成方法,包括硼热还原法、碳热还原法、碳/硼热还原法等,合成的粉体粒径尺寸范围在亚微米到若干微米之间。图 4 是目前过渡金属硼化物粉体的几种主要合成路径。



图4 硼化物粉体的合成方法^[4]

Fig. 4 Methods for synthesis of borides

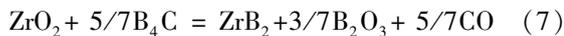
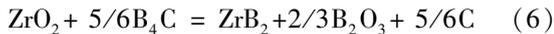
2.2.1 碳热还原法

反应(4)是合成 MeB₂粉体的碳热还原反应方程式。在这一反应中,由于 B₂O₃具有挥发性,在反应过程中会挥发,这就要求在反应中加入过量的 B₂O₃。Karasev^[27]研究了 B₂O₃含量对合成 ZrB₂粉体中 C 杂质含量的影响,发现当 B₂O₃过量 10wt% ~ 30wt% 时,可以获得较纯的 C 含量低于 1wt% 的 ZrB₂粉体;当 B₂O₃过量 1.80wt% ~ 200wt% 时,B₂O₃挥发速率加快,得到的产物中 C 杂质含量较高;当 B₂O₃过量 300wt% ~ 400wt% 时,又可以获得含碳量较低的 ZrB₂粉体。从经济性方面考虑,一般采用 B₂O₃过量 10wt% ~ 30wt% 来合成 ZrB₂粉体。



2.2.2 碳/硼热还原法

反应(5)用 B_4C 代替 B_2O_3 作为硼源来合成 MeB_2 粉体。然而,在化学反应的进程中通常会有多个中间反应。Zhao 等^[28]根据热力学计算发现,在合成 ZrB_2 粉体时,存在中间过程反应(4)和(6)。当温度低于 $1\ 540^\circ\text{C}$ 时,反应(6)更易进行,当温度高于 $1\ 540^\circ\text{C}$ 时,反应(4)更易进行。一些文献还报道反应(7)也存在于这一制备过程中。热力学计算和实验结果都表明,碳/硼热还原法[反应(5)]完全进行温度必须高于 $1\ 500^\circ\text{C}$ 。此外,由于中间产物 B_2O_3 的挥发,会导致硼源不足,最终的产物中可能会含有 ZrC [反应(8)]。一种可行的避免 ZrC 形成的方法就是使 B_4C 过量,同时降低 C 含量。Guo 等^[29]用 B_4C 过量 20wt% ~ 25wt% 的原料在 $1\ 650 \sim 1\ 750^\circ\text{C}$ 加热 1 h 制备了较纯的 ZrB_2 。研究发现,尽管会产生 ZrC 中间产物,但是在温度高于 $1\ 650^\circ\text{C}$ 时, ZrC 会和过量的 B_2O_3 反应生成 ZrB_2 [反应(9)]。

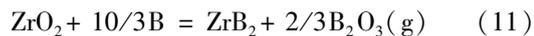


在工业上反应(8)被用来合成 ZrC 陶瓷粉体,通过热力学计算,反应(8)在常压下的起始反应温度为 $1\ 620^\circ\text{C}$,而 Zhu 等人^[30]得出在压力为 13 Pa 时反应(8)的起始反应温度为 $1\ 166^\circ\text{C}$;Guo 等人^[29]得出在 11 Pa 时,该反应的起始反应温度为 $1\ 065^\circ\text{C}$,由此可见,较高的真空度是在较低温度下制备 ZrC 粉体的重要条件。此外,该方法也可以用来合成 HfC 。

2.2.3 硼热还原法

使用 B 单质作为硼源可以大大降低甚至消除合成粉体中的碳化物和碳杂质。常见的硼热还原反应方程如式(10)和(11)所示^[31-32]。需要注意的是,如果是按照反应(10)进行原料配比,其反应过程实际是一个两步反应过程。首先是进行反应(11),然后进行反应(12)或(13)。由反应方程式可以看出,当摩尔比例 B/ZrO_2 在 10/3 和 4 之间时,都可以用硼热还原法合成 ZrB_2 粉体。硼热还原反应法虽然减少了碳化物和碳杂质含量,但是却会产生氧化硼杂质。除去氧化硼杂质的方法包括用热水洗和在高于 $1\ 500^\circ\text{C}$ 的温度下加热挥发,而后者被认为是用硼热法合成纯净 ZrB_2 的方法之一。Zou 等人^[33]比较了分别用 B_4C 、 B_4C/C 和 B 还原 ZrO_2 合成的 ZrB_2 粉体,发现用硼热还原制备的 ZrB_2 氧含量更高,并且还会影响后期制备的块体材料的室温和高温力学性能。同样, HfB_2 也可以用此方法合成^[34]。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 5 期



2.2.4 碳化硼还原法

碳化硼还原法是合成过渡金属硼化物粉体的另一种有效的方法。以 ZrB_2 为例,反应(7)表明 ZrO_2 和 B_4C 反应生成了 ZrB_2 和气态氧化物。Zou 等人^[33]比较了用 B_4C/C [反应(5)]、 B_4C [反应(7)]和 B[反应(11)]做还原剂的三种方法在真空环境下 $1\ 600^\circ\text{C}$ 加热 1.5 h 制备的 ZrB_2 粉体,结果如表 1 所示。

表 1 采用三种方法制备的 ZrB_2 粉体的相关参数

Tab.1 Relevant parameters of ZrB_2 powders synthesized by three different routes

| 粉体 | 颗粒尺寸/ μm | 碳含量/wt% | 氧含量/wt% |
|----------|---------------------|---------|---------|
| B_4C/C | ~0.85 | 0.2 | 0.51 |
| B_4C | ~1.05 | 0.1 | 0.46 |
| B | ~1.63 | 0.05 | 1.02 |

可见,碳化硼还原法合成的 ZrB_2 粉体颗粒尺寸小,碳杂质含量和氧化物杂质含量低。此外,一些报道也表明采用碳化硼还原法合成粉体的所需要的加热温度比其他两种方法的温度都要低^[7]。最近也有报道采用碳化硼还原法制备 YB_4 粉体[反应(14)]。Li 等^[14]以 Y_2O_3 和 B_4C 为原料,在 $1\ 750^\circ\text{C}$ 煅烧然后酸洗的方法得到了纯净的 YB_4 粉体。该方法与用硼热还原法、硼/碳热还原法相比,成本更低,合成的粉体更纯,粉体粒径小。



2.3 机械合金化法

机械合金化法(MA)是利用球磨机的快速转动使原料粉末之间以及粉末和硬球之间发生剧烈的碰撞,粉末颗粒不断产生冷焊、断裂,使得粉末颗粒中原子发生扩散,从而得到合金化粉末的一种粉末制备技术。该方法工艺简单、获得的粉体尺寸小并且活性高,缺点是粉体制备需要的时间较长,而且容易引入杂质。

Tsuchida 等^[35]通过控制 $Zr/B/C = 1/1/1$,使用一种改良的机械合金化法,分别在 800 和 $1\ 000^\circ\text{C}$ 氩气环境下制备了 ZrC 和 ZrB_2 粉体。Mahday 等人^[36]以 Zr 粉(99.9%, ~150 μm)和 C 粉(~43 μm)为原料,以氩气为保护气氛,采用高能球磨法合成了 ZrC 粉末。当高能球磨的时间为 72 h 时,可以获得非化学计量比的 $ZrC_{0.8}$,粉体粒径尺寸为 ~5 nm。

2.4 高温自蔓延法

高温自蔓延合成法(SHS)是指在没有外加热源

的条件下,利用粉体之间发生化学反应放出的热量来维持后续反应合成过程的一种粉体合成方法。该方法的优点是节约能源、效率高、成本低、产物烧结活性高。缺点是反应速度快、温度高、反应进程无法控制、合成的粉体杂质多。

Radev 等^[37]以 Zr 和 B 为原料在氩气环境中用 SHS 法合成了 ZrB_2 粉体,但合成的粉体中含有过量的 B 元素。Lee 等^[38]用 $ZrO_2-B_2O_3-Fe_2O_3-Al$ 体系,采用 SHS 方法合成了 ZrB_2 粉体,由于铝热反应会产生很大的热量和很高的温度,因此可以在较短的时间内得到 ZrB_2 粉体。Camurlu 等^[39]用单质 Zr 和 B 作为初始原料,通过 SHS 法制备得到了纳米 ZrB_2 粉末,额外添加 5%~10% NaCl 有助于降低反应的绝热温度,改善晶粒尺寸及均匀性。Tsuchida 等人^[40]以 Zr 粉(98%, <150 μm)和天然石墨(97%, ~5 μm)为原料采用 SHS 法制备了 ZrC 粉体。研究发现,碳含量对 ZrC 粉体的形貌有很大影响,混合原料中碳的摩尔分数最佳范围是 50%~60%。

2.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用金属有机或无机盐的前驱体溶于溶剂中形成均匀的溶液,然后进行水解、缩聚等反应生成均匀、稳定的溶胶体系,再经陈化、干燥处理制备粉体的方法。该方法制备的粉体纯度高、粒径小、合成温度低,但是原料成本高而且对人体有一定危害、操作复杂、生产周期长。Li 等人^[41]用无机盐溶胶-凝胶法在较低温度下制备了粒径 ~50 nm 的 ZrB_2 超细粉体。Chen 等人^[42]利用水热反应法在 600 $^{\circ}C$ 制备了粉体粒径为 ~25 nm 的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体。Gosset 等人^[43]用正丙醇锆、乙酸和蔗糖为原料,在 1 400~1 800 $^{\circ}C$ 热处理制备了粉体粒径为 90~150 nm 的 ZrC 粉体,该粉体的氧含量为 3at%~8at%。

3 致密化研究

影响超高温陶瓷(UHTCs)烧结致密化的因素通常包括原料粉体、烧结方法、烧结制度和烧结助剂。原料粉体对烧结致密化有很大影响,通常粉体粒径越小、纯度越高,越有利于致密化。在烧结过程中,UHTCs 颗粒表面的氧化物也是阻碍致密化过程的重要因素,这是由于颗粒表面的氧化物杂质充当了原子扩散的快速通道,使得颗粒在材料致密化前就快速粗化。因此,要想获得致密的 UHTCs 块体材料,需要原料粉体中具有较低的氧化物杂质。

UHTCs 具有很强的共价键和低的晶格扩散系数^[44],这导致单相的 UHTCs 很难烧结且致密化,一般都要采用特殊的烧结方法和烧结制度。UHTCs 的制备方法一般包括热压烧结(HP)、放电等离子烧结(SPS)、反应热压烧结及无压烧结等。为了制备较为

致密的块体材料,在烧结过程中一般还要添加烧结助剂。烧结助剂可以是金属也可以是陶瓷,一般分为两类:(1)液相烧结助剂,在一定温度下形成液相加快原子扩散;(2)固相烧结助剂,为了除去颗粒表面的氧化物而促进烧结的烧结助剂。

3.1 烧结方法

3.1.1 热压烧结

热压烧结(HP)是指在对原料粉体施加一定压力的同时加热烧结,这一方法是最早研究并得到应用的致密 UHTCs 烧结方法。但该方法受粉体纯度的影响较大,制备的块体材料晶粒容易长大,并且可能产生微小的裂纹,一般适合加工形状简单的 UHTCs 构件。在实际应用中,为了降低烧结温度,一般要加入一定量的烧结助剂来加快传质过程。通过加入一定量的烧结助剂,硼化锆基 UHTCs 热压烧结温度一般为 1 650~2 250 $^{\circ}C$,压力一般为 20~50 MPa。

采用热压烧结方法制备 UHTCs 时,为了进一步降低烧结温度,可以采用粒径较小的原料粉。例如,起始颗粒尺寸为 10 μm 的 HfB_2 用 HP 法在 2 160 $^{\circ}C$ 、27.3 MPa 下经过 180 min 烧结,其相对密度 < 95%^[45],而通过进一步粉碎将起始颗粒尺寸降低到 2 μm ,然后在 1 900 $^{\circ}C$ 、32 MPa 热压 45 min 即可获得几乎完全致密的 HfB_2 陶瓷^[46]。

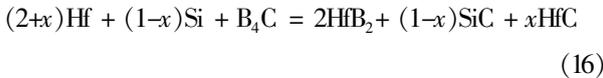
在用热压法制备块体陶瓷时,很多研究者还通过添加烧结助剂来提高烧结的致密性、陶瓷的抗氧化和抗热震性能。Fenter^[47]综述了很多组分,最重要的是含有 20vol% SiC 和 18vol% SiC + 10vol% C 的硼化物陶瓷。此外,Ni、AlNi、 Si_3N_4 、 $MoSi_2$ 、 Ta_5Si_3 等也被用作烧结助剂。较小的起始颗粒度和添加剂在烧结过程中控制了晶粒生长,产生液相或者形成固溶体,降低了烧结温度和需要的外压,如 Ni 使烧结温度降低到 1 600 $^{\circ}C$ 。但尽管如此,还是需要 20~50 MPa 的压力^[48]。

3.1.2 反应热压烧结

利用高温下粉料发生某种化学反应进行的热压烧结工艺称为反应热压烧结(RHP)。该方法在烧结过程中,除了以原料粉体表面自由能的降低和外加机械作用力为推动力以外,还加上一种化学反应能作为烧结的激活能或推动力,从而降低了烧结温度并得到致密的块体材料。此外,反应热压烧结由于省去了合成粉体之一中间步骤,很大程度上节约了成本并提高了研究效率。然而,一些研究也发现采用 RHP 法制备块体材料时,晶粒在低于致密化的温度可能会粗化从而阻止了致密化过程的进行。

RHP 一般包括原位反应和致密化两个过程。原位合成与致密化过程的合并被用来制备 ZrB_2 - 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 5 期

SiC^[49-50]和HfB₂-SiC^[51]。这些反应包括前驱体粉体(Zr、B、SiC)的反应和更多复杂的取代反应:



SiC对获得致密陶瓷的温度和其最终的微观结构有着很大影响。以Zr、B、SiC作为原料,用RHP法在1650℃下可以获得相对密度为95%的ZrB₂-SiC陶瓷,晶粒尺寸为~0.5 μm。Zhang等^[49]在1900℃制备了高致密度的ZrB₂-SiC复合陶瓷,晶粒尺寸为3~10 μm。

3.1.3 无压烧结

无压烧结(PS)的优点在于可以获得大尺寸、净尺寸和形状复杂的部件,是制备UHTCs材料最有应用前景的致密化方法。PS法的缺点是获得的陶瓷相对密度较低,提高相对密度主要有两种途径:降低原料粉体的颗粒尺寸和采用适当的烧结助剂。纯净硼化物由于较强的共价键,其晶界扩散和体内扩散通常需要在1800℃以上才可以进行。氧化物或金属杂质虽然可以提高致密化的驱动力,但是也促进了晶粒和孔洞的生长,这使得最大相对密度限制在95%以下。目前由于商业化的UHTCs粉体氧含量一般比较高,并且颗粒尺寸大多在微米级,所以如何用PS法制备致密的UHTCs困扰了研究人员很长时间。早期研究表明,纯相硼化物不能通过无压烧结达到完全致密化,因为六方晶体结构的陶瓷晶粒会各向异性生长并产生孔洞。然而,Baumgartner和Steiger^[52]用亚微米级的粉体在2000~2100℃成功烧结相对密度>99%的TiB₂。除了细的起始颗粒度促进了致密化外,Baik和Becher^[53]还发现将氧含量减低到≤0.5wt%可以使致密化过程中不发生严重的晶粒和孔洞增长。

无压烧结一般需要添加适当的烧结助剂,包括液相烧结助剂(Ni、Re、Co、Fe、Mo、MoSi₂和ZrSi₂)和活性烧结助剂(B₄C、WC和C等)。Sciti等人^[54]添加20vol% MoSi₂,在1850℃下获得完全致密的ZrB₂。Chamberlain等人^[55]研究发现添加少量WC(2vol%),在2150℃烧结540 min可获得相对密度>98%的ZrB₂。XRD分析表明,W和C取代了ZrB₂晶格位置。热力学分析表明WC或B₄C还原了ZrO₂,原料粉体颗粒表面的氧化物杂质(B₂O₃和ZrO₂)除去后,有利于ZrB₂的致密化同时减小了晶粒尺寸。周等^[56]用钇铝石榴石(YAG)为烧结助剂,采用PS法制备了ZrB₂-SiC复合材料。研究表明,当添加9vol% YAG时,在1800℃下烧结可以获得97.1%相对密度的ZrB₂-SiC复合陶瓷,其弯曲强度为296

MPa,断裂韧度为5.6 MPa·m^{1/2}。Wang等人^[57]通过球磨48 h制备了纳米TiB₂和TiC粉体,并以此为原料用PS法制备了相对密度大于98%的TiB₂-TiC陶瓷,获得的复合陶瓷材料的硬度为14~18 GPa,弯曲强度为325~570 MPa,断裂韧度为3~5 MPa·m^{1/2}。

3.1.4 放电等离子烧结

放电等离子烧结(SPS)也是UHTCs材料致密化研究的重要方法之一。SPS法利用直流脉冲电流瞬间放电产生的等离子体,使原料粉体颗粒均匀加热,跳过表面扩散阶段,以抑制晶粒的生长,从而在较短的时间内实现致密化。采用SPS法烧结时,升温与冷却速度快,在较低温下就可获得相对密度高、晶粒尺寸较小的烧结体,和传统热压方法相比,效率更高、能耗更小。但不足的是,SPS法只能烧结小尺寸(直径<30 mm)、形状简单的样品。

Monteverde等人^[58]用SPS法在2100℃(加热速率为100℃/min),30 MPa下保持2 min制备了完全致密的HfB₂+30vol% SiC陶瓷。整个SPS循环(包括加热和冷却过程)是30 min,这使得最后的组织均匀,平均晶粒尺寸为2 μm。Medri等人^[59]比较了用HP法和SPS法制备的ZrB₂-30vol% ZrC和ZrB₂-10vol% SiC。尽管加入了烧结助剂,HP试样的最大致密化速率是1.3×10⁻⁵/s(1870℃),最终的相对密度仅为90%。与此相比,SPS试样的致密化速率较为稳定为2×10⁻⁴/s,在2100℃完全致密化。Sciti等人^[60]用SPS法添加3vol%的MoSi₂或TaSi₂分别在1900℃和2000℃制备了致密的HfB₂陶瓷,添加MoSi₂时,HfB₂具有更高的室温强度(760 MPa)和高温强度(480 MPa,1500℃),而添加TaSi₂时制备的HfB₂块体材料具有更高的断裂韧度(5.1 MPa·m^{1/2})。采用SPS法制备的陶瓷材料通常具有非常良好的综合机械性能。

3.2 烧结助剂

3.2.1 金属烧结助剂

金属烧结助剂是最早开始研究的烧结助剂,当加热温度接近金属熔点时,金属烧结助剂融化,液态金属可以除去UHTC颗粒表面的氧化物,有利于原料粉体颗粒重排,同时加快表面扩散和体扩散等传质过程,促进烧结。用于制备UHTCs的金属烧结助剂一般包括Ni、Mo、Nb和Zr等。如分别采用Mo(5~10vol%)、Nb(25vol%)和Zr(10vol%~20vol%)为烧结助剂时,热压温度一般为1800、1950和1900℃。当用Ni(3vol%)为烧结助剂时,1850℃就可以使得样品完全致密化^[61]。

3.2.2 氮化物烧结助剂

一些氮化物(如Si₃N₄,AlN等)也被用作UHTCs

的烧结助剂来使用。它们能够通过化学反应除去 UHTC 颗粒表面的氧化物[反应(17)]或形成液相,从而促进 UHTCs 致密化过程的进行。

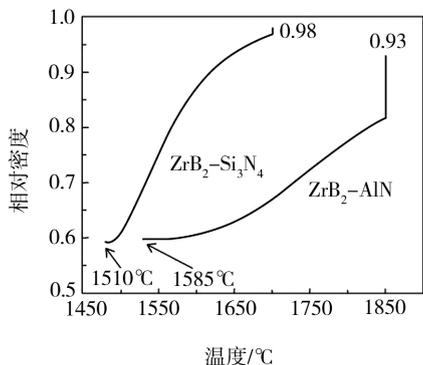
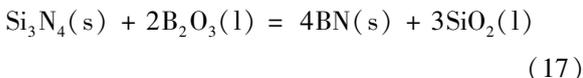


图5 ZrB₂-Si₃N₄和ZrB₂-AlN的相对密度和温度的关系^[62]

Fig. 5 Relative density versus temperature for ZrB₂-Si₃N₄ and ZrB₂-AlN

图5是用Si₃N₄和AlN作为烧结助剂时,ZrB₂-Si₃N₄和ZrB₂-AlN复合陶瓷的相对密度和温度的关系曲线。随着温度逐渐升高,首先发生收缩很小的固相烧结;之后由于液相的形成以及粉体颗粒的重新排布,收缩急剧上升;最后在某一温度得到几乎完全致密的陶瓷材料。从图5中可以看出,AlN烧结助剂的效果不如Si₃N₄,使用AlN时收缩速率比较低,而且完全致密化温度也更高(1850°C)。



3.2.3 硅化物烧结助剂

过渡金属硅化物烧结助剂也可以促进UHTCs的致密化过程,而且当过渡金属硅化物含量提高到30vol%时,也能提高材料的机械性能和抗氧化性能。常用的硅化物烧结助剂有MoSi₂,ZrSi₂,TaSi₂,HfSi₂和WSi₂等。

在所有的二硅化物中,MoSi₂具有很好的通用性,采用无压烧结在1900°C就可以实现完全致密化^[63-64]。ZrSi₂具有较低的熔点(~1520°C),Guo等人^[65-66]在用PS和HP法烧结ZrB₂陶瓷时对ZrSi₂烧结助剂进行了大量研究。TaSi₂结合SiC作为第二相能够提高UHTCs的抗氧化性。相比而言,对TaSi₂烧结助剂的研究较少,一些研究表明使用TaSi₂的致密化温度和使用MoSi₂类似,但是无压烧结无法致密化,这是由于在致密之前,TaSi₂会发生分解和挥发。然而,Silvestroni等人^[67]用热压法分别在1850°C和1900°C制备了完全致密的ZrB₂-15vol% TaSi₂和HfB₂-15vol% TaSi₂陶瓷,制备的Zr/HfB₂-TaSi₂陶瓷晶粒具有独特的核/壳结构,核为ZrB₂/HfB₂晶粒,外壳为(Zr/Hf,Ta)₂固溶体。与MoSi₂相比,TaSi₂在更低的

温度下就能形成液相,更有利于传质过程的进行和除去UHTCs颗粒表面的氧化物。WSi₂有着较高的熔点(~2160°C),使用WSi₂作烧结助剂时材料的致密化的温度要达到1900°C以上。

Sciti等人^[68]以MoSi₂为烧结添加剂,用SPS法制备了ZrC-MoSi₂复合材料。研究表明MoSi₂降低了烧结温度。单相ZrC陶瓷在2100°C烧结时,相对密度大于99%;添加1%~3% MoSi₂时,在1900~1950°C烧结,相对密度可达97%以上;当MoSi₂为9%时,在1750°C下烧结就可以得到相对密度大于99.5%的ZrC-MoSi₂复相陶瓷。这主要是由于MoSi₂使得ZrC的烧结方式从固相烧结转变为液相烧结。

3.2.4 碳和碳化物烧结助剂

C、B₄C和WC也被作为烧结助剂来研究。使用此类烧结助剂,即使采用PS法也能获得致密的陶瓷材料。碳和碳化物主要通过UHTC颗粒表面的氧化物反应来消除氧化物,阻止晶粒的粗化,从而促进致密化的进行。过去的研究中,C或B₄C是人为选择作为烧结助剂,而WC一般是在用WC介质球磨时引入到原料粉体中。例如,Chamberlain等人^[55]的研究表明,通过球磨后的ZrB₂在2150°C可以获得98%的相对密度。Zhu等人^[69]的研究表明,先用WC介质球磨24h得到ZrB₂原料粉体,再添加2wt% B₄C和1wt% C在1900°C可以获得相对密度为99%的ZrB₂陶瓷。这些研究还表明,相对密度的提高并不是由于粉体粒径的减小,Wc对材料相对密度的提高起了非常重要的作用。

此外,SiC除了能够作为第二相来提高陶瓷材料的力学性能和抗氧化性能外,也可以作为烧结助剂来使用。如采用超细SiC粉体(5、10、15、和20vol%)为第二相的ZrB₂陶瓷在1900°C、30~40MPa用HP法即可获得完全致密的块体材料^[70-71]。

4 力学性能

UHTCs的力学性能主要包括弯曲强度和断裂韧性。UHTCs的力学性能与材料的显微结构有着非常紧密的关系。陶瓷材料的致密程度、晶粒尺寸、第二相或烧结助剂的含量和种类等因素都会对其宏观力学性能产生很大的影响。众多文献报道中由于采用了不同的原料和加工制备方法,所测得的力学性能存在一定的差异。此外,测试方法的不同也有一定影响。

4.1 弯曲强度

如图6所示,块体ZrB₂的室温弯曲强度一般在275~620MPa^[8,55,65-66,69,72-74,81],通过添加SiC(10vol%~20vol%)可以将弯曲强度提高到1089MPa^[8]。和大多数陶瓷一样,UHTCs晶粒越小强度

通常越高。图 6 中 UHTCs 的相对密度都大于 90%，其弯曲强度和晶粒尺寸的关系表明：无论是否添加烧结助剂，ZrB₂ 陶瓷的强度都随着晶粒的减小而增大^[7]。尽管由于材料的制备方法和测试方法的差异，其弯曲强度无法直接比较，但是总得来说，弯曲强度和晶粒尺寸的平方根成反比关系。图 6 中的曲线不是数据的拟合结果，而是这一关系的近似表示。

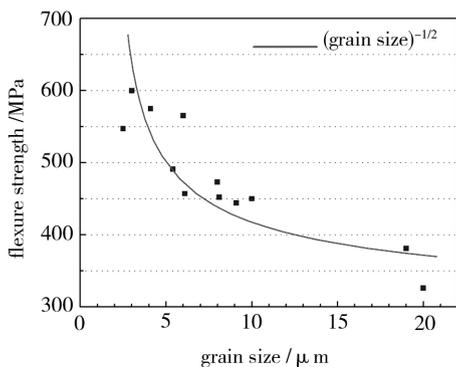


图 6 ZrB₂ 室温弯曲强度和晶粒尺寸的关系
Fig. 6 RT flexure strength of ZrB₂ as a function of grain size

细晶高强度硼化物需要在低于 2 000℃ 下制备 (如用 HP, RHP 法) 或者更高温度下较短时间内加工 (如用 SPS 法)。一些烧结助剂如 SiC、MoSi₂、ZrSi₂、ZrC、HfN 等, 也能阻止晶粒的长大并提高其强度。图 7 是文献[8]中关于硼化锆基陶瓷的室温强度与 SiC、MoSi₂ 和 ZrSi₂ 相含量的关系。

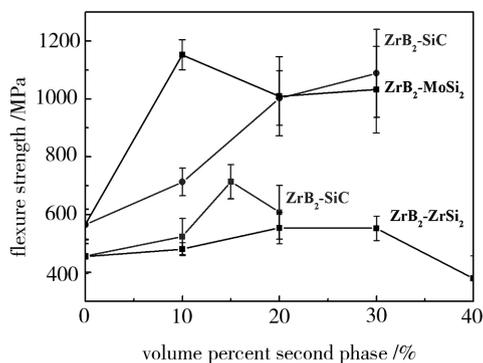


图 7 硼化锆基陶瓷的强度与 SiC、MoSi₂ 和 ZrSi₂ 相含量的关系
Fig. 7 RT flexure strength as a function of volume percent of SiC, MoSi₂ and ZrSi₂ in ZrB₂-based ceramics from literature

Chamberlain 等人^[8] 的研究发现热压纯相 ZrB₂ 的强度为 565 MPa, 添加 10、20、30vol% 的 SiC 或 MoSi₂ 可以将晶粒尺寸减小到 2~3 μm, 强度增加到 700~1 000 MPa。Guo 等人^[75-76] 通过热压法制备的纯相 ZrB₂ 的强度为 457 MPa, 添加 15vol% SiC 时弯曲强度最高为 714 MPa, ZrSi₂ 含量为 20vol% 时, 可以将其弯曲强度最高提高到 556 MPa。

除了晶粒尺寸外, 第二相颗粒尺寸对材料强度也
宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2015 年 第 5 期

有着非常重要的影响。Rezaie 等^[77] 用线弹性断裂机制 (Griffith 准则) 分析发现, 在 ZrB₂-30vol% SiC 陶瓷中, 临界裂纹尺寸和 SiC 颗粒尺寸有着很大关系。Zhu 等^[78] 通过控制 SiC 原料粉体粒径直接研究了 ZrB₂-30vol% SiC 陶瓷的弯曲强度和 SiC 颗粒尺寸的关系。在一定 SiC 颗粒尺寸范围内, ZrB₂-30vol% SiC 陶瓷的弯曲强度和 SiC 颗粒尺寸呈线性关系, 最大 SiC 颗粒尺寸决定了 ZrB₂-SiC 陶瓷的强度。Watts 等人^[79] 则在更大的 SiC 尺寸范围内 (4.4~18 μm) 研究了 SiC 尺寸对 ZrB₂-30vol% SiC 陶瓷弯曲强度、弹性模量和硬度的影响 (图 8)。

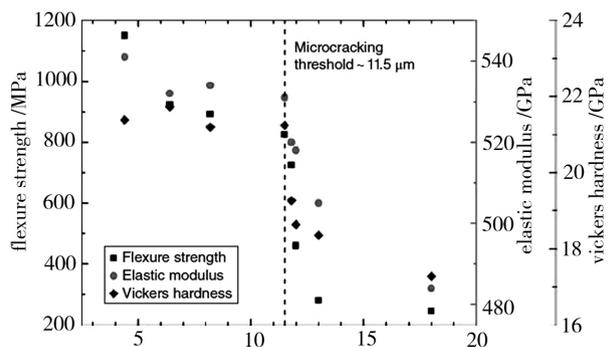


图 8 热压制备的 ZrB₂-30vol% SiC 弯曲强度、弹性模量、维氏硬度和 SiC 颗粒最大尺寸的关系。

Fig. 8 RT flexure strength, elastic modulus, and Vickers hardness as a function of maximum SiC cluster size (major axis of ellipse) for ZrB₂-30vol% SiC ceramics prepared by hot pressing

他们发现所有的性能在 SiC 尺寸增大到 ~11.5 μm 时存在突然减小的情况, 这是由于热应力导致微裂纹产生所致。单晶 ZrB₂ 的热胀系数 (CTE) 在 *c* 轴方向为 6.9×10⁻⁶/K, *a* 轴方向为 6.7×10⁻⁶/K, 六方晶系的多晶 ZrB₂ 陶瓷从 1 900℃ 冷却时, 会产生 95 MPa 的热应力。SiC 的 CTE 更低 (*c* 轴 4.7×10⁻⁶/K, *a* 轴 4.3×10⁻⁶/K), 添加 SiC 会在 ZrB₂ 和 SiC 界面处产生高达 4.2 GPa 的热应力^[80]。对 HfB₂-SiC 复合材料的分析也符合这一结论。由于 HfB₂ 和 SiC 的 CTE 不同, 分别为 8×10⁻⁶/K 和 4×10⁻⁶/K, GPa 级别的残余应力可能会导致 HfB₂-SiC 界面产生微裂纹^[51]。

第二相添加物减小了致密化温度和晶粒尺寸, 但是也会导致 UHTCs 的高温力学性能降低。目前, 用热压法制备的硼化物基复合材料在 1 500℃ 时存在较大的强度损失 ($\sigma_{1500} < 0.5 \sigma_{RT}$), 这远远低于实际应用的温度 (>2 000℃)。此外, 存在于晶界处的氧化物杂质也会降低材料强度。相反, 用 SPS 方法制备的 HfB₂-SiC 和 HfB₂-MoSi₂ 陶瓷可以保持其室温下的弯曲强度至 1 500℃。这也许是因为, 放电导致颗粒表面的不导电氧化物发生破坏, 在烧结之前就将其除去。用 SPS 法制备的 HfB₂ 基陶瓷中的氧化物杂质

(Si-Hf-C-O)的含量比用传统热压法制备的材料中少很多。Zapata-Solvás 等人^[81]用SPS法制备了ZrB₂-20vol% SiC和HfB₂-20vol% SiC陶瓷,测得其室温弯曲强度分别为(700±90)和(620±50)MPa;1400℃的强度分别为(400±30)和(590±150)MPa;在1400℃氧化1h后的弯曲强度分别为(678±15)和(660±25)MPa,可见HfB₂-20vol% SiC具有很高的室温强度。添加2wt% La₂O₃虽然会降低室温强度,但是却能提高氧化后样品的残余强度。

HfC超高温陶瓷的室温强度为235~700MPa^[82-83]。在高温条件下,碳化物超高温陶瓷还存在韧脆转变的现象,并且韧脆转变温度会随着碳含量的减少而降低。如过共晶HfC在温度高于~2100℃时发生韧脆转变,HfC_{0.98}的韧脆转变温度为~1900℃,而HfC_{0.67}的韧脆转变温度则降低至~1000℃^[84]。氮化物超高温陶瓷,如HfN等,室温弯曲强度在290~350MPa,对其在高温下的力学性能以及复合材料的性能还少有报道。

4.2 断裂韧性

硼化物UHTCs,如ZrB₂和HfB₂陶瓷,断裂韧性主要在3.5~4.5MPa·m^{1/2}。添加SiC来提高其断裂韧性是目前研究较广泛的方法。Chamberlain等人^[8]发现,通过添加30vol% SiC,ZrB₂的断裂韧性从3.5提高到5.3MPa·m^{1/2},这是由于掺入SiC后,断裂过程中出现裂纹偏移和裂纹桥接。Zhou等人^[85]用热压法制备了ZrB₂-20vol% SiC和ZrB₂-30vol% SiC层叠出现的ZrB₂-SiC陶瓷材料,其断裂韧性提高到8.8MPa·m^{1/2},这主要是由于层与层之间弹性不匹配导致了残余应力,当裂纹穿过层间界面时发生了偏转所致。

一般为了提高UHTCs的断裂韧性,需要添加具有较高纵横比的第二相(如片、棒或晶须等)。总的来看,提高ZrB₂基UHTCs的断裂韧性可以通过掺入SiC颗粒、晶须、纤维;短石墨纤维、纳米SiC、ZrO₂、Mo、Nb以及AlN和BN等,目的是通过第二相来阻止裂纹扩展,消耗吸收裂纹扩展的能量,从而提高UHTCs材料的韧性。如Zhang等人^[86]采用热压法制备了ZrB₂-SiC_w复合材料,随着SiC_w含量的增加,其弯曲强度和断裂韧性显著提高,当添加30vol% SiC_w时,断裂韧性达到7.1MPa·m^{1/2}。研究发现其断裂韧性主要是由于SiC晶须的拔出、桥接和裂纹的偏转等机理。

5 结语

超高温陶瓷是高温热防护领域最具前景的材料,但目前对于超高温陶瓷的研究和开发还处于基础研究阶段,虽然已经取得了阶段性的进展,但是要想实

现真正应用还有大量工作要做。

(1)粉体制备工艺的提高。高纯度和小粒径的粉体制备工艺是制备高性能超高温陶瓷的基础,也是推广和应用超高温陶瓷的基本保证。因此,在开发和选择粉体制备工艺时,简化工艺过程、优化工艺参数、降低工艺成本是需要重点考虑的因素。

(2)材料烧结助剂和第二相增强体的选择。虽然超高温陶瓷的烧结方法多样,但是选择合适的烧结助剂和第二相增强体,有利于提高材料的综合性能。选择烧结助剂时,除了考虑对材料致密化的作用外,还要考虑其对材料性能的影响;选择第二相增强体时应做到与基体材料的适当匹配,如弹性模量、热膨胀系数等,最大限度地发挥增强体的潜能和作用。此外,在面对不同性能需求时,要根据实际情况选择不同类型的增强材料。

(3)材料高温性能的提高。超高温陶瓷要想承受极端环境必须具备良好的高温性能,如高温力学性能、抗氧化、抗烧蚀、抗热震性能等。因此,进行超高温材料制备的同时,还应重视高温条件下性能的研究。

随着对超高温陶瓷粉体制备、致密化机制和材料性能研究的不断深入,将能够克服超高温陶瓷的脆性并且满足超高温环境下的使用要求。超高温陶瓷材料必将在未来的航空航天等领域发挥重要的作用。

参考文献

- [1] Zimmermann J W, Hilmars G E, Fahrenholtz W G, et al. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(5): 1405-1411
- [2] Cutler R A. Engineering properties of borides [M]. OH: ASM International, Materials Park, 1991:787-793
- [3] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, A346(1/2): 310-319
- [4] Zhang G J, Liu H T, Wu W W, et al. Reactive processes for diboride-based ultrahigh temperature ceramics in chapter 3, ultrahigh temperature ceramics, Fahrenholtz et al edited, Wiley, 2014:33-59
- [5] Upadhyaya K, Yang J M, Hoffman W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications [J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1997, 76: 51-56
- [6] Wuchina E, Opila E, Opeka M, et al. UHTCs: ultrahigh temperature ceramic materials for extreme environment applications [J]. Electrochem. Soc. Interface, 2007, 16(4): 30-36
- [7] Fahrenholtz W G, Hilmars G E. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90: 1347-1364

- [8] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87: 1170-1172
- [9] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Chamberlain A L, et al. Processing and characterization of ZrB₂-based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39(19): 5951-5957
- [10] www.nasa.gov/ames-partnerships/technology/ultra-high-temperature-ceramics/
- [11] Kulpa A, Troczynski T. Oxidation of TiB₂ powders below 900°C [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79(2): 518-520
- [12] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19: 2405-2414
- [13] Zaykoski J A, Opeka M M, Smith L H, et al. Synthesis and characterization of YB₄ ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(11): 4059-4065
- [14] Li J G, Peng A Y, He Y, et al. Synthesis of pure YB₄ powder via the reaction of Y₂O₃ with B₄C [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, 95(7): 2127-2129
- [15] Haga E M, Scott W D. Sintering and mechanical properties of ZrC-ZrO₂ composites [J]. *J. Mater. Sci.*, 1988, 23: 2865
- [16] Courtright E L, Prater J T, Holcomb G R, et al. Oxidation of hafnium carbide and hafnium carbide with additions of tantalum and praseodymium [J]. *Oxid. Met.*, 1991, 36(5/6): 423-437
- [17] Desmaison-Brut M, Alexandre N, Desmaison J. Comparison of the oxidation behavior of two dense hot isostatically pressed tantalum carbide (TaC and Ta₂C) materials [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17(11): 1325-1334
- [18] Eronyan M A, Avarbe R G, Danisina T N. Effect of equilibrium nitrogen pressure on the melting points of TiN and HfN (Engl. Transl.) [J]. *High Temp.*, 1976, 14(2): 359-360
- [19] Eronyan M A, Avarbe R G, Nikolskaya T A. Determination of the congruent melting point of zirconium nitride (Engl. Transl.) [J]. *J. Appl. Chem.*, 1973, 46(2): 440
- [20] Levinskii Y V. Pressure-temperature projection of the phase diagram of the titanium-nitrogen system [J]. *Izv Akad Nauk SSSR*, 1974, 10(9): 1628-1631
- [21] Leverenz R V. Look at the hafnium nitride coatings [J]. *Manuf. Eng.*, 1977, 79(1): 38-39
- [22] Desmaison-Brut M, Montintin J, Valin F, Boncoeur M. Mechanical properties and oxidation behaviour of HIPed hafnium nitride ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, 13(4): 379-386
- [23] Borovinskaya I P, Pityulin A N. Combustion of hafnium in nitrogen [J]. *Combust. Explo. Shock+*, 1978, 14(1): 111-114
- [24] Suni I, Sigurd D, Ho K, Nicolet M A. Thermal oxidation of reactively sputtered titanium nitride and hafnium nitride films [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130(5): 1210-1214
- [25] Caillet M, Ayedi H, Besson J. Etude de la corrosion de revetements refractaires sur le zirconium I. Oxydation par l'oxygene de revetements de nitrure de zirconium [J]. *J. Less Common Metals*. 1977, 51(2): 305-322
- [26] Yamamura H, Emoto S. Factors affecting the formation rate of ZrN by the carbothermal nitridation method [J]. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 1998, 106(7): 650-653
- [27] Karasev A I. Preparation of technical zirconium diboride by the carbothermic reduction of mixtures of zirconium and boron oxides [J]. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 1973, 12(11): 926-929
- [28] Zhao H, He Y, Jin Z Z. Preparation of zirconium boride powder [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78(9): 2534-2536
- [29] Guo W M, Zhang G J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by borothermal reduction of ZrO₂ in vacuum [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(1): 264-267
- [30] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders [J]. *J. Mater. Sci. Eng. A*, 2007, 459: 167-171
- [31] Peshev P, Bliznakov G. On the borothermal preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides [J]. *J. Less Common Met.*, 1968, 14(1): 23-32
- [32] Ran S L, Van der Biest O, Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93(6): 1586-1590
- [33] Zou J, Zhang G J, Vleugels J, et al. High temperature strength of hot pressed ZrB₂-20vol% SiC ceramics based on ZrB₂ starting powders prepared by different carbo/boro-thermal reduction routes [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33: 1609-1614
- [34] Ni D W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Hot pressed HfB₂ and HfB₂-20vol% SiC ceramics based on HfB₂ powder synthesized by borothermal reduction of HfO₂ [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, 7(6): 830-836
- [35] Tsuchida T, Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24(1): 45-51
- [36] Mahday A A. Mechanically induced solid state carburization for fabrication of nanocrystalline ZrC refractory material powders [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, 299: 244-253

- [37] Radev D D, Marinov M. Properties of titanium and zirconium diborides obtained by self-propagated high-temperature synthesis [J]. *J. Alloy. Compd.*, 1996, 244(1/2): 51–8
- [38] Lee Y B, Park H C, Oh K D. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19(6): 467–471
- [39] Camurlu H E, Maglia F. Preparation of nano-size ZrB_2 powder by self-propagating high-temperature synthesis [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29: 1501–1506
- [40] Tsuchina T, Kawaguchi M, Kodaira K. Synthesis of ZrC and ZrN in air form mechanically activated Zr-C powder mixtures [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 101–103: 149–154
- [41] Li R, Zhang Y, Lou H, et al. Synthesis of ZrB_2 nanoparticles by sol-gel method [J]. *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 2011, 58(2): 580–585
- [42] Chen L Y, Gu Y L, Yang Z H, et al. Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB_2 powders [J]. *Scripta Mater.*, 2004, 50(7): 959–961
- [43] Gosset D, Bogicevic C, Karolak F, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27: 2061–2067
- [44] Sonber J K, Suri A K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review [J]. *Adv. Appl. Ceram.*, 2011, 110: 321–334
- [45] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of hafnium and zirconium compounds [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19(13/14): 2405–2414
- [46] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. High strength ZrB_2 -based ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87(6): 1170–1172
- [47] Fenter J R. Refractory diborides as engineering materials [J]. *Sampe Quarter.*, 1971(2): 1–15
- [48] Monteverde F D, Fabbriche D, Bellosi A. Zirconium diboride-based composites[M]. *Euro Ceramics VII—Part 2, Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 2002, 206–213: 961–964
- [49] Zhang G J, Deng Z Y, Kondo N, et al. Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC composites [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(9): 2330–2332
- [50] Zimmermann J W, Hilmas G E, et al. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB_2 -SiC ceramic [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 27(7): 2729–2736
- [51] Monteverde F. Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: “In-Situ” synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB_2 -SiC composite [J]. *Comp. Sci. Tech.*, 2005, 65: 1869–1879
- [52] Baumgartner H R, Steiger R A. Sintering and properties of titanium diboride made from powder synthesized in a plasma-arc heater [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67(3): 207–
- 212
- [53] Baik S and Becher P F. Effect of oxygen on the densification of TiB_2 [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70(8): 527–530
- [54] Sciti D, Guicciardi S, Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB_2 - $MoSi_2$ ceramic composite [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(7): 320–322
- [55] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Pressureless sintering of zirconium diboride [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(2): 450–456
- [56] 周长灵,程之强,王英姿,等. 无压烧结硼化锆基 ZrB_2 -SiC 复相陶瓷的结构与性能 [J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(2): 16–18
- [57] Wang H, Sun S, Wang D, et al. Characterization of the structure of TiB_2/TiC composites prepared via mechanical alloying and subsequent pressureless sintering [J]. *Powder. Tech.*, 2012, 217: 340–346
- [58] Monteverde F, Melandri C, and Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an $HfB_2 + 30 \text{ vol}\% \text{ SiC}$ composite consolidated by spark plasma sintering [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100(2/3): 513–519
- [59] Medri V, Monteverde F, Balbo A, et al. Comparison of ZrB_2 -ZrC-SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot-pressing [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, 7(3): 159–163
- [60] Sciti D, Bonnefont G, Fantozzi G, et al. Spark plasma sintering of HfB_2 with low additions of silicides of molybdenum and tantalum [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, 30: 3253–3258
- [61] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboridebased composites [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22: 279–288
- [62] Sciti D, Silvestroni L, Medri V. Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics[M]. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*, First Edition. Fahrenholtz W G, Wuchina E J, Lee W E, eds. 2014 The American Ceramic Society. Published, John Wiley & Sons, Inc., 2014
- [63] Rhodes W H, Clougherty EV, Kalish D. Research and development of refractory oxidationresistant diborides [R]. Part II. Volume IV. Mechanical Properties. Technical Report. September 15, 1967-May 15, 1969. Other Information: UNCL. Original Receipt Date: June 30, 1973
- [64] Wiley D E, Manning W R, Hunter O. Elastic properties of polycrystalline TiB_2 , ZrB_2 and HfB_2 from room temperature to 1300 K [J]. *J. Less Common Met.*, 1969, 18: 149–157
- [65] Guo S, Kagawa Y, Nishimura T, et al. Pressureless sintering and physical properties of ZrB_2 -based composites with $ZrSi_2$ additive [J]. *Scripta Mater.*, 2008, 58: 579–582
- [66] Guo S, Nishimura T, Kagawa Y. Low temperature hot

pressing of ZrB₂-based ceramics with ZrSi₂ additives [J]. Int. J. Appl. Ceram. Technol. , 2011, 8(6) : 1425–1435

[67] Silvestroni L, and Sciti D. Densification of ZrB₂-Ta-Si₂ and HfB₂-TaSi₂ ultra-high-temperature ceramic composites [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2011, 94(6) :1920–1930

[68] Sciti D, Guicciardi S, Nygren M. Spark plasma sintering and mechanical behavior of ZrC-based composites [J]. Scripta Mater. , 2008, 59(6) : 638–641

[69] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and Carbon additions [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2007, 90(11) : 3660–3663

[70] Monteverde F, Guicciardi S, Melandri C, et al. Boron rich Solids-Sensors, Ultra-High Temperature Ceramics, Thermoelectrics [M]. Armor Orlovskaya N, Lugovy M, eds. Dordrecht; Springer, 2010:261–272

[71] Monteverde F. Beneficial effects of an ultra-fine α -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂ [J]. Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc. , 2006, 82: 329–337

[72] Guo S, Nishimura T, Kagawa Y. Preparation of zirconium diboride ceramics by reactive spark plasma sintering of zirconium hydride-boron powders [J]. Scripta Mater. , 2011, 65: 1018–1021

[73] Neuman E W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Strength of zirconium diboride to 2300°C [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2013, 96(1) : 7–50

[74] Sciti D, Silvestroni L. Processing, sintering and oxidation behavior of SiC fibers reinforced ZrB₂ composites [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2012, 32: 1933–1940

[75] Guo S Q, Yang J M, Tanaka H, Kagawa Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles [J]. Compos. Sci. Tech. , 2008, 68: 3033–3040

[76] Guo S Q, Kagawa Y, Nishimura T. Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂ [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2009, 29: 787–794

[77] Rezaie A, Fahrenholtz W G, and Hilmas G E. Effect of hot Pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC [J]. J. Mater. Sci. DOI 10.1007/s10853-006-1274-2

[78] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2007, 27(4) : 2077–2083

[79] Watts J, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Mechanical characterization of ZrB₂-SiC composites with varying SiC particle sizes [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2011, 94(12) : 4410–4418

[80] Barsoum M W. Thermal stress and thermal properties, fundamentals of ceramics [M]. McGraw-Hill Companies, New York, NY, 1997:488–492

[81] Zapata-Solvas E, Jayaseelan D D, Lin H T, et al. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2013, 33: 1373–1386

[82] Leipold M H, Nielsen T H. Mechanical properties of hot-pressed zirconium carbide tested to 2600°C [J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1964, 47(9) : 419–424

[83] Sanders W A, Creagh J R, Zalabak C, et al. High temperature materials II [M]. Proceedings of a Technical Conference, Ault G M, Barclay W F, Munger H P, eds. Metallurgical Society Conferences, Cleveland, Ohio, 1961, 18:469–483

[84] Opeka M, Talmy I, Wuchina E, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 1999, 19: 2405–2414

[85] Zhou P, Hu P, Zhang X, et al. Laminated ZrB₂-SiC ceramic with improved strength and toughness [J]. Scripta Mater. , 2011, 64: 276–279

[86] 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 Sci. , 2009, 11: 156–161

(编辑 李洪泉)