

# 热压烧结制备 $\text{SiC}_w/\text{ZrB}_2$ 陶瓷复合材料的研究

陈德江, 刘成勇, 徐 林, 韩文波

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 在烧结温度和压力为 1800 °C 和 30 MPa 条件下热压烧结制备  $\text{ZrB}_2$ -20%(体积分数, 下同) $\text{SiC}_w$  陶瓷复合材料, 并研究两种不同  $\text{SiC}$  晶须对材料的显微组织与力学性能的影响。结果表明, 复合材料的弯曲强度和断裂韧性与  $\text{SiC}$  晶须的长径比有关, 长径比越大材料的性能越好, 弯曲强度和断裂韧性最高为 651 MPa 和  $5.97 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ; 与单相的  $\text{ZrB}_2$  材料及  $\text{SiC}$  颗粒增强  $\text{ZrB}_2$  复合材料相比, 断裂韧性有显著提高; 其主要增韧机制为裂纹偏转、晶须桥连和拔出。

**关键词:**  $\text{ZrB}_2$ ;  $\text{SiC}$  晶须; 热压烧结; 力学性能

中图分类号: TG 174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1634-04

$\text{ZrB}_2$  陶瓷具有优越的耐高温和耐腐蚀性能及相对较低的理论密度, 因此一直被认为是超高温陶瓷(UHTCs)家族中最有应用前景的材料之一<sup>[1~3]</sup>。目前,  $\text{ZrB}_2$  陶瓷已广泛用作各种高温结构及功能材料, 如: 航空工业中的涡轮叶片、磁流体发电电极等。但  $\text{ZrB}_2$  陶瓷强度和断裂韧性较低, 限制了其在苛刻作业环境下的应用, 如超声速飞行器鼻锥和前沿、超燃冲压发动机热端部件等。因此, 为了保证使用过程中的可靠性和安全性, 必须改善  $\text{ZrB}_2$  陶瓷的脆性问题, 从而提高其耐热冲击性能。

近几十年来, 人们在陶瓷材料的增韧补强方面所用的主要方法有: 粒子弥散增韧、纤维增韧和晶须增韧。实践证明, 在这 3 种增韧方式中, 虽然晶须增韧效果不及纤维, 可是晶须适用于室温和高温, 且其增韧效果优于颗粒, 因此晶须被认为是解决陶瓷材料脆性问题的有效方法。自从 1984 年 Becher 等首次将  $\text{SiC}$  晶须加入到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中得到高于基体 1 倍的断裂韧性陶瓷复合材料以后<sup>[4]</sup>, 人们又将  $\text{SiC}$  晶须加入到  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ZTA 等基体中, 均得到令人满意的结果<sup>[4~8]</sup>。更令人欣喜的是, 晶须增韧陶瓷基复合材料具有良好的高温性能, 为陶瓷材料的高温应用提供了广阔的前景。目前普遍认为, 晶须的强化机制是载荷传递、抑制基体颗粒长大和基体预应力; 韧化机制有裂纹偏转、晶须拔出和桥连等。

目前, 对于  $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$  超高温陶瓷而言, 国内外主要研究的是  $\text{SiC}$  颗粒增强, 而对于  $\text{SiC}$  晶须增强增韧鲜有报道。本研究采用热压烧结制备  $\text{ZrB}_2$ -20% $\text{SiC}_w$

陶瓷复合材料, 研究其组织和力学性能, 并对不同  $\text{SiC}$  晶须的增韧补强效果进行探讨。

## 1 实 验

所用的  $\text{ZrB}_2$  粉末纯度为 >99%, 颗粒直径为 2~3  $\mu\text{m}$ 。 $\text{SiC}$  晶须分 A、B 两种, 直径和长度分别为: 0.5~1  $\mu\text{m}$ , 10~20  $\mu\text{m}$  和 0.2~1  $\mu\text{m}$ , 10~50  $\mu\text{m}$ 。其形貌如图 1 所示。 $\text{SiC}$  晶须的含量为 20%。为了在较低温度下使材料烧结致密, 选取少量 YAG(<3%, 体积分数)作为烧结助剂。

$\text{SiC}$  晶须与基体粉末按成分分配比称料后, 在行星式球磨机上进行混料, 分散介质为乙醇。混好后, 选用旋转蒸发器对浆料进行蒸发烘干。干燥后混合粉体在涂有 BN 的石墨模具中于 Ar 气氛下热压烧结成形, 烧结温度、压力分别 1800 °C 和 30 MPa, 保温 60 min 后随炉冷却。A、B 两种  $\text{SiC}$  晶须烧结成形的复合材料分别标记为 ZSWA 和 ZSWB。

材料热压成形后, 经切割、磨削研磨抛光后制成尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm 及 2 mm×4 mm×22 mm 的试样, 分别进行三点弯曲强度和断裂韧性的测试。三点弯曲跨距为 30 mm, 加载速率为 0.5 mm/min。断裂韧性跨距为 16 mm, 开口宽度 <0.2 mm, 切口深度 2 mm, 加载速率为 0.05 mm/min。力学性能均为 5~6 根试样测试结果的平均值。

用 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)对样品的物相和显微结构进行分析和观察。

收稿日期: 2008-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(50602010)

作者简介: 陈德江, 男, 1964 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402382, E-mail: 13508108235@139sc.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成与显微结构

图 1 为两种 SiC 晶须原料的 SEM 照片。可以看出：A SiC 晶须长径比较小，且有许多直径较大、长度较小的不规则晶须存在；而 B SiC 晶须长径比较大，同时比较规则。图 2 为 SiC<sub>w</sub>/ZrB<sub>2</sub> 复合材料烧结前球磨混合粉末和烧结后试样表面的 XRD 图谱。可以看出，烧结前后，物相的特征峰没有太大的变化。只是烧结后出现了 ZrO<sub>2</sub> 特征峰，这是由于原料中的少量氧与 ZrB<sub>2</sub> 基体反应所产生的，这在其它文献中也有相关报道<sup>[9]</sup>，但由于量少以至于在试样表面 SEM 观察中不容易发现此相。

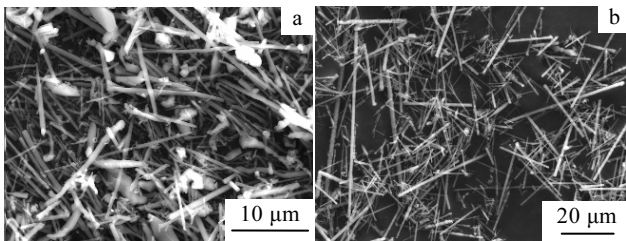


图 1 两种 SiC 晶须原始形貌

Fig.1 SEM images of two types of SiC whiskers: (a) A and (b) B

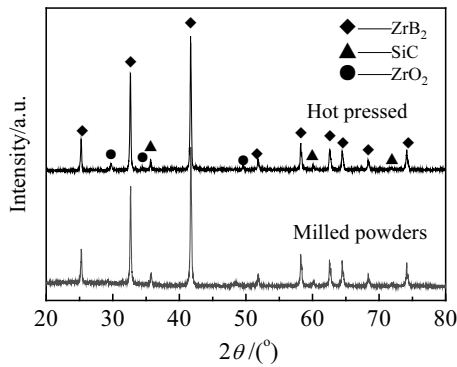


图 2 SiC<sub>w</sub>/ZrB<sub>2</sub> 复合材料烧结前后试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of SiC<sub>w</sub>/ZrB<sub>2</sub> composite before and after sintering

图 3 为材料烧结后表面的显微组织结构。图 4 为图 3 中不同相的能谱分析，其中黑色相为 SiC 晶须，灰色相为 ZrB<sub>2</sub>。由图 3 可以看出，SiC 晶须均匀分散于基体材料中，复合材料表面没有明显的孔隙，材料相对密度较高。

大量研究表明，SiC 晶须增韧增强陶瓷基复合材料中，热压后晶须的长径比、形貌以及界面结合强度对晶须的增韧效果起决定性作用<sup>[10-12]</sup>。而由于晶须本

身的竹节状特性以及堆垛缺陷，在较高的热压温度下很容易在缺陷处发生断裂而降低晶须本身的性能。前期研究中采用的热压温度为 2000 °C，结果试样中很难发现具有长径比特性的 SiC 晶须存在，从而限制了 SiC 晶须对基体材料的增韧补强效果<sup>[13]</sup>。而在本研究中，采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为烧结助剂，在保证烧结致密的前提下降低烧结温度，从而可以减少对晶须的影响。由图 3 可以看出，试样表面具有明显长径比特特征的晶须存在，说明在本实验条件下 SiC 晶须能保存下来。同时还可以看出，ZSWB 中 SiC 晶须长径比较 ZSWA 中更明显，这说明 SiC 的原始形貌对烧结后的特征有很大的影响。

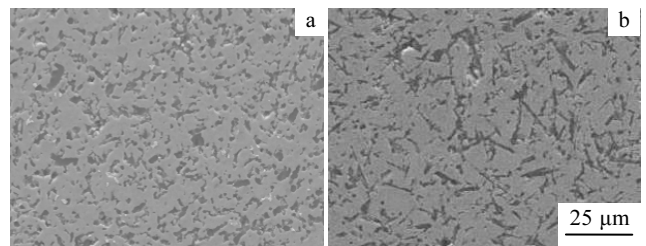


图 3 不同 SiC 晶须增韧 ZrB<sub>2</sub> 复合材料表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of ZrB<sub>2</sub> composites with (a) A and (b) B SiC whisker

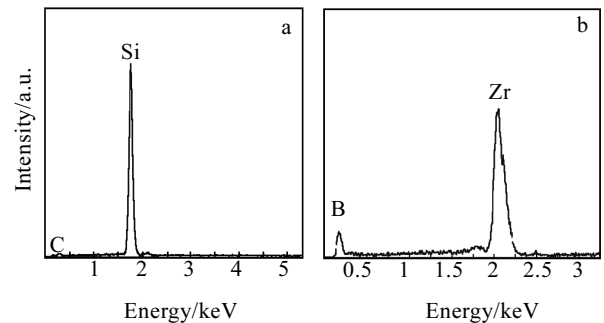


图 4 试样表面不同相的 EDS 能谱分析

Fig.4 EDS spectra from selected points of specimen: (a) SiC<sub>w</sub> and (b) ZrB<sub>2</sub>

### 2.2 力学性能

表 1 为 SiC 晶须增强 ZrB<sub>2</sub> 复合材料力学性能测试结果。可以看出，ZSWB 和 ZSWA 两种材料的显微硬度相当，这说明材料的硬度与组分有关，与材料的形态关系不大。而对于弯曲强度和断裂韧性而言，ZSWB 比 ZSWA 高 30% 和 10% 左右。因此，在本试验条件下，复合材料的强度和韧性与 SiC 晶须的长径比有很大的关系，长径比越大，性能越高。

为了进行比较，表 1 还列出了国外学者以相同的

原始  $ZrB_2$  粉末和相当的烧结条件得到的单相以及 SiC 颗粒增强  $ZrB_2$  陶瓷基复合材料的试验结果。可以看出, 与单相  $ZrB_2$  材料相比, ZSWB 材料的断裂韧性和弯曲强度分别提高 60%~160%和 12%~86%左右; 与  $ZrB_2$ -20%SiC<sub>p</sub> 相比, 弯曲强度相当, 而断裂韧性提高了 36%~50%左右。因此, SiC 晶须能对  $ZrB_2$  起到很好的增韧补强效果。

表1  $ZrB_2$ 基复合材料的力学性能

Composition	Hardness, HV/GPa	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	$\sigma/MPa$	Reference
$ZrB_2$	8.7~23	2.30~3.75	350~580	[14,15]
$ZrB_2$ -20%SiC <sub>p</sub>	14~24	4.00~4.40	390~730	[14,16]
$ZrB_2$ -20%SiC <sub>w</sub>	18.1±1.0	4.61±0.4	598±11	ZSWA
$ZrB_2$ -20%SiC <sub>w</sub>	18.7±0.9	5.97±0.3	651±33	ZSWB

强度方面的提高, 一方面是由于 SiC 晶须具有较高的弹性模量与强度, 从而能起到载荷传递作用; 另一方面 SiC 晶须和 SiC 颗粒一样能有效地抑制基体颗粒长大、提高材料的致密度。另外, 由于复合材料的强度取决于增强相在基体中的分散程度, 分散度越高, 强度越大。对于晶须而言, 其长度方向相当于几十个颗粒的聚集, 因此 SiC 晶须较颗粒增强效果不明显。

为了分析晶须的增韧机制, 对试样表面的裂纹扩展路径以及试样断口形貌进行了扫描电镜观察, 其结果如图 5 和图 6 所示。可以看出, 裂纹在扩展过程中遇到 SiC 晶须时会发生偏转和桥连(图 5), 这些均会消耗裂纹的扩展能量, 从而减少裂纹扩展路径, 提高材料的断裂韧性。另外, 在裂纹扩展过程中, 当晶须本身存在缺陷且界面结合较强时, 裂纹不会沿着界面发生脱粘和拔出, 而是直接穿过晶须而继续向前扩展。虽然, 晶须的断裂也会在一定程度上耗散裂纹扩展能量, 但是增韧贡献比晶须的拔出相对较小。因此, 在晶须增韧材料中, 要尽可能使晶须拔出以较多的消耗裂纹的扩展能量。

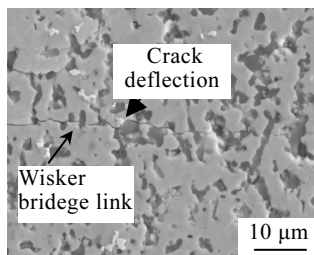


图 5 ZSWA 复合材料裂纹扩展路径的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of indentation-induced crack propagation of ZSWA

图 6 为 ZSWA 和 ZSWB 两种复合材料的断口形貌照片。可以看出, 在 ZSWA 中, 断面较平整, 且断面上存在大量的晶须断头, 说明在断裂过程中, 晶须很少被拔出而主要是发生了断裂。而对于 ZSWB 而言, 断口能观察到晶须拔出留下的空洞和晶须拔出露头, 这也是其力学性能比 ZSWA 较好的主要原因。

由以上分析可以得出, SiC 晶须本身的性能以及与基体界面结合强度是影响其增韧补强的主要原因。因此, 要想更好地发挥晶须的增韧补强作用, 还必须选择性能更加优异的 SiC 晶须原料, 同时进一步改进烧结工艺、优化工艺参数与界面结合强度以使材料达到比较理想的性能。

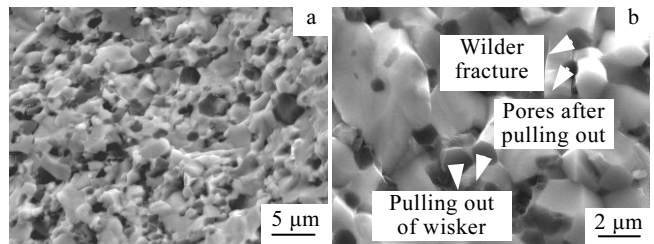


图 6 ZSWA(a) 和 ZSWB(b) 复合材料断口 SEM 照片

Fig.6 Fracture surface images of ZSWA (a) and ZSWB (b)

### 3 结 论

- 1) 两种材料中 SiC 晶须均能较好地分散于基体中, 而 ZSWB 中晶须长径比较 ZSWA 明显。
- 2) 显微硬度与材料的形态关系不大; 而对于弯曲强度和断裂韧性而言, 长径比越大的强度和韧性越好; ZSWB 材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 651 MPa 和  $5.97 MPa \cdot m^{1/2}$ 。与单相  $ZrB_2$  材料相比分别提高 12%~86% 和 60%~160%; 而与 SiC 颗粒增强  $ZrB_2$  复合材料相比, 断裂韧性提高 36%~50% 左右, 而弯曲强度相当。
- 3) 晶须的增强机制主要是载荷传递, 以及抑制基体颗粒的长大和提高致密度; 增韧机制主要是裂纹的偏转以及晶须的桥连和拔出。

#### 参考文献 References

[1] Upadhyaya K, Yang J M, Hoffman W P. *Am Ceram Soc Bull*[J], 1997, 76: 51

[2] Levine S R, Opila E J, Halbig M C *et al.* *J Euro Ceram Soc*[J], 2002, 22: 2757

[3] Adam L G, William G F, Gregory E H. *J Am Ceram Soc*[J], 2004, 87: 1170

[4] Becher P F, Wei G C. *J Am Ceram Soc*[J], 1984, 67: 267

[5] Frank D G, John J P. *J Am Ceram Soc*[J], 1985, 68(181): C200

- [6] Deng J X, Ai X. *Materials Research Bulletin*[J], 1998, 33: 575
- [7] Jiang X, Chen Y, Sun X W. *J Euro Ceram Soc*[J], 1999, 19: 2033
- [8] Lin G Y, Lei T C, Wang S X. *Ceram Intern*[J], 1996, 22: 199
- [9] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 346: 310
- [10] Sun L, Pan J S. *Mater Lett*[J], 2002, 53: 63
- [11] Hua Y F, Zhang L T, Cheng L F. *Mater Sci Eng A*[J], 2006, 428: 346
- [12] Ye F, Lei T C, Zhou Y. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 281: 305
- [13] Li Jingping(李金平), Han Jiecai(韩杰才) *et al. Ordnance Mater Sci Eng*(兵器材料科学与工程)[J], 2006, 29(1): 53
- [14] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 346(1~2): 310
- [15] Monteverde F, Bellosi A. *Adv Eng Mater*[J], 2003, 5(7): 508
- [16] Levine S R, Opila E J, Halbiq M C *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22(14~15): 2757

## ZrB<sub>2</sub> Matrix Ceramic Composites by Hot-Pressed and SiC Whisker Reinforced

Chen Dejiang, Liu Chengyong, Xu Lin, Han Wenbo

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** ZrB<sub>2</sub> based ceramic matrix composites containing two kinds of SiC whiskers were produced at 1800 °C under a uniaxial load of 30 MPa by hot-pressing. The microstructure and mechanical properties of the two composites were investigated. The results show that the flexural strength and fracture toughness of composites are related with the aspect ratio of SiC whisker: the larger the aspect ratio is, the better of the properties of materials. The maximum flexural strength and the fracture toughness are 651 MPa and 5.97 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. The mechanical properties, especially the fracture toughness, are much higher than that of monolithic ZrB<sub>2</sub> and SiC particles reinforced ZrB<sub>2</sub> composites due to the main toughening mechanisms of crack deflection, whisker bridging and pullout.

**Key words:** ZrB<sub>2</sub>; SiC whisker; hot-pressing sintering; mechanical property

---

Biography: Chen Dejiang, Candidate for Ph.D., Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86402382, E-mail: 13508108235@139sc.com