

SiC 含量对 ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷性能的影响

郭启龙^{1,2}, 裴军军^{1,2}, 王 璟¹, 李俊国³, 张联盟³

(1. 西北民族大学, 甘肃 兰州 730124)

(2. 甘肃省新型建材与建筑节能重点实验室, 甘肃 兰州 730124)

(3. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备不同 SiC 含量的 ZrB₂/SiC/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷, 并对其烧结特性、显微结构、力学性能和抗氧化性能进行了研究。结果表明: 掺入 SiC 化合物促进了复相陶瓷的致密化过程, 抑制了 ZrB₂ 晶粒长大; 当 SiC 掺入量为 20 vol% 时, ZrB₂/SiC/Zr₂Al₄C₅ 陶瓷的断裂韧性值为 4.81 MPa·m^{1/2}。掺入 SiC 化合物后, 复相陶瓷的抗氧化性能得到明显改善, 当 SiC 化合物的含量为 20 vol% 时, 其抗氧化性能最佳, 分析其机理发现当掺入 SiC 化合物后, 复相陶瓷高温氧化后在其表面生成了致密稳定的 Al₂O₃、B₂O₃-Al₂O₃、SiO₂ 和 Al-Si-O 玻璃相等物质, 从而阻止了氧原子进入到陶瓷基体中, 提高了复相陶瓷的抗氧化性能。

关键词: 二硼化锆陶瓷; Zr₂Al₄C₅ 层状化合物; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TQ174.75⁺8.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-282-06

随着航空航天技术的不断发展, 特别是新型超高速飞行器的出现, 对热防护材料提出了更高的要求, 需要承受 2000 °C 以上的高温、高速气流冲刷和大温差热冲击的恶劣环境, 这就要求热防护材料具有超高温熔点、优良的化学稳定性和抗热冲击能力。超高温陶瓷材料是最有希望满足这一要求的高温结构材料。在这些超高温陶瓷当中 ZrB₂ 具有优异的性能, 包括高硬度、高熔点、高热导、高化学稳定性、较低的密度和高电导^[1-5]。但纯 ZrB₂ 陶瓷的韧性不高, 韧性值仅为 2~3 MPa·m^{1/2}^[4], 限制了其更为广泛的应用。

近年来, 国内外研究人员针对 ZrB₂ 陶瓷的韧性提高做了大量的研究工作。第一, 弥散或相变增韧, 主要使用的材料为 SiC、MoSi₂、ZrSi₂ 和 ZrO₂ 等^[6-9], 目前报道最高的韧性值为 30vol% SiC 时 5.3 MPa·m^{1/2}; 采用纳米 SiC 颗粒增韧, 复相陶瓷的韧性可达到 6.4 MPa·m^{1/2}^[5]。添加 MoSi₂ 和 ZrSi₂ 增韧时, 因为烧结温度不高, 材料的韧性并未得到有效改善, 韧性值仅为 2.3~4.9 MPa·m^{1/2}。利用 ZrO₂ 的相变增韧, 复相陶瓷的韧性值为 6.8 MPa·m^{1/2}^[5]。第二, 采用纤维或晶须 (SiC 纤维、SiC 晶须、碳纤维等) 增韧, 其增韧机理主要是裂纹偏转和桥联、拔出效应来实现材料的强韧化, 采用 SiC 纤维增韧时, 其韧性值在 7 MPa·m^{1/2} 左右^[10,11]。此

外, 通过在 ZrB₂ 基体中掺入 SiC 和 ZrO₂ 纤维后, 其韧性值达到了 7.6 MPa·m^{1/2}^[12]。第三, 通过优化和调控陶瓷材料的微观结构, 如形成织构结构、仿生层状结构、纤维独石结构等, 提高 ZrB₂ 基超高温陶瓷的韧性^[5,13-16]。采用热锻法、强磁场诱导法和模板晶粒生长法等方法成功制备出具有择优取向、定向排列结构的 ZrB₂ 晶粒, 其韧性值最高可达到 4.9 MPa·m^{1/2}。通过模仿自然界中贝壳的层状结构, 形成软硬层的复合, 提高陶瓷的韧性。文献报道将 ZrB₂-SiC 作为硬相, 石墨碳作为软相, 复合后形成叠层结构, 韧性值可提高 50%, 最高可达 6.5 MPa·m^{1/2}; 将 BN 作为软相, 韧性值最高为 5.7 MPa·m^{1/2}; 将 ZrO₂ 作为软相, 韧性值可达到 14.4 MPa·m^{1/2}。

近年来, Chin 等人^[17]成功地在 Al₂O₃ 陶瓷中添加具有层状结构的 Ti₃SiC₂ 化合物, 提高其断裂韧性。通过分析可知, 层状结构的 Ti₃SiC₂ 化合物具有一定的长径比, 与纤维和晶须相似, 且 Ti₃SiC₂ 化合物本身具有弱界面层。当裂纹扩展过程中遇到 Ti₃SiC₂ 化合物时则会发生偏移和桥联, 消耗更多的裂纹扩展能, 提高了复合材料的韧性^[5]。

作者已报道过在 ZrB₂ 基陶瓷中掺入具有层状结构的 Zr₂Al₄C₅ 化合物进行增韧的研究工作^[18-20]。相比

收稿日期: 2017-07-06

基金项目: 甘肃省科技计划项目 (1506RJYA270); 甘肃省中央高校基本科研业务费专项资金项目 (zyp2015008); 甘肃省高等学校科研项目 (2015B-009)

作者简介: 郭启龙, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 西北民族大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730124, 电话: 0931-4512915, E-mail: guoqilong8@126.com

于纯 ZrB₂ 陶瓷, ZrB₂/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷的韧性提高了近 70%^[21], 但其高温抗氧性能较差^[5]。因此, 本实验针对这一问题, 希望通过掺入 SiC 化合物提高 ZrB₂/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷的抗氧化性能, 研究 SiC 含量对复相陶瓷的烧结性能、显微结构、力学性能的影响规律, 分析 ZrB₂/SiC/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷的氧化机理。

1 实验

实验使用的原料包括: ZrB₂ 粉 (99.5%, 4.7 μm, Alfa Aesar Co. Ltd.), SiC 粉 (99.5%, 5.5 μm, 山东潍坊华美公司) 以及 Zr₂Al₄C₅ 粉, 其中 Zr₂Al₄C₅ 粉体在实验室采用放电等离子体烧结制备^[5,22]。

本实验中将 Zr₂Al₄C₅ 粉的体积分数固定为 30vol%, ZrB₂ 和 SiC 的含量按 SiC 含量的变化而变化。将上述原料按照一定的配比称量后, 在玛瑙研钵中研磨 2 h, 混合均匀, 装入石墨模具, 放入 SPS 烧结炉膛内, 在真空条件下进行烧结, 烧结温度 1800 °C, 压力 20 MPa, 保温 3 min, 烧结过程中控制升温速度为 100 °C/min, 保温完毕后试样随炉冷却^[5]。

烧结样品经切、磨、抛光等机械加工制备出标准试样, 然后进行性能指标测试。

样品的密度和开气孔率采用阿基米德排水法进行测试。样品的物相组成采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号 Model Ultima III, Rigaku 公司, 日本) 进行分析。样品的表面、断口形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, 型号 4300N, 日立公司, 日本) 进行观察^[5]。用 Image-Pro plus 6.0 软件分析烧结试样的晶粒尺寸。

试样的杨氏模量采用超声波脉冲回波法进行测试^[2], 杨氏模量的计算公式为^[23]。

$$E = \rho C_t^2 \frac{3C_l^2 - 4C_t^2}{C_l^2 - C_t^2} \quad (1)$$

式中: E 为杨氏模量, ρ 为试样密度, C_l 为横波声速, C_t 为纵波声速。

试样的硬度和断裂韧性采用维氏压痕实验来测定^[5]。维氏硬度的计算公式为:

$$HV = \frac{2P \sin(\frac{136^\circ}{2})}{(2a)^2} = 1.8544 \times \frac{P}{(2a)^2} \quad (2)$$

式中: HV 为维氏硬度, P 为载荷, $2a$ 为压痕对角线平均长度。

断裂韧性计算公式^[18]:

$$K_{IC} = 0.0264 \frac{(\sqrt{EP})}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

式中, P 为载荷 (N), C 为裂纹长度 (m), E 为杨氏模量 (GPa)。

复相陶瓷的氧化性能采用煅烧法进行测试^[5]。

2 结果与分析

2.1 物相分析

SiC 含量对复相陶瓷的相对密度和开气孔率的影响如图 1 所示。复相陶瓷的开气孔率随着 SiC 添加量的增加呈现先减小后增加的趋势, 而其相对密度呈现为先增加后减小的趋势; 当掺入 SiC 含量为 15vol% 时, 其开气孔率最低, 相对密度可达到 98.2%, 得到致密的烧结体, 这主要是因为 SiC 颗粒表面的 SiO₂ 与 ZrB₂ 颗粒表面的 B₂O₃ 在高温下形成液相, 从而改善其烧结性能。但是随着 SiC 含量不断增加, SiO₂ 含量也随之增加, 高温时形成 B₂O₃-SiO₂ 液相的黏度下降, 对于烧结致密化不利^[24]。

图 2 所示为在 ZrB₂/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷中掺入不同 SiC 含量的 XRD 图谱。可以看出, 烧结后复相陶瓷的

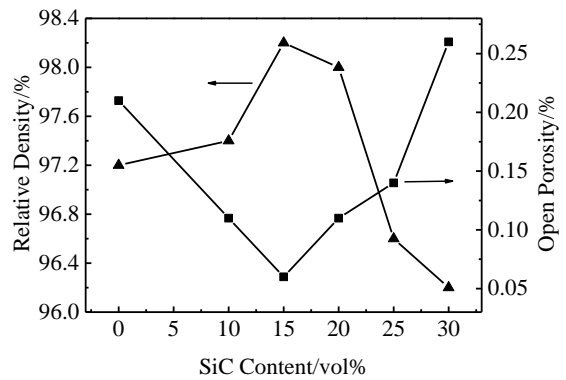


图 1 不同 SiC 含量时复相陶瓷相对密度和开气孔率的变化曲线

Fig.1 Curves of open porosity and relative density of multiphase ceramics with different volume contents of SiC

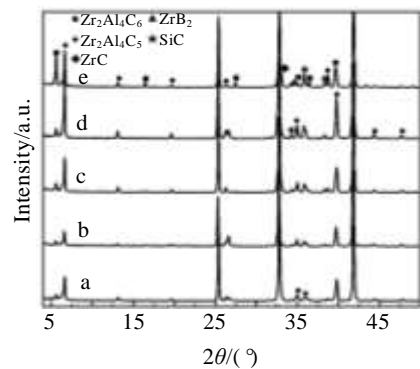


图 2 不同 SiC 含量时复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of multiphase ceramics with different volume contents of SiC: (a) 10vol%, (b) 15vol%,

(c) 20vol%, (d) 25vol%, and (e) 30vol%

主要物相为 ZrB_2 、 $Zr_2Al_4C_5$ 和 SiC ，但是还出现了 $Zr_3Al_4C_6$ 和 ZrC 化合物的衍射峰，且随着 SiC 添加量的增加， $Zr_3Al_4C_6$ 衍射峰的相对强度也逐渐增加，当掺入量低于 30vol% 时， $Zr_3Al_4C_6$ 化合物的含量很少，而当 SiC 含量达到 30vol% 时，则生成了大量的 $Zr_3Al_4C_6$ 化合物，这是由于在高温下 SiC 可以促进 $Zr_2Al_4C_5$ 化合物向 $Zr_3Al_4C_6$ 化合物的转变^[5]。

2.2 显微结构分析

不同 SiC 添加量时 $ZrB_2/SiC/Zr_2Al_4C_5$ 复相陶瓷的断面形貌如图 3 所示。可以看出，烧结后复相陶瓷较为致密，没有出现明显的孔洞，仅存在少量微孔，这与图 1 所给出的结论一致。 $ZrB_2/Zr_2Al_4C_5$ 复相陶瓷的断口较为光滑，断裂方式为穿晶断裂，如图 3a 所示；但是当掺入 SiC 化合物后，复相陶瓷的断裂方式逐渐转变为穿晶和沿晶并存的断裂方式，断口粗糙、凹凸不平，而且可以明显观察到层状 $Zr-Al-C$ 化合物拔出的痕迹，这些因素均有利于提高复相陶瓷的断裂韧性。

图 4 为掺入不同 SiC 含量时复相陶瓷的抛光平面图。从图中可以看出，呈现为白色的相为 ZrB_2 ，黑色的相为 SiC ，灰色的相为 $Zr_2Al_4C_5$ 。掺入不同 SiC 含量时， SiC 相的分布都较为均匀，但呈现为层状结构的 $Zr-Al-C$ 化合物分散不均匀，发生了明显的团聚现象，从而不利于复相陶瓷力学性能的提高。随着 SiC 含量的增加， ZrB_2 晶粒尺寸明显减小，由添加量为 10 vol% 的 $7\ \mu\text{m}$ 左右（如图 4b）减小为掺量为 30vol% 的 $2\ \mu\text{m}$ 左右（如图 4f），这是因为掺入 SiC 化合物可以起

到抑制 ZrB_2 晶粒生长的作用，使得烧结后晶粒尺寸较小，从而有利于力学性能的提高，尤其是断裂韧性。

2.3 力学性能分析

SiC 含量对复相陶瓷的杨氏模量、硬度和断裂韧性的影响如表 1 所示。可以看出，随着 SiC 添加量的增加，烧结试样的弹性模量呈现先增加后减小的趋势，这主要是因为当 SiC 含量为 30 vol% 时，复相陶瓷的相对密度降低，从而导致了杨氏模量的降低，且此时 $Zr_2Al_4C_5$ 化合物也转变 $Zr_3Al_4C_6$ 化合物，生成了 $Zr_3Al_4C_6$ 化合物的杨氏模量值较低，也同样影响了复相陶瓷的杨氏模量^[5]。随着 SiC 添加量的增加复相陶瓷的硬度值随之增加，这是由于 SiC 硬度值要比 ZrB_2 值高。随着掺入 SiC 添加量的增加，烧结试样的断裂韧性呈现为先增加后减少的趋势，当 SiC 含量为 20 vol% 时，其断裂韧性值最大，可达到约 $4.81\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，说明掺入 SiC 化合物可以提高复相陶瓷的断裂韧性。

2.4 氧化性能分析

SiC 含量对复相陶瓷在不同氧化温度氧化 30 min 后增重的影响规律如图 5 所示。可以看出，随着氧化温度不断升高，复相陶瓷的氧化增重值逐渐增大，当氧化温度高于 $1200\ ^\circ\text{C}$ 时，氧化增重的速率开始加剧。相比未掺 SiC 时，当掺入不同体积分数的 SiC 化合物后，复相陶瓷的氧化增重有所降低。在相同的氧化温度下，随着 SiC 添加量的增加，氧化增重值呈现为先

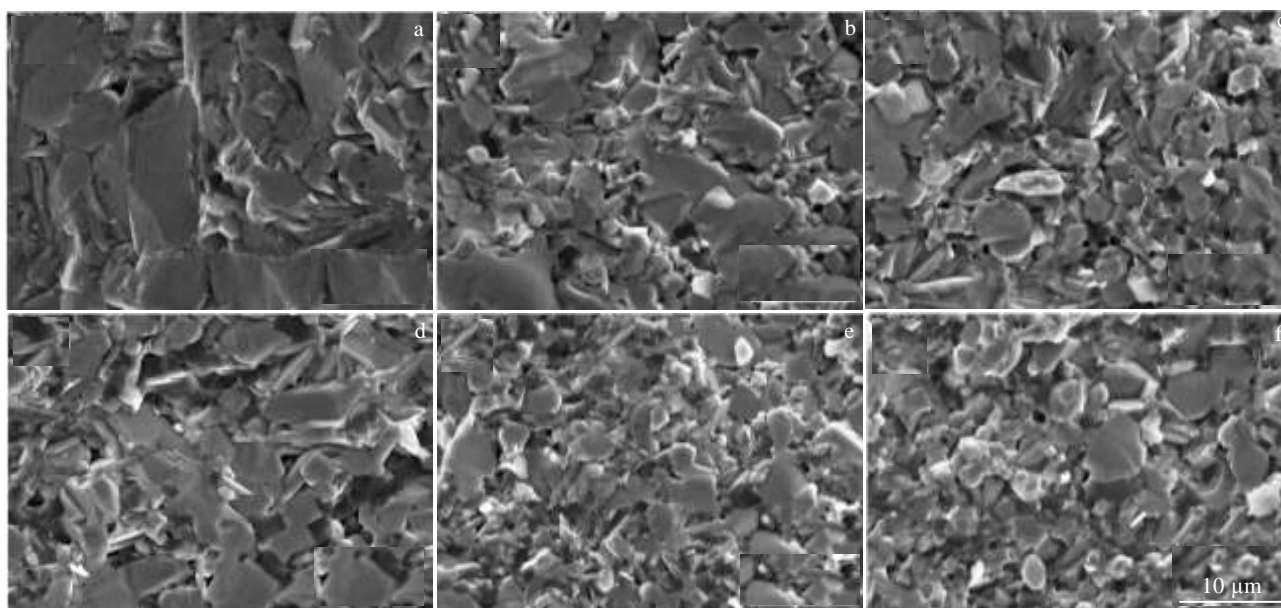


图 3 掺入不同 SiC 含量时复相陶瓷的断面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of fracture surface of multiphase ceramics with different volume contents of SiC:
(a) 0 vol%, (b) 10 vol%, (c) 15 vol%, (d) 20 vol%, (e) 25 vol%, and (f) 30 vol%

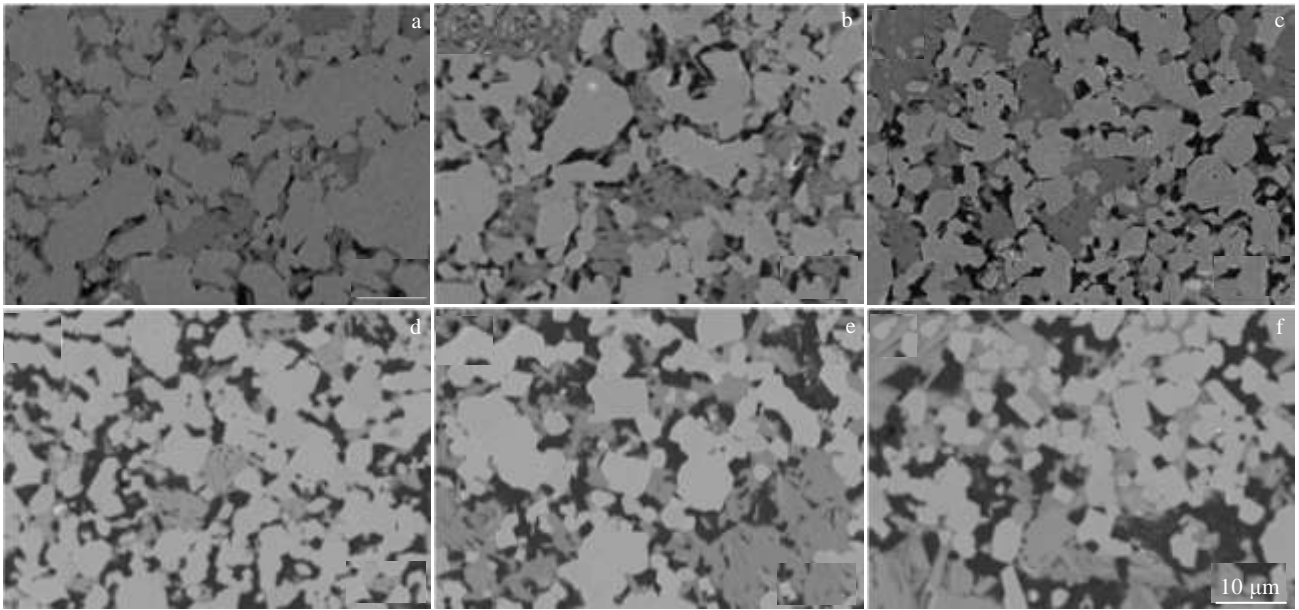


图 4 掺入不同 SiC 含量时复相陶瓷的抛光平面照片

Fig.4 SEM images of polished surfaces of multiphase ceramics with different volume contents of SiC:
(a) 0 vol%, (b) 10 vol%, (c) 15 vol%, (d) 20 vol%, (e) 25 vol%, and (f) 30 vol%

表 1 不同 SiC 体积分数时复相陶瓷的杨氏模量、硬度和断裂韧性

Table 1 Young's modulus, hardness values and fracture toughness values of multiphase ceramics with different volume contents of SiC

SiC content/ vol%	Vickers hardness/GPa	Young's modulus/GPa	Fracture toughness/MPa m ^{1/2}
0	15.5±0.2	395	3.22±0.24
10	16.4±0.2	403	3.82±0.26
15	16.9±0.4	415	4.21±0.25
20	17.5±0.4	422	4.81±0.29
25	18.3±0.4	424	4.33±0.39
30	18.4±0.5	399	4.12±0.28

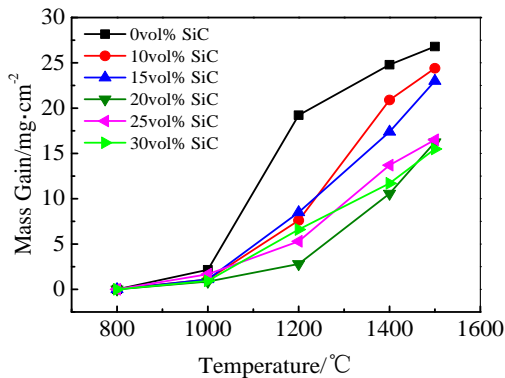


图 5 氧化温度对不同 SiC 含量时复相陶瓷氧化增重的影响

Fig.5 Mass change versus oxidation temperatures of multiphase ceramics with different volume contents of SiC

增加后减少的趋势, 当掺入量为 20vol%~30vol%时, 高温时 (1500 °C) 其氧化增重较少, 说明此时抗氧化性能最佳^[5]。

图 6 所示为掺入不同 SiC 含量时 ZrB₂/SiC/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷在 1400 °C 氧化 30 min 后表层物相的 XRD 图谱。从图中可以看出, ZrB₂/Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷高温氧化后, 陶瓷表面出现了大量的 ZrO₂ 的衍射峰外, 还存在少量的 Al₄B₂O₉ 以及 Al₃B₂O₁₁ 衍射峰, 这是由于氧化后生成的 Al₂O₃ 和 B₂O₃ 化合物反应而生成的; 当掺入 SiC 化合物后出现了 SiO₂、Al₂SiO₅、ZrSiO₄

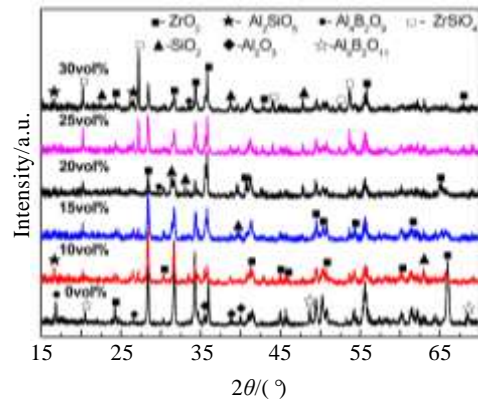


图 6 不同 SiC 含量时复相陶瓷的氧化层表面的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of oxide layers of multiphase ceramics with different volume contents of SiC

等衍射峰,同时还存在少量 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 的衍射峰;随着掺入 SiC 化合物含量的增加,复相陶瓷氧化后 ZrSiO_4 化合物衍射峰的峰强呈现为先降低后增加的趋势,这主要是因为 SiC 氧化后生成的 SiO_2 和 ZrB_2 氧化后生成的 ZrO_2 反应而成;当 SiC 化合物掺入 20vol%时,氧化层表面 ZrO_2 衍射峰的相对强度最弱,含量最少,且存在大量的玻璃相,如 SiO_2 、Al-B-O、Al-Si-O 以及 ZrSiO_4 等物质,从而有利于提高 $\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷的抗氧化性能。

3 结 论

1) 采用放电等离子体烧结炉制备了不同 SiC 含量的 $\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷,随着 SiC 含量的增加,开气孔率呈现为先降低后增加趋势, SiC 掺入有利于其烧结致密化过程,断裂韧性呈现为先增加后减小趋势,当掺入量为 20 vol%时,其韧性值可以达到 $4.81\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

2) 随着 SiC 化合物的掺入,复相陶瓷的抗氧化性能得到明显改善;当 SiC 掺入量为 20 vol%时,抗氧化性能最佳,分析其机理发现当掺入 SiC 化合物后,氧化后在复相陶瓷表面形成了一层具有致密的和稳定的物质,如 Al_2O_3 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 和 Al-Si-O 玻璃相等,有效阻止氧原子进入基体,提高其抗氧化性能。

参考文献 References

[1] Levine Stanley R, Opila Elizabeth J, Halbig Michael C *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22: 2757
[2] Monteverde Frederic. *Corrosion Science*[J], 2005, 47: 2020
[3] Fahrenholtz William G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(1): 143
[4] Fahrenholtz William G, Hilmas Gregory E, Talmy Inna G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(5): 1347
[5] Guo Qilong(郭启龙). *SPS Fabrication of ZrB_2 -based Ceramics Toughened by $\text{Zr}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ Compounds and Evaluation of their Properties*($\text{Zr}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 化合物增韧 ZrB_2 基复相陶瓷的 SPS 制备及其性能研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013

[6] Chamberlain Adam L, Fahrenholtz William G, Hilmas Gregory E *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 87(6): 1170
[7] Silvestroni Laura, Sciti Diletta, Kling Jens *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92(7): 1574
[8] Guo Shuqi, Kagawa Yutaka, Nishimura Toshiyuki. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(4): 787
[9] Li Weijie, Zhang Xinghong *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29: 779
[10] Guicciardi Stefano, Silvestroni Laura, Nygren Mats *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(8): 2384
[11] Silvestroni Laura, Sciti Diletta, Melandri Cesare *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30: 2155
[12] Lin Jia, Zhang Xinghong, Wang Zhi *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2011, 64: 872
[13] De Weini, Zhang Guojun, Kan Yanmei *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2009, 60: 615
[14] Liu Haitao, Zou Ji, De Weini *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 65: 37
[15] Lu Zhihui, Jiang Dongliang, Zhang Jingxian *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 1435
[16] Wei Chuncheng, Zhang Xinghong, Hu Ping *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 65: 791
[17] Chin Yuanliang, Tuan Wei-hsing, Huang Jow-lay *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491: 477
[18] Guo Qilong, Li Junguo, Shen Qiang *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2012, 66: 296
[19] Guo Qilong, Li Junguo, Shen Qiang *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 558: 186
[20] Guo Qilong, Luo Sijun, Gan Jizhong *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 644: 96
[21] Guo Qilong, Li Junguo, Shen Qiang *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39: 2215
[22] Guo Qilong(郭启龙), Cao Wanzhi(曹万智), Gan Jizhong(甘季中) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44: 187
[23] Yeheskel Ori, Tevet Ofer. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82: 136
[24] Ikegami Masahide, Guo Shuqi, Kagawa Yutaka. *Ceramics International*[J], 2012, 38: 769

Effect of the Content of SiC on Properties of ZrB_2 -SiC- $Zr_2Al_4C_5$ Composite Ceramics

Guo Qilong^{1,2}, Pei Junjun^{1,2}, Wang Jing¹, Li Junguo³, Zhang Lianmeng³

(1. Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, China)

(2. Key Laboratory of New Building Materials and Building Energy Efficiency of Gansu Province, Lanzhou 730124, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The ZrB_2 /SiC/ $Zr_2Al_4C_5$ composite ceramics with various contents of SiC were prepared by spark plasma sintering. The sintering behavior, microstructure, mechanical properties and oxidation resistance were studied. The results indicate that SiC addition promotes the sintering of the composite ceramics and inhibits the growth of ZrB_2 grains. When the content of SiC is 20 vol%, the toughness of the composite ceramics is $4.81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. With the increase of the content of SiC, the oxidation resistance of the composite ceramics is obviously enhanced. The best oxidation resistance of the composite ceramic is achieved with 20 vol% SiC. The analysis of the results show that the addition of SiC prevents the oxygen atoms from entering the ceramic matrix and enhances the oxidation resistance of composite ceramics due to the dense and stable Al_2O_3 , B_2O_3 - Al_2O_3 , SiO_2 and Al-Si-O glasses formed thereon.

Key words: ZrB_2 ceramic; $Zr_2Al_4C_5$ laminated compounds; mechanical properties; oxidation resistance

Corresponding author: Guo Qilong, Ph. D., Associate Professor, School of Civil Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, P. R. China, Tel: 0086-931-4512915, E-mail: guoqilong8@126.com