

SPS 反应烧结 HfB_2 复合材料的制备和性能

马世晨¹, 赵笑统¹, 邵刚¹, 王海龙¹, 许红亮¹, 卢红霞¹, 范冰冰¹, 张锐²

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

(2. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450046)

摘要: 针对 HfB_2 陶瓷材料难烧结和韧性差等问题, 选择 ZrC 粉、 Si 粉和 C 粉为烧结助剂, 借助 ZrC-Si-C 间的原位反应生成 ZrSi_2 和 SiC , 促进 HfB_2 陶瓷的烧结, 并提高 HfB_2 陶瓷的综合力学性能。结果表明, HfB_2 与烧结助剂的混合粉体经放电等离子烧结 (SPS) 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 和 40 MPa 的压力条件下制备出相对密度为 96.61% 的 $\text{HfB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ 复合材料, 所制样品的硬度、抗弯强度和断裂韧性均随着烧结助剂 ZrC-Si-C 含量的增加呈现先上升后降低的趋势。当 ZrC-Si-C 添加量为 10% 时所制备样品的综合力学性能最好, 其硬度值为 $26.80\pm 1.2\text{ GPa}$ 、抗弯强度为 $504\pm 40\text{ MPa}$ 、断裂韧性值为 $4.66\pm 0.21\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词: 二硼化铪; 放电等离子烧结; 原位反应; 力学性能

中图分类号: $\text{TQ174.75}^+8.2$

文献识别号: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0550-05

HfB_2 、 ZrB_2 、 ZrC 、 HfC 、 ZrB_2/SiC 、 HfB_2/SiC 和 $\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{C}$ 等一些硼化物、碳化物以及其复合材料可以在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温环境下使用, 它们通常被称为超高温陶瓷材料 (ultra-high temperature ceramics, UHTCs)^[1]。这其中, HfB_2 具有高熔点、高强度、高硬度、好的导电导热性、好的抗热震性、较低的热膨胀系数等优异的综合性能^[2,3], 是目前超高温陶瓷领域内的热门研究对象, 研究热点主要集中在降低 HfB_2 的烧结温度和提高其强韧性与抗氧化性能^[4]方面。

目前, 降低 HfB_2 陶瓷烧结温度的方法有两种: 一种是采用热压烧结^[5-7]、反应热压烧结^[8,9]和放电等离子烧结 (SPS)^[10-15]等新型烧结方式。以上烧结工艺都能够一定程度上降低二硼化铪陶瓷的烧结难度, 但是, 烧结温度通常都在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 在过高的烧结温度下, 容易发生晶粒异常长大等现象, 从而导致材料的强度等性能下降; 另外一种降低 HfB_2 陶瓷烧结温度的方法是添加合适的烧结助剂如碳化物 (SiC ^[16,17]、 B_4C ^[13,18]、 WC ^[19,20]、 ZrC ^[21]) 和硅化物 (MoSi_2 ^[21,22]、 TiSi_2 ^[23]) 等。部分含 Si 元素的烧结助剂在降低 HfB_2 陶瓷的烧结温度的同时, 还能在高温氧化过程中在材料表面形成硅酸盐玻璃相层, 从而阻止氧气的进入, 提高 HfB_2 的抗氧化性能。

反应烧结可以避免外界杂质对复合材料显微结构

和性能的影响, 同时, 反应放热还能降低烧结温度, 促进坯体的致密化。中国科学院上海硅酸盐研究所的 Wu 等^[16]曾采用原位反应烧结法将 ZrH_2 、 Si_3N_4 和 B_4C 混合在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下制备出致密的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-BN}$ 超高温陶瓷复合材料, 通过调整原料配比, 可以实现 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 和 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AlN}$ 等三相复合。东北大学茹洪强等人^[24]利用原位反应烧结法将 SiC 、 TiO_2 和 B_4C 混合制备出高 TiB_2 含量的 TiB_2/SiC 复合材料。Lee 等^[9]也利用热压反应烧结法成功制备出性能优异的 $\text{HfB}_2\text{-HfC}$ 复合材料。

本实验采用 SPS 反应烧结法, 选择碳化锆粉体 (ZrC)、硅粉 (Si) 和碳粉 (C) 作为烧结助剂, 一方面借助其高温条件下的原位反应与 HfB_2 复合, 促进 HfB_2 的致密化; 另一方面原位反应生成的 ZrSi_2 和 SiC 高温力学性能优异, 可以提高 HfB_2 的抗弯强度、断裂韧性等高温力学性能。通过添加不同比例的烧结助剂, 研究其对复合材料烧结样品的密度、相组成、硬度、强度和韧性的影响规律。

1 实验

实验所用原料为市售 HfB_2 粉体 (粒度 $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 、纯度 99.5% , 北京中诺新材料科技有限公司)、 ZrC 粉体 (粒度 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、纯度 99.8% , 北京中诺新材料科技有限

收稿日期: 2019-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51772275); 河南省高校科技创新人才基金 (15HASTIT009); 中国博士后科学基金 (2016T90677, 2014M561997)

作者简介: 马世晨, 男, 1994 年生, 硕士生, 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001, 电话: 0371-67739637, E-mail: msc9596@163.com

公司)、Si 粉(粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$ 、纯度 99.9%, 国药集团化学试剂有限公司)和 C 粉(粒度 $\leq 38 \mu\text{m}$ 、纯度 99.9%, 上海麦克林生化科技有限公司)。

首先取一定量的 HfB₂ 为主要原料, 通过添加不同质量比的 ZrC 粉体、Si 粉和 C 粉, 其中 ZrC 粉体、Si 粉和 C 粉的摩尔比为 1:4:2。使用聚乙烯瓶子盛放混合粉体, 用滚筒球磨机(GMJ, 咸阳金宏通用机械有限公司)进行混料, 介质为无水乙醇, 磨球为 ZrO₂ 球, 料/球质量比为 1:2, 球磨时间 12 h, 转速 60 r/min。选取 3 组配方, 其中(ZrC+Si+C)/HfB₂ 质量比分别是 5:95、10:90 和 15:85, 所对应的复合材料分别记为 HZSC5、HZSC10、HZSC15。滚筒球磨完成后, 将得到的浆料放入旋转蒸发器(RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂)中进行干燥。

干燥后的粉体经过筛后装入直径 20 mm 的石墨模具中, 然后把石墨模具放置到 SPS 烧结区(SPS, Dr. Sinter 211LX, Fuji Electronic Industrial Co., LTD., Japan), 采用红外测温, 在石墨模具壁上开一个直径为 1mm 的小孔, 将红外测温对准小孔, 保证测试的温度是烧结样品的温度。其中烧结温度为 1600 °C, 烧结压力为 40 MPa, 最高温度下保温 10 min, 烧结过程中的上压头位移由操控电脑上自带的软件记录。

将烧结后的样品分别经激光切割、平面磨、机械抛光、导角、切口等机械加工后制备成 2 mm \times 3 mm \times 16 mm 和 1.5 mm \times 3 mm \times 18 mm 的 2 种长条样品, 通过万能电子试验机(WD-P4504, 济南泰思特仪器有限公司), 采用三点弯曲法测试样品的抗弯强度, 跨距为 10 mm, 加载速率为 0.5 mm/min; 采用单边切口梁法测试样品的断裂韧性, 跨距为 12 mm, 加载速率为 0.05 mm/min; 采用维氏硬度计(TH-700, 北京时代之峰科技有限公司)测试样品的显微硬度; 根据阿基米德原理, 采用排水法测试样品的密度, 并根据混合定律计算复合材料的理论密度; 采用 X 射线衍射仪(D-mAX-3B, 日本理学)测试分析样品的相组成; 采用扫描电子显微镜(JSM-7001F, 日本电子)观察样品端口的显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是 SPS 反应烧结后得到的 HfB₂ 陶瓷复合材料样品的 XRD 图谱。从中可以看到, SPS 反应烧结制备 HfB₂ 陶瓷复合材料的 XRD 图谱主要是 HfB₂ 的衍射峰, HfB₂ 衍射峰强度较高, 表明其结晶性较好。图中除了 HfB₂ 的衍射峰外, 还有一些小的衍射峰, 它们分别是 SiC、ZrSi₂、HfO₂ 的衍射峰, 在 XRD 图谱中并没有看到 ZrC、Si、C 的衍射峰, 这说明原料 ZrC、Si、

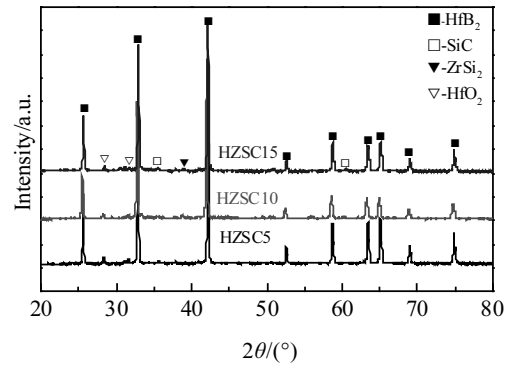


图 1 SPS 反应烧结制备的 HfB₂ 陶瓷复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of HfB₂ composites fabricated by reactive spark plasma sintering

C 在烧结过程中发生了原位反应并且反应完全, 其反应如下:



ZrSi₂ 和 SiC 衍射峰的存在也证明了反应(1)能够在该工艺条件下正常进行, 其反应生成物 SiC 和 ZrSi₂ 对 HfB₂ 陶瓷的致密化和强韧性均有促进作用^[1,11]。

2.2 致密化过程分析

3 组烧结样品的烧结曲线如图 2 所示。5%ZrC-Si-C 烧结助剂的 HZSC5 样品的开始收缩温度是 1260 °C (如图 2a 所示), 随着烧结温度的继续升高, 其烧结收缩曲线大致可分为 2 个阶段。首先, 在 1260~1360 °C 区间有一短时间的快速收缩过程。该致密化过程对应的烧结机理主要是原料中 Si 形成部分液相, 加速粒子的扩散, 同时, ZrC-Si-C 之间发生化学反应, 因为该反应的 $\Delta H = -109202 \text{ J/mol}$, 所以, 该反应是放热反应, 反应放热能促进材料内部粒子的扩散, 而且, 反应(1)的生成物之一 ZrSi₂ 也能形成部分液相, 进一步促进致密化进程。SPS 反应烧结过程中, 烧结时间短、烧结温度低, 且烧结过程中出现的 Si、ZrSi₂ 液相加快了传质速率, 促进了 HfB₂ 材料的烧结致密化^[25]。最重要的机制就是 HfB₂ 表面氧化物的去除, 因为氧化物的存在会在中温区通过蒸发-冷凝促进粗化从而抑制致密化。然而, 由于 HZSC5 样品烧结助剂的含量偏低, 其对 HfB₂ 陶瓷的致密化促进作用有限, 因此, 随着烧结温度的继续升高, 样品的收缩速率在逐渐减小, 烧结机理也从液相烧结逐渐转变成固相烧结, 烧结收缩直到在 1600 °C 保温 10 min 后也没有停止, 说明该样品还没有完成致密化过程。烧结后的样品经检测其致密度仅达到 77.97%。

含 10%ZrC-Si-C 烧结助剂的 HZSC10 样品从 1020

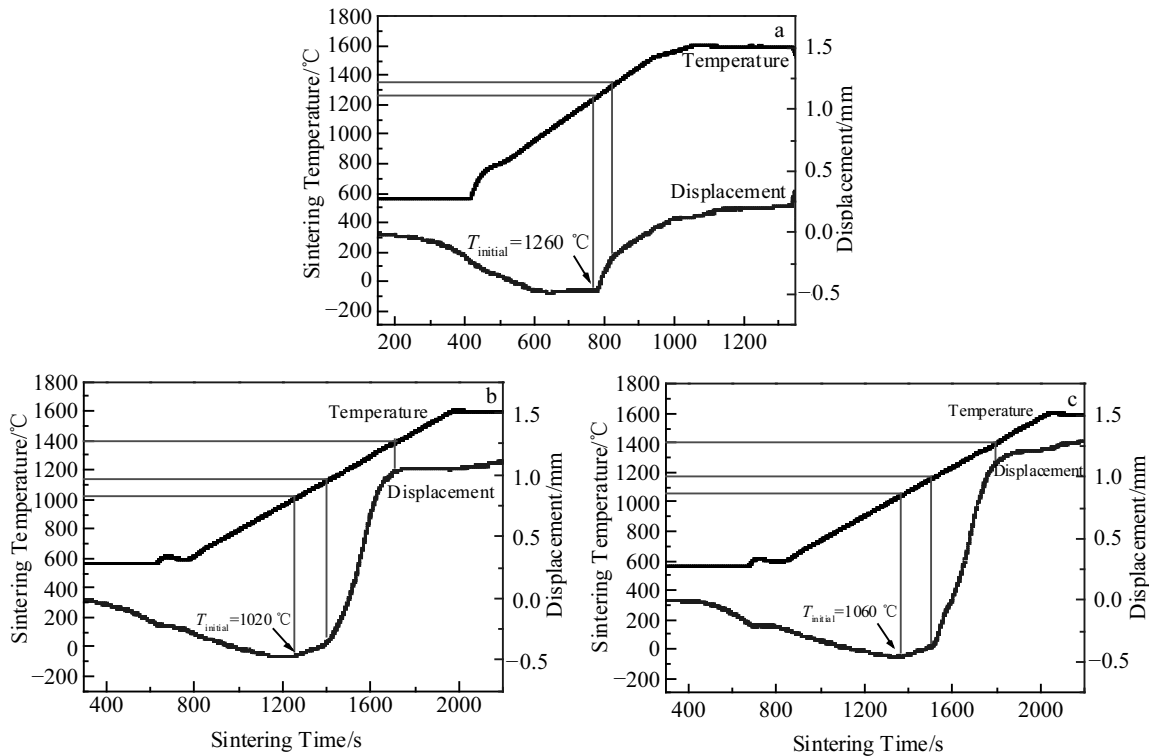


图 2 SPS 反应烧结 HfB₂ 的样品烧结收缩曲线

Fig.2 Displacement of the HfB₂ composites during reactive spark plasma sintering: (a) HZSC5, (b) HZSC10, and (c) HZSC15

℃开始收缩，其烧结收缩曲线可分为 3 个阶段。首先，在 1020~1145 ℃阶段，样品发生缓慢的收缩，其主要是颗粒的重排促进样品的致密化过程。当烧结温度超过 1145 ℃，样品开始快速收缩，其主要的烧结机理是部分液相的存在以及烧结助剂间的放热反应的共同作用促进样品的快速致密化。当烧结温度达到 1400 ℃时，快速烧结阶段基本结束，样品再次进入缓慢收缩阶段，样品内部的原子扩散机制开始由表面扩散转为晶界扩散，主要消除闭气孔^[25]，最终烧结后的样品的相对密度达到 96.61%，其接近于理论密度。

含 15%ZrC-Si-C 烧结助剂的 HZSC15 样品的烧结曲线与 HZSC10 样品类似，其烧结收缩曲线也可分为 3 个阶段，最终可以得到相对密度为 95.68% 的烧结样品。

2.3 力学性能分析

SPS 反应烧结后不同烧结助剂含量的 HfB₂ 陶瓷复合材料样品的力学性能如表 1 所示。从表中可以看到，3 组配方中 HZSC5 样品的综合力学性能最差，这主要是因为其未完全烧结，致密度较低，晶界结合力差，所以，其硬度、强度和断裂韧性都较低。含 10%ZrC-Si-C 烧结助剂的 HZSC10 样品的综合力学性能最好，其硬度值达到 26.80±1.2 GPa，样品变得更加致密以及气孔率的明显降低是复合材料的硬度变化的主导原因。

表 1 SPS 反应烧结 HfB₂ 陶瓷复合材料的致密度和力学性能
Table 1 Relative density and mechanical properties of HfB₂ composites fabricated by reactive spark plasma sintering

Sample No.	Relative density/%	Microhardness, HV/GPa	Bending strength/MPa	Fracture Toughness /MPa·m ^{1/2}
HZSC5	77.97	21.35±0.9	284±17	3.20±0.11
HZSC10	96.61	26.80±1.2	504±40	4.66±0.21
HZSC15	95.68	22.44±1.0	301±28	3.89±0.36

此外，原位生成的 SiC 本身也比较硬，随着其含量的增加，复合材料的硬度也增加。HZSC15 样品的硬度值为 22.44±1.0 GPa，较 HZSC10 样品略微有所下降。这主要是因为 ZrSi₂ 的硬度相对较低，因此 HfB₂ 陶瓷复合材料整体硬度随 ZrSi₂ 含量的增加而略有下降。HZSC10 样品还具有较高的抗弯强度和断裂韧性，其值分别为 504±40 MPa 和 4.66±0.21 MPa·m^{1/2}。其具有较好强韧性的主要原因是原位反应生成的 SiC 和 ZrSi₂ 相对 HfB₂ 陶瓷的增强增韧作用。但是随着烧结助剂含量的增加，所生成的 SiC 和 ZrSi₂ 易发生团聚，其会在一定程度上降低对 HfB₂ 陶瓷的强韧化作用，因此，含有过多烧结助剂的 HZSC15 样品的强度和韧性均比 HZSC10 的有所降低。

2.4 显微形貌分析

图3是SPS反应烧结制备的HfB₂-ZrSi₂-SiC陶瓷复合材料断口显微结构的SEM照片。从图中可以看出:3组配方样品的断口形貌有一定的差异。

从图3a可以看出,HZSC5样品中含有较多的孔隙,说明该样品还没有达到完全烧结,主相HfB₂的晶粒大小为3~6 μm,与原始粒度差不多,致密化过程还没进行完全。图3b和图3c样品的断口形貌中含有较少的气孔,个别主相HfB₂的晶粒大小超过了5

μm,主相HfB₂晶粒间可以看到存在着粒径小于1 μm的细小的SiC和ZrSi₂颗粒。断口整体呈现凹凸形状,说明其对应的HZSC10和HZSC15样品的断裂模式主要是穿晶和沿晶的混合断裂模式,但大多数主晶相为穿晶断裂。这说明随着烧结助剂含量的增加,原位合成的SiC和ZrSi₂也随之增加,SiC和ZrSi₂的存在,一方面显著促进了HfB₂陶瓷的致密化,并且另一方面改变了复合材料的断裂模式,从而提高了材料的断裂韧性。

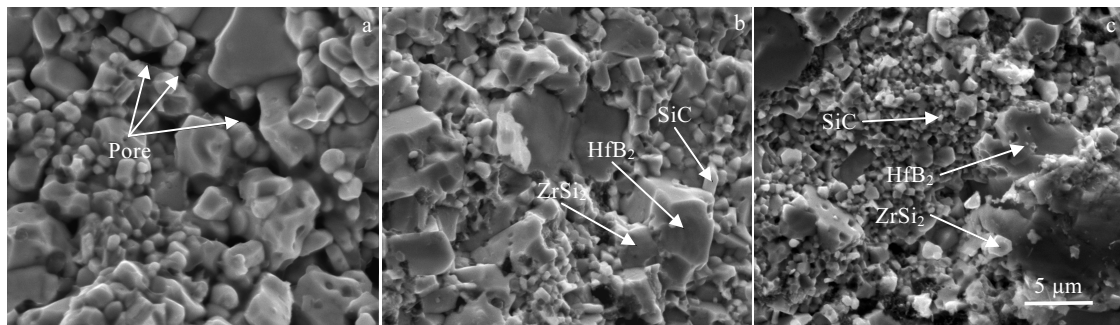


图3 SPS反应烧结制备的HfB₂陶瓷复合材料断口显微结构SEM照片

Fig.3 SEM images of fracture surface of HfB₂ composites fabricated by reactive spark plasma sintering: (a) HZSC5, (b) HZSC10, and (c) HZSC15

3 结论

1) 以ZrC粉、Si粉和C粉作为HfB₂的烧结助剂,通过放电等离子烧结(SPS)在1600℃、40MPa压力条件下,可以制备出相对密度高达96.61%的HfB₂-ZrSi₂-SiC陶瓷复合材料。当烧结助剂含量达到10%时,所制备的样品具有最好的力学性能,其硬度、抗弯强度和断裂韧性分别达到26.80±1.2 GPa、504±40 MPa和4.66±0.21 MPa·m^{1/2}。

2) 通过原位反应引入了ZrSi₂和SiC,并在外部压力下发生重排填充了HfB₂基体颗粒间隙,促进了HfB₂陶瓷的烧结致密化,同时,原料中的Si和生成物ZrSi₂均会在烧结过程中形成液相促进烧结,从而提高了复合材料的综合力学性能。

参考文献 References

- [1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(5): 1347
- [2] Silvestroni L, Sciti D. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94(6): 1920
- [3] Wang H, Lee S H, Feng L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(15): 4105
- [4] Xiang H, Feng Z, Li Z *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(8): 3662
- [5] Monteverde F. *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(3): 1002
- [6] Brown-Shaklee H J, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(1): 156
- [7] Zhao X T, Wang H L, Shao G *et al.* *Solid State Phenomena*[J], 2018, 281: 438
- [8] Sairam K, Sonber J K, Murthy T S R C *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 35(1): 32
- [9] Lee S J, Seong Y H, Baek S S *et al.* *Journal of the Korean Ceramic Society*[J], 2010, 47(6): 534
- [10] Sciti D, Bonnefont G, Fantozzi G *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30(15): 3253
- [11] Zapata-Solvas E, Jayaseelan D D, Lin H T *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(7): 1373
- [12] Wang H, Lee S H, Feng L. *Ceramics International*[J], 2014, 40(7): 11 009
- [13] Monteverde F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 428(1): 197
- [14] Gürçan K, Ayas E. *Ceramics International*[J], 2017, 43(4):

- 3547
- [15] Jin H, Meng S, Xie W *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(2): 2170
- [16] Wu W W, Estili M, Nishimura T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 582(2): 41
- [17] Guo Qilong(郭启龙), Pei Junjun(裴军军), Wang Jing(王璟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 282
- [18] Zou J, Zhang G J, Kan Y M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30(12): 2699
- [19] Ni D W, Liu J X, Zhang G J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32(13): 3627
- [20] Hu D L, Zheng Q, Gu H *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(3): 611
- [21] Balak Z, Shahedi Asl M, Azizieh M *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(2): 2209
- [22] Sciti D, Balbo A, Bellosi A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(9): 1809
- [23] Sonber J K, Murthy T S R C, Subramanian C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(2): 201
- [24] Ru Hongqiang(茹红强), Zhang Xin(张鑫), Zhang Heng(张衡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 319
- [25] Zhou Shenlin(周身林), Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Danmin(刘丹敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(6): 1045
- [26] German R M. *Sintering Theory and Practice*[M]. New York: Wiley, 1996

Preparation of HfB₂-ZrSi₂-SiC Composites by Reactive Spark Plasma Sintering and Its Properties

Ma Shichen¹, Zhao Xiaotong¹, Shao Gang¹, Wang Hailong¹, Xu Hongliang¹, Lu Hongxia¹, Fan Bingbing¹, Zhang Rui²

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(2. Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: ZrC, Si and C powders were used as the sintering aids to enhance the densification and the mechanical properties of HfB₂, using the in-situ reaction between ZrC-Si-C at sintering temperature. The result shows dense HfB₂-ZrSi₂-SiC ceramic composites are fabricated by reactive spark plasma sintering at 1600 °C for 10 min under a pressure of 40 MPa. With increasing the amount of ZrC-Si-C, the Vickers hardness, the flexural strength and fracture toughness of the sintered samples increase first, and then decrease. HfB₂-10wt% ZrC-Si-C composite shows the best comprehensive mechanical properties. The Vickers hardness, flexural strength and fracture toughness of HfB₂-10% ZrC-Si-C composites are 26.80±1.2 GPa, 504±40 MPa and 4.66±0.21 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words: HfB₂; spark plasma sintering; in-situ reaction; mechanical properties

Corresponding author: Wang Hailong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China, Tel: 0086-371-67739637, E-mail: 119whl@zzu.edu.cn