

ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷烧结反应机理与高温氧化行为

郭启龙^{1,2}, 华 亮¹, 刘荣浩¹, 应 豪¹, 李蕾蕾^{1,2}, 王 璟^{1,2}

(1. 西北民族大学土木工程学院, 兰州 730124; 2. 甘肃省新型建材与建筑节能重点实验室, 兰州 730124)

摘 要: ZrB₂ 基复相陶瓷在超高温领域有着重大应用潜力, 但其韧性低、抗氧化性差限制了其实际应用。以 Zr、B₄C、Al、C 和 Si 粉为原料, 采用反应放电等离子体烧结制备出 ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷, 研究了反应过程和反应机理, 探究了 Zr₂Al₄C₅ 含量和氧化温度对复相陶瓷高温氧化行为的影响, 揭示了其抗氧化机制。结果表明: 900 °C 时, B₄C 和 Zr 反应开始生成 ZrB₂; 1 100 °C 开始生成 SiC; 1 400 °C 时反应初期形成的 Zr₃Al₃C₅ 与 ZrC 及 Al₄C₃ 生成了 Zr₂Al₄C₅; 但随着温度继续升高 Zr₂Al₄C₅ 则会转化为 Zr₃Al₄C₆。复相陶瓷氧化后主要物相为 ZrO₂、ZrSiO₄ 和铝硅酸盐以及 SiO₂ 玻璃相; 随着 Zr₂Al₄C₅ 含量的增加, 氧化层表面呈现出凹凸不平、疏松多孔, 存在明显的长条状晶粒和不均匀分布的玻璃相。本工作为深化对 ZrB₂-SiC 基复相陶瓷的高温氧化行为的理解提供了实验依据, 为开发高性能 ZrB₂-SiC 基高温复相陶瓷提供了实验与理论支持。

关键词: 二硼化锆基复相陶瓷; 烧结; 反应机理; 氧化行为

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0706-15

网络出版时间: 2023-02-08



Reaction Mechanism and High-Temperature Oxidation Behavior of Reactively Sintered ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ Composite Ceramics

GUO Qilong^{1,2}, HUA Liang¹, LIU Ronghao¹, YING Hao¹, LI Leilei^{1,2}, WANG Jing^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730124, China; 2. Key Laboratory of New Building Materials and Building Energy Efficiency of Gansu Province, Lanzhou 730124, China)

Abstract: ZrB₂-based composite ceramics have great potential for applications at ultra-high temperatures, but the low toughness and poor oxidation resistance of them limit their practical applications. In this work, the Zr, B₄C, Al, C and Si raw powders were used to prepare ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ composite ceramics by reactive spark plasma sintering. The reaction processes and mechanism were studied. The effects of Zr₂Al₄C₅ content and oxidation temperature on high-temperature oxidation behavior of multiphase ceramics were investigated for revealing the anti-oxidation mechanism. The results indicated that the B₄C reacted with Zr to form ZrB₂ at 900 °C, and then the SiC formed at 1 100 °C. At 1 400 °C, the Zr₂Al₄C₅ formed from the reaction of Zr₃Al₃C₅, ZrC and Al₄C₃ which formed at the early initial reaction stage. And the Zr₂Al₄C₅ transformed into Zr₃Al₄C₆ with further increasing temperature. The main phases of the composite ceramics after oxidation are ZrO₂, ZrSiO₄, aluminosilicate and SiO₂ glass. With increasing Zr₂Al₄C₅ content, the surface of the oxide layer of the composite ceramics became uneven, loose and porous, while obvious long strip grains and inhomogeneous distribution of glassy phases were also observed. This study not only provides a new experimental reference for in-depth understanding of the high-temperature oxidation behavior of ZrB₂-SiC based multiphase ceramics, but also provides new experimental and theoretical support for developing high-performance ZrB₂-SiC based high-temperature composite ceramics.

Keywords: zirconium diborides-based multiphase ceramic; sintering; reaction mechanism; oxidation behavior

高超声速飞行器在高速飞行期间, 空气和飞行器表面产生强烈的压缩和摩擦, 飞行器的局部热端

部位温度高达 2 000 °C 以上^[1], 这就对热防护材料的耐温极限、高可靠性和抗热冲击性能提出更加苛刻

收稿日期: 2022-10-05。 修订日期: 2022-11-26。

基金项目: 甘肃省自然科学基金(20JR5RA510); 国家自然科学基金(52162011); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(31920210011)。

第一作者: 郭启龙(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-05. Revised date: 2022-11-26.

First author: Guo Qilong (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: guoqilong8@126.com

的要求。超高温陶瓷就是针对这一需求而提出的一类高温结构材料——熔点在 $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,能够在 $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上使用的陶瓷,主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物。 ZrB_2 具有低密度、高熔点、高强度、高硬度和优良的导电、导热、耐腐蚀、捕集中子等性能,在航空航天、电子、核工业等领域内得到了广泛开发和应用,特别是在高超声速飞行器的鼻锥、前缘以及超燃冲压发动机燃烧室的关键热端部件,具有较好的应用前景^[2-3]。但 ZrB_2 陶瓷韧性低,仅有 $2\sim 3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,高温抗氧化的温度在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下^[4],远不能满足超高温环境的要求。

因此,开展 ZrB_2 陶瓷的强韧化和提高其抗氧化烧蚀性能的研究非常迫切,其中与 SiC 复合后,抗氧化烧蚀性能得到明显提高,在 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下表现出良好的抗氧化性^[5],并且提高了材料的机械性能^[6],成为超高温陶瓷体系研究的主体材料。但是, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷仍不可避免地面临裂纹抵抗能力较差和断裂韧性低的缺点,断裂韧性一般在 $3.5\sim 5.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间^[4],严重制约了其在高超声速飞行等苛刻环境下的广泛应用。

近些年,围绕解决 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷韧性低的问题,国内外科研人员开展了大量的研究工作并取得一定创新成果,1) 颗粒弥散增韧:如 ZrC ^[7]、 TaSi_2 ^[8]、 HfB_2 ^[9]、 TiB_2 ^[10]、 AlN ^[11]和 VC ^[12]等;2) 相变增韧:如 ZrO_2 ^[13];3) 金属颗粒增韧:如 V ^[14]、 Ni ^[15]等。相比于颗粒增韧相,掺入具有大长径比的增韧相可以提高材料缺陷尺寸容限,有效地增加材料中裂纹扩展阻力,呈现出优异的增韧效果。较为便捷的是将 SiC 颗粒直接换成 SiC 纤维或晶须^[16],还可以掺入石墨薄片^[17]、石墨烯^[18]、 BN ^[19]、碳纳米管^[20]、 ZrO_2 纤维^[21]和碳纤维^[22]等,其中纤维作为直径微米级的增韧相,能够最大限度抑制基体缺陷的体积效应,提升了材料的强韧性。

本课题组近些年采用直接掺入层状 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物^[23]和原位合成添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物^[24-25]以及反应烧结复相陶瓷^[26]等方法,将具有长径比的层状 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物掺入到 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷中,提高了其断裂韧性,韧性值最高可达 $5.96\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。研究认为, $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物阻止了裂纹扩展,消耗了裂纹扩展能,且其内部也存在特殊的层状结构,裂纹则会在其内部发生偏转,缩短裂纹扩展路径。此外,相比于传统的制备工艺,反应放电等离子体烧结制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷具有晶粒尺寸小、

晶界干净、烧结性能优异和工艺简便等优势^[26-27]。但据作者所知,目前鲜有文献系统报道有关反应放电等离子体烧结 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷的反应过程、反应机理和烧结致密化过程。

研究表明, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 在较宽温域范围内均呈现出良好抗氧化性^[28]。然而,当温度超过 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 或是在低氧分压环境下, SiC 将发生活性氧化形成气态的 SiO ,且此时表面的熔融态 SiO_2 的蒸汽压也发生明显增加,导致 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的抗氧化性能快速下降^[29]。为此,人们提出通过调节液态保护层粘度、优化 ZrO_2 骨架和形成固态保护层等措施,并努力寻求第 3 组元添加相来提高抗氧化性能。其中改善液体保护层黏度的方法可以进一步提高复相陶瓷的高温抗氧化性能,主要原因是:一方面能减少液相保护层的挥发;另一方面可以减慢氧气在液相保护层的扩散。目前发现有效提高 SiO_2 玻璃相黏度的物质主要是含 Ta 化合物,例如 Ta_5Si_3 ^[30]、 TaSi_2 ^[31]和 TaB_2 ^[32]等,这些添加物具有相同的氧化产物 Ta_2O_5 使得 SiO_2 玻璃相产生分相行为,从而增加玻璃相黏度,增加陶瓷抗氧化性能。然而当温度超过 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 后,很大程度对抗氧化性能起到负面作用^[33],这与 Ta 添加剂在高温氧化反应前后的体积膨胀有很大的关系。同样的,在 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 体系中添加 AlN 化合物,降低了 SiO_2 玻璃相的黏度,使得氧气更容易扩散进入保护层^[34],对其抗氧化性贡献很小,甚至恶化了该性能。前期研究结果表明:掺入 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物有效提高了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的韧性,但目前文献报道有关 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷高温氧化性能的研究较少。

本工作以 Zr 、 Si 、 B_4C 、 Al 和 C 为原料,通过反应放电等离子体烧结技术制备出致密的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷。利用 XRD、SEM 和 EDS 研究复相陶瓷的反应过程及反应机理,探究 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物含量对复相陶瓷的烧结性能、物相组成和显微结构的影响规律。采用静态法和差热分析法研究了 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量和氧化温度对复相陶瓷的高温氧化行为的影响,以探究其抗氧化机制。

1 实验

1.1 样品制备

以 Zr 粉[纯度(质量分数) $\geq 99.9\%$,粒径 $< 10\text{ }\mu\text{m}$]、 Al 粉[纯度 $\geq 99.99\%$, $5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$]、 C 粉(纯

度 $\geq 99.9\%$ ，平均粒径 $1\ \mu\text{m}$)、 B_4C 粉(纯度 $\geq 99.9\%$ ，粒径 $<10\ \mu\text{m}$)和 Si 粉(纯度 $\geq 99.99\%$ ，粒径 $<10\ \mu\text{m}$)为原料。未添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 时，复相陶瓷的配比设计根据式(1)计算；添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 时，根据式

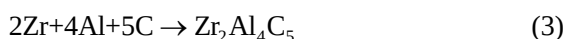
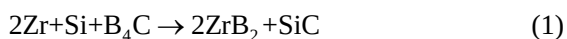
(2)和式(3)计算，固定 SiC 为 20%(体积分数)，通过调整 Zr、 B_4C 、C、Si 和 Al 的含量来调节复相陶瓷中 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 的含量， ZrB_2 -SiC- $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷的配比组成如表 1 所示。

表 1 复相陶瓷的组成设计

Table 1 The designed compositions of multiphase ceramics

Sample No.	φ (Theoretical Zr-Al-C)/%	w/%					φ (Alculated Zr-Al-C)/%
		Zr	Si	B_4C	C	Al	
ZSA0	0	68.67	10.54	20.79	0	0	0
ZSA1	10	68.71	8.42	19.48	0.81	2.58	9.45 $\pm$ 0.5
ZSA2	20	65.85	8.67	17.20	2.94	5.34	19.76 $\pm$ 1.0
ZSA3	30	62.80	8.95	14.80	5.21	8.24	27.94 $\pm$ 1.5
ZSA4	40	59.55	9.24	12.22	7.62	11.37	37.14 $\pm$ 2.0

φ —Volume fraction; w—Mass fraction.



将 Zr、Si、Al、 B_4C 和 C 粉末按照组分设计称量配料后装入行星式球磨机中混合均匀，然后装入石墨模具并置于放电等离子烧结炉，烧结到设定温度(900、1 000、1 100、1 200、1 400、1 600、1 800 $^{\circ}\text{C}$)，真空气氛，真空度小于 20 Pa，升温速度为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温 3 min，烧结完后试样随炉冷却，采用高精磨床对试样表面进行打磨抛光，并用超声波对其进行清洗，烘干后得到备用试样。

1.2 样品表征

采用 Archimedes 排水法测试样品的密度和开气孔率。利用 X 射线物相分析仪(D/MAX-III型)对样品物相进行分析，测试条件：Cu 靶 K_α 线，电压 40 kV，电流 40 mA，步长 0.02 $^{\circ}$ 。采用扫描电子显微镜(S-3400N)观察样品表面和断口形貌，并对局部进行了能谱(EDS)元素分析。采用高分辨透射电子显微镜(JEOL-F5200)观察烧结后样品的高分辨晶格相。用 Image-Proplus 6.0 软件分析烧结试样的晶粒尺寸。

复相陶瓷的氧化性能利用 2 种方法来评价：

1) 将试样制备成 0.5 mm $\times$ 1.5 mm $\times$ 1.5 mm 的长方体，放置在 Al_2O_3 坩埚中，利用差热分析仪(TGA, Netzsch, STA449C)来测试其在加热过程中的质量变化和 DSC 曲线，升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，测试气氛为空气。

2) 采用煅烧法来测试复相陶瓷的抗氧化性，将试样制备成 4 cm $\times$ 4 cm $\times$ 3 cm 的长条状，并采用超声波对其进行清洗，烘干后利用高精天平测试煅烧

前试样的质量(M_0)，并计算出煅烧前试样的总面积(S)，将试样放入电炉(Nabertherm LHT04)在空气环境中煅烧，待冷却后测量试样煅烧后的质量(M_1)，计算出单位面积上质量增加量。氧化质量增加量越大，表明材料的抗氧化性能越差，反之则越好。

2 结果与讨论

2.1 复相陶瓷的反应机理

图 1 为不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量时在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 3 min 复相陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可以看出，复相陶瓷的主要物相为 ZrB_2 、SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ ，但随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加， $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 衍射峰的峰强逐渐增加，这是因为高温时 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物中 Al 的挥发而转变为低 Al 含量的 $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 化合物^[35]。此外，还出现了 Al—Si—O 的衍射峰，这是由于原材料颗粒表面存在氧化物而形成的。

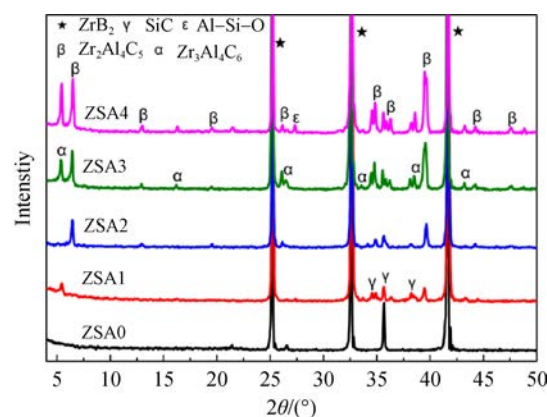


图 1 不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量时复相陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD of multiphase ceramics with different contents of $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$

利用 Image-Pro Plus 6.0 软件分析了复相陶瓷中

$\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 和 $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 化合物的体积分数, 如表 1 所示。由表 1 可知, 当添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量低于 20% 时, 计算值与目标值较为吻合, 但随着含量增加, 计算值与目标值有些差距, 这是因为反应生成 $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 化合物所导致^[26]。

为了探究 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷的反应过程和反应机理, XRD 结果显示在 1 800 °C 反应烧结制备的样品 ZSA2 已经完全生成目标化合物 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$, 这对研究复相陶瓷的反应机理非常重要; 同时, 根据前期试验探索, 样品 ZSA2 的烧结性能、力学性能和抗氧化性能较为优异。因此, 选择样品 ZSA2 作为研究对象, 研究不同合成温度下样品的物相组成和显微结构。

图 2 为不同合成温度下样品 ZSA2 的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 起始原料中检测到 Zr、Al、Si、 B_4C 和 C 的衍射峰。随着合成温度升高到 900 °C, 主要物相为 ZrC、Zr—Al 化合物、 Al_4C_3 、 ZrSi_2 以及未反应的 Si, 同时出现了微弱 ZrB_2 和 ZrC 的衍射峰。当温度为 1 000 °C 时, Zr—Al 化合物的衍射峰逐渐消失, 出现了 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ 的衍射峰。继续升高温度到 1 100 °C 时, 主要物相为 ZrB_2 、ZrC、 ZrSi_2 和 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$, 并存在少量的 Al_4C_3 和 SiC, 此温度下 ZrC 和 ZrSi_2 衍射峰的强度逐渐减弱, 进而生成了 SiC。

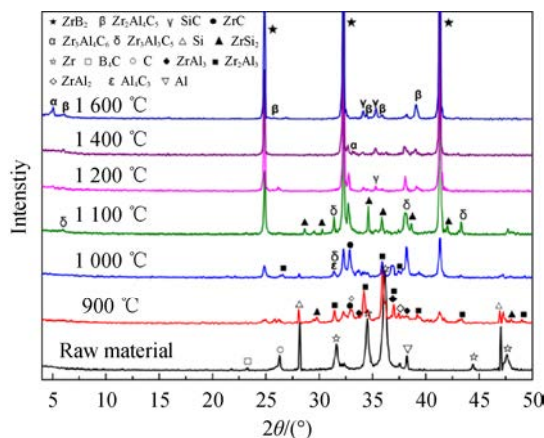
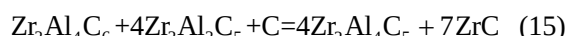
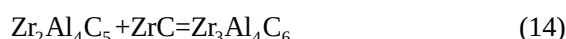
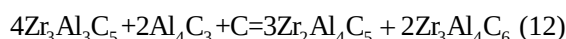
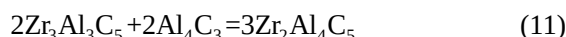
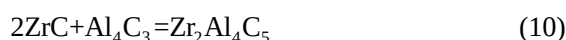
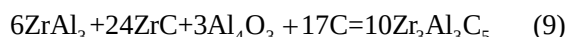
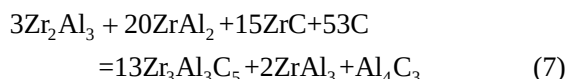
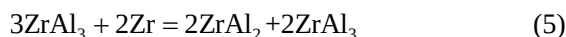


图 2 不同合成温度下样品 ZSA2 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns for the sample ZSA2 at various sintering temperatures

当温度达到 1 200 °C 以上时, 出现了新相 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 的衍射峰, 而 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ 的衍射峰的峰强逐渐变弱, 这是因为 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ 与 ZrC 及 Al_4C_3 发生反应生成了 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物, 且随着温度的升高, ZrB_2 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 衍射峰的峰强逐渐变强。当温度达到 1 600 °C 时, 复相陶瓷主要物相为 ZrB_2 、SiC、

$\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物, 未检测到其它杂质相。根据上述 XRD 结果, Zr、 B_4C 、Si、Al 和 C 之间的反应发生在以下过程, 如式(4)~式(15)所示。当合成温度处于 900~1 100 °C 时, 金属 Zr 与 C 和 Si 反应生成 ZrC 和 ZrSi_2 。



复相陶瓷的致密化过程可以用材料收缩引起的冲头位移来评价。由图 3a 可以看出, 当烧结温度达到 1 400 °C 以上时, 烧结试样出现了较大的收缩, 随着温度继续升高收缩趋势更为明显。引起体积收缩的主要原因是烧结致密化过程, 随着烧结温度的升高, 促进了颗粒的重排和物质扩散, 存在塑性流动填充了部分颗粒孔隙, 降低了颗粒之间的压缩空间, 使颗粒结合变得致密, 孔隙率减小, 进而引起体积收缩。相比于样品 ZSA0, 样品 ZSA2 开始收缩的温度(1 450 °C)和结束收缩的温度(1 780 °C)都要低, 说明通过原位反应合成 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 促进了复相陶瓷的致密化烧结。主要原因是合成 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 时产生了高密度的 Zr 空位缺陷, 形成了固溶体, 会导致材料晶体结构发生畸变, 使晶格处于高能量活化状态, 有利于晶格扩散, 提高了复相陶瓷的烧结活性; 此外, 烧结过程中形成了低温液相, 如熔融 Al 和反应产物及 C 等与颗粒表面氧化层所形成, 移除了颗粒表面氧化物, 促进了颗粒的重排和传质, 从而实现复相陶瓷致密化过程。由图 3b 可以看出, 随着烧结温度的升高, 试样的相对密度逐渐增加, 当烧结温度达到 1 400 °C 以上, 试样的相对密度升高幅度明显加快, 对应的收缩位移也明显增加, 这说明在 1 400 °C 以上发生了复相陶瓷烧结致密化过程。

图 4 为不同合成温度下样品 ZSA2 断面的 SEM 照片。由图 4 并结合 XRD 和 EDS 分析可知, 当合

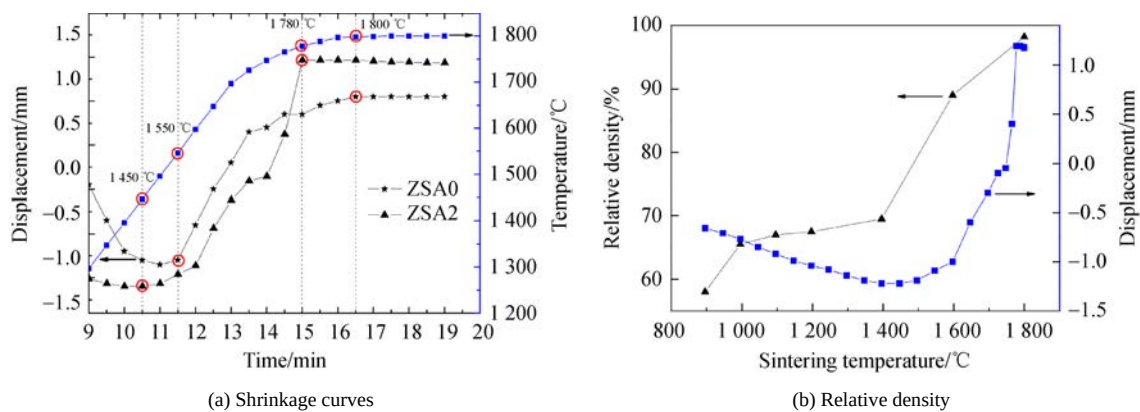


图3 样品 ZSA0 和样品 ZSA2 的收缩和相对密度变化曲线
Fig. 3 Shrinkage curves and the relative density of the samples ZSA0 and ZSA2

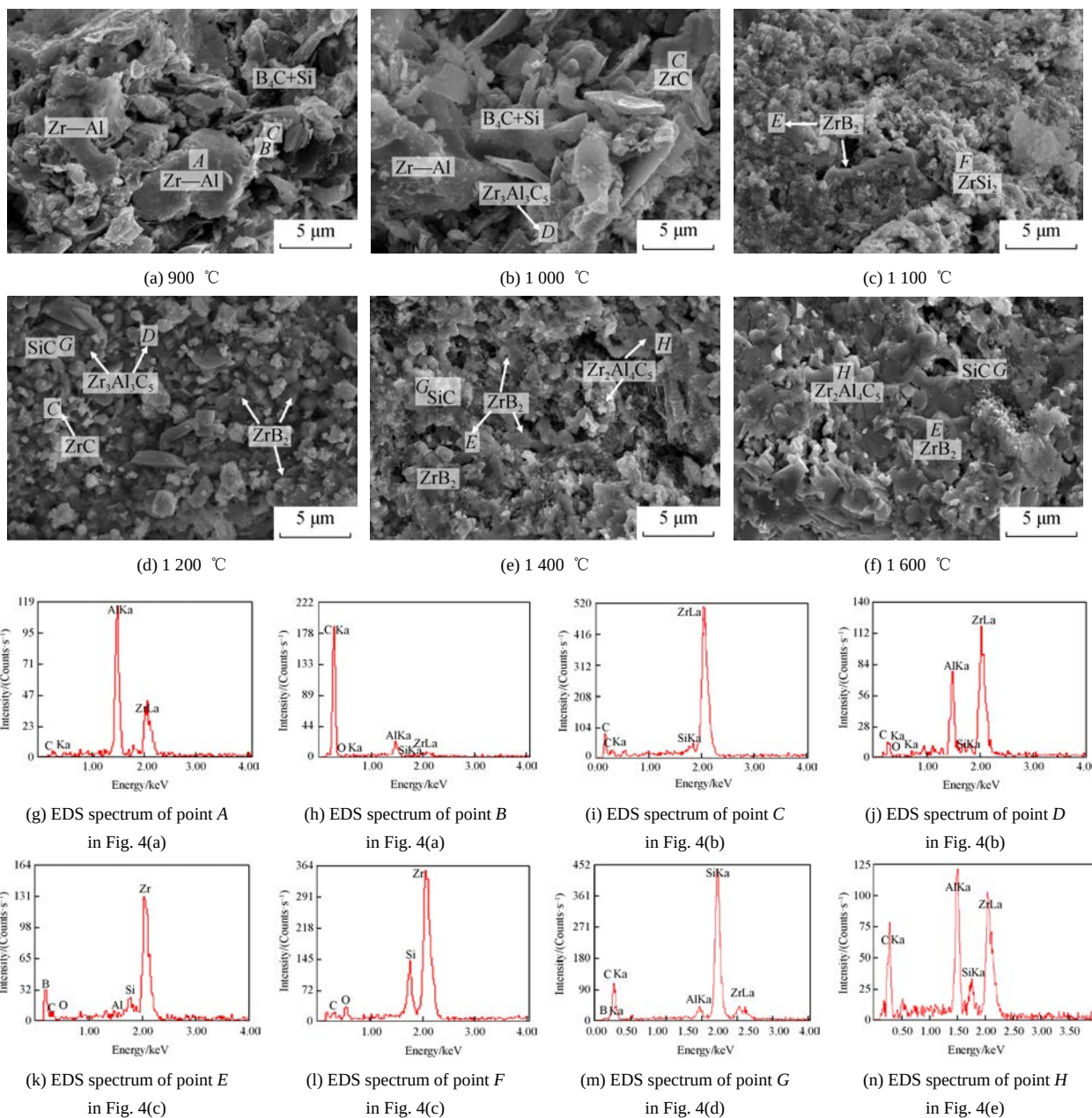


图4 不同合成温度的样品 ZSA2 的 SEM 照片和 EDS 谱
Fig. 4 SEM morphology and EDS spectra for the sample ZSA2 at various sintering temperatures

成温度为 900 °C 时, 反应生成了大量的 Zr-Al 化合物, 同时还存在未反应的 B_4C 、 Si 和 C 等。随着温度继续升高, 生成的 Zr-Al 化合物明显增多, 并出现了层状的 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ 和 ZrC 化合物。当温度达到 1 100 °C 时, 可以观察到 ZrB_2 化合物, 同时在 ZrC 颗粒表面存在絮凝状的 ZrB_2 , 逐渐结晶并取代 ZrC 化合物。此外, 随着 ZrSi_2 逐渐减少, 不断生成 SiC 化合物。当温度升高到 1 400 °C 时, 可以观察到层状结构的 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物。当温度达到 1 600 °C 时, 反应合成的 ZrB_2 、 SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 晶粒不断长大, 试样也逐渐致密。

图 5 为 1 800 °C 条件下保温 3 min 时反应烧结

$\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷的抛光平面和断面的 SEM 照片。由图 5 并结合 XRD 和 EDS 分析可知, 白色相是 ZrB_2 , 而灰色相为层状的 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 和 $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$, 黑色相为 SiC 。

表 2 为复相陶瓷的开气孔率、相对密度、体积密度和晶粒尺寸。由表 2 可知, 随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 复相陶瓷开孔率先减小后逐渐增大, 样品 ZSA2 的开孔率较低, 仅为 0.14%, 说明反应生成的 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物有利于改善复相陶瓷的烧结性能。从抛光平面图(见图 5)可以看出, 反应生成的 ZrB_2 、 SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 出现了团聚现象, 但是样品 ZAS2 复相陶瓷中 ZrB_2 、 SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 的分布较

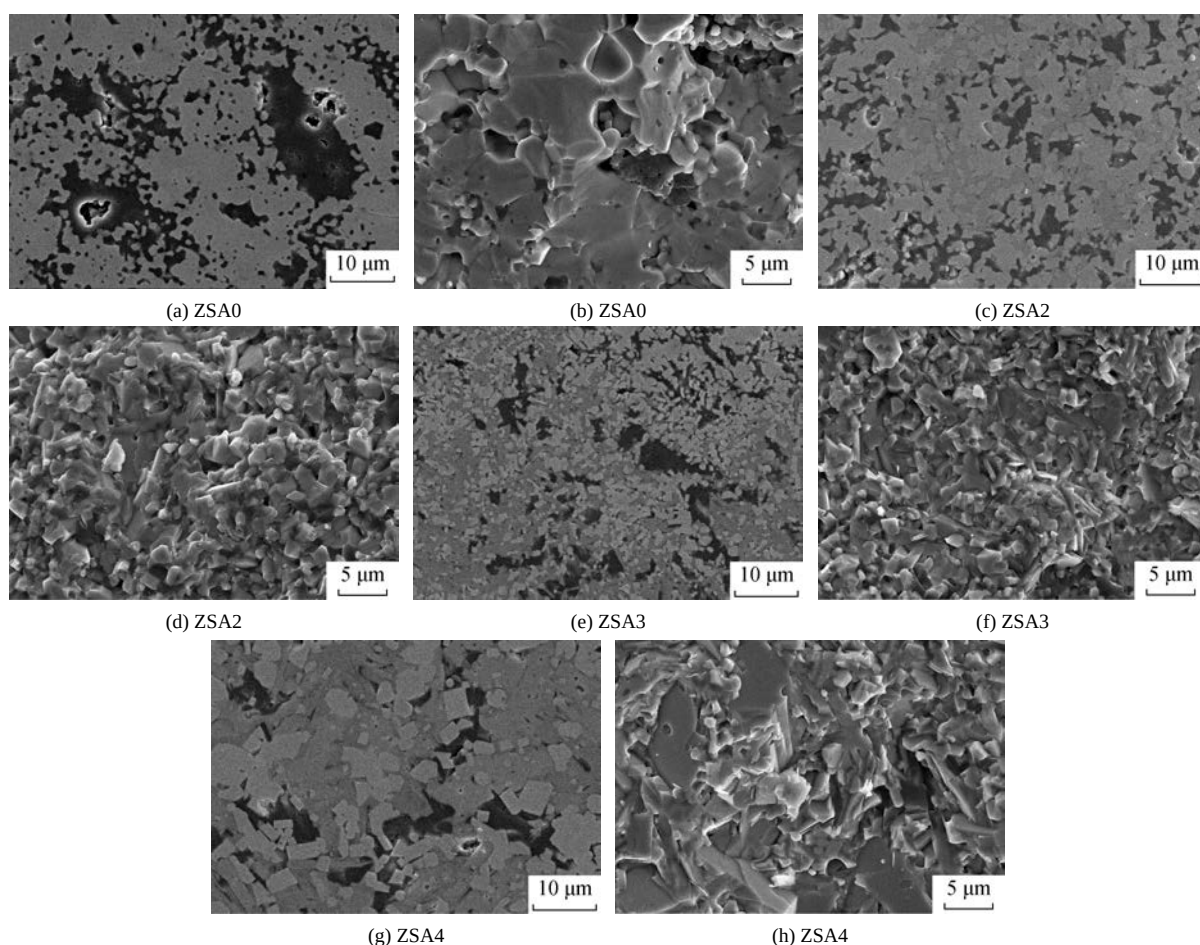


图 5 不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量复相陶瓷抛光平面和断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of polished surfaces and fracture surfaces of multiphase ceramics with different contents of $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$

表 2 复相陶瓷的开气孔率、相对密度、体积密度和晶粒尺寸

Table 2 Open porosity, relative density, bulk density and grain size of ZrB_2 of multiphase ceramics

Sample No.	Open porosity/%	Relative density/%	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Grain size of $\text{ZrB}_2/\mu\text{m}$
ZSA0	1.87	95.6	5.13	5.5 ± 1.2
ZSA1	0.29	97.0	5.20	1.8 ± 0.5
ZSA2	0.14	98.2	5.07	1.7 ± 0.4
ZSA3	0.24	97.6	4.92	1.1 ± 0.3
ZSA4	0.41	96.7	4.79	3.0 ± 0.9

为均匀。

由表 2 还可以看出,随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, ZrB_2 晶粒的平均粒径呈现为先减小后增大的趋势,当含量为 30% 时, ZrB_2 平均粒径约为 $1.1\ \mu\text{m}$, 这表明原位反应生成的 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物可以抑制 ZrB_2 晶粒的长大,但是当含量达到 40% 时, $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 和 ZrB_2 晶粒出现明显长大和聚集现象。

图 5 为不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量复相陶瓷抛光平面和断面的 SEM 照片。由图 5 可以看出, ZAS0 复相陶瓷中 ZrB_2 晶粒尺寸较大(约 $5.5\ \mu\text{m}$), 断裂模式以穿晶断裂为主,表明其断裂韧性值较低;而反应生成 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物后复相陶瓷的断口较为粗糙,晶粒

尺寸较小,其断裂模式呈现为穿晶和沿晶的混合断裂模式,而且存在层状 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物拔出留下的痕迹,消耗更多的裂纹扩展能。因此,添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物有利于提高复相陶瓷的断裂韧性^[26]。

图 6 为样品 ZSA2 的高分辨透射电子显微镜照片。由图 6 并结合 EDS 分析可知,呈现为层状晶粒形态为 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$, 立方晶粒形态为 ZrB_2 , 球形晶粒形态则为 SiC ^[35]。由图 6 并通过对晶格条纹进行分析,计算其晶面间距并与 JCPDS 卡片进行对比可知,呈现为立方和层状晶粒形态分别为 ZrB_2 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 相;将其晶界放大可以看出,这两相晶界处较为干净,未发现其它杂质相。

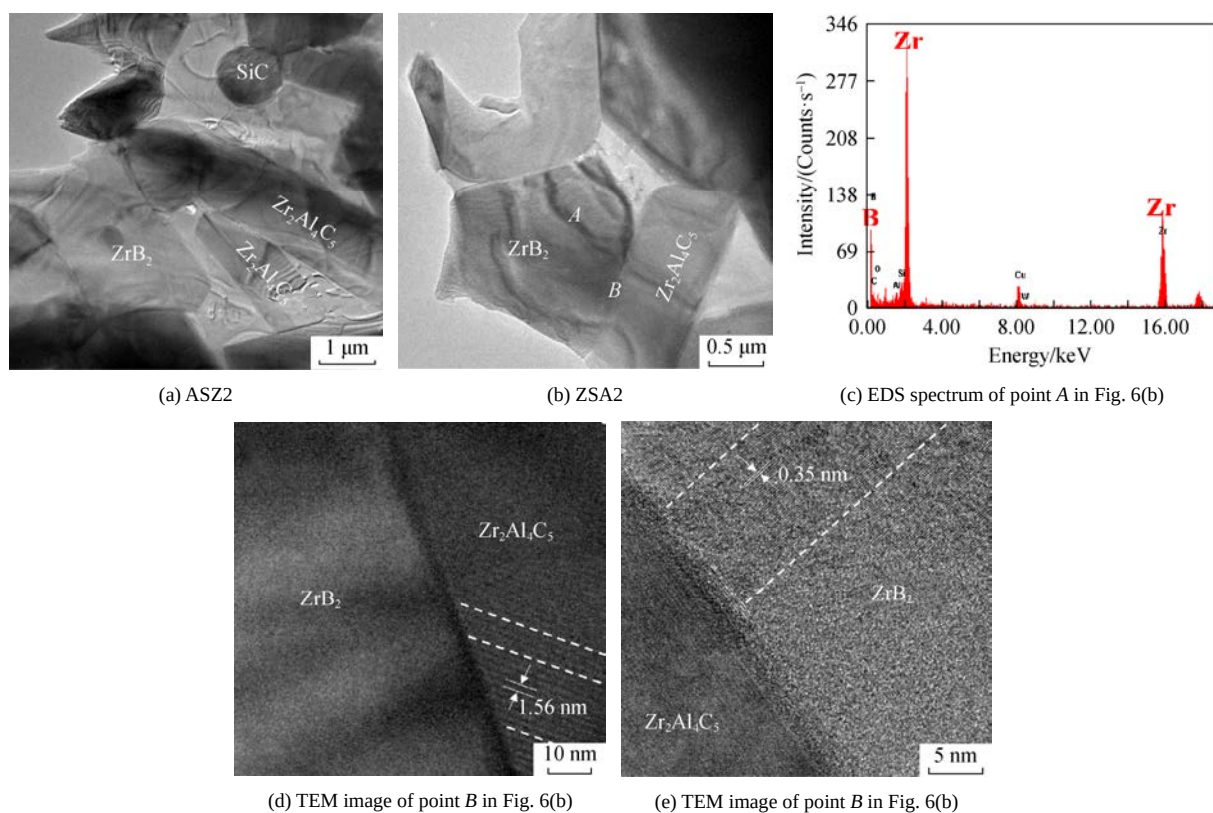


图 6 样品 ZSA2 的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of the sample ZAS2

2.2 复相陶瓷的氧化行为

图 7 为不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的复相陶瓷氧化质量增加量和氧化层厚度随温度变化曲线。由图 7 可以看出,随着氧化温度的升高,所有试样的氧化质量增加量和氧化层厚度均呈现增加趋势,尤其是当温度高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时,氧化质量增加量和氧化层厚度的增加趋势更为明显,呈现为抛物线变化规律,这与典型的氧化动力学一致^[36]。

随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加,试样的氧化质量和氧化层厚度均呈现为逐渐增加的趋势,当低含量

$\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ (10%、20%) 取代 ZrB_2 时复相陶瓷氧化层较薄,氧化并不严重,且添加 10% 和 20% 的氧化行为类似;但是高含量(30%、40%)添加时导致了严重的氧化,氧化生成的 Al_2O_3 和 ZrO_2 溶解在氧化层中形成较厚且疏松的氧化层。当氧化温度为 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 氧化 1 h 后,氧化质量从样品 ZSA0 的 $7.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 增加到样品 ZSA4 的 $48.1\ \text{mg}/\text{cm}^2$;氧化层厚度从样品 ZSA0 的 $125\ \mu\text{m}$ 增加到样品 ZSA4 的 $840\ \mu\text{m}$,添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物加剧复相陶瓷的氧化,这是因为:氧化生成的 Al_2O_3 与 SiO_2 反应生成铝硅酸盐,导致

SiO_2 玻璃相含量降低; 另一方面 Al_2O_3 降低了 SiO_2 玻璃相的黏度^[34], 造成玻璃相易流动渗入氧化层内部。此外, $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物氧化后还生成大量的挥发性气态产物。

图 8 为复相陶瓷的 TG-DSC 曲线。由图 8 可见, 样品 ZSA3 初始氧化温度要比样品 ZSA0 高, 说明添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 在氧化初期可以延缓氧化的发生, 主要原因是 Al_2O_3 与 B_2O_3 反应形成 Al-B-O 玻璃相^[37], 有利于改善抗氧化性能。随着氧化温度的升高, 氧化质量增加量逐渐增加, 如图 8a 中的蓝色曲线, 样品 ZSA0 在 $640\sim 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内质量增加量为 0.54% , $1\,300\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内出现了少量的质量减少, 这是由于 B_2O_3 的挥发造成质量发生相应的变化, 测试结束后总质量增加量为 0.3% 。由图 8b 可见, 样品 ZSA3 从 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 开始质量增加, 初始氧化阶段($800\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内)样品 ZSA3 的 TG 曲线斜率与样品 ZSA0 相当, 质量增加速率较慢; 但是当温度达到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 样品 ZSA3 的 TG 曲线斜率显著增大、质量增加明显, $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时最终质量增加量为 4.19% 。

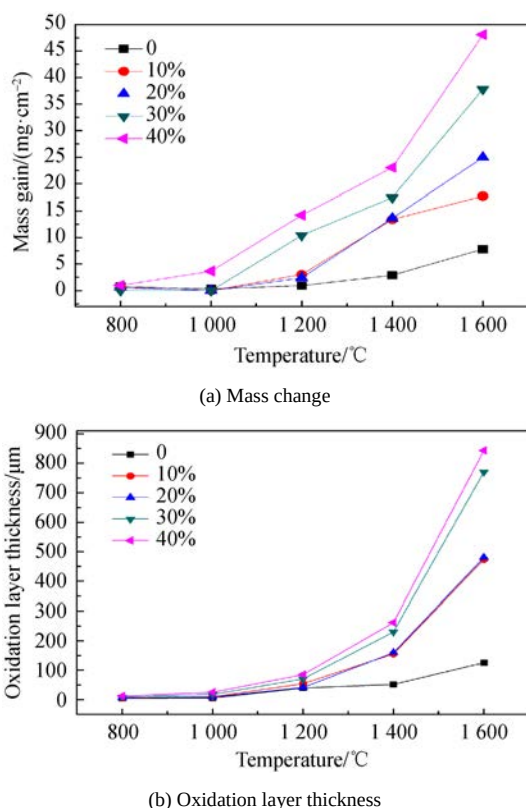


图 7 不同 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的复相陶瓷氧化质量增加量和氧化层厚度随温度变化曲线

Fig. 7 Curves of temperature-dependent specific mass change and oxidation layer thickness for the multiphase ceramics with different contents(volume fraction) of $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$

由图 8 中 DSC 曲线可知, 样品 ZSA0 在约 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 时有 1 个明显的氧化放热峰, 在 $1\,216\text{ }^\circ\text{C}$ 时左右有 1 个微弱的放热峰, 这是 SiC 氧化生成 SiO_2 的放热峰和 ZrO_2 晶体由单斜相向四方相转变引起的相变放热峰, 在 $1\,446.9\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有 1 个微弱的放热峰, 这是 ZrO_2 和 SiO_2 生成 ZrSiO_4 的放热峰。样品 ZSA3 的氧化放热峰在 $804.9\text{ }^\circ\text{C}$, 与样品 ZSA0 相比, 该峰位大约向右偏移了 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物在氧化初期延缓了复相陶瓷的氧化进程, 这是因为 Al_2O_3 与 B_2O_3 反应生成 Al-B-O 玻璃相。此外, 样品 ZSA3 在 $1\,182.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,446.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时有 2 个新的放热峰, 这是氧化生成的 SiO_2 和 Al_2O_3 及 ZrO_2 反应生成铝硅酸盐和 ZrSiO_4 等所产生的。

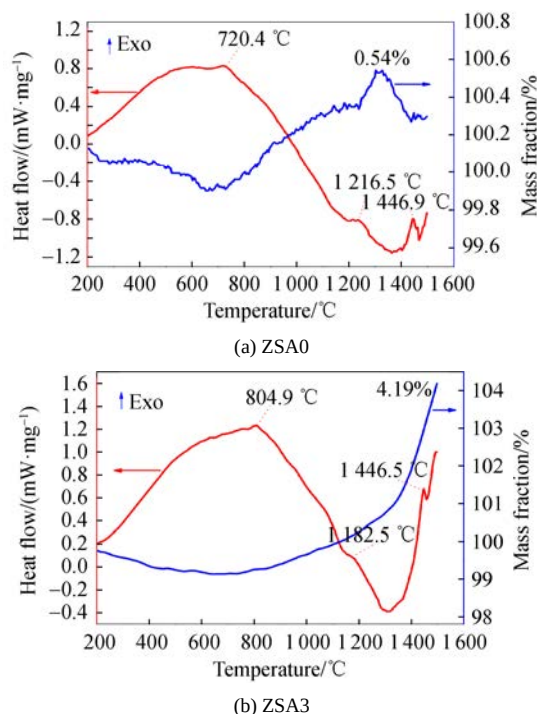


图 8 样品 ZSA0 和样品 ZSA3 的 TG-DSC 曲线
Fig. 8 TG-DSC curves of the samples ZSA0 and ZSA3

图 9 为复相陶瓷在不同温度下氧化 1h 后的宏观形貌的照片。由图 9 可以看出, 当氧化温度为 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量低于 30% 时, 氧化层表面没有明显变化, 氧化层表面相对平滑, 但当含量超过 30% , 试样氧化表层呈白色蓬松多孔状, 其与下层结合非常脆弱, 极易发生脱落。样品 ZSA0 表面氧化层呈现为黑色, 随氧化温度升高其表面颜色无明显变化, 氧化层表面相对平滑, 这是由于表面覆盖连续致密的富 SiO_2 熔融态玻璃相, 同时零星夹杂着白色的 ZrO_2 颗粒。但添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物后, 随着氧化温度的升高, 试样表面氧化层颜色和形貌

均发生显著改变,试样氧化后表面的白色区域越来越多,表面高低不平,发现有大量气体产物向外逸出时残留的痕迹。对于样品 ZSA3 和样品 ZSA4,随着氧化温度的升高,试样氧化表面的蓬松多孔层结构逐渐消失,在其表面覆盖了 1 层白色的氧化产物层。

图 10 为复相陶瓷在不同氧化温度下氧化 1 h 后氧化层表面的 XRD 谱。由图 10 可以看出,添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物,氧化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时均能检测到 ZrB_2 、 SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物的衍射峰,但同时存在 ZrO_2 衍射峰,这是因为 ZrB_2 及少量的 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物发生氧化生成 ZrO_2 和 Al_2O_3 化合物。氧化温度升高到 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZrO_2 的衍射峰逐渐增强,同时检测不到 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 的衍射峰,但是观察到了 Al_2O_3 的衍射峰;随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物含量的增加, ZrB_2 衍射峰的峰强逐渐减弱,添加大量 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物的复相陶瓷存在较为严重的氧化。当温度升高到 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al_2O_3 的衍射峰逐渐增多,但随着温度升高其衍射峰峰强逐渐变弱。 $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氧化层表面主要物相为 ZrSiO_4 、 ZrO_2 及铝硅酸盐,这是由于 SiO_2 与 ZrO_2 反应形成 ZrSiO_4 化合物,以及 SiO_2 与 Al_2O_3 反应生成铝硅酸盐。

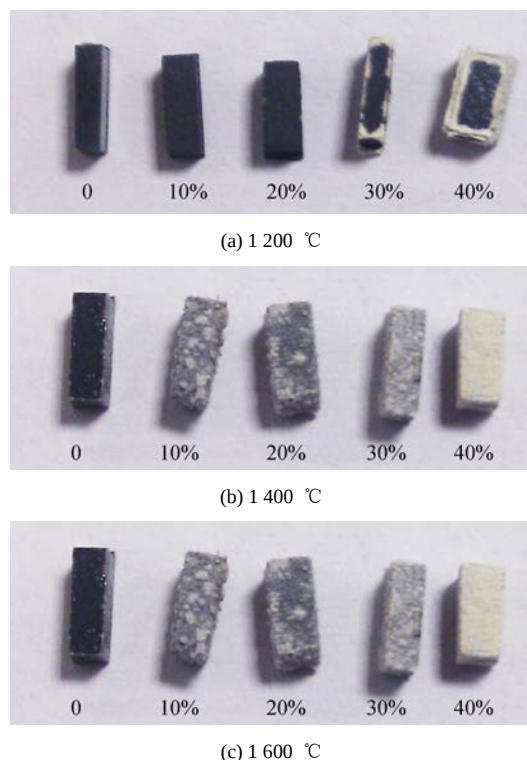


图 9 复相陶瓷在不同氧化温度下氧化 1 h 后的宏观形貌照片
Fig. 9 Detailed macroscopical morphology of the multiphase ceramics after 1 h oxidation at various temperatures

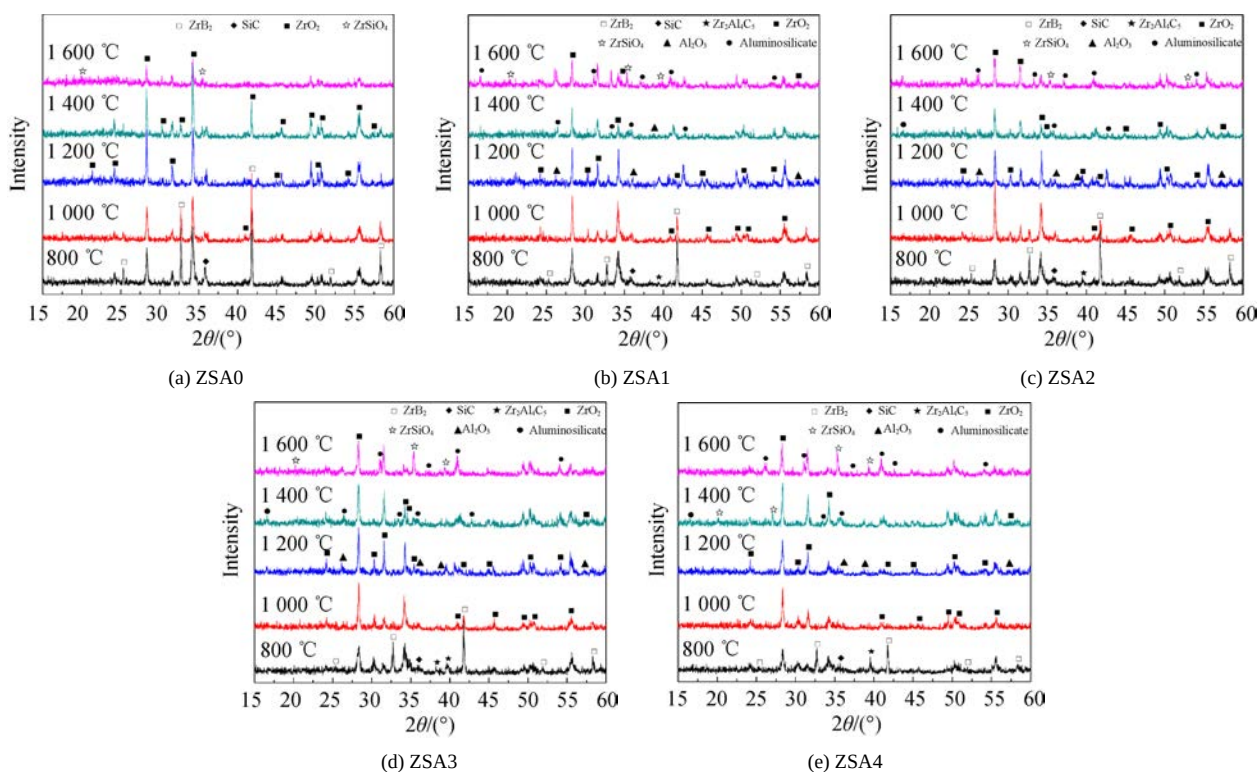


图 10 复相陶瓷在不同氧化温度氧化 1 h 的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of the multiphase ceramics after 1 h oxidation at various temperatures

随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, ZrSiO_4 和铝硅酸盐的含量也随之增加,同时铝硅酸盐的组成也发生变

化。样品 ZSA0 在 $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 1 h 存在 ZrO_2 结晶相和少量的 ZrSiO_4 , 由于 SiC 氧化后生成的 SiO_2

多为非晶态, 因此在 XRD 谱中也很难检测到。对于 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷, 在氧化环境中主要发生如下几种反应, 其中氧化温度低于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 氧化生成具有保护作用的液相 B_2O_3 , 而当温度在 $1\ 100\sim 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 时, 转变为气态的 B_2O_3 , 剧烈挥发。

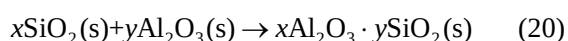
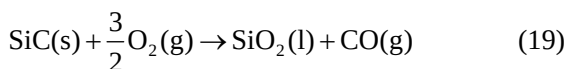
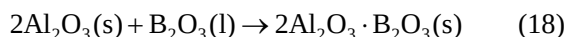
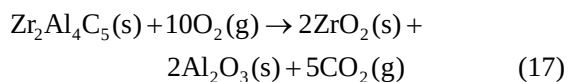
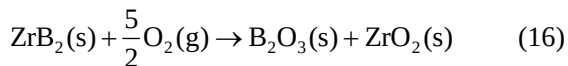


图 11 为不同氧化温度下氧化 1 h 后氧化断面的 BESEM 照片。由图 11a~图 11c 可以看出, 样品

ZSA0 氧化后表面形成了致密的 SiO_2 氧化膜, 这是由于 SiC 缓慢氧化而生成的, 并且随着氧化温度升高, 其氧化膜逐渐增厚, 从而阻碍了氧通过 SiO_2 薄膜向样品内部的扩散, 有效减缓了其氧化进程^[28]。当添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物后, 氧化温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时表面致密的 SiO_2 薄膜逐渐消失, 氧化层呈现为疏松多孔的结构, 其厚度呈现为先减小后增加的趋势, 当掺入量为 20%, 氧化层厚度最薄为 $30\ \mu\text{m}$, 当掺入量达到 40% 时, 氧化层厚度明显增加, 达到了 $62\ \mu\text{m}$, 但未出现明显的分层现象。随着氧化温度升高到 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$, 样品 ZSA1 和样品 ZSA2 表面形成较为致密连续的氧化层, 并出现了分层现象(见图 11f), 将断面区域分为 4 层: 第 1 层为氧化层表面为 SiO_2 玻璃相、铝硅酸盐和 ZrSiO_4 ; 第 2 层即氧化层表面下层是 ZrO_2 和 Al_2O_3 层; 第 3 层则是 SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物缺失层; 第 4 层, 未反应的复相陶瓷区域。

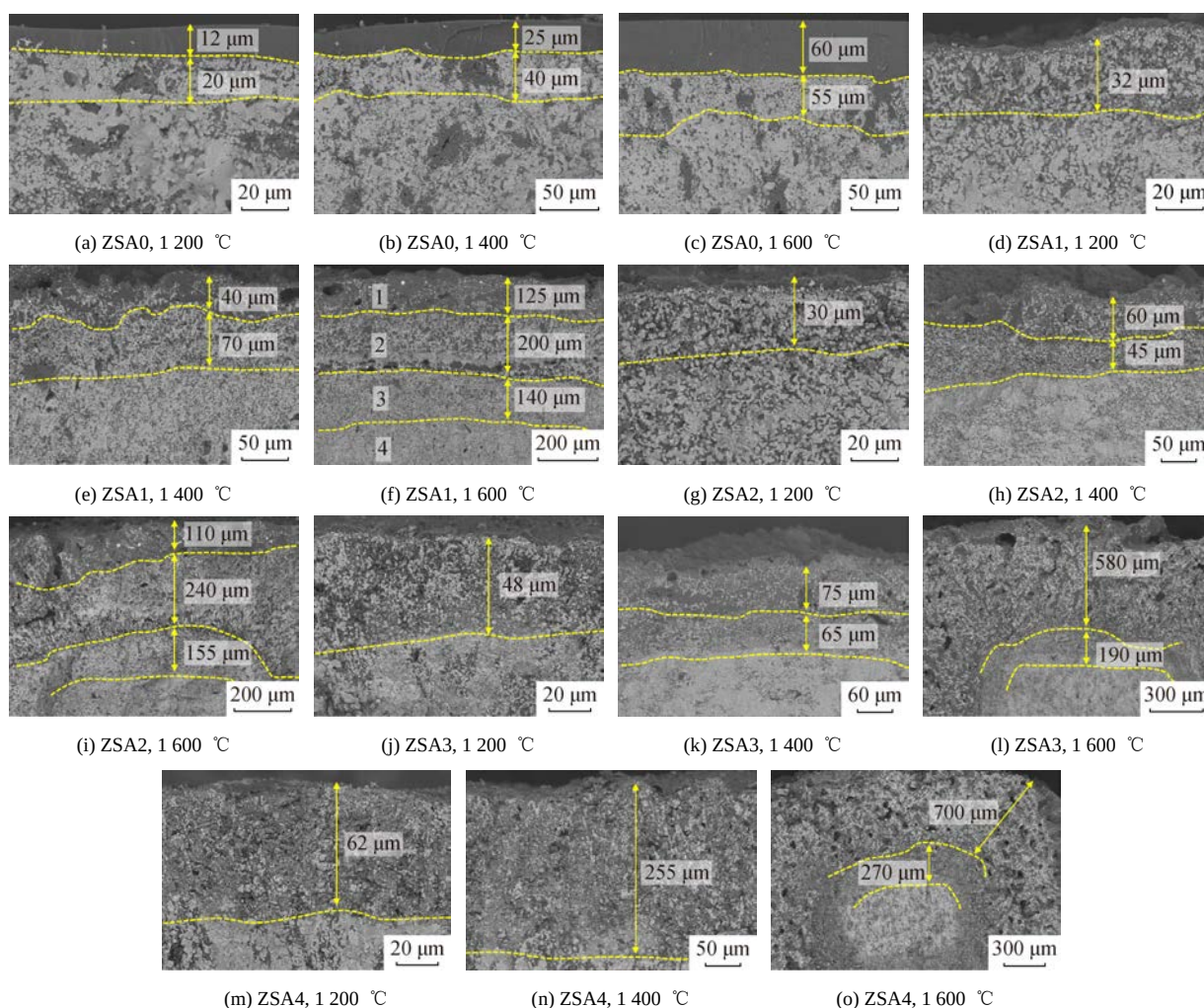


图 11 不同氧化温度下氧化 1 h 后的复相陶瓷氧化断面的 BESEM 照片

Fig. 11 BESEM cross-sectional morphologies of the multiphase ceramics after 1 h oxidation at various temperatures

当掺入量为 40% 时, 不存在明显的分层现象, 氧化层表面的玻璃相也越来越薄, 氧化层中出现了大量的孔洞, 呈疏松多孔结构, 主要原因是随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 氧化后生成 Al_2O_3 的含量逐渐增多, Al_2O_3 与 SiO_2 生成铝硅酸盐, 从而导致 SiO_2 玻璃相含量降低, 不能均匀覆盖在氧化层表面。其次, Al_2O_3 会降低玻璃相的黏度, 且随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 降低黏度的作用更加明显, 低黏度的玻璃相虽能有效地覆盖在氧化层表面, 但是挥发性气态产物也易冲破黏度较低玻璃相逸出氧化层, 留下孔洞加剧了其氧化; 此外, 低黏度的玻璃相还容易渗到氧化层内部, 造成氧化层没有出现明显分层现象; 同时, 低黏度的玻璃相加速传质过程, 导致了 ZrO_2 晶粒长大。

图 12 为不同氧化温度下氧化 1 h 后的复相陶瓷氧化层表面的 SEM 照片。由图 12a~图 12c 可见, 当氧化温度为 1 200 °C 时, 样品 ZSA0 氧化层表面

呈现为 SiO_2 玻璃层, 白色的 ZrO_2 颗粒镶嵌在玻璃相中; 随着氧化温度的升高, SiO_2 玻璃相逐渐增多且均匀覆盖在氧化层表面。当添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物时, 氧化温度为 1 200 °C 时可以观察到氧化层表面覆盖着致密的氧化层, 这是因为 Al_2O_3 与 B_2O_3 形成了 Al—B—O 玻璃相及 SiO_2 玻璃相, 能够填补氧化层表面的孔洞和缺陷, 形成较为致密的氧化层, 阻止氧气进一步进入, 提高抗氧化性能; 但其氧化层由于氧化生成的挥发性气态产物如 CO 和 B_2O_3 等, 逸出表面所导致表面粗糙; 随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 氧化层粗糙度增加, 晶粒尺寸逐渐减小。氧化温度升高到 1 400 °C 时, 氧化层表面呈现出长条状的结晶相和不均匀覆盖的 SiO_2 玻璃相, 结合 XRD 和 EDS 分析可知, 这些晶体是铝硅酸盐和 Zr_2SiO_4 等, 氧化层表面呈现出明显的凹凸不平, 氧化膜的完整性受到破坏, 这说明此时发生了剧烈的氧化反应, 生成大量的挥发性气态产物, 逸出表面而留下

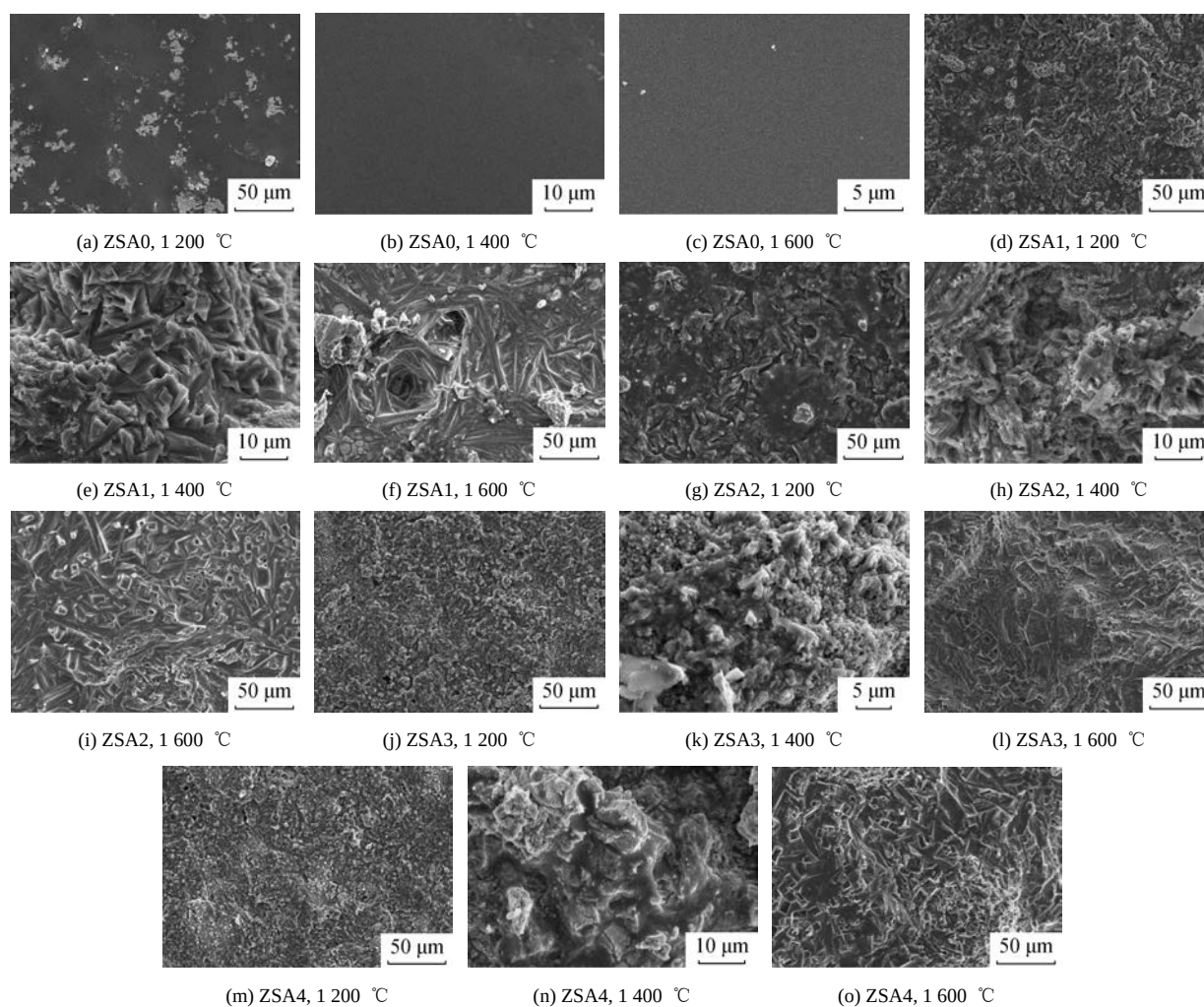


图 12 不同氧化温度下氧化 1 h 后的复相陶瓷氧化表面的 SEM 照片

Fig. 12 SEM surface morphologies of the multiphase ceramics after 1 h oxidation at various temperatures

的孔洞。当氧化温度为 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 长条状晶粒尺寸逐渐长大, 且随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的升高, 晶粒尺寸逐渐减小, 同时气态产物挥发而留下的孔洞逐渐增多, 氧化层表面由蓬松多孔晶粒所组成, 为氧原子进入内部提供了很多路径, 从而造成更严重的氧化。

图 13 为 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 1 h 后氧化层表面的 SEM 照片和 EDS 能谱。由图 13 可知, 相比于样品 ZSA2, 当氧化温度为 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品 ZSA3 氧化层表面更为粗糙, 存在少量气态产物挥发留下的孔洞, 这是由于样品 ZSA3 氧化后生成 Al_2O_3 含量更多, 消耗更多的 SiO_2 生成铝硅酸盐, 此外 Al_2O_3 导致 SiO_2 玻璃相的黏度降低, 从而玻璃相不能均匀覆盖在氧化层表面, 如图 13d 所示。结合 EDS 分析可知, 氧化层表面主要元素为硅、铝和氧, 即为铝硅酸盐和 SiO_2 玻璃相。当氧化温度升高到 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氧化层表面的粗糙有所减弱, 生成了片状晶粒, 结合 XRD 和 EDS 分析可知, 该晶粒为铝硅酸盐, 相比于 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$,

其组成发生了变化, 在高温作用下烧结致密, 孔洞较少, 如图 13f 所示。

图 14 为样品 ZSA3 氧化 1 h 后氧化层断面的 SEM 照片。由图 14 可以看出, 当氧化温度为 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氧化层表面呈现为凹凸不平, 存在明显的孔洞, 氧化生成的 ZrO_2 晶粒呈现为颗粒状, 分散在铝硅酸盐/ SiO_2 玻璃相中; 当氧化温度为 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氧化层内部的孔洞逐渐增多, 表层的玻璃相物质逐渐减少, ZrO_2 晶粒明显粗化, 呈现树枝状形态, 这是因为 Al_2O_3 降低了玻璃相的黏度, 加快了传质过程。

为了对比不同添加量对复相陶瓷抗氧化性能的影响, 选择未添加、20% 和 30% 的试样作为研究对象, 这是因为随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物含量的增加, 试样的抗氧化性能逐渐降低, 尤其是高含量(30%、40%)时导致了严重的氧化。同时, 为了对比 ZSA2 和 ZSA3 试样的氧化性能选择氧化温度为 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, 这是因为 ZSA3 试样在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时氧化较

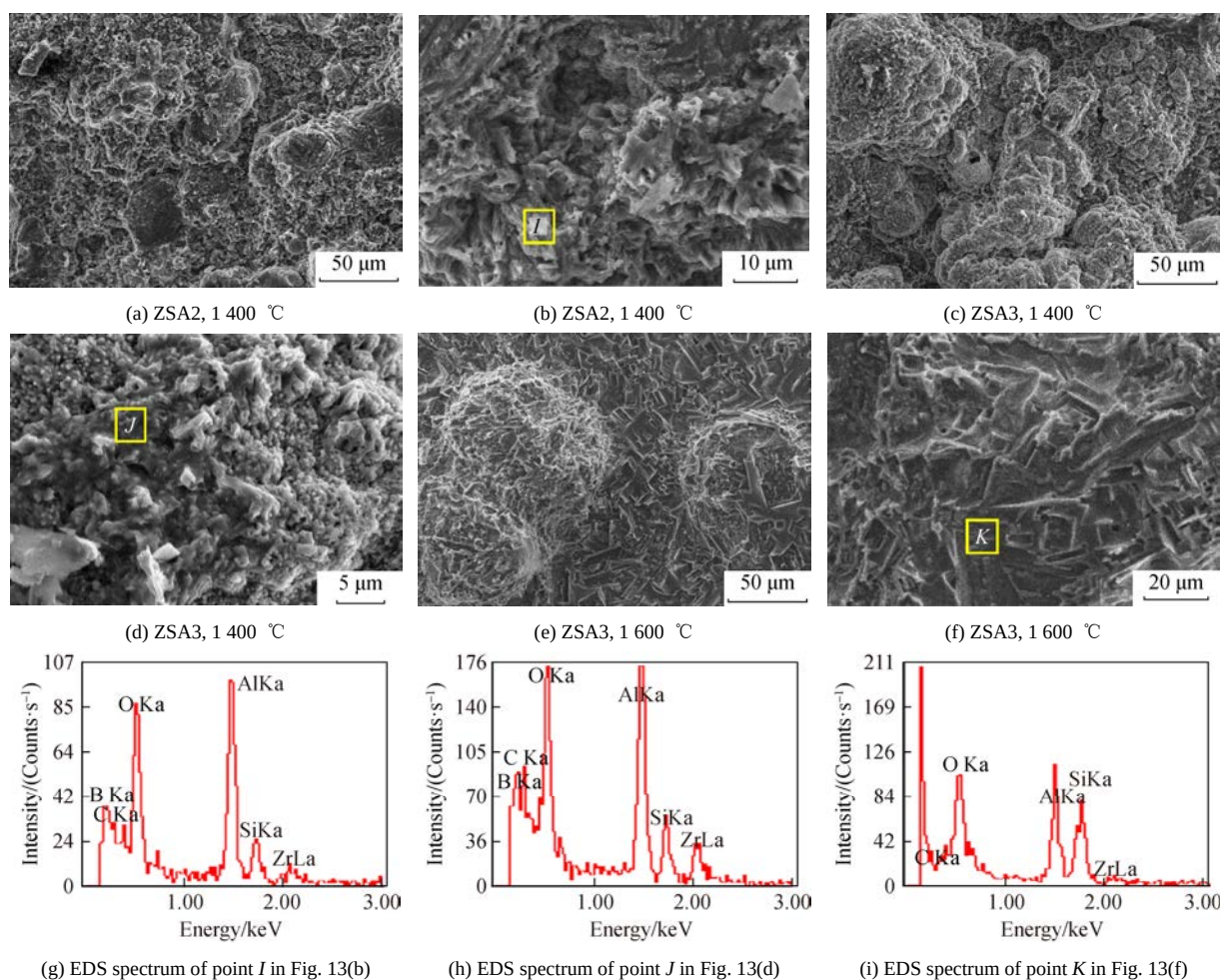


图 13 复相陶瓷氧化 1 h 后氧化层表面的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 13 SEM surface morphologies and EDS of the multiphase ceramic after 1 h oxidation

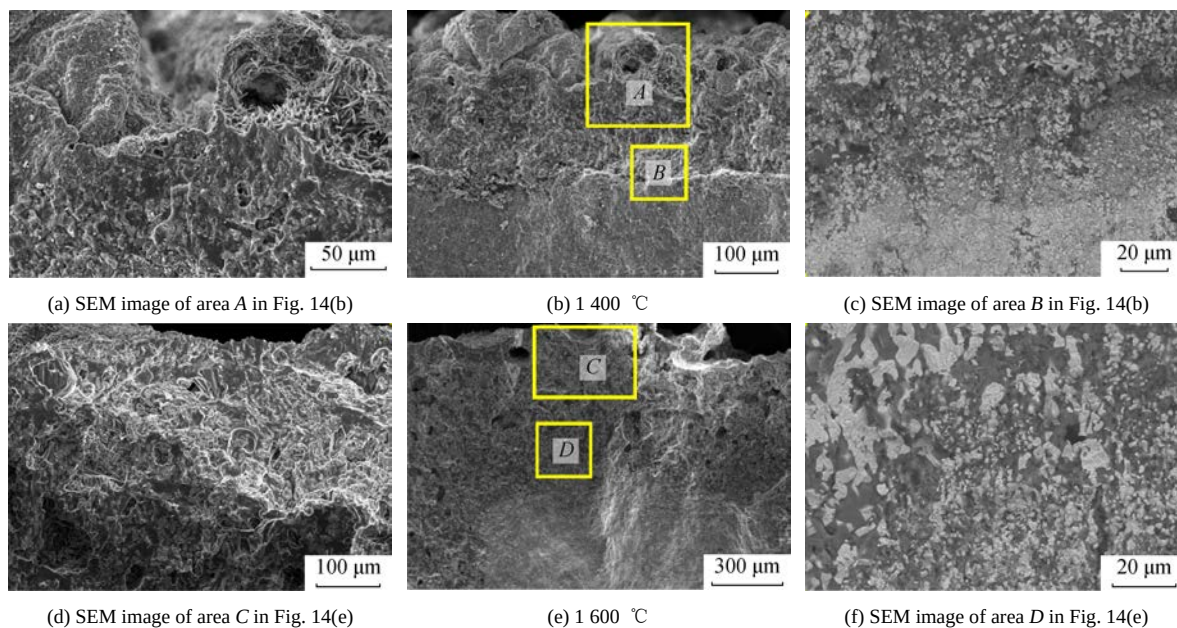


图 14 样品 ZSA3 氧化 1 h 后氧化层断面的 SEM 照片

Fig. 14 SEM cross-sectional morphologies of the sample ZSA3 after 1 h oxidation

为严重；通过对比 ZSA0 和 ZSA2 试样在 1 600 °C 时的氧化性能，可以进一步探究复相陶瓷的高温抗氧化机理。

图 15 为复相陶瓷氧化层断面的 SEM 照片和

EDS 能谱。由图 15 可见，当添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物时，氧化层表面玻璃相逐渐减少，氧化层厚度增加且疏松多孔。随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加，氧化层内部的孔洞逐渐增多，且存在大量的 Al 元素，这是因

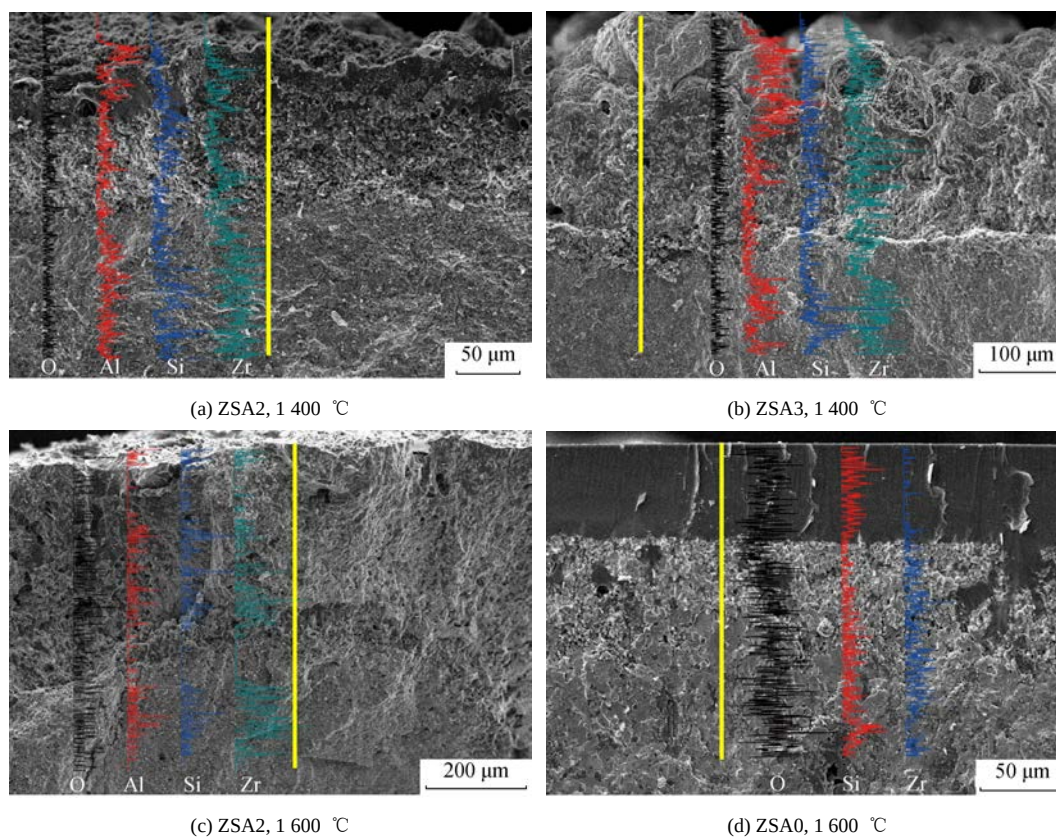


图 15 复相陶瓷氧化层断面的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 15 Cross-sectional morphologies SEM images and the corresponding EDS line scans of the samples after oxidation

为氧化生成的 Al_2O_3 含量增加, SiO_2 玻璃相逐渐减少, 其黏度逐渐降低, 气态产物更容易挥发, 氧原子更容易进入到基体中。对于样品 ZSA0, 如图 15d 所示, 氧化层厚度较薄, 氧化层表面存在较厚且致密的 SiO_2 玻璃相, 有效地阻止氧原子进入到材料内部, 提高了其抗氧化性能。

由图 15a 和图 15b 还可知, 当氧化温度为 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al 元素聚集到氧化层表面, 而 Si 元素在 Al 元素下层, 主要原因是 Al 的扩散速率要大于 Si 的扩散速率, 高温时 Al 更容易扩散到表层, 氧化表面存在 ZrO_2 、 ZrSiO_4 、铝硅酸盐和 SiO_2 玻璃相; 当氧化温度为 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 如图 15c 所示, Si 元素开始向氧化层表面迁移, 此时 Al 元素也逐渐减少, 基本不存在 Zr 元素, 并出现了明显的 Si 和 Al 元素的缺失层, 这与图 13 中 EDS 结果一致, 此时氧化层表面主要是 ZrSiO_4 、 SiO_2 玻璃相和铝硅酸盐。

3 结论

1) 通过反应放电等离子体烧结工艺在 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 min 制备出致密的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 复相陶瓷, 其主要物相为 ZrB_2 、SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$, 但随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{C}_6$ 衍射峰的峰强逐渐增加。

2) 利用 XRD、SEM 和 EDS 研究了反应烧结的反应过程, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 B_4C 和 Zr 反应开始生成 ZrB_2 , $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 开始形成 SiC, $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应初期形成的 $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ 、ZrC 及 Al_4C_3 合成了 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 。

3) 随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 其开气孔率呈现为先减小后增大趋势, ZrB_2 晶粒的平均粒径呈现为先减小后增大的趋势。反应合成的 ZrB_2 、SiC 和 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 相在整体上分散较为均匀, 断裂模式呈现为穿晶和沿晶的混合断裂模式。

4) 随着氧化温度的升高, 所有试样的氧化质量和氧化层厚度均呈现为增加的趋势, 当氧化温度 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 氧化质量增加量和氧化层厚度呈现为抛物线变化规律; 随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 试样的氧化质量增加量和氧化层厚度均呈现为增加的趋势。当低含量 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ (10%、20%) 取代 ZrB_2 时, 氧化层较薄, 氧化行为不明显, 但是高含量(30%、40%)添加时导致严重的氧化, 形成了较厚的氧化层。

5) 结合 XRD 和 EDS 分析可知, 添加 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物后复相陶瓷氧化层表面主要物相为 ZrO_2 、

ZrSiO_4 、铝硅酸盐和 SiO_2 玻璃相; 随着 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 含量的增加, 氧化层表面呈现出明显的凹凸不平, 生成了长条状的晶粒和不均匀分布的玻璃相, 这是因为 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 氧化后生成 Al_2O_3 与 SiO_2 生成铝硅酸盐, 导致 SiO_2 玻璃相含量降低, 不能均匀覆盖在氧化层表面, Al_2O_3 降低了玻璃相的黏度, 此外低黏度的玻璃相更容易渗到氧化层内部, 造成 SiO_2 玻璃相不能完全覆盖在氧化层表面, 难以阻止氧原子向材料内部扩散。

参考文献:

- [1] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based materials selection for $2000\text{ }^\circ\text{C}+$ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 5887–5904.
- [2] 周长灵, 程之强, 刘福田, 等. 硼化铅基碳化硅复相陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(8): 1017–1021.
ZHOU Changling, CHEN Zhiqiang, LIU Futian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(8): 1017–1021.
- [3] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diboride of zirconium and hafnium[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1347–1364.
- [4] 冯伦, 王海龙, 范冰冰, 等. 二硼化锆陶瓷增韧技术的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 30(8): 834–838.
FENG Lun, WANG Hailong, FAN Bingbing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 30(8): 834–838.
- [5] ZHANG X H, HU P, HAN J C, et al. Ablation behavior of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions[J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(7): 1718–1726.
- [6] WATTS J, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Mechanical characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites with varying SiC particle sizes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4410–4418.
- [7] REZAPOUR A, BALAK Z. Fracture toughness and hardness investigation in $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ composite[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 241: 122284–122288.
- [8] YANG Y, QIAN Y H, XU J J, et al. Effects of TaSi_2 addition on room temperature mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ composites[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(14): 16150–16156.
- [9] BALAK Z. Shrinkage, hardness and fracture toughness of ternary $\text{ZrB}_2\text{-SiC-HfB}_2$ composite with different amount of HfB_2 [J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 235: 121706–121712.
- [10] YIN J, ZHANG H, YAN Y J, et al. High toughness in pressureless densified ZrB_2 -based composites co-doped with boron–titanium carbides[J]. *Scr Mater*, 2012, 66(8): 523–526.
- [11] WANG Y, LIANG J, HAN W B, et al. Mechanical properties and thermal shock behavior of hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AlN}$ composites[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 475(1): 762–765.
- [12] GUO S. Effects of VC additives on densification and elastic and mechanical properties of hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53: 4010–4021.
- [13] VAFA N P, NAYRBI B, ASL M S, et al. Reactive hot pressing of ZrB_2 -based composites with changes in ZrO_2/SiC ratio and sintering conditions. Part II: mechanical behavior[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(2):

- 2724–2733.
- [14] NAYEBI B, AHMADI Z, ASL M S, et al. Influence of vanadium content on the characteristics of spark plasma sintered $\text{ZrB}_2\text{-SiC-V}$ composites[J]. *J Alloy Compd*, 2019, 805: 725–732.
- [15] YAN X J, JIN X C, Li P, et al. Microstructures and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ni}$ ceramic composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(13): 16707–16712.
- [16] GUICCIARDI S, SILVESTRONI L, NYGREN M, et al. Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered ZrB_2 ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(8): 2384–2391.
- [17] ASL M S, ZAMHARIR M J, AHMADI Z, et al. Effects of nano-graphite content on the characteristics of spark plasma sintered $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2018, 716(14): 99–106.
- [18] ZHANG X H, AN Y M, HAN J C, et al. Graphene nanosheet reinforced $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composite by thermal reduction of graphene oxide[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(58): 47060–47065.
- [19] YUE C G, LIU W W, ZHANG L, et al. Fracture toughness and toughening mechanisms in a ($\text{ZrB}_2\text{-SiC}$) composite reinforced with boron nitride nanotubes and boron nitride nanoplatelets[J]. *Scr Mater*, 2013, 68: 579–582.
- [20] ASL M S, FARAHBAKHSH I, NAYEBI B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composite prepared by hot pressing[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 1950–1958.
- [21] LIN J, ZHANG X H, WANG Z, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_2$ ceramic[J]. *Scr Mater*, 2011, 64: 872–875.
- [22] SHA J J, LI J, LV Z Z, et al. ZrB_2 -based composites toughened by as-received and heat-treated short carbon fibers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(2): 549–558.
- [23] 郭启龙, 曹万智, 甘季中, 等. $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物增韧 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷SPS制备及性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(11): 187–191.
GUO Qilong, CAO Wangzhi, GAN Jizhong, et al. *Raer Metl Mater Eng(in Chinese)*, 2015, 44(11): 187–191.
- [24] 郭启龙, 王晓庆, 王璟, 等. 原位反应烧结 $\text{Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ 化合物增韧 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的制备工艺及力学性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(6): 06065–06070.
GUO Qilong, WANG Xiaoqin, WANG Jing, et al. *Mater Rep(in Chinese)*, 2021, 35(6): 06065–06070.
- [25] GUO Q L, LI J G, SHEN Q, et al. Toughening of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramics with the microstructure $\text{ZrB}_2/\text{Zr-Al-C}$ fibrous monolith[J]. *Scr Mater*, 2012, 66: 296–299.
- [26] GUO Q L, LI J G, SHEN Q, et al. Preparation and characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Zr}_2\text{Al}_4\text{C}_5$ composites by spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method[J]. *Mater Sci Eng A*, 2012, 558:186–192.
- [27] WU W W, XIAO W L, ESTILI M. Microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-BN}$ composites fabricated by reactive hot pressing and reactive spark plasma sintering[J]. *Scr Mater*, 2013, 68(11): 889–892.
- [28] FAHRENHOLTZ W G. Thermodynamic analysis of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ oxidation: Formation of a SiC-depleted region [J]. *J Am Ceram. Soc*, 2007, 90(1): 143–148.
- [29] HU P, GUI K, YANG Y, et al. Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB_2 -based ultra high temperature ceramic composites[J]. *Materials*, 2013, 6: 1730–1744.
- [30] TALMY I G, ZAYKOSKI J A, OPEKA M M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB_2 ceramics containing SiC, Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , and TaSi_2 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(7): 2250–2257.
- [31] OPILA E, LEVINE S, LORINCZ J. Oxidation of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 5969–5977.
- [32] PENG F, SPEYER R F. Oxidation resistance of fully dense ZrB_2 with SiC, TaB_2 , and TaSi_2 additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(5): 1489–1494.
- [33] SILVESTRONI L, MERIGGI G, SCITI D. Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides[J]. *Corros Sci*, 2014, 83(6): 281–291.
- [34] OUYANG G Y, RAY P K, KRAMER M J, et al. Effect of AlN substitutions on the oxidation behavior of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites at 1 600 °C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(10): 3389–3397.
- [35] GUO Q L, SILVA C V J, BOURGEOIS B B, et al. Influence of *in-situ* synthesized Zr-Al-C on microstructure and toughening of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composite ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 13047–13054.
- [36] YU L, PAN L M, YANG J, et al. *In situ* synthesis, mechanical properties, and oxidation resistance of (SiC+ZrB_2)/ $\text{Zr}_3[\text{Al}(\text{Si})_4\text{C}_6]$ composites. *Corros Sci*, 2016, 110(9): 182–191.
- [37] GUO Q L, LIN M, LUO S J, et al. Influence of composition on microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of $\text{ZrB}_2/\text{ZrAlC}$ composite ceramics[J]. *J Ceram Soc Jap*, 2019(12), 127: 878–886.