

B₄C 含量对(Hf,Zr)B₂ 陶瓷的致密化及显微结构的影响

许 亮, 王 坤, 邹 冀, 邱帅航, 季 伟, 王为民, 傅正义

(武汉理工大学, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 高超声速飞行器热端部件对超高温陶瓷的性能提出了日益严苛的要求。(Hf,Zr)B₂ 固溶体因其兼具 HfB₂ 优异的高温稳定性和 ZrB₂ 的低成本优势, 且表现出优于单一组元的综合性能, 被视为极具潜力的下一代热防护材料。然而, 其强共价键特性导致烧结活性差, 纯相(Hf,Zr)B₂ 难以实现无压烧结致密化。本工作聚焦于(Hf,Zr)B₂ 体系, 系统探究了 B₄C 含量(0~5%)与烧结温度(1900~2200 °C)对其无压烧结行为、致密化过程与显微结构演化的影响。结果表明, 在无烧结助剂的情况下, 即使烧结温度高达 2200 °C, (Hf,Zr)B₂ 陶瓷的相对密度仅有 88.6%; 而 B₄C 的添加可显著促进材料的致密化过程。在 2000 °C 仅需添加 2%(质量分数)的 B₄C 即可实现样品相对密度超过 97%。当烧结温度超过 2000 °C, 由于晶粒的快速生长, 导致晶内孔的形成, 样品的相对密度有所下降。尤其当烧结温度为 2200 °C 时, 由于液相的生成, 添加 2%和 5% B₄C 样品的晶粒尺寸分别为(45.07 ± 16.20) μm 和(26.21 ± 7.50) μm, 相对密度下降为 94.5%和 94.6%。B₄C 与基体在高温烧结过程中形成液相, 在冷却过程中重新结晶析出, 最终在样品中仍保持 R $\bar{3}m$ 结构。电子背散射衍射分析表明, 和固相烧结的样品相比, 液相烧结样品中 B₄C 晶粒附近的硼化物晶格畸变明显下降。研究结果可为超高温硼化物陶瓷无压烧结助剂选择、致密化温度窗口和显微结构调控提供参考。

关键词: 二硼化(铪, 锆)固溶体; 超高温陶瓷; 无压烧结; 致密化; 显微结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3047-09

网络出版时间: 2026-08-18



在航空航天领域, 高超声速飞行器的鼻锥、发动机燃烧室等关键热结构部件需长期承受极端高温、强氧化及气流冲刷等复杂工况。随着高超声速飞行器、超燃冲压发动机燃烧室及火箭推进系统等领域的快速发展, 热端部件对材料的耐温能力、抗烧蚀性能等提出了更高要求, 传统金属材料难以满足使用需求^[1-3]。超高温陶瓷是一类能在 2000 °C 以上极端高温环境中保持结构稳定、具备优异力学性能和抗腐蚀能力的先进陶瓷材料, 包括过渡金属二硼化物、碳化物和氮化物等^[4, 5]。其中, HfB₂ 和 ZrB₂ 凭借超高熔点(HfB₂ 约 3380 °C, ZrB₂ 约 3245 °C), 良好的导电导热性能以及高温抗氧化潜力, 被广泛认为是下一代热防护部件最具潜力的候选材料^[6]。

然而, 随着飞行器对更高马赫数飞行速度的追求, 传统单组元的 HfB₂ 或 ZrB₂ 材料难以满足热端部件对材料更为严苛的要求。由于具有相同的

晶体结构(六方, 空间群 $P6_3/mmm$), 不同过渡金属硼化物之间容易形成固溶体, 这为超高温二硼化物陶瓷的性能调控提供了一个广阔的平台。其中, (Hf,Zr)B₂ 固溶体因其独特的优势而引起研究者的广泛关注。一方面, HfB₂ 和 ZrB₂ 皆具有较高的熔点; 另一方面, (Hf,Zr)B₂ 可以继承 HfB₂ 优异的高温稳定性与 ZrB₂ 的低成本优势。此外, 据研究报道, (Hf,Zr)B₂ 比单一组元的 HfB₂ 或 ZrB₂ 具有更优异的力学性能和抗氧化性能^[7, 8]。Gai 等报道, 当 Hf 与 Zr 为等摩尔时, (Hf,Zr)B₂ 涂层表现出优异的抗氧化性能, 在热流密度为 2.4 MW/m² 的氧乙炔焰烧蚀考核 40 s 后, 其质量烧蚀率仅为-0.216 mg/s, 线烧蚀率仅为-0.089 μm/s, 优于 HfB₂^[9]。Lv 等^[10]制备了在 2200 °C 零烧蚀和良好循环可靠性的(Hf,Zr)B₂-SiC 涂层, 在 2200 °C 经历 3 次 120 s 的烧蚀循环后无损伤, 质量烧蚀率为 0.001 mg/s; 线烧蚀率为 0.072 μm/s。

收稿日期: 2025-10-27。 修订日期: 2026-01-16。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3701400); 湖北省自然科学基金项目(杰出青年学者 2022CFA042); 国家自然科学基金重点项目(52332003)。

第一作者: 许 亮(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 邹 冀(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-10-27. Revised date: 2026-01-16.

First author: XU Liang (1997—), male, Doctor candidate.

E-mail: lx0035@whut.edu.cn

Correspondent author: ZOU Ji (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ji.zou@whut.edu.cn

Zhao 等^[8]研究了不同 HfB₂ 固溶量对(Zr,Hf)B₂-SiC 性能的影响发现,当 Hf 和 Zr 的摩尔比为 1:1 时,(Zr,Hf)B₂-SiC 具有最高的维氏硬度,达 24.8 GPa。

HfB₂ 和 ZrB₂ 固有的强共价键特性及低的体扩散系数,导致了其烧结活性极差。要实现其近乎全致密的烧结体,通常需要极高的烧结温度(>2000 °C)和外部压力辅助[如热压烧结或放电等离子烧结(SPS)等]^[11–13]。这不仅对烧结设备提出了极其苛刻的要求,大幅提高了制造成本,也限制了复杂形状部件的近净成形能力,成为阻碍其大规模工程化应用的瓶颈。因此,发展高效、经济的无压烧结技术,在无需外部压力的情况下实现超高温硼化物陶瓷的高致密化,已成为该领域的研究热点与迫切需求。无压烧结的核心挑战在于如何在热力学上驱动材料克服扩散势垒,完成充分的颗粒重排和物质迁移。为解决这一难题,引入烧结助剂是一条行之有效的路径。在过渡金属硼化物陶瓷中,常用的烧结助剂有在烧结过程能产生液相促进烧结的低熔点金属,如金属 Cr、Fe 等和过渡金属硅化物,能够“除氧”的 B₄C、C 和 WC 等^[14]。其中 B₄C 因展现出独特而关键的多功能协同作用而引人关注。一方面,B₄C 可以与粉体表面的氧杂质反应,净化颗粒界面,促进烧结;另一方面,B₄C 兼具低密度和超高硬度,在提升致密度的同时,有望提高硼化物陶瓷的力学性能。Bajpai 等^[15]报道,采用 SPS,通过添加 9%的 B₄C,(Hf,Zr)B₂ 复合材料的断裂韧性从 2.2 MPa·m^{1/2} 提升至 4.4 MPa·m^{1/2},硬度从 24.9 GPa 提高至 25.3 GPa。

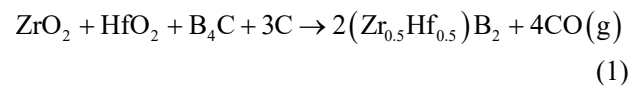
尽管 B₄C 对传统单组元的硼化物陶瓷的改性效果已得到初步验证,但针对(Hf,Zr)B₂ 固溶体陶瓷,B₄C 含量及烧结温度对其无压烧结行为及显微结构演化的影响规律仍不明确。现有研究多集中于单组元 HfB₂ 或 ZrB₂ 陶瓷中 B₄C 的作用。基于上述研究现状,本工作以(Hf,Zr)B₂ 固溶体陶瓷为基体,通过无压烧结工艺引入不同含量的 B₄C,系统研究 B₄C 含量和烧结温度对材料致密化过程及显微结构的影响规律。研究结果旨在为(Hf,Zr)B₂-B₄C 复合材料的无压烧结制备与显微结构调控提供理论依据和工艺参考。

1 实验

1.1 (Hf,Zr)B₂ 粉体制备

采用 HfO₂ 粉末[纯度为 99.9%(质量分数),300 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,中国]、

ZrO₂ 粉末(纯度为 99.9%,50 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,中国)、B₄C 粉末(纯度 96.8%,0.6~1.2 μm,H. C. Starck,德国)和石墨粉末(纯度>99%,~2 μm,上海胶体化工厂有限公司,中国)为原料,按照反应方程式(1)配比进行称量,使用 3Y-ZrO₂ 球作为研磨介质,球料质量比为 2:1,采用无水乙醇进行球磨混料 12 h。采用旋转蒸发去除无水乙醇,然后经混合粉体放入 60 °C 烘箱干燥 12 h,得到干燥的混合粉体。接着将原料压制成片,放入真空石墨炉以 10 °C/min 的速率升温至 1700 °C,保温 1.5 h 后随炉冷却。将制品研磨过 200 目筛,得到 (Hf,Zr)B₂ 粉体。



1.2 (Hf,Zr)B₂ 陶瓷烧结

将得到的(Hf,Zr)B₂ 粉体与不同含量的 B₄C [0、2%(质量分数)、5%]进行球磨混合,通过旋转蒸发干燥烘干后,压制成片。然后采用冷等静压在 200 MPa 保压 5 min 对样品进行处理。随后将样品放置在石墨坩埚中,采用超高温炉(ZT-40-21 Y,上海晨华科技有限公司,中国)在不同温度下(1900、2000、2100 °C 和 2200 °C)进行无压烧结。升温速率为 10 °C/min,当温度达到 1600 °C 时保温 30 min,随后通入 Ar 气体,将温度升至目标温度,保温 2 h。将 B₄C 添加量为 2%,在 1900 °C 烧结的样品记为 HB2-19,其中,“2”代表 B₄C 含量为 2%,”19”代表烧结温度为 1900 °C,其他样品以此类推。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean Series 3, Malvern Panalytical 荷兰)分析(Hf,Zr)B₂ 粉体及烧结后陶瓷的物相组成。通过阿基米德排水法测量陶瓷的密度,陶瓷理论密度根据实际物相按混合法则进行评估。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU 8230, Hitachi, 日本)对样品的显微形貌进行表征。从 SEM 照片测量至少 300 个晶粒统计样品的晶粒尺寸并求平均值。使用配备牛津仪器 C-Nano 电子背散射衍射(EBSD)探测器的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-IT800, 日本电子株式会社)进行电子背散射衍射分析,以评估晶体学取向。

2 结果与讨论

2.1 (Hf,Zr)B₂ 粉体

图 1 为 1700 °C 合成(Hf,Zr)B₂ 粉体的 XRD 谱、SEM 照片及粒径分布。由图 1 可见,样品的主相为

具有六方结构(空间群为 $P6/mmm$)的 $(Hf,Zr)B_2$ 。除了观察到微弱的 ZrB_2 的衍射峰, 没有明显的其他第二相, 说明在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 原料之间的硼热/碳热

还原反应基本完成, 仅有少量的金属元素未完全固溶, 样品的粒径分布较为均匀, 平均尺寸为 $(0.97 \pm 0.23)\text{ }\mu\text{m}$ 。

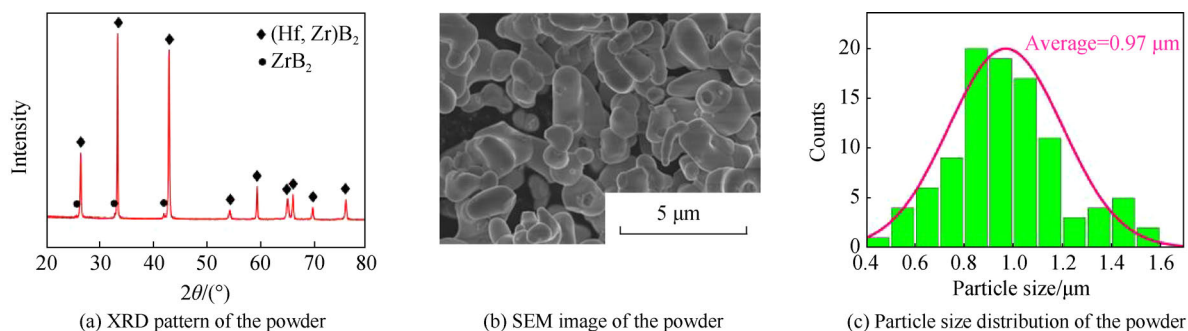


图 1 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 合成 $(Hf,Zr)B_2$ 粉体的 XRD 谱、SEM 照片及粒径分布

Fig. 1 XRD pattern, SEM image, and particle size distribution of $(Hf,Zr)B_2$ powder synthesized at $1700\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷物相组成

经高温无压烧结后, 代表性样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见, 与原料 $(Hf,Zr)B_2$ 粉体的 XRD 谱相比, 无论是否添加 B_4C 作为烧结助剂, 都没有检测到 ZrB_2 的衍射峰, 只有 $(Hf,Zr)B_2$ 相, 说明高温促进了 ZrB_2 向 $(Hf,Zr)B_2$ 晶格固溶, 最终形成了单相固溶体。不同烧结温度烧结的样品 XRD 谱没有显著

差异, 没有出现分相, 表明 $(Hf,Zr)B_2$ 具有良好的高温稳定性。在添加烧结助剂样品中没有观察到 B_4C 的衍射峰, 一方面, 是因为 B_4C 的含量较低; 另一方面, 相比于 $(Hf,Zr)B_2$, B_4C 具有较弱的衍射强度。随着 B_4C 含量的增加, $(Hf,Zr)B_2$ 的衍射峰未发生明显的偏移, 说明 B_4C 并未固溶到 $(Hf,Zr)B_2$ 或与其发生反应, 表明 B_4C 与 $(Hf,Zr)B_2$ 具有良好的化学相容性。

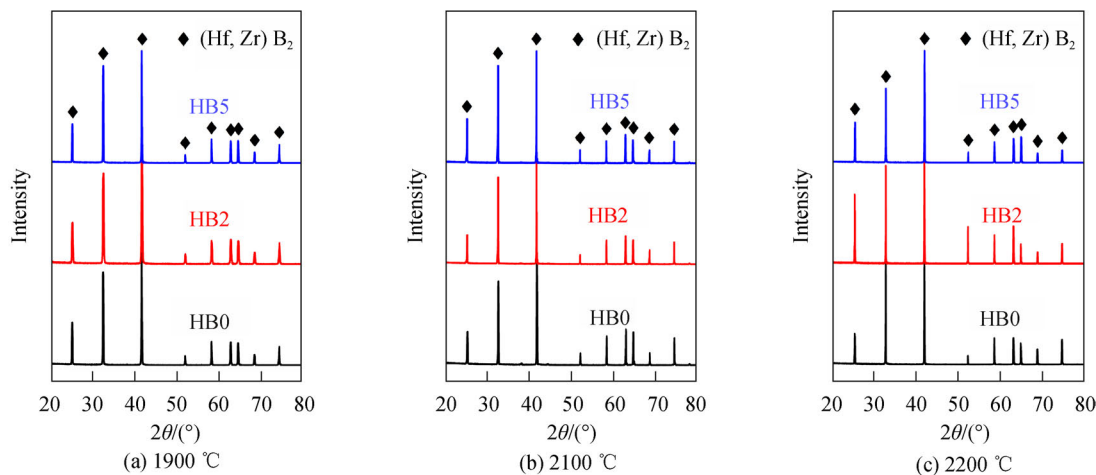


图 2 不同温度烧结的 $(Hf,Zr)B_2$ -x% B_4C 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $(Hf,Zr)B_2$ -x% B_4C ceramics sintered at different temperatures

2.3 $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷致密度随烧结温度和 B_4C 含量的演化

烧结样品的相对密度随温度的变化如图 3 所示。由图 3 可见, 未添加 B_4C 为烧结助剂的样品 HB0, 经 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 其相对密度只有 57.2%, 随着烧结温度的升高, 其相对密度呈单调递增趋势,

然而, 即使烧结温度升至 $2200\text{ }^\circ\text{C}$, 其相对密度也仅有 88.6%。一方面, $(Hf,Zr)B_2$ 极强的共价键严重限制了原子的扩散能力, 原子需要获得极高的能量才能打破原有的键合, 这导致 $(Hf,Zr)B_2$ 的自扩散系数极低; 另一方面, 对于非氧化物陶瓷, 粉体表面通常具有一层薄的氧化物污染层, 如 B_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2

等, 在烧结过程中, 污染层作为屏障会阻碍物质迁移, 进一步抑制其烧结致密化^[14]。通过添加 B_4C 作为烧结助剂, $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷的致密化被显著改善, 其相对密度提高显著。在 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 仅添加 2% 的 B_4C 的样品相对密度为 69.6%, 进一步添加 B_4C 含量 (5%), 相对密度提高至 72.7%。当烧结温度提高至 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, HB2-20 和 HB5-20 的相对密度分别为 97.8% 和 98.1%, 比未添加 B_4C 样品(HB0-20)的相对密度分别提高了 30.7% 和 31.1%, 实现了无压烧结致密 $(Hf,Zr)B_2$ 的制备。 B_4C 在高温下可以和 HfO_2 、 ZrO_2 反应, 生成 ZrB_2 或 HfB_2 , 其他副产物则以气体的形式挥发, 从而可以显著促进烧结过程中的物质迁移, 提高样品的相对密度。然而, 随着温度的进一步提高($2100\sim 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$), HB2 和 HB5 样品的相对密度呈下降趋势, HB2 和 HB5 之间的相对密度差异不大。例如, 随着烧结温度由 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, HB2 的相对密度由 97.8% 降至 94.5%。

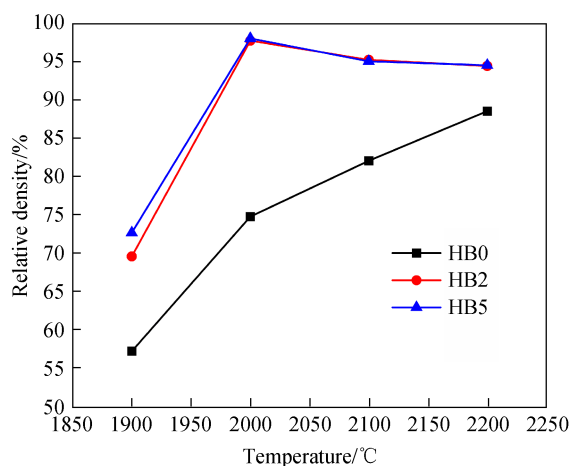


图3 $(Hf,Zr)B_2$ -x% B_4C 陶瓷的相对密度随温度变化曲线
Fig. 3 The curve of the relative density of $(Hf,Zr)B_2$ -x% B_4C ceramics varied with temperature

2.4 $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷显微结构随烧结温度和 B_4C 含量的演化

不同温度烧结样品抛光面的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可见, 在 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 HB0 样品可以观察到大量颈部的形成和大量连通气孔[灰色衬度为 $(Hf,Zr)B_2$ 基体, 黑色衬度处为孔洞, 如箭头指示], 说明样品尚处在烧结初期; 随着烧结温度的提高, 气孔的含量降低, 并且气孔尺寸减小; 当烧结温度提高至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 虽然样品的气孔量比 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品的显著减少, 但仍能观察到大量的晶内孔。即使继续升高温度或者延长保温时间, 也难以获得比较致密的样品。然而, 在添加 B_4C

为烧结助剂的样品中, 虽然在 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品存在较多的连通气孔(图 4 箭头指示), 但在 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度下, 在样品中没有观察到明显的气孔(黑色衬度的相为 B_4C , 如箭头指示), 气孔率显著降低。然而, 当烧结温度提高至 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 HB2-21 和 HB5-21 样品中都能观察到少量的晶内孔, 随着烧结温度继续提高至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 晶内孔的数量进一步增加, 并且晶内孔的尺寸有所增大。该结果与相对密度测量结果一致。 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 HB2 和 HB5 样品, 近等轴状的 B_4C 主要分布在三叉晶界。以 HB2-20 为代表, 其高倍数的 SEM 照片如图 4e 所示, B_4C 与基体之间呈现紧密结合, 并具有良好的化学相容性, 界面处未观察到明显的裂纹或孔洞。在烧结过程中, B_4C 可通过其“除氧作用”有效清除颗粒表面的氧化物杂质, 从而促进 $(Hf,Zr)B_2$ 的致密化。然而, 在 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品中 B_4C 呈现出典型的类液态形貌, 与基体紧密结合, 沿 $(Hf,Zr)B_2$ 晶界具有良好润湿性(图 4d 和图 4e), 表明在该烧结温度下很可能形成了液相, 烧结机制变为液相烧结。Ma 等^[16] 和 Wang 等^[17] 也报道了在添加 B_4C 无压烧结 ZrB_2 和 $(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)B_2$ 陶瓷中低熔点液相的形成。 B_4C 与 ZrB_2 的低共熔点为 $(2200\pm 20)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当烧结温度达到体系的低共熔点时, 烧结机制将由固相烧结转变为液相烧结。代表性样品抛光面的 SEM 照片及 EDS 能谱如图 5 所示。由图 5 可见, Zr 和 Hf 金属元素在基体中分布均匀, 进一步证明了 $(Hf,Zr)B_2$ 固溶体的形成。在添加 B_4C 的样品中, 黑衬度的颗粒及在类液相形貌的物相主要富含 B 和 C 元素, 为 B_4C 。

不同样品的基体晶粒尺寸如图 6 所示。由图 6 可见, 在相同的烧结温度下, 未添加 B_4C 的样品的晶粒尺寸小于添加 B_4C 样品的晶粒尺寸, 这是因为添加 B_4C 的样品具有更高的物质迁移速率和更高的致密度, 致密化的过程往往伴随晶粒的长大。HB5 样品的平均晶粒尺寸比 HB2 的平均晶粒尺寸小, 因为 HB5 样品含有更多的 B_4C , 更多 B_4C 对 $(Hf,Zr)B_2$ 晶粒的钉扎效果更为显著。随着温度的升高, 基体的晶粒尺寸增大。在添加 B_4C 为烧结助剂的样品中, 当烧结温度 $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 晶粒生长显著。HB2 的平均晶粒尺寸由 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $(4.81\pm 0.99)\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $(14.94\pm 3.43)\text{ }\mu\text{m}$, 温度升高至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 继续增长至 $(45.07\pm 16.20)\text{ }\mu\text{m}$; HB5 的平均晶粒尺寸则由 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $(3.35\pm 0.84)\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $(26.21\pm 7.50)\text{ }\mu\text{m}$, 这说明当温度升高至 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 添加 B_4C 样品的物质扩散、晶界迁移速度

极快,甚至超过了气孔的迁移速度,导致了晶内孔的形成;而当烧结温度升高至 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由于液相的生成,晶界迁移速度进一步加快,晶内孔的含量

增加,并且伴随气孔尺寸的增大。因此,在添加 B_4C 的样品中,当烧结温度 $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着烧结温度的升高,其相对密度呈下降趋势。

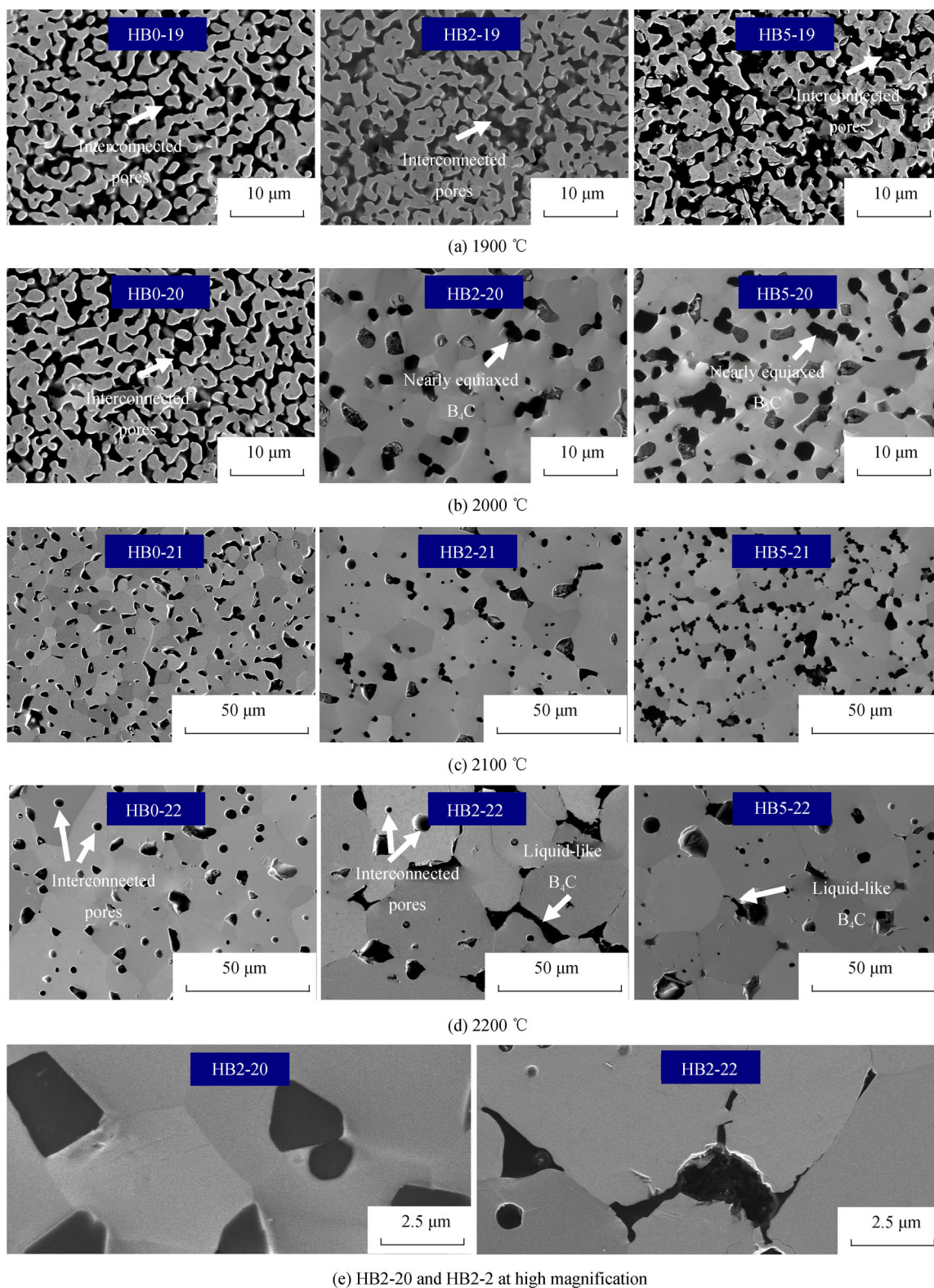


图 4 不同温度下烧结的 $(Hf,Zr)B_2-x\% B_4C$ 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of $(Hf,Zr)B_2-x\% B_4C$ ceramics sintered at different temperatures

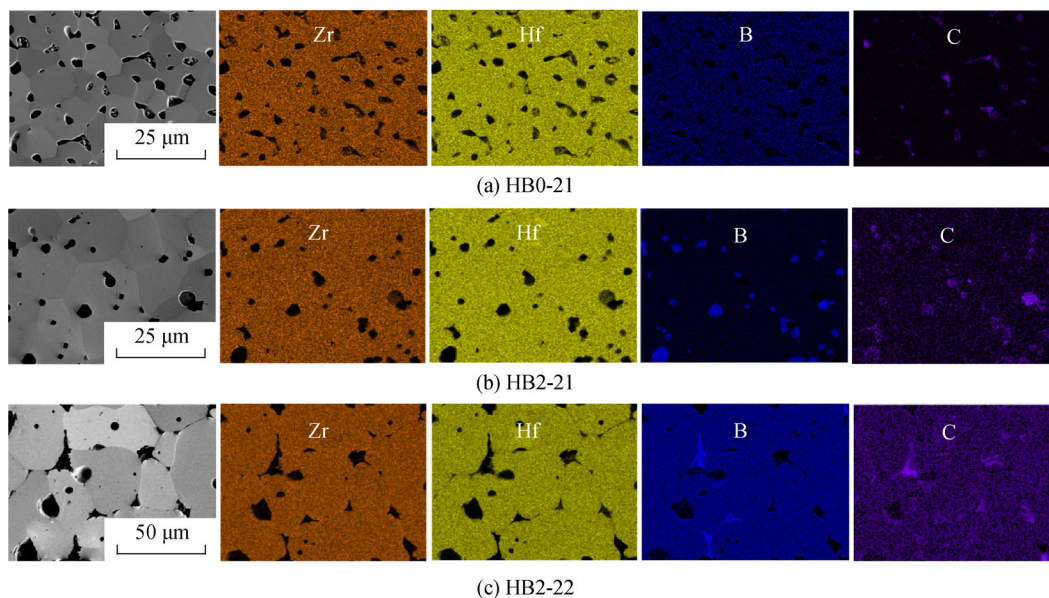


图 5 典型(Hf,Zr)B₂-x% B₄C 陶瓷样品抛光面的 SEM 照片及其 EDS 能谱

Fig. 5 SEM images and corresponding EDS mappings of the polished surfaces of typical (Hf,Zr)B₂-x% B₄C ceramic samples

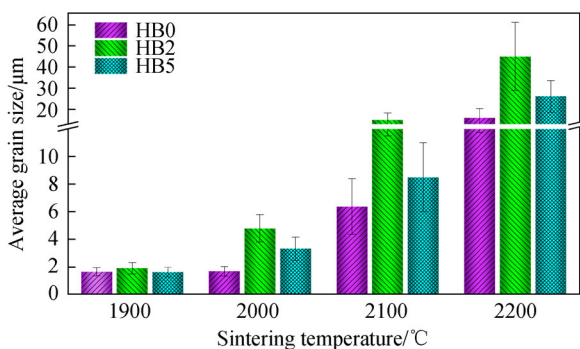


图 6 (Hf,Zr)B₂-x% B₄C 陶瓷样品基体的平均晶粒尺寸

Fig. 6 Average grain size of matrix in (Hf,Zr)B₂-x% B₄C ceramic samples

以(Hf,Zr)B₂-2% B₄C 为研究对象, 对不同温度(2000~2200 °C)烧结陶瓷的 EBSD 结果进行分析(图 7)。样品反极图(IPF)显示, 各温度下烧结样品的基体晶粒呈近等轴状, 未发现明显织构。进一步对特定点(*i*)的几何必需位错(GND)密度(ρ_{gnd})进行分析。该参数可根据式 (2)^[18-19]推导得出:

$$\rho_{\text{gnd}} = \frac{2\Delta\theta_i}{ub} \quad (2)$$

式中: $\Delta\theta_i$ 为局部取向差; u 为测量步长; b 为伯氏矢量模量。其中, 伯氏矢量取 $b=a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 晶胞参数 a 由 HB0-21 的 XRD 数据精修拟合得到($a=3.1544 \text{ \AA}$)。在本工作中, 某点的 $\Delta\theta_i$ 是依据其周围 24 个点的数据, 通过内核平均取向差法, 直接从 EBSD

数据中计算得到^[20]。

图 7 为不同温度烧结(Hf,Zr)B₂-2% B₄C 陶瓷的 ρ_{gnd} 面分布图及其统计分布。由图 7 可见, 随着烧结温度的升高, ρ_{gnd} 呈下降趋势, 这可能是因为更高的烧结温度下, 原子扩散能力显著提高, 有助于样品中应力弛豫, 使得一些通过扩散可以协调的微小应变得以释放; 此外, 高温下晶粒生长显著, 晶界发生迁移诱发的回复也有助于降低样品的 GND 密度。与 2000 °C 和 2100 °C 烧结样品中晶界附近存在明显 ρ_{gnd} 集中不同, 2200 °C 烧结的样品在晶界附近的 ρ_{gnd} 显著降低。进一步对比 2100 °C 和 2200 °C 样品的核平均取向差(KAM)发现(图 7d₂ 和图 7e₂), 在 2100 °C 样品中, 晶界和 B₄C 颗粒附近的基体(HB)晶粒皆显示出更高的 KAM 值, 表明这些区域存在较大的应变。而在 2200 °C 样品中无论是在晶界还是与 B₄C 临近的晶粒, 其 KAM 值皆显著降低。这是因为在 2200 °C, 烧结机制由固相烧结转变为液相烧结, 液相作为高效的扩散介质和应力缓冲层, 一定程度上缓解了基体与 B₄C 之间, 或基体中不同取向晶粒之间因热膨胀系数差异导致的应变。同时, “溶解-析出”机制也可有效平滑高应变的晶界轮廓。2100 °C 和 2200 °C 烧结样品的相分布图如图 7d 和图 7e 所示, 在这 2 种温度下均能有效检测到 B₄C 相, 尽管 2200 °C 样品在烧结过程中 B₄C 反应形成液相, 但在冷却过程中 B₄C 重新结晶析出, 因此在最终仍保留 $R\bar{3}m$ 结构。

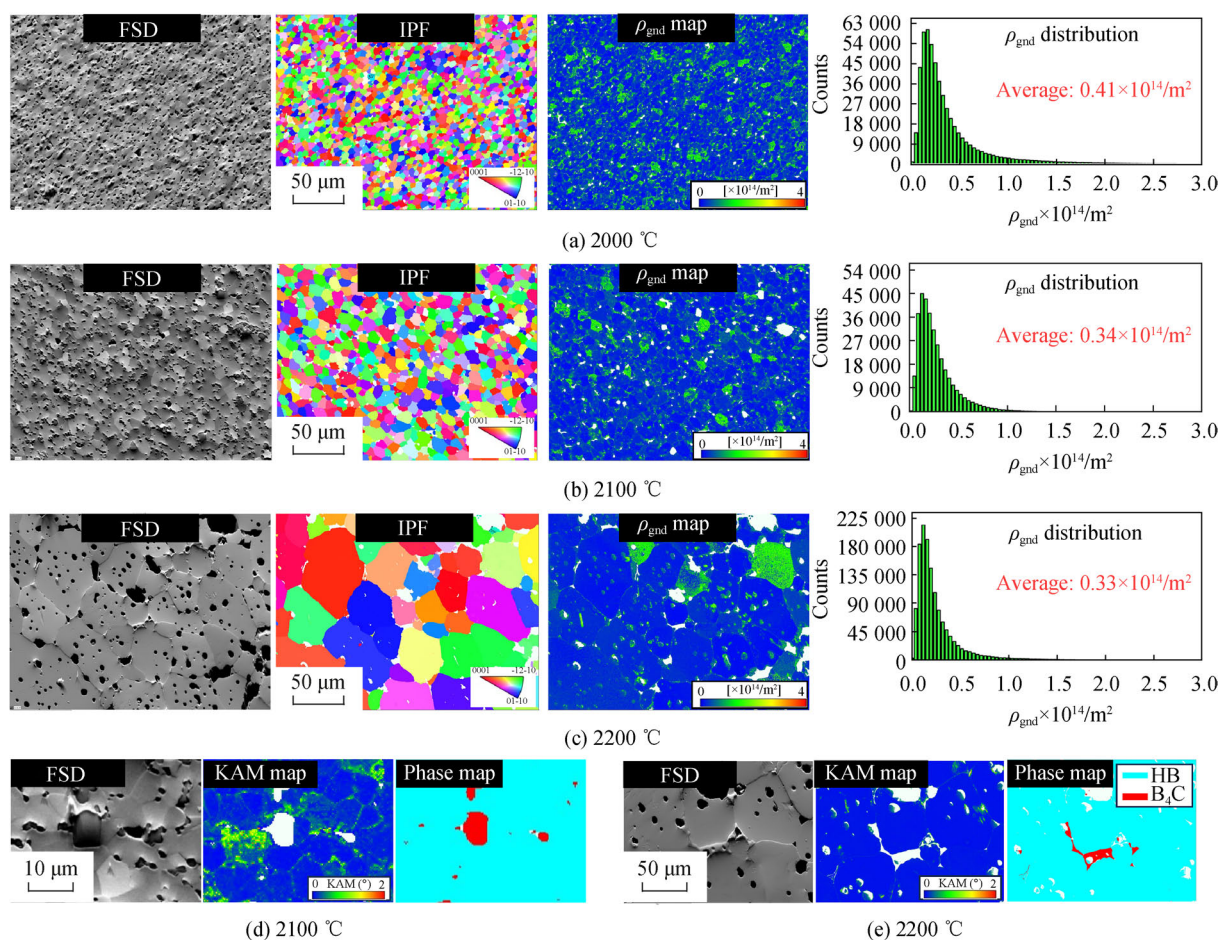


图 7 不同温度烧结 $(Hf,Zr)B_2-2\% B_4C$ 陶瓷的前向散射衍射(FSD)图, IPF, GND 密度面分布图和 GND 密度数值分布图; 不同温度烧结 $(Hf,Zr)B_2-2\% B_4C$ 陶瓷在更高倍数下的前向散射衍射图、KAM 图和相分布图

Fig. 7 Forward scatter diffraction (FSD) images, IPF, GND density maps, and GND density distribution histograms of $(Hf,Zr)B_2-2\% B_4C$ ceramics sintered at different temperatures; Forward scatter diffraction images, KAM maps and phase maps at higher magnification of $(Hf,Zr)B_2-2\% B_4C$ ceramics sintered at different temperatures

3 结论

本工作以 B_4C 为烧结助剂, 通过无压烧结成功制备了致密 $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷, 系统研究了 B_4C 含量和烧结温度对材料致密化行为和显微结构的影响。主要结论如下:

1) B_4C 的引入可显著促进 $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷的无压烧结致密化。在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 2% 和 5% B_4C 的样品相对密度分别达到 97.8% 和 98.1%, 远高于未添加助烧结剂的样品(74.8%), 成功实现了无压烧结近全致密化。

2) 烧结温度是控制显微结构演变的关键因素。以 B_4C 为烧结助剂, 在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 可获得致密且晶粒尺寸较小的显微结构。当温度升至 $2100\text{ }^\circ\text{C}$, 物质扩散与晶界迁移速率加快, 样品开始出现较多的晶内孔, 晶粒生长迅速。当温度进一步升至 $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $(Hf,Zr)B_2-B_4C$ 体系生成液相, 烧结机制转变为液相

烧结, 导致晶粒异常粗化和晶内气孔聚集, 相对密度下降; 然而, 液相的引入有效改善材料中的应变。尽管 B_4C 与基体反应形成液相, 但在冷却过程中重新结晶析出, 最终在样品中仍保持 $R\bar{3}m$ 结构。

3) 综合相对密度与显微结构, 采用 B_4C 作为烧结助剂时, $(Hf,Zr)B_2$ 陶瓷的无压烧结优化温度约为 $2000\text{ }^\circ\text{C}$, 该研究为以 $(Hf,Zr)B_2$ 为基体的超高温陶瓷复合材料提供了可行的无压烧结工艺窗口和参考。

参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nat Mater, 2016, 15(8): 804-809.
- [2] BINNER J, PORTER M, BAKER B, et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review[J]. Int Mater Rev, 2020, 65(7): 389-444.
- [3] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(1): 550.

- [4] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. *Ser Mater*, 2017, 129: 94–99.
- [5] 郭强强, 冯志海, 周延春. 超高温陶瓷的研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(5): 1–13.
- GUO Qiangqiang, FENG Zhihai, ZHOU Yanchun. *Aerosp Mater Technol*, 2015, 45(5): 1–13.
- [6] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1347–1364.
- [7] HASSAN R, OMAR S, BALANI K. Solid solutioning in ZrB_2 with HfB_2 : Effect on densification and oxidation resistance[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2019, 84: 105041.
- [8] ZHAO X T, WANG H L, SHAO G, et al. Processing and properties of $(\text{Zr, Hf})\text{B}_2$ -SiC ceramic composites[J]. *Solid State Phenom*, 2018, 281: 438–443.
- [9] GAI W H, ZHANG Y L, CHEN H, et al. Controllable growth of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ solid solution coating *via* CVD for ultra-high temperature ablation of C/C composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(5): 2821–2830.
- [10] LV J S, LI W, LI Z L, et al. Ablation-resistant $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ -SiC composite coating with alternating lamellar architecture by one-step atmospheric plasma spraying[J]. *Compos Part B Eng*, 2025, 297: 112302.
- [11] XU L, GUO W M, LIU Q Y, et al. Fully dense ZrB_2 ceramics by borothermal reduction with ultra-fine ZrO_2 and solid solution[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(5): 3133–3140.
- [12] NI D W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Hot pressed HfB_2 and HfB_2 -20 vol%SiC ceramics based on HfB_2 powder synthesized by borothermal reduction of HfO_2 [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7(6): 830–836.
- [13] MONTEVERDE F. Ultra-high temperature HfB_2 -SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 428(1–2): 197–205.
- [14] 邹冀, 张国军, 傅正义. 超高温陶瓷的无压烧结致密化与微结构调控[J]. *稀有金属*, 2019, 43(11): 1221–1235.
- ZOU Ji, ZHANG Guojun, FU Zhengyi. *Chin J Rare Met*, 2019, 43(11): 1221–1235.
- [15] BAJPAI S, KUNDU R, BALANI K. Effect of B_4C reinforcement on microstructure, residual stress, toughening and scratch resistance of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ ceramics[J]. *Mater Sci Eng A*, 2020, 796: 140022.
- [16] MA H B, LIU H L, ZHAO J, et al. Pressureless sintering, mechanical properties and oxidation behavior of ZrB_2 ceramics doped with B_4C [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(10): 2699–2705.
- [17] WANG F W, XU L, ZOU J, et al. Pressureless densification and properties of high-entropy boride ceramics with B_4C additions[J]. *J Mater Sci Technol*, 2024, 190: 1–9.
- [18] GAO H, HUANG Y, NIX W D, et al. Mechanism-based strain gradient plasticity: I. Theory[J]. *J Mech Phys Solids*, 1999, 47(6): 1239–1263.
- [19] KUBIN L P, MORTENSEN A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: A few critical issues[J]. *Ser Mater*, 2003, 48(2): 119–125.
- [20] CALCAGNOTTO M, PONGE D, DEMIR E, et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, 527(10/11): 2738–2746.

作者贡献声明:

- 许 亮: 撰写初稿、调查研究、设计研究方法、分析/综合数据并推导结论、绘制图表、验证
- 王 坤: 撰写初稿、调查研究、设计研究方法、分析/综合数据并推导结论、绘制图表、验证
- 邹 冀: 论文构思、设计研究方法、分析/综合数据并推导结论、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订
- 邱帅航: 数据管理、验证
- 季 伟: 审阅与修订
- 王为民: 提供资源、获取资助
- 傅正义: 提供资源

Effect of B_4C Content on Densification and Microstructure of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ Ceramics

XU Liang, WANG Kun, ZOU Ji, QIU Shuaihang, JI Wei, WANG Weimin, FU Zhengyi

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

Extended Abstract

Introduction $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ solid solutions are promising ultra-high temperature ceramics (UHTCs) for hypersonic applications based on the high-temperature stability of HfB_2 and the low cost of ZrB_2 , exhibiting superior properties to single-component counterparts. However, a covalent bonding leads to a poor sinterability, making the pressureless densification of pure $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ a challenge. While B_4C is known as an effective sintering aid for monolithic borides, its role in the densification and microstructural evolution of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ solid solutions under pressureless sintering conditions remains unexplored. This study was to investigate the effects of B_4C content (*i.e.*, 0–5%) and sintering temperature (*i.e.*, 1900–2200 °C) on the densification behavior and microstructure of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$, to provide theoretical guidance and process references for the pressureless sintering preparation and microstructural control of $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ - B_4C composites.

Methods $(\text{Hf, Zr})\text{B}_2$ powders were synthesized *via* boro/carbothermal reduction at 1700 °C with HfO_2 , ZrO_2 , B_4C , and graphite as raw materials. The obtained powders were then mixed with 0, 2% and 5% B_4C by milling in ethanol for 12 h, followed by rotary evaporation and drying at 60 °C. The mixed powders were uniaxially pressed into compacts and subsequently cold isostatically pressed at 200 MPa. The pressureless sintering was conducted in an ultra-high temperature furnace in argon atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. A holding step at 1600 °C for 30 min was employed before reaching target temperatures (*i.e.*,

1900–2200 °C) for 2 h.

The density was measured by the Archimedes method. The phase composition was analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the microstructure was characterized by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS). The grain size was determined based on the SEM images, and the electron backscatter diffraction was employed to evaluate the crystallographic orientation and geometrically necessary dislocation density.

Results and discussion (Hf,Zr)B₂ without B₄C addition exhibits a poor sinterability, achieving the relative density of only 57.2% at 1900 °C. and gradually increasing to merely 88.6% even at 2200 °C. The addition of B₄C transforms a densification behavior. At 2000 °C, the sample containing 2% and 5% B₄C achieves the relative densities of 97.8% and 98.1%, respectively, representing an increase of >30% compared to the sample without B₄C (*i.e.*, 74.8% at 2000 °C). This enhancement is attributed to the effective “deoxidizing” function of B₄C, reacting with and removing surface oxide impurities, thereby activating mass transport mechanisms essential for pore elimination and grain boundary migration. At > 2000 °C, the relative density decreases slightly for the samples with B₄C. At 2100 °C, accelerated grain boundary mobility begins to outpace pore migration, leading to the formation of some intragranular pores. At 2200 °C, the B₄C–(Hf, Zr)B₂ system reaches its eutectic point, triggering liquid-phase sintering as evidenced by B₄C exhibiting melt-like morphology along grain boundaries with good wetting characteristics. The samples with B₄C addition exhibit a significant grain growth at elevated temperatures. For the sample with 2% B₄C, the grain size increases from (4.81 ± 0.99) μm at 2000 °C to (45.07 ± 16.20) μm at 2200 °C, while the sample with 5% B₄C increases from (3.35 ± 0.84) μm to (26.21 ± 7.50) μm. The finer grain in the sample with the more addition of B₄C is attributed to an enhanced pinning effect due to a higher content of secondary phase particles, which effectively inhibits a grain boundary migration. This grain coarsening, accompanied by pore coalescence, contributes to a slight decrease in relative density to 94.5% for the sample with 2% B₄C and 94.6% for the sample with 5% B₄C at 2200 °C. The EBSD analysis reveals that the geometrically necessary dislocation density decreases at 2200 °C, compared to the cases at lower sintering temperatures. The Kernel average misorientation mapping shows that the strain concentrations near grain boundaries and B₄C particles are somewhat relieved in liquid-phase sintered samples. This phenomenon is related to the dissolution-precipitation mechanism and the presence of the liquid phase during sintering. Although B₄C participates in liquid formation at 2200 °C, it recrystallizes upon cooling and retains its $R\bar{3}m$ structure in the final ceramic, indicating a chemical compatibility with the matrix throughout the thermal cycle.

Conclusions The introduction of B₄C significantly promoted pressureless sintering densification of (Hf, Zr)B₂ ceramics. The samples containing 2% and 5% B₄C achieved the relative densities of 97.8% and 98.1% at 2000 °C, respectively, which exceeded the sample without B₄C. Sintering temperature critically controlled the microstructural evolution. The dense microstructures with fine grains were obtained at 2000 °C. At 2100 °C, accelerated mass transport led to intragranular pores and rapid grain growth during solid-state sintering. At 2200 °C, liquid-phase formation caused a significant grain coarsening and a slight density decrease, while effectively relieving internal strain, with B₄C recrystallizing upon cooling and retaining its $R\bar{3}m$ structure. Considering both density and microstructure, the optimal pressureless sintering temperature for (Hf, Zr)B₂ ceramics with B₄C additions could be approximately 2000 °C, providing a viable process window for (Hf, Zr)B₂-based ultra-high temperature ceramic composites.

Keywords (hafnium, zirconium) diboride solid solution; ultra-high temperature ceramics; pressureless sintering; densification; microstructure