

引用格式: 苏成, 黄永建, 王柄筑, 等. 反应热压烧结制备 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的组织结构演化及抗氧化性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(9): 88-96.

SU Cheng, HUANG Yongjian, WANG Bingzhu, et al. Microstructural evolution and oxidation resistance of $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ multiphase ceramics by reactive hot pressing[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(9): 88-96.

反应热压烧结制备 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的组织结构演化及抗氧化性能

苏 成¹, 黄永建¹, 王柄筑^{1,2}, 代吉祥^{1,2}, 沙建军^{1,2,3*}

(1. 大连理工大学 力学与航空航天学院, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学 工业装备结构分析优化与 CAE 软件全国重点实验室, 辽宁 大连 116024; 3. 苏州国家实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 超高温陶瓷是应用于 2000 °C 以上极端环境下的重要候选材料之一。为了进一步提升其抗氧化和抗烧蚀性能, 采用反应热压烧结工艺, 以 TaSi_2 、 ZrSi_2 、 B_4C 和 C 为原料通过原位反应制备复相陶瓷, 研究复相陶瓷的微观组织结构、硬度、断裂韧性和抗氧化性能。结果表明, 在 1200 °C 下, 原位反应形成 $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷材料; 而在 1500 °C 下, 可发生原位固溶反应, 并形成 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 固溶复相陶瓷。与 $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷相比, $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 的硬度从 12.59 GPa 提高到 15.11 GPa, 断裂韧性从 $3.66 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $5.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。同时, $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 固溶复相陶瓷具有优异的抗氧化性能, 大气环境下的热重分析表明, 1600 °C 时氧化导致质量增重为 0.48 mg/cm^2 , 其抗氧化性能改善主要归因于多相氧化物的协同作用和稳定氧化物保护膜的形成, 从而降低氧在氧化层中的扩散率。

关键词: 超高温陶瓷; 硼化物固溶体; 复相陶瓷; 原位反应; 热压烧结

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000196

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2024.000196

中图分类号: V254.2; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)09-0088-09

Microstructural evolution and oxidation resistance of $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ multiphase ceramics by reactive hot pressing

SU Cheng¹, HUANG Yongjian¹, WANG Bingzhu^{1,2}, DAI Jixiang^{1,2}, SHA Jianjun^{1,2,3*}

(1. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Structural Analysis, Optimization and CAE Software for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 3. Suzhou National Laboratory, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) are regarded as highly promising materials for aerospace applications due to their exceptional thermal and mechanical stability under harsh environmental conditions. In this study, to further enhance the performance of UHTCs across a broad temperature range, multiphase ceramics are fabricated through a combination of *in-situ* reaction and hot-pressing techniques, utilizing TaSi_2 , ZrSi_2 , B_4C , and C as raw materials. Subsequently, the microstructure, micromechanical properties, and oxidation resistance of the prepared ceramics are thoroughly investigated. The results reveal that the $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ multiphase ceramic is formed at 1200 °C. As the temperature increasing to 1500 °C, the $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ ceramic undergoes an *in-situ* solid-solution reaction, transforming into $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$. In terms of mechanical properties, the hardness values are 12.59 GPa for $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ and 15.11 GPa for $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$, respectively. Similarly, the fracture toughness values are $3.66 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ and $5.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$, respectively. Thermogravimetric analysis demonstrates that the $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ solid-solution multiphase ceramics exhibit outstanding oxidation resistance. Specifically, the

mass gain is only 0.48 mg/cm^2 when the temperature reaches up to 1600°C . The mechanism underlying this excellent oxidation resistance can be attributed to synergistic effect of multiphase oxides, which stabilizes oxidation film and reduces diffusion rate of oxygen.

Key words: ultra-high temperature ceramics; boride solid solution; multiphase ceramics; *in-situ* reaction; hot pressing sintering

高超声速飞行器热结构材料面临超高温和氧化烧蚀的极端服役环境。超高温陶瓷是极端环境下具有优异抗氧化烧蚀性能的重要材料之一。其中,难熔 ZrB_2 基超高温陶瓷展现出优异的耐高温性能、较低的制备成本和相对低的密度,在航空航天领域具有极大的工程应用潜力。特别是在超过 2000°C 环境下,展现出优异的综合性能。但是 ZrB_2 陶瓷由于高熔点和低原子扩散系数,导致致密化困难、抗冲击性能差及长时抗氧化冲刷性能不佳等问题,在严酷的服役环境下仍面临着多方面的挑战^[1-3]。为了提高 ZrB_2 陶瓷的服役可靠性和抗氧化性能,通常引入第二相陶瓷如 SiC 等^[4-9]改善其烧结性能,不仅能够提高 ZrB_2 陶瓷的力学性能,还有利于形成稳定的氧化层,从而增强抗氧化性能。

在难熔超高温陶瓷材料体系中,硼化物陶瓷在晶体结构上属于密排六方结构。当不同硼化物陶瓷混合后,在高温烧结时,可以形成硼化物固溶体^[10]。研究表明,硼化物固溶体的形成,可以提高材料的力学性能^[11-12]。当在 ZrB_2 陶瓷中引入3%(原子分数,下同)和6%Ta能够形成 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 固溶体。Ta的引入改变了 ZrB_2 陶瓷的断裂模式,改善了 ZrB_2 的断裂韧性^[10]。此外,在 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷中引入高价Ta,形成的氧化物会抑制氧化层中四方晶系和单斜晶系 ZrO_2 的相互转变,从而使氧化层结构保持稳定和完整,抑制氧进一步向材料内部扩散^[13]。此外,也发现在C/C复合材料表面涂刷含Zr和Ta的浆料,再通过 1950°C 的原位反应可以形成固溶体,调整浆料中Zr和Ta的含量,可获得不同Zr/Ta比例且完全固溶的 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 涂层^[14]。烧蚀结果表明, $(\text{Zr}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{B}_2\text{-SiC}$ 涂层有利于稳定Zr-Ta-O氧化层,在 2300°C 时表现出最佳的抗烧蚀性能。综上所述,引入 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 固溶体将有望进一步提高 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 的综合性能。

目前,将含Ta的陶瓷相掺杂到 ZrB_2 基陶瓷中,只有在较高温度条件下才能形成部分或完全硼化物固溶体^[15-18]。通过多步放电等离子烧结(SPS)技术^[19],将不同含量的Ta(2.5%~10%,质量分数)引入到 $\text{ZrB}_2\text{-20%}$ (体积分数) SiC 陶瓷中,并在 1900°C 下对样品进行致密化烧结,发现 ZrB_2 周

围形成了 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{C}$ 相,实验结果证实添加10%的Ta可显著提高样品的硬度和抗氧化性能。在 1900°C 下热压烧结,添加含Ta的化合物的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 可形成核壳微观组织结构,该组织结构由 ZrB_2 核和 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 固溶体壳组成^[20]。

综上所述,传统的工艺技术路线制备固溶体陶瓷时往往需要较高温度,在相对较低温度下获得 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷仍面临诸多挑战。此外,Ta元素掺杂对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的抗氧化性能的协同机制也有待深入研究。反应热压烧结能够利用热力学自发进行的化学反应放出的热量,在相对较低的温度下促进陶瓷的致密化烧结。

为此,本工作利用反应热压烧结法,在 1500°C 下实现 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 固溶复相陶瓷的制备。研究不同烧结温度下复相陶瓷的微观组织结构演化行为和机理,并探究 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的抗氧化机理,为超高温复相陶瓷的制备及抗氧化机理研究提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

以二硅化锆(ZrSi_2)粉体(平均粒径 $5\sim 10\ \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.5\%$,上海麦克林生化科技有限公司)、二硅化钽(TaSi_2)粉体(平均粒径 $5\sim 10\ \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.99\%$,上海麦克林生化科技有限公司)、碳化硼(B_4C)粉体(平均粒径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.9\%$,上海麦克林生化科技有限公司)、石墨粉(平均粒径 $1.6\ \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.95\%$,上海麦克林生化科技有限公司)为原料,按照摩尔比 $\text{ZrSi}_2:\text{TaSi}_2:\text{B}_4\text{C}:\text{C}=1:1:1:3$ 称取粉体,使用WC球和无水乙醇作为研磨介质,以 $350\ \text{r/min}$ 的速率球磨粉末混合物24 h。之后在真空干燥箱中干燥24 h,干燥后的混合粉体装入石墨模具中并放置在真空热压炉中,抽真空至 $10\ \text{Pa}$ 以下开始加热,选择合适的烧结温度,施加 $40\ \text{MPa}$ 的单轴压力并保持30 min,完成烧结后随炉冷却,取出样品切割并打磨抛光进行性能测试和分析。

1.2 实验方法

烧结样品的密度采用阿基米德排水法测量。

通过 X 射线衍射仪 (D/Max 2400) 确定材料的主要物相。采用配备能量色散谱仪的场发射扫描电镜 (NOVA NanoSEM 450) 分析样品的微观组织形貌、元素组成和分布情况。

采用热重分析仪 (TGA/SDTA851e) 在氩气气氛下研究反应热力学, 以 10 °C/min 的加热速率从室温升至 1550 °C 探究混合粉体的反应温度, 记录升温过程的差示扫描量热曲线 (DSC)。同时, 在大气环境下, 以 10 °C/min 的加热速率, 从室温升至 1600 °C 研究复相陶瓷的抗氧化性能, 并记录升温过程中样品质量随温度变化的曲线 (TGA)。

采用微型维氏硬度计 (HV-50) 测量材料的微观硬度, 并通过压痕法, 基于压头下裂纹扩展的长度, 测量样品的断裂韧性。压头载荷为 30 kg, 载荷持续时间为 10 s。断裂韧性的计算公式^[21]如下:

$$K_{IC} = 0.16H \sqrt{a}(1+c/a)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: H 为被测样品的维氏硬度, GPa; a 为维氏压痕对角线的半长, mm; c 为压痕产生的裂纹扩展长度, mm。图 1 为测试断裂韧性时 a 和 c 的测量示意图。

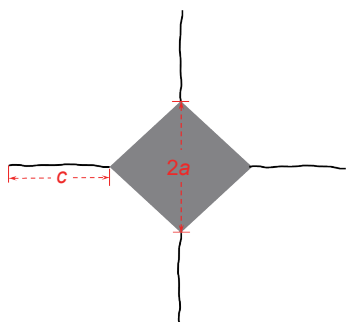
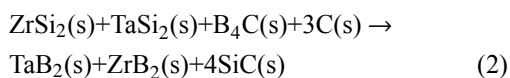


图 1 维氏压痕和产生的裂纹扩展示意图
Fig. 1 Schematic of indentation trace and cracks

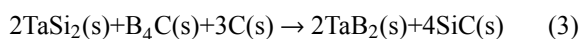
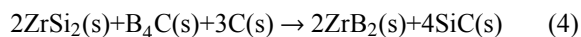
2 结果与分析

2.1 原位反应烧结的热力学分析

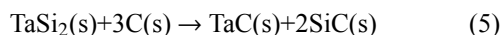
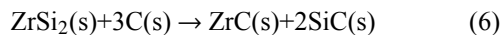
以 TaSi_2 、 ZrSi_2 、 B_4C 和石墨粉为反应原料, 在适当条件下发生反应生成超高温陶瓷, 其反应方程式如下:



实际上, 反应式 (2) 可以分解为以下两个反应:



同时, 在反应进程中, 也可能伴随着以下两种副反应:



对于这些反应发生的可能性, 可以通过计算其吉布斯自由能变化来确定。通过 HSC6.0 计算反应式 (3)~(6) 的吉布斯自由能随温度变化的数据, 结果如图 2 所示。

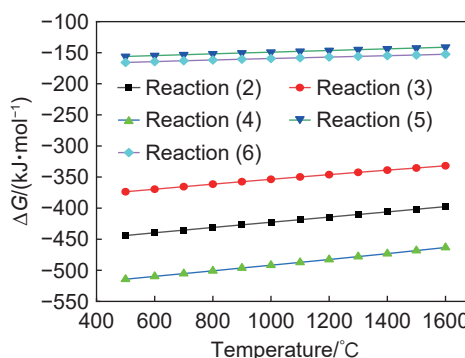
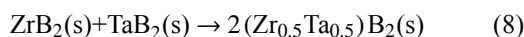


图 2 各反应吉布斯自由能变化与温度的关系
Fig. 2 Relationship between Gibbs free energy changes of reaction and temperature

图 2 中反应式 (3)~(6) 的 ΔG 均于 0, 说明在 500~1600 °C 反应都会正向进行。但是对于反应式 (5)、(6), 在各温度条件下, 其吉布斯自由能远大于反应式 (3)、(4), 这说明在同样条件下, 反应式 (3)、(4) 更容易发生。在存在 B_4C 相的情况下, 反应式 (5)、(6) 中的生成物 ZrC 则会进一步与 B_4C 反应并生成 ZrB_2 , 相关的反应如下^[22]:



高温条件下由于元素间的相互扩散能力加强, 等摩尔比的 ZrB_2 和 TaB_2 以置换方式固溶, 并形成 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 固溶体, 反应方程式如下:



为了分析粉体可能的烧结反应温度, 将 ZrSi_2 、 TaSi_2 、 B_4C 和石墨粉按照 1:1:1:3 的摩尔比进行高能球磨混合, 相应的混合粉体命名为 ZTBC, 将 TaSi_2 、 B_4C 和石墨粉按 2:1:3 的摩尔比进行高能球磨混合, 相应的混合粉体命名为 TBC, 分别对粉体 ZTBC 和 TBC 进行 DSC 分析, 结果如图 3 所示。

根据 DSC 的分析结果可知, ZTBC 粉体和 TBC 粉体分别在 950 °C 和 1320 °C 出现放热峰, 因此推断反应式 (2) 和反应式 (3) 分别在 950 °C 和 1320 °C 左右发生了较为剧烈的反应, 由此可见

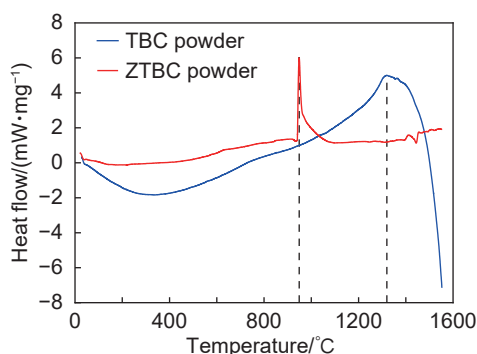


图3 粉体 ZTBC 和 TBC 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of ZTBC and TBC powders

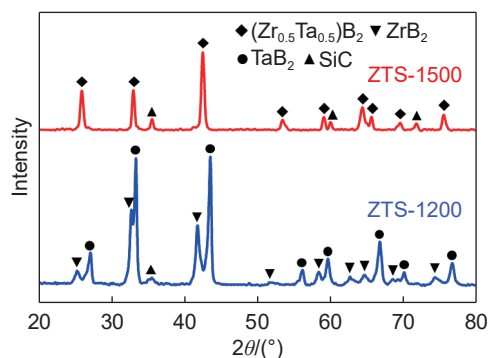


图4 ZTS-1200 和 ZTS-1500 的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZTS-1200 and ZTS-1500

ZTBC 混合粉体反应所需的温度较低。TBC 粉体中发生反应式(3), 加入 ZrSi_2 后发生反应式(2), 理论计算表明, ZrSi_2 的加入会导致反应式(2)的吉布斯自由能低于反应式(3), 即在升温过程中, 反应粉体 ZTBC 相较于 TBC 也会优先反应。这符合所观察到的 2 个不同 DSC 放热峰的现象。为此, 采用 ZTBC 混合粉体作为复相陶瓷的烧结原料。为了提高材料烧结性, 以 1200 °C 和 1500 °C 作为烧结温度, 并分别命名为 ZTS-1200 和 ZTS-1500。

2.2 物相及微观形貌分析

图 4 展示了不同温度烧结后样品的 XRD 衍射图谱。ZTS-1200 主要由 ZrB_2 、 TaB_2 和 SiC 相组成, 没有观察到 ZrC 峰和 TaC 峰, 说明在 1200 °C 时主要发生了反应式(2)的反应, 符合上述热力学分析。ZTS-1500 的主要物相为固溶体 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 和 SiC, 未观察到 ZrB_2 和 TaB_2 衍射峰, 这说明在 1500 °C 时发生反应(2)反应生成的 ZrB_2 和 TaB_2 进一步通过反应式(8)的固溶反应形成了固溶体 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 。固溶体 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 在 XRD 中的 3 个主衍射峰分别是(001)、(100)和(101)。

不同硼化物超高温陶瓷之间固溶, 所形成的固溶体为置换固溶体, 也就是另一种硼化物陶瓷中的

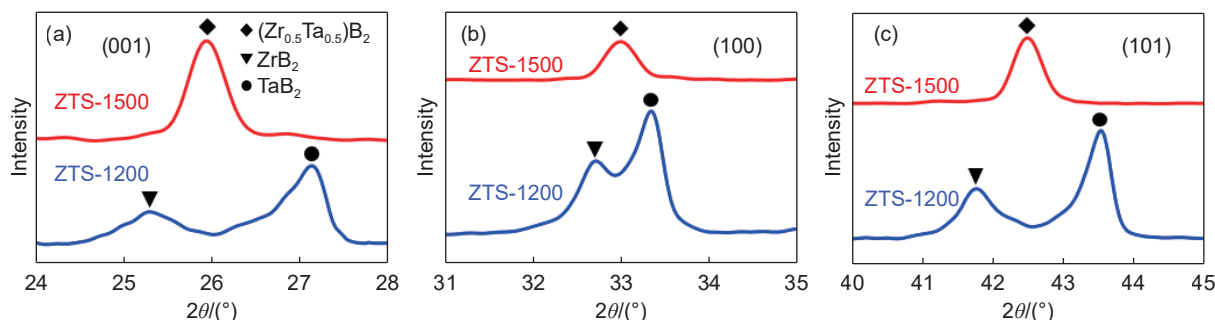
金属原子会在原位置换原有的金属原子。Ta 的原子半径为 0.146 nm, 比 Zr 的原子半径 (0.160 nm) 小, 当 Ta 引入 ZrB_2 晶格中时, 形成的固溶体 $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ 的晶格常数会小于 ZrB_2 , 而大于 TaB_2 , 因此晶面间距的关系为 $\text{TaB}_2 < (\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2 < \text{ZrB}_2$ [23]。由布拉格衍射公式(式(9))可知, 衍射角的关系为 $\text{TaB}_2 > (\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2 > \text{ZrB}_2$ 。从图 4 中选取 3 个衍射峰进行对比分析, 如图 5 所示。从图 5 中可明显观察到 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 的衍射峰位于 ZrB_2 和 TaB_2 的衍射峰之间, 与面间距关系分析一致, 证明了 ZTS-1500 中硼化物固溶体的生成。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

式中: d 为晶面间距; θ 为入射 X 射线与晶面的夹角 (布拉格角); n 为衍射级数; λ 为入射 X 射线波长。

图 6 展示了 2 种样品的微观形貌。通过对比发现, ZTS-1200 的表面孔隙较多, 存在很多颗粒状物质, 不同相的边界较模糊。ZTS-1500 的表面较平整, 孔洞和缺陷较少, 其中白色相呈树突状分布, 灰色相嵌于白色相之间。

对两个样品中具有不同形貌的物相, 采用 EDS 进行进一步分析, 结果如图 7 和图 8 所示。

图5 ZrB_2 、 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 、 TaB_2 的局部衍射峰 (a) $2\theta = 24^\circ \sim 28^\circ$; (b) $2\theta = 31^\circ \sim 35^\circ$; (c) $2\theta = 40^\circ \sim 45^\circ$ Fig. 5 Localized diffraction peaks of ZrB_2 , $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ and TaB_2 (a) $2\theta = 24^\circ \sim 28^\circ$; (b) $2\theta = 31^\circ \sim 35^\circ$; (c) $2\theta = 40^\circ \sim 45^\circ$

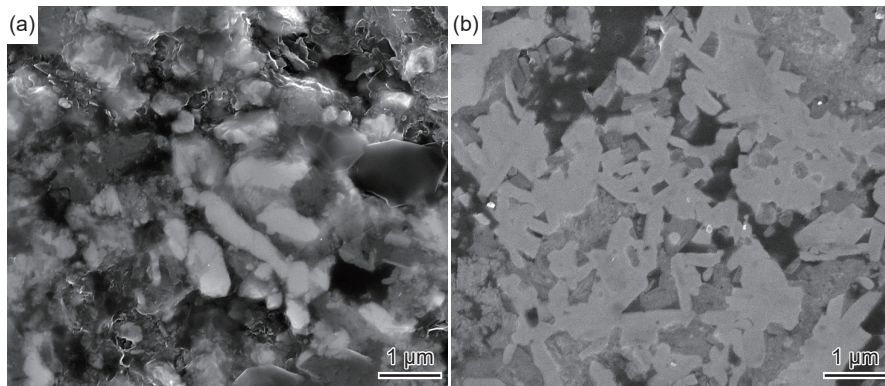


图6 样品表面的微观形貌 (a)ZTS-1200; (b)ZTS-1500

Fig. 6 The microscopic morphology of the sample surface (a) ZTS-1200; (b) ZTS-1500

图7中ZTS-1200的Zr元素与Ta元素分布在不同区域,而B元素同时分布在Zr和Ta对应的区域。说明烧结温度为1200℃时,反应形成的 ZrB_2 和

TaB_2 各自独立存在,并未发生固溶。进一步对不同相进行点扫描分析如图7所示,点1处元素主要为Ta和B,点2处元素主要为Zr和B。结合图4

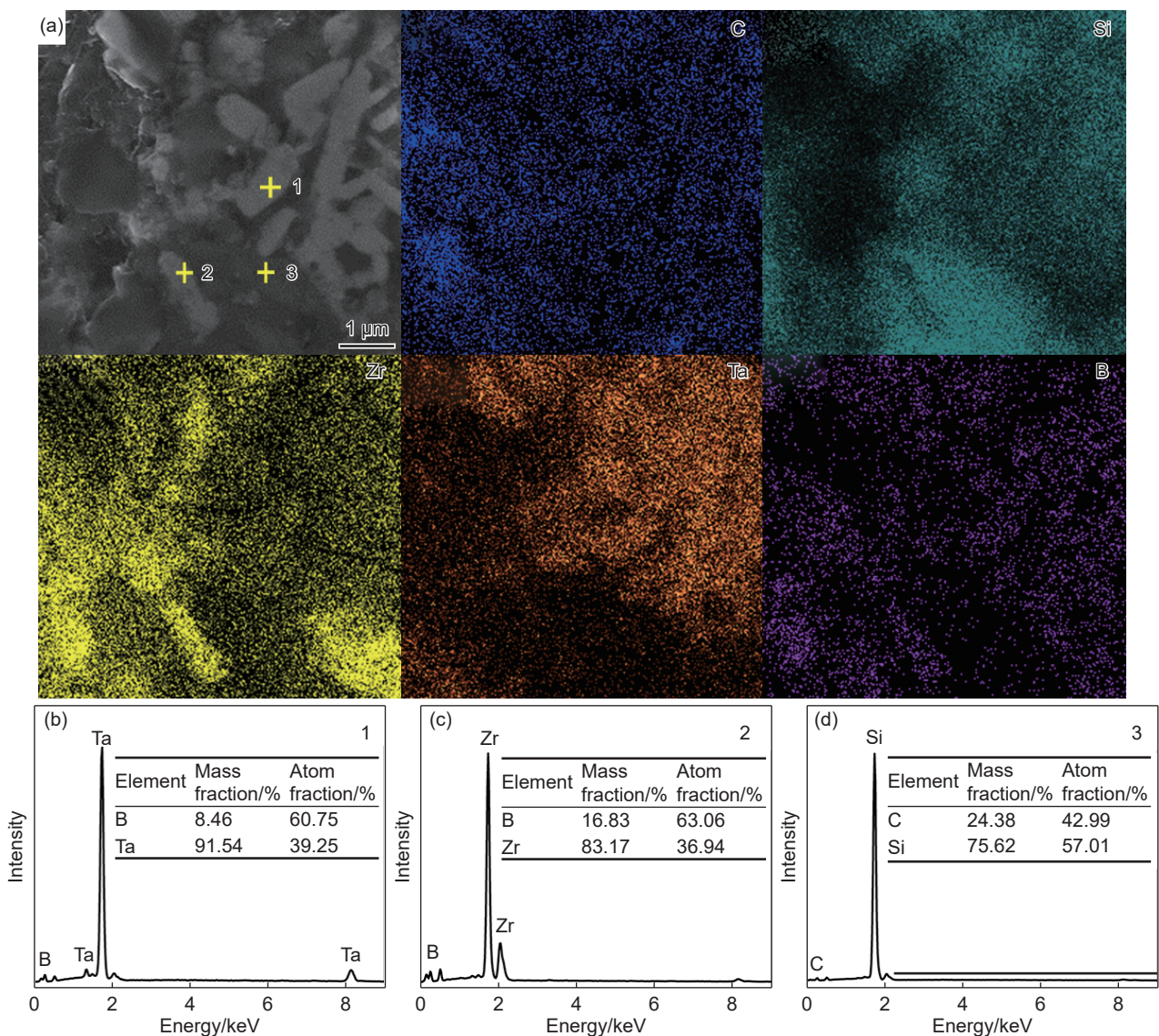


图7 ZTS-1200的EDS元素面扫描(a)和图(a)中(1~3)点扫描分析(b)~(d)

Fig. 7 Elements mapping (a) and point scan analysis(b)-(d) at 1-3 points in Fig.(a) of ZTS-1200 by EDS analysis

中 XRD 的物相分析, 点 1 处条状物相应为 TaB_2 , 点 2 处条状物相应为 ZrB_2 。点 3 处灰色相区域 Si 元素分布较多, 结合图 4 中的 XRD 和点扫描结果, 可以确定其主要成分为 SiC。

由图 8 可知, ZTS-1500 中的 Zr、Ta 和 B 元素分布在同一区域, 且与表面的树突状组织重合。结合图 4 中的 XRD 图谱结果, 进一步证实 ZrB_2 和 TaB_2 之间发生了固溶反应, 并形成了 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 固溶体。Si 元素主要分布在灰色区域, 与 Zr 和 Ta 元素分布于不同区域。结合点扫描(图 8)和 XRD(图 4)的物相分析, 树突状区域主要成分为 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$, 灰色区域主要成分为 SiC。

2.3 力学性能

表 1 为 ZTS-1200 和 ZTS-1500 的密度和力学性能的测试结果。ZTS-1200 和 ZTS-1500 的密度

分别为 4.81 g/cm^3 和 5.07 g/cm^3 。结合微观形貌分析, 与 ZTS-1200 相比, ZTS-1500 表面光滑平整, 孔隙较少。ZTS-1500 的硬度为 15.11 GPa , 比 ZTS-1200 提高了 20.0 %。硬度的差别可归因于 2 种因素: 一方面, ZTS-1500 的缺陷更少, 在载荷的作用下不易产生应力集中和塑性变形, 有利于提高硬度值; 另一方面, ZrB_2 与 TaB_2 之间的固溶为置换固溶, Zr 或 Ta 原子相应地被 Ta 或 Zr 原子取代, Zr 原子与 Ta 原子尺寸不一样, 固溶时会造成一定程度的晶格畸变, 类似于合金的固溶强化机制, 这种畸变会产生局部应力场, 同样也会导致硬度增加^[24]。

由硬度测试产生的维氏压痕和裂纹, 获得 a 和 c 的值, 由公式(1)计算出断裂韧性。与 ZTS-1200 相比, ZTS-1500 的断裂韧性提高了 60.9 %。图 9 为 ZTS-1500 的维氏压痕及裂纹。裂纹在扩展过程

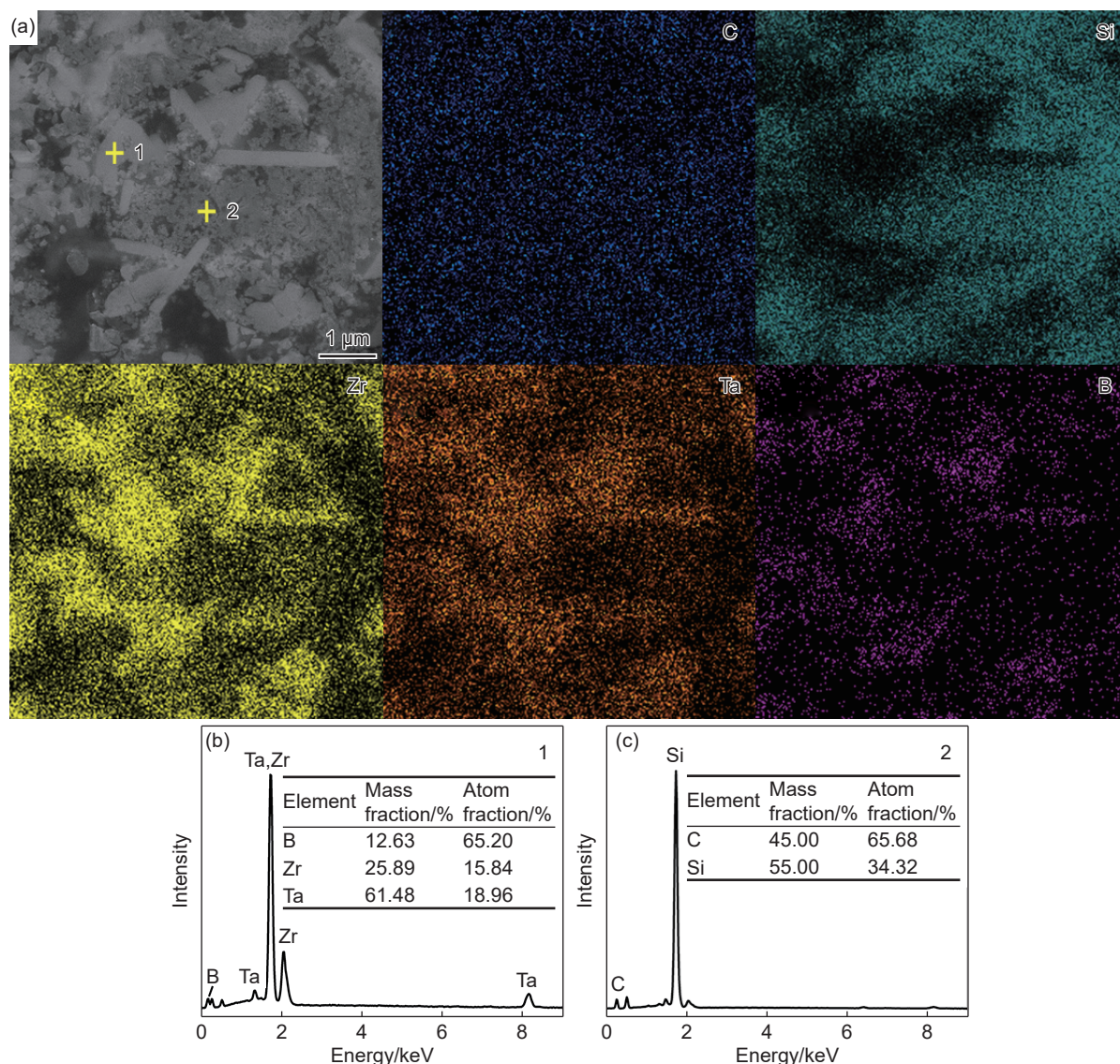


图 8 ZTS-1500 的 EDS 元素面扫描(a)和图(a)中 1~2 点处的点扫描分析(b)~(c)

Fig. 8 Elements mapping (a) and point scan analysis(b)-(c) at 1-2 points in Fig.(a) of ZTS-1500 by EDS

表1 ZTS-1200 和 ZTS-1500 的密度和力学性能
Table 1 Density and mechanical properties of ZTS-1200 and ZTS-1500

Sample	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Vickers Hardness/GPa	Fracture toughness/($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
ZTS-1200	4.81	12.59	3.66
ZTS-1500	5.07	15.11	5.89

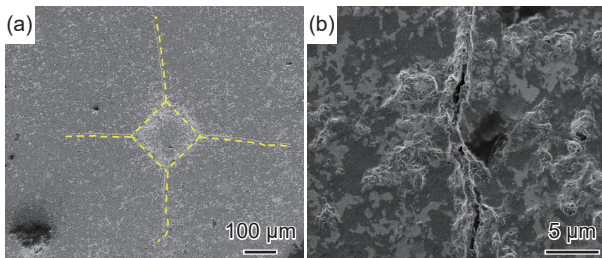


图9 ZTS-1500 的维氏压痕(a)及裂纹(b)

Fig. 9 Indentation trace (a) and cracks (b) produced by Vickers indentations for ZTS-1500

中穿越了复相陶瓷的不同相,且条状 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 相会增加裂纹前进的阻力,使裂纹偏转,裂纹的扩展路径变得曲折,消耗更多断裂功,进而增加陶瓷的抗损伤容限。

2.4 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ -SiC 的抗氧化性能及机理

图10为ZTS-1500在200~1600℃的氧化热重曲线。在整个测试温度范围内样品质量呈现阶梯式增加,这可能是由于氧化-自愈合交替作用导致,质量变化包含了 B_2O_3 形成与挥发,以及Zr、Ta、Si和C的氧化物形成。即使在700~1600℃的温度范围内,样品质量变化仍然不大,说明样品表面生成的氧化膜对氧的扩散起到了抑制作用,在1600℃时,样品增重为 0.48 mg/cm^2 。

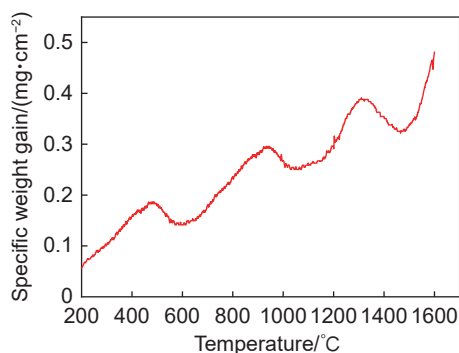


图10 ZTS-1500 在200~1600℃的热重曲线
Fig. 10 TGA curve of ZTS-1500 at 200-1600℃

分析ZTS-1500氧化实验后的成分,结果如图11所示。由于 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 和SiC的氧化反应,出现了多种氧化物相,包括 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 和 ZrSiO_4 等。

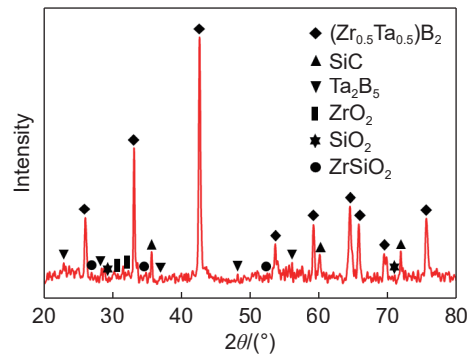


图11 TGA 实验后 ZTS-1500 的 X 射线衍射图谱

Fig. 11 XRD patterns of ZTS-1500 after TGA experiment

图12为TG动态氧化实验后ZTS-1500的截面微观形貌。观察和分析了氧化层沿截面的分布,从图12可以看出,ZTS-1500经过高达1600℃的氧化后,明显可见在表面下方形成了一层非常薄的白色氧化膜,且在这层氧化膜下方的邻近区域(如图12中红色虚线所示)出现了白色颗粒相,推测是由于氧扩散到该区域并发生氧化导致。进一步观察,发现氧扩散层的最大厚度约为110 μm。图中白色颗粒相的点扫描结果显示,该白色颗粒相包含有Zr、Ta、O、Si、C元素,推断是由复合氧化物Zr-Ta-Si-O和未完全氧化的SiC、 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2$ 等相组成。

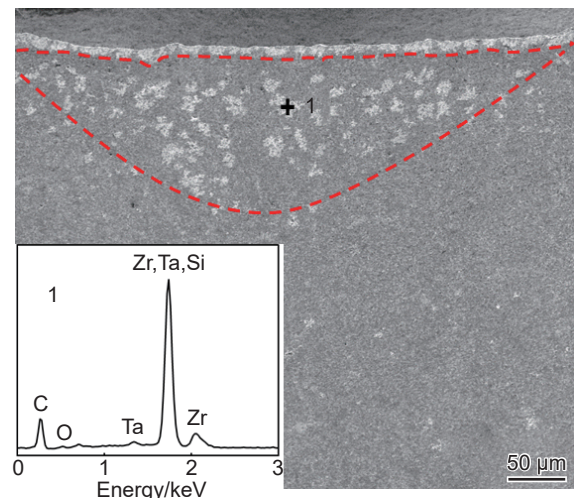


图12 ZTS-1500 固溶复相陶瓷在1600℃氧化后的截面微观形貌和能谱分析

Fig. 12 SEM image and EDS analysis on cross-sectional area of ZTS-1500 solid solution multiphase ceramics after oxidation at 1600℃

$(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 在空气中氧化时形成的氧化产物应包含 SiO_2 、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 和 CO_2 等。其中 B_2O_3 在较低温度时 ($450\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$) 能在材料表面形成液态氧化膜并阻止氧向材料内部扩散,但在较高温度时 (超过 $1100\text{ }^\circ\text{C}$), 液态 B_2O_3 开始挥发^[25]。而 SiO_2 (熔点 $1710\text{ }^\circ\text{C}$) 在较高温度下会形成玻璃态氧化膜^[26]。此外,由于 ZrO_2 熔点高 (超过 $2700\text{ }^\circ\text{C}$)^[27], 高温下不易熔融流失,能够在材料表面形成多孔骨架,对氧化层的稳定起支撑作用。另一方面,在高温有氧环境下, SiO_2 会与 ZrO_2 反应生成 ZrSiO_4 , 玻璃态的 ZrSiO_4 以及复合玻璃相 $\text{SiO}_2\cdot\text{ZrSiO}_4$ 填补在 ZrO_2 骨架中形成一层抗氧化保护层,进一步增强抗氧化效果。同时结合 XRD 图谱分析结果可知, ZTS-1500 在氧化后还生成了 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 提高复相陶瓷抗氧化性能的机理,主要归纳为两种:

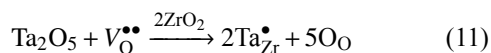
(1) 固态 Ta_2O_5 易溶解于液相 SiO_2 , 并提高液相 SiO_2 的黏度,从而提高对氧扩散的阻止能力^[28]。根据 Stokes-Einstein 方程^[29]:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (10)$$

式中: D 为扩散系数; K 为玻尔兹曼常数; T 为温度; η 为溶液的黏度; r 为扩散物质半径。

当 Ta_2O_5 粒子溶解到 SiO_2 中, 导致 SiO_2 黏度增加, 由方程式 (10) 可知氧的扩散系数会降低, 从而抑制氧向材料内部扩散, 提高材料的抗氧化性能。

(2) 当高价 Ta 掺杂到 ZrO_2 时, 标准 Kroger-Vink 表示法的掺杂反应方程式如下^[30]:



因此, Ta 的添加导致 ZrO_2 中的 Zr 位点被取代, 从而降低了 ZrO_2 中的氧空位浓度。较低的氧空位浓度会降低氧在 ZrO_2 中的传输速率, 进而降低含 Ta 陶瓷的氧化速率。

由此可见, 复相陶瓷 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 在高温有氧环境下生成多种氧化物, 在不同温度范围发挥协同作用, 形成致密的复相玻璃态氧化层, 并通过降低氧空位浓度抑制了氧的扩散, 提高了材料的抗氧化性能。

3 结论

(1) 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 原位反应可形成 $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷材料; 而在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 通过原位固溶

反应, 可形成 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷。

(2) $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的硬度和断裂韧性分别为 15.11 GPa 和 $5.89\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 与 $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷相比分别提高了 20.0% 和 60.9% 。

(3) 在大气环境下, 从室温升至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{B}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷的氧化增重仅为 0.48 mg/cm^2 , 其抗氧化性能改善主要归因于多相氧化物的协同作用和稳定氧化物保护膜的形成, 从而降低了氧的溶解度和扩散速率。

参考文献:

- [1] Zoli L, Servadei F, Failla S, et al. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramics toughened with oriented paper-derived graphite for a sustainable approach[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, 13(2): 207-219.
- [2] De Bona E, Manière C, Sglavo V M, et al. Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of ZrB_2 -based materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(1): 567-573.
- [3] Aguirre T G, Lamm B W, Cramer C L, et al. Zirconium-diboride silicon-carbide composites: a review[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(6): 7344-7361.
- [4] Ping H, Wang G L, Zhi W. Oxidation mechanism and resistance of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(11): 2724-2732.
- [5] Nisar A, Ariharan S, Venkateswaran T, et al. Effect of carbon nanotube on processing, microstructural, mechanical and ablation behavior of $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ based ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Carbon*, 2017, 111: 269-282.
- [6] Squire T H, Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(11): 2239-2251.
- [7] Sun S J, Jiao J, Jiao C R, et al. Effect of raw particle size on microstructure and anti-ablation of the $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 466: 129647.
- [8] Sun S J, Liu Y B, Ma Z, et al. Effect of powder pre-oxidation on the microstructure and ablation resistance of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 154881.
- [9] Sharma A, Karunakar D B. Influence of TiC addition on ablation and thermal shock behaviour of microwave sintered $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TiC}$ composites[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 34504-34515.
- [10] Dorner A N, Werbach K, Hilmas G E, et al. Effect of tantalum solid solution additions on the mechanical behav-

- ior of ZrB_2 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(6): 3219-3226.
- [11] Balak Z, Zakeri M. Effect of HfB_2 on microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC-based composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 54: 127-137.
- [12] Nisar A, Balani K. Phase and microstructural correlation of spark plasma sintered HfB_2 - ZrB_2 based ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Coatings*, 2017, 7(8): 110.
- [13] Vorotilo S, Levashov E A, Petrzhik M I, et al. Combustion synthesis of ZrB_2 - TaB_2 - TaSi_2 ceramics with micro-gradient grain structure and improved mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 1503-1512.
- [14] Tong K, Zhang M Y, Su Z A, et al. Ablation behavior of $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ -SiC coating on carbon/carbon composites at 2300 °C[J]. *Corrosion Science*, 2021, 188: 109545.
- [15] Hu C F, Sakka Y, Gao J H, et al. Microstructure characterization of ZrB_2 -SiC composite fabricated by spark plasma sintering with TaSi_2 additive[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(7): 1441-1446.
- [16] Peng F, Berta Y, Speyer R F. Effect of SiC, TaB_2 and TaSi_2 additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(5): 1855-1867.
- [17] Sciti D, Silvestroni L, Celotti G, et al. Sintering and mechanical properties of ZrB_2 - TaSi_2 and HfB_2 - TaSi_2 ceramic composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(10): 3285-3291.
- [18] Silvestroni L, Sciti D. Densification of ZrB_2 - TaSi_2 and HfB_2 - TaSi_2 ultra-high-temperature ceramic composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(6): 1920-1930.
- [19] Thimmappa S K, Golla B R, Pitchuka S B, et al. Nanoin-dentation and high temperature oxidation behavior of ZrB_2 -20SiC-(0-10 wt.%) Ta UHTCs[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 22184-22190.
- [20] Liu Z L, Bu H P, Zhang W, et al. Hot-pressed ZrB_2 -SiC composite ceramics: effect of various Ta-containing additives on the microstructure and mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(15): 21162-21174.
- [21] Lawn B R, Evans A G, Marshall D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the Median/radial crack system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63(9/10): 574-581.
- [22] Oh H C, Lee S H, Choi S C. Two-step reduction process and spark plasma sintering for the synthesis of ultra fine SiC and ZrB_2 powder mixtures[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 42: 132-135.
- [23] Dorner A N, Monteverde F, Fahrenholtz W G, et al. Solid-state formation mechanisms of core-shell microstructures in $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(5): 3147-3152.
- [24] Zhang C, Gupta A, Seal S, et al. Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(5): 1853-1862.
- [25] Xu Y, Ma T Y, Wang X H, et al. High temperature oxidation resistance of hot-pressed h-BN/ ZrO_2 composites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11171-11176.
- [26] Wei C C, Zhang Z Y, Ma X F, et al. Mechanical and ablation properties of laminated ZrB_2 -SiC ceramics with Si_3N_4 whisker interface[J]. *Corrosion Science*, 2022, 197: 110051.
- [27] Zhang X, Chen Z K, Xiong X, et al. Morphology and microstructure of ZrB_2 -SiC ceramics after ablation at 3000 °C by oxy-acetylene torch[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2798-2805.
- [28] Ren Y, Qian Y H, Xu J J, et al. Ultra-high temperature oxidation resistance of ZrB_2 -20SiC coating with TaSi_2 addition on siliconized graphite[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15366-15374.
- [29] Dunstan D E, Stokes J. Diffusing probe measurements of polystyrene latex particles in polyelectrolyte solutions: deviations from Stokes-Einstein behavior[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(1): 193-198.
- [30] Opila E, Levine S, Lorincz J. Oxidation of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics: effect of Ta additions[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(19): 5969-5977.

收稿日期: 2024-12-31; 录用日期: 2025-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(U2241239); 中国博士后科学基金(2024M750314); 国家资助博士后研究人员计划(GZB20230096); 大连市青年科技之星(2024RQ005)

通讯作者: 沙建军(1972—), 男, 博士, 教授, 研究方向为先进复合材料工艺技术、微纳多尺度增强增韧复合材料、极端环境下材料性能与微结构演化, 联系地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路2号大连理工大学综合实验1号楼(116024), E-mail: jjsa@dlut.edu.cn

(本文责编: 张 琴)