

原位生成 Ni 颗粒增韧纳米 ZrB₂ 基陶瓷的制备方法 与微观结构研究

李斌¹, 韩森霖²

(1. 海军驻贵阳地区军事代表办事处 航空配套办公室, 贵阳 550009;

2. 航空工业贵阳安大宇航材料工程有限公司, 贵阳 550009)

摘要: 目的 提高 ZrB₂ 基防热陶瓷材料的韧性, 以满足其高抗热冲击性能的需求。方法 采用沉淀-共沉积法在纳米 ZrB₂ 粉体中原位生成 Ni 颗粒作为增韧相, 经放电等离子烧结后获得分布均匀的 Ni-ZrB₂ 纳米复合材料, 通过三点弯曲实验、断裂韧性实验以及硬度测试, 分别评价不同 Ni 含量对 Ni-ZrB₂ 纳米复合材料力学性能的影响, 并通过 SEM, XRD 对材料微观组织进行分析。结果 Ni 颗粒的引入, 可有效提高 ZrB₂ 的相对密度, 增加韧性, 同时强度和硬度有所提高。通过不同 Ni 含量的对比发现, ZrB₂-15%Ni 力学性能最优, 断裂韧性达到 $7.8 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 相对于原始 ZrB₂ 材料提升 1 倍。从微观组织的电子扫描照片也可以看出, Ni 颗粒在 ZrB₂ 表面均匀分布, 断口表现为穿晶断裂和延晶断裂的复合断裂模式, 不同于原始 ZrB₂ 材料的穿晶断裂。这也是断裂韧性显著提升的主要原因。结论 原位生成 Ni 颗粒的引入, 可有效提高 ZrB₂ 材料相对密度、强度、硬度以及断裂韧性。对比不同 Ni 含量的力学性能, ZrB₂-15%Ni 组分的力学性能最优, 这一方法可有效提高 ZrB₂ 材料的断裂韧性, 进一步满足其高抗热冲击性能的需求。

关键词: ZrB₂ 基陶瓷; 断裂韧性; Ni 颗粒增韧; 微观结构; 力学性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.09.007

中图分类号: TJ04; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)09-0033-00

Preparation Method and Microstructure of In-situ Ni Particle Reinforced ZrB₂ Based Ceramics

LI Bin¹, HAN Sen-lin²

(1. Aviation Office of the Military Representative Office of the Navy Stationed in Guiyang, Guiyang 550009, China;

2. Aerospace Industry Guiyang AnDa Aerospace Materials Engineering Co., Ltd, Guiyang 550009, China)

ABSTRACT: Objective To improve the toughness of ZrB₂ based thermal protective ceramics to meet their high thermal shock resistance requirements. **Methods** The in-situ Ni particles were produced as reinforced phase through precipitation-codeposition on nano ZrB₂ powder. Ni-ZrB₂ nano composites with uniform distribution were obtained by spark plasma sintering. Effects of Ni content on mechanical properties of Ni-ZrB₂ nano composite materials were evaluated through three-point bending test, fracture toughness test and hardness test. And the microstructures of the material were characterized by SEM and XRD. **Results** Introduction of Ni particles, could effectively improve the relative density of ZrB₂, and increase its toughness, strength and hardness. By comparing the different content of Ni, it was suggested that ZrB₂-15%Ni had excellent mechanical properties. Its fracture toughness reached to $7.8 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, increased by 1 times compared with the original ZrB₂ material. From the micro-

structure obtained through SEM, it can be seen that the Ni particles are uniformly distributed on the surface of ZrB₂, and the fracture was characterized by transgranular fracture and intergranular fracture, which was different from the transgranular fracture of the original ZrB₂ material. This was also the main reason for the remarkable increase of fracture toughness. **Conclusion** Introduction of in-situ Ni particles, can effectively improve the ZrB₂ material relative density, strength, hardness and fracture toughness. Compared with mechanical properties between different Ni contents, the ZrB₂-15%Ni components have the best mechanical properties. This method can effectively improve the fracture toughness of ZrB₂ materials and further meet the demand of the high thermal shock resistance.

KEY WORDS: ZrB₂-based ceramics; fracture toughness; Ni particle reinforced; microstructure; mechanical properties

近年来随着航空航天工业的发展, 由于 ZrB₂ 材料具有低密度 (6.09 g/cm³)^[1-2]、高熔点 (3245 °C)^[3]、高硬度 (显微硬度约为 22.1 GPa)、高导热性 (热导率为 23~25 W/(m·K))^[4]、导电性好 (常温电导率为 ~1×10⁸ S/m)^[5]等特点, 成为高超声速飞行器关键热端部位的候选材料, 受到各发达国家的高度重视, 成为迅速发展的超高温材料之一。各国学者通过大量研究, 在材料的综合性能上取得了突破性进展, 尤其是在抗氧化性能方面取得了显著的成就, 美、日、法、中等国家相继成功研制出可用于 1800 °C 的 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷材料^[6]。由于陶瓷材料的本征脆性, ZrB₂ 超高温陶瓷材料具有较低的断裂韧性, 抗热冲击性能较差等问题, 这极大地限制了 ZrB₂ 超高温陶瓷材料的广泛应用。以往的研究主要采用两种方式进行提高材料的韧性: 细晶强化, 减小原始粉末粒径至纳米量级, 但结果表明在热压烧结过程中晶粒长大明显, 与微米级粉末烧结后材料晶粒尺寸差异不大; 颗粒增强, 即添加第二相颗粒实现增韧, 但从外部添加第二相容易造成增韧相分布不均, 增韧效果不佳^[7-9]。

针对这些问题, 文中采用纳米 ZrB₂ 原始粉末, 结合沉淀-共沉淀法原位生成 Ni 颗粒增强相, 解决颗粒增韧相分布不均的问题。在通过 SPS 快速烧结, 降低烧结温度, 缩短烧结时间, 最大程度上抑制晶粒异常长大^[10], 得到分布均匀的 Ni-ZrB₂ 纳米复合材料, 并讨论了 Ni 含量对复合材料微观组织和室温力学性能的影响。

1 试验

1.1 材料制备

为实现过渡族金属 Ni 在纳米 ZrB₂ 粉表面均匀分布, 采用沉积-沉淀法: 将纳米 ZrB₂ 粉加入含有适量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 的去离子水溶液中, 选用磁力搅拌器进行搅拌, 同时缓慢滴加质量分数约为 20% 的 NaOH 水溶液直至 Ni²⁺ 完全沉淀, 化学反应方程式为:



上述溶液静置 24 h 后经过滤、清洗, 直至 pH 值为 7 左右, 得到 Ni(OH)₂/ZrB₂ 二元胶体。将得到的

Ni(OH)₂/ZrB₂ 二元胶体放置于干燥箱中进行干燥, 温度为 80 °C, 时间为 4 h, 干燥后进行研磨得到原始粉末。将该原始粉末置于气氛保护炉中, 在 N₂ 保护下 400 °C 煅烧 2 h 得到 NiO/ZrB₂ 前驱体粉体。称取一定质量的催化剂前驱体 NiO/ZrB₂ 放入管式炉的恒温区, 并在 N₂ 保护下升温至还原温度 (600 °C), 然后关闭 N₂, 通入 H₂ 进行还原 2 h 得到 Ni/ZrB₂ 复合粉末。

将通过沉积-沉淀法原位合成的 ZrB₂-xNi (x 为 0, 1.0%, 3.0%, 5.0%, 10.0%, 15.0%, 20.0%) 复合粉末在真空条件下进行放电等离子快速烧结, 升温速率为 100 °C/min, 并加压 30 MPa。升温到指定温度后 (1400 °C) 保温 8 min, 即得到烧结好的 Ni-ZrB₂ 陶瓷。

1.2 性能测试及组织观察

1) 相对密度测试。相对密度为试样实际密度与理论密度的比值, 其中实际密度采用阿基米德排水法测试, 计算公式为:

$$\rho_{\text{实}} = \frac{m}{m - m_{\text{水}}} \rho_{\text{水}} \quad (2)$$

式中: m 为试样在空气中的质量, g; $m_{\text{水}}$ 为试样在蒸馏水中的质量, g。

2) 力学性能测试。主要包括硬度、弯曲强度和断裂韧性测试。硬度实验采用 HVS-5 数显小负荷维氏硬度计进行测试, 每一点的硬度值由式 (3) 计算^[11]:

$$\text{Hv} = \frac{2P}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} \quad (3)$$

式中: P 为加载载荷; d 为压痕对角线长度的平均值。

测试试样表面经抛光处理, 所用载荷为 5 kg, 保持时间为 20~35 s。测试结果为 6~10 个点的平均硬度值。

复合材料的室温弯曲强度在 Instron 电子万能试验机上用三点弯曲法测定, 试验所用试样尺寸为 4 mm×3 mm×36 mm (宽×高×长), 跨距为 30 mm, 压头速率 0.5 mm/min。为了消除加工应力以及棱角处的应力集中对力学性能的影响, 测试前需采用金刚石砂纸对试样进行抛光, 同时还需要对四个棱角进行倒角, 尺寸为 (0.1~0.3) mm×45°, 测试结果为 6~10 根试样的平均值。抗弯强度 σ_b 由式 (4) 计算得出^[12]:

$$\sigma_b = \frac{3P_f L}{2h^2 w} \quad (4)$$

式中： P_f 为试样断裂时的最大载荷，N； L 为跨距，mm； w 为试样的宽度，mm； h 为试样的高度，mm。

复合材料的室温断断裂韧性在 Instron 电子万能实验机上用单边切口梁法（SENB）测定，试样尺寸为 2 mm×4 mm×22 mm（宽×高×长），切口深度为 2 mm，宽为 0.2 mm，试样跨距为 16 mm，压头速率 0.05 mm/min。测试结果为 6~8 根试样的平均值。断裂韧性 K_{IC} 由式（5）计算^[13]：

$$K_{IC} = Y \cdot \frac{3PL}{2wh^2} \sqrt{a} \quad (5)$$

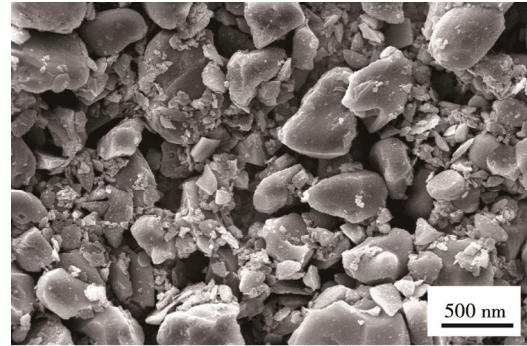
式中： P 为试样断裂时最大载荷，N； L 为试样长度，mm； w 为试样宽度，mm； h 为试样高度，mm； a 为试样切口深度，mm； Y 为试样形状因子，在 $0 \leq a/h \leq 0.6$ ， $L/h=4$ 范围内，其数值由式（6）表示：

$$Y = 1.93 - 3.07 \left(\frac{a}{h} \right) + 14.53 \left(\frac{a}{h} \right)^2 - 25.11 \left(\frac{a}{h} \right)^3 + 25.8 \left(\frac{a}{h} \right)^4 \quad (6)$$

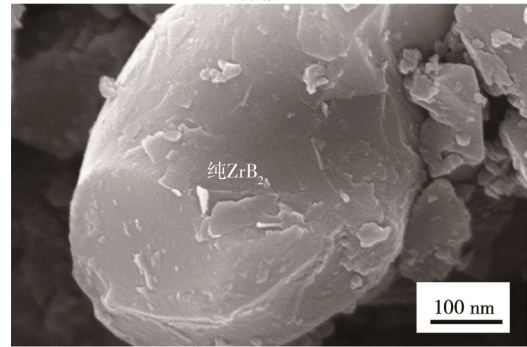
3）微观组织分析。主要包括物相组成分析和显微组织特征。其中物相组成分析是在日本理学电机（Rigaku）D/Max-rB 旋转阳极 X 射线衍射分析仪（XRD）上进行，用来初步确定材料的主要成分。材料表面、断口的显微组织特征在飞利浦 FEI Sirion 扫描电镜（SEM）上进行测试。测试之前，试样表面需先经 320#SiC 砂纸磨平，再经 600#，1000#SiC 砂纸抛光，随后在酒精溶液中超声波清洗 10 min，干燥后在 HF 和 HNO₃ 的混合溶液中进行腐蚀。腐蚀采用擦拭法，擦拭次数为 15~20 次，每次停留 1~2 s。

2 结果及分析

纯 ZrB₂ 纳米粉体的 SEM 如图 1 所示，可以看出，ZrB₂ 颗粒表面光滑，没有杂质颗粒存在。利用沉积-沉淀法原位合成 6 种不同 Ni 含量的 ZrB₂-Ni 粉体如图 2 所示。当 Ni 含量较少时（质量分数仅为 1%），可以观察到 ZrB₂ 颗粒表面附着少量纳米 Ni 颗粒（如图 2a 所示）。随着 Ni 含量的增加，原位生成的 Ni 颗粒密度逐渐增加，逐渐覆盖原始 ZrB₂ 颗粒（表面分布的 Ni 小颗粒已包覆 ZrB₂ 基体，如图 2b 所示）。当 Ni 的质量分数增加到 20% 时，所生成的 Ni 颗粒已完全包裹 ZrB₂ 粉体。从图 2 可以看出，与传统的粉末冶金方法不同，原位生成的 Ni 颗粒均匀分布在 ZrB₂ 基体颗粒表面，不存在局部团聚的现象。根据以往的研究可知，第二相的分布状态将影响复合材料的最终性能。



a 低倍

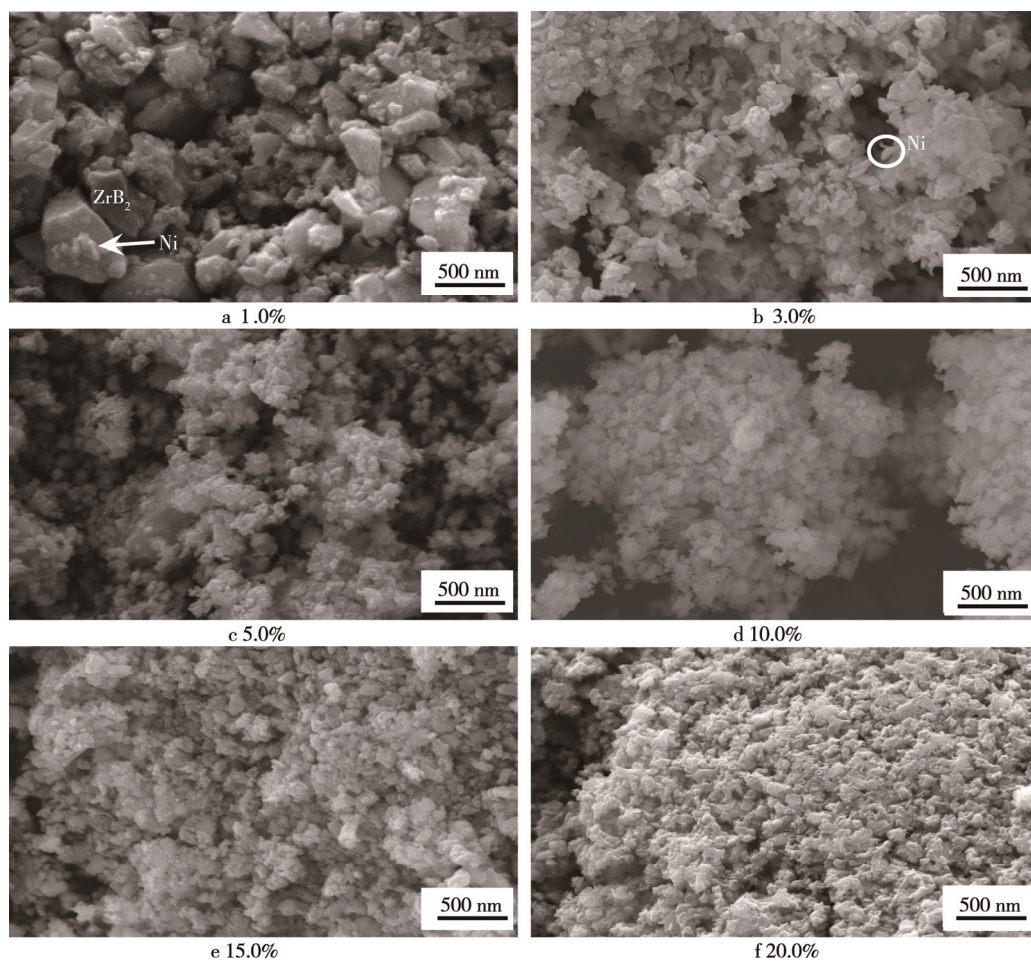
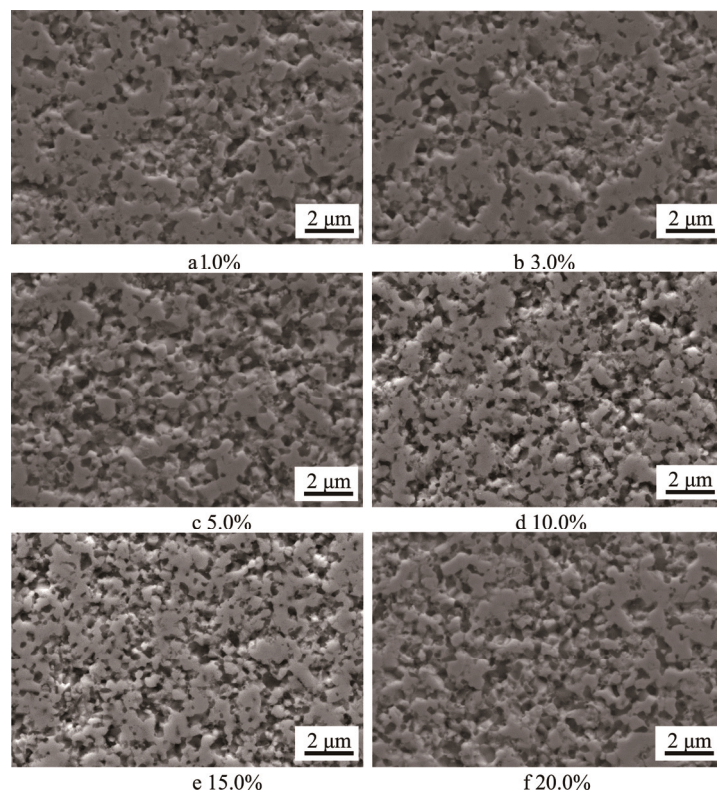


b 高倍

图 1 纯 ZrB₂ 纳米粉体 SEM 图

对不同 Ni 含量的 ZrB₂-Ni 的复合粉体进行 SPS 烧结，得到不同 Ni 成分的 ZrB₂-Ni 复合材料，其表面微观形貌如图 3 所示。在所有复合材料样品表面进行 EDS 能谱测试，样品表面只存在 Zr，B，Ni 元素，典型的 ZrB₂-15.0%Ni 复合材料表面的 EDS 能谱图如图 4 所示。对比纯 ZrB₂ 可以看出，结合密度测量数据，随着 Ni 含量的增加，材料的致密度逐渐增加，相对密度从 78.6%±0.8% 逐步提升至 99.0%±0.3%。结果表明，Ni 颗粒的引入可有效提升材料的烧结致密度。同时，从图 3 中可以看到，ZrB₂ 晶粒呈现减小的趋势，当 Ni 的质量分数达到 15% 时，平均晶粒尺寸达到最小，约为 800 nm，说明 Ni 颗粒的引入可有效阻止 ZrB₂ 晶粒长大。根据 Hall-Petch 关系 $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ （ σ_0 ， K 是与晶体类型有关的常数）可知，晶粒大小与材料的强度成反比，即晶粒的细化可有效提高材料的室温强度^[14]。当 Ni 含量继续增大，晶粒尺寸居于平稳不再有所变化。这主要是由于当 Ni 含量过多时容易在 ZrB₂ 基体表面重复堆叠，抑制颗粒增长的效果没有太大的变化，但是过多的第二相 Ni 颗粒的存在必将造成对 ZrB₂ 基体性能的影响。

对 6 种不同 Ni 含量的 ZrB₂-Ni 复合材料进行力学性能测试，实验结果见表 1。同时，对比了纯 ZrB₂ 材料的性能，从表征可以看出，Ni 颗粒的引入可有效提高材料的硬度，其硬度从（11.2±0.5）GPa 提高至（18.5±0.4）GPa，弯曲强度也提升至（964±48）MPa，提升幅度接近 1 倍。这一宏观性能测试结果验

图2 不同 Ni 含量的 ZrB₂/Ni 复合粉体 SEM 照片图3 不同 ZrB₂-Ni 复合材料表面的 SEM 照片

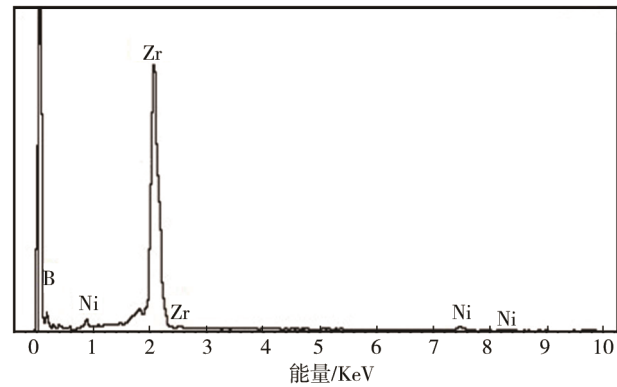


图 4 ZrB₂-15.0% Ni 复合材料表面的 EDS 能谱图

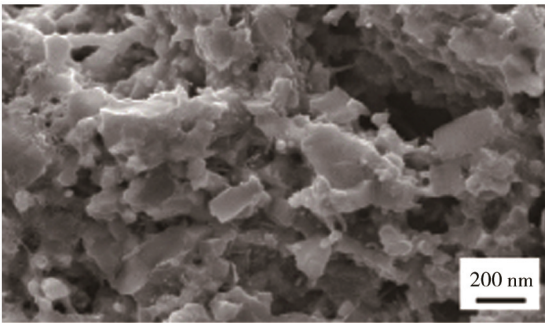
表 1 ZrB₂-xNi 纳米复合材料的相对密度和力学性能

Material	Relative Density/%	Hardness /GPa	Flexural Strength /MPa	Fracture Toughness /(MPa·m ^{1/2})
ZrB ₂	78.6 ± 0.8	11.2 ± 0.5	502 ± 54	3.6 ± 0.3
ZrB ₂ -1.0%Ni	82.5 ± 0.6	14.6 ± 0.2	619 ± 60	4.8 ± 0.4
ZrB ₂ -3.0% Ni	87.2 ± 0.5	15.2 ± 0.4	686 ± 47	5.2 ± 0.3
ZrB ₂ -5.0% Ni	91.4 ± 0.3	15.7 ± 0.2	716 ± 38	5.9 ± 0.2
ZrB ₂ -10.0% Ni	96.5 ± 0.5	16.5 ± 0.3	829 ± 49	7.2 ± 0.4
ZrB ₂ -15.0% Ni	99.2 ± 0.4	18.5 ± 0.4	964 ± 48	7.8 ± 0.3
ZrB ₂ -20.0% Ni	99.0 ± 0.3	17.1 ± 0.2	910 ± 35	7.4 ± 0.2

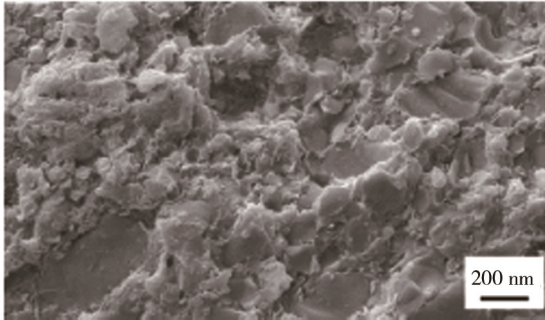
证了表面微观组织分析的推论，Ni 颗粒的引入有效减小了材料晶粒尺寸，进一步提升材料强度。此外，材料的断裂韧性也从 (3.6±0.3) MPa·m^{1/2} 提高至 (7.8±0.3) MPa·m^{1/2}，提高幅度达到 1 倍。

对比纯 ZrB₂ 和 ZrB₂-Ni 复合材料断口形貌(如图 5 所示)可以发现，纯 ZrB₂ 断口主要为穿晶断裂，有较多孔洞，与致密度测量相符。随着 Ni 含量的增加，致密度上升，孔隙率降低。而 ZrB₂-15.0%Ni 复合材料的断口表现为穿晶断裂和延晶断裂的复合断裂模式，ZrB₂ 均匀地被 Ni 颗粒所包围。金属 Ni 在高温烧结过程中软化，在外加压力作用下，均匀包裹填充晶界。ZrB₂-15.0%Ni 复合材料表面裂纹扩展的 SEM 照片如图 6 所示，可以看出，裂纹扩展过程中出现明显的裂纹偏转机制。Ni 含量过多时，容易产生 Ni 在高温下团聚的现象。相较于传统球磨法获得的 ZrB₂-Ni 复合材料，传统的 Ni 容易团聚在晶界，而采用原位合成的方法获得的 ZrB₂-Ni 复合材料，Ni 分散均匀。

图 7 对比了 SPS 烧结获得的纯 ZrB₂ 与原位合成的 ZrB₂-Ni 纳米复合材料 XRD 图。可以看出，相较于纯 ZrB₂，ZrB₂-Ni 纳米复合材料里除了 ZrB₂ 和 Ni 物相外，没有存在其他相。说明 Ni 与 ZrB₂ 基体之间没有发生反应，界面结合力适当，利于发挥增强增韧效果，并且随着 Ni 含量的增加，Ni 的特征衍射峰强度呈现增加的趋势。主要表现为裂纹偏转机制^[15]，材



a 纯ZrB₂纳米陶瓷



b ZrB₂-15.0%Ni 复合材料

图 5 断口形貌的 SEM 照片

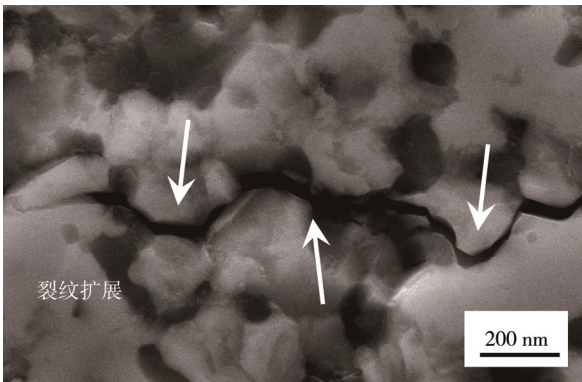


图 6 ZrB₂-15.0%Ni 复合材料表面裂纹扩展的 SEM 照片

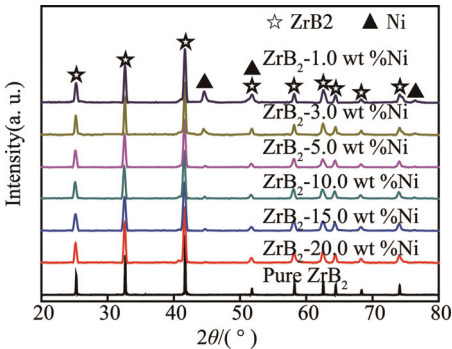


图 7 SPS 烧结获得的纯 ZrB₂ 和 ZrB₂-Ni 纳米复合材料的 XRD 对比

料受力裂纹萌生，在扩展过程中遇到纳米 ZrB₂ 和 Ni 颗粒后会沿着晶界方向扩展，偏离初始的扩展方向，扩展路径由直线变成曲线，进而增加裂纹扩展的表面

积,有利于消耗断裂能。 Ni 颗粒分布越均匀, ZrB_2 晶粒越细。从理论上来看,裂纹偏转次数越多,偏转的长度越大,能更大程度地消耗断裂能,有助于提高材料的韧性。

3 结论

1) 采用沉淀-共沉积法在纳米 ZrB_2 粉体原位生成了 Ni 颗粒增强相,并结合 SPS 烧结工艺制备出 ZrB_2 - Ni 复合陶瓷材料。

2) Ni 颗粒增强相的引入,可有效提高材料力学性能, ZrB_2 -15%的强度达到 $(964 \pm 48) \text{ MPa}$,断裂韧性提高至 $(7.8 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。相对于原始 ZrB_2 材料提升近 1 倍,主要表现为裂纹偏转增韧机制。

3) Ni 颗粒增强相可有效阻止 ZrB_2 晶粒的长大,达到细化晶粒的目的。此外, Ni 颗粒增强相还改变了 ZrB_2 的断裂模式,从穿晶断裂变为穿晶-沿晶的混合断裂模式。

参考文献:

- [1] TALMY I G, ZAYKOSKI J A, MARTIN C A. Flexural Creep Deformation of ZrB_2/SiC Ceramics in Oxidizing Atmosphere[J]. Journal of American Ceramic Society, 2008, 91: 1441-1447.
- [2] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Reactive Hot Pressing of ZrB_2 - SiC - ZrC Composites at 1600°C [J]. Journal of American Ceramic Society, 2008, 91: 2501-2508.
- [3] MCHALE A E. Data Collected from Phase Diagrams for Ceramists[J]. Journal of American Ceramic Society, 1994, 73: 360-365.
- [4] ZHAO Y, WANG L J, ZHANG G J, et al. Effect of Holding Time and Pressure on Properties of ZrB_2 - SiC Composite Fabricated by the Spark Plasma Sintering Reactive Synthesis Method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27: 177-180.
- [5] ZIMMERMANN J W, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, et al. Thermophysical Properties of ZrB_2 and ZrB_2 - SiC Ceramics[J]. Journal of American Ceramic Society, 2008, 91: 1405-1411.
- [6] GUO S Q, NISHIMURA T, MIZUGUCHI T, et al. Mechanical Properties of Hot-Pressed ZrB_2 - MoSi_2 - SiC Composites[J]. Journal of European Ceramic Society, 2008, 28: 1891-1898.
- [7] LIN J, HUANG Y, ZHANG H A, et al. Densification and Properties of ZrO_2 Fiber Toughened ZrB_2 - SiC Ceramics via Spark Plasma Sintering[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 644: 204-209.
- [8] LIN J, HUANG Y, ZHANG H A, YANG Y H, WU Y. Spark Plasma Sintering of ZrO_2 Fiber Toughened ZrB_2 -based Ultra-high Temperature Ceramics[J]. Ceramics International, 2015, 41: 10336-10340.
- [9] JIN H, MENG S H, XIE W H, et al. ZrB_2 -CNTs Nanocomposites Fabricated by Spark Plasma Sintering[J]. Materials, 2016, 9: 967-976.
- [10] JIN H, MENG S H, XIE W H, et al. HfB_2 -CNTs Composites with Enhanced Mechanical Properties Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. Ceramic International, 2017, 43: 2170-2173.
- [11] SINGH J P, SATYAMURTHY K, THOMAS J R, et al. Analysis of Thermal Stress Resistance of Partially Absorbing Ceramic Plate Subjected to Asymmetric Radiation, II: Convective Cooling at Front Surface[J]. Journal of American Ceramic Society, 1981, 64: 169-171.
- [12] WISSUCHEK D J. Residual Stresses Due to Refractory Inclusions in Silica Glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 239: 203-209.
- [13] GRABINOVICH S F, NDRINOJ L E, BEAKE B D, et al. Impact of Annealing on Microstructure, Properties and Cutting Performance of an AlTiN Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3524-3529.
- [14] 卢柯, 刘学东, 胡壮麒. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系[J]. 材料研究学报, 1994, 8(5): 385-391.
- [15] 林佳. 3Y-ZrO_2 纤维增韧 ZrB_2 基超高温陶瓷材料微观结构及性能研究. [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.