



硼化锆陶瓷生命周期中的化学反应

张国军*, 刘海涛, 邹冀, 吴雯雯, 刘吉轩

中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050

* 联系人, E-mail: gjzhang@mail.sic.ac.cn

2014-05-14 收稿, 2014-06-20 接受, 2014-11-04 网络版发表

国家自然科学基金(50632070, 51272266)、中国科学院“百人计划”和高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室项目资助

摘要 以硼化锆(ZrB_2)为代表的硼化物陶瓷以其优异的综合性能成为超高温陶瓷(UHTCs)家族中的重要成员并引起了广泛的关注, 有望作为热防护结构部件应用于高超声速飞行器的鼻锥和机翼前缘等关键部位. 本文从物质循环的角度, 提出了硼化锆陶瓷生命周期的概念, 其主要包括硼化锆陶瓷的制备和应用 2 个过程. 硼化锆陶瓷的制备过程通常可以分为粉体的合成制备和陶瓷的烧结致密化 2 个主要步骤. 前者的固相法制备主要涉及从原料 $\text{Zr}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ 到 $\text{Zr}^{2+}(\text{B}^-)_2$ 的还原反应, 后者则涉及第二相除氧的局部化学反应过程. 此外, 制备过程还包括将上述 2 个步骤有机结合而实现一步完成的反应烧结过程. 生命周期的应用过程则发生 ZrB_2 向 ZrO_2 转变的氧化过程. 鉴于化学反应在硼化锆陶瓷的整个生命周期中的重要作用, 本文对上述生命周期各过程中涉及的化学反应分别进行了阐述.

关键词

硼化锆(ZrB_2)
超高温陶瓷(UHTCs)
生命周期
粉体合成
反应烧结
氧化

随着空间飞行器机动性和突防能力要求的增加, 近年来世界各国都相继开展了高超声速(7~20马赫, 1马赫 ≈ 340 m/s)飞行器的研究. 为提高飞行器操作灵活性和减少推进系统能耗, 研究者设计使用锐头体飞行器替代以往的钝头体飞行器. 锐头体飞行器在高超声速长时飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境下, 机翼前缘以及鼻锥等关键部件都会在与大气的激烈磨擦中产生高温. 因此, 具有高熔点、良好高温稳定性的超高温材料在高超声速飞行器研究中起着重要作用.

目前, 能够在2000℃以上使用的超高温材料主要有难熔金属, C/C复合材料以及高熔点氮化物、碳化物和硼化物等超高温陶瓷(ultra-high temperature ceramics, UHTCs)材料. 其中, 以硼化锆(ZrB_2)为代表的硼化物陶瓷以其高熔点、高热导、高电导以及良好的化学稳定性和抗热震性等优异的综合性能成为超高温材料研究的热点^[1~5]. 近几十年来, 研究者对其晶体结构、合成制备、烧结致密化、显微结构、常

温/高温力学性能以及抗氧化耐烧蚀等性能进行了广泛而深入的研究.

从物质循环角度看, ZrB_2 陶瓷的生命周期主要包括2个过程(图1): (1) 硼化锆陶瓷的制备过程; (2) 其应用过程.

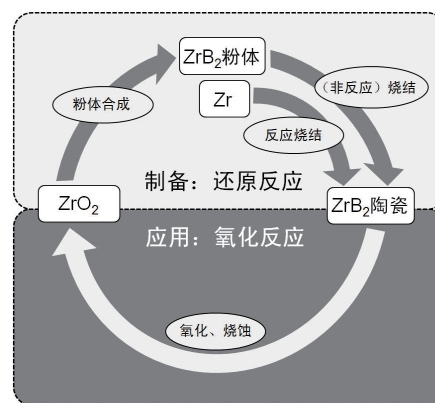


图1 ZrB_2 陶瓷的生命周期

Figure 1 The life cycle of ZrB_2 ceramics

引用格式: 张国军, 刘海涛, 邹冀, 等. 硼化锆陶瓷生命周期中的化学反应. 科学通报, 2015, 60: 276–286

Zhang G J, Liu H T, Zou J, et al. Chemical reactions in the life cycle of ZrB_2 ceramics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 276–286, doi: 10.1360/N972014-00466

在 ZrB_2 陶瓷的制备过程中,通常可以分为粉体的合成制备和陶瓷的烧结致密化2个主要步骤.粉体合成中,就固相法制备过程而言,一般采用氧化物二氧化锆(ZrO_2)或者金属单质锆(Zr)与硼源(包括B单质、 B_2O_3 及 B_4C 等)通过反应合成制备 ZrB_2 粉体.采用 ZrO_2 为原料制备 ZrB_2 时,从原料 $\text{Zr}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ 到 $\text{Zr}^{2+}(\text{B}^-)_2$ 的过程中发生还原反应;而采用 Zr 为原料制备 ZrB_2 时,从原料 Zr^0 到 $\text{Zr}^{2+}(\text{B}^-)_2$ 的过程中发生氧化反应.从原料来源、合成条件以及制备成本而言,采用 ZrO_2 为原料较单质 Zr 具有一定的优势,因此,可将 ZrB_2 粉体制备过程认为是以 ZrO_2 为原料的各种碳热、硼热和碳热/硼热结合的还原反应过程.在获得了 ZrB_2 粉体之后,可以通过一系列的烧结手段,如无压烧结^[6,7]、热压烧结^[8,9]以及放电等离子体烧结^[10,11]等实现由粉体到陶瓷的烧结致密化.此外,除了上述先合成粉体后烧结致密化的过程外,还有一种陶瓷制备过程,即将上述粉体的合成制备和陶瓷的烧结致密化过程有机结合而实现一步完成,通常将这种过程称之为反应烧结,典型的类型有反应热压烧结^[2,12]与反应放电等离子体烧结^[13,14]等.

ZrB_2 陶瓷生命周期的另一个过程是其应用过程,即其在实际的高温以及大热流氧冲刷的环境,例如空间飞行器的鼻锥和翼前缘等部件上,材料的常温 and 高温力学性能以及高温抗氧化耐烧蚀等性能的发挥.从物相变化的角度看,应用过程主要是在氧化和烧蚀的环境下, ZrB_2 向氧化后的氧化产物 ZrO_2 转变的过程,即氧化过程,这是陶瓷制备所涉及还原过程的逆过程.

综上所述,从 ZrB_2 陶瓷的生命周期来看,这对可逆的氧化-还原过程构成了 ZrB_2 陶瓷制备与应用的物质循环,即 $\text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{制备, 还原反应}) \rightarrow \text{ZrB}_2 \rightarrow (\text{应用, 氧化反应}) \rightarrow \text{ZrO}_2$.不论是制备还是应用过程,都必然存在着一定的化学反应,可见,化学反应在 ZrB_2 陶瓷的整个生命周期中起着重要作用.本文基于化学反应的层面,对 ZrB_2 陶瓷生命周期中涉及的化学反应展开综述.同时,需要指出的是,由于硼化钛(TiB_2)和硼化铪(HfB_2)具有与 ZrB_2 相同的晶体结构,其物理、化学等各种性质相似,因此,本文的讨论同样适用于 TiB_2 与 HfB_2 基陶瓷.

1 ZrB_2 粉体固相合成中的化学反应

关于 ZrB_2 陶瓷的粉体合成目前有诸多方法,可

将其简单分为3类:(1)单质直接反应过程;(2)固相还原过程;(3)有机前驱体化学反应过程^[15-19].本节将主要讨论合成 ZrB_2 粉体的固相还原过程.

ZrB_2 粉体的固相还原过程主要用 ZrO_2 作为锆源,用含硼的相关组分,如B, B_4C , B_2O_3 等作为硼源进行碳热/硼热还原反应.同时,其中的一些硼源,如B和 B_4C 等,还起到了还原剂的作用,并且同其他还原剂,如C等,共同参与反应过程.

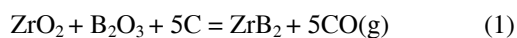
一般而言,在 ZrB_2 粉体的固相还原合成过程中,有2个关键因素需要严格和周全地考虑.

(1) 硼源的损失与补偿.不同于单质直接反应过程,在固相还原过程中,由于氧化物原料的使用,不论是金属氧化物还是硼源氧化物,在反应过程中都会产生一些以 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ 为代表的气态物相,这些气态氧化物随着反应在较高温度的下进行,会从原料中逸出和挥发,导致了反应过程中硼源的损失.因此,在制备过程中,需要人为地对硼源的损失进行补偿,即在原料中加入一定的量硼源来保证硼源得到有效地补偿,使反应按照原计划的过程与产量进行,最终形成纯相的 ZrB_2 粉体.但由于各研究者采用的原料以及反应合成的环境,包括反应炉中的气氛与气压,合成温度与保温时间的不同,因此,对于硼源的过量添加量尚无确切数值,需根据具体的实验环境进行试验和确定.

(2) 关于最终产物 ZrB_2 粉体的纯度与粒径的平衡关系.由于作为产物的 ZrB_2 是典型的非氧化物,当采用氧化物作为原料时,会使最终反应产物的粉体中不可避免地存在氧杂质.相关报道表明^[20],较高的合成温度更有利于氧杂质的去除,尤其有利于 B_2O_3 的去除.但较高的温度也会促使产物 ZrB_2 晶粒的进一步长大,这与获得较细晶粒尺寸 ZrB_2 粉体的初衷相悖.因此,为了处理好产物粉体的纯度与粒径的关系,需要对材料的具体制备工艺及参数进行细致的研究,平衡相关矛盾;故选择合适的反应温度和保温时间对制备高纯超细粉体具有重要的意义.

本文将讨论几种典型的 ZrB_2 粉体的固相还原合成过程.在还原过程的诸多反应中,以下3种反应由于其良好的普适性和经济性,具有较好的代表性.

1.1 碳热还原(carbothermal reduction)



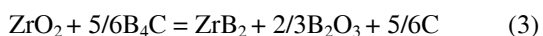
反应(1)是合成 ZrB_2 粉体的1个常用反应,且 B_2O_3

是一种非常经济易得的原料. 早在20世纪30年代, McKenna就首次报道了该方法^[21]. 由于高温时原料B₂O₃的挥发, 需要采用过量的B₂O₃进行补偿. 此外, Karasev^[21]研究表明该反应中硼化锆的生成与B₂O₃的挥发之间存在竞争关系, 在一定的反应环境下, 如果ZrO₂与B₂O₃发生还原反应的趋势超过了B₂O₃的挥发趋势, 成为反应制备的主导过程, 则可以有效抑制B₂O₃的挥发而利于反应的进行. 因此, 需要对反应的环境进行深入研究. 此外, 由于此反应采用了C作为还原剂, 所以获得具有尽可能低C含量的高纯ZrB₂产物相粉体也是另一个需要考虑的问题. 对此, Karasev^[21]通过加入过量B₂O₃, 对上述2个问题进行了研究. 结果表明, 随着原料中B₂O₃含量的增加, 最终产物中B和C的含量呈现出此消彼长的关系. 当使用过量10%~30%的B₂O₃时, ZrO₂与B₂O₃之间的还原反应速度明显超过了B₂O₃的挥发速度, 而且此时过量的B₂O₃足以补偿化学计量比情况下B₂O₃的损失; 同时, 亦可使反应物中的C含量减小到1%(质量百分比)以下. 但是当使用过量80%~200%的B₂O₃时, B₂O₃挥发的速度明显加快, 致使反应最终产物中ZrB₂的含量减少; 同时, 亦导致大量C残留. 然而, 继续增加B₂O₃的含量至过量300%~400%时, 相对于原料B₂O₃, 原料ZrO₂的含量相对减少, 足量的B₂O₃足以使ZrO₂完全反应生成ZrB₂, 同时能有效降低产物中的C含量, 这与使用过量10%~30%B₂O₃的效果相当. 但此时, 大量B₂O₃的加入降低了反应本身的经济效益. 综上所述, 采用反应(1)制备ZrB₂粉体时, 适当过量的B₂O₃(过量10%~30%(质量百分比))对合成高纯ZrB₂粉体十分必要, 不仅可以使原料的使用量更加经济, 而且还能降低产物粉体中的C含量.

1.2 碳热/硼热还原(carbo/borothermal reduction)



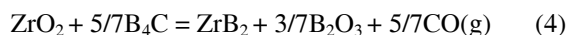
反应(2)采用B₄C作为硼源与ZrO₂反应, 是制备ZrB₂的又一常用反应, 且合成历史比较悠久^[22,23]. 随着研究的深入, Zhao等人^[20]详细研究了该反应过程, 提出反应(2)并不是一步进行的. 热力学计算表明, 上述几种原料中存在着一些中间过渡反应, 这些反应在热力学上较反应(2)更易进行. 最可能发生的2个中间反应是反应(1)和(3)



反应(2)可由上述2个反应按摩尔比ZrO₂:B₄C =

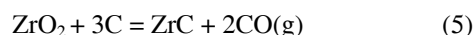
1:0.5加和得到. 热力学计算表明, 当反应温度低于1540℃时, 反应(3)为主导反应; 当反应温度高于1540℃时, 反应(1)更易进行. 同时需要指出的是, 反应(1)即前文讨论的碳热还原反应.

除上述2个中间反应外, 反应过程中还可能存在着如下反应:

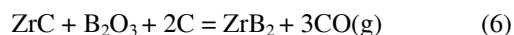


亦有报道指出, 实际反应过程中, 有可能是反应(4)和(1)相继发生. 但由于某些物相(例如C), 既是初始反应物, 又是反应的中间产物, 且很难将其分清, 因此, 我们认为实际的反应过程中很多中间反应是同步进行的, 尤其是反应(3)和(4).

热力学计算和实验结果均证实了反应最终是在1500℃以上的温度完成. 在此温度时, 反应中间相B₂O₃在高蒸气压下挥发造成了原料硼源的缺失. 鉴于此, 如果我们将反应(1)中的反应物B₂O₃取走, 则得到了反应(5):

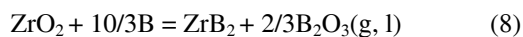
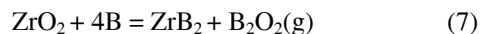


反应(5)是导致最终粉体中ZrC存在的主要原因. 为了获得高纯度的最终产物ZrB₂粉体, 需要增加B₄C的含量和/或减少C的含量来对硼源的缺失进行补偿. Guo等人^[24]通过增加过量20%~25%(质量百分比)的B₄C, 获得了纯相的ZrB₂粉体. 此外, 尽管合成过程中反应(5)依然存在, 但生成的ZrC可以通过过量的B₂O₃予以去除, 反应式如下:



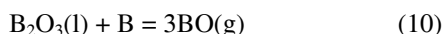
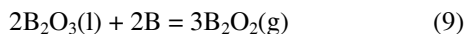
1.3 硼热还原(borothermal reduction)

上述讨论的碳热还原和碳热/硼热还原反应中, 由于作为还原剂的C的加入, 在最终产物中不可避免地存在着C杂质. 而在硼热还原过程中, 由于采用了单质B作为还原剂和硼源, 因此, 可以有效地避免合成粉体中的碳杂质. 通常, 采用ZrO₂与B为原料存在着如下2个反应^[25,26]:



实际反应过程中, 由于硼元素原子序数较低, 导致探测硼的氧化物较为困难, 很难分清哪个反应是主导. 因此, 对该反应过程中随温度升高而发生的相转变过程通常采用热力学计算进行模拟. 反应(7), (8)对应的ZrO₂/B摩尔比分别为1:4和1:3.33, 因此, 当采用1 mol ZrO₂和4 mol B作为起始原料配比时, 热

力学的计算表明,更易于首先发生反应(8)。随后,过多的B源(即 $(4-3.33)\text{mol B}$),会与反应中生成的 B_2O_3 反应,生成富硼的硼氧化物(如 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{BO}(\text{g})$),具体反应如下:



不同于碳热还原过程,在硼热还原过程中, B_2O_3 为产物相而非中间相,因此,不存在硼源缺失这一问题。硼热还原的原料中, ZrO_2/B 的摩尔比控制在 $3.33\sim 4$ 之间即可制备高纯的 ZrB_2 粉体。但与此同时产生的另一个问题是,作为最终产物的 B_2O_3 如果没有全部挥发而有部分残留在反应产物中时,就成为了影响产物纯度的氧杂质。硼热还原中以 B_2O_3 为主要形式存在的氧杂质主要可通过热水洗涤和高温挥发去除,其中高温挥发更为有效。 ZrB_2 可以通过此方法合成并在高温($>1500^\circ\text{C}$)下去除氧杂质而获得高纯粉体^[27],但高温处理同时也导致了晶粒的长大。对此,Guo等人^[28]采用三步合成法对高纯超细粉体的制备进行了探索:(1) 1000°C 时,硼热合成含有 B_2O_3 杂质的 ZrB_2 粉体;(2) 通过热水洗涤去除部分 B_2O_3 ;(3) 1500°C 的高温处理进一步去除残留 B_2O_3 。通过三步法,不仅有效地去除了 B_2O_3 等氧杂质,还可以有效地限制高温时晶粒的长大,从而获得亚微米级的 ZrB_2 粉体(图2)。

2 ZrB_2 陶瓷(非反应)烧结致密化中的化学反应

粉体的表面能是陶瓷烧结过程中的主要驱动力。 ZrB_2 陶瓷具有极高的熔点和强的共价键,晶界扩散和体扩散速率较低,烧结过程缺乏液相或气相传质过程,其烧结只能通过颗粒之间的直接接触,依靠固

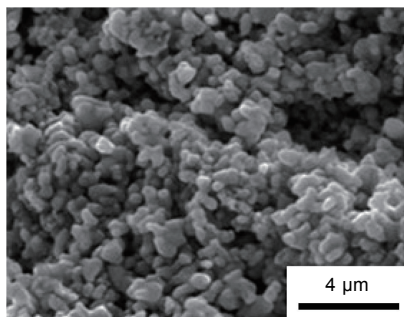


图2 硼热还原三步法合成的亚微米级 ZrB_2 粉体^[28]

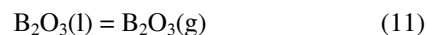
Figure 2 The submicrometer ZrB_2 powder by borothermal reduction three-step process^[28]

相间的物质扩散进行,因此很难实现烧结致密化。此外,原料粉体自身或者在成型处理过程中往往容易引入氧杂质,这会增强材料烧结过程中的表面扩散和蒸发-凝聚作用。 ZrB_2 颗粒表面 B_2O_3 层的存在降低了 ZrB_2 的烧结活性,阻止了颗粒之间的物质扩散,并且 B_2O_3 熔点低、蒸气压高,使原有的扩散机制占主导地位的烧结过程变为由蒸发-凝聚机制占主导的烧结过程;烧结温度的提高伴随着体积收缩初始温度的增大、 ZrB_2 颗粒尺寸粗化并降低了烧结驱动力,因而难以致密化^[29]。

近年来关于UHTCs致密化的研究方向集中在利用添加助剂并结合现代烧结技术实现烧结致密化,这大大加深了人们对 ZrB_2 陶瓷致密化机理的理解。目前,实现 ZrB_2 基UHTCs致密化的方法很多,本节拟对非反应烧结致密化过程中的化学反应进行综述。对于 ZrB_2 的非反应烧结,由于所采用的原料为 ZrB_2 粉体,所以,其烧结过程主要是粉体的致密化过程,但在其致密化过程中亦会发生少量或局部的化学反应,这些反应主要是添加物的除氧反应。

作为典型的非氧化物, ZrB_2 粉体颗粒表面一般会有一层氧化物。一般认为,较小的晶粒尺寸有利于 ZrB_2 陶瓷的非反应烧结致密化,通常采用球磨等工艺对陶瓷原料粉体进行预处理来减小陶瓷晶粒尺寸,但这样会进一步引入氧杂质。因此,即使是非反应的烧结过程,也需要添加第二相通过除氧化学反应降低 ZrB_2 粉体的氧含量从而促进致密化的完成。

对 ZrB_2 而言,氧杂质主要是以 ZrO_2 和 B_2O_3 的形式存在于 ZrB_2 粉体颗粒的表面。 B_2O_3 具有较高的蒸气压,可以通过真空气氛下升高温度将其去除(反应(11))。

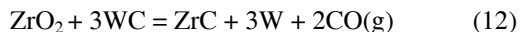


高温处理对去除 ZrO_2 杂质的效果并不明显。因此,无论是无压烧结还是热压烧结, ZrO_2 杂质的去除都必须通过添加第二相添加剂与 ZrO_2 反应来降低氧含量。作为 ZrB_2 陶瓷致密化过程中使用的第二相添加剂,一般要符合如下2个原则:(1) 通过反应能够将 ZrO_2 除去;(2) 其反应产物应是一些高熔点物相或易挥发的气相^[30]。

考虑到非反应烧结致密化过程中,所用原料粉体中的氧杂质含量不高,因此,我们将其致密化过程中发生的除氧反应定义为局部化学反应,以区别于反应烧结中的整体化学反应。以下将讨论非反应烧

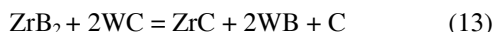
结中的几类典型的第二相添加物除氧机理及其对致密化的影响.

2.1 碳化物除氧反应



热力学计算表明,采用反应(12)的除氧过程,其反应的发生温度应高于1850℃. Zhang等人^[30]指出,反应(12)产物中的ZrC和W均为高熔点相且可与ZrB₂形成固溶体,同时气态产物CO易于挥发,因此,WC是一类有效的除氧剂.

Zou等人^[9,31]随后的实验表明,如果加入更多的WC,其还会与主相ZrB₂发生反应,如反应(13). 热力学计算表明该反应的发生温度高于2200℃. 但是,WC与主相ZrB₂和杂质相ZrO₂三者之间还存在另一个化学反应(反应(14)),其反应起始温度为1450℃. 此时,作为氧杂质的ZrO₂还发挥了反应促进剂的作用,降低了反应温度,同时也加速了ZrB₂与WC反应的进行.



除了发生除氧的化学反应外,烧结过程中还出现了一定程度的固溶. W相对Zr而言具有较小的共价键半径(Zr: 1.57 Å, W: 1.38 Å),W可以进入ZrB₂的晶格形成固溶体. 此外,C(0.84 Å)亦可进入B(0.93 Å)晶格中形成固溶体. W和C的固溶形成了晶格缺陷,活化了晶格,提高了固态传质的速率,降低了烧结的激活能. 因此,除了除氧机制以外,固溶体的形成进一步促进了陶瓷的烧结致密化. 除WC外,VC, TaC和NbC等具有相同或相似的除氧机理^[32].

2.2 碳除氧反应

碳作为除氧剂可以与2种氧化物杂质ZrO₂和B₂O₃同时反应,产物为陶瓷基体相ZrB₂^[33,34],如反应(1)所示. 此外,碳作为除氧剂还有一个其他添加物不可比拟的优点:除了可以直接添加到原料粉体外,还能作为碳的前驱体通过化学方法将其包覆在原料ZrB₂粉体的表面,这不仅可以使碳在原料粉体中的分布更加均匀,而且更有利于碳与粉体表面的氧化物杂质发生反应,使除氧效果更加有效^[33].

2.3 碳化硼除氧反应

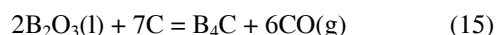
作为ZrB₂粉体反应合成原料之一的B₄C同样

也可用于非反应烧结的除氧过程^[30,35,36],如反应(4)所示.

碳化硼除氧反应的产物除陶瓷的基体相ZrB₂外,其他2种气态产物都能在真空气氛下去除,因此该反应没有引入其他第二相或杂质相. 热力学的计算还表明,该反应在1200~1450℃的温度范围内即可发生,有利于在较低的温度下进行除氧和致密化,避免了高温对晶粒长大的影响. 过量的B₄C可以分布在晶界处对晶粒生长起到一定的阻碍作用,有利于制备的陶瓷具有较小的晶粒尺寸分布.

2.4 B₄C与C的联合除氧反应

除了采用单一除氧剂外,2种或2种以上的除氧剂结合使用,可以更好地实现除氧剂的协同作用,进一步增强除氧效果和促进致密化. B₄C与C的结合使用是较为典型的例子,其除氧过程中发生的化学反应有反应(1), (2), (4), (15)^[6,37,38].



热力学计算表明,反应(4)具有较高的反应驱动力,能在较低的温度下进行,但如果反应中生成的B₂O₃不能及时除去则对材料的致密化过程不利,因此,通过反应(2), (4), (15)与C的协同作用,可以将2种主要的氧杂质ZrO₂和B₂O₃同时除去,使除氧效果更有效. 同时,如前所述,反应(15)中生成的B₄C还能够起到阻碍晶粒生长的作用.

2.5 硼除氧反应

单质B作为硼源,可用于与ZrO₂反应合成硼化锆粉体,同样,该反应可用于去除ZrB₂粉体表面的ZrO₂(反应(8))^[39,40]. 该反应的一个特点是,除氧后的反应产物ZrB₂即为最终陶瓷体的基体相,同时也避免了其他杂质元素的引入. 少量B不足以除去杂质氧,但如果加入大量B时,由于B的熔点仅为2092℃,因此,在大于2100℃的无压烧结中,液相的B会加速ZrB₂晶粒的长大,同时,在晶粒的结合处形成气孔,阻碍陶瓷致密化的进行. 对烧结温度而言,较高的温度同样会促使晶粒的长大. 因此,采用单质B作为除氧剂时,合适的B添加量以及烧结温度是获得纯相细晶粒ZrB₂陶瓷体必须考虑的2个主要因素.

综上所述,通过上述的除氧剂的加入,硼化锆陶瓷可以通过各种非反应烧结过程实现其致密化. 虽然在氧杂质存在的条件下,热压烧结和放电等离子

体烧结由于外界压力场的作用亦可实现其致密化,但除氧剂的加入能够保证陶瓷烧结体具有较低的氧含量和较细的晶粒尺寸,对陶瓷的性能提高具有重要的作用。

3 硼化锆陶瓷反应烧结致密化中的化学反应

反应烧结将原料之间发生化学反应获得最终陶瓷产物相的过程与陶瓷的烧结过程有机结合,是在相对温和的温度下制备高熔点难烧结的先进非氧化物陶瓷及其复合材料的一种有效的致密化手段。制备过程涉及到的反应均是热力学有利的反应,同时还可利用反应产生的热量降低烧结致密化所需的温度,促进原料中杂质的排除。部分原料在高温下熔融产生的过渡液相有利于原料颗粒之间的重排,促进物质的迁移和致密化过程。同时,由于反应烧结过程中生成的反应物粉体具有较小的晶粒尺寸和较高的物理、化学活性,对具有各向异性特性的非立方晶系材料而言,能够在合适的外界环境下生长成具有各向异性形貌的陶瓷晶粒,因此反应烧结还能获得具有特殊微观结构,如晶须/棒晶、板晶增强增韧以及互锁结构的复相陶瓷,显著提升陶瓷材料的各项性能^[41~45]。

与粉体制备有所不同,硼化锆陶瓷的反应烧结所采用的原料中锆源一般为单质锆(Zr)或其氢化物氢化锆(ZrH_2),而硼源则相同,如 B_4C , BN或单质B等。此外,反应烧结通常用于制备硼化锆基复相陶瓷,如 ZrB_2 -SiC和 ZrB_2 - MoSi_2 等,因此,所用B源(如 B_4C , BN等)也充当C源或N源。之所以未将 ZrO_2 列入硼化锆基陶瓷的反应烧结原料中,一方面是因为涉及到 ZrO_2 的还原反应过程需要在较高的温度下才能实现热力学的可行性,不利于致密化过程;另一方面, ZrO_2 的还原反应过程中伴随着 B_2O_3 等气体的生成和放出,对于反应烧结而言,这不利于原料的原位反应以及质量的传输,而且一些未反应的 ZrO_2 原料可能残留在最终陶瓷体中。此外,由于反应烧结多采用压力场的辅助,如反应热压等,亦可能使一部分 B_2O_3 等气态氧化物不能及时排除而残留在烧结体中继而影响陶瓷烧结体的性能。因此,对于非氧化物的反应烧结而言,应尽可能地选取不含氧元素的各种材料作为反应原料为宜。本节将简要总结典型的硼化锆基

复相陶瓷的反应烧结。

3.1 ZrB_2 -SiC复相陶瓷的反应烧结

ZrB_2 -SiC陶瓷由于SiC的加入而使材料的综合性能得到明显提升,因此成为研究最为广泛的超高温陶瓷体系之一,而对 ZrB_2 -SiC陶瓷的反应烧结亦有大量报道。Zhang等人^[2]首先采用Zr, Si和 B_4C 为原料,对 ZrB_2 -SiC陶瓷的反应热压制备进行了探索(反应(16))。



按此反应的化学计量比,将会得到化学组成为74.85% ZrB_2 -25.15%SiC(体积比)的复相陶瓷。反应过程中, B_4C 中的B和C原子分别向Zr和Si颗粒的表面扩散,在Zr和Si的颗粒表面原位生成最终产物相 ZrB_2 和SiC(图3)。与单相 ZrB_2 的反应烧结过程类似,由于Zr和Si的原子扩散速度相对较慢,因此,原料粉体中Zr和Si颗粒的尺寸亦直接影响着陶瓷烧结体的晶粒尺寸,因此,混合均匀的原料粉体有利于形成微观形貌各相分布均匀的陶瓷烧结体。除了应用热压工艺外,Zhao等人^[13,46]还采用反应等离子体烧结(R-SPS)致密化工艺实现了该复相陶瓷的制备。

借鉴上述反应而衍生的单相 ZrB_2 的反应烧结可通过如下简单反应进行^[47,48]。



Chamberlain等人^[48]通过单相 ZrB_2 的反应烧结对上述机理进行了验证,实验中发现,反应原料中Zr颗粒的尺寸和大小影响着最终产物相的晶粒形貌。因此,通过选用较细晶粒尺寸的原料锆粉,同时选择合适的烧结致密化温度,可以获得细晶结构的最终产物 ZrB_2 陶瓷。

此外,也可用氢化物(如 ZrH_2 与Si和 B_4C 等)作为原料进行反应烧结^[49](反应(18))。利用Zr与B的直接反应,同时加入SiC粉体,也是反应烧结制备 ZrB_2 -SiC的一种方法^[50](反应(19), (20))。Zr与B之间会发生剧烈的化合反应,而SiC充当了反应稀释剂的作用。

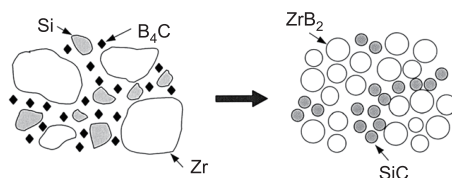
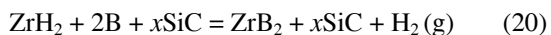
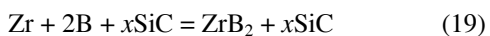
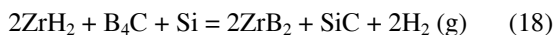


图3 ZrB_2 -SiC陶瓷原位反应过程示意图^[2]

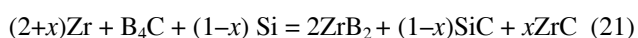
Figure 3 The schematic diagram of the *in-situ* reaction synthesis process of ZrB_2 -SiC ceramics^[2]

用,降低了Zr与B粉体之间的接触程度,因此降低了反应的剧烈程度.

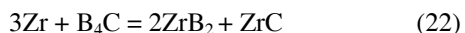


3.2 ZrB₂-SiC-ZrC复相陶瓷的反应烧结

类比于ZrB₂-SiC陶瓷的反应烧结,Wu等人^[12,51]将反应(16)进一步扩展,实现了ZrB₂-SiC-ZrC复相陶瓷的反应烧结制备,如反应(21)所示.当 $x=0$ 时,反应(21)即还原为反应(16),因此,反应(16)为反应(21)的一个特例.而反应(21)由于变量 x 的存在,则可通过调整 x 来实现不同成分的复相陶瓷的制备:

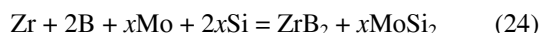


对该反应过程和相转变的研究表明,在实际的反应烧结中,反应(21)并非一步完成,而是分2步进行(反应(22),(23)),即反应过程中首先是较低温度下生成产物相ZrB₂和ZrC,随后,部分ZrC与B₄C及Si反应生成ZrB₂和SiC.此外,扫描电子显微镜(SEM)结果表明,样品中的ZrB₂表现出一定程度的各向异性形貌.



3.3 ZrB₂-MoSi₂复相陶瓷的反应烧结

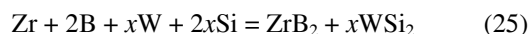
除ZrB₂-SiC陶瓷外,ZrB₂-MoSi₂陶瓷作为另一类重要的超高温陶瓷引起了广泛的关注.Wu等人^[52]首次采用4种单质,即Zr,B,Mo和Si为原料,对ZrB₂-MoSi₂复相陶瓷的反应热压制备进行了初步探索,如反应(24)所示.



与采用非反应烧结制备的复相陶瓷不同,采用该反应烧结获得的样品中,ZrB₂晶粒实现了明显的各向异性生长,其显微结构为板状.ZrB₂晶粒的各向异性生长可归结于反应烧结中原位生成的ZrB₂晶粒具有高的化学活性,且在硅化物的存在下,由于不同的晶面具有不同的表面能和生长速度,因而能够在烧结温度下形成各向异性的显微形貌,因此该反应烧结具有非反应烧结不可比拟的优异特性^[53].进一步,利用MoSi₂的高温塑性,采用热锻工艺,还可以促进ZrB₂板状晶粒的定向排列,从而实现该复相陶瓷的组织化.组织化的复相陶瓷能够在特定的晶面方向

有效提高材料的力学性能和抗氧化性能^[54,55].

采用Mo的同族元素W为原料进行反应热压,还可以得到ZrB₂-WSi₂陶瓷^[56](反应(25)),所获得的复相陶瓷与ZrB₂-MoSi₂陶瓷具有类似的显微结构和性能.

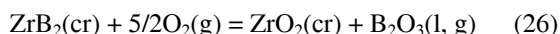


4 硼化锆陶瓷氧化烧蚀过程中的化学反应

高温抗氧化耐烧蚀性能是UHTCs材料最重要的性能指标之一.ZrB₂材料的氧化过程受2个因素控制:氧气与材料表面相界面反应速率和原子扩散速率.如果反应瞬时完成,氧化速率受原子扩散过程控制,氧化程度与时间呈抛物线关系;反之,氧化反应受相界面反应速率控制,氧化程度与时间呈线性关系^[6].

4.1 单相ZrB₂陶瓷的氧化

对于单相ZrB₂,其主要氧化反应为反应(26)^[4,57,58]:



热力学计算表明,ZrB₂陶瓷的氧化在室温下就可以发生,但实验结果表明在800℃时,ZrB₂的氧化仍然是非常受限的;在800℃以上,ZrB₂在空气中开始发生明显氧化,氧化产物为多孔ZrO₂(cr)和B₂O₃(l).具体如下:(1)800~1100℃,ZrB₂氧化形成的B₂O₃会形成连续的玻璃层,B₂O₃不仅填满了ZrO₂层的空隙,而且还覆盖在ZrO₂层的表面上,形成有效的阻挡层.由于表面致密B₂O₃层的存在,ZrB₂陶瓷的氧化遵循抛物线行为,说明氧化反应受氧原子的扩散步骤控制.(2)在1100~1400℃,由于高蒸气压,B₂O₃开始蒸发,表面致密的B₂O₃层消失,部分B₂O₃存在于多孔ZrO₂层的空隙中,氧化动力学曲线为抛物线-直线型.(3)1400℃以上,B₂O₃的蒸发速率远远大于通过氧化生成B₂O₃的速率,B₂O₃形成的氧化层完全失效,材料表面只剩下多孔的ZrO₂层,材料氧化动力学曲线由抛物线型转变为直线型,说明此时氧化过程完全由界面反应控制.可以看出,添加促进ZrO₂层致密化的助剂将提升ZrB₂陶瓷在高温下的抗氧化性能.

4.2 ZrB₂-SiC复相陶瓷的氧化

ZrB₂-SiC陶瓷是具有代表性的一类硼化物基复相陶瓷.由于SiC在高温氧化过程中形成的SiO₂与B₂O₃等氧化产物形成硅硼玻璃,改变了单相ZrB₂氧化膜的组成,并降低了氧扩散速率,因此SiC的加入

可以有效改善复相陶瓷的抗氧化性能。ZrB₂-SiC材料的氧化主要分为2个阶段^[59,60]：(1) 1100℃以下时，与ZrB₂相比，SiC具有非常缓慢的氧化速率，材料的氧化以ZrB₂氧化为主。(2) 当温度在1100℃以上时，SiC氧化速率迅速增大，氧化形成SiO₂(反应(27))。



SiO₂与B₂O₃结合形成硅硼玻璃相，增加了B₂O₃玻璃相黏度从而降低了氧原子在其中的扩散速率，提高材料的抗氧化性。硅硼玻璃层的形成有效地改善了材料的抗氧化性，材料的氧化动力学仍然表现出抛物线行为，且这一温度范围内材料的氧化过程仍以扩散控制为主。

此温度范围内样品在空气中氧化截面的示意图如图4(a)所示。氧化层包含3层：最外层为SiO₂玻璃层；第2层为较薄的分散有ZrO₂颗粒的SiO₂玻璃层；第3层为ZrB₂层，由于SiC活性氧化成为气态的SiO、CO和CO₂，出现了SiC的缺失，因此这一层又称为SiC的耗尽层(SiC depleted layer)。

Fahrenholtz等人^[59]认为SiC耗尽层的形成主要与ZrB₂和SiC发生氧化时所需要的最低氧分压不同有关。在1500℃条件下，SiC氧化的最低氧分压为 4.1×10^{-14} Pa，ZrB₂氧化的最低氧分压为 1.8×10^{-11} Pa。ZrB₂-SiC陶瓷内部的氧分压接近0，从内部到表面，氧分压呈递增趋势，表面的氧分压为 2×10^{-4} Pa。当氧分压低于 4.1×10^{-14} Pa时，ZrB₂和SiC相都比较稳定；当氧分压达到 4.1×10^{-14} Pa时，SiC首先发生活性氧化，生成SiO和CO(反应(28))。当氧分压继续升高，达到 8.7×10^{-13} Pa时，向外扩散的SiO可以继续氧化生成SiO₂(反应(29))，继续向表面靠近，当氧分压达到 1.8×10^{-11} Pa

时，ZrB₂相开始发生氧化，生成ZrO₂和B₂O₃。



4.3 ZrB₂-MoSi₂复相陶瓷的氧化

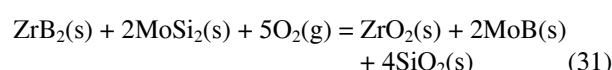
作为另一类代表性的硼化物基复相陶瓷，ZrB₂-MoSi₂复相陶瓷的氧化模型也被提出。ZrB₂-MoSi₂复相陶瓷氧化过程共包含3个阶段^[55,61-63]。

(1) 氧化的初始阶段($T < 1000^\circ\text{C}$)。温度低于1000℃时，空气气氛下的ZrB₂和MoSi₂均具有氧化的趋势，但以ZrB₂的氧化过程为主。

(2) 加速的氧化过程(1100~1200℃)。在此温度范围内，复相陶瓷存在着加速的氧化过程。一方面，由于前期ZrB₂氧化过程中产生的B₂O₃相具有较低的熔点和较高的蒸气压，因此，其在该温度下较易变为气态挥发，加速了氧气从陶瓷表面向内部的扩散。另一方面，MoSi₂的氧化过程(反应(30))趋势增强。此时，氧化层SiO₂的保护效果并不显著。MoO₃具有较高的蒸气压，容易与B₂O₃一同挥发，形成较大的陶瓷体内部应力，加速了氧化。同时，MoSi₂的氧化并不十分迅速，而且也没有足够的SiO₂生成来覆盖在陶瓷体的表面。



(3) 高温稳态氧化过程(1200~1500℃)。当温度高于1200℃时，伴随着MoSi₂的氧化过程，生成的大量SiO₂覆盖在材料表面，有效地阻碍了氧气的扩散和材料的进一步氧化。样品氧化层的最外层为SiO₂层，次外层为ZrO₂层。此时，还涉及如下氧化反应的进行(反应(31))。



反应(31)的氧分压在1500℃仅为 1.53×10^{-12} Pa，低于相同温度下反应(26)，(30)的氧分压(分别为 1.60×10^{-11} Pa和 8.87×10^{-8} Pa)。因此，在氧化界面处，由于较低的氧分压，反应(31)相比于反应(26)，(30)能够优先进行。

随着反应(26)，(30)的不断进行，新生成的Si氧化物以SiO(g)的形式向外界扩散，随着扩散的进行以及氧分压的增加，SiO继续与氧反应生成SiO₂，反应(31)生成的SiO₂在扩散至次外层ZrO₂时其传输速度会减慢，因此，部分SiO₂并未通过ZrO₂层进入到最外层的SiO₂层中，而是形成了第3层氧化层，即内层的SiO₂。此时，内外2层SiO₂与中间ZrO₂层构成了三明治的层

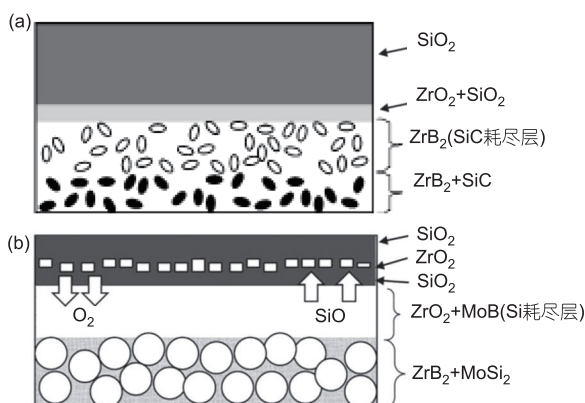


图4 (a) ZrB₂-SiC^[59]和(b) ZrB₂-MoSi₂^[55]复相陶瓷的氧化截面示意图
Figure 4 The schematic diagram of the cross sections of ZrB₂-SiC^[59] (a) and ZrB₂-MoSi₂^[55] (b) ceramics after oxidation

状结构. 同时, 随着氧化界面层Si的氧化以及氧化产物向外层的扩散, 在三明治氧化层与未反应的陶瓷基体中间会形成1个新的过渡层, 即Si耗尽层(图4(b)).

5 结语

硼化锆陶瓷作为超高温陶瓷的一类典型材料, 近年来得到了陶瓷界的广泛关注和研究. 本文从物质循环的角度, 提出了硼化锆陶瓷生命周期的概念, 包括硼化锆陶瓷的制备和应用过程, 而制备过程中的还原反应和应用过程中的氧化反应构成了其生命周期内的物质循环, 即 $\text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{制备, 还原反应}) \rightarrow$

$\text{ZrB}_2 \rightarrow (\text{应用, 氧化反应}) \rightarrow \text{ZrO}_2$. 由于化学反应在硼化锆陶瓷的整个生命周期中的重要作用, 本文基于化学反应的层面, 对硼化锆陶瓷生命周期物质循环中的化学反应进行了综述. 纵观硼化锆陶瓷的生命周期, 包括粉体制备、烧结、应用等环节均涉及多个重要反应, 因此, 厘清其中的化学热力学与动力学问题是设计高性能陶瓷的关键, 也是延长其生命周期的科学依据. 通过对硼化锆陶瓷生命周期中涉及的化学反应的整体评价, 以期对今后包括硼化锆在内的硼化物基超高温陶瓷的制备、性能与应用研究提供概述性的指导.

参考文献

- Upadhyaya K, Yang J M, Hoffman W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications. *Am Ceram Soc Bull*, 1997, 76: 51–56
- Zhang G J, Deng Z Y, Kondo N, et al. Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC composites. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83: 2330–2332
- Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 279–288
- Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 1347–1364
- Zhang G J, Zou J, Ni D W, et al. Boride ceramics: Densification, microstructure tailoring and properties improvement. *J Inorg Mater*, 2012, 27: 225–233
- Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Pressureless sintering of ZrB_2 -SiC ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 26–32
- Sciti D, Guicciardi S, Bellosi A, et al. Properties of a pressureless-sintered ZrB_2 - MoSi_2 ceramic composite. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 2320–2322
- Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87: 1170–1172
- Zou J, Zhang G J, Kan Y M, et al. Hot-pressed ZrB_2 -SiC ceramics with VC addition: Chemical reactions, microstructures, and mechanical properties. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 2838–2846
- Sciti D, Nygren M. Spark plasma sintering of ultra refractory compounds. *J Mater Sci*, 2008, 43: 6414–6421
- Hu C F, Sakka Y, Tanaka H, et al. Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC composites prepared by spark plasma sintering using TaSi_2 as sintering additive. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 2625–2631
- Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC-ZrC ultra high-temperature ceramics at 1800°C. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 2967–2969
- Zhao Y, Wang L J, Zhang G J, et al. Preparation and microstructure of a ZrB_2 -SiC composite fabricated by the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 4040–4042
- Ran S, Van der Biest O, Vleugels J. ZrB_2 -SiC composites prepared by reactive pulsed electric current sintering. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 2633–2642
- Su K, Sneddon L G. Polymer-precursor routes to metal borides: Synthesis of titanium boride (TiB_2) and zirconium boride (ZrB_2). *Chem Mater*, 1991, 3: 10–12
- Su K, Sneddon L G. A polymer precursor route to metal borides. *Chem Mater*, 1993, 5: 1659–1668
- Schwab S T, Stewart C A, Dudeck K W, et al. Polymeric precursors to refractory metal borides. *J Mater Sci*, 2004, 39: 6051–6055
- Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. New route to synthesize ultra-fine zirconium diboride powders using inorganic-organic hybrid precursors. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 3585–3588
- Xie Y, Sanders T H, Speyer R F. Solution-based synthesis of submicrometer ZrB_2 and ZrB_2 - TaB_2 . *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 1469–1474
- Zhao H, He Y, Jin Z Z. Preparation of zirconium boride powder. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 2534–2536
- Karasev A I. Preparation of technical zirconium diboride by the carbothermic reduction of mixtures of zirconium and boron oxides. *Powder Metall Met Ceram*, 1973, 12: 926–929
- Funke V F, Yudkovskii S I. Preparation of zirconium boride. *Powder Metall Met Ceram*, 1964, 2: 293–296

- 23 Kuzenkova M A, Kislyi P S. Preparation of zirconium diboride. *Powder Metall Met Ceram*, 1965, 4: 966–969
- 24 Guo W M, Zhang G J. Reaction processes and characterization of ZrB_2 powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 in vacuum. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 264–267
- 25 Peshev P, Bliznakov G. On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides. *J Less Common Metals*, 1968, 14: 23–32
- 26 Ran S L, Van der Biest O, Vleugels J. ZrB_2 powders synthesis by borothermal reduction. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 1586–1590
- 27 Ni D W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Hot pressed HfB_2 and $\text{HfB}_{2-20} \text{vol}\% \text{SiC}$ ceramics based on HfB_2 powder synthesized by borothermal reduction of HfO_2 . *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7: 830–836
- 28 Guo W M, Zhang G J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB_2 powders with low oxygen content. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 3702–3705
- 29 Baik S, Becher P F. Effect of oxygen contamination on densification of TiB_2 . *J Am Ceram Soc*, 1987, 70: 527–530
- 30 Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 1544–1550
- 31 Zou J, Sun S K, Zhang G J, et al. Chemical reactions, anisotropic grain growth and sintering mechanisms of self-reinforced ZrB_2 -SiC doped with WC. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 1575–1583
- 32 Zou J, Zhang G J, Sun S K, et al. ZrO_2 removing reactions of Groups IV-VI transition metal carbides in ZrB_2 based composites. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31: 421–427
- 33 Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders. *Mater Sci Eng A*, 2007, 459: 167–171
- 34 Guo W M, Yang Z G, Zhang G J. Effect of carbon impurities on hot-pressed ZrB_2 -SiC ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 3241–3244
- 35 Monteverde F. Hot pressing of hafnium diboride aided by different sinter additives. *J Mater Sci*, 2008, 43: 1002–1007
- 36 Zou J, Zhang G J, Kan Y M. Pressureless densification and mechanical properties of hafnium diboride doped with B_4C : From solid state sintering to liquid phase sintering. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 2699–2705
- 37 Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 3660–3663
- 38 Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Zhang S C, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride: Particle size and additive effects. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 1398–1404
- 39 Wang X G, Guo W M, Zhang G J. Pressureless sintering mechanism and microstructure of ZrB_2 -SiC ceramics doped with boron. *Scr Mater*, 2009, 61: 177–180
- 40 Guo W M, Zhang G J, Yang Z G. Pressureless sintering of zirconium diboride ceramics with boron additive. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95: 2470–2473
- 41 Zhang G J, Jin Z Z, Yue X M. TiN-TiB_2 composites prepared by reactive hot-pressing and effects of Ni addition. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78: 2831–2833
- 42 Zhang G J, Jin Z Z, Yue X M. Reaction synthesis of TiB_2 -SiC composites from TiH_2 -Si- B_4C . *Mater Lett*, 1995, 25: 97–100
- 43 Zhang G J, Yue X M, Jin Z Z. Preparation and microstructure of TiB_2 -TiC-SiC platelet-reinforced ceramics by reactive hot-pressing. *J Eur Ceram Soc*, 1996, 16: 1145–1148
- 44 Zhang G J, Yue X M, Jin Z Z, et al. *In-situ* synthesized TiB_2 toughened SiC. *J Eur Ceram Soc*, 1996, 16: 409–412
- 45 Zhang G J, Jin Z Z, Yue X M. TiB_2 -Ti(C,N)-SiC composites prepared by reactive hot pressing. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15: 26–28
- 46 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. *Int J Refract Met H*, 2009, 27: 177–180
- 47 Fahrenholtz W G. Reactive processing in ceramic-based systems. *Int J Appl Ceram Technol*, 2006, 3: 1–12
- 48 Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Reactive hot pressing of zirconium diboride. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 3401–3408
- 49 Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G, et al. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB_2 -SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27: 2729–2736
- 50 Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Low-temperature densification of zirconium diboride ceramics by reactive hot pressing. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 3638–3645
- 51 Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC-ZrC composites at 1600°C. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 2501–2508
- 52 Wu W W, Wang Z, Zhang G J, et al. ZrB_2 - MoSi_2 composites toughened by elongated ZrB_2 grains via reactive hot pressing. *Scr Mater*, 2009, 61: 316–319
- 53 Liu H T, Wu W W, Zou J, et al. *In situ* synthesis of ZrB_2 - MoSi_2 platelet composites: Reactive hot pressing process, microstructure and mechanical properties. *Ceram Int*, 2012, 38: 4751–4760

- 54 Liu H T, Zou J, Ni D W, et al. Textured and platelet-reinforced ZrB_2 -based ultra-high-temperature ceramics. *Scr Mater*, 2011, 65: 37–40
- 55 Liu H T, Zou J, Ni D W, et al. Anisotropy oxidation of textured ZrB_2 - MoSi_2 ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32: 3469–3476
- 56 Zhang H B, Zhang G J, Xue J X, et al. Preparation, texturing and mechanical properties of ZrB_2 - WSi_2 ceramics via reactive hot pressing and hot forging. *Adv Appl Ceram*, 2014, 113: 389–393
- 57 Fahrenholtz W G. The ZrB_2 volatility diagram. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88: 3509–3512
- 58 Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M, et al. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 . *Acta Mater*, 2007, 55: 5999–6010
- 59 Fahrenholtz W G. Thermodynamic analysis of ZrB_2 -SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 143–148
- 60 Guo W M, Zhang G J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB_2 -SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 2387–2395
- 61 Sciti D, Brach M, Bellosi A. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2 - MoSi_2 ceramic. *Scr Mater*, 2005, 53: 1297–1302
- 62 Sciti D, Brach M, Bellosi A. Oxidation behavior of a pressureless sintered ZrB_2 - MoSi_2 ceramic composite. *J Mater Res*, 2005, 20: 922–930
- 63 Monteverde F. The addition of SiC particles into a MoSi_2 -doped ZrB_2 matrix: Effects on densification, microstructure and thermo-physical properties. *Mater Chem Phys*, 2009, 113: 626–633

Chemical reactions in the life cycle of ZrB_2 ceramics

ZHANG GuoJun, LIU HaiTao, ZOU Ji, WU WenWen & LIU JiXuan

State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Zirconium diboride (ZrB_2), a typical boride-based ceramic, is an important member of the ultra-high temperature ceramics (UHTCs) family, and has attracted much attention in recent years. Because of its combination of excellent properties, ZrB_2 is considered to be a suitable candidate for use in the thermal protection components of the sharp noses and leading edges of hypersonic vehicles. In this review, the concept of the life cycle of ZrB_2 ceramics, based on material flow, is proposed. The life cycle consists of two main processes: fabrication and applications. The reduction reactions that occur during fabrication and the oxidation reactions that occur during applications form the material flow in the life cycle, and can be summarized as $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ (fabrication, reduction reaction) $\rightarrow \text{ZrB}_2 \rightarrow$ (application, oxidation reaction) $\rightarrow \text{ZrO}_2$. The fabrication process usually involves powder synthesis and ceramic sintering. Powder synthesis, which here only refers to solid reduction synthesis, mainly involves the reduction of $\text{Zr}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ to $\text{Zr}^{2+}(\text{B}^-)_2$, and ceramic sintering usually involves a local oxygen-removing reaction, when ZrB_2 is used as the starting material. The fabrication process involves another method namely reactive sintering, which combines powder synthesis and ceramic sintering, and produces the final products in one step. However, during the life cycle, in a rich oxygen environment at high temperature, ZrB_2 is oxidized under oxidation and ablation conditions, to give ZrO_2 . In some respects, it can therefore be said that the oxidation reactions during the application process are the opposite of the reduction reactions during fabrication. In view of the important roles of chemical reactions in the life cycle of ZrB_2 ceramics, the chemical reactions in all the life-cycle processes were reviewed, and the relationships between the chemical reactions and microstructural properties were studied. The properties of UHTCs in applications are dependent on the powder properties, densification processes, and microstructures, so optimization of the reaction processes is important for the fabrication of high-performance UHTCs. Also, the study of oxidation processes is helpful in investigating the behaviors of ZrB_2 ceramics during applications. It can be concluded that chemical thermodynamic and kinetic processes have significant effects on the microstructures and properties of ZrB_2 ceramics, in their synthesis, fabrication, and applications.

zirconium diboride (ZrB_2), ultra-high temperature ceramics (UHTCs), life cycle, powder synthesis, reactive sintering, oxidation

doi: 10.1360/N972014-00466