



超高温陶瓷复合材料的研究进展

张幸红, 胡平*, 韩杰才, 孟松鹤, 杜善义

哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150080

* 联系人, E-mail: huping@hit.edu.cn

2014-05-14 收稿, 2014-08-20 接受

国家自然科学基金(51202048, 91216301, 11121061)资助

摘要 超高温陶瓷复合材料主要由 ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfN , HfC , TaC 等过渡族难熔硼化物、碳化物和氮化物组成, 这些材料的熔点高于 3000°C , 是一类非常重要的高温结构材料, 近年来在基础研究和应用技术方面均受到了极大的关注. 在超高温陶瓷复合材料家族中, ZrB_2 - SiC 和 HfB_2 - SiC 基超高温陶瓷复合材料因具有优异的综合性能, 包括优异的抗氧化/烧蚀性能、良好的高温强度保持率和适中的抗热冲击性能, 可以在 2000°C 以上的氧化环境中长时间使用. 这些独特的性能使得它们成为高超音速飞行、再入大气层和火箭推进等极端环境下使用的最有前景的候选材料. 本文对超高温陶瓷复合材料的制备、力学性能、抗热冲击性能、抗氧化/烧蚀性能和热响应进行了全面的综述. 对超高温陶瓷复合材料组分、微结构和性能之间的关系进行了详细的讨论, 同时添加剂对材料性能的影响也进行了讨论, 这为超高温陶瓷复合材料在特定使用环境的综合性能的优化提供了有效的设计原则和方法. 此外, 本文还指出了超高温陶瓷复合材料目前存在的挑战, 并对未来的发展趋势作了展望.

关键词

超高温陶瓷材料

ZrB_2

HfB_2

力学性能

抗热冲击

氧化

烧蚀

超高温陶瓷复合材料主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物, 如 ZrB_2 , HfB_2 , TaC , HfC , ZrC , HfN 等, 它们的熔点均在 3000°C 以上^[1,2]. 在这些超高温陶瓷中, ZrB_2 和 HfB_2 基超高温陶瓷复合材料具有较高的热导率、适中的热膨胀系数和良好的抗氧化烧蚀性能, 可以在 2000°C 以上的氧化环境中实现长时间非烧蚀, 是一种非常具有前途的非烧蚀型超高温耐热材料, 可用于再入飞行器、大气层内高超声速飞行器的鼻锥、前缘以及发动机燃烧室的关键热端部件, 对提升高速飞行器气动性能、控制能力、飞行效率等方面将具有贡献, 国内外对这种材料的基础和应用研究也非常重视, 投入了大量的人力、物力和财力, 并实施了一系列的重大计划, 取得了显著的成果.

20 世纪 60 年代末开始了对这种材料的研究, 但

因原材料的纯度不够很难获得性能优异的超高温陶瓷复合材料而被迫放弃. 由于没有找到更合适的超高温耐热结构材料, 在放弃了 30 年后又重新开始了这类材料的研究, 并得到了国际材料界的广泛关注^[1], 到目前为止发表超高温陶瓷复合材料相关的论文超过 1400 篇, 主要集中在超高温陶瓷复合材料的制备、力学性能和抗氧化烧蚀性能方面. 另外, 超高温陶瓷复合材料的热响应也得到了学者的关注. 本文从这几个方面对超高温陶瓷复合材料进行全面的综述, 揭示了超高温陶瓷复合材料组分、微结构和性能之间的关系, 分析了添加剂对超高温陶瓷复合材料性能的影响, 为超高温陶瓷复合材料在特定使用环境的综合性能的优化提供了有效的设计原则和方法. 此外, 本文还指出了超高温陶瓷复合材料目前存在的挑战, 并对未来的发展趋势作了展望.

引用格式: 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料的研究进展. 科学通报, 2015, 60: 257-266

Zhang X H, Hu P, Han J C, et al. Research progress on ultra-high temperature ceramic composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 257-266. doi: 10.1360/N972014-00456

1 超高温陶瓷复合材料的制备

超高温陶瓷复合材料的致密化主要有热压烧结(HP)、放电等离子烧结(SPS)、反应热压烧结(RHP)和无压烧结(PS). 在这些制备方法中, 热压烧结是目前超高温陶瓷复合材料最主要的烧结方法, 表 1 列出了这几种方法的优缺点.

1.1 热压烧结

ZrB₂和HfB₂都是ALB₂型的六方晶系结构, 其强共价键、低晶界及体扩散速率的特征, 导致该类材料需要在非常高的温度下才能致密化, 一般需要2100℃或更高的温度和适中的压力(20~30 MPa)或较低温度(~1800℃)及极高压力(>800 MPa)^[2]. ZrB₂和HfB₂结构和性能相近, 后者的熔点比前者高, 需要更高的致密化温度, 同时具有更优异的高温性能, 而前者的密度和成本都比后者低, 也是业内关注最多的, 所以主要对ZrB₂进行重点介绍. ZrB₂的烧结性能与原材料的颗粒尺寸和纯度密切相关, 颗粒的细化对材料的烧结和致密化非常有益, 原材料纯度的提高也有利于材料的致密化. 研究发现, 在2000℃和20 MPa的烧结条件下, ZrB₂粉体颗粒的直径由20 μm降到2.1 μm时, 材料的致密度由73%提高到91%^[3,4]; 将ZrB₂粉体颗粒通过球磨进一步细化至0.5 μm以下, 在1900℃和32 MPa烧结45 min后可以获得完全致密的ZrB₂材料^[5].

超高温陶瓷原始粉体表面的氧化物杂质(B₂O₃和ZrO₂/HfO₂)会导致晶粒的长大, 晶粒的粗化会降低颗粒的表面积和烧结驱动力, 从而阻碍超高温陶瓷复合材料的致密化. 在较低的温度(~1750℃)下, B₂O₃作为液相和/或气相在颗粒表面提供了一个快速扩散路径导致晶粒的粗化^[6]. TiB₂致密化研究表明, 为了获得致密的材料, 其氧含量必须控制在0.5%(质量百分比)以内, 且氧含量加倍时, 其晶粒尺寸增加约3倍, 微结构显示高氧含量的样品更容易在晶粒内形成孔

洞^[7]. 为了去除或减轻这些氧化物杂质对材料致密化的影响, 通常添加氮化物(AlN, Si₃N₄, ZrN, HfN等)^[8,9]、碳及碳化物(B₄C, WC, VC等)^[10], 但它们的作用机制是不同的. 氮化物的引入主要是将硼化物表面的B₂O₃反应, 降低ZrB₂表面的氧从而提高B的活性; 而碳及碳化物的添加是与ZrO₂/HfO₂反应降低其氧含量, 提高Zr/Hf的活性, 二者均能促进超高温陶瓷复合材料的致密化. 添加质量含量≥2.5%的Si₃N₄经过1700℃, 30 MPa和15 min的热压烧结, 几乎可以获得致密的ZrB₂(98%)^[8,9]. 碳或碳前驱体的添加需要根据材料中含氧量控制其用量, 否则过多碳的引入将对超高温陶瓷复合材料的力学性能产生不利影响, 残余的碳将会分布在晶界从而降低晶界的强度. 为了改善超高温陶瓷复合材料的烧结性能, 除了陶瓷添加剂外, 还有金属添加剂, 包括Fe, Ni, W和Mo等^[11], Fe, Ni等低熔点金属的引入主要是依靠在烧结过程中形成液相促进颗粒重排和传质从而提高材料的烧结性能, 但对材料的高温力学性能会产生显著的消极影响; W和Mo高熔点金属在ZrB₂烧结过程中会形成固溶体, 因其价态或原子尺寸的不同, 导致空位的形成, 降低了烧结的激活能从而提高了材料的致密化^[12]. ZrB₂-Mo固溶体的计算表明添加15%(质量百分比)Mo可将其致密化激活能由678 kJ/mol降低至367 kJ/mol^[13]. 少量添加Ir, Co和Ni对ZrB₂的烧结也会产生类似的效果^[14].

为了促进ZrB₂的致密化, 同时改善其力学性能和抗氧化性能, 通常添加含硅化合物(如SiC, ZrSi₂, MoSi₂, TaSi₂等). 在这些含硅化合物中, SiC的引入被认为对超高温陶瓷复合材料综合性能(如室温及高温力学性能、抗氧化烧蚀性能及抗热冲击性能等)的提高是最佳的, 因此ZrB₂-SiC或HfB₂-SiC基超高温陶瓷复合材料成为了最受关注的材料体系. SiC的引入有效地阻碍了ZrB₂晶粒的长大, 提高了超高温陶瓷复合材料的烧结性能. 超高温陶瓷复合材料的烧结性能依赖于SiC颗粒尺寸, 颗粒尺寸的细化有利于

表 1 超高温陶瓷材料不同制备方法的优缺点

Table 1 The advantages and disadvantages of the different methods for preparation of UHTCs

	热压烧结	放电等离子烧结	反应热压烧结	无压烧结
优点	均匀性好、可制备大尺寸结构件	升温速度快、烧结温度低、时间短、晶粒细小	烧结温度低、原材料成本低	成本低、可近净成型
缺点	烧结温度较高、时间较长、成本高	烧结设备贵	组分含量无法任意调整	烧结温度高、晶粒长大显著

超高温陶瓷复合材料的烧结,尤其对材料的力学性能有利.硅化物的引入,如 ZrSi_2 , MoSi_2 , 可以大幅度提高超高温陶瓷复合材料的烧结性能,一方面是由于在硅化物与 ZrB_2 之间形成 Si—O—B 玻璃相,另一方面是硅化物在高温下($>800^\circ\text{C}$)具有良好的塑性.硅化物的塑性变形促进了 ZrB_2 颗粒的滑移和重排,同时填充了 ZrB_2 骨架结构留下的孔洞,从而提高了烧结性能.通过添加 10%~40% ZrSi_2 (体积百分比)可以将 ZrB_2 的烧结温度降低至 1550°C 或更低.采用两步热压烧结方法,包括在 1400°C , 30 min 和 1500°C , 15 min 下保压 30 MPa,可以获得致密的 ZrB_2 - ZrSi_2 超高温陶瓷复合材料^[15].

1.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结,具有升温速度快、烧结时间短、组织结构可控等优点,该方法近年来用于超高温陶瓷复合材料的制备.产生的脉冲电流在粉体颗粒之间会发生放电,使其颗粒接触部位温度非常高,在烧结初期可以净化颗粒的表面,同时产生各种颗粒表面缺陷,改善晶界的扩散和材料的传质,从而促进致密化^[16],相对于热压烧结超高温陶瓷复合材料而言,放电等离子烧结的温度更低、获得的晶粒尺寸更细小.直流场的存在还会加速晶粒的长大,从而促进致密化^[17],但在较低的温度区域内或烧结初期晶粒几乎不长大,致密化的主要贡献来源于放电和晶界扩散的改善^[18~21].放电等离子烧结可以有效降低晶界相低熔点物质的含量,易获得“干”界面超高温陶瓷复合材料,对材料的高温力学性能非常有利^[22].放电等离子烧结制备的 HfB_2 -30% SiC (体积百分比)材料的室温强度可以保持到 1500°C ,室温下的强度为 590 MPa,而 1500°C 空气条件下的强度为 600 MPa^[19].采用放电等离子烧结的 ZrB_2 -15% MoSi_2 (体积百分比)材料在 1500°C 下的强度保持率明显高于热压烧结的超高温陶瓷复合材料,分别为 55.5%和 47.0%.

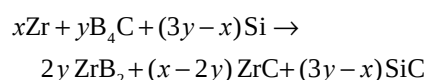
陶瓷材料的致密化和晶粒长大行为很大程度上取决于烧结温度、保温时间和加热速率^[18],通过烧结温度、保温时间和加热速率的优化可以获得致密且晶粒细小的 ZrB_2 材料.在升温速率 $200\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下,在 1900°C 下烧结 3 min 可以获得致密度 97%以上的 ZrB_2 陶瓷材料,而热压烧结方法制备 ZrB_2 需要在 2100°C 或更高的温度下才能致密化^[23,24].升温速

率的提高有利于获得高致密度和晶粒细小的超高温陶瓷复合材料,而采用热压烧结方法在 1900°C 烧结 30 min 只能获得低于 90%致密度的 ZrB_2 ^[25],在烧结温度 2000°C 或以上、压力为 20~30 MPa 烧结 80 min 或以上,获得的 ZrB_2 材料的致密度为 95%~99%^[26~28].

电场的存在会提高晶界的扩散和迁移,从而促进材料的致密,同时也会引起晶粒的长大^[16,18,29].超高温陶瓷复合材料的致密化和晶粒长大与烧结温度密切相关,微米级 ZrB_2 粉体($\sim 2\ \mu\text{m}$)在 1900°C 以下时致密度随着烧结温度的提高而显著上升,进一步提高温度对致密度的影响较小,而在 1900°C 以上有明显长大,如在 1800, 1850 和 1900°C 烧结 3 min 后晶粒尺寸分别为 3, 4 和 $5\ \mu\text{m}$,当温度升高到 1950°C 时其晶粒尺寸为 $12\ \mu\text{m}$.放电等离子烧结制备的 ZrB_2 在 1900°C 烧结前 3 min 内的致密化速率非常快(由 78% (0 min)提高到 92%(3 min)),进一步延长时间,致密度缓慢增加,直至停止^[23].

1.3 反应热压烧结

超高温陶瓷复合材料的合成及致密化可以通过原位反应在施加压力或无压的情况下进一步合成,目前通常采用 Zr, B_4C 和 Si 原位反应制备超高温陶瓷复合材料^[30](反应式如下所示),通过原始材料比例的设计可以实现对合成材料组分及含量的调控.此外, Zr 可以由 ZrH_2 或 ZrO_2 等代替, B_4C 可以由 $\text{B/B}_2\text{O}_3$, C 等代替, Si 可由 SiC 代替,用于合成 ZrB_2 基超高温陶瓷复合材料, HfB_2 基超高温陶瓷复合材料可以用同样的方法制备.



采用 Zr, B 和 SiC 作为原始材料,通过球磨细化 Zr 粉体颗粒至 100 nm 以下,可以在 1650°C 获得致密度高于 95%的超高温陶瓷复合材料,在 1700°C 获得 99%的致密度,比热压烧结温度低 200°C 左右,在 1800°C 获得完全致密的超高温陶瓷,同时制备的 ZrB_2 粒径仅为 $1.5\ \mu\text{m}$ ^[5,31].

通常超高温陶瓷复合材料原位反应具有很高的热焓和很低的吉布斯自由能,因此自蔓延高温合成方法已用于制备高纯度 ZrB_2 或 HfB_2 及其 ZrB_2 或 HfB_2 基复合材料.然而,与其相关的快速反应速度和升温速率会导致非平衡相、不完全反应和大量的孔

隙率的形成^[32], 因此需要相对温和的化学反应和缓慢加热速率防止发生自蔓延反应甚至热爆炸^[33]. 热压制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 超高温陶瓷复合材料的基体呈等轴状, 而原位反应热压烧结的材料含有大量棒状 ZrB_2 晶粒, 这对断裂韧性的提高非常有利, 前者断裂韧性为 $5.7 \text{ MPa m}^{1/2}$, 后者为 $7.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ ^[34].

1.4 无压烧结

与热压烧结方法相比, 无压烧结可以实现复杂结构的近净成型, 从而可以降低材料/结构的制备成本. 超高温陶瓷复合材料的无压烧结目前主要有干粉冷等静压处理后烧结、注浆成型烧结和注凝成型烧结, 由于在烧结过程中不施加压力, 超高温陶瓷复合材料很难致密, 因此需要采用较高的烧结温度或添加烧结助剂. 通过球磨将 $2 \mu\text{m}$ 的 ZrB_2 细化至 $1 \mu\text{m}$ 以下, 可以提高粉体的表面积和表面缺陷, 从而提高粉体的烧结驱动力, 初始致密度 65% 的 ZrB_2 在 1900 和 2000 $^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 后致密度几乎没有提高, 在 2100 $^\circ\text{C}$ 开始发生收缩(3 h 后达到 67%), 2150 $^\circ\text{C}$ 保温 3 和 9 h 后致密度分别达到 72% 和 98%^[35]. ZrB_2 在 2150 $^\circ\text{C}$ 下获得 98% 的高致密度, 归因于粉体颗粒的细化、烧结过程中 B_2O_3 的排出和球磨过程中 WC 的引入. 超高温陶瓷复合材料的无压烧结温度一般比热压烧结温度高 200 $^\circ\text{C}$ 左右, 高温烧结会导致晶粒过分长大, 对力学性能极为不利, 通常考虑添加烧结助剂, 潜在的烧结助剂一般分为 3 种, 即形成液相、形成固溶体和反应剂. 液相的形成剂包括过硅化物(如 MoSi_2 , ZrSi_2)和低熔点金属(如 Fe, Cu 等)^[36]. 低熔点金属的引入对超高温陶瓷复合材料的高温力学性能极为不利, 一般不宜使用. $\text{ZrB}_2\text{-20%MoSi}_2$ (体积百分比)在 1850 $^\circ\text{C}$ 烧结 30 min 即可获得完全致密的材料^[37], 这归因于 MoSi_2 在 1000 $^\circ\text{C}$ 以上具有良好的塑性, 同时其表面含有 SiO_2 , 在烧结过程中促进液相的形成. 过渡族金属(如 Mo, W 及其化合物等)可以与超高温陶瓷 ZrB_2 和 HfB_2 形成固溶体, 提高材料的烧结性能. 超高温陶瓷粉体表面包覆着氧化物, 氧化物的存在不利于材料的烧结, 因此需加入能消耗这些氧化物的烧结助剂, 提高硼化物的烧结活性. 与热压烧结一样, 通过添加氮化物(如 Si_3N_4 , AlN 等)将其表面的 B_2O_3 消耗掉, 添加碳、碳化物及碳的先驱体(如 B_4C , WC, VC, 酚醛树脂等), 在这些烧结助剂中, B_4C 被认为是最有效的(1200 $^\circ\text{C}$

或以上时即可与 ZrO_2 发生反应), 同时不会对材料的高温力学性能产生消极影响. 碳化物的添加在高温下与 ZrB_2 或 HfB_2 表面的氧化物反应, 降低或消除其表面的氧化物, 添加 2% B_4C (质量百分比)和 1% C (质量百分比)至粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的 ZrB_2 粉体中, 在 1900 $^\circ\text{C}$ 可以获得致密的材料^[38]. 通过球磨方法细化 ZrB_2 粉体粒径至 $0.5 \mu\text{m}$ 以下, 并添加小于 4%(质量百分比)的 B_4C 和/或 C 作为烧结助剂, 可以进一步降低 ZrB_2 的致密化温度, 在 1850 $^\circ\text{C}$ 可获得 98% 以上的致密度, 而添加 8% WC (质量百分比)的 ZrB_2 在 2050 $^\circ\text{C}$ 真空条件下烧结 4 h 后致密度仅为 95%^[39,40]. 无压烧结 ZrB_2 的方法同样可以用于制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 及 $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 基超高温陶瓷复合材料.

2 超高温陶瓷复合材料力学性能

超高温陶瓷复合材料的室温与高温力学性能是该材料使用的关键指标, 表 2 列出了超高温陶瓷材料的室温性能^[5,25,34,41~45]. ZrB_2 和 HfB_2 基超高温陶瓷复合材料弹性模量和硬度与致密度密切相关, 致密的超高温陶瓷复合材料弹性模量在 500 GPa 左右, 硬度在 20 GPa 左右. 超高温陶瓷复合材料的室温弯曲强度与烧结后的材料晶粒尺寸密切相关, 而晶粒尺寸又取决于初始粉体颗粒粒径(包括基体和增强相)、增强相含量和烧结工艺参数. 基体(ZrB_2 或 HfB_2)、增强相(如 SiC)颗粒的细化均对材料的致密化和力学性能有利, 而增强相 SiC 颗粒的细化对超高温陶瓷材料性能影响更显著, 采用 $1 \mu\text{m}$ 以下的 SiC 颗粒增强的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 超高温陶瓷复合材料, 在 1850~1950 $^\circ\text{C}$ 烧结后的弯曲强度可达 1 GPa 左右, 温度过低不利于材料致密化, 而温度过高又会引起晶粒明显长大, 最终导致强度不佳. SiC 的添加对基体 ZrB_2 和 HfB_2 的晶粒长大有明显的抑制作用, 体积含量达到 20% 时对晶粒的长大抑制效果明显, 进一步添加 SiC 对晶粒的长大和强度影响不大. 超高温陶瓷晶粒尺寸与原始粉体颗粒尺寸的大小密切相关, 尤其是 SiC 粒径的尺寸, 原始粉体颗粒尺寸的减小有利于超高温陶瓷晶粒的细化, 超高温陶瓷材料的强度与晶粒尺寸遵循 Hall-Petch 关系式.

$\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 超高温陶瓷复合材料的断裂韧性对粒径的依赖程度较小, 晶粒的细化在一定程度上对韧性的改善具有积极效应, 该材料的断裂韧性一般在 $3.5\sim 5 \text{ MPa m}^{1/2}$. 超高温陶瓷复合材料晶粒形貌

表 2 超高温陶瓷材料的室温力学性能
Table 2 Room temperature mechanical properties of UHTCs

材料组分 (体积百分比)	烧结工艺 (°C, MPa, min)	颗粒尺寸(μm)		弹性模量 (GPa)	硬度 (GPa)	强度 (MPa)	断裂韧性 ($\text{MPa m}^{1/2}$)	烧结后的晶粒尺寸(μm)	
		Zr(Hf)B ₂	SiC					Zr(Hf)B ₂	SiC
ZrB ₂	1900, 30, 30	6.0	—	346	8.7±0.4	351±31	3.5±0.3	6.0	—
ZrB ₂	1900, 32, 45	2.0	—	489	23±0.9	565±53	3.5±0.3	6.0	—
ZrB ₂ -10%SiC	1900, 32, 45	2.0	0.7	450	24±0.9	713±48	4.1±0.3	3.0	—
ZrB ₂ +15%SiC+ 4.5%ZrN	1900, 50, 20	2.0	0.45	467±4	15.6±0.3	635±60	5.0±0.1	3.0	0.8
ZrB ₂ -20%SiC	1900, 32, 45	2.0	0.7	466	24±2.8	1003±94	4.4±0.2	3.0	1.0
ZrB ₂ -20%SiC-6%ZrC (HP)	1850, 30, 60	2.0	1.0	—	19.4±0.4	681±67	5.7±0.2	3.0	1.5
ZrB ₂ -20%SiC-6%ZrC (RHP)	1850, 30, 60	—	—	—	19.9±0.3	652±21	7.3±0.3	3.0	1.5
ZrB ₂ -30%SiC	1900, 32, 45	2.0	0.7	484	24±0.7	1089±152	5.3±0.5	3.0	1.0
ZrB ₂ -30%SiC	1850, 32, 45	2.0	0.7	516±3	20±2	1063±91	5.5±0.3	2.2	1.2
ZrB ₂ -30%SiC	1950, 32, 45	2.0	0.7	507±3	22±2	1060±59	5.2±0.4	2.5	1.7
ZrB ₂ -30%SiC	2050, 32, 45	2.0	0.7	505±2	23±1	854±88	4.3±0.2	3.5	2.0
ZrB ₂ -30%SiC	2050, 32, 180	2.0	0.7	505±1	22±1	804±73	4.5±0.2	4.7	2.7
ZrB ₂ -30%SiC	1850, 32, 45	6.0	0.7	503±6	22±2	888±151	3.9±0.1	2.1	1.5
ZrB ₂ -30%SiC	1950, 32, 45	6.0	0.7	501±1	22±2	770±133	4.0±0.2	3.3	2.5
ZrB ₂ -30%SiC	2050, 32, 45	6.0	0.7	503±1	23±2	720±38	4.3±0.2	3.7	3.1
ZrB ₂ -30%SiC	1900, 32, 45	6.0	0.45	520±7	20.7±1.0	909±136	4.5±0.1	1.2	1.0
ZrB ₂ -30%SiC	1900, 32, 45	6.0	10.0	479±5	17.5±0.4	389±45	4.6±0.1	3.0	6.3
ZrB ₂ -20%SiC-15%石墨	1900, 30, 60	3.0	2.0	—	—	481±28	6.11±0.24	3.0	2.0
HfB ₂ -20%SiC	2200, 32, 45	4.1	1.6	549±8	17±0.7	453±46	4.1±0.2	7.0	5.0
HfB ₂ -30%SiC-2%TaSi ₂	1900, 42, 35	1.7	1.0	489±4	—	665± 75	3.6±0.5	2.0	2.0

的改变对断裂韧性影响显著,反应热压烧结获得的长棒状ZrB₂基体较热压烧结的等轴状ZrB₂基体而言,其断裂韧性有显著提高,达到 7.3 $\text{MPa m}^{1/2}$ 。为了提高超高温陶瓷复合材料的断裂韧性,目前主要有 2 种途径,一种是引入增韧相(如 SiC 晶须、C 纤维、石墨、ZrO₂、延性金属等),另一种是通过微结构设计(如层状结构、纤维独石结构等)来改善,前者提升的幅度比较小,其断裂韧性一般很难达到 8 $\text{MPa m}^{1/2}$,而后者可以超过 10 $\text{MPa m}^{1/2}$ 。

超高温陶瓷复合材料的高温力学性能主要由材料组分、粉体纯度和粒径决定,其高温断裂模式与室温不同,主要是沿晶断裂(图 1),故该材料的高温强度很大程度上取决于晶界的特性。低熔点物质的引入(如 Fe, Ni, ZrSi₂, Al₂O₃, Y₂O₃ 等)对材料的高温力学性能产生显著消极影响,一般在 1000℃以上性能退化严重。采用高纯度原材料粉体制备的超高温陶瓷复合材料的室温强度可以保持到 1500℃几乎没有降低,WC 的引入可以消除 ZrB₂-SiC 表面的氧化物,在 1600℃时强度高达 675 MPa ^[46]。放电等离子烧结

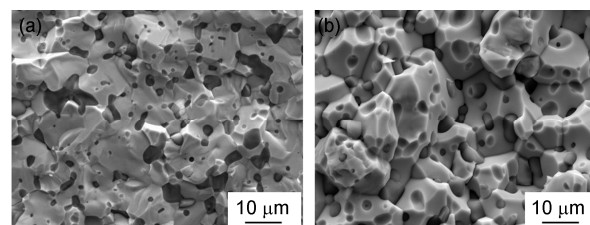


图 1 ZrB₂-15% SiC(体积百分比)超高温陶瓷材料的断口形貌扫描电子显微镜(SEM)图。(a) 室温;(b) 1800℃

Figure 1 The SEM images of fracture morphology of ZrB₂-15vol% SiC UHTC. (a) Room temperature; (b) 1800℃

方法易获得高温强度优异的超高温陶瓷复合材料,其强度可以保持到 1500℃不降低,这是由于在放电烧结初期可以除去或部分除去颗粒表面低熔点的杂质,从而改善晶界特性^[19]。晶粒的细化对室温性能有利,但对高温性能不利,ZrB₂(2 μm)-15% SiC (体积百分比) (0.5 μm)材料在 1800℃的强度为 112 MPa ,强度保持率仅为 12.9%,而 ZrB₂(5 μm)-15%SiC(体积百分比) (2 μm)材料在该温度下为 217 MPa ,强度保持率为 43.4%^[47]。

3 超高温陶瓷复合材料抗热冲击性能

超高温陶瓷复合材料是一种典型的脆性材料,在极端加热环境下很容易发生热冲击失效,导致灾难性破坏,因此改善其抗热冲击性尤为重要.对超高温陶瓷复合材料而言,我们最关注的是裂纹萌生和裂纹扩展,可用热震断裂性参数(R'')和热震损伤性参数(R)表示:

$$R'' = \frac{E\gamma_s}{\sigma_f^2(1-\nu)} = \frac{K_{IC}^2}{2\sigma_f^2(1-\nu)}, \quad (1)$$

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha}, \quad (2)$$

其中, σ_f 为材料的断裂强度, ν 为泊松比, E 为材料的弹性模量, α 为材料的热膨胀系数, γ_s 为断裂表面能, K_{IC} 为材料的断裂韧性.

由式(1)可见,在弹性模量、热膨胀系数和泊松比不变的情况下,提高超高温陶瓷复合材料的强度有利于改善其抗热冲击性能,通过改变 ZrB_2 -20% SiC-10% AlN (体积百分比)超高温陶瓷复合材料的基体原始颗粒的尺寸,将其强度由 749 MPa 提高到 831 MPa,材料的热冲击临界温差由 367 °C 提高到 408 °C^[48].

由于超高温陶瓷复合材料基体 ZrB_2 或 HfB_2 与增强体 SiC 的热膨胀系数差别较大,在高温热压烧结后会产生巨大的热应力对超高温陶瓷抗热冲击性能产生不利影响, ZrB_2 -30%SiC(体积百分比)的强度由 ZrB_2 的 565 MPa 提高到 1090 MPa,而临界热冲击温差几乎没有变化(ZrB_2 和 ZrB_2 -30%SiC(体积百分比)的临界温差分别是 385 和 395 °C^[49]).因此在材料设计时需要考虑降低热应力,如添加 C 纤维、石墨等高熔点软相.通过微结构设计可以大幅度提高超高温陶瓷复合材料抗热冲击性能,如层状结构、纤维独石结构等, ZrB_2 基纤维独石结构超高温陶瓷临界热冲击温差较 ZrB_2 和 ZrB_2 -30%SiC(体积百分比)材料提高了 250%,达到了 1400 °C^[50].

超高温陶瓷复合材料在极端热载荷条件下,裂纹的萌生很多时候是不可避免的,提高裂纹扩展阻力变得尤为重要,由式(2)可知,其数值与 K_{IC}^2/σ_f^2 成正比,因此需要提高 K_{IC}/σ_f 值.添加石墨可以明显提高断裂韧性与强度的比值,热震损伤性参数提高 1 倍以上^[44,51],超过临界热冲击后的残余强度保持率可达到 40%,远高于其他类超高温陶瓷复合材料

(<20%)^[52].超高温陶瓷复合材料在制备或加工过程中很容易产生裂纹等缺陷,这对材料抗热冲击性能产生极为不利的影响,通过对该材料在 1400~1500 °C 进行预氧化,可以弥合材料表面裂纹,同时表面产生的压应力、较低的热导率和换热系数氧化物能进一步改善材料的抗热冲击性能.

4 超高温陶瓷复合材料抗氧化/烧蚀性能和热响应

温度是影响超高温陶瓷材料抗氧化烧蚀性能的最主要影响因素, ZrB_2 在 700 °C 开始发生明显的氧化, 1100 °C 以下生成的氧化层具有良好的抗氧化性能,但温度高于 1200 °C 氧化生成 B_2O_3 会因高蒸气压而大量挥发从而渐失抗氧化保护能力,而 ZrO_2 挥发蒸气压非常低,在高温下很稳定(图 2)^[53].硅化物的引入可以显著提高 ZrB_2 和 HfB_2 的抗氧化烧蚀性能, SiC 的添加对超高温陶瓷抗氧化烧蚀性能和综合性能是最优的,氧化生成的 SiO_2 可覆盖在材料表面和/或填充形成骨架结构 ZrO_2 的孔隙,起到良好的抗氧化保护作用. SiC 的氧化反应相对较复杂(图 3)^[53], SiC 在空气中的惰性向活性氧化转变的温度点为 1734 °C,随着氧分压的降低,温度转变点会显著下降,惰性氧化生成的 SiO_2 在 1850 °C 以下具有良好的抗氧化保护能力,更高的温度下 SiO_2 会因为快速挥发而失效. 10%~30%SiC(体积百分比)的引入可以显著提升超高温陶瓷复合材料的抗氧化烧蚀性能, SiC 体积含量为 20% 左右时在整个温度区间内均具有优异的抗氧化

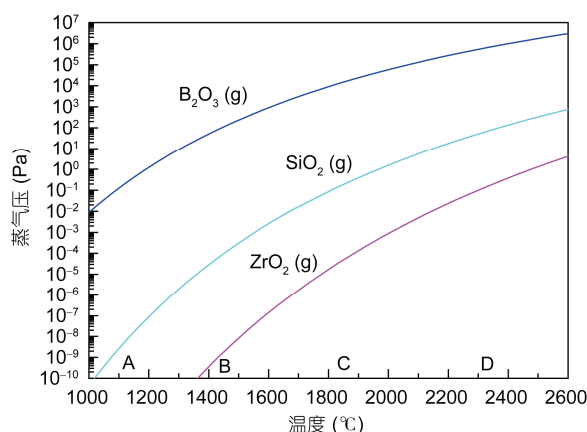


图 2 (网络版彩色)超高温陶瓷氧化物挥发蒸气压相图^[53]

Figure 2 (Color online) Vapor pressure for oxides of UHTC^[53]

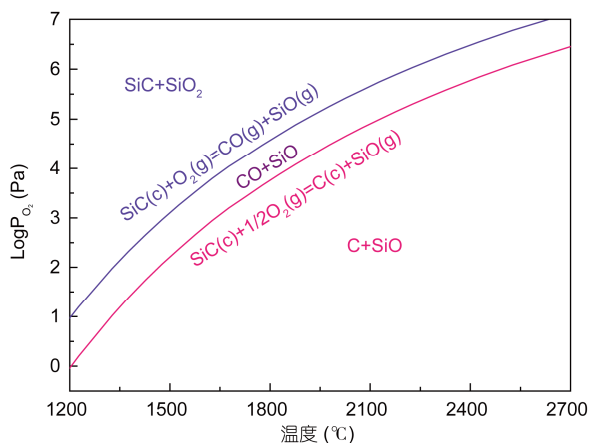


图3 (网络版彩色)SiC的氧化反应模式^[53]

Figure 3 (Color online)Reaction model of SiC^[53]

性能^[54,55]. 超高温陶瓷晶粒的细化对材料的抗氧化性能有利, 晶粒的减小会引起 SiC 晶粒在单位面积上分布均匀度的提高, 从而提高材料抗氧化性能. SiC 晶粒在基体中分布得越均匀, 氧化生成的 SiO_2 在 ZrO_2 分布也越均匀, 这样 SiO_2 更有效地填充孔洞、弥合缺陷从而阻碍氧的进入以至提高材料的抗氧化性能. 不同的添加剂对超高温陶瓷材料抗氧化性能研究表明, Ta 元素的引入对超高温陶瓷复合材料中、低温抗氧化性能非常有利, 在 1800°C 以上对材料的抗氧化性能不利^[56], 而 W 元素的添加改善了超高温陶瓷材料的高温抗氧化性能^[57].

ZrB_2 基超高温陶瓷复合材料的氧化失效主要取决于 2 个临界温度, 即氧化反应内层极限温度 (2066°C) 和氧化外层极限温度 ($\sim 2700^\circ\text{C}$), 当超过一定温度时, 材料的氧化烧蚀速率会提高几个数量级, 转变成活性氧化. 在高温下生成的氧化层为多层结构 (图 4)^[58], 主要由 5 层不同结构组成, 包括: (1) 表层; (2) 较致密的 ZrO_2 层; (3) 多孔氧化层; (4) SiC 耗尽层和 (5) 未反应的本体材料. 超高温陶瓷复合材料作为热防护结构件在 2000°C 以上使用时, 通常在材料表面和内部存在很大的温度梯度, 使得材料可以在超过内层临界温度以上使用. 在相同的高焓、高热流加热环境下, 不同的材料表现出极大的温度差异 ($>500^\circ\text{C}$), 这主要是由在氧化过程中材料表面生成的组分及含量的不同引起的^[59]. 超高温陶瓷复合材料表面温度与气流接触的表面氧化层特性的动态演变密切相关, 而表面氧化层特性的演变取决于材料的组分含量和试验参数 (如热流、焓值、压力、时间), 在

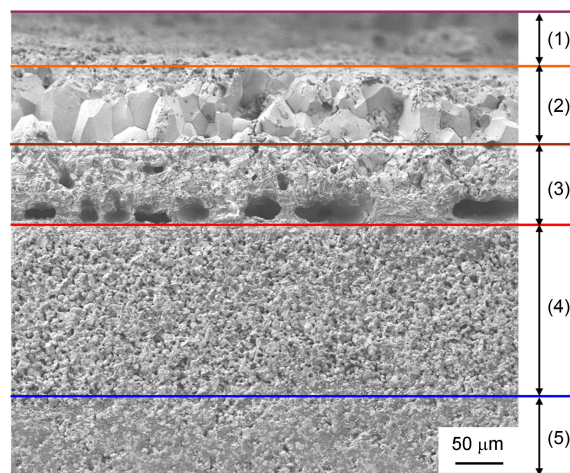


图4 (网络版彩色)2200℃下 ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷材料 SEM 图^[58]

Figure 4 (Color online)SEM image of ZrB_2 -SiC UHTC oxidized at 2200°C ^[58]

高焓、高热流的气动加热环境下, 材料的表面温度很容易发生突变^[60], 尤其是材料表面温度达到 1600°C 或更高, 这是由氧化生成 SiO_2 的挥发导致了氧化层表面催化辐射特性的改变而造成的. 因此, 可以利用超高温陶瓷复合材料的热响应实现对抗氧化烧蚀性能的主动控制.

5 挑战与展望

超高温陶瓷复合材料具有优异的高温综合性能, 然而其较低的损伤容限和抗热冲击性能限制了该材料的工程应用, 未来将通过微结构的设计和控制实现超高温陶瓷复合材料损伤容限和可靠性的大幅度提高, 为超高温陶瓷材料的应用奠定基础. 在诸多超高温陶瓷复合材料强韧化方法中, 碳纤维增强增韧、纤维增强体结构与性能退化的抑制及多尺度增韧将是超高温陶瓷复合材料未来强韧化的主要研究方向. 超高温陶瓷材料很难致密化, 目前烧结机制尚不完全清楚, 尤其是纳米超高温陶瓷材料的烧结, 未来需要深入研究超高温陶瓷材料低温烧结和微结构的精确控制. 超高温陶瓷材料在制备与加工成型过程中很容易引入缺陷, 而该材料是一种典型的脆性材料, 对缺陷非常敏感, 缺陷的无损检测、定量化表征、对材料力学性能与抗热冲击性能的影响及缺陷的控制将是未来研究的重点方向之一. 另外, 不同的超高温陶瓷材料体系在气动加热环境下呈现出明显的温度差异, 而且伴随有温度跃迁或突变现象, 揭示超高温陶瓷材料在气动热环境下表面性能演变规律及与气动热环境的强耦合作

用机制, 对利用和控制材料/环境热响应具有极为重要的意义, 为主动热控奠定了基础.

参考文献

- 1 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
- 2 Guo S Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 995–1011
- 3 Kinoshita M, Kose S, Hamano Y. Hot-pressing of zirconium diboride-molybdenum disilicide mixtures. *Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho*, 1970, 21: 97–108
- 4 Guo S Q, Yang J M, Tanaka H, et al. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 3033–3040
- 5 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
- 6 Dole S L, Prochazka S, Doremus R H. Microstructural coarsening during sintering of boron carbide. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72: 958–966
- 7 Baik S, Becher P F. Effect of oxygen contamination on densification of TiB₂. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70: 527–530
- 8 Monteverde F, Bellosi A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride. *Scr Mater*, 2002, 46: 223–228
- 9 Monteverde F, Bellosi A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂. *Adv Eng Mater*, 2003, 5: 508–512
- 10 Yan Y J, Zhang H, Yin J, et al. Effect of Mo and B₄C as sintering aids on the pressureless sintering and oxidation resistance of ZrB₂-SiC composites (in Chinese). In: China Society of Space Research of Space Materials Professional Committee 2011 Symposium, 2011. 82–88 [闫永杰, 张辉, 殷杰, 等. 烧结助剂 Mo 和 B₄C 对 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷常压烧结和抗氧化性能的影响. 见: 中国空间科学学会空间材料专业委员会 2011 学术交流会议论文集, 2011. 82–88]
- 11 Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 279–288
- 12 Kislii P S, Kuzenkova M A, Zaverukha O V. Sintering process of zirconium diboride with tungsten. *Phys Sinter*, 1971, 3: 29–43
- 13 Kislyi P S, Kuzenkova M A. Regularities of sintering of zirconium diboride-molybdenum alloys. *Soviet Powder Metal Met Ceram*, 1966, 5: 360–365
- 14 Cech B, Oliverius P, Seibal J. Sintering of zirconium boride with activating additions. *Powder Metall*, 1965, 8: 142–151
- 15 Guo S Q, Kagawa Y, Nishimura T. Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 787–794
- 16 Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering system and technology. *Soc Powder Technol*, 1993, 30: 790–804
- 17 Munir Z. The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena. *J Mater Synth Process*, 1993, 1: 3–16
- 18 Shen Z, Johnsson M, Zhao Z, et al. Spark plasma sintering of alumina. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85: 1921–1927
- 19 Bellosi A, Monteverde F, Sciti D. Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering. *Int J Appl Ceram Technol*, 2006, 3: 32–40
- 20 Medri V, Monteverde F, Balbo A, et al. Comparison of ZrB₂-ZrC-SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot-pressing. *Adv Eng Mater*, 2005, 7: 159–163
- 21 Venkateswaran T, Basu B, Raju G B, et al. Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26: 2431–2440
- 22 Mizuguchi T, Guo S, Kagawa Y. Transmission electron microscopy characterization of spark plasma sintered ZrB₂ ceramic. *Ceram Int*, 2010, 36: 943–946
- 23 Guo S Q, Nishimura T, Kagawa Y, et al. Spark plasma sintering of zirconium diborides. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 2848–2855
- 24 Pastor H. Metallic borides: Preparation of solid bodies-sintering methods and properties of solid bodies. In: Matkovich V I, ed. *Boron and Refractory Borides*. New York: Springer-Verlag, 1977. 457–493
- 25 Meléndez-Martínez J J, Domínguez-Rodríguez A, Monteverde F, et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 2543–2549
- 26 Chown J. *Hot Pressing of Zirconium Diboride*. London: The British Ceramic Society Academic Press, 1968
- 27 Fenter J R. Refractory diborides as engineering materials. *Sampe Quart*, 1971, 2: 1–15
- 28 Meerson G A, Gorbunov A E. Activated sintering of zirconium boride. *Inorg Mater*, 1968, 4: 267–270

- 29 Nygren M, Shen Z. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sci*, 2003, 5: 125–131
- 30 Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive synthesis of ZrB_2 -SiC based ultra-high temperature ceramics and powders (in Chinese). *Rare Metal Mat Eng*, 2007, 36: 20–23 [吴雯雯, 张国军, 阚艳梅, 等. ZrB_2 -SiC 基超高温陶瓷(UHTCs)的反应烧结及 SHS 粉体制备. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36: 20–23]
- 31 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
- 32 Chiang Y M, Haggerty J S, Messner R P, et al. Reaction-based processing methods for ceramic-matrix composites. *Am Ceram Soc Bull*, 1989, 68: 420–428
- 33 Qu Q, Han J, Han W, et al. *In situ* synthesis mechanism and characterization of ZrB_2 -ZrC-SiC ultra high-temperature ceramics. *Mater Chem Phys*, 2008, 110: 216–221
- 34 Zhang X, Qu Q, Han J, et al. Microstructural features and mechanical properties of ZrB_2 -SiC-ZrC composites fabricated by hot pressing and reactive hot pressing. *Scr Mater*, 2008, 59: 753–756
- 35 Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Pressureless sintering of zirconium diboride. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 450–456
- 36 Einarsrud M A, Hagen E, Pettersen G, et al. Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 3013–3020
- 37 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
- 38 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
- 39 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
- 40 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
- 41 Monteverde F. Ultra-high temperature HfB_2 -SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J Alloys Compd*, 2007, 428: 197–205
- 42 Gasch M, Ellerby D, Irby E, et al. Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics. *J Mater Sci*, 2004, 39: 5925–5937
- 43 Monteverde F, Bellosi A. Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates. *Solid State Sci*, 2005, 7: 622–630
- 44 Wang Z, Wang S, Zhang X, et al. Effect of graphite flake on microstructure as well as mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB_2 -SiC matrix ultrahigh temperature ceramics. *J Alloys Compd*, 2009, 484: 390–394
- 45 Rezaie A, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC. *J Mater Sci*, 2007, 42: 2735–2744
- 46 Zou J, Zhang G J, Hu C F, et al. Strong ZrB_2 -SiC-WC ceramics at 1600°C. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95: 874–878
- 47 Hu P, Wang Z. Flexural strength and fracture behavior of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800°C. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 1021–1026
- 48 Wang Y, Liang J, Han W, et al. Mechanical properties and thermal shock behavior of hot-pressed ZrB_2 -SiC-AlN composites. *J Alloys Compd*, 2009, 475: 762–765
- 49 Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Thermal shock resistance of ZrB_2 and ZrB_2 -30% SiC. *Mater Chem Phys*, 2008, 112: 140–145
- 50 Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Thermal shock resistance and fracture behavior of ZrB_2 -based fibrous monolith ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 161–166
- 51 Wang Z, Hong C, Zhang X, et al. Microstructure and thermal shock behavior of ZrB_2 -SiC-graphite composite. *Mater Chem Phys*, 2009, 113: 338–341
- 52 Zhang X H, Hu P, Han J C, et al. Study on thermal shock resistance and oxidation resistance of ultra-high temperature ceramics (in Chinese). *Mater China*, 2011, 30: 27–31 [张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料抗热冲击性能及抗氧化性能研究. *中国材料进展*, 2011, 30: 27–31]
- 53 Hu P, Guolin W, Wang Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2 -SiC composites. *Corrosion Sci*, 2009, 51: 2724–2732
- 54 Zhang X H, Hu P, Han J C. Structure evolution of ZrB_2 -SiC during the oxidation in air. *J Mater Res*, 2008, 23: 1961–1972

- 55 Han W B, Hu P, Zhang X H, et al. High-temperature oxidation at 1900°C of ZrB₂-xSiC ultrahigh-temperature ceramic composites. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 3328–3334
- 56 Hu P, Zhang X H, Han J C, et al. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB₂-based ultra-high-temperature ceramics at 1800°C. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 345–349
- 57 Dehdashti M K, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB₂ ceramics. *Corros Sci*, 2014, 80: 221–228
- 58 Han J, Hu P, Zhang X, et al. Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200°C. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 799–806
- 59 Hu P, Gui K, Yang Y, et al. Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-based ultra high temperature ceramic composites. *Materials*, 2013, 6: 1730–1744
- 60 Marschall J, Pejaković D A, Fahrenholtz W G, et al. Temperature jump phenomenon during plasmatron testing of ZrB₂-SiC ultrahigh-temperature ceramics. *J Thermophys Heat Transfer*, 2012, 26: 559–572

Research progress on ultra-high temperature ceramic composites

ZHANG XingHong, HU Ping, HAN JieCai, MENG SongHe & DU ShanYi

School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China

Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) are composed of ZrC, ZrB₂, HfC, HfB₂, HfN and TaC and their melting points are higher than 3000°C. They are a vital class of high temperature structural materials and have attracted a great deal of attention in the past two decades in fundamental research and in technological applications. The ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC UHTC composites, in particular, have excellent oxidation/ablation resistance, moderate thermal shock resistance and high strength retention at elevated temperature. They can survive oxidizing environments at temperatures of 2000°C and higher. These properties make them the most promising materials for use in extreme environments such as hypersonic flight, atmospheric re-entry, and rocket propulsion. ZrB₂-based and HfB₂-based UHTCs have similar oxidation and ablation behaviors however as ZrB₂-based UHTCs are lighter and less expensive, they are used as aerospace materials. Here we provide a comprehensive review of UHTC composites including their preparation, mechanical properties, thermal shock resistance, oxidation/ablation properties and thermal response, with a particular focus on ZrB₂-based UHTCs. UHTCs were generally fabricated by hot pressing, spark plasma sintering, pressureless sintering, reactive hot pressing and sinter forging. Hot pressing is the dominant densification technique for the preparation of UHTCs. The flexural strength of UHTCs decreases with an increase in grain size and it exhibits a strong correlation with the size of the SiC particulates. However, the fracture toughness trend is not consistent with that of strength and therefore the matching of grain size becomes important. UHTCs display plasticity at elevated temperature and their brittle-to-ductile transition temperature (1500°C) strongly depends on the grain size and the purity of the grain boundaries. Catastrophic failure occurs easily during the heating or cooling process. The thermal shock resistance of UHTCs is a major issue for future applications. The methods used to improve the thermal shock resistance of UHTCs are summarized from critical thermal shock temperature and strength retention rate after thermal shock testing points of view. The oxidation behavior of UHTCs significantly depends on the temperature and the temperature limits of the applications of these materials are analyzed. The effect of the additives on the overall performance of the resultant composites as well as the relationship between material composition, microstructure and performance are also discussed in detail. This provides useful insights into effective design principles to optimize the overall structural performance of ultra-high temperature ceramic composites according to special service environments. The remaining challenges and future outlook of this field are also addressed.

ultra-high temperature ceramics, ZrB₂, HfB₂, mechanical properties, thermal shock resistance, oxidation, ablation

doi: 10.1360/N972014-00456