

## 水基流延成型制备 $\text{ZrB}_2$ 和 $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC 复合材料的 微观结构和抗热震性能

吕志翬<sup>1,2</sup>, 江东亮<sup>1</sup>, 张景贤<sup>1</sup>, 林庆玲<sup>1</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 研究了水基流延成型和热压烧结制备的  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC(ZS20)材料的微观结构和抗热震性能. 在 ZS20 材料中分别观察到了 Zr-B-C 和 Zr-B-W 固溶相, 而在  $\text{ZrB}_2$  材料中并未发现有固溶相. 固溶相的形成使得晶格参数减小, 因此 ZS20 材料中  $\text{ZrB}_2$  的衍射峰向高角度偏移. 采用淬火法测得  $\text{ZrB}_2$  和 ZS20 材料的临界热震温度分别为 298℃ 和 306℃, 并将实验值与理论计算值进行比较.  $\text{ZrB}_2$  基体与 SiC 第二相及固溶相之间由于热膨胀系数的差异而在材料内部引入应力, 因而 ZS20 材料抗热震性能的实验值低于理论计算值.

**关 键 词:**  $\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC; 微观结构; 抗热震性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Microstructure and Thermal Shock Resistance of $\text{ZrB}_2$ and $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC Composites from Aqueous Tape Casting

LÜ Zhi-Hui<sup>1,2</sup>, JIANG Dong-Liang<sup>1</sup>, ZHANG Jing-Xian<sup>1</sup>, LIN Qing-Ling<sup>1</sup>, HUANG Zheng-Ren<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The microstructure and thermal shock resistance of  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC (ZS20) composites prepared by aqueous tape casting and hot-pressing were investigated. Zr-B-C and Zr-B-W solid solution phases were formed in ZS20 composites, but not formed in  $\text{ZrB}_2$  samples. The diffraction peaks for  $\text{ZrB}_2$  of ZS20 composites shifted to higher  $2\theta$  values possibly due to the formation of solid solution phases which resulted in a decrease in lattice parameters. The critical thermal shock values for  $\text{ZrB}_2$  and ZS20 were measured to be 298℃ and 306℃ respectively using water quench tests. The thermal shock resistance of  $\text{ZrB}_2$  and ZS20 were also calculated and compared with the experimental data. The results revealed that the measured thermal shock resistance of ZS20 composites was lower than the calculated ones, which might be due to the thermal residual stress in the samples resulted from the difference in thermal expansion coefficient of  $\text{ZrB}_2$  matrix and SiC second phase as well as the solid solutions phases.

**Key words:**  $\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC; microstructure; thermal shock resistance

超高温陶瓷(UHTCs)材料具有高熔点、高模量、高硬度、低饱和蒸汽压以及良好的抗氧化性能等优点, 在新型空间飞行器的热防护系统材料、鼻锥、喷嘴和机翼前缘等承受高温部件具有潜在的应

用<sup>[1-4]</sup>. 在 UHTCs 材料中,  $\text{ZrB}_2$  理论密度相对较低 (6.09g/cm<sup>3</sup>), 在航空航天应用中具有极大的优势, 但是单相  $\text{ZrB}_2$  陶瓷具有韧性低, 抗氧化性和抗烧蚀性差, 以及损伤容忍度低等缺点, 限制了其在高温

收稿日期: 2010-05-17; 收到修改稿日期: 2010-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50772128); 上海市重大基础研究项目(07DJ14001); 上海市浦江人才计划(07PJ14094)

National Nature Science Foundation of China (50772128); Major Fundamental Research Program of Shanghai (07DJ14001); Shanghai Pujiang Program (07PJ14094)

作者简介: 吕志翬(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: lzjxxg@mail.sic.ac.cn

通讯联系人: 江东亮, 中国工程院院士. E-mail: dljiang@sunm.shcnc.ac.cn

结构材料领域的应用. 研究表明, 添加 SiC 可以有效地提高 ZrB<sub>2</sub> 陶瓷的力学性能和抗氧化性能<sup>[5-8]</sup>, 并可通过反应除去 ZrB<sub>2</sub> 颗粒表面的氧化物杂质, 从而有效地促进 ZrB<sub>2</sub> 的烧结致密化<sup>[9]</sup>. 因此, ZrB<sub>2</sub>-SiC 体系已成为 ZrB<sub>2</sub> 基 UHTCs 材料研究的主体.

ZrB<sub>2</sub> 基 UHTCs 材料的脆性较大, 在高速表面热流下, 材料的温度发生突变, 极易发生热震破坏, 因此抗热震性是 ZrB<sub>2</sub> 基 UHTCs 材料一个非常关键的指标. 目前关于 ZrB<sub>2</sub> 基 UHTCs 材料抗热震性能的数据还比较缺乏, 文献报道的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 材料抗热震温度基本在 250~400℃ 之间<sup>[10-12]</sup>.

本课题组前期工作采用水基流延成型的方法分别制备出了结构均匀、柔韧性良好的 ZrB<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷素坯膜<sup>[13]</sup>. 本工作考察了流延膜叠层热压烧结后的 ZrB<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC 陶瓷的微观结构, 并研究了这两种陶瓷的抗热震性能.

## 1 实验过程

### 1.1 主要原料

实验选用的原料有 ZrB<sub>2</sub> 粉体(平均粒径 3.2μm, 氧含量 3.0wt%), SiC 粉体(平均粒径 0.31μm, 比表面积 15.24m<sup>2</sup>/g)和 B<sub>4</sub>C 粉体(平均粒径 0.93μm, 比表面积 10.78m<sup>2</sup>/g).

### 1.2 材料制备

为降低 ZrB<sub>2</sub> 粉体粒径, 首先对 ZrB<sub>2</sub> 粉体进行砂磨处理, 以水为媒介, WC 球为研磨介质, 在 300 r/min 转速下砂磨 2h. 然后对砂磨后的 ZrB<sub>2</sub> 粉体用盐酸处理, pH 值控制在 2 左右. 将处理后的 ZrB<sub>2</sub> 粉、烧结助剂 B<sub>4</sub>C<sup>[14]</sup> 加入到含分散剂的去离子水中, 球磨 24h, 使之分散均匀, 然后加入粘结剂和塑性剂, 继续球磨 8h, 即可制得 ZrB<sub>2</sub> 流延浆料. ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC (ZS20) 流延浆料的制备过程基本与 ZrB<sub>2</sub> 一致. 浆料真空脱泡后经流延成型分别制备出 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 陶瓷素坯膜, 制得的流延膜经切割、叠层后放入模具中, 在真空炉中缓慢升温到 600℃ 并保温 1h 以脱去有机成分.

烧结制度: 以 5℃/min 升温到 1650℃, 保温 1h, 以 10℃/min 升温到 1900℃, 加压 32MPa, 并保温 45min. 烧结过程中, 1650℃ 以下为真空, 1650℃ 以上通入流动氩气保护.

### 1.3 性能表征

用阿基米德排水法测定烧结样品的密度, 样品理论密度采用混合物法则进行计算. 烧结样品抛光后的表面形貌采用 JXA 8100 型电子探针显微镜

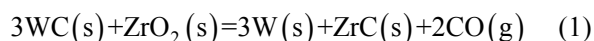
(EPMA)观察, 用显微镜附带的能谱仪(EDS)分析试样组成. 用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2250V)分析烧结体的相组成. 抗热震性能采用淬火-强度测试法. 测试样品尺寸为 2mm×2.5mm×25mm, 单面抛光. 将样品置于马弗炉中加热到设定温度保温 15min, 升温速率为 10℃/min, 然后将样品迅速取出并置于冷水(25℃)中, 然后将样品放在 100℃ 烘箱内烘 1h. 用 Instron-5566 万能材料试验机测试样品的残余三点弯曲强度, 测试时压头移动速率为 0.5mm/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 烧结体的微观结构

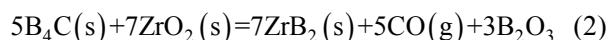
图 1 给出了烧结后 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 样品抛光面的扫描电镜照片和 EDS 能谱分析. ZrB<sub>2</sub> 样品烧结后的相对密度为 97.2%. 从表面形貌照片上并未观测到明显的气孔, 黑色的 B<sub>4</sub>C 相均匀分布在灰色的 ZrB<sub>2</sub> 基体当中. ZS20 样品的相对密度为 99.2%, 说明 SiC 的添加可有效促进 ZrB<sub>2</sub> 的烧结致密化. 其表面同样未观测到明显的气孔, 黑色的 SiC 相均匀分布在灰色的 ZrB<sub>2</sub> 基体当中. ZS20 样品中除了 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 相之外, 还观察到了一种灰白色和一种白色的相, (在图 1 中分别标为“1”和“2”). EDS 能谱分析表明, 这两种相中主要含有 Zr、B、W 和 C 四种元素. 其中灰白色的相中 W 元素较少, C 元素较多; 白色的相中 C 元素较少, W 元素较多.

砂磨过程中, 由于研磨介质的磨损使得 ZrB<sub>2</sub> 初始粉体中引入了 WC. WC 可以与 ZrB<sub>2</sub> 粉体颗粒表面的氧化物反应从而促进 ZrB<sub>2</sub> 的烧结:



根据相图, 反应(1)的产物 W 和 ZrC 都可以与 ZrB<sub>2</sub> 形成固熔体<sup>[15]</sup>. 由于 C 的原子半径(0.084nm)比 B 的(0.093nm)小, W 的原子半径(0.138nm)比 Zr 的(0.157nm)小, 因而 C 可以占据晶格中 B 的位置, W 可以占据晶格中 Zr 的位置, 分别形成 Zr-B-C 固溶相和 Zr-B-W 固溶相. 因此在 ZrB<sub>2</sub>-SiC 烧结样品中形成了灰白色和白色的相.

而在 ZrB<sub>2</sub> 样品中添加了烧结助剂 B<sub>4</sub>C, 其与 ZrO<sub>2</sub> 的反应如下式:



反应(1)和(2)的吉布斯自由能与温度之间的关系如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 反应(2)在~1200℃ 即可发生, 而反应(1)可发生的温度高达~1850℃<sup>[14]</sup>. 即反应(2)优先发生, 这也解释了为何 ZrB<sub>2</sub> 样品中

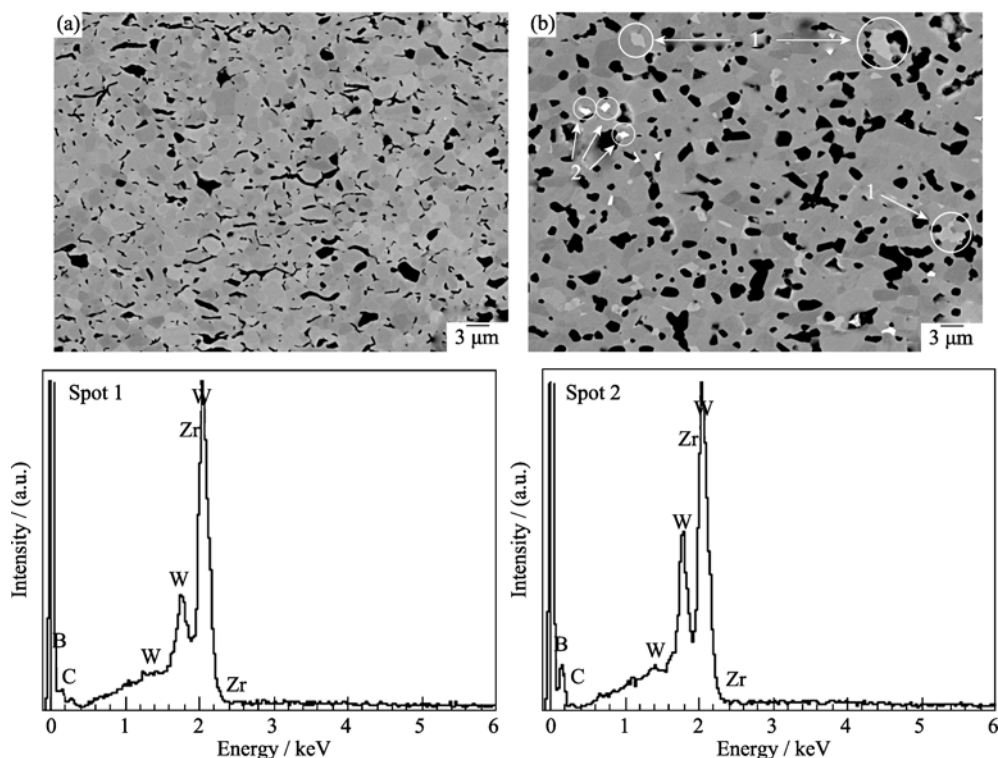


图 1  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC 烧结体表面扫描电镜照片(a)  $\text{ZrB}_2$  (b) ZS20 及 EDS 能谱分析  
Fig. 1 SEM images of (a)  $\text{ZrB}_2$  and (b) ZS20 and EDS analysis

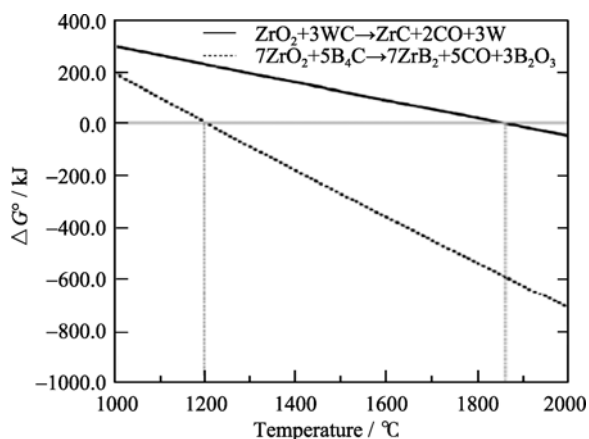


图 2 反应(1)和(2)的吉布斯自由能与温度之间的关系<sup>[14]</sup>  
Fig. 2 Change in Gibbs' free energy as a function of temperature for reactions (1) and (2)<sup>[14]</sup>

未观测到灰白色和白色的固溶相。

图 3 给出了  $\text{ZrB}_2$  和 ZS20 烧结体的 XRD 图谱。从图上可以看出,  $\text{ZrB}_2$  样品中只有  $\text{ZrB}_2$  的衍射峰, 样品中残留的  $\text{B}_4\text{C}$  太少, 因而并未在 XRD 图谱中显示出来。而在 ZS20 样品中,  $\text{ZrB}_2$ 、SiC 和 ZrC 三种相的衍射峰都存在, 这与表面形貌的观测结果是一致的。由于 Zr-B-C 和 Zr-B-W 固溶相的存在, 使得  $\text{ZrB}_2$ -SiC 样品中  $\text{ZrB}_2$  的衍射峰与  $\text{ZrB}_2$  砂磨粉相比向较高  $2\theta$  值偏移了  $0.08^\circ$ , 计算其晶胞参数为  $a=0.31669\text{nm}$ ,  $c=0.35186\text{nm}$ , 与  $\text{ZrB}_2$  砂磨粉的晶胞

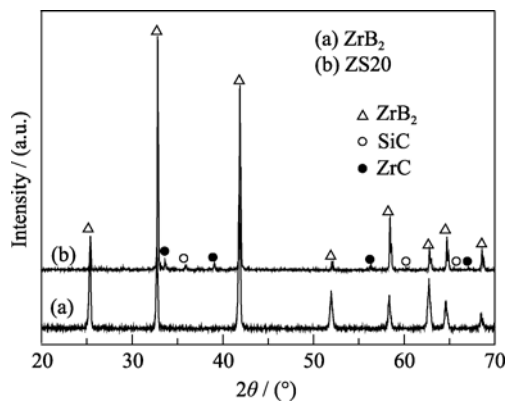


图 3  $\text{ZrB}_2$  和 ZS20 烧结体的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{ZrB}_2$  and ZS20 sintered bodies

参数( $a=0.31695\text{nm}$ ,  $c=0.35281\text{nm}$ )相比, 晶格发生了收缩<sup>[15]</sup>。

## 2.2 $\text{ZrB}_2$ 和 ZS20 材料的抗热震性能

计算材料抗热震性能最基本的公式是:

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} \quad (3)$$

其中,  $\sigma$  是材料的弯曲强度,  $\nu$  是泊松比,  $\alpha$  是热膨胀系数,  $E$  是弹性模量。公式(3)计算得出的热震参数  $R$  表示的是材料在不产生裂纹的前提下所允许发生的最大温度变化。公式(3)成立的前提条件是, 假设材料表面温度变化是瞬间完成的(无限热传导), 即在

材料表面温度没有达到周围环境温度之前, 材料内部温度不发生变化。

ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的室温弯曲强度分别为 546.0 和 791.9MPa, 弹性模量分别为 412.8 和 471.6GPa. ZrB<sub>2</sub> 的理论泊松比和热膨胀系数分别为 0.14 和 6.8×10<sup>-6</sup>/K, SiC 的理论泊松比和热膨胀系数分别为 0.16 和 4.3×10<sup>-6</sup>/K<sup>[16]</sup>, 根据混合法则, 可以计算出 ZS20 材料的泊松比和热膨胀系数, 如表 1 所示. 将这些数据代入公式(3), 可分别计算出 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的  $R_{cal}$  值为 167 和 228℃. 计算结果表明由于具有更高的室温弯曲强度, ZS20 材料的抗热震性能应优于 ZrB<sub>2</sub> 材料。

图 4 给出了 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料在不同温度淬火后残余弯曲强度曲线. 当材料的残余强度降低到室温弯曲强度的 70%时的淬火温度可认为是临界热震

表 1 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的力学性能和计算出的  $R_{cal}$  值  
Table 1 Mechanical properties and calculated  $R_{cal}$  of ZrB<sub>2</sub> and ZS20 materials

Materials	$\sigma$ /MPa	$E$ /GPa	$\nu$	$\alpha$ /(×10 <sup>-6</sup> , K <sup>-1</sup> )	$R_{cal}$ /℃
ZrB <sub>2</sub>	546.0	412.8	0.140	6.8	167
ZS20	791.9	471.6	0.144	6.3	228

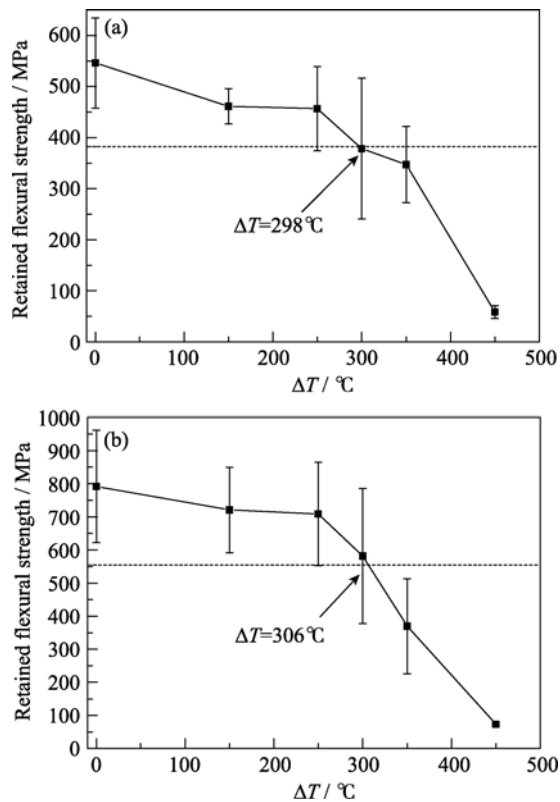


图 4 不同温度下淬火后残余弯曲强度曲线  
Fig. 4 Retained flexural strength of quenched specimens at different  $\Delta T$   
(a) ZrB<sub>2</sub>; (b) ZS20

温度  $\Delta T_{crit}$ . 从图 4 可以看出 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的临界热震温度  $\Delta T_{crit}$  分别为 298 和 306℃. 实验测得的  $\Delta T_{crit}$  比理论计算的  $R_{cal}$  高, 这是因为实际实验中 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料与淬火介质(水)之间的热传导系数( $h$ )并不是无限大, 而是一个有限值. 此外当样品在水中淬火时, 其  $h$  值是在变化的, 因为样品表面会形成气泡或气膜, 这样会改变热传导的机理, 从而减小了热应力, 就如同降低了淬火温度一样<sup>[17-19]</sup>, 因而测得的热震温度比由公式(3)计算出来的结果高。

在实际的热震实验中, 当淬火材料表面温度与淬火介质温度相同时, 材料内部的温度已有一定程度的降低, 因此实际情况下的热震应力和理论计算结果相比更低, 所以在  $R$  值与实验  $\Delta T_{crit}$  值之间需要引入一个衰减参数  $f(\beta)$ <sup>[10]</sup>:

$$\Delta T_{crit} = f(\beta) \cdot R \tag{4}$$

$$f(\beta) = 1 + \frac{B}{\beta} \tag{5}$$

$$\beta = \frac{Lh}{k} \tag{6}$$

其中,  $h$  是表面热导系数,  $L$  是特征长度, 由样品最小尺度控制,  $k$  是热导率,  $B$  是形状因子,  $\beta$  是 Biot 模量. 由于热震样品尺寸是 2mm×2.5mm×25mm, 因此  $L=2\text{mm}$ , 形状因子设定为  $B=4$ , 三种材料的表面热导系数  $h$  都设为 130kW/(m<sup>2</sup>·K)<sup>[11]</sup>, 有报道指出在淬火实验中陶瓷材料表面热传导可高达 200 kW/(m<sup>2</sup>·K)<sup>[20-21]</sup>. Zimmermann 等<sup>[16]</sup>实验测得 ZrB<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub>-30vol%SiC 材料的室温热导率分别为 53 W/(m·K)和 62 W/(m·K), 由此可推算出 ZS20 材料的热导率为 59 W/(m·K). 将这些数据代入公式(5)和(6), 可计算出对应的  $\beta$  和  $f(\beta)$  值, 将  $f(\beta)$  和实验测得的  $\Delta T_{crit}$  代入公式(4), 可计算出 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的实验  $R_{exp}$  值分别为 166℃和 161℃, 如表 2 所示. 将  $R_{exp}$  值与由公式(3)计算出的  $R_{cal}$  值比较, 发现 ZrB<sub>2</sub> 材料  $R_{exp}$  值和  $R_{cal}$  值几乎一致, 而 ZS20 材料的  $R_{exp}$  值比  $R_{cal}$  值低 30%. 这可能是因为 ZrB<sub>2</sub> 基体与 SiC 第二相之间由于热膨胀系数的差异, 烧结后材料内部存在残余热应力, 从而使 ZS20 材料的抗热震性能与理论计算值相比偏低<sup>[11]</sup>. 此外 ZS20 材料中的 Zr-B-C 和 Zr-B-W 固溶相

表 2 ZrB<sub>2</sub> 和 ZS20 材料的  $\beta$ 、 $f(\beta)$ 、 $\Delta T_{crit}$ 、 $R_{exp}$  和  $R_{cal}$  值  
Table 2 Value of  $\beta$ ,  $f(\beta)$ ,  $\Delta T_{crit}$ ,  $R_{exp}$  and  $R_{cal}$  for ZrB<sub>2</sub> and ZS20 materials

Materials	$\beta$	$f(\beta)$	$\Delta T_{crit}$ /℃	$R_{exp}$ /℃	$R_{cal}$ /℃
ZrB <sub>2</sub>	4.9	1.8	298	166	167
ZS20	4.4	1.9	306	161	228

与  $\text{ZrB}_2$  基体同样存在热膨胀系数的差异,因而也可能对材料的抗热震性能产生影响。

### 3 结论

采用水基流延成型和热压烧结工艺制备了  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC (ZS20) 复合材料,其中  $\text{ZrB}_2$  材料相对密度为 97.2%, ZS20 材料相对密度为 99.2%。ZS20 材料中分别形成了一种灰白色的 Zr-B-C 固溶相和一种白色的 Zr-B-W 固溶相,固溶相的形成使得  $\text{ZrB}_2$  晶格参数减小,衍射峰向高角度偏移。采用淬火法测得  $\text{ZrB}_2$  和 ZS20 材料的临界热震温度分别为 298℃ 和 306℃,对其进行修正计算得出两种材料的实际热震参数分别为 166℃ 和 161℃。由于  $\text{ZrB}_2$  基体与 SiC 第二相热膨胀系数的差异,材料内部存在残余应力,从而使 ZS20 材料的实际抗热震参数与理论计算值相比偏低。

### 参考文献:

- [1] Levine S R, Opila E J, Halbig M C, *et al.* Evaluation of ultra high temperature ceramics for aer propulsion use. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(14/15): 2757–2767.
- [2] Morz C. Zirconium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*, 1994, **73**(6): 141–142.
- [3] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2000℃+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 5887–5904.
- [4] Van Wie D M, Drewry Jr D G, King D E, *et al.* The hypersonic environment: required operating conditions and design challenges. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 5915–5924.
- [5] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, *et al.* High strength zirconium diboride-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(6): 1170–1172.
- [6] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(4): 2077–2083.
- [7] Han J, Hu P, Zhang X, *et al.* Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800℃. *Scripta Materialia*, 2007, **57**(9): 825–828.
- [8] Fahrenholtz W G. Thermodynamic analysis of  $\text{ZrB}_2$ -SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(1): 143–148.
- [9] Monteverde F. Beneficial effects of an ultra-fine  $\alpha$ -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of  $\text{ZrB}_2$ . *Applied Physics A*, 2006, **82**(2): 329–337.
- [10] Monteverde F, Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(4): 1130–1138.
- [11] Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Thermal shock resistance of  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$ -30% SiC. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **112**(1): 140–145.
- [12] Zhang X H, Wang Z, Hu P, *et al.* Mechanical properties and thermal shock resistance of  $\text{ZrB}_2$ -SiC ceramic toughened with graphite flake and SiC whiskers. *Scripta Materialia*, 2009, **61**(8): 809–812.
- [13] Lü Z H, Jiang D L, Zhang J X, *et al.* Aqueous tape casting of zirconium diboride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(10): 2212–2217.
- [14] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(5): 1544–1550.
- [15] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Pressureless sintering of zirconium diboride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(2): 450–456.
- [16] Zimmermann J, Hilmas G, Fahrenholtz W, *et al.* Thermalphysical properties of  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$ -SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(5): 1405–1411.
- [17] Kim Y, Lee W, Case E. The measurement of the surface heat transfer coefficient for ceramics quenched into a water bath. *Materials Science and Engineering A*, 1991, **145**(1): L7–L11.
- [18] Singh J, Thomas J, Hasselman D. Analysis of effect of heat-transfer variables on thermal stress resistance of brittle ceramics measured by quenching experiments. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **63**(3/4): 140–144.
- [19] Singh J, Tree Y, Hasselman D. Effect of bath and specimen temperature on the thermal stress resistance of brittle ceramics subjected to thermal quenching. *Journal of Materials Science*, 1981, **16**(8): 2109–2118.
- [20] Fellner M, Supancic P. Thermal shock failure of brittle materials. *Key Engineering Materials*, 2002, **223**: 97–106.
- [21] Wang H, Singh R. Thermal shock behavior of ceramics and ceramic composites. *International Materials Reviews*, 1994, **39**(6): 228–244.