

ZrB₂-HfSi₂ 复相陶瓷显微组织及其核-周结构形成机制

魏志帆, 陈国清, 祖宇飞, 刘 渊, 李明浩, 付雪松, 周文龙

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116085)

摘 要: 近年来, ZrB₂ 作为超高温陶瓷(UHTCs)的代表性材料, 已成为新一代空天飞行器热端部件重要的候选材料体系。然而, 其实际应用受限于材料制备以及复杂构件的加工难题。为此本研究通过引入 HfSi₂ 作为烧结助剂, 优化 ZrB₂ 基 UHTCs 的烧结工艺, 重点解决传统 ZrB₂ 基陶瓷因较低的扩散系数而导致致密化困难的难题。研究聚焦于核-周结构硼化物的形成机制以及其对 ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷致密化的辅助作用。采用 1600 °C 热压烧结制备了 ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷, 结果表明, 在烧结过程中, HfSi₂ 相软化能够有效填充颗粒间隙, 从而实现 ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷的低温烧结。同时, 在保温阶段, Hf 与 Zr 原子通过溶解-再沉淀机制形成具有核-周结构的 ZrB₂/(Zr,Hf)B₂, 促进了烧结粉体之间的物质交换, 从而加速了 ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷的致密化。此外, 该结构主要由核心 ZrB₂ 及其周边(Zr,Hf)B₂ 组成, 具有完全共格界面(P6/mmm 六方结构), 晶格失配度低(<5%), 界面稳定。ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷的抗压强度、显微硬度以及断裂韧性分别为(1333±83) MPa、(15.86±0.72) GPa 以及(2.01±0.36) MPa·m^{1/2}。该陶瓷主要表现为典型的沿晶断裂形式, 只有少数解理面上出现核-周结构特征。本研究为实现 UHTCs 低温烧结提供了重要的参考价值。

关 键 词: ZrB₂-HfSi₂ 陶瓷; HfSi₂ 烧结助剂; 致密化; 核-周结构; 共格界面

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0817-09

ZrB₂-HfSi₂ Ceramics: Microstructure and Formation Mechanism of Core-rim Structure

WEI Zhifan, CHEN Guoqing, ZU Yufei, LIU Yuan, LI Minghao, FU Xuesong, ZHOU Wenlong

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China)

Abstract: In recent years, ZrB₂, as a representative material of ultra-high temperature ceramics (UHTCs), has become an important candidate material system for components of new generation aerospace vehicles. However, its practical application is limited by difficulties in material preparation and processing of complex components. This study aims to optimize sintering process of ZrB₂-based UHTCs by introducing HfSi₂ as a sintering aid, specifically addressing the challenge of densification caused by low intrinsic diffusion coefficient of traditional ZrB₂ ceramics. The research focuses on elucidating formation mechanism of core-rim structured borides and their role in enhancing densification of ZrB₂-HfSi₂ ceramics. Dense ZrB₂-HfSi₂ ceramics were successfully fabricated *via* hot-press sintering at 1600 °C. The results reveal that softening of HfSi₂ phase during sintering effectively fills interparticle gaps, thereby facilitating low-temperature densification. Furthermore, during the holding stage, interdiffusion of Hf and Zr atoms through a dissolution-reprecipitation mechanism facilitates formation of a core-rim structured ZrB₂/(Zr,Hf)B₂

收稿日期: 2025-02-17; 收到修改稿日期: 2025-03-20; 网络出版日期: 2025-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(52075073) National Natural Science Foundation of China (52075073)

作者简介: 魏志帆(1993-), 男, 博士. E-mail: 424380067@qq.com

WEI Zhifan (1993-), male, PhD. E-mail: 424380067@qq.com

通信作者: 陈国清, 教授. E-mail: gqchen@dlut.edu.cn

CHEN Guoqing, professor. E-mail: gqchen@dlut.edu.cn

composite. This core-rim structure consists of ZrB_2 core encased by a $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ rim, characterized by a fully coherent interface (hexagonal $\text{P6}/\text{mmm}$ symmetry) with a low lattice mismatch ($<5\%$), ensuring interfacial stability. The ZrB_2 - HfSi_2 ceramic exhibits a compressive strength of (1333 ± 83) MPa, a Vickers hardness of (15.86 ± 0.72) GPa, and a fracture toughness of (2.01 ± 0.36) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The ZrB_2 - HfSi_2 ceramic demonstrates typical intergranular fracture behavior, with only a limited number of cleavage planes displaying core-rim structural features. These findings provide critical insights into low-temperature sintering of UHTCs and underscore potential of core-rim structures in advancing the preparation of high-performance ceramics.

Key words: ZrB_2 - HfSi_2 ceramic; HfSi_2 sintering aid; densification; core-rim structure; coherent interface

近年来,随着航空航天技术的不断进步,可重复性使用的跨大气层超音速飞行器逐渐成为国内外的研究热点。 ZrB_2 基超高温陶瓷因其高熔点($>3000\text{ }^\circ\text{C}$)、优异的热导率($65\sim 135\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、低热膨胀系数($\sim 6.8\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)及良好的抗氧化性,成为超高温领域的理想候选材料^[1-3]。然而, ZrB_2 的晶体结构中强共价键主导的化学键合特性使其原子扩散系数较低,传统烧结工艺需在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上并结合高温高压(如热压或火花等离子烧结)才能实现致密化^[4]。这不仅能耗高,还可能引发晶粒的异常生长,从而损害材料的力学性能。因此,如何通过工艺优化实现 ZrB_2 的低温高效致密化,成为该领域的研究重点。

为突破 ZrB_2 等 UHTCs 的烧结瓶颈,研究者们提出了引入烧结助剂的策略,通过液相形成、杂质去除或晶界活化等机制降低烧结温度并提升致密度^[5]。常用的烧结助剂包括高温难溶金属(如 Ni 、 Mo)^[6-9]、碳化物(如 SiC 、 B_4C 、 WC)^[10-14]、氮化物(如 AlN 、 Si_3N_4 、 HfN)^[15-17]以及硅化物(如 MoSi_2 、 TiSi_2 、 TaSi_2)^[18-20]。尤其是过渡金属硅化物能够通过软化-流动机制填充孔隙,加速烧结过程中的物质迁移,促进颗粒重排,提高陶瓷的致密性。另外,该类硅化物能为 ZrB_2 陶瓷提供玻璃状硼酸盐表层,增强其在高温下的抗氧化能力,氧化抗性提高到约 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[21-22]。近期研究表明,在 UHTCs 中引入过渡金属硅化物(如 MoSi_2 等)会形成核-周结构^[23-24],该过程可在一定程度上提高陶瓷在烧结过程中的物质迁移能力,改善陶瓷的烧结性能。值得关注的是,由于 Hf 与 Zr 的原子半径(Hf : $1.58\text{ \AA}$, Zr : $1.60\text{ \AA}$)相近,有望通过固溶效应降低扩散势垒,而 HfSi_2 的软化行为也能对孔隙填充提供帮助。

基于上述背景,本研究提出以 HfSi_2 为烧结助剂,通过核-周结构协同致密化机制来优化 ZrB_2 陶瓷的低温烧结工艺,制备 ZrB_2 - HfSi_2 陶瓷。研究聚焦于核-周结构硼化物的形成机制及其对 ZrB_2 - HfSi_2 陶瓷致密化的辅助作用,特别是核-周

结构硼化物的界面形成情况以及陶瓷的致密化过程。本研究有望为 UHTCs 的致密化及微观结构设计提供了新范式 and 重要参考价值。

1 实验方法

1.1 原材料及制备方法

选用粒径约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的六方晶体 ZrB_2 和粒径约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的正交晶体 HfSi_2 商业陶瓷粉体为原料,纯度均大于 99.5% 。将体积分数 40% 的 HfSi_2 陶瓷粉体与 ZrB_2 粉体在氩气环境下,通过行星球磨机以 $10:1$ 的球料比进行球磨,转速为 $400\text{ r}/\text{min}$,球磨时间为 1 h ,最终得到 ZrB_2 - $40\%\text{HfSi}_2$ 混合粉体。随后,通过热压烧结在真空环境下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 60 min ,最终随炉冷却至室温,获得直径 20 mm 的 ZrB_2 - HfSi_2 陶瓷。在热压烧结过程中,各项参数由热压机实时记录。

1.2 材料显微组织及性能表征

利用日本电子 IT800-SHL 型扫描电子显微镜(SEM)表征 ZrB_2 - HfSi_2 陶瓷的显微组织。使用牛津公司的电子背散射衍射探测仪(EBSD, Symmetry S2 Detector)研究试样的微观结构。借助牛津公司提供的 AZtecCrystal 软件分析 EBSD 数据。采用 Empyrean 型和 D8 Advance 型 X 射线微区衍射仪(XRD)对试样表面进行常规物相分析和微区物相分析,并结合能谱仪(EDS)分析元素含量,判断 ZrB_2 - HfSi_2 陶瓷试样的物相。

场发射透射电镜(TEM, JEOL JEM-F200)配备了扫描透射型电子显微镜(STEM)、EDS、高角度环形暗场像(HAADF)等附件,能采集 TEM 明场、暗场和高分辨像,并能进行选区电子衍射(SAED)和 EDS 分析。选用 FEI Helios G4 UX 型双聚焦离子束设备切割 TEM 试样,切割完成的试样在 TEM 表征之前保存于真空干燥箱中。

采用 HV-1000A 型维氏硬度计(莱州华银检测仪

器有限公司)对各试样进行显微硬度测试, 载荷为 1 kgf, 保持时间为 10 s, 每个试样测试 5 次, 结果取平均值。采用纳米压痕仪(100BA-1C, MTS 美国)对试样核壳结构的硬度进行表征, 加载速度为 10 nm/s, 加载深度为 1 μm , 分别在外壳位置以及核心位置各取 5 个点, 计算平均值作为实验结果。本研究采用压痕法测试复合材料的断裂韧性, 并建立压痕裂纹长度与材料在压缩状态下的主要性能之间的关系。根据 Niihara^[25]的研究, 材料的断裂韧性(K_{IC})可以通过式(1)计算。

$$\left(\frac{K_{\text{IC}} \phi}{H_v \beta^2} \right) \left(\frac{H_v}{E} \phi \right)^{\frac{2}{5}} = 0.035 \left(\frac{\gamma}{\beta} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

式中, β 为压痕对角线半长, γ 为裂纹长度, ϕ 为约束系数(≈ 3), E 为材料的弹性模量, H_v 为硬度。

利用万能试验机(UTM5105, 珠海苏科特电气设备有限公司, 中国)进行压缩试验, 加载速率为 0.36 mm/min(应变速率为 10^{-3} s^{-1})。压缩试样为直径 3 mm、高 6 mm 的圆柱体。为了提高统计的可信度, 每个试样测试 3 次, 取其平均值作为结果。其中 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的弹性模量由拟合压缩应力-应变曲线中的弹性段斜率计算得到。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷致密度

由于烧结试样的收缩为单向过程, 利用收缩数据可计算相对密度(η_r)与温度的关系。给定温度(T)下的密度(ρ_T)可通过公式(2)计算得出^[26]。

$$\rho_T = \frac{H_f}{H_T} \rho_f \quad (2)$$

其中, H_f 和 H_T 分别为试样烧结后的最终高度和在温度 T 时的高度; ρ_f 为最终密度, 采用阿基米德法测

量。通过公式(3)可以计算得到样品的相对密度。

$$\eta_r = \frac{\rho_T}{\rho_{\text{theo}}} \quad (3)$$

其中, ρ_{theo} 为试样的理论密度, 可以表示为:

$$\rho_{\text{theo}} = v_1 \rho_1 + v_2 \rho_2 + v_3 \rho_3 \quad (4)$$

其中, v_1 、 v_2 和 v_3 以及 ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 分别为 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷显微组织中 ZrB_2 、 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 的体积分数以及理论密度。

如图 1(a)所示, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷相对密度 η_r 与温度的关系曲线显示, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的烧结收缩始于 1300 $^{\circ}\text{C}$, 由于该材料含有较多低熔点的 HfSi_2 , 样品收缩速率较快。 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷在 1530 $^{\circ}\text{C}$ 几乎达到完全致密, 相对密度约为 99.46%。相比于其他烧结工艺下的 ZrB_2 基陶瓷(图 1(b))^[27-34], 具有一定的工艺优势。

2.2 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷显微组织分析

如图 2 所示, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的 XRD 图谱表明其主相为 ZrB_2 。在高角度位置, ZrB_2 衍射峰出现了分裂现象, 并且随着 HfSi_2 添加量增加, ZrB_2 衍射峰向右偏移约 0.2 $^{\circ}$ (与标准 ZrB_2 衍射峰(PDF# 03-065-8704 相比)。这表明, 在烧结过程中, ZrB_2 相的晶格发生了畸变, 部分 ZrB_2 相转变为 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 固溶体相^[34]。基于 Vegard 规则(式(5)), 可以初步计算固溶体晶格常数: $a=3.1569 \text{ \AA}$, $c=3.5234 \text{ \AA}$ 。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

其中, h 、 k 、 l 分别为 XRD 图谱中相应衍射峰的米勒指数, d 为相应晶面的晶面间距, a 、 c 分别为晶格常数。

ZrB_2 相的晶格常数分别为 $a=3.1690 \text{ \AA}$ 和 $c=3.5300 \text{ \AA}$ (PDF# 34-0423)。这说明通过掺杂 HfSi_2 引入 Hf 原子后, 六方晶系的 ZrB_2 相晶胞发生了收

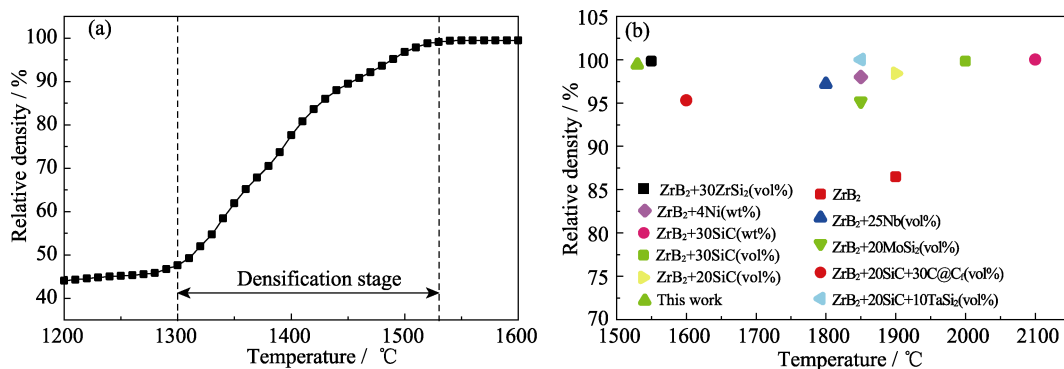
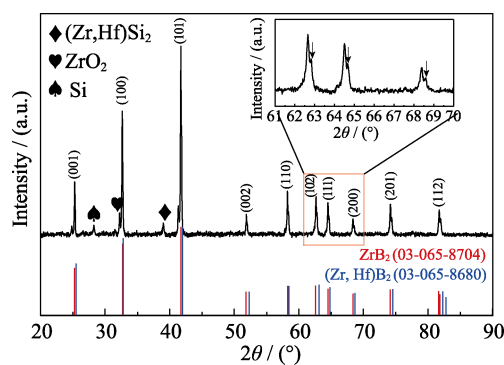


图 1 (a) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷致密化曲线; (b) 其他 ZrB_2 基陶瓷的烧结温度及相对密度^[27-34]
Fig. 1 (a) Densification curve of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic; (b) Sintering temperature and relative density of other ZrB_2 based ceramics^[27-34]

图 2 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic

缩。同时, 由于 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷在烧结过程中的保温温度接近晶界相 HfSi_2 的熔点, 因此其活化能较高。在高温高压条件下, 晶间处的 Hf 原子通过扩散置换 ZrB_2 晶格中的 Zr 原子, 而被置换的 Zr 原子扩散至晶界处, 形成 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 。此外, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的 XRD 图谱中还出现了 Si 的衍射峰。

如图 3 所示, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的显微组织呈现较

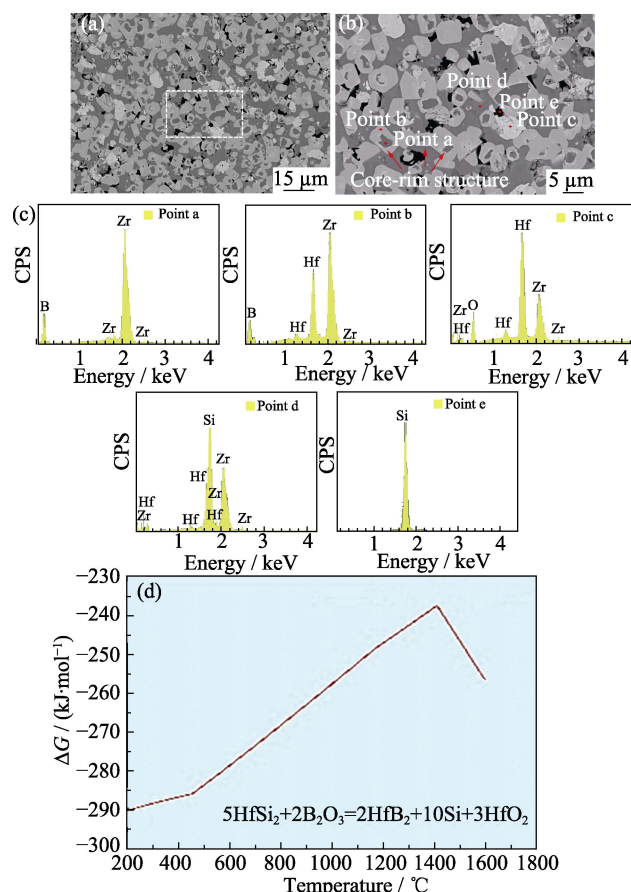
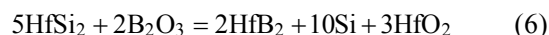


图 3 (a, b) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的显微组织(a)及其局部放大图(b); (c) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的 EDS 结果; (d) 反应(6)的吉布斯自由能

Fig. 3 (a) Microstructure and (b) partial enlarged microstructure of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic; (c) EDS results of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic; (d) Gibbs free energy of the reaction (6)

为明显的核-周结构, 该结构由两种不同衬度的区域组成: 深灰色核心区域为 ZrB_2 相(点 a), 而浅灰色外壳为 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 固溶体相(点 b)。此外, 硼化物晶间相处还存在氧化物相 $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ (点 c)和硅化物相 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ (点 d), 以及少量深黑色 Si 相(点 e)。陶瓷中少量的氧化物主要来源于起始粉末中的氧杂质或在粉末处理过程中引入的氧污染。硅化物中 Si、Zr、Hf 元素的原子分数分别为 67.13%、29.01%、3.86%, 表明在原来添加的 HfSi_2 中大部分 Hf 原子被 Zr 原子占据, 最终形成了 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 固溶体。EDS 分析发现, 核-周结构中 Hf 元素浓度差异显著, 在周边层为 15.84%, 核心区域为 0.5%。核心区域的 ZrB_2 相在结构和形貌上较为圆整, 而在周边层的 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 固溶体相则多呈现板条状。硅化物相以不规则形貌填充在核-周结构的晶界处, 这种晶间填充方式也表明其在高温下可能具有一定的延展性。

一般而言, 原始 ZrB_2 颗粒在前处理过程中会夹杂 B_2O_3 氧化物。随着温度升高至约 700°C , B_2O_3 会形成熔融的 B_2O_3 玻璃相, 覆盖在颗粒表面并与掺杂的 HfSi_2 相互作用。如图 3(d)所示, B_2O_3 与 HfSi_2 在 $700\sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结过程中的吉布斯自由能始终处于负值, 因此反应(6)^[35]能够在陶瓷烧结过程中向右进行:

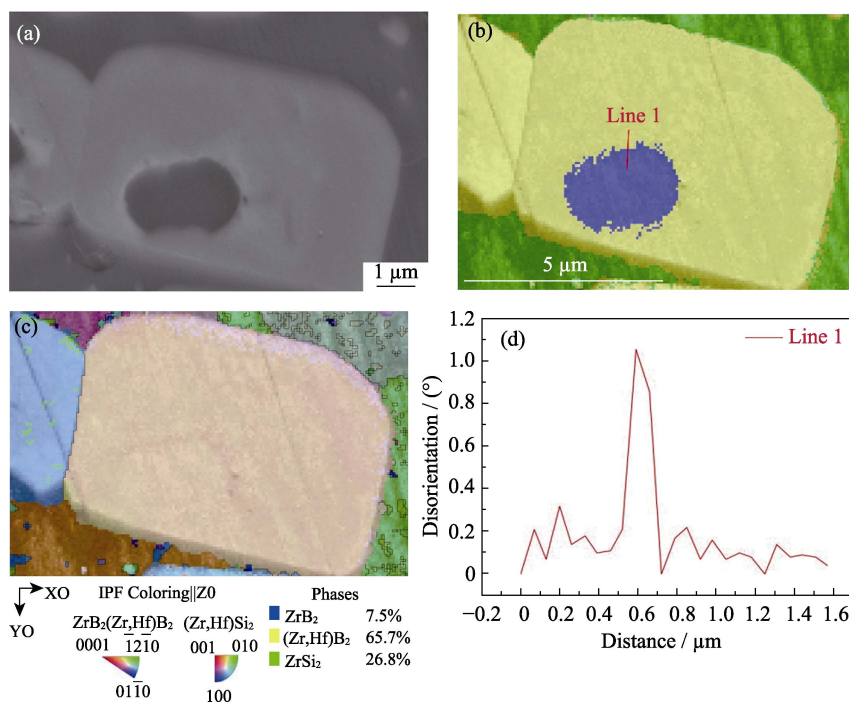


由于 Si 的熔点(1420°C)低于热压过程中的峰值温度, 当温度升高到 1420°C 时, 熔融 Si 加速了 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的致密化过程。少量低熔点 Si 一方面能够在一定程度上降低 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的烧结温度, 但另一方面会降低材料的高温性能。

2.3 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷核-周结构形成机制及其致密化机理

图 4 为 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷核-周结构的 EBSD 分析图。由图 4(b)可知, 核-周结构中的核心为六方结构的 ZrB_2 相, 而周边为六方结构 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 相, 后者完整包裹核心部分。核心 ZrB_2 相占据核-周结构晶体的 29%。从核-周结构的反极图(Inverse Pole Figure, IPF)(图 4(c))可以看出, 核心 ZrB_2 相以及周边 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 相之间没有明显的取向差异, 晶体取向一致。为量化核-周结构的取向差异, 测量了界面位置的取向度角差, 结果如图 4(d)所示。界面最大取向度角差小于 2° , 可初步判定该核-周结构的界面为共格界面。

如图 5(a)所示, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 复合材料的 STEM 照片及元素分布显示了存在 Hf 元素含量差异的核-周结构。图 5(b)展示了核-周结构界面处的显微组织及

图 4 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷核-周结构的 EBSD 分析图Fig. 4 EBSD analysis diagrams of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic with core-rim structure

(a) Core-rim structure microstructure; (b) Phase distribution of core-rim structure; (c) IPF of core-rim structure; (d) Orientation angle difference of interface position

SAED 图案, 对应的衍射光斑的晶带轴分别为 $[10\bar{1}1]_{\text{ZrB}_2}/[10\bar{1}1]_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 。核心 ZrB_2 相的衍射光斑 SAED 1 与周边 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 相的衍射光斑 SAED 2 一致, 界面处的衍射光斑 SAED 3 也表现出一致性。图 5(c) 为图 5(b) 中界面选取位置的 HRTEM 照片(晶带轴为 $[10\bar{1}1]_{\text{ZrB}_2}$)。界面区域 A 为 ZrB_2 , 其副图显示晶面间距分别为 0.213 nm ($(1\bar{1}01)$ 晶面) 以及 0.209 nm ($(0\bar{1}11)$ 晶面)。而界面区域 B 为 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$, 其副图晶面间距分别为 0.216 nm ($(1\bar{1}01)$ 晶面) 以及 0.213 nm ($(0\bar{1}11)$ 晶面)。

一般而言, 界面两侧材料之间的界面结合类型可以通过计算两侧近乎平行的晶格平面的失配度来确定。失配度的计算公式如下^[36]:

$$\lambda = \frac{|d_1 - d_2|}{d_2} \times 100\% \quad (7)$$

$$d = d_0 \times \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (8)$$

其中, λ 为界面失配度, d_1 为界面一侧较大的晶面间距, d_2 为界面一侧较小的晶面间距, d_0 为衍射图样中两点之间的距离, h 、 k 、 l 是 d 对应的晶面指数。通常, 当失配度小于 5% 时, 为完全共格界面^[37]; 当失配度在 5%~25% 之间时, 为半共格界面; 当失配率大于 25% 时, 为非共格界面。

在本研究中, 两相之间的晶面平行关系为 $(1\bar{1}0\bar{1})_{\text{ZrB}_2}/(1\bar{1}0\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 且 $(01\bar{1}\bar{1})_{\text{ZrB}_2}/(01\bar{1}\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 。计算结果(表 1)表明, 两相界面 $(1\bar{1}0\bar{1})_{\text{ZrB}_2}/(1\bar{1}0\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 的失配度测量值仅为 1.4%, 属于完全共格界面。

如图 6(a) 所示, $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 与 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 界面处的显微组织以及衍射光斑 SAED 1 对应的晶带轴为 $[101]_{(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2}$ 。HRTEM 结果(图 6(b))显示, 在界面一侧区域 A 中, 含有少量 Hf 原子(3.86%)的正交结构 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 固溶体相的实测 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面间距为 0.260 nm, 与 ZrSi_2 在 $\{111\}$ 晶面族的晶面间距理论值 0.258 nm 接近, 而 $(0\bar{2}0)$ 晶面间距的实测值为 0.730 nm, 相较于 ZrSi_2 在 $\{020\}$ 晶面族的晶面间距理论值 0.734 nm 偏低。这表明 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 固溶体相中出现微小的晶格畸变。在界面另一侧区域 B 中, HCP 结构的 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 的 $(01\bar{1}1)$ 晶面间距测量值为 0.214 nm, 与其 $\{101\}$ 晶面族的理论值 0.215 nm 接近; $(\bar{1}102)$ 晶面间距测量值为 0.146 nm, 与 $\{102\}$ 晶面族的理论值 0.148 nm 接近。该界面处存在较多位错缺陷, 且界面两侧的晶面未呈平行位相关系。失配度计算结果(表 1)显示, $(01\bar{1}1)_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 与 $(0\bar{2}0)_{(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2}$ 的失配度达到 228.5%, 而 $(\bar{1}102)_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$ 与 $(1\bar{1}\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2}$ 的失配度达到 78.1%。由此可确定 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 与 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 之间的

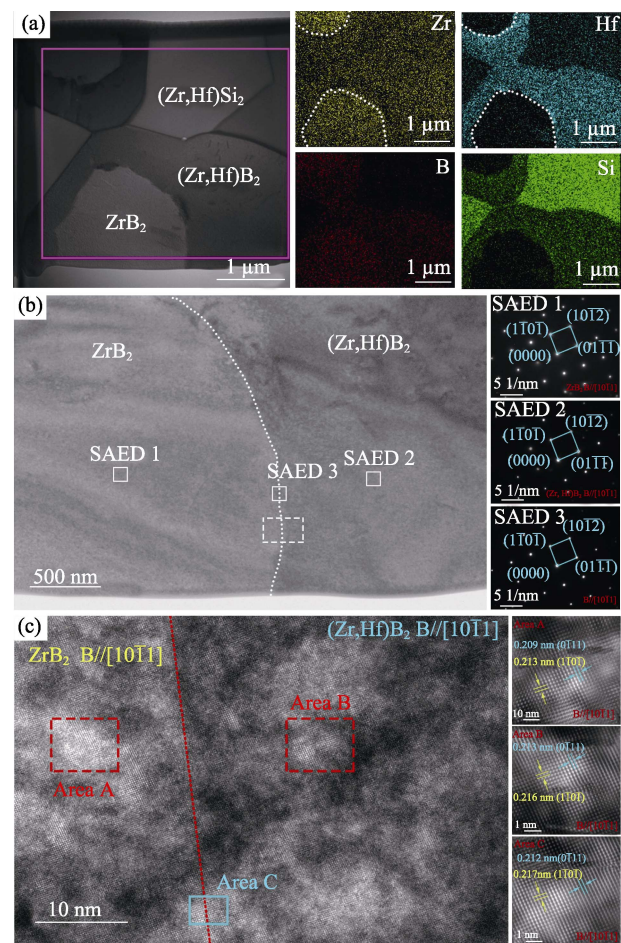


图 5 (a) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的 STEM 照片及其元素分布图; (b) 核-周结构界面处的显微组织及 SAED 图案; (c) 图 5(b) 中界面选取位置的 HRTEM 照片

Fig. 5 (a) STEM image and element distribution of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic; (b) Microstructure at the interface of core-rim structure and SAED patterns; (c) HRTEM images of the selected interface position in Fig. 5(b)

界面为非共格界面, 且 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 在该界面处存在较多缺陷。

有关核-周结构的研究结果^[38-39]表明, 核-周结构的形成主要源于烧结过程中原始粉末的双溶性(溶质在核心和边缘的溶解度差异), 并且由烧结过程中

溶质金属原子的溶解-再沉淀机制驱动; 核心部分源自原始粉末表面熔化后的残余, 而边缘区域则通过瞬态液相(Transient Liquid Phase, TLP)形成, 并富集溶质金属原子。

图 7 展示了核-周结构界面的形成机理。当温度达到 1600 °C 进入保温阶段时, 接近 HfSi_2 的熔点, 使原子在 ZrB_2 界面处具有较高活性。在热压烧结过程中, 低熔点添加相 HfSi_2 与主相 ZrB_2 发生反应, 形成基于硅硼化物的瞬态液相(Zr-Hf-B-Si)。在此过程中, 原始 ZrB_2 颗粒的表面部分溶解于瞬态液相, 从而形成富 Zr 的液相环境。未完全溶解的 ZrB_2 颗粒内部保留为核心, 其成分接近初始 ZrB_2 , 而溶质原子 Hf 的溶解度较低。初期阶段, ZrB_2 表面熔化, Hf 部分溶解于瞬态液相, 形成核心。Hu 等^[38]研究指出, 瞬态液相中金属溶质的高流动性有助于边缘稳定生长, 而保留下来的 B 扩散速率较慢, 控制着固态硼化物的生长速率, 导致边缘缓慢生长, 而金属溶质在液相中的快速扩散, 使其优先在边缘处形成溶度梯度。中期阶段, Hf 溶质通过瞬态液相扩散至未熔的 ZrB_2 核表面, 再沉淀形成 Hf 溶度高的 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 周边层。后期阶段, 剩余的富 Zr 瞬态液相沉淀形成 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 相, 最终形成 $\text{ZrB}_2\text{-(Zr,Hf)B}_2\text{-(Zr,Hf)Si}_2$ 的层级关系。

由于 Hf 的原子半径(1.59 Å)与 Zr 的原子半径(1.60 Å)相近, 新生成的 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 固溶体与原始 ZrB_2 具有相似的结构, 并且受溶解-再沉淀过程控制, $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 固溶体沿着 ZrB_2 晶粒生长, 从而导致 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 界面失配度很低, 形成完全共格界面。

综上所述, 烧结过程中溶质 Hf 原子的溶解-再沉淀过程驱动了 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构的形成。一方面, 烧结过程中的 (Zr-Hf-B-Si) 瞬态液相通过表面熔化和毛细作用促进了致密化; 另一方面, $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构又促进了陶瓷在烧结过程中的物质迁移, 增强了陶瓷的烧结性能。图 8 显

表 1 晶面间距及失配度的测量值和理论值

Table 1 Measured and theoretical values of the interplanar spacing and misfit ratio

Crystalline plane	Plane spacing measured/theoretical value	Crystalline plane	Plane spacing measured/theoretical value	Mismatch ratio measured/theoretical value	Interface
$(1\bar{1}0\bar{1})_{\text{ZrB}_2}$	0.213/0.216 nm	$(1\bar{1}0\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$	0.216/0.215 nm	1.4%/0.4%	Common lattice interface
$(01\bar{1}\bar{1})_{\text{ZrB}_2}$	0.209/0.216 nm	$(01\bar{1}\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$	0.213/0.215 nm	1.9%/0.4%	Common lattice interface
$(01\bar{1}1)_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$	0.214/0.215 nm	$(0\bar{2}0)_{(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2}$	0.730/0.734 nm	228.5%/243.4%	Noncommon lattice interface
$(\bar{1}102)_{(\text{Zr,Hf})\text{B}_2}$	0.146/0.148 nm	$(1\bar{1}\bar{1})_{(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2}$	0.260/0.258 nm	78.1%/74.3%	Noncommon lattice interface

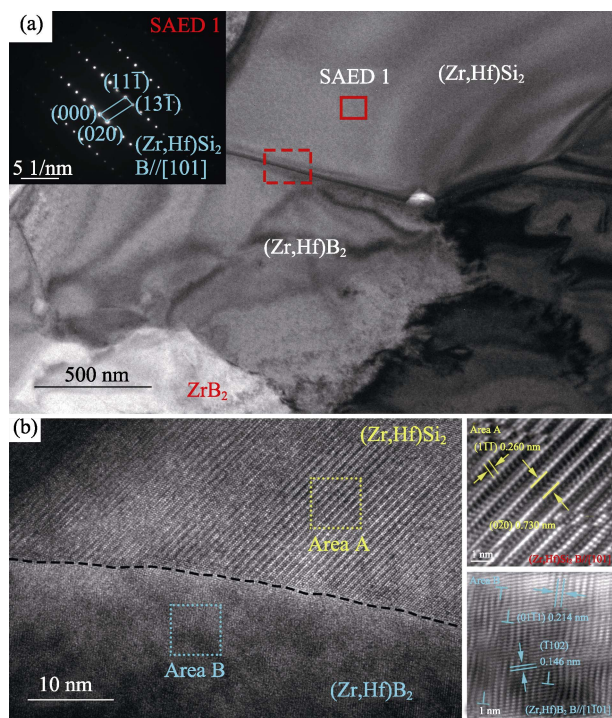


图 6 (a) $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 界面处的显微组织及 SAED 图案; (b)图 6(a)中界面选取位置的 HRTEM 照片

Fig. 6 (a) Microstructure at the interface of $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ and SAED patterns; (b) HRTEM images of the selected interface position in Fig. 6(a)

示了 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的致密化烧结过程。第一阶段, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 混合粉末在一定载荷下预压制后, 颗粒间仍存在较多孔隙。第二阶段, 当温度升至 $\sim 1300^\circ\text{C}$ 时, HfSi_2 开始软化, 填充 ZrB_2 颗粒间的孔隙。此时, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷开始致密化。同时, 由于在预处理过程中 ZrB_2 颗粒表面存在 B_2O_3 , 它会与 HfSi_2 发生反应, 生成少量液相 Si, 从而促进 HfSi_2 填充颗粒间的孔隙。第三阶段, 随着温度升高, 晶间处 Hf 原子的活化能增加, 使得原子在 ZrB_2 界面处的活性较高。低熔点 HfSi_2 与 ZrB_2 发生反应, 形成基于硅硼化物的瞬态液相 (Zr-Hf-B-Si) 。通过原子的溶解-再沉淀机制初步形成 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构, 同时富 Zr 瞬态液相沉淀形成 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 相, 整个过程加速了陶瓷致密化。第四阶段, $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的致密化基本完成, Hf 原子向硼化物基体中的扩散基本保持稳定。最终形成由 ZrB_2 和 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 组成的特殊核-周结构。

2.4 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷力学性能分析

$\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的抗压强度为 (1333 ± 83) MPa, 断裂韧性为 (2.01 ± 0.36) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 弹性模量为 (398.84 ± 36.17) GPa, 显微硬度为 (15.86 ± 0.72) GPa。图 9 纳米压痕结果显示, 核-周结构中的 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$

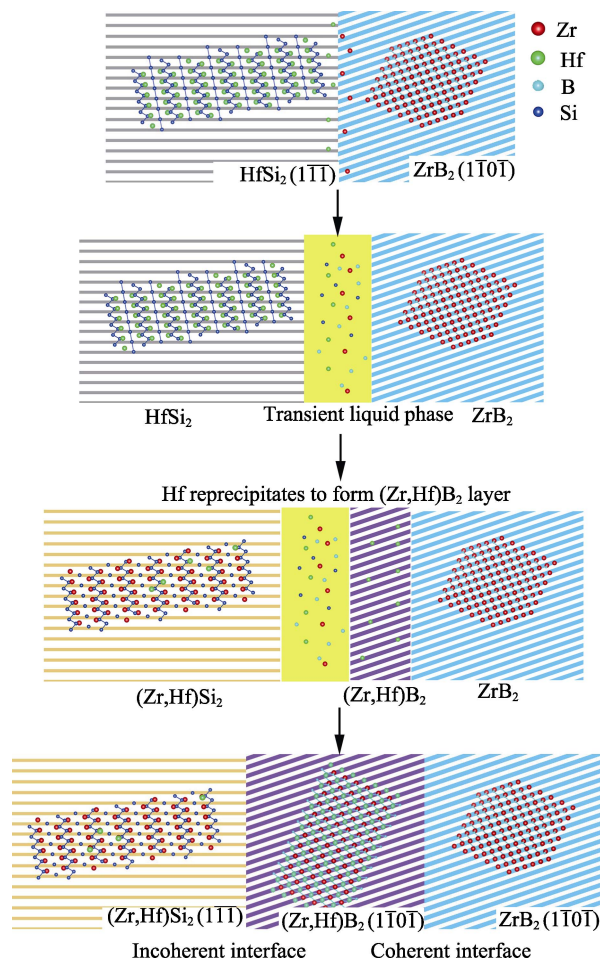


图 7 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 核-周结构界面形成机理图

Fig. 7 Formation mechanism diagram of core-rim structure interface in $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$

During the initial stage, the surface of ZrB_2 melts, and Hf partially dissolves in the transient liquid phase to form a core. During the middle stage, Hf solute diffuses through the transient liquid phase to the surface of the unmelted ZrB_2 nucleus, and then precipitates to form a high Hf solubility $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ peripheral layer. During the later stage, the remaining Zr-rich transient liquid phase precipitates to form $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ phase, and finally forms the hierarchical relationship of $\text{ZrB}_2\text{-(Zr,Hf)B}_2\text{-(Zr,Hf)Si}_2$.

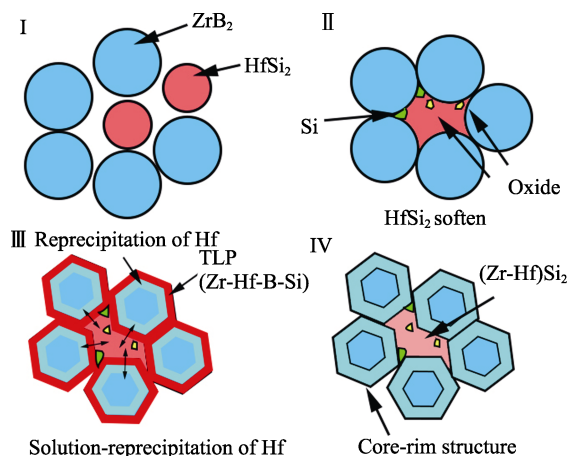


图 8 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷烧结过程中微观结构的演变过程

Fig. 8 Process of microstructure evolution during the sintering of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramic

固溶体相硬度(23.66 GPa)略大于 ZrB_2 的硬度(21.65 GPa), 而晶间处的 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 硅化物相的硬度仅为 11.88 GPa。

图 10 显示了压缩试验后 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的断口组织形貌。大多数断口呈现典型的沿晶断裂, 少数断口呈现核-周结构形貌的解理面。一般而言, 由 ZrB_2 和 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 组成的核-周结构可以作为载

荷主体。由于硅化物 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 的热膨胀系数 $(4.9 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, 298 \text{ K}^{[40]})$ 小于核-周结构硼化物的热膨胀系数 $(6.2 \times 10^{-6} \sim 6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, 298 \text{ K}^{[41]})$, 因此内应力集中在硅化物或是其与核-周结构的界面处。一旦 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷受到外力作用, 硅化物迅速达到临界断裂应力, 晶界处过量的硅化物作为裂纹扩展通道, 导致微裂纹在硅化物中扩展。

3 结论

本研究通过在 $1600^\circ\text{C}/30 \text{ MPa}$ 条件下添加 40% 体积分数的 HfSi_2 , 成功制备了相对密度大于 98% 的 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷。通过显微组织分析以及力学性能测试, 研究了核-周结构硼化物的形成机制以及 $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的致密化机制, 主要结论如下。

(1) $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构的形成主要是瞬态液相中 Hf 原子的溶解-再沉淀过程导致的。核-周结构的 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 为完全共格界面(晶格失配度 $< 5\%$), 而 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 界面呈现非共格特性, 界面两侧存在一定数量的位错缺陷以及晶格畸变。

(2) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的致密化机制主要包含两个关键过程: 其一, 高温下 HfSi_2 软化能够有效填充 ZrB_2 基体中的孔隙; 其二, ZrB_2 与 HfSi_2 通过溶解-再沉淀机制形成 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构, 有利于烧结过程的物质迁移, 提高陶瓷的烧结性能。

(3) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的抗压强度、显微硬度以及断裂韧性分别为 $(1333 \pm 83) \text{ MPa}$ 、 $(15.86 \pm 0.72) \text{ GPa}$ 以及 $(2.01 \pm 0.36) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。大多数 $\text{ZrB}_2/(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 核-周结构呈现典型的沿晶断裂, 只有少数解理面呈现核-周结构特征。

参考文献:

- [1] PARTHASARATHY T A, PETRY M D, CINIBULK M K, *et al.* Thermal and oxidation response of UHTC leading edge samples exposed to simulated hypersonic flight conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(3): 907.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94.
- [3] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1347.
- [4] MONTEVERDE F, BELLOSI A, GUICCIARDI S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(3): 279.
- [5] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, *et al.* Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*, 2020, **111**: 100651.
- [6] KHANRA A K, GODKHINDI M M. Effect of Ni additives on pressureless sintering of SHS ZrB_2 . *Advances in Applied*

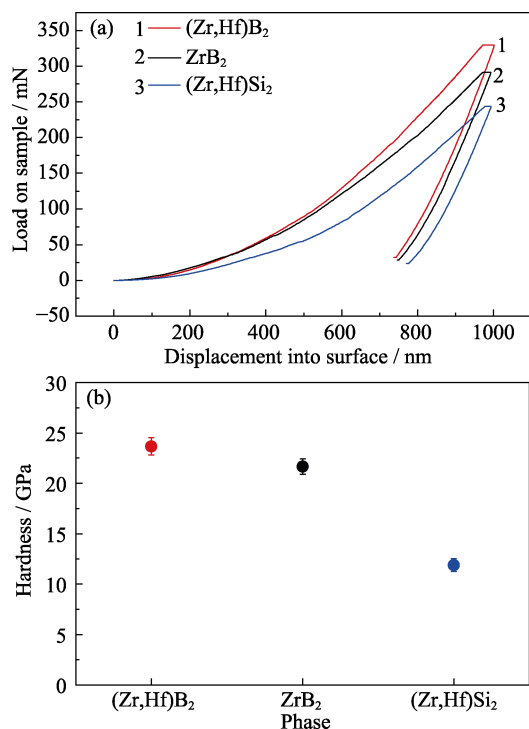


图 9 (a) ZrB_2 、 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 纳米压痕试验的载荷-位移曲线; (b) 显微组织中 ZrB_2 、 $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ 的硬度
Fig. 9 (a) Load-displacement curves of ZrB_2 , $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ and $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ in nano indentation experiment; (b) Hardnesses of ZrB_2 , $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$ and $(\text{Zr,Hf})\text{Si}_2$ in the microstructures

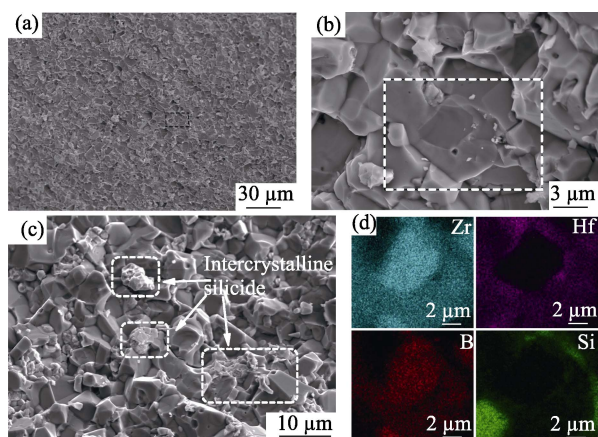


图 10 (a) $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ 陶瓷的断口组织形貌; (b) 核-周结构的解理平台; (c) 放大的断口组织及其 (d) EDS 元素分布
Fig. 10 (a) Fracture microstructure of $\text{ZrB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramics; (b) Cleavage platform of core-rim structure; (c) Enlarged drawing of fracture and (d) corresponding EDS element distributions

- Ceramics*, 2005, **104(6)**: 273.
- [7] WANG H, CHEN D, WANG C A, *et al.* Preparation and characterization of high-toughness ZrB_2/Mo composites by hot-pressing process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, **27(6)**: 1024.
 - [8] GUO S Q. Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(6)**: 995.
 - [9] GUO S. Densification, microstructure, elastic and mechanical properties of reactive hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-Zr}$ cermet. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(3)**: 621.
 - [10] MISHRA S K, PATHAK L C. Effect of carbon and titanium carbide on sintering behaviour of zirconium diboride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **465(1/2)**: 547.
 - [11] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$. *Journal of Materials Science*, 2007, **42(8)**: 2735.
 - [12] SHA J J, LI J, WANG S H, *et al.* Toughening effect of short carbon fibers in the $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ ceramic composites. *Materials and Design*, 2015, **75**: 160.
 - [13] ASL M S, NAYEBI B, AHMADI Z, *et al.* Effects of carbon additives on the properties of ZrB_2 -based composites: a review. *Ceramics International*, 2018, **44(7)**: 7334.
 - [14] ASL M S, FARAHBAKHSH I, NAYEBI B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composite prepared by hot pressing. *Ceramics International*, 2016, **42(1)**: 1950.
 - [15] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Efficacy of HfN as sintering aid in the manufacture of ultrahigh-temperature metal diborides-matrix ceramics. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(12)**: 3576.
 - [16] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride. *Scripta Materialia*, 2002, **46(3)**: 223.
 - [17] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 . *Advanced Engineering Materials*, 2003, **5(7)**: 508.
 - [18] SILVESTRONI L, SCITI D. Densification of $\text{ZrB}_2\text{-TaSi}_2$ and $\text{HfB}_2\text{-TaSi}_2$ ultra-high-temperature ceramic composites: densification of $\text{ZrB}_2\text{-TaSi}_2$ and $\text{HfB}_2\text{-TaSi}_2$ ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(6)**: 1920.
 - [19] SILVESTRONI L, KLEEBE H J, LAUTERBACH S, *et al.* Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with MoSi_2 addition: densification mechanisms. *Journal of Materials Research*, 2010, **25(5)**: 828.
 - [20] SCITI D, SILVESTRONI L, CELOTTI G, *et al.* Sintering and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-TaSi}_2$ and $\text{HfB}_2\text{-TaSi}_2$ ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(10)**: 3285.
 - [21] LAVRENKO V O, PANASYUK A D, GRIGOREV O M, *et al.* High-temperature (to 1600 °C) oxidation of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ ceramics in air. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2012, **51(1)**: 102.
 - [22] MUSA C, LICHERI R, ORRÙ R, *et al.* Synthesis, sintering, and oxidative behavior of $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2$ ceramics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, **53(22)**: 9101.
 - [23] SAJDAK M, KORNAUS K, ZIENTARA D, *et al.* Processing, microstructure and mechanical properties of $\text{TiB}_2\text{-MoSi}_2\text{-C}$ ceramics. *Crystals*, 2024, **14(3)**: 212.
 - [24] GROHSMAYER R J, SILVESTRONI L, HILMAS G E, *et al.* $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ ceramics: a comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part I: processing and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(6)**: 1939.
 - [25] NIIHARA K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1983, **2(5)**: 221.
 - [26] ZU Y, CHEN G, FU X, *et al.* Effects of liquid phases on densification of TiO_2 -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40(3)**: 3989.
 - [27] MELÉNDEZ-MARTÍNEZ J J, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A, MONTEVERDE F, *et al.* Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(14/15)**: 2543.
 - [28] SUN X, HAN W, HU P, *et al.* Microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-Nb}$ composite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, **28(3)**: 472.
 - [29] GUO S Q, KAGAWA Y, NISHIMURA T. Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB_2 -based composites with ZrSi_2 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(4)**: 787.
 - [30] ORLOVSKAYA N, STADELMANN R, LUGOVY M, *et al.* Mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composites: room temperature instantaneous behaviour. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, **112(1)**: 9.
 - [31] LI W, ZHANG X, HONG C, *et al.* Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composites prepared by hot-pressing. *Scripta Materialia*, 2009, **60(2)**: 100.
 - [32] ASL M S, KAKROUDI M G, NOORI S. Hardness and toughness of hot pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites consolidated under relatively low pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **619**: 481.
 - [33] GUI K, HU P, HONG W, *et al.* Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}_f$ composite with inhibited degradation of carbon fibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **706**: 16.
 - [34] YANG Y, QIAN Y H, XU J J, *et al.* Effects of TaSi_2 addition on room temperature mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ composites. *Ceramics International*, 2018, **44(14)**: 16150.
 - [35] MONTEVERDE F. Hot pressing of hafnium diboride aided by different sinter additives. *Journal of Materials Science*, 2008, **43(3)**: 1002.
 - [36] LANG Q, LI N, LIU X, *et al.* Regulating Mg/Fe interfacial compound formation by *in-situ* alloying with Gd and Y. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024, **12(12)**: 5179.
 - [37] SONG G, LI T, ZHANG Z, *et al.* Investigation of unequal thickness Mg/steel butt-welded plate by hybrid laser-tungsten inert gas welding with a Ni interlayer. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, **30**: 299.
 - [38] HU D L, GU H, ZOU J, *et al.* Core-rim structure, bi-solubility and a hierarchical phase relationship in hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MC}$ ceramics (M=Nb, Hf, Ta, W). *Journal of Materiomics*, 2021, **7(1)**: 69.
 - [39] ZHU S, LI J, XING J, *et al.* Cathodoluminescence characteristics of a novel core-rim structure in Bi-doped $(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45(6)**: 8027.
 - [40] ENGSTRÖM I, LÖNNBERG B. Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides. *Journal of Applied Physics*, 1988, **63(9)**: 4476.
 - [41] KEIHN F G, KEPLIN E J. High-temperature thermal expansion of certain group IV and group V diborides. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, **50(2)**: 81.