

B₄C 陶瓷的协同增韧*

唐 军 谭寿洪 陈忠明 江天亮

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

采用热压工艺制备的 B₄C-35vol%TiB₂ 复相陶瓷的断裂韧性值从单体 B₄C 的 3.6MPa·m^{1/2} 提高到 6.5MPa·m^{1/2}, 引入游离碳后材料的韧性进一步提高, 达 7.6MPa·m^{1/2}. 显微结构观察表明, 材料韧性的改善是因第二相颗粒 TiB₂ 和基体 B₄C 之间的热膨胀系数不匹配而产生的残余应力导致的裂纹偏转和游离碳的引入产生的微裂纹协同增韧的结果. 游离碳的存在削弱了界面的结合强度, 在很强的残余应力的作用下, 微裂纹成核并沿 B₄C-TiB₂ 界面扩展.

关键词 复相陶瓷, 裂纹偏转, 微裂纹, 协同增韧

1 前言

B₄C 陶瓷由于具有极高的硬度、低的密度、优异的化学稳定性和较好的高温稳定性而被广泛地用作轻质装甲、耐磨部件等, 但是单体 B₄C 的机械性能比较差, 特别是断裂韧性很低 (2~4MPa·m^{1/2}), 耐冲击性能差, 从而限制了它的应用范围. 所以提高 B₄C 陶瓷的断裂韧性成为改善 B₄C 陶瓷性能的重要工作. 近年来, 为克服结构陶瓷的固有脆性, 人们发展了许多增韧方法, 如相变增韧、第二相颗粒增韧、纤维 (晶须) 补强增韧、微裂纹增韧等^[1]. 但对 B₄C 陶瓷而言, 目前主要的增韧方法为第二相颗粒增韧^[2,3], 特别是加入高硬度、高熔点的第二相颗粒, 如过渡元素的硼化物 MB₂, 能较大幅度地提高 B₄C 陶瓷的断裂韧性. Fendler 及其合作者^[4] 在 B₄C 中加入 24vol% 的 MB₂ 颗粒使材料的断裂韧性值 K_{IC} 从 2.2MPa·m^{1/2} 提高到了 3.5MPa·m^{1/2}. 本工作的前期部分^[5] 已将 B₄C-TiB₂ 复相陶瓷的断裂提高到 6.7MPa·m^{1/2}. 他们认为由于第二相颗粒和基体之间的热膨胀系数不匹配产生的残余应力导致的裂纹偏转是主要的增韧机理.

微裂纹增韧作为一种有效的增韧方式在 ZTA^[6]、SiC-TiB₂^[7] 和液相烧结 SiC^[8] 中起作用, 其中微裂纹的产生主要是由于在异相界面存在很强的残余应力. 而在 B₄C-TiB₂ 材料中, B₄C-TiB₂ 界面虽然存在很强的残余应力, 但由于界面结合力太强, 再加上诸如第二相颗粒尺寸太小等其它因素, 从而不容易产生相应的微裂纹. 但是, 最近, L.S.Sigl 等人^[9,10] 发现, 在 B₄C-TiB₂ 复相陶瓷加入一定量的游离碳后, 可进一步提高材料的断裂韧性, 并认为这是因游离碳的引入而产生的微裂纹的贡献. 本工作的目的就是向 B₄C 加入 TiB₂ 和游离碳, 以研究裂纹偏转和微裂纹增韧对陶瓷协同增韧的情况.

2 实验

B₄C 为牡丹江第二磨料厂生产, 粒度为 3.5μm, TiB₂ 为上海耐火材料厂提供, 粒度为 3.5μm. TiB₂ 的加入量为 35vol%, 游离碳以酚醛树脂作为前驱体的形式加入, 预计碳的添加

*1996年4月3日收到初稿, 6月4日收到修改稿

量为 0、1、3、5 和 8wt%。配好的原料在聚丙烯罐中用酒精作为介质行星球磨 5h。烘干后过筛造粒。混好的原料装在石墨模具中，经压实后在 Ar 气保护下，于 1000°C 左右加热 2h，使酚醛树脂完全分解为无定形碳。最后在 2070°C 进行热压烧结，热压压强为 35MPa，保护气氛为 Ar 气，热压保温时间为 45min。热压烧结得到 40×50×7mm 的方片，然后用金刚石刀具切割。经磨削加工得到的韧性试条的尺寸为 4×2.5×40mm，中间开槽，槽宽约 0.25mm，槽深约 2.5mm。采用单边切口梁法 (SENB) 测试材料的断裂韧性 K_{IC} ，跨距为 20mm，加载速度为 0.05mm/min。用排水法测得试样的相对密度均 >99%，用 SEM 技术观察试样的断口形貌和 Vickers 压痕裂纹扩展形态，用 TEM 技术进行显微结构观察。

3 结果与讨论

3.1 材料的力学性能与显微结构

单体 B_4C 的断裂韧性值为 $3.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ；从图 1 可以看到，当加入 35vol% TiB_2 时，材料的断裂韧性值达到了 $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，在 B_4C -35vol% TiB_2 材料中引入游离碳，材料的韧性进一步提高，当游离碳的含量达到 5wt% 时，材料的断裂韧性值达 $7.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

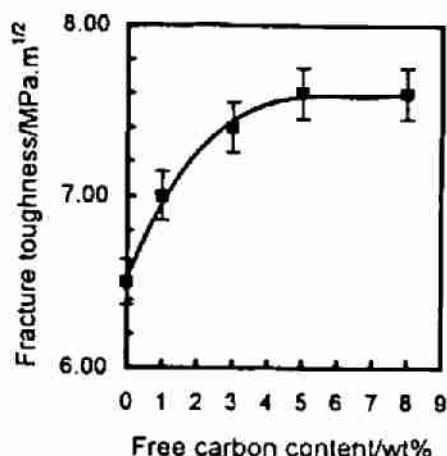


图 1 B_4C -35vol% TiB_2 复相陶瓷的断裂韧性与游离碳含量之间的关系

Fig.1 Fracture toughness of B_4C -35vol% TiB_2 composite as a function of free carbon content

Note: the toughness of monolithic B_4C is $3.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

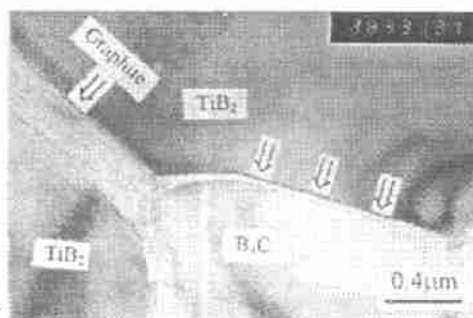


图 2 材料典型的 TEM 照片

Fig.2 Typical TEM image of B_4C -35vol% TiB_2 material with 5wt% free carbon revealing the morphology of free carbon and the presence of microcrack

Note: the arrows indicate a microcrack along the B_4C - TiB_2 interface

图 2 是材料典型的 TEM 照片。深灰色部分为 TiB_2 ，浅色部分为 B_4C ，结构较疏松的条状物为游离碳。L.S. Sigel 等人^[10]认为 B_4C - TiB_2 材料中碳以厚度为 5~10nm 的薄层存在于 B_4C - TiB_2 晶界之上；而本工作表明，生成的碳以条状存在于 B_4C - TiB_2 三晶界的相关部位，其厚度在 0.2~0.5μm 之间，而并没有显示出优先在 B_4C - TiB_2 晶界聚集的趋向。高分辨电镜表明，除了这些明显的层状碳外，其它部位的 B_4C - B_4C 、 B_4C - TiB_2 和 TiB_2 - TiB_2 晶界都很干净，并没有碳的薄层存在，见图 3。

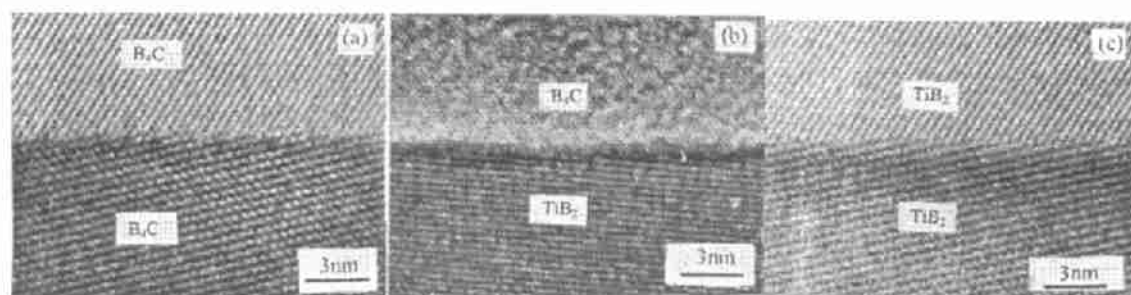


图 3 材料晶界结构的 HTEM 照片

Fig.3 HREM micrographs of B_4C -35vol% TiB_2 composite with 5wt% free carbon showing the B_4C - B_4C , B_4C - TiB_2 , TiB_2 - TiB_2 grain boundaries

Note: that no carbon interlayer is visible at these interface

图 4 是材料的断口形貌照片。可见, 单体 B_4C 的断口较为平整, 存在明显的穿晶断裂, 随着 TiB_2 和游离碳的引入, 断口变得很不规则, 晶粒拔出的现象突出, 这是沿晶断裂的表现。这与韧性的提高相一致。

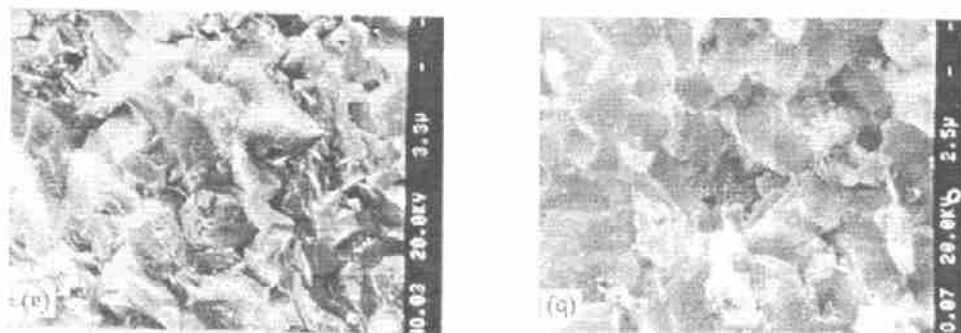
(a) monolithic B_4C (b) B_4C -35vol% TiB_2 with 5wt% free carbon

图 4 材料典型的断口形貌

Fig.4 SEM image of fracture surface of the materials

3.2 增韧机理分析

将 B_4C -35vol% TiB_2 和 B_4C -35vol% TiB_2 -5wt%C 材料的断裂韧性值和单体 B_4C 比一下, 不难发现有两种因素对韧性提高起作用:

(1) 第二相颗粒: 加入 35vol% TiB_2 第二相颗粒后, 材料的断裂韧性从原来单体 B_4C 的 $3.6MPa \cdot m^{1/2}$ 提高到了 $6.5MPa \cdot m^{1/2}$ 。

(2) 游离碳: 在 B_4C -35vol% TiB_2 中引入游离碳, 材料的韧性得到进一步的提高; 随着游离碳含量的增加, 材料的韧性值趋于饱和。

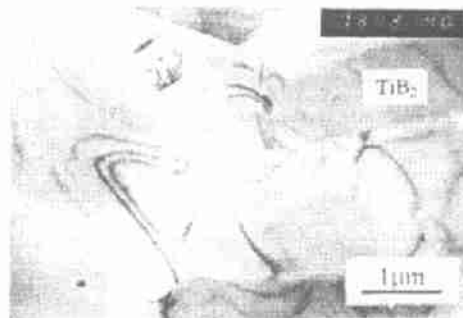


图 5 存在应力条纹的 TEM 照片

Fig.5 TEM image showing the existence of stress strips

3.2.1 第二相颗粒增韧

在 B_4C 中加入 TiB_2 第二相颗粒能显著改善材料的断裂韧性. 由于 TiB_2 第二相颗粒的热膨胀系数大于 B_4C 基体的热膨胀系数, 在试样从烧结温度冷却到室温的过程中, 将在 TiB_2 颗粒内部产生一等静拉应力^[11], 同时在颗粒周围的基体内产生一径向拉应力和切向压应力. 通过计算可以得知^[5], 在两相界面基体一侧将产生 1668MPa 的径向拉应力和 834MPa 的切向压应力. 从图 5 可以看到明显的应力条纹. 这样, 裂纹扩展经过此应力场时与其发生作用, 从而发生偏转^[12]. 从图 6 可以看到, 单体 B_4C 的裂纹扩展较为平直, 随着 TiB_2 颗粒的加入, 裂纹扩展发生偏转和绕道, 从而增加了裂纹扩展的路径, 吸收了更多的能量, 最终提高了材料的韧性.

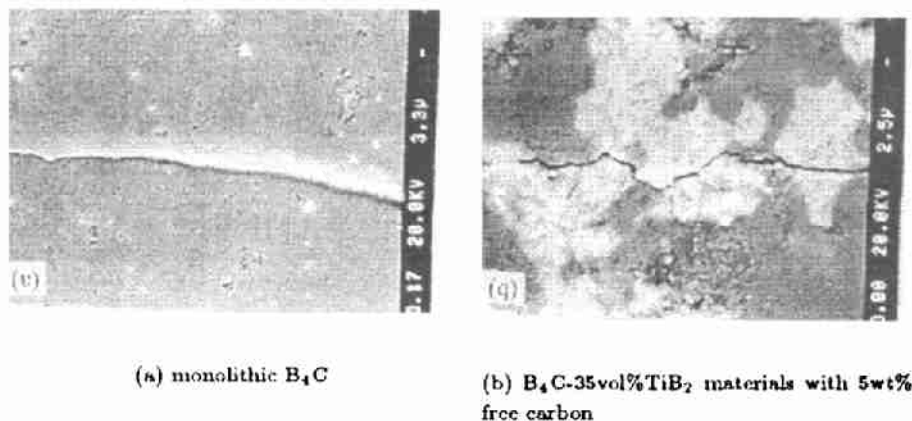


图 6 压痕裂纹的扩展形态

Fig.6 SEM micrographs showing crack deflection from Vickers indentation

3.2.2 微裂纹增韧

微裂纹作为一种能量吸收机构, 能有效地提高材料的断裂韧性. 微裂纹的产生与材料的晶粒大小、界面结合强度和界面残余应力状况等因素有关. 对 B_4C - TiB_2 复相陶瓷, 虽然 B_4C - TiB_2 界面之间的残余应力达 1.6GPa, 但由于界面的结合强度很高, 再加上颗粒尺寸太小, 故而很难诱发微裂纹的产生.

本工作表明, 在以 TiB_2 为第二相颗粒的 B_4C 基复相陶瓷中加入一定量的游离碳, 材料的断裂韧性会得到进一步的提高. 从图 2 已观察到了沿 B_4C - TiB_2 界面上存在微裂纹, 我们认为这进一步提高的韧性是微裂纹增韧的贡献. 在没有添加游离碳的 B_4C - TiB_2 材料中, 没有观察到自发微裂纹的存在, 一旦加入游离碳, 材料中就会产生自发微裂纹, 且随着游离碳含量的提高, 出现微裂纹的概率增加; 而且, 微裂纹总是在有碳的地方出现. 所以微裂纹的产生和游离碳的存在有直接的关系. 由于碳的界面断裂能比一般陶瓷基体晶界或相界的断裂能低两个数量级^[13], 所以游离碳的存在会削弱面的结合力. 这样, 在 B_4C - TiB_2 很强的残余应力的作用下, 微裂纹开始成核, 且在微裂纹尖端应力场的作用下, 继续沿 B_4C - TiB_2 界面扩展, 形成微裂纹, 从而提高了材料的韧性.

4 结论

1. 向 B_4C 加入第二相 TiB_2 颗粒和一定量的游离碳可使材料的断裂韧性从 $3.6MPa \cdot m^{1/2}$ 提高到 $7.6MPa \cdot m^{1/2}$, 这是裂纹偏转和微裂纹协同增韧的结果.

2. 第二相 TiB_2 颗粒和 B_4C 基体之间热膨胀系数不匹配产生的残余应力导致的裂纹偏转使材料的韧性得到提高; 而游离碳的引入导致的微裂纹使材料的韧性进一步提高.

3. 微裂纹的产生和游离碳的存在有直接的关系; 游离碳削弱了界面结合力, 使得微裂纹在残余应力的作用下成核并沿 B_4C - TiB_2 界面扩展.

参 考 文 献

- 1 Evans A G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (2): 187.
- 2 Yanai T, Suganuma K, Nakahira A, et al. *J. Jpn. Powder and Powder Metall.*, 1990, 37: 571.
- 3 Bhattacharya A K, Petrovic J J. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 2205.
- 4 Fendler E, Babushkin O, Lindback T, et al. *J. Hard Mater.*, 1993, 4: 137.
- 5 唐 军, 谭寿洪, 陈忠明等. 无机材料学报. 1997, 12 (2): 169.
- 6 Ruhle M, Evans A G, McMeeking R M, et al. *Acta Metall.*, 1987, 35 (11): 2701.
- 7 Faber K T, Gu W H, Cai H, et al. *Toughening Mechanism in Quasi-Brittle Materials*. Edited by Shah S P. K Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991. 3.
- 8 Kleebe H J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992, 10: 151.
- 9 Sigl L S, Schwetz K A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 10: 224.
- 10 Sigl L S, Kleebe H J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78 (9): 2374.
- 11 Davidge R W. *Mechanical Behavior of Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1979. 86.
- 12 张国军, 岳学梅, 金宗哲. 硅酸盐学报, 1995, 23 (4): 367.
- 13 Lawn B R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, 7: 17.

Multitoughening of B_4C Composite

TANG Jun TAN Shouhong CHEN Zhongming JIANG Dongliang
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

B_4C -35vol% TiB_2 composite ceramics with various amounts of free carbon hot-pressed at $2070^\circ C$ were studied. The incorporation of particulate TiB_2 into B_4C raised the toughness from $3.6 MPa \cdot m^{1/2}$ to $6.5 MPa \cdot m^{1/2}$. A further increase of composite toughness up to $7.6 MPa \cdot m^{1/2}$ was obtained upon the addition of free carbon. SEM and TEM investigation revealed that the improvement of the composite toughness resulted from the multitoughening of both the crack deflection associated with the incorporation of TiB_2 particles and the produced microcrack nucleated due to the strong residual stress and weak interface caused by the presence of free carbon in the interface and propagated along B_4C - TiB_2 interfaces.

Key words composite ceramics, crack deflection, microcrack, multitoughening