

反应烧结 B_4C/Al_2O_3 复合陶瓷的装甲防护性能研究

孙川¹, 万春磊¹, 潘伟¹, 宗鹏安¹, 李云凯², 周士猛³

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081; 3. 中国兵器工业集团第52研究所, 烟台 264003)

摘要: 以 B_2O_3 、Al、石墨和 B_4C 粉体为原料, 采用反应-热压烧结工艺在 $1800^\circ\text{C}/35\text{ MPa}$ 的烧结条件下制备了致密的碳化硼基复相陶瓷, 对复相陶瓷的显微组织、物相组成、硬度、抗弯强度以及断裂韧性进行了观察与测试, 采用 7.62 mm 口径的穿甲弹分别对约束状态下和自由状态下的复相陶瓷靶板进行了剩余穿深试验(DOP), 并以 AZ 陶瓷和 B_4C 陶瓷为对比靶板, 根据剩余穿深结果计算了各自的防护系数。结果表明, 复相陶瓷的主要成分为 B_4C 和 Al_2O_3 , 其中主相 B_4C 约占 70wt%, 第二相 Al_2O_3 约占 30wt%, 由 Al-B-O 共同构成的复杂中间相填充在主相与第二相之间; 复相陶瓷的密度、硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为 2.82 g/cm^3 , 41.5 GPa , 380 MPa 和 $3.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 其中断裂韧性比纯碳化硼陶瓷提高了 85.7%; 复相陶瓷的防护系数为 7.34, 比 AZ 陶瓷和碳化硼陶瓷分别提高了 11%和 70%; 在约束状态下, 各个样品的防护系数比自由状态均提高 10%。

关键词: 碳化硼; 复相陶瓷; 力学性能; 约束; 防护系数

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Ballistic Performance of B_4C/Al_2O_3 Composite Ceramic Prepared by Reaction Sintering

SUN Chuan¹, WAN Chun-Lei¹, PAN Wei¹, ZONG Peng-An¹, LI Yun-Kai², ZHOU Shi-Meng³

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. No.52 Institute of China Ordnance Industries, Yantai 264003, China)

Abstract: Dense B_4C ceramic matrix composites were synthesized by reactive hot press sintering at the temperature of 1800°C and the pressure of 35 MPa using commercial available B_2O_3 , Al, graphite, and B_4C as raw materials. Microstructure, phase composition and mechanical properties were observed and tested. The composite ceramics were penetrated by a 7.62 mm calibre armor-piercing bullet at restrained and unrestrained states. Then the protection factor was calculated according to the rules of DOP method. In comparison, the ballistic performances of AZ ceramic and monolithic B_4C were also investigated. The results indicated that the main phase of the as-prepared sample was B_4C (~70wt%) and the secondary phase was Al_2O_3 . A complex intermediate phase contained Al-B-O was found filled in the holes between the main phase and the secondary phase. Density, hardness, bending strength and fracture toughness of the composite were 2.82 g/cm^3 , 41.5 GPa , 380 MPa , and $3.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. The fracture toughness significantly increased by 85.7% as compared with that of the pure B_4C ($2.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). The protection factor of the composite ceramic gets 11% and 70% increase compared to those of AZ ceramic and monolithic B_4C , respectively. At restrained states, the protection factors of all the samples are further improved by about

收稿日期: 2017-06-16; 收到修改稿日期: 2017-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(51702183, 041302428) National Natural Science Foundation of China (51702183, 041302428)

作者简介: 孙川(1986-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: sunchuanyeah@163.com

通讯作者: 万春磊, 助理教授. E-mail: wancl@mail.tsinghua.edu.cn

10%. These results suggested that B_4C/Al_2O_3 composite ceramic prepared by reactive hot press sintering method might be a good ceramic armor material.

Key words: B_4C ; composite ceramic; mechanic property; restrained state; protection factor

为了应对当代高科技战争,世界各国对防弹装甲技术越来越重视,对装甲材料的性能提出了越来越高的要求。装甲的防护性能主要通过抗侵彻能力、抗冲击能力、抗崩落能力和自重等方面予以评价,因此装甲材料应尽可能地满足高硬度、高强度、高韧性以及低密度,即“三高一低”的要求^[1]。

碳化硼陶瓷是一种重要的工程陶瓷材料,具有低密度(2.52 g/cm^3)、高熔点(2450°C)、高硬度、高弹性模量、化学稳定性好以及高中子俘获率等特点^[2-4],因此 B_4C 及其复合材料被广泛地应用于工程领域,尤其是用作新型装甲陶瓷。早在上世纪 60 年代,美国就推出了以 B_4C 为芯部的防弹复合装甲^[5],黑鹰武装直升机的机身腹部和乘员座椅也采用由 B_4C 和 Kevlar 纤维组成的复合装甲^[6]。但是,碳化硼是强共价键化合物(共价键比例达到 93%以上)^[7],塑性差,晶界移动阻力大^[8-9],并且在碳化硼粉体颗粒表面常常有一层 B_2O_3 薄膜,阻碍了烧结过程中的物质扩散^[10],因此 B_4C 是一种极难烧结的陶瓷材料,这极大地限制了 B_4C 陶瓷的应用。 Al_2O_3 一般作为助烧剂直接加入到 B_4C 进行烧结, Kim 等^[11]在 B_4C 粉末中添加 10vol% 的 Al_2O_3 ,在 2000°C 下热压烧结得到 B_4C 基复合陶瓷,并测试了其综合力学性能; Rocha 等^[12]以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 为复合添加剂,在 2050°C 下无压烧结制备了相对密度为 98% T.D. 的 B_4C 陶瓷, K_{IC} 值达 $3.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。文献[13]通过高温自蔓延反应制备了 B_4C/Al_2O_3 多孔陶瓷材料,但是通过反应烧结制备 B_4C/Al_2O_3 装甲复合陶瓷的研究鲜有报道。

本工作以高温下能够发生放热还原反应的 B_2O_3 -Al-C 反应体系和 B_4C 粉体为原料,采用热压烧结工艺在较低的烧结温度下制备了致密的 B_4C 基复相陶瓷,对其显微组织、物相组成和力学性能进行了观察与测试,并通过剩余穿深试验(DOP)计算了复相陶瓷的防护系数,力求获得一种低成本、高防护性能的新型装甲陶瓷。

1 实验方法

原料粉体的情况及比例如表 1 所示,其中 Al、 B_2O_3 和石墨在烧结过程中会发生如下氧化还原反应: $4Al+2B_2O_3+C=2Al_2O_3+B_4C$, 由该反应所得的 B_4C 约占全部粉体的 8.12wt%, 反应所得的 B_4C 与

预先加入的 B_4C (61.88wt%)共同构成复合陶瓷的基体,基体所占比例约为 70wt%。不同粉体通过球磨湿混的方式进行混合,再通过旋转蒸发仪除去液相,并在鼓风干燥箱中静置干燥 24 h,最终得到复合粉体。采用热压烧结炉(R-C-ZKQY-07,上海辰荣电炉有限公司)进行烧结,样品尺寸为 $\phi 50\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。升温至 1000°C 时开始加压力,在 $1800^\circ\text{C}/35\text{ MPa}$ 下保温 45 min,烧结过程结束时撤去压力,随炉冷却。

用 Archimedes 法测定样品的体积密度,通过 χ' pert PROMPD 型 X 射线衍射仪完成物相分析,用 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,同时进行电子能谱分析(EDS)。硬度用 HVS-1000 型显微硬度计测定,抗弯强度和断裂韧性通过三点弯曲实验(WDW-E100D,济南试验机厂)进行测试,分别参考标准 GB/T 4741-1999 和 ASTM C 1421b-2001,每项力学性能均进行 8 组平行测试,结果取平均值。

本工作采用防护系数来表征陶瓷靶板的抗弹能力,防护系数是能有效地防住某一种弹丸的基准钢质靶板的面密度与具有同样防护效力的试验靶板的面密度之比,属于无量纲的量。基准靶板是具有一定厚度的钢质参照板, P_0 代表弹丸在基准钢板中的最大穿深(图 1(a)), P_1 为附加靶板(如陶瓷板)的厚度, P_x 为覆盖附加单元后基准装甲中的剩余侵彻深度(图 1(b))。采用剩余穿深试验分别对自由状态和约束状态下的陶瓷靶板进行了抗弹能力测试,并根据(1)式计算靶板的防护系数 D_{EF} 。其中 ρ_0 和 ρ_1 分别代表基准钢板和靶板的密度^[14]。

$$D_{EF} = \frac{(P_0 - P_x) \rho_0}{\rho_1 P_1} \quad (1)$$

表 1 原料粉体的相关信息及配比
Table 1 Relevant information and proportion of the green powder

Ingredient		Purity/%	Manufacturer	Proportion/wt%
B_4C	Al	99.0	Mudanjiang boron carbide co. LTD	61.88
		99.99	Beijing gaodewei metal technology development co. LTD	15.89
B_2O_3		99.5	Shanghai chemical reagent factory	20.47
Graphite		99.9	Alfa Aesar	1.76

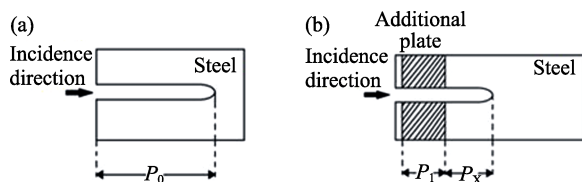


图1 (a)基准靶板和(b)带有附加单元的靶板示意图

Fig. 1 Sketch of steel target without (a) and with (b) additional unit

通过金属约束环对陶瓷试样进行约束, 约束环的材质为45#钢, 与陶瓷试样之间垫有铝箔, 避免因缝隙而导致的应力集中。基准装甲为603#装甲钢, 密度为 7.85 g/cm^3 。为了尽可能准确地模拟靶板的真实服役环境, 抗弹性能测试采用7.62 mm口径穿甲弹, 弹芯材料为合金钢, 入射速度在825~850 m/s之间。以 B_4C 陶瓷(牡丹江金刚钻碳化硼有限公司)和 AZ 陶瓷(中国兵器集团五二研究所烟台分所)为对比靶板, 密度分别为 2.2 和 3.6 g/cm^3 , 相对密度分别为88.1%和97.3%。每种材料重复进行三组靶试, 分别取剩余穿深的平均值进行防护系数计算。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

粉体形貌如图2所示, 根据元素分析的结果可以判断出4个位置对应的原料粉体分别是 B_4C 、Al、 B_2O_3 和石墨。 B_4C 粉体颗粒形状呈不规则状, 在其表面因被空气氧化而附有 B_2O_3 , 因此检测出氧元素; Al颗粒呈球状, 粒径在10~15 μm 范围内; B_2O_3 粒子呈板条状; 石墨颗粒呈片状。

图3为所得烧结体的XRD图谱, 分析发现, B_4C 和 Al_2O_3 是烧结体中的主要物相, 同时还含有少量的 $AlB_{12}C_2$ 和 $Al_{18}B_4O_{33}$ 。图谱中没有发现反应物 Al 和 C 的衍射峰, 说明 Al- B_2O_3 -C 体系的还原合成反应已充分发生, 产物主要为 B_4C 和 Al_2O_3 , 还有少量副产物 $AlB_{12}C_2$ 和 $Al_{18}B_4O_{33}$ 。

2.2 显微形貌

图4为烧结体抛光后表面的SEM照片和能谱图, 可以看出, 烧结样品中仅有少量孔洞, 说明已经基本完成致密化。样品的显微组织主要由三种物相组成: 深灰色的连续分布的基体相, 浅灰色的弥散在基体中的第二相, 分布在基体与第二相之间的白色中间相(图中箭头所示位置)。

为了明确物相组成, 对三种颜色的区域分别进行元素鉴定。基体由 B 元素和 C 元素构成, 第二相由 Al 元素和 O 元素构成, 结合 XRD 图谱可以确定基体和第二相分别为 B_4C 和 Al_2O_3 , 二者在图中的

分布比例与理论计算值基本相同。主相和第二相所占比在95%以上, 除此以外还存在由多种物质构成的杂相, 其元素组成与 EDS 图谱中的中间相一致。因此可以确定, XRD 图谱中检测到的副产物相共同构成了白色的中间相。由图4可以看出, 中间

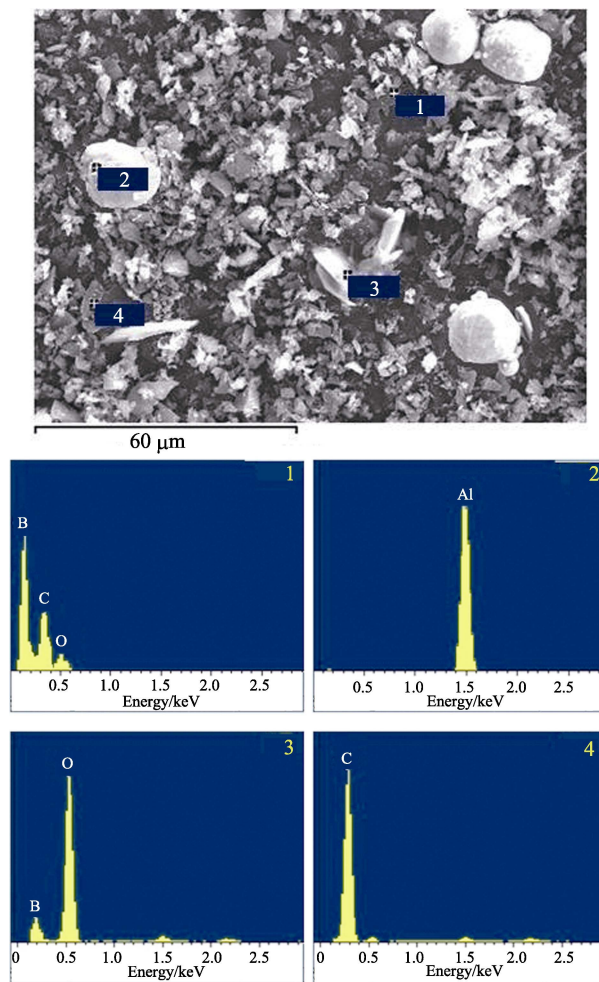


图2 混合粉体的 SEM 照片和元素分析图谱

Fig. 2 SEM image and EDS patterns of the mixed powder

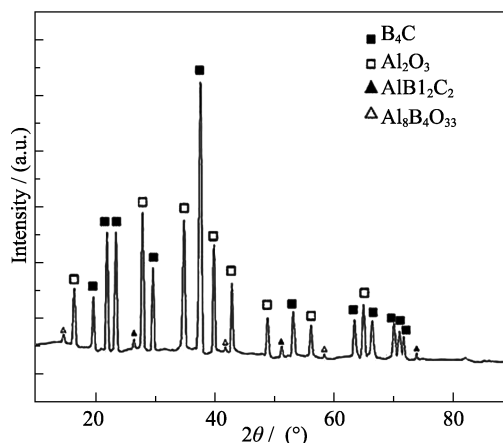


图3 在1750°C下保温30 min所得烧结体的XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of the sample sintered at 1750°C for 30 min

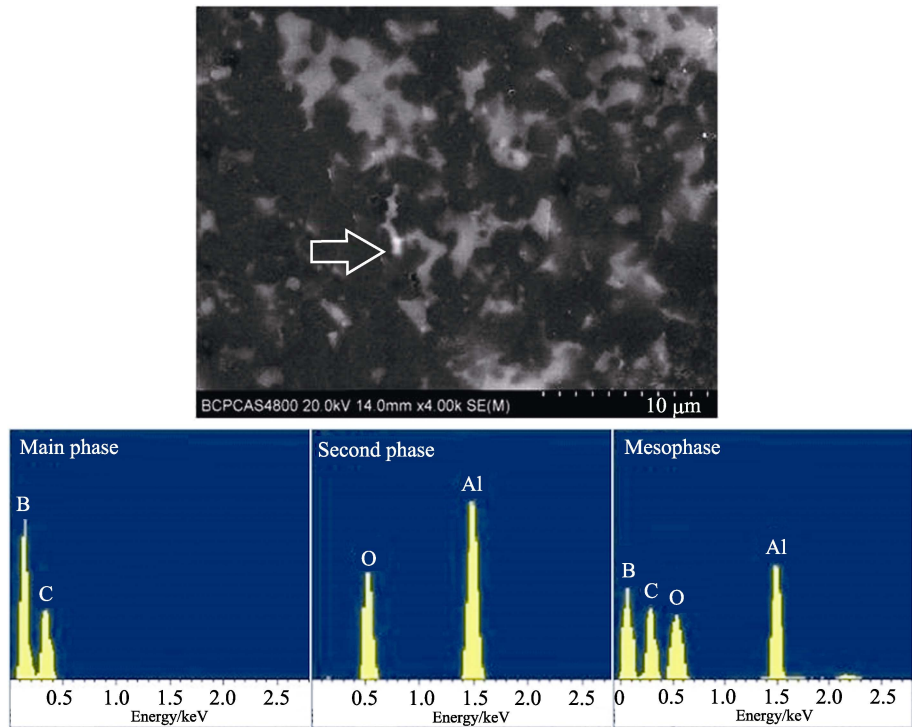


图 4 烧结体的显微形貌和元素分析图谱

Fig. 4 SEM image and EDS spectra of the sample prepared by reaction hot pressing

相分布于主相和第二之间,呈不规则形状,并且有少量偏聚,这是由于烧结过程中未被排出的孔洞被其填充所致。构成中间相的物质熔点在 1500~1800℃ 之间^[15],因而在烧结过程中容易形成液相。液相的存在可以有效降低物质迁移的激活能,提高扩散系数,促进致密化,提高样品的相对密度。

2.3 力学性能

复相陶瓷的密度和力学性能如表 2 所示,数据表明,制备的 B_4C 基复相陶瓷具有良好的力学性能,其密度介于 B_4C 与 Al_2O_3 之间,断裂韧性比纯 B_4C 陶瓷 $(2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$ ^[16]提高了 85.7%,硬度与抗弯强度与纯 B_4C 陶瓷^[17]接近。就材料性能而言,基本符合装甲材料“三高一低”的要求。

2.4 防护系数

弹丸在基准靶板(603#装甲钢)中的最大穿深为 31 mm,在此基础上分别对自由状态和约束状态下的 B_4C/Al_2O_3 复相陶瓷、AZ 陶瓷和 B_4C 陶瓷进行了抗弹性能测试。剩余穿深的结果列于表 3,根据式(1)可以计算出各个样品在不同状态下的防护系数。

表 2 复相陶瓷的密度与力学性能
Table 2 Density and mechanical properties of the composite ceramics

Density /($\text{g}\cdot\text{cm}^3$)	Hardness /GPa	Bending strength/MPa	Fracture toughness /($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
2.82 ± 0.01	41.5 ± 1.2	380 ± 4.5	3.90 ± 0.21

如图 5 所示,在自由状态下, B_4C/Al_2O_3 复相陶瓷的防护系数最高,为 7.34; B_4C 陶瓷的防护系数最低,为 4.32,由于 B_4C 本身的脆性较大,被弹体击中后,容易发生崩落,从而失去防护能力。另外,本实验所采用的 B_4C 靶板的相对密度值较低,材料中含有较多的孔隙,也是造成其抗弹性能差的重要原因

表 3 各样品的剩余穿深结果/mm
Table 3 Residual penetration of the ceramic samples

	B_4C/Al_2O_3	AZ	B_4C
Unrestrained	7.2	1.2	17.1
Restrained	5.3	0.1	16.5

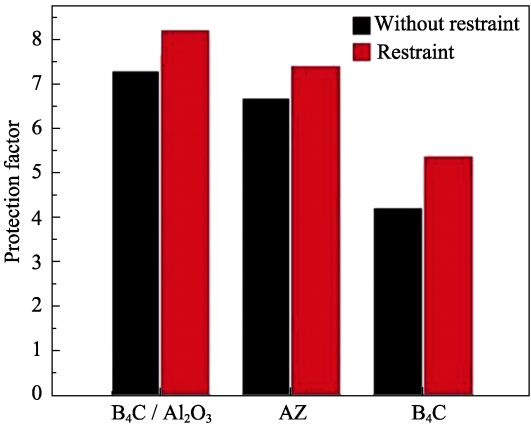


图 5 不同状态下陶瓷靶板的防护系数
Fig. 5 Mass efficiency of penetration of samples with and without restraint condition

因。AZ 陶瓷是一种较成熟的装甲陶瓷,剩余穿深最小,但是由于密度较大,因此其防护系数略低于复相陶瓷,为 6.67。复相陶瓷的防护系数比 AZ 陶瓷和碳化硼陶瓷分别提高了 11%和 70%,说明该材料具有良好的综合防护能力。硬度是影响陶瓷材料抗弹性能的重要因素,另外陶瓷属于缺陷敏感材料,受到载荷时断裂往往容易发生于孔隙处,所以选作装甲陶瓷的材料还应具有较高的致密度和断裂韧性。 B_4C/Al_2O_3 复相陶瓷正是具备了以上特点,才拥有良好的抗侵彻能力。

在约束状态下, B_4C/Al_2O_3 复相陶瓷中仍然具有最高的防护系数,为 8.01;相比自由状态,约束状态下各个样品的防护系数均有不同程度的提高,提高了约 10%。约束作用能够显著提高陶瓷材料的断裂载荷,还能够延长从开始加载至发生断裂的时间。更重要的是,在弹丸侵彻过程中,约束改变了应力波在边界上的折射以及反射特性,阻碍了碎裂后的陶瓷块体或粉末在径向或轴向的流动,增强了陶瓷碎块对弹体的磨蚀作用,从而阻碍了弹体对靶板的侵彻作用^[18]。

3 结论

1) 以 B_2O_3 、Al、C 和 B_4C 为原料,利用反应-热压烧结技术,可在 $1800^\circ\text{C}/35\text{ MPa}$ 下制得致密的 B_4C 基复相陶瓷。

2) 制备的 B_4C 基复相陶瓷的断裂韧性比纯 B_4C 陶瓷提高了 85.7%,具有良好的力学性能。

3) 自由状态下, B_4C 基复相陶瓷的防护系数比 AZ 陶瓷和 B_4C 陶瓷分别提高了 11%和 70%,具有较高的综合防护能力。

4) 约束状态下,陶瓷靶板的防护系数可提高 10%。

参考文献:

[1] DIAZ CANO A, TRICE R W, YOUNGBLOOD J P, *et al.*

- Stabilization of highly-loaded boron carbide aqueous suspensions. *Ceramics International*, 2017, **42**(12): 8572–8578.
- [2] 郭景坤. 高温结构陶瓷研究浅论. 北京: 科学出版社, 2011: 148–150.
- [3] 谢志鹏. 结构陶瓷. 北京: 清华大学出版社, 2011: 201.
- [4] 尹衍升. 先进结构陶瓷及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2006: 106–107.
- [5] JONES T, SWAB J J, BECKER B, *et al.* The First Static and Dynamic Analysis of 3D Printed Sintered Ceramics for Body Armor Applications. Seattle: John Wiley & Sons, Inc., 2017: 9.
- [6] PARKINSON B W, WYNNE M W. Sight line autopilot: a new concept in air weapons. *Journal of Aircraft*, 2015, **9**(5): 39.
- [7] 张翠萍. 反应烧结碳化硼复合材料显微组织和力学性能的研究. 沈阳: 东北大学博士学位论文, 2014.
- [8] WERHEIT H. Boron carbide: consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Science*, 2016, **60**: 45–54.
- [9] WANG H, WANG J L, GOU Y Z. Progress of advanced boron carbide ceramic materials prepared by precursor derived method. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(8): 785–791.
- [10] COLEMAN S P, RIVERA E H, BEHLER K D, *et al.* Challenges of engineering grain boundaries in boron-based armor ceramics. *JOM*, 2016, **68**(6): 1605–1615.
- [11] KIM H W, KOH Y H, KIM H E. Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **83**(11): 2863–2865.
- [12] DA ROCHA M D, DE MELO FCL. Sintering of B_4C by pressureless liquid phase sintering. *Materials Science Forum*, 2010, **660–661**: 170–175.
- [13] Yi H C, GUIGNE J Y, ROBINSON L A, *et al.* Characteristics of porous $B_4C-Al_2O_3$ composites fabricated by the combustion synthesis technique. *Journal of Porous Materials*, 2004, **11**(1): 5–14.
- [14] SAVAGE G, YI G C. Ceramic armor. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1991(4): 58–64.
- [15] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 192–236.
- [16] RICHARD S, ALEXANDRA K, ERIKA M, *et al.* Boron carbide/graphene platelet ceramics with improved fracture toughness and electrical conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(12): 3773–3780.
- [17] CHAMPAGNE B, ANGERS R. Mechanical properties of hot-Pressed B- B_4C materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **62**(3/4): 149–153.
- [18] YAN L H, ZENG S Y, JIANG Z G, *et al.* Effects of ceramic thickness and confinement on performance of ceramic composite targets. *Journal of Ballistics*, 2009, **21**(3): 15–22.