

硼酸碳热还原-渗硅反应烧结制备碳化硼陶瓷复合材料

郑雅雯, 张翠萍, 张瑞杰, 夏 乾, 茹红强

(东北大学 材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 碳化硼性能优良, 应用广泛, 但制备成本较高。为了从源头解决碳化硼陶瓷材料制备成本高的问题, 本工作直接以碳热还原法合成的碳化硼-C 复合粉体为原料, 无需进行破碎提纯, 通过渗硅反应烧结制备碳化硼复合材料, 所得材料性能与以市售碳化硼粉体为原料制备的材料性能相当, 有效降低了其制备成本。主要研究了原料碳硼摩尔比对合成粉体以及碳化硼复合材料物相、显微组织和性能的影响, 并探讨了碳化硼陶瓷复合材料的强韧化机理。结果表明: 随着碳硼摩尔比增加, 合成粉体中碳化硼粉体的碳硼原子比增加, 且合成粉体中游离 C 含量增加; 当碳硼摩尔比为 2.01 时, 游离 C 包覆在碳化硼粉体颗粒表面。复合材料相组成均为 $B_{12}(C, Si, B)_3$ 、SiC 和 Si, 随着碳硼摩尔比的增加, 复合材料中碳化硼和游离 Si 含量降低, SiC 含量、大尺寸 SiC 区域的尺寸、大尺寸 SiC 区域和纳米 SiC 颗粒的数量均增加。大尺寸 SiC 区域的产生会降低材料的强度和韧性, 而 SiC 纳米颗粒的形成有利于提高材料的强度和韧性。当碳硼摩尔比为 1.35 时, 复合材料的抗弯强度和断裂韧性最高, 分别为 338 MPa 和 $4.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关 键 词: 碳化硼; 碳热还原法; 渗硅反应烧结; 碳硼摩尔比; 显微组织

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0707-08

Fabrication of Boron Carbide Ceramic Composites by Boronic Acid Carbothermal Reduction and Silicon Infiltration Reaction Sintering

ZHENG Yawen, ZHANG Cuiping, ZHANG Ruijie, XIA Qian, RU Hongqiang

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Boron carbide possesses excellent properties and has a wide range of applications, but its production cost is relatively high. To address this issue, boron carbide-C composite powder was directly used, synthesized by carbothermal reduction method, as the raw material without any crushing and purification. Boron carbide composites were prepared through silicon infiltration reaction sintering, yielding material properties comparable to those prepared from commercially available boron carbide powder, which effectively reduced its preparation cost. This study mainly investigated the influence of the molar ratio of carbon to boron in the synthesis of powder on the phase composition, microstructure and properties of boron carbide ceramic composite materials, and explored the toughening mechanism of boron carbide ceramic composites. With the increase of the molar ratio of carbon to boron, the atomic ratio of

收稿日期: 2023-12-21; 收到修改稿日期: 2024-03-17; 网络出版日期: 2024-03-22

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研面上项目(LJKMZ20220340); 公安部科技计划(2022ZB03)

Expenses of Basic Scientific Research Project of Liaoning Province (LJKMZ20220340); Science and Technology Plan of the Ministry of Public Security (2022ZB03)

作者简介: 郑雅雯(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: zheng_ya_wen@163.com

ZHENG Yawen (2000-), female, Master candidate. E-mail: zheng_ya_wen@163.com

通信作者: 张翠萍, 讲师. E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn

ZHANG Cuiping, lecturer. E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn

carbon to boron in the synthesized boron carbide powder increases, as well as the content of free C, which coats the surface of the boron carbide particles at the molar ratio of 2.01. The phase composition of the boron carbide composite materials is $B_{12}(C, Si, B)_3$, SiC and Si. With the increase of carbon-boron molar ratio, the content of boron carbide and free Si in the composite decrease, while the content of SiC, the size of large SiC region, and the number of large SiC regions and SiC nanoparticles increase. Formation of large SiC regions decreases the strength and toughness of the material, while creation of SiC nanoparticles contributes to improvement of strength and toughness. When the carbon to boron molar ratio is 1.35, the composite exhibits the highest flexural strength and fracture toughness, reaching 338 MPa and $4.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words: boron carbide; carbothermal reduction method; silicon infiltration reaction sintering; molar ratio of carbon to boron; microstructure

碳化硼(B_4C)具有高硬度和低密度等特性,可应用于军工防护和航天航空等领域^[1]。但碳化硼的原料粉体和陶瓷材料制备工艺成本较高,限制了其广泛应用。目前,碳化硼陶瓷仅被应用于防护性要求高的特殊行业。

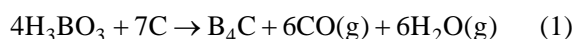
碳化硼陶瓷价格昂贵,主要是原料粉体价格高和陶瓷烧结成本高所导致。碳化硼陶瓷材料烧结成本高主要是由于 B_4C 烧结性能差,在无外加压力和无烧结助剂的情况下,经 2300°C 高温烧结后的碳化硼陶瓷制品的致密度仍低于 90% ^[2-3]。近年来,有研究者提出了新型的渗硅(Si)反应烧结技术,在较低烧结温度下(1500°C)即可实现碳化硼陶瓷复合材料的致密化烧结,有效降低了烧结成本^[4-6]。但仍存在碳化硼原料粉体成本高的问题,这主要是因为市售的碳化硼粉体大多是通过碳热还原法制备^[7-8],通常存在残碳与颗粒的团聚体^[9],需要进一步提纯和破碎才能获得纯度较高且粒径较小的粉体。

针对该问题,本工作直接以碳热还原法合成的碳化硼-C 复合粉体为原料,不对合成粉体进一步提纯去除游离 C 和破碎处理,采用渗 Si 反应烧结制备碳化硼陶瓷复合材料。据文献报道^[10-11],原料碳硼摩尔比(n_C/n_B)对碳热还原法制备粉体的相组成以及残留碳含量产生明显影响。碳硼摩尔比有可能进一步影响熔渗 Si 过程,对所制备复合材料的组织和性能产生影响。因此,本工作研究了原料碳硼摩尔比对碳热还原法合成粉体以及渗 Si 反应烧结碳化硼复合材料物相、显微组织和性能的影响,并探讨了碳化硼陶瓷复合材料的强韧化机理。研究成果有望降低渗 Si 反应烧结碳化硼原料粉体的成本,促进碳化硼陶瓷及其复合材料的推广应用。

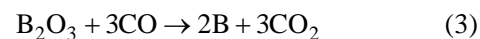
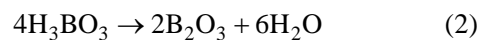
1 实验方法

1.1 碳化硼复合粉体的制备

制备碳化硼陶瓷复合材料的第一步便是通过碳热还原法制备碳化硼粉体,这也是本实验最关键的一步。碳热还原法是制备 B_4C 粉体最常用的方法,其主要的化学反应方程式如下^[12]:



该反应又可以分为三步进行:



由反应式(1)可知,碳热还原反应碳硼理论摩尔比(n_C/n_B)为 1.75(7/4)。本研究以硼酸(得尔硼业化工有限公司, 99.9%)和炭黑(天津优盟化工科技有限公司, $D_{50}=20 \text{ nm}$)为原料,设计四组配比,即原料粉体中碳硼摩尔比分别为 1.35、1.75、1.93 和 2.01。首先,通过干混球磨 12 h 将硼酸与炭黑混合均匀,随后,称取 30 g 混合料用电动粉末压片机在 150 MPa 压力下将其模压成型,模压所得到的坯体直径为 30 mm,厚度为 10 mm。接下来,在真空条件下将坯体加热至 550°C 并保温 1 h,使硼酸完全脱水,得到 B_2O_3 -C 坯体。最后, B_2O_3 -C 坯体在真空条件下发生碳热还原反应,得到碳化硼-C 的混合粉体。碳热还原工艺为: $1700^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$,真空度为 50 Pa。

1.2 碳化硼陶瓷复合材料的制备

通过机械搅拌法将黏结剂均匀地混入合成的碳化硼-C 混合粉体中,之后通过模压成型,获得碳化硼-C 素坯。然后,将素坯在 1550°C 真空条件下熔渗硅 60 min,最终制得碳化硼陶瓷复合材料。

1.3 微观结构和力学测试

用 SmartLab(9)X 射线衍射仪(XRD)表征材料的物相组成,测试条件为:铜转靶,加速电压为 40 kV,电流强度为 30 mA,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 10°~90°。采用 JSM-6510A 钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)和带能谱分析(EDS)的 JSM-6510 型热场发射扫描电子显微镜观察合成粉体的形貌,以及陶瓷材料的微观组织。

采用阿基米德法测量复合材料的体积密度,5个样品取平均值。使用 VH-500AC 半自动维氏硬度仪测定材料的硬度(压痕载荷为 9.8 N,带载停留 15 s,10个压痕取平均值)。利用 AG-Xplus100kN 电子万能试验机测量材料的抗弯强度和断裂韧性,测试样品的尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm(国标),且每次抗弯强度和断裂韧性测试分别取 10 个样品。采用三点弯曲法测量抗弯强度(跨距为 20 mm,加载速度为 0.5 mm/min)。采用单边切口梁法测试断裂韧性(跨距为 20 mm,加载速度为 0.05 mm/min,切口深度为 1.3 mm)。

2 结果与讨论

2.1 合成粉体的相组成

图1为不同 n_C/n_B 条件下合成粉体的 XRD 图谱。由图可知,当原料粉体 $n_C/n_B=1.35$ 时,合成粉体相

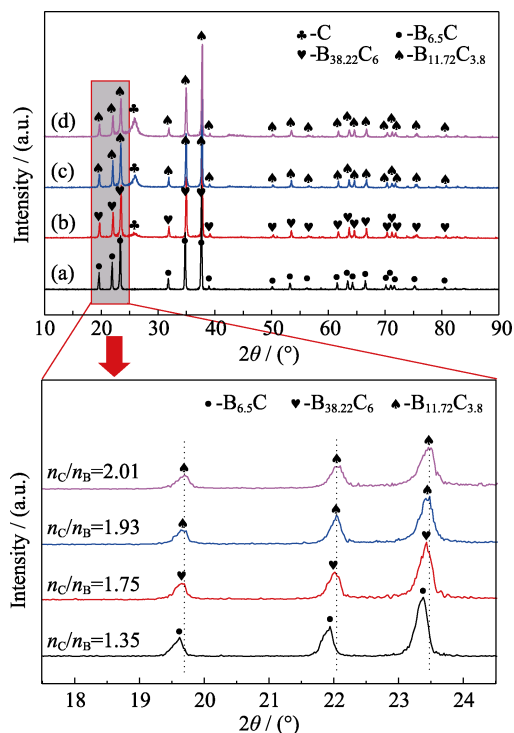


图1 不同 n_C/n_B 条件下合成的粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized powders under different n_C/n_B conditions

(a) $n_C/n_B=1.35$; (b) $n_C/n_B=1.75$; (c) $n_C/n_B=1.93$; (d) $n_C/n_B=2.01$

组成为碳化硼;当 n_C/n_B 大于 1.35 时,合成粉体相组成为碳化硼和碳。此外,随着 n_C/n_B 增大,C 衍射峰($2\theta=26.38^\circ$)的强度逐渐增加,且合成粉体中碳化硼的碳硼原子比也增大。

当 $n_C/n_B=1.35$ 时,根据理论计算,此时硼过量,合成粉体中会残留氧化硼,但是因为在碳热还原反应过程中, B_2O_3 (熔点为 450 °C)随着反应产生的水蒸气和 CO 逸出^[13],造成硼源损失,所以合成粉体中没有氧化硼残留。当 $n_C/n_B=1.75$ 时,按理论计算,此时硼和碳刚好完全反应,合成粉体中检测到的游离碳是由于反应过程中的硼源损失而造成粉体中碳相对过量。

此外,随着 n_C/n_B 增大,一方面造成合成粉体中的碳含量增加,XRD 衍射峰中 C 衍射峰($2\theta=26.38^\circ$)逐渐增强;另一方面导致合成碳化硼粉体中碳硼原子比增加,其他合成碳化硼粉体的文献也报道了类似的结果^[9]。

2.2 合成粉体的形貌分析

图2为在不同 n_C/n_B 条件下合成粉体的 SEM 二次电子照片。结合 XRD 和 EDS 成分分析结果可知,合成粉体中形状规则的颗粒为碳化硼,碳化硼颗粒周围附着的絮状物质为游离碳。

由图2可以看出,不同 n_C/n_B 条件下,合成碳化硼粉体形貌基本一致,都是以多边形为主,同时也存在少量的棒状颗粒。当 $n_C/n_B=1.35$ 时(图 2(a)),合成粉体中碳化硼颗粒表面棱角清晰,比较光滑,不存在碳颗粒。但当原料粉体中 n_C/n_B 高于 1.35 时(图 2(b~d)),合成粉体中存在明显的絮状碳颗粒,且碳颗粒含量随 n_C/n_B 增大而逐渐增多。当 $n_C/n_B=1.75$ 和 1.93 时(图 2(b, c)),碳化硼颗粒表面局

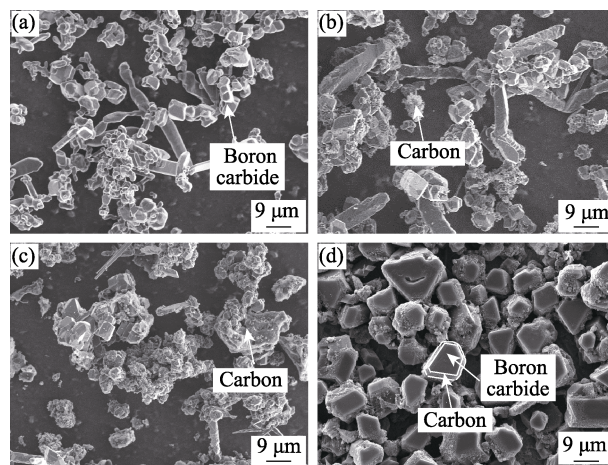


图2 不同 n_C/n_B 条件下合成粉体的 SEM 二次电子照片

Fig. 2 SEM secondary electron images of synthesized powders under different n_C/n_B conditions

(a) $n_C/n_B=1.35$; (b) $n_C/n_B=1.75$; (c) $n_C/n_B=1.93$; (d) $n_C/n_B=2.01$

部区域有碳附着, 还有部分碳化硼颗粒表面裸露在外面, 没有完全被碳附着, 此时碳与碳化硼颗粒结合力较弱; 此外, 还有一些碳颗粒形成了孤立的团簇体。当 $n_C/n_B=2.01$ 时(图 2(d)), 碳化硼颗粒完全被碳颗粒所包覆, 此时由于碳完全包覆碳化硼颗粒, 在碳化硼颗粒表面形成一个封闭式的包覆层, 碳与碳化硼颗粒间的结合力较强。

2.3 碳化硼复合材料的相组成

图 3 为不同 n_C/n_B 条件下合成粉体经压坯渗硅反应烧结制备的 B_4C 陶瓷复合材料的 XRD 图谱。由图可以得出, 不同 n_C/n_B 原料粉体制备的合成粉体经渗硅烧结后所得 B_4C 复合材料的相组成均为 $B_{12}(C, Si, B)_3$ 、SiC 和 Si。

在渗硅反应过程中, 碳化硼与熔融硅反应, 生成了 $B_{12}(C, Si, B)_3$ 三元相^[14-15]。 B_4C 与 Si 液通过溶解-沉淀机理进行反应^[16], 即当碳化硼与 Si 液反应时, Si 先夺取碳化硼中的 C, 生成 SiC 和 $B_{12}(C, Si, B)_3$; 随后 $B_{12}(C, Si, B)_3$ 溶解于 Si 液中, 含 B 和 C 的过饱和 Si 液在冷却过程中又析出 SiC 和 $B_{12}(C, Si, B)_3$ 。

此外, XRD 图谱中不存在 C 衍射峰, 说明合成粉体中过量的碳在渗硅过程中已完全反应, 即渗硅过程中有足量的 Si 渗入 B_4C -C 坯体, 与其中的 C 完全反应生成 SiC。

另外, 由图 3 还可以看出, 随着原料粉体中 n_C/n_B 增大, B_4C 陶瓷复合材料中 SiC 衍射峰 ($2\theta=35.6^\circ$ 和 60.2°) 逐渐增强, 说明复合材料中 SiC 的含量逐渐增大。这是由于随着原料粉体中 n_C/n_B 增大, 合成粉体中碳含量也随之增加, 过量碳在渗硅烧结过程中与硅反应生成的 SiC 含量也必然增加。

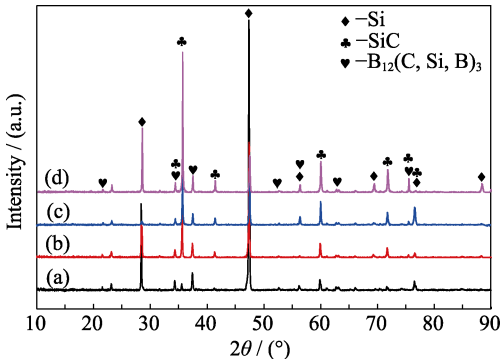


图 3 不同 n_C/n_B 条件下制备的 B_4C 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of B_4C composite materials prepared under different n_C/n_B conditions
(a) $n_C/n_B=1.35$; (b) $n_C/n_B=1.75$; (c) $n_C/n_B=1.93$; (d) $n_C/n_B=2.01$

2.4 碳化硼复合材料的微观组织

2.4.1 碳化硼复合材料中各相的体积分数

图 4 为不同 n_C/n_B 下 B_4C 复合材料的 SEM 背散射照片。结合 XRD 和 EDS 成分分析结果可知, 图中黑色区域为 $B_{12}(B, C, Si)_3$, 深灰色区域为 SiC, 白色区域为游离 Si。由图可知, 随着 n_C/n_B 增大, 图中黑色区域所对应 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相的面积逐渐减小, 深灰色区域所对应 SiC 相的面积逐渐增大。

通过 image-pro plus 图像分析软件对不同 n_C/n_B 条件下制备的 B_4C 复合材料的背散射照片进行分析, 各相所占的体积分数结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 随着 n_C/n_B 增大, 复合材料中 SiC 相体积分数逐渐增多, 而 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 和游离 Si 相的体积分数逐渐降低。复合材料中的 SiC 主要有两个来源: 第一个来源是原料粉体中的碳和硅发生反应, 形成大部分 SiC; 第二个来源是合成粉体中碳化硼与硅反应形成 SiC。随着原料 n_C/n_B

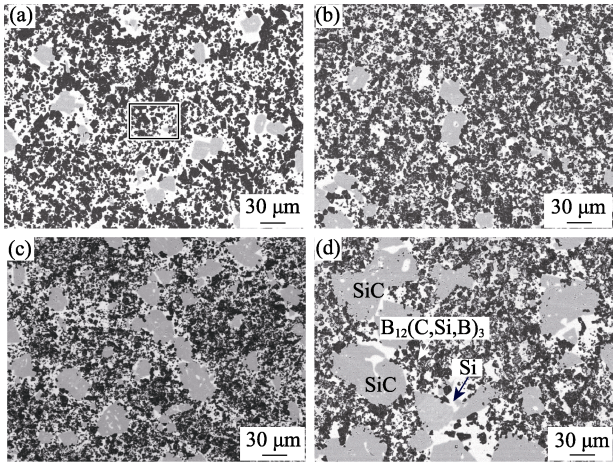


图 4 不同 n_C/n_B 条件下 B_4C 复合材料的 SEM 背散射照片
Fig. 4 SEM backscatter images of B_4C composite materials prepared under different n_C/n_B conditions
(a) $n_C/n_B=1.35$; (b) $n_C/n_B=1.75$; (c) $n_C/n_B=1.93$; (d) $n_C/n_B=2.01$

表 1 不同 n_C/n_B 条件下 B_4C 复合材料各相的
体积分数与 SiC 相尺寸

Table 1 Volume fraction of B_4C composite materials and phase size of SiC under different n_C/n_B conditions

n_C/n_B	Volume fraction/%			$D_{mean}/\mu m$
	$B_{12}(B, C, Si)_3$	SiC	Si	
1.35	57.21	19.47	23.32	5.32
1.75	56.71	24.68	18.61	5.59
1.93	52.57	36.24	11.18	6.18
2.01	51.98	38.07	9.95	5.99

增大,合成粉体中残留游离碳的含量增多,导致C与Si反应生成的SiC量增多。而C与Si的反应是体积膨胀的过程,C含量越多,体积膨胀效应越明显,占据孔隙越多,导致剩余孔隙越少,而剩余孔隙被游离Si填充,导致游离Si的含量减少。

2.4.2 碳化硼复合材料中SiC的形貌

(1) 大尺寸SiC区域

从图4还可以看出,随着原料中 n_C/n_B 增加,大尺寸SiC区域的尺寸呈现增大趋势。当 n_C/n_B 为1.35时,大尺寸SiC区域尺寸约为20 μm (图4(a));当 n_C/n_B 增加到2.01时,大尺寸SiC区域尺寸达到100 μm (图4(d))。与此同时,大尺寸SiC区域数量也呈增加的趋势。如上节所述,复合材料中SiC主要来源于合成粉体中残留C与Si的反应。随着 n_C/n_B 增加,一方面,合成粉体中残留C含量增多,反应生成SiC的量增加,相邻SiC区域容易聚集长大,形成大尺寸的SiC区域;另一方面,由于C与Si的反应是放热反应,残留C含量增大使反应过程中放热较多,局部温度升高,促使C在Si液中的扩散速率增大,也使相邻SiC区域聚集长大的概率增大,进而导致SiC区域尺寸增大,大尺寸SiC区域的数量也增加。

(2) 纳米SiC颗粒

为了进一步观察碳化硼颗粒之间小尺寸SiC颗粒的形貌,在高倍扫描电镜下对不同 n_C/n_B 下制备的 B_4C 陶瓷复合材料进行观察,图5为复合材料的SEM二次电子照片。与背散射扫描照片不同,图中黑色区域为 $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$ 相,深灰色区域为游离Si相,白色区域为SiC相。

从图5可以看出,在碳化硼颗粒之间还存在小尺寸的SiC颗粒。当 $n_C/n_B=1.35$ 时,在碳化硼颗粒之间,基本观察不到SiC颗粒(图5(a));当 $n_C/n_B=1.75$ 时,形成长棒状SiC(图5(b));当 $n_C/n_B=1.93$ 时,复合材料中逐渐形成了多边形的SiC,同时形成了一定量的纳米SiC颗粒(图5(c));当 $n_C/n_B=2.01$ 时,在碳化硼颗粒之间,形成了较多纳米SiC颗粒的团簇(图5(d))。分析其原因,当 $n_C/n_B=1.35$ 时,合成粉体中不存在碳颗粒(图2(a)),因此复合材料中在碳化硼颗粒之间基本观察不到SiC;当 $n_C/n_B=1.75$ 时,合成粉体中存在少量的碳(图2(b)),碳和硅反应生成了长棒状的SiC;随着碳含量进一步增加,当 $n_C/n_B=1.93$ 和2.01时(图2(c, d)),包覆在碳化硼颗粒表面游离碳的含量增加,碳与硅反应生成了大量纳米SiC颗粒,因此纳米SiC颗粒分散在碳化硼颗粒四周。

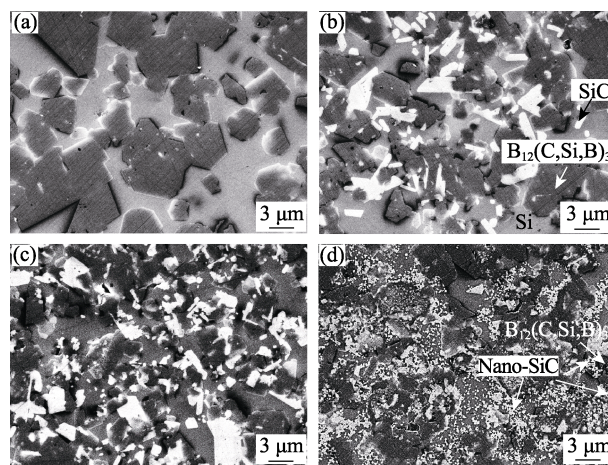


图5 不同 n_C/n_B 条件下 B_4C 复合材料的SEM二次电子照片

Fig. 5 SEM secondary electron images of B_4C composite materials prepared under different n_C/n_B conditions

(a) $n_C/n_B=1.35$; (b) $n_C/n_B=1.75$; (c) $n_C/n_B=1.93$; (d) $n_C/n_B=2.01$

通过image-pro plus图像分析软件分析复合材料中SiC相区域的尺寸,结果如表1所示。表1显示, SiC相区域的尺寸呈现先增加后降低的趋势, SiC相区域尺寸的增加是因为随着 n_C/n_B 的增加,合成粉体中残留碳含量增加,导致与硅反应生成大尺寸SiC区域的尺寸增加。而SiC相区域尺寸进一步减小是因为随着 n_C/n_B 增加,合成粉体中游离C颗粒均匀地包裹在碳化硼颗粒表面,渗Si过程中与Si原位反应形成大量的纳米SiC颗粒,复合材料中形成纳米SiC的含量增加,而纳米SiC颗粒使SiC相区域的平均尺寸减小。

2.4.3 碳化硼复合材料中碳化硼颗粒形貌

从图5可以观察到碳化硼复合材料中碳化硼颗粒形貌的变化,当 $n_C/n_B=1.35$ 时(图5(a)),碳化硼颗粒形貌由合成粉体的不规则形状(图2(a))生长为多面体形状,颗粒尺寸较合成粉体时有所增加;当 $n_C/n_B=2.01$ 时(图5(d)),碳化硼颗粒形貌仍保持合成粉体的不规则形状(图2(d)),颗粒尺寸较合成粉体没有明显增大。碳化硼颗粒的形貌演变主要受合成粉体中残留碳的含量,以及合成粉体中碳化硼的碳硼原子比两方面因素影响。一方面,在渗Si过程中,合成粉体中的游离碳对碳化硼颗粒起到保护作用。当 $n_C/n_B=1.35$ 时,合成粉体中不存在游离碳(图2(a)),碳化硼与硅反应比较剧烈,发生了溶解-沉淀反应,使碳化硼颗粒形貌由不规则转变为多面体,且颗粒尺寸增加。当 $n_C/n_B=2.01$ 时,由于游离碳包覆在碳化硼颗粒周围(图2(d)),渗硅时碳颗粒阻止了碳化硼与硅的溶解-沉淀反应^[17],使碳化硼颗粒保持不规则形状且颗粒尺寸未明

显增大。另一方面,合成粉体中碳化硼的碳硼原子比对碳化硼与硅的反应程度具有一定影响。随着原料粉体中 n_C/n_B 的增加,合成粉体中碳硼原子比增加(图 1),在渗硅反应过程中, Si 液中碳含量达到饱和和所需的碳化硼溶解量呈现减少的趋势,即碳化硼溶解量减少,与硅反应程度减弱,导致碳化硼颗粒仍保持合成粉体时的不规则形状,且颗粒尺寸未明显增大。

2.5 碳化硼复合材料的致密度

图 6 为不同 n_C/n_B 下 B_4C 复合材料的体积密度和开口气孔率。由图可知,不同 n_C/n_B 下 B_4C 复合材料的开口气孔率均在 0.4% 以下,复合材料几乎完全致密。 B_4C 复合材料的致密化主要是通过两个途径实现: (1) 在渗 Si 过程中,熔融 Si 和坯体中的 C 反应生成 SiC,该反应是体积膨胀(2.33 倍)的过程^[18],占据了坯体部分孔隙; (2) 游离 Si 填充了坯体内剩余孔隙,因此制备的复合材料孔隙率小、致密度高。

此外,随着 n_C/n_B 增大,复合材料的体积密度呈增加的趋势。这是因为复合材料的性能与各组分含量、性能有关,其满足混合定律,如式(5)所示^[19]:

$$y_c = \varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \dots \quad (5)$$

式中, y_c 为复合材料物性值; φ_1, φ_2 为各组分体积分数(%); x_1, x_2 为各组分物性值。

B_4C 、SiC、Si 的密度分别为 2.52、3.21 和 2.33 g/cm³^[20]。随着 n_C/n_B 增大,由于复合材料中反应生成 SiC 的含量增加(图 4 和表 1),所以复合材料的体积密度也随之增大。

2.6 碳化硼复合材料的力学性能

2.6.1 碳硼摩尔比对碳化硼复合材料硬度的影响

n_C/n_B 对 B_4C 陶瓷复合材料维氏硬度的影响曲线如图 7(a)所示。由图可知,随着 n_C/n_B 增大,材料的硬度整体呈现增加的趋势,当 $n_C/n_B=2.01$ 时,材料硬度达到最大值 17 GPa。

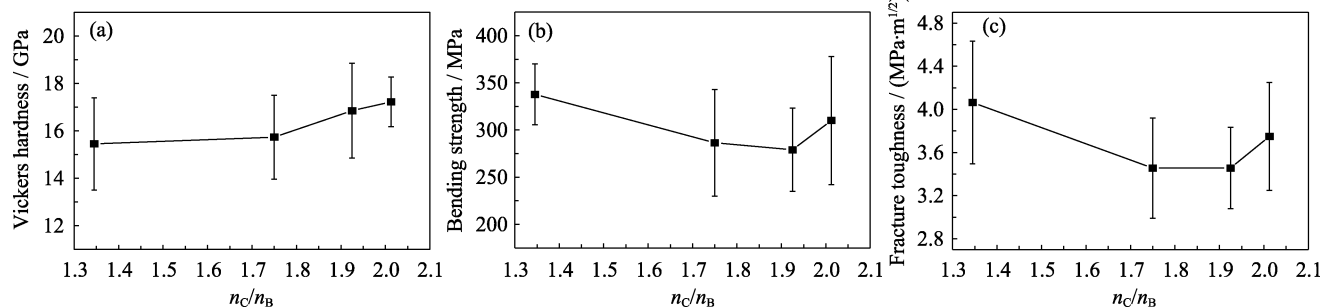


图 7 不同 n_C/n_B 条件下 B_4C 复合材料的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of boron carbide composite materials under different n_C/n_B conditions

(a) Vickers hardness; (b) Bending strength; (c) Fracture toughness

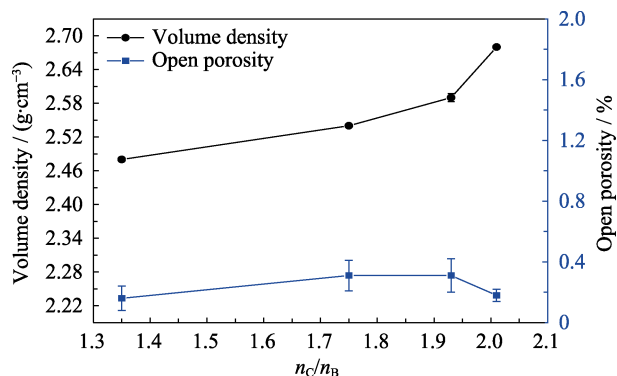


图 6 不同 n_C/n_B 条件下 B_4C 复合材料的体积密度和开口气孔率

Fig. 6 Volume density and open porosity of B_4C composite materials under different n_C/n_B conditions

通过对复合材料各相体积分分析可知,随着 n_C/n_B 增大,复合材料中陶瓷相($B_{12}(B,C,Si)_3$ 相和 SiC 相)的含量逐渐增多(表 1),陶瓷相体积分由 76.68% 增加至 90.05%,游离 Si 的含量逐渐降低。陶瓷相的硬度(B_4C : 35 GPa, SiC: 27~30 GPa)明显高于游离 Si 的硬度(Si: 10 GPa)^[16],故陶瓷相含量增多、游离 Si 含量降低必然会提高复合材料的硬度。

2.6.2 碳硼摩尔比对碳化硼复合材料抗弯强度的影响

n_C/n_B 对 B_4C 复合材料抗弯强度的影响曲线如图 7(b)所示。由图可知,随着 n_C/n_B 增加,制备的 B_4C 复合材料的抗弯强度呈现先降低后增加的趋势。

首先,材料的晶粒尺寸对抗弯强度有明显影响。 B_4C 复合材料中大尺寸 SiC 区域形成后会降低材料的抗弯强度。材料的抗弯强度与其缺陷尺寸存在如下关系式^[21]:

$$\sigma = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} \quad (6)$$

式中, σ 为材料的抗弯强度(Pa); K_{IC} 为断裂韧性(MPa·m^{1/2}); Y 为 K-校准系数; a 为材料的裂纹缺陷尺寸(m)。

由式(6)可知材料的抗弯强度随缺陷尺寸增加而降低。由于碳化硼 ($5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[22] 与硅 ($3.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[23] 的热膨胀系数不匹配,在冷却阶段会产生残余应力,而残余应力会使材料中弱界面处出现裂纹,从而形成材料中的缺陷,缺陷尺寸一般与颗粒的直径相当^[24]。所以,当碳化硼复合材料中出现大尺寸 SiC 区域时,材料中的缺陷尺寸增加,材料的抗弯强度下降。而随着 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 增大,材料中大尺寸 SiC 区域的尺寸和数量也不断增大,最终导致复合材料的抗弯强度呈降低的趋势。

其次,当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=2.01$ 时,碳化硼陶瓷复合材料中形成了大量纳米 SiC 颗粒,提高了材料的强度。当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 由 1.93 增大至 2.01 时,复合材料中形成的纳米 SiC 大量增加,使复合材料的抗弯强度由 279 MPa 提升至 310 MPa,性能提升了 11%。文献[21]显示,纳米晶体的超细化会导致结构中有序区域减少、界面原子增加、界面积/体积比增大和缺陷密度增大。纳米晶体的这些结构特性和特殊构型使其具有一系列不寻常的物理和机械特性。纳米复合材料的性能明显优于晶态微米复合材料,即使纳米复合材料只含有纳米分散相,其强度也会增加一个数量级。故当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 由 1.93 增加至 2.01 时,复合材料中反应产生的纳米 SiC 颗粒的含量增加(图 5(c, d)),复合材料的抗弯强度提高。

2.6.3 碳硼摩尔比对碳化硼复合材料断裂韧性的影响

$n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 对 B_4C 复合材料断裂韧性的影响曲线如图 7(c)所示。由图可知,随着 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 增加,复合材料的断裂韧性先降低后升高。

结合图 4 和表 1 分析复合材料相组成,可以看出,随着 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}$ 增大,复合材料中大尺寸 SiC 区域的数量和尺寸增加,使复合材料的断裂韧性降低。当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=2.01$ 时,复合材料中产生大量纳米 SiC 颗粒,使材料的断裂韧性又开始提升。纳米 SiC 颗粒可以提高材料的断裂韧性,其增韧机制主要表现在两方面:(1) 弥散增韧,增加界面结合强度。纳米 SiC 颗粒均匀分布在游离 Si 中,增加了 SiC 和游离 Si 的界面结合强度。当裂纹扩展时,需要克服界面阻力,消耗一部分能量,进而提高材料的断裂韧性。Guo 等^[25]研究发现,纳米颗粒在复合材料发生形变的过程中具有增加裂纹形核及增大扩展阻力的作用。(2) 纳米 SiC 颗粒会使裂纹发生偏转或造成颗粒拔出现象,从而提高材料的断裂韧性。从图 8(a, b)可以看出,当裂纹扩展过程中遇到

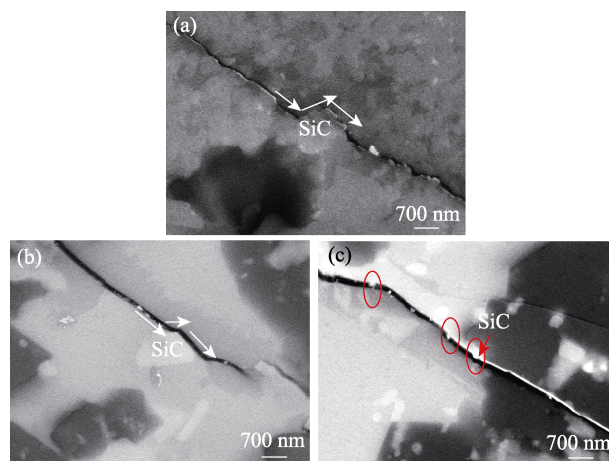


图 8 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=2.01$ 的碳化硼复合材料的压痕裂纹扩展照片
Fig. 8 Indentation crack propagation images of boron carbide composite material obtained at $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=2.01$
(a, b) Crack deflection; (c) Particle pullout

纳米 SiC 颗粒时,会绕过颗粒继续扩展,增加了裂纹扩展的路径,从而使复合材料的断裂韧性得以提高^[26]。而将纳米 SiC 颗粒从碳化硼陶瓷复合材料中拔出(图 8(c))需要克服界面摩擦阻力,也会提高材料的断裂韧性。

当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=1.35$ 时,复合材料的维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为 15 GPa、338 MPa 和 $4.06 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$;而当 $n_{\text{C}}/n_{\text{B}}=2.01$ 时,复合材料的维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为 17 GPa、310 MPa 和 $3.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。其性能与以商业碳化硼粉体($D_{50}=4.08 \text{ } \mu\text{m}$, 纯度 95%)为原料制备的碳化硼陶瓷复合材料性能相当^[26],这证明直接以碳热还原法制备的 B_4C -C 复合粉体为原料,无需进行提纯、破碎等工艺,结合渗 Si 反应法低成本制备的碳化硼陶瓷复合材料同样具有优异的性能。

3 结论

1) 以炭黑为碳源, H_3BO_3 为硼源,采用碳热还原法,通过改变原料粉体中的碳硼摩尔比,可以控制合成粉体中游离 C 的含量、分布和碳化硼粉体颗粒中碳硼的原子比。直接以合成粉体为原料,无需破碎提纯,通过渗 Si 反应烧结可低成本制备具有较高致密度的碳化硼复合材料,其相组成为 $\text{B}_{12}(\text{C},\text{Si},\text{B})_3$ 、SiC 和 Si。

2) 随着原料碳硼摩尔比增加,复合材料中碳化硼和游离 Si 的含量降低, SiC 含量、大尺寸 SiC 区域的尺寸、大尺寸 SiC 区域和纳米 SiC 颗粒的数量均增加。当碳硼摩尔比为 2.01 时,包覆在碳化硼粉体颗粒表面的游离 C 层有效阻止了碳化硼颗粒与

Si 的反应,使碳化硼颗粒可保持合成粉体颗粒的不规则形状。

3) 随着原料碳硼摩尔比增加,复合材料的维氏硬度呈上升趋势,复合材料中游离 Si 含量降低是其硬度增加的主因;大尺寸 SiC 区域降低了材料的强度和韧性,而 SiC 纳米颗粒有利于提高材料的强度和韧性。在制备的复合材料中,当碳硼摩尔比为 1.35 时,复合材料的抗弯强度和断裂韧性最高,分别为 338 MPa 和 $4.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

参考文献:

- [1] SONG Q, ZHANG Z H, HU Z Y, *et al.* Microstructure and mechanical properties of super-hard B_4C ceramic fabricated by spark plasma sintering with $(\text{Ti}_3\text{SiC}_2+\text{Si})$ as sintering aid. *Ceramics International*, 2019, **45**(7): 8790.
- [2] SONG S, BAO C, WANG B. Effect of the addition of carbon fibres on the microstructure and mechanical properties of reaction bonded $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(8): 1905.
- [3] MOSHTAGHIOUN B M, CUMBRERA-HERNÁNDEZ F L, GÓMEZ-GARCÍA D, *et al.* Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C). *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(2): 361.
- [4] ZHAO X, ZOU J, JI W, *et al.* Processing and mechanical properties of $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}_w$ ceramics densified by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(5): 2004.
- [5] WANG S, GAO S, XING P, *et al.* Pressureless liquid-phase sintering of B_4C with MoSi_2 as a sintering aid. *Ceramics International*, 2019, **45**(10): 13502.
- [6] BARICK P, JANA D C, THIYAGARAJAN N. Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39**(1): 763.
- [7] SURI A K, SUBRAMANIAN C, SONBER J K, *et al.* Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*, 2013, **55**(1): 4.
- [8] FOROUGH P, CHENG Z. Understanding the morphological variation in the formation of B_4C via carbothermal reduction reaction. *Ceramics International*, 2016, **42**(14): 15189.
- [9] AHMED Y M Z, EL-SHEIKH S M, EWAIS E M M, *et al.* Controlling the morphology and oxidation resistance of boron carbide synthesized via carbothermal reduction reaction. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, **26**(3): 1444.
- [10] 董开朝. Na_2CO_3 添加剂对碳化硼制备的影响及其作用机理的研究. 沈阳: 东北大学硕士学位论文, 2019.
- [11] 于国强, 刘维良, 欧阳瑞丰, 等. 碳热还原法制备碳化硼粉末的工艺研究. *中国陶瓷*, 2012, **48**(6): 58.
- [12] ALIZADEH A, TAHERI-NASSAJ E, EHSANI N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermal reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(10/11): 3227.
- [13] KANANATHAN J, SOFIAH A G N, SAMYKANO M, *et al.* Influence of boric acid (H_3BO_3) concentration on the physical properties of electrochemical deposited nickel (Ni) nanowires. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, **257**: 012033.
- [14] HAYUN S, WEIZMANN A, DARIEL M P, *et al.* Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(4): 1007.
- [15] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}-\text{Si}$ infiltrated composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179**(9): 2875.
- [16] HAYUN S, WEIZMANN A, DARIEL M P, *et al.* The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, **6**(4): 492.
- [17] ZHANG C, XIA Q, HAN L, *et al.* Fabrication of carbon-coated boron carbide particle and its role in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(3): 860.
- [18] CHEN Z F, SU Y C, CHENG Y B. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide-boron carbide composites. *Key Engineering Materials*, 2007, **352**: 207.
- [19] 赵祖德. 复合材料固-液成形理论与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [20] PATEL M, SUBRAHMANYAM J, PRASAD V V B, *et al.* Processing and characterization of $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}-\text{Si}-\text{TiB}_2$ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, **527**(16/17): 4109.
- [21] CHAIM R, HEFETZ M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline $\text{ZrO}_2-3 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic. *Journal of Materials Sciences*, 2004, **39**(9): 3057.
- [22] THÉVENOT F. Boron carbide—a comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, 1990, **6**(4): 205.
- [23] DOWLING N. Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue. Upper Saddle River: Pearson Education Inc., 2012.
- [24] BARSOUM M, BARSOUM M W. Fundamentals of Ceramics. New York: The McGraw-Hill Companies Inc., 2002.
- [25] GUO S, TODD R I. Quantitative optical fluorescence microprobe measurements of stresses around indentations in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites: the influence of depth resolution and specimen translucency. *Acta Materialia*, 2011, **59**(7): 2637.
- [26] ZHANG C, RU H, WANG W, *et al.* The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(10): 3286.