

# 纳米 SiC 颗粒增强反应结合碳化硼陶瓷复合材料的研 究

张翠萍<sup>1,2</sup>, 茹红强<sup>1,2</sup>, 朱景辉<sup>1,2</sup>, 王晓阳<sup>1,2</sup>, 吴艳泽<sup>1,2</sup>, 宗 辉<sup>1,2</sup>, 张 鑫<sup>1,2</sup>,  
姜 岩<sup>1,2</sup>, 叶超超<sup>1,2</sup>, 常龙飞<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 陶瓷与粉末冶金研究所, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用真空熔渗法, 通过对 B<sub>4</sub>C-C 素坯于 1550 °C 渗 Si, 得到了较致密的反应结合碳化硼陶瓷复合材料。通过生成 SiC 纳米颗粒对材料进行强化, 并探讨了纳米 SiC 颗粒对材料组织与性能的影响及其强韧化机理。实验表明, 材料包括 B<sub>4</sub>C、Si、SiC 和 B<sub>12</sub>(C, Si, B)<sub>3</sub> 四相。结果表明, 选取酚醛树脂作为外加碳源, 可在材料中成功引入细小的 SiC 纳米颗粒, 使复合材料的抗折强度、断裂韧性和维氏硬度较以炭黑为外加碳源的材料, 分别增加了 35%、36% 和 15%, 分别高达 442 MPa、4.9 MPa m<sup>1/2</sup> 和 23 GPa。

**关键词:** 反应结合碳化硼复合材料; 渗 Si; 纳米 SiC 颗粒; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TQ174.75+8.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)S1-398-05

碳化硼(B<sub>4</sub>C)因性能优良而应用广泛, 如因其高硬度、低密度和良好的中子吸收性能, 应用在军事、航天和核工业等<sup>[1]</sup>。然而, 单相 B<sub>4</sub>C 陶瓷材料具有 2 个明显的不足: (1) 断裂韧性低; (2) 原子之间通过牢固的共价键相结合(占 93.94%), 且晶界扩散阻力大, 难以烧结致密化<sup>[2]</sup>。在单相 B<sub>4</sub>C 陶瓷中添加第二相粒子, 如 SiC 和 ZrB<sub>2</sub> 等, 虽然能提高其断裂韧性, 然而生产成本较为昂贵<sup>[3-5]</sup>。采用渗 Si 法制备反应结合 B<sub>4</sub>C 陶瓷(RBBC)复合材料, 是近年来开发的一种新型工艺。该新型工艺与传统工艺相比, 具有 2 个显著的优点: (1) 低成本, 烧结温度远低于无压烧结和热压烧结; (2) 净尺寸烧结, 烧结前后样品尺寸几乎无变化(尺寸变化 <1%)<sup>[6-12]</sup>。因此, 该新工艺引起国内外研究者和企业的广泛关注。但该工艺所制备的材料中 SiC 分布不均匀、存在大量大尺寸 SiC 区域, 这对该新型工艺的推广及 B<sub>4</sub>C 陶瓷材料的应用极为不利<sup>[13,14]</sup>。

以酚醛树脂(PF)为碳源, 通过渗 Si 法制备 SiC 陶瓷材料时, 升温过程中 PF 经裂解、炭化可转变为孔隙分布均匀的多孔 C, 从而在坯体中形成 C 骨架; 渗 Si 过程中多孔 C 与 Si 反应, 可获得 SiC 晶粒细小、高性能的纳米 SiC 陶瓷材料<sup>[15,16]</sup>。假如选取 PF 为外加碳源, 引入到 B<sub>4</sub>C 粉体中, 渗 Si 后是否也会获得

SiC 均匀分布、含有纳米 SiC 颗粒、性能优良的 RBBC 复合材料? 鉴于此, 本实验选取 PF 作为外加碳源, 以期在 RBBC 复合材料中引入 SiC 纳米颗粒, 并主要探讨了 SiC 纳米颗粒对 RBBC 复合材料力学性能的增强作用及机理。本工作可促进反应结合碳化硼陶瓷材料在防弹领域的推广和应用。

## 1 实 验

实验主要原料为 B<sub>4</sub>C 粉末和 Si 颗粒, 其中, B<sub>4</sub>C 粉末: d<sub>50</sub>=2.41 μm, 纯度>98%; 金属 Si: 尺寸 1~5 mm, 纯度>99%。分别采用 PF(C 质量分数为 44.7%)和纳米级炭黑(C 质量分数>99.9%, d<sub>50</sub>=22 nm)为外加碳源, 采用湿混法制备 B<sub>4</sub>C-10%C(质量分数)复合粉体。以炭黑为外加碳源是为了在复合材料中引入等量的 SiC, 与以 PF 为外加碳源时形成对比。采用单相干压成形制备素坯。B<sub>4</sub>C-C 素坯经 1550 °C/30 min 真空(50 Pa)渗 Si, 最终制得复合材料。为避免碳化后 PF 转变为固态 C, 不利于成形, 实验选取碳化和熔渗在同一加热过程中完成, 即以 5 °C/min 的速率加热至熔渗温度 1550 °C。将以炭黑和 PF 为外加碳源所得复合材料分别记为 M-RBBC 和 N-RBBC。

分别利用 SENB 法和三点弯曲法测量断裂韧性和

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51602041); 中央高校基本科研业务费基金(N150203001, L1502043); 辽宁省博士科研启动基金(201601021)

作者简介: 张翠萍, 女, 1983 年生, 博士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680248, E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn

抗折强度, 测试条件为: 载荷加载速度 0.05 mm/min, 跨距 20 mm, 缺口深度 1.5 mm, 缺口宽度 0.20 mm。通过阿基米德法分析材料的致密度。采用维氏硬度计分析材料的硬度, 测试条件为: 载荷 4.9 N, 带载停留 10 s。通过场发射扫描电子显微镜(JEM-7001F 型, SEM)分析材料的组织形貌。通过 X 射线衍射仪鉴定材料的物相构成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料相组成

不同碳源 RBBC 复合材料的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。可见, 不同外加碳源的 RBBC 复合材料, 除原料  $B_4C$  和 Si 相外, 还包含新形成的 SiC 以及三元相  $B_{12}(C, Si, B)_3$ 。复合材料中原料 C 无剩余, 表明原料 C 已充分与渗入的 Si 反应生成新相 SiC。即在升温过程中, PF 经高温裂解、炭化, 已完全转变为单质 C; 且熔融 Si 流动性较好, 能充分渗入  $B_4C$ -C 坯体中, 可将原料 C 完全反应掉。

此外, 比较 2 种 RBBC 复合材料的衍射峰强度还可知, 以 PF 为外加碳源时, 碳化硼和 SiC 主衍射峰的相对强度较强(碳化硼为 23.15° 和 37.41° 处, SiC 为 35.60° 和 59.98° 处), 说明以 PF 为外加碳源时, 材料中碳化硼和 SiC 的含量较多或结晶度较好。

### 2.2 复合材料显微组织

图 2 为不同外加碳源 RBBC 复合材料的扫描电镜照片(SEM 背散射电子像)。根据成分分析(EDS)与物相(XRD)结果可确定, 图 2 中颜色最深的黑色区域为  $B_xC$ (包括  $B_4C$  和  $B_{12}(C, Si, B)_3$ )相, 颜色最浅的白色区域为 Si 和 SiC 的两相混合区域(以 Si 为主要相), 间于中间的深灰色区域为 SiC 相, 如图 2a 中所标注。可见, 以炭黑为外加碳源时(图 2a), 材料中 SiC 区域尺寸较大,

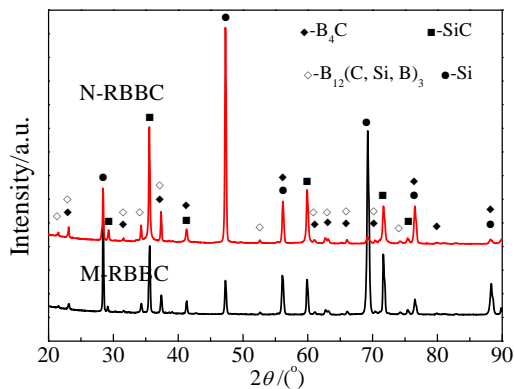


图 1 反应结合碳化硼复合材料的 X 射线衍射谱图

Fig.1 XRD patterns of RBBC composites

部分高达 100  $\mu m$  左右; 但以 PF 为外加碳源时(图 2b), 材料中未出现大尺寸的 SiC 区域, 游离 Si 和 SiC 填充在碳化硼颗粒间隙中, 各组元均匀分布。

图 3 为不同外加碳源 RBBC 复合材料的 SEM 二次电子照片, 其中白色颗粒为 SiC 颗粒。可见, 以炭黑为外加碳源时(图 3a), 孤立 SiC 颗粒大小约为 1  $\mu m$ ; 而以 PF 为外加碳源时(图 3b 和 3c), 大部分 SiC 颗粒尺寸约为 300 nm, 材料中成功形成了均匀分布的 SiC 纳米颗粒。

分析其原因如下: (1) 混料过程中, 不同形态(固态和液态)的外加碳源与  $B_4C$  原料粉体的混合均匀程度存在差异; 渗 Si 后, 碳源与 Si 的反应产物 SiC 在复合材料中的分布均匀性也存在差异。以固态炭黑为外加碳源时, 因固态纳米炭黑粉体易团聚而分散不均匀, 导致其与 Si 的反应产物 SiC 也分布不均匀(图 2a)。但以液态 PF 溶液为外加碳源时, 因固态  $B_4C$  颗粒可以均匀地分散在液态 PF 溶液中, 渗 Si 后 PF 与 Si 的反应产物 SiC 颗粒也可均匀地分布在  $B_xC$  颗粒周围(图 3b 和 3c), 从而实现了  $B_xC$  与 SiC 两相的均匀分布(图 2b)。(2) 外加碳源种类对其与 Si 的反应产物 SiC 颗粒的形貌也有重要影响。以 C 含量较高(99.9%)的炭黑为外加碳源时, 其与 Si 反应生成的 SiC 颗粒为微米颗粒(图 3a); 但以 C 含量较低(44.7%)的 PF 为外加碳源时, 其与 Si 反应生成的 SiC 颗粒为纳米颗粒(图 3c)。

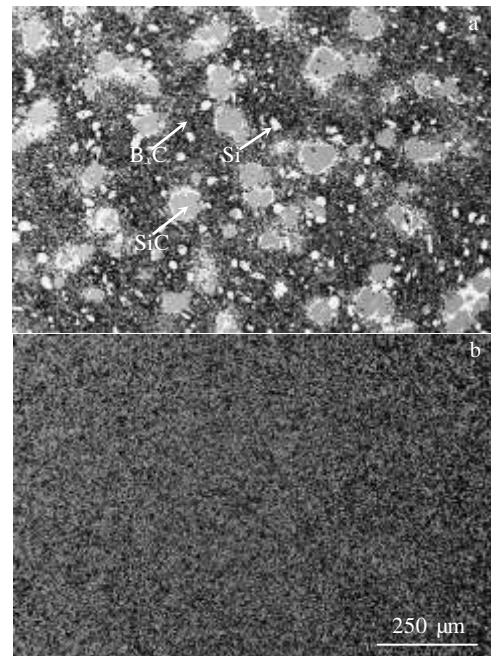


图 2 反应结合碳化硼复合材料的扫描电镜背散射电子照片

Fig.2 Backscattered electron SEM micrographs of RBBC composites: (a) M-RBBC and (b) N-RBBC

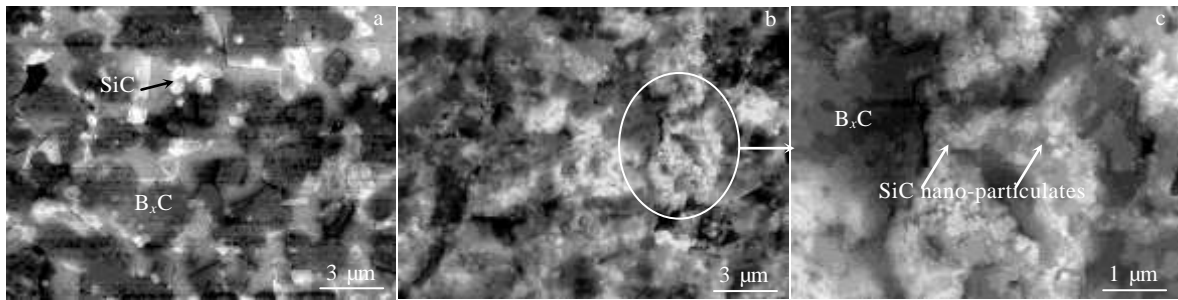


图 3 反应结合碳化硼复合材料的 SEM 二次电子像

Fig.3 SEM micrographs of RBBC composites: (a) M-RBBC and (b, c) N-RBBC

因此，以 PF 为外加碳源时，一方面，碳源与  $B_4C$  粉体可实现均匀混合；另一方面，碳源与 Si 反应可生成纳米级的 SiC 颗粒。最终，实现了复合材料中各组元间均匀分布，材料中未生成大尺寸的 SiC 区域。

### 2.3 复合材料致密度

通过渗 Si 法所获得的不同碳源的 RBBC 复合材料均较致密，其开口气孔率都在 0.3%(表 1)以下。说明不同外加碳源的坯体均具有相互贯通的孔隙，Si 液可沿相互贯通的通道渗入并填充剩余孔隙，实现材料的致密化。

此外，由表 1 还可见，以 PF 为外加碳源与以炭黑为外加碳源相比，材料开口气孔率较低；相反，其体积密度却较大。因为，以 PF 为外加碳源时，可在材料中形成细小的 SiC 纳米颗粒，极细的纳米颗粒易进入材料中的孔隙，从而降低了材料的气孔率；气孔率的降低会导致致密度的增加，因此材料的体积密度与以炭黑为外加碳源时相比有所增加。

### 2.4 复合材料力学性能

表 2 所示为外加碳源对 RBBC 复合材料力学性能的影响。可见，以 PF 为外加碳源与以炭黑为外加碳

表 1 反应结合碳化硼复合材料的开口气孔率及体积密度

Table 1 Open porosities and volume densities of RBBC composites

Sample	Open porosity/%	Volume density/g cm <sup>-3</sup>
M-RBBC	0.25±0.02	2.571±0.003
N-RBBC	0.07±0.01	2.576±0.002

表 2 反应结合碳化硼复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of RBBC composites

Sample	Bending strength/MPa	Fracture toughness/MPa m <sup>1/2</sup>	Vickers hardness/GPa
M-RBBC	327±14	3.6±0.1	20±1
N-RBBC	442±8	4.9±0.2	23±1

源相比，可使材料的抗折强度、断裂韧性和维氏硬度分别从 327 MPa、3.6 MPa m<sup>1/2</sup> 和 20 GPa 增加至 442 MPa、4.9 MPa m<sup>1/2</sup> 和 23 GPa；其抗折强度、断裂韧性和维氏硬度均有较大幅度提升，分别增加了 35%、36%和 15%。表明以 PF 为外加碳源，可大幅度提升 RBBC 复合材料的各项力学性能。

通过对不同外加碳源 RBBC 复合材料的力学性能对比分析，发现更换 PF 为外加碳源有利于 RBBC 复合材料力学性能的提高。原因如下：

第 1，SiC 纳米颗粒的形成，有利于提高材料的力学性能。其强韧化机理如下：(1) 纳米 SiC 晶粒特有的特殊原子组态和结构特点可大幅度提高材料的抗折强度和断裂韧性。纳米颗粒的超细化使其界面原子变多，导致界面积与体积的比值升高，造成缺陷的密度也升高。研究表明<sup>[17]</sup>，当微米级 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料中引入 SiC 纳米晶粒时，其强度可提升至 1500 MPa。(2) 纳米 SiC 颗粒可使其与周围 Si 基体之间的界面增强，当裂纹扩展至界面时，裂纹扩展需要克服更大的阻力，从而消耗了裂纹尖端的能量，最终改善了材料的韧性。研究表明<sup>[18]</sup>，当复合材料受到外力发生形变时，纳米颗粒可增加裂纹扩展的阻力。(3) 均匀分布于游离 Si 中的纳米 SiC 颗粒，起到第二相弥散强化的效果。(4) 纳米 SiC 颗粒会使裂纹发生偏转(图 4)，吸收主裂纹扩展时的部分能量，通过增大裂纹扩展的阻力使材料的断裂韧性得以提升。

第 2，材料的微观组织也对其抗折强度有重要影响，材料中缺陷尺寸对抗折强度的作用，可通过如下关系式表示<sup>[19]</sup>：

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

式中：Y、K<sub>IC</sub> 和 a 分别为 K-校准系数、材料断裂韧性 (MPa m<sup>1/2</sup>) 和材料中裂纹缺陷尺寸(m)。可见，材料中缺陷尺寸的增加会导致抗折强度的降低<sup>[20]</sup>。在熔

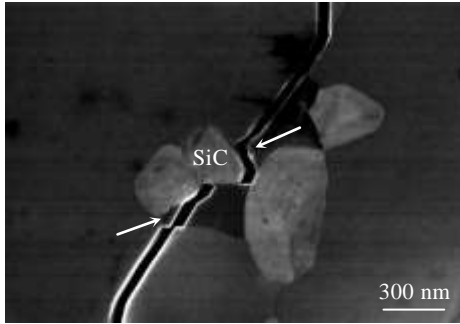


图 4 N-RBBC 复合材料的压痕裂纹偏转照片

Fig.4 SEM micrograph of indentation crack deflection in N-RBBC composites

渗 Si 制备 RBBC 复合材料时, 在从熔渗温度冷却至室温阶段, 会因组元间热膨胀系数 (CTE:  $B_4C$   $5.73 \times 10^{-6} K^{-1}$ <sup>[21]</sup>、 $Si$   $3.07 \times 10^{-6} K^{-1}$ <sup>[22]</sup>) 不匹配而产生残余应力, 从而使弱界面处产生裂纹等缺陷, 通常缺陷的大小由晶粒直径决定<sup>[23]</sup>。因此, 以炭黑为外加碳源时, 材料中大尺寸的 SiC 区域使其缺陷尺寸增大, 导致材料的抗折强度大幅度降低。

不同外加碳源 RBBC 复合材料的断口形貌如图 5 所示。可见, 以炭黑为外加碳源时 (图 5a), 大尺寸 SiC 区域的断口呈明显的解理面 (图 5a 中箭头所指区

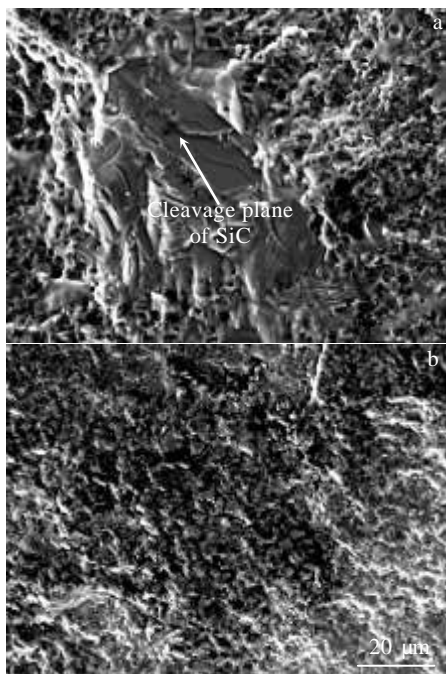


图 5 反应结合碳化硼复合材料的断口形貌

Fig.5 SEM images of fracture surfaces of RBBC composites after three point bending tests: (a) M-RBBC and (b) N-RBBC

域), 说明断裂过程中裂纹穿过了大尺寸的 SiC 区域, 使其发生了脆性断裂。而以 PF 为外加碳源时 (图 5b), 材料断口较粗糙, 其断裂模式以沿晶断裂为主。从该断口形貌图也可进一步得出: 以炭黑为外加碳源, 在材料中形成了大尺寸的 SiC 区域, 导致其抗折强度减小; 但更换 PF 为外加碳源后, 材料中形成了 SiC 纳米颗粒, 且均匀地分布在游离 Si 中, 未产生大尺寸的 SiC 区域, 均匀分布的 SiC 纳米颗粒产生了细晶强化, 大幅度提升了材料的抗折强度<sup>[24,25]</sup>。

第 3, 气孔率的降低也对 RBBC 复合材料力学性能的增加有利。材料的硬度随气孔率的降低而增加<sup>[26]</sup>; 另外, 材料越致密, 材料的断裂韧性和抗折强度也就会越高<sup>[27]</sup>。以 PF 为外加碳源时, 材料的致密度与以炭黑为外加碳源时相比较 (表 1), 故以 PF 为外加碳源时, RBBC 复合材料致密度的提高在一定程度上也有利于材料力学性能的提高。

### 3 结 论

1) 以  $B_4C$  为主要原料, 采用炭黑或酚醛树脂为外加碳源, 于  $1550^\circ C$  渗 Si 烧结, 能够获得较致密的 RBBC 复合材料, 材料由四相组成, 包括原料  $B_4C$  和 Si 以及反应产物 SiC 和三元相  $B_{12}(C, Si, B)_3$ 。

2) 选取酚醛树脂为外加碳源, 可在 RBBC 复合材料中成功引入 SiC 纳米颗粒。

3) 以酚醛树脂为外加碳源与以炭黑为外加碳源时相比, 材料的抗折强度提升至  $442 MPa$  (增加幅度 35%), 断裂韧性提升至  $4.9 MPa m^{1/2}$  (增加幅度 36%), 维氏硬度提升至  $23 GPa$  (增加幅度 15%), SiC 纳米颗粒的形成是导致其性能提高的关键因素。

#### 参考文献 References

- [1] Tan Y Q, Luo H, Zhang H B *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(6): 7347
- [2] He P, Dong S M, Kan Y M *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 650
- [3] Moshtaghioun B M, Garc ía D G, Dom ínguez-Rodr íguez A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(5): 1127
- [4] He R J, Zhou Z L, Qu Z L *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 57: 125
- [5] Han Wenbo (韩文波), Gao Jiaying (高家兴), Zhang Jihong (张继红). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 317
- [6] Wang J L, Lin W S, Jiang Z W *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 6793

- [7] Thuault A, Marinel S, Savary E *et al.* *Ceramics International* [J], 2013, 39(2): 1215
- [8] Barick P, Jana D C, Thiyagarajan N. *Ceramics International*[J], 2013, 39(1): 763
- [9] Lin Q Q, Dong S M, He P *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2015, 30(6): 667
- [10] Wu H Y, Zhang S C, Gao M X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 551: 200
- [11] Hayun S, Darie M P, Frage N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(5): 1721
- [12] Bao Chonggao(鲍崇高), Song Suocheng(宋索成), Zhao Liming(赵黎明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 229
- [13] Zhang C P, Ru H Q, Wang W *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(10): 3286
- [14] Zhang Cuiping(张翠萍). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010
- [15] Wang Y X, Tan S H, Jiang D L. *Carbon*[J], 2004, 42(8-9): 1833
- [16] Xu S J, Qiao G J, Li D C *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(11): 2395
- [17] Mu Baichun(穆柏春). *The Strengthening and Toughening of Ceramics*(陶瓷材料的强韧化)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 250
- [18] Guo S, Todd R I. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(7): 2637
- [19] Kruzic J J, Satet R L, Hoffmann M J *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(6): 1986
- [20] Chantikul P, Bennisson S J, Lawn B R. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(8): 2419
- [21] Thevenot F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1990, 6(4): 205
- [22] Dowling N E. *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*[M]. Upper Saddle River: Pearson Education Inc, 2007: 152
- [23] Barsoum M W. *Fundamentals of Ceramics*[M]. New York: The McGraw-Hill Companies Inc, 2002: 401
- [24] Zimmerman A F, Palumbo G, Aust K T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 328(1-2): 137
- [25] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(4): 317
- [26] Callister W D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2007: 352
- [27] Choi S R, Sanders W A, Salem J A *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 1995, 14(4): 276

## Silicon Carbide Nano-Particulates Reinforced Reaction Bonded Boron Carbide Composites

Zhang Cuiping<sup>1,2</sup>, Ru Hongqiang<sup>1,2</sup>, Zhu Jinghui<sup>1,2</sup>, Wang Xiaoyang<sup>1,2</sup>, Wu Yanze<sup>1,2</sup>, Zong Hui<sup>1,2</sup>, Zhang Xin<sup>1,2</sup>, Jiang Yan<sup>1,2</sup>, Ye Chaochao<sup>1,2</sup>, Chang Longfei<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Institute of Ceramics and Powder Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Reaction bonded boron carbide (RBBC) composites were fabricated based on a molten Si infiltration method. The mechanical properties of the composites were improved by the reaction formed silicon carbide (SiC) nano-particulates. The role of SiC nano-particulates in the microstructure, density and mechanical properties of RBBC composites, and the strengthening mechanism were researched. The XRD results show that the composites consist of four phases, namely, B<sub>4</sub>C, Si, reaction formed SiC and ternary phase B<sub>12</sub>(C, Si, B)<sub>3</sub>. The SiC nano-particulates were introduced into the RBBC composites using phenolic resin as carbon sources. The bending strength, fracture toughness and Vickers-hardness of the RBBC composites fabricated with phenolic resin as carbon sources are 442 MPa, 4.9 MPa m<sup>1/2</sup> and 23 GPa, which increase by 35%, 36% and 15%, respectively, compared with those of RBBC composites fabricated with black carbon as carbon sources. Clearly, an introduction of the nano-sized SiC particles to RBBC composites is responsible for the increase in the mechanical properties of the composites.

**Key words:** reaction bonded boron carbide composites; Si infiltration; SiC nano-particulates; microstructures; mechanical properties

Corresponding author: Ru Hongqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn