

催化剂对 B₄C-SiC-Si 复合材料组织与性能的影响

任全兴, 冯 东, 茹红强, 赵世伟, 刘宝友, 王 伟, 张翠萍

(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)

摘 要:采用间苯二酚甲醛水基凝胶体系,通过凝胶注模成形法制备 B₄C/C 坯体,结合反应渗 Si 烧结工艺制备 B₄C-SiC-Si 复合材料。重点考察 Na₂CO₃、NaOH、KOH、Na₂SiO₃ 和 NaHCO₃ 5 种不同碱性催化剂对 B₄C-SiC-Si 复合材料组织与力学性能的影响。结果表明:催化剂主要影响复合材料的组织均匀性及游离 Si 的尺寸。分别添加 5 种不同催化剂时复合材料均由 B₄C、B₁₂(B₂C₃Si)₃、SiC 和 Si 组成。以 NaOH、KOH 或 NaHCO₃ 为催化剂时,复合材料中游离 Si 的分布较均匀、尺寸较小;以 NaOH 作为催化剂时,B₄C-SiC-Si 复合材料的综合力学性能最佳,其硬度、抗折强度和断裂韧性分别达到 16.9 GPa、296 MPa 和 4.15 MPa·m^{1/2}。

关键词:催化剂;凝胶注模;B₄C-SiC-Si 复合材料;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(2020)02-0650-05

碳化硼陶瓷由于其硬度高、密度低、吸收中子等优良的特性,被广泛地应用于军工防护、耐磨材料以及核能等领域^[1,2]。目前,B₄C-SiC-Si 复合材料主要采用干压成形结合熔渗 Si 烧结工艺制备,其存在组织与性能不易调控的问题,严重影响着该材料的推广和应用^[3]。针对该问题采用凝胶注模成形法不仅可以提高陶瓷坯体的均匀性和陶瓷材料的可靠性,而且可实现复杂形状坯体的成形^[4]。Chhillar 等^[5]采用树脂-乙二醇凝胶注模成形,通过热解树脂提供碳源,制备 B₄C-SiC-Si 复合材料,证明通过调整树脂的种类和含量可以调整残留 Si 和 SiC 的含量,但该体系存在使用非水介质的问题。Zhang^[6]等人研制出将酚醛树脂糠醇非水基凝胶体系用于反应烧结碳化硅的凝胶注模成型工艺,碳化硅颗粒嵌入连续的多孔碳结构内部,获得了均匀的微观结构。目前,陶瓷坯体的凝胶注模成型主要采用非水基介质,如何利用水基体系实现陶瓷坯体凝胶注模成型将是人们期待的一种环保、方便的新方法^[7-9]。同时,催化剂对坯体成型及烧结体的均匀性有着重要的影响。因此,选用合适的催化剂及含量至关重要^[10]。

本实验采用间苯二酚甲醛水基树脂凝胶体系,通过凝胶注模成形法制备 B₄C/C 坯体,结合反应渗 Si 烧结制备 B₄C-SiC-Si 复合材料。详细讨论了不同种类的催化剂对复合材料组织和性能的影响。该研究对进一步增强反应渗 Si 法制备 B₄C 复合材料的性能具有重要的意义。

1 实 验

使用的 B₄C 粉末为大连金玛硼业有限公司提供的 W3.5 型 B₄C。间苯二酚(R)、甲醛(F)和催化剂(C)(Na₂CO₃、NaOH、KOH、Na₂SiO₃ 和 NaHCO₃)均购自国药化学试剂有限公司。硅块购自博宇金属有限公司。

首先将间苯二酚(R)、甲醛(F)、去离子水(W)和催化剂(C)(Na₂CO₃、NaOH、KOH、Na₂SiO₃ 和 NaHCO₃)按一定的摩尔比混合(R:F=0.5, W:R=20, R:C=50)并搅拌均匀,混入 52% (质量分数) B₄C 粉体球磨 6 h 取出。将浆料真空除气后倒入模具中,固化得到 B₄C/RF 凝胶固化体,将固化体置于真空炉中,900 °C 热解 3 h 得到 B₄C/C 坯体,坯体经 1600 °C 真空渗 Si 烧结 30 min 制得 B₄C-SiC-Si 复合材料。将抛光试样浸没在已配置好的混合酸(HF 和 HNO₃ 质量比为 3:2)溶液中刻蚀 24 h。

采用阿基米德排水法测试烧结体体积密度和显气孔率;应用 HV120 型硬度计测量复合材料的硬度;使用 AG-Xplus100Kg 电子万能试验机分别应用三点弯曲法^[11]和单边切口梁法^[12]测量抗折强度和断裂韧性;分别采用 SmartLab 型 X 射线衍射仪和 JSM-7001F 型扫描电子显微镜分析复合材料的物相组成和微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 B₄C-SiC-Si 复合材料的物相组成

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(51772048); 国家重点研发计划(2017YFB0310300); 装备预先研究项目(41422010905, 41422010903)

作者简介: 任全兴,男,1992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: 1083082246@qq.com

图 1 为不同催化剂作用下反应烧结 B₄C-SiC-Si 复合材料的 XRD 图谱。添加不同催化剂时复合材料均由 B_xC、SiC、Si 和 B₁₂(B,C,Si)₃ 组成。其中 SiC 相是由坯体中的有机碳源与液态 Si 在反应烧结过程中发生化学反应生成的；此外，添加不同催化剂时，复合材料经反应烧结后均无残余碳，说明熔融液态 Si 在多孔坯体毛细管力的作用下渗入到坯体中，与碳源充分反应生成 SiC。同时因为渗 Si 后原 B₄C 中的部分 B 或 C 被 Si 置换，故生成非化学计量的碳化硼 B_xC 和 B₁₂(B,C,Si)₃^[13]。Hayun 等^[14]研究表明，依据溶解-析出机制，在反应烧结过程中，B₄C 会在液态 Si 中溶解，直至 B、C 均处于饱和状态，会在粗大的 B₄C 颗粒上沉淀析出新的固溶有 Si 的 B-C-Si 三元相和 SiC 相，并形成核-壳结构。

2.2 B₄C-SiC-Si 复合材料的显微组织

图 2 为添加不同催化剂时 B₄C-SiC-Si 复合材料的 SEM 背散射图。其中黑色、深灰色和浅灰色区域分别为 B₄C 相，SiC 相以及游离 Si 相。反应熔渗过程中，液态 Si 与有机碳源充分反应生成的 SiC 占据了 B₄C 颗粒之间的间隙，形成连续相；而游离 Si 则填充于剩余的孔隙位置，形成结合相，实现了材料的致密化。大部分 B₄C 颗粒基本保持着碳化硼粉体的原始尺寸，但某些部位出现了 B₄C 颗粒团聚区。根据溶解-沉淀机

制，B₄C 在烧结时会溶解于液态 Si 中，为了降低系统表面能，尺寸较小的 B₄C 晶粒棱角处会优先溶解；随着反应烧结的进行，B、C 在液态 Si 中的溶解度达到饱和后又会重新析出 B₄C 或 B₁₂(B,C,Si)₃，其晶粒互相靠近，发生粘结长大，就出现了大尺寸 B₄C 颗粒团聚区。图 2d 中，以 Na₂SiO₃ 作催化剂时复合材料中出现了大尺寸 SiC 颗粒。这是由于 Na₂SiO₃ 中固有的 Si 提前与 C 发生反应，生成部分 SiC 并提高了 Si 与 C 的反应速率，从而促进了 SiC 的聚集与长大。

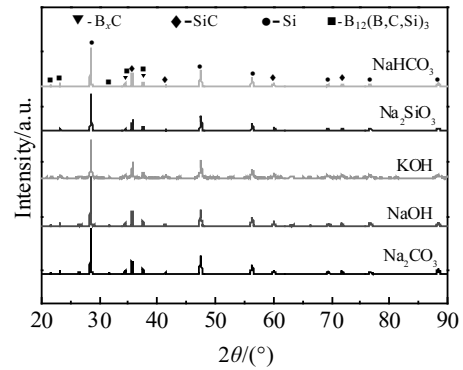


图 1 不同催化剂作用下 B₄C-SiC-Si 复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of B₄C-SiC-Si composites with various catalysts

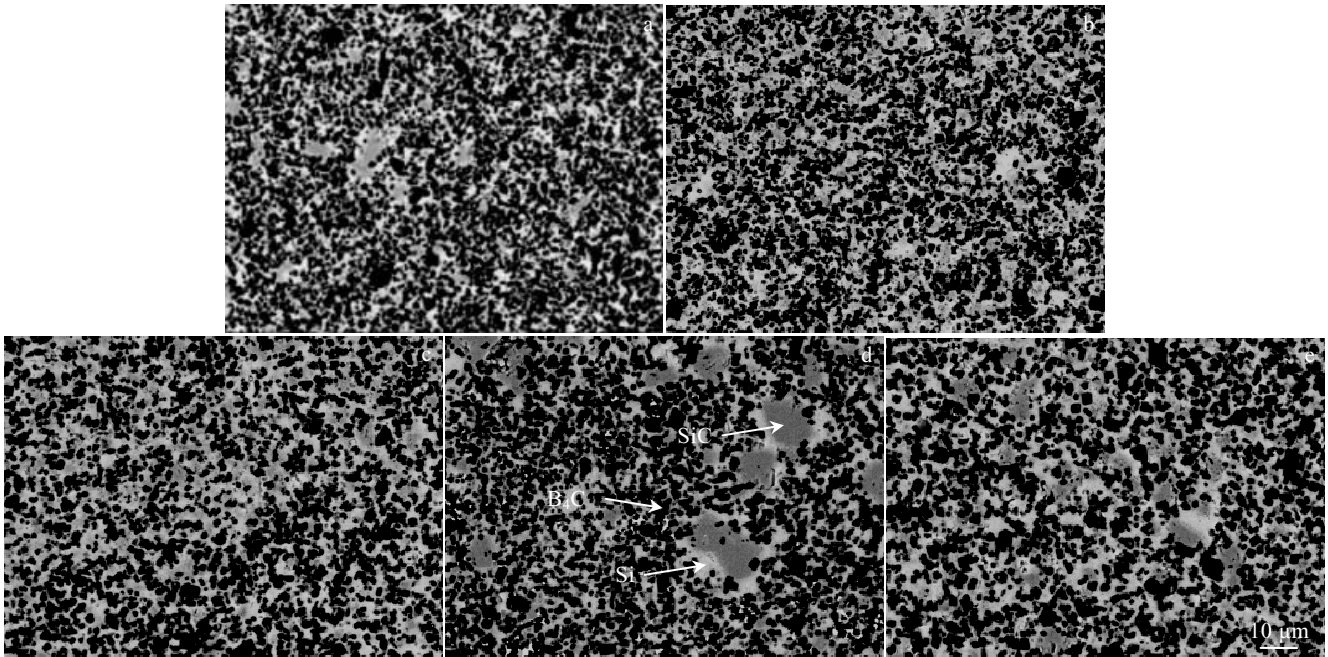


图 2 不同催化剂作用下 B₄C-SiC-Si 复合材料的 SEM 背散射图
Fig.2 SEM backscattered electron images of B₄C-SiC-Si composites with various catalysts: (a) Na₂CO₃, (b) NaOH, (c) KOH, (d) Na₂SiO₃, and (e) NaHCO₃

游离 Si 的尺寸和分布对复合材料的性能影响极大^[15]。为了进一步研究催化剂对游离 Si 的影响，对样品进行混合酸刻蚀去除游离 Si，并用扫描电镜观察，结果如图 3 所示。游离 Si（图中孔隙区域）主要以 2 种形态分布在 B₄C-SiC-Si 复合材料中：一种为，游离 Si 呈连续状包裹在 B₄C 或 SiC 颗粒周围，填充了坯体中的剩余孔隙，使复合材料致密化；另一种为，游离 Si 被 B₄C 和 SiC 分隔成较为细小的区域，弥散地分布在复合材料中。在添加 Na₂CO₃ 催化剂的复合材料中

(图 3a)，游离 Si 较多；以 Na₂SiO₃ 为催化剂时，材料中存在明显大尺寸的 SiC 聚集区，游离 Si 连续地包裹在其周围(图 3d)，破坏了复合材料的组织均匀性；在以 NaOH、KOH、NaHCO₃ 为催化剂时，复合材料中游离 Si 大多呈弥散分布。即以 NaOH、KOH 和 NaHCO₃ 为催化剂对游离 Si 形态、分布的调控作用更好，复合材料的结构更均匀。

2.3 催化剂对 B₄C-SiC-Si 复合材料力学性能的影响

烧结体密度和显气孔率是衡量材料烧结程度的一

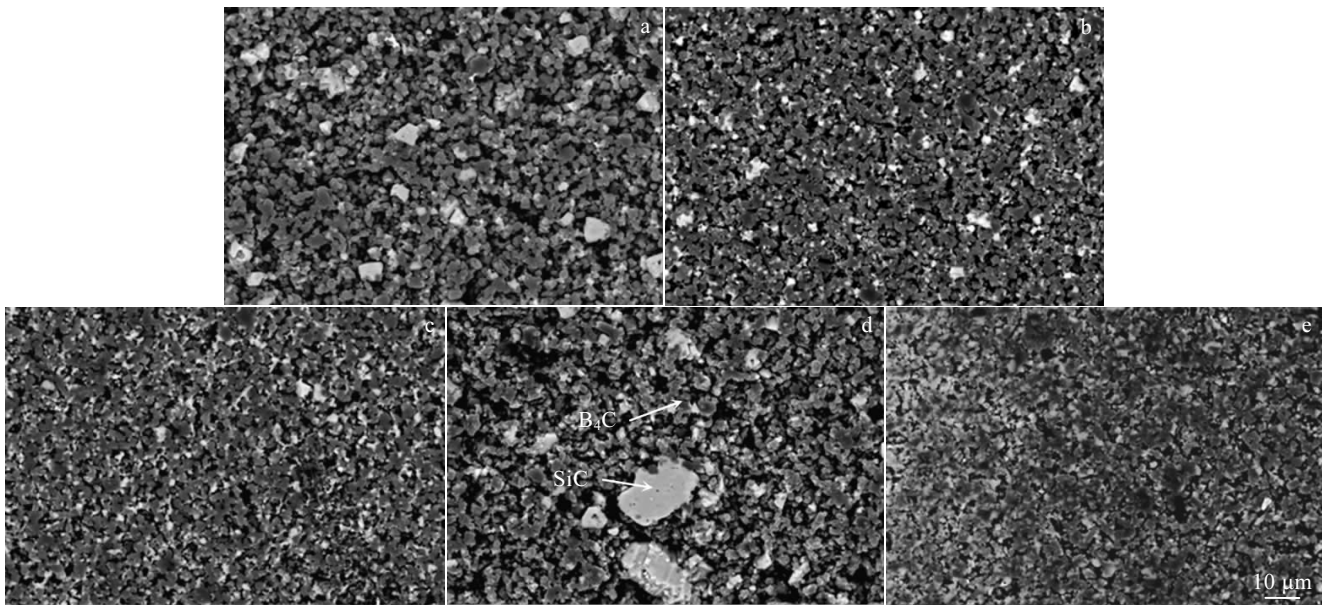


图 3 不同催化剂下 B₄C-SiC-Si 复合材料刻蚀后的 SEM 背散射图

Fig.3 SEM backscattered electron images of etched B₄C-SiC-Si composites with various catalysts: (a) Na₂CO₃, (b) NaOH, (c) KOH, (d) Na₂SiO₃, and (e) NaHCO₃

个重要参数^[16,17]。B₄C-SiC-Si 复合材料的体积密度和显气孔率测试结果如图 4 所示。以 NaOH 为催化剂的复合材料致密化程度最高，体积密度和显气孔率分别为 2.56 g/cm³ 和 0.29%。同时体积密度和显气孔率的升降趋势恰好相反。但当添加 Na₂SiO₃ 催化剂时出现了异常情况，这是由于游离 Si 密度较低(2.33 g/cm³)，烧结样品中游离 Si 含量较多所致(图 3d)。

B₄C-SiC-Si 复合材料的力学性能与催化剂种类有着密切的关系。对硬度的影响如图 5 所示。以 Na₂SiO₃ 为催化剂时复合材料的硬度最高，为 17.3 GPa。由于催化剂中固有的 Si 在烧结过程中优先与 C 发生反应，并加快了 Si 与 C 的反应速率，进而生成了大尺寸的 SiC 颗粒，并弥散地分布于游离 Si 中，使材料硬度提高。由图 5 可知，以 NaHCO₃ 和 NaOH 为催化剂时复合材料的抗折强度较高，分别为 305 和 296 MPa。由

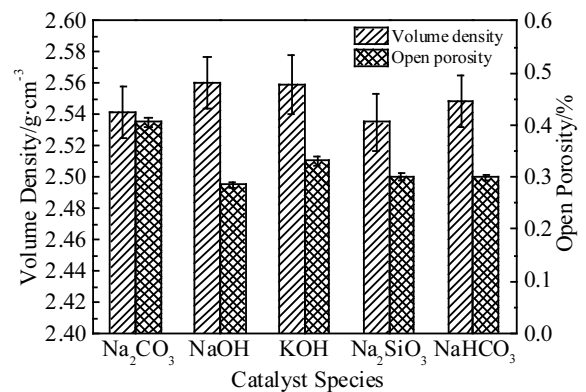


图 4 不同催化剂下 B₄C-SiC-Si 复合材料的体积密度和显气孔率

Fig.4 Volume density and open porosity of B₄C-SiC-Si composites with various catalysts

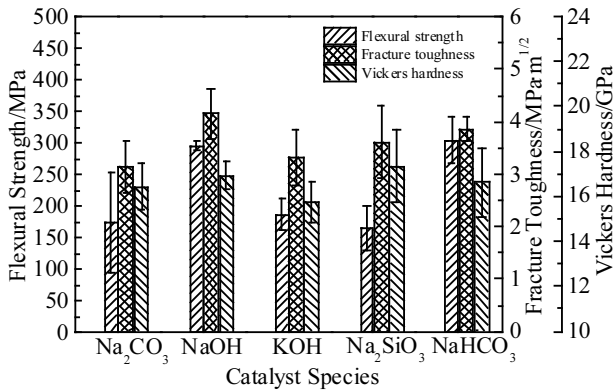


图5 添加不同催化剂时 B_4C -SiC-Si 复合材料的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of B_4C -SiC-Si composites with various catalysts

于以 NaOH 和 NaHCO₃ 为催化剂时复合材料游离 Si 的分布更为弥散且较少, 并且晶粒细化程度较高, 故抗折强度较高。同时复合材料中热膨胀系数的各向异性使 烧结体在冷却过程中产生残余应力, 使结合较弱的陶瓷颗粒界面位置出现微裂纹, 并且该缺陷尺寸与晶粒直径相当^[18]。因此, 以 Na₂CO₃ 和 Na₂SiO₃ 为催化剂时复合材料中大尺寸的 SiC 颗粒使复合材料的抗折强度降低。

B_4C -SiC-Si 复合材料的断裂韧性主要与晶粒、晶界和气孔的形状和分布有关^[19]。随晶粒尺寸的增加断裂韧性提高, 但当达到某临界尺寸以上反而开始下降^[20,21]。由图 3b 可见, 以 NaOH 为催化剂时材料中也出现了较大尺寸的 SiC 晶粒, 随 SiC 尺寸增大, 由热膨胀导致的微裂纹可能出现裂纹桥接和晶粒拔出现象, 并吸收裂纹扩展释放的能量^[22], 使断裂韧性提高。因此, 以 NaOH 为催化剂时复合材料的综合力学性能最佳, 其硬度、抗折强度和断裂韧性分别达到 16.9 GPa、296 MPa 和 4.15 MPa·m^{1/2}。

3 结 论

1) 烧结过程中, 熔融 Si 渗入陶瓷坯体中并与碳源反应生成 SiC, 部分 Si 会与 B_4C 反应生成 $B_{12}(B,C,Si)_3$, 游离 Si 则填充于多余的孔隙中, 实现了复合材料的致密化。

2) 以 NaOH、KOH 和 NaHCO₃ 为催化剂时, 复合材料中游离 Si 分布的弥散性较好。以 NaOH 为催化剂时, B_4C -SiC-Si 复合材料的综合力学性能最佳, 其硬度、抗折强度和断裂韧性分别达到 16.9 GPa、296 MPa 和 4.15 MPa·m^{1/2}。

参考文献 References

- [1] Yang Liangliang(杨亮亮), Xie Zhipeng(谢志鹏), Liu Weiliang (刘维良) *et al. Journal of Ceramics(陶瓷学报)*[J], 2015, 36(1): 1
- [2] Domnich V, Reynaud S, Haber R A *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(11): 3605
- [3] Nesmelov D D, Perevislov S N. *Glass & Ceramics*[J], 2015, 71(9-10): 313
- [4] Yang J L, Yu J L, Huang Y. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(14): 2569
- [5] Chhillar P, Aghajanian M K, Marchant D D *et al. Advances in Ceramic Armor III: Ceramic and Engineering Science Proceedings*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009: 161
- [6] Zhang Y M, Yuan Z Y, Zhou Y F. *Ceramics International*[J], 2014, 40(6): 7873
- [7] Lu Zhongliang(鲁中良), Cao Jiwei(曹继伟), Feng Pengshuai (冯朋帅) *et al. Journal of Xi'an Jiaotong University(西安交通大学学报)*[J], 2019, 53(2): 63
- [8] Feng Shuo(冯 烁), Jiang Mingxue(蒋明学), Ma Longbin(马龙斌) *et al. Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*[J], 2018, 47(4): 860
- [9] Dong Shanliang(董善亮), Huo Sijia(霍思嘉), Cui Liyu(崔立宇) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2017, 45(9): 1316
- [10] Hong W H, Hu P, Zhang D Y *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(6): 6037
- [11] Xu Y F, Ru H Q, Long H B *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(5): 4062
- [12] Barick P, Chatterjee A, Majumdar B *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49(4): 1182
- [13] Min Xinmin(闵新民), Lu Yijin(路以瑾), An Jiming(安继明) *et al. Chinese Journal of Structural Chemistry(结构化学)*[J], 2000, 19(3): 212
- [14] Hayun S, Frage N, Dariel M P. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179(9): 2875
- [15] Suyama S, Kameda T, Itoh Y. *Diamond & Related Materials* [J], 2003, 12(3): 1201
- [16] Perevislov S N, Shcherbak P V, Tomkovich M V. *Refractories and Industrial Ceramics*[J], 2018, 59(1): 32
- [17] Li X G, Jiang D L, Zhang J X *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2016, 13(3): 584
- [18] Zhang Cuiping(张翠萍), Gao Xiangwei(高向伟), Ru Hong-qiang(茹红强) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2017, 32(5): 502
- [19] Zhao Wei(赵 威). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D].

- Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [20] Xing Yukai(邢玉凯), Kang Aiguo(康爱国), Li Tian(李甜) *et al. Functional Materials(功能材料)*[J], 2010, 41(S2): 343
- [21] Nicoletto G, Tucci A, Esposito L. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*[J], 2010, 19(1): 119
- [22] Rice R W, Freiman S W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1981, 64(6): 35

Effect of Catalysts on Microstructure and Properties of B₄C-SiC-Si Composites

Ren Quanxing, Feng Dong, Ru Hongqiang, Zhao Shiwei, Liu Baoyou, Wang Wei, Zhang Cuiping

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

Abstract: The B₄C/C preforms were prepared by the gel-casting and the B₄C-SiC-Si composites were fabricated based on liquid silicon infiltration process. The effects of different catalysts (Na₂CO₃, NaOH, KOH, Na₂SiO₃ and NaHCO₃) on the microstructure and mechanical properties of B₄C-SiC-Si composites were investigated. The results show that the catalyst mainly affects the microstructural uniformity of composites and the size of residual Si. The composites are mainly composed of B₄C, B₁₂(B,C,Si)₃, SiC and Si. When NaOH, KOH or NaHCO₃ are used as catalysts, the distribution of residual Si is uniform. With the NaOH as a catalyst, the mechanical properties of B₄C-SiC-Si composites are the best, with the hardness, flexural strength and fracture toughness of 16.9 GPa, 296 MPa and 4.15 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words: catalyst; gel-casting; B₄C-SiC-Si composites; microstructure; mechanical properties

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