第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190308

硼化钛对无压烧结碳化硼结构和性能的影响

李宗家[1]，张佳敏[1]，程焕武[1,2]，王扬卫[1,2]，朱　宇[1]，安　瑞[1]

(1. 北京理工大学材料学院，北京 100081；2. 冲击环境下材料技术重点实验室，北京 100081)

摘　要：利用无压真空烧结炉，选用 C 和 Si 作为烧结助剂，将不同含量的 TiB_2 作为第二相添加到 B_4C 基体中，在不同温度下进行无压烧结制备出 B_4C–TiB_2 复相陶瓷。研究了 B_4C–TiB_2 成分配比和烧结温度对复相陶瓷微观结构和力学性能的影响，以及 B_4C–TiB_2 复相陶瓷的增韧机理。结果表明：当烧结温度为 2 200 ℃、TiB_2 含量为 30%时，所制复相陶瓷的致密度及综合力学性能最高，致密度为 94.59%，洛氏硬度、抗弯强度和断裂韧度分别为 87.62、182 MPa、3.97 MPa·$m^{1/2}$；TiB_2 颗粒能有效的钉扎晶界，抑制 B_4C 晶粒的长大，起到细晶强化的作用，TiB_2 和叠层状石墨相阻碍了裂纹扩展，提高复相陶瓷的断裂韧性。

关键词：碳化硼；硼化钛；复相陶瓷；无压烧结；增韧
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0356–06
网络出版时间：2019–12–12



Effect of Titanium Boride on Microstructure and Properties of Boron Carbide by Pressureless Sintering

LI Zongjia[1], *ZHANG Jiamin*[1], *CHENG Huanwu*[1,2], *WANG Yangwei*[1,2], *ZHU Yu*[1], *AN Rui*[1]
(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: B_4C–TiB_2 multi-phase ceramics were prepared in a pressureless vacuum sintering-furnace at different temperatures with TiB_2 added into B_4C matrix as a second phase substance, and C and Si as sintering aids. The density, hardness, bending strength and fracture toughness of the samples were determined. The influences of composition ratio of B_4C–TiB_2 and sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of the multiphase ceramics were investigated by X–ray diffraction, energy dispersive spectroscopy and scanning electron microscopy. The toughening mechanism of ceramics was discussed. The results show that the optimum density and comprehensive mechanical properties of the multiphase ceramics (*i.e.*, the relative density of 94.59%, the Rockwell hardness of 87.62, the bending strength of 182 MPa, and the fracture toughness of 3.97 MPa·$m^{1/2}$ can be obtained at a sintering temperature of 2 200 ℃ and TiB_2 content of 30%. The TiB_2 particles can effectively nail the grain boundary, inhibit the growth of B_4C grains and play a role in fine-grain strengthening. The TiB_2 and laminated graphite phase hinder the crack growth, thus improving the fracture toughness.

Keywords: boron carbide; titanium boride; multiphase ceramics; pressureless sintering; toughening

B_4C 陶瓷的硬度在自然界中仅次于金刚石和立方氮化硼，具有高熔点、低密度、耐腐蚀等特点，是较理想的装甲陶瓷[1]。但 B_4C 是典型的共价键化合物，断裂韧性低，塑性差，获得高密度的烧结体非常困难。研究表明，传统方法烧结纯 B_4C 陶瓷致密度很差，断裂韧性极低，约 1.2~2.2 MPa·$m^{1/2}$，而 B_4C 陶瓷中引进 Al、Cr_3C_2、W_2B_5、TiB_2 等金属[2–5]能有效的提高其烧结能力。研究表明：TiB_2 作为第二相加入到 B_4C 陶瓷中可以很好地改善 B_4C 的烧结性能和韧性[6–8]。

收稿日期：2019–05–09。　修订日期：2019–06–11。
第一作者：李宗家(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：程焕武(1967—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2019–05–09.　**Revised date:** 2019–06–11.
First author: LI Zongjia (1995–), male, Master candidate.
E-mai: zongjial@126.com
Corresponding author: CHENG Huanwu (1967–), male, PH.D., Associate Professor.
E-mail: chenghuanwu@bit.edu.cn

目前，关于 B_4C–TiB_2 复相陶瓷的烧结方法主要有热压烧结、无压烧结、电火花等离子烧结法等方法[9]，其中，制备大体积的复相陶瓷应用较多的烧结方法为热压烧结和无压烧结，但热压烧结难以制出复杂零件且成本较高、工艺较为复杂；而无压烧结在成本、工艺、生产范围都具有优势，受到了广泛的关注[10–11]，然而已有的实验中无压烧结 B_4C–TiB_2 复相陶瓷大体上都是使用硼/碳热还原 TiO_2 的方式原位引入 TiB_2 相[12–13]，而对于将 TiB_2 和 B_4C 一起引入制备复相陶瓷的报道较少。

本研究将 TiB_2 直接加入到 B_4C 基体中进行无压烧结，控制烧结工艺和 TiB_2 的加入量，研究了复相陶瓷力学性能与成分配比和烧结温度的关系及 B_4C-TiB_2 复相陶瓷的增韧机理。

1　实验

1.1　样品制备

以不同含量配比的 B_4C (粒径 3.2 μm)、TiB_2 (粒径 0.2 μm)为原料，添加固定含量的 Si (粒径 2.4 μm)、C (粒径 0.5 μm)作为烧结助剂，经混料、球磨、干燥、研磨、过筛、干压成型、冷等静压成型后在氩气环境下进行无压烧结，烧结温度为 2 150 和 2 200 ℃，保温时间为 1 h。实验中所使用的原料皆为市售粉体，其中 B_4C 纯度≥99%，TiB_2、C、Si 粉体的纯度为 99.9%。适量的烧结助剂 C 和 Si 的加入能够有效的提高复相陶瓷的致密度和烧结能力[14]。不同成分的 B_4C–TiB_2–C–Si 粉体体系的各组元含量如表 1 所示。按照烧结温度将样品分为 2 组，2 150 和 2 200 ℃的对应编号分别为 1、2；每种烧结温度下，按照 TiB_2 的质量分数(10%、15%、20%、30%)将试样编号为 T10、T15、T20、T30。如 1T10 表示为 2 150 ℃条件下 TiB_2 质量分数为 10%时烧结制备的复相陶瓷。

表 1　B_4C–TiB_2 复相陶瓷中各组元含量

Table 1　Contents of components in B_4C–TiB_2 multiphase ceramics　　*w*/%

Material	B_4C	TiB_2	C	Si
T10	84	10	3	3
T15	79	15	3	3
T20	74	20	3	3
T30	64	30	3	3

w—Mass fraction.

1.2　样品表征

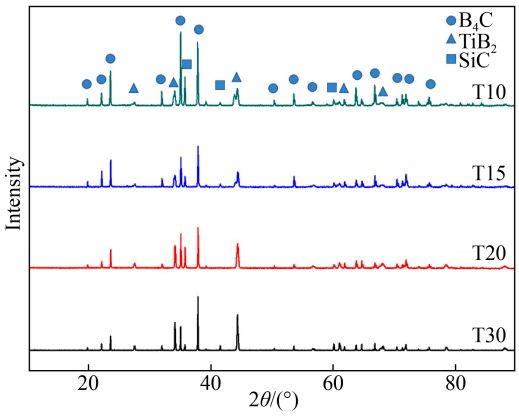
对所制试样表面进行打磨和抛光。复相陶瓷的致密度通过阿基米德排水法测量。使用 HR-150A 洛氏硬度计测量复相陶瓷的硬度。使用 INSTRON-5985 万能试验机对复相陶瓷的弯曲强度和断裂韧度进行了相关测试。采用 D8 Advance X 射线衍射分析仪分析物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 10°~80°。能谱分析采用 Oxford INCAX-ACT 能谱分析仪，通过 Hitachi-S4800 扫描电子显微镜观察样品的微观结构，扫描电镜采用常规高真空模式，二次电子分辨率 15 kV 下分辨率达 1.0 nm，背散射电子分辨率 15 kV 下分辨率达 3.0 nm。

2　结果与讨论

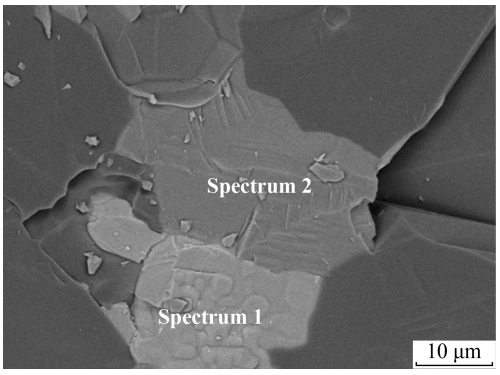
2.1　物相组成与显微结构

无压烧结不同成分配比的 B_4C–TiB_2 复相陶瓷的 XRD 如图 1a 所示。由图 1 可见，试样中均只存在 B_4C、TiB_2 以及少量的 SiC，说明无压烧结过程中烧结助剂 Si 和 C 反应生成了 SiC 相，除此之外原料中的其他物质之间并未发生明显的反应。

B_4C–TiB_2 复相陶瓷的背散射电子照片如图 1b 所示，由图 1b 可见，所制复相陶瓷存在三相。图 2



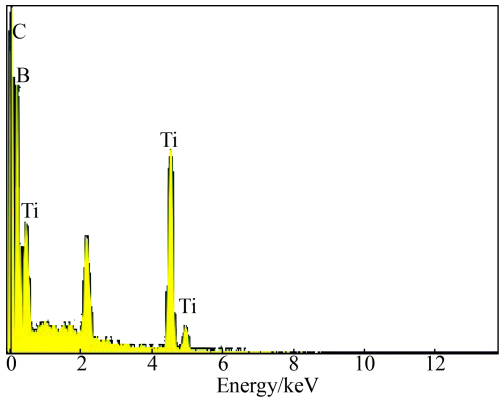
(a) XRD pattern of B_4C–TiB_2



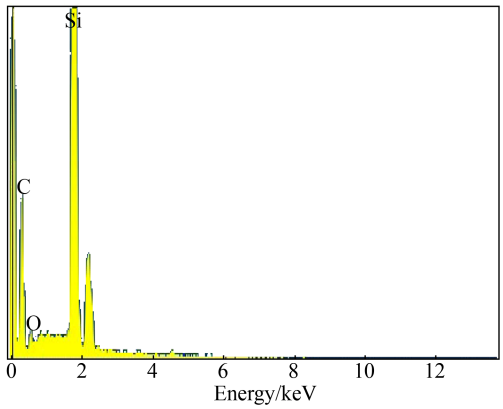
(b) BSEM photograph of B_4C–TiB_2

图 1　无压烧结的 B_4C–TiB_2 复相陶瓷 XRD 谱和 BSEM 照片

Fig. 1　XRD pattern and BSEM photograph of B_4C–TiB_2 multiphase ceramics by pressureless sintering



(a) Light gray phase



(b) Gray phase

图 2 浅灰色相(Spectrum1)和灰色相(Spectrum2)的 EDS 能谱

Fig. 2 EDS spectrum of light gray phase and gray phase in Fig. 1(b)

为对应相的 EDS 能谱，经分析确定浅灰色相—Spectrum1 为 TiB_2，灰色相—Spectrum2 为 SiC，深灰色相为 B_4C。其中复相陶瓷中存在少量氧元素，可能是在样品制备过程中引入的杂质。

2.2 力学性能与增韧机理

图 3 为 2 150 ℃和 2 200 ℃下烧结样品的致密度和硬度随 TiB_2 含量的变化曲线。由图 3 可见，B_4C–TiB_2 复相陶瓷的致密度和硬度随 TiB_2 含量的增加的变化趋势一致，在 2 150 ℃下烧结的样品致密度和硬度随着 TiB_2 含量的增加先升高后降低，在 2 200 ℃下烧结的样品致密度和硬度随着 TiB_2 含量的增加先降低后升高。2 200 ℃烧结的样品致密度和硬度均高于在 2 150 ℃烧结的陶瓷。2 150 和 2 200 ℃烧结的复相陶瓷硬度最高的是 1T15 和 2T30，致密度各达 90.91%和 94.59%，硬度各达 83.38 HRA 和 87.62 HRA。B_4C–TiB_2 复相陶瓷的致密度和硬度随 TiB_2 含量的增加整体变化幅度不大。这说明 TiB_2 的添加对复相陶瓷致密度的影响是有限的，原因是 TiB_2 作为第二相可以抑制 B_4C 晶粒长大，提高韧性，另外致密度也受成分，烧结温度，升温速度等多方因素的制约。2 150 ℃时硬度值较高，且具有较好的润湿性的第二相 TiB_2 的加入，使复相陶瓷的致密度和硬度随含量增加而增加[15]，但当 TiB_2 含量达到一定值时，作用不在明显甚至会使其值降低；2 200 ℃时，含量较少的 TiB_2 相在高温下发生部分晶粒长大，润湿性下降，使复相陶瓷致密度下降；另外烧结助剂碳和硅高温下反应形成孔洞对复相陶瓷致密度造成影响。当 TiB_2 含量高时，仍有部分 TiB_2 未发生异常长大，提高复相陶瓷致密度。2 组样品的硬度和致密度随 TiB_2 含量的变化趋势一致，这也证实了陶瓷硬度受致密度的影响和制约。陶瓷的致密度越低，通孔孔隙率越高，材料抵抗压头压入的能力越低，进而使硬度越低。

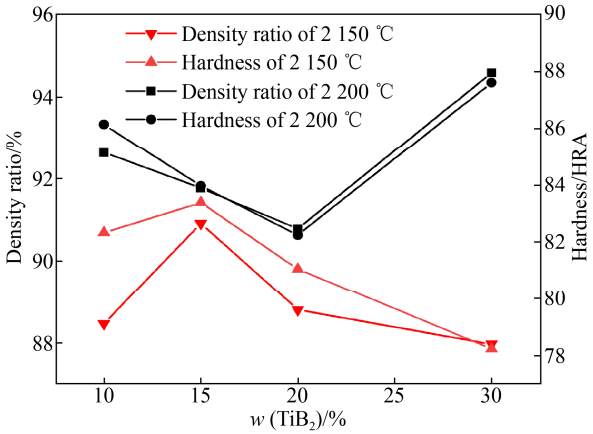


图 3 TiB_2 含量与温度对复相陶瓷致密度和硬度的影响

Fig. 3 Influence of TiB_2 content and temperature on density radio and hardness of multiphase ceramics

图 4 为 B_4C–TiB_2 复相陶瓷弯曲强度随 TiB_2 质量分数的变化曲线。由图 4 可见：复相陶瓷弯曲强度随 TiB_2 量增加而增加，且 2 150 ℃烧结的样品弯曲强度高于 2 200 ℃烧结的样品。

图 5 为弯曲实验测试后断口的 SEM 图。由图 5 可见，大量细小的球状 TiB_2 均匀的分布在 B_4C 基体上(如图 5 箭头所示)，且没有明显的长大和团聚现象，这说明弯曲强度升高的原因是无压烧结过程中 TiB_2 颗粒钉扎晶界，抑制了 B_4C 晶界的移动，从而抑制了晶粒长大，起到细晶强化的作用，导致了弯曲强度的增加，且随 TiB_2 含量的增加，钉扎作用愈发明显，细晶强化效果愈发突出，弯曲强度提高效果明显。复相陶瓷中的第二相颗粒尺寸越小越有利于抑制基体晶粒的长大和提高材料的强度。通过对比两温度下烧结复相陶瓷的 SEM 和 BSEM，可见

2 150 ℃烧结的样品中 TiB_2 颗粒长大并不明显，当烧结温度提高到 2 200 ℃，部分 TiB2 颗粒异常长大。这很好的解释了 2 150 ℃烧结的复相陶瓷弯曲强度高的现象。第二相 TiB_2 的加入改善了陶瓷的断裂韧性且 2 200 ℃烧结的复相陶瓷断裂韧性更加优良。2 150 和 2 200 ℃烧结的复相陶瓷断裂韧性最高的分别是 1T15 和 2T30，各达 3.86 和 3.92 $MPa·m^{1/2}$，较 2.2 $MPa·m^{1/2}$ 分别提高了 75%和 78%。

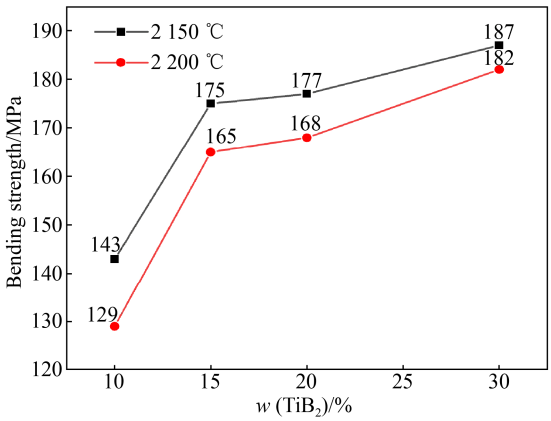
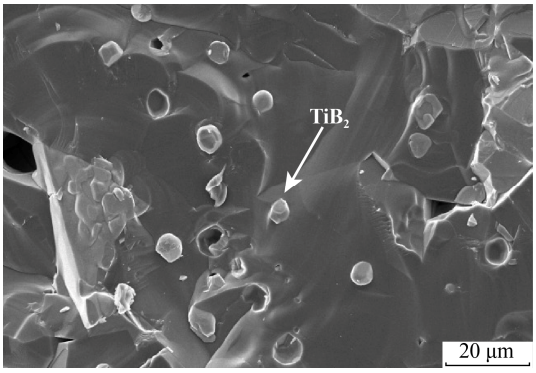
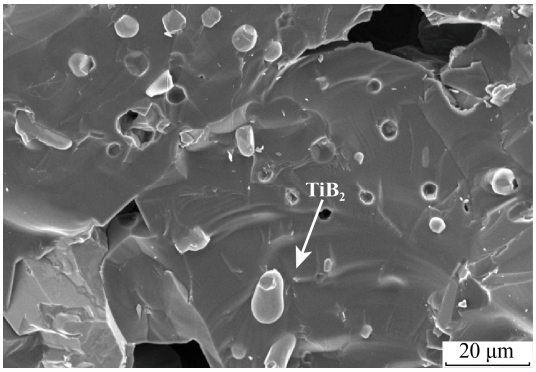


图 4　TiB_2 含量与温度对复相陶瓷弯曲强度的影响

Fig. 4　Influence of TiB_2 content and temperature on bending strength of multiphase ceramics



(a) 1T15



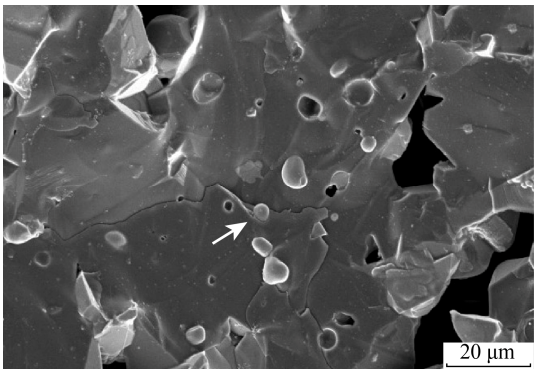
(b) 2T15

图 5　弯曲实验断口的 SEM 照片

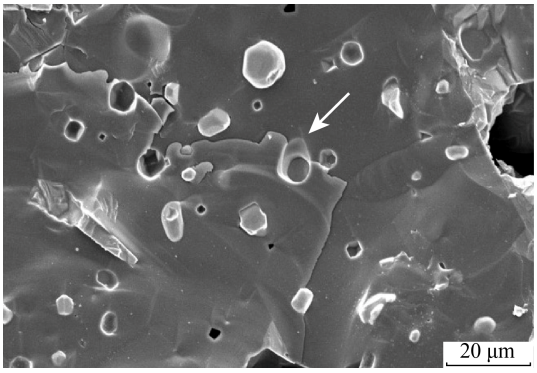
Fig. 5　SEM photograph of fracture after bending tests

研究发现：TiB_2 的热膨胀系数远大于 B_4C 的热膨胀系数，所以当 B_4C–TiB_2 复相陶瓷从烧结温度冷却到室温的过程中，在第二相 TiB_2 颗粒内部产生一等静拉应力，同时在 TiB_2 颗粒周围的 B_4C 基体内产生一径向拉应力和切向压应力。当扩展的裂纹经过这个应力场时，将发生偏转和绕道，从而增加了裂纹扩展路径，进而使其消耗更多的能量，使陶瓷的断裂韧性得以提高[16]。

图 6 为断裂后的样品的 SEM 照片。由图 6 可见，裂纹和 TiB_2 颗粒有交互作用(如图 6 中箭头所示)。当扩展的裂纹遇到 TiB_2 颗粒时，往往绕过 TiB_2 颗粒，增加了裂纹扩展路径，消耗更多的能量，提高了复相陶瓷的断裂韧性。



(a) 1T30

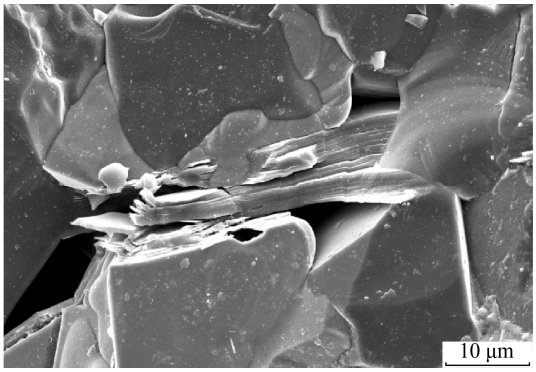


(b) 2T30

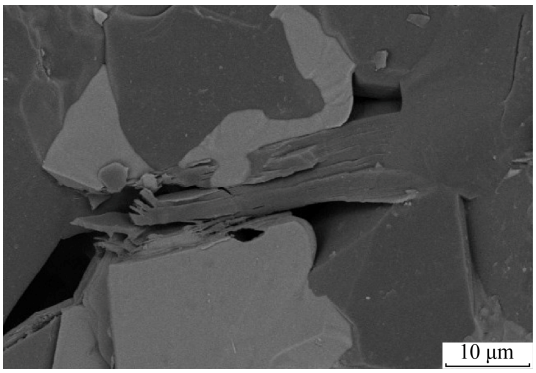
图 6　测量断裂韧度后样品的 SEM 形貌照片

Fig. 6　SEM photograph of samples after measuring fracture toughness

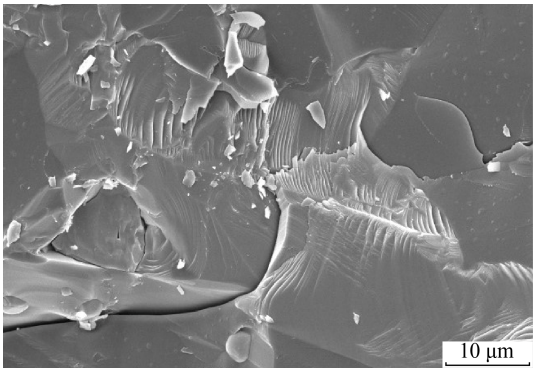
图 7 为叠层状石墨相和解理台阶的 SEM 和 BSEM 照片。作为烧结助剂的 C 在烧结过程中形成了叠层状石墨相，如图 7a 和图 7b 所示，依附于 B_4C 晶粒生长的石墨相一定程度上使得裂纹发生扭折或者桥联，从而提高复相陶瓷的断裂韧性。随着烧结温度的升高，异相界面的结合强度增大，复相陶瓷的断裂韧性增大。经图 7c 和图 7d 比较可见，方向



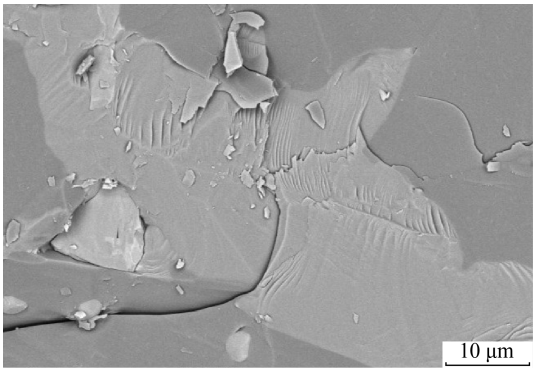
(a) SEM photograph of laminated graphite phase



(b) BSEM photograph of laminated graphite phase



(c) SEM photograph of cleavage steps



(d) BSEM photograph of cleavage steps

图 7 叠层状石墨相和解理台阶的 SEM 和 BSEM 照片

Fig. 7 SEM and BSEM photograph of laminated graphite phase and cleavage steps

各异的解理台阶多出现在 SiC 相上且受力方向复杂，B_4C 相比于 SiC 的脆性更高，所以直接发生穿晶断裂。

3 结论

1) 不同条件下制备的复相陶瓷其致密度和硬度随 TiB_2 含量的增加的变化趋势一致，弯曲强度随 TiB_2 含量的增加而增加，断裂韧度因 TiB_2 的加入明显提高。其中，当烧结温度为 2 200 ℃，TiB_2 含量为 30%时，所制 B_4C–TiB_2 复相陶瓷的致密度及综合力学性能最高，致密度为 94.59，HRA、抗弯强度和断裂韧度分别为 87.62、182 MPa、3.97 $MPa·m^{1/2}$；

2) 细小的 TiB_2 颗粒分布在 B_4C 基体上钉扎晶界且抑制晶粒长大，起到细晶强化的作用，TiB_2 颗粒还能阻碍裂纹扩展，增大裂纹扩展路径，提高了复相陶瓷的断裂韧性；陶瓷中叠层状石墨相在一定程度上也使裂纹发生扭折或者桥联，进一步提高了复相陶瓷的断裂韧性。

参考文献:

[1] 丁硕, 温广武, 雷廷权. 碳化硼材料研究进展. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 101–105.
DING Shuo, WEN Guangwu, LEI Tingquan. Mater Sci Technol (in Chinese), 2003, 11(1): 101–105.

[2] ZHANG Liu, WANG Zhi, LI Qinggang, et al. Microtopography and mechanical properties of vacuum hot pressing Al/B_4C composites[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 3048–3055.

[3] LI Xiaoguang, JIANG Dongliang, ZHANG Jingxian, et al. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(5): 1073–1081.

[4] RADEV D, AVRAMOVA I, KOVACHEVA D, et al. Synthesis of boron carbide by reactive-pulsed electric current sintering in the presence of tungsten boride[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2016, 13(6): 997–1007.

[5] YAMADA S, HIRAO K, YAMAUCHI Y, et al. High strength B_4C–TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(7): 1123–1130.

[6] HE Qianglong, WANG Aiyang, LIU Chun, et al. Microstructures and mechanical properties of B_4C–TiB_2–SiC composites fabricated by ball milling and hot pressing[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, S0955221918300943.

[7] WEN Qun, TAN Yongqiang, ZHONG Zhihong, et al. High toughness and electrical discharge machinable B_4C–TiB_2–SiC composites fabricated at low sintering temperature[J]. Mse: A, 2017, 701: 338–343.

[8] HUANG S G, VANMEENSEL K, BIEST O V D, et al. *In situ* synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C–TiB_2 composites by pulsed electric current sintering. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(4): 637–644.

[9] 吴晓, 杨亚云, 林文松. B_4C/TiB_2 复相陶瓷材料的研究进展[J]. 机械工程材料, 2016, 40(11): 1–4+80.

WU Xiao, YANG Yayun, LIN Wensong. Mater Mech Eng (in Chinese), 2016, 40(11): 1–4+80.

[10] BAHARVANDI H R, HADIAN A M. Pressureless Sintering of TiB_2-B_4C Ceramic Matrix Composite. J Mater Eng Perform, 2008, 17(6): 838–841.

[11] MASHHADI M, TAHERI-NASSAJ E, MASHHADI M, et al. Pressureless Sintering of B_4C–TiB_2 Composites with Al Additions[J]. Ceram Int, 2011, 37(8): 3229–3235.

[12] HEYDARI M S, BAHARVANDI H R, DOLATKHAH K. Effect of TiO_2 nanoparticles on the pressureless sintering of B_4C–TiB_2 nanocomposites[J]. Int J Refract Met H, 2015, 51: 6–13.

[13] 韩伟月, 林文松, 吴晓, 等. TiO_2 颗粒原位合成 TiB_2 对 B_4C 陶瓷材料组织与力学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(8): 1498–1502.
HAN Weiyue, LIN Wensong, WU Xiao, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2017, 46(8): 1498–1502.

[14] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in B*x*C–SiC–Si infiltrated composites. J Solid State Chem, 2006, 179(9): 2875–2879.

[15] 徐昱峰, 茹红强, 乔海波, 等. TiB_2 含量对 B_4C–SiC–Si–TiB_2 复合材料力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 702–705.
XU Yufeng, RU Hongqiang, QIAO Haibo, et al. Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2015, 44(S1): 702–705.

[16] 唐军, 谭寿洪, 陈忠明, 等. B_4C 陶瓷的协同增韧. 无机材料学报, 1997, 12(3): 297–301.
TANG Jun, TAN Shouhong, CHEN Zongming, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 1997, 12(3): 297–301.