

B₄C 陶瓷中原位生成 TiB₂ 及其对力学性能的强化机制

姚万凯¹, 鄢俊兵², 李享成¹, 陈平安¹, 朱颖丽¹, 朱伯铨¹

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉新芯集成电路制造有限公司, 武汉 430223)

摘 要: 以 TiO₂ 为烧结助剂, 采用反应烧结法在 B₄C 陶瓷中原位生成 TiB₂, 制备出致密的 B₄C 陶瓷, 并对其强化机制进行了分析。结果表明: 随着 TiO₂ 添加量的增加, B₄C 陶瓷的致密度和抗弯强度先增大后减小, 断裂韧性不断增大。当 TiO₂ 添加量为 5% (质量分数)、烧结温度为 1 700 °C 时, B₄C 陶瓷致密度达到 99.6%; 当 TiO₂ 加入量为 15% 时, B₄C 陶瓷的 Vickers 硬度为 36.0 GPa, 断裂韧性为 4.38 MPa·m^{1/2}, 抗弯强度为 405 MPa, 综合性能最优。原位生成的 TiB₂ 抑制了 B₄C 陶瓷晶粒长大, 消除了裂纹尖端应力, 使裂纹产生偏转和分叉, 对 B₄C 陶瓷起到细晶强化和增韧作用。

关键词: 放电等离子体烧结; 碳化硼; 二硼化钛; 力学强度

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2414-08

网络出版时间: 2022-08-12



In-Situ Formation of TiB₂ in B₄C Ceramics and Its Strengthening Mechanism on Mechanical Properties

YAO Wankai¹, YAN Junbing², LI Xiangcheng¹, CHEN Ping'an¹, ZHU Yingli¹, ZHU Boquan¹

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Wuhan Xinxin Semiconductor Manufacturing Co., Ltd, Wuhan 430223, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of B₄C ceramics, TiB₂ was generated *in-situ* in B₄C ceramics by a reaction sintering method with TiO₂ as a sintering aid to prepare dense B₄C ceramics, and the enhancement mechanism of its mechanical properties was analyzed. The results show that the density and flexural strength of B₄C firstly increase and then decrease and the fracture toughness increases with the increase of TiO₂ addition. The density of B₄C ceramics reaches 99.6% when the TiO₂ addition is 5% (in mass fraction) and the sintering temperature is 1 700 °C. The optimum overall performance of B₄C ceramics (*i.e.*, the Vickers hardness of 36.0 GPa, the fracture toughness of 4.38 MPa·m^{1/2}, the bending strength of 405 MPa) can be obtained when the amount of TiO₂ added is 15%. The *in-situ* TiB₂ inhibits the growth of B₄C grains, eliminates the stress at the crack tip, deflects and bifurcates the crack, and plays a role in grain refinement strengthening and toughening of B₄C ceramics.

Keywords: spark plasma sintering; boron carbide; titanium diboride; mechanical properties

碳化硼(B₄C)是一种综合性能优良且应用前景广阔的工程材料, 其优异的物理化学性能包括: 高熔点(2 450 °C)、高硬度(27.4~37.7 GPa, 世界上第 3 硬物质, 仅次于金刚石和立方氮化硼)、高弹性模量

(460 GPa)、低密度(2.52 g·cm⁻³)、良好的耐磨损性能、优异的高温稳定性和化学稳定性以及良好的中子吸收能力^[1-3], 广泛应用于防弹材料、耐火材料、耐磨材料、自润滑材料、特耐酸侵蚀材料、切割研磨工

收稿日期: 2022-04-14。 修订日期: 2022-04-27。

基金项目: 湖北省重点研发计划(2020BAA028); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2020CFA038); 国家自然科学基金(51972242 和 51774218)。

第一作者: 姚万凯(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

陈平安(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-04-14. Revised date: 2022-04-27.

First author: YAO Wankai (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1039347850@qq.com

Correspondent author: Li Xiangcheng (1978—), male, Ph.D., Professor.

Chen Ping'an (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn; pinganchen@wust.edu.cn

具和原子反应堆控制以及屏蔽材料等^[4-6]。还可用于制造高温、高频、高功率、抗辐射、大功率和高密集集成电子器件,以及代替金刚石实现在芯片制作过程中的切割、研磨和抛光等过程。但是,由于碳化硼原子间以牢固的共价键连接(共价键占 90%以上)、原子激活能高、烧结活化能低,导致了碳化硼不仅烧结温度高(在常压烧结时即使烧结温度达到 2300 °C,相对密度仍低于 80%),而且常规工艺制备的碳化硼陶瓷中普遍存在弯曲强度和断裂韧性较低($K_{IC} < 2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)的局限^[7]。因此,如何在较低温度下制备出致密、高弯曲强度和高断裂韧性的碳化硼陶瓷已成为亟待解决的问题^[8]。

研究表明:引入第二相颗粒是克服上述问题的有效方法。引入氧化铝(Al_2O_3)^[9]、碳化硅(SiC)^[10]、六方氮化硼($h\text{-BN}$)^[11]、硼化钛(TiB_2)^[12-16]、硼化锆(ZrB_2)^[17-18]、硼化钽(TaB_2)^[19]、硼化铪(HfB_2)^[20-21]等硬质颗粒,可以改善 B_4C 基体的烧结性能并强化力学性能。其中, TiB_2 是硬度极高的材料之一,其硬度可达 25~32 GPa,选择 TiB_2 与 B_4C 复合有助于保持 B_4C 复合材料高的力学性能。同时, TiB_2 具有较低密度($4.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),选择 TiB_2 作为第二相粒子可以更好的保持 B_4C 陶瓷的轻量化性能。此外, TiB_2 还具有较高的热膨胀系数($8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),会与 B_4C 产生热膨胀失配引起热应力,从而对 B_4C 复合材料具有强化增韧作用。另外, TiB_2 具有优良的导电性能,对未来开发新型优异导电碳化硼材料具有重要意义^[22]。

为使 TiB_2 均匀分布在 B_4C 基体中,研究者通常采用球磨方法混合 TiB_2 和 B_4C 粉体,但会导致杂质含量增加。如 He 等^[13]直接将 B_4C 、 TiB_2 和 SiC 进行球磨混合,随着球磨时间从 0 增加到 24 h,粉末混合物的平均粒径由 $2.06 \mu\text{m}$ 减小到 $0.96 \mu\text{m}$,而 SiC 磨球的损耗量从 0.2% (质量分数)增加到 1.75%。反应烧结是在特定化学反应参与下完成陶瓷致密化的烧结方式,它可以在较低温度下发生致密化,降低了烧结所需的驱动力,这为获得高致密度的 B_4C 陶瓷提供了一种有效的途径。如 Yamada 等^[14]以 B_4C 、 TiO_2 和碳通过原位反应制备了 $B_4C\text{-}TiB_2$ 复合材料,反应烧结使 TiB_2 平均粒径在 $0.76 \mu\text{m}$ 和 $2.2 \mu\text{m}$ 之间,并且分布在 B_4C 基体中。 TiB_2 相颗粒弥散抑制了 B_4C 晶粒异常长大,使 $B_4C\text{-}TiB_2$ 复合材料中 B_4C 晶粒小于 $3 \mu\text{m}$ 。 B_4C 与 TiB_2 热膨胀系数的差异使得在冷却过程中 TiB_2 粒子周围产生残余应力,形成的微裂纹使扩展裂纹发

生偏转,提高复合材料的断裂韧性。Guo 等^[15]采用两步法反应烧结制备 $B_4C\text{-}TiB_2$ 复合材料,烧结过程中产生的液相促进了颗粒重排,提高了材料的致密化速率;诱导产生了棒状碳晶粒,对裂纹起到桥接,使 $B_4C\text{-}TiB_2$ 复合材料的断裂韧性从 $5.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 增加到 $8.04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

放电等离子烧结 (SPS) 是电极通入直流脉冲电流时瞬间产生放电等离子体,使烧结体内部均匀产生 Joule 热并使颗粒表面活化,有效利用粉末内部自身的发热作用进行烧结^[23]。Rubink 等^[16]采用 SPS 技术制备了不同成分的 $B_4C\text{-}TiB_2$ 复合材料,得到的 B_4C 晶粒尺寸平均直径为 $4.29 \mu\text{m}$,与初始 B_4C 粉末尺寸 (D_{50} 为 $3.56 \mu\text{m}$) 相比, B_4C 晶粒没有明显的过度长大,这是由于 SPS 的单轴压力和脉冲电流的作用,以及快速升温 and 冷却下使晶粒粗化最小化。

利用放电等离子体烧结工艺,以纳米 TiO_2 为原料,在 B_4C 中原位反应合成晶粒尺寸小、分布均匀的 TiB_2 ,制备致密的 B_4C 陶瓷,研究了 TiB_2 的生成机制,并分析了 TiO_2 加入量对 B_4C 复合材料微观结构和力学性能的强化机制。

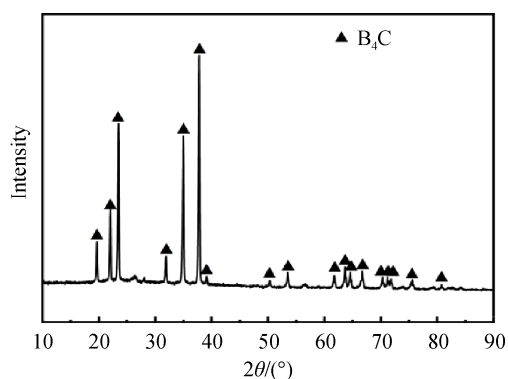
1 实验

1.1 原料

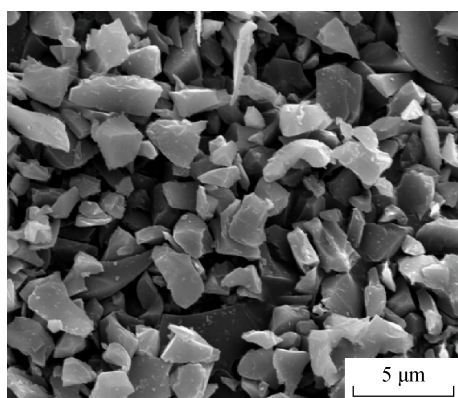
以 B_4C 粉末(分析纯, D_{50} 为 $2.40 \mu\text{m}$)、 TiO_2 (分析纯, D_{50} 为 $1 \mu\text{m}$)和 Y_2O_3 (分析纯, D_{50} 为 50 nm)为原料。 B_4C 粉体的表征结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,原料 B_4C 纯度高,无杂相存在; B_4C 为形状为不规则多棱形;粒径在 $0.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$ 之间, D_{50} 为 $2.40 \mu\text{m}$ 。

1.2 样品制备

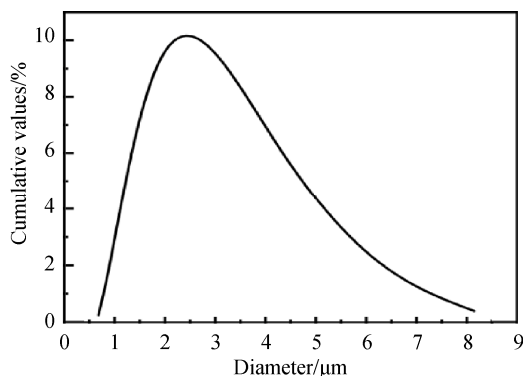
B_4C 陶瓷的原料组成如表 1 所示。 B_4C 陶瓷的制备流程示意图如图 2 所示。将 B_4C 粉、 TiO_2 粉和 Y_2O_3 粉用不锈钢球混合在无水乙醇中,球料比为 5:1,混合时间为 6 h。混合后取出在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h,然后过 200 目筛(筛孔尺寸为 $75 \mu\text{m}$)。然后采用放电等离子体烧结设备,在真空气氛下进行烧结。将复合粉体装入直径为 20 mm 的石墨模具中。磨具周围环绕着 1 cm 厚的石墨毡,以减少热损失。升温阶段施加 5 kN 单轴载荷,以保证石墨压头接触性导电性良好,温度升至 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 后缓慢将压力调至 15 kN ,对应压强为 50 MPa ,升温速率采用 $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 50 MPa 条件下保温 6 min,保温结束后随炉冷却,即可得到陶瓷样品。



(a) XRD spectrum

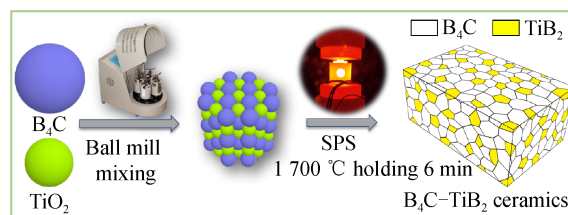


(b) SEM image

(c) Particle size distribution diagram of B₄C图1 原料 B₄C 的表征结果Fig. 1 Characterization of raw material B₄C表1 B₄C 陶瓷的原料组成Table 1 Raw material composition of B₄C ceramics w/%

Sample No.	B ₄ C	TiO ₂	Y ₂ O ₃
BT0	100		3
BT5	95	5	3
BT10	90	10	3
BT15	85	15	3
BT20	80	20	3

w—Mass fraction.

图2 B₄C 陶瓷的制备工艺示意图Fig. 2 Schematic diagram of the preparation process of B₄C ceramics

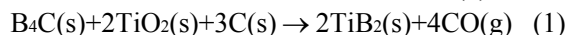
1.3 样品表征

烧结后 B₄C 陶瓷的体积密度采用 Archimedes 排水法测量。Vickers 硬度和断裂韧性采用压痕法测量, 用 Vickers 硬度计在 0.5 kg 载荷下, 在抛光表面持续 15 s, 并通过裂纹扩展测量断裂韧性, 采用 5 个有效压痕计算 B₄C 陶瓷的 Vickers 硬度和断裂韧性平均值与误差范围。采用三点弯曲试验测量试样的抗弯强度, 通过金刚石线切割机将试样尺寸加工为 2 mm×3 mm×20 mm, 跨度为 16 mm, 加载速率为 0.5 mm·min⁻¹, 以 3 组有效数据计算 B₄C 陶瓷的抗弯强度平均值和误差分析。用 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构和相组成进行了表征, 测试条件: Cu 靶, K_{α1} 辐射的电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围(2θ)为 10°~90°。采用 Nova NanoSem 400 型场发射扫描电子显微镜分析样品的微观形貌。

2 结果与讨论

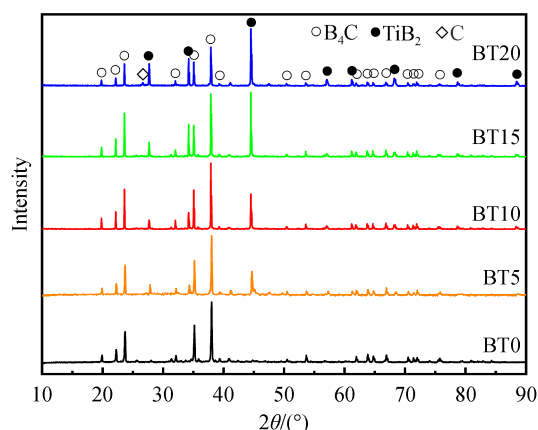
2.1 物相分析

放电等离子体烧结过程中, TiB₂ 相由 B₄C 和 TiO₂ 之间的原位反应生成, 反应过程见式(1)。



式中: (s)为固体; (g)为气体。由于烧结是在较高温度和真空气氛下进行, 使气体产物 CO 及时排出, 从而促进式(1)的进行, 有利于 TiB₂ 的原位生成。

图 3 为放电等离子烧结制备的 B₄C 陶瓷 XRD 谱。由图 3 可见, B₄C 陶瓷主要由 B₄C、TiB₂ 组成, 未检测到 TiO₂ 相残余, 说明 TiO₂ 与 B₄C 反应较为彻底, TiO₂ 已全部转化为 TiB₂; TiB₂ 衍射峰的强度随 TiO₂ 加入量的增加而增强, B₄C 衍射峰强度则相反。表明 TiO₂ 与 B₄C 原位反应生成 TiB₂, 促进了 B₄C 颗粒间的原子扩散作用。XRD 谱中还存在微量的碳衍射峰, 原因为烧结过程中所用石墨纸中的碳渗入到样品中。

图 3 不同 TiO_2 加入量 B_4C 陶瓷的 XRD 谱Fig. 3 XRD spectra of B_4C ceramic with different TiO_2 additions

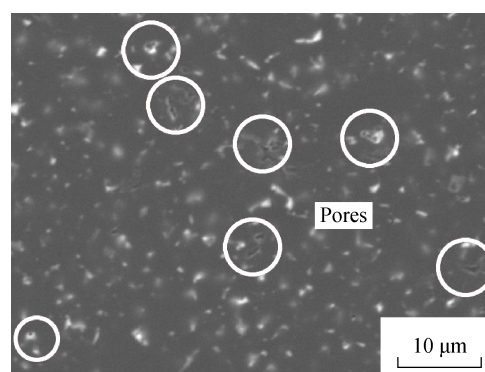
2.2 微观结构分析

图 4 为不同 TiO_2 加入量 B_4C 陶瓷的背散射图, 其中: 黑色的为 B_4C , 亮色的 TiB_2 。由图 4a 可以看出, 不添加 TiO_2 时, B_4C 陶瓷中存在大量的孔洞。由图 4b~图 4d 可以看出, 随着 TiO_2 加入量的增加, B_4C 陶瓷中孔洞的数量先减小后增多, TiB_2 生成量不断增多, 这主要是由于 TiO_2 加入量为 10% 时, B_4C 颗粒间隙中 TiB_2 生成较少, 无法充分填充气孔; 样品 BT20 中由于 TiO_2 加入量过多, 导致原位反应烧结过程中产生的气体 CO 来不及排出导致大量闭口气孔在坯体中形成。

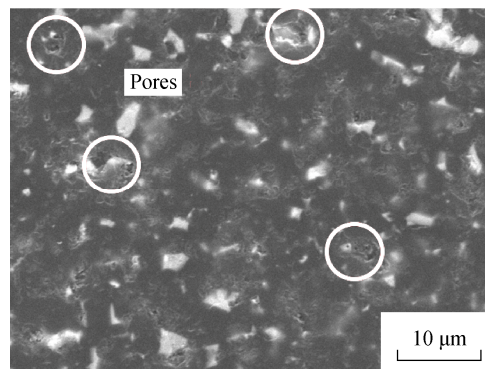
图 5 为样品 BT10 的断口形貌 SEM 照片。由图 5 可以看出, 样品 BT10 的断裂方式以穿晶断裂为主, 但也存在沿晶断裂, 这是由于 TiB_2 相的存在迫使裂纹以非平面方式扩展, 增加了裂纹尖端的能量耗散。此外, 基体中 B_4C 晶粒尺寸较为均匀并与原料差异不大, 说明烧结过程中抑制了晶粒长大, 这是因为放电等离子烧结下升温速率大, 并采用了较大烧结压力, 均有利于抑制 B_4C 晶粒的长大。此外, TiO_2 均匀分散在 B_4C 基体中, 原位反应生成的 TiB_2 相对 B_4C 晶粒长大具有抑制作用。另外, 样品断口面存在尺寸很小的闭气孔, 这些闭气孔会使裂纹发生偏转, 提高裂纹扩展所需要的能量, 提高 B_4C 陶瓷的断裂韧性与抗弯强度。

2.3 B_4C 陶瓷的力学性能

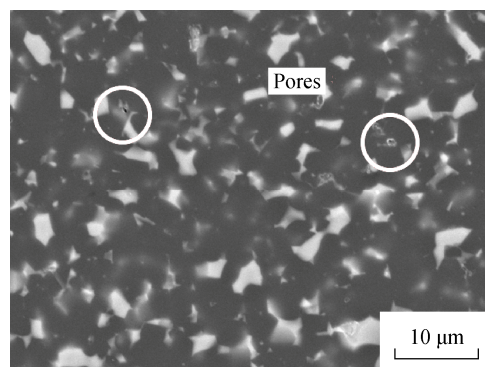
图 6 为不同 TiO_2 加入量时 B_4C 陶瓷的相对密度和体积密度曲线。由图 6 可以看出, 随着 TiO_2 添加量的增加, B_4C 陶瓷的相对密度先增大后减小, 均在 97.8% 以上; 体积密度不断增大, 在 $2.60\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $2.78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间。当 TiO_2 添加量为 5% 时, B_4C 陶瓷的致密度达到 99.6%。这是由于 TiO_2 促进了



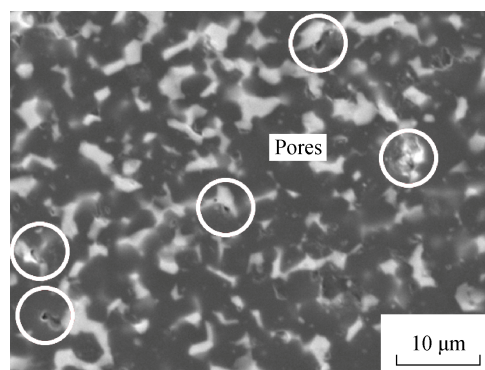
(a) BT0



(b) BT10



(c) BT15

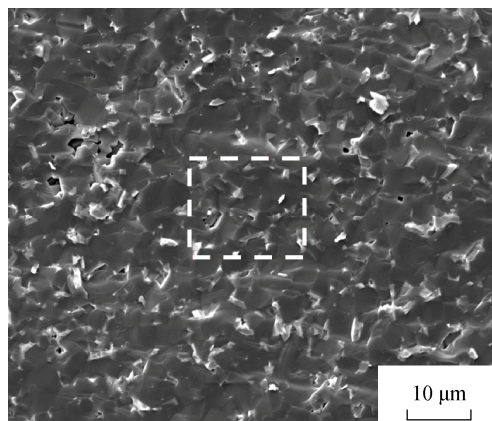


(d) BT20

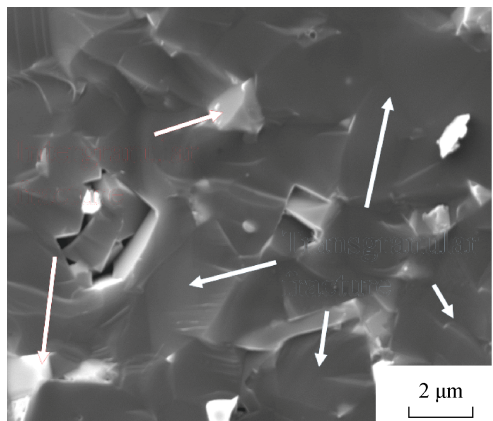
图 4 B_4C 陶瓷的 BSE 图Fig. 4 BSE diagrams of B_4C ceramics

B_4C 颗粒间的烧结作用, 增加了 B_4C 陶瓷的致密度, 但随着 TiO_2 加入量的继续增加, 反应产生的 CO 气

体量增加, 导致样品的相对密度呈现降低趋势。样品体积密度的增加是因为原位产生的 TiB_2 的密度 $4.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 大于 B_4C 的密度 $2.52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, TiB_2 相生成量增加导致样品的体积密度逐渐增加。因此, 添加 TiO_2 有助于在较低温度下实现 B_4C 陶瓷的致密化烧结。



(a) Partial view



(b) Partial enlarged view

图 5 样品 BT10 断口形貌的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of fracture morphology of Sample BT10

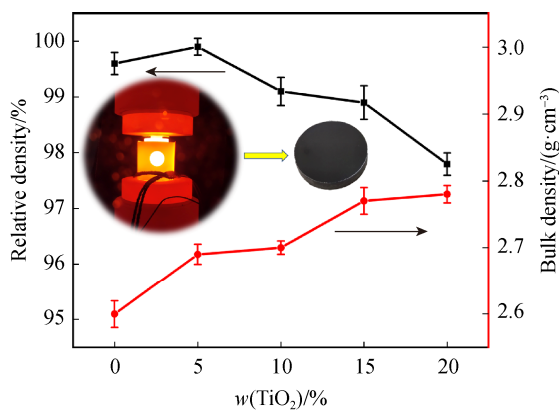
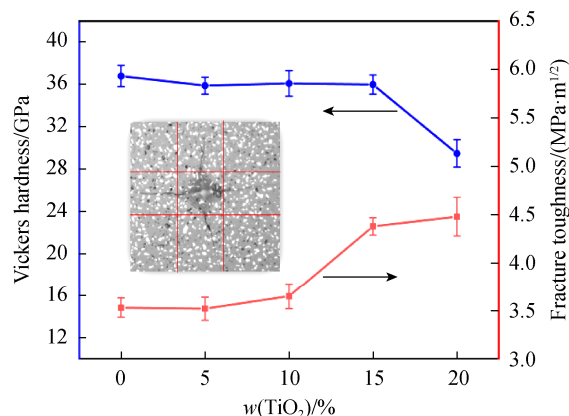
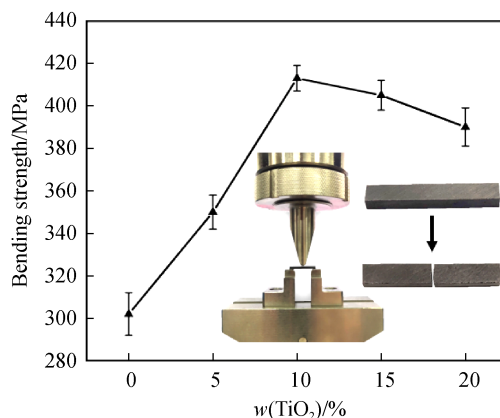
图 6 不同 TiO_2 加入量 B_4C 陶瓷的相对密度和体积密度Fig. 6 Relative density and bulk density of B_4C ceramics with different TiO_2 additions

图 7 为不同 TiO_2 加入量 B_4C 陶瓷的 Vickers 硬度、断裂韧性和抗弯强度曲线。由图 7a 可以看出, 随着 TiO_2 添加量的增加, B_4C 陶瓷的 Vickers 硬度先保持稳定后有所降低。当 TiO_2 加入量为 0~15% 时, B_4C 陶瓷的 Vickers 硬度在 36.0 GPa 以上; 但 TiO_2 加入量达到 20% 时, B_4C 陶瓷的 Vickers 硬度降低为 29.5 GPa, 这是因为反应过程中产生的过多 CO 气体, 烧结过程中来不及全部排出, 导致陶瓷中存在大量闭气孔, 烧结致密度降低, Vickers 硬度减小。随着 TiO_2 加入量的增加, B_4C 陶瓷的断裂韧初从 $3.53 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 增加到 $4.48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 这是因为 B_4C 和 TiB_2 热膨胀系数差异较大, 冷却过程中存在残余应力可以有效提高 B_4C 陶瓷的断裂韧性。由图 7b 可以看出, B_4C 陶瓷的抗弯强度随着 TiO_2 加入量的增加先升高后降低, 在 TiO_2 加入量为 10% 时达到最大值 413 MPa, 与对照组样品 BT0 相比, 弯曲强度提升了 36.8%。这是由于 TiO_2 促进了 B_4C 颗粒间的烧结作用, B_4C 陶瓷致密度提高, 孔隙减小;



(a) Vickers hardness and fracture toughness



(b) Bending strength

图 7 不同 TiO_2 加入量 B_4C 陶瓷的力学性能Fig. 7 Mechanical properties of B_4C ceramics with different TiO_2 additions

原位生成的 TiB_2 钉扎在 B_4C 颗粒周围, 抑制 B_4C 晶粒长大, 提高了 B_4C 陶瓷的强度。当 TiO_2 添加量大于 10% 时, B_4C 陶瓷致密度降低, 孔隙增多, 使 B_4C 陶瓷的抗弯强度降低。而 TiO_2 加入量为 15% 时, B_4C 陶瓷的 Vickers 硬度为 36.0 GPa, 断裂韧性为 $4.38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 抗弯强度为 405 MPa, 综合性能最优。

2.4 致密化及增韧机理分析

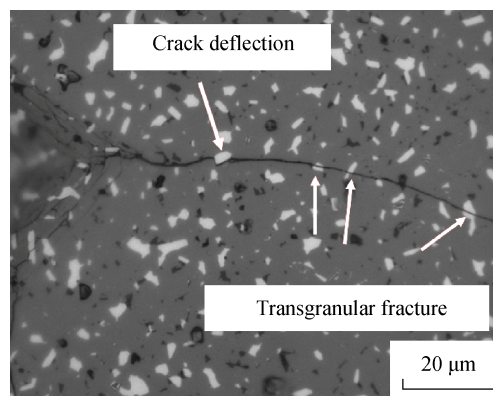
由于 B_4C 中存在较强的共价键, 原子扩散过程非常缓慢, 致密化异常困难, 而偏离化学计量可引入结构缺陷使致密化速度增加, 提高原子扩散率, 促进颗粒间的烧结^[24]。另外, 随着碳化物中碳含量降低, 硼的活度增加了 1 个数量级, 在富硼边界上达到与纯硼平衡时的最高活度。因此, 硼蒸气蒸发速率增大, 硼蒸气冷凝到邻近的碳化硼颗粒产生碳浓度梯度和相关的碳原子通量, 由此产生的化学扩散可使致密化速率增加。因此, 在 B_4C 中加入 TiO_2 可原位生成 TiB_2 , 并降低 B_4C 中的碳含量, 可形成亚化学计量的 B_4C , 增加 B_4C 颗粒的烧结性, 提高 B_4C 陶瓷的致密度。此外, TiO_2 与 B_4C 间的原位反应发生在 B_4C 颗粒晶界处, 降低了晶界扩散的能量壁垒, 抑制了 B_4C 晶粒的长大。因此, TiB_2 的原位反应提高了 B_4C 陶瓷的烧结性能, 实现了 B_4C 陶瓷的低温致密化。

图 8 为 BT15 试样的 Vickers 硬度压痕裂纹扩展图。由图 8 可以看出, 随着 TiB_2 的原位引入, 裂纹扩展中存在明显的裂纹偏转、裂纹桥接以及裂纹分叉现象, 由此吸收更多的裂纹能量以提高断裂韧性。另外, B_4C 陶瓷的断裂方式由传统的穿晶断裂变为沿晶和穿晶的混合断裂方式, 这有利于提高 B_4C 陶瓷强度和断裂韧性。

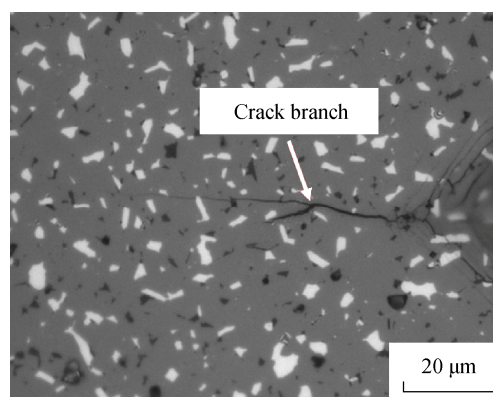
在基体和第二相之间热膨胀系数不同的复合材料中, 烧结冷却过程中导致组织内部产生残余应力。当第二相颗粒呈球形, 其强度和弹性模量高于基体时, 这种情况更加明显。由于 B_4C 与 TiB_2 的热膨胀系数不同, 分别为 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 在烧结冷却过程中, TiB_2 和 B_4C 界面上将受到残余内应力 p_i 的作用^[25]:

$$p_i = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (2)$$

式中: $\Delta\alpha$ 为基体的热膨胀系数与第二相的差值; ν 和 E 分别为 Poisson's 比和弹性模量, 下标 m 和 p 分别表示基体和第二相粒子。



(a) Crack deflection



(b) Crack deflection

图 8 样品 BT15 的 Vickers 硬度压痕裂纹扩展图

Fig. 8 Vickers indentation crack propagation diagram of sample BT15

由式(3)决定的残余应力将在 B_4C - TiB_2 复合材料中形成 σ_r (径向拉应力)和 σ_t (周向拉应力), 根据以下关系产生^[25]:

$$\sigma_r = -p_i \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad (3)$$

$$\sigma_t = \frac{1}{2} p_i \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad (4)$$

式中: R 为第二相颗粒的半径; r 为基体中某一点到第二相颗粒球心处的距离。

由于 B_4C 与 TiB_2 的热膨胀系数分别为 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 因此在烧结冷却过程中, TiB_2 粒子受到拉应力, 而 B_4C 基体受到压应力, 导致界面处于拉应力作用下, 使界面部分或全部断裂。通过 Skorokhod 和 Krstic 的计算^[26], 残余应力约为 1 GPa。大的边界应力足以使界面产生微裂纹, 随后应力发生松弛。微裂纹的存在对于提高陶瓷复合材料的断裂韧性起着重要作用, 这是因为陶瓷材料受拉应力作用时, 在主裂纹尖端形成塑性区, 该区域内的微裂纹扩展形成新的裂纹面并消耗能量, 从而使断裂

韧性增加。另外,在拉应力作用下,拉伸后形成的较大微裂纹与主裂纹会聚,主裂纹的扩展路径发生了偏转和分支,导致扩展路径延长,吸收更多的能量,进一步提高断裂韧性。

同时,由式(2)~式(4)可知, B_4C 陶瓷在烧结冷却过程中,由于热膨胀系数的差异,冷却过程中在 B_4C 基体中产生切向压应力,在第二相 TiB_2 颗粒中产生径向拉应力, B_4C 基体与第二相 TiB_2 的残余应力场和裂纹扩展的示意图如图9所示。由于裂纹扩展的优先方向是垂直于拉应力方向,平行于压应力方向。因此,当裂纹到达第二相颗粒时,第二相颗粒的径向拉应力和基体中的切向压应力会使裂纹尖端发生偏移,这种热应力会使裂纹发生偏转和停止。由图8a可以看出, TiB_2 颗粒周围裂纹存在偏转和停止,且随着 TiB_2 生成量越多,裂纹偏转和停止的效果越显著。

图10为近年来不同烧结方式制备 B_4C 陶瓷材料的Vickers硬度和断裂韧性结果^[15, 27–35]。由图10可见, B_4C 陶瓷材料烧结方式主要为无压烧结、热

压烧结和放电等离子烧结,虽然 B_4C 陶瓷的Vickers硬度和断裂韧性较高,但致密 B_4C 陶瓷的烧结温度几乎在1800℃以上。以 TiO_2 为烧结助剂,通过原位反应在1700℃制备了 B_4C 陶瓷。 B_4C 陶瓷的Vickers硬度和断裂韧性的最大值分别为36.0 GPa和 $4.38 MPa \cdot m^{1/2}$ 。 TiO_2 促进了 B_4C 原子间的扩散作用,增强了颗粒间的烧结作用;原位生成的 TiB_2 抑制了 B_4C 晶粒长大,对 B_4C 陶瓷起到细晶强化的作用,同时 TiB_2 消除了裂纹尖端应力,使裂纹产生偏转和分叉,对 B_4C 陶瓷起到增韧作用。

3 结论

1) B_4C 陶瓷中主要由 B_4C 和 TiB_2 组成, TiO_2 已全部反应并原位生成 TiB_2 。 TiB_2 均匀分布在 B_4C 基体中。 TiO_2 与 B_4C 原位反应生成 TiB_2 有助于亚化学计量 B_4C 的形成,强化了烧结性能,实现了 B_4C 陶瓷低温致密化。

2) 随着 TiO_2 添加量增加, B_4C 陶瓷的致密度和抗弯强度先增大后减小,断裂韧性不断增大。 B_4C 陶瓷的体积密度在 $2.60 g \cdot cm^{-3}$ 和 $2.78 g \cdot cm^{-3}$ 之间,致密度在97.8%以上。当 TiO_2 加入量为15%时, B_4C 陶瓷的Vickers硬度为36.0 GPa,断裂韧性为 $4.38 MPa \cdot m^{1/2}$,抗弯强度为405 MPa,综合性能最优。

3) TiB_2 颗粒的强化作用使 B_4C 陶瓷的断裂方式由穿晶断裂变为沿晶和穿晶的混合断裂方式,提高了陶瓷的抗弯强度; B_4C 和 TiB_2 颗粒的残余应力有利于提高 B_4C 陶瓷的断裂韧性,使裂纹在扩展过程中发生偏转、桥接和分支。

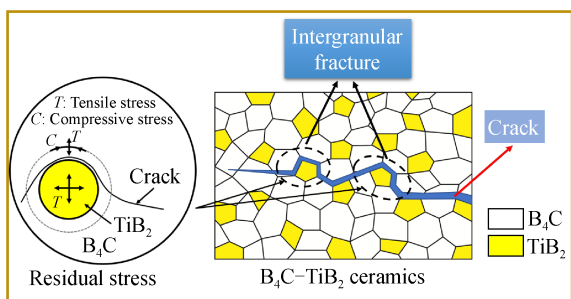


图9 B_4C 陶瓷的残余应力和裂纹扩展示意图

Fig. 9 Schematic diagram of residual stress and crack growth of B_4C ceramics

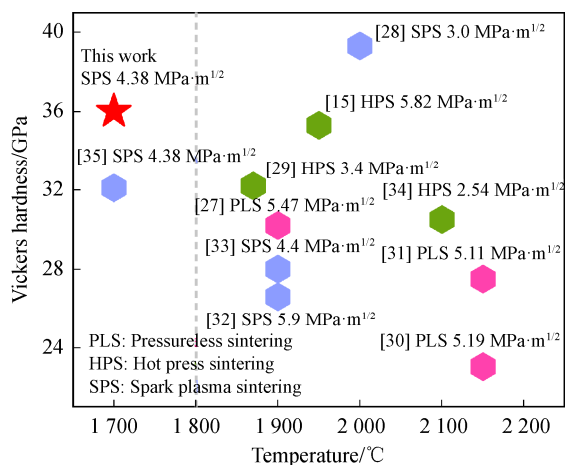


图10 近年来 B_4C 陶瓷的性能比较

Fig. 10 Performance comparison of B_4C ceramics in recent years

参考文献:

- [1] DOMNICH V, REYNAUD S, HABER R A, et al. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(11): 3605–3628.
- [2] SONG N, GAO Z, ZHANG Y, et al. B_4C nanoskeleton enabled, flexible lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2019, 58: 30–39.
- [3] 丁冬海, 白冰, 肖国庆, 等. 燃烧合成碳化硼粉体及其介电吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 343–350.
- [4] DING Donghai, BAI Bing, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 343–350.
- [5] THEVENOT F. Boron carbide—A comprehensive review[J]. J Eur Ceram Soc, 1990, 6(4): 205–225.
- [6] SURI A K, SUBRAMANIAN C, SONBER J K, et al. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review[J]. Int Mater Rev, 2010, 55(1): 4–40.
- [7] ZHANG W. A review of tribological properties for boron carbide ceramics[J]. Pro Mater Sci, 2021, 116: 100718.
- [8] YUAN Y, YE T, WU Y, et al. Mechanical and ballistic properties of graphene platelets reinforced B_4C ceramics: Effect of TiB_2 addition[J].

- Mater Sci Eng A, 2021, 817: 141294.
- [8] 李宗家, 程焕武, 王扬卫, 等. TiB_2 对无压烧结 B_4C - TiB_2 复相陶瓷结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 461–468.
- LI Zongjia, CHENG Huanwu, WANG Yangwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 461–468.
- [9] KIM H W, KOH Y H, KIM H E. Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(11): 2863–2865.
- [10] SO S M, CHOI W H, KIM K H, et al. Mechanical properties of B_4C - SiC composites fabricated by hot-press sintering[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 9575–9581.
- [11] SUN J, NIU B, REN L, et al. Densification and mechanical properties of boron carbide prepared *via* spark plasma sintering with cubic boron nitride as an additive[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(4): 1103–1110.
- [12] SIGL L S, KLEEBE H J. Microcracking in B_4C - TiB_2 composites[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(9): 2374–2380.
- [13] HE Q, WANG A, LIU C, 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, 38(7): 2832–2840.
- [14] 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.
- [15] GUO W, WANG A, HE Q, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C - TiB_2 ceramic composites prepared *via* a two-step method[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(14): 6952–6961.
- [16] RUBINK W S, AGEH V, LIDE H, et al. Spark plasma sintering of B_4C and B_4C - TiB_2 composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(6): 3321–3332.
- [17] HE R, JING L, QU Z, et al. Effects of ZrB_2 contents on the mechanical properties and thermal shock resistance of B_4C - ZrB_2 ceramics[J]. Mater Design, 2015, 71(15): 56–61.
- [18] ZHANG M, REN X, QU Z, et al. Preparation of ZrB_2 - $MoSi_2$ high oxygen resistant coating using nonequilibrium state powders by self-propagating high-temperature synthesis[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(5): 1011–1024.
- [19] DEMIRSKYI D, VASYLKIV O. Analysis of the high-temperature flexural strength behavior of B_4C - TaB_2 eutectic composites produced by *in situ* spark plasma sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2017, 697(14): 71–78.
- [20] TU R, LI N, LI Q, et al. Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B_4C - HfB_2 composites prepared by arc melting[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(16): 3929–3937.
- [21] LIU D, FU Q, CHU Y. Molten salt synthesis, formation mechanism, and oxidation behavior of nanocrystalline HfB_2 powders[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(1): 35–44.
- [22] MUNRO R G. Material properties of titanium diboride[J]. J Res Natl Inst Stan Technol, 2000, 105(5): 709–720.
- [23] BECKER M Z, SHOMRAT N, TSUR Y. Recent advances in mechanism research and methods for electric-field-assisted sintering of ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(41): 1706369.
- [24] LEVIN L, FRAGE N, DARIEL M P. The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30(12): 3201–3210.
- [25] WACHTMAN J B, CANNON W R, MATTHEWSON M J. Mechanical properties of ceramics[M]. John Wiley & Sons, 2009: 303–313.
- [26] SKOROKHOD V, KRSTIC V. High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composites[J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19(3): 237–239.
- [27] LIU Z, DENG X, LI J, et al. Effects of B_4C particle size on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed B_4C - TiB_2 composites[J]. Ceram Int, 2018, 44(17): 21415–21420.
- [28] HUANG S G, VANMEENSEL K, VAN DER BIEST O, et al. *In situ* synthesis and densification of submicrometer-grained B_4C - TiB_2 composites by pulsed electric current sintering [J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(4): 637–644.
- [29] FAILLA S, MELANDRI C, ZOLI L, et al. Hard and easy sinterable B_4C - TiB_2 -based composites doped with WC [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(9): 3089–3095.
- [30] KHAJEZHADDEH M, EHSANI N, BAHARVANDI H R, et al. Thermodynamical evaluation, microstructural characterization and mechanical properties of B_4C - TiB_2 nanocomposite produced by *in-situ* reaction of nano- TiO_2 [J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 26970–26984.
- [31] ZHU Y, CHENG H, WANG Y, et al. Effects of carbon and silicon on microstructure and mechanical properties of pressureless sintered B_4C/TiB_2 composites [J]. J Alloys Compd, 2019, 772(25): 537–545.
- [32] WANG S, YUAN J, HAN W, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C - TiB_2 composite ceramic fabricated by reactive spark plasma sintering [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2020, 92: 105307.
- [33] LIU Z, WANG D, LI J, et al. Densification of high-strength B_4C - TiB_2 composites fabricated by pulsed electric current sintering of TiC - B mixture [J]. Scr Mater, 2017, 135: 15–18.
- [34] HWANG C, DIPIETRO S, XIE K Y, et al. Small amount TiB_2 addition into B_4C through sputter deposition and hot pressing [J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(8): 4421–4426.
- [35] REN D, DENG Q, WANG J, et al. Synthesis and properties of conductive B_4C ceramic composites with TiB_2 grain network [J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(9): 3780–3786.