

反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷研究进展张 巍¹, 张 金², 段春雷³, 耿 浩⁴, 韩 阳⁵

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016;

2. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 沈阳 110022;

3. 宁夏机械研究院股份有限公司新材料分公司, 银川 750001;

4. 北京京华知联专利代理事务所(普通合伙), 北京 100083;

5. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷具有烧结温度低、烧结时间短、制品无收缩、硬度高、断裂韧性高等优点, 在机械、航天、航空、军工等领域具有广泛的应用前景。本文介绍了反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的烧结机理及特点, 并对反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的微观结构特征以及影响反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷力学性能的因素进行了全面的综述。最后, 对反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的发展趋势进行了总结和展望, 期望为未来反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的研制与应用提供参考。

关键词: 碳化硼-碳化硅; 反应烧结; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0675-13

网络出版时间: 2025-02-07



碳化硼(B_4C)-碳化硅(SiC)陶瓷结合了 B_4C 陶瓷和 SiC 陶瓷的性能, 具有良好的物理和力学性能^[1-7]。与 B_4C 陶瓷相比, B_4C-SiC 陶瓷具有更高的断裂韧性和更低的价格^[8-10]。与 SiC 陶瓷相比, B_4C-SiC 陶瓷具有更高的硬度和更低的密度^[11-13]。因此, B_4C-SiC 陶瓷可广泛应用于机械、航天、航空、军工等领域^[14-17], 作为滑动轴承、推力轴承、机械密封、研磨工具、喷嘴、防弹装甲等材料(见图 1)^[18-19]。



图 1 B_4C-SiC 陶瓷的应用

Fig. 1 Applications of B_4C-SiC ceramics

由于 B_4C 和 SiC 的共价键比例较高^[20-22],

B_4C-SiC 陶瓷较难烧结致密化^[23]。传统上, B_4C-SiC 陶瓷的制备方法主要有: 无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结^[24]。虽然这些方法能够制备致密且性能优良的 B_4C-SiC 陶瓷, 但烧结温度较高。Zhang 等^[25]研究表明, 在添加 3%(质量分数)碳黑烧结助剂的情况下, 采用无压烧结法经 2300 °C 烧结后制备的 B_4C-SiC 陶瓷的相对密度为 93.8%~96.5%。So 等^[26]发现, 在施加 40 MPa 压力的情况下, 通过热压烧结法经 2000 °C 烧结制备的 B_4C-SiC 陶瓷的相对密度大于 99%。Zhang 等^[27]研究表明, 在施加 30 MPa 压力的情况下, 通过放电等离子烧结法经 1800 °C 烧结制备的 B_4C-SiC 陶瓷的相对密度为 99.2%。不同于上述烧结方法, 反应烧结法是一种可在相对较低的温度下实现陶瓷致密化的方法。为了降低 B_4C-SiC 陶瓷的烧结温度, Taylor 等^[28]于 20 世纪 70 年代采用反应烧结法制备了 B_4C-SiC 陶瓷。但与其他烧结方法相比, 采用反应烧结法制备的 B_4C-SiC 陶瓷由于残余相的存在会影响其力学性能。近年来, 通过反应烧结法制备 B_4C-SiC 陶瓷的研究逐渐得到学者的广泛关注^[29]。

收稿日期: 2024-06-28。 修订日期: 2024-07-19。

基金项目: 辽宁省自然科学基金(2022-MS-013); 中国科学院金属研究所自主部署项目(E255L401); 沈阳材料科学国家研究中心青年人才项目(E21SL412)。

第一作者: 张 巍(1982), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-06-28. Revised date: 2024-07-19.

First author: ZHANG Wei (1982-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cnzhangwei2008@126.com

本文结合国内外反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的研究现状, 首先介绍了反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的烧结机理及特点; 然后从核壳结构和原位生成的 SiC 晶粒形貌两方面阐述了反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的微观结构特征; 随后, 从相组成与含量、微观结构、原料、烧结温度 4 个方面详述了反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的影响因素。最后, 对反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的未来发展趋势进行展望。

1 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的烧结机理及特点

反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷与反应烧结 SiC 陶瓷的烧结机理类似^[30], 高温下具有适当流动性的熔融 Si 在毛细管力的作用下渗透到多孔的生坯或部分烧结的坯体中, 熔融 Si 通过与坯体发生化学反应, 使陶瓷颗粒之间相互结合、减少孔隙, 最终烧结成致密的 B_4C -SiC 陶瓷。多孔的坯体内部具有互通的孔隙, 可以为熔融 Si 的渗透提供良好的通道, 并且真空中 Si 与 B_4C 和 C 在 1430 °C 时的浸润角均为 0°^[31]。渗入的熔融 Si 可以与 B_4C 或者自由 C 发生反应: 一方面可以形成目标产物 SiC; 另一方面反应导致的体积膨胀可以占据坯体中的部分孔隙^[32]。反应后, 坯体中的残余气孔被熔融 Si 充填, 使反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷获得足够的致密度。Si 渗入过程中的反应机制包括溶解、沉淀和扩散^[33]。坯体的原料组成主要有 4 种形式: 单独的 B_4C , B_4C 与 C 混合物, B_4C 与 SiC 混合物, B_4C 、SiC、C 混合物^[34]。不同的原料组成对反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的微观结构和

力学性能产生不同的影响。

反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的烧结温度明显低于无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结等方法制备的 B_4C -SiC 陶瓷, 且无需施加外力; 同时, 不需要能够致密化的颗粒尺寸细小的初始 B_4C 粉末, 从而降低了原材料的成本。因此, 通过反应烧结法制备 B_4C -SiC 陶瓷是一种节能、低成本的制备技术。与热压烧结和放电等离子烧结相比, 反应烧结更加适用于制备大型且具有复杂形状的 B_4C -SiC 陶瓷制品。在反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷内部, B_4C 、SiC 和残余 Si 颗粒互相连接形成均匀而牢固的三维网络, 并且烧结过程中不发生明显的收缩^[35]。

2 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的微观结构特征

不同于其他烧结方法制备的 B_4C -SiC 陶瓷, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷有其独特的微观结构特征。

2.1 核壳结构

反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷是一种液相烧结过程。Hayun 等^[36]观察到反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中 B_4C 颗粒的核壳结构。当熔融 Si 渗入 B_4C 坯体后, 制备的 B_4C -SiC 陶瓷的物相组成为 B_4C 、 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 、 β -SiC、残余 Si。 B_4C 颗粒呈现核壳结构, B_4C 核外形成一层厚度为 3~7 μm 的 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳(图 2a)。 B_4C 核与 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳的结合强度高, 当裂纹扩展至具有核壳结构的 B_4C 颗粒时, 裂纹并未在 B_4C 核与 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳的界面处发生偏转, 而是穿晶扩展(图 2b)^[37]。

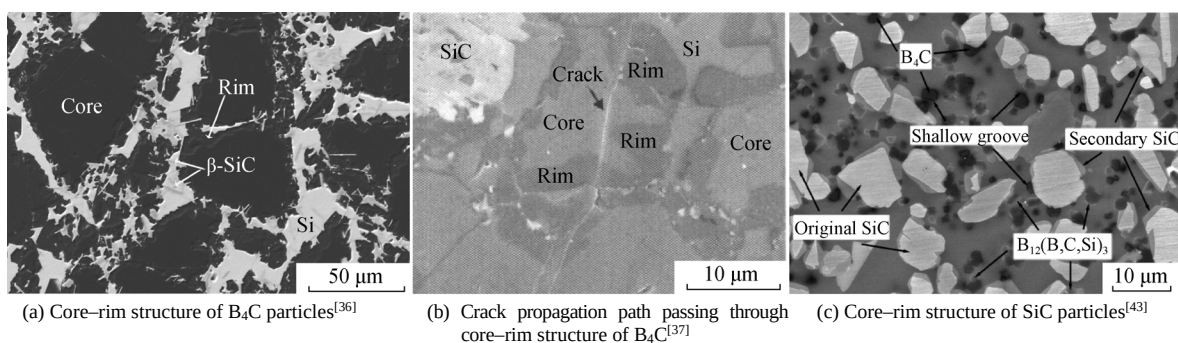


图 2 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中的核壳结构^[36-37,43]

Fig. 2 Core-rim structure in reaction sintered B_4C -SiC ceramics^[36-37,43]

关于 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳的形成, 不同学者提出了不同的机理。Hayun 等^[36]认为, 初始 B_4C 颗粒部分溶解在熔融的 Si 中, 当 B 和 C 原子在熔融 Si 中的溶解度达到饱和时, 新形成的被视作 Si 在 B_4C 中固

溶体的三元碳化物 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 沉淀在初始 B_4C 颗粒的表面, 形成了“壳”, 这表明 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳的形成是溶解-沉淀过程。Zhang 等^[38]也支持这种通过溶解-沉淀机制在相邻 B_4C 晶粒的晶界处形成三元

相 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 的理论。相反, Jannotti 等^[39]提出 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相是 Si 掺杂的 B_4C 相, Si 取代了 B_4C 晶格中 C 链末端的 C 原子, 并插入二十面体中, 而 C 原子与液态 Si 反应生成 SiC。Wang 等^[40]则认为 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳是液相 Si 在 B_4C 中向内扩散形成的。Sun 等^[41]指出反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中存在 2 种类型的 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相。一种是高 Si 含量的 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相, 其是 Si 与 B_4C 分解产生的 B 和部分 C 反应形成, 残余 C 扩散进入熔融 Si 形成 SiC; 另一种是低 Si 含量的 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相, 其是 Si 扩散进入 B_4C (固溶过程)形成。

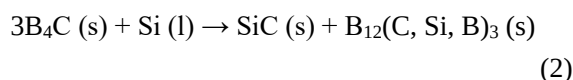
不同于常规反应烧结工艺制备的 B_4C-SiC 陶瓷的微观结构, Thuault 等^[42]发现在 $Ar-H_2$ 气氛中通过微波辅助方法制备的反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中不存在具有核壳结构的 B_4C 颗粒。 B_4C-SiC 陶瓷的相组成为 B_4C 、 $\beta-SiC$ 和 Si, 没有生成 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相, 这是由于微波产生的快速加热以及在大气压下 $Ar-H_2$ 气流中的渗透过程防止了 Si、C 和 B 之间的二次反应。

此外, 当坯体中含有 $\alpha-SiC$ 原料时, 除了 B_4C 颗粒具有核壳结构特征, SiC 颗粒也呈现核壳结构, 初始的 $\alpha-SiC$ 核被次生的 $\beta-SiC$ 壳包围(见图 2c)^[43]。自由 C 首先溶解在熔融 Si 中, 然后扩散至初始 $\alpha-SiC$ 晶粒附近, 形成过饱和液相 $Si[C]$ 。与液相中的均匀成核相比, 过饱和液相 $Si[C]$ 由于能量相对较低, 更容易非均匀结晶, 形成附着在初始 $\alpha-SiC$ 晶粒上的 $\beta-SiC$ 。初始的 $\alpha-SiC$ 晶粒通过新形成的 $\beta-SiC$ 壳结构相互连接, 从而形成 SiC 晶粒簇。由于 $\beta-SiC$ 可以在比初始 $\alpha-SiC$ 低得多的温度下快速生长, 所以 $\beta-SiC$ 晶粒内部产生了许多缺陷(孪晶、晶格畸变)。Song 等^[43]认为, 溶解过程是放热的, 导致溶解区域的局部温度升高。当 C 逐渐溶解在熔融 Si 中时, Si 内

的 C 活性梯度将导致 C 快速扩散远离溶解区域。C 扩散到局部温度较低的位置(初始 $\alpha-SiC$ 颗粒), 直到熔融 Si 中发生过饱和, 然后 C 沉淀为外部的 SiC 壳。 $\beta-SiC$ 不能在具有核壳结构的 B_4C 颗粒上成核, 这是由于 $\beta-SiC$ 与 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 之间的晶格失配所致。

2.2 SiC 晶粒形貌

制备反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷坯体的原料组成主要有 4 种形式。原料组成中是否含有自由 C 均能制备 B_4C-SiC 陶瓷。用于原位形成 SiC 的 C 来自自由 C 和/或 B_4C 中的 C 元素。当坯体中含有自由 C 时, SiC 的形成主要依赖于硅化反应(1)。



反应(2)也平行地发生在自由 C 浓度局部降低的区域。然而, 当只有 B_4C 作为 C 源时(不加入自由 C), SiC 的形成则完全依赖于反应(2)。

不同的 C 源导致原位生成不同形貌的 SiC 晶粒。Hayun 等^[36]观察到当 B_4C 单独作为 C 源时, 生成的 $\beta-SiC$ 晶粒呈板状(见图 3a), 而当加入 5%(质量分数)的自由 C 时, 大部分 $\beta-SiC$ 晶粒呈多边形(见图 3b), 只有一小部分 $\beta-SiC$ 晶粒呈板状。当不存在自由 C 时, B_4C 中 C 的逐渐扩散有利于次生 SiC 形成板状。事实上, 多边形的 $\beta-SiC$ 晶粒是由板状 $\beta-SiC$ 晶粒相互结合形成的。因此, 决定 $\beta-SiC$ 晶粒形貌的一个重要因素是可用的 C 量。在加入自由 C 的情况下, 有 2 种 C 源可用于形成 $\beta-SiC$, 从而形成多边形 SiC 晶粒。自由 C 溶解在熔融 Si 中后, SiC 颗粒在熔体/石墨的界面上沉淀。当自由 C 消耗殆尽后, 液相 Si 继续与 B_4C 反应, 并且形成了一些额外的板状 SiC 晶粒。

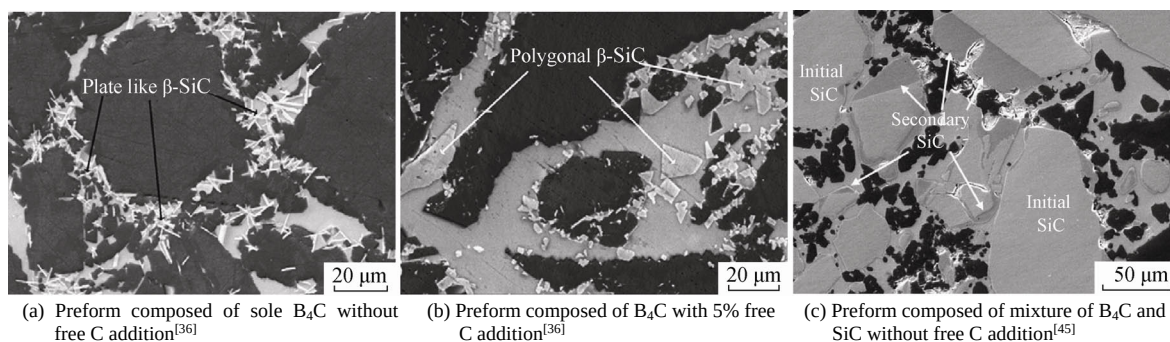


图 3 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中原位生成 SiC 的晶粒形貌^[36,45]

Fig. 3 Grain morphologies of SiC generated in situ in reaction sintered B_4C-SiC ceramics^[36,45]

虽然自由 C 的添加与否决定了原位生成的 β -SiC 的晶粒形貌, 坯体的气孔率是影响 SiC 生成量的关键因素。Hayun 等^[44]指出, 随着坯体的气孔率从 20%(体积分数)增加到 40%, SiC 的形成量从 8%(体积分数)增加到 12%。另外, 即使在没有加入自由 C(外部 C 源)的情况下, 也可以通过熔融 Si 渗透来制备 B_4C -SiC 陶瓷。

初始 SiC 的加入与否也决定着原位生成的 β -SiC 晶粒的形貌特征。虽然 Hayun 等^[36]在由单独使用 B_4C 未加入自由 C 的坯体制备的 B_4C -SiC 陶瓷中观察到具有板状形貌的 β -SiC 晶粒, 但是 Aroati 等^[45]发现, 由未加入自由 C 的 B_4C 和 α -SiC 混合体原料组成的坯体制备的 B_4C -SiC 陶瓷中, 没有形成板状的 β -SiC 晶粒(见图 3c)。这是因为坯体中存在 SiC 颗粒, 因此, 次生 SiC 在这些初始 SiC 颗粒的表面上发生了非均匀成核。

3 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的影响因素

反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的优劣直接决定其应用领域。硬度、弯曲强度、断裂韧性是表征反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的常用指标。反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能受诸多因素影响, 如相组成与含量、微观结构、原料、烧结温度等。

3.1 相组成与含量

B_4C -SiC 陶瓷的力学性能受其相组成与含量的

影响^[46–48]。首先, B_4C 与 SiC 两相比比例影响着反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能。Lee 等^[49]试验发现, 随着坯体中 B_4C 的含量从 0 增加到 50%(质量分数), 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的硬度从 15.4 GPa 增加到 30.0 GPa。一方面, B_4C 比 SiC 具有更高的硬度; 另一方面, B_4C 在反应烧结过程中由于部分分解提供了更多的 C, 这部分 C 能够与过量的 Si 反应, 从而降低 B_4C -SiC 陶瓷中残余 Si 的含量。Han 等^[50]观察到反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的硬度、弯曲强度、断裂韧性随着 B_4C 含量从 5%(质量分数)增加到 30%而线性增加。Lin 等^[51]则发现, 随着 B_4C 含量从 20%(质量分数)增加到 40%, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的硬度逐渐增加, 但弯曲强度和断裂韧性先增加后减小, 当 B_4C 含量为 30%时, 弯曲强度和断裂韧性最大。当 B_4C 含量大于 30%时, 由于 B_4C 相对更难烧结, 导致陶瓷内部气孔率较高, 因而弯曲强度和断裂韧性下降。Sun 等^[52]也证实 B_4C 含量由 10%(质量分数)增加到 70%时, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的硬度逐渐增加, 但弯曲强度和断裂韧性先增加后减小。弯曲强度的降低被归因于 B_4C -SiC 陶瓷中连续相的破坏, 陶瓷中 SiC 相是连续的, 而 B_4C 相是以分散相的形式存在。因此, 随着非结合相 B_4C 的增加, 以桥连形式彼此接触连续相 SiC 减少, 导致弯曲强度下降。含有不同 B_4C 与 SiC 两相比比例的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能见表 1。

表 1 含有不同 B_4C 与 SiC 两相比比例的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能

Table 1 Mechanical properties of reaction sintered B_4C -SiC ceramics with different ratios of B_4C to SiC

Ceramics	Raw material	Sintering temperature/ $^{\circ}C$	Relative density/%	Hardness/GPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)	Reference
SiC	α -SiC, carbon black, Si powder	1650		15.4			[49]
SiC-50% B_4C	α -SiC, B_4C , carbon black, Si powder	1650		30.0			[49]
SiC	α -SiC, carbon black, Si powder	1650		15.0	108		[50]
SiC-5% B_4C	α -SiC, B_4C , carbon black, Si powder	1650		18.5	129		[50]
SiC-10% B_4C	α -SiC, B_4C , carbon black, Si powder	1650		20.9	143		[50]
SiC-20% B_4C	α -SiC, B_4C , carbon black, Si powder	1650		24.4	200		[50]
SiC-30% B_4C	α -SiC, B_4C , carbon black, Si powder	1650		27.5	289		[50]
SiC-20% B_4C	B_4C , SiC, carbon black, Si	1600	99.9	31.0	458	3.60	[51]
SiC-30% B_4C	B_4C , SiC, carbon black, Si	1600	99.8	32.0	475	3.80	[51]
SiC-40% B_4C	B_4C , SiC, carbon black, Si	1600	99.7	32.5	400	3.10	[51]
SiC-10% B_4C	B_4C , α -SiC, phenolic resin, carbon black, Si powder	1750		28.4	423	4.15	[52]
SiC-20% B_4C	B_4C , α -SiC, phenolic resin, carbon black, Si powder	1750			458	4.71	[52]
SiC-30% B_4C	B_4C , α -SiC, phenolic resin, carbon black, Si powder	1750		30.2	487	5.07	[52]
SiC-50% B_4C	B_4C , α -SiC, phenolic resin, carbon black, Si powder	1750		34.0	430	4.50	[52]
SiC-70% B_4C	B_4C , α -SiC, phenolic resin, carbon black, Si powder	1750		35.5	394	3.85	[52]

The fraction in SiC-5% B_4C to SiC-70% B_4C is mass fraction.

其次, 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中会存在一些残余相(Si、C)。当坯体中加入过量的自由 C 时, 渗入的熔融 Si 不足以与 C 完全反应, 从而形成残余 C。相反, 当加入的自由 C 不足或渗入的 Si 过量时, 会形成残余 Si。当坯体中使用自由 C 原料时, 残余 Si 的存在表明初始加入 C 的完全消耗, 渗入的 Si 足以与自由 C 完全反应。渗入 Si 的量与渗入前坯体的气孔率有关, 因此, 残余 Si 的量主要依赖于坯体中 C 的量以及气孔率。残余相的种类和含量会对反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能产生影响。

残余相 Si 的含量会影响反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能。Si 的硬度低于 B_4C 和 SiC 的硬度, 同时残余相 Si 的存在降低了 B_4C-SiC 陶瓷中晶粒之间的结合强度, 这不利于提高反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的弯曲强度; 另一方面, 冷却过程中由于 B_4C-SiC 陶瓷基体与 Si 之间热膨胀系数不匹配, 从而在弱界面处产生热应力^[53], 容易诱发裂纹沿晶扩展。Chhillar 等^[54]研究表明, 随着残余相 Si 含量的增加, 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的硬度、弯曲强度、杨氏模量下降, 但断裂韧性增加。硬度和杨氏模量的减小分别归因于 Si 相对低的硬度和刚度, 减小的弯曲强度是 Si 含量增加引起的临界缺陷尺寸增加导致的, 而增加的断裂韧性是由于 Si 相的延性破坏导致的, 并且 Si 含量越多, 裂纹的扩展路径越曲折, 有利于提高陶瓷的断裂韧性。Hayun 等^[55]发现反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中残余 Si 的含量依赖于坯体的气孔率, 由分别具有 20%(体积分数)和 30%气孔率的坯体制备得到的 B_4C-SiC 陶瓷中残余 Si 的含量分别为 7%(体积分数)和 13%。具有更少残余相 Si 的 B_4C-SiC 陶瓷具有更高的硬度和杨氏模量, 这被归因于陶瓷相比比例的增加。Hayun 等^[56]还指出, 残余相 Si 的含量不仅影响 B_4C-SiC 陶瓷的静态力学性能, 而且还影响着动态力学性能, 其在 Hugoniot 弹性极限处的应力随着残余相 Si 含量的增加而线性减小。Patel 等^[57]试验观察到当反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中存在 20%(体积分数)残余相 Si 时, 其压缩强度(700 MPa)明显低于热压烧结 B_4C 陶瓷(3.52 GPa)和热压烧结 SiC 陶瓷(5.46 GPa)的压缩强度^[58]。 B_4C 晶粒之间较弱的残余相 Si 界面是反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷压缩强度较低的主要原因。

残余相 Si 不仅其含量影响 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能, 其尺寸也对 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能产生影响。当 Si 的尺寸小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时, 由于冷却过程中 Si 和基体之间的热膨胀失配, Si 相处于压应力状态, 当裂纹扩展至 Si 相中时阻力增加, 从而提高了

B_4C-SiC 陶瓷的断裂韧性; 相反, 当 Si 的尺寸大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 且形状不规则时, Si 相处于拉应力状态, 易使裂纹在 Si 颗粒内穿晶扩展^[59]。另外, Li 等^[60]发现, 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的硬度随着残余相 Si 尺寸的减小而增加。

对于反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷, 残余相 Si 的存在降低了其可靠性和制品的力学性能, 尤其是高温力学性能。例如, 残余相 Si 的存在会降低 B_4C-SiC 陶瓷的硬度, 从而使制品失去部分优异性能。因此, 应该降低反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中残余相 Si 的含量。目前, 有如下几种方法可以降低反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中残余相 Si 的含量: 1)使用具有适当多峰粒度分布的原料来降低生坯的初始气孔率^[61-63]; 2)使用部分烧结的坯体以增加坯体的相对密度^[44,55]; 3)添加能与 Si 反应形成稳定硅化物的元素^[64]; 4)添加能与 B_4C 反应并释放自由 C 的元素(Ti, Fe)或化合物(TiC)^[65-67]。

除了残余相 Si, 残余相 C 也会影响反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能。Lin 等^[51]发现, 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷中残余相 C 比残余相 Si 更大程度上恶化了 B_4C-SiC 陶瓷的断裂韧性。随着坯体中碳黑加入量从 10%(质量分数)增加到 30%, 反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能先增加后降低。

为了提高反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能, 残余相的含量应尽量减少。含有不同种类、含量残余相的反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能见表 2。

3.2 微观结构

反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能与其微观结构有关。影响反应烧结 B_4C-SiC 陶瓷力学性能的微观结构主要有晶粒形貌、尺寸以及晶界特征。

3.2.1 晶粒 按照常规反应烧结工艺制备的 B_4C-SiC 陶瓷, B_4C 晶粒呈现核壳结构特征。关于 B_4C 核外形成的 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 壳对 B_4C-SiC 陶瓷力学性能的影响目前尚存在较大的争议。Hayun 等^[37,61]认为, $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相的硬度和杨氏模量略高于 B_4C 相。Jannotti 等^[39]指出, $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相可以改善 B_4C-SiC 陶瓷的力学性能。相反, Song 等^[43,68]认为, $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相的脆性较大, 所以大量 $B_{12}(B, C, Si)_3$ 相的产生会增加 B_4C-SiC 陶瓷的脆性, 不利于提高其断裂韧性。另外, 从晶粒尺寸角度进行分析, 粗大的 B_4C 晶粒在断裂过程中易成为裂纹源, 因此具有核壳结构的大尺寸 B_4C 晶粒不利于提高 B_4C-SiC 陶瓷的弯曲强度^[69]。 B_4C 晶粒的核壳结构对 B_4C-SiC 陶瓷力学性能的影响还有待进一步试验验证。

表 2 含有不同种类、含量残余相的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能Table 2 Mechanical properties of reaction sintered B_4C -SiC ceramics with different kinds and contents of residual phases

Ceramics	Raw material	Sintering temperature/°C	Relative density/%	Residual phase	Hardness/GPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Young's modulus/GPa	Reference
B_4C -SiC	B_4C , resin, Si			5% Si	19.5	324	4.40	432	[54]
B_4C -SiC	B_4C , resin, Si			10% Si	16.7	280	4.80	406	[54]
B_4C -SiC	B_4C , resin, Si			14% Si	15.3	276	5.00	380	[54]
B_4C -13% SiC	B_4C , Si	1480		7% Si	22.5	390	5.50	410	[55]
B_4C -17% SiC	B_4C , Si	1480		13% Si	20.3	415	7.90	370	[55]
B_4C -70% SiC	B_4C , SiC, 10 carbon black, Si	1600	99.9	Si	30.0	415	3.40		[51]
B_4C -60% SiC	B_4C , SiC, 20 carbon black, Si	1600	99.9	Si	31.0	458	3.60		[51]
B_4C -50% SiC	B_4C , SiC, 30 carbon black, Si	1600	99.8	C	28.5	370	2.10		[51]

The fraction in 5% Si to 14% Si is volume fraction. The fraction in B_4C -13% SiC to B_4C -17% SiC is volume fraction. The fraction in B_4C -50% SiC to B_4C -70% SiC is mass fraction.

采用微波辅助方法制备的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中不存在具有核壳结构的 B_4C 颗粒。微波辅助法制备的 B_4C -SiC 陶瓷的硬度(22 GPa)与常规反应烧结工艺制备的 B_4C -SiC 陶瓷的硬度相当, 但杨氏模量(309 GPa)低于常规反应烧结工艺制备的 B_4C -SiC 陶瓷的杨氏模量^[42]。

在反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中, C 源(是否加入自由 C)和初始 SiC 的加入与否直接影响着原位形成的 SiC 晶粒的形貌, 进而影响 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能^[56]。与多边形形貌的 SiC 晶粒相比, 板状形貌的 SiC 晶粒可以为 B_4C -SiC 陶瓷提供更高的弯曲强度、断裂韧性和压缩强度。原位形成的 SiC 的体积分数不取决于 C 源, 而多边形形貌的 SiC 晶粒比板状形貌的 SiC 晶粒粗大, 所以板状形貌的 SiC 晶粒的数量大于多边形形貌的 SiC 晶粒。因此, 在具有板状形貌 SiC 晶粒的 B_4C -SiC 陶瓷中, 裂纹扩展时需经过的晶界数量多, 从而有利于增加其断裂韧性。Dariel 等^[69]发现, 原位形成的 SiC 晶粒的形貌对 B_4C -SiC 陶瓷的弯曲强度和断裂韧性有很大影响。具有板状形貌 SiC 晶粒的 B_4C -SiC 陶瓷比具有多边形形貌 SiC 晶粒的 B_4C -SiC 陶瓷宏观上表现出更高的弯曲强度和断裂韧性, 这种现象归因于板状形貌 SiC 晶粒的强化和增韧作用。板状形貌的 SiC 晶粒具有高的长径比, 与多边形形貌的 SiC 晶粒相比, 板状形貌的 SiC 晶粒更易引起裂纹偏转。这些板状形貌的 SiC 晶粒能够改变裂纹的扩展路径, 消耗更多的裂纹扩展能。虽然板状形貌的 SiC 晶粒能够提高 B_4C -SiC 陶瓷的断裂韧性和弯曲强度, 但并不影响 B_4C -SiC 陶瓷的硬度和刚度。

3.2.2 晶界 对于液相烧结机制的反应烧结 B_4C -

SiC 陶瓷, 其晶界特征不同于利用固相烧结机制制备的 B_4C -SiC 陶瓷的晶界特征。当反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中存在残余 Si 时, Si 相存在于晶粒之间。因此, 固相烧结的 B_4C -SiC 陶瓷的晶界通常为清洁的, 而反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的晶界上存在其他相。不同的晶界特征影响着裂纹的扩展方式, 进而影响着 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能。对于具有清洁晶界特征的固相烧结 B_4C -SiC 陶瓷, 裂纹一般是穿晶扩展^[70-71]; 而对于晶界处存在其他相的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷, 裂纹可能会沿晶扩展。Zhang 等^[38]在反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中观察发现, SiC 晶粒使裂纹发生分支(见图 4a), 并起到桥联作用(见图 4b)。裂纹分支和裂纹桥联都能消耗更多的裂纹扩展能, 从而提高 B_4C -SiC 陶瓷的裂纹扩展阻力, 宏观上表现为 B_4C -SiC 陶瓷断裂韧性的增加。

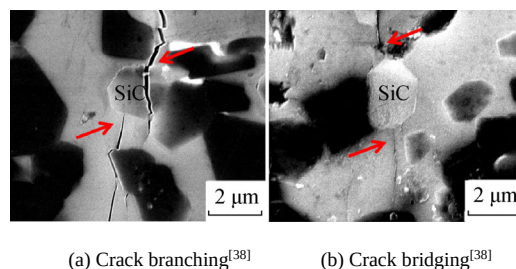


图 4 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷表面上的压痕裂纹扩展^[38]
Fig. 4 Indentation crack propagation on surface of reaction sintered B_4C -SiC ceramics^[38]

3.3 原料

3.3.1 原料种类 利用反应烧结法制备 B_4C -SiC 陶瓷时, 会使用 C 和 SiC 等原料。不同的原料种类也会影响反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能。

C 的引入形式对 B_4C -SiC 陶瓷的力学性能有重

要影响。翟彦霞等^[72]在 C 加入量一定的情况下, 研究了碳黑和酚醛树脂 2 种形式 C 的比例对 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的影响。结果表明, 当酚醛树脂与碳黑的质量比在 1:8~5:4 范围内时, 酚醛树脂的量过少, 坯体疏松, 游离 Si 的含量高, 力学性能较差; 而酚醛树脂的量过大, 坯体致密度高, Si 渗入时受阻, 产生残余 C。当酚醛树脂与碳黑的质量比为 4:5 时, Si 均匀分布在 B_4C 和 SiC 形成的连续相中, B_4C -SiC 陶瓷的力学性能最佳, Vickers 硬度、弯曲强度和断裂韧性分别为 31.0 GPa、424 MPa、 $5.58 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。此外, C 还可以以纤维的形式引入到反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷中。一方面, 碳纤维不仅为陶瓷骨架结构的形成提供足够的 C 源, 而且还能控制残余相 Si 的分布; 另一方面碳纤维可用作增韧相, 其主要增韧机理为纤维拔出和纤维脱粘。由于碳纤维的均匀分布, B_4C -SiC 陶瓷能够展现各向同性的力学性能。Song 等^[43]发现随着碳纤维的加入量

从 0 增加到 40%(体积分数), B_4C -SiC 陶瓷的断裂韧性和弯曲强度随之增大。在 Si 渗入过程中, 碳纤维可以与熔融 Si 完全反应, 在最终的 B_4C -SiC 陶瓷制品中没有碳纤维。残余相 Si 的含量随着碳纤维加入量的增加而减少, 同时残余相 Si 占据了初始碳纤维的位置, 形成了纤维状延伸(图 5), 有利于降低残余相 Si 的缺陷敏感性和控制形成聚集 Si 颗粒的尺寸。但当加入过量的碳纤维[50%(体积分数)]时, 会产生过多的 β -SiC 颗粒, 造成较大的体积膨胀, 导致 Si 渗入通道的堵塞, 从而形成残余碳纤维, 降低了 B_4C -SiC 陶瓷的弯曲强度和断裂韧性。如果碳纤维仅用作 C 源, 则没有必要采取措施保护 C 纤维; 相反, 如果使用 C 纤维作为增韧相, 由于 Si 渗入过程中的界面反应, 碳纤维的结构和力学性能不可避免地会恶化。对此, 在坯体中加入碳黑可在一定程度上保护碳纤维免受侵蚀, 这是由于熔融 Si 会优先与具有更高比表面积的碳黑反应^[73]。

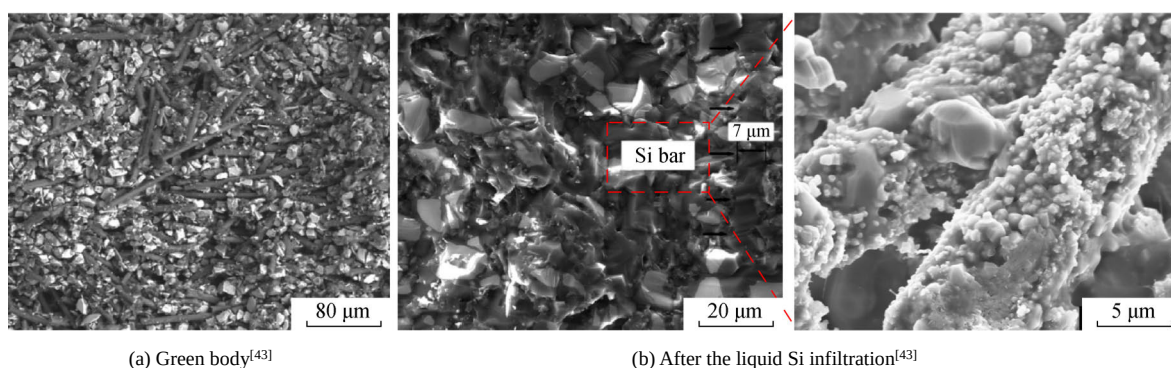


图 5 加入碳纤维的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的微观结构^[43]

Fig. 5 Microstructure of reaction sintered B_4C -SiC ceramics with carbon fiber addition^[43]

原料 SiC 除了可以以 α -SiC 粉末的形式引入, 还可以以前驱体和晶须的形式引入。Zhou 等^[74]使用聚碳硅烷(PCS)作为 SiC 的前驱体, 并与具有颗粒级配的 B_4C 粉末共同作为原料制备反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷。与不加入 PCS 单独使用 B_4C 粉末作为原料制备的 B_4C -SiC 陶瓷相比, 加入 5%(质量分数)~10% PCS 制备的 B_4C -SiC 陶瓷具有更高的弯曲强度, 这归因于其较低的气孔率。PCS 热解形成的 β -SiC 和 C 颗粒可以分割坯体中尺寸较大的气孔, 减小中位孔径, 从而增加毛细管力, 有利于渗过过程。然而, 过量 PCS[15%(质量分数)]的引入会降低 B_4C -SiC 陶瓷的弯曲强度, 这是因为在陶瓷内部形成了 Si 积聚区, 导致在弱界面区和大尺寸缺陷处形成残余应力。由 PCS 热解产生的 SiC 具有层状结构(图 6)^[75], 这是由 PCS 的热解和结晶过程引起的。当 SiC 核从非

晶介质中生长时, 自由 C 的含量也随之增加, 从而形成具有极为分裂的显微结构的非均质材料, 即 SiC 核被一层内部排列成几层堆叠的 C 薄膜所分割。所以, PCS 热解产生的 SiC 晶粒内层状结构的形成是由于 SiC 层之间无序残余 C 的存在。具有层状结构的 SiC 对裂纹尖端具有钝化作用, 当裂纹扩展至此, 层状结构通过使裂纹发生偏转从而消耗部分裂纹扩展能^[76], 为裂纹扩展形成有效的屏障, 有利于增加反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的断裂韧性^[38]。此外, 具有高强度和高弹性模量的 SiC 晶须是一种优异的增韧相, Wang 等^[77]研究了以晶须的形式引入 SiC 对反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的影响。随着 SiC 晶须加入量从 0 增加到 24%, 坯体中混合粉末的堆积密度降低, 导致坯体的相对密度逐渐降低; B_4C -SiC 陶瓷的断裂韧性逐渐增加, 主要增韧机制

是 SiC 晶须从基体中的拔出；但 B₄C–SiC 陶瓷的硬度和弯曲强度逐渐减小。硬度的减小归因于 B₄C 相在陶瓷中所占比例的降低。弯曲强度的减小主要有下列原因：1) 熔融 Si 渗入过程中 SiC 晶须的溶解和向 SiC 颗粒的转变；2) B₄C 和 SiC 晶须之间的热膨胀系数不匹配导致的微裂纹的形成；3) 由于增加的气孔率等缺陷和 SiC 晶须分布不均而导致的 B₄C 和 SiC 晶须之间界面结合强度的降低。含有不同种类原料的反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷的力学性能见表 3。

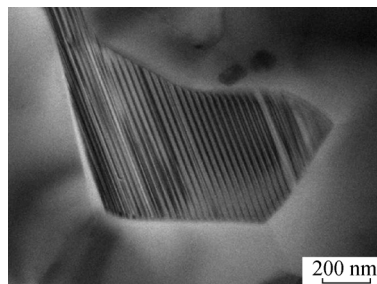


图 6 PCS 热解产生的具有层状结构的 SiC 的 TEM 照片^[75]
Fig. 6 TEM image of SiC with layered structure produced by PCS pyrolysis^[75]

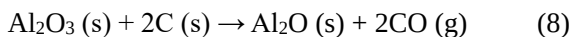
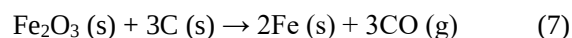
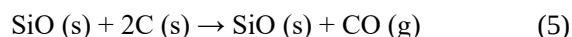
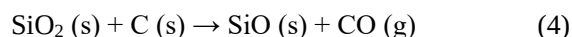
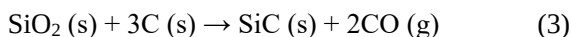
表 3 含有不同种类原料的反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷的力学性能

Table 3 Mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics with different kinds of raw materials

Ceramics	Raw material	Sintering temperature/℃	Relative density/%	Hardness/GPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Young's modulus/GPa	Reference
B ₄ C–SiC	B ₄ C, Si powder	1500	99.1	15.1	260	4.26	348	[74]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, 5% PCS, Si powder	1500	99.8	17.3	319	4.35	402	[74]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, 10% PCS, Si powder	1500	99.8	17.2	281		393	[74]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, 15% PCS, Si powder	1500	99.6	16.9	242		403	[74]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, carbon black, Si	1500		31.2	322	4.49		[77]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, carbon black, 6% SiC whisker, Si	1500		31.0	285	4.64		[77]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, carbon black, 12% SiC whisker, Si	1500		30.4	265	4.67		[77]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, carbon black, 18% SiC whisker, Si	1500		28.9	254	4.73		[77]
B ₄ C–SiC	B ₄ C, carbon black, 24% SiC whisker, Si	1500		27.6	243	4.88		[77]

The fraction in 5% PCS to 15% PCS is mass fraction. The fraction in 6% SiC to 24% SiC is volume fraction.

3.3.2 原料纯度 原料的纯度也会影响反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷的性能。李娜等^[78]研究发现，由未进行提纯处理的原料 SiC 和 B₄C 制备的坯体在 Si 渗入过程中，由于杂质(SiO₂、B₂O₃、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等)在高温时会与 C 发生放气反应[式(3)~式(8)]，一方面增加了坯体在烧结过程中的排气量，颗粒之间较小的孔隙降低了气体的排出速率；另一方面对熔融 Si 的渗入形成阻力，导致在 B₄C–SiC 陶瓷中形成气孔，甚至出现裂纹等缺陷，降低了陶瓷的力学性能。另外，SiO₂ 与 Si 的润湿角为 92°，而 C 与 Si 的润湿角为 0°，所以当原料表面含较多氧化物杂质时，会增大熔融 Si 与坯体的润湿角，也会阻碍 Si 的渗入。



原料种类和原料纯度主要是通过影响反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷的微观结构影响其力学性能。

3.4 烧结温度

对于 B₄C–SiC 陶瓷，烧结温度会影响其力学性能^[79–80]。Zhang 等^[38]试验发现，随着烧结温度从 1450 °C 增加到 1600 °C，反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷的 Vickers 硬度、弯曲强度、断裂韧性随之增大(见图 7)。增大的硬度和弯曲强度归因于逐渐减小的气孔率，增大的断裂韧性是由于原位形成的具有层状结构的 SiC 晶粒数量的增多引起的。当烧结温度高于 1600 °C 时，断裂韧性继续增大，但硬度和弯曲强度下降，其原因是气孔率增加以及由于 B₄C 颗粒尺寸的增加和较大 SiC 颗粒聚集区域的出现而形成了更大的缺陷。翟彦霞等^[81]研究了反应烧结 B₄C–SiC 陶瓷在烧结温度 1500~1700 °C 范围内的力学性能变化。结果表明，B₄C–SiC 陶瓷的弯曲强度和断裂韧性先增大后减小，当烧结温度为 1560 °C 时力学性能最佳，弯曲强度和断裂韧性分别为 376 MPa 和 4.49 MPa·m^{1/2}。力学性能的变化主要与物相组成有关，1500 °C 时的 B₄C–SiC 陶瓷成分为 B₄C、SiC 和 Si，随着温度的升高，B₄C 与 Si 反应在颗粒表面生成 B₁₂(B, C, Si)₃，使颗粒间的结合力更强，

力学性能增加。但温度过高时, B_4C 完全转化为 $B_{12}(B, C, Si)_3$, B_4C 相消失导致力学性能下降。因此, 烧结温度是通过改变微观结构和相组成影响反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的。

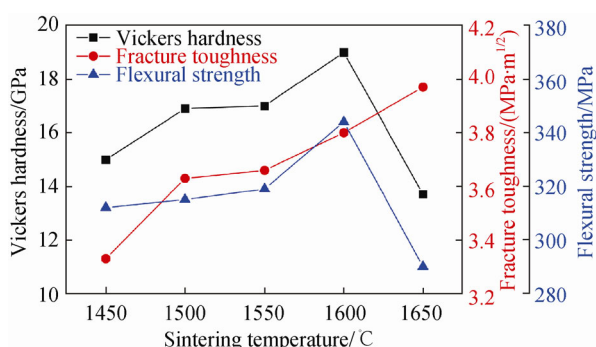


图 7 经不同温度烧结后反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的 Vickers 硬度、弯曲强度和断裂韧性^[38]

Fig. 7 Vickers hardness, flexural strength, and fracture toughness of reaction sintered B_4C -SiC ceramics after sintering at different temperatures^[38]

4 总结与展望

反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷具有烧结温度低、烧结时间短、制品无收缩等优点, 作为结构材料具有十分广阔的应用前景。本文综述了反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的微观结构特征以及影响反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷力学性能的因素。反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷在作为防弹装甲、机械密封等材料方面展现出巨大潜力, 但仍然存在一些问题亟待解决, 包括:

1) 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷已进入工业化生产阶段, 但其含有的低硬度和低刚度的残余相 Si 会导致材料的性能下降, 限制了其在高温领域的应用。虽然已经通过降低生坯初始气孔率和添加能与 Si 反应的元素、化合物等一些方法来降低残余相 Si 的含量, 但产物中仍不可避免地存在一定量的残余 Si 或产生较多副产物。因此, 仍需探索新方法和新工艺来制备低 Si 或无 Si 的反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷, 以增强其可靠性和高温力学性能。

2) 关于反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷微观结构的形成机理及其对力学性能的作用机理尚不明确, 需要通过理论计算(如第一性原理计算和分子动力学、热力学模拟等)和表征技术(如原位 XRD 等)等手段进一步深入探讨。

3) 作为结构材料, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷性能的评价指标目前主要集中在硬度、弯曲强度、断裂韧性方面, 其他方面的性能, 如冲击强度、比刚度、热导率、热膨胀系数等, 也需广泛研究。面向极端

条件下的精密加工或光学元件, 通常情况下, 低密度、高强度、高刚度等优势力学性能可以支撑大尺寸异型部件, 同时陶瓷材料的化学稳定性及热稳定性可以保证精密元件的长期使用精度。此外, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷也有作为耐磨元件的潜力, 但目前尚未见关于反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷摩擦学性能方面的研究。因此, 反应烧结 B_4C -SiC 陶瓷的摩擦学性能也是未来重要的研究方向。

志谢

谨以此文纪念恩师沈阳工业大学韩亚苓教授逝世 10 周年。韩亚苓教授毕生追求科学研究, 为陶瓷材料领域产学研做出了卓越贡献, 吾辈唯有潜心研究为事业守候以报师恩。

参考文献:

- [1] 张志晓, 杜贤武, 邢伟宏, 等. SiC 含量对机械合金化-热压制备 B_4C -SiC 复合陶瓷的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(7): 695-700. ZHANG Zhixiao, DU Xianwu, XING Weihong, et al. J Inorg Mater, 2014, 29(7): 695-700.
- [2] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Effects of load on tribological properties of B_4C and B_4C -SiC ceramics sliding against SiC balls[J]. J Asian Ceram Soc, 2020, 8(3): 586-596.
- [3] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. B_4C -SiC ceramics with interfacial nanorelief morphologies and low underwater friction and wear[J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(3): 3159-3166.
- [4] ZHANG W. A novel ceramic with low friction and wear toward tribological applications: Boron carbide-silicon carbide[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2022, 301: 102604.
- [5] 陈家鑫, 曾启航, 王峰, 等. B_4C 增强 SiC 基复合陶瓷力学性能和抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 730-737. CHEN Jiaxin, ZENG Qihang, WANG Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 730-737.
- [6] ZHANG W. An overview of the synthesis of silicon carbide-boron carbide composite powders[J]. Nanotechnol Rev, 2023, 12(1): 20220571.
- [7] MATOVIĆ B, TATARKO P, MAKSIMOVIĆ V, et al. Densification of additive-free B_4C -SiC composites by spark plasma sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(9): 5340-5346.
- [8] YANAI T, NAKAHIRA A, SUGANUMA K, et al. Preparation and properties of B_4C -SiC composite[J]. J Jpn Soc Powder Powder Metallurgy, 1990, 37(4): 571-574.
- [9] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. A study on formation mechanisms of relief structure formed *in situ* on the surface of ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 23143-23148.
- [10] ZHANG W. A review of tribological properties for boron carbide ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2021, 116: 100718.
- [11] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Self lubrication of pressureless sintered SiC ceramics[J]. J Mater Res Technol, 2020, 9(6): 12880-12888.
- [12] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Progress in tribological research of SiC ceramics in unlubricated sliding—A review[J]. Mater Des, 2020, 190: 108528.

- [13] ZHANG W. Tribology of SiC ceramics under lubrication: Features, developments, and perspectives[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2022, 26(4): 101000.
- [14] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Effect of counterbody on tribological properties of B₄C–SiC composite ceramics[J]. *Wear*, 2020, 458–459: 203418.
- [15] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. A study of B₄C–SiC composite for self-lubrication[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(5): 2325–2336.
- [16] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Effect of water temperature on tribological performance of B₄C–SiC ceramics under water lubrication[J]. *Tribol Lett*, 2021, 69(2): 34.
- [17] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Frictional characteristics of carbide ceramics in water[J]. *J Tribol*, 2022, 144(1): 011702.
- [18] 张巍, 张杰. 碳化硼陶瓷自润滑研究现状[J]. *中国表面工程*, 2024, 37(3):103–114.
ZHANG Wei, ZHANG Jie. *China Surface Eng*, 2024, 37(3):103–114.
- [19] 张巍. SiC 陶瓷自润滑的研究进展与展望[J]. *摩擦学报*, 2024, 44(12): 1764–1776.
ZHANG Wei. *Tribology*, 2024, 44(12): 1764–1776.
- [20] 张巍, 张杰. 烧结助剂种类对 B₄C 陶瓷摩擦学性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2024, 45(6): 220–228.
ZHANG Wei, ZHANG Jie. *Trans Mater Heat Treat*, 2024, 45(6): 220–228.
- [21] 张巍, 张杰. Y₃Al₅O₁₂ 对热压烧结 B₄C 陶瓷微观组织及力学性能的影响[J]. *兵工学报*, 2025, 46(3): 240117.
ZHANG Wei, ZHANG Jie. *Acta Armamentarii*, 2025, 46(3): 240117.
- [22] 张巍, 张杰. B₄C–Al₂O₃ 复合陶瓷的增韧机理[J]. *材料研究学报*, 2024, 38(8): 614–620.
ZHANG Wei, ZHANG Jie. *Chin J Mater Res*, 2024, 38(8): 614–620.
- [23] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics—A review[J]. *Adv Appl Ceram*, 2019, 118(4): 222–239.
- [24] 张巍. B₄C–SiC 复合陶瓷力学性能的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2025, 42(1): 88–103.
ZHANG Wei. *Acta Mater Compos Sin*, 2025, 42(1): 88–103.
- [25] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Tribological properties of SiC–B₄C ceramics under dry sliding condition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 2855–2861.
- [26] SO S M, CHOI W H, KIM K H, et al. Mechanical properties of B₄C–SiC composites fabricated by hot-press sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(7): 9575–9581.
- [27] ZHANG X R, ZHANG Z X, WANG W M, et al. Densification behaviour and mechanical properties of B₄C–SiC intergranular/intragranular nanocomposites fabricated through spark plasma sintering assisted by mechanochemistry[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(2): 1904–1910.
- [28] TAYLOR K M, PALICKA R J. Dense carbide composite for armor and abrasives: US3765300[P]. 1973–10–16.
- [29] NESMELOV D D, PEREVISLOV S N. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide (review)[J]. *Glass Ceram*, 2015, 71(9): 313–319.
- [30] GRINCHUK P S, KIYASHKO M V, ABUHIM D H M, et al. Advanced technology for fabrication of reaction-bonded SiC with controlled composition and properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(12): 5813–5824.
- [31] ZHANG W. Recent progress in B₄C–SiC composite ceramics: Processing, microstructure, and mechanical properties[J]. *Mater Adv*, 2023, 4(15): 3140–3191.
- [32] LIU R Z, DUAN Q W, GU W W, et al. A study on reaction bonded ceramics fabricated by silicon infiltration to B₄C preforms[J]. *Mater Sci Forum*, 2012, 724: 343–346.
- [33] LIU R Z, GU W W, YANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of reaction-bonded B₄C–SiC composites[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(11): 1828–1835.
- [34] HAYUN S, WEIZMANN A, DILMAN H, et al. Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core–rim structure[J]. *J Phys Conf Ser*, 2009, 176: 012009.
- [35] MALLICK D, KAYAL T K, GHOSH J, et al. Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(4): 1667–1669.
- [36] HAYUN S, WEIZMANN A, DARIEL M P, et al. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(4): 1007–1014.
- [37] HAYUN S, DILMAN H, DARIEL M P, et al. The effect of carbon source on the microstructure and the mechanical properties of reaction bonded boron carbide[C]//BORDIA R K, OLEVSKY E A ed. *Advances in Sintering Science and Technology: Ceramic Transactions*. Baltimore, MD USA: American Ceramic Society, 2010: 29–39.
- [38] ZHANG C P, RU H Q, WANG W, et al. The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(10): 3286–3293.
- [39] JANNOTTI P, SUBHASH G, ZHENG J Q, et al. Raman spectroscopic characterization of the core–rim structure in reaction bonded boron carbide ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(4): 041903.
- [40] WANG T S, NI C Y, KARANDIKAR P. Microstructural characteristics of reaction-bonded B₄C/SiC composite[M]//Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016. Cham: Springer, 2016: 279–286.
- [41] SUN M Y, BAI Y H, LI M X, et al. *In situ* toughened two-phase B₁₂(C, Si, B)₃–SiC ceramics fabricated via liquid silicon infiltration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 2094–2103.
- [42] THUVAULT A, MARINEL S, SAVARY E, et al. Processing of reaction-bonded B₄C–SiC composites in a single-mode microwave cavity[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(2): 1215–1219.
- [43] SONG S C, BAO C G, WANG B. Effect of the addition of carbon fibres on the microstructure and mechanical properties of reaction bonded B₄C/SiC composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(8): 1905–1913.
- [44] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in B_xC–SiC–Si infiltrated composites[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179(9): 2875–2879.
- [45] AROATI S, CAFRI M, DILMAN H, et al. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(5): 841–845.
- [46] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Influence of surface roughness parameters and surface morphology on friction performance of ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2019, 127(11): 837–842.
- [47] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Effect of nanorelief structure formed *in situ* on tribological properties of ceramics in dry sliding[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(11): 13818–13824.

- [48] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Tribological behaviour of B_4C -SiC composite ceramics under water lubrication: Influence of counterpart[J]. *Mater Sci Technol*, 2021, 37(9): 863–876.
- [49] LEE K S, HAN I S, CHUNG Y H, et al. Hardness and wear resistance of reaction bonded SiC- B_4C composite[J]. *Mater Sci Forum*, 2005, 486–487: 245–248.
- [50] HAN I S, LEE K S, SEO D W, et al. Improvement of mechanical properties in RBSC by boron carbide addition[J]. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21(9): 703–706.
- [51] LIN W S, FANG N X. Mechanical properties and microstructure of reaction sintering B_4C /SiC ceramics[J]. *Appl Mech Mater*, 2011, 66–68: 510–515.
- [52] SUN H B, ZHANG Y J, LI Q S. Preparation and characterization of reaction sintering B_4C /SiC composite ceramic[J]. *Key Eng Mater*, 2014, 602603: 536–539.
- [53] LUO Z H, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Influence of phenolic resin impregnation on the properties of reaction-bonded silicon carbide[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2013, 10(3): 519–526.
- [54] CHHILLAR P, AGHAJANIAN M K, MARCHANT D D, et al. The effect of Si content on the properties of B_4C -SiC-Si composites[M]//*Advances in Ceramic Armor III*: Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2009: 161–167.
- [55] HAYUN S, RITTEL D, FRAGE N, et al. Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C -Si composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 487(1/2): 405–409.
- [56] HAYUN S, DARIEL M P, FRAGE N, et al. The high-strain-rate dynamic response of boron carbide-based composites: The effect of microstructure[J]. *Acta Mater*, 2010, 58(5): 1721–1731.
- [57] PATEL M, BHANU PRASAD V V, SUBRAHMANYAM J. Compressive property of liquid silicon (infiltrated) boron carbide[J]. *Trans Indian Inst Met*, 2010, 63(6): 863–866.
- [58] PALIWAL B, RAMESH K T. Effect of crack growth dynamics on the rate-sensitive behavior of hot-pressed boron carbide[J]. *Scr Mater*, 2007, 57(6): 481–484.
- [59] XU Y F, RU H Q, LONG H B, et al. Gel-casting process-derived 3D-interconnected porous carbon/ B_4C preform for reaction-bonded boron carbide composites[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2018, 15(2): 409–417.
- [60] LI X G, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Reaction-bonded B_4C with high hardness[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2016, 13(3): 584–592.
- [61] 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[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2009, 6(4): 492–500.
- [62] 夏乾, 孙是昊, 赵义亮, 等. 碳化硼颗粒级配对硅反应结合碳化硼复合材料结构与性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(6): 636–642.
- XIA Qian, SUN Shihao, ZHAO Yiliang, et al. *J Inorg Mater*, 2022, 37(6): 636–642.
- [63] 夏乾. 反应结合碳化硼陶瓷复合材料的强韧化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- XIA Qian. Study on strengthening and toughening of reactive bonded boron carbide ceramic composites[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [64] MESSNER R P, CHIANG Y M. Processing of reaction-bonded silicon carbide without residual silicon phase[M]//*Ceramic Engineering and Science Proceedings*: Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2008: 1053–1059.
- [65] SIGL L, THALER H, SCHWETZ K A. Composite materials based on boron carbide, titanium diboride and elemental carbon and processes for the preparation of same: US5543370[P]. 1996–08–06.
- [66] SIGL L S. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1998, 18(11): 1521–1529.
- [67] HAYUN S, FRAGE N, DILMAN H, et al. Synthesis of dense B_4C -SiC-TiB₂ composites[J]. *Ceram Trans*, 2006, 178: 37–44.
- [68] 宋索成, 鲍崇高, 王可可. 基于反应烧结法制备的 SiC/ B_4C 复合陶瓷组织和力学性能的研究[J]. *中国科技论文*, 2017, 12(4): 425–429.
- SONG Suocheng, BAO Chonggao, WANG Keke. *China Sci*, 2017, 12(4): 425–429.
- [69] DARIEL M P, FRAGE N. Reaction bonded boron carbide: Recent developments[J]. *Adv Appl Ceram*, 2012, 111(5/6): 301–310.
- [70] ZHANG Z X, DU X W, WANG W M, et al. Preparation of B_4C -SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2013, 41: 270–275.
- [71] YAŞAR Z A, HABER R A. Evaluating the role of uniformity on the properties of B_4C -SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 4838–4844.
- [72] 翟彦霞, 李兆敏, 孙海滨, 等. 碳源对反应烧结 B_4C /SiC 复合陶瓷的影响[J]. *陶瓷学报*, 2018, 39(1): 94–97.
- ZHAI Yanxia, LI Zhaomin, SUN Haibin, et al. *J Ceram*, 2018, 39(1): 94–97.
- [73] ZONG H, ZHANG C P, RU H Q, et al. Effect of forming pressure on microstructure and mechanical properties of B_4C -SiC-Si ceramic composites[J]. *Key Eng Mater*, 2018, 768: 152–158.
- [74] LIU R Z, GU W W, YANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of reaction-bonded B_4C -SiC composites[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(11): 1828–1835.
- [75] DU X W, ZHANG Z X, WANG W M, et al. Microstructure and properties of B_4C -SiC composites prepared by polycarbosilane-coating/ B_4C powder route[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(5): 1123–1129.
- [76] HWANG C, YANG Q R, XIANG S S, et al. Fabrication of dense B_4C -preceramic polymer derived SiC composite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 718–725.
- [77] WANG J L, LIN W S, JIANG Z W, et al. The preparation and properties of SiC_w/ B_4C composites infiltrated with molten silicon[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(5): 6793–6798.
- [78] 李娜. 反应烧结 SiC/ B_4C 复相陶瓷的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- LI Na. Preparation and properties of reactive sintered SiC/ B_4C composite ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [79] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Tribological properties of B_4C ceramics prepared by pressureless sintering and annealed at different temperatures[J]. *Tribol Trans*, 2020, 63(4): 672–682.
- [80] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Study on friction behavior of SiC- B_4C composite ceramics after annealing[J]. *Ind Lubr Tribol*, 2019, 72(5): 673–679.
- [81] 翟彦霞, 李兆敏, 孙海滨, 等. 反应烧结 B_4C /SiC 复合陶瓷制备及性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(4): 481–485.
- ZHAI Yanxia, LI Zhaomin, SUN Haibin, et al. *J Ceram*, 2017, 38(4): 481–485.

Progress on B₄C–SiC Ceramics Prepared by Reaction Sintering

ZHANG Wei¹, ZHANG Jin², DUAN Chunlei³, GENG Hao⁴, HAN Yang⁵

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. China Academy of Machinery Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang 110022;

3. Advanced Material Branch Company, Ningxia Machinery Research Institute Co., Ltd., Yinchuan 750001, China;

4. Beijing Jinghua Zhilian Patent Office (general partnership), Beijing 100083, China;

5. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Extended Abstract

Boron carbide-silicon carbide (B₄C–SiC) ceramics have the performance of B₄C and SiC, which have low density, high melting point, high hardness, high elastic modulus, good wear resistance, high thermal tolerance, excellent chemical stability, etc.. Compared with B₄C ceramics, B₄C–SiC ceramics possess a higher fracture toughness and a lower cost. Compared with SiC ceramics, B₄C–SiC ceramics have a higher hardness and a lower density. B₄C–SiC ceramics can be widely used in modern high-technology industries, such as aerospace, military, mechanical and automotive engineering, chemical industry, nuclear energy, high-temperature thermoelectric conversion, tribology, aviation, etc. due to their outstanding properties. In particular, the materials with the combination of high hardness and low density are more desirable than the materials without this characteristic. B₄C–SiC ceramics are suitable for use as lightweight structural materials and rotating tribo-components.

Despite numerous advantages, B₄C–SiC ceramics are difficult to sinter to obtain high densification because of the high covalent bond ratios of both B₄C and SiC. The existing preparation methods of B₄C–SiC ceramics mainly include pressureless sintering, hot-press sintering, and spark plasma sintering. Although these methods can produce dense B₄C–SiC ceramics with a good performance, the sintering temperature is relatively high. In order to reduce the sintering temperature of B₄C–SiC ceramics, the reaction sintering method is developed to produce B₄C–SiC ceramics. The preparation method of reaction sintered B₄C–SiC ceramics is similar to that of SiC ceramics produced by reaction sintering, in which the molten Si with an appropriate fluidity infiltrates into a porous green/partially sintered body composed of only B₄C, the mixture of B₄C and free C, B₄C–SiC–C, or B₄C–SiC powders at high temperatures. The molten Si infiltrated reacts with C either from free C or B₄C to form SiC, the reaction leads to a volume expansion occupying partial pores in the preform. The remaining excess pores in the preform are filled with molten Si after the reaction, making the reaction sintered B₄C–SiC ceramics dense. The preparation of reaction sintered B₄C–SiC ceramics is actually an *in-situ* chemical reaction. For the characteristics of reaction sintered B₄C–SiC ceramics, B₄C, SiC formed, and residual Si particles can interconnect into a uniform and intense three-dimensional network at low sintering temperatures without any applied pressure, and near-net shaped products with zero shrinkage can be produced. Also, fine reactive starting powders capable of being densified are not required, thus reducing the cost of raw materials.

The preparation method of reaction sintering is different from other preparation methods to obtain B₄C–SiC ceramics. The microstructure of reaction sintered B₄C–SiC ceramics has its own characteristics. The core-rim structure occurs in the reaction sintered B₄C–SiC ceramics. Firstly, B₄C cores surrounded by a thick B₁₂(B, C, Si)₃ envelope are formed, and there is an intense bonding between B₄C and B₁₂(B, C, Si)₃. Until now, there is still a heated debate on the formation mechanisms responsible for B₁₂(B, C, Si)₃ rim. The core-rim structure of B₄C is formed in B₄C–SiC ceramics produced *via* a conventional reaction sintering route. However, there is no core-rim structure of B₄C in the reaction sintered B₄C–SiC ceramics prepared by microwaves assisted processing method in Ar–H₂ atmosphere. Secondly, When the preform containing α -SiC is used to prepare the reaction sintered B₄C–SiC ceramics, the core-rim structure of primary α -SiC surrounded by secondary β -SiC rim also appears besides the core-rim structure of B₄C surrounded by B₁₂(B, C, Si)₃ rim., SiC grains with different morphologies, *i.e.*, plate-like shape and polygonal shape, can be *in-situ* generated *via* depending on the carbon source.

The mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics are crucial for their applications, which are affected by many factors, such as phase composition and content, microstructure, raw materials, sintering temperature, etc.. The ratio of B₄C to SiC affects the mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics. Moreover, there is some residual phases in the resulting B₄C–SiC ceramics, eventually in the presence of excessive C or Si. The addition of excessive C in the green body will lead to insufficient Si to completely react with C, forming residual C. In contrast, residual Si is formed when free C added is insufficient or Si is excessive. The presence of C or Si is not conducive to the mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics. The mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics are related to their microstructure. The morphology and size of grains as well as the characteristics of grain boundaries directly determine the mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics. The kinds and purity of raw materials and the sintering temperature also have an impact on the mechanical properties of reaction sintered B₄C–SiC ceramics.

Summary and prospects The preparation of B_4C -SiC ceramics *via* reaction sintering is a low-cost method, and this route is suitable for large-sized and complex-shaped products. Although significant progress is achieved in the preparation of reaction sintered B_4C -SiC ceramics, some challenges still remain in the scientific research and practical application. The reaction sintered B_4C -SiC ceramics have reached the industrial production stage; however, the residual Si phase with low hardness and stiffness contained in the B_4C -SiC ceramics can lead to a decrease in the performance, restricting their applications in the high-temperature field. New methods and processes still need to be explored to produce low Si or Si free reaction sintered B_4C -SiC ceramics. The formation mechanism of the microstructure of reaction sintered B_4C -SiC ceramics and its effect on the mechanical properties of B_4C -SiC ceramics are unclear yet, and the further in-depth exploration is needed through theoretical calculations and characterization techniques. The existing investigation for reaction sintered B_4C -SiC ceramics mostly focuses on conventional mechanical properties evaluation, and other mechanical properties are seldom reported. The impact strength and tribological properties of reaction sintered B_4C -SiC ceramics also need to be investigated deeply.

Keywords boron carbide-silicon carbide; reaction sintering; microstructure; mechanical property