

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.04.004

致密碳化硼基陶瓷的强韧化机理研究进展

杨昊, 李享成, 丁军, 余超, 邓承继, 祝洪喜
(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 针对碳化硼陶瓷难烧结、韧性低的缺点, 通过引入稀土化合物、SiC、过渡金属硼化物、碳纳米管、石墨烯以及金属相等增强相能够充分发挥碳化硼陶瓷高硬度、高强度的优势, 扩大其作为重要结构陶瓷的应用范围。相对而言, SiC 与 TiB₂ 是目前 B₄C 最有效的增强、增韧相, 两者复合添加时, 其强韧化机制包括颗粒增韧、固溶强化、热膨胀系数失配导致的裂纹偏转、桥接作用。从不同增强、增韧相与碳化硼间的搭配以及引入方式出发, 探讨了碳化硼基陶瓷的强韧化机理与行为, 并展望了其多元、多结构体系设计的主要方向。

关键词: SiC; TiB₂; 碳化物/硼化物复合; 增韧补强

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)04-0579-14

Progress in Strengthening Mechanism of Dense Boron Carbide-based Ceramics

YANG Hao, LI Xiangcheng, DING Jun, YU Chao, DENG Chengji, ZHU Hongxi

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: Boron carbide is difficult to sinter and has low toughness. To address this problem, rare earth compounds, SiC, transition metal borides, carbon nanotubes, graphene and metal phase have been employed to increase mechanical properties of boron carbide ceramics, thus widening its application range as structural materials. Among the various additives, SiC and TiB₂ are effective reinforcement phases of boron carbide ceramics, with strengthening and toughening mechanisms including particle toughening, solid solution enhancement and crack deflection and bridging due to the thermal expansion mismatch. The strengthening and toughening mechanisms will be discussed from the viewpoint of the mismatches of reinforcement phases and boron carbide, as well as the introduction method. In addition, the main direction of multi-diverse and multi-structural system design will be discussed.

Key words: SiC; TiB₂; carbide/boride compound; toughening

0 引言

碳化硼具有高硬度、高熔点、低密度、高弹性模量、高中子吸收截面、高热导率、低热膨胀系数以及良好的化学稳定性等一系列优异性能^[1-2], 被广泛应用于防弹装甲、喷嘴、陶瓷装甲、抗氧化剂、核反应堆控制棒以及研磨材料等领域^[3-7]。碳化硼的晶格结构可看作立方点阵在空

间对角线方向上延伸在每一角形成的规则二十面体, 因而其结构十分稳定。B、C 原子可以相互替代, 形成置换固溶体, 因而 B-C 化合物存在从 B_{4.0}C 到 B_{10.5}C 的宽均相区^[1-2]。碳化硼密集的共价键使得其自扩散系数极低、晶界迁移困难, 烧结扩散在温度接近熔点时才发挥显著作用, 导致其致密化困难、断裂韧性低(K_{IC} 约为 2 MPa m^{1/2}), 极大限制了 B₄C 的应用范围。

收稿日期: 2021-10-12。

修订日期: 2022-03-01。

基金项目: 湖北省重点研发计划(2020BAA028); 国家自然科学基金(U20A20239)。

通信联系人: 邓承继(1969-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-12.

Revised date: 2022-03-01.

Correspondent author: DENG Chengji (1969-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: cjdeng@wust.edu.cn

在不损伤 B_4C 硬度的情况下,通过引入不同类型的第二相粒子和多样的引入方式来优化陶瓷复合结构,是当前实现 B_4C 基陶瓷材料强韧化的主要手段。例如:非金属 C、B 和金属^[8-9]Al、Si、Ti、Co、Ni 及 Cu 等;稀土氧化物^[10]如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 以及 Pr_2O_3 等;高韧性碳化物^[11]、硼化物^[12]如 SiC、TiC、WC、 TiB_2 、 CrB_2 及 ZrB_2 等。增强相的引入分为直接引入与原位生成;增韧方式分为颗粒增韧、晶须/纤维增韧。由于第二相颗粒和 B_4C 基体的热膨胀系数和弹性模量不同,对陶瓷内部的裂纹产生钉扎和偏析作用,同时发展微裂纹结构吸收能量,进而提高强度和韧性。

B_4C 陶瓷的烧结工艺主要包括无压烧结、热压烧结以及放电等离子体烧结(SPS)。无压烧结是工业生产中最常用的烧结工艺,其能够实现大尺寸、形状不受限的陶瓷样品生产,但在无外力辅助下要实现 B_4C 的烧结需要 2000 °C 以上的高温,并且需足够长的保温时间,这会导致 B_4C 晶粒的异常长大并且致密度难以保证,力学性能也不能满足服役要求。热压烧结是当前较为普遍的制备致密 B_4C 、SiC 陶瓷的方法,在烧结过程中通过轴向机械加压方式,使原料晶粒在相对较低温度下发生重排、蠕变、晶界滑移以及重结晶,在较短时间内获得颗粒细小、致密度高的 B_4C 陶瓷^[13],然而,其也受限于烧结温度过高、保温时间过长而不可避免地出现晶粒粗化。放电等离子体烧结(SPS)由于超快升温使得粉末上的杂质在脉冲和强电流的作用下被清除,显著提高了烧结活性,加速了物质迁移,且能耗较低,尤其适用于难烧结材料,然而,其样品形状单一,尺寸受限以及成本较高是制约其发展的主要因素^[14]。当前,在这些基本烧结工艺基础上广泛采用辅助添加烧结助剂(如 Si 等液相烧结助剂)或者多种制备工艺并行(如反应熔渗、微波烧结、多步烧结)。

1 稀土化合物增强 B_4C 陶瓷

高温下, B_4C 陶瓷的相对密度受到晶粒异常长大和表面熔化的影响。引入适宜的烧结助剂可以降低烧结温度,提高相对密度和氧化稳定性,从而防止不必要的晶粒长大。稀土化合物是致密陶瓷中常用的液相烧结助剂,稀土原子具有特殊的电子层结构,是良好的表面活性剂,能有效改善陶瓷材料的润湿性。

1.1 YAG 增强 B_4C 陶瓷

Y_2O_3 与 Al_2O_3 在 1750 °C 可以形成

$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)液相,起到促进颗粒溶解、滑动和气相排除的作用,实现陶瓷的致密化烧结。YAG 晶体易在晶界处偏聚,阻碍晶界迁移,有效细化晶粒,防止裂纹扩展,并使其发生偏转,进而提高 B_4C 陶瓷的力学性能。

史秀梅等^[15]研究了无压烧结下 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 复合烧结助剂的添加对 B_4C 基陶瓷的致密度影响。实验发现,在添加量较低及形成的液相较少时, B_4C 晶粒不能较好地流动和溶解,因而致密化程度不高;随着添加量增加,液相增多,有助于 B_4C 的传质扩散,进而提高致密度;而添加量过多时,液相易在局部富集,形成较大的孔洞,同时促使 B_4C 晶粒过度长大,不易流动和重排,从而导致致密度降低。当 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 的添加量为 0.75 wt.% 时,材料显微组织显示出细小、均匀的气孔分布,相对密度达到 96.4%,最大抗弯强度达到 360 MPa,硬度达到 26.47 GPa。Lyu 等^[16]的研究也验证了这种推测,其发现由于塑性流动机制,加入 Y_2O_3 降低了烧结过程中的活化能,随着 Y_2O_3 的添加量从 1 vol.% 增至 4 vol.%,其致密化活化能从 466.89 kJ mol⁻¹ 降至 285.96 kJ mol⁻¹,温度从 1500 °C 降至 1350 °C,复合陶瓷断裂韧性最高可达 4.89 MPa m^{1/2}。

1.2 LaB_6 增强 B_4C 陶瓷

穆柏春等^[17]发现相比于 Y_2O_3 , $LaAlO_3$ 与 B_4C 颗粒表面结合更好,有效提高了陶瓷致密度,烧结温度降低了约 80 °C;当 B_4C 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 、C 的质量比为 70:6:12:12 时,在 1850 °C、20 MPa 下保温 1 h,相对密度可达 92.5%,抗弯强度达到 156.76 MPa。Yang 等^[18]发现 La_2O_3 和 B_4C 在不同温度下反应生成 La_2CO_5 、 La_3BO_6 和 $LaBO_3$,最终在 1600 °C 以下生成 LaB_6 ,通过添加 4 wt.% La_2O_3 优化 B_4C-LaB_6 复合陶瓷的综合力学性能,有效阻碍了 B_4C 晶界的移动,在 2050 °C、20 MPa 下热压保温 1 h 制备的复合陶瓷的弯曲强度、断裂韧性和维氏硬度分别达到 350 MPa、4.92 MPa m^{1/2} 和 39.08 GPa。而当 La_2O_3 过量时,其与 B_4C 反应形成的 CO 分压增大会导致致密度降低,并且提高增强相 LaB_6 的生成温度。 LaB_6 的断裂韧性大于 B_4C ,当 La_2O_3 含量低时,裂纹会穿过其扩展,消耗更多能量;而当 La_2O_3 含量高时发生沿晶断裂,由于两相间不匹配的热膨胀系数导致冷却过程中晶界处产生残余应力,进而使得裂纹沿 LaB_6 的晶界路径偏转,从而扩展了裂纹路径,提高断裂韧性。

1.3 NdB₆增强 B₄C 陶瓷

Li 等^[19]以 Nd₂O₃(1 wt.% ~ 4 wt.%)为添加剂, 在 2050 °C 下热压烧结 20 min, 压力 20 MPa, 制备了高性能 B₄C-NdB₆ 复合材料。其同样发现烧结温度以及 CO 分压对陶瓷制备的重要影响, 从动力学角度来看, CO 在低分压下的排放有利于反应进行, 加速反应进程。研究发现, 添加 3 wt.% Nd₂O₃ 后, B₄C-NdB₆ 复合材料的弯曲强度、断裂韧性和硬度分别提高到 366.42 MPa、5.27 MPa m^{1/2} 和 38 GPa。穿晶断裂和晶间断裂并存是主要的断裂模式。同时, NdB₆ 的拔出增加了界面摩擦的断裂能, 进而有助于断裂韧性的提高。

1.4 PrB₆增强 B₄C 陶瓷

Yang 等^[20]以 2 wt.% ~ 5 wt.% 的 Pr₆O₁₁ 为添加剂制备 B₄C 陶瓷。研究发现, 在高温条件下, PrB₆ 的形成能有效阻碍 B₄C 粗晶的形成, 促进复合材料的致密化。其主要增韧机制是裂纹偏转, 同时裂纹桥接会导致裂纹尖端附近的 PrB₆ 晶粒因变形而在裂纹上产生闭合应力。这种闭合应力抵消了裂纹尖端的外部应力, 钝化了裂纹的扩展, 最终提高了断裂韧性。在 2050 °C、25 MPa 下, 当 Pr₆O₁₁ 添加量为 4 wt.% 时, 复合材料综合力学性能最好, 相对密度、硬度、弯曲强度和断裂韧性分别达到 98.9%、37.6 GPa、339 MPa 和 4.4 MPa m^{1/2}。

2 碳化硅增强 B₄C 陶瓷材料

添加较软的第二相容易导致 B₄C 的硬度降低。Rehman 等^[21]通过添加 Fe₃Al 作为烧结助剂获得了高致密度的 B₄C 陶瓷, 而维氏硬度却相对较低。SiC 拥有着高硬度、高强度、高断裂韧性、高耐磨性以及低密度等优异特性, 并且 B₄C 和 SiC 的热膨胀系数相近, 分别为 $4.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $4.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 导致裂纹不沿界面传播, 但 SiC 的韧性高于 B₄C, 可以通过穿晶断裂的方式消耗更多能量, 因而被认为是 B₄C 的最佳烧结助剂。Ye 等^[22]认为, SiC 相可以钉住迁移的晶界, 从而抑制 B₄C 晶粒的生长。当 SiC 与 B₄C 复合时, 可以在更低的温度下烧结获得更优良的综合力学性能。

2.1 直接引入 SiC

So 等^[23]在 2000 °C 和 40 MPa 压力下热压烧结得到了 B₄C-SiC 复合陶瓷, B₄C 和 SiC 均匀分散在复合陶瓷中, 晶体生长受到抑制, 显微组织细

小均匀, 力学性能得到提高。复合陶瓷的相对密度超过 99.8%, B₄C 含量为 50 wt.% 时的弯曲强度和维氏硬度分别为 645 MPa 和 30.6 GPa。

2.2 Si 单质引入

B₄C-SiC 复合陶瓷中 Si 源通常以 Si 单质的形式引入。Si 在 1300 °C ~ 1400 °C 的温度范围内开始熔化, 可以作为一个新的扩散路径, 有效地润湿和溶解 B₄C 晶粒, 填充孔隙的同时加速晶粒重排, 加快致密化进程^[24]。

Rehman 等^[25]研究发现, 高温下熔融 Si 与 B₄C 中游离碳反应的同时填充了颗粒间孔隙, 从而改善了烧结性能。图 1 显示出随着 Si 含量的增加, B₄C/SiC 复合材料从纯穿晶断裂模式转变为穿晶断裂和沿晶断裂混合的断裂模式。添加 8 wt.% 的 Si 制备的材料相对密度、维氏硬度和弯曲强度分别为 (99.73 ± 0.07)%、(36.72 ± 1.55) GPa 和 (612 ± 10) MPa。

Du 等^[26]以聚碳硅烷包覆 B₄C 颗粒的形式引入部分 Si 源, 与单质 Si 复合添加。高温下熔融 Si 的形成降低了孔隙率, 同时与聚碳硅烷热解后产生的残碳原位反应生成均匀分布的 SiC, 起到晶粒间的连接以及对 B₄C 晶粒的钉扎作用, 改善了陶瓷的组织均匀性。

2.3 SiC 晶须(SiC_w)引入

SiC 以晶须形式加入能够更为直接地增强材料性能, 图 2 为复合添加 SiC_w 和 Si 制备的材料断口形貌。Zhang 等^[27]发现 SiC_w 的加入在材料中形成了薄片和纤维网络结构, 同时, 高温促进尺寸较小的 SiB₆ 新相生成并均匀分布在 B₄C 基质中, 提高了 B₄C 基体与 SiC 晶须之间的结合强度。然而, 过量添加 SiC_w 会扩大陶瓷的局部变形能力, 降低硬度, 在 SiC_w 添加量为 5 wt.% 时, 复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别达到 487 MPa、5.78 MPa m^{1/2}, 相比于未添加 SiC_w 的试样提升了一倍。

2.4 反应烧结制备 B₄C-SiC 复合陶瓷

将反应活性较高的液态 Si 或硅合金在真空环境中毛细管力的作用下渗入 B₄C 陶瓷坯体中, Si 液浸渗气孔, 可以实现较低温度下的致密化。同时, 通过原位生成 SiC, 在 B₄C 颗粒间起到良好的连接以及增强作用^[28-29]。该方法制备的复合材料被称为反应烧结碳化硼(RBBC), 其呈现出特定的芯-边缘微观结构: 原始 B₄C 颗粒在熔融 Si 中部分或完全溶解形成 B₁₂(B, C, Si)₃ 相, 将 B₄C

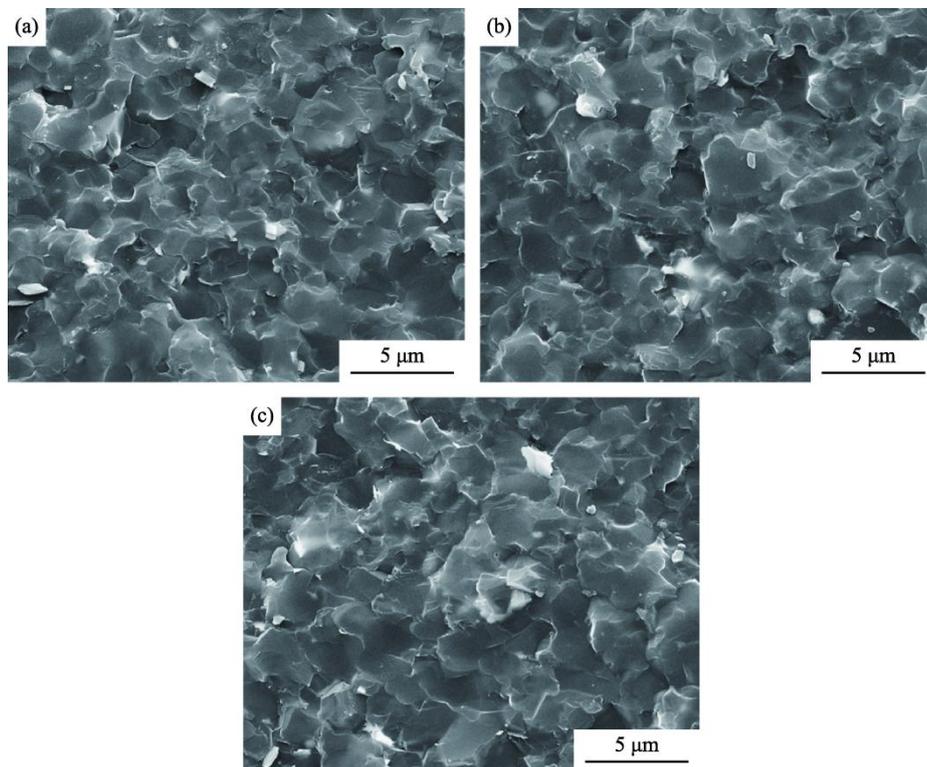


图1 不同 Si 含量的 B_4C 试样断裂表面的 SEM 照片^[25]: (a) 4%, (b) 6%, (c) 8%

Fig. 1 Fracture surface SEM images of the B_4C samples with different Si contents^[25]: (a) 4%, (b) 6% and (c) 8%

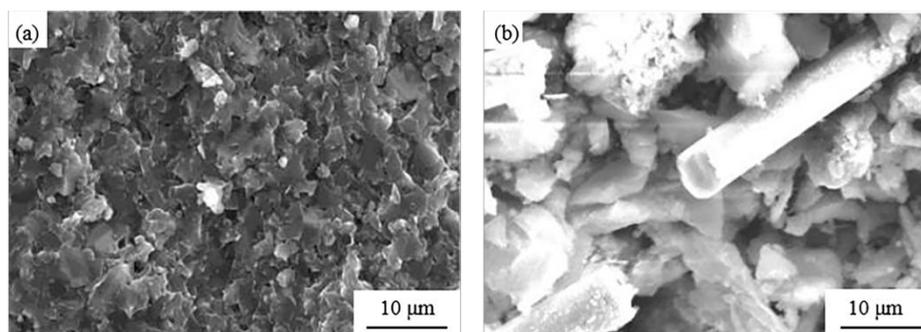


图2 断口的 FESEM 图像^[27]: (a) 1 wt.% SiC_w ; (b) 3 wt.% SiC_w

Fig. 2 Fracture surface FESEM images of the samples with different contents of SiC_w ^[27]: (a) 1 wt.% and (b) 3 wt.%

颗粒包围,形成连续的陶瓷骨架^[30-33]。翟彦霞等^[34]实验发现,当 B_4C 与 SiC 摩尔比为 0.6、 B_4C 的 D_{50} 为 $17\ \mu m$,在 $1560\ ^\circ C$ 保温 2 h 熔渗 Si 时,由于游离 Si 的存在,陶瓷硬度较低(28.2 GPa),但其含量相对较低, B_4C 颗粒均匀分布在 SiC 和 Si 形成的连续相中,体积密度、弯曲强度和断裂韧性分别为 $2.92\ g\ cm^{-3}$ 、376 MPa 和 $4.49\ MPa\ m^{1/2}$ 。

由于 B_4C 粉体在工业生产中不可避免地会引入 Al、Fe、Mg 或 C 等杂质。浮动区法(FZPR)是一种优化反应烧结的方法,可以有效实现杂质去除,使其富集在边缘一端。Solodkyi 等^[35]采用熔融 Si 熔渗含 1 vol.% 石墨纤维的 B_4C 生坯,随后,

通过浮动区部分再熔化(FZPR)进行处理。添加石墨纤维促进了样品中 SiC 的形成,同时, Si 和金属杂质可聚集在样品边缘。维氏硬度可提高至 38 GPa,在一定程度上能够弥补传统低温 RBBC 材料强度不足的优点,其强度提高约 2~3 倍。

3 过渡金属硼化物增强 B_4C 陶瓷

高硬度、高熔点的过渡金属硼化物作为增强相,与 B_4C 由于热膨胀系数失配产生残余应力,导致裂纹偏转、桥接效应,有助于实现其强韧化;并且硼化物的引入强化了固溶和再结晶过程,提

高了 B_4C 的烧结活性。向 B_4C 中添加适量的氧化物、金属碳化物, 会与其原位反应生成硼化物增强相、较高活性的碳以及亚化学计量的 B_4C_{1-x} , 这些反应产物由于晶格常数改变, 产生结构缺陷, 能进一步活化 B_4C 并促进烧结过程。

3.1 TiB_2 增强 B_4C

TiB_2 具有较高的熔点 ($> 3200^\circ C$)、电导率 ($0.07 M\Omega^{-1} cm^{-1} \sim 0.12 M\Omega^{-1} cm^{-1}$) 和硬度 ($\sim 35 GPa$), 是一种很有应用前景的 B_4C 基陶瓷增强相。 TiB_2 的加入有望提高 B_4C 复合材料的可加工性、导热性、导电性、断裂韧性和弯曲强度。由于 B_4C ($4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) 和 TiB_2 ($8.1 \times 10^{-6} K^{-1}$) 的热膨胀系数 (TECs) 不匹配, 在 B_4C-TiB_2 界面会产生较大的残余应力, 具有较低膨胀系数的 B_4C 晶粒会产生压应力, 而具有较高热膨胀系数的 TiB_2 晶粒会产生拉应力。在服役过程中拉伸应力在消除这些压缩应力后才开始对材料进行破坏。

3.1.1 直接引入 TiB_2

Liu 等^[36]在 $1950^\circ C$ 和 $50 MPa$ 压力的 SPS 过程中, 发现随着 TiB_2 的添加量由 $5 mol\%$ 增至 $30 mol\%$, 复合陶瓷的硬度降低, 断裂韧性增加。除裂纹偏转和 TiB_2 的钉扎效应使 B_4C 晶粒细化 (从 $1.91 \mu m$ 减至 $1.67 \mu m$) 外, 两相间位错的产生, 是 B_4C 陶瓷增强、增韧的次要原因, 其在陶瓷断裂前吸收能量, 造成局部强化^[37-38]。研究发现, 添加 $20 mol\%$ TiB_2 时, 复合陶瓷的相对密度为 97.91% , 维氏硬度为 $(29.82 \pm 0.14) GPa$, 断裂韧性为 $(3.70 \pm 0.08) MPa m^{1/2}$ 。

3.1.2 Ti 单质引入

与直接添加 TiB_2 相比, 在烧结过程中原位反应生成 TiB_2 可以在较低的烧结温度下获得更高的密度和更好的机械性能。Gorle 等^[39]将 Ti-B (原子比 1:2) 混合粉体以 $5 wt.%$ 、 $10 wt.%$ 和 $20 wt.%$ 的比例加入到 B_4C 粉末中, 研磨 4 h 后通过 SPS 在 $1400^\circ C$ 下获得致密的 B_4C 复合陶瓷。由于 WC 污染, 获得了由被 $(Ti_{0.9}W_{0.1})B_2$ 和 W_2B_5 的细颗粒包裹的 B_4C 颗粒组成的无孔微结构。当 Ti-B 混合物的量从 $5 wt.%$ 增至 $20 wt.%$ 时, 烧结活化能从 $234 kJ mol^{-1}$ 降至 $155 kJ mol^{-1}$ 。含 $5 wt.%$ Ti-B 混合物的 B_4C 复合材料的最大硬度为 $(3225 \pm 218) HV$ 。由于 TiB_2 的原位形成反应是高度放热并释放大能量自蔓延反应, 因此, 原料颗粒界面间的实际温度预计高于 SPS 烧结温度, 同时, 液相 W_2B_5 的形成润湿了 B_4C 表面, 有助于降低 B_4C 晶粒的界面能, 并加速了沿晶界

的传质, 进而实现了 B_4C 的低温烧结。Guo 等^[40]则将 Ti-B 混合粉体于 $1400^\circ C$ 下烧结制备得到 B_4C-TiB_2 复合粉末, 然后与商业 B_4C 粉末球磨混合, 在 $1950^\circ C$ 、 $30 MPa$ 、 $1 h$ 下热压制备 B_4C-TiB_2 陶瓷复合材料, 这种两步烧结法允许自由设计复合材料的组成。结果表明, TiB_2 含量为 $10 wt.%$ 的 B_4C-TiB_2 陶瓷获得了理想的综合性能, 其体积密度、维氏硬度、弯曲强度和断裂韧性分别为 $2.61 g cm^{-3}$ 、 $35.3 GPa$ 、 $708 MPa$ 和 $5.82 MPa m^{1/2}$ 。

Xu 等^[41]以 B_4C 和 Ti-Al 金属间化合物为原料, 通过分步层压和瞬态液相 SPS 制备了七层 B_4C/TiB_2 基梯度复合材料。基于 Ti-Al 金属间化合物含量从 $5 wt.%$ 到 $60 wt.%$ 的成分设计, 提出了梯度复合材料的烧结策略。顶部三层和底部三层分别在 $1650^\circ C$ 和 $1500^\circ C$ 下烧结, 然后, 中间层作为黏结层在 $1550^\circ C$ 下连接两个部分。复合材料的硬度从 $31 GPa$ (富含 B_4C) 下降到 $25 GPa$ (富含 TiB_2), 而断裂韧性从 $3.8 MPa m^{1/2}$ 上升至 $6.02 MPa m^{1/2}$, 抗压强度高达 $1100 MPa$, 呈现锯齿状的应力-应变曲线, 主要可分为^[42]: (1) 线弹性阶段; (2) 裂纹萌生阶段; (3) 界面层的裂纹偏转和稳定裂纹扩展阶段; (4) 基体和界面层内的不稳定裂纹扩展阶段。鉴于各层组成比例不同, 层间热膨胀系数不同, 梯度层之间存在剪切力, 进而在界面层产生了微裂纹。当主裂纹穿过界面层时, 并随界面层一起偏转和分叉^[43], 增加了裂纹的扩展路径。这种梯度结构使得该体系在轻质装甲领域有望得到广泛应用。

3.1.3 TiO_2 引入

Khajehzadeh 等^[44]研究了无压烧结中 $B_4C/TiO_2/C$ 体系原位反应制备 B_4C-TiB_2 纳米复合陶瓷的反应热力学, 发现 TiB_2 在高温烧结过程中优先于 TiC 生成。 TiO_2 的添加量在 $10 wt.%$ 时, TiO_2 和 C 反应完全, 可获得最佳性能。此时, 样品的相对密度为 94.26% , 弹性模量为 $428 GPa$, 硬度为 $23.04 GPa$, 断裂韧性为 $5.19 MPa m^{1/2}$ 。

3.1.4 TiC 引入

Liu 等^[45]在 $2250^\circ C$ 的温度下采用无压烧结 $1 h$ 的工艺制备 B_4C 陶瓷。研究发现, 相比于直接添加 TiB_2 、Ti 或 TiO_2 , 添加 TiC 的试样表现出最佳的力学性能, 断裂韧性为 $4.52 MPa m^{1/2}$, 弯曲强度为 $344 MPa$, 硬度为 $26.2 GPa$, 弹性模量为 $516 GPa$ 。与其他样品相比, 添加 TiC 的样品中裂纹偏转最为明显, 这是其断裂韧性增幅最大

的主要原因。

3.2 CrB₂增强 B₄C

金属氧化物与 B₄C 之间的反应会产生气体, 从而影响 B₄C 陶瓷的致密化。真空环境可以降低初始反应温度, 使气体提前释放, 后期晶粒的快速长大能消除气体挥发形成的孔隙, 促进致密化。Wang 等^[46]研究发现在 1600 °C ~ 2200 °C 真空无压烧结下 CrB₂ 的形成以 Cr₂O₃ 与 B₄C 的直接反应为主。2180 °C 下, 当 Cr₂O₃ 添加量为 10 wt.% 时, 复合陶瓷的相对密度和断裂韧性分别达到 95% 和 3.36 MPa m^{1/2}。然而, 继续升高温度, CrB₂ 在真空中会挥发分解, 导致 B₄C/CrB₂ 复合陶瓷的力学性能降低。

3.3 ReB₂增强 B₄C 陶瓷

Re 具有高的价电子密度和高的体积模量, 很有可能形成坚硬的硼化物。Mnatsakanyan 等^[47]通过在分子水平上均匀加热的微波合成(MS), 在极快的合成动力学下大大缩短了处理时间, 制备得到尺寸分布窄的 B₄C-27 wt.% ReB₂ 纳米粉体, 并在 1900 °C、50 MPa 保温 10 min 进行 SPS 烧结, 全致密复合陶瓷形成了强界面相, 显示出 (50±3) GPa 的超高硬度。然而, ReB₂ 的应用受到高成本(约 2500 美元每千克)和高密度(12.7 g cm⁻³)的限制。

4 碳化物/硼化物复合增强 B₄C 陶瓷

碳化物、硼化物作为复合增强相引入 B₄C 陶瓷体系, 通过不同相间弥散强化、裂纹偏转、微裂纹、裂纹阻碍作用以及多元系统间共晶液相的形成对 B₄C 的润湿作用, 可以在促进烧结的同时起到更好的增强、增韧作用。

4.1 TiB₂/SiC 复合增强 B₄C

原位反应合成 TiB₂ 或 SiC 颗粒不仅避免了氧化层对烧结的影响, 而且具有较高的活性、较细的晶粒尺寸和均匀分布的组织, 有利于提高复合材料的烧结性能和力学性能^[48-49]。有报道称原位生成的 TiB₂-SiC 团聚体可被视为细小的复合相, 作为一种新型第二相引入 B₄C 基体, 有利于改善 B₄C 陶瓷的断裂韧性^[50-51], 同时保持 B₄C 的轻质优势。

4.1.1 直接引入 SiC、TiC

于国强^[52]通过正交试验得到 C、SiC、TiC 和 B₄C 的质量比为 2:12:7:79 时为最优配方。SiC 与 B₄C 通过固溶产生强化, TiC 与 B₄C 原位反应生

成 TiB₂ 实现增韧, C 的存在去除了 B₄C 表面的氧化物, 提高了其表面能, 主要增韧机理是热膨胀系数失配引起的裂纹偏转和第二相粒子加入对裂纹扩展的阻碍作用。在 2100 °C 无压烧结保温 1.5 h 时, 复合陶瓷的断裂韧性、弯曲强度、维氏硬度和相对密度分别达到 3.72 MPa m^{1/2}、515.7 MPa、32.3 GPa 和 96.26%。

4.1.2 TiSi₂ 烧结助剂

TiSi₂ 是一种活性烧结助剂, TiSi₂ 与 B₄C 原位反应生成的 SiC 和 TiB₂ 难熔相克服了 TiSi₂ 和 Si 的低熔点特性, 不存在液相烧结助剂的共同缺点。

B₄C 与 TiSi₂ 反应生成的 Si 作为瞬态组分, 起到瞬态液相烧结的作用。Wang 等^[53]量化了 TiSi₂ 添加量为 12 wt.% 时 SPS 不同烧结阶段对致密化的贡献。650 °C 之前的收缩位移主要归因于粉末颗粒间孔隙的减少、原料粉末和石墨压头的热膨胀^[54-56]。相比于纯 B₄C 陶瓷的固相烧结, 由于瞬时液态烧结, 含 12 wt.% TiSi₂ 的样品致密化开始于 1335 °C, 最大致密化速率发生在大约 1600 °C, 分别降低了约 190 °C 和 110 °C, 致密化和最大致密化速率的提前出现是其相对密度提高的主要原因。TiSi₂ 在 1300 °C ~ 1400 °C 被 B₄C 反应完全, TiSi₂ 添加量为 12 wt.% 和 16 wt.% 时制备的复合材料中几乎没有孔隙, 细小的 SiC 和 TiB₂ 晶粒均匀分散在 B₄C 基体中。由于熔融 Si 的扩散与润湿, 使得 SiC 和 TiB₂ 能够互锁、连接。当 TiSi₂ 添加量为 8 wt.% 时, SiC-TiB₂ 复合相的边界与 B₄C 基体紧密结合, 表现出良好的界面相容性, 如图 3 所示。由于 SiC 和 TiB₂ 之间存在较大的 TECs 差异, 裂纹在 SiC-TiB₂ 复合相内沿两相内边界发生显著偏转, 延长了裂纹扩展路径, 消耗更多能量。

4.1.3 Ti、Si 单质引入

通过改变组分的微观结构和分布(如双连续、梯度和层状结构), 可以实现材料的强化和增韧^[57-58]。Yue 等^[59]分别压制得到 B₄C 层(B₄C、Ti 和 C 质量比为 94.5:2.5:3)和 B₄C/Si 层(Si 含量分别为 4 wt.%、8 wt.%、12 wt.% 和 16 wt.%), 再将两层生坯叠加于真空中在 1900 °C、30 MPa 压力下热压烧结 1 h 制备得到如图 4 所示的双层 B₄C/Si-B₄C 复合材料。由于 Ti 原子半径比 Si 大, 并且与 B₄C 反应温度远低于熔点, 导致其扩散不如 Si 活跃, 因而 TiB₂ 相主要存在于 B₄C 层。复合材料两层中的第二相 SiC 或 TiB₂ 均匀分散在 B₄C 基体中, 维氏硬度都在 33.1 GPa ~ 35.2 GPa

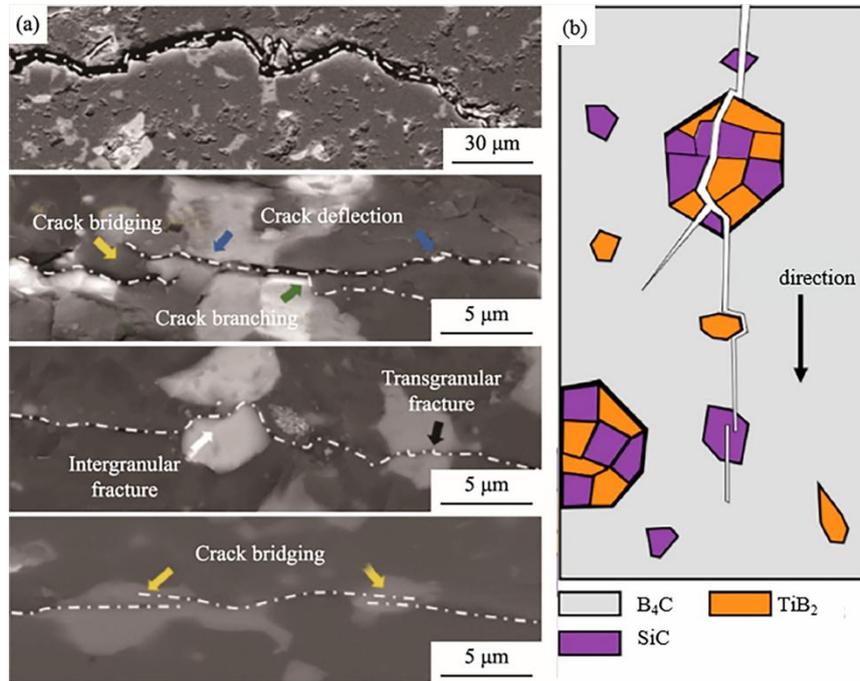


图 3 B_4C -SiC- TiB_2 复合材料中裂纹在抛光表面扩展的 BSE 图像(a)和示意图(b)^[53]
 Fig. 3 BSE images (a) and schematic (b) of the crack propagating behaviors on the polished surfaces of the B_4C -SiC- TiB_2 composite^[53]

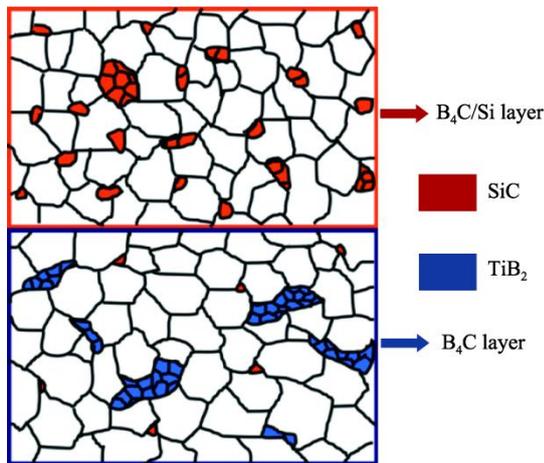


图 4 B_4C/Si - B_4C 复合材料显微结构示意图^[59]
 Fig. 4 Schematic diagrams of microstructure of the B_4C/Si - B_4C composite^[59]

之间。Si 含量过高会导致生成的 SiC 形成团聚，阻碍气孔迁移，进而降低强度。当 Si 添加量为 8 wt.% 时，复合材料的弯曲强度最大为 524 MPa，断裂韧性在 Si 添加量为 12 wt.% 时达到 $4.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的最佳值。

4.1.4 Ti_3SiC_2 烧结助剂

研究发现^[60]， Ti_3SiC_2 高温下的分解、与 B_4C 反应所得到的细小 SiC、 TiB_2 生成相在材料中起到良好的连接与增韧作用。Song 等^[61]添加 5 wt.%

的(Ti_3SiC_2+Si)到 B_4C 材料中，辅助 SPS 烧结，在高温下反应形成的均匀分散的 TiB_2 和 SiC 纳米相能够有效抑制 B_4C 晶粒的生长，得到细晶结构，同时， TiB_2 和 SiC 粒子会导致裂纹偏转与穿晶断裂消耗更多能量，协同提高 B_4C 陶瓷力学性能，断裂韧性达到 $5.61 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。

4.2 SiC/MoB₂ 复合增强 B_4C

鉴于 B_4C 超高的耐火性，在致密超高温陶瓷中被广泛应用的烧结助剂有望引入其体系。其中最突出的为 $MoSi_2$ ，它通常用于碳基超高温超导陶瓷。 $MoSi_2$ 在增强材料抗氧化性的同时通过瞬时液相烧结能够促进致密化。

$MoSi_2$ 的作用机理类似于前述的 $TiSi_2$ 。Ojalvo 等^[62]研究发现： $MoSi_2$ 首先在中等温度($<1150 \text{ }^\circ\text{C}$)下与部分 B_4C 反应，形成 MoB_2 、SiC 和 Si，Si 在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 熔化，通过液相烧结促进致密化；然后，Si($1500 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$)与 B_4C 中存在的游离 C 反应，原位形成 SiC；最后，通过固态烧结达到近完全致密化。结果表明， B_4C - MoB_2 -SiC 复合陶瓷在不损伤 B_4C 硬度的前提下具备强韧性且晶粒细小的特性，这种组合非常适合结构应用。

Wang 等^[63]发现在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下无压烧结时， $MoSi_2$ 与 B_4C 原位反应生成 Mo_2B_5 和 SiC，随着温度的升高， Mo_2B_5 逐渐转变为 MoB_2 。在 $2150 \text{ }^\circ\text{C}$

发生液相烧结,促进了致密化。MoSi₂添加量为30 wt.%的试样经2260 °C下烧结后,其相对密度达到96.5%,断裂韧性达到3.98 MPa m^{1/2},硬度为28.1 GPa。相较于SiC/TiB₂体系,其硬度损伤较大,并且韧性提高较小。

4.3 ZrB₂/ZrC 复合增强 B₄C

Chen 等^[64]研究发现在 B₄C-Zr 体系中随着 Zr 含量的增加,SPS 烧结得到的复合陶瓷中 B₄C 相逐渐减少,ZrC 相逐渐增多。随着 Zr 添加量增加到 70 vol.%,ZrB₂ 的形貌由等轴晶转变为板晶。在反应过程中,C 优先置换生成 ZrB₂,剩余的 Zr 与 C 反应生成 ZrC。随着 Zr 含量的增加,ZrB₂-ZrC-B₄C 复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性提高,裂纹偏转和沿晶断裂增多,其微观结构得到改善。ZrB₂ 与 ZrC 虽然是性能优异的增强相,但其密度相对于 TiB₂ 与 SiC 显著提高,没有保留 B₄C 陶瓷轻质高强的特性。

4.4 SiC/CrB₂ 复合增强 B₄C

Wang 等^[65]将铬硅化物(CrSi₂ 与 CrSi 的含量分别为 84 wt.% 和 16 wt.%)复合添加,在热压条件下与 B₄C 原位反应生成 CrB₂ 和 SiC,并与部分 B₄C 形成共晶液相,如图 5 所示。B₄C、CrB₂ 和 SiC 的晶界分明、狭窄、清晰,三相具有良好的相容性,在填充孔隙的同时促进颗粒重排和固溶再沉淀,进一步促进致密化,并起到增韧作用,但其硬度略有降低。添加 10 wt.% 的铬

硅化物制备的 B₄C-SiC-CrB₂ 三元复合陶瓷具有最好的综合性能:弯曲强度为 435 MPa,断裂韧性为 4.09 MPa m^{1/2},硬度为 33.11 GPa。然而,过度添加铬硅化物,B₄C 与 SiC 晶粒在更多的共晶液相中过度生长,会导致抗弯强度降低。并且反应过程中可能生成的六价 Cr 对环境 and 人体会造成污染与伤害,含 Cr 增强相的引入要求十分严格。

5 碳纳米管(CNT)增强 B₄C 陶瓷

碳纳米管(CNT)具备低密度、高强度的特点,在生物活性玻璃陶瓷与各种多晶工程陶瓷中都有普遍应用,对材料的韧性有显著的提高作用。

Yavas 等^[66]在 75 °C·min⁻¹ 的升温速率下,通过添加 0.5 wt.% ~ 3.0 wt.% 的 CNT,去除了粉末表面的氧化层(B₂O₃),增强了晶粒表面扩散。当 CNT 含量为 3 wt.% 时,B₄C 陶瓷的硬度值最高达到 32.8 GPa,断裂韧性最高达到 5.9 MPa m^{1/2}。

Bahamirian 等^[67]对 SiC-45 vol.% B₄C-10 vol.% Ni 和 SiC-45 vol.% B₄C-10 vol.% Ni-5 vol.% CNT 体系进行 1650 °C 保温 5 min 的原位反应 SPS。研究发现,用 5 vol.% 的 CNT 替换部分 Ni 后,虽然相对密度略有降低,但其断裂韧性显著提高约 70%,达到(5.82±0.32) MPa m^{1/2}。在晶粒间观察到 CNT 团聚,有助于在界面上形成

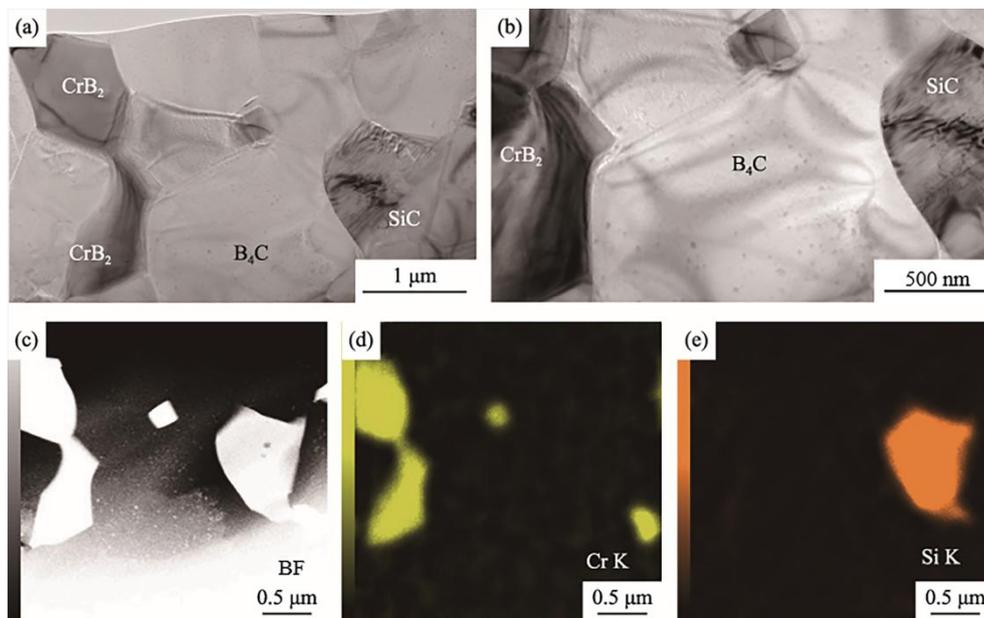


图 5 (a)~(b)由 10 wt.% 硅化物制备的 B₄C-SiC-CrB₂ 复合材料的 TEM 图像,(c)~(e)元素面扫图谱^[65]
Fig. 5 (a, b) TEM images of the B₄C-SiC-CrB₂ composites with 10 wt.% chromic silicides and (c-e) elemental mapping profiles of (a)^[65]

强键合,其增韧机制主要是 CNT 导致的微裂纹的形成以裂纹尖端应力强度因子的降低和裂纹偏转、桥接作用。

6 石墨烯增强 B_4C 陶瓷

Yin 等^[68]发现由于石墨烯片(GPLs)的松弛效应和堆积能力,其网状结构将 B_4C 晶粒紧密包裹住而加强了界面结合,提高了断裂能。当 GPLs 添加量为 1.5 wt.%时, B_4C 陶瓷的断裂韧性相比于不含 GPLs 提高了 23.1%, 防弹性能相对于纯相 SiC、 B_4C 分别提高了 50.0%和 12.5%, 维氏硬度和断裂韧性最佳达到 (30.87 ± 0.26) GPa 和 (5.76 ± 0.37) MPa $m^{1/2}$ 。

石墨烯纳米片(GNPs)常被用于强化脆性多晶陶瓷的微观结构,提高其断裂韧性,由于 GNPs 在烧结初始阶段的润滑作用,它还会加速颗粒重排。相比于碳纳米管(CNT),由于 GNPs 的二维多层结构使其裂纹桥接增韧效用更明显,并且更容易分散在陶瓷基体中。Wang 等^[69]研究发现相比于垂直排列,GNPs 增强体对基体保持随机取向,在任何方向上都能达到中度增韧。Wang 等^[70]发现通过复合引入 TiB_2 、GNPs 能够起到协同增韧的作用,GNPs 的加入可以有效地连接 B_4C 基体中的导电 TiB_2 粒子,并为电子迁移提供额外的通道。细长的带状 GNPs 半缠绕在陶瓷基体上并相互连接,形成了 GNPs 网络结构,并且与基体有着良好的化学相容性。相比于纯相 B_4C 陶瓷,其弯曲强度提高了约 68%,断裂韧性提高了 169%。

Ojalvo 等^[71]采用基于三个连续步骤的还原氧化石墨烯(rGO)随机取向近净形制造工艺:首先,制备了适合于湿法成型的多组分浆料(B_4C 为主要组分, rGO 为增韧增强剂, Ti-Al 为烧结助剂);然后,通过滑动铸造结合冷等静压工艺制备无宏观缺陷的具有一定形状和强度的陶瓷生坯,如图 6 所示;最后,结合无压放电等离子体烧结(PSPS)对陶瓷生坯进行超快、节能的致密化,避免了 rGO 长时间高温下的石墨化。随着烧结温度由 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $2100\text{ }^\circ\text{C}$,制备得到的各向同性超硬增韧 B_4C /rGO 复合陶瓷硬度由 8 GPa 呈指数增长至 30.5 GPa,断裂韧性达到 $3.9\text{ MPa }m^{1/2}$ 。

Hu 等^[72]发现将 SiC 与 rGO 复合加入 B_4C 中,并在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 、50 MPa 下保温 5 min,当添加 15 wt.% SiC、5 wt.% rGO 时,复合陶瓷的弯曲

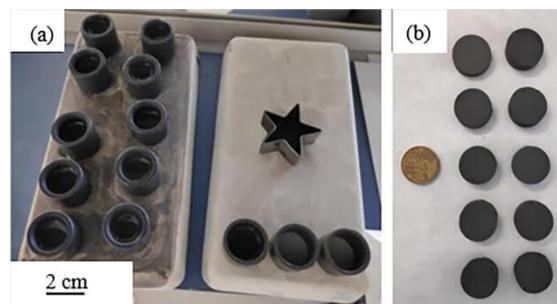


图 6 通过滑动铸造制备的一些压坯的光学照片,拍摄于(a)在模具内干燥时和(b)干燥后^[71]

Fig. 6 Photographs of representative compacts prepared by slip casting^[71]: (a) drying within the moulds and (b) dried samples

强度 $((545.25 \pm 23)$ MPa) 和断裂韧性 $((5.72 \pm 0.13)$ MPa $m^{1/2}$) 均达到最佳值。rGO- B_4C 和 rGO-SiC 的晶界清晰而狭窄, B_4C -SiC 界面半共格,界面相容性强。SiC 和 B_4C 的孪晶结构导致的裂纹偏转及 rGO 的桥接和拔出作用共同提高了复合材料的断裂韧性,并且 B_4C 晶粒的生长被 SiC 与 rGO 共同阻碍进而得到细化。

7 金属相增强 B_4C 陶瓷

对于复合材料,通过外力作用,所载荷通过界面传递至增强相。若界面结合过于脆弱,基体/增强相界面可能在有效应力发生传递之前便失效,无法起到强化作用。两相间界面的牢固性是评价碳化硼复合材料服役时使用效能的重要条件^[73-76]。陶瓷—金属复合材料界面研究中的主要问题是体系的润湿性与界面反应,适当的润湿性导致均匀分布,导致载荷从基体传递到增强体而不会失效^[73]。

7.1 Al 增强 B_4C 陶瓷

按照与 B_4C 反应能力的大小,金属(合金)元素可分为 Si、Ti、Al、Fe、Ni 等活性元素和 Cu、Ag、Sn 或 Au 等非活性元素。而 Si、Ti 等元素可与 B_4C 反应生成稳定的碳化物、硼化物以增强陶瓷强度、韧性。对金属 Al 而言,其可与 C、B 反应形成 Al-B-C 化合物,其中,易水化的脆性 Al_4C_3 危害性最大。 Al_4C_3 相在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时开始形成,而当温度高于 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其生成量迅速增加^[74]。陶瓷—金属体系的界面作用很大程度上取决于两者间的润湿性,在润湿过程中,表面粗糙更有利于液相展开。而陶瓷在液态金属作用下的润湿性又取决于界面处的化学相互作用。Mirsalehi 等^[75]

认为硼化物一般是在合金区内或在 B_4C 基体的表面产生的,而碳化物只能在界面和基体内部形成。

碳化硼与空气中氧气的亲和性很强,一方面,高温下 B_4C 颗粒与熔融态金属间隙中的气体能够与增强相发生化学反应,降低材料内部孔隙率;另一方面, B_4C 颗粒表面的 B_2O_3 层以液相形式存在,金属 Al 表面的 Al_2O_3 薄膜通过液相反应生成 B_2O_3 Al_2O_3 ,能够有效改善界面的润湿性。

方园^[76]在研究 B_4C 作为电子封装基片材料的可行性研究中,通过有机泡沫浸渍工艺制备出 B_4C 网眼多孔陶瓷,借助其大孔径、高通孔率的优势作为复合陶瓷的预制体。将 B_4C -AlN 多孔基体熔渗于液态金属 Al 中,当温度超过 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时,Al 会与其表面的 Al_2O_3 薄膜反应生成气体逸出,使 Al 液与陶瓷直接接触得到润湿,让基体内孔隙被熔融 Al 充分填充,冷却下来就得到致密 B_4C -AlN/Al 复合材料。

对于 B_4C -Al 熔渗体系,活性元素 Si 和 Ti 的加入,均能够改善体系的润湿性。翁哲^[77]通过溶胶—凝胶法对 B_4C 多孔坯体孔隙表面涂覆 TiO_2 ,其在高温下原位反应生成 TiB_2 膜层,有效地促进了 B_4C 对 Al 的润湿,通过预烧热处理该膜层可以改变坯体的微观形貌,增大孔径的同时减小了孔隙表面积,在抑制界面反应的同时有利于熔渗的进行。

7.2 Cu/Ni 增强 B_4C 陶瓷

非活性金属对 B_4C 润湿有限, Cu、Au、Ag、Sn 与 B_4C 基板的润湿角数值均处在 $130\text{ }^\circ\sim 140\text{ }^\circ$ 之间。王波等^[78]通过非均相沉淀法制备了 Cu/Ni 增韧 B_4C 基陶瓷—金属复合材料,结果表明, Cu、Ni 纳米粒子能够包覆在 B_4C 粉体表面,并且降低了 B_4C 陶瓷的烧结温度,但陶瓷的致密性以及金属和陶瓷的润湿性还不够理想。将 B_4C 颗粒经过 $SnCl_2$ 敏化处理后,在其表面生成了大量的 SnO_2 纳米粒子,这些纳米粒子具有较高的比表面能,是 Cu、Ni 金属粒子非均相沉淀过程中理想的成核位置,因而形成了 Cu/Ni 金属粉体对 B_4C 颗粒良好的包覆。

7.3 高熵合金(HEAs)增强 B_4C 陶瓷

高熵合金(HEAs)有多种主元素,原子百分比在 $5\%\sim 35\%$ 之间,原子半径略有不同。高熵效应、缓慢扩散效应、严重的晶格畸变效应和混合效应是四个核心效应。这些效应赋予了 HEAs 高硬度、高断裂韧性^[79]。Zhang 等^[80]报道了 HEA 对 B_4C 可烧结性的促进作用。HEA 添加剂对 B_4C 有良好

的润湿性,能有效降低孔隙率。HEA 元素 Co、Cr、Fe 和 Mn 在晶界处合金化良好且分布均匀,促进了 SPS 过程中的电流传输。Zhang 等^[80]还提出在低电流密度阶段,致密化是位错—滑移—控制机制,对于高电流密度阶段,致密化是原子—扩散—控制蠕变变形机制,电流可以通过降低表面活化能来影响致密化过程。

8 结语与展望

通过引入第二相(外加或原位生成)与 B_4C 发展复合结构,充分利用两者优势,能最大程度实现碳化硼基陶瓷的增强、增韧。稀土化合物、SiC、过渡金属硼化物、碳纳米管、石墨烯以及金属相以丰富多样的引入方式,在晶粒细化、位错吸能、弥散强化、晶须增韧、层状结构形成包括界面润湿性改善等多尺度、多维度上实现碳化硼基陶瓷的强韧化。 TiB_2 /SiC 复合增强 B_4C 是相对最优的组合,其加强了穿晶、沿晶断裂混合的作用机制,同时二者本身的互锁、连接作用也实现了进一步增韧。基于 B_4C 与各种增强相的组合,为碳化硼基陶瓷微结构设计提供了新思路。

碳化硼基陶瓷复合材料在实现补强增韧的同时,过多引入液相烧结助剂由于其本征脆性限制,过多添加会导致玻璃相增多;单一烧结工艺如无压烧结、热压烧结由于烧结温度高、保温时间长,会导致晶粒异常长大,均会恶化材料性能。因此,未来实现 B_4C 基陶瓷强韧化的研究方向主要集中在以下四个方面:

(1) 通过更多元化的材料体系设计、复合,充分发挥不同物相之间的优势,起到互相弥合、补充的作用,在保留 B_4C 特性的同时,实现其致密性、韧性短板的补充以及进一步增强。

(2) 改进烧结助剂引入方式和配比,对于稀土氧化物、金属单质、过渡金属硼化物、碳纳米管、石墨烯等第二相的引入均有大量研究支撑。其均有独有的最优添加量,如稀土氧化物添加量一般在 $10\text{ wt.}\%$ 以下主要是由于其相对原子质量大容易破坏 B_4C 的轻质特性,同时过多引入的烧结助剂与 B_4C 反应生成的 CO 分压过大,容易形成无法消除的孔隙同时提高增强相的生成温度;碳纳米管与石墨烯添加量过多则会造成其难以均匀分散并大量团聚,起不到细化 B_4C 晶粒以及裂纹偏转的作用,反而恶化材料性能;金属单质添加量过少会导致增强相形成较少,增韧效果有限,

添加量过多会导致 B_4C 基陶瓷硬度急剧下降, 本末倒置; 而 SiC 、过渡金属硼化物的含量可以适当偏高(10 wt.% ~ 20 wt.%), 因为其与 B_4C 有着较为相似的特性如高熔点、高硬度, 并且与之有着良好的化学相容性与界面结合, 因而是 B_4C 最普遍的增强相。

(3) B_4C 的烧结工艺普遍为添加烧结助剂或加压烧结, 然而当前已有大量研究集中于多种烧结工艺与步骤同时使用以优化其烧结特性, 如微波烧结辅助 SPS、常压烧结制备复合粉体后经 SPS 或热压烧结, 以及梯度层状材料的制备, 以克服单一烧结工艺的弊端, 如第一步制备的活化的 B_4C 纳米复合粉体, 形成导电涂层, 在第二步的 SPS 烧结过程中起到加强物质运输, 活化烧结粉体的作用。同时, 在原位反应烧结结合 SPS 或热压时, 设计的反应在高度放热的情况下, 能够起到自蔓延的效果, 在粉体颗粒间释放大热量促进反应进行, 其实际温度会高于烧结温度, 进而促进反应进行。

(4) 当前对于 B_4C 基陶瓷的增强、增韧手段主要集中于引入的硬质相或韧性相的弥散强化, 其会对 B_4C 晶粒生长起到钉扎作用达到细晶强化的目的, 并且借助其对裂纹扩展的消耗作用, 以消除应力集中。同时, 其与 B_4C 基体间的高强度结合, 使得增强相断裂、拔出都需要消耗大量的断裂功, 通常表现为穿晶与沿晶断裂混合的模式。最新的研究表明, 单相的引入难以满足性能的进一步提升, 因而目前关于双相甚至多相引入至 B_4C 基体, 协同改善复合陶瓷性能的探索是当下重要的研究方向。

参考文献:

- [1] 龙亮, 刘炳刚, 罗昊, 等. 碳化硼的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(Z1): 184-190.
LONG L, LIU B G, LUO H, et al. Materials Reports, 2019, 33(Z1): 184-190.
- [2] 种小川, 肖国庆, 丁冬海, 等. 碳化硼粉体合成方法的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 2524-2531.
CHONG X H, XIAO G Q, DING D H, et al. Materials Reports, 2019, 33(8): 2524-2531.
- [3] 聂丹, 王帅, 邢鹏飞, 等. 碳化硼陶瓷的制备工艺及其应用现状[J]. 铁合金, 2019, 50(3): 39-45.
NIE D, WANG S, XING P F, et al. Ferro-Alloys, 2019, 50(3): 39-45.
- [4] 郭在在, 曹剑武, 燕东明, 等. 碳化硼陶瓷粉体制备研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2017, 38(12): 278-280.
GUO Z Z, CAO J W, YAN D M, et al. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2017, 38(12): 278-280.
- [5] 杨亮亮, 谢志鹏, 刘维良, 等. 碳化硼陶瓷的烧结与应用新进展[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(1): 1-8.
YANG L L, XIE Z P, LIU W L, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(1): 1-8.
- [6] DING D H, CHONG X C, XIAO G Q, et al. Combustion synthesis of $B_4C/Al_2O_3/C$ composite powders and their effects on properties of low carbon MgO-C refractories [J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 16433-16441.
- [7] 刘东亮, 金永中, 邓建国. 超高温陶瓷材料的抗氧化性[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 151-157.
LIU D L, JIN Y Z, DENG J G. Journal of Ceramics, 2010, 31(1): 151-157.
- [8] GHASALI E, ALIZADEH M, EBADZADEH T. Mechanical and microstructure comparison between microwave and spark plasma sintering of Al- B_4C composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 655: 93-98.
- [9] ZHANG W K, GAO L Z, LEI Y, et al. TiAl/ B_4C composite fabricated by high energy ball milling and hot press sintering processes and its mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(27/28): 7436-7441.
- [10] SUN J L, LIU C X, WANG R G. Low pressure hot pressing of B_4C matrix ceramic composites improved by Al_2O_3 and TiC additives [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 519(1/2): 27-31.
- [11] 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]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41: 270-275.
- [12] HUANG S G, VANMEENSEL K, MALEK O J A, et al. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B_4C-TiB_2 composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3): 1302-1309.
- [13] 王吉林. B、C、N 体系二元纳米材料的热还原法合成、表征与形貌控制研究[D]. 武汉理工大学, 2014.
- [14] LI X G, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide [J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4359-4366.
- [15] 史秀梅, 崔红, 曹剑武, 等. Al_2O_3/Y_2O_3 复合助剂对常压烧结 B_4C 陶瓷性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(1): 62-66.

- SHI X M, CUI H, CAO J W, et al. Ordnance Material Science and Engineering, 2017, 40(1): 62–66.
- [16] LYU X X, ZHAO Z Y, SUN H L, et al. Influence of Y_2O_3 contents on sintering and mechanical properties of $B_4C-Al_2O_3$ multiphase ceramic composites [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 11687–11701.
- [17] 穆柏春, 唐立丹, 张辉, 等. 稀土氧化物对碳化硼陶瓷性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(3): 187–191, 195.
- MU B C, TANG L D, ZHANG H, et al. Powder Metallurgy Technology, 2008, 26(3): 187–191, 195.
- [18] YANG M S, ZHUANG Y X, XING P F. High-performance B_4C-LaB_6 composite ceramics fabricated via hot-pressing sintering with La_2O_3 as sintering additive [J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 32675–32684.
- [19] LI H Q, ZHUANG Y X, XING P F, et al. Structure and mechanical properties of hot-pressed B_4C-NdB_6 composites [J]. Ceramics International, 2022, 48(1): 285–294.
- [20] YANG M S, WANG L J, LI H Q, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C matrix composites prepared via hot-pressing sintering with Pr_6O_{11} as additive [J]. Ceramics International, 2022, 48(6): 7897–7904.
- [21] REHMAN S S, JI W, KHAN S A, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C based ceramics with Fe_3Al as sintering aid by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10): 2169–2175.
- [22] YE F, HOU Z P, ZHANG H J, et al. Densification and mechanical properties of spark plasma sintered B_4C with Si as a sintering aid [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(10): 2956–2959.
- [23] SO S M, CHOI W K, KIM K H, et al. Mechanical properties of B_4C-SiC composites fabricated by hot-press sintering [J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 9575–9581.
- [24] SAHIN F C, APAK B, AKIN I, et al. Spark plasma sintering of B_4C-SiC composites [J]. Solid State Sciences, 2012, 14(11/12): 1660–1663.
- [25] REHMAN S S, JI W, KHAN S A, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid [J]. Ceramics International, 2015, 41(1, Part B): 1903–1906.
- [26] DU X W, WANG Y, ZHANG Z X, et al. Effects of silicon addition on the microstructure and properties of B_4C-SiC composite prepared with polycarbosilane-coated B_4C powder [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 636: 133–137.
- [27] ZHANG M, ZHANG W K, ZHANG Y J, et al. Fabrication, microstructure and mechanical behavior of SiC_w-B_4C-Si composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 552: 410–414.
- [28] 张翠萍. 反应烧结碳化硼复合材料显微组织和力学性能的研究[D]. 东北大学, 2014.
- [29] 侯永改, 张国锋, 李文凤. SiC 耐磨材料制备的研究进展[J]. 耐火材料, 2010, 44(3): 223–227.
- HOU Y G, ZHANG G F, LI W F. Refractories, 2010, 44(3): 223–227.
- [30] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in $B_xC-SiC-Si$ infiltrated composites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(9): 2875–2879.
- [31] HAYUN S, WEIZMANN A, DARIEL M P, et al. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 1007–1014.
- [32] HAYUN S, PARIS V, DARIEL M P, et al. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(16): 3395–3400.
- [33] HAYUN S, DILMAN H, DARIEL M P, et al. The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(2–3): 490–495.
- [34] 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 Y X, LI Z M, SUN H B, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(4): 481–485.
- [35] SOLODKYI I, BOGOMOL I, LOBODA P, et al. Floating zone partial re-melting of B_4C infiltrated with molten Si [J]. Ceramics International, 2017, 43(17): 14718–14725.
- [36] LIU Y Y, LI Z Q, PENG Y S, et al. Effect of sintering temperature and TiB_2 content on the grain size of B_4C-TiB_2 composites [J]. Materials Today Communications, 2020, 23: 100875.
- [37] MONTEVERDE F, GROHSMeyer R J, STANFIELD A D, et al. Densification behavior of ZrB_2-MoSi_2 ceramics: The formation and evolution of core-shell solid solution structures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 950–961.
- [38] SILVESTRONI L, FAILLA S, GILLI N, et al. Disclosing small scale length properties in core-shell

- structured B_4C - TiB_2 composites [J]. *Materials and Design*, 2021, 197: 109204.
- [39] GORLE R, K V, BAKSHI S R. Reactive spark plasma sintering of B_4C composite at low temperature using mechanically milled B_4C -Ti-B mixtures [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 26134–26143.
- [40] GUO W C, WANG A Y, HE Q L, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C - TiB_2 ceramic composites prepared via a two-step method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(14): 6952–6961.
- [41] XU H Y, QI Q, JI W, et al. In-situ synthesis and low-temperature fabrication of B_4C / TiB_2 -based multilayer graded composites with B_4C and Ti-Al intermetallics mixtures through transient liquid phase sintering [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 24384–24392.
- [42] WANG B, CAI D L, XUE C Y, et al. Preparation and mechanical properties of laminated B_4C - TiB_2 /BN ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 31214–31221.
- [43] ZHANG L, REN X P, LI J K, et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered SiC- B_4C gradient ceramics with Al additive [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30844–30851.
- [44] KHAJEHZADEH 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]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 26970–26984.
- [45] LIU G Q, CHEN S X, ZHAO Y W, et al. Effect of Ti and its compounds on the mechanical properties and microstructure of B_4C ceramics fabricated via pressureless sintering [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(10, Part A): 13756–13761.
- [46] WANG S, XING P F, GAO S B, et al. Effect of in-situ formed CrB_2 on pressureless sintering of B_4C [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20367–20374.
- [47] MNATSAKANYAN R, DAVTYAN D, MINASYAN T, et al. Superhard B_4C - ReB_2 composite by SPS of microwave synthesized nanopowders [J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129163.
- [48] OJALVO C, ZAMORA V, MORENO R, et al. Transient liquid-phase assisted spark-plasma sintering and dry sliding wear of B_4C ceramics fabricated from B_4C nanopowders [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(3): 1869–1877.
- [49] ZHANG Z X, XU C J, DU X W, et al. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB_2 -SiC composites fabricated with the B_4C -TiC-Si system by reactive hot pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 26–30.
- [50] ZHANG X R, ZHANG Z X, LIU Y M, et al. High-performance B_4C - TiB_2 -SiC composites with tuneable properties fabricated by reactive hot pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(10): 2995–3002.
- [51] OJALVO C, MORENO R, GUIBERTEAU F, et al. Manufacturing B_4C parts with Ti-Al intermetallics by aqueous colloidal processing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(2): 226–233.
- [52] 于国强. B_4C 粉末的合成及 B_4C 基复相陶瓷的制备与性能研究[D]. 景德镇陶瓷大学, 2012.
- [53] WANG Y, LIU Q, ZHANG B, et al. Microstructure and mechanical behaviour of transient liquid phase spark plasma sintered B_4C -SiC- TiB_2 composites from a B_4C -TiSi₂ system [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(8): 10665–10671.
- [54] ZHANG Z X, XU C J, DU X W, et al. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB_2 -SiC composites fabricated with the B_4C -TiC-Si system by reactive hot pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 26–30.
- [55] LIU L M, YE F, ZHANG Z G, et al. Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 529: 479–484.
- [56] LIU H, LIU L M, YE F, et al. Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(13): 3617–3625.
- [57] LIU G, ZHANG G J, JIANG F, et al. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 344–350.
- [58] SHU S L, QIU F, LIN Y Y, et al. Effect of B_4C size on the fabrication and compression properties of in situ TiB_2 - Ti_2AlC /TiAl composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 88–91.
- [59] YUE X Y, GUO G H, HUO M D, et al. Microstructure and mechanical properties of bilayer B_4C /Si- B_4C composite [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102124.
- [60] WANG Z Q, ZHONG Z H, SUN B W, et al. Beneficial effects of B_4C addition on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramic joints

- diffusion bonded with Ti_3SiC_2 [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 742: 169–178.
- [61] SONG Q, ZHANG Z H, HU Z Y, et al. Microstructure and mechanical properties of super-hard B_4C ceramic fabricated by spark plasma sintering with $(\text{Ti}_3\text{SiC}_2+\text{Si})$ as sintering aid [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7, Part A): 8790–8797.
- [62] OJALVO C, GUIBERTEAU F, ORTIZ A L. Fabricating toughened super-hard B_4C composites at lower temperature by transient liquid-phase assisted spark plasma sintering with MoSi_2 additives [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(9): 2862–2873.
- [63] WANG S, GAO S B, XING P F, et al. Pressureless liquid-phase sintering of B_4C with MoSi_2 as a sintering aid [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 13502–13508.
- [64] CHEN H, ZENG F H, LI W J, et al. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma reaction sintered $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-B}_4\text{C}$ ceramics from $\text{B}_4\text{C-Zr}$ system [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 12122–12129.
- [65] WANG S, DENG Y Y, YANG M S, et al. Microstructure and mechanical property of $\text{B}_4\text{C-SiC-CrB}_2$ composites fabricated via reactive hot pressing [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(18, Part A): 29261–29270.
- [66] YAVAS B, SAHIN F, YUCELO, et al. Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B_4C ceramics [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8936–8944.
- [67] BAHAMIRIAN M, ALIPOUR F, GOLENI R B, et al. Role of carbon nanotubes on mechanical properties of $\text{SiC-B}_4\text{C-Ni}$ hybrid composites fabricated by reactive spark plasma sintering [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25221–25228.
- [68] YIN Z B, YUAN J T, CHEN M D, et al. Mechanical property and ballistic resistance of graphene platelets/ B_4C ceramic armor prepared by spark plasma sintering [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17, Part B): 23781–23787.
- [69] WANG Q Z, RAMÍREZ C, WATTS C S, et al. Fracture, fatigue, and sliding-wear behavior of nanocomposites of alumina and reduced graphene-oxide [J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 29–39.
- [70] WANG A Y, HU L X, GUO W C, et al. Synergistic effects of TiB_2 and graphene nanoplatelets on the mechanical and electrical properties of B_4C ceramic [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(3): 869–876.
- [71] OJALVO C, MORENO R, GUIBERTEAU F, et al. Pressureless ultrafast sintering of near-net-shaped superhard isotropic $\text{B}_4\text{C/rGO}$ composites with Ti-Al additives [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 4354–4360.
- [72] HU L X, WANG A Y, TIAN T, et al. Effects of SiC on the microstructures and mechanical properties of $\text{B}_4\text{C-SiC-rGO}$ composites prepared using spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1282–1291.
- [73] BEHNAMIAN Y, SERATE D, AGHAIE E, et al. Tribological behavior of ZK60 magnesium matrix composite reinforced by hybrid MWCNTs/ B_4C prepared by stir casting method [J]. *Tribology International*, 2022, 165: 107299.
- [74] AIZENSHTEIN M, FROUMIN N, DARIEL M P, et al. Wetting and interface interactions in the $\text{B}_4\text{C/Al-Me}$ (Me=Cu, Sn) systems [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 474(1/2): 214–217.
- [75] MIRSALEHI S E, HADIAN A M. Study of interface interactions in $\text{B}_4\text{C/Ni-Cr-Si}$ system [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(2): 628–634.
- [76] 方园. B_4C 陶瓷复合材料及其精细加工研究[D]. 华中科技大学, 2008.
- [77] 翁哲. 多元复合碳化硼基金属陶瓷的制备及表征[D]. 华中科技大学, 2008.
- [78] 王波, 沈丹阳, 黄翔, 等. Cu/Ni 增韧 B_4C 基复合材料制备技术[J]. *材料科学*, 2012, 2(1): 22–27.
- WANG B, SHEN D Y, HUANG X, et al. *Material Sciences*, 2012, 2(1): 22–27.
- [79] OCAK B C, GOLLER G. Investigation the effect of FeNiCoCrMo HEA addition on properties of B_4C ceramic prepared by spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6290–6301.
- [80] ZHANG M, YUAN T C, DENG S H, et al. Novel approach of the evaluation of electric current density during the spark plasma sintering: Effect on the densification mechanisms of B_4C -based ceramics [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 102: 105703.