

# B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 陶瓷复合材料的力学性能和微观结构

Microstructure and Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo Ceramic Composites

孙军龙, 邓建新, 刘长霞

( 山东大学 机械工程学院, 济南 250061)

SUN Jun-long, DENG Jian-xin, LIU Chang-xia

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用热压法制备了 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 陶瓷复合材料, 分析了烧结工艺和 TiC 含量对 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 陶瓷复合材料力学性能和显微结构的影响。当烧结参数为 1900℃, 45min, 35MPa 时, 85.3% (质量分数, 下同) B<sub>4</sub>C/ 10% TiC/ 4.7% Mo 陶瓷复合材料的抗弯强度、韧性、硬度和相对密度分别为 705MPa, 3.82MPa·m<sup>1/2</sup>, 20.6GPa, 98.2%。添加的 TiC 在烧结过程中与 B<sub>4</sub>C 发生化学反应生成了 TiB<sub>2</sub>, 利用生成的 TiB<sub>2</sub> 与添加的 Mo 协同增韧补强 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 陶瓷复合材料。

关键词: B<sub>4</sub>C; TiC; Mo; 陶瓷复合材料; 微观结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0042-05

**Abstract:** B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo ceramic composites were fabricated by hot pressing with TiC and Mo as toughening phases. The influence of preparing parameters and the content of TiC on microstructure and mechanical properties of the composites was analyzed. The bending strength, toughness, hardness and relative density of the composite prepared by the optimized process of 1900℃ under 35MPa for 45min were 705MPa, 3.82MPa·m<sup>1/2</sup>, 20.6GPa, 98.2%, respectively. B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo ceramic composites were toughened and strengthened by the combination of Mo and TiB<sub>2</sub> formed by the reaction between TiC and B<sub>4</sub>C, which was attributed to mechanical properties of the composite.

**Key words:** B<sub>4</sub>C; TiC; Mo; ceramic composite; microstructure

碳化硼陶瓷硬度超过 30GPa, 仅次于金刚石和立方氮化硼, 是一种有希望广泛应用于高硬度、高抗磨损性场合的材料。有学者利用 B<sub>4</sub>C 基陶瓷复合材料制造喷嘴, 取得了不错的效果<sup>[1,2]</sup>。碳化硼陶瓷还具有良好的中子吸收能力, 是核工业中理想的防护材料<sup>[3]</sup>。但是, 碳化硼陶瓷烧结温度极高, 用热压法制备完全致密化的纯 B<sub>4</sub>C, 温度超过 2300℃; 而且, 其断裂韧性和抗弯强度很低; 这些缺点限制碳化硼陶瓷的推广应用。

已有很多研究集中于提高碳化硼陶瓷的韧性和抗弯强度。SIGL L S 等<sup>[4]</sup>将 TiC 加入 B<sub>4</sub>C 中取得明显的增韧补强效果; 高韧性的 Mo 加入陶瓷后能提高陶瓷的力学性能, 因此, KUSTAS F 等<sup>[5]</sup>应用 Mo 增韧 B<sub>4</sub>C 使得 B<sub>4</sub>C 基陶瓷材料的断裂韧性得到很大程度的提高。然而, Mo 和 TiC 两种颗粒共同添加到 B<sub>4</sub>C 基体中的研究则报道较少。本工作同时采用了 Mo 和 TiC 两种增韧剂进行协同增韧 B<sub>4</sub>C, 研究了 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo(简称 BT) 复合材料的力学性能和显微结构。

## 1 实验

将 B<sub>4</sub>C, TiC, Mo 粉末用湿法球磨混合均匀, 烘干、100 目过筛, 然后将混合粉末装入石墨模具中, 在氮气保护的热压炉中烧结。各试样的成分及编号列于表 1, 烧结温度为 1800~ 1950℃, 其压力为 30~ 35MPa, 保温时间为 15~ 60min。在陶瓷复合材料中, B<sub>4</sub>C 与 Mo 的比例基本保持不变, 均为 19: 1。

表 1 试样的成分(质量分数/ %)

Table 1 The compositions of samples (mass fraction/ %)			
Sample	B <sub>4</sub> C	TiC	Mo
BT 1	90	5	5
BT 2	85.3	10	4.7
BT 3	80.5	15	4.5
BT 4	76	20	4

试样经切割和研磨制成 4mm× 3mm× 30mm 的标准尺寸, 用三点弯曲法测定材料的抗弯强度, 跨距为

20mm, 加载速率为 0.5mm/ min。用 Vickers 硬度计测定材料的显微硬度; 用压痕法测量材料的断裂韧性。用排水法测量试样的密度。用日本产 HITACHI-570 扫描电镜分析复合材料的断口形貌和显微结构, 用 X 射线分析仪(XRD) 分析试样成分的变化。

2 结果和讨论

2.1 TiC 含量对抗弯强度和硬度的影响

图 1a, b 分别为烧结温度 1900℃, 压力 35MPa, 保

温 45min 时 TiC 含量对 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 陶瓷复合材料抗弯强度和韧性的影响。从图 1 可见, 当 TiC 含量从 5%( 质量分数, 下同) 上升到 10% 时, 复合材料的抗弯强度与韧性从 560.5MPa, 3.38MPa·m<sup>1/2</sup> 增加到 705MPa, 3.82MPa·m<sup>1/2</sup>; 在 TiC 含量从 10% 上升到 20% 过程中, 复合材料的抗弯强度和韧性降低至 535MPa, 3.7MPa·m<sup>1/2</sup>。由此可得, 当 TiC 含量为 10% 时, 复合材料具有较好的抗弯强度和韧性。

2.2 烧结工艺的影响

图2显示保温时间45min, 压力35MPa时, BT 2

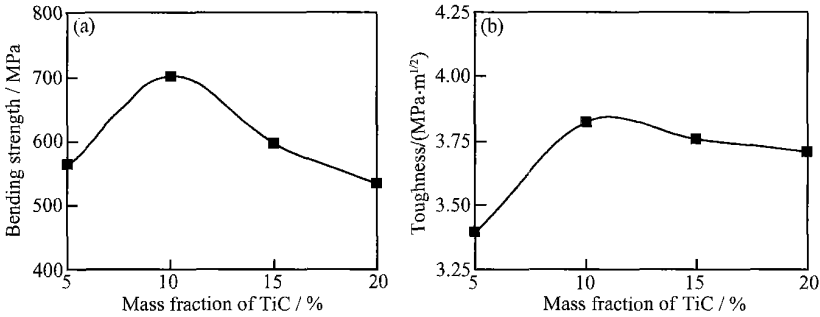


图 1 TiC 含量与抗弯强度、韧性之间的关系 (a) 抗弯强度; (b) 韧性

Fig. 1 The effect of the content of TiC on bending strength and toughness (a) bending strength; (b) toughness

陶瓷复合材料的抗弯强度、硬度、相对密度和韧性随烧结温度变化的趋势。当烧结温度从 1800℃ 增至 1900℃ 过程中, 抗弯强度从 590MPa 增至 705MPa; 当

烧结温度从 1900℃ 增至 1950℃ 过程中, 抗弯强度从 705MPa 降至 620MPa。硬度、相对密度、韧性都随烧结温度升高而提高: 当烧结温度从 1800℃ 增至 1950℃

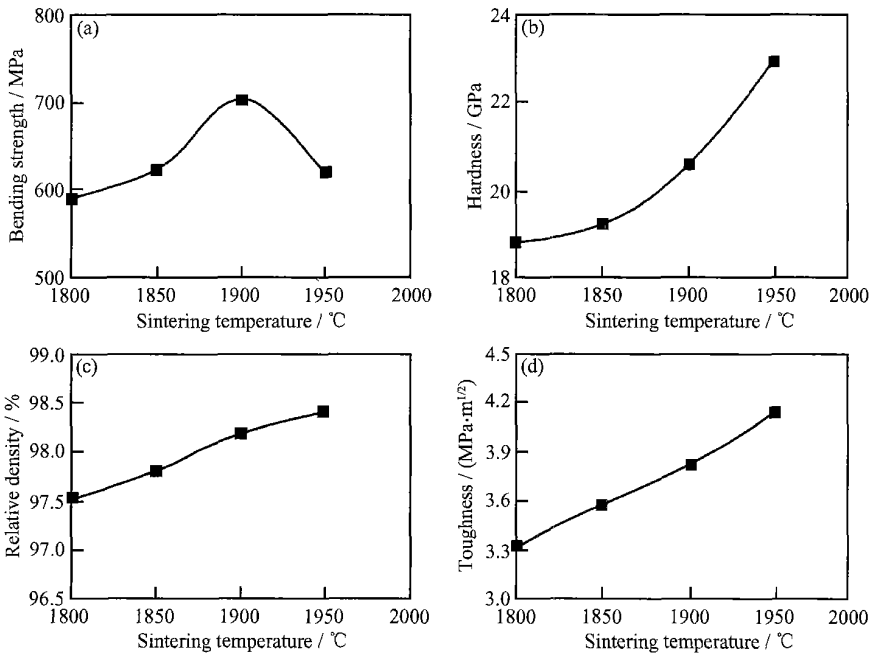


图 2 烧结温度对 BT2 陶瓷复合材料抗弯强度、硬度、相对密度和韧性的影响 (a) 抗弯强度; (b) 硬度; (c) 相对密度; (d) 韧性

Fig. 2 The effect of sintering temperature on the bending strength, hardness, relative density and toughness of BT2

(a) bending strength; (b) hardness; (c) relative density; (d) toughness

过程中, 硬度从 18.8 GPa 增至 23 GPa; 相对密度从 97.5% 提高至 98.4%; 韧性从  $3.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  升高至  $4.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。综上所述, 试样 BT2 在 1900 °C, 保温 45 min, 压力 35 MPa 时, 其抗弯强度、硬度、韧性和相对密度较高, 分别为 705 MPa, 20.6 GPa,  $3.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 98.2%。

### 2.3 复合材料的 X 射线衍射分析

图 3 是试样 BT2 的 X 射线衍射分析图。图中只有  $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、Mo 相的衍射峰; 并没有出现含量较多  $\text{TiC}$  的衍射峰, 却出现了  $\text{TiB}_2$  的衍射峰; 可见  $\text{B}_4\text{C}$  与  $\text{TiC}$  发生反应生成了  $\text{TiB}_2$ , 具体的反应如下<sup>[6]</sup>:

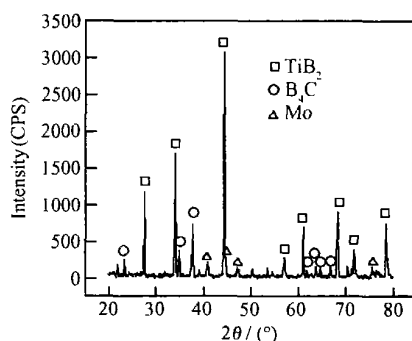
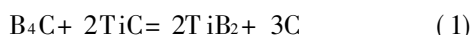


图 3 试样 BT2 的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of BT2 specimen

$\text{B}_4\text{C}$  含量远远超过  $\text{TiC}$  含量, 能够保证  $\text{TiC}$  完全反应。ZHEN YUHUA<sup>[7]</sup> 等认为, 复合材料中的放热反应放出的热量促使大部分气孔消失, 有利于促进陶瓷复合材料的致密化; 反应式(1)是一个放热反应, 它有利于提高 BT 陶瓷复合材料的致密率。反应中同时产生 C, 可以计算出 C 在复合材料中的含量为 3%, C

含量可能低于 XRD 检测范围, 因而在图中也没有出现 C 的衍射峰。SCHWETZ K A 等<sup>[8]</sup> 在实验中发现, 微量 C 的存在有利于复合材料性能的提高: 在烧结开始阶段, 非晶体 C 阻止面-面物质运输机制, 阻止基体晶粒长大; 在烧结后期, C 移到晶界边界处, 抑制晶粒异常长大。但当烧结温度达到 2225~2250 °C 时, 粒子长大得非常快, 此时 C 不能抑制碳化硼晶粒异常长大<sup>[9]</sup>。本实验的烧结温度最高不超过 2000 °C, 因此存在微量 C 能够抑制基体晶粒的异常长大, 改善复合材料的性能。

### 2.4 复合材料的微观结构分析

图 4a, b, c 显示试样 BT2-1950-45, BT2-1900-45, BT2-1850-45 (BT2-1950-45 表示试样 BT2 的烧结温度为 1950 °C, 保温 45 min, 其余标号可依此类推) 表面的微观结构。比较图 4a, b 可见, 试样 BT2-1950-45 的晶粒较大; 根据修正的 Hall-Petch 公式<sup>[10]</sup>, 材料的抗弯强度和晶粒尺寸的关系为:

$$\sigma = K_1 l^{-a} \quad (2)$$

式中:  $\sigma$  为材料的抗弯强度;  $K_1$ ,  $a$  可以视作常数 ( $a > 0$ );  $l$  为材料晶粒尺寸。从式(2)可见, 当晶粒尺寸增加时, 陶瓷材料的抗弯强度下降; 因此试样 BT2-1900-45 的抗弯强度超过试样 BT2-1950-45 的抗弯强度。在陶瓷材料中, 根本无法完全消除气孔, 式(3)表明了气孔率与抗弯强度  $\sigma$  的关系<sup>[11]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bv} \quad (3)$$

式中:  $\sigma_0$  为没有气孔时的抗弯强度;  $b$  是一个常数;  $v$  代表气孔率。式(3)表明复合材料的抗弯强度  $\sigma$  随着气孔率升高而降低。结合图 2c 和图 4b, c 可见, 试样 BT-1850-45 的气孔率高于试样 BT-1900-45 的气孔率, 试样 BT-1900-45 的抗弯强度高于试样 BT-1850-45。

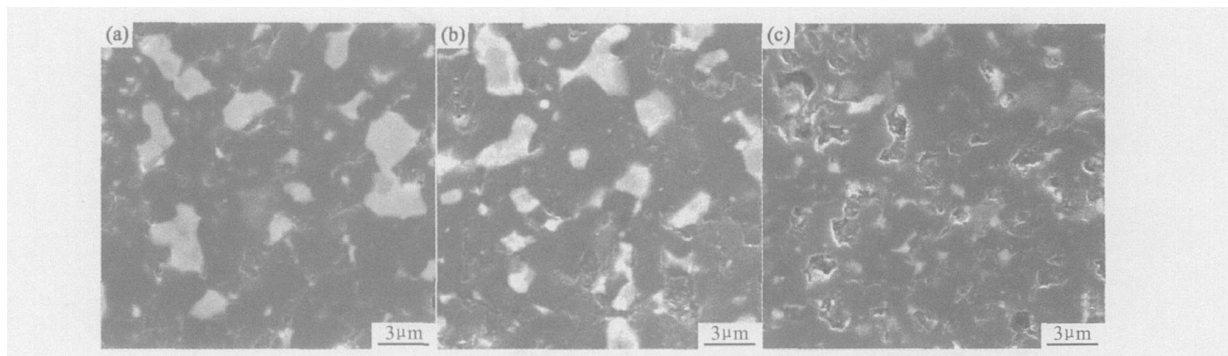


图 4 试样 BT2-1950-45(a), BT2-1900-45(b) 与 BT2-1850-45(c) 的抛光表面 SEM 照片

Fig. 4 The SEM photographs of polished surfaces of BT2-1950-45 specimen(a),

BT2-1900-45 specimen(b) and BT2-1850-45 specimen(c)

纯  $\text{B}_4\text{C}$  的断裂机制完全是穿晶断裂(图 5a), SUZUYA YAMADA 等<sup>[12]</sup> 认为穿晶断裂对  $\text{B}_4\text{C}$  材料意

味着低韧性; 从图 5b 可见, BT 陶瓷复合材料中存在少量的沿晶断裂, 形成穿晶断裂和沿晶断裂相结合的

断裂方式;这种复合断裂模式能够提高 B<sub>4</sub>C 基陶瓷复合材料的韧性<sup>[12]</sup>。LIU NING 等<sup>[13]</sup>认为, Mo 能抑制碳化物相晶粒的长大。原子序数较低其晶粒图片较暗,当原子序数较高时其晶粒图片较亮<sup>[14]</sup>。Mo 的热膨胀系数接近 B<sub>4</sub>C 的热膨胀系数,因而与 B<sub>4</sub>C 结合紧密;从图 5b 中还可可见,较亮部分即 Mo 与 B<sub>4</sub>C 结合致密,没有明显的分层;而且 Mo 环绕在 B<sub>4</sub>C 颗粒周围(B 和 C 的原子序数很低,是图中最暗部分),抑制了 B<sub>4</sub>C 晶粒的异常长大。孙德明<sup>[15]</sup>等在研究中发现,多弥散相的加入不仅限制了基体晶粒的生长,同时弥散相晶粒之间相互抑制生长,使陶瓷材料整体组织细化,并使组织趋向均匀,改善材料性能。因此,Mo 的加入不仅抑制了 B<sub>4</sub>C 晶粒的异常长大;而且,Mo 和 TiB<sub>2</sub> 互相抑制晶粒异常长大;由图 5b 可以看出晶粒平均粒

径为 3~ 4μm,而且晶粒比较均匀。

图 6a, b 分别是裂纹在纯 B<sub>4</sub>C, BT 陶瓷复合材料中扩展的 SEM 照片。从图 6a 中可见,裂纹在纯 B<sub>4</sub>C 材料中扩展时,裂纹路径平直;而裂纹在复合材料中扩展时,裂纹路径较为曲折(图 6b)。在 BT 陶瓷复合材料中,生成的 TiB<sub>2</sub> 的热膨胀系数高于纯 B<sub>4</sub>C 的热膨胀系数。冷却时在复合材料中产生热膨胀失配内应力,在 B<sub>4</sub>C 颗粒周围存在着微裂纹。当裂纹扩展经过微裂纹区域时, TiB<sub>2</sub> 相和基体 B<sub>4</sub>C 之间界面结合较弱,加之径向拉应力,裂纹在扩展过程中沿界面传播,产生裂纹偏转效应,提高材料的韧性<sup>[16]</sup>。而且,当裂纹经过增强相颗粒时,由于增强相的钉扎作用,使得裂纹不得不绕过增强相,有效延长裂纹长度,提高复合材料的断裂能,改善了其韧性。

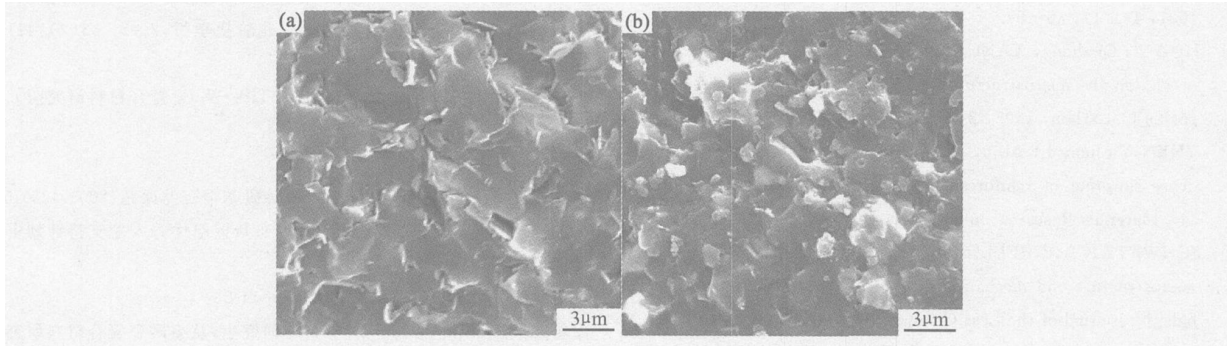


图 5 纯 B<sub>4</sub>C 陶瓷和 BT 陶瓷复合材料的断口 SEM 照片 (a) 纯 B<sub>4</sub>C 陶瓷;(b) BT 陶瓷复合材料

Fig. 5 The SEM photographs of fracture of pure B<sub>4</sub>C and BT ceramic composites

(a) single-phase B<sub>4</sub>C; (b) BT ceramic composites

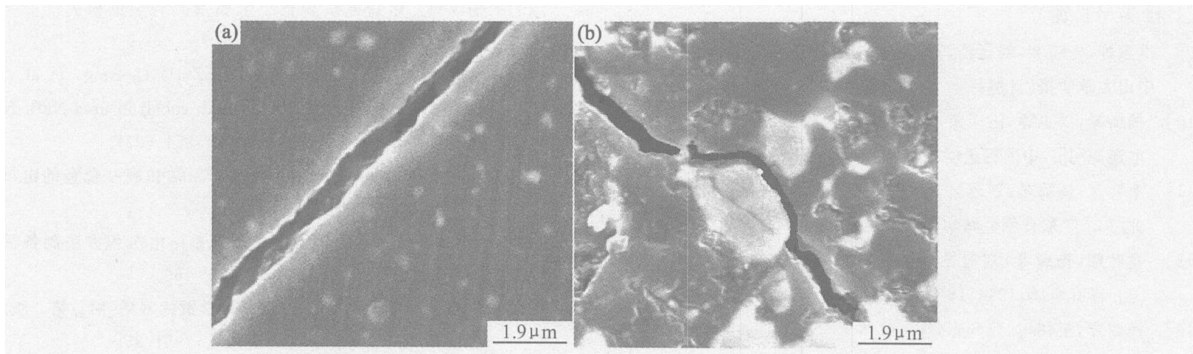


图 6 裂纹在纯 B<sub>4</sub>C 陶瓷和 BT 陶瓷复合材料扩展的 SEM 照片 (a) 纯 B<sub>4</sub>C 陶瓷;(b) BT 陶瓷复合材料

Fig. 6 The SEM photographs of crack propagation in single-phase B<sub>4</sub>C and BT ceramic composites

(a) single-phase B<sub>4</sub>C; (b) BT ceramic composites

3 结论

(1) TiC 含量和烧结参数对 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 复合材料的力学性能具有较大的影响。当 TiC 含量为 10%, 烧结温度 1900℃, 保温 45min, 压力 35MPa 时, 复合材料具有较好的综合性能。

(2) B<sub>4</sub>C 与 TiC 反应生成的 TiB<sub>2</sub>, C 以及添加的 Mo 能抑制晶粒的异常长大, 促进烧结。晶粒细化、气孔率降低、穿晶断裂和沿晶断裂相结合的混合断裂模式是 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 复合材料抗弯强度提高的主要原因; 裂纹偏转和裂纹钉扎是 B<sub>4</sub>C/ TiC/ Mo 复合材料的主要增韧机制。

## 参考文献

- [1] FRANCOIS THEVENOT. Boron carbide—a comprehensive review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6(4): 205–225.
- [2] DENG Jian-xin, ZHOU Jun, FENG Yi-hua, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed  $B_4C/(W, Ti)C$  ceramic composites[J]. Ceramics International, 2002, 28: 425–430.
- [3] ALIZADEH A, TAHERI-NASSAJ E, EHSANI N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(10–11): 3227–3234.
- [4] SIGL L S. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 1521–1529.
- [5] KUSTAS F, MISHRA B, ZHOU J. Wear behavior of  $B_4C-Mo$  co-sputtered wear coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141(1): 48–54.
- [6] HUANG Qi-zhong, YANG Qiao-qin, DU Hai-qing, et al. Effect of TiC on the microstructure and properties of  $G-B_4C-SiC$  composite[J]. Carbon, 1995, 2: 9–13.
- [7] ZHEN Yu-hua, LI Ai-ju, YIN Yan-sheng, et al. Reactive and dense sintering of reinforced-toughened  $B_4C$  matrix composites [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 1615–1625.
- [8] SCHWETZ K A, GRELLNER W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide[J]. Journal of the Less Common Metals, 1981, 82: 37–47.
- [9] KARL A SCJWETZ, LORENZ S SIGL, LOTHAR PFAU. Mechanical properties of injection molded  $B_4C$  ceramics[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 133: 68–76.
- [10] KNUDSEN F P. Dependence of the mechanical properties of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size[J]. J Am Ceram Soc, 1959, 42: 376–387.
- [11] COBLE R L, KINGERY W D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39: 377–385.
- [12] SUZUYA YAMADA, KIYOSHI HIRAO, YUKIHIKO YAMAUCHI, et al.  $B_4C-CrB_2$  composites with improved mechanical properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 561–565.
- [13] LIU Ning, HU Zhen-hua, CUI Kun. Effect of molybdenum element in particle composite material-ceramets [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1994, 23(3): 45–48.
- [14] XU Yidong, LIU Ning, SHI Ming. Effects of Mo addition on microstructure of nano modified cermets[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 5(2): 77–80.
- [15] 孙德明, 刘立红, 鹿晓阳, 等.  $Al_2O_3/Cr_3C_2/(W, Ti)C$  陶瓷材料的力学性能及微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 411–412.
- [16] 唐国宏, 陈昌麟, 张兴华.  $B_4C-TiB_2-W_2B_5$  复合材料研究[J]. 航空学报, 1994, 15(6): 761–764.
- 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20030422015); 山东省自然科学基金项目(Y2004F08); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-040622)
- 收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-11-06
- 作者简介: 孙军龙(1980–), 男, 博士研究生, 从事陶瓷复合材料研究与开发, 联系地址: 山东大学机械工程学院机制博 2004(250061)。
- (上接第 41 页)
- [9] 洪惠婵, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 熔盐电解制取镧镍合金的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1990, 29(2): 129–132.
- [10] 杨绮琴, 洪惠婵, 伍泽荣, 等. 氯化物熔体中铈离子在铁阴极上的电还原[J]. 中国稀土学报, 1989, 7(1): 1–5.
- [11] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中解制取锆钴合金的研究[J]. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 111–115.
- [12] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中电解研制锆镍合金[J]. 稀有金属, 1994, 18(6): 433–436.
- [13] 杨绮琴, 王伟彬, 丘开容, 等. 在  $NaCl-KCl$  和  $KCl$  熔体中钹离子的阴极还原[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1986, 25(3): 114–117.
- [14] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中钆离子在镍电极上的电还原[J]. 中山大学学报, 1993, 332(增刊): 118–121.
- [15] 杨绮琴, 刘冠昆, 苏育志. 钪、铈离子在氯化物熔体中的电还原[J]. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 105–109.
- [16] 杨绮琴, 刘冠昆, 苏育志. 氯化物熔体中钪离子在铁电极上的电还原[J]. 电化学, 1995, 1(1): 42–46.
- [17] 余秋新, 杨绮琴, 刘冠昆. 在氯化物熔体中钪镁共沉积的研究[J]. 稀有金属, 1985, 8(6): 35–39.
- [18] 杨绮琴, 方北龙. 常温熔盐体系[J]. 化学通报, 1993, (5): 14–17.
- [19] 杨绮琴. 熔盐电沉积稀土金属及其合金的研究[J]. 电化学, 1997, 3(2): 117–124.
- [20] YANG Qi-qin, QIU Kai-rong, ZHU De-rong, et al. Electrodeposition of cobalt and rare earth-cobalt in urea- $NaBr-KBr$  melt [J]. Electrochemistry, 1995, 1(3): 274–277.
- [21] 朱德荣, 杨绮琴, 丘开容. 非水体系钪和镧合金的电沉积[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(4): 1–5.
- [22] 龚晓钟, 汤蛟宁, 李均钦. 非水体系中电沉积方法制备稀土金属 La 沉积膜[J]. 2006, 20(2): 161–165.
- [23] 鲍林著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 等. 化学键的本质[M]. 第3版. 陈元柱译校. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 35.
- [24] 王宇, 刘冠昆, 童叶翔. 二甲基亚砷中电沉积钪钴合金的研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 54–57.
- [25] 王宇, 刘冠昆, 何凤荣, 等. 二甲基甲酰胺中钪合金的电沉积[J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 206–209.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371058); 广东省自然科学基金资助项目(04011311; 021286); 深圳市基金资助项目(200450)
- 收稿日期: 2006-06-05; 修订日期: 2006-12-11
- 作者简介: 龚晓钟(1960–), 女, 硕士, 副教授, 主要从事物理化学教学及纳米材料的研究, 联系地址: 深圳市深圳大学化学与化工学院(518060)。