

## 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

夏 乾, 孙是昊, 赵义亮, 张翠萍, 茹红强, 王 伟, 岳新艳

(东北大学 材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

**摘 要:** 本研究探讨了碳化硼原料颗粒尺寸对反应结合碳化硼复合材料相组成、结构与性能的影响。研究表明: 颗粒级配可以使粉体堆积更加密实, 有效提高压制坯体的体积密度, 最终降低复合材料中游离 Si 的含量; 加入粗颗粒可减缓  $B_4C$  与 Si 的反应, 减少 SiC 相的生成; 当原料中粒径为 3.5、14、28、45  $\mu m$  的  $B_4C$  粉体按质量比为 1.5 : 4 : 1.5 : 3 配比时, 所制备的复合材料维氏硬度、抗弯强度、断裂韧性和体积密度分别为  $(29 \pm 5)$  GPa、 $(320 \pm 32)$  MPa、 $(3.9 \pm 0.2)$  MPa·m<sup>1/2</sup> 和 2.51 g/cm<sup>3</sup>。在制备复合材料过程中减缓  $B_4C$  与 Si 反应速度、减少游离 Si 的含量和缩小 Si 区域尺寸是其性能升高的主要原因。

**关 键 词:** 反应结合碳化硼; 熔渗 Si; 颗粒级配; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB333 文献标志码: A

## Effect of Boron Carbide Particle Size Distribution on the Microstructure and Properties of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramic Composites by Silicon Infiltration

XIA Qian, SUN Shihao, ZHAO Yiliang, ZHANG Cuiping, RU Hongqiang, WANG Wei, YUE Xinyan

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Effect of particle size of boron carbide raw material on the phase composition, microstructure and properties of reaction bonded boron carbide composites was investigated. It was found that particle gradation can make the powder packing more compact and effectively improve the volume density of green body, decreasing the content of free Si in the composites. Addition of coarse particles can reduce the reaction between  $B_4C$  and Si, which can generate SiC phase. When the weight ratio of  $B_4C$  powders with different particle sizes (3.5, 14, 28, 45  $\mu m$ ) is 1.5 : 4 : 1.5 : 3, the Vickers hardness, flexure strength, fracture toughness and volume density of the composites are  $(29 \pm 5)$  GPa,  $(320 \pm 32)$  MPa,  $(3.9 \pm 0.2)$  MPa·m<sup>1/2</sup> and 2.51 g/cm<sup>3</sup>, respectively. The retard of reaction between  $B_4C$  and Si, and the decrease of free Si content along with the shrinkage of size of Si zone in the composites, are the main reasons for the

收稿日期: 2021-07-15; 收到修改稿日期: 2021-08-19; 网络出版日期: 2021-09-27

基金项目: 辽宁省自然科学基金(2019-MS-126); 国家自然科学基金(51772048); 装备预先研究项目(41422010905, 41422010903); 国家重点研发计划(2017YFB0310300)

Natural Science Foundation of Liaoning Province (2019-MS-126); National Natural Science Foundation of China (51772048); Equipment Pre Research Project (41422010905, 41422010903); National Key R&D Program of China (2017YFB0310300)

作者简介: 夏 乾(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: 1910177@stu.neu.edu.cn

XIA Qian (1995-), male, PhD candidate. E-mail: 1910177@stu.neu.edu.cn

通信作者: 张翠萍, 讲师. E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn; 茹红强, 教授. E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

ZHANG Cuiping, lecturer. E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn; RU Hongqiang, professor. E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

improvement of the composite mechanical properties.

**Key words:** reaction bonded boron carbide; Si infiltration; particle size distribution; microstructure; mechanical properties

碳化硼(B<sub>4</sub>C)陶瓷以其超高硬度、低密度、耐磨损、耐腐蚀和中子吸收性好等优点而被广泛应用于工业、军工、航空和核能等领域<sup>[1-6]</sup>。但碳化硼的共价键键能高、晶界扩散阻力大,制备高致密度的烧结体十分困难。目前,碳化硼陶瓷材料的烧结方法主要有无压烧结、热压/热等静压烧结和放电等离子烧结<sup>[7-15]</sup>,但这些烧结方法对设备的要求比较高,能耗大,并且难以制备形状复杂的产品。采用反应烧结法制备碳化硼复合材料则具有诸多优点,如烧结温度低、烧结时间短、烧结前后制品无收缩等;但反应烧结法制备的碳化硼复合材料含有大量残余硅,导致材料性能下降。此外,以 B<sub>4</sub>C 细粉为原料,不仅成本较高,并且与 Si 反应严重,导致材料性能下降,限制了该方法的应用与推广,该方面的研究未见更详细的报道。因此,本研究采用颗粒级配的方法,在细 B<sub>4</sub>C 粉体中加入粗颗粒的 B<sub>4</sub>C,形成颗粒级配,研究原料 B<sub>4</sub>C 颗粒级配配方对坯体密度和反应结合碳化硼(RBBC)复合材料的结构与性能的影响,为制备高性能碳化硼复合材料提供理论依据。

## 1 实验方法

### 1.1 制备材料

采用六种不同粒径的 B<sub>4</sub>C 粉体和单质 Si 块为主要原料。六种 B<sub>4</sub>C 粉体的中位粒径分别为 3.5、14、28、45、70 和 120 μm,纯度为 93%。以无水乙醇为介质,采用机械搅拌法制备 12 组不同配方的颗粒级配粉体,具体配方如表 1 所示。以聚乙烯醇水溶液为粘结剂对各组颗粒级配粉体进行造粒,采用 WE-10A 型液压力式万能试验机,在 200 MPa、保压 10 s 的条件下将造粒粉单向压制成坯体。采用自制的石墨真空炉,在 1500 °C、真空度为 200 Pa 的条件下对坯体直接熔渗 Si,保温时间为 30 min,最终制得反应结合碳化硼复合材料。

### 1.2 表征与测试

采用振实密度仪测量颗粒级配粉体的振实密度;采用配有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F)研究复合材料的微观结构;采用 Smartlab(9)型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的相组成;采用 Image Pro Plus 图像分析软件分析复合材料的相含量;采用 401MVD 数显显微维氏硬度计测定材料的维氏硬度(载荷 5 N, 带载停留 10 s);采用

表 1 B<sub>4</sub>C 原料粉体的颗粒级配配方(%, 质量分数)  
Table 1 Ratio of B<sub>4</sub>C raw material powders with different particle size distributions(%, in mass)

Group	Diameter of B <sub>4</sub> C powders ( $D_{50}$ )/μm					
	3.5	14	28	45	70	120
1	100	0	0	0	0	0
2	15	40	15	30	0	0
3	33	25	0	42	0	0
4	26	32	0	42	0	0
5	40	24	0	0	36	0
6	30	28	0	0	36	0
7	33	25	0	0	42	0
8	40	0	18	0	0	42
9	30	0	28	0	0	42
10	19	14	25	0	0	42
11	20	15	0	0	0	65
12	0	0	0	0	0	100

阿基米德排水法测定材料的体积密度和开口气孔率;利用 AG-Xplus 100 kN 型电子万能试验机,分别采用三点弯曲法和单边切口梁法测定材料的抗弯强度和断裂韧性(测量 10 个样品取其平均值)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒级配对粉体振实密度的影响

不同颗粒级配配方 B<sub>4</sub>C 原料粉体的振实密度如图 1 所示。颗粒级配的原料粉体振实密度最低为 1.44 g/cm<sup>3</sup> (第 3 组),最高为 1.68 g/cm<sup>3</sup> (第 11 组),较  $D_{50}=3.5 \mu\text{m}$  的单一粒径粉体(第 1 组),其振实密度分别提高了 33.3%和 55.6%。此结果充分说明颗粒级配可以使粉体堆积更加密实。

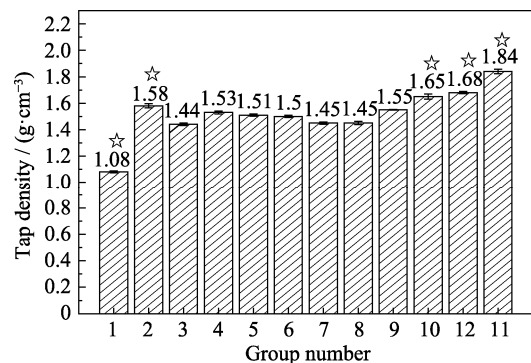


图 1 不同颗粒级配配方 B<sub>4</sub>C 粉体的振实密度

Fig. 1 Tap densities of B<sub>4</sub>C powders with different particle size distributions

Groups chosen for further characterization

## 2.2 颗粒级配对坯体密度的影响

根据振实密度的实验结果, 优选第 1、2、10、11、12 五组粉体配方(其中第 1 组和第 12 组为单一粒径的对照组, 第 2、10、11 三组为颗粒级配粉体中振实密度最高的三组), 分别编号为 R1、R2、R10、R11、R12, 对粉体进行压坯、渗 Si 烧结, 进一步探究原料颗粒尺寸对坯体密度和复合材料组织与性能的影响。不同级配配方坯体的体积密度和开口气孔率如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 采用颗粒级配粉体所制备坯体的密度(R2、R10 和 R11)均高于采用单一粒径粉体所制备坯体的密度(R1、R12), 这是由于粉体形状不规则, 在压力作用下单一粒径的粉体易产生架桥效应<sup>[16]</sup>, 粉体颗粒难以最密堆积, 导致采用单一粒径粉体所制备的坯体密度低于采用颗粒级配粉体所制备的坯体密度。

此外, 结合图 1 和图 2 可知, 对于颗粒级配的粉体(R2、R10 和 R11), 坯体的体积密度随着原料粉体振实密度的增大而增大。

## 2.3 颗粒级配对 RBBC 复合材料物相的影响

图 3 是不同级配配方 RBBC 复合材料的 XRD

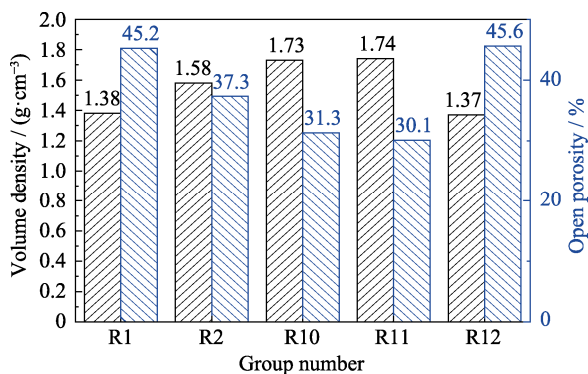


图 2 不同颗粒级配配方坯体的体积密度和开口气孔率  
Fig. 2 Volume densities and open porosity of green bodies with different particle size distributions

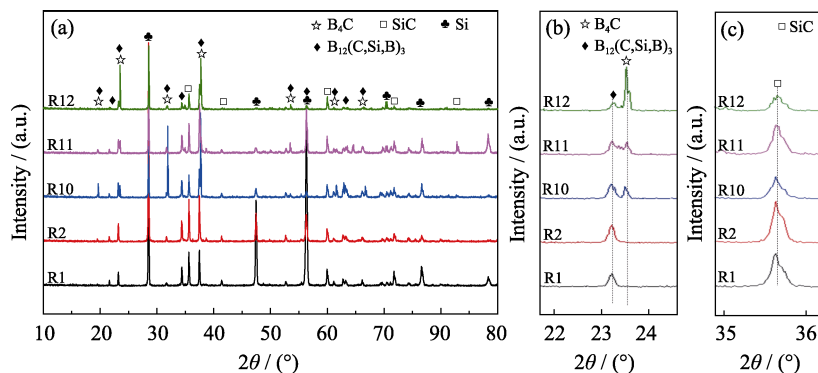
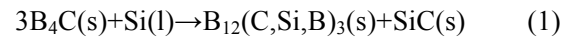


图 3 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of RBBC composites with different particle size distributions  
(a) XRD patterns of RBBC composites; (b) Diffraction peaks of B<sub>4</sub>C; (c) Diffraction peaks of SiC

图谱。以 3.5 μm 单一粒径 B<sub>4</sub>C 粉体为原料的 R1 组复合材料, 其相组成为 B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub>、SiC 和 Si, 复合材料中未检测到原料 B<sub>4</sub>C 的衍射峰(图 3(b)), 说明在渗 Si 过程中, 原料 B<sub>4</sub>C 完全与 Si 反应转变为 B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub> 相, 该反应如式(1)所示<sup>[17]</sup>:



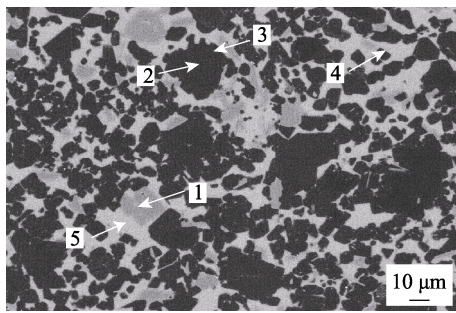
原料中含有粗 B<sub>4</sub>C 粉体的 R10、R11 和 R12 三组复合材料中仍保留了部分原料 B<sub>4</sub>C 相(图 3(b))。由图 3(b)可知, 复合材料中 B<sub>4</sub>C 衍射峰的强度随原料粉体中粗颗粒粒径增大和含量增大而增强, 而 SiC 衍射峰的强度则呈现出相反的变化趋势(图 3(c)), 表明原料 B<sub>4</sub>C 粒径越大, B<sub>4</sub>C 与 Si 的反应消耗越少, 相应所生成 SiC 的量也越少。

## 2.4 颗粒级配对 RBBC 复合材料显微结构的影响

图 4 为 R2 组复合材料的 SEM 照片及不同区域的 EDS 成分分析结果。结合 XRD 分析结果可知, 图 4 中黑色区域(2、3、4)为 B<sub>4</sub>C 相和 B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub> 相的混合区, 灰色区域(1)为 SiC 相, 白色区域(5)为以 Si 为主的 Si-SiC 混合区。

值得注意的是, 根据 EDS 分析结果可知, B<sub>4</sub>C 小颗粒已完全转化为 B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub> 三元相(点 4); B<sub>4</sub>C 大颗粒表层部分也转化为 B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub> 相(点 3), 而颗粒芯部仍为 B<sub>4</sub>C 相, 并未转变为三元相(点 2), B<sub>4</sub>C 大颗粒形成了核-壳结构。此外, 在 R2 组复合材料的 XRD 图谱中, 并未发现 B<sub>4</sub>C 相的衍射峰(图 3(b)), 可能是因为该组材料中, B<sub>4</sub>C 相的含量较低, 低于 XRD 可以检测的最低值。

B<sub>4</sub>C 颗粒的核-壳结构由 Hayun 等<sup>[18]</sup>首次提出。该核-壳结构的形成主要基于以下两种不同的机理: (1)Hayun 等<sup>[18]</sup>认为该结构的产生主要基于溶解-沉淀机理, 即在熔渗反应过程中, 部分 B<sub>4</sub>C 颗粒溶解于熔融 Si 中, 当熔融 Si 中 B 原子与 C 原子浓度达



Area	B	C	Si
1	7.54	58.29	34.17
2	73.53	25.95	0.52
3	74.65	23.09	2.26
4	65.37	31.82	2.81
5	0.00	21.05	78.95

图 4 R2 组复合材料的 SEM 照片及对应区域 EDS 成分分析(% , 原子分数)

Fig. 4 SEM image of R2 RBBC composite and corresponding EDS analyses of the selected area(% , atom percent)

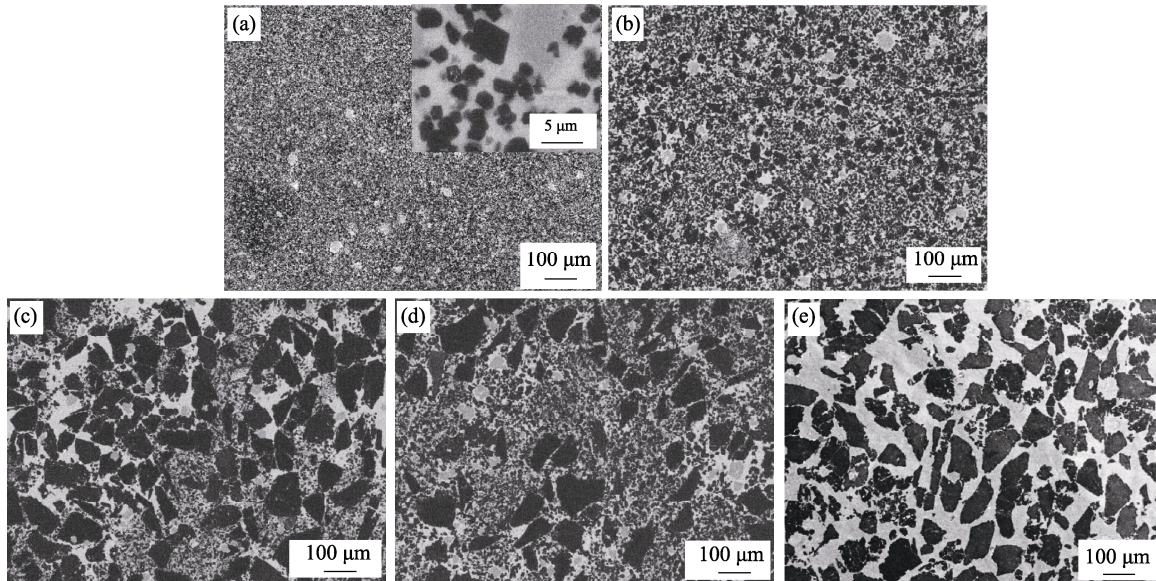


图 5 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of RBBC composites with different particle size distributions (a) R1; (b) R2; (c) R10; (d) R11; (e) R12

到饱和时, 在  $B_4C$  颗粒表面析出富含 Si 与 B 的  $B_{12}(C,Si,B)_3$  壳层; (2)Wang 等<sup>[19]</sup>在  $B_4C$  颗粒的壳结构中发现存在  $\beta$ -SiC, 他们认为  $B_{12}(C,Si,B)_3$  壳结构是由 Si 原子向  $B_4C$  的晶格中扩散形成的。在冷却过程中, Si 在  $B_4C$  中的溶解度降低, 沉淀后形成了壳结构中的  $\beta$ -SiC, 并沿特定的晶面分布。

图 5 为不同级配配方 RBBC 复合材料的 SEM 背散射图像。对比图 5(b~d)可知, R2 组复合材料结构更均匀, 没有明显的大颗粒聚集或细颗粒团聚, 说明该组颗粒级配配方具有一定的优越性; 此外, 对比图 5(d, e)可知, 进行颗粒级配的 R11 中未出现单一粒径的 R12 中大面积 Si 区域, 这是因为细颗粒  $B_4C$  填充在大颗粒  $B_4C$  所形成的孔隙中并均匀分散在 Si 区域内。由此可知, 颗粒级配能够缩小 Si 区域的尺寸, 使其分布更均匀。

实验还对复合材料的相组成进行了定量分析。首先, 通过理论计算复合材料的相组成(假设  $B_4C$

与 Si 未发生反应), 结果如表 2 所示, 并使用 Image Pro Plus 图像分析软件分析各组复合材料 SEM 照片的相组成, 结果见表 2。结合图 5 与表 2 可以看出, 随原料粉体中粗颗粒  $B_4C$  粒径增大和含量增加, 反应生成 SiC 的含量逐渐减小, 导致 SiC 衍射峰的强度随粗颗粒  $B_4C$  粒径增大和含量增加呈现降低的趋势(图 3(c))。此外, 从图 5 和表 2 中还可以看

表 2 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的相组成(体积分数)  
Table 2 Phase composition of RBBC composites with different particle size distributions (% , in volume)

Group	Theoretical		Actual		
	$B_4C$	Si	$B_4C+B_{12}(C,Si,B)_3$	SiC	Si
R1	54.8	45.2	57.3	14.2	28.5
R2	62.7	37.3	63.9	13.3	22.8
R10	68.7	31.3	67.8	5.2	27.0
R11	69.9	30.1	69.4	5.1	25.5
R12	54.4	45.6	53.8	3.5	42.7

出, 颗粒级配的复合材料(R2、R10、R11)中游离 Si 的含量低于以单一粒径粉体为原料制备的复合材料(R1、R12)。

## 2.5 颗粒级配对 RBBC 复合材料致密度的影响

表 3 为不同级配配方 RBBC 复合材料的体积密度和开口气孔率。各组复合材料的开口气孔率均在 0.3% 以下, 复合材料均较致密。

此外, 结合表 3 与图 2 可知, R1 组坯体密度与 R12 组相当, 但 R1 组复合材料的体积密度为  $2.50 \text{ g/cm}^3$ , 高于 R12 组复合材料的  $2.47 \text{ g/cm}^3$ (表 3), 这是由于原料为细颗粒的 R1 组复合材料中  $\text{B}_4\text{C}$  与 Si 反应生成的 SiC 要多于原料为粗颗粒的 R12 组复合材料(图 3(c)), 而 SiC 的密度( $3.2 \text{ g/cm}^3$ )高于 Si( $2.3 \text{ g/cm}^3$ )和  $\text{B}_4\text{C}$ ( $2.52 \text{ g/cm}^3$ ), 从而使 R1 组复合材料的体积密度增大。这说明, 以粗颗粒  $\text{B}_4\text{C}$  为原料可以减缓  $\text{B}_4\text{C}$  与 Si 的反应, 减少反应生成 SiC 的量, 从而降低材料的体积密度。

表 3 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的开口气孔率和体积密度

Table 3 Volume densities and open porosities of RBBC composites with different particle size distributions

Group	Open porosity/%	Volume density/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
R1	0.16	2.50
R2	0.16	2.51
R10	0.25	2.50
R11	0.22	2.51
R12	0.26	2.47

## 2.6 颗粒级配对 RBBC 复合材料力学性能的影响

### 2.6.1 RBBC 复合材料的维氏硬度

不同级配配方 RBBC 复合材料的维氏硬度如图 6 所示。由图 6 可知, 颗粒级配配方对复合材料的维氏硬度有明显的影响, 随颗粒级配配方中大尺寸碳化硼颗粒含量的增加, 复合材料硬度呈现出先升高后降低的趋势, 这是由于影响复合材料硬度的因素主要有气孔率、颗粒尺寸和相组成。 $\text{B}_4\text{C}$  颗粒级配是通过改变陶瓷复合材料的气孔率、颗粒尺寸和相组成来影响复合材料的硬度。

实验制备的 RBBC 复合材料均较致密, 其开口气孔率为 0.16%~0.26%, 因此, RBBC 复合材料的硬度主要受颗粒尺寸和相组成的影响。颗粒越细小, 材料中界面越多<sup>[20]</sup>, 在硬度测试中, 同样面积的压痕下界面的总面积越大。然而在陶瓷材料中界面通常为薄弱带, 其抵抗变形的能力差, 因而晶粒越细小, 材料的硬度越小<sup>[21]</sup>。R1、R2、R10 和 R11 中细颗粒  $\text{B}_4\text{C}$  的含量逐渐减少(表 1), 导致复合材料的硬

度值逐渐升高。此外, R1、R2、R10 和 R11 的坯体密度逐渐升高(如图 2), 复合材料中  $\text{B}_4\text{C}$  相的含量也依次升高(如表 2), 而  $\text{B}_4\text{C}$  的硬度高于 SiC 相和游离 Si 相<sup>[22]</sup> (Si: 10 GPa,  $\text{B}_4\text{C}$ : 35 GPa, SiC: 27~30 GPa), 因而材料的维氏硬度逐渐升高。而 R12 组材料坯体密度低、孔隙率高, 导致制备的复合材料中游离 Si 的含量高于颗粒级配的三组(表 2), 导致该组复合材料硬度反而更低。

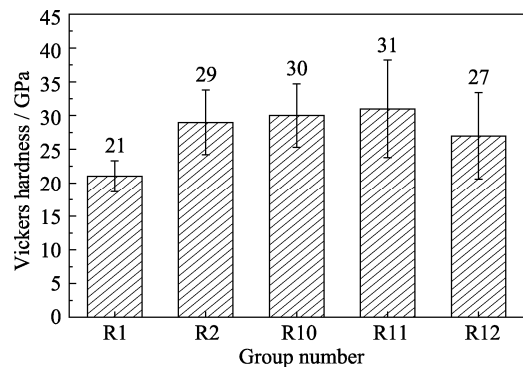


图 6 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的维氏硬度  
Fig. 6 Vickers hardness of RBBC composites with different particle size distributions

由此可见, 通过颗粒级配可以提高复合材料中  $\text{B}_4\text{C}$  相的含量, 降低游离 Si 的含量, 同时提高复合材料中大尺寸  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒的含量, 从而提高复合材料的维氏硬度。

### 2.6.2 RBBC 复合材料的抗弯强度

不同级配配方 RBBC 复合材料的抗弯强度如图 7 所示。复合材料的抗弯强度随着粗颗粒含量的增加而显著降低。

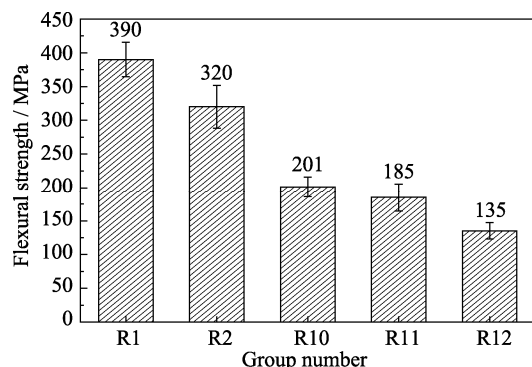


图 7 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的抗弯强度  
Fig. 7 Flexural strength of RBBC composites with different particle size distributions

影响陶瓷材料抗弯强度的主要因素有两个: 晶粒尺寸和气孔率。在本实验中, 5 组 RBBC 复合材料的气孔率都在 0.3% 以下, 复合材料均较致密, 因而

气孔率对材料抗弯强度的影响不明显。

在 RBBC 复合材料中,因各相热膨胀系数不匹配,在冷却过程中产生的残余应力会导致复合材料的薄弱界面处出现微裂纹,裂纹的尺寸与复合材料中晶粒尺寸相当<sup>[23]</sup>。材料的抗弯强度与材料中缺陷尺寸的关系如式(2)所示:

$$\sigma = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} \quad (2)$$

式中,  $K_{IC}$  为材料的断裂韧性;  $a$  为材料的裂纹缺陷尺寸;  $Y$  为 K-校准系数。

故随颗粒级配配方中粗颗粒尺寸增大和含量增加,复合材料中碳化硼粗颗粒尺寸增大、含量增加,游离 Si 区域的尺寸也更大,产生的裂纹也越大,从而降低复合材料的抗弯强度。

### 2.6.3 RBBC 复合材料的断裂韧性

不同级配配方 RBBC 复合材料的断裂韧性如图 8 所示。RBBC 复合材料的断裂韧性随原料中粗颗粒  $B_4C$  的粒径增大和含量增加而降低。

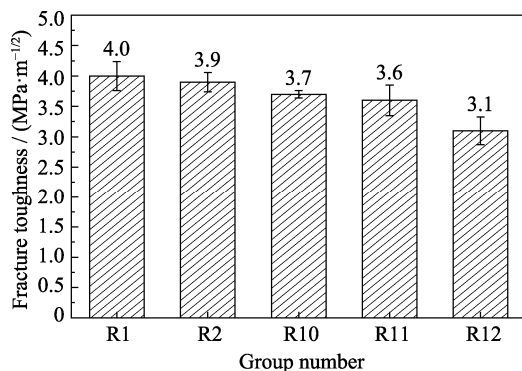


图 8 不同颗粒级配配方 RBBC 复合材料的断裂韧性  
Fig. 8 Fracture toughness of RBBC composites with different particle size distributions

断裂韧性取决于单位面积的裂纹在增殖时所释放的应变能<sup>[21]</sup>。裂纹扩展时通常沿着晶界或相界等薄弱处,穿过的晶粒数量由平均晶粒尺寸决定<sup>[24]</sup>,晶粒越细小,裂纹扩展时穿过的晶粒数量越多,断裂时裂纹扩展的路径越长,所释放的应变能越大,对应的断裂韧性就越高<sup>[3]</sup>。在 RBBC 复合材料中,  $B_4C$  的平均晶粒尺寸越小,游离 Si 区的平均尺寸也越小,相界面的面积则越大,裂纹扩展路径越曲折,因而断裂韧性越高。

## 3 结论

1)通过颗粒级配的方法可以使粉体堆积得更加密实,避免架桥效应,从而有效提高压制坯体的密

度,降低复合材料中游离 Si 的含量。颗粒级配坯体的密度均高于单一粒径坯体的密度。

2)以 3.5  $\mu\text{m}$  单一粒径  $B_4C$  粉体为原料制备的 RBBC 复合材料,其相组成为  $B_{12}(C,Si,B)_3$ 、SiC 和 Si,原料  $B_4C$  完全与 Si 反应转变为  $B_{12}(C,Si,B)_3$  相;原料中含有粗颗粒  $B_4C$  的 RBBC 复合材料仍保留了部分原料  $B_4C$  相。随原料中粗颗粒  $B_4C$  粒径增大和含量增加,复合材料中生成 SiC 的含量减少;粗颗粒  $B_4C$  的外部转变为  $B_{12}(C,Si,B)_3$  相,芯部仍为未反应的  $B_4C$  相,形成核-壳结构。

3)随着原料中粗颗粒  $B_4C$  粒径增大和含量增加, RBBC 复合材料的抗弯强度和断裂韧性逐渐降低;通过颗粒级配可以有效提高复合材料的维氏硬度。当原料中粒径为 3.5、14、28 和 45  $\mu\text{m}$  的  $B_4C$  粉体按质量比为 1.5:4:1.5:3 配比时,制备的复合材料综合性能最佳,其维氏硬度、抗弯强度、断裂韧性和体积密度分别为(29±5) GPa、(320±32) MPa、(3.9±0.2)  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  和 2.51  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。复合材料中  $B_4C$  与 Si 反应减缓、游离 Si 含量减少及 Si 区尺寸缩小是其性能升高的主要原因。

## 参考文献:

- [1] 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  $(Ti_3SiC_2+Si)$  as sintering aid. *Ceramics International*, 2019, **45(7)**: 8790–8797.
- [2] MASHHADI M, TAHERI N E, SGLAVO V M. Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*, 2010, **36(1)**: 151–159.
- [3] ZHANG X, ZHANG Z, YANG S, *et al.* Preparation, microstructure and toughening mechanism of superhard ultrafine grained boron carbide ceramics with outstanding fracture toughness. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **762**: 125–132.
- [4] CHEN M, YIN Z, YUAN J, *et al.* Microstructure and properties of a graphene platelets toughened boron carbide composite ceramic by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2018, **44(13)**: 15370–15377.
- [5] LEE H, SPEYER R F. Pressureless sintering of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86(9)**: 1468–1473.
- [6] DOMNICH V, REYNAUD S, HABER R A, *et al.* Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(11)**: 3605–3628.
- [7] PEREVISLOV S N, SHCHERBAK P V, TOMKOVICH M V. High density boron carbide ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, **59(1)**: 32–36.
- [8] MOSHTAGHIOUM B M, CUMBRERA-HERNANDEZ F L, GÓMEZ-GARCÍA D, *et al.* Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide ( $B_4C$ ). *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(2)**: 361–369.
- [9] HAYUN S, PARIS V, DARIEL M P, *et al.* Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(16)**:

- 3395–3400.
- [10] MA L N, XIE K Y, TOKSOY M F, *et al.* The effect of Si on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide. *Materials Characterization*, 2017, **134**: 274–278.
- [11] WU J, BO N, FAN Z, *et al.* Effect of titanium diboride on the homogeneity of boron carbide ceramic by flash spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2018, **44(13)**: 15323–15330.
- [12] ZHANG M, LI R, YUAN T, *et al.* Effect of low-melting-point sintering aid on densification mechanisms of boron carbide during spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 2019, **163**: 34–39.
- [13] LIU Z T, DENG X G, LI J M, *et al.* Effects of B<sub>4</sub>C particle size on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites. *Ceramics International*, 2018, **44(17)**: 21415–21420.
- [14] SWAB J J, PITTARI J J, GAMBLE W R. Uniaxial tensile strength and fracture analysis of a hot-pressed boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(6)**: 1965–1973.
- [15] ZHANG M, LI R, YUAN T, *et al.* Densification and properties of B<sub>4</sub>C-based ceramics with CrMnFeCoNi high entropy alloy as a sintering aid by spark plasma sintering. *Powder Technology*, 2019, **343**: 58–67.
- [16] 阮建明, 黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 机械工业出版社, 2012: 158.
- [17] SUN M Y, BAI Y H, LI M X, *et al.* *In situ* toughened two-phase B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub>-SiC ceramics fabricated *via* liquid silicon infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(4)**: 2094–2103.
- [18] HAYUN S, FRAGE N, DARIEL M P. The morphology of ceramic phases in B<sub>x</sub>C-SiC-Si infiltrated composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179(9)**: 2875–2879.
- [19] WANG T, NI C, KARANDIKAR P. Microstructure characteristics of reaction-bonded B<sub>4</sub>C/SiC composite. *Characterization of Minerals Metals & Materials*, 2016: 279–286.
- [20] WILHELM M, WERDENICH S, WRUSS W. Influence of resin content and compaction pressure on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21(7)**: 981–990.
- [21] BARICK P, JANA D C, THIYAGARAJAN N. Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39(1)**: 763–770.
- [22] 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. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, **6(4)**: 492–500.
- [23] BARSOUM M W. Fundamentals of ceramics, 1st edition. New York: Mc. Grow-Hill Book Inc, 1997: 319–326.
- [24] CHAKRABARTI O P, GHOSH S, MUKHERJEE J. Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide. *Ceramics International*, 1994, **20**: 283–286.