

放电等离子烧结制备 B₄C/CeB₆ 复合材料

孙 川¹, 李云凯¹, 王云飞¹, 郭建斌¹, 姜全振²

(1. 北京理工大学 冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081)

(2. 首都航天机械公司, 北京 100076)

摘 要: 以稀土氧化物 CeO₂ 为烧结助剂, 采用放电等离子(SPS)烧结工艺制备了 B₄C 基复相陶瓷。研究了 CeO₂ 添加量(质量分数, %) 对 B₄C 基体的致密化和烧结体硬度的影响, 并与纯 B₄C 样品进行对比。借助 X 射线衍射和扫描电镜分析了复合材料的物相组成和微观结构。结果表明, CeO₂ 粉体的添加可以显著提高 SPS 条件下碳化硼的烧结性能。生成相 CeB₆ 填充在 B₄C 晶粒之间, 提高了制品的相对密度。当 CeO₂ 添加量为 4% 时, 在烧结压力 35 MPa 和 1750 °C 下烧结, 样品的相对密度最高(96.7%), 其洛氏硬度可达到 89.6 (HRA)。

关键词: B₄C; CeB₆; CeO₂; 放电等离子烧结; 致密化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2071-04

碳化硼陶瓷(B₄C)是一种重要的工程陶瓷材料, 具有低密度(2.52 g/cm³)、高熔点(2450 °C)、高硬度、高弹性模量、化学稳定性好以及高中子俘获率等特点^[1-3]。因此, 碳化硼及其复合材料被广泛地应用于轻质装甲材料、耐磨材料和防辐射材料等领域。然而, 碳化硼是强共价键化合物(共价键比例达到 93% 以上), 并且塑性差, 烧结过程中晶界移动阻力大, 固态时表面张力小。除此以外, 在碳化硼粉体颗粒表面常常有一层 B₂O₃ 薄膜, 阻碍了烧结过程中物质的扩散^[4]。以上特征导致碳化硼成为一种极难烧结的陶瓷材料。

显然, 影响碳化硼应用的关键问题在于致密化工艺, 目前常用无压烧结和热压烧结制备碳化硼陶瓷材料。无压烧结需要在 2100 °C 以上才能获得高致密度的碳化硼陶瓷制品, 即使采用热压工艺并添加一定量的烧结助剂, 也需要在 1900 °C 以上保温近 1 h 才能得到致密的烧结体^[5]。放电等离子烧结(SPS)是近年发展起来的一种活化烧结技术, 利用上、下模冲及通电电极将机械压力和脉冲大电流同时施加于烧结粉末, 从而在颗粒之间形成等离子体, 使体系中各个颗粒均匀地产生焦耳热, 并使颗粒表面活化, 从而实现材料的低温快速烧结^[6]。近年来, SPS 制备纯 B₄C^[7]、B₄C/ZrB₂^[8]和 B₄C/Si^[9]等材料已被报道。

本研究以稀土氧化物 CeO₂ 为 SPS 烧结助剂, 在较低的烧结温度下制备出了具有较高致密度的 B₄C 基复合材料, 并对材料的显微结构、硬度以及致密化机理进

行了分析与讨论。

1 实 验

以牡丹江金刚钻碳化硼有限公司生产的碳化硼粉末(W1.5)为原料, 纯度约 99%, 其余成分为 0.6% 的游离 C(质量分数, 下同)及 0.4% 的 B₂O₃。碳化硼粉末的微观形貌如图 1 所示。原料 B₄C 粉末形状不规则, 粒度分布在 1~5 μm 之间。CeO₂ 粉由北京通广精细化工公司提供。

采用日本住友石炭公司的 SPS-3.2-MK-V 烧结系统对复合粉体进行烧结, CeO₂ 添加量为 0%~8%, 样品直径 10 mm。每种成分的样品分别选择 1700、1750 和 1800 °C 3 个烧结温度, 升温速率约 150 °C/min,

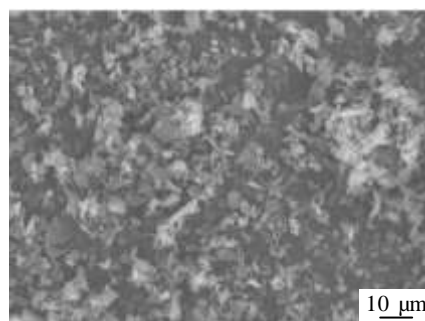


图 1 碳化硼粉末的微观形貌

Fig.1 Morphology of boron carbide powder

收稿日期: 2015-08-09

基金项目: 总装预研基金(020113BQ01155)

作者简介: 孙 川, 男, 1986 年生, 博士, 北京理工大学冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081, 电话: 010-68913304, E-mail: sunchuanyeah@163.com

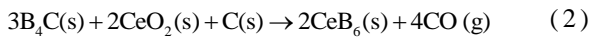
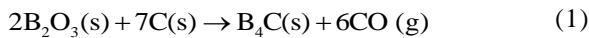
保温 5 min。压力 35 MPa，升温至 1000 °C 时开始加载，随炉冷却至室温时卸载，整个过程历时仅 30 min。

由 Archimedes 排水法测定 SPS 烧结样品的体积密度。物相分析通过 X'PertPROMPD 型 X 射线衍射仪完成。用 s-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌，同时进行电子能谱分析(EDS)。洛氏硬度(HRA)用 HSRU-45 型光学表面洛氏硬度计测定。

2 结果与讨论

2.1 原料和烧结体的物相分析

图 2 为部分不同 CeO₂ 含量的原料粉体以及不同温度 SPS 烧结体的 XRD 图谱。由图 2a 可以看出，原料中除了 B₄C 和 CeO₂ 外，还存在少量的 B₂O₃ 和 C，二者均来自原料碳化硼。其中 B₂O₃ 附着在 B₄C 颗粒表面^[10]，C 处于游离状态。经 SPS 烧结后(图 2b、2c 和 2d)，主晶相仍为 B₄C，而 B₂O₃ 和 C 相的衍射峰消失，说明 2 种成分消失或含量很低。出现了新相 CeB₆，并且随着 CeO₂ 加入量的增加，CeB₆ 相的衍射峰强度逐渐增大。所有样品烧结后均出现微量的失重，由此判断有少量气体在烧结过程中从样品中逸出。根据文献[11,12]，原料之间在高温作用下发生了如下化学反应：



由式(1)，B₂O₃ 和 C 完全反应时的质量比约为 5:3，即原料中部分 C(约占整体 0.24%)与 B₂O₃ 发生反应，生成 B₄C 和 CO；由式(2)，B₄C 与 CeO₂ 的反应需要少量 C 的参与，根据该式以及原料中 C 的含量可计算得出，为使 CeO₂ 完全参加反应，CeO₂ 的添加量应当在 10% 以下。

2.2 碳化硼基复相陶瓷的微观形貌

图 3 为在 1750 °C 下烧结得到的样品断口扫描电镜显微照片。对于纯 B₄C(图 3a)，烧结后仍含有大量孔隙，样品呈不完全烧结状态，致密度较低。而添加一定量的 CeO₂ 后，样品的气孔率显著降低，如图 3b~3d 所示。同时晶粒明显长大，晶粒之间由白色物质填充。随着 CeO₂ 含量的提高，图片中的白色区域逐渐增大。图 4 为图 3c 中箭头所指区域的 EDS 能谱。根据能谱分析结果，该区域由 Ce 元素和 B 元素构成，原子比约为 6:1，结合 XRD 图谱可确定，白色物质为 CeB₆。进一步观察可发现，当 CeO₂ 含量为 2% 时，样品中出现了晶粒的异常长大。提高 CeO₂ 含量后，晶粒尺寸有所减小，并且晶粒大小趋于均匀，晶粒形状主要为等轴状。分析认为，这是由于一定量的 CeO₂ 相阻碍了晶界移动所致。

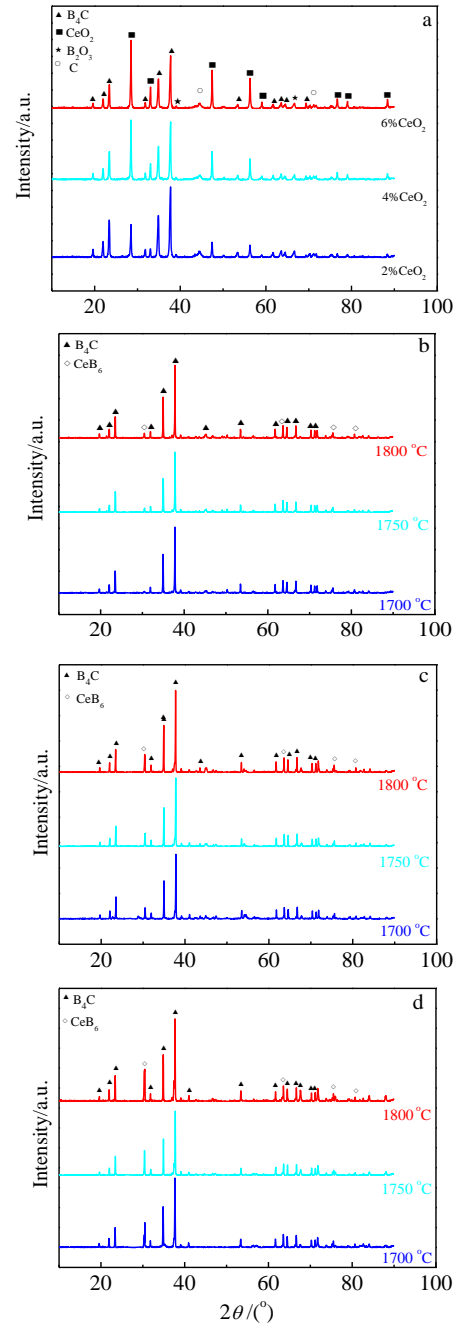


图 2 不同 CeO₂ 含量的原料粉体以及不同温度烧结体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of B₄C based raw powder with different contents of CeO₂ (a) and sintered compacts at different temperatures: (b) 2% CeO₂, (c) 4% CeO₂, and (d) 6% CeO₂

2.3 碳化硼基复相陶瓷的相对密度和硬度

SPS 烧结样品的体密度由排水法测定，并根据碳化硼理论密度(2.52 g/cm³)计算相应的相对密度。相对密度与 CeO₂ 加入量的关系如图 5 所示，纯 B₄C 样品的相对密度较低，并随温度的提高而增大，对烧结温

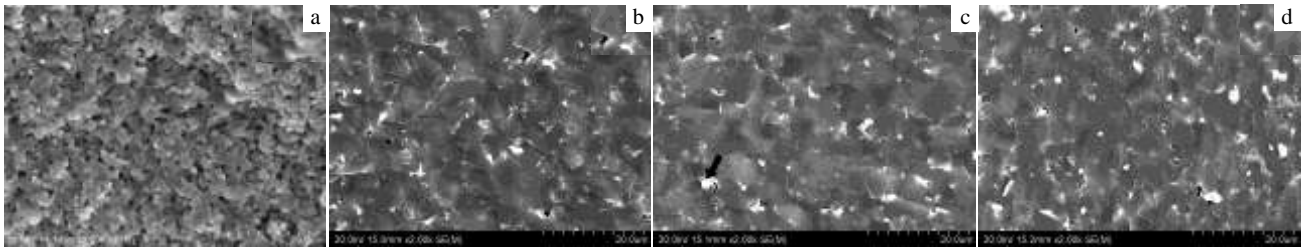


图3 不同 CeO₂ 含量试样断口的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples containing different contents of CeO₂: (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, and (d) 6%

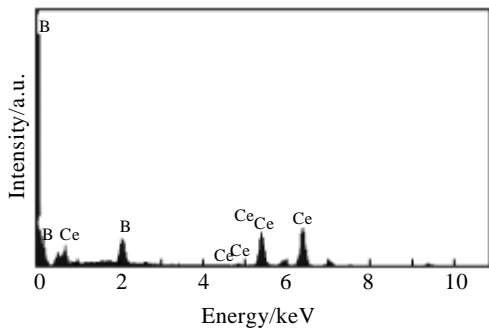


图4 图3c中白色区域的EDS能谱

Fig.4 EDS spectrum of the white region (arrow) in Fig.3c

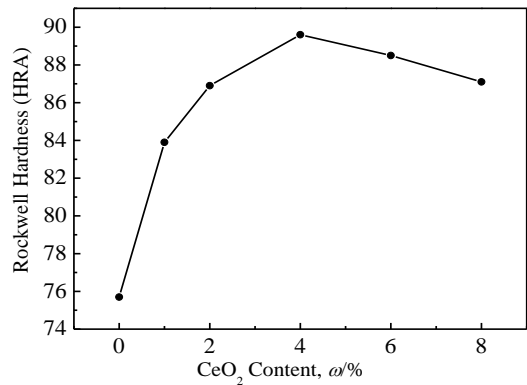


图6 1750 °C下得到的样品的硬度(HRA)与 CeO₂ 含量的关系曲线

Fig.6 Hardness (HRA) as a function of the CeO₂ concentration for the samples sintered at 1750 °C

度的依赖关系明显。CeO₂ 的加入使样品的相对密度显著增大，其影响大于温度对样品相对密度的作用。这与扫描电镜对样品微观形貌的观察结果相一致，原因在于 CeO₂ 与 B₄C 生成的 CeB₆ 相填充了晶粒之间的孔隙，提高了样品的致密度。当 CeO₂ 含量为 4%、烧结温度为 1750 °C 时，样品的相对密度达到最高值 96.7%。而继续增加 CeO₂，相对密度呈缓慢下降的趋势。根据已报道的热压烧结结果^[13]，这是由于生成的过多 CeB₆ 在高温下蒸发而导致孔隙率增大。

图6为1750°C下烧结得到的样品硬度与CeO₂含量的关系曲线。由于所制备的材料为复相陶瓷，考虑到各相的显微硬度有所差别，因此采用洛氏硬度(HRA)进行测试以便得到样品的综合硬度值。如图所示，纯B₄C样品硬度较低，仅75.7(HRA)。加入CeO₂后，硬度值呈显著上升的趋势。CeO₂添加量为4%时，达到最高值89.6(HRA)，之后硬度值缓慢下降。硬度曲线与相对密度曲线走势基本一致，说明样品的硬度与相对密度成正比，与孔隙率成反比。这是由于过多的孔隙使样品在外部载荷的作用下发生局部的“压溃”，从而无法得到较高的硬度值。

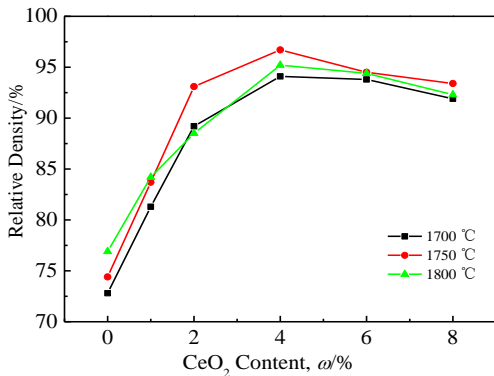


图5 不同烧结温度下得到的样品的致密度与 CeO₂ 含量的关系曲线

Fig.5 Relative density as a function of the CeO₂ concentration for the samples at various sintering temperatures

3 结 论

1) 利用放电等离子烧结技术，可在 1750 °C/35 MPa 下，保温 5 min 制得具有较高致密度的 B₄C 基复相陶瓷。

2) 烧结过程中，CeO₂ 与 B₄C、C 发生反应生成 CeB₆ 相，该相填充在 B₄C 晶粒之间，是致密度提高的主要原因。

3) B₄C+4% CeO₂ 试样的相对密度最高(96.7%)，

并具有较高的硬度 89.6 (HRA)。

参考文献 References

- [1] Lee C H, Kim C H. *Journal of Materials Science*[J], 1992, 27: 63
- [2] Murthy S R. *Journal of Materials Science Letter*[J], 1985, 4: 603
- [3] Morohashi Y, Maruyama T, Donomae T *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2008, 9: 867
- [4] Speyer R F, Lee H. *Journal of Material Science*[J], 2004, 39: 6017
- [5] Wei H K, Zhang Y J, Gong H Y. *Materials Research Innovations*[J], 2009, 13(1): 70
- [6] Orru R, Licheri R, Locci A M *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2009, 63(46): 127
- [7] Wang Ling(王 岭), Chen Daming(陈大明), Zhang Hu(张 虎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2 上): 529
- [8] Yuan Huiping(袁辉平), Li Junguo(李俊国), Shen Qiang(沈强) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2009, 38(S): 126
- [9] Wei Hongkang(魏红康), Zhao Lin(赵 林), Wang Changan(汪长安) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1A): 329
- [10] Suri A K, Subramanian C, Sonber J K. *International Materials Reviews*[J], 2010, 55 (1): 4
- [11] Xu Jingyu(徐璟玉), Wu Wenyuan(吴文远), Bian Xue(边 雪). *Chinese Rare Earths*(稀土) [J], 2008, 29(5): 10
- [12] Li Ping(李 平), Yang Jianfeng(杨建峰), Wang Yonglan(王永兰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 1999, 28(3): 151
- [13] Wu Wenyuan, Seiji Matsuda. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2011, 417(1): 663

B₄C/CeB₆ Composite Ceramic Prepared by Spark Plasma Sintering

Sun Chuan¹, Li Yunkai¹, Wang Yunfei¹, Guo Jianbin¹, Jiang Quanzhen²

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076, China)

Abstract: Dense B₄C matrix composites were synthesized by a spark plasma sintering (SPS) process using CeO₂ powder as the sintering aid. The effects of CeO₂ on densification and properties of B₄C were studied, and it was compared with the specimen without additive. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were employed to examine the phase and microstructure of the composites, respectively. The results indicate that the addition of CeO₂ powder can significantly improve the sintering property of B₄C. The relative density of the samples increases because the generated CeB₆ between B₄C grains. The specimen with 4wt% CeO₂ sintered at 1750 °C under 35 MPa exhibits the highest relative density of 96.7% and Rockwell hardness of 89.6.

Key words: boron carbide; cerium hexaboride; cerium oxide; SPS; densification

Corresponding author: Sun Chuan, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68913304, E-mail: sunchuanyeah@163.com