

B₄C-SiC复合陶瓷力学性能的研究进展

张巍

Advance in investigation on mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics

ZHANG Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240516.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质硅改性氯氧镁水泥复合材料的力学性能与作用机制

Mechanical properties and mechanism of magnesium oxychloride cement composites modified by biomass silicon

复合材料学报. 2023, 40(10): 5860–5871 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230103.001>

基于微孔漂珠的相变微胶囊制备及其对砂浆力学和热性能影响

Preparation of phase change microcapsules based on microporous fly-ash cenosphere and its effect on the mechanical and thermal properties of mortar

复合材料学报. 2023, 40(8): 4703–4719 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.002>

选区激光熔化B₄C/Al复合材料的组织与性能

Microstructure and properties investigation of B₄C/Al composite materials fabricated by selective laser melting

复合材料学报. 2024, 41(6): 3243–3251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231007.001>

碳化物陶瓷颗粒对双相高熵合金基复合材料微观组织和力学性能的影响

Effect of carbide ceramic particles on the microstructure and mechanical properties of dual-phase high-entropy alloy matrix composites

复合材料学报. 2023, 40(5): 3047–3059 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220617.001>

后高温热处理对C/C-SiC复合材料微观结构及其力学性能的影响

Effects of high temperature heat treatment on the micro structure and mechanical performance of C/C-SiC composite materials

复合材料学报. 2024, 41(8): 4363–4373 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240516.001>

风积沙与再生复合微粉对超高性能混凝土力学性能的影响

Effect of aeolian sand and recycled composite micro-powder on mechanical properties of ultra-high performance concrete

复合材料学报. 2022, 39(11): 5415–5422 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211119.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的研究进展

张巍*

(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)



分享本文

摘要: B₄C-SiC 复合陶瓷结合了碳化硼 (B₄C) 和碳化硅 (SiC) 的性能, 具有良好的物理和力学性能。与单相 B₄C 陶瓷相比, B₄C-SiC 复合陶瓷具有更高的断裂韧性; 与单相 SiC 陶瓷相比, B₄C-SiC 复合陶瓷具有更大的硬度。B₄C-SiC 复合陶瓷有望替代单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷广泛应用于工程领域。B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能与 B₄C-SiC 复合粉体的颗粒分散均匀性有关。同时, B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能还受微观结构和相组成的影响。为了降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结温度, 常在原料中添加烧结助剂, 常用的烧结助剂主要有碳、氧化物、硼化物、碳化物、金属单质、非金属单质 (除碳外)。不同烧结助剂促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的机制各不相同; 同时, 这些烧结助剂通过影响 B₄C-SiC 复合陶瓷的微观结构进而影响其力学性能。本文根据 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的研究结果, 从 B₄C-SiC 复合粉体、微观结构、相组成和烧结助剂等方面详细阐述了 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响因素, 以期对 B₄C-SiC 复合陶瓷的设计和研究提供依据。

关键词: B₄C-SiC; 复合陶瓷; 力学性能; 微观结构; 烧结助剂

中图分类号: TB321; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0088-16

Advance in investigation on mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics

ZHANG Wei*

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

Abstract: B₄C-SiC composite ceramics combine the properties of boron carbide (B₄C) and silicon carbide (SiC) and have good physical and mechanical properties. Compared with monolithic B₄C ceramics, B₄C-SiC composite ceramics have improved fracture toughness. Compared with monolithic SiC ceramics, B₄C-SiC composite ceramics possess increased hardness. B₄C-SiC composite ceramics are expected to replace monolithic B₄C ceramics and monolithic SiC ceramics to be widely used in engineering fields. The mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics are related to the particle dispersion uniformity of B₄C-SiC composite powders. Meanwhile, the mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics are also influenced by their microstructure and phase composition. In order to reduce the sintering temperature of B₄C-SiC composite ceramics, sintering additives are often added to the raw materials. The commonly used sintering additives include carbon, oxides, borides, carbides, metallic elements, and non-metallic elements (excluding carbon). The mechanisms by which different sintering additives promote the sintering of B₄C-SiC composite ceramics vary. At the same time, these sintering additives affect the microstructure of B₄C-SiC composite ceramics, which in turn affects their mechanical properties. Based on the research results of mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics in recent years, the influencing factors of mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics are summarized in this review from the aspects of B₄C-SiC composite powders,

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-04-16; 录用日期: 2024-04-23; 网络首发时间: 2024-05-17 12:57:18

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240516.001>

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)

Natural Science Foundation of Liaoning Province of China (2022-MS-013); Starting Grants of Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science (E255L401); Youth Talent Project of Shenyang National Laboratory for Materials Science (E21SL412)

通信作者: 张巍, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为无机非金属材料结构和物性 E-mail: cnzhangwei2008@126.com

引用格式: 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. Advance in investigation on mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 88-103(in Chinese).

microstructure, phase composition, and sintering additives, so as to provide a basis for the design and investigation of B₄C-SiC composite ceramics.

Keywords: boron carbide-silicon carbide; composite ceramics; mechanical property; microstructure; sintering additive

碳化硼 (B₄C) 陶瓷和碳化硅 (SiC) 陶瓷因具有硬度高^[1-2]、弹性模量大^[3-4]、密度低^[5-6]、化学稳定性好^[7-8]、耐磨性好^[9-10]等特点, 被应用于工程领域。特别地, B₄C 较高的中子吸收能力^[11]和良好的热电性能^[12]以及 SiC 较高的热导率^[13], 良好的抗热震性^[14]和抗氧化性^[15]使 B₄C 陶瓷和 SiC 陶瓷具有独特的应用。低密度和高硬度的性能相结合, B₄C 陶瓷和 SiC 陶瓷二者均适合作为轻量结构材料和旋转摩擦元件^[16-19]。虽然单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷具有诸多优点, 但由于以下原因限制了其广泛的应用: (1) 由于共价键比例高, 导致单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷很难烧结致密化^[20-21]; (2) 断裂韧性较低, 尤其是单相 B₄C 陶瓷, 其断裂模式主要为穿晶断裂^[22-23]。

B₄C 具有相对 SiC 较高的硬度和较低的体积密度, SiC 具有相对 B₄C 较高的断裂韧性, 将 B₄C 和 SiC 结合制备的 B₄C-SiC 复合陶瓷则可兼具单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷的性能。一方面, 与单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷相比, B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结温度相对较低。根据 B₄C-SiC 二元系统相图^[24-25], B₄C 和 SiC 可以用作彼此的烧结助剂, 以提高烧结性能。同时, Zorzi 等^[26]发现在 B₄C 陶瓷中添加 4wt% 的 SiC 能够促进 B₄C 陶瓷的烧结, 并提高其硬度, 这是由于添加的 SiC 分布于 B₄C 陶瓷的晶界处, 从而抑制了 B₄C 晶粒的粗化。对于在 SiC 陶瓷中添加 B₄C 烧结助剂, Bind 和 Biggers^[27]认为 B₄C 的 B 原子部分取代了 SiC 晶格中的 C 原子形成固溶体, 从而提高了 SiC 的体积扩散; 而 Li 等^[28]则认为 B 原子取代部分 Si 原子后在 SiC 陶瓷中形成固溶体, 进而通过在 SiC 晶格中形成 Si 和 C 的空位促进 SiC 陶瓷的烧结。另一方面, 通过引入第二相的方式能够一定程度上改善单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷的断裂韧性, 但如果引入硬度低的第二相, 如 Al、Al₂O₃ 和 ZrO₂ 等, 则会降低单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷的硬度^[29-31]。B₄C 和 SiC 均具有高的硬度, 可作为第二相添加, 提高彼此的力学性能。Moshtaghioun 等^[32]发现引入 15wt%SiC 的放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性大于单相 B₄C 陶瓷的断

裂韧性, 这是由于 SiC 引入后细化了 B₄C 的晶粒尺寸所致; 同时 SiC 的引入使裂纹由穿晶断裂转变为穿晶和沿晶混合断裂模式。Magnani 等^[33]发现引入 5vol%B₄C 的 SiC-B₄C 复合陶瓷的断裂韧性与单相 SiC 陶瓷相当, 但其硬度和弯曲强度大于单相 SiC 陶瓷, 这归因于 B₄C 引入后细化的微观结构和减少的缺陷 (如气孔等)。

近年来, B₄C-SiC 复合陶瓷的研究逐渐得到学者的广泛关注^[34-38]。由于 B₄C-SiC 复合陶瓷结合了 B₄C 和 SiC 的性能, 因此具有良好的物理和力学性能, 可替代单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷应用于军工、航空、航天、机械等领域^[39-41], 作为防弹装甲、机械密封、喷嘴、研磨工具、滑动轴承、推力轴承等材料 (图 1)。本文根据 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的研究结果, 从 B₄C-SiC 复合粉体、微观结构、相组成和烧结助剂等方面详细阐述了 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响因素, 以期 B₄C-SiC 复合陶瓷的设计和研发提供依据。

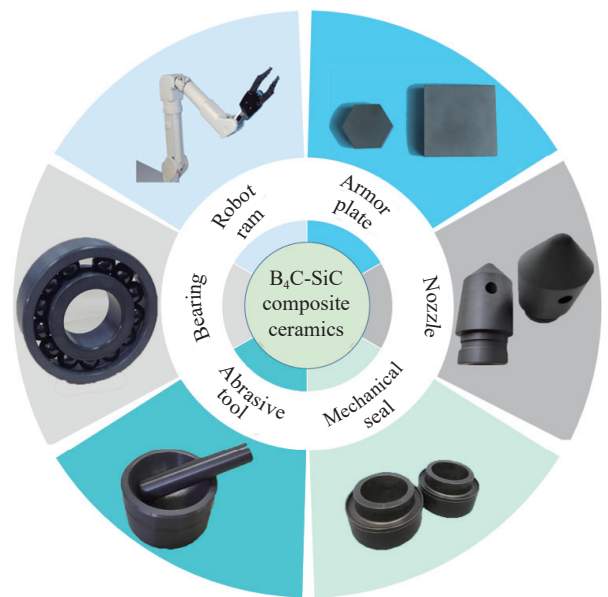


图 1 B₄C-SiC 复合陶瓷的应用

Fig. 1 Applications of B₄C-SiC composite ceramics

1 B₄C-SiC 复合粉体对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响

B₄C-SiC 复合陶瓷是以 B₄C-SiC 复合粉体为原料, 通过无压烧结、热压烧结和放电等离子烧结

等烧结方法制备而得。为了获得性能优良的 B_4C -SiC 复合陶瓷, B_4C -SiC 复合粉体的制备尤为关键。不同于单组分粉末, 双组分粉末的颗粒分散均匀性很大程度上影响了最终制品的力学性能。

将 B_4C 粉和 SiC 粉直接进行普通球磨或高能球磨是制备 B_4C -SiC 复合粉体最简单、快捷的方法。在普通球磨或高能球磨过程中, 根据有无液体球磨介质 (水或者无水乙醇等), 可分为干磨和湿磨。与干磨相比, 湿磨制备的 B_4C -SiC 复合粉体分散性更好, 更有利于获得结构均匀和相对密度高的 B_4C -SiC 复合陶瓷。Yaşar 和 Haber^[42] 对比了分别以湿磨和干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料再经放电等离子烧结制备的 B_4C -50wt%SiC 复合陶瓷的微观结构、物理和力学性能, 发现以湿磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷的相对密度 (98.9%) 高于以干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷的相对密度 (97.5%)。同时, 采用湿磨后的 B_4C -SiC 复合粉体制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷具有均匀分布的微观结构 (图 2(a)); 而采用干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷的微观结构中出现分布不均的团聚现象 (图 2(b))。微观结构的均匀性直接影响着 B_4C -SiC 复合陶瓷的力学性能: 当 B_4C 含量由 10wt% 逐渐增加到 50wt% 时, 采用湿

磨后的 B_4C -SiC 复合粉体制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷的力学性能呈现规律性变化, 即硬度不断增加, 断裂韧性和弹性模量不断减小 (图 3(a)); 而采用干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷的力学性能并未展现出规律性的变化趋势 (图 3(b)), 这是由于干磨不能有效地混合 B_4C -SiC 复合粉体, 导致制备的 B_4C -SiC 复合陶瓷因微观结构不均匀而无法表现出规律性变化的力学性能。Zhang 等^[43-44]、So 等^[45] 和 Matović 等^[46] 也分别试验观察到以湿磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料制备的无压烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷、热压烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷和超高压烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷均可获得均匀分布的微观结构。

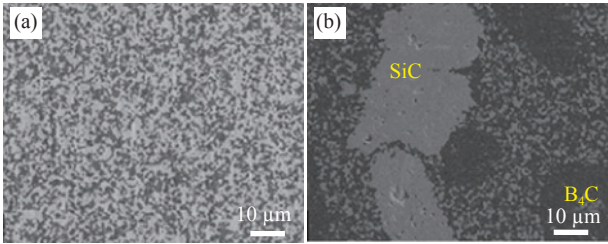


图 2 B_4C -50wt%SiC 复合陶瓷的微观结构^[42]: (a) 以湿磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料; (b) 以干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料
Fig. 2 Microstructure of B_4C -50wt%SiC composite ceramics produced from^[42]: (a) B_4C -SiC composite powders after wet ball milling; (b) B_4C -SiC composite powders after dry mixing

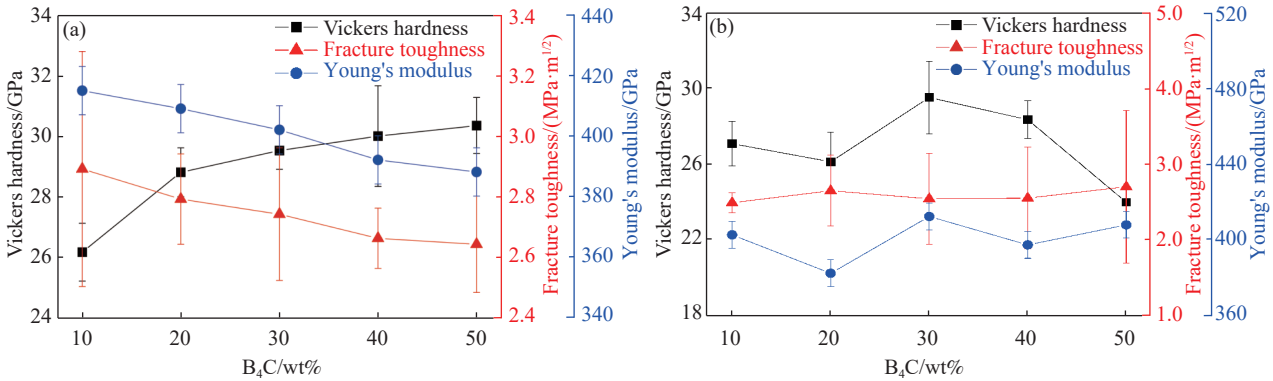


图 3 B_4C -SiC 复合陶瓷的力学性能^[42]: (a) 以湿磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料; (b) 以干磨后的 B_4C -SiC 复合粉体为原料
Fig. 3 Mechanical properties of B_4C -SiC composite ceramics produced from^[42]: (a) B_4C -SiC composite powders after wet ball milling; (b) B_4C -SiC composite powders after dry mixing

工业制备的 B_4C 粉和 SiC 粉的粒径通常呈微米级, 因为 B_4C 粉和 SiC 粉的硬度高以及低的球磨能, 所以经普通球磨制备的 B_4C -SiC 复合粉体基本保持了初始 B_4C 粉和 SiC 粉的粒径。不同于普通球磨, 高能球磨由于具有较高的球磨能, 可以在反复挤压和破碎过程中减小被磨材料的粒径,

因此经高能球磨制备的 B_4C -SiC 复合粉体中 B_4C 和 SiC 的粒径分别小于初始 B_4C 粉和 SiC 粉的粒径。采用高能球磨制备的 B_4C -SiC 复合粉体另一个重要特征是在高能球磨过程中由于晶粒减小或晶格畸变而使 B_4C 和 SiC 晶格产生了高度无序的结构 (有序→无序)。无序的结构在烧结过程中一

方面增加了分子扩散的通道，从而缩短扩散途径；另一方面又被转变为有序的结构，而无序→有序转变过程中释放的能量可以作为烧结驱动力。减小的颗粒尺寸和无序的结构能增强 B₄C-SiC 复合粉体的烧结活性，从而促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结。Zhang 等^[47]采用高能球磨混合质量比为 1 : 1 的 B₄C (3.11 μm) 和 SiC (2.57 μm) 粉体。获得的 B₄C-SiC 复合粉体中，小尺寸颗粒的数量增加，复合粉体的平均颗粒尺寸由 2.5 μm 减小到 0.7 μm，形貌由不规则的尖角形状变为尺寸分布较窄的球形。适当增加球料比或延长高能球磨时间，更加有利于促进 B₄C-SiC 复合粉体的均匀化^[48]。虽然初始的 B₄C 和 SiC 原料具有完美的结晶度，但高能球磨后的 B₄C-SiC 复合粉体产生晶格缺陷且无定形结构明显增加，说明 B₄C 和 SiC 在高能球磨过程中发生了有序→无序的结构转变。但由于高的硬度以及 B—C 和 Si—C 高的键能，B₄C 和 SiC 并未全部转变为无定形结构。采用高能湿法球磨的 B₄C-SiC 复合粉体制备的热压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的相对密度比采用普通湿法球磨获得的相同粒径 B₄C-SiC 复合粉体制备的热压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的相对密度大 13%，且微观结构更致密(图 4)，制备的 B₄C-SiC 复合陶瓷的维氏硬度、弯曲强度和断裂韧性可分别达 24.5 GPa、430 MPa (三点弯曲强度法) 和 4.6 MPa·m^{1/2} (单边切口梁法)。采用高能球磨的 B₄C-SiC 复合粉体可在相对低温以及不添加烧结助剂的情况下利用热压烧结制备出力学性能优异的 B₄C-SiC 复合陶瓷。

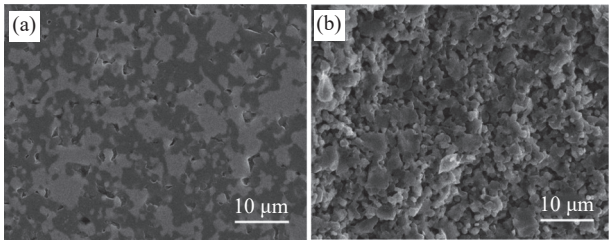


图 4 B₄C-50wt%SiC 复合陶瓷断面的微观结构^[47]：(a) 以高能球磨的 B₄C-SiC 复合粉体为原料；(b) 以普通球磨的 B₄C-SiC 复合粉体为原料

Fig. 4 Microstructure of fracture surfaces of B₄C-50wt%SiC composite ceramics produced from^[47]: (a) B₄C-SiC composite powders prepared by high-energy ball milling; (b) B₄C-SiC composite powders prepared by ball milling

2 微观结构和相组成对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响

2.1 B₄C-SiC 复合陶瓷的微观结构

B₄C-SiC 复合陶瓷的微观结构对其力学性能具

有重要影响。通常，当 B₄C-SiC 复合陶瓷的成分固定时，其硬度主要受气孔率和晶粒尺寸影响。晶粒尺寸和气孔率越小，B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度越大。B₄C-SiC 复合陶瓷的弯曲强度主要受气孔率和缺陷尺寸影响。气孔不但减小了施加载荷方向的横截面积，而且起到应力集中的作用。同时，陶瓷内部界面处产生的缺陷最大可扩展到一个晶粒尺寸^[49]。因此，减小 B₄C-SiC 复合陶瓷的气孔率和晶粒尺寸则有利于提高其弯曲强度。B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性与裂纹扩展模式有关，且裂纹的扩展主要受残余应力、晶粒形貌、晶界/相界等因素影响。对于 B₄C-SiC 复合陶瓷而言，B₄C 和 SiC 两相的界面特性决定着 B₄C 和 SiC 晶粒的结合强度。在应力作用下，裂纹有沿弱的连接处进行扩展的趋势。如果 B₄C 和 SiC 晶粒的界面结合强度低，裂纹会沿着 B₄C-SiC 相界扩展，造成沿晶断裂。相反，如果 B₄C 和 SiC 晶粒的界面结合强度大于 B₄C 晶粒和 SiC 晶粒的内聚强度，裂纹则会穿晶扩展，导致 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂模式为穿晶断裂。沿晶断裂有助于增加 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性，而穿晶断裂则意味着 B₄C-SiC 复合陶瓷的弯曲强度高。因此，除了常规的影响单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷力学性能的微观结构之外，B₄C-SiC 晶粒之间的相界特征也是影响 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的重要微观结构。

一般来说，固相烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的相界洁净，而液相烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的相界处存在其他晶相或无定形相。对于不添加烧结助剂而采用超高压固相烧结制备的 B₄C-SiC 复合陶瓷，Matović 等^[46]发现没有无定形相或其他第二相存在于 B₄C-SiC 晶粒之间的相界处。对于添加烧结助剂而实现固相烧结的 B₄C-SiC 复合陶瓷，Zhang 等^[50]和 Zhu 等^[51]分别观察到以炭黑为烧结助剂无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的相界是洁净且清晰的(图 5(a))。B₄C 和 SiC 晶粒的晶格条纹一直持续到相界，且 B₄C 晶格和 SiC 晶格之间的面间距匹配，导致 B₄C 晶格中的晶面与 SiC 晶格中的晶面直接连接，说明相似的晶格参数形成了良好的界面结构。因为 B₄C 和 SiC 晶粒直接相连，所以 B₄C 和 SiC 晶粒结合牢固。这种相界特征对 B₄C-SiC 复合陶瓷的强度尤其是高温强度的提高具有重要作用。Zhang 等^[47]观察到裂纹在固相烧结的 B₄C-SiC 复合陶瓷中扩展时，裂纹优先穿过 B₄C 和 SiC 晶粒

扩展(图 5(b)), 而非沿相界扩展, 这证明了 B_4C -SiC 清洁的相界使 B_4C 和 SiC 晶粒之间具有很大的结合强度, 因此在清洁相界处不易使裂纹发生偏转。对于液相烧结的 B_4C -SiC 复合陶瓷而言, 由

于相界处常存在无定形相, 导致 B_4C 和 SiC 晶粒之间的界面结合强度下降, 为裂纹扩展提供了曲折的路径并促进了裂纹的分支, 因此裂纹的沿晶扩展有助于提高 B_4C -SiC 复合陶瓷的断裂韧性。

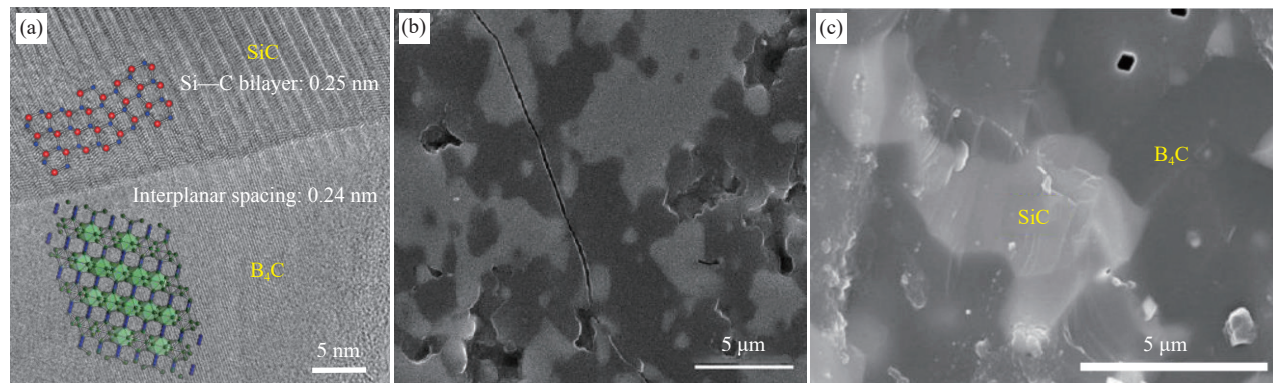


图 5 固相烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷的相界特征、裂纹扩展及断面: (a) 洁净且清晰的相界^[50]; (b) 穿晶扩展^[47]; (c) 断面处粗糙的 SiC 晶粒^[54]

Fig. 5 Phase boundary characteristics, crack propagation, and fracture surface of solid-state sintered B_4C -SiC composite ceramics: (a) Clean and clear phase boundary^[50]; (b) Transgranular propagation mode^[47]; (c) Fracture surface exhibiting rougher SiC grains^[54]

虽然固相烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷的主要断裂模式为穿晶断裂, 但其断裂韧性大于固相烧结单相 B_4C 陶瓷的断裂韧性, 这与 B_4C 和 SiC 晶粒之间牢固的界面结合有关, 通常的裂纹扩展增韧机制, 如裂纹桥联、偏转和分支, 不适用于解释固相烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷大于固相烧结单相 B_4C 陶瓷的断裂韧性。不同学者提出了不同关于 B_4C -SiC 复合陶瓷增韧的机制。经典的热膨胀失配理论指出断裂韧性与能够控制微观结构和裂纹扩展之间相互作用的残余应力有关^[52], 且残余应力是由于两相热膨胀系数不匹配造成的。对于 B_4C -SiC 复合陶瓷而言, 残余应力是由 B_4C 和 SiC 两相热膨胀系数的差别引起的。但 Zhang 等^[47] 认为 B_4C ($5.73 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和 SiC ($4.50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 之间热膨胀系数的差异并不明显, 因此在相界产生的较小残余热应力不足以造成裂纹偏转或裂纹沿晶扩展。Hwang 等^[53] 计算并试验证实了 B_4C 基体中 SiC 颗粒周围的残余压应力很小, $800 \sim 1\,900\text{ } ^\circ\text{C}$ 范围内其数值为 $27 \sim 64\text{ MPa}$, 这进一步证明了较小的残余应力对 B_4C -SiC 复合陶瓷的增韧效果相当有限。因此, 残余应力并非 B_4C -SiC 复合陶瓷增韧的主要原因, 而 B_4C -SiC 复合陶瓷的微观结构是其断裂韧性大于单相 B_4C 陶瓷断裂韧性的主要原因。Zhang 等^[47] 指出 B_4C -SiC 复合陶瓷增加的断裂韧性归因于裂纹阻碍机制, 而非裂纹偏转机制。

SiC 的断裂韧性大于 B_4C 的断裂韧性, 当裂纹穿过 SiC 晶粒时会消耗更多的能量, 因此 SiC 的含量是比残余应力更加重要的增韧因素。该理论被吴宇超等^[54] 通过试验观察证明。他们在固相烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷的断面上发现 SiC 晶粒比 B_4C 晶粒粗糙(图 5(c)), 这说明裂纹穿过 SiC 晶粒时发生了裂纹偏转, 从而消耗了更多的能量, 因此 B_4C -SiC 复合陶瓷的断裂韧性大于单相 B_4C 陶瓷的断裂韧性。不同于上述学者的观点, Moradkhani 和 Baharvandi^[55] 认为固相烧结 B_4C -SiC 复合陶瓷增加的断裂韧性与残余应力有关。随着 SiC 含量由 $2.5\text{ vol}\%$ 增加到 $10\text{ vol}\%$, B_4C -SiC 复合陶瓷的断裂韧性增加。这是由于 B_4C 和 SiC 两相热膨胀系数不匹配, 导致在 B_4C 基体内产生张应力, 同时在 SiC 颗粒周围产生残余压应力。当裂纹扩展至 B_4C -SiC 相界时, 存在的压应力使裂纹偏转至晶粒内部, 从而消耗了裂纹扩展能。残余压应力通过阻止裂纹形核和扩展来提高 B_4C -SiC 复合陶瓷的断裂韧性。同时, 释放的残余应力导致在 SiC 颗粒周围形成位错以及在晶粒内部形成微裂纹。位错使裂纹难以扩展, 微裂纹通过微裂纹增韧机制进一步提高 B_4C -SiC 复合陶瓷的断裂韧性。此外, 与大部分学者认为的 B_4C -SiC 界面上几乎没有残余热应力的传统观点相反, Ye 和 Wang^[56] 认为该结论并没有考虑晶粒尺寸和晶体结构对热膨胀系

数的影响。他们研究指出当 B₄C 和 SiC 的晶粒尺寸达到纳米尺度时，B₄C-SiC 界面上产生的残余应力达 420 MPa，这证明了残余应力诱导增韧机制的合理性，B₄C-SiC 纳米复合陶瓷的断裂韧性高达 5.13 MPa·m^{1/2} (单边切口梁法)。

2.2 B₄C-SiC 复合陶瓷的相组成

B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能与两相的相对含量有关。当 B₄C 的体积分数大于 SiC 时，SiC 晶粒分布在 B₄C 基体中；相反，当 SiC 的体积分数大于 B₄C 时，B₄C 晶粒分布在 SiC 基体中。B₄C 和 SiC 两相的硬度、断裂韧性、弯曲强度等力学性能不同，根据混合法则，B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能直接受体系内两相含量的影响。同时，B₄C 和 SiC 两相的比例影响着烧结性能和微观结构，从而间接影响着 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。因此，B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能是 B₄C 和 SiC 两相各自力学性能叠加与两相影响烧结性能和微观结构的竞争结果。

B₄C (94%) 的共价键比例高于 SiC (88%)，理论上 B₄C 比 SiC 更加难于致密化，因此增大 B₄C 与 SiC 的比例不利于 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结。虽然 B₄C 的硬度大于 SiC，但是在增大 B₄C 含量的同时也增加了体系致密化的难度，内部产生更多的气孔 [57]。Cho 等 [58] 将无压烧结 SiC-B₄C 复合陶瓷中 B₄C 的比例从 1wt% 增加到 5wt%，由于气孔率的增加，导致 SiC-B₄C 复合陶瓷的硬度降低，但增加的 B₄C 晶粒分布在晶界处，可以通过裂纹桥联、裂纹偏转和裂纹分支机制提高 SiC-B₄C 复合陶瓷的断裂韧性。Zhang 等 [59] 研究了不同 B₄C 与 SiC 质量比 (80 : 20、60 : 40、40 : 60、20 : 80) 的无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的微观结构和力学性能，发现 B₄C-SiC 复合陶瓷的气孔率随着 B₄C 与 SiC 质量比的增加呈增大趋势 (图 6)，且其维氏硬度和断裂韧性随 B₄C 与 SiC 质量比的增加变化不显著，分别在 29~33 GPa 和 3.13~3.33 MPa·m^{1/2} (压痕法) 范围内变化。当 B₄C 与 SiC 质量比为 40 : 60 时，B₄C-SiC 复合陶瓷的维氏硬度和断裂韧性均最大。当 B₄C 含量大于 40wt% 时，尽管增加了硬度大的 B₄C 相的含量，但过多的气孔反而降低了 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度。不同于宏观维氏硬度的结果，Vandeperre 和 Teo [60] 发现无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的纳米硬度随着 B₄C 含量由 20wt% 增加到 80wt% 而线性增加。虽然 B₄C-SiC 复合陶瓷中存

在气孔，但由于纳米硬度测试形成的压痕较小，测量时可以避开气孔，故 B₄C-SiC 复合陶瓷的纳米硬度值接近 B₄C 和 SiC 的平均理论硬度值。此外，Vandeperre 和 Teo [60] 发现无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的杨氏模量随着 B₄C 含量由 20wt% 增加到 80wt% 几乎不发生变化 (356~375 GPa)，这是由于 B₄C (467 GPa [61]) 和 SiC (450 GPa [62]) 的杨氏模量差别不大。杨氏模量的测量值低于理论值是残余气孔引起的。

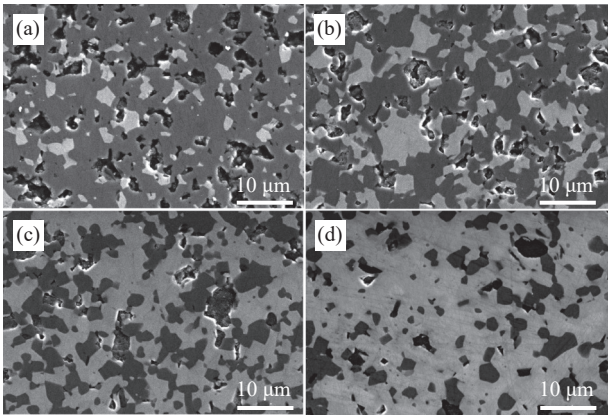


图 6 不同 B₄C 与 SiC 质量比的 B₄C-SiC 复合陶瓷的抛光表面形貌 [59]：
(a) 80 : 20; (b) 60 : 40; (c) 40 : 60; (d) 20 : 80
Fig. 6 Morphologies of polished surface of B₄C-SiC composite ceramics with different mass ratios of B₄C to SiC [59]: (a) 80 : 20; (b) 60 : 40; (c) 40 : 60; (d) 20 : 80

在 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结近乎完全致密的情况下，增大 B₄C 与 SiC 的比例则有利于提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度，但可能会降低断裂韧性。Keçeli 等 [63] 研究发现 B₄C 的加入量由 0wt% 增加到 15wt% 能够细化热压烧结 SiC-B₄C 复合陶瓷的微观结构，从而增加其硬度和弯曲强度。So 等 [45] 发现随着 B₄C 的含量由 30wt% 增加到 70wt%，热压烧结 SiC-B₄C 复合陶瓷的硬度略微增大；但由于具有更高断裂韧性的 SiC 相的减少，导致 SiC-B₄C 复合陶瓷的断裂韧性减小。Yaşar 和 Haber [42] 在放电等离子烧结制备的 SiC-B₄C 复合陶瓷中也观察到类似的现象，随着 B₄C 的加入量从 10wt% 增加到 50wt%，SiC-B₄C 复合陶瓷的硬度增加，但断裂韧性、泊松比、弹性模量减小。Chen 等 [64] 研究了热压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中 SiC 加入量由 0wt% 增加至 20wt% 对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响，指出 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性和弯曲强度随着 SiC 加入量的增加而增大，但硬度降低。Tomohiro 等 [65] 发现热压烧结 B₄C-SiC 复合

陶瓷的硬度随着 SiC 的含量由 0vol% 增加至 50vol% 而减小; 当 SiC 加入量为 20vol% 时, B₄C-SiC 复合陶瓷的弯曲强度和断裂韧性均最大, SiC 晶粒引起的裂纹偏转、裂纹桥联和裂纹分支是断裂韧性增加的主要原因, 且由于两相热膨胀系数不匹配产生的微裂纹也是断裂韧性增加的原因之一。但当 SiC 加入量大于 20vol% 时, SiC 的晶粒尺寸从 2~3 μm 逐渐增加至 5~6 μm, 同时 SiC 晶粒由于发生团聚而导致分散不均, 从而减小了 B₄C-SiC 复合陶瓷的弯曲强度和断裂韧性。

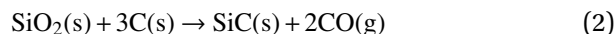
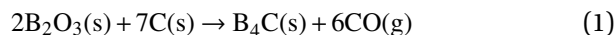
3 烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响

B₄C 和 SiC 都具有高的共价键比例, 虽然与单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷相比, B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结温度相对较低, 但 B₄C-SiC 复合陶瓷仍难以烧结致密化, 在热压烧结无外加烧结助剂的情况下, B₄C-SiC 复合陶瓷需要在 2 000℃ 的温度下才能烧结致密。为了降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结温度, 常在原料中添加烧结助剂。目前, 用于 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结助剂主要有碳、氧化物、硼化物、碳化物、金属单质、非金属单质(除碳外)。不同烧结助剂促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的机制各不相同; 同时, 这些烧结助剂通过影响 B₄C-SiC 复合陶瓷的微观结构进而影响其力学性能。添加烧结助剂后, B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结机制可分为固相烧结和液相烧结。固相烧结时, 由于没有液相产生, 制备的 B₄C-SiC 复合陶瓷具有高的强度, 尤其是高温强度大, 但烧结温度相对液相烧结而言相对较高。液相烧结时, 由于液相的产生, B₄C-SiC 复合陶瓷可在相对较低的温度下致密化, 但由于晶界处产生非晶相, 不利于其强度的提高。另外, B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性仍相对较低, 添加烧结助剂有利于改善其断裂韧性。

3.1 碳(C)

B₄C 和 SiC 原料在加工和储存过程中, 粉末表面上容易形成氧化物, 如 B₂O₃ 和 SiO₂^[66-67]。这些氧化层在 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结过程中会导致晶粒粗化, 因而不利于其致密化^[68]。碳烧结助剂能够在烧结过程中通过反应式 (1)、式 (2) 去除 B₄C 和 SiC 原料表面的氧化层^[69], 从而增加 B₄C 和 SiC 粉末的表面能, 提高烧结驱动力, 因此促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结。值得注意的是, 碳

的硬度较低, 若加入量过多, 会在 B₄C-SiC 复合陶瓷制品中形成残余碳, 降低其力学性能。



由于 C 在 B₄C-SiC 体系中高温下不形成液相, 故可被用作 B₄C-SiC 复合陶瓷的固相烧结助剂。C 可以无定形炭黑、酚醛树脂、石墨等形式引入 B₄C-SiC 陶瓷中, 提高其致密化。李少峰^[70] 在 B₄C-SiC 复合粉体中添加 2wt% 炭黑, 发现炭黑作为烧结助剂能够有效提高 B₄C-SiC 复合粉体的烧结活性, 制备的热压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷具有高的断裂韧性, 材料呈穿晶和沿晶混合断裂模式。Thévenot^[71] 发现酚醛树脂能够促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的无压烧结, 当加入量为 2.5wt% 时, B₄C-SiC 复合陶瓷的相对密度为 95%, 且制品中不含残余碳。另外, 石墨作为一种有效的过程控制剂可以最大限度地减少 B₄C 和 SiC 粉料球磨过程中的团聚^[72], 同时, 石墨可以在 B₄C 和 SiC 粉料压力成型阶段起到润滑粉体的作用, 从而改善颗粒堆积。Moshtaghioun 等^[32] 将石墨作为烧结助剂引入放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中, 指出石墨使粉体之间在烧结初期产生更加紧密的接触, 从而有利于原子扩散, 促进了 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密化。石墨的添加增加了 B₄C 和 SiC 的晶粒尺寸, 导致 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度和断裂韧性降低; 同时, 残余石墨的存在不但使 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度下降, 而且弱化了 B₄C 晶粒和 SiC 晶粒的界面结合强度。但沿晶界存在的石墨层增加了 B₄C-SiC 复合陶瓷的抗蠕变性^[73]。添加 2wt% 石墨的 B₄C-SiC 复合陶瓷在变形过程中产生了空位现象, 而未添加石墨的 B₄C-SiC 复合陶瓷变形后的主要特征为位错和孪晶。未添加石墨时, B₄C-SiC 复合陶瓷表现出与单相 B₄C 多晶陶瓷类似的塑性行为; 但添加石墨后, B₄C-SiC 复合陶瓷的变形是由溶解-沉淀或晶粒滑动控制。因此, B₄C-SiC 复合陶瓷添加石墨后, 在蠕变条件下, 晶界滑动是一个更有利的过程, 允许延展性增加到更大的应变值, 这将使其适合在高温环境中作为形状复杂的结构材料获得应用。Hu 等^[74] 在放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中添加 5wt% 氧化石墨烯烧结助剂后, 氧化石墨烯与 B₄C 和 SiC 晶粒形成的洁净且窄的晶界以及半相干的 B₄C-SiC 界面表明界面相容性很强。氧化石墨烯不仅通过钉扎

效应抑制晶粒生长，而且通过桥联(图 7(a))和拔出(图 7(b))引起裂纹偏转和裂纹桥联，从而提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。

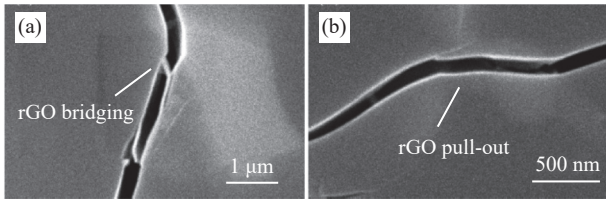


图 7 含有 5wt% 氧化石墨烯 (rGO) 烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷表面的裂纹扩展^[74]: (a) 石墨烯桥联; (b) 石墨烯拔出

Fig. 7 Crack propagation on surface of B₄C-SiC composite ceramics with sintering additive of 5wt% graphene oxide (rGO)^[74]: (a) Graphene oxide bridging; (b) Graphene oxide pull-out

含有不同碳烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能见表 1。

3.2 氧化物

非氧化物陶瓷中添加少量氧化物作为烧结助剂能够有效促进其烧结^[75]。在 B₄C-SiC 复合陶瓷中添加氧化物烧结助剂，特别是过渡金属氧化物和稀土氧化物，可通过固相烧结或液相烧结实现其致密化。

不同氧化物烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能产生不同的影响。Jamale 和 Kumar^[76] 将 Al₂O₃ 作为烧结助剂添加到放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中，高温下产生的液相 Al₂SiO₅ 使 B₄C-SiC 复合陶瓷获得大于 99% 的相对密度。由于 Al₂O₃ 的硬度低于 B₄C 和 SiC，当 Al₂O₃ 添加量由 3wt% 增加到 6wt% 时，B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度略有降低，但断裂韧性增大。添加 Al₂O₃ 烧结助剂并未改变 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂模式，其主要断裂模式仍然为穿晶断裂。Sahin 等^[77] 在放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中添加 5wt%Y₂O₃ 烧结助剂后，高温下产生的 3 种液相 YBO₃、YB₄

和 YB₂C₂ 促进了 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密化，一定程度上提高了 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度。Zhu 等^[78] 以稀土氧化物 CeO₂ 作为烧结助剂添加到无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中，最终产物除了 B₄C 和 SiC 以外，还存在 CeO₂ 与 B₄C 通过反应式 (3) 产生的新相 CeB₆。随着 CeO₂ 添加量由 0wt% 增加到 9wt%，B₄C-SiC 复合陶瓷的相对密度和力学性能均先增大后减小，当 CeO₂ 添加量为 5wt% 时，B₄C-SiC 复合陶瓷的相对密度和力学性能最大。CeO₂ 促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的机制主要有两点：第一，烧结过程中原位生成的 CeB₆ 的热导率 (34.0 W/(m·K)) 大于 B₄C 的热导率 (13.2 W/(m·K))，从而有利于热量的传递^[79]；第二，根据反应式 (3)，富 B 的过渡区产物，如 B_{51.02}C_{1.82} 和 B_{38.22}C₆，形成于 CeB₆ 和 B₄C 晶粒之间，在 B₄C 基体的局部产生晶格畸变，导致化学势能增加，从而增加烧结驱动力；同时，局部区域由于 C 原子和 O 原子结合形成 CO 气体逸出而产生了一些空位，促进了物质的传输。但 CeO₂ 添加量 >5wt% 时，产生的更多 CO 气体无法及时排出，在 B₄C-SiC 复合陶瓷内部形成大量的残余气孔，因此降低了相对密度。另外，CeO₂ 在促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的同时也提高了其力学性能。一方面，形成的 CeB₆ 晶粒分布在晶界处，可抑制晶界移动，从而抑制晶粒生长和细化晶粒；另一方面，由于 CeB₆ 的热膨胀系数大于 B₄C 和 SiC 的热膨胀系数^[80]，导致冷却过程中在 CeB₆ 晶粒周围形成残余应力场，有利于提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性。B₄C-SiC 复合陶瓷的增韧机制为 CeB₆ 和 B₄C 之间热膨胀失配引起的裂纹偏转(图 8(a))以及 CeB₆ 晶粒在裂纹尖端处的裂纹桥联(图 8(b))。

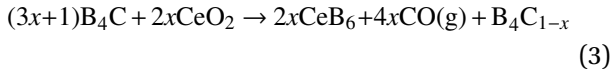


表 1 含有不同碳烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能

Table 1 Mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics with different carbon sintering additives

Ceramic	Sintering additive	Content of sintering additive/wt%	Sintering method	Relative density/%	Vickers hardness/ GPa (9.8 N)	Bending strength/ MPa	Fracture toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Elastic modulus/ GPa	Ref.
B ₄ C-9wt%SiC	Carbon black	2	Hot-press	99.6	—	403	5.26 (SENB)	—	[70]
B ₄ C-15wt%SiC	No Graphite	No	Spark plasma	96.6	30.3	—	6.00 (IF)	—	[32]
		2		98.8	25.7	—	5.50 (IF)	—	
B ₄ C-15wt%SiC	Graphene oxide	5	Spark plasma	99.2	34.2	545	5.72 (IF)	444	[74]

Notes: The bending strength is measured according to three-point bending test method; SENB and IF represent that the fracture toughness is measured according to single edge notched beam method and indentation-fracture method, respectively.

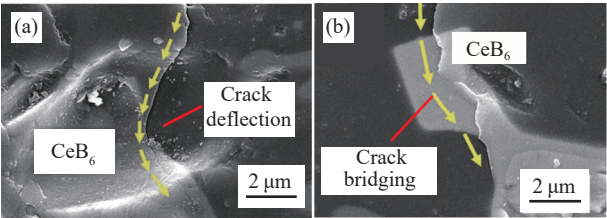
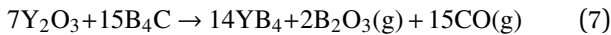


图 8 含有 5wt%CeO₂ 烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷表面的裂纹扩展^[78]: (a) 裂纹偏转; (b) 裂纹桥联

Fig. 8 Crack propagation on surface of B₄C-SiC composite ceramics with sintering additive of 5wt%CeO₂^[78]: (a) Crack deflection; (b) Crack bridging

除了上述的单一氧化物烧结助剂,也可将 2 种或 3 种含有氧化物的烧结助剂作为组合烧结助剂添加到 B₄C-SiC 复合陶瓷中。李少峰^[81]研究了 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂添加量对无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响,发现 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 在高温下反应生成的液相钇铝石榴石加快了黏滞流动传质及溶解-析出传质,因此可在相对较低温度下实现 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结。当 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂添加量为 15wt% 时, B₄C-SiC 复合陶瓷获得最佳的力学性能。随着 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂添加量的增加, B₄C-SiC 复合陶瓷由穿晶断裂转变为穿晶和沿晶混合断裂模式。Jamale 和 Kumar^[82]指出添加 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂产生的液相能够使放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷达到近乎完全致密的程度,并且 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂根据反应式 (4)~(7) 生成液相沉淀物 Al₂SiO₅、Y₂SiO₇、YAlO₃ 和 YB₄ 等。Rocha 和 Melo^[83-84]对比了 Al₂O₃-Y₂O₃ 和 AlN-Y₂O₃ 复合烧结助剂对无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷致密化的影响。

2 种复合烧结助剂虽然均能使 B₄C-SiC 复合陶瓷致密化,但 AlN-Y₂O₃ 复合烧结助剂比 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂能更好地促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结,从而获得更高的硬度。一方面,AlN 可以减少烧结助剂在高温下挥发的问题;另一方面,Al₂O₃ 能促进更加细长和互锁结构的形成^[85],因此在添加 Al₂O₃-Y₂O₃ 复合烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷中产生更多的片状 SiC 晶粒,导致其相对密度低于添加 AlN-Y₂O₃ 复合烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷。Zhang 等^[86]将 Al₂O₃-La₂O₃ 复合烧结助剂添加到无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中,高温下 Al₂O₃ 和 La₂O₃ 反应形成的 LaAlO₃ 液相促进了 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结,但 Al₂O₃-La₂O₃ 复合烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响未作报道。Zhang 等^[87]组合 Al₂O₃-Er₂O₃-SiO₂ 3 种氧化物作为气压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结助剂,由于 3 种氧化物在高温下反应生成共晶相,因此降低了 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结温度,实现了低温烧结。Al₂O₃-Er₂O₃-SiO₂ 复合烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响尚有待研究。



含有不同氧化物烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能见表 2。

表 2 含有不同氧化物烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能

Table 2 Mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics with different oxide sintering additives

Ceramic	Sintering additive	Content of sintering additive	Sintering method	Relative density/%	Vickers hardness/GPa	Bending strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Ref.
B ₄ C-10wt%SiC	Al ₂ O ₃	3wt%	Spark plasma	99.5	35.1 (3 N)	—	5.9 (IF)	[76]
	Al ₂ O ₃	6wt%		99.1	33.7 (3 N)	—	6.5 (IF)	
B ₄ C-15vol%SiC	No	No	Spark plasma	97.8	31.1 (9.8 N)	—	—	[77]
	Y ₂ O ₃	5wt%		98.2	33.0 (9.8 N)	—	—	
B ₄ C-15wt%SiC	No	No	Pressureless	85.8	19.8 (9.8 N)	194	2.40 (SENB)	[78]
	CeO ₂	1wt%		91.2	26.0 (9.8 N)	270	3.25 (SENB)	
	CeO ₂	5wt%		96.4	32.2 (9.8 N)	380	4.32 (SENB)	
	CeO ₂	9wt%		93.4	27.0 (9.8 N)	330	4.00 (SENB)	
B ₄ C-9wt%SiC	No	No	Pressureless	82.8	—	307	3.72 (SENB)	[81]
	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	15wt%		98.8	—	496	4.57 (SENB)	
B ₄ C-10wt%SiC	Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃ (5:3, molar ratio)	10vol%	Pressureless	91.5	29.5 (9.8 N)	—	—	[83]
	AlN:Y ₂ O ₃ (3:2, molar ratio)	10vol%		93.4	30.3 (9.8 N)	—	—	

Note: The bending strength is measured according to three-point bending test method.

3.3 硼化物和碳化物

氧化物的加入虽然能促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结，但氧化物烧结助剂引入了额外的氧元素，易氧化 B₄C 和 SiC 晶粒并在其表面形成氧化层。为了避免引入额外的氧元素，可以选择硼化物或碳化物作为 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结助剂。

TiB₂ 的热膨胀系数 ($7.4\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 明显大于 B₄C 和 SiC 的热膨胀系数^[88-90]，热膨胀系数的失配使 TiB₂ 与 B₄C 和 SiC 晶粒之间产生不同方向的压应力和拉应力，这些热应力不但能使裂纹发生偏转，还能在陶瓷内部产生微裂纹，从而增加 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性^[91-93]。另外，虽然 TiB₂ 的硬度低于 B₄C 和 SiC，但 TiB₂ 的引入可以抑制 B₄C 晶粒的生长，细晶粒的微观结构能够弥补 TiB₂ 硬度相对较低的弊端。Yaşar 等^[94] 将 TiB₂ 添加到放电等离子烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷中，随着 TiB₂ 的添加量由 0wt% 增加到 20wt%，B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂模式逐渐由穿晶断裂 (图 9(a)) 转变为沿晶断裂 (图 9(b))，其断裂韧性先增加后略微减小。当 TiB₂ 添加量为 10wt% 时，B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性达最大值。过量 TiB₂ 的添加会导致残余应力产生过多的微裂纹，一定程度上降低了 B₄C-SiC 复合陶瓷的断裂韧性，但仍高于未添加 TiB₂ 的 B₄C-SiC 复合陶瓷。TiB₂ 的添加量为 5wt%~15wt% 时，对 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度影响不显著；但当添加量为 20wt% 时，会降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度。He 等^[95] 在 B₄C-SiC 复合陶瓷中添加 30vol%TiB₂，虽然 B₄C、SiC 和 TiB₂ 以固相形式存在，但由于原料中存在的 Al₂O₃ 和 CaO 杂质在烧结过程中生成了少量的液相，因此促进了 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密化。添加 TiB₂ 后，B₄C-SiC 复合陶瓷表现出沿晶和穿晶混合断裂模式，裂纹偏转、裂纹桥联、裂纹分支和微裂纹是主要的增韧机制。此外，Qu 等^[96] 将 ZrB₂ 添加到 B₄C-SiC 复合陶瓷中，ZrB₂ 均匀分布在 B₄C-SiC 复合陶瓷中，在促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的同时也显著提高了 B₄C-SiC 复合陶瓷的抗弯强度。Upatov 等^[97] 将 NbB₂ 添加到 B₄C-SiC 复合陶瓷中，B₄C-SiC 复合陶瓷的维氏硬度和断裂韧性分别达 35.8 GPa 和 6.4 MPa·m^{1/2} (压痕法)。

TiC 与 B₄C 根据反应式 (8) 发生反应，生成的 TiB₂ 可改变 B₄C 的晶格常数，在 B₄C-SiC 复合陶瓷内部形成结构缺陷，从而促进烧结。原位反应

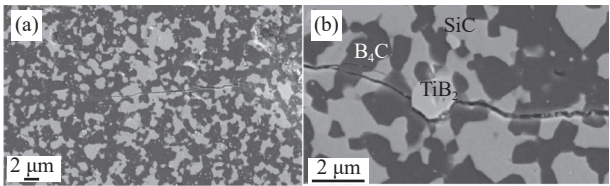
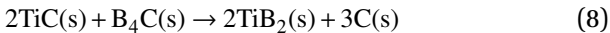


图 9 B₄C-40wt%SiC 复合陶瓷表面的裂纹扩展^[94]：
(a) 未添加 TiB₂；(b) 添加 5wt%TiB₂

Fig. 9 Crack propagation on surface of B₄C-40wt%SiC composite ceramics^[94]: (a) Without addition of TiB₂; (b) With addition of 5wt%TiB₂

生成的 TiB₂ 与直接添加 TiB₂ 具有相同的促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结和改善力学性能的作用。同时，反应生成的 C 一方面能够去除 B₄C 和 SiC 原料表面的氧化层，另一方面能够防止晶粒异常长大，二者均有利于促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结。孟凡然等^[98] 通过研究 TiC 烧结助剂添加量对无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷力学性能的影响发现，当 TiC 添加量为 12wt% 时，B₄C-SiC 复合陶瓷能够获得最大的相对密度和最佳的力学性能。但当 TiC 添加量>12wt% 时，过多 TiB₂ 的生成会增加 B₄C-SiC 复合陶瓷的孔隙率，同时过量的 C 也会降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。

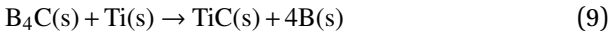


含有不同硼化物或碳化物烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能见表 3。

3.4 金属和非金属单质 (除碳外)

金属和非金属单质 (除碳外) 烧结助剂的熔点较低，因此会在烧结过程中熔化为液相，产生的液相在表面张力作用下使颗粒之间产生粘结并利用其流动性填充气孔。

金属单质 Ti 作为 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结助剂时，在烧结过程中将发生如下所示的化学反应：



理论上，原位生成的 TiB₂ 可以促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结并提高其力学性能。王书晗^[99] 研究了 Ti 烧结助剂添加量对 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结性能和力学性能的影响。结果发现，B₄C-SiC 复合陶瓷中除了 B₄C 和 SiC 相以外，还存在少量 TiC 和 TiB₂ 相，无单质 Ti。当 Ti 的添加量为 3wt% 时有利于促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密化，其相对密度达 97.6%。但在高温下，Ti 与 B₄C 基于溶解-沉淀机制反应形成了型壳结构，其内部为中空状态，外壳为 B₄C、TiC 和 TiB₂ 的混合物。因为在

表 3 含有不同硼化物或碳化物烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能

Table 3 Mechanical properties of B₄C-SiC composite ceramics with different boride or carbide sintering additives

Ceramic	Sintering additive	Content of sintering additive	Sintering method	Relative density/%	Vickers hardness/GPa (9.8 N)	Bending strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Elastic modulus/GPa	Ref.
B ₄ C-40wt%SiC	No	No	Spark plasma	99.5	29.5	—	2.39 (IF)	436	[94]
	TiB ₂	10wt%		99.0	28.5	—	3.07 (IF)	427	
	TiB ₂	20wt%		98.4	23.4	—	2.96 (IF)	415	
B ₄ C-10vol%SiC	TiB ₂	30vol%	Hot-press	99.2	32.8	858	8.21 (SENB)	—	[95]
B ₄ C-10vol%SiC	ZrB ₂	30vol%	Hot-press	99.7	—	612	—	—	[96]
B ₄ C-20wt%SiC	TiC	3wt%	Pressureless	89.7	—	176	4.57 (SENB)	—	[98]
	TiC	12wt%		94.5	—	239	4.91 (SENB)	—	
	TiC	15wt%		92.1	—	230	4.75 (SENB)	—	

Note: The bending strength is measured according to three-point bending test method.

基体中产生了大量较大尺寸的孔洞，所以 Ti 的添加会降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的弯曲强度。因此，Ti 作为烧结助剂时，虽然能原位生成 TiB₂，但因为其“型壳”现象恶化了材料的微观结构，所以不能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。

Si 是 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结用的一种非金属烧结助剂。一方面，Si 在高温下能够形成液相；另一方面，高温下 B₄C 释放的游离碳可以与熔融的 Si 反应形成 SiC，从而增加体系内 SiC 含量，同时 Si 能与 SiC 原料表面的 SiO₂ 发生硅热还原反应(反应式 (11))，达到去除氧化层的目的^[100]。



关于 Si 烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结性能及力学性能的影响目前尚存在较大的争议。Du 等^[101-102]以聚碳硅烷 (PCS) 作为 SiC 前驱体，以 Si 作为烧结助剂，通过热压烧结制备 B₄C-SiC 复合陶瓷。结果发现，Si 不仅能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密度，而且能与 PCS 的热解残留物 C 以及 B₄C 粉末反应产生 SiC。随着 Si 添加量由 4wt% 增加到 15wt%，增加的 SiC 通过更有效的晶界钉扎进一步细化了 B₄C 晶粒；同时，B₄C-SiC 相界的面积增加，导致相界扩散和迁移所需能量增加，也起到细化 B₄C 晶粒的作用。但 Si 的添加略微增加了 SiC 的晶粒尺寸。Si 的添加不但降低了 B₄C-SiC 复合陶瓷的气孔率，而且减少了硬度较低的 PCS 热解残留物 C，因此提高了 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。不同于上述 Du 等^[101-102]的结论，Sahani 和 Chaira^[103]的研究认为 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结性能的提高依赖于 Si 的添加量以及烧结方法。当采用无压烧结时，Si 的添加量为 2wt% 或 5wt% 时不能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密度，Si 的添加量

需增大至 10wt% 以上时才能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密度；而采用放电等离子烧结时，Si 的添加量大于 2wt% 时即能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密度。同时，Si 的添加量在 2wt%~20wt% 范围内时，无论采用何种烧结方法，均不能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度，且过量的残余 Si 会明显降低 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度，这说明 Si 烧结助剂只能起到促进 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结的作用，而无法提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能。Vandeperre 和 Teo^[60]也试验证明添加量为 4wt% 的 Si 烧结助剂不能提高无压烧结 B₄C-SiC 复合陶瓷的致密度。Si 烧结助剂对 B₄C-SiC 复合陶瓷烧结性能及力学性能的影响仍需进一步深入研究。

含有不同金属或非金属单质烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能见表 4。

4 总结与展望

B₄C-SiC 复合陶瓷结合了 B₄C 和 SiC 的优良性能，与单相 B₄C 陶瓷相比具有更高的断裂韧性，与单相 SiC 陶瓷相比具有更大的硬度。因此，B₄C-SiC 复合陶瓷有望替代单相 B₄C 陶瓷和单相 SiC 陶瓷广泛应用于工程领域。B₄C-SiC 复合陶瓷的制备与力学性能的研究虽然取得了一定的进展，但其广度和深度仍有待进一步完善。B₄C-SiC 复合陶瓷未来的发展方向主要有：

(1) 具有均匀颗粒分散性 B₄C-SiC 复合粉体的制备是 B₄C-SiC 复合陶瓷获得优良力学性能的前提。高能球磨法虽然具有方便、快捷、成本低以及复合粉体分散均匀性好等优点，但在高能球磨过程中可能会产生来自储罐和磨球的污染成分，并且在工业化生产时会产生噪声污染。环境友好且对粉料不造成污染的 B₄C-SiC 复合粉体的制备

表 4 含有不同金属或非金属单质烧结助剂的 B₄C-SiC 复合陶瓷的力学性能

Ceramic	Sintering additive	Content of sintering additive/wt%	Sintering method	Relative density/%	Vickers hardness/ GPa (9.8 N)	Bending strength/ MPa	Fracture toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Ref.
B ₄ C-50wt%SiC	No	No	Pressureless	97.5	—	290	—	[99]
	Ti	3		97.6	—	204	—	
B ₄ C-15wt%SiC	No	No	Hot-press	95.4	24.0	265	4.96	[101]
	Si	4		95.8	26.4	260	5.06	
	Si	15		98.3	31.0	350	5.40	
B ₄ C-60wt%SiC	No	No	Pressureless	89.0	20.0	—	—	[103]
	Si	2		88.0	14.0	—	—	
	Si	5		89.0	16.2	—	—	
	Si	10		92.0	18.1	—	—	
	Si	20		90.0	15.0	—	—	
	Si	20		90.0	15.0	—	—	
B ₄ C-60wt%SiC	No	No	Spark plasma	94.0	28.0	—	—	[103]
	Si	2		94.6	22.0	—	—	
	Si	5		96.3	24.4	—	—	
	Si	10		98.0	27.8	—	—	
	Si	20		97.0	24.0	—	—	
	Si	20		97.0	24.0	—	—	

Notes: The bending strength is measured according to three-point bending test method; The fracture toughness is determined according to indentation-fracture method.

方法仍需深入探究；

(2) 一些烧结助剂虽然能够促进 B₄C-SiC 复合陶瓷的烧结，并提高其断裂韧性，但却降低了 B₄C-SiC 复合陶瓷的硬度和弯曲强度。因此，在保持 B₄C-SiC 复合陶瓷高硬度的同时且能提高其断裂韧性的烧结助剂仍有待开发。另外，一些烧结助剂虽然能提高 B₄C-SiC 复合陶瓷的常温力学性能，但降低了其高温力学性能，影响了 B₄C-SiC 复合陶瓷的应用范围。使 B₄C-SiC 复合陶瓷在常温和高温均能展现良好力学性能的烧结助剂的种类需从广度上进一步深化；

(3) B₄C-SiC 复合陶瓷的研究目前多集中在常规力学性能的评价上。作为一种结构陶瓷材料，B₄C-SiC 复合陶瓷可被用作防弹材料用于对抗高速穿甲弹等。因此，B₄C-SiC 复合陶瓷的其他力学性能，如抗压强度和冲击强度等，尚需要深入探究；

(4) 因为 B₄C 和 SiC 均具有高的硬度和好的耐磨性能，所以 B₄C-SiC 复合陶瓷是一种潜在的耐磨元器件材料。通过相组成比例及烧结助剂等调控，实现 B₄C-SiC 复合陶瓷微观结构-力学性能-摩擦学性能之间的协同优化，也是未来重要的研究方向。

参考文献：

[1] ZARE A, HE M R, STRAKER M, et al. Mechanical charac-

terization of boron carbide single crystals[J]. [Journal of the American Ceramic Society](#), 2022, 105(5): 3030-3042.

[2] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Self lubrication of pressureless sintered SiC ceramics[J]. [Journal of Materials Research and Technology](#), 2020, 9(6): 12880-12888.

[3] THÉVENOT F. Boron carbide—A comprehensive review[J]. [Journal of the European Ceramic Society](#), 1990, 6(4): 205-225.

[4] ZHANG W. Tribology of SiC ceramics under lubrication: Features, developments, and perspectives[J]. [Current Opinion in Solid State & Materials Science](#), 2022, 26(4): 101000.

[5] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Effects of load on tribological properties of B₄C and B₄C-SiC ceramics sliding against SiC balls[J]. [Journal of Asian Ceramic Societies](#), 2020, 8(3): 586-596.

[6] KHODAEI M, YAGHOBIZADEH O, ALHOSSEINI S H N, et al. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review[J]. [Journal of the European Ceramic Society](#), 2019, 39(7): 2215-2231.

[7] SURI A K, SUBRAMANIAN C, SONBER J K, et al. Synthesis and consolidation of boron carbide: A review[J]. [International Materials Reviews](#), 2010, 55(1): 4-40.

[8] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Frictional characteristics of carbide ceramics in water[J]. [Journal of Tribology](#), 2022, 144(1): 011702.

[9] ZHANG W. A review of tribological properties for boron carbide ceramics[J]. [Progress in Materials Science](#), 2021,

- 116: 100718.
- [10] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Progress in tribological research of SiC ceramics in unlubricated sliding—A review[J]. *Materials & Design*, 2020, 190: 108528.
- [11] LEE W E, GILBERT M, MURPHY S T, et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2005-2030.
- [12] SAUERSCHNIG P, WATTS J L, VANEY J B, et al. Thermoelectric properties of phase pure boron carbide prepared by a solution-based method[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2020, 119(2): 97-106.
- [13] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. B₄C-SiC ceramics with interfacial nanorelief morphologies and low underwater friction and wear[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(3): 3159-3166.
- [14] ZHANG W, DAI W Y, CHIYODA N. Research on thermal shock resistance of mullite-bauxite-silicon carbide castable refractory[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2012, 31(2): 204-208.
- [15] ZHANG J, ZHANG Y, WANG Y F, et al. Long-term oxidation performance of SiC_f/SiC composites at 1200℃ in air atmosphere manufactured by PIP and hybrid CVI/PIP techniques[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(7): 10259-10267.
- [16] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Tribological properties of B₄C ceramics prepared by pressureless sintering and annealed at different temperatures[J]. *Tribology Transactions*, 2020, 63(4): 672-682.
- [17] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Influence of surface roughness parameters and surface morphology on friction performance of ceramics[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2019, 127(11): 837-842.
- [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. State of the art on self-lubrication of boron carbide ceramics[J]. *China Surface Engineering*, 2024, 37(3): 103-114(in Chinese).
- [19] 崔凤单, 马天, 李伟萍, 等. SiC 和 B₄C 防弹插板抗多发弹打击损伤特性研究 [J]. *无机材料学报*, 2017, 32(9): 967-972.
CUI Fengdan, MA Tian, LI Weiping, et al. Damage characteristics of SiC and B₄C ballistic insert plates subjected to multi-hit[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(9): 967-972(in Chinese).
- [20] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics—A review[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2019, 118(4): 222-239.
- [21] 李树杰, 陈孝飞, 刘文慧, 等. 采用聚硅氧烷 (HPSO-VPSO) 和 Al-Si 粉连接无压烧结 SiC 陶瓷 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(1): 88-93.
LI Shujie, CHEN Xiaofei, LIU Wenhui, et al. Joining of pressureless sintered SiC using polysiloxane (HPSO-VPSO) with additive Al-Si powders[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2011, 28(1): 88-93(in Chinese).
- [22] YAMADA S, HIRAO K, YAMAUCHI Y, et al. B₄C-CrB₂ composites with improved mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(3): 561-565.
- [23] GUPTA S, SHARMA S K, KUMAR B V M, et al. Tribological characteristics of SiC ceramics sintered with a small amount of yttria[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14780-14789.
- [24] SECRIST D R. Phase equilibria in the system boron carbide-silicon carbide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, 47(3): 127-130.
- [25] HONG J D, SPEAR K E, STUBICAN V S. Directional solidification of SiC-B₄C eutectic: Growth and some properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 1979, 14(6): 775-783.
- [26] ZORZI J E, PEROTTONI C A, JORNADA J A H. Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(23): 2932-2935.
- [27] BIND J M, BIGGERS J V. Hot-pressing of silicon carbide with 1% boron carbide addition[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, 58(7-8): 304-306.
- [28] LI C R, LI S, AN D, et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered SiC ceramics aided by B₄C[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10142-10146.
- [29] 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. Toughening mechanism of B₄C-Al₂O₃ composite ceramics[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2024, 38(8): 614-620(in Chinese).
- [30] LYU X X, ZHAO Z Y, SUN H L, et al. Influence of Y₂O₃ contents on sintering and mechanical properties of B₄C-Al₂O₃ multiphase ceramic composites[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5): 11687-11701.
- [31] BAHARVANDI H R, HADIAN A M, ABDIZADEH A, et al. Investigation on addition of ZrO₂-3mol% Y₂O₃ powder on sintering behavior and mechanical properties of B₄C[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(16): 5269-5272.
- [32] MOSHTAGHIOUN B M, ORTIZ A L, GARCÍA D G, et al. Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(8): 1395-1401.
- [33] MAGNANI G, BELTRAMI G, MINOCCARI G L, et al. Pressureless sintering and properties of αSiC-B₄C composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(5): 633-638.
- [34] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Effect of

- water temperature on tribological performance of B₄C-SiC ceramics under water lubrication[J]. *Tribology Letters*, 2021, 69(2): 34.
- [35] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. A study of B₄C-SiC composite for self-lubrication[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(5): 2325-2336.
- [36] ZHANG W. A novel ceramic with low friction and wear toward tribological applications: Boron carbide-silicon carbide[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 301: 102604.
- [37] 宋小伟. 振荡压力烧结 B₄C-SiC_w 复合陶瓷制备与性能研究 [D]. 郑州: 郑州航空工业管理学院, 2023.
- SONG Xiaowei. Preparation and properties of B₄C-SiC_w composite ceramics sintered by hot oscillating pressure[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Aeronautics, 2023(in Chinese).
- [38] 陈家鑫, 曾启航, 王峰, 等. B₄C 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. Mechanical and oxidation resistance of SiC based composite ceramics reinforced with B₄C[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(3): 730-737(in Chinese).
- [39] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Effect of nanorelief structure formed in situ on tribological properties of ceramics in dry sliding[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 13818-13824.
- [40] ZHANG W, YAMASHITA S, KUMAZAWA T, et al. Study on friction behavior of SiC-B₄C composite ceramics after annealing[J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2020, 72(5): 673-679.
- [41] ZHANG W. An overview of the synthesis of silicon carbide-boron carbide composite powders[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2023, 12: 20220571.
- [42] YAŞAR Z A, HABER R A. Evaluating the role of uniformity on the properties of B₄C-SiC composites[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4838-4844.
- [43] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Effect of counterbody on tribological properties of B₄C-SiC composite ceramics[J]. *Wear*, 2020, 458-459: 203418.
- [44] ZHANG W, CHEN X Y, YAMASHITA S, et al. Tribological behaviour of B₄C-SiC composite ceramics under water lubrication: Influence of counterpart[J]. *Materials Science and Technology*, 2021, 37(9): 863-876.
- [45] SO S M, CHOI W H, KIM K H, et al. Mechanical properties of B₄C-SiC composites fabricated by hot-press sintering[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9575-9581.
- [46] MATOVIĆ B, MALETAŠKIĆ J, PRIKHNA T, et al. Characterization of B₄C-SiC ceramic composites prepared by ultra-high pressure sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4755-4760.
- [47] ZHANG Z X, DU X W, WANG W M, et al. Preparation of B₄C-SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 270-275.
- [48] ZHANG Z X, DU X W, WANG W M, et al. Preparation and sintering of high active and ultrafine B₄C-SiC composite powders[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(2): 185-190.
- [49] ZHANG W. Recent progress in B₄C-SiC composite ceramics: Processing, microstructure, and mechanical properties[J]. *Materials Advances*, 2023, 4(15): 3140-3191.
- [50] 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]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 23143-23148.
- [51] ZHU Y, LUO D J, LI Z J, et al. Effect of sintering temperature on the mechanical properties and microstructures of pressureless-sintered B₄C/SiC ceramic composite with carbon additive[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153153.
- [52] KALANDARAGH Y A, NAMINI A S, AHMADI Z, et al. Reinforcing effects of SiC whiskers and carbon nanoparticles in spark plasma sintered ZrB₂ matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19932-19938.
- [53] HWANG C, YANG Q, XIANG S, et al. Fabrication of dense B₄C-preceramic polymer derived SiC composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 718-725.
- [54] 吴宇超, 曹剑武, 高晓菊, 等. 温度对 SPS 烧结 B₄C-SiC 复相陶瓷力学性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2019, 42(2): 21-24.
- WU Yuchao, CAO Jianwu, GAO Xiaojun, et al. Effect of temperature on mechanical properties of B₄C-SiC prepared by SPS sintering[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2019, 42(2): 21-24(in Chinese).
- [55] MORADKHANI A, BAHARVANDI H. Mechanical properties and fracture behavior of B₄C-nano/micro SiC composites produced by pressureless sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2018, 70: 107-115.
- [56] YE K C, WANG Z J. Residual stress effects on toughening of ultrafine-grained B₄C-SiC ceramics[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106649.
- [57] 张志晓, 杜贤武, 邢伟宏, 等. SiC 含量对机械合金化-热压制备 B₄C-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. Effect of SiC content on B₄C-SiC composites fabricated by mechanical alloying-hot pressing[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(7): 695-700(in Chinese).

- [58] CHO J Y, AN T, JI S, et al. The effects of B₄C addition on the microstructure and mechanical properties of SiC prepared using powders recovered from kerf loss sludge[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15332-15338.
- [59] ZHANG W, YAMASHITA S, KITA H. Tribological properties of SiC-B₄C ceramics under dry sliding condition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 2855-2861.
- [60] VANDEPERRE L J, TEO J H. Pressureless sintering of SiC-B₄C composites[C]//37th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2014, 34(5): 101-108.
- [61] MCCLELLAN K J, CHU F, ROPER J M, et al. Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(14): 3403-3407.
- [62] 张巍, 张金, 段春雷, 等. Al₂O₃ 抗热震陶瓷的研究进展 [J]. *沈阳工业大学学报*, 2020, 42(6): 624-647.
ZHANG Wei, ZHANG Jin, DUAN Chunlei, et al. Research progress in Al₂O₃ thermal shock resistant ceramics[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2020, 42(6): 624-647(in Chinese).
- [63] KEÇELI Z, ÖĞÜNC H, BOYRAZ T, et al. Effects of B₄C addition on the micro-structural and thermal properties of hot pressed SiC ceramic matrix composites[J]. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2009, 37(2): 428-433.
- [64] CHEN W, HAO W H, ZHAO Z Q, et al. Mechanical properties and tribological characteristics of B₄C-SiC ceramic composite in artificial seawater[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2021, 9(4): 1495-1505.
- [65] TOMOHIRO Y, ATSUSHI N, KATSUAKI S, et al. Preparation and properties of B₄C-SiC composite[J]. *Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1990, 37(4): 571-574.
- [66] XU C M, CAI Y B, FLODSTRÖM K, et al. Spark plasma sintering of B₄C ceramics: The effects of milling medium and TiB₂ addition[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 30(1): 139-144.
- [67] YAŞAR Z A, HABER R. Effect of acid etching time and concentration on oxygen content of powder on the microstructure and elastic properties of silicon carbide densified by SPS[J]. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2020, 9(1): 7-13.
- [68] YAŞAR Z A, DELUCCA V A, HABER R A. Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of SPS SiC[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 23248-23253.
- [69] KAKIAGE M, TOMINAGA Y, YANASE I, et al. Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid-polyol product[J]. *Powder Technology*, 2012, 221: 257-263.
- [70] 李少峰. B₄C-SiC 复合材料的制备及性能研究 [J]. *佛山陶瓷*, 2018, 28(5): 12-15.
LI Shaofeng. The research on preparation process and properties of B₄C-SiC composite materials[J]. *Foshan Ceramics*, 2018, 28(5): 12-15(in Chinese).
- [71] THÉVENOT F. Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, 152(2-3): 154-162.
- [72] GALÁN C A, ORTIZ A L, GUIBERTEAU F, et al. High-energy ball-milling of ZrB₂ in the presence of graphite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(10): 3072-3075.
- [73] MOSHTAGHIOUN B M, GARCÍA D G, RODRÍGUEZ A D. High-temperature plastic deformation of spark plasma sintered boron carbide-based composites: The case study of B₄C-SiC with/without graphite (g)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(5): 1127-1134.
- [74] HU L X, WANG A Y, TIAN T, et al. Effects of SiC on the microstructures and mechanical properties of B₄C-SiC-rGO composites prepared using spark plasma sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1282-1291.
- [75] PYZIK A J, BEAMAN D R. Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 76(11): 2737-2744.
- [76] JAMALE S, KUMAR B V M. Sintering and sliding wear studies of B₄C-SiC composites[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2020, 87: 105124.
- [77] SAHIN F C, APAK B, AKIN I, et al. Spark plasma sintering of B₄C-SiC composites[J]. *Solid State Sciences*, 2012, 14(11-12): 1660-1663.
- [78] ZHU Y, WANG F C, WANG Y W, et al. Mechanical properties and microstructure evolution of pressureless-sintered B₄C-SiC ceramic composite with CeO₂ additive[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15108-15115.
- [79] YIN B Y, WANG L S. Study on physical properties of hot-pressing sintered B₄C ceramic[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2004, 38(5): 429-431.
- [80] 彭可武, 马贺利, 陈韧, 等. 原位生成 CeB₆ 颗粒增韧 B₄C/Al 复合材料的研究 [J]. *稀有金属*, 2009, 33(6): 850-854.
PENG Kewu, MA Heli, CHEN Ren, et al. Toughening B₄C/Al ceramics by in-situ CeB₆ particles in B₄C[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2009, 33(6): 850-854(in Chinese).
- [81] 李少峰. 液相烧结法制备 B₄C-SiC 复合陶瓷材料的研究 [J].

- 佛山陶瓷, 2019, 29(5): 10-13.
- LI Shaofeng. The research on preparation of B₄C-SiC composite ceramic materials by liquid-phase sintering process[J]. *Foshan Ceramics*, 2019, 29(5): 10-13(in Chinese).
- [82] JAMALE S, KUMAR B V M. B₄C-SiC composites with tuneable mechanical properties: Role of Al₂O₃-Y₂O₃ sintering additives[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 172954.
- [83] ROCHA R M D, MELO F C L D. Pressureless sintering of B₄C-SiC composites for armor applications[J]. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 2010, 30(5): 113-119.
- [84] ROCHA R M D, MELO F C L D. Sintering of B₄C-SiC composites with AlN-Y₂O₃ addition[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 727-728: 850-855.
- [85] ZHOU Y, TANAKA H, OTANI S, et al. Low-temperature pressureless sintering of α -SiC with Al₄C₃-B₄C-C additions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(8): 1959-1964.
- [86] ZHANG Y L, ZHANG Y M, LI C H, et al. Influence of reaction temperature on the densification behavior of the SiC/B₄C composites[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 727-728: 11-14.
- [87] ZHANG Y L, ZHANG Y M, HU M, et al. Effect of B₄C content on densification behavior of SiC-B₄C ceramics[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 997: 454-456.
- [88] SCHWETZ K. Handbook of ceramic hard materials[M]. Oxford: Alden Bookset, 2000: 683-748.
- [89] RIDGWAY R R. Boron carbide: A new crystalline abrasive and wear-resisting product[J]. *Transactions of the Electrochemical Society*, 1934, 66(1): 117.
- [90] MUNRO R G. Material properties of titanium diboride[J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2000, 105(5): 709-720.
- [91] WU C, XIE S H, LI Y K. Microstructure evolution and phase transformation of TiB₂/SiC/B₄C composites synthesized from Ti-SiC-B₄C ternary system[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(6): 1055-1061.
- [92] ZHANG X R, ZHANG Z X, WANG W M, et al. Preparation of B₄C composites toughened by TiB₂-SiC agglomerates[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 865-869.
- [93] ZHANG X R, ZHANG Z X, WANG W M, et al. Microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂-SiC composites toughened by composite structural toughening phases[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(7): 3099-3107.
- [94] YAŞAR Z A, CELIK A M, HABER R A. Improving fracture toughness of B₄C-SiC composites by TiB₂ addition[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 108: 105930.
- [95] HE Q L, WANG A Y, LIU C, et al. Microstructures and mechanical properties of B₄C-TiB₂-SiC composites fabricated by ball milling and hot pressing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(7): 2832-2840.
- [96] QU Z L, HE R J, CHENG X M, et al. Fabrication and characterization of B₄C-ZrB₂-SiC ceramics with simultaneously improved high temperature strength and oxidation resistance up to 1600°C[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8000-8004.
- [97] UPATOV M, VLEUGELS J, KOVAL Y, et al. Microstructure and mechanical properties of B₄C-NbB₂-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(2): 1189-1196.
- [98] 孟凡然, 王琨, 冯荣, 等. TiC 对 B₄C-SiC 复合陶瓷材料性能的影响[J]. *佛山陶瓷*, 2022, 32(3): 16-19.
- MENG Fanran, WANG Kun, FENG Rong, et al. Effect of TiC on properties of B₄C-SiC composite ceramic materials[J]. *Foshan Ceramics*, 2022, 32(3): 16-19(in Chinese).
- [99] 王书晗. B₄C/SiC 和 B₄C/TiB₂ 陶瓷复合材料的制备、组织及力学性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- WANG Shuhan. A study on preparation, microstructure and mechanical properties of B₄C/SiC and B₄C/TiB₂ ceramic composites[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019(in Chinese).
- [100] 王伟明, 王为得, 粟毅, 等. 以非氧化物为烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(6): 634-646.
- WANG Weiming, WANG Weide, SU Yi, et al. Research progress in high thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by non-oxide additives[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(6): 634-646(in Chinese).
- [101] DU X W, WANG Y, ZHANG Z X, et al. Effects of silicon addition on the microstructure and properties of B₄C-SiC composite prepared with polycarbosilane-coated B₄C powder[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 636: 133-137.
- [102] DU X W, ZHANG Z X, WANG W M, et al. Microstructure and properties of B₄C-SiC composites prepared by polycarbosilane-coating/B₄C powder route[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(5): 1123-1129.
- [103] SAHANI P, CHAIRA D. Nonlubricated sliding wear behavior study of SiC-B₄C-Si cermet against a diamond indenter[J]. *Journal of Tribology*, 2017, 139(5): 051601.