

# S型 B<sub>4</sub>C-SiC/C 功能梯度材料的设计和制备

沈卫平 吴波中 李江涛 葛昌纯

北京科技大学材料工程与科学学院特陶研究室, 北京 100083

**摘要** 对(1-x)(80%B<sub>4</sub>C-20%SiC)/xC(体积分数)功能梯度材料的 x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 的各层分别在 2000℃, 20MPa 进行了热压, 测定了各层的密度, 线膨胀系数, 弹性模量和抗弯强度等. 按线性成分分布函数的 6 层和 11 层梯度材料热压后都出现了裂纹. 采用了不同于幂函数的 S 型成分分布函数设计, 热压了 11 层(x=0.2~1.0)的功能梯度材料, 其抗弯强度为 216MPa, 抗热震性 >500℃.

**关键词** 功能梯度材料; S 型成分分布函数; B<sub>4</sub>C; SiC; C

**分类号** V 257

B<sub>4</sub>C 是一种典型的共价键化合物, B<sub>4</sub>C 晶格中的强极性共价键特性使得 B<sub>4</sub>C 用传统的烧结方法致密化非常困难, 但通过热压和加入活化添加剂可以烧结成致密化的 B<sub>4</sub>C<sup>[1]</sup>.

B<sub>4</sub>C 加入 20%SiC (体积分数), 在 2150℃ 热压 30 min, 可获得抗弯强度 750MPa, 断裂韧性  $K_{IC} 5.92 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ <sup>[2]</sup>.

C 是 B<sub>4</sub>C 重要的烧结添加剂, 加入酚醛树脂(相当于 1%~3%C(质量分数))到亚微米 B<sub>4</sub>C 粉末中, 在 2150℃ 下无压烧结, 可获得其密度 >98% 的 B<sub>4</sub>C<sup>[3]</sup>.

用亚微米 B<sub>4</sub>C 粉末, 加 9%~10%SiC, 1%~3% C(质量分数)在 2000~2100℃ 无压烧结, 其密度可达到 97%~99.7%<sup>[4]</sup>.

对 70%C-19%B<sub>4</sub>C-11%SiC(体积分数)的碳/陶材料, 在 2000℃, 25MPa 热压, 用石油焦作原料比鳞片石墨得到的 B<sub>4</sub>C 密度高, 各向同性好. 加入 β-SiC 与加入 α-SiC 相比, 密度、强度均有所提高, 电阻率下降, 断裂韧性提高 20% 左右<sup>[5]</sup>.

用设计功能梯度材料的方法, 可把耐等离子冲刷的组分面向等离子体, 热导率高的组分面向冷却介质, 通过成分梯度缓和热应力, 以提高材料的耐热冲击性<sup>[6]</sup>.

B<sub>4</sub>C-SiC/C 梯度材料中, B<sub>4</sub>C-SiC 一侧的弹性模量较大, 若热应力大于其强度, 就会造成表面开裂. 因石墨的强度较低, 石墨一侧也应作缓和热应力的设计. 为此本文设计了两端都缓和热应力的 S 型成分分布函数.

## 1 实验方法

表 1 为实验所用原料.

表 1 粉末特性

Table 1 Characteristics of powders

粉末原料	纯度%	粒度
B <sub>4</sub> C	> 90	20 μm
Si	> 90	-200 目
C	> 98.5	-100 目

配成 (1-x) (80%B<sub>4</sub>C-20%SiC)/xC (体积分数)(x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) 的 6 种原料, 做单层样品. 在尼龙罐, 用硬质合金球搅拌, 加乙醇, 混料 1 h. 梯度样品按成分设计在模具中铺料.

在 Ar 气中, 先加 5MPa 的压力, 在 Si 的熔点附近样品收缩时保温以生成 β-SiC; 当收缩结束时, 再升温到 ~2000℃, 压力 ~20MPa. 热压、平磨和抛光后样品直径 40mm, 厚度约 5mm.

用排水法测定了样品的显气孔率、吸水率、密度和相对密度; 用 3 点弯曲测定了抗弯强度和弹性模量; 在大气中测定了线膨胀系数.

S 型 11 层 B<sub>4</sub>C-20%SiC/C(体积分数)的梯度材料热压后陶瓷层向下测定了抗弯强度. 另外, 在 500℃ 保温 0.5 h 后淬水, 再测定其抗弯强度, 以考察抗热震性.

## 2 实验结果分析与讨论

### 2.1 显气孔率、吸水率、密度和相对密度

碳的体积分数( $\phi_c$  / %)对显气孔率、吸水率、密度和相对密度的影响分别见图 1~图 4.

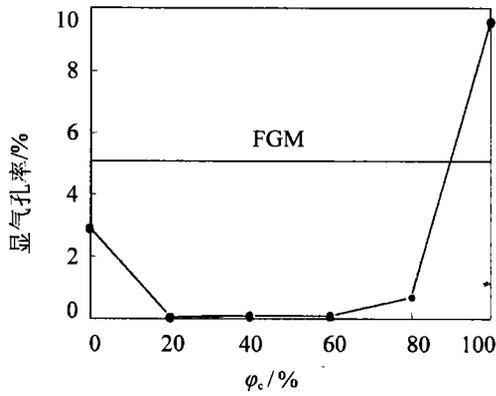


图1  $\phi_c$ 对显气孔率的影响

Fig.1 The effect of  $\phi_c$  on open porosity

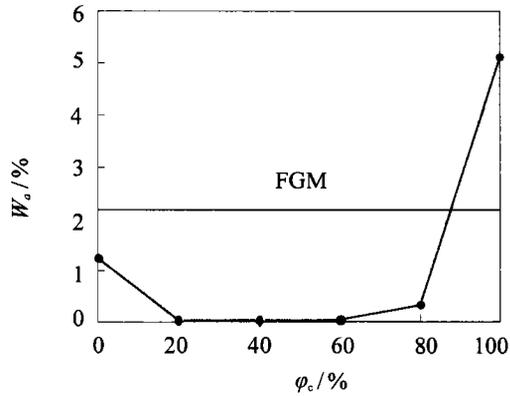


图2  $\phi_c$ 对吸水率的影响

Fig.2 The effect of  $\phi_c$  on water adsorption

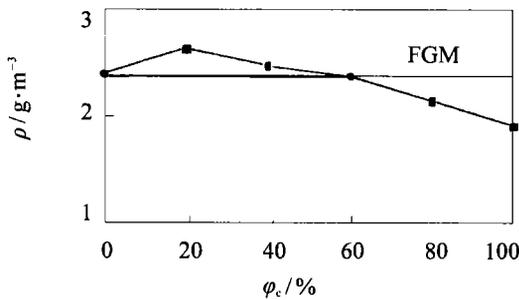


图3  $\phi_c$ 对密度的影响

Fig.3 The effect of  $\phi_c$  on volume density

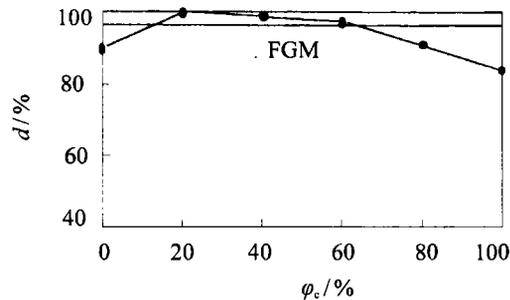


图4  $\phi_c$ 对相对密度的影响

Fig.4 The effect of  $\phi_c$  on relative density

实验结果表明, 在~2000°C下, ~20 MPa 热压,  $\phi_c = 20\% \sim 60\%$ 的样品能很好的致密化,  $\phi_c$ 为20%的样品密度达到了极限值.  $\phi_c$ 为0%的样品密度较低, 并出现了边缘层裂. 原因可能是热压温度低了, 而没有多余的C作助烧剂的B<sub>4</sub>C在这样的温度是很难致密化的<sup>[7]</sup>.

由于 $\phi_c$ 为20%层的吸水率很小(0.03%), 其吸放气率也应较小, 可达到核装置第一壁材料的要求.

### 2.2 抗弯强度和弹性模量

实验结果表明, 随着C含量的升高, B<sub>4</sub>C-SiC-C材料的抗弯强度逐渐下降(图5).  $\phi_c$ 为40%层

的抗弯强度为283.9 MPa,  $\phi_c$ 为60%层的抗弯强度为226.2 MPa, 而黄启忠等制得的组成为70% C-19%B<sub>4</sub>C-11% SiC(体积分数)的材料抗弯强度为209.2 MPa<sup>[7]</sup>. 0%和80% C层由于致密度不够, 抗弯强度较低(146.7和116.8 MPa. 图6表明, 随着C含量的增加 B<sub>4</sub>C-SiC-C材料的弹性模量很快减小,  $\phi_c$ 为40%层的弹性模量也仅为218 GPa. 而文献中B<sub>4</sub>C的弹性模量为455 GPa, SiC的弹性模量为485 GPa<sup>[8]</sup>.

### 2.3 线膨胀系数

随着C含量升高, B<sub>4</sub>C-SiC-C材料的膨胀系数逐渐减小, 但 $\phi_c$ 为100%层用的是现成的高纯

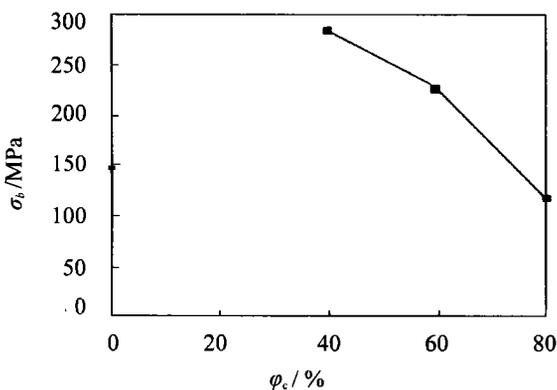


图5  $\phi_c$ 对抗弯强度的影响

Fig.5 The effect of  $\phi_c$  on flexural strength

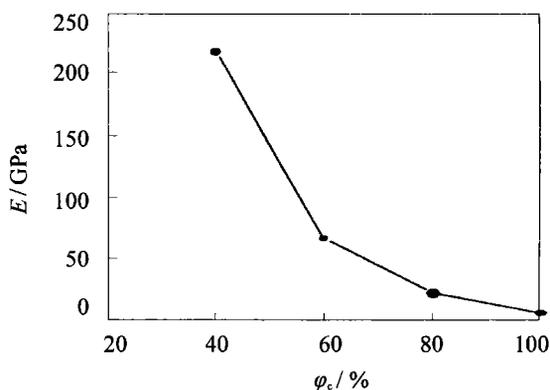


图6  $\phi_c$ 对弹性模量的影响

Fig.6 The effect of  $\phi_c$  on elastic modulus

高密高强石墨,测出来的膨胀系数比80%C层的大.

### 2.4 梯度材料开裂的原因分析与 S 型成分分布函数设计

当成分分布曲线为直线(幂  $n=1$ )时,6层或11层(80%B<sub>4</sub>C-20%SiC)/x%C(体积分数)( $x=0.2, 0.4, \dots, 1$  或  $=0.1, 0.2, \dots, 1$ )梯度材料热压后 2 个表

面都有龟背状裂纹.6层的还有层间裂纹.

由图9可知,在样品冷却时,表面受到张应力,容易引起开裂.B<sub>4</sub>C-SiC层开裂的原因是B<sub>4</sub>C-SiC层线膨胀系数大(图8),在烧结过程中受张应力,而且B<sub>4</sub>C-SiC一端的弹性模量也大得多(图6),所以应该减缓B<sub>4</sub>C-SiC端的成分变化.C层强度低(图5),C端成分变化也要缓和.两端

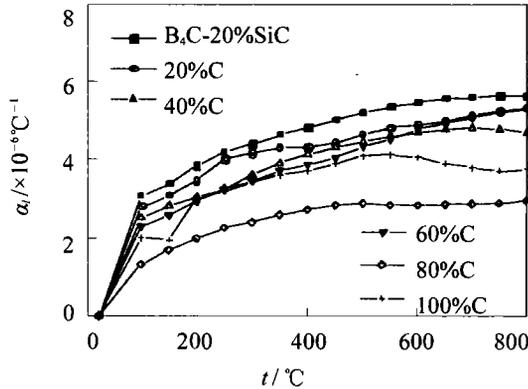


图7 温度对平均线膨胀系数的影响

Fig.7 The effect of temperature on linear expansivity

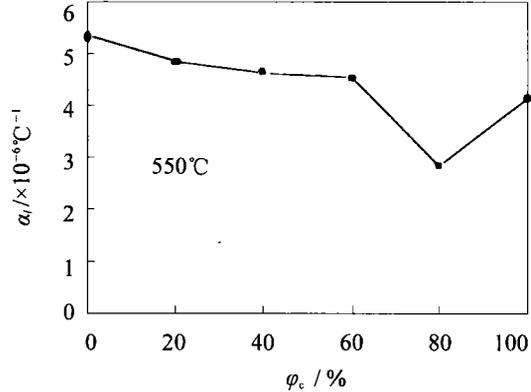


图8 550^\circ C平均线膨胀系数随 phi\_c 的变化

Fig.8 The effect of phi\_c on linear expansivity at 550^\circ C

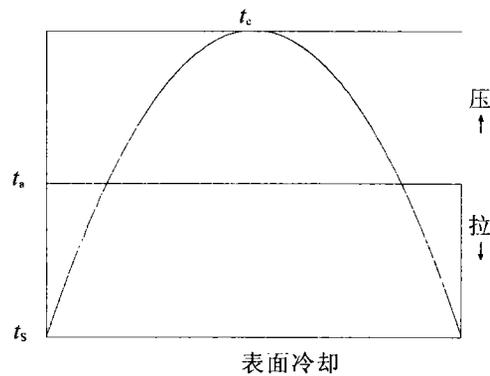
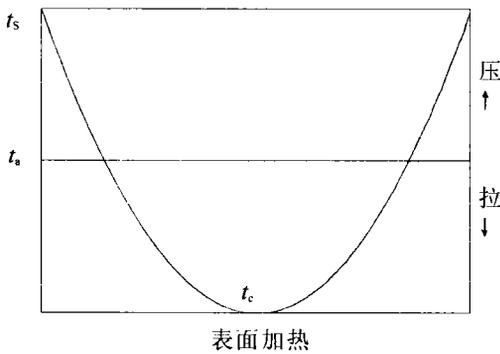


图9 样品冷却或加热时的应力状态 ( $t_c$ —中心温度;  $t_s$ —表面温度;  $t_a$ —平均温度)

Fig.9 The surface stress of sample with heating or cooling

成分都缓和,成分分布曲线为S型(式1,图10).

造成层间裂纹的原因是梯度层太少,成分分布梯度太大.层间裂纹在60%C层和80%C层之间,这是因为这2层间线膨胀系数落差较大(图8),冷却过程中产生了较大的热应力.因此应该增加梯度层数,以减缓60%C层和80%C层间的成分变化.

20%时,11层的成分分布曲线如图10所示.

S型的成分分布函数如式(1):

$$\begin{cases} \varphi = \frac{(2x/\delta)^n}{2} & \frac{x}{\delta} = 0, \dots, 0.5 \\ \varphi = 1 - \frac{[2 \times (1 - x/\delta)]^n}{2} & \frac{x}{\delta} = 0.5, \dots, 1 \end{cases} \quad (n > 0) \quad (1)$$

式中: $\varphi$ 为其中一个相的体积分数; $x$ 为离表面的相对距离; $\delta$ 为FGM样品的厚度; $n$ 是指数,它是梯度变化特征的一个参数.当  $n=2$ ,第1层  $\varphi_c$ 为

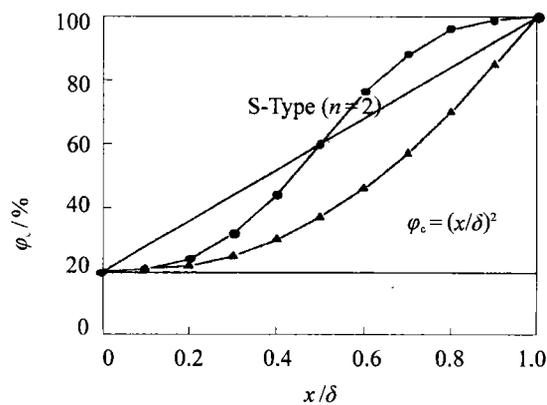


图10 第1层为  $\varphi_c=20\%$  的11层S型( $n=2$ )成分分布曲线  
Fig.10 S-type compositional distribution function of 11 layers FGMs of first layer  $\varphi_c=20\%$

S型11层B<sub>4</sub>C-20%SiC/C(体积分数)梯度材料热压后无裂纹,一个试条抗弯强度为189

MPa; 另一个试条 500℃保温 0.5h 后淬水, 抗弯强度为 216 MPa, 因此, 抗热震性  $\Delta t_{rc} > 500^\circ\text{C}$ .

### 3 结论

在 2000℃, 20 MPa 热压, (80%B<sub>4</sub>C-20%SiC)-x C (体积分数) ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 的样品能够致密化, 相对密度分别为 ~100%, 98.8% 和 97.4%.  $\varphi_c$  分别为 40%, 60%, 80% C 的样品抗弯强度分别为 254.6, 208.2 和 116.8 MPa.

随着  $\varphi_c$  的提高, 样品的线膨胀系数逐渐减小, 但纯石墨层的线膨胀系数大于  $\varphi_c$  为 80% 层的. 随着  $\varphi_c$  的提高, 样品的弹性模量大幅度减小.

成分呈线性变化的 6 层和 11 层梯度材料热压后陶瓷端表面龟裂, 6 层的梯度材料还有边缘层裂.

B<sub>4</sub>C-20%SiC/C (体积分数) 功能梯度材料的两端都是脆性材料, 与陶瓷/金属的梯度材料不同, 其 B<sub>4</sub>C-SiC 端弹性模量高, C 端强度低, 所以两端都要缓和热应力. 在幂函数的基础上, 可以

设计成 S 型的成分分布函数.

S 型 11 层的梯度材料热压后无裂纹, 抗弯强度为 189 MPa; 抗热震性  $\Delta t_{rc} > 500^\circ\text{C}$ .

### 参考文献

- 1 Radev D D. Sintering of Boron Carbide-Based Materials. Metall, 1991, 51(11): 630
- 2 Niihara, Koichi. Sintered Composite Boron Carbide Body and Production Process. EP 0494390 A1, 1992-07-15
- 3 Schwetz K A, Grellner W. The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide. J Less Common Met, 1981, 82:37
- 4 Schwetz K A, Reinmuth K, Lipp A. Polykristalline, Porenfreie Sinterkörper aus Alpha-SiC, Borcarbid und Kohlenstoff, Herstellung und Eigenschaften. Sprechsaal, 1983, 116(12): 1063
- 5 黄启忠, 杨巧勤, 黄伯云, 吕海波. 原料种类对 C-B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料性能的影响. 中南工业大学学报, 1995, 26(2): 223
- 6 许杨健, 赵志岗, 涂代惠. 梯度功能材料热弹性应力的研究进展. 材料导报, 1998, 12(1): 10

## Design and Fabrication of S-Type B<sub>4</sub>C-SiC/C Functionally Graded Materials

SHEN Weiping, WU Bozhong, LI Jiangtao, GE Changchun

Laboratory of Special Ceramics & P/M, Materials Science and Engineering School, UST Beijing, Beijing 100083, China

**ABSTRACT** The  $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  layers of  $(1-x)$  (80%B<sub>4</sub>C-20%SiC) /  $x$  C (volume fraction) Functionally Graded Materials were hot-pressed respectively. The density, linear thermal expansion, elastic modulus and flexural strength were tested. There are crackles in FGMs of 6 and 11 layers that are designed by linear function. The S-type function of compositional distribution as a designed method applied to investigate FGM. As a result the flexural strength is 216 MPa and thermal shock resistance  $\Delta t_{rc} > 500^\circ\text{C}$  for 11 layers ( $x=0.2\sim 1$ ) FGMs of S-type.

**KEY WORDS** functionally graded materials; S-type composition distribution function; B<sub>4</sub>C; SiC; C