文章编号: 1004-0609(2008)02-0271-07

# 热压 C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>复合材料的组织与力学性能

喻 亮,茹红强,蔡继东,杨 超,左 良,薛向欣

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要: 以磷片石墨 C<sub>fg</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C 和 TiO<sub>2</sub> 为原料, 热压合成 C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> 复合材料, 研究不同 C<sub>fg</sub> 含量和热 压温度对复合材料显微组织和力学性能的影响规律。结果表明: 烧结过程中 TiO<sub>2</sub> 与 B<sub>4</sub>C 反应原位生成 TiB<sub>2</sub>; 复 合材料的密度和抗弯强度随着热压温度的升高而增加, 却随着 C<sub>fg</sub> 含量的增加而降低, 随着热压温度的升高和 C<sub>fg</sub> 含量的增加, 复合材料的断裂韧性则提高; 在 2 000 ℃, 25 MPa 下热压时, C<sub>fg</sub> 含量为 20%(质量分数)的复合材 料其体积密度为 2.81 g/cm<sup>3</sup>, 抗弯强度为 236.7 MPa, 断裂韧性为 5.3 MPa·m<sup>1/2</sup>, C<sub>fg</sub> 含量为 65%含量的复合材料的 体积密度为 2.42 g/cm<sup>3</sup>、抗弯强度为 103.6 MPa、断裂韧性为 8.1 MPa·m<sup>1/2</sup>; 复合材料的致密化程度和陶瓷晶粒随 热压温度的升高而增大, 复合材料中 C<sub>fg</sub>层状分布结构随 C<sub>fg</sub>含量的增加更加明显; 复合材料中 C<sub>fg</sub>弱界面分层诱 导韧化作用及第二相 TiB<sub>2</sub> 和陶瓷基体热膨胀系数不匹配所产生的残余应力导致的裂纹偏转作用是复合材料断裂 韧性提高的主要原因。

**关键词:** C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>复合材料; 热压; 显微组织; 力学性能 **中图分类号:** TG 33 **文献标识码:** A

## Microstructure and mechanical properties of hot pressed C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites

YU Liang, RU Hong-qiang, CAI Ji-dong, YANG Chao, ZUO Liang, XUE Xiang-xin

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites were prepared with raw materials such as flake graphite  $C_{fg}$ , SiC, B<sub>4</sub>C and TiO<sub>2</sub> by in situ synthesis and hot pressed. The effects of  $C_{fg}$  content, sintering temperatures on the microscope structure and mechanical properties of composites were studied. The results show that TiB<sub>2</sub> particles form by the reaction of TiO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C in the composite in the sintering process. The density and flexure strength increase with increasing sintering temperature, while decrease with increasing  $C_{fg}$  content. The fracture toughness increases with increasing sintering temperature and  $C_{fg}$  content. The density, flexure strength and fracture toughness of the composite is 2.81 g/cm<sup>3</sup>, 236.7 MPa, 5.3 MPa·m<sup>1/2</sup> with 20%C<sub>fg</sub>(mass fraction) at 2 000 °C and 25 MPa, as well as 2.42 g/cm<sup>3</sup>, 103.6 MPa, 8.1 MPa·m<sup>1/2</sup> with 65%  $C_{fg}$  at 2 000 °C and 25 MPa. The pyknosis degree increases and the ceramic crystal grains of the composites grow up with increasing sintering temperature,  $C_{fg}$  layers structure of the composites become clearly with increasing  $C_{fg}$  and ceramic phase, which results in the toughning mechanism of the composites is mainly that the lamination between  $C_{fg}$  and the thermal stress due to the heat expansion mismatching between ceramic phase and the second phase TiB<sub>2</sub> leads to the heat stress micro crack deflection in the composites.

**Key words:** C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composite; hot pressed; microstructure; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372010)

收稿日期: 2007-03-13; 修订日期: 2007-10-09

通讯作者: 茹红强, 教授; 电话: 024-83680248; E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

石墨材料具有优良的抗热震、润滑及耐腐蚀性, 但在有氧环境中会氧化,应用受到限制。而碳化物, 硼化物等陶瓷材料则具有机械强度大, 耐磨损性好, 硬度高,抗氧化性强等优点。综合碳素和陶瓷优良性 能的碳陶复合材料具有良好的力学性能、热稳定性和 抗氧化性,在航空航天领域得到广泛应用[1-4]。在多种 碳陶复合材料中,C-SiC-B₄C复合材料在高于1000 ℃ 时仍具有优良的抗氧化性能,成为新型碳陶复合材料 发展的趋势,最近受到科学工作者的广泛重视[5-7]。文 献[8-10]研究表明使用纳米 SiC、碳和球磨方法获得的 细小颗粒 SiC、碳为原料制备出的碳陶复合材料的具 有优异自愈合抗氧化性。夏金童等[11],胡晓凯等[12] 使用石油焦制备出无粘结剂烧结的碳陶材料。黄启忠 等<sup>[13-15]</sup>比较石油焦和鳞片石墨分别作为 C 源制备的 C-SiC-B<sub>4</sub>C 复合材料的性能差异,并研究 SiC 晶形和 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、Si和Ti等添加剂对C-SiC-B<sub>4</sub>C复合 材料组织、性能的影响规律,认为采用 β-SiC 和石油 焦制备的复合材料其力学性能较好,而鳞片石墨(Cfg) 制备的复合材料其气孔率大、力学性能差。这些研究 工作主要以石油焦为主要碳源。而鳞片石墨(Cfg)的晶 体发育完整、挥发份低、稳定性高,抗侵蚀性和抗氧 化性明显优于其它炭素原料<sup>[16]</sup>。有研究利用 C<sub>fg</sub> 作为 碳源,采用 B<sub>4</sub>C 和 SiC 粉末包覆 C<sub>fg</sub> 后进行热压的方 法制备 C-SiC-B<sub>4</sub>C 复合材料,其工艺复杂,成本较 高<sup>[17-20]</sup>。本文作者通过合理选择 SiC 和 B<sub>4</sub>C 的配比, 采用 TiO<sub>2</sub>为添加剂改善 C<sub>fg</sub>的烧结活性,提高复合材 料的致密度,在研究热压温度小于1900℃时制备的 C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>复合材料组织与性能的基础上,利用 一次混料并热压的简单工艺在1950~2000℃下制备 出高性能的 C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>复合材料<sup>[21]</sup>,并进一步研 究 C<sub>fg</sub>含量和热压温度对 C-SiC-B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>复合材料的 组织和性能的变化的影响规律。

### 1 实验

#### 1.1 实验原料

鳞片石墨 C<sub>fg</sub>: *ρ*=2.2 g/cm<sup>3</sup>, *d*<sub>50</sub>=5~10 μm; SiC: 含量>98%, *d*<sub>50</sub>=2.1 μm; B<sub>4</sub>C: 含量>95%, *d*<sub>50</sub>=1.27 μm; TiO<sub>2</sub>: 含量>98%, *ρ*=4.0 g/cm<sup>3</sup>, *d*<sub>50</sub>=1 μm。试 样的成分如表 1 所示,成形粘结剂为酚醛树脂。

#### 1.2 实验过程

配好的原料经球磨混合 12 h, 200 ℃, 2 h 烘干处 理, 过筛造粒后, 先在 15 MPa 成形, 然后利用

Table 1         Compositions of raw materials(mass fraction	ı, %)
---	-------

Sample No.	С	$B_4C$	SiC	TiO <sub>2</sub>
1	20	12.3	61.7	6
2	35	9.8	49.2	6
3	50	7.3	36.7	6
4	65	4.8	24.2	6

ZGYM100 型真空热压炉进行热压。模具为直径 *d* 42 mm 石墨模具, 热压条件如下: 真空度 30Pa, 热压温度分别为 1 950 ℃, 30 min; 2 000 ℃, 30 min; 热压 压力为 25 MPa, 升温速率为 10 ℃/min。

利用金刚石锯片将热压样品切割成尺寸为 38 mm×8 mm×5 mm的试样,试样经研磨、抛光、清洗和烘干后进行显微组织分析和力学性能测试。利用 10 T 材料电子万能拉伸机测定材料的三点抗弯强度(跨距 30 mm);利用单边切口梁法(SENB)测定断裂韧性(跨距 30 mm,切缝 0.15 mm×2mm);采用阿基米德原理测定材料的体积密度和开口气孔率;利用 D/Max-Y 型 X 射线衍射仪分析材料物相;利用 SSX-550 型扫描电镜分析材料的显微组织。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 复合材料的 X 射线衍射分析

图 1 所示为 C<sub>fg</sub>含量分别为 20%和 50%的两种试 样在 1 950 ℃热压的 XRD 谱。由图可知,经过热压后, 材料中存在 C, B<sub>4</sub>C, SiC 和 TiB<sub>2</sub>这 4 个相,对比原 料成分可知, TiO<sub>2</sub>与 B<sub>4</sub>C 按式(1)反应形成 TiB<sub>2</sub>。

$$B_4C+2TiO_2+3C=2TiB_2+4CO \uparrow$$
(1)

B<sub>4</sub>C 的缺位结构促进其与 TiO<sub>2</sub> 的反应,在陶瓷相 中形成 TiB<sub>2</sub>,生成的 TiB<sub>2</sub>颗粒能有效抑制陶瓷相的长 大,提高材料的力学性能。

#### 2.2 复合材料的力学性能

图 2 所示为热压温度和 C<sub>fg</sub>含量对试样密度和气 孔率的影响。由图可知,升高温度试样密度增加、气 孔率降低;增加 C<sub>fg</sub>含量试样的密度降低、气孔率增 加。升高热压温度有利于气孔的排除和促进材料致密 化,对于 C<sub>fg</sub>含量为 20%的试样,当热压温度由 1 950℃升到 2 000℃时,体积密度提高到 2.81 g/cm<sup>3</sup>, 气孔率下降到 2.43 %。由于 C<sub>fg</sub>的密度小于陶瓷相的 密度,因此随 C<sub>fg</sub>含量增加试样的密度下降。C<sub>fg</sub>含量 为 65%,



图 1 不同热压温度和不同  $C_{fg}$ 含量试样的 X 射线衍射谱 Fig.1 XRD patterns of samples at different temperatures with different flake graphite contents: (a) 65%  $C_{fg}$ , 2 000 °C; (b) 65%  $C_{fg}$ , 1 950 °C; (c) 20%  $C_{fg}$ , 2 000 °C; (d) 20%  $C_{fg}$ , 1 950 °C



图 2 热压温度和 C<sub>fg</sub> 含量对试样体积密度和气孔率的影响 Fig.2 Effects of sintering temperature and flake graphite content on bulk density and apparent porosity of samples

2000 ℃时,体积密度为 2.42 g/cm<sup>3</sup>、气孔率为 9.5%。

图 3 所示为热压温度和  $C_{fg}$ 含量对试样抗弯强度 和断裂韧性的影响曲线。由图可知,升高热压温度试 样的抗弯强度和断裂韧性均增加,增加  $C_{fg}$ 含量试样 的抗弯强度降低、断裂韧性增加。这是由于升高热压 温度促进了  $TiB_2$ 的原位合成,分散在  $C_{fg}$ 、 $B_4C$  和 SiC 晶粒周围的  $TiB_2$ 阻碍高温下试样晶界的迁移,从而提 高试样的力学性能。增加  $C_{fg}$ 含量一方面增加陶瓷相 间的  $C_{fg}$ ,使  $C_{fg}$ 与陶瓷界面被弱化,试样抗弯强度降 低,另一方面  $C_{fg}$ 的裂纹扩展,使得分层诱导增韧作 用增加,提高了试样的断裂韧性。当  $C_{fg}$ 为 65%、2 000 ℃时,试样的抗弯强度达到 103.6 MPa、断裂韧性 达到 8.1 MPa·m<sup>1/2</sup>,当  $C_{fg}$ 含量为 20%、2 000 ℃热压 试样的抗弯强度达到 236.7 MPa、断裂韧性达到 5.3



图 3 热压温度和 C<sub>fg</sub>含量对试样抗弯强度和断裂韧性的影响 Fig.3 Effects of sintering temperature and flake graphite content on flexural strength and fracture toughness of samples

 $MPa{\cdot}m^{1/2}{\,}_{\circ}$ 

#### 2.3 复合材料的显微组织

图 4 所示为 2 000 ℃热压后,不同 C<sub>fg</sub> 含量复合材 料显微组织的 SEM 照片。由图可看出,复合材料的 显微组织主要分为 C<sub>fg</sub> 集中区的灰黑色组织和陶瓷相 集中区的灰白色组织。C<sub>fg</sub> 含量 20%的样品中条状的 C<sub>fg</sub>主要与热压方向垂直,大部分呈层状的 C<sub>fg</sub>镶嵌在 混合陶瓷相之间,部分 C<sub>fg</sub>之间也包含少量陶瓷相。

C<sub>fg</sub>含量 50%的试样中 C<sub>fg</sub>的层状分布结构明显, 大部分陶瓷相镶嵌在 C<sub>fg</sub>之间。C<sub>fg</sub>含量 20%试样在 1 950 ℃热压时(图 4(a))陶瓷相中存在少量气孔,热压 温度为 2 000 ℃时(图 4(c)),陶瓷和 C<sub>fg</sub>的分布均匀, 说明热压温度高促进陶瓷相的扩散,加快气孔沿晶界 的迁移和排除,使材料的致密度提高。EDS 能谱及 XRD 分析证明,灰白色陶瓷组织由 TiB<sub>2</sub>、SiC 和 B<sub>4</sub>C 组成。

 $C_{fg}$ 含量为 50%的试样 1 950 ℃时(图 4(b)) $C_{fg}$ 小区 域聚集。 $C_{fg}$ 层间陶瓷晶粒经 EDS 结合 X 射线衍射数 据分析,证明含有 TiB<sub>2</sub>、SiC 和 B<sub>4</sub>C,陶瓷相晶粒细 小。当温度为 2 000 ℃(图 4(d))时, $C_{fg}$ 的层状轮廓更 清晰, $C_{fg}$ 的小区域聚集减少,层间陶瓷相颗粒长大, 说明热压温度提高,使得陶瓷颗粒的流动性也相应提 高。因此对于  $C_{fg}$ 含量较高的复合材料,欲提高材料 致密度还需提高相应的热压温度。

#### 2.4 复合材料的断裂特征

图 5 所示为复合材料断口的扫描电镜照片。由图 可知, C<sub>fg</sub>主要因解理断裂被撕裂,陶瓷相的断裂特征 主要是穿晶和沿晶的混合断裂方式,在碳陶界面处存 在着二次亚裂纹。C<sub>fg</sub>含量为 20%, 1 950 ℃时(图 5(a))



图 4 不同温度和不同 C<sub>fg</sub>含量试样的显微组织

**Fig.4** Microstructures of composites at different sintering temperatures with different flake graphite contents: (a) 20%  $C_{fg}$ , 1 950°C; (b) 50%  $C_{fg}$ , 1 950°C; (c) 20%  $C_{fg}$ , 2 000 °C; (d) 50%  $C_{fg}$ , 2 000 °C



图 5 不同热压温度和不同 C<sub>fg</sub>含量试样的断口形貌

**Fig.5** Fracture structures of samples at different sintering temperatures with different flake graphite contents: (a) 20%  $C_{fg}$ , 1 950 °C; (b) 50%  $C_{fg}$ , 1 950 °C; (c) 20%  $C_{fg}$ , 2 000 °C; (d) 50%  $C_{fg}$ , 2 000 °C

断口黑色痕迹可视为垂直于断口方向分布的 C<sub>fg</sub> 被拔 出后留下的凹坑, C<sub>fg</sub>与基体的界面破坏并不如 C<sub>fg</sub>那 样明显。EDS 能谱分析证明, C<sub>fg</sub>和陶瓷相间的晶粒为 TiB<sub>2</sub>,随着热压温度的升高到 2 000 ℃(图 5(c)),第二 相 TiB<sub>2</sub> 晶粒长大并在陶瓷相中以孤岛状分布,主要靠 钉扎的作用严重阻碍晶界的迁移,阻碍 SiC 和 B<sub>4</sub>C 的 长大,使得高温下烧结体晶粒细小,也导致密度的提 高<sup>[22]</sup>。使得 C<sub>fg</sub> 被拔出的几率增加,陶瓷沿晶断裂的 几率增加,说明复合材料的断裂韧性在增加。

C<sub>fg</sub>含量为 50%, 1 950 ℃时(图 5(b)), C<sub>fg</sub>层沿与 热压方向垂直分布的特性,使得试样具有特有的断裂 特性,受力时断裂机制复杂。当大部分 C<sub>fg</sub>的主裂纹 扩展时, C<sub>fg</sub>与陶瓷相的结合破坏,陶瓷相从断裂表面 的某一面上脱离,可以观察到部分陶瓷颗粒脱离表面 后留下的空位。

热压温度升高到 2 000 ℃时(图 5(d)),陶瓷相晶粒 长大,C<sub>fg</sub> 层更清晰,C<sub>fg</sub> 与陶瓷相界面容易滋生微裂 纹,这是由于 C<sub>fg</sub>和陶瓷相的热膨胀系数不同以及 C<sub>fg</sub> 自身平行层面和垂直层面的热膨胀系数不同造成<sup>[21]</sup>。 主裂纹扩展时容易通过这些微裂纹,从而破坏 C<sub>fg</sub> 并 形成断裂,并在 C<sub>fg</sub>断口附近可观察到 SiC 和 B<sub>4</sub>C 晶 粒。一些与陶瓷相结合良好,或其层面与裂纹扩展方 向垂直的 C<sub>fg</sub> 在弯曲或扭曲应力作用下引起断裂。由 于 C<sub>fg</sub> 含量高,部分 C<sub>fg</sub> 层之间会存在陶瓷相,因此 C<sub>fg</sub>破坏后,裂纹可以扩展到陶瓷相,引起陶瓷相的穿 晶断裂,图 5(d)中可看到穿晶断裂后的陶瓷颗粒。若 裂纹在陶瓷相穿晶断裂后继续扩展,就会在 C<sub>fg</sub> 与陶 瓷相界面处产生钝化,终止在 C<sub>fg</sub>陶界面。

图 6 所示为 C<sub>fg</sub>含量为 50%不同温度热压试样的 载荷—位移曲线。由图 6 可知,热压温度升高使得曲 线锯齿形状更明显,即塑性特征更明显。与图 5(d)裂 纹扩展相对应,以 2 000 ℃曲线为例可推测出裂纹扩 展过程。由于陶瓷相强度高,裂纹不易横穿过陶瓷层, 随外加载荷增大,(对应于图 6 中的 *A* 点)裂纹穿过 C<sub>fg</sub> 层则容易,因而裂纹在陶瓷层与 C<sub>fg</sub>层之间发生偏转,



图 6 不同温度下复合材料的位移——载荷曲线



这时外加载荷减小(对应图 6 的 B 点),然后进入第 2 层陶瓷层。随着裂纹的进一步扩展,由于第 2 层强度 高的陶瓷层的作用,外加载荷又增大(对应图 6 的 C 点),当外加载荷增加到一定值后,第 2 层陶瓷层发生 断裂(对应图 6 的 D 点),裂纹在第 2 陶瓷层与 C<sub>fg</sub>层之 间发生偏转,然后进入第 3 层陶瓷层。如此循环下去, 直到整个材料才发生整体断裂,因此表现出一定的塑 性。

#### 2.5 复合材料的增韧机理

根据断裂特征,认为材料内部孤立微裂纹增多, 弱界面分层诱导韧化作用的增大是复合材料断裂韧性 提高的主要原因。图7所示为晶界分层诱导韧化模型, 根据复合材料的分层诱导韧化原理<sup>[23]</sup>,当碳陶界面方 向垂直于裂纹扩展方向时,裂纹顶端前面较弱的 C<sub>fg</sub> 在外应力作用下将被拉裂,在材料内部形成一个自由 表面。由于在自由表面上不可能有垂直应力作用,外 应力在该界面处降为零,则在平面应变条件下裂纹顶 端一般呈现三向拉应力状态。而材料的断裂韧性随裂 纹尖端拉伸应力三轴性的减小而增加(图7(a))。当裂纹 达到界面或者界面处的微裂纹时,裂纹被钝化(图



图7 晶界分层诱导韧化模型

**Fig.7** Models of toughness for boundary carbon cracked : (a) Tension stress of three-axis decreased at crack tip; (b) Failure at crack end

7(b)),导致裂纹扩展困难,从而改善了材料的断裂韧性。

此外,第二相 TiB<sub>2</sub>和陶瓷基体热膨胀系数不匹配 所产生的残余应力导致的裂纹偏转也是断裂韧性提高 的原因<sup>[24]</sup>。TiB<sub>2</sub>的热膨胀系数(8.1×10<sup>-6</sup>/℃)大于 SiC 和 B<sub>4</sub>C 的热膨胀系数(分别为 4.7×10<sup>-6</sup>/℃、4.5× 10<sup>-6</sup>/℃),在冷却时,将在 TiB<sub>2</sub>颗粒内部产生拉应力, 同时在颗粒周围的基体内产生径向拉应力和切向压应 力。当裂纹扩展经过这个应力场时,将发生偏转和绕 道,从而增加了裂纹扩展路径,提高了材料的断裂韧 性。

### 3 结论

1) 试样的体积密度、抗弯强度和断裂韧性随着热压温度的升高而增加。而随 C<sub>fg</sub> 含量增加,试样体积密度降低、气孔率增大、抗弯强度降低、断裂韧性增加。

 2) 热压温度为 2 000 ℃时, C<sub>fg</sub>含量为 20%的试 样其体积密度可达 2.81 g/cm<sup>3</sup>、抗弯强度达到 236.7 MPa、断裂韧性达到 5.3 MPa·m<sup>1/2</sup>; C<sub>fg</sub>含量为 65%的 试样抗弯强度达到 103.6 MPa、断裂韧性达到 8.1 MPa·m<sup>1/2</sup>。

3) 试样的致密化程度和陶瓷晶粒随热压温度的 升高而增大,试样中 C<sub>fg</sub>层状分布结构随着 C<sub>fg</sub>含量的 增加更加明显。试样中的 C<sub>fg</sub> 弱界面分层诱导韧化作 用及第二相 TiB<sub>2</sub> 和陶瓷基体热膨胀系数不匹配所产 生的残余应力导致的裂纹偏转作用是试样断裂韧性提 高的主要原因。

### REFERENCES

- INGAKI M. Research and development on carbon/ceramic composites in Japan[J]. Carbon, 1991, 29(3): 287–290.
- [2] KOBAYASHI K, MAEDA K, UCHIYAMA Y. High temperature oxidation of carbon/SiC/B₄C composite in different atmospheres[J]. TANSO, 1992, 151: 20–26.
- [3] 郭全贵, 宋进仁, 刘 朗, 张碧江. B<sub>4</sub>C-SiC/C 复合材料高温 自愈合抗氧化性能研究[J]. 新型碳材料, 1998, 13(1): 5-8.
   GUO Quan-gui, SONG Jin-ren, LIU Lang, ZHANG Bi-jiang.
   Oxidation resistance of B<sub>4</sub>C-SiC/C composites with self-healing properties at high temperatures[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(1): 5-8.
- [4] ZHANG W, CHENG H, SANO H. The effects of nano particulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC-B<sub>4</sub>C

composites[J]. Carbon, 1998, 36: 1591-1595.

- [5] FAN Zhuang-jun, SONGA Y Z, LIB J G. Oxidation behavior of fine-grained SiC-B<sub>4</sub>C/C composites up to 1 400 °C[J]. Carbon, 2003, 41: 429–436.
- [6] ZHANG W, CHENG H. Oxidation kinetics and mechanisms of ceramic-carbon composite I: Modeling for the nonreactive ceramic layer type[J]. Carbon, 1998, 36: 991–995.
- [7] 范壮军,刘 朗,李建刚. 细颗粒 B<sub>4</sub>C-SiC/C 复合材料抗氧化 性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17(3): 288-292.
  FAN Zhuang-jun, LIU Lang, LI Jian-gang. Anti-oxidation behaviors of fine-grained B<sub>4</sub>C-SiC/C composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(3): 288-292.
- [8] FAN Z J, SONG Y Z, LI J G, et al. Oxidation behavior of fine-grained SiC-B₄C/C composites up to 1 400 °C[J]. Carbon, 2003, 41: 429–436.
- [9] WU L, HUANG Q, YANG Q, et al. Effect of sintering temperature on structure of C-B<sub>4</sub>C-SiC composites with silicon additive[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(1): 123–127.
- [10] ZHANG W G, CHENG H M, SANO H, et al. The effects of nano-particulate SiC upon the oxidation behavior of C/SiC-B<sub>4</sub>C composites[J]. Carbon, 1998, 36: 1591–1595.
- [11] 周声劢,刘其城,夏金童. 无粘结剂碳/陶复合材料的制备及 抗氧化性能的研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 2001, 28(5): 29-33.
  ZHOU Sheng-mai, LIU Qi-cheng, XIA Jin-tong. Preparation of binderless carbon/ceramic composite materials and study on their oxidation resistance[J]. Journal of Hunan University:
- Natural Sciences Edition, 2001, 28(5): 29-33.
  [12] 胡晓凯,周声劢,夏金童. 无粘结剂 C-SiC-B<sub>4</sub>C 系碳/陶复合 材料的制备及高温抗氧化性质的研究[J]. 湘潭大学:自然科 学学报, 2003, 25(1): 39-42.
  HU Xiao-kai, ZHOU Sheng-mai, XIA Jin-tong. Preparation of binderless C-SiC-B<sub>4</sub>C carbon/ceramic composite materials and study on their oxidation resistance[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2003, 25(1): 39-42.
- [13] 黄启忠,杨巧勤,黄伯云,吕海波. 原料种类对复合材料性能的影响[J]. 中南工业大学学报,1995,26(4):233-226. HUANG Qi-zhong, YANG Qiao-qin, HUANG Bai-yun, LÜ Hai-bo. Effect of raw materials on properties of C-B₄C-SiC[J]. Journal of Centre South University, 1995, 26(2): 223-226.
- [14] 黄启忠,杨巧勤,杜海清. TiC 对 C-B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料显微结 构与性能的影响[J].炭素,1995,2:9-11.
   HUANG Qi-zhong, YANG Qiao-qin, DU Hai-qing. The effect of TiC on the microstructure and properties of C-B<sub>4</sub>C-SiC composites[J]. Carbon, 1995, 2: 9-11.
- [15] 黄启忠,杨巧勤,杜海清,黄伯云,吕海波.烧结温度对
   C-B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料显微结构与性能的影响[J].炭素,1995,4:
   17-20.

HUANG Qi-zhong, YANG Qiao-qin, DU Hai-qing, HUANG Bai-yun, LÜ Hai-bo. The effect of sintering temperature on the

microstructure and properties of C-B<sub>4</sub>C-SiC composite[J]. Carbon, 1995, 4: 7–20.

- [16] 喻 亮, 茹红强, 薛向欣, 左 良. C 關州-SiC-B4C 烧蚀行为的数值模拟[J]. 东北大学学报, 2006, 25(11): 27-30.
  YU Liang, RU Hong-qiang, XUE Xiang-xin, ZUO Liang. Numerical simulation of ablation of C<sub>flake</sub>-SiC-B4C composites plate[J]. Journal of Northeastern University, 2006, 25(11): 27-30.
- [17] VALENTINE P G, TRESTER P W, WINTER J, et al. B<sub>4</sub>C-SiC reaction-sintered coatings on graphite for plasma facing components[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 220/222: 756–761.
- [18] KOBAYASHI K, MAEDA K, SANO H, et al. Formation and oxidation resistance of the comating formed on carbon material composed of B<sub>4</sub>C-SiC powders[J]. Carbon, 1995, 33(4): 397–403.
- [19] YAMAUCHI Y, HIROHATA Y, HINO T. Hydrogen and helium retention properties of B<sub>4</sub>C and SiC converted graphites[J]. Fusion Engineering and Design, 1998, 39/404: 27–432.
- [20] ALIMOV V K, ZALAVUTDINOV R K. Evolution of CD4 from bulk boronized graphite and B<sub>4</sub>C and boron-doped graphite[J]. J

Nucl Mater, 1994, 212/215: 1461-1466.

- [21] 喻 亮, 茹红强, 蔡继东, 左 良. 热压烧结 C-SiC-B<sub>4</sub>C 复合 材料组织与性能(I)[J]. 东北大学学报, 2006, 25(11): 27-30.
  YU Liang, RU Hong-qiang, CAI Ji-dong, ZUO Liang. Microstructure and properties of C-SiC-B<sub>4</sub>C composites prepared by hot pressing sintering (I)[J]. Journal of Northeastern University, 2007, 28(11): 27-30.
- [22] HAYASHI S, KOBAYASHI Y, SAITO H. B4C-TiB<sub>2</sub> composites pressureless-sintered using Ni and C as densification aids[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(2): 154–158.
- [23] 王克仁,罗力更,姚 衡. 工程材料的变形与断裂力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982: 364-418.
  WANG Ke-ren, LUO Li-geng, YAO Heng. Deformation and fracture mechanics of engineering materials[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1982: 364-418.
- [24] 刘 荣, 茹红强, 赵 媛, 唐 萩. ZrB<sub>2</sub>颗粒增韧 B<sub>4</sub>C 陶瓷的 原位合成[J]. 材料研究学报, 2004, 20(6): 611-616.
  LIU Rong, RU Hong-qiang, ZHAO Yuan, TANG Di. In situ synthesis of B<sub>4</sub>C ceramic toughened by ZrB<sub>2</sub> particles[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2004, 20(6): 611-616.
  (编辑 龙怀中)