

HANPENG FUHE CAILIAO

含硼复合材料

吕晓姝 郑学家 代文双 等编著

Boron



化学工业出版社

HANPENG FUHE CAILIAO

含硼复合材料

吕晓姝 郑学家 代文双 等编著

Boron



化学工业出版社

· 北京 ·

含硼复合材料属于硼化物应用方面的一种新型材料,在硼行业中受到高度关注。本书在介绍复合材料的发现与发展、复合材料的分类基础上,详细介绍了硼化物陶瓷、硼酸盐晶须、硼纤维等含硼复合材料的特点、生产工艺、应用情况和研究进展等内容,为从事含硼新材料研究的技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

含硼复合材料/吕晓姝等编著. —北京:化学工业出版社, 2016. 6

ISBN 978-7-122-26741-2

I. ①含… II. ①吕… III. ①硼-复合材料 IV.

①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 070921 号

责任编辑: 靳星瑞

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市航远印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 137 千字 2016 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

《含硼复合材料》编委会名单

主 任：王孝峰

副主任：郑学家 陶连印 李 武 王洪涛

委 员：王孝峰 郑学家 陶连印 李 武 王洪涛 王彦顺
曹仲文 孟宪友 于德江 栗 歆 徐 强 孙新华
吕晓姝 代文双 董亚萍 乃学瑛 苗赫濯 关玉姣

《含硼复合材料》编写人员名单

吕晓姝 郑学家 代文双 于德江 李双奇 王若楠
王孜雁 董亚萍 乃学瑛 关玉姣

前言

FOREWORD

复合材料是由两种或两种以上不同化学性质的组分组合而成的材料，因为具有许多优于普通材料的性能，所以其在航天器、舰艇、汽车、机器人、医药等诸多方面显示出广阔的应用前景。

含硼复合材料属于硼化物应用方面的一种新型材料，在硼行业中受到高度关注。如硼化物金属陶瓷可用于制造火箭喷嘴、高温轴承、高温电极、热电偶保护管、电触点材料等；硼酸盐晶须可用于制造发动机活塞、压缩机汽缸，其增强的工程塑料可用于制作精小的零部件和超薄部件；硼纤维材料可作为工业和军用航空器的增强材料。

本书详细介绍了硼化物陶瓷、硼酸盐晶须、硼纤维的特点、生产工艺、应用情况和研究进展等内容，为从事含硼新材料的技术人员提供参考。

本书的编写得到了北京理工大学徐强，中科院青海盐湖研究所李武、董亚萍、乃学瑛，丹东市化工研究所有限责任公司金英花，清华大学董利民的大力支持。作者在这里向他们表示深切的谢意！

由于作者水平有限，书中可能存在一些不足之处，欢迎广大读者批评指正。

郑学家

2016年3月

第一章

复合材料的发现及发展

1

第一节 材料的发展	3
一、材料发展史	3
二、复合材料发展史	4
第二节 复合材料的分类及基本特点	11
一、复合材料的定义	11
二、复合材料的分类	12
三、复合材料的基本特点	15
四、硼纤维增强金属基复合材料的性能	20

第二章

硼化物陶瓷

25

第一节 高温结构陶瓷	27
一、碳化硼陶瓷	27
二、氮化硼陶瓷	31
三、粉末原料的加工	34
第二节 硼化物金属陶瓷	38
一、碳化硼金属陶瓷	38
二、氮化硼金属陶瓷	40
三、硼化钛金属陶瓷	41
四、硼化锆金属陶瓷	42

五、 硼化铁金属陶瓷	44
六、 多元硼化物基金属陶瓷	45
七、 硼化物金属陶瓷膜	46

第三章 硼酸盐晶须

49

第一节 硼酸铝晶须复合材料	52
一、 硼酸铝晶须简介	52
二、 硼酸铝晶须的主要用途	54
三、 合成工艺	55
四、 生产研究情况	61
五、 硼酸铝晶须的发展前景	67
第二节 硼酸镁晶须复合材料	68
一、 概述	68
二、 硼酸镁晶须的合成工艺	70
三、 硼酸镁晶须的应用	81
四、 硼酸镁晶须的发展前景	83

第四章 硼纤维复合材料

85

第一节 硼纤维性能	87
第二节 硼纤维制造工艺	93
一、 射频加热法	93
二、 水解电极法	93

第五章 复合材料发展中的问题及对策

97

一、 国际复合材料发展中的普遍性问题	99
--------------------------	----

二、国际上对复合材料所存在问题的对策 ... 99

附 录

103

附录一	金属硼化物分析测试方法	105
附录二	六方氮化硼企业标准丹东市化工 研究有限责任公司企业标准 Q/HSC 006—2011	128
附录三	碳化硼分析测试方法	135
附录四	金属陶瓷复合材料物理性能 测试方法	151

参考文献

161

第一章

复合材料的发现及发展

第一节 材料的发展

一、材料发展史

材料是能为人类经济地制造有用器件的物质,在《辞海》中,材料被定义为“经过人类劳动取得的劳动对象”。材料的发展标志着社会生产力的发展水平和人类文明进步的程度。每一种新材料的出现和制造技术的进步都在不同程度上促进了生产力的发展。同时,材料的发展又为先进生产力发展的要求所推动,并受制于当时生产力发展的总水平。

在考古研究和历史学中,材料作为划分时代的依据,将人类历史划分为:石器时代(距今 6000~10000 年)、青铜器时代(距今 2500~6000 年)、铁器时代(距今 2500 年起)。从铁器时代起,世界各国多已进入有文字记载的文明时代。

按照材料的工艺和性质可将材料划分为天然材料、人工材料和合成材料三大类。

在旧石器时代,人类使用的是天然材料,即只将自然界的物质从形态上加以改变制成所需的物品,而不改变材料本身的构成与性质。如将石块敲碎、磨凿制作工具;用木材、磨制的动物骨骼作武器和工具;堆石、挖坑作屋;用泥土制泥坯(日晒泥砖)砌墙或夯泥为墙(干打垒);用木材架屋顶并用茅草覆盖和用动物毛皮御寒等。

新石器时代出现了陶器。最初的陶器是一种质地粗糙且不透明的黏土制品,但它属于人工材料,即不仅在形态上,而且在质地上改变了天然物质的性质。从天然材料到人工材料,这是材料发展中的第一

次飞跃。陶器由黏土（或掺加石英等）经成型、干燥和烧制而成，主要作为生活用具。恩格斯认为，陶器是人类从蒙昧时代进入野蛮时代的标志。另一个人工材料的例子是砖。古埃及人用尼罗河的泥土烧砖修建住宅。中国秦代曾用大量砖瓦修筑长城和宫殿。铜和铁是人类历史上最重要的人工材料，分别由铜矿石（孔雀石）和铁矿石（赤铁矿）冶炼而成。用铜制剑、祭器和酒具；用铁制盔甲、兵器和工具等在史料中均有记载。

材料的发展与人类认识、使用和驾驭能源能力的水平密切相关。19 世纪的产业革命也是人类开发和获取能源的革命，它促进了钢铁、有色金属等材料的发展，造就了现代文明。由于革新了材料的制造技术，人们利用合成方法制成了自然界不存在的材料，称为合成材料。20 世纪初（1909 年），贝克兰德（L. H. BaCkland）用苯酚和甲醛经缩聚反应合成了实用酚醛树脂（俗称电木），这是最早的合成材料。合成材料不仅包含有机材料系列，如酚醛树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚甲醛、环氧树脂等，而且包括无机材料系列，如超铀元素钚（ ^{238}Pu ）、立方晶系氮化硼（CBN）、氧化铝和碳化硅等。

二、复合材料发展史

复合材料的历史一般可以分为两个阶段，即早期复合材料和现代复合材料。这里不包括具有复合材料特征的天然物质（如木材、骨骼、贝壳和海带等）。

早期复合材料的历史较长，很多实例散见于现存的历史遗迹中，并且多少可以从中发现现代复合材料的思想萌芽。

中国西安半坡村原始人遗址（属于仰韶文化）中发现用草拌泥作墙体和地面，即以天然纤维状材料——草——作为黏土的增强剂，用来阻止黏土的干裂和剥落，提高墙体和地面耐受侵蚀的能力，增进了黏土的实用性能，这可以算作是纤维复合材料的渊源；公元前 3000

年左右,古埃及和美索不达米亚人用芦苇、纸莎草加沥青或树胶制造的小艇,也可以看作现代复合材料船的前身;中国西周时期(约公元前1000年)用木片或竹片、动物的腱和鬃、丝等制作弓,是混杂复合材料的祖先;古埃及干尸(木乃伊)是将用香料处理过的尸体缠绕亚麻布带后再浸渍天然树脂,它是缠绕工艺的雏形,与现代复合材料的管道、压力容器等的成型工艺在原理上是一致的,同时也符合现代防腐工程的原理;日本绳纹文化(日本新石器时代)中期以后,已经知道在矾土(黏土)中加云母和砂粒来改进陶器性能,防止烧结时龟裂,这是粒子增强陶瓷复合材料思想的萌芽;中国春秋战国时期(距今约2500年),用含锡量较低的青铜作剑身,采用两次浇注技术,在其刃部复合一层含锡量较高的青铜,并在锡青铜表面涂覆一层硫化铜(含铬和镍)制成花纹,使其内柔外刚、刚柔相济,作为其代表的著名的越王勾践剑,1965年在湖北江陵楚墓出土时,仍然光可鉴人、锋利异常,被誉为“永不生锈的青铜剑”。它可看成是最早的包层金属复合材料;印度人用细砂和虫胶制作磨刀石,这是现代砂轮的前身,是颗粒增强复合材料的又一例子;公元前埃及金字塔采用了砂石和火山灰制成的混凝土,这也可看成是颗粒复合材料;中国民间的布底鞋,代表着三向编织复合材料的雏形;古埃及文明时代,木材复合材料已有所应用,人们利用紫檀木贴在普通木材上进行表面装饰(如棺槨),到了工业革命以后,欧美发达国家发明了薄片加工机械和各种锯,并与粘接剂(胶)技术结合,才演变到胶合板和装饰板的工业生产,这是叠层复合材料的前身。

早期复合材料中最有代表性的例子是中国古代发明的漆器。1972—1974年,湖南省马王堆出土的漆器(距今2200年以上)是西汉初年的文物。这些漆器用丝和麻作增强材料,用大漆作粘接剂,或以木材为胎,外表涂以漆层,制成鼎、酒壶、盆具、茶几等物品,在潮湿地下埋藏了2000多年,依然是熠熠生辉、光彩夺目。20世纪70年代,湖北随县出土的曾侯乙墓中,有许多用于车战的多戈戟和殳,

它们的杆长 3~4m, 在木制杆芯外面包以纵向竹丝, 再用大漆加蚕丝线进行环向缠绕, 然后浸渍大漆制成。大漆是漆树分泌的一种天然树脂, 干燥后能形成漆膜, 不但坚硬光泽, 而且耐水耐热 (250℃)、耐化学腐蚀。中国早在 7000 多年前的新石器时代, 就有了油漆技术的萌芽, 在商代已经成熟。在战国时代, 除了木胎漆器外, 又出现皮胎漆器和夹苎胎 (即用麻布作胎) 的漆器。秦、汉时期及以后, 油漆技术经历了大发展并基本定型。魏晋南北朝时期, 在改革底胎和面漆的基础上, 创造了夹苎胎法制造佛像的工艺, 即先塑出泥胎, 再在泥胎外面粘贴麻布, 在麻布上进行涂漆和彩绘, 当油漆干燥后, 挖出并用水冲去泥胎, 得到中空的漆佛像。这种佛像十分轻巧且非常坚固耐久, 几米高的佛像, 一个人就轻易举起行走 (称为“行像”), 其制造工艺与当今的手糊成型几乎没有区别。大约在唐朝, 脱胎漆佛像技术传到日本。日本至今还保存着当年唐代著名高僧鉴真和尚东渡日本在该国圆寂时塑制的夹苎座像, 作为日本的“国宝”级文物, 每年只对外开放数天供人瞻仰。这座佛像经历了 1000 多年仍然保持完好, 充分说明了这种早期复合材料优异的抗老化性能。

现代复合材料是材料历史中合成材料时期的产物, 这里所说的现代复合材料不包括天然复合材料和许多历史遗迹中所发现的所谓早期复合材料。学术界开始使用“复合材料” (composite materials) 一词大约是在 20 世纪 40 年代, 当时出现了玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂, 开辟了现代复合材料的新纪元。由 20 世纪 60 年代开始, 陆续开发出多种高性能纤维。20 世纪 80 年代以后, 由于人们丰富了设计、制造和测试等方面的知识和经验, 加上各类作为复合材料基体的材料的使用和改进, 使现代复合材料的发展达到了更高的水平, 即进入高性能复合材料的发展阶段。

现代复合材料的发展只有 60 多年历史, 它的主要特征是基体采用合成材料。1940 年, 世界上第一次用玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂制造了军用飞机雷达罩。1942 年, 用手糊工艺制成第一艘玻璃钢渔

船。至 20 世纪 60~70 年代,玻璃纤维增强塑料(简记为 GFRP,俗称玻璃钢)制品已经广泛应用于航空、机械、化工、体育和建筑工业中。这种复合材料中玻璃纤维的用量为 30%~60%,所用基体材料主要有不饱和聚酯树脂、环氧树脂和酚醛树脂。玻璃钢的比强度(即拉伸强度/密度)比钢还要高,而且耐腐蚀性能好,被称为第一代现代复合材料。

20 世纪 80 年代以后,由于人们丰富了复合材料设计、制造和测试等方面的知识与经验,如层合板力学性能的准确计算;短纤维或连续纤维的纱束、垫、毡或编织物、编织布及预浸料的制作;模压、缠绕、拉挤、注射等成型工艺的出现;性能标准化以及玻璃纤维、树脂等原材料的不断改进,使玻璃纤维增强塑料的发展达到成熟阶段。但是,与现代高新技术所要求的性能相比,它的许多性能尤其是模量和使用温度尚显不足,因此,玻璃钢不属于高级复合材料的范畴。

现代技术对高级复合材料(advanced composite materials,简记为 ACM)的要求是:不仅比强度(强度/密度)高,而且要求比刚度(模量/密度)高,同时剪切强度和剪切模量要高;高温性能和耐热性也要高。针对玻璃纤维模量较低的主要缺点,20 世纪 50~60 年代相继开发了硼(B)纤维、碳(C)纤维和芳纶纤维(Kevlar)。早期生产的这些纤维的性能示于表 1-1。由表 1-1 可见,硼、碳和芳纶纤维均具有比玻璃纤维高得多的杨氏模量和更低的密度。这类纤维被称为高级纤维(advanced fibers)。另外,玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂的耐热性能较差,当温度大于 60℃,其力学性能开始下降,温度为 90℃时,力学性能保留率仅为 60%。用硼纤维、碳纤维和芳纶纤维增强塑料基复合材料(BFRP、CFRP 和 KFRP)的最高使用温度长期可达 150℃以上,它们兼具高比刚度和比强度,称为第二代现代复合材料。

表 1-1 玻璃纤维和初期生产的硼纤维、碳纤维和芳纶纤维的性能

纤维类型	拉伸强度/GPa	杨氏模量/GPa	密度/(g/cm ³)	备注(代号)
E-玻璃	3.4	72.1	2.54	UCC-50 Morganite(PAN-1) Kevlar-49
S-玻璃	4.6	84.8	2.49	
硼(W 芯)	2.8	411.9	2.60	
碳(沥青基)	2.0	343.3	1.60	
碳(PAN 基)	1.8	411.9	1.95	
芳纶	2.9	127.5	1.45	

用聚酰亚胺作基体，以上述高级纤维作增强体的复合材料，使用温度较高，但不超过 200℃，用金属（铝、镁、钛、金属间化合物）作基体的复合材料，使用温度范围是 175～900℃。用陶瓷（碳化硅、氮化硅、碳等）作基体的复合材料，使用温度范围是 1000～2000℃。20 世纪 70 年代，开发了耐热性更高的氧化铝纤维和碳化硅纤维，还开发了各种晶须（如碳化硅晶须和氧化铝晶须等），使现代复合材料的性能向耐热、高韧性和多功能方向发展，称为第三代现代复合材料。

图 1-1 示出现代复合材料的发展过程。第二代和第三代现代复合材料称为高级复合材料或高性能复合材料（也称为先进复合材料）。高级复合材料是具有特殊优异性能的材料，其制造过程涉及先进技术。它主要应用于尖端科学领域，如航天航空，也应用于汽车、体育、建筑、医疗及其他领域。

高性能复合材料由各种高性能增强体（纤维及其织物、晶须、颗粒）与各种聚合物、金属、碳及非碳陶瓷基体复合而成。高性能复合材料是具有高比模量、高比强度、优异的高温性能或特殊的多功能的复合材料。按照增强纤维和颗粒的直径大小，可将高性能复合材料分为宏观复合材料和微观复合材料。宏观复合材料是指增强体的尺寸在微米（μm）级的复合材料。采用混杂纤维（即两种以上的纤维）或混杂基体（即两种以上的基体）制成性能-成型工艺-成本最佳平衡匹

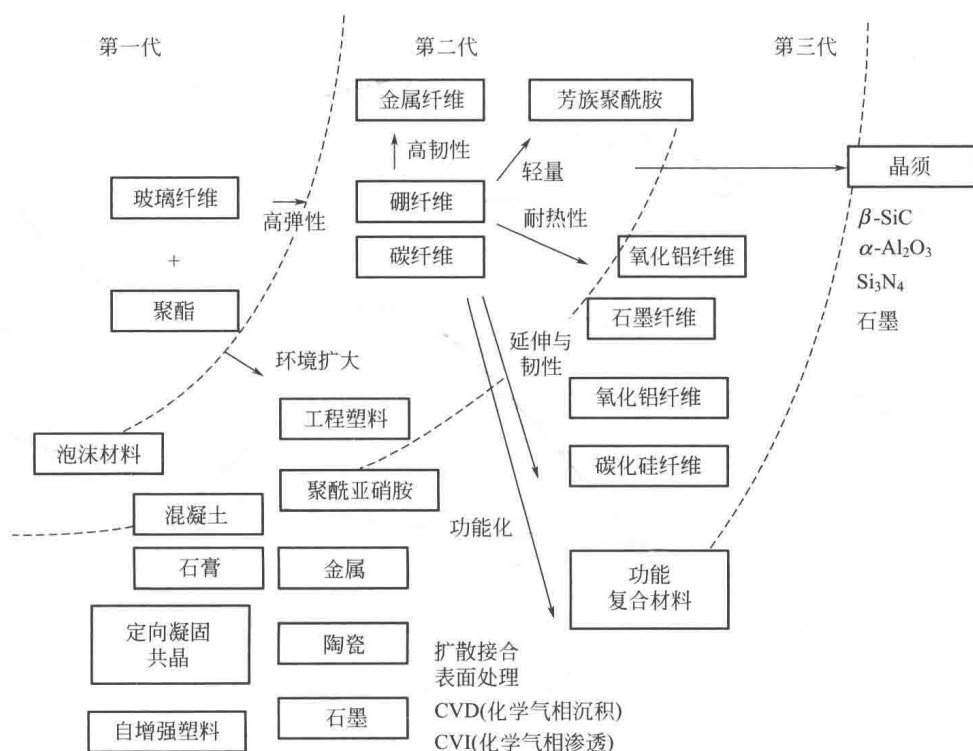


图 1-1 复合材料发展简图

配的复合材料，称为混杂复合材料（hybrid composite materials，简记为 HCM）。不同类型的增强组分以叠层结构形式组成的复合材料称为混杂叠层复合材料。其增强组分可以为纤维、片材或蜂窝芯材，其基体可以为树脂或金属。混杂叠层复合材料的典型例子是铝-纤维/环氧叠层板，通常是将经过表面处理的铝片与纤维织物的环氧树脂预浸片交替叠层后热压而成。常用的纤维有芳纶纤维、碳纤维、玻璃纤维等。铝-芳纶/环氧叠层板（商品名 ARALL）已工业化，用作飞机的蒙皮材料。增强相的尺寸为纳米（nm）等级的复合材料称为纳米复合材料。增强相尺寸控制在埃级（ 10^{-10} m），即原子或分子水平的称为杂化材料，两者统称微观复合材料，它们主要用作新型结构材料或功能材料。