

难熔超硬耐高温 硼化物材料及其应用

NANRONG CHAOYING NAIGAOWEN
PENGHUAWU CAILIAO JIQI YINGYONG

尹嘉琦 孟庆潇 籍延广 郭俐聪 郑学家 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

难熔超硬耐高温 硼化物材料及其应用

尹嘉琦 孟庆潇 籍延广 郭俐聪 郑学家 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2017

内 容 简 介

难熔超硬耐高温硼化物用途十分广泛,在国民经济、工农业生产、高科技国防军事以及核工业等领域有着多种应用。本书共7章,分别为难熔超硬耐高温硼化物材料通论,硼化钙、硼化钛及硼化锆品种介绍,难熔超硬耐高温硼化物部分品种,复合材料,难熔超硬耐高温硼化物应用总汇,产品的工业规模试验及产业化,难熔超硬耐高温硼化物市场发展前景。

本书可供从事难熔超硬耐热硼化物材料研发、生产的科研人员、技术人员阅读,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

难熔超硬耐高温硼化物材料及其应用/尹嘉琦等编著. —
北京:冶金工业出版社,2017.7
ISBN 978-7-5024-7533-8

I. ①难… II. ①尹… III. ①硼化物—超硬材料—耐火
材料—研究 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 135001 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 李培禄 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7533-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017年7月第1版,2017年7月第1次印刷

169mm×239mm;8.25印张;144千字;124页

53.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

难熔超硬耐高温硼化物作为硼化物家族中的重要一员，特点是难熔超硬高温、抗氧化性强、耐腐蚀性好、抗热震性强、导热性好、导电性好，广泛用于火箭、喷气飞机的喷口、复合装甲、钢水水平铸分离环、镀铝用蒸发舟、铝电解阴极衬板、集成电路基片等众多领域，在航天、电力、电子、激光等民用和国防工业具有不可替代的作用。

多年来，编著者及参编人员在从事难熔超硬耐高温硼化物开发研究以及产业化过程中有目的地收集、整理了不少有关的文献资料并编写成本书，这些编著者都是一线科技工作者，其中包括这些品种的应用者。目前国内尚没有这方面的专著，我们愿意填补这个空白。

基于这类硼化物品种较多，本书重点介绍三个品种，即硼化钙（ CaB_6 ）、硼化钛（ TiB_2 ）和硼化锆（ ZrB_2 ），除了介绍它们的基本粉末产品外还介绍了它们的深加工产品——它们的复合材料硼化物金属陶瓷的发展现状、合成工艺以及各领域应用。本书主要内容包括：难熔超硬耐高温硼化物通论（品种、现状与发展、合成工艺）；硼化钙、硼化钛及硼化锆特性合成工艺及应用；复合材料（金属陶瓷、原材料预加工）难熔超硬耐高温硼化物应用；工业规模试验及产品产业化；市场前景展望。

在这里我们特别向提供宝贵资料的丹东化工研究所有限责任公司总经理、全国硼化物专家组成员倪坤表示深深的谢意！同时，也向书中引用的参考文献的作者们表示诚恳的谢意，如山东大学的闵

光辉、杨丽霞、郑树起，东华大学的王丽，武汉工业大学的方舟等。

本书由尹嘉琦、孟庆潇、籍延广、郭俐聪、郑学家编著，参编人员有郑吉岩、毕颖、王海林等。本书特请全国硼化物协作组原理事长、原硼化物专家组副组长、辽宁石化信息中心主任、教授级高工张吉昌担任审稿人。

本书可能存在许多不足之处，请广大读者批评指正。

郑学家

于大连小平岛

2017年3月

目 录

1 难熔超硬耐高温硼化物材料通论	1
1.1 概述	1
1.2 品种	1
1.3 合成工艺总论	2
1.3.1 难熔硼化物粉末的主要合成工艺	2
1.3.2 难熔金属硼化物的基本工艺制法	3
1.3.3 低成本硼化钛粉体的合成工艺新技术	9
2 硼化钙、硼化钛及硼化锆三个重点品种介绍	14
2.1 总论	14
2.2 硼化钙	14
2.2.1 CaB_6 粉末的制取方法	15
2.2.2 CaB_6 多晶体的制取方法	16
2.2.3 CaB_6 单晶体的制取方法	17
2.2.4 CaB_6 的应用与粉体制取	18
2.2.5 CaB_6 陶瓷的研究现状	21
2.2.6 CaB_6 的反应合成评述	23
2.2.7 碳热还原 CaB_6 粉体的工艺流程	26
2.2.8 难熔硼化物陶瓷的制取方法	31
2.3 硼化钛	33
2.3.1 TiB_2 的特性	33
2.3.2 TiB_2 的应用	34
2.3.3 TiB_2 的合成工艺	34
2.3.4 TiB_2 的结构	35
2.4 硼化锆	37
2.4.1 ZrB_2 的特性	37
2.4.2 ZrB_2 的应用	38

2.4.3	ZrB ₂ 的合成工艺	38
2.4.4	ZrB ₂ 的具体制取工艺方法	40
3	难熔超硬耐高温硼化物部分品种	43
3.1	总论	43
3.2	硅化硼	43
3.3	硼化钼	44
3.4	硼化钒	44
3.5	硼化铌	45
3.6	硼化铀	45
3.7	硼化钨	46
3.8	硼化钽	46
3.9	硼化钡	46
4	复合材料	48
4.1	总论	48
4.2	金属陶瓷原料的预加工、辅料、磨面与成型烧结	49
4.2.1	金属粉体的合成工艺	49
4.2.2	金属陶瓷材料的成型工艺	50
4.2.3	金属陶瓷材料的烧结	51
4.3	TiB ₂ 复合材料——金属陶瓷	55
4.3.1	TiB ₂ 陶瓷原料的制取	56
4.3.2	TiB ₂ 单相陶瓷及其制取	57
4.3.3	TiB ₂ -金属复合材料	59
4.3.4	TiB ₂ -陶瓷复合材料	60
4.4	硼化钛金属陶瓷	61
4.4.1	热压烧结制取硼化钛陶瓷	61
4.4.2	TiB ₂ 陶瓷的应用	64
4.4.3	TiB ₂ 粉体的制取	64
4.4.4	TiB ₂ 陶瓷的烧结	66
5	难熔超硬耐高温硼化物应用总汇	90
5.1	耐高温材料	90

5.2	电极及电导材料	91
5.3	耐腐蚀材料	91
5.4	切削刀具和耐磨部件	92
5.5	表面涂层及镀膜	93
5.6	国防领域的应用	93
5.7	核工业用材料	94
6	产品的工业规模试验及产业化	95
6.1	总论	95
6.1.1	采取的合成工艺路线	95
6.1.2	硼化钛产品质量分析	96
6.2	二硼化锆粉体的工业合成	98
6.2.1	引言	98
6.2.2	实验	99
6.2.3	结果与讨论	100
6.2.4	结论	102
6.3	六硼化钙的产业化	102
6.3.1	合成工艺	104
6.3.2	研究结果及试验条件	105
6.4	二硼化锆的产业化	107
6.4.1	特性与用途	107
6.4.2	二硼化锆的合成工艺	107
6.4.3	燃烧合成技术制取二硼化锆粉末	108
6.4.4	燃烧合成技术制取二硼化锆粉末技术的研究	110
6.4.5	燃烧合成技术制取二硼化锆粉末经济效益分析	112
6.5	二硼化钛的产业化	113
6.5.1	燃烧合成技术制取二硼化钛粉末产品产业化	113
6.5.2	燃烧合成技术制取二硼化钛粉末经济效益分析	114
6.5.3	燃烧合成技术制取二硼化钛粉末技术的研究	116
6.5.4	自蔓延法生产二硼化钛的酸洗过程研究	116
6.6	丹东日进科技有限公司简介	119

7 难熔超硬耐高温硼化物市场发展前景	120
7.1 硼化钛、硼化锆及硼化钙发展前景	120
7.2 富硼金属化合物中子防护屏蔽新材料开发可行性研究	121
7.2.1 项目的重大意义	121
7.2.2 国内外发展情况及经济技术论证	122
参考文献	123

1

难熔超硬耐高温硼化物材料通论

1.1 概述

难熔硼化物材料作为无机金属材料家族中的重要一员，特点是耐高温、抗氧化性强、耐腐蚀性好、抗热震性强、导热性好、导电性好，广泛用于火箭、喷气飞机的喷口、复合装甲、防弹衣、钢水水平连铸分离环、镀铝用蒸发舟、铝电解阴极衬板、集成电路基片等众多领域，在航天、核能、电力、电子、激光等民用和国防部门具有不可替代的作用。

1.2 品种

难熔超硬耐高温硼化物是一个大家族，其中包括硼化钛 (TiB 、 TiB_2 、 TiB_3 、 TiB_4)、二硼化锆 (ZrB_2)、六硼化钙 (CaB_6)、磷化硼 (BP)、硅化硼 (B_3Si 、 B_6Si)、硼化钼 (Mo_2B)、硼化钒、硼化铌、硼化铀 (UB_x)、硼化钨 (W_2B 、 W_5B_2 、 W_2B_5)、硼化钡 (BaB_6)、硼化铬 (Cr_4B 、 Cr_2B 、 Cr_5B_3 、 CrB_2 、 CrB 、 Cr_3B_2 、 Cr_3B_4)，这些难熔硼化物不仅属于超硬材料，而且还耐高温。

本书仅介绍以上品种，而碳化硼、氮化硼虽也属于这一类硼化物，但由于国内有的专著已有介绍，因而不其中。

硼铬化物包括： Cr_4B 、 Cr_2B 、 Cr_5B_3 、 CrB_2 、 CrB 、 Cr_3B_2 、 Cr_3B_4 。在硼铬化物中， CrB 、 Cr_2B 、 CrB_2 、 Cr_3B_2 、 Cr_3B_4 五种相同时存在。硼铬化物在 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 及强碱溶液中稳定。 CrB_2 具有优良的抗氧化特性，这是因为在高温下 CrB_2 表面形成一层玻璃相—— B_2O_3 ，阻止了氧化的进行。 CrB_2 是制造火箭喷嘴的理想材料。但 CrB_2 的抗热冲击性不如 TiB_2 。硼铬化物良好的导电性及与所有强酸强碱皆不反应的化学稳定性，使其在化工领域具有广泛的应用前景。硼铬化物的典型性能：理论密度 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点 2670°C ，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，热导率 $0.21\text{W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ ，线膨胀系数 $4.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

难熔硼化物及其陶瓷材料还有很多其他种类，如 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CrB 类/

Al_2O_3 、 TiB_2/MgO 、 ZrB_2/MgO 。另外还有多成分金属陶瓷复合材料, 如 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 、 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Cr}$ 、 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}-\text{Cr}$ 、 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Al}$ 、 $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-\text{Mg}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Cr}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}-\text{Cr}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Al}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 、 $\text{ZrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-\text{Mg}$ 、 $\text{CrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、 $\text{CrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ 、 $\text{CrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Cr}$ 、 $\text{CrB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{Al}$ 、 TiB_2/Al 、 TiB_2/Cu 、 ZrB_2/Al 、 ZrB_2/Cu 等, 这些陶瓷制品每种都具有其独特的性质和用途, 很有开发价值。

1.3 合成工艺总论

1.3.1 难熔硼化物粉末的主要合成工艺

1.3.1.1 金属和硼在惰性气体或真空中熔融合成

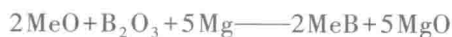
金属和硼在惰性气体或真空中熔融合成反应式为:



这种方法合成的粉末一般纯度较高, 但是因为原料比较昂贵, 所以无法得到很好的应用。

1.3.1.2 碳或镁还原法

金属氧化物、氧化硼与碳镁反应生成所需产品:



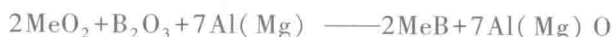
采用电弧炉作为合成设备时, 由于电弧温度高、炉区温差大, 在中心区部位温度 ($2473 \sim 2773^\circ\text{C}$) 可能会超过一些硼化物的熔点, 使其发生包晶分解, 析出游离碳和其他高硼化合物; 而远离中心区温度偏低, 反应不完全, 残留有硼酐和碳以及以游离态形式存在的硼和碳, 所以电弧炉中制得的硼化物一般含有较高的硼和碳。碳管炉作为合成设备时, 反应在保护气氛下进行, 获得的碳化硼其游离碳和硼含量较低, 制得的硼化物一般纯度比较高。

1.3.1.3 电解含有金属氧化物和 B_2O_3 的熔融盐浴

这种方法制备得到的产物纯度不高, 高温下 B_2O_3 容易汽化, 更因为两者熔解都需要较高的温度, 所以会消耗大量的能量, 还要防止它们在此过程中会烧结, 而且此方法比较容易引入杂质。

1.3.1.4 SHS (自蔓延高温合成) 法

传统的 SHS 方法利用以下反应:



使用这种方法已成功地制备了多种高纯度的硼化物陶瓷粉末,其工艺特点是:

- (1) 无需外界能源,节能,对环境不产生污染;
- (2) 合成速度极快,生产效率高,适合于工业化规模生产;
- (3) 粉末粒度细,比表面积大,活性高,无碳污染;
- (4) 工艺流程短,易于工艺管理;
- (5) 产品质量高,成本低。

此方法理论上对产物酸洗可以得到纯度很好的硼化物粉末,但在某些硼化物的合成过程中,残留在产物中的金属氧化物不容易除去,影响纯度。

1.3.1.5 激光诱导化学气相沉积法

激光诱导化学气相沉积法(LICVD)是利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收而产生热分解或化学反应,经成核生长形成超细粉末。LICVD法通常采用高能 CO_2 激光器,其具有以下优点:

- (1) 由于反应器壁是冷的,因此无潜在的污染;
- (2) 原料气体分子直接或间接吸收激光光子能量后迅速进行反应;
- (3) 反应具有选择性;
- (4) 可精确控制反应区条件;
- (5) 激光能量高度集中,反应与周围环境之间的温度梯度大,有利于成核粒子快速凝结;
- (6) 反应中心区域与反应器之间被原料气体隔离,污染小,可制得高纯度的纳米粉末。

在合成工艺上,由于它们的熔点较高,难熔金属硼化物最宜采用热压的方法制成致密的部件。硼化物粉末的制备方法有:碳热或铝热法还原金属氧化物与氧化硼的混合物,金属氧化物和氧化硼混合物的熔盐电解,以及将金属粉末和硼粉末的混合物在惰性气氛或真空中于高温下加热。

1.3.2 难熔金属硼化物的基本工艺制法

金属硼化物的基本工艺制法可归纳如下:

- (1) 金属和硼直接化合;
- (2) 金属热还原耐火金属氧化物和硼石膏的混合物;
- (3) 碳还原法;
- (4) 硼还原金属氧化物;
- (5) 碳化硼中的碳还原金属氧化物;

- (6) 电解需熔化了介质的;
- (7) 硼化物从气态相位沉淀。

坎伯尔将金属硼化物的制备方法归纳如下:

- (1) 熔融电解法;
- (2) 元素直接合成法;
- (3) 氢还原卤化硼法;
- (4) 热分解硼氢化物;
- (5) 硼化法。

其中几种方法具体介绍如下。

1.3.2.1 熔融电解法

熔融电解法特别适合于直接从天然生产的原料大量生产纯度比较高的硼化物粉末,而不需要先制成金属粉与硼粉。此法所用的电流效率很低,但粉末比较细,100%能通过35~40目的筛子。用熔融电解法得到的粒度分布范围较广,使产品非常适用于热压或粉末冶金工艺,电流效率为5.7%,但在电解池继续操作时降低。

熔融电解法电解液组成及其他有关数据见表1-1。

表 1-1 熔融电解法电解液组成及其他有关数据

电解液组成	温度/℃	电压/V	电流/A	时间/h	产品
$\text{CaO}+\text{CaF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3$ (或 $\text{CaB}_4\text{O}_7+\text{CaF}_2$)	1000	6~7	20	—	CaB_3 +少量 B
$\text{CaO}+2\text{CaCl}_2+2\text{B}_2\text{O}_3$	1000	—	—	—	CaB_6 +B
$\text{CaO}+(8\sim12)\text{CaCl}_2+2\text{B}_2\text{O}_3$	1000	—	—	—	CaB_6
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/2\text{TiO}_2$	1000	7	20	—	TiB_2
$2\text{CaO}+\text{CaF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/4\text{TiO}_2$	1000	—	—	—	TiB_2
$\text{CaO}+\text{CaF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	1000	—	—	—	ZrB_2 (99.6%)
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/n\text{ThO}_2$	1000	—	—	—	ThB_5
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/8\text{ZrO}_2$	1000	8	20	—	CeB_3
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+(\text{CeO}_2+\text{ThO}_2)$	1000	—	—	—	$\text{CeB}_6+\text{ThB}_5$
$\text{Na}_2\text{O}+\text{NaF}+2\text{B}_2\text{O}_3+(1/5+2/9)\text{MoO}_3$	1000	4~5	0.4	1	Mo_2B
$\text{Na}_2\text{O}+3\text{B}_2\text{O}_3+\text{NaF}+\text{WO}_3$	1000	7	20	1.25	WB
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/10\text{U}_3\text{O}_8$	1100	10	20	1.15	UB_4
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/10\text{U}_3\text{O}_8$	1100	12	23	1.30	UB_4
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/10\text{U}_3\text{O}_8$	1100	8	25	1.30	UB_4
$\text{MgO}+\text{MgF}_2+2\text{B}_2\text{O}_3+1/10\text{U}_3\text{O}_8$	1100	19	23	1	$\text{UB}_4+\text{UB}_{19}$

从表 1-1 中可以看出,除了列在表中的硼化物以外,下列硼化物: LaB_6 、 NdB_6 、 CdB_6 、 YB_6 、 ErB_6 、 VB_2 、 Cr_3B_2 、 MnB 、 Zr_3B_4 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 也曾用电解法制备,电解池成分与表中列举的相仿。

有人认为用电解法在石墨坩埚中制成这类硼化物,硼化锆和硼化钛除了用电解法制备外,也可依此方式制备。

用电解法制得的最纯的硼化物是 TiB_2 和 ZrB_2 ,杂质是石墨、电解池的粗成物及少量过量的金属或硼。硼化物中金属和硼的比率可由电解池中金属氧化物和氧化硼的比率来控制。用 CaCl_2 及 B_2O_3 还原淀积硼化钙时,如果 $\text{CaCl}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的分子比率变化时,在淀积物中有过量的硼(分析总含量达 74%)。当比率在变化时得到的产品含 60%~62% B(CaB_6 的理论硼含量是 61.8%)。当金属生成一种以上的硼化物时,各种硼化物的比例由金属氧化物与氧化硼的比率决定(看表 1-1 中的 Mo_2B 、 MoB 、 UB_4 和 UB_{12}),并且不能得到完全不包含其他硼化物的产物。从含混合氧化物的熔池中淀积出的硼化物服从通常的化学平衡规律,每一种硼化物的淀积量与金属同氧的亲合力成反比,与熔池中金属离子的活度成正比,而与熔池中氧化物的浓度无关。

1.3.2.2 元素直接合成法

从元素粉末直接合成难熔硼化物能够得到成分和纯度控制得最好的硼化物,烧结时间和温度依硼化物的成分而定。有人曾在钼坩埚和氩气中制备硼化钼,温度为 1300~2050℃。还有人曾在石墨坩埚和氢气中制备硼化钼,温度为 1500~1700℃。用纯度为 99% 的钼粉和纯度为 83%~85% 的硼粉可以制得纯度为 96%~98% 的产物,大部分的杂质靠烧结时蒸发除去。

有人制取硼化钼和硼化钨的方法是:在抽真空的石英管中加热硼和金属的混合物,到 1200℃ 并保温 48h,或者在真空中将同样的混合物在氧化镁坩埚中在 1500~1600℃ 加热几分钟。硼化铬的制备是在真空感应炉中加热到 1600℃ 以上熔融铬和硼的混合物,或者将混合物的粉末在抽成真空的石英管中在 1150℃ 烧结 48~72h。在 1150℃ 烧结的时间增加到 20 天时,即能得到单晶体,原料是纯度为 99.4% 的电解铬和纯度为 98%~99% 的硼粉。这种硼粉是在石英管中用氢还原三溴化硼制得的,还原温度为 750~800℃。硼化锆的制备是将元素放在真空感应炉中熔化;硼化钽的制备是将混合的粉末在 1800~1900℃ 真空烧结 0.5h,或在抽真空的石英管中于 1150℃ 烧结 100~150h;硼化锰的制备是在 1100~1200℃ 烧结 48~72h,如果要得到单晶体则需保温 7~10 天。

直接在 2850℃ 下热压金属和硼粉的混合物,可以得到与热压硼化物粉末

一样致密的硼化物部件。

致密的硼化物部件和硼化物涂层都能够通过在灼热的表面上还原或热分解卤化硼与金属卤化物的蒸气来制得，或者在灼热的金属表面上还原或者替代卤化硼，并且使硼扩散到金属基体中去，当然，后一种方法可能在金属硼系的基体上形成共晶。有些共晶的熔点低于纯硼化物或金属，从而降低了所得涂层的耐热性。

1.3.2.3 氢还原卤化硼法

在灼热的表面用氢还原三氯化硼和金属氯化物蒸气的混合物来淀积硼化物是最易实现的。这个方法首先由 Mcers 应用，最近为 Walther 和作者研究过。Walther 将金属片围绕着要涂的试样，金属片与卤化硼或卤化氢的反应产物作用，产生挥发性的金属卤化物，而它与卤化硼同时还原得到金属硼化物的淀积物。有人曾评论过直接淀积硼化物的早期工作。

表 1-2 为淀积硼化物最有利的条件，所用的氢气是通过加热的铜屑及用无水过氯酸镁或五氧化二磷来干燥的。金属氯化物是将金属氯化或将金属氧化物同碳的混合物氯化制得，并在惰性气氛或真空中蒸馏提纯。三溴化硼是将工业硼粉在 700~800℃ 溴化或以三溴化铝（工业无水的）在工业三氟化硼的气流中蒸馏制得。无论哪一种方法的产品都要通过在水银或铜粉上分级蒸馏提纯。

表 1-2 几种难溶金属硼化物的气相淀积物

硼化物	试样温度/℃	所用的金属化合物	气化温度/℃	所用的金属化合物	气化温度/℃
铝	1000	AlCl_3	155	BCl_3	-22
硅	1000~1300	SiCl_4	0	BCl_3	-22
钛	1100~1300	TiCl_4	20	BBr_3	+20
	1000~1300	TiCl_4	50	BCl_3	-22
锆	1700~2500	ZrCl_4	300~350	BBr_3	+20
铪	1900~2700	HfCl_4	300~350	BBr_3	-20
钒	900~1300	VCl_4	20	BBr_3	+20
	900~1300	VCl_4	75	BCl_3	-22
钽	1300~1700	TaCl_5	170~190	BBr_3	-20
钨	1300~1700	WCl_5	250~350	BBr_3	+20
	800~1200	WCl_6	235	BCl_3	-22

注：1. 精确的组成未测定。

2. 后边的数据过高，超过这些氯化物的沸点。

用混合的卤化物蒸气共同淀积有时会比较困难,除非卤化物是为同样的卤元素。例如用 VCl_4 和 BBr_3 的混合物在氩气中淀积硼化物时,由于这两种卤化物在室温即进行反应,因此只有使它们在淀积室接近试样的地方混合。即使如此,淀积物的产生也仅仅是瞬时的,并且立即停止。需要使试样冷却,然后再加热,引起另一次短暂的淀积反应。当用 CCl_4 和 BCl_3 的蒸气混合时,淀积在氢气中很快发生并且能继续进行。

1.3.2.4 热分解硼化物法

直接淀积铍、铝、钛、锆、钨、钼和铀的硼化物的另一个方法是热分解相应金属的硼氮化合物,但这方面并没有进行很多的研究。这些化合物是由金属的氯化物、溴化物或氟化物同硼氢化锂或硼氢化铝制成的。

铝、钛、锆、钨和铀的硼氢化物在室温下分解很慢。 $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ 是特别不稳定的,在室温下只需几天就完全分解。从这些化合物中淀积硼化物最好在低压力下进行。在大气压下用稳定的硼氢化合物淀积硼化物可以用非氧化性的气体载体,估计淀积的温度范围是 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 。钼的硼氢化物在 300°C 分解成无定形的金属状淀积物,成分为 $\text{Th}_{1.00}\text{B}_{3.83}$,铀的硼氢化物在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 完全分解成金属状淀积物 UB_4 或 $(\text{U}+4\text{B})$ 。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 热分解生成一种混合物,其中含 AlB_2 。

从硼氢化合物淀积来作为大量生产硼化物的方法是不合适的,因为大部分的硼氢化物在室温或较高的气化温度都有一定程度的分解;铝、铍、锆、钨的硼氢化物的处理是很危险的,它们在干燥的空气中剧烈燃烧;硼氢化物比金属氯化物不易制备;从 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 和 $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ 制得的硼化物将含过量不结合的硼。

铌、钽、钼和钨的硼化物涂层用混合的卤化物还原来淀积是不合适的,因为在低于硼化物形成所需的温度时,游离金属的淀积非常快,我们不是得到含很多游离金属的不纯的硼化物淀积物,就是得到结合不牢的粉末淀积物。

1.3.2.5 硼化法

较好的方法是硼化法,该方法是用氢还原或热分解或取代硼的卤化物或其他挥发的硼的化合物在足够高的温度下淀积硼,从而硼像淀积一样快地扩散到金属基体中去;或者可以在低温依靠二硼氢或三甲烷硼的热分解来淀积自由硼,然后通过高温热处理使它扩散到金属基体中去。

在高于 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度用氢还原三氯化物,以及在 600°C 以上用氢还原三溴化物能够淀积硼。三氯化物和三溴化物的气化温度分别为 $-25 \sim 0^\circ\text{C}$ 和 $0 \sim 20^\circ\text{C}$,氢以外的试剂如水银蒸气、锡或铜粉都能够用来与从三溴化物中

分解出的溴化合。

硼化法通常是在 900~2000℃ 之间进行的。各种金属的最高热处理温度是组元或由此形成的任何共晶混合物熔化的最低温度,各种金属的温度范围大致如下:铝是 560℃,镍和铬是 950~1000℃,铁是 1150~1200℃,钛和锆是 1600~1800℃,钨、钼、铌和钽是 2000~2200℃。

在硼化后的金属表面,淀积物的外层是结晶硼,下面有一层中间扩散层,其厚度随淀积温度的升高而增加。生成扩散层的温度是:铁 600~700℃,钛、钼、钨 1000℃,钽和钨 1500~1600℃。虽然曾经有过钽和钨在 1600℃ 以下不与硼起作用的记载,但初步发现在 1000℃ 时在钽和钨中即稍有扩散发生。使扩散层充满淀积物的温度对铁和镍是 800~900℃,钛和锆是 1300~1400℃,钼是 1500℃ 以上,钽和钨是 2000℃ 以上。

不同的条件下,人们对不同金属表面上的硼化物涂层的生成速率尚未进行广泛研究。硼的卤化物在几乎所有的金属上淀积硼,都是由两个过程发生的:

(1) 由热分解或用氢还原卤化物;

(2) 由基体金属取代卤化物的硼。

还原反应趋向于产生以下的结果:

(1) 涂层试样的重量和尺寸增加;

(2) 硼化物或金属富集的内层减薄,硼或硼富集的外层加厚,这在较低的淀积温度下特别明显,因为还原过程较硼扩散的过程发生得快(除了铁或镍等低熔点金属外)。

取代反应倾向于产生以下的结果:

(1) 涂层试样的重量和尺寸减小;

(2) 不生成硼的外层,全部淀积物是硼化物层,它的外层可能含硼较多,而内层含硼较少。

较高的试样温度增加由氢还原法、热分解法和取代法淀积的量决定,但是取代反应较还原反应增加得较多,这是因为增加温度显著增加固态扩散的速率。氢与硼的卤化物蒸气的比值高,有助于还原反应;淀积室气压低,有助于热分解反应。

氢与硼的卤化物的比值低及基体金属正电性增加对取代法生成涂层有利。铝、铁、钛、钼等由取代法得到的淀积物较钨、钽发生得快,它们较前面的金属更有负电性。硼在不同金属中扩散速率的差别可能掩盖取代趋势的效应。

另外还有一个硼化钛的合成路线是:采用富钛原矿、硼酐和炭黑为原材料,通过碳热还原法制备 TiB_2 粉体。对合成 TiB_2 粉体的反应体系进行热力