

专著 MONOGRAPH

ZHUANZHU

# 碳化硼及其复合材料的制备与性能

江涛 著

ZHUANZHU

西北工业大学出版社

# 碳化硼及其复合材料的 制备与性能

江 涛 著

西北工业大学出版社

**【内容简介】** 本书主要讲述了热压烧结的  $B_4C/BN$  复相陶瓷和  $B_4C/C$ (石墨)复合材料的制备工艺、显微结构、力学性能、可加工性能、抗热震性能、抗裂纹扩展特性及抗高温氧化性能,并采用渗硅工艺对  $B_4C/BN$  复相陶瓷和  $B_4C/C$ (石墨)复合材料进行表面改性处理,研究了渗硅工艺对  $B_4C/BN$  复相陶瓷和  $B_4C/C$ (石墨)复合材料的表面硬度和耐磨损性能以及抗高温氧化性能的影响规律。全书共 14 章:第 1~2 章主要讲述碳化硼陶瓷材料及可加工复相陶瓷材料的研究现状与发展,第 3~10 章主要讲述热压烧结工艺制备  $B_4C/BN$  复相陶瓷的物相组成、显微结构与性能表征,第 11~14 章讲述热压烧结工艺制备  $B_4C/C$ (石墨)复合材料的物相组成、显微结构与性能表征。

本书可供先进陶瓷材料领域长期从事可加工碳化硼及其复合材料的制备与性能的研究者阅读,也可作为高等院校有关专业教师、本科生和研究生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

碳化硼及其复合材料的制备与性能/江涛著. —西安:西北工业大学出版社,2013.10  
(2014.10 重印)

ISBN 978-7-5612-3841-7

I. ①碳… II. ①江… III. ①碳化硼—复合材料—研究 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 233619 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:北京京华虎彩印刷有限公司

开 本:787 mm×960 mm 1/16

印 张:14.25

字 数:308 千字

版 次:2013 年 10 月第 1 版

2014 年 10 月第 2 次印刷

定 价:50.00 元

# 前 言

碳化硼陶瓷材料具有高强度、高熔点、高硬度和良好的耐磨损性能以及良好的吸收中子的特性而被广泛地应用到工程领域中。由于碳化硼材料具有极高的硬度( $>30\text{GPa}$ ),而且脆性较大,因此其可加工性能较差,机械加工成本较高。这就在一定程度上限制了碳化硼陶瓷材料在工程领域中的广泛应用,为了改善和提高碳化硼材料的可加工性能,就需要向碳化硼材料中加入可加工相,如六方氮化硼或石墨材料,通过复合工艺制备  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料。

在碳化硼材料的研究领域,关于可加工碳化硼基复相陶瓷的专著还比较稀少,笔者在可加工碳化硼基复相陶瓷领域进行了深入细致的研究,具有较高的创新性。可加工碳化硼基复相陶瓷的研究与开发将为可加工陶瓷材料开辟新的研究领域,并为扩大可加工陶瓷的研究和应用打下基础。

本书中主要讲述了采用热压烧结工艺制备出的  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料的制备工艺和性能。所制备的  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料具有良好的可加工性能,同时还具有较高的力学性能和良好的抗热震性能等。由于六方氮化硼和石墨材料的力学性能较低,且硬度和耐磨损性能极低,所以形成的  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料的力学性能、表面硬度及耐磨损性能都随着可加工相(h-BN 和石墨)含量的增加而逐渐降低。为了改善  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料的表面硬度和耐磨损性能,这就需要在  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料进行机械加工过程制备出零部件后,对已经加工成形的碳化硼基复相陶瓷采用高温液态渗硅工艺对其进行表面改性处理,提高  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷和  $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ (石墨)复合材料的表面硬度和耐磨损性能等,从而实现可加工碳化硼基复相陶瓷的渗硅工艺表面改性的目的。

本书共分为 14 章。第 1 章讲述碳化硼陶瓷材料的研究现状与发展。第 2 章讲述可加工复相陶瓷材料的研究现状与发展,主要介绍可加工复相陶瓷的种类、制备工艺和研究发展现状。第 3 章讲述  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  纳米复合粉末和  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  纳米复相陶瓷的制备和显微结构。第 4 章讲述热压烧结工艺制备的  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  复相陶瓷的显微结构和力学性能等。第 5 章讲述热压烧结

工艺制备的  $B_4C/BN$  复相陶瓷的抗热震性能。第 6 章讲述热压烧结工艺制备的  $B_4C/BN$  复相陶瓷的阻力曲线特性。第 7 章讲述热压烧结工艺制备的  $B_4C/BN$  复相陶瓷的抗高温氧化性能。第 8 章讲述热压烧结工艺制备的  $B_4C/BN$  复相陶瓷的可加工性能。第 9 章和第 10 章讲述渗硅工艺对  $B_4C/BN$  复相陶瓷的表面硬度和耐磨损性能以及抗高温氧化性能的影响。第 11~12 章讲述热压烧结工艺制备的  $B_4C/C$ (石墨)复合材料的显微结构、力学性能和抗高温氧化性能。第 13~14 章讲述渗硅工艺对  $B_4C/C$ (石墨)复合材料的表面硬度和耐磨损性能以及抗高温氧化性能的影响。

本书由西安石油大学材料科学与工程学院的江涛独立完成。在本书编写过程中,参考了大量的相关文献,在此向所有文献的作者表示感谢;西安交通大学材料科学与工程学院金属材料强度国家重点实验室的金志浩教授担任本书的主审,提出了许多宝贵的意见和建议,在此特别表示感谢。

由于水平有限,书中不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。

作者  
2013年6月

# 目 录

第 1 章 碳化硼陶瓷材料的研究现状与发展	1
1.1 碳化硼材料概述	1
1.2 碳化硼粉末的制备工艺	2
1.3 碳化硼陶瓷和碳化硼基复相陶瓷的研究现状与发展	5
1.4 碳化硼陶瓷和碳化硼基复相陶瓷的制备工艺方法	16
1.5 碳化硼陶瓷及其碳化硼基复合材料的性能和工程应用	25
1.6 碳化硼陶瓷及其复合材料的发展趋势与展望	26
1.7 本章小结	27
第 2 章 可加工复相陶瓷材料的研究现状与发展	28
2.1 可加工陶瓷概述	28
2.2 可加工陶瓷和陶瓷材料的加工技术	29
2.3 可加工陶瓷材料的种类与研究进展	30
2.4 可加工 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 复相陶瓷的研究现状与发展	45
2.5 可加工 $\text{SiC}/\text{BN}$ 复相陶瓷的研究现状与发展	45
2.6 可加工 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ 复相陶瓷的研究现状与发展	45
2.7 可加工 $\text{ZrO}_2/\text{BN}$ 复相陶瓷的研究现状与发展	46
2.8 可加工 $\text{AlN}/\text{BN}$ 复相陶瓷的研究现状与发展	46
2.9 可加工石墨系复相陶瓷材料的研究现状与发展	46
2.10 可加工复相陶瓷材料的研究开发前景与发展趋势	47
2.11 可加工 $\text{BN}$ 系复相陶瓷的制备工艺方法	47
2.12 六方氮化硼材料的性能与应用	48
2.13 石墨材料的性能与应用	49
2.14 可加工碳化硼基复相陶瓷的制备与研究开发	50
2.15 本章小结	51

第 3 章 $B_4C/BN$ 纳米复合粉末和 $B_4C/BN$ 纳米复相陶瓷的制备和显微结构 .....	53
3.1 概述 .....	53
3.2 实验方法与过程 .....	54
3.3 结果与讨论 .....	56
3.4 本章结论 .....	63
第 4 章 热压烧结工艺制备的 $B_4C/BN$ 复相陶瓷的显微结构和力学性能 .....	64
4.1 概述 .....	64
4.2 实验方法与过程 .....	65
4.3 结果与讨论 .....	68
4.4 本章结论 .....	81
第 5 章 热压烧结工艺制备的 $B_4C/BN$ 复相陶瓷的抗热震性能 .....	82
5.1 概述 .....	82
5.2 实验方法与过程 .....	83
5.3 结果与讨论 .....	85
5.4 本章结论 .....	92
第 6 章 热压烧结工艺制备的 $B_4C/BN$ 复相陶瓷的阻力曲线特性 .....	94
6.1 概述 .....	94
6.2 阻力曲线的基本理论 .....	95
6.3 实验方法与过程 .....	96
6.4 结果与讨论 .....	97
6.5 本章结论 .....	107
第 7 章 热压烧结工艺制备的 $B_4C/BN$ 复相陶瓷的抗高温氧化性能 .....	109
7.1 概述 .....	109
7.2 实验方法与过程 .....	110
7.3 结果与讨论 .....	112
7.4 本章结论 .....	126
第 8 章 热压烧结工艺制备的 $B_4C/BN$ 复相陶瓷的可加工性能 .....	127
8.1 概述 .....	127

8.2	实验方法与过程 .....	128
8.3	结果与讨论 .....	130
8.4	本章结论 .....	139
<b>第 9 章</b>	<b>渗硅工艺对 <math>B_4C/BN</math> 复相陶瓷的表面硬度和耐磨损性能的影响 .....</b>	<b>140</b>
9.1	概述 .....	140
9.2	实验方法与过程 .....	141
9.3	结果与讨论 .....	142
9.4	本章结论 .....	153
<b>第 10 章</b>	<b>渗硅工艺对 <math>B_4C/BN</math> 复相陶瓷的抗高温氧化性能的影响 .....</b>	<b>154</b>
10.1	概述 .....	154
10.2	实验方法与过程 .....	155
10.3	结果与讨论 .....	156
10.4	本章结论 .....	163
<b>第 11 章</b>	<b>热压烧结工艺制备 <math>B_4C/C</math>(石墨)复合材料的显微结构和力学性能 .....</b>	<b>164</b>
11.1	概述 .....	164
11.2	实验方法与过程 .....	165
11.3	结果与讨论 .....	167
11.4	本章结论 .....	175
<b>第 12 章</b>	<b>热压烧结工艺制备的 <math>B_4C/C</math>(石墨)复合材料的抗高温氧化性能 .....</b>	<b>176</b>
12.1	概述 .....	176
12.2	实验方法与过程 .....	177
12.3	结果与讨论 .....	178
12.4	本章结论 .....	184
<b>第 13 章</b>	<b>渗硅工艺对 <math>B_4C/C</math>(石墨)复合材料的表面硬度和耐磨损性能的影响 .....</b>	<b>185</b>
13.1	概述 .....	185
13.2	实验方法与过程 .....	186
13.3	结果与讨论 .....	187
13.4	本章结论 .....	195



第 14 章 渗硅工艺对 $B_4C/C$ (石墨)复合材料的抗高温氧化性能的影响 .....	197
14.1 概述.....	197
14.2 实验方法与过程.....	198
14.3 结果与讨论.....	199
14.4 本章结论.....	205
参考文献.....	207

# 第 1 章 碳化硼陶瓷材料的研究现状与发展

## 1.1 碳化硼材料概述

碳化硼的硬度在自然界中仅次于金刚石和立方氮化硼,尤其是近于恒定的高温硬度( $>30$  GPa)是其他材料无可比拟的,故成为超硬材料家族中的重要成员。在碳化硼中,硼与碳主要以共价键相结合( $>90\%$ ),具有高熔点、高硬度、高模量、密度小、耐磨损性能好、耐酸碱性强等特点,并具有良好的中子、氧气吸收能力,较低的热膨胀系数( $5.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ),良好的热电性能( $140\text{S}/\text{m}$ , 室温),因此,碳化硼陶瓷材料广泛应用于耐火材料、工程陶瓷、核工业、航天航空等领域<sup>[1-3]</sup>。但由于碳化硼本身具有较低的断裂韧性、过高的烧结温度,抗氧化能力较差,以及对金属的稳定性较差等缺点,限制了其在工业上的进一步应用。国内外的科研工作者对改善碳化硼陶瓷的性能进行了大量研究,并提出了碳化硼复相陶瓷的概念。近年的文献资料表明,由于碳化硼自身的局限性,很难通过工艺优化来大幅度改善其力学性能,但随着超微粉末制备技术的发展和有效烧结助剂的开发,使碳化硼的常规烧结成为可能,碳化硼材料已经获得实际应用<sup>[3-5]</sup>。

碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )是一种重要的工程材料,已被广泛用作耐磨损材料和自润滑材料等。碳化硼最早是在 1858 年被发现的,然后英国的 Joly 在 1883 年、法国的 Moissan 在 1894 年分别制备和认定了  $\text{B}_3\text{C}$ 、 $\text{B}_6\text{C}$ 。随后俄罗斯学者提出了许多不同的碳-硼化合物分子式,但这些分子式未能得到确认。事实上由 B-C 相图可以知道,碳-硼化合物有一个从  $\text{B}_{4.0}\text{C}$  到  $\text{B}_{10.5}\text{C}$  很宽的均相区,在这个均相区内的物质习惯上通称为碳化硼。化学计量分子式为  $\text{B}_4\text{C}$  的化合物直到 1934 年才被认知。碳化硼存在许多同分异构体,碳的质量分数为  $8\% \sim 20\%$ ,最稳定的碳化硼结构是具有斜方六面体结构的  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ 、 $\text{B}_{12}\text{C}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  和其他接近于  $\text{B}_{13}\text{C}_3$  的相。碳化硼斜方六面体结构中包括 12 个二十面的原子团簇,这些原子团簇通过共价键相互连接,并在斜方六面体的对角线上有一个三原子链。多硼的十二面体结构位于斜方六面体的顶点。硼原子和碳原子可以在二十面体和原子链上互相替代,这也是碳化硼具有如此多的同分异构体的主要原因。

碳化硼为菱面体,其空间点阵的晶格常数为  $a=0.519$  nm,  $c=1.212$  nm,其结构可描述为一立方原胞点阵在空间对角线方向上延伸,在每一角上形成相当规则的二十面体,目前可被广泛接受的碳化硼模型是  $\text{B}_{11}\text{C}$  组成的二十面体和 C-B-C 链构成的菱面体结构。正是这种特殊的结合方式,使碳化硼材料具有许多优良性能,如熔点高、超硬度,其硬度在自然界中仅次于

金刚石和立方氮化硼,可用作研磨剂、耐磨损部件;因碳化硼材料的密度小、高温强度高,正在研究利用它做喷气机叶片用的金属陶瓷材料;碳化硼材料具有很高的热中子吸收能力,同位素 $^{10}\text{B}$ 既可作为核反应堆的控制棒,又可作为核反应屏蔽材料;碳化硼材料具有较好的热电性能,有研究报道已经开发出正常工作温度为 $2\ 200^{\circ}\text{C}$ 的碳化硼热电偶;此外碳化硼陶瓷材料还具有良好的物理性能和优越的抗化学侵蚀能力。碳化硼的制备主要采用氧化硼与石墨或石油焦反应的碳热还原法、镁热还原法等。碳化硼具有化学稳定性,主要是由 $\text{B}_4\text{C}$ 中C与B之间形成的共价键、B与B之间重键结合这种特殊组合所决定的。碳化硼的熔点为 $2\ 450^{\circ}\text{C}$ 。碳化硼陶瓷材料的断裂韧性很低,断裂韧性 $K_{\text{IC}} < 2.2\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ;原子间以牢固的共价键连接,共价键含量高达93.9%,因而获得高密度的烧结体非常困难。在碳化硼陶瓷烧结过程中引入各种添加剂,提出碳化硼基复相陶瓷的概念,制备碳化硼基复相陶瓷成为新的研究发展方向<sup>[5-10]</sup>。

本章讲述碳化硼材料的制备工艺、性能和应用。首先讲述碳化硼粉末的制备工艺,然后讲述碳化硼材料和碳化硼基复相陶瓷的制备工艺和性能等,并介绍碳化硼陶瓷以及碳化硼基复相陶瓷的研究现状与发展,介绍碳化硼材料在工程领域中的应用,最后对碳化硼陶瓷以及碳化硼基复相陶瓷的研究发展进行展望。

## 1.2 碳化硼粉末的制备工艺

碳化硼除了大量用作磨料之外,还可以制作各种耐磨损零件、热电偶元件、高温半导体、反应堆控制棒与屏蔽材料等。近年来,碳化硼以其优良的性能越来越引起人们的重视,已成为新材料领域一个新的研究热点。要想得到高性能的碳化硼陶瓷制品,必须首先得到高质量的碳化硼粉末,因此高质量的粉末原料是获得高性能产品的先决条件。要制备性能优异的陶瓷材料,首先往往需要制备出高纯度、细粒度、烧结性能良好的粉末原料。碳化硼粉末制备方法有碳热还原法、自蔓延高温合成法、元素直接合成法、化学气相沉积法和机械合金化法等。根据合成碳化硼粉末所采用的反应原理、原料及设备的不同,碳化硼粉末的工业制取方法主要有碳管炉以及电弧炉碳热还原法、高温自蔓延合成法(SHS),近年来还出现了激光化学气相反应法,溶胶-凝胶碳热还原法等<sup>[11-13]</sup>。

### 1.2.1 碳管炉和电弧炉碳热还原法

这是合成碳化硼粉末最常用的方法,早在化学计量的 $\text{B}_4\text{C}$ 被确定(1934年)后不久,电炉生产工业碳化硼的研究即取得成功,碳化硼作为磨料开始在工业上得到应用。碳管炉碳热还原法:在碳管炉中用碳黑还原硼酐, $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$ ,这是一个强烈的吸热反应。电弧炉碳热还原法:上述反应在电弧炉中进行。将硼单质或含硼的化合物与碳粉或含碳的化合物均匀混合后放入高温设备,例如碳管炉或电弧炉中,通以保护气体Ar或 $\text{N}_2$ 在较高温度合成碳化硼粉末,化学方程式为 $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 7\text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。由于硼酸和硼酐分别

在低温和高温下有较大的挥发性,所以需要加入过量的硼酸和硼酐,才能获得高纯和稳定的碳化硼粉末。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(2 473~2 773K)可能超过碳化硼的熔点,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于碳化硼中的硼和碳,所以电弧炉中制得的碳化硼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, $B_4C$ 相的质量分数相可控制在96%以上。目前已经采用上述方法进行了大规模的工业生产,经过细化处理后, $d_{50} < 1.0 \mu\text{m}$ ,B/C比在3.85~4.10范围内, $B_4C$ 质量分数在96%以上。这种方法的优点:设备结构简单,建成速度快,工艺操作成熟。但该法有较大缺陷,包括能耗大,生产能力较低,尤其是合成的原始粉末平均粒径大(20~40  $\mu\text{m}$ ),作为烧结碳化硼的原料还需要大量破碎处理工序。

电弧炉碳热还原法是制取廉价碳化硼粉末的主要工业方法。电弧炉法制得的碳化硼粉末一般含有较高的游离碳和游离硼,这种碳化硼粉末主要用作原料、磨料和制造砂轮。文献资料报道采用碳管炉碳热还原法生产碳化硼粉末,粉末能达到核级碳化硼粉末的技术标准。碳管炉碳热还原法生产碳化硼粉末的生产工艺流程:按一定比例将硼酸和碳黑在混合器中均匀混合,然后在箱式电炉中焙解,目的是使硼酸脱水,有利于碳化进行,其基本反应为 $2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$ ,碳化是在碳管炉中进行的;接着将焙解好的混合料放在碳管炉中,控制温度在2 000℃以上进行碳化,基本反应为 $2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO$ , $B_2O_3 + 3CO = 2B + 3CO_2$ , $4B + C = B_4C$ ,过低的温度会使反应不完全,过高的温度会发生熔化或局部熔化。制得的碳化硼粉末其 $B_4C$ 相的质量分数大于98%。

### 1.2.2 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法是利用化合物合成时的反应热,使反应进行下去的一种工艺方法。自蔓延高温合成法成功制备多种高纯度的陶瓷粉末,例如 $B_4C$ ,BN等。由于此法制备碳化硼时多以Mg作为助熔剂,故又称镁热法。由于它在难熔材料合成方面具有合成时间短、能耗低等许多传统方法难以比拟的优点,引起材料界的重视。具体步骤是将一定比例的镁粉(或者铝粉)、碳粉和氧化硼粉末混合,压制成坯体,在氩气中点燃,发生反应,然后将粉末酸洗得到碳化硼粉体。发生的化学反应式为 $6Mg + 2B_2O_3 + C = B_4C + 6MgO$ ,发生的化学反应实际上是分步进行的,首先发生镁与氧化硼的强放热反应,释放出单质硼,然后中间态硼与碳反应生成碳化硼,反应方程式为 $3Mg + B_2O_3 = 3MgO + 2B$ , $4B + C = B_4C$ 。该方法具有反应温度较低(1 000~1 200℃)、节约能源、反应迅速等优点,所以合成出的碳化硼粉末纯度较高且原始粉末粒度较细(0.1~4  $\mu\text{m}$ ),一般不需要再破碎处理。另外,自蔓延高温合成法过程中升温 and 冷却速度极快,易于形成高浓度缺陷和非平衡结构,粉末的晶形呈不规则,可以使产物具有高的活性,从而提高其烧结性能。与碳热还原法相比,自蔓延高温合成法的主要缺点是由于加热速率不均匀以及温度和高温反应时间等因素的影响,制备的产品颗粒粒度分布较宽,而且附加产

物氧化镁很难通过酸洗完全分解掉,容易发生掺杂,同时自蔓延高温合成法还存在着自发反应难以控制的问题。

### 1.2.3 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。此法是以含有碳源及硼源的气体( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$  等)为原料,在激光的强烈辐射下,混合气体迅速加温并发生反应生成  $\text{B}_4\text{C}$  纳米颗粒,与石墨、氯仿等挥发物以烟灰形态沉积在有微细孔的碳-铜栅格上,再经过一定的处理得到具有较高纯度的纳米碳化硼粉末。

化学气相沉积法是基于挥发性金属化合物蒸气的化学反应制备超细粉末的一种方法。实质上,这是一个热化学气相反应和成核生长过程。该方法可分为热化学气相反应法、激光诱导气相沉积法及等离子体气相沉积法等。激光诱导气相沉积法和气相沉积法的特征在于几乎接近于瞬时的反应物加热速率、极短的反应时间以及几乎瞬时的产物冷却速率,这种接近瞬时、均匀的加热速率可以获得高纯度、细粒度等优异性能的超细粉末。碳化硼常用的反应前驱物有  $\text{BCl}_3-\text{CH}_4-\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6-\text{CH}_4-\text{H}_2$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9-\text{CH}_4$  等。以  $\text{BCl}_3-\text{CH}_4-\text{H}_2$  体系为例,反应方程式为  $4\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + 4\text{H}_2 = \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$ 。Oyama 等人以钨钼石榴石激光作为激光源,  $\text{C}_6\text{H}_6$  与  $\text{BCl}_3$  为反应气体,制备了石墨包覆碳化硼的纳米粉末,碳化硼粉末粒度可达  $14\sim 33\text{ nm}$ 。最终所获得的碳化硼粉末样品成分取决于反应过程中的条件,如温度、压强以及反应前驱物的类型和比例。

### 1.2.4 溶胶凝胶碳热还原法

溶胶凝胶法(sol-gel)是指无机物或金属醇盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理合成化合物的方法。由于提供硼源的硼化物很难与其他无机物或有机物形成凝胶,故用此法合成碳化硼粉末的报道较少。Sinha 等人通过研究不同碳源,包括淀粉、蔗糖、葡萄糖、甘油、酒精及柠檬酸等,发现硼酸与柠檬酸的混合水溶液在 pH 为  $2\sim 3$ (添加 A. R. 级 25% 氨水)、 $84\sim 122^\circ\text{C}$  的情况下,硼酸与柠檬酸可以形成稳定透明的金黄色凝胶体,于真空炉中加热至  $700^\circ\text{C}$  可得到多孔松软的块状硼酸/柠檬酸凝胶前驱体;将制备好的凝胶前驱体置于石墨模具内加坚直轴向压力  $20\text{ MPa}$ ,在真空状态下于  $1\ 000\sim 1\ 450^\circ\text{C}$  保温  $2\text{ h}$ ,得到了原始粉末粒径分布范围窄、平均粒径为  $2.25\ \mu\text{m}$  的碳化硼微粉。Sinha 等人以硼酸和柠檬酸为原料,通过控制 pH 值制备出胶体,真空下热解得到氧化硼和碳的混合物,最终在  $1\ 450^\circ\text{C}$  碳热还原反应制得粒径较小的碳化硼球形颗粒。这种方法较普通碳热还原法的优点在于,由于采用了溶胶-凝胶工艺,碳源和硼源在分子水平上均匀混合,从而降低了反应温度,减少了硼源的损失,合成出粒径更小的碳化硼粉末。

### 1.2.5 镁热法

镁热法是利用化合物合成时的反应热使反应进行下去的一种工艺,大多用镁作为助熔剂,因而得名“镁热法”。其化学反应方程式为  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg} + 2\text{C} \longrightarrow \text{B}_4\text{C} + \text{CO} + 5\text{MgO}$ 。这是一个强烈的放热反应。镁热法的优点在于,过程简单、反应温度较低、节约能源、反应迅速、容易控制、纯度高,可制得粉末粒度极细的碳化硼粉末。

### 1.2.6 元素直接合成法

元素直接合成法是将硼粉和碳粉经过球磨混匀后,通入氩气保护,在  $1700\sim 2100^\circ\text{C}$  时发生反应。合成的碳化硼粉末纯度高、B/C 易控制,但由于硼粉很贵,合成成本较高。傅博在  $1900^\circ\text{C}$  保温 1 h 合成出粒径约为  $2\ \mu\text{m}$  的碳化硼粉末,所得粉末的点阵常数随 B/C 的增高而增大,平均粒径随反应温度的升高而增大<sup>[13]</sup>。

### 1.2.7 机械合金化法

机械合金化是一种制备高性能合金的新工艺,其原理是通过高能球磨使原料粉末反复变形、焊合和断裂,各组分的原子相互扩散,形成新相,达到合金化的目的。该方法制备碳化硼粉末的具体工艺:以氧化硼、镁粉和石墨粉末为原料,经球磨机研磨后在略高于室温的温度下诱导化学反应合成碳化硼材料,可能发生的化学反应:  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg} + \text{C} \longrightarrow \text{B}_4\text{C} + 5\text{MgO} + \text{CO}$ 。目前得到较大认同的反应机制是机械合金化诱发自蔓延高温合成。反应物经一段时间球磨后,在很短的时间内发生激烈反应,并释放出大量的热,其中机械冲击扮演着点燃反应的重要角色。

碳化硼具有优良的综合性能,并具有广阔的应用前景。碳化硼粉末的制备方法中碳热还原法和自蔓延高温合成法是较有前途的方法。目前碳热还原法的研究方向是寻找合适的原料种类、混料工艺、前驱物,以降低反应温度,制备出高纯度、细粒度等性能优异的超细粉末;自蔓延高温合成法的研究方向在于优化工艺、明确机理、解决自发反应难以控制等问题。

## 1.3 碳化硼陶瓷和碳化硼基复相陶瓷的研究现状与发展

### 1.3.1 碳化硼基复相陶瓷的种类与研究现状

为了降低碳化硼的烧结温度及改善其性能,在原料粉末中添加烧结助剂或第二增强相取得较好的效果,得到具有不同主晶相的碳化硼陶瓷,下面介绍几种重要的碳化硼基复相陶瓷。碳化硼基复相陶瓷主要包括碳化硼/单质复相陶瓷,碳化硼/氧化物复相陶瓷;碳化硼/硼化物

复相陶瓷以及其他类型的碳化硼基复相陶瓷<sup>[10-12]</sup>。

### 1.3.1.1 碳化硼/单质复相陶瓷

碳化硼/单质复相陶瓷主要通过添加 C 粉或有机物及单质 B 作为烧结助剂,通过热压烧结工艺制得<sup>[13-16]</sup>。有机物主要包括葡萄糖、酚醛树脂、硬脂酸及聚碳硅烷等,有机物在烧结过程中分解出生态的活性碳,在碳化硼的表面留下一层很薄的残碳,碳的加入使  $B_4C$  表面的氧化物还原,有效防止了  $B_4C$  颗粒通过硼的氧化物的蒸发-冷凝和溶解-析出机制长大、粗化,有利于获得高致密度的产品<sup>[13-16]</sup>。Kalandadze 等人以单质硼作烧结助剂,在烧结温度为  $1\ 900\sim 2\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 、热压压力为  $20\sim 40\text{ MPa}$  的热压烧结条件下制备了具有良好中子吸收性能的碳化硼陶瓷,显微硬度达  $10\text{ GPa}$ 。Karl 采用炭黑作烧结助剂,当掺碳量(质量分数)为  $4\%$  时,在  $2\ 150\text{ }^\circ\text{C}$  无压烧结获得了  $95\%$  理论密度的相对密度。实验发现,掺碳量小于  $4\%$  时,掺碳量显著影响烧结体密度;掺碳量大于  $4\%$  时,掺碳量对烧结体密度影响不大。李平等人研究了碳含量对碳化硼粉末的热压烧结行为及对  $B_4C/C$  陶瓷的抗弯强度和断裂韧性的影响,制得的含碳质量分数为  $7\%$  的  $B_4C$  陶瓷相对密度高达  $98.5\%$ ,断裂韧性为  $7.65\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,抗弯强度仍达到  $460\text{ MPa}$ 。研究认为,晶界碳对晶界的弱化及晶界的分层诱导韧化作用使裂纹偏转、钝化,可能是造成热压烧结工艺制备的碳化硼材料随着碳含量的增多,其抗弯强度下降和断裂韧性升高的主要机制。王零森等人研究了有机物添加剂对碳化硼烧结块材密度的影响,认为葡萄糖的作用最显著,加入  $3\%$  的葡萄糖,  $350\text{ MPa}$  下压制成形,  $2\ 270\text{ }^\circ\text{C}$  无压烧结时,碳化硼的烧结块材密度达到  $2.06\text{ g/cm}^3$ ,比相同条件下纯  $B_4C$  粉的烧结密度 ( $1.90\text{ g/cm}^3$ ) 提高近  $0.16\text{ g/cm}^3$ <sup>[17]</sup>。

### 1.3.1.2 碳化硼/氧化物复相陶瓷

向碳化硼基体中添加氧化物并通过热压烧结工艺或常压烧结工艺制备出碳化硼/氧化物复相陶瓷材料。Lee 等人在碳化硼粉末中添加质量分数为  $3\%$  的  $Al_2O_3$ ,  $2\ 150\text{ }^\circ\text{C}$  无压烧结  $15\text{ min}$  得到了相对密度为  $96\%$  的理论密度,以  $B_4C, Al_2O_3$  为主晶相的复相陶瓷, Auger 电子光谱表明制品中存在少量的  $AlB_{12}C_2$  相。李世波等人在烧结温度为  $1\ 850\text{ }^\circ\text{C}$ 、热压压力为  $35\text{ MPa}$  的热压烧结工艺条件下制备相对密度为  $98\%$  的理论密度的  $B_4C/Al_2O_3$  复相陶瓷,  $B_4C-20\%$  (体积分数)  $Al_2O_3$  复相陶瓷的断裂韧性  $K_{IC}$  值达  $5.43\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,抗弯强度为  $370.4\text{ MPa}$ 。研究认为,较高致密度是强度提高的主要原因,强韧化机制是颗粒细化、微裂纹及残余应力共同作用的结果<sup>[10]</sup>。

### 1.3.1.3 碳化硼/硼化物复相陶瓷

向碳化硼陶瓷基体中添加硼化物形成碳化硼/硼化物复相陶瓷。碳化硼/硼化物复相陶瓷主要包括  $B_4C/TiB_2, B_4C/TiB_2/W_2B_5, B_4C/CrB_2$  等数种<sup>[18-21]</sup>。研究发现,在碳化硼粉末中直接加入高硬度、高熔点过渡金属的硼化物作第二相,利用第二相颗粒和基体之间热膨胀系数不匹配产生的残余应力导致的裂纹偏转机理可以改善碳化硼陶瓷的韧性。通过添加其他的烧结助剂,如金属单质、氧化物或过渡金属碳化物,利用热压反应烧结法进行活化烧结,得到了主晶

相为  $B_4C$  和硼化物的复相陶瓷。直接加入硼化物虽然较大幅度地提高了碳化硼的性能,但不能降低烧结温度。Suzuya 采用 25%  $CrB_2$  活化碳化硼的烧结行为,在烧结温度为  $2050^\circ C$ 、热压压力为 5MPa 的压力下进行热压烧结工艺,得到烧结制品的抗弯强度和断裂韧性分别为 684MPa 和  $3.2MPa \cdot m^{1/2}$ 。研究认为, $B_4C/CrB_2$  共熔液相的形成是  $CrB_2$  强化碳化硼烧结致密化的主要原因。唐军等人采用热压烧结工艺制备的  $B_4C-35\%$ (体积分数)  $TiB_2$  复相陶瓷,其断裂韧性从基体  $B_4C$  的  $3.2MPa \cdot m^{1/2}$  提高到  $6.5MPa \cdot m^{1/2}$ 。分析认为,由  $B_4C$  和  $TiB_2$  颗粒之间热膨胀系数不匹配产生残余应力而引起的裂纹偏转和微裂纹增韧是主要的增韧机理。金属单质主要通过两个途径强化碳化硼的烧结过程:一是通过液相烧结致密化机制(如毛细流动)来促进致密化,二是与  $B_4C$  发生化学反应,生成的金属硼化物作为增强相起到弥散强化作用。Moghevsy 等人以 Ti, Cr 作助剂制备了  $B_4C/TiB_2$ ,  $B_4C/CrB_2$  复相陶瓷,并证实了  $TiB_2$ ,  $CrB_2$  的生成有利于材料致密化。Lange 研究了 Ni, Cu 对碳化硼烧结行为的影响,结果表明 10%(质量分数)的助剂能显著降低烧结温度。Levin 研究了添加  $TiO_2$  对碳化硼烧结过程的影响, $TiO_2$  添加量(质量分数)为 40%时,  $2190^\circ C$  无压烧结 60 min,得到了晶粒细小、相对密度达到 95%的理论密度的  $B_4C_{1-x}/TiB_2$  复相陶瓷。研究发现, $TiO_2$  和  $B_4C$  在  $1500^\circ C$  时发生反应生成了亚化学含量的  $B_4C_{1-x}$ ,温度高于  $2000^\circ C$  时, $B_4C$ ,  $TiB_2$  两相混合物以明显高于  $B_4C$  单相烧结的速率快速致密化。研究认为, $TiO_2$  与  $B_4C$  的化学反应导致了碳化硼晶格常数的改变,产生了结构缺陷,加速了物质的传质过程,同时富硼碳化物  $B_4C_{1-x}$  中的硼具有很高的活性,其快速的蒸发-冷凝机制也促进了制品烧结致密化。碳化硼与过渡金属碳化物(TiC, WC, VC, CrC 等)在一定条件下发生反应生成具有很高的反应活性的碳和金属硼化物,利用反应生成的活性碳和金属硼化物来活化碳化硼的烧结过程。研究证实了烧结过程中添加相的转变及石墨的生成,烧结后碳化硼晶格常数发生了改变,制品的硬度达到了 76 GPa。有些研究者研究了固溶体添加剂对碳化硼烧结行为的影响,实验结果表明,添加(W, Ti)C 固溶体的碳化硼制品密度和力学性能优于纯碳化硼陶瓷,随着(W, Ti)C 含量的增加,烧结制品密度增加,烧结温度从  $2150^\circ C$  下降到  $1850^\circ C$ ,得到的烧结制品的抗弯强度和断裂韧性得到显著的提高,但硬度下降。

#### 1.3.1.4 其他碳化硼基复相陶瓷

其他类型的碳化硼基复相陶瓷是指向碳化硼基体中加入金属材料,如加入 Fe 或 Al 等形成复相陶瓷材料。研究发现,当加入铁作烧结助剂时,在  $1000\sim 1100^\circ C$  时 Fe 与  $B_4C$  发生化学反应,生成了具有更高显微硬度的新相  $Fe_3(C, B)$ ,由于液相的生成,制品致密化速率加快。有些研究者通过添加 5%~20% 的单质 Al,在烧结温度为  $1820^\circ C$ ,热压压力为 45 MPa 的热压烧结工艺条件下得到了以  $B_4C$ ,  $B_{11}C_3Al$  和  $Al_8B_4C_7$  为主晶相的碳化硼复相陶瓷。研究发现,这种复相陶瓷在  $300\sim 500^\circ C$  之间比纯碳化硼具有更低的电导率和热导率<sup>[20-21]</sup>。

#### 1.3.2 碳化硼基复相陶瓷的活化烧结工艺

活化烧结能有效改善碳化硼粉末难以烧结的问题。采用化学或物理的措施,使烧结温度



降低、烧结过程加快或使烧结体的密度和其他性能得到提高的烧结方法都称为活化烧结工艺。碳化硼属于斜方晶系,碳的质量分数可从 8.8% 连续变化到 20%。在非化学计量的碳化硼中存在较高的空位浓度,而结构空位的非平衡状态可以活化扩散物质的转移机构,提高硼和碳的扩散能动性,晶格畸变增加,扩散激活能和位错运动阻力降低,使烧结过程得到活化。目前细化原料粉末以及在碳化硼基体中添加具有助熔作用或增强作用的烧结助剂能改善烧结条件,有很大的发展前途。细化原料粉末:大量研究表明细化原料粉末能有效促进碳化硼的烧结过程,优点是不带入有害杂质,缺点是产品的制备成本增加。添加硼、碳或有机物,优点是不引入除碳、硼以外的第三元素,较加入其他添加剂的材料,碳化硼的结构和性质没有大的变化,故而受到特别的重视。加入的碳通常是由葡萄糖、酚醛树脂、硬脂酸、聚碳酸酯硅烷等有机前驱体热分解而获得的。添加金属单质主要有 Al, Co, Fe, Ti, Cr, Ni, Cu 等。金属单质强化烧结过程、提高材料性能主要通过两个途径来实现:一是在烧结过程中通过液相烧结致密化机制来促进致密化;二是添加物与  $B_4C$  发生化学反应,生成的金属硼化物作为增强相起到弥散强化的作用。添加金属氧化物主要有  $TiO_2$ ,  $MgO$  和  $Al_2O_3$ 。氧化物与  $B_4C$  在一定条件下进行化学反应可生成亚化学含量的  $B_4C_{1-x}$ , 导致  $B_4C$  晶格常数改变,产生结构缺陷。晶格常数的改变和结构缺陷的产生加速传质过程,促进烧结致密化速率。添加过渡金属硼化物和碳化物主要包括  $TiB_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $CrB_2$  及  $TiC$ ,  $VC$ ,  $CrC$ ,  $WC$  等。利用过渡金属硼化物的热膨胀系数和基体  $B_4C$  不匹配而产生残余应力所引发的裂纹偏转效应可提高碳化硼的力学性能。利用过渡金属碳化物与碳化硼不相容的特性,向碳化硼粉末中添加适量的过渡金属碳化物,反应生成的活性碳和硼化物可活化碳化硼烧结过程。

### 1.3.3 碳化硼陶瓷的烧结致密化工艺

#### 1. 不含添加剂的无压烧结工艺

采用不含添加剂的无压烧结工艺其烧结温度较高,在  $2000^{\circ}C$  以上即温度接近熔点时,晶界和体积扩散是主要烧结机理;在低温条件下,表面扩散蒸发-再凝聚反应是主要烧结机理。纯碳化硼致密化最主要的前提是用  $3\mu m$  的超细粉末,低含氧量,烧结温度在  $2250\sim 2350^{\circ}C$  的温度范围内。部分碳化硼的烧结温度以及获得的烧结块材的致密度:当烧结温度为  $2250\sim 2300^{\circ}C$  时,可以得到具有致密度为  $80\%\sim 87\%$  的烧结块材;当烧结温度低于  $2450^{\circ}C$  时,可以得到致密度大于  $90\%$  的烧结块材;当烧结温度为  $2300^{\circ}C$  时,用较细粉末烧结,可以得到致密度为  $99.5\%$  的烧结块材<sup>[18-21]</sup>。

#### 2. 含添加剂的无压烧结工艺

在制备碳化硼陶瓷过程中也可以采用含添加剂的无压烧结工艺<sup>[21]</sup>。通过提高点缺陷或位错密度来提高晶界和体积扩散的活化作用,可在较低温度下实现致密化:用高能球磨的机械合金化方法;加入三价离子,如硼或铝来取代碳从而导致电子缺少,产生空位;引入烧结助剂去除碳化硼粒子表面的氧化层从而提高表面能,如加入碳、碳化铝、碳化硅或有关化合物可阻止晶粒过度生长。其他提供 Al 的烧结添加剂是  $Al_4C_3$ ,  $Al_2C_3$ ,  $AlF_3$  等,也可用碳或氟化物作脱