

PENGTAN HE
PENG DAN HUA HE WU

硼碳和 硼氮化合物

郑学家 主编

Boron



化学工业出版社

PENGJIAN HE
PENG DAN HUA HE WU

硼碳和 硼氮化合物

郑学家 主编

Boron



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在详细介绍硼碳和硼碳化合物发现、发展、性质的基础上,重点介绍了碳化硼、富硼的硼碳化合物、富碳的硼碳化合物、六方氮化硼、菱方氮化硼、立方氮化硼的制备技术。同时,也对碳化硼、氮化硼的市场和发展前景作了介绍。

本书适合从事硼碳和硼氮化合物的研究、生产人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硼碳和硼氮化合物/郑学家主编. —北京:化学工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-122-18784-0

I. ①硼… II. ①郑… III. ①硼化合物-化工生产
IV. ①TQ128

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第252923号

责任编辑:靳星瑞

装帧设计:韩飞

责任校对:陶燕华

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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张11¼ 字数126千字

2014年1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

前 言

由于硼碳和硼氮化合物具有一些特殊的物理、化学性质，使得它们在国民经济许多部门中有着不可替代的作用。如碳化硼耐高温，熔化温度高达 2450°C ，是高级耐火材料的重要原料；碳化硼硬度大，可被用作制造研磨剂和防弹装甲。氮化硼同样具有耐高温、耐腐蚀、高绝缘等性质；立方氮化硼硬度也很大，可用于制作地质勘探的钻头和高速切削工具。

目前，关于这两个系列化合物的资料比较少。为了推动硼碳和硼氮化合物的发展，多年来，我们有目的地收集了一些这两个系列的资料，一些作者在开发这两个系列化合物的过程中，也积累了一些经验，现在把它们总结归纳一下，编写成本书，以供行业内的人员参考。

本书共分七章，较详细地介绍了硼碳和硼氮化合物的发现、发展、性质、制备、应用、市场等方面的内容。本书由郑学家担任主编，曹仲文、杨玉梅、王永杰、于德江、郭俐聪、张相法、王丽艳、王倩担任副主编，其他参编人员还有：姜英、张继红、艾丽梅、吕锡刚、邹左英、蔡亚楠、范士良、郑吉岩、谭庆伟、金雅乔、何贤良、张玉书、关玉姣、王海林及周学瀛。中南大学王零霖教授、郑州磨料磨具磨削研究所王光祖高工、大连理工大学图书馆李晋瑞老师以及哈尔滨建筑大学李世波博士等提供了宝贵资料，

在此表示深切的谢意！

由于作者水平有限，本书中可能存在一些不足之处，敬请广大读者和硼化物专家批评指正。

编者

目 录

第一章 硼碳化合物的发现及发展历史	1
第二章 硼碳化合物的性质与合成工艺	11
第一节 碳化硼的性质及合成工艺	13
一、 碳化硼的性质	13
二、 碳化硼合成工艺	16
第二节 富硼的硼碳化合物	21
一、 碳含量对晶体结构的影响	24
二、 原子间距与碳含量关系	26
三、 富硼的硼碳化合物的合成	27
第三节 富碳的硼碳化合物	28
一、 富碳的硼碳化合物的性质和应用	30
二、 富碳的硼碳化合物的合成工艺	31
第三章 合成硼碳化合物的生产设备	35
第一节 粉碎设备	37
第二节 反应设备	47

第四章 硼碳化合物的深加工和应用 53

第一节 高温结构陶瓷和碳化硼金属陶瓷 55

一、高温结构陶瓷 55

二、碳化硼金属陶瓷 56

第二节 碳化硼的应用 58

一、在磨料领域的应用 58

二、碳化硼烧结体在喷嘴、矫正工具等方面的应用 58

三、装甲板 61

四、作为制造其他硼化合物的原料 61

五、机械加工业中应用于掺硼 61

六、供能 62

七、其他应用 62

第三节 碳化硼的发展前景 63

一、市场前景 63

二、碳化硼研究发展的技术难点 64

三、碳化硼研究发展展望 65

第五章 氮化硼概述 67

第一节 氮化硼的发现及发展 69

第二节 氮化硼的结构 71

一、六方氮化硼 72

二、菱方氮化硼 73

三、 立方氮化硼	74
四、 纤锌矿氮化硼	76
第六章 氮化硼的合成和应用	79
第一节 氮化硼的合成	81
一、 菱方氮化硼	81
二、 六方氮化硼	83
三、 立方氮化硼	91
第二节 氮化硼薄膜	94
一、 氮化硼薄膜制备	94
二、 射频等离子体 CVD 法制备氮化硼薄膜	96
三、 PVD 方法与 CVD 方法的比较	97
第三节 氮化硼的应用	98
一、 我国六方氮化硼的生产与应用	98
二、 发展建议及今后展望	102
三、 国外立方氮化硼的发展	103
四、 氮化硼高温结构陶瓷和氮化硼复合材料	105
第七章 碳化硼、氮化硼市场分析及发展前景	109
参考文献	115

附录	119
I 中华人民共和国机械行业标准 碳化硼化学分析方法	121
II 中华人民共和国国家标准 普通磨料精微粉 (W3.5~W0.5) 粒度组成测定方法	139
III 立方氮化硼技术条件	152
IV 人造金刚石或立方氮化硼冲击韧性测定方法	161
V 六方氮化硼理化指标的检验	162
VI 硼行业部分相关单位简介	166

· 第一章 ·

硼碳化合物的发现及发展历史

一般的说法是, 1899 年, 人们发现了硼与碳的化合物, 当时是在电弧炉中用糖焦焙化氧化硼炉料时发现硼与碳的化合物。还有一种说法是碳化硼最早在 1858 年已被发现, 英国的 Joly 于 1883 年、法国的 Moissan 于 1894 年分别制备了 B_3C 和 B_6C 。 B_4C 直到 1934 年方被认知。事实上, 由 B-C 相图可知, 硼碳化合物有一个从 $B_{4.0}C$ 到 $B_{10.5}C$ 的很宽的均相区。这个均相区内的物质习惯上通称为碳化硼。以后的研究工作中得到碳化硼的组成, 它可以是 BC 、 B_2C_2 、 B_3C 、 B_4C 、 B_5C 等。

碳化硼的晶体结构以斜方六面体为主, 晶格为六角菱形, 晶格常数为 $a=5.19\text{\AA}$, $c=12.12\text{\AA}$, ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$) $\alpha=66^\circ18'$ 。菱形六面体单位晶胞中有 15 个原子 (12 个硼原子和 3 个碳原子)。12 个原子构成了二十面体, 剩下三个原子构成 C—B—C 链。二十面体通过共价键和菱面体对角线的 C—B—C 链连在一起, 使碳化硼具有稳定的结构。在碳化硼晶胞中, 对于富碳部分, C 原子取代二十面体中的部分 B 原子和 C—B—C 链中的部分 B 原子。对于富 B 部分, B 原子置换 C—B—C 链中的部分 C 原子。

有人对 B-C 系合金的相成分进行了研究, 通过对氧化硼和较纯的石墨进行镁热还原而取得的硼的德拜图以及下述成分的碳化硼试样的德拜图进行了目视比较: ①试样 No. 1 29.90% B, 21.1% C; ②试样 No. 2 76.4% B, 20.4% C; ③试样 No. 3 78.0% B, 21.2% C; ④试样 No. 4 77.3% B, 22.4% C; ⑤试样 No. 5 76.8% B, 22.4% C。比较结果表明, 试样 No. 1、No. 2 和 No. 3 只含 B_4C 相, 试样 No. 4 除了碳化硼外, 还含微量石墨, 试样 No. 5 含有大量石墨。这些数据建立了 B-C 系试验性相图。

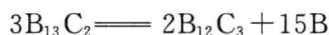
1939 年, 有人对 B-C 系相图继续进行研究。证实在其中确有化

学式为 B_4C 的碳化物。

有人用视热分析的方法以及金相和 X 射线的方法，对 C 含量在 10%~50%（按质量计）范围内的硼-碳系的相图进行了研究。这些研究表明，硼与碳生成的化合物 B_4C 是由于硼和富碳液体在 2250℃ 的温度下分解焙化而生成的。碳化物生成 C 含量为 30.2% 的含碳共晶体，其熔化温度为 2150℃。在这次研究中还发现碳化硼有溶解碳的能力，并推论上述化合物为变元相。

另外，有人对碳化硼 B_4C 的结构进行了研究，并确定 B_4C 具有菱面形晶柱，晶格常数为 $a=5.60\text{\AA}$ ， $c=12.1\text{\AA}$ 。

1953 年有人推论，对于共价键的物质来说，在保持键的方向性的条件下，可以生成固态取代溶液，对于碳化硼来说，可以用硼原子来取代部分碳原子。该硼原子具有 sp 电子并可以生成类似于碳原子的线型价构型。通过对这一问题的仔细研究表明， $B_{12}C_3(=B_4C)$ 中碳的这种取代并生成 $B_{13}C_2(B_{6.5}C)$ ，实际上是存在的。在这种情况下，明确了 B_4C 的晶格常数 ($a=4.498\text{\AA}$ ， $c=12.12\text{\AA}$)，还确定了 $B_{13}C_2$ 的结构和某些化学物理性能。这种碳化物是通过扩散的方法而生成的，也即用硼原子取代 $B_{12}C_3$ 中的碳原子而生成的，并且容易分解成硼和 B_4C 。



这种碳化物比较硬，而且与 B_4C 相比，它对于化学试剂的作用比较稳定。

因富硼试样热处理条件的不同，可以在 $B_{12}C_3$ 中生成硼固态溶液，或者生成各种成分的碳化物混合物，或者生成碳化硼和硼的混合物。

还有一种情况，有人观察到在碳化硼磨片上结晶对于浸蚀剂有不同的作用。例如在熔化的硝酸钾中，在一些结晶上出现“网纹”，在

另一些结晶上磨片保持光滑的表面。有人进一步认为热压碳化硼在 2000°C 的温度范围内退火就会变成另一种结晶形式。

有人进行了 X 射线研究, 并且对含 $\text{C}4\%\sim6\%$ 范围内的 B-C 系合金的相对密度和电阻也做了研究。表明在含 $\text{C}4\%\sim28\%$ 的范围内, 合金的晶格周期和相对密度在不断加大, 而电阻在不断下降。因此做出如下结论: 化合物 B_4C 有宽广的均质范围。

有人对以规定化学式 B_4C 、 $\text{B}_{5.66}\text{C}$ 和 B_7C 表示的合金的晶格周期和相对密度进行了研究后确定, 在碳化硼的基础上可以生成固态取代和减除溶液。

有的著作中保持了关于碳化硼相具有宽广均质范围的观点。在这一研究中, 对许多工业用碳化硼试样用大角法进行了 X 射线分析, 并且做出如下结论: 在 B_{13}C_3 晶格的结构中, 所有空位既没有硼原子占有, 又没有碳原子占有。这种晶格可以按下述形式溶解, 即加入两个硼原子, 在极限情况下形成规定化学式为 B_{13}C_3 (C 含量约为 19.2% 的 $\text{B}_{4.67}\text{C}$) 的碳化物, 然后晶格偏差, 一直到 B_{15}C_2 (C 含量为 12.8% 的 $\text{B}_{7.5}\text{C}$) 的极限成分, 而且, 有的如著作论述那样, 是通过在线链 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 中将碳原子换成硼原子并形成 $\text{C}-\text{B}-\text{C}$ 的方法来生成 B_{14}C_3 固态硼溶液。根据这些资料, 在有剩余碳的情况下, 可以按下述形式生成固态溶液, 即在 B_{12}C_3 单位晶格的基础上在搅拌前加入两个极限化学式为 B_{12}C_5 (C 含量为 31.15% 的 $\text{B}_{2.4}\text{C}$) 的附加碳原子。

该作者在 B_{12}C_3 晶格的硼溶解部分中获得的数据, 实质上证实了以前的数据。至于碳在碳化硼中的溶解问题, 应该认为这一可溶性的限度过大, 与热分析的数据不符, 与富碳范围内的合金的物理性能的研究也不符。可以认为造成这种偏差的原因是试样生产上的问题。一

般，试样会掺入硅，它与碳化硼会生成在广泛的浓度范围内可变成成分的化合物，而且这种化合物具有碳化硼的结构。

由于关于硼碳合金性能的数据不一致，所以有人作了进一步的研究，用 95% 硼和 99.8% 炭黑的混合物，通过热压的方法制成了 C 含量为 5.11%~72.5% 的各种试样，并配合以 X 射线研究，测量了试样的相对密度、显微硬度和电阻。根据 X 射线分析结果可以得出，C 含量为 5.11%（按质量计）的合金，其晶格不同于硼的晶格。这一合金的主相结构可以视同于碳化硼 $B_{12}C_3$ 或 $B_{13}C_2$ 的结构。在 C 含量为 5.11% 的试样中，除了发现有碳化硼的晶格外，还有硼的晶格线。根据这种情况及金相研究结果可以推测在硼中具有固态碳溶液。合金中当 C 含量在 22.83%（按质量计）以下时，只包含 B_4C 晶格线。当 C 含量达到 24.07% 时，X 射线图就变了，但碳化硼具有代表性的电子对并不消失。

如果碳的含量进一步提高，则会引起合金结构的急剧变化，除了游离石墨线外，还出现大量的新线，这些新线在含碳量为 72.5% 的合金的 X 射线图片上可以看得非常清楚。从这项研究中所取得的数据可以看出，含碳量在 20% 以下时合金的比重是在增长的，此后就开始下降，这一情况与格拉泽尔的数据非常一致。

含碳量从 5.11% 到 17.47% 范围内，合金的显微硬度也是上升的，此后就急剧下降。

根据电阻随合金中含碳量增加而变化的特点，可以推论有如下的结晶化学情况。纯硼的电阻是非常大的，原因是硼晶格中的原子链完全得到补偿。当硼中加入的碳超过它在硼中的可溶性时，硼的晶格就会改组成碳化硼的晶格，但是—C—C—C—链的碳原子的所有空位不是都填满的，也即发生链的代偿失调，并出现孔形传导性。当合金中

的含碳量进一步增加时， $-C-C-C-$ 链的空位就被填满，并确定碳化硼所有固有的共价键，这样就导致电导率的下降，其最低值相当于 B_4C 晶格中导向键确定过程的完成。当在硼中加入 $2\% \sim 3\%$ 的碳时，就形成硼或固态碳溶液与碳化硼 $B_{13}C_2$ 的共晶体。这种碳化硼具有残缺晶格，即在碳化硼 $B_{13}C_2$ 的 $-C-C-C-$ 线上有空位。

当含碳量进一步增加时，这些空位就逐步被填满，一直到硼的含量相当于 $B_{13}C_2$ 时为止。 $B_{13}C_2$ 容易形成带碳的固态取代溶液，此时就过滤到 $B_{12}C_3$ ，也即再现 $-C-C-C-$ 线，取代 $-C-B-C-$ 线。碳化物 B_4C 能形成化学式为 BC_2 而且含碳量比 B_4C 要高的碳化硼的共晶体。这种富碳的碳化物，看来就是转熔反应的产物。

根据这些结果，人们曾建立了含碳量在 $10\% \sim 60\%$ （按质量计）范围内的 B-C 系假设相图。

另一些人在研究中发现了立方体心相（把这种称为 B-C 系的 γ 相）。在含碳量从 10% 到 35% （按质量计）的所有被研究的成分范围内，这种立方体心相好像是与 $B_{12}C-B_{13}C_2$ 的各相同时存在的。这种“相”的存在是有疑问的。兹拉费列夫和桑松诺夫在 1952~1953 年间也曾发现过这样的“相”，然而在仔细研究时发现它是 $Si-C-O$ 母系中氧化硅碳型的硼、碳和氧的三元化合物，并且这种化合物与 B-C 二元系没有关系。在塔什干磨料工厂生产的工业用碳化硼试样中发现这种相，进一步说明有关的制剂已被氧所污染。值得指出的是，有人于 1938 年在叙述碳化硼的“八面”结晶时就观察到了这种相。

还有些人获得的硼和碳的试样进行了 X 射线研究。这种试样含有大量的结合碳，在烧结状态下它具有较高的密度 $2.57 \sim 2.80 \text{ g/cm}^3$ ， B_4C 的密度为 2.52 g/cm^3 。

经证实 B-C 系内存在富碳的碳化硼，它被人称为 γ 相 (B_nC_m)

相), 密度为 $(3.62 \pm 0.05) \text{g/cm}^3$ 。根据这些数据, 具有大量 γ 相的试样中的含碳量为 $68\% \sim 69\%$ (按质量计), 推荐的含碳量为 $53\% \sim 54\%$ 。人们认为, 具有 B_{13}C_2 极限成分的残缺晶格向具有 B_{12}C_3 极限成分的相的过渡是连续的, 即碳化物相在含碳量从 $5\% \sim 24\%$ (按质量计) 之间具有宽广的匀质范围。人们根据以前的研究结果和自己的观察, 推荐了 B-C 系一种相图形式。从更精确地确定富碳的碳化物 B_nC_m 的相成分来看, 这一相图是合理的, 然而这一相图忽略了通过试验确定的并多次被证实的 B_4C 在熔化时包晶分解这一事实。此外, 从 B_{13}C_2 相向 B_{12}C_3 相的连续过渡引起了怀疑, 因为形成这两种相的物理过程是不一样的, B_{13}C_2 相是由于空位 (孔) 由碳原子取代而生成的, 而 B_{12}C_3 相是由于硼原子被碳原子取代而生成的。

在另一篇参考文献中推荐了另外一种折衷形式的相图, 图中 γ 相表示硼中碳的固态溶液; β 相表示 B_{12}C_2 极限成分的相 (匀质区在按质量计的含碳量从 $5\% \sim 16\%$ 的范围内); B_{12}C_3 极限成分的 β 相, 匀质区在按质量计的含碳量从 $18\% \sim 24\%$ 范围内; γ 相表示含碳量为 $68\% \sim 69\%$ (按质量计) 的富碳的碳化物。

然而这种形式的相图不能认为是最终的相图, 因为有人目前正在对非常纯的硼碳合金的结构和性能进行研究, 这些研究工作将会对此做出重大修正。例如, 电阻和热电动势的测量数据表明还存在一种化合物, 按质量计的含碳量接近 8% 。这种成分还与相对密度和显微硬度的浓缩关系曲线上的极值点相适应。对于这种化合物来说, 其显微硬度比该系的其他碳化物的显微硬度要高。

前苏联有学者从电阻炉的氧化硼和炭黑的熔体中取得的单晶尺寸为 10mm 的试样, 对碳化硼 B_4C 进行了结晶研究。

晶形大部分是薄片状和柱状, 晶面往往是粗糙的, 带有阶梯形凹