

# 热压烧结碳化硼陶瓷的相成分控制

魏一统, 瞿志学, 吉雅柔, 冯航航

(北京工业大学 材料与制造学部 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 碳化硼陶瓷具有极高的硬度和良好的热传导性能, 但这些性能极大地依赖于其化合硼碳比。当化合硼碳比偏离 4 ( $B_4C$ ) 时, 其性能会有大幅下降。本研究以几种商业碳化硼粉体为研究对象, 通过对其 X 射线衍射谱图的细致分析, 从重叠峰中分离出富硼碳化硼的衍射峰并进行标定。在此基础上, 研究了不同烧结工艺下碳化硼陶瓷的物相组成及富硼相的转变过程。研究表明, 商业碳化硼粉体通常为  $B_4C$  与  $B_{6.5}C$  等富硼相及其他杂相的混合相。XRD 及拉曼光谱结果显示, 在热压烧结过程中, 粉体中的富硼相会与游离碳反应生成  $B_4C$ , 采用商业碳化硼粉在 2100 °C、40 MPa 条件下热压 60 min 制备得到了纯相的  $B_4C$  陶瓷。

**关键词:** 碳化硼; 热压烧结; 富硼碳化硼; 硼碳比

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1385-06

碳化硼陶瓷作为一种典型的超硬材料, 其室温硬度仅次于金刚石和立方氮化硼, 广泛应用于工业磨削、军事装甲等领域<sup>[1-3]</sup>。然而, 其超高硬度与其成分中的硼碳比密切相关。在硼碳二元相图中<sup>[4,5]</sup>, 碳化硼有一个成分范围较大的均相区 (碳含量 8.8at%~20at%), 折算成化学式为  $B_{10.4}C$ ~ $B_4C$ 。Bouchacourt 等人<sup>[6-8]</sup>研究发现, 在碳化硼均相区内, 其努氏硬度随硼碳比的增加而急剧减小。当硼碳比从 4 增加到 8.43 时, 其硬度从 37.7 GPa 降低到 29.1 GPa。

除硬度以外, 碳化硼的热导率等性能也受硼碳比的显著影响。Bouchacourt 等人<sup>[9]</sup>研究发现, 当碳化硼的硼碳比从 4 增加到 5 时, 其室温热导率从 29 W/(m·K) 左右降低到约 9 W/(m·K), 且热导率曲线变得几乎不随温度变化。此后, Medwick 等人<sup>[10]</sup>也进一步证实, 碳化硼的热导率随着硼碳比的增加而不断降低。

这些研究均表明, 碳化硼的硬度、热导率等性能极大地依赖于其硼碳比。硼碳比为 4 ( $B_4C$ ) 时, 相关性能最优, 而偏离这一化学计量比, 性能就会有大幅下降。因此, 在碳化硼陶瓷的制备过程中硼碳比的控制对其性能提高至关重要。

然而, 在实际工业生产中, 硼碳比的控制却并非易事。这是因为上述提及的硼碳比指的是处于化合态的硼原子与碳原子的原子数比值 (简称化合硼碳比), 而不是粉体或块体中总硼与总碳的原子数比值 (简称

总硼碳比)。总硼碳比可从原料源头进行控制, 也比较容易测定, 可参照相关标准测试得到, 而化合硼碳比涉及到物相组成和相成分的定量分析, 通常很难进行控制和测定。X 射线衍射 (XRD) 是研究材料物相组成的重要表征手段, 但由于多种不同碳含量的碳化硼的结构一致, 点阵参数也非常相近<sup>[5]</sup>, 使得其衍射峰多存在叠加情况, 难以分辨和分离。因此, 在工业生产中, 原料及烧结工艺控制不好, 极易在碳化硼陶瓷中产生少量富硼碳化硼及其他杂相, 从而严重影响碳化硼的性能。

鉴于此, 本研究选用 3 种不同的商业碳化硼粉体, 采用 XRD 分峰拟合的方法, 从重叠峰中分离出富硼碳化硼的衍射峰, 并标定其大致相组成。在此基础上, 进一步通过 XRD 和拉曼光谱分析, 研究了不同热压烧结工艺下得到的碳化硼陶瓷的物相组成以及富硼相的转变过程, 以期获得烧结制备纯相、化合硼碳比为 4 的碳化硼陶瓷的方法。

## 1 实验

实验选用 3 种国产商业碳化硼粉体, 分别标记为 1#、2#和 3#。其中, 3#粉体标称为核级碳化硼粉体, 总硼加总碳含量为 99.96%, 平均粒径为 4.031  $\mu m$ , 作为代表性粉体, 用于后续的烧结实验。为标定商业粉体中的富硼相, 采用硼粉与碳粉直接热压合成自制富硼相  $B_{6.5}C$ 。其中, 选用硼粉 (上海麦克林科技有限公司)

收稿日期: 2021-04-04

基金项目: 北京市自然科学基金 (2182007); 北京市属高校高水平教师队伍支持计划青年拔尖人才培养计划 (CIT&TCD201704031)

作者简介: 魏一统, 男, 1997 年生, 硕士生, 北京工业大学材料与制造学部, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124, E-mail: wyt@emails.bjtu.edu.cn

平均粒径为 10~20 μm，碳粉（阿拉丁化学试剂网）平均粒径为 1.5 μm，粉体纯度均大于 99.9%。碳粉和硼粉以 6.5:1 原子比混合，为减少杂质引入，以无水乙醇为介质在超声条件下搅拌 2 h 得到均匀的硼碳混合粉体。

样品采用热压烧结法制备，所用真空热压烧结炉（ZT-40-21Y）的额定温度为 2300 °C，最大压力 20 t，极限真空度为  $6.67 \times 10^{-3}$  Pa。商业碳化硼粉体的烧结过程为：先将粉体在一定压力下预压，然后从室温分阶段升温至烧结温度，升温速度逐渐变慢，从室温到 1000、1600 °C 以及烧结温度各阶段的升温速度分别为 20、10 和 5 °C/min，压力也分阶段升高到预定压力。到达烧结温度后，保温保压，烧结结束后随炉冷却。对于富硼相 B<sub>6.5</sub>C 的合成烧结，升温及烧结过程与前述一致，只是降温阶段先以 10 °C/min 降温到 1600 °C 后再随炉冷却，以减少材料内应力。

选取 3#商业碳化硼粉体进行了烧结试验。在保温时间（60 min）、压力（40 MPa）相同的条件下，采用不同烧结温度（1600、1900、2100、2150 °C）烧结制备了碳化硼陶瓷。富硼相 B<sub>6.5</sub>C 的合成烧结采用 2100 °C、40 MPa、90 min 的烧结工艺。

原始碳化硼粉体和烧结陶瓷样品的物相分析由 X 射线衍射仪完成。仪器型号为 D/max-RB（日本 Rigaku 公司），使用 Cu Kα 靶，管电压为 40 kV，管电流为 200 mA，波长为 0.154 18 nm。扫描范围为 20°~80°，扫描速度为 12°/min，步长为 0.02°。

样品的拉曼光谱采用高分辨激光共焦拉曼光谱仪进行测试。仪器型号为 LabRAM HR Evolution（日本 HORIBA Jobin Yvon）。采用氩离子激光器，波长为 532 nm，光谱分辨率小于 0.65 cm<sup>-1</sup>，扫描波数范围选择 100~1200 cm<sup>-1</sup>。为保证材料各部分的均匀性，每个样品选择 3 个不同的点进行对比测试，扫描时间为 60 s，扫描 1 次，并将 3 次数据取平均值计算相对强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 商业碳化硼粉体物相组成

图 1 为 3 种不同碳化硼原始粉体的 XRD 图谱。仅从整体衍射峰来看，3 种粉体均峰型尖锐，说明材料结晶度良好。与 B<sub>4</sub>C 的 PDF 标准卡片（35-0798）对比，3 种商业碳化硼粉体的谱线似乎与标准卡片基本一致，也就是说其主要物相均为碳化硼，仅在 27° 附近有一些杂峰，可能是少量游离 C。这与 Li<sup>[11]</sup>等人利用碳热还原法制备的碳化硼粉体的物相组成相似。

然而，事实并不如表观上那么简单。将这几个图谱衍射峰局部放大，如图 2 图谱最强峰放大图中，可以看出，原先看似尖锐的衍射峰呈现出了一些不同的细节。

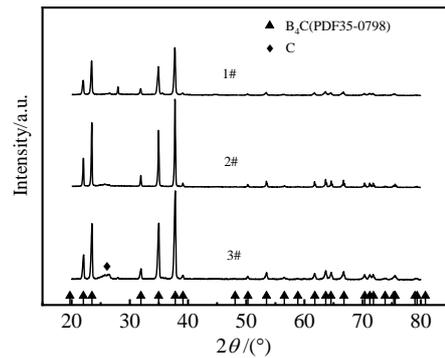


图 1 3 种商业碳化硼粉体的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the three commercial boron carbide powders

3 种粉体的衍射峰峰型均明显异于正常的衍射峰型，特别是 1#和 3#，衍射峰左侧肩部凸起严重。而在衍射图谱中碳化硼的所有峰均存在类似的情况。这说明看似尖锐的衍射峰可能是多个衍射峰重叠形成的。

从图 2 中可以看出，其峰型的最高处峰位与 B<sub>4</sub>C 的标准卡片峰位基本一致，且右侧峰型也符合 XRD 标准峰型，说明该峰右侧应该是 B<sub>4</sub>C 的峰。而衍射峰左侧肩部的凸起现象在所有峰位都存在，可以推断，该峰左侧凸起应该来源于与 B<sub>4</sub>C 结构相同的物相。由于硼原子的原子半径（ $r=0.082$  nm）大于碳原子（ $r=0.077$  nm），所以富硼碳化硼的晶格参数应该大于 B<sub>4</sub>C，相较于 B<sub>4</sub>C 的衍射峰，会出现峰位左偏的现象。因此，左侧肩部可能是某种富硼碳化硼的峰。

为了更清晰地分析其物相组成，对峰型畸变最严重的 3#粉体采用 Lorentzian 函数进行了分峰处理，最强峰的拟合结果如图 3 所示。由图中可以看出，该峰

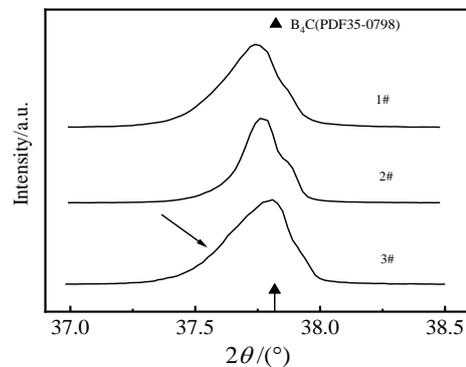


图 2 3 种碳化硼粉体的 XRD 最强峰放大图  
Fig.2 Enlarged detail of the strongest XRD peaks of boron carbide powders

可能由 3 个衍射峰叠合而成。其中，最右侧峰最强，且与  $B_4C$  的标准卡片峰位一致，可以认为该粉体主要物相为  $B_4C$ 。

至于另外 2 个拟合峰，可以认为对应于 2 种不同的富硼相。这种情况在其他研究中也有体现。Mohanty 等人<sup>[12]</sup>研究利用镁热还原反应制备的碳化硼粉体的物相组成发现，该粉体是由  $B_4C$  以及  $B_{13}C_2$ 、 $B_{41.11}C_{4.45}$  等多种富硼相混合而成。Zhang<sup>[13,14]</sup>等人利用脉冲电流烧结法烧结硼粉和碳粉摩尔比为 4:1 的混合粉体，发现最终产物为  $B_{13}C_2$ 、 $B_4C$  以及游离碳的混合物。由此可以看出， $B_{13}C_2$ （或者写作  $B_{6.5}C$ ）是常出现的一种富硼相。为此，本研究以硼粉和碳粉为原料，采用热压烧结制备了硼碳比为 6.5:1 的碳化硼陶瓷（ $B_{6.5}C$ ），以此来标定粉体中的富硼相。烧结得到样品的 XRD 图谱如图 4 所示。

由图中可以看出，烧结得到的样品除含有微量的游离碳外，没有其他明显杂相，各峰位与  $B_4C$  相近，但略有左偏。将其最高峰放大后，如图 5 所示，与图 3 中左侧 2 个拟合峰进行对比发现，烧结得到的  $B_{6.5}C$  样品衍射峰与拟合峰 2 基本吻合，说明商业碳化硼粉

体中可能含有  $B_{6.5}C$  相。至于拟合峰 3，由于难以确认其准确化学计量比，无法对相关成分的富硼相进行制备和标定，但可以确认是含硼量高于  $B_{6.5}C$  的某种富硼碳化硼相。

商业碳化硼粉体 1#和 2#的情况与上述相似，不同的是 2#粉体只能拟合得到 2 个峰，说明可能只存在 1 种富硼相。由此可以认为，商业碳化硼粉体通常为以  $B_4C$  为主相，伴有  $B_{6.5}C$  等多种富硼碳化硼相以及游离碳等其他杂相的混合物。

### 2.2 热压烧结过程中的物相转变

通常，非氧化物陶瓷的烧结需要更高的烧结温度和更长的保温时间<sup>[15-18]</sup>，因此，本研究在了解商业碳化硼粉体原料的物相组成基础上，通过研究热压烧结工艺对碳化硼陶瓷物相的影响，以期能够得到纯相的  $B_4C$  陶瓷。

以 3#商业碳化硼粉体为原料，在相同保温时间（60 min）、压力（40 MPa）下，采用不同烧结温度（1600、1900、2100、2150 °C）烧结制备碳化硼陶瓷的 XRD 图谱如图 6 所示。

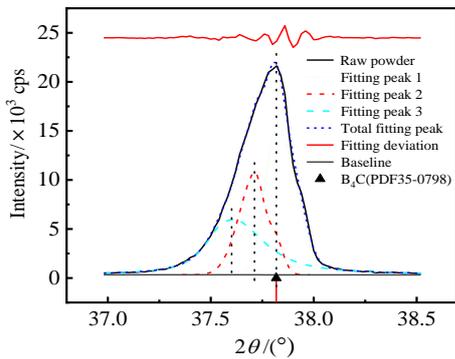


图 3 商业碳化硼粉体 3#的最强峰分峰拟合结果

Fig.3 Fitting result of the strongest peak of powder 3#

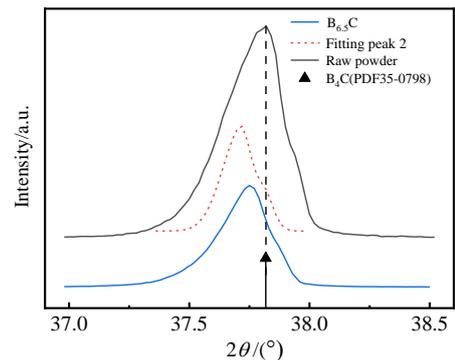


图 5 3#粉体拟合峰 2 与  $B_{6.5}C$  样品衍射峰的峰位标定

Fig.5 Comparison of peak positions between  $B_{6.5}C$  ceramics and fitting peak 2 of 3# powder

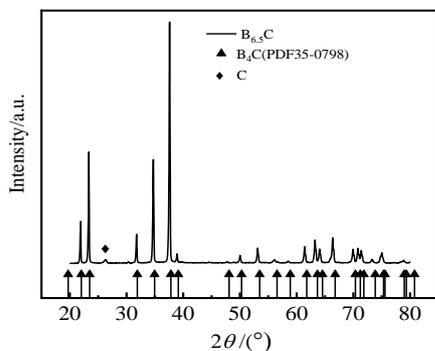


图 4 烧结  $B_{6.5}C$  陶瓷的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of sintered  $B_{6.5}C$  ceramics

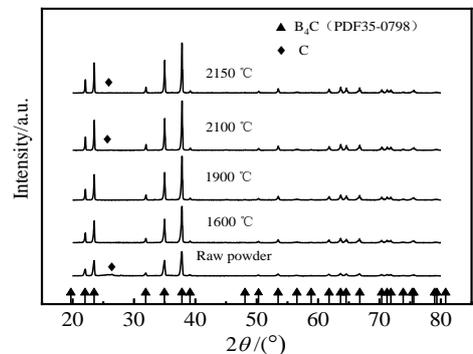


图 6 不同烧结温度下碳化硼陶瓷的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of boron carbide ceramics at different sintering temperatures

由图中可以看出，烧结后样品的衍射峰强更高，说明高温烧结后样品的结晶度更好。与  $B_4C$  标准卡片对比，发现烧结样品的谱线与  $B_4C$  基本一致。另外，随着烧结温度的升高，在 1600 和 1900 °C 时，原始粉体中的游离碳消失，这应该是游离碳与富硼碳化硼反应的结果。但在 2100 和 2150 °C 时，极其微弱的游离碳的峰又重新出现，这可能是高温下石墨模具渗碳加剧所致。

如前所述，从 XRD 图谱的整体来观察，并不能获得用于判断富硼碳化硼是否存在的具体细节。为此，本研究仍然选择 XRD 图谱的最强峰作为研究对象，将不同烧结温度下制备得到样品最强峰叠合到一起进行对比分析，如图 7 所示。为了方便对比，此处将不同强度的峰进行了归一化处理。

由图中可以看出，不同烧结温度制备得到样品的衍射峰的右侧峰型基本重合，没有大的变化，峰强最高处与  $B_4C$  标准卡片完全吻合，说明各样品的主要物相均为  $B_4C$ 。但衍射峰的左侧峰型发生了显著的变化，随着烧结温度的升高，左侧肩部的凸起不断收敛。特别是 1600 和 1900 °C 的样品，这一变化非常明显。结合图 6 中这 2 个样品中游离碳消失的现象，说明在烧结过程中原始粉体中的富硼碳化硼与游离碳发生了进一步反应，转变为  $B_4C$ 。而达到 2100 °C 后，这一变化趋势基本消失，2150 °C 样品与 2100 °C 样品的衍射峰基本重合。基于此，可以推断，此时富硼相与游离碳的固溶反应已经停止，富硼相已转化为  $B_4C$ 。图 6 中 2100 和 2150 °C 时游离碳的重新出现也间接支持这一推断。由此看来，3#商业碳化硼粉体在 2100 °C、40 MPa 条件下热压 60 min 得到了纯相的  $B_4C$  陶瓷。

为了进一步确认烧结样品的物相，测定了 3#原料粉体、自制  $B_{6.5}C$  陶瓷以及不同烧结温度下的碳化硼陶瓷的拉曼光谱，如图 8 所示。由图中可以看出，

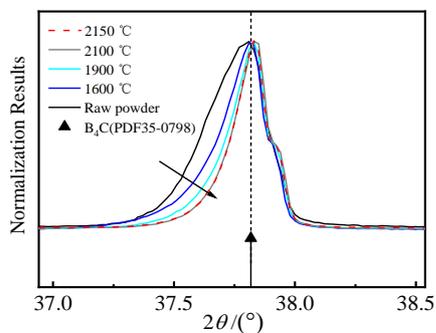


图 7 不同烧结温度样品最强峰归一化对比

Fig.7 Comparison of the normalized strongest peaks of samples sintered at different temperatures

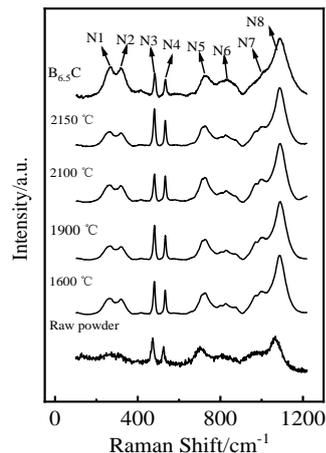


图 8 不同碳化硼样品的拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of different boron carbide samples

碳化硼的拉曼光谱至少存在 8 个主要的振动峰，按照波数从低到高分别标记为 N1~N8。

在碳化硼的拉曼光谱中，最显著的特征是 N3 和 N4 振动谱线明显窄于其他谱线。Tallant 等人<sup>[19]</sup>研究认为，处于 200~600  $cm^{-1}$  区间内的窄带拉曼峰来源于碳化硼的三原子链结构，而小于 200  $cm^{-1}$  和大于 600  $cm^{-1}$  的拉曼峰则对应于二十面体内部和之间的振动模式。N3 和 N4 这 2 个尖锐的振动峰被认为是碳化硼结构中 C-B-C 链的特征谱线。通常认为， $B_4C$  晶体结构是由  $B_{11}C$  二十面体和 C-B-C 链组成。而随着硼含量的增加，三原子链由 C-B-C 链逐渐转变为 C-B-B 链。因此，这 2 个峰相对强度的变化可能反映了  $B_4C$  在材料中的含量和晶体规整程度。为此，本研究计算了  $B_{6.5}C$  陶瓷以及不同烧结温度得到样品的 N3、N4 与拉曼光谱中最强峰 N8 峰的强度比值，如表 1 所示。

对比烧结碳化硼陶瓷与  $B_{6.5}C$  陶瓷，可以看出，前者的 N3 和 N4 峰的相对强度明显高于后者。此外，图 8 中拉曼位移在 900~1100  $cm^{-1}$  区间内， $B_{6.5}C$  陶瓷的拉曼峰 N7 和 N8 相较于烧结碳化硼陶瓷有显著的展宽。这些细节都说明烧结碳化硼样品与  $B_{6.5}C$  陶瓷有明显不同，不同烧结温度下的碳化硼陶瓷的主要物相均为  $B_4C$ 。

表 1 几种碳化硼陶瓷 N3 和 N4 峰与 N8 峰的强度比值

Table 1 Intensity ratios of N3, N4 to N8 in Raman spectra of several boron carbide ceramics

| Sample          | $B_{6.5}C$ | 1600 °C | 1900 °C | 2100 °C | 2150 °C |
|-----------------|------------|---------|---------|---------|---------|
| $I_{N3}/I_{N8}$ | 0.405      | 0.574   | 0.578   | 0.484   | 0.618   |
| $I_{N4}/I_{N8}$ | 0.298      | 0.392   | 0.415   | 0.448   | 0.447   |

而对于烧结碳化硼陶瓷样品,随着烧结温度的升高,N3和N4峰的相对强度基本呈现增大的趋势。其中,N3峰的相对强度在2100℃处出现异常降低,这可能是数据离散性造成的。在样品不同选点的拉曼数据处理中发现,N3峰强度的离散性很高,而N4峰的相对强度比较稳定。因此,此处以N4峰的相对强度为主进行分析,其数值随烧结温度的变化曲线如图9所示。

由图中可以看出,N4峰的相对强度随着烧结温度的升高而增加,而到达2100℃后,相对强度变化不大。这与图7中2150℃样品与2100℃样品XRD图谱重合的现象一致,说明采用3#商业碳化硼粉体在2100℃、40MPa条件下热压60min得到了纯相的 $B_4C$ 陶瓷。

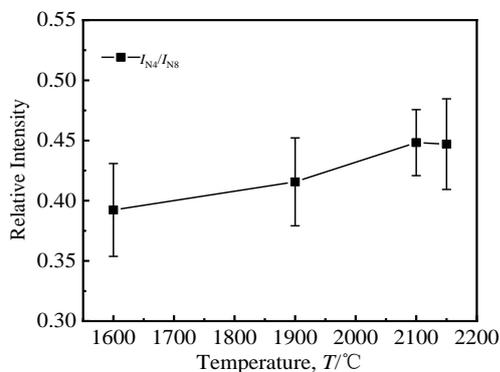


图9 拉曼光谱N4峰相对强度随烧结温度的变化

Fig.9 Relative intensity of N4 peaks in Raman spectrum as a function of sintering temperature

### 3 结论

1) 商业碳化硼粉体通常为以 $B_4C$ 为主相,伴有 $B_{6.5}C$ 等多种富硼碳化硼相以及游离碳等其他杂相的混合物。

2) 随着热压烧结温度的升高,烧结碳化硼样品XRD图谱中的峰型左侧的肩部明显减小,相应拉曼光谱中N3和N4峰的相对强度不断增大,说明在热压烧结过程中,商业碳化硼粉体中的富硼相与游离碳发生了进一步反应,逐渐转变为 $B_4C$ 。

3) 采用3#商业碳化硼粉体在2100℃、40MPa条件下热压60min得到了纯相的 $B_4C$ 陶瓷。

### 参考文献 References

- [1] Thévenot F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1990, 6(4): 205
- [2] Thevenot F. *Key Engineering Materials*[J], 1991, 56-57: 59
- [3] Suri A K, Subramanian C, Sonber J K et al. *International Materials Reviews*[J], 2013, 55(1): 4
- [4] Bouchacourt M, Thevenot F. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1979, 67(2): 327
- [5] Bouchacourt M, Thevenot F. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1981, 82: 219
- [6] Bouchacourt M, Thevenot F. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1978, 59(2): 139
- [7] Bouchacourt M, Thevenot F. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1978, 59(2): 119
- [8] Ruste J. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1978, 59(2): 131
- [9] Bouchacourt M, Thevenot F. *Journal of Materials Science*[J], 1985, 20: 1237
- [10] Medwick P A, Fischer H E, Pohl R O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1994, 203: 67
- [11] Li X, Lei M J, Gao S B et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2019, 17(3): 1079
- [12] Mohanty R M, Balasubramanian K, Seshadri S K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 441(1-2): 85
- [13] Zhang S, Lu W Z, Wang C B et al. *Ceramics International*[J], 2012, 38(2): 895
- [14] Wang C B, Zhang S, Shen Q et al. *Materials Science and Technology*[J], 2013, 25(6): 809
- [15] Liu J X, Shen X Q, Wu Y et al. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9(4): 503
- [16] Zhang Y, Sun S K, Guo W M et al. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2021, 10(1): 173
- [17] Han Yao(韩耀), Li Haiyan(李海燕), Xie Zhipeng(谢志鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 639
- [18] Zhao Xiaohui(赵晓慧), Yao Lei(姚蕾), Li Tianjun(李天君) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 500
- [19] Tallant D R, Aselage T L, Campbell A N et al. *Physical Review B*[J], 1989, 40(8): 5649

## Phase Composition Control of Hot Pressed Boron Carbide Ceramics

Wei Yitong, Qu Zhixue, Ji Yarou, Feng Hanghang

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Faculty of Materials and Manufacturing,  
Beijing University of Technology, Beijing 100124)

**Abstract:** Boron carbide ceramic has been known to possess ultrahigh hardness and good thermal conductivity. However, these properties greatly depend on the phase composition of boron carbide, that is, the B/C ratio. As the combined B/C ratio in boron carbide deviates from the stoichiometry of  $B_4C$ , all these properties decrease dramatically. In this study, the phase compositions of several commercial boron carbide powders were confirmed through the detailed analysis of their X-ray diffraction patterns, from which the diffraction peaks of the boron-rich phases were separated and calibrated from the overlapping peaks. The final phase compositions of hot pressed boron carbide ceramics and the transformation process of boron-rich phases to  $B_4C$  at different sintering temperatures were then investigated. The results show that the commercial boron carbide powder is usually a mixture of  $B_4C$  and boron-rich phases such as  $B_{6.5}C$  as well as other impurities. The results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy show that the boron-rich phases react with free carbon to form  $B_4C$  as the sintering temperature increases. A boron carbide ceramic with pure  $B_4C$  phase is prepared using commercial boron carbide powder by hot pressing at 2100 °C and 40 MPa for 60 min.

**Key words:** boron carbide; hot pressing sintering; boron-rich phases; B/C ratio

---

Corresponding author: Qu Zhixue, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392755, E-mail: quzhixue@bjut.edu.cn