

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

题目：水基流延制备 BNNTs/B<sub>4</sub>C 工艺与性能研究

Study on preparation and properties of BNNTs/B<sub>4</sub>C by aqueous tape casting

学 号： 201030451312

姓 名： 甘荣生

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料

指导教师： 刘维良教授

完成日期： 2014 年 5 月 25 日

## 景德镇陶瓷学院科技艺术学院毕业设计（论文）任务书

院（系） 工程系

申报时间： 2014 年 02 月 28 日

专 业	无机非金属材料	班 级	10 无非(3)班
学生姓名	甘荣生	指导教师	刘维良教授
题 目	水基流延制备 BNNTs/B <sub>4</sub> C 工艺与性能研究		
<p>主要研究内容和设计技术参数：</p> <p>1、配方优化、分散剂、流延成型工艺参数实验；</p> <p>2、做 Zeta 电位测试、XRD 物相分析、SEM 显微结构分析；</p>			
<p>基本要求（含成果要求）：</p> <p>1、掌握 BNNTs/B<sub>4</sub>C 层状复合材料的水基流延工艺；</p> <p>2、测试 Zeta 电位、热重-差热分析、XRD 物相分析、SEM 显微结构。</p> <p>3、通过课题研究提高分析问题和解决问题的能力，掌握科学研究方法。</p> <p>4、阅读相关英文文献，写出 2000 字以上中文阅读调研报告。</p>			
<p>工作进度计划：</p> <p>1~3 周，毕业实习，查阅中英文资料，并写出实习报告；</p> <p>4~17 周，实验与测试；</p> <p>18 周，撰写论文和经济分析报告；</p> <p>19 周，毕业答辩。</p>			

## 摘 要

作为制备片层材料的重要工艺流延工艺已经被陶瓷研究者广泛应用，但由于传统流延体系带来的环境污染、毒性及易燃性等问题已被社会所重视。因此，对于无毒、无污染的水基流延工艺研究已经得到科学家们的广泛重视。本文主要概述了国内外水基流延工艺的研究现状，重点介绍了粘结剂种类对水基流延效果的影响，从而对其进行优化改善。

碳化硼陶瓷作为高温结构陶瓷具有高模量、高硬度、高熔点、耐磨性等特点，但是碳化硼陶瓷的断裂韧性比较低，导致其应用方面有着很大的不足。另一方面，氮化硼纳米管具有耐高温、抗氧化、抗化学腐蚀、韧性好、稳定的电学性质等优良性能，其强度和韧性都远远优于任何纤维材料，因而将 BNNTs 添加到  $B_4C$  陶瓷中以改善其韧性是目前研究地热点。在这里主要是将分散好的 BNNTs 掺入  $B_4C$  中通过热压烧结获得 BNNTs/ $B_4C$  复合材料。

本文以碳化硼粉末为原料，以去离子水为溶剂，PEI 为分散剂，PEG 为增塑剂，在此基础上掺入不同质量比的 PVA、DS5 和 DM767 粘结剂进行试验比对。探讨了不同掺入量对流延素坯的弯曲强度、致密度和粘度等的影响，同时还研究了 pH 值对流延浆料性能的影响。

实验前经过翻阅资料和讨论，初步将粘结剂添加量确定在 5~15Wt% 之间，同时采用正交实验法对实验进行分类对比，以最便捷的方式进行实验。最后通过对实验结果的表征可以发现粘结剂 PVA 在含量为 8Wt% 左右时效果最好，球磨后浆料最容易出料。还发现粘结剂含量大，气泡明显增多，影响过滤出料。当粘结剂的加入量超过 9wt% 时，球磨出料比较困难。从流变性而言，粘结剂含量以不超过 9wt% 为宜。

**关键词：**水基流延工艺    碳化硼    BNNTs/ $B_4C$     粘结剂

## Abstract

The tape casting is a low cost and useful technique for preparing thin ceramic sheets, etc. Generally, the tape-casting slurry is a typical organic system. Because the volatility and toxicity of organic solvents are harmful to the environment and health, the water-based tape casting is widely used in the ceramic technology. This article mainly summarized the domestic and foreign research status of water-based stretch process, binder type on the water flow is mainly introduced the effects of the delay which is optimized to improve on it.

Boron carbide ceramics as high-temperature structural ceramics with high modulus, high hardness, high melting point, abrasion resistance and other characteristics, but the fracture toughness of boron carbide ceramics is lower, its application is very inadequate. On the other hand, boron nitride nanotubes has high temperature resistance, oxidation resistance, chemical resistance, good toughness, stable electrical properties such as good performance, its strength and toughness are far better than any fiber materials, thus the BNNTs added to the  $B_4C$  ceramics to improve its toughness is current research hot-spot. The BNNTs/ $B_4C$  composites were prepared by the hot pressed sintering added with the decentralized BNNTs at this point.

Based on boron carbide powder as raw materials, deionized water for the water solvent, PEI as dispersant, PEG as plasticizer, on the basis of the mixed with different mass ratio of PVA, DS5 and DM767 conduct experiment. Not only discusses the different mass ratio for the influence of bending strength, density and viscosity, but also study the effect of convection delay pH pulp properties.

After reading materials and discussion before experiment, preliminary add binder amount determined between 5 ~ 15 wt%, and classified by the method of orthogonal experiment to contrast the experiment, make the experiments in the most convenient way. Finally based on the experimental results of characterization of binder PVA can be found in the content of 8 wt% the effect is best, it's the easiest way to discharge of ball mill after coating. Also found large binder content, bubble increased significantly, affect filter out material. When the addition amount of binder more than 9 wt%, the ball mill discharge more difficult. In terms of rheology, binder content with no more than 9 wt% advisable.

**Keywords:** aqueous tape casting    boron carbide    BNNTs/ $B_4C$     binder

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	II
目 录 .....	III
1 引 言 .....	1
2 文献综述 .....	2
2.1 流延成型工艺概述 .....	2
2.1.1 非水基流延成型工艺 .....	2
2.1.2 非水基流延成型特点 .....	3
2.1.3 水基流延成型 .....	3
2.1.4 水基流延成型工艺的浆料组成 .....	4
2.1.5 水基流延浆料的流变性能 .....	5
2.1.6 流延膜的干燥 .....	6
2.1.7 水基流延工艺在制备陶瓷方面的应用 .....	6
2.2 B <sub>4</sub> C 陶瓷的概述.....	6
2.2.1 B <sub>4</sub> C 的结构.....	6
2.2.2 B <sub>4</sub> C 的性能.....	8
2.2.3 B <sub>4</sub> C 的烧结.....	9
2.3 BNNTs 概述 .....	11
2.3.1 BNNTs 的结构 .....	11
2.3.2 BNNTs 的性能及应用 .....	11
2.3.3 BNNTs 的研究现状 .....	14
2.4 本文研究的主要内容和意义 .....	15
3 实验过程与方法 .....	16
3.1 实验原料及仪器设备 .....	16
3.2 材料的组成成分设计 .....	18
3.2.1 BNNTs 的酸洗纯化 .....	18
3.2.2 实验方案 .....	18
3.2.3 实验流程 .....	19
3.3 流延浆料以及素坯性能的表征 .....	20
3.3.1 相对密度的测定 .....	20
3.3.2 弯曲强度的测定 .....	21
3.3.3 浆料的粘度测定 .....	22
3.3.4 扫描电镜 (SEM) 观察 .....	22
3.3.5 XRD 分析 .....	22
4 实验结果与讨论 .....	23
4.1 流延浆料的影响因素 .....	23

4.1.1 分散剂对流延浆料的影响 .....	23
4.1.2 粘结剂对流延浆料的影响 .....	24
4.1.3 球磨时间对浆料粘度的影响 .....	26
4.1.4 球磨时间对浆料粘度的影响 .....	26
4.2 流延膜的微观形貌 .....	27
4.3 粘结剂用量对流延片性能的影响 .....	28
4.4 物相分析 .....	28
5 结 论 .....	30
6 经济分析报告 .....	31
6.1 原料价格 .....	31
6.2 原料成本 .....	31
6.3 能耗与设备折旧及管理费用计算 .....	31
6.4 利润计算 .....	31
致 谢 .....	32
参考文献 .....	33

## 1 引言

自 Glenn N.Howatt 首次提出了流延成型工艺并于 1952 年获得专利以来<sup>[1]</sup>, 流延成型一直用来生产单层或多层薄板陶瓷材料。随着科技发展, 流延成型工艺由原来的非水基流延成型工艺, 到现在的水基流延成型工艺以及由此而派生出来的一些新的成型工艺, 该技术不论是从理论上来讲还是从技术设备上来讲都有了极大的进步。传统工艺的成熟、新工艺的研发使得流延成型工艺得到更加完善的发展, 促进了该工艺技术在陶瓷领域的应用。

在陶瓷领域上, 碳化硼陶瓷具有高模量、高硬度、高熔点、耐磨性等特点, 但是碳化硼陶瓷的断裂韧性比较低, 导致其应用方面有着很大的不足。另一方面, 氮化硼纳米管具有耐高温、抗氧化、抗化学腐蚀、韧性好、稳定的电学性质等优良性能, 其强度和韧性都远远优于任何纤维材料, 因而将 BNNTs 添加到 B<sub>4</sub>C 陶瓷中以改善其韧性是目前研究地热点。

现在利用水基流延成型的方法结合碳化硼陶瓷和氮化硼纳米管的特点来制备 BNNTs/B<sub>4</sub>C 复合材料, 这种复合陶瓷的设计是建立在能量耗散机制的基础上, 其结构设计的原理是尽可能减少材料力学性能对原始裂纹缺陷的依赖性, 因此能够使陶瓷材料的韧性大大提高。而且它不像其他韧化方法以牺牲部分强度来换取高韧性, 而是使材料的强度和韧性同时得到提高<sup>[2]</sup>。此外, 相对颗粒、晶须、纤维增韧方面而言, 层状复合材料避免均匀分散的问题, 易于进行材料的微观结构和宏观结构的设计。由于结构具有很大的设计自由度, 且比纤维复合材料成本低, 体积分数易控制, 因而成为近年来陶瓷增韧领域的研究热门。

本文采用正交实验的方法在确定分散剂 (PEI) 和溶剂 (去离子水) 的基础下, 研究流延工艺所需的粘结剂种类以及添加量等工艺参数。在这里, 主要是对粘结剂 PVA、DM767、DS5 进行实验, 对实验结果进行表征, 再对比数据找出最优粘结剂和最佳实验方案。

## 2 文献综述

### 2.1 流延成型工艺概述

流延成型（Tape-casting，也称 Doctor-blading 或 Knife-coating）是薄片陶瓷材料的一种重要成型方法，此工艺是由 Glenn N.Howatt 初次提出并应用在陶瓷成型范畴，而且于 1952 年取得专利。流延成型自呈现以来就用来出产单层或多层薄板陶瓷材料。此刻，流延成型已经成为出产多层电容器和多层陶瓷基片的支柱产业<sup>[3]</sup>，同时也是出产电子元件的重要技术。此外，流延成型工艺还可用于造纸、塑料和涂料等行业中<sup>[4]</sup>。

流延成型自发现以来，不管是在技术装备上，还是理论方面一直都在不停的发展，成型工艺由以前的非水基流延成型工艺，到现在的水基流延成型工艺和由此而派生出来的一些新成型工艺：凝胶流延成型工艺、紫外引发聚合物成型工艺和流延等静压复合成型工艺。传统工艺的成熟、新工艺的发展使得流延成型工艺得到了更加完善的发展，促进该工艺在陶瓷领域中的应用。

#### 2.1.1 非水基流延成型工艺

目前得到广泛应用的流延成型方法为非水基流延成型方法，即传统流延工艺，其工艺流程包括浆料制备、球磨、脱泡、成型、干燥、剥离基带等工序。该工艺的特点是设备简单，可连续操作，工艺稳定，生产效率高，可实现高度自动化。流延成型工艺流程图如图 2.1 所示。

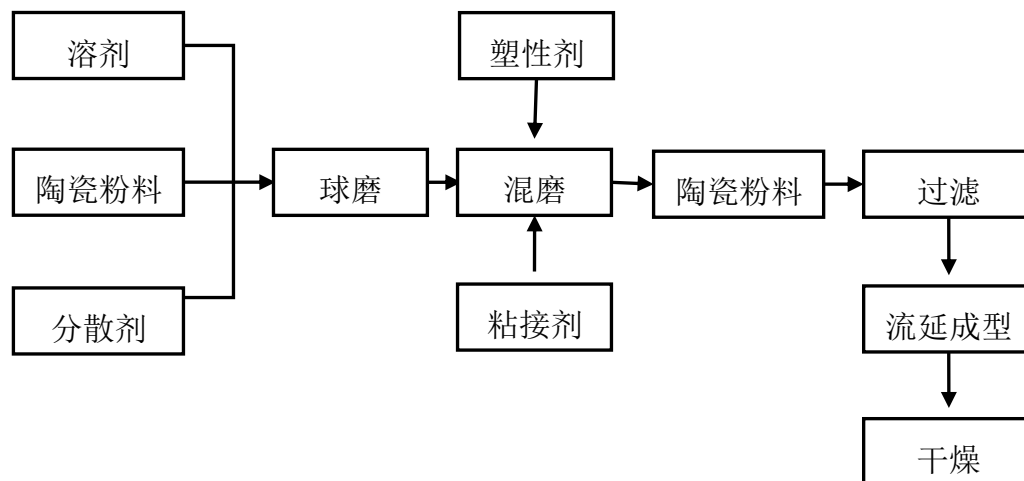


图 2.1 非水基流延成型工艺流程图

Fig.2.1 The process of nonaqueous tape casting

通常，流延成型的具体工艺过程是将陶瓷粉末与有机结合剂、增塑剂、润湿剂、悬浮剂等添加剂混合在有机溶剂中，形成稳定均匀悬浮的浆料。成型时浆料从料斗下部流在基带之上，通过刮刀与基带的相对运动形成坯膜，坯膜的厚度由刮刀来控制。将坯膜连同基带一起送进烘干室，溶剂蒸发，有机结合剂在陶瓷颗粒间形成网



络结构，形成具有一定柔韧性和强度的坯片，干燥的坯片连同基带卷轴待用。在存储过程中使残留溶剂均匀分布，消除湿度梯度。然后可按所需形状切割、冲片或打孔，最后经过烧结得到成品。

### 2.1.2 非水基流延成型特点

传统的非水基流延成型已经较为成熟，在陶瓷领域有广泛的应用，如用流延成型工艺制备氧化铝陶瓷膜、制备 YSZ 膜、制备 ALN 膜、流延成型制备陶瓷燃料电池电解质膜等等，也可以用来制备包含有晶须的复合陶瓷膜。

流延成型工艺不足之处在于所使用的有机溶剂（如甲苯等）具有一定的毒性，使生产条件恶化并造成污染，而且生产成本较高。此外，由于浆料中有机物的含量较高，素坯密度低，脱脂过程中坯体容易变形开裂，影响产品质量。针对上述缺点，研究人员开始尝试用水基溶剂体系替代有机溶剂体系<sup>[5]</sup>。使用水做溶剂可以相应降低有机物的使用量，而且浆料的粘度低，使用合适的分散剂可以大大提升浆料的固相体积分数，有利于提高生坯的密度，同时还具有不燃、无毒、成本低等优点，应用前景非常好。

### 2.1.3 水基流延成型

水基溶剂流延成型使用水基溶剂来替代有机溶剂，因此在浆料配制、流延、干燥等工序上与传统工艺有着很大的不同，其流延成型的工艺过程如图 2.2 所示。在流延成型中，通常要使用塑化剂、结合剂、分散剂等有机添加剂来保证浆料良好的流变性能，并使得流延成型的生坯具有一定的强度和柔韧性。在传统流延成型工艺中，溶剂和添加剂都属于有机物，不存在相溶性的问题。而在以水为溶剂的体系中，由于水分子是极性分子，与有机物之间存在相溶性问题，因此在添加剂的选择上，必须选择水溶性或者能够在水中形成稳定乳浊液的有机物来保证形成均一稳定的浆料。同时还应该在保证生坯强度和柔韧性的前提下使结合剂、塑化剂用量尽可能的少；在保证浆料稳定悬浮的前提下使分散剂的用量尽可能的少。

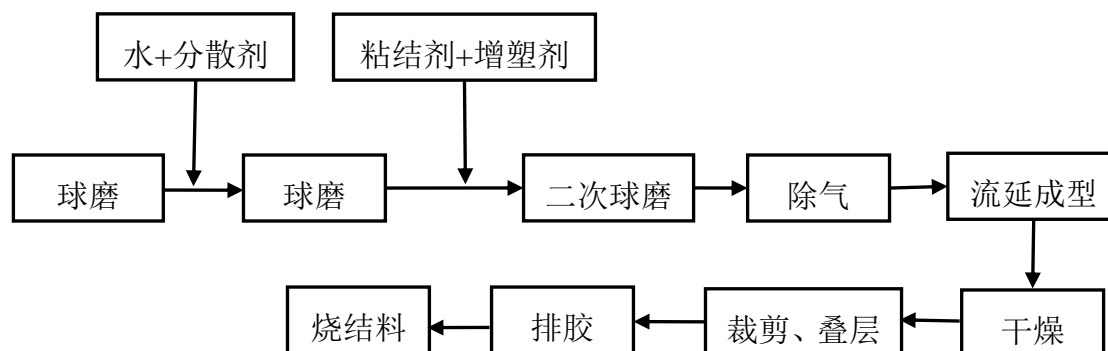


图 2.2 水基流延成型工艺流程图

Fig.2.2 Process flow diagram of water-based tape casting

相对于传统流延成型工艺,水基流延成型具有无毒性,不易燃,价格低廉等优点,但也存在着一些问题,如蒸发速度低;氢键引起陶瓷粉末团聚导致絮凝;所需的粘结剂浓度高;浆料对工艺参数变化敏感,不易成型表面致密光滑的陶瓷薄膜;坯体结合不充分,干燥易起泡开裂,易弯曲变形,脆性大;缺陷引起应力集中,导致烧结开裂等等。

### 2.1.4 水基流延成型工艺的浆料组成

水基流延成型浆料是一个比较复杂得系统,主要由陶瓷粉体、水、分散剂、塑性剂、粘结剂以及其它的添加剂组成。在制备时要满足以下的几个要求:①尽可能降低有机物的含量;②在满足浆料分散性的要求下尽量降低分散剂的含量;③在满足浆料流变性的要求下尽量提高固相含量;④优化增塑剂和粘结剂的比例,使坯体有足够的柔韧性和强度。

#### (1) 粉体

粉体的化学组成和特性能影响甚至控制最终烧结材料的收缩与显微结构,因此要严格控制粉体的杂质含量。而粉体的颗粒尺寸对颗粒堆积和浆料的流变性能会产生重要的影响,为了能够使成型的素坯膜中粉体颗粒堆积致密,粉体尺寸必须尽可能的小。但在另一方面,颗粒尺寸越小比表面积越大,浆料制备时所需的有机添加剂就越多,使得素坯膜的排胶更困难,干燥和烧结后收缩率会增加,降低最终烧结材料的密度。一般来讲,陶瓷颗粒尺寸的最佳范围在  $1\sim 4\mu\text{m}$ <sup>[6]</sup>之间,比表面积在  $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$  之间。并且在粉体当中不能有硬团聚,否则会影响颗粒堆积以及材料烧结后的性能。

#### (2) 溶剂

选择溶剂的基本原则为:必须能溶解其它的添加成分,包括分散剂、粘结剂和增塑剂等;在浆料中能保持化学稳定性,不会与粉料发生化学反应;易于挥发与烧除;使用安全卫生以及对环境污染少。最常用的溶剂分为水和有机溶剂两大类,因为用有机溶剂所得的浆料粘度低,溶剂挥发快,干燥时间短,所以流延法制膜中使用的有机溶剂较多,但使用有机溶剂存在易燃和有毒等缺点,而用水作溶剂则具有成本低、使用卫生安全和便于大规模生产等优点,其缺点是:对粉料颗粒的湿润性能较差、挥发速度慢和干燥时间长;水基浆料所用粘结剂多为乳状液,品种较少使粘结剂的选择受到限制;浆料除气困难,气泡的存在会影响素坯的质量。溶剂对粉料的湿润性能主要与其表面张力有关,表面张力越小,对粉料颗粒的湿润性能就越好。有机溶剂的表面张力比水要低很多,所以其湿润性能要比水好。混合溶剂的表面张力和介电常数等综合性能较单一组分要好,且沸点低,对分散剂、塑性剂和粘结剂的溶解性能也较佳。

#### (3) 分散剂

陶瓷颗粒在溶剂中分散程度对素坯膜的显微结构有十分重要的影响。陶瓷颗粒在液体中的分散一般来说是很不稳定的,微小的颗粒有重新聚合成大团聚体的明显趋势,由此产生的颗粒簇的快速沉淀会造成分层效应。所以大多数流延浆料中要添加分散剂,从而来控制颗粒团聚程度,尤其是对于高固相含量的浆料。浆料的稳定机制主要有静电稳定机制、空间位阻稳定机制和静空间稳定机制<sup>[7]</sup>。

#### (4) 粘接剂与增塑剂

为了提高素坯的强度和改善素坯的韧性及延展性,以便与衬垫材料分离和搬运,在浆料中要加入粘结剂和塑性剂。选择粘结剂须考虑的因素有:素坯厚度;所选溶剂类型及匹配性,不妨碍溶剂的挥发和不产生气泡;应易于烧除且不残留;能起到稳定浆料所用衬垫材料的性质,要不相粘以及易于分离<sup>[3]</sup>。所用粘结剂需要具备良好的流动特性,粘度要适中;必须能够很好的润湿粉体,并且对粉体有较好的粘附作用;具有较高的导热性和较低的热膨胀系数来减少坯体所受的热冲击,减少缺陷。粘结剂根据作用的官能团类型可分为非离子、阴离子和阳离子三类。在流延工艺中使用的最多的是阴离子与非离子型的粘结剂,主要有乙烯基和丙烯基两大类。在非水基浆料中常用的粘结剂有,聚丙烯酸甲酯和乙基纤维素等;在水基介质中常用的粘结剂有聚乙烯醇、聚丙烯酰胺盐和丙烯酸乳剂等。其中聚乙烯醇缩丁醛由于其恰当的热塑性,且具有极好的尺寸稳定性和高的拉伸强度,PVB在陶瓷流延成型中得到了广泛的应用。增塑剂在浆料中的主要作用是降低粘结剂的塑限温度 $T_g$ ,使 $T_g$ 达到室温或是室温以下,从而确保粘结剂在室温时具有良好的流动性以及不会发生凝结。此外,增塑剂对粉体颗粒还起润滑和桥联作用,有利于浆料的分散稳定,但加入增塑剂会使得素坯的强度降低。

### 2.1.5 水基流延浆料的流变性能

流变性能<sup>[8]</sup>的研究对于流延成型工艺有着很重要的意义。浆料的流动性好坏不但直接影响到浆料的制备和流延成型工艺的各步操作,还会对素坯膜的性能有着重要的影响。根据流变曲线的性质,浆料体系一般可分为塑性体、假塑性体和胀流体。

为了能够得到厚度一致、表面光滑、显微结构均一的素坯膜,流延成型的陶瓷浆料必须表现出假塑性流体的特性。所谓假塑性,即剪切薄化,是弱絮凝悬浮体的特殊粘度行为,颗粒被限制在浅的第二能量极小值处。这种效应的机理可以被描述为当剪切力高的足够能破坏团聚体时,其俘获的液体介质就会被释放出来,从而降低浆料粘度。在流延成型过程中,刮刀通过浆料时会给浆料一个剪切应力,这时浆料粘度减小,便于浆料在基带上均匀分开;当刮刀已经通过浆料时,剪切应力变为零,粘度立即增大,这样就会减小浆料组分在湿膜上的迁移,有利于保持素坯膜组分的均一,避免了浆料流动的不可控制性。一般来说,为了避免流延成型的浆料在剪切应力为零时保持低粘度的时间过长(否则会导致浆料的流动性和膜厚难以控制),流延成型的浆料不易表现出触变性。

### 2.1.6 流延膜的干燥

在流延膜的干燥过程中,存在两个连续的过程,区别在于溶剂的蒸发速率不同。第一阶段溶剂的蒸发速率保持恒定,在临界点之后会开始第二个干燥阶段,其特征是溶剂蒸发速率下降。一旦当湿的陶瓷膜分别离开流延头间隙和储料槽中的浆料时,溶剂开始从它暴露的表面蒸发。随着液体体积的损失,这种效应伴随着浆料层在厚度方向的收缩。同时陶瓷颗粒在层中相互接近,直到固体颗粒互相接触以至进一步靠拢变得很困难时,第一阶段才会结束。以下三个连续的物理机制控制这一过程,其中最慢的步骤决定其干燥的速率:(1)浆料内部的液体移动到表面;(2)表面溶剂挥发;(3)蒸气从接近浆料表面的区域被带走。溶剂挥发速率下降的第二阶段在恒定速率的第一阶段后发生。当溶剂的弯液面退入坯体内部时,挥发过程就更多地由膜表面向内部中转移。由于现在最慢的步骤是溶剂蒸气由液体的弯液面扩散到膜表面和热量传导到此面,所以干燥速率随着弯液面和表面距离不断增加而减小<sup>[8]</sup>。

Briscoe 等<sup>[9]</sup>对水基流延成型陶瓷浆料的干燥动力学进行了研究。结果表明,干燥过程的第一阶段主要由干燥过程的温度、湿度和陶瓷膜的表面积来决定,第二阶段的干燥速率由陶瓷膜的厚度来决定,而且浆料的初始粘度与粘结剂的性质和含量对陶瓷膜干燥的过程影响不大。

水的挥发性较差,水基浆料在干燥时比有机浆料更容易产生卷曲、开裂、有机物及细小颗粒偏析导致起皮现象等缺陷。因此,应根据坯片的固相体积分数、厚度、粘结剂及塑性剂等有机物的含量,精确控制温度、相对湿度和气流速度,使水分以较快的速度蒸发。使坯体充分的进行体积扩散,尽可能的消除气孔,避免因局部收缩不均匀而导致坯片卷曲变形或开裂。对于水基浆料,随着水分蒸发坯体会变得易碎,一般应使坯体在干燥后含水量保持在 2%~5% (wt)<sup>[10]</sup>。

### 2.1.7 水基流延工艺在制备陶瓷方面的应用

流延法制备薄片材料技术已经很成熟,如陶瓷基板、片式电容器等等,但近几年随着层状材料以及梯度复合材料的研究,流延工艺又有了新的应用天地。而最近又有研究表明,利用流延片叠层后制备的陶瓷块体材料,其某些性能要好于直接由粉体制备的块体材料。因此,研究流延片叠层来制备陶瓷材料具有非常重要的意义。而 LOM 工艺的出现,为该技术大规模应用于生产中提供了可能。

## 2.2 B<sub>4</sub>C 陶瓷的概述

### 2.2.1 B<sub>4</sub>C 的结构

碳化硼化合物在 1858 年首次被发现<sup>[11]</sup>,英国人 Joly 与法国人 Moissan 分别制备了 B<sub>2</sub>3C、B<sub>6</sub>C,直到 1934 年,化学计量为 B<sub>4</sub>C 的分子式才被研究者所认知<sup>[12]</sup>,但到目前为止对此还有争议。

碳化硼的结构可以用菱方六面体点阵描述。菱方六面体的顶角沿空间对角线方向由规则的硼二十面体（见图 2.3）来组成，属于  $R\bar{3}m$  空间群，如图 2.4 所示。在每一个晶胞内含有 15 个原子，包含有 12 个二十面体位置。在线性链 c 轴（最长对角线）方向有 3 个原子位置，在这些位置中，C 原子易取代 B 原子从而形成  $B_{12}C_3$ ，即严格按化学计量比的  $B_4C$ 。此时，线型链上 3 个原子为 C-C-C 排列。如果线型链上 C 取代 2 个 B 原子，则形成  $B_{13}C_2$ 。但是一系列的研究指出，对于  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) 而言，线型链上的 3 个原子并不一定是 C-C-C 排列，还可能是 C-B-C 排列。此时  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) 事实上是由相互间以  $B_{11}C$  组成的二十面体群以及线型 c 轴 C-B-C 链组成。由于 C 原子可以取代 B 二十面体上和 c 轴线型链上的 B 原子，使碳化硼化合物的均相区为  $B_{4.0}C \sim B_{10.5}C$ ，以及碳化硼中 C 的含量范围在 8.82%~20.0%（原子分数）<sup>[13]</sup> 之间。

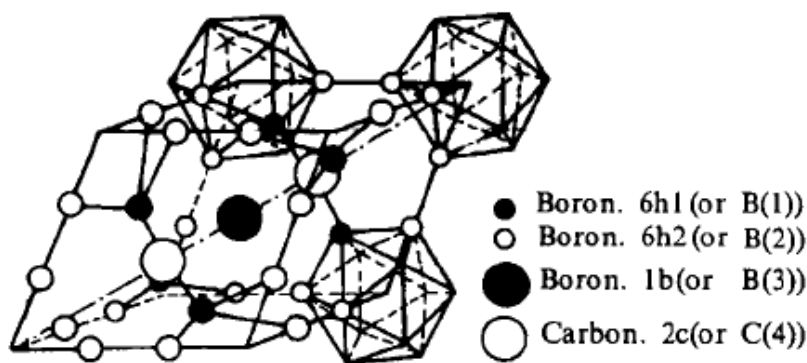


图 2.3 碳化硼菱面体结构

Fig.2.3 Rhombohedral structure of boron carbide

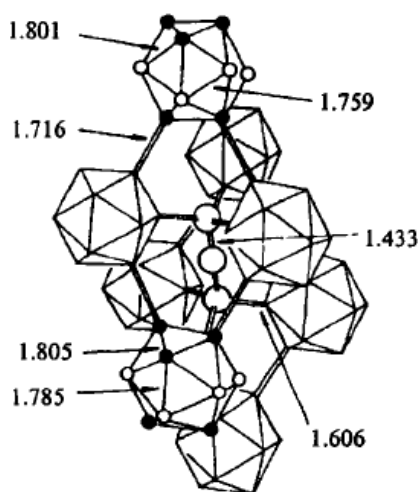


图 2.4 晶体结构图

Fig.2.4 Crystalline structure of boron carbide

碳化硼是一种重要的物理化学性质非金属材料，继氮化硼之后，为最坚硬的硼化合物，它的高熔点、低密度、大中子捕获面、化学惰性、优良的电学和热学性质使得碳化硼成为应用高科技的新材料。碳化硼也可用来添加在氧化铝和碳化矽陶瓷

中,可提高材料的断裂韧性,相对更加提高其强度;由于碳化硼还可大量吸收中子,使得碳化硼的应用更加广泛。

碳化硼是一种高温 P 型半导体材料。它具有低密度、强硬度、高化学惰性等优点的性质。在 1000℃高温下,可与 Ni、Ti、Fe、Zr 等金属反应。另外,由于原子具有很强的吸收中子的能力,所以碳化硼在原子物理和医学上具有良好的应用。此外碳化硼也因这些性质使得它在核子物理、微电子学、军事以及空间技术上具有广泛的应用。

### 2.2.2 B<sub>4</sub>C 的性能

B<sub>4</sub>C 是一种超硬材料,硬度仅次于金刚石和立方氮化硼,具有高模量、低密度和优良的高温性能,其莫氏硬度值高达 9.36,显微硬度 5400~6300Kg/m<sup>2</sup>,理论密度只有 2.52g/cm<sup>3</sup>,热导率为 30W/mK,熔点和沸点分别为 2450℃和 300℃,热膨胀系数为 4.5-5.5×10<sup>-6</sup> °C。因此,碳化硼粉体主要用作磨料,致密碳化硼陶瓷则主要应用于优良的力学性能而用作机械部件。碳化硼还可以应用于半导体领域,同时,由于 B 元素具有非常高(600barn)的中子吸收截面,B<sub>4</sub>C 可以作为核反应堆减速元件或核反应器的防辐射的部件。

(1) 复合装甲材料。利用碳化硼的超硬、轻质、高模量特性,其另一主要用途是用作于轻型防弹衣和防弹装甲材料。采用碳化硼制做的防弹衣,比同型的钢质防弹衣要轻50%以上。同时,碳化硼陶瓷还是陆上装甲车辆、武装直升机以及民航客机的重要防弹装甲材料。如超级眼镜蛇、黑鹰、AH-64阿帕奇、超级美洲豹等直升机上都使用了碳化硼装甲材料。

(2) 中子吸收和防辐射材料。B 元素具有高达 600barn 的中子吸收截面,是核反应堆中的减速元件(控制棒或核反应堆防辐射部件的主要选用材料)。自然界中,<sup>10</sup>B 占硼元素含量的 20%,但富集 <sup>10</sup>B 的含量可以达到 99%,以这种富集的原料来制备的碳化硼具有更好的中子吸收能力。作为控制棒或防辐射部件,要求碳化硼的致密度尽可能的高(95%理论密度以上)。如果气孔率过高,材料中残留的气体在辐射下急剧膨胀会造成制品的损坏。目前可以制备出的防辐射碳化硼制品的最大尺寸为 508mm×508mm。

(3) 半导体工业元件与热电元件。碳化硼陶瓷不但具有半导体特性还有较好的热导性能,可用作高温半导体元器件,也可以用作半导体工业中的气体分布盘、微波或红外窗口、聚焦环、DC插头等。B<sub>4</sub>C与C结合可用作高温热电偶元件,使用温度可达2300℃,同时也可用作于抗辐射热电元件。

(4) 机械密封部件。碳化硼的超硬特性和优异的耐磨性能,使它成为机械密封的重要材料。但由于其成本相对较高,主要应用在一些特殊的机械密封场合。

(5) 其他用途。碳化硼的其他应用包括人工关节、溅射靶材、高技术消费品如高尔夫球棒等。碳化硼粉体还是重要的磨料、炼钢工业中提高C含量的填料、先

进结构陶瓷和复合材料中的添加剂和原料。

### 2.2.3 B<sub>4</sub>C 的烧结

烧结过程是碳化硼制备的最关键环节。由于碳化硼的结合键是强共价键，而且塑性较差，晶界移动阻力大，固态时表面张力很小，因此碳化硼烧结困难。随着陶瓷材料科学的发展，人们研究出许多适合碳化硼烧结的技术，主要有活化烧结（包括无压反应烧结、热压真空烧结、热压反应烧结等），高温等静压烧结，液相烧结，气氛烧结及微波烧结等。其中最具市场应用前景的是无压烧结，实验应用较多的则是热压烧结。

#### （1）无压烧结

碳化硼陶瓷的制备工艺路线为典型的粉末冶金工艺，有粉末制备、样品成型和高温烧结。对于纯B<sub>4</sub>C陶瓷的无压烧结，在低温条件下，其主要的烧结机理为表面扩散蒸发-再凝聚反应，而当温度接近熔点时，即在2000℃以上，其主要的烧结机理为晶界扩散和体积扩散<sup>[14]</sup>。由于碳化硼原子间是通过牢固的共价键连接，原子激活能高、烧结活化能低，因此要想通过无压烧结纯B<sub>4</sub>C得到致密的B<sub>4</sub>C陶瓷产品，条件是非常苛刻的，需要采用非常细且氧含量低的B<sub>4</sub>C粉，烧结需要在2250~2350℃下进行，但是在温度高于2000℃的时候，碳化硼晶粒会迅速生长，不利于气孔的排除，造成大量的残余气孔，很难得到致密化很高的坯体。例如，尹邦跃等将中位径为20.4μm的B<sub>4</sub>C原始粉末经过四次气流粉碎后所得的比表面积为2.53m<sup>2</sup>/g，中位径为0.56μm的B<sub>4</sub>C粉在2200℃和2250℃下无压烧结1h，得到的B<sub>4</sub>C陶瓷的烧结密度分别为理论密度的78.6%和82.5%<sup>[15]</sup>。

由于无压烧结纯 B<sub>4</sub>C 需要很高的烧结温度，并且致密化效果不够理想，因而可以加入一定比例烧结助剂，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，可较大程度的实现碳化硼陶瓷的致密化。主要方法为：①加入三价离子，如硼或者铝来取代碳，以使电子缺少，产生空位，增加了点缺陷密度，提高了原子扩散能力，同时产生晶格畸变，提高颗粒烧结活性；②通过高能球磨，采用机械合金化的方法提高晶体的位错密度；③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和反应活性，例如加入碳、碳化硅等。在无压烧结 B<sub>4</sub>C 中，碳是最常用一种烧结助剂。通常碳的添加是通过高分子聚合物的高温分解进行，而该聚合物又常用在瘠性无机原料的冷压粘结剂。Schwetz 等<sup>[16]</sup>首次使用酚醛树脂掺入到比表面积为 10~22m<sup>2</sup>/g 的高纯多晶 B<sub>4</sub>C 粉当中，经 2015℃无压烧结后得到相对密度为 98%的 B<sub>4</sub>C 陶瓷，并指出只有使用高比表面积（大于 15m<sup>2</sup>/g）的 B<sub>4</sub>C 原始粉料并掺入碳，可以得到相对密度大于 95%，并且显微结构良好的 B<sub>4</sub>C 陶瓷<sup>[17]</sup>。Hyukjae Lee 和 Robert F Speyer<sup>[18]</sup>研究得出碳化硼陶瓷在 1800℃时开始致密化，1870~2010℃致密化程度加快，在 2010~2140℃致密化速率变小，同时由于蒸发-凝结作用 B<sub>4</sub>C 颗粒开始快速长大，指出快速升温跳过晶粒长大区间能够提高致密度，而烧结中碳的加

入能获得更好的致密效果。王零森等<sup>[19]</sup>研究了葡萄糖、硬脂酸、酚醛树脂、酚醛树脂加硬脂酸作为  $B_4C$  粉体的成型剂,指出这些成型剂在烧结过程中都能够分解出活性炭并残留在基体中,起到活化烧结的作用,当加入一定量的葡萄糖(高温分解后的残留碳量为 3wt%),于 350MPa 下压制成形,并在 2270℃ 下进行无压烧结,得到  $B_4C$  陶瓷的密度为 2.06g/cm<sup>3</sup>,较相同条件下纯  $B_4C$  烧结提高近 0.16g/cm<sup>3</sup>。此外,  $W_2B_5$ 、 $TiB_2$  等化合物的加入能够产生钉扎效应,阻碍晶粒异常长大。

### (2) 热压、热等静压 (HIP) 烧结

热压烧结是把粉末装在模具的腔内,加压同时把粉末加热到烧结温度或者更低一些,经过短时间烧结成致密且均匀的  $B_4C$  制品,热压烧结是强化烧结。热压造成颗粒重新排列和塑性流动、晶界滑移、应变诱导孪晶、蠕变以及后阶段体积扩散与重结晶相结合等的物质迁移机理。热压烧结将压力作用和表面能一起作为烧结的驱动力,所以通过热压可以降低陶瓷烧结的烧结温度,提高坯体的致密度。其优点是:高温情况下粉末的成形压力低、塑性好、变形阻力小、烧结温度低、加快烧结速度、使难熔物致密化、显微组织优良、晶粒细等等;缺点是:对压模的材料要求较高、工艺复杂、成品率低、生产规模小等等。尹邦跃、王零森<sup>[20]</sup>对热压烧结碳化硼陶瓷的物理性能进行了研究。结果表明:在 2150℃ 下热压烧结 10min,碳化硼陶瓷的相对密度达到了 91.6%,室温杨氏模量为 292.5GPa,室温泊松比约为 0.16。在 0~1000℃ 以内,温度与线膨胀系数成正比,而导热系数降低。

热等静压 (HIP) 烧结是将惰性气体如氩气等作为传递压力的介质,将碳化硼粉末压坯或者装入包套的粉末料放入高压容器当中,使粉料经受均衡压力和高温,降低其烧结温度,避免晶粒生长,可获得高致密度的碳化硼陶瓷制品。与热压法相比,它可以使物料受到各向同性的压力,因此陶瓷的显微结构较均匀,缺点是设备的费用高及待加工工件尺寸受到一定限制。

### (3) 其他烧结方法

气氛烧结是使烧结在某种气氛下进行。碳化硼的烧结一般都是在 Ar 气氛下进行的。N.Frage 等将碳化硼粉末在真空之中加热到 2000℃,然后再在 Ar 气氛中加热到 2190℃,所制得的碳化硼制品相对密度达到 95% 以上。并且以氮气作为烧结气氛进行了试验,但试验表明  $N_2$  气氛对碳化硼的烧结并没有有效的作用。微波烧结是一种新的陶瓷烧结工艺,可分为微波等离子烧结、微波加热烧结和微波-等离子分步烧结。与常规烧结工艺相比,微波烧结可以实现低温烧结,而且能够加速加热和烧结。微波烧结因内外整体加热,温度场均匀,热应力小,无污染,能效高等优点而有着广泛的发展前景。



## 2.3 BNNTs 概述

### 2.3.1 BNNTs 的结构

石墨烯片中的“C-C”对被等电子体“B-N”对取代即可形成类石墨结构的 BN 晶体。因此，类石墨结构的 BN 晶体可看作氮化硼纳米管的前驱体。图 2.5 为 BN 和石墨的层状结构。

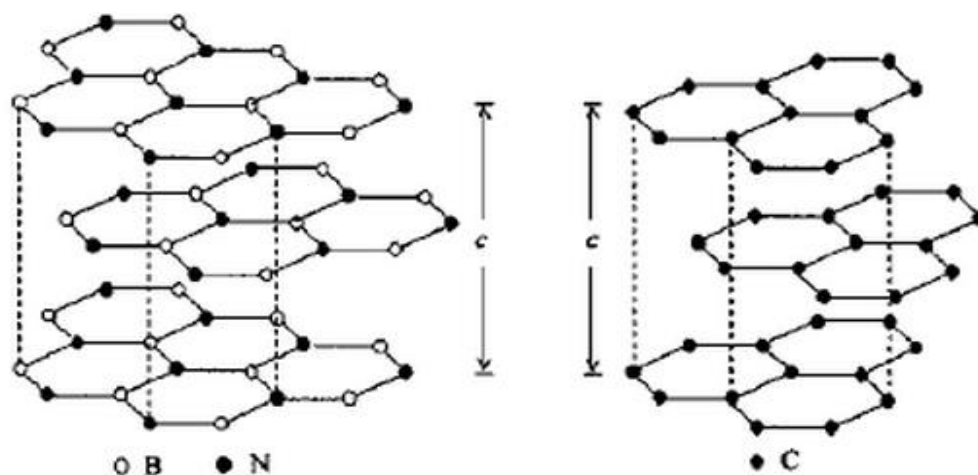


图 2.5 BN 和石墨的层状结构

Fig.2.5 The layered structures of BN and graphite

氮化硼纳米管包括多壁纳米管和单壁纳米管。多壁 BN 纳米管一般是由几个到几十个单壁纳米管同轴构成，管间距为 0.33nm 左右，和块体 h-BN 之间的层与层之间的距离 0.333nm 一致。单壁氮化硼纳米管是由一层 BN 卷曲而成，直径为零点几纳米到几十纳米，侧面由 B、N 原子六边形组成，长度一般为几十纳米至微米级，两端由 B、N 原子的五边形和六边形等封顶。

氮化硼纳米管的顶端存在几种特定形态，如平面或锥形顶端。对 BN 纳米管而言，奇数拓扑环在结构上不稳定。在其六边形网格中引入 3 个矩形 (B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) 环，形成了含有直角拐角的平面顶端，这是氮化硼纳米管的特征。Ma 等<sup>[21]</sup>发现所制备的大部分氮化硼纳米管为锯齿状排列。Menon 等<sup>[22]</sup>研究表明，纳米管的空间螺旋特性直接取决于顶端形态，这从理论上预测了对于有平面顶端的氮化硼纳米管，锯齿形排列在能量上占有优势。

### 2.3.2 BNNTs 的性能及应用

对于六方氮化硼，其具有高导热性<sup>[23]</sup>、电子绝缘性<sup>[24]</sup>、超强的抗氧化性<sup>[25]</sup>、难与酸碱反应以及低的摩擦系数<sup>[26]</sup>，与石墨相比，其在某些方面具有自己独特的优势。BNNTs 继承了六方氮化硼的优势，并具有自己的特点。

#### (1) 电学性能

氮化硼纳米管的能带宽隙为 5.5eV, 且带隙几乎和螺旋性、直径、管壁层数无关。这些固有的电学性质使氮化硼纳米管有着广泛的应用前景, 例如具有场致发射性能的潜力。如果场发射过程能够在很低的外加电压下工作, 将具有潜在的应用价值。另外, 基于 BN 薄片的绝缘性, 可用它在纳米尺度的设备中进行电子控制。在单电子开关和磁性材料上, 人们也做了一些尝试工作。Takeo 等<sup>[27]</sup>在合成出包裹 Ag 粒子的 BN 纳米管后, 期望它能控制单电子穿过绝缘层, 可用于制作单电子晶体管。而包裹 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒 (小于 3nm) 的 BN 纳米管显示出了较弱的超顺磁, 可应用于磁制冷机。

## (2) 力学性能

许多研究者在理论上研究了 BNNTs 的弹性性能<sup>[28,29]</sup>, 虽然数值有所不同, 但研究者们认为 BNNTs 弹性模量要略低于 CNTs, 不过仍具有较高的数值。CNTs 的杨氏模量大约在 1.22-1.25 TPa 之间, 而 BNNTs 的杨氏模量则在 0.837- 0.912 TPa 之间。同样, BNNTs 的屈服值也略低于 CNTs。但是, Dumitrica 和 Yakobson 的理论研究发现, 相比于 CNTs, BNNTs 的屈服缺陷需要更高的能量才能形成而且活度较低。这会导致一个有趣的现象: 在低温的时候, CNTs 比 BNNTs 的强度高; 而在高温和其他苛刻条件下, BNNTs 的则表现会更好, 热力学稳定性会更高。

Chopra 和 Zettl<sup>[29]</sup>在实验上测定电弧放电法制备的多壁 BNNTs 的杨氏模量。用来测试的 BNNTs 结晶度较高, 缺陷较少。研究者通过测试一根悬挂在 TEM 中的 BNNTs 热振振幅, 得到了 BNNTs 的轴向杨氏模量为  $1.22 \pm 0.24$  TPa, 这比理论预测值要高些。相比前面的间接测试方法, Golberg 等<sup>[30]</sup>使用原子力显微镜 (AFM) 直接测试出多壁 BNNTs 的弹性模量为 0.5 - 0.6 TPa, 实验中使用的 BNNTs 是由 BOCVD 方法制备的, 考虑到该样品上的缺陷较多, 该测试值则被认为是比较接近理论预测值的。

## (3) 机械性能

BNNTs 的力学性能已经通过热振动方法得到了较好的实验验证。结果发现单根多壁 BNNTs 的杨氏模量为 1.18TPa, 约为块状 h-BN 平面杨氏模量的 14 倍, 同时也可能是已知绝缘纤维材料中杨氏模量最高的。该实验结果也与利用紧束方法理论的计算值相符合。但是最近发现, 通过原位折弯实验后的单根多壁 BNNTs 的杨氏模量比理论值低了约 0.5~0.6TPa, 这很可能是由于多壁 BNNTs 中存在多边截断面形貌所致。Golberg 等研究了 BNNTs 的弹性性质。结果表明, 在经过几十次反复的严重变形, 折弯角度约 70°后, BNNTs 管壳出现了严重的弯曲和变形, 但是, 当负载释放后明显发现, BNNTs 又恢复了原来的完美形貌。因此, BNNTs 可以像 CNTs 一样用于制造刀具和模具, 还可作为纳米尺度的电子器件、高强度纤维材料、纳米结构的陶瓷。

## (4) 热学性能

现在已经报道了许多计算方法, 如密度泛函理论、束缚模型和电子云模型等去

研究 BNNTs 的热学性能。理论研究表明, BNNTs 的声子传播方式和 CNTs 很相似, 其理论热导率和 CNTs 差不多。通过在室温下测定外直径有 30~40nm 的 BNNTs 的热导率发现, BNNTs 具有一个非常不错热导率值  $K(350\text{WmK}^{-1})$ 。同时发现 BNNTs 的热导率大小很依赖于 B 同位素的无序状态, 在室温下 K 值可以增加到 50%, 这可能是已知材料中热导率增加最大的一种物质。最近 Zettl 研究组报道 BNNTs 在其表面可以大量非均匀加载重金属分子, 如  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Pt}$ , 此种分子具有非对称轴热传导性能, 并且在质量密度减少的方向能够产生很大的热流。因此, 如果 BNNTs 的热整流器能够制造出来, 将在微电子处理器, 纳米级量热器, 冰箱以及节能建筑等方面具有很大的发展潜力。

BNNTs 的另外一个重要的热学性质就是它优异的高温抗氧化性质。该方面的系统研究首次由 Golberg 等报道, 几年后 Chen 等也进行了相关的研究。最近研究表明在  $1500^\circ\text{C}$  制备的高纯多壁 BNNTs 在  $1100^\circ\text{C}$  左右还能够在空气中保持稳定, 然而在  $500^\circ\text{C}$  时, 采用 CVD 法制备的 CNTs 就已经开始氧化。

总的来说, BNNTs 与 CNTs 相比, 前者具有更加优异的热化学稳定性质。由于 BNNTs 可以在高温和化学活性的恶劣环境中使用, 所以其在纳米管基设备中的作用是很完美的。BNNTs 的热稳定性质和化学惰性也可能在纳米管基的设备领域具有一个重要的应用价值, 如平板显示器的场发射器件、原子力扫描电子显微镜 (AFM) 顶端发射部分和扫描隧道电子显微镜 (STM) 等。

#### (5) BN 纳米复合材料

碳具有强还原性, 而和石墨有类似结构的 BN 非常稳定, 即使在高温和苛刻条件下。基于 BN 高的化学稳定性、难熔性和绝缘性, 人们想到向 BN 纳米管内填充金属或非金属芯 (纳米链), 使 BN 纳米管作为填充物的保护笼或保护模。现已成功向其中填充了碳化硅和碳化硼等碳化物材料。最近, Tang 等<sup>[31]</sup>基于气-液-固化生长机理, 制备出充满 Ni 和  $\text{NiSi}_2$  的 BN 纳米管, 这使易于被氧化的金属线等得到了保护。结构研究表明, Ni 和  $\text{NiSi}_2$  在 BN 纳米管最内壳层的额定面上结晶, 且 BN 纳米管几何形状严格限制了液态金属的结晶情况。Ma 等使  $\text{B}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$  前驱物在  $\text{Si-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  底物上高温分解, 制备出充满  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米棒的 BN 纳米管。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  是最重要的陶瓷材料, BN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  这种新型的纳米链在高强度材料、电子设备陶瓷材料和催化剂等方面也将有广泛的应用。

由于 BN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米材料的成功研制, 人们有理由相信通过选择合适的底物可制备出有研究和应用价值的其它纳米复合材料。例如, 最近 Mickelson 等人<sup>[32]</sup>利用 BN 纳米管的绝缘性, 在其内部堆积  $\text{C}_{60}$  分子, 得到绝缘的  $\text{C}_{60}$  纳米线。在小直径的 BN 纳米管内部, 纳米线是由  $\text{C}_{60}$  分子的支链组成, 随 BN 纳米管内径的提高, 得到不确定的稀有的  $\text{C}_{60}$  堆积形态。这可为其结构与性能的进一步研究打下基础。

#### (6) 稳定而轻质的储氢材料

碳纳米管的储氢性能已经引起了人们广泛的关注, 氮化硼纳米管除了为低密

度、多孔结构外，还具有化学稳定性和热稳定性，其电学性质与管直径和螺旋性无关，这一点要优于碳纳米管。因此，BN 纳米管有可能成为一种稳定而轻质的储氢材料。

### 2.3.3 BNNTs 的研究现状

自 1991 年 S.Lijima<sup>[33]</sup>发现碳纳米管（简称 C-NTs）以来，它就以其独特的结构和重要的力学性能和电学性能迅速成为全世界的研究热点，而且开始有越来越多的科技工作者致力于其他具有石墨层状结构物质的纳米管研究。1994 年 Rubio 等人<sup>[34]</sup>用紧束缚分子动力学方法理论预测到氮化硼纳米管（简称 BN-NTs）可以稳定的存在，1995 年 Chopra 等人<sup>[35]</sup>通过等离子电弧放电法成功制备出了氮化硼纳米管，从而拉开了 BN-NTs 的研究序幕。图 2-4-1 显示的是过去十几年间氮化硼和碳纳米管、石墨烯相关文献被 SCI 收录数目及相互对比图。由此可以看出，作为一种典型的层状结构材料，六方氮化硼具有极其广阔的研究空间。与碳基材料相比，氮化硼所引起的关注较少，并不是因为氮化硼材料被忽视了，而是因为在合成及功能化应用氮化硼的方面，氮化硼基材料所面临的挑战更加艰巨。在合成及功能化方面，以前广泛应用于碳基材料的方法和工艺大部分都不能应用于氮化硼。近几年来，氮化硼材料在合成、功能化应用等方面都取得了突出进展，这也为未来将氮化硼材料在信息、生物、能源、环境、先进制造技术及国防建设等领域的应用打下了坚实的基础。

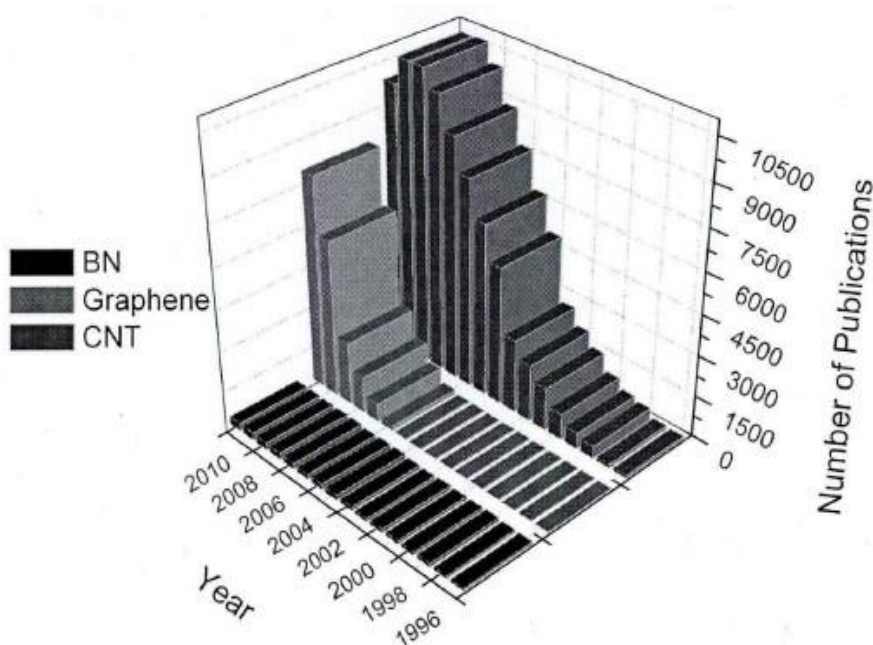


图 2.6 1996 年到 2011 年被 SCI 收录的关于碳纳米管、石墨烯、和六方氮化硼文章数目比较。数据基于 Web of Knowledge 2012 年 2 月查询结果。

Fig.2.6 Number of SCI papers about CNTs, graphene and h-BN from 1996 to 2011. Date analysis based on the Web of Knowledge ,as of 02/2012.

## 2.4 本文研究的主要内容和意义

自碳纳米管被发现开始，它就以其独特的结构和有意的电学、力学性能迅速成为全世界的研究热点，随之而来的便是越来越多的科技工作者开始致力于其他具有石墨层状结构物质的纳米管研究。而当第一个氮化硼纳米管通过电弧放电法制备出来，从而拉开了 BN-NTs 的研究序幕。BN-NTs 具有与 C-NTs 相似的结构，可以看成是由 B 和 N 原子交替取代 C-NTs 中的 C 原子而形成，而且 B 和 N 在原子周期表中位置相近，因此，BN-NTs 引起了研究者的极大兴趣。BN-NTs 具有与 C-NTs 相似的性质，同时，还具有其独特的性能，在很多方面可以与 C-NTs 相媲美，甚至优于 C-NTs。比如 BN-NTs 具有比 C-NTs 更高的化学稳定性和抗氧化性，在高温环境中具有比 C-NTs 更好的应用优势；BN-NTs 在生物学上对细胞具有更好的相容性，而 C-NTs 被认为对细胞有毒性等等。但是，由于 BN-NTs 的研究起步比较晚，与日趋成熟的 C-NTs 相比，BN-NTs 还不能大量制备，因而大多都集中在理论研究上，这给我们的课题研究带来了很大的挑战。

在这样一个背景下，本论文的主要研究内容为：在确定分散剂、水溶剂的基础之上，研究流延工艺所需要的粘接剂种类、添加量等工艺参数，制备出高固相含量并稳定均匀分散的料浆悬浮体，制备出流延素片。采用 TGA、SEM 技术对其热性能、形貌进行表征。

### 3 实验过程与方法

#### 3.1 实验原料及仪器设备

实验所用的主要原材料和仪器设备分别见表 3.1 和表 3.2。

表 3.1 实验原料

Tab.3.1 Raw materials in experiment

原料	主要性能指标	来源
B <sub>4</sub> C	纯度 99%	牡丹江金刚钻碳化硼有限公司
氧化铝粉	纯度 99%	河南济源兄弟材料有限公司
氧化钕粉	纯度 99%	河南济源兄弟材料有限公司
BNNTs	催化剂辅助法	自制
聚乙烯亚胺 (PEI)	化学纯	阿拉丁试剂
聚乙二醇 (PEG)	化学纯	国药集团
氨水	分析纯	上海试剂一厂
盐酸	分析纯	上海凌峰化学试剂有限公司
聚乙烯醇 (PVA)	分析纯	国药集团
丙烯酸乳液 DS5	分析纯	德国克莱恩
丙烯酸乳液 DM767	分析纯	德国克莱恩

柠檬酸铵	分析纯	济南杰辉化工有限公司
无水乙醇	分析纯	上海久亿化学试剂公司

表 3.2 实验所用的主要仪器设备

Tab.3.2 Main equipments used in experiment

名称	型号及规格	用途
流延成型机	北京东方泰阳系统技术有限公司 LY-250-1 型	流延膜成型
行星球磨机	南京大学仪器厂 QM-ISP04	球磨、混合
电子天平	上海精科天平 JA1003, Sartorius BS110S 型	称量
烘箱	上海精宏实验设备有限公司 DHG-9140A	干燥
数显恒温磁力搅拌器	金坛大地自动化仪器厂 85-2 型	搅拌
超声波清洗器	上海科导超声仪器公司	分散、洗涤
真空除泡机	郑州杜甫仪器厂 SHB-3 型	除泡
数显黏度测试仪	上海尼润智能科技有限公司 NDJ-5	测定料黏度
差热分析仪	德国 Bruker 公司 STA-449c	差热分析

拉伸强度仪	实验室自制	测定拉伸强度
XRD 衍射仪	德国 Bruker 公司 DBAdvance	物相分析
扫描电镜	日本 JEOL 公司 JSM-6700E	显微形貌观察

### 3.2 材料的组成成分设计

#### 3.2.1 BNNTs 的酸洗纯化

将采用 CVD 法制备的 BNNTs 浸泡在浓盐酸内，然后置于恒定 80℃ 的烘箱内 4h，再放进超声波清洗器中超声 90min，最后将浸泡液洗至中性。经抽滤烘干后做 XRD 和 TEM 测试，分析其酸化纯化的效果。

#### 3.2.2 实验方案

本实验主要的研究方向是在确定分散剂（PEI）和溶剂（去离子水）的基础下，研究流延工艺所需要的的粘结剂种类以及添加量等工艺参数。在实验前期通过对实验的研究和讨论，初步确定了 B<sub>4</sub>C 基片的配方方案，如表 3.3。并主要对粘结剂 PVA、DM767、DS5 进行实验对比，取添加剂种类，添加量，pH 值进行正交实验，其配方见表 3.4，以获得较优的制备条件。

表 3.3 基片配方

Tab.3.3 The formula of substrate

原料 (g)	B <sub>4</sub> C 粉	40~60
烧结助剂 (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2~3.6, 1.2~4.8
溶剂 (g)	水	40~60
分散剂 (mL)	聚乙烯亚胺 (PEI)	0.5~2
第二分散剂 (g)	柠檬酸铵	微量
增塑剂 (g)	聚乙二醇 (PEG400)	2~6
粘结剂 (g)	方案一, 二, 三	2~6
除泡剂 (mL)	无水乙醇	微量



表 3.4 正交试验表

Tab.3.4 The program of the orthogonal test

实验号	实验因素		
	粘结剂种类	粘结剂含量 Wt%	悬浮液 pH
	列号		
	1	2	3
S1	PVA	5	4/10
S2	PVA	8	4/10
S3	PVA	13	4/10
S4	DM767	5	4/10
S5	DM767	8	4/10
S6	DM767	13	4/10
S7	DS5	5	4/10
S8	DS5	8	4/10
S9	DS5	13	4/10

(1) 每次配料称取两份相同分量的材料，再将按一定比例加入的 BNNTs、 $B_4C$  粉料混合并加入 PEI 和水后的悬浮液进行一次球磨。

(2) 将一次球磨后的两份悬浮液分别调至 pH 值为 4 和 10，以便观察悬浮液在酸性或碱性的环境下会对后续阶段产生什么影响。之后再各加入 PVA 5Wt% (8Wt%、13Wt%)，充分混合均匀后置于超声清洗器中进行超声 10min，再进行二次球磨。

(3) 重复上一步骤将分别使用粘结剂 DM767 与 DS5 进行实验，最后将实验结果进行对比。

将二次球磨后的悬浮液进行流延成型，然后对比实验效果，取最优试样进行表征。

### 3.2.3 实验流程

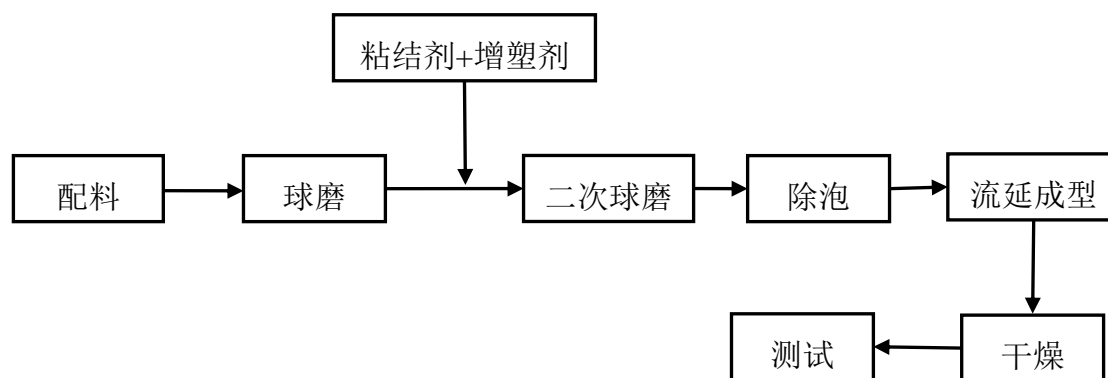


图 3.1 工艺流程图

Fig.3.1 Flow chart of technology

各流程具体说明如下：

(1) 配料：磁搅拌含分散剂 PEI 和第二分散剂柠檬酸铵的水溶液后，通过搅拌慢慢放入均匀混合好的 B4C 和烧结助剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的粉料，得到的悬浮液再超声分散 10min。

(2) 球磨：实验采用的是湿法球磨，用  $\Phi 10 \times 10 \text{cm}$  尼龙球磨罐，内装氧化锆球磨子，将称量好的粉料与球磨子以料球质量比为 1: 10 放入球磨罐中，将球磨罐放在行星球磨机上，使球磨罐密封，以免造成配料损失，转速 250r/min，球磨时间为 10 小时左右。

(3) 添加粘结剂：不断搅拌悬浮液，通过盐酸和氨水调节悬浮液的 pH 值，然后加入粘结剂和增塑剂 PEG 进行二次球磨 12 小时，形成流动性、稳定性良好的浆料。

(4) 除泡：将得到的浆料与消泡剂无水乙醇或者正丁醇放入真空除泡机真空除泡，得到混合均匀、性能稳定的流延浆料。

(5) 流延成型：通过调节刮刀的高度和流延机的流延速度来控制基片的厚度并制备出 B4C 基片。

(6) 干燥：待流延机上的流延膜凝固后将其取下，再将其置于阴凉处自然干燥。

(7) 测试：将样品清洗后，放入清水中煮沸 3h，待沸水冷却后或放入冷水中将吸水的饱和样品冷却，称量其在空气中的湿重，利用阿基米德法测量其在水中的重量，然后在烘箱中  $100^\circ\text{C}$  烘干 4h，称量其干重，通过公式计算其致密度；并采用 SEM 对其形貌进行表征。

### 3.3 流延浆料以及素坯性能表征

#### 3.3.1 相对密度的测定

将样品用丙酮超声清洗后，在水中煮沸 3h，待水温降至室温后，称量其在水中的质量  $m_2$  及其在空气重的质量  $m_3$ ，然后放入烘箱中  $100^\circ\text{C}$  烘干 4h，称量其干重  $m_1$ ，计算其相对密度。

材料的相对密度为实测体积密度与样品理论密度的比值：

$$\rho_{\text{测}} = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{水}}}{m_3 - m_2} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\rho_{\text{相对}} = \frac{\rho_{\text{测}}}{\rho_{\text{理}}} \times 100\% \quad (3-2)$$

式中 (3-1) - (3-2) 中:

$\rho_{\text{水}}$ : 常温下水的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$\rho_{\text{测}}$ : 样品实际测量的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$\rho_{\text{理}}$ : 样品的理论密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$\rho_{\text{相对}}$ : 样品的相对密度, %。

### 3.3.2 弯曲强度的测定

试样经过切割、粗磨、倒角后, 在两个长、宽平面上对试样进行抛光, 用丙酮超声清洗并干燥后制备出尺寸为  $(3 \pm 0.2 \text{mm}) \times (4 \pm 0.2) \text{mm} \times (37 \pm 0.2 \text{mm})$  的双面抛光样条。样条在 10KN 微机控制万能电子试验机上采用三点弯曲法测定试样弯曲强度: 以抛光面作为受拉面, 跨距为  $30 \pm 0.1 \text{mm}$ , 压头的移动速度为  $0.5 \text{mm/min}$ , 如图 3.2 所示。

抗弯强度的计算公式为:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3-3)$$

式中:  $\sigma_f$ : 材料的抗弯强度, MPa;

P: 试样断裂时的最大载荷, N;

L: 跨距, mm;

b: 试样的宽度, mm;

h: 平行于加载方向上的试样厚度, mm。

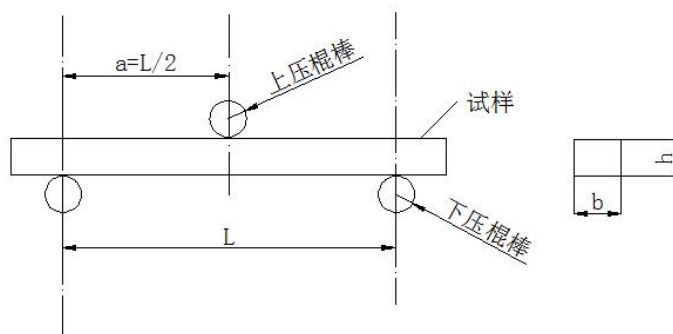


图 3.2 三点弯曲测试示意图

Fig.3.2 The schematic illustration of the three-point flexure

### 3.3.3 浆料的粘度测定

浆料的粘度测定采用上海天平仪器厂生产的 NDJ-7 型同心圆筒式旋转粘度计进行粘度测定。

### 3.3.4 扫描电镜 (SEM) 观察

样品的微观结构主要通过扫描电镜 SEM 来观察, 实验选用日本 JEOL 的 JSM-6700E 型场发射扫描电镜来观察样品的晶体尺寸、形状等微观结构, 以讨论材料微观结构与介电性能的关系。

### 3.3.5 XRD 分析

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是鉴定物质晶相、研究晶体结构快速而有效的方法。本研究采用德国 Bruker 公司的 DBAdvance 型 XRD 分析仪对相进行分析, 得到一套衍射角  $2\theta$ ,  $d$  值和 Bragg 峰的积分强度数据, 通过对照 JCPDS 卡片确定相组成。实验条件为: Cu、K $\alpha$  辐射, 波长 1.5418Å, 石墨单色器, 40 kV, 30 mA, 扫描速率: 2 °/min, 步长为 0.02°。

## 4 实验结果与讨论

水基流延 BNNTs/B<sub>4</sub>C 片由 BNNTs, B<sub>4</sub>C 粉, 烧结助剂 (AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 水溶剂, 有机添加剂 (分散剂, 第二分散剂, 增塑剂, 粘结剂, 除泡剂) 组成的浆料经过流延干燥后所得。流延片的质量好坏取决于配置出的流延浆料的稳定性和流动性, 而影响流延浆料的主要是水溶剂的用量, 有机添加剂的种类和用量配比。一个好的流延片要看起来厚度一致, 表面光滑平整, 没有裂纹。在微观结构上正反面组分分散均匀, 致密度高, 断面无分层, 无明显气孔和裂纹。而只有性能优异的流延片才能通过叠层制备出高硬度、高强度和有韧性的层状复合陶瓷材料。

图 4.1 为实验制备出的水基流延片



图 4.1 水基流延片

Fig 4.1. Casting Tape

### 4.1 流延浆料的影响因素

#### 4.1.1 分散剂对流延浆料的影响

在流延浆料的制备过程中, 分散剂充当着使 BNNTs 和 B<sub>4</sub>C 粉稳定分散的作用, 根据多篇文献本实验确定聚乙烯亚胺 (PEI) 作为分散剂, 而分散剂的加入量对维持流延浆料的稳定性至关重要。此时, 浆料中没有除粘结剂外的其它有机添加剂, 浆料粘度能表征分散剂对 B<sub>4</sub>C 粉体的分散效果。由图 4.2 可知, 在 44 wt% 的相含量下, 浆料粘度随分散剂在浆料中的浓度变化, 呈先减小后增大的趋势。最低点即为最佳值, 当分散剂用量为 1.0 % 时, 浆料粘度最低, 分散效果最佳。

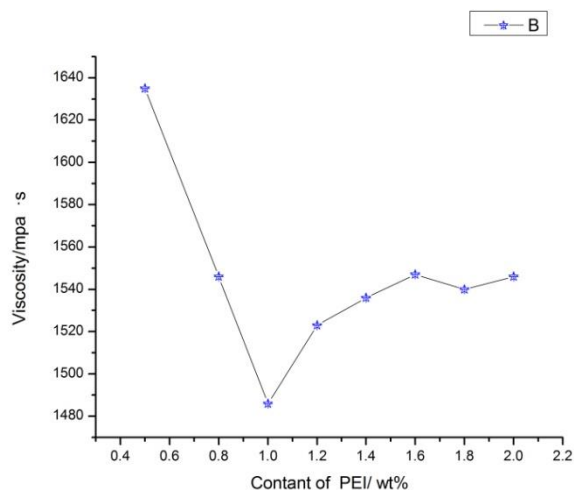


图 4.2 不同 PEI 用量对浆料粘度的影响

Fig 4.2 Influence of different content of PEI on the viscosity of slurry

#### 4.1.2 粘结剂对流延浆料的影响

本实验采用了 3 种不同的有机添加剂作为流延片的粘结剂，在实验过程中，当使用 DS 5 或者 DM767 作为粘结剂时，所得到的流延浆料大多黏度太低，不能流延成型，或者形成的流延片如图 4.3,4.4 所示，质量太差，气泡太多。所以主要是用 PVA 作为粘结剂进行检测。



图 4.3 DS 5 作为粘结剂的流延片

Fig 4.3 casting tape of DS 5 as binder



图 4.4 DM767 作为粘结剂的流延片

Fig 4.4 casting tape of DM767 as binder

PVA 在水基流延成型工艺中常被用作粘结剂。PVA 具有特别的表面特性和粒子孔隙度，能迅速地溶解于大多数极性和非极性溶剂中，并赋予生坯良好的强度和柔韧性。此外，PVA 与常用增塑剂（如聚乙二醇）相溶，在烧结过程中亦可完全燃烧。

图 4.5 为确定分散剂 PEI 的添加量为 1.0 wt%，浆料粘度与粘结剂用量间的关系。由图 4.5 可知，浆料粘度随粘结剂含量增大而增大，当超过 8 wt% 时浆料粘度急剧增大，流延成型适宜的浆料粘度一般不超过 1 000 mPa s（但由于检测的浆料太少了，浆料的黏度指数会偏大）。所以我们所以粘结剂含量小于 8 wt%，浆料的粘度值较为适宜。

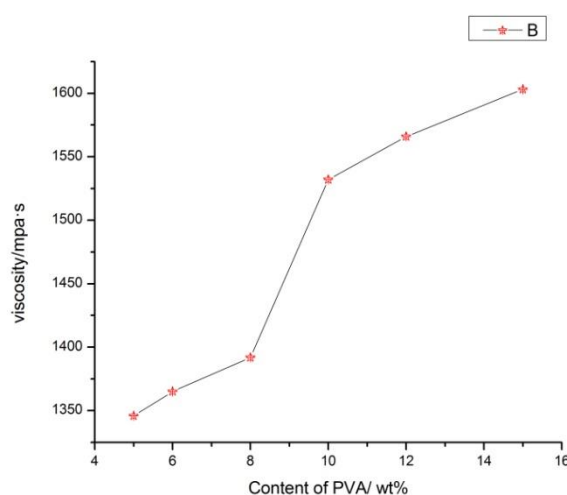


图 4.5 不用 PVA 用量对浆料黏度的影响

Fig 4.5 Influence of different content of PVA on the viscosity of slurry

### 4.1.3 球磨时间对浆料粘度的影响

浆料的稳定分散是制备流延浆料十分重要的步骤，球磨的目的是使浆料的各个组分混合均匀，粉体充分分散；而粘结剂在粉料表面的吸附也需要时间，故球磨时间对浆料的粘度也有影响。如图 4.6 所示：浆料粘度随球磨时间的延长先降低，至 10 h 后基本稳定。球磨初期， $B_4C$  粉体颗粒表面对分散剂的吸附还未饱和，颗粒间的位阻较小，浆料粘度因颗粒间引力作用产生较明显的团聚；随着球磨时间的延长，分散剂在粉体颗粒表面已完全吸附，颗粒间由于分散剂的空间位阻作用稳定分散，致使浆料粘度降低。考虑到球磨会对 BNNTs 产生破坏，因此，在本实验中，浆料的球磨时间控制在 10~12 h。

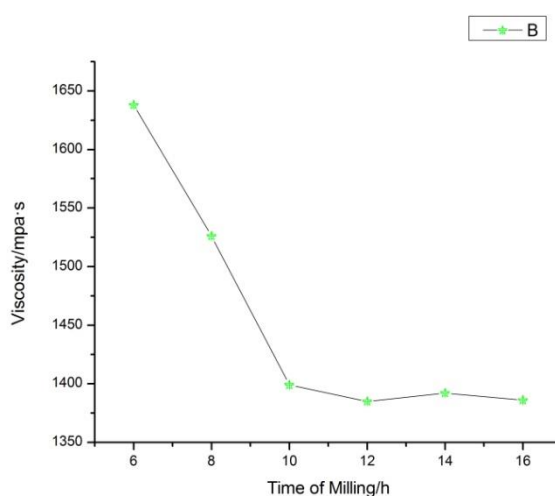


图 4.6 球磨时间对浆料的影响

Fig 4.6 Viscosity of slurries as a function of ball-milling time

### 4.1.4 球磨时间对浆料粘度的影响

确定 PVA 的添加量为 8.0 wt%，聚乙二醇与 PVA 的质量比为 1:1，不同固相含量下流延浆料的粘度也不同：随着固相含量的增加， $B_4C$  粉体的间距减小，颗粒的堆积趋于紧密，颗粒自由移动也变得困难，颗粒间的相互作用力也随之增大，由此引起的流动阻力也会变大，即表现为粘度上升。所以说，浆料粘度会随着  $B_4C$  粉体在浆料中的含量的增多而增大，如图 4.7 所示。当固相含量超过 44 wt% 时，粘度增长的幅度明显变大，流延浆料的固相不宜超过 44 wt%。为保证流延膜烧结后的结构与性能，应具有高的固相含量，综合考虑，流延浆料的固相含量选取 40~44 wt%。



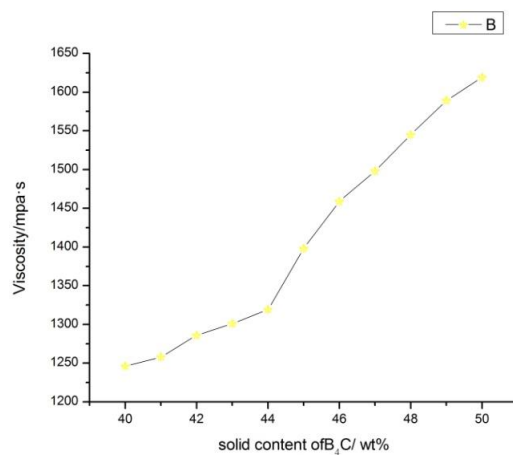
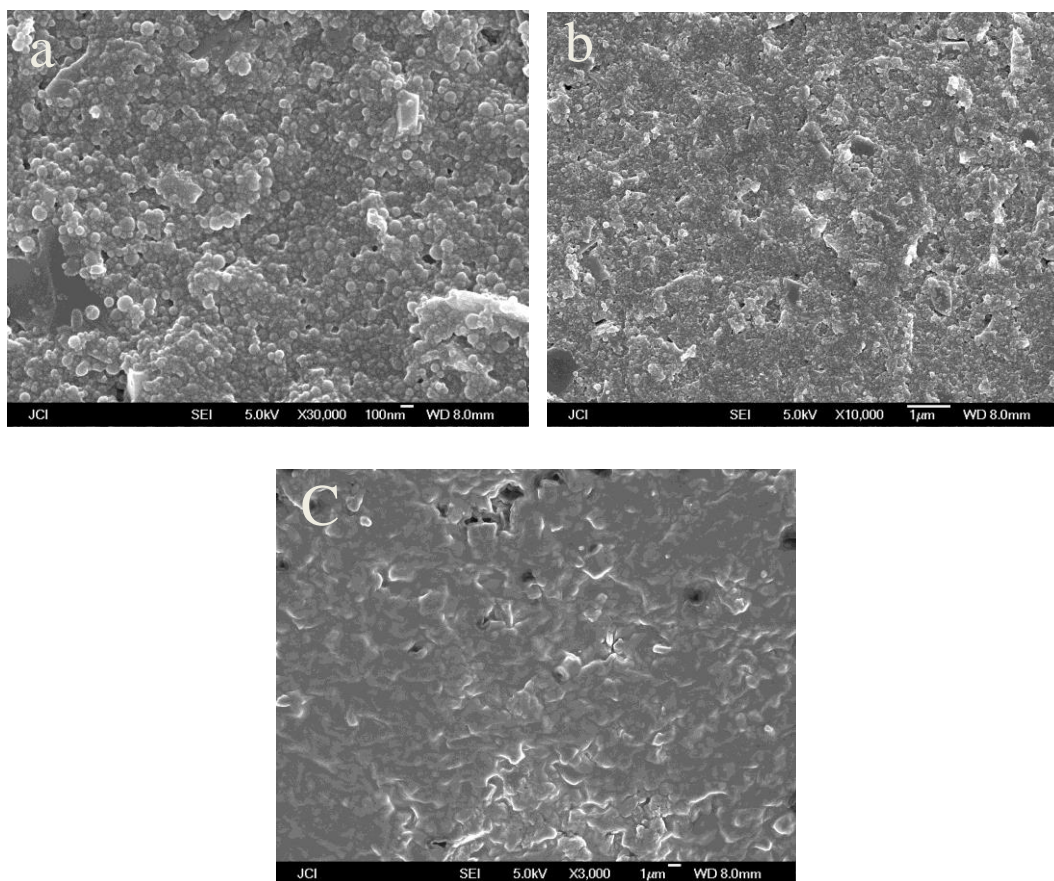


图 4.7 浆料粘度随固相含量的变化

Fig 4.7 Viscosity of slurries as a function of solid loadings

## 4.2 流延膜的微观形貌

图 4.8  $B_4C$  流延片 SEM 照片Fig 5 microstructure of the casting tapes of  $B_4C$ 

通过对流延工艺参数的优化,可以得到表面平整,有一定强度和塑性的流延片。制得的未加入 BNNTs 增韧的  $B_4C$  流延片的正面、底面和断面的 SEM 照片分别如图

4.8 所示。由图 4.8 a, b 表面形貌知, 碳化硼晶粒为片状晶粒, 晶粒尺寸大约为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , 结构均匀, 说明粉体颗粒的分散状态良好, 粘结剂在颗粒间形成了网状联结, 从而使得素坯具有一定的强度。由图 4.8 c 知, 坯体并没有明显的密度梯度。因此, 从对实验所制得的碳化硼的扫描照片可以看出, 采用上述优化过后的流延工艺, 可以制备出性能相对优良的碳化硼流延片。

### 4.3 粘结剂用量对流延片性能的影响

为了保证流延片在后续工艺中不受到破坏, 所制得的流延片需要具有优良的力学性能。图 4.9 为确定其他的工艺参数, 添加不同量的 PVA 与流延片性能的关系。从图 4.9 中可以看出, 随着 PVA 用量的增大, 流延片的断裂伸长率和抗拉强度都会增大, 且粘结剂 PVA 用量增加到 8 wt% 时性能达到最佳, 但当 PVA 用量继续增加时, 流延片的断裂伸长率和最大抗拉强度反而开始下降。造成这一现象的主要原因是 PVA 添加量的增大会伴随着浆料黏度的增大, 导致浆料中出现大量的颗粒团聚, 而且出现起泡不易排除, 在流延片表面和内部造成大量的缺陷, 如气孔、针眼、团聚等, 从而使流延片的断裂伸长率和抗拉强度变低。因此 PVA 的用量选在 8 wt% 左右比较合适。

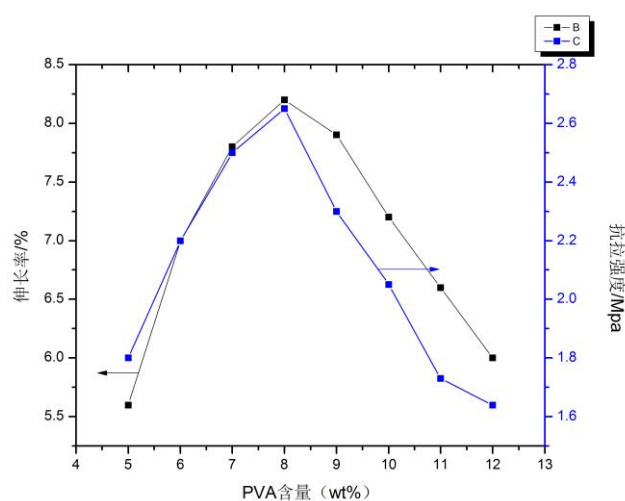


图 4.9 PVA 含量对流延片性能的影响

Fig.4.9 Effect of PVA content on properties of green tapes

### 4.4 物相分析

图 4.10 为不同 BNNTs 含量的  $\text{B}_4\text{C}$  陶瓷的 XRD 衍射图谱。从图 4.10 可以看出, 尽管试样的成分有多种, 但是衍射图中都主要含有硬质相  $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{B}_{13}\text{C}_2$  和  $\text{B}_{38.22}\text{C}_6$  的衍射峰和微弱的 BN 衍射峰。烧成的  $\text{B}_4\text{C}$  陶瓷中都含有  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  和  $\text{B}_{38.22}\text{C}_6$  晶相, 而图 4.10 C 中还有一定衍射强度的碳峰, 可能是由于 C 样品中加入的聚乙烯亚胺比其它样品的多, 聚乙烯亚胺在高温下分解产生游离的碳。原料中掺入一定量的 B 粉, 在

烧结过程中, B 粉渗透进入原有的  $B_4C$  晶格, 形成富 B 现象, 使  $B_4C$  晶格发生畸变, 形成新的物相  $B_{13}C_2$  和  $B_{38.22}C_6$ , 这在宏观上增加烧结动力, 促进了陶瓷烧结。微弱的 BN 衍射峰, 是由于掺杂了少量 BNNTs 的缘故。

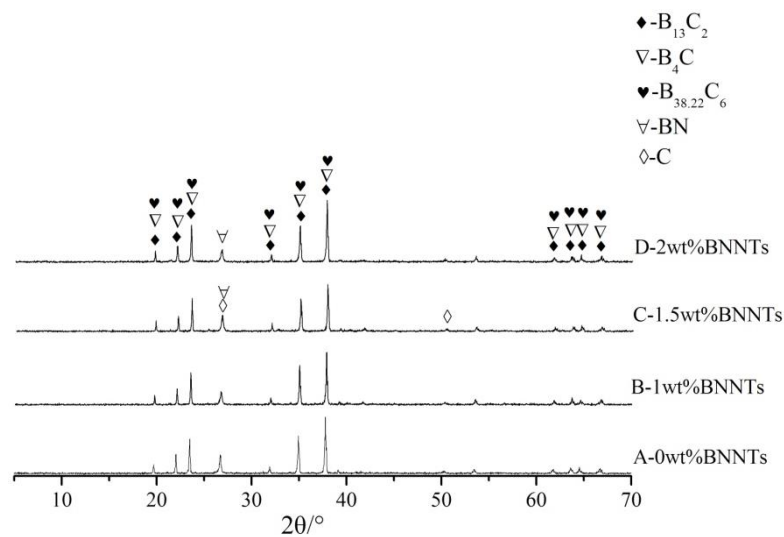


图 4.10 不同 BNNTs 含量的  $B_4C$  陶瓷的 XRD 图谱

Fig.4.10 The XRD patterns with various BNNTs content of  $B_4C$  ceramic

## 5 结 论

本文在确定分散剂、水溶剂的基础上，研究流延工艺所需要的粘结剂种类、添加量等工艺参数，数倍出高固含量并稳定均匀分布的浆料悬浮体，制备出流延片。通过本实验，得到以下结论：

（1）确定聚乙烯亚胺为分散剂，当分散剂含量为 1.0 wt% 时，浆料粘度最低，分散效果最佳。选取 PVA 作为实验的粘结剂时，可以得到良好的流延片。并且确定粘结剂含量小于 8 wt% 时，浆料的粘度值较为适宜，并且流延片的性能最好。

（2）球磨时间控制在 10~12 h 效果最好。为保证流延膜烧结后的结构与性能，应具有高的固相含量，而固含量过高黏度会过大。综合考虑，流延浆料的固相含量应该选取 44 wt% 左右。

## 6 经济分析报告

BNNTs/SiC 陶瓷基复合材料作为一种具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损、抗热震等优良综合性能，成为目前世界上生产量最大、应用面最广泛的陶瓷材料之一，它被广泛的应用于电子、机械、航空航天等领域，具有广阔的应用市场。根据对原料市场价格的了解，我们可以对实验原料的成本价销售及利润作一个大概的估算。

### 6.1 原料价格

B<sub>4</sub>C: 25元/公斤      Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 40元/公斤      BNNTs: 自制  
柠檬酸铵: 1瓶 (99%, 500g, 30元)  
PVA1788: 1瓶 (分析纯, 250g, 39元)  
无水乙醇: 1瓶 (99.5%, 500ml, 5.5元)  
丙烯酸乳液 DS5: 1瓶 (赠送)  
丙烯酸乳液 DM 767: 1瓶 (赠送)  
氨水: 1 瓶 (分析纯, 500ml, 23 元)

### 6.2 原料成本

按 100g 原料需要半瓶无水乙醇，则 1Kg 的原料需要 5 瓶无水乙醇；按 1Kg 原料含有 1wt% 的 BNNTs 需要 8.8g PVA 进行分散，则 1Kg 的原料成本为：  
 $1 \times 89\% \times 25 + 1 \times 6\% \times 40 + 1 \times 1\% \times 0 + 8.8 \div 1000 \times 156 + 22 = 47.023$  元。

### 6.3 能耗与设备折旧及管理费用计算

总销售额、能源消耗、设备折旧维修损耗、工人工资等占销售额的 15%，综合税率等费用约占总销售额的 15%。

### 6.4 利润计算

按各个制备工序原料损失3%计算，则1Kg 的销售额为：  
销售额 =  $1 \times (1 - 3\%) \times 2000 = 1940$  元。  
能耗与设备折旧及税收费 =  $1940 \times 15\% + 1940 \times 15\% = 582$  元。  
则1Kg 的利润为：  
利润 =  $1940 - 221.061 - 582 = 1136.936$  元。  
则每吨原料所得的利润为：  
利润 =  $1136.936 \times 1000 = 1136936$  元。

## 致 谢

本文是在刘维良老师的悉心指导下完成的。从毕业论文题目的选择、到课题的研究和论证，再到本毕业论文的编写、修改，每一步都有刘老师的细心指导和认真的解析。在刘老师的指导下，我在各方面都有所提高，老师以严谨求实，一丝不苟的治学态度和勤勉的工作态度深深感染了我，给我巨大的启迪，鼓舞和鞭策，并成为我人生路上值得学习的榜样。使我的知识层次又有所提高。同时感谢所有教育过我的专业老师，你们传授的专业知识是我不断成长的源泉也是完成本论文的基础。也感谢我同一组的组员和班里的同学是你们在我遇到难题是帮我找到大量资料，解决难题。

在论文即将完成之际，我的心情无法平静，从开始进入课题到论文的顺利完成，有多少可敬的师长、同学、朋友给了我无言的帮助，在这里请接受我诚挚的谢意！最后我还要感谢培养我长大含辛茹苦的父母，谢谢你们！

最后，再次对关心、帮助我的老师和同学表示衷心地感谢。

## 参考文献

- [1] Howatt G N. Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates.美国专利, 2, 582, 993.1952
- [2] 唐田, 张东明, 傅正义.层状复合陶瓷研究进展[J].陶瓷, 2001, 154 (6): 7-9
- [3] 李冬云, 乔冠军, 金志浩.流延法制备陶瓷薄片的研究进展[J].硅酸盐通报, 2004, (2): 44
- [4] Mistler R E. Tape casting: Past, present, potential Am Ceram Soc Bull, 1998, 77 (10): 82-86
- [5] Medowski G O, Sutch R D, Doctor-Blade process. In: Williams JC. Wang F F Y, ed. Treatise on Materials Science and Technology. Vol.9. Ceramic Fabrication Processes. New York: Academic Press, 1976. 173-198
- [6] 来俊华, 丘泰, 徐洁. 用流延法制备优质陶瓷基片的研究[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1987, 70 (10): 280-282
- [7] Hotza D, Greil P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. Mater Sci Eng, 1995, (A202): 206
- [8] [英]理查德 J 布鲁克主编. 清华大学陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. 陶瓷工艺. 北京: 科学出版社, 1999. 161
- [9] Briscoe B J, G. Biundo L. Drying kinetics of water-based ceramic suspension for tape casting. Ceram Int, 1998, (24): 347
- [10] Descamps M, Maseart M, Thierrv B, et al. How to control cracking of tape-cast sheets. Am Ceram Society Bull, 1995, 74 (10): 89
- [11] Thevenot, F. A review on boron carbide[J]. Key. Eng. Mater. 1991, 56/57: 58-59
- [12] Ridway, R. R. Boron carbide: A new crystal line abrasive and wear-resisting Product[J]. Trans. Am. Electrochem. Soc., 1934, 66: 117-133
- [13] 江东亮, 李龙土, 欧阳世翥等. 中国材料工程大典(八)-无机非金属材料手册[G]. 北京: 化学工业出版社, 2009
- [14] 尹邦跃, 王零森, 方寅初. 纯 $B_4C$ 和掺碳 $B_4C$ 的烧结机制[J]. 硅酸盐学报. 2001, 29(01): 68-71
- [15] 尹邦跃, 王零森, 方寅初.  $B_4C$ 超细粉末的制备及烧结[J]. 无机材料学报. 2002, 17(02): 343-347
- [16] Schwetz K A, and Vogt G. Process for the production of dense sintered shaped articles of polycrystalline boron carbide by pressureless sintering[P]. US9607787A. 1980-03-25
- [17] Schwetz K A, and Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and

- mechanical properties of sintered boron carbide[J]. Journal of the Less Common Metals.1981, 82(0): 37-47
- [18] Lee H, and Speyer R F. Pressureless Sintering of Boron Carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society. 2003, 86(9): 1468-1473
- [19] 王零森, 尹邦跃, 方寅初. 成形剂对碳化硼压坯密度和烧结密度的影响[J]. 中南工业大学学报(自然科学版). 2002, 33(04): 377-379
- [20] 尹邦跃, 王零森. 热压烧结B<sub>4</sub>C陶瓷的物理性能研究[J]. 2004, 9(5): 429-432
- [21] Ma R, Bando Y, Sato T. Adv Mater [J], 2002, 14: 366
- [22] Menon M, Srivastava D. Chem Phys Lett[J], 1999, 307: 407
- [23] Ishida, H; Rimdusit, S, Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. Thermochemica Acta 1998, 320 (1-2), 177-186
- [24] He, J; Chen, K. O; Fan, Z. Q; Tang, L. M; Hu, W. P, Transistion from insulator to metal induced by hybridized connection of graphene and boron nitride nanoribbons. Applied Physics Letters 2010, 97 (19), 193305
- [25] Golberg, D; Bando, Y; Kurashima, K; Sato, T, Synthesis and characterization of ropes made of BN multiwalled nanotubes. Scripta Materialia 2001, 44 (8-9), 1561-1565
- [26] Kimura, Y; Wakabayashi, T; Okada, K; Wada, T; Nishikawa, H, Boron nitride as a lubricant additive. Wear 1999, 232 (2), 199-206
- [27] Takeo O, Takafumi K, Kastuaki S. J Mater Chem[J], 2000, 10: 255
- [28] Suryavanshi A P, Yu M-F, Wen J, et al. Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(14): 2527-2529
- [29] Chopra N G and Zettl A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube[J]. Solid State Communications, 1998, 105(5): 297-300
- [30] Golberg D, Costa P M, Lourie O, et al. Direct force measurements and kinking under elastic deformation of individual multiwalled boron nitride nanotubes[J]. Nano Letters, 2007, 7(7): 2146-2151
- [31] Tang C C, Bando Y, Golberg D, et al. J Phys Chem B[J], 2003, 107: 6 539
- [32] Mickelson W, Aloni S, Han W Q, et al. Science[J], 2003, 300: 467
- [33] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(56-58)
- [34] Rubio A, Corkill J L and Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes[J]. Physical Review B, 1994, 49(7): 5081-5084
- [35] Chopra N G, Luyken R J and Cherrey K. Boron nitride nanotubes[J]. Journal Name: Science; Journal Volume:269; Journal Issue:5226; Other Information:PBD: 18 Aug 1995, 1995, Medium:X; Size:pp.966-967