

# Preparation of Boron Carbide Slips by Tape Casting

Ying-ying Liu, Ying-jie Qiao, He-xin Zhang, Yan Wang

Dept. of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China

Email: liuyingying17@sina.com, qiaoyingjie@hrbeu.edu.cn

**Abstract:** Tape casting green sheet of boron carbide ceramic with adequate strength and flexibility was prepared by tape casting. The effects of the specific surface area, dispersant, binder, plasticizer and ball milling time on the viscosities of the slurries were discussed. An optimum ratio was acquired for tape casting of boron carbide powder, the results showed that the green tapes prepared with specific surface area of  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  of boron carbide powder, 2.0wt.% of dispersant, 0.75~1 of the ratio of plasticizer and binder, 12~16h of ball milling time, could fabricated a better mechanical.

**Keywords:** boron carbide, tape casting; process optimization

## 碳化硼粉体的流延研究

刘莹莹, 乔英杰, 张贺新, 王岩

哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨, 中国, 150001

Email: liuyingying17@sina.com, qiaoyingjie@hrbeu.edu.cn

**摘 要:** 采用流延成型的方法制备了具有一定强度和较好塑性的碳化硼流延素坯。讨论了粉体比表面积、分散剂、粘结剂、增塑剂和球磨时间对浆料粘度的影响, 优化了碳化硼的流延工艺, 结果表明: 选择比表面积为  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的碳化硼粉体, 分散剂含量为 2.0wt.%, 增塑剂和粘结剂的比为 0.75~1, 球磨时间为 12~16h, 可获得较高质量的碳化硼流延膜。

**关键词:** 碳化硼; 流延; 工艺优化

由于碳化硼具有许多优良的性能, 使其在航空、装甲、工业等领域有着特殊的应用。例如, 碳化硼材料以其低密度( $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ ), 超高硬度的特性( $29.1\text{GPa}$ )<sup>[1]</sup>, 可作为轻质装甲, 防弹背心夹层, 航空航天结构材料等; 由于其优异的耐磨性, 可作为喷砂嘴以及工业耐磨材料等; 作为中子吸收剂还可应用于核反应堆控制等方面<sup>[2,3]</sup>。但是化学计量碳化硼致密体虽然强度在  $300\text{MPa}$  左右<sup>[4]</sup>, 但其断裂韧性只有  $2.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 因此在一定程度上限制了碳化硼陶瓷的应用。如果能够在保证高硬度的同时, 增加碳化硼的强度和韧性, 就可以极大拓宽碳化硼陶瓷的应用范围。

自从 Clegg<sup>[5]</sup>在 Nature 上报道了采用层状结构来提高陶瓷材料的断裂韧性, 层状陶瓷的制备就成为国内外的研究热点。将层状结构陶瓷引入到对碳化硼陶瓷的设计与制备中, 为碳化硼的增韧提出了新的思路。而制备层状碳化硼陶瓷的重点在于碳化硼基片的制备, 目前的成型方法主要有流延、干压、轧膜等方法, 而流延法具有生产效率高, 适合工业化生产的优点<sup>[6]</sup>。

本文以碳化硼粉体为原料, 以蓖麻油为分散剂, 聚乙烯醇缩丁醛为粘结剂, 制备了表面平整、无裂纹、具有一定强度和变形能力的碳化硼流延素坯, 分析了影响碳化硼浆料的各种因素、优化了碳化硼的流延工艺, 并采用扫描电镜对素坯的表面形貌进行了分析。

### 1. 实验方法

本实验采用牡丹江金刚钻碳化硼厂生产的 B4C 粉作为原料, 分别选用无水乙醇(化学纯)作为溶剂, 蓖麻油(化学纯)作为分散剂, 聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 化学纯)作为粘结剂, 邻苯二甲酸二辛酯(化学纯)作为增塑剂。

首先将粉体、分散剂、溶剂按照一定的化学计量比称量好放入球磨罐中, 球磨 12h, 使分散剂能充分均匀的吸附到粉体表面, 浆料表面平滑有光泽。然后加入适量的粘结剂和增塑剂再次球磨 12h。取出浆料, 采用留言工艺成型, 流延时刮刀宽度为 180mm, 玻璃板为衬底, 流延速度为  $1\text{cm}/\text{s}$ , 流延成型后, 自然干燥。

\*中央高校基本科研业务费专项资金(HEUCF101019)资助项目。

碳化硼料浆的剪切粘度是在上海昌吉地质仪器有限公司的 NDJ-1 旋转式粘度计上测试的。利用扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800) 对素坯膜表面和断口进行形貌观察。

## 2. 实验结果与讨论

### 2.1 碳化硼浆料的影响因素分析

在流延过程中, 浆料的制备是至关重要的, 浆料的稳定性直接导致流延后生坯是否开裂, 微观结构是否均匀, 是否具有有一定的塑性和变形能力。而浆料的性能及稳定性与碳化硼粉体的性能和所添加各种添加剂的选择和用量密切相关。

#### 1 粉体比表面积对浆料粘度的影响

在无添加剂, 溶质为 54.5wt.%, 测定比表面积为  $1.47\text{m}^2/\text{g}$ ,  $3.82\text{m}^2/\text{g}$ ,  $9.40\text{m}^2/\text{g}$  的 B4C 的浆料粘度分别为  $540\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $3580\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。由以上数据可知, 浆料的流变性受粉体比表面积和颗粒尺寸影响, 随着粉体比表面积增大, 浆料的粘度增大。这主要是由于浆料中每个颗粒表面都会吸附一层水膜, 当其表面积增大, 所吸附的膜总量就增多, 浆料中的自由水就相对减少, 则颗粒与颗粒之间相对移动时摩擦阻力也会变大, 从而体现出粘度增加的现象。另一方面, 粉体的比表面积越大, 粉体粒径小, 则表面能高, 粉体容易团聚, 从而导致浆料粘度变大。为了使细粒径的粉体流延成膜, 在浆料制备的过程中所需要添加的有机添加剂就越多, 进而使得流延膜干燥后的收缩率增加, 排胶困难, 烧结后块体收缩率增加, 体密度下降。比表面积较小的  $1.47\text{m}^2/\text{g}$ ,  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  两种粉体比较有利于流延和排胶, 比表面积越大的粉体越有利于烧结, 因此综合考虑选择比表面积为  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的碳化硼粉体。

#### 2 分散剂对浆料粘度的影响

流延成型中, 粉体的分散性和均匀性直接影响流延素坯膜的质量。图 1 所示为溶质质量分数为 54.5wt.%, 比表面积分别为  $1.47\text{m}^2/\text{g}$  和  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的粉体在剪切速率为  $1\text{s}^{-1}$  时分散剂对浆料粘度的影响曲线。从图中可以看出, 两种浆料的粘度在分散剂含量较低时随分散剂添加量的增加而降低, 比表面积为  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的浆料表现尤为明显。比表面积  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的浆料在分散剂含量 2.0wt.% 时达到最低值, 相对未添加分散剂的浆料粘度下降了 30%; 而比表面积为  $1.47\text{m}^2/\text{g}$  的浆料由于本身粘度较小, 所以随分散剂含量的增加粘度变化幅度不大, 在 1.5wt.% 时达到最低值。因此, 说明分散剂对不同比表面积的粉体, 其添加剂分别有一个最优值, 当分散剂

超过这个值后, 粘度有小幅增长。本实验选择蓖麻油作为分散剂含量为 2.0wt.%。

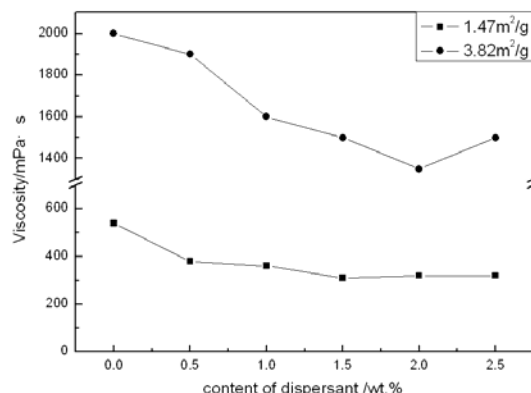


Fig 1 the viscosities of slurries curves for different specific surface area of powders

图 1 不同比表面积粉体浆料的粘度曲线

#### 3 粘结剂和增塑剂对浆料粘度的影响

为了增加素坯强度, 在浆料中通常加入粘结剂, 由于本实验为非水基浆料, 因此选用聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 为粘结剂, 但是 PVB 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为  $57^\circ\text{C}$ , 远高于室温, 使素坯材料在干燥后变脆, 因此, 在浆料中还需加入增塑剂, 本实验选择的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯。

试验中固定其它条件不变, 改变塑性剂和粘结剂的比值  $R$ , 获得浆料粘度随  $R$  变化曲线, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 随  $R$  值的上升, 浆料的粘度降低, 其原因是增塑剂小分子插入到粘结剂高分子链之间, 起到了润滑的作用, 从而降低了粘度, 但塑性剂的添加是以牺牲流延膜的强度为条件的, 因此随着  $R$  值的增大, 素坯的强度将会降低。实验表明  $R$  值在 0.75~1 之间时, 可获得较高质量的碳化硼流延膜。

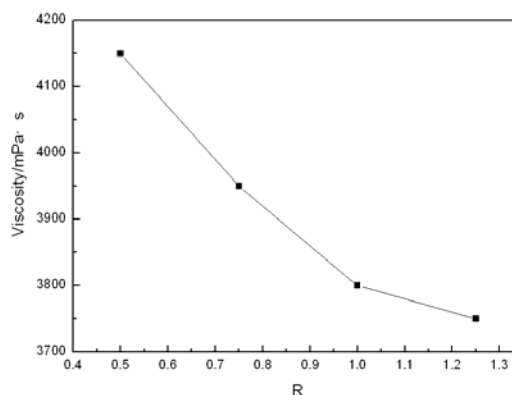


Fig 2 The viscosities of slurries curves for different R (shear rate  $1\text{s}^{-1}$ )

图 2 R 与粘度的关系 (剪切速率为  $1\text{s}^{-1}$ )

#### 4 球磨时间对浆料粘度的影响

浆料制备过程中第一步球磨只包含碳化硼粉料、溶剂和分散剂，主要是为了润湿粉料，打开团聚的颗粒，使得分散剂有充分时间被吸附到颗粒表面。第二步球磨是使浆料与其他添加剂充分混合。

从图3中可以看出，从球磨时间4h到8h之间粘度变化较大，分析认为，分散剂吸附须要一个过程，随着粉体颗粒表面分散剂的吸附，粘度下降。当球磨时间为12h以后，粘度趋于稳定，波动不大，说明分散剂在粉体颗粒的表面吸附达到平衡，保持分散稳定。当球磨时间超过24h，浆料中产生大量的气泡，对浆料后期的流延成型和烧结产生不利影响。因此，选择12h~16h为宜。

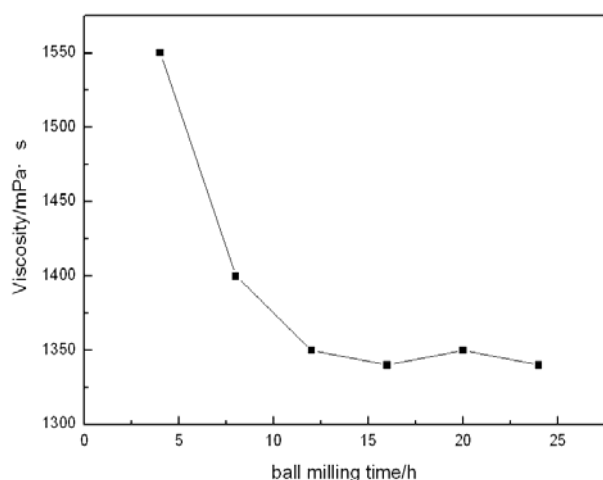
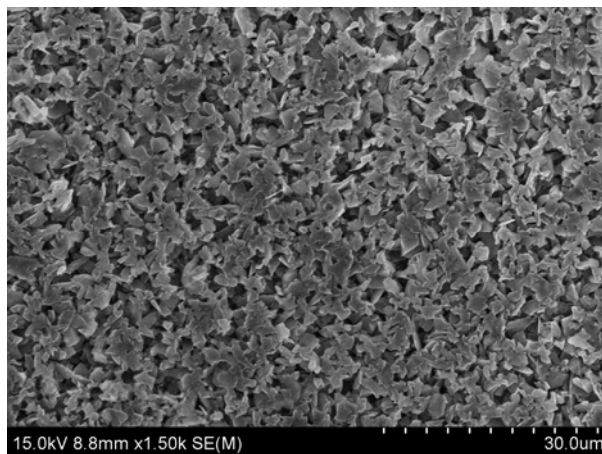


Fig 3 he viscosities of slurries curves for different ball milling time (shear rate  $1\text{ s}^{-1}$ )

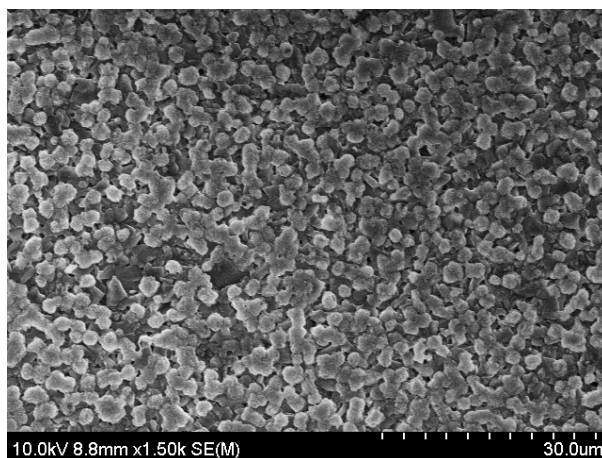
图3 球磨时间与粘度的关系 (剪切速率为  $1\text{ s}^{-1}$ )

## 2.2 碳化硼流延膜的表征

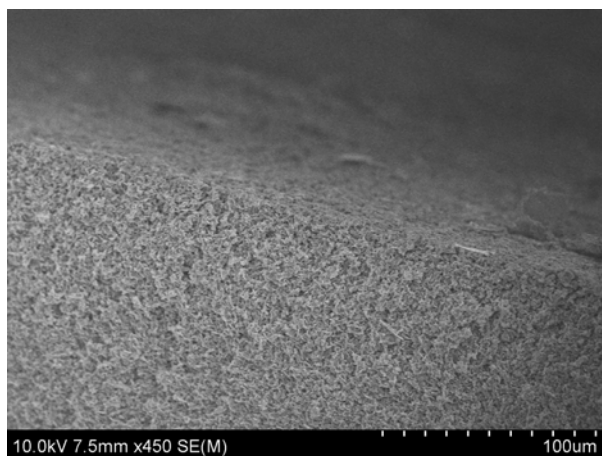
通过对流延工艺优化，所得的碳化硼膜在干燥中没有开裂，干燥后坯体表面平整，有一定的塑性和变形能力。干燥后碳化硼流延素坯的正面、底面和横切面的SEM照片分别如图4(a)、(b)、(c)。由图4(a)表面形貌可以看出，碳化硼晶为片状晶粒，晶粒尺寸为 $1\sim 2\mu\text{m}$ ，结构均匀，说明粉体颗粒分散状态良好，存留在素坯中的粘结剂在颗粒间形成网状联结，从而使素坯有一定的塑性。底面粘结剂被挤压成点，从宏观上看，底面较正面更光滑。从流延素坯的横切面(图4(c))还可以看出，坯体没有明显的密度梯度。因此，从对所获得碳化硼的扫描照片可以看出，采用上述优化后的流延工艺，可以制备出性能优良的碳化硼素坯。



(a) the front of the green tapes of boron carbide  
碳化硼流延素坯正面



(b) the back of the green tapes of boron carbide  
碳化硼流延素坯底面



(c) the flank of the green tapes of boron carbide  
碳化硼流延素坯侧面

Fig 4 microstructure of the green tapes of boron carbide

图4 碳化硼流延膜素坯 SEM 照片

### 3 结论

(1) 选择比表面积为  $3.82\text{m}^2/\text{g}$  的碳化硼粉体, 球磨分散获得碳化硼浆料, 优化流延工艺, 在分散剂含量为 2.0wt.%, 增塑剂和粘结剂的比为 0.75~1, 球磨时间为 12~16h 的情况下, 可获得较高质量的碳化硼流延膜。

(2) 碳化硼流延膜在干燥中没有开裂, 干燥后坯体表面平整, 碳化硼晶为片状晶粒, 晶粒尺寸为  $1\sim 2\mu\text{m}$ , 结构均匀, 存留在素坯中的粘结剂在颗粒间形成网状联结从而使素坯有一定的塑性。

### References (参考文献)

- [1] F. Thevenot: Boron carbide- a comprehensive review [J], Journal of European Ceramic Society, 1990, 6, 205-225
- [2] J.L. He, Z.Q. Shen, E. Wu, Z.Y. Liu. Carbon-rich Boron Carbide in the Eutectic Product Synthesized by Resistance Heating of  $\text{B}_2\text{CN}$  in Graphite [J]. Journal of Alloys and Compounds. 437 (2007) 238-246.
- [3] Lingsen Wang, Yinchu Fang, Fang Wu, Bangyue Yin. The position of boron carbide in neutron absorbing materials and its properties relation to nuclear applications [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy. 2000, 5(2):113~119. 王零森, 方寅初, 吴芳, 尹邦跃. 碳化硼在吸收材料中的地位及其与核应用有关的基本性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2000, 5(2):113~119.
- [4] Spohn M, Boron Carbide [J], Journal of American. Ceramic Society, 1993, 72(6):88~89
- [5] Clegg W J. A simple way to toughen ceramic [J]. Nature, 1990, 347(4):455~461.
- [6] Dianying Chen, Baolin Zhang, Hanrui Zhuang, Wenlan Li. Preparation of Silicon Nitride Slips by Tape Casting [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society. 2003, 22(6): 71~74. 陈殿营, 张宝林, 庄汉锐, 李文兰. 氮化硅流延膜的制备[J]. 硅酸盐通报, 2003, 6: 71~74.