

SiB₆ 陶瓷的制备、性能及应用

姚睿 向会敏 冯志海 周延春

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 介绍了富硼化合物陶瓷的性能, SiB₆ 的晶体结构、热力学性质及几种主要合成和烧结方法, 综述了 SiB₆ 的抗高温氧化、力学、摩擦学、电学性能及其应用, 提出了今后的发展方向。

关键词 SiB₆, 结构, 制备, 性能, 应用

中图分类号: TB3

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.06.002

Synthesis, Properties and Applications of SiB₆ Ceramics

YAO Rui XIANG Huimin FENG Zhihai ZHOU Yanchun

(Science and Technology of Advanced Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, properties of boron-rich ceramics are introduced first. Then the crystal structure, thermodynamic property, synthesis and sintering methods, high temperature oxidation resistance, mechanical properties, friction and wear properties and electrical properties of SiB₆ are reviewed. Finally, the applications and future directions of SiB₆ are highlighted.

Key words SiB₆, Structure, Preparation, Property, Application

0 引言

富硼化合物是超高温陶瓷^[1]的重要组成部分。WERHEIT 等人^[2]通过拉曼光谱深入研究了富硼材料中的多面体(图1)。由于存在大量的多面体,富硼化合物的硬度都非常高^[3]。

研究表明^[5-8], 稀土六硼化物具有优异的电学性能, 在微波器件、平板显示、真空微纳器件等方面有广泛应用。SiB₆ 已经应用于高超声速飞行器的表面防热涂层^[9] [高效钽基复合材料(HETC)], 该复合涂层能够加快飞行器表面散热, 保持其结构及功能完整。

1 SiB₆的晶体结构和热力学性质

1.1 SiB₆的晶体结构

ZHURAVLEV^[10]制备并研究了 SiB₆ 结构, 结果表明 SiB₆ 具有六硼化钙型立方晶体结构, 空间群为 Pm $\bar{3}$ m, 其晶格常数为 $a = 0.414$ nm (图2)。然而, 更多研究^[11-13]表明 SiB₆ 的结构更可能是一种正交结构, 与六硼化钙结构^[14] 截然不同。VLASSE 等人^[15] 用两种不同的方法制备了 SiB₆, 并对其结构进行研究(图3): 每个晶胞中有 18 个二十面体, 4 个二十六面体和八个单原子, 其中大约有四个填隙原子。而 SiB₆ 的紧密堆积导致填隙的杂质很少。

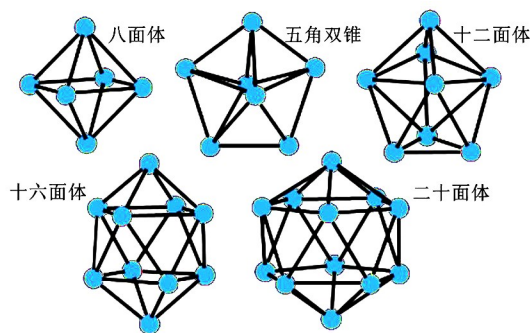


图1 富硼材料中的多面体^[4]

Fig.1 Polyhedra in boron-rich compounds

六硼化物是富硼化合物陶瓷中研究较多的材料。

收稿日期: 2017-04-21; 修回日期: 2017-07-20

第一作者简介: 姚睿, 1992 年出生, 硕士研究生, 主要从事超高温硼化物陶瓷相关研究。E-mail: ypp_68@163.com

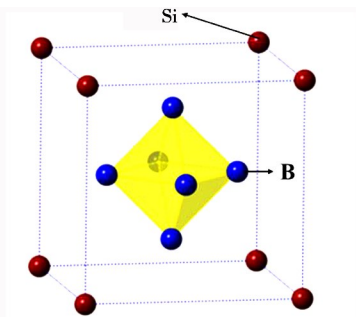


图2 立方六硼化硅晶体结构^[11]

Fig.2 Crystal structure of cubic SiB₆

液相,并随着温度的升高,由 37.2% 逐渐增加至 100%。从图 6 (Si/B=9/1) 可以看出,随着温度的升高,Si-B 二元相中各物质的吉布斯自由能均变得更低。

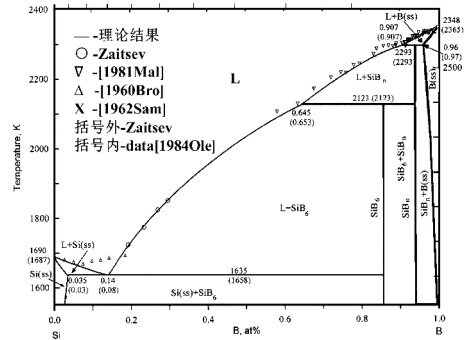
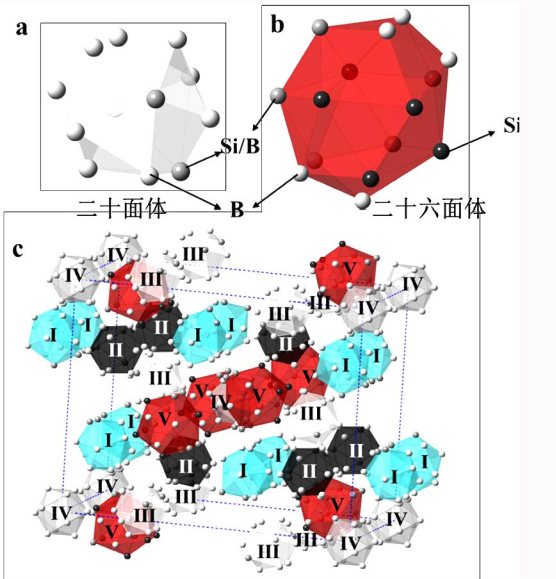


图4 Si-B 二元相图^[16]

Fig.4 Phase diagram of the Si-B system



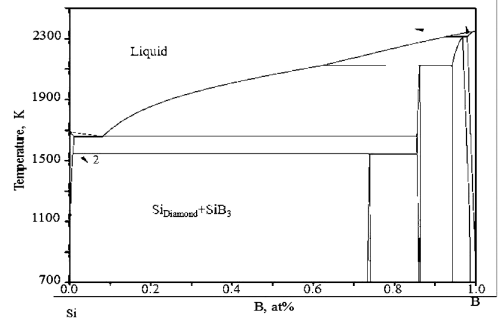
I,II,III,IV 分别是位于四种不同对称位置的二十面体,V 是二十六面体。

图3 正交六硼化硅晶胞中的多面体^[15]

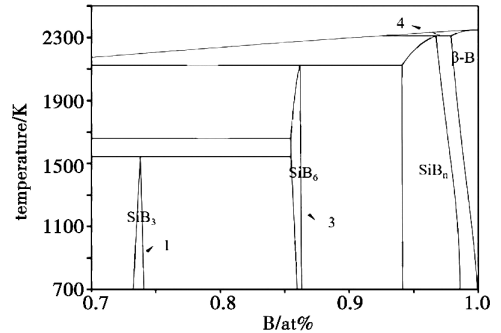
Fig.3 Polyhedrons in orthorhombic SiB₆

1.2 热力学性质

ZAITSJEV 和 KODENTSOV^[16] 计算得到了 Si-B 二元相图(图 4)。相图从约 1 550 K 开始。结合 MUKAIDA 等人^[17] 的研究结果得出,在高于 1 573 K 时, SiB₆ 已成为一个稳定相了。同时,硼元素含量只要略高于 0 (0.03),即可在一定条件下形成 SiB₆。WU 等^[18] 通过 Compu Therm Pandat 软件模拟了更详细的相图(图 5)。可以看出,Si-B 二元相纯相的相变温度为 2 122 K,且最高在 2 348 (2 365) K 即完全熔化。研究^[19] 发现, SiB₆ 出现在 1 270℃,超过 1 385℃,出现



(a) Si-B 二元相图



(b) 局部放大图

图5 Si-B 二元相图及局部放大图^[18]

Fig.5 Calculated phase diagram and B-rich side of Si-B binary system

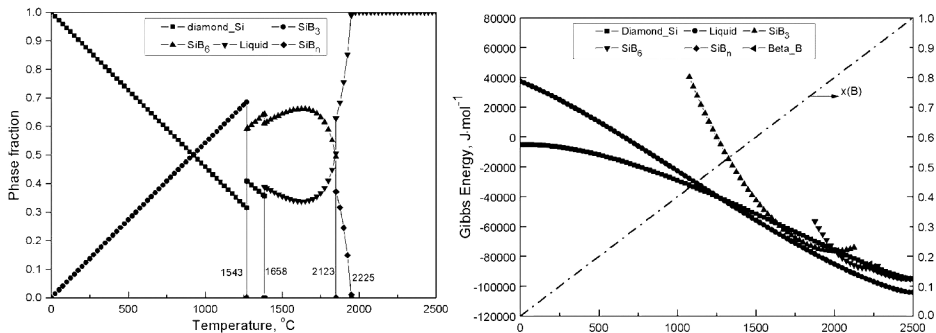


图6 Si-B 二元相图中的相平衡与吉布斯自由能^[19]

Fig.6 Equilibrium and Gibbs energy of phases in Si-B system

2 SiB₆的合成与烧结

2.1 SiB₆的合成方法

目前,硼化物粉体的合成方法主要有3种:元素反应法、还原法、前驱体法和化学气相沉积法。目前,文献报道的SiB₆的合成方法仅有元素反应法^[15]和化学气相沉积法^[17,20-21]两种。

2.1.1 元素反应法

元素反应法是SiB₆的主要合成方法。VLASSE^[15]等人所采用的制备SiB₆的两种方法都是直接反应法。



第一种是将混合好的硼粉和硅粉在氮化硼坩埚中,氩气气氛下加热至1950℃,将得到的液体缓慢降温至1400℃,从而能获得SiB₆单晶体。

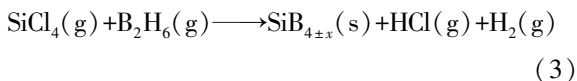


第二种方法采用了约7 MPa压力,在1900℃进行反应,并以更为缓慢的速度凝固至室温。这两种方法耗能高,均需要使用过量的Si,使B能够完全反应,因此,反应结束后需要使用HNO₃和HF的混合溶液对样品进行清洗,除去多余的Si。

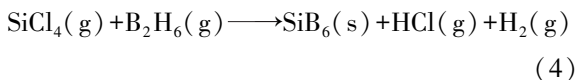
2.1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积是一种气相生长制备材料的方法,它是把一种或几种含有构成薄膜元素的化合物、单质气体通入放置有基材的反应室,借助空间气相化学反应在基体表面上沉积固态薄膜的方法。化学气相沉积法是制备硼化物陶瓷薄膜材料的主要方法。

MUKAIDA^[17]、LI^[20]以及REN等人^[21]均采用化学气相沉积法制备了SiB₆。MUKAIDA等人采用的Si源是SiCl₄,而B源用的是H₂稀释的B₂H₆。环境气体为氢气。使用这种方法在较低的温度下即可制备出SiB₆。当气体总压为4 kPa时,1150~1300℃会得到SiB_{4+x}:



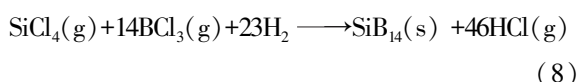
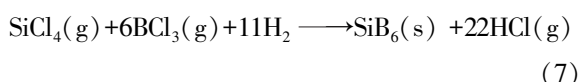
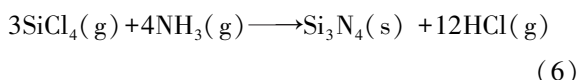
高于1300℃即可得到SiB₆:



制备过程中,随着硼硅元素质量比的增大,晶粒增多,晶粒尺寸减小。这是由于硼元素在气体中含量增多,会形成大量的细硼粉,这些硼粉会成为凝结核,增多的凝结核导致晶粒增多,晶粒尺寸变小。这种方法的制备效率低,更适合于制备薄膜材料。在沉积温度为1300℃,气体总压为4 kPa,硼硅元素质量比为0.8时,得到SiB₆的最高沉积速率仅有47 nm/s。

LI等人^[20]采用的硅源也是SiCl₄,但硼源用的是

BCl₃,反应气氛为NH₃-H₂-Ar。REN等人^[21]使用的反应气氛为H₂反应方程式如下:



LI等人发现,700℃以下,主要发生的是反应(5)和(6);800℃主要反应是(5)、(7)及(8)。650~900℃时,Si₃N₄和BN的含量随温度的升高而增加,而900~1200℃时,Si₃N₄和BN的含量随温度的升高而减少。

2.2 SiB₆的烧结方法

硼化物具有很强的共价键和低的晶格扩散系数^[22],难以烧结致密化,因此需要特殊的烧结方法和制度。烧结方法一般有无压烧结(PS)、热压烧结(HP)、反应热压烧结(RHP)和放电等离子体烧结(SPS)等。

2.2.1 HP/RHP

HP是通过压力促进烧结的致密化进程。RHP是指高温下,在粉体原料之间发生化学反应的同时进行热压烧结。HP最早研究并实际应用于UHTCs烧结,其效果受粉体纯度的影响较大,制备的块体材料晶粒容易长大并且可能产生微小的裂纹,适用于烧结形状简单的构件。TAKASHIMA等人^[23]采用HP的方法,在1650℃、40 MPa下得到了致密度超过99%的SiB₆陶瓷块体。图7和图8分别是SiB₆块体致密度与温度的关系以及SiB₆块体与粉体的XRD图。RHP的烧结驱动力有3个:原料粉末表面自由能降低、外加机械作用力以及化学反应能。由于3个驱动力的共同作用,使得烧结更容易进行,烧结温度也低于直接使用热压烧结。此外,RHP省去了合成粉体的中间步骤,一定程度上节约了成本,提高了效率。

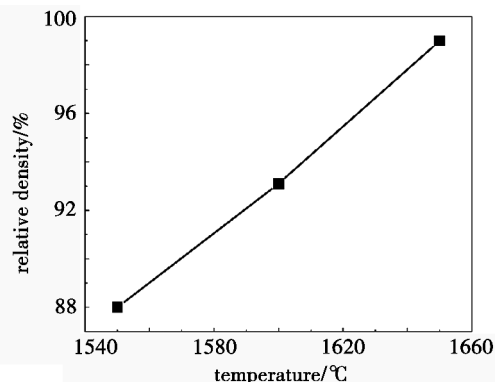


图7 SiB₆烧结致密度与温度的关系^[23]

Fig.7 Relationship between relative density and sintering temperature of SiB₆

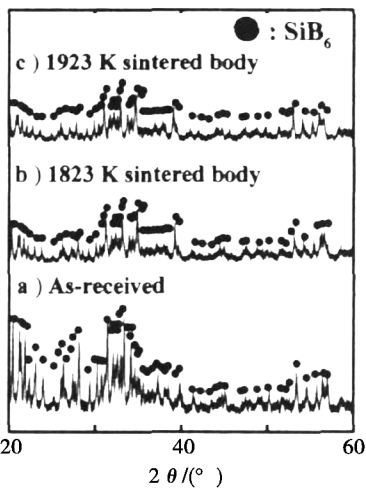


图8 SiB₆粉末与烧结体的XRD图谱^[23]

Fig.8 X-ray diffraction patterns of SiB₆ powder and sintered bodies

2.2.2 SPS

SPS是通过直流脉冲电流瞬间放电产生的等离子体均匀加热原料粉体。由于不经过表面扩散阶段,晶粒生长受到抑制,从而在较短的时间内实现致密化的方法。采用SPS法时,升温与冷却速度快,在较低温下就可以获得相对密度高、晶粒尺寸较小的烧结体。与传统热压方法相比,效率更高、能耗更小。但是,SPS法目前只能烧结直径<80 mm、形状简单的样品。

LEE^[24]以及MURAKAMI等人^[25]均采用SPS的方法制备得到SiB₆块体。Murakami采用硼粉和硅粉按照硼原子占85.7%的比例混合并直接合成。并在随后的研究^[26]中使用SPS法直接烧结SiB₆(纯度98%)粉体,得到的碟状块体材料具有更少的含氧相。

从表1可以看到,同样达到99%的烧结致密度,反应放电等离子体烧结的烧结温度比热压烧结的烧结温度低150℃。从烧结时间来看,SPS仅需要5 min就可以达到99%的致密度,而HP则需要60 min。

表1 SiB₆的主要烧结方法

Tab.1 Sintering methods of SiB₆

方法	升温速率 /℃·min ⁻¹	温度 /℃	压力 /MPa	时间 /min	气氛	致密度 /%
HP ^[23]	10	1550~1650	40	60	-1×10 ⁻⁴ Pa	88~99
RSPS ^[24-25]	200	1200~1500	50	5	真空	99
	200	1700	40	20	Ar, 0.10 MPa	-

3 SiB₆陶瓷的性能

SiB₆具有优异的热电性能、高硬度、较高的熔点以及低密度^[27]。目前,对SiB₆性能的研究主要有抗氧化,热电和摩擦学性能(表2)。ZHANG等人^[28]通过第一性原理对其力学性能和电学性能做出了预测。

表2 SiB₆及其复合材料的显微硬度、赛贝克系数、抗氧化及电传输性能

Tab.2 Micro hardness, Seebeck coefficient, oxidation resistance and power factor of SiB₆ and its composite

材料	维氏硬度 ^[26] /GPa	赛贝克系数 ^[30-31] /μV·K ⁻¹	25 h, 1000℃氧化增重(%) / 理论氧化增重(%) ^[29]	品质因子 ^[31] α ² σ
SiB ₆ -Pnnm	20.5	-75~250	~95/189.5	0~3.5
SiB ₆ -B ₄ C-SiC	-	7.5×10 ⁴	-	-

3.1 抗高温氧化性能

MATSUSHITA和KOMARNENI^[29]研究了SiB₆粉体的高温抗氧化性能。研究(图9)表明SiB₆的氧化行为开始发生在873 K左右。在此之前除了失水并没有发生其他反应。实验还表明, SiB₆在1 273 K时经25 h氧化(图10),增重只有理论值(189%)的约50%。从XRD图谱(图11)中可以看出氧化生成了SiO₂和B₂O₃,反应方程式如(9)式

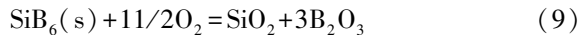


图12是氧化25 h的扫描电镜照片。研究表明600℃已经生成了SiO₂和B₂O₃, 800和1 000℃的玻璃状的表面是由液相SiO₂和B₂O₃形成的。

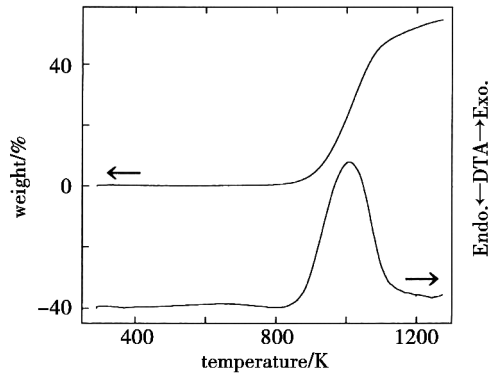


图9 SiB₆粉末氧化的DTA和TG曲线^[29]

Fig.9 DTA and TG of SiB₆ powders

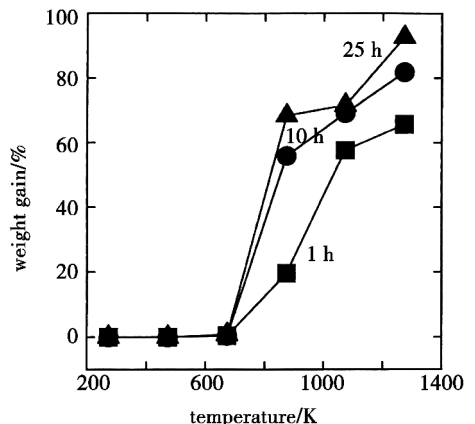


图10 SiB₆氧化增重与温度和时间的关系^[29]

Fig.10 Weight gain of SiB₆ powders after oxidation as a function of temperature and time

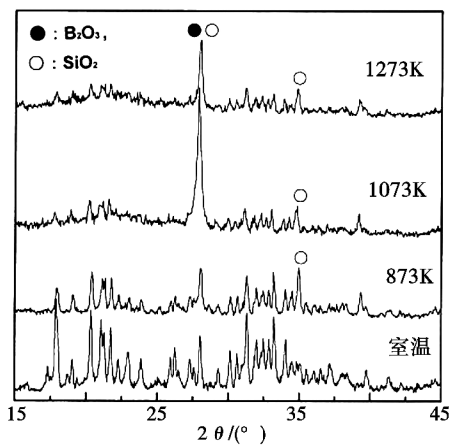


图 11 氧化 25 h 的 XRD 图谱^[29]

Fig.11 X-ray diffraction patterns of the oxidation surfaces at different temperatures

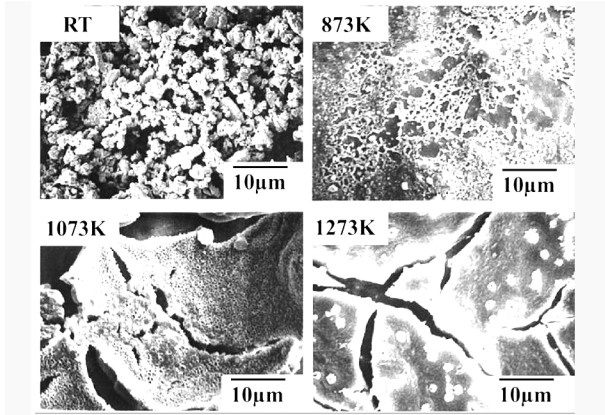


图 12 SiB₆ 氧化 25 h 的扫描电子显微镜照片^[29]

Fig.12 Scanning electron micrographs of the SiB₆ surfaces oxidized after 25 h

3.2 力学性能

ZHANG 等人^[28]通过第一性原理计算对 Si-B 二元相的力学性能进行了系统的研究。表 3 是 Si-B 二元相的弹性常数。表 4 是计算得到的六种相块体材料的力学性能参数。

从表 3 可以看到,所有列出的 Si-B 二元相中的 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 的值均高于 c_{44} 的值,这表明这几种 Si-B 二元相沿 a 、 b 和 c 轴方向都更难压缩。在所有的弹性常数中, $P2_1/m$ -SiB₆相中的 c_{33} 值最高(432.5 GPa),表明它沿 c 轴方向的压缩性极低。除此之外,SiB₃₆相中的 c_{11} 值也达到了 419.3 GPa,表明其极好的抗压缩性。同时,SiB₃₆的 c_{33} 达到了 431.5 GPa,这些都表明 SiB₃₆具有极好的弹性性能。从表 5 中可以看出,SiB₃₆的体模量(183.5 GPa)最高,SiB₆的剪切模量(153.8 GPa)和弹性模量(358.8 GPa)最高。尽管 SiB₄ 和 SiB₃ 具有极为相似的晶体结构,且它们的体模量极为接近(SiB₄:172.1 GPa;SiB₃:171.2 GPa),但 SiB₄ 的剪切模量(55.4 GPa)远低于 SiB₃(129.8 GPa)。ZHANG 等人认为这是由于 SiB₄ 中多余的 B 原子沿着 SiB₃ 晶格中的对角线分布,导致 SiB₃ 晶格中的电荷分布发生变化,影响了键长,最终导致该方向强度的明显减弱,影响了剪切模量。SiB₆-81 的弹性模量远低于其他 Si-B 二元相,主要是因为 SiB₆-81 是属于一种基于 8 个硼原子组成的 B₆ 八面体的层状结构,硅原子是填隙原子。而 $P2_1/m$ -SiB₆ 具有更加复杂的空间网状结构,多面体中不仅包含硼原子,也包含硅原子,避免了 SiB₆-81 结构中的层间滑移,从而具有较高的弹性模量。在 Si-B 二元相中,随着硅原子比例的提高,剪切模量逐渐降低。这是因为硅原子比例的提高导致 B-B 键的键长增加,键强减弱,此外,原本的电荷分布平衡被打破,新建立的 Si-B、Si-Si 键不如 B-B 键强。从表 4 还可以看到,SiB₄ 和 SiB₆-81 的 B/G 高于临界值 1.75,分别为 2.80 和 1.88,这表明这两种材料具有较好的塑性,而其他 Si-B 相则塑性较差。研究还表明 SiB₄ 具有最大的各向异性,其 A^U 为 4.00,远高于其他的 Si-B 二元相。

表 3 Si-B 二元相弹性常数 c_{ij} 的计算值

Tab.3 Calculated elastic constants c_{ij} of Si-B phases

相	S.G.	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	GPa
SiB ₃	R 3m	326.0		349.3	144.0			86.3	92.1	-2.47	
SiB ₄	R 3m	259.0		373.5	51.7			125.8	104.3	-37.9	
SiB ₆	Pm 3m	402.6			-4.13			19.31			
	P2 ₁ /m	373.6	351.6	432.5	127.2	176.4	174.8	101.5	101.4		
		29.5(c_{23})		16.0(c_{15})		-5.8(c_{25})		-23.7(c_{35})		-20.5(c_{46})	
SiB ₆ -81	R3m	187.8		196.1	117.3			74.0	93.3	74.9	
SiB ₃₆	R3m	419.3		431.5	146.8			72.9	75.6	36.7	
B-SiB ₃	Imma	288.8	369.6	357.4	123.3	134.6	130.8	51.5	64.3		
		72.6(c_{23})									

表 4 Si-B 计算的二元块体材料的体模量

Tab.4 Calculated bulk modulus

相	S.G.	B/GPa	B_V/GPa	B_R/GPa	G/GPa	G_V/GPa	G_R/GPa	E/GPa	ν	B/G	A^U/GPa
SiB ₃	R 3m	171.2	171.4	171.1	129.8	130.3	129.3	310.8	0.20	1.32	0.041
SiB ₄	R 3m	172.1	173.4	170.7	5.4	71.1	39.6	150.0	0.35	3.11	4.00
SiB ₆	P2 ₁ /m	179.2	180.3	178.1	153.8	157.4	150.3	358.8	0.17	1.17	0.25
SiB ₆ -81	R3m	121.1	121.4	120.8	64.3	79.0	49.5	163.8	0.27	1.88	2.99
SiB ₃₆	R3m	183.5	186.1	180.9	152.4	153.2	151.6	358.1	0.17	1.20	0.082
B-SiB ₃	Imma	153.6	154.7	152.5	132.5	132.9	132.0	308.6	0.17	1.16	0.048

3.3 摩擦学性能

MURAKAMI 等人^[26]采用放电等离子体烧结的方法制备了 SiB₆ 块体材料(表面经过抛光与清洗),并用氧化铝、氮化硅和碳化硅球为对磨球对其摩擦磨损性能进行测试。结果表明,三种球对 SiB₆ 的摩擦因数均小于 0.2。同时,其耐磨性也要优于氧化铝和

氮化硅样品(图 13)。同时表面含氧量也没有升高(图 14)。这个结果与 SiB₆ 的显微维氏硬度(~20.5 GPa)高于氧化铝(~15.5 GPa)和氮化硅(~17.0 GPa)相一致(图 15)。研究结果表明 SiB₆ 具有很高的硬度和好的耐磨性。

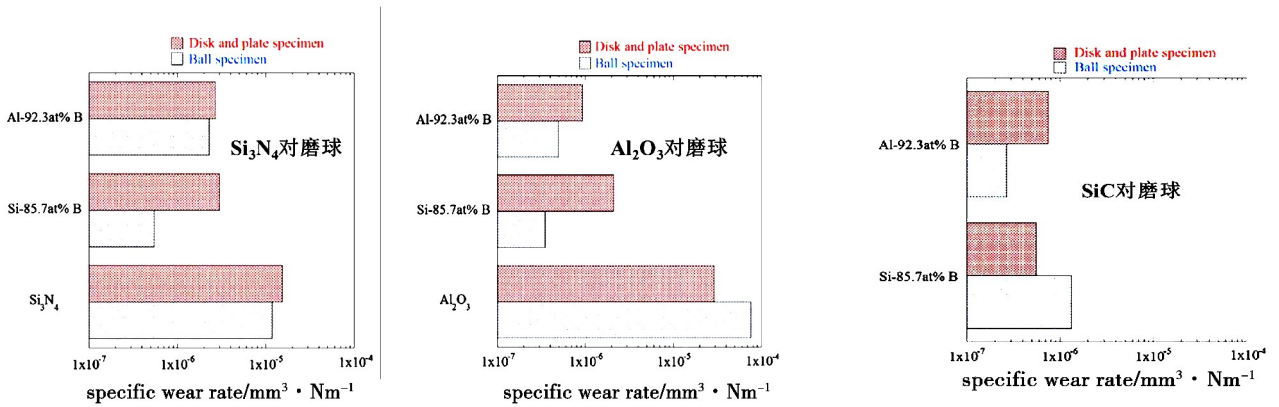


图 13 薄片状块体样品/球状块体样品与对磨球样品摩擦后的磨损率^[26]

Fig.13 Specific wear rates of the disk specimens, plate specimens and their paired ball specimens

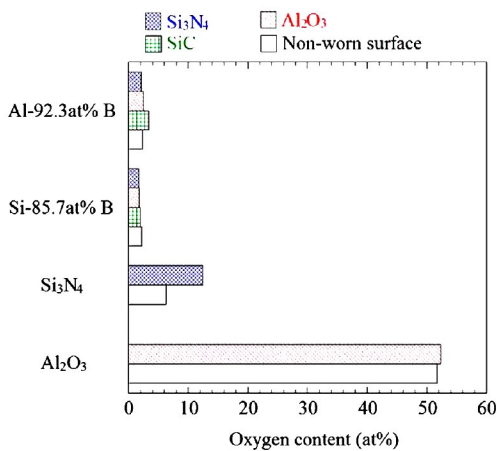


图 14 Al-92.3%B、Si-85.7%B、Si₃N₄ 和 Al₂O₃ 薄片状块体样品与 Si₃N₄、Al₂O₃、SiC 球摩擦后的磨损表面含氧量^[26]

Fig.14 Oxygen content of worn surfaces of Al-92.3%B and Si-85.7%B disk specimens and Si₃N₄ and Al₂O₃ plate specimens after sliding against Si₃N₄, Al₂O₃ and SiC ball specimens

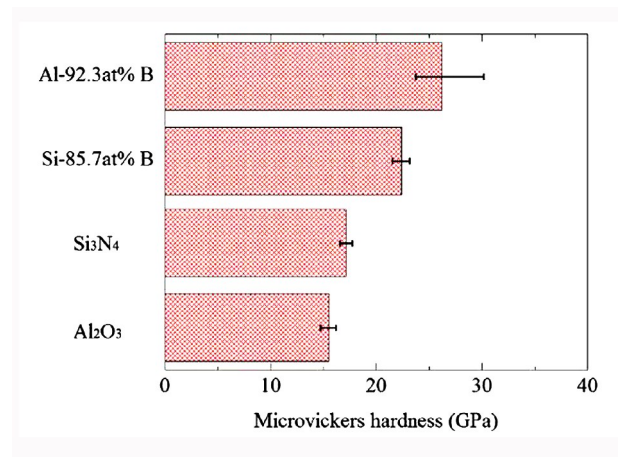


图 15 SPS 制备的 SiB₆ 薄片状块体材料的显微维氏硬度^[26]

Fig.15 Vickers hardness of disk and plate specimens prepared through SPS

3.4 电学性能

ZHANG 等人^[28]对 Si-B 二元相的电子结构进行

了系统研究。图 16 是 Si-B 二元系统中,各相的能带结构。研究表明: β -SiB₃ 的禁带宽度达到 1.46 eV,是一种极具潜力的 p 型半导体材料。同时,P2₂/m-

SiB₆ 具有 0.41 eV 的非直接带隙,R3m-SiB₆ 有宽度为 1.65 eV 的直接带隙,这表明 SiB₆ 可能是一种难熔的 n 型半导体材料,可以用于极端环境。

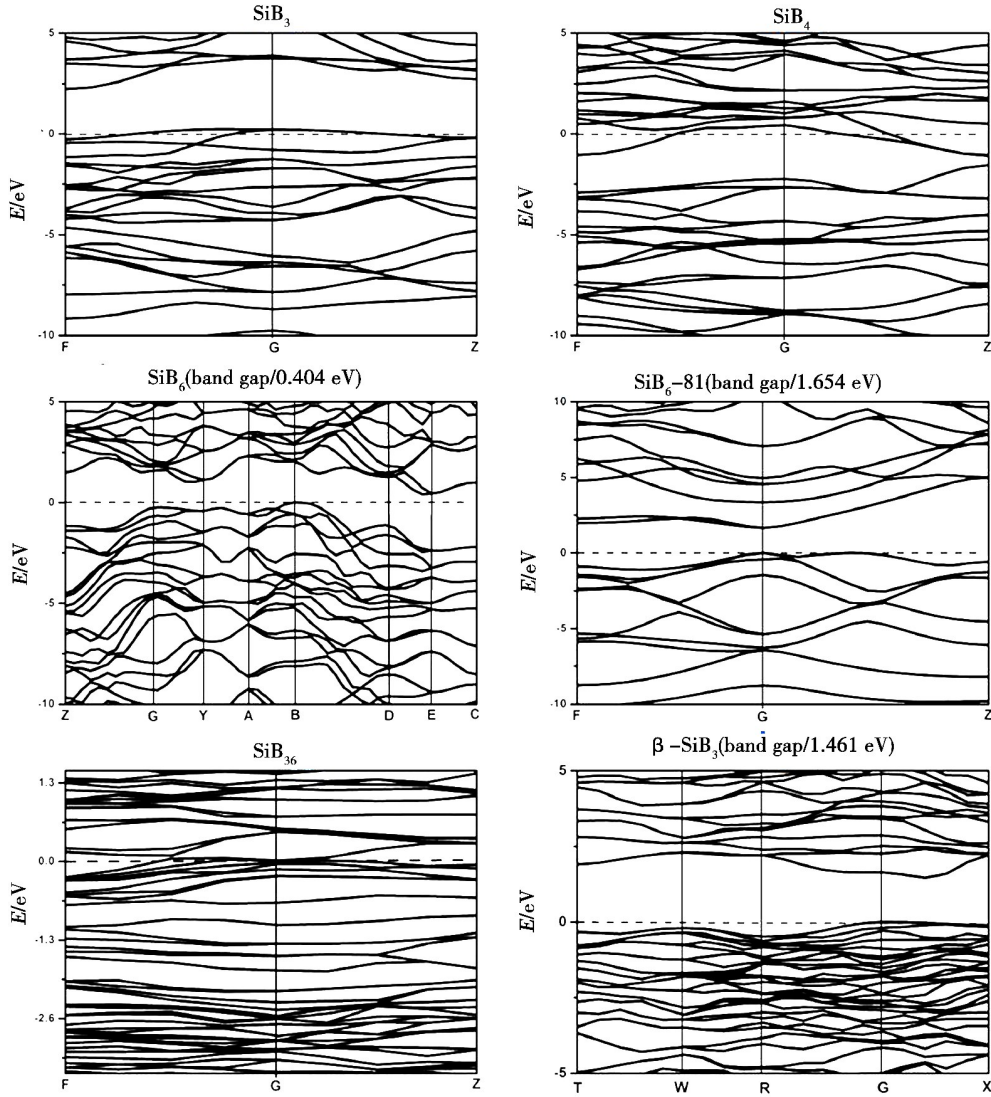


图 16 Si-B 二元系统中,各相的能带结构图(费米能级用水平虚线表示^[28])

Fig.16 Calculated band structures of Si-B phases(Fermi energy level is indicated by a dotted line)

FUKUSHIMA 等人^[30]通过 HP 含碳粉的 SiB₆ 制备了多孔块体,其塞贝克系数较高。通过调整碳含量,可以改变孔隙率和塞贝克系数。在 1 973 K、25 MPa 的压力下,真空烧结 1 h 后得到 SiB₆-B₄C-SiC,当含碳粉为 10wt%时,塞贝克系数达到 75 mV/K,因此, SiB₆ 的高温热电性能优良。SHIM 等人^[31]研究了 HP 与 SPS 得到的块体 SiB₆ 的电导率和热电性能。研究表明,两种方法得到的块体电导率相近,但后者的塞贝克系数远高于前者(图 17),在 1 000℃的时候接近 250 μ V/K,且前者的高温电传输性能也要高于后者(图 18)。

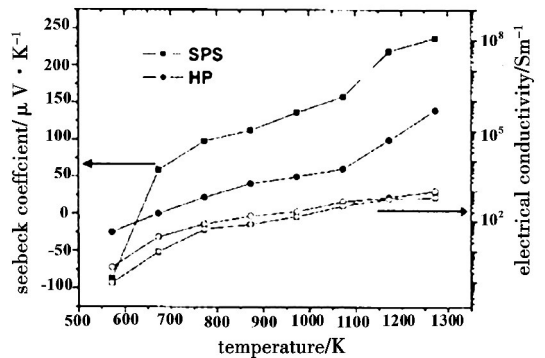


图 17 SPS 1 500℃、5 min 和 HP 1 650℃、2 h 的 SiB₆ 块体塞贝克系数和电导率随温度的变化图^[30]

Fig.17 Temperature dependence of seebeck coefficient and electrical conductivity for the SPS-processed specimen at 1500°C for 5 min and the hot-pressed one at 1650°C for 2 h
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 6 期

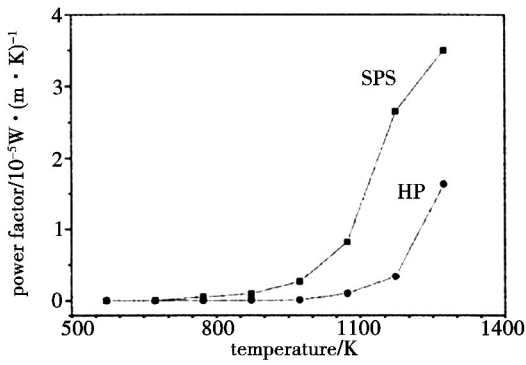


图 18 SPS 1 500℃、5 min 和 HP 1 650℃、2 h 的 SiB₆ 块体电传输性能随温度的变化图^[30]

Fig.18 Variations of the power factor with temperature for the SPS-processed specimen at 1500℃ for 5min and the hot-pressed one at 1650℃ for 2 h

4 SiB₆陶瓷的应用

4.1 热辐射涂层

最新一代空天原型机 X-37B 机翼前缘首次采用 韧化型纤维增强抗氧化复合材料^[32] (TUFROC), 该系统是由一个韧化表面的耐高温帽和一个低热导率的隔热底部组成的。TUFROC 的顶盖是表面经高效钽基复合材料 (HETC)^[9] 处理的难熔抗氧化陶瓷隔热体 (ROCCI)。图 19 是 HETC 除 SiB₆ 之外的组成图。研究表明^[9], 这种涂层在表面温度超过 1 540℃ 达到 50 min 后, 总半球发射率仍然高达 0.9。SiB₆ 作为处理助剂, 在高温氧化作用下, 会变成硼硅玻璃相, 体积会膨胀 106.7% 到 138.2%, 能够防止 HETC 复合陶瓷涂层冷却开裂。这种高半球发射率的材料除了应用于航天领域, 还可以应用于高温炉的内壁, 极大的节省能源。

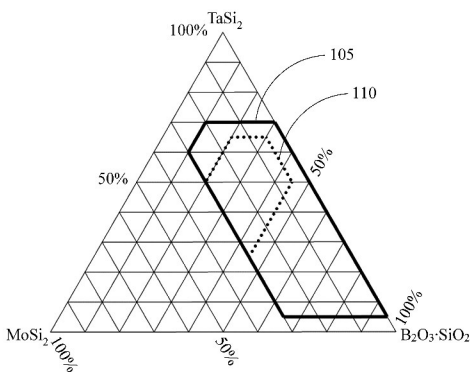


图 19 HETC 涂层组分图^[9]

Fig.19 Components of HETC

SHAO 等人^[33] 的研究表明 SiB₆ 在热辐射涂层中不可或缺的作用。从图 20 中可以明显看出, 添加 2.5% 的 SiB₆ 后, 发射率有了明显的提升。

研究表明^[34], Si-B 二元相中, SiB₄ 也可以达到类似的效果。SiO₂-B₂O₃-MoSi₂-SiB₄ 在 800℃ 时, 光谱发射率可达 0.92。复合涂层在 400、600 及 800℃ 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 6 期

时, 光谱发射曲线与人工黑体的发射曲线形状一致, 发射强度相近 (图 21、图 22)。

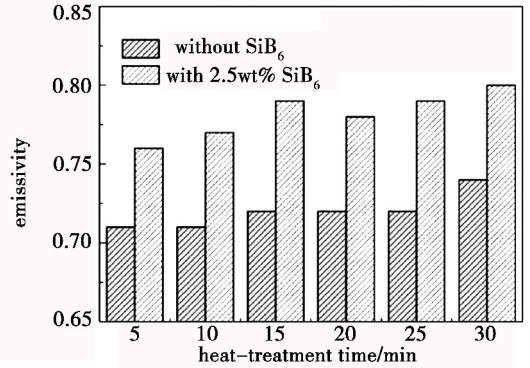


图 20 TaSi₂-SiO₂-硼硅玻璃涂层的发射率的变化^[33]

Fig.20 Emissivity values of TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass coatings

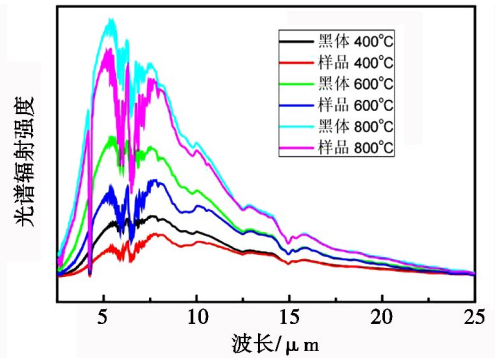


图 21 涂层和人工黑体腔在 400、600 和 800℃ 下的辐射强度-波长曲线^[34]

Fig.21 Spectral radiant intensity of coating and artificial blackbody with wavelength under 400, 600 and 800℃

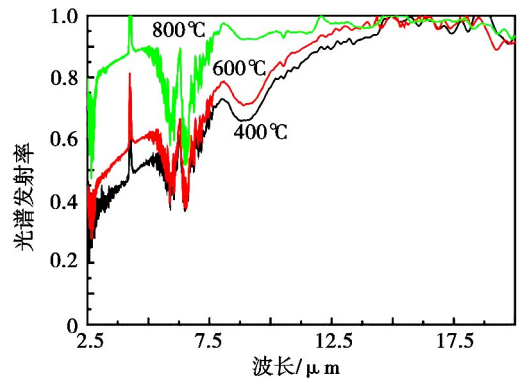


图 22 双结构涂层在 400、600 和 800℃ 下的光谱发射率曲线^[34]

Fig.22 Spectral radiant intensity with wavelength for dual structure coating under 400, 600, 800℃

4.2 抗氧化添加剂

MEYE^[35] 和 FAN 等人^[36] 的研究均表明硼掺杂对于提高 Mo₅Si₃ 的抗氧化性能有着显著的作用。其抗氧化性能的提高与形成的硼硅玻璃相存在密切的关系, 与 SiB₆ 的抗氧化能力类似。SHAO 等人^[33] 在 ZrO₂ 纤维表面制备了 TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass 涂层, 经 10 次热冲击循环后, 未添加 SiB₆ 的样品增重

达 0.82%，而添加了 2.5wt% SiB₆ 的样品增重仅为 0.29% (图 23)。图 24 是循环 10 次后的两种样品的 XRD 图谱。由于 SiB₆ 氧化时体积增加，可以作为自愈合添加剂。SHAO 等人^[29]发现，TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass 涂层经过 10 次热冲击循环后，未添加 SiB₆ 的样品表面的裂纹远大于添加了 2.5wt% SiB₆ 的样品 (图 25)。而后者在共聚焦激光扫描显微镜照片中仅能找到少量微裂纹。这说明 SiB₆ 添加剂有助于减少涂层开裂，具有自愈合的能力。

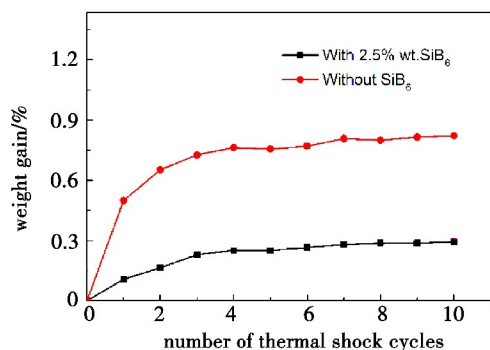


图 23 室温到 1 300°C 热冲击循环次数与增重关系曲线^[33]

Fig.23 Weight change curves of the coatings as a function of thermal cycles between 1300°C and room temperature

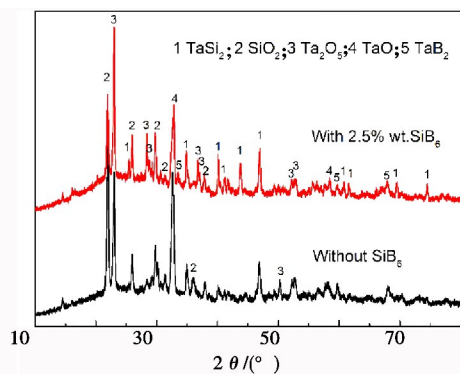
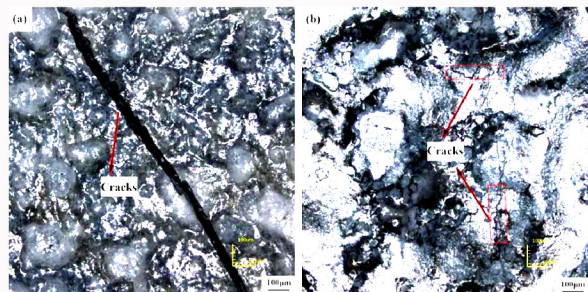


图 24 室温到 1 300°C 热冲击循环 10 次后，添加和没添加 2.5wt% SiB₆ 样品的 XRD 曲线^[33]

Fig.24 XRD patterns of TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass coatings prepared with and without SiB₆ after 10 thermal shock cycling times



(a) 未添加 SiB₆ (b) 添加 2.5wt% 的 SiB₆

图 25 TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass 涂层的共聚焦激光扫描图像^[29]

Fig.25 CLSM images of the TaSi₂-SiO₂-borosilicate glass coating prepared without and with SiB₆ after 10 thermal shock-cycling times

5 结语

(1) SiB₆ 具有优异的抗高温氧化性能，在热辐射涂层中具有不可或缺的作用，是一种已经成熟的热辐射涂层添加剂。这种热辐射涂层除了应用于高超声速飞行器的表面防热之外还可以应用于高温炉的内壁，但需要降低制备成本。

(2) SiB₆ 的高温塞贝克系数高，高温热导率低，高温电导率高，是一种潜在的高温热电材料。但缺少对它抗热震性能、抗疲劳性能、力学性能、可加工能力等方面的研究，使其难以实际应用于高温热电领域。

(3) SiB₆ 的制备局限于元素反应法和化学气相沉积法，前者成本高昂，后者只适用于制备薄膜材料。未来可以尝试采用还原法制备以降低合成成本，用前驱体法合成粒径可控的粉体和形貌可控的块体以满足其在热电材料中的应用。

参考文献

- [1] FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, et al. Ultra-high Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications[M]. John Wiley & Sons, 2014.
- [2] WERHEIT H, FILIPOV V, KUHLMANN U, et al. Raman effect in icosahedral boron-rich solids[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2010, 11(2): 023001.
- [3] RIEDEL R. Novel ultrahard materials[J]. Advanced Materials, 1994, 6(7/8): 549-560.
- [4] ALBERT B, HILLEBRECHT H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(46): 8640-8668.
- [5] LATE D J, MORE M A, JOAG D S, et al. Field emission studies on well adhered pulsed laser deposited LaB₆ on W tip[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(12): 123510.
- [6] ZHANG H, TANG J, ZHANG Q, et al. Field emission of electrons from single LaB₆ nanowires[J]. Advanced Materials-Deerfield Beach Then Weinheim, 2006, 18(1): 87.
- [7] OHNO T, KISHIMOTO Y, KANASHIRO T, et al. 11B NMR of superconducting YB₆[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1996, 46(2): 787-788.
- [8] 张久兴, 杨新宇, 李志, 等. 复合稀土六硼化物材料研究进展[C]. 第八届中国功能材料及其应用技术学术会议摘要, 2013.
- [9] DAVID A S, DANIEL B L, DLFLORE R R, et al. High Efficiency Tantai, Um-Based Ceramic Composite Structures. US. 7767305B1[P], 2010.
- [10] ZHURAVLEV N. X-ray determinations of the structure of SiB₆[J]. Kristallographia, 1956(1): 666-668.
- [11] CLINE C F. Preliminary Investigations of the Silicon Boride, SiB₆[M]. 1958.
- [12] ADAMSKY R F. Unit cell and space group of orthorhombic SiB₆[J]. Acta Crystallographica, 1958, 11(10): 744-745.

- [13] CLINE C F. An investigation of the compound silicon boride(SiB_6) [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1959, 106(4) :322-325.
- [14] LI M, WANG H, SNOUSSI K, et al. Pressure and temperature dependences of electronic transport properties in CaB_6 [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(10) :3710.
- [15] VLASSE M, SLACK G A, GARBAUSKAS M, et al. The crystal structure of SiB_6 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1986, 63(1) :31-45.
- [16] ZAITSEV A I, KODENTSOV A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B system [J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22(2) :126-135.
- [17] MUKAIDA M, GOTO T, HIRAI T. Preparation of SiB_{4+x} and SiB_6 plates by chemical vapour deposition of $\text{SiCl}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$ system [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(1) :255-262.
- [18] WU J, MA W, TANG D, et al. Thermodynamic description of Si-B binary system [J]. Procedia Engineering, 2012, 31: 297-301.
- [19] WU J, MA W, YANG B, et al. Calculation and characterization of silicon-boron phases in metallurgical grade silicon [J]. Silicon, 2012, 4(4) :289-295.
- [20] LI Z, LIU Y S. Thermodynamic analysis of chemical vapor deposition of $\text{BCl}_3 - \text{NH}_3 - \text{SiCl}_4 - \text{H}_2 - \text{Ar}$ system [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015(5) :14.
- [21] REN H, ZHANG L, SU K, et al. Thermodynamics investigation of the gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of silicon borides with $\text{BCl}_3 - \text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ precursors [J]. Structural Chemistry, 2014, 25(5) :1369-1384.
- [22] SONBER J K, SURI A K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review [J]. Advances in Applied Ceramics, 2011, 110(6) :321-334.
- [23] TAKASHIMA N, MATSUSHITA J I. High-temperature thermoelectric properties of silicon boride ceramics as a smart material [M]. MRS Online Proceeding Library, 1999:604.
- [24] LEE D W, KIM K H, MATSUSHITA J, et al. Thermoelectric properties of silicon hexaboride prepared by spark plasma sintering method [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2002, 3(3/2) :182-185.
- [25] MURAKAMI T, INUI H. Friction and wear properties of $\alpha\text{-AlB}_{12}$ and SiB_6 -based ceramics in water [J]. Tribology International, 2014, 74:38-45.
- [26] MURAKAMI T, INUI H. Friction and wear properties of spark-plasma-sintered $\alpha\text{-AlB}_{12}$ and SiB_6 powder compacts in water [J]. Tribology International, 2015, 92:446-453.
- [27] TAKASHIMA N, AZUMA Y, Matsushita J I. High-Temperature Thermoelectric Properties of Silicon Boride Ceramics as a Smart Material [C] // MRS Proceedings, Cambridge University Press, 1999, 604:233.
- [28] ZHANG B, WU L, LI Z. Predicted structural evolution and detailed insight into configuration correlation, mechanical properties of silicon-boron binary compounds [J]. RSC Advances, 2017, 7(26) :16109-16118.
- [29] MATSUSHITA J, KOMARNENI S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(5) :1083-1089.
- [30] FUKUSHIMA N, KUBOTA T, TANAKA S, et al. Fabrication of silicon boride composites as thermoelectric material [C]. Pricm 4, Honolulu, Hi, 2001.
- [31] SHIM S H, LEE D W, CHAE J H, et al. Thermoelectric characteristics of the spark plasma-sintered silicon boride ceramics [J]. The Korean Crystal Growth and Crystal Technology. 2005, 15(2) :75-78.
- [32] STEWART D, LEISER D. Lightweight TUFROC TPS for Hypersonic Vehicles [C] // Aiaa/ahi Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. 2006.
- [33] SHAO G, WU X, KONG Y, et al. Microstructure, radiative property and thermal shock behavior of $\text{TaSi}_2 - \text{SiO}_2$ -borosilicate glass coating for fibrous ZrO_2 ceramic insulation [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 663(4) :360-370.
- [34] 武勇斌, 赫晓东, 李军. 陶瓷隔热瓦表面 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MoSi}_2 - \text{SiB}_4$ 涂层的制备与性能研究 [J]. 航天制造技术, 2012(5) :10-13, 21.
- [35] MEYER M K, THOM A J, AKINC M. Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600-1000°C [J]. Intermetallics, 1999, 7(2) :153-162.
- [36] FAN X, HACK K, ISHIGAKI T. Calculated C-MoSi₂ and B-Mo₅Si₃ pseudo-binary phase diagrams for the use in advanced materials processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 278(1) :46-53.