

新型轻质隔热、透波Al-B-O陶瓷的研究进展

任忆箫 向会敏 戴付志 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 Al_5BO_9 、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 等Al-B-O体系硼莫来石陶瓷具有低密度、低热导率、宽带隙等优异性能,在飞行器的隔热、透波、热密封等领域具有广泛的应用前景。本文系统介绍了这类新材料的结构、性能和制备方法。在理论计算方面,介绍了基于密度泛函理论的第一性原理计算对Al-B-O体系材料晶体结构、力学和热学性能的预测;实验方面,总结了固相反应、熔盐法、溶胶-凝胶法、热分解法和水热法等制备方法和力学、热学等实验结果,并讨论了该体系化合物的应用现状及未来发展方向。

关键词 第一性原理, 硼莫来石, Al-B-O体系, 热学性能, 介电性能

中图分类号: TQ128+.3

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2020.01.001

Review on Recent Progress of Lightweight, Thermal Insulating and Wave Transparent Al-B-O Ceramics

REN Yixiao XIANG Huimin DAI Fuzhi ZHOU Yanchun

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

Abstract Boronmullite ceramics in Al-B-O system such as Al_5BO_9 and $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ have superior properties, including low density, low thermal conductivity and wide band gap. They are promising in applications including thermal protection, wave transparent and thermal sealing in hypersonic vehicles. In this paper, recent progress on structure, synthesis and properties of compounds in Al-B-O system were reviewed. Theoretically, first-principles calculation based on density functional theory (DFT) is introduced to predict the crystal structure, elastic and thermal properties of these materials. Experimentally, synthesis methods such as solid-phase reaction, high-temperature molten-salt method, sol-gel method and thermal decomposition method are summarized. The applications and perspective of these materials are also discussed.

Key words First principle, Boron-mullite, Al-B-O system, Thermal properties, Dielectric properties

0 引言

临近空间指海拔为20~100 km的空域,包括大气平流层、中间层和小部分增温层,具有高度跨度大、空气稀薄、受天气影响小的特点。由于对该空域研究时间较短、气流和电离环境复杂^[1],对各国而言均是机遇与挑战并存的潜在领域。临近空间飞行器可按照飞行速度分为两类:速度低于1.0 Ma的低动态飞行器,如平流层飞艇、平流层高空气球和太阳能飞行器;飞行速度高于1.0 Ma(一般超过3 Ma)的高动

态飞行器,以高超声速飞行器为代表^[2-3]。高超声速飞行器具有超强的突防能力,近年来成为各航天强国研究和竞争的焦点。美国在2003年提出了“常规快速全球打击”(Conventional Prompt Global Strike, CPGS)计划,旨在利用高超声速飞行器实现全球性的快速精准军事打击^[4-5]。2018年美国以先进高超声速武器(Advanced Hypersonic Weapon, AHW)项目和第二代“猎鹰”高超声速飞行器(Hypersonic Technology Vehicle 2, HTV-2)项目(图1^[6])为基础,

收稿日期:2019-12-04

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 51672064, U1435206)

第一作者简介:任忆箫,1995年出生,硕士研究生,主要从事高温陶瓷基复合材料的研究工作。E-mail:renyixiao@stu.xmu.edu.cn

通信作者:周延春,1962年出生,研究员。E-mail:yczhou@alum.imr.ac.cn

进一步提出持续建设和发展新型高超声速火箭 X-60A 飞行试验平台的计划,并在当年的《国防战略报告》中将高超声速武器确定为“(确保美国)能够打赢未来战争的关键技术之一”^[7]。美国国防部正在及预备开展的 8 项高超声速项目计划总结见表 1^[8],可见其对该领域的高度重视。由于美国未开发装载核弹头的高超声速武器,武器要求的精确度更高,未来研究充满挑战。目前,美国空军计划在 2020 年前完成两个高超声速飞行器项目的测试计划:战术助推滑翔系统和高超声速大气层武器概念。美国陆军则计划在 2020 年完成可控火焰计划的初步测试。俄罗斯开发了“匕首”和“先锋”高超声速导弹, Ma 达到 4 的米格-41 飞机也在设计研究中。同时,欧洲联合俄、澳等国通过 Hexafly-Int 项目共同开发高超声速飞行平台概念;日本也加大投入,计划加快相关发动机和热防护等关键领域的研究。



图 1 AHW 项目与 HTV-2 项目滑翔弹头想象图
Fig. 1 Hypersonic glide vehicles AHW and HTV-2

表 1 美国高超声速武器项目计划

Tab. 1 Summary of U. S. hypersonic weapons programs

| 项目 | 规划 |
|---|--------------------------------------|
| 常规快速打击武器 (Conventional Prompt Strike Weapon, IR CPS) | 2024 年前进行水下发射测试并继续原型制作 |
| 陆基高超声速导弹 (Land-Based Hypersonic Missile) | 2023 年前进行飞行测试 |
| 空射型高超声速常规打击武器项目 (Hypersonic Conventional Strike Weapon, HCSW) | 2020 年前完成关键设计审查 |
| AGM-183A 空射快速响应武器 (AGM-183A Air-launched Rapid Response Weapon,ARRW) | 2022 年前完成飞行测试 |
| 战术助推滑翔系统 (Tactical Boost Glide,TBG) | 2020 年前完成飞行测试、附加测试及飞行测试计划 |
| 先进全域引擎 (Advanced Full-Range Engine,AFRE) | 2020 年前进行测试 |
| 可控火焰计划 (Operational Fires, OpFires) | 2020 年前完成系统的行业调查及推进系统关键设计审查、制定初始测试计划 |
| 高超声速大气层武器概念 (Hypersonic Air-breathing Weapon Concept,HAWC) | 2020 年前完成最终的飞行测试和项目审核 |

高超声速飞行器的发展为材料应用带来了新的挑战。由于飞行器长时间高速飞行导致大量热量累积,而临近空间空气密度低、热导率低,无法及时散热^[9-10],使热防护技术成为高超声速飞行器的关键技术。飞行器表面的缝隙结构则具有更加复杂的热流环境,在稀薄空气中会出现局部的高热流区^[11],很容易成为热防护系统中的薄弱环节。美国的亚特兰蒂斯号航天飞机就曾因再入飞行时的加热过程导致热密封件破损^[12]。但与热密封相关的文章及专利较少,因此,开展高温热密封组件的研发和改进具有非常重要的意义。在极端工作环境下,为了尽可能阻挡热流且减小载重,热密封材料应具有低热导率、低密度和高温稳定性。为了达到更好的密封效果和强度,材料应具有低模量、高强度、低硬度、可加工并可重复性使用。在常用的热密封结构中,填隙式密封材料安装方便、应用广泛,但使用温度在 1 000 °C 以下^[13],无法满足所有部位的热密封要求。对升降副翼、襟翼等控制面部位而言^[14-16],部件缝隙常用基线式密封和栅片式密封。在栅片式密封结构中,需要低密度、低热导率、易加工的陶瓷栅片材料。目前的主要候选材料包括 Si_3N_4 、 ZrO_2 和莫来石,其优缺点如表 2 所示^[15]。这些材料的密度均较高、加工较难,热导率也不够低,迫切需要开发新的低密度、低热导率、易加工的新型陶瓷栅片材料。具有莫来石结构的硼铝酸盐 Al_3BO_9 由于其低热导率、低密度和宽带隙受到关注,在栅片式热密封结构中可能具有广泛的应用前景。对 Al-B-O 体系材料如 Al_5BO_9 、 $Al_{18}B_4O_{33}$ 、 $Al_4B_2O_9$ 、 $AlBO_3$ 等研究发现,由 Al_2O_3 和 B_2O_3 按不同比例组成的硼莫来石普遍具有高熔点、宽带隙优异的热学和力学性能。表 3^[17-19]列出的 Al-B-O 体系材料密度与其他陶瓷材料相比整体较低,在航天领域应用潜力很大,但到目前为止尚无对该体系研究的综述文章。本文系统介绍了 Al-B-O 体系材料在结构、制备、性能表征等方面的研究进展。

表 2 栅片式密封结构候选材料优缺点比较

Tab. 2 Advantages and shortages of candidate materials for ceramic wafer seal structure

| 材料名称 | 优点 | 缺点 |
|-----------|---|---|
| Si_3N_4 | 1)综合性能理想 2)使用温度高 3)高温下的高回弹性 4)抗氧化性 | 1)硬度高,难加工 2)热导率高 3)密度大 4)成本高 |
| ZrO_2 | 1)高熔点、低热导率 2)热胀系数接近合金 3)高断裂韧度 | 1)易产生相变,导致裂纹 2)硬度高,难加工 3)密度大 4)热胀系数大 |
| 莫来石 | 1)热导率低 2)热胀系数低 | 难加工 |

表3 Al-B-O体系材料与其他陶瓷材料密度比较

Tab. 3 Density of Al-B-O system compounds and other ceramic materials g/cm^3

| Al_2O_3 | Si_3N_4 | ZrO_2 | Mullite | $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ | Al_5BO_9 | AlBO_3 | Al_3BO_6 |
|-------------------------|-------------------------|----------------|---------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| 3.97 | 3.29 | 5.68 | 3.20 | 2.80 | 2.94 | 3.60 | 3.76 |

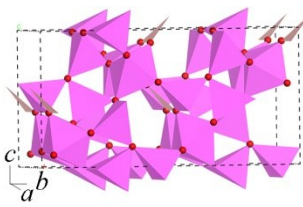
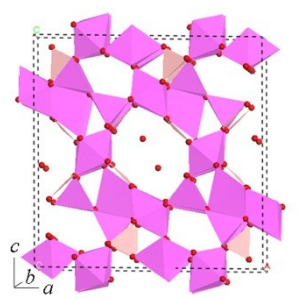
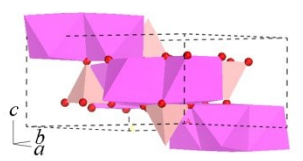
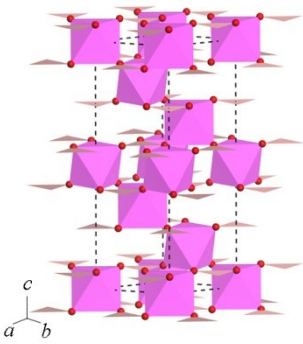
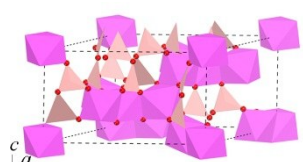
1 Al-B-O体系材料的结构特征

莫来石是 Al_2O_3 和 SiO_2 的二元固溶体,其严格组成为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,属于斜方晶系。莫来石晶体结构中存在共棱的 AlO_6 八面体链,并与 SiO_4 和 AlO_4 四面体结构基元相连接。通过化学方法制备的合成莫来

石, Al/Si 比可在较大范围内波动,结构式为 $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$,其中 $0.18 \leq x \leq 0.88$ ^[15]。Al/Si 的非化学计量比使得结构中出现氧空位,导致莫来石具有较低的热导率、热胀系数和弹性模量。随着温度升高,莫来石的强度和韧性反而提高,1300℃的强度可以达到室温强度的1.7倍^[20]。莫来石还具有较低的介电常数和蠕变速率,但断裂韧性和弯曲强度不够理想,可通过氧化锆增韧等方法改善莫来石的力学性能。总体而言,莫来石具有优异的耐高温和耐化学腐蚀性,可用作高温陶瓷和耐火材料,在航空航天、冶金、铸造、电力等行业具有广泛的应用。

表4 Al-B-O体系材料组成、结构、理论密度

Tab. 4 Composition, structure and theoretical density of compounds in Al-B-O system

| Al-B-O 体系 | 化学式 | 组成 | 晶体结构 | 空间群 | 结构单元 | 理论密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 键长 10^{-10}m |
|-----------|--------------------------------------|--|---|----------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | Al_3BO_9 | $5\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{B}_2\text{O}_3$ |  | $Cmc2_1$ (36) | AlO_6 八面体链、 AlO_3 双锥体、 AlO_4 四面体; BO_3 三角形 | 2.67 | Al-O: 1.762~1.915 B-O: 1.377 |
| 硼莫来石 | $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ | $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{B}_2\text{O}_3$ |  | $C2/m$ (12) | AlO_6 八面体链; BO_3 三角形 | - | - |
| | Al_3BO_6 | $3\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{B}_2\text{O}_3$ |  | $Pnma$ (62) | 共棱及共顶点 AlO_6 八面体; BO_4 四面体 | 3.76 | Al-O: 1.909~1.954 B-O: 1.4815 |
| 非莫来石型晶体结构 | AlBO_3 | $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{B}_2\text{O}_3$ |  | $R\bar{3}c$ (167) | AlO_6 八面体; 共面的 BO_3 三角形 | 3.60 | Al-O: 1.923 B-O: 1.381 |
| | $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ | $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{B}_2\text{O}_3$ |  | $R3h$ (146) | AlO_6 八面体; BO_3 共顶点三角形 | 2.80 | Al-O: 1.824~1.966 B-O: 1.336~1.437 |

20世纪50年代,DIETZEL等人^[21]提出在3:2莫来石和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 之间应存在B取代Si的系列固溶体,WERDING和SCHREYER^[22]将其称为“硼-莫来石”。由于硼化物中有与莫来石相似的共棱 MO_6 八面体链(M是链中的八面体配位阳离子),FISCHER等人^[23]进一步将“硼-莫来石”概念扩展到具有莫来石型八面体链特征的硼酸盐,即作为一个含义广泛的总称,硼莫来石包含了具有莫来石晶型结构的Al-B-O体系材料。Al-B-O体系材料也因此可按结构分为硼莫来石和非莫来石型化合物两大类。图2所示的 Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元体系相图中^[23],灰色部分为可能的硼-莫来石组成范围,实心点表示已知莫来石型晶体结构的化合物,空心点表示尚未进行结构研究的化合物,三角形表示具有不同于莫来石类型的晶体结构的化合物。三角形底边所展示的 Al_2O_3 - B_2O_3 二元化合物中, Al_5BO_9 、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 具有莫来石型晶体结构, Al_3BO_6 和 AlBO_3 晶体结构不同于莫来石, $\text{Al}_8\text{B}_2\text{O}_{15}$ 、 $\text{Al}_6\text{B}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Al}_6\text{B}_8\text{O}_{21}$ 和 AlB_3O_6 晶体结构尚不明晰。

目前文献[17,23-27]报道且结构明确的Al-B-O体系材料如表4所示。可以看出,Al-B-O体系材料多以 AlO_6 八面体和 BO_3 平面三角形为基本结构单元。

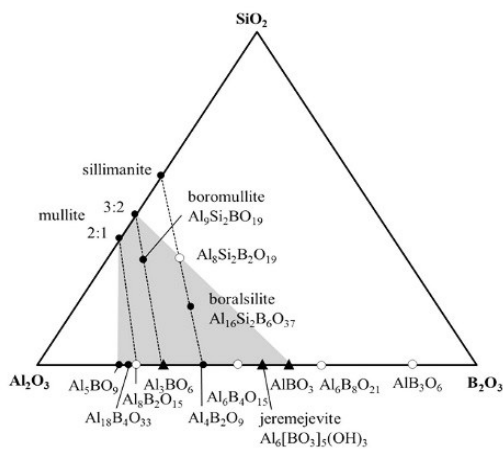
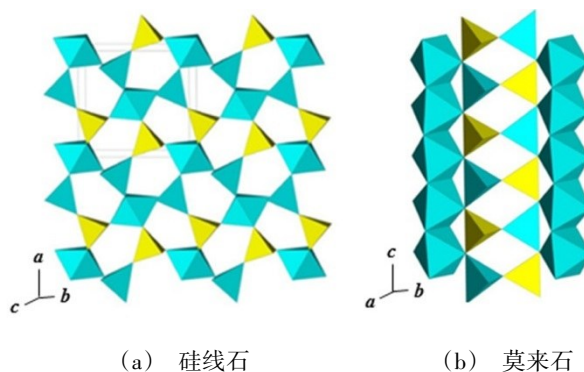


图2 Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元体系相图
Fig. 2 Phase diagram of Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 ternary system

1.1 硼莫来石

Al-B-O体系材料中,硼莫来石具有莫来石型晶体结构(图3^[18]),主链是由共棱的 AlO_6 八面体构成的单链,通过 AlO_4 四面体和 BO_3 三角形平面基团连接。莫来石的八面体链和四面体双链使其具有较高的刚度和较好的抗蠕变性,同样具有八面体链的硼莫来石也可能具有较高的刚度和抗蠕变能力。同时,硼莫来石均为宽带隙绝缘体,具有直接带隙。根据 B_2O_3 - Al_2O_3 相图(图4^[28]),硼莫来石均有较高的熔点, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 熔点为1189℃, $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 的熔点高达1930℃。



(a) 硅线石 (b) 莫来石
图3 两种铝硅酸盐晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of sillimanite and mullite

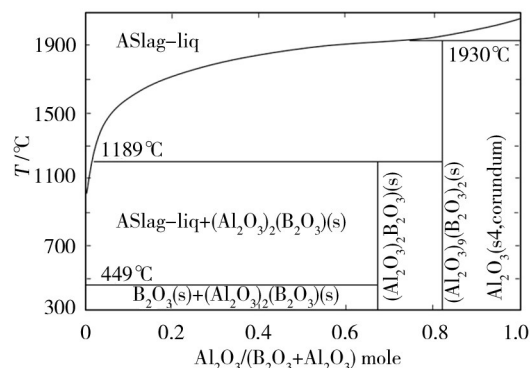


图4 B_2O_3 - Al_2O_3 二元相图

Fig. 4 Phase diagram of binary B_2O_3 - Al_2O_3 system

ZHOU等人^[17]进一步利用第一性原理计算研究了 Al_5BO_9 的电子结构,预测其为直接带隙为6.4 eV的绝缘体。ZHANG等人^[29]的研究发现, Al_5BO_9 纳米线和纳米管沿八面体链生长。

硼-莫来石中的另一种常见组成是 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$,它是在晶体结构数据尚不明晰时由化学分析得到的理论组成。IHARA等人^[30]的结构研究显示 Al_5BO_9 组成更为准确,但由于 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 的化学式已被广泛接受,该组成仍被认为是正确的化学计量,其中假设9%的Al被B取代。FISCH等人^[31]的进一步研究发现,其精确化学式为 $\text{Al}_{5-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_9$, $x < 0.038(6)$ 。

$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 是低温稳定相,与 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 晶体结构非常接近。MAZZA等人^[25]研究了 $\text{Al}_{6-x}\text{B}_x\text{O}_9$ 相,通过红外研究 Al_5BO_9 ($x=1$)和 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ($x=2$)的晶体结构,结果显示硼不仅在低氧化铝(富B)化合物中形成 BO_3 基团,还存在于高氧化铝(贫B)化合物的 BO_3 基团中,部分取代四面体中的Al。该机制的作用使得不含 SiO_2 的莫来石结构可以稳定存在。 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 的晶体结构和 Al_5BO_9 基本相同,主要区别在于在 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 中B取代了 Al_5BO_9 中的一个Al。比 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 含B量更高且结构确定的Al-B-O体系材料都不具有莫来石型八面体链。

1.2 非莫来石型晶体结构

AlBO₃与绝大多数Al-B-O体系材料不同,其结构与Al₂O₃相似,可能具有高热导率。与Al₂O₃相比,AlBO₃密度更低,B-O化学键更强,晶格振动频率更高,因此热导率可能会更高。

Al₄B₆O₁₅(PKU-5)则是八面体骨架拓扑结构,JU等人^[26]的研究发现,该结构的每个八面体与相邻的八面体以顺式和反式两种不同的方式共享三个边缘,形成十元环通道,如图5所示。

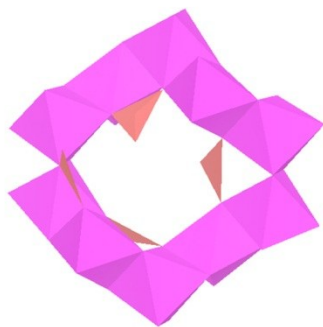


图5 Al₄B₆O₁₅十元八面体环

Fig. 5 The ten-membered octahedra ring in the PKU-5 structure

由于硼酸盐基团部分地阻塞了十元环通道,因此有效空腔是一维的。该结构可用于构建各种三维多孔八面体框架,在催化、吸附和离子交换方面都具

有广阔的应用前景。

除此之外,Al-B-O体系还有结构尚不明确的化合物曾被报道,但目前并没有开展研究。LEHMANN等人^[32]提到了Al₆B₄O₁₅(3Al₂O₃:2B₂O₃),REYNAUD^[33]提到Al₆B₈O₂₁(3Al₂O₃:4B₂O₃)和Al₈B₂O₁₅(4Al₂O₃:B₂O₃),但上述化合物的对称性和晶格参数均未研究;STACHOWIAK等人^[34]报道了化合物AlB₃O₆(Al₂O₃:3B₂O₃)作为合成硼铝酸盐的副产物;LEHMANN和TESKE^[32]报道了水合物Al₂B₆O₁₂·7H₂O,但仅给出粉末衍射谱,没有给出其对称性;同时还报道了Al₂B₄O₉·2.7H₂O,但没有给出进一步的研究结果。

2 Al-B-O体系材料的制备方法

表5对比了Al-B-O体系材料常见的制备方法^[25-26,31,35-42]。目前应用较多的合成方法为固相反应和熔盐法。FISCH等人^[31]研究了不同合成路径对Al₅BO₉和Al₁₈B₄O₃₃产物的影响。结果表明,熔盐法与常规的固相反应相比,更易得到晶须;1200℃以下不同合成路径和起始反应物组成对晶胞尺寸无明显影响,得到的产物结构相似;在1100℃以上合成的硼-莫来石都不具有Al₁₈B₄O₃₃组成,其精确的化学计量更接近于Al₅BO₉。此外,由于B₂O₃熔点为450℃,低于大部分反应物温度,且加热时结构转变容易挥发,所以该体系化合物制备中B多数情况需要过量。

表5 Al-B-O体系材料制备方法对比

Tab. 5 Comparison of synthesis methods of compounds in Al-B-O system

| 产物 | 制备方法 | 优点 | 缺点 |
|---|--------|--|--|
| Al ₅ BO ₉ /Al ₁₈ B ₄ O ₃₃ Al ₄ B ₂ O ₉ | 固相反应 | 工艺简单,便于操作 | 1)反应速度低、反应温度高 2)体系由固体微粒构成,属于非均相反应体系 3)得到晶粒尺寸较小 |
| Al ₅ BO ₉ Al ₁₈ B ₄ O ₃₃ | 熔盐法 | 更容易得到细长棱柱状的单晶产物 | 1)反应周期长 2)易形成杂质 |
| Al ₅ BO ₉ /Al ₁₈ B ₄ O ₃₃ Al ₄ B ₂ O ₉ | 溶胶-凝胶法 | 1)反应物可在分子水平均匀混合 2)所需合成温度相对较低 3)可制得直径均匀的纳米线 4)可通过控制反应物摩尔比控制纳米线直径范围 | 1)反应时间较长、成本较高 2)过程变量较多可能影响产物性能 |
| Al ₄ B ₆ O ₁₅ | 热分解法 | 产物纯度高 | 所需温度较高 |
| AlBO ₃ | 水热法 | 晶体纯度高,分散性好 | 1)对装置要求高 2)重现性差 3)无法大量制备 |

2.1 固相反应

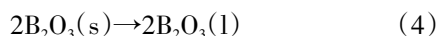
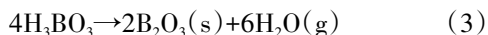
固相反应是Al-B-O体系材料最常用的合成方法。该法工艺简单,易于操作,但反应温度较高,且反应速度较慢。由于体系是由固体微粒组成,属于非均相反应体系。

Al₅BO₉可通过摩尔比5:1的Al₂O₃和B₂O₃粉末加热至970℃保温5d得到^[36]。GARSCHKE等人^[35]在1500℃在密封的铂胶囊中熔融Al₂O₃和B₂O₃制备Al₅BO₉单晶。ABBASGHALEB等人^[42]以Al₂O₃和H₃BO₃为原料,经1100℃煅烧得到了结晶良好的

Al₁₈B₄O₃₃。FISCH 等人^[31]则使用摩尔比为 5:1 的 α-Al₂O₃与 B₂O₃粉末,分别在 1 100 和 1 200 °C 加热 10 h,将所得样品在温热的去离子水中洗涤除去过量的 B₂O₃,得到纯相的 Al₅BO₉。他们还使用了摩尔比为 1.2:1 的 α-Al₂O₃与 H₃BO₃粉末,在 1 200 °C 加热 44 h 成功制备 Al₅BO₉。原料为 Al₂O₃和 B₂O₃时,反应方程式如下:



原料为 Al₂O₃和 H₃BO₃时,反应方程式如下:



Al₄B₆O₁₅可以通过 AlCl₃与过量 H₃BO₃在 350 °C 的铂高压釜中加热 10 d 得到^[26]。如图 6 所示,从硼酸熔剂获得的 Al₄B₆O₁₅样品晶粒尺寸很小,反应方程式如下:

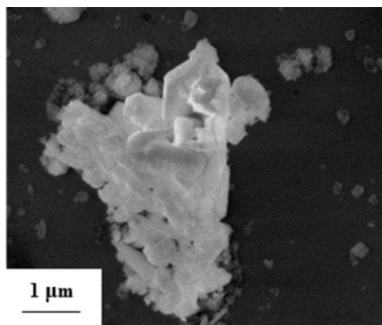
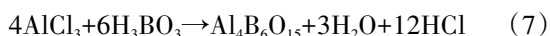


图 6 固相反应合成 Al₄B₆O₁₅的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of the PKU-5 samples synthesized by the solid-phase reaction

2.2 熔盐法

熔盐法需要将反应物与盐混合得到反应混合物并加热,使反应在盐的熔体中进行。该方法所需反应时间较短、反应温度较低,所得产物纯度高且形貌更容易控制,晶粒尺寸较小。

AN 等人^[36]采用 LaF₃-B₂O₃作为助熔剂,将摩尔比为 5:4:2 的 Al₂O₃、B₂O₃和 LaF₃混合物在铂坩埚中加热至 1 300 °C 保温 10 h,并以 2 °C/h 的速度降至 1 000 °C,0.6 °C/h 的速度降至 900 °C,最后以 4 °C/h 的速度降至室温,得到透明无色的针状 Al₅BO₉单晶,如图 7 所示。FISCH 等人^[31]选择 K₂CO₃+3MoO₃为助熔剂,Al₂O₃和 B₂O₃粉末样品按 9:2 比例进行反应,得到 Al₁₈B₄O₃₃单晶产物,但尚有少量 Al₂O₃杂质。他们还选择了 B₂O₃作为助熔剂,将摩尔比为 1:3.3 的 Al₂O₃与 H₃BO₃粉末混合并干压成型,在 1 200 °C 下预加热

后在 1 550 °C 保温 20 h,得到的 Al₁₈B₄O₃₃单晶 SEM 如图 8 所示。该法得到的样品纯度高、无杂质,但表面较为粗糙。

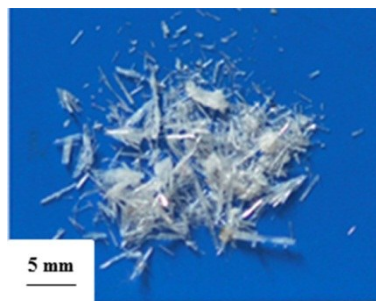
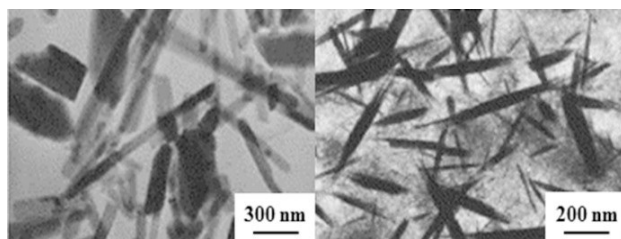


图 7 采用 LaF₃-B₂O₃助熔剂得到的 Al₅BO₉单晶
Fig. 7 Photograph of the Al₅BO₉ crystal prepared from LaF₃-B₂O₃ melt



(a) K₂CO₃+3MoO₃ (b) B₂O₃

图 8 采用两种助熔剂得到的 Al₁₈B₄O₃₃单晶 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of Al₁₈B₄O₃₃ by flux methods

HUANG 等人^[37]利用 NH₄Al(OH)₂CO₃ (AACH) 热分解产生活性 Al₂O₃,使用 AACH 和 H₃BO₃作为起始材料,按 2.5:1 的摩尔比混合研磨并在 100 °C 加热,得到的粉末再和 K₂SO₄混合研磨,在 1 100 °C 煅烧 2.5~4 h,成功合成了 Al₁₈B₄O₃₃纳米线,如图 9 所示。

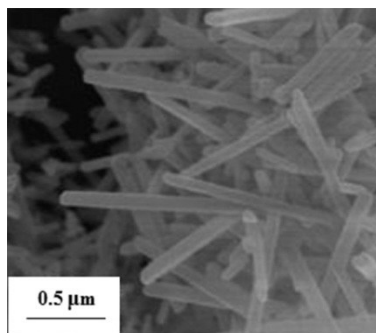
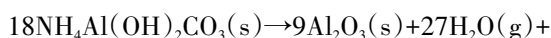
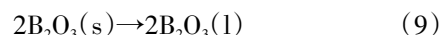
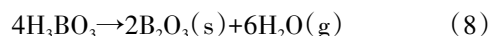
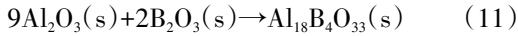
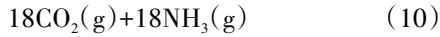


图 9 熔盐法合成的 Al₁₈B₄O₃₃纳米线 SEM 照片

Fig. 9 SEM image of Al₁₈B₄O₃₃ nanowires prepared by molten salt methods

与 WANG 等人^[39]合成 Al₁₈B₄O₃₃纳米线相比,该方法得到 B/Al 摩尔比显著降低,制备的纳米线长度随 H₃BO₃与 AACH 摩尔比降低而增加。反应方程式为:

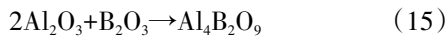
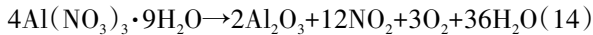
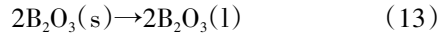
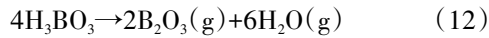




2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是用活性高的化合物作前驱体,液相条件下将反应物均匀混合,通过水解、缩合反应,形成稳定的透明溶胶体系。使用该方法制备 Al-B-O 体系材料,反应物可以在分子水平均匀混合,所需的合成温度相对较低,缺点是反应时间较长、成本较高,过程变量较多影响产物性能。

GRIESSER 等人^[40]研究了 2:1 莫来石与 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 之间的硼莫来石,以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 为原料,加入乙醇后加热至 60、150 和 350 °C 各保温 5 h 后将所得凝胶干燥并在 950 °C 保温 5 h,得到 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$; 相同步骤 1 300 °C 保温 5 h 得到 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 。反应方程式如下:



FISCHER 等人^[38]使用摩尔比为 1: 2 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 为原料,在质量分数为 10% 的甘油还原剂中加热至 200 °C 保温 30 min,加热至 300 °C 保温 2 h,加热至 950 °C 保温 5 h,得到 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 粉末。

MAZZA 等人^[25]将摩尔比为 1: 1 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 与质量分数为 5% 的甘油一同分散于水中,并分别在 150 °C 和 400 °C 加热脱氮后得到无定型产物,最后分别在 900 °C 和 1 100 °C 保温 24 h,得到 Al_3BO_9 和 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 。

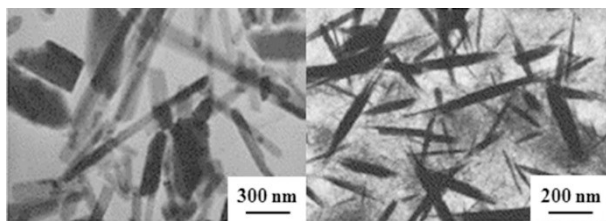


图 10 溶胶-凝胶法合成硼莫来石纳米线的 TEM 照片

Fig. 10 TEM images of boron-mullite nanowires synthesized by sol-gel method

WANG 等人^[39]将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3BO_3 以 1: 1~3: 1 的摩尔比放入柠檬酸并在 150 °C 下保温 10 h 得到反应物凝胶,将凝胶在 1 050 °C 退火 4 h 合成 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 纳米线。他们还以 1: 6 的摩尔比制备得到反应物凝胶并在 750 °C 退火 4 h 得到 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, 如图 10 所示。使用该方法可制备直径均匀的纳米线,同时可通过控制反应物的摩尔比来控制纳米线直径范围。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

和 H_3BO_3 摩尔比越大,纳米线平均直径越大。

2.4 热分解法

热分解法操作简单,成本较低,容易控制,晶粒分散均匀。 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 可以通过将部分 Cr 取代的 $\text{HAl}_3\text{B}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_4$ (PKU-1) 在 770 °C 空气气氛中分解 24 h 获得^[26]。如图 11 所示,制得 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 为针状形貌,但不是单晶。该方法得到的产物纯度高,但所需温度也较高。

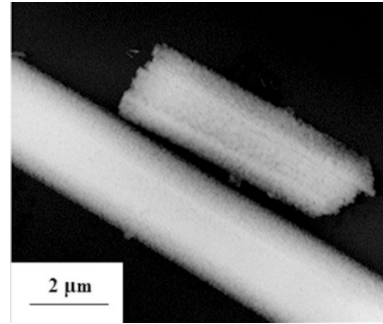
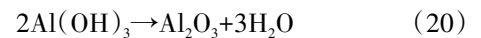
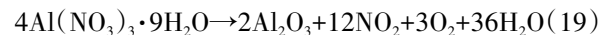
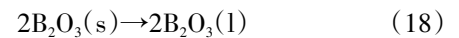
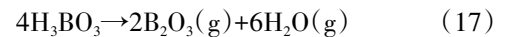


图 11 热分解法合成 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 的 SEM 照片

Fig. 11 SEM image of $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ synthesized by the thermal decomposition process

2.5 水热法

水热法指以水作溶剂在高温高压条件下进行的反应。BITHER^[41]在高压水热条件下合成了 AlBO_3 单晶。反应物为 Al/B 摩尔比在 1: 1. 25~1: 2 范围内的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ 混合物,将其在密封的铂/金胶囊中施加 1~6. 5 GPa 压力, 800~1 200 °C 保温 4~6 h 得到 AlBO_3 单晶。该方法制备的单晶纯度高、分散性好,但对装置要求高,重现性差且难以实现大量制备。反应方程式如下:



3 Al-B-O 陶瓷的性能

目前关于 Al-B-O 陶瓷的研究主要集中在合成制备和结构研究上,其中研究较为全面的材料是 Al_3BO_9 。本文将以 Al_3BO_9 为代表介绍 Al-B-O 陶瓷的性能研究进展。

3.1 电性能

图 12 所示为 Al_3BO_9 沿布里渊区高对称方向的能带结构和吸收谱^[43]。结果显示 Al_3BO_9 是一种直接带隙高达 6. 6 eV 的绝缘体,其宽带隙预示着良好的透波性。进一步对吸收谱的计算表明 Al_3BO_9 吸收波长范围集中在 77. 7~253. 6 nm 的紫外波段,可完全透过无线电波,有望作为高温透波材料在运载火箭、导弹

及返回式卫星等飞行器的无线电系统中得到应用。

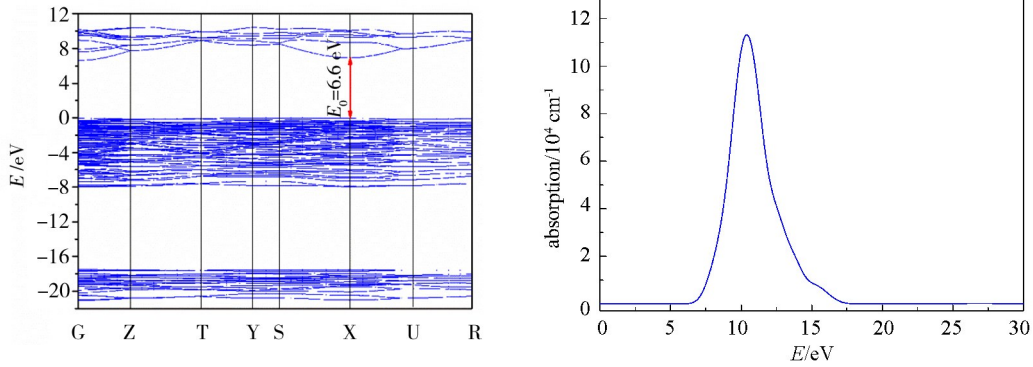


图12 Al₅BO₉能带结构与吸收谱

Fig. 12 Band structure and absorption spectrum of Al₅BO₉

在实验方面,多孔Al₅BO₉的介电常数与介电损耗如表6所示^[43]。Al₅BO₉在常温下具有低的介电常数($\epsilon < 10$)和损耗角正切值($\tan\delta_\epsilon < 10^{-2}$),在高达1 000 °C的温度下, ϵ 仍在3.0~3.2的低数值范围内稳定, $\tan\delta_\epsilon$ 也稳定在0.002~0.007。随着温度和频率的升高,多孔Al₅BO₉的 ϵ 升高, $\tan\delta_\epsilon$ 降低。对介电常数的实验探究进一步表明Al₅BO₉在高温透波材料领域有很好的应用前景。AlBO₃、Al₃BO₆和Al₄B₆O₁₅的能带结构如图13所示^[19]。三种材料分别具有7.9、6.8和

7.6 eV的宽带隙,均为绝缘体。

表6 室温下多孔Al₅BO₉介电常数与介电损耗¹⁾

Tab. 6 Dielectric constant and dielectric loss tangent of porous Al₅BO₉ at RT

| f/GHz | ϵ | $\tan\delta_\epsilon$ |
|----------------|------------|-----------------------|
| 10.8 | 3.15 | 0.0033 |
| 15.8 | 3.13 | 0.0036 |
| 19.4 | 3.13 | 0.0035 |

注:1)多孔Al₅BO₉样品密度为1.57 g/cm³。

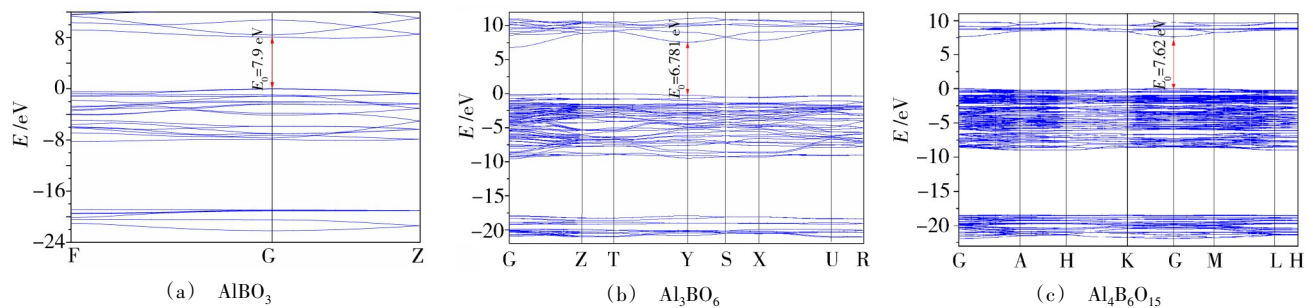


图13 三种Al-B-O体系材料能带结构

Fig. 13 Band structure of Al-B-O system materials

3.2 力学性能

ZHOU 等人^[17]使用第一性原理计算了Al₅BO₉的二阶弹性常量 c_{ij} 、各向异性弹性模量 E_x 、 E_y 和 E_z 、体模量 B 、剪切模量 G 、弹性模量 E 、泊松比 ν 、浦西比和显微硬度 H_V 。如表7所示,Al₅BO₉具有较低的 c_{44} 、 c_{55} 和 c_{66} 值,表明Al₅BO₉具有较低的抗剪切变形能力。其弹性模量(200 GPa)、体积模量(157 GPa)和剪切模量(78 GPa)均低于3Al₂O₃·2SiO₂莫来石^[44],预测的显微硬度为8.3 GPa。

表7 Al₅BO₉的相关力学性能

Tab. 7 Mechanical properties of Al₅BO₉ GPa

| c_{11} | c_{22} | c_{33} | c_{44} | c_{55} | c_{66} | c_{12} | c_{13} | c_{23} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 311 | 219 | 244 | 81 | 92 | 75 | 93 | 118 | 118 |
| E_x | E_y | E_z | B | G | E | ν | G/B | HV |
| 245 | 161 | 167 | 157 | 78 | 200 | 0.29 | 0.50 | 8.3 |

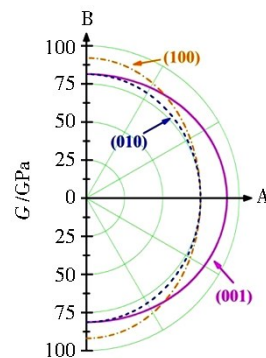


图14 Al₅BO₉在(100)、(010)和(001)平面上的剪切模量

Fig. 14 Shear modulus of Al₅BO₉ on (100), (010), and (001) planes

Al₅BO₉具有低浦西比(0.497),是一种抗损伤陶瓷,并在(100)和(001)平面上具有强剪切各向异性,见图14。

Al₁₈B₄O₃₃ 纳米线具有高拉伸强度、高弹性模量和优异的耐腐蚀性和化学稳定性,作为一维陶瓷材料被广泛用于增强铝合金等复合材料,提高其弹性模量、强度和抗蠕变性,从而获得高的力学性能^[29,45]。Al₁₈B₄O₃₃ 晶须性能优良、成本较低,在制备工艺和性能研究等方面都较为成熟,有一定规模的市场应用。

AlBO₃、Al₃BO₆和Al₄B₆O₁₅的相关力学性能如表8、

表8 AlBO₃、Al₃BO₆和Al₄B₆O₁₅的二阶弹性常量、各向异性弹性模量

Tab. 8 Second-order elastic constants and anisotropic Young's modulus of AlBO₃, Al₃BO₆ and Al₄B₆O₁₅

| Compound | Second-order elastic constants /GPa | | | | | | | | | Anisotropic Young's modulus of single crystal/GPa | | |
|--|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|----------------|----------------|
| | c ₁₁ | c ₂₂ | c ₃₃ | c ₄₄ | c ₅₅ | c ₆₆ | c ₁₂ | c ₁₃ | c ₂₃ | E _x | E _y | E _z |
| AlBO ₃ | 523 | 523 | 340 | 114 | 114 | 186 | 151 | 97 | 97 | 457 | 457 | 311 |
| Al ₄ B ₆ O ₁₅ | 157 | 157 | 375 | 89 | 89 | 54 | 50 | 69 | 69 | 131 | 131 | 329 |
| Al ₃ BO ₆ | 424 | 415 | 476 | 142 | 132 | 128 | 151 | 137 | 116 | 364 | 357 | 426 |

表9 AlBO₃、Al₃BO₆和Al₄B₆O₁₅的模量、泊松比、浦西比和显微硬度

Tab. 9 Elastic moduli, Poisson's ratio, Pugh's ratio and microhardness of AlBO₃, Al₃BO₆ and Al₄B₆O₁₅

| Compound | Elastic modulus/GPa | | | Poisson's ratio ν | Pugh's ratio G/B | Microhardness HV /GPa |
|--|---------------------|-----|-----|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| | B | G | E | | | |
| AlBO ₃ | 224 | 146 | 361 | 0.232 | 0.652 | 19.437 |
| Al ₄ B ₆ O ₁₅ | 109 | 74 | 181 | 0.223 | 0.679 | 12.8 |
| Al ₃ BO ₆ | 228 | 143 | 355 | 0.240 | 0.627 | 18.128 |

3.3 高压相稳定性

GATTA 等人^[46-47]研究发现 Al₃BO₆ 至少在高达 7.4 GPa 压力下可维持弹性状态的稳定性,且在 21.7 GPa 高压下未发生相变,说明 Al₃BO₆ 在高压下具有较好的相稳定性,其等温体模量为 164 GPa,与莫来石较为接近。Al₃BO₆ 具有的莫来石型晶体结构导致了较高的弹性各向异性,沿着边缘共棱八面体单链方向刚性更大。实验测得各向异性压缩系数分别为 $\beta_a=1.4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_b=3.4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c=1.7 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, 压缩系数比为 $\beta(a) : \beta(b) : \beta(c) = 1 : 2.0 : 1.4$, 说明该结构沿着 (100) 面可压缩。FISCH 等人^[48]测得 Al₃BO₆ 热弹性各向异性比为 $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c = 1 : 2.47 : 1.85$ 。GATTA 将弹性参数与 FISCH 等人得到的热力学数据结合得到了 Al₃BO₆ 的 P-T-V 状态方程 (在一级近似时有效):

$$V_{(P,T)} \sim V_{(P_0,T_0)} [1 - \beta \Delta P + \alpha \Delta T] = V_{(P_0,T_0)} [1 - 0.0061(4) \Delta P + 1.36(2) \times 10^{-5} \Delta T] \quad (22)$$

对于其他 Al-B-O 体系中的硼莫来石,虽然没有直接的实验数据,但晶体结构中的八面体链很可能使其具有较明显的各向异性。

3.4 导热性能

热导率与温度的关系可以用 SLACK 模型

表示^[19,43]。其中,AlBO₃ 具有较高的二阶弹性常量、弹性模量、浦西比和硬度,说明 AlBO₃ 是一种高硬度的脆性材料。Al₃BO₆ 同样具有较高的二阶弹性常量、弹性模量、浦西比和硬度,其力学性能与热导率介于 Al₅BO₉ 和 AlBO₃ 之间。Al₄B₆O₁₅ 与 Al₅BO₉ 力学参数最为接近,具有较低的二阶弹性常量和剪切模量。其浦西比为 0.679,显微硬度为 12.8 GPa,略高于 Al₅BO₉。

表示^[49]:

$$\kappa_L = A \frac{\bar{M} \Theta^3 \delta}{\gamma^2 n^{\frac{2}{3}} T} \quad (23)$$

式中,热导率 κ 与分子平均质量 \bar{M} 、德拜温度 Θ 和平均原子距离 δ 成正比,与 GRÜNEISEN 常数 γ 、原子数 n 和温度 T 成反比。 γ 可以近似的用下式得到^[50]:

$$\gamma = \frac{9(v_l - \frac{4}{3}v_s^2)}{2(v_l^2 - 2v_s^2)} = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \nu}{2 - 3\nu} \right) \quad (24)$$

式中, ν 为泊松比。原子质量越大,或结构越混乱,则 γ 越大, κ 也就越低。根据德拜理论,热导率还可表示为与声速的关系:

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v v_m l \quad (25)$$

式中, c_v 为比热容, v_m 为平均声速, l 为平均自由程。平均声速 v_m 可由横波声速 v_s 和纵波声速 v_l 得到^[51]:

$$v = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (26)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{d}} \quad (27)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4G}{3}}{d}} \quad (28)$$

由于纵波声速 v_l 对声速贡献较小,横波声速 v_s 与平均声速近似相等。可以看出,剪切模量越低,横波声速越低,则平均声速就越低,理论热导率也越低。综合上述描述,可以利用堆积结构和剪切模量对 Al-B-O 体系材料的热导率进行理论研究。对多数该体系化合物而言,其结构较为疏松,密度和剪切模量较低,可能具有低热导率,在轻质隔热领域有广泛的应用前景。图 15 描述了 Al_3BO_9 、 AlBO_3 、 Al_3BO_6 和 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 热导率与温度关系^[19]。对 Al_3BO_9 而言,热导率随温度变化符合关系式 $\kappa=2404.78/T$,并在 1 700 K 附近达到其理论最低热导率 1.42 W/(m·K)。此时声子平均自由程近似于平均原子距离,热导率不再随温度变化。同理, AlBO_3 最低热导率为 2.45 W/(m·K),结合 SLACK 模型,热导率

随温度变化满足关系式 $\kappa=7526.47/T$,直到 3 000 K 时才达到最低热导率。室温下 AlBO_3 热导率约有 25.3 W/(m·K),说明与多数 Al-B-O 体系材料不同, AlBO_3 具有较高的热导率。考虑到 AlBO_3 还具有优良的力学性能与热稳定性,在作为电子器件的陶瓷基片具有很好的应用前景。 Al_3BO_6 最低热导率为 2.30 W/(m·K),结合 SLACK 模型,热导率随温度变化满足关系式 $\kappa=4911.35/T$,在 2 100 K 时达到其最低热导率。 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 最低热导率为 1.71 W/(m·K),结合 SLACK 模型,热导率随温度变化满足关系式 $\kappa=2447.45/T$,在 1 450 K 时达到最低热导率。表 10 总结了 Al_3BO_9 、 AlBO_3 、 Al_3BO_6 和 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 的声速、德拜温度、GRÜNEISEN 常数及最低热导率^[19,43]。

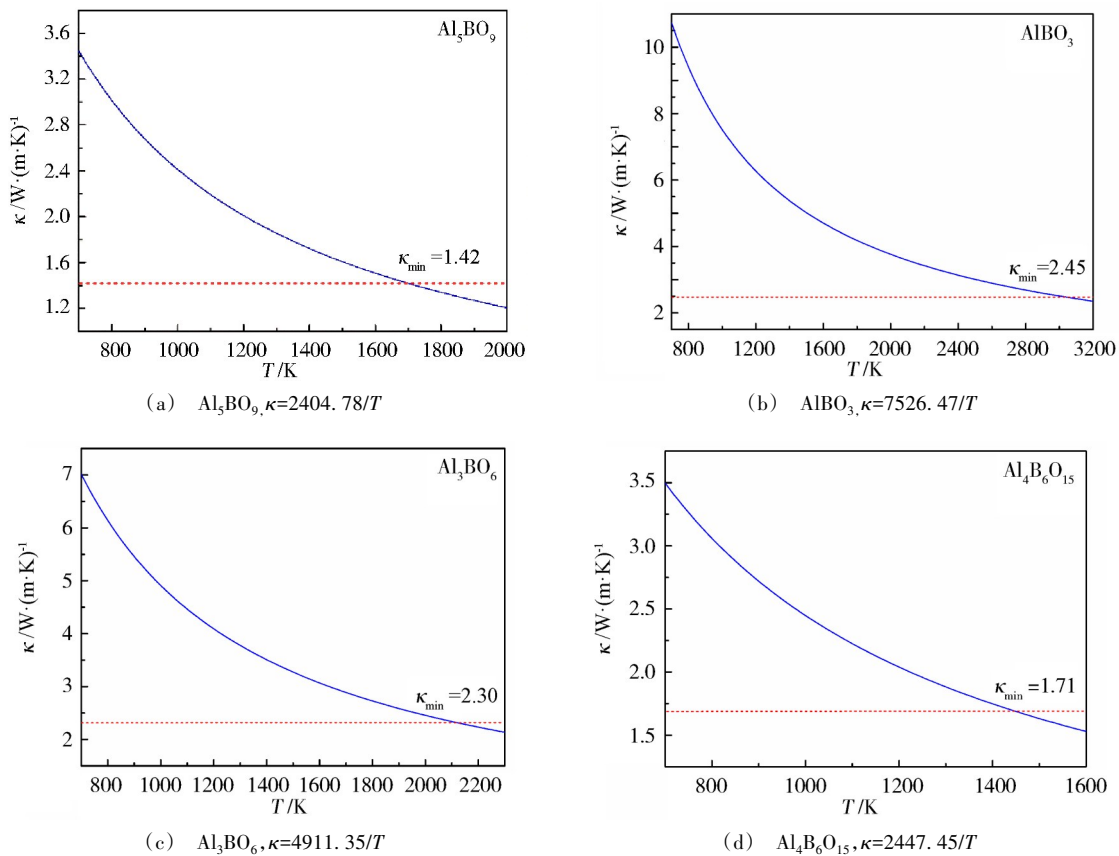


图 15 Al-B-O 体系材料由 SLACK 模型估算的热导率与温度的关系

Fig. 15 Temperature dependent thermal conductivity of Al-B-O system materials estimated from SLACK's model

表 10 Al_3BO_9 、 AlBO_3 、 Al_3BO_6 和 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 的声速、德拜温度、Grüneisen 常数及最低热导率

Tab. 10 Sound velocities, Debye temperature, Grüneisen parameter and minimum thermal conductivity of Al_3BO_9 , AlBO_3 , Al_3BO_6 and $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$

| Compound | Sound velocities/km·s ⁻¹ | | | Debye temperature Θ_D/K | Grüneisen parameter γ | Minimum thermal conductivity /W·(m·K) ⁻¹ |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| | v_l | v_s | v_m | | | |
| Al_3BO_9 | 8.55 | 4.58 | 5.11 | 777 | 1.77 | 1.42 |
| AlBO_3 | 10.78 | 6.37 | 7.06 | 1055 | 1.42 | 2.45 |
| Al_3BO_6 | 10.54 | 6.16 | 6.83 | 1006 | 1.46 | 2.30 |
| $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ | 8.63 | 5.15 | 5.70 | 793 | 1.38 | 1.71 |

Al_3BO_9 具有较高的GRÜNEISEN常数 γ 和德拜温度 Θ_D ,热稳定性良好。同理, AlBO_3 、 Al_3BO_6 和 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 均具有较高的 Θ_D ,说明Al-B-O体系材料普遍具有较好的热稳定性。

3.5 热膨胀性能

目前对Al-B-O陶瓷热学性能的实验报道较少,但含Si的硼莫来石热膨胀性能研究对该体系有一定的参考价值。对莫来石晶型结构而言,其热胀系数较低且具有明显的各向异性,与组成和温度均有关系。莫来石各方向线胀系数与其中 Al_2O_3 含量关系如图16所示^[23],随着 Al_2O_3 含量的增加, α_{11} 和 α_{33} 均增加,而 α_{22} 则有所降低,其中 α_{11} 值始终最小。

LÜHRS等人^[15]研究了不同硼含量的硼莫来石从300~1000℃的热胀系数。实验结果表明热膨胀在晶体 b 轴方向上最大,其次是 c 轴,在 a 轴上最小。随着含硼量的减少,热胀系数增加。与未掺杂的莫来石相比,含有13.6 mol% B_2O_3 的硼莫来石热胀系数降低约15%,其原因可能是B取代Si产生较强的B-O键。因此,由B完全取代Si的Al-B-O体系硼莫来石有望具有更小的热胀系数。

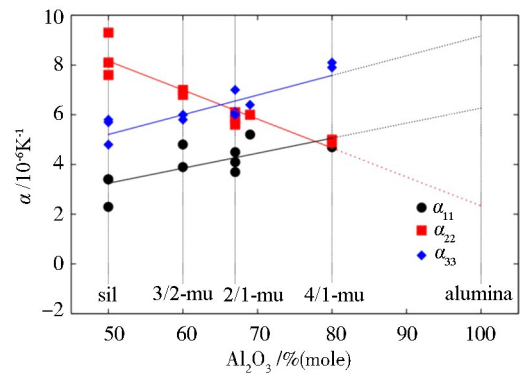


图16 莫来石各方向线胀系数与 Al_2O_3 含量的关系
Fig. 16 Linear thermal expansion coefficients versus Al_2O_3 content for mullite

硼莫来石在不同温度下的热胀系数如表11所示^[15,52-55],可以看出其平均线胀系数为 $(4.9\sim 7.5)\times 10^{-6}/\text{K}$,线胀系数较小且 α_{11} 值最小。这是因为随着温度增加,八面体中Al原子的热运动增加,八面体链的膨胀将连接的四面体拉向八面体链,对(001)面内的热膨胀产生负面贡献,最终沿 c 轴延伸的八面体和四面体之间的横向相互作用导致了较小的热胀系数^[26]。

表11 硅线石、莫来石与硼莫来石线胀系数

Tab. 11 Linear thermal expansion coefficients of sillimanite, mullites and B-mullites

| 化合物 | 组成 | 方法 | 温度范围 /°C | $\alpha/10^{-6}\text{K}^{-1}$ | | | | |
|--|-----------------------------|--------|-------------|-------------------------------|---------------|---------------|------------|------|
| | | | | α_{11} | α_{22} | α_{33} | α_v | |
| 硅线石 | | XRD | 300~900 | 2.3 | 7.6 | 4.8 | 14.7 | |
| | $x=0.24$ | XRD | 300~900 | 3.9 | 7.0 | 5.8 | 16.7 | |
| | $x=0.25$ | XRD/ND | 300~1000 | 4.1 | 6.0 | 5.7 | 15.8 | |
| | $x=0.38$ | XRD | 300~900 | 4.1 | 5.6 | 6.1 | 15.8 | |
| | $x=0.38$ | DIL | 300~1000 | 4.5 | 6.1 | 7.0 | 17.6 | |
| 莫来石 | $x=0.25$ | ND | 1000~1600 | 6.8 | 9.3 | 6.3 | 22.4 | |
| | $x=0.38$ | DIL | 1000~1400 | 6.2 | 7.3 | 6.9 | 20.4 | |
| $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ | 0 | | | 4.8 | 6.8 | 6.0 | 17.6 | |
| | mole B_2O_3 | 1.0 | | 4.7 | 6.0 | 5.7 | 16.4 | |
| | % | 6.4 | XRD | 300~1000 | 4.5 | 5.8 | 5.3 | 15.6 |
| | | 13.6 | | | 4.6 | 5.3 | 5.0 | 14.9 |

3.6 高温热稳定性

作为在热密封领域前景良好的材料体系,Al-B-O陶瓷普遍具有高熔点、低热导率的特征。其中, $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 直到800℃时依然保持稳定,并在900℃时转变为 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ^[26]。图4所示的 B_2O_3 - Al_2O_3 二元相图显示 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 作为低温稳定相可在高温下转化为 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$,该过程伴随着 B_2O_3 的挥发^[29]。 Al_3BO_9 在1400℃下仅有轻微的质量损失^[56],具有较好的热稳定性。LÜHRS等人^[15]还通过长时间加热硼莫来石样品研究了其热稳定性。结

果显示在1400℃下,硼莫来石直到90h后才发生完全分解,具有较好的高温热稳定性。

3.7 光学性能

目前Al-B-O陶瓷尚无光学方面的应用,但 Al_3BO_9 的非中心对称结构使其在该方向有一定的应用前景。 AlO_4 多面体中的O阴离子使材料具有二次谐波产生(Second Harmonic Generation, SHG)效应^[36],可能表现出良好的非线性光学、压电等光电性能,其光学性质依赖于入射光强度,作为一种潜在的

倍频材料可以实现光频率转换和光信息处理,为新型无机材料的设计提供了思路。

4 应用与展望

Al-B-O 体系包括硼莫来石 Al_5BO_9 、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 以及不具有莫来石晶型结构的 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 和 AlBO_3 等化合物。其中, Al_5BO_9 可通过固相反应、熔盐法和溶胶-凝胶法制备,具有 2.94 g/cm^3 的低密度和 6.6 eV 的宽带隙,同时具有低抗剪切变形能力、低硬度和低泊西比,是一种耐损伤陶瓷。 Al_5BO_9 热导率随温度变化符合关系式 $\kappa=2404.78/T$,并在 1700 K 附近达到理论最低热导率 $1.42 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,且在 1670 K 下仅有轻微的质量损失。 Al_5BO_9 具有的低热导率、低密度、良好的绝缘性和热稳定性使其在高超声速飞行器的热密封领域有很好的应用前景,有望在栅片式热密封结构中得到应用。同时,低的理论密度为其作为中子吸收剂和催化转换器基板提供了可能性。而材料的宽带隙也预示着良好的透波性,多孔 Al_5BO_9 具有低介电常数 ($\epsilon < 10$) 和损耗角正切值 ($\tan\delta_e < 10^{-2}$),可能作为高温透波材料在运载火箭、导弹及返回式卫星等飞行器的无线电系统中得到应用。

$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 被证明具有更准确的组成 Al_5BO_9 ,其精确化学式为 $\text{Al}_{5-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_9$, $x < 0.038(6)$,产物以单晶和纳米线为主,作为增强组元被广泛用于增强铝合金等复合材料,已有规范成熟的市场应用。

$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 是 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 的低温稳定相,可通过固相反应和溶胶-凝胶法制备,其单晶纳米线产物在工业上有一定规模的应用,可用于生产 $\text{AlOOH}^{[57]}$ 和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 纳米线。

$\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (PKU-5) 可通过固相反应和热分解法得到,其中硼酸盐基团构成了一维的十元环通道,可用于构建各种三维多孔八面体框架, $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 具有 7.6 eV 的宽带隙,较低的二阶弹性常量和剪切模量。其泊西比为 0.679 ,显微硬度为 12.8 GPa ,热导率随温度变化满足关系式 $\kappa=2447.45/T$,在 1450 K 时达到最低热导率 $1.71 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。 $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 独特的一维孔道结构使其在催化、吸附和离子交换方面都有一定的应用前景。

AlBO_3 具有 7.9 eV 的宽带隙,与多数 Al-B-O 体系材料不同, AlBO_3 具有较高的二阶弹性常量、弹性模量、泊西比和硬度,是一种高硬度的脆性材料。 AlBO_3 热导率随温度变化满足关系式 $\kappa=7526.47/T$,直到 3000 K 时才达到最低热导率 $2.45 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,室温下 AlBO_3 热导率约有 $25.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。理论计算得到的高热导率、低热膨胀、良好的绝缘性能和低成本使其在电子器件中继散热陶瓷基片有很好的应用前

景。由于目前使用的 Al_2O_3 陶瓷基片热导率偏低, BeO 陶瓷有一定的毒性, AlN 陶瓷力学性能较差, AlBO_3 有望在该领域替代现有材料。

总体而言,Al-B-O 体系材料具有低密度、宽带隙、高熔点等优良的物理化学性能,在以航天航空为代表的诸多领域有广阔的应用前景,在目前的理论研究和合成制备基础上,相关的性能研究和实际应用有待进一步的探索。

参考文献

- [1] 郭适俊. 临近空间飞行器动力系统发展趋势分析[J]. 科技传播,2018,10(24):122-123.
- [2] GUO S. Analysis of development trend of adjacent spacecraft power system[J]. Public Communication of Science & Technology,2018,10(24):122-123.
- [3] 廖孟豪. 2018年度国外高超声速飞行器发展动向[J/OL]. 飞航导弹,2019:1-7.
- [4] LIAO M. Development trend of foreign hypersonic vehicles in 2018[J/OL]. Aerodynamic Missile Journal,2019:1-7.
- [5] 李智斌,黄宛宁,张钊. 2018年临近空间科学热点回眸[J]. 科技导报,2019(1):44-51.
- [6] LI Z, HUANG W, ZHANG Z. Summary of the hot spots of near space vehicles in 2018[J]. Science & Technology Review,2019(1):44-51.
- [7] HUETER U. NASA's next generation launch technology program-strategy and plans [C]//54th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law,2003:V. 5. 01.
- [8] 张友华,陈连忠,等. 高超飞行器尖前缘材料发展及相关气动热试验[J]. 宇航材料工艺,2012,42(5):1-4.
- [9] ZHANG Y, CHEN L. Development and Aero-heating tests of sharp leading edge in hypersonic vehicles [J]. Aerospace Materials & Technology,2012,42(5):1-4.
- [10] The Defense Advanced Research Projects Agency [DB/OL]. <https://www.darpa.mil/about-us/image-gallery? ppl=viewall>.
- [11] MATTIS J. Summary of the 2018 national defense strategy of the United States of America [R]. Department of Defense Washington United States,2018.
- [12] SAYLER K M. Hypersonic weapons: background and issues for congress[M]. Congressional Research Service,2019.
- [13] 黄骞生. 高超声速与空天飞行器技术前景研究[J]. 科技资讯,2017,15(31):76-77+79.
- [14] HUANG Q. Research on the technology prospect of hypersonic and aerospace vehicles [J]. Science & Technology Information,2017,15(31):76-77+79.
- [15] 唐克,冯宝龙,谢保军,等. 临近空间飞行器开发利用现状与发展趋势[J]. 飞航导弹,2012(11):44-48.
- [16] TANG K, FENG B, XIE B, et al. Development and utilization status of adjacent spacecraft [J]. Aerodynamic Missile Journal,2012(11):44-48.
- [17] 靳旭红,黄飞,程晓丽,等. 稀薄流区高超声速飞行宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2020年 第1期

器表面缝隙流动结构及气动热环境的分子模拟[J]. 航空动力学报, 2019, 34(1): 201-209.

JIN X, HUANG F, CHENG X, et al. Monte carlo simulation for the flow-field structure and aerodynamic heating due to cavities on hypersonic vehicle surfaces in the rarefied flow regime [J]. Journal of Aerospace Power, 2019, 34(1): 201-209.

[12] 西印. 航天飞机的热密封件破裂[J]. 国外导弹与航天运载器, 1992(2): 56.

XI Y. Rupture of the space shuttle heat seal [J]. Missiles and Space Vehicles, 1992(2): 56.

[13] CLELAND J, IANNETTI F. Thermal Protection System of the Space Shuttle [R]. Research Triangle Inst Research Triangle Park NC, 1989.

[14] 李凡, 王树浩, 陈江涛, 等. 飞行器典型热密封结构[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(1): 20-25.

LI F, WANG S, CHEN H, et al. Typical high-temperature seal structure of reusable and hypersonic vehicles [J]. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(1): 20-25.

[15] LÜHRS H, FISCHER R X, SCHNEIDER H. Boron mullite: Formation and basic characterization [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(12): 4031-4042.

[16] GLASS D, DIRLING R, CROOP H, et al. Materials development for hypersonic flight vehicles [C]//14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2006: 8122.

[17] ZHOU Y, XIANG H. Al_5BO_9 : A Wide band gap, damage-tolerant, and thermal insulating lightweight material for high-temperature applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8): 2742-2751.

[18] SCHNEIDER H, FISCHER R X, SCHREUER J. Mullite: crystal structure and related properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 2948-2967.

[19] 任忆箫, 周延春, 戴付志, 等. Al-B-O体系堆垛结构对材料热性能及力学性能的影响 [R]. 西安: 先进功能复合材料技术重点实验室, 2018.

REN Y, ZHOU Y, DAI F, et al. Effect of Al-B-O system structure on thermal and mechanical properties of materials [R]. Xi'an: Science and Technology of Advanced Functional Composite Laboratory, 2018.

[20] 卫晓辉, 孙加林, 李福桑, 等. 刚玉-莫来石材料高温断裂性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009(z2): 1269-1273.

WEI X, SUN J, LI F, et al. Hot rupture and deformation of corundum-mullite refractories [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009(z2): 1269-1273.

[21] DIETZEL A, SCHOLZE H. Untersuchungen im system $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ [J]. Glastechnische Berichte, 1955, 28(2): 47-52.

[22] WERDING G. Experimental studies on borosilicates and selected borates [J]. Rev. Mineral., 1996, 33: 117-163.

[23] FISCHER R X, SCHNEIDER H. Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review [J]. European Journal of Mineralogy, 2008, 20(5): 917-933.

[24] VEGAS A, CANO F H, GARCÍA-BLANCO S. 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2020年 第1期

Refinement of aluminium orthoborate [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1977, 33(11): 3607-3609.

[25] MAZZA D, VALLINO M, BUSCA G. Mullite-type structures in the systems $Al_2O_3-Me_2O$ (Me=Na, K) and $Al_2O_3-B_2O_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(7): 1929-1934.

[26] JU J, YANG T, LI G, et al. PKU-5: An aluminoborate with novel octahedral framework topology [J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10(16): 3901-3906.

[27] DIEHL R, BRANDT G. Refinement of the crystal structure of Fe_3BO_6 [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1975, 31(6): 1662-1665.

[28] Database Documentation [DB/OL]. [2019-2-11]. <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/>.

[29] ZHANG J, HUANG Y, LIN J, et al. From $Al_4B_2O_9$ nanowires to BN-coated $Al_{18}B_4O_{33}$ nanowires [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(27): 13060-13062.

[30] 井原将昌, 今井寛治, 福永二郎, 等. ホウアルミン酸, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ の結晶構造 [J]. 窯業協會誌, 1980, 88(1014): 77-84.

IHARA M, IMAI K, FUKUNAGA J, et al. Crystal Structure of Boroaluminate, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ [J]. Yogyo-Kyokai-Shi, 1980, 88(1014): 77-84.

[31] FISCH M, ARMBRUSTER T, RENTSCH D, et al. Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $Al_{18}B_4O_{33}$ and Al_5BO_9 : A stoichiometry puzzle [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(1): 70-80.

[32] LEHMANN H A, TESKE K. Über einige neue Borate des Aluminiums [J]. Z. Anorg. Allg. Chem., 1973, 400: 169-175.

[33] REYNAUD C. Synthèse, analyse thermique et micrographie de nouveaux borates d'aluminium [J]. Bull. Soc. Franç. Min. Crist, 1977, 100: 28-32.

[34] STACHOWIAK A, SCHREYER W. Synthesis, stability and breakdown products of the hydroxyl end member of jeremejevite in the system $Al_2O_3-B_2O_3-H_2O$ [J]. European Journal of Mineralogy, 1998: 875-888.

[35] GARSCHKE M, TILLMANN E, ALMEN H, et al. Incorporation of chromium into aluminium borate $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 (A_9B_2)$ [J]. European Journal of Mineralogy, 1981: 793-808.

[36] AN D, ZHANG M, LI D, et al. Linear and nonlinear optical properties of aluminum borate crystal Al_5BO_9 : experiment and calculation [J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(15): 2319-2326.

[37] HUANG Y, XIA Y, LONG Q, et al. Large-scale synthesis of aluminium borate nanowires by a simple molten salt method [J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2607-2610.

[38] FISCHER R X, KAHLBERG V, VOLL D, et al. Crystal structure of synthetic $Al_4B_2O_9$: A member of the mullite family closely related to boralsilite [J]. American Mineralogist, 2008, 93(5/6): 918-927.

[39] WANG J, SHA J, YANG Q, et al. Synthesis of

aluminium borate nanowires by sol-gel method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(9):1551-1557.

[40] GRIESSER K J, BERAN A, VOLL D, et al. Boron incorporation into mullite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2008, 92(3/4):309-320.

[41] BITHER T. Isotypic borates of aluminum rhodium and thallium of calcite type crystal structure: U. S. Patent 3,755,536 [P]. 1973-8-28.

[42] ABBAS-GHALEB R, GARBOWSKI E, KADDOURI A, et al. $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ aluminium borate: A new efficient support for palladium in the high temperature catalytic combustion of methane [J]. *Catalysis Today*, 2006, 117(4):514-517.

[43] REN Y, DAI F, XIANG H, ZHOU Y. Theoretical calculation, porous synthesis and characterization of boron-mullite Al_5BO_9 [R]. Kunming: The Chinese Ceramic Society, 2019.

[44] LEDBETTER H, KIM S, BALZAR D, et al. Elastic properties of mullite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(4):1025-1028.

[45] ZHU S J, IIZUKA T. Fabrication and mechanical behavior of Al matrix composites reinforced with porous ceramic of in situ grown whisker framework [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 354(1/2):306-314.

[46] GATTA G D, LOTTI P, MERLINI M, et al. High-pressure behavior and phase stability of Al_5BO_9 , a mullite-type ceramic material [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(8):2583-2592.

[47] GATTA G D, ROTIROTI N, FISCH M, et al. Stability at high pressure, elastic behavior and pressure-induced structural evolution of " Al_5BO_9 ", a mullite-type ceramic material [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2010, 37(4):227-236.

[48] FISCH M, ARMBRUSTER T. Thermal expansion of Aluminoborates [M]// *Minerals as Advanced Materials II*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011:255-268.

[49] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1973, 34(2):321-335.

[50] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, 24(7):909-917.

[51] SANDITOV B D, TSYDYPOV S B, SANDITOV D S. Relation between the Grüneisen constant and Poisson's ratio of vitreous systems [J]. *Acoustical Physics*, 2007, 53(5):594-597.

[52] WINTER J K, GHOSE S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs [J]. *American Mineralogist*, 1979, 64(5/6):573-586.

[53] SCHNEIDER H, EBERHARD E. Thermal expansion of mullite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(7):2073-2076.

[54] BRUNAUER G, FREY F, BOYSEN H, et al. High temperature thermal expansion of mullite: an in situ neutron diffraction study up to 1 600 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(14):2563-2567.

[55] SCHREUER J, HILDMANN B, SCHNEIDER H. Elastic properties of mullite single crystals up to 1 400 °C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(5):1624-1631.

[56] BORN M, HUANG K. *Dynamical theory of crystal lattices* [M]. Oxford University Press, London, 1954.

[57] WEI S, ZHANG J, Elsanousi A, et al. From $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ nanorods to AlOOH (boehmite) hierarchical nanoarchitectures [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(25):255605.