

# 碳化硼的制备及应用最新研究进展

李少博<sup>1</sup>, 董傲怡<sup>1</sup>, 郑新华<sup>1</sup>, 王基峰<sup>2</sup>, 苏 凯<sup>1</sup>, 杨浩田<sup>1</sup>,  
琚恭庆<sup>1</sup>, 张一飞<sup>2</sup>, 王晓艳<sup>2</sup>, 吴 迪<sup>2</sup>, 刘世凯<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

<sup>2</sup>郑州嵩山硼业科技有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2025年3月14日; 录用日期: 2025年4月7日; 发布日期: 2025年4月14日

## 摘 要

碳化硼(B<sub>4</sub>C)凭借其高硬度、低密度、优异中子吸收能力及化学惰性 etc 特性, 在核能工程、装甲防护系统、新能源器件等战略性领域展现出重要应用潜力。本文系统综述了碳化硼材料的制备技术及其跨领域应用研究进展: 重点探讨了粉体合成方法(碳热还原法、直接合成法、机械合金化法、自蔓延高温合成法及溶胶-凝胶法)与制品制备工艺(化学气相沉积、磁控溅射等关键技术)的机理特征与工艺优化路径; 同时基于材料性能-结构关联性, 深入阐释了其在防弹轻量化防护、核反应堆中子屏蔽、新能源储能系统及增材制造技术中的核心应用价值。最后, 针对当前规模化应用存在的关键瓶颈——包括高能耗生产瓶颈、杂质相控制难题、本征脆性导致的力学性能局限及精密加工技术缺陷, 前瞻性提出了绿色低碳制备技术、多尺度复合改性策略与增材制造技术相结合的协同创新体系, 为碳化硼材料的工程化发展提供理论指导。

## 关键词

碳化硼, 粉体, 制品, 制备技术, 应用进展

# Recent Advances in Boron Carbide: Synthesis and Applications

Shaobo Li<sup>1</sup>, Aoyi Dong<sup>1</sup>, Xinhua Zheng<sup>1</sup>, Jifeng Wang<sup>2</sup>,  
Kai Su<sup>1</sup>, Haotian Yang<sup>1</sup>, Gongqing Ju<sup>1</sup>, Yifei Zhang<sup>2</sup>,  
Xiaoyan Wang<sup>2</sup>, Di Wu<sup>2</sup>, Shikai Liu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>Zhengzhou Songshan Boron Industry Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

Received: Mar. 14<sup>th</sup>, 2025; accepted: Apr. 7<sup>th</sup>, 2025; published: Apr. 14<sup>th</sup>, 2025

\*通讯作者。

文章引用: 李少博, 董傲怡, 郑新华, 王基峰, 苏凯, 杨浩田, 琚恭庆, 张一飞, 王晓艳, 吴迪, 刘世凯. 碳化硼的制备及应用最新研究进展[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 186-195. DOI: 10.12677/amc.2025.132021

## Abstract

Boron carbide ( $B_4C$ ), characterized by its high hardness, low density, exceptional neutron absorption capacity, and chemical inertness, exhibits significant application potential in strategic fields such as nuclear engineering, armored protection systems, and advanced energy devices. This review provides a systematic analysis of the preparation technologies and cross-disciplinary application advancements of boron carbide materials. With particular emphasis on the mechanistic features and process optimization pathways, the synthesis methods for boron carbide powders (including carbothermal reduction, direct synthesis, mechanical alloying, self-propagating high-temperature synthesis, and sol-gel techniques) and fabrication processes for bulk products (such as chemical vapor deposition and magnetron sputtering) are comprehensively discussed. Furthermore, based on the intrinsic structure-property relationships, the core application values of boron carbide in lightweight ballistic protection, neutron shielding for nuclear reactors, energy storage systems, and additive manufacturing technologies are thoroughly elucidated. Finally, addressing critical bottlenecks in large-scale applications—including high energy consumption in production, impurity phase control challenges, intrinsic brittleness-induced mechanical limitations, and precision machining defects—a forward-looking synergistic innovation framework integrating green low-carbon preparation technologies, multiscale composite modification strategies, and additive manufacturing techniques is proposed, offering theoretical guidance for the engineering development of boron carbide materials.

## Keywords

Boron Carbide ( $B_4C$ ), Powder, Products, Preparation Technologies, Application Advances

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

碳化硼( $B_4C$ )作为一种典型的高性能陶瓷材料,因其独特的晶体结构和卓越的理化性能,在极端环境与高技术领域展现出不可替代的应用价值。其晶体结构由 12 个硼原子组成的二十面体( $B_{12}$ )与线性碳链(C-B-C)交替排列构成,形成类金刚石的三维网络结构。这种特殊的结构赋予碳化硼极高的硬度(莫氏硬度 9.5, 维氏硬度 30~40 GPa)、高熔点(约 2450℃)、优异的化学稳定性(耐酸、耐碱及抗高温氧化性)以及低密度(2.52 g/cm<sup>3</sup>)等特性。此外,碳化硼具有宽禁带半导体性质(2.1 eV),中子吸收截面高达 600 靶恩(硼-10 同位素贡献显著),兼具良好的热导率(30~42 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)和高温热电性能,使其在核工业、防弹装甲、高温电子器件等领域备受关注[1][2]。

近年来,随着材料设计与制备技术的突破,碳化硼的应用边界不断拓展。在传统领域,其作为防弹材料可有效抵御高速穿甲弹的冲击;在核反应堆中,碳化硼控制棒与屏蔽层可高效吸收中子,保障核设施安全。同时,碳化硼在新能源领域崭露头角,例如用于电池负极材料以提高循环稳定性,或作为光催化剂的载体增强反应效率。在电子器件领域,其宽禁带特性与抗辐射能力为高温功率半导体、核辐射探测器等提供了新思路[3]。然而,碳化硼的脆性高、烧结致密化困难、加工成本高昂等问题仍制约其大规模应用。如何通过复合改性、纳米结构调控或新型制备工艺(如放电等离子烧结、动态烧锻技术)优化其综合性能,成为当前研究的热点。

本文系统综述碳化硼的制备技术及其多领域应用进展,并探讨其未来发展方向,以期为高性能碳化硼材料的开发提供理论支撑与技术参考。

## 2. 碳化硼制备技术进展

### 2.1. 碳化硼粉体制备

#### 2.1.1. 碳热还原法

碳热还原法通常用硼酸或硼酐为原料,碳为还原剂,在电弧炉中进行高温还原反应。目前,该方法为工业生产碳化硼的主要方法,具有反应简单易行,成本较低等优点。制备  $B_4C$  粉体最常用此方法,其主要化学反应方程式:  $4H_3BO_3(s) + 7C \rightarrow B_4C(s) + 6CO(g) + 6H_2O(g)$ 。

李欣等[2]在热力学研究的基础上,提出了碳热还原制备碳化硼( $B_4C$ )的反应机理,并在不同温度下( $1550^{\circ}C \sim 1800^{\circ}C$ )通过还原实验进行验证。结果表明: $B_2O_2$ 是B-C-O体系中重要的气相组成之一,可直接参与 $B_4C$ 的形成;还原反应所制备的 $B_4C$ 存在不规则多面体和二维薄片状两种晶体形貌,且分别对应两种不同的 $B_4C$ 生成机理。于国强等[4]以工业用硼酸和炭黑为原料,在 $1700^{\circ}C \sim 1850^{\circ}C$ 、保温0.5~1 h煅烧合成能制得纯度较高的碳化硼粉末。其总碳含量为20.7%,接近理论值。中位径为 $32.56 \mu m$ ,经球磨粉碎后,其中位径可以达到 $2.42 \mu m$ 。

由于碳热还原法工艺制备碳化硼粉体的过程中,迅速的升温乃至高温会使硼酸迅速挥发,为确定合适的原料配比,避免原料的损失,董开朝等[5]以硼酸和石油焦为原料在感应炉中于 $1800^{\circ}C$ 合成碳化硼,研究了不同硼碳比( $n(B):n(C)$ )分别为0.65、0.68、0.71和0.74对碳热还原法制备碳化硼粉体的组成和显微结构的影响。陈滨等[6]以硼酸和石油焦为原料,确定了适宜的缓释脱水参数为:原料压制球团、脱水温度 $300^{\circ}C$ 、脱水时间40 min、升温速率 $5^{\circ}C/min$ 。此外,通过XRD和化学成分分析,原料经过缓释脱水过程可提高 $B_4C$ 纯度约9.01%,降低游离碳含量7.95%。由此可知,原料缓释脱水有利于维持原料配比平衡,从而提高碳热还原法的反应程度。Alizadeh等[7]选用活性炭和石油焦炭作为碳源,在 $1400^{\circ}C$ 下改变硼酸与活性炭的配比为3:3;硼酸与石油焦炭的比为3:5,可获得无游离碳的 $B_4C$ 粉末,温度的升高和保温时间的延长使 $B_4C$ 粉末的晶粒尺寸分布变窄,加入质量分数为1.5%的NaCl可以有效促进反应进行。

虽然碳热还原法广泛应用于 $B_4C$ 粉末的制备,但其能耗大,合成的粉末平均粒径大( $20 \sim 40 \mu m$ ),且杂质含量一般较高,可以直接用于磨料,而作为烧结 $B_4C$ 的原料还需要大量的破碎、提纯等处理工序,通过工艺智能化与设备创新,跨领域技术融合,寻找替代能源驱动,绿色化与低能耗工艺优化等手段,优化碳热还原法的工业化发展。

#### 2.1.2. 直接合成法

直接合成法是将碳粉与硼粉进行充分混合后,在 $1700^{\circ}C \sim 2100^{\circ}C$ 的真空或惰性气氛条件下进行反应来制备碳化硼,其反应式:  $4B + C \rightarrow B_4C$ 。

Yamadad等[8]以起始密度为14%的无定形硼粉和石墨粉末为原料,使用圆柱形冲击波技术将粉末混合物产生的蒸汽直接合成 $B_4C$ ,制备的 $B_4C$ 粒度小于 $1 \mu m$ ; Romos等[9]将机械合金化法(MA)用于直接合成法中,研磨过程在行星式球磨机中进行。研磨过程结束后,使用惰性气氛在 $1200^{\circ}C$ 下对粉末样品进行热处理4小时。通过X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)技术对研磨和热处理的B-10C和B-18C粉末进行了表征。结果表明,硼粉与碳粉的混合物在经过90 h的高能球磨之后,制备得到的 $B_4C$ 粉末粒度小于 $1 \mu m$ 。

直接合成法合成的碳化硼粉纯度高、B/C比易控制,反应机理简单。但该方法合成成本较高,反应条件苛刻,选择性差,副产物多,能耗高。可以通过寻找高效催化剂、替代能源等方法进行优化。

### 2.1.3. 机械合金化法

机械化学法是以氧化硼粉、镁粉和石墨粉为原料, 利用球磨机的转动或振动, 使较硬的球磨介质对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌, 在略高于室温的温度下诱导化学反应发生来制备碳化硼粉末。该方法的制备温度较低, 是一种很有前景的制备方法。

Deng 等[10]以机械化学法按  $B_2O_3:C:Mg$  质量比为 10:1:11 的比例制备  $B_4C$  粉, 所得粉末粒度尺寸为 100~200 nm。

目前, 机械合金化法制备碳化硼还处于实验阶段, 走向工业生产还需要做大量研究工作。在这个反应体系中, 由于增加了球磨的过程, 有可能在产物中带入金属杂质(如 Fe 等), 由于金属 Mg 进入反应体系, 因此在后续还需要对制备的产物经过进行纯化处理[11]。

### 2.1.4. 自蔓延高温合成法

自蔓延热还原法是利用碳黑(或焦炭)和硼酸(或硼酐)为原料, 以活泼的金属单质(通常是 Mg)为还原剂或者助熔剂, 金属单质的自蔓延燃烧反应产生的热量进行反应合成碳化硼, 其反应方程式:  $6Mg + C + 2B_2O_3 = 6MgO + B_4C$ 。

张化宇等[12]用自蔓延高温合成了  $MgO-B_4C$ , 研究了气压对  $B_2O_3-Mg-C$  体系产物组织的影响。研究发现, 不同气压下产物的晶粒尺寸与形貌不同。气压分别为 101.3 KPa 和 10.1 MPa 时, 产物  $B_4C$  的粒径相应为 0.4  $\mu m$  和 5  $\mu m$ 。石浩等[13]研究表明: 当镁粉粒径大于 96  $\mu m$  时, 反应无法启动并维持。随着镁粉粒径的减小, 浸出产物中的镁残留量从 0.38% 降至 0.29%; 但致使部分硼镁挥发, 浸出产物的 C/B 质量比从 0.52 升至 0.65; 制样压力的增大能够限制晶体生长空间, 从而削弱硼酸镁的晶须化过程, 浸出产物中的镁残留量从 0.18% 降至 0.08%; 当制样压力从 0 增至 30 MPa 时, 能够缩短原料颗粒间的间距, 在一定程度上促进还原反应的进行, 但同时也促进了硼镁的蒸发耗散, 而压力的进一步增加则能够在空间上限制硼镁的挥发, 提高原料利用率。浸出产物的 C/B 质量比在 30 MPa 时达到峰值 0.74, 并随着压力的进一步升高而下降至 0.66。李月星等[14]研究表明当硼酸: 镁粉: 葡萄糖 = 1:2.9:5.8, 吸放热比率 0.14, 反应启动温度 800 $^{\circ}C$ , 反应制备碳化硼纯度最高, 产物粒径为 400 nm 左右。Aghili 等[15]通过用工业  $B_2O_3$  为起始原材料合成  $B_4C$ , 再用合成  $B_4C$  来研究  $B_2O_3$  含量对  $B_4C$  自蔓延高温合成的影响, 得出以下结论: 在  $B_2O_3-Mg-C$  体系中, 使用自蔓延高温合成法合成  $B_4C$  的必要条件是  $B_2O_3:Mg:C$  的摩尔比为 2:6:1。

用此方法合成的  $B_4C$  粉纯度较高而且原始粉末粒度较细(0.1~4  $\mu m$ )。一般不需要再破碎处理, 是目前合成  $B_4C$  粉的较佳方法; 但同时也存在工艺控制困难, 产物致密度低, 反应物中残留的杂质  $MgO$  必须用附加工艺洗去, 且极难彻底去除, 相组成控制困难, 产品一致性和标准化不足, 如何进行工艺精准控制是目前面临的最大问题。

### 2.1.5. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是指无机物或金属醇盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理得到固体化合物的方法。该方法的优点在于原料的混合更加均匀, 反应温度低, 产物膨松, 制备的  $B_4C$  粉末粒径较小。

Avcioglu 等[16]提出了一种新的非催化溶胶 - 凝胶途径来合成纳米/微米碳化硼纤维, 通过在热分解阶段用硼酸晶体原位装饰前驱体表面, 控制碳化硼颗粒的生长动力学, 成功地形成了各向异性晶体而不是多面体等轴晶体。他们通过调整陶瓷前驱体的结构, 增加了碳化硼纤维形成的产率, 并减少了最终产品中的多面体等轴颗粒, 使用 12 小时的热分解前体获得含有至少 50% 碳化硼纤维的产品。Najafi 等[17]采用溶胶 - 凝胶法合成了  $B_4C$  纳米粉体, 通过分散剂和控制溶胶内的 pH 值来控制前体的纳米尺寸, 并系统评估溶胶 - 凝胶过程中的产物形成机制。DLS 分析表明溶胶内的前驱体颗粒小于 10 nm。对化学键的 FTIR 分析表明 BOC 键是在凝胶粉末内部形成的。DTA 分析表明  $B_4C$  粉末颗粒是在 1270 $^{\circ}C$  左右的温

度下形成的。表面研究表明,合成的  $B_4C$  颗粒的比表面积相当于  $154\text{ m}^2/\text{g}$ ,而且这些颗粒的表面是多孔的。此外,这些空腔的尺寸在中间范围内。结构图像显示颗粒小于  $30\text{ nm}$ 。这些颗粒形态取决于加热阶段的储存时间,因为随着合成时间的增加,生长机制发生变化,而颗粒形状的球形转变为晶须。

虽然溶胶-凝胶法可制备出超细  $B_4C$ ,但其存在工艺流程相对复杂,制备时间长,能耗大,设备要求高,大规模生产难以确保原料分散均匀以及成本高等问题,进一步降低合成温度,减少能耗,开发连续化生产设备,通过多学科交叉与复合创新进一步释放潜力。

## 2.2. 碳化硼涂层及薄膜制备

### 2.2.1. 化学气相沉积法

化学气相沉积法是基于发挥金属化合物蒸汽的化学反应制备超细粉的一种方法,实际上就是一个热化学气相反应和成核生长工程。步骤是以含有碳源及硼源的气体为原料,在激光辐照的条件下,混合气体之间发生反应生成  $B_4C$ 。

Choolakkal 等[18]使用化学气相沉积将碳化硼( $B_4C$ )薄膜作为保护涂层沉积在 CNT 膜上。电子显微镜显示  $B_4C$  薄膜均匀沉积在 CNT 上。拉曼光谱显示 G 和 D 带保留,在 RBM 带中具有显着的稳定性,而 XPS 测量显示  $sp^2$  杂化的 C-C 键和沉积的  $B_4C$  薄膜的额外肩部特征。这表明 CVD 工艺不会降解 CNT,而只是在其外表面增加了一层  $B_4C$ 。这种沉积过程还允许精确控制膜的孔径,从而有可能微调 CNT 膜的性能。李宝伟等[19]采用 CVD 工艺在 W 芯 SiC 纤维表面涂覆  $B_4C$  涂层,通过扫描电子显微镜和纤维强度拉伸测试,表明反应气体总流量影响着  $B_4C$  涂层反应的进度;反应气体配比则影响着  $B_4C$  涂层反应的快慢和最终产物。张红萍等[20]以  $CH_4$ 、 $BCl_3$ 、 $H_2$  为原料气,采用化学气相沉积法(常压 CVD)在碳纤维表面连续涂覆  $B_4C$ ,通过正交实验得到最佳涂覆条件:  $v_{H_2}/v_{BCl_3} = 3.5$ 、 $v_{BCl_3}/v_{CH_4} = 1.7$  气体总流速 =  $160\text{ mL/min}$ ,沉积温度  $1100^\circ\text{C}$ ,走丝速度  $5\text{ n/min}$ ,此时涂层纤维的氧化温度由未涂层时的  $350^\circ\text{C}$  提高到  $630^\circ\text{C}$ ,纤维的单丝强度由未涂层时的  $1.93\text{ GPa}$  提高到  $3.15\text{ GPa}$ 。Schmidt 等[21]以  $BCl_3$  与  $CH_4$  为气源,在  $1200^\circ\text{C}$  下通过等离子体增强 CVD(PECVD)在 SiC 基底上沉积出致密  $B_4C$  涂层,厚度均匀性达  $\pm 5\text{ nm}$ 。该方法适用于复杂形状基体的涂层制备,但设备成本较高。Arik 等[22]采用改进的反应氧化硼化学气相沉积(BOCVD)方法制备碳化硼涂层。对于涂层工艺,使用了管式炉系统。实验在流动的 Ar 气氛下在  $1100^\circ\text{C}$  ~  $1400^\circ\text{C}$  下进行长达 6 小时。通过研究发现  $B_4C$  涂层在  $30\sim 50\text{ nm}$  左右呈结节状。

化学气相沉积法在制备碳化硼涂层、碳化硼薄膜更具优势。使用该方法制得的碳化硼具有纯度高、均匀性好等优点,但其制备成本高,对环境要求高以及大规模生产效率低等问题限制了其工业化发展。通过技术融合与工艺创新,简化流程,降低成本、能耗,探寻绿色发展道路,化学气相沉积法会有更广阔的前景。

### 2.2.2. 磁控溅射法

直流磁控溅射法凭借着成膜速率高、粘附性好、可大面积生产等优点,是目前制备高质量  $B_4C$  薄膜的主要方法。

韩增虎等[23]通过磁控溅射方法在不同基片温度下制备了  $B_4C$  薄膜,结果表明:室温下制备的  $B_4C$  薄膜具有很高的硬度( $42.5\text{ GPa}$ )和杨氏模量( $300\text{ GPa}$ ),薄膜呈现非晶或纳米晶特征。随基片温度的提高,薄膜略有晶化,硬度与杨氏模量相应增加到  $50.4\text{ GPa}$  和  $420\text{ GPa}$ 。冯秦旭[24]在电镀铜基底和工业铝基底上制备低应力、良好均匀性、微米量级厚度且良好粘附性的  $B_4C$  薄膜,用于涂硼中子探测器用的中子转换器件。实验结果表明,水基清洗剂可以有效去除实验基底表面的油污;通过提高溅射气压,可以减小  $B_4C$  薄膜内部的应力;通过在  $B_4C$  薄膜与电镀铜基底和工业铝基底之间分别添加 Ti 层和 Mg-Al 合金层,可以大幅度提高  $B_4C$  薄膜与基底间的粘附性。Höglund 等[3]使用直流磁控溅射法沉积了用于中子探测的

碳化硼薄膜, 通过提高基底温度与溅射功率的方法, 成功制备出了高密度的碳化硼薄膜。朱京涛等[25]通过直流磁控溅射制备了 Ti/B<sub>4</sub>C 多层膜, 结果表明: Ti 层存在结晶情况; H、O、N 元素为薄膜内部的主要杂质, 且多分布于 Ti 层与 B<sub>4</sub>C-on-Ti 过渡层中; 更高的本底真空度能够降低碳化硼薄膜内的杂质含量, 提高 B 含量占比; 中子探测效率测试结果证明本底真空度的提高能够有效提高碳化硼中子转换层的效率。

磁控溅射法可以制备出高质量 B<sub>4</sub>C 薄膜, 但同样存在成本高的问题, 另外, 其靶材利用率低, 对基底及反应环境也有一定要求。但该方法工业化前景良好, 在工业上应用广泛, 具有其他技术无法替代的诸多优点, 提高生产率、降低成本, 引入连续式反应器和自动控制技术, 多样化设计靶材, 融合跨学科技术, 磁控溅射技术有望在更多领域实现工业化应用。

### 2.3. 碳化硼纳米线制备

Wu 等[26]发现硼基板和碳纳米管(CNT)模板在 8 小时的球磨工艺和 1050℃ 的生长温度下得到的 B<sub>4</sub>C-纳米线具有良好的结晶度, 平均直径为 60nm, 长度为 1~5 μm。此外, 还研究了硼粉末和碳纳米管之间的扩散和晶体重建的生长机制, 而球磨工艺通过分散碳纳米管和向碳纳米管模板引入更多缺陷来改善生长。最后, 制备出了 5 vol% B<sub>4</sub>C-纳米线/Al 复合材料, B<sub>4</sub>C-纳米线表现出高达 215% 的高强化效果。韦进全等[27]以碳纳米管为模板, 通过加热碳纳米管与硼粉的混合物, 获得了笔直的硼碳纳米线。对纳米线的结构和成分进行研究, 结果表明纳米线主要为 B<sub>4</sub>C 纳米线。在部分 B<sub>4</sub>C 纳米线的端部存在 Ni 颗粒, 这些端部具有 Ni 颗粒的纳米线构成了纳米磁针。姜丽丽等[28]通过化学气相沉积方法制备出大面积、分布均匀图案化的碳化硼纳米线, 与未图案化的 B<sub>4</sub>C 纳米线的场发射性质相比, 图案化后的 B<sub>4</sub>C 纳米线的开启电场明显降低, 由未图案化的 4.1 V/μm 减小到 2.7 V/μm。表明图案化后, 降低了纳米线之间的屏蔽效应, 改善其场发射性质。使用 B<sub>4</sub>C 纳米结构薄膜作为阴极, 制作为发光管原型器件, 研究它们在不同电流密度的发射像, 可以发现图案化 B<sub>4</sub>C 纳米线发光管器件显示出比较均匀的发射像。

## 3. 碳化硼的应用研究进展

### 3.1. 防护领域

防弹材料市场规模在全球范围内呈现稳定增长趋势, 随着全球安全形势的加剧, 军事、公安、民用安全等领域对防弹材料的需求不断上升, 据统计, 全球防弹材料市场年增长率约 5%。而市场趋势显示, 防弹材料向着高性能、轻量化、多功能化的方向发展。

目前, 国内外已工程化应用的装甲陶瓷材料主要有氧化铝、碳化硼、碳化硅、氮化铝、硼化钛、氮化硅等。用于装甲防护的单相陶瓷主要有三种, 分别是: 氧化铝、碳化硼和碳化硅, 而三者中碳化硼因具有最小的密度(理论密度为 2.5 g/cm<sup>3</sup>)和最大的硬度(莫氏硬度为 9.3, 显微硬度为 55~67 GPa)脱颖而出。同时, 碳化硼具有良好的耐高温性、化学稳定性、抗腐蚀性, 这大大增加了碳化硼的使用寿命。通过改进传统的设计, 直升飞机和其他航空器武装的碳化硼陶瓷可以起到抵挡来自地面的炮弹袭击作用。另外, 碳化硼陶瓷正在替代传统的装甲钢板, 装备于特种车辆的地板、车门、工具箱、车内座椅等重要部位, 成为警、民用特种车辆改装的新型防弹材料。美国和以色列还生产出了在 Kevlar 织物中嵌入碳化硼陶瓷芯片的防弹衣。美国陆军实验室采用热等静压烧结工艺制备出了 B<sub>4</sub>C 防弹头盔。我国军工领域经过努力改进提升, 生产的碳化硼陶瓷防弹衣已成为高性能、重量轻、舒适度相对好的防弹衣[29]。

汪建锋等[30]通过靶场试验表明: B<sub>4</sub>C 基三维微观结构复合材料的综合抗弹性能优于等厚度的某型轻型装甲钢; 在抗弹性能相同的试验中, 其重量接近上述轻型装甲钢的三分之一。这说明该材料具有优良的抗弹性能。因此, 在轻装甲领域, 如步兵战车、武装直升机、飞行器、防弹衣等防护领域, B<sub>4</sub>C 基三维微观结构复合材料具有良好的应用前景。

### 3.2. 核能领域

随着全球能源结构的调整,核能作为一种清洁、高效的能源形式,其重要性日益凸显,各国政府对核能产业的发展给予了高度的重视和支持,而核能产业的快速发展为碳化硼中子吸收球市场提供了广阔的市场空间。同时随着新材料、新工艺的不断涌现,使得碳化硼中子吸收球的性能得到显著提升,进一步推动了市场的发展。

$B_4C$ 既可以作为核反应堆的控制棒,又可作为核反应屏蔽材料。这主要因为碳化硼中含有同位素  $^{10}B$ ,  $B_4C$  中子吸收能力可以通过添加元素  $B$  而获得进一步改善。相对于纯元素  $B$  和  $Cd$  而育,  $B_4C$  造价低,不产生放射性同位素,二次射线能量低,而且耐腐蚀,热稳定性好,因而广泛用于核工业[31]。

尹俊红等[32]采用不同体积分数的碳化硼替换水泥,制备不同水泥替换率的未碱性处理和碱性处理工业级碳化硼混凝土,并对其工作性能、力学性能、孔结构,以及中子屏蔽性能进行了测试。结果表明:未碱性处理碳化硼的加入导致混凝土抗压强度降低,碱性处理后的碳化硼则能够很好消除酸性物质带来的不利影响,改善了孔隙结构,显著提高混凝土力学性能(抗压强度 112 MPa)。同时,碱性处理后的碳化硼混凝土具有较好的流动度(260 mm)和中子屏蔽能力(屏蔽率 99%)。且随着碳化硼替换比例的增加,慢中子的屏蔽性效果显著提高。

山东荣成石岛湾 20 万千瓦级模块高温气实验堆(HTR-10)需要碳化硼控制棒、屏蔽材料等陶瓷部件多达 7 万件,价值数千万元。碳化硼中子吸收球是高温气冷实验堆第二停堆系统最理想候选材料,需求量大。针对应用需求,大连金玛硼业科技集团股份有限公司联合上海硅酸盐研究所攻克了满足应用要求的直径 6 毫米碳化硼中子吸收球产业化制备技术,建立了 6 吨/年生产线。因此,碳化硼中子吸收材料具有显著的社会效应和经济效应[33]。

### 3.3. 储能领域

碳化硼不会与酸和生物碱发生反应,它的低密度和高化学势使得它成为酸性中最稳定的物质之一。通过协同作用,  $B_4C$  可能促进催化活性,因而被期望用作燃料电池的催化剂载体材料。

Grubb 等[34]对磷酸燃料电池(PAFCs)的阳极材料  $B_4C$  载  $Pt$  进行了研究,结果表明:  $Pt$  的活性变大,并且负载在  $B_4C$  上的  $Pt$  比铂黑和石墨负载  $Pt$  在相同表面积的情况下的抗聚集能力更强。苏静等[35]总结了  $B_4C$  在电催化领域的应用。作为共价型碳化物,  $B_4C$  具有极强的共价键,物化稳定性优异,其导电性较差,与  $Pt$ -NPs 间的结合力较弱,限制了它的应用。对  $B_4C$  进行改性处理,能够显著提高作为载体材料的优势。其中的改性方法主要是表面的功能化处理,包括表面碳化、氧化、镀覆、氮修饰等等。同时,  $B_4C$  还有一些独特的结构特性,因此可用在制备氧还原反应非铂催化剂和制氢催化剂方面。Song 等[36]将  $B_4C$  作为氧电极材料,发现相较于 CNT 和 TIC 电极,  $B_4C$  电极循环寿命更长,电化学稳定性和循环稳定性更好, ORR 和 OER 催化活性更高。

### 3.4. 增材制造

根据 QYResearch 调研,全球碳化硼市场在未来几年将保持稳定的增长态势。预计到 2029 年全球碳化硼市场规模将达到 2.6 亿美元,未来几年年复合率(CAGR)为 2.8%。而在增材制造中,碳化硼可用于制造高精度磨具、切削工具及耐磨涂层,尤其在硬质合金、陶瓷和玻璃加工领域具有显著优势。

碳化硼的增材制造技术突破推动其复杂结构件的应用。碳化硼作为磨料,应用于工程陶瓷、宝石、硬质合金等的研磨和抛光等;碳化硼硬度高,可用于制作喷砂嘴及高压喷水切割的喷嘴;碳化硼耐腐蚀性好、化学性质稳定,可以用来制作火箭液体发动机燃料的流量变送器的轴尖或用作陶瓷气体涡轮机中的耐腐蚀耐磨擦器件;碳化硼对铁水稳定性和导热性好,可用作机械工业上的连续铸模。此外,碳化硼

在涂层材料上的应用：碳化硼硬度高、耐磨损、抗辐射、化学稳定，可用于制作非晶碳化硼涂层刀具[37]。

吴高建等[38]采用等离子体化学气相沉积的方法制备了碳化硼的薄膜，并进行了适当的金属掺杂。通过核磁共振、透射电镜等物理测量，分析讨论了其物理性质，得出碳化硼可能具有超导特性。宋喜彬等[39]开展了在电瓷成形刀具上电镀碳化硼粉的研究工作，研制出了耐磨性是原来 4 倍以上的电镀电瓷成形刀具。

## 4. 总结与展望

碳化硼作为一种多功能高性能材料，具有广阔的应用前景。碳化硼粉体的制备技术有碳热还原法、直接合成法、机械合金化法、自蔓延高温合成法和溶胶-凝胶法，碳化硼制品的制备方法有化学气相沉积法、磁控溅射法等。除了碳热还原法已用于工业生产外，其它方法多处于实验室研究阶段，从自蔓延高温合成法、溶胶-凝胶法的展开工作来看，这些方法可以制备出超细的  $B_4C$  粉末，并且具备工业化潜力，化学气相沉积法、磁控溅射等方法可以满足制备碳化硼制品的需要；因为具有高硬度、低密度、优异的中子吸收能力和化学惰性特性，碳化硼在防弹与轻量化防护领域、核工业与核聚变领域、新能源与储能领域、先进制造与增材技术领域发挥重要的作用。

然而碳化硼的制备工艺还存在高能耗、工艺复杂、纳米粉体可控性不足以及杂质残留，其规模化应用还存在本征脆性、加工困难、极端环境稳定性差等问题，可以通过发展新型合成技术、绿色化学工艺、原位纯化技术、复合与增韧设计、界面工程优化等技术手段得到解决。未来，碳化硼的研究将聚焦于跨尺度计算模拟与绿色制造技术的融合，通过新型合成技术和复合改性手段，进一步优化材料的性能，降低生产成本，推动其在更多领域的应用。同时，随着增材制造技术的进步，碳化硼复杂结构件的制备将成为可能，为其在极端环境和高技术领域的应用提供新的机遇。

## 基金项目

河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(YJS2025AL42)；河南工业大学研究生优质课程项目(HAUTYJS2022KC02)；河南工业大学专创融合特色课程项目(2024ZCRH-10)。

## 参考文献

- [1] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A. and Chhowalla, M. (2011) Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 3605-3628. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>
- [2] 李欣, 牛群, 陈滨, 等. 碳热还原法制备碳化硼的热力学研究[J]. 材料与冶金学报, 2023, 22(5): 464-470.
- [3] Höglund, C., Birch, J., Andersen, K., Bigault, T., Buffet, J., Correa, J., *et al.* (2012)  $B_4C$  Thin Films for Neutron Detection. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 104908. <https://doi.org/10.1063/1.4718573>
- [4] 于国强, 刘维良, 欧阳瑞丰, 等. 碳热还原法制备碳化硼粉末的工艺研究[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(6): 58-59+72.
- [5] 董开朝, 高师波, 崔晓华, 等. 硼碳比对碳热法制备碳化硼的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(1): 54-56.
- [6] 陈滨, 李欣, 牛群, 等. 碳热还原法制备碳化硼原料缓释脱水研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 102-108.
- [7] Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E. and Ehsani, N. (2004) Synthesis of Boron Carbide Powder by a Carbothermic Reduction Method. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 3227-3234. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.012>
- [8] Yamada, K. (1996) Boron Carbide Particles Formed from an Amorphous Boron/Graphite Powder Mixture Using a Shock-Wave Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1113-1116. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08557.x>
- [9] Ramos, A.S., Taguchi, S.P., Ramos, E.C.T., Arantes, V.L. and Ribeiro, S. (2006) High-Energy Ball Milling of Powder B-C Mixtures. *Materials Science and Engineering: A*, **422**, 184-188. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.096>
- [10] 邓丰. 机械合金化制备碳化硼亚微米材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2005.

- [11] Li, S., Zeng, B., Feng, Z., Liu, Y., Yang, W., Cheng, L., *et al.* (2010) Effects of Heat Treatment on the Microstructure of Amorphous Boron Carbide Coating Deposited on Graphite Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Thin Solid Films*, **519**, 251-258. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.099>
- [12] 张化宇, 韩杰才, 王华彬, 等. 气压对自蔓延高温还原合成  $B_4C$  的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(S1): 190-194.
- [13] 石浩, 豆志河, 孟扬, 等. 动力学因素对镁热自蔓延制备碳化硼的影响(英文) [J]. 中南大学学报(英文版), 2023, 30(3): 735-748.
- [14] 李月星, 范明聪, 王吉林, 等. 反应稀释自蔓延法制备碳化硼超细粉[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 186-189.
- [15] Aghili, S., Panjepour, M., Meratian, M. and Hadadzadeh, H. (2020) Effects of Boron Oxide Composition, Structure, and Morphology on  $B_4C$  Formation via the SHS Process in the  $B_2O_3$ -Mg-C Ternary System. *Ceramics International*, **46**, 7223-7234. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.217>
- [16] Avcioglu, S., Kaya, F. and Kaya, C. (2021) Morphological Evolution of Boron Carbide Particles: Sol-Gel Synthesis of Nano/Micro  $B_4C$  Fibers. *Ceramics International*, **47**, 26651-26667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.073>
- [17] Najafi, A., Golestani-Fard, F. and Rezaie, H.R. (2018) Sol-Gel Synthesis and Characterization of  $B_4C$  Nanopowder. *Ceramics International*, **44**, 21386-21394. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.196>
- [18] Choolakkal, A.H., Persson, I., Etula, J., Salmi, E., Juntunen, T., Persson, P.O.Å., *et al.* (2025) Conformal Chemical Vapor Deposition of  $B_4C$  Thin Films onto Carbon Nanotubes. *Nanoscale*, **17**, 5961-5971. <https://doi.org/10.1039/d4nr04704d>
- [19] 李宝伟, 全建峰, 黄浩. CVD 法制备  $SiC$  纤维  $B_4C$  涂层工艺研究[C]//中国力学学会. 第十五届全国复合材料学术会议论文集(上册). 北京: 国防工业出版社, 2008: 348-351.
- [20] 张红萍, 唐爱东. 碳纤维表面用化学气相沉积法涂覆碳化硼的研究[J]. 炭素技术, 2004, 23(5): 1-5.
- [21] Schmidt, S., Höglund, C., Jensen, J., Hultman, L., Birch, J. and Hall-Wilton, R. (2016) Low-Temperature Growth of Boron Carbide Coatings by Direct Current Magnetron Sputtering and High-Power Impulse Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Science*, **51**, 10418-10428. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0262-4>
- [22] Arik, M.N., Yıldırım, C. and Solak, N. (2023) Improving the Oxidation Resistance of Carbon Fibers via  $B_4C$  Coating by Modified Boron Oxide Chemical Vapor Deposition. *Solid State Sciences*, **146**, Article ID: 107367. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107367>
- [23] 韩增虎, 田家万, 李戈扬, 等. 磁控溅射  $B_4C$  薄膜的制备与力学性能[J]. 真空科学与技术学报, 2002, 22(1): 45-48.
- [24] 冯秦旭. 涂硼中子探测器用  $B_4C$  薄膜的低温制备技术研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2019.
- [25] 朱京涛, 刘扬, 周健荣, 等. 磁控溅射制备碳化硼薄膜的结构与成分分析[J]. 光学仪器, 2024, 46(2): 63-68.
- [26] Wu, Y., Liu, Y., Kuang, Z., Hussain, M., Yang, W., Zhou, C., *et al.* (2022) High-Quality Boron Carbide Nanowires Prepared by Catalyst-Free Template Growth Method. *Ceramics International*, **48**, 21846-21855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.168>
- [27] 韦进全, 江斌, 李延辉, 等. 碳化硼纳米线的制备和结构[J]. 物理化学学报, 2004(3): 256-259.
- [28] 姜丽丽, 黄元, 杨天中, 等. 垂直石墨烯和图案化碳化硼纳米线的制备及场发射性质[C]//中国电子学会真空电子学分会, 大功率微波真空器件技术国家级重点实验室. 中国电子学会真空电子学分会第十九届学术年会论文集. 2013: 736-736.
- [29] 龚勋, 魏文华, 赵小舟, 等. 碳化硼陶瓷的军工应用及前沿制备技术[J]. 中国军转民, 2021(5): 56-59.
- [30] 汪建锋, 丁华东. 碳化硼基微观结构复合材料在轻装甲防护领域的研究与应用前景[C]//中国航空学会, 中国宇航学会, 中国力学学会. 第十三届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 航空工业出版社, 2004: 769-772.
- [31] 林爽, 乔英杰, 刘爱东. 碳化硼陶瓷的性能及其在核工业领域的应用进展[C]//中国力学学会. 第十五届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 国防工业出版社, 2008: 1480-1484.
- [32] 尹俊红, 燕鸽, 吕亚军, 等. 新型碳化硼混凝土中子屏蔽性能研究[J]. 混凝土, 2024(12): 22-28.
- [33] 董绍明, 何平, 刘君, 翟巍. 我国碳化硼制品的开发应用状况[C]//中国五矿化工进出口商会, 营口市人民政府, 辽宁省人民政府. 第七届中国辽宁(营口·大石桥)国际镁质材料(创新成果)博览会暨硼产业发展论坛论文集. 2016: 27-28.
- [34] Grubb, W.T. and McKee, D.W. (1966) Boron Carbide, a New Substrate for Fuel Cell Electrocatalysts. *Nature*, **210**, 192-194. <https://doi.org/10.1038/210192b0>
- [35] 苏静, 王艳辉, 董亮, 等. 碳化硅和碳化硼在电催化中的应用[J]. 无机化学学报, 2018, 34(1): 1-10.

- 
- [36] Song, S., Xu, W., Cao, R., Luo, L., Engelhard, M.H., Bowden, M.E., *et al.* (2017) B<sub>4</sub>C as a Stable Non-Carbon-Based Oxygen Electrode Material for Lithium-Oxygen Batteries. *Nano Energy*, **33**, 195-204.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.042>
- [37] 严茜, 都兴红, 龙孟, 等. 碳化硼的制备、应用与碳化硼研磨料的回收前景[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(4): 9-12.
- [38] 吴高建, 刘胜利, 徐锡斌, 等. 探索新型高温超导材料碳化硼的研究[J]. 低温物理学报, 2003, 25(z1): 269-271.
- [39] 宋喜彬, 滕俊清, 石阿薇. 在陶瓷成型刀具上电镀碳化硼粉的研究[J]. 机械工程师, 1991(3): 27-29.