

Research of Preparation Boron Carbide Micro Powder by Combustion Synthesis Method

Shuangfeng Qian, Bin Zhang

Kunming Engineering & Research Institute of Nonferrous Metallurgy Co., Ltd., Kunming Yunnan
Email: 55245339@qq.com

Received: May 28th, 2020; accepted: Jun. 11th, 2020; published: Jun. 18th, 2020

Abstract

This paper presents a new method for the preparation of micron boron carbide powder through combustion synthesis method. In the preset work, the effect of process conditions on the product quality was systematically studied. The results show that: The adiabatic temperature of $2B_2O_3 + C + 6Mg = B_4C + 6MgO$ system is 2750 K, and the self-propagating reactions can occur spontaneously. Self-propagating reaction product mainly contains MgO, B_4C and $Mg_3B_2O_6$. Hydrochloric acid leaching process can effectively remove the impurity phase MgO and $Mg_3B_2O_6$, thus pure B_4C was obtained. The improvement of B_2O_3 caused the increase of $Mg_3B_2O_6$ content in product, and had no significant effect on the product particle size. The improvement of Mg caused the increase of MgO content in product, and was conducive to the synthesis of B_4C ; when Mg excesses 5% to 15%, the product size exists a minimum value. The increase of sample making pressure can remarkably refine product granularity. Different carbon source types have significant influence on the micromorphology, particle size and purity of the product.

Keywords

Combustion Synthesis, B_4C , Leaching Impurity

燃烧合成法制备碳化硼超细粉的研究

钱双凤, 张彬

昆明有色冶金设计研究院股份公司, 云南 昆明
Email: 55245339@qq.com

收稿日期: 2020年5月28日; 录用日期: 2020年6月11日; 发布日期: 2020年6月18日

摘要

本文提出采用燃烧合成法制备超细 B_4C 微米粉的新思路, 研究了还原剂镁配入量、氧化硼配入量以及坯样压力对反应的影响。结果表明: $2B_2O_3 + C + 6Mg = B_4C + 6MgO$ 体系的绝热温度为2750 K, 体系可以进行自蔓延反应; 自蔓延燃烧产物主要由 MgO 、 B_4C 和少量 $Mg_3B_2O_6$ 相组成; 采用盐酸浸出可有效除去 MgO 和 $Mg_3B_2O_6$ 得到纯净的 B_4C 相; 随着氧化硼配料量增加燃烧产物中 $Mg_3B_2O_6$ 含量会增加, 但产物粒度无明显变化; 随镁配料量增加自蔓延产物中 MgO 含量上升, 同时有利于 B_4C 的合成, 当 Mg 过量5%~15%时产品粒度存在最小值; 制样压力的增加, 可显著细化产品粒度; 不同的碳源类型对产品的微观形貌、粒度大小以及产品纯度均存在明显的影响。

关键词

燃烧合成, B_4C 超细粉, 浸出除杂

Copyright © 2020 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. 前言

B_4C 具有高硬度(仅次于金刚石和立方氮化硼)、低密度(2.52 g/cm^3)、高熔点(2450°C)以及高中子吸收截面(600b)等优点, 广泛应用于防弹材料、耐磨和自润滑材料、切割研磨工具、防辐射材料和原子反应堆控制和屏蔽材料等; 军火工业中可用作制造枪炮喷嘴[1] [2] [3] [4]。工业生产 B_4C 的方法是电弧炉碳热还原法, 即首先矿热炉碳热还原得到碳化硼结晶块, 经破磨, 湿法酸洗净化得到碳化硼粉体, 该工艺存在粒度大(微观晶粒尺寸 $10\sim 20 \mu\text{m}$, 微米级碳化硼超微粉 $< 2.0 \mu\text{m}$)、杂质含量高、烧结活性差等缺陷, 且破碎磨细过程[5] [6] [7]造成二次污染, 导致产品纯度下降。激光诱导化学气相沉积法是以含有碳源及硼源的气体(BCl_3 、 B_2H_6 、 $CHCl_3$ 、 CH_4 等)为原料, 在激光辐射下混合气体迅速升温反应生成 B_4C 纳米颗粒, 再经过处理得到具有纯净的纳米 B_4C 粉[8]。溶胶-凝胶法也是制备 B_4C 超细粉的一种新方法, Sinha 用硼酸/柠檬酸凝胶前驱体在 $1000^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 得到平均粒径为 $2.25 \mu\text{m}$ 的 B_4C 微粉[9]。目前, B_4C 超细微粉制备仍旧是研究热点和难点, 其制备技术只有少数几个国家掌握。燃烧合成法作为一种超细粉体的方法, 制备的粉体具有高活性等优点[9]-[15]。本文系统研究了工艺条件对燃烧合成制备 B_4C 粉体品质的影响。

2. 实验

2.1. 实验步骤

按比例称量氧化硼, 镁粉, 碳粉, 混匀并压制成块体; 然后将压块置于自蔓延反应器中以镁粉为引燃剂点燃, 冷却至室温收集燃烧产物; 接着将燃烧产物进行盐酸浸出; 最后过滤、洗涤、干燥得到 B_4C 粉体。浸出条件: 浸出温度为 80°C , 搅拌转速为 200 rpm, 浸出时间为 2 h, 固液比为 1:15, 盐酸浓度为 6 mol/L。

2.2. 检测分析

采用德国 Bruker 公司的 D8 型 X-射线衍射仪对燃烧产物和浸出产物进行物相分析, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 步长为 0.01° ; 采用日立 SU-8010 型扫描电子显微镜对燃烧产物和浸出产物进行微观形貌分析, 扫描电压 10 KV; 采用 Malvern MS2000 粒度分析仪对浸出产物进行粒度表征。

3. 结果与讨论

3.1. B₂O₃-Mg-C 反应的热力学分析

对于一定的反应体系, 只有绝热温度大于 1800 K 时, 反应才能以自蔓延方式自我维持进行。对于自蔓延的反应体系: $A(s) + B(s) = AB(s) + \Delta H$:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^{\theta} + \int_{298}^{T_{ad}} \Delta c_p dT$$

式中, ΔH 为体系的热效应, 由于假设该体系与外界无热量的交换, 所以其值为 0。

ΔH_{298}^{θ} 为在 298 K 时反应的标准摩尔反应焓变, 由反应物与产物的标准摩尔生成焓相减得, 单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Δc_p 为产物在温度 T 下的热容, 单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

c_p 可近似的用以下公式计算:

$$c_p = A_1 + A_2 \times 10^{-3}T + A_3 \times 10^5 T^{-2} + A_4 \times 10^{-6} T^2 + A_5 \times 10^8 T^{-3}$$

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 可由无机热力学数据手册查得。

对于 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Mg} + \text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$,

$$\Delta H_{298}^{\theta} = -1138.130 \text{ kJ/mol},$$

$$-\Delta H_{298}^{\theta} = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta c_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} \Delta C_{p\text{液}} dT$$

解得, $T_{ad} = 2749.5 \text{ K} > 1800 \text{ K}$, 反应能以自蔓延反应模式自发维持发生。

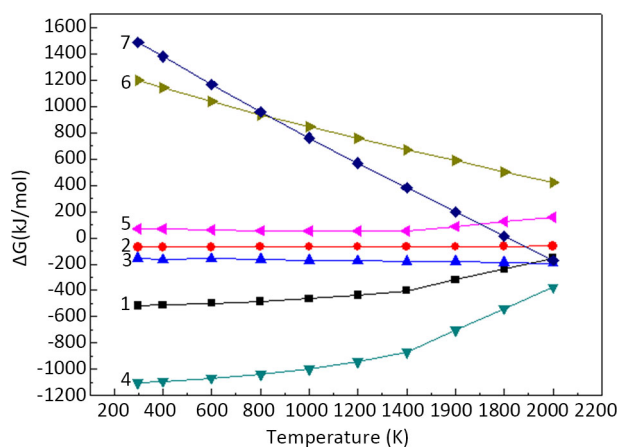


Figure 1. The Gibbs free energy changes of the SHS reaction
图 1. 自蔓延反应过程中可能反应的吉布斯自由能变

由图 1 知, 反应 5、6 在所研究的温度范围内反应的吉布斯自由能变均 > 0 , 反应无法发生; 反应 2 的吉布斯自由能变随温度升高而增大, 但均 < 0 , 说明反应可以发生; 反应 7 需要在高温下才能发生; 反应 4 的吉布斯自由能变是最负的, 说明反应最容易发生。

3.2. B_2O_3 配料量对燃烧合成反应的影响

考察 B_2O_3 配料量对自蔓延反应结果的影响, 试验条件: 压块压力为 20 MPa、球磨时间为 30 min、球料比为 4、球磨转速为 150 rpm。图 2 为不同 B_2O_3 配料量时燃烧产物的 SEM 照片, 其中, (1) 为 B_2O_3 配料量过量 5%, (2) 为 B_2O_3 配料量过量 10%, (3) 为化学计量比。由图 2 可看出, 燃烧产物中充满了孔洞和孔隙, 且出现分层现象。其中, 白色颗粒为 MgO, 黑色基体主要为 $Mg_3B_2O_6$ 和 B_4C 的混合物。

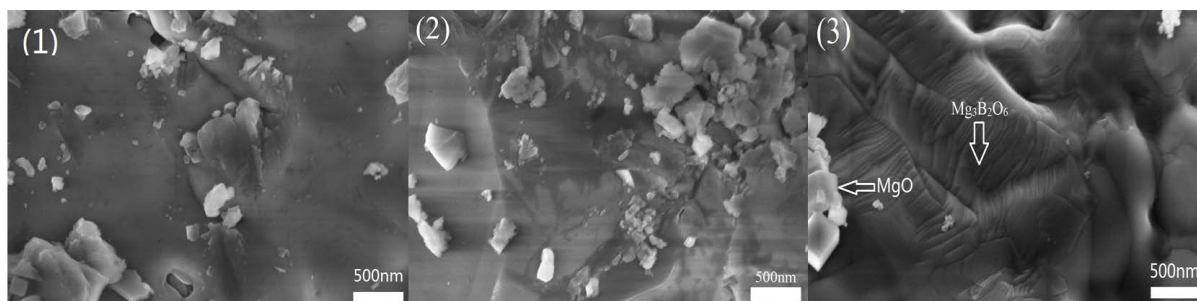


Figure 2. SEM photographs of combusted products at different B_2O_3 contents; (1) Excess 5% B_2O_3 ; (2) Excess 10% B_2O_3 ; (3) Stoichiometric ratio

图 2. 不同 B_2O_3 含量下的燃烧产物的 SEM 照片; (1) B_2O_3 过量 5%; (2) B_2O_3 过量 10%; (3) 化学计量比

燃烧产物出现分层和孔洞可以认为是如下原因所致: 1) 试样燃烧时呈不稳定模式, 即出现周期性燃烧波运动停止。燃烧波宏观上快位移和慢位移交替现象, 使燃烧产物出现明显的宏观分层; 2) 反应高温下原料中易挥发的物质(Mg 和 B_2O_3)以及原料所吸附水分的蒸发造成的孔洞; 3) 随着反应温度的升高, B_2O_3 融化在毛细作用下进入试样的空隙中, B_2O_3 原来的位置变成了孔隙。由图 2 可知, 随着 B_2O_3 配料量的增加, 孔隙和分层现象越来越不明显。因为 B_2O_3 配料量的增加, 过量 B_2O_3 的存在会在高温反应过程中形成液相烧结。另外, Mg 被氧化生成 MgO, 而 MgO 的熔点很高, 固化的 MgO 因表面能作用而收缩成团。

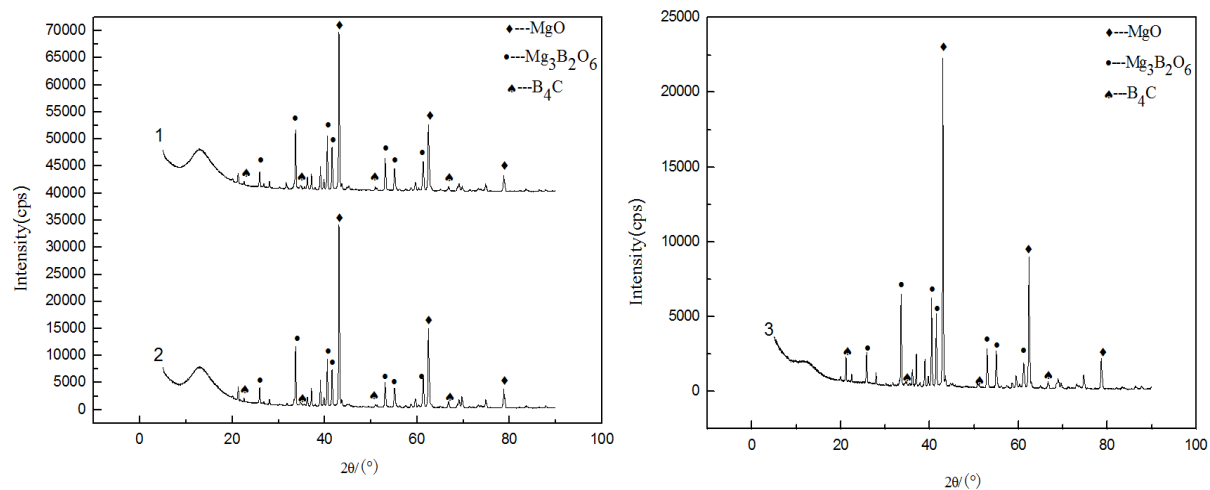


Figure 3. XRD patterns of combusted products at different B_2O_3 contents; (1) Excess 5% B_2O_3 ; (2) Excess 10% B_2O_3 ; (3) Stoichiometric ratio

图 3. 不同 B_2O_3 含量下的燃烧产物 XRD 图谱; (1) B_2O_3 过量 5%; (2) B_2O_3 过量 10%; (3) 化学计量比

图 3 是不同 B_2O_3 配料量时燃烧产物的 XRD 图谱, 其中, (1) 为 B_2O_3 配料量过量 5%, (2) 为 B_2O_3 配料量过量 10%, (3) 为化学计量比。由图 3 知, 燃烧产物主要由 MgO 、 $Mg_3B_2O_6$ 和 B_4C 组成。随着 B_2O_3 配料量的增加, $Mg_3B_2O_6$ 的衍射峰相对强度增加, 说明 B_2O_3 过量使反应中生成 $Mg_3B_2O_6$ 的几率增加。由此, 推测自蔓延合成反应机理为:

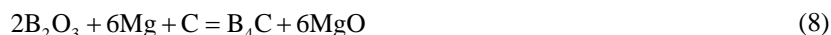


图 4 是不同 B_2O_3 配料量下的浸出产物的 SEM 照片, 其中, (1) 为 B_2O_3 配料量过量 5%, (2) 为 B_2O_3 配料量过量 10%, (3) 为化学计量比。由图 4 可知, B_4C 颗粒大小不均匀, 一部分颗粒生长较大, 另一部分颗粒还未完全长大。分散的单颗粒 B_4C 呈立方体, 这与 B_4C 为立方型晶体非常吻合。小颗粒的表面能比大颗粒的表面能大, 使得小颗粒之间的吸附能增加而团聚在一起, 这些团聚的小颗粒呈多孔的蜂窝状。

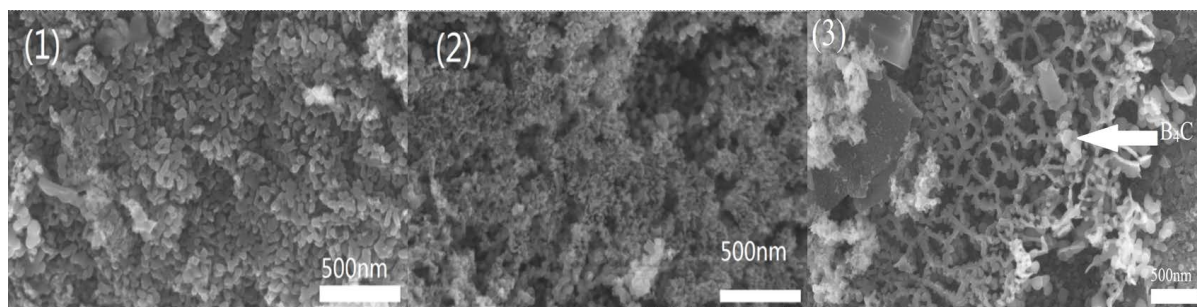


Figure 4. SEM photographs of leached products at different B_2O_3 contents; (1) Excess 5% B_2O_3 ; (2) Excess 10% B_2O_3 ; (3) Stoichiometric ratio

图 4. 不同 B_2O_3 配料量的浸出产物的 SEM 照片; (1) B_2O_3 过量 5%; (2) B_2O_3 过量 10%; (3) 化学计量比

图 5 为不同 B_2O_3 配料量时浸出产物的 XRD 图谱, 其中, (1) 为 B_2O_3 过量 5%, (2) 为 B_2O_3 过量 10%, (3) 为 B_2O_3 理论配料量。由图 5 可知, 浸出产物主要由 B_4C 、 B_xC_y 相和少量的 $Mg_3B_2O_6$ 组成, 少量的 $Mg_3B_2O_6$ 相的存在, 说明浸出除杂条件不够充分。

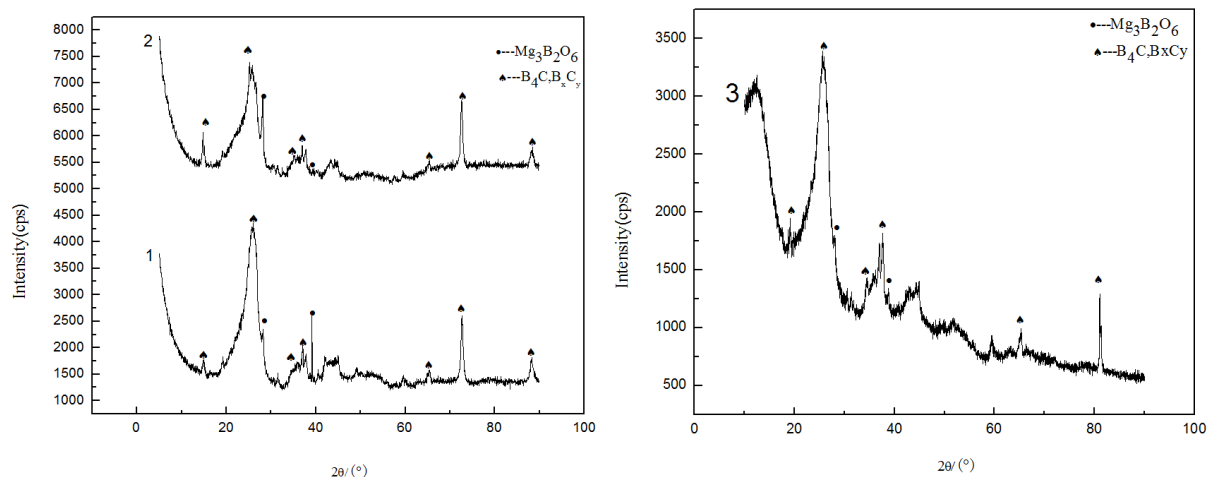
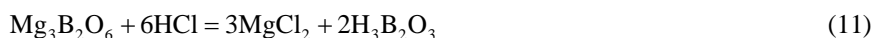


Figure 5. XRD patterns of leached products at different B_2O_3 contents; (1) Excess 5% B_2O_3 ; (2) Excess 10% B_2O_3 ; (3) Stoichiometric ratio

图 5. 不同 B_2O_3 配料量的浸出产物的 XRD 图谱; (1) B_2O_3 过量 5%; (2) B_2O_3 过量 10%; (3) 化学计量比

由此推测浸出反应机理如下:



不同 B_2O_3 配料量时的浸出产物中 Mg 和 C 化学分析结果如表 1 所示。可知, 浸出产物中 C 含量与 B_4C 中 C 理论含量 21.73% 存在比较大差距。

Table 1. Mg and C content of leached products at different B_2O_3 contents

表 1. 不同 B_2O_3 配料量浸出产物的 Mg 和 C 含量

B_2O_3 过量	Mg%	C%
不过量	5.10	33.7
5%	4.36	38.3
10%	4.57	33.1

图 6 为不同 B_2O_3 配料量的浸出产物的粒度分布, 其中, (1) 为 B_2O_3 过量 5%, (2) 为 B_2O_3 过量 10%, (3) 为 B_2O_3 理论配料量。其 D50 依次为 20.132 μm 、19.741 μm 和 19.301 μm 。平均粒径过大, 与晶粒发育不完整, 团聚现象严重有关。结合图 4 的 SEM 照片可知, 碳化硼粉体的单体颗粒多数在 3 μm 以下, 因此燃烧合成法制备微米级碳化硼颗粒是可行的。

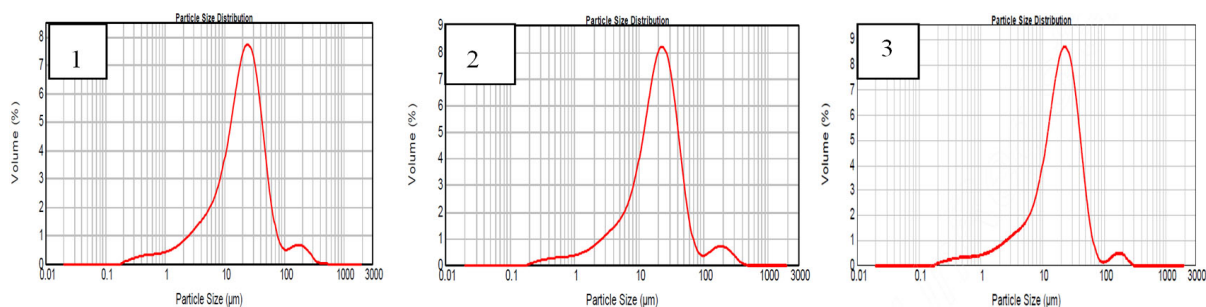


Figure 6. Particle size distribution curve of at different B_2O_3 contents; (1) Excess 5% B_2O_3 ; (2) Excess 10% B_2O_3 ; (3) Stoichiometric ratio

图 6. 不同 B_2O_3 配料量的浸出产物粒度分布曲线; (1) B_2O_3 过量 5%; (2) B_2O_3 过量 10%; (3) 化学计量比

3.3. 制样压力对燃烧合成反应的影响

反应条件: 球料比为 4、原料配比 B_2O_3 :Mg:C (摩尔比) 为 2.1:6:1 时, 考察了坯样压力对燃烧合成反应的影响。图 7 是不同压块压力下的燃烧产物 XRD 图谱, 其中, (1) 为制样压力 20 MPa, (2) 为制样压力 40 MPa, (3) 为制样压力 60 MPa, (4) 为制样压力 80 MPa。由图 7 可知, 随着坯样压力的增大, 燃烧产物中 MgO 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的衍射峰相对强度上升, 但 60 MPa 时 MgO 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的衍射峰相对强度均略低于 40 MPa 时衍射峰的强度, 但仍高于 20 MPa 时 MgO 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的衍射峰强度, 适当的坯样制样压力可促进反应进行, 但是坯样压力不宜过大。图 8 是不同压块压力时浸出产物的 SEM 照片, 随着坯样压力的增加, 浸出产物的粒度逐渐变小, 但过大的制样压力会导致产品粒度分布变的不均匀。

图 9 是不同坯样压力时浸出产物的 XRD 图谱, 其中, (1) 为坯样压力的 20 MPa, (2) 为坯样压力 40 MPa, (3) 为坯样压力 60 MPa, (4) 为坯样压力 80 MPa。由图 9 可知, 浸出产物主要为 B_4C 相, 还有 B_xC_y 相以及少量的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相。少量的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相存在说明浸出除杂效果不充分。随着压块压力的增加各物相衍射峰先随之下降后上升, 说明坯样压力的增加, 对燃烧反应是先抑制后促进。

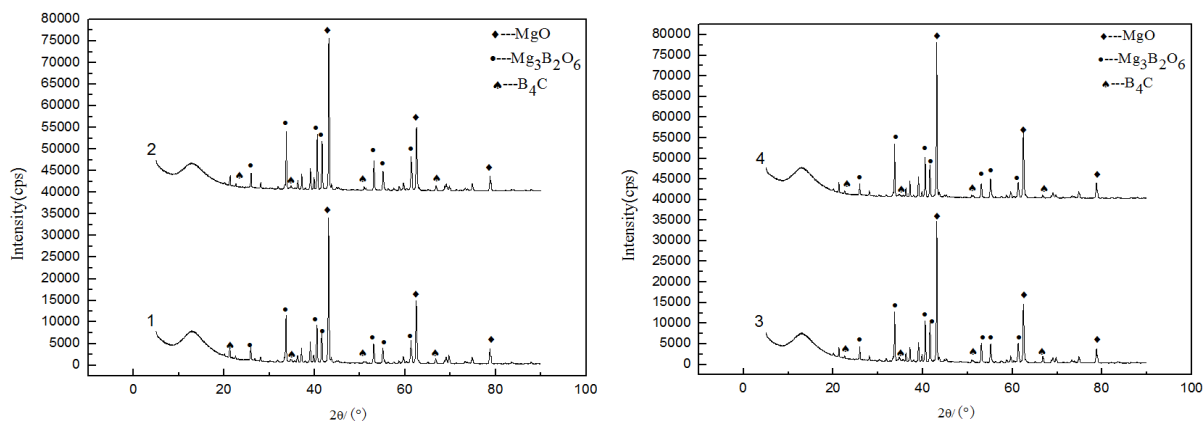


Figure 7. XRD patterns of combusted products at different sample preparation pressures; (1) 20 MPa; (2) 40 MPa; (3) 60 MPa; (4) 80 MPa

图 7. 不同压块压力下的燃烧产物 XRD 图谱; (1) 压力 20 MPa; (2) 压力 40 MPa; (3) 压力 60 MPa; (4) 压力 80 MPa

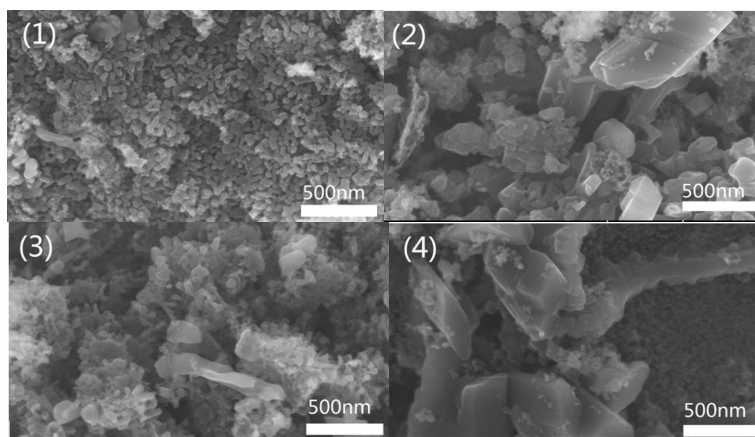


Figure 8. SEM photographs of combusted products at different sample preparation pressures; (1) 20 MPa; (2) 40 MPa; (3) 60 MPa; (4) 80 MPa

图 8. 不同压块压力下的浸出产物的 SEM 照片; (1) 压力 20 MPa; (2) 压力 40 MPa; (3) 压力 60 MPa; (4) 压力 80 MPa

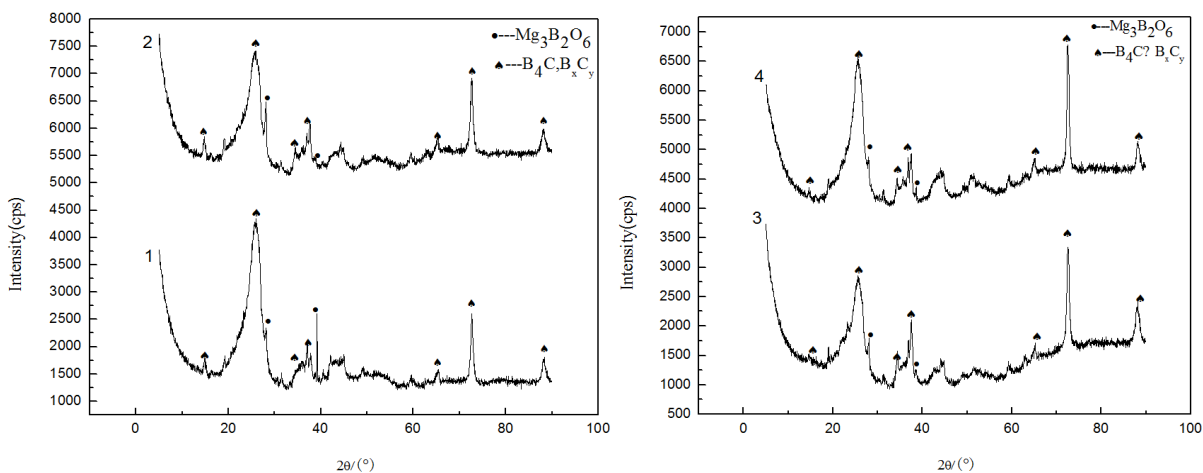


Figure 9. XRD patterns of leached products at different sample preparation pressures; (1) 20 MPa; (2) 40 MPa; (3) 60 MPa; (4) 80 MPa

图 9. 不同压块压力下的浸出产物的 XRD 图谱; (1) 压力 20 MPa ; (2) 压力 40 MPa; (3) 压力 60 MPa; (4) 压力 80 MPa

Table 2. Mg and C content of leached products at different sample preparation pressures
表 2. 不同压块压力浸出产物的 Mg 和 C 含量

压块压力	Mg%	C%
20 MPa	4.36	38.3
40 MPa	4.36	37.3
60 MPa	4.63	23.4
80 MPa	5.06	42.0

由表 2 可知, 随着坯样压力的增加, 浸出产物中碳含量先降低后上升, 表明一定范围内压块压力的增加会相应的减少最终产物中碳的含量, 使碳的含量逐渐趋于生成碳化硼时的理论值, 坯样压力为 60 MPa 时, 产品中 C 含量为 23.4%, 与 B_4C 中 21.73% 的理论碳含量接近。从反应现象看: 随着坯样压力的增加, 燃烧产物从完整的块状变成小碎块, 适当的增加坯样压力可促进反应进行, 但过高的坯样压力会导致反应引发困难, 而且一旦引发反应会十分剧烈, 造成严重的喷溅, 一旦喷溅炸裂会导致体系温度快速降低, 不利于反应转化。

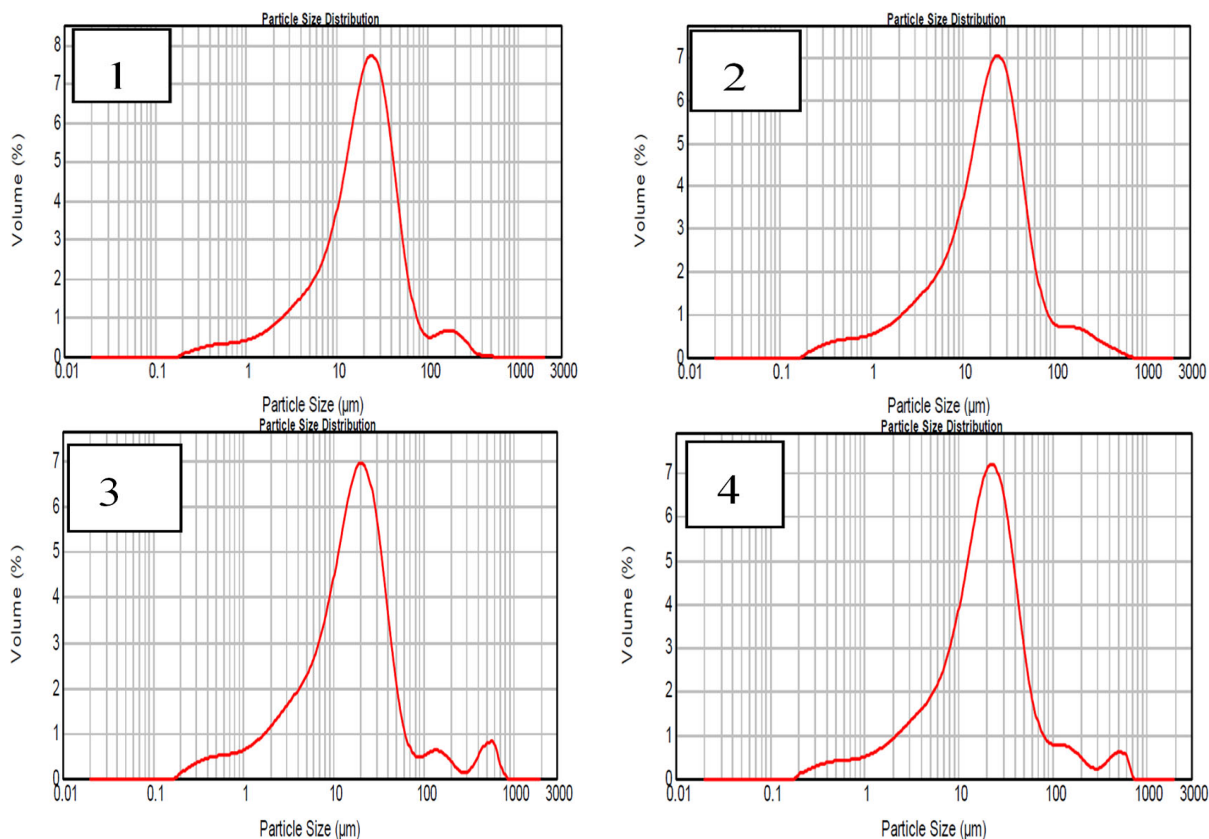


Figure 10. Particle size distribution curve at different sample preparation pressures (1) 20 MPa, (2) 40 MPa, (3) 60 MPa, (4) 80 MPa

图 10. 不同坯样压力时浸出产物的粒度分布曲线; (1) 压力 20 MPa; (2) 压力 40 MPa; (3) 压力 60 MPa; (4) 压力 80 MPa

如图 10 所示为不同坯样压力的浸出产物粒度分布曲线, 其中, (1) 为压力 20 MPa, (2) 为压力 40 MPa, (3) 为压力 60 MPa, (4) 为压力 80 MPa。由图可知, 其 D50 依次为 20.132 μm 、19.776 μm 、16.276 μm

和 19.180 μm 。随着坯样压力的增加, 浸出产物的粒度先减少后增加。由其粒度分布曲线对比可看出, 随着坯样压力增大其粒度分布向两侧分散。说明在坯样压力为 40~80 MPa 时浸出产物的平均粒径 D50 值最小。

4. 结论

1) $2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + 6\text{Mg} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$ 体系的绝热温度为 2750 K, 大于 1800 K 的热力学判据, 说明反应可以自我维持发生。燃烧产物主要由 B_4C 、 MgO 以及少量 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相组成; 采用盐酸浸出可有效除去其中的 MgO 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相, 得到 B_4C 粉体。

2) 随氧化硼配料量增加可降低产品中的 Mg 含量, 但对产物粒度无明显影响; 坯样压力为 60 MPa 时, 浸出产物中 C 含量为 23.4%, 与 B_4C 中 C 理论含量 21.73% 接近, 此时平均粒径为 16.276 μm 。

参考文献

- [1] 章晓波, 刘宁. 碳化硼材料的性能, 制备与应用[J]. 硬质合金, 2006(2): 120-125.
- [2] Kitamura, J., Usuba, S., Kakudate, Y., *et al.* (2003) Boron Carbide Coating by Electromagnetically Accelerated Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, **12**, 70-76. <https://doi.org/10.1361/105996303770348519>
- [3] 吴芳, 吕军. 碳化硼陶瓷的制备及应用[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2002(1): 45-49.
- [4] 刘维良. 先进陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004.
- [5] 贾宝瑞, 秦明礼, 李慧, 等. 碳化硼粉末制备方法的研究进展[J]. 材料导报, 2010(9): 32-34.
- [6] 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.
- [7] Atasoy, A. (2010) The Aluminothermic Reduction of Boric Acid. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **28**, 616-622. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.06.001>
- [8] 谢洪勇. 机械化学法制备碳化硼及其晶体结构的研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2006, 23(2): 122-126.
- [9] Li, S., Zeng, B., Feng, Z., *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>
- [10] 李蓓, 简敏, 王美玲, 等. 碳化硼粉末的制备方法[J]. 核动力工程, 2012(S2): 110-113.
- [11] 葛禹锡, 黄锋, 倪红军, 等. 自蔓延高温合成法制备粉体的研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 75-78.
- [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(S1): 190-194.
- [13] 张化宇, 韩杰才, 赫晓东, 等. 自蔓延高温合成 $\text{MgO-B}_4\text{C}$ 微观组织研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(2): 25-28.
- [14] Jiang, G., Xu, J., Zhuang, H., *et al.* (2011) Fabrication of B_4C from $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} + \text{C}$ by SHS Method. *Ceramics International*, **37**, 1689-1691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.007>
- [15] Jiang, G., Xu, J., Zhuang, H., *et al.* (2009) Combustion of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} + \text{C}$ to Synthesis B_4C Powders. *Journal of Nuclear Materials*, **393**, 487-491. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.07.008>