

文章编号: 1004-0609(2004)12-2137-07

自蔓延冶金法制备硼粉^①

豆志河, 张延安

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 提出了自蔓延冶金法制备硼粉的新工艺, 由计算可知, B_2O_3 -Mg 反应体系的绝热温度为 2 604 K, 大于自蔓延判据温度 1 800 K, 故采用自蔓延反应是可行的。分析了添加剂 MgO 和预热温度对反应体系绝热温度的影响, 并对 B_2O_3 -Mg 体系的相关反应热力学数据进行了分析。由 DTA 分析可知, B_2O_3 -Mg 反应体系在 1 123~1 203 K 时的放热峰表观活化能为 903.75 kJ/mol, 反应级数为 1。由 XRD 分析确定了燃烧产物以及各个阶段的浸出产物相组成, 证实了三步浸出方案的可行性。考察了自蔓延反应初始条件对硼粉纯度的影响, 硼粉纯度可达 92.43%, 平均粒度为 0.5~0.8 μm 。

关键词: 自蔓延高温合成; 绝热温度; 无定形硼粉

中图分类号: TF 123.121

文献标识码: A

Preparation of boron powder by self-propagating high temperature synthesis metallurgy

DOU Zhi-he, ZHANG Ting-an

(College of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The new self-propagating high temperature synthesis (SHS) metallurgy method used to prepare boron powder was studied, and the adiabatic temperature is 2 604 K through calculating, which is higher than the SHS criterion parameter of 1 800 K. So the SHS reaction is feasible. Influences of addition MgO and warm-up temperature on adiabatic temperature and the thermodynamic data of correlative reactions were analysed. Results of DTA indicate that the apparent activation energy of exothermic peak is 903.75 kJ/mol and reaction order n is 1. Phases of combustion and leached products were confirmed by XRD, which proves that the three-step leaching technic is feasible. The effects of the initial conditions of self-propagating high temperature synthesis on boron purity were studied. The purity of boron powders reach 92.43% and the average diameter of boron powders is 0.5~0.8 μm .

Key words: self-propagating high temperature synthesis; adiabatic temperature; amorphous boron

随着科技的发展, 对无机硼粉的消耗越来越大。而传统的制备无定形硼粉的方法, 如熔盐电解法、乙硼烷裂解法、卤化硼氢气还原法和金属镁热还原法等已无法满足现代科学发展对硼粉的大量需求^[1-3]。自蔓延制粉技术具有过程简单、纯度高、粉末粒度小和活性高等优点。本文作者在总结传统镁热还原法优点的基础上^[3], 结合自蔓延冶金法^[4-8]提出了制备硼粉的新工艺。自蔓延过程具有高温、高速的反应行为, 对过程研究相当困难。自

蔓延反应初始条件对自蔓延高温合成 (SHS) 的过程影响很大, 对产物相的凝聚状态以及产物生长影响也很大, 进而影响分离过程, 因此可通过控制反应初始条件来获得高质量产品。

1 热力学和动力学分析

将 SHS 技术与传统镁热还原法生产硼粉相结合, 提出了自蔓延冶金法制备硼粉的新工艺, 优化

① 基金项目: 辽宁省博士启动基金资助项目(9910300402); 辽宁省重点学科带头人培养计划资助项目(200117124206)

收稿日期: 2004-05-13; 修订日期: 2004-08-16 作者简介: 豆志河(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张延安, 教授; 电话: 024-83687732; E-mail: zta2000@163.net

了硼粉的制备过程。其化学反应方程式为： $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ 。

1.1 绝热温度的计算

绝热温度(T_{ad})^[4]是描述 SHS 反应特征的重要热力学参数。Merzhanov 等提出, 当 $T_{ad} > 1\ 800\ K$ 时, SHS 反应才能维持完成, 绝热温度 T_{ad} 计算如下:



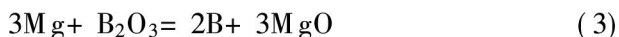
以体系的焓作为状态函数, 反应放热量为:

$$\Delta H = \Delta H^\ominus + \int_{298}^{ad} \Delta C_p dT \quad (2)$$

式中 $\Delta H^\ominus$ 为产物在 298 K 的标准生成焓; ΔC_p 为产物的热容。

当绝热时, 体系的热效应为 $\Delta H = 0$, 则绝热温度 T_{ad} 可根据式(2)进行计算。

反应式为



$$\Delta H^\ominus = -530.95\ kJ/mol$$

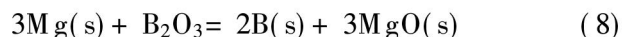
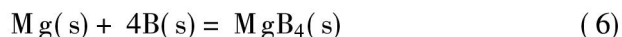
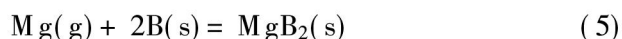
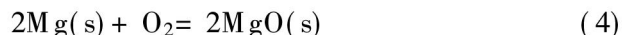
$$\Delta H^\ominus = \int_{298}^{ad} \Delta C_p dT = -530.95\ kJ/mol$$

解其式得 $T_{ad} = 2\ 604\ K$, 且如此高的绝热温度说明该反应易于进行。

利用 SHS 反应的某产物相作为稀释剂加到原始混料中, 可以降低反应体系的绝热温度 T_{ad} 。图 1 所示为稀释剂 MgO 的添加量($n_1(MgO)$)与生成量($n_2(MgO)$)的摩尔比对绝热温度 T_{ad} 的影响关系^[4]。绝热温度与初始温度也有关, 因此, 可以通过控制自蔓延反应的初始条件来控制 SHS 过程。

1.2 相关反应的热力学分析

标态下的吉布斯自由能基本上体现了反应的可能性和反应趋势, 与 B_2O_3 -Mg 体系有关的反应如式(4)~(10)所列, 其对应的吉布斯自由能与温度关系曲线^[9]如图 2 所示。



由上述反应式可知: 1) 以金属镁作还原剂, 以 B_2O_3 为原料, 当温度低于 1 000 K 时, 其标态下的反应吉布斯自由能较负, 有利于反应进行, 产物主

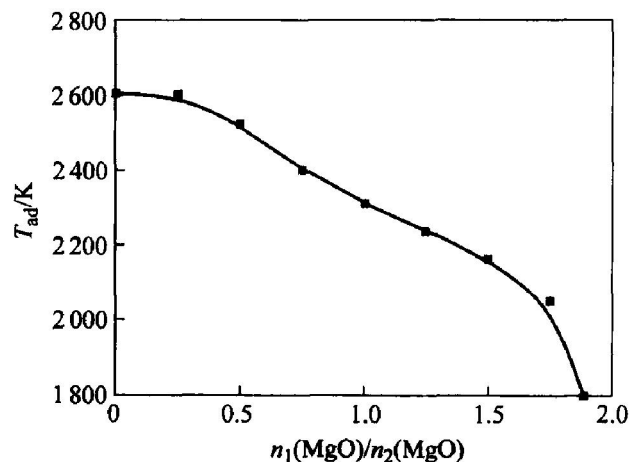


图 1 MgO 的添加量与生成量的摩尔比对绝热温度的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of additive MgO and MgO product on T_{ad}

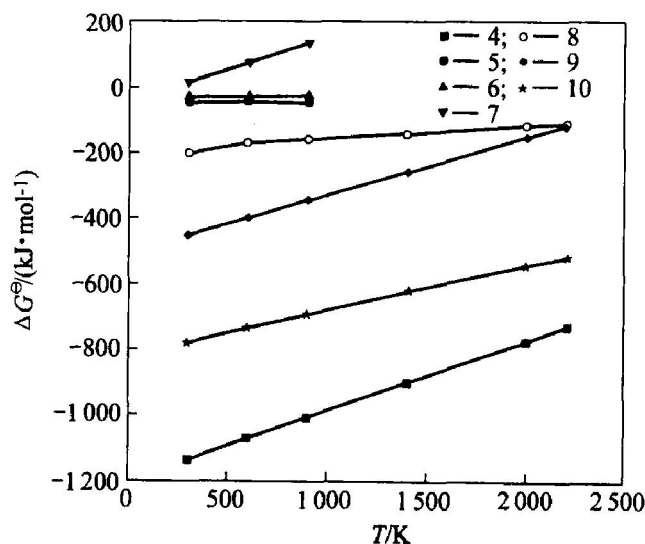


图 2 吉布斯自由能图

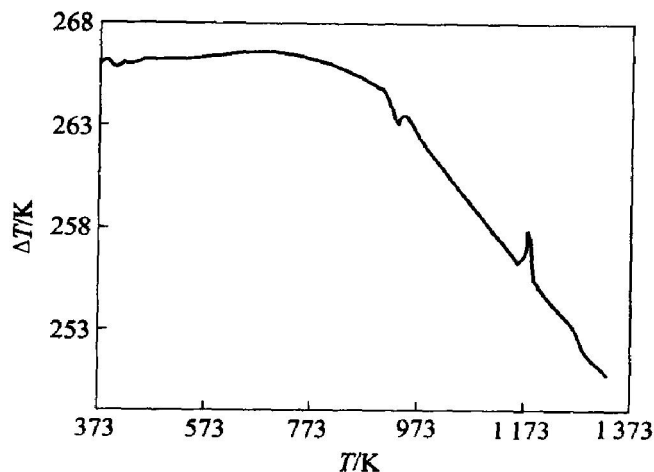
Fig. 2 $\Delta G^\ominus$ curves of correlative reactions

相为硼和 MgO; 2) 由于镁和硼易与氧气反应, 且 BN 和 Mg_3N_2 的吉布斯自由能较小, 形成趋势大, 故反应不能在空气介质中进行, 在配料时应注意原料的配比。

1.3 动力学分析

图 3 所示为 Mg - B_2O_3 反应体系的差热曲线。923 K 附近有明显的吸热峰, 1 123 K 附近有明显的放热峰。吸热峰(峰值为 923 K)为镁熔化吸热的结果; 1 123~1 203 K 之间的放热峰表示镁和 B_2O_3 置换反应, 反应机制为液-液反应^[10]。

运用 Freeman-Carroll 微分法^[11]对放热峰分析计算得, 其反应表观活化能为 903.75 kJ/mol, 反应级数为 1。

图 3 $B_2O_3 + Mg$ 体系的 DTA 曲线Fig. 3 DTA curve of B_2O_3 -Mg system

2 实验

将镁(分析纯, 质量分数大于 98.5%), B_2O_3 (分析纯, 质量分数大于 98%) 以及添加剂按化学计量比混合均匀, 压制成直径为 15 mm, 高度为 2 cm 的柱状压坯。氩气保护下分别采用点火模式和热爆模式进行自蔓延反应, 反应后继续通氩气冷却至室温。用一定浓度的盐酸和 NaOH 溶液, 采用酸浸→碱浸→二次酸浸的三步浸出流程浸出燃烧产物。用抽滤漏斗洗涤浸出产物, 用去离子水洗至中性, 真空烘干得到硼产品。

对燃烧产物和浸出产物进行 XRD 分析, 对硼粉进行光谱分析和元素分析。

3 结果与讨论

3.1 反应现象分析

图 4(a) 所示为 B_2O_3 -Mg 体系点火模式的燃烧产物的宏观形貌, 图 4(b) 和 (c) 所示分别为 B_2O_3 -Mg 及 B_2O_3 -Mg-KCl 体系的恒温起爆产物的宏观形貌, 图 4(d) 所示为 B_2O_3 -Mg-NaF 体系直接起爆产物的宏观形貌。从图中可看出, 不同反应模式的实验现象差别很大, 点火模式的燃烧产物有明显的宏观分层现象, 恒温起爆的燃烧产物可保持较好的完整性, 而直接起爆的燃烧产物完整性较差。

压样压力的增加引起恒温起爆时间的延长。无论添加 KCl 或 NaF 都能使反应的起爆时间缩短, 起爆温度降低, 体系反应更易发生, 而反应前后其相没有发生变化。因此, 这可能是由于 KCl 和 NaF 起催化剂的作用所致, 为 SHS 反应初始条件的控

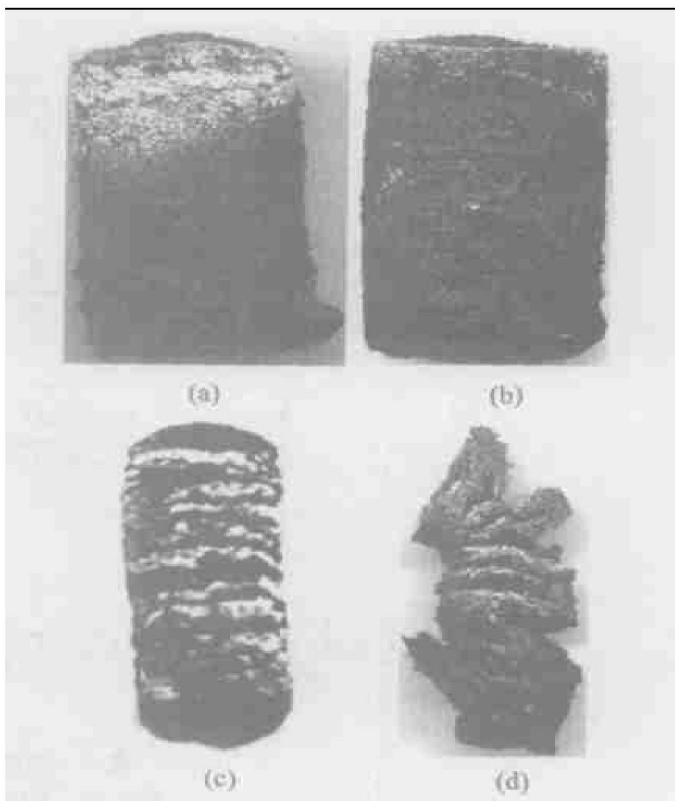


图 4 燃烧产物的照片

Fig. 4 Photos of combustion products

- (a) B_2O_3 -Mg reaction system through ignition;
 (b) B_2O_3 -Mg reaction system through constant temperature explosion;
 (c) B_2O_3 -Mg-KCl reaction system through constant temperature explosion;
 (d) B_2O_3 -Mg-NaF reaction system through direct explosion

制提供理论依据。

3.2 燃烧产物 X 射线衍射分析

图 5(a) 所示为点火 SHS 反应体系燃烧产物的 X 射线衍射谱。由图可知燃烧产物主要由 MgO、 B_2O_3 、 MgB_2 和 MgB_4 等相组成。由此推测可能的反应机理为:

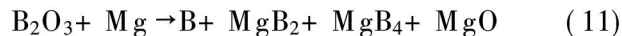
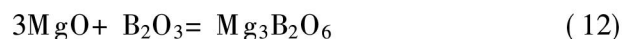


图 5(b) ~ 5(d) 分别为 Mg- B_2O_3 体系、Mg- B_2O_3 -KCl 体系和 Mg- B_2O_3 -NaF 体系热爆法的燃烧产物的 X 射线衍射谱。燃烧产物相主要为 MgO、 $Mg_3B_2O_6$ 和 B_2O_3 , 其中在图 5(c) 和 (d) 的燃烧产物相中分别发现了 KCl 和 NaF, 这证实了前述对 KCl 和 NaF 起催化剂作用的推论。

生成 $Mg_3B_2O_6$ 的反应机理为:



生成 $Mg_3B_2O_6$ 的原因可能为: 1) 由于传质差,

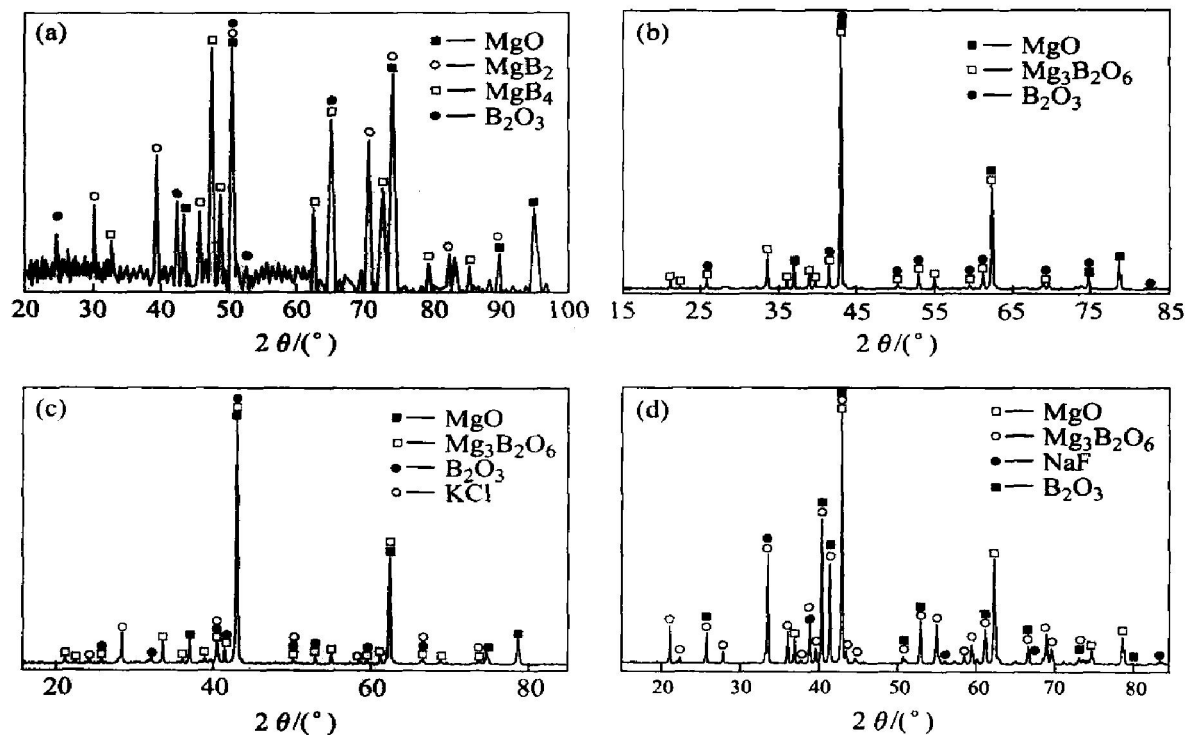


图 5 燃烧产物的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD of burned products

(a) $\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Mg}$ reaction system through ignition;(b) $\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Mg}$ reaction system through thermally explosion;(c) $\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Mg—KCl}$ reaction system through thermally explosion;(d) $\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Mg—NaF}$ reaction system through thermally explosion

当反应在 SHS 高温下以 B_2O_3 小液滴扩散到高温镁液并发生反应析出 MgO 时,固化的 MgO 因表面能作用而收缩成团;2) 随着 SHS 反应体系温度迅速上升至 1 800 K 以上,低沸点的镁液便部分挥发逸出,导致 B_2O_3 局部过剩,且与 MgO 反应生成 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ^[4]。

3.3 浸出产物的 X 射线衍射分析

图 6(a)~6(c) 所示分别为点火模式的燃烧产物经过一次酸浸→碱浸→二次酸浸后浸出产物的 X 射线衍射谱。由图可看出,一次酸洗后, MgO 可以被完全除去,大部分 B_2O_3 、 MgB_2 和 MgB_4 也可被除去,经过碱浸后,产物中 B_2O_3 相也被完全除去,但仍旧有一定量的 MgB_2 和 MgB_4 未能除去。二次酸洗后,产物中杂质被完全除去。反应机理为:



图 6(d) 所示为热爆燃烧产物经过同样浸出处理后的最终产品的 X 射线衍射谱。由图可知,采用该浸出方案处理燃烧产物是成功的,所得的硼粉是

非晶态的。

从硼粉的光谱与化学分析结果(表 1)可以看出,燃烧产物经过三步浸出处理后所得硼粉中的主要杂质为镁和氧,还有少量的硅、钙和铁等杂质,无定形硼粉纯度为 92.43%。采用激光粒度测试仪对无定形硼粉进行粒度分布测定,其颗粒的平均粒径为 0.5~0.8 μm 。这些指标很好地满足了固体火箭冲压发动机复合推进剂中的使用要求^[12~15],因此,自蔓延冶金法制备硼粉的技术还是很有理论价值和使用意义的。

表 1 元素的光谱与化学分析结果

Table 1 Spectral and chemical analyses of elements

Element	Mass fraction/ %
B	92.430
Mg	2.710
O	4.310
Si	0.010
Ca	0.030
Fe	0.003

3.4 SHS 反应初始条件对硼粉纯度的影响

3.4.1 反应物摩尔比的影响

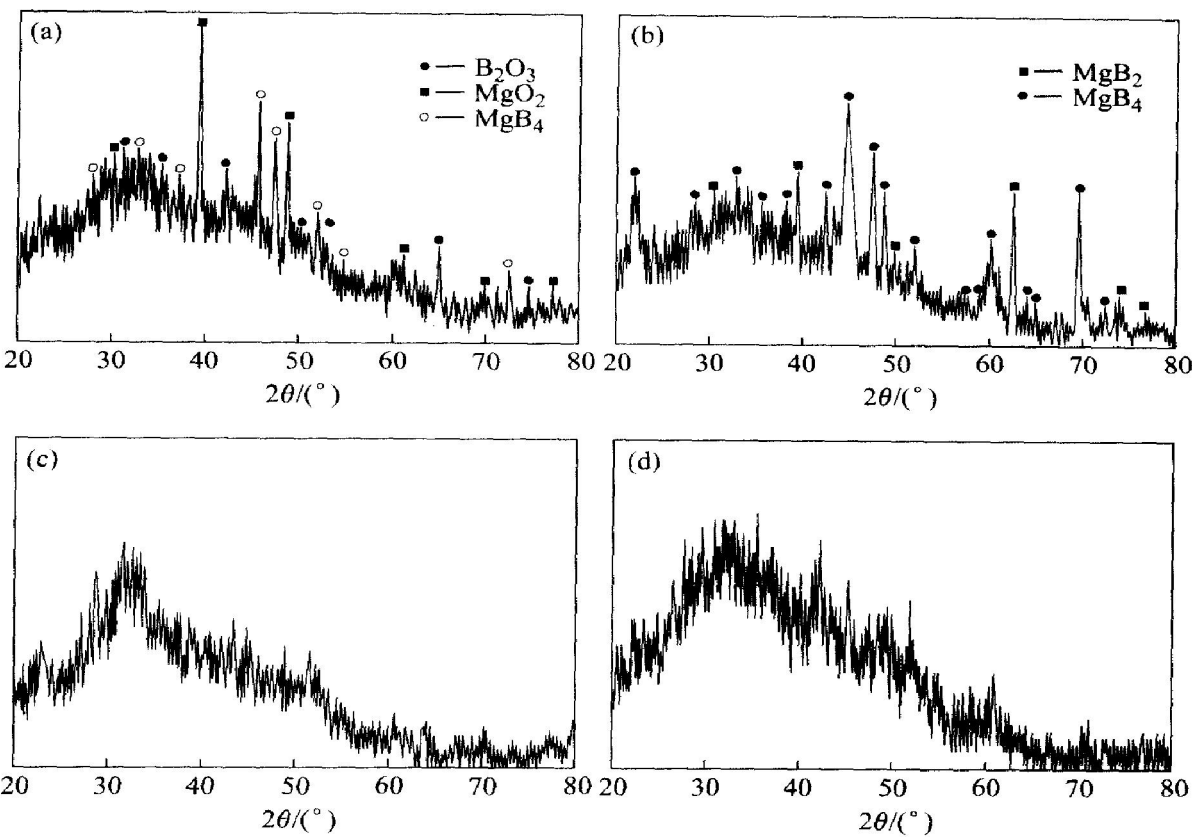


图 6 浸出产物的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of leaching products

- (a) —After firstly leaching by HCl for igniting combustion products;
- (b) —After leaching by NaOH for igniting combustion products;
- (c) —After secondly leaching by HCl for igniting combustion products;
- (d) —After three-step leaching for thermally exploding products

由表 2 知, 当按式(8)的理论量(镁和 B_2O_3 摩尔比)进行配料时, 产品含硼量为 83.30%, 含镁量为 9.36%。随着镁和 B_2O_3 摩尔比的降低, 镁含量明显减少, 硼含量逐渐增加。可能由于按照式(11)和(12)反应生成难溶化合物所致^[3]。

表 2 镁和 B_2O_3 摩尔比对硼粉和镁粉含量的影响

$n(Mg)/n(B_2O_3)$	Mass fraction/ %	
	B	Mg
3	83.30	9.36
2	86.54	5.84
1	88.06	2.31

3.4.2 物料粒度对硼粉纯度的影响

考查原料粒度对产品中硼粉纯度的影响。反应物料愈细, 混合后互相之间接触良好, 反应速度愈快, 氧化物被还原得愈完全。但由于物料变细, 金属镁粉由于氧化而活性降低和在反应过程中挥发很

大, 因此完全还原反应过程受到很大影响。过细的 B_2O_3 粉易迅速吸潮而不易被还原, 结果如表 3 所列。

表 3 物料粒度对硼粉和镁粉含量的影响

Table 3 Effects of reactant particle sizes on contents of B and Mg

Particle size of Mg/ μm	Mass fraction/ %	
	B	Mg
≤ 45	90.73	5.39
45 - 38	87.17	4.56
≤ 38	83.74	3.02

Particle size of B_2O_3 / μm	Mass fraction/ %	
	B	Mg
≤ 80	89.43	5.17
315 - 80	86.02	7.91
≥ 315	84.62	8.49

由表 3 可看出, 随着 B_2O_3 和镁粉粒度的减小, 产品中含镁量均降低, 且随着镁粉粒度的减小, 产品中含硼量也逐渐降低。由于粒度变细, 镁粉迅速消耗, 且被新生相硼包裹, 并与其生成难溶化合物

的机会减少,使得硼粉的中镁含量降低。而 B_2O_3 的粒度愈细,产品纯度就愈高。

3.4.3 添加剂对硼粉纯度的影响

对镁、 B_2O_3 和 $KCl(NaF)$ 的不同摩尔比对硼粉纯度的影响进行考察,结果如表 4 和 5 所列。

表 4 镁、 B_2O_3 和 KCl 的摩尔比对
硼粉和镁粉含量的影响

Table 4 Effects of molar ratio of Mg , B_2O_3
and KCl on contents of B and Mg

$n(Mg): n(B_2O_3): n(KCl)$	Mass fraction/ %	
	B	Mg
3: 1: 0.01	91.19	4.47
3: 1: 0.05	87.59	7.20
3: 1: 0.1	82.33	10.32

表 5 镁、 B_2O_3 和 NaF 的摩尔比对
硼粉和镁粉含量的影响

Table 5 Effects of molar ratio of Mg , B_2O_3
and NaF on contents of B and Mg

$n(Mg): n(B_2O_3): n(NaF)$	Mass fraction/ %	
	B	Mg
3: 1: 0.01	90.93	4.85
3: 1: 0.05	84.79	8.81
3: 1: 0.1	80.61	12.30

由表 4 和 5 可看出,随着 KCl 加入量的增加,产品中硼含量逐渐降低;随着 NaF 加入量的增加,产品中的硼含量也明显降低。这可能是由于随着 KCl 和 NaF 加入量的增加,体系反应发生的时间逐渐缩短和反应发生的温度逐渐降低,以至于还原反应不能彻底进行。

4 结论

1) 提出了自蔓延冶金法制备硼粉的新工艺。通过热力学计算得到 $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ 反应的绝热温度为 2 604 K,大于自蔓延绝热温度 1 800 K,因而,该反应体系易于发生自蔓延反应。

2) 由差热分析可知 $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ 反应的起始温度为 1 123 K,反应的表现活化能为 903.75 kJ/mol,反应级数为 1,反应机制为液-液反应。

3) 通过 XRD 分析可知,点火模式燃烧产物由 MgO , B_2O_3 , MgB_2 和 MgB_4 等相组成;热爆模式燃

烧产物由 MgO , $Mg_3B_2O_6$ 和 B_2O_3 等相组成。

4) 浸出产物的 XRD 谱表明硼粉为非晶态,纯度为 92.43%,平均粒度为 0.5~0.8 μm 。

5) 反应物摩尔比、反应物粒度以及添加剂 (KCl 、 NaF) 等对硼粉的纯度都有影响,因此,可通过控制 SHS 反应初始条件来获得高品位的硼粉。

REFERENCES

- [1] Wang Y L, Zhang T A, Yang H, et al. Preparation of tungsten powder by SHS with a reduction process[J]. Journal of Advanced Materials, 2004, 36(2): 44-48.
- [2] 冉启培,姚 樾. 硼化物的制造与应用[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985. 233.
RAN Qirpei, YAO Yue. Manufacture Application of Borides[M]. Shenyang: Liaoning Press of Science and Technology, 1985. 233.
- [3] 黄菊林. 金属镁热还原法制备非晶硼粉的研究[J]. 矿冶, 1996, 5(3): 67-71.
HUANG Jurin. Study on preparation of amorphous boron powder by heating reduceing with magnesium[J]. Mining and Metallurgy, 1996, 5(3): 67-71.
- [4] 张延安,赫冀成. 自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1999. 69-147.
ZHANG Ting-an, HE Jircheng. Ceramic Micro-powders of TiB_2 and LaB_6 by SHS Metallurgy[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1999. 69-147.
- [5] 张延安,豆志河,杨 欢,等. 镁热自蔓延法制备 B_4C 微粉[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(10): 936-939.
ZHANG Ting-an, DOU Zhirhe, YANG Huan, et al. Preparation of boron carbide by magnesium reducing-SHS[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2003, 24(10): 936-939.
- [6] 豆志河,张延安,侯 闯,等. 自蔓延高温合成 CaB_6 的基础研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 322-326.
DOU Zhirhe, ZHANG Ting-an, HOU Chuang, et al. Elementary research on CaB_6 prepared by SHS[J]. The Chinese journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 322-326.
- [7] 张延安,杨 欢,牛丽萍,等. 镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 567-570.
ZHANG Ting-an, YANG Huan, NIU Liping, et al. Kinetics of preparation of titanium boride by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 567-570.

- [8] 王延玲, 张廷安, 杨欢, 等. 自蔓延高温还原法制备钨粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 310-313.
WANG Yan-ling, ZHANG Ting-an, YANG Huan, et al. Preparation of tungsten powder by SHS with reduction process[J]. Rare metal Materials and Engineering, 2001, 30(4): 310-313.
- [9] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 60-243.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Inorganic Thermodynamics Data Handbook[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 60-243.
- [10] 伍继君, 张广立, 郭丽芬, 等. 镁热还原法制备无定形硼粉绝热温度的计算与动力学研究[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 46-50.
WU Ji-jun, ZHANG Guang-li, GUO Li-fen, et al. Calculation of adiabatic temperature and study on kinetics of preparation of amorphous boron powder by heating reduction with magnesium[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2004, 3(1): 46-50.
- [11] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 207-219.
LI Yu-zeng. Thermodynamics Analysis[M]. Beijing: Tsinghua Press, 1987. 207-219.
- [12] 王桂兰, 赵秀媛. 硼粉在推进剂中的应用研究[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 46-50.
WANG Gui-lan, ZHAO Xiuyuan. Application study of boron powder in propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1998, 21(2): 46-50.
- [13] Shyu I M, Liu T K. Combustion characteristics of GAP-coated boron particles and the fuel rich solid propellant[J]. Combustion and Flame, 1995, 100(4): 634-644.
- [14] 李疏芬, 金荣超, 郭敬为. 硼粒子表面包覆及其性能分析[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 102-108.
LI Shu-fen, JIN Rong-chao, GUO Jing-wei. Surface coating of boron powder and its effect[J]. Energetic Materials, 1996, 4(3): 102-108.
- [15] 张炜, 朱慧, 方丁酉. 改善含硼高能贫氧推进剂燃烧特性的技术途径[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 179-186.
ZHANG Wei, ZHU Hui, FANG Ding-you. Combustion characteristics of boron based fuel-rich propellant and its modification[J]. Energetic Materials, 1998, 6(4): 179-186.

(编辑 李艳红)