

[文章编号] 1004 - 0609(2002)06 - 1210 - 04

用掺碳活化烧结技术制取碳化硼材料^①

王零森, 尹邦跃, 方寅初
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了 3 种烧结活化剂(葡萄糖、酚醛树脂和硬脂酸)和不同的掺碳量对碳化硼烧结的影响。发现活化剂葡萄糖优于其它两种活化剂,以葡萄糖为活化剂,掺碳 3%,在 2 270 ℃氢气中常压烧结 1 h 获得的碳化硼材料密度为 2.06 g/cm³(相对密度 82%),这一密度高于文献中报道的采用相同粒度粉末制得的结果。

[关键词] 碳化硼; 活化烧结; 烧结活化剂

[中图分类号] TG 142.1; TF 125.3

[文献标识码] A

关于碳化硼的掺碳活化烧结已有不少的研究工作报告^[1~4],但这些研究都是着眼于获得高致密度的材料。研究表明,要想获得高致密度的材料,粉末比表面积(S_{BET})必须大于 8 m²/g^[3], 10 m²/g^[5], 22 m²/g^[5], 甚至 50 m²/g^[6]。因为粉末为不规则多角形,所以取粉末的比表面形状因子为 7.5,上述粉末的比表面当量径(d_{BET})分别为 0.37, 0.30, 0.14 和 0.06 μm。采用如此细的粉末将使制造成本增加,对于某些中等密度要求的产品是不适当的。然而基本上没有以中等密度为目标的活化烧结研究报告。文献[7]得出,如果粉末比表面积小于 2 m²/g,活化烧结的相对密度不会超过 80%。文献[8, 9]报道用 S_{BET} 为 5.73 m²/g 和 8.32 m²/g 的粉末,采用掺碳活化烧结工艺分别获得了 86.0% 和 90.4% 的相对密度。

1 实验方法

采用以碳热还原法在石墨管电阻炉中制得的碳化硼粉为原始粉末,经气流粉碎获得细粉,其化学成分列如表 1。

表 1 碳化硼粉的主要化学成分(%)

Table 1 Main chemical compositions of boron carbide(%)

Total B	Free B	Total C	Free C	Ca	Fe
78.18	0.15	20.50	0.36	0.1	0.025

粉末的粒度测定结果列如表 2。因为粉末本身的复杂性和测定方法的局限性,精确评价粉末的粒

度是一个十分复杂的问题,用不同方法测定往往有不同的结果,这就是有时文献数据难以对比的原因。由于粉末粒度在活化烧结中的重要性,为了全面认识所采用的粉末,本研究采用多种方法进行了测定。

将掺碳剂溶于相应的溶剂中,并与碳化硼粉湿法混合。掺碳剂用量按所需掺碳量计算。混合料经适度干燥后在 375 MPa 压力下钢模压制成形。压坯尺寸为直径 17 mm,高 17 mm。为了对比气流粉碎细粉的烧结效果,用原粉进行了实验。原粉的激光衍射法中位径 d_{50} = 20.39 μm。

压坯经干燥后在石墨管电阻炉中烧结,氢气保护,保温时间为 1 h。本研究中每个密度值都是 10 个以上试样测定结果的平均值。

表 2 碳化硼粉的粒度测定结果

Table 2 Measuring data of particle size for boron carbide powder

Method	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Diameter / μm	
		d_{50}	d_{BET}
BET	1.23	0.74	2.43 ^①
Light turbidimetry		0.74	
Microscopic sizing		0.3	d_a 1.94, d_s 3.4 ^②

① Take the shape factor of particles as 7.5;

② d_a is the arithmetic mean diameter, d_s is the areal mean diameter

2 结果和讨论

一般认为掺碳活化烧结的最佳掺碳量为 1%~

① [基金项目] 国家重点工程中国实验快中子反应堆资助项目(CEFR-2000-001)

[收稿日期] 2001-01-29; [修订日期] 2002-04-08

[作者简介] 王零森(1938-),男,教授。

4%^[1]。考虑到掺碳量过多时, 多余的碳会以游离碳的形式存在^[9], 对材料性能不利, 而过低的掺碳, 活化效果不显著, 因此, 本研究对 2% 和 3% 的掺碳量进行了实验。实验结果示如图 1。从图 1 看出, 对于硬脂酸和酚醛树脂, 3% 掺碳量的烧结密

度比掺碳量 2% 的低; 而对于葡萄糖, 掺碳 3% 的密度高于掺碳 2% 的。

在掺碳量相同时不同掺碳剂对烧结密度影响的对比实验结果示如图 2。当掺碳 2% 时, 活化效果按葡萄糖、酚醛树脂、硬脂酸顺序下降; 当掺碳 3% 时, 顺序与上相同, 但硬脂酸已经没有活化作用。不同掺碳剂有不同的活化效果, 其原因是复杂的, 例如, 掺碳剂的分解温度和过程, 分解碳的状态和活化程度以及具体工艺等。文献[10] 中对酚醛树脂进行了两种工艺的实验, 结果表明: 先碳化后成形获得了比先成形后碳化高一些的密度。可见图 1 和图 2 的结果与具体的实验过程有关。

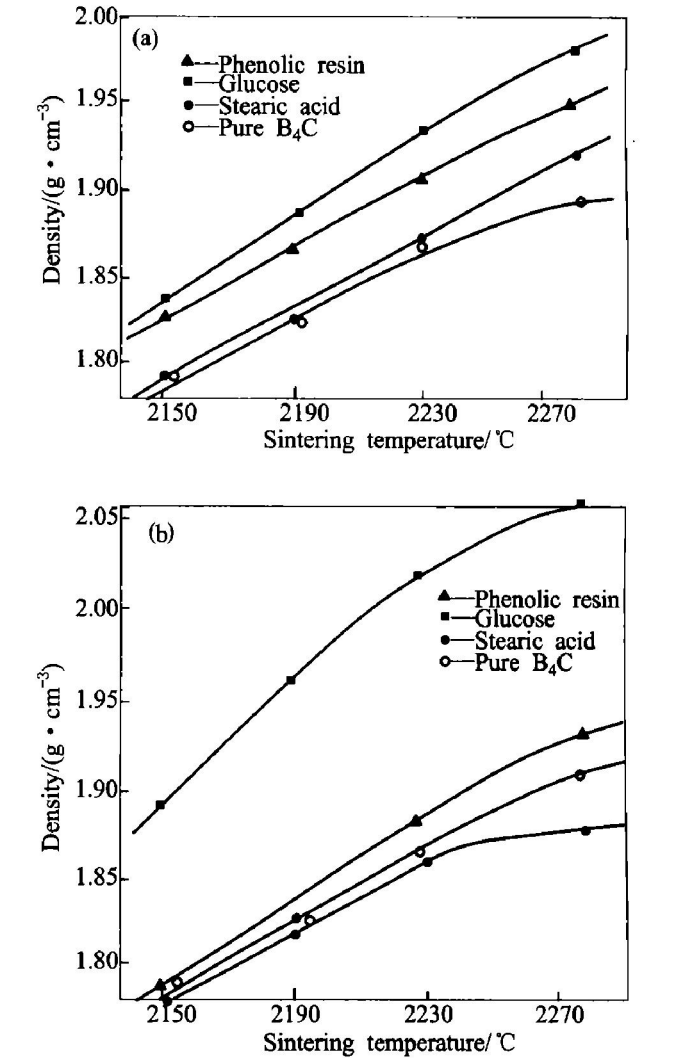


图 2 不同掺碳剂对烧结密度的影响

Fig. 2 Influence of different activators on sintered density of boron carbide
(a) —2% C; (b) —3% C

在相同的实验条件下纯碳化硼粉压坯的烧结结果示如图 3。为了说明粉末粒度的作用, 气流粉碎前原粉的实验结果亦画在图中。可见, 在相同实验条件下, 活化烧结压坯密度达到了 2.06 g/cm³ (相

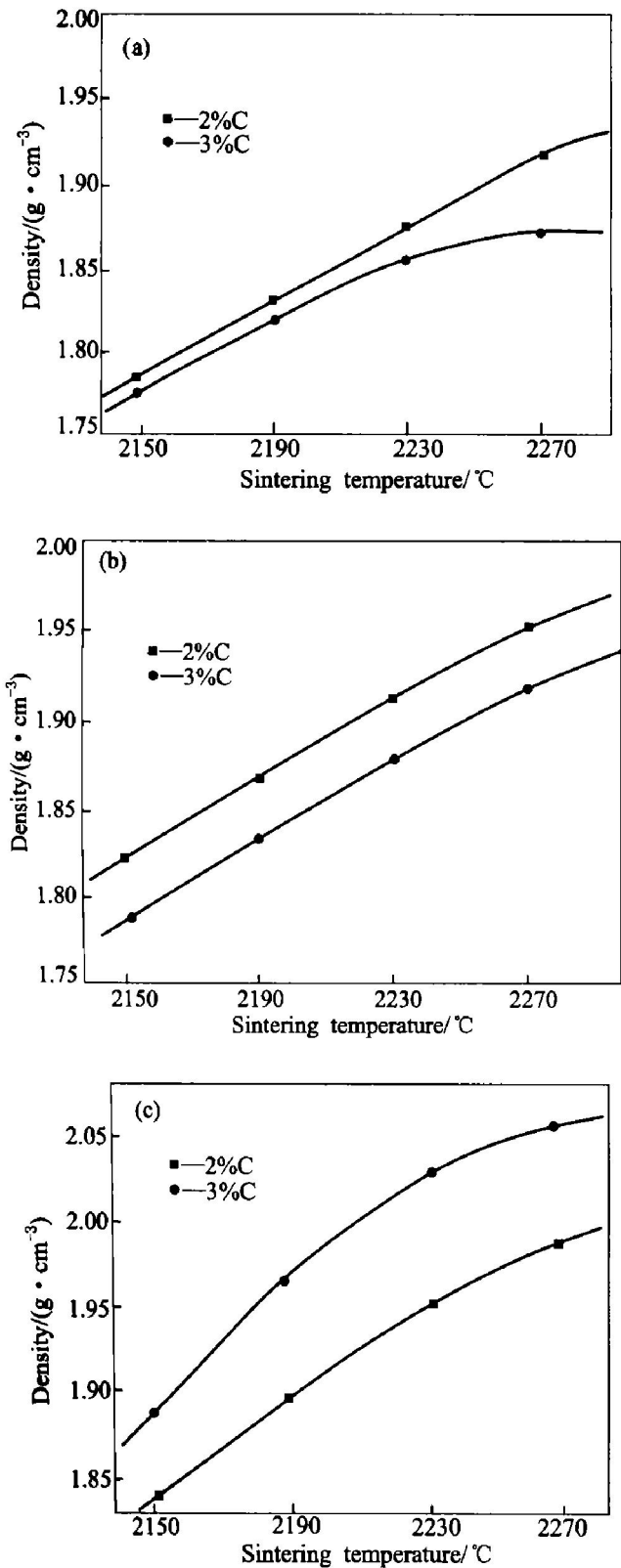


图 1 不同掺碳剂和掺碳量对碳化硼烧结密度的影响
Fig. 1 Influence of carbon-doping activator on sintered density of boron carbide
(a) —Stearic acid; (b) —Phenolic resin; (c) —Glucose

对密度 82.1%)，纯碳化硼粉压坯只有 1.90 g/cm³ (相对密度 75.7%)，而原粉只有 1.78 g/cm³ (相对密度 70.9%)。为了探讨粉末粒度在烧结活化中的作用，进行了几种粒度粉末的对比实验，结果列如表 3。

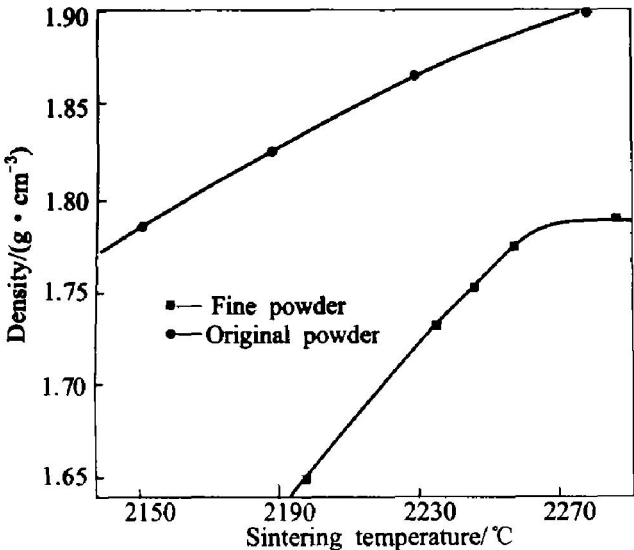


图 3 纯碳化硼粉压坯的烧结密度与烧结温度的关系

Fig. 3 Relationship between sintered densities of pure boron carbide and sintering temperature

表 3 粉末粒度对掺碳碳化硼烧结密度的影响

Table 3 Effect of particle size of powders on sintered densities of carbor-doped boron carbide

Sample No.	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	$d_{\text{BET}}/\mu\text{m}$	Relative density / %	
			B ₄ C	B ₄ C+ 3% C
1	0.52	5.75	70.9(1.78)	
2	1.23	2.43	75.7(1.90)	82.1(2.06)
3	3.30	0.91	78.2(1.97)	92.1(2.32)
4	8.30	0.36	84.1(2.12)	95.6(2.41)

粉末粒度对烧结的活化是与掺碳同步且相互交叉进行的。粒度对烧结的“活化”又可分为两部分：1) 粉末粒度变细，原子碰撞的“频率因素”增加，在狭义的“活化”定义中，这部分属于强化烧结；2) 粉末变细，表面原子增多，晶格扭曲，表面能增大，同时有利于活化剂碳的分布和扩散，从而降低活化能。当粉末粗到一定程度之后，即使掺碳也不能达到活化的目的，就是因为这时不能发挥碳对晶界扩散和表面扩散的促进作用。

如果忽略掺碳剂的种类、掺碳量(0.5%~

8.0%)、掺碳方式、烧结温度(2 050~ 2 280 °C)、烧结气氛(氩、真空、氢)以及粉末粒度测定方法(一律换算成 S_{BET} 和 d_{BET} 当量值)的影响，对于掺碳碳化硼和纯碳化硼常压烧结文献报道的数据^[3~12]，可整理得出如图 4 所示结果。从图 4 看出：1) 粒度在烧结中是一个决定性的因素。当粒度大于某一值(如 0.4 μm ，比表面积为 7.44 m²/g)时，不管是活化烧结还是普通烧结，烧结密度都随粒度的增加急剧下降。因此，碳化硼的烧结研究主要应集中于这一范围才能体现工艺的控制水平。当粒度小于 0.4 μm 以后，工艺对烧结密度的影响增加，密度对粒度的依赖明显减小。当粒度大于 0.4 μm 以后，活化的作用逐步减小，达到 20 μm 时，已看不出有多少活化效果了。2) 要想得到相对密度大于 82% 的材料，活化烧结时， d_{BET} 应小于 1.6 μm (比表面积为 1.86 m²/g)，普通烧结应小于 0.32 μm (比表面积为 9.30 m²/g)，而本研究中采用 d_{BET} 为 2.6 μm 的粉末得到了 82% 以上的密度，超过了文献报道的最好水平。

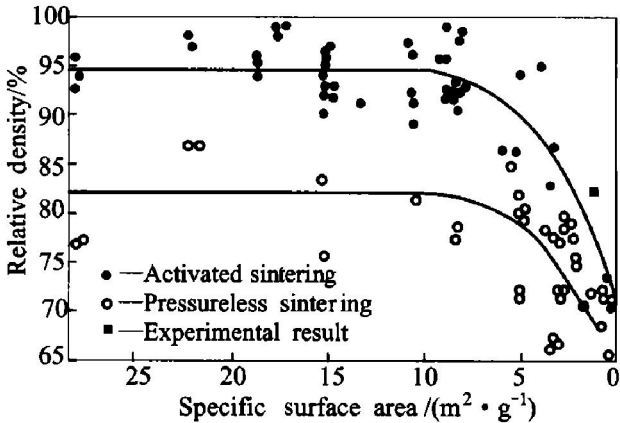


图 4 碳化硼烧结密度与粉末粒度关系的文献数据统计分析

Fig. 4 Relationship between sintered density of boron carbide and particle size obtained from literature

3 结论

- 1) 用比表面积为 1.23 m²/g 的粉末，以葡萄糖为活化剂，掺碳量 3%，常压烧结得到了相对密度 82% (2.06 g/cm³) 的碳化硼材料。
- 2) 在本研究工艺条件下，掺碳活化效果按葡萄糖、酚醛树脂、硬脂酸顺序递减。

[REFERENCES]

[1] 王零森，杨义斌，张金生. 碳化硼的掺碳活化烧结

- [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1997, 2(4): 260 - 265.
- WANG Ling-sen, YANG Yr-bin, ZHANG Jin-sheng. Carbon-doped activated sintering of boron carbide[J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 1997, 2(4): 260 - 265.
- [2] Thevenot F. A review on boron carbide[J]. Key Engineering Materials, 1991, 56 - 57: 59 - 88.
- [3] Henney J W. Sintered boron carbide containing free carbon[P]. GB Pat. 2014193. 1978.
- [4] Lange R G, Mnnir Z A. Sintering kinetics of pure and doped boron carbide[J]. Mater Sic Res, 1980, 13: 311.
- [5] Schwetz K A, Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide[J]. Less-Common Met, 1981, 82: 3.
- [6] Schwetz K A, Vogt G. Process for the production of dense sintered shaped articles of polycrystalline boron carbide by pressureless sintering[P]. US Pat, 4195066, 1980.
- [7] Prochazka A, Dole S L. Development of spacecraft materials and structure fundamentals [R]. AD-A161338, 1985.
- [8] 王零森, 丁枢华, 蒋辉珍, 等. 碳对碳化硼烧结动力学的影响[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 5(专辑): 68 - 73.
- WANG Ling-sen, DING Shu-hua, JIANG Hu-zhen, et al. The influence of carbon on the sintering kinetics of boron carbide[J]. J of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1985, 5(Special): 68 - 73.
- [9] 王零森, 杨义斌, 张金生, 等. 掺碳碳化硼活化烧结及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 37 - 42.
- WANG Ling-sen, YANG Yr-bin, ZHANG Jin-sheng, et al. Activated sintering and sintering kinetics of boron carbide with carbon as activator [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 37 - 42.
- [10] 尹邦跃. B₄C 粉末气流粉碎及其活化烧结研究[R]. 长沙: 中南大学, 2001.
- YIN Bang-yue. A Study on Jet Milling and Activated Sintering of Boron Carbide Powders [R]. Changsha: Central South University, 2001.

Boron carbide material fabricated by carbon-doping activated sintering

WANG Ling-sen, YIN Bang-yue, FANG Yan-chu

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The influences of carbon-doping activator (glucose, phenolic resin and stearic acid) and carbon-doping amount on sintered density of boron carbide were studied. It is discovered that glucose is much better than the others. A sintered density of 2.06 g/cm³ (82% TD) was obtained by doping 3% carbon using glucose as the activator precursor and pressureless sintering at temperature of 2 270 °C for 1 h in hydrogen. This density is higher than that of the literature reported using the powder with nearly the same particle size.

[Key words] boron carbide; activated sintering; sintering activator

(编辑 袁赛前)