

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0574 - 05

碳化硼粉气流粉碎机理^①

王零森¹, 方寅初¹, 尹邦跃²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要: 对以管式炉碳热还原法制得的平均粒度为 20.4 μm 的碳化硼粉进行了气流粉碎实验。结果表明: 随着粉碎次数增加, 粒度迅速下降, 其平衡粒度达到 0.45 μm , 远小于相应条件下普通球磨的 4 μm , 振动球磨的 2 μm ; 可避免球磨筒和球的磨损对粉末的污染, 而且能连续作业, 生产率高; 对这种原粉粉碎 4 次是适当的, 可得到约 0.6 μm 的细粉, 进一步增加粉碎次数其粒度降低不大, 但能耗大大增加。对气流粉碎机理进行了探讨, 气流粉碎既有很强的冲击粉碎作用, 又有很强的摩擦粉碎作用, 哪一种机制起主导作用, 取决于进粉粒度: 开始时粉末粒子较粗, 以冲击粉碎为主, 经过数次粉碎之后, 粒子较细, 以摩擦粉碎为主; 在粉碎之初, 冲击粉碎对粉末的细化, 即对粉末平均粒度的降低, 起决定性的作用; 随着粉末的细化, 摩擦粉碎对粉末平均粒度降低的贡献增加。

关键词: 碳化硼粉; 超细粉; 气流粉碎; 球磨

中图分类号: TQ 174.75

文献标识码: A

碳化硼粉的主要工业制取方法是管式炉碳热还原法和电弧炉碳热还原法^[1]。因为碳化硼共价键极高(> 90%), 烧结十分困难^[1, 2], 为了制取高密度制品, 上述方法制得的粉末一般都要经过机械粉碎^[2~5]。文献[6~8]分别作过滚动球磨、振动球磨和搅拌球磨的研究。然而这些方法都是粉末粒子被研磨体直接撞击或磨削, 在粉末被粉碎的同时, 研磨体也被严重磨削, 使粉末受到研磨体的污染。碳化硼粉本身就是一种极硬的研磨剂, 用这些方法磨得的粉, 其含铁量有时高达 20%, 必需酸洗去除^[6], 增加了制粉的难度和费用。同时这些球磨方法一般都是间断性操作。

气流粉碎是一种较新的粉碎工艺, 它利用一股高速(300~ 500 m/s)气流去撞击另一股携带着粉末粒子的高速气流, 撞击速度达到超声, 从而使粉末粒子被粉碎。由于是颗粒自身之间的撞击, 所以没有另外的杂质引入, 同时可以连续作业, 生产效率高。这一方法尚无规范译名, 见到的有: self impact attrition^[9], air flow mill, jet mill 等。有关碳化硼粉的气流粉碎研究, 除作者的工作外未见其它报道。

1 实验

实验原始粉末用管式炉碳热还原法制得。为了

打碎粉末的假团聚和粘结, 避免随后气流粉碎时造成假象, 将此粉进行了短时轻度(球料比很小)的滚动球磨, 这时粉末中位径 d_{50} = 20.4 μm 。气流粉碎在江苏宜兴生产的 STJ-100 型水平式小型气流粉碎机中进行, 工作原理示如图 1。送粉压力为 0.4 MPa, 粉碎压力为 0.8~ 1.0 MPa, 设备处理量为 0.5~ 20 kg/h。磨粉 5 kg, 逐次取样, 用激光衍射法(设备型号为 MS2000)、浊度沉降法和 BET 法测定了粉末粒度、粒度分布和比表面积。

2 结果与讨论

2.1 气流粉碎机制分析

用仪器可直接画出粒度分布曲线, 将各次粉碎获得的曲线叠加画在一个图上, 如图 2 所示。从图 2 看出, 原粉粒度呈双峰分布, 粗粒峰为主峰, 对应粒径约 20.5 μm , 细粒峰是一个小峰, 对应粒径约 0.2 μm 。这一小峰是因为在轻度预球磨中, 粉末团聚体被打碎的同时, 也产生了极小的磨碎。随着粉碎次数增加, 粗粒峰对应粒径向细粒径方向移动, 峰高降低; 细粒峰对应粒径不变, 峰高增高。

粉末粒子的粉碎归纳起来不外乎两种^[10]: 一种是颗粒与颗粒之间或颗粒与研磨体之间摩擦产生的, 摩擦的结果使粒子表面磨削出更细的粒子, 这

① 基金项目: 中国实验快中子反应堆国家重点工程资助项目(CEFR - 2000 - 002)

收稿日期: 2002 - 07 - 02; 修订日期: 2002 - 09 - 06

作者简介: 王零森(1938 -), 男, 教授, 博士生导师。

通讯联系人: 王零森, 教授, 中南大学粉末冶金系研究院 410083; 电话: 0731 - 8879235

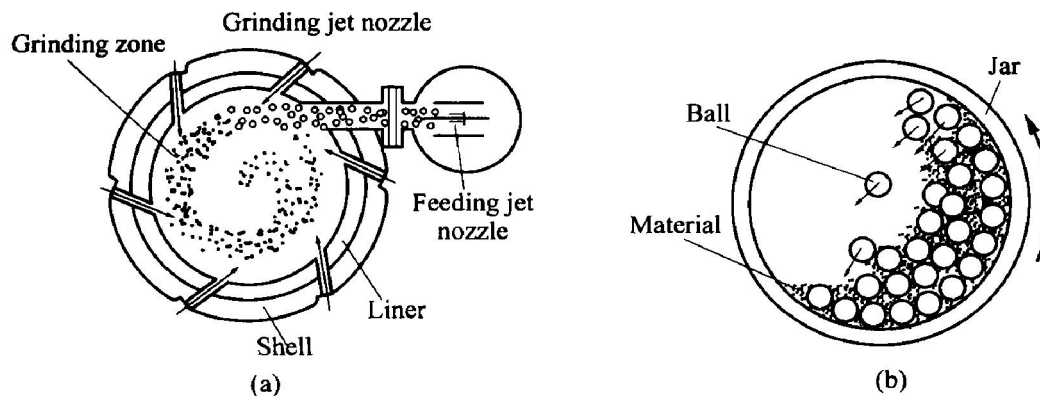


图 1 气流粉碎(a)和滚动球磨(b)工作原理

Fig. 1 View of action in air flow attrition (a) and in ball mill (b)

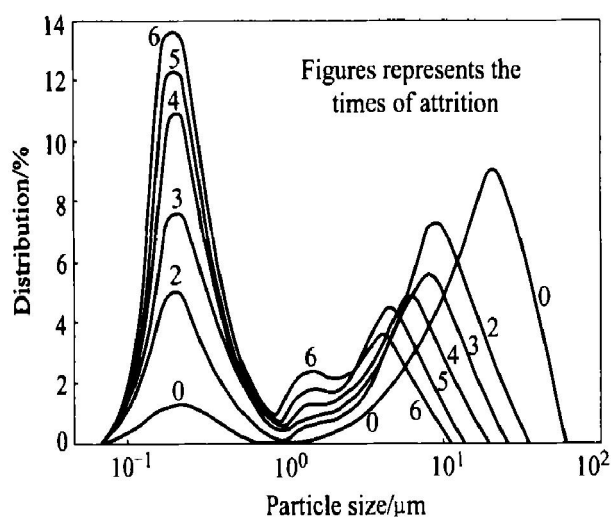


图 2 气流粉碎中粉的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution of air flow attrition powder

种粉碎被称为摩擦粉碎或表面粉碎; 另一种是粒子对粒子或研磨体对粒子撞击、剪切等机制产生的, 使原粒子分割成两个或数个小粒子, 所以这种粉碎被称为冲击粉碎或体积粉碎。

普通滚动球磨是以摩擦粉碎为主要特征的粉碎工艺。虽然在设计临界转速时, 假定球随筒壁运动至顶部落下形成冲击粉碎, 但实际上由于必须有一定的填充率且球的大小不可能完全一致, 球往往沿斜面倾泻滑下, 形成摩擦粉碎(示意如图 1(b))。作者^[6]曾对碳化硼粉的滚动球磨进行过研究, 完全证明了这点。因为摩擦粉碎摩擦出的二次粒子一般较细, 且尺寸变化不大, 所以在粒度分布图(图 3(a))上表现出在粗粒($d = 21 \mu\text{m}$)峰左边形成一个 $d = 1.5 \mu\text{m}$ 的细粒峰, 随着时间延长, 细粒峰峰高不断增高。从图 3(a)同时也注意到粗粒峰也有一定左移, 这说明滚动球磨中仍然存在着冲击粉碎机制。

振动球磨和搅拌球磨是球与球的对击使一个粒

子破碎成两块或数块, 属于典型的冲击粉碎, 表现在粒度分布图上的特征是粗粒峰不断左移, 且分布变窄, 因为粉末总量没变, 所以峰高增高, 如图 3(b)所示^[6, 11]。

对比图 2 和图 3 不难看出, 气流粉碎明显存在着两种粉碎机制。随着粉碎次数增加, 一方面粗粒峰不断向细粒方向移动; 另一方面 $d = 0.2 \mu\text{m}$ 的细粒峰不断增高。与图 3(b)比较, 这里的粗粒峰峰高不是升高而是降低。这是因为较多的粉末被摩擦粉碎成更细的粉并入在细粉中, 而粉末总量是不变的。同时, 一个值得注意的实验现象是在粗粒峰和细粒峰之间有一个中等粒径的峰, 其对应粒径约为 $1.36 \mu\text{m}$ 。随着粉碎次数增加, 其高度也增加, 但总量不大。这一点说明, 撞击分割出来的小粒子本身还有二次冲击粉碎。

2.2 气流粉碎中两种粉碎机制的分解探讨

如果以粒度分布曲线与横坐标所包围的面积代表粉末量, 并将中等粒径($d = 1.36 \mu\text{m}$)粉末计入粗粉中, 从图 2 可分别测得粗粒峰和细粒峰与横坐标所包围的面积, 并折算成其占总量的分数(分别用 S_c 和 S_f 代表), 列在表 1 中。很显然, 它们就分别代表在整个粉末中“粗粉”和“细粉”的分数。

摩擦粉碎所形成的细粒峰, 由于对应粒径相等, 所以面积的增量就是“细粉”的增量(表示为 I_f , 设 $I_f = S_{fn}/S_{f0}$, S_{f0} 和 S_{fn} 分别代表原粉(0 次)和第 n 次粉碎后细粒峰所包围面积的分数), 从而也代表了摩擦粉碎的效率 η_f ($\eta_f = I_f = S_{fn}/S_{f0}$)。粗粒峰所包围的面积(S_c)虽然也代表“粗粉”的含量, 但其减量不能代表冲击粉碎的效率, 因为对应粒径同时也在减小。作者假定, 如果将其与相应粒径相乘, 其乘积的减量 I_c (设 $I_c = S_{cn} \times d_{cn}/(S_{c0} \times d_{c0})$, S_{c0} 和 S_{cn} 分别代表原粉(0 次)和第 n 次粉碎后粗峰所

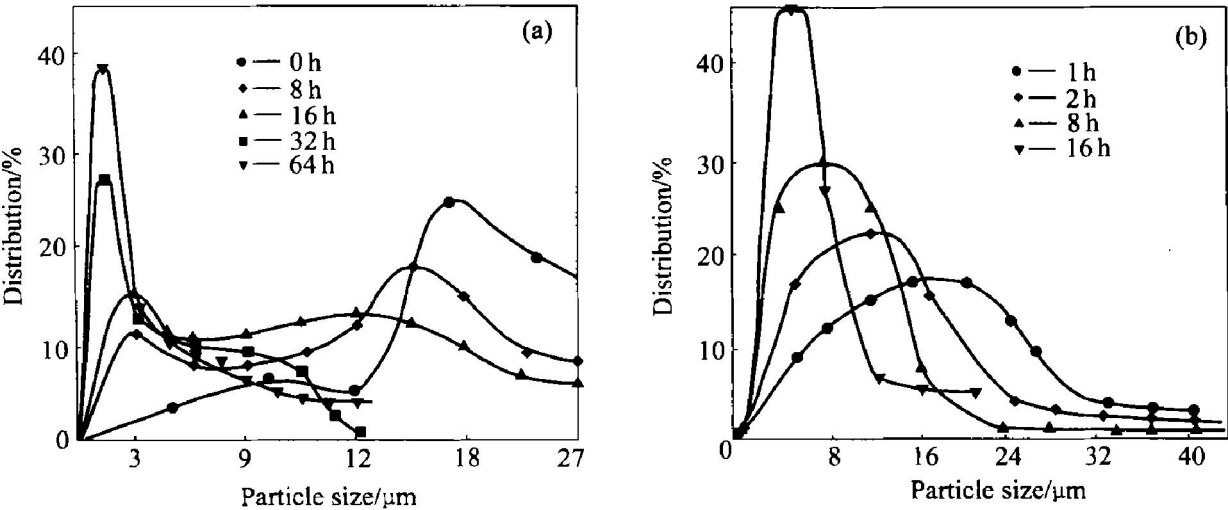


图3 碳化硼粉滚动球磨(a)和振动球磨(b)粒度分布曲线^[6, 11](部分)

Fig. 3 Particle size distributions of B₄C powders treated by ball mill (a) and vibratory mill (b)^[6, 11](part)

表1 从图2获得的各种测量值和计算值

Table 1 Measured and calculated values from Fig. 2

Attrition times	Fine peak				Coarse peak			
	$d_{fn}/\mu\text{m}$	Peak height*	S_f	I_f	$d_{cn}/\mu\text{m}$	Peak height	S_c	I_c
0	0.2	1.2	6.5	1	21.5	9.1	93.5	20
2	0.2	4.9	29.8	4.6	9.0	7.2	70.2	6.2
3	0.2	7.5	48.4	7.5	7.7	5.7	51.6	4.0
4	0.2	11.0	63.0	9.7	6.0	4.8	37.0	2.2
5	0.2	12.3	71.0	10.9	4.6	4.4	29.0	1.2
6	0.2	13.6	77.8	12.0	4.0	3.6	22.2	1

包围面积的分 数, d_{cn} 和 d_{c0} 分别代表相应的峰径), 或许可以代表冲击粉碎的效率 η_c ($\eta_c = I_c = S_{cn} \times d_{cn} / (S_{c0} \times d_{c0})$)。上述计算结果同时列在表 1 中, 为了画图方便, 将 I_c 处理成 1 的整数倍。 η_f 和 η_c 与粉碎次数的关系如图 4 所示。

从图 4 看出, 开始时, η_f 和 η_c 随粉碎次数的增加都线性增加, 但 η_c 更陡, 说明开始冲击粉碎十分强烈, 但在 2 次粉碎之后效率明显降低, 4 次之后贡献已经很小。对于摩擦粉碎, 开始的效率虽然不如冲击粉碎, 但线性上升关系持续到第 6 次, 效率才开始降低。

2.3 两种粉碎机制对平均粒度下降的贡献和气流粉碎与其它球磨工艺的比较

以表 1 中的 d_{cn} 为 n 次粉碎后“粗粉”的平均径, 用 d_{cn} 和“粗粉”在整体粉末中的分 数 S_{cn} , 可以算出其“体积平均径” d_{cv} ($d_{cv} = (d_{cn}^3 \times S_{cn})^{1/3}$)^[12] (列在表 2 中), 以浊度沉降法测得的中位径 d_{50} 为整个粉末的平均径, 可画出图 5。图 5 中同时画出了 BET

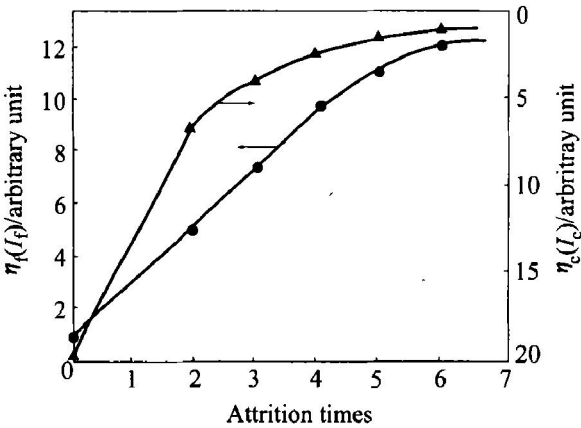


图4 气流粉碎中粉碎效率的分解

Fig. 4 Decomposition of grinding efficiency in air flow attrition

法测得的粉末比表面积。两条粒度曲线在纵坐标方向的差值可近似看成摩擦粉碎对粉末平均粒度降低的贡献。从图 5 看出, 开始时(如 2 次), 粉末的平均粒度基本由冲击粉碎决定, 当粉末达到一定粒度(如 4 μm)后摩擦粉碎对粒度降低的贡献加大。由

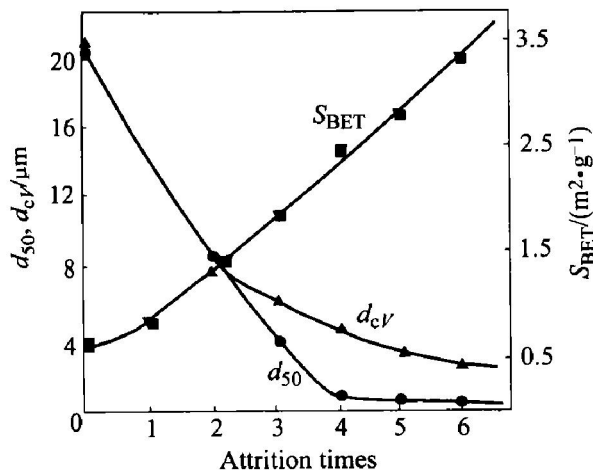


图 5 两种粉碎机制对平均粒度下降的贡献

Fig. 5 Contribution of two grinding mechanisms on decrease of mean particle size

表 2 气流粉碎粉的平均径 (d_{50})、比表面积 (S_{BET}) 和“粗粉”的计算体积平均径 (d_{cv})

Table 2 Mean particle size (d_{50}), specific surface area (S_{BET}) and calculated volume mean particle size of coarse peak (d_{cv}) in air flow attrition powder

Grinding times	0	1	2	3	4	5	6
$d_{50}/\mu\text{m}$	20.4		8.4	3.9	0.6	0.5	0.45
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	0.52	0.77	1.38	1.68	2.53	2.74	3.3
$d_{\text{cv}}/\mu\text{m}$	21		8.0	6.2	4.3	3.0	2.4

于有摩擦粉碎产生的细粉才使平均粒度达到 0.45 μm 的水平。

气流粉碎与滚动球磨、振动球磨和搅拌球磨效果的比较示如图 6。各种球磨都是在研究基础上的最佳工艺下进行的^[6, 8]。气流粉碎次数与球磨时间没有必然的对应关系, 在这里同列为横坐标只是为了形象说明问题。从图 6 看出, 气流粉碎的平衡粒度(0.45 μm) 远小于滚动球磨(64 h 为 4 μm) 和振动球磨(16 h 为 2 μm) 的平衡粒度, 达到搅拌球磨的水平(10 h 为 0.4 μm), 但这一工艺不引入杂质, 可连续作业, 生产率高。

3 结论

1) 以管式炉碳热还原法制得的平均粒度为 20.4 μm 的碳化硼粉为原粉进行了气流粉碎实验, 经 6 次粉碎后得到了平均粒度为 0.45 μm 的极细

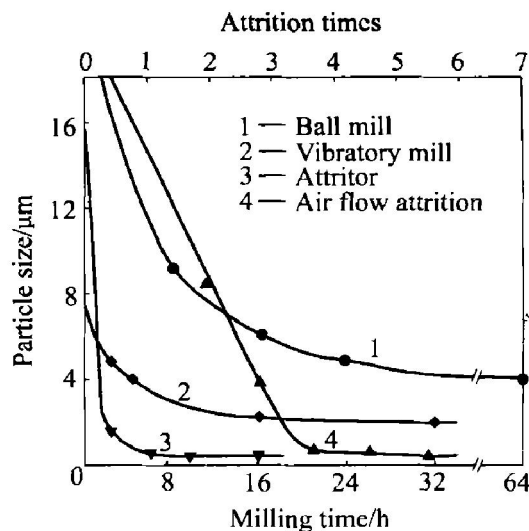


图 6 气流粉碎与各种球磨工艺粉碎效果的对比

Fig. 6 Comparison of comminution efficiencies between air flow attrition and various mills

粉。这一粒度远小于作者过去进行的滚动球磨(球磨 64 h, 平衡粒度为 4 μm) 和振动球磨(球磨 16 h, 平衡粒度为 2 μm) 所得到的粒度, 达到了搅拌球磨的水平(10 h, 平衡粒度为 0.4 μm), 但这一工艺不引入杂质 Fe, 可以连续生产, 生产率高。

2) 气流粉碎既有很强的冲击粉碎作用, 又有很强的摩擦粉碎作用, 哪种机制为主要机制取决于原始进粉的粒径。粒子较粗时, 动能大, 冲击粉碎起主要作用; 随着粉碎次数增加, 粒子迅速变小, 冲击粉碎作用变小, 摩擦粉碎作用增加。

3) 在气流粉碎中, 两种粉碎机制对粉末平均粒度降低的贡献也取决于进粉的粒度。在粉末较粗时冲击粉碎起决定性作用, 在本实验条件下当粉末平均粒度达到 4 μm 后, 粒度进一步降低, 摩擦粉碎起重要作用。

4) 在本实验条件下, 粉碎 4 次是合适的。超过 4 次, 粒度降低有限, 而能耗大大增加。

REFERENCES

- [1] 斯 温, 郭景坤. 材料科学与技术丛书, 第 11 卷: 陶瓷的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 183. Swain M V, GUO Jing-kun. A Series of Materials Science and Technology, Volume 11: Structure and Properties of Ceramics[M]. Beijing: Science Press, 1998. 183.
- [2] Thevenot F. A review on boron carbide[J]. Key Engineering Materials, 1991, 56-57: 59-81
- [3] 王零森. 碳化硼气浮轴承及碳化硼材料的应用研究[A]. 朱光亚, 周光召. 中国科学技术文库, 交通运输、航空、航天卷[C]. 北京: 科学技术文献出版社,

1998. 1749 - 1752.
- WANG Ling-sen. A study on the boron carbide gas bearing and the application of boron carbide materials [A]. ZHU Guang-ya, ZHOU Guang-zhao. A Series of Science and Technology Literatures in China, the Volume of Communications and Transportation, Aviation and Spaceflight [C]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1998. 1749 - 1752.
- [4] 王零森, 杨义斌, 张金生. 碳化硼烧结动力学和烧结机制[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(5): 505.
- WANG Ling-sen, YANG Yi-bing, ZHANG Jin-sheng. Study on the mechanism and kinetic of boron carbide [J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30(5): 505.
- [5] 王零森, 边立刚, 尹邦跃, 等. B₄C 粉末的气流粉碎及烧结[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(5): 503.
- WANG Ling-sen, BIAN Li-gang, YIN Bang-yao, et al. Jet mill and sintering of B₄C powders [J]. J Cent South Univ Technol, 2001, 32(5): 503.
- [6] 王零森, 蒋辉珍, 杨菊美, 等. 碳化硼粉振动球磨机理初探[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 5: 66.
- WANG Ling-sen, JIANG Hui-zhen, YANG Ju-mei, et al. A study of vibratory milling of boron carbide [J]. J Cent South Inst of Mining and Metallurgy, 1985, 5: 66.
- [7] 王零森, 方寅初, 蒋辉珍, 等. 高 B₄C 相含量极细碳化硼粉的制取 [J]. 中南矿冶学院学报, 1989, 20(3): 268.
- WANG Ling-sen, FANG Yin-chu, JIANG Hui-zhen, et al. A study of superfine boron carbide powder with high B₄C phase content [J]. J Cent South Inst of Mining and Metallurgy, 1989, 20(3): 268.
- [8] 周荣兴, 王零森, 邓克勤, 等. 高能搅拌球磨制备碳化硼粉的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1994, 1: 18.
- ZHOU Rong-xing, WANG Ling-sen, DENG Ke-qing, et al. Preparation of boron carbide powder by attritor grinding [J]. Rare Metal and Cemented Carbide, 1994, 1: 18.
- [9] German R M. Powder Metallurgy Science [M]. Princeton and New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1984. 62.
- [10] 郑水林. 超细粉碎原理、工艺设备及应用 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1993. 10.
- ZHENG Shui-lin. Principle on the Ultrafine Powder Grinding, Technological Equipments and Applications [M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 1993. 10.
- [11] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995. 76.
- WANG Ling-sen. Special Ceramics [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1995. 76.
- [12] 黄培云. 粉末冶金原理 (第2版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 138.
- HUANG Pei-yun. Principle on Powder Metallurgy, 2nd Edition [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 138.

Mechanism of air flow attrition of boron carbide powder

WANG Ling-sen¹, FANG Yin-chu¹, YIN Bang-yao²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The raw powder of boron carbide with a particle size of 20.4 μm fabricated by carbon reducing boron oxide in tube furnace was comminuted by air flow attrition. It is concluded that the mean particle size decreases rapidly with the increase of times of air flow attrition. The equilibrium particle size of 0.45 μm obtained by it is much less than that by ball mill (4 μm) or by vibratory mill (2 μm). This method is also a continuous operation process with a higher productivity, and it will not lead to pollution from the wear of balls with jar. The experiment proves that a mean particle size of 0.6 μm can be obtained by 4 times attrition, increasing the times further, the particle size decreasing is very limited, but the energy consumption increases much. The mechanisms of air flow attrition are also dealt with. Both impaction and grinding mechanisms are presented in this process. Which one is the dominant one depends upon the particle size of powder feeding into the air flow attritor. At first, the powder is coarser, the momentum of particles is higher, the impaction is the dominant factor; after several times of attrition, the powder is finer, the grinding becomes important. At the same time, a conclusion is also gained: at the beginning the impaction plays an important part in the powder refining; when the particle becomes finer, the contribution of grinding increases.

Key words: boron carbide powder; superfine powder; air flow attrition; ball mill

(编辑 彭超群)