

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0383-05

自蔓延还原合成 BN 反应机理^①

王华彬, 韩杰才, 张化宇, 杜善义
(哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 结合差热分析, 通过研究 B_2O_3 和 Al 在不同温度下的反应以及在不同氮气压力中的自蔓延实验, 探讨了 B_2O_3 -Al-N₂ 体系自蔓延还原合成 BN 的反应机理。结果表明: 铝热还原 B_2O_3 的反应是一个分步过程, 低于 820 °C 时, B_2O_3 与 Al 缓慢反应生成 $Al_4B_2O_9$; 高于 820 °C 时, B_2O_3 与 Al 剧烈反应生成 $Al_4B_2O_9$; 高于 1050 °C 时, Al 与在低温生成的 $Al_4B_2O_9$ 反应生成 $Al_{18}B_4O_{33}$; 在更高的温度下, $Al_{18}B_4O_{33}$ 继续被 Al 还原成 B。还原反应生成的 B 多为无定形态, 还原出的 B 在高压氮气中被氮化成 BN。生成的 BN 中, 部分为六方 BN, 另一部分为未知晶体结构的 BN, 其形态近似立方体。

[关键词] 自蔓延高温合成; 铝热还原反应; 氮化硼

[中图分类号] TF123.3⁺ 2

[文献标识码] A

六方氮化硼的晶体结构与石墨相似, 具有很高的熔点, 在中性和还原性气氛中使用温度可达 2800 °C; 具有良好的润滑性, 作为高温固体润滑剂, 它比 $MoSi_2$, ZnO 和石墨性能更佳, 而且色泽洁白, 不会沾染机件; 比密度和热膨胀系数小, 导热性良好, 使得 BN 的抗热震性非常优秀, 加上几乎对所有的熔融金属都呈化学惰性, 可作为高级耐火材料(如连铸用的分离环等); 其导热性几乎不随温度而变, 介电系数和介电损耗小, 可被微波辐射穿透等特性, 可用作雷达窗; 此外, BN 还具有较强的中子吸收能力, 可广泛地应用于核工业; BN 还被广泛地应用于国防及航空航天领域^[1]。BN 粉末的制备方法通常有卤化硼法、硼酸法、氧化硼法、硼砂法等, 这些方法不但生产成本和能耗高, 而且污染环境。自蔓延法所需设备简单, 操作简便, 生产率高, 而且节约能源, 适于工业化生产^[2~4]。由于 B 的价格昂贵, 直接用 B 合成 BN 很不经济, 用 B_2O_3 和 Al(或 Mg) 在高压氮气中自蔓延还原合成 BN 是一种可能的发展趋势。

有些研究者对用自蔓延还原合成 B_4C 和 TiC 作了一些研究^[5~7], 但国内外尚未有用自蔓延还原合成 BN 的报道, 合成 BN 的机理更不清楚。由于自蔓延反应速度快, 加上燃烧区的温度极高, 很难通过常规方法直接得到燃烧区发生的组织结构转变。差热分析法(DTA)作为一种间接方法可以有效地帮助我们了解反应的步骤和过程^[8~13]。然而, 在

连续加热条件下, 反应通常很难完全进行, 往往会有反应不完全的相出现^[13], 这为了解反应过程带来困扰。而通过差热分析试验结合等温试验却可克服这一不足。

本文通过 B_2O_3 和 Al 的差热分析(DTA)试验, 结合 B_2O_3 和 Al 经不同温度下的保温试验研究, 探讨了 B_2O_3 -Al-N₂ 体系自蔓延还原合成 BN 的反应机理。

1 实验材料与方法

实验用材料为上海化学试剂厂生产的分析纯 B_2O_3 和东北轻合金厂生产的工业级 Al 粉。Al 粉的平均粒度约为 24.7 μm 。 B_2O_3 和 Al 粉按化学计量比 1:2 配料, 置于塑料桶内, 加入两倍于粉末质量的玛瑙球, 混合 24 h。

差热分析仪为美国 Elemparking Elmer 公司产的 1700 系统。在氩气保护条件下, 以 40 和 100 °C/min 的升温速度, 测量从室温至 1200 °C 范围内粉料的差热曲线。

将混合均匀的粉料, 每次取 10 g 制成一个压块。压块依次用纸、碳毡和 Ni 箔包扎, 然后封入真空石英管中。根据差热分析结果, 将封好的粉料分别置于 620, 660, 850 和 1060 °C 的热处理炉中保温 30 min。用 X 射线衍射分析产物的相组成。

再取混合均匀的粉料, 压制成直径为 30 mm,

① [收稿日期] 1999-04-27; [修订日期] 1999-09-13

[作者简介] 王华彬(1971-), 男, 博士。

高 60 mm 的圆柱状压块, 其致密度约为 45%。在压块的顶部铺上一些细 Ti 粉后, 放入 SHS 反应釜中。先后两次充入 0.5 MPa 氮气, 以排去釜中的氧气, 最后充入 0.1 或 9 MPa 氮气。用 NiCr 线圈通电点燃 Ti 粉, 进而点燃压块。用钨铍热电偶测量燃烧温度, 用 SEM 观察产物的形貌, 用 X 射线衍射分析产物的相组成。

2 结果和讨论

在氩气气氛保护下, 以 40 °C/min 的升温速度, 测得的 $B_2O_3 + 2Al$ 在室温至 1200 °C 范围内的差热曲线如图 1(a) 所示。当温度升至约 120 °C 时, 差热曲线表现为缓慢地放热, 直到 655 °C 出现第一个吸热峰为止, 第一个吸热峰至 667 °C 时达到峰底; 当温度升至 820 °C 时, 出现第一个放热峰, 至 850 °C 时达到峰顶; 随后在 1052 °C 时, 出现第二个放热峰, 至 1076 °C 时达到峰顶。以 100 °C/min 的升温速度测得的差热曲线(见图 1(b)) 与 40 °C/min 的差热曲线相类似, 只是相应的峰所出现的温度稍稍上移。除了在 120 °C 时差热曲线表现为缓慢地放热以外, 该结果与文献报道基本一致^[5]。

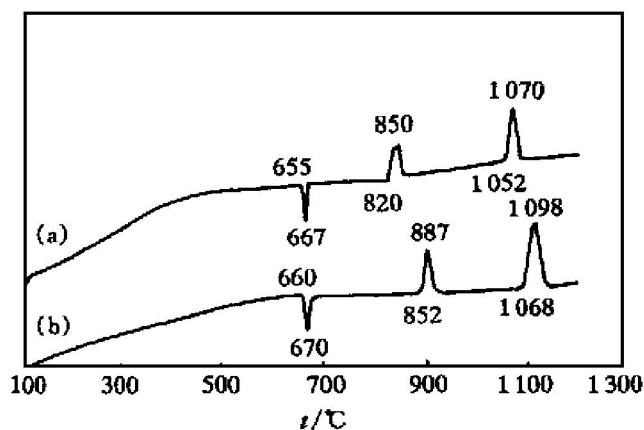


图 1 $B_2O_3 + 2Al$ 试样在不同加热速度下的差热曲线

Fig. 1 DTA curves of $B_2O_3 + 2Al$ samples with different heating rates
(a) —40 °C/min; (b) —100 °C/min

$B_2O_3 + 2Al$ 试样在 660 °C 和 850 °C 保温时, 在石英管壁上出现大量的挥发物。经化学分析, 确定其主要是 B_2O_3 。在 1050 °C 保温时, 由于挥发严重, 石英管发生爆裂。

$B_2O_3 + 2Al$ 试样经 620, 660, 850 和 1060 °C 保温后, 产物的 X 射线衍射谱如图 2 所示。结果表明, 经 620, 660 和 850 °C 保温的试样, 其产物主要

由 $Al_4B_2O_9$ 和 Al 组成。随着温度的提高, $Al_4B_2O_9$ 的量逐渐增加, Al 的量则逐渐减少。经 1060 °C 保温的试样, 产物主要由 $Al_{18}B_4O_{33}$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ 相组成。

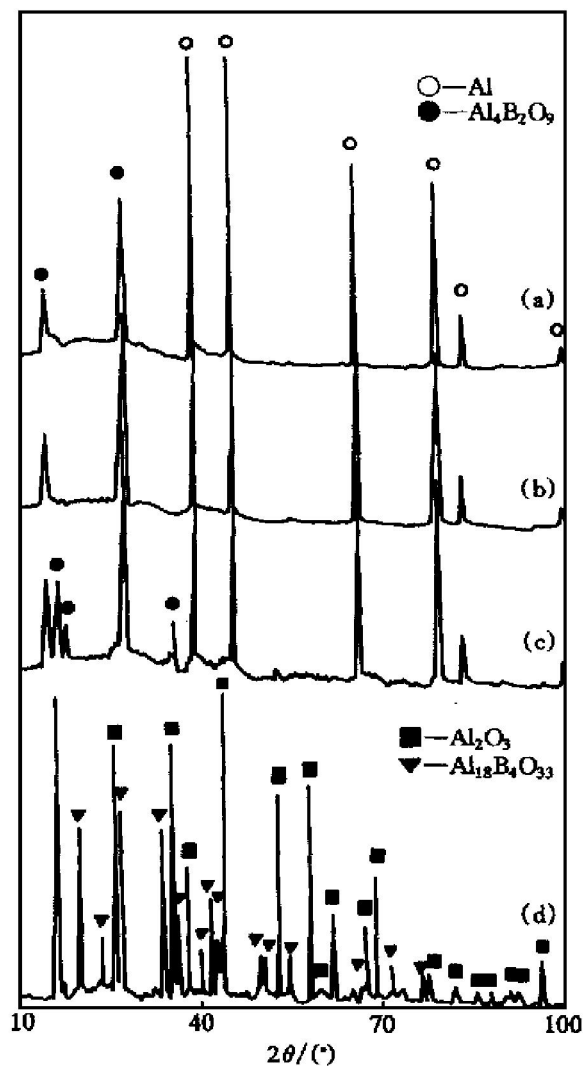


图 2 经不同温度保温后产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectra of $B_2O_3 + 2Al$ samples held at different temperatures
(a) —620 °C; (b) —660 °C;
(c) —850 °C; (d) —1060 °C

$B_2O_3 + 2Al$ 试样在 0.1 MPa 氮气中燃烧的温度约为 1850 °C。X 射线衍射分析表明, 燃烧产物主要为 $\alpha-Al_2O_3$ (图 3(a))。在 9 MPa 氮气中燃烧的温度约为 2120 °C, 燃烧产物中除了 $\alpha-Al_2O_3$ 外, 还出现大量的 BN (如图 3(b) 所示)。生成的 BN 中, 有些为密排六方结构 BN, 有些为未知晶体结构的 BN (ASTM 18-251)。

差热曲线从 120 °C 时开始表现出缓慢地放热, 直到 655 °C 为止。在此温度范围内, 并没有出现文献[5]中的(100~230 °C)吸热峰, 这可能是使用的 B_2O_3 比较干燥的缘故。在 B_2O_3 的熔点(450 °C) 附

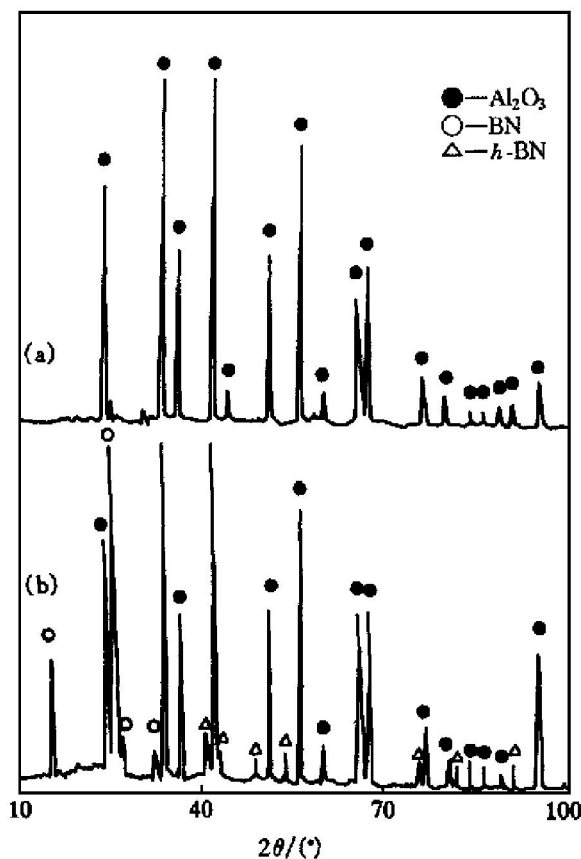


图 3 $B_2O_3 + 2Al$ 试样在不同压力氮气中燃烧产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD spectra of $B_2O_3 + 2Al$ samples combusted in different pressure nitrogen
(a) -0.1 MPa ; (b) -9 MPa

近, 差热曲线上也没有出现明显的吸热峰, 说明 B_2O_3 多为无定形态。无定形的 B_2O_3 在远低于其熔点时就已经逐渐熔化。在低于 Al 熔点的 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 后, 产物中出现少量 $Al_4B_2O_9$, 显示在低于 Al 熔点时, B_2O_3 与 Al 就开始发生如下的反应:



式(1)为液固反应。从产物中出现的 $Al_4B_2O_9$ 的量和存在大量的未反应 Al 来看, 说明在此温度下式(1)是一个非常缓慢的反应过程。产物中剩有未反应的 Al , 而 X 射线衍射谱中却没有出现 B_2O_3 的衍射峰, 显示 B_2O_3 确实为无定形态。有 $Al_4B_2O_9$ 生成, 却没有 B 的衍射峰出现, 说明还原出的 B 也为无定形态。正是由于式(1)反应的存在, 使得差热曲线从 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始表现出缓慢放热。

第一个吸热峰出现在 $655 \text{ }^\circ\text{C}$, 与 Al 的熔点非常接近, 说明第一个吸热峰是 Al 熔化造成的。高于 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温时, Al 的熔化使得式(1)反应变为

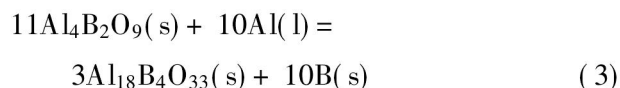


式(2)为液-液反应。从生成的 $Al_4B_2O_9$ 量和差热曲线上来看, Al 的熔化对还原反应并没有太大的促进

作用。

差热曲线在 $820 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现第一个放热峰, 至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到峰顶。从峰的形态来看, 该温度下应存在一个恒温的放热反应。然而, 经 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温的产物中仍然只由 $Al_4B_2O_9$, Al 和无定形 B 组成。这说明第一个放热峰仍是由式(2)反应造成的, 只是 B_2O_3 和 Al 在此温度下反应完全, 并转化为 $Al_4B_2O_9$, 直到其中某相被完全消耗掉。式(2)中 B_2O_3 与 Al 反应的化学计量比为 $3:4$, 而配料比为 $1:2$, 加上 B_2O_3 较 Al 更易挥发, 造成 B_2O_3 被完全转化为 $Al_4B_2O_9$ 时, 体系内还剩有大量的未反应的 Al 。

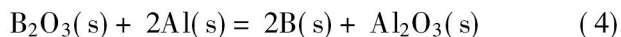
差热曲线在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现第二个放热峰, 至 $1076 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到峰顶。从峰的形态来看, 第二个放热峰也应是由一个恒温的放热反应造成的。第二个放热峰开始时的温度为 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, 高于 $Al_4B_2O_9$ 的包晶反应温度 $1035 \text{ }^\circ\text{C}$, 所以 $Al_4B_2O_9$ 将不能稳定存在。从 $B_2O_3 + 2Al$ 经 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温后的产物中主要由 $Al_{18}B_4O_{33}$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ 组成来看, 第二个放热峰可能是由式(3)反应造成的。



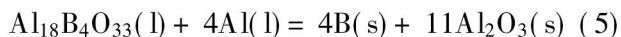
在此温度下生成的 $Al_4B_2O_9(s)$ 与 $Al(l)$ 应完全反应, 并转变为 $Al_{18}B_4O_{33}$, 直到其中某相被完全消耗掉。由于 B_2O_3 的挥发和配料中的 Al 较式(2)加式(3)反应所需的还要多, 所以式(3)反应结束后, 体系内应仍有未反应的 Al 。石英管的爆裂致使剩余的 Al 被氧化生成 $\alpha-Al_2O_3$, 这可能是产物中出现 $\alpha-Al_2O_3$ 的原因。

Wang 等^[5]认为在低温时 B_2O_3 与 Al 反应生成 Al_2O_3 , Al_2O_3 又与 B_2O_3 反应生成 $Al_4B_2O_9$ 。反应的放热促使第一个放热峰形成。由于生成的 $Al_4B_2O_9$ 将 B_2O_3 与 Al 隔开, 阻碍了反应的继续进行, 造成第一个放热峰的结束。当温度达 $980 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于该温度接近 $Al_4B_2O_9$ 的包晶反应温度 $1035 \text{ }^\circ\text{C}$, $Al_4B_2O_9$ 部分熔化, B_2O_3 与 Al 又可接触反应, 从而产生第二个放热峰。但是, 这种解释难以说明在低于 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 时就已经反应生成 $Al_4B_2O_9$ 了, 为什么第一个放热峰却不在低温形成, 而是在 $820 \text{ }^\circ\text{C}$ 才形成。另外, 第二个放热峰反应生成的是 $Al_{18}B_4O_{33}$, 而不是文献中认为的 $Al_4B_2O_9$ 。

根据 $B_2O_3 + 2Al$ 在 0.1 MPa 氮气中自蔓延的燃烧产物主要由 $\alpha-Al_2O_3$ 组成, 可以确定主要燃烧反应如下:



式(4)反应的绝热温度为 2 180 °C (还原生成的 B 部分发生熔化)。然而由于热传导、热辐射和 B_2O_3 大量挥发造成的热损失,使得实际燃烧温度只有 1 850 °C,低于反应的绝热温度,但远高于出现第二个放热峰的 975 °C。根据差热分析结果,式(4)反应实际上应是从式(1), (2), (3)和下式反应逐步完成的。



从式(1)至式(5)反应可知,反应过程中均有 B 被还原出来,而在产物中并没有 B 的衍射峰,说明还原出的 B 多为无定形态。这也导致了燃烧产物中只出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。燃烧产物的形态如同一个冷却的熔融体(如图 4(a)所示)。

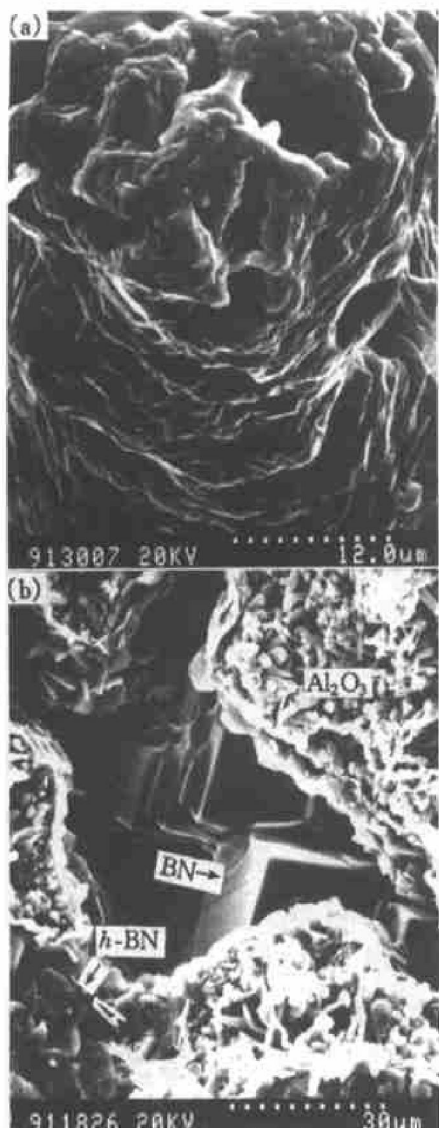
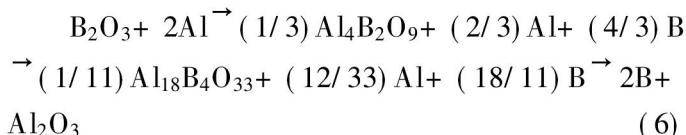


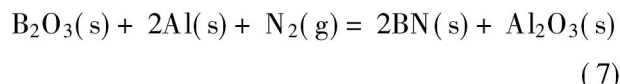
图 4 $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ 在不同压力氮气中燃烧后的产物形态

Fig. 4 Morphologies of product of combusted $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ samples at different nitrogen pressures
(a) —0.1 MPa; (b) —9 MPa

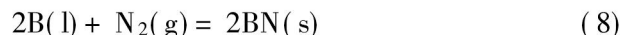
综上所述,铝热还原 B_2O_3 的反应过程为



根据 $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ 在 9 MPa 氮气中的燃烧产物,可以确定主要燃烧反应如下:



其实际的燃烧温度为 2 120 °C,接近于 B 的熔点。对于还原出的无定形 B 来说,大部分应已熔化。式(7)反应可看做式(4)与下式的合反应:



值得注意的是, X 射线衍射分析表明自蔓延还原合成的 BN 中,部分为密排六方结构 BN,另一部分为未知晶体结构的 BN (ASTM 18-251)。 $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ 在 9 MPa 氮气中的燃烧产物形态如图 4(b)所示。左下角呈片状的相与用 B 直接自蔓延合成的六方 BN 形态相一致^[8],故它应为六方 BN;呈球状或呈须状的相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[14],呈立方状的相为未知晶体结构的 BN。

3 结论

- 1) 自蔓延法铝热还原合成 BN 是可行的。
- 2) 差热曲线上的第一个吸热峰系 Al 熔化所致。Al 与 B_2O_3 反应生成 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$,放热形成第一个放热峰;Al 与在低温生成的 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 反应生成 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$,反应放热形成第二个放热峰。
- 3) 铝热还原 B_2O_3 的反应是一个分步还原过程,具体过程如下:

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow (1/3)\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9 + (2/3)\text{Al} + (4/3)\text{B} \rightarrow (1/11)\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33} + (12/33)\text{Al} + (18/11)\text{B} \rightarrow 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$$
- 4) 自蔓延还原合成的 BN 有些为未知晶体结构的 BN,呈立方体状。

[REFERENCES]

- [1] LI Shìpu (李世普). Special Ceramics Processing(特种陶瓷工艺学) [M]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology Press, 1990.
- [2] Merzhanov A G. Self-propagation high-temperature synthesis [A]. Munir Z A, Holt J B. Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials [C]. New York: VCH, 1990. 1- 53.
- [3] WANG Huābin (王华彬), HAN Jiēcái (韩杰才) and DU Shānyì (杜善义). 自蔓延高温合成技术应用的新进展 [J]. Functional Materials(功能材料), 1997, 28

- (2): 115– 121.
- [4] WANG Hua-bin(王华彬), HAN Jie-cai(韩杰才) and DU Shan-yi(杜善义). 自蔓延高温合成的理论与研究方法 [J]. Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1997, 15(2): 20– 25.
- [5] Wang L L, Munir Z A and Holt J B. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ composites via a thermite based combustion reaction [J]. J Mater Synth Proc, 1994, 2(4): 227– 237.
- [6] Wang L L, Munir Z A and Holt J B. Thermodynamic analysis of thermite based reactions for synthesis of oxide- B_4C composites [J]. J Mater Synth Proc, 1994, 2(4): 238– 245.
- [7] Choi Y and Rhee S. Reaction of $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$ in the combustion synthesis of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ composites [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 986– 992.
- [8] Wang L L, Munir Z A and Holt J B. Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 3693– 3708.
- [9] Manmyan S S and Vershinnikov V I. Specific features of combustion of SHS systems containing magnesium reactant [J]. Inter J SHS, 1992, 1(3): 392– 400.
- [10] Rabin B H, Korth G E and Williamson R L. Fabrication of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation [J]. Inter J SHS, 1992, 1(2): 336– 341.
- [11] Feng H J, Moore J J and Wirth D G. Combustion synthesis of ceramic-metal composite materials: the $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ system [J]. Metall Trans A, 1992, 23: 2373.
- [12] Wang L L, Munir Z A and Holt J B. The combustion synthesis of copper aluminides [J]. Metall Trans B, 1990, 21: 567– 577.
- [13] WANG Hua-bin(王华彬), HAN Jie-cai(韩杰才) and DU Shan-yi(杜善义). Ni-Al 粉连续加热过程中的反应机理 [J]. Acta Metal Sinica(金属学报), 1998, 34(9): 992– 998.
- [14] CHEN Gui-qing(陈贵清), HAN Jie-cai(韩杰才), ZHANG Yu-min(张宇民), et al. 六方 BN 的高压气固自蔓延高温合成 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 526– 530.

Reaction mechanism of self-propagating high-temperature synthesis BN by thermite reaction

WANG Hua-bin, HAN Jie-cai, ZHANG Huayu, DU Shan-yi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] An understanding to the nature of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of BN by thermite reaction was obtained from the results of differential thermal analysis (DTA), reaction at different temperatures for 30 min and SHS experiments. The thermite reaction of $\text{Al-B}_2\text{O}_3$ system is a multi-step one: B_2O_3 slowly reacts with Al, and forms $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ and B below 820 °C; B_2O_3 severely reacts with Al at about 820 °C; $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ reacts with Al, and forms $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ and B at about 1050 °C; $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ reacts with Al and forms Al_2O_3 and B at higher temperatures. The reduced B is amorphous. Two kinds of crystal structure of BN were synthesized by SHS with thermite reaction in nitrogen at high pressures, one is hexagonal, the other is cubic.

[Key words] self-propagation high-temperature synthesis; thermite reaction; BN

(编辑 袁赛前)