

锂硼合金的熔炼特性^①

章四琪 段伟 刘志坚[†] 李志友[†] 曲选辉[†]

(中南工业大学材料科学与工程系, [†] 粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘要 在真空电阻炉中熔制 Li-B 合金, 并利用 XRD 分析和 SEM 观察研究了该合金的熔炼特性。结果证实合金在熔炼过程中, 通过液(Li)-固(B 或硼化物)的两次放热反应而完成合金化。在第一次反应后, 合金熔体对铁质坩埚的润湿性明显增强, 且随着搅拌时间增加, 温度升高, 其粘度逐渐增大。第二次反应后(530~550℃)合金熔体固化成稳定的由多孔隙 Li₇B₆ 和填充于孔隙中的液态 Li 组成的复合材料。

关键词 锂硼合金 熔炼特性 热电池 阳极材料

中图法分类号 TG244.1

Li-B 合金是继金属 Li, Li-Si 合金和 Li-Al 合金之后, 又一重要的新型热电池阳极材料。用其制作的热电池具有体积小, 重量轻, 热激活时间短(小于 0.4s), 工作寿命长, 便于贮存等优良性能^[1-5], 在现代武器系统电源方面具有广阔的应用前景。但由于该合金的合金化原理尚不完全清楚, 制备技术亦有待完善, 其实际应用受到一些限制。为提高该合金的熔炼质量, 改善其放电性能, 本文通过 XRD 分析和 SEM 观察, 研究了 Li-B 合金熔炼特性, 并探讨了熔炼特性与合金组织的关系。

1 实验方法

Li-B 合金阳极材料的制备工艺: 配料 → 熔炼 → 轧制 → 合金带。

合金制备采用纯锂(99.9%)和无定形硼(96%)为原料, 用铁坩埚熔炼。为控制熔炼过程, 升温制度的设定如图 1。熔炼过程需要不断搅拌, 以便反应放热及时而充分散失, 保证反应产物 Li-B 化合物分布均匀。

在 400, 450, 500, 550℃ 取样快速冷凝用于 XRD 分析, XRD 是在理学 1014 衍射仪上

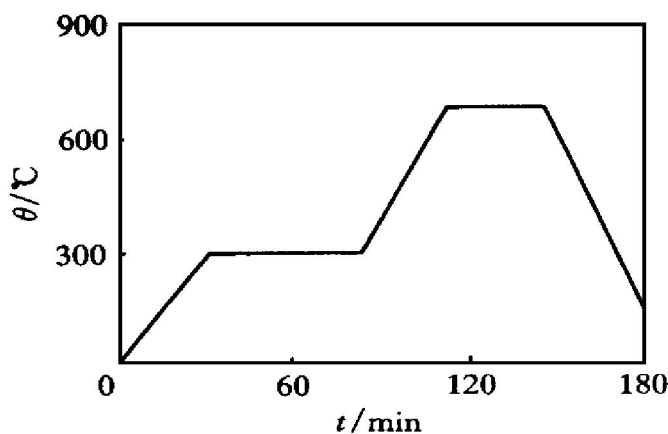


图1 合金熔炼温度控制模式

Fig. 1 Control mode of temperature during melting of alloys

完成的, 采用铜靶。在合金锭上取样用于 SEM 观察。

2 实验结果与讨论

与其它合金相比, Li-B 合金存在明显不同的熔炼特性。由于 Li, B 性质活泼, 易与 O₂, H₂, N₂ 及 H₂O 发生反应, 因此整个熔炼过程必须在惰性气氛中进行。Li-B 合金在熔炼过程中, 随温度升高, 金属锂于 182℃ 熔化, 到 370

① 收稿日期: 1998-07-15; 修回日期: 1998-12-06 章四琪, 55岁, 教授, 硕士

℃附近有大量 B 溶于 Li 熔液中, 之后熔体粘度随温度升高而增大。但是, 如将温度自 530 ℃降低, 熔体粘度又随之降低。本实验还发现第一步反应完成后, 熔体对铁坩埚的润湿性显著增加(相同实验条件下, 纯 Li 熔液至少要在 430 ℃才润湿坩埚), 而到 530 ℃第二步反应开始时, 熔体表面由光亮的金属光泽变为灰白色, 并放出大量的热, 使熔体泛出红光, 至反应结束后, 熔体固化并伴随明显的体积收缩, 合金脱离坩埚壁, 可轻易地从铁质坩埚中剥离出来。实验表明, 如果第一步放热反应的热量不能及时散失, 将导致第二步反应失控, 最终导致该合金的多孔隙结构破坏, 降低合金的放电性能。

不同熔炼温度下试样的 XRD 分析结果如图 2 所示。可见, 熔炼温度达到 400 ℃时, 试样中只有金属 Li 和少量 Li_2O 存在, 未见 B 及其它新相, 也无明显的非晶包出现(图 2(a))。B 的熔点高达 2300 ℃, 不会熔化而与 Li 组成

合金熔体。因此, B 在 400 ℃左右的存在形式应是非晶态 LiB_3 ^[6] 和被 LiB_3 包裹未参与反应的无定形 B。

熔炼温度达到 450 ℃时, 试样的 XRD 谱线与 400 ℃相同(图 2(b)), 只是 Li 峰强度稍有降低, 而且熔体粘度增大, 表明在 400~450 ℃温度范围内无新相生成, 金属 Li 的减少应是 Li 与 B 继续反应生成了更多的 LiB_3 所致, 而 LiB_3 的增多又导致熔体粘度进一步增大。此时如降低温度, 粘度又会降低, 这一反常现象可能是 LiB_3 部分重溶于液态 Li 的结果。

在 400~450 ℃这一温度范围的熔体中出现了一些硬颗粒, 其来源有两种可能: 一是表面被 Li-B 化合物覆盖未能反应完全的 B 粒, 二是第一步反应的产物 LiB_3 。因两者均为无定形态, 不能通过 X 射线衍射分析加以确认。Dallek^[7] 等认为, 熔体中的颗粒就是第一步反应的产物 LiB_3 , 并认为如没有这种固相产物, 则第二步反应不能发生。但在本实验过程中, 有意让熔体在 400 ℃静置一段时间, 以便颗粒状固体充分沉淀于坩埚底部, 然后用不锈钢勺舀取坩埚上层熔体, 再随原熔体一起加热到第二步反应温度(约 530 ℃), 勺内熔体的反应与坩埚内熔体相同, 同样生成 Li_7B_6 。这一实验结果表明, 经过第一步反应后, 熔体中仍会有足够的 B; Li_7B_6 的生成并不完全依赖于第一步反应生成的固相产物。但是, 熔体中的 B 是单质 B 溶解在液态 Li 中还是反应产物 LiB_3 部分溶解在液态 Li 中, 由于实验条件的限制尚难以确定。

熔炼温度达到 500 ℃时, 试样的 XRD 谱线上出现了微弱的 Li_7B_6 峰, 而 Li 峰强度有所降低(图 2(c))。 Li_7B_6 的出现标志着熔体中第二步反应开始, 但 Li_7B_6 是由液态 Li 与剩余的 B 直接反应生成, 还是由液态 Li 与溶解的 B 或第一步反应产生的 LiB_3 反应生成的, 尚难定论。解决这一问题有待于对第一步反应后熔体组成物的进一步分析。此时熔体粘度的增加可以部分归结于 Li_7B_6 的生成。由 550 ℃试样

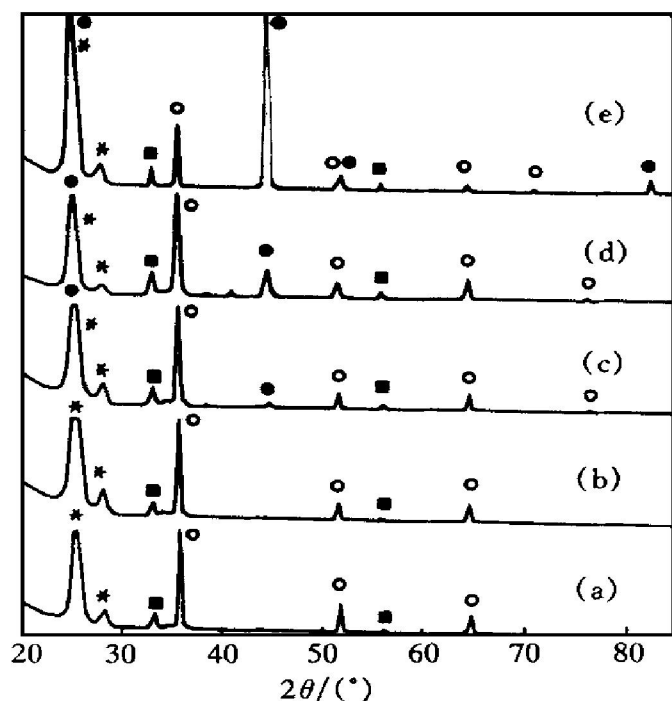


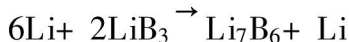
图 2 不同熔炼温度下试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples at different melting temperatures

● — Li_7B_6 ; ○ — Li; ■ — Li_2O ;
★ — Plastic film (sealed)

(a) — 400 ℃; (b) — 450 ℃; (c) — 500 ℃;
(d) — 530 ℃; (e) — 600 ℃

的XRD谱线(图2(d))可以看出, Li_7B_6 峰明显增强, Li 峰也比 450 和 500 °C 试样的 Li 峰强度减弱, 表明随熔体温度升高到 550 °C 时, Li_7B_6 明显增多的同时 Li 明显减少, 其原因有人认为是发生了以下放热反应:



而不是 Li 与 B 直接反应生成 Li_7B_6 [6]。

图2(e)为第二步反应结束试样的X射线衍射谱, 合金中的 Li_7B_6 和 Li 同时存在, 且 Li_7B_6 峰强度增加到最大值。证实了第二反应的存在, 同时也说明了 Li-B 合金实际是 Li_7B_6 和 Li 两相组成。

结合图2(c), (d), (e)及实验现象可以推断, 第二反应不是瞬间完成的, 而存在一个孕育过程。 Li_7B_6 晶体数量随温度升高而增多, 这一过程一直持续到反应结束。

由于原料无定形 B 中含有氧杂质, 气氛中也有少量氧分子, 因此不同熔炼温度的 XRD 试样均出现弱 Li_2O 峰, 并随熔炼时间的延长有所增强, 表明熔炼中的气氛保护需改进。

为研究高温下形成的多孔固相特征, 将熔炼得到的合金锭高温抽真空除 Li 后, 制得样品在扫描电镜下观察, 结果如图3所示。可见, Li-B 合金锭为多孔隙结构。这些孔洞可分为两个层次: 第一个层次是 Li_7B_6 颗粒本身为多孔隙结构, 这一层次的孔洞尺寸较小, 对 Li 的吸

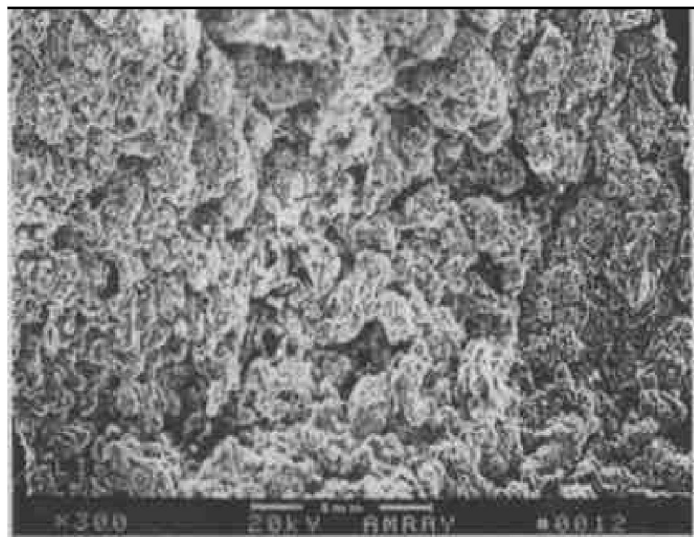


图3 Li-B 合金孔隙结构

Fig.3 SEM porous micrograph of Li-B alloy

附力强, 合金中的自由 Li 主要吸附在这些孔洞中; 第二层次则是 Li_7B_6 颗粒之间存在的孔洞。由于反应中存在差异, 体积收缩不均匀, 因而在 Li_7B_6 颗粒簇之间出现较大孔洞, 这可能与第一步反应产物的分布有密切关系。熔炼后期形成的固态多孔隙 Li_7B_6 结构, 是 Li-B 合金一个重要的熔炼特性, 其孔隙大小和分布对 Li-B 合金最终的电性能, 特别是放电稳定性有着重要的影响。图4是 Li-B 合金带放电后结构, 可以看到 Li 全部流出用于放电后所剩下的 Li_7B_6 骨架。



图4 Li-B 合金带放电后结构

Fig.4 SEM micrograph of Li-B alloy strip after discharging
(Left is Li-B alloy and right is electrolyte)

以上结果证实了 Li-B 合金是由多孔隙结构的脆性 Li_7B_6 基体相和韧性的 Li 填充相组成的一种复合材料。

3 结论

(1) 第一步反应之后, 合金熔体对铁质坩埚的润湿性显著增加, 熔体粘度增大。

(2) 接近第二步反应发生时, 有少量 Li_7B_6 相生成, 第二次反应结束后 Li_7B_6 相显剧增多, 合金固化并发生明显的体积收缩。

(3) Li-B 合金是由脆性的 Li_7B_6 的基体相和吸附于孔隙中的纯 Li 相组成的复合材料。

REFERENCES

- 1 Sanchez P, Belin C and Crepy C. J Appl Electrochem, 1989, 19: 421– 428.
- 2 DeVries L E, Jackson J D and James S D. J Electrochem Soc, 1979, 19: 993– 995.
- 3 Sanchez P, Belin C and Crepy C. J Materials Science, 1992, 27: 240– 246.
- 4 Li Zhiyou(李志友), Qu Xuanhui(曲选辉), Huang Boyun(黄伯云). Materials Review (材料导报), 1997, 2: 18– 20.
- 5 James S D. J Appl Electrochem, 1982, 12: 317– 321.
- 6 Donald Ernst. J Electrochem Soc, 1982, 7: 1513– 1515.
- 7 Dallek S, Erust D W and Larrick B F. J Electrochem Soc, 1979, 5: 866– 869.

MELTING CHARACTERISTICS OF Li-B ALLOYS

Zhang Siqi, Duan Wei, Liu Zhijian[†], Li Zhiyou[†] and Qu Xuanhui[†]

Department of Materials Science and Engineering,

[†] P/M Institute, Central-South University of Technology,

Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT The Li-B alloys were prepared in vacuum resistance heating furnace. The melting characteristics of alloys were studied by means of XRD and SEM. The results showed that there exist two exothermic reactions of liquid (Lithium)-solid(Boron or Boride) during the melting process. With the melting temperature rising up to 600 °C, the viscosity of the melt gradually increases, and the melting process is completed until the melt is solidified into porous Li₇B₆-containing liquid lithium. When the melt was cooled below the melting point of lithium, alloys are completely solidified. The microstructures of the alloys are composed of porous Li₇B₆ and pure Li.

Key words Li-B alloy melting characteristics thermal battery anode material

(编辑 黄劲松)