

气压对自蔓延高温还原合成 B_4C 的影响^①

张化宇 韩杰才 王华彬 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 通过 B_2O_3 -Mg-C 体系的自蔓延高温还原反应, 成功地制备出了 B_4C 粉。由于 Mg 的高挥发性, Mg 与 B_2O_3 的反应受到环境气压的影响。低压下燃烧时, 由于 Mg 的挥发造成燃烧温度低于 B 的熔点, 生成的 B_4C 颗粒尺寸约 $0.4\mu m$ 。10 MPa 下反应物的挥发受到抑制, 使燃烧温度达到或超过硼的熔点, 生成的 B_4C 颗粒尺寸约 $5\mu m$ 。在 100 MPa 下, 由于氩气的热导率增加, 使得热损失增加, 造成燃烧温度反而较 10 MPa 下有所降低。燃烧温度曲线在硼熔点附近出现的等温线证实了分步反应机理的存在。

关键词 燃烧合成 热还原反应 气压 B_4C

中图法分类号 TG151

自蔓延高温还原合成(SHS with reduction step)是当前制备高技术无机材料的一种先进方法^[1-6]。前苏联采用此技术已合成了许多高纯度的陶瓷粉末, 如 B_4C , BN ^[7]。 B_4C 是一种磨质很坚硬的材料, 硬度仅次于金钢砂, 在机械、国防、化工、纺织、核工业等领域都具有很广泛的用途^[8]。目前制备 B_4C 的各种方法中, 自蔓延高温还原合成是最佳方法^[7], 此方法合成的 B_4C 不仅纯度高而且粒度小。由于反应物 Mg 的蒸汽压高达 $303Pa$ ^[9], 因此气压必将对 B_4C 的燃烧合成产生极大的影响。本文研究了气压对 B_2O_3 -Mg-C 体系 SHS 过程的影响。

1 实验材料与方法

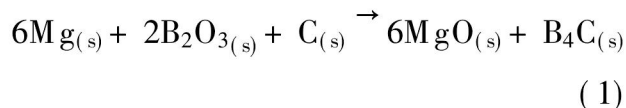
所用原料为 Mg 粉(纯度 99.5%, 粒度 $< 44\mu m$)、碳黑(纯度 98.5%, 粒度 $0.2\mu m$)、 B_2O_3 (纯度 98%, 粒度 $< 150\mu m$)。原料按化学计量数配比后, 将混合物置于高密氧化铝陶瓷罐中球磨 8 h。混合均匀后的粉末在 16 MPa 压力下制成直径 2.5 cm, 高 2.5 cm 的预制块, 其

密度约达理论密度的 70%。将预制块在真空干燥箱中保存。通过点火丝引燃点火剂, 使整个预制块自蔓延燃烧。燃烧温度及燃烧波速由与计算机数据采集器相连的钨铼热电偶测定, 合成装置示意图如图 1。

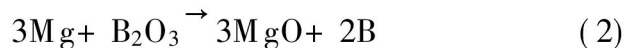
测量反应前后试样的质量, 从反应产物上取样, 利用 X 射线衍射鉴定相组成, 用带有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)观察显微组织。将生成物溶于稀盐酸, 过滤、清洗、干燥得到 B_4C 粉末。

2 结果与讨论

B_2O_3 -Mg-C 体系自蔓延过程发生的热还原合成反应为



从反应式(1)推测出, 合成反应分两步进行, 第一步是还原反应, 先还原出单体元素 B; 第二步是 B 与 C 合成 B_4C :



① 收稿日期: 1998-11-13; 修回日期: 1999-03-16 张化宇, 男, 28 岁, 博士研究生

$$4\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} \quad (3)$$

由于 Mg 的蒸气压较高, 因此它与 B₂O₃ 之间的反应(2) 受到环境气压的影响。各气压下体系的燃烧温度、燃烧速度及质量损失情况如表 1 所示。可见, 10 MPa 下的燃烧温度最高, 0.1 MPa 下的燃烧温度为 1 850 ℃, 比绝热温度 2 501 ℃低很多(计算绝热温度所相关的热力学

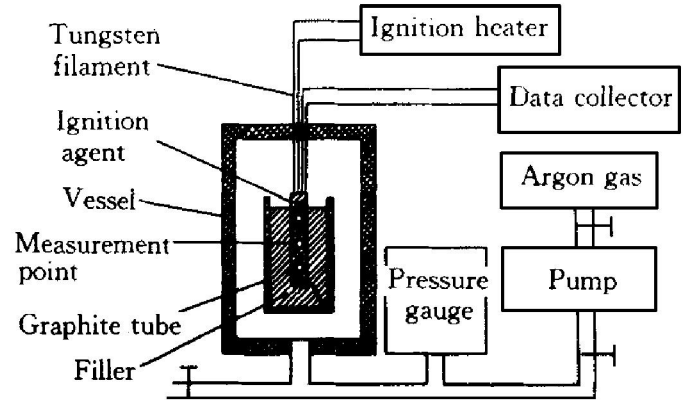


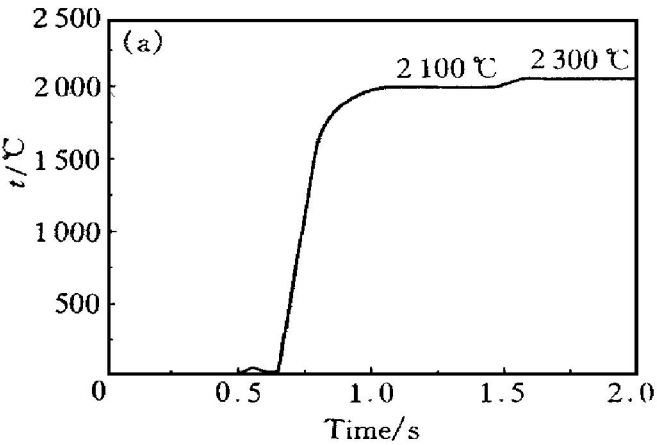
图 1 高压合成装置示意图

Fig. 1 Schematic of SHS under high pressure

表 1 气压对燃烧温度、燃烧速度、
体系质量损失的影响

Table 1 Effect of gas pressure on combustion
temperature, wave velocity and mass loss

Pressure / MPa	Combustion temperature/ ℃	Velocity / (cm·s ⁻¹)	Mass loss / %
0.1	1 850	0.61	7.5
1.5	2 050	1.01	4.1
10	2 300	0.96	1.1
100	2 100	0.54	0.2



数据参考文献[8, 9]); 1.5 MPa 下的燃烧温度为 2 050 ℃; 10 MPa 下的燃烧温度曲线如图 2 (a) 所示, 体系首先在 2 100 ℃保持一段时间后达到最高值 2 300 ℃; 100 MPa 下的燃烧温度曲线如图 2(b) 所示, 温度迅速增至 2 100 ℃。0.1 MPa 压力下体系的燃烧温度较低是因为此压力下 Mg 挥发较强, 造成体系热量损失较多。压力与 Mg 挥发的关系可以从热力学和动力学两方面考虑。就热力学而言, 气压增加引起 Mg 蒸气压增加, 促进 Mg 挥发。蒸气压与环境压力的关系可由 $d\rho/dp = V_c/V_g$ 得到^[8], 式中 ρ 为冷凝相 Mg 的饱和蒸气压, p 为惰性气体压力, V_c 是冷凝相 Mg 的摩尔体积, V_g 是 Mg 气态下的摩尔体积。如果选用 Mg 的标准值(2 000 ℃时 $V_c = 13.96 \text{ cm}^3$, $V_g = 2.24 \times 10^3 \text{ cm}^3$, $\rho = 7.33 \text{ MPa}$)^[8, 9], 在 0.1 MPa 和 100 MPa 下 Mg 的蒸气压值差别很小。就动力学而言, 高压下 Mg 的气相物质传递系数 K_g 减小, 挥发受到抑制, 0.1 MPa 和 100 MPa 下的 K_g 相差 1000 倍。对于 Mg 的挥发, 低压下热力学因素将起主要作用, 而高压下动力学因素将起主要作用。

由上述可知, 高压会抑制 Mg 挥发, 使反应集中在燃烧前沿内进行, 因此高压下的燃烧温度较高。10 MPa 下的燃烧温度曲线在硼熔点(2 077 ℃) 处出现的等温线证实了所假设的分步反应机理——反应过程中有单质 B 生成。10 MPa 下单质 B 完全熔化。100 MPa 下的

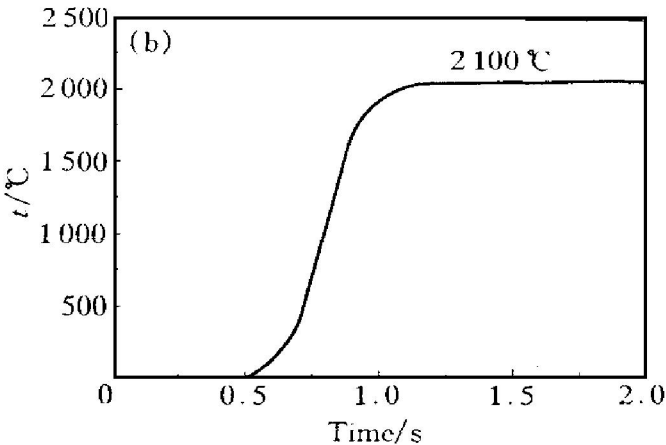


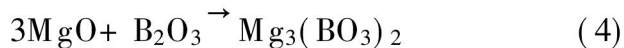
图 2 体系的燃烧温度曲线

Fig. 2 Temperature profiles of B₂O₃-Mg-C system combusted at (a) 10 MPa and (b) 100 MPa

燃烧温度降到硼的熔点附近,这与 100 MPa 下氩气的热导率增大有关。

研究体系的燃烧速度时也可从热力学和动力学两方面考虑。0.1 MPa 下较低的燃烧速度与其较低的燃烧温度有关^[10],尽管气相传质的存在可以促进燃烧,但是本实验中燃烧波自上向下传播,与蒸气的自然传播方向相反,减弱了气相传质的作用。体系在 1.5 MPa 下的燃烧速度最大,为 $1.01 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;此后外界气压增大,燃烧波速反而减小,这与气相传质减弱有关。

0.1 MPa 下的反应产物、燃烧室内壁冷凝物以及反应产物酸洗后的 X 射线衍射分析结果见图 3。可以看出,反应产物为 MgO, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 及 B_4C 。生成 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 所涉及



此反应为副反应。冷凝物成分为 Mg 以及 MgO。由于 B_2O_3 易挥发,冷凝物中可能有 B_2O_3 存在,但由于其无定型性而无法在衍射谱上表现出来;MgO 可能是由 Mg 蒸气与氩气中的杂质 O_2 反应后快速冷凝沉积所致。酸洗后的产物为 B_4C 及微量碳, MgO 和 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 均溶于稀盐酸而除去,而 Mg 及 B_2O_3 挥发导致体系中碳有剩余。其它气压下生成物的衍射谱与此相似。0.1 MPa, 10 MPa, 100 MPa 下生成物的形貌如图 4 所示。可见各气压下燃烧产物均由 3 种形态组成,即:圆颗粒(A),圆柱体颗粒(B),熔融物(C)。A, B 两种颗粒镶嵌在基体 C 表面。由能谱分析可知 A, B, C 分别为 MgO, B_4C 及 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 。根据酸洗后的燃烧产物形貌(如图 5 示),可见 B_4C 为规则的长方体。10 MPa 下合成的 B_4C 的晶粒尺寸为 $5 \mu\text{m}$,比 0.1 MPa 下合成的 B_4C 大一个数量级以上;100 MPa 下生成的 B_4C ,与 10 MPa 时基本相同。这是由于此合成反应为分步反应,只有 Mg 与 B_2O_3 反应还原出单质硼之后才会生成 B_4C ,因此硼的状态(液态或固态)以及硼与碳之间的距离会对生成 B_4C 的晶粒尺寸影响极大。0.1 MPa 下的燃烧温度低于 B 的熔点,硼

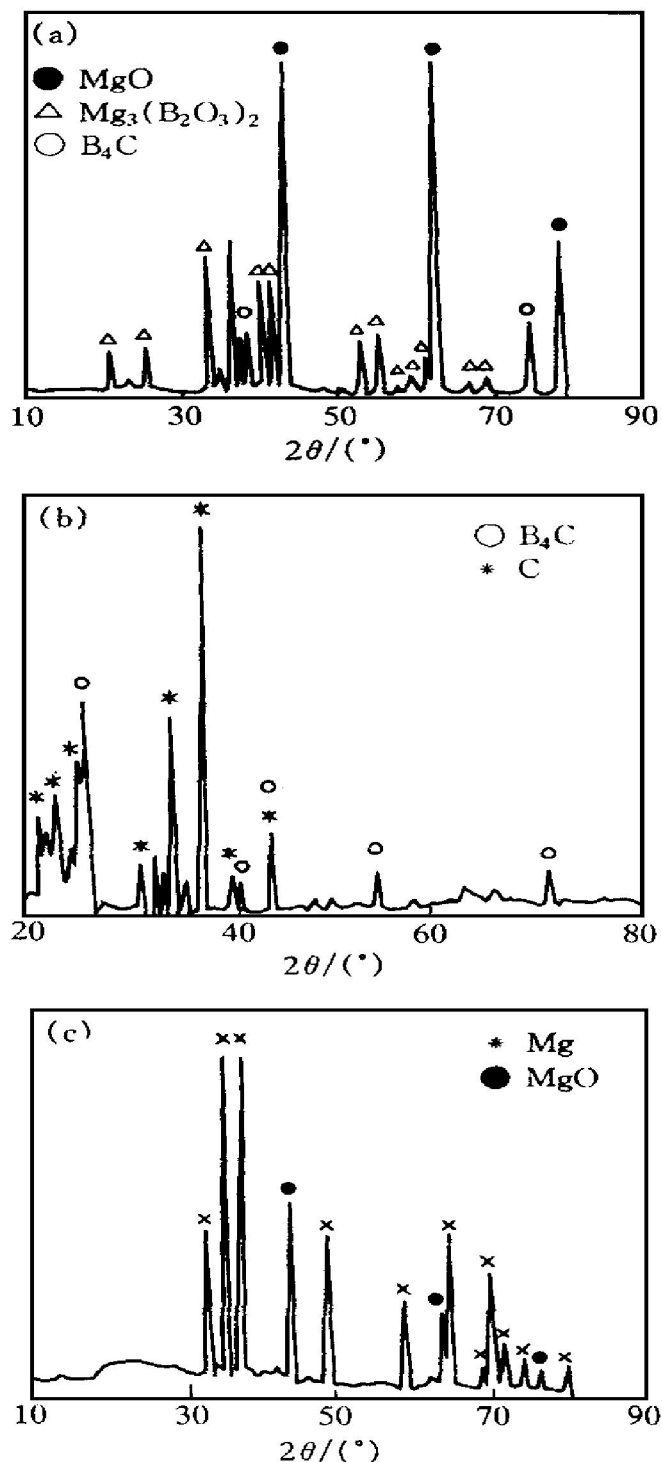


图 3 产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of product

(a) —Vapor deposit; (b) —Combusted sample;
(c) —Sample washed with acid

以固态存在,固态的硼与碳通过扩散反应生成 B_4C ,反应速度取决于硼与碳的相互扩散速度;由于在燃烧波阵面内的反应时间很短, B_4C 难以长大,因而生成的 B_4C 较小,为 $0.4 \mu\text{m}$ 。而高压下体系的燃烧温度高于硼的熔点,还原出的硼被熔化;液态硼与固态碳的反应比 0.1

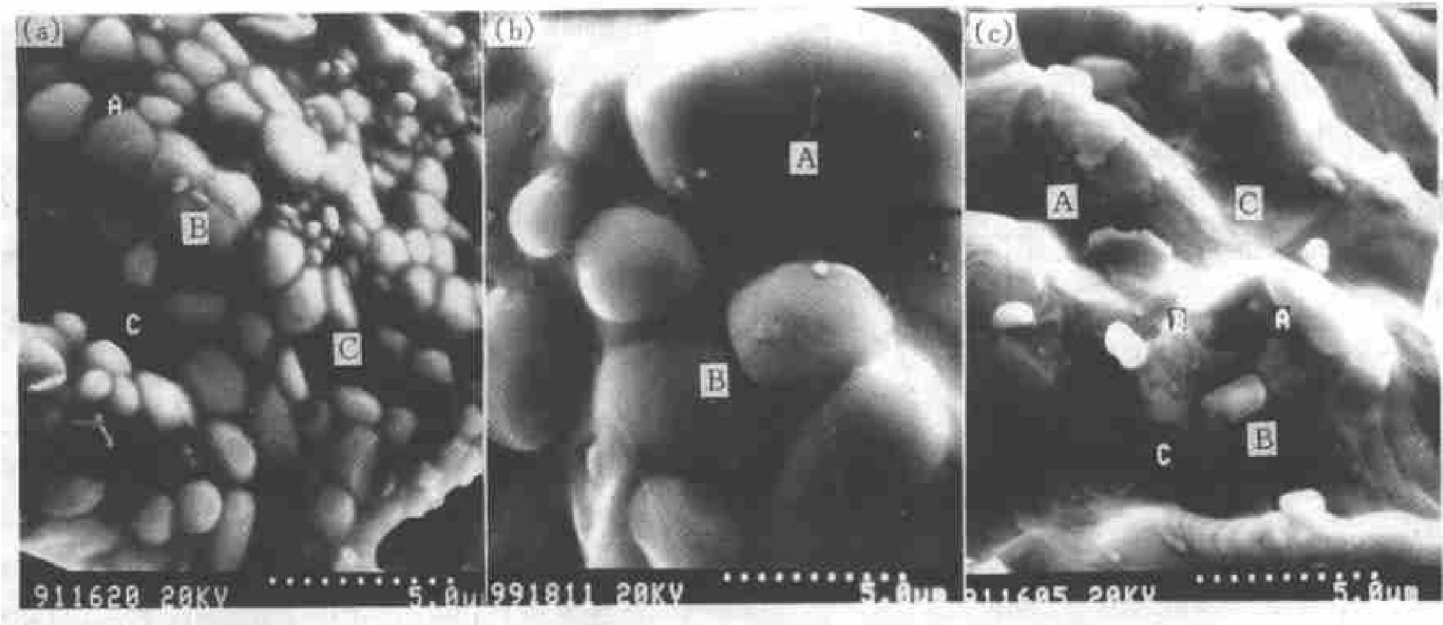


图 4 B_2O_3 -Mg-C 体系燃烧生成物的形貌

Fig. 4 Morphologies of combusted B_2O_3 -Mg-C sample under different pressures
(a) -0.1 MPa ; (b) -10 MPa ; (c) -100 MPa

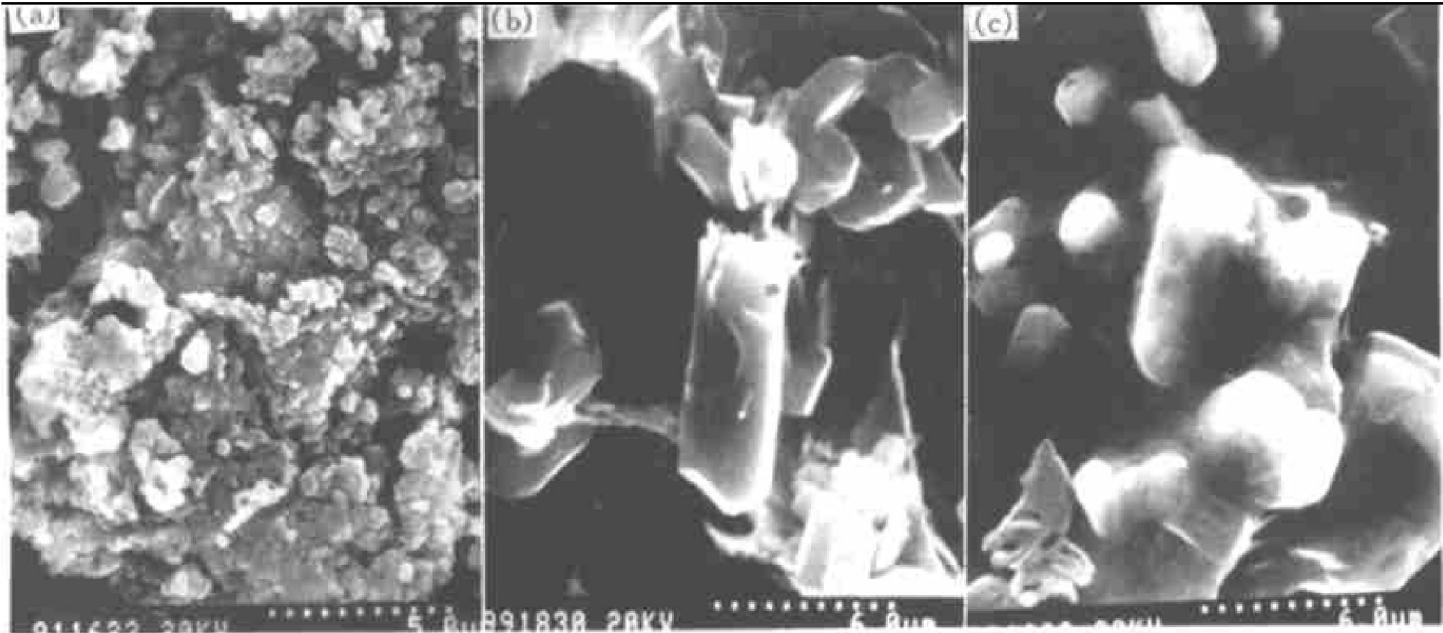


图 5 酸洗后产物的形貌

Fig. 5 Morphologies of combusted samples after washing with acid
(a) -0.1 MPa ; (b) -10 MPa ; (c) -100 MPa

MPa 下硼与碳的固-固反应要快, 体系的燃烧温度高也使得硼和碳的扩散能力增强, 所以生成的 B_4C 较大; 另外, B_4C 晶核在持续高温的作用下聚集长大的机制恐怕是一个主要原因。当然由于在燃烧波阵面内的反应时间和局部区域内碳与硼数量的限制, 因此 B_4C 颗粒的生长是有限的, 所以 10 MPa 下合成的 B_4C 的晶粒尺寸与 100 MPa 下的相近。

3 结论

B_2O_3 -Mg-C 体系的燃烧合成过程中, 由于 Mg 的高挥发性, Mg 与 B_2O_3 的反应受到环境气压的影响。低压下燃烧时, 由于 Mg 的挥发, 造成燃烧温度低于 B 的熔点, 所以硼和碳在固固反应条件下生成的 B_4C 较小。10 MPa 下反

应物挥发受到抑制,使燃烧温度达到或超过硼的熔点,液态硼与固态碳反应生成的 B_4C 颗粒较大。在 100 MPa 下,由于氩气热导率的增加,使得热损失增加,造成燃烧温度反而较 10 MPa 下有所降低。燃烧温度曲线在硼熔点附近出现的等温线证实了分步反应机理的存在。

REFERENCES

- 1 Holt J B and Munir Z A. J Am Ceram Soc, 1987: 301– 10.
- 2 Richardson G Y, Rice R W and McDonough W J. J Am Ceram Soc, 1986, 64(4): 80.
- 3 Walton J D and Poulos N E. J Am Ceram Soc, 1959, 42: 40.
- 4 Cutler R A, Virkar A V and Holt J B. Ceram Eng Sci, 1985, 6: 715.
- 5 Logan K V, Mclemore W J S and Sparrow J J. Ceram Eng Sci Proc, 1984, 5: 712.
- 6 Lee M and Borom M P. Adv Ceram Mater, 1988, 3 (1): 38– 42.
- 7 Subrahmanyam J and Vijayakumar M. J Mater Sci, 1992, 27: 6249– 6273.
- 8 Department of Chemistry of Science and Engineering University of Dalian(大连理工大学化学教研室). Inorganic Chemistry(无机化学). Beijing: China Education Press, 1991: 78– 80.
- 9 萨姆索诺夫 Г B ed, Zhang Duo(张 铎) transl. Handbook of Compound with No Meltability(难熔化合物手册). Beijing: China Industry Press, 1985: 406– 408.
- 10 Xu Xingli(许兴利). PhD Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1997: 43– 44.

INFLUENCE OF PRESSURE ON B_4C

PRODUCED BY SHS

Zhang Huayu, Han Jiecai, Wang Huabin and Du Shanyi

Center for Composites Materials,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT B_4C was fabricated successfully by SHS in B_2O_3 -Mg-C system. The interaction between the reducing agent Mg and B_2O_3 depends on the surrounding inert gas pressure due to the high volatility of Mg. Under low pressure, the volatility of Mg causes the combustion temperature below the melting point of B and the particle size of B_4C is about 0.4 μm . Under high pressure, the vapourization of Mg is reduced, thus the combustion temperature reaches the melting point of B, and the grains of B_4C grow to about 5 μm . The higher thermal conductivity of Ar under 100 MPa causes the heat loss increase and the combustion temperature is lower than that under 0.1 MPa. The sequential mechanism is supported by an isothermal step observed at the melting point of B in the combustion temperature profile.

Key words combustion synthesis thermal reduction reactions pressure B_4C

(编辑 袁赛前)