

自蔓延高温合成 MgO - B₄C 微观组织研究

张化宇 韩杰才 赫晓东 杜善义 张宇民

(哈尔滨工业大学复合材料研究所 哈尔滨 150001)

文 摘 B₂O₃ - Mg - C 体系的 SHS 过程中,由于还原剂 Mg 的蒸气压较高,因此它与 B₂O₃ 之间的反应不可避免地受到环境中惰性气体压力的影响。研究发现,不同气压下产物的晶粒尺寸与形貌不同。气压分别为 101.3 kPa 和 10.1 MPa 时,产物 B₄C 的粒径相应为 0.4 μm 和 5 μm。

关键词 燃烧合成,铝热反应,复合材料

Microstructure of MgO - B₄C Produced by SHS

Zhang Huayu Han Jiecai He Xiaodong Du Shanyi Zhang Yumin

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract In the SHS process of B₂O₃ - Mg - C system, the interaction between the reducing agent Mg and B₂O₃ depends on the surrounding inert gas pressure due to the high vapour pressure of Mg. The grain size and morphology of products under different gas pressure is different. Under the environment of 101.3 kPa and 10.1 MPa, the particle size of B₄C is 0.4 μm and 5 μm respectively.

Key words Combustion synthesis, Thermite reactions, Composites

1 前言

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先进方法^[1~4]。前苏联采用此技术已合成了许多高纯度的陶瓷粉末,如 B₄C、BN^[5]。B₄C 粉末是一种磨质很坚硬的材料,其生产能力为金钢砂的 50%~70%,具有很广泛的用途^[6]。制备 B₄C 的各种方法中,自蔓延高温还原合成是最佳方法,采用此方法合成的 B₄C 不仅纯度高而且粒度小。由于反应物 Mg 的蒸气压高达 303 Pa^[7],因此气压必将对体系的燃烧合成及产物组织产生极大的影响。本文研究了气压对 B₂O₃ - Mg - C 体系 SHS 产物组织的影响。

2 实验材料及方法

原料采用 Mg 粉(纯度 99.5%,粒度 1 μm~44 μm,无定型石墨粉(纯度 98.5%),B₂O₃(纯度 98%,

粒度 1 μm~150 μm)。原料按化学计量数配比,将混合物置于高密氧化铝陶瓷罐中球磨 8 h,均匀混合后的粉末在 16 MPa 压力下制成直径 2.5 cm,高 2.5 cm 的预制块,约达理论密度的 70%,预制块在真空干燥箱中保存。实验中所涉及的高压设备为本实验室从前苏联引进,氩气压力从 101.3 kPa~202.7 MPa 可调。通过点火丝引燃点火剂,使整个预制块自蔓延燃烧^[8]。

从反应产物上取样,利用 X 射线衍射鉴定相组成,扫描电镜观察显微组织。将生成物溶于稀盐酸,过滤、清洗、干燥得到 B₄C 粉末。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

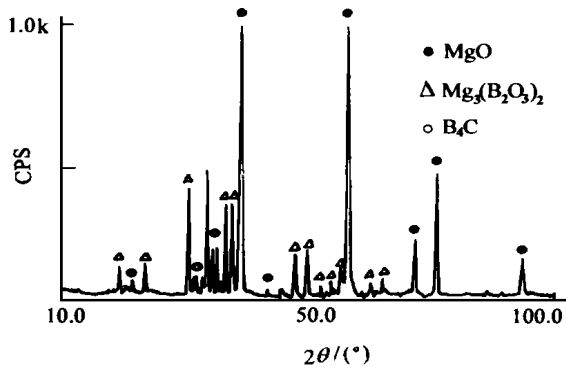
图 1 示出了 101.3 kPa 下的反应产物及反应产物酸洗后的 X 射线衍射分析结果。可以看出,反应

收稿日期:1998-11-09

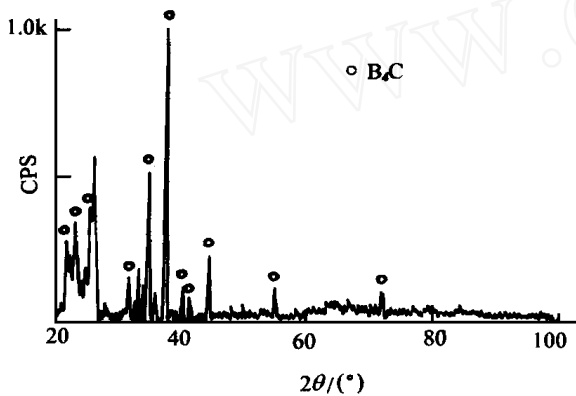
张化宇,1971 年出生,博士,主要从事氧化物-B₄C 复合陶瓷的自蔓延高温还原合成研究工作
宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

— 25 —

产物为 MgO 、 $Mg_3(B_2O_3)_2$ 及 B_4C ; 酸洗后的产物为 B_4C 。其它气压下合成产物的 X 衍射图谱与此相似。



(a) 未经酸洗

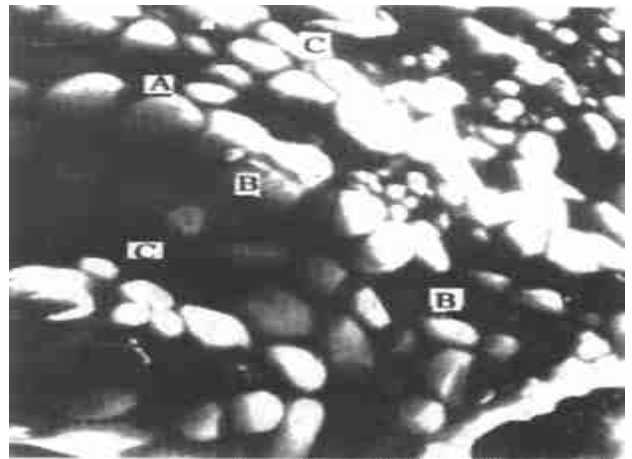


(b) 经过酸洗

图 1 产物的 X 衍射图谱

Fig. 1 X ray diffraction results of the product

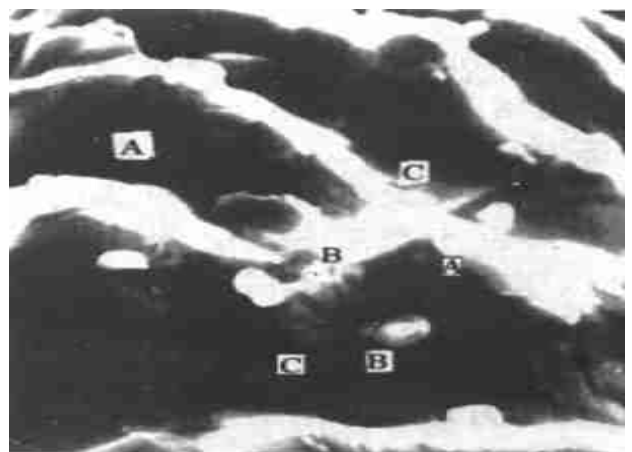
图 2 示出了 101.3 kPa、10.1 MPa、101.3 MPa 气压下生成物的 SEM 照片。可见各气压下燃烧产物均由 3 相组成,即 A 相为圆颗粒;B 相为不连续分布的颗粒;C 相为包覆其它两相的熔融相。由能谱分析可知,A 相、C 相分别为 MgO 及 $Mg_3(B_2O_3)_2$,B 相为 B_4C 。从 SEM 照片中可见,101.3 kPa 下生成的 MgO 颗粒较小,平均尺寸为 $1.5 \mu m$,其表面具有较多的沟痕;10.1 MPa 下生成的 MgO 颗粒较大,平均尺寸为 $4 \mu m$,其表面沟痕较少;这种沟痕在 101.3 MPa 下的 MgO 颗粒表面几乎消失, MgO 颗粒尺寸与 10.1 MPa 时相同。



(a) 101.3 kPa 6 000 ×



(b) 10.1 MPa 6 000 ×



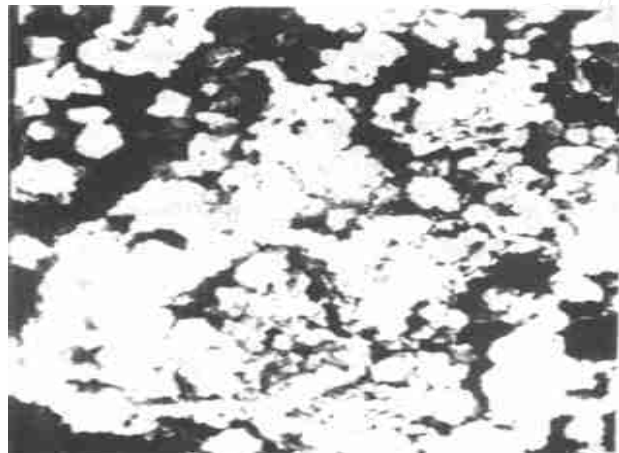
(c) 101.3 MPa 6 000 ×

图 2 $B_2O_3 - Mg - C$ 体系燃烧生成物的 SEM 图

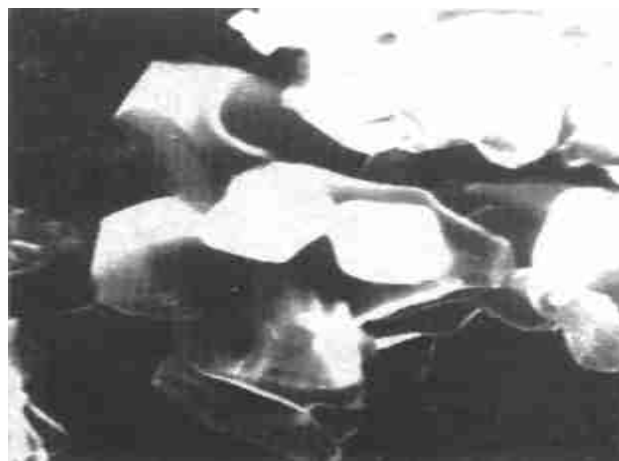
Fig. 2 Morphology of the combusted $B_2O_3 - Mg - C$ sample

图3显示出了101.3 kPa、1.5 MPa、10.1 MPa、101.3 MPa气压下生成物酸洗后的SEM照片。从照片中可见, B_4C 颗粒的尺寸随着氩气压力的增大而明显增大: 101.3 kPa下 B_4C 呈颗粒状, 平均直径为 $0.4 \mu m$, 比碳颗粒的平均尺寸 ($0.2 \mu m$) 增加了一倍。理论上当碳完全转化为 B_4C 时, 碳颗粒 (密度 $1.8 g/cm^3$) 尺寸将增大一倍, 这与图4(a)相同; 1.5 MPa下 B_4C 为规则的长方体, 长宽比为 $1.2 \sim 1.3$, 宽为 $2 \mu m \sim 2.5 \mu m$; 10.1 MPa时 B_4C 呈不规则的长方体结构, 尺寸增大到 $5 \mu m$; 101.3 MPa时 B_4C 颗粒与10.1 MPa时基本相同。

图4示出了产物不同位置的显微组织。不同位置的 $Mg_3(B_2O_3)_2$ 与 MgO 数量以及 MgO 和 B_4C 的晶粒尺寸都不同。1.5 MPa、10.1 MPa及101.3 MPa下的产物中表面附近生成的 $Mg_3(B_2O_3)_2$ 比内部多, 此外, 表面附近的 MgO 和 B_4C 晶粒也较小。



(a) 101.3 kPa 6 000 ×



(b) 1.5 MPa 5 000 ×



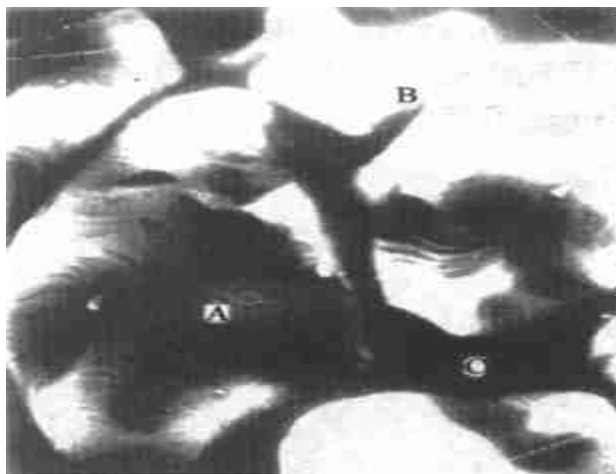
(c) 10.1 MPa 5 000 ×



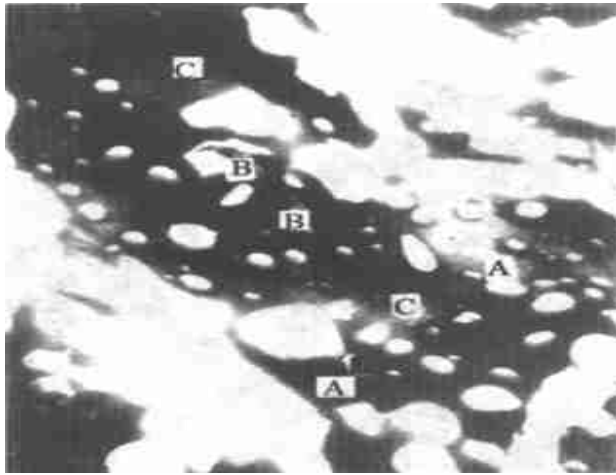
(d) 101.3 MPa 5 000 ×

图3 酸洗后产物的SEM图

Fig. 3 Morphology of the combusted sample after washing with acid



(a) 内部 6 000 ×



(b) 外部 6 000 ×

图 4 10.1 MPa 下燃烧产物的 SEM 图

Fig. 4 Morphology of the B_2O_3 - Mg - C sample combusted at 10.1 MPa

3.2 讨论

高压下 B_4C 与 MgO 的晶粒尺寸都比低压时大。高压下 B_2O_3 - Mg - C 体系的燃烧温度较高^[9], 高温导致晶粒生长, 因此试样表面附近的晶粒较大。一般 MgO 的晶粒增长较小; B_4C 晶粒增长较大, 10.1 MPa 下的 B_4C 晶粒比 101.3 kPa 下增大一个数量级以上, 气压大于 10.1 MPa 时 B_4C 晶粒尺寸无明显变化。这是由于此合成反应为分步反应: 只有 Mg 与 B_2O_3 反应生成 MgO 且释放出单质 B 之后 B_4C 才会生成, 因此, B 的状态(液态或固态)以及 B 与 C 之间的距离会对 B_4C 的生成产生极大的影响。低压下的燃烧温度较低没有达到 B 的熔点, 假设 B 以固态存在, 则 B 与 C 通过固态扩散生成 B_4C 。气压大于或等于 10.1 MPa 时, 燃烧温度高于或等于 B 的熔点, 这种情况下 B_4C 是通过液态 B 与固态 C 反应生成的。反应机理可能是 C 先在液态 B 中溶解, 然后从

饱和溶液中结晶析出生成 B_4C 。由于局部区域内 C 与 B 数量有限, 因此即使燃烧温度高于 B 的熔点, B_4C 颗粒的生长也有限。

低压下, 产物中的 MgO 相特别是内孔中的 MgO 表面具有沟痕, 这种沟痕与 Mg 挥发通过气相传质生成 MgO 有关。

所有气压下体系的燃烧产物中都存在 MgO 、 $Mg_3(B_2O_3)_2$ 及 B_4C 。由于 Mg 的蒸气压较高, Mg 比 B_2O_3 损失的数量多, 相对过量的 B_2O_3 与 MgO 反应生成 $Mg_3(B_2O_3)_2$, 表面附近的 Mg 更容易气化, 因此表面附近生成的 $Mg_3(B_2O_3)_2$ 数量较多。

4 结论

由于 Mg 的高挥发性, B_2O_3 - Mg - C 体系燃烧产物显微组织受到环境气压的影响。 B_4C 的晶粒尺寸受到气压的显著影响, 高压下生成的 B_4C 晶粒比 101.3 kPa 时增大一个数量级以上。

参考文献

- 1 Holt J B, Munir Z A. Amer. J. Ceram. Soc., 1987: 301 ~ 310
- 2 Richardson G Y, Rice R W, McDonough W J. Ceram. Engng. Sci., 1986; 7: 761
- 3 Richardson G Y, Rice R W, McDonough W J. J. Amer. Ceram. Soc., 1986; 64(4): C80
- 4 Cutler R A, Virkar A V, Holt J B. Ceram. Engng. Sci., 1985; 6: 715
- 5 Logan K V, Mclemore W J S, Sparrow J J. Ceram. Engng. Sci., 1984; 5: 712
- 6 萨姆索诺夫. 难熔化合物手册. 中国工业出版社, 1985: 203 ~ 209
- 7 大连理工大学化学教研室. 无机化学. 中国教育出版社, 1989: 92
- 8 张卫方, 韩杰才等. 材料工程, 1998; 10: 15 ~ 18
- 9 张化宇, 韩杰才等. 有色金属学报, 1998; 4: 11 ~ 15