

文章编号: 1674-2869(2018)02-0186-04

# 反应稀释自蔓延法制备碳化硼超细粉

李月星<sup>1</sup>, 范明聪<sup>1</sup>, 王吉林<sup>2</sup>, 陈亚兵<sup>1</sup>, 谷云乐<sup>\*1</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004

**摘要:** 以硼酸/镁粉/葡萄糖为反应体系, 利用稀释反应自蔓延法制备碳化硼超细粉末。通过改变反应原料的配比来调节反应体系吸放热反应的比率, 控制自蔓延反应和产物晶粒尺寸。制备工艺的最佳条件为吸放热比率 0.14, 反应启动温度 800 °C。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、拉曼和傅里叶红外光谱、激光粒度分析仪和热重差示扫描量热, 对产物的晶型、形貌、结构、粒径分布进行了表征。结果表明:  $m(\text{C}):m(\text{B}):m(\text{Mg})=1:2.9:5.8$ , 反应启动温度为 800 °C 时, 反应制备得到是  $\text{B}_4\text{C}$  结构的碳化硼, 纯度最高, 产物粒径为 400 nm 左右。

**关键词:** 碳化硼; 自蔓延; 硼酸; 葡萄糖

中图分类号: TQ127.1<sup>2</sup> 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.013

## Preparation of Ultrafine $\text{B}_4\text{C}$ Powders by Reaction-Diluted Self-Propagation High-Temperature Synthesis Method

LI Yuexing<sup>1</sup>, FAN Mingcong<sup>1</sup>, WANG Jilin<sup>2</sup>, CHEN Yabing<sup>1</sup>, GU Yunle<sup>\*1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

**Abstract:** The ultrafine boron carbide powders were prepared by the diluted self-propagation high-temperature synthesis (SHS) method using  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Mg}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  as a reaction system. The ratios of endothermic/exothermic reaction in SHS were controlled by changing the ratios of raw materials, and then controlling the SHS process and the product particle sizes. The optimal conditions were the endothermic/exothermic ratio of 0.14 with an initiation temperature of 800 °C. The crystal structure, morphology, structure and size distribution of the products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman and Fourier infrared spectroscopy, laser particle size analyzer and thermogravimetry differential scanning calorimetry, respectively. The results showed that the highest purity  $\text{B}_4\text{C}$  powders with an average particle size of 400 nm could be prepared when the mass ratio of C, B and Mg was 1:2.9:5.8 and the initiation temperature was 800 °C.

**Keywords:** boron carbide; self-propagating synthesis; boric acid; glucose

碳化硼是一种具有广泛应用前景的非氧化物轻元素材料。碳化硼最稳定的晶相为菱面体结构, 主要是由强共价特性的  $\text{B}_{11}\text{C}$  二十面体和 C—B—C 三原子单链构成。正是硼和碳原子之间

构成的高稳定共价键特性及其特殊的晶体结构, 使得碳化硼材料展现出一系列优异的物化特性, 例如密度低、熔点高、硬度高、热膨胀系数低、高温化学稳定性良好、吸收中子能力强等。这些优异

收稿日期: 2017-06-08

基金项目: 广西省自然科学基金(2016GXNSFBA380155); 武汉市科学技术局关键技术攻关项目(2015010202010097)

作者简介: 李月星, 硕士研究生。E-mail: 1030784532@qq.com

\*通讯作者: 谷云乐, 博士, 教授。E-mail: 380055108@qq.com

引文格式: 李月星, 范明聪, 王吉林, 等. 反应稀释自蔓延法制备碳化硼超细粉 [J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 186-189, 196.

的物化特性使得碳化硼材料在磨具、高性能工程陶瓷、防弹装甲和切削刀具、核反应堆控制棒和屏蔽材料等领域获得了越来越多的应用<sup>[1-3]</sup>。

目前,碳化硼的制备方法主要有电弧炉及碳管炉碳热还原法、直接化学合成法、机械合金化法、高温自蔓延合成法(self-propagation high-temperature synthesis, SHS)、激光化学气相反应法、溶胶-凝胶法和溶剂热法等。其中工业化生产碳化硼一般是采用碳热还原法,该生产过程对环境的污染严重。碳热还原法生产的碳化硼晶粒粗大,需要经过二次粉碎,由于粉碎加工难度大,分级获得的超细粉不仅成本高、而且一般游离碳等杂质成份高,品质差。随着我国经济和科技的快速发展,对碳化硼材料的纯度、粒度和活性都提出了更高的要求和技术指标。本研究组近几年利用反应稀释的方法,来解决传统自蔓延高温合成法的不足之处,包括反应不容易控制、产品烧结和团聚等。通过反应稀释自蔓延法,成功地合成了多种无机非氧化物功能材料,其中包括制备纳米硼粉<sup>[4-5]</sup>、纳米二硼化钛多晶粉<sup>[6]</sup>、碳化锆细粉<sup>[7]</sup>等,探索了该法的可行性<sup>[8-9]</sup>。

此前本研究组使用氧化硼/蔗糖/镁粉原料体系,采用反应稀释自蔓延法制备了碳化硼超细粉,获得了晶粒直径范围为50 nm~200 nm的碳化硼多晶粉<sup>[10]</sup>。为了优化反应体系和降低制备成本,本文采用硼酸/葡萄糖/镁粉体系,探索优化合成工艺,并对样品进行分析表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

硼酸( $H_3BO_3$ ):质量分数99%,辽宁硼达科技有限公司;镁(Mg)粉:粒径48  $\mu m$ ,质量分数99%;葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ ):质量分数99%,国药集团化学试剂有限公司;盐酸(HCl质量分数为36%~38%):西陇化工股份有限公司。上述试剂均为市售分析纯或化学纯,如未说明均未作其他预处理。

### 1.2 实验方法

用电子天平称取相应质量的硼酸、镁粉、葡萄糖,将其搅拌混合均匀,置于铁质自蔓延反应罐中。控制马弗炉升温速率,60 min炉温从0  $^{\circ}C$ 升至800  $^{\circ}C$ ,恒温2 h。将混合物料和铁质自蔓延反应罐置于马弗炉中,在800  $^{\circ}C$ 下加热2 min~10 min,引发自蔓延反应,待反应结束后(反应时间一般为1 s~2 s),将反应罐取出并自然冷却至室温,取出产物,称其质量,产物用质量分数为35%的盐酸搅

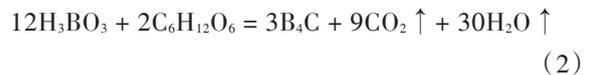
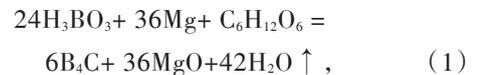
拌浸泡24 h,然后抽滤、水洗至中性,将产物在80  $^{\circ}C$ 烘箱中干燥24 h,得到粉状产物样品。

### 1.3 测试与表征

采用RiGaKu D/MAX-III A型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪观察样品的形态,电压为30 kV,电流为20 mA,  $\lambda=0.154\ 06\ nm$ ,  $2\theta$ 为 $10^{\circ}$ ~ $80^{\circ}$ ;采用JSM-5510LV型号的场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品微观形貌,制样方法是直接将产物样品粉末分布在导电胶带上,粘在样品铜台上喷金后观察;采用Nicolet DXR型号激光拉曼光谱仪(Raman)测试样品,其中激发光波长532 nm,激发光源为Nd:YAG;采用Nicolet Impact 6700型傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)仪测试样品红外光谱,制样使用溴化钾(KBr)粉末压片;采用Nicom 380系列激光粒度分析仪测试样品粒径及分布,制样方法是将产物样品粉末倒入盛有水的烧杯中超声10 min,取溶液1 mL用于分析;采用STA449F3同步热分析仪(thermogravimetric and differential scanning calorimetric spectrometer, TG-DSC)研究样品的热氧化性质,测试温度为40  $^{\circ}C$ ~650  $^{\circ}C$ ,升温速率为20  $^{\circ}C/min$ ,使用流动空气气氛和氧化铝坩埚。

## 2 结果与讨论

采用 $H_3BO_3$ 、 $C_6H_{12}O_6$ 和Mg体系设计吸热和放热化学反应,并估算反应热。化学反应方程式为:



根据估算,式(1)为放热反应(-13.945 34 kJ/g),式(2)为吸热反应(28.430 1 kJ/g),所以式(2)用于调控自蔓延反应体系的热效应。经过试验发现式(2)占比率为0.14时,提纯后产物晶粒尺寸和分布最佳,反应适度温和而且容易控制。

### 2.1 XRD表征

图1(a)为产物样品的XRD图谱,图中衍射峰的 $d$ 值在0.448 70 nm、0.401 98 nm、0.378 15 nm、0.280 15 nm、0.254 68 nm、0.235 63 nm和0.150 18 nm处,分别对应碳化硼的001、003、012、110、104、021和303晶面,计算出产物晶胞常数为 $a=0.528\ 4\ nm$ ,与 $B_4C$ 的标准卡号NO. 35-0798晶胞常数 $a=0.516\ 6\ nm$ 基本相符,表明产物为菱形相碳化硼。图中衍射峰明显宽化,根据谢乐公式计算出平均

晶粒粒径约为 368 nm。2 $\theta$  在 26° 衍射峰宽化较大, 表明产物中可能含有少量无定型碳, 此外没有明显的其他杂质物相的衍射峰。

## 2.2 SEM 分析

图 1(b) 为样品的 SEM 照片, 从图中可见碳化硼粉末颗粒细小, 分布均匀, 形状不规则, 晶粒尺寸在 100 nm~500 nm 范围, 平均晶粒约为 400 nm, 与谢乐公式估算值 368 nm 相符。

## 2.3 粒度分析

图 1(c) 为样品的激光粒度分布直方图, 碳化硼的粒径分布主要在 350 nm~550 nm 范围内, 体积分布约为 72.5%; 另有少量晶粒分布在 50 nm~150 nm 之间, 体积分布约占 27.5%。大于 650 nm 晶粒分布不明显, 故碳化硼晶粒大约在 400 nm 左右, 晶粒分布比较均匀。

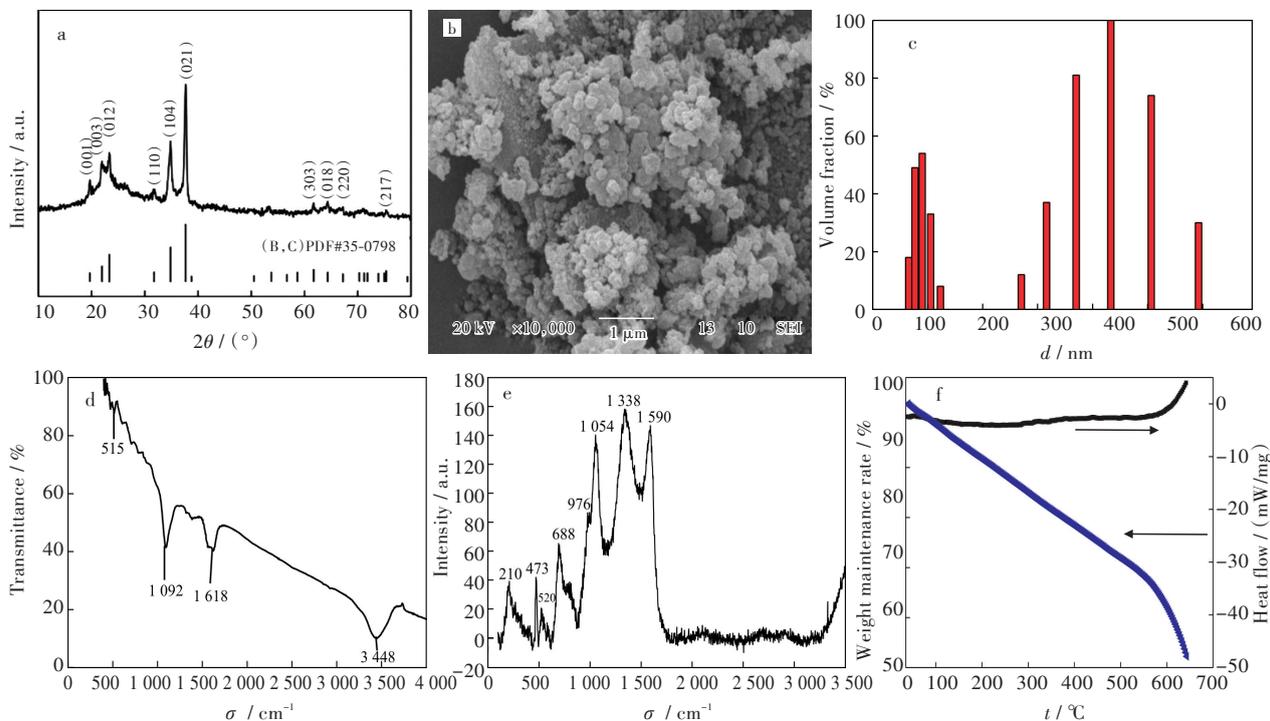


图 1 样品的 (a) XRD 图, (b) SEM 图,

(c) 激光粒度分析直方图, (d) FT-IR 谱, (e) Raman 谱图和 (f) 热重及差示扫描量热曲线图

Fig. 1 (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c) particle size distribution, (d) FT-IR spectrum, (e) Raman spectrum and (f) thermogravimetric and differential scanning calorimetric curves of the B<sub>4</sub>C sample

## 2.4 FT-IR 分析

图 1(d) 为样品的 FT-IR 图谱, 最强红外吸收峰为 1 618 cm<sup>-1</sup> 和 1 092 cm<sup>-1</sup>, 前者来源于 B<sub>4</sub>C 中三原子链中 B—C 的伸缩振动吸收, 后者对应于正二十面体中 C—B 键结构<sup>[11-12]</sup>, 与碳化硼特征峰吸收相对应。在 515 cm<sup>-1</sup> 处附近的弱吸收峰为正二十面体内 B—B 键的振动吸收峰<sup>[13]</sup>, 也可能是因为含有诸如 B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> 等碳化硼异构体引起。3 448 cm<sup>-1</sup> 处宽吸收峰对应于水分子—OH 的特征伸缩峰, 由样品表面吸附水造成。

## 2.5 Raman 分析

图 1(e) 为样品的 Raman 谱图, 位于 210 cm<sup>-1</sup> 激发峰为 B<sub>4</sub>C 四面体振动模式特征峰, 在 473 cm<sup>-1</sup> 和 520 cm<sup>-1</sup> 处的吸收归因于 C—B—C 链的旋转和 B<sub>11</sub>C 二十面体的振动, 位于 688 cm<sup>-1</sup>、976 cm<sup>-1</sup> 和

1 054 cm<sup>-1</sup> 的 3 组吸收峰归因于 B<sub>11</sub>C 二十面体间 B—B 键的呼吸振动。除了结晶 B<sub>4</sub>C 的特征峰之外, 还在 1 338 cm<sup>-1</sup> 和 1 590 cm<sup>-1</sup> 处有两组峰, 对应于 B<sub>4</sub>C 晶粒表面的非晶结构, 类似于石墨特征峰, 但样品 XRD 未出现明显的石墨衍射峰<sup>[12-16]</sup>。

## 2.6 TG-DSC 分析

图 1(f) 是样品的热重及差示扫描量热 (TG-DSC) 曲线。TG 曲线在 600 °C 之前只有微小波动, 其少量增重可归于碳化硼晶粒表面氧化过程, DSC 曲线没有出现诸如无定形游离碳、无定形游离硼的氧化放热现象。高于 600 °C 时, TG 曲线有急剧增重, 这归于碳化硼晶粒氧化生成液态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所造成, 对应于 DSC 曲线出现一个明显的放热过程<sup>[17-18]</sup>。

由于反应稀释自蔓延法通过对原料配比调

节,来调控整个反应体系热效应,控制自蔓延反应温度和产物晶粒生长过程,从而获得目标晶粒分布的碳化硼粉末。采用硼酸和有机碳源葡萄糖作为原料,随着反应进行,如式(1)和式(2)所示,每生成1 mol的碳化硼,就会释放9 mol的气体,新生成的气体不仅会带走热量,降低反应体系温度,而且能抑制晶粒长大和烧结团聚;气体逸出也起到隔离产物粒子的作用,有利于形成细小均匀的碳化硼晶粒。所以上述反应稀释自蔓延体系,可以制备出粒度更小、更均匀和达到纳米-亚微米级的碳化硼多晶粉。反应稀释自蔓延合成法,同时也是一种低能耗、反应过程易控、适合工业化应用和快速制备超细碳化硼粉体的新途径。

### 3 结 语

本实验以硼酸-镁粉-葡萄糖为体系,采用经设计稀释后的自蔓延高温合成反应成功地制备了400 nm左右碳化硼多晶粉,最佳吸热反应比率为0.14。XRD表征粉末样品衍射峰 $d$ 值和晶胞参数,与菱方相多晶碳化硼相符合,SEM图和激光粒度分析结果表明产物粒度约为400 nm,Raman和FT-IR表征表明产物碳化硼结构由 $B_{11}C$ 二十面体和C—B—C链组成,TG-DSC分析结果表明样品没有出现无定形游离碳、无定形游离硼的氧化过程。反应稀释自蔓延合成法可为超细粉末合成提供一种新的途径,由于反应热可通过吸热反应比率和原料配比进行调控,反应过程相对温和,产物粒径小而且分布均匀,制备成本较低,具有良好的工业应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 章晓波,刘宁. 碳化硼材料的性能、制备与应用[J]. 硬质合金,2006,23(1):120-125.
- [2] 傅博,李盛荣,王永兰. 碳化硼陶瓷材料密度的控制方法与应用[J]. 辽宁工学院学报,1997,17(2):44-47.
- [3] 王永兰,金志浩,郭生武,等. 核反应堆控制材料—— $B_4C$ 的研究[J]. 西安交通大学学报,1991,25(4):25-30.
- [4] 武汉工程大学. 纳米硼粉的制备方法:101863662 A [P]. 2010-10-20.
- [5] WANG J L, GU Y L, LI Z L, et al. Synthesis of nano-sized amorphous boron powders through active dilution self-propagating high-temperature synthesis method [J]. Materials Research Bulletin,2013,48(6):2018-2022.
- [6] 武汉工程大学. 纳米二硼化钛多晶粉的制备方法:101891215A [P]. 2010-11-24.
- [7] DA A Y, LONG F, WANG J L, et al. Preparation of nano-sized zirconium carbide powders through a novel active dilution self-propagating high temperature synthesis method [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2015, 30 (4) : 729-734.
- [8] ZHANG L P, GU Y L, WANG W M, et al. A fast-pyrolysis self-propagating high temperature synthesis route to single phase of boron carbide  $B_{13}C_2$  ultrafine powders [J]. Journal of the Japan Ceramic Society,2011,119(1392):631-634.
- [9] 武汉工程大学. 一种无机合成亚微米级 $CaB_6$ 多晶粉的方法:101549872 [P]. 2009-10-7.
- [10] 张来平. 含硼无机非金属纳米材料的合成与表征 [D]. 武汉:武汉工程大学,2012.
- [11] DOMNICH V, REYNAUD S, HABER R A, et al. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress [J]. Journal of the American Ceramic Society,2011,94(11):3605-3628.
- [12] WERHEIT H, ROTTER H W, MEYER F D, et al. FT-Raman spectra of isotope-enriched boron carbide [J]. Journal of Solid State Chemistry,2004,177(2):569-574.
- [13] 社会静,郝锐. 傅里叶变换红外光谱法检测硼碳氮亚稳态材料的进展[J]. 理化检验:化学分册,2009,45(12):1460-1464.
- [14] RADEV D D, MIHAILOVA B, KONSTANTINOV L. Raman spectroscopy study of metal-containing boron carbide-based ceramics [J]. Cheminform, 2002, 33 (17):37-41.
- [15] 徐娟,李兆乾,王善强,等. 以碳化细菌纤维素为碳源制备网状结构碳化硼[J]. 西南科技大学学报,2016,31(3):5-9.
- [16] YAN X Q, LI W J, GOTO T, et al. Raman spectroscopy of pressure-induced amorphous boron carbide [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88 (13) : 131905-1-131905-3.
- [17] 谢华清,王锦昌,奚同庚,等. 富碳纳米SiC粉末的氧化除碳[J]. 材料科学与工艺,2000,8(4):63-65.
- [18] 曾毅,张叶方,丁传贤. 碳化硼粉末和涂层氧化特性研究[J]. 陶瓷学报,1998,19(4):183-187.