

文章编号: 1000-324X(2003)03-0633-05

气流粉碎 B_4C 粉末的掺碳活化烧结研究

尹邦跃¹, 王零森²

(1. 中国原子能科学研究院反应堆工程研究设计所, 北京 102413; 2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 开展了气流粉碎 B_4C 粉末 (比表面积 $2.53\text{m}^2/\text{g}$) 的掺碳烧结实验, 研究了掺碳剂种类、掺碳量、烧结温度、比表面积等对 B_4C 烧结密度的影响. 结果表明, 掺碳显著促进 B_4C 的烧结; 在炭黑、葡萄糖和酚醛树脂三种掺碳剂中, 掺入酚醛树脂可以获得最高的烧结密度; 并且最佳的掺碳量为 $3\%\sim 5\%$. $B_4C+3\%C$ (酚醛树脂) 分别经 2200°C 和 2250°C 烧结后的密度为 $92.1\%\text{TD}$ 和 $94.4\%\text{TD}$. 若采用振动球磨 B_4C 粉末 ($8.30\text{m}^2/\text{g}$) 进行掺碳烧结实验, 则可使 2200°C 的烧结密度提高到 $95.6\%\text{TD}$.

关 键 词: 碳化硼; 粉末; 气流粉碎; 活化烧结

中图分类号: TF 123, TF 125 **文献标识码:** A

1 引言

B_4C 是强共价键陶瓷, 硬度极高, 因此 B_4C 粉末的粉碎、成型及烧结均存在极大的困难. 王零森等^[1] 采用振动球磨对中位径为 $20.4\mu\text{m}$ 的 B_4C 粉末球磨 32h, 虽然可以获得 $<1\mu\text{m}$ 的超细粉末, 然而杂质 Fe 含量增加至 18.5% . 此外, B_4C 粉末在压型过程中经常出现分层和开裂等问题. 纯 B_4C 即使在接近熔点 (2450°C) 的温度下进行无压烧结, 其相对密度一般低于 $80\%\text{TD}$, 且容易出现异常晶粒长大和表面熔化现象. 研究表明, 采用高活性的亚微米 B_4C 粉末和掺入少量活性碳进行活化烧结是提高 B_4C 烧结密度的有效途径^[2~4]. 气流粉碎具有粉碎效率高、处理量大及不易引入杂质等优点, 在许多领域得到了广泛应用, 如 UO_2 核燃料^[5] 和 B_4C 中子吸收材料^[6~8] 等. 作者的前期研究指出, 经过 4 次气流粉碎后, B_4C 粉末的比表面积从 $0.52\text{m}^2/\text{g}$ 增高至 $2.53\text{m}^2/\text{g}$, 中位径从 $20.4\mu\text{m}$ 减小至 $0.56\mu\text{m}$, 2250°C 的烧结密度达到 $82.5\%\text{TD}$ ^[8]. 本工作开展气流粉碎 B_4C 粉末的掺碳烧结实验, 研究掺碳剂种类、掺碳量、烧结温度、粉末比表面积等对 B_4C 烧结密度的影响.

2 实验

首先采用碳管炉碳热还原法制取中位径为 $23.6\mu\text{m}$ 的 B_4C 原始粉末, 然后用滚动球磨使中位径减小至 $20.4\mu\text{m}$, 再用气流粉碎对其粉碎 4 次至 $0.45\mu\text{m}$, 详细的粉碎工艺以及纯 B_4C 粉末的烧结见文献^[8]. 掺碳烧结实验是将少量的炭黑或含碳物质如葡萄糖、酚醛树脂等与 B_4C 粉末进行混合、压型和烧结. 在本实验中, 当以炭黑为掺碳剂时, 是将炭黑与 B_4C 粉

收稿日期: 2002-05-08, 收到修改稿日期: 2002-06-24

作者简介: 尹邦跃 (1966-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: yby305@iris.ciae.ac.cn

末进行机械混合, 需要加入适量的汽油橡胶溶液做成型剂. 当以葡萄糖或酚醛树脂为掺碳剂时, 是将葡萄糖的水溶液或酚醛树脂的丙酮溶液与 B_4C 粉末进行混合, 不需要另加成型剂. 混合料经干燥、造粒后, 在 350MPa 压力下模压成型. 压坯直径 10mm, 高度 20mm. 烧结是在碳管炉中 H_2 气下进行的, 保温时间 1h.

用阿基米德排水法测定烧结体密度. 在万能材料试验机上测定抗弯强度和抗压强度. 用 XRD 观察烧结后的相变化. 在金相显微镜下用线截距法测量 B_4C 的平均晶粒尺寸.

3 结果和讨论

3.1 掺碳剂种类对 B_4C 烧结密度的影响

当掺碳量为 3% 时 (葡萄糖和酚醛树脂的加入量均折算成 3%C), 掺碳剂种类对 B_4C 烧结密度 (2200°C/1h) 的影响见表 1. 纯 B_4C 的烧结密度仅为 78.6%TD^[8], 而当加入不同的掺碳剂之后, 掺碳 B_4C 的烧结密度均有不同程度的提高, 其中以加入酚醛树脂时的密度最高, 为 92.1%TD.

表 1 掺碳剂对 B_4C 烧结密度的影响

Table 1 Effect of carbon-doping agent on the sintering density of B_4C

Carbon-doping agent	Green density/%TD	Sintering density/%TD
(Pure B_4C)	73.4	78.6
Black carbon	74.2	81.0
Glucose	74.6	83.0
Phenolic resin	74.2	92.1

Prochazka 等^[2] 和 Schwetz^[3] 等均指出, 以非活性的石墨为掺碳剂时, B_4C 的烧结密度较低; 而只有以活性炭为掺碳剂时, 才能产生比较显著的活化烧结作用; 并且只有当掺碳剂与 B_4C 混合非常均匀时, 才能达到最佳的活化烧结效果. 在本工作中, 葡萄糖和酚醛树脂均以溶液的形式与 B_4C 粉末均匀混合, 每一个 B_4C 颗粒表面均被一层掺碳剂分子所包围. 在烧结升温过程中, 这些掺碳剂分子原位分解成活性炭原子. 随着温度继续升高, 活性炭原子将 B_4C 颗粒表面的氧化膜 (主要是 B_2O_3 、BO 等) 还原, 提高了 B_4C 颗粒的表面能和反应活性, 从而促进其烧结. 因此, 以葡萄糖^[7,9] 和酚醛树脂^[2~4,10] 为掺碳剂时, 可以获得较高的烧结密度.

实际上, 掺碳 B_4C 的烧结致密化机理是很复杂的^[2~4,7], 加之烧结温度极高, 使得其研究方法和手段变得十分困难. 对葡萄糖和酚醛树脂两种掺碳剂进行对比发现: (1) 由于酚醛树脂的含碳量高达 50% 左右, 而葡萄糖的含碳量仅为 38%, 当掺碳量均为 3%C 时, 酚醛树脂的加入量就要低于葡萄糖, 于是当酚醛树脂发生炭化分解后所留下的孔隙要少, 显然酚醛树脂更有利于 B_4C 的烧结致密化. (2) 葡萄糖大约在 600°C 左右就完成向活性炭的分解, 在随后的升温过程中活性炭的活性逐渐降低, 并且易于向石墨转变; 而酚醛树脂一般在 900~1000°C 才能完全分解, 并且所得活性炭不易向石墨转变, 能在较宽的温度范围内促进 B_4C 的烧结, 因而活化烧结作用也就更加明显.

3.2 掺碳量对 B_4C 烧结密度的影响

以酚醛树脂为掺碳剂, 研究了掺碳量对 B_4C 烧结密度 ($2200^\circ\text{C}/1\text{h}$) 的影响, 结果见图 1. 可见, 随着掺碳量增加至 5% C, 烧结密度显著增高; 但当掺碳量 $>5\%$ C 时, 烧结密度反而降低. 其主要原因是随着掺碳量增加, 酚醛树脂的加入量增多, 在烧结过程中压坯的失重率增大而留下了较多的孔隙, 大量孔隙的存在将严重阻碍 B_4C 的烧结致密化, 使得掺碳的活化烧结作用被部分地抵消. 此外, 研究表明, 掺碳量越高, 分解后的碳微粒易于发生聚集, 从而使得碳分布越不均匀^[2]. 因此, 以掺入 3%~5% C 为最佳的掺碳量, 这与文献中普遍采用的 2%~5% C 的掺碳量是基本一致的.

3.3 烧结温度对 B_4C 烧结密度的影响

图 2 显示, 与纯 B_4C 相似, 掺碳 B_4C 的烧结密度也随着烧结温度的升高而增加. 在 2200°C 烧结 1h 之后的相对密度为 92.1% TD, 而 2250°C 的烧结密度提高到 94.4% TD. 这个规律与 Prochazka 等^[2] 的研究结果是一致的. 文献^[2] 采用的 B_4C 粉末是通过高能球磨、酸洗和沉降分级等复杂处理而得到的, 粉末比表面积高于 $12\text{m}^2/\text{g}$, 烧结活性极高. 而本工作是采用气流粉碎批量制备 B_4C 粉末, 其比表面积仅为 $2.53\text{m}^2/\text{g}$; 用这种中等活性的 B_4C 粉末进行掺碳活化烧结, 能够获得 92.1% TD 的烧结密度, 是一个很不错的结果.

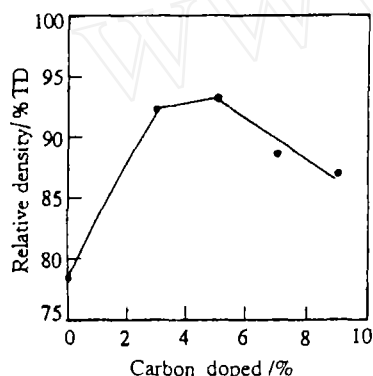


图 1 掺碳量对 B_4C 烧结密度的影响

Fig. 1 Effect of carbon-doping content on the sintering density of boron carbide

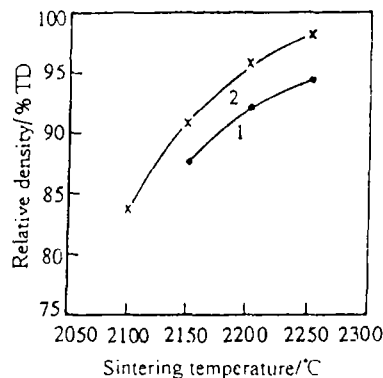


图 2 烧结温度对 B_4C 烧结密度的影响

Fig. 2 Effect of sintering temperature on the sintering density of boron carbide

1-This work; 2-Reference[2]

3.4 粉末比表面对 B_4C 烧结密度的影响

上述实验所用的 B_4C 粉末均是采用气流粉碎制取的, 虽然其中位径很小 ($0.56\mu\text{m}$), 但是它的比表面积不高, 仅为 $2.53\text{m}^2/\text{g}$, 而且仍有 45% 的颗粒粒径 $>1\mu\text{m}$, 可见仍然属于“粗粉”. 为了进行对比实验, 本工作还对 B_4C 原始粉末进行了振动球磨、酸洗除 Fe 和沉降分级等复杂处理, 获得了比表面积高达 $8.30\text{m}^2/\text{g}$ 、中位径为 $0.35\mu\text{m}$ 的 B_4C 超细粉末, 该粉末中 $>1\mu\text{m}$ 的颗粒仅为 8.5%. 用该粉末进行了纯 B_4C 和掺碳 B_4C 的烧结实验, 烧结温度为 2200°C , 结果见表 2. 可见, 振动球磨粉末比气流粉碎粉末具有更高的烧结活性.

比表面积是表征粉末活性的一个综合性能指标. 一般来说, 比表面积越高, 粉末的烧结活性就越高. Prochazka 和 Grellner^[4] 指出, 要获得较高的烧结密度, B_4C 粉末的比表面积必须高于 $5.2\text{m}^2/\text{g}$. 由于超细粉末的粒度及其分布的复杂性, 要对其进行精确表征是很困难的, 特别是很难将平均粒度与烧结活性直接联系起来. Thevenot^[10] 根据经验指出, 要获得

较高的烧结密度, B_4C 粉末的平均粒度必须 $<1\mu m$. Prochazka 和 Dole^[2] 的研究指出, 粒径 $>1\mu m$ 的粗颗粒对于 B_4C 的烧结致密化是极为不利的, 因此必须严格控制 $>1\mu m$ 的粗颗粒

表 2 粉末比表面积对 B_4C 烧结密度的影响

Table 2 Effect of specific surface area on the sintering density of boron carbide

Milling process	Specific surface area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Sintering density/%TD		
		Pure	B_4C	$B_4C+3\%C$
Jet milling	2.53	78.6		92.1
Vibratory milling	8.30	84.1		95.6

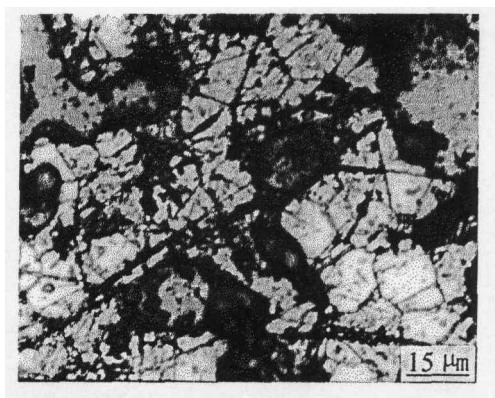


图 3 掺碳 B_4C 烧结体的显微组织

Fig. 3 Microstructure of the carbon-doping B_4C sintered body

的比例. 振动球磨获得的 B_4C 粉末的比表面积更高、 $>1\mu m$ 的粗颗粒更少, 因而其烧结活性更高.

3.5 B_4C 烧结体的显微组织和力学强度

图 3 为掺碳 B_4C 烧结体 ($2200^\circ C/1h$) 的显微组织形貌, 其平均晶粒尺寸约为 $8\mu m$, 比纯 B_4C 烧结体的平均晶粒尺寸小得多. 由于掺碳 B_4C 烧结体具有更高的烧结密度和更小的平均晶粒尺寸, 因此, 掺碳 B_4C 烧结体的抗弯强度和抗压强度也均高于纯 B_4C 烧结体, 如表 3 所示. $2200^\circ C$ 烧结的掺碳 B_4C 的抗弯强度为 $286MPa$, 抗压强度为 $841MPa$; $2250^\circ C$ 烧结的掺碳 B_4C 的抗弯强度和抗压强度分别为 $350MPa$ 和 $1160MPa$.

表 3 B_4C 烧结体的平均晶粒尺寸和力学强度

Table 3 Average grain size and mechanical strength of B_4C sintered body

Composition	Sintering temperature/ $^\circ C$	Sintering density/%TD	Average grain size/ μm	Bending strength/ MPa	Compression strength/ MPa
Pure B_4C	2200	78.6	28	—	390
Pure B_4C	2250	82.5	50	174	555
$B_4C+3\%C$	2200	92.1	8	286	841
$B_4C+3\%C$	2250	94.4	13	350	1160

4 结论

1. 掺碳显著促进气流粉碎 B_4C 粉末的烧结. 在炭黑、葡萄糖和酚醛树脂三种掺碳剂中, 掺入酚醛树脂可以使 B_4C 获得最高的烧结密度. 并且最佳的掺碳量为 $3\% \sim 5\%C$.

2. 随着烧结温度的升高, $B_4C+3\%C$ (酚醛树脂) 的烧结密度逐渐增高. 2200 和 $2250^\circ C$ 的烧结密度分别为 $92.1\%TD$ 和 $94.4\%TD$, 抗弯强度分别为 $286MPa$ 和 $350MPa$, 抗压强度分

别达到 841MPa 和 1160MPa.

3. 采用比表面积更高的振动球磨 B₄C 粉末进行掺碳烧结实验, 2200°C 的烧结密度提高到 95.6%TD.

参考文献

- [1] 王零森, 蒋辉珍, 杨菊美, 等. 中南矿冶学院学报, 1985, **16** (4): 66-72.
- [2] Prochazka S, Dole S L. *Development of spacecraft materials and structure fundamentals*. AD-A 161338, 1985. 29-39.
- [3] Schwetz K A, Vogt G. *Process for the production of dense sintered shaped articles of polycrystalline boron carbide by pressureless sintering*. US Pat 4195066, 1980-03-25.
- [4] Prochazka S, Grellner W. *J. Less-Common Met.*, 1981, **82**: 37-47.
- [5] 李朝端. 原子能科学技术, 2001, **35**(增刊): 125-130.
- [6] 尹邦跃, 王零森, 边立刚, 等. 粉末冶金技术, 2001, **19** (6): 361-364.
- [7] 尹邦跃, 王零森, 方演初 (YIN Bang-Yue, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2001, **29** (1): 68-71.
- [8] 尹邦跃, 王零森, 方演初 (YIN Bang-Yue, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (2): 343-347.
- [9] Henney J W, Jones J W S. *Sintered boron carbide containing free carbon*. Brit. UK Pat 2014193, 1979.
- [10] Thevenot F. *J. Nucl. Mater.*, 1988, **152**: 154-162.

Carbon-doping Activated Sintering of B₄C Powders Obtained by Jet Milling

YIN Bang-Yue¹, WANG Ling-Sen²

(1. Department of Reactor Engineering Research and Design, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China; 2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Studies on carbon-doping activated sintering of B₄C powders with a specific surface area of 2.53m²/g obtained by jet milling were carried out. The effects of carbon-doping agent, carbon-doping content, and specific surface area on B₄C sintering density were also studied. The results show that carbon-doping promotes greatly the densification of B₄C. Among three carbon-doping agents such as black carbon, glucose, and phenolic resin, the addition of phenolic resin makes B₄C reach a highest sintering density, with an optimum carbon-doping content of 3%~5%C. The relative density of B₄C is 92.1%TD when sintered at 2200°C for 1h, and 94.4%TD at 2250°C. If the vibratory milled B₄C powders with a specific surface area of 8.30m²/g are used, the density of B₄C sintered at 2200°C increases to 95.6%TD.

Key words boron carbide; powder; jet milling; activated sintering