

文章编号: 1000-324X(2002)02-0343-05

B₄C 超细粉末的制备及烧结

尹邦跃, 王零森, 方寅初

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用气流粉碎对 B₄C 粗粉 (比表面积 0.52m²/g, 中位粒径 20.4μm) 进行了一系列粉碎实验, 研究了气流粉碎次数、成形压力和烧结温度对烧结密度的影响. 结果表明, 当粉碎次数达到 3 次后, 可获得 <1μm 的 B₄C 超细粉末. 经过 4 次气流粉碎的 B₄C 超细粉末的比表面积为 2.53m²/g, 中位粒径为 0.56μm; 该粉末分别于 2200 和 2250℃ 无压烧结 1h, 其烧结密度分别达到理论密度的 78.6% 和 82.5%, 平均晶粒尺寸分别为 28 和 50μm. 抗压强度分别为 390 和 555MPa.

关 键 词: 碳化硼; 超细粉末; 气流粉碎; 无压烧结

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

B₄C 是共价键很强的陶瓷材料, 其烧结性极差; 在常压于 2300℃ 烧结, 其相对密度一般低于 80%, 且容易出现异常晶粒长大和表面熔化现象^[1~3]. 增大 B₄C 粉末的比表面积和减小其平均粒度, 可在一定程度上提高烧结密度. 据统计, 要获得较高的烧结密度, B₄C 粉末的比表面积不能低于 5.2m²/g^[4], 或者粉末的平均粒度不能 >1μm^[5]. 碳管炉碳热还原法是工业规模制取优质 B₄C 粉末的主要方法, 然而, 用该方法制取的 B₄C 粉末的平均粒度一般为 20~40μm, 因此, 要经过粉碎后才能烧结至较高密度. 实验表明, 用振动球磨对 B₄C 粗粉球磨 32h, 即可获得 <1μm 的 B₄C 超细粉, 然而 Fe 含量增加至 18.5%^[6]. 因此, 必须对球磨后的粉末进行多次酸洗处理, 才能将 Fe 含量控制在 1.0% 以下. 酸洗处理不仅污染环境, 而且生产效率很低, 故球磨法的应用受到一定的限制. 气流粉碎是使颗粒受到高速气流 (300~500m/s) 的加速后产生剧烈的相互冲击、碰撞和摩擦, 从而达到粉碎目的; 该方法具有粉碎效率高、处理量大及不易引入杂质等优点. 本工作采用气流粉碎工艺对 B₄C 粗粉进行粉碎实验, 并研究所得粉末的烧结性.

2 实验

将工业硼酸和炭黑进行混合、焙解之后, 在碳管炉中于 2160℃ 进行炭化, 制得中位粒径为 23.6μm 的 B₄C 原始粉末. 用普通滚动球磨机球磨 5h, 过 250 目筛, 所得粉末的比表面积为 0.52m²/g, 中位粒径为 20.4μm; 粉末的含 Fe 量为 0.29%(质量分数). 将 -250 目的 B₄C 粗

收稿日期: 2001-02-20. 收到修改稿日期: 2001-04-13

基金项目: 国务院部门重大项目“中国实验快堆屏蔽组件 B₄C 芯块的研制”

作者简介: 尹邦跃 (1966-), 男, 博士, 讲师.

粉在 STJ-100 型气流粉碎机上进行粉碎实验, 送粉压力 0.4MPa, 粉碎压力 0.8MPa. 为了考察气流粉碎次数对粉末性能的影响, 不采用粉末分级装置. 将所得 B_4C 粉末与少量汽油橡胶溶液 (作粘结剂) 混合, 经干燥后, 在 200~600MPa 压力下模压成形, 压坯直径 10mm, 压坯高度 20mm. 压坯经干燥后装入石墨舟中, 并推入碳管炉的高温区进行烧结, 保护气氛为 H_2 气. 烧结好的试样待冷却后从碳管炉的另一端推出.

用 BET 法测定粉末的比表面积, 用激光衍射粒度仪测定粉末的粒度及粒度分布. 按 GB5163-85《可渗性烧结金属材料—密度的测定》测定烧结体密度. 在万能材料试验机上测定抗压强度. 用线截距法在金相显微镜下测量 B_4C 的平均晶粒尺寸.

3 结果和讨论

3.1 B_4C 粉末的气流粉碎

对 -250 目的 B_4C 粗粉 (代号为 A) 进行了 6 次气流粉碎实验, 所得粉末分别用代号 B、C、D、E、F 和 G 表示, 其性能见表 1 和图 1. 可见, 随着气流粉碎次数的增加, B_4C 粉末的比表面积几乎呈直线增大; 而中位粒径先是迅速减小, 但当粉碎次数超过 3 次后, 中位粒径几乎不变. 当经第 3 次粉碎后, 比表面积达到 $1.68m^2/g$, 中位粒径 $<1\mu m$, 为 $0.61\mu m$ 即得到亚微米 B_4C 粉末. 图 2 为粉末的粒度分布曲线, 可见, 原始 B_4C 粗粉 (即 A 号粉末) 由大量的粗颗粒和少量的细颗粒组成, 中位粒径为 $20.4\mu m$. 经 2 次气流粉碎后 (即 C 号粉末), 细颗粒峰终于高于粗颗粒峰, 导致粉末的中位粒径迅速减小至 $3.85\mu m$. 经 4 次粉碎后 (即 E 号粉末), 细颗粒峰继续增高, 且峰变窄, 粉末的中位粒径减小至 $0.56\mu m$, 粒度分布比较集中. 再增加粉碎次数, 粒度分布没有大的变化, 只是细颗粒峰稍有增高而粗颗粒峰稍有降低. 即使经 6 次气流粉碎后, 在粒度分布曲线上仍然保持双峰, 即粗颗粒难以完全消失. 此外, 随着气流粉碎次数的增加, 粗颗粒峰逐渐向左即向平均粒度减小的方向移动, 而细颗粒峰的位置几乎恒定于 $0.3\mu m$ 处.

表 1 气流粉碎 B_4C 粉末的比表面积和中位粒径

Table 1 Specific surface area and median particle size of the jet-milled B_4C powders

No.	Jet-milling times	Specific surface area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Median particle size/ μm
A	0	0.52	20.40
B	1	0.77	8.41
C	2	1.38	3.85
D	3	1.68	0.61
E	4	2.53	0.56
F	5	2.74	0.52
G	6	3.30	0.45

气流粉碎既存在粉末颗粒与颗粒间的互相摩擦作用, 又存在颗粒对颗粒的剧烈冲击和剪切作用, 因此, 气流粉碎的粉碎机理既有表面粉碎, 又有体积粉碎, 并且是以表面粉碎机理占主导地位的^[7], 结果粉末由粗颗粒和细颗粒组成, 即在粒度分布曲线上始终出现双峰. 当粉碎进入平衡状态之后, 粉末粒度不再继续减小, 除非粉碎能量成方次增加; 但由于表面粉碎仍然导致有新的颗粒表面形成, 因此粉末比表面积稍有增大.

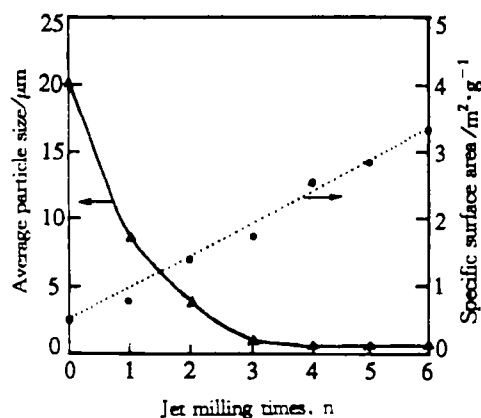


图 1 气流粉碎次数 n 对 B_4C 粉末比表面积和中位粒径的影响

Fig. 1 Effect of jet-milling times (n) on specific surface area and median particle size of B_4C powders

3.2 B_4C 粉末的成形与烧结

以第 4 次气流粉碎的粉末 (E) 为对象, 研究了成形压力对压坯密度和烧结密度的影响, 结果见图 3. 可见, 随着成形压力的提高, 压坯密度逐渐增大. 当压力为 350 MPa 时, 压坯密度为 1.85 g/cm^3 , 相对密度达到 73.4% (B_4C 的理论密度为 2.52 g/cm^3). 但当压力达到 500 MPa 之后, 压坯密度不再变化, 恒定为 1.90 g/cm^3 , 相对密度达到 75.4%. 压坯经 $2200^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧结之后, 烧结密度随成形压力提高而增大, 当成形压力为 350 MPa 时, 烧结密度为 1.98 g/cm^3 , 相对密度达到 78.6%. 但当压力达到 400 MPa 之后, 烧结密度不再变化, 恒定为 2.00 g/cm^3 . 因此, 过高的成形压力对于提高压坯密度和烧结密度的作用不大, 并且考虑到过高的成形压力导致模具严重磨损和压坯分层开裂, 因此, B_4C 粉末的成形压力宜选择 350 MPa.

将 No.B~G 共 6 种不同粒度的 B_4C 粉末在 350 MPa 压力下压制成形, 压坯在 2200°C 烧结 1h, 测得压坯密度和烧结密度见图 4. 可见, 随着气流粉碎次数增加 (即 B_4C 粉末的比表面积增大), 压坯密度迅速增大; 但当粉碎次数超过 4 次之后, 压坯密度几乎恒定于 1.85 g/cm^3 . 烧结密度也有相似的变化规律, 即当粉碎次数超过 4 次之后, 烧结密度几乎恒定于 1.98 g/cm^3 . 可见, 粉末变细后有利于提高烧结密度, 但对极难烧结的 B_4C 而言, 烧结密度的提高仍然是有限的.

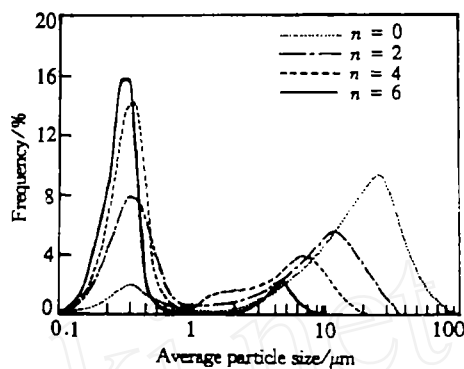


图 2 气流粉碎次数 n 对 B_4C 粉末粒度分布的影响

Fig. 2 Effect of jet-milling times (n) on particle size distribution of B_4C powders

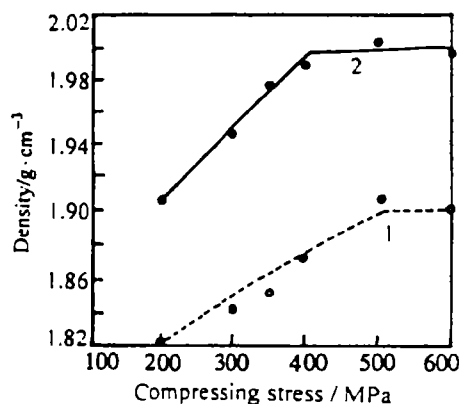


图 3 成形压力对 B_4C 压坯密度和烧结密度的影响 (E 号粉末 $2200^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧结)

Fig. 3 Effect of forming pressure on green density and sintered density of B_4C (powder No. E, sintered at 2200°C for 1h)

1: Green body; 2: Sintered body

图 5 显示, 随着烧结温度提高, B_4C 烧结密度 (E 号粉末) 增大. 若将烧结温度提高至 2250°C , 平均烧结密度为 $2.07\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度达到 82.5%, 与振动球磨 B_4C 超细粉末的烧结密度接近 [6]. 有少量样品的烧结密度甚至达到 $2.16\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 86.1%, 达到甚至超过

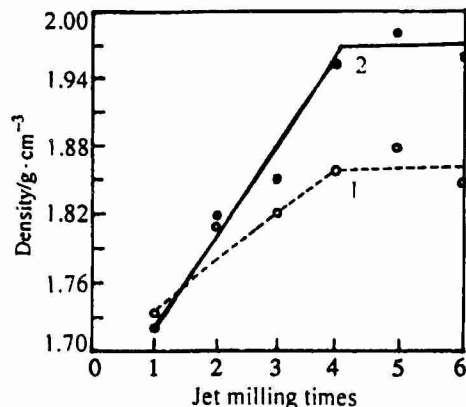


图 4 气流粉碎次数 n 对 B_4C 压坯密度和烧结密度的影响 (350MPa 成形, $2200^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 烧结)

Fig. 4 Effect of jet-milling times (n) on green density and sintered density of B_4C (forming pressure 350MPa , sintered at 2200°C for 1h)

1: Green body; 2: Sintered body

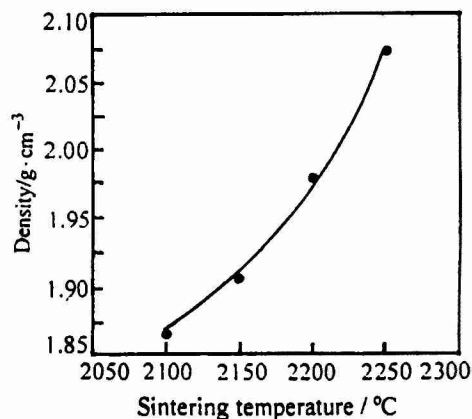


图 5 烧结温度对 E 号 B_4C 粉末烧结密度的影响

Fig. 5 Effect of sintering temperature on sintered density of B_4C ceramic (powder No.E)

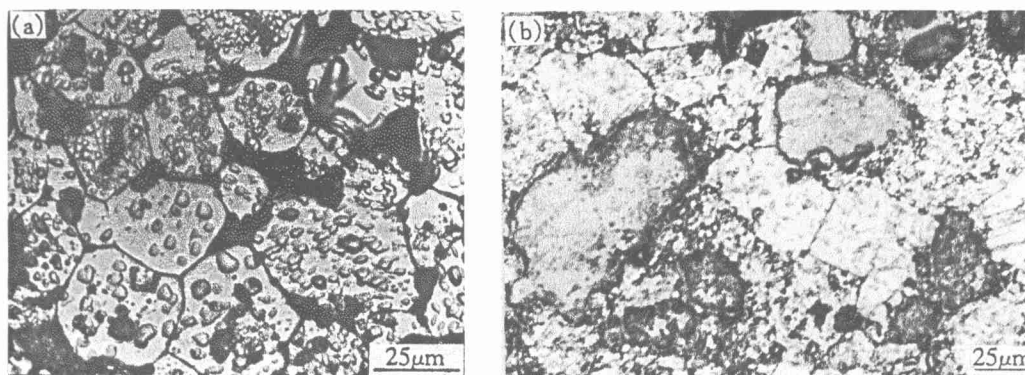


图 6 E 号 B_4C 粉末分别经 2200 和 2250°C 无压烧结 1h 后的显微组织

Fig. 6 Microstructures of B_4C (No.E) pressureless sintered at (a) 2200°C for 1h and (b) 2250°C for 1h

振动球磨 B_4C 粉末的烧结密度. 测得 2200 和 2250°C 烧结样品的抗压强度分别为 390 和 555MPa . 图 6 为 E 号粉末分别经 2200 和 2250°C 无压烧结 1h 后的显微组织, B_4C 平均晶粒尺寸分别为 28 和 $50\mu\text{m}$. 若继续提高烧结温度, 密度增加不多, 但由于碳管炉内温度波动较大, 样品极易熔化; 即使不熔化, 晶粒尺寸也会发生异常长大, 使强度急剧降低. 作者将另文报道掺碳活化烧结 B_4C , 既能提高烧结密度, 又能细化晶粒, 从而显著提高力学性能.

4 结论

1. 随着气流粉碎次数增加, B_4C 粉末的比表面积增大, 中位粒径迅速减小. 当粉碎次数达到 3 次之后, 中位粒径又几乎不变, 并且获得了 $<1\mu m$ 的 B_4C 超细粉末.

2. 尽管 B_4C 的成形性和烧结性均很差, 但由于本研究可获得高达 73.4% 理论密度的压坯密度, 因此烧结体密度提高至 82.5~86.1%TD.

3. 经过 4 次气流粉碎的 B_4C 超细粉末分别于 2200 和 2250°C 无压烧结 1h, 烧结密度分别达到理论密度的 78.6% 和 82.5%, 平均晶粒尺寸分别为 28 和 50 μm , 抗压强度分别为 390MPa 和 555MPa.

参考文献

- [1] Prochazka S, Dole S L. Development of spacecraft materials and structure fundamentals. AD-A161338, 1985, 29-39.
- [2] 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
- [3] Prochazka S, Dole S L, Hejna C I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68** (9): 235-236.
- [4] Prochazka S, Grellner W. *J. Less-Common Met.*, 1981, **82**: 37-47.
- [5] Thevenot F. *J. Nucl Mater.*, 1988, **152**: 154-162.
- [6] 王零森, 蒋辉珍, 杨菊美, 等. 中南矿冶学院学报, 1985, **16** (4): 66-72.
- [7] 卢寿慈主编. 粉体加工技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 121-134.

Preparation and Sintering of Ultrafine B_4C Powders

YIN Bang-Yue, WANG Ling-Sen, FANG Yan-Chu

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of jet-milling experiments on B_4C coarse powders with specific surface area of 0.52m²/g and median particle size of 20.4 μm were carried out. Effects of jet-milling times, forming stress and sintering temperature on sintered densities of B_4C were also studied. The results show that powders with particle size of less than 1 μm can be obtained when jet-milled for more than 3 times. The powders jet-milled for 4 times, with specific surface area of 2.53m²/g and median particle size of 0.56 μm , can be pressureless sintered to 78.6% TD at 2200°C and 82.5% TD at 2250°C for 1h. with average grain size of 28 μm and 50 μm . comprasive strength of 390MPa and 555MPa respectively.

Key words boron carbide; ultrafine powder; jet milling; pressureless sintering