

碳化硼的氧化特性研究*

吴桢干 顾明元 张国定

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030)

摘 要

本文研究了碳化硼在 400~800°C 空气中烧结时的氧化特性. 采用 XRD、SEM 对氧化后的碳化硼的相结构和表面形貌进行分析、观察. 结果表明: 碳化硼在 600°C 左右开始氧化, 氧化后部分生成玻璃态的 B_2O_3 , 氧化过程为热激活过程, 激活能 $Q=17.17\text{kJ/mol}$.

关键词 碳化硼, 氧化, 玻璃态, 氧化硼

1 引言

碳化硼是自然界中硬度排列第三的陶瓷材料, 硬度仅次于金刚石和立方氮化硼 (CBN). 由于 B_4C 是最轻的陶瓷材料, 密度为 2.52, 比铝轻, 价格也较便宜, 常用作磨料和核工业中的中子吸收材料, 制造防弹衣、装甲等. 用液态轻金属 (如镁, 铝) 浸渍其多孔烧结骨架制成复合材料, 可用于航空航天领域^[1]. 由于对碳化硼的特性知道的甚少, 而这些特性将对复合材料的制造过程和 B_4C_p 与基体合金的界面结合产生重大的影响, 所以有必要对它的一些特性进行研究.

从 B-C 二元相图^[2](图 1) 可以看出, 碳含量从 8.8~20at% 变化时, 碳化硼是稳定的^[3], 因而碳化硼以具有不同 B/C 比的化合物存在.

B_4C 为菱形结构, 点阵常数为: $a=0.5600\text{nm}$. $c=1.2086\text{nm}$, 晶胞形式比较复杂, 共含有 12 个 B 原子, 3 个 C 原子. 非化学计量的 B_4C 的点阵常数是变化的, 随着原子半径较大的硼原子置换晶胞中的碳原子, 点阵常数增大, 密度下降. X 射线衍射数据表明: B_4C 与 $B_{13}C_2$ 衍射峰的位置和强度几乎相等, 说明它们的点阵结构是相同的.

B_4C 的一些特性如表 1 所示.

表 1 B_4C 的一些特性^[4]
Table 1 Properties of boron carbide

Density /g·cm ⁻³	Melting point/°C	Modulus /GPa	Fracture strength/GPa	CTE/K ⁻¹	Dissolvability
2.52	2450	234	1.96~2.06	4.5×10^{-6}	Not dissolvable in acid and hot water

由于 B_4C 是含碳量 (20at%) 最高的碳化硼, 在碳化硼的工业生产合成工艺中, 为防止碳的过剩而产生石墨, 通常加入过量的硼, 因而生产出的碳化硼通常是非化学计量的, 其中硼含量的相对增加将会导致硬度和强度的下降.

* 1996年4月29日收到初稿, 5月20日收到修改稿

B_4C 在空气中烧结时将会发生氧化，而用真空压力浸渍法制备非连续增强金属基复合材料时，要将增强体预制件在 $400\sim 800^\circ C$ 空气中进行烧结，因此很有必要研究碳化硼粒子在这一温度区间烧结时的氧化特性。

2 实验材料及设备

本实验用碳化硼粉末为牡丹江市碳化硼厂生产的用作高级研磨料的 W7(平均粒子尺寸 $5\sim 7\mu m$) 碳化硼。

用箱式电阻炉进行加热，加热容器用 Al_2O_3 坩埚。称量仪器为 TG328A 电光分析天平。

X-ray 衍射仪为日本理学 DMAX RX-10, 实验参数：使用 $CuK\alpha_1$ 辐射，电压：40kV, 电流：40mA, 扫描速度： $4^\circ/min$ 。形貌观察在 Philips SEM 515 扫描电镜上进行。

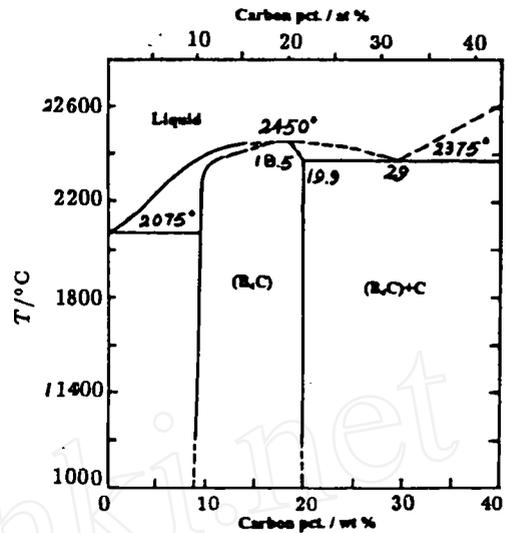


图 1 B-C 二元相图

Fig.1 B-C binary phase diagram

3 实验结果及讨论

3.1 碳化硼烧结氧化增重特性

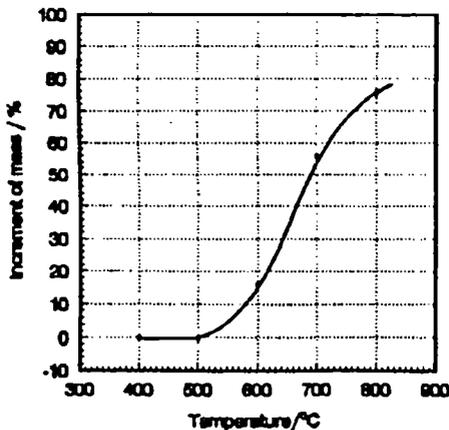


图 2 碳化硼氧化 1h 氧化增重曲线
Fig.2 The curve of mass increment of boron carbide after oxidized for 1h

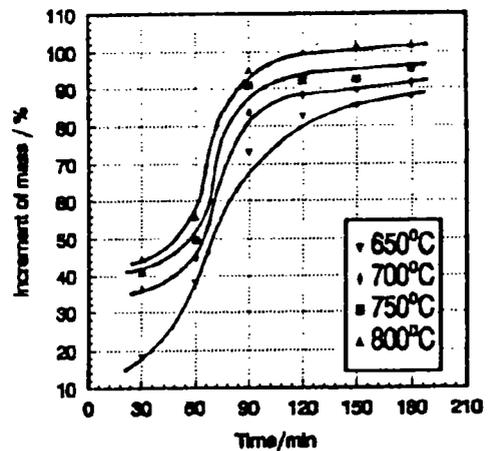
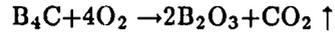


图 3 碳化硼在不同温度的氧化增重随时间的变化规律
Fig.3 The oxidation kinetics curve of boron carbide

将碳化硼粉末装在 Al_2O_3 坩埚中，然后放入箱式电阻炉中，分别在 400 、 500 、 600 、 700 、 $800^\circ C$ 等温烧结 1h 后随炉冷却，用分析天平称其氧化增重，所得结果如图 2 所示。从图中可以看出，直到 $500^\circ C$ ，碳化硼氧化增重仍为零，说明碳化硼在 $500^\circ C$ 加热时是稳定

的. 由于硼在 300°C 即发生氧化增重, 所以在碳化硼粉末中无游离态硼存在.

B₄C 在空气中烧结氧化的化学反应方程式如下:



由上面的反应方程式可算得 B₄C 完全氧化后增重 152.2%, 由图 2 可知, 在 800°C×1h 烧结氧化时, 增重 75.4%, 说明有近 50wt% 的碳化硼被氧化.

图 3 为碳化硼粉末在 650、700、750、800°C 烧结氧化时氧化增重随时间的变化规律, 从图中可以看出, 氧化开始时速度较慢, 约 60min 后速度加快, 但经过一段时间后, 速度又减慢, 这主要是因为生成的玻璃态氧化硼阻碍了空气中氧的扩散, 因而使氧化速度减慢.

碳化硼粉末在空气中的氧化过程为一热激活过程, 符合一般的热激活过程规律:

$$\delta \ln t / \delta (1/T) = Q/R \quad (1)$$

图 4 碳化硼粉末烧结氧化热激活过程分析曲线
Fig.4 Activation analysis for oxidation of boron carbide powder

式中: *t* 为氧化增重至一定量时所需的时间; *T* 为氧化温度 (K); *Q* 为激活能; *R* 为气体常数, *R*=8.314J/K·mol.

图 4 为碳化硼粉末烧结氧化时氧化增重 80% 时 $\ln t \sim 1/T$ 线性回归曲线, 从曲线的斜率可算得激活能 *Q*=17.17kJ/mol, 这相当于空气中的氧在疏松碳化硼粉末中的扩散激活能 (有部分玻璃态氧化硼存在).

3.2 碳化硼烧结氧化后的 X 射线衍射相结构分析

为了分析碳化硼烧结氧化的相转变情况, 进行了 X 射线衍射分析, 所得结果如图 5~7 所示, 图 5 为碳化硼原材料粉末衍射结果, 图 6 为碳化硼粉末经 800°C×1h 烧结后的结果, 可见 B₄C 最强峰强度减少了一半, 但未见 B₂O₃ 的衍射峰出现. 为此将 800°C 烧结后的烧结块溶于热水中, 然后将水分蒸发掉 (<100°C), 使其结晶, 再进行 X 射线衍射分析, 结果为图 7. 可见有很强的 B₂O₃ 衍射峰, 这表明 B₄C 烧结氧化后所形成的 B₂O₃ 为玻璃态.

3.3 B₄C 烧结氧化前后的 SEM 观察

为观察 B₄C 烧结氧化前后的形貌变化, 比较了碳化硼原材料粉末 (图 8) 和经 800°C×1h 烧结氧化后的碳化硼 (图 9) 的 SEM 照片. 从图中可以看出, 经 800°C×1h 烧结后, B₄C 被部分氧化成玻璃态的 B₂O₃, 冷却后的玻璃态 B₂O₃ 有裂纹出现, 原先 B₄C 粒子之间的孔隙被阻塞, 这可能会影响真空压力浸渍过程中液态镁的浸渍, B₂O₃ 在浸渍温度 (700°C 左右)

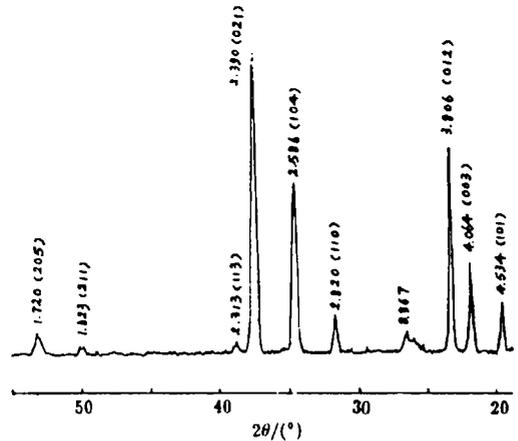
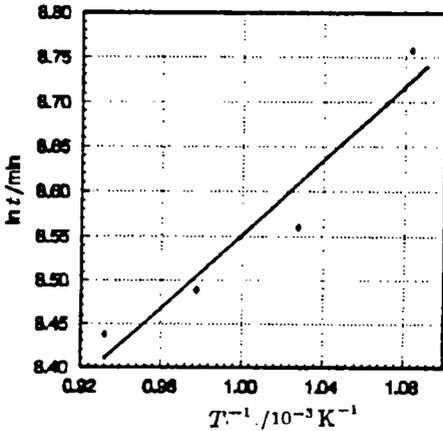


图 5 碳化硼原材料粉末 X-ray 衍射图
Fig.5 X-ray diffraction pattern of as-received boron carbide

可流动，并将和液态镁发生反应。

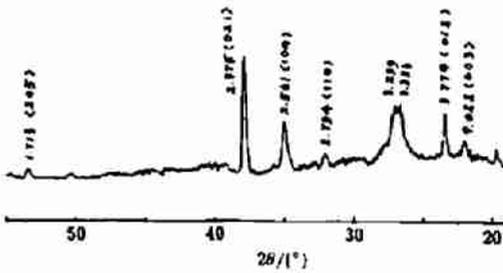


图 6 经 800°C×1h 烧结后的碳化硼 X-ray 衍射图
 Fig.6 X-ray diffraction pattern of oxidized boron carbide after 800°C×1h sintered

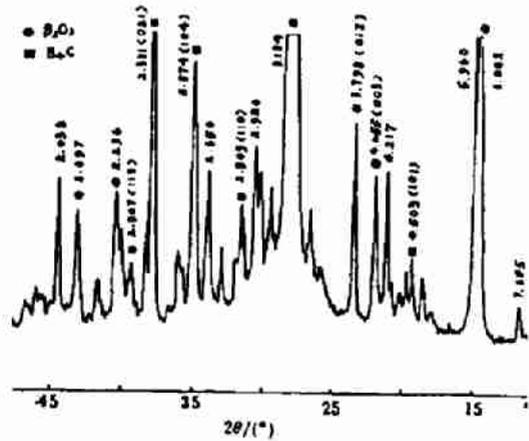


图 7 从热水中结晶后碳化硼的 X-ray 衍射图
 Fig.7 X-ray diffraction pattern of boron carbide after crystallized in hot water

如要避免 B₄C 的氧化增重，可在真空炉（或氩气保持）中进行烧结。由于工业化合生成生产的 B₄C 高级研磨料通常为非化学计量，氧化稳定性和机械性能不高，所以要选用其它合成方法制造的氧化稳定性和机械性能高的 B₄C 作为复合材料的增强体。另外据报道，也可采用自蔓延或燃烧合成法直接制成多孔骨架作为复合材料的预制件。

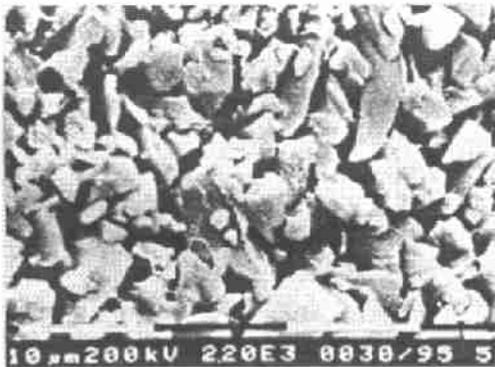


图 8 碳化硼原材料粉末粒子的 SEM 照片
 Fig.8 SEM micrograph of as-received boron carbide powder

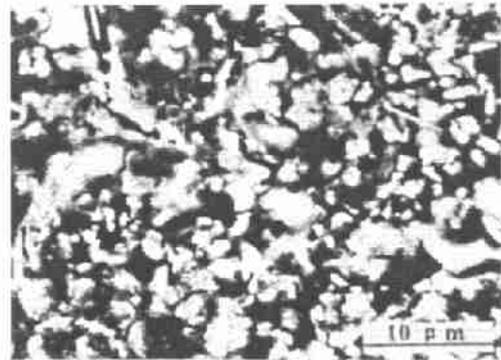


图 9 经 800°C×1h 烧结氧化后的碳化硼 SEM 照片
 Fig.9 SEM micrograph of oxidized boron carbide after 800°C×1h sintered

4 结论

B₄C 在空气中烧结时，600°C 开始氧化，氧化后生成玻璃态的 B₂O₃。碳化硼氧化动力学符合热激活过程的一般规律，激活能 Q=17.17kJ/mol。

致谢 本实验所用原材料由王慧敏高级工程师提供，特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Mikucki B A, Mercer II W E, Green W G. *Light Metal Age*, 1990, 6: 12.
- 2 Smithells, Golin James ed. *Metals Reference Book*, 1976. 466.
- 3 Bylander D M, Kleinman L, Lee S. *Physical Review B*, 1989, 42 (2): 1394.
- 4 Lee S, Bylander D M, Kleinman L. *Physical Review B*, 1992, 45 (7): 3245.

Oxidation Characteristics of Boron Carbide

WU Zhengan GU Mingyuan ZHANG Guoding

(The State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200030 China)

Abstract

The oxidation characteristics of boron carbide during sintering at 400~800°C in air were investigated. The phase structure and surface morphology of oxidized boron carbide were analyzed and observed using X-ray diffraction and scanning electron microscope, respectively. The results show that the oxidation of boron carbide begins at about 600°C. After oxidized, the boron carbide partially transformed into amorphous boron oxide. The oxidization process is a thermally activated process, whose activation energy $Q=17.17\text{kJ/mol}$.

Key words boron carbide, oxidation, amorphous, boron oxide