

文章编号: 1000-2278(2002)02-0123-03

BaB₆ 陶瓷粉末的反应合成

郑树起 * 王海梅 韩建德 闵光辉 邹增大 于化顺 王维偶

(山东大学, * 青岛科技大学)

摘 要

研究了利用 BaCO₃、B₄C 粉和活性炭粉制备 BaB₆ 陶瓷粉末的反应合成工艺。利用 X-射线衍射分析了不同反应温度和保温时间条件下所生成粉末的相组成, 利用扫描电镜分析了所生成 BaB₆ 粉末的颗粒尺寸及形貌。实验结果表明, BaCO₃-B₄C-C 系制备 BaB₆ 粉末是一固相反应过程, 其间要经过 Ba₂B₂O₅、BaB₂O₄ 等过渡相的生成过程。反应合成 BaB₆ 粉末的优化工艺为: 在 10⁻²Pa 的真空中, 1673K 保温 2 小时。所合成的 BaB₆ 粉末形状主要由原材料 B₄C 粉的形状决定, 其颗粒由多边形集合体构成, 通过改善原材料颗粒形貌可优化 BaB₆ 粉末形貌及性能。

关键词 六硼化钡, 反应合成, 形成机理

中图法分类号: TQ174.75⁺8.12

文献标识码: A

REACTION SYNTHESIS OF BaB₆ CERAMIC POWDER

Zheng Shuqi * Wang Haimei Han Jiande Min Guanghui Zou Zengda Yu Huashun Wang Weiti

(Shandong University, * Qindao Science and Technodog University)

Abstract

The reaction synthesis of BaB₆ ceramic powder was studied systematically in this paper. X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis show that interaction in the BaCO₃-B₄C-C system intended to barium hexaboride formation belongs to solid phase processes and passes through the stages of transition phases Ba₂B₂O₅、BaB₂O₄ formation etc. The optimal technology of barium hexaboride synthesis is holding time of 2h at 1673K under 10⁻²Pa vacuums. The shape of B₄C powder decide that of BaB₆, and the properties and shape of BaB₆ powder can be improved by choosing good raw materials.

Keywords BaB₆, reaction synthesis, formation mechanism

1 前 言

稀土、碱土金属硼化物陶瓷材料属难熔的金属无氧型化合物, 具有高熔点、高强度和化学稳定性高的特点, 其中许多还具有特殊的功能性, 如低的电子功函

数、比电阻恒定、在一定温度范围内热膨胀值为零、不同类型的磁序以及高的中子吸收系数等^[1-4]。这些优越性能决定其在现代技术各种器件组元中有广泛的应用前景, 许多国家相继开展了该类材料的研究。在这类材料中, 许多研究者开展了 BaB₆ 的研究^[5-9], 并分析了该材料具有优良性能的原因。文献^[10]还分析指

收稿日期: 2001-04-15

基金项目: 山东省优秀中青年科学家奖励基金和山东省科技厅高新技术基金资助项目(编号: GXB991)

作者简介: 郑树起, 山东大学材料科学与工程学院博士生, 济南: 250061

http://www.cnki.net

出了 BaB₆ 的加入能显著改善 LaB₆ 的发射性能。但较为系统介绍 BaB₆ 陶瓷粉末合成的文章很少,本文研究了以 BaCO₃、B₄C 和活性 C 粉为原材料反应合成 BaB₆ 陶瓷粉末的工艺,以及不同温度和保温时间对 BaB₆ 陶瓷粉末合成的影响,探讨了 BaB₆ 粉末反应合成的最佳工艺,为我国开展该材料的研究奠定基础。

2 实 验

试验用原材料为 BaCO₃、B₄C 粉和活性炭粉,原材料粉末性能列于表 1 中。

表 1 原材料的基本性能
Table 1 Characteristics of starting powders

Raw materials	Size (μm)	Purity (%)	Impurity (%)
BaCO ₃	0.5	99.5	Na ₂ O 0.20, MgO 0.05, K ₂ O 0.01, Fe ₂ O ₃ 0.001, PbO 0.002
B ₄ C	2.5—3.5	97.0	Si 1.58, Fe 0.22
C	<0.5		Zn 0.1, Sulphate 0.15, Pb 0.01, Fe 0.10

将 BaCO₃、B₄C 粉和活性炭粉按摩尔比 2:3:1 的比例混合,在立式快速磨中以玛瑙球为介质干混 1h,利用万能材料压力机将混合粉末压制成 Φ25mm×50mm 的小圆柱状坯料,将 8 片圆柱坯料放入 BN 坩埚中,在真空电阻炉内反应合成(型号 FVPHP—R—5 FRET—20, FUJIDEMPA KOGYO CO., LTD, Japan)。炉内压力为 10⁻²Pa,加热速率为 25℃/min,并在不同温度下保温不同时间,待炉内温度冷却至室温时,取出试样,研磨后,分别用 X 射线衍射仪(XRD, 型号 Rigaku·D/max—RB, Japan)和扫描电镜(SEM, 型号 X—650EDAX—100, Japan)分析其相组成和形貌。

3 结果与讨论

为确定粉末的反应合成工艺,采用表 2 所示的不同合成工艺。

图 1 为不同工艺条件下所得粉末的 XRD 图谱。从图 1 可知,经球混以后,原材料的成分没有发生变化,只是由于活性碳粉为非晶相而没有反映出其衍射峰。在 800℃时, BaCO₃ 的衍射峰完全消失,粉末主要由 B₄C 和 Ba₃B₂O₅ 组成,这表明在 800℃,保温 2h, BaCO₃ 完全分解完毕,并且分解后的 BaO 与 B₄C 和 C 或

BaCO₃ 直接与 B₄C 和 C 发生反应生成过渡相 Ba₃B₂O₅;加热到 1000℃保温,从衍射峰来看,其主要相已与 800℃所得结果不同,过渡相为 BaB₂O₄,同时出现一定量的 BaB₆,并且 B₄C 衍射峰降低, Ba₃B₂O₅ 峰完全消失,这表明 Ba₃B₂O₅ 在 1000℃完全与 B₄C 作用生成 BaB₂O₄,进一步生成 BaB₆,这一结果说明 BaB₆ 在 1000℃的温度下可以生成;当加热至 1200℃时保温 2h,其主要相为 BaB₆,仍存在一定数量过渡相,保温 6h,仍有极少量过渡相 BaB₂O₄,这表明,在 1200℃时保温 6h,仍不能完全获得单一相 BaB₆;当在 1400℃保温 2h 后,只有 BaB₆ 的衍射峰,这表明,在 1400℃保温 2h 的条件下,能获得单一相 BaB₆。从 BaB₆ 的整个生成过程可见,原材料、过渡相以及 BaB₆ 均为固相,因此,利

表 2 合成 BaB₆ 的基本工艺参数

Table 2 The basic technical parameters of synthesizing BaB₆ powder

Sample	Holding time/h	Reaction temperature/K
S1(raw material)		
S2	2	1073
S3	2	1273
S4	2	1473
S5	6	1473
S6	2	1673

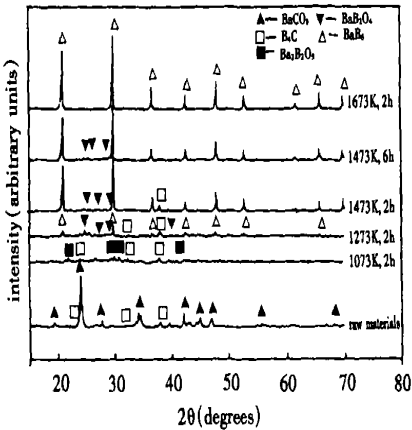
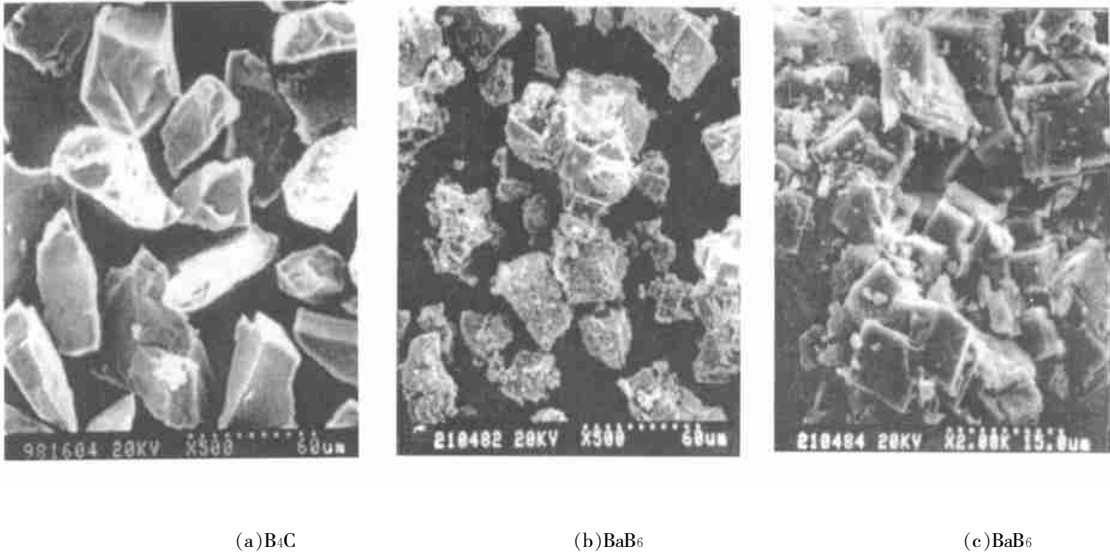


图 1 不同工艺条件下所得粉末的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of several samples reacted at different conditions



(a)B₄C (b)BaB₆ (c)BaB₆

图 2 原材料 B₄C 和 BaB₆ 粉末的 SEM 图谱

Fig.2 SEM micrographs of the raw material B₄C and BaB₆ powders

用 BaCO₃、B₄C 粉和活性炭粉制备 BaB₆ 粉末是一个固相反应过程,在固相反应过程中,往往原子的扩散起控制作用,因此,此反应过程比较缓慢。

图 2 为所得粉末的扫描电镜观察。从图中可见, BaB₆ 粉末形状基本保持原材料 B₄C 粉末形状,颗粒比较分散,没有烧结现象,只是最终的 BaB₆ 表面要比 B₄C 粉末表面粗糙得多,图 2c 为具有代表性颗粒的放大图,由图可见每个颗粒由多边形集合体构成。

分析认为, BaCO₃ 颗粒尺寸小于 0.5μm,经分解后颗粒相对于 25~35μm 的 B₄C 颗粒来讲, BaO 或 BaCO₃ 与 B₄C 接触反应相当于一个球体与一个平面之间的反应,反应从 BaO 或 BaCO₃ 与 B₄C 接触的颈部开始,随加热时间延长和加热温度提高,反应不断向里推进,而且表面反应生成的 BaB₆ 颗粒也不断长大,最终形成多边形集合体颗粒。

综上所述, B₄C 的形貌决定了 BaB₆ 的形貌,选用颗粒细小、优质 B₄C 粉末对改善 BaB₆ 粉末性能具有重要意义。

4 结 论

BaCO₃-B₄C-C 系反应合成 BaB₆ 粉末是一固相

反应过程,需经过 Ba₃B₂O₅、BaB₂O₄ 等过渡相的形成过程。通过分析不同温度、不同保温时间对 BaB₆ 反应合成的影响,得出 BaB₆ 的最佳生成条件: 10⁻²Pa 真空条件下,在 1400℃保温 2h,所获得的 BaB₆ 粉末颗粒与原材料 B₄C 的形状基本保持一致, BaB₄ 粉末表面改善可通过选用优质 B₄C 为突破口。

参 考 文 献

1 Sun Yuping, Song Wenhai, Dai Jiangming, et al. Chin. Phys. Lett., 2001. 18(4): 587
2 Perkins C L, Trenary M, Tanaka T, Otani S. Surf. Sci., 1999. 423, L222
3 Chen Changming, Zhou Wancheng, Zhang Litong, J. Am. Ceram. Soc., 1998. 81(1): 231
4 Matsushita J, Mori K, Nishi Y, Sawada Y, J. Mater. Syn. Proc., 1998. 6(6): 407
5 Shelton R N. J. Less—common Metal, 1978. 62: 191
6 Sobczak R J. J. Less—common Metal, 1979. 67: 167
7 Leyarovska L. J. Less—common Metal, 1979. 67: 249
8 Borovikova M S. J. Less—common Metal, 1986. 117: 287
9 Massidda S, Monnier R, Stoll E. Eur. Phys. J. B, 2000. 17: 645
10 Rud B M, Vinitiskij I M, Paderno I Y, Telnikov E Y. Poroshk. Met— all, 1994. 11/12: 62. in Russian