

# 碳源种类对感应加热合成 $\text{CaB}_6$ 粉体的影响

许 欢, 王玺堂, 王周福, 马 妍, 刘 浩

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘 要:** 以  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  为原料, 分别以沥青粉、超细石墨、活性炭、生石油焦为还原剂, 在感应加热条件通过碳热还原法快速制备了  $\text{CaB}_6$  粉体, 研究了不同碳源种类对感应加热合成  $\text{CaB}_6$  粉体的物相组成、粒度分布及显微形貌的影响。结果表明: 感应加热明显缩短了反应时间; 在感应加热条件下, 以沥青粉或活性炭为碳源更有利于  $\text{CaB}_6$  粉体的合成, 经  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  热处理  $20\text{ min}$  后即可合成出单相  $\text{CaB}_6$  粉体。以沥青粉为碳源时残炭量最低, 晶粒发育最为完善, 呈规则立方体状,  $D_{50}\approx 10.9\text{ }\mu\text{m}$ ; 以超细石墨和石油焦为碳源时,  $\text{CaB}_6$  晶粒尺寸相对较小, 产物中残留有较多杂相, 且以石油焦为碳源时,  $\text{CaB}_6$  晶粒间存在着明显团聚; 适当过量的碳有利于提高  $\text{CaB}_6$  的纯度。

**关键词:** 碳热还原法; 感应加热;  $\text{CaB}_6$  粉体; 显微形貌

中图分类号: TQ175.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-226-05

$\text{CaB}_6$  是一种重要的碱土六硼化物, 具有高熔点、高硬度、良好的力学性能及高温稳定性等一系列优良性能<sup>[1]</sup>。另外, 它还具有一些特殊的功能, 例如: 比电阻恒定、低的电子功函数、不同类型的磁序、在一定温度下热膨胀系数为零、高的中子吸收系数等, 因而被广泛应用于高温结构陶瓷、复合材料、耐火材料、电池材料及核控制材料等领域<sup>[2]</sup>。目前, 合成  $\text{CaB}_6$  的方法主要有元素直接合成法、硼热还原法、碳热还原法<sup>[3]</sup>、自蔓延高温合成法<sup>[4]</sup>、机械化学法<sup>[5]</sup>、低温前驱体法<sup>[6]</sup>等。其中, 碳热还原法工艺简单, 所用原料价格低廉, 产品转化率高且纯度和性能相对较好, 易于实现工业化。

感应加热是近些年发展起来的一种先进的加热技术, 与传统的加热方法相比, 具有升温速度快、烧结温度低、效率高、易于控制、绿色环保等诸多优点, 被广泛应用于材料焊接、镀膜、材料封装、粉末合成、陶瓷与金属基陶瓷复合材料的热处理等。在感应场下, 碳源的纯度、物质结构、颗粒初始形貌、电磁性能及吸波性能会影响碳热还原反应体系中的温度、反应速率及进度, 进而影响产物的纯度与结晶形貌。迄今为止, 尚未研究在感应加热条件下碳源种类对  $\text{CaB}_6$  粉体合成的影响。本研究以  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及不同碳源为原料, 采用感应加热结合碳热还原法快速合成  $\text{CaB}_6$  粉末, 研究不同碳源种类对合成产物物相组成、粒度分

布及显微形貌的影响。

## 1 实 验

实验用原料为  $\text{CaCO}_3$  (纯度 99.5%)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (纯度 98.5%), 分别以沥青粉、超细石墨、活性炭、生石油焦为还原剂 (依次标记为 P、SG、AC、PC), 依据反应式  $\text{CaCO}_3+3\text{B}_2\text{O}_3+11\text{C}\rightarrow\text{CaB}_6+12\text{CO}$  设计实验方案。将称量好的原料置于以刚玉球为介质的聚氨酯塑料球磨罐中干混 4 h, 转速为  $300\text{ r/min}$ , 球料比为 10:1。将混配好的原料在 TYE-500B 型手动压力试验机上压制成  $\Phi 20\text{ mm}\times 15\text{ mm}$  的圆柱型试样, 并将其置于  $110\text{ }^\circ\text{C}$  真空恒温干燥箱中干燥 24 h。

将烘干的试样放入带盖石墨坩埚中, 然后置于中频感应炉 (型号为 ZGIL0.01-50-4B) 中进行反应合成。先将感应炉抽真空至  $100\text{ Pa}$  以下, 然后通入 Ar 气进行保护。感应炉的升温制度为: 先以  $10\text{ kW}$  的功率进行烘炉  $10\text{ min}$ , 再慢慢升高功率, 分别以  $15$ 、 $20$ 、 $25\text{ kW}$  的功率升温  $5\text{ min}$ , 最后保持  $25\text{ kW}$  的功率升至设定温度保温  $20\text{ min}$ , 为了研究感应加热温度对  $\text{CaB}_6$  粉体合成的影响, 分别在  $1550$ 、 $1600$ 、 $1650$ 、 $1700\text{ }^\circ\text{C}$  下进行热处理。采用红外测温枪监测石墨坩埚内壁温度。加热完成后, 关掉电源, 待试样随炉冷却至常温后取出。为了去除  $\text{CaB}_6$  粉体中的杂质, 将粉末放入  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的  $4\text{ mol/L}$  浓盐酸溶液中搅拌  $3\text{ h}$ , 然后用去离子

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年基金 (2016QN12); 国家自然科学基金(51474166); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (T201602)

作者简介: 许 欢, 男, 1987 年生, 硕士, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862933, E-mail: 263772839@qq.com

水反复的洗涤、抽滤, 直至溶液的 pH 值呈中性, 最后干燥得到  $\text{CaB}_6$  粉末。

采用荷兰 Philips 公司生产的 Philips X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $K\alpha$ ,  $\lambda=0.1541$  nm, 加速电压 40 kV) 对合成产物进行物相分析。使用 MDI Jade 6.0 软件计算产物中  $\text{CaB}_6$  的晶格常数。采用 Nova400NanoSEM 场发射扫描电子显微镜 (Field emission-scanning electron microscope, FE-SEM) 观察产物的显微形貌, 并采用 X 射线能量散射谱 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 分析其化学组成。采用英国马尔文公司生产的 Mastersizer2000 型激光粒度分析仪对合成产物进行粒度分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳源的表征

图 1a 为 4 种碳素材料的粒度分析结果。从图中可以看出沥青粉和石油焦粉粒径较粗、分布范围较宽泛; 超细石墨为微米级,  $D_{50}\approx 6.7$   $\mu\text{m}$ , 分布较集中; 活性炭颗粒粒径最大 ( $D_{50}\approx 41.1$   $\mu\text{m}$ )。图 1b 为 4 种碳素材料的 XRD 图谱。可见超细石墨中峰形尖锐, 说明其晶化程度很高, 而沥青粉、活性炭、石油焦中均出现一宽化的峰包, 表明其中的碳聚集体有序程度介于结晶和无定型碳之间。

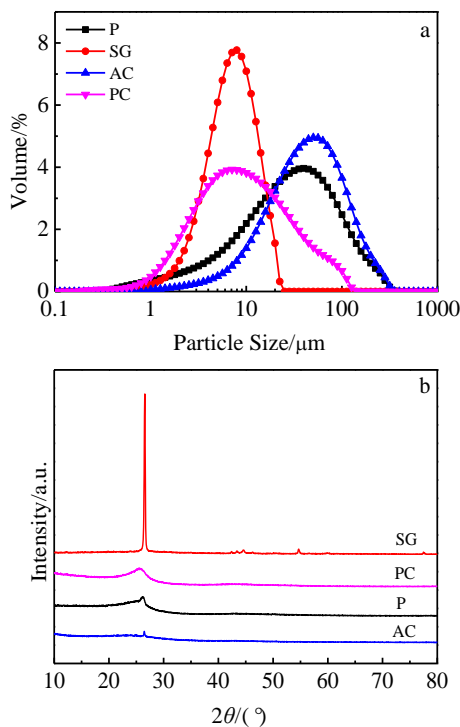


图 1 不同碳源的粒度分析及 XRD 图谱

Fig.1 Characterization of different carbon sources: (a) particle size distribution and (b) XRD pattern

### 2.2 物相组成分析

#### 2.2.1 碳源种类对合成产物物相组成的影响

分别以 4 种碳源 (沥青粉、超细石墨、活性炭、石油焦) 为还原剂, 研究了在中频感应炉中不同温度下碳源种类对合成产物的物相组成的影响。图 2a、2b、2c、2d 分别为试样 P、SG、AC、PC 在 1550、1600、1650、1700  $^{\circ}\text{C}$  下保温 20 min 条件下合成产物的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当合成温度为 1550 和 1600  $^{\circ}\text{C}$  时, 无论以何种碳源作为还原剂, 试样中均未生成  $\text{CaB}_6$ , 物相皆以硼酸钙和  $\text{B}_4\text{C}$  为主。在  $2\theta\approx 26.5$  处, 以超细石墨为碳源的 SG 试样中有尖锐的石墨衍射峰存在, 以活性炭、石油焦为碳源的 AC 和 PC 试样中呈一宽化的峰包, 而以沥青粉为碳源的 P 试样中未发现有明显的碳衍射峰, 表明在 P、AC 和 PC 试样中均存在着无定型碳。当温度为 1600  $^{\circ}\text{C}$  时, 试样 AC、PC 中的峰包消失, 但是 SG 试样中的石墨峰依然存在, 只是强度有所下降。当温度继续升高到 1650  $^{\circ}\text{C}$  时, 反应迅速进行, 碳峰全部消失, 以沥青粉和活性炭为碳源的 P、AC 试样中仅存在单相  $\text{CaB}_6$ , 而在以超细石墨和石油焦为碳源的 SG、PC 试样中除了  $\text{CaB}_6$  外仍存在较多的  $\text{Ca}_3\text{B}_3\text{O}_6$  和  $\text{B}_4\text{C}$  相。当温度进一步升高到 1700  $^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{CaB}_6$  的衍射峰均显著增强, 表明温度升高促进了碳热还原反应的发生与  $\text{CaB}_6$  晶体的发育长大。此时, 以沥青粉、活性炭及石油焦为碳源的 P、AC、PC 试样中反应均已基本完成, 而以超细石墨为碳源的 SG 试样中仍残留有未反应的  $\text{Ca}_3\text{B}_3\text{O}_6$  相。

由以上分析可以看出, 感应加热温度对  $\text{CaB}_6$  粉体的合成有着重要的影响, 温度升高有利于碳热还原反应的进行。以沥青粉、活性炭作为还原剂时, 在 1650  $^{\circ}\text{C}$  保温 20 min 即能合成出单相  $\text{CaB}_6$  粉体, 以石油焦为还原剂时需在 1700  $^{\circ}\text{C}$  才基本反应完全, 而以石墨为碳源很难获得单相的  $\text{CaB}_6$  粉体。这是因为, 沥青粉和活性炭的颗粒粒径虽然较大, 但是其中的碳均以无定型态存在, 并且沥青粉在 350  $^{\circ}\text{C}$  后逐渐发生热解与缩聚反应, 形成粒径极小反应活性很高的球形颗粒结构<sup>[7]</sup>, 活性炭本身具有丰富的孔隙结构和较大比表面积<sup>[8]</sup>, 二者均具有很高的活性, 因而都能很好地促进碳热还原反应的发生; 石墨粒度虽然最小, 但其中的碳以结晶态存在, 反应活性很低, 在短时间内难以反应完全; 石油焦本身结构紧密, 结晶度介于活性炭与石墨之间, 且原始颗粒粗大, 分布不均匀, 这在一定程度上阻碍了反应的进行。

采用感应加热方式在 1650  $^{\circ}\text{C}$  下保温 20 min 即可获得质量较好的  $\text{CaB}_6$  粉体, 而且从开始升温到整个反

应结束总时间约 1 h, 相比于已报道的碳管炉加热方式

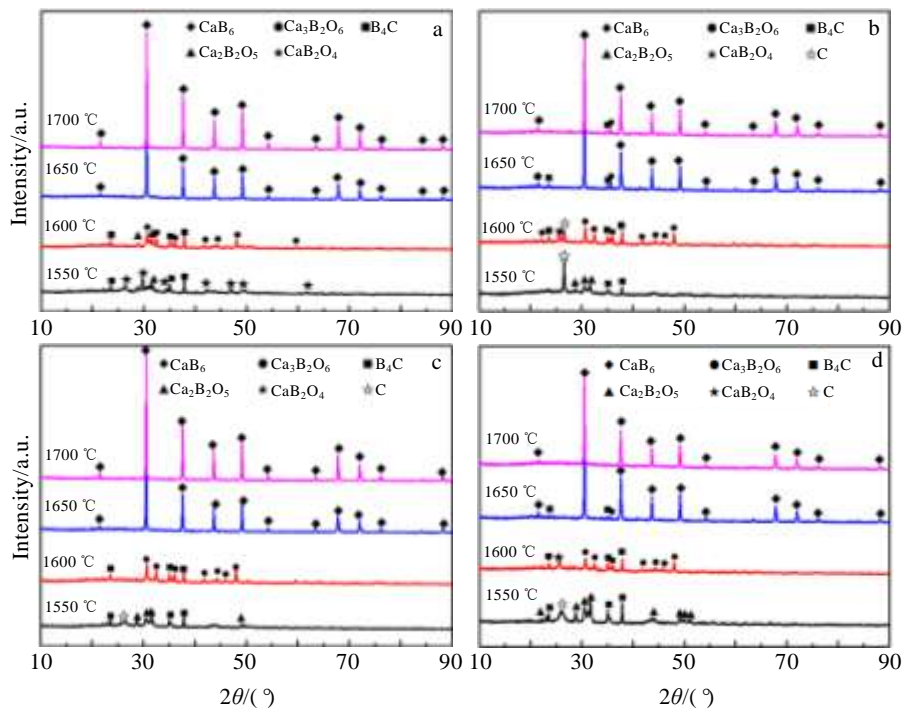


图 2 以不同碳源为还原剂在不同温度下保温 20 min 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of products synthesized with different carbon sources at different temperatures for 20 min:  
(a) pitch powder, (b) superfine graphite, (c) active carbon, and (d) petroleum coke

所用时间明显缩短<sup>[9]</sup>。感应加热的优势在于能在短时间内达到高温并超过硼酸钙复盐的熔点, 形成较多液相, 因而能很好地促进 CaB<sub>6</sub> 晶体的成核与生长。此外, 感应电磁场的存在使气体产物能从试样中均匀排出, 提高了液相中离子的迁移速度, 并且增强了过渡相 B<sub>4</sub>C 从液相中的析晶能力, 这些也极大地促进了反应的进行。

### 2.2.2 碳含量对合成产物物相组成的影响

为了研究碳含量对 CaB<sub>6</sub> 粉体合成的影响, 选沥青粉作为还原剂, 固定  $n_{CaCO_3}:n_{B_2O_3}$  摩尔比为 1:3.2 (为补偿 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高温挥发损失, 使其适当过量), 让沥青粉加入量为 11、11.5、12、12.5 mol。图 3 为感应加热温度为 1700 °C 时添加不同碳含量合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的 XRD 图谱。由图可见, 当碳含量为理论值 (11 mol) 时, 试样中除了有 CaB<sub>6</sub> 的衍射峰外, 还有较多 Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 B<sub>4</sub>C 中间相生成。随着碳含量增加, CaB<sub>6</sub> 的衍射峰强度逐渐增强。当碳含量为 12.5 mol 时, Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 相完全消失, 仅有 CaB<sub>6</sub> 相存在。采用 MDI Jade 6.0 软件计算出的 CaB<sub>6</sub> 的晶格常数如表 1 所示。从表中可以看出, 随碳含量增加, CaB<sub>6</sub> 的晶格常数呈逐渐增加的趋势, 可能是因为多余的碳通过固溶进入 CaB<sub>6</sub> 晶格中,

导致晶格畸变, 且随着碳含量增加, 晶格缺陷也随之增多。由此可见, 适当过量的碳能促进碳热还原反应的进行, 提高 CaB<sub>6</sub> 产品的转化率以及纯度, 但是过多的碳会明显增加产物的残炭量。在本实验条件下, 合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的最佳原料摩尔比为  $n_{CaCO_3}:n_{B_2O_3}:n_C = 1:3.2:12.5$ 。

### 2.3 粉体的显微形貌及粒度分布

图 4 为以不同碳源为还原剂合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的 SEM 照片及 EDS 能谱。从图中可以看出, 以沥青粉为碳源的 P 试样中的 CaB<sub>6</sub> 晶粒发育最为完整, 呈规则的立方体形貌 (如图 4a 所示); 由于轻元素 B 的特征 K $\alpha$  射线能量较低, 容易被吸收, 导致 EDS (spot A)

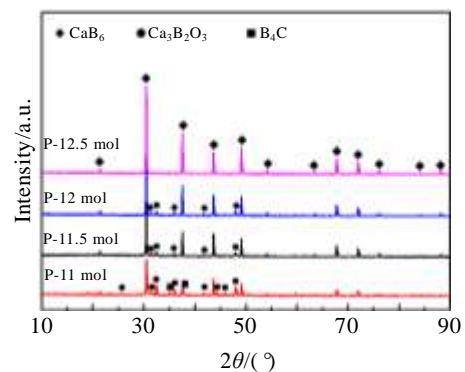


图 3 不同碳含量合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的 XRD 图谱

carbon contents

Fig.3 XRD patterns of products synthesized with different

表 1 不同条件下合成 CaB<sub>6</sub> 粉末的性能指标

Table 1 Properties of the CaB<sub>6</sub> powder mixtures with different processing conditions

Sample No.	Type of carbon	CaCO <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C ratio	Lattice parameter/nm	Free carbon/%	Total boron/%
P	Pitch	1:3.2:12.5	-	0.81	53.31
SG	Superfine graphite	1:3.2:12.5	-	5.80	42.03
AC	Active carbon	1:3.2:12.5	-	2.04	47.46
PC	Petroleum coke	1:3.2:12.5	-	4.21	44.25
P1	Pitch	1:3.2:11	0.414497	0.67	48.62
P2	Pitch	1:3.2:11.5	0.414493	0.79	47.36
P3	Pitch	1:3.2:12	0.414512	0.97	47.58
P4	Pitch	1:3.2:12.5	0.414549	1.38	53.59

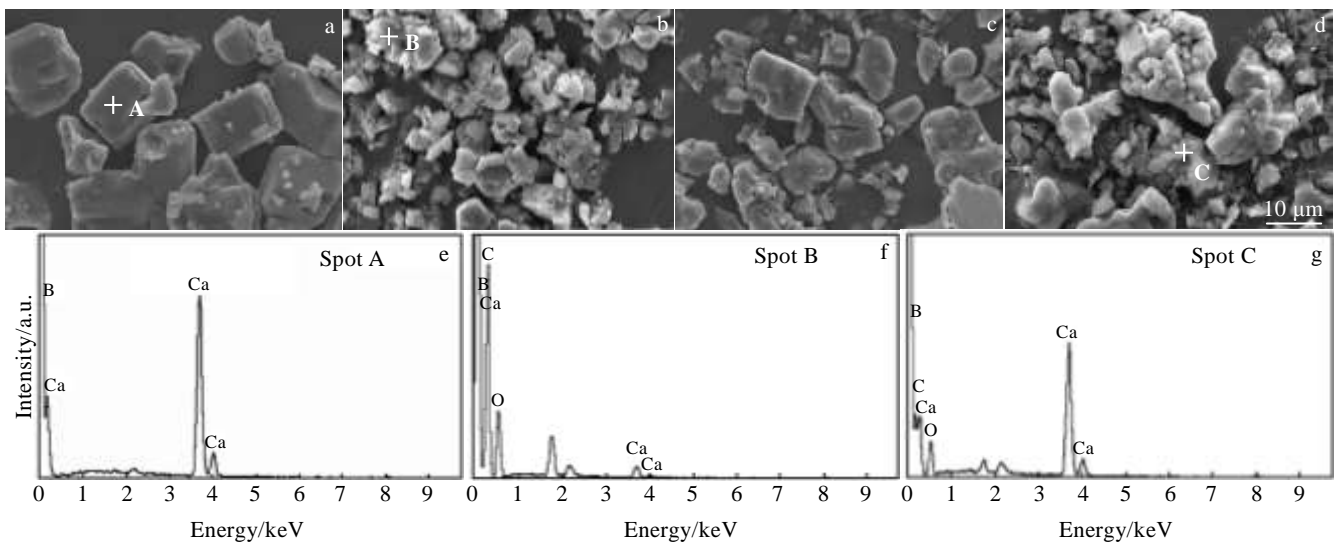


图 4 采用不同碳源经 1700 °C 处理 20 min 后合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.4 SEM images (a~d) and EDS spectra (e~g) of products synthesized with different carbon sources at 1700 °C for 20 min: (a) P, (b) SG, (c) AC, (d) PC, (e) spot A in Fig.4a, (f) spot B in Fig.4b, and (g) spot C in Fig.4d

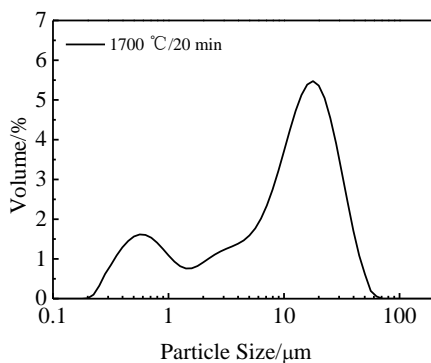


图 5 以沥青粉为还原剂在 1700 °C 下保温 20 min 合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的粒度分布

Fig.5 Particle size distribution of synthesized CaB<sub>6</sub> powders at

1700 °C for 20 min using pitch as a reducing agent

分析中 B 元素很难被检测到。以超细石墨和石油焦为碳源的 SG、PC 试样中 CaB<sub>6</sub> 晶粒较小, 还有较多不规则的絮状物存在, 结合 EDS 分析可以看出, 该物质中除了 Ca、B、O 元素外, 还含有较多未反应完全的碳 (spot B、C), 且在 PC 试样 (如图 4d 所示) 中 CaB<sub>6</sub> 颗粒间存在着明显的团聚现象。从表 1 中也可以看出, 经 1700 °C 处理 20 min 后, 残炭量依 P、AC、PC、SG 顺序逐渐增大。这可能是因为: 一方面, 石墨和石油焦活性相对较低, 在短时间未能反应完全, 晶粒未得到充分发育; 另一方面, 未反应完全的碳分布于 CaB<sub>6</sub>

晶粒间阻碍其进一步的长大。而 PC 试样发生团聚可能是由于石油焦中含有较多的矿物杂质在高温下易形成较多的液相使颗粒胶黏在一起。图 5 给出了以沥青粉为还原剂在 1700 °C 保温 20 min 的条件下合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的粒度分析结果。从图中可以看出, CaB<sub>6</sub> 粉体粒度呈双峰分布,  $D_{50} \approx 10.9 \mu\text{m}$ 。

### 3 结 论

1) 利用感应加热的方式制备 CaB<sub>6</sub> 粉体能明显缩短反应时间。

2) 碳源种类对感应加热法合成 CaB<sub>6</sub> 粉体的纯度和结晶形貌有显著的影响; 以沥青粉或活性炭为碳源时, 在 1650 °C 保温 20 min 的条件下, 即可合成出单相 CaB<sub>6</sub> 粉体; 以沥青粉为碳源时残炭量最低, 晶粒发育最为完善, 呈规则立方体状,  $D_{50} \approx 10.9 \mu\text{m}$ ; 以超细石墨和石油焦为碳源时, 反应不完全, CaB<sub>6</sub> 晶粒相对较小, 呈不规则颗粒状。适当过量的碳有利于提高 CaB<sub>6</sub> 的纯度。

#### 参考文献 References

[1] Yang Lixia(杨丽霞), Ming Guanghui(闵光辉), Yu Huashun(于

化顺). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2003, 31(7): 687

[2] Dou Zhihe(豆志河), Zhang Tingan(张延安), Liu Rentong(牛仁通). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2008, 23(1): 150

[3] Yue Xinyan(岳新艳), Liu Changjiang(刘长江). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2010, 9(2): 105

[4] Huang X, Zhong J C, Dou L S *et al.* *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2010, 28(2): 143

[5] Balci Ö, Ağaoğulları D, Duman I *et al.* *Powder Technology*[J], 2012, 225(7): 136

[6] Kakiage M, Shiomi S, Yanase I. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(9): 2724

[7] Venugopal S, Paul A, Vaidhyanathan B, Heaton A *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(6): 1471

[8] Alizadeh A, Taheri-Nassaj E, Ehsani N. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24(10-11): 3227

[9] Yildiz, Telle R, Schmalzried C *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(14): 3375

## Effect of Carbon Source Species on Synthesis of CaB<sub>6</sub> Powders via Induction Heating

Xu Huan, Wang Xitang, Wang Zhoufu, Ma Yan, Liu Hao

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** CaB<sub>6</sub> powders were prepared by the carbothermal reduction method in a medium-frequency induction furnace, using CaCO<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as raw materials, using pitch, activated carbon, ultrafine graphite, petroleum coke as reducing agents separately. The effects of the carbon source species on the phase composition, particle size distribution and microscopic morphology of CaB<sub>6</sub> powders synthesized by heating were studied. The results show that the reaction time is obviously shortened by induction heating. When the pitch and activated carbon are used as the carbon source, high purity CaB<sub>6</sub> powders can be obtained at 1650 °C for 20 min. The grain size is approximately 10.9 μm with a regular cubic shape when using the pitch as the carbon source. However, when the ultrafine graphite and petroleum coke are used, the grain size of CaB<sub>6</sub> is relatively small, and lots of purity exist. When the petroleum coke is used, there is an obvious hard agglomeration between the CaB<sub>6</sub> grains. An appropriate excess of carbon can improve the purity of CaB<sub>6</sub>.

**Key words:** carbothermal reduction method; induction heating; CaB<sub>6</sub> powders; microscopic morphology

Corresponding author: Wang Xitang, Ph. D., Professor, The State Key Lab of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, E-mail: wangxitang@wust.edu.cn