

成型压力对盐助燃烧合成超细 CeB₆ 粉体粒度和纯度的影响及其作用机制

王乾龙, 欧玉静, 喇培清, 冯 静, 李正宁, 石 玉

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 在 B₂O₃-CeO₂-Mg 体系中引入发热剂 KClO₃, 利用盐助燃烧法制备超细高纯度 CeB₆ 粉体, 研究成型压力对盐助燃烧合成超细 CeB₆ 粉体粒度和纯度的影响。借用 SEM、EDS、TEM 和 XRD 探讨了盐助燃烧合成法制备 CeB₆ 粉体的形成机理。结果表明, 燃烧合成的主要产物为 CeB₆, 且随着成型压力的增大, 浸出后产物的平均颗粒尺寸略微有增加, 平均尺寸为 0.830~0.930 μm, 整体粒度分布较为均匀; 浸出产物的纯度随着成型压力的增加呈现出先增加后减小的趋势, 当压力为 20 MPa 时, 纯度达到最大值 99.0%, 但不同压力下各试样纯度均在 98.0% 以上。

关键词: 盐助燃烧; 成型压力; CeB₆ 粉体; 平均粒度

中图分类号: TF123.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0662-06

在稀有金属材料世界里, 硼化物以其独特的性能占有很重要的一席之地。而在众多的硼化物中, 以稀土硼化物中的四硼化物和六硼化物性能最为优异。稀土六硼化物中, CeB₆ 为立方硼化物, 具有高熔点、高硬度和化学稳定性好等优点。另外, 它还具备一系列特殊性质, 如恒定而且高的电导率, 低逸出功, 低的膨胀系数, 高的中子吸收能力^[1]。这些优异的性能使其在国防工业, 电子工业, 航空航天, 仪表仪器, 医疗器械, 核工业, 冶炼, 环保等多种领域得到广泛应用。此外, CeB₆ 更适合作阴极材料^[2,3], 与稀土硼化物中被公认为是最佳阴极的 LaB₆ 相比, CeB₆ 抗碳污染能力强, 蒸发率低, 在 1800 K 下蒸发率比 LaB₆ 低 40%^[4]。

目前, 制备 CeB₆ 粉体的主要方法有: 硼和金属的直接合成法、碳热还原法、碳化硼法、硼热还原法、熔盐电解法以及化学气相沉积法等^[5-8]。其中元素合成方法由于高成本很难在工业化生产中得到推广。碳热还原法与碳化硼合成方法可工业化生产 CeB₆, 但这些方法生产的 CeB₆ 粒度大, 纯度低, 烧结性能差。硼热还原法原理: 将硼粉和 CeO₂ 混合, 在 1400 °C 以上的高温下发生氧化还原反应制备得到 CeB₆ 粉末。由于原料采用的是高纯度硼粉, 所以生产成本低, 且反应过程难以控制, 工艺要求苛刻。电解法亦存在能耗高, 成本高, 产量小的缺点。化学气相沉积法也因为能耗高, 工艺复杂等缺点, 距离工业化生产还很远。所以,

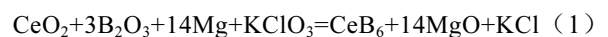
找到一种适合于工业化生产纳米或超细、高纯度 CeB₆ 粉体方法就显得尤为重要。

自蔓延高温合成(SHS)技术由于其反应温度高、反应速度快、冷却速度快、能耗低、设备简单等优点^[9-11], 在合成新材料^[3,4,12-15]方面受到广泛关注。但 SHS 绝热温度高, 易发生副反应, 降低产品纯度; 而且制备的颗粒尺寸较大, 易发生团聚。本实验在总结传统金属镁热还原法优点的基础上, 结合自蔓延高温燃烧合成技术^[2,16-21], 以 Mg、CeO₂ 和 B₂O₃ 为原料, 添加 KClO₃ 为发热剂和稀释剂, 在不同物料成型压力下, 采用盐助燃烧法制备超细高纯度 CeB₆ 粉体, 其工艺简单、产量高、生产周期短、成本低且无污染。物料成型压力不但影响反应燃烧速率, 进一步影响颗粒尺寸与纯度, 而且对颗粒分布有一定的影响。因此研究物料成型压力对产物微观形貌、颗粒尺寸、物相和纯度的影响规律及其作用机制极其重要。

1 实 验

本实验所用的反应物原料及规格见表 1。

原料配比按照方程式(1)进行:



称取 173.20 g CeO₂、208.80 g B₂O₃、453.60 g Mg、25.80 g KClO₃ 混合均匀, 为了使 Mg 粉充分参与反应, 配比中 Mg 粉过量 15%, 发热剂的量为 3%。成型压力

收稿日期: 2018-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(51561020)

作者简介: 王乾龙, 男, 1990 年生, 硕士生, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976725, E-mail: 1833452795@qq.com

表1 实验原料及规格

Table 1 Experimental raw materials and specifications		
Raw material	Purity/%	Specification/ μm
CeO ₂	99.90	8~12
B ₂ O ₃	99.00	<74
Mg	98.50	<74
KClO ₃	99.50	<74

分别为 10、15、20、25、30 MPa，圆柱形坯体的直径为 85.0 mm，高度分别为 82.2、77.4、74.2、73.6 与 70.5 mm。将不同压力下的坯体放置在反应釜内，在室温下充入压力为 0.5 MPa 的氩气进行气洗，等到釜内温度升至约 180 °C，再次充入压力为 2 MPa 的氩气，待釜内温度升高到 250 °C 左右时，引燃剂燃烧放出大量的热，使反应体系温度瞬间升高，从而引发整体反应。将燃烧合成产物粉碎后得到粉体，通过酸洗-碱洗-水洗后，用旋片真空泵抽滤分离固液混合物，将浸出物用蒸馏水多次洗涤后抽滤、干燥。

通过型号为 D/MAX-2400 的 XRD 分析仪对浸出前产物及浸出后产物进行物相鉴定。测试条件：扫描范围为 5°~90°，扫描速度为 2°/min，步长为 0.02°，铜靶材辐射，工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA。采用型号为 JSM-6700 冷场发射型扫描电镜对制备的 CeB₆ 粉体进行微观形貌分析。SEM 分辨率：1.0 nm (15 kV)，2 nm (1 kV)。采用型号为 Genesis-XM2 能谱仪分析 CeB₆ 粉体的成分，EDS 分辨率：131.7 eV。利用型号为 Nano Series Nano-ZS, ZETASIZER 激光粒度分析仪测量不同成型压力下浸出样品的平均颗粒大小。利用 Ipinwin 统计软件对制备的 CeB₆ 粉体颗粒进行粒径分析并结合 Origin 软件分析成型压力对合成 CeB₆ 粉体粒度分布的影响。

2 结果与讨论

图 1 是不同反应物料成型压力下制备的 CeB₆ 粉体浸出前和浸出后的 XRD 图谱。从浸出前的图谱明显可以看出：不同成型压力下制备的产物物相相同，产物中包括目标产物 CeB₆，副产物 MgO、CeB₄ 及 KClO₃ 在高温下的分解产物 KCl。随着成型压力的增大，CeB₆ 的衍射峰明显增强，副产物 MgO 与 CeB₄ 的衍射峰强度也逐渐增强，KCl 衍射峰强度不明显。当成型压力大于 25 MPa 时，各衍射峰强度变化不明显。另外，产物表面及缝隙间灰白色粉末为 MgO，CeB₆ 呈紫色。浸出后（图 1b）产物中含有物相 CeB₆，并可能含有一些少量杂质。随着成型压力的增大，CeB₆ 的衍射峰增强很明显。与浸出前 XRD 显示的结果一致。说明经过浸出洗涤，副产物 MgO 和 KCl 以及不完全反应

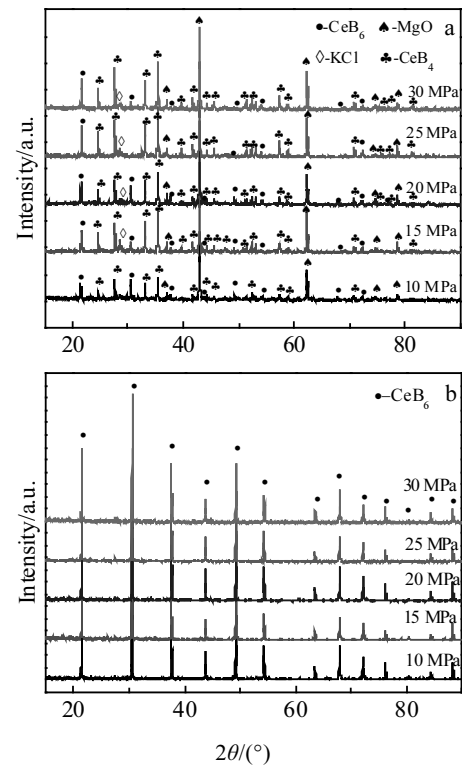


图1 不同成型压力燃烧合成产物浸出前和浸出后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of combustion synthesis product under different molding pressures: (a) before leaching and (b) after leaching

物 CeB₄ 都基本去除，其洗涤过程中发生了以下反应：

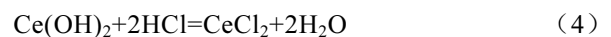
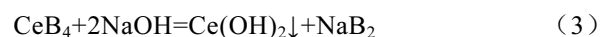


图 1 中显示，成型压力对燃烧产物的相组成影响不大，但随着成型压力的增大，CeB₆ 物相衍射峰强度有所增强。图 2 为盐助燃烧合成 CeB₆ 反应机理图。通过计算，反应体系的绝热燃烧温度为 2878 K，Dou^[22] 等计算的体系的绝热燃烧温度为 2992 K，大于 1800 K，以 CeO₂、B₂O₃、Mg 为原料可以发生自蔓延燃烧合成反应。为了提高反应温度，满足 CeO₂-B₂O₃-Mg 体系自蔓延燃烧合成的动力学条件，向体系中添加 KClO₃ 发热剂是必要的手段。KClO₃ 既是发热剂，分解以后又是稀释剂。KClO₃ 的分解温度在 368 °C，结合 B₂O₃-Mg、CeO₂-Mg 以及 CeO₂-B₂O₃-Mg 反应体系的 DSC 曲线结果可知^[22]，体系中 KClO₃ 受热先分解生成氧气，氧气与镁发生氧化反应，同时放出大量的热。当温度升高到 516 °C 时，Mg 和 CeO₂ 发生氧化还原反应，而 Mg 和 B₂O₃ 发生氧化还原反应的起始反应温度为 750 °C、CeO₂-B₂O₃-Mg 反应体系的起始反应温度为 563 °C，说明实际反应过程是：首先 KClO₃ 分解

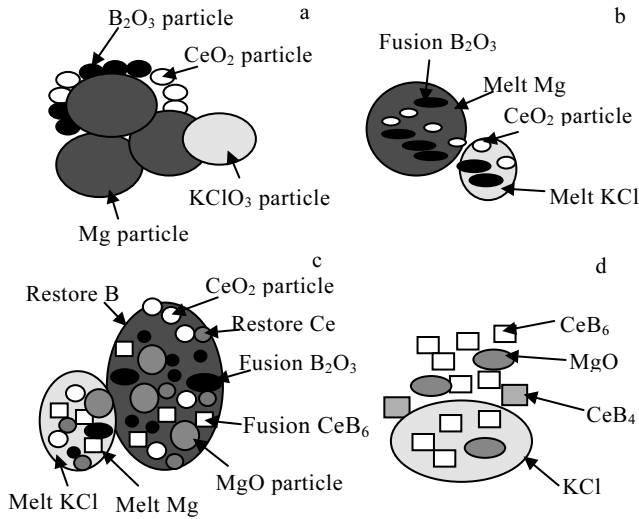


图 2 盐助燃烧合成 CeB₆ 反应机理

Fig.2 Salt-assisted combustion synthesis mechanism of CeB₆ system: (a) unreaction zone, (b) preheating, (c) reaction, and (d) whole reaction zone

产生 O₂ 与 Mg 发生氧化还原反应生成 MgO；其次 Mg 还原 CeO₂ 生成 Ce；同时反应放出的大量热量引发了 Mg 和 B₂O₃ 反应生成 B 和 MgO；进而 Ce 和 B 化合生成 CeB₆。反应机理为固-固-液-固反应。在反应过程中，放出大量的热，致使反应从边缘区域往内部预热区域传播，新的区域被激发反应（图 2c），连锁式反应直到结束为止，所以宏观上盐助燃烧是以震荡交替方式进行的。在反应过程中随着成型压力的增大，原料坯体密度增大，坯体密度的增加对燃烧合成具有双重影响：其一，密度增大，坯体内部空隙减小，空气中的氧在坯体内部不易扩散，被氧化的 Mg 的量减少，增加了反应物颗粒间的接触面积，提高燃烧速率，有利于目标反应的进行^[23]，宏观上 CeB₆ 与 CeB₄ 的转化速率增大；其二，当成型压力大于 25 MPa 时，燃烧波传播较快，燃烧速度加快，放出大量的热，使体系温度突然升高，相比于压力小于 25 MPa 时 Mg 蒸发量增加，导致反应区热量散失增加，又会降低燃烧速率。如图 1a 中所示随着成型压力的增大，CeB₆ 的衍射峰增强，当成型压力大于 25 MPa 时各衍射峰强度变化不明显。

MgO 主要由反应（1）生成与 KClO₃ 分解产生的 O₂ 与 Mg 反应生成两部分组成。在高温下 Mg 蒸发形成 Mg 蒸气，成型压力增大坯体的密度也增大，反应形成的氧气不易排出，镁蒸气与氧气发生氧化反应形成白色 MgO 的量增多，MgO 的衍射峰会逐渐增强（如图 1a 所示）。

图 3 为不同成型压力下制备的 CeB₆ 粉体浸出后的

扫描电镜（SEM）照片。从图 3 可以看出，显微结构存在差别，产物中大多数颗粒呈立方晶结构，此外，还有少量的无规则结构颗粒以及球形状颗粒。样品颗粒之间都出现了团聚现象并且分散性较差。随着成型压力的增大，CeB₆ 的平均颗粒尺寸增大，分散性下降（图 3h），但是颗粒尺寸增大不明显，在几百纳米范围之内。当成型压力大于 25 MPa 时，只有小部分颗粒为纳米尺寸，并且出现较严重的团聚现象（图 3j）。

图 4 是不同压力下 CeB₆ 粉体浸出后的的粒径分布图。图 4 很清楚地显示平均颗粒尺寸随着压力增加先增大后基本稳定。不同压力下，样品的尺寸分布除了图 4a 以外几乎都呈正态分布，平均颗粒尺寸大小不同。当成型压力从 10 MPa 增加到 25 MPa 时，CeB₆ 粉体的平均颗粒尺寸从 0.820 增加到 0.915 μm，颗粒尺寸明显增加。当压力从 25 MPa 增加到 30 MPa 时，CeB₆ 粉体的平均颗粒尺寸从 0.915 μm 减小到 0.885 μm，减小量不明显。不同压力下由激光粒度分析仪测得平均颗粒尺寸分别为 0.830、0.890、0.910、0.930 和 0.925 μm（图 4f）。平均颗粒尺寸有所增加，可能是以下原因所致：（1）样品易于被空气中的氧气氧化、吸收空气中的一些杂质；（2）超声波浸出过程中水和作用使颗粒尺寸增加。

从图 3 与图 4 中看出，成型压力明显影响颗粒之间的团聚并且有效改变颗粒尺寸大小。这是因为反应（1）放出大量的热，随着反应的进行，使体系温度急剧升高，会表现出弱团聚现象（图 3j）。大量的镁蒸气挥发与氧气反应形成 MgO，较高熔点的 MgO 具有很高的表面能会收缩成球状颗粒。成型压力越大，坯料的密度就越大，原料颗粒间的距离越小，燃烧合成过程中热量的传递速率越快，燃烧区高温迅速上升，有利于 CeB₆ 晶体的长大；镁的大量蒸发导致燃烧区迅速降温，又使得产物颗粒来不及团聚，所以颗粒尺寸随着压力增大趋于均匀。当成型压力大于 25 MPa 时，燃烧速度加快放出大量的热，镁蒸气与氧气发生氧化反应形成白色 MgO 的量增多，生成的 CeB₆ 会被过量的 MgO 覆盖，从而又抑制 CeB₆ 颗粒的长大。另外，液态反应介质增强了颗粒之间的质量传输，距离较近的颗粒经扩散彼此再结晶长大，最终形成尺寸较大的颗粒；一段时间后，颗粒在熔体中达到过饱和状态，大量的颗粒就从熔体中析出，继续长大变得困难，最终保持了析出时的尺寸，成为产物中的小颗粒（图 2c）；产物颗粒形成后期，燃烧波已经蔓延至临近物料，产物颗粒处温度开始下降，当温度低于盐的熔点以后，盐熔体变为固态，固态的盐将产物颗粒包覆，阻碍了颗粒扩散再结晶长大，于是颗粒就保持小尺寸状态，成为产物中的小颗粒（图 2d）。

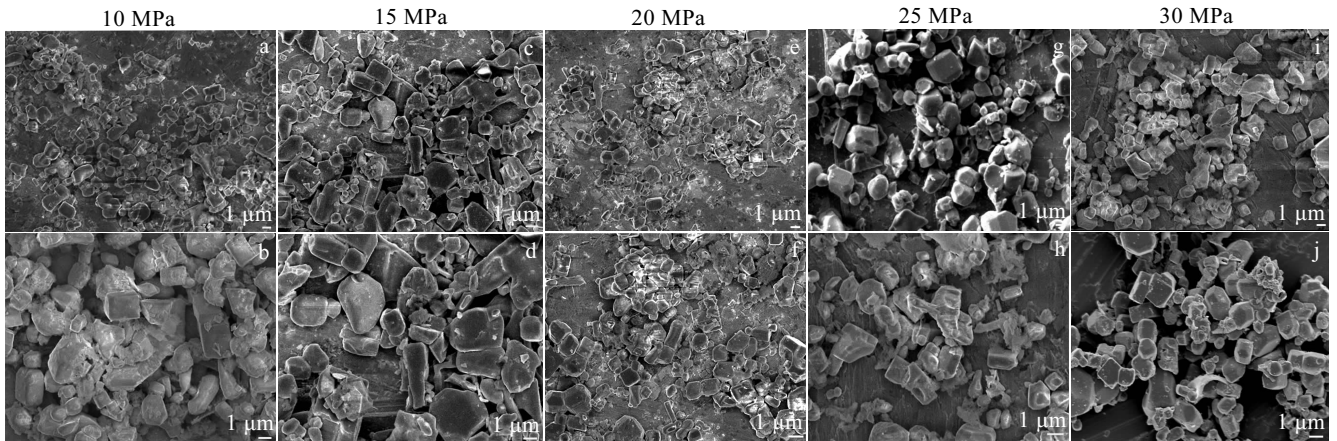


图 3 不同成型压力下制备的 CeB₆ 粉体浸出后的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of CeB₆ powders prepared under different molding pressures after leaching

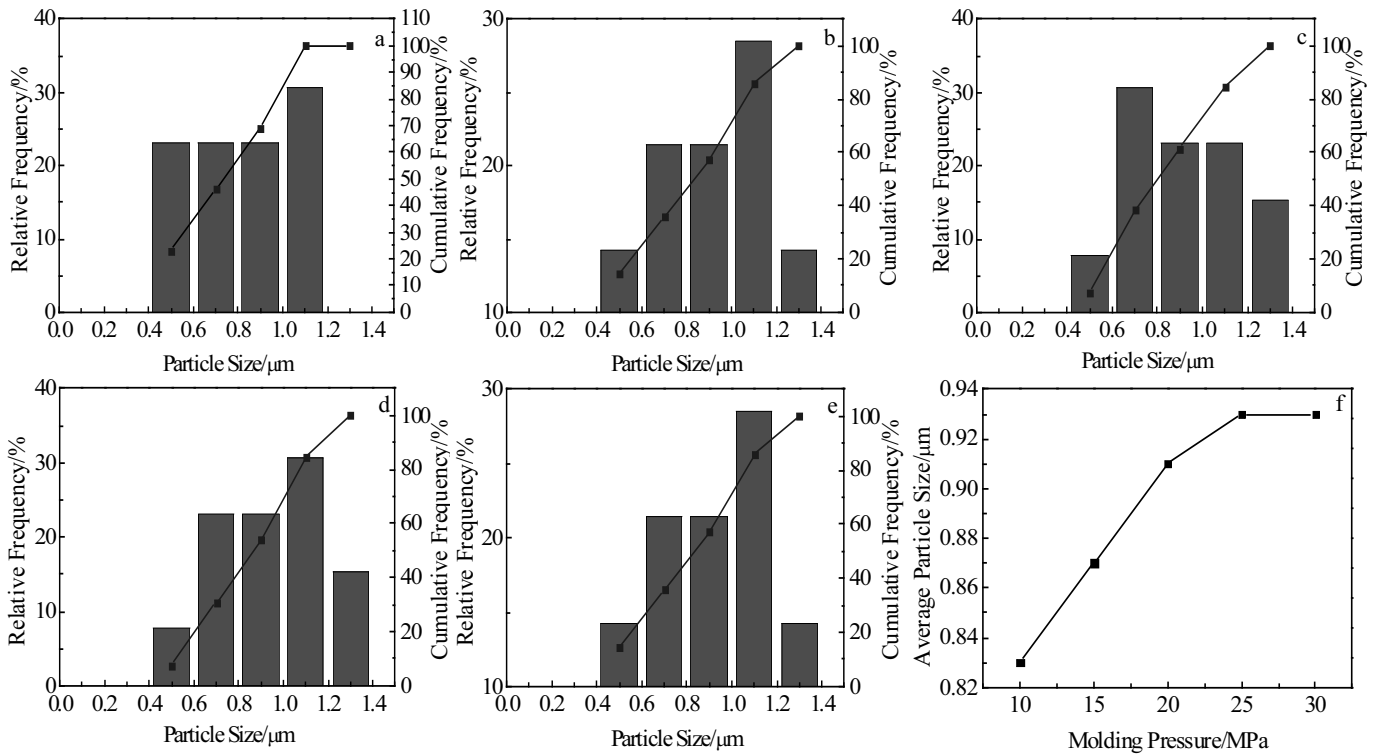


图 4 不同成型压力下制备的 CeB₆ 粉体的粒度分布图

Fig.4 Particle size distribution of CeB₆ powers prepared under different molding pressures: (a) 10 MPa, (b) 15 MPa, (c) 20 MPa, (d) 25 MPa, (e) 30 MPa, and (f) relation between average particle size and molding pressure

图 5 是不同成型压力下制备的 CeB₆ 浸出后的形貌及 EDS 能谱。表 2 为浸出后产物的各元素含量。从图 5 与表 2 可知，浸出后产物由 Ce、B、O、Mg 4 种元素组成。浸出后的 CeB₆ 纯度较高。当成型压力分别为 10、15、20、25 和 30 MPa 时，元素 Ce 与 B 的质量分数为 98.3%、98.9%、99.0%、98.7% 和 98.6%。当压力为 20 MPa 时浸出的 CeB₆ 粉体纯度最高（99.0%），

不同压力下制备出的 CeB₆ 纯度均大于 98%。

从表 2 分析可知，镁元素和氧元素的原子比远小于 1，说明 MgO 基本通过浸洗完全除去。图 6 为不同成型压力下制备的产物中氧元素和镁元素的含量图。从表 2 与图 6 看出：在最低成型压力下，样品中杂质氧含量最高，随着压力的增大，氧含量先减小后增加；不同成型压力下的样品镁含量先减少后增加。这是因

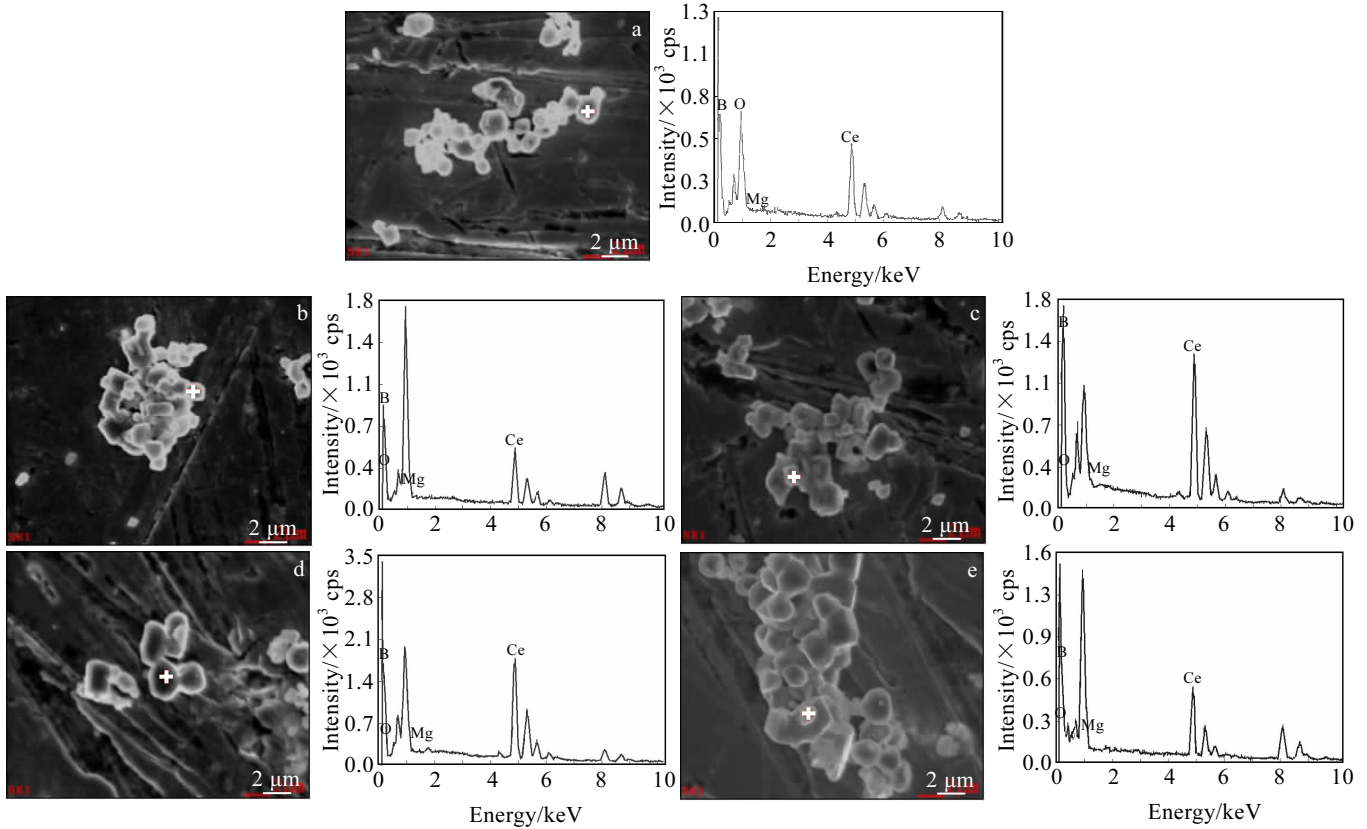


图 5 不同成型压力制备的 CeB₆ 粉体浸出后的形貌及 EDS 能谱

Fig.5 Morphologies and EDS spectra of the leached CeB₆ powders prepared under different molding pressures:

(a) 10 MPa, (b) 15 MPa, (c) 20 MPa, (d) 25 MPa, and (e) 30 MPa

表 2 不同成型压力制备的 CeB₆ 粉体浸出后的元素含量

Table 2 Element content of CeB₆ powders prepared under different molding pressures after leaching (at%)

Pressures/MPa	Ce	B	O	Mg
10	15.05	83.29	1.52	0.14
15	20.71	78.17	1.10	0.02
20	17.24	81.75	0.98	0.03
25	14.29	84.43	1.22	0.05
30	15.46	83.16	1.24	0.14

为在反应 (1) 中产生大量的氧气, 成型压力越大, 坯体的密度越大, 坯体孔中氧气不易排出, 造成 CeB₆ 颗粒的表面氧化, 因而成型压力增大, 纯度有所降低。同时成型压力越大, 原料颗粒间的距离越小, 燃烧合成过程中热量的传递速率越快, 燃烧区的温度上升速率越大, 这促使反应 (1) 进行得更彻底, 使其样品中的氧元素含量降低。然而制备的 CeB₆ 颗粒细小, 表面活性高, 放置在空气中, 表面极易发生氧化反应; 另外当压力高于 20 MPa 时, 坯体密度增大, 燃烧波传递较快, 反应体系热损失严重, 对燃烧反应不利, 综上所述原因样品中的氧含量再次增加。因此 CeB₆ 要隔绝氧气进行保存。

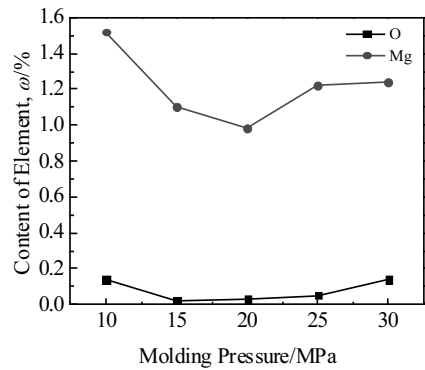


图 6 不同成型压力制备的产物中 O 和 Mg 元素含量变化

Fig.6 Elements content of Mg and O in products prepared under different molding pressures

3 结 论

1) 在不同成型压力下可利用盐助燃烧合成法制备超细 CeB₆ 粉体。产物的相组成为: CeB₆、MgO、CeB₄ 和 KCl, 浸洗后得到纯净的紫色目标产物 CeB₆ 粉体, 平均尺寸在 0.830~0.930 μm, 粒径处在亚微米级。

2) 随着成型压力的增大, 浸出后产物的平均颗粒尺寸有所增加, 但增幅不大, 颗粒的粒度分布整体趋于均匀; 浸出后产物的纯度呈现出先增加后减小的趋势, 但增加或减小的程度不大, 当压力为 20 MPa 时, 纯度达到最大值 99.0%, 但各试样纯度均在 98.00% 以上。

参考文献 References

- [1] Dou Z, Zhang T, Guo Y *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2012, 30(11): 1129
- [2] Takeda M, Fukuda T, Domingo F *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(2): 471
- [3] Liang Chaolong(梁超龙), Zhang Xin(张忻), Liu Hongliang(刘洪亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3267
- [4] Togawa K, Baba H, Onoe K. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*[J], 2004, 528(1): 312
- [5] Zou C Y, Zhao Y M, Xu J Q. *Journal of Crystal Growth*[J], 2006, 291(1): 112
- [6] Bao Lihong, Zhang Jiuxing, Zhou Shenlin. *Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29(6): 580
- [7] Guo Yongnan(郭永楠). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013
- [8] Dou Z H, Zhang T A, He J C. *Advanced Materials Research* [J], 2011, 236-238: 1670
- [9] Bao Lihong, Ming Ming, Tegus O. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2015, 30(10): 1110
- [10] Bakr M, Kawai M, Kii T *et al.* *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2016, 63(3): 1326
- [11] Bakr M, Kawai M, Kii T *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 117(6): 443
- [12] Peng Chao(彭超), Zhang Ting'an(张延安), Dou Zhihe(豆志河) *et al.* *Proceedings of the Seventeenth National Conference on Metallurgical Reaction Engineering*(第17届全国冶金反应工程学术会议论文集)[C]. Beijing: China Metal Society, 2013
- [13] Zhang Tingan(张延安), Dou Zhihe(豆志河), Liu Yan(刘燕) *et al.* *Chinese Scientific and Technological Achievements*(中国科技成果)[J], 2015, 21: 79
- [14] Jiang Lixia(姜利霞). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007
- [15] Torgasin K, Morita K, Zen H *et al.* *Phys Rev Accel Beams*[J], 2017, 20(7): 73 401
- [16] Martin M J, Bonde J, Gekelman W *et al.* *Review of Scientific Instruments*[J], 2015, 86(5): 53 507
- [17] Akgün B, Sevinç N, Çamurlu H E *et al.* *International Journal of Materials Research*[J], 2013, 104(4): 403
- [18] Amara M, Galéra R M. *Physical Review Letters*[J], 2012, 108(2): 26 402
- [19] Peng Kewu(彭可武), Ma Heli(马贺利), Chen Ren(陈韧) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2009, 33(6): 850
- [20] Ou Yujing, La Peiqing, Zhu Dandan *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2015(8): 1
- [21] Zhou Shenlin(周身林), Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Danmin(刘丹敏) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009, 24(4): 793
- [22] Dou Zhihe, Zhang Ting'an, Liu Yan *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29(10): 986
- [23] Huang Xia(黄霞). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009

Influence of Compaction Pressure on Particle Size and Purity of Ultra-fine CeB₆ powders Prepared by Salt-assisted Combustion Synthesis and Its Mechanism

Wang Qianlong, Ou Yujing, La Peiqing, Feng Jing, Li Zhengning, Shi Yu

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The exothermal agent KClO₃ was added to the B₂O₃-CeO₂-Mg system to prepare the ultra-fine CeB₆ powders via salt-assisted combustion synthesis. The products were analyzed by XRD, SEM, EDS and TEM. The formation mechanisms of the CeB₆ as well as the effect of compaction pressure on the phase composition, average particle size and purity of the products after leaching were studied. Results show that the main product of combustion synthesis is CeB₆. With increasing the compaction pressure, the average particle size of the synthesis products increases slightly after leaching, which is 0.830~0.930 μm and the particle size distribution of powders is uniform. However, the purity of CeB₆ reaches a maximum of 99.0 wt% when the pressure is 20 MPa. The purity of all products under different pressures exceeds 98.0%.

Key words: salt-assisted combustion; molding pressure; CeB₆ powder; average particle size

Corresponding author: La Peiqing, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976725, E-mail: pqla@lut.cn