

NaCl 含量对盐助燃烧合成超细硼化钨粉体相组成和粒度的影响及其作用机制

韩焱君¹, 董 鹏¹, 喇培清¹, 魏玉鹏¹, 郭 鑫¹, 盛 捷¹, 兰 伟²

(1. 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)

(2. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 在 W-B₂O₃-Mg 体系中引入不同含量的稀释剂 NaCl, 盐助燃烧合成了超细硼化钨粉体, 利用 XRD、SEM 和 EDS 对合成粉体的相组成及粒度进行了分析。结果表明未加入 NaCl 时, 燃烧合成产物浸出前主要是 W₂B₅ 和 MgO 的混合团聚物, 颗粒形貌接近于椭球形; 加入 NaCl 后, 除了 W₂B₅ 和 MgO 外, 还出现了新相 WB, 颗粒形貌不规则且有微弱团聚现象; 浸出后产物主要由大量的小尺寸硼化钨颗粒组成, 粉体组成由 W₂B₅ 转变为 W₂B₅+WB+B 的复合物。浸出产物 W 与 B 元素的总含量均达到了 98% 以上, 当 NaCl 含量 $k=5$ 时达到了最大值 98.51%; 其平均粒度随 NaCl 含量的增加而减小, 当 $k=20$ 时达到粒度的最小值 0.85 μm 。

关键词: NaCl 含量; 盐助燃烧合成; 形貌; 相; 粉体粒度

中图分类号: TB44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0131-08

随着现代科学技术的进步, W-B 系化合物拥有的耐热、耐磨、高硬、高电导率以及对不同类型介质的高耐腐蚀性和抗氧化性等优良的物理化学性能, 使其在国民经济和生产生活中具有广泛用途^[1,2], 比如其高硬度和强化学稳定性使其可以在特殊环境中用来作为耐腐蚀材料^[3], 较好的耐摩擦磨损性能使其可以用来作为切削工具或者耐磨材料的添加剂等^[4]。此外重金属元素 W 可以使中子衰减^[5], 而元素 B 易于吸收热中子^[6], 具有高的中子吸收截面, 因此硼钨化合物可作为辐射防护材料应用于核工业领域。目前硼钨化合物的合成方法主要有固相反应法、元素合成法、熔盐电解法、化学气相沉积法、自蔓延高温合成法等^[7-11]。国内外一些有限的研究表明合成的硼化钨产物相组成比较复杂, W-B 系有多个中间化合物, 主要包括 WB、W₂B、WB₂、WB₄、W₂B₅ 和 WB₁₂^[12]。

盐助燃烧合成(salt-assisted combustion synthesis, SACS), 即在传统的燃烧合成工艺中按一定比例加入可溶性盐, 反应过程中释放出的大量热使惰性盐熔化, 反应物最终的反应是在盐的熔体中进行, 依靠其封闭作用低温合成分散性较好的纳米颗粒的新方法。研究发现盐的加入破坏了燃烧合成粉体的三维网状结构, 可显著提高合成产物的分散性^[13], 同时惰性盐价格便宜、易溶于水, 易于洗涤除杂^[14]。Camurlu, Maglia 等^[15]利用盐

助燃烧合成法在 B-Zr 体系中加入 10%~50% (质量分数) NaCl 作为稀释剂, 制备出 ZrB₂ 纳米颗粒, 晶粒尺寸从 10%NaCl 时 1 μm 减小到 30%NaCl 时的 100 nm; A. K. Khanra 等^[16]在电阻炉中进行盐助燃烧合成反应, 通过在 H₃BO₃-TiO₂-Mg 体系中添加不同含量的 NaCl 成功合成亚微米 TiB₂ 粉体; 喇培清等^[17,18]利用盐助燃烧法, 在 Mg-B₂O₃-ZrO₂ 和 WO₃-Mg-C-Na₂CO₃ 体系中加入一定量的 NaCl 作为惰性稀释剂成功制备出纳米级别的 ZrB₂ 和亚微米 WC 粉体 (粒度在 250~300 nm)。本工作在 W-B₂O₃-Mg 体系中, 引入不同含量的稀释剂 NaCl, 通过盐助燃烧合成法制备出超细硼化钨粉体, 探讨燃烧合成过程中超细颗粒产物的形成机理, 并通过调控稀释剂 NaCl 加入量对反应得到产物物相、微观形貌以及粉体粒度进行调控。

1 实 验

实验选用原料为 B₂O₃ (纯度 $\geq 99.5\%$)、W (粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.5\%$)、Mg (纯度 $> 99.5\%$) 和 NaCl (纯度 $\geq 99.5\%$) 粉体。反应按照方程式 (1) 进行:



反应式中 k 为反应物 W、B₂O₃ 和 Mg 粉三者总质量的质量分数 (%), $k=0, 5, 10, 15, 20$ 。由于燃烧温度较高,

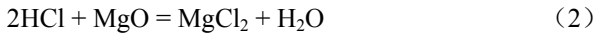
收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51561020)

作者简介: 韩焱君, 女, 1988 年生, 硕士, 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, E-mail: hanyijunhyj@163.com

Mg 在高温下易挥发导致参与反应的 Mg 不足, 因此试验中 Mg 粉过量 5%^[19], 总反应物料 W-B₂O₃-Mg 的质量保持不变, 以便控制 NaCl 的加入量, 各组分物料含量如表 1 所示。按照表 1 称取各反应物粉体混合均匀、球磨、压实成块, 放置于高压反应釜中进行加热反应, 具体实验操作流程可参考文献[17,18]。

取出在氩气保护下随炉冷却到室温的反应产物, 手工除杂后置于密封式粉碎机中机械粉碎, 将粉碎后的粉体在浓度为 9.6 mol/L 的盐酸中浸出 48 h (公式 (2)),



盐酸过量 50% 以便充分去除杂质。对浸出液进行反复搅拌, 第一次加酸 24 h 后进行第二次加酸处理, 避免浓盐酸的挥发也使去除副产物的反应更加彻底。浸出产物用真空泵抽滤后, 用蒸馏水反复洗涤多次至中性以去除残存的盐酸, 最后将分离出的固态产物置于真空干燥箱内干燥得到最终的产物粉体。

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对合成粉体相组成进行分析; 采用 SM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对合成粉体的微观形貌及组成成分分析; 结合 Origin 软件分析 NaCl 含量对合成粉体粒度分布的影响。

2 结果与分析

图 1 是加入不同含量的 NaCl 燃烧合成产物浸出前和浸出后的 XRD 图谱。从图中可以看出未加入 NaCl ($k=0$) 时, 合成产物的主要物相为 W₂B₅ 以及副产物 MgO; 加入 NaCl 后, 合成产物除了 W₂B₅、MgO 以及未发生反应的稀释剂 NaCl 外, 还出现了新相 WB, 且随着 NaCl 含量的增多(即 k 值增大), WB 的峰值逐渐增强, 衍射峰也变得更加尖锐, 而 W₂B₅ 的峰却逐渐变弱, 由此可见 NaCl 的加入有助于 WB 的形成; 当 NaCl 含量 $k \geq 10$ 时, 还有少量的 W 未参与反应; 当加入 NaCl 的质量分数 $k=20$ 时, 从图中可以明显观察到由于大量 NaCl 的存在, 燃烧后产物的相有不同程度的减弱; 另外衍射图谱中 NaCl 的峰随 k 值的增大而变强, 与 NaCl 添加量比例的变化规律相符合。燃烧产物浸出后物相主要为 WB 和 W₂B₅, 经过 HCl 浸出后, 燃烧副产物 MgO 被完

表 1 不同 NaCl 含量物料配比

Table 1 Mass of ingredients with different NaCl contents (g)				
k	W	B ₂ O ₃	Mg	NaCl
0	131.8	319.2	332+17	0
5	131.8	319.2	332+17	40
10	131.8	319.2	332+17	80
15	131.8	319.2	332+17	120
20	131.8	319.2	332+17	160

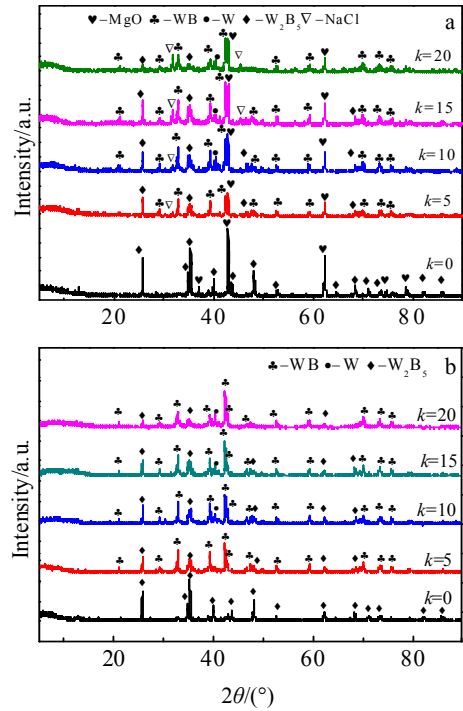


图 1 不同 NaCl 含量燃烧合成产物浸出前和浸出后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of combustion synthesis product with different NaCl contents: (a) before leaching and (b) after leaching

全去除, 加入的 NaCl 经洗涤后也被除去, 但未完全反应的少量 W 被保留下来, 证明盐助燃烧合成法能够获得较为纯净的硼化钨。

图 2 和图 3 是加入不同含量的 NaCl 燃烧合成产物浸出前的微观相貌图和能谱分析图, 根据能谱分析显示这些颗粒是被 NaCl 膜包裹的氧化镁和硼化钨颗粒, 其中还夹杂着稀释剂 NaCl 以及 MgO, 颗粒均存在一定的团聚现象, 但过烧熔融现象较弱。未加入稀释剂 NaCl 时, 燃烧产物是 W₂B₅ 以及 MgO 的混合团聚物, 颗粒形貌接近于椭球形, 颗粒大小分布不一, 但整体粒度较大(图 2a)。当加入 NaCl 后, 燃烧合成产物颗粒度明显减小, 粒度变化范围也较窄, 颗粒大小分布较为均匀, 但是颗粒的形貌逐渐变得不规则(图 2b, 2c)。当加入 NaCl 含量 $k=5$ 时, 可看到颗粒边缘存在烧熔现象。

图 4 是加入不同含量的 NaCl 燃烧合成产物浸出后的微观相貌图以及粒度分布图, 图 5 是浸出产物的能谱分析。从中可以看出浸出后产物与浸出前相比其团聚现象明显减弱, 表明燃烧产物的团聚是由于硼化钨颗粒被 NaCl 膜包裹造成的, 较小的硼化钨镶嵌在较大颗粒且有一定熔融现象的 NaCl 中产生了团聚。由图 4a 可以看到颗粒呈椭球状, 颗粒表面较为粗糙, 不平滑, 且颗粒粒度不均匀, 颗粒之间粒度差距较大; 从图中 4b 开始,

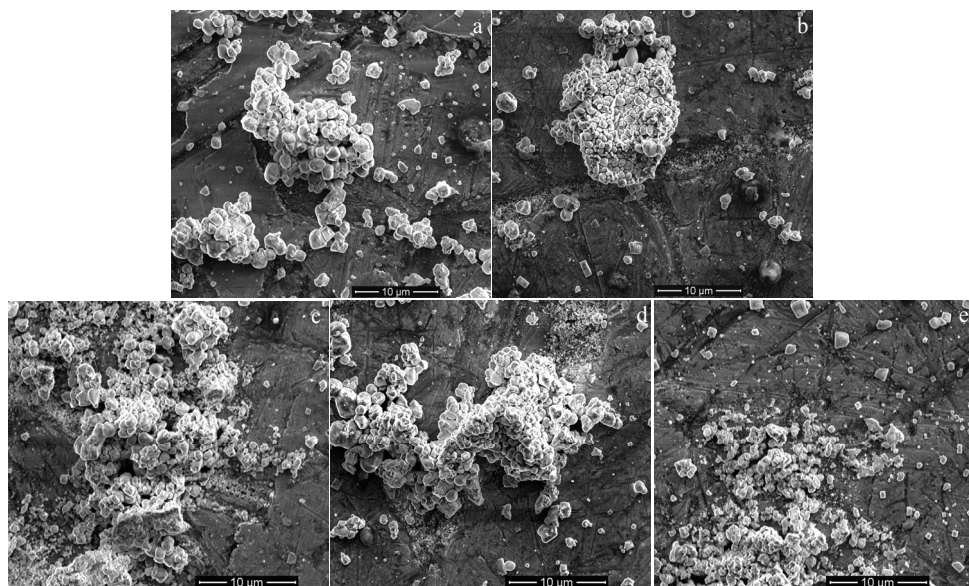


图 2 不同 NaCl 含量盐助燃烧合成产物浸出前的微观形貌

Fig.2 SEM images of combustion synthesis products before leaching with different NaCl contents:

(a) $k=0$, (b) $k=5$, (c) $k=10$, (d) $k=15$, and (e) $k=20$

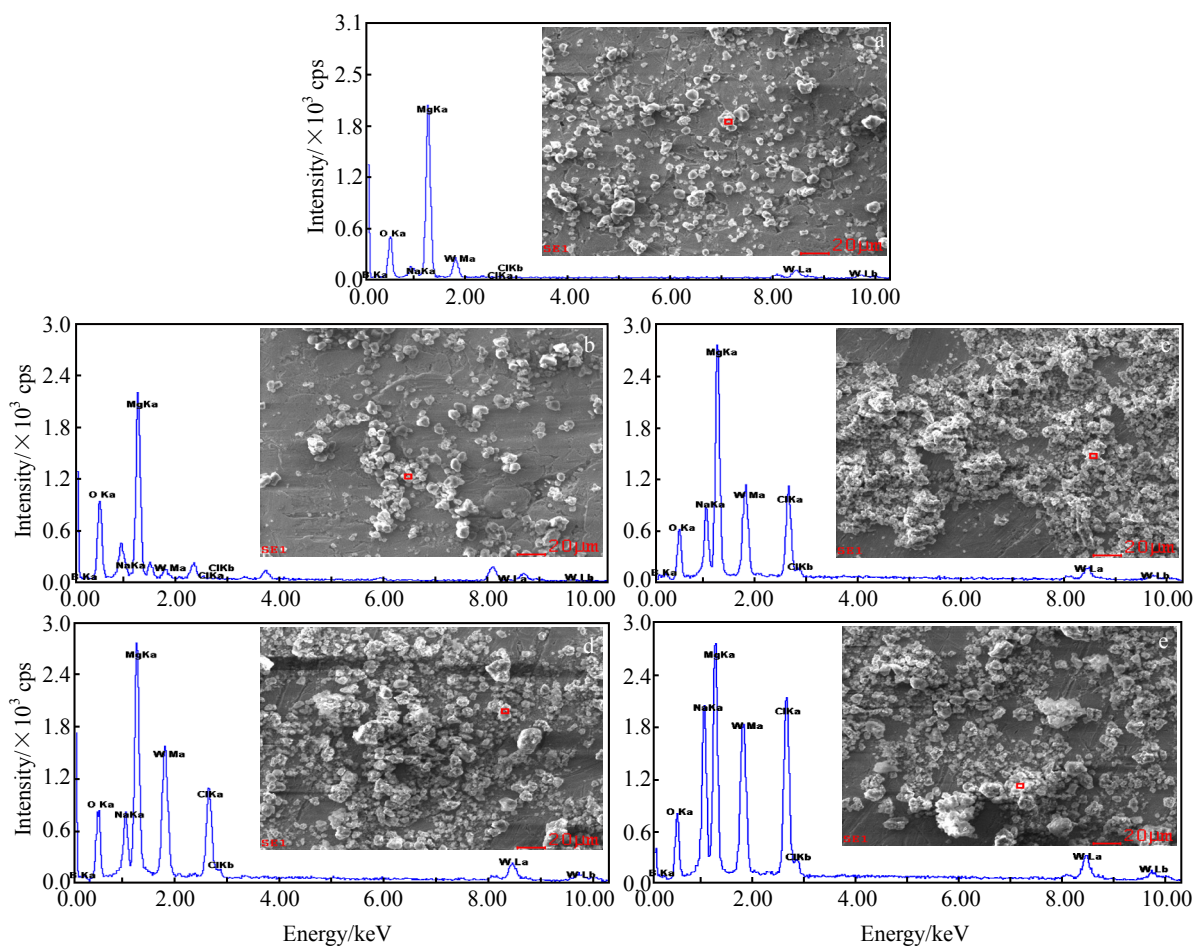


图 3 不同 NaCl 含量盐助燃烧合成产物浸出前的能谱分析图

Fig.3 EDS spectra of combustion synthesis products before leaching with different NaCl contents:

(a) $k=0$, (b) $k=5$, (c) $k=10$, (d) $k=15$, and (e) $k=20$

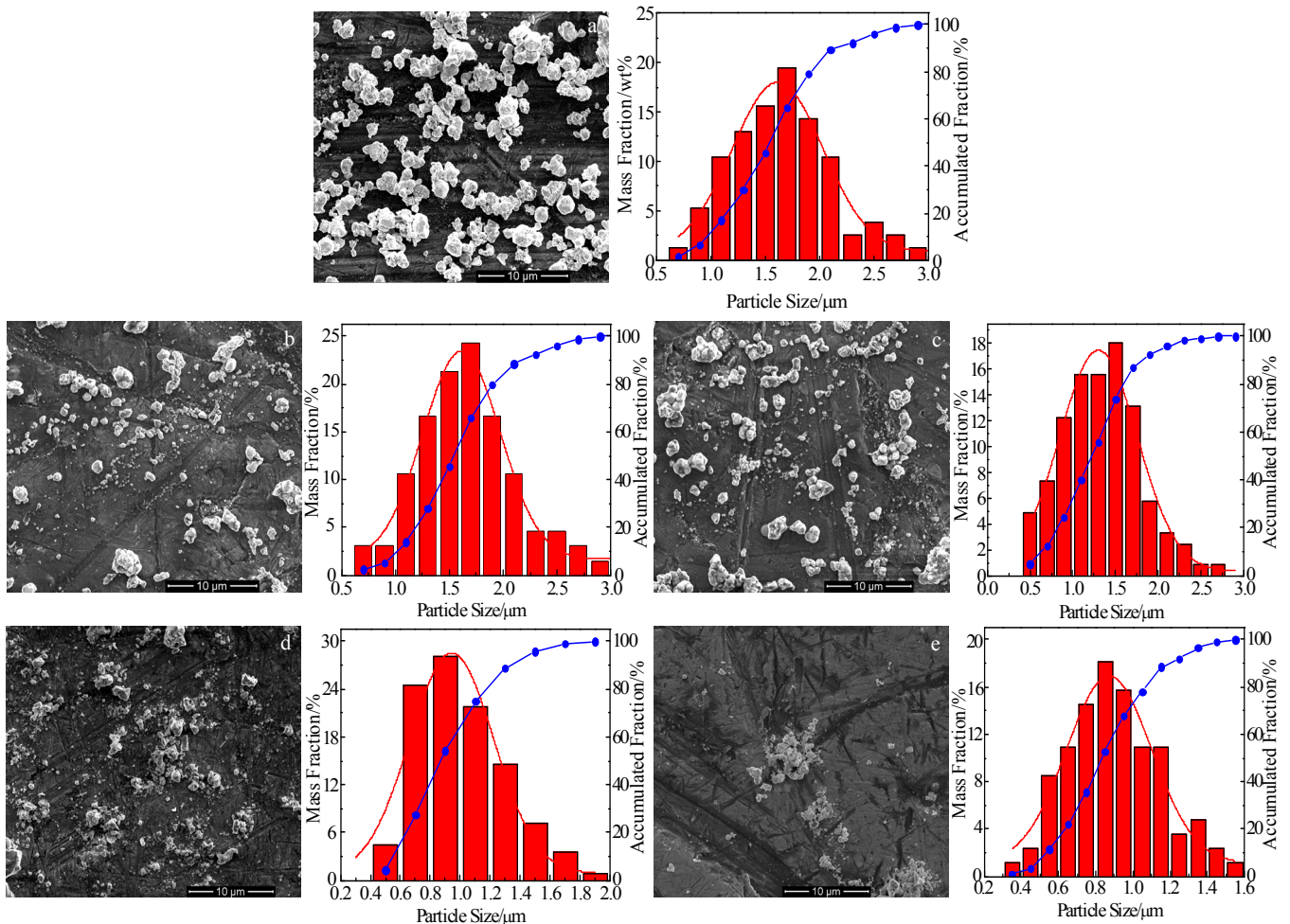


图 4 不同 NaCl 含量盐助燃烧合成产物浸出后的微观形貌和粒径分布图

Fig.4 SEM images and particle size distribution of combustion synthesis products after leaching with different NaCl contents:

(a) $k=0$, (b) $k=5$, (c) $k=10$, (d) $k=15$, and (e) $k=20$

大颗粒数量逐渐减少，而较小的颗粒数量逐渐增多，结合能谱分析知呈椭球形的较大颗粒为 W_2B_5 ，而不规则形貌的较小颗粒为 WB，图 4d 中均为较小颗粒。

表 2 是燃烧合成产物浸出后能谱元素分析，从能谱中看到盐助燃烧合成法制备的硼化钨浸出产物中 W 元素与 B 元素的总含量都达到了 98% 以上，浸出产物的纯度较高。硼含量随 NaCl 含量的增加先显著下降后上升，说明还原出的多余的颗粒尺寸较小的 B 被洗除，最后颗粒尺寸较大的 B 被保留下来。当 $k=0$ 、 $k=5$ 和 $k=15$ 时，Mg 与 O 元素的原子比趋于 1:1，因此可以判断出 Mg 与 O 元素是以 MgO 的形式存在的；当 $k=10$ 和 $k=20$ 时，O 元素比例高于 Mg 元素，表明产物里的 Mg 与 O 元素除了以 MgO 的形式存在外，还出现了表面氧化现象，且表面氧化趋势随着 NaCl 的含量的增多而变大，这与产物粉体粒度有一定的关系，粉体颗粒越细其表面以及间隙气孔之间对氧气的吸附作用就越强。在 $k=5$ 时，W 元

素与 B 元素达到最大值，其质量分数达到 98.51%。

从图 4 中可以看出浸出产物的粒度总体均接近正态分布，产物的平均粒度如图 6 所示。浸出产物的粒度分布范围随着 k 值的增大而逐渐变窄，粒度分布更加均匀。未加入 NaCl 时，颗粒平均尺寸约为 $1.91 \mu m$ ，当加入 NaCl 后，颗粒尺寸明显减小，且随着 k 值的增加平均粒度先显著下降，从 $k=5$ 时的 $1.78 \mu m$ 下降到了 $k=15$ 时的 $0.98 \mu m$ ，当 $k=20$ 时粒度减小趋势变得不太显著，但达到了平均粒度的最小值 $0.85 \mu m$ 。

3 讨论

加入 NaCl 后燃烧产物除了 W_2B_5 外，还生成另一种化合物 WB，一般认为 W_2B_5 的合成反应按以下方式分步进行：



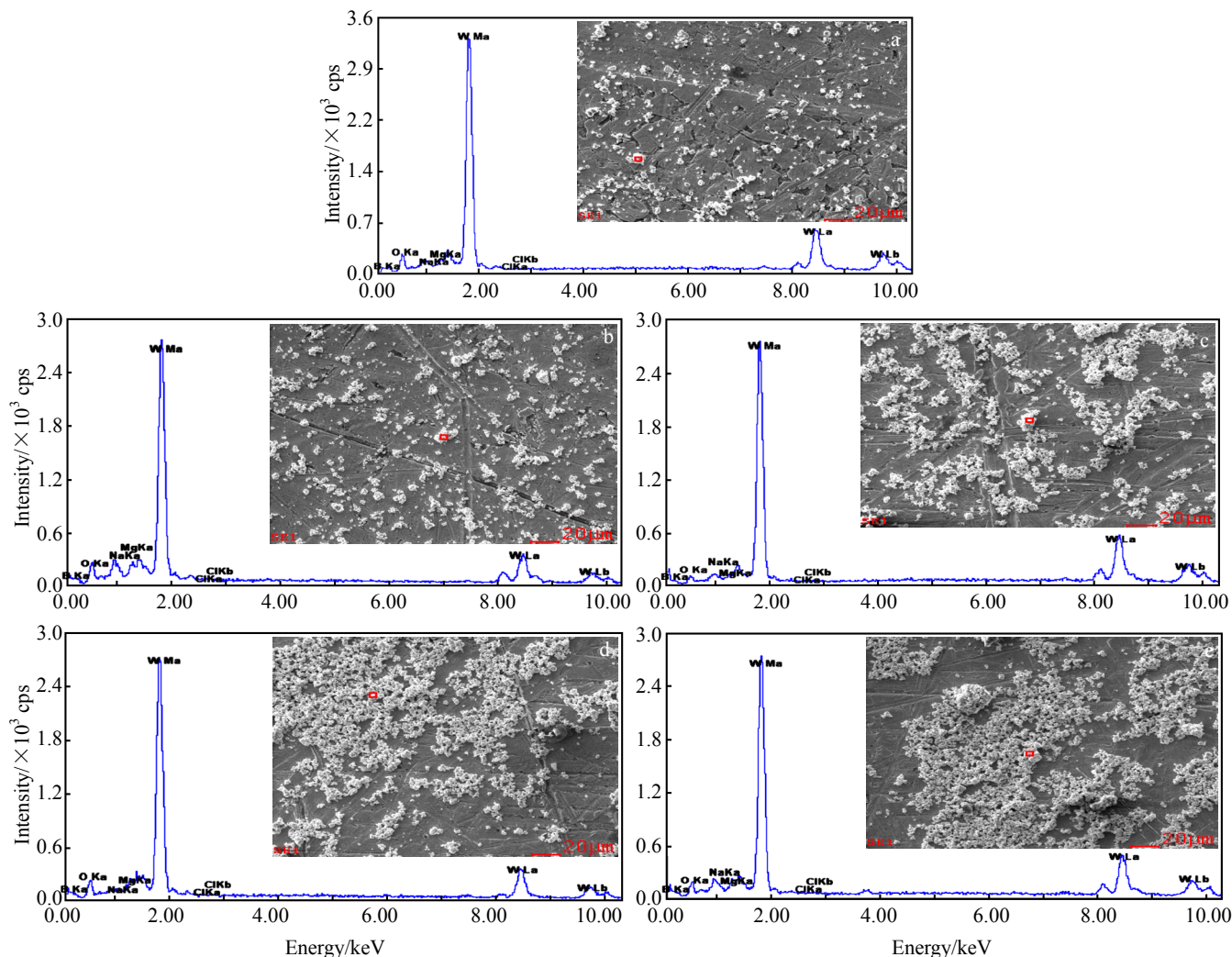


图 5 不同 NaCl 含量盐助燃烧合成产物浸出后的能谱

Fig.5 EDS spectra of combustion synthesis products after leaching with different NaCl contents: (a) $k=0$, (b) $k=5$, (c) $k=10$, (d) $k=15$, and (e) $k=20$

表 2 不同 NaCl 含量的燃烧合成产物浸出后的元素含量
Table 2 Element content of combustion synthesis products after leaching with different NaCl contents

k	Content/%	B	O	Na	Mg	C	W
0	ω	38.01	0.56	0.64	0.48	0.24	60.07
	at%	81.14	0.61	0.58	0.80	0.73	16.14
5	ω	30.43	0.76	0.05	0.54	0.14	68.08
	at%	77.75	1.04	0.36	1.03	0.12	19.60
10	ω	24.09	1.00	0.19	0.45	0.00	74.27
	at%	79.53	1.62	0.28	0.62	0.00	15.96
15	ω	19.36	1.12	0.00	0.49	0.12	78.91
	at%	79.98	1.06	0.00	1.25	0.19	17.52
20	ω	31.41	1.59	0.09	0.07	0.06	66.78
	at%	80.81	0.60	0.10	0.21	0.05	18.23

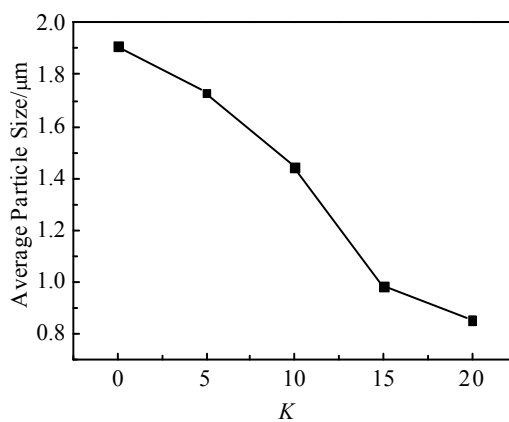


图 6 不同 NaCl 含量盐助燃烧合成硼化钨颗粒的平均粒度

Fig.6 Average particle size of tungsten boride with different NaCl contents



W_2B_5 的合成是首先需要 W 与 B 合成中间产物 WB, 然后 WB 与 B 继续反应生成终产物 W_2B_5 。在反应区域温度达到 650 °C 左右时, Mg 与 B_2O_3 相继续熔化包裹在其他反应物表面, 当温度继续升高达到一定温度时, 物料首先发生镁对氧化硼的还原反应(式(3)), 还原反应放出的热量继续维持后续的化学反应。由于 W 的熔点(3410 °C)和 B 的熔点(2300 °C)均高于反应温度, 燃烧合成过程中很难熔化成液相, 所以硼化物的合成是通过扩散机制来完成的。B 原子半径(0.117 nm)远远小于钨原子半径(0.202 nm), 因此在扩散过程中 B 原子受到晶格原子的阻碍较小, 而原子半径和原子量较大的 W 原子在扩散过程中会受到很大的阻力, 在这些因素的影响下导致了 B 的扩散速率要远远大于 W 的扩散速率^[20], B 原子不断地向 W 原子周围聚集, 在 W 原子表面的 B 首先与 W 发生反应生成 WB, 在化学位梯度的作用下 B 原子会继续与已经生成的 WB 发生反应从而生产 W_2B_5 , 其过程示意图如图 7 所示。在生成硼化物的整个反应扩散过程受温度影响较大, 温度越高其扩散系数越大, 更是促进 B 原子穿过 WB 反应层向 W_2B_5 中扩散, 与 WB 按式(5)发生反应生成 W_2B_5 。

根据 W-B 二元系相图^[21]生成纯净 W_2B_5 条件范围较窄, 所形成产物的种类与 W、B 的配比及温度密切相关, B 过量或者温度较高都会导致其他产物的形成。从 XRD 图谱看, NaCl 的加入对产物的物相有较大的影响, 加入 NaCl 后, 燃烧产物除了 W_2B_5 和副产物 MgO 外, 还出现了新相 WB, 这是因为 W 与 B 发生反应生成 WB 的温度较低, 而 WB 与 B 发生反应温度较高。通过热力学相关计算^[22], 以 Mg 为还原剂, B_2O_3 和 W 为原料合成 WB, 在标准状态下的吉布斯自由能为负, 说明该体系在较低温度下即可以反应。一方面在加入的稀释剂 NaCl 本来不参与反应, 但是自蔓延燃烧产生的反应热量部分被 NaCl (熔点 801 °C) 吸收使之熔化, 从而降低了体系反应过程中的燃烧温度^[23], 从而导致了 WB 与 B 不能

充分接触反应; 虽然熔化的 NaCl 可作为液相反应介质, 而不同原子间的相互扩散在熔融盐中的速率远高于在固相中的速率^[24], 但是有限的 NaCl 含量使反应物在液相中的流动性增强所带来的影响远不及其吸收热量所带来的影响, 因而燃烧产物中出现了 WB; 另一方面是凝固后的 NaCl 对原子之间的扩散起到阻碍作用, 而这种阻碍作用对于第二步发生反应的 WB 与 B 影响更大, 因此造成了随着 NaCl 介质的加入生成物中的 W_2B_5 的峰值越来越低, 这一因素的影响对产物的物相起到了决定性的作用。在反应过程中未能与 WB 通过扩散发生反应的 B 元素, 最终以一种无定形态的 B 单质的形式存在, 由于其含量较少且 B 原子对 $K\alpha$ 有较强的吸收作用, 在 XRD 中未被检测出来。

W- B_2O_3 -Mg 反应体系是一个复杂并具有高放热的氧化还原过程, 放出的热量除了维持该体系的反应外, 还使得稀释剂 NaCl 熔化, 成为了很好的液态介质, 促进了扩散作用的进行。在反应过程中 NaCl 不参与反应, 自蔓延燃烧反应瞬间释放出大量的热量, 反应体系温度瞬间剧升, 在硼化钨颗粒生成的同时, 盐也原位在硼化钨颗粒表面析出、熔融, 形成单层盐膜, 使其自由焓减小($\Delta G < 0$)^[25], 由于 NaCl 吸收了部分放出的热量, 降低了体系蔓延所需的热量, 从而降低了燃烧产物的结晶性, 使得燃烧产物形状不规则。当燃烧反应结束后, 反应体系温度剧降至 NaCl 的熔点以下, 生成的硼化钨颗粒就被包裹到 NaCl 基质中, 当 NaCl 加入量较少时, 熔盐流动性较差, 不能完全将反应物颗粒包覆住, 导致某些裸露在外的表面仍有烧结团聚现象, 浸出后硼化钨颗粒团聚现象减弱, 主要是在浸出过程中包覆在颗粒表面的起隔离作用的 NaCl 膜被去除, 颗粒之间只有微弱团聚^[14]。可见熔盐的渗透作用可在一定程度上改变颗粒的微观形貌。

盐助燃烧合成法制备的硼化钨粉体平均粒径较小, 分布较集中, 惰性盐 NaCl 包裹在燃烧合成的硼化钨颗粒表面, 降低了颗粒的表面能, 有效地阻止了反应过程中团聚的发生。燃烧反应刚开始形成的硼化钨粉体首先在液态 NaCl 介质之中形核、扩散长大以及再结晶生长, 当其在 NaCl 熔体中达到饱和时, 随后反应合成的硼化钨颗粒则从 NaCl 熔体中析出, 由于自蔓延反应迅速, 随着反应体系温度的降低, 这些析出的硼化钨颗粒在短时间内不具备动力学长大条件, 因此合成颗粒尺寸较小。浸出产物的颗粒尺寸相比于浸出前有所减小, 这是由于颗粒表面包覆的 NaCl 膜以及 MgO 在浸出过程中被除去。浸出产物的粒度随着 k 的增加而减少。在 $k=15$ 之前粒度减小趋势较大, 平均粒度从 $k=0$ 时的 1.91 μm 减小到 $k=15$ 时的 0.98 μm , NaCl 的加入降低了体系的反应温

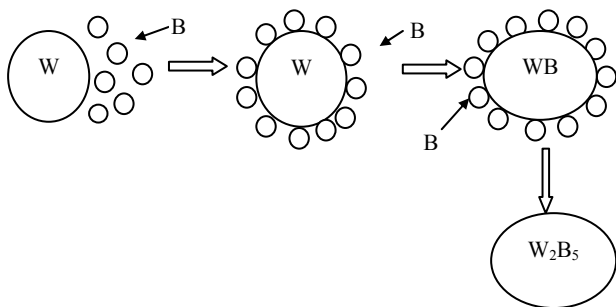


图 7 W- B_2O_3 -Mg 体系的反应机理

Fig.7 Reaction mechanism of W- B_2O_3 -Mg system

度,降低了原子的扩散率,阻碍了颗粒的长大;另一方面,当部分液态 NaCl 凝固成固态时,减少了反应体系中的液态传递介质,同时凝固后的 NaCl 也会反过来阻碍未长大的硼化钨颗粒的继续生长,这种阻碍作用随着 NaCl 含量的增多而增大,这也是颗粒的平均粒度在 $k \leq 15$ 之前减小趋势明显的原因。但当 NaCl 含量达到一定峰值后其抑制作用就会达到一个趋近平缓区,因而当 NaCl 含量 $k \geq 15$ 后颗粒平均粒度减小不明显。

4 结 论

1) 在 W-B₂O₃-Mg 体系中加入稀释剂 NaCl 盐助燃烧合成制备出了硼化钨粉体,燃烧产物由 MgO、W₂B₅、WB 等组成,将燃烧合成产物经过酸洗浸出等工艺处理后获得了较为纯净的硼化钨。

2) NaCl 对合成产物的物相有较大的影响,未加 NaCl 前浸出产物的主要物相为 W₂B₅,加入稀释剂 NaCl 后产物的物相发生了变化,出现了 WB,且 WB 随着 NaCl 含量的增大而逐渐增多,最终变为 W₂B₅+WB+B 复合物。

3) 浸出产物的平均粒度随 NaCl 含量 k 值的增加而减小,当 $k=20$ 时达到粒度的最小值 0.85 μm ,但粒度变化趋势在 $k \leq 15$ 前减少较快,当 $k \geq 15$ 后下降趋势减缓。

4) 浸出产物的纯度较高,W 与 B 元素的含量都达到了 98% 以上,其中 NaCl 含量 $k=5$ 时的纯度最大,W 与 B 元素的含量达到了 98.51%,但相组成从未加入 NaCl 时单一的 W₂B₅ 转变为 W₂B₅+WB+B 复合物。

参考文献 References

- [1] Zhang Guojun(张国军), Zou Ji(邹 冀), Ni Dewei(倪德伟) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012, 27(3): 225
- [2] Liu Ran(刘 然), Xue Xiangxin(薛向欣), Jiang Tao(江 涛) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(6): 1
- [3] Khor K A, Yu L G, Sundararajan G. *Thin Solid Films*[J], 2005, 478(1-2): 232
- [4] Ingole S, Liang H, Usta M *et al.* *Wear*[J], 2005, 259(7-12): 849
- [5] Hun Guo, Zuo Dunwen, Tang Guoxing. *Advanced Materials Research*[J], 2010, 142: 166
- [6] Barth R F. *Journal of Neuro-Oncology*[J], 2003, 62(1): 1
- [7] Matsudaira T, Itoh H, Naka S *et al.* *The Society of Materials Science*[J], 1987, 36(410): 1167
- [8] Chen Ying, He Duanwei, Qin Jiaqian *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2010, 25(4): 637
- [9] Peng Cheng(彭 程), Chen Song(陈 松), Wu Yanke(吴延科) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2010, 34(2): 264
- [10] Arams B, Trombe F. *Solar Energy*[J], 1973, 15(1): 67
- [11] Yazici Sertac, Derin Bora. *Int Journal Refractory Metals and Hard Materlals*[J], 2011, 29(1): 90
- [12] Cosku S, Ovecoglu M L. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2013, 44(4): 1805
- [13] Patil K C, Aruna S T, Mimani T. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2002, 6(6): 507
- [14] Dufaux D P, Axelbaum N R L. *Combustion and Flame*[J], 1995, 100(8): 350
- [15] Camurlu H E, Maglia F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(9): 1051
- [16] Khanra A K, Pathak L C, Mishra S K *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58(5): 733
- [17] La Peiqing(喇培清), Han Shaobo(韩少博), Lu Xuefeng(卢学峰) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2014, 29(2): 191
- [18] La Peiqing(喇培清), Ou Yujing(欧玉静), Han Shaobo(韩少博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 853
- [19] La Peiqing(喇培清), Han Shaobo(韩少博), Lu Xuefeng(卢学峰) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2013, 31(1): 1
- [20] Cai K F, Nan C W. *Ceramics International*[J], 2000, 26(5): 523
- [21] Brandes E A, Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann Press, 2004: 548
- [22] Duschanek H, Rogl P. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1995, 16(2): 150
- [23] Nersisyan H H, Lee J H, Lee S I *et al.* *Combustion and Flame*[J], 2003, 135(4): 539
- [24] Nersisyan H H, Lee J H, Won C W. *Combustion and Flame*[J], 2005, 142(3): 241
- [25] Song Shimo(宋世谟), Zhuang Gonghui(庄公惠), Wang Zhenglie(王正烈) *et al.* *Physical Chemistry*(物理化学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1992: 57

Effect and Mechanism of NaCl Content on Phase and Size of Submicron Tungsten Boride Powders by Salt-assisted Combustion Synthesis

Han Yijun¹, Dong Peng¹, La Peiqing¹, Wei Yupeng¹, Guo Xin¹, Sheng Jie¹, Lan Wei²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metal,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The diluent NaCl was added into the W-B₂O₃-Mg system to prepare submicron tungsten boride powders via salt-assisted combustion synthesis. The products were analyzed by XRD, SEM and EDS, and the effect of NaCl content on phase composition, morphology and average particle size of the products were studied. Results show that the combustion synthesis products before leaching mainly consist of W₂B₅ and MgO, and the morphology of particles is similar to ellipsoid when without adding NaCl. After adding NaCl, combustion synthesis products before leaching mainly consist of W₂B₅, MgO, WB and B, and the morphology of particles is irregular and particles are of slight reunion together. The products after leaching are composed of small sized tungsten boride particles; the average grain size decreases with the increasing of NaCl contents; when the content of NaCl $k=20$, the smallest particle size is 0.85 μm . The purity of products after leaching is higher, and the contents of W and B are up to more than 98%. The biggest content value of W and B is 98.51% when the content of NaCl $k=5\%$.

Key words: NaCl content; salt-assisted combustion synthesis; morphology; phase; 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