

硼酸镁晶须的制备及生长机理初探

边绍菊^{1,2}, 李 洁^{1,2}, 乃学瑛^{1,2}, 李 武¹

(1. 中科院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以六水氯化镁、硼砂为反应物, 氯化钾作助熔剂, 通过高温助熔剂法在不同镁硼配比区域制备出尺寸和形貌不同的硼酸镁晶须, 直径0.5~20 μm, 长30~500 μm。镁硼摩尔比例1:1~1:4之间的对比实验结果为只在 $n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:2\sim1:4$ 时, 生成烧结块表层晶须; 随着硼比例的增高, 底部晶须的长径比增大。这表明高硼比对硼酸镁晶须的完全生长至关重要; 并推测硼酸镁晶须的生长机理可能为SLS机理。

关键词: 硼酸镁; 晶须; 制备; 高硼配比; SLS机理

中图分类号: O784 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2007)02—0045—05

0 前 言

硼酸镁晶须, 因其轻质、高韧、耐磨、耐腐蚀等特点, 可作为复合增强材料、摩擦材料、过滤材料、电池隔膜、绝缘材料、耐热材料等^[1]。同其他晶须材料相比, 具有价格低廉的优势, 已发展为当今复合材料领域最有希望广泛应用的晶须材料之一。硼酸镁晶须在增强增韧复合材料中有广泛应用, 可作塑料、金属、陶瓷、橡胶等的复合增强材料, 可提高复合材料的抗冲击强度、弹性模量、硬度和压伸强度等机械性能。主要应用于金属基复合材料、塑料基复合材料^[2,3]。硼酸镁晶须的制备方法有助熔剂法^[1,4~8]、前驱体法^[9]和微波固相合成法^[10]等。本课题组完成助熔剂法小实验后, 在“863”项目(2003AA33X070)的支持下, 完成了硼酸镁晶须的扩大试验, 达到年产硼酸镁晶须15吨的规模, 但在生产过程中发现晶须产品还存在缺陷, 主要问题在于非晶须杂质多, 如颗粒、团块、断晶等问题, 致使晶须产品在应用于复合材料中时, 其增强效果与日本生产的晶须有一定差距。为解决这个问题, 需要探讨问题成因以寻求解

决方案。本文作了初步的实验研究, 采用助熔剂法在高硼配比下合成出了形貌良好的硼酸镁晶须; 并对硼酸镁晶须的生长机理作了一定的探讨, 初步提出SLS溶解—析出过程的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MgCl₂·6H₂O, KCl, 为分析纯试剂, Na₂B₄O₇·10H₂O为优级纯试剂; 中华人民共和国上海广益高温技术实业有限公司制造“GMT-20-13”型高温炉; 日本电子株式会社生产的JMS—5600型扫描电子显微镜; 荷兰帕纳科公司生产的X’PertPRO型X射线衍射仪

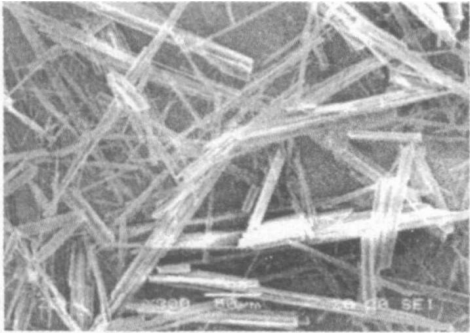
1.2 实验方法

分别将MgCl₂·6H₂O, Na₂B₄O₇·10H₂O按 $n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:1, 1:2, 1:3, 1:4$, KCl质量分数为35%配比称取物料研磨混合均匀, 装填于50 mL刚玉坩锅, 置于高温炉中烧制, 程序升温到900℃, 恒温8 h, 缓慢降至室温后取出烧结块进行后处理。热水浸泡烧结块, 若得到表层晶须需分别收集。继续热水浸泡, 进行多次漂

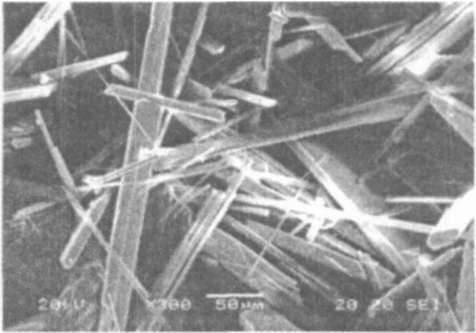
洗去除助熔剂,采用倾倒的方法初步分离晶须与非晶须产品,80℃烘干得到晶须产品。

2 实验结果与讨论

烧结块外形与烧结前无大变化,呈现平整光洁的表面。高硼配比的烧结块,在热水中浸泡时,烧结块的上表层能剥离一层竖直生长排列整齐的硼酸镁晶须,即“表层晶须”。除了表层晶须外,大量晶须还生长于烧结块的大量助熔剂中,这部分晶须称为“底部晶须”。



(a)



(b)

图 1 $n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:2$ (a)、 $1:4$ (b) 时表层晶须的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of surface whiskers

表 1 表层晶须 2 特征面 XRD 衍射强度与标准物质的对比

Table 1 XRD intensity comparison of surface whiskers and the standard

	1kh[201]			1kh[402]			1kh[012]		
	d/nm	$2\theta/^{\circ}$	$I/\%$	d/nm	$2\theta/^{\circ}$	$I/\%$	d/nm	$2\theta/^{\circ}$	$I/\%$
参考标准*	0.447	19.84	20.5	2.82	31.71	29.7	0.256	35.06	100.0
表层晶须	0.447	19.85	100.0	2.83	31.67	38.9	0.256	35.07	4.3

注:参考标准*为 2002 年更新版国际衍射数据中心 ICDD(Intemational Center for Diffraction Data, USA) PDF-2 数据库提供的卡号 01-086-0531 的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 标准数据

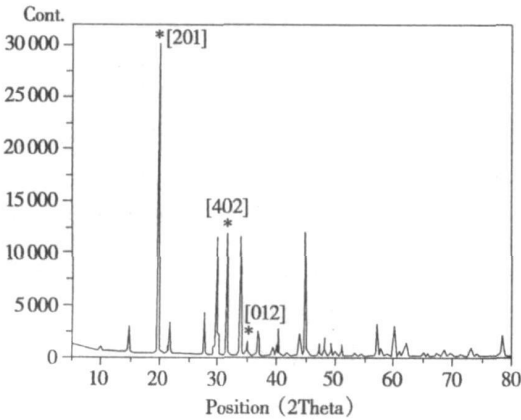


图 2 $n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:2$ 时表层晶须 XRD 图谱

Fig 2 XRD patterns of surface whiskers

2.1 表层晶须

与生长于大量助熔剂结块中的底部晶须相比,这层晶须纯净,尺寸明显大于底部晶须,可达毫米级,并且随着硼含量的增加,表层晶须的量越多,尺寸也越大。热水浸泡表层晶须,经多次漂洗,可得到纯净的硼酸镁晶须,80℃烘干得成品。SEM 下观察(图 1),烧结块表层生长的晶须尺寸较大,最长的可达数百微米,直径达 10~20 μm ,长 100~500 μm ,大多呈板柱状或片状。

XRD 衍射图谱(图 2)表明表层晶须均为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相。硼酸镁晶须的 XRD 衍射图谱,与硼酸镁粉晶比较,以 (201) (402) 面发达为特征^[3]。表 1 列出了 $n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:2$ 时得到的表层晶须 XRD(201)面、[402]面及[012]面的衍射数据与 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 标准参考物质 01-086-0531* 相关数据。比较可看出 d 值 0.447 nm 的 (201) 面和 d 值 0.282 nm 的 (402) 面反射强度更强, d 值 0.256 nm 的 (012) 面反射强度相对要弱,这表明产品具纤维状结构。

2.2 坩埚底部晶须

除表层晶须外,大量晶须存在于含大量助

熔剂的烧结块中, 此为底部晶须。烧结块经浸泡漂洗后通过倾滤的方法去除非纤维状杂质, 粗分产品反复洗涤后抽滤, 烘干得晶须成品。

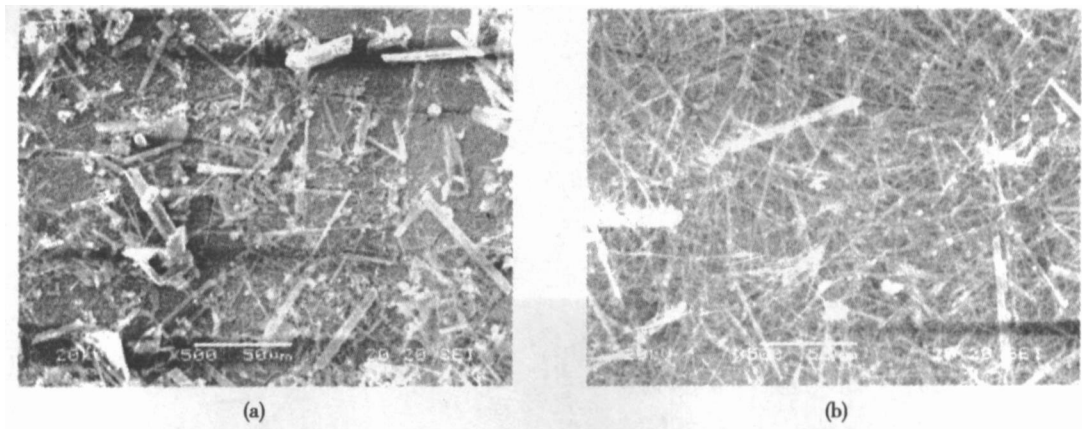


图 3 (a)、(b) 为 $n(\text{Mg}) : n(\text{B}) = 1 : 1, 1 : 3$ 时底部晶须的 SEM 图片

Fig 3 SEM images of bottom whiskers

由 SEM 照片(图 3)可以看出底部硼酸镁晶须形貌与表层晶须差别较大, 呈现比较均匀的

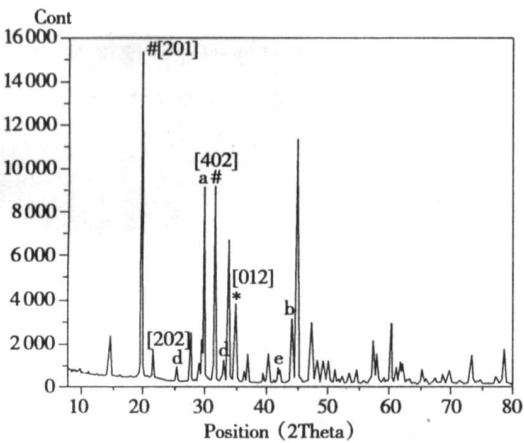


图 4 $n(\text{Mg}) : n(\text{B}) = 1 : 3$ 底部晶须的 XRD 衍射图谱

Fig 4 XRD patterns of bottom whiskers

细长状。直径 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$, 长 $30 \sim 50 \mu\text{m}$, 长径比较大。低硼镁比时, 所得到的晶须中颗粒和片晶较多, 尺寸也不均匀, 整体形貌较杂乱(a); 但随着硼镁比的增高, 晶须形貌明显改善, 主要产品为均匀细长的晶须, 晶须质量较高(b)。XRD 图谱(图 4), 与标准卡片比对, 同样 d 值 0.447 nm 的(201)面和 d 值 0.282 nm 的(402)面反射强度更强, 而 d 值 0.256 nm 的(012)面反射强度相对要弱。经 XRD 衍射半定量分析的结果表明, 产品中除了 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相外, 引进了

杂质相方硼石 $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, 图中 a、b、c、d、e 为方硼石特征谱线($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 与方硼石大多数衍射峰位置接近, 由于耦合难于分开, 但 d 值为 0.349 nm 的[202]面 d 峰为方硼石特有)。杂相的介入必然影响了晶须纯度, 同时也影响晶须的形貌, 但这只是产生杂质的一个因素。

3 生长机理推测

硼酸镁晶须未有明确的生长机理的阐述, 靳治良认为硼酸镁晶须生长机理类似于硼酸铝晶须生长的 LS 机理^[11-12]。晶须生长的典型机理为 VLS, 但硼酸镁晶须生长过程中不存在 VLS 所必需的触媒液滴催化剂, 晶须两端也并未观察到火柴头, 因此不可能是 VLS 过程。但 LS 机理只注重晶须的析出过程, 而忽略了析出晶须液体 L 的形成过程。根据硼酸镁与硼酸铝及莫来石等二元氧化物化合物体系的相似性, 可借鉴某些硼酸铝及莫来石晶须的生长机理^[13-14], 并参考 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系相平衡关系^[15], 推测硼酸镁晶须的生长过程。本文认为, SLS 的溶解-析出机理能比较具体地说明高温熔盐法生长硼酸镁晶须的过程, 即硼砂高温反应后形成 B_2O_3 , 在高温下成液态, 在 $450 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 液体 B_2O_3 与水氯镁石热解^[16-17]产生的 MgO 反应生成 MgB_4O_7 和液体硼酸镁相, MgB_4O_7 在较低温下发生转熔分解得到

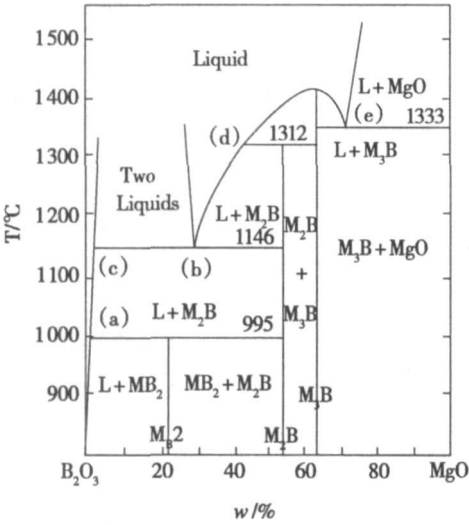
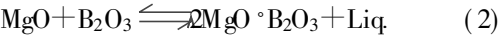
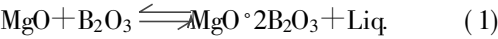


图 5 MgO-B₂O₃ 体系相图

Fig 5 Phase diagram of MgO-B₂O₃ system

(liq= liquid, MB₂= MgO·2B₂O₃, M₂B= 2MgO·B₂O₃, M₃B= 3MgO·B₂O₃)

Mg₂B₂O₅ 和液相硼酸镁[反应(3)]。包括的化学反应如下:



MgO 与 B₂O₃ 的之间进一步的反应通过以下顺序进行: (i) 溶解过程, 分两种情形: 1) 不断形成的 MgO 微粒直接溶入液体 B₂O₃ 中形成过饱和溶液; 2) 未反应的 MgO 和 B₂O₃ 溶入液相硼酸镁中以形成过饱和液相; (ii) Mg₂B₂O₅ 从过饱和相中析出。固态 Mg₂B₂O₅ 生成, 形成了晶核, 随着恒温时间的延长, Mg₂B₂O₅ 不断析出, 针状单斜 Mg₂B₂O₅ 在液相 KCl 中通过熟化机理得以形成。

这个机理, 要求硼酸镁晶须的生长在一个富硼体系中进行, 这也正验证了 $n(Mg) : n(B) = 1 : 3, 1 : 4$ 时晶须生长充分, 得到细长均匀的晶须产品。同时, 表层晶须的生成也支持了 SLS 过程: $n(Mg) : n(B) = 1 : 1, 1 : 4$ 四组反应, 只有 $n(Mg) : n(B) = 1 : 2, 1 : 4$ 高硼配比的烧结块表面能生成表层晶须, 且随着硼含量的增加, 表层晶须量越多, 尺寸也越大, 甚至有的成棒状或片状(晶须过分生长), 这说明在富硼体系中晶

须生长充分。坩锅上表层由于直接受高温辐射, 由硼砂分解得到的 B₂O₃ 液相含量高, 为固相溶解提供了充足的液相空间, 利于 SLS 的溶解一析出过程。

4 结 论

(1) SLS 溶解一析出机理, 较清楚地解释了高温法硼酸镁晶须的形成过程;

(2) 高硼配比是表层晶须生成的一个必要条件。同时, 表层晶须的形成也支持了 SLS 过程;

(3) SLS 机理, 要求硼酸镁晶须的生长在一个富硼体系中进行。因此, 要得到生长完全的晶须, 提供一个富硼体系是一个有利的条件, $n(Mg) : n(B) \geq 2 : 1$ 时, 晶须生长较充分;

(4) 高温助熔剂法本身的限制以及六水氯化镁—硼砂体系本身高温下的复杂性, 而且烧结物料在高温过程中只处于部分熔融状态, 这使得硼酸镁晶须机理的研究较为困难, 本文只是在理论上的做了简单推测。

参考文献:

[1] Sakane Koji, *et al.* Preparation of fibrous magnesium pyroborate [P]. Japan: JP2075351, 1990.

[2] 李慧青. 新型增强材料——硼酸镁晶须[J]. 化工新型材料. 2000, 29(1): 16—18.

[3] Kitamura Takao, *et al.* Whisker of magnesium borate and its preparation[P]. Japan: JP60204697, 1985

[4] Sakane Koji, *et al.* Production of fibrous magnesium pyroborate [P]. Japan: JP1215709, 1989.

[5] Watanabe Akira, *et al.* Production of magnesium borate fiber [P]. Japan: JP1045714, 1989.

[6] Kitamura Takao, *et al.* Magnesium borate fiber reinforced metal matrix composite and its manufacture[P]. Japan: JP3287732, 1991.

[7] Sakane Koji, *et al.* Needle crystal of pure magnesium pyroborate fibrous and production of fibrous magnesium pyroborate [P]. Japan: JP10139418, 1998

[8] 靳治良, 等. 硼酸镁晶须的合成研究[J]. 无机盐工业, 2003, 35(30): 22—24

[9] Fujiyoshi Kaichi, *et al.* Production of fibrous magnesium borate hydroxide and fibrous magnesium pyroborate [P]. Japan: JP10017317, 1998

[10] 汪海东, 等. 微波固相法合成硼酸镁晶须[J]. 盐湖研究, 1998, 6(2—3): 98—102

[11] 赵铭姝, 等. 硼酸铝晶须的生长机理[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 365—369.

[12] 靳治良. 硼酸镁晶须材料的合成研究—三元体系 K^{+} 、 Mg^{2+} // $B_4O_7^{2-}$ — H_2O 25 $^{\circ}C$ 相关系的研究[D]. 北京: 中科院研究生院, 2003.

[13] Weiyu Yang, et al Polygonal single— crystal aluminum borate microtubes[J]. J Am Ceram Soc , 2005, 88(2): 485— 487.

[14] 张冰, 等. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 277— 281.

[15] T. Muthuer and M. Timucin. Phase Equilibria in the system $MgO-B_2O_3$ [J]. J. Am Ceram. Soc , 1975, 58(5— 6): 196— 197.

[16] 李玉贤, 等. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 热分解机理的研究[J]. 河南化工, 1999(12): 16— 17.

[17] 周云波. 对氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 热分解机理的探讨[J]. 文山师专学报, 1999, 1(1): 43— 46.

Preparation of $Mg_2B_2O_5$ Whisker and Preliminary Study
on Its Growth Mechanism

BIAN Shao-ju^{1, 2}, LI Jie^{1, 2}, NAI Xue-ying^{1, 2}, LI Wu¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: $Mg_2B_2O_5$ whiskers with different morphologies and sizes were prepared by flux method with magnesium chloride hexahydrate and borax as raw materials, potassium chloride as flux. The lengths of the whiskers are in the range 30 ~ 500 μm , and diameters 0. 5 ~ 20 μm . The experimental results showed that the sintered surface whiskers were formed when $n(Mg) : n(B) = 1 : 2, 1 : 4$, and the L/D ratio of the whiskers at the bottom increased with the increase of boron proportion. It is obvious that high boron proportion plays an important role in complete growth of $Mg_2B_2O_5$ whiskers. A possible growth mechanism of SLS for the $Mg_2B_2O_5$ whiskers was proposed.

Key words: Magnesium borate; Whisker; Preparation; Higher boron proportion; SLS mechanism

(上接第 41 页)

The Exploitation and Utilization of Yuncheng Salt Lake Resources

SUN Pei-xia
(China Nafine Group International Co Ltd. , Yuncheng 044000, China)

Abstract: The Ynncheng salt lake resources and its exploitation were introduced in this paper. Suggestions for comprehensive utilization of these resources were proposed,

Key words: Salt lake of Yuncheng; Resources; Exploitation