高频热等离子体法合成纳米 ZrC 粉体及其表征

刘宏瑞[1]　赵彦伟[1]　白柳杨[2]　李军平[1]

（1　航天材料及工艺研究所,北京　100076）

（2　中国科学院过程工程研究所,北京　100190）

文　摘　以炭黑和甲烷分别作为碳源,四氯化锆作为锆源,采用高频热等离子体法合成了超细 ZrC 粉体。分别采用 XRD、高频红外燃烧、SEM、化学重量法对实验产物进行了表征,分析了超细 ZrC 粉体的物相、纯度、粒径与碳源及进气量之间的影响规律。研究表明:采用不同碳源所合成的 ZrC 粉体粒径均在 100 nm 以下,相比较炭黑为碳源,甲烷作为碳源合成的产品纯度高,氧含量低,产率大,因此,甲烷作为碳源更适于批量制备超细 ZrC 粉体。

关键词　高频热等离子体,碳源,碳化锆,超细粉体

中图分类号:TQ127.1　　DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.04.015

Synthesis and Characterization of Ultra-Fine ZrC Powder Via RF Thermal Plasma Method

LIU Hongrui[1]　ZHAO Yanwei[1]　BAI Liuyang[2]　LI Junping[1]

（1　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076）

（2　Institute of process engineering, Chinese Academy of Sciences Beijing　100190）

Abstract　RF thermal plasma(RFTP) had been utilized for synthetizing ultra-fine ZrC powders with different carbon sources, such as carbon black and methane. The products of the experiment were characterized by XRD, IR absorption, SEM, and chemical analysis. The results demonstrated that the ZrC powders which were less than 100 nm in the average diameter could be obtained with both carbon sources. However, methane played a better role than carbon black in the purity, the oxygen content and the productivity of ZrC powders. So, as a carbon source, methane was more applicable for batch preparation of ultra-fine ZrC powders.

Key words　RF plasma, Carbon source, ZrC, Ultra-fine powers

0　引言

ZrC 是一种耐腐蚀、高强度且化学稳定性好的高温结构材料[1]。它综合了金属和陶瓷的特性,具有高熔点(3 813 K[2])、高维氏硬度(27 GPa[2-3])、高弹性模量(355 GPa[2,4])等优异的物理性能。近年来,随着可重复使用航天器、新型固体火箭发动机和高超音速宇宙飞船等新尖端项目的发展,对所需材料提出了工作温度 3 000℃以上并能在烧蚀环境下承受高压气流和高速粒子侵蚀的新要求,因此发展具有优异抗烧蚀性能的材料已成为世界各国的研究热点[5-8]。研究表明,TaC、ZrC、HfC 等难熔金属碳化物涂层或掺杂改性 C/C 复合材料可以提高其抗氧化能力、降低烧蚀率和承载更高的燃气温度或更长的工作时间[9-12],目前已成功在固体火箭喷管、航天器再入大气层鼻锥、高超声速前缘和飞机刹车盘等领域得到广泛应用[13-14]。相比较 TaC 和 HfC,ZrC 具有较低的密度和较低的成本,具有优异的综合性能。而高质量的 ZrC 粉体原料对制备性能优异的高温 ZrC 陶瓷和 ZrC 改性 C/C 复合材料至关重要,因此制备高纯超细 ZrC 粉体是 ZrC 发展的一个重要方向。

ZrC 粉体的主要制备方法包括直接合成法、自蔓延高温合成法[15]、碳热还原法[16]、机械化学法[17]和液相前驱体法[18]等,A.A.MAHDAY 等[19]采用机械化学法,T.TSUCHIDA 等[20]采用自蔓延高温合成法,均利用固相方法具备合成过程简单、反应时间短、成本低等优势合成了 ZrC,但是由于反应速度太快,原料混合均匀度不理想等原因,反应有时会进行得不完全,相应造成杂质较多,而且其反应过程、产物结构以

收稿日期:2019-01-11

第一作者简介:刘宏瑞,1987 年出生,高级工程师,主要从事陶瓷及陶瓷基复合材料研究。E-mail:liu_hongrui@126.com

及性能不容易控制。液相前驱体法采用的有机溶剂对人体有一定危害性,且污染环境。高频感应热等离子体法利用高频感应线圈加热,通过高纯氩气将碳源、锆源载入到高温等离子体区迅速加热到反应温度,经气相反应得到纳米级 ZrC 粉末,而高频感应热等离子体属于无电极加热,可避免电极污染,同时反应器内温差很大,因此有益于得到纯度较高的颗粒均匀分散的超细 ZrC 粉体。

本文采用高频热等离子体法制备超细 ZrC 粉体,系统研究炭黑和甲烷分别做碳源对合成产物的影响,并探讨单位时间进料量对合成产物纯度的影响,为批量合成 ZrC 粉末提供理论依据。

1 实验

1.1 主要原料

试验所用的 $ZrCl_4$($ZrCl_4$+ $HfCl_4$≥98 %)由义县金城锆业有限公司提供,炭黑(乙炔炭黑)由福建省南平市首创化工有限公司提供,镁粉(化学纯)由国药控股化学试剂有限公司提供,氩气(99.999 %)和甲烷气体(99.999 %)由北京普莱克斯实用气体有限公司提供。

1.2 实验装置

试验采用 60 kW 高频等离子体配套设备,如图 1 所示,加料过程是热等离子合成制备工艺中重要的一环。对于以炭黑为碳源的反应,将按反应配比混合好的原料投入加料缸中,由加料系统将 $ZrCl_4$和炭黑的混合物经螺旋加料器按照设定的加料速率以固体形式稳定输送至等离子体弧中进行反应;以甲烷为碳源的反应,加料缸中的 $ZrCl_4$经加料系统输入反应部位,同时通过气体流量计加入配比计量的 CH_4气体,使两者在反应部位进行合成。$ZrCl_4$的沸点很低,在进入热等离子体弧高温区域的瞬间就会蒸发为气体,与相关的碳源反应生成 ZrC。

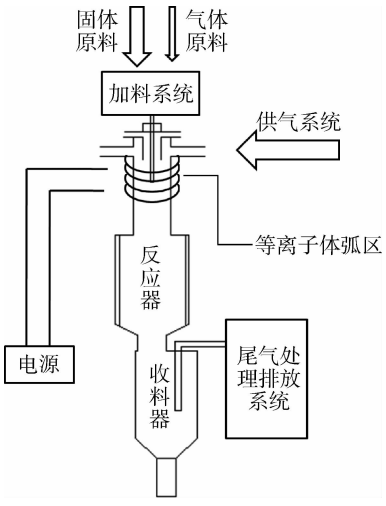


图 1 高频等离子体配套设备示意图

Fig.1 Schematic illustration of the experimental equipment

1.3 实验过程

本实验采用不同碳源,按照以下两个方程式在高频热等离子体反应器位置进行反应:

$$ZrCl_4 + C + 2Mg \longrightarrow ZrC + 2MgCl_2 \quad (1)$$

$$ZrCl_4 + CH_4 \longrightarrow ZrC + 4HCl \quad (2)$$

开机实验前,对反应系统进行整体气氛置换,用高纯氩气将系统内空气置换出来以达到降低系统氧含量目的。系统气氛置换完成后起弧,电弧稳定后将空载功率提升至额定工作功率对反应系统进行预加热。5~10 mins 预热后打开加料系统进行合成反应加料。加料过程中,以炭黑作为碳源时,将 $ZrCl_4$、炭黑、镁粉按照化学计量比在真空手套箱中先混合均匀,氩气电离弧起弧稳定后打开加料系统将混合均匀的反应物加入反应器中进行反应;以甲烷作为碳源时,先用高纯氩气做载气将 $ZrCl_4$载入,在观察到固体料进入等离子反应系统后将载气切换为甲烷,通过气体流量计匹配化学反应,这样可以避免作为反应物的工作气早于 $ZrCl_4$进入反应系统从而提高产物纯度。反应结束后保持通水通气直至系统冷却。对冷却后的反应产物进行收集,然后通过后处理去除产物中未完全转化的 $ZrCl_4$以及反应过程中产生的杂质,最后,得到高纯度的纳米 ZrC 粉体。

1.4 样品表征

采用德国布鲁克公司 D8 型号 X 射线衍射仪对产品物相和结晶度进行分析并对结果进行晶粒尺寸计算,使用 Apollo-300 型号电子扫描显微镜和 TecnaiG2F20 场发射透射电子显微镜对产品颗粒的形貌和尺寸进行表征,用化学沉淀法对产品中 Zr 含量进行标定,使用高频燃烧红外法和惰气脉冲红外热导法分别测定产品中的 C、O 含量。

2 结果与讨论

2.1 碳源对产品纯度和粒径大小的影响

采用不同碳源所合成产物,经过酸洗和醇洗后获得所需粉体,洗涤产率分别为:以炭黑为碳源合成产物洗涤产率约 20%,而以甲烷为碳源合成产物洗涤产率为 80 %。图 2 为不同碳源合成的产物洗涤后粉体的 XRD 谱图。可知,以炭黑为碳源所合成产物中除 ZrC 衍射峰外还有明显的 ZrO_2衍射峰并伴有许多杂峰;而以甲烷为碳源所合成的产物的 XRD 谱图的基线较平稳,产物中主要为 ZrC 相,仅含有少量 ZrO_2相。结合洗涤产率结果可推测,采用固体炭黑为碳源时,有很多原料未参与反应,原因是气态 $ZrCl_4$和固态炭黑反应为气固反应,且炭黑沸点高难以进行气化,动力学上不易实现均匀混合与反应,因此产物转化率和纯度均较低。而以甲烷为碳源的 ZrC 合成反应比较彻底,该过程为气气反应,反应物均匀混合参与反

应,因此,产物有较高的转化率和纯度。

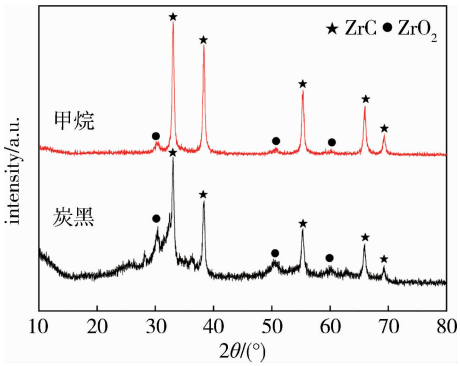
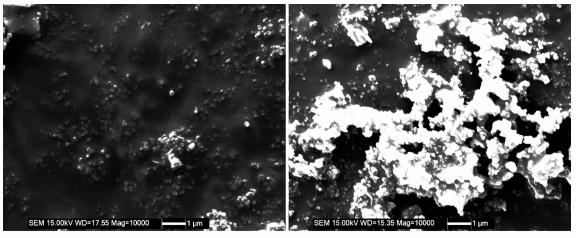


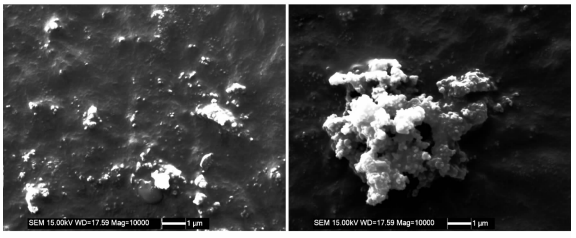
图 2　不同碳源产物的 XRD 谱图

Fig.2　XRD patterns of ZrC synthesized with different carbon source

图 3 为不同碳源合成产物洗涤后粉体的电子扫描显微镜照片。可见,不同碳源所合成的粉体粒径相差不大,颗粒尺寸均小于 100 nm。粉体团聚为软团聚,通过超声分散可以将大部分团聚颗粒打开,产品在液相中很稳定,后处理洗涤后进行液固分离很困难,也说明了粉体粒径较细且具有很好的分散性。



(a)　炭黑作碳源

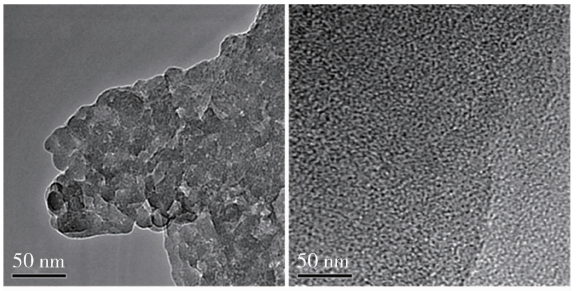


(b)　甲烷作碳源

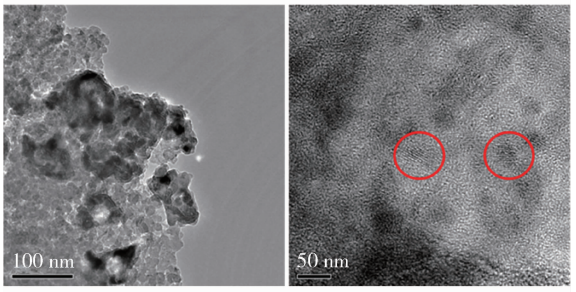
图 3　不同碳源的产物的 SEM 照片

Fig.3　SEM images of ZrC synthesized with different carbon source

图 4 为不同碳源合成产物洗涤后粉体的透射电子显微镜照片。可见,不同碳源所合成的 ZrC 的晶粒度均在 30nm 左右,采用炭黑碳源的 ZrC 产物的结晶度不好,多为非晶态,与 XRD 结果相一致;而采用甲烷碳源的 ZrC 产物能在高分辨照片中发现大量纳米晶(图中圆内),可见,以甲烷作为碳源的 ZrC 产物的结晶度更好,与 XRD 结果吻合。



(a)　炭黑作碳源



(b)　甲烷作碳源

图 4　不同碳源的产物的 TEM 照片

Fig.4　TEM images of ZrC synthesized with different carbon source

2.2　进料量对产品产率和纯度的影响

影响原料转化率的另一个主要因素是进料量。用炭黑作为碳源,增大单位时间进料量后产品产率由 20%降到不足 10%,而用甲烷作为碳源增大单位时间进料量产率保持稳定,均维持在 80%左右。图 5 为不同进料量所合成产物经过后处理洗涤后所得粉体的 XRD 谱图。可见,随着进料量增大,ZrC 与 ZrO_2 衍射峰的相对强度降低,说明增大进料量,产物的反应程度下降,反应逐渐不完全。以炭黑作碳源所合成的产物谱图中的基线不平现象加剧,结晶更不完善,反应不完全的现象尤为明显。而以甲烷作碳源的反应,增大进料量对其影响不大,依然可以得到较高纯度的 ZrC 合成产物。表 1 为不同参数下 ZrC 产物的纯度。

表 1　不同进料量、不同碳源产物的纯度

Tab.1　Purity of ZrC synthesized with different input value

Purity	Zr wt/%	O wt/%	C wt/%
larger methane input (≥6kg/h)	71.36	12.6	12.0
smaller methane input1kg (≤3kg/h)	71.97	8.98	16.0
large carbon black input (≥6kg/h)	41.85	15.2	27.8
smaller carbon black input (≤3kg/h)	54.34	14.8	23.1

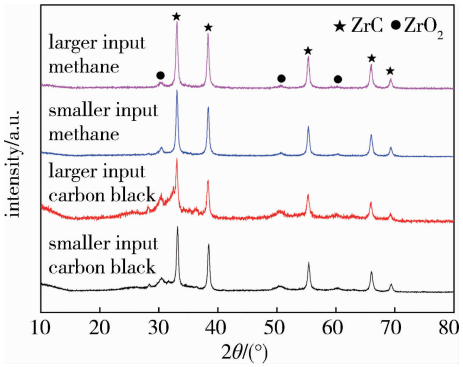


图 5　不同进料量、不同碳源产物的 XRD 谱图

Fig.5　XRD patterns of ZrC synthesized with different input value

3　结论

采用高频等离子体制备的 ZrC 粉体，无论碳源采用炭黑还是甲烷，均能得到平均粒径小于 100 nm 的超细粉体，采用甲烷作为碳源能在较大投料速率下获得纯度较高的产品，且洗涤产率较高，因此采用甲烷作碳源更适合超细 ZrC 放大工业生产工艺。高频热等离子体法是一种有效制备超细高温陶瓷粉体的途径。

参考文献

[1] 朱钧，杜春舰，张秉忠，等. 碳化锆镀层的化学气相沉积 [J]. 清华大学学报：自然科学版，2000，40：59.

[2] 马庆芳，方荣升. 实用物理性质手册 [M]. 北京：农业机械出版社，1986.

[3] TOTH L E. Transition metal carbides and nitrides [M]. New York：Academic Press，1971.

[4] HOLLOX G E. Microstructure and mechanical behavior of carbides [J]. Mater Sci Eng，1968，3：121.

[5] 崔红，李瑞珍，苏君明，等. 多元基体抗烧蚀炭/炭复合材料的微观结构分析 [J]. 固体火箭技术，2001，24：63-67.

[6] ZHANG X，HILMAS G E，FAHRENHOLTZ W G，et al. Hot Pressing of tantalum carbide with and without sintering additives [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2007，90：393-401.

[7] LIU J X，KAN Y M，ZHANG G J. Synthesis of ultrafine hafnium carbide powder and its pressureless sintering [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2010，93：980-986.

[8] CHIDAMBARAM N，LINGAPPA R，CANCHI D. Synthesis and densification of monolithic zirconium carbide by reactive hot pressing [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2010，93：1341-1346.

[9] 张勇，何新波，曲选辉，等. 超高温材料的研究进展及应用 [J]. 材料导报，2007，21：60-64.

[10] MARIO T，GIULIANO M，TEODORO V. Plasma Spray deposition of ultra high temperature ceramics [J]. Surface and Coatings Technology，2006，201：2103-2108.

[11] FAHRENHOLTZ W G，HILMAS G E，TALMY I G，et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2007，90：1347-1364.

[12] TANG S，DENG J，WANG S，et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites [J]. Materials Science and Engineering：A，2007，465：1-7.

[13] BACOS M P，DORVAUX J M，LAVIGNE O，et al. C/C Composite oxidation model II. oxidation experimental investigations [J]. Carbon，2000，38：93-103.

[14] BRUNO S T，et al. Net Molded tantalum carbide rocket nozzle throat and method of making：US6673449 [P]. 2004-01-06.

[15] 李静，傅正义，王为民，等. 自蔓延高温技术制备 ZrC 粉体 [J]. 硅酸盐学报. 2010，38：979-985.

[16] GUO W M，ZHANG G J. Reaction processes and characterization of ZrB_2 powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 in vacuum [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2009，92：264-267.

[17] 梅冰，苏勋家，侯根良，等. 液相先躯体转化法制备 ZrC 粉末及合成机理 [J]. 固体火箭技术，2008，31：275-278，287.

[18] 张星，胡鹏，白柳杨，等. ZrB_2 粉体制备的研究进展 [J]. 材料导报，2010，24：107-109，121.

[19] MAHDAY A A，et al. Mechanically induced solid state carburization for fabrication of nanocrystalline ZrC refractory material powders [J]. J. Alloys Compd.，2000，299：244-253.

[20] TSUCHIDA T，KODAIRA K，KAWAGUCHI M. Synthesis of ZrC and ZrN in air from mechanically activated Zr-C power mixtures [J]. Sol. State Ionics，1997，101-103：149-154.