

ZrC 粉体制备的研究进展

赵彦伟 刘宏瑞 李军平 胡继东 陈海坤

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 ZrC 作为一种先进的高温结构陶瓷材料,在航空航天、清洁能源(第四代核技术)等领域具有广泛的应用。本文主要综述了 ZrC 粉体的制备技术,主要有直接合成法、机械合金化法、自蔓延高温合成法、碳热还原法、溶胶-凝胶法、液相前驱体法、激光气相反应法和高频等离子体法等,详细分析了各制备技术的特点。

关键词 ZrC, 制备技术, 碳热还原法, 溶胶-凝胶法, 高频等离子体法

Progress on Preparation of ZrC Powders

Zhao Yanwei Liu Hongrui Li Junping Hu Jidong Chen Haikun

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract As an advanced high temperature structural ceramics, zirconium carbide is widely used in aerospace, cleaning energy (the fourth generation nuclear technology) and other related areas. The preparation technology of zirconium carbide powders is reviewed in detail, including direct reaction, mechanical activation, self-propagating high-temperature synthesis, carbothermal reduction, sol-gel, liquid precursor, laser pyrolysis, high frequency plasma, among others. The characteristics of the preparation techniques are detailedly analyzed.

Key words Zirconium carbide, Preparation technique, Carbothermal reduction, Sol-gel method, High frequency plasma

0 引言

目前,常用的超高温材料有难熔金属及其合金、金属间化合物、超高温陶瓷及基体掺杂改性抗氧化 C/C 复合材料^[1-4]。其中,超高温陶瓷,尤其是难熔金属 Zr、Hf 和 Ta 的碳化物和硼化物具有高熔点、高强度、高模量、高硬度、热力学稳定性好、导热性好等优异性能,是飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等各种关键部位或部件最有前途的超高温候选材料^[5-6]。

TaC、HfC、ZrC 是除了碳以外唯一能耐 3 500℃ 以上高温的材料体系。最近几年,对此类材料及其复合材料在超高温领域的研发引起了研究者极大的兴趣^[7-9]。其中,ZrC 的高比强度、高比模量及低制备成本使其成为最具应用潜力的超高温材料之一。在高温氧化环境中,其氧化产物 ZrO₂ 具有相对低的饱和蒸气压和热导率,高熔解热(215.4 kJ/mol)^[10],且 ZrO₂ 熔体具有很高的黏度,很难被气流吹走,因此形成致密的保护层。ZrC 的研究主要集中在致密化烧结方面,由于 ZrC 的高熔点和低扩散率,多采用热压烧结致密化。为了降低其烧结温度,可加入各种烧

结助剂,如 Ni、LaB₆、SiC、MoSi₂、Zr 和 C 等^[11-14],但会降低材料的高温性能。无压烧结是制备 ZrC 材料最具有实际意义的致密化方法,但是其原料粉末颗粒表面 ZrO₂ 膜的存在导致烧结过程变得复杂,而 ZrO₂ 的挥发温度要在 2 000℃ 以上,此温度下,ZrC 粉末的粗化已经发生,势必会影响材料的致密化和最终性能。针对 ZrC 材料难烧结,尤其是低温烧结困难,异型大部件制备难于突破的问题,制备高纯超细的 ZrC 粉体是 ZrC 发展的一个重要方向。本文综述了国内外 ZrC 粉体制备技术的研究进展,详细分析了各种制备技术的优缺点,并展望了 ZrC 粉体的应用前景。

1 ZrC 粉体的制备

目前合成 ZrC 的方法按反应物状态分类主要有固相法、液相法和气相法。

1.1 固相法

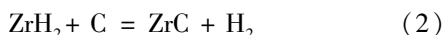
1.1.1 直接合成法

锆粉或氢化锆粉和石墨或碳黑在惰性气体或真空下高温反应直接合成 ZrC:



收稿日期:2011-09-30

作者简介:赵彦伟,1979 年出生,博士,主要研究陶瓷与合金润湿性及超高温复合材料的低温制备。E-mail:zhaoyanweiofiac@gmail.com



该方法合成的粉末纯度高,合成条件比较简单,但是 Zr 或 ZrH_2 粉价格昂贵,合成的 ZrC 粉末粒度粗大,活性低,不利于粉末的烧结及后加工处理。此外,需要高温环境,能耗高,难以实现工业化生产。另外,微细锆粉极易燃烧,有时能自燃并发生爆炸,也能在 CO_2 及 N_2 中燃烧,在受热、遇明火或接触氧化剂时会引起燃烧爆炸。

1.1.2 机械合金化法(MA)

MA 法是利用球磨机的转动或振动使硬球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,把混合粉末粉碎成细小颗粒的方法。球磨过程中产生大量缺陷致使活化能降低,在球磨过程中扩散起到了主要作用,减小晶粒尺寸和升高温度能有效提高扩散率,可以使不扩散的合金元素通过机械合金化进行扩散达到合金化的目的。

Mahday 等人^[15]将锆粉(纯度为 99.9%,粒径约 150 μm)与碳粉(粒径约 43 μm)直接混合球磨,使其在球磨过程中发生反应,合成 ZrC 陶瓷粉末,该过程在氩气保护下进行,当球磨时间约为 72 h 时,所得产物为非化学计量的 $\text{ZrC}_{0.8}$,粒径约 5 nm。

此方法的特点是工艺简单、得到粉末较细且活性高,但球磨时间较长,往往容易引入杂质,导致所得产物纯度不高,且过程较为危险。

1.1.3 自蔓延高温合成法(SHS)

SHS 法是利用原料在初始点燃条件下化学反应放出的高温高热使燃烧反应自发的进行,以获得具有特定成分和结构的产物。该方法具有许多优势:(1)耗能少,设备简单,生产效率高、成本低;(2)反应温度极高,可蒸发掉挥发性杂质;(3)燃烧合成过程中升温 and 冷却速度很快,使生成物中缺陷和非平衡相比较集中,可以使合成产物具有高的活性,提高烧结性能。

日本北海道大学的 Tsuchida 等^[16]采用机械球磨锆粉和天然石墨后经 SHS 法制备了 ZrC 粉体。首先将纯度为 98%、粒径 < 150 μm 的 Zr 粉与纯度为 97%、粒径为 5 μm 的石墨片在行星球磨机中混合,然后放入反应器中制备 ZrC 粉。此工艺制备的 ZrC 粉的形貌和性能与原料中碳含量有关,混合粉中碳原子分数最佳范围是 50% ~ 60%。此时活化碳粉包裹着金属锆粉阻止其在空气中的氧化和氮化过程。此外,他们采用相同的工艺制备了 ZrB_2/ZrC 纳米粉,所用原料比为 $\text{Zr}:\text{B}:\text{C}=1:1:1$ ^[17]。

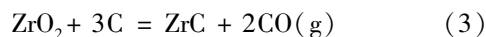
Song 等^[18-19]和 Zhang 等^[20-21]分别采用 Al-Zr-C 和 Fe-Zr-C 体系,通过 SHS 合成了颗粒径为几百纳米的 ZrC 微粉。在该体系中,Al 和 Fe 既可以作为稀释剂降低反应过程中的燃烧温度,阻止 ZrC 的长大,又可以作为液相介质,促进反应的进行。Li 等^[22-23]采用 $\text{Mg-ZrO}_2\text{-C}$ 体系合成 ZrC 粉体,采用 NaCl 作为稀释剂,结果表明,以碳黑为碳源,自蔓延产物粒径为

500 ~ 1 000 nm,氧含量为 0.38wt%,总碳含量为 11.66wt%。当 NaCl 含量为 30% 时,体系燃烧温度下降至 1 537 $^{\circ}\text{C}$,产物粒径为 50 nm。

此方法具有过程简单、反应速度快、时间短、能耗极小、成本低、粒径小、粉末活性高等优点,但是由于其反应速度太快,反应有时会进行的不是很完全,杂质相应的也会比较多,而且其反应过程、产物结构以及性能都不容易控制。

1.1.4 碳热还原法

工业上合成 ZrC 陶瓷粉体的方法是采用炭黑还原氧化锆(ZrO_2)法,其化学反应方程式如下:



根据相关热力学数据计算,常压下只有当温度 > 1 620 $^{\circ}\text{C}$ 时,(3)式的吉布斯自由能为负值,反应才有可能发生,由于此反应有气体生成,考虑反应过程中气体分压对反应的影响,即:

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT\ln(p_{\text{CO}}/p^0) \quad (4)$$

式中, ΔG^0 为物质标准 Gibbs 自由能;R 是理想气体常数; K_p 为反应平衡常数; p^0 和 p_{CO} 分别是标准大气压和 CO 分压。由吉布斯-亥姆霍兹公式:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

代入(4)中,得到

$$\Delta G_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT\ln(p_{\text{CO}}/p^0) \quad (6)$$

由式(6)可计算出在不同 CO 分压条件下碳热还原反应的 Gibbs 自由能 ΔG_T 与温度 T 的关系(图 1)。

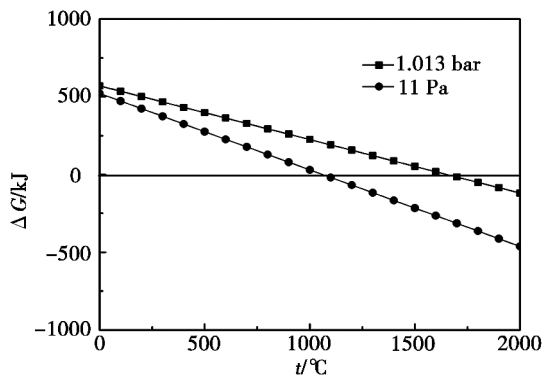


图 1 式(3)在标准大气压和 11 Pa 下的 ΔG_T 与 T 的关系
Fig. 1 Change in Gibbs free energy of reaction as a function of temperature for reactions (3) under 1.013 bar and 11 Pa pressure

可看出:随温度升高, ΔG_T 逐渐减小,且随 p_{CO} 的降低, $\Delta G_T \sim T$ 直线的斜率逐渐增大,说明 p_{CO} 的下降可以降低起始合成反应温度,所以在真空条件下,反应温度会大大降低,如真空炉中压强为 13 Pa 时,式(3)反应只需温度达到 1 166 $^{\circ}\text{C}$ ^[24],而当真空炉中压强为 11 Pa 时,1 065 $^{\circ}\text{C}$ 就能使(3)式发生反应^[25]。因此较高的真空度是低温制备 ZrC 陶瓷的必要条件。此方法所用原料较廉价,合成工艺比较简单,适合生产。但因原料粉混合均匀度不理想,造成合成的 ZrC 陶瓷粉末纯度不高。

1.2 液相法

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的原理是利用金属无机盐或金属有机盐的前驱体溶于溶剂中形成均匀的溶液,然后控制上述金属盐发生醇解、水解、缩聚等反应生成均匀、稳定的溶胶体系,再经陈化、干燥处理得到所需材料。溶胶-凝胶法具有制备粉体粒径和成分分布均匀,粒径小等优点。

Yan 等^[26]采用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和酚醛树脂分别为锆源与碳源在一定条件下形成二元凝胶,然后将凝胶在 $1\ 400^\circ C$ 真空条件下进行热处理得到平均粒径 $< 200\ nm$ 的 ZrC ,其氧含量小于 $1.0\ wt\%$ 。Gosset 等^[27]以正丙醇锆、乙酸及蔗糖为锆源与碳源制得凝胶,将其在 $1\ 400 \sim 1\ 800^\circ C$ 进行热处理,得到粒径为 $90 \sim 150\ nm$ 的 ZrC ,氧含量在 $3\ at\% \sim 8\ at\%$ 。

溶胶-凝胶法制备粉体的优点是:(1)所用原料大多都是无机盐或醇盐,纯度较高,故所制的材料纯度高;(2)主要是在液相中进行的化学反应,能很短的时间内获得分子水平的混合,容易实现材料化学配比的精确控制,尤其是在少量掺杂方面,可以均匀定量地掺入一些微量元素,实现分子水平上的均匀掺杂,产物粒径小;(3)非晶态代替晶体状态,合成温度较其他合成方法相对较低。但此工艺存在一些缺点:原料成本较高,且有机溶剂对人体有一定的危害性;污染环境;生产周期长,整个溶胶-凝胶过程所用时间较长,常常需要几天或者几周;操作复杂,不能大规模生产,影响因素多;通常存在残留的小孔洞和碳;在干燥过程中,由于气体和有机物的挥发,导致粉末产生缩聚。

1.2.2 液相前驱体法

液相前驱体法是借助液相化学过程,将锆源和碳源实现原子尺度的混合,并以前驱体的形式固定下来,然后再进行固相碳热还原过程。制备过程中形成无定形的亚稳相,反应接触面积大,克服了传统固相法由于采用微米级粉体粒径比较大,烧结活性低的缺陷,是低温制备超细粉体的常用方法。

梅冰等^[28]以氯化锆、丙醇、丙三醇和乙酰丙酮等为基本原料合成了锆的有机先驱体溶液,将配置好的溶液在磁力搅拌器上搅拌旋转蒸发,在干燥箱内干燥。在高温气氛烧结炉中气氛保护下 $1\ 100^\circ C$ 热解 $0.5\ h$,继续加热到一定的温度进行碳热还原反应热处理,最后得到 ZrC 粉末, $1\ 500^\circ C$ 热处理后的粉末颗粒为不规则的菱形,尺寸在几十到几百纳米之间。Sacks 等^[29]利用锆的醇盐作为 Zr 的来源,多元醇类作为 C 源在流动氩气气氛下 $1\ 200 \sim 1\ 800^\circ C$ 下热处理 $2\ h$,研究表明, $1\ 200^\circ C$ 开始反应, $1\ 300^\circ C$ 所生成的 ZrC 为主相, $1\ 400^\circ C$ 热处理后只有 ZrC 单相,但粉体中仍有少量杂质相,如 ZrO_xC_{1+y-x} 和无定形碳,在 $1\ 800^\circ C$ 热处理 2 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

h 能够合成纯度较高的 ZrC 粉体,碳含量为 $11.3\ wt\%$,氧含量小于 $0.1\ wt\%$ 。

液相前驱体法所需设备简单,工艺周期短,合成温度低,在获得前驱体过程中能在很短时间内获得分子水平的混合,所得粉末粒径小,是一种很有前景的粉体制备技术。但此工艺中所采用的有机溶剂对人体有一定的危害性,污染环境。

1.3 气相法

1.3.1 激光气相反应法

激光气相反应法^[30]是以 $Zr(OC_4H_9)_4$ 为前驱体,利用激光高温分解,先得到 $Zr/O/C$ 纳米粉末,然后将其放到氩气环境中, $1\ 500^\circ C$ 下热处理制备出约 $40\ nm$ 的 ZrC 粉末。激光气相反应法的优点是在粉末制备过程中污染少,且颗粒大小和化学计量比极易控制,得到的粉末颗粒尺寸分布范围很窄,生产效率高。

1.3.2 高频等离子体法

高频等离子体法是利用高频感应线圈加热,以 $ZrCl_4$ 、碳黑和纳米活性 Mg 为原料,高纯 Ar 为载气,将原料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 粉体。高频感应热等离子体属于无电极加热,可以避免电极污染,能量密度大,反应器内温度高,且温差很大,制备过程中不需要高温处理,能有效防止颗粒团聚,有利于得到颗粒均匀分散的超细粉体,具有良好的应用前景。但是此工艺是一种新型的粉体制备技术,理论和工艺不成熟,工业化生产还需一段时间。

1.3.3 Na 还原法

Shen 等^[31]以气态 $ZrCl_4$ 和 C_6Cl_6 为原料,金属 Na 作还原剂,在 $600^\circ C$ 成功合成直径为 $50 \sim 80\ nm$,壳厚为 $10\ nm$ 的中空的 ZrC 纳米球型颗粒。研究发现温度对该反应有很大的影响,并提出了原位合成碳化物形成机制,指出将此方法推广到其他难熔碳化物(例如 TiC 、 SiC)的制备。

1.3.4 低温合成法

Kobayash 等^[32]使用 ZrO_2 、 Mg 和 CH_4 为原料,在较低的温度下合成了 ZrC 粉末,粒径细小,分布均匀,但其影响因素过多,且最终产品的纯度不够理想。

2 结语

随着现代科学技术和测试技术的发展,近几年国内的一些公司已能够生产高纯超细 ZrC 粉体,且大部分产品出口,但是仍然处于较落后水平。 ZrC 粉体传统的制备工艺存在各种各样的缺点,基本存在原材料昂贵、反应过程慢、时间长、能耗大、不利于节约能量等缺点,且很难制备纳米级 ZrC ,因此,需要开发出制备高纯超细 ZrC 粉体的新技术。近几年来,由于 ZrC 优良的耐辐照性能,有可能应用于第四代核能技术,因此掀起新一轮的研究热。采用价格低廉的原料,提高其产率,控制其合成粉末粒径大小、游离碳含量、杂

质氧含量等制备高纯超细 ZrC 粉体是该种材料新的研究热点。

参考文献

[1] 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(12):60-64

[2] Fahrenholtz W G,Hilmas G E,Talmy I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2007,90(5):1347-1364

[3] Tang S,Deng J,Wang S, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites[J]. Mater. Sci. Eng. , A 2007,465(1/2):1-7

[4] Wang Y G,Liu Q M,Liu J L, et al. Deposition mechanism for chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings [J]. J. Am. Ceram. Soc. ,2008,91(4):1249-1252

[5] Upadhyya K Y, Hoffmann W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications [J]. Am. Ceram. Soc. Bull. , 1997,76(12):51-56

[6] Bronson A, Ma Y T, Mutso R. Compatibility of refractory metal boride/oxide composites at ultra-high temperatures [J]. J. Elec. Soc. ,1992,139(11):3183-3196

[7] 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(2):393-401

[8] Liu J X, Kan Y M, Zhang G J. Synthesis of ultra-fine hafnium carbide powder and its pressureless sintering [J]. J. Am. Ceram. Soc. ,2010,93(4):980-986

[9] Nachiappan C, Rangaraj L, Divakar C. Synthesis and densification of monolithic zirconium carbide by reactive hot pressing [J]. J. Am. Ceram. Soc. ,2010,93(5):1341-1346

[10] 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

[11] Ma B X, Han W B. Thermal shock resistance of ZrC matrix ceramics [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mat. ,2010,28(2):187-190

[12] Sciti D, Guicciardi S, Nygren M. Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites [J]. Scr. Mater. ,2008,59(6):638-641

[13] Zhao L Y, Jia D C, Wang Y J, et al. ZrC-ZrB₂ matrix composites with enhanced toughness prepared by reactive hot pressing [J]. Scr. Mater. ,2010,63(8):887-890

[14] Wang X G, Guo W M, Kan Y M, et al. Densification behavior and properties of hot-pressed ZrC ceramics with Zr and graphite additives [J]. J. Eur. Ceram. Soc. ,2011,31(6):1103-1111

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

[16] Tsuchiada T, Kawaguchi M, Kodaira K. Synthesis of ZrC and ZrN in air from mechanically activated Zr-C powder mixtures [J]. Sol. State Ionics,1997,101-103:149-154

[17] Tsuchida T, Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in

air from Zr/B/C powder mixtures [J]. J. Eur. Ceram. Soc. ,2004,24:45-51

[18] Song M S, Huang B, Zhang M X, et al. In situ synthesis of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating reaction from Al-Zr-C elemental powders [J]. Powder Technology,2009,191:34-38

[19] Song M S, Huang B, Zhang M X, et al. Formation and growth mechanism of ZrC hexagonal platelets synthesized by self-propagating reaction [J]. J. Cryst. Growth. ,2008,310:4290-4294

[20] Zhang M X, Hu Q D, Huang B, et al. Fabrication of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating high-temperature synthesis from Fe-Zr-C elemental powders [J]. J. Alloys Compd. ,2011,509:8120-8125

[21] Zhang M X, Hu Q D, Huang B, et al. Study of formation behavior of ZrC in the Fe-Zr-C system during combustion synthesis [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mat. ,2011,29:596-600

[22] Li J, Fu Z Y, Zhang J Y. Preparation of ZrC powder by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Adv. Mater. Res. ,2009,66:258-261

[23] Li J, Fu Z Y, Wang W M, et al. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Ceram. Int. , 2010,36:1681-1686

[24] Zhu S, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders [J]. Mater. Sci. Eng. , A 2007,459:167-171

[25] Guo W M, Zhang G J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum [J]. J. Am. Ceram. Soc. ,2009,92:264-267

[26] Yan Y J. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method [J]. J. Sol - Gel. Sci. Technol. ,2007,44:81-85

[27] Gosset D, Bogicevic C, Karolak F, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route [J]. J. Eur. Ceram. Soc. ,2007,27:2061-2067

[28] 梅冰,苏勋家,侯根良,等.液相先驱体转化法制备 ZrC 粉末及合成机理 [J]. 固体火箭技术,2008,31(3):275-278

[29] Sacks M D, Wang C A, Yang Z, et al. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors [J]. J. Mater. Sci. ,2004,39:6057-6066

[30] Leconte Y, Maskrot H, Combemale L, et al. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders [J]. J. Analyt. . Appl. Pyro. ,2007,79:465-470

[31] Shen G, Chen D, Liu Y, et al. Synthesis of ZrC hollow nanospheres at low temperature [J]. J. Cryst. Growth,2004,262:277-280

[32] Kobayashi H. Low-temperature synthesis of ZrC powder by cyclic reaction of Mg in ZrO₂-Mg-CH₄ [J]. J. Am. Ceram. Soc. ,1993,76:89-92

(编辑 吴坚)