

高频热等离子体合成超细 ZrB_2 和 ZrC 粉体材料

白柳杨 张海宝 袁方利 黄淑兰 李晋林

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室,北京 100190)

文 摘 采用高频热等离子体工艺合成 ZrB_2 和 ZrC 高温超细粉体材料,在热力学计算的基础上,采用 XRD、FESEM、霍尔流量计表征产品的纯度、尺寸。结果显示,产品结晶较好纯度较高,平均粒径小于 100 nm,松装密度分别为 ZrB_2 0.71 g/mL, ZrC 0.46 g/mL,实验室产量可以达到 500 g/h。

关键词 高频热等离子体,硼化锆,碳化锆,超细粉体

Production of Ultra-Fine ZrB_2 and ZrC Powders via RF Plasma

Bai Liuyang Zhang Haibao Yuan Fangli Huang Shulan Li Jinlin

(State Key Laboratory of Multi-Phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract RF thermal plasma had been employed to prepare ZrB_2 and ZrC ultra-fine powder materials based on thermodynamic calculation. The products were characterized by XRD, FESEM, and Hall flowmeter. Results revealed that high-purity ZrB_2 and ZrC powders with an average diameter less than 100 nm could be obtained, and the apparent density of ZrB_2 and ZrC was 0.71 g/mL and 0.46 g/mL. The production capability in the laboratory can reach 500 g/h.

Key words RF plasma, ZrB_2 , ZrC , Ultra-fine powders

0 引言

随着航空、原子能、冶炼新技术等现代技术的发展,要求高温结构材料具有良好的高温性能以适应苛刻的作业环境,如抗热震、高温强度、耐蚀性、抗氧化性等^[1-5]。粉体原料对制备性能优异的高温陶瓷产品至关重要;因此低成本、高质量的高温粉体制备是国内外重要的研发方向。其中超细粉体在提高陶瓷材料的烧结质量方面具有明显的优势。纳米尺度的粉体粒径小、活性高、容易烧结,是高温粉体材料发展的一个重要方向,具有广阔的应用前景。

高温陶瓷粉体的主要制备方法包括直接合成法、自蔓延高温合成法、机械化学法等^[6-9]。其中自蔓延高温合成法过程简单、反应速率快、时间很短、能耗极小、合成粉体活性高、有利于烧结和后加工处理,但不足之处在于其反应速率太快,不易控制,反应有时进行得不很完全,相应的杂质较多,并且其反应过程、产物结构以及性能都不容易精确控制。气相合成工艺是制备超细粉体的有效途径,但应用于高温陶瓷粉体的制备受到合成温度较低的限制。高频感应热等离子体具有能量密度大、温度高的特点,因此采用高频

感应热等离子体强化气相合成,可以克服传统气相合成工艺在高温粉体制备中的限制。而且,高频感应热等离子体属于无电极加热,可避免电极污染,等离子体反应体系气氛可控,因此可以用来制备纯度要求较高的粉体。粉体颗粒在气流中产生,等离子体反应器内温差很大,有利于得到颗粒均匀分散的超细粉体。

本文在理论计算的基础上,采用高频热等离子体制备超细 ZrB_2 和 ZrC 粉体材料,得到了纯度较高的纳米粉体,并能够实现批量生产。

1 热力学分析

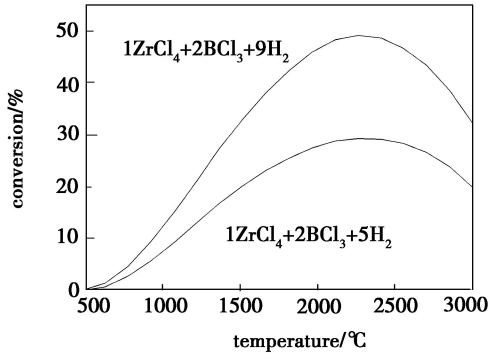
对以 $ZrCl_4$ 、 BCl_3 、 H_2 为原料气相合成 ZrB_2 的体系以及 $ZrCl_4$ 、 CH_4 、 H_2 为原料气相合成 ZrC 超细陶瓷粉体体系进行了热力学平衡计算。计算过程忽略等离子体工作气体的影响,碳和硼原料与锆原料的加入量比例分别为 1/1 和 2/1,考察体系的参数对体系平衡组成的影响。结果显示,温度和 H_2 的过剩系数对反应转化率有较大的影响。如图 1 所示,随着温度升高,产物的生成量呈现先提高后降低的趋势,说明存在一个最佳的反应温度范围。合成 ZrB_2 体系的最佳反应转化温度在 2 250℃ 左右,合成 ZrC 体系的最佳

收稿日期: 2011-09-30

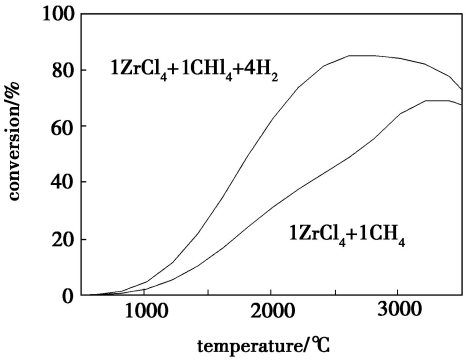
基金项目: 中国科学院基金(CXJJ-11-Q89); 国家自然科学基金(50974111); 国家 863 计划(2008AA03Z308)

作者简介: 白柳杨, 1981 出生, 博士, 研究方向为高温陶瓷材料。E-mail: lybai@home.ipe.ac.cn

反应转化温度在 3 500℃ 左右。此外,合成 ZrC 的最佳反应转化温度随着 H₂ 量的增加而明显降低。过量的 H₂ 对反应转化有促进作用,对于合成 ZrB₂ 的体系,当 H₂ 由理论加入量提高到过剩 80% 时,生成 ZrB₂ 的最大平衡转化率由 28% 提高到 48%,对于合成 ZrC 体系,当按照 4 倍于锆的比例加入过量的 H₂ 时,最大转化率由 70% 提高到 85%。过量的 H₂ 同时降低了 ZrC 的最佳转化温度点,使生成 ZrC 的最佳反应转化温度降低到 2 600℃ 左右,这将有利于合成在低温条件下实现和降低合成能耗。



(a) ZrB₂ 合成体系



(b) ZrC 合成体系

图 1 热力学计算结果

Fig. 1 Thermodynamic calculation results

2 实验

2.1 主要原料

ZrCl₄ (Zr + Hf ≥ 38%) 由耐驰尔有限公司提供, BCl₃ (99.9%) 由北京马尔蒂科技有限公司提供, CH₄ (99.9%)、Ar (99.999%) 和 H₂ (99.999%) 由北京普莱克斯实用气体有限公司提供。

2.2 实验装置

高频等离子体配套设备如图 2 所示。加料系统是等离子体合成工艺中一个非常重要的环节,将原料按照反应配比加入可有效提高原料利用率和产品纯度。本文设计的加料系统可对包括固体、液体、气体在内的各种物料进行混合、输送和计量。实验过程中, ZrCl₄ 经螺旋加料器给料以固体的形式加入等离子体弧,其他气体原料通过气体流量计加入。

ZrCl₄ 的沸点很低,在进入等离子体弧高温区域瞬间蒸发为气体,与其他气体混合反应。

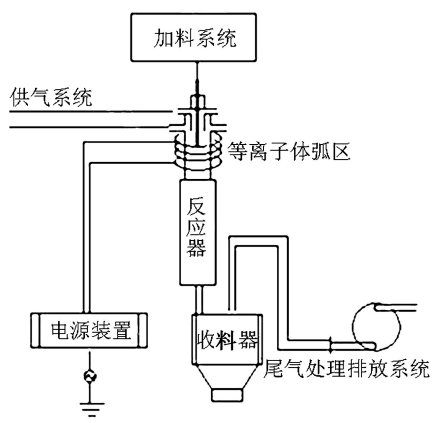


图 2 高频等离子体设备示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the experimental setup

2.3 实验过程

起弧前,先进行等离子体反应系统内的气氛置换,通 Ar 10 min 以置换出系统中的空气。然后起弧,稳定运行 5 min 后再加料,同时也对反应器进行预热。加料过程中,为避免作为反应物的 BCl₃ 或者 CH₄ 气体早于 ZrCl₄ 进入等离子体弧,先用 Ar 作载气,当看到有固体料进入等离子体反应系统后,将载气切换为反应气体 BCl₃ 或者 CH₄。实验要结束时,同时关闭固体加料器和 BCl₃/CH₄ 气体流量计,然后熄弧。熄弧后仍保持 Ar 一定的气体流量,直至系统冷却,然后进行产物收集。收集到的产物经酸洗除去未完全转化的 ZrCl₄ 得到产品 ZrB₂ 或者 ZrC。

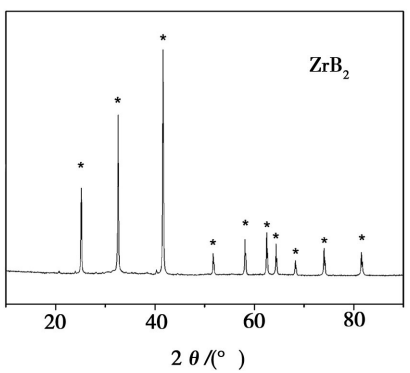
2.4 样品表征

采用 XRD 对产品纯度和结晶度进行分析。采用 FESEM, JEOL JSM-6700F 对产品颗粒的形貌和尺寸进行表征。采用霍尔流动仪测定产品的松装密度。

3 结果与讨论

3.1 纯度分析

图 3 为等离子体产物酸洗后的 ZrB₂ 和 ZrC XRD 谱图。产物所有的衍射峰都与 ZrB₂ 和 ZrC 的衍射峰相符合,没有明显的氧化锆和其他化合物,说明酸洗处理后产物为纯度较高的 ZrB₂ 和 ZrC 粉体。



(a) ZrB₂

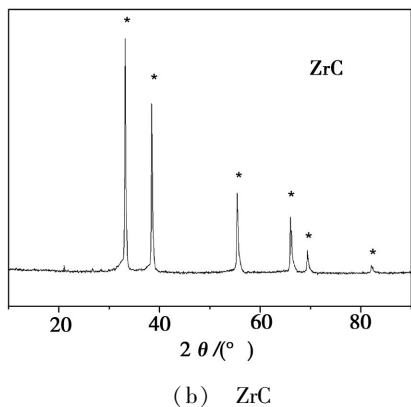


图3 产物的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of the prepared powders

3.2 粒径分析

图4为洗涤后产品FESEM照片和相应的粒径统计结果,可以看出,绝大多数颗粒尺寸在100 nm以下。粒径统计结果显示,ZrB₂的平均粒径为49.9 nm,ZrC的平均粒径为59.4 nm。另外,产品在液相中很稳定,洗涤后进行液固分离很困难,说明粉体较细且具有很好的分散性。

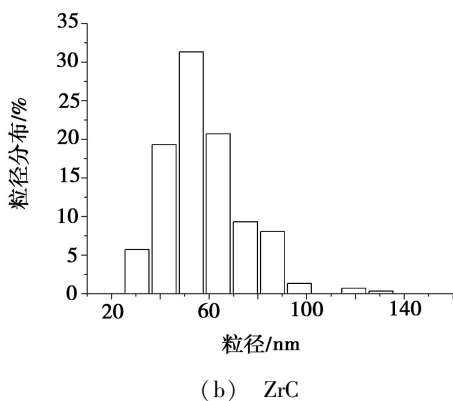


图4 产品的扫描电镜照片和相应的粒径统计结果

Fig. 4 FESEM images of prepared powders and the corresponding particle size distribution

采用霍尔流动仪测定产品的松装密度。ZrB₂的松装密度为0.71 g/mL,ZrC的松装密度为0.46 g/mL,松装密度较小也说明产品颗粒很细。实验室规模的产量可以达到500 g/h。

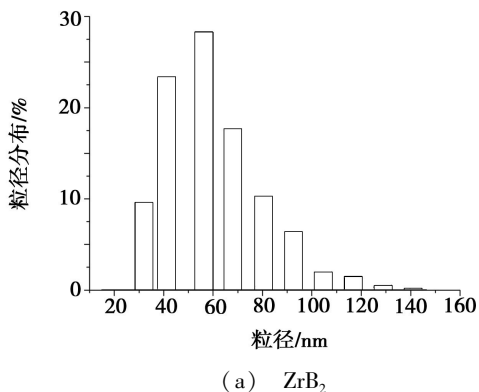
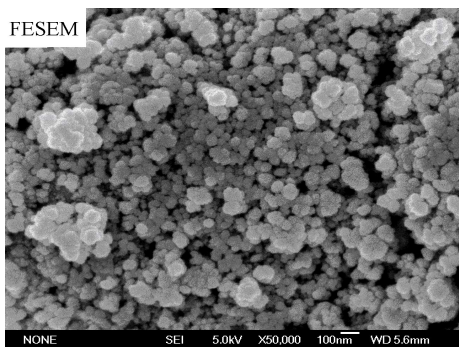
4 结论

采用高频等离子体制备超细ZrB₂和ZrC超细高温陶瓷粉体材料,在热力学计算的基础上进行实验研究,得到了纯度较高的ZrB₂和ZrC超细粉体,平均粒径小于100 nm,松装密度分别为ZrB₂ 0.71 g/mL,ZrC 0.46 g/mL,实验室规模的产量可以达到500 g/h。高频热等离子体工艺是一种有效的制备超细高温陶瓷粉体的途径。

参考文献

- [1] 屈强. 超高温硼化物结构陶瓷的制备工艺及微结构分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006
- [2] 宋瑞颖,刘宁,张红芹,等. ZrC陶瓷的性能、制备及应用[J]. 硬质合金,2009,26(2):134-140
- [3] 熊金松,王玺堂. ZrB₂在无机非金属材料中的应用现状[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2006,29(3):229-232
- [4] 张海军,贾全利,贾晓林,等. 微波碳热还原低温合成ZrB₂粉体的研究[J]. 材料导报,2007,21(11A):61-64
- [5] 田庭燕,张玉军,张娜,等. 二硼化锆系复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷,2005(4):21-23
- [6] 张星,胡鹏,白柳杨,等. ZrB₂粉体制备研究进展[J]. 材料导报,2010,24(5):107-109
- [7] 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(5):979-985
- [8] Li J, Fu Z Y, Wang W M, et al. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis[J]. Ceramic International, 2010, 36: 1681-1686
- [9] Khanra A K, Pathak L C, Godkhindi M M. Double SHS of ZrB₂ powder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202: 386-390

(编辑 任涛)



(a) ZrB₂

