

# 碳化锆液相陶瓷前驱体的制备及陶瓷化

刘丹 邱文丰 蔡涛 孙娅楠 赵彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

**文 摘** 以聚锆氧烷 PNZ 为锆源、炔丙基酚醛 PN 为碳源制备了一种 ZrC 液相陶瓷前驱体 PNZ-PN,该前驱体经 1 600℃ 热解能够转化为高度结晶的 ZrC 陶瓷。通过 FT-IR、DSC、TGA 对前驱体的固化过程及固化样的热失重行为进行了分析;通过 XRD、元素分析和 SEM 对热解产物的晶相组成及微观形貌进行了分析。结果表明:1 200℃ 以下,热解产物主要是 ZrO<sub>2</sub>,1 400℃ 时开始发生碳热还原反应出现结晶度较小的 ZrC,经 1 600℃ 热解后可完全转化为 ZrC;PN 的加入量会影响热解过程中陶瓷样品的 ZrO<sub>2</sub> 晶相及 1 600℃ 热解产物的碳含量,通过调整 PN 的加入量最终可得到自由碳含量 1.66%、近似纯相的 ZrC 陶瓷;得到的陶瓷粒子 Zr、C 元素分布均匀、粒径主要分布为 100~200 nm。

**关键词** 碳热还原反应,固化,热解,微观形貌

中图分类号:TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.016

## Preparation and Ceramization of Liquid ZrC Precursor

LIU Dan QIU Wenfeng CAI Tao SUN Yanan ZHAO Tong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** A novel liquid precursor for ZrC was prepared by blending of polyzirconoxanesal (PNZ) and propargyl modified novolac resin (PN). The precursor could be converted into ZrC upon heat treatment at 1 600℃. The cross-linking behavior of PNZ-PN precursor was characterized by FT-IR and DSC. The thermal stability of the cured PNZ-PN was evaluated by TGA. The microstructure and components of the ceramic samples were analyzed by XRD, SEM and elements analysis. The results showed that the ceramic sample consisted of ZrO<sub>2</sub> below 1 200℃ and low crystalline ZrC appeared initially at 1 400℃ due to carbothermal reduction. At 1 600℃, the ZrO<sub>2</sub> could be converted into pure ZrC completely. The ZrO<sub>2</sub> crystalline phase and carbon content in 1 600℃ ceramic samples could be controlled by the amount of PN to get near pure phase ZrC with free carbon of 1.66%. The Zr, and C elements are well distributed in the ceramic sample consisted of high crystalline degrees of ZrC particles with a size distribution of 100 to 200 nm.

**Key words** Carbothermal reduction, Cross-linking behavior, Pyrolysis, Microstructure

### 0 引言

近年来,超高温陶瓷材料成为各国研究者的研究热点,并受到广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。超高温陶瓷材料包括难熔金属氧化物、碳化物和硼化物等,已成为新型超高速飞行器最具前景的候选材料<sup>[4-8]</sup>。ZrC 成为目前最受关注的超高温材料之一<sup>[9-11]</sup>。ZrC 优异的性能使其在切割刀具、耐磨部件、核燃料行业、陶瓷基复合材料等领域具有广泛的应用<sup>[12-14]</sup>。

目前,制备 ZrC 多采用固相法和气相法,主要有

ZrO<sub>2</sub> 与碳反应的还原合成法、金属 Zr 与碳反应的化合合法及气相沉积法等,但存在制备温度高、粉体粒径比较大,烧结活性差、难于加工等缺陷<sup>[15-16]</sup>。溶胶凝胶法是液相法中制备超细 ZrC 粉体普遍采用的一种方法,其制成温度低、粒子分布均匀,但体系的稳定较差且制备工艺时间长、成本高<sup>[17-18]</sup>。液相前驱体转化法对设备要求简单,能大大缩短工艺周期,可在较低温度下将有机物转化为无机陶瓷,是一种极具发展潜力的制备方法<sup>[19-21]</sup>。

收稿日期:2013-10-30

作者简介:刘丹,1986 年出生,硕士,主要从事超高温陶瓷前驱体的制备。E-mail:liudanyg@iccas.ac.cn

通讯作者:邱文丰,E-mail:qiuwf@iccas.ac.cn

本文以聚锆氧烷、炔丙基酚醛为原料制备了 ZrC 前驱体,通过液相前驱体转化法在相对较低的温度下得到了 ZrC 陶瓷,对前驱体的固化过程、热解机理及热解产物的晶相组成、微观形貌等进行了分析。

## 1 实验

### 1.1 前驱体的制备

锆源:聚锆氧烷 PNZ,按文献[22]报道的方法制备。通过水解缩聚反应合成出以 Zr-O-Zr 为主链的含锆聚合物,该聚合物为棕红色黏稠树脂,可溶于甲苯、二甲苯等弱极性溶剂。碳源:炔丙基酚醛 PN,自制,900℃氮气气氛残碳为 55%。

将 PNZ 配制成固含量为 70%、黏度为 150 mPa·s、锆含量为 26% 的二甲苯溶液,将一定量的 PN 加入到 PNZ 溶液中,搅拌后即可得到均相、透明的棕红色碳化锆液相前驱体 PNZ-PN。通过加入不同量的 PN 制备了 PNZ/PN 质量比为 6、8.2、12.7 的三种前驱体,分别命名为 PNZ-PN-1、PNZ-PN-2、PNZ-PN-3。

### 1.2 前驱体的固化

将前驱体置于烘箱中进行固化,固化程序为:120℃/2 h+150℃/2h+200℃/2 h+250℃/2 h。

### 1.3 前驱体的陶瓷化

将前驱体的固化样品在 1 600℃ Ar 气氛下热处理 2 h(升温速度为 5℃/min),降至室温即得到黑色的 ZrC 陶瓷粉末。

### 1.4 表征

固化过程的红外分析(FT-IR):采用德国布鲁克公司生产的 Bruker Tensor 27 型红外分析仪于室温下对样品进行红外分析。

DSC:以 N<sub>2</sub> 为测试氛围,升温速度为 10℃/min,测试范围为 30 ~ 450℃,在瑞士梅特勒公司生产的 DSC 822e 型示差扫描量热分析仪上进行测试。

TGA:以 N<sub>2</sub> 为测试氛围,升温速度为 10℃/min,测试范围为室温 ~ 1 300℃,在瑞士梅特勒公司生产的 TGA/SDTA851 型热分析仪上进行测试。

XRD:采用 CuKα (λ=0.154 056 nm) 辐射源,发射电压为 40 kV,电流为 200 mA。测试扫描范围为 3° ~ 80°,扫描速度为 8°/min;采用日本岛津公司生产的 D/MAX-2400 型 X-射线粉末衍射仪上对高温陶瓷化后的样品进行测试。

陶瓷样品的元素分析:采用美国 Thermal 公司生产的 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)测试样品的 Zr 元素;采用美国 Leco 公司生产的 CS-244 型碳硫分析仪测定样品中的 C 元素含量。

SEM:采用日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜在 15 kV 的加速电压下观察样品的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PNZ-PN 的固化放热分析

对原料及固化样品做了红外分析,如图 1 所示。PNZ-PN 前驱体的红外光谱[图 1(c)]包含了 PNZ 和 PN 的特征吸收峰,类似于二者的红外直接叠加得到,说明 PNZ 与 PN 混合过程中并没有发生反应,仅仅发生了物理混合。样品经过 250℃ 固化后,3 287 cm<sup>-1</sup> 处炔基 ≡C-H 伸缩振动峰和 2 123 cm<sup>-1</sup> 处炔基 C≡C 伸缩振动峰消失,说明固化交联过程中炔丙基酚醛的 C≡C 三键发生了反应。同时,在 1 553 和 1 451 cm<sup>-1</sup> 出现了两个较强的吸收谱带。

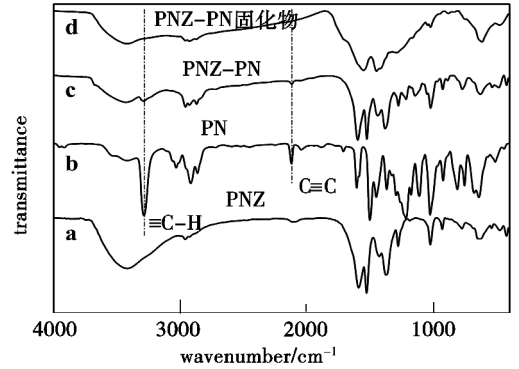


图 1 PNZ、PN、PNZ-PN 及其固化样的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PNZ, PN, PNZ-PN and cured PNZ-PN

采用 DSC 对 PNZ-PN 前驱体的固化放热过程进行了研究。图 2 中显示:前驱体在 226.55 ~ 306.34℃ 存在一较宽的放热峰,峰值温度为 269.34℃,放热量为 105.55 J/g,其放热峰主要是由于炔丙基酚醛的固化交联引起。

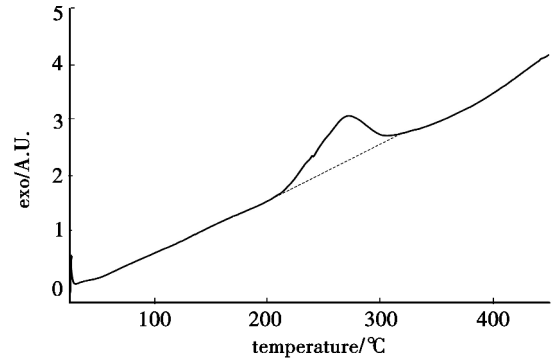


图 2 PNZ-PN 前驱体的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of PNZ-PN precursor

### 2.2 PNZ-PN 的热失重分析

对 PNZ-PN 固化样进行了热失重分析(图 3),可以看出:RT ~ 250℃ 样品缓慢失重约为 3%,主要是前驱体中残余溶剂的挥发;在 300 ~ 650℃ 发生了约 22% 的失重,这一温度范围共包括两部分失重,主要是由于前驱体固化样 PNZ 组分中有机基团的离去及炔丙基酚醛的分解,发生了有机-无机转化过程,峰值温度分别在 419.7 和 472.2℃;650℃ 之后失重较

为平缓,温度升至 1 200℃ 时,又出现继续失重的趋势,可能由于此温度开始发生了碳热还原反应,最终 1 300℃ 残重为 67.76%。

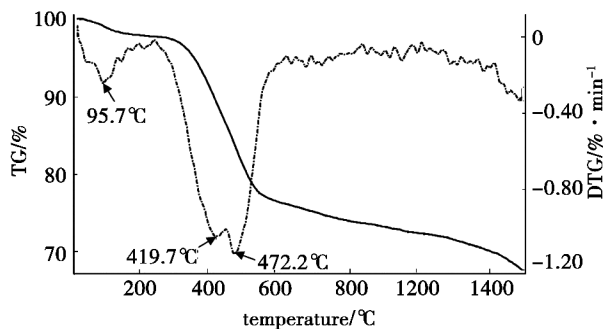


图3 PNZ-PN 固化样的热失重曲线

Fig. 3 TGA curve of cured PNZ-PN precursor

### 2.3 PNZ-PN 的陶瓷化过程

由图4可以看出:经 1 000、1 200℃ 热处理后,样品为结晶的 t-ZrO<sub>2</sub>;随着处理温度的提高,1 400℃ 时 t-ZrO<sub>2</sub> 依然存在,并出现 m-ZrO<sub>2</sub>,此外从 XRD 图中可以看到在 33.2°、38.6°、55.6°、66.3° 及 69.8° 位置有较小强度的 ZrC 衍射峰产生,表明体系中的 ZrO<sub>2</sub> 与 PN 热解产生的自由碳开始发生了碳热还原反应;1 500℃ 时 ZrC 衍射峰越发尖锐,仍有部分 t-ZrO<sub>2</sub>、m-ZrO<sub>2</sub> 存在;进一步提高热处理温度至 1 600℃,碳热还原反应发生完全,t-ZrO<sub>2</sub>、m-ZrO<sub>2</sub> 衍射峰消失,体系中仅存在 ZrC 的衍射峰。

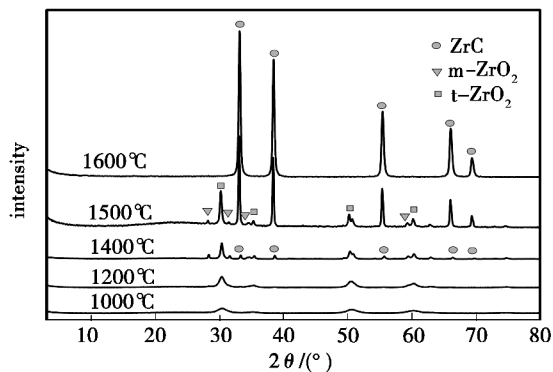


图4 PNZ-PN 样品在不同温度下热解的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of PNZ-PN sample at various heat treatment temperatures

此外,还通过 XRD 研究了不同 PN 加入量对热解产物晶相的影响,将前驱体固化,随后将固化样进行 1 500℃ 高温热解。从图5显示的 XRD 结果中可以看出:当 PNZ-PN 质量比较小(PNZ-PN-1),即 PN 加入量较多时,1 500℃ 热解产物主要为结晶的 ZrC、t-ZrO<sub>2</sub>,只有极少量的 m-ZrO<sub>2</sub>;当 PNZ-PN 质量比较大(PNZ-PN-3),即 PN 加入量较少时,1 500℃ 热解产物主要为结晶的 ZrC、m-ZrO<sub>2</sub> 和极少量的 t-ZrO<sub>2</sub>,此结果说明 PN 中碳的加入会影响高温热解过程中 ZrO<sub>2</sub> 的晶型转变。

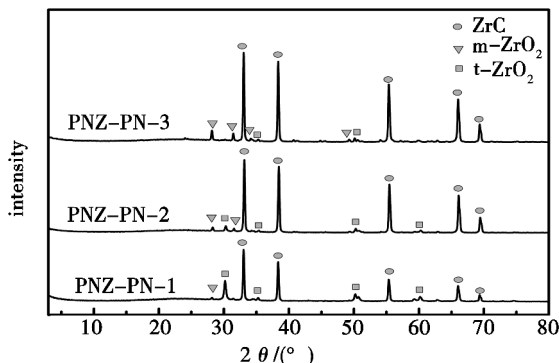


图5 不同 PNZ-PN 样品 1 500℃ 热解的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of PNZ-PN samples at 1 500℃

随后,将样品进行 1 600℃ 高温热解(图6),由 XRD 结果表明经 1 600℃ 高温热解后 ZrO<sub>2</sub> 衍射峰已经消失,表明体系中的 ZrO<sub>2</sub> 全部与 PN 热解产生的自由碳发生了碳热还原反应生成面心立方的 ZrC 晶体,三种前驱体均可通过 1 600℃ 高温热解转化为 ZrC 陶瓷。

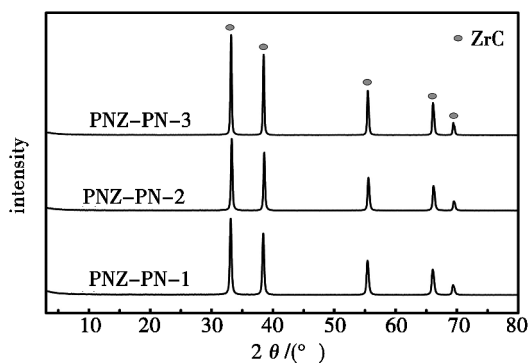


图6 不同 PNZ-PN 样品 1 600℃ 热解的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of PNZ-PN samples at 1 600℃

对 1 600℃ 陶瓷样品进行了元素分析,结果如表 1 所示:PNZ-PN 前驱体的陶瓷样品含有 Zr、C 及少量的 O,PNZ-PN-3 前驱体经高温热解得到的陶瓷样品纯度较高,经验式接近理论组成,自由碳含量只有 1.66%,而 PNZ-PN-2 陶瓷样品中碳含量略微过量,自由碳含量为 6.99%,PNZ-PN-1 陶瓷样品中碳含量过量较多,自由碳含量达到 13.06%。结果表明:PN 加入量多会导致自由碳含量增加,进而会影响其高温抗氧化性能,而在前驱体中 PN 本身提供的碳并不能够完全满足碳热还原反应所需的碳,碳热还原反应的完成可能是由于高温热解过程中前驱体 PNZ 中的乙酰丙酮与 PN 的炔键发生了缩聚反应,从而导致 PNZ 中的乙酰丙酮为碳热还原反应提供了部分碳源。此外,虽然 1 600℃ 热解的陶瓷样品 XRD 谱图中都显示出较高纯度的 ZrC 结晶衍射峰,但元素分析结果显示仍有少量氧存在,可以认为,体系中的 O 一部分与 Zr 结合后以 ZrO<sub>2</sub> 形式存在,还有一部分 O 溶解于 ZrC 的晶格之中。

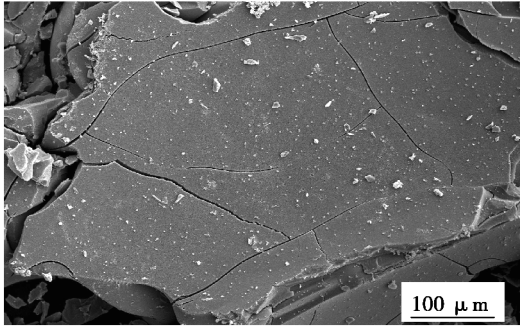
表1 PNZ-PN 样品 1 600℃热解的元素分析数据

Tab.1 Chemical compositions of 1 600℃ ceramic samples from EA analysis

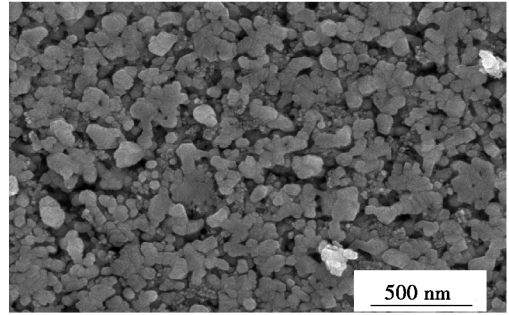
样品	Zr	C	O	经验式
PNZ-PN-1	73.26	22.72	4.02	ZrC <sub>2.35</sub> O <sub>0.31</sub>
PNZ-PN-2	78.79	17.38	3.83	ZrC <sub>1.67</sub> O <sub>0.28</sub>
PNZ-PN-3	83.40	12.65	3.95	ZrC <sub>1.15</sub> O <sub>0.27</sub>

## 2.4 PNZ-PN 陶瓷样品的微观形貌分析

通过扫描电镜对 PNZ-PN 经 1 600℃热解后的



(a) 低倍



(b) 高倍

图7 PNZ-PN 样品 1 600℃热解的 SEM 图

Fig.7 SEM images of PNZ-PN ceramic sample at 1 600℃

## 3 结论

(1) 采用可控水解反应合成了聚锆氧烷 PNZ, 以 PNZ 为锆源、炔丙基酚醛 PN 为碳源制备了一种新型的 ZrC 液相陶瓷前驱体 PNZ-PN。

(2) PN 的加入量不同会影响热解过程中陶瓷样品的 ZrO<sub>2</sub> 晶相及 1 600℃热解产物的碳含量。

(3) 前驱体经 1 600℃热解能够转化为高度结晶的 ZrC 陶瓷, 自由碳含量可控制在 1.66%。

(4) 1 600℃热解后得到的陶瓷化样品中陶瓷粒子分布均匀、粒径主要分布在 100 ~ 200 nm。

### 参考文献

[1] Han W B, Hu P, Zhang X H, et al. High-temperature oxidation at 1 900℃ of ZrB<sub>2</sub>-x SiC ultrahigh-temperature ceramic composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91:3328-3334

[2] Savino R, De Stefano Fumo M, Silvestroni L, et al. Arc-jet testing on HfB<sub>2</sub> and HfC-based ultra-high temperature ceramic materials[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 1899-1907

[3] Karlsdottir S N, Halloran J W. Rapid oxidation characterization of ultra-high temperature ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90:3233-3238

[4] Savino R, De Stefano Fumo M, Paterna D, et al. Arc-jet testing of ultra-high-temperature-ceramics[J]. Aerospace Science and Technology, 2010, 14:178-187

陶瓷样品的微观形貌进行了观察, 结果如图 7 所示: 低倍数下, 样品表面较为平整, 样品分布均匀; 但在高倍数下可以明显看到孔洞的存在, 此现象是由高温碳热还原反应所导致的; ZrO<sub>2</sub> 粒子与周围的游离 C 发生反应生成 ZrC, 同时伴随着气体副产物的生成, 从而导致孔洞的形成。陶瓷粒子呈多边形结构, 颗粒大小比较均匀, 最终得到的陶瓷粒子尺度为 100 ~ 200 nm, 而通过 Scherer equation:  $D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta$ , 计算的 ZrC 的晶粒尺寸大约为 26.3 nm, 说明高温热解形成的 ZrC 陶瓷粒子有聚集现象。

[5] Eakins E, Jayaseelan D D, Lee W E. Toward oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramics[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 42:878-887

[6] Li Q G, Zhou H J, Dong S M, et al. Fabrication of a ZrC-SiC matrix for ceramic matrix composites and its properties[J]. Ceramics International, 2012, 38:4379-4384

[7] Cai T, Qiu W F, Liu D, et al. Synthesis, characterization, and microstructure of hafnium boride-based composite ceramics via preceramic method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96:1999-2004

[8] Lespade P, Richet N, Goursat P. Oxidation resistance of HfB<sub>2</sub>-SiC composites for protection of carbon-based materials[J]. Acta Astronaut, 2007, 60:858-864

[9] Cai T, Qiu W F, Liu D, et al. Synthesis of soluble poly-yne polymers containing zirconium and silicon and corresponding conversion to nanosized ZrC/SiC composite ceramics[J]. Dalton Transactions, 2013, 42:4285-4290

[10] Yu Z J, Yang L, Zhan J Y, et al. Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32:1291-1298

[11] Gendre M, Maître A, Trolliard G. A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders[J]. Acta Materialia, 2010, 58:2598-2609

[12] Chu A M, Qin M L, Rafi-ud-din, et al. Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

[J]. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 36: 204-210

[13] Nam Y S, Cui X M, Jeong L, et al. Fabrication and characterization of zirconium carbide (ZrC) nanofibers with thermal storage property[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 6531-6538

[14] Ji Z H, Ye L, Tao X Y, et al. Synthesis of ordered mesoporous ZrC/C nanocomposite via magnesiothermic reduction at low temperature[J]. Materials Letters, 2012, 71: 88-90

[15] Mahday A A, Sherif EI-Eskandarany M, Ahmed H A, et al. Mechanically induced solid state carburization for fabrication of nanocrystalline ZrC refractory material powders[J]. Journal of Alloys and Compounds Journal of Alloys and Compounds, 2000, 299: 244-253

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

[17] Dollé M, Gosset D, Bogicevic C, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2061-2067

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

[19] Colombo P, Modesti M. Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82: 573-578

[20] Cai T, Qiu W F, Liu D, et al. Synthesis of ZrC-SiC Powders by a Preceramic Solution Route[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96: 3023-3026

[21] Xie C M, Chen M W, Wei X, et al. Synthesis and microstructure of zirconium diboride formed from polymeric precursor pyrolysis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95: 866-869

[22] Xie Y L, Sanders T H, Speyer R F. Solution-based synthesis of submicrometer ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1469-1474

(编辑 吴坚)

(上接第 71 页)

#### 参考文献

[1] Homrighausen C L, Keller T M. High-temperature elastomers from silarylene-siloxane-diacetylene linear polymer[J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2002, 40: 88-94

[2] Kolel-Veetil M K, Keller T M. The effects of concentration dilution of cross-linkable diacetylenes on the plasticity of poly ( m-carborane-disiloxane-diacetylene ) s [ J ]. J. Mater. Chem., 2003, 13: 1652-1656

[3] Kolel-Veetil M K, Backbam H W, Keller T M. Dependence of thermal properties on the copolymer sequence in diacetylene-containing polycarboranyl-siloxanes[J]. Chem. Mater., 2004, 16: 3162-3167

[4] Itoh M, Mitsuzuka M, Iwata K, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[ ( phenylsilylene ) - ethynylene - 1, 3-phenyleneethynyl-ene ] [ J ]. Macromolecules, 1994, 27: 7917-7919

[5] Itoh M, Inoue K, Iwata K, et al. A heat-resistant silicon-based polymer[J]. Adv. Mater., 1997, 9: 1187-1190

[6] Itoh M, Inoue K, Hirayama N, et al. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer[J]. J.

Mater. Sci., 2002, 37: 3795-3801

[7] Wang F, Zhang J, Huang J, et al. Synthesis and characterization of Poly ( dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene ) terminated with phenylacetylene [ J ]. Polym. Bull., 2006, 56: 19-26

[8] Gao F, Zhang L, Huang F, et al. Synthesis and characterization of poly ( tetramethyldisiloxane-ethynylene-phenyleneethynylene ) resins [ J ]. J. Polym. Res., 2011, 18: 163-169

[9] Wang R, Fang L, Xu C H. Synthesis, characterization, and thermal properties of new silarylene-siloxane-acetylene polymers[J]. Eur. Polym. J., 2010, 46: 465-471

[10] Wang R, Liu W, Xu C H, et al. Synthesis, characterization and properties of novel phenylene-silazane-acetylene polymers[J]. Polymer, 2010, 51: 5970-5976

[11] Bucca D, Keller T M. Thermally and oxidatively stable thermosets derived from preceramic monomers [ J ]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1997, 35: 1033-1038

(编辑 吴坚)