

液相前驱体转化法制备 ZrB_2 粉末

李运涛¹ 陶雪钰² 邱文丰² 赵京波^{1*} 赵 彤²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院化学研究所 高技术材料实验室, 北京 100190)

摘 要: 采用液相前驱体转化法制备 ZrB_2 粉末。首先以聚乙酰丙酮锆、硼酸、酚醛树脂为原料制备了 ZrB_2 前驱体, 通过高温下发生碳热还原反应热解前驱体得到 ZrB_2 粉末。采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、差热-热重分析仪 (TG-DTA)、X 射线衍射仪 (XRD)、电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP) 和扫描电镜 (SEM) 对 ZrB_2 前驱体及热解产物进行了表征和分析。结果表明, 该 ZrB_2 前驱体易溶于常用溶剂, 加工性能优良, 可在相对较低的温度 (1600 °C) 下热解得到纯度较高的 ZrB_2 粉末; ZrB_2 前驱体在 pH 值不大于 4 的反应环境下, 反应时间越长制备的 ZrB_2 陶瓷粉末纯度越高; ZrB_2 粉末颗粒尺寸为 2 ~ 4 μm , 粉末中存在 ZrC 晶体、游离碳和少量氧杂质。

关键词: 液相前驱体转化; 硼化锆; 碳热还原反应

中图分类号: TQ174.75

引 言

过渡金属元素锆 (Zr) 作为一种具有高熔点的金属被广泛应用于航空航天领域。锆基耐高温材料主要有碳化锆 (ZrC)、氧化锆 (ZrO_2)、硼化锆 (ZrB_2) 等, 但锆的碳化物和碳氮化物在高温和氧气气氛下易于氧化, 而硼化物由于其在高温下 (> 1500 °C) 有强抗氧化能力, 是一种未来首选的潜在耐高温材料。 ZrB_2 熔点高达 3245 °C, 由于同时拥有金属键 (Zr—B) 和共价键 (B—B), 使其具有金属和陶瓷的双重性质, 即高熔点、高硬度、导电性能优良、导热性好^[1]的优点, 且与铁水接触时有良好的化学惰性, 而且有低饱和蒸汽压和低高温热膨胀系数等综合特性^[2]。

ZrB_2 制备工艺主要有固相法、气相法、液相法、化学机械法^[3]。固相法和气相法制备所用原料为微米级粉体, 由此制备的粉体粒径比较大, 烧结活性差; 液相法反应接触面积大, 是低温制备超细粉体的常用方法^[4]。液相先驱体法是液相法中近期发展迅速且具有诸多优点的方法, 此方法制备具有所需设备简单, 工艺周期短等优点, 是一种有着良好发展

前景的制备技术^[5]。目前以液相前驱体法制备 ZrB_2 陶瓷报道较少。

本文采用液相前驱体法制备 ZrB_2 粉末, 分析了不同反应条件对前驱体制备及热解后产物性能的影响, 所制备的前驱体是化学组成均匀稳定的溶液, 加工性好, 便于浸渍, 可以和纤维很好的复合^[6], 同时在相对较低温度 (1600 °C) 下热解得到 ZrB_2 粉末, 为制备超高温抗烧蚀复合材料奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙酰丙酮锆 (PZO), 自制^[7], 数均分子量 (M_n) 2000; 酚醛树脂, 自制^[8], $M_n = 600$; 硼酸、乙醇, 分析纯, 北京化学试剂公司。

1.2 分析测试

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析, Perkin-Elmer System 2000 型傅里叶红外光谱分析仪, 室温下测定, 涂膜 (液体样品) 或 KBr 压片 (固体粉末样品), 扫描范围为: 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

热重 (TG) 分析, Netzsch STA409PC 热分析仪, 测试温度: 0 ~ 1400 °C, 升温速率: 10 °C/min, 测试气氛: 氮气, 流速为 50 mL/min。

X 射线衍射 (XRD) 分析, Rigaku D/Max 2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试, Cu 靶。

元素分析 (ICP-AES), 美国 Vapin 公司的 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP) 测定, 冷却气流量 15 L/min, 雾化器气体流量 0.75 L/

收稿日期: 2010-03-15

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhaojb@mail.buct.edu.cn

min, 观测高度 12 mm。

扫描电镜 (SEM) 分析, Hitachi S-4800 型扫描电镜 (SEM), 测试粉末的微观表面形貌。

ZrB_2 前驱体热解过程, 在 Nabertherm RHTH120-600/18 型管式炉中进行, 配有程序控温, 最高使用温度 1800 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 ZrB_2 的制备

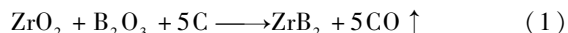
1.3.1 ZrB_2 前驱体的制备

先将乙醇加入三口瓶中, 然后依次加入聚乙酰丙酮锆、硼酸、酚醛树脂 (物质的量比为 1:2:5), 控制体系的 pH 值, 在一定温度下搅拌反应数小时, 形成均一稳定的溶液, 反应完成后, 利用旋转蒸发器旋干, 然后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右真空烘箱中烘干, 除去残留的有机溶剂和水。最后得到黄色 ZrB_2 陶瓷前驱体粉末。

1.3.2 ZrB_2 粉末的制备

ZrB_2 前驱体在 Ar 气保护下, 于高温管式炉中发生热解反应, 管式炉升温速率 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h, 然后升高热解温度至 1600 $^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h, 最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降温至 900 $^{\circ}\text{C}$, 自然降至室温, 得到 ZrB_2 粉末。

ZrB_2 前驱体在高温下发生碳热还原反应^[9], 反应式如 (1) 所示:



聚乙酰丙酮锆、硼酸、酚醛树脂分别作为发生碳热还原反应的锆源、硼源、碳源。

2 结果与讨论

2.1 ZrB_2 前驱体的结构分析

采用红外光谱仪对所合成的 ZrB_2 陶瓷前驱体的结构进行了表征, 结果见图 1。从图 1 可知, 3200 cm^{-1} 左右的宽吸收峰为 OH 弯曲振动吸收峰; 1571 cm^{-1} 的窄峰为 $\text{C}=\text{O}$ 键的振动吸收峰; 1456 cm^{-1} 的宽吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰, CH_3 特征吸收峰在 1197 cm^{-1} 处; 1223 cm^{-1} 是 B—O 特征吸收峰对应位置, 而硼酸的 B—OH 键特征吸收峰为 1370 cm^{-1} , 说明硼酸参与反应, 使硼氧键吸收峰位置发生偏移^[10]; 1099 和 1028 cm^{-1} 为 Zr—O—C 引起的弱吸收峰; 873 cm^{-1} 是 Zr—O—Zr 的特征吸收峰; 648 和 543 cm^{-1} 为 Zr—O 键的特征吸收峰^[5]; 同时在 400 ~ 500 cm^{-1} 之间的宽吸收峰为 Zr—O 引起特征吸收峰^[11-13]。所以 ZrB_2 前驱体含有主要的官能团分别

为: OH, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, B—O, Zr—O—C, Zr—O—Zr 等。

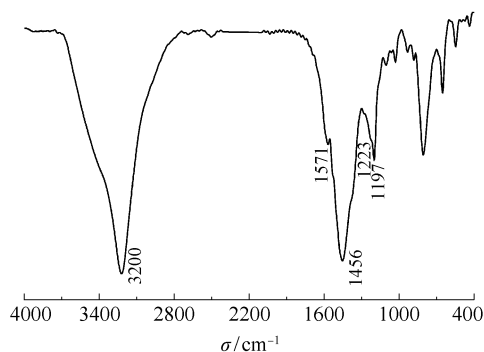


图 1 ZrB_2 陶瓷前驱体的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of the ZrB_2 precursor

2.2 ZrB_2 前驱体的裂解

运用 TG-DTA 测试对 ZrB_2 前驱体的裂解过程进行了研究, 图 2 为 ZrB_2 前驱体在 0 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 的差热-热重曲线。从图 2 可以看出, 在 0 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 之间前驱体失重主要分为 3 个阶段, 第 1 阶段 150 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$, 第 2 阶段 450 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$, 第 3 阶段 1270 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 。在 0 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 温度段的 127 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右有吸热峰, 这段温度下前驱体失重较大, 主要归因于为溶剂乙醇和结合水的失去及硼酸的分解; 450 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度段, 在 530 $^{\circ}\text{C}$ 有吸热峰, 这一温度段失重趋势相对缓和, 失重主要来源于酚醛树脂的分解, 表现化学键的断裂, 生成烷烃或碳氧化合物进而逸出。在 499 $^{\circ}\text{C}$ 有一个明显的放热峰, Bokhimi^[8] 研究发现这一放热峰主要是无定形的 ZrO_2 结晶成为四方 ZrO_2 所引起; 600 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 之间前驱体的失重趋向缓和, 前驱体失重较少; 1270 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 温度段 ZrB_2 前驱体的失重加剧, 这是由于发生碳热还原反应, 生成 CO_2 和 CO 以气体形式逸出。碳热还原反应从 1100 $^{\circ}\text{C}$ 开始

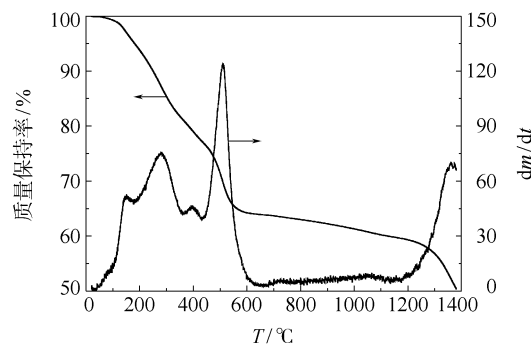


图 2 ZrB_2 前驱体 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of the ZrB_2 precursor

发生,据文献报道^[2]热力学上的 ZrB_2 生成温度为 $1495\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时前驱体最小质量保持率为 50.8% ,该前驱体还会继续失重,这可能是由于碳热还原反应还未完成所致。

2.3 前驱体制备反应条件对 ZrB_2 粉末的物相影响

2.3.1 反应时间

研究了不同反应时间对制备的 ZrB_2 粉末的影响,利用 X 射线衍射仪对不同反应时间制备的 ZrB_2 粉末进行测试,结果如图 3 所示。

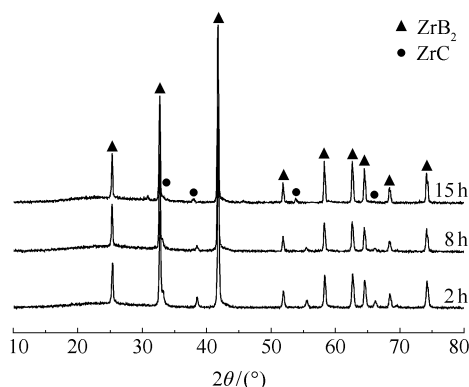


图 3 不同反应时间制备前驱体 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后粉末的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the precursors prepared with different reaction times after pyrolysis at $1600\text{ }^\circ\text{C}$

在图 3 中,衍射角 $25^\circ, 32^\circ, 41^\circ, 52^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 68^\circ$ 和 74° 为 ZrB_2 的衍射峰, $33^\circ, 38^\circ, 55^\circ$ 和 66° 为 ZrC 对应的衍射峰,由图 3 可知,随着反应时间的延长, ZrC 结晶峰峰强逐渐减弱, ZrB_2 结晶峰峰强增强,热解后的 ZrB_2 粉末纯度升高。随着反应时间的延长, ZrC 结晶峰减弱说明先驱体制备反应时间长有利于硼酸与聚乙酰丙酮锆或酚醛树脂的结合,使得有足够的硼参与碳热还原反应,生成较纯净的 ZrB_2 。 ZrB_2 的峰形尖锐,说明结晶度较高^[4]。同时也残留一部分的游离碳。游离碳的存在说明硼源不足或碳源过剩。

2.3.2 pH 值

研究了不同 pH 对制备的 ZrB_2 粉末的影响,利用 X 射线衍射仪对不同 pH 值制备的 ZrB_2 粉末进行测试,结果如图 4 所示。

在图 4 中,衍射角 $25^\circ, 32^\circ, 41^\circ, 52^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 68^\circ$ 和 74° 为 ZrB_2 的衍射峰, 33° 和 38° 为 ZrC 对应的衍射峰。由图 4 可看出,随着制备前驱体体系的 pH 值不断减小,在 Ar 氛 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解得到

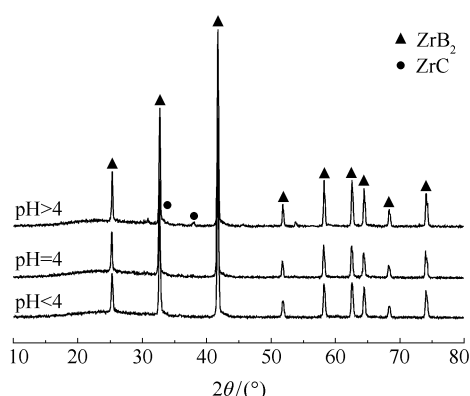


图 4 不同 pH 值下制备 ZrB_2 前驱体 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the precursors prepared at different pH after pyrolysis at $1600\text{ }^\circ\text{C}$

的 ZrB_2 粉末纯度提高。在 $\text{pH} > 4$ 制备的 ZrB_2 前驱体热解后除了有绝大部分的 ZrB_2 外,还含有少量的 ZrC 晶体;在 $\text{pH} = 4$ 和 $\text{pH} < 4$ 环境下制备的前驱体热解后为纯度较高的 ZrB_2 ,该粉末为黑色。分析发现,反应体系的 pH 值越小越利于硼酸的溶解分散,这使得硼酸能够较好地参与 ZrB_2 前驱体合成,前驱体中硼含量高才可以保持在发生碳热还原反应时的充足的硼源,以制备纯度较高的 ZrB_2 ,同时陶瓷产物中还含有部分的游离碳,说明碳源的加入量过剩,保持一定量的游离碳存在对浸渍纤维的热解有利,因为如果碳源不足,发生碳热还原反应时 $\text{ZrO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—C}$ 体系会结合碳纤维上的碳,造成纤维的损伤,降低纤维的强度及模量。

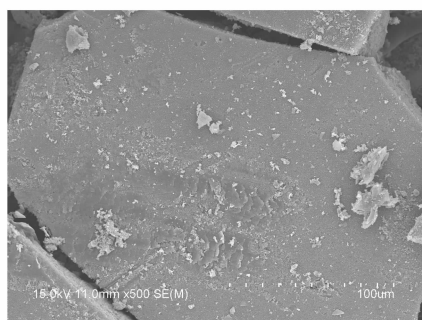
2.4 ZrB_2 粉末元素分析

ZrB_2 陶瓷前驱体在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$, Ar 气氛发生碳热还原反应后得到 ZrB_2 粉末,用等离子体光谱 (ICP) 测定其元素含量,测试结果表明, ZrB_2 粉末元素含量为 $\text{Zr}: 58.24\%$; $\text{B}: 13.64\%$ (质量分数),经计算得 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{B}} = 0.506$,符合 ZrB_2 对应的元素原子个数比,同时锆、硼二者总质量约为粉末的质量分数为 71.88% 。结合 XRD 测试,确定 ZrB_2 前驱体热解后生成了 ZrB_2 ,同时还含有一定量的游离碳和结合氧,游离碳可能是碳源过剩,而氧元素是氧进入 ZrB_2 晶格^[8],致使还有部分的氧元素残留。

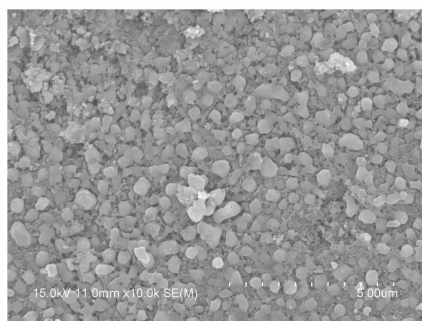
2.5 ZrB_2 粉末表现形貌分析

图 5 是 ZrB_2 前驱体在 Ar 气氛下 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热解后的扫描电镜照片。由图 5(a)可看出, ZrB_2 前驱体经高温热解后生成灰色 ZrB_2 粉末,热解后的 ZrB_2

成块状,且尺寸较大,说明在热解后 ZrB_2 能够聚集成块状;由图 5(b)可看出大块状的颗粒为圆形或方形的 ZrB_2 晶体和周围的无定形的游离碳填充而成,使整块材料比较均匀,1600 °C 热解后的 ZrB_2 晶体为层层堆积而成的小球或长方体,颗粒尺寸(直径)为 2 ~ 4 μm ,分布状况与颗粒尺寸都较均匀。



(a) 500 倍



(b) 20000 倍

图5 前驱体在 1600 °C 热解后 ZrB_2 粉末扫描电镜照片

Fig.5 SEM image of the ZrB_2 powder obtained by pyrolysis of the precursor at 1600 °C

3 结论

(1) ZrB_2 前驱体制备时间对热解产物纯度有影响,随着反应时间的延长,制备得到的 ZrB_2 纯度提高;不同 pH 值下制备得到的 ZrB_2 前驱体热解后产物纯度也有差别,当 $\text{pH} \leq 4$ 时,热解得到的热解产物纯度较高, ZrB_2 质量分数达 71.88%;TG-DTA 分析表明该前驱体在 N_2 气下 1400 °C 时最小质量保持率为 50.8%。

(2) ZrB_2 前驱体在相对较低温度(1600 °C)下制备了 ZrB_2 粉末, ZrB_2 粉末宏观上呈小块状,微观上为 ZrB_2 晶体层层堆积的颗粒与游离碳填充而成, ZrB_2 颗粒尺寸为 2 ~ 4 μm 左右。

参考文献:

[1] 张幸红,李伟杰,孟松鹤,等. 氧化锆增韧硼化物超

高温陶瓷基复合材料及其制备方法: 中国, 101250061A [P]. 2008-08-27.

Zhang X H, Li W J, Meng S H, et al. Zirconia Toughened ultra-high temperature ceramic matrix composite boride materials and their preparation methods: CN, 101250061A [P]. 2008-08-27. (in Chinese)

[2] 闫永杰,张辉,黄政仁,等. 无机盐溶胶-凝胶法制备超细 ZrB_2 -ZrC 复合粉体 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(4): 815-818.

Yan Y J, Zhang H, Huang Z R, et al. Synthesis of Ultra-fine ZrB_2 -ZrC Composite Powders by Inorganic Sol-gel Method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(4): 815-818. (in Chinese)

[3] 吕春燕,顾华志,汪厚植,等. ZrB_2 系陶瓷材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2003, (17): 246-249.

Lv C Y, Gu H Z, Wang H Z, et al. Progress in Research on ZrB_2 -Containing Ceramics [J]. Materials Review, 2003(17): 246-249. (in Chinese)

[4] 闫永杰,黄政仁,刘学建,等. 一种液相法制备硼碳锆材料的方法: 中国, 101205065A [P], 2008-06-25.

Yan Y J, Huang Z R, Liu X J, et al. The Liquid method to Preparation Zirconium boride-carbon: CN, 101205065A [P]. 2008-06-25. (in Chinese)

[5] 梅冰,苏勋家,侯根良,等. 液相前驱体法制备 ZrC 粉末及合成机理 [J]. 固体火箭技术, 2008, 31(3): 275-278.

Mei B, Su X J, Hou G L, et al. Preparation of ZrC powder by means of liquid precursor conversion method and its synthetic mechanism [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(3): 275-278. (in Chinese)

[6] 闫志巧,熊翔,肖鹏,等. 液相浸渍 C/C 复合材料反应生成 TaC 的形貌及其形成机制 [J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1195-1200.

Yan Z Q, Xiong X, Xiao P, et al. Morphology and Formation Mechanism of TaC Made by Liquid Phase Infiltration Method in C/C Composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(5): 1195-1200. (in Chinese)

[7] Abe Y, Kudo T, Tomioka H, et al. Preparation of continuous zirconia fibres from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 1863-1870.

[8] Nakanishi K, Arita Y, Nishisaka H. Phenolic resin for photoresist: JP, 2002-268214A [P]. 2009-09-18.

[9] Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. New route to synthesize Ultra-fine zirconium diboride powder using inorganic-organic hybrid precursors [J]. Journal of the

- American Ceramic Society, 2006, 89 (11): 3585 - 3588.
- [10] 霍靛靛, 朱靖, 尹红娜, 等. 硼改性酚醛树脂的合成 [J]. 河南科学, 2007, 25(2): 204 - 207.
Huo L L, Zhu J, Yin H N, et al. Synthesis of Phenolic Resin Modified with Boron [J]. Henan Science, 2007, 25(2): 204 - 207. (in Chinese)
- [11] Zhu L Y, Yu G, Wang X Q, et al. Thermal behavior of polyacetylacetonatozirconium (PAZ) [J]. Thermochimica Acta, 2008, 473: 81 - 85.
- [12] Liu H Y, Hou X Q, Wang X Q, et al. Fabrication of high-strength continuous zirconia fibers and their formation mechanism study [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (12): 2237 - 2241.
- [13] Abe Y, Tomioka H, Gunji T, et al. A one-pot synthesis of polyzirconoxane as a precursor for continuous zirconia fibres [J]. Journal of Materials Science Letters, 1994 (13): 960 - 962.

Preparation of powdered zirconium diboride by a solution precursor conversion method

LI YunTao¹ TAO XueYu² QIU WenFeng² ZHAO JingBo¹ ZHAO Tong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;
2. Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Zirconium diboride has been prepared by a solution precursor conversion method. The precursor was obtained by reaction of polyzirconoxane (PZO), boric acid and phenolic resin dissolved in ethanol, and ZrB₂ powder was obtained by subsequent pyrolysis of the precursor at relatively low temperature (1600 °C). The precursor and product powder were analyzed by FT-IR, TG, XRD, ICP and SEM. The ZrB₂ precursor was soluble in common solvents, and possessed good processing capability. The final ZrB₂ ceramic had high purity, and its purity increased as the reaction time in the preparation of the precursor was increased at pH ≤ 4. The impurities in ZrB₂ were zirconium carbide, a little free carbon and oxygen-containing materials. The size of the ZrB₂ particles was in the range 2 - 4 μm.

Key words: solution precursor conversion; zirconium diboride; carbothermal reduction reaction