

熔盐碳热/镁热还原低温合成 ZrB_2 -SiC 复合粉体

李发亮^{1,3}, 李文², 张海军¹

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 湖北斯曼新材料股份有限公司, 湖北 武汉 438400)

(3. 江西省工业陶瓷工程技术研究中心, 江西 萍乡 337022)

摘要: 以氧化锆、氧化硅、氧化硼及活性炭粉为起始原料, 以镁粉为还原剂, 以 NaCl-KCl 为熔盐介质, 采用熔盐碳热/镁热还原的方法合成了 ZrB_2 -SiC 复合粉体。采用 X 射线衍射仪分析了合成粉体的物相组成, 并研究了锆/硅摩尔比、氧化硼用量、镁粉用量及炭粉用量等因素对熔盐碳热/镁热合成 ZrB_2 -SiC 复合粉体的影响。结果表明: 在摩尔比为 1:1 的 NaCl-KCl 复合熔盐体系中, 固定锆/硅摩尔比为 1:1, 当 B_2O_3 加入量 120%、C 加入量 120%、Mg 粉加入量 150% (摩尔分数) 时, 可以在 1200 °C 反应 2 h 的条件下合成纯度很高的 ZrB_2 -SiC 复合粉体, 复合粉体中 ZrB_2 及 SiC 的含量分别为 59% 和 35% (质量分数)。FE-SEM 结果表明, 合成的 ZrB_2 -SiC 复合粉体存在团聚现象, 其粒径约为 0.5 μm 。相较于常规的碳热/镁热方法, 该方法可以降低 ZrB_2 -SiC 复合粉体的合成温度约 200 °C 左右。

关键词: ZrB_2 -SiC; 熔盐; 碳热/镁热还原; 复合粉体

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-185-05

ZrB_2 -SiC 复合材料具有密度低、强度高、化学稳定性好、高温抗氧化性好的独特优点, 被广泛应用于火箭发动机喷嘴、火箭鼻锥、机翼前缘及发动机热端等关键部位^[1-5]。当前, ZrB_2 /SiC 复相陶瓷主要是通过机械混合 ZrB_2 与 SiC 2 种粉体再经高温烧结制备的。该方法存在以下问题: (1) 在机械混合过程中易引入杂质; (2) ZrB_2 与 SiC 2 种粉体难以完全混合均匀, 进而导致难以获得成分分布均匀的 ZrB_2 /SiC 复相陶瓷, 使得其高温抗氧化性能不佳^[6]; (3) 该工艺获得的复合粉体粒径较大, 烧结活性差。采用一步法制备高纯、均匀、超细的 ZrB_2 -SiC 复合粉体, 可以有效解决机械混合法固有的缺陷, 进而制备出高性能的 ZrB_2 /SiC 复相陶瓷。

目前, 一步法制备 ZrB_2 -SiC 复合粉体的方法主要有自蔓延高温合成法、放电等离子反应法、碳热还原法等。W. W. Wu^[7] 等以 Zr 粉、Si 粉和 B_4C 粉为主要原料, 采用自蔓延高温合成法在空气气氛下合成了 ZrB_2 -SiC 复合粉体, 复合粉体的粒径小于 1 μm 。Sea-Hoon Lee 等^[8] 以 $ZrSi_2$ 、 B_4C 和炭黑为原料, 采用放电等离子反应工艺制备了 ZrB_2 -SiC 超细复合粉体,

复合粉体的粒径小于 100 nm。Y. J. Yan 等^[9] 以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 ZrO_2 、硼酸和硅溶胶等为原料, 采用溶胶-凝胶碳热还原法, 在 1500 °C 下制备了 ZrB_2 -SiC 复合粉体, 复合粉体的颗粒尺寸小于 200 nm。但是, 自蔓延高温合成法与放电等离子反应法存在产物纯度不高、团聚严重、设备投入大, 难以形成规模化生产等问题。而碳热还原方法制备 ZrB_2 -SiC 复合粉体往往需要高的热处理温度和长的反应时间, 且生成的 ZrB_2 -SiC 复合粉体的粒径分布不均匀、团聚严重。

众所周知, 熔盐法可以为高温反应提供液相环境, 使反应物达到原子尺度的混合, 是一种可在较低的反应温度下和较短的反应时间内制备陶瓷粉体的简便方法^[10-16]。因此, 本研究以氧化锆(ZrO_2)、氧化硅(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)、活性炭(C)、镁粉(Mg)为原料, 以摩尔比为 1:1 的 NaCl-KCl 复合熔盐为熔盐介质, 采用熔盐碳热/镁热还原法合成 ZrB_2 -SiC 复合粉体。并研究锆/硅摩尔比、 B_2O_3 加入量、活性炭加入量以及 Mg 粉加入量对所制备的粉体的影响。

1 实验

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51502211, 51272188, 51472184); 湖北省自然科学基金青年项目(2014CFB800); 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA086); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE002); 第 59 批中国博士后科学基金面上项目(2016M590721)

作者简介: 李发亮, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862258, E-mail: lfliang@wust.edu.cn

实验采用的原料有 ZrO_2 (>99%, 国药集团化学试剂有限公司)、 SiO_2 (>95%, 国药集团化学试剂有限公司)、 B_2O_3 (>98%, 天津博迪化工股份有限公司)、活性炭 (C, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、Mg 粉 (>99%, 国药集团化学试剂有限公司)、KCl (>99.5%, 天津博迪化工股份有限公司) 及 NaCl (>99.5%, 天津博迪化工股份有限公司)。原料根据 $ZrO_2+SiO_2+B_2O_3+7Mg+C \rightarrow ZrB_2+SiC+7MgO$ 进行配比、称量后, 与摩尔比为 1:1 的 KCl-NaCl 复合粉体一起放入行星式球磨机中混合 2 h (KCl-NaCl 复合粉体与反应原料的质量比为 3:1), 再以 150 MPa 的压力制成 $\Phi 20$ mm 的坯体。生坯于 120 °C 干燥 12 h 后置于刚玉坩埚内, 抽真空, 并在流通氩气 (>99.999%) 的气氛炉中碳热/镁热还原反应合成 ZrB_2 -SiC 复合粉体, 升温速率为 5 °C/min, 反应温度为 1200 °C, 保温时间为 2 h。试样根据锆/硅摩尔比的不同、 B_2O_3 、活性炭和 Mg 粉加入量的不同分为 4 个系列, 实验具体配方见表 1。

采用 X'Pert 型 X 射线衍射仪分析所得复合粉体的物相组成, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速度为 2°/min, 采用 Rietveld 全谱拟合计算复合粉体中各物相的相对含量。采用 Navo400NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜观察复合粉体的粒径与显微结构。

2 结果与讨论

2.1 锆、硅含量的影响

首先研究了锆/硅摩尔比 ($n(Zr)/n(Si)$) 对复合粉体合成过程的影响。图 1 为试样 A1、A2、A3 和 A4

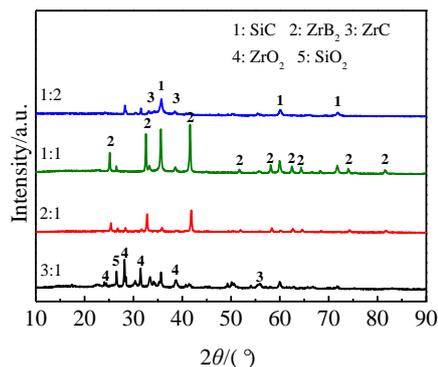


图 1 不同锆/硅摩尔比时所合成复合粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of composite powders prepared with various molar ratios of Zr to Si (B_2O_3 : 120 mol%, C: 120 mol%, Mg: 130 mol%, 1200 °C/2 h)

在 1200 °C/2 h 后合成产物的 XRD 图谱。结果表明: 在不同的 $n(Zr)/n(Si)$ 下所得产物粉体中均存在 SiC 的衍射峰 ($2\theta \approx 35^\circ, 60^\circ, 72^\circ$), 调整 $n(Zr)/n(Si)$ 对产物的物相组成有明显的影响。当 $n(Zr)/n(Si)$ 为 1:1 时, 合成产物中 SiC 和 ZrB_2 的衍射峰均较强。当 $n(Zr)/n(Si)$ 为 3:1 和 1:2 时, 合成产物中基本没有 ZrB_2 。同时, 在产物粉体中还检测到很弱的 ZrC 的衍射峰 ($2\theta \approx 33^\circ$), 其原因可能是 B_2O_3 在高温下挥发, 导致多余的 ZrO_2 与 C 反应生成 ZrC。综上所述, 实验条件下合成 ZrB_2 -SiC 复合粉体的最佳 $n(Zr)/n(Si)$ 比值为 1:1。

采用 Rietveld 全谱拟合计算产物粉体中各物相的相对含量, 结果如图 2 所示。从图 2 中可知, 当 $n(Zr)/n(Si)$ 为 1:1 时, 合成复合粉体中 ZrB_2 和 SiC 的含

表 1 实验配方

Table 1 Composition of the samples

Sample No.	$n(Zr):n(Si)$	Amount of B_2O_3 addition/mol%	Amount of C addition/mol%	Amount of Mg addition/mol%
A1	3:1			
A2	2:1	120	120	130
A3	1:1			
A4	1:2			
B1		100		
B2	1:1	110	120	130
B3		120		
C1			100	
C2	1:1	120	110	130
C3			120	
C4			130	
D1				100
D2				110
D3	1:1	120	120	120
D4				130
D5				150

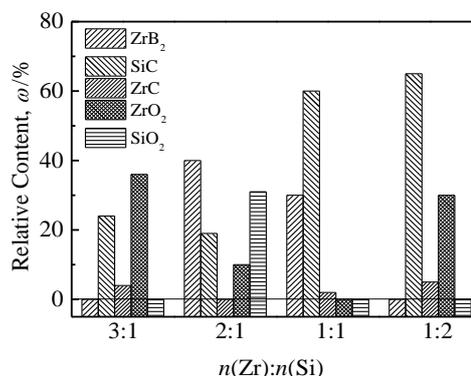


图 2 不同锆/硅摩尔比时所合成复合粉体中各物相的相对含量
Fig.2 Relative contents of phase in final products prepared with various molar ratios of Zr to Si (B_2O_3 : 120 mol%, C: 120 mol%, Mg: 130 mol%, 1200 °C/2 h)

量最多，其含量分别为 30% 和 60%（质量分数）。这表明实验条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体的最佳 $n(\text{Zr})/n(\text{Si})$ 比值为 1:1。

2.2 硼含量的影响

其次研究了硼含量对所合成 ZrB₂-SiC 复合粉体物相组成的影响。图 3 为试样 B1、B2 和 B3 在 1200 °C /2 h 后合成产物的 XRD 图谱。结果表明：当 B₂O₃ 的加入量为理论值（100%）时，产物粉体中除了含有 SiC 外，还含有部分 ZrC，这是由于 B₂O₃ 在高温下易挥发，导致多余的 ZrO₂ 与 C 反应生成 ZrC。当 B₂O₃ 的加入量增加至 120%（摩尔分数，下同）时，产物中 ZrC 的衍射峰减弱，ZrB₂ 的衍射峰明显增强，产物的主晶相和次晶相分别为 SiC 和 ZrB₂。综上所述，实验条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体的最佳硼含量为 120%。

Rietveld 全谱拟合计算结果表明：当 B₂O₃ 加入量为化学计量比（100%）时，所得产物中含有 ZrB₂、SiC 和 ZrC 3 种物相，增加 B₂O₃ 加入量至 120%，合成复合粉体中 ZrB₂ 和 SiC 的相对含量分别为 30% 和 60%（质量分数）。

2.3 碳含量的影响

又研究了碳含量对所合成 ZrB₂-SiC 复合粉体物相组成的影响。

图 4 为试样 C1、C2、C3 和 C4 在 1200 °C /2 h 后合成产物的 XRD 图谱。结果表明：不同碳加入量下所合成的产物中均可观察到 ZrB₂ 的衍射峰($2\theta \approx 25^\circ, 32^\circ, 41^\circ$)。当 C 加入量达到 120%（摩尔分数，下同）时，产物中 ZrB₂ 和 SiC 的衍射峰最强。原因可能是 SiO₂ 易与 B₂O₃ 反应生成 SiO₂-B₂O₃ 玻璃相，玻璃相的生成阻碍了 SiO₂ 碳热还原过程的进行，只有过量的碳才能使玻璃相中的 SiO₂ 完全转化成 SiC。

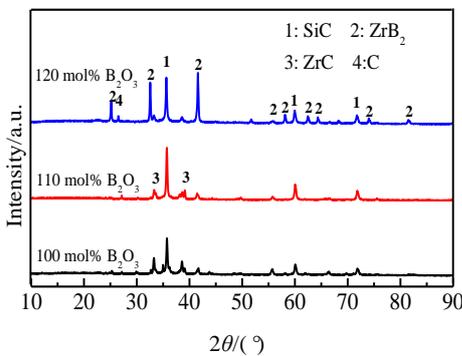


图 3 不同 B₂O₃ 加入量时所合成复合粉体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of composite powders prepared with different B₂O₃ contents ($n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1$, C: 120 mol%, Mg: 130 mol%, 1200 °C/2 h)

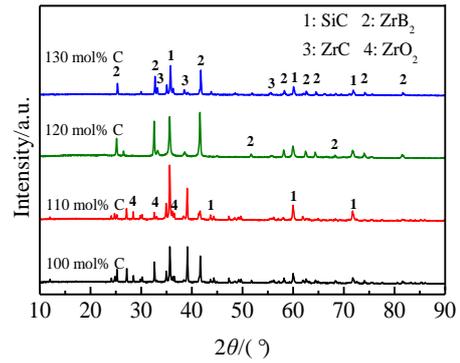


图 4 不同 C 加入量时所合成复合粉体的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of composite powders prepared with different C contents ($n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1$, B₂O₃: 120 mol%, Mg: 130 mol%, 1200 °C/2 h)

Rietveld 全谱拟合计算结果表明：当 C 加入量为理论比的 120% 时，所得 ZrB₂-SiC 复合粉体纯度最高，产物中仅含有微量的 ZrC 第三物相。因此，可以认为在实验条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体的最佳碳含量为 120%。

2.4 镁含量的影响

镁粉作为还原剂，在实验过程中具有重要的作用，因此又研究了镁含量对 ZrB₂-SiC 复合粉体合成的影响。图 5 为试样 D1、D2、D3、D4 和 D5 在 1200 °C /2 h 反应后所合成产物的 XRD 图谱。由图 5 可知，当加入化学计量比的 Mg 粉（100%）时，所得产物中除了可以观察到 ZrB₂ 和 SiC 的衍射峰外，还有明显的 ZrO₂ 的衍射峰。增加 Mg 粉加入量至 130%（摩尔分数，下同）时，ZrO₂ 的衍射峰消失，产物中主要含有

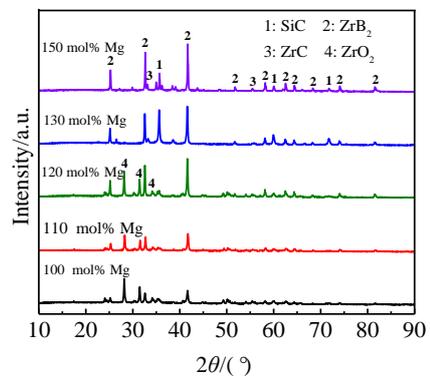


图 5 不同 Mg 加入量时所合成复合粉体的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of composite powders prepared with different Mg contents ($n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1$, B₂O₃: 120 mol%, C: 120 mol%, 1200 °C/2 h)

ZrB₂ 和 SiC 2 种物相。继续增加 Mg 粉加入量至 150 mol%，可以观察到 ZrB₂ 和 SiC 的衍射峰强度发生变化，但是没有其他新物相衍射峰出现。其原因可能是随着 Mg 粉加入量的增加，弥补了由于挥发而损失的 Mg，因此反应的程度加强，生成的 ZrB₂ 含量增加。Rietveld 全谱拟合计算结果表明：当 Mg 加入量为化学计量比（100%）时，所得产物的主晶相为 ZrO₂，同时含有 ZrB₂ 和 SiC 2 种物相。增加 Mg 的加入量，产物中 ZrB₂ 的相对含量逐渐增加，当 Mg 加入量增加至 150% 时，所得复合粉体中 ZrB₂ 和 SiC 的含量最接近理论产物配比，分别达 59% 和 35%（质量分数）。因

此，可以认为在实验条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体的最佳镁粉加入量为 150%。

2.5 显微结构分析

采用 FE-SEM 对在 $n(\text{Zr})/n(\text{Si})=1:1$ ，C 和 Mg 加入量分别为 120% 及 130%，熔盐与反应原料的比例为 3:1，1 200 °C/2 h 条件下合成产物的显微形貌进行了表征，结果如图 6 所示。从图 6 中可知：B₂O₃ 加入量为化学计量比时所合成粉体的颗粒尺寸比较均匀，约为 0.5 μm。增加 B₂O₃ 加入量为 120 mol% 时，合成复合粉体的粒径明显变小，但是团聚现象也变得严重了。

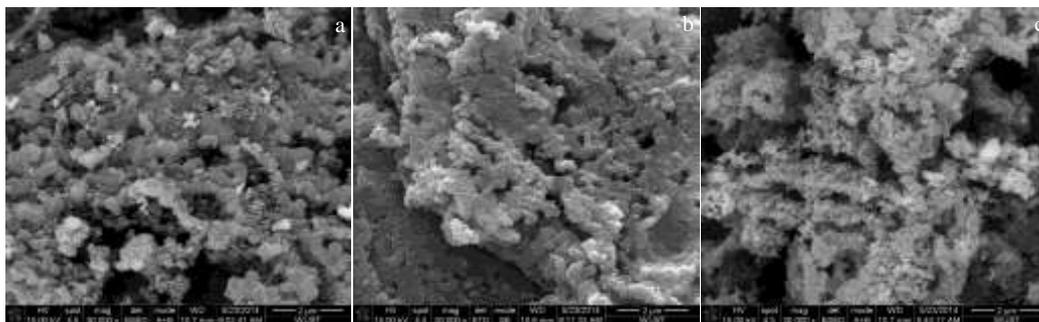


图 6 不同 B₂O₃ 加入量时所合成复合粉体的 SEM 照片

Fig.6 FE-SEM images of final product prepared with different B₂O₃ contents (1200 °C/2 h):

(a) 100 mol%, (b) 110 mol%, and (c) 120 mol%

3 结 论

1) 采用熔盐碳热/镁热还原的方法可以在 1200 °C/2 h 的条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体，所得粉体的颗粒细小，粒径在 0.5 μm 左右。

2) 实验条件下合成 ZrB₂-SiC 复合粉体的最佳条件是锆/硅摩尔比为 1:1，B₂O₃ 加入量为 120%、活性炭加入量为 120% 以及 Mg 粉加入量为 150%。

参考文献 References

- [1] Cao Yingnan, Zhang Haijun, Li Faliang *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(6): 7823
- [2] Cao Yingnan(曹迎楠), Wang Junkai(王军凯), Zhang Haijun(张海军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 706
- [3] Kim Seongwon, Chae Jung-Min, Lee Sung-Min *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(2): 3477
- [4] Zou Ji, Zhang Guojun, Vleugels Jef *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(10): 1609
- [5] Deng Xiangong, Du Shuang, Zhang Haijun *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 14 419
- [6] Zhang Yun, Zhang Yue, Li Ruixing *et al.* *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2015, 46: 200
- [7] Wu Wenwen, Zhang Guojun, Kan Yanmei *et al.* *Materials Letters*[J], 2009, 63(16): 1422
- [8] Lee Sea-Hoon, Choi Si-Young, Kim Hai-Doo. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(4): 1051
- [9] Yan Yongjie, Zhang Hui, Huang Zhengren *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(4): 1372
- [10] Gaune-Escard M, Seddon K R. *25 Molten Salt Synthesis of Ceramic Materials*[M]. Engelska: John Wiley & Sons, Inc, 2012: 397
- [11] Zhang Shaowei, Yan Wen, Aygul Y H. *Applied Mechanics & Materials*[J], 2013, 319: 219
- [12] Li Zushu, Zhang Shaowei, Lee William Edward. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(12): 3407
- [13] Liu Jianghao, Huang Zhong, Huo Chaoge *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99(9): 2895
- [14] Huang Zhong, Duan Hongjuan, Liu Jianghao *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(8): 10 482

- [15] Huang Zhong, Li Faliang, Jiao Chengpeng *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(5): 6221
national Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2016, 54: 315
- [16] Huang Zhong, Liu Jianghao, Deng Xiangong *et al. Inter-*

Low Temperature Preparation of ZrB₂-SiC Composite Powders by a Combined Molten Salt and Carbothermal/Magnesium Reduction Method

Li Faliang^{1,3}, Li Wen², Zhang Haijun¹

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Hubei Smile New Material's Co., Ltd, Wuhan 438400, China)

(3. Jiangxi Engineering Research Center of Industrial Ceramics, Pingxiang 337022, China)

Abstract: ZrB₂-SiC composite powders were prepared in NaCl-KCl flux using zirconium, silica, and boron oxide as main raw materials, magnesium powder as a reducing agent by a combined molten salt and carbothermal/magnesium reduction method. The phase composition of the synthesized powders was investigated by X-ray diffraction. The influences of molar ratio of the Zr/Si, the content of activated carbon, the silica and boron oxide on the phase composition and contents of the crystalline phase of the ZrB₂-SiC composite powders were investigated. The results show that high purity ZrB₂-SiC composite powders can be synthesized with the molar ratio of $n(\text{Zr})/n(\text{Si})$ 1:1 and the amount of activated carbon, silica and boron oxide was 120 mol%, 120 mol% and 150 mol%, respectively, in NaCl-KCl flux with the molar ratio of $n(\text{NaCl})/n(\text{KCl})$ 1:1 at 1200 °C for 2 h, and the amount of ZrB₂ and SiC are 59 wt% and 35 wt%, respectively in the prepared powders. FE-SEM results indicate that there is aggregation in the final powders with the particle size of about 0.5 μm. Compared with the conventional carbothermal/magnesium reduction method, the synthesis temperature of ZrB₂-SiC composite powders is reduced by about 200 °C in the present work.

Key words: ZrB₂-SiC; molten salt; carbothermal/magnesium reduction; composite powders

Corresponding author: Li Faliang, Ph. D., Associate Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862258, E-mail: lfliang@wust.edu.cn