

非均相沉淀-煅烧法制备 La_2O_3 包覆 ZrC 纳米复合粉末

袁晓虹¹, 范景莲¹, 成会朝¹, 银锐明²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2. 湖南工业大学 焊接研究所, 株洲 412008)

摘要: 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氨水和 ZrC 为原料, 采用非均相沉淀-煅烧法制备 La_2O_3 包覆 ZrC 复合粉末。采用 XRD、SEM、EDS 等检测方法, 对包覆前驱体粉末和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末的成分、结构和组织均匀性进行表征。结果表明: 前驱体粉末在 750 °C 下煅烧 2 h 后, 全部转化为 La_2O_3 , 粉末为近球形, 未发生长大; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末的粒径为 60~80 nm; 包覆后粉末的 Zeta 电位由 48.28 mV 变为 5.376 mV, ZrC 被连续且均匀的 La_2O_3 纳米级壳体层包覆。

关键词: 非均相沉淀; 纳米复合粉末; La_2O_3 ; ZrC

中图分类号: TB332 文献标志码: A

Preparation of La_2O_3 -coated ZrC composite powder by heterogeneous precipitation-calcination process

YUAN Xiao-hong¹, FAN Jing-lian¹, CHENG Hui-chao¹, YIN Rui-ming²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Institute of Welding Research, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

Abstract: Using $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, liquid ammonia and ZrC as raw materials, La_2O_3 -coated ZrC composite powder was prepared by the heterogeneous precipitation-calcination process. Then, the components, structures and uniformity of the coated precursor and $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ composite powder were characterized by XRD, SEM, EDS and Zeta potential analysis. The results show that the coated precursor transforms completely to La_2O_3 after calcination at 750 °C for 2 h. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ composite powders are nano-structured, and the particle size range is from 60 to 80 nm. The ζ -potential value of the powders is down to 5.376 mV from 48.28 mV after coating. Generally, the surface of ZrC is consistently, firmly and uniformly coated by a nano-structured La_2O_3 layer.

Key words: heterogeneous precipitation; nano-composite powder; La_2O_3 ; ZrC

航空航天工业的飞速发展对材料的高温性能提出了更高的要求。难熔金属由于具有高熔点、高弹性模量、高热导率和良好耐腐蚀性等特点, 被广泛用作高温材料。但难熔金属随着温度升高至 1 000 °C, 强度将下降至室温的 20%~40%^[1], 限制了其向航空航天领域的进一步应用扩展。在钨基体中添加 ZrC 和 TiC 弥散强化相^[2], 可抑制晶粒长大, 同时阻碍位错运动,

使材料在高温下蠕变速率降低, 提高难熔合金的高温强度^[3]。研究人员普遍通过添加单一弥散相来提高钨基体强度。近年来, 多相协同增强钨合金的研究开始受到关注。稀土氧化物具有特殊的化学性质, 能够降低 W、Mo 材料的塑-脆转变温度, 改善其低温脆性^[4~5]。CHEN 等^[6]报道, 与单一加入 TiC 相比, TiC 和 La_2O_3 协同增强的钨基体, 强度和断裂韧性都有所

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50925416)

收稿日期: 2011-01-11; 修订日期: 2011-07-30

通信作者: 范景莲, 教授, 博士; 电话: 0731-88836652; E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn

提高。 La_2O_3 抑制了晶粒长大, 同时在一定程度上促进了烧结致密化。

但是, 在难熔合金的制备过程中, 常因合金粉末的不均匀性, 造成烧结合金显微结构的不均匀, 导致合金性能较低。若在球磨前对粉末包覆改性, 则有利于合金的微观结构均匀化。非均相沉淀法利用置换、歧化或还原反应等化学手段形成包覆相, 使包覆相沉积到纳米微粒表面, 最终形成包覆型粉末^[7-11]。使用非均相沉淀法制备增强相复合粉末, 可改善增强相在基体中的分散性和相容性^[12-13], 促进烧结。本文作者采用非均相沉淀-煅烧法制备了 La_2O_3 包覆 ZrC 纳米复合粉末, 研究包覆过程中成分和结构均匀变化的复合增强相粉末。

1 实验

实验以碳化锆(平均粒径 50 nm)、分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 25%浓氨水为原料, 制备包覆粉末。配制 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 0.123 mol/L, ZrC 悬浊液的质量浓度为 15 g/L, 氨水稀释为 10%(质量分数)溶液。

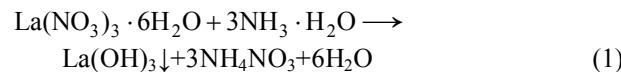
将配制好的 ZrC 悬浊液和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液在超声波振动及电动搅拌机搅拌的作用下混合均匀。加入氨水, 将 pH 值缓慢调节至 10, 使反应在搅拌下进行。反应结束得到的粉体经沉淀、静置陈化后, 用去离子水反复洗涤、抽滤, 之后置于真空干燥箱中在 100 ℃干燥 2 h。将前驱体粉末放入陶瓷坩埚中, 推入 H_2 还原炉进行煅烧, 煅烧温度为 750 ℃, 煅烧时间为 2 h, 冷却后即可得到 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末。

采用日本理学 D/max-2550 全自动(18 kW)Cu 钮 X 射线衍射(XRD)仪对样品的成分进行分析, 确定物相组成, 扫描速度为 4 ($^\circ$)/min。用 JSM-6360LV 高分辨扫描电子显微镜(SEM)和 EDX-GENESIS 60S 型能谱仪对样品微区结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应过程分析

本研究将沉淀剂氨水缓慢加入悬浮 ZrC 及 La^{3+} 盐混合溶液中, 使 La^{3+} 以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式包裹在 ZrC 核心表面。制备包覆粉末过程中主要发生的化学反应如下:



由式(1)反应制备包覆前驱体, 通过控制溶液体系的 pH 值, 可以使 $\text{La}(\text{OH})_3$ 以非均匀形核沉淀的形式析出。利用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的溶度积 K_{sp} 以及体系中 La^{3+} 的初始浓度, 可以估算出 $\text{La}(\text{OH})_3$ 开始沉淀和沉淀完全时体系的 pH 值。对于 La 的水介质体系, 水溶液中除了 La^{3+} 外还存在 $\text{La}(\text{OH})^{2+}$, 水解平衡式为^[14]



式中: $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-19}$, 为 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的溶度积; β 为 $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ 的累积稳定常数, $\lg \beta = 3.9$ 。

由水解平衡以及溶度积概念可导出:

$$\lg c(\text{La}^{3+}) = 23.9 - 3\text{pH} \quad (5)$$

$$\lg c(\text{La}(\text{OH})^{2+}) = 13.8 - 2\text{pH} \quad (6)$$

式中: $c(\text{La}^{3+})$ 代表 La 离子在溶液中的浓度; pH 为对应的溶液酸碱度值。

由式(5)、(6)可以求得体系中不同 pH 值所对应的 La^{3+} 和 $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ 的浓度。控制体系 pH 值大于体系 La^{3+} 的初始浓度所对应的 pH 值, La^{3+} 开始沉淀。溶液体系中, 当沉淀-再溶解的离子浓度低于 $10^{-6}\sim 10^{-5}$ mol/L 时, 在其所对应的 pH 值范围内沉淀完全。在包覆过程中, 通过严格控制碱性环境, 可以实现 La^{3+} 的近完全的表面沉淀, 既保证包覆层化学计量比, 又达到均匀包覆的效果。

2.2 包覆粉末物相分析

图 1 所示为采用非均相沉淀法制备的包覆粉体煅烧前的 XRD 谱。由图 1 可见, 对 ZrC 进行粉末包覆

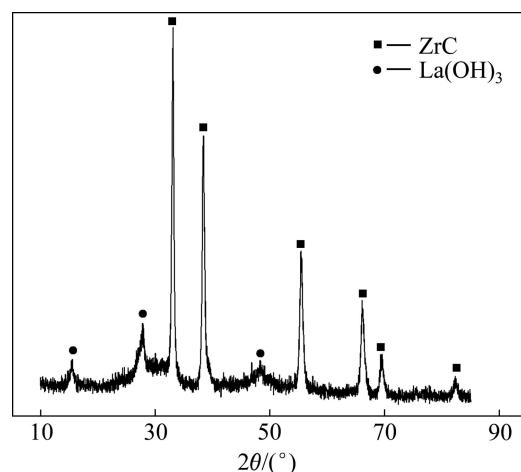


图 1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末前驱体 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ composite powder precursor

后出现了明显的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 衍射峰。图中 $\text{La}(\text{OH})_3$ 峰出现宽化说明 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末粒径很小。

在 750 °C 氢气气氛下煅烧前驱体粉末，并对煅烧后粉末进行 X 射线衍射分析，其结果如图 2 所示。从图 2 可知，煅烧后仅存在 ZrC 和 La_2O_3 的特征峰，说明在 750 °C 的煅烧温度下前驱体 $\text{La}(\text{OH})_3$ 分解完全。

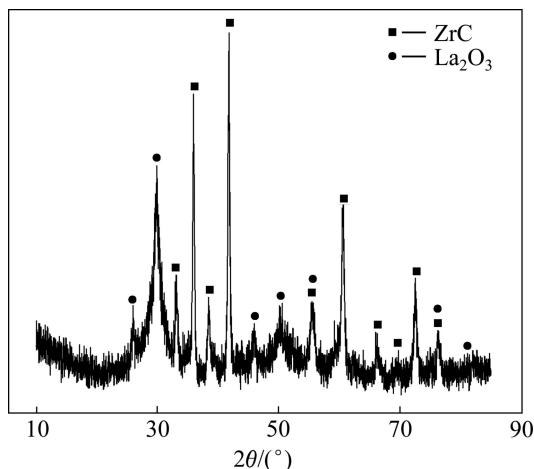


图 2 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ composite powder

谱线进一步变化为类似于非晶的无定型谱线，从侧面反映出 La_2O_3 粉末的纳米特征。同时，ZrC 特征峰较煅烧前强度和位置均发生了变化，但晶型没有发生变化，仍为 FCC 结构。而部分 ZrC 晶体的晶格常数增大，分化出更多的矮峰，原因可能是在热激活的作用下，La 原子固溶进入 ZrC 晶格。对图 2 中 ZrC 和 La_2O_3 的衍射峰使用 Scherrer 公式估算粉末晶粒大小，计算得出 ZrC 平均晶粒尺寸为 40~60 nm， La_2O_3 平均晶粒尺寸为 10~20 nm。

2.3 包覆粉末结构分析

图 3 所示为原始 ZrC 粉末和包覆前驱体的 SEM 像。将二者的形貌及粒径进行对比，发现包覆后粉末表面的沉积着细小的颗粒，粉末的形状由近球形向不规则转变，说明包覆壳层 La 源沉积在 ZrC 表面，包裹着核心生长。且随着 La 源含量的增加，大颗粒粉末的表面凹凸感增强，上面沉积了很细小的 La 源，包裹着 ZrC 形成壳层。

图 3(a)所示是粒径在 50 nm 左右的 ZrC 原始粉末，颗粒表面光滑，形貌规整。图 3(b)中 La 源包裹着核心颗粒，粒度增大 10~20 nm。图 3(c)中出现了针状晶粒。

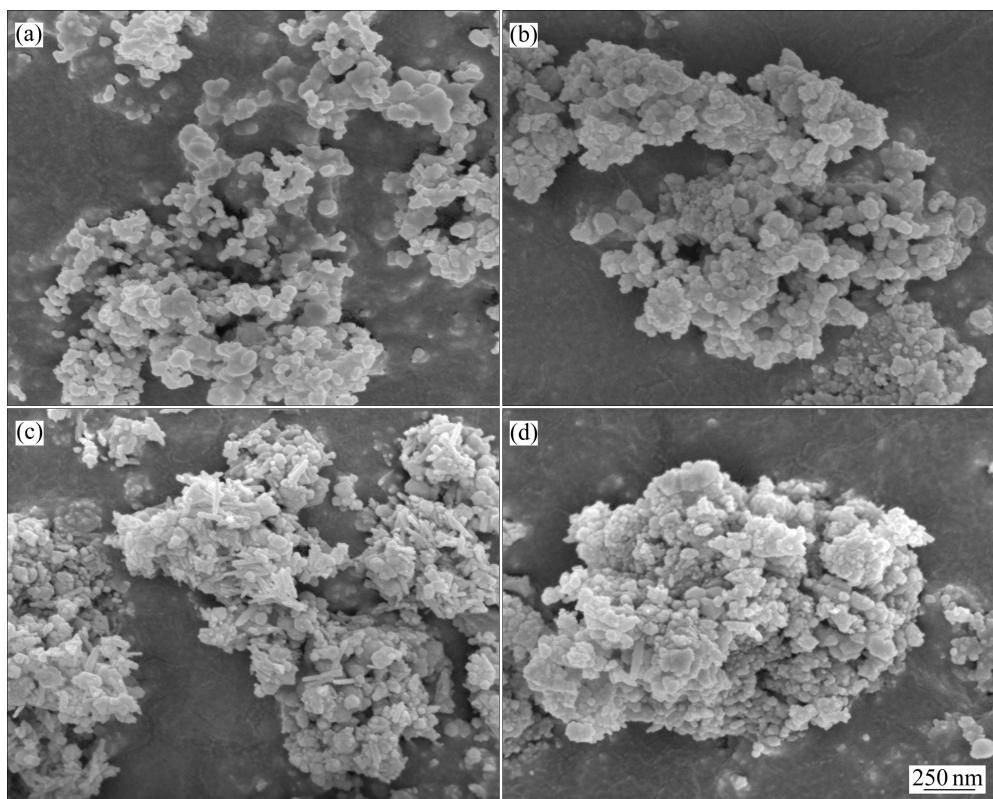


图 3 不同 La_2O_3 含量的包覆粉末前驱体的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of ZrC raw powder(a) and 6ZrC-1 La_2O_3 (b), 6ZrC-2 La_2O_3 (c) and 6ZrC-3 La_2O_3 (d) composite powders precursor before calcination

姚超等^[15]报道, 在制备纳米 La_2O_3 时, 前驱体 $\text{La}(\text{OH})_3$ 呈针状的形态, 且 La^{3+} 的离子浓度较低时, 粉末粒径较大。试验中发现(见图 3(d)), 随着 La^{3+} 在反应溶液中相对浓度的提高, 出现更多针状颗粒, 球状、针状混合生长, 粉末规则度降低。

图 4 中所示框内是煅烧后被小颗粒 La_2O_3 包覆的 ZrC, 较原始 ZrC 粉末增大 10 nm 左右, 与 Scherrer 公式估算结果一致, 直接观测到的小颗粒仅有几纳米到几十纳米。粉末由于极细小, 比表面积很大, 极易相互吸引团聚在一起。随着粉体颗粒尺寸的减小, 颗粒之间的静电吸引力、范德华力、毛细管力等弱相互作用越来越明显, 从而引起颗粒之间的聚集。纳米粉体的团聚可分为软团聚和硬团聚, 软团聚是因物理作用而形成的团聚, 它是由于纳米粒子的比表面较大, 使其表面能增大, 从而在热力学上处于不稳定状态, 粒子间自动聚集以降低系统的自由焓, 可通过化学或机械作用消除。

如图 4(a)所示, 前驱体粉末煅烧发生相变后颗粒没有发生明显的长大, 形状近似球形, 平均粒径为 60 nm, 较 ZrC 原始粒径增大了近 10 nm。图 4(b)中, 随着 La 含量的增加, 大颗粒周围聚集的小颗粒数量增加, 形状近球形。

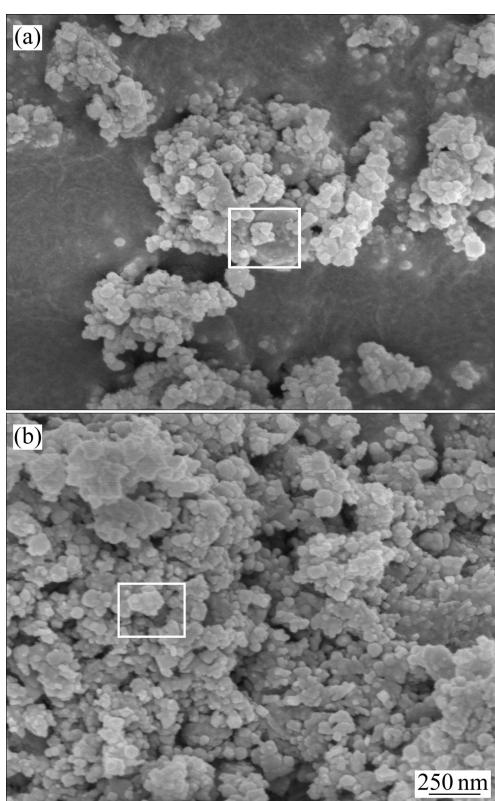


图 4 煅烧后包覆粉末的 SEM 像

Fig.4 SEM images of composite powder after calcination:
(a) 6ZrC-1 La_2O_3 ; (b) 6ZrC-3 La_2O_3

2.4 包覆效果表征

将纯 ZrC、 La_2O_3 粉末、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末和与包覆粉末化学计量比相同的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrC}$ 混合粉末用去离子水配制成质量浓度相同的悬浊液, 分别测定其 Zeta 电位和 pH 值, 结果见表 1。由表 1 可见, 在 25 ℃ 纯水中, $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrC}$ 的 Zeta 电位平均值为 50.56 mV, 表面带正电, 分散程度较高, 表现出 ZrC 的表面性质; 与之相比, 包覆 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 复合粉末电位的绝对值变小, 粉末的分散程度降低, 其 Zeta 电位平均值为 5.376 mV, 表现出纯 La_2O_3 的表面性质。由此证明 La_2O_3 紧密包覆 ZrC, 改变了原始粉末的表面特性。

ZrC 和 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrC}$ 混合粉末的悬浊液呈酸性, 而纯 La_2O_3 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$ 为碱性, pH 值的变化解释了表面电荷变化的原因。ZrC 不溶于水, 由于吸附了 H^+ 离子使表面带正电。 La_2O_3 颗粒在水溶液中的表面化学键结构为—La—OH, 与 H_2O 发生键合后表面带正电荷, 转变为—La— OH_2^+ 形式。混合粉末电位值较大是 H^+ 和—La— OH_2^+ 共同作用的结果。Zeta 电位和 pH 值共同证明了 ZrC 最终被连续、致密的 La_2O_3 纳米级壳体层包覆。

表 1 未包覆与包覆 ZrC 悬浊液的 Zeta 电位和 pH 值

Table 1 ζ -potential and pH value of pure and coated ZrC slurry

Slurry	pH value	Average value of ζ -potential/mV
ZrC	3.36	48.28
La_2O_3	10.23	0.878 6
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrC}$	8.31	5.376
$\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrC}$	4.34	50.56

图 5 所示为包覆粉末 6ZrC-1 La_2O_3 (质量分数, %) 的形貌及 EDS 谱。由图 5 可见, La 元素的加入量与理论计算值相差不大。La 和 O 的摩尔分数比约 2:3, 证明煅烧后 La 源只以 La_2O_3 的形式存在。再随机取点进行能谱分析, 发现各元素的质量、摩尔分数比例均与面能谱分析结果一致, 说明 La_2O_3 均匀包覆在 ZrC 基体上。

3 结论

1) 采用非均相沉淀-煅烧法, 通过 La^{3+} 与 OH^- 的沉淀反应, 严格控制反应 pH 值, 制备了核-壳结构的 La_2O_3 包覆 ZrC 的纳米复合粉末, 复合粉末的粒径为 60~80 nm。随着 La 含量的增加, 包覆粉末前驱体的

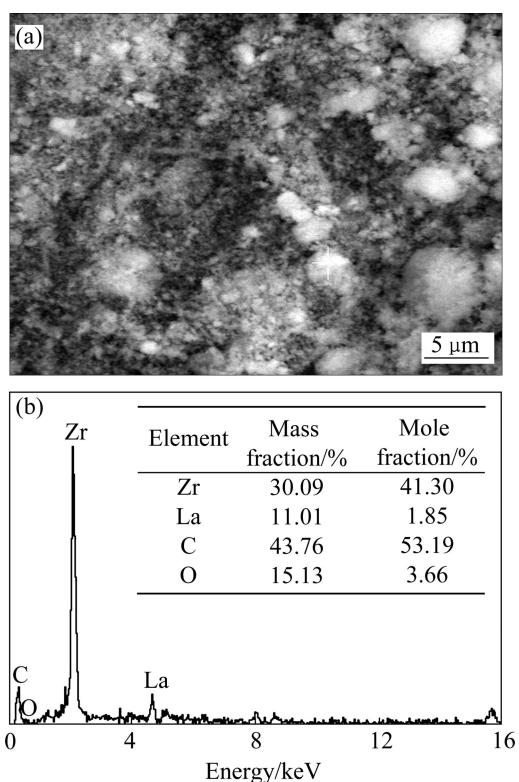


图5 1La₂O₃/6ZrC复合粉末的形貌及EDS面扫描分析结果

Fig.5 Morphology(a) and EDS plane scan results(b) of 1La₂O₃/6ZrC

形貌趋向不规则化，出现La(OH)₃针状纳米颗粒。

2) 包覆粉末前驱体在750℃下煅烧2 h后，前驱体全部转化为La₂O₃，粉末为近球形，粉末未发生长大。在热激活作用下，部分ZrC晶型不变，但晶格常数增大，La原子固溶进入ZrC晶格。

3) 包覆后粉末的Zeta电位由48.28 mV变为0.878 6 mV，粉末显现出La₂O₃的碱性特征，ZrC最终被连续、致密且均匀的La₂O₃纳米级壳体层包覆。

REFERENCES

- [1] YIH S W H, WANG C T. Tungsten-sources, metallurgy, properties and applications[M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [2] SONG Gui-ming, WANG Yu-jin, ZHOU Yu. The mechanical and thermalphysical of ZrC/W composites at elevated temperature[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 334: 223–232.
- [3] SONG Gui-ming, WANG Yu-jin, ZHOU Yu. Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2003, 21: 1–12.
- [4] MABUCHI M, OKAMOTO K, SATIO N, ASAHIKA T, IGARASHI T. Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W-La₂O₃[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 237: 241–249.
- [5] ZHANG J X, ZHOU M L, ZUO T Y. Properties of La₂O₃ strengthened W alloy[C]//Proceedings of the 13th International Plansee Seminar'93. Reutte, Tirol, Austria: Metallwerk Plansee, 1993: 599.
- [6] CHEN Y, WU Y C, YU F W, CHEN J L. Microstructure and mechanical properties of tungsten composites co-strengthened by dispersed TiC and La₂O₃ particles[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26: 525–529.
- [7] 关毅, 程琳妍, 张金元. 非均相沉淀法在无机包覆中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 88–101.
- [8] GUAN Yi, CHEN Lin-yan, ZHANG Jin-yuan. Application of heterogeneous deposition in particle coating[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 88–101.
- [9] POL V G, GEDANKEN A, MORENO C J. Deposition of gold nanoparticles on silica spheres: A sonochemical approach[J]. Chem Mater, 2003, 15: 1111–1118.
- [10] LI Gao-jun, HUANG Xiao-xiao, GUO Jing-kun. Fabrication of Ni-coated Al₂O₃ powders by the heterogeneous precipitation method[J]. Mat Res Bull, 2001, 36: 1307–1305.
- [11] VISHWAS V, HARDIKAR E M. Coating of nanosize silver particles with silica[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 221: 133–136.
- [12] 银锐明, 范景莲, 刘勋, 黄伯云. 采用非均相沉淀-热还原法制备铁包覆氮化硅复合粉末[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 7–11.
- [13] YIN Rui-ming, FAN Jing-lian, LIU Xun, HUANG Bai-yun. Preparation of Fe-coated Si₃N₄ composite powder by heterogeneous precipitation-thermal reduction process[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2008, 39(1): 7–11.
- [14] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 231–233.
- [15] GAO Lian, SUN Jing, LIU Yang-qiao. Nanoparticles dispersion and surface modification[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 231–233.
- [16] 许龙山, 陈小华, 吴玉蓉, 潘伟英, 徐海洋, 张华. 碳纳米管铜基复合材料的制备[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 406–411.
- [17] XU Long-shan, CHEN Xiao-hua, WU Yu-rong, PAN Wei-ying, XU Hai-yang, ZHANG Hua. Preparation of CNTs/Cu composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 406–411.
- [18] 申令生. 化学分析计算手册[M]. 北京: 水利电力出版社, 1992.
- [19] SHEN Ling-sheng. Chemical analysis and simulation[M]. Beijing: China Water Power Press, 1992.
- [20] 姚超, 马江权, 林西平, 汪信. 纳米氧化镧的制备[J]. 高校化工工程学报, 2003, 17(6): 685–688.
- [21] YAO Chao, MA Jiang-quan, LIN Xi-ping, WANG Xin. The preparation of nanosized lanthanum oxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 2003, 17(6): 685–688.

(编辑 李艳红)