

碳源对先驱体转化法制备 TaC 陶瓷粉体 微观结构及性能影响

孙敬伟¹, 王洪磊¹, 孙楚函¹, 周新贵¹, 纪小宇^{1,2}

(1. 国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073; 2. 海军工程大学 舰船综合电力技术国防科技重点实验室, 武汉 430033)

摘要: 先驱体转化法是制备耐超高温陶瓷和粉体的有效方法之一, 但原料种类对先驱体交联固化程度和陶瓷产率的影响鲜有报道。本研究分别采用两种碳源与聚钽氧烷(PTO)合成了 TaC 先驱体, 研究了碳源种类、裂解温度和钽碳比例等因素对先驱体转化法制备 TaC 陶瓷粉体微观结构及性能的影响。结果表明, 含 C=C 的 PF-3 树脂可以有效促进 PTO 的交联固化, 提高先驱体的陶瓷产率。当钽碳质量比分别为 PTO : PF-3 树脂=1 : 0.25 和 PTO : 2402 树脂=1 : 0.4 时, 在 1400 °C 下裂解获得的 TaC 陶瓷粉体不含残余 Ta₂O₅, 陶瓷产率分别为 54.02% 和 49.64%, 晶粒尺寸分别为 47.2 和 60.9 nm。PF-3 树脂在提高陶瓷产率的同时能够减小晶粒尺寸, 但对粉体纯度与粒度影响较小。不同碳源制备的 TaC 陶瓷粉体纯度分别为 96.50% 和 97.36%, 中位径分别为 131 和 129 nm。

关键词: 聚钽氧烷(PTO); 先驱体转化法; TaC; 交联; 固化; 陶瓷产率

中图分类号: TH145 文献标志码: A

Effects of Carbon Sources on Structure and Properties of TaC Ceramic Powder Prepared by Polymer Derived Ceramics

SUN Jingwei¹, WANG Honglei¹, SUN Chuhan¹, ZHOU Xingui¹, JI Xiaoyu^{1,2}

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. National Key Laboratory of Science and Technology on Vessel Integrated Power System, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Polymer derived ceramic is one of the effective methods for producing ultra-high temperature ceramics and powders, but effect of source material type on precursor cross-linking degree and ceramic yield has rarely been reported. Here, TaC precursors were synthesized using two carbon sources and poly-tantalumoxane (PTO). Phase composition and microstructure of TaC ceramic powders from different carbon sources, tantalum/carbon mass ratios, and pyrolysis temperatures were characterized. It was found that PF-3 resin with C=C was effective in promoting the cross-linking of PTO and increasing the ceramic yield. When the mass ratio of PTO to PF-3 Resin was 1 : 0.25 and PTO to 2402 Resin was 1 : 0.4, TaC ceramic powders could be obtained at 1400 °C without residue Ta₂O₅. Ceramic yields of ceramic powders were 54.02% and 49.64%, and the crystal sizes were 47.2 and 60.9 nm, respectively. Therefore, PF-3 resin is able to reduce crystal size while increasing ceramic yield, but has less impact on the powder

收稿日期: 2022-09-22; 收到修改稿日期: 2022-11-07; 网络出版日期: 2022-11-11

基金项目: 湖南省自然科学基金(2020JJ4667)

Natural Science Foundation of Hunan Province (2020JJ4667)

作者简介: 孙敬伟(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: sunjingwei0120@163.com

SUN Jingwei (2000-), male, Master candidate. E-mail: sunjingwei0120@163.com

通信作者: 王洪磊, 副教授. E-mail: honglei.wang@163.com; 纪小宇, 讲师. E-mail: jixiaoyu15@nudt.edu.cn

WANG Honglei, associate professor. E-mail: honglei.wang@163.com; JI Xiaoyu, lecturer. E-mail: jixiaoyu15@nudt.edu.cn

purity and particle size. The purity of TaC ceramic powders derived from different carbon sources are 96.50% and 97.36%, respectively, meanwhile the median diameters are 131 and 129 nm, respectively.

Key words: poly-tantalumoxane (PTO); polymer derived ceramics; TaC; cross-linking; curing; ceramic yield

随着航空航天等高新技术领域的快速发展, 现代飞行器已经实现了超高音速长时飞行、大气层再入和跨大气层飞行, 这使得飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等关键部件, 要承受 2000 °C 以上(甚至高达 3000 °C)的超高温^[1-5], 因此耐超高温材料的应用越来越受到人们的重视^[6-7]。目前, 耐超高温材料主要有难熔金属及其合金和耐超高温陶瓷等。难熔金属及其合金虽然能承受较高的温度, 但该类材料密度较高, 降低了飞行器的综合性能。而耐超高温陶瓷密度较低, 其中难熔金属碳化物陶瓷的熔点最高, 受到了广泛关注。碳化钽(TaC)陶瓷是第 V B 和第 IV A 族元素形成的难熔金属碳化物陶瓷, 熔点高达 3880 °C, 晶格结构为氯化钠(NaCl)型, 具有良好的抗氧化侵蚀性, 以及高强度、硬度、耐磨性和高弹性模量(550 GPa)等优异性能^[8-16]。

TaC 陶瓷的高共价性和高温下晶粒快速长大的特性使其在高温热压条件下很难致密化, 这在一定程度上限制了 TaC 陶瓷的应用。要解决这一问题, 必须改善 TaC 陶瓷的烧结性能, 其中最关键的是制备得到高质量的 TaC 陶瓷粉体^[17-20]。目前通过固相反应和高温自蔓延合成等方法制得的 TaC 陶瓷粉体普遍存在粒径大、元素分布不均和纯度低等问题。并且上述方法对设备有较高要求并需要较高的能量(高温或高压), 增加了生产难度和成本^[21-24]。而先驱体转化法可设计先驱体分子结构, 进而控制陶瓷产物的性能。同时在制备过程中原料组分间可以实现原子级均匀混合, 缩短了元素间的扩散距离, 降低了裂解温度, 从而有效避免了上述问题^[25-27]。Cheng 等^[28]、Lu 等^[29]和 Wang 等^[30-31]利用先驱体转化法制备了粒径为 100~150 nm 的 TaHfC₂ 陶瓷粉体和粒径为 20~300 nm 的 Ta₄HfC₅ 陶瓷粉体。Sun 等^[32]将金属醇盐与乙酰丙酮反应并与酚醛树脂共混制备了粒径约 50 nm、元素分布均匀的 HfTaC₂ 陶瓷粉体。Lu 等^[10]将聚碳硅烷(PCS)与聚钽氧烷(PTO)混合制备了平均晶粒尺寸 50 nm 的 TaC-SiC 耐超高温复相陶

瓷。但是先驱体交联固化程度和陶瓷产率受不同原料结构影响较大, 目前国内外对该方面的研究鲜有报道。

为探究碳源对先驱体转化法制备 TaC 陶瓷粉体微观结构及性能的影响, 本研究首先利用聚钽氧烷(PTO)分别与烯丙基酚醛树脂(PF-3)和对叔丁基酚醛树脂(2402 树脂)混合制备了两种 TaC 陶瓷先驱体, 对原料和先驱体进行了红外光谱分析和热重分析, 研究了 TaC 先驱体的裂解转化规律。随后对先驱体高温裂解后的陶瓷产物进行物相组成和微观结构分析, 研究了不同碳源结构在先驱体转化法制备 TaC 陶瓷粉体中的作用机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用聚钽氧烷(PTO)来自中国科学院化学研究所, 烯丙基酚醛树脂(PF-3)来自华南理工大学, 对叔丁基酚醛树脂(2402 树脂)购自东莞市富豪化工有限公司。将 PTO 分别与 PF-3 树脂及 2402 树脂按一定比例混合, 混合搅拌 30 min, 再通过旋转蒸馏方式去除溶剂, 得到具有黏性的深棕色混合物。随后将混合物在 120、150、180 和 220 °C 下分段固化 2 h, 得到棕红色固体混合物。最后将固体混合物从室温按一定升温程序加热至 1400 °C, 保温 2 h, 再随炉冷却, 得到 TaC 陶瓷粉体。流程如图 1 所示。将钽碳质量比例 PTO : PF-3 树脂=1 : (0.1~0.4)得到的陶瓷粉体命名为 PTC1-(10~40); PTO : 2402 树脂=1 : (0.2~0.4)得到的陶瓷粉体命名为 PTC2-(20~40)。

2.2 分析表征

通过红外光谱分析(Infrared Spectral Analysis, FT-IR)、热重分析(Thermogravimetric Analysis, TG)、同步热分析(Thermogravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimetry, TG-DSC)研究了先驱体的



图 1 TaC 陶瓷粉体制备流程

Fig. 1 Preparation process of TaC ceramic powder

分子结构及其从有机物向无机物的转变过程。采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)、拉曼光谱分析仪(Raman Spectra, Raman)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)表征陶瓷粉体的物相组成及微观形貌。

采用 Nicolet(美国)公司的 Avatar 360 设备进行 FT-IR 分析, 波谱范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 采用 Perkin-Elmer(美国)公司的 TG-DTA7300 设备进行 TG 分析, 在氩气环境下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; 采用 Netzsch(德国)公司的 STA2500 设备进行 TG-DSC 分析, 在氩气环境下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$; 采用 Proto(加拿大)公司的 LXR D 设备进行 XRD 分析, 扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速率为 $20\text{ }(^{\circ})/\text{min}$; 采用 WiTech(德国)公司 ALPHA300R 设备进行 Raman 分析, 采用波长 633 nm 的激光器, 记录样品 $800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱; 采用 Malvern(英国)公司的 Mastersizer 2000 设备进行粒度分析, 分析前对陶瓷粉体进行充分研磨; 采用 Tescan(捷克)公司的 CLARA 设备进行 SEM 分析, 在 20 kV 电压下观察了不同条件下制备陶瓷样品的微观结构及元素组成; 采用 FEI(美国)公司的 TECNAI G2 F30 设备进行 TEM 分析, 研究陶瓷样品的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 先驱体的结构与热行为

采用 FT-IR 分析 PTO 与 PF-3 及 2402 树脂交联固化前后化学基团的变化, 探究先驱体的结构及交联固化过程的反应机理。图 2(a)为 PTO、PF-3 和固化后的 PTC1 先驱体的红外图谱。位于 3400 cm^{-1} 的吸收峰归属于 PF-3 中的 $-\text{OH}$ 。 2950 和 2890 cm^{-1} 吸收峰由 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动产生, 1640 cm^{-1} 吸收峰来自于 PF-3 改性引入的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 PTO 中的烯醇式乙酰丙酮的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键, $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属于 PF-3 中的苯环, 1240 cm^{-1} 吸收峰来自 PF-3 中的 $-(\text{CH}_3)_3$, 1120 cm^{-1} 吸收峰由 PTO 中的 $\text{C}-\text{O}$ 键产生。根据 Lu 等^[10]研究, 500 cm^{-1} 吸收峰可能与 $\text{Ta}-\text{O}$ 键相关。

相比于固化前的 PTO 和 PF-3 树脂图谱, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化得到的 PTC1 先驱体的红外图谱中的 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键对应的吸收峰消失, 说明固化过程中发生了聚合反应, 包括 $-\text{OH}$ 之间的缩聚和 $\text{C}=\text{C}$ 键、 $\text{C}=\text{O}$ 键的加聚, 使 PTO 的交联程度进一步增大, 有

效降低了碳源所占的比例。图 2(b)显示 2402 树脂的大部分基团对应的红外吸收峰与 PF-3 树脂类似, 但固化后的 PTC2 先驱体红外图谱中仍存在 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键对应的吸收峰, 基本上表现为 PTO 和 2402 树脂图谱的叠加, 说明 PTC2 在固化过程中的交联程度较小。上述结果说明, 结构中含有 $\text{C}=\text{C}$ 键的 PF-3 树脂促进先驱体交联的能力更强, 采用 PF-3 树脂作为碳源进行碳热还原反应的用量就会比 2402 树脂碳源少。

为研究聚合物的陶瓷化转变机制, 测试了 PTO、PF-3 树脂、2402 树脂和 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 交联固化后的 PTC1-25($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)、PTC2-40($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)先驱体在室温~ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 TG 曲线, 结果如图 3(a)所示。这 5 种物质裂解失重的过程大致可以分为三个阶段: 第一阶段为室温~ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段未检测到明显的质量损失, 这是因为在固化过程中已经除去大部分挥发性物质; 第二阶段为 $220\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段质量急剧下降, 这是由 PTO 中的 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 基团、PF-3 及 2402 树脂中的苯环分解引起的; 第三阶段为 $550\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段质量有微小损失, 这是由剩余的 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 基团和苯环进一步分解引起的。PTC1-25($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 PTC2-40($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)在裂解过程中的质量损失差异主要由 PF-3 和 2402 树脂不同的失重程度造成的。相比于 2402 树脂, PF-3 树脂中引入的烯丙基提高了碳含量, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解后, PF-3 树脂和 2402 树脂的残重分别为 22%和 6%。同时 $\text{C}=\text{C}$ 键有利于提高先驱体的交联程度, 最终导致 PTC1-25($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)的质量损失小于 PTC2-40($220\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

实验测试了 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解后的 PTC1-25($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 PTC2-40($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)先驱体在室温~ $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间的 TG-DSC 曲线, 结果如图 3(b, c)所示。在室温~ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解后的 PTC1-25($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 PTC2-40($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)在此温度段质量损失不明显。 $1000\sim 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间是 $500\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解阶段的延续, 质量损失也不明显。PTC1-25($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)在 $1150\sim 1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间出现了明显的质量损失, DTG 曲线在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最小值, 表明此时的质量损失速率最大。DSC 曲线在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现拐点, 温度继续升高, 在 $1316\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在尖锐放热峰。这说明从 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始碳热还原反应剧烈。在 $1370\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间, DSC 曲线进入吸热区间, DTG 值趋于 0, 此时碳热还原反应基本终止, 质量损失不明显。PTC2-40($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)在 $1150\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间出现明显的质量损失, DTG 曲线在 $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最小值, 表明此时的质量损失速率最大。DSC 曲线在 $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现拐点, 温度继续升高, 在 $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存

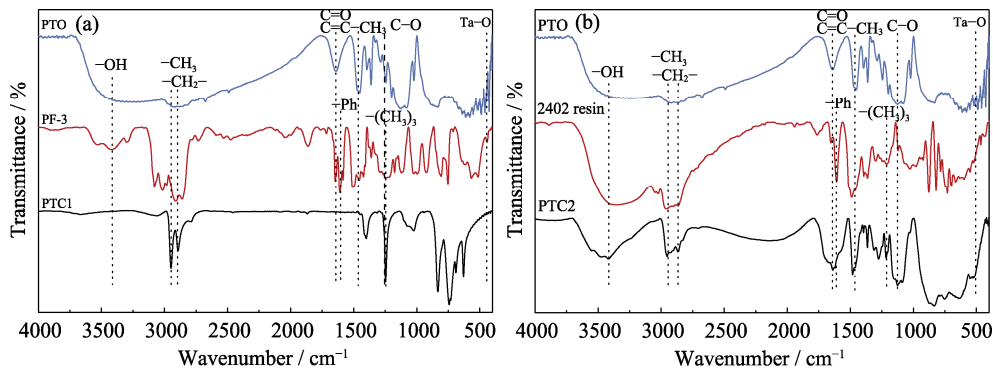


图 2 不同碳源及交联产物红外谱图

Fig. 2 FT-IR of different carbon sources and crosslinked products

(a) PTO, PF-3, PTC1 pioneer; (b) PTO, 2402 Resin, PTC2 pioneer

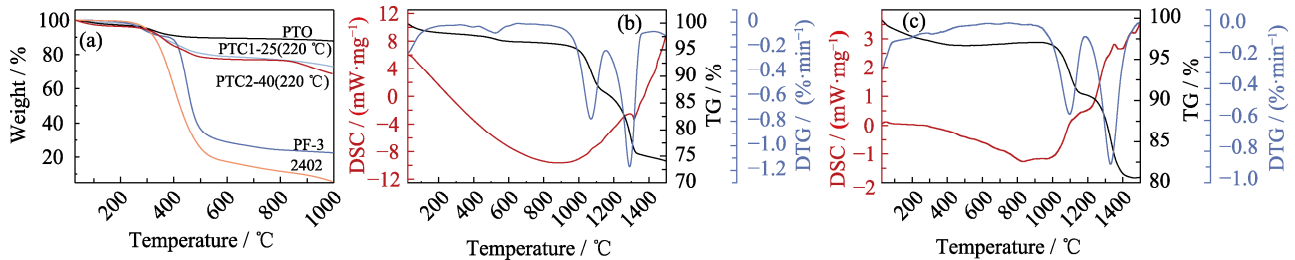


图 3 不同钽碳源及交联产物热重曲线

Fig. 3 TG curves of different tantalum carbon sources and crosslinked products

(a) PTO, PF-3, 2402 Resin, PTC1-25 (220 °C), PTC2-40 (220 °C); (b) PTC1-25 (1000 °C); (c) PTC2-40 (1000 °C)

Colorful figures are available on website

在尖锐放热峰, 说明从 1320 °C 开始碳热还原反应剧烈。在 1400~1500 °C 之间, DSC 曲线进入吸热区间, DTG 值趋于 0, 此时碳热还原反应基本终止, 质量损失不明显。比较两个样品可以看出, PF-3 树脂与 PTO 混合发生碳热还原反应所需的能量更低。依照 TG 曲线可知, 采用 PTC1-25 和 PTC2-40 先驱体 1400 °C 高温裂解后得到 TaC 陶瓷粉体的产率分别为 54.02% 和 49.64%。

综上所述, 从室温~1500 °C, TaC 先驱体共经历四个反应阶段: 第一阶段为室温~220 °C, 先驱体发生交联固化; 第二阶段为 220~1150 °C, 该裂解区的碳热还原反应尚不充分; 第三阶段为 1150~1400 °C, 先驱体开始发生剧烈的碳热还原反应, 目标产物 TaC 大量生成; 第四阶段为 1400~1500 °C, 质量损失很小, 碳热还原反应完成。

2.2 陶瓷产物的物相组成

利用 XRD 研究了先驱体裂解转化过程中的结晶行为。图 4(a) 显示了不同温度高温裂解得到的 PTC1-25 陶瓷产物的衍射图谱, 从图中可以看出, 800 °C 裂解得到的产物几乎是无定形的, 在 800~1300 °C 裂解得到的产物中均存在 Ta₂O₅ 衍射峰, 并且随着裂解温度的升高, 产物中 Ta₂O₅ 衍射峰逐渐减少, 直到 1400 °C 时彻底消失。这是因为裂解温度过低(800 °C)时, 先驱体还没有完成由有机物到无

机物的转化, 随着裂解温度升高, 外界为碳热还原反应提供的能量增多, 碳热还原反应趋于完全, TaC 衍射峰峰宽变窄, TaC 陶瓷结晶度变强。因此采用 PTO 先驱体 1400 °C 裂解后可以得到较纯的 TaC 陶瓷粉体。

图 4(b, c) 显示了在 1400 °C 保温 2 h 裂解后得到的 PTC1 和 PTC2 陶瓷产物的衍射图谱, 可以看出, PTC1-(10~25) 陶瓷产物中存在 Ta₂O₅, PTC2-(20~40) 陶瓷产物中存在 Ta₂O₅, 这是因为树脂含量较少, 没有为碳热还原反应提供足够的碳源。随着碳源添加量的增加, Ta₂O₅ 衍射峰逐渐减少且强度逐渐降低。对不同比例的陶瓷产物进行元素分析发现, 当碳源添加量过大时, 虽然没有出现 Ta₂O₅ 衍射峰, 但陶瓷产物中存在大量没有参加碳热还原反应的自由碳。

采用 Scherrer 公式(1), 依照产物的 XRD 图谱中获得的衍射峰半峰宽 B 、衍射角 θ 和 X 射线(CuK α) 波长 $\lambda=0.1504$ nm 计算不同 PF-3 和 2402 树脂比例得到 TaC 陶瓷粉体的平均晶粒尺寸 L , 计算结果见表 1。

$$L = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

从表 1 可以发现 TaC 晶粒的尺寸随碳源比例增大总体呈减小趋势。这是因为当碳源比例增大时, 参与碳热还原的碳增加, 促进了 TaC 晶粒的形核,

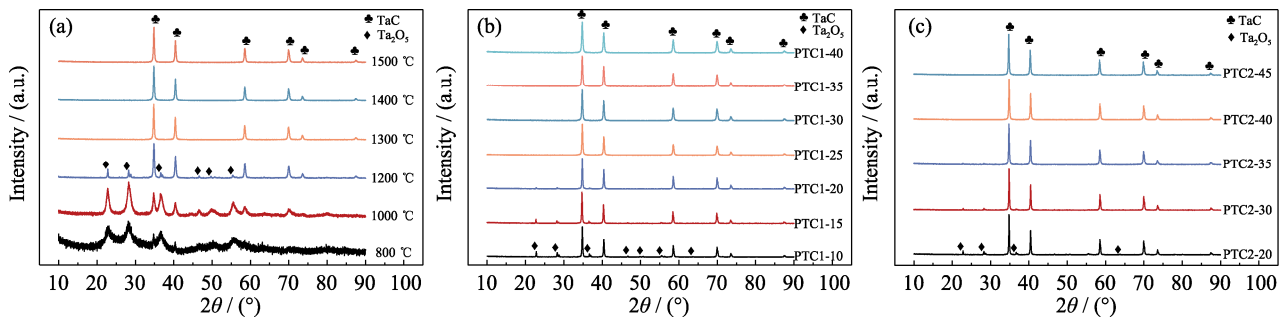


图 4 不同裂解温度及不同钽碳比例所得陶瓷产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ceramic products obtained at different pyrolysis temperatures and tantalum/carbon ratios
(a) PTC1-25, 800~1500 °C; (b) PTC1-(10~40), 1400 °C, 2 h; (c) PTC2-(20~45), 1400 °C 2 h

表 1 不同碳源比例所得 TaC 粉体的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain size of TaC powder with different carbon source ratios

Sample	L/nm	Sample	L/nm
PTC1-10	62.5	PTC2-20	71.3
PTC1-15	73.9	PTC2-30	67.9
PTC1-20	67.2	PTC2-35	66.0
PTC1-25	47.2	PTC2-40	60.9
PTC1-30	45.5	PTC2-45	54.8
PTC1-35	39.7		
PTC1-40	37.5		

使 TaC 晶粒数量增加, 单个晶粒尺寸减小。当碳源过量时, 未参与碳热还原的碳会以自由碳的形式存在, 抑制 TaC 晶粒的长大。因此 TaC 平均晶粒尺寸会随碳源比例的升高而减小。纯度最高的 PTC1-25 和 PTC2-40 陶瓷产物中 TaC 的平均晶粒尺寸分别为 47.2 和 60.9 nm, 晶粒尺寸的差异是因为 PF-3 树脂含有烯丙基, 有效促进了先驱体的交联程度, 使元素间扩散距离缩短, TaC 晶核数量增加, 从而使晶粒尺寸更小。

拉曼光谱是表征粉体中自由碳含量及变化过程较为可靠的一种方法。鉴于不同树脂在碳热还原反应过程中均起到提供碳源的作用, 高温裂解后得到

的产物相同, 所以只对 PTC1 陶瓷产物进行分析。如图 5 所示, 不同比例 PTC1 陶瓷粉体在 1309.4 和 1582.8 cm^{-1} 存在两个明显的峰, 对应自由碳的 D 峰和 G 峰, 分别代表无定形碳和 sp^2 杂化成键碳。当 PF-3 比例 ≤ 0.25 时, D 峰与 G 峰强度很低, 且峰高之比接近, 这说明裂解所得的碳基本全部参与碳热还原反应, 几乎没有自由碳剩余。当 PF-3 比例 > 0.25 时, D 峰与 G 峰强度明显升高, 且峰高之比增大, 这说明当碳源过量时, 自由碳含量随碳源比例的增大而升高。PF-3 树脂中含有碳, 它可以通过碳热还原反应将 Ta_2O_5 还原成 TaC; 但当 PF-3 树脂过量时, 碳热还原反应不能消耗所有的碳, 导致陶瓷产物中自由碳含量增加。

自由碳的无序程度可以根据公式 $I_D/I_G = C(\lambda)/L_D(C(\lambda))$ 正比于激光波长的四次方、 L_D 为内部缺陷距离) 确定^[33]。 I_D/I_G 值越大, 说明碳的无序程度越高, 自由碳含量也越高^[10,19,34]。采用对特征峰进行高斯曲线拟合后积分的方法得到峰面积。不同裂解温度 PTC1-25 陶瓷产物的 I_D/I_G 数据如表 2 所示。随着裂解温度升高, I_D/I_G 数值减小, 说明 L_D 增大, 因此碳相的内部缺陷距离增加, 结晶度增大。

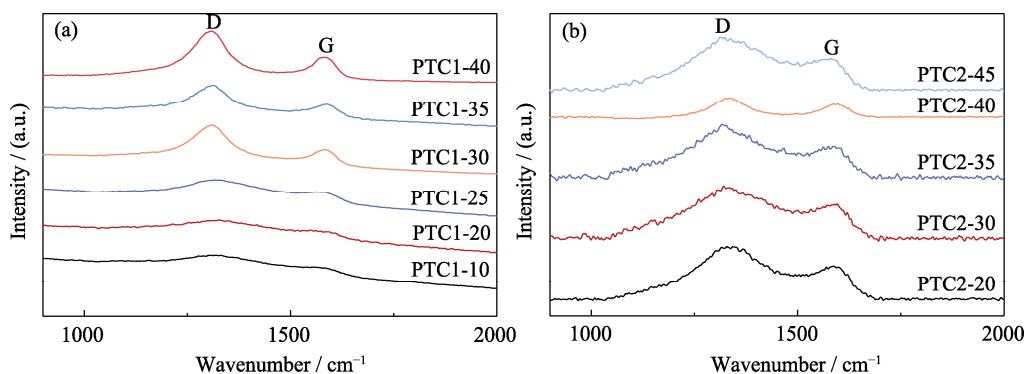


图 5 不同钽碳比例所得 TaC 粉体的拉曼图谱

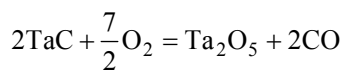
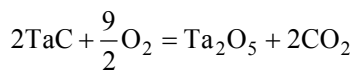
Fig. 5 Raman spectra of TaC powders obtained at different tantalum/carbon ratios
(a) PTC1-(10-40); (b) PTC2-(25-45)

表 2 不同裂解温度 PTC1-25 产物 D、G 峰中心位置及 I_D / I_G 比值

Table 2 Center positions of D and G peaks of PTC1-25 products obtained at different pyrolysis temperatures and ratios of I_D / I_G

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	ω_D/cm^{-1}	ω_G/cm^{-1}	I_D / I_G
1200	1313	1576	2.045
1300	1315	1579	1.641
1400	1313	1580	1.605

陶瓷产物中 Ta 元素质量分数较高, 采用 ICP 方法进行元素分析时需要稀释样品, 会造成较大测量误差。为减小测量误差, 实验利用高温氧化法来测定陶瓷产物中的 Ta 元素含量。TaC 高温氧化过程中涉及的反应方程式如下:



碳热还原完全的 TaC 陶瓷粉体中所含杂质主要为固溶在 TaC 晶格中的少量氧原子和自由碳。陶瓷粉体在空气中高温氧化可使 TaC 转化为 Ta_2O_5 , 自由碳转化为 CO_2 或 CO 气体逸出, 最终使样品全部转化为 Ta_2O_5 ^[19]。利用高温氧化前后的质量差即可较为准确地计算得到 Ta 元素含量, 再根据 Ta 元素含量计算出陶瓷产物中 TaC 陶瓷的理论质量, 与实际质量的差值即为自由碳的质量。设氧化前样品的总质量为 m_0 , 氧化后样品的总质量为 m_1 , 则计算公式如下:

$$\text{Content}_{\text{Ta}} = \frac{362m_1}{442m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Content}_{\text{C}_{\text{free}}} = \frac{m_0 - \frac{193}{181} \times \frac{362m_1}{442}}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

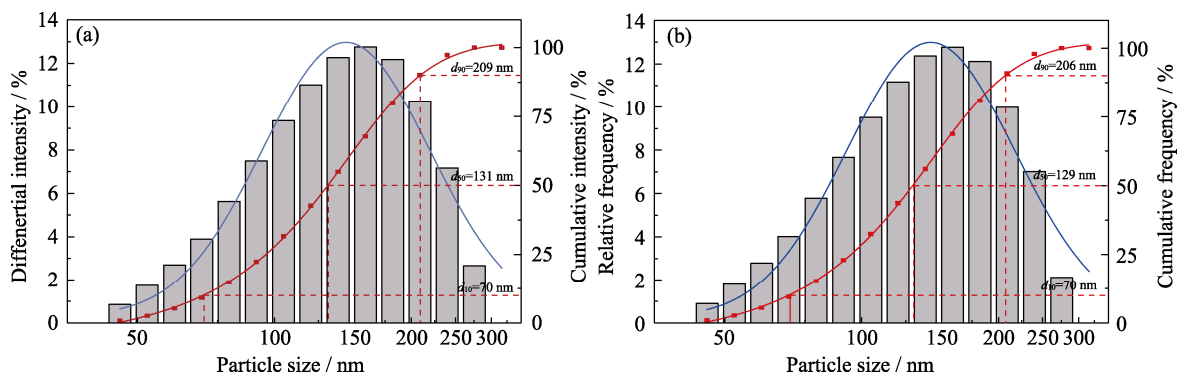


图 6 最佳钽碳质量比所得 TaC 粉体粒度分布直方图

Fig. 6 Histograms of the granularity distributions of TaC powders obtained at optimal tantalum/carbon mass ratios (a) PTC1-25; (b) PTC2-40

通过 XRD 和拉曼光谱综合分析可知, PTC1-25 和 PTC2-40 两种陶瓷产物中不含 Ta_2O_5 且自由碳含量最低, 在本实验所得到的陶瓷产物中纯度最高。利用高温氧化法测得这两种陶瓷产物的 Ta、C 元素含量及元素分析得到的 O 元素含量如表 3 所示。通过计算可以得出, PTC1-25 和 PTC2-40 获得的 TaC 陶瓷粉体的纯度分别为 96.50% 和 97.36%。

2.3 TaC 陶瓷粉体的粒度分析

对纯度最高的 PTC1-25 和 PTC2-40 陶瓷粉体充分研磨后进行粒度分析, 粒度分布直方图如图 6 所示。粒度的分布情况接近于正态分布曲线, 基本分布在 50~300 nm 的范围内。根据晶粒尺寸分析结果, 单个 TaC 晶粒直径在 45~60 nm 左右, 说明所得 TaC 粉体是由数个晶粒所形成的团聚体。PTC1-25 陶瓷粉体的中位径为 131 nm, PTC2-40 陶瓷粉体的中位径为 129 nm。虽然 PTC1-25 陶瓷粉体的中位径略大, 但粒度分布情况相对更加集中, 直径 100 nm 以下的粉体占比更少。对比传统固相反应法^[35-37]制备的粒径大于 580 nm 的 TaC 陶瓷粉体和高温自蔓延合成法^[38-40]制备的粒径大于 900 nm 的 (Ta,Hf)C 陶瓷粉体, 本研究通过先驱体转化法制备的 TaC 陶瓷粉体在晶粒尺寸上具有明显优势。

2.4 TaC 陶瓷粉体的微观结构

利用 SEM 观察不同钽碳比例的陶瓷产物的微观结构。钽碳质量比对陶瓷产物的结构有显著影响, 如图 7(a)所示, 未添加碳源所得的陶瓷粉体粒径大

表 3 最佳钽碳比例所得 TaC 粉体中元素的质量含量
Table 3 Elements mass contents of TaC powders obtained at optimal tantalum/carbon ratio

Sample	Ta/%	C/%	O/%	$\text{C}_{\text{free}}/\%$
PTC1-25	91.72	5.02	1.31	2.19
PTC2-40	92.14	6.42	0.89	1.75

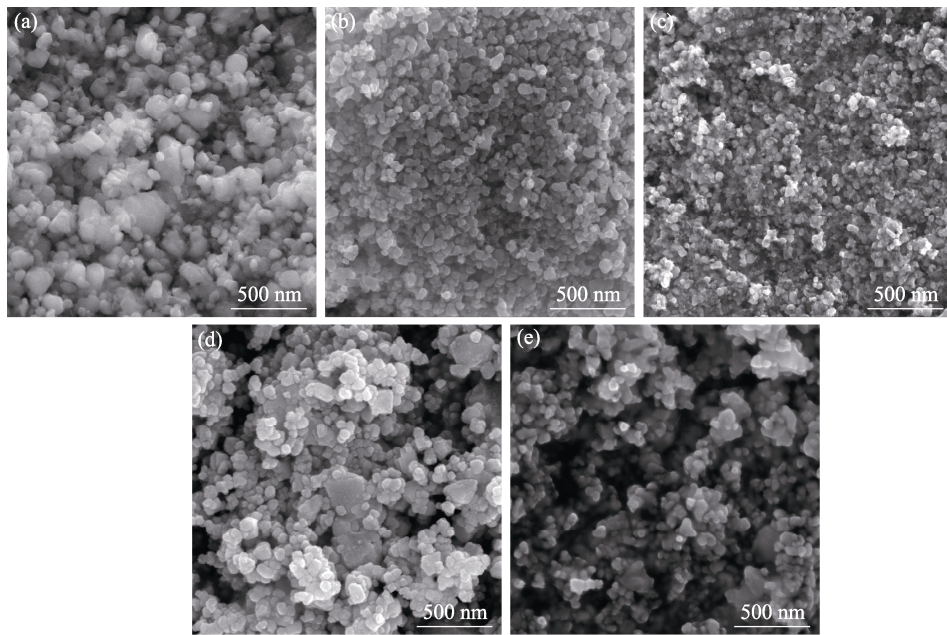


图 7 不同钽碳质量比所得 TaC 粉体的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of TaC powders obtained at different tantalum/carbon mass ratios
(a) PTO; (b) PTC1-25; (c) PTC1-40; (d) PTC2-40; (e) PTC2-45

小不一, 介于 50~300 nm 之间, 产物中仍存在大量团聚的 Ta_2O_5 粉体, 碳热还原程度很低, TaC 粉体占比较少。随着碳源比例增加, 团聚现象减弱。如图 7(b) 所示, PF-3 比例达到 0.25 时, 可以得到平均粒径 100 nm 左右, 分布均匀的球形 TaC 粉体。如图 7(c) 所示, PF-3 比例达到 0.40 时, 粉体粒径进一步减小至 50~100 nm, 这是因为自由碳的存在, 限制了 TaC 晶粒的团聚, 导致陶瓷产物的平均粒径继续减小。图 7(d, e) 为采用 2402 树脂为碳源所得 TaC 陶瓷粉体

的微观形貌, 改变碳源种类同样可以得到粒径细小、形状规则且分布均匀的 TaC 陶瓷粉体。从图 7 可以明显看出, 陶瓷粉体间的团聚性增加, 与粒度分析结果有偏差。这是因为粒子间的团聚是静电力、范德华力以及表面能综合作用的结果, 很容易因为机械研磨而破坏平衡。在粒度分析前对样品进行了充分研磨, 有效降低了粒子间的团聚。

根据 EDS 对元素分布情况进行分析, 如图 8 所示, PTC1-25 和 PTC2-40 两种陶瓷产物中 Ta、C、O

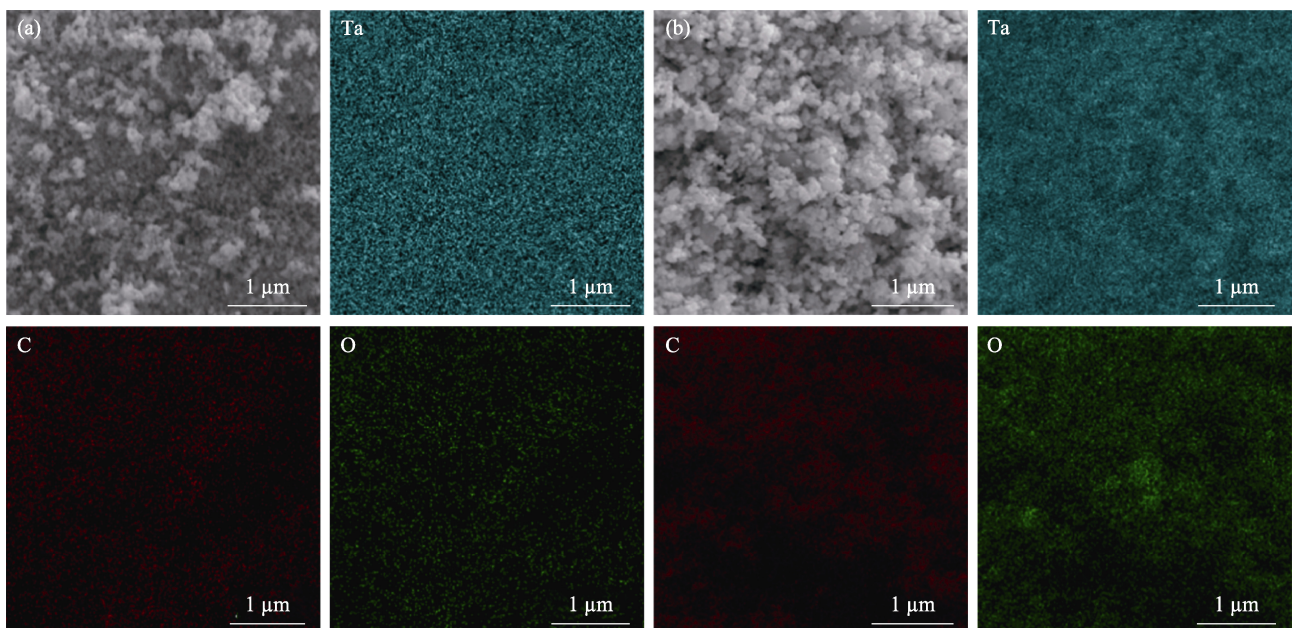


图 8 最佳钽碳质量比所得 TaC 粉体的元素分布

Fig. 8 Elemental distributions of TaC powders obtained at optimal tantalum/carbon mass ratios
(a) PTC1-25; (b) PTC2-40

三种元素均匀分布,未发生元素聚集现象。说明采用先驱体转化法使元素在原子尺度得到均匀混合,元素间扩散距离缩短,碳热还原反应得以充分进行,从而使元素分布更均匀。

图9为PTC1-25和PTC2-40陶瓷产物的TEM和HRTEM照片,由图9(a,c)可见,所得TaC晶粒形态接近球形,单个晶粒尺寸40~60 nm。部分晶粒存在团聚现象,形成的团聚粒子尺寸为100~200 nm,这与粒度分析所得的数据相吻合。图9(b,d)分别为PTC1-25和PTC2-40陶瓷产物的高分辨TEM照片,利用傅里叶变换(FFT)对晶面间距进行标定,可以确定晶粒的晶面指数为TaC(200)和(111),晶面间距为0.22和0.26 nm,分别对应XRD中 $2\theta=40.46^\circ$ 和 34.86° 的TaC衍射峰。

3 结论

本研究采用烯丙基酚醛树脂(PF-3)和对叔丁基酚醛树脂(2402树脂)两种碳源与聚钽氧烷(PTO)合成了TaC先驱体,分析了碳源种类、钽碳比例和裂解温度对先驱体转化法制备TaC陶瓷粉体微观结构及性能的影响,得到以下结论:

1)与2402树脂相比,含C=C的PF-3树脂可以有效促进聚钽氧烷的交联固化,使先驱体的陶瓷产率得到提高。两种先驱体的陶瓷产率分别为54.02%和49.64%。

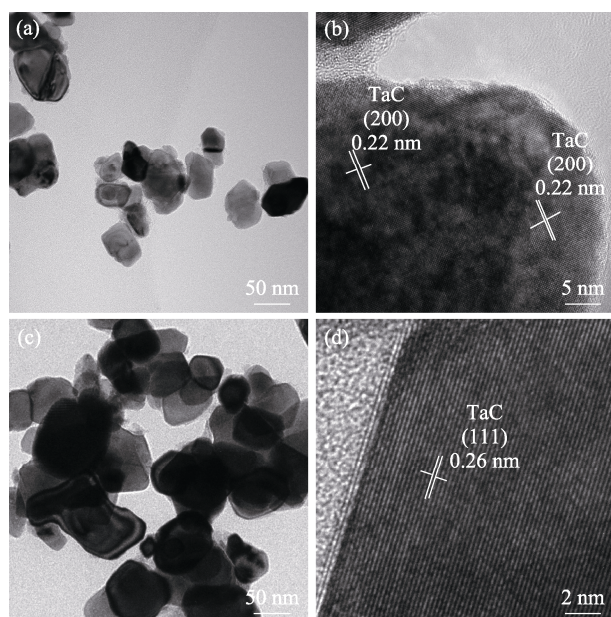


图9 最佳钽碳比例所得陶瓷产物的TEM和HRTEM照片
Fig. 9 TEM and HRTEM images of TaC powders obtained at optimal tantalum/carbon ratios
(a, b) PTC1-25; (c, d) PTC2-40

2) PF-3树脂和2402树脂在1400℃时均可与聚钽氧烷发生碳热还原反应,得到结晶度高、形状规则、成分单一的TaC陶瓷粉体,PTO:PF-3树脂=1:0.25和PTO:2402树脂=1:0.4为最佳钽碳源质量比例。在最佳钽碳比例下,PF-3树脂为碳源得到的陶瓷粉体晶粒尺寸更小,两种陶瓷粉体晶粒尺寸分别为47.2和60.9 nm。

3) TaC先驱体在室温至1500℃范围内共经历四个反应阶段:第一阶段为室温~220℃,先驱体发生交联固化;第二阶段为220~1150℃,该裂解区的碳热还原反应尚不充分;第三阶段为1150~1400℃,先驱体开始发生剧烈的碳热还原反应,目标产物TaC大量生成;第四阶段为1400~1500℃,碳热还原反应完成。

4)采用不含C=C的2402树脂作为碳源制备TaC陶瓷粉体时,虽然陶瓷产率较低、树脂用量较多、晶粒尺寸较大,但树脂来源广泛、价格便宜,有望实现大规模制备。

参考文献:

- [1] 周亦人,沈自才,齐振一,等.中国航天科技发展对高性能材料的需求.材料工程,2021,49(11):41.
- [2] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better. *Science*, 2009, 326(5956): 1068.
- [3] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, 129: 94.
- [4] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 804.
- [5] JAKUBOWICZ J, ADAMEK G, SOPATA M, et al. Microstructure and electrochemical properties of refractory nanocrystalline tantalum-based alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(2): 1956.
- [6] 王世界,尹艺程,邱鑫,等.超高温多孔陶瓷的制备、性能及应用研究进展.材料导报,2022,36(12):57.
- [7] XIAO P, ZHU Y L, WANG S, et al. Research Progress on the Preparation and Characterization of Ultra Refractory $Ta_xHf_{1-x}C$ solid solution ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(7): 685.
- [8] WANG S L, MA L, MEAD J L, et al. Catalyst-free synthesis and mechanical characterization of TaC nanowires. *Science China (Physics, Mechanics & Astronomy)*, 2021, 64(5): 47.
- [9] 鬻炳辰.先驱体转化法制备碳化钽陶瓷研究.长沙:国防科技大学硕士学位论文,2017.
- [10] LU Y, CHEN F H, AN P F, et al. Polymer precursor synthesis of TaC-SiC ultrahigh temperature ceramic nanocomposites. *Royal Society of Chemistry*, 2016, 6(91): 88770.
- [11] PU H, NIU Y R, ZHENG, X B, et al. Ablation of vacuum plasma sprayed TaC-based composite coatings. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11387.
- [12] NIU Y R, PU H, HUANG L P, et al. Microstructure and ablation property of TaC-SiC composite coatings. *In Key Engineering Materials, Trans Tech Publications Ltd*, 2016, 697: 535.
- [13] PENG J H, TIKHONOV E. Vacancy on Structures, Mechanical and Electronic Properties of Ternary Hf-Ta-C system: a first-princi-

- ples study. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(1)**: 51.
- [14] WALTER L, FABIO S. Ti(C, N)-based cermets: critical review of achievements and recent developments. *Solid State Phenom*, 2018, **274**: 53.
- [15] LI Z J, ZHU C L, CAI B J, *et al.* Effect of TiB₂ content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-TiB₂-FeCoCrNiAl high-entropy alloys composite cermets. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, **128**: 66.
- [16] SHANKAR E, PRABU S B, K. Padmanabhan. Effect of nano-TiB₂ addition on the microstructure, mechanical properties and machining performance of TiCN cermet. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2018, **54**: 565.
- [17] PAN R Q, CHEN G Q, YU X M, *et al.* Densification, microstructure and mechanical properties of Ta₄HfC₅-based ceramics obtained from synthesized nanoscale powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2247.
- [18] XU X Y, ZHENG Y, ZHAO Y J, *et al.* Influence of TaC content on microstructure and mechanical performance of Ti(C,N)-based cermets fabricated by mechanical activation and subsequent in situ carbothermal reduction. *Ceramics International*, 2022, **48(3)**: 3826.
- [19] ZHANG J, WANG S, LI W, *et al.* Understanding the oxidation behavior of Ta-Hf-C ternary ceramics at high temperature. *Corrosion Science*, 2020, **164**: 108348.
- [20] FANG C Q, HUANG B Y, YANG X, *et al.* Effects of LaB₆ on composition, microstructure and ablation property of the HfC-TaC-SiC doped C/C composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Corrosion Science*, 2021, **184**: 109347.
- [21] WANG B Z, LI D X, YANG Z H, *et al.* Study on oxidation resistance and oxidative damage mechanism of SiBCN-Ta₄HfC₅ composite ceramics. *Corrosion Science*, 2022, **197**: 110049.
- [22] LU Y, ZHU S Y, WANG X Y, *et al.* High temperature tribological behavior of polymer-derived Ta₄HfC₅ nanoceramics. *Tribology International*, 2021, **156**: 106859.
- [23] ZHAO X R, ZHANG M X, ZUO D W, *et al.* Ti(C, N)-based cermet with different TaC/(TaC+WC) weight ratio by *in-situ* reactive hot pressing: microstructure and mechanical properties. *Materials Today Communications*, 2020, **25**: 101661.
- [24] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, *et al.* Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(7)**: 1805.
- [25] CAI T, QIU W F, ZHAO T, *et al.* Polymer precursor-derived HfC₅SiC ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(1)**: 20.
- [26] Li F, Lu Y, Wang X G, *et al.* Liquid precursor-derived high-entropy carbide nanopowders. *Ceramics International*, 2019, **45(17)**: 22437.
- [27] SUN Y N, YE L, ZHAO W Y, *et al.* Synthesis of high entropy carbide nano powders *via* liquid polymer precursor route. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(4)**: 393.
- [28] CHENG J, DONG Z J, ZHU H, *et al.* Synthesis and ceramisation of organometallic precursors for Ta₄HfC₅ and TaHfC₂ ultra-fine powders through a facile one-pot reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **898**: 162989.
- [29] LU Y, SUN Y A, ZHANG T Z, *et al.* Polymer-derived Ta₄HfC₅ nanoscale ultrahigh-temperature ceramics: synthesis, microstructure and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(2/3)**: 205.
- [30] JIANG J M, WANG S, LI W. Preparation and characterization of ultrahigh-temperature ternary ceramics Ta₄HfC₅. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(10)**: 3198.
- [31] ZHANG J, WANG S, LI W. Nano-scale 1TaC-3HfC solid solution powder synthesized using a solvothermal method and its densification. *Ceramics International*, 2019, **45(1)**: 1455.
- [32] SUN Y A, YANG C M, LU Y, *et al.* Transformation of metallic polymer precursor into nanosized HfTaC₂ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(5)**: 6022.
- [33] PIMENTA M A, DRESSSELHAUS G, DRESSSELHAUS M S, *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**: 1276.
- [34] FERREIRA MARTINS E H, MOUTINHO V O, STAVALE F, *et al.* Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B*, 2010, **82**: 125429.
- [35] 郭伟. 超细碳化钽粉末的制备方法. 中国: CN102134073B. 2012-11-14.
- [36] GHAFFARI S, FAGHIHI-SANI M, GOLESTANI-FARD F, *et al.* Pressureless sintering of Ta_{0.8}Hf_{0.2}C UHTC in the presence of MoSi₂. *Ceramics International*, 2013, **39**: 1985.
- [37] OMAR C, SALVATORE G, NASR IN A, *et al.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterization of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 1539.
- [38] 张德尧. 采用废钽料制备细颗粒 TaC 粉. 稀有金属快报, 2000, **8**: 13.
- [39] PATSERA E I, KURBATKINA V V, LEVASHOV E A, *et al.* Research into the possibility of producing single-phase tantalum-hafnium carbide by SHS. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2018, **59(5)**: 576.
- [40] KURBATKINA V, PATSERA E, LEVASHOV E, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta, Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 4320.