

引文格式:王振,胡晨光,李可为,等.晶种法合成硼化铪粉体及其生长机理研究[J].航空制造技术,2025,68(3):84-91.

WANG Zhen, HU Chenguang, LI Kewei, et al. Synthesis and growth mechanism research of HfB₂ powders prepared by crystal seed-mediated method[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2025, 68(3): 84-91.

晶种法合成硼化铪粉体及其生长机理研究*

王 振,胡晨光,李可为,胡梦恩,张瀚文,黄竹林,胡小晔

(中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所,合肥 230031)

[摘要] 硼化铪(HfB₂)超高温陶瓷因其高熔点、高抗氧化性和优异的耐腐蚀性成为热防护领域的最佳候选材料之一,而研制粒径可控的陶瓷粉体对其应用至关重要。以氧化铪(HfO₂)、氧化硼(B₂O₃)和活性碳(C)为原料,通过晶种辅助的硼/碳热还原法合成了高纯 HfB₂ 陶瓷粉体,研究了晶种粒径对陶瓷粉体粒径的影响规律,探究了晶种法合成 HfB₂ 粉体的生长机制。通过 X 射线衍射分析粉体物相、扫描电子显微镜观察粉体形貌,并测定粉体中 C、O 杂质的含量。结果表明,晶种辅助的硼/碳热还原反应合成 HfB₂ 粉体的最佳反应温度约为 1500 °C,保温 1 h 即可获得纯相 HfB₂。通过调控初始晶种粒径,制备的 HfB₂ 陶瓷粉体平均粒径在 1.08~2.33 μm 之间,且粉体粒径随晶种粒径的增大而增大。激光粒度分析表明,添加晶种大幅提高了陶瓷粉体的分散性且促进了粒径的窄分布。此外,试验确定了 HfB₂ 陶瓷粉体的生长过程分为两个阶段:首先晶种 HfB₂ 表面被 HfO₂ 晶粒包覆, HfO₂ 晶粒表层形成较小的 HfB₂ 晶粒;再通过碳和硼的传质由外到内实现 HfO₂ 到 HfB₂ 的转化。

关键词: 硼化铪(HfB₂);晶种;硼/碳热还原;粒径;陶瓷粉体形貌

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2025.03.084



王 振
博士后,主要从事超高温陶瓷方面的研究。

二硼化物超高温陶瓷(UHTCs)^[1-3](如 ZrB₂、HfB₂ 和 TaB₂)因其优异的物理性能和化学稳定性,已成为航空航天领域在极端环境下最具潜力的热防护候选材料^[4-5]。在硼化物陶瓷材料中,硼化铪(HfB₂)因其极高的熔点(3380 °C)、高抗氧化性和优秀的耐腐蚀性而受到广泛关注^[6-7]。研制高性能超高温陶瓷复合材料的先决条件是获取高品质的陶瓷粉体^[8-9]。在实际应用过程中,硼化物陶瓷粉体的高纯度和微/纳可调的粒径可以显著提高复合材料的致密度和烧结活性,并降低对基体材料的损伤,大幅提高复合材料的机械性能和抗氧化性^[10-12]。因此,合成高纯度且粒径可调控的陶瓷粉体至关重要。

迄今为止,已经报道了多种合成高质量陶瓷粉体的制备方法。例如,研究者开发了高温自蔓延合成法、机械合金化法和金属热还原法等来提高陶瓷粉体的纯度,但存在生产成本高、反应过程较难控制等问题^[13-14];利用醇盐和其他有机化合物作为前驱体,采用溶胶-凝胶法合成粒径在百纳米级的 HfB₂ 粉体,但该方法存在工艺复杂的不足^[15-17];通过共沉淀辅助碳热还原法可合成类球形的超细 HfB₂ 粉体,但粉体存在明显的团聚现象,不利于实现实际应用^[18-19]。工业上普遍采用固相法辅助硼/碳热还原法合成 HfB₂ 粉体,其工艺简单、陶瓷产率较高,能够在一定程度上解决颗粒团聚的问题,但存在粉体形貌不均匀、烧结活性差等缺

* 基金项目:国家自然科学基金(52222208,52072373);中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(BJPY2021B04, YZJJ202202-CX)。

点,应用受到限制^[20]。由此可见,如何对现有固相法辅助硼/碳热还原工艺进行优化,制备具有分散性良好且形貌均匀、粒径可控的 HfB_2 粉体,已成为研究的难点和重点。

针对上述问题,本文通过引入 HfB_2 晶种,结合固相法辅助硼/碳热还原技术制备了具有不同粒径的 HfB_2 粉体,在获得高纯度 HfB_2 粉体的同时,较好地解决了粉体分散性和粒径调控的问题。重点研究了在合成 HfB_2 粉体的过程中,合成温度、原料比例,以及不同添加量和不同粒径晶种对 HfB_2 陶瓷粉体物相、形貌及粒径的影响。此外,详细探究了晶种法制备陶瓷粉体过程中前驱体的相转变规律和 HfB_2 陶瓷粉体的生成机理。

1 试验及方法

1.1 试验过程

图1为晶种法合成 HfB_2 陶瓷粉体的流程图,具体试验方法为:将氧化铪(质量分数 $w(\text{HfO}_2) > 99.5\%$,阿拉丁试剂)、氧化硼($w(\text{B}_2\text{O}_3) > 99.0\%$,阿拉丁试剂)和活性碳($w(\text{C}) > 99.0\%$,阿拉丁试剂)按照一定摩尔比混合均匀后球磨4 h,球磨罐转速为250 r/min,随后分别加入质量分数5%的不同粒径 HfB_2 晶种($w(\text{HfB}_2) > 99.9\%$,福斯曼(北京)科技公司)继续球磨6 h,筛分(100目筛网)后得到前驱体混合粉体。将前

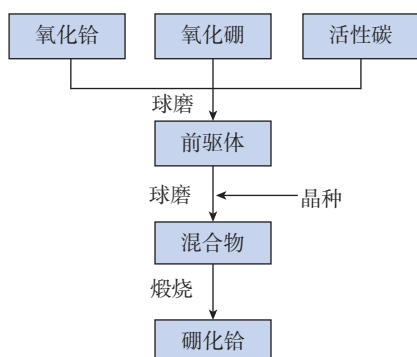


图1 晶种法制备 HfB_2 陶瓷粉体的流程图
Fig.1 Process diagram for preparing HfB_2 ceramic powders by crystal seed-mediated method

驱体粉体置于管式炉中,抽真空后在氩气气氛保护下升温(升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)至目标温度($1100\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$)后保温,进行硼/碳热还原反应,获得黑色粉体产物。为简便计,将添加不同粒径 HfB_2 晶种球磨后的混合物分别记为 M-1(不添加晶种,即前驱体粉末)、M-2(添加 50 nm HfB_2 晶种)、M-3(添加 200 nm HfB_2 晶种)、M-4(添加 500 nm HfB_2 晶种)和 M-5(添加 800 nm HfB_2 晶种),相应煅烧后制得的陶瓷粉体分别记为 HB-1、HB-2、HB-3、HB-4 和 HB-5。

1.2 分析测试方法

采用 X'Pert Pro 粉体 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical B.V.)分析样品的相结构;采用 SU8020 场发射扫描电子显微镜(FESEM,日本日立)和 G2 F20 透射电子显微镜(TEM,美国赛默飞)测定和观察粉体的粒径和微观结构;采用 Mastersizer 3000 激光粒度仪表征陶瓷粉体的粒径分布;采用阿基米德原理浸液法测定陶瓷粉体的真密度;在氩气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率通过 TGA/DSC 3+ 热分析仪(TGA,美国梅特勒-托利多)检测样品的质量和热流变化;采用 PGS-OC1 氮氧分析仪(英国 PULUODY)分析产物的氧含量;采用 LECO CS844 碳硫分析仪(荷兰 TE)测定产物的碳含量。

2 结果与讨论

2.1 合成温度和组分比例对陶瓷粉体的影响

为了探索 HfB_2 陶瓷粉体在煅烧过程中的化学反应,对 M-1 进行热重分析。图2为 M-1 从室温到 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA/DSC 曲线。从 TGA 曲线可以看出,在室温 $\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内,M-1 的总质量损失率为 20.2%,质量损失主要分为 3 个阶段。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以内,M-1 质量损失率为 4.9%,主要归因于前驱体中水分的蒸发;随着温度进一步提高,M-1 质量保持稳定直至 $550\text{ }^\circ\text{C}$;在 $550\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,高温使得 B_2O_3 发生液化挥发,造成 M-1 的少量分解,质量损失率为 1.6%;随后,M-1 开始快速分解,表明硼/碳热还原反应剧烈,在约 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 M-1 质量趋于稳定,质量损失率为 13.7%,此时硼/碳热还原反应已经基本完成。从 DSC 曲线可以看出,M-1 的热解过程中出现了 2 个明显的反应峰, $1203\text{ }^\circ\text{C}$ 的放热峰表明前驱体发生硼/碳热还原反应, HfO_2 转变为 HfB_2 , $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰是由于随着 HfO_2 的转化,体系中大量的原子处于活跃状态,高温下一部分液态 B_2O_3 与 C 发生反应引起的。热重-差热分析结果为后续陶瓷前驱体的热处理方案提供了指导。

通过优化煅烧温度和前驱体中的原子比进一步探究 HfB_2 陶瓷

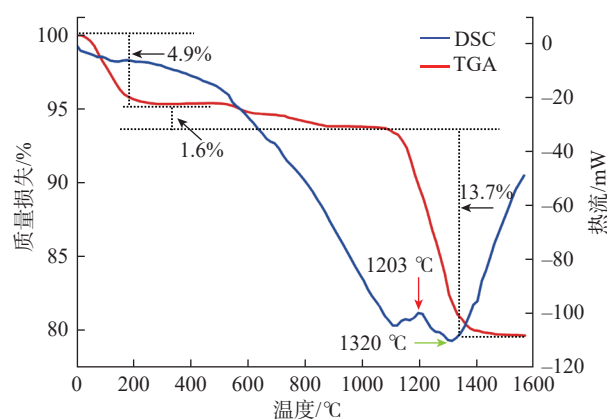


图2 M-1 的 TGA/DSC 曲线
Fig.2 TGA/DSC curve of M-1

粉体的合成工艺。在原料原子摩尔比 $n(\text{Hf}) : n(\text{B}) : n(\text{C}) = 1 : 3 : 6$ (n 为元素原子摩尔比)、保温 1 h 的条件下,探究不同温度(1100~1500 °C)下煅烧所得陶瓷粉体(HB-1)的相组成,如图 3 (a) 所示。在 1100 °C 时, HfO_2 仍然是主相,体系中没有检测到 HfB_2 的衍射峰,表明硼/碳热还原反应在 1100 °C 之前并未开始;当温度升至 1200 °C, HfO_2 的峰强度减弱,出现 HfB_2 相的衍射峰,表明 1200 °C 时开始发生硼/碳热反应,这一结果与热力学计算结果相符^[21];当温度达到 1300 °C 时, HfB_2 是主要的结晶相;煅烧温度升高至 1400 °C 时,可以看到仍有较弱的 HfO_2 衍射峰,表明硼/碳热还原反应并未完全结束;随着温度进一步升高至 1500 °C,煅烧后的粉体中只出现了单相 HfB_2 的衍射峰,未检测到 HfO_2 ,表明硼/碳热还原反应已经完成。经检测, HfB_2 粉体(101)晶面衍射峰的半高宽为 0.09°,表明制备的纯 HfB_2 粉体具有较高的结晶度。因此,可以确定硼/碳热还原反应的最佳合成温度为 1500 °C,保温时间为 1 h。

在 1500 °C 保温 1 h 的条件下,探究不同原子比 $\text{Hf} : \text{B} : \text{C}$ 对 HB-1 相组成的影响,如图 3 (b) 所示。当 $n(\text{Hf}) : n(\text{B}) : n(\text{C}) = 1 : 2.5 : 6$ 时,在最终产物中检测到 HfO_2 相,表明硼/碳热还原反应中 HfO_2 并没有完全参与反应;当 $n(\text{B}) : n(\text{Hf})$ 达到 2.8 时,未观察到杂质相的特征峰,表明体系中 HfO_2 完全参与硼/碳热还原反应,生成了纯相 HfB_2 粉体;说明固相法生成纯 HfB_2 所需的 $n(\text{B}) : n(\text{Hf})$ 应大于 2.8,这是由于 B_2O_3 在高温下大量挥发,体系中需要过量的 B_2O_3 来弥补硼源的流失,进而反应生成 HfB_2 。随着硼含量继续增加,最终产物均为单相 HfB_2 。当 $n(\text{Hf}) : n(\text{B}) : n(\text{C}) = 1 : 2.8 : 5.5$ 时,陶瓷粉体产物的 XRD 图谱中检测到

HfO_2 的衍射峰,表明硼/碳热还原反应中 HfO_2 没有完全反应完,这是因为高温下碳会发生流失,导致体系中碳不足,无法进一步参与碳热还原反应。因此,进一步提高 $n(\text{C}) : n(\text{Hf})$ 达到 6 : 1,使体系中有充足的碳参与硼/碳热还原反应, XRD 结果表明最终产物为纯相 HfB_2 粉体。

表 1 列出了不同原子比条件下所得 HfB_2 陶瓷粉体中 C、O 元素的含量,可以看出,随着硼含量的增加(对应于原子比),最终产物中 O 元素含量先减少后增加,而 C 元素含量基本保持持续减少的趋势,说明增加硼含量可以促进硼/碳热还原反应的进行。当 $n(\text{Hf}) : n(\text{B}) = 1 : 4$ 时,产物中 O 元素含量升高,这可能是由于体系中过量的硼导致最终产物中有少量的 B_2O_3 残留物;当 $n(\text{C}) : n(\text{Hf}) = 6$ 时,产物中 C 元素含量高,若此比例继续增大,将不利于后续烧结。因此,本研究确定最佳的

$n(\text{B}) : n(\text{Hf})$ 在 2.8~4 之间,并将 $n(\text{C}) : n(\text{Hf})$ 固定为 6。

2.2 晶种对陶瓷粉体形貌和粒径的影响

选择 200 nm 的晶种为研究对象,探究其添加量对所得 HB-2 陶瓷粉体形貌和粒径的影响,结果如图 4 所示。可以看出,添加质量分数为 1%、2%、5%、10% 晶种制得的 HB-2 陶瓷粉体平均粒径分别为 1.94 μm、2.08 μm、2.05 μm、2.17 μm,表明晶种添加量对所得陶瓷粉体的平均粒径无明显影响,但粒径分布存在显著差异。从图 4 (a) 可以看出,粉体颗粒之间相互粘结,有明显的团聚现象,表明晶种添加量低时,单位体积内的前驱体粉末含量较多,高温下无法有效阻止颗粒之间的相互粘结;随着晶种质量分数增至 2%,所得陶瓷粉体粒径均匀,仅部分颗粒之间有少许团聚(图 4 (b));当晶种质量分数增至 5%,陶瓷粉体颗粒呈类球形,颗粒间

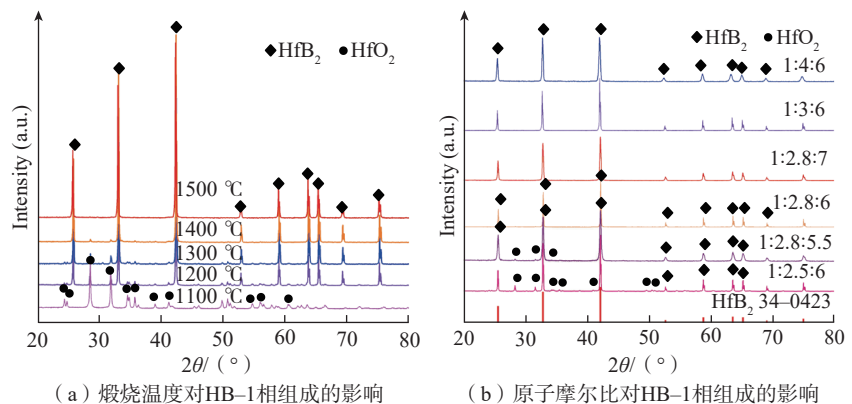


图 3 不同条件下合成的 HB-1 陶瓷粉体 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of HB-1 ceramic powders synthesized under different conditions

表 1 不同原子比陶瓷粉体中 C、O 元素的含量

Table 1 C and O content of ceramic powders under different atomic ratios

原子比 $n(\text{Hf}) : n(\text{B}) : n(\text{C})$	O 元素质量分数 /%	C 元素质量分数 /%
1 : 2.5 : 6	0.84	1.28
1 : 2.8 : 6	0.56	0.71
1 : 2.8 : 7	0.22	1.84
1 : 3 : 6	0.23	0.41
1 : 4 : 6	0.46	0.32

界限明显、相互独立(图 4 (c)); 晶种质量分数进一步增至 10% 时, 所得陶瓷粉体颗粒之间无粘结, 表明增加晶种添加量能够明显改善高温下的陶瓷粉体颗粒团聚现象, 但体系内过量的晶种导致没有足够的前驱体粉末与之混合, 因此所得陶瓷粉体的颗粒表面覆盖了少量 HfB_2 陶瓷小颗粒, 陶瓷粉体的粒径分布较宽(图 4 (d))。因此, 选取晶种最佳质量分数 $w(\text{HfB}_2)$ 为 5%, 既能有效提高陶瓷粉体的分散性, 还能使所得陶瓷粉体具有更均匀的粒径。

添加不同粒径 HfB_2 晶种所得陶瓷粉体的 XRD 图谱如图 5 (a) 所示, 可以看出, 1500 °C 下保温 1 h 所得 4 种陶瓷粉体的物相均为 HfB_2 (对应于 HfB_2 的标准 PDF#38-1398), 其(101) 晶面衍射峰尖锐, 说明粉体均具有良好的结晶性, 晶种粒径对最终产物的纯度和煅烧温度制度无明显影响。添加不同晶种所得陶瓷粉体的平均粒径分别为 1.08 μm 、1.27 μm 、2.05 μm 、2.21 μm 、2.33 μm 、

表明陶瓷粉体的粒径随着晶种粒径的增加而增大(图 5 (b))。晶种粒径处于 50~500 nm 区间时, 陶瓷粉体的粒径与晶种粒径呈线性关系; 随着晶种粒径进一步增大, 陶瓷粉体粒径略有增大并趋于平稳, 这是因为随着晶种粒径的增大, 体系中颗粒间的相对比表面积不断减小, 产物的粒径受到表面效应的影响。图 5 (c) 为未添加晶种(HB-1) 粉体的 SEM 图, 粉体颗粒粒径较小, 颗粒间有明显的团聚现象, 粉体呈现无规则形貌; 添加 50 nm 的 HfB_2 晶种后, 产物(HB-2) 团聚现象明显减弱, 粒径略有增大(从 1.08 μm 增至 1.27 μm), 陶瓷粉体颗粒为类球形(图 5 (d)); 添加 200 nm 晶种的陶瓷粉体(HB-3) 粒径进一步增大, 分散性得到显著改善, 无明显团聚现象(图 5 (e)); 从图 5 (f) 可知, 继续增大所添加晶种的粒径, 所得陶瓷粉体的粒径趋于稳定, 颗粒尺寸为 2.21 μm , 颗粒趋于类球形形貌; 随着晶种尺寸进一步增至 800 nm, 陶瓷粉体粒径无明显增

加, 颗粒形貌趋于一致(图 5 (g))。这主要是由于在球磨过程中受到球磨珠尺寸的影响, 单个晶种上吸附的前驱体粉末不会随着晶种粒径的增加而增多。5 种陶瓷粉体(HB-1~HB-5) 的真密度分别达到理论密度的 99.5%、99.6%、99.6%、99.8%、99.7%, 表明高温煅烧后的陶瓷粉体具有高纯度, 晶种对其化学组成无明显影响, 这与 XRD 的测试结果一致。

为了进一步研究晶种粒径对陶瓷粉体颗粒分散性的影响, 利用激光散射法对陶瓷粉体进行粒径分布表征, 如图 5 (h) 所示。可以看出, HB-1 陶瓷粉体的粒径曲线中存在两个明显的峰, D_{50} 为 6.78 μm , 这一结果与 SEM 的粒径表征结果差距较大, 主要归因于在高温煅烧过程中, 前驱体颗粒之间发生相互粘结而聚集, 曲线中的两个峰表明粉体中包含一小部分分散的陶瓷粉体颗粒(对应于小峰)和一部分陶瓷粉体团聚体(对应于大峰), 团聚体导致陶瓷粉体粒径过大, 不利于实际应用。添加不同粒径的晶种后, 4 种陶瓷粉体(HB-2~HB-5) 的 D_{50} 分别为 1.88 μm 、2.11 μm 、2.77 μm 、3.02 μm , 与 SEM 中的粒径统计结果基本一致, 且 4 种陶瓷粉体的粒径曲线中均不存在双峰, 结果表明, 添加晶种可以有效减少陶瓷粉体的团聚, 提高最终陶瓷粉体的分散性, 促进其粒径的窄分布; 随着晶种粒径的增大, 合成的陶瓷粉体粒径也增大, HB-2~HB-5 陶瓷粉体的粒径分布曲线更尖锐, 表明前驱体与晶种混合均匀并有效吸附在其表面。添加 50 nm 晶种制得 HB-2, 其 D_{10} 和 D_{90} 分别为 0.85 μm 和 8.73 μm , 径距 $((D_{90}-D_{10})/D_{50})$ 为 4.19; 添加 200 nm 和 500 nm 晶种制得 HB-3 和 HB-4, 其径距分别为 3.78 和 3.24; 添加 800 nm 晶种制得 HB-5 的 D_{10} 和 D_{90} 分别为 1.72 μm 和 9.88 μm , 径距为 2.70, 表明晶种粒径的增大有利于最终陶瓷粉体颗粒的均匀性, 这可能

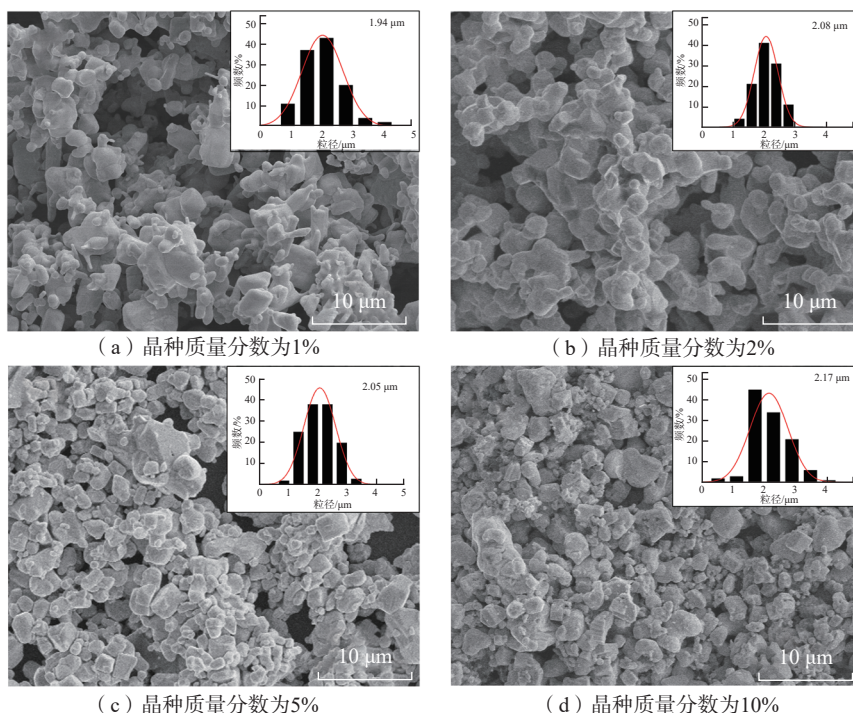


图 4 添加不同质量分数晶种所得陶瓷粉体的 SEM 图及其粒径分布

Fig.4 SEM images and particle size distributions of ceramic powders obtained by adding different mass fractions of crystal seeds

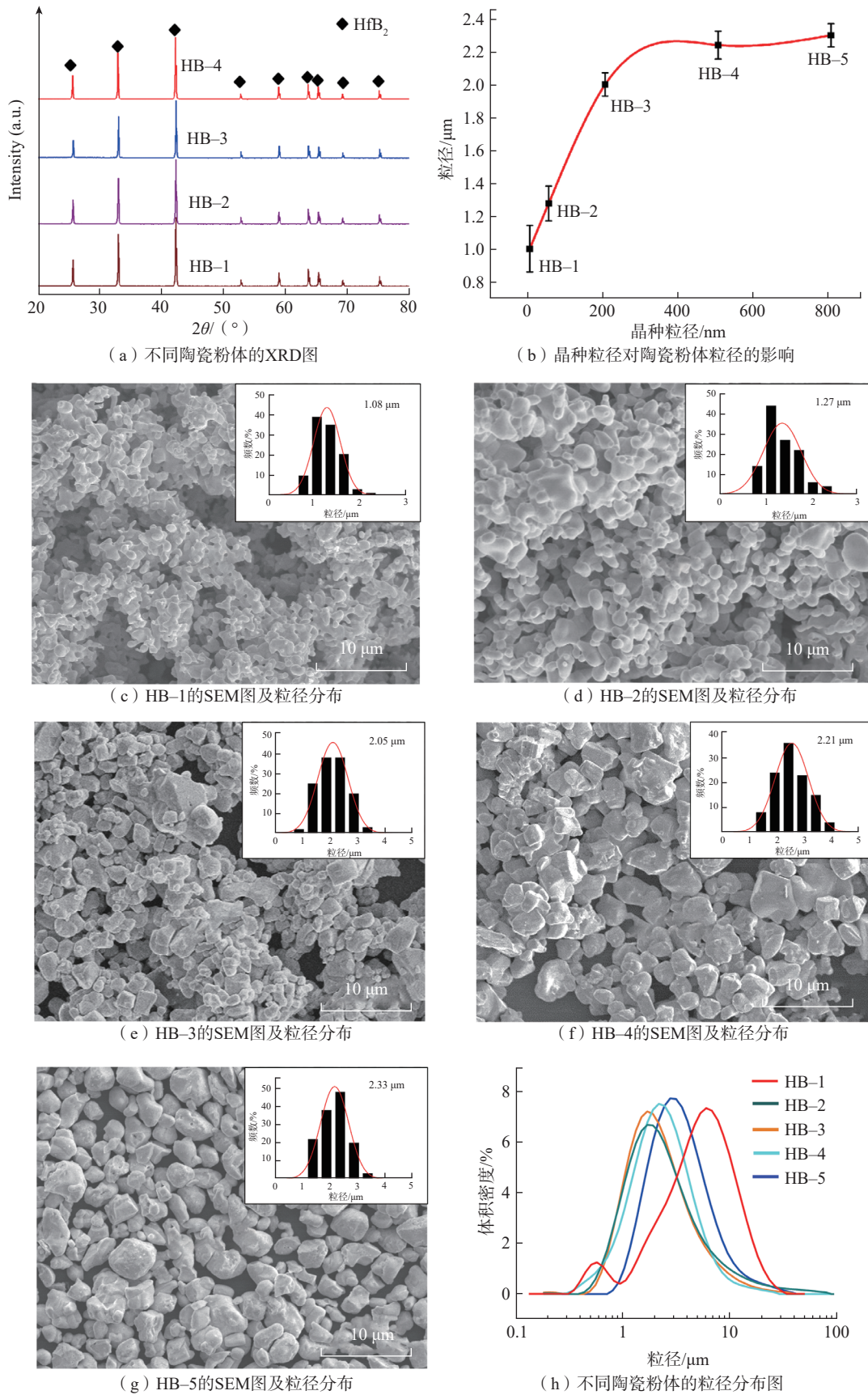


图5 不同陶瓷粉体的 XRD 图谱、SEM 图及对应的粒径分布

Fig.5 XRD patterns, SEM images and corresponding size distribution of different ceramic powders

是因为大粒径晶种减弱了 HfB_2 高温生长过程中液态 B_2O_3 的流动,避免了小颗粒之间的相互聚集。这一结论对提高陶瓷粉体流动性和增加复合材料致密度至关重要。

对添加不同晶种的混合物进行球磨得到前驱体粉末 M-1~M-5,并对 M-1~M-4 进行 EDS 分析,结果如图 6 所示。从图 6(a) 可以看出, M-1 中的 Hf 元素、B 元素均匀分布在整个体系中, C 元素呈局部团聚状,这与相应陶瓷粉体产物所呈现的团聚尺寸一致,表明陶瓷粉体团聚主要受到 C 元素分布的影响。图 6(b)~(d) 表明,随着晶种粒的不断增大, C 元素被有效分散, B 元素均匀分散在整个体系中,说明添加晶种后,最终 HfB_2 粉体的分散性提高,团聚现象减少, C 元素和 B 元素吸附在晶种表面可以促进煅烧过程中的物料接触,有利于提高反应速率,使煅烧过程更充分,这与图 5 所得结论相符。SEM 结合 EDS 结果表明,晶种法制备的前驱体在煅烧过程中减少了物料的扩散时间,使物料能够快速反应,促进硼/碳热还原反应的进行,获得纯度高、结晶性能优异的 HfB_2 陶瓷粉体。

2.3 陶瓷粉体的生长过程及机理

图 7(a) 为晶种法制备 HfB_2 陶瓷粉体的生长示意图。原料经过球磨后, HfB_2 晶种被 HfO_2 、碳源和硼源的混合物包覆。随着煅烧温度的升高,反应过程中 B 原子扩散速率高于其他反应原子, B_2O_3 在晶种表面提供了液态生成环境, HfO_2 、无定形碳与之发生硼/碳热还原反应。煅烧过程中, HfB_2 晶种是反应中心,后续生成的 HfB_2 在晶种表面进一步生长,随着小颗粒 HfB_2 的持续聚集生长,最终形成类球形的单相 HfB_2 陶瓷粉体。

为了进一步探究晶种法制备 HfB_2 陶瓷粉体的生长机理,以 M-4 为例,对 M-4 在不同温度下煅烧后的

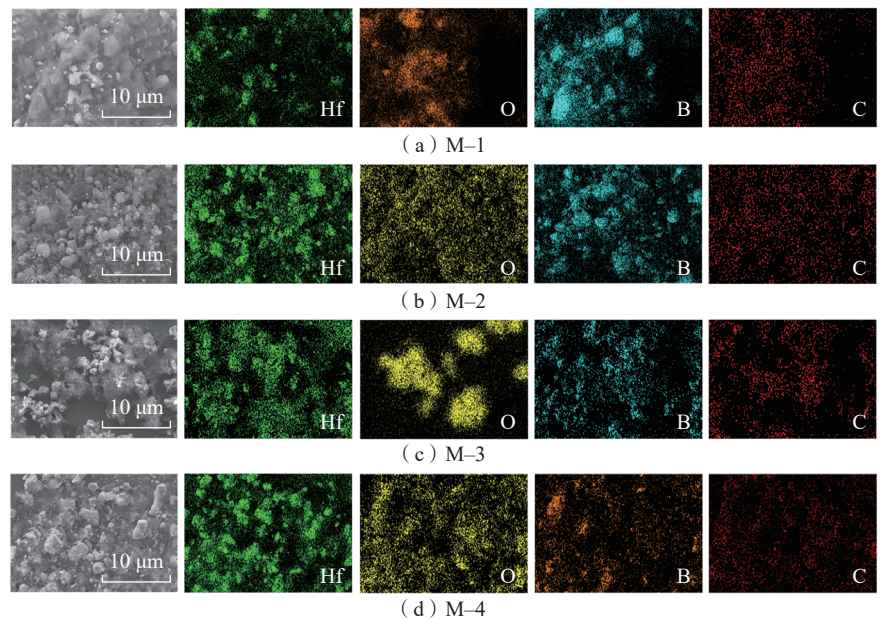


图 6 4 种混合物的 EDS 图
Fig.6 EDS maps of four mixtures

粉体进行微观结构表征。图 7(b) 为 M-4 在 25 °C 时的 SEM 图,可以看出球磨后的混合物颗粒之间相互独立,大量晶种被蓬松的絮状物包覆,表明球磨后的晶种与前驱体粉末得到有效混合,蓬松絮状混合物的单颗粒粒径在 5~10 μm 之间。EDS 检测结果表明,球磨后的碳源、硼源和金属源均匀地分布在晶种表面(图 7(c)),促进了硼/碳热还原反应的快速发生。图 7(d) 为 M-4 在 1100 °C 煅烧 20 min 后的 SEM 图,可以看出絮状物明显减少,前驱体中的碳源被氧化消耗,产物整体粒径变小,单个颗粒表面粗糙,同时聚集有大量的微小颗粒,这是因为随着温度的升高, B_2O_3 转化为液态导致 HfO_2 与碳颗粒聚集在晶种表面。当温度升高至 1300 °C 时,陶瓷粉体颗粒基本成形,表面依然有残留的小颗粒(图 7(e)),表明硼/碳热还原反应已经发生,随着前驱体中的碳和 HfO_2 被进一步消耗,生成大量的 HfB_2 颗粒导致晶种进一步长大;图 7(e) 中含有少量的片状絮状物结构,是未完全反应的 M-4,表明硼/碳热还原反应尚未完成,这与 XRD 中依然存在 HfO_2 衍射峰的

结果相符。图 7(f) 显示了形貌均匀、分散良好的 HfB_2 陶瓷粉体,颗粒形貌为类球形,粒径为 2~4 μm,粉体中无明显絮状结构,证明 HfO_2 已基本完全参与反应,硼/碳热还原反应基本完成。

为了揭示 HfB_2 硼/碳热还原反应的中间相转变规律,对 M-4 经过 1300 °C 煅烧后的产物进行 TEM 表征,如图 7(g) 所示。可以观察到, HfB_2 中心颗粒的表面被大量无定形前驱体混合物包覆,表明晶种法制备 HfB_2 陶瓷粉体包括两个生长阶段:首先低温下,液态 B_2O_3 包覆 HfO_2 和碳沉积在晶种表面,随后混合物发生硼/碳热还原反应使得 HfO_2 颗粒转化为 HfB_2 小颗粒;高温下晶种表面的 HfB_2 小颗粒进一步相互融合、重结晶,促进产物颗粒粒径增大,最终得到分散性良好的陶瓷粉体。为了进一步探究混合物转化为 HfB_2 的过程,对图 7(g) 中 A 区域进行 HRTEM 表征,结果表明,所得产物为具有 0.273 nm 面间距的周期性条纹晶格结构(图 7(h)),对应于 HfB_2 的 (100) 晶面(PDF#38-1398)。图 7(i) 为图 7(h) 中 B 区域的电子衍射

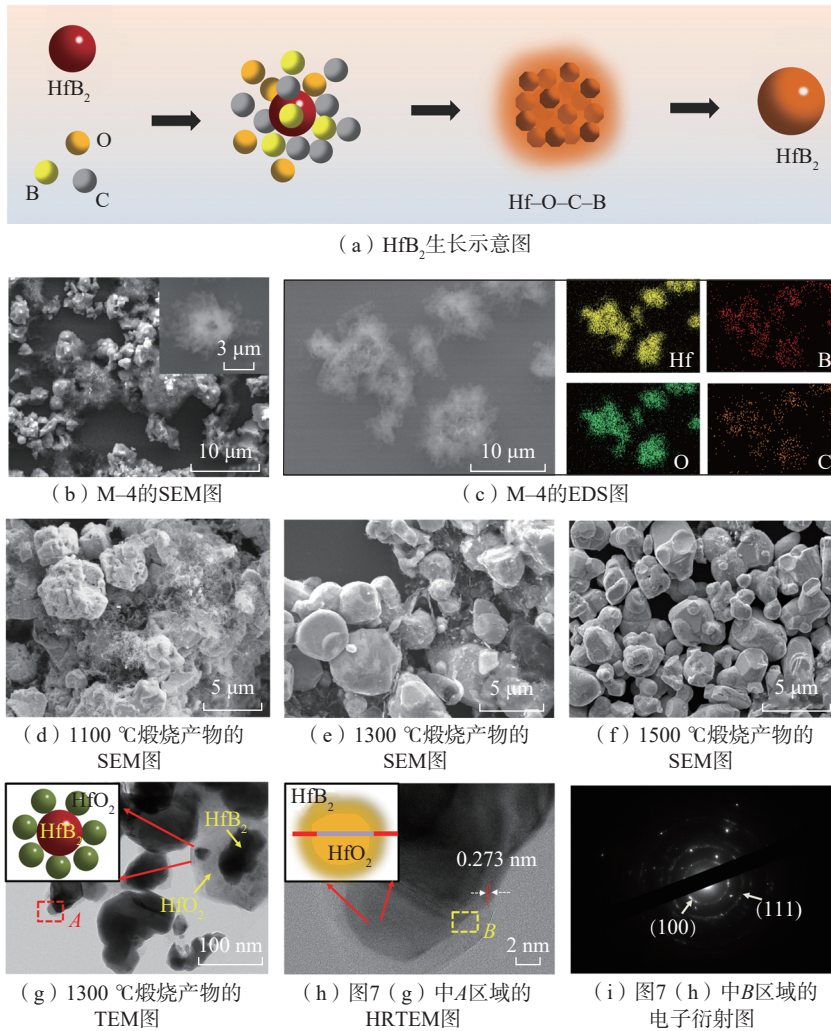


图7 HfB₂的生长示意、SEM和TEM图

Fig.7 Schematic diagram of HfB₂ growth, SEM and TEM images of HfB₂

图,表明产物为多晶结构,其中晶面(100)和(111)与六方HfB₂的晶面一致,说明硼/碳热还原反应过程中大量HfB₂小晶粒在HfO₂的外部生成。随着温度升高,液态B₂O₃充当反应池吸附在晶种表层,通过碳和硼的传质将HfO₂转化为HfB₂, HfO₂不断转化为HfB₂是一个从外部到内部的质量扩散过程,最后完全转化后的HfB₂小颗粒覆盖在晶种表面,进一步重结晶为单个HfB₂大颗粒。

3 结论

采用晶种法制备粒径可控的高纯硼化铪(HfB₂)陶瓷粉体,并研究了煅烧温度、晶种粒径对HfB₂陶瓷粉体

粒径的影响及生长机制,结论如下。

(1)通过晶种辅助硼/碳热还原法合成了高纯HfB₂陶瓷粉体,前驱体在1200 °C即可发生硼/碳热还原反应,最佳合成温度为1500 °C,前驱体中各元素的最佳原子比例为 $n(\text{Hf}):n(\text{B}):n(\text{C})=1:2.8\sim 4:6$ 。

(2)添加不同粒径晶种制得的HfB₂陶瓷粉体平均粒径为1.08~2.33 μm, HfB₂陶瓷粉体粒径随着晶种粒径的增加而增大,先呈线性增长后趋于平稳,同时晶种法有利于提高陶瓷粉体的分散性并促进窄粒径分布。

(3)晶种法制备的HfB₂陶瓷粉体生长过程分为两个阶段:低温阶段前驱体混合物熔融包覆HfB₂晶

种,再通过碳和硼从外到内的质量扩散生长机制进行传质,将HfO₂转化为HfB₂;高温阶段随着HfO₂的转化,在晶种表面形成HfB₂小颗粒,最终重结晶为HfB₂大颗粒。

参考文献

[1] IONESCU E, BERNARD S, LUCAS R, et al. Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials[M]// BAINO F, TOMALINO M, TULYAGANOV D, eds. Cham: Springer International Publishing, 2021: 281–323.

[2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. Scripta Materialia, 2017, 129: 94–99.

[3] GILD J, ZHANG Y Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 37946.

[4] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280–284.

[5] 于军, 章德铭, 杨永琦, 等. 超高温陶瓷材料的研究[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 29–33.

YU Jun, ZHANG Deming, YANG Yongqi, et al. Research on ultra-high temperature ceramics[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 29–33.

[6] 贾坤乐, 张鑫, 张思源, 等. 硼化铪粉末制备研究[J]. 热喷涂技术, 2020, 12(2): 30–35, 51.

JIA Kunle, ZHANG Xin, ZHANG Siyuan, et al. Preparation of hafnium boride powder[J]. Thermal Spray Technology, 2020, 12(2): 30–35, 51.

[7] ZHOU L, ZHANG J P, HU D, et al. High temperature oxidation and ablation behaviors of HfB₂-SiC/SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by dipping-carbonization assisted pack cementation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 111: 88–98.

[8] KOU J F, LE J. Oxidation behavior and mechanism of slurry fused NiCr/HfB₂ cermet coating at different temperatures[J]. Oxidation of Metals, 2015, 84(1): 21–31.

[9] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER

J G P, et al. UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(2): 423-432.

[10] BAI Y H, WANG P P, ZHANG B X, et al. Comprehensive oxidation mechanisms of heterogeneous laminated HfB_2 -SiC/Ti ceramics under oxyacetylene conditions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(7): 3107-3117.

[11] ZHANG W, ZHANG Y, GUO W M, et al. Powder synthesis, densification, microstructure and mechanical properties of Hf-based ternary boride ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(7): 3922-3928.

[12] KAKIAGE M. Low-temperature synthesis of boride powders by controlling microstructure in precursor using organic compounds[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2018, 126(8): 602-608.

[13] NING S S, WEN T Q, YE B L, et al. Low-temperature molten salt synthesis of high-entropy carbide nanopowders[J]. Journal

of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 2244-2251.

[14] WANG H L, LEE S H, KIM H D, et al. Synthesis of ultrafine hafnium diboride powders using solution-based processing and spark plasma sintering[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014, 11(2): 359-363.

[15] BOKOV D, TURKI JALIL A, CHUPRADIT S, et al. Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021(1): 5102014.

[16] RAHMAN I A, PADAVETTAN V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review[J]. Journal of Nanomaterials, 2012(1): 132424.

[17] FEINLE A, ELSAESSER M S, HÜSING N. Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(12): 3377-3399.

[18] NAKANISHI K, TANAKA N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous

materials optimized for high-performance liquid chromatography separations[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(9): 863-873.

[19] VENUGOPAL S, BOAKYE E E, PAUL A, et al. Sol-gel synthesis and formation mechanism of ultrahigh temperature ceramic: HfB_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(1): 92-99.

[20] AKÇAMLI N, AĞAOĞULLARI D, BALCI Ö, et al. Mechanical activation-assisted autoclave processing and sintering of HfB_2 - HfO_2 ceramic powders[J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14642-14655.

[21] WANG Z, CHENG Y, LI K W, et al. Synthesis and formation mechanism of HfB_2 ultrafine powders with low oxygen via flocculating settling assisted process and carbo/borothermal reduction[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 164: 229-239.

通信作者: 黄竹林, 研究员, 博士生导师, 主要从事热控功能材料的研究。

Synthesis and Growth Mechanism Research of HfB_2 Powders Prepared by Crystal Seed-Mediated Method

WANG Zhen, HU Chenguang, LI Kewei, HU Mengen, ZHANG Hanwen,
HUANG Zhulin, HU Xiaoye

(Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

[ABSTRACT] Hafnium boride (HfB_2) ultra-high temperature ceramics have become one of the best candidate materials in the field of thermal protection due to their high melting point, high oxidation resistance and excellent corrosion resistance. The fabrication of ceramic powders with precisely controlled particle sizes is paramount for their effective application. High-purity HfB_2 ceramic powders were prepared by crystal seed-mediated boro/carbothermal reduction method using hafnium oxide (HfO_2), boron trioxide (B_2O_3), and carbon (C) powders as raw materials. The influence of crystal seed size on the particle size of HfB_2 powders was studied, and the growth mechanism of HfB_2 powders synthesized by crystal seed-mediated method was explored. Phase and morphology of the obtained powders were analyzed and observed by X-ray diffraction and scanning electron microscope; the contents of C and O impurities in the powders were measured as well. The results show that the optimal reaction temperature for synthesizing pure HfB_2 powders by crystal seed-mediated boro/carbothermal reduction is approximately 1500 °C (holding for 1 h). HfB_2 ceramic powders with average particle size of 1.08–2.33 μm were obtained by controlling the initial crystal seed size. Generally, the particle size of HfB_2 increases with the increase of crystal seed size, and laser particle size measurements indicate that the addition of crystal seeds improves the dispersibility and narrows distribution of HfB_2 particle size. It is confirmed that the growth process of HfB_2 ceramic powders is divided into two stages: the cladding of HfO_2 grains on HfB_2 surface with formation of tiny HfB_2 grains, and conversion of HfO_2 to HfB_2 through mass diffusion of carbon and boron from the outside to the inside of HfO_2 particles.

Keywords: Hafnium boride (HfB_2); Crystal seed; Boro/carbothermal reduction; Particle size; Ceramic powder morphology
(责编 向阳)