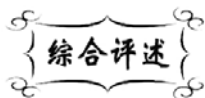


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 03-0174-17
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.03.003



硼热还原法合成 MeB_2 ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ta}$) 粉体研究进展

郭伟明, 曾令勇, 吴利翔, 谭大旺, 林华泰

广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006

摘要: 过渡金属硼化物陶瓷 MeB_2 ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ta}$) 具有高熔点、高强度、高硬度、高热导和高电导等优异性能。合成高纯超细 MeB_2 粉体对于进一步提升陶瓷性能至关重要。在众多合成 MeB_2 粉体的方法中, 硼热还原法避免了碳和金属杂质的引入, 有望合成高品质 MeB_2 粉体。本文回顾了硼热还原法合成 MeB_2 粉体的研究进展, 重点介绍了最近发展的两种合成亚微米 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的硼热还原法: 两步热处理结合中间水洗法和硼热还原结合原位固溶法。

关键词: MeB_2 粉体; 硼热还原; 固溶

Research Progress on the Synthesis of MeB_2 ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ta}$) by Borothermal Reduction

GUO Wei-Ming, ZENG Ling-Yong, WU Li-Xiang, TAN Da-Wang, LIN Hua-Tay

*School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006, China*

Abstract: Transition-metal boride ceramics MeB_2 ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ta}$) have the excellent combination of high melting temperature, high strength, high hardness, and high thermal and electrical conductivity. The synthesis of ultra-fine MeB_2 powders with high purity is very important for further improvement of properties. Among various synthesis methods, borothermal reduction method limits the introduction of carbon and metal impurities, by which MeB_2 powders with high quality could be prepared. This paper reviewed in detail the research progress of MeB_2 powders synthesis by borothermal reduction, with emphasis on the new borothermal reduction routes recently developed for submicrometric ZrB_2 and HfB_2 powders including two-step heat treatment plus intermediate water washing, and the combination of borothermal reduction and *in situ* solid solution.

Keywords: MeB_2 powders; Borothermal reduction; Solid solution

收稿日期: 2018-07-14

收到修改稿日期: 2018-10-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51402055)。

通讯作者: 郭伟明 (1982-), 男, 山东临沂人, 博士, 教授。E-mail: wmguo@gdut.edu.cn。

过渡金属硼化物陶瓷 MeB_2 ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ta}$ 等) 具有高熔点、高强度、高硬度、高热导和电导、优良的化学稳定性、抗热震性以及抗氧化烧蚀等优异的性能^[1-4], 在航空、冶金、机械、核工业等领域中得到了广泛应用, 是高超声速飞行器高温结构部件和热防护系统部件的关键候选材料, 在金属高温熔炼和连铸用的电极、坩埚、发热元件等领域也有着潜在的应用前景。

MeB_2 陶瓷的性能与原料品质息息相关。目前, 合成 MeB_2 粉体的方法较多, 不同方法合成的 MeB_2 粉体品质显著不同, 进而将影响 MeB_2 陶瓷的性能。表 1 列出了具有代表性的 ZrB_2 粉体合成方法、使用的原料及其优缺点。以金属 Zr 和硼为原料, 通过元素合成法可以直接在高温真空或惰性气氛中合成 ZrB_2 粉体。由于 Zr 和硼的成本较高, 研究人员使用 ZrO_2 替代 Zr, 使用 B_2O_3 或者 B_4C 替代硼, 陆续发展了硼热还原法^[5-7]、碳热还原法^[8,9]、 B_4C 还原法^[1,10]、硼热/碳热还原法^[11-13]以及高温自蔓延法^[14-16]来合成 ZrB_2 粉体。为了进一步降低粉体粒径、获得亚微米甚至是纳米级的 ZrB_2 粉体, 研究人员还发展了液相法 (溶胶/凝胶法^[17,18]、水热法^[19]、沉淀法^[20]等) 和气相还原法^[21]等。

在众多合成方法中, 硼热还原法、碳热还原法、 B_4C 还原法、硼热/碳热还原法和高温自蔓延法等均以固体粉末为原料, 并通过还原反应合成 MeB_2 粉体, 这些方法统称为固相热还原法。由于具有成本低、工艺简单、产量高等特点, 固相热还原法一直受到科研工作者的广泛关注, 尤其是碳热还原法和硼热/碳热还原法更是受到工业界的青睐, 成为商业 MeB_2 粉体的主要合成方法。

在固相热还原法中, 硼热还原法所需原料简单, 同时避免了碳杂质和金属杂质的引入, 有望合成高品质的 MeB_2 粉体。

本文首先简单介绍了几种固相热还原法合成 MeB_2 粉体的特点, 然后详细回顾了传统硼热还原法合成 MeB_2 粉体的研究进展及存在的问题; 最后重点介绍了近年来得到迅速发展的新型硼热还原法合成亚微米 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的研究进展。

表 1 ZrB_2 粉体的制备方法
Table 1 Preparation methods of ZrB_2 powders

Preparation methods	Raw materials	Characteristics
Direct reaction of elemental precursor	Zr, B	High purity, high cost
Borothermal reduction	ZrO_2 , B	High purity, high cost
Carbothermal reduction	ZrO_2 , B_2O_3 , C	Low cost, high production, coarse powders, low purity
B_4C reduction	ZrO_2 , B_4C	High purity, high production
Boro/carbothermal reduction	ZrO_2 , B_4C , C	high production, fine powders, carbon impurity
Self-propagating high-temperature synthesis	Source of zirconium: Zr, ZrO_2 Source of boron: H_3BO_3 , B_2O_3 reducing agent: Mg, Al	Low cost, high production, low purity
Sol-gel process	Source of zirconium: $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Source of boron: H_3BO_3 Source of carbon: sucrose, phenolic resin	fine powders, low production
Hydrothermal process	ZrCl_4 , NaBH_4	Nano-size powders, low production, Cl impurity
Precipitation	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, B	Fine powders, Cl impurity
Gas phase reduction	ZrCl , BCl_3 , H_2	Nano-size powders, High purity, low production

1 固相热还原法合成 MeB_2 粉体

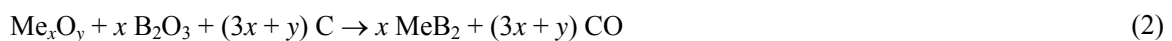
合成 MeB_2 粉体的固相热还原法主要硼热还原法、碳热还原法、 B_4C 还原法、硼热/碳热还原法和高温自蔓延法等。

硼热还原法 以 Me_xO_y 和硼粉为原料, 通过硼热还原法合成 MeB_2 粉体:



该方法所需原料较为简单, 避免了金属和碳等杂质的引入, 合成的粉体纯度较高。但是由于硼粉价格较高, 导致该方法成本相对较高。

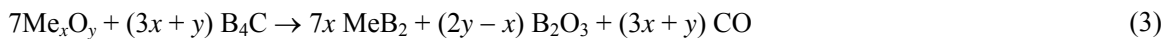
碳热还原法 为了降低硼热还原法的成本, 可以用 B_2O_3 替代 B 并引入 C, 通过碳热还原法合成 MeB_2 粉体:



B_2O_3 具有高蒸气压, 在高温下易蒸发。因此, 需加入过量的 B_2O_3 以合成纯 MeB_2 粉体。

碳热还原法成本低, 工艺简单, 适宜于大批量生产, 是工业上合成 MeB_2 粉体的主要方法之一。但是, 这一方法存在合成温度高、保温时间长、粉体粒径较粗以及杂质多等问题。此外, B_2O_3 的大量蒸发也容易对设备造成腐蚀。

B_4C 还原法 以 B_4C 替代硼, 结合 Me_xO_y , 通过 B_4C 还原法合成 MeB_2 粉体:



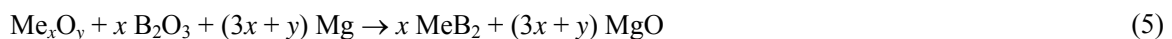
与硼热还原法相比, 该方法成本降低; 与碳热还原法相比, 该方法反应温度降低, 合成的粉体碳含量也较低。

硼热/碳热还原法 为了进一步降低 B_4C 还原法的成本, 使用 C 来替代一部分 B_4C 原料, 通过硼热/碳热还原法合成 MeB_2 粉体:



该方法成本较低、工艺简单, 合成的 MeB_2 粉体粒径较小, 已经逐渐替代碳热还原法, 成为工业上合成商业 MeB_2 粉体的主要方法。

高温自蔓延法 以 Me_xO_y 、 B_2O_3 和 Mg 为原料, 发生以下自蔓延反应:



高温自蔓延法反应速度快、时间短、能耗小、产量高。由于高的加热速率和冷却速率, 合成的 MeB_2 粉体具有缺陷浓度高、活性较大及易烧结致密化等特点。但粉体尺寸和形貌难精确控制, 产物杂质多, 即使采用酸洗工艺, 产物中还是存在一定金属和 Me_xO_y 杂质。

2 传统硼热还原法合成 MeB_2 粉体

2.1 硼热还原法的反应副产物

传统硼热还原法是以 Me_xO_y 和硼粉为原料, 经均匀混合后, 在真空或惰性气氛环境加热到某一温度合成 MeB_2 粉体。基于反应 (1) 可以看到, 在硼热还原过程中, 除了生成 MeB_2 , 还会生成副产物 B_2O_3 。 B_2O_3 在 450°C 以上为液相, 在 1300°C 以上由于自身高蒸气压缘故, 可以基于气态形式快速挥发^[22]:



同时, 热力学评估发现, 在高温下副产物 B_2O_3 可以与硼发生化学反应, 生成气态的富硼氧化物 (B_2O_2 、 BO 等)^[7]。图 1 为在 20 Pa 压力下 B_2O_3 和硼在不同温度下基于热力学预测的反应产物^[7]。从图中可以看到, 当温度超过 1200°C 时, B_2O_3 会与硼反应生成 B_2O_2 :



随着温度进一步升高到 1400°C 以上时, B_2O_3 可以与硼生成 BO 或者 B_2O_2 直接分解形成 BO :

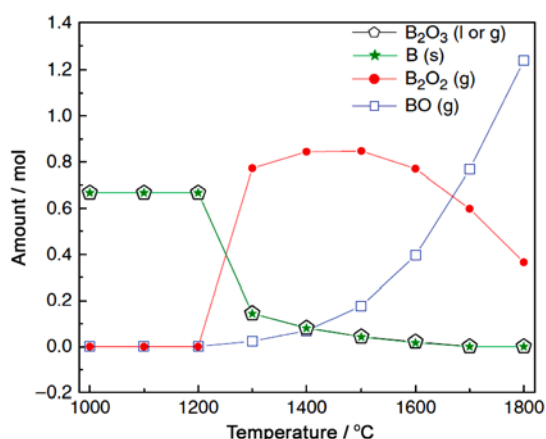
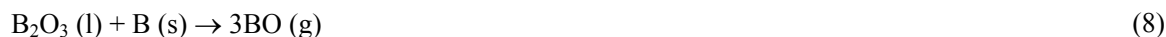


图 1 B_2O_3 和硼在 20 Pa 压力、不同温度下基于热力学预测的反应产物^[7]

Figure 1 Calculated boron-related products as a function of temperature at 20 Pa for the reaction of B_2O_3 with boron^[7]

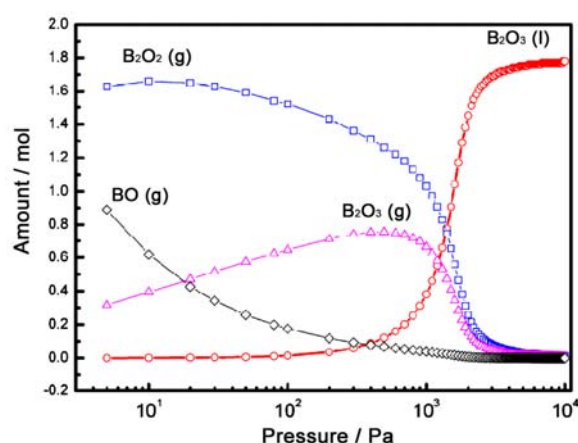


图 2 B_2O_3 在 1600°C 不同气氛分压下相平衡状态^[23]
Figure 2 Equilibrium state diagram of B_2O_3 at 1600°C with different atmosphere pressures^[23]

不仅合成温度会影响反应副产物的种类, 气氛压力也会显著影响副产物的种类。图 2 为 1600°C 不同气氛分压下 B_2O_3 的相平衡状态^[23]。从图中可以看到, 较高压力时, 副产物以液相 B_2O_3 为主; 随着气氛压力逐渐降低向真空迈进的时候, 液相 B_2O_3 含量快速降低, 气态 B_2O_3 和 B_2O_2 含量显著增加; 随着压力进一步降低, 气态 B_2O_3 含量降低, 形成在真空中更稳定的富硼氧化物 (BO 和 B_2O_2)。

基于上述讨论可以发现, 为了合成纯 MeB_2 粉体, 副产物硼氧化物形成种类 (液态 B_2O_3 、气态 B_2O_3 、气态 B_2O_2 和气态 BO 等) 的控制至关重要, 而这些又与合成 MeB_2 粉体的温度和气氛压力等密切相关。同时, 利用真空气氛有助于更好地去除气态副产物, 加速硼热还原过程的进行, 并降低硼热还原温度。因此, 除了控制原料品质, 研究者主要通过调控合成温度和气氛气压等因素来开展硼热还原法合成 MeB_2 粉体研究。需要注意的是, 由于原料品质较低等问题, 早期合成 MeB_2 粉体所需的温度普遍较高。

2.2 ZrB_2 粉体合成

早在 1968 年, Peshev 等人^[5]研究了在真空条件、不同温度下利用硼热还原法合成的 ZrB_2 粉体化学组成, 认为 ZrO_2 和硼基于下列反应生成 ZrB_2 :



由于粉体合成工艺大多在富碳的烧结环境 (石墨发热体、石墨坩埚等) 中进行, ZrB_2 除了基于

反应 (10) 生成外, 还会基于下列反应生:



研究表明, 合成温度需要高于 1750°C 才能获得纯 ZrB₂ 粉体。

为了降低合成温度, Millet 等人^[6]以 ZrO₂ (平均粒径为 2 μm) 和无定形 B (粒径为 0.2 μm ~ 0.4 μm) 为原料, 利用高能球磨结合硼热还原法在较低温度下 (1100°C) 基于下列反应合成了 ZrB₂ 粉体:



高能球磨可以降低原料粒径, 增加 ZrO₂ 粉体缺陷, 并且使原料混合更均匀, 从而显著降低反应温度。此工艺过程简单, 合成的 ZrB₂ 粉体粒径小、活性高, 但是在球磨过程中, 球磨介质、球磨罐和粉体间的摩擦碰撞等因素容易引入杂质, 影响产物的纯度。

Sun 等人^[24]用 ZrOCl₂·8H₂O 作为 ZrO₂ 的前驱体并结合硼粉, 利用具有高加热速率的放电等离子烧结炉在 950°C 合成了平均粒径为 300 nm 的 ZrB₂ 粉体。虽然结合高能球磨和液相前驱体等手段, 可以通过硼热还原法在较低温度下合成 ZrB₂ 粉体, 但是由于合成温度较低, 合成的粉体普遍存在杂质含量高的问题, 尤其是氧含量较高, 因为副产物 B₂O₃ 需要在较高温度下才更容易被完全去除。

为了合成高纯超细 ZrB₂ 粉体, Ran 等人^[7,25]在控制原料品质和探究硼热还原反应过程等方面开展了深入研究。他们以 ZrO₂ 和无定形硼粉为原料在真空下合成了纯 ZrB₂ 粉体。热力学分析 (图 1) 和实验结果 (图 3) 表明, 在 1000°C 时 ZrO₂ 就可以完全转化为 ZrB₂ 和液相 B₂O₃^[7]:

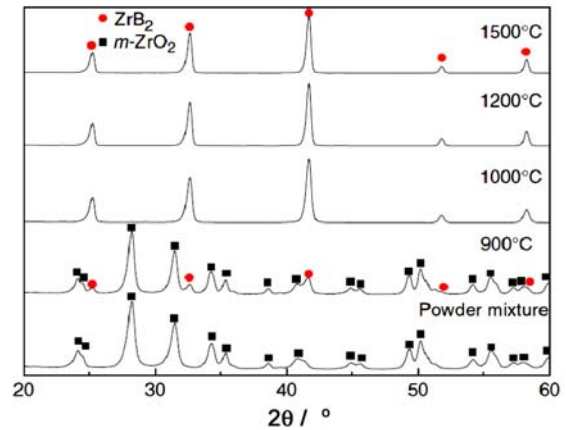


图 3 ZrO₂ 和硼在不同温度热处理时获得产物的 XRD 图谱^[7]

Figure 3 XRD patterns of synthesized powders by heat-treating ZrO₂ and boron at different temperatures^[7]

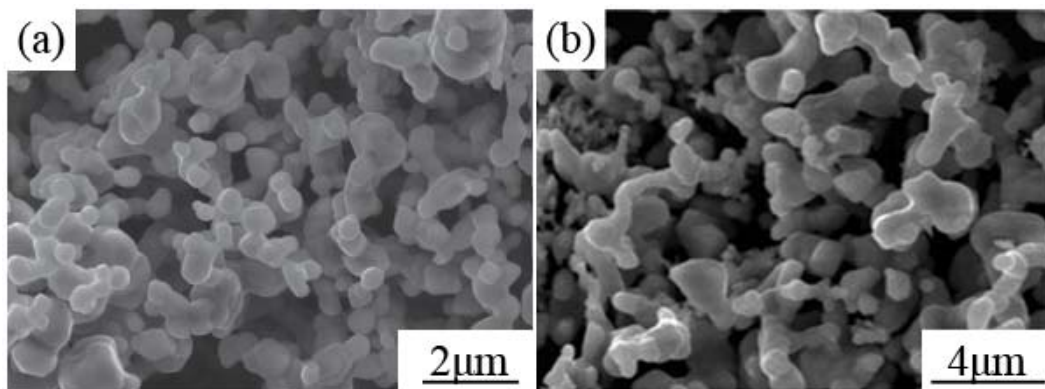


图 4 以不同粒径 ZrO₂ [(a) 纳米; (b) 亚微米] 和硼为原料合成的 ZrB₂ 粉体^[7,25]

Figure 4 SEM images of ZrB₂ powders using ZrO₂ with different particle sizes [(a) nanometric; (b) submicrometric] and boron as raw materials^[7,25]

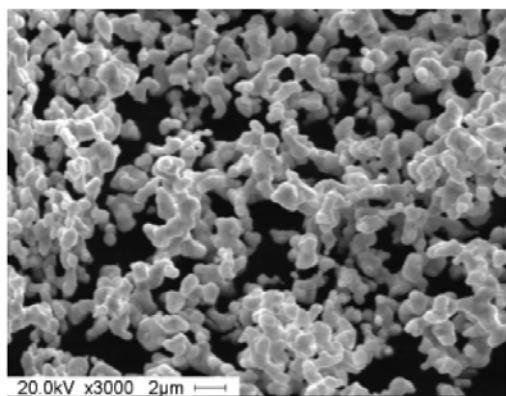


图 5 HfO₂ 和硼为原料在 1600°C 合成的 HfB₂ 粉体 SEM 图谱^[26]
Figure 5 SEM image of HfB₂ powders prepared at 1600°C using HfO₂ and boron as raw materials^[26]

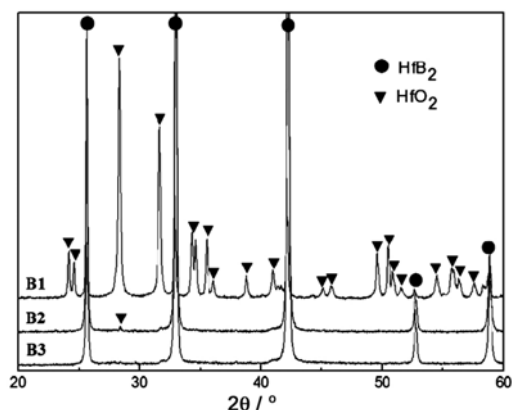


图 6 以 HfO₂ 和硼为原料在不同温度合成粉体的 XRD 图谱:(B1) 900°C; (B2) 1000°C; (B3) 1100°C^[27]
Figure 6 XRD patterns of powders synthesized at different temperature using HfO₂ and boron as raw materials: (B1) 900°C; (B2) 1000°C; (B3) 1100°C^[27]

随着温度升高,液相 B₂O₃ 一方面由于自身高蒸汽压特征在高温下会以气态形式挥发,另一方面则会与硼反应生成气态富硼氧化物 (B₂O₂、BO)。Ran 等人^[7]利用纳米 ZrO₂ 为原料,在 1650°C 合成了亚微米级纯 ZrB₂ 粉体,显微形貌如图 4 (a) 所示,粉体氧含量为 0.43 wt%; Guo 等人^[25]以亚微米 ZrO₂ 为原料,在 1550°C 合成了微米级纯 ZrB₂ 粉体,显微形貌如图 4 (b) 所示,粉体氧含量为 0.68 wt%。

2.3 HfB₂ 粉体合成

Peshev 等人^[5]以 HfO₂ 和硼为为原料,在 1750°C 真空条件下基于反应 (14) 合成了 HfB₂ 粉体:



Ni 等人^[26]以 HfO₂ 和无定形硼为原料,基于下列反应进行配比:



在 1600°C 合成的 HfB₂ 粉体中检测到 HfO₂ 的存在,这是因为在高温下不仅生成副产物 B₂O₃,还会生成富硼氧化物 (B₂O₂ 等)。富硼氧化物的产生导致了硼不足。基于 K 值法,HfO₂ 的含量在 9.7%,相应则意味着 10%硼的缺失。补偿 10%硼后即可获得纯相 HfB₂ 粉体,显微形貌见图 5 所示,氧含量为 0.79 wt%。

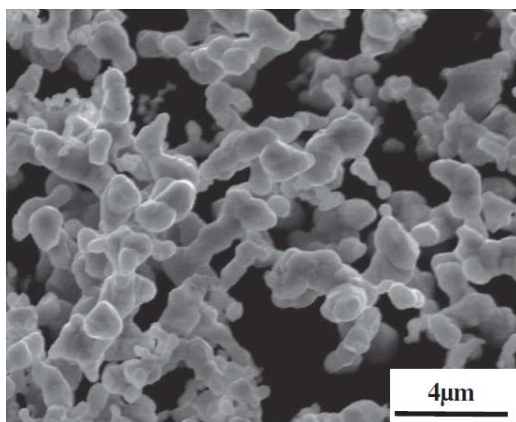


图 7 以 HfO₂ 和硼为原料在 1550°C 合成的 HfB₂ 粉体 SEM 照片^[27]

Figure 7 SEM image of HfB₂ powders prepared at 1550°C using HfO₂ and boron as raw materials^[27]

Guo 等人^[27]进一步探究了合成 HfB₂ 粉体的硼热反应过程。图 6 为以 HfO₂ 和无定形硼为原料在不同温度下合成的粉体 XRD 图谱。在 900°C,除了存在主相 HfB₂ 外,HfO₂ 相的衍射峰非常显著。当合成温度提高到 1100°C 时,HfO₂ 相完全消失,仅观察到 HfB₂。由于无定形特征,在 1100°C 合成的粉体中没有观察到 B₂O₃ 衍射峰存在,但是在 1100°C 合成的粉体氧含量高达 7.55 wt%,证实了副产物 B₂O₃ 存在。基于 XRD

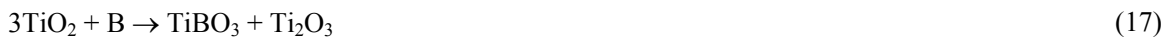
分析和氧含量分析, 在 1550°C 可以合成纯相 HfB_2 粉体, 显微形貌如图 7 所示, 粒径约为 $2.1 \mu\text{m}$, 氧含量为 $0.72 \text{ wt}\%$ 。

2.4 TiB_2 粉体合成

1966 年 Barton 等人^[28]研究了在真空条件下 TiO_2 和硼的化学反应, 指出应按照下列反应进行, 产物为 TiB_2 和 B_2O_3 :



Peshev 等人^[5]通过热力学计算和实验研究发现, 与 ZrB_2 和 HfB_2 相比, 硼热合成 TiB_2 的温度相对较低, 在 1700°C 就可以合成纯 TiB_2 粉体。同样, 为了降低合成温度, Millet 等人^[6]也以 TiO_2 和无定形 B 为原料, 利用高能球磨结合硼热还原法在 1100°C 合成了 TiB_2 粉体, 但他们发现与直接生成 ZrB_2 的反应路径不同, TiO_2 和硼反应生成 TiB_2 的过程中存在 TiBO_3 和 Ti_2O_3 中间产物, 如下列反应所示:



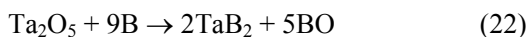
在以上研究基础上, Guo 等人^[29]进一步详细研究了合成 TiB_2 粉体的硼热反应过程。以纳米 TiO_2 和无定形硼粉为原料, 在 650°C 就可以发生反应 (17) 生成 TiBO_3 和 Ti_2O_3 。随后, 在 800°C 继续被硼还原生成 TiB_2 和 B_2O_3 :



随着温度进一步升高, 反应 (20) 和 (21) 的副产物 B_2O_3 可以发生高温挥发, 或者跟硼反应生成气态富硼氧化物 (B_2O_2 、 BO 等)。研究显示, 在 1550°C 可以合成亚微米纯相 TiB_2 粉体, 显微形貌如图 8 所示^[29], 粒径为 $0.9 \mu\text{m}$, 氧含量为 $1.7 \text{ wt}\%$ 。

2.5 TaB_2 粉体合成

Peshev 等人^[30]以 Ta_2O_5 和硼为原料, 通过硼热还原法合成了 TaB_2 粉体。他们认为 Ta_2O_5 和硼通过下列反应合成:



分析了不同温度下反应产物中单质硼的含量, 发现随着合成温度从 1000°C 开始增加, 单质硼的含量逐渐降低, 当合成温度为 1650°C 时, 已检测不到单质硼, 这表明在 1650°C 真空条件下可以合成纯 TaB_2 粉体。

最近, Guo 等人^[31]详细研究了合成 TaB_2 粉体的硼热还原过程。参照合成 ZrB_2 的硼热反应过程, 合成 TaB_2 的反应可能如下:

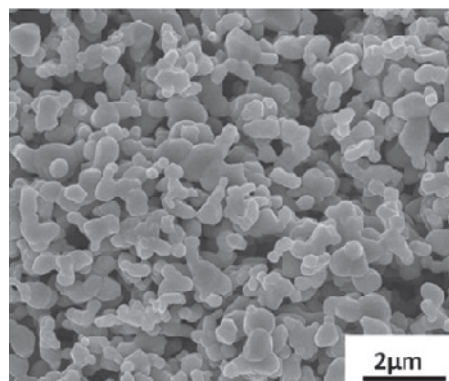


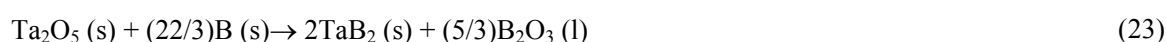
图 8 以 TiO_2 和硼为原料在 1550°C 合成的 TiB_2 粉体 SEM 照片^[29]

Figure 8 SEM image of TiB_2 powders prepared at 1550°C using TiO_2 and boron as raw materials^[29]

表 2 不同样品的硼/Ta₂O₅ 摩尔比、工艺和相组成^[31]
Table 2 Boron/Ta₂O₅ molar ratio, processing, and phase identification of different samples^[31]

Samples	boron/Ta ₂ O ₅ molar ratio	Processing	Phase Intensity [#]
TB7.3–800	7.3	800°C/2h	TaB ₂
TB8.2–800	8.2	800°C/2h	TaB ₂
TB9.0–800	9.0	800°C/2h	TaB ₂
TB7.3–1550	7.3	1550°C/1h	TaB ₂ (s), Ta ₃ B ₄ (s), TaB(w)
TB8.2–1550	8.2	1550°C/1h	TaB ₂ (s), Ta ₃ B ₄ (w)
TB9.0–1550	9.0	1550°C/1h	TaB ₂

[#]s = strong, w = weak



反应产物为 B₂O₃ 和 B₂O₂ 时，硼/Ta₂O₅ 摩尔比分别为 7.3 和 9。

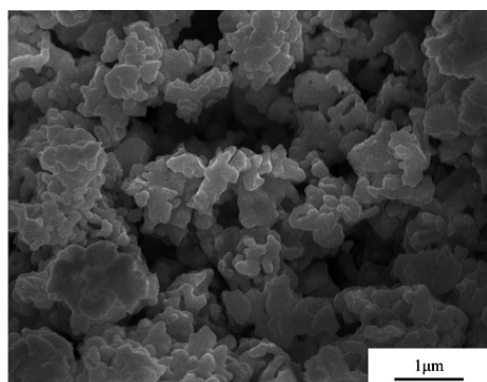


图 9 以 Ta₂O₅ 和硼为原料在 1550°C 合成的 TaB₂ 粉体显微形貌^[31]

Figure 9 Microstructure of TaB₂ powders prepared at 1550°C using Ta₂O₅ and boron as raw materials^[31]

表 2 为不同样品的硼/Ta₂O₅ 摩尔比、工艺和相组成^[31]。从表中可以看到，在 800°C 时，已经观察不到其他反应物，仅观察到 TaB₂，并且不依赖于硼/Ta₂O₅ 摩尔比。这是因为在 800°C 时，硼热反应按照反应 (23) 进行。残余的硼和副产物 B₂O₃ 均为无定形，XRD 手段检测不到。为了去除 B₂O₃，把合成温度增加到 1550°C，发现当硼/Ta₂O₅ 摩尔比为 7.3 和 8.2 时，除了主相 TaB₂，还观察到富钽产物 Ta₃B₄ 和 TaB。这是因为高温下，硼热反应依据反应 (24) 进行，硼不足导致富钽产物生成。仅当硼/Ta₂O₅ 摩尔为 9 时，可以在 1550°C 下生成纯相 TaB₂，显微形貌如图 9 所示，粒径为 0.7 μm，氧含量为 0.9 wt%。

3 硼热还原结合熔盐法合成 TiB₂ 和 TaB₂ 粉体

近年来，熔盐法受到广泛关注，用于制备各种陶瓷粉体和纳米材料。在合成粉体的过程中，通过添加盐类提供液相环境，可以促进物质迁移和扩散。与固相法相比，利用熔盐法合成粉体，可以明显地降低合成温度，缩短保温时间。此外，通过调节合成温度、盐的含量和种类，利用熔盐法可以更好地控制粉体颗粒的形状和尺寸，合成出具有特定形貌的粉体。因此，将硼热还原法与熔盐法相结合，有望降低合成 MeB₂ 粉体的温度，并合成出特殊形貌的 MeB₂ 粉体。

王晓玲等人^[32]以 TiO₂ 和硼为原料，以 NaCl 和 KCl 为介质，利用硼热还原结合熔盐法在 1000°C 下合成 TiB₂ 粉体。图 10 分别为 1000°C 下不同保温时间合成的粉体透射电镜 (TEM) 照片^[32]。可以看到，在 1000°C 保温 3 h 即可得到化学组成均一的 TiB₂ 粉体，粉体为球形颗粒，分布均匀，尺寸较小，仅有 5 nm ~ 30 nm；延长保温时间到 4 h 后，TiB₂ 形貌有向立方状转化的趋势，尺寸有所变大；保温 6 h 后，TiB₂ 颗粒棱角分明，呈现出具有明显各向异性的立方状，大颗粒尺寸约为 60 nm。

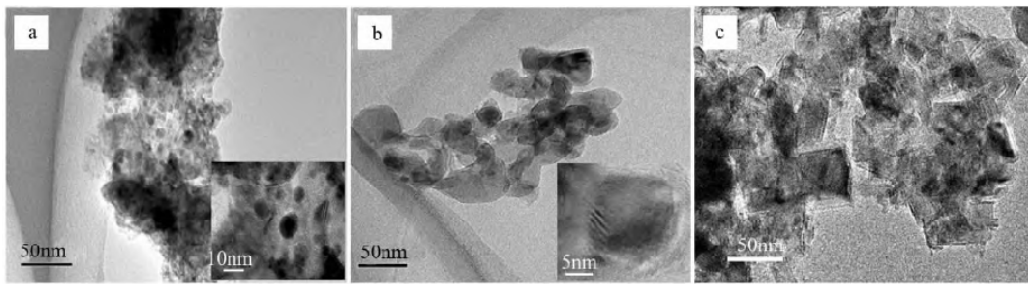


图 10 通过熔盐法在 1550°C 不同保温时间合成的 TiB_2 粉体 TEM 照片: (a) 3 h; (b) 4 h; (c) 6 h^[32]

Figure 10 TEM images of TiB_2 powders prepared by molten salt method at 1000°C for different times: (a) 3 h; (b) 4 h; (c) 6 h^[32]

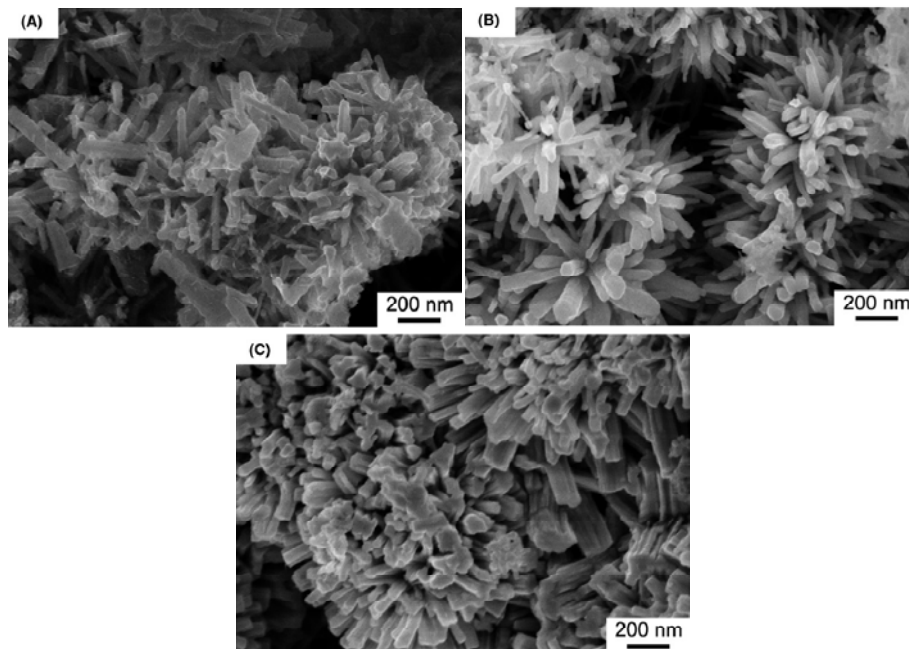


图 11 1000°C 下不同 NaCl/KCl 盐与反应物质量比合成的 TaB_2 粉体形貌: (A) 0:1; (B) 10:1; (C) 20:1^[33]

Figure 11 SEM images of TaB_2 powders synthesized at 1000°C with different mass ratios of NaCl/KCl salts and to reactant powders: (A) 0:1; (B) 10:1; (C) 20:1^[33]

最近 Wei 等人^[33]以 Ta_2O_5 和无定形硼为原料, 以摩尔比为 1:1 的 NaCl/KCl 混合物作为熔盐, 在氩气气氛下通过硼热还原结合熔盐法在 1000°C 合成了 TaB_2 纳米棒晶。研究发现, 熔盐结合液相氧化硼的存在加速了质量传输, 导致了在较低温度合成出具有特殊形貌的 TaB_2 , 合成的粉体展现了由纳米棒晶组成的花状形貌, 如图 11 所示^[33]。Wei 等人进一步探讨了熔盐含量对 TaB_2 粉体形貌的影响。 TaB_2 粉体的形貌可以通过液相 (B_2O_3 和 NaCl/KCl) 含量进行调控。随着熔盐含量的增加, 棒晶数量增加, 形貌更均匀, 表面更光滑。从图中可以看到, 即使没有添加熔盐, 由于液相氧化硼的存在, 合成的 TaB_2 粉体仍旧展现了棒晶形貌。然而, Guo 等人^[31]通过硼热还原法在真空条件下合成的 TaB_2 粉体并没有呈现纳米棒晶形貌。这主要是硼热还原过程中压力的差别。在真空下, 由于失重的环境, 液相氧化硼不能改善质量传输。此外, 真空环境还加速了氧化硼以气态形式被排除。

需要注意的是, 尽管在硼热还原结合熔盐法中引入的盐类可以通过随后的酸洗、水洗等方法去除, 但是由于合成温度较低, 仍不免残留 B_2O_3 和盐杂质。因此, 与传统的硼热还原法相比, 硼热还原结合熔盐法合成 MeB_2 粉体的纯度相对较低。

4 新型硼热还原法合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体

4.1 两步热处理结合中间水洗法合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体

综合传统硼热还原法合成 MeB_2 粉体的研究,发现合成的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粒径较粗,达到微米级 ($1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$),而合成的 TiB_2 和 TaB_2 粉体粒径较细,为亚微米级 ($0.5\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$)。为什么硼热还原法合成的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粒径较大?

Ran 等人^[7]研究了在硼热还原法中合成温度与 ZrB_2 粉体粒径的关系,结果如图 12 所示。合成温度升高,会加速物质传输与扩散,导致粒径逐渐变大。但是仔细观察图 12 则发现在 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 之间,随着温度增加, ZrB_2 粉体粒径呈递进式的显著增加。这表明,除了温度因素,可能还有别的因素在促进 ZrB_2 粉体的粗化,导致传统硼热还原法合成的 ZrB_2 粉体粒径较大。

比较硼热还原法和硼热/碳热还原法合成的 ZrB_2 粉体,发现即使利用相同品质的 ZrO_2 原料,通过硼热还原法合成的 ZrB_2 粉体较粗 [图 4 (b)],而通过硼热/碳热还原法合成的 ZrB_2 粉体粒径较小,为亚微米级 ($0.5\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$),见图 13 (a) 所示^[34]。Ni 等人^[26,35]在 HfB_2 粉体合成研究中也发现通过硼热还原法合成的 HfB_2 粉体粒径大于硼热/碳热还原法合成的 HfB_2 粉体粒径 [图 5 和图 13 (b)]。比较硼热还原法和硼热/碳热还原法,它们之间一个重要的区别是合成的副产物完全不同,硼热还原法的副产物为硼氧化物,而硼热/碳热还原法副产物为 CO。Ran 等人^[7]研究发现 B_2O_3 可以促进 ZrB_2 粉

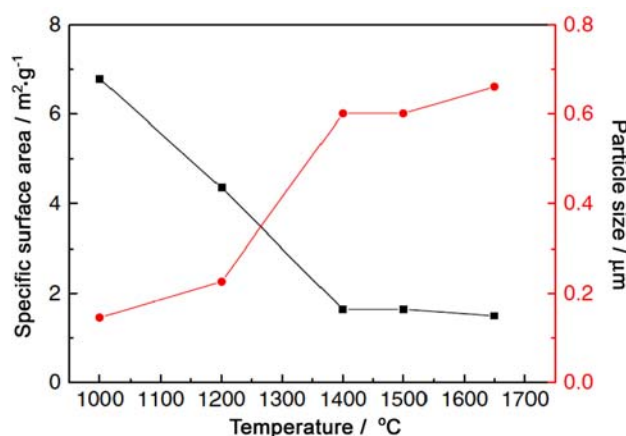


图 12 硼热还原法中合成温度与 ZrB_2 粉体比表面积以及计算的等效粒径的关系^[7]

Figure 12 Specific surface area and equivalent calculated particle size of ZrB_2 powder as a function of the synthesis temperature^[7]

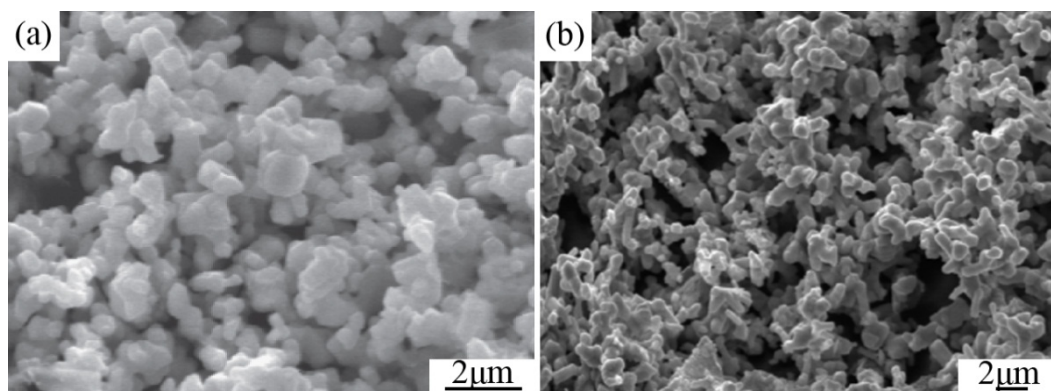


图 13 利用硼热/碳热还原法合成的(a) ZrB_2 和 (b) HfB_2 粉体 SEM 照片^[34,35]

Figure 13 SEM image of (a) ZrB_2 and (b) HfB_2 (b) powders prepared by boro/carbothermal reduction^[34,35]

体的定向生长; 同时在硼化物陶瓷 (ZrB_2 、 TiB_2) 高温烧结致密化研究中^[36,37]也发现氧杂质会促进晶粒粗化。因此, 是否是副产物 B_2O_3 促进了 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的粗化?

为了评估副产物 B_2O_3 对 MeB_2 粉体粒径的影响, 以 Me_xO_y 和硼粉为原料, 在低温 ($800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$) 下进行热处理, 可以获得 $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 混合物, 产物的显微结构如图 14 所示^[31,38]。从图中可以看到, 经低温热处理后, 产物的显微结构包含两部分: 白色颗粒相和黑色连续基体相。EDS 分析表明, 白色相为 MeB_2 , 黑色相为 B_2O_3 。低温合成的 ZrB_2 和 HfB_2 颗粒较粗, 较均匀分布于 B_2O_3 基体, 并且呈现柱状形态; 而低温合成的 TiB_2 和 TaB_2 颗粒较细, 团聚较严重, 在 B_2O_3 基体中分布不均匀, 并且呈球状形态。初步研究结果表明, 可能是液态 B_2O_3 促进了 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粗化。

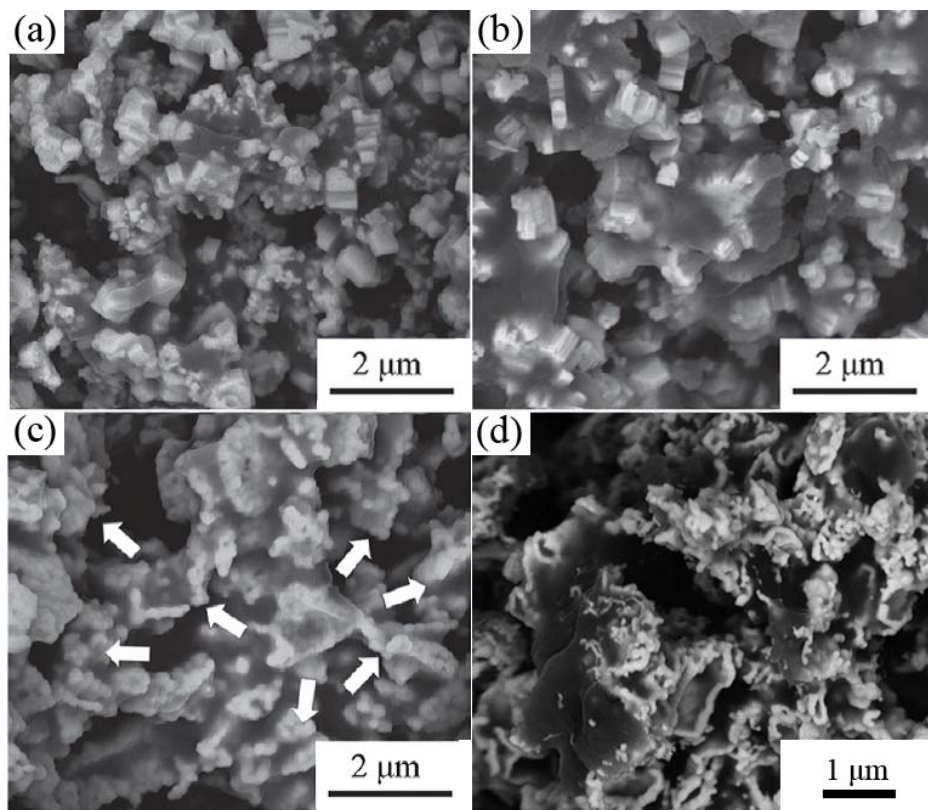


图 14 低温热处理后合成的 $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 显微结构
Figure 14 Microstructures of $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ prepared at low temperatures
(a) $\text{ZrB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; (b) $\text{HfB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; (c) $\text{TiB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; (d) $\text{TaB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ^[31,38]

为了证实这个推论, 将低温合成的 $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 混合物进行水洗处理去除副产物 B_2O_3 , 然后将水洗后的 MeB_2 粉体在高温下进行热处理, 高温处理后的产物显微结构如图 15 所示^[25,27,29,31]。从图中可以看到, 与传统硼热还原合成的 MeB_2 粉体相比, 经两步热处理结合中间水洗工艺后, 即使是在相同的合成温度 (1550°C) 下, 合成的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粒径也显著降低, 均从微米级降低到亚微米级, 但是 TiB_2 和 TaB_2 粉体的粒径却没有明显变化。这表明, 硼热还原合成的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粗化主要归因于副产物 B_2O_3 的存在, 但是 B_2O_3 的存在对 TiB_2 和 TaB_2 粉体粒径基本没有影响。

上述研究结果证实, 利用两步热处理结合中间水洗工艺, 可以合成亚微米 ZrB_2 和 HfB_2 粉体。由此发展了一种合成亚微米 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的新型硼热还原工艺: 两步热处理结合中间水洗。第一步低温热处理为 Me_xO_y 经硼还原为 $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, 中间水洗工艺主要是去除大部分副产物 B_2O_3 ; 第二步高温热处理主要是进一步去除残留的 B_2O_3 , 以获得高纯 MeB_2 粉体。

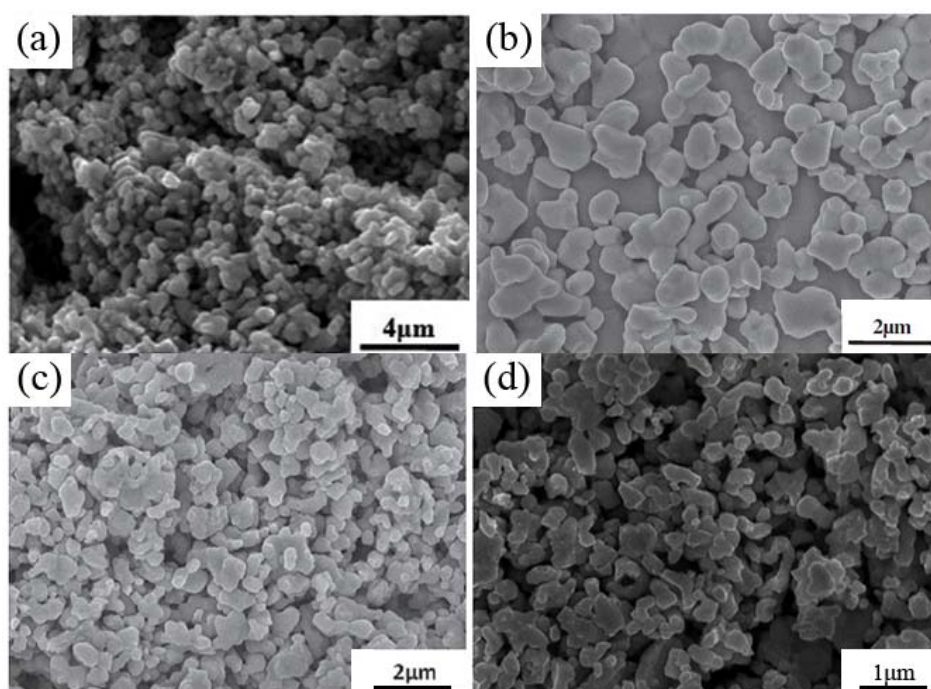


图 15 经两步热处理结合中间水洗工艺合成的 MeB_2 粉体的显微结构

Figure 15 Microstructures of $\text{MeB}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ prepared by two-step heat treatment plus intermediate water washing: (a) ZrB_2 ; (b) HfB_2 ; (c) TiB_2 ; (d) TaB_2 [25,27,29,31]

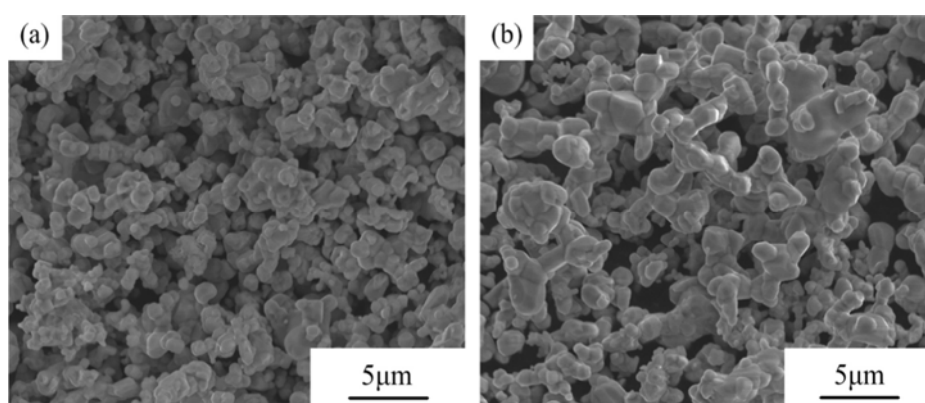


图 16 在传统硼热还原法中利用不同粒径 ZrO_2 粉体 [(a) 50 nm; (b) 2 μm] 合成的 ZrB_2 粉体 SEM 照片 [39]

Figure 16 SEM images of ZrB_2 powders prepared by conventional borothermal reduction using ZrO_2 with different particle sizes: (a) 50nm; (b) 2 μm [39]

利用传统硼热还原法所合成的 ZrB_2 粉体粒径强烈依赖于原料 ZrO_2 粉体的粒径，然而利用两步热处理结合中间水洗法合成的 ZrB_2 粉体粒径则基本不受制于 ZrO_2 原料粒径。Guo 等人 [39] 研究了不同硼热还原过程（传统硼热还原、两步热处理结合中间水洗）中 ZrO_2 粉体粒径（50 nm、2 μm ）对合成 ZrB_2 粉体粒径的影响，合成的 ZrB_2 粉体显微结构分别如图 16 和图 17 所示。在传统硼热还原过程中， ZrB_2 粉体粒径强烈依赖于原料 ZrO_2 粉体的粒径。以 50 nm ZrO_2 粉体为原料，合成的 ZrB_2 粉体粒径较细，为 1 μm ~ 2 μm ；然而以 2 μm ZrO_2 粉体为原料时，合成的 ZrB_2 粉体粒径显著粗化，达到 2 μm ~ 5 μm 。在两步热处理结合中间水洗法过程中，采用 50 nm ZrO_2 粉体为原料合成的 ZrB_2 粉体粒径为 0.5 μm ~ 1 μm ，以 2 μm ZrO_2 粉体为原料也可以合成出亚微米级 ZrB_2 粉体。研究表明，利用两步热处理结合中间水洗法，即使采用较粗的 ZrO_2 原料，仍然可以合成超细 ZrB_2 粉体。

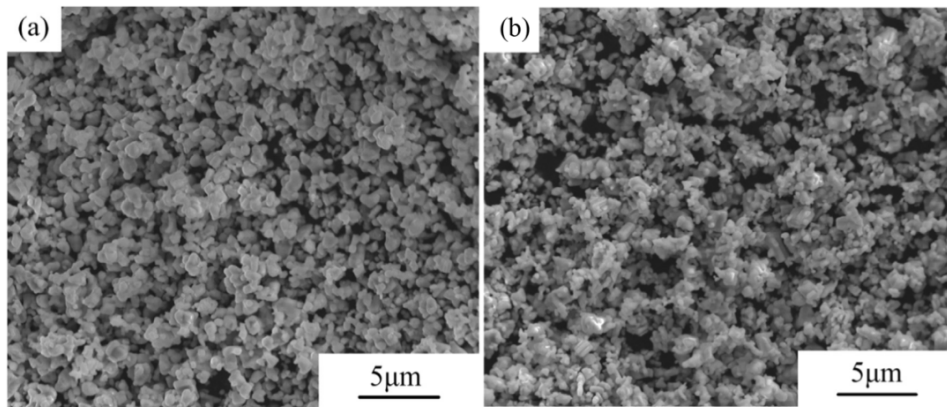


图 17 在两步热处理结合中间水洗工艺中利用不同粒径的 ZrO_2 粉体 [(a) 50 nm; (b) $2\mu\text{m}$] 合成的 ZrB_2 粉体 SEM 照片^[39]

Figure 17 SEM images of ZrB_2 powders prepared by two-step heat treatment plus intermediate water washing using ZrO_2 with different particle sizes: (a) 50nm; (b) $2\mu\text{m}$ ^[39]

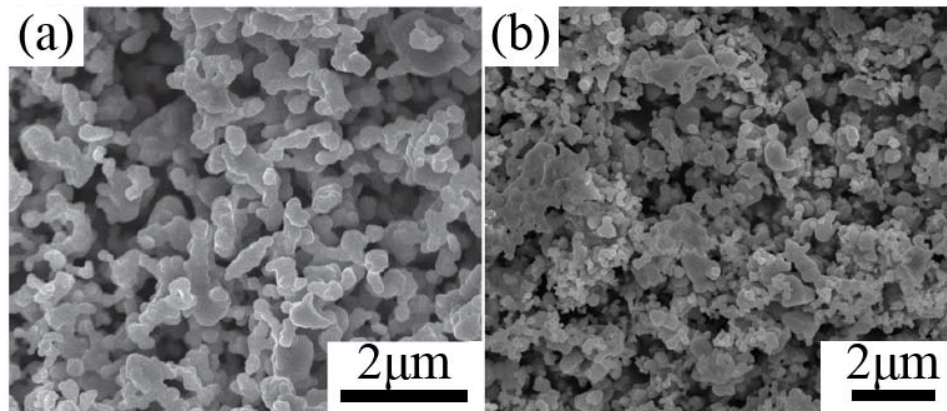


图 18 经原位固溶(a) 10 mol% TiB_2 和(b) 5 mol% TaB_2 合成的 ZrB_2 粉体 SEM 照片^[38,40]

Figure 18 SEM images of ZrB_2 powders prepared by *in situ* solid solution of (a) 10 mol% TiB_2 and (b) 5 mol% TaB_2 ^[38,40]

4.2 硼热还原结合原位固溶合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体

利用两步热处理结合中间水洗工艺可以合成亚微米 ZrB_2 和 HfB_2 粉体, 但是该工艺过程过于复杂, 包含了三个步骤: 低温热处理、水洗处理和高温热处理。复杂的工艺过程将提高合成粉体的成本, 并同时限制其产量。因此, 亟需发展一种工艺更为简单的合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的方法。

在硼热还原过程中, 虽然副产物 B_2O_3 可以显著促进 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的粗化, 但对 TiB_2 和 TaB_2 粉体粒径基本没有影响。因此, Guo 等人^[38,40]尝试将 TiB_2 和 TaB_2 分别固溶到 ZrB_2 和 HfB_2 , 研究其是否可以抑制副产物 B_2O_3 对 ZrB_2 和 HfB_2 的影响。以 ZrO_2 和硼为原料, 分别以 TiO_2 和 Ta_2O_5 为添加剂 (分别原位引入 10 mol% TiB_2 和 5 mol% TaB_2), 通过一步高温热处理 (1550°C 保温 1 h) 合成了 $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2$ 粉体, 显微形貌如图 18 所示。与未固溶 TiO_2 或 Ta_2O_5 的 ZrB_2 粉体相比 [图 4 (b)], $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2$ 粉体粒径显著降低, 从微米级减小到亚微米级。同样地, 以 HfO_2 和硼为原料, 分别以 TiO_2 和 Ta_2O_5 为添加剂 (分别原位引入 5 mol% TiB_2 和 5 mol% TaB_2), 通过一步高温热处理也可以合成亚微米 $(\text{Hf}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{B}_2$ 和 $\text{Hf}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2$ 粉体。研究发现, 通过原位固溶 TiB_2 或 TaB_2 可以显著细化 ZrB_2 和 HfB_2 粉体粒径, 实现亚微米级粉体合成。因此, 发展出了另一种合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体的新型硼热还原工艺: 硼热还原结合原位固溶 TiB_2 和 TaB_2 。

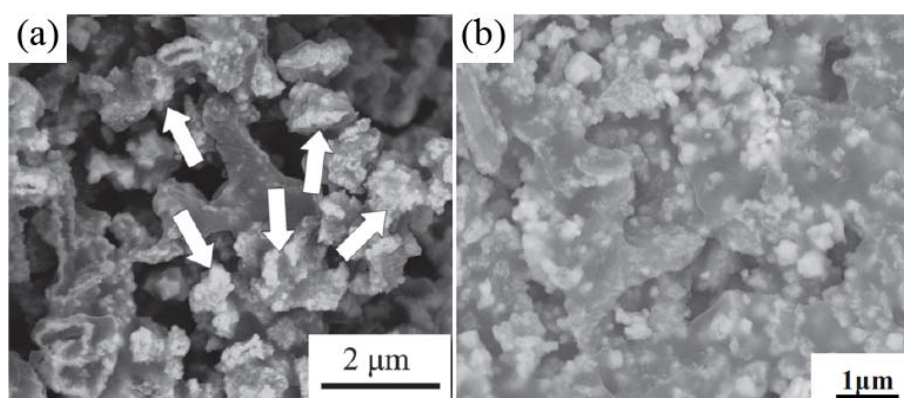


图 19 在 1000°C 合成的 (a) $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 和 (b) $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 粉体显微结构^[38,40]
 Figure 19 Microstructures of (a) $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ and (b) $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ powders prepared at 1000°C^[38,40]

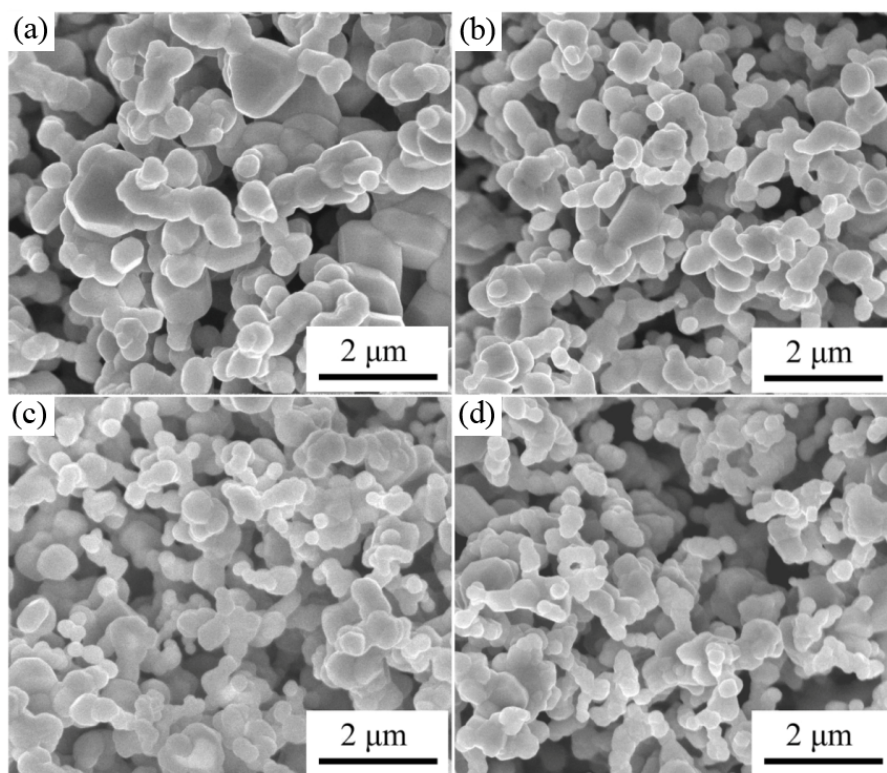


图 20 经原位固溶不同含量 TiB_2 合成的 ZrB_2 粉体 SEM 照片
 Figure 18 SEM images of ZrB_2 powders prepared by *in situ* solid solution of TiB_2 with different amounts: (a) 0.5 mol%; (b) 1 mol%; (c) 2 mol%; (d) 5 mol%^[38]

为了研究原位固溶细化机制, Guo 等人^[38,40]以 ZrO_2 和硼为原料, 以 TiO_2 和 Ta_2O_5 为添加剂, 在低温进行热处理 (1000°C 保温 2 h) 原位引入 10 mol% TiB_2 或 5 mol% TaB_2 , 获得了 $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 粉体, 显微形貌如图 19 所示。与未固溶、1000°C 保温 2 h 合成的 ZrB_2 比较(图 14), 可以发现 $(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 和 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{B}_2$ 粉体粒径较小, 而且呈球状形态。这表明, 在 ZrB_2 中固溶 TiB_2 和 TaB_2 后可以抑制副产物 B_2O_3 导致的粗化。同时, Guo 等人^[38,40]还研究了 TiB_2 和 TaB_2 固溶量对合成的 ZrB_2 粉体粒径的影响 (图 20), 结果显示, 原位引入 1 mol% TiB_2 或者 1 mol% TaB_2 即可显著细化 ZrB_2 粒径, 合成亚微米级粉体。

硼热还原结合原位固溶法的工艺较为简单, 同传统的硼热还原法的工艺一致, 仅需要一步高温热处理。同时, 文献报道表明, 在 ZrB_2 和 HfB_2 中固溶 TiB_2 和 TaB_2 , 基于固溶强化和相分离, 可以改善 ZrB_2 和 HfB_2 基陶瓷的力学性能和抗氧化性能等^[1,41-43]。这表明, 利用硼热还原结合原位固溶工艺, 不仅可以合成超细 ZrB_2 和 HfB_2 粉体, 还有望提升它们的性能。因此, 硼热还原结合原位固溶法在合成 ZrB_2 和 HfB_2 粉体方面具有较高的应用潜力。

参考文献

- [1] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (5): 1347–1364.
- [2] GUO SQ. Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 995–1011.
- [3] JENSEN MS, EINARSRUD MA, GRANDE T. The effect of surface oxides during hot pressing of TiB_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (3): 623–630.
- [4] SILVESTRONI L, GUICCIARDI S, MELANDRI C, et al. TaB_2 -based ceramics: microstructure, mechanical properties and oxidation resistance [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 97–105.
- [5] PESHEV P, BLIZNAKOV G. On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1968, 14 (1): 23–32.
- [6] MILLET P, HWANG T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31 (2): 351–355.
- [7] RAN SL, VAN DER BIEST O, VLEUGELS J. ZrB_2 powders synthesis by borothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (6): 1586–1590.
- [8] KARASEV AI. Preparation of technical zirconium diboride by the carbothermic reduction of mixtures of zirconium and boron oxides [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1973, 12 (11): 926–929.
- [9] KHANRA AK, PATHAK LC, GODKHINDI MM. Carbothermal synthesis of zirconium diboride (ZrB_2) whiskers [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2007, 106 (3): 155–160.
- [10] JUNG EY, KIM JH, JUNG SH, et al. Synthesis of ZrB_2 powders by carbothermal and borothermal reduction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 538: 164–168.
- [11] ZHAO H, HE Y, JIN Z. Preparation of ZrB_2 powder [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78 (9): 2534–2536.
- [12] GUO WM, ZHANG GJ. Reaction processes and characterization of ZrB_2 powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 in vacuum [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (1): 264–267.
- [13] QIU HY, GUO WM, ZOU J, et al. ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : the effects of carbon source and reaction atmosphere [J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 462–466.
- [14] 方舟, 王皓, 傅正义. $\text{Zr-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 体系自蔓延高温合成 ZrB_2 陶瓷粉末 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32 (6): 755–758.
- [15] KHANRA AK, PATJAK LC, GODKHINDI MM. Double SHS of ZrB_2 powder [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 202 (1–3): 386–390.
- [16] LEE YB, PARK HC, OH KD, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB_2 in the system $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19 (6): 469–471.
- [17] ZHANG Y, LI RX, JIANG YS, et al. Morphology evolution of ZrB_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184 (8): 2047–2052.
- [18] YAN YJ, HUANG ZR, DONG SM, et al. New route to synthesize ultra-fine zirconium diboride powders using inorganic-organic hybrid precursors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (11): 3585–3588.

- [19] CHEN L, GU Y, YANG Z, et al. Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB₂ powders [J]. Scripta Materialia, 2004, 50 (7): 959–961.
- [20] 孙歌. 超细二硼化锆和碳化锆陶瓷粉末的制备研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2009.
- [21] SONBER JK, SURI AK. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review [J]. Advances in Applied Ceramics, 2011, 110 (6): 321–334.
- [22] FAHRENHOLTZ WG. The ZrB₂ volatility diagram [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (12): 3509–3512.
- [23] 邹冀. ZrB₂ 基超高温陶瓷: 烧结致密化、微结构调控与性能提升[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2011.
- [24] SUN G, WANG H, WANG WM, et al. Synthesis of ultra-fine ZrB₂ powder by borothermal reaction under high heating rate [J]. Advanced Materials Research, 2009, 66: 77–80.
- [25] GUO WM, ZHANG GJ. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94 (11): 3702–3705.
- [26] NI DW, ZHANG GJ, KAN YM, et al. Hot pressed HfB₂ and HfB₂-20 vol% SiC ceramics based on HfB₂ powder synthesized by borothermal reduction of HfO₂ [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7 (6): 830–836.
- [27] GUO WM, YANG ZG, ZHANG GJ. Synthesis of submicrometer HfB₂ powder and its densification [J]. Materials Letters, 2012, 83: 52–55.
- [28] BARTON L, NICHOLLS D. The hydrogenation of born monoxide to diborane and the reaction of boron and boron carbide with titanium and zirconium dioxides [J]. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1966, 28 (6): 1367–1372.
- [29] GUO WM, ZHANG GJ, YOU Y, et al. TiB₂ powders synthesis by borothermal reduction in TiO₂ under vacuum [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (5): 1359–1362.
- [30] PESHEV P, LEYAROVSKA L, BLIZNAKOV G. On the borothermic preparation of some vanadium, niobium and tantalum borides [J]. Journal of the Less Common Metals, 1968, 15: 259–267.
- [31] GUO WM, ZENG LY, SU GK, et al. Synthesis of TaB₂ powders by borothermal reduction [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 2368–2372.
- [32] 王晓玲, 王周福, 王玺堂, 等. 熔盐法合成二硼化钛纳米粉体研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43 (5): 1247–1251.
- [33] WEI TT, LIU ZT, REN DL, et al. Low temperature synthesis of TaB₂ nanorods by molten-salt assisted borothermal reduction [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 45–49.
- [34] GUO WM, ZHANG GJ. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92 (1): 264–267.
- [35] NI DW, ZHANG GJ, KAN YM, et al. Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/borothermal reduction of hafnium dioxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91 (8): 2709–2712.
- [36] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, ZHANG SC, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride: particle size and additive effects [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1398–1404.
- [37] BAIK S, BECHER PF. Effect of oxygen contamination on densification of TiB₂ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70: 527–530.
- [38] GUO WM, WU LX, SUN SK, et al. Particle refinement of ZrB₂ by the combination of borothermal reduction and solid solution [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 524–528.
- [39] GUO WM, TAN DW, ZHANG ZL, et al. Synthesis of fine ZrB₂ powders by new borothermal reduction of coarse ZrO₂ powders [J]. Ceramics International, 2016, 42: 15087–15090.
- [40] GUO WM, TAN DW, ZENG LY, et al. Synthesis of fine ZrB₂ powders by solid solution of TaB₂ and their densification and mechanical properties [J]. Ceramic International, 2018, 44: 4473–4477.
- [41] CHARRABORTY S, DEBNATH D, MALLICK AR, et al. Mechanical and thermal properties of hot pressed ZrB₂ system with TiB₂ [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 46: 35–42.

- [42] TALMY IG, ZAYKOSKI JA, OPEKA MM, et al. Oxidation of ZrB_2 ceramics modified with SiC and group IV-VI transition metal diborides [J]. Electrochemical Society Proceedings, 2001, 12: 144–158.
- [43] PENG F, BETRA Y, SPEYER R F. Effect of SiC, TaB_2 and TaSi_2 additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24 (5): 1855–1867.

※ ※



郭伟明, 男, 博士, 广东工业大学机电工程学院教授。曾在中国科学院上海硅酸盐研究所从事研究工作, 在比利时鲁汶大学和英国曼彻斯特大学作访问学者。目前主要研究方向为超高温陶瓷、高性能陶瓷刀具、高性能陶瓷零部件等。主持和参与多项国家和省部级项目, 已在国际期刊上发表 SCI 收录论文 60 余篇, 授权发明专利 10 多项。