

ZrB₂ 粉体制备技术的研究进展

赵彦伟 周延春 刘宏瑞 李军平 孙文婷

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 综述了国内外 ZrB₂ 粉体制备技术如固相法、液相法和气相法的研究进展,详细分析了各种制备技术的特点,并展望了 ZrB₂ 粉体制备技术的发展方向。

关键词 ZrB₂, 制备技术, 硼/碳热还原法, 溶胶-凝胶法, 高频等离子体法

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.001

Progress on Preparation of ZrB₂ Powders

ZHAO Yanwei ZHOU Yanchun LIU Hongrui LI Junping SUN Wenting

(Science and Technology of Advanced Functional Composite Materials Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Preparation technology of zirconium diboride powders, such as solid method, liquid method, gas method and so on, is reviewed in detail. The characteristics of a variety of the preparation routes are detailedly analyzed, and the further trend of preparation technology of zirconium diboride powders is forecasted.

Key words ZrB₂, Preparation technique, Carbothermal reduction, Sol-gel method, High frequency plasma

0 引言

ZrB₂ 陶瓷具有高熔点(3 245℃)、高硬度(23 GPa)、高强度、良好的导热性[60 W/(m·K)]和导电性(1.0×10⁷ S/m)、优良的抗烧蚀性和抗热震性等特点,在航天、冶金、机械、核工业等领域中得到了广泛应用,成为一种非常有潜力的超高温结构陶瓷材料^[1-12]。但由于商用 ZrB₂ 粉体表面的氧污染(由非晶 B₂O₃ 和晶态 ZrO₂ 组成)导致很难烧结致密化,只有当这些氧污染在较低温度下去除后才能加速材料致密化进程。B₂O₃ 在高温真空环境中易挥发,而 ZrO₂ 的挥发温度在 2 000℃以上,此时 ZrB₂ 粉末发生粗化,因此需要加入含 C 或 B 的化合物,如 C^[13-15]、B^[16-17]、B₄C^[14-15,18-19]、过渡金属碳化物(VC、WC、NbC、Mo₂C、Cr₂C₃)^[20-25]、硅化物^[26-28]和氮化物^[29-30]等有效的除氧助剂借助化学反应来实现 ZrO₂ 低温去除,从而有效促进材料致密化。由此可见,高纯超细粉体对制备性能优异的超高温陶瓷材料至关重要,因此,低成本、高质量的超高温粉体制备成为超高温陶瓷材料的研究基础。本文综述了国内外 ZrB₂ 粉体制备技术的研究进展,为 ZrB₂ 材料的实际应用提供指导。

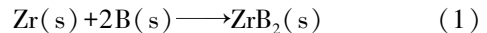
1 ZrB₂ 粉体的制备

ZrB₂ 粉体的合成方法按反应物状态分类主要有固相法、液相法和气相法。

1.1 固相法

1.1.1 直接合成法

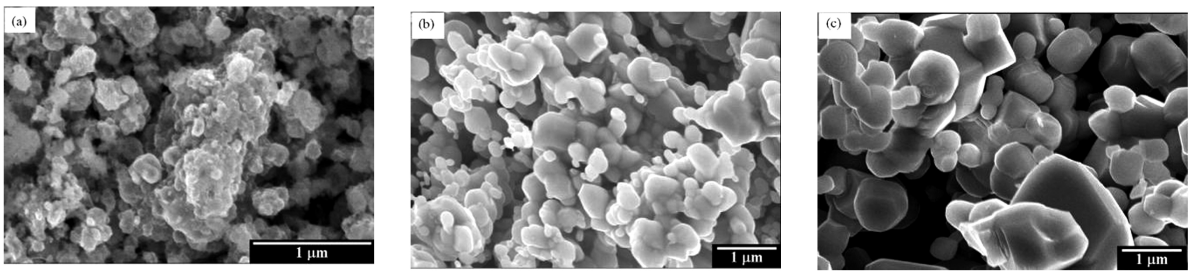
单质锆粉或含锆化合物粉与硼粉在惰性气体(如高纯 Ar 气)或真空下高温反应直接合成 ZrB₂ 粉体:



直接合成法的应用可追溯到 100 多年前,但难得到高纯度的硼粉,直到近 50 年来才具备合成高纯 ZrB₂ 粉的能力。式(1)的吉布斯自由能在常温以上即为负值,并且是放热反应($\Delta H_{rxn}^0 = -323 \text{ kJ}$),反应过程容易发生自蔓延高温合成(SHS)促进 ZrB₂ 粉的制备,SHS 过程的升温 and 降温速率与粉体的缺陷度有较大关系,影响粉体的烧结性^[1]。Chamberlain 等^[31]通过控制加热速率(~1℃/min)避免发生 SHS,用 Zr 粉(99%, ~46 μm)和 B 粉(99%, ~100 nm)在真空中 600℃反应 6 h 合成了 ZrB₂ 粉,其粒径(<100 nm)与反应前 Zr 粉的相当。因此原始 Zr 粉粒径细小可有效减小合成 ZrB₂ 粉的粒径,一般常采用机械活化的方法使 Zr 粉粒径减小,但此操作存在一定危险性,可通入一定量惰性气体(如高纯 Ar)保护,同时可避免活性 Zr 粉被氧化。当热处理温度升高到 1 450℃和 1 650℃时会导致合成 ZrB₂ 晶粒的粗化,平均粒径将分别增加到 0.6 和 1 μm,如图 1 所示^[31]。

收稿日期:2014-05-27

作者简介:赵彦伟,1979 年出生,博士,工程师,主要从事高性能陶瓷及陶瓷基复合材料的研究。E-mail:zhaoyanweiofiac@gmail.com



(a) 600°C for 360 min

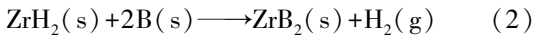
(b) 1450°C for 60 min

(c) 1650°C for 60 min

图1 Zr-B粉直接合成ZrB₂粉体的SEM照片

Fig. 1 SEM micrographs of ZrB₂ powders formed from Zr-B powder mixtures milled after heating

由于金属Zr具有延展性,机械活化时部分Zr粉会被撞击粘结成片状,粉碎效果不理想,且金属Zr比较昂贵,过于活泼,原料的准备与合成过程中存在一定的危险性。Guo等^[32]以ZrH₂粉替代Zr粉,机械活化ZrH₂粉(99%,约46 μm)和B粉(95.9%,约0.8 μm)后放入流动高纯Ar气的热处理炉中于800~1200°C下合成ZrB₂粉,其反应方程式为:



所合成粉体的XRD图谱如图2所示,在900°C或以上温度,ZrH₂完全转化为ZrB₂粉,所制备粉体晶粒粒径为5~40 nm,且随着热处理温度升高,粉体晶粒粒径逐渐增大,此方法虽然晶粒粒径较小,但是因粉体中存在少量未反应完全的ZrO₂而纯度不高,有待于进一步优化原料配比来提高ZrB₂粉体纯度。

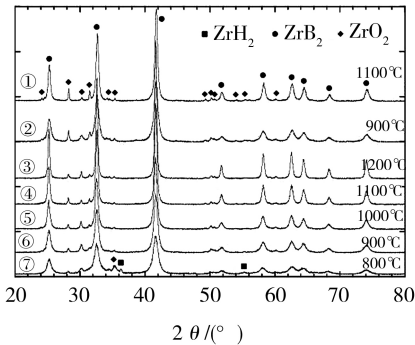


图2 球磨(①, ②) 5 h和(③~⑦) 10 h后在800~1200°C热处理所合成粉体的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the ZrB₂ powders prepared by ball milling for (①, ②) 5 h and (③~⑦) 10 h and annealing from 800°C to 1200°C

最近,该课题组又用同样方法机械活化ZrCl₄粉(99%,0.8~3.1 μm)和B粉(95.9%,~0.8 μm),在1200°C下热处理2 h合成了直径为0.1~2.1 μm,厚度为40~200 nm的ZrB₂片晶,形貌见图3^[33]。其反应方程式为:



由于ZrCl₄在空气中容易吸潮,与水反应生成ZrOCl₂,如持续发生水合作用则生成ZrOCl₂·8H₂O,其反应方程式为:



原料中ZrCl₄的水合作用随环境温度、气压和接

触时间不同而生成ZrOCl₂·nH₂O(0≤n≤8)。由此可见,原料配比不易控制,可重复性差,合成ZrB₂的质量不稳定,且混料时放出大量HCl,对人体和设备造成一定危害,不适宜大规模生产。

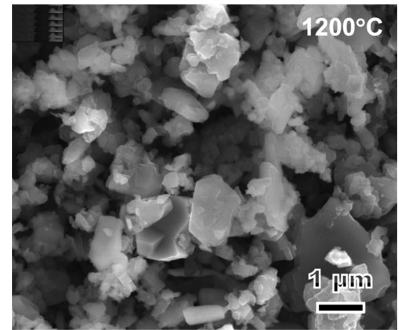


图3 球磨5 h后在1200°C热处理ZrB₂粉体的典型SEM照片
Fig. 3 Typical SEM images of the ZrB₂ powders prepared by ball milling for 5 h and annealing at 1200°C

最近,Hu等^[34]以B粉和Zr粉为原料,Si粉和过渡金属粉(Mo、Nb、Ti和W等)为催化剂在1550°C下原位合成了板状ZrB₂粉,合成过程中形成的过渡金属硅化物为液相,加速了Zr和B的扩散,有利于ZrB₂沿着a轴或b轴生长,形成的板状形貌如图4所示^[34]。

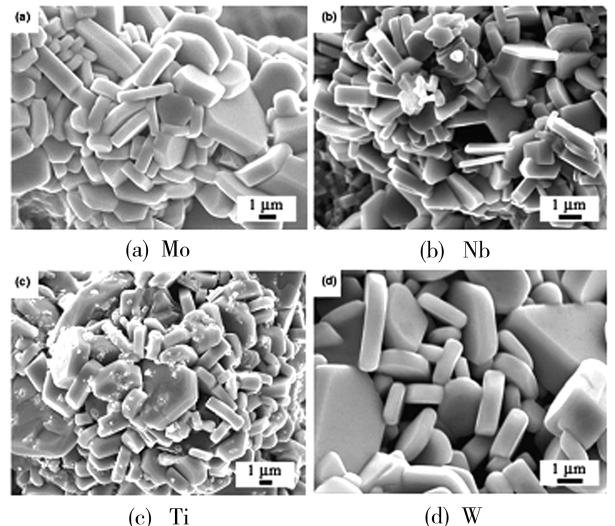
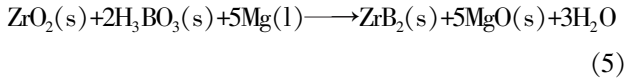


图4 不同添加剂合成板状ZrB₂晶粒的SEM形貌
Fig. 4 SEM photographs of synthesized plate-like ZrB₂ grains with different additives

由以上分析可知,直接合成法制备的 ZrB_2 粉体纯度高,合成条件及过程简单;但原料昂贵、成本高,反应过程需要高温,能耗高,不适于工业化生产,因此无法得到很好的应用。

1.1.2 自蔓延高温合成法(SHS)

Radev 等^[35]以 Zr 粉(99%, 3 μm)和非晶 B 粉(98%, 10 μm)为原料首先采用机械球磨,然后通过 SHS 方法合成了 ZrB_2 粉体,该粉体有一定程度的团聚,团聚颗粒为 10 ~ 15 μm ;Khanra 等^[36-37]采用 H_3BO_3 (99.5%, <44 μm)、 ZrO_2 (99.8%, <44 μm)和 Mg 粉(99.9%, <44 μm)为原料,利用 SHS 技术合成了粒径约 25 nm 的 ZrB_2 粉,其反应方程式为:



在自蔓延过程中, H_3BO_3 被单质 Mg 还原为 $Mg_3(BO_3)_2$ 和 MgB_4 , ZrO_2 被部分还原为 Zr_3O 和 Zr, 然后 Zr 与 MgB_4 反应得到 ZrB_2 粉体。然而,常规 SHS 过程容易导致反应物转化不完全,产物纯度不高,因此, Khanra 等^[37]又发明了二次 SHS(DSHS)技术,即将单次 SHS(SSHS)合成的粉体混合一定量的 H_3BO_3 和 Mg 粉再进行一次 SHS 过程,这样既减小了产物的粒径(产物中 ZrB_2 粒径由一次 SHS 的 75 ~ 125 nm 减小到二次 SHS 的 25 ~ 40 nm)又提高了产物的纯度(表 1 产物中 ZrB_2 含量由一次 SHS 的 60.3wt% 提高到二次 SHS 的 79.3wt%)。

表 1 单次和两次合成 ZrB_2 粉体的化学成分

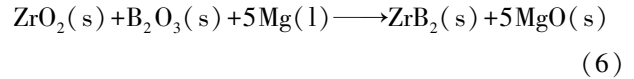
Tab.1 Chemical analysis of SSSH and DSSH ZrB_2 powders wt%

method	Zr	B	O	ZrB_2	$B_{51}Zr$	ZrO_2
SSHS	76.4	13.6	9.7	60.3	1.9	37.8
DSHS	76.5	18.8	4.4	79.3	3.9	16.8

方舟等^[38-39]以 Zr 粉、 B_2O_3 粉与 Mg 粉或 Zr 粉与 B 粉为原料,采用 SHS 技术制备了 ZrB_2 陶瓷粉末,其中 50 μm 的 Zr 粉反应体系是最理想的。研究表明: $Zr-B_2O_3-Mg$ 体系中粒径较细的 B_2O_3 粉包裹在 Zr 粉和 Mg 粉周围,在 643 $^{\circ}\text{C}$ 时,未熔化的 Zr 粉和部分未熔化的 Mg 粉处于熔融态 B_2O_3 的包裹中,体系中发生 Mg 还原 B_2O_3 、Zr 还原 B_2O_3 、新生的 B 与 Zr 反应生成 ZrB_2 的反应。SHS 产物晶粒形状、大小很不规则,粒径 2 ~ 5 μm ,产物酸洗后颗粒基本上为圆形或椭圆形的晶粒,粒径 0.5 ~ 2 μm ,酸洗产物中 ZrB_2 含量为 94.59wt%, ZrO_2 含量为 3.87wt%, H_3BO_3 含量为 1.54wt%;而对于 Zr-B 体系的 SHS 产物中 ZrB_2 含量为 98.95%,颗粒粒径 1 ~ 5 μm ,分布比较均匀。

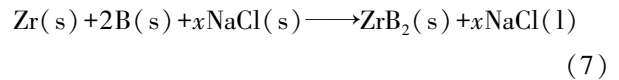
张等^[40-41]采用 SHS 工艺,利用 $ZrO_2-B_2O_3-Mg$ 体系放热反应合成了高纯度 ZrB_2 微粉。首先 B_2O_3 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 4 期

和 Mg 熔化,液态 Mg 在“毛细管力”作用下渗透到熔融的 B_2O_3 和固态的 ZrO_2 颗粒间隙。反应初期, ZrO_2 颗粒与 Mg 熔体以溶解-析出机制反应生成 Zr 和 MgO ,释放大量的反应热,从而诱发 B_2O_3-Mg 之间的反应,生成 B 和 MgO 。反应生成的 Zr 和 B 结合生成 ZrB_2 晶粒,其基本化学反应方程式为:



由于 Mg 和 B_2O_3 高温挥发,对产物 ZrB_2 粉体纯度有较大影响。当 Mg 过量 30wt%, B_2O_3 过量 5wt% 时,所合成的 ZrB_2 粉体纯度达到最高的 96.3%,其中 Zr 含量 77.9%, B 含量 18.4%, O 含量 1.3%,平均粒径为 2.15 μm 。若在原料中加入 30wt% 的稀释剂 MgO 时,合成的 ZrB_2 粉体平均粒径达到最小的 0.41 μm 。采用 Mg 做催化剂的 SHS 技术所合成的粉体的粒径和纯度均存在一定问题,需要进一步改善条件提高粉体质量。

降低合成 ZrB_2 粉体粒径的另一个途径是在原料中加入稀释剂 NaCl。SHS 过程中加入 NaCl 后能降低燃烧合成温度,从而降低产物粒径。Camurlu 等^[42]在惰性气体 Ar 气条件下以 B 粉、Zr 粉及 10wt% ~ 50wt% NaCl 为原料采用 SHS 技术制备了纳米 ZrB_2 粉,其反应方程式为:



随原料中 NaCl 含量增加,反应的绝热温度、反应速率和所合成 ZrB_2 粉的晶粒粒径和颗粒粒径明显减小,当 NaCl 含量为 30wt% 时为最佳合成条件,反应较稳定,所得粉末粒径分布较均匀,小于 200 nm,采用此工艺所合成的粉体的形貌如图 5 所示^[42]。

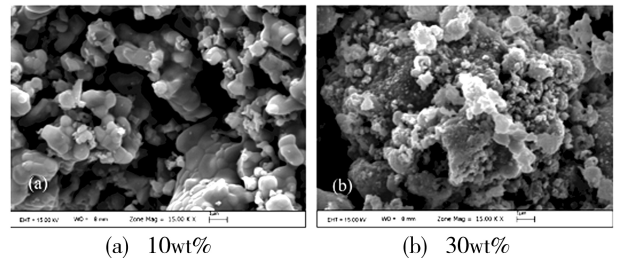


图 5 Zr-B 混合物在不同 NaCl 中合成 ZrB_2 粉体的 SEM 照片
Fig.5 SEM micrographs of the ZrB_2 powder obtained from Zr-B mixtures containing different content of NaCl

以上分析可知,SHS 方法具有操作过程简单、合成时间短、能耗小、成本低、粉体活性高等优点,然而在自蔓延高温合成过程中反应速度太快,反应进行得不是很完全,而且其反应过程、产物结构以及粉体性能都不容易控制,产物容易残留较多杂质相,其去除过程将会进一步掺入其他杂质,使合成粉体的纯度下

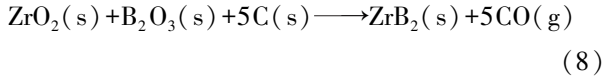
降。

1.1.3 热还原法

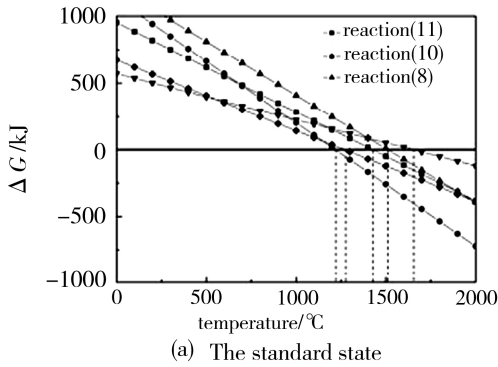
热还原法可根据还原剂的种类不同分为碳热还原法、硼热还原法、硼热/碳热还原法和金属热还原法等。

1.1.3.1 碳热还原法

碳热还原法是 ZrO_2 与还原剂 C 和 B_2O_3 在高温炉中长时间反应生成 ZrB_2 粉体^[43],其基本化学反应方程式为:



根据相关热力学数据计算可知^[44],标准大气压



下式(8)在 1 509℃以上才能发生反应,如图 6 所示,反应温度较高,合成的 ZrB_2 粉体晶粒粗大。当反应环境在真空(如 11 Pa)条件下时,反应的 Gibbs 自由能在 938℃时为零,可见反应的起始温度降低很多,有望得到超细 ZrB_2 粉体。但是由于 B_2O_3 的蒸汽压低,挥发损耗严重,导致硼源不足,产品中碳含量较高,为保证反应完全,需加入过量的 B_2O_3 ,其含量随温度和真空度不同而改变,由于 B、C 轻元素难以分析测定,因此难以精确确定 Zr/B/C 比,所合成粉体质量不够稳定。

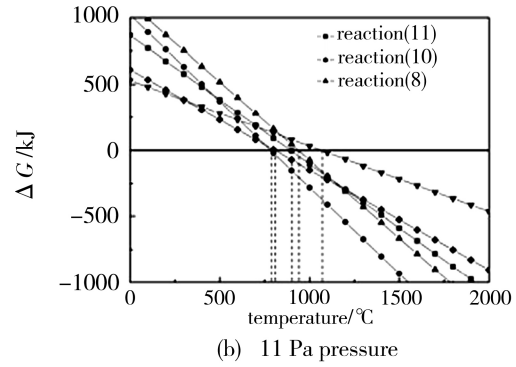
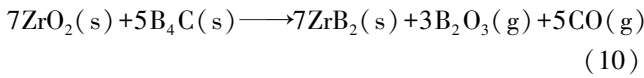
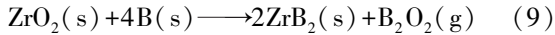


图 6 不同状态下反应吉布斯自由能随温度的变化

Fig. 6 Change in Gibbs' free energy of reaction as a function of temperature for reactions (8), (10), and (11) under different state

1.1.3.2 硼热还原法

硼热还原法是以 B 或 B_4C 为还原剂,使 ZrO_2 还原硼化生成 ZrB_2 ,由于只有两种反应物参与反应,反应相对简单,且能在相对较低的温度下进行,如图 6 所示,其基本化学反应方程式为:



Zhao 等^[45]采用 ZrO_2 和 B_4C 为原料合成了 ZrB_2 粉体,由热力学计算可知^[44](图 6),标准大气压下式(10)的反应吉布斯自由能在 1 218℃以上时为负,实验发现此体系在 1 400~1 500℃下保温 45 min 后生成大量 ZrB_2 ,但仍有少量 ZrO_2 剩余;而当温度升高到 1 600℃时,体系中原料完全反应生成 ZrB_2 。此体系所合成的粉体中有 B_2O_3 存在,粉体的纯度不高。

Miliet 等^[46]将高纯 ZrO_2 (99%, 2 μm) 和非晶 B 粉(92%, 0.2~0.4 μm) 混合放入高能球磨机中,通过机械合金化的方法,真空球磨 70 h,然后在 1 100℃下热处理合成粒径为 0.2~0.6 μm 的 ZrB_2 粉体。此工艺过程简单,粉体粒径小、活性高,但由于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,导致所得产物纯度不高,且球磨过程可能会产生大量的热,容易发生爆炸事故。

Ran 等^[47]以纳米 ZrO_2 粉和非晶 B 粉(物质的量

比为 1:4)为原料在真空条件下高温炉中合成了亚微米 ZrB_2 粉体。图 7 为合成粉体的表面能和粒径与合成温度的曲线。随着合成温度升高, ZrB_2 粉体的粒径增加,氧含量随之降低,即合成的 ZrB_2 粉体的粒径由 1 000℃的 0.15 μm 增加到 1 500℃的 0.6 μm 和 1 650℃的 0.66 μm,而氧含量由 1 000℃的 2.30wt% 降低到 1 500℃的 0.66wt% 和 1 650℃的 0.43wt%。

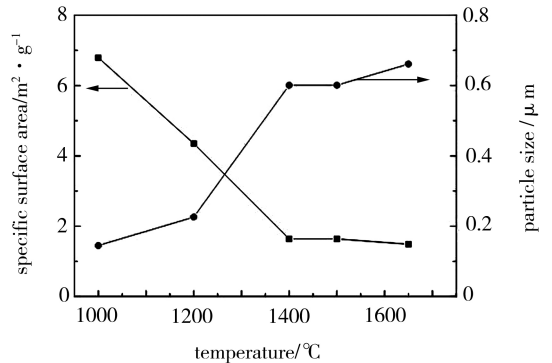
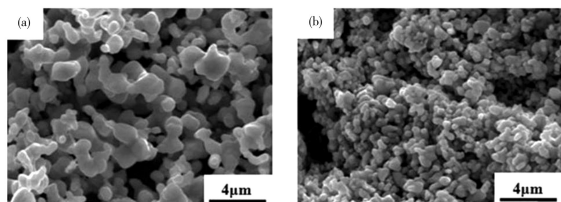


图 7 合成 ZrB_2 粉的表面能和颗粒大小与合成温度的关系
Fig. 7 Specific surface area and equivalent calculated particle size of ZrB_2 powder as a function of synthesis temperature

热力学计算和实验表明, B_2O_3 是反应过程的中间产物,在 1 200℃或以下时,1 mol ZrO_2 和 4 mol B 反应生成 0.667 mol B_2O_3 ,有 0.667 mol 未反应的 B 粉剩余;在高于 1 200℃时, B_2O_3 会与 B 反应生成气态的 B_2O_2 和 BO,1 600℃以上能够反应完全,在实际反应中

使硼热摩尔比在 3.33~4 有利于 ZrO_2 被完全还原,且尽可能减少残留 B 的含量,有利于提高粉体质量。

由于中间过程有 B_2O_3 生成,高温下其为液相,加速了粉体颗粒长大。基于此,Guo 等^[48]采用改进的硼热还原技术,即二步还原法加中间水洗技术,该技术采用 ZrO_2 和过量 B 粉先在 1 000℃ 硼热还原 2 h,然后用热水洗涤合成的粉体去除反应生成的 B_2O_3 ,烘干后再在 1 550℃ 热处理 1 h 去除残留的 B_2O_3 得到最终的粉体。图 8 为二步还原法和二步还原法结合中间水洗合成 ZrB_2 粉体的 SEM 对比照片。由图 8 可知,用此技术合成的 ZrB_2 粉体的粒径为 0.4~0.7 μm ,氧含量为 0.40wt%,比传统的二步硼热还原技术合成的 ZrB_2 粉体粒径(2~3 μm)小很多,氧含量(0.68wt%)也有所降低。



(a) 二步还原法 (b) 二步还原法加中间水洗法

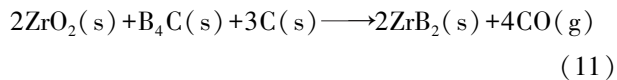
图 8 二步还原法和二步还原法结合中间水洗法合成的 ZrB_2 粉体的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of ZrB_2 powder synthesized by the two-step reduction method and two-step reduction plus intermediate water-washing method

硼热还原法合成温度相对较低、合成粉体粒径小,为低温制备超细 ZrB_2 粉体提供了一种新的途径,但是反应过程中生成 B_2O_3 相,容易导致粉体颗粒长大,影响其烧结活性,需要水洗或真空去除才能获得高纯 ZrB_2 粉体。

1.1.3.3 硼/碳热还原法

硼/碳热还原法是工业化生产 ZrB_2 粉体的常用方法,还原剂采用碳和碳化硼。工业生产中,由于 B_4C 不易挥发,可以准确配方,工艺稳定且出料率高,所以多用它作还原剂,在高温碳管炉中固相反应合成 ZrB_2 粉体。其基本化学反应方程式为:



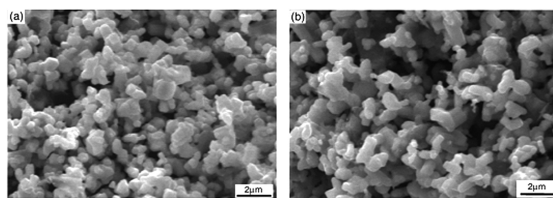
Zhao 等^[45]对 ZrO_2-B_4C-C 体系进行了热力学计算,并将各原料均匀混合烘干后,置于电炉内在惰性气体 Ar 中 1 600℃ 下合成了 ZrB_2 粉体。此体系反应在低温阶段(1 400℃)按照硼化反应式(10)进行,在高温阶段(1 600℃)按碳化反应式(8)进行。在这个反应体系中,由于中间产物 B_2O_3 的汽化,反应前需加过量 B_4C 以弥补 B 的损失而得到高纯 ZrB_2 粉体。合成温度越高,保温时间越长,O、C 含量越低,但合成的 ZrB_2 粉体颗粒粒径越大,如在 1 600℃ 下保温 45 min 合成的 ZrB_2 粉体的粒径为 0.5 μm ,而在 1 650℃

下保温 90 min 后合成的 ZrB_2 粉体的粒径增加了 2 倍,因此控制合成温度和保温时间对制备高纯、超细 ZrB_2 粉体是至关重要的。

在标准大气压下式(11)的反应吉布斯自由能在温度>1 424℃时为负,反应才有可能发生,由于此反应有 CO 气体生成,当反应环境的真空度为 11 Pa 时,式(6)发生反应的起始温度降低到 894℃,可见,高真空可有效降低合成粉体的温度,从而有效减小合成粉体的粒径。

郑州大学的马成良等^[49]以 ZrO_2 、 B_4C 和 C 为原料采用硼/碳热还原法分别在真空感应炉和电弧炉中完成了 ZrB_2 粉体的工业化合成。当 B_4C 和 C 均过量 5mol% 时,在 1 750℃ 下保温 1.5 h 合成的 ZrB_2 粉体质量较好,粉体颗粒基本呈粒状或短柱状,颗粒大小均匀,纯度>98%,粒径为 1~4 μm 。贾全利等^[50]同样以 ZrO_2 、 B_4C 和 C 为原料采用微波加热在较低温度下合成了纯度较高的 ZrB_2 粉体。起始反应温度为 1 100℃,此时增加 B_4C 和 C 的加入量可促进微波还原反应的进行,提高 ZrB_2 粉体的纯度。此体系在 1 250℃ 下保温 2 h 制备的粉体中 ZrB_2 粉体含量可达 95% 以上,但是颗粒分布不均匀。

Guo 等^[44]以 ZrO_2 、 B_4C (过量 20wt%~25wt%) 和炭黑(C)为原料,在真空环境 1 650℃ 下保温 1 h 合成了近似球状的 ZrB_2 粉体,粒径为 0.5~1 μm ,如图 9 所示;当合成温度升高到 1 750℃ 时得到粒径为 1~1.5 μm 的柱状 ZrB_2 粉体,两种合成温度氧含量均较低约为 0.7wt%。由于 1 650℃ 合成的粉体粒径小和氧含量低,具有相对较好的烧结活性,此粉体所制备的陶瓷块体的致密度较高,达到 93% 左右。



(a) 1 650℃ (b) 1 750℃

图 9 1 650℃ 和 1 750℃ 反应 1 h 合成 ZrB_2 粉体的 SEM 照片^[44]

Fig.9 Scanning electron microscopy morphologies of ZrB_2 powder synthesized at 1 650 °C and 1 750 °C for 1 h^[44]

值得注意的是在还原反应合成 ZrB_2 粉体过程中产生的中间相 B_2O_3 的挥发会导致 ZrO_2 和 C 的剩余,在 1 550℃ 及以上会生成 ZrC 相,如图 10 所示。原料中按化学方程式过量 20wt%~25wt% 的 B_4C 合成的粉体中不含 ZrC,因此为消除产物中 ZrC 含量提高粉体纯度,需增加反应物 B_4C 的量或者加入少量 B_2O_3 相^[1,44]。

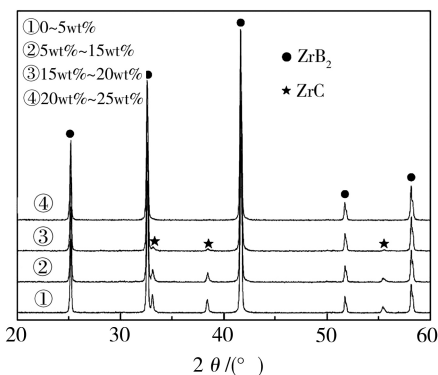
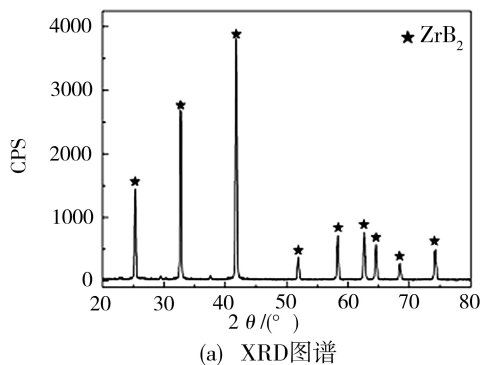


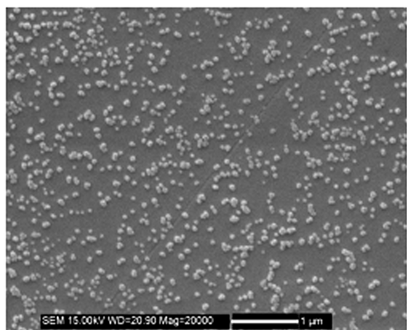
图 10 过量不同含量 B_4C 在 $1650^\circ C$ 下合成粉体的 XRD 图谱
Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the powders synthesized at $1650^\circ C$ with different amounts of B_4C in excess

该方法原料来源广泛、成本低、工艺过程简单,易于实现 ZrB_2 粉体的大批量生产。但是其不足之处是反应温度高,反应时间长,能耗大,不利于节约能源。

本课题组采用纳米 ZrO_2 粉(粒径约 100 nm ,纯度 99.9%),过量 $20\text{ wt}\%$ B_4C 粉(粒径约 $1.5\ \mu\text{m}$,纯度 96%)和酚醛树脂(或淀粉)做原料,硼/碳热还原法合成超细 ZrB_2 粉体,氧含量约 $1.2\text{ wt}\%$,粒径约 100 nm 。图 11 为 $1600^\circ C$ 下合成 ZrB_2 粉体的 XRD 图谱和 SEM 照片,可见,颗粒尺寸分布均匀,分散性较好,具有良好的应用前景。



(a) XRD 图谱



(b) SEM 照片

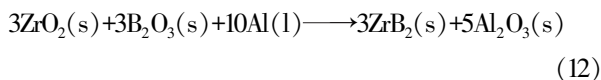
图 11 $1600^\circ C$ 下合成 ZrB_2 粉体的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 11 X-ray diffraction patterns and scanning electron microscopy morphologies of ZrB_2 powders synthesized at $1600^\circ C$

1.1.3.4 金属热还原法

金属热还原法通常以 Zr/ZrO_2 、 B_2O_3 、单质金属(如 Al 、 Mg 、 Ca 、 Si)为原料,通过熔融金属低温还原的

方法制备 ZrB_2 粉体,基本反应方程式为(以单质 Al 为例):



刘国齐等^[51]采用金属 Al 粉、 ZrO_2 和 B_2O_3 (或 H_3BO_3)为原料,在 N_2 气氛保护炉中 $1600^\circ C$ 下保温 5 h 合成 ZrB_2 ,产物中不仅有副产物 Al_2O_3 生成,还有 AlN 、 ZrN 和铝硼化合物生成,此外还有微量 ZrO_2 剩余。原料中加入过量 Al 粉既能保证反应的充分性,又能抑制 AlN 和 ZrN 的生成,提高了 ZrB_2 粉体的纯度。此方法常与 SHS 工艺相结合,反应中放出大量的热促使体系发生自蔓延高温合成。于志强等^[52]以 ZrO_2 、 B_2O_3 和 Al 粉为原料,利用 SHS 反应获得了 ZrB_2 与 Al_2O_3 复合粉末,由于 Al_2O_3 不易去除,很难获得纯度较高的 ZrB_2 粉体。对于 $ZrO_2-B_2O_3-Al$ 体系,随反应温度升高, B_2O_3 先熔化,与 Al 发生还原反应形成单质 B 和 Al_2O_3 ,其后随着 Al 的熔化, Al 与 ZrO_2 反应形成 Zr 和 Al_2O_3 ,最后所产生的单质 Zr 和单质 B 化合形成 ZrB_2 。

Setoudeh 等^[53]以 ZrO_2 、 B_2O_3 和 Mg 粉为原料球磨共混 15 h 后采用 SHS 方法合成了 ZrB_2 粉体。1.1.2 章节中也提到了 Mg 作还原剂合成粉体,但粉体的纯度均不高,需要进一步优化。

金属热还原反应为放热反应,反应中放出大量的热使反应迅速进行,生成大量 ZrB_2 ,但反应速度不易控制,反应后生成的 ZrB_2 与金属(如 Al 、 Mg 、 Ca 、 Si)氧化物需要分离,其处理工序复杂,难于保证产品的纯度。由于还原金属具有很高的蒸气压,容易气化,从而使金属热还原反应应用受到限制。

1.1.4 热分解法

Andrievskii 等^[54]在 $T=573\sim 623^\circ C$, $p=0.133\text{ Pa}$ 条件下,通过加热 $Zr(BH_4)_4$ 获得粒径为 40 nm ,晶格常数 $a=0.3165\sim 0.3167\text{ nm}$, $c=0.3528\sim 0.1534\text{ nm}$ 的无定形 $ZrB_{2.76}$,其基本化学反应方程式为:



1.1.5 电化学合成法

Devyatkin 等^[55]采用含 ZrO_2 和 B_2O_3 的冰晶石合成 ZrB_2 粉体,此法的优点是可一步制备出单晶 ZrB_2 ,并且温度($500\sim 1000^\circ C$)相对其他方法低一些。

1.1.6 熔盐电解法

熔盐电解法是利用 B_2O_3 和 ZrO_2 在 MgO 、 MgF_2 或 CaO 、 CaF_2 等助熔剂的条件下通过低电压大电流熔融电解而得到。此方法制备的 ZrB_2 粉体纯度一般在 95% 左右,粒径较粗,分布范围较广。但由于电流效率低,生产成本昂贵,不适合大规模工业化生产。

1.2 液相法

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用金属无机盐或有机盐溶于溶剂中形成均匀的溶液,然后在一定条件下使含有金属盐的溶液发生醇解、水解或缩聚等反应生成均匀、稳定的溶胶体系,再经陈化、干燥得到凝胶,最后经高温热处理反应得到所需粉体。此工艺合成粉体温度低,具有化学均匀性高、化学纯度高、合成粉末粒径小、比表面积大、活性高等优点,是低温制备超细粉体的常用方法。

Yan 等^[56]以氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、硼酸、环氧树脂分别作为 ZrO_2 、 B_2O_3 和 C 的来源(物质的量比为 1:2:10),以图 12 作为合成 ZrB_2 前驱体粉流程图。首先将硼酸溶液缓慢滴入氧氯化锆溶液中,聚乙二醇作为分散剂,缓慢滴加氨水调节 pH 值为 4,形成二元溶胶,然后将用乙醇稀释的酚醛树脂加入搅拌均匀,继续滴加氨水使混合溶胶凝胶化,烘干,研磨过筛得到前驱粉体,将其放入高温石墨电阻炉中,在 1 200 ~ 1 600 °C 下 Ar 气环境中进行煅烧 1 h 合成粉体。图 13 为前驱体粉在 1 500 °C 下反应 1 h 合成 ZrB_2 粉体的 TEM 照片,微区衍射图谱和 EDS 分析,结合元素分析可知,采用此工艺在 1 500 °C 下合成的粉体具有粒径小(<200 nm)、表面能高($\sim 32 \text{ m}^2/\text{g}$)和氧含量低(<1.0wt%)的特点,比商用 ZrB_2 粉好。

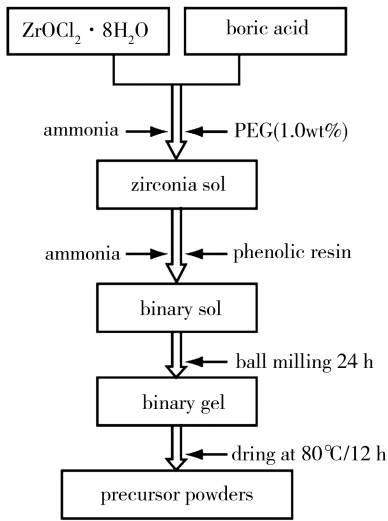


图 12 采用溶胶-凝胶法合成 ZrB_2 前驱体粉流程图

Fig. 12 Flowchart for synthesis of zirconium diboride precursor powders using sol-gel precursors

贾全利等^[57]用蔗糖代替环氧树脂作碳源采用同样方法合成了 ZrB_2 粉体。随温度升高,所合成的 ZrB_2 含量明显增加,当 B_2O_3 和 C 按化学方程式分别过量 10mol% 时,1 300 °C 下保温 2 h 所合成的 ZrB_2 粉体的含量在 95% 以上,粒径为 100 ~ 300 nm。

车等^[58]以硝酸氧锆 [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$]、硼酸(H_3BO_3)和酚醛树脂分别作为发生碳热还原反应的锆源、硼源和碳源,用稀氨水调节溶液 pH 值至 3.5 形成氧化锆溶胶,采用溶胶-凝胶法合成出了颗粒粒

径为 1 μm 左右的 ZrB_2 粉。当原料中 B:Zr(物质的量比)为 3,1 500 °C 保温 1 h 的工艺参数下合成出的 ZrB_2 粉性能最佳,随着硼锆比的提高,生成的 ZrB_2 颗粒粒径越来越大,微观形貌也由细小的球状变成粗大的柱状。

Xie 等^[59]采用正丙醇锆、硼酸、酚醛树脂为原料,在一定条件下得到锆源、硼源、碳源的混合溶胶,经过干燥凝胶化,在 1 400 °C 下碳热还原得到颗粒粒径为 200 ~ 600 nm 的 ZrB_2 粉体。

由于溶胶-凝胶法所用原料大多都是无机盐或醇盐,原料成本较高,生产周期长,工艺过程复杂,涉及大量的过程变量,易受到外界环境等不确定因素影响和控制,且有机溶剂对人体或周围环境有一定的毒性和危害性,不适合大规模生产。

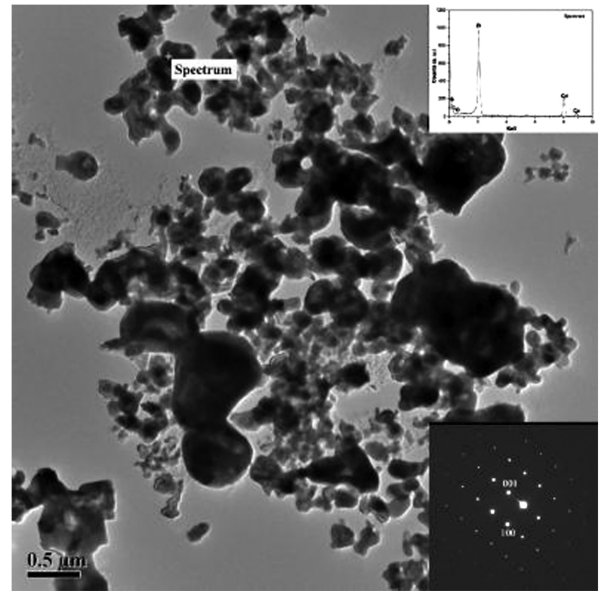


图 13 1 500 °C 反应 1 h 合成粉体的 TEM 照片,微区衍射图谱和 EDS 分析

Fig. 13 Transmission electron microscopy image, selected-area electron diffraction pattern, and EDS analysis of the synthesized powders at 1 500 °C for 1 h

1.2.2 液相前驱体法

与溶胶-凝胶法相类似,液相前驱体法是借助液相化学过程,使 Zr 源、B 源和 C 源在分子级水平上均匀混合,在一定条件下以固态前驱体的形式固定下来,然后在高温下进行固相碳/硼热还原反应生成 ZrB_2 粉体。此工艺合成粉体过程中反应接触面积大,能显著降低合成粉体的反应温度,是低温合成超细粉体的常用方法。

李等^[60]以聚乙酰丙酮锆、硼酸、酚醛树脂分别作为发生碳热还原反应的锆源、硼源、碳源,利用液相前驱体法制备了 ZrB_2 粉末。首先将乙醇加入三口瓶中,然后依次加入聚乙酰丙酮锆、硼酸、酚醛树脂(物质的量比为 1:2:5),控制体系的 pH 值,在一定温度下搅拌反应一段时间,形成均匀稳定的溶液,待反应

完成后,利用旋转蒸发器旋干,然后在真空烘箱中烘干,得到 ZrB_2 陶瓷前驱体粉末,通过在 1600°C 下发生碳热还原反应合成 ZrB_2 粉末。 ZrB_2 前驱体在 pH 值不大于 4 的反应环境下,反应时间越长合成的 ZrB_2 粉末纯度越高,存在 ZrC 晶体、游离碳和少量氧杂质,颗粒尺寸为 $2\sim4\ \mu\text{m}$ 。

液相前驱体法制备 ZrB_2 粉体具有对设备要求低,工艺周期短,合成温度低等优点,合成粉体成分均匀,颗粒度细小,是一种有良好发展前景的合成技术。但此工艺中所采用的有机溶剂对人体或环境有较大危害性,且废液不易处理。

液相法合成 ZrB_2 粉体时,由于 B 源(硼酸)或 C 源(酚醛树脂、环氧树脂、蔗糖等)裂解时容易挥发损失,且 B_2O_3 在高温下也较容易挥发,为了保证还原反应完全,需加入过量的 B 源和 C 源,由于 B、C 轻元素难以分析测定,因此难以精确确定 C/B/Zr 比,难以获得纯度较高的 ZrB_2 粉体。

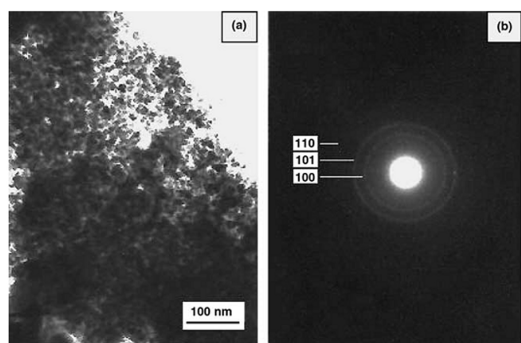
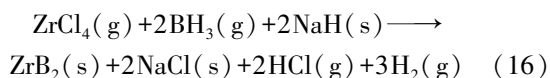
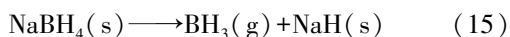
1.3 气相法

1.3.1 高压气相还原法

Chen 等^[61]以 $ZrCl_4$ 和 $NaBH_4$ 为原料,在高压釜内惰性气体(Ar)环境中于 $500\sim700^\circ\text{C}$ 反应 $12\sim24\ \text{h}$ 得到粒径为 $10\sim20\ \text{nm}$ 的 ZrB_2 粉,其反应方程式为:

$$ZrCl_4(s)+2NaBH_4(s)\longrightarrow ZrB_2(s)+2NaCl(s)+2HCl(g)+3H_2(g)$$
 (14)

$NaBH_4$ 在 500°C 以上会发生分解生成气相 BH_3 , 然后与气相 $ZrCl_4$ (升华温度为 331°C) 反应:



(a) TEM照片 (b) 选区衍射图

图 14 $ZrCl_4$ 和 $NaBH_4$ (摩尔比为 1:8) 在 700°C 下反应 $12\ \text{h}$ 合成纯 ZrB_2 粉体的 TEM 照片和选区衍射图^[61]

Fig. 14 TEM image and selected area electron diffraction pattern of ZrB_2 prepared by reacting $ZrCl_4$ and $NaBH_4$ (molar ratio:

$ZrCl_4/NaBH_4=1/8$) for $12\ \text{h}$ at 700°C ^[61]

此还原反应所合成的 ZrB_2 粉与反应温度、时间和反应产物配比有较大关系:当反应温度低于 450°C 时, ZrB_2 粉不会生成,反应温度高于 500°C 时,所合成的粉体的粒径和结晶度随温度升高而增大;当反应时

间小于 $6\ \text{h}$ 时,反应不完全或结晶度较差,反应时间在 $12\sim24\ \text{h}$ 变化不会影响粉体的结晶度和晶粒粒径;当反应物 $ZrCl_4:NaBH_4$ 的摩尔比为 $1:2$ 或 $1:4$ 时,反应产物会有 ZrO_2 杂质且 ZrB_2 结晶度较差,只有当 $ZrCl_4:NaBH_4$ 的摩尔比为 $1:8$ 时,才能合成纯 ZrB_2 粉体。图 14 为 $ZrCl_4:NaBH_4$ 的摩尔比为 $1:8$ 时在 700°C 下反应 $12\ \text{h}$ 合成纯 ZrB_2 粉体的 TEM 照片和选区衍射图。由图可见,合成的 ZrB_2 的粒径约几十纳米。此方法合成过程中伴随着生成 HCl 气体,对设备以及大气环境污染严重,且产量小,可作为实验室研究,不适合工业化生产。

1.3.2 高频热等离子体法

高频热等离子体法是一种新型的合成粉体或球化粉体的新工艺,主要利用高频感应线圈加热,其配套设备如图 15 所示^[62]。加料系统 1 是等离子体合成工艺中非常重要的环节,对包括固体、液体、气体在内的各种物料进行混合、输送和计量。将原料按照反应配比加入可有效提高原料利用率和产品纯度。中科院过程所的白柳杨等^[63]以 $ZrCl_4$ 、 BCl_3 和 H_2 为原料气,高纯 Ar 为载气,将原料气载入到高温等离子体区(图 15 中 2、3 和 4 部分)发生化学反应合成超细 ZrB_2 粉体。 $ZrCl_4$ 的沸点很低,在进入等离子体弧高温区域(图 15 中 5)瞬间蒸发为气体,与其他气体混合反应得到纳米级 ZrB_2 粉体。酸洗后的 ZrB_2 粉体具有很好的分散性,平均粒径为 $49.9\ \text{nm}$,松装密度为 $0.71\ \text{g/mL}$ 。

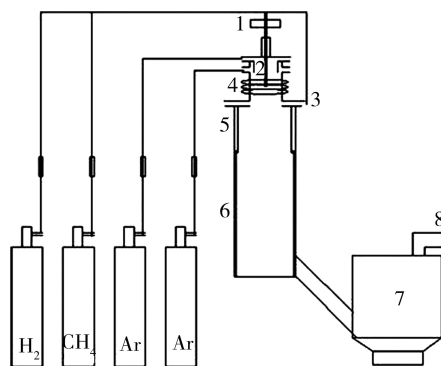


图 15 高频等离子体设备示意图

Fig. 15 Schematic illustration of plasma processing system

(1)加料系统;(2)注射探针;(3)圆形喷嘴;(4)水冷感应线圈;(5)热室反应器;(6)冷室反应器;(7)收料器;(8)尾气处理排放系统。

高频感应热等离子体属于无电极加热,可以避免电极污染,等离子体反应体系气氛可控,可用来合成高纯粉体,高温等离子体区内温度高,温差大,合成过程中粉体颗粒在气流中产生,能有效阻止粉体颗粒团聚,容易获得均匀分散的超细粉体,是一种有效制备超细高温陶瓷粉体的途径。但是合成的粉体需要进行酸洗、醇洗等后处理才能得到纯度较高的 ZrB_2 粉体,后处理过程产生大量的废液。此工艺是近几年研

发的粉体制备技术,理论和工艺路线还不成熟,仍需要大量的试验验证其可行性,离工业化生产还需很长一段时间。

2 展望

ZrB₂ 陶瓷综合性能优异,具有广阔的发展前景。但由于商用 ZrB₂ 粉粒径大,氧含量高等,很难烧结致密化,制备高纯超细 ZrB₂ 粉体逐渐成为研究热点。目前研发的合成工艺或多或少存在一定缺陷,基本表现为原材料昂贵、合成温度高、过程时间长、能耗大、污染环境等,很难实现工业化制备高纯超细 ZrB₂ 粉体。因此,需要开发出制备小粒径、低氧含量的 ZrB₂ 粉体的新技术。硼/碳热还原技术合成 ZrB₂ 粉体纯度高、粒径小、颗粒尺寸均匀,且能实现工业化生产,是制备高纯超细纳米 ZrB₂ 粉体的一种比较理想的技术。

参考文献

[1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90(5): 1347-1364

[2] Gangireddy S, Halloran J W, Wing Z N. Flexural creep of zirconium diboride-silicon carbide up to 2200°C in minutes with non-contact electromagnetic testing[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 34(15/16): 2901-2908

[3] Neuman E W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in air[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 34(15/16): 2889-2899

[4] Bird M W, Aune R P, Yu F, et al. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 33(13/14): 2407-2420

[5] Neuman E W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Strength of zirconium diboride to 2300°C [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2013, 96(1): 47-50

[6] Patel M, Prasad V V B, Jayaram V. Heat conduction mechanisms in hot pressed ZrB₂ and ZrB₂-SiC composites[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 33(13/14): 1615-1624

[7] Lin J, Zhang X H, Cao H J, et al. R-curve behavior, mechanical properties and microstructure of sintered ZrB₂-SiC_p-ZrO_{2f} ceramics[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2012, 32(8): 1743-1749

[8] Zhang S M, Wang S, Zhu Y L, et al. Fabrication of ZrB₂-ZrC-based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature[J]. Scripta Mater., 2011, 65(2): 139-142

[9] Guicciardi S, Swarnakar A K, Van der Biest O, et al. Temperature dependence of the dynamic Young's modulus of ZrB₂-MoSi₂ ultra-refractory ceramic composites[J]. Scripta Mater., 2010, 62(11): 831-834

[10] Zhang X H, Xu L, Du S Y, et al. Preoxidation and crack-healing behavior of ZrB₂-SiC ceramic composite [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(12): 4068-4073

[11] Yan Y J, Zhang H, Huang Z R, et al. In situ synthesis of ultrafine ZrB₂-SiC composite powders and the pressureless
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第4期

sintering behaviors [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(4): 1372-1376

[12] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22(3): 279-288

[13] Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders [J]. Mater. Sci. Eng. A., 2007, 459(1/2): 167-171

[14] Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90(11): 3660-3663

[15] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Zhang S C, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride: particle size and additive effects [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91: 1398-1404

[16] Wang X G, Guo W M, Zhang G J. Pressureless sintering mechanism and microstructure of ZrB₂-SiC ceramics doped with boron [J]. Scripta Mater., 2009, 61(2): 177-180

[17] Guo W M, Zhang G J, Yang Z G. Pressureless sintering of zirconium diboride ceramics with boron addition [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2012, 95(8): 2470-2473

[18] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(5): 1544-1550

[19] Zhang H, Yan Y J, Huang Z R, et al. Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics: the effect of B₄C content [J]. Scripta Mater., 2009, 60: 559-562

[20] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. High strength ZrB₂-based ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2004, 87(6): 1170-1172

[21] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Pressureless sintering of zirconium diboride [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(2): 450-456

[22] Zou J, Zhang G J, Kan Y M, et al. Pressureless densification of ZrB₂-SiC composites with vanadium carbide [J]. Scripta Mater., 2008, 59(3): 309-312

[23] Zou J, Zhang G J, Kan Y M, et al. Hot-pressed ZrB₂-SiC ceramics with VC addition: chemical reactions, microstructures, and mechanical properties [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92(12): 2838-2846

[24] Zou J, Zhang G J, Kan Y M. Formation of tough interlocking microstructure in ZrB₂-SiC-based ultrahigh-temperature ceramics by pressureless sintering [J]. J. Mater. Res., 2009, 24(7): 2428-2434

[25] Zou J, Zhang G J, Sun S K, et al. ZrO₂ removing reactions of groups IV-VI transition metal carbides in ZrB₂ based composites [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2011, 31(3): 421-427

[26] Sciti D, Monteverde F, Guicciardi S, et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques [J]. Mater. Sci. Eng. A., 2006, 434: 303-309

[27] Silvestroni L, Sciti D. Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf- and ZrB₂ composites produced by pressure-

- less sintering[J]. Scripta Mater. , 2007, 57:16-18
- [28] Guo S Q, Kagawa Y, Nishimura T, et al. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive[J]. Scripta Mater. , 2008, 58:579-582
- [29] Monteverde F, Bellosi A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride[J]. Scripta Mater. , 2002, 46(3):223-228
- [30] Monteverde F, Bellosi A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂[J]. Adv. Eng. Mater. , 2003, 7:508-512
- [31] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Reactive hot pressing of zirconium diboride[J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2009, 29:3401-3408
- [32] Guo S Q, Hu C F, Kagawa Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2011, 94:3643-3647
- [33] Guo S Q, Ping D H, Kagawa Y. Synthesis of zirconium diboride platelets from mechanically activated ZrCl₄ and B powder mixture[J]. Ceram. Int. , 2012, 38:5195-5200
- [34] Hu C F, Zou J, Huang Q, et al. Synthesis of plate-like ZrB₂ grains[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2012, 95(1):85-88
- [35] Radev D D, Klissurski D. Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium[J]. J. Mater. Syn. Proc. , 2001, 9(3):131-136
- [36] Khanra A K, Pathak L C, Mishra S K, et al. Self-propagating-high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder[J]. J. Mater. Sci. Lett. , 2003, 22:1189-1191
- [37] Khanra A K, Pathak L C, Godkhindi M M. Double SHS of ZrB₂ powder[J]. J. Mater. Proc. Technol. , 2008, 202:386-390
- [38] 方舟, 王皓, 傅正义. Zr-B₂O₃-Mg 体系自蔓延高温合成 ZrB₂ 陶瓷粉末[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6):755-758
- [39] 方舟, 王皓, 傅正义. Zr-B 体系自蔓延高温合成 ZrB₂ 陶瓷粉末[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8):1016-1018
- [40] 张鹏林. 镁热剂反应自蔓延高温合成 TiB₂ 和 ZrB₂ 陶瓷及其结构宏观动力学研究[D]. 兰州理工大学, 2008
- [41] 张田梅. 自蔓延镁热还原法制备高纯度二硼化锆微粉[D]. 哈尔滨工业大学, 2006
- [42] Camurlua H E, Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis[J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2009, 29:1501-1506
- [43] Karasev A I. Preparation of technical zirconium diboride by the carbothermic reduction of mixtures of zirconium and boron oxides[J]. Powder. Metall. Met. Ceram. , 1973, 12(11):926-929
- [44] Guo W M, Zhang G J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermic reduction of ZrO₂ in vacuum[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2009, 92(1):264-267
- [45] Zhao H, He Y, Jin Z. Preparation of ZrB₂ powder[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1995, 78(9):2534-2536
- [46] Miliet P, Wang T H. Preparation of TiB₂ and ZrB₂: Influence of a mechanochemical treatment on the borothermic re-
- duction of titania and zirconia[J]. J. Mater. Sci. , 1996, 31:351-355
- [47] Ran S L, Van der Biest O, Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2010, 93(6):1586-1590
- [48] Guo W M, Zhang G J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2011, 94(11):3702-3705
- [49] 马成良, 封鉴秋, 王成春, 等. 二硼化锆粉体的工业合成[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(3):622-625
- [50] 贾全利, 张海军, 贾晓林, 等. 微波碳热还原低温合成 ZrB₂ 粉体的研究[J]. 材料导报, 2007, 21:61-64
- [51] 刘国齐, 李红霞, 杨彬, 等. 铝碳材料中 ZrB₂ 的原位合成[C]. 洛阳耐火材料研究院建院四十周年院庆科技文集, 洛阳, 2003:110-113
- [52] 于志强, 杨振国. ZrB₂-Al₂O₃ 复合粉体的自蔓延高温还原合成与表征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4):407-410
- [53] Setoudeh N, Welham N J. Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg[J]. J. Alloys Compd. , 2006, 420:225-228
- [54] Kravchenkose A R, Shilkin S. Preparation and some properties of ultra-fine zirconium boride and titanium boride powders[J]. Inorg. Mater. , 1995, 31(8):965
- [55] Devyatkin S V. Electrosynthesis of zirconium boride from cryolite-alumina melts containing zirconium and boron oxide[J]. Russ. J. Electroche. , 2001, 37(12):1499
- [56] Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. New route to synthesize ultra-fine zirconium diboride powders using inorganic-organic hybrid precursors[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2006, 89(11):3585-3588
- [57] 贾全利, 张海军, 贾晓林, 等. 溶胶-凝胶微波碳热还原制备二硼化锆粉体[J]. 材料导报, 2007, 21:65-67
- [58] 车晓盼, 朱时珍, 徐强. 超细 ZrB₂ 粉的液相法合成[J]. 人工晶体学报, 2009, 38:199-202
- [59] Xie Y L, Sanders Jr T H, Speyer R F. Solution-based synthesis of submicrometer ZrB₂ and ZrB₂-TaB₂[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2008, 91(5):1469-1474
- [60] 李运涛, 陶雪钰, 邱文丰, 等. 液相前驱体转化法制备 ZrB₂ 粉末[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(4):78-82
- [61] Chen L Y, Gu Y L, Yang Z H, et al. Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB₂ powders[J]. Scripta Mater. , 2004, 50:959-961
- [62] Bai L Y, Zhang H B, Jin H C, et al. Radio-frequency atmospheric-pressure plasma synthesis of ultrafine ZrC powders[J]. Int. J. Appl. Ceram. Technol. , 2012, DOI:10.1111/j.1744-7402.2012.02816.x
- [63] 白柳杨, 张海宝, 袁方利, 等. 高频热等离子体合成超细 ZrB₂ 和 ZrC 粉体材料[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(2):88-90

(编辑 李洪泉)