

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.12.006

# 烧结制备工艺对硼化铪纯度的影响

贾坤乐<sup>1,2,3,4</sup>, 张鑫<sup>1,2,3,4</sup>, 张思源<sup>1,2,3,4</sup>, 王彦军<sup>1,2,3,4</sup>

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 北矿新材料科技有限公司, 北京 102206;

3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室, 北京 102206;

4. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心, 北京 102206)

**摘要:**采用烧结工艺制备硼化铪粉末,利用XRD、SEM、EDS、高频红外吸收法等分析测试手段对制备得到硼化铪粉末的结晶性能、微观形貌、元素分布等性能进行表征,讨论了烧结温度、保温时间、原料配比等工艺对硼化铪粉末合成的影响,并通过差减法计算得到硼化铪粉末纯度。结果表明:烧结温度为1700℃、保温时间为120min、原料配比为HfB<sub>2</sub>-B制备得到硼化铪纯度最高,XRD中仅有硼化铪结晶峰,硼化铪呈现紧密堆积,计算得到硼化铪纯度达99.37%。

**关键词:**硼化铪;纯度;制备;氧化铪

中图分类号:TF804

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)12-0038-05

## Effect of Sintering Process on Purity of Hafnium Boride

JIA Kunle<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Siyuan<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Yanjun<sup>1,2,3,4</sup>

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Advanced Materials Science & Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China;

3. Beijing Key Laboratory of Special Coating Material and Technology, Beijing 102206, China;

4. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Hafnium boride powder was prepared by sintering process. The crystallinity, micro morphology and elements distribution of the prepared hafnium boride powder were characterized via XRD, SEM, EDS and high frequency infrared absorption method. The effects of sintering temperature, holding time and raw material ratio on the synthesis of hafnium boride powder were discussed. The purity of hafnium boride powder was calculated by subtraction method. The results show that the purity of hafnium boride is the highest when the sintering temperature is 1700℃, the holding time is 120min and the raw material ratio is HfB<sub>2</sub>-B. There is only hafnium boride crystal peak in XRD, and the hafnium boride presents close packing. The calculated purity of hafnium boride is 99.37%.

**Key words:** HfB<sub>2</sub>; purity; preparation; HfO<sub>2</sub>

硼化铪(HfB<sub>2</sub>)作为一种强共价键的超高温陶瓷材料<sup>[1]</sup>,其晶体结构为六方晶系。硼化铪具有高熔点(3380℃)、高硬度(28GPa)、高模量、高热导

率、高电导率、良好抗热震性能和超高温抗氧化性能等优异的综合性能<sup>[2-4]</sup>,是超高温陶瓷材料家族中最有应用前景的材料之一。硼化铪可广泛运用在耐磨

收稿日期:2021-04-09

作者简介:贾坤乐(1992—),女,硕士研究生,工程师。主要从事纳米材料、含能材料、高温合金等粉体材料制备研究。

引用格式:贾坤乐,张鑫,张思源,等.烧结制备工艺对硼化铪纯度的影响[J].有色金属工程,2021,11(12):38-42.

JIA Kunle, ZHANG Xin, ZHANG Siyuan, et al. Effect of Sintering Process on Purity of Hafnium Boride[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(12): 38-42.

涂层、耐火材料、切削工具和航空航天热保护系统等领域中<sup>[5]</sup>。

烧结是硼化铪粉体的主要制备方法,包括无压烧结、热压烧结、原位反应热压烧结、放电等离子体烧结、液相烧结等<sup>[6-8]</sup>。SONBER 等<sup>[9]</sup>采用热压烧结法,通过碳化硼还原  $\text{HfO}_2$  并添加  $\text{TiSi}_2$  制备硼化铪  $\text{TiSi}_2\text{-HfB}_2$  复合物。WANG 等<sup>[10]</sup>在 SiC 涂层的 C/C 复合材料表面制备了梯度  $\text{HfB}_2$  改性的 SiC 涂层,复合涂层表现出优异的抗氧化性和抗烧蚀性能。但是目前关于硼化铪纯度控制的研究较少<sup>[11]</sup>,而杂质含量严重影响硼化铪超高温应用性能。因此,亟需研究硼化铪制备工艺对纯度的影响,减少杂质含量,提高硼化铪纯度。

本文采用烧结工艺制备硼化铪粉体。采用 XRD、SEM、EDS、高频红外吸收法、惰气脉冲红外法等分析测试手段对硼化铪粉体进行微观分析表征,详细对比烧结温度、保温时间、原料配比对制备硼化铪粉体粉末纯度、结晶性能、微观形貌的影响。通过化学分析测试手段检测杂质元素含量,计算获得了硼化铪纯度。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

原料为氧化铪、碳化硼、抑制剂等。将原料及抑制剂混合后放入烧结炉,以一定升温速率升至设定温度,保温一段时间后,降温取出,研磨得到  $\text{HfB}_2$  粉末。烧结工艺分别采用以下三种变化条件:1)烧结过程中保持其他条件不变,分别采用 1 400、1 550、1 700  $^{\circ}\text{C}$  不同烧结温度进行烧结,在不同温度下制备得到硼化铪粉末。2)烧结过程中保持其他条件不变,分别采用 10、30、120 min 不同保温时间进行烧结,在不同保温时间下制备得到硼化铪粉末。3)烧结过程中保持其他条件不变,改变原料中氧化铪、碳化硼、抑制剂配比,分别采用  $\text{HfB}_2\text{-A}$ 、 $\text{HfB}_2\text{-B}$ 、 $\text{HfB}_2\text{-C}$  三种配比进行混料,在不同配比下得到硼化铪粉末。

### 1.2 样品的表征

利用 XRD、SEM、EDS、高频红外吸收法等分析测试手段对制备得到硼化铪粉末的结晶性能、微观形貌、元素分布等性能进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度的影响

控制其他实验条件一致,分别采用 1 400、

1 550、1 700  $^{\circ}\text{C}$  不同烧结温度进行烧结,其 XRD 图谱见图 1。由图 1 可以看出,烧结温度对硼化铪纯度有较大影响,当烧结温度为 1 400、1 550  $^{\circ}\text{C}$  时制备得硼化铪 XRD 图谱中出现明显的氧化铪( $\text{HfO}_2$ )衍射峰。当烧结温度为 1 400  $^{\circ}\text{C}$  时,由 XRD 图谱可看出,在  $2\theta$  为 28.3 $^{\circ}$ 、31.7 $^{\circ}$ 、38.7 $^{\circ}$  等位置出现强烈氧化铪特征峰,证明了反应得到的硼化铪中有大量未反应的氧化铪残留。随着温度改变,温度升高至 1 550  $^{\circ}\text{C}$  时,氧化铪特征峰明显减弱,证明氧化铪大量参与反应,硼化铪纯度大幅提升。升温至 1 700  $^{\circ}\text{C}$  时,XRD 中硼化铪结晶峰强,无明显杂峰, $2\theta$  在 25.6 $^{\circ}$ 、32.8 $^{\circ}$ 、42.1 $^{\circ}$ 、52.6 $^{\circ}$ 、58.7 $^{\circ}$  和 63.4 $^{\circ}$  等处的峰分别对应于  $\text{HfB}_2$  标准 PDF # 38-1398 的(001)、(100)、(101)、(002)、(110)和(102)等晶面,证明氧化铪全部反应,制备得到的硼化铪纯度高。

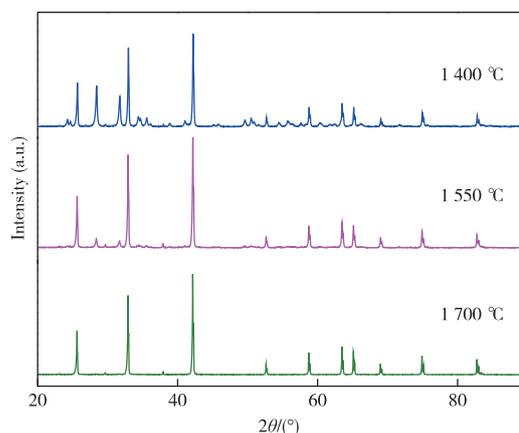


图 1 不同温度下制备  $\text{HfB}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{HfB}_2$  at different sintering temperatures

不同温度下制备得到硼化铪粉末形貌如图 2 所示。图 2(a)为烧结温度为 1 400  $^{\circ}\text{C}$  制备的硼化铪形貌,硼化铪紧密堆积,但能明显观察到有杂质存在。对杂质形貌分析,如图 3(a)所示,杂质形貌表现为絮状形貌,表面生长硼化铪小颗粒。对红框部分进行 EDS 分析,见图 3(b),由结果可得杂质为氧化铪。这是由于反应温度低,氧化铪反应程度有限,部分氧化铪未参与烧结反应中。制备硼化铪原理是烧结过程中硼原子扩散至氧化铪表面与其反应,由氧化铪表面逐步烧结至氧化铪内部制备得到硼化铪,因此图 3(a)中氧化铪表面存在硼化铪颗粒,这是反应不彻底造成的。随着温度升高,在 1 550  $^{\circ}\text{C}$  温度下烧结制备得到的硼化铪纯度明显上升,形貌图如图 2(b)所示,与 XRD 结果有着相同结果,基本没有杂质形貌,随着烧结温度上升,分子热运动活跃,硼

化铪反应剧烈,硼化铪小颗粒较低温下明显生长,颗粒变大。温度继续升高至 1 700 °C,硼化铪颗粒继

续生长,紧密堆积成块,散落颗粒明显减少。制备得到硼化铪纯度最高。

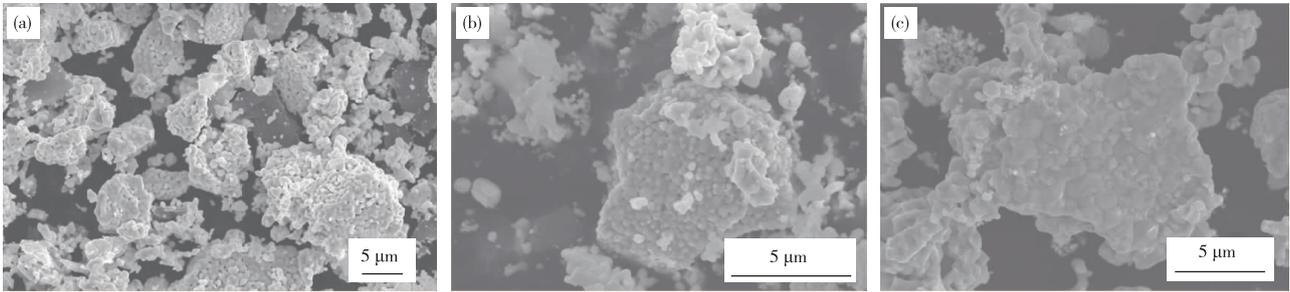


图 2 不同温度下制备 HfB<sub>2</sub> 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of HfB<sub>2</sub> at different sintering temperatures

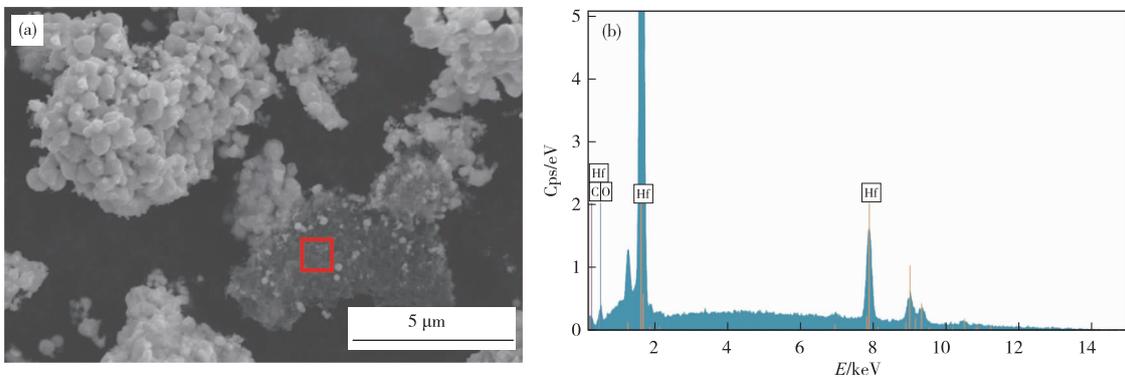


图 3 (a)HfB<sub>2</sub> 的 SEM 图像;(b)HfB<sub>2</sub> 的 EDS 图谱

Fig. 3 (a)SEM image of HfB<sub>2</sub> ;(b)EDS pattern of HfB<sub>2</sub>

## 2.2 反应时间的影响

控制其他实验条件一致,分别采用 10、30、120 min 不同保温时间进行烧结反应,其 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可看出,当保温时间为 10 min

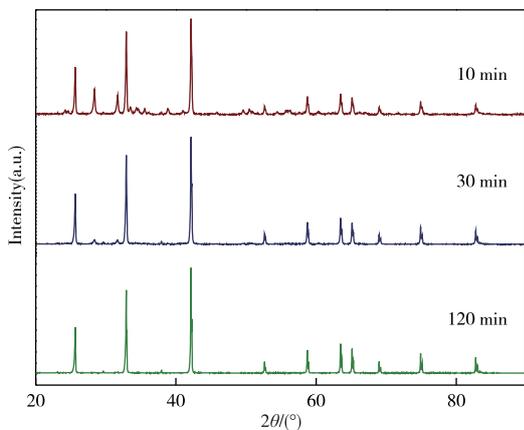
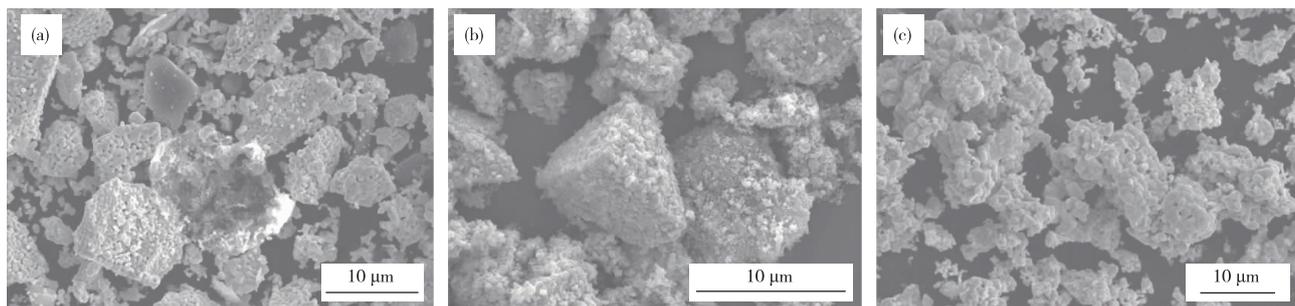


图 4 不同保温时间下制备 HfB<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of HfB<sub>2</sub> at different holding times

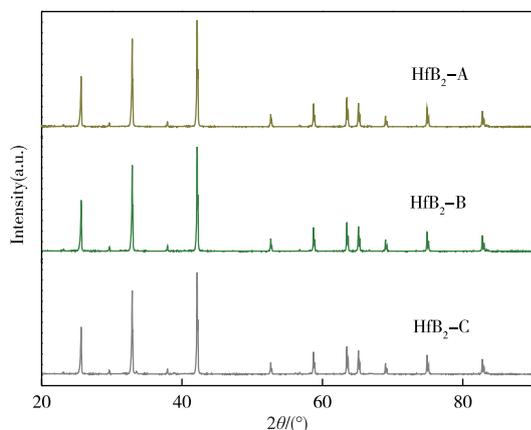
时,XRD 图谱中有明显的硼化铪特征峰,但同时存在氧化铪特征峰( $2\theta$  在  $28.3^\circ$ 、 $31.7^\circ$ 、 $38.7^\circ$  等位置),这说明保温时间较短,反应不充分,制备得到硼化铪与未反应氧化铪共存。随着保温时间延长至 30 min 时,仅剩微弱氧化铪特征峰,保温时间至 120 min 时,已无氧化铪特征峰,表现出高纯的硼化铪结晶峰。这是由于保温时间延长,氧化铪充分参与反应,制备得到硼化铪结晶性能优异。

图 5 为保温时间对应制备得到的硼化铪 SEM 图像。如图 5(a)所示,保温时间为 10 min 所制备得到的硼化铪形貌中有明显未成形形貌,这与 XRD 结果一致,保温时间短,硼化铪反应生长不完全。随着保温时间延长,图 5(b)、(c)中硼化铪形貌完整且紧密堆积。由于反应温度延长,硼化铪生长充分,图 5(c)中硼化铪片状尺寸(保温时间为 120 min)较图 5(b)中(保温时间为 30 min)大。

图 5 不同保温时间下制备 HfB<sub>2</sub> 的 SEM 图像Fig. 5 SEM images of HfB<sub>2</sub> at different holding times

### 2.3 原料配比的影响

制备选用烧结温度为 1 700 °C、保温时间 120 min、控制其他实验条件一致,改变原料配比,分别采用 HfB<sub>2</sub>-A、HfB<sub>2</sub>-B、HfB<sub>2</sub>-C 三种配比进行混料制备硼化铪粉末,其 XRD 图谱见图 6。2θ 在 25.6°、32.8°、42.1°、52.6°、58.7° 和 63.4° 等位置的硼化铪结晶峰明显,无其他杂质峰,证明三种配比得到的硼化铪纯度均较高。

图 6 不同原料配比下制备 HfB<sub>2</sub> 的 XRD 图谱Fig. 6 XRD patterns of HfB<sub>2</sub> at different raw material ratios

为精确分析硼化铪纯度,通过高频燃烧红外吸收法、惰气脉冲红外法等化学分析方法检测硼化铪中 C、O、Mg 等杂质含量,杂质含量见表 1,通过差减法(公式 1)计算得到各配比对应硼化铪纯度。由表 1 结果可得,三种配比均获得高纯硼化铪粉末,纯度均 > 98%,HfB<sub>2</sub>-B、HfB<sub>2</sub>-C 配比得到硼化铪纯度达到 99% 以上,其中 HfB<sub>2</sub>-B 制备得到硼化铪纯度达 99.37%,其纯度最高,配比最佳。

$$\text{HfB}_2(\text{wt}\%) = 100\% - \text{C}(\text{wt}\%) - \text{O}(\text{wt}\%) - \text{Other impurities}(\text{wt}\%) \quad (1)$$

$$\frac{\text{B}}{\text{Hf}} = \frac{m(\text{B})/M(\text{B})}{m(\text{Hf})/M(\text{Hf})} \quad (2)$$

通过化学分析方法检测 HfB<sub>2</sub>-B 中 Hf 含量,结果为 88.92%,通过表 1 数据计算 HfB<sub>2</sub>-B 中  $\frac{\text{B}}{\text{Hf}}$  系数比,见公式(2),带入计算  $\frac{\text{B}}{\text{Hf}} = \frac{10.91/10.811}{88.92/178.49} \approx 2$ ,与 HfB<sub>2</sub> 分子式中  $\frac{\text{B}}{\text{Hf}}$  系数比为 2 相符,证明制备得到高纯硼化铪粉末。

表 1 HfB<sub>2</sub> 中元素含量测定Table 1 Determination of element content in HfB<sub>2</sub>

/%

Elements	Group	B	C	O	Other impurities	HfB <sub>2</sub>
Contents	HfB <sub>2</sub> -A	10.52	0.02	0.62	0.84	98.52
	HfB <sub>2</sub> -B	10.91	0.16	0.24	0.23	99.37
	HfB <sub>2</sub> -C	10.66	0.35	0.18	0.35	99.12

## 3 结论

采用烧结法制备硼化铪粉末,通过改变烧结温度、保温时间、原料配比等参数,研究不同制备工艺对得到硼化铪粉末的影响。再利用 XRD、形貌、纯度计算结果等得出如下结论:

1) 烧结温度影响硼化铪纯度及形貌,硼化铪纯

度随温度升高而升高,采用烧结温度为 1 700 °C 制备得到的硼化铪纯度最高,硼化铪颗粒随温度升高而生长,紧密堆积。

2) 保温时间影响硼化铪纯度及形貌,保温时间过短,硼化铪反应不完全,存在大量未反应氧化铪残留。保温时间延长,硼化铪纯度升高,保温时间为 120 min 时,硼化铪纯度最高,硼化铪形貌中无杂质

形貌。

3) 原料配比影响硼化铪纯度, 采用  $\text{HfB}_2$ -A、 $\text{HfB}_2$ -B、 $\text{HfB}_2$ -C 三种配比均制备出硼化铪纯度  $>98\%$  的硼化铪粉末,  $\text{HfB}_2$ -B 配比下制备得到的硼化铪纯度最高, 经差减法计算纯度达  $99.37\%$ 。

#### 参考文献:

- [1] 王倩, 周华丹, 柳福提. 六方  $\text{HfB}_2$  晶体电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. 宜宾学院学报, 2016, 16(12): 93-98.  
WANG Qian, ZHOU Huadan, LIU Futi. Calculation of electronic structure and optical properties of hexagonal  $\text{HfB}_2$  crystal from first principles[J]. Journal of Yibin University, 2016, 16(12): 93-98.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [3] VENUGOPAL S, BOAKYE E E, PAUL A, et al. Sol-gel synthesis and formation mechanism of ultrahigh temperature ceramic:  $\text{HfB}_2$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(1): 92-99.
- [4] 张春鸣, 张鑫, 范振赛, 等. 团聚硼粉表面化学镀镍研究[J]. 有色金属工程, 2014, 4(2): 17-19.  
ZHANG Chunming, ZHANG Xin, FAN Zhensai, et al. Study on electroless nickel plating on the surface of agglomerated boron powder [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(2): 17-19.
- [5] ZHANG X, LUO X, HAN J, et al. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations [J]. Computational Materials Science, 2008, 44(2): 411-421.
- [6] SCITI D, BONNEFONT G, FANTOZZI G, et al. Spark plasma sintering of  $\text{HfB}_2$  with low additions of suicides of molybdenum and tantalum [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(15): 3253-3258.
- [7] 张颖, 宋胜东, 许珂洲, 等. 还原反应制备硼化铪粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 436-439.  
ZHANG Ying, SONG Shengdong, XU Kezhou, et al. Investigation on synthesis of hafnium diboride [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(2): 436-439.
- [8] 文雄, 黄本生, 余鸿雁, 等. Fe-Al-Si 金属间化合物多孔材料的制备及抗氧化性能研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 7-13.  
WEN Xiong, HUANG Bensheng, YU Hongyan, et al. Preparation and antioxidation properties of Fe-Al-Si intermetallic compound porous materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(9): 7-13.
- [9] SONBER J K, MURTHY T S R C, SUBRAMANIAN C, et al. Investigations on synthesis of  $\text{HfB}_2$  and development of a new composite with  $\text{TiSi}_2$  [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(2): 201-210.
- [10] WANG P, TONG M, WANG H, et al. Gradient  $\text{HfB}_2$ -SiC multilayer oxidation resistant coating for C/C composites [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 20968-20973.
- [11] 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.  
JIA Kunle, ZHANG Xin, ZHANG Siyuan, et al. Preparation of hafnium boride powder [J]. Thermal Spray Technology, 2020, 12(2): 30-35.