2024年

# 熔盐辅助合成硼化铪工艺研究

喻冲1, 刘灿2, 蒲依然2, 吴昊2

# (1. 中国核动力研究设计院核燃料元件及材料研究所,四川 成都 610213; 2. 四川大 学材料科学与工程学院,四川 成都 610065)

**摘要**:这是一篇冶金工程领域的论文。以氧化铪和碳化硼为原料,采用氯化钠为熔盐介质,通过硼/碳热 还原法合成了纯度较高的硼化铪粉体。研究了反应温度、保温时间等合成工艺参数以及原料配比对材料晶相组 成和显微结构的影响。结果表明,以氯化钠为熔盐介质时,氧化铪在 1300 ℃ 的合成温度下开始转化为硼化 铪,其温度远低于传统的硼化铪合成所需温度。在硼过量 20%,反应温度和保温时间分别为 1400 ℃ 和 2 h 所 制备的硼化铪粉体纯度较高,X 射线衍射中可以明显观察到硼化铪结晶峰,且在扫描电镜中可以观察到紧密团 聚形貌的硼化铪。

关键词:冶金工程;硼化铪;熔盐法;硼/碳热还原

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.009

中图分类号: TD989; TF841 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)03-0058-05

引用格式:喻冲,刘灿,蒲依然,等.熔盐辅助合成硼化铪工艺研究[J].矿产综合利用, 2024, 45(3): 58-62.

YU Chong, LIU Can, PU Yiran, et al. Research on the synthesis of hafnium diboride via molten salts[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 58-62.

在超高温陶瓷家族 (UHTCs) 中, HfB<sub>2</sub> 被认为 是具有最大潜力的热保护材料之一。由于其优异 的物理性能和化学稳定性,例如高熔点 (3380 ℃)、 较高的密度 (11.2 g/cm<sup>3</sup>)、高强度和高硬度、良好 的电导率 (9.1×10<sup>6</sup> Sm<sup>-1</sup>)、热导率 (10<sup>4</sup> W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) 和较高的弹性模量<sup>[1-3]</sup>,这些优异的综合性表现使 得其在耐火衬里、耐磨涂层以及航空航天热防护 等领域具有良好的潜在发展前景<sup>[4]</sup>。Zr 作为是 Hf 的同族元素,HfB<sub>2</sub> 作为核燃料 UO<sub>2</sub> 表面的涂层 材料,可以通过硼元素吸收的热中子来调节反应 堆运行,进一步提高核燃料的利用率<sup>[5-6]</sup>。因此, 找到一种廉价而简单的方法来合成可用于核燃料 涂层的高纯度HfB,粉末,具有重要的科学和实用价值。

与 Hf 的同族 Zr,在核燃料 UO<sub>2</sub> 芯块表面作为涂层的 ZrB<sub>2</sub>,可以通过其中的硼元素吸收热中子来调节反应堆的活性,进而提高核燃料的利用率。因此,找到一种廉价且简单的合成高纯度

HfB<sub>2</sub>粉体方法,将其应用为核燃料涂层,具有显 著的科学价值和实用价值。HfB<sub>2</sub>粉体材料的制备 通常包括以下制备工艺:碳热还原法<sup>[7]</sup>、溶胶-凝 胶法<sup>[8]</sup>和化学沉积法<sup>[9]</sup>。现阶段,HfB<sub>2</sub>粉体的工 业化合成方法主要采用碳热还原法。根据硼源的 不同,其主要反应原理如下:

 $HfO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow HfB_2 + 5CO \tag{1}$ 

 $7HfO_2 + 5 B_4C \rightarrow 7HfB_2 + 3 B_2O_3 + 5CO$  (2)

$$2HfO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2HfB_2 + 4CO$$
(3)

当以  $B_2O_3$  为硼源时,其较低的熔点导致其在 高温合成时易挥发,这将导致大量硼源的损失, 导致合成的  $HfB_2$  粉体存在较多杂质。以  $B_4C$  为硼 源时,因其热稳定性好、不易挥发,可以有效的 提高合成过程中  $HfB_2$  的产率<sup>[10]</sup>。因此本实验采用  $HfO_2$  为铪源,  $B_4C$  为硼源制备  $HfB_2$  粉体。

收稿日期: 2023-09-07

基金项目:四川省科技厅重点研发项目 (2022YFG0297)

作者简介:喻冲(1987-),男,硕士,副研究员,研究方向为核燃料及材料制备。

通信作者:刘灿(1987-),男,博士,助理研究员,主要从事先进无机功能材料应用研究。

目前,通过碳热还原制备 HfB<sub>2</sub> 粉体的文献报 道较多,大多文献所使用的合成温度较高,且在 制备过程中对 HfB<sub>2</sub> 粉体合成工艺的研究较少,而 合成工艺很大程度上会影响 HfB<sub>2</sub> 的纯度,杂质的 存在会严重影响 HfB<sub>2</sub> 在应用时的性能。因此,亟 需研究 HfB<sub>2</sub> 制备工艺对纯度的影响,减少杂质含 量,提高 HfB<sub>2</sub> 纯度。通过熔盐法制备 HfB<sub>2</sub> 粉体 时,反应物可以部分溶解在熔融盐介质中,这有 助于原料的结合和扩散,并使得后续过程中在较 低的温度下也能够发生反应<sup>[11]</sup>。

本文采用 NaCl 为熔盐,通过硼/碳热还原法制 备 HfB<sub>2</sub> 粉末,通过 X 射线衍射仪与扫描电子显微 镜等分析测试对所制备合成粉末的相组成及其微 观结构,将 NaCl 作为熔盐降低合成温度,探索合 成过程中的各项参数 (反应温度、保温时间) 以及 硼含量对合成过程的影响,对制备 HfB<sub>2</sub> 粉末纯 度、结晶性能以及形貌的影响。

1 实 验

## 1.1 样品制备

采用 HfO<sub>2</sub> 和 B<sub>4</sub>C 粉体为原料, NaCl 作为熔 盐介质,将所有原料混合研磨后放入管式炉,在 一定的升温速率下升至设定温度,在设定温度下 保温一段时间,降温后将产物取出,在 50 ℃ 的去 离子水中浸泡,溶解残留的 NaCl。最后,用去离 子水和无水乙醇过滤和洗涤几次,并在 60 ℃ 下干 燥后有研磨即可得到所制备的 HfB<sub>2</sub> 粉体。

### 1.2 样品表征

实验过程中,采用 FB124 精密电子天平对原料进行准确称量,通过 XRD-6100 射线衍射仪在 30 kV 的工作电压下对制备的粉末 HfB<sub>2</sub> 样品进行 XRD 谱图表征。为了研究不同条件下制备的 HfB<sub>2</sub> 粉末的微观结构,采用了 S-3400N 扫描电子显微 镜对粉末的微观形貌进行观察。同时,采用了 EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析 HfB<sub>2</sub> 粉 末的表面状态。

# 2 结果及分析

#### 2.1 有无 NaCl 作为熔盐介质的影响

熔盐法在反应过程中提供了一种高温液体介质,反应物 HfO<sub>2</sub>和 B<sub>4</sub>C 在高温条件下溶解在液体介质中并以固态团簇形式均匀混合,会根据反应(2)迅速互相反应,在熔融盐中形成目标产物 HfB<sub>2</sub>。当熔盐中的 HfB<sub>2</sub>过度饱和时,HfB<sub>2</sub>就会开始从盐中析出。其析出将导致反应物进一步的

溶解和反应,能够不断的加速反应(2)的进行。这 个过程多次重复,直到HfO<sub>2</sub>和B<sub>4</sub>C消耗完全获得 目标产物HfB<sub>2</sub>。

为了进一步阐明 NaCl 熔盐介质对 HfB,粉体 合成的影响,进行有无 NaCl 作为熔盐介质的对照 实验。图 1 为 1400 ℃ 下使用 HfO<sub>2</sub> 和 B<sub>4</sub>C 为原 料,保温2h,结合硼/碳热还原制备得到的粉体 的 XRD 图。通过 XRD 图可以明确的看出,在有 NaCl作为熔盐介质时,可以看到尖锐的 HfB, (PDF#75-1049)的衍射峰,分别在25.65°、32.9°、 42.91°、58.76°和 63.56°的位置上对应 HfB,的 (001)、(100)、(101)、(110)和(102)晶面,几乎看 不到 HfO,的衍射峰,而在没有熔盐为介质的合成 产物中只能看到 HfO<sub>2</sub>(PDF#78-0050) 的衍射峰, 其主要的衍射峰出现在 28.35°、31.65°和 34.31°, 分别对应于 HfO<sub>2</sub> 的 (-111)、(111) 和 (020) 晶面, 表明反应物中的 HfO,在 1400 ℃ 的温度下还未被 还原为目标产物 HfB<sub>2</sub>。这说明在不添加 NaCl 作为 熔盐介质时,在1400 ℃的温度下没有HfB,的产 生,初始反应物中的HfO2不能通过硼/碳热还原形 成HfB,。由此可见,在反应过程中,NaCl作为熔 盐介质可以极大地降低反应合成温度,促进反应 动力学过程,提高反应效率。





### 2.2 温度对合成 HfB<sub>2</sub> 的影响

采用 HfO<sub>2</sub>和 B<sub>4</sub>C 为初始原料,NaCl 作为熔 盐介质,在其他实验条件相同的情况下,探索合 成温度对目标产物 HfB<sub>2</sub>的影响见图 2。通过图 2 可以看出,在1200 ℃ 通过硼/碳热还原 2 h 制备得 到的材料中只有初始反应物 HfO<sub>2</sub>,表明反应物中 的 HfO<sub>2</sub>在此温度下还未被还原为目标产物 HfB<sub>2</sub>。 而在 1300 ℃ 下通过硼/碳热还原 2 h 制备得到的粉 体材料的 XRD 图里出现了部分 HfB<sub>2</sub>的衍射峰, 这表明初始反应物中的部分 HfO<sub>2</sub> 已经被还原为需 要的目标产物 HfB<sub>2</sub>。随着温度继续升高,在1400 ℃ 的合成温度下,可以明显观察到 HfB<sub>2</sub> 衍射峰强 度的进一步增高,并且没有明显的 HfO<sub>2</sub> 衍射峰, 这说明通过 NaCl 作为熔盐介质的加入,1300 ℃ 就能形成目标产物 HfB<sub>2</sub>,继续升温有助于产物 HfB<sub>2</sub>纯度的提升,在1400 ℃下就能实现 HfO<sub>2</sub> 完 全还原为 HfB<sub>2</sub>,制备得到的 HfB<sub>2</sub> 纯度高。



图 2 不同温度下合成 HfB<sub>2</sub> 的 XRD Fig.2 XRD of synthetic hafnium diboride at different temperatures

#### 2.3 保温时间对合成 HfB, 的影响

通过对温度的探究可以发现,在 NaCl 作为熔 盐介质的基础上, 1300 ℃和 1400 ℃目标产物 HfB<sub>2</sub>均能出现,且 1400 ℃中仅出现明显的 HfB,衍射峰。保温时间为材料合成中一个重要的 因素,鉴于此,选取 1400 ℃为 HfB<sub>2</sub> 的合成温 度,在其他实验条件相同的基础上,探究了保温 时间对 HfB,粉体纯度的影响。由图 3 的 XRD 图 可以明确的观察到,在保温时间为1h和1.5h 时,HfO,对应的衍射峰强度很高,而HfB,对应 的衍射峰极弱,这表明在此保温时间下制备得到 的粉体中只含有极少量的 HfB,, 而绝大多数为 HfO,,即初始反应物中的绝大部分 HfO,没有被 硼/碳热还原为目标产物 HfB2。反而在 2 h 时, XRD 图中仅出现 HfB, 对应的衍射峰, 这表明在此 条件下 HfO, 全都还原为 HfB, 。通过上述分析可 知,适宜的保温时间对于 HfB<sub>2</sub> 的纯度有非常重要 的影响,较短的保温时间会导致反应的不完全进 行,2h为HfO,全部转化为HfB,的保温时长,所 以在后续的制备过程中保温时间选择2h。

#### 2.4 原料配对合成 $HfB_2$ 的影响

在反应进行时,较多的  $HfO_2$  会导致硼/碳热还 原的不完全进行,反应产物会出现明显的  $HfO_2$  剩 余而导致生成的  $HfB_2$  纯度不高。较多的  $B_4C$  则能



图 3 1400 ℃ 下不同保温时间合成硼化铪的 XRD Fig.3 XRD of hafnium diboride synthesized at 1400 ℃ with different holding time

够促进硼/碳热还原的完全进行,使得HfO2形成目 标产物 HfB<sub>2</sub>。因此,在其他条件保持一致的情况 下,分别在1300 ℃和1400 ℃采取了不同的HfO, 和 B₄C 的配比,通过 XRD 谱图来对其合成 HfB, 粉体的纯度进行分析。固定 HfO, 的质量,根据反 应 (2) 的摩尔比,探究过量 B<sub>4</sub>C 比例对目标产物的 影响, B<sub>4</sub>C的过量质量分数分别为 5%、10%、 15%、20%。由图 4a 可知,在 1300 ℃ 时,当反应 物 B<sub>4</sub>C 过量 5% 时, XRD 图中出现了明显的 HfO, 和 HfB, 衍射峰, 证明初始反应物中的 HfO, 只有 少数被还原为目标产物 HfB,,反应进行不完全, 而当反应物 B<sub>4</sub>C 逐渐增加为过量 10%、15%、20% 时,HfO,的衍射峰逐渐减弱。当 B<sub>4</sub>C 过量 20% 时,从 XRD 谱图分析可以发现制备得到纯度较高 的 HfB, 粉体, 但仍然存在一些明显的衍射峰对应 于 HfO<sub>2</sub>。而进一步提高温度至 1400 ℃, 图 4b 为 不同 B<sub>4</sub>C 过量比下所制备粉体材料的 XRD。可以 看出,即使在 B<sub>4</sub>C 过量 5% 时,HfB<sub>2</sub> 粉体的衍射 峰强度比 HfO, 高, 证明在此温度下硼原子扩散至 HfO,表面与其进行剧烈反应,由HfO,表面到  $HfO_2$  内部制备得到  $HfB_2$ , 而逐渐增加  $B_4C$  过量比 至 10%、15% 时不难发现,HfO, 衍射峰的强度逐 渐变弱。值得注意的是,在1400℃的合成温度下 保温 2 h, B<sub>4</sub>C 过量比 20% 时, 几乎没有 HfO<sub>2</sub> 衍 射峰的出现,证明在该温度下,HfO2 被全部还原 为HfB,,所制备的粉体材料为纯度最高的HfB,粉 体,证明过量 20% 的  $B_4C$  有助于 HfO,向 HfB,的 完全转变。

#### 2.5 HfB,粉末的微观形貌表征

图 5a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub> 为合成温度为 1400 ℃ 未使用 NaCl 作为熔盐介质的粉体 SEM 图像,结合 XRD 分析





(图 1),该材料为 HfO<sub>2</sub>,并没有目标产物 HfB<sub>2</sub> 的 生成。由 SEM 图可以观察到 HfO, 粉体为絮状形 貌,继续放大可以看到其为层片状堆叠形成。在 使用 NaCl 作为熔盐介质时,分别对不同温度下 (1300 ℃: b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>; 1400 ℃: c<sub>1</sub>-c<sub>2</sub>) 合成粉体进行了形 貌观察,结合 XRD 分析 (图 2),在合成温度为 1300 ℃ 时,所合成的粉体为 HfO<sub>2</sub> 和 HfB<sub>2</sub> 的混合 物,而在1400 ℃ 合成温度下,所合成的粉体为纯 度较高的 HfB<sub>2</sub>。图 5b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub> 可以观察到不均匀分布 的絮状材料和较为紧密的块状颗粒,分别对应 HfO, 和 HfB,, 继续升高温度至 1400 ℃ 时, 硼原 子分子热运动更加剧烈, HfB, 颗粒持续生长, 通 过紧密堆积形成颗粒状,絮状材料消失。此外, 还可以观察到一些无规则颗粒团聚在一起,可能 是由于制备合成的粉体粒径较小 (1~2 μm), 颗粒 间的范德华力增强导致其发生团聚。

#### 2.6 $HfB_2$ 粉末的表面状态分析

图 6 为在较佳工艺条件下所合成 HfB<sub>2</sub> 材料的 X 射线光电子能谱图。从图 6a 的 B 1s 精细谱可以 看到结合能在 187.68 eV 的 B-Hf 峰,进一步了证





实了 HfB<sub>2</sub> 的形成。结合能位于 192.14 eV 的峰对 应于 B-O 键是由于金属硼化物在空气中不可避免 的氧化所致。图 6b 为材料的 Hf 4f 精细谱,从图 中可以观察到成对的双峰。其中,结合能 14.05 eV 和 15.65 eV 的双峰分别对应于 HfB<sub>2</sub> 中 Hf 元素 4f



Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy of HfB<sub>2</sub> powder

轨道分裂形成的 Hf 4f<sub>7/2</sub> 和 Hf 4f<sub>5/2</sub>。与 B-O 键的 形成原因一致, Hf 4f 分谱也能观察到氧化所致的 Hf-O 键,其结合能分别位于 17.03 eV 和 18.63 eV。

# 3 结 论

(1) NaCl 作为熔盐介质的加入可以有效降低合成 HfB<sub>2</sub> 粉末的温度,在 1300 ℃ 即可观察到明显的 HfB,衍射峰。

(2) 保温时间和合成温度制备工艺影响 HfB<sub>2</sub> 粉体的纯度和形貌,在较低的温度下和较短的保 温时间都会生成纯度不高 HfB<sub>2</sub> 粉体,而进一步升 高合成温度和增加保温时间分别为 1400 ℃ 和 2 h 时,可以得到纯度较高的 HfB,粉体。

(3) 原料配比对合成 HfB<sub>2</sub> 粉体的纯度有较大 的影响,采用 NaCl 为熔盐介质,通过硼/碳热还原 法合成 HfB<sub>2</sub> 粉体时因存在硼的损失,通过增加硼 含量来提高合成 HfB<sub>2</sub> 粉体的纯度。当 B<sub>4</sub>C 过量 20% 时,合成的 HfB<sub>2</sub> 粉体纯度较高,其形貌为分 布均匀的颗粒状,颗粒粒径为 1~2 μm。

参考文献:

[1] Shahzad S, Zhang Y, Wang H, et al. Influence of Re on high-temperature oxidation behavior of MCrAIY type coating alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015(44):316-319.

[2] 李曙光. 国外高超音速飞行器现状及有关工艺技术研究 [J]. 航天制造技术, 2007(44):3-5.

LI S G. Research on foreign hypersonic vehicle status and related technology[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2007(44):3-5.

[3] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings

for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002(296):280-284.

[4] Gurrappa I, Rao A S. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines[J]. Surface & Coatings Technology, 2006(201):3016-3029.

[5] 刘朋闯. 二氧化锆靶材及薄膜制备技术研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2012.

LIU P C. Study on preparation technology of zirconia target and film[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012.

[6] 魏春城,田贵山,孟凡涛,等. 硼化铪粉体的制备与表征 [J]. 硅酸盐通报, 2009(28):98-101.

WEI C C, TIAN G S, MENG F T, et al. Preparation and characterization of hafnium boride powders[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009(28):98-101.

[7] Ni D W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/bor other malreduction of hafnium dioxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010(91):2709-2712.

[8] Venugopal S, Boakye E E, Paul A, et al. Sol-gel synthesisand formation mechanism of ultrahigh temperature ceramic:  $HfB_2[J]$ . Journal of the American Ceramic Socirty, 2014(97):92-99.

[9] Jayaraman S, Gerbi J E, Yang Y, et al.  $HfB_2$  and Hf-B-N hard coatings by chemical vapor deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2006(200):6629-6633.

[10] 喻冲,冷科, 王怡,等. 碳源对碳热还原法制备二硼化锆 中硼损失的影响[J]. 核动力工程, 2022(43):1-6.

YU C, LENG K, WANG Y, et al. Effect of carbon source on boron loss in preparation of zirconium diboride by carbothermal reduction[J]. Nuclear Power Engineering, 2022(43):1-6.

[11] Huang Z, Li F L, Jiao C P, et al. Molten salt synthesis of  $La_2Zr_2O_7$  ultrafine powders[J]. Ceramics International, 2016(42):6221-6227.

# **Research on the Synthesis of Hafnium Diboride via Molten Salts**

YU Chong<sup>1</sup>, LIU Can<sup>2</sup>, PU Yiran<sup>2</sup>, WU Hao<sup>2</sup>

(1.Nuclear Fuel and Materials Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, Sichuan, China;

2.School of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China) **Abstract:** This is an article in the field of metallurgical engineering. High purity hafnium diboride (HfB<sub>2</sub>) powders were synthesized from hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) and boron carbide (B<sub>4</sub>C) powders via sodium chloride as the molten salt through boron/carbon thermal reduction. Investigations were carried out to determine the effect of synthesis parameters (reaction temperature, holding time) and boron content on the phase composition and microstructure of the synthesized hafnium diboride powders. The results demonstrated when sodium chloride was used as the molten salt medium, the conversion of HfO<sub>2</sub> to HfB<sub>2</sub> started at 1300 °C, which was significantly lower than the temperature required for conventional hafnium diboride. The purity of the HfB<sub>2</sub> powder was the highest when the boron excess was 20%, with the reaction temperature and holding time being 1400 °C and 2 h, respectively. HfB<sub>2</sub> crystalline peaks were prominent in X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) confirmed HfB<sub>2</sub> in a densely agglomerated structure.

Keywords: Metallurgical engineering; Hafnium diboride; Molten salt method; Thermal reduction of boron/carbon