文章编号：1000-5773(2011)02-0104-07

$ZrN-ZrB_2$ 纳米复合材料的高压制备及性能表征*

陆凤国[1]，邱利霞[2]，丁战辉[2,3]，郭星原[2]，吕　洋[1]，赵旭东[1]，刘晓旸[1]

（1.吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室，吉林长春　130012；
2.吉林大学物理学院，吉林长春　130023；
3.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012）

摘要：以金属锆粉(Zr)和六方氮化硼粉(h-BN)为原料，结合高能球磨和高温高压合成技术，制备出了 $ZrN-ZrB_2$ 纳米复合材料。利用X射线衍射、透射电镜和拉曼光谱等测试手段，对材料的结构和合成规律进行了研究。结果表明，高能球磨过程中只合成出了 ZrN_x，没有出现 ZrB_2，从N、B原子与Zr进行固态反应的热力学和动力学方面分析了原因。利用Zr与BN粉球磨10 h后的混料，在压力为5 GPa、温度为1 300 ℃的条件下，制备出了具有高致密度的 $ZrN-ZrB_2$ 纳米复合材料。其维氏显微硬度(17 GPa)、热膨胀系数(7.57×10^{-6} ℃$^{-1}$)和电阻率-温度系数(8.846×10^{-4} ℃$^{-1}$)等材料参数的测量结果表明，$ZrN-ZrB_2$ 复合材料是一种集优良的力学、热学和电学性能于一体的纳米复合材料。

关键词：氮化锆；硼化锆；高温高压；纳米复合材料
中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

开发具有超硬、耐高温和导电性能优良的纳米复合材料，一直以来是人们的追求目标。过渡族金属氮化物、硼化物和碳化物等难熔化合物具有硬度高、耐高温等特点，近年来引起了人们的广泛关注。其中，氮化锆(ZrN)具有高熔点(2 980 ℃)、高硬度(约13 GPa)、高体弹模量(328 GPa)、高热导率(20.5 W/(m·K))、低电阻率(13.6 μΩ·cm)、化学和热稳定性好、机械/磨耗性能优良、颜色类似黄金等特点[1]，在机械工业领域中可作为耐磨损、耐腐蚀层，在电子工业中可作为电接触层，在珠宝行业中可用来做装饰膜等[2-7]。制备ZrN薄膜材料一般采用反应溅射、离子束溅射、离子电镀等方法[8-10]。硼化锆(ZrB_2)的熔点(3 040 ℃)、硬度(22 GPa)、体弹模量(496 GPa)、热导率(24.3 W/(m·K))、电阻率(0.78 nΩ·m)等性能指标[11]均高于ZrN，并且对于熔融金属具有化学惰性，其陶瓷制品被广泛用作各种高温结构及功能材料，如航空工业中的涡轮叶片、磁流体发电电极等。

由于ZrN和 ZrB_2 均属于高熔点的共价键化合物，高温下扩散系数很小，需要很高的烧结温度(高于1 850 ℃)才能使其致密化。国内外学者采用各种烧结工艺对ZrN和 ZrB_2 材料的致密化进行研究，以期改善材料的综合性能。例如，Monteverde等人[12-13]在 ZrB_2 中加入SiC颗粒，采用热压烧结法制备

* **收稿日期**：2010-06-28；**修回日期**：2010-09-28
基金项目：国家自然科学基金(20871052，11074093)；吉林省自然科学基金(20101555)；教育部高校基本科研业务费专项资金(421033361411)
作者简介：陆凤国(1968－)，男，学士，工程师，主要从事高压物理与化学合成实验研究. E-mail：lufg@jlu.edu.cn
通讯作者：丁战辉(1972－)，男，博士，副教授，主要从事纳米复合材料研究. E-mail：dingzh@jlu.edu.cn
刘晓旸(1964－)，男，博士，教授，主要从事高压合成化学研究. E-mail：liuxy@jlu.edu.cn

出了 ZrB_2-SiC 复合材料，其相对密度大于 98%，弯曲强度达到 700 MPa，维氏显微硬度为 14 GPa，极大提高了复合材料的强度和硬度。

将 ZrB_2 所具有的高体弹模量、导电性能优良等特点与 ZrN 所具有的耐腐蚀、抗高温氧化性好等特点相结合，实现优势互补，有望制得兼具优良力学和电学性能的复合材料。目前，国内外有关 $ZrN\text{-}ZrB_2$ 复合材料的合成及性能研究并不多见，因而有必要对该复合材料的合成机制和性能进行深入研究。本研究将球磨法与高温高压原位反应技术相结合，合成 $ZrN\text{-}ZrB_2$ 纳米复合材料，研究材料的合成机制、显微结构及其与材料性能的关系。

2　实验方法

实验原料为英国 Alfa Aesar 公司生产的六方氮化硼粉(h-BN，纯度为 99.99%)和北京有色金属研究院生产的单质锆粉(Zr，纯度为 99.5%)。原料配比按照反应式：$3Zr+2BN \longrightarrow 2ZrN+ZrB_2$，即 Zr 粉与 h-BN 粉按摩尔比 3∶2 进行混合。将混合粉末置于德国 Fritsch 公司生产的 P7 型高能行星式球磨机中进行球磨实验。实验中，采用不锈钢球和球磨罐，球料比为 15∶1，球磨罐中充入保护气氩气(0.1 MPa)，球磨机转速为 600 r/min。为防止样品在空气中发生氧化，取样过程在充氩气的手套箱中进行。球磨后的样品在 Walker 型二级加压多压砧高压装置上进行高温高压合成实验。样品的组装方式、高压装置以及压力和温度控制系统详见文献[14]。将合成样品在压力为 5.0 GPa、温度为 1 300 ℃的条件下保温保压 5 min，淬火卸压后取出样品。

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-ⅢA 型 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction，XRD，Cu-K_α)、日本 JEOL 公司的 JEM-3010 型高分辨透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy，HRTEM)以及英国 Renishow 公司的 Invia 显微共聚焦拉曼光谱仪，测定样品的相组成。Raman 光谱仪所用的激光波长为 532 nm，激光功率为 150 mW，为防止样品在强激光照射下发生氧化，激光功率限制在0.1%。将合成的样品加工成∅6 mm×2 mm 的圆片，通过阿基米德排水法测量样品的密度，并利用上海万衡公司生产的 HV-1000 型维氏显微硬度仪、德国 Netzsch 公司的 Dil402 型热膨胀仪以及四端法电导率测试仪，分别对样品的显微硬度、线膨胀系数和高温电学性能进行测试分析。

3　实验结果与讨论

3.1　机械球磨过程

将 Zr 粉与 h-BN 粉按摩尔比 3∶2 混合后进行高能机械球磨，达到预定球磨时间后取样，进行 XRD 测试。图 1 为原料和经不同时间球磨后样品的 XRD 谱图。由图 1 可知：经过 10 h 球磨后，Zr 衍射峰强度明显降低，半峰宽增加，而 h-BN 的衍射峰则全部消失，表明机械球磨使 Zr 的晶粒尺寸减小，h-BN 完全转变为非晶 BN(a-BN)，此外，在 33.4°和 38.6°处出现了两个新的弱衍射峰，表明开始有新相形成；球磨 15 h 后，除了包含 Zr 的衍射峰(36.3°)外，在 33.2°、38.8°、56.8°和 66.7°等处还出现了明显的衍射峰，它们对应 ZrN 的(111)、(200)、(220)和(311)等晶面衍射峰，可以认为在球磨 Zr 和 BN 的过程中形成了新相 ZrN_x($x<1$)；随着球磨时间的延长，ZrN_x 的衍射峰强度不断增强，半峰宽减小，说明 ZrN_x 的晶粒尺寸及其在样品中的含量不断增

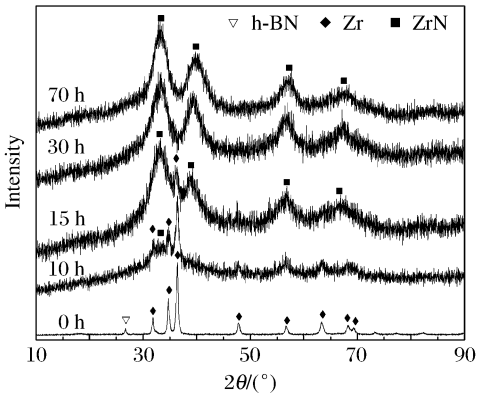


图 1　不同球磨时间下 Zr 与 h-BN 混料的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of Zr and BN mixtures ball-milled for different time

加;经过 70 h 球磨后,样品的衍射峰全部为 ZrN_x 的衍射峰,没有观测到 a-BN 或金属硼化物的衍射峰。

在球磨 Zr 粉和 BN 粉的过程中,混料在磨球之间以及磨球与罐壁之间的不断碰撞挤压和剪切作用下反复变形、焊合和断裂,金属 Zr 晶粒细化至微米级甚至纳米级,同时 h-BN 转化为活性很高的 a-BN。a-BN 中的 N 原子或 B 原子可以与 Zr 发生固态反应,形成 Zr-N 或 Zr-B 合金,但在球磨 Zr 和 h-BN 的整个过程中,球磨样品的 XRD 谱图中只观测到了 ZrN_x 的衍射峰,没有发现 ZrB_2。这可以通过反应动力学和热力学两方面进行分析。(1) B 原子和 N 原子在 Zr 中存在固溶度差异。由二元合金Zr-B和 Zr-N 的相图[15]可知,温度低于 500 ℃时,B 在 Zr 中的固溶度几乎为零,达到 800 ℃后,才可能形成 Zr-B 合金,而 500 ℃时 N 在 Zr 中的固溶度可达 20%(原子分数);(2) ZrN 和 ZrB_2 的形成焓存在差异。ZrN 的标准形成焓(−366.6 kJ/mol)比 ZrB_2(−323 kJ/mol)低,说明 ZrN 具有比 ZrB_2 更低的自由能。由以上两点可知,N 原子与 Zr 结合形成合金的能力比 B 原子强,在相同的反应条件下 ZrN 比 ZrB_2 更容易形成。当 a-BN 中的 N 原子与 Zr 反应形成 ZrN 后,剩余的 B 原子则以非晶态的形式包覆在 ZrN 和未参与反应的 Zr 纳米晶粒周围。在高能机械球磨过程中,由于钢球之间的摩擦和碰撞所产生的局域温度和局域压力超过了 ZrN 的形成条件,但未达到 ZrB_2 的形成条件,因此球磨过程中没有形成 ZrB_2。

3.2 高压合成 ZrN-ZrB_2 复合材料

为了能够得到同时含有 ZrN 和 ZrB_2 的高致密复合材料,将 Zr 和 h-BN 球磨 10 h,得到的混料样品粉压成∅8 mm×6 mm 的圆柱,然后在高压装置上进行高温高压合成实验。在压力为 5 GPa、温度为 1 300 ℃的条件下,合成样品的 XRD 谱如图 2 所示。与 JCPDS 标准衍射数据进行对比,得到:33.96°、39.43°、56.77°、67.8 °、71.4°和 84.7°处的衍射峰分别为 c-ZrN 的(111)、(200)、(220)、(311)和(400)晶面衍射峰;25.4°、32.96°、41.77°、51.7°、58.2°、62.6°、64.5°、74°和 81.56°处的衍射峰分别对应于 h-ZrB_2 的(001)、(100)、(101)、(002)、(110)、(102)、(111)、(201)和(112)晶面衍射峰;28.27°、31.52°、35.37°、50.25°、54.1°和 60°处出现的弱衍射峰分别为 m-ZrO_2 的($\bar{1}$11)、(111)、(200)、(220)、(202)和(131)晶面衍射峰。由此可以初步判断,高温高压下合成的样品为 ZrN-ZrB_2 复合材料,同时含有少量 m-ZrO_2。

通过 Raman 光谱测试和 TEM 显微观测,可以进一步确定高压合成复合材料的相结构。图 3 为压力 5 GPa、温度 1 300 ℃条件下合成样品的 Raman 光谱图。利用 Lorentz 函数,对 Raman 谱进行拟合,得到了 9 个 Raman 峰。根据单晶 ZrN 的 Raman 振动峰指认结果[16-17],将 163、222、329、448、500、710 和 990 cm^{-1}这 7 条 Raman 振动峰分别归属于 ZrN 的 TA、LA、2TA、2LA、TO、A+O 和 2O 模声子峰,而 390 和 660 cm^{-1}则分别归属于 m-ZrO_2 的 LO 模和 TO 模[18-19]。图 3 中未观测到 ZrB_2 的 Raman 峰,这是由于 ZrB_2 的自由电子导电特性使其所有的振动模式均为 Raman 非激活模式。图 4 给出了样品的 TEM 照片。观察图 4(a)发现,样品中的颗粒形貌均呈“准球形”,颗粒尺寸约为 10～30 nm,没有异常长大的颗粒(晶粒)。图4(b)所示的相邻晶面间距0.353 nm与ZrB_2的(001)晶面间距一致,而相

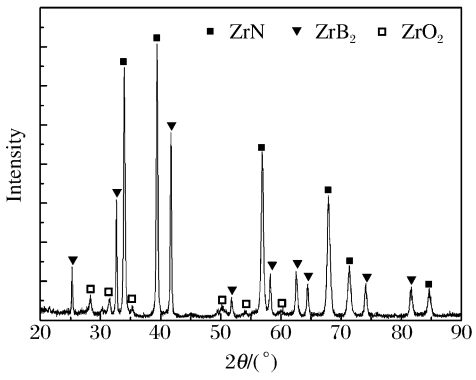


图 2 ZrN-ZrB_2 复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of the ZrN-ZrB_2 composites

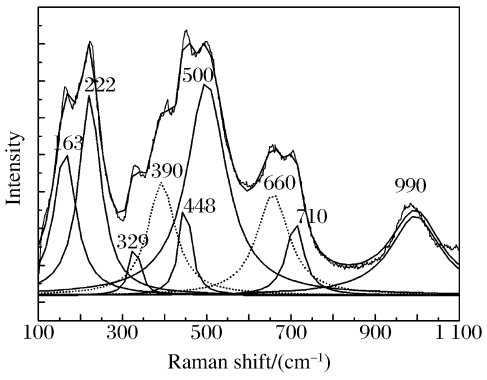


图 3 ZrN-ZrB_2 复合材料的 Raman 光谱图

Fig. 3 Raman spectra of the ZrN-ZrB_2 composites

邻晶面间距 0.229 nm 与 ZrN 的(200)晶面间距一致。综合 Raman 光谱和 TEM 的分析结果，可以进一步确认在高温高压(5 GPa、1 300 ℃)条件下合成的样品为 ZrN-ZrB_2 纳米复合材料。

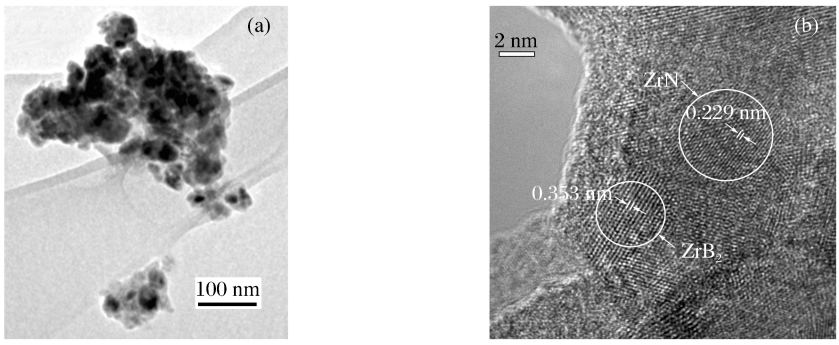


图 4　ZrN-ZrB_2 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig. 4　TEM images of the ZrN-ZrB_2 nanocomposites

在化学反应过程中，高压具有抑制原子长程扩散、加快反应速率、降低合成温度、增加物质致密度等作用，高压与高温相结合同时作用于物质时，将改变物质中的电子能级结构，从而产生新的电子基态[20]。本研究在高温高压(5 GPa、1 300 ℃)下原位固态反应 5 min 后，制备出了常规条件下难以合成且晶粒无异常长大的 ZrN-ZrB_2 复合材料，这应归因于高压下 B 原子在 Zr 中的固溶度增加，B 与 Zr 发生固态反应的活化能显著降低，因此在较低的温度条件下形成了 ZrB_2。此外，高压限制了 N 原子和 B 原子在 Zr 中的长程扩散能力，使高温条件下 ZrN 和 ZrB_2 的晶粒生长受到限制，最终获得了具有纳米结构的 ZrN-ZrB_2 复合材料。

3.3　ZrN-ZrB_2 复合材料的性能

3.3.1　致密度与显微硬度

将合成的 ZrN-ZrB_2 纳米材料加工成∅6 mm×2 mm 的圆片，经表面抛光清洁后，由阿基米德排水法确定其密度为 6.352 g/cm^3，与理论密度(6.905 g/cm^3)进行比较后，得到复合材料的致密度约为 92%。利用维氏显微硬度仪测量样品在室温下的显微硬度，荷载压力为 9.8 N，保持荷载时间为 15 s，测量样品表面 10 个不同位置，并对 10 次测量的显微硬度值取算术平均。实验测得 ZrN-ZrB_2 纳米复合材料的显微硬度为 17 GPa，较单相 $ZrN_{0.93}$ 的硬度 13 GPa 有明显提高，较单相 ZrB_2 的硬度 22 GPa 有所降低。这是因为在高温高压条件下合成的 ZrN-ZrB_2 复合材料中，ZrN 和 ZrB_2 均保持了良好的纳米结构，并且具有很高的致密度，尤其是原位形成的第 2 相 ZrB_2 纳米颗粒与 ZrN 基体材料复合后，大大改善了复合材料的力学性能。

3.3.2　热膨胀性能

利用热膨胀仪，测量 25～1 000 ℃温度范围内 ZrN-ZrB_2 复合材料的线膨胀特性。测试气氛为空气，流量为 60 mL/min，升温速率为 5 ℃/min。图 5 为 ZrN-ZrB_2 复合材料的线膨胀曲线。由图 5 可知，在所测试的温度范围内，ZrN-ZrB_2 复合材料共发生了 4 种不同类型的热膨胀(收缩)过程：(1) 25～500 ℃温度范围内样品缓慢膨胀，其线膨胀系数为 7.57×10^{-6} $℃^{-1}$；(2) 500～660 ℃范围内样品急剧膨胀，线膨胀系数达到 1.33×10^{-4} $℃^{-1}$；(3) 660～860 ℃范围内样品缓慢收缩，收缩系数为 3×10^{-6} $℃^{-1}$；(4) 860～1 000 ℃范围内样品快速收缩，收缩系数为 2.6×10^{-5} $℃^{-1}$。为了进一步确定 ZrN-ZrB_2 复合材料在升温过程中膨胀系数剧烈变化的原因，对空气气氛下(1 000 ℃)烧结 5 min 后的 ZrN-ZrB_2 复合材料样品进行 XRD 测试，如图 6 所示。由图 6 可知，烧结样品的所有衍射峰峰位均与 m-ZrO_2 一致，表明样品的外表面被空气中的氧气氧化，全部转化成 m-ZrO_2。除掉烧结样品表面的氧化层，再次对样品进行 XRD 测试，测量结果与烧结前样品的 XRD 谱图(见图 2)相同，表明经过 1 000 ℃烧结后 ZrN-ZrB_2 复合材料内部没有发生任何变化。

在热膨胀性能测试过程中，ZrN-ZrB_2 复合材料样品在 500～660 ℃范围内出现了急剧膨胀现象，这应归因于 ZrB_2 在空气中的快速氧化过程，类似的氧化过程在 TiB_2-ZrB_2、B_4C-ZrB_2 等复合材料中均有体现[21]。ZrB_2 的氧化过程遵循反应式：$2ZrB_2+5O_2 \longrightarrow 2ZrO_2+2B_2O_3$，$ZrO_2$ 和 B_2O_3 结晶后附着在样品表面，造成热膨胀系数急剧增大，同时阻止了样品内部的进一步氧化。当烧结温度超过 660 ℃时，B_2O_3 晶体呈现出固态→液态→气态的连续变化规律，导致样品的热膨胀性能出现反常热收缩现象。在 25～500 ℃温度范围内 ZrN-ZrB_2 复合材料的热膨胀系数为 7.57×10^{-6} ℃$^{-1}$，与单相 ZrN 的室温膨胀系数 7.2×10^{-6} ℃$^{-1}$[1]和 ZrB_2 的热膨胀系数 6.6×10^{-6} ℃$^{-1}$[11]相比有所增大，这是因为具有纳米结构的 ZrN-ZrB_2 复合材料中存在大量的界面原子，相同条件下界面原子的非线性热振动强度较常规单晶材料显著，对热膨胀系数的影响也更强烈。

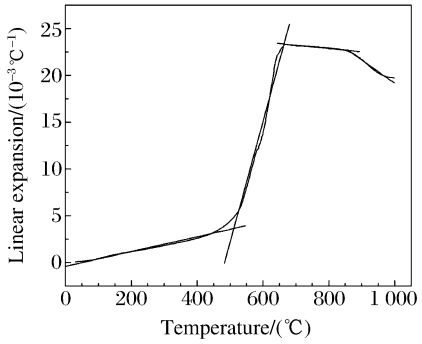


图 5 ZrN-ZrB_2 复合材料在空气气氛下的热膨胀曲线

Fig. 5 Thermal expansion curves of ZrN-ZrB_2 nanocomposites in air

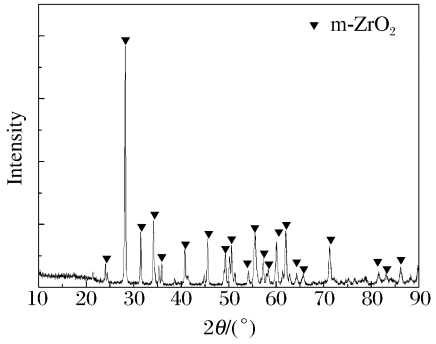


图 6 ZrN-ZrB_2 复合材料在空气中高温烧结后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of ZrN-ZrB_2 composites after annealing at 1 000 ℃ in air

3.3.3 高温导电性能

采用范德堡四电极法测量了复合材料在 25～800 ℃范围内的电阻率(ρ)变化规律。将 ZrN-ZrB_2 复合材料加工成∅6 mm×2 mm 的圆片，用导电银胶粘好 4 个电极，图 7 中左上角插图即为实物照片。将样品置于石英玻璃管中，为了防止样品被氧化，石英管内通入流动的高纯 N_2 作保护气(50 mL/min)。将石英管置于程序控温的高温炉中(升温速率为 10 ℃/min)，测量升温过程中 ZrN-ZrB_2 的电阻率变化。

ZrN-ZrB_2 复合材料的电阻率随温度的变化关系见图 7。通过最小二乘法对电阻率-温度变化进行线性拟合，由图 7 可知在所测量的温区内，样品的电阻率随温度升高呈线性增加，电阻率由 20 ℃时的 10.0 nΩ·m 线性增加到 800 ℃时的 16.9 nΩ·m，表明 ZrN-ZrB_2 复合材料具有类金属导电特性。与单晶 ZrN 的电阻率 1.36 nΩ·m 和 ZrB_2 的电阻率 0.78 nΩ·m 相比，ZrN-ZrB_2 复合材料的室温电阻率增加了 8～12 倍。影响材料电阻率的因素包括组分、致密度和颗粒度等。本研究中合成样品的颗粒度小于 30 nm，大量晶界原子和少量 ZrO_2 杂质的存在影响了电子输运的平均自由程，这应是造成 ZrN-ZrB_2 复合材料室温电阻率增大的主要原因。

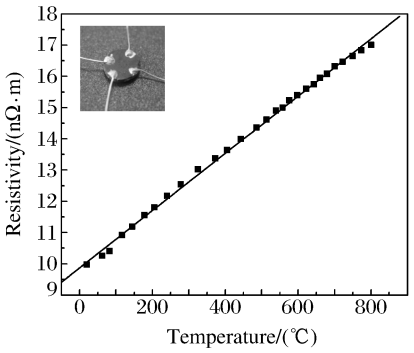


图 7 ZrN-ZrB_2 复合材料电阻率随温度变化关系

Fig. 7 Variation of the resistivity with temperature for ZrN-ZrB_2 composites

电阻率-温度系数(α)可以衡量温度对材料导电性的影响[22]，α 的计算公式为

$$\alpha=\frac{1}{\rho_0}\frac{\mathrm{d}\rho(T)}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

式中：ρ_0 为室温电阻率，T 为绝对温度。由(1)式可计算出 ZrN-ZrB_2 复合材料在 25～800 ℃温度范围内

的电阻率-温度系数 $\alpha=8.846\times10^{-4}\,℃^{-1}$。与已报道的 ZrB_2 的电阻率-温度系数 $6.4\times10^{-3}\,℃^{-1}$[23]和 ZrB_2-TiB_2 的电阻率-温度系数 $1.4\times10^{-3}\,℃^{-1}$[24]相比，本研究中 ZrN-ZrB_2 复合材料具有更低的电阻率-温度系数，表明实验制备的 ZrN-ZrB_2 复合材料具有稳定的高温导电性能。

4　结　论

在高能机械球磨 Zr 和 h-BN 的过程中，只合成出了 ZrN_x，没有出现 ZrB_2，原因在于：(1) 在相同的热力学条件下，N 原子在 Zr 中的固溶度比 B 原子大，因此 N 原子在球磨过程中通过扩散进入 Zr 的晶格空隙中形成 Zr-N 合金的能力比 B 原子与 Zr 形成 Zr-B 合金的能力强；(2) ZrN 具有比 ZrB_2 更低的自由能，合成条件相同时，ZrN 比 ZrB_2 更容易形成。利用 Zr 和 BN 球磨 10 h 后的混料，在压力为 5 GPa、温度为 1 300 ℃的条件下反应 5 min，制备出了具有高致密度的 ZrN-ZrB_2 纳米复合材料。ZrN-ZrB_2 纳米复合材料显示出良好的力学、热学和电学性能：显微硬度(17 GPa)较单相 ZrN 材料的硬度有明显提高；在 25～500 ℃范围内的线膨胀系数($7.57\times10^{-6}\,℃^{-1}$)较单相 ZrN ($7.2\times10^{-6}\,℃^{-1}$)略有增加；虽然 ZrN-$ZrB_2$ 复合材料的室温电阻率(10.0 nΩ·m)比单晶 ZrB_2(0.78 nΩ·m)有所增加，但其在 25～800 ℃范围内的电阻率-温度系数($8.846\times10^{-4}\,℃^{-1}$)低于单相 ZrB_2($6.4\times10^{-3}\,℃^{-1}$)，表明 ZrN-ZrB_2 纳米复合材料具有良好的高温导电稳定性。

References：

[1] Pierson H O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications [M]. New Jersey: Noyes Publications, 1996: 511-538.

[2] Wu D, Zhang Z, Fu D, et al. Structure, Electrical and Chemical Properties of Zirconium Nitride Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. Appl Phys A, 1997, 64(6): 593-595.

[3] Kelesoglu E, Mitterer C, Kazmanli M K, et al. Microstructure and Properties of Nitride and Diboride Hard Coatings Deposited under Intense Mild-Energy Ion Bombardment [J]. Surf Coat Technol, 1999, 116-119: 133-140.

[4] Sue J A, Chang T P. Friction and Wear Behavior of Titanium Nitride, Zirconium Nitride and Chromium Nitride Coatings at Elevated Temperatures [J]. Surf Coat Technol, 1995, 76-77: 61-69.

[5] Sakamoto I, Maruno S, Jin P. Preparation and Microstructure of Reactively Sputtered $Ti_{1-x}Zr_xN$ Films [J]. Thin Solid Films, 1993, 228(1-2): 169-172.

[6] Wang C C, Akbar S A, Chen W, et al. Electrical Properties of High-Temperature Oxides, Borides, Carbides, and Nitrides [J]. J Mater Sci, 1995, 30(7): 1627-1641.

[7] Constantin R, Miremad B. Performance of Hard Coatings, Made by Balanced and Unbalanced Magnetron Sputtering, for Decorative Applications [J]. Surf Coat Technol, 1999, 120-121: 728-733.

[8] Benia H M, Guemmaz M, Schmerber G, et al. Investigations on Non-Stoichiometric Zirconium Nitrides [J]. Appl Surf Sci, 2002, 200(1-4): 231-238.

[9] Gotoh Y, Shiigi T, Nagao M, et al. Influence of Ambient Nitrogen Pressure on the Property of Zirconium Nitride Thin Films in Ion Beam Assisted Deposition [A]//International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings [C]. Kyoto, Japan, 1998, 2: 1125-1128.

[10] Chou W J, Yu G P, Huang J H. Bias Effect of Ion-Plated Zirconium Nitride Film on Si (100) [J]. Thin Solid Films, 2002, 405(1-2): 162-169.

[11] Kosolapova T Y. Handbook of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications [M]. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1990.

[12] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. Advances in Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride Based Ceramics [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 15(1-2): 310-319.

[13] Monteverde F, Bellosi A, Scatteia L. Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 485(1-2): 415-421.

[14] Yang B, Lu F G, Zhao X D, et al. Introduction and Pressure Calibration of 1 000 Tons Walker Module High Pres-

sure and High Temperature Apparatus [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics. (in Chinese, to be published)
杨 斌,陆凤国,赵旭东,等. 1 000 吨 Walker 型高温高压装置的使用与压力标定 [J]. 高压物理学报.(待发表)
[15] Dai Y N. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. Beijing: Science Press, 2009: 162-820. (in Chinese)
戴永年. 二元合金相图 [M]. 北京:科学出版社, 2009: 162-820.
[16] Constable C P, Yarwood J, Münz W D. Raman Microscopic Studies of PVD Hard Coatings [J]. Surf Coat Technol, 1999, 116-119: 155-159.
[17] Spengler W, Kaiser R. First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compounds [J]. Solid State Commun, 1976, 18(7): 881-884.
[18] Kourouklis G A, Liarokapis E. Pressure and Temperature Dependence of the Raman Spectra of Zirconia and Hafnia [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(3): 520-523.
[19] Quintard P E, Barberis P, Mirgorodsky A P, et al. Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(7): 1745-1749.
[20] Xu R R, Pang W Q, Huo Q S. Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: High Education Press, 2009: 221-228. (in Chinese)
徐如人,庞文琴,霍启升. 无机合成与制备化学 [M]. 第二版. 北京:高等教育出版社, 2009: 221-228.
[21] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and Properties of Zirconium Diboride-Based Composites [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(3): 279-288.
[22] Samsonov G V, Grebenkina V G. Temperature Coefficient of Electroresistance of Some High-Melting Compounds [J]. Powder Metall Met Ceram, 1968, 7(2): 107-111.
[23] Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G, et al. Thermophysical Properties of ZrB_2 and ZrB_2-SiC Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(5): 1405-1411.
[24] Rahman M, Wang C C, Chen W, et al. Electrical Resistivity of Titanium Diboride and Zirconium Diboride [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(5): 1380-1382.

High-Pressure Synthesis and Properties Characterization of ZrN-ZrB_2 Nanocomposites

LU Feng-Guo[1], QIU Li-Xia[2], DING Zhan-Hui[2,3], GUO Xing-Yuan[2], LÜ Yang[1], ZHAO Xu-Dong[1], LIU Xiao-Yang[1]

(1. *State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *College of Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
3. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Combining high-energy ball milling and high-pressure high-temperature technique, high-dense ZrN-ZrB_2 nanocomposites have been synthesized using Zr and h-BN powders as raw materials. The structures of product materials were studied through X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy measurements. The result showed that only ZrN_x can be synthesized during mechanical alloying process, which can be explained by the thermodynamics and kinetics of reaction of Zr atoms with N and B atoms. ZrN-ZrB_2 nanocomposites synthesized at 5 GPa and 1 300 ℃ using 10 h ball-milled powder mixture show excellent mechanical and electrical properties. The microhardness, thermal expansion coefficient and thermal coefficient of resistivity of ZrN-ZrB_2 composites are 17 GPa, 7.57×10^{-6} ℃$^{-1}$ and 8.846×10^{-4} ℃$^{-1}$, respectively.

Key words: ZrN; ZrB_2; high-pressure and high temperature; nanocomposites