

二硼化钛的高温高压制备及其物性*

黎军军 赵学坪 陶强 黄晓庆 朱品文[†] 崔田 王欣[‡]

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2012年8月31日收到; 2012年9月10日收到修改稿)

以化学计量配比的 Ti, B 元素为原料, 在高温高压条件下成功制备出颗粒均匀、致密性大于 99% 的二硼化钛 (TiB_2) 体材料. 物性测试结果表明: TiB_2 的维氏硬度高达 39.6 GPa (接近超硬材料的 40 GPa); 并呈现出金属导电特性, 电阻率在 $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 的数量级 (接近 TiB_2 单晶样品值). TiB_2 的高硬度与金属特性, 可能与该方法制备的 TiB_2 体材料中均匀的细小晶粒尺寸有关. 该方法为制备功能陶瓷材料提供了新的思路.

关键词: TiB_2 , 高温高压, 维氏硬度

PACS: 62.50.-p, 61.05.cc, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.62.026202

1 引言

过渡族金属硼化物具有优良的性质, 如耐高压、抗磨损、化学性质稳定等特性, 可作为切削、打磨、抛光等加工工具的材料, 也可作为机械部件上的抗磨损涂层等, 在军事、工业等领域有重大用途. 尤其是过渡金属具有较高的体弹模量和高价电荷密度, 与轻元素 (B, N, C 等) 形成的化合物可能是潜在的新型功能超硬材料^[1]. 如具有超硬特性的 ReB_2 , WB_4 等^[2,3]. 此外, 其他的过渡金属硼化物, 如 OsB_2 , WB_2 , TiB_2 显示了优异的力学性质^[4-6]. 其中 TiB_2 具有高熔点 (3250°C)、高化学稳定性、优异的耐磨性、良好的导电、导热性能, 是最有希望广泛应用的一种功能陶瓷材料^[7,8].

在制备过渡族金属硼化物传统的方法中, 均需要较高的烧结温度和较长的高温烧结反应时间. 在这些方法中, 一般在原材料中添加助熔剂以达到降低反应温度的目的^[9-11]. 此外, 在制备单一物相硼化物时, 还需要在原料中使用硼元素过量^[12,13]. 因此制备的 TiB_2 样品纯度不高, 并且几乎都是粉末样品. 需二次或多次烧结才能制备出 TiB_2 体材料, 且体材料致密性较

差. 如采用无压烧结工艺, 在 2400 °C 下烧结 1 h, 其体材料的相对密度仅为 91%, 而一般的热压烧结在 1800 °C 下烧结 2 h, 其相对密度也仅为 97%^[14]. 即使在压力 1.0 GPa, 温度 2400—2500 °C 条件下热压烧结, 其烧结密度小于 99%^[15]. 如何提高 TiB_2 体材料的致密性, 降低样品中的缺陷, 优化它的物理性能, 一直是材料学的研究热点问题.

高温高压合成方法是寻找新材料、改变材料性质的极为有效的方法. 同时该方法还具有合成时间短、选择材料范围广、有效抑制相偏析、调制材料参数等多种优点, 广泛应用于功能材料的制备^[16]. 本工作中利用高温高压方法制备 TiB_2 , 期望利用压力效应调制 Ti—B 化学键中共价键的比例、降低金属键的比例以及离子键的方向性, 增强 TiB_2 的硬度. 结果表明: 以化学计量比的 B, Ti 元素为原材料在高温高压条件下, 成功制备出高性能 TiB_2 体材料.

2 实验

将纯度为 99.99%、粒度 1—5 μm 的钛粉 (Ti) 与硼粉 (B) 按摩尔比 1:2 混合, 粉压成型后, 样品组装到高压腔体中, 组装示意图如图 1 所示. 在六面

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172091, 51032001, 91022029)、国家基础科学人才培养基金 (批准号: J1103202) 和新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn[‡] 通讯作者. E-mail: xin.wang@jlu.edu.cn

顶液压机 DS029B 上, 制备压力为 4.8—5.5 GPa, 温度 1600—2000 K, 保压保温时间 15—20 min, 停止加热后样品自然冷却至室温后卸压. 制备压力标定由 Bi, Ba, Tl 的压致相变点校正曲线获得, 温度由铂铑热电偶测得^[17].

物相分析采用日本生产的 12KW Rigaku

D/max- γ A 转靶 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线) 测定. 微观形貌采用 JXA-8200 型场发射扫描电镜观察. 密度利用阿基米德排水法在 MDY-2 电子密度仪上测得. 维氏硬度是利用 HV-1000ZDT 型显微硬度计测试. 电阻率是利用范德堡法和 Keithley2000 型万用表测得.

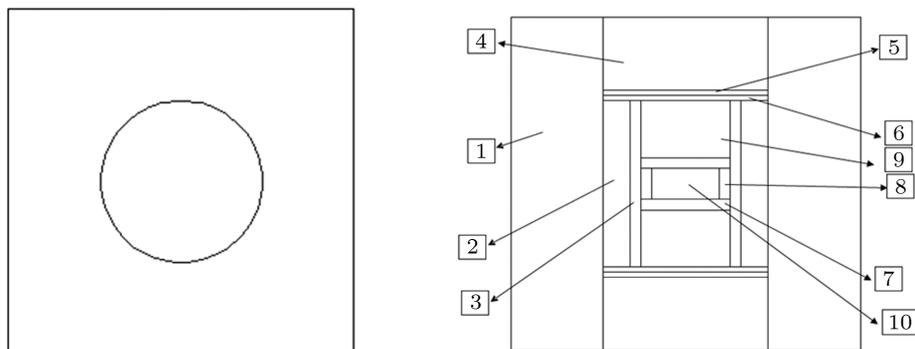


图 1 高温高压合成样品组装示意图 (1. 叶蜡石, 2. 白云石, 3. 石墨管, 4. 钢帽, 5. 铜片, 6. 石墨片, 7. 氮化硼片, 8. 氮化硼管, 9. 氧化镁柱, 10. 样品)

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 2 是高温高压制备样品的 X 射线衍射图. 从图中可以清晰地看到 TiB_2 的各个衍射峰 (PDF 卡 8-121). 该结果证实, 高温高压方法制备的 TiB_2 为具有 $P6/mmm$ 空间对称性的 AiB_2 型结构. 这一结果与利用其他方法制备的 TiB_2 结果相一致. 即在本实验的条件, 即使在本实验条件的压力和温度效应共同作用下, 没有改变 TiB_2 的结构. 这一结果与 Kumar 等报道的高压原位测试结果相一致^[18]. 在压力 50 GPa 内, TiB_2 并没有发生结构相变. 与传统的制备方法相比, 高温高压合成法大大缩短了 Ti, B 原子生成化合物 TiB_2 的反应时间. 并且我们直接制备出 TiB_2 体材料, 为进一步应用提供了基础.

3.2 TiB_2 体材料的相对密度

高致密性是陶瓷体材料应用领域的核心问题. 因为致密性对陶瓷体材料的硬度, 电导率等参数有决定性的影响. 提高陶瓷体材料的致密性是优化该材料性质的主要手段. 一般而言, 二硼化钛晶胞中 a 轴和 b 轴方向是 B-B 共价键, 而 c 轴方向除了有少量 B-B 共价键外, 主要为 Ti 与 B 的离子键结合. 根据 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 可知^[19], 由于 TiB_2 晶

体中离子的扩散激活能 Q 很高, 使其原子的自扩散系数 D 很低, 从而使其烧结变得十分的困难.

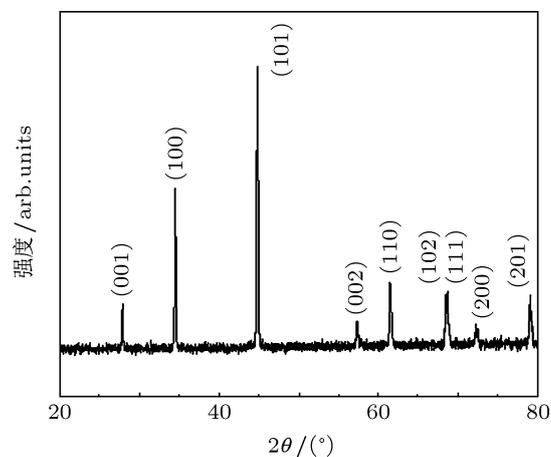


图 2 压力 5.2 GPa, 温度 1800 K, 保温保压 20 min 条件下 TiB_2 的 X 衍射图

图 3 是在压力 5.2 GPa, 温度 1800 K 下, 不同反应时间所得 TiB_2 样品的相对密度. 由图 3 可见, 随着反应时间的增加, TiB_2 的相对密度出现先增加后弱为降低. 在反应时间为 10 min 时, 样品的密度已达到 4.252 g/cm^3 , 相对密度为 94.1%. 当反应时间为 20 min 时, 密度为 4.498 g/cm^3 , 相对密度高达 99.5%. 这可能是随着反应时间的延长, 样品的晶粒尺寸逐渐增大, 使 TiB_2 的相对密度显著增大. 然而,

随着制备时间的进一步增加,样品的致密性出现轻微下降.高致密性的 TiB_2 体材料,可能导致优异的物理性能.

本工作中得到的高致密性 TiB_2 体材料,可能的原因如下.采用高温高压合成法工艺,硼、钛原子在高达几万个大气压力的环境中进行反应.此时,压力效应有效地缩短了原料钛(Ti)原子与硼(B)原子的间隔,同时可能降低了反应所需要的势垒,使反应速度加快.如反应时间 10 min 时, TiB_2 的致密性就高达 94%.此外,压力效应可能提高了 TiB_2 晶体中离子的扩散激活能 Q ,从而导致 TiB_2 的致密性进一步增加.如制备时间为 15 min 时, TiB_2 的相对密度可达到 99%以上.随着反应时间继续增加, TiB_2 的致密性有所降低.这可能是由于非定向排列的晶粒长大,在材料内部形成了一些空隙,导致了材料致密度降低^[20].

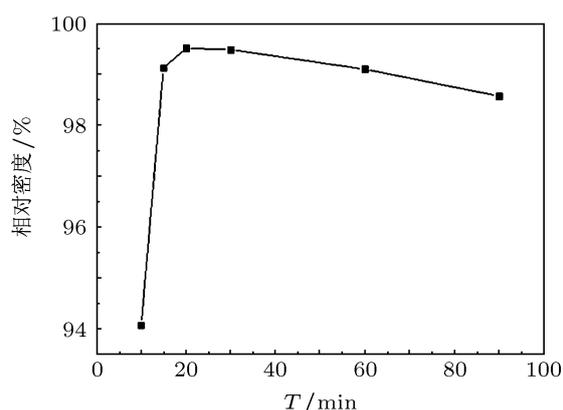


图3 在压力 5.2 GPa, 温度 1800 K 下, 不同反应时间所得 TiB_2 样品的相对密度

3.3 TiB_2 体材料的微观形貌分析

图 4(a) 是在压力 5.2 GPa, 温度 1800 K 下, 不同反应时间所得 TiB_2 样品的 SEM 图像. 从 SEM 的测试图像来看, 当反应时间为 10 min 时晶粒大小约为 500 nm. 随着反应时间的延长, 晶粒逐步长大, 晶粒尺寸逐渐增加. 当反应时间为 90 min 时, 晶粒大小达到 3—4 μm . 图 4(b) 是在压力 5.5 GPa, 温度 1800 K 下, 反应时间 15 min 所得 TiB_2 样品的 SEM 图像. 其晶粒大小约为 500 nm. 与图 4(a) 中反应时间为 15 min 的样品相比, 压力可有效地抑制晶粒的长大. 此外, 高温高压方法制备的 TiB_2 样品, 晶粒大小相对均匀. 均匀的晶粒和致密排列将导致样品具有高的致密性. 这前面的密度测试结果相一致.

3.4 TiB_2 体材料的维氏硬度

对于过渡金属硼化物来说, 硬度是其主要的性能参数. 在已有的 TiB_2 体材料报道中, 其在测试力为 4.9 N 时, 硬度都在 25—26 GPa^[6,21]. 而在 TiB_2 薄膜材料中, 过量硼元素存在时, $\text{TiB}_{2.4}$ 其维氏硬度高达 77 GPa^[22]. 如何利用不同的制备方法, 提高 TiB_2 的硬度, 对于其应用以及设计其他功能超硬材料均具有重要的意义.

图 5 是不同条件下制备的 TiB_2 维氏硬度 (载荷 4.9 N 条件下测得). 由图 5(a) 可见, 在压力 5.2 GPa 和温度 1800 K 条件下, 随着反应时间的延长, 样品的维氏硬度出现先增加后降低. 并在反应时间为 20 min 时其维氏硬度最大, 28 GPa. 由图 5(b) 可见, 在压力 5.2 GPa, 反应时间 20 min 条件下, 样品的维氏硬度随着反应温度的增加而增加, 达到最大值后开始降低. 由图 5(c) 可见, 在温度 1800 K, 反应时间 15 min 时, 随着压力的增加, 样品的硬度近似线性增加. 在压力 5.5 GPa 时达到最大值 28.9 GPa.

样品硬度随不同制备条件而变化的原因, 可能是与样品致密性有关. 在相同压力条件下, 随着反应时间的延长或反应温度的增加, 样品的致密度增加导致了维氏硬度增大. 这与前面的样品致密性结果一致. 图 3 可知, 当样品的致密度增加到最大, 即达到最大值 99.5% 后不再增加反而有所降低. 此外, 样品硬度下降的另外一个原因可能与 TiB_2 晶粒大小的变化有关.

由图 4(a) 可知, 随着反应时间继续延长, 样品的晶粒尺寸逐渐增大. 如在反应时间 15 min 时, 晶粒达到 500—1000 nm. 一般而言, 晶粒内部的原子排列较为规则, 容易产生“滑移”; 晶界附近的原子排列较为凌乱, 存在许多“位错”和“劈间”^[23]. 这可以从样品的 SEM 图像得到证实. 小晶粒样品晶界密度大, 其内的滑移、变形被晶界效应有效地抑制, 从而增加样品的硬度. 反之其内的滑移变形容易, 抗压能力就减弱. 所以随着反应时间继续延长, 样品的晶粒尺寸逐渐增大, 样品的维氏硬度开始逐渐减小. 这一结果也可从角松教授制备的纳米金刚石聚晶的结果得到证实. 纳米金刚石聚晶的硬度远远大于金刚石单晶的硬度^[24].

图 6 是在压力 5.5 GPa 和温度 1800 K 条件下, 反应时间 15 min 制备样品样品的维氏硬度随测试力的变化关系. 由图可知, 随测试力的增加, 样品的硬度减小. 在低载荷下 (测试力为 0.49 N), 样品的维氏硬度为 $39.7 \text{ GPa} \pm 1.1 \text{ GPa}$; 在高负荷下测试力为

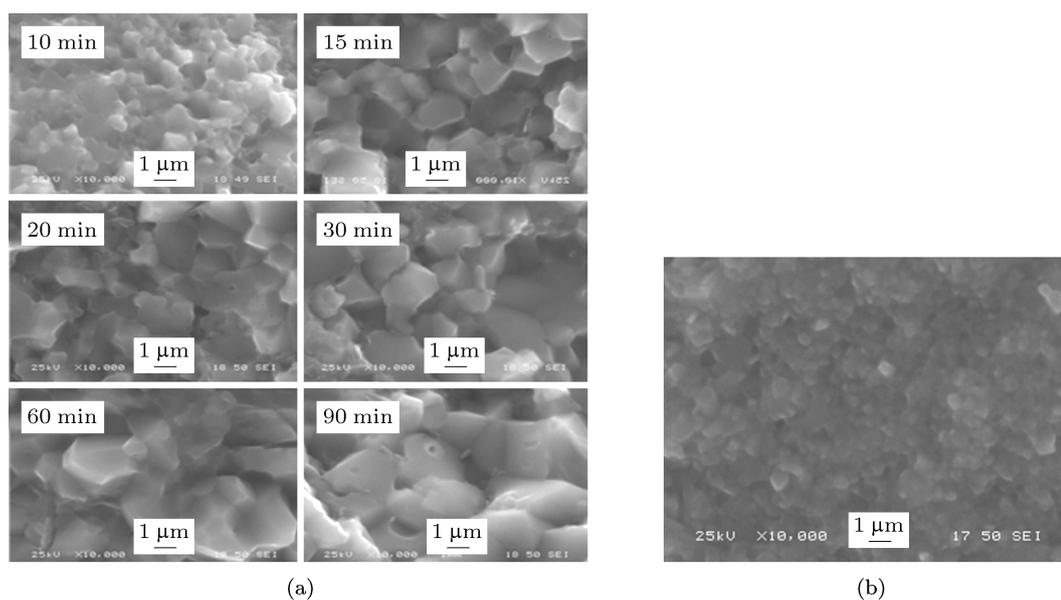


图4 (a) 在压力 5.2 GPa, 温度 1800 K 下, 不同反应时间所得 TiB_2 样品的 SEM 图像; (b) 在压力 5.5 GPa, 温度 1800 K, 反应时间 15 min 下所得 TiB_2 样品的 SEM 图像

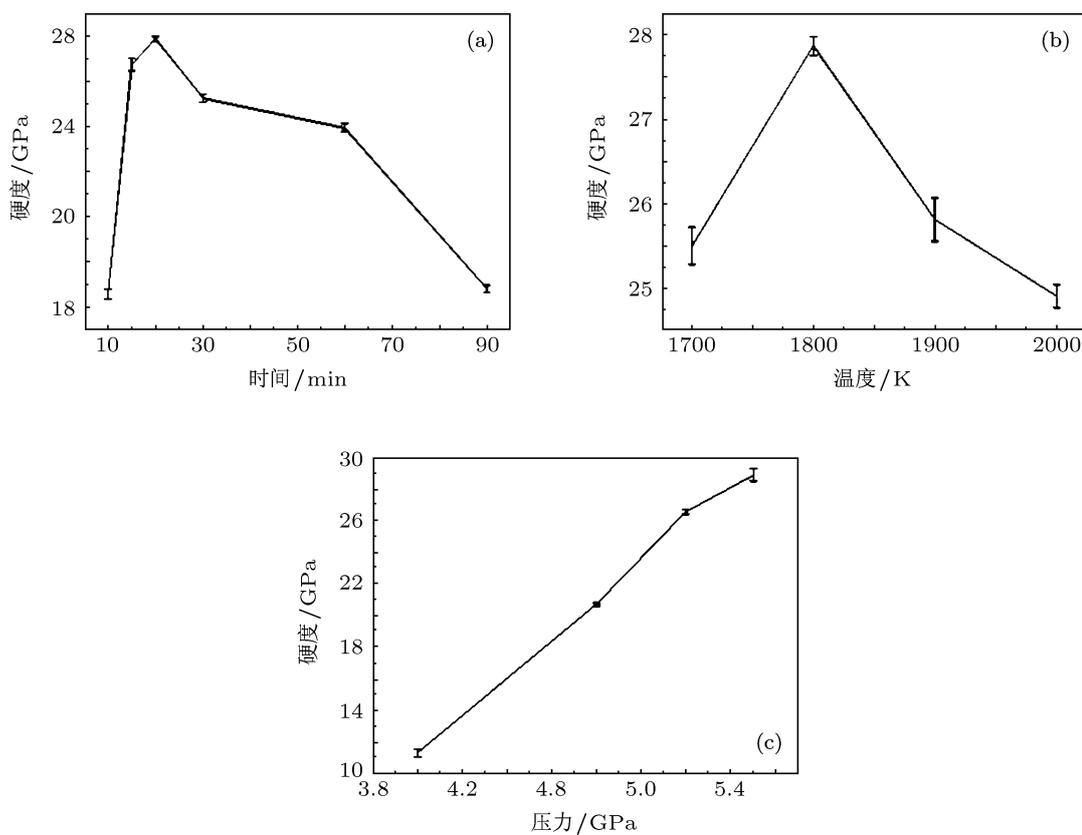


图5 在不同反应时间, 不同温度和不同压力下测得 TiB_2 样品的维氏硬度 (a) 合成时间对样品的维氏硬度的影响; (b) 合成温度对样品的维氏硬度的影响; (c) 合成压力对样品的维氏硬度的影响

9.8 N, 样品的维氏硬度为 $27.5 \text{ GPa} \pm 0.3 \text{ GPa}$. 在负荷力 4.9 N 下, 维氏硬度为 $28.9 \text{ GPa} \pm 0.4 \text{ GPa}$. 这一结果比 Park 等报道的用普通高温多次烧结的二硼化钛体材料的维氏硬度约大 10%. 值得注意的是: 在相同负荷力 4.9 N 下, 高温高压合成的 TiB_2 体材料的维氏硬度可与目前报道的两种新型超硬材料 WB_4 及 ReB_2 相媲美. Reza 等报道的 WB_4 维氏硬度为 $28.1 \text{ GPa} \pm 1.4 \text{ GPa}$ ^[5]. Chung 等报道的 ReB_2 维氏硬度约为 28 GPa ^[3]. 高温高压制备出高性能的 TiB_2 体材料, 实验方法简单, 为合成高性能高硬度的新型陶瓷材料提供了一种新的方法, 对新型陶瓷材料的应用和推广都具有极强的意义.

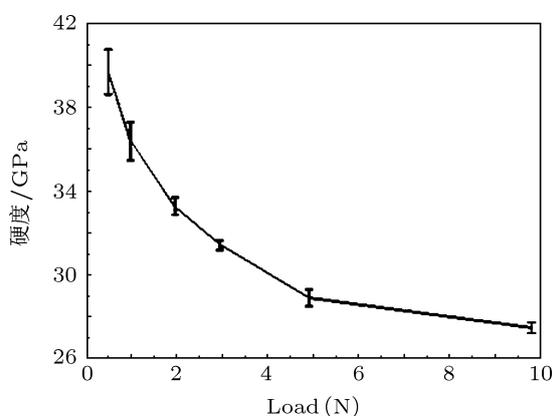


图6 压力 5.5 GPa, 温度 1800 K, 15 min 制备样品的维氏硬度随载荷的变化关系

3.5 TiB_2 体材料的电阻率

作为导电陶瓷材料, 样品的导电性能对于其应用十分重要. 图 7 是利用范德堡法测得不同条件下制备 TiB_2 的电阻率. 由图 7 可知, TiB_2 体材料样品电阻率与合成样品的压力和反应时间密切相关. 在一定的温度和反应时间条件下, 样品的电阻率随着合成压力增加而降低 (图 7(a)). 这一结果可能是由于高压效应一方面改变了晶体的能带宽度, 使能隙变窄. 这与 Li 等报道的在高压下原位测试电导率的变化规律是一致的^[25]. 另一方面高压效应增加了样品致密性, 减小了晶界效应对电子的散射. 此外, 在相同温度和压力条件下样品的电阻率随着合成时间增加而增加 (图 7b). 这可能是由于随着合成时间延长, 样品的晶粒长大, 晶界也变大 (图 4(a)), 电子穿过晶界的概率减小, 导致电阻率增加^[26].

用高温高压法合成的 TiB_2 体型样品, 其最低电阻率为 $8.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 这一结果接近 TiB_2 单晶样品的

结果 ($6.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)^[27], 并低于目前报道的多晶 TiB_2 样品常压室温下的电阻率最小值为 Konigshofer 等人得到的结果 (约 $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). 其样品的密度为 99%, 晶粒大小为 $2.2\text{--}3.8 \mu\text{m}$ ^[28]. 在相同致密度的样品中, 我们制备的 TiB_2 样品具有更低的电阻率. 这表明高温高压制备的样品可能具有更为清洁的样品内表面.

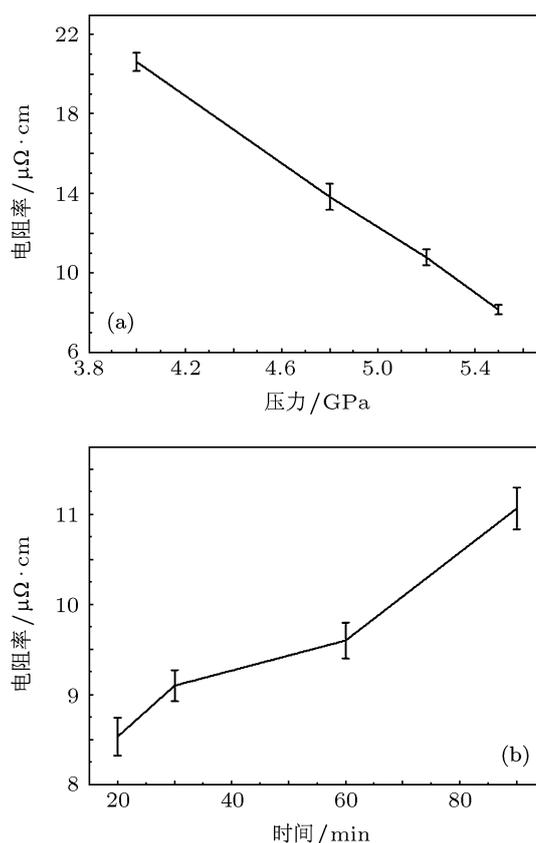


图7 (a) 在温度 1800 K, 反应时间 15 min 下的样品电阻率随制备压力的变化关系; (b) 在压力 5.2 GPa, 温度 1800 K 下的样品电阻率随反应时间的变化关系

4 结论

高温高压条件下, 成功制备出相对密度可达到 99% 以上的 TiB_2 体材料. 样品的致密性随着制备条件的变化而变化. 晶粒尺寸约 500 nm 的样品 (致密性 99.5%) 表现出良好的硬度特性和电学性能. 在 $F = 0.49 \text{ N}$, 测得其维氏硬度约为 40 GPa, 体现出超硬材料特性; 在 $F = 4.9 \text{ N}$ 作用下维氏硬度可达 29 GPa, 高于其他方法制备 TiB_2 体材料的结果 10% 以上. 室温下电阻率为 $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 的数量级, 接近 TiB_2 单晶样品值. 本工作表明高温高压方法在寻找和制备新型功能超硬材料方面具有独特的优势.

- [1] Wang M, Li Y W, Cui T, Ma Y M, Zou G T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 101905
- [2] Gao Q F, G 鹤 ter K, Walter S 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [3] Chung H Y, Michelle B W, Jonathan B L, Abby K 2007 *Science*. **318** 316
- [4] Liang Y C, Guo W L, Fang Z 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 4847 (in Chinese) [梁拥成, 郭万林, 方忠 2007 物理学报 **56** 4847]
- [5] Reza M, Andrew T L, Miao X 2011 *PNAS* **27** 10958
- [6] Subramanian C 2007 *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **25** 345
- [7] June H P, Yong H L, Young H K, Hyoun E K 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1542
- [8] Vis R K, Mannan S K, Kumar K S, Wolf A 1989 *J. Mater. Sci. Lett.* **8** 409
- [9] Xiang J, Li L P, Su W H 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1474 (in Chinese) [向军, 李莉萍, 苏文辉 2003 物理学报 **52** 1474]
- [10] Haimin D, Xiangfa L, Jinfeng N 2012 *Materials Characterization* **63** 56
- [11] Kunal K, Ramachandran R, Norman M W 2011 *J. Eng. Mat. and Tec.* **133** 024501-1
- [12] Roy S K, Biswas A, Banerjee S 1993 *Mater. Sci.* **5** 347
- [13] Lepakova O K., Raskolenko L G, Maksimov Y M 2000 *Inorganic Materials* **36**690
- [14] He P, Wang W M 2006 *Rare Metals Letters* **25**(1) (in Chinese) [何平, 王为民 2006 稀有金属快报 25(1)]
- [15] Xi S T G 1990 *Powder metallurgy* **37**(5) 898 (in Chinese) [西山腾广 1990 粉体粉末冶金 **37**(5) 898]
- [16] Cheng J Y, Zheng H F, Zeng Y C 2000 *Science & Technology Review* **6** 13 (in Chinese) [陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善 2000 科技导报 **6**13]
- [17] Wang F L, He D W, Fang L M, Chen X F, Li Y J, Zhang W, Zhang J, Kou Z L, Peng F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5429 (in Chinese) [王福龙, 贺端威, 房雷鸣, 陈晓芳, 李拥军, 张伟, 张剑, 寇自力, 彭放 2008 物理学报 **57** 5429]
- [18] Kumar T S, Kumar A, James A R, Pamu D 2012 *Journal of the Australian Ceramic Society Volume* **48** 96
- [19] Dai S S 1984 *Reliability Test and Statistical Analysis* (Vol. 2) (National Defence Industry Press) p504 (in Chinese) [戴树森 1984 可靠性试验及其统计分析 (下)(国防工业出版社) 第 507 页]
- [20] Cheng G L, Peng Z Z, Fan S G, Liu Y C 2010 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **2** 29 (in Chinese) [陈广乐, 彭珍珍, 范仕刚, 刘允超 2010 硅酸盐通报 **2** 29]
- [21] Park J H, Lee Y H, Koh Y H, Kim H E 2000 *Communications of the American Ceramic Society* **83** 1542
- [22] Kunca F, Musila J, Mayrhofer P H, Mittererb C 2003 *Surface and Coatings Technology* **53** 174
- [23] Yu Y L 2000 *Principles of Metallography* (Metallurgical Industry Press) p321-425 (in Chinese) [余永宁 2000 金属学原理 (冶金工业出版社) 第 321—425 页]
- [24] Ohfuji H, Okimoto S, Kunimoto T, Isobe F 2012 *Phys. Chem. Minerals.* **39** 543
- [25] Li X Y, Manghnani M H, Li C M 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 7
- [26] Ra M, Wang C C, Chen W, S A Akbar 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1380
- [27] Mcleod A D, Haggerty J S, Sadoway D R 1984 *J. Am. Ceram. Soc.* **67** 705
- [28] Konigshofer R, Fu S, Lengauer W, Haas R, Rabitsch K 2005 *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **23** 50

Characterization of TiB_2 synthesized at high pressure and high temperature*

Li Jun-Jun Zhao Xue-Ping Tao Qiang Huang Xiao-Qing
Zhu Pin-Wen[†] Cui Tian Wang Xin[‡]

(State key lab of superhard materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 31 August 2012; revised manuscript received 10 September 2012)

Abstract

Bulk titanium borides (TiB_2) have been successfully synthesized from the stoichiometric boron and titanium powders at high pressure and high temperature (HPHT). The density of TiB_2 is higher than 99%. The Vicker's hardness of TiB_2 as synthesized is 39.6 GPa which is near to result of the supehard materials. While TiB_2 show good metallic characters with the resistivity, $10^{-8} \Omega\text{m}$, which is near to the value of the single crystal of TiB_2 . The enhanced properties of TiB_2 as synthesized may be attributed to the higher density and uniform crystal size.

Keywords: titanium borides, high pressure and high temperature, vicker's hardness

PACS: 62.50.-p, 61.05.cc, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.62.026202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172091, 51032001, 91022029), the National Found for Fostering Talents of basic Science (Grant No. J1103202), and the Program for New Century Excellent Talents in University.

[†] Corresponding author. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xin.wang@jlu.edu.cn