

Ti_{1-x}M_xB₂ 固溶体制备及其硬度性能研究

Preparation of Ti_{1-x}M_xB₂ Solid Solution and Study on Its Hardness Properties

供稿|王亚丽, 赵峰 / WANG Yali, ZHAO Feng

内容导读

二硼化钛 (TiB₂) 是一种极具应用潜力的高性能陶瓷材料。为了进一步提升其力学性能, 本研究探索了通过添加过渡金属 (铬 Cr、钼 Mo、钨 W) 来制备固溶体合金的方法。采用电弧熔炼技术, 成功将这 3 种元素分别引入到 TiB₂ 的晶体结构中。微观结构分析表明, 钼和钨的添加有助于获得更致密、缺陷更少的合金组织, 而铬的引入则容易产生孔隙。硬度测试结果印证了这一点: 含钼和钨的合金硬度得到了显著提升, 最优组别的硬度值相较纯 TiB₂ 分别提高了 6% 和 4%; 而含铬合金的硬度改善则不明显。

过渡金属硼化物 (TMBs) 具有高硬度、高耐磨性、耐腐蚀、耐高温等性能, 在航空航天、机械加工、电传导等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但过渡金属二硼化物的共价键较强, 硼化物晶粒易团聚, 金属液相与硼化物晶粒之间的润湿性较差, 导致其力学性能较差, 难以满足越来越苛刻的实际需求^[4-6]。研究发现, 在二元 TiB₂ 中添加适量同族过渡金属 M (M=Cr, Mo, W) 元素可形成亚稳态结构, 有效改善材料力学性能、细化晶粒并提升硬度^[7-8]。因此, 可通过制备 TMBs 固溶体开发性能优良的 TMBs。

过渡族元素中, 同族或位置相近的元素具有相近的物理化学性能, 因此通过置换部分 Ti 来制备 TMBs 固溶体, 可在不改变 TMBs 晶体结构的情况下, 有效提高材料性能^[9]。Pangilinan 等^[10]在

WB₂ 基体中加入 Nb 和 Ta, 成功合成 W_{1-x}Nb_xB₂ 和 W_{1-x}Ta_xB₂ 这 2 种固溶体, 实验发现低固溶度下, 随着 Nb 和 Ta 添加量的增加, 固溶体硬度增大。但 TMBs 固溶体的硬度与溶质原子含量并非简单的线性关系, 仅适度掺杂浓度可提升材料硬度^[11], 这与金属材料的固溶强化理论不同^[12-13], 因此探究 TMBs 硬度影响因素具有重要的科研意义及应用价值。本文选用过渡族元素中同族的 Cr、Mo、W 作为溶质原子制备 Ti_{1-x}M_xB₂ 固溶体, 探究随着原子序数的增加, 溶质原子对 Ti_{1-x}M_xB₂ 型 TMBs 固溶体硬度的影响规律。

实验

本文采用电弧熔炼法, 以 TiB₂ 为基体, Cr、

Mo、W 为溶质原子，置换基体材料 TiB_2 中的部分 Ti，制备 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ 固溶体。所选 Cr、Mo、W 作为过渡金属元素，其原子半径与 Ti 相差不大，且具有 AB_2 结构的 CrB_2 、 MoB_2 、 WB_2 与 TiB_2 物理化学性能相似，易于制备置换固溶体。本实验需生成与基体材料结构相同的过渡金属二硼化物，过渡金属二硼化物中金属元素与 B 元素的比值为 1:2，但制备过程中常混入硼化物单一相（如 MoB ）作为杂质，从而影响固溶体的纯度，对实验结果产生影响。适当过量的 B 是合成过渡金属二硼化物的有利条件^[14-15]，因此本实验原料配比选择过渡金属与 B 的摩尔比为 1:2.5。

实验以 B 粉、Ti 粉、Cr 粉、Mo 粉、W 粉为原料，其基本信息见表 1。按 Ti、M、B 元素摩尔分数比为 $(1-x):x:2.5$ ($x=0\sim 1$) 进行称量，其中 x 表示 Cr、Mo、W 等过度组金属添加元素占总体金属元素的摩尔分数，分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1。

表 1 实验原料信息

原料	粒度/ μm	纯度/%	生产厂家
B 粉	20	99.9	阿拉丁
Ti 粉	75	99.5	
Cr 粉	46	99.5	
Mo 粉	10	99.5	
W 粉	12	99.9	

在粉末中添加质量分数为 3% 的聚四氟乙烯作有机黏结剂，将称量好的样品倒入玛瑙研钵中研磨混合 0.5 h 以上。混合后的粉末用粉末压片机在 4 MPa 压力下保压 30 s 定型，压片直径为 10 mm，质量为 1 g。将压好的片状样品放入真空电弧炉，在氩气环境中以 300 A 的加热电流进行电弧熔炼，设备功率为 35 kW，单次熔炼时间为 1 min，重复 4~5 次，期间翻转熔炼 2 次，最后随炉冷却至室温取出，加工制备方案见图 1。

采用数显显微维氏硬度计（HXD-2000TMC/LCD）测定材料的维氏硬度。测试时使用面夹角为 136° 的正四棱锥形单晶金刚石压头，分别在 1.96 和 9.81 N 载荷下将压头压入被测样品，10 s 后卸载，通过测量压痕对角线长度 d 计算样品的维氏硬度，计算公式为：

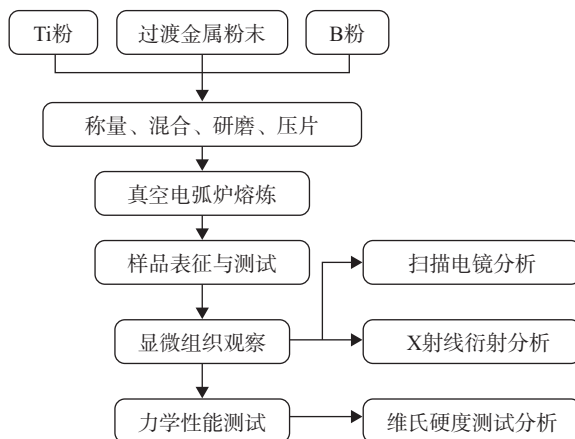


图 1 加工制备方案

$$\text{HV} = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

式中： F 为试验力，N； d 为压痕两对角线长度的平均值，mm。

利用马尔文帕纳科 X 射线衍射（XRD）仪分析试样的物相，要求样品待测面平整、直径超过 5 mm，测试模式为连续扫描模式，角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$ ，步进值为 0.01° ，采样时间为 10 s。采用 JSM-IT200 型扫描电子显微镜（SEM）观察烧结后样品的显微组织，并利用能量色散谱仪（EDS）进行元素分析。在制备样品时，为增强样品导电性，测试前使用离子溅射仪进行表面喷镀铂金处理。

实验结果与分析

物相分析

本实验制备 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ 固溶体时，选取 Cr、Mo、W 作为过渡金属添加元素，其占总体金属元素的摩尔分数分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1，并在 300 A 电流条件下分别进行电弧熔炼，得到烧结致密的样品后，将各样品分块处理，取一部分破碎研磨后进行 X 射线衍射分析。

图 2 为不同 Cr 添加量的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ 硼化物 X 射线衍射图谱，可见 Cr 元素在 TiB_2 基体中完全固溶，最强峰对应的晶面指数为（101），物相为 TiB_2 和 CrB_2 。在 0~0.4 固溶度内，固溶体较 TiB_2 峰值偏移程度小；在 0.6~1 固溶度内，峰值偏移程度较大。

根据 X 射线衍射图谱中晶面间距变化计算得出晶胞参数 a 、 c 。 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ 晶胞参数随 Cr 摩尔分数

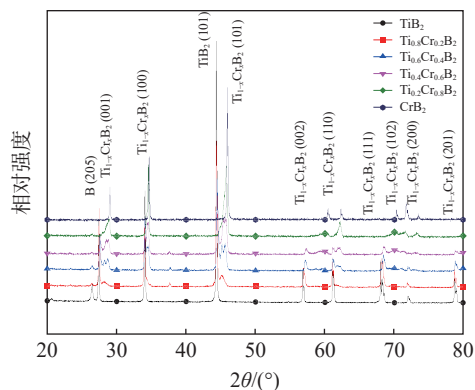


图2 不同Cr添加量的 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 硼化物X射线衍射图谱

的变化关系曲线如图3所示,当Cr摩尔分数为0.6~1时,晶胞参数 a 、 c 急剧减小,峰值右移变化显著,说明随着Cr添加量的增加,Ti原子被大量Cr原子取代,导致晶胞参数减小,晶体收缩。

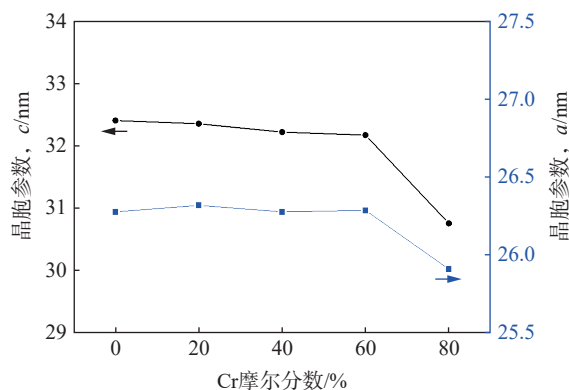


图3 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 晶胞参数随Cr摩尔分数变化关系曲线

$Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 硼化物的扫描电子显微镜形貌如图4中所示,可见其存在较多孔隙缺陷。利用能量色散谱仪对 $Ti_{0.4}Cr_{0.6}B_2$ 固溶体进行元素分布测试,由图4(g)可知,样品中Cr分布均匀。

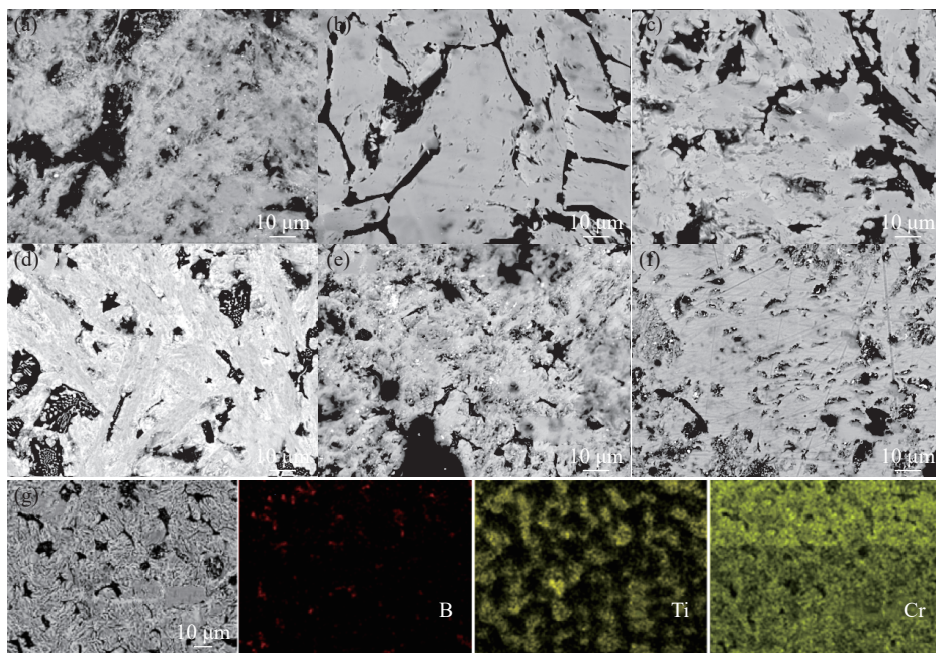
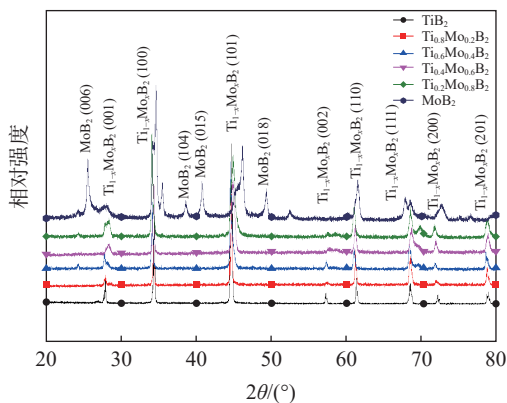
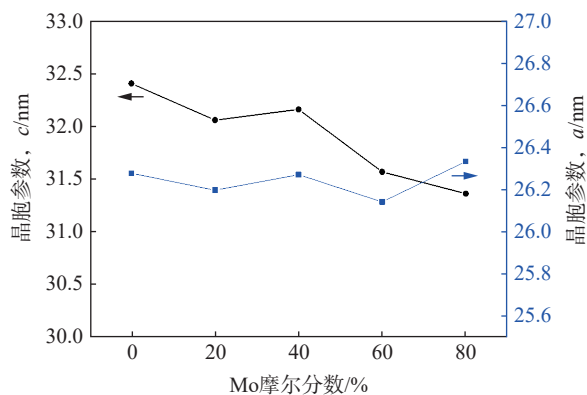
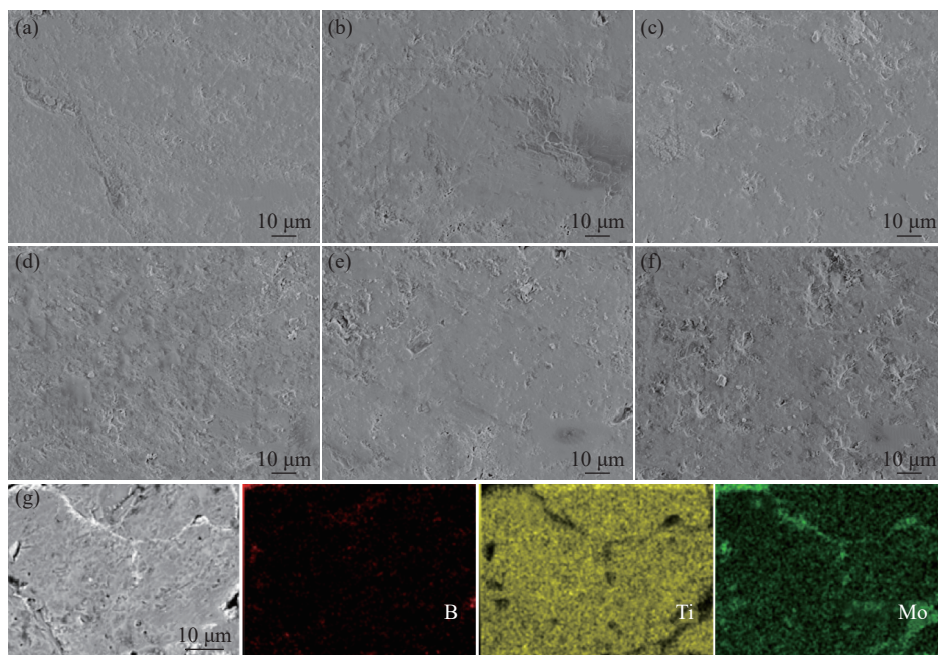


图4 不同摩尔分数 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 样品表面形貌及元素分布图: (a) TiB_2 ; (b) $Ti_{0.8}Cr_{0.2}B_2$; (c) $Ti_{0.6}Cr_{0.4}B_2$; (d) $Ti_{0.4}Cr_{0.6}B_2$; (e) $Ti_{0.2}Cr_{0.8}B_2$; (f) CrB_2 ; (g) $Ti_{0.4}Cr_{0.6}B_2$ 表面形貌及对应B、Ti、Cr元素分布

图5为不同Mo添加量的 $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 硼化物X射线衍射图谱,可见随着Mo元素摩尔分数的增加, TiB_2 基体中部分Ti元素被Mo元素替换,成功制备出 $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 固溶体。当Mo的摩尔分数达到1时,样品中出现其他衍射峰,说明Mo元素在 TiB_2 基体中的固溶范围为0.8~1。随着Mo掺杂量的增加,衍射峰峰位整体右移,衍射角增大,由布拉

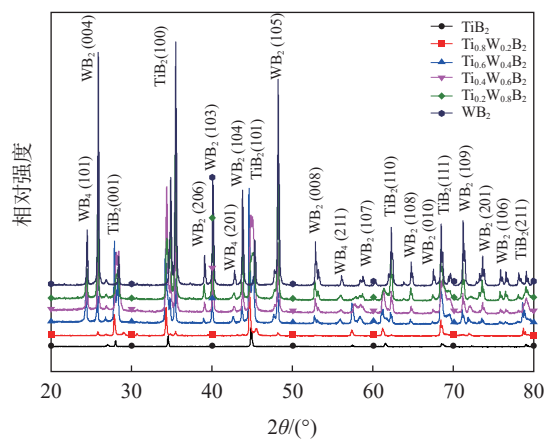
格方程可知,衍射角增大时晶面间距减小。图6为 $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 固溶体晶胞参数随Mo摩尔分数的变化关系曲线,可见随着Mo摩尔分数的增加,晶胞参数 c 整体呈下降趋势,晶格参数 a 在26.0和26.4之间波动,未见明显下降,说明Mo的引入使原有 TiB_2 的晶格发生变化,导致晶体收缩。

$Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 的显微组织图像如图7所示,可见

图5 不同 Mo 添加量的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 硼化物 X 射线衍射图谱图6 $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 晶胞参数随 Mo 摩尔分数变化关系曲线图7 不同摩尔分数 $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 样品表面形貌及元素分布图: (a) TiB_2 ; (b) $\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{B}_2$; (c) $\text{Ti}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{B}_2$; (d) $\text{Ti}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{B}_2$; (e) $\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{B}_2$; (f) MoB_2 ; (g) $\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{B}_2$ 表面形貌及对应 B、Ti、Mo 元素分布

不同 Mo 含量样品的组织均无明显孔隙缺陷, 烧结较致密; 由图 7(g) 可知, $\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{B}_2$ 中 Mo 元素沿晶界偏析。

图 8 为不同 W 添加量的 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 固溶体 X 射线衍射图谱, 可见当 W 摩尔分数为 0.2 时, TiB_2 衍射峰的位置角度发生偏移, 说明此时 TiB_2 的晶格因 W 原子的融入发生变化 (晶体收缩或膨胀)。当 W 元素摩尔分数 ≥ 0.4 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 固溶体物相谱图的衍射峰位置几乎无偏移, 表明 W 元素在 TiB_2 基体中的固溶度在摩尔分数为 0.2 时已达到饱和状态, 其固溶范围为 0~0.2。图 9 为 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 固

图8 不同 W 添加量的 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 固溶体 X 射线衍射图谱

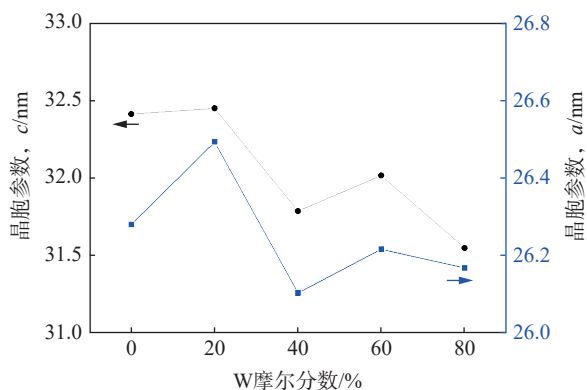


图9 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 晶胞参数随 W 摩尔分数变化关系曲线

溶体晶胞参数随 W 摩尔分数的变化关系曲线, 晶胞参数 a 、 c 呈整体下降趋势, 说明 W 原子的引入使 TiB_2 晶格发生变化, 引发晶体收缩。

$\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 硼化物的扫描电子显微镜形貌如图 10 所示, 当 W 摩尔分数为 0.2~0.8 时, 图像中黑色部分与白色部分亮暗分明且紧密结合, 其中黑色部分为富钛区域, 主要物质为 TiB_2 ; 白色部分为富钨区域, 主要物质为 WB_2 和 WB_4 。由图 10(g) 可知, $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{B}_2$ 硼化物中 Ti、W 存在明显偏析, 且 W 倾向于在晶界处富集。

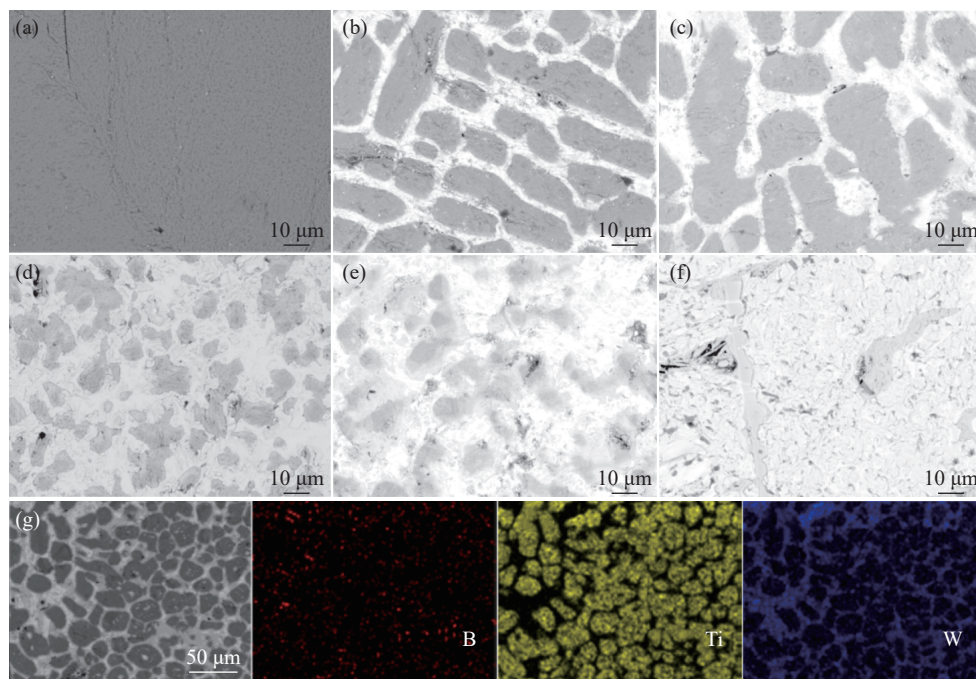


图 10 不同摩尔分数 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ 样品表面形貌及元素分布图: (a) TiB_2 ; (b) $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{B}_2$; (c) $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{B}_2$; (d) $\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{B}_2$; (e) $\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{B}_2$; (f) WB_2 ; (g) $\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{B}_2$ 表面形貌及对应 B、Ti、W 元素分布

硬度分析

通过 X 射线衍射物相图分析确定样品的结构与组成后, 对其维氏硬度进行测试。图 11~13 分别为 300 A 电流条件下, Cr、Mo、W 摩尔分数为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 的样品分别在 1.96 和 9.81 N 载荷下的维氏硬度变化关系曲线。由图 11~13 可知, 随着过渡金属元素含量的增加, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ 硼化物的硬度并非单调增减。材料的维氏硬度通常会随着载荷的增加而减小, 这种载荷依赖性称为压痕尺

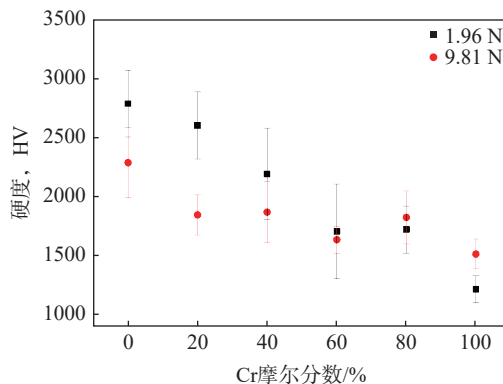


图 11 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ 样品的硬度分析

寸效应。通过统计相同载荷下任意测点的硬度值,可最大限度减小压痕尺寸效应。在 1.96 和 9.81 N 这 2 种载荷下,固溶体的硬度变化规律一致,但低载荷下硬度值更高。

图 11 中, $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 硼化物的硬度总体呈降低趋势。当 Cr 摩尔分数为 0 时,纯 TiB_2 的硬度最大,维氏硬度值为 $HV\ 2787\pm283$ (载荷 1.96 N);随着 Cr 摩尔分数的增加,材料硬度整体下降,表明溶质原子 Cr 的引入无法显著改善 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 硼化物的硬度;Cr 与 Ti 同属第四周期过渡金属,两者电子层数相同,Cr (1.66) 与 Ti (1.54) 的电负性差异不大,未能增强 TM-B 离子键的强度。当 Cr 摩尔含量为 0.6~1 时,Ti 原子被大量 Cr 原子取代,晶胞参数 a 、 c 急剧减小,晶体收缩。同时观察 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 的扫描电子形貌图可知,此范围内的硼化物微观组织存在较多孔隙缺陷,致密性较差,进而影响固溶体硬度。

由图 12 可知,当 Mo 摩尔分数为 0.4 时, $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 的硬度与 TiB_2 基体硬度接近,为 $HV\ 2708\pm88$ (载荷 1.96 N);随着 Mo 摩尔分数增加至 0.6, $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 的硬度达到最大值,为 $HV\ 2955\pm185$ (载荷 1.96 N),较 TiB_2 单一相高 6%。由于 Mo 比 Ti 多一层电子,二者电负性存在差异,会影响 TM-B 离子键的强弱,进而对硬度产生影响。

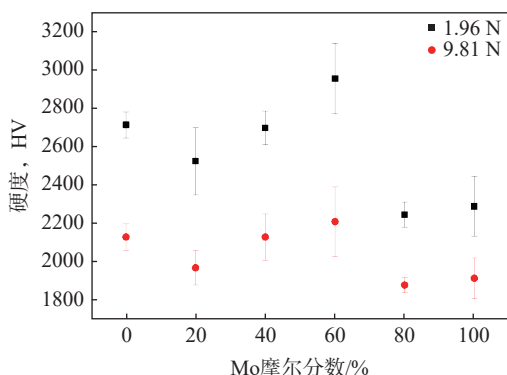


图 12 $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 样品的硬度分析

由图 8 可知,当 W 元素在 TiB_2 基体中的摩尔分数超过 0.2 后,样品中 TiB_2 、 WB_2 和 WB_4 共存。结合图 13 可知,样品的维氏硬度随着 W 元素摩尔分数的增加呈上升趋势,在 W 摩尔分数为 0.8 时样品硬度最高,为 $HV\ 2906\pm55$ (载荷 1.96 N),较

TiB_2 单一相高 4%。当 W 摩尔分数超过 0.8 后,样品硬度随着 W 的增加逐渐减少。W 电负性 (1.70) 高于 Ti 电负性 (1.54),过量的 W 优先与 B 结合形成 WB_2 , WB_2 衍射峰增强,因 W-B 键电负性差小,键能低,高键能 Ti-B 键占比降低,故硬度下降。

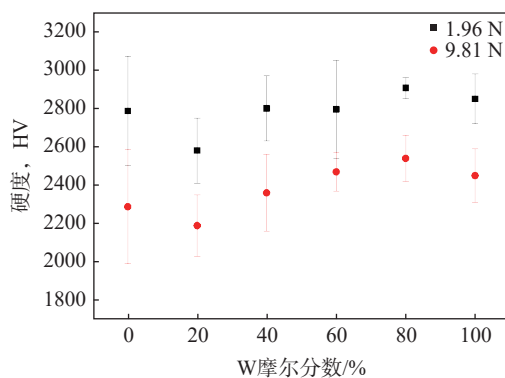


图 13 $Ti_{1-x}W_xB_2$ 样品的硬度分析

结束语

在 TiB_2 基体中分别加入 Cr、Mo、W,制备出 $Ti_{1-x}Cr_xB_2$ 、 $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 和 $Ti_{1-x}W_xB_2$ 等过渡金属元素增强型 TiB_2 。利用扫描透射显微镜、X 射线衍射分析 $Ti_{1-x}M_xB_2$ 硼化物的显微组织及相组成,并通过维氏硬度仪测定其维氏硬度,得出以下结论:

(1) $Ti_{1-x}M_xB_2$ 硼化物中添加 Cr 时,固溶体各组成元素分布均匀;当添加 Mo、W 时,观察到 Mo、W 元素沿晶界偏析。结合 X 射线衍射图谱分析可知,Cr 在 TiB_2 基体中完全固溶;Mo 在 TiB_2 基体中的固溶范围为 0.8~1;W 在 TiB_2 基体中的固溶范围为 0~0.2。

(2) 随着溶质原子的引入,当载荷为 1.96 N 时,在 Cr 摩尔分数为 0 时, TiB_2 硬度最大为 $HV\ 2787\pm283$;当 Mo 摩尔分数为 0.6 时, $Ti_{1-x}Mo_xB_2$ 的硬度达到最大值,为 $HV\ 2955\pm185$,较 TiB_2 单一相高 6%;当 W 摩尔分数为 0.8 时, $Ti_{1-x}W_xB_2$ 硬度最大为 $HV\ 2906\pm55$,较 TiB_2 单一相高 4%。在 Cr、Mo、W 中,Cr 与 Ti 的电负性差异不大,未能增强 TM-B 离子键的强度,Mo、W 与 Ti 的电子层数不同,其引入使材料硬度有显著提高。这表明溶质原子与溶剂原子的电负性存在差异,会影响 TM-B 键的离子性强弱,进而影响材料硬度。

参考文献

- [1] Xu B, Tian Y J. Superhard materials: Recent research progress and prospects. *Sci China Mater*, 2015, 58(2): 132
- [2] Akopov G, Yeung M T, Turner C L, et al. Extrinsic hardening of superhard tungsten tetraboride alloys with group 4 transition metals. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(17): 5714
- [3] 宋乐乐, 王常春. 硬质材料二硼化钼硬度机理的研究. 吉林化工学院学报, 2019, 36(3): 101
- [4] 王坤. 三元硼化物陶瓷涂层的制备及其力学性能研究. 陶瓷, 2021(3): 27
- [5] 孙慧峰. 过渡金属硼化物粉体的制备 [学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016
- [6] 胡肇炜, 李文戈. Mo-Ni-B 系三元硼化物制备与性能研究评述. 表面技术, 2016, 45(11): 1
- [7] Carencu S, Portehault D, Boissière C, et al. Nanoscaled metal borides and phosphides: Recent developments and perspectives. *Chem Rev*, 2013, 113(10): 7891
- [8] Akopov G, Pangilinan L E, Mohammadi R, et al. Perspective: Superhard metal borides: A look forward. *APL Mater*, 2018, 6(7): Art No. 070901
- [9] Surucu G, Kaderoglu C, Deligoz E, et al. Investigation of structural, electronic and anisotropic elastic properties of Ru-doped WB_2 compound by increased valence electron concentration. *Mater Chem Phys*, 2017, 189: 90
- [10] Pangilinan L E, Turner C L, Akopov G, et al. Superhard tungsten diboride-based solid solutions. *Inorg Chem*, 2018, 57(24): 15305
- [11] Zhang Y, Guo W M, Jiang Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness. *Scripta Mater*, 2019, 164: 135
- [12] Kurbatova V V, Patsera E I, Levashov E A, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics (Zr, Ta) B_2 with superior properties. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1118
- [13] Moscicki T, Radziejewska J, Hoffman J, et al. WB_2 to WB_3 phase change during reactive spark plasma sintering and pulsed laser ablation/deposition processes. *Ceram Int*, 2015, 41(7): 8273
- [14] 王常春. 钨-硼/氮化物的高温高压合成及其力学特性 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017
- [15] 陶强. MoB_2 和 WB_3 的高温高压合成及其结构和硬度性质研究 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2015

作者简介: 王亚丽 (1992—), 女, 山西省运城人, 助教, 2018年毕业于太原理工大学材料科学与工程专业。主要研究方向: 金属陶瓷复合材料。通信地址: 山西省晋城市陵沁线 666 号山西科技学院; E-mail: 1362014170@qq.com。