

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.028

硼化钽(TaB)高温高压烧结体硬度的研究

陈海花¹, 梁浩², 谢名财¹, 刘凌霄¹, 郑曙东¹

(1. 青海大学基础部, 西宁 810016; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 采用国产 DS6×800T 铰链式六面顶压机技术, 对过渡金属 TaB 粉末进行了高温高压烧结, 并采用金刚石菱形压痕法对 TaB 维氏硬度进行了测量. 在加载负荷为 29.4 N 时, 烧结压力为 4 GPa, 烧结温度分别为 900 和 1100 °C 时, 测试得到 TaB 陶瓷的硬度分别为 7.7 ± 0.4 和 10.5 ± 0.7 GPa. 说明在同一压力条件下, 温度越高致密性越好, 通过阿基米德法, 计算得到了 TaB 的相对密度为 13.5 g/cm^3 .

关键词: 硼化钽; 高温高压烧结; 硬度; 相对密度

中图分类号: O521+.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0835-04

Studies of the hardness for the sintered tantalum boride (TaB) at high temperature and high pressure

CHEN Hai-Hua¹, LIANG Hao², XIE Ming-Cai¹, LIU Ling-Xiao¹, ZHENG Shu-Dong¹

(1. Foundation Department of Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Tantalum boride has been sintered under high temperature and high pressure (HTHP) conditions by using a DS6×8 MN cubic press device, and the Vickers hardness of TaB has been measured by using a diamond indentation method. Under the applied load of 29.4 N, our test gave the Vickers hardness of TaB are 7.7 ± 0.4 and 10.5 ± 0.7 GPa, at 4 GPa and the temperatures of 900 and 1100 °C, respectively. Our result shows that the density becomes better with the increasing temperature under the same pressure. By using the Archimedes method, we calculated the relative density of 13.5 g/cm^3 for TaB.

Keywords: Tantalum boride; HTHP sintering; Vickers hardness; Relative density

1 引言

过渡金属硼化钽(TaB)由于具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性、优良的导热、导电性能以及高硬度等物理化学特性, 有着潜在的应用价值, 适用于耐高温、耐磨损等领域^[1,2]. 常温常压条件下, TaB 具有正交型的晶体结构(Thallium iodide-type, Cmcm), 其密度为 14.0 g/cm^3 ^[3]. TaB 不易

被氧化, 也不易被盐酸和王水所侵蚀, 但能被热的硫酸和氢氟酸缓慢地分解^[4,5]. 在过去的几十年里, 对于金属 TaB 的研究主要集中在样品的合成、晶粒长大以及硬度方面. 1993 年, Okada 等人^[6,7]先后利用高温铝溶液技术使 TaB 单晶长大, 并得到其硬度为 25.3 GPa, 他们认为 TaB 的硬度与 Ta_5B_6 和 Ta_3B_4 单晶的硬度基本一致($2330 \sim 2530 \text{ kgf/mm}^{-2}$), 并且与其他硼化物, 如 CrB 和 Cr_3B_4

收稿日期: 2017-04-09

基金项目: 青海省科技计划资助项目(2014-ZJ-942); 国家自然科学基金(11604175)

作者简介: 陈海花(1982-), 女, 河南, 副教授, 博士. 主要研究方向为物质的高压物性. E-mail: chenghaihua06@163.com

的显微硬度接近^[7]. 但是到目前为止,通过实验的方法精确测量得到 TaB 硬度的文献报道比较少. 合金的硬度反应的是表面抵抗局部受压和刻划破裂的能力. 其实,硬度是表征材料的弹性、塑性、韧性和强度等不同物理量的一种综合性能指标^[8].

2014 年,我们通过第一性原理计算得到了 TaB 的状态方程、弹性模量随压力的变化关系以及 TaB 的热力学性质^[9]. 通过计算,我们发现 TaB 在零压下的体弹模量分别为 277 GPa (GGA) 和 326 GPa (LDA). 晶格常数 a, b 和 c 随压力线性变化,并发现随着压力的增加沿 b 轴方向更容易压缩,压缩系数比为 5.3%. 通过硬度的计算,发现 TaB 的硬度高达 28.6 GPa. 据报道,Okada 等人^[5]通过实验得到 TaB 的维氏硬度约为 23.3 GPa, Zhao 等人^[10]得到 TaB 的硬度为 23 GPa. 本文将在前期工作的基础上,采用国产 DS6×800T 铰链式六面顶压机技术,对过渡金属 TaB 粉末进行高温高压烧结,压力为 4 GPa,温度分别为 900 和 1100 °C. 将烧结体进行抛光后,采用金刚石菱形压痕法对 TaB 的维氏硬度进行测量,并通过阿基米德法计算了 TaB 的相对密度. 我们的研究结果将有助于进一步深化了解过渡金属 TaB 的力学性能,以及 TaB 在工业、航空等领域的应用提供数据参数和科学依据.

2 实验方法

本次实验所使用的 TaB 粉末样品是由 Alfa Aesar 公司提供的,平均晶粒尺寸约为 1 μm ,纯度为 99.5%. 高温高压烧结实验是在四川大学原子分子物理研究所高压科学与技术实验室完成的,采用的是国产 DS6×800T 铰链式六面顶压机技术,实验的详细过程已经被文献^[11]报道. 为了使粉末样品更加均匀,在进行高温高压实验之前,首先将粉末 TaB 样品放入玛瑙研钵中加入酒精均匀混合后进行研磨,然后将研磨的粉末样品放入真空炉中进行热处理,目的是为了去除附着在样品颗粒表面的氧杂质. 我们将 TaB 的高温高压烧结体进行镶嵌后进行抛光处理,以便于进行表面物相分析和维氏硬度测试. 通过 X 射线衍射技术(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)来观察烧结样品的微观结构和形貌,采用维氏硬度计对抛光体进行硬度测试,通过阿基米德法来计算相对密度.

3 结果与讨论

图 1 表示 TaB 样品在压力为 4 GPa,温度为 900 和 1100 °C 条件下烧结后的 XRD 衍射图谱. 从图中可以发现, TaB 粉末中含有非常少量的 TaB₂ 杂质,在我们的实验条件下 TaB 的结构非常稳定. 通过 XRD 分析得到 TaB 在常温常压下的晶胞参数分别为 $a=3.276 \text{ \AA}$, $b=8.672 \text{ \AA}$ 和 $c=3.158 \text{ \AA}$,原胞体积为 89.720 \AA^3 ,这个结果与我们之前计算的结果基本一致^[9].

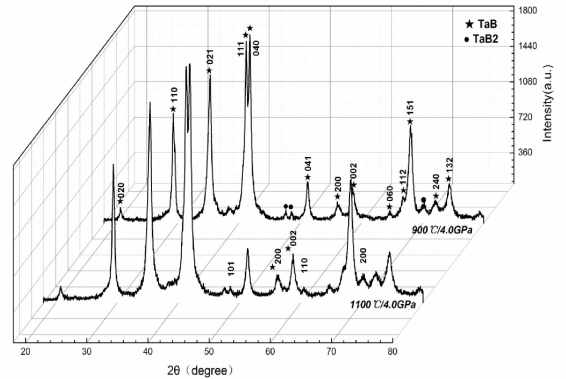


图 1 烧结体在不同温度下的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the sample sintered at different temperatures

由于 TaB 具有强的共价-金属键,所以在低温低压条件下很难烧结成型,图 2 表示在压力为 4 GPa,温度为 900 和 1100 °C 时 TaB 烧结体的 SEM 图. 从 SEM 图中可以发现还有空隙,说明在烧结过程中 TaB 可能没有完全致密. 通过阿基米德法,我们分别计算得到了 TaB 在 900 和 1100 °C 时的相对密度分别 7.7 和 11.3 g/cm^3 . 同时,我们发现同一压力条件下 TaB 的致密化程度随着温度的增加而增加,如表 1 所示. 我们的实验结果与文献报道^[3]的相对密度 14 g/cm^3 相比较小,说明在我们的实验条件下 TaB 粉末可能没有完全致密. 2015 年,我们对纳米结构 TaC 烧结体进行了硬度测试,同样发现在同一压力条件下,温度越高 TaC 致密性越好,比如在 3 GPa 时,温度从 700 增加到 1500 °C 时, TaC 的致密性也增加了^[12]. 但是如果同一温度条件下提高烧结压力,发现 TaC 的致密性会明显提高. 说明升高烧结压力可以提高 TaC 的致密度,同时可以降低温度. 例如,将 TaC 的烧结压力从 3 GPa 提高到 4 GPa,温度为 1300 °C 时,发现 TaC 的相对密度明显增加.

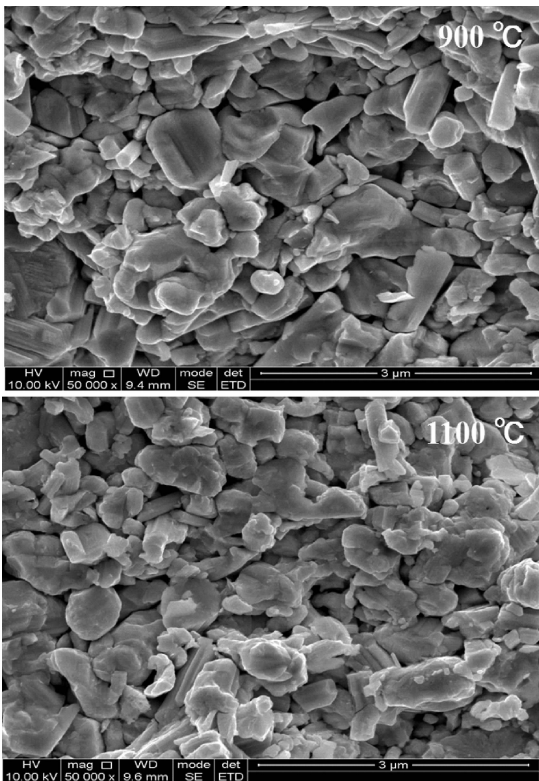


图 2 烧结陶瓷在烧结压力为 4 GPa, 烧结温度分别为 900 和 1100 °C 时的断面 SEM 图

Fig. 2 The fracture surface SEM images of sintered ceramics at 4 GPa and 900 and 1100 °C

表 1 TaB 的维氏硬度和相对密度与烧结温度之间的变化关系

Tab. 1 The Vickers hardness and relative density of TaB ceramics at different sintering temperatures

样品	烧结温度(°C)	维氏硬度(GPa)	相对密度(g/cm ³)
TaB	900	7.7	7.7
TaB	1100	10.5	11.3

为了进一步研究烧结体的力学性能, 我们采用金刚石菱形压痕法对 TaB 烧结体的硬度进行了测试. 本次实验采用硬度计的加载负荷压力为 29.4 N, 保压时间为 15 s, 维氏硬度可以从下面的方程中得到:

$$Hv = 1854.4P/d^2 \quad (1)$$

其中, d 为压痕中两条对角线的算术平均数, 单位为 μm , 维氏硬度单位为 GPa ^[13], 如图 3(a). 为了更精确地得到实验数据, 首先将 TaB 的烧结体表面进行抛光, 然后在每一个块体上测试 5~6 个压痕取其平均值. 图 3(b) 表示在加载负荷压力为 29.4 N 时, TaB 的维氏硬度随着烧结温度的变化关系. 从图中可以看出, 在压力为 4 GPa 时, 硬度

随着温度的增加而增加, 说明在 4 GPa 的压力下, 温度越高致密性越好, 与相对密度测试结果相符合. 在 900 °C 时, 测试得到 TaB 的硬度为 $7.7 \pm 0.4 \text{ GPa}$, 而温度升高到 1100 °C 时, TaB 的硬度增加到 $10.5 \pm 0.7 \text{ GPa}$.

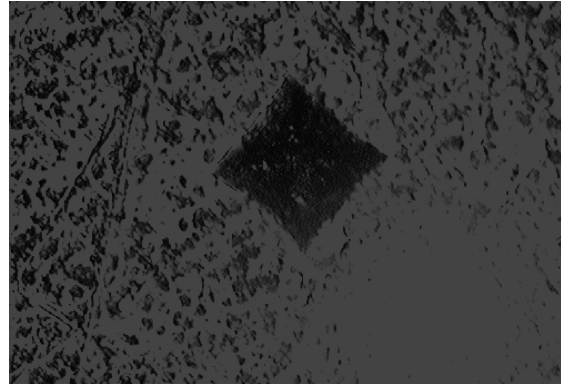


图 3 (a) 金刚石菱形压痕
Fig. 3 (a) The diamond indentation

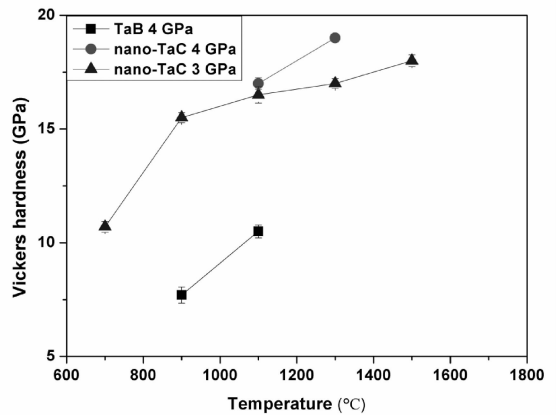


图 3 (b) TaB 和纳米结构 TaC 的维氏硬度随温度的变化关系

Fig. 3 (b) Changes of Vickers hardness of TaB and nano-TaC ceramics with the temperature

我们的实验结果与我们前期计算结果 ($Hv = 28.6 \text{ GPa}$)、Okada 等人^[5] 测试结果 ($23.3 \sim 25.3 \text{ GPa}$) 以及 Zhao 等人^[10] ($Hv = 23 \text{ GPa}$) 相比较小. 我们发现, TaB 硬度与纳米结构 TaC 的相比较小^[12]. 在烧结压力为 3 GPa, 温度分别为 900 和 1100 °C 时, 纳米结构 TaC 的硬度为 15.5 ± 0.4 和 $16.5 \pm 0.5 \text{ GPa}$; 当把压力提高到 4 GPa, 在温度为 1100 °C 时烧结纳米结构 TaC, 发现其硬度为 $17.0 \pm 0.3 \text{ GPa}$, 而 TaB 的仅为 $10.5 \pm 0.7 \text{ GPa}$. 之前, 我们采用第一性原理得到 TaB 的体弹模量为 277 GPa (GGA) 和 326 GPa (LDA)^[9]. 我们知道材料的体弹模量和硬度之间有一定的关系, 体弹模量间

接反映了硬度的性能. 因此, 我们推测假如 TaB 在不添加任何添加剂的情况下, 其硬度并没有文献报道中的那么高.

4 结 论

本文利用国产 DS6×800T 铰链式六面顶压机技术, 高温高压烧结并表征了 TaB 硬度和相对密度. 通过实验发现在烧结过程中同一压力条件下, 温度越高, TaB 的硬度越高, 致密化程度越好, 我们实验测试得到 TaB 的最高硬度为 10.5 GPa. 通过实验, 我们认为 TaB 虽然硬度不如超硬材料, 但是其稳定性好、耐腐蚀、导热导电性能佳, 因此, 可以运用于耐磨损、耐腐蚀等领域.

参考文献:

- [1] Aronsson B, Lundström T, Rundqvist S. Borides, silicides and phosphides; a critical review of their preparation, properties and crystal chemistry [M]. London: Methuen, 1965.
- [2] Zhang X, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics [J]. Mater Sci Eng A, 2009, 501: 37.
- [3] Chen X Q, Fu C L, Krčmar M, *et al.* Electronic and structural origin of ultraincompressibility of 5d transition-metal diborides MB_2 ($M = W, Re, Os$) [J]. Phys Rev Lett, 2008, 100: 196403.
- [4] Motojima S, Kito K, Sugiyama K. Low-temperature deposition of TaB and TaB₂ by chemical vapor deposition [J]. J Nucl Mater, 1982, 105: 262.
- [5] Okada S, Kudou K, Higashi I, *et al.* Single crystals of TaB, Ta₅B₆, Ta₃B₄ and TaB₂, as obtained from high-temperature metal solutions, and their properties [J]. J Cryst Growth, 1993, 128: 1120.
- [6] Okada S, Atoda T, Higashi I. Structural investigation of Cr₂B₃, Cr₃B₄, and CrB by single-crystal diffractometry [J]. J Solid State Chem, 1987, 68: 61.
- [7] Okada S, Atoda T. Preparation of single crystals of a new boride Cr₂B₃ by the aluminium-flux technique and some of its properties [J]. J Less Common Met, 1985, 113: 2.
- [8] 王浩, 夏继宏. 高压金属 Mo 熔化性质与其熔化结构的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1317.
- [9] Chen H H, Bi Yan, Cheng Y, *et al.* Elastic stability and electronic structure of tantalum boride investigated via first-principles density functional calculations [J]. J Phys Chem Solids, 2012, 73: 1197.
- [10] Zhao W J, Wang Y X. Structural, mechanical, and electronic properties of TaB₂, TaB, IrB₂, and IrB: first-principle calculations [J]. J Solid State Chem, 2009, 182: 2880.
- [11] Chen C, He D W, Kou Z, *et al.* B₆O-based composite to rival polycrystalline cubic boron nitride [J]. Adv Mater, 2007, 19: 4288.
- [12] Chen H H, Bi Y, Mao H K, *et al.* High-pressure strength of nanocrystalline tantalum carbide (TaC) studied at non-hydrostatic compression [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2013 40: 1.
- [13] Qin J, He D, Wang J, *et al.* Is rhenium diboride a superhard material [J]. Adv Mater, 2008, 20: 4780.