

TiB₂ 涂层的制备及其应用研究进展

黄小晓¹, 涂贛峰², 王术新¹, 宋建勋³, 刘莹¹, 王正宗¹

(1. 温州理工学院, 浙江 温州 325035)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(3. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

摘要: 二硼化钛(TiB₂)作为金属硼化物中密度最小、硬度最高的化合物, 是现代陶瓷材料之一。它不仅具有传统陶瓷材料所具备的高熔点、高硬度以及良好的化学稳定性, 还具有传统陶瓷材料所不具备的优良导电性能。因此 TiB₂ 陶瓷不仅可以用于耐磨材料以及真空镀膜用蒸发舟材料, 更是成为硬质刀具、电解铝惰性阴极以及空天飞行器热障防护等领域重要的防护涂层材料之一。本文结合国内外研究现状, 重点介绍了 TiB₂ 陶瓷涂层的气相沉积法、电化学沉积法、热喷涂法、表面熔覆法、电火花沉积法和溶胶凝胶法等制备方法的特点及适用领域, 总结了其在关键领域的重要应用, 并对其未来的研究方向和发展前景进行了展望。

关键词: 二硼化钛; 硬质涂层; 气相沉积; 导电陶瓷; 综述

中图分类号: TQ134.1; TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1087-13

二硼化钛(titanium diboride, TiB₂)是由硼原子和钛原子构成的一种性能优异、极具应用前景的现代结构陶瓷材料。具有高熔点、高硬度、高温稳定性以及良好的导电性能, 被广泛应用于耐磨材料、金属弥散强化材料、硬质刀具涂层、空天飞行器高温防护涂层以及电解铝惰性阴极涂层等领域。然而其熔点高、烧结时难以致密化和较差的抗热冲击性等缺点使 TiB₂ 块体材料制备成本高昂、难度增大, 阻碍了它的广泛应用。因此, 利用先进的涂层技术制备 TiB₂ 及其复合涂层成为提高其综合性能和扩展其应用领域的重要研究方向之一。本文首先系统介绍了 TiB₂ 的结构及性质; 其次结合近年来国内外对 TiB₂ 涂层的研究现状, 详细介绍了 TiB₂ 涂层的制备技术及其在电解铝、硬质刀具等领域的应用; 最后指出 TiB₂ 涂层目前存在的问题以及未来发展方向。

1 TiB₂ 的结构及性质

1.1 TiB₂ 的结构

TiB₂ 是由 B 和 Ti 组成的金属间化合物, 图 1^[1]为 B-Ti 二元平衡相图。从图中可以看出, Ti 和 B 一共可以形成 3 种金属间化合物相, 分别为正交晶系的 TiB、正交晶系的 Ti₃B₄ 以及六方晶系的 TiB₂。其中 TiB 和 Ti₃B₄ 分别在 2180 和 2200 °C 时分解, 而 TiB₂ 的开始融化温度高达 3225 °C, TiB₂ 也是 B 和 Ti 组成化合物

中最稳定的一种, 是一种稳定的金属间化合物。

TiB₂ 三维晶体结构如图 2 所示。TiB₂ 的晶体结构属于六方晶系, 空间群为 P6/mmm, 室温下(298 K)晶体点阵常数 $a=b=0.3028$ nm, $c=0.3228$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, Ti 原子在晶格内位于(0, 0, 0)位置, B 原子位于(1/3, 2/3, 1/2)和(2/3, 1/3, 1/2)位置^[2-5]。钛原子占据六棱柱的顶角和底心位置, 硼原子位于钛原子构成的三棱柱中心, 在底面的投影位置位于钛原子组成的等边三角形的中心。如图 2 所示, 在 TiB₂ 的晶体结构中, 钛原子面和硼原子面构成各自的二维六边形网状平面在 c 轴方向上交替出现^[6]。

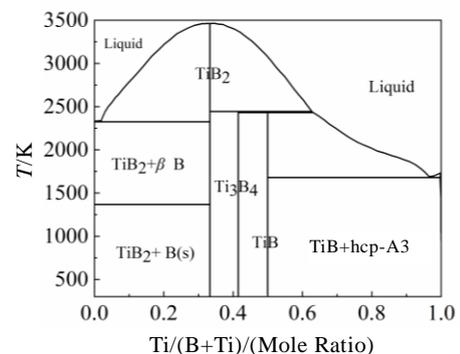


图 1 B-Ti 二元平衡相图

Fig.1 B-Ti binary equilibrium phase diagram^[1]

收稿日期: 2021-03-15

基金项目: 资源材料省部共建协同创新中心开放课题(zycl202001)

作者简介: 黄小晓, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 温州理工学院, 浙江 温州 325035, 电话: 0577-86685150, E-mail: huangxiaoxiao@wzu.edu.cn

TiB_2 是一种金属间化合物, 因此其原子间的结合键往往不是单一类型的键, 而是由混合键组成, 即离子键、共价键、金属键共存^[7]。王皓^[8]等运用离散变分 $X\alpha$ 量子化学分子轨道计算方法揭示了 TiB_2 晶体结构、电子结构与其电性能之间的关系。在 TiB_2 晶体中, 每个 Ti 原子失去 2 个电子以 Ti^{2+} 形式存在, 每个 B 原子则得到 1 个电子成为 B^- 。Ti 原子与 B 硼原子之间存在电子转移并以离子键和共价键组成的混合键相联系; B 硼原子在得到 1 个电子后发生 sp^2 杂化并形成 B^- 与 B^- 之间的 σ 共价键, B 中未参与杂化形成 σ 键的另一 2p 电子的电子云均垂直于 B 构成的二维平面, 2p π 电子之间形成离域大 π 键; 不同层 B 原子之间则不存在共价键。 TiB_2 晶体结构中 Ti^{2+} 和 B^- 之间的离子键和 B^- 与 B^- 间的 σ 键, 决定了 TiB_2 具有较高的熔点、高的硬度和优良的化学稳定性(同样的结论也被 Basu 等^[4]证实)。 TiB_2 晶体的导带和价电子主要是由 Ti 3d 和 B 2p 轨道的价电子构成, 这些价电子通过离域大 π 键在电流的作用下可在 TiB_2 晶体中迁移, 这是 TiB_2 具有良好导电性的原因。此外, TiB_2 晶体中 a 、 b 轴方向主要由微共价键相连, c 轴方向则主要是离子键相连, 导致 TiB_2 晶体具有强烈的各向异性。在材料制备过程中, 这种各向异性会导致晶体生长出现择优取向, 从而随着晶粒的长大, 材料中的残余应力加大, 导致微裂纹产生, 降低材料机械性能^[9]。同时, 在离子键和 σ 键的共同作用下, Ti^{2+} 和 B^- 均难于发生迁移, 因此 TiB_2 的原子自扩散系数很低, 导致其烧结十分困难^[10]。

1.2 TiB_2 的物理性质

TiB_2 的晶体结构决定了它具有一系列优异的性能。从 B-Ti 二元相图可知 TiB_2 瓷拥有高达 3225 °C 的熔点, 同时密度只有 4.5 g/cm³, 它的密度与航天常用金属材料钛的密度(4.51 g/cm³)相当, 但熔点大约是金

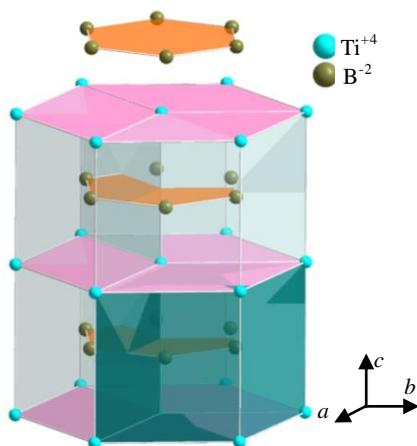


图 2 TiB_2 晶体结构三维模型

Fig.2 3D model of TiB_2 crystal structure^[6]

属钛(1660 °C)的 2 倍, 因此 TiB_2 也是重要的航空航天材料之一。此外, TiB_2 具有良好的机械性能。其具有正的强度-温度的系数, 即强度随温度的升高而增加, 但弹性模量随温度升高而降低, 这两方面综合作用, 材料的断裂韧性随温度变化不明显。 TiB_2 具有非常高的硬度, 其莫氏硬度在 9 左右, 仅次于金刚石(莫氏硬度 10)、立方氮化硼(莫氏硬度 9.8)、碳化硅(莫氏硬度 9.5)和碳化硼(莫氏硬度 9.3)的硬度, 与刚玉、钨钢和金属铬的硬度相当, 高于石英及其他纯金属的硬度。 TiB_2 的显微硬度在 25~36 GPa^[12]之间, 但是随着技术的发展和 TiB_2 研究的不断深入, 越来越高硬度的 TiB_2 被制备出来。最近有学者 Gzetti^[13]利用物理气相沉积和化学气相沉积的方法得到 40 GPa 硬度的 TiB_2 涂层, Schalk^[14]更是利用化学气相沉积技术制备出高达(44±2) GPa 的 TiB_2 涂层。

作为一种陶瓷材料, TiB_2 陶瓷还具有传统陶瓷材料不具备的导电性, 其电阻率与金属铁和铂金相近, 具有良好的导电性, 同时具有像金属一样的正的电阻率温度系数, 且其导电性优于金属钛, 是一种重要的电子陶瓷材料。详细的 TiB_2 性质参数如表 1^[4,11,15]所示, 这是 Munro^[15]详细研究了 TiB_2 各种性质与温度之间的变化关系之后得出。

1.3 TiB_2 的化学性质

TiB_2 具有优异的化学稳定性, 这在高温加工应用中是一个非常重要的特性。 TiB_2 与纯铁接触时要比 WC 或 Si_3N_4 与纯铁接触时更稳定, 因此, 在高温应用领域, 基于 TiB_2 的材料优于基于 WC 的材料^[4]。二硼化钛粉体具有优异的耐化学性, 不与熔融的有色金属(如铜、锌、铝)发生反应, 可作为有色金属加工的坩埚、真空金属化元件和电极。

TiB_2 会被强碱分解, 但在大部分酸中保持稳定。二硼化钛在常见酸中的腐蚀情况如表 2^[16]所示。从表中可以看出, TiB_2 在室温下, 在盐酸、稀硫酸、硝酸以及饱和草酸中比较稳定, 不容易被酸蚀; 易于溶于氢氟酸, 在浓硫酸以及稀草酸中发生轻微腐蚀。而在每一种酸的沸点温度下, 在硝酸、浓磷酸以及稀草酸中几乎完全被分解, 而在盐酸、硫酸、稀磷酸以及浓草酸中, 2 h 内约分解 50% 的 TiB_2 。

块体 TiB_2 的最高抗氧化温度可达 1100 °C^[17], 明显优于 WC 和 TiC。Munro^[15]研究发现在 1000 °C 时, 二硼化钛陶瓷依然具有 3.6 GPa 的硬度以及 459 MPa 的弯曲强度, 在高温下 TiB_2 依然能保持一定的机械性能。

2 TiB_2 涂层的制备方法

利用表面涂层技术制备 TiB_2 以及 TiB_2 复合涂层,

一方面可以避免 TiB₂ 块体材料制备过程中不易烧结的缺点; 另一方面可以利用 TiB₂ 的高硬度、优良的耐磨性以及良好的导电性制备基体材料保护层, 强化基体材料性能。因此, 将 TiB₂ 用于材料表面强化有着显著的实际应用价值, 也是发挥 TiB₂ 材料优良性能的有效途径之一。常用的表面涂层制备技术如物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)技术、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)技术、热喷涂技术、电沉积技术以及溶胶-凝胶 Sol-Gel 技术都可以用来制备 TiB₂ 或其复合涂层。不同的涂层制备技术各有优缺

点, 与其相适应的基体材料不同, 同时制备出 TiB₂ 涂层的性能也有所不同。因此, 根据基体材料的性质以及对制备出 TiB₂ 涂层的性能要求选择合适的涂层制备技术显得尤为重要。

2.1 气相沉积法

气相沉积技术是制备涂层的常用技术之一, 通过气相中物理或化学反应, 在基体表面形成具有一定性能的固相金属或者化合物涂层。具有制备出涂层纯度高、致密性好、厚度均匀、与基体结合力好等一系列优点。按其制备过程中发生物理或化学变化, 一般可

表 1 纯度大于 98%、颗粒尺寸为(9±1) μm、密度为(4.5±0.1) g/cm³ 的多晶 TiB₂ 在不同温度下的理化性能参数

Table 1 Properties of polycrystalline TiB₂ with purity of TiB₂ ≥ 98%, grain size of (9±1) μm, and density of (4.5±0.1) g/cm³ at different temperatures^[4,11,15]

Property	Temperature/°C					
	20	500	1000	1200	1500	2000
Bulk modulus/GPa	240	234	228			
Compressive strength/GPa	1.8					
Density/g cm ⁻³	4.500	4.449	4.389	4.363	4.322	4.248
Elastic modulus/GPa	565	550	534			
Flexural strength/MPa	400	429	459	471	489	
Fracture toughness/MPa m ^{1/2}	6.2					
Friction coefficient	0.9	0.9	0.6			
Hardness/GPa	25	11	3.6			
Lattice parameter, a/×0.1 nm	3.029	3.039	3.052	3.057	3.066	3.082
Lattice parameter, c/×0.1 nm	3.229	3.244	3.262	3.269	3.281	3.303
Poisson's ratio	0.108	0.108	0.108			
Shear modulus/GPa	255	248	241			
Sound velocity, longitudinal/km s ⁻¹	11.4	11.3	11.2			
Sound velocity, shear/km s ⁻¹	7.53	7.47	7.40			
Specific heat/J (kg K) ⁻¹	617	1073	1186	1228	1291	1396
Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹	96	81	78.1	77.8		
Thermal diffusivity/cm ² s ⁻¹	0.30	0.17	0.149	0.147		
Thermal expansion, α _a /×10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.4	7.0	7.7	7.9	8.3	8.9
Thermal expansion, α _c /×10 ⁻⁶ K ⁻¹	9.2	9.8	10.4	10.6	11.0	11.6
Thermal expansion, α _m /×10 ⁻⁶ K ⁻¹	7.4	7.9	8.6	8.8	9.2	9.8
Wear coefficient/×10 ⁻⁶	1.7					
Weibull modulus	11					
^a Melting point/°C				3225		
^{a, b} Resistivity/μΩ·cm				10~40		

Note: a: melting point and resistivity of TiB₂ in Table 1 are from the research results of Murthy^[11] and Basu^[4]; b: range of TiB₂ resistivity value in Table 1 is the possible range of TiB₂, not at 20~2000 °C

表 2 TiB₂ 在不同酸中的腐蚀性能

Table 2 Corrosion properties of TiB₂ in different acids^[16]

Types of acid	HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄		H ₃ PO ₄		C ₂ H ₂ O ₄	
Volume concentration/%	35	16	65	30	98	25	85	20	Saturated solution	25
Residual amount of insoluble matter/%	94	95	28	31	89	96	98	98	94	89
	58	61	1	1	58	68	0	65	51	5

Note: results of the third line represent the remaining amount of insoluble matter which was obtained by the reaction of TiB₂ and acid for 24 h at room temperature; results of the fourth line represent the remaining amount of insoluble matter which was obtained by the reaction of TiB₂ and acid for 2 h at boiling point

将其分为物理气相沉积和化学气相沉积。这 2 种沉积技术都可以用来制备 TiB₂ 及其复合涂层,且各有特点。

2.1.1 物理气相沉积法

物理气相沉积制备 TiB₂ 涂层的最常用方法为直流磁控溅射法。这也是目前制备 TiB₂ 涂层最常用和成熟的方法。一般在氩气、氙气等惰性气氛下, 300~500 °C 温度范围内, 低于大气压的条件下, 采用热压烧结制备的高纯 TiB₂ 板材作为靶材, 在碳钢^[18]、工具钢^[19]、高速钢^[20]、钼^[21]、钛^[22]、氮化硅^[23]、单晶硅(100)^[24]、硬质合金刀具材料^[25]等基材表面沉积得到不同厚度的 TiB₂ 涂层。除了用纯块状 TiB₂ 作为靶材外, Shikama 等^[26]采用同时溅射纯 Ti 靶和 B 粒的共溅射方法也制备了纯 TiB₂ 涂层。此外, 等离子束溅射^[27]、离子束沉积^[28]以及阴极弧离子镀^[29]等物理气相沉积法也可以用来在不同的基体表面制备不同性能的 TiB₂ 涂层。

物理气相沉积制备的 TiB₂ 涂层有诸多优点。首先, 采用物理气相沉积法可以制备大于 60 μm^[30]厚且与基

体结合良好的 TiB₂ 涂层, 并且涂层一般都具有大于 50 GPa^[18, 30, 31]的高硬度, 同时具有良好的摩擦学性能; 其次, 用物理气相沉积法还可以很容易采取措施降低 TiB₂ 陶瓷涂层残余应力, 这对 TiB₂ 陶瓷涂层残余应力大的缺点尤为重要。

研究发现可以通过改变衬底偏压极性的方法来降低涂层残余应力, 且效果显著^[32]。图 3 为高翔^[33]利用磁控溅射技术在不同的偏压下制备出的 TiB₂ 涂层表面、截面 SEM 形貌以及不同偏压下涂层的划痕显微形貌。从图 3g 中可以看出, 随着涂层负偏压的升高, 涂层划痕测试时导致 TiB₂ 涂层脱落的临界载荷 (LC) 逐渐增大, 这说明制备涂层时负偏压的提高有利于提高膜-基结合强度。Jiang 等^[34]则通过调节沉积温度和衬底偏压 2 个条件来降低制备出 TiB₂ 涂层中存在的残余应力, 实验在沉积温度 500 °C 和 -150 V 偏置电压的条件下制备出了超低残余应力的 TiB₂ 涂层。Berger 等^[31]研究发现用氙气取代氩气作为沉积反应的惰性气体可

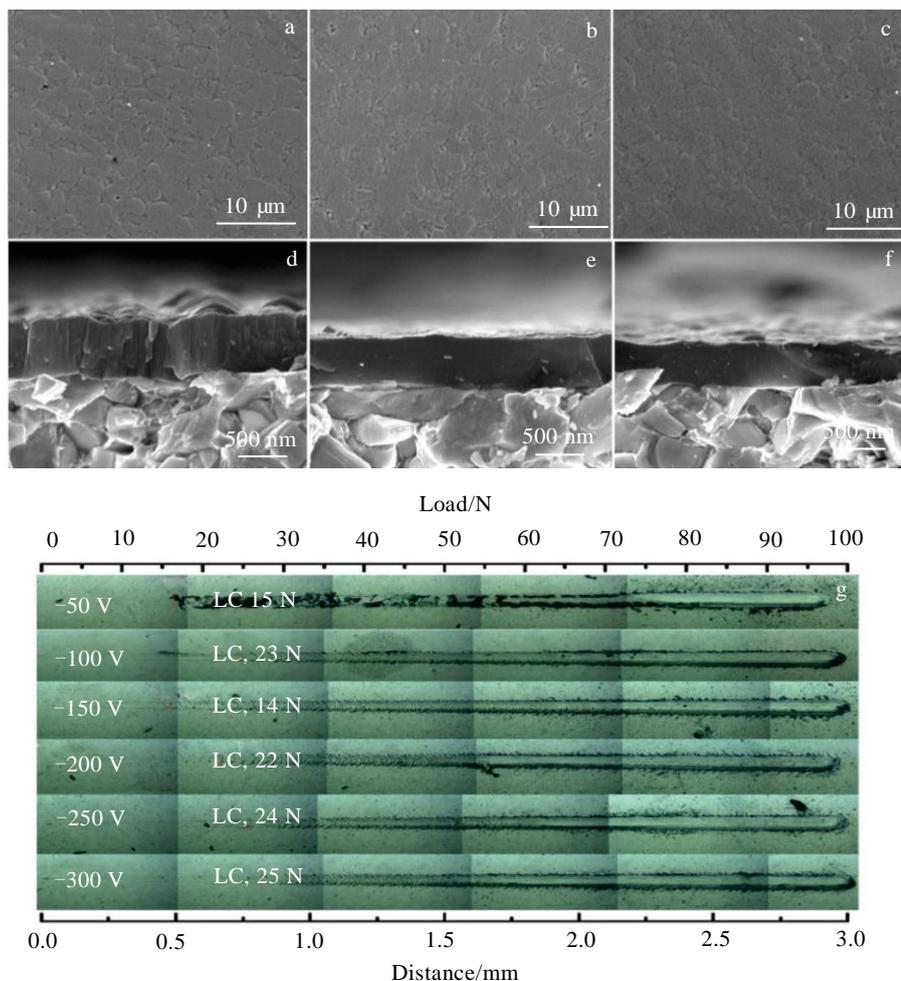


图 3 不通偏压下 TiB₂ 涂层的表面、截面 SEM 照片以及划痕显微形貌

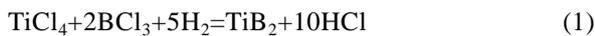
Fig.3 Surface (a~c) and cross-sectional (d~f) SEM images; scratch morphologies (g) of TiB₂ coatings with various bias voltages of -50 V (a, d), -150 V (b, e), and -300 V (c, f)^[33]

以显著降低得到 TiB₂ 涂层的残余应力。然而,物理气相沉积技术制备 TiB₂ 涂层也有一定局限性,如难以在结构复杂的工件表面沉积到均匀的 TiB₂ 涂层。

2.1.2 化学气相沉积法

相对于物理气相沉积过程中基本不发生化学反应相比,化学气相沉积是一种化学气相生长法。CVD 法是将含有组成涂层元素的一种或者几种化合物气化后输送到基体位置,借助加热、等离子体、激光、或者紫外线等作用,发生化学反应生成新的固态物质沉积到基体表面。自从 1931 年 Moers 第 1 次用化学气相沉积法制备出 TiB₂ 以来,鉴于 CVD 方法的优势以及对 TiB₂ 优良性能认知的不断提高,越来越多的学者对 CVD 法制备 TiB₂ 进行了广泛而深入的研究。为了不断提高制备出 TiB₂ 涂层的性能以及基体材料的应用范围,CVD 制备 TiB₂ 的沉积温度经过从高到低、沉积压力从常压到低压、合成所需前驱体气体不断变化等一系列发展。

化学气相沉积法制备 TiB₂ 常以 TiCl₄ 为钛源,BCl₃ 为硼源,在不小于 900 °C 下,与 H₂ 一起反应得到 TiB₂,其化学反应式为:



此外,实验中还可以用 BBr₃ 代替 BCl₃ 作为硼源。事实上,BBr₃ 作为硼源在 CVD 制备 TiB₂ 涂层过程中展现了更好的优势。一方面 BBr₃ 在 CVD 制备 TiB₂ 中所需的热力学温度更低,最低 750 °C^[35] 下便可以沉积得到 TiB₂ 涂层,这有利于在更多不耐高温基体材料上沉积 TiB₂ 涂层;另一方面在同等温度条件下,尾气中 BBr₃ 含量比 BCl₃ 要低,BBr₃ 的利用率更高;此外,BBr₃ 的沸点 91.7 °C 比 BCl₃ 的 12.5 °C 高,更容易对尾气中的卤化硼回收和去除,减少对真空设备的伤害,延长设备寿命。但 BBr₃ 价格比 BCl₃ 更贵,增加了材料制备成本。

也有研究^[36, 37]用乙硼烷(B₂H₆)代替 BCl₃ 作为 B 源用化学气相沉积法制备出 TiB₂,其化学反应式如下:



B₂H₆ 作为 B 源制备 TiB₂ 有许多优点,比如沉积所需的热力学温度更低(大于 250 °C 即可)、生产的 HCl 气体更少等^[36]。Peshev^[38]详细研究了 B₂H₆ 作为 B 源的机制,发现其在反应初期分解成 B₅H₉ 和 B₁₀H₁₄,然后 B₅H₉ 和 B₁₀H₁₄ 参与生成 TiB₂ 的反应。由于 B₅H₉ 和 B₁₀H₁₄ 也是自然条件下可以存在的物质,因此认为 B₅H₉ 和 B₁₀H₁₄ 也可以用作 CVD TiB₂ 的 B 源,目前这方面的实验研究较少。然而,B₂H₆ 固有的缺点也限制了其作为 B 源的应用。首先它是剧毒且易爆物质,使用安全系数低;其次虽然热力学上在很低的温度就可

以生成 TiB₂,然而在动力学却阻止了其低温生成 TiB₂,综合起来生成 TiB₂ 的温度要在 600 °C 以上;再次,B₂H₆ 作为 B 源在 600 °C 以下生成的涂层柔软且没有粘结性,700 °C 以下会生成富含硼的涂层^[37];最后它的价格也比 BCl₃ 更贵。Gasey 等^[39]研究发现 B₂H₆ 作为 B 源更适合用 CVD 法制备 TiB₂ 粉体材料,而用 BCl₃ 则更适合用来制备 TiB₂ 涂层材料。

也有使用单一无卤气源 Ti(BH₄)₃ 用 CVD 技术制备 TiB₂ 的相关研究。Kumar 等^[40]就是用这种单一无卤气源 Ti(BH₄)₃ 在低温下制备了 TiB₂ 涂层,其研究表明在 170 °C 便可以在 SiO₂ 基体上沉积得到高质量 TiB₂ 涂层,其中小于 600 °C 时可以得到表面光滑的非晶态 TiB₂ 涂层,高于 800 °C 则得到晶体态的 TiB₂ 涂层。Ti(BH₄)₃ 作为 CVD 制备 TiB₂ 的气源时有沉积温度低、反应物气体无腐蚀性、不产生有害气体等优点,但是其沉积真空度要求高(<10⁻⁷ Pa)。

与 PVD 技术相比,CVD 技术制备 TiB₂ 时绕镀性更好,气体到达的位置都可以沉积上涂层,因此能够在复杂结构的工件表面沉积得到均匀的涂层。图 4 和图 5 分别是黄小晓^[41]、孙彩云等^[42]利用 CVD 技术在石墨工件外表面和内表面沉积得到 TiB₂ 保护层。从图中可以看出,涂层平整、均匀。然而,与 PVD 技术相比,CVD 技术也有一定的局限性。比如 CVD 所需的沉积温度往往更高,导致工件容易变形,同时也限制了一些不耐高温的柔性基体的应用;此外,使用有毒、腐蚀性、易燃易爆性反应气体及反应尾气容易造成化学和安全危害。

随着 CVD 技术的发展和进步,不断有新技术形式的 CVD 方法产生,用来改进传统 CVD 技术存在的缺点和局限性。目前,越来越多的改进型 CVD 设备用来制备高性能的 TiB₂ 涂层。如等离子辅助 CVD^[43-46]、等离子增强 CVD^[37]、激光诱导 CVD^[39, 47]、

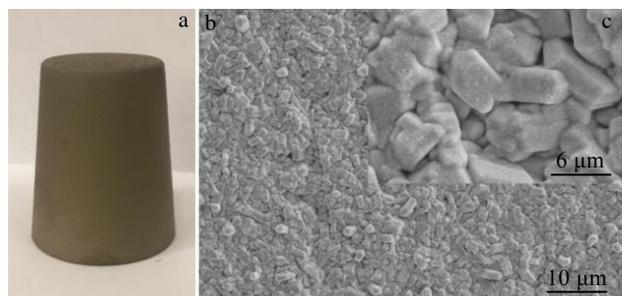


图 4 通过 CVD 技术在零件外表面沉积 TiB₂ 涂层宏观及微观形貌

Fig.4 Appearance (a) and SEM images (b, c) of TiB₂ coatings on the outside surface of workpiece by CVD^[41]

超声波 CVD^[48]等。使用应用最广泛的当属等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)技术, 它不仅可以显著降低沉积 TiB₂ 所需的温度, 使得那些不能承受高温的基体材料也可以通过 CVD 法在其表面沉积所需涂层, 同时, 由于 PECVD 可以对基体进行离子轰击, 从而对基体进行溅射清洗, 因此可以增加涂层和基体材

料之间的结合强度。此外, PECVD 还可以减少因为涂层和基体材料热膨胀系数不匹配所产生的内应力, 降低涂层开裂的可能。因此, PECVD 技术制备的涂层往往成分均匀、针孔少、组织致密且内应力小。Lee 等^[46]利用 PECVD 技术, 在 250~400 °C 的温度范围内, 便成功在 H13 号钢和硅片上沉积到 TiB₂ 涂层。

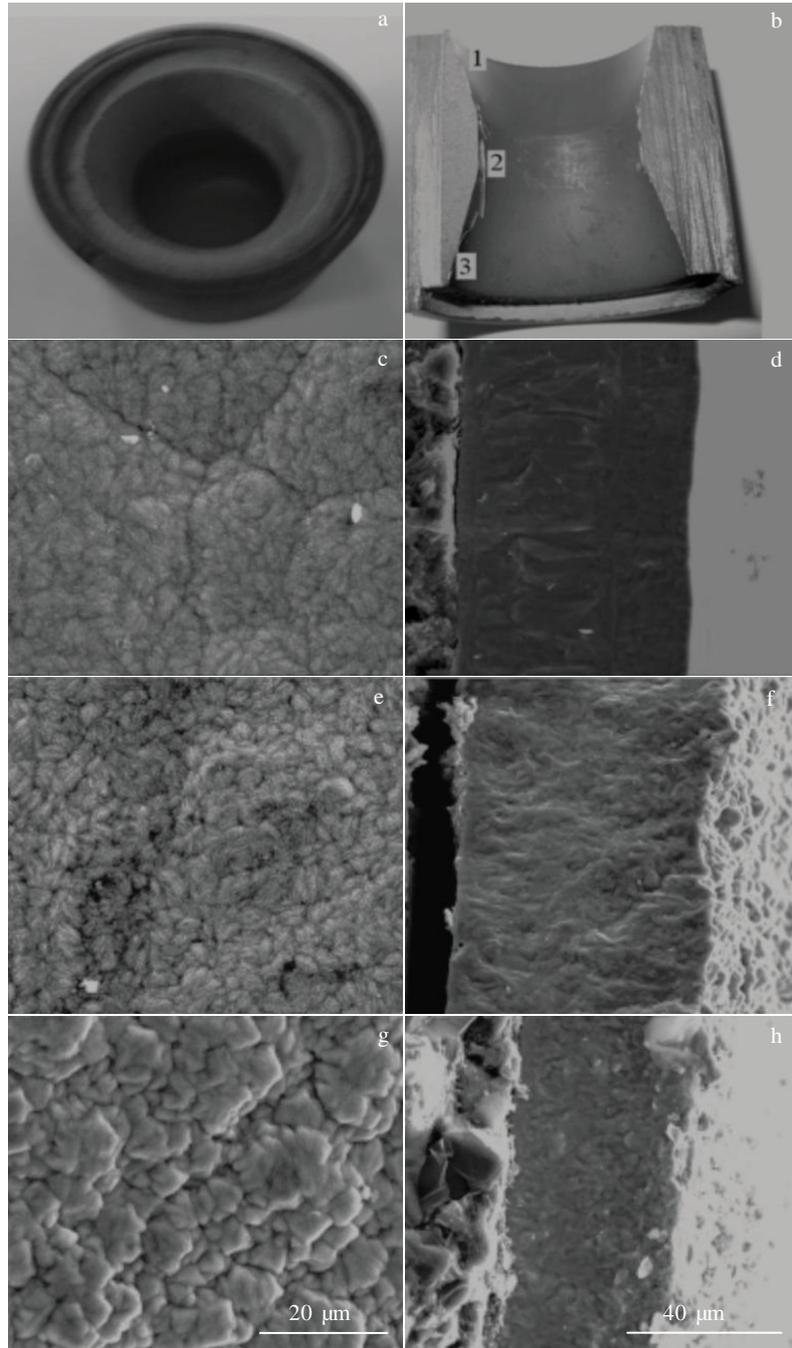


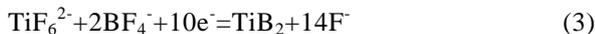
图 5 通过 CVD 技术在零件内表面沉积 TiB₂ 涂层宏观、微观表面及截面形貌

Fig.5 Appearance (a, b) and surface (c, e, g) and cross-section (d, f, h) SEM images of TiB₂ coatings on the internal surface of workpiece by CVD: (c, d) position 1 in Fig.5b; (e, f) position 2 in Fig.5b; (g, h) position 3 in Fig.5b^[42]

2.2 电化学沉积法

电化学沉积是一种液相方法,通过电化学沉积技术在材料表面获得涂层,是制备涂层的常用方法之一。也是制备 TiB₂涂层的常用方法之一,尤其用于电极材料表面制备用于抗腐蚀的 TiB₂涂层。

热力学数据表明,钛和硼的沉积电位比氢的析出电位更低,同时钛与环境中的氧易发生反应生成钛的氧化物薄膜,此外,氧离子与水也容易发生氧化还原反应,所以钛和硼的电化学沉积不能在水溶液中进行,只能在熔盐中沉积得到^[49]。因此,采用电化学沉积法制备 TiB₂涂层只能采用熔盐电沉积法。由于2种离子共沉积需要有相同的电位,因此熔盐电沉积制备 TiB₂常用的活性组分为 K₂TiF₆和 KBF₄,载体电解质一般选用廉价、腐蚀性小且与沉积物涂层易分离的 KF 和 KCl^[50]。K₂TiF₆-KBF₄-KF-KCl 体系熔盐电沉积法在阴极制备 TiB₂的总反应为:



根据电解质配比不同,沉积温度在 800~1000 °C 之间。

班允刚^[51,52]、李军^[49]、李冰^[53-55]等利用熔盐电沉积法在石墨基体上沉积得到纯度高、致密和性能优良的 TiB₂涂层,主要应用在电解铝惰性阴极上。同样, Fastner 等^[56]用熔盐电沉积法在钢和钼基体上制备了 TiB₂涂层也展现了良好的物理和化学性能。此外, Rybakova 等^[57]采用 K₂TiF₆-KBF₄-NaCl-KCl-NaF 电解质体系,在 700 °C 下用脉冲电沉积的方法在钼、不锈钢和碳化钨基体上制备与基体结合良好的 TiB₂涂层。

2.3 热喷涂法

热喷涂是一种重要的表面强化技术,是重要的表面涂层制备技术之一。热喷涂是将涂层材料(粉末、丝状金属或非金属)通过电能(等离子体或者电弧)或化学热能(燃烧火焰)加热至熔融或者半熔融状态,然后借助压缩空气或者焰流本身以一定速度喷射到基体表面,形成具有各种功能的表面涂层。热喷涂技术可以在大尺寸的基体表面沉积几十微米到几毫米厚度范围的涂层,并且沉积速率高。同时,喷涂过程基体材料温度升高小,基体材料不产生应力和变形。此外,热喷涂材料可以是金属合金材料,也可以是非金属陶瓷材料,甚至是塑料都可以用来制备需要的涂层,具有广泛的材料适用性。根据加热源的不同,热喷涂技术主要可以分为火焰喷涂、等离子喷涂和电弧喷涂。

火焰喷涂法主要用来制备 TiB₂基金属-TiB₂复合涂层。喷涂原料可以是钛粉、硼粉(或其他含硼材料粉末)和金属粉末的混合物^[58],在喷涂的过程中原位生成 TiB₂与金属的复合涂层,沉积在基体材料表面;喷涂

原料也可以直接是 TiB₂粉末与金属粉末的混合物^[59,60],喷涂过程熔化形成 TiB₂与金属的复合涂层。

昆明理工大学谢刚等^[61-63]详细研究了利用等离子喷涂方法制备含有 TiB₂涂层的惰性阴极用于电解铝阴极,结果展示 TiB₂涂层与石墨基体之间拥有良好的结合性,并且可以通过控制喷涂电压、喷涂电流、气体流速、喷涂距离等因素得到不同质量的 TiB₂涂层,在进一步的电解铝阴极试验中该 TiB₂涂层惰性阴极明显延长了其寿命。

近些年来,与热喷涂相对应的冷喷涂技术在表面涂层制备领域日渐兴起。冷喷涂技术较低的涂层制备温度有利于在一些不耐热或者有限耐热的基体材料表面制备涂层或者复合涂层。有学者利用该技术在 7075Al 表面制备出纳米 TiB₂颗粒强化的 TiB₂/Al 复合涂层展现了优良的耐腐蚀性能^[64]。

2.4 表面熔覆法

与热喷涂技术将涂层材料通过高速气流喷射到基体表面形成涂层不同,表面熔覆技术是首先将涂层材料涂覆到基体表面,经激光辐照、等离子弧或电弧加热使之在基体表面熔化,并快速凝固后形成稀释度极低并与基体材料成冶金结合的表面涂层方法。

熔覆法是制备 TiB₂涂层方法之一,其与基体之间产生冶金结合,所以与基体结合性能好。熔覆法制备 TiB₂涂层首先将 Ti 粉、B 粉^[65](或 B₄C^[66])混合均匀,加入粘结剂(水玻璃^[67]、乙醇^[65]等)混合均匀,然后将该涂料涂覆到基体表面,烘干后通过使用激光^[65,68]、离子弧^[66,67,69]或电弧^[70](氩气保护下)加热涂层,从而在基体表面形成 TiB₂涂层。也有研究在混合粉末中额外加入 Co^[68]、Ni^[67]等金属粉末进而制备出 TiB₂基金属复合涂层。

2.5 电火花沉积法

电火花沉积(electro-spark deposition, ESD)技术是表面工程技术的重要分支之一,也是在基材表面沉积涂层的重要方法之一,也有学者称这种方法为电弧微焊接。ESD 是通过火花放电作用把一种导电材料涂覆熔渗到基体材料的表面,形成表面保护层,从而达到保护基体或者提高基体性能的目的。TiB₂作为一种导电材料,因此也可以用电火花沉积的方法在基材表面沉积得到 TiB₂涂层。

ESD 法制备 TiB₂涂层的方法为:首先将 TiB₂制备成棒材作为电极(阳极),在惰性气体保护下使 TiB₂电极与导电基体(阴极)之间产生电火花放电,在瞬间电极与基体接触部位产生 8000~25 000 °C 的高温把 TiB₂电极熔化,使其均匀涂覆到基体表面形成 TiB₂涂层。该方法制备 TiB₂涂层材料的基体材料必须为导电材料。罗成等^[71-73]用 ESD 方法分别在电焊电极、Cr12MoV 钢和 45#钢表

面成功沉积了 TiB_2 涂层, 研究表明该方法制备的 TiB_2 涂层与基体之间产生了牢固的冶金结合。

2.6 溶胶-凝胶(sol-gel)法

溶胶-凝胶(sol-gel)法是用一些无机盐类作为物质膜, 将其溶于某些有机溶剂中成为溶胶镀液, 将其涂覆于基体表面, 在一定条件下镀液水解形成胶体膜, 胶体膜经过凝胶化及干燥脱水处理得到干燥胶膜, 最后在一定温度下烧结得到所需涂层。sol-gel 法制备涂层具有方法简单、设备需求低、制备的涂层面积大等一系列优点, 然而也有涂层制备所需时间长, 涂层易开裂等缺点。

溶胶-凝胶法制备二硼化钛涂层主要用在电解铝惰性阴极领域。蒙延双等^[74]用二硼化钛粉末和氧化铝胶体混合制备料浆, 用复合溶胶-凝胶法在石墨阴极表面制备了约 1 mm 厚的 TiB_2 涂层, 在其作为电解铝阴极试验中展现了良好的稳定性和耐钠腐蚀性。sol-gel 法不仅可以用来制备 TiB_2 涂层, 还可以用来制备超细 TiB_2 粉体材料。Yan 等^[75]以钛酸四丁基、硼酸和酚醛树脂为溶剂, 以 sol-gel 的方法制备了 TiB_2 超细粉用于涂层制备。Baharvandi 等^[76]则以碳化硼、碳和钛酸四异丙酯为原料, 以水为水解剂, 研究了在不同条件下用 sol-gel 方法制备 TiB_2 纳米粉体材料。

3 TiB_2 涂层的应用

与粉体 TiB_2 可以作为研磨材料以及某些金属材料如铝^[77]、铜^[78]等的弥散强化剂不同, TiB_2 涂层主要用于对基体材料的表面防护。一方面可以利用 TiB_2 优异的性能对基体表面进行强化, 从而提高基体材料的性能与使用寿命; 另一方面 TiB_2 沉积在易加工的各种工件表面, 解决了 TiB_2 不易烧结不易成型的问题, 进一步扩大了 TiB_2 的应用范围。

3.1 电解铝惰性阴极

随着对 TiB_2 性能了解的深入, TiB_2 在高温下良好的导电性能以及与铝液良好的润湿性, 同时能够抵抗铝液以及铝电解液的侵蚀, 使其成为最佳的铝电解槽惰性阴极材料。

电解铝过程中, 用碳材料作为直接阴极时, 铝离子在阴极上被还原成铝时与碳反应生成碳化铝, 从而造成阴极材料的消耗, 降低电解槽使用寿命。为解决这一问题, 现在电解铝行业采用的方法是在碳阴极上保留一层铝液, 覆盖在碳阴极上, 使铝液的镜面成为直接阴极, 铝离子在该镜面上得到电子被还原成铝单质, 减少铝离子与碳阴极直接接触而造成阴极的消耗。然而这种方法也有一定的问题: 一是由于碳阴极与铝液的润湿性较差, 导致铝液层在电磁场的作用下做周期摆动且波动大, 易与阳极接触造成电流短路, 引起

电流效率降低。目前采用的方法是保持极距在 4~5 cm 这个比较大的范围, 这就提高了槽电压, 增加了能耗; 二是溶解铝的电解质沉淀物(主要是氧化铝)与碳阴极有更好的润湿性, 从而这种电解质沉淀物能够停留在碳阴极上, 导致这种沉淀物在阴极上的积存, 进而引起槽底电压降增大, 阴极电流分布不均匀, 引起更大的电能消耗。

可润湿性阴极(也称惰性阴极)可以很好地解决目前使用碳阴极产生的这些问题。铝离子可以直接在阴极上放电生成铝, 电磁场引起的铝液波动明显减弱, 阴极和阳极之间的距离可以明显缩短, 可以从目前的 4~5 cm 降低到 2~2.5 cm^[79]。同时可润湿性阴极使槽内电解质沉淀物不能停留在阴极表面, 减少阴极上电解质沉淀物的累积。这些优势显著提高电解槽的电流效率和延长阴极使用寿命, 进而降低电解铝的能耗和生产成本。 TiB_2 的导电性以及其对铝液良好的润湿性, 使其最有可能成为取代目前电解槽中碳阴极的材料, 因此广大学者对二硼化钛基可润湿性阴极的研究, 从实验室到工业应用进行了大范围的试验。

利用 TiB_2 制备用于电解铝阴极材料的主要技术路线有: 利用粘涂技术在石墨阴极上制备 TiB_2 碳胶复合涂层^[80]、利用热喷涂技术在石墨阴极上制备 TiB_2 涂层^[61-63]、利用熔盐电沉积技术在石墨阴极表面沉积 TiB_2 涂层^[49, 51, 52]以及烧结制备 TiB_2 -碳素材料复合阴极^[81, 82]。这方面东北大学邱竹贤^[83]、冯乃祥^[84]、王兆文^[85]等对此进行了广泛而深入的研究。李冰^[55]、班允刚^[51, 52]、李军^[49]等用了熔盐电沉积法制备了包覆 TiB_2 涂层的石墨阴极, 并对其用作电解铝阴极的性能进行了研究。研究结果一致表明 TiB_2 涂层与石墨基体结合良好, 该阴极与铝液有良好的润湿性, 同时 TiB_2 涂层可以显著阻止钠及电解质对阴极的渗透侵蚀。其防腐机制为在 TiB_2 涂层表面形成的与其有良好润湿性的铝液能够有效地阻止钠及电解质向阴极扩散, 从而延缓和阻止了对阴极炭块的侵蚀。Mazza^[86]研究也发现钠对 TiB_2 的渗透也不发生在 TiB_2 晶粒内部, 而是发生在晶界。

目前, 国内外对 TiB_2 基电解铝惰性阴极的研究已经扩大到工业生产试验阶段。美国凯撒铝公司已将采用 TiB_2 惰性阴极应用到 4 kA 工业生产电解槽上, Matin Marietta 公司采用 TiB_2 -碳胶涂层复合惰性阴极材料已经工业试验在 6 台 105kA 电解槽上^[80]。我国的云南云铝润鑫公司^[87]、兰州铝业^[88]、萍乡铝厂^[89]等联合科研院校都进行了相关的工业试验, 取得了预期的效果。

然而, 在 TiB_2 应用于电解铝阴极方面, 还有一些问题影响了这种惰性阴极的大规模应用。比如采用纯

TiB₂ 制备整块电解铝阴极的方式, 则成本太高, 严重影响经济效益; 如果采用在石墨阴极表面制备 TiB₂ 及其复合涂层的方式, 长久使用则面临涂层易脱落, 降低阴极使用寿命。这一系列问题都制约了 TiB₂ 基惰性阴极取代传统电解铝阴极的发展, 目前仍有很多学者^[90, 91]致力于这方面的研究, 以期 TiB₂ 基惰性阴极早日在电解铝行业广泛应用, 进而实现 100 年来电解铝行业的一次大的技术进步。

3.2 硬质刀具涂层

金属硼化物涂层是最重要的硬质涂层材料之一, 而 TiB₂ 以其高达 45 GPa 的超高硬度, 使其和其它硬质涂层一样, 成为机械加工所用刀具、刃具的涂层材料, 用以提高切削刀具、刃具的表面硬度和使用寿命。目前制备 TiB₂ 及 TiB₂ 基刀具涂层主要采用 PVD 技术, 尤其以磁控溅射 PVD 技术应用最为普遍。这是由于, 首先 PVD 技术沉积温度低, 基体材料适用范围广, 一些不耐高温的基体材料可以用 PVD 技术在其表面沉积 TiB₂ 涂层; 其次, PVD 沉积涂层过程中便于采取降低 TiB₂ 涂层内应力的措施, 从而提高 TiB₂ 涂层与基体材料的结合力, 进而提高工件的使用性能和寿命。

目前降低 PVD TiB₂ 涂层的内应力及提高其韧性的主要方法有 3 种。

首先, 通过调节沉积参数对涂层内应力进行调控。Zhang 等^[24]的研究表明, 提高 PVD 制备 TiB₂ 涂层过程中的偏置电压可以显著降低 TiB₂ 涂层的残余应力和提高涂层韧性, 进而提高涂层对基体的粘附性。Berger 等^[31]研究发现用氩气取代氦气作为沉积反应的惰性气体也可以显著降低得到 TiB₂ 涂层的残余应力。

其次, 可以采用多层结构来控制 PVD TiB₂ 涂层残余应力, 进而提高其强度和韧性。相关研究表明, PVD TiB₂ 涂层常常与其它涂层如 TiC^[92, 93]、TiN^[94, 95]、Al₂O₃^[96] 等形成多层或者梯度涂层结构, 提高 TiB₂ 涂层性能并扩展其应用场景。多层结构具有较强的界面效应和层间耦合效应, 大量的层间界面使脆性材料裂纹分叉、偏斜, 阻止裂纹扩展, 从而提高涂层韧性。同时, 多层结构还可以通过涂层间的拉应力显著降低涂层的残余应力, 从而提高涂层与基体材料之间的结合强度。

最后, 在 PVD TiB₂ 涂层中加入韧性金属相也是提高其韧性有效方法。常加入韧性较好的金属相, 如 Ti、Ni、Cu、Al 等, 构成掺杂金属相的复合材料, 提高硼化物的韧性。但是, 与在烧结陶瓷材料中加入韧性相相比, 由气相沉积法制备的硬质涂层中加入金属相比较困难。但随着技术的发展, 目前利用硬质材料和金属材料的机械组合靶进行磁控溅射沉积可以获得硬质

相与金属相均匀分布的复相涂层。比如掺杂 Ni^[97]、Al^[98]、Ti^[99]、Cu^[100] 等高韧性金属的 TiB₂ 涂层表现出了良好的韧性以及附着性。

3.3 其它应用

TiB₂ 高硬度、高强度和低密度的性质使其可以用作装甲、坦克、飞机等军事装备的防弹材料^[101]。岳新艳等^[102]制备了 B₄C/Al-B₄C/TiB₂ 双层复合防弹材料, 利用 B₄C/TiB₂ 的高硬度使弹头破碎和变形, 利用 B₄C/Al 高强度和高韧性吸收大量冲击能, 避免陶瓷开裂造成二次伤害。这种双层复合防弹材料相比单层材料力学性能得到了明显的提高。同时, 二硼化钛作为超高温陶瓷材料(UHTCs)重要的组成原料之一, 广泛应用到喷气式发动机涡轮叶片或叶片涂层、导弹及火箭喷嘴、空天飞行器的热防护涂层等^[103, 104]领域。

此外, 基于 TiB₂ 的复合材料在可再生能源中也有潜在的应用。TiB₂ 中包含的 ¹⁰B 对中子具有吸收特性以及较低的吸收截面, 结合 TiB₂ 在高温下的稳定性, 使其成为制造高温核反应堆控制棒的候选材料^[105-107]。Doyle 等^[108]研究发现二硼化钛在 Tokamak 核反应堆的核聚变反应中具有比其它金属材料更强的滞留氢原子的能力, 并将 TiB₂ 涂层用于 Tokamak 核反应堆内壁。同时, TiB₂ 还是出色的辐射屏蔽材料, 研究发现沉积在玻璃和高速钢表面的 TiB₂ 涂层展现了比标准屏蔽混凝土更好的辐射屏蔽效果^[109]。在太阳能领域, TiB₂ 良好的光谱选择性和热稳定性使其成为太阳能吸收器涂层材料之一^[110]。

4 总结与展望

TiB₂ 高熔点、高硬度、高耐磨性以及良好的导电性和化学稳定性的特点, 使其在研磨、硬质刀具、电极以及高温防护等领域有着广阔的应用前景。涂层形态的 TiB₂ 或者其复合涂层更是在继承 TiB₂ 优良性能的同时, 解决了其不易烧结成型以及可加工性差的缺点, 也更容易采取提高 TiB₂ 材料的韧性和降低内应力的措施, 同时减少 TiB₂ 的用量、节约了成本。这使得 TiB₂ 在高温防护涂层、电极涂层以及硬质刀具涂层等领域有着极具潜力的应用前景。然而不同领域不同的应用方式以及 TiB₂ 自身的特点, 使其在不同的应用领域存在着一些问题, 影响其在这些领域发挥更大的作用。

首先, 针对 TiB₂ 涂层自身脆性以及内应力大的缺点还需进一步研究。诚然利用目前的磁控溅射技术也可以一定程度上提高 TiB₂ 涂层的韧性、降低脆性和内应力, 但是如何制备出韧性更好且同基体结合性更好的 TiB₂ 涂层, 对提高涂层的性能依然有显著的意义。此外, PVD 技术上不易在复杂器件表面沉积均匀涂层

的特点,使得在一些复杂表面结构的工件上变得困难,此时必须依赖 CVD 技术。但是 CVD TiB_2 涂层高的脆性和内应力使涂层与基体间结合性变弱,影响 TiB_2 涂层在基体上发挥作用。针对 CVD TiB_2 涂层内应力的调控以及增韧的研究,对扩展 TiB_2 的应用领域有着重要的意义。

其次, TiB_2 作为电解铝生产中惰性阴极的应用仍具有重要的研究价值。自从 Hall-Heroult 发明熔盐电解法制铝 100 多年来,整个生产流程以及技术材料没有发生显著变化,而使用惰性阴极代替目前的碳素阴极则是一个重要的突破口。但目前影响 TiB_2 惰性阴极的应用的主要因素就是其成本高以及 TiB_2 阴极涂层的不稳定性,因此在如何开发出更低成本更稳定更高效的 TiB_2 惰性阴极是这个领域未来的研究方向。

参考文献 References

- [1] Murray J, Liao P, Spear K. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1986, 7(6): 550
- [2] Kang S H, Kim D J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(2-3): 715
- [3] Wang H L, Sun S F, Wang D N *et al. Powder Technology*[J], 2012, 217: 340
- [4] Basu B, Raju G B, Suri A K. *Metallurgical Reviews*[J], 2013, 51(6): 352
- [5] Batanov G M, Berezhetskaya N K, Borzosekov V D *et al. Plasma Physics Reports*[J], 2013, 39(10): 843
- [6] Shimada S, Takahashi M, Kiyono H *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516(19): 6616
- [7] Wang Guoliang(王国亮), Gao Yimin(高义民), Li Yefei(李焯飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 595
- [8] Wang Hao(王皓), Min Xinmin(闵新民), Wang Weimin(王为民) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(6): 1229
- [9] Dong Yanling(董艳玲), Wang Weimin(王为民). *Foshan Ceramics*(佛山陶瓷)[J], 2004, 14(2): 7
- [10] Feng Caimei(冯彩梅). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005
- [11] Murthy T S R C, Basu B, Balasubramaniam R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(1): 131
- [12] Silva F J G, Casais R C B, Martinho R P *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2012, 12(12): 9187
- [13] Czettel C, Thurner J, Schleinkofer U. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2018, 71: 330
- [14] Schalk N, Keckes J, Czettel C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 121
- [15] Munro R G. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*[J], 2000, 105(5): 709
- [16] Jin Yinghua(金英花). *Liaoning Chemical Industry*(辽宁化工)[J], 2006(11): 638
- [17] Courtois C, Desmaison J, Tawil H. *Journal de Physique IV France*[J], 1993, 3(C9): 843
- [18] Grančič B, Mikula M, Hrubá L *et al. Vacuum*[J], 2005, 80(1-3): 174
- [19] Duarte A, Vila M, Oliveira F *et al. Vacuum*[J], 2009, 83(10): 1291
- [20] Prakash B, Ftikos C, Celis J P. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 154(2-3): 182
- [21] Kelesoglu E, Mitterer C. *Surface and Coatings Technology*[J], 1998, 98(1-3): 1483.
- [22] Rao J, Cruz R, Lawson K *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2005, 14(11-12): 1805
- [23] Knotek O, Lugscheider E, Barimani C *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 1997, 133(1): 117
- [24] Zhang T F, Gan B, Park S M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 253: 115
- [25] Berger M, Coronel E, Olsson E. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 185(2-3): 240
- [26] Shikama T, Sakai Y, Fukutomi M *et al. Thin Solid Films*[J], 1988, 156(2): 287
- [27] Riviere J, Guesdon P, Delafond J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1991, 45(1-3): 83
- [28] Riviere J, Miguet S, Cahoreau M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 84(1-3): 398
- [29] Treglio J, Trujillo S, Perry A. *Surface and Coatings Technology*[J], 1993, 61(1-3): 315
- [30] Berger M. *Surface Engineering*[J], 2002, 18(3): 219
- [31] Berger M, Larsson M, Hogmark S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 124(2-3): 253
- [32] Berger M, Karlsson L, Larsson M *et al. Thin Solid Films*[J], 2001, 401(1-2): 179
- [33] Gao Xiang(高翔). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018
- [34] Jiang C L, Zhu H L, Shin K *et al. Proceedings of the 4th Annual International Conference on Materials Science and Environmental Engineering*[C]. Chengdu: MSEE, 2017: 125
- [35] Van Der Valk H, Grondel J. *Solid State Ionics*[J], 1985, 16(99): 23
- [36] Pierson H O, Mullendore A W. *Thin Solid Films*[J], 1980, 72(3): 511

- [37] Williams L M. *Applied Physics Letters*[J], 1985, 46(1): 43
- [38] Peshev P. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2000, 154(1): 157
- [39] Casey J D, Haggerty J S. *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22(2): 737
- [40] Kumar N, Yang Y, Noh W *et al. Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(15): 3802
- [41] Huang Xiaoxiao(黄小晓). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020
- [42] Sun Caiyun(孙彩云), He Qingbing(何庆兵), Li Li(李立) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2013(1): 81
- [43] Karner H, Laimer J, Sto Ri H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1989, 39-40: 293
- [44] Pfohl C, Bulak A, Rie K T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 131(1-3): 141
- [45] Kullmer R, Lugmair C, Figueras A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 174-175: 1229
- [46] Lee S H, Nam K H, Hong S C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(9-11): 5211
- [47] Elders J, Van Voorst J D W. *Applied Surface Science*[J], 1992, 54: 135
- [48] Takahashi T, Itoh H. *Journal of Crystal Growth*[J], 1980, 49(3): 445.
- [49] Li Jun(李军), Li Bing(李冰), Ye Yifu(叶以富) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2004, 21(6): 1
- [50] Li Jun(李军), Li Bing(李冰), Jiang Lushan(江庐山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 629
- [51] Ban Yungang(班允刚), Yang Shaohua(杨少华), Kan Hongmin(阚洪敏) *et al. Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2007, 28(12): 1729
- [52] Ban Yungang(班允刚). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [53] Li Bing(李冰), Qiu Zhuxian(邱竹贤), Li Jun(李军) *et al. Light Metals*(轻金属)[J], 2004(7): 23
- [54] Li Bing(李冰), Qiu Zhuxian(邱竹贤), Li Jun(李军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 764
- [55] Li Bing(李冰), Qiu Zhuxian(邱竹贤), Li Jun(李军) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(1): 44
- [56] Fastner U, Steck T, Pascual A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 452(1): 32
- [57] Rybakova N, Souto M, Andriyko Y *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(4): D131
- [58] Wang Yinzhen(王引真), Li Fangpo(李方坡), Sun Yongxing(孙永兴) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2008, 41(6): 8
- [59] Chen Niao(陈 袅), Wang Hongtao(王洪涛), Ji Gangchang(纪岗昌) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2014(5): 1
- [60] Chen Niao(陈 袅), Wang Hongtao(王洪涛), Ji Gangchang(纪岗昌) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2014, 31(6): 1573
- [61] Wang Youwei(王有维), Xie Gang(谢 刚), Yu Zhanliang(于站良) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(14): 32
- [62] Wang Youwei(王有维), Xie Gang(谢 刚), Yu Zhanliang(于站良) *et al. Light Metals*(轻金属)[J], 2015(10): 34
- [63] Peng Ruzhen(彭如振), Li Rongxing(李荣兴), Yu Xiaohua(俞小花) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(4): 116
- [64] Xie X, Hosni B, Chen C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 404: 126 460
- [65] Liu Wenyan(刘文艳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002
- [66] Xiao Chuan(肖 川), Wang Xibao(王惜宝), Liu Shu(刘 舒). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2008, 21(6): 17
- [67] Xiao Chuan(肖 川). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009
- [68] Gong Youpin(龚佑品), Lu Weiyuan(鲁玮瑗), Yuan Xiaomin(袁晓敏). *Laser Technology*(激光技术)[J], 2008, 32(2): 122
- [69] Cai Lijuan(蔡丽娟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008
- [70] Liu Yang(刘 洋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [71] Luo Cheng(罗 成), Dong Shijie(董仕节), Xiong Xiang(熊翔) *et al. Die & Mould Industry*(模具工业)[J], 2009, 35(3): 63
- [72] Luo Cheng(罗 成), Dong Shijie(董仕节), Xiong Xiang(熊翔) *et al. Materials For Mechanical Engineering*(机械材料)[J], 2009, 33(11): 54
- [73] Luo Cheng(罗 成), Xiong Xiang(熊 翔), Dong Shijie(董仕节) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009, 30(6): 178
- [74] Meng Yanshuang(蒙延双), Wang Dajian(王达健). *Gansu Metallurgy*(甘肃冶金)[J], 2005, 27(1): 1
- [75] Yan Y J, Huang Z R, Dong S M *et al. Key Engineering*

- Materials*[J], 2007, 336-338: 944
- [76] Baharvandi H R, Talebzadeh N, Ehsani N *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2009, 18(3): 273
- [77] Su Jie(苏杰), Li Yazhi(李亚智), Zhang Dailong(张代龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 174
- [78] Li Hongxia(李红霞), Wang Guoqiang(王国强), Song Kexing(宋克兴) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2014(3): 116
- [79] Zhang Zhimin(张智敏), Jiang Mingxue(蒋明学), Li Yong(李勇). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2008, 27(11): 1
- [80] Qiu Zhuxian(邱竹贤). *Light Metals*(轻金属)[J], 1991(11): 30
- [81] Heidari H, Alamdari H, Dubé D *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 14(9): 802
- [82] Jensen M, Pezzotta M, Zhang Z *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(16): 3155
- [83] Qiu Zhuxian(邱竹贤), Li Qingfeng(李庆峰), Wang Jing(王晶) *et al. Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 1993(3): 51
- [84] Feng Naixiang(冯乃祥), Qi Xiquan(戚喜全), Peng Jianping(彭建平). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(12): 2047
- [85] Wang Zhaowen(王兆文). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 1999
- [86] Mazza B, Serravalle G, Fumagalli G *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 1987, 134(5): 1187
- [87] Yang Wanzhang(杨万章). *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2015, 44(6): 65
- [88] Zhao Yuqing(肇玉卿). *Light Metals*(轻金属)[J], 1995(5): 6
- [89] Liu Jianhui(刘建辉). *Journal of Southern Institute of Metallurgy*(南方冶金学院学报)[J], 1994(2): 123
- [90] Yvenou E, Bily A, Dolatobadi A *et al. ECS Meeting Abstracts*[J], 2020, 1(21): 1253
- [91] Yvenou E, Davis B, Guay D *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2021, 104(3): 1247
- [92] Wolfe D E, Singh J, Narasimhan K. *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 165(1): 8
- [93] Lee K W, Chen Y H, Chung Y W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 177: 591
- [94] Lim J W, Lee J J, Ahn H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 174(3): 720
- [95] Tkadletz M, Schalk N, Mitterer C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 280
- [96] He X D, Dong L, Wu J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 365: 65
- [97] Wang Huaiyong(王怀勇), Li Shengzhi(李胜祗), Guo Jun(郭军) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014, 12: 83
- [98] Stüber M, Riedl H, Wojcik T *et al. Thin Solid Films*[J], 2019, 688: 137 361
- [99] Ding H Y, Zhou G H, Liu T *et al. Tribology International*[J], 2015, 89: 62
- [100] Ding J C, Zhang T F, Yun J M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 441
- [101] Zheng Xuejia(郑学家). *Metal Borides and Boron-containing Alloys*(金属硼化物与含硼合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 78
- [102] Yue Xinyan(岳新艳), Ru Hongqiang(茹红强), Ma Xiaodong(马晓东) *et al. 2009 China Postdoctoral Conference on Materials and Metallurgical Science*(2009 中国博士后材料与冶金科学大会论文集)[C]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009: 528
- [103] Xu Chunlai(许春来), Shi Xiaobin(石晓斌). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2011, 41(2): 9
- [104] Chen Yufeng(陈玉峰), Hong Changqing(洪长青), Hu Chenglong(胡成龙) *et al. Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2017(5): 311
- [105] Urlick T, Spear K. *Thermodynamics of Nuclear Materials*[J], 1980(1): 73
- [106] Subramanian C, Murthy T S R C, Suri A K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2007, 25(4): 345
- [107] Golla B R, Bhandari T, Mukhopadhyay A *et al. Titanium Diboride. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*[M]. Hoboken Terminal: John Wiley & Sons, Inc, 2014: 316
- [108] Doyle B L, Vook F L. *IEEE Transactions on Nuclear Science*[J], 1979, 26(1): 1305
- [109] BÜyÜkyildiz M, Turan A, Tavşanoğlu T *et al. Journal of Innovative Science and Engineering*[J], 2020, 4(2): 84
- [110] Qiu X L, Gao X H, Zhou T H *et al. Solar Energy*[J], 2019, 181: 88

Research Progress in Preparation and Application of TiB₂ Coating

Huang Xiaoxiao¹, Tu Ganfeng², Wang Shuxin¹, Song Jianxun³, Liu Ying¹, Wang Zhengzong¹

(1. Wenzhou University of Technology, Wenzhou 325035, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(3. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Titanium diboride (TiB₂), as the compound with the smallest density and the highest hardness among metal borides, is one of the important advanced ceramic materials. It not only has the high melting point, high hardness and good chemical stability of traditional ceramics, but also has excellent electrical conductivity that traditional ceramics do not have. These properties render it suitable for many applications, such as in the manufacture of wear resistant parts and metal evaporation boats. Such excellent properties also make it a promising candidate as a coating material on cutting tools, cathodes in Hall-Heroult cells for primary aluminum smelting and aerospace vehicle parts. Based on the current research status, advantages and disadvantages of the TiB₂ coating preparation technology such as vapor deposition, electrochemical deposition, thermal spraying, surface cladding, electric spark deposition and sol-gel were discussed. Moreover, the important applications of TiB₂ ceramic coating in key fields were summarized, and the future development direction was prospected.

Key words: TiB₂; hard coating; vapor deposition; conductive ceramic; review

Corresponding author: Wang Shuxin, Ph. D., Professor, Wenzhou University of Technology, Wenzhou 325035, P. R. China, Tel: 0086-577-86685150, E-mail: wangshuxin@wzu.edu.cn