

基于机械活化的反应合成 W_2B 合金粉体研究黄伟¹, 李军¹, 刘颖¹

(1 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 以高纯钨粉和无定形硼粉为原料, 采用机械活化结合反应合成的方法, 低温高效制备了高纯 W_2B 合金粉末。研究了机械活化时间对粉末的形貌、粒径分布以及比表面积的影响, 并阐明相组成与合成温度之间的关系及反应机理。结果表明: 机械活化有效细化颗粒, 粉末的比表面积和位错密度随着机械活化时间的增加而增大。不同机械活化时间下反应合成后粉末中的 W_2B 的含量随着机械活化时间的增加而增大, 机械活化 20 h 后 1150 °C 反应合成粉末的真实密度达到 17.01 g/cm³, 其 W_2B 相的含量高达 96 wt%; 相比于未机械活化反应合成的 W-B 粉末, W_2B 相的含量高出了 23 wt%。反应合成中 B 原子向基体 W 原子中扩散, 首先合成低密度 WB 相, 机械活化中引入大量位错缺陷提供了原子扩散的通道, 加速向 WB 相向 W_2B 相转变。

关键词: W_2B ; 机械活化; 扩散动力学; 相含量

中图分类号: TF123.3²

文献标识码: A

文章编号:

过渡金属硼化物 (TMBs) 具有高硬度、高熔点、高耐磨性和优良的导热性以及化学稳定性。近年来, 传统二元过渡金属硼化物如 HfB_2 、 ZrB_2 、 MgB_2 等已广泛应用于高温结构材料、耐火材料、电极材料等领域^[1-3]。二元 W-B 材料也继承了过渡金属硼化物的优异特性。此外, 重金属元素 W 和轻元素 B 化合, 兼具 γ 射线和热中子综合屏蔽性能, 可作为辐射防护材料应用于核工业领域^[4]。目前, W-B 体系有多种中间化合物, 主要包括 W_2B 、WB、 WB_2 ^[5]、 W_2B_5 ^[6,7]、 WB_4 ^[8]等, 其中 W_2B 具有高密度和高含钨量, 且在高温下热力学最稳定^[8,9], 在 γ 射线防护的应用场景中具有优越的应用前景。因此, 有必要针对 W_2B 材料制备工艺的完善开展系统的分析研究。

迄今为止, W_2B 已通过镁热还原法、自蔓延高温合成法、机械合金化和元素合成法等方法制备。Boiko 等^[10]以 WO_3 、 KBF_4 、 B_2O_3 和 Mg 为原料, 通过高温自蔓延合成(SHS)制备了 W_2B 粉末, 其主相含量达到 40 wt%, 但存在大量钨单质; Wang 等^[11]以碳化硼为硼源, 在 1400 °C 高温下元素 W 和碳化硼发生硼化反应, 脱碳后得到低碳的 W_2B 相, 碳含量达到 0.17 wt%; 室温下机械化学还原 WO_3 和 B_2O_3 成功合成 W_2B 粉末, 但机械合金化过程长达 30 h^[12]。这些技术主要存在几个缺点: 反应温度相对较高, 工艺复杂, 以及成分偏析导致的产物纯度低^[13]。因此, 亟需开发一种低温高效制备 W_2B 的技术以提高产物的纯度是非常可取的。

近年来, 机械活化是一种室温下合成具有可控微观结构 TMBs 的有效途径^[14,15], 可实现原料的均匀混合^[16],

降低反应合成温度^[17,18]。目前, 基于机械活化制备 W_2B 合金粉末的相关研究鲜有报道。本研究采用机械活化结合反应合成制备了高纯 W_2B 合金粉末, 揭示了机械活化时间对粉末的形貌、粒径分布以及比表面积的影响, 并阐明了退火温度与 W-B 体系相组成之间的关系。

1 实验

实验原料选用钨粉 (纯度 99.99%, 九江金鹭硬质合金有限公司) 和无定形硼粉 (纯度 99.9%, 盈泰金属材料有限公司), 初始微观形貌如图 1 所示。原料钨粉颗粒具有不规则的多面体结构, 硼粉颗粒呈现出多边形片状结构。采用 JC-QCM 系列球磨机室温下机械活化原料, 原料钨粉和硼粉按摩尔比 W:B=2:1.2 混合, 以无水乙醇为介质进行活化, 机械活化时间为 5, 10, 20, 50 h。用硬质合金球为磨球, 球料比为 10:1。为避免机械活化中钨粉和硼粉发生氧化, 机械活化中充入氩气进行保护。将不同机械活化时间获得的混合粉末在 HTO-150 型真空烧结炉中反应合成, 合成温度为 950~1150 °C (反应时间 0~3 h)。

采用 XRD (D8 ADVANCE; BRUCKER AXS) 对粉末相组成分析, 其测试选用 Cu 靶, $K\alpha$ 射线波长为 0.15406 nm, 扫描角度为 20~90°, 并通过 Rietveld 精修定量分析合金粉末的相含量; 采用场发射扫描电镜 (JSM-7500F) 及 EDS 观察合金粉末的微观形貌以及元素分布; 采用 TEM (Talos F200S G2 S/TEM) 分析合金粉末的微观结构, 采用选区电子衍射 (SAED) 表征反应合成 W_2B 粉末的物相。通过测量 TEM 图像上给定网

格与位错之间的交点计数来确定粉末位错密度, 计算公式如下^[19]:

$$\rho = \frac{2n}{lt} \quad (1)$$

式中: ρ 为位错密度, n 为交点计数, l 为网格的总长度, t 为 TEM 图像上衬物的厚度。采用 3H-2000 TD1 型真密度分析仪测定合成粉末的真密度。采用 ST-08 型比表面积分析仪测定粉末的比表面积。采用 ONH-200 型氧氮分析仪测量不同机械活化时间后粉末的氧含量, 并用 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪测量粉末的粒径。

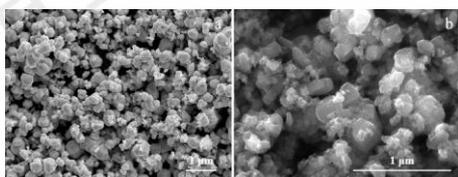


图1 原料粉末微观形貌

Fig.1 SEM images of raw materials:(a)W 6000x; (b)B 20000x.

2 结果与讨论

2.1 机械活化时间对原料特性的影响

图 2a 为原料粒径分布随机械活化时间的变化曲线。由图可知, 机械活化 5 h, 原料 D_{50} 和 D_{90} 差值达到最大; 随着机械活化时间的增加, 原料的 D_{50} 和 D_{90} 均出现下降趋势, 机械活化 20 h 后下降趋势减缓, 这表明机械活化作用可有效细化粉体。粉末粒径越小, 可提供更多的反应活性位点^[20], 影响合成过程中的反应速率。图 2b 为钨粉和硼粉微观形貌随机械活化时间的演变过程。机械活化 5 h 时, 硼颗粒已经发生破碎, 钨颗粒中出现大粒径的钨粉(如图 2b₅ 红色圆圈所示)。这是因为在机械作用下, 硼原子由于层间作用力小, 原子之间位置改变时 B-B 共价键刚性断裂, 表现出硼粉易破碎; W-W 金属键不易断裂, 钨粉在磨球的撞击及摩擦的反复作用下发生塑性变形, 形成片状钨颗粒, 导致钨粉 D_{50} 和 D_{90} 差值达到最大。机械活化 10 h 后, 硼颗粒继续破碎, 钨颗粒塑性变形加剧。值得注意的是, 钨颗粒边缘开始出现微裂纹(如图 2b₆ 红色圆圈所示)。机械活化时间达到 20 h, 出现大量细小的硼颗粒(见图 2b₃ 红色圆圈所示); 椭圆形钨颗粒继续片状化并趋于薄饼状, 边缘片状化剧烈并发生断裂(如图 2b₇ 红色圆圈所示)。这是由于机械活化中磨球与颗粒的反复撞击形成大量挤压和剪切摩擦作用, 挤压使钨颗粒在轴向上受到压缩, 在径向上受到拉伸, 表现出钨颗粒片状化; 剪切摩擦力和冲击力引起钨颗粒局部应力集中^[21], 当应力超过钨颗粒的强

度时, 颗粒边缘产生微裂纹并向内扩展。机械活化时间达到 50 h, 硼颗粒无明显变化, 大部分钨颗粒发生断裂, 形成小块体。这表明随着机械活化达到一定程度, 钨颗粒不能继续变形, 在外力的作用下发生断裂, 形成小块片状颗粒(如图 2b₈ 红色圆圈所示)。图 2c 给出了不同机械活化时间粉末氧含量变化规律。随着机械活化时间的增长, 钨粉和硼粉的氧含量均出现上升趋势, 尤其是 20 h 后硼粉中的氧含量显著上升。此外, 机械活化 20 h 后, 原料粒径下降趋势减缓。因此, 机械活化时间 20 h 是一个较优的活化时间。

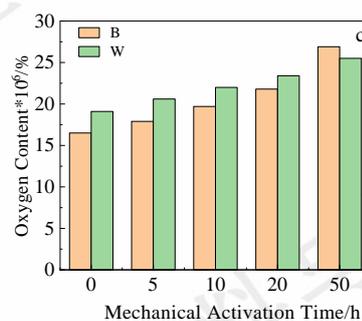
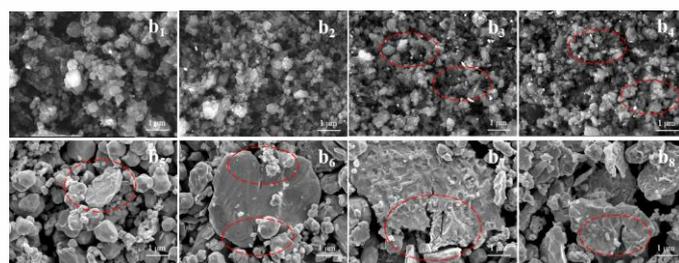
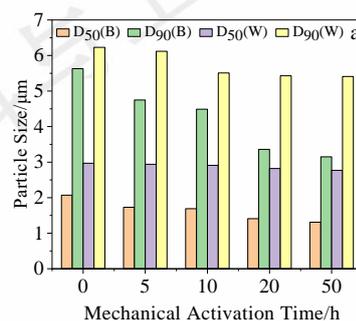


图2 原料特性随机械活化时间的变化规律:(a)粉末粒度分布变化;(b)粉末微观形貌变化;(c)粉末含氧量变化

Fig. 2 Powder properties during mechanical activation. (a) Variation in powder size distribution; (b) Powder micro-morphological changes, wherein b₁-b₄ are boron powders and b₅-b₈ are tungsten powders, and the mechanical activation times are represented as (b₁, b₅) 5 h; (b₂, b₆) 10 h; (b₃, b₇) 20 h; and (b₄, b₈) 50 h, respectively. (c) Variation of powder oxygen content.

不同机械活化时间对原料比表面积的影响如图 3 所示。随着机械活化时间的增加，硼颗粒不断破碎，其比表面积不断增大，与显微组织变化基本一致；钨粉的比表面积先减小后增大，这是由于机械活化使得钨颗粒片状化导致其比表面积减小，随着机械活化时间的延长，钨颗粒发生明显的塑性变形，直至裂纹向内部扩张，使得小粒径钨颗粒数量增加，其比表面积逐渐增大。

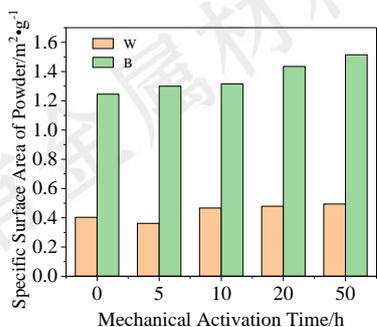


图 3 不同机械活化时间下原料比表面积

Fig.3 The law of change of specific surface area of powder with activation time.

W-B 体系的机械活化属于韧性/脆性粉末活化体系。在机械活化中，球-粉-球的碰撞会导致韧性 W 粉片状化并在严重机械变形时会断裂，脆性 B 粉机械变形时不断破碎。结合原料微观结构变化可知，机械作用下原料比表面积增大且钨颗粒片状化有利于破碎的硼粉分布在钨基体表面，促进钨硼之间的原子扩散；图 4 为机械活化 20h 后 W/B 混合粉末 EDS 面扫结果及混合过程示意图。由图可知，随着机械活化时间的延长，断裂的小粒径钨

颗粒与破碎的硼粉相结合，W/B 粉末达到均匀混合，硼粉弥散分布在钨基体之间。

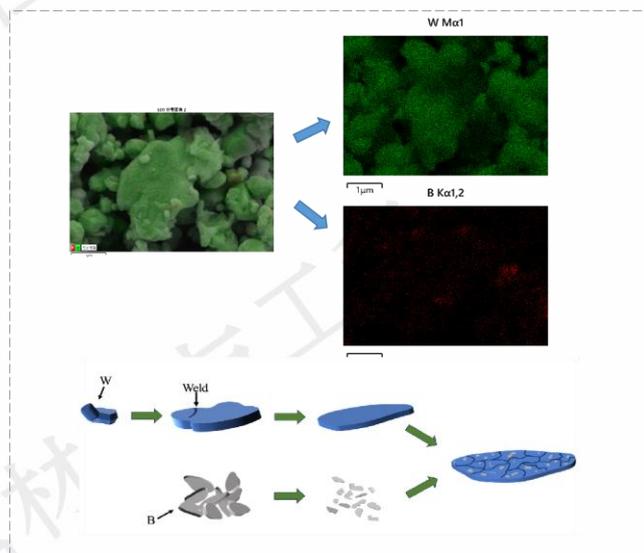


图 4 W/B 混合粉末 EDS 面扫图像及混合过程示意图

Fig.4 Schematic diagram of EDS surface scanning results and mixing process of W/B mixed powder.

2.2 基于机械活化反应合成 W₂B 合金粉末

2.2.1 机械活化对 W₂B 合金粉末的影响

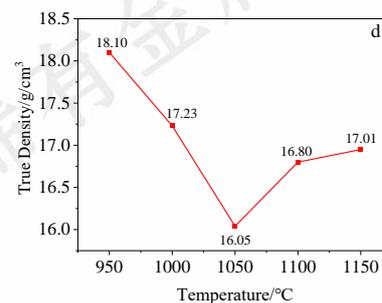
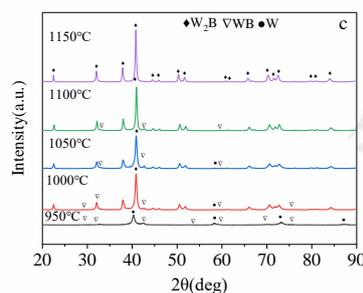
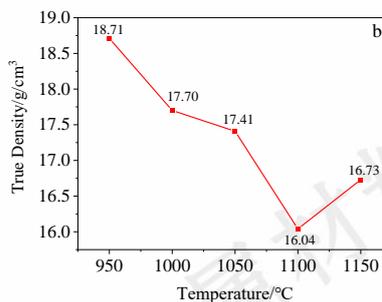
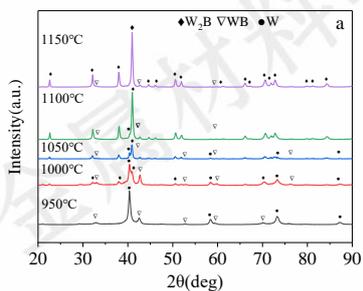


图5 W/B混合粉末在不同温度下反应3 h产物的XRD图谱及对应的真实密度

Fig. 5 The XRD patterns and corresponding true densities of the products of W/B mixed powders reacted at different temperatures for 3 h.

(a)(b)Without mechanical activation; (c)(d)Mechanical activation 20 h

图5为未机械活化及机械活化20 h后W/B混合粉末在不同温度下反应3 h产物的XRD图谱及对应的真实密度。当温度为950 °C时,未机械活化及机械活化获得的合金粉末真实密度分别为18.71 g/cm³和18.10 g/cm³,而W/B混合粉末密度为18.84 g/cm³,这意味着反应合成已经开始。相比未机械活化,合金粉末中W的相含量降低,其真实密度下降。当温度达到1000 °C时,机械活化获得的合金粉末中W₂B相的衍射峰值强度大大增加,取代W成为主相,WB相快速完成了向W₂B相的转变;而未机械活化所得合金粉末中W₂B相开始出现,W的相含量虽显著下降,但仍存在大量的钨单质。随着温度的进一步升高,高密度W的相含量逐渐降低,导致合金粉末的真实密度持续降低。在1050~1100 °C温度区间内高密度的W₂B相含量较少,同时W/B原子扩散形成低密度WB相,导致W基体的含量降低,W₂B相含量低于WB相含量。当W消耗完时,因而粉末真实密度再次升高。当温度升高至1150 °C时,未机械活化获得合金粉末中W₂B和WB相共存,合金粉末的真实密度为16.73 g/cm³;而机械活化获得的合金粉末为单一物相W₂B,其真实密度为17.01 g/cm³,W₂B相的含量达到96 wt%,且相比前者,W₂B主相的含量高出了23 wt%。

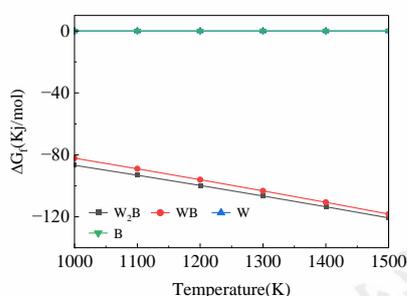


图6 原料的吉布斯自由能以及在1000~1500 K温度下W-B体系反应合成的主要相

Fig. 6 The Gibbs free energy of the raw materials and the main phases in the W-B system during the synthesis reaction at different temperatures from 1000 to 1500 K.

图6为原料的吉布斯自由能以及在1000~1500 K温度下W-B体系反应合成的主要相。其中,W和B作为单质相,其吉布斯自由能为0 kJ/mol。在温度1000~1500 K范围内,W₂B的吉布斯自由能最低,这表明该温度范围内W₂B是最稳定的相。此外,W₂B的吉布斯自由能低于WB,说明从WB向W₂B的转变符合热力学条件。

综上所述,W-B粉末反应合成首先形成WB相,随

着反应的进行,WB相向W₂B相转变,这与Henschel等^[22]研究报道相符。W₂B反应合成是扩散控制为主的过程。机械活化使硼粉富集在钨基体表面,活性硼原子在表面达到一定浓度时,形成较高的化学位,产生极大的扩散驱动力。反应初期,富集在钨基体表面的钨硼原子发生扩散,表面不断形成热力学较为稳定的WB相。由于钨的原子半径大(钨、硼的原子半径分别为0.1367,0.082 nm),钨原子的扩散相对缓慢^[23];反应中期,大量硼原子进入钨晶胞后,必定引起钨元素晶格畸变,晶格节点上钨原子的振动加快,促使其脱离平衡位置并在晶体中形成空位,为硼原子提供了向钨基体内部的扩散通道,形成更多的W₂B相;此外,机械活化会造成应变缺陷产生,如图7所示,大量位错缺陷增生。计算得到钨粉的位错密度如表1所示。由表1可知,钨粉位错初始密度大约为1.7×10¹³ m⁻²。机械活化中钨粉的位错密度随着机械活化时间的增加而增加,机械活化时间加至20 h时,位错密度增加至5.3×10¹³ m⁻²。位错是原子扩散的有利通道,位错缺陷的增加也增加了反应的活性中心和界面接触,提供钨原子重排的能量,引起扩散能垒降低,硼原子更容易通过位错向钨基体内部扩散^[24]。因此,相同合成温度下机械活化加快了反应合成过程中WB相中硼原子向钨基体内部的扩散速率,提高了钨原子向WB相中硼原子的扩散速率,快速完成WB相向W₂B相的转变。

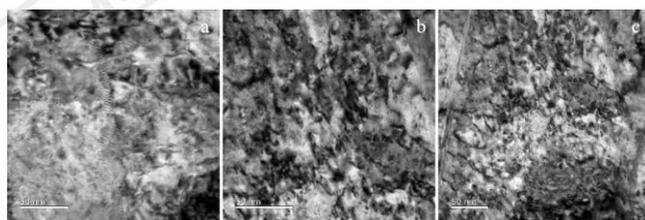


图7 不同机械活化时间下钨粉TEM图像

Fig. 7 TEM images of tungsten powder at different mechanical activation times. (a) 0 h; (b) 10 h; (c) 20 h

表1 钨粉位错密度

Mechanical activation time/h	dislocation density/m ⁻²
0	1.7E+13
10	3.9E+13
20	5.3E+13

2.2.2 机械活化时间对W₂B合金粉末的影响

机械活化时间对W₂B反应合成有着重要的影响,将不同活化时间的粉末在1150 °C保温3 h的XRD图谱如

图 8a 所示。由图可知, 未机械活化粉末反应合成后主要由 W_2B 、少量的 WB 和 W 相组成。机械活化 5 h 后, WB 相特征峰强度有所降低。机械活化时间达到 10 h, W_2B 相衍射峰值强度增加, WB 相衍射峰强度持续降低, 仍存在单质钨。活化时间达到 20 h 后, 原料粉末的粒径进一步减小, 细小的硼粉分布在破碎的钨粉表面, 使硼原子直接与新鲜活化表面接触, 增强表面对硼原子的吸附能力^[25], 使表面保持较高的合金浓度, 增加反应驱动力; 机械活化引起位错缺陷增生, 为反应合成提供了原子扩散通道, 加快钨硼原子之间互扩散, 使得低温下合成单一物相 W_2B 。进一步提高活化时间至 50 h, 物相组成不变。图 8b 显示了不同机械活化时间下 1150 °C 反应 3 h 合金粉末 W_2B 主相含量的变化规律。随着机械活化时间的增加, 合金粉末中 W_2B 主相含量呈上升趋势。机械活化 20 h 时, W_2B 相含量达到 96 wt%。进一步提高活化时间, 合金粉末的 W_2B 相含量略有所降低, 这是机械活化时间过长粉末氧化所致。综上所述, 与传统的固相反应相比, 机械活化旨在有效细化颗粒, 提高原料活性以及引入位错缺陷, 有效促进反应合成中原子扩散, 大幅提高合金粉末中 W_2B 相含量, 从而获得高纯相 W_2B 。

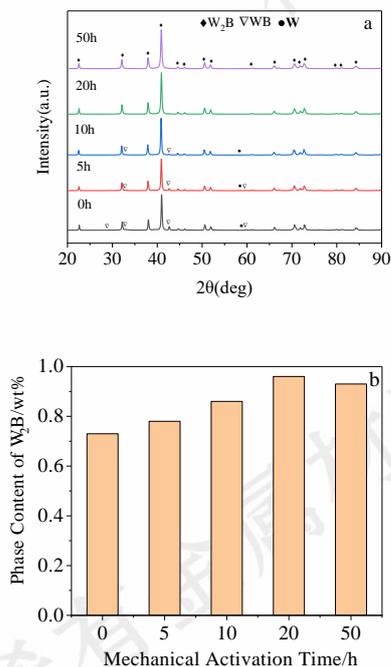


图 8 不同机械活化时间下 W/B 混合粉末 1150 °C 保温 3 h 反应合成产物

Fig. 8 Alloy Powder Reaction Synthesis.(a) XRD patterns of synthetic samples synthesised from the reaction of W/B mixed powders prepared at 1150 °C for 3 hours with different mechanical activation time;(b) Alloy powder W_2B main phase content.

2.2.3 保温时间对 W_2B 合金粉末的影响

图 9 给出了机械活化 20 h W/B 混合粉末在 1150 °C 下反应合成不同时间产物的 XRD 图谱。当保温时间为 1 h 时, 粉末主要由 W_2B 相和少量的 WB 相组成。保温时间增加至 2 h 时, W_2B 相的衍射峰值强度增加, WB 相的含量明显下降。当时间达到 3 h 时, WB 的特征峰消失, 粉末中只存在单相 W_2B 。当时间达到 4 h 时, 物相组成不变。

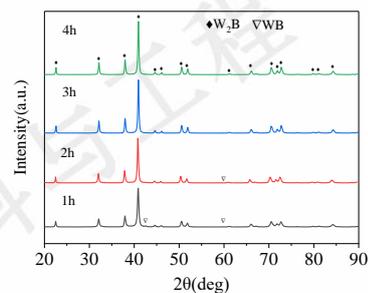


图 9 机械活化 20 h W/B 混合粉末 1150 °C 下不同保温时间的反应产物

Fig. 9 XRD patterns of reaction samples of mechanically activated 20 h W/B mixed powders at 1150 °C with different holding time.

W_2B 反应合成是一个近程扩散和相变的过程, 其动力学行为受原子扩散的影响, 必须同时具备动力学条件才能进行, 对于该反应的动力学分析, 可以用 Avrami 公式来进行研究^[26]:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中 ξ 为相转变分数; k 为反应速率常数, 是与温度(T)有关动力学常数; t 为相变时间; n 为 Avrami 指数。其中式(2)能演变为式(3), 如下所示:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right) = \ln K + n \ln t \quad (3)$$

根据上述分析, 不同工艺下 W_2B 相的反应率如表 2 所示。结合式(2)作出 $\ln(\ln(1/(1-\xi)))$ 与 $\ln t$ 之间的关系曲线, 如图 10a 所示, 两者基本呈直线关系。根据式(3), Avrami 指数 n 与反应速率常数 K 可以通过图中拟合直线的斜率与截距分别求出。反应速率常数 $K=1.86$; Avrami 指数 $n=0.419$, 即有:

$$\xi = 1 - \exp(-1.86t^{0.419}) \quad (4)$$

根据反应动力学方程, 可作出 1150 °C 等温反应合成的动力学曲线, 如图 10b 所示。由图可知, 在 1150 °C 温度下, 短时保温能够迅速提高目标相的反应率。保温延长可以给原子的扩散过程提供足够的时间, 主相反应率增大。然而, 由曲线的变化趋势可知, 继续延长保温时间, 反应速率逐渐减小。

表 2 不同时间下 W₂B 相的反应率

Table 2 Reactivity of W₂B phase at different holding time

Holding time/h	Reaction rate ξ /%
1	85
2	90
3	96
4	96

图 11 为机械活化 20 h 后 W/B 混合粉末 1150 °C 下反应合成 3 h 样品的 XRD 图谱进行精修后获得的全谱拟合结果。采用 Rietveld 方法对粉末样品进行定量相分析后，计算值如表 3 所示，即质量百分比。通过表 3 可知

本实验的精修结果中，评判因子 R_{wp} 的数值均小于 15， X^2 基本小于 3，结合图 11 全谱拟合谱图可知，Rietveld 精修结果显示测量值与计算值基本重叠在一起，且在特征衍射峰叠加较多的区域，Rietveld 精修的拟合误差小，拟合结果出色。基于 Rietveld 法获得的定量相分析结果与实验获得的实验值相比，误差均较小。图 12 给出了机械活化 20 h 后 W/B 混合粉末反应合成粉末的微观结构。图 12b 中对应的 SAED 图像证实了粉末颗粒是单晶，对应 W₂B 相的(211)和(002)衍射面；此外，HRTEM 图像显示了平面间距 2.20Å，这对应 W₂B 相的(211)衍射。以上结果表明，合金粉末物相为 W₂B。

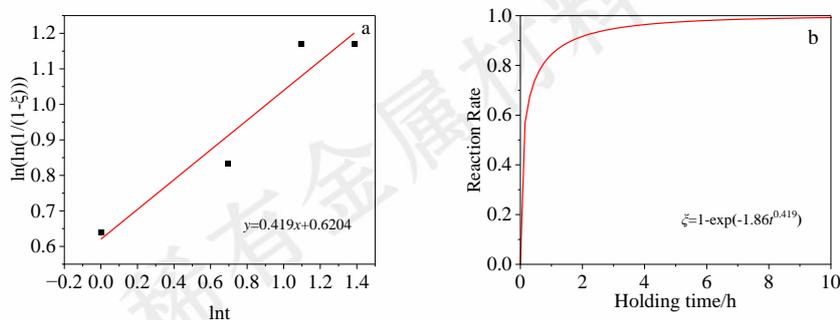


图 10 1150 °C W-B 合金粉末反应合成过程的动力学曲线

Fig.10 Kinetic curves for isothermal reaction synthesis of powders at 1150 °C. (a) $\ln(\ln(1/(1-\xi)))-\ln t$; (b) $\xi=1-\exp(-kt^n)$

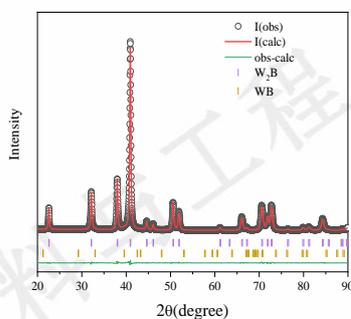


图 11 机械活化 20 h 下反应合成 W₂B 粉末样品 Rietveld 精修结果

Fig. 11 Reaction synthesis of W₂B powder samples under mechanical activation for 20 h Rietveld refinement results

表 3 合金粉末各相含量的计算值和实验值对比

Table 3 Comparison of the phase content of alloy powder between calculated and experimental values

Sample	Phase	Calculated content (wt%)	Experimental content (wt%)	R_{wp}	R_p	X^2
Alloy Powder	W ₂ B	96.10	95.23	6.05%	4.6%	1.466
	WB	3.90	4.77			

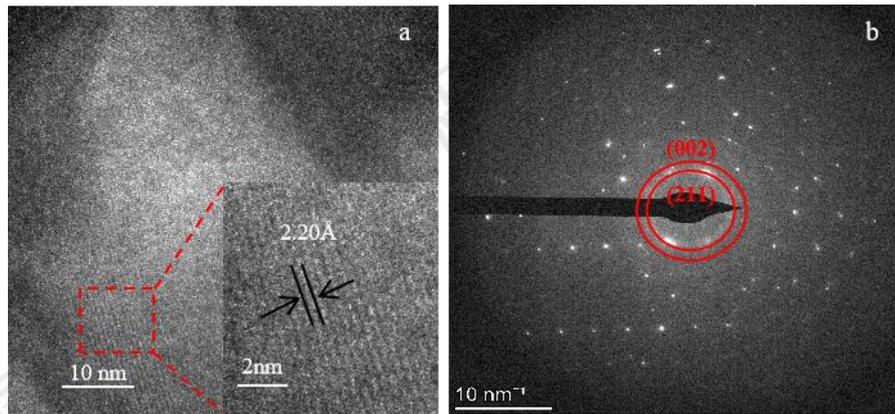
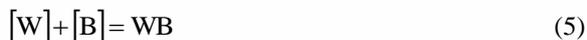
图 12 机械活化 20 h 下反应合成 W_2B 粉末微观结构

Fig. 12 Microstructure of W_2B powder synthesised by reaction under mechanical activation for 20 h: (a) HRTEM image; (b) SEAD image.

2.2.4 W-B 合金粉末反应合成中的扩散机制

根据前述结果可知, W-B 合金粉末的反应合成是一个固相扩散过程。W 的原子半径为 2.02 \AA , 决定了钨原子在扩散过程中遇到的晶格原子阻碍较大, 扩散速率小; 而 B 原子的原子半径为 1.17 \AA , 相比与 W 原子, 质量更轻且原子半径更小的 B 原子受到的晶格阻碍较小, 扩散速率较大。理论上扩散速度在一定程度上是有两种原子的直径比决定的, 反应合成过程中 B 原子首先扩散到 W 的表面, 当 B 原子的渗入量超过极限固溶度时与 W 化合形成 WB 相, 因此在 XRD 图谱中也检测到 WB 相。B 原子的大量扩散是 WB 相形成的主要原因, 这一原子扩散过程为反应的第一阶段, 反应过程可表示为:



随着温度的升高, XRD 图谱中发现大量 W_2B 相。这是由于原子的扩散系数依赖于温度, 其与温度的关系可用 Arrhenius 方程表示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

其中, D_0 为频率因子, Q 为扩散激活能, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度。该式表明, 扩散系数与温度呈指数关系, 温度对扩散系数有强烈的影响。温度越高, 原子能量越大, 越容易迁移, 扩散系数越大^[27]。因此, 随着温度的升高, 除了 B 原子之外, W 原子的共同扩散

作用使得合金粉末中出现了 W_2B 相, 其反应过程可表示为:



综上所述, W-B 合金粉末反应合成过程中, B 原子扩散优于 W 原子, W_2B 反应合成过程中主要以 W 为核心, 通过 B 原子向 W 的扩散形成 W_2B , 且机械活化引入位错缺陷, 为原子扩散提供了有利通道, 加速了 WB 相向 W_2B 相转变。

3 结论

1) 机械活化过程中, 随着机械活化时间的增加, 原料的比表面积和位错密度逐渐增加, 有效细化颗粒。

2) 当机械活化为 20 h, 在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下可形成高纯的 W_2B 合金粉末, 其主相含量高达 96 wt%, 相比于未机械活化反应合成的 W-B 粉末, 机械活化 20 h 反应合成粉末中 W_2B 相的含量高出了 23 wt%。

3) W、B 元素的反应合成是一个扩散控制为主的过程, 反应合成中 B 原子向基体 W 原子中扩散, 首先合成低密度 WB 相, 机械活化中引入大量位错缺陷提供了原子扩散的通道, 加速 WB 相向 W_2B 相转变。

参考文献

- [1] L. Larrimbe, M. Pettinà, K. Nikbin *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 100(1): 293-303
- [2] N.V. Rengasamy, M. Rajkumar, S. Senthil Kumaran. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 757-773

- [3] D. Patel, A. Matsumoto, H. Kumakura *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2020, 8(7): 2507-2516

- [4] C.G. Windsor, J.O. Astbury, J.J. Davidson *et al.* *Nuclear Fusion*[J], 2021, 61(8)

- [5] K. Ma, X. Xue, X. Cao. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2019, 17(3): 1177-1182
- [6] B. Derin, S. Yazici. *Materials Science*[J], 2018, 24(1): 35-38
- [7] B. Dai, X. Ding, X. Deng *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 14469-14473
- [8] L.E.O. Brewer, D.L. Sawyer, D.H. Templeton *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1951, 34(6): 173-179
- [9] E. Zhao, J. Meng, Y. Ma *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2010, 12(40): 13158-13165
- [10] V.V. Gostishchev, V.F. Boiko, N.D. Pinegina. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*[J], 2009, 43(4): 468-472
- [11] Y. Wang, Z.-B. Li, K.-F. Wang *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(7): 9543-9550
- [12] M. Bahrami-Karkevandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, B. Nasiri-Tabrizi. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*[J], 2014, 46: 117-124
- [13] L. Yang, B.D. Wirth. *Surface Science*[J], 2022, 717: 121983
- [14] N. Orlovskaya, Z. Xie, M. Klimov *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2011, 26(21): 2772-2779
- [15] Z. Xie, M. Graule, N. Orlovskaya *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2014, 215: 16-21
- [16] K. Kanai, Y. Fukui, T. Kozawa *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2016, 27(3): 886-890
- [17] K. Gürçan, E. Ayas, H. Gaşan. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2019, 235: 121732
- [18] Zhang Wuzhuang(张武装), Gao Haiyan(高海燕), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(7): 1253-1256
- [19] Y. Meng, X. Ju, X. Yang. *Materials Characterization*[J], 2021, 175: 111065
- [20] Zhao Kongxun(赵孔勋), Liu Zeren(刘泽人), Zhang Zhouan(张周然) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(3): 999-1006
- [21] M. Gao, C. Wang, D. Yang *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 2601-2610
- [22] H. Anne, B. Michael, S. Marcus *et al.* *Chemistry A European Journal*[J], 2018, 24(40): 9995-9996
- [23] H. ITOH, T. MATSUDAIRA, S. NAKA. *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22:2811-2815
- [24] Wang Xue(王雪), Wang Mingming(王明明), Jiao Aofei(焦奥飞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(11): 4123-4129
- [25] A.I. Malkin, A.A. Fomkin, V.A. Klyuev *et al.* *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*[J], 2015, 51(1): 81-84
- [26] S.B. Rybalka, V.A. Goltsov, V.A. Didus *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 390-394
- [27] Cao Xiaozhou(曹晓舟), Xue Xiangxin(薛向欣), Yang He(杨合) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(8): 1987-1990

Synthesis of W₂B alloy powders based on mechanical activation and combination reactions

Huang Wei¹, Li Jun¹, Liu Ying¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Sichuan Chengdu 610065, China)

Abstract: Using high-purity tungsten powder and amorphous boron powder as raw materials, high-purity W_2B alloy powder was efficiently synthesized at low temperatures by mechanical activation and combination reactions. The effects of mechanical activation time on the morphology, particle size distribution, and specific surface area of the powders were investigated, and the relationship between phase composition, synthesis temperature, and reaction mechanism was elucidated. The results indicated that mechanical activation could effectively refine the particles, and the surface area and dislocation density of the powder increased as the mechanical activation time lengthened. The content of the W_2B phase in the reaction-synthesized powder increased as the mechanical activation time increased. After 20 hours of mechanical activation, the true density of the reaction-synthesized powder reached 17.01 g/cm^3 , with the W_2B phase content of 96 wt%. The powder synthesized by that contained 23 wt% more W_2B phase compared to the powder without the mechanical activation reaction. During the synthesis reaction, the B atoms diffused into the W matrix, resulting in the formation of the low-density WB phase. Mechanical activation introduced a significant number of dislocation defects, which created a channel for atoms diffusion and accelerated the transformation of the WB phase to the W_2B phase.

Key words: W_2B ;mechanical activation;diffusion dynamics;phase content

Corresponding author: Li Jun, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 136-8806-2300 , E-mail: abthonyli@163.com