文章编号：1000-5773(2008)01-0015-04

TiN/TiB_2 纳米复合材料的合成与性能*

丁战辉[1]，姚 斌[1,3]，马红安[2]，郑友进[2]，邱利霞[1]，贾晓鹏[2]，王德涌[1]

(1. 吉林大学物理学院，吉林长春 130023；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
3. 中国科学院长春光机与物理研究所激发态物理重点实验室，吉林长春 130022)

摘要：结合高能球磨和高温高压实验技术，制备了块体 TiN/TiB_2 纳米复合材料。通过 X 射线衍射和拉曼光谱对材料的微观结构进行了研究。结果表明，采用金属 Ti 和六方 BN 为原料，在球磨过程和高温高压实验过程中，TiN 先于 TiB_2 形成，球磨 70 h 后有少量的纳米晶 TiN 开始形成。在高温高压实验中，在样品腔的合成温度低于 1 300 ℃时，没有 TiB_2 出现；当温度达到 1 300 ℃后，合成出了 TiN 和 TiB_2 的复合材料。对所合成的块状材料的热膨胀性和导电性能进行了测试。

关键词：机械球磨；高温高压；TiB_2；TiN；复合材料
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

TiB_2 具有高熔点(3 220 ℃)、高硬度(33 GPa)和高弹性模量(550 GPa)等优点。虽然 TiN 的熔点(2 950 ℃)和硬度(21 GPa)比 TiB_2 低，但其弹性模量(590 GPa)却比 TiB_2 高，因此，TiB_2/TiN 复合材料是一种具有高温硬度和延展断裂韧性都很高的复合材料，可以应用在喷气发动机、切割刀具等方面；另外 TiB_2/TiN 复合材料具有良好的导热性和导电性，在高性能要求的电子系统中具有潜在的应用前景。

由于 TiB_2/TiN 复合材料自身的结构特点，使其应用性受到了实际生产加工能力的制约。由于过渡族金属氮化物和硼化物的高熔点特性，使得人们在将其加工成致密的陶瓷复合材料时，需要长时间的高温烧结或者热压成型。Huang 等人[1]在 1 700～1 800 ℃对 TiB_2-Si_3N_4 和 TiN-Si_3N_4 陶瓷基复合材料进行了热压加工成型，Davies 等人[2]对 TiN-TiB_2-Ni 的混合物在 1 550 ℃进行了烧结成型。

近年来，人们通过高温自蔓延反应(SHS)、高温固态置换反应等方法合成出了难熔的陶瓷材料。由于高能机械球磨方法在制备纳米晶金属和金属间化合物材料以及非晶材料等方面简便易行，且能显著降低合成温度，因而也引起人们的广泛注意。

本工作从研究 TiB_2/TiN 复合材料的合成机制为出发点，对钛粉和六方氮化硼粉的混合物进行机械球磨，通过固态反应制备出纳米材料前驱粉体，并在六面顶压机上进行高温高压合成，在较低的温度和压力下制备出了块体 TiB_2/TiN 复合材料，并对其合成机制、结构变化和拉曼光谱特性等进行了研究，对 TiB_2/TiN 复合材料的热膨胀性能和导电性能进行了测试研究。

2 实验方法

实验采用金属 Ti 粉(纯度 99.8%)和 BN(纯度 99.5%)为原料，其摩尔比为 3∶2。高能球磨实验

* **收稿日期**：2007-02-22；**修回日期**：2007-05-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目(50472003)；教育部博士点基金(20040183063)
作者简介：丁战辉(1972—)，博士，讲师，主要从事高温高压纳米材料的合成与性能研究. E-mail：dingzh@jlu.edu.cn
通讯作者：姚 斌(1962—)，教授，博士生导师，主要从事高压下材料的合成、表征和性能，非晶合金和纳米材料的制备和性能研究. E-mail：binyao@mail.jlu.edu.cn

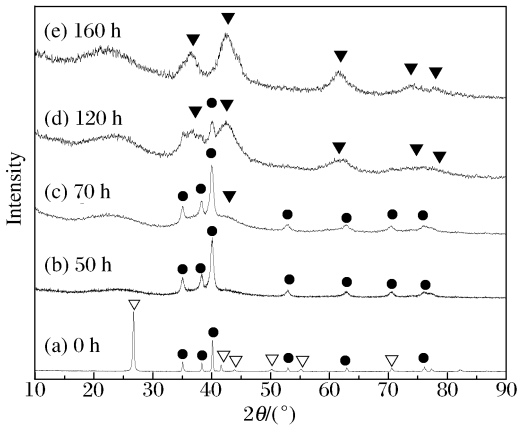
在 P6 型行星球磨机(德国飞驰公司生产)上进行,磨球用 c-Si_3N_4 球,球料比为 15∶1,转速 450 r/min。每隔 10 h 取样 1 次,球磨灌充 Ar 气保护。为防止样品在取样过程中被氧化,因而在充氩气的手套箱里进行取样。在六面顶高压压机中对球磨 70 h 的样品进行高温高压实验,压力为 5 GPa,温度范围是 1 100～1 300 ℃,保温保压 5 min。

样品的相组成由 X 射线衍射仪(D/Max-RA 型)测定,利用微区 Raman 光谱仪(JY-HR800,法国)对所合成样品的结构进行进一步测试分析,利用热膨胀仪(Dil402,德国耐驰)和四端法电导率测试仪对样品的热学和电学特性进行测试分析。

3 实验结果与讨论

如图 1 所示,在机械球磨 Ti 与 BN 过程中,六方 BN(h-BN)的 XRD 衍射峰经 50 h 球磨后全部消失,在 $2\theta=10°\sim30°$范围内形成一个很宽的衍射包,说明形成了非晶 BN(a-BN),如图 1(b)所示。同时 Ti 的衍射峰也宽化,表明 Ti 的晶粒尺寸在减少。如图 1(c)所示,球磨至 70 h 后,在 $2\theta=30°\sim50°$范围内形成了一个漫散射的非晶背底,这可能意味着 a-BN 中的 N 原子通过扩散反应,首先与 Ti 形成非晶的 Ti-N 合金,这一结果通过微区拉曼测试得到了证实。如图 2(a)所示,球磨 50 h 的样品的拉曼测试结果表明,在 200～400 cm^{-1}和 400～600 cm^{-1}范围出现了两个宽的拉曼峰,与 TiN 的拉曼峰相近似,低于 370 cm^{-1}的拉曼峰由声学支声子振动引起,在 550 cm^{-1}附近的拉曼峰由光学支声子振动引起[3]。

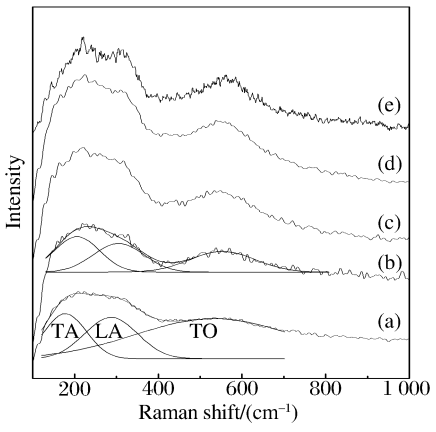
继续球磨,如图 1(c)～图 1(e)所示,在 $2\theta=42.1°$处即对应于 TiN(200)晶面的衍射峰峰强增强,半高宽减小,说明在磨球之间以及球罐与磨球之间的剪切和碰撞所造成的局域压力和局域温度的共同作用下,非晶的 Ti-N 合金晶化转变为氮化钛纳米晶(δ-TiN_x),而且其含量不断增加,晶粒尺寸也在不断增大。拉曼光谱测试结果如图 2 所示,拉曼峰的半高宽不断减小,峰强不断增加,球磨至 180 h 后,样品的拉曼峰为 220、310、560 cm^{-1},与 TiN 晶体的特征拉曼峰符合得很好[4-5]。



▽—h-BN; ●— Ti; ▼—δ-TiN_x

图 1 不同时间球磨样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns for the titanium and boron nitride powder mixture after different milling times



(a) 50 h; (b) 70 h; (c) 100 h; (d) 140 h; (e) 180 h

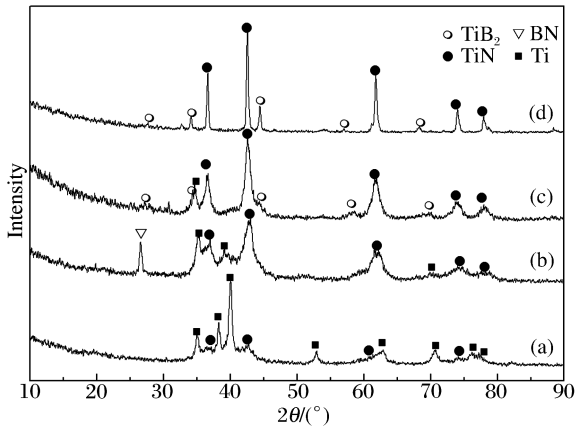
图 2 不同球磨时间的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectroscopy for δ-TiN_x after different milling times

有文献报道[6],在球磨过程中 Ti 与 BN 会发生自蔓延燃烧反应,反应产物为 TiN 和 TiB_2 的混合物。而在本研究的球磨过程中并未发生自蔓延燃烧反应,同时反应产物只有 δ-TiN_x,并未观测到 TiB_2 的形成,反应的类型为扩散机制控制的逐渐反应[7-8]。

对球磨 70 h 的样品经高温高压处理后的 XRD 测试谱如图 3 所示。室温下 5 GPa 高压处理后只有少量的非晶 Ti-N 合金晶化转变为 δ-TiN_x;5 GPa、1 100 ℃高压高温处理 5 min 后,部分非晶的 BN 晶化成h-BN,δ-TiN_x 的衍射峰峰强增加,半高宽减小,说明 δ-TiN_x 含量进一步增加,但此时仍然没有 TiB_2 形成;在 5 GPa 压力、1 200 ℃温度下处理 5 min 后发现有弱的 TiB_2 的衍射峰出现,如图 3(c)所示。在

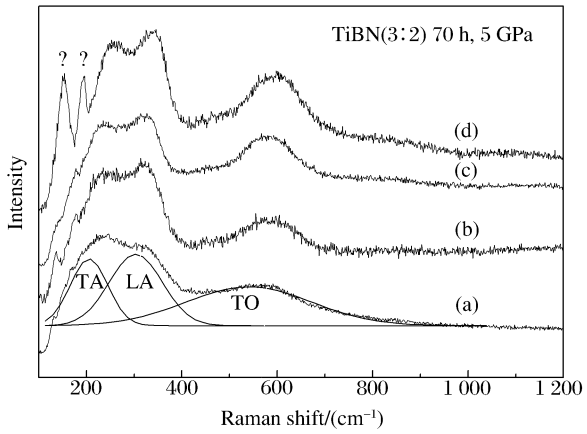
5 GPa压力、1 300 ℃温度条件下处理5 min后，发现样品中 Ti 和 h-BN 的衍射峰完全消失，衍射图谱由 TiN 和 TiB_2 的衍射峰组成，说明此时 Ti 和 BN 已经完全反应，形成了 TiB_2/TiN 复合材料。对高压合成样品的拉曼测试如图 4 所示，随着合成温度的增加，TiN 的含量也增加，晶粒增大，拉曼峰的峰强明显增强，半高宽减小。在 220、310 和570 cm^{-1}的拉曼峰分别对应 TiN 晶体的 TA、LA 和 TO 拉曼振动模。由于 TiN 的标准形成焓(－339 J/mol)比 TiB_2(－280 J/mol)的更低，因而更易于形成[8]。因此在高温高压合成过程中，TiN 优先于 TiB_2 形成。与常压固态反应相比，高压对固态反应具有重要作用。高压可以增加反应速率，提高产物的转化率，降低合成温度，大大缩短合成时间。压力可以提高晶体的成核速率，但不利于长程扩散的晶体生长。球磨 70 h 后，已经有 Ti-N 固溶体出现。与常压烧结(烧结温度 1 550～1 800 ℃)相比，高压下的合成实验大大降低了合成的温度。同时球磨的纳米化作用也降低了材料的合成压力。



(a) 25 ℃；(b) 1 100 ℃；(c) 1 200 ℃；(d) 1 300 ℃

图 3　球磨 70 h 样品高温高压后的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns for sample milled for 70 h after high pressure(5 GPa) and different temperature treatments



(a) 25 ℃；(b) 1 100 ℃；(c) 1 200 ℃；(d)1 300 ℃

图 4　球磨 70 h 样品经 5 GPa 高压处理后的拉曼谱图

Fig. 4　Raman spectrum for sample milled for 70 h after 5 GPa and different temperature treatments

图 5 为高温高压所合成的样品在空气中进行的热膨胀性能测试结果，当合成温度低于 1 300 ℃时，只有少量的 TiB_2 被合成出来，加热到 670 ℃时材料的热膨胀值发生突变，说明材料内部可能有相变发生，进而可以推断材料的热稳定性不高，而当合成温度达到 1 300 ℃后，所合成的材料被加热到 900 ℃后热膨胀值没有发生明显突变，说明材料的热稳定性很好。对两种材料的电导率测试结果表明，在 5 GPa、1 200 ℃时合成的样品的电阻率为 3.43×10^{-4} Ω·cm，而 5 GPa、1 300 ℃时所合成的样品的电阻率为 2.0×10^{-4} Ω·cm。因此，在 5 GPa、1 300 ℃时合成的 TiN/TiB_2 复合材料无论是在热稳定性还是在导电能力方面都比在 1 200 ℃时所合成的材料优越。

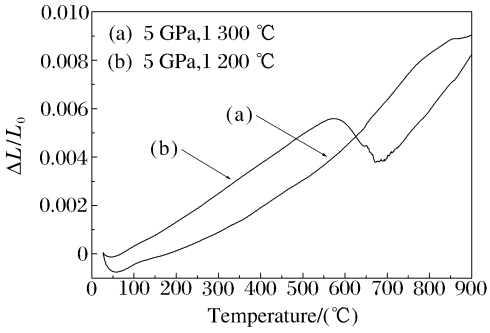


图 5　球磨 70 h 样品经高温高压后的热膨胀曲线

Fig. 5　Thermal expansion for sample milled for 70 h after HPHT treatment

4　结　论

在球磨过程中，没有出现 TiB_2，只有 TiN 纳米晶被合成出来，因为 TiN 的形成焓比 TiB_2 更低，更易于形成；另外 B 原子在 Ti 中的固溶度为零，而 N 原子在 Ti 中有一定的固溶度，所以在球磨过程中形

成的 Ti(N)固溶体有利于 TiN 晶体生长，比 TiB_2 更易于形成。在高温高压合成过程中，在 5 GPa 压力、1 200 ℃温度时所合成的材料中只有很少量的 TiB_2，热稳定性和电导率都较 5 GPa 压力、1 300 ℃温度时所合成的材料差。球磨的细化作用降低了合成的压力，高压下非晶体积有较大的收缩，使原子难以长程扩散，而短程扩散使得晶体形核能力增强，从而降低了难熔材料的合成温度。

References:

[1] Huang J L, Chen C Y, Lee M T. Microstructure, Chemical Aspects, and Mechanical Properties of TiB_2/Si_3N_4 and TiN/Si_3N_4 Composites [J]. J Mater Res, 1994, 9: 2349-2354.

[2] Davies T J, Ogwu A A. Characterisation of Composite of TiC + TiB_2 Bonded with Nickel Based Binder Alloy: Mechanical and Microstructural Properties [J]. Powder Metall, 1995, 38: 39-44.

[3] Spengler W, Kaiser R. First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compounds [J]. Solid State Commun, 1976, 18: 881-884.

[4] Spengler W, Kaiser R, Christensen A N, et al. Raman Scattering, Superconductivity, and Phonon Density of States of Stoichiometric and Nonstoichiometric TiN [J]. Phys Rev B, 1978, 17: 1095-1101.

[5] Spengler W, Kaiser R, Bilz H. Resonant Raman Scattering in a Superconducting Transition Metal Compound－TiN [J]. Solid State Commun, 1975, 17: 19-22.

[6] Li J L, Hu K, Zhou Y. Formation of TiB_2/TiN Nanocomposite Powder by High Energy Ball Milling and Subsequent Heat Treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 326: 270-275.

[7] Yao B, Liu S E, Liu L, et al. Mechanism of Mechanical Crystallization of Amorphous Fe-Mo-Si-B alloy [J]. J Appl Phys, 2001, 90: 1650-1654.

[8] Ding Z H, Yao B, Qiu L X, et al. Formation of Titanium Nitride by Mechanical Milling and Isothermal Annealing of Titanium and Boron Nitride [J]. J Alloy Compd, 2005, 391: 77-81.

[9] Chin Z-H, Perng T-P. *In Situ* Observation of Combustion to Form TiN during ball Milling Ti in Nitrogen [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(18): 2380-2382.

Synthesis and Properties of TiN/TiB_2 Composite Materials

DING Zhan-Hui[1], YAO Bin[1,3], MA Hong-An[2], ZHENG You-Jin[2],
QIU Li-Xia[1], JIA Xiao-Peng[2], WANG De-Yong[1]

(1. *Collage of Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
2. *Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 13001, *China*;
3. *Key Laboratory of Excited State Process, Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*)

Abstract: Planetary milling and subsequent high-pressure high temperature treatment fabricated TiN/TiB_2 composite materials. The structure developments of the materials were monitored by X-Ray diffraction and Raman spectrum. The mechanisms of ball milling and high-pressure high temperature treatment were researched in detail. It was found that the diffraction peaks of δ-TiN_x appeared after milling 50 h. No self-propagating high temperature synthesis (SHS) reaction was found during the whole milling process. The sample that milled for 70 h was transformed into TiN/TiB_2 composite materials after subsequent high-pressure high temperature treatment (5 GPa and 1 300 ℃).

Key words: mechanical alloying; high temperature and high-pressure; TiN; TiB_2; composite materials