TiN-TiB_2 复合材料的原位合成及其力学性能研究①

曹辉，张一彬
（河南工业职业技术学院，河南 南阳 473000）

摘 要：以钛和六方氮化硼粉末为原料，采用放电等离子烧结（SPS）法制备了 TiN-TiB_2 复合材料，研究了烧结时间对 TiN-TiB_2 复合材料微观组织与力学性能的影响。结果表明，在烧结温度 1 600 ℃、压力 50 MPa、保温时间 10~20 min 条件下制备的 TiN-TiB_2 复合材料均由 TiN 相和 TiB_2 相组成。保温时间 10~20 min 范围内，随着保温时间增加，各相之间的结合愈发紧密，原子扩散更加充分，晶粒逐渐长大且形状趋向规则。复合材料力学性能随着保温时间延长呈现先增加后降低的趋势，这一趋势与晶粒长大密切相关。保温时间 15 min 时，复合材料力学性能较好，其硬度、抗弯强度、断裂韧性分别达到（21.5±0.18）GPa、（618±18）MPa、（5.45±0.07）MPa·$m^{1/2}$。

关键词：放电等离子烧结；TiN；TiB_2；原位合成；陶瓷材料；复合材料；显微组织；力学性能
中图分类号：TG148　　**文献标志码**：A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.032
文章编号：0253-6099(2026)02-0195-05

In-Situ Synthesis and Mechanical Properties of TiN-TiB_2 Composites

CAO Hui, ZHANG Yibin
(*Henan Polytechnic Institute*, *Nanyang* 473000, *Henan*, *China*)

Abstract: With titanium and hexagonal boron nitride powders as raw materials, TiN-TiB_2 composites were fabricated via spark plasma sintering (SPS), and the effects of sintering holding time on the microstructure and mechanical properties of the composites were investigated. The results indicate that at a sintering temperature of 1 600 ℃, with pressure of 50 MPa and holding time ranging from 10 min to 20 min, the prepared TiN-TiB_2 composites consist of TiN and TiB_2 phases. As holding time increases from 10 min to 20 min, the interfacial bonding between phases is strengthened and atomic diffusion becomes more sufficient. Consequently, grains grow gradually and exhibit a more regular morphology. The mechanical properties of the composite firstly increase and then decrease with prolonged holding time, closely correlated to grain growth. With holding time of 15 min, the composite presents optimal mechanical properties: its hardness, flexural strength and fracture toughness reach (21.5±0.18) GPa, (618±18) MPa and (5.45±0.07) MPa·$m^{1/2}$, respectively.

Key words: spark plasma sintering (SPS); TiN; TiB_2; in-situ synthesis; ceramic material; composite materials; microstructure; mechanical property

过渡金属氮化物和硼化物（如 TiN 和 TiB_2）因其优异的物理化学性能成为高温结构材料的研究热点。这类材料具有高熔点、出色的高温机械性能和化学稳定性，在航空航天、高温防护涂层等领域展现出重要应用价值[1-4]。TiN 以其高硬度（21 GPa）和耐磨性被广泛应用于刀具涂层，而 TiB_2 则凭借超高硬度（34 GPa）和化学惰性成为耐腐蚀设备的理想候选材料[5-6]。然而，单相 TiN 和 TiB_2 陶瓷存在本征脆性和烧结困难等问题，严重制约了其工程应用[7-10]。

通过构建 TiN-TiB_2 复相结构可协同提升材料的综合性能：TiB_2 提供超高硬度，TiN 改善韧性。但如何实现材料的低温高效致密化仍是技术难题。放电等离子烧结（SPS）技术因其独特的烧结机理（脉冲电流活化+轴向压力）展现出显著优势，可在较低温度和短时

① **收稿日期**：2025-11-01
基金项目：2025 年河南省科技攻关项目（242102221055）
作者简介：曹辉（1981—），男，河南南阳人，硕士，副教授，主要研究方向为机械工程材料、结构陶瓷材料。E-mail:caohui1003@126.com

间内实现材料的完全致密化,同时有效抑制晶粒过度生长,成为制备高熔点复相陶瓷的理想手段[11-13]。因此,本文以钛和六方氮化硼(hBN)粉末为原料,利用 SPS 法制备 TiN-TiB_2 陶瓷,旨在研究烧结过程中相形成机理,并进一步评价其微观结构和力学性能。

1 实验

1.1 实验原料与制备方法

本实验采用高纯钛粉(Ti,纯度大于 99.5%,粒径 5 μm)与六方氮化硼(hBN,纯度大于 99%,粒径3 μm)为原料,按物质的量比 3∶2混合,发生以下反应:

$$3Ti + 2BN = 2TiN + TiB_2 \quad (1)$$

Ti 与 hBN 接触界面首先形成 TiN 相;随着温度升高,B 原子从 hBN 中释放并与 Ti 反应生成 TiB_2;最终形成 TiN-TiB_2复相陶瓷。

以硬质合金球(球料比 5∶1)及无水乙醇为介质,在行星式球磨机(QM-3SP4,南京大学仪器厂)中球磨 3 h,转速 300 r/min。然后在 90 ℃干燥箱中干燥 6 h、过 150 目(0.17 mm)筛后,装入 Φ20 mm 石墨模具中,使用 SPS 设备(LABOX-3250,日本富士电波工业株式会社)进行烧结。烧结条件为:真空环境($<10^{-2}$ Pa),升温速率 100 ℃/min,最高温度 1 600 ℃,轴向压力 50 MPa,保温时间分别为 10、15、20 min。

1.2 表征与测试

烧结后的样品在金相抛光机上用金刚石研磨膏(粒度 1 μm)进行研磨、抛光,然后进行相关性能测试。采用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学电机株式会社,Rigaku D/max 2200VPC)分析样品物相组成;通过扫描电镜(SEM,日本日立公司,S-4800 场发射)观察样品显微结构,配合能谱仪(EDS)分析样品元素分布;通过万能试验机(美国 Instron 公司,Instron 3369)测定样品抗弯强度,跨距 20 mm,加载速率0.5 mm/min;使用显微硬度计(美国 Wilson 公司,VH1150)测量样品硬度,载荷 3 kg,保压 15 s;基于压痕法计算得到断裂韧性。

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为不同保温时间下 TiN-TiB_2复合材料的 XRD 图谱。由图 1 可知,在不同保温时间下,TiN-TiB_2复合材料的物相组成基本维持不变,均由 TiN 和 TiB_2这两种物相构成,未产生其他新的物相。保温时间从 10 min增加到 15 min,TiB_2衍射峰强度逐步增强。衍射峰强度的改变通常与物质的晶体结构完整性、结晶度以及相对含量等因素息息相关。TiB_2衍射峰强度的增强意味着其在复合材料中的相对含量出现了增长。这一现象可能是由于保温过程中,随着保温时间增加,反应体系朝着有利于 TiB_2生成或者促使其晶体结构进一步优化的方向演变。延长保温时间能够使反应物之间的反应更为充分,更多的原料转化为 TiB_2,进而致使其在复合材料中的比例升高;同时 TiB_2的择优生长也增强了衍射峰强度。保温时间增加到 20 min 时,衍射峰宽度增加,表明晶粒尺寸过大。综上所述,保温时间 15 min,有助于提高 TiB_2 在 TiN-TiB_2 复合材料中的相对含量或推动 TiB_2 晶体结构的完善,从而促进复合材料性能的提升。

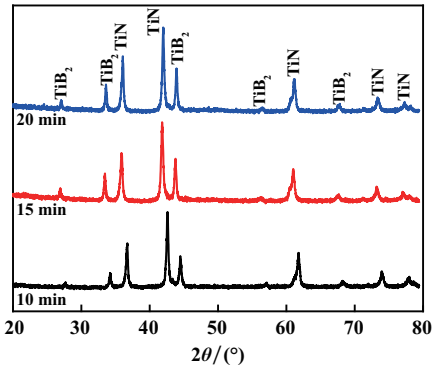
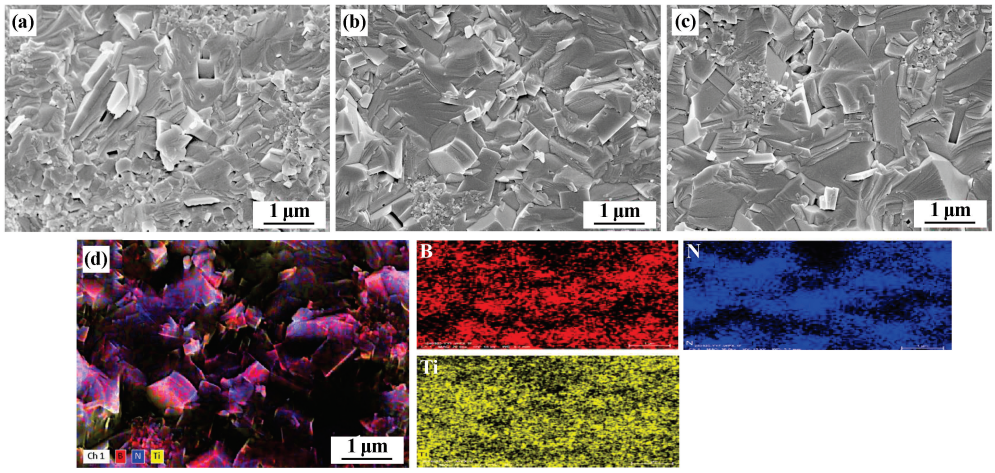


图 1 不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiN-TiB_2 composites after different holding times

2.2 显微结构分析

图 2 为不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的显微结构图和相应区域 EDS 能谱图。从图 2 可知,随着保温时间延长,各相之间的结合愈发紧密,原子扩散也更加充分,原子在足够的能量和充足的时间条件下,沿着晶体结构的间隙和通道扩散,使得材料内部成分趋于均匀。这对减少材料内部的缺陷和孔隙有着关键作用。此外,随着保温时间延长,晶粒逐渐长大并且形状趋向于规则。从能量角度看,晶粒长大是为了降低系统的晶界能,小晶粒合并为大晶粒,减少了晶界总面积。相之间的紧密结合和原子的充分扩散为晶粒长大提供了有利条件,使得原子在相界面处扩散顺畅,促进晶粒生长。而晶粒长大反过来也会影响相之间的结合和原子扩散,改变相的接触面积和方式。通过图 2(d)EDS 面扫描能谱图可知,在均匀分布的 TiN-TiB_2 复合材料中,能谱图上 Ti、N、B 元素的信号强度在不同区域相对一致,可以验证 Ti、N、B 元素在 TiN-TiB_2 复合材料中的分布均匀性。综上所述,随着保温时间延长,TiN-TiB_2 复合材料中 TiN 和 TiB_2 相之间的结合更加紧密、原子扩散更加充分、内部缺陷和孔隙减少、晶粒逐步长大。



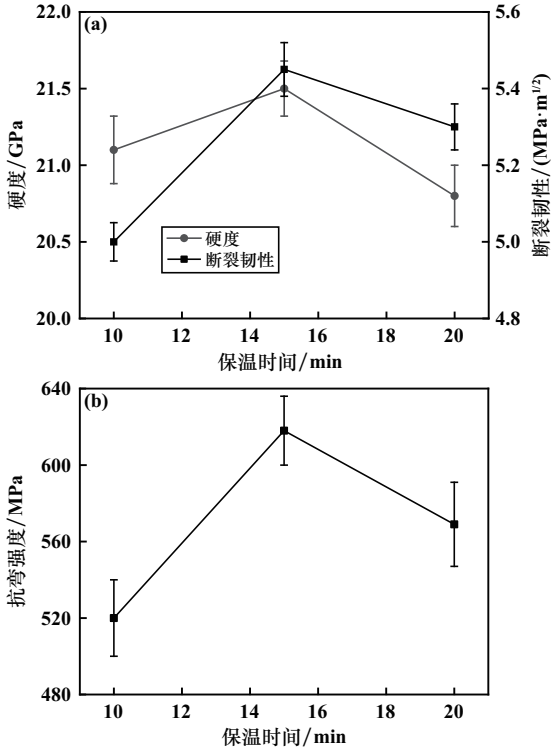
（a）10 min；（b）15 min；（c）20 min；（d）15 min 样品面扫描能谱图

图 2　不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的显微结构图和相应区域 EDS 能谱图

Fig. 2　Microstructure images of TiN-TiB_2 composites sintered with different holding time and EDS spectra of corresponding regions

2.3　力学性能分析

图 3 为不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的力学性能。由图 3 可知，样品硬度、抗弯强度以及断裂韧性均随着保温时间延长呈现先增加后降低的趋势，这一趋势与晶粒长大密切相关。

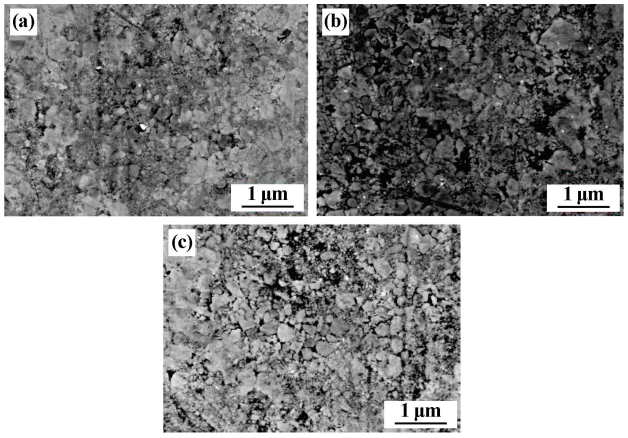


（a）硬度和断裂韧性；（b）抗弯强度

图 3　不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的力学性能

Fig. 3　Mechanical properties of TiN-TiB_2 composites sintered with different holding time

图 4 为不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的抛光表面图。从图 4 可知，随着保温时间延长，复合材料晶粒尺寸逐渐增大。



（a）10 min；（b）15 min；（c）20 min

图 4　不同保温时间下 TiN-TiB_2 复合材料的抛光表面图

Fig. 4　Polishing surface of TiN-TiB_2 composites sintered with different holding times

硬度是评估材料性能的重要指标，它反映了材料抵抗局部塑性变形的能力。在较长的保温时间下，晶体结构变得更有序，晶界更清晰，有助于提高材料的抗压能力。保温时间达到 15 min 时，TiB_2 晶体生长得更完整，其与 TiN 相的协同作用增强，材料的硬度更高。TiB_2 具有较高的硬度，其含量增加或晶体结构趋于完善，对材料整体硬度有积极影响。晶粒尺寸对材料硬度也有影响。较小的晶粒尺寸有助于提高材料硬度，因为小晶粒具有更多的晶界，能有效阻碍位错运动。保温时间延长到 20 min，晶粒增大，晶界数量减少，位错运动的阻力降低，材料硬度下降。

抗弯强度体现了材料抵抗弯曲破坏的能力。在保温过程中,随着保温时间延长,TiB_2 的相对含量增加且晶体结构完善,TiB_2 相在 TiN 基体中均匀弥散分布,当材料受到弯曲力时,应力能够更加均匀地分布在整个材料内部,避免了局部应力集中而导致的过早破坏;另一方面,TiB_2 相和 TiN 相之间的结合随着保温时间延长而更加紧密,两相之间能够更好地协同承受外力,从而提高了材料的抗弯强度。同时,晶粒尺寸也对材料的抗弯强度有影响,在一定范围内,小晶粒有助于提高材料抗弯强度,随着保温时间延长到 20 min,晶粒长大,晶界减少、位错阻力减小,材料抗弯强度降低。

断裂韧性是材料抵抗裂纹扩展的能力。在适当的保温范围内,材料内部的微观结构变化有助于提高其断裂韧性。一方面,如前面所述,相之间的结合更加紧密,这使得裂纹在扩展过程中需要克服更大的阻力。另一方面,适当的保温时间会促使材料内部形成一些有利于阻止裂纹扩展的微观结构,产生一些细小的晶须或者第二相粒子的特殊分布结构。当裂纹扩展到这些结构附近时,这些结构能够吸收裂纹扩展的能量,从而阻止裂纹进一步扩展,提高了材料的断裂韧性。晶粒尺寸同样影响断裂韧性,在一定范围内,小晶粒有助于提高材料断裂韧性,随着保温时间延长,晶粒长大、晶界减少、位错阻力减小,材料断裂韧性降低。综上所述,保温时间 15 min 时,复合材料综合性能相对最佳。

2.4 与其他材料的对比

表 1 列出了不同材料的力学性能对比。对比分析表明,本文制备的 TiN-TiB_2 复合材料在力学性能上展现出显著优势,其硬度较文献报道的 TiN-TiB_2 复合材料硬度(14.8 GPa[2]和 20.6 GPa[6])分别提升了 45.3%和 4.4%,且显著高于单相 TiN 的硬度(15.6 GPa)和 TiB_2 的硬度(12.7 GPa),表明放电等离子烧结(SPS)工艺有效促进了两相协同强化效应。本文制备的复合材料断裂韧性值略低于文献[2]样品的相应值(5.8 MPa·$m^{1/2}$),但较文献[6]样品的相应值(4.0 MPa·$m^{1/2}$)提升了 36.3%,并显著优于单相 TiN 样品的相应值(2.7 MPa·$m^{1/2}$)和 TiB_2 样品的相应值(4.5 MPa·$m^{1/2}$),这主要归因于 SPS 工艺调控下形成的均匀 TiB_2 相通过裂纹偏转和桥接机制有效抑制了裂纹扩展。在抗弯强度方面,本文制备的复合材料的抗弯强度介于文献[2]样品(449 MPa)和文献[6]样品(650 MPa)之间,但较单相 TiN 样品(140 MPa)和 TiB_2 样品(330 MPa)分别提高了 341%和 87%,证实两相协同承载机制通过应力重分布有效缓解了局部应力集中。研究结果表明,通过调控烧结参数(保温时间 15 min,烧结温度 1 600 ℃,压力50 MPa)优化界面结合特性,成功实现了复合材料硬度、断裂韧性与抗弯强度的协同优化,为开发高性能陶瓷基复合材料提供了理论依据。

表 1 不同材料力学性能对比

Table 1 Comparison of mechanical properties of different materials

样品名称	资料来源	硬度/GPa	断裂韧性/(MPa·$m^{1/2}$)	抗弯强度/MPa
TiN-TiB_2	本文	21.5±0.18	5.45±0.07	618±18
TiN-TiB_2	文献[2]	14.8	5.8	449
TiN-TiB_2	文献[6]	20.6	4.0	650
TiN	文献[14]	15.6	2.7	140
TiB_2	文献[15]	12.7	4.5	330

3 结论

1) 以 Ti 与 hBN 为原料,经 SPS 工艺(保温时间 10~20 min、烧结温度 1 600 ℃、压力 50 MPa)制备的 TiN-TiB_2 复合材料,物相仅含 TiN 相与 TiB_2 相,无杂相生成。

2) 随着保温时间延长,各相之间的结合愈发紧密,原子扩散也更加充分,晶粒逐渐长大并且形状趋向于规则。

3) 保温时间 15 min 时,样品力学性能较佳,硬度、抗弯强度、断裂韧性分别达到(21.5±0.18) GPa、(618±18) MPa、(5.45±0.07) MPa·$m^{1/2}$。

参考文献(References):

[1] 武星辰,季文彬,戴士杰,等. 纳米 HfC 对微波烧结 TiB_2 基金属陶瓷刀具材料力学性能和微观组织的影响[J]. 工具技术, 2024, 58(2):21-27.
WU Xingchen, JI Wenbin, DAI Shijie, et al. Effect of nano HfC on mechanical properties and microstructure of TiB_2-based cermet tool materials sintered by microwave sintering[J]. Tool Engineering, 2024,58(2):21-27.

[2] YANG Z L, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Synthesis route and mechanical properties of reactive hot pressed TiN-TiB_2 ceramics[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41:54-59.

[3] 姚万凯,鄢俊兵,李享成,等. B_4C 陶瓷中原位生成 TiB_2 及其对力学性能的强化机制[J]. 硅酸盐学报, 2022,50(9):2414-2421.
YAO Wankai, YAN Junbing, LI Xiangcheng, et al. In-situ formation of TiB_2 in B_4C ceramics and its strengthening mechanism on mechanical properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(9): 2414-2421.

[4] 许森,林文松,张虹,等. TiB_2、CNT 双相增韧碳化硼复合陶瓷及其性能研究[J]. 人工晶体学报, 2022,51(4):716-722.
XU Sen, LIN Wensong, ZHANG Hong, et al. Preparation and characterization of TiB_2 and CNT dual-phases toughened B_4C ceramic

composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022,51(4):716-722.
[5] 汪海涛,张志远,张远鹏,等. 氮化钛陶瓷力学性能与结构关系[J]. 功能材料, 2018,49(7):7099-7105.
WANG Haitao, ZHANG Zhiyuan, ZHANG Yuanpeng, et al. The relationship between dynamic mechanical properties and structure of TiN cermet[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(7): 7099-7105.
[6] SHOBU K, WATANABE T, ENOMOTO Y, et al. Frictional properties of sintered TiN-TiB_2 and Ti(CN)-TiB_2 ceramics at high temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987,70(5):C-103-C-104.
[7] 王晓楠,陶强,左斌,等. B_4C-TiB_2 复相陶瓷材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020,41(6):783-795.
WANG Xiaonan, TAO Qiang, ZUO Bin, et al. Research progress of B_4C-TiB_2 composite ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2020, 41(6):783-795.
[8] 刘明明,胡美华,毕宁,等. TiB_2-B_4C 陶瓷复合材料高压烧结与性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2020,39(3):910-915.
LIU Mingming, HU Meihua, BI Ning, et al. High-pressure sintering and performance characterization of TiB_2-B_4C ceramic composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020,39(3):910-915.
[9] 覃波,周后明,曾国章,等. TiB_2/TiN/WC 复合陶瓷刀具材料力学性能及其摩擦磨损性能[J]. 中国陶瓷, 2019,55(5):7-13.
QIN Bo, ZHOU Houming, ZENG Guozhang, et al. Mechanical properties and friction and wear performance of TiB_2/TiN/WC composite ceramic tool materials[J]. China Ceramics, 2019,55(5):7-13.
[10] 黎军军,赵学坪,陶强,等. 二硼化钛的高温高压制备及其物性[J]. 物理学报, 2013,62(2):491-497.
LI Junjun, ZHAO Xueping, TAO Qiang, et al. Characterization of TiB_2 synthesized at high pressure and high temperature[J]. Acta Physica Sinica, 2013,62(2):491-497.
[11] 赵鹏铎,王琪,张磊,等. B_4C-TiB_2-SiC 复合陶瓷的 SPS 制备及组织性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2022,42(6):658-664.
ZHAO Pengduo, WANG Qi, ZHANG Lei, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C-TiB_2-SiC ceramics fabricated by spark plasma sintering[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2022,42(6):658-664.
[12] 崔正浩,李宗家,程焕武,等. 二硼化钛陶瓷研究进展及展望[J]. 陶瓷, 2021(9):12-18.
CUI Zhenghao, LI Zongjia, CHENG Huanwu, et al. Research progress and prospect of titanium diboride ceramics[J]. Ceramics, 2021(9): 12-18.
[13] 黄樱,睢利铭,李坤. B_4C-PrB_6/CeB_6 汽车材料的制备及性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):169-173.
HUANG Ying, SUI Liming, LI Kun. Preparation and properties of automobile material B_4C-PrB_6/CeB_6[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):169-173.
[14] RUSSIAS J, CARDINAL S, FONTAINE J, et al. Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder: Densification, mechanical characterization and tribological approach[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005,23(4/5/6): 344-349.
[15] LI L H, KIM H E, KANG E S. Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002,22(6):973-977.

引用本文:曹辉,张一彬. TiN-TiB_2 复合材料的原位合成及其力学性能研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):195-199.
CAO Hui, ZHANG Yibin. In-situ synthesis and mechanical properties of TiN-TiB_2 composites [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026, 46(2):195-199.

(上接第 194 页)

[2] 宋紫棋,毛桂庭,侯奔. 基于 YOLO 网络的无酸除鳞带钢表面缺陷实时检测[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):136-140.
SONG Ziqi, MAO Guiting, HOU Ben. Real-time detection of surface defects of acid-free descaled steel strip based on YOLO network[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(2):136-140.
[3] WU Q Q, ZHANG C D, HONG Q Q, et al. Topic evolution based on LDA and HMM and its application in stem cell research[J]. Journal of Information Science, 2014,40(5):611-620.
[4] GUO X D, ZHANG L L, HAO Y G, et al. Multiple abnormality classification in wireless capsule endoscopy images based on EfficientNet using attention mechanism[J]. The Review of Scientific Instruments, 2021,92(9):094102.
[5] ISUNURI B V, KAKARLA J. EfficientNet and mixed convolution network for three-class brain tumor magnetic resonance image classification[J]. Soft Computing, 2024,28(17):10741-10750.
[6] ALIA A, MAREE M, CHRAIBI M. A hybrid deep learning and visualization framework for pushing behavior detection in pedestrian dynamics[J]. Sensors, 2022, 22(11):4040.
[7] 韩振宇,金鸿宇,富宏亚. 基于 ESPRIT 频谱估计和隐马尔可夫模型的铣削颤振辨识系统建模[J]. 计算机集成制造系统, 2016, 22(8):1937-1944.
HAN Zhenyu, JIN Hongyu, FU Hongya. Modeling of chatter recognition system in CNC milling based on ESPRIT and hidden Markov model [J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2016, 22(8):1937-1944.
[8] 陈维高,贾鑫,朱卫纲,等. 基于 HMM 的雷达状态转移估计方法[J]. 北京航空航天大学学报, 2017,43(10):2171-2180.
CHEN Weigao, JIA Xin, ZHU Weigang, et al. Radar state transfer estimation method based on HMM[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2017,43(10):2171-2180.
[9] 张洪海,周锦伦,于文娟,等. 基于 HMM 和 DT 的无人机异常检测方法[J]. 中国安全生产科学技术, 2022,18(3):193-198.
ZHANG Honghai, ZHOU Jinlun, YU Wenjuan, et al. Anomaly detection method of UAV based on hidden Markov model and decision tree[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2022,18(3): 193-198.

引用本文:侯奔,符章捷. 基于视觉质量评估与隐马尔可夫模型(HMM)的高压水射流管路压力预警方法[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):190-194.
HOU Ben, FU Zhangjie. An early warning for high-pressure water-jet pipelines based on visual quality assessment and hidden Markov model[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):190-194.