

# TiBN 粉体的合成、微观结构及其导电性能研究

陆萍<sup>1</sup>, 刘双宇<sup>2</sup>, 张秋涛<sup>2</sup>, 张福隆<sup>2</sup>

(1. 盐城工学院 汽车工程学院, 江苏 盐城 224051)

(2. 盐城工学院 机械工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:** 采用渗硼烧结合成了一种新型 TiBN 粉体材料, 它是 B 在 TiN 中形成的固溶体。TiBN 粉体颗粒具有特殊的微米级复合结构, 由尺寸可达到纳米级的 TiBN 晶体和非晶所组成, 非晶多分布在颗粒边界, 最小厚度为 2 nm 左右。TiBN 粉体兼具陶瓷性和金属性, 电阻率为  $2.655 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ , 优于 TiN、TiB<sub>2</sub>、TiCN 等陶瓷材料。该新方法可以在 580 °C/1 h 条件下合成出单相 TiN 粉体材料, 合成温度比现有 TiN 合成温度降低 500 °C 以上。TiBN 粉体材料可用于制备电接触材料、结构陶瓷材料, 同时在作为锂电池、超级电容器、燃料电池和光伏电池的电极、集电体方面有诱人的研究价值和广阔的应用前景。

**关键词:** TiBN 粉体; 导电陶瓷; 渗硼烧结

**中图分类号:** TF123.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)03-0975-07

氮化钛具有耐腐蚀性强、导电性好、催化活性高等优点, 在燃料电池、集成电路、光热转换等领域中受到广泛的关注。TiN 具有 NaCl 型晶体结构, 是一种典型非化学计量化合物, N 成分在 0.5~1.0 之间变化<sup>[1]</sup>。这使得有些元素有机会掺杂或固溶到 TiN 晶格中, 特别是与其在同一周期的元素, 例如 B、C 和 O 等。外来元素的固溶可使 TiN 的性能得到改变。Yang 等人<sup>[2]</sup>的第一性原理计算结果表明, 掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的 B 的电子与 O 电子相互作用产生未配对电子, 引发 TiO<sub>2</sub> 产生 1.0 μB 的旋转磁矩。O 的固溶使 TiN 转变成 TiON, 成为光催化材料, 相应带隙为 1.6 eV<sup>[3]</sup>。在对 TiN-TiB<sub>2</sub> 体系材料进行 SPS 烧结研究时发现 TiB<sub>2</sub> 中的 B 能扩散到 TiN, 形成 TiBN 固溶体, 使晶格常数从 0.4243 nm 增加至 0.4250 nm, 说明 B 能固溶到 TiN<sup>[4]</sup>。固溶 B 的化合物或金属的性能可以得到明显改善。WC-Co 硬质合金中的 B 能与 Co、W 发生化学反应生成 CoWB 相, 阻挡 Co 和 W 扩散到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面涂层<sup>[5]</sup>。含 B 金属陶瓷的热机械性能比无 B 材料有明显提高<sup>[6]</sup>。含 B 金刚石薄膜的新功能可用于检测环境中的微量有害元素, 扩大了金刚石的应用范围<sup>[7]</sup>。有 B 固溶的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层在 1000 °C 仍然有很好的热稳定性<sup>[8]</sup>。

本研究关注由 B 固溶到 TiN 所形成的 TiBN 粉体材料。现有 TiBN 材料的研究都是局限于涂层形式。TiBN 涂层的硬度高<sup>[9-12]</sup>, 可以达到 44~48 GPa, 比 TiN 和 CrN 高 3 倍<sup>[12]</sup>, 耐磨性好, 抗氧化性好<sup>[9]</sup>, 摩擦系数小, 能

达到 0.54~0.73<sup>[13]</sup>, 以及化学性能稳定特点<sup>[14-15]</sup>。制备 TiBN 涂层的方法主要有物理气相沉积 (PVD)<sup>[10,16]</sup>和化学气相沉积 CVD<sup>[10]</sup>。PVD 方法是使 TiB<sub>2</sub> 等固体材料发生蒸发与 N<sub>2</sub> 发生反应形成 TiBN 涂层。CVD 方法是分别以 TiCl<sub>4</sub>、BCl<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub> 作为 Ti 源, B 源和 N 源, 使它们在高温反应釜中发生化学反应获得 TiBN 涂层。无论是 PVD 还是 CVD, TiBN 涂层的成分都可以由 N<sub>2</sub> 和 B 的供给量来进行控制。TiBN 涂层中的 B 含量可以达到 12at%<sup>[10]</sup>和 18at%<sup>[9]</sup>。文献[13]以 Ti 和 B 材料为靶材用反应磁控溅射方法制备的 TiBN 涂层的 B 成分可从 0at% 调节至 8.7at%。当 B 含量为 0.2at% 时涂层产生非晶组织, 导致摩擦系数减小。N 的含量对 TiBN 涂层的成分也有显著影响, 文献[14]采用直流磁控溅射方法, 使用 TiB<sub>2</sub> 靶材和 Ar+N<sub>2</sub> 混合气体制备 TiBN 涂层, 发现 N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub> 的比从 0 增加至 0.2 时, TiBN 涂层中 Ti 含量从 31at% 降至 19at%; B 从 69at% 降至 42.5at%; N 从 0at% 增加到 38.5at%, 说明 N 容易与 Ti 反应生成 TiN。

为了突破 TiBN 仅有涂层形式的局限性, 本研究采用渗硼烧结合成了 TiBN 粉末新材料。研究 TiBN 粉末的合成机制、组织结构和导电性能, 为扩展 TiBN 材料的应用范围提供一条新途径。

## 1 实验

采用固体渗硼法合成 TiBN 粉末。固体渗硼是使磨

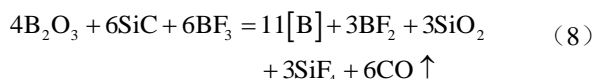
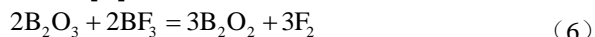
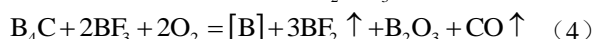
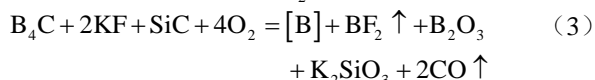
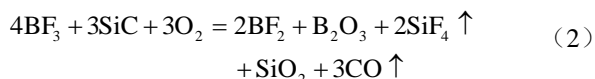
收稿日期: 2022-03-19

基金项目: 江苏省双创人才 (JSSCRC2021545)

作者简介: 陆萍, 女, 1980 年生, 硕士, 盐城工学院汽车工程学院, 江苏 盐城 224051, E-mail: luping@ycit.edu.cn

具类钢铁材料表面获得硼化物层的一种传统工艺,用以提高磨具硬度和耐磨性<sup>[17]</sup>。本研究合成 TiBN 粉末所采用的固体渗硼剂的成分与传统固体渗硼剂基本一样,包含 B<sub>4</sub>C、KBF<sub>4</sub>和 SiC 等常用粉末材料<sup>[18]</sup>,混合后配制成的,其中的 B<sub>4</sub>C 为供 B 剂, KBF<sub>4</sub> 催化剂, SiC 为填充剂。合成方法是:将以上固体渗硼剂和颗粒度 ≤ 48 μm, 纯度为 98% 的 Ti 粉末装入渗硼罐,密封好以后将其在电炉内加热。电炉加热之前把炉膛抽真空到 -0.1 MPa, 然后向炉内充入 95%N<sub>2</sub>+5%O<sub>2</sub> 混合气体,直到压力为 -0.03 MPa; 加热温度分别为 580、620、660、700、740、780、820、860、940、980、1020 °C, 保温时间均为 1 h。为了探讨 TiBN 粉末的合成机制,在 580 °C 进行了 5 h 恒温合成试验。TiBN 粉末合成工艺参数包括:加热温度,保温时间和炉膛气氛。

加热时渗硼罐内固体渗硼剂发生的化学反应与下列化学方程式有关:



由化学反应方程式 (1)~式 (9) 可见,固体渗硼剂产生的活性硼原子[B]和 N 一起,可与 Ti 粉发生化学反应生成 TiBN。

采用粉末冶金法制备 Ag-Ni-TiBN 新型复合电接触材料。首先将 Ag 粉(粒度 50 μm, 纯度 99.9%)、Ni (平均粒度 10 μm, 纯度 99.9%) 和 TiBN 粉(平均粒度 20 μm) 按质量比 75:20:5 混合后在行星球磨机上混合 5 h, 转速为 500 r/min; 采用玛瑙研磨球,球料比为 10:1, 用无水乙醇作过程的控制剂; 球磨后的粉末在氩气保护炉内,经 550 °C 去应力退火处理后,在液压机上用模具冷压成型,压力为 300 MPa, 保压 30 s 成型为 Φ20 mm 的素坯,再将素坯在氩气保护热压炉内 780 °C 烧结 1.5 h 制成 Ag-Ni-TiBN 复合材料锭坯,随后在 860 °C、1500 MPa 的热挤压工艺条件下挤压成线坯,最后再拉拔成 Φ1.35 的丝材,经上述的制备工艺获得的 Ag-Ni-TiBN 新型复合丝材的性能。

采用 JSM-5310 (JEOL, Japan) 扫描电子显微镜

(SEM) 进行粉末颗粒形貌观察和成分分析。采用 JEOL JEM-2100F 透射电镜 (TEM) 进行粉末颗粒组织结构分析。将粉末放在乙醇溶液中用磁力搅拌超声震动把粉末分散开,用直径 3 mm 铜网把粉末捞起,制成透射电镜样品。采用 D/max 2500pc (Rigaku, Japan) 型衍射仪进行合成粉末的相组成分析。窗口角度 2.12 °(2θ), Cu Kα 靶 (40 kV, 250 mA), 扫描 2θ 范围为 20 °~90 °, 扫描速度 0.02 °/s。用 Malvern 激光粒度仪检测粉末颗粒度。

采用 ST2742B 型自动粉末电阻率测试仪 (苏州晶格电子有限公司) 测量合成粉末的电阻率。在对粉末进行加压的同时采用四端子线路检测电阻。在同等条件下检测 TiN、TiC、TiCN 和 TiB<sub>2</sub> 粉末的电阻率,与合成的 TiBN 粉末的电阻率进行对照。

## 2 实验结果

### 2.1 TiBN 粉末形貌和成分

合成 TiBN 粉末的中值粒径为  $D_{50}=19\sim38 \mu\text{m}$ , 呈聚晶状态。松装密度为 0.781~0.855 g/cm<sup>3</sup>。图 1a 是合成粉末的 SEM 形貌,显示在 820 °C/1 h 合成 TiBN 粉末颗粒形貌。图 1b 和 1c 是图 1a 区域的 EDS 成分分布图,分别显示 Ti 和 N 元素的分布。由图 1a~1c 可见,粉末颗粒与 Ti 和 N 元素一一对应,说明颗粒同时拥有 Ti 和 N 元素。由于 EDS 窗口检测灵敏度不够高和 B 元素含量较少缘故,没有检测到 B 元素的面分布。有时能检测到微量 O 和 Si 元素。

### 2.2 TiBN 粉末 XRD 分析

图 2 是 580~1020 °C 温度范围内保温 1 h 合成粉末的 XRD 图谱。值得注意的是在 580 °C 时,合成粉末的 XRD 分析表明有新的 TiN (PDF 38-1420) 衍射峰生成,但是衍射强度比较微弱。随着合成温度的连续升高衍射强度增加、半高宽连续减小,相应的晶粒尺寸持续增加,晶格参数也随合成温度的升高而增大,如图 3 所示。合成温度由 580 °C 升高到 700 °C 时,间隙氮原子进入 Ti 晶格形成 Ti(N) 导致晶格膨胀,此时在晶格节点存在大量的 N 空位,合成粉末的晶格常数逐渐增加,表明 Ti(N) 由非化学计量比向化学计量比转变<sup>[1]</sup>。合成温度高于 700 °C 时,粉末的晶格常数高于 TiN, 达到  $a=0.4242 \text{ nm}$  以上,这是由于 N 含量的增加和 B 原子固溶到 TiN 所致。Chu<sup>[19]</sup> 等人用碳热还原法在 1100 °C 合成的 TiN 的晶格常数为  $a=0.4240 \text{ nm}$ , 低于在 700 °C 以上合成的 TiBN 粉末的晶格常数。

在 700 °C 以下低温区合成的粉末的晶格常数分布在 TiN<sub>0.9</sub> (PDF 31-1383, 0.4239 nm) 和 TiN (0.4242 nm) 之间。在合成温度高于 700 °C 时,合成粉体的晶格常数高于 TiN, 说明有 B 固溶到 TiN 晶格节点的 N 空位。如

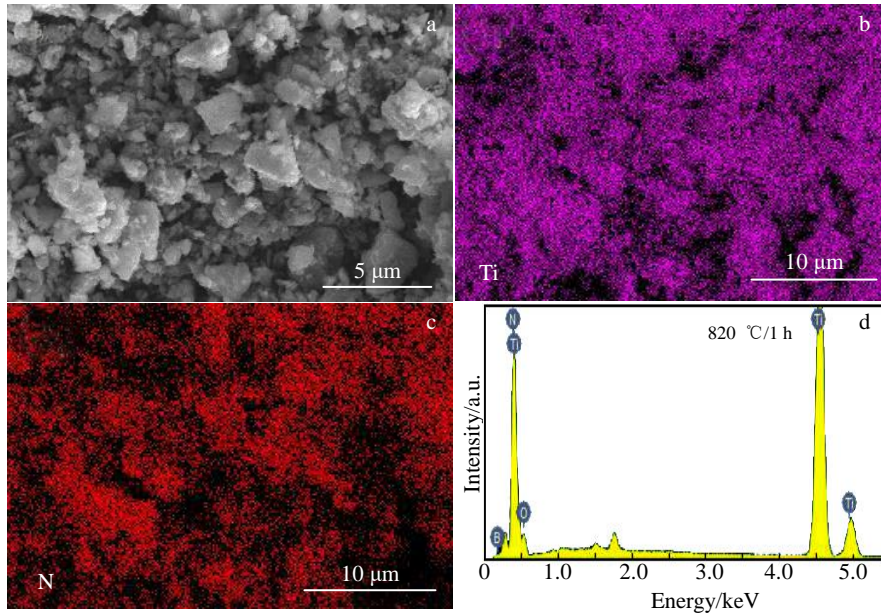


图 1 TiBN 粉末 SEM 形貌及其 EDS 元素面分布和 EDS 能谱

Fig.1 SEM morphology (a); the corresponding EDS element mappings of Ti (b) and N (c); EDS spectrum (d) of TiBN powder synthesized at 820 °C for 1 h

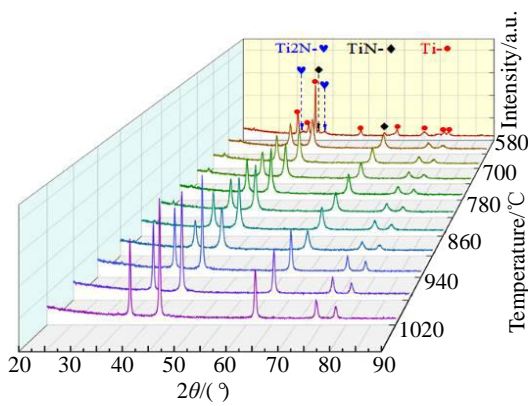


图 2 在 580~1020 °C 合成 TiBN 粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiBN powders synthesized at 580~1020 °C

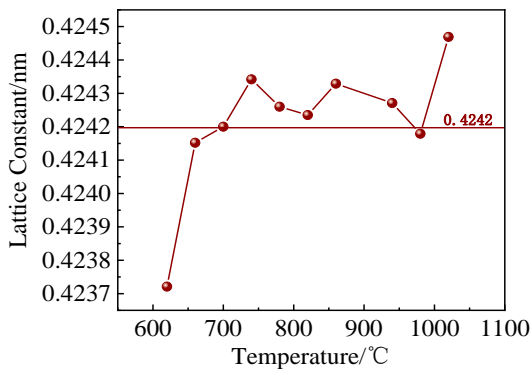


图 3 在 580~1020 °C 温度区间内合成粉末的晶格常数

Fig.3 Lattice constants of the powders synthesized at 580~1020 °C

果 B 固溶到 Ti 空位则会使晶格常数变小, 这是因为 B 的原子半径大于 N, 但是远远小于 Ti 的原子半径 (B 原子半径为 0.098 nm; Ti 原子半径为 0.147 nm)。Kitiwan<sup>[4]</sup>采用 SPS 方法在 2573 K 将 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 粉末烧结成块体材料, XRD 检测发现 B 原子能从 TiB<sub>2</sub> 扩散到 TiN, 导致 TiN 的晶格常数增加至 0.4250 nm, 比高温合成粉末的晶格常数还高。Mayrhofer<sup>[20]</sup>和 Héau<sup>[12]</sup>分别采用 PVD 方法和磁控溅射法制备了 TiBN 薄膜, 薄膜的晶格常数分别为 0.4324 和 0.432 nm, 与采用 Ab initio 计算出来的晶格常数 0.432 nm 基本吻合, 上述结果表明 B 在 TiN 中可以有较大的固溶度。B 在 TiBN 中的固溶度与渗硼剂用量、合成温度和保温时间等参量密切相关。

### 2.3 TiBN 粉末 HRTEM 结构分析

图 4a~4h 分别为 TiBN 粉末颗粒和系列 HRTEM 像及 SAED 花样。由图 4a 可见, TiBN 粉末颗粒尺寸为 20 nm 左右, 这些颗粒的 SAED 花样为一系列圆环, 与 TiN 结构相符合, 如图 4b 所示。

图 4c 是图 4a 中 A 区方框内的高倍像。由高倍像可见, 这个区域包含多个微晶粒, 如其中的 4d~4f 所示。这些微晶粒的晶体取向各不相同。图 4h 是图 4d 的高倍像, 图 4g 和图 4e 所显示的条纹间距分别为 0.151 和 0.249 nm 与 TiN 的 (111) 和 (220) 晶面间距相符合。图 4c 中右上角的图 4h 是图 4f 区域的快速 Fourier 变换条纹图。从图中可以观测到微晶粒内部的位错缺陷。值得注意的是在 TiBN 颗粒边界可以观察到有非晶层的干涉条

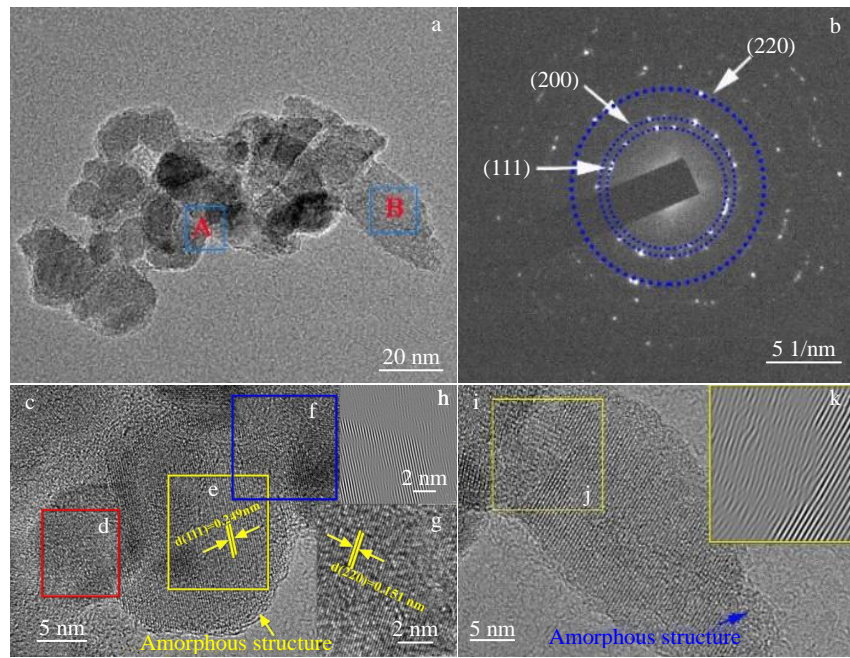


图 4 TiBN 粉末颗粒和 SAED 花样及 HRTEM 像

Fig.4 Morphology of the particles (a) and HRTEM micrographs of TiBN powder synthesized at 820 °C for 1 h: (b) SAED pattern and labeling of the particles; (c) high-magnification image of area A in Fig.4a, showing an amorphous layer on the boundaries of the particles and the microcrystals in TiBN particles (d-f); high-power image of Fig.4d (g); FFT stripes of Fig.4f (h); high-magnification image of area B in Fig.4a (i); FFT fringe images of the junction of two grains (j, k)

纹像，非晶层厚度 2~3 nm，如黄色箭头所指。图 4i 是图 4a 方框内“B”区的高倍像，右上角的图 4k 是 2 个微晶粒结合部位的快速 Fourier 变换条纹像，显示位错结构，说明外部的椭圆形微晶粒是在内部的微晶粒上形核并长大的，在结合部位有位错形成。在外部椭圆形微晶粒的边界上同样可以观察到有非晶层的干涉条纹像，如蓝色箭头所示。

### 2.4 TiBN 粉末的导电性

把质量为 1 g 的 TiBN 合成粉末装入直径为 10 mm 模具，对其进行轴向压缩，同时向四端子线路上输入电流，用检测到的电压及给定的电阻值计算电阻率。在相同条件下，也对 TiN 粉末、TiC 粉末、TiCN 粉末和 TiB<sub>2</sub> 粉末的电阻率进行检测。表 1 显示各种粉末在压强为 24 MPa 时的电阻率。由表 1 可见，TiBN 粉末的电阻率为 2.655×10<sup>-5</sup> Ω m，明显低于 TiN、TiC、TiCN 和 TiB<sub>2</sub>，说明其导电性优于市场现有导电陶瓷粉末。

### 2.5 Ag-Ni-TiBN 复合丝材的性能

Ag-Ni-TiBN 电触头与国外同等产品见表 2<sup>[21]</sup>。由表 2 中可以看出新型 Ag-Ni-TiBN 电接触材料的电阻率优于日本 AgNi30、俄罗斯 AgNi30，与美国的 AgNi20 相当，且硬度最高。

图 5 给出了本试验制备的电接触头材料的微观组

表 1 各种粉末材料电阻率测试结果

Table 1 Resistivity test results of various powder materials

Material	Resistivity/×10 <sup>-5</sup> Ω m	Pressure/MPa
TiN	9.9	24.05
TiC	8.83	24.24
TiCN	9.7	24.05
TiB <sub>2</sub>	9.4	24.12
TiBN	2.655	24.01

织。由图 5a 可以明显看出合成 TiBN 粉末粒径不均匀，在材料内部存在微孔，这也是导致新材料密度低的原因之一。

## 3 TiBN 的形成机制

如图 2 所示在 580 °C 加热 1 h 合成的粉末的 XRD 谱线上能够发现有大量六边形 α-Ti (PDF 44-1294)，少量初生的 TiN (PDF 38-1420) 和微量四方 Ti<sub>2</sub>N (PDF 17-0386)，在此条件下合成粉末的结构为单相 TiN，如图 6 所示。由此可以推测 TiN 的形成应该经历 α-Ti(PDF 44-1294)-四方正交 Ti<sub>2</sub>N (PDF 17-0386)-面心立方 TiN 过程。Ti<sub>2</sub>N 属于四方晶系，但是它有二种变体，一种是属于空间群 I41 (PDF 23-1455, a<sub>0</sub>=0.4140 nm; c<sub>0</sub>=0.8805 nm)，另

表 2 Ag-Ni-TiBN 电触头与国外同类产品性能对比

Table 2 Performance comparison of Ag-Ni-TiBN electric contact head with similar foreign products<sup>[21]</sup>

Material	Density/g cm <sup>-3</sup>	Hardness	Resistivity/ ×10 <sup>-5</sup> Ω·m
AgNi20TiBN5	9.25	911.4 MPa (HV)	2.69
AgNi20	10.13	715.4 MPa (HV)	2.01
AgNi30	9.97	784 MPa (HV)	2.26
AgNi20 (Japan)	9.80	60 (HRB)	2.46
AgNi30 (Japan)	9.60	70 (HRB)	3.13
AgNi20 (Russia)	9.70	637~882 MPa (HV)	2.5
AgNi30 (Russia)	9.60	539~784 MPa (HV)	3.0
AgNi20 (Germany)	10.1	588 MPa (HV)	2.13
AgNi30 (Germany)	10.0	637 MPa (HV)	2.38
AgNi20 (America)	9.50	784 MPa (HV)	2.65

外一种属于空间群 P42-mmm (tetragonal, PDF 17-0386,  $a_0=0.4945$  nm;  $c_0=0.3034$  nm)。Ti<sub>2</sub>N 空间群 I41 的晶格常数为  $a_0=0.41493$  nm;  $c_0=0.87858$  nm, 与 TiN 晶格常数接近, 原子经短程排列即可实现从 Ti<sub>2</sub>N 到 TiN 的晶格转变。在用球磨法制备的 TiN 粉末中经常能发现有 Ti<sub>2</sub>N 相掺杂<sup>[22]</sup>, 说明 Ti<sub>2</sub>N 是过渡相。采用 N<sub>2</sub> 离子注入的氮化作用可以导致六方型的  $\alpha$ -Ti 转变至面心立方型的 TiN<sup>[23]</sup>, 这些研究结果支持本研究提出的 TiN 形成过程。

由 Ti-N 相图可知, 在温度为 500~1100 °C, N 含量在 33%~35% 之间时可以形成 Ti<sub>2</sub>N。本研究的试验条件是 580 °C, 此时活性 N 原子含量较低, 那么活性 N 原子产生的效率就尤为重要。文献[22, 24]认为, Ti 首先吸附 N<sub>2</sub>, 促使 N<sub>2</sub> 分子转变成活性 N 原子, N 原子容易进入 Ti 八面体间隙位置, 并开始向 TiN 转变。文献[25]证实 N<sub>2</sub> 与 Ti 表面接触时 N<sub>2</sub> 电子轨道和 Ti 电子轨道的相互结

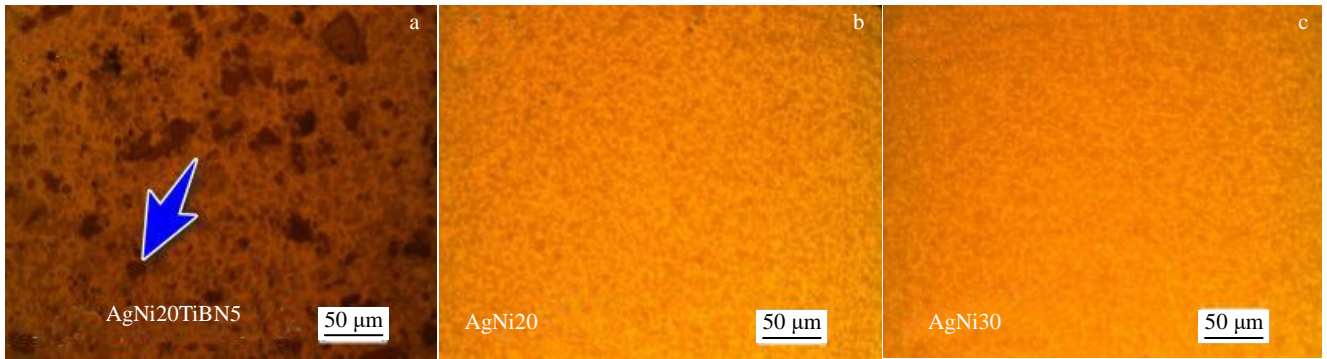


图 5 不同成分的电接触材料的显微组织

Fig.5 Microstructures of the electrical contact material with different components: (a) AgNi20TiBN5, (b) AgNi20, and (c) AgNi30

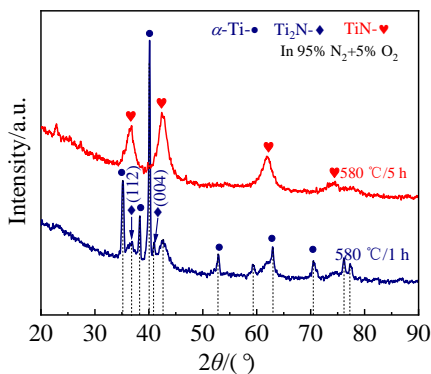


图 6 580 °C/1 h 和 580 °C/5 h 合成粉末 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of powders synthesized at 580 °C for 1 and 5 h

合可以引起 N<sub>2</sub> 极化成 N 偶极子, 有益于 Ti-N 的结合。综上可以证明本试验过程中 TiN 的形成是经历了  $\alpha$ -Ti-四方正交 Ti<sub>2</sub>N-面心立方 TiN 的过程。

待 TiN 形成后, 在渗硼罐内继续发生化学反应, 产生的活性 B 原子继续向 TiN 扩散, 占据 N 空位, 形成 TiBN 连续固溶体。传统固体渗硼工艺的渗硼温度都是在 850 °C 以上<sup>[17-18]</sup>。本研究合成粉末的温度大部分都低于传统渗硼温度, 产生的活性 B 的数量低, 浓度梯度小, 不利于 B 向 TiN 扩散, 所以在合成温度低时合成的粉末的晶格常数都比较低。在 700 °C 以上时合成的晶格常数比标准 TiN 略高, 随着合成温度增加晶格常数逐渐增加, 达到  $a=0.4242$  nm 以上。说明 B 是通过扩散方式进入到 TiN, B 的扩散过程受温度和加热时间所控制。

非晶层在 TiBN 涂层中经常被发现, 分布在 TiN 颗粒周围。本研究合成的 TiBN 粉末颗粒上的非晶是在较低温度合成试样中发现的, 倾向于包裹在 TiBN 晶粒外部, 应该是在 TiBN 晶粒形成以后形成的, 最小厚度 2 nm 左右。HRTEM 像直接观察到这些非晶结构, 如图 4 所示。从 Ti-B-N 三元相图 Ti-B 底边看<sup>[22,26]</sup>, 除了 TiB<sub>2</sub> 二

元化合物以外还可能有 TiB 相, 但 TiB 的生成自由能为  $\Delta G = -160 \text{ kJ/mol}$ , 比 TiN ( $\Delta G = -243.8 \text{ kJ/mol}$ ) 形成自由能高<sup>[12]</sup>, 所以, 在非晶层中不太容易形成 TiB, 即使有也是微量的。TiN 在供硼气氛中优先形成以后, 接着发生 B 向 TiN 的扩散。B 在 TiN 中的扩散要经历一个缓慢过程, 所以, 如果仍然提供大量的 N<sub>2</sub> 和 B, 它们就会被 TiN 颗粒边界所阻挡, 堆积在晶界上。多的 N<sub>2</sub> 供给量有利于形成 h-BN (B+N=BN)。当 N<sub>2</sub> 供给量小时容易形成 TiB<sub>2</sub>。B 的供给量会影响到非晶层的相结构, B 少时容易形成 h-BN, 反之, B 量大时容易形成 TiB<sub>2</sub>。TiB<sub>2</sub> 的形成需要 Ti 源, Ti 与 N 反应生成 TiN 导致 Ti 源匮乏, 所以形成 TiB<sub>2</sub> 的机会就变得很小。上述讨论解释了为什么在图 4 中观察到在颗粒外层存在非晶层。如此看来, N<sub>2</sub>、B 的供给量, 合成温度和保温时间都会影响到 TiBN 粉末颗粒非晶层的组织结构。

## 4 结 论

1) 采用渗硼烧结法合成了 TiBN 粉末材料, 由固体渗硼剂加热所产生的气氛和炉膛气氛下 Ti 粉末可以转变成 TiBN 粉末。B 通过扩散方式固溶到 TiN 中, 形成 TiBN 连续固溶体, 晶格常数达到 0.4242 nm 以上, B 的固溶度较低, 约为 5%。B 的固溶度随着合成温度的升高而增大。

2) TiBN 粉体颗粒具有特殊的微纳米复合结构, 由尺寸为纳米级的 TiBN 微晶粒和非晶所组成。非晶多分布在颗粒边界, 最小厚度约为 2 nm。TiBN 粉末具有良好的导电性, 电阻率为  $2.655 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ , 明显低于 TiN、TiC、TiCN 和 TiB<sub>2</sub>。

3) TiBN 粉末可以作为增强相用于电接触头材料, 也可以作为结构材料在锂电池、超级电容器、燃料电池等储能器件和光伏电池电极等方面具有广阔的应用前景。

### 参考文献 References

- [1] Wriedt H A, Murray J L. *Alloy Phase Diagrams*[M]. USA: ASM International, 1987: 355
- [2] Yang K, Dai Y, Huang B B. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114: 19 830
- [3] Mucha N R, Som J, Shaji S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2020, 55: 5123
- [4] Kitiwan M, Ito A, Goto T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 4021
- [5] Mrcuio-lavaud D, Petrov K, Peshev P *et al. Journal of the Less-Common Metals*[J], 1979, 67: 59
- [6] Goeuriot P, Thevenot F. *Ceramics International*[J], 1987, 13: 99
- [7] Xu J S, Swain G M. *Analytical Chemistry*[J], 1998, 70: 1502
- [8] Chen T D, Wang L, Chen H R *et al. Materials Letters*[J], 2001, 50: 353
- [9] Ma Dayan(马大衍), Ma Shengli(马胜利), Xu Kewei(徐可为) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1597
- [10] Lu Y H, Shen Y G, Wang J P *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201: 7368
- [11] Yang Qiaoqin(杨巧勤), Zhao Lihua(赵立华), Zhao Nanfang(赵南方) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(5): 278
- [12] Héau C, Terrat J P. *Surface and Coatings Technology*[J], 1998, 10: 332
- [13] Asempah I, Xu J H, Yu L H *et al. Surface Engineering*[J], 2019, 35: 701
- [14] Ruby C, Ott R, Huang F *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2000, 29: 823
- [15] Vepřek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*[J], 1995, 268: 64
- [16] Rebholz C, Leyland A, Larour P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 116-119: 648
- [17] Azakli Y, Gunduz K O, Tarakci M *et al. Actaphysica Polonica A*[J], 2015, 127: 1326
- [18] Ozbek I, Bindal C. *Vacuum*[J], 2011, 86: 391
- [19] Chu A M, Qin M L, Jiang X Z *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 81: 76
- [20] Mayrhofer P H, Stoiber M. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 6148
- [21] Xie Zhongguang(谢忠光). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2002(3): 44
- [22] Oghenevweal J E, Wexler D, Calka A. *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53: 3064
- [23] Kasukabe Y, Nishida S, Yamamoto S *et al. Applied Surface Science*[J], 2008, 254: 7942
- [24] Shih H D, Jona F, Jepsen D W *et al. Physical Review Letters*[J], 1976, 36: 798
- [25] Rochana P, Lee K J, Wilcox J. *Journal Physical Chemistry C*[J], 2014, 118: 4238
- [26] Ma X Y, Li C R, Zhang W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 392: 394

## Synthesis, Microstructure and Electrical Conductance of TiBN Powder

Lu Ping<sup>1</sup>, Liu Shuangyu<sup>2</sup>, Zhang Qiutao<sup>2</sup>, Zhang Fulong<sup>2</sup>

(1. College of Automotive Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

(2. College of Mechanical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

**Abstract:** In this paper, a TiBN nano-powder was synthesized by boronizing sintering method to form a solid solution of B in TiN crystalline structure. TiBN powder exhibits a specific micro-nano composite structure composed of TiBN crystals and an amorphous nanometer-sized layer. The amorphous structure is mostly distributed along particle boundaries with a minimum thickness of 2 nm. TiBN powder shows combined ceramic and metallic properties, and its electrical resistivity is  $2.986 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  (better than that of TiN, TiC, TiCN, and TiB<sub>2</sub>). Solid dissolution of B into TiN increases the number of valence bands and conduction bands near Fermi level, contributing to excellent electrical conductivity of TiBN powder. This proposed method can synthesize single-phase TiBN powder at 580 °C in 1 h, a synthesis temperature 500 °C lower than existing TiN synthesis temperatures. This TiBN powder synthesis route can be used to prepare bulk materials in engineering materials industry. In addition, it has attractive research value and broad application prospects in photovoltaic cells and energy storage collector applications including lithium batteries, supercapacitors, and fuel cells.

**Key words:** TiBN powder; conductive ceramics; boronizing sintering

---

Corresponding author: Liu Shuangyu, Ph. D., Professor, College of Mechanical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224501, P. R. China, E-mail: liushuangyu@ycit.edu.cn